

附件11

《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（征求意见稿）》 编制说明

《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》标准编制组

二〇二五年六月

项目名称：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

项目统一编号：2015-33

承担单位：国家环境分析测试中心

编制组主要成员：朱超飞、郭婧、杨文龙、杜兵、董亮、黄业茹

环境标准研究所技术管理负责人：裴淑玮、余若祯

生态环境部华南环境科学研究所技术管理负责人：李彦希、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（修订）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	12
3	国内外相关分析方法研究	15
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究	15
3.2	国内相关分析方法研究	15
3.3	文献资料研究	20
3.4	上述分析方法与本标准的关系	38
4	标准制订的基本原则和技术路线	39
4.1	标准制订的基本原则	39
4.2	标准制订的技术路线	41
5	方法研究报告	42
5.1	方法研究的目标	42
5.2	方法原理	43
5.3	试剂和材料	43
5.4	仪器和设备	45
5.5	样品	45
5.6	分析步骤	50
5.7	仪器分析	65
5.8	结果计算	83
5.9	方法特性参数	86
5.10	索氏提取方法的特性指标	93
5.11	方法适用性研究	96
5.12	质量保证和质量控制	97
6	方法验证	99
6.1	方法验证方案	99
6.2	方法验证过程及结论	99
7	方法比对	102
8	与开题报告的差异说明	103
9	标准实施建议	103
10	参考文献	104
	附件一	116

《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（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《土壤和沉积物 六溴环十二烷和四溴双酚 A 的测定 高效液相色谱-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 2015-33。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组，查阅国内资料

国家环境分析测试中心于 2015 年 5 月成立了标准编制组，召开了标准制修订工作启动会。随后标准编制组根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》的相关规定，查询了国内外相关文献资料，重点调研液相色谱-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，确定此标准制修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。

针对标准的技术路线和思路进行了讨论，形成 3 条论证意见：（1）标准主编单位提供的材料齐全、内容详实完整；（2）标准主编单位对国内外标准及文献进行了充分调研；（3）标准主要内容及编制标准的技术路线基本可行。

提出的具体修改意见和建议为：（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、萃取溶剂的种类及用量；确定土壤和沉积物样品的保存时间；（3）仪器方法确定为液相色谱/三重四极杆质谱法；（4）土壤低浓度选择典型的环境背景样品，高浓度选择生产企业周边样品进行方法验证；沉积物选择底质样品进行方法验证；（5）按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《国家环境污染物监测方法标准制订工作暂行要求》（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 家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）的相关要求，标准编制组编写完成《土壤和沉积物 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。标准编制组根据修改意见，于 2024 年 12 月通过生态环境监测标准管理平台提交征求意见稿。2025 年 4 月，编制组按照函审专家意见补充实验，修改完善文本和编制说明。

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《土壤和沉积物 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，标准编制组向专家委员会介绍了标准征求意见稿的主要技术内容、编制工作过程，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“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”；（2）编制说明中补充索氏提取实验数据和实验室内方法验证；（3）对标准文本试样提取方式和标准系列的配制相关内容进行修改完善；（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。

按照审查意见，标准编制组修改了标准名称，补充了索氏提取实验数据和实验室内方法验证，并统一修改了标准文本中关于索氏提取的描述，按照 HJ 168 和 HJ 565-2020 对标准文本和编制说明进行了修改完善。

1.2.6 公开征求意见情况

暂无。

1.2.7 送审稿技术审查情况

暂无。

2 标准制订（修订）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，缩写是 HBCD，CAS 号是 3194-55-6，分子式是 $C_{12}H_{18}Br_6$ ，相对分子量为 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（（±） α -、 β -和 γ -HBCD）和两种痕量异构体（ δ -和 ϵ -HBCD）^[1]。

产品中的 HBCDs 主要由 γ -HBCD（CAS，134237-52-8）、 α -HBCD（CAS，134237-50-6）和 β -HBCD（CAS，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 α -HBCD、 β -HBCD 和 γ -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（172~184） $^{\circ}\text{C}$ 至（201~205） $^{\circ}\text{C}$ 之间，240 $^{\circ}\text{C}$ 开始分解，Log K_{OW} 和 Log K_{OA} 分别为 5.625 和 10.71，21 $^{\circ}\text{C}$ 时的蒸汽压为 6.27×10^{-5} Pa^[2]，土壤有机碳分配系数(K_{OC})为 1.25×10^5 。

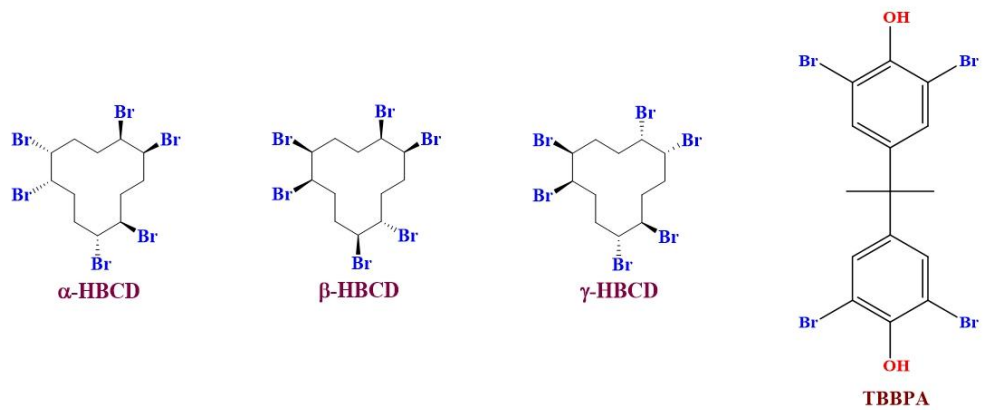


图 2-1 六溴环十二烷和四溴双酚 A 的结构式

四溴双酚 A，英文名称为 Tetrabromobisphenol A，简称为 TBBPA，CAS 号是 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 179-181 $^{\circ}\text{C}$ ，沸点是 316 $^{\circ}\text{C}$ ，在 200 $^{\circ}\text{C}$ ~300 $^{\circ}\text{C}$ 会降解；4 $^{\circ}\text{C}$ 下的密度为 2.2 kg/L，25 $^{\circ}\text{C}$ 下的蒸汽压为 4.72×10^{-9} Pa^[3]。TBBPA 是一种具有较强疏水性的离子型有机污染物，其 Log K_{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（ $^{\circ}\text{C}$ ）	（172~184） $^{\circ}\text{C}$ 至（201~205） $^{\circ}\text{C}$	179 $^{\circ}\text{C}$ ~181 $^{\circ}\text{C}$
沸点（ $^{\circ}\text{C}$ ）	505.2 $^{\circ}\text{C}$	316 $^{\circ}\text{C}$
溶解度	48.8（ α ）、14.7（ β ）、2.08（ γ ） $\mu\text{g/L}$	pH=5/9 时为 0.148/2.34 mg/L ^[4]
饱和蒸汽压（Pa）	6.27×10^{-5} （21 $^{\circ}\text{C}$ ） ^[2]	4.72×10^{-9} （25 $^{\circ}\text{C}$ ） ^[3]
辛醇水分配系数 K_{ow}	5.07（ α ）、5.12（ β ）、5.5（ γ ） ^[5]	5.9 ^[4]
pK_{a}	/	pK_{a1} 和 pK_{a2} 分别为 7.5 和 8.5
注：表中 α 、 β 和 γ 分别指 α -HBCD、 β -HBCD、 γ -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^[6]。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^[7],也包括室内装饰纺织品、家用电器、塑料和其他材料的阻燃^[8,9]。

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^[6]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(PCB)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^[10,11]。

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^[12]。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%^[9]。

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^[8]。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 5500~6000 吨用于出口^[8,13]。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^[14,15]。2019 年全球四溴双酚 A 市场及 2024 年预测数据显示^[16],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^[17]。

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^[18],它们都具有持久性、生物富集和毒性特征^[19-21],从而在环境中广泛被检出。

1998 年 Sellström 等^[22]在瑞典的鱼样和底泥中首次报道了 HBCDs 的存在,结果显示鱼肉和底泥中 HBCDs 最高浓度分别为 8 mg/kg lw(脂重)和 7 mg/kg dw(干重)。2002 年 Oberg 等^[23]报道了瑞典 22 个市政污水处理厂的污泥中 TBBPA 的浓度从 N.D.至 220 µg/kg ww(湿重)。2004 年 Morris 等^[24]首次同时报道了多种介质中 HBCDs 和 TBBPA 的浓度水平,结果显示两种阻燃剂广泛存在于污泥样品中,最大浓度分别为 9.1 mg/kg dw 和 0.6 mg/kg dw;荷兰地区垃圾渗滤液中 HBCDs 的浓度为 36 mg/kg dw;生物体港湾鼠海豚(*Phocoena phocoena*)和海豹(*Phoca vitulina*)的肝脏和鲸脂中 HBCDs 的浓度为 2.1 mg/kg lw~6.8 mg/kg lw,而 TBBPA 的浓度约低一个数量级。随后在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 [2, 7, 11, 18, 24-39]。

本编制说明撰写的目的是建立土壤和沉积物中的 HBCDs 和 TBBPA 的分析方法，后文着重对土壤和沉积物中两种目标物的赋存现状进行描述，其他环境介质（大气、水体和生物体）中的浓度水平，可参考 2022 年美国 EPA 发布的《Final Risk Evaluation for Cyclic Aliphatic Bromides Cluster (HBCD)》^[40]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》^[12]。

2.1.3.1 土壤中的赋存情况

HBCD 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，其他地区的浓度水平是 $\mu\text{g/kg}$ 。表 2-2 汇总了 2010 年以来文献中报道的国内外土壤中 HBCDs 和 TBBPA 的浓度水平。

2011 年 Gao 等^[41]报道了中国南方清远贵屿的电子垃圾拆解地和南方 5 个城市中表层土壤中 HBCDs 的浓度特征，平均值分别为 $0.22 \mu\text{g/kg dw} \sim 0.79 \mu\text{g/kg dw}$ 和 $0.31 \mu\text{g/kg dw} \sim 9.99 \mu\text{g/kg dw}$ ，而电子垃圾拆解地的最高浓度为 $284 \mu\text{g/kg dw}$ 。Meng 等^[42]调查了长江三角洲崇明岛土壤中 HBCDs 的浓度，从 N.D. 至 93.8 ng/kg dw ，均值为 23.3 ng/kg dw ，其中以潮间地土壤的浓度最高（N.D.~ 93.8 ng/kg dw ），其次是道路土壤（ $22.2 \text{ ng/kg dw} \sim 44.6 \text{ ng/kg dw}$ ）和林地土壤（ $15.8 \text{ ng/kg dw} \sim 36.3 \text{ ng/kg dw}$ ），农田土和草地中的浓度最低，分别为 N.D.~ 29.1 ng/kg dw 和 N.D.~ 22.3 ng/kg dw 。北京东南城市边缘地区农场中土壤的 HBCDs 浓度在 $0.17 \mu\text{g/kg dw} \sim 34.5 \mu\text{g/kg dw}$ 之间，中值为 $2.97 \mu\text{g/kg dw}$ ，广州市土壤中的水平在 $1.7 \mu\text{g/kg dw} \sim 5.6 \mu\text{g/kg dw}$ 之间，而收集于 HBCDs 生产厂附近的土壤中浓度为 $2.8 \mu\text{g/kg dw} \sim 144.5 \mu\text{g/kg dw}$ ^[43]。2016 年中国上海不同功能区土壤中 HBCDs 的浓度水平，其中住宅区和工业区的浓度最高，为 $2.42 \mu\text{g/kg dw} \sim 249 \mu\text{g/kg dw}$ ，其次为住宅及商业区（ $1.71 \mu\text{g/kg dw} \sim 43.6 \mu\text{g/kg dw}$ ），农业和工业区（ $0.60 \mu\text{g/kg dw} \sim 5.83 \mu\text{g/kg dw}$ ），住宅区和农业区（ $0.30 \mu\text{g/kg dw} \sim 8.28 \mu\text{g/kg dw}$ ）^[44]。Wang 等^[7]报道了中国山东潍坊地区生产企业及周边土壤中 HBCDs 的浓度水平，结果显示春夏秋冬四季的浓度分别为 $21.4 \mu\text{g/kg dw} \sim 6327 \mu\text{g/kg dw}$ 、 $28.8 \mu\text{g/kg dw} \sim 6266 \mu\text{g/kg dw}$ 、 $22.4 \mu\text{g/kg dw} \sim 6412 \mu\text{g/kg dw}$ 和 $25.1 \mu\text{g/kg dw} \sim 5931 \mu\text{g/kg dw}$ ，夏天和秋天的浓度偏高，厂区内土壤全年平均浓度为 $5405 \mu\text{g/kg dw}$ ；从厂区到周边 2 km，冬季土壤中 HBCDs 的浓度从 $4452 \mu\text{g/kg dw}$ 降至 $109 \mu\text{g/kg dw}$ ，春季的浓度从 $5278 \mu\text{g/kg dw}$ 降至 $144 \mu\text{g/kg dw}$ ，夏季的浓度从 $6097 \mu\text{g/kg dw}$ 降至 $153 \mu\text{g/kg dw}$ ，秋季的浓度从 $5793 \mu\text{g/kg dw}$ 至 $136 \mu\text{g/kg dw}$ ，长距离扩散方面，从 2 km 至 4 km，四季的浓度都在 $20 \mu\text{g/kg dw}$ 左右。

单独报道 TBBPA 的文献有限，孙翠香等^[45]报道了清远电子垃圾拆解地中 TBBPA 的浓度为 $5.17 \mu\text{g/kg dw} \sim 218 \mu\text{g/kg dw}$ ，而周围农田土壤中的浓度仅为 $0.31 \mu\text{g/kg dw} \sim 4.17 \mu\text{g/kg dw}$ 。2014 年的报道数据显示当地土壤中 TBBPA 的最高浓度仍在同一水平（ $220 \mu\text{g/kg dw}$ ）^[46]。

有许多文献同时报道土壤中 HBCDs 和 TBBPA 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 $6.27 \mu\text{g/kg dw} \sim 103$

$\mu\text{g/kg dw}$ 和 $1.11 \mu\text{g/kg dw} \sim 78.6 \mu\text{g/kg dw}$, 其次是废石料堆积区, 浓度为 $49.6 \mu\text{g/kg dw} \sim 99.9 \mu\text{g/kg dw}$ 和 $9.91 \mu\text{g/kg dw} \sim 43.1 \mu\text{g/kg dw}$; 而蔬菜地土壤中的浓度最低, 分别为 N.D. 至 $35.7 \mu\text{g/kg dw}$ 和 N.D. 至 $14.9 \mu\text{g/kg dw}$ [47]。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 $1.64 \mu\text{g/kg dw} \sim 7758 \mu\text{g/kg dw}$ 之间, 几何均值为 107 ng/g dw ; HBCD 的浓度偏低, 为 $0.30 \mu\text{g/kg dw} \sim 280 \mu\text{g/kg dw}$, 几何均值为 $5.91 \mu\text{g/kg dw}$ [48]。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 $53.1 \mu\text{g/kg dw}$ [49]。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 $4.4 \mu\text{g/kg dw}$ [50]。

总体来说, HBCDs 以生产企业周边的土壤中的浓度最高, 最高值在 $103 \mu\text{g/kg dw} \sim 11.7 \text{ mg/kg dw}$ 之间, 其次为垃圾回收站中心附近的土壤 ($2.96 \mu\text{g/kg dw} \sim 624 \mu\text{g/kg dw}$) 和电子垃圾拆解地的土壤 ($0.01 \mu\text{g/kg dw} \sim 284 \mu\text{g/kg dw}$), 农田土和稻田土的浓度最低, 在 N.D. 至 $34.5 \mu\text{g/kg dw}$ 之间。TBBPA 的浓度也是以生产企业的浓度最高 ($1.64 \mu\text{g/kg dw} \sim 7758 \mu\text{g/kg dw}$), 其次为电子垃圾拆解地 (N.D. $\sim 220 \mu\text{g/kg dw}$), 稻田土的浓度最低 ($0.03 \mu\text{g/kg dw} \sim 4.06 \mu\text{g/kg dw}$)。在生产企业周边的土壤中均有高浓度 HBCDs 和 TBBPA 的检出, 其他土壤中 HBCDs 的检出浓度和检出率均高于 TBBPA 的检出浓度和检出率。

表 2-2 2010 年以来文献中报道国内外土壤中 HBCDs 和 TBBPA 的浓度水平

年份	地点	土壤详情	浓度 ($\mu\text{g/kg dw}$)		参考文献
			$\Sigma_3\text{HBCDs}$	TBBPA	
2011	中国广东	电子垃圾拆解地土壤	0.01~284	/	[41]
2011	中国长三角	崇明岛农村土壤	N.D.~93.8	/	[42]
2012	中国莱州湾	生产企业周边土壤	0.88~6901	/	[51]
2013	中国北京东南	东南方向农田土壤	0.17~34.5	/	[43]
2013	中国广东清远	电子垃圾拆解地及周边土壤	/	0.31~218	[45]
2014	中国山东寿光	表层土	0.30~280	1.64~7758	[48]
2014	中国宁波	表层土	<0.02~103	<0.025~78.6	[47]
2014	中国四川	成都、德阳和绵阳表层土壤	N.D.~334	/	[52]
2014	中国山东寿光	溴代阻燃剂生产企业周边	0.30~280	1.64~7758	[53]
2014	中国广东清远	电子垃圾拆解地多用途土壤	/	N.D.~220	[46]
2015	中国广东清远	龙塘表层土壤	30.0~646	/	[54]
2016	中国辽河	稻田土	N.D.~3.40	0.03~4.06	[55]
2017	中国河北	塑料垃圾回收中心	2.96~624	/	[56]
2017	中国天津	生产企业周边土壤	2.91~1730	/	[57]
2017	韩国	Pohang 河流周边土壤	0.95~274	/	[30]
2018	中国重庆	各功能区表层土壤	0.43~15.2	N.D.~41.5	[58]
2018	中国山东潍坊	生产企业及周边土壤	4.20~11700	/	[28]
2019	中国珠江	沿岸 15 个城市的土壤	N.D.~300	N.D.~531	[49]
2019	韩国	多地区表层土壤	10~128	/	[59]
2020	韩国	61 个国家 POPs 监测网点	17.2 ± 45.6	4.4 ± 16.7	[50]
2023	中国山东潍坊	弥河流域	/	0.44~4.82	[60]
2024	中国上海	农田土壤	0.3~25.4	/	[61]

2025	中国长江三角洲	不同土地利用类型土壤	0.17~6.28	/	[62]
注：“N.D.”指未检出，“/”指未报道，低浓度均是基于 3 倍信噪比对应方法检出限的数值。					

2.1.3.2 沉积物中的赋存情况

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^[32]。表 2-3 汇总了近 10 年文献中报道的沉积物中两种目标物的浓度水平。从中可以看出，除了生产区周边或污染区的浓度偏高，达到 mg/kg dw 以外，大多数河流或海洋沉积物中，两种目标物的浓度多数低于 20 $\mu\text{g/kg dw}$ ，且报道的数据以 HBCDs 为主。

Li 等^[63]报道了中国多个地区的浓度值，对比了 1996 年至 2009 年全世界不同地区沉积物中 HBCDs 的浓度，按照浓度高低分成 ABC 三组，组 A 浓度在 N.D.至 0.5 $\mu\text{g/kg dw}$ 之间，组 B 在 0.5 $\mu\text{g/kg dw}$ ~10 $\mu\text{g/kg dw}$ 之间，组 C 为大于 10 ng/g dw ，中国河流流域中的 HBCDs 一般处于较低浓度。Ramu 等^[64]报道了韩国沿海水域 24 条河流表层沉积物的 HBCDs 浓度为 0.39 $\mu\text{g/kg dw}$ ~59 $\mu\text{g/kg dw}$ ，低于同时间段内中国珠江东江段沉积物的浓度 (2.5 $\mu\text{g/kg dw}$ ~424 $\mu\text{g/kg dw}$)^[65]以及中国莱州湾生产企业周边的水平 (2.93 $\mu\text{g/kg dw}$ ~1029 $\mu\text{g/kg dw}$)^[51]，高于美国旧金山湾 10 个区域的表层沉积物 (0.1 $\mu\text{g/kg dw}$ ~2 $\mu\text{g/kg dw}$)^[66]和印度尼西亚 Surabaya 河流表层沉积物的水平 (0.03 $\mu\text{g/kg dw}$ ~5.4 $\mu\text{g/kg dw}$)^[67]。意大利北部马焦雷湖沉积物中 HBCDs 的浓度为 2.6 $\mu\text{g/kg dw}$ ~23.7 $\mu\text{g/kg dw}$ ^[68]，与 2014 年报道的中国莱州湾地区不同功能区河流表层沉积物 (0.03 $\mu\text{g/kg dw}$ ~20.2 $\mu\text{g/kg dw}$)^[69]和中国黄海北岸表层沉积物的水平 (0.55 $\mu\text{g/kg dw}$ ~24.8 $\mu\text{g/kg dw}$)^[70]相当。Zhang 等^[20]报道了中国海河流域表层沉积物的 HBCDs 浓度在 1.35 ng/kg dw ~26.4 ng/g dw ，均值为 8.05 ng/g dw ；其中大沽排水渠的浓度为 5.59 ng/kg dw ~634 ng/g dw ，均值 83.7 ng/g dw ；天津海港的浓度为 17.4 ng/kg dw ~244 ng/g dw ，均值为 60.8 ng/g dw 。中国莱州湾附近河流表层沉积物中 HBCDs 的均值为 2.14 $\mu\text{g/kg dw}$ ，其中以莱州湾工业区和城市区的浓度最高，分别为 0.03 $\mu\text{g/kg dw}$ ~16.4 $\mu\text{g/kg dw}$ 和 0.13 $\mu\text{g/kg dw}$ ~20.2 $\mu\text{g/kg dw}$ ，而农业区和未分类区域的浓度偏低，分别为 0.03 ng/g dw ~0.66 ng/g dw 和 0.16 ng/g dw ~1.95 ng/g dw ^[69]。Zhang 等^[28]在山东潍坊寿光工业园区生产企业污水出水下游的沉积物中检出了超高浓度的 HBCDs (6740 $\mu\text{g/kg dw}$)，下游 2 km 时浓度降低至 610 $\mu\text{g/kg dw}$ ，4 km 为 68.3 $\mu\text{g/kg dw}$ ，至 7 km 河口处的浓度已经减小至 1.52 $\mu\text{g/kg dw}$ 。此外，在日本某生产厂周边也检出高浓度的 HBCDs，最大浓度为 7800 $\mu\text{g/kg dw}$ ^[71]，韩国也有高浓度的报道 (552 $\mu\text{g/kg dw}$)^[59]。

单独报道 TBBPA 的文献有限。中国巢湖表层沉积物中 TBBPA 的最高浓度为 518 $\mu\text{g/kg dw}$ ，春夏秋冬四季的平均浓度分别为 231 $\mu\text{g/kg dw}$ 、130 $\mu\text{g/kg dw}$ 、178 $\mu\text{g/kg dw}$ 和 106 $\mu\text{g/kg dw}$ ^[72]。中国广东清远电子垃圾拆解地龙塘表层沉积物的浓度为 247 $\mu\text{g/kg dw}$ ~914 $\mu\text{g/kg dw}$ ^[54]，远高于南非 Vaal 河流沉积物的浓度 (N.D.~0.62 $\mu\text{g/kg dw}$)^[73]。中国南部重工业区河流中表层沉积物中 TBBPA 水平在 3.8 $\mu\text{g/kg dw}$ ~230 $\mu\text{g/kg dw}$ 之间，而沉积芯中的浓度为 9.4 $\mu\text{g/kg dw}$ ~18 $\mu\text{g/kg dw}$ ^[74]。

有众多文献同时分析 HBCDs 和 TBBPA。2010 年 Guerra 等^[32]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 $\mu\text{g/kg dw}$ [75]，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 $\mu\text{g/kg dw}$) [76]，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 $\mu\text{g/kg dw}$) [77]。中国南部珠江沉积物中 HBCD 浓度为 0.03 ng/kg ~31.6 ng/g ，而 TBBPA 的浓度为 0.06 $\mu\text{g/kg dw}$ ~304 $\mu\text{g/kg dw}$ [78]。韩国洛东江流域的沉积物中 TBBPA 和 HBCD 浓度为 0.05 ng/kg dw ~150 ng/g dw 和 0.11 $\mu\text{g/kg dw}$ ~19 $\mu\text{g/kg dw}$ [79]。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 $\mu\text{g/kg dw}$ [55]，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 $\mu\text{g/kg dw}$) [27]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 $\mu\text{g/kg dw}$) [73]。Feng 等 [78]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. $\mu\text{g/kg dw}$ ~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 $\mu\text{g/kg dw}$ ，以污水处理厂下游沉积物的浓度最高。

总体来说，生产企业周边河流沉积物中 HBCDs 的浓度最高，最高值为 43.5 $\mu\text{g/kg dw}$ ~7800 $\mu\text{g/kg dw}$ ，中位值浓度为 611 $\mu\text{g/kg dw}$ ，湖泊海洋沉积物中 HBCDs 的最高浓度在 2.56 $\mu\text{g/kg dw}$ ~24.8 $\mu\text{g/kg dw}$ ，一般河流表层沉积物的浓度为 N.D.~59 $\mu\text{g/kg dw}$ ，中位值浓度为 8.46 $\mu\text{g/kg dw}$ 。TBBPA 的报道相对有限，检出最高的浓度为我国清远电子垃圾拆解地表层沉积物(914 $\mu\text{g/kg dw}$)和我国巢湖的湖泊沉积物(518 $\mu\text{g/kg dw}$)，其次为我国珠江口广州地区红树林湿地中的浓度(88.0 $\mu\text{g/kg dw}$)其他河流和湖泊沉积物浓度降低，范围为 N.D.~150 $\mu\text{g/kg dw}$ ，最大值的均值为 20.1 $\mu\text{g/kg dw}$ ，中位值为 6.48 $\mu\text{g/kg dw}$ 。可能是由于生产时间长和产量大的原因，沉积物中 HBCDs 的浓度整体上高于 TBBPA 的浓度。

表 2-3 2010 年以来文献中报道国内沉积物中 HBCDs 和 TBBPA 的浓度水平

年份	地点	沉积物详情	浓度 ($\mu\text{g/kg dw}$)		参考文献
			ΣHBCDs	TBBPA	
2010	西班牙埃布罗河	辛卡河，河流沉积物	1.6~1849	N.D.~15	[32]
2010	韩国沿海水域	24 条河流，表层沉积物	0.39~59	/	[64]
2011	中国珠江	东江表层沉积物	2.5~424	/	[65]
2012	中国莱州湾	生产企业周边，河流沉积物	2.93~1029	/	[51]
2012	美国旧金山	旧金山湾 10 个地方的表层沉积物	0.1~2	/	[66]
2012	日本	三条河流表层沉积物	0.8~2060	/	[80]
2012	中国巢湖	湖泊沉积物	/	N.D.~518	[72]
2012	中国南部	珠江流域表层沉积物	0.03~31.6	0.06~304	[78]
2013	印度尼西亚	Surabaya 河流表层沉积物	0.03~5.4	/	[67]
2013	中国天津	河流和渤海湾表层沉积物	1.35~634	/	[20]

年份	地点	沉积物详情	浓度 (µg/kg dw)		参考文献
			Σ ₃ HBCDs	TBBPA	
2013	中国太湖	表层沉积物	0.046~2.56	0.056~2.15	[75]
2014	捷克	河流和湖泊表层沉积物	N.D.~39.0	3.18~17.7	[77]
2014	意大利北部	马焦雷湖沉积物	2.6~23.7	/	[68]
2014	日本	河流表层沉积物	5.7~7800	/	[71]
2014	中国上海	多条河流表层沉积物	0.05~6.87	/	[81]
2014	中国莱州湾	不同功能区河流表层沉积物	0.03~20.2	/	[69]
2014	中国黄海	黄海北岸表层沉积物	0.55~24.8	/	[70]
2015	南非瓦尔河	表层沉积物	(15~52)	/	[82]
2015	澳大利亚悉尼湾	表层沉积物	1.8~5.3	/	[83]
2015	韩国	洛东 (Nakdong) 河流沉积物	0.11~19	0.05~150	[79]
2015	南非	Gauteng 生活垃圾填埋场沉积物	0.025~186	/	[83]
2015	北美五大湖	底特律河、流伊利湖沉积物	N.D.~1.6	/	[85]
2015	中国东北部	浑河表层沉积物	0.05~25.8	/	[86]
2015	中国上海	河流沉积物	0.01~13.7	/	[87]
2015	中国广东清远	龙塘表层沉积物	/	247~914	[54]
2016	中国辽河	河流沉积物	N.D.~4.02	0.04~3.00	[55]
2016	中国东部	太湖表层沉积物	0.168~2.66	0.012~1.30	[76]
2016	中国胶州湾	表层沉积物	1.03~15	/	[88]
2017	中国山东	东营黄河三角洲湿地沉积物	N.D.~20.3	/	[89]
2017	澳大利亚	Brisbane 河流沉积物	0.04~9.9	/	[90]
2017	南非	Vaal 河流沉积物	/	N.D.~21	[31]
2017	韩国	四个海湾的表层沉积物	N.D.~168	N.D.~0.62	[73]
2017	韩国	浦项 (Pohang) 河流周边土壤	0.30~127	/	[30]
2017	中国北部	海河表层沉积物	0.4~588	/	[91]
2018	中国河北	北戴河新河口口潮间带表层沉积物	10.3~43.5	/	[29]
2018	中国山东潍坊	河流表层沉积物	1.52~6740	/	[28]
2019	韩国	多地区河流表层沉积物	0.5~552	/	[59]
2020	中国南方	珠江和九龙江口表层沉积物	N.D.~1.11	0.003~0.31	[27]
2023	中国山东潍坊	弥河流域	/	0.13~9.96	[92]
2023	中国台湾	高雄地区河流至海洋沉积物	N.D.~896	/	[93]
2023	中国黑臭水体	173 河流	N.D.~848	/	[94]
2024	中国珠江口	广州地区红树林湿地	0.03~2.63	6.12~88.0	[95]
2024	中国珠江口	深圳地区红树林湿地	0.24~8.46	5.06~18.2	[95]
2024	中国珠江口	珠海地区红树林湿地	0.01~0.07	0.24~1.41	[95]

注：“N.D.”指未检出，“/”指未报道，括号中数值指基于鲜样的浓度 (µg/kg dw)，低浓度均是基于 3 倍信噪比对应方法检出限的数值。

从上述汇总的结果来看，整体上在生产企业周边以及电子垃圾拆解地的土壤和河流沉积物中 HBCDs 和 TBBPA 的浓度偏高，例如山东潍坊生产企业周边土壤中 HBCDs 的浓度为

11.7 mg/kg dw, 沉积物浓度为 6.7 mg/kg dw, 表层土壤中 TBBPA 的浓度为 7.76 mg/kg dw, 远远高于农田土壤和多数河流、湖泊和海洋沉积物中的水平。低水平从 N.D.至方法检出限附近等, 例如广东电子垃圾拆解地土壤中 HBCDs 低浓度有 0.01 µg/kg dw, 北京郊区土壤中的 0.17 µg/kg dw, 上海河流沉积物中的 0.01 µg/kg dw 和莱州湾沉积物的 0.03 µg/kg dw, 聊城稻田土中 TBBPA 的 0.03 µg/kg dw, 太湖底部沉积物的 0.012 µg/kg dw 等。

本分析方法建立的目的是服务于我国的履约监测和新污染物治理, 中国背景土壤的浓度往往低于 0.025 µg/kg dw^[47], 其他地区和城市的背景水平因区域而不同, 但是通常低于 1 µg/kg dw, 因此, 本方法所建立的方法检出限, 达到 1 µg/kg dw 即能够满足监测的需求。

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^[96,97]。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^[21,98], 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)^[2,37], 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]。

2022 年 6 月, 美国 EPA 发布了有关 HBCDs 的最终风险评估的研究报告《Final Risk Evaluation for Cyclic Aliphatic Bromides Cluster (HBCD)》^[40], 在补充文件《Supplemental Information on Human Health Hazard》中汇总了 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实验表明, 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关于 HBCDs 的暴露与甲状腺效应之间关系的结论, 各生命周期阶段的研究均未能提供评估因果关联的充分依据。多项动物实验发现, HBCDs 暴露可导致甲状腺活化相关的组织学变化, 可能通过干扰下丘脑-垂体-甲状腺轴 (HPT) 反馈调节, 导致 TSH 持续升高, 进而引发甲状腺滤泡结构重塑 (如胶质耗竭、滤泡缩小)。现有数据表明, HBCDs 可能通过以下途径干扰甲状腺激素的正常功能: 间接作用 (肝脏代谢途径)、直接作用 (甲状腺受体调控)、其他潜在机制 (证据较弱) 和脱碘酶 (Deiodinases) 功能紊乱。

(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体酶的诱导有关, HBCD 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 HBCD 调节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 HBCD 可以增加活性氧物种 (ROS)

的生成。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 也可能与生殖激素的合成和代谢有关。

（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

对大型溞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，长期暴露对稀有鮎鲫肝脏中的 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 HBCD 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) 抗体生成的变化。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 暴露增加了细胞激素的表达，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。

（7）遗传毒性

关于 HBCD 遗传毒性的研究数量有限，大多数研究采用检测鼠伤寒沙门氏菌致突变潜力的标准艾姆斯试验。这些测试使用具有预设突变的多种菌株（包括 TA98、TA100、TA1535、TA1537 和 TA1538），称为回复突变试验。多数 HBCD 测试结果显示阴性，也有研究虽呈阴性，但被判定为“不可接受”。在真核生物系统的少数试验中：酵母试验和体外人类外周淋巴细胞染色体畸变检测，即使在细胞毒性浓度下测试结果仍为阴性。

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 [32]。

（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，对鳙鱼为 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 Y-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 μM 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^[100]。

2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

目前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《中国严格限制进出口的有毒化学品目录》《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，有必要开展相应的分析方法研究。

有关两种目标物在国内外管控的历史和现状如下所述。

2.2.1 HBCDs

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》（简称《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，《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，同时允许对用于建筑物中的发泡聚苯乙烯和挤塑聚苯乙烯的 HBCDs

的生产或使用申请特定豁免。

2019 年 6 月 25 日，欧盟发布新持久性有机污染物（POPs）法规（EU）2019/1021，新法规将于 2019 年 7 月 15 日正式生效，原法规（EC）No 850/2004 将被废除。其中规定 HBCDs 在物质、混合物和物品中的限制要求为 100 mg/kg。

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 日由原环境保护部、工业和信息化部和国家卫生和计划生育委员会制定的《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。

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。

2.2.2 TBBPA

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）^[50]。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 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

织国际癌症研究机构公布的致癌物清单初步整理参考，TBBPA 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 TBBPA 列入二类致癌物中，表明该物质疑似会诱发癌症。

我国作为国际斯德哥尔摩公约的缔约国，对国际履约工作非常重视。2004 年 11 月 11 日，第十届全国人民代表大会常务委员会第十次会议决定：批准加入《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》。为履行公约，2007 年国务院批准了由国家环保总局会同外交部、发改委、科技部、财政部、建设部、商务部、农业部、卫生部、海关总署和电监会共 11 个相关部门组织编制的《中国履行〈关于持久性有机污染物（POPs）的斯德哥尔摩公约〉国家实施计划》（以下简称“国家实施计划”）。我国在《国家中长期科学和技术发展规划纲要（2006~2020 年）》中把持久性有机污染物控制列入国家长期科技发展计划的优先研究内容；2012 年 7 月，《全国 POPs 污染防治“十二五”规划》发布，POPs 被纳入“十二五”规划，明确指出履行 POPs 公约，开展多环境介质中 POPs 的污染特征研究，生态风险评价及减排防控对策研究是环境保护工作的重点。2013 年 8 月 30 日，人大常委会批准接受 10 种新 POPs 修正案；2014 年 3 月 26 日，环境保护部在北京组织召开中国履行斯德哥尔摩公约国家实施计划更新启动会，宣布自 3 月 26 日起《关于持久性有机污染物（POPs）的斯德哥尔摩公约》修正案对我国生效。公告提出在下阶段公约履约和 POPs 污染防治工作中，要以改善大气、水、土壤环境质量和解决损害群众健康的突出环境问题为着眼点，大力推进 POPs 污染防治。

2.2.3 管理工作的需要

《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”。《“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。

国内外已经对 HBCDs 和 TBBPA 的环境行为开展了许多研究工作，结果显示世界多个国家和地区的土壤和沉积物等环境介质均存在不同程度 HBCDs 和 TBBPA 污染。我国是 HBCDs 和 TBBPA 的生产和使用大国，文献数据显示在我国的水体、土壤、沉积物以及多种生物体样品中均有不同浓度的 HBCDs 和 TBBPA 存在。尽管 TBBPA 在我国尚未得到管控，但是作为仅次于 HBCDs 的阻燃剂，且存在类似的环境风险，需要进行广泛调查。由于我国 HBCDs 和 TBBPA 监测技术体系研究起步较晚，缺乏针对土壤和沉积物的 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，不能满足国家对土壤和沉积物中 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，制订土壤和沉积物中 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

尽管有大量的文献报道各种环境介质中 HBCDs 和 TBBPA 的赋存状态，但是目前检索结果显示，环境国际标准化组织（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、土壤和沉积物中两类目标物的标准分析方法。

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）。

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》^[36]。该方法由 Suzuki 等 2006 年发表在 Analytical Sciences 上，用于同时测定 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 固相萃取小柱（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。

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 $^{13}\text{C}_{12}$ - γ -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。洗脱液再过佛罗里土填充柱（从上向下依次是：4 g 无水硫酸钠和 4 g 佛罗里土），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）、《玩具聚碳酸酯和聚砜材料中双酚 A 迁移量的测定 高效液相色谱-串联质谱法》（GB/T 38420-2019）、《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）。

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，前者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）；后者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）。

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）。

国内相关方法技术内容和特性指标详见表 3-1~表 3-3。

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，海洋生物体和海洋沉积物中 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 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，针对固体样品的提取方法有索氏提取、加压流体提取、超声振荡提取和一般的机械振荡提取，而海水的提取方式为液液萃取；涉及的溶剂有正己烷、丙酮、二氯甲烷，部分的方法使用甲苯、乙酸乙酯、异丙醇/正己烷混合物等。提取液的净化方法以固相萃取小柱为主，例如使用 500 mg 的 C₁₈ 固相萃取小柱、500 mg/500 mg 石墨化碳黑/乙二胺基-N 丙基、1 g 的硅胶 SPE 小柱，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，基本都是采用液相色谱-串联质谱法进行分析。色谱柱均为 C₁₈ 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。

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	H	塑料及其制品	0.005 mg/kg~0.01 mg/kg
SN/T 3543-2013	H	鱼、虾、蛋等食品	0.005 mg/kg~0.1 mg/kg（定量限）
SN/T 3508-2013	H	进出口纺织品	12.5 μg/kg
SN/T 3481.1-2013	H	聚丙烯类、聚碳酸酯类食品接触材料	40 μg/kg
SN/T 3334.4-2013	H&T	小型家用电器聚合物材料	0.05 μg/kg~0.20 μg/kg
SN/T 3481.2-2014	H	食品接触高分子材料	50 mg/kg
SN/T 3998-2014	H	涂料	100 mg/kg
SN/T 3871-2014	H	出口紫菜、海带、羊栖菜	10 μg/kg
SN/T 4241-2015	T	电子电气产品塑料元件	2 mg/kg
GB/T 32883-2016	H	电子电气产品	20 mg/kg~30 mg/kg
HY/T 259-2018	H	海洋生物体	0.2 μg/kg（定量限）
HY/T 260-2018	H	大洋、近海、近岸及河口海洋沉积物	0.2 μg/kg（定量限）
HY/T 261-2018	H	大洋、近海、近岸及河口海水	0.002 ng/mL（定量限）
DBS42/004-2014	H&T	鱼、肉、蛋、奶等动物性食品	0.032 μg/kg lw~0.103 μg/kg lw
GB/T 38420-2019	T	玩具聚碳酸酯和聚砜材料	1 μg/L
GB/T 38415-2019	H&T	玩具中塑料和纺织品材料	5 mg/kg
SN/T 5260-2020	T	水性涂料和溶剂型涂料	1 mg/kg
注：H—HBCDs，T—TBBPA，H&T—HBCDs 和 TBBPA，lw—脂肪归一化浓度。			

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	H	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	H&T	聚合物材料	加压流体提取, 正己烷和丙酮 (V/V, 1:1)	500 mg 的 C ₁₈ 固相萃取小柱, 12 mL 正己烷淋洗, 5 mL 甲醇洗脱
SN/T 3481.1-2013	H	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	H	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	H	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	H	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	H&T	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	H	电子电气产品	索氏提取, 甲苯; 超声振荡, 甲苯; 快速溶剂提取, 正己烷和丙酮 (V/V, 1:1)	500 mg 的 C ₁₈ 固相萃取小柱, 12 mL 正己烷淋洗, 5 mL 甲醇洗脱
HY/T 259-2018	H	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	H	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	H	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	H&T	玩具	索氏/超声提取, 正己烷和丙酮 (V/V, 1:1)	/
GB/T 38420-2019	T	玩具聚碳酸酯和聚砜材料	振荡提取, 水	离心去除杂质
SN/T 5260-2020	T	涂料	超声振荡, 乙酸乙酯	/
注: H—HBCDs, T—TBBPA, H&T—HBCDs 和 TBBPA。				

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 (ng/mL)
		色谱柱	进样体积 (μL)	流动相		流速 (mL/min)	
				水相	有机相		
SN/T 3481.1-2013	H	C ₁₈ (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	H	C ₁₈ (2.1 mm i.d. × 150 mm, 1.8 μm)	10	超纯水	甲醇	0.30	20~400 (80~600)
SN/T 3871-2014	H	C ₁₈ (2.1 mm i.d. × 150 mm, 3.5 μm)	10	10 mM 乙酸 铵水溶液	0.1%乙酸乙腈/甲醇 (V/V, 7:1)	0.30	5~50
SN/T 3018-2011	H	C ₁₈ (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	H	C ₁₈ (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	H	C ₁₈ (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	H	C ₁₈ (2.1 mm i.d. × 100 mm, 3.0 μm)	5	超纯水	甲醇	0.25	50~5000
HY/T 259-2018	H	C ₁₈ (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	H	C ₁₈ (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	H	C ₁₈ (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	H&T	Waters BEH C ₁₈ (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	H&T	C ₁₈ (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
GB/T 38420-2019	T	C ₁₈ (2.1 mm i.d. × 100 mm, 2.7 μm)	5	超纯水	甲醇	0.2	2~100
SN/T 5260-2020	T	C ₁₈ (2.1 mm i.d. × 50 mm, 1.8 μm)	1	超纯水	乙腈	0.3	10~1000
注：H—HBCDs, T—TBBPA, H&T—HBCDs 和 TBBPA, 括号“（80~600）”内的数据指 TBBPA 的线性范围。							

3.3 文献资料研究

目前已经有大量文献报道土壤和沉积物中 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。提取的方法以索氏提取和加压流体提取为主, 净化采用复合硅胶填充柱、硅胶填充柱或固相萃取小柱, 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。下文将依据样品分析的全流程, 逐一汇总文献中相应的分析方法。

3.3.1 样品制备方法

土壤和沉积物均为固体样品, 为了保证样品分析的均匀性和一致性, 常采用冷冻干燥或风干的样品开展分析测试。文献中报道的有关土壤中 HBCDs 和 TBBPA 的采集工具, 通常是用不锈钢器具。样品带回实验室, 经冷冻干燥或风干, 研磨粉碎过筛后, 低温保存至冰箱等待分析。涉及的土壤中研磨过筛的粒径有 2 mm (10 目) [100]、1 mm (16 目) [41]、0.25 mm (60 目) [55]、0.2 mm (80 目) [54, 58]、0.15 mm (100 目) [101]等, 而筛分后样品常低温保存, 保存的温度有 4 °C [55]、-18 °C [101]、-20 °C [41, 58]、-25 °C [100]等。

沉积物的含水率偏高, 文献中通常选择冷冻干燥的方式进行处理, 研磨混匀后过不锈钢筛网, 粒径有 0.3 mm (50 目) [81]、0.25 mm (60 目) [91]、0.2 mm (80 目) [27, 78]、0.15 mm (100 目) [88, 101]。为了获取更均匀的样品, 也有文献采用更小的筛分粒径, 例如 0.06 mm (230 目) [76]的筛网进行过筛。随后样品贮存在棕色玻璃瓶, 冷冻保存, 温度有 -20 °C [32]、-21 °C [102]、-25 °C 保存 [64, 71]、-30 °C [80]等。

3.3.2 提取方法

在对样品中目标物提取时, 需考虑目标物的理化性质。HBCDs 是非极性化合物, 适合于二噁英、多氯联苯和多溴联苯醚等持久性有机污染物的提取方式, 同样适用于 HBCDs 的提取。而 TBBPA 因为存在两个酚羟基的缘故, 具有一定的极性, 因此在提取时, 需要选择具有极性的溶剂来提高提取效率, 常用的溶剂有丙酮和二氯甲烷等。对于已经制备好的土壤和沉积物, 文献中报道的 HBCDs 和 TBBPA 的提取方式有传统的索氏提取 [20, 42, 48, 103]、加压流体提取 [43, 47, 104]、超声振荡提取 [105]、微波辅助萃取 [106]等。下文将分类对这三种主流的提取方式进行文献资料的汇总。

3.3.2.1 索氏提取

索氏提取是传统的提取方式, 提取效率高, 方法简单, 但是存在溶剂使用量大和提取时间长的不足。文献中涉及的索氏提取溶剂主要为丙酮、正己烷、二氯甲烷等, 或者两种溶剂的混合, 例如常见的正己烷/丙酮混合 (V/V , 1/1) [20, 34, 42, 48, 78, 103, 107-110]和正己烷/二氯甲烷 (V/V , 1:1) [29, 56, 84, 88, 89]。为保证提取效率, 萃取时间通常在 6 h 至 24 h 之间 [20, 107], 也有更长的提取时间, 例如 48 h [42, 48, 103]或 72 h [110], 具体内容见表 3-4。

Jeon 等 [59]比较二氯甲烷、二氯甲烷/正己烷 (V/V , 1/1) 和丙酮/正己烷 (V/V , 1/1) 三种提取方式对 HBCDs 的提取效率, 回收率分别为 46.3%~86.8%、65.8%~119.4%和 61.2%~98.2%, 总体上以混合溶剂的提取效率最高。索氏提取对于大多数污染物, 能够给出可接受的回收率, 但是在提取沉积物鲜样时, 如果混有无水硫酸钠, 可能会导致 TBBPA 的回收率

偏低^[103]。

表 3-4 文献中报道的土壤和沉积物中 HBCDs 和 TBBPA 的索氏提取

介质	提取溶剂	提取时间 (h)	目标物	回收率 (%)	参考文献
土壤	丙酮/正己烷 (V/V, 1/1)	48	H	84~88	[41]
	丙酮/正己烷 (V/V, 1/1)	48	H	66.8~105	[101]
	丙酮/正己烷 (V/V, 1/1)	24	H	84.5~98.3	[57]
	丙酮/正己烷 (V/V, 1/1)	8	T	77.2	[54]
	丙酮/正己烷 (V/V, 1/1)	16	H&T	30~150	[55]
	丙酮/正己烷 (V/V, 1/1)	24	H&T	84.6~95.6	[58]
	丙酮/正己烷 (V/V, 1/1)	24	H&T	85.6~95.6	[58]
	丙酮/正己烷 (V/V, 1/1)	48	H&T	74.7~122	[53]
	正己烷/二氯甲烷 (V/V, 1/1)	24	H	88.5~92.6	[56]
	正己烷/二氯甲烷 (V/V, 1/3)	16	H&T	45.3~83.0	[109]
	二氯甲烷	16	H&T	101~105	[50]
	乙酸乙酯	48	T	92.8~109	[46]
沉积物	丙酮/正己烷 (V/V, 1/1)	8	T	77.2	[54]
	丙酮/正己烷 (V/V, 1/1)	12	H	87~96	[85]
	丙酮/正己烷 (V/V, 1/1)	48	H	73.7~101	[69]
	丙酮/正己烷 (V/V, 1/1)	24	H&T	55.4~107	[78]
	丙酮/正己烷 (V/V, 1/1)	24	H&T	82.7~99.7	[20]
	丙酮/正己烷 (V/V, 1/1)	16	H&T	30~150	[55]
	丙酮/正己烷 (V/V, 1/1)	48	H&T	75~88	[76]
	丙酮/正己烷 (V/V, 1/1)	48	H&T	81~107	[27]
	正己烷/二氯甲烷 (V/V, 1/1)	24	H	/	[88]
	正己烷/二氯甲烷 (V/V, 1/1)	16	H	/	[84]
	正己烷/二氯甲烷 (V/V, 1/1)	24	H	83~107	[89]
	正己烷/二氯甲烷 (V/V, 1/1)	24	H	70~109	[29]
注: H—HBCDs, T—TBBPA, H&T—HBCDs 和 TBBPA, 回收率指全流程的回收率。					

3.3.2.2 超声和振荡提取

2010 年以来文献中报道的土壤和沉积物中 HBCDs 和 TBBPA 的超声提取见表 3-5。有关单独通过机械振荡提取的文献报道很少, Ramu 等^[64]采用振荡的方式提取沉积物鲜样中的 HBCDs, 其过程为取 20 g 新鲜沉积物样品, 放入锥形瓶后添加 10 ng 的 ¹³C₁₂- α 、 β -、 γ -HBCD 内标, 使用 100 mL 的丙酮进行振荡提取, 时间 60 min, 提取液经凝胶渗透色谱 (GPC) 和 1.5 g 活化硅胶填充柱净化后, 回收率在 70%~120%之间。2014 年 Hloušková 等^[111]将 5 g 沉积物加入聚丙烯离心管, 再加入甲酸、水和乙腈后进行振荡提取。

超声辅助提取方式通常结合机械振荡进行样品提取, 例如 Guerra 等^[32]采用超声和振荡联合的方法提取沉积物中的 HBCDs 和 TBBPA, 其过程为: 样品先在 30 °C 使用二氯甲烷/甲醇 (V/V, 1:9) 超声 60 min, 然后在 25 °C 振荡提取 3 h, 提取液经过 C₁₈ (3 mL) 的 SPE

小柱净化后，总体的回收率为 53%~110%。Ilyas 等^[64]使用丙酮/正己烷（V/V，1/1）提取沉积物中的 HBCDs，先振荡提取 60 min，再超声提取 15 min，结合后续净化步骤，最终的回收率为 71%~116%。Eguchi 等^[112]也采用丙酮/正己烷（V/V，1/1）提取土壤中的 HBCDs，样品经过 15 min 振荡提取和 2 次 15 min 超声提取，采用 GPC 净化后，总回收率为 50%~120%。Gao 等^[49]采用了类似的样品提取方法分析珠三角地区土壤中的 HBCDs 和 TBBPA，其提取过程为，将样品放入梨形瓶，加入 3 mL 乙酸乙酯超声提取 20 min，再振荡提取 40 min；提取液离心转溶后测试，总体回收率为 33%~65%。

表 3-5 2010 年以来文献中报道的土壤和沉积物中 HBCDs 和 TBBPA 的超声提取

介质	提取溶剂	时间 (次数)	目标物	回收率	参考文献
土壤	正己烷/二氯甲烷（V/V，1/1）	15（2）	T	41~76	[105]
土壤	二氯甲烷	30	H	65.9~91.2	[30]
土壤	甲醇	30	T	90.4~101	[113]
土壤/沉积物	甲醇	30	T	90.4~101	[113]
沉积物	正己烷/二氯甲烷（V/V，1/1）	/	H&T	58~96	[73]
沉积物	正己烷/二氯甲烷（V/V，1/1）	15（3）	H&T	80~112	[114]
沉积物	正己烷/二氯甲烷（V/V，4/1）	45（2）	H	60	[82]
注：H—HBCDs，T—TBBPA，H&T—HBCD 和 TBBPA。					

3.3.2.3 加压流体提取

2010 年以来文献中报道的土壤和沉积物中 HBCDs 和 TBBPA 的加压流体提取见表 3-6。加压流体提取所用的溶剂依然是正己烷、二氯甲烷和丙酮三种。有的文献以二氯甲烷为单独溶剂^[43, 47, 115]进行提取，有的采样不同体积比混合的极性与非极性溶剂，例如正己烷/二氯甲烷^[52, 104]和正己烷/丙酮^[51, 87, 116]，也有个别文献采用二氯甲烷/甲醇（V/V，1/9）^[75]作为提取溶剂。影响 ASE 提取效率的因素有提取温度、提取压力、静态提取时间和循环次数。尽管高温有利于提高提取效率，但是高温（160℃）会导致 HBCDs 各异构体之间的相互转化，无法进行特异性定量。因此在选择提取温度方面，萃取温度有 75℃^[104]、100℃^[115]、120℃^[33, 116]、150℃^[43, 47, 52, 117]；提取压力以 10.3 MPa^[43, 47, 52, 117]为主，循环次数多为 2 次。

有文献报道，在提取池中添加的分散剂的颗粒物粒径，将会影响提取效果。Ten 等^[118]研究了在提取池中添加硅藻土（Hyflo super cel）、Isolute、无水硫酸钠、无水硫酸钠（粒径为 0.63 mm~2.0 mm）对 HBCDs 和 TBBPA 提取效果影响，结果显示，添加大颗粒的无水硫酸钠时回收率最高。

此外其他提取方式还有超临界流体萃取，例如 Wang 等^[7]报道了中国山东化工厂周边土壤中 HBCDs 的浓度水平，采用的样品前处理方式超临界流体萃取（supercritical fluid extraction），溶剂为超临界的 20%乙醇混合的 CO₂ 和 2%的聚氧乙烯单叔辛基苯基醚（Triton X-114），提取温度 50℃，压力 25 MPa，静态提取时间 6 min；提取液经复合硅胶柱净化后 HBCDs 的回收率在 92.2%~99.6%之间。

表 3-6 2010 年以来文献中报道的土壤和沉积物中 HBCDs 和 TBBPA 的加压流体提取

介质	提取溶剂	温度 (℃)	提取压力 (MPa)	目标物	回收率 (%)	参考文献
土壤	二氯甲烷	150	8.28	H	69~77	[43]
土壤	二氯甲烷	150	30	H&T	81.5~103	[119]
土壤	二氯甲烷	100 (2)	10.3	H&T	81.8~113	[115]
土壤	二氯甲烷/正己烷 (V/V, 3/1)	100	9.7	H	88.6	[7]
土壤	二氯甲烷/正己烷 (V/V, 1/1)	150 (2)	10.3	H	83.5±12	[51]
土壤	丙酮/正己烷 (V/V, 1/5)	120 (2)	/	H&T	76.8~88.2	[116]
沉积物	二氯甲烷	100 (3)	/	H	76~81	[120]
沉积物	二氯甲烷	150	10.3	H	81~93	[121]
沉积物	二氯甲烷	100 (2)	13.8	H	68~93	[80]
沉积物	二氯甲烷	150	30	H&T	81.5~103	[119]
沉积物	二氯甲烷	150	10.3	H&T	82.4~96.3	[47]
沉积物	二氯甲烷/正己烷 (V/V, 3/1)	100 (3)	3.79	H	70.0~85.7	[65]
沉积物	二氯甲烷/正己烷 (V/V, 4/1)	100	10.3	H	62~109	[71]
沉积物	二氯甲烷/正己烷 (V/V, 1/1)	150 (2)	10.3	H	83.5±12	[51, 63]
沉积物	二氯甲烷/正己烷 (V/V, 1/1)	150	/	H	/	[91]
沉积物	二氯甲烷/正己烷 (V/V, 1/4)	/	/	T	98	[72]
沉积物	二氯甲烷/正己烷 (V/V, 3/1)	/	/	H&T	60~120	[79]
沉积物	二氯甲烷/甲醇 (V/V, 1/9)	90 (3)	10.3	H&T	58.6~78.5	[75]
沉积物	二氯甲烷/正己烷 (V/V, 4/1)	100 (3)	10.3	H&T	54~115	[99]
沉积物	正己烷/丙酮 (V/V, 1/1)	100 (2)	10.3	H	78~85	[87]
沉积物	正己烷/丙酮 (V/V, 1/4)	100 (2)	10.3	H	73~115	[81]
注：H—HBCDs，T—TBBPA，H&T—HBCDs 和 TBBPA；“温度”列的括号内数据指提取次数。						

3.3.3 文献中的净化方法

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。

章节 3.3.2 描述了文献报道的各种样品提取方式，提取液的溶剂多为正己烷、二氯甲烷、丙酮，或者混合溶剂。在开展净化处理时，通常需要将提取液做初步的浓缩或转溶，再与后续的净化方法相衔接。浓缩方式主要是氮吹或者旋转蒸发。由于目标物均是半挥发性的，在浓缩过程中，需要调整参数，避免损失。

从文献调研结果来看，针对土壤和沉积物中 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小柱，还有氧化铝，凝胶渗透色谱等少量其他的净化方式。下文结合近 10 年间文献报道的相关内容，汇总和说明三种主要净化方

式的研究现状及回收率。

3.3.3.1 复合硅胶柱的净化

复合硅胶柱的净化方式能够尽可能地去掉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，各种填充方式见表 3-7。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^[50]。Jeon 等^[50]采用这种方式，净化土壤提取液中的 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^[58]采用氧化铝和硅胶的复合填充柱净化土壤中的 HBCDs 和 TBBPA，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%。

此外，Olukunle 等^[84]采用微型复合硅胶柱净化沉积物中的 HBCDs，填充方式为：依次将 0.16 g 硅胶、0.06 g 石墨化碳、0.16 g 硅胶和 0.5 g 无水硫酸钠填入巴斯德滴管中，使用 12 mL 正己烷洗脱。Jeon 等^[59]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、弗罗里硅土柱、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。

从表 3-7 可以看出，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^[122]。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^[104]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 种多溴联苯醚以及三种 HBCDs 异构体。

表 3-7 文献中报道的土壤和沉积物中复合硅胶柱的净化方法

基质	填充方式（从下至上↑）	洗脱	目标物	回收率（%）	参考文献
土壤	6 g 氧化铝（3%去活化）、6 g 中性硅胶（3%去活化）、2 g 无水硫酸钠	丙酮/乙酸乙酯（ <i>V/V</i> ，3/7）	H&T	85.6~95.6	[109]
土壤	1 g 中性活化硅胶，4 g 酸性硅胶，1 g 中性活化硅胶，8 g 碱性硅胶，约 2 g 无水硫酸钠	100 mL 正己烷/二氯甲烷（ <i>V/V</i> ，1/1）洗脱接收	H	/	[104]
土壤	8 cm 中性硅胶（3%去活化）、8 cm 酸性硅胶（44%的浓硫酸）、1 cm 无水硫酸钠	/	H&T	78.8~142	[53]
土壤	6 cm 氧化铝、2 cm 中性硅胶、5 cm 碱性硅胶（25%的 1 mol/L NaOH 溶液）、2 cm 中性硅胶、8 cm 的 50%酸性硅胶、1 cm 无水硫酸钠	70 mL 二氯甲烷（ <i>V/V</i> ，1/1）洗脱	H	73.7~101	[41, 69]
土壤	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、2 g 无水硫酸钠	100 mL 正己烷/二氯甲烷（ <i>V/V</i> ，1/1）洗脱接收	H&T	101~105	[50]
沉积物	5 g 无水硫酸钠、2 g 硅胶（3%去活化）、10 g 酸性硅胶（44%的浓硫酸）、4 g 中性硅胶、5 g 氧化铝（5%去活化）、5 g 无水硫酸钠	80 mL 正己烷洗脱弃去，150 mL 正己烷：二氯甲烷（ <i>V/V</i> ，1/1）洗脱接收	H	70~85.7	[65]
沉积物	8 g 酸性硅胶（44%的浓硫酸）、2 g 中性硅胶、0.5 cm 无水硫酸钠	30 mL 正己烷：二氯甲烷（ <i>V/V</i> ，1/1）洗脱接收	H	62~123	[71]
沉积物	2 cm 中性硅胶、6 cm 碱性硅胶（1.2%的 1 mol/L NaOH 溶液）、2 cm 中性硅胶、12 cm 酸性硅胶（44%的浓硫酸）、2 cm 无水硫酸钠	100 mL 正己烷/二氯甲烷（ <i>V/V</i> ，1/1）洗脱接收	H	81~93	[81]
沉积物	2 cm 中性硅胶、6 cm 碱性硅胶、2 cm 中性硅胶、12 cm 酸性硅胶、2 cm 无水硫酸钠	90 mL 正己烷/二氯甲烷（ <i>V/V</i> ，1/1）洗脱接收	H	78~85	[87]
沉积物	1 g 中性硅胶、4 g 碱性硅胶、1 g 中性硅胶、8 g 酸性硅胶（30%的浓硫酸）、2 g 无水硫酸钠	70 mL 二氯甲烷（ <i>V/V</i> ，1/1）洗脱弃去，再 70 mL 洗脱接收	H	/	[91]
沉积物	8 cm 中性硅胶、16 cm 酸性硅胶（44%的浓硫酸）、1 cm 无水硫酸钠	20 mL 正己烷洗脱弃去，90 mL 正己烷/二氯甲烷（ <i>V/V</i> ，1/1）洗脱接收	H&T	81~107	[27]
土壤/沉积物	1 g 中性硅胶、4 g 碱性硅胶（1.2%的 1 mol/L 的 NaOH 溶液）、1 g 中性硅胶、8 g 酸性硅胶（30%的浓硫酸）、2 cm 无水硫酸钠	50 mL 正己烷洗脱弃去，80 mL 正己烷/二氯甲烷（ <i>V/V</i> ，1/1）洗脱接收	H	83.5±12.2	[51, 52]
注：H—HBCDs，T—TBBPA，H&T—HBCDs 和 TBBPA。					

3.3.3.2 硅胶填充柱的净化

复合硅胶填充柱能够对基质特别复杂的样品提起良好的净化效果,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^[115],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,见表 3-8。

Wang 等^[89]采用 8 g 硅胶和 1 g 无水硫酸钠进行沉积物中的 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^[78]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 TBPPA 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%。Ramu 等^[64]先用凝胶渗透色谱(GPC)去除沉积物中的大分子基质后,过 1.5 g 的活化硅胶柱做进一步净化,先用 80 mL 正己烷/二氯甲烷(V/V, 19/1)洗去多溴联苯醚,再使用 100 mL 的正己烷/二氯甲烷(V/V, 3/1)洗脱 HBCDs,全流程回收率为 70%~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%^[76]、3%^[101, 122]和 5%^[102, 123]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^[122]在洗脱液丙酮中添加 1% 的乙酸来提高 TBBPA 的回收率。

表 3-8 文献中报道的土壤和沉积物中简易硅胶柱的净化方法

基质	净化材料或净化柱	洗脱	目标物	回收率	参考文献
土壤	8 g 活化硅胶	38 mL 正己烷洗脱弃去, 60 mL 二氯甲烷洗脱接收	H	69~77	[43]
土壤	3%去活化硅胶和碱性氧化铝	50 mL 正己烷/二氯甲烷 (V/V, 1/1) 洗脱	H	83.8~90.5	[101]
沉积物	1.5 g 活化硅胶	80 mL 的 5%二氯甲烷的正己烷洗脱其他组分, 100 mL 的 25%二氯甲烷的正己烷洗脱	H	70~120	[64]
沉积物	16 cm 的 44%的酸性硅胶和 8 cm 中性硅胶	20 mL 正己烷和 90 mL 正己烷/二氯甲烷 (V/V, 1/1) 洗脱, 收集第二组分	H&T	54.8~120	[78]
沉积物	5 g 活化硅胶	80 mL 正己烷/二氯甲烷 (V/V, 95/5) 洗脱弃去, 100 mL 正己烷/二氯甲烷 (V/V, 3/1) 收集	H	68~93	[80]
沉积物	6 g 的 5%去活化硅胶	7 mL 正己烷洗脱/二氯甲烷 (V/V, 1/1)、15 mL 正己烷、20 mL 正己烷/乙酸乙酯 (V/V, 3/1)、20 mL 正己烷/乙酸乙酯 (V/V, 1/1)	H&T	54~115	[102]
沉积物	8 g 的 44%酸性硅胶、2 g 中性硅胶和 0.5 cm 的无水硫酸钠	30 mL 正己烷/二氯甲烷 (V/V, 1/1)	H	68~118	[71]
沉积物	6 g 的 1.5%去活化硅胶	200 mL 正己烷/二氯甲烷 (V/V, 1/1)	H&T	60~120	[79]
沉积物	6 g 硅胶和 1 g 无水硫酸钠	30 mL 正己烷洗脱弃去, 90 mL 正己烷/二氯甲烷 (V/V, 1/1) 洗脱接收	T	64.4	[31]
沉积物	8 g 硅胶和 1 g 无水硫酸钠	38 mL 正己烷洗脱弃去, 60 mL 二氯甲烷洗脱接收	H	80~103	[89]
沉积物	8 g 硅胶和 1 g 无水硫酸钠	40 mL 正己烷洗脱弃去, 60 mL 正己烷/二氯甲烷 (V/V, 1/1) 洗脱接收	H	71~109	[29]
沉积物	8 cm 中性硅胶、16 cm 酸性硅胶 (44% 硫酸) 和 1 cm 无水硫酸钠	20 mL 正己烷洗脱弃去, 90 mL 正己烷/二氯甲烷 (V/V, 1/1) 洗脱接收	H&T	81~107	[27]
注: H—HBCDs, T—TBBPA, H&T—HBCDs 和 TBBPA。					

3.3.3.3 固相萃取柱的净化

无论是复合硅胶填充柱还是简单的硅胶填充柱都存在溶剂使用量大,成本偏高,且难以实现自动化的困难,而固相萃取法(Solid Phase Extraction, SPE)已经成为目前净化有机污染物的最为广泛和有效的方法之一。该方法操作简单,溶剂消耗少,能同时完成萃取和净化步骤,可实现自动化操作。表 3-9 概括了文献中用于净化 HBCDs 和 TBBPA 的 SPE 柱,主要有硅胶柱 [20, 57, 124]、C₁₈ [72, 125]柱和 HLB [76]等。

尽管弗罗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%) [35],因为 TBBPA 强烈吸附于弗罗里土的极性表面,因此这种吸附材料不适合。

Xu 等 [75]讨论了 C₁₈ (60 mg/3 mL, Thermo Scientific)、Supelclean ENVI-18 (Supelco) 和 HLB (Waters) 三种 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%。

在进行 SPE 净化之前,也有先采用其他预处理的方式,例如 Wang 等 [76]使用索氏提取法获取沉积物中的 TBBPA 提取,通过加入碱性溶液分离出 TBBPA,再经正己烷/甲基叔丁基醚(V/V, 9/1)提取,置换为甲醇/水(V/V, 1/9)后过 HLB (500 mg)固相萃取柱净化,甲醇和乙酸乙酯洗脱,全流程回收率为 75%±7%。Letcher 等 [85]同时结合了复合硅胶柱和 SPE 柱对沉积物中的 HBCDs 进行净化处理,其方式为:提取液先经过 8 g 酸性硅胶柱(22%浓硫酸)净化,使用 50 mL 的正己烷/二氯甲烷(V/V, 4/1)洗脱,再过硅胶萃取小柱(500 mg/3 mL)净化,使用 10 mL 二氯甲烷和 6 mL 正己烷活化柱子后上样,使用 5 mL 的正己烷/二氯甲烷(V/V, 7/3)洗脱,全流程回收率为 87%~97%。

Li 等 [55]同时结合了 GPC、硅胶填充柱和 SPE 小柱对土壤和沉积物中的 HBCDs 和 TBBPA 进行净化处理,索氏提取 10 g 土壤和沉积物样品,经浓缩转溶为二氯甲烷后,进行 GPC 的净化,除去酯类物质和大分子有机物,再使用 5 g 的 5%去活化硅胶填充柱进行净化,先用 80 mL 正己烷去除杂质,再用 120 mL 正己烷/二氯甲烷(1/1)洗脱并收集。洗脱液浓缩转溶到甲醇溶剂中后使用 C₁₈ 柱子进行净化(1 g/6 mL),使用 5 mL 甲醇活化,5 mL 甲醇洗脱,全流程回收率为 30%~150%。

表 3-9 文献中报道的土壤和沉积物中固相萃取的净化方法

类型	固相萃取小柱	活化及洗脱	目标物	回收率	参考文献
土壤	硅胶柱(3 mL/500 mg)	/	H	84.5~98.3	[57]
土壤	硅胶柱(6 mL/500 mg)	10 mL 正己烷淋洗, 6 mL 丙酮洗脱	H&T	/	[124]
沉积物	硅胶柱(6 mL/500 mg)	10 mL 正己烷淋洗, 10 mL 乙醚/正己烷(V/V, 1/4)洗脱	H&T	88~117	[114]
沉积物	固相萃取柱	5 mL 正己烷淋洗, 6 mL 二氯甲烷洗脱	H	76~81	[70]
沉积物	硅胶柱(3 mL/500 mg)	12 mL 正己烷淋洗, 6 mL 丙酮洗脱	H	/	[20]
沉积物	HLB 柱(6 mL/500 mg)	转溶至甲醇/水(V/V, 1/9), 上样后甲醇和乙酸乙酯洗脱	H&T	75~88	[76]
沉积物	C ₁₈ 小柱	15 mL 二氯甲烷和 30 mL 正己烷淋洗, 10 mL 甲醇洗脱	T	88.5~92.7	[125]
沉积物	SPE 小柱	10 mL 乙醚/正己烷(V/V, 1/4)	H&T	80~117	[114]

类型	固相萃取小柱	活化及洗脱	目标物	回收率	参考文献
注：H—HBCDs, T—TBBPA, H&T—HBCDs 和 TBBPA。					

3.3.3.4 其他净化方式

调研发现也有采用 QuEChERS 方法对样品进行样品提取和净化的报道。5 g 沉积物转移至 PP 离心管中, 加入 HBCDs 和 TBBPA 内标 (1 ng), 0.36 mL 甲酸, 15 mL 水和 15 mL 乙腈后震荡 1 min, 随后加入 6 g 的 MgSO_4 和 1.5 g NaCl 继续震荡 1 min。离心管在 11000 rpm 下离心 5 min, 取 12 mL 上清液转移至含有 180 mg 的 C_{18} , 120 mg 的 N-丙基乙二胺 (PSA) 和 1.8 g 的无水 MgSO_4 的 PP 离心管, 再次震荡 1 min, 11000 rpm 下离心 5 min, 上清液过 0.2 μm 后转移至进样小瓶待测^[77], 回收率 79%~93%。

土壤和沉积物基质中可能含有硫的干扰, 文献报道中常用铜粉或铜丝除硫, 添加的方式有在提取前添加与样品同步提取的^[71, 75, 78], 也有在提取液中添加同步净化^[42, 55, 81, 101]。也有文献报道^[122], 样品净化前加活化铜粉会降低 TBBPA 的回收率 (<50%); 考虑到液相色谱串联质谱测试时, 硫元素存在不影响测试, 也有选择不除硫。对于复杂样品, 也常用凝胶渗透色谱 (Gel penetration chromatography, GPC) 去除大分子干扰基质。

3.3.4 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-MSMS)、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 $^{\circ}\text{C}$ 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 α -HBCD、13%的 β -HBCD 和 9%的 γ -HBCD^[126]。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^[46]。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^[20, 43, 104, 112]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的应用, 例如液相色谱-四极杆-飞行时间质谱 (QqTOF) 和液相色谱-四极杆-线性离子阱质谱法 (QqLIT)^[127, 128]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_2 电化学免疫传感器法测定 TBBPA^[129], 聚磺基水杨酸功能化金纳米粒子测定 TBBPA^[130]、实时免疫聚合酶链反应方法^[131]、荧光检测^[132]、纸喷雾电离质谱联用技术^[113]

、薄层色谱结合高效液相色谱的紫外检测^[105]、选择性磁性分子印迹固相萃取紫外检测法^[133]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 年文献中的相关数据。

3.3.4.1 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 3-10 显示，测试 HBCDs 和 TBBPA 的流动相均为甲醇、乙腈和水的两种，或三种的混合。许多文献同时选择三种溶剂作为流动相 [43, 47, 51, 52, 63, 64, 76, 104, 117, 121, 122]，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）[81]或甲醇/乙腈（V/V，7/3）[114]，或者单纯选择水和甲醇 [49, 107, 115]，乙腈和水 [101]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 [32]、甲醇/水（V/V，9/1）和乙腈 [27, 78]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）[102]、甲醇/水（V/V，3/1）和甲醇/乙腈（V/V，1/1）[30]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 [77]、10 mmol/L [41, 42, 50, 65, 79, 101, 103, 110, 116, 120, 124]和 20 mmol/L [79]的醋酸铵的水溶液，也有在水相中加入甲酸 [58]和乙酸 [118, 135]，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、峰型对称、半峰宽窄。Tomy 等 [135]发现 HBCDs 的三种异构体在不同溶剂中的稳定性不同，这也许和 γ -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 α -HBCD 和 β -HBCD 的分离，而乙腈能够提高 β -HBCD 和 γ -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 [95, 134]。

表 3-10 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	H	[64]
水	甲醇	乙腈	H&T	[47, 76, 122]
水	甲醇	乙腈	H	[43, 122]
水	甲醇	乙腈	H	[51, 63]
水	甲醇/乙腈（V/V，1/1）	/	H	[81]
水	甲醇/乙腈（V/V，7/3）	/	H&T	[114]
水	甲醇	/	H&T	[49]
5 mM 醋酸铵水溶液	甲醇	/	H&T	[77]
10 mM 醋酸铵水溶液	甲醇	乙腈	H	[41]
10 mM 醋酸铵水溶液	甲醇	/	H&T	[124]
10 mM 醋酸铵水溶液	甲醇	/	H	[101]
10 mM 醋酸铵水溶液	甲醇/乙腈（V/V，8/2）	/	H	[65]
10 mM 醋酸铵水溶液	甲醇	/	H&T	[79]
20 mM 醋酸铵水溶液	甲醇/乙腈（V/V，1/2）	/	H&T	[75]
10 mM 醋酸铵水溶液	乙腈/甲醇（V/V，3/7）	/	H&T	[50]

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/乙腈 (V/V, 1/9)	甲醇	H	[120]
甲醇/水 (V/V, 1/3)	甲醇	/	H&T	[32]
甲醇/水 (V/V, 9/1)	/	乙腈	H&T	[78]
甲醇/水 (V/V, 5/95)	甲醇/乙腈 (V/V, 3/7)	/	H&T	[102]
甲醇/水 (V/V, 3/1)	甲醇/乙腈 (V/V, 1/1)	/	H	[30]
甲醇/水 (V/V, 9/1)	/	乙腈	H&T	[27]
0.1%甲酸水溶液	/	乙腈	H&T	[58]
水/甲醇/乙腈 (V/V, 2/5/3)	甲醇/乙腈 (V/V, 7/3)	/	H	[71]
注: H—HBCDs, T—TBBPA, H&T—HBCDs 和 TBBPA。				

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^[80]。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^[55]。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^[20]。

3.3.4.2 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 C₁₈ 反相柱,长度、内径和粒径各有不同^[47, 48, 79]。Ten 等^[119]综合报道了 2021 年以前多种环境介质 (大气、水体、土壤和沉积物) 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 C₁₈, 表 3-11 汇总了近 10 年分析土壤和沉积物中两种目标物的色谱柱规格以及流动相大小。

从表 3-11 中可以看出,色谱柱的长度通常选择适中的 100 mm^[7, 49, 58, 75, 77, 81, 114], 其次以更长的 150 mm^[20, 43, 47, 55, 64, 125]和短的 50 mm^[27, 29, 65, 78, 89, 91, 101]为主。柱长结合内径的大小影响柱容量,以 2.1 mm^[49, 55, 58, 64, 65, 71, 75, 77, 91, 114, 124]为主,也有配合长柱的大的粒径,例如文献里的 4.6 mm^[41, 76, 102]。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^[27, 41, 58, 64, 65, 78]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 C₁₈ (2.1 mm×10 mm), 然后使用 C₁₈ 的分析柱 (2.1 mm×150 mm, 5 μm) 进行目标物的分离^[32]。不同类型的柱子,峰型可能有所差异。Zhang 等^[115]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 C₁₈ (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^[114]。

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^[27, 47],

49, 64, 75, 77, 78, 115]。此外, 也有选择变化流速的方式, 例如 Al-Odaini 等^[102]选择 Zorbax Eclipse C₁₈ (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^[77]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 3-11 文献中报道土壤和沉积物中 HBCDs 和 TBBPA 的色谱柱类型及流速

厂家	型号	长度 (mm)	内径 (mm)	粒径 (μm)	流速 (mL/min)	目标物	参考文献
Agilent	C ₁₈	4.6	150	1.8	/	H&T	[73]
Agilent	XDB C ₁₈	50	4.6	1.8	0.5	H	[98]
Agilent	XDB C ₁₈	50	4.6	1.8	0.25	H&T	[27, 78]
Agilent	Extend-C ₁₈	150	2.1	5	0.2	H	[64]
Agilent	Zorbax SBC ₁₈	250	4.6	5	0.5	H	[41]
Agilent	Zorbax C ₁₈	150	3	5	0.4	H&T	[47]
Agilent	Zorbax C ₁₈	150	3	5	0.4	H	[43]
Agilent	Zorbax SB C ₁₈	250	4.6	5	0.5	H&T	[76]
Agilent	Zorbax ODS C ₁₈	150	3.0	5.0	0.4	H	[136]
Agilent	Zorbax Eclipse C ₁₈	150	4.6	3	1	H&T	[102]
Agilent	Poroshell 120 EC C ₁₈	100	3	2.7	0.4	H	[85]
Agilent	Agilent Eclipse plus C ₁₈	100	2.1	3.5	0.25	H&T	[75]
Agilent	Zorbax EclipsePlus C ₁₈	100	2.1	1.8	0.4	H&T	[114]
Agilent	Zorbax Eclipse XDB C ₁₈	150	2.1	3.5	0.2	H	[71]
Waters	Atlantis T3	150	2.1	3	0.2	H&T	[55]
Waters	Symmetry C ₁₈	150	2.1	5	0.25	H&T	[124]
Waters	UPLC HSS T3	100	2.1	1.8	0.3	H&T	[77]
Waters	Acquity UPLC BEH C ₁₈	100	2.1	1.7	0.4	H&T	[58]
Waters	Acquity UPLC BEH C ₁₈	50	2.1	1.7	/	H	[91]
Waters	Acquity UPLC BEH C ₁₈	50	2.1	1.7	0.25	H	[65]
Thermo	Betasil C ₁₈	100	2.1	3.5	0.3	H&T	[49]
Thermo	Hypersil ODS C ₁₈	200	4.8	5	0.2	H	[80]
Thermo	Hypersil GOLD C ₁₈	100	2.1	1.9	0.35	H	[7]
CNW	C ₁₈	150	4.6	5	0.5	H	[20]
Phenomenex	C ₁₈	50	2.1	1.7	/	H	[29, 89]
注: H—HBCDs, T—TBBPA, H&T—HBCDs 和 TBBPA。							

3.3.4.3 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^[20, 36, 48, 69]，也包括大气压光离子源 APPI^[102, 112]和大气压化学源（APCI）^[118]，选择离子模式均为负离子模式^[20, 48]。Shi 等^[134]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。也有文献报道 APCI 源在分析 HBCDs 时比 ESI 更灵敏，灵敏度高 2~3 倍，但是定量计算结果直接没有显著差异^[122]。与气相色谱（GC）相比，反相液相色谱与电喷雾电离（ESI）或大气压化学电离（APCI）质谱联用技术，更适合用于六溴环十二烷（HBCD）的立体异构体的特异性鉴定，然而 APCI-MS 的离子强度显著较低，这一劣势限制了其在该领域的应用。

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 3-12 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 3-12 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	[35]
640.6→79	640.6→81	542.7→79	542.7→81.0	[137, 138]
640.7→79	652.7→79	542.7→79	554.7→79.0	[78]
640.6→79	638.6→79	542.8→79	540.8→79.0	[114]
639.0→79	641.0→79/81	543.0→79/81	543.0→418/420	[77]
640.7→80.7	640.7→79.1	542.6→290.9	542.6→79.1/8.7	[139]
640.7→81	640.7→79	542.8→419.6	542.8→81	[75]
638.8→79	640.8→79	552.9→417.8	552.9→447.8	[118]
640.2→81	/	542.3→419.7	542.3→445.6	[55]
640.0→78.9	640.0→80.9	542.6→419.7	542.6→447.6	[140]
640.6→79.3	640.6→81.3	542.6→447.7	542.6→417.7/290.5	[122]

表 3-13 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^[41, 65, 75, 80]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）^[114]。

线性范围的上限一般以 100 ng/mL~500 ng/mL^[41, 59, 65, 80, 114, 115]为主，更高的上限达到 5000 ng/mL^[71]。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^[102]采用 HPLC-APCI-QQQ 测试海洋沉积物中的四种目标物（ α -HBCD、 β -HBCD、 γ -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，线性相关系数大于 0.9985。Wu 等^[81]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： α -HBCD 和 γ -HBCD 的范围为 0.2 ng/mL~60 ng/mL， β -HBCD 的范围为 0.05 ng/mL~20 ng/mL。

表 3-13 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 (<i>r</i>)	定量方法	参考文献
1	H	5~500	/	同位素稀释法	[41]
2	H	2.5~500	>0.99	同位素稀释法	[65]
3	H	0.5~100	>0.99	内标法	[80]
4	H	20~5000	>0.99	内标法	[71]
5	H	5~500	/	内标法	[56]
6	H	1~200	0.99	内标法	[59]
7	T	80~2000	0.9993	内标法	[72]
8	H&T	5~2500	0.9956 - 0.9999	同位素稀释法	[32]
9	H&T	2~100	R ² >0.995	内标法	[75]
10	H&T	10~150	R ² >0.9972	内标法	[115]
11	H&T	0.2~200	/	/	[114]
注：H—HBCDs，T—TBBPA，H&T—HBCDs 和 TBBPA。					

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 3-14 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^[50, 79, 141-143]选择目标物一一对应的碳代同位素内标（¹³C₁₂- α -、 β -、 γ -HBCD 和 ¹³C₁₂-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各有不同，有些添加了三种氘代的 HBCDs 内标^[50]，有些只添加了一个^[141, 142]，也有以其他物质（2,4,5-涕丙酸）^[79, 144]作为进样内标。也有文献^[118]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^[55]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。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 ¹³C₁₂-TBBPA，尽管绝对回收率偏低（33%±10%），但是基质加标实验，经过 ¹³C₁₂-TBBPA 校正的 TBBPA 相对回收率很高（106%±12%），定量结果更加准确可靠^[49]。

表 3-14 文献中报道的 HBCDs 和 TBBPA 的同位素内标

提取内标	进样内标	参考文献
D ₁₈ - α -、 β -、 γ -HBCD、 ¹³ C ₁₂ -TBBPA	D ₁₀ -TBBPA、 ¹³ C ₁₂ - γ -HBCD	[55]
¹³ C ₁₂ - α -、 β -、 γ -HBCD、 ¹³ C ₁₂ -TBBPA	D ₁₈ - α -、 β -、 γ -HBCD	[50]
¹³ C ₁₂ - α -、 β -、 γ -HBCD、 ¹³ C ₁₂ -TBBPA	D ₁₈ - γ -HBCD	[141, 142]
¹³ C ₁₂ - α -、 β -、 γ -HBCD、 ¹³ C ₁₂ -TBBPA	2,4,5-涕丙酸	[79, 143]
¹³ C ₁₂ - α -、 β -、 γ -HBCD、 ¹³ C ₁₂ -TBBPA	/	[75, 134]
D ₁₈ - α -、 γ -HBCD、 ¹³ C ₁₂ - β -HBCD、 ¹³ C ₁₂ -TBBPA	/	[49]
¹³ C ₁₂ -TBBPA、 ¹³ C ₁₂ - α -、 γ -HBCD	/	[58]

提取内标	进样内标	参考文献
$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\alpha\text{-}, \beta\text{-}, \gamma\text{-HBCD}$	$\text{D}_{18}\text{-}\alpha\text{-}, \beta\text{-}, \gamma\text{-HBCD}$ 、 $^{13}\text{C}_{12}\text{-TBBPA}$	[27]
$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\alpha\text{-}, \beta\text{-}, \gamma\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-TBBPA}$ 、 $\text{D}_{18}\text{-}\alpha\text{-}, \beta\text{-}, \gamma\text{-HBCD}$	[78]
/	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\alpha\text{-}, \beta\text{-}, \gamma\text{-HBCD}$ 、 $^{13}\text{C}_{12}\text{-TBBPA}$	[118]

3.3.4.4 方法检出限

方法检出限与样品取样量、定容体积、进样量,以及仪器类型和型号均有关系,表 3-15~16 概括了 2010 年以来文献中报道的基于液相色谱-串联质谱法分析的土壤和沉积物中 HBCDs 和 TBBPA 的检出限和回收率情况。从汇总数据可以看出,样品的取样量在 0.5 g 至 20 g 之间变化,最小为 0.5 g^[32]或 1 g^[29, 47, 51, 63, 89, 124], 10 g^[27, 43, 47, 50, 55, 58, 85, 102]是最常见的样品取样质量。进样体积的变化范围为 1 μL 至 20 μL ,以 10 μL ^[29, 32, 55, 75, 101, 102]为主。对于痕量有机污染物的分析来说,通常是将样品浓缩至 1 mL 上机测试,为了在取样量和进样体积不变的基础上增加检出限,可以通过继续浓缩进样体积。文献中报道的 HBCDs 和 TBBPA 的定量体积通常为 0.2 mL^[27, 48, 51, 58, 75, 78, 89, 102, 120],或者更小的体积 0.12 mL^[85]和 0.15 mL^[32]。在确定了其他参数基础上,对样品进行分析,文献中给出的方法检出限多数以目标物的 3 倍信噪比 (S/N)^[29, 32, 43, 47, 51, 56, 58, 63, 75, 76, 89, 100, 104, 120]所对应的浓度来定义,也有按照 5 倍^[78, 81]和 10 倍信噪比^[27, 55, 77, 85, 102]的报道。由于同一篇文献中报道的 HBCDs 三种异构体基本相同,以 α -HBCD 的方法检出限的变化情况来反映整体 HBCDs 的变化特征。表 3-15 展示了土壤中两种目标物的方法检出限,从中可以看出, α -HBCD 的方法检出限变化范围很低,低的有 0.0027 $\mu\text{g/kg dw}$ ^[101],高的有 1.2 $\mu\text{g/kg dw}$ ^[125],相差了将近 4 个数量级,这与样品取样量和进样体积以及仪器的灵敏度密切相关。大多数 α -HBCD 的方法检出限在 0.02 $\mu\text{g/kg dw}$ ~0.2 $\mu\text{g/kg dw}$ 之间。TBBPA 的方法检出限有低水平的 0.002 $\mu\text{g/kg dw}$ ^[48]和高的值 0.6 $\mu\text{g/kg dw}$ ^[124],多数在 0.02 $\mu\text{g/kg dw}$ 左右。表 3-16 概括的沉积物中两种目标物的方法检出限在相同的水平内,例如 α -HBCD 的方法检出限从最低的 0.00038 $\mu\text{g/kg dw}$ ^[27]变化至 1.6 $\mu\text{g/kg dw}$ ^[32],TBBPA 的范围从 0.00069 $\mu\text{g/kg dw}$ ^[27]变化至 2.7 $\mu\text{g/kg dw}$ ^[32]。Feng 等^[78]同时分析了中国南部珠江三角洲河流和江口沉积物中 HBCD 和 TBBPA, α -HBCD、 β -HBCD、 γ -HBCD 和 TBBPA 的检出限分别为 0.030 $\mu\text{g/kg dw}$ 、0.008 $\mu\text{g/kg dw}$ 、0.023 $\mu\text{g/kg dw}$ 和 0.025 $\mu\text{g/kg dw}$,空白加标的回收率为 55.4% $\pm$ 5.9%、105% $\pm$ 4.1%、104% $\pm$ 1.4%和 107% $\pm$ 0.9%,基质加标的回收率为 54.8%、102%、106%和 120%。

文献中仅看到来自一个研究团队的两篇文章^[50, 59]报道的方法检出限计算方式与 HJ 168-2020 的要求相同。该文献对多种环境样品进行液质分析,通过低浓度样品的 7 次平行实验,得出方法检出限分别为 0.022 $\mu\text{g/kg dw}$ 、0.042 $\mu\text{g/kg dw}$ 、0.030 $\mu\text{g/kg dw}$ 和 0.023 $\mu\text{g/kg dw}$ 。

表 3-15 土壤中 HBCD 和 TBBPA 的方法检出限

No.	仪器	取样量 (g)	进样量 (μL)	定容体积 (mL)	方法检出限 ($\mu\text{g/kg dw}$)				计算方法	参考文献
					α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA		
1	HPLC-ESI- QQQ	1	15	/	1.2	1.2	1.2	0.6	/	[124]
2	HPLC-ESI-QQQ	15	10	/	0.0027	0.0012	0.0095	/	/	[101]
3	HPLC-APCI-QQQ	1	20	0.2	0.2	0.1	0.1	/	S/N=3	[51]
4	LC-APCI-QQQ	5	/	/	0.003	0.005	0.005	/	S/N=3	[100]
5	LC-APCI-QQQ	10	20	/	0.016	0.008	0.004	/	S/N=3	[43]
6	HPLC-ESI-QQQ	20	/	0.2	0.003-0.007			0.002	/	[48]
7	HPLC-ESI-QQQ	10	/	/	0.028	0.020	0.020	0.024	S/N=3	[47]
8	HPLC-ESI-QQQ	5	/	/	0.29-0.38			/	S/N=3	[105]
9	HPLC-ESI-QQQ	10	10	0.4	0.07	0.03	0.08	0.01	S/N=10	[55]
10	UPLC-ESI-QQQ	5-10	/	/	0.6	0.05	0.2	/	S/N=3	[56]
11	UPLC-Q-TOF-MS	10	1	0.2	0.02	0.02	0.01	0.02	S/N=3	[58]
12	UPLC-MS/MS	10	5	/	0.022	0.042	0.030	0.023	7 平行	[50]
注：QQQ—三重四极杆，APCI—大气压化学源，ESI——电喷雾离子源，QqLIT——三重四极杆线性离子质谱，S/N—信噪比。										

表 3-16 2010 年以来文献报道的沉积物中 HBCD 和 TBBPA 的方法检出限

No.	仪器	取样量 (g)	进样量 (μL)	定容体积 (mL)	方法检出限 ($\mu\text{g/kg dw}$)				计算方法	参考文献
					α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA		
1	HPLC-ESI-QQQ	2	10	1.0	0.076	0.026	0.065	0.062	$S/N=3$	[75]
2	HPLC-ESI-QQQ	15	5	1	0.068	0.019	0.076	/	$S/N=5$	[81]
3	HPLC-ESI-QQQ	15-20	3	0.2	0.03	0.008	0.023	0.025	$S/N=5$	[78]
4	HPLC-ESI-QQQ	5	20	0.2	0.84	0.04	0.16	/	$S/N=3$	[120]
5	HPLC-ESI-QQQ	10	20	0.12	0.075	0.046	0.076	/	$S/N=10$	[85]
6	HPLC-ESI-QQQ	10	10	0.4	0.07	0.03	0.08	0.01	$S/N=10$	[55]
7	HPLC-ESI-QQQ	15	10	0.2	0.005	0.003	0.003	/	$S/N=3$	[76]
8	HPLC-ESI-QQQ	15	20	0.6	/	/	/	0.008	$S/N=3$	[76]
9	UHPLC-ESI-QQQ	5	/	/	0.3	0.3	0.3	3	$S/N=10$	[77]
10	UHPLC-ESI-QQQ	1	/	0.2	0.021	0.027	0.025	/	$S/N=3$	[89]
11	UHPLC-ESI-QQQ	1	10	1	0.033	0.037	0.031	/	$S/N=3$	[29]
12	UHPLC-ESI-QQQ	10	5	0.2	0.00038	0.00018	0.0031	0.00069	$S/N=10$	[27]
13	LC-APCI-QQQ	1	20	1	0.028	0.02	0.024	0.025	$S/N=3$	[144]
14	HPLC-APCI-QQQ	1	20	0.2	0.2	0.1	0.1	/	$S/N=3$	[51, 63]
15	HPLC-APCI-MS/MS	10	10	0.2	0.07	0.07	0.1	0.035	$S/N=10$	[102]
16	LC-QqLIT-MS	0.5	10	0.15	1.6	/	2.2	2.7	$S/N=3$	[32]
注：QQQ—三重四极杆，APCI—大气压化学源，ESI——电喷雾离子源，QqLIT——三重四极杆线性离子质谱， S/N —信噪比。										

3.4 上述分析方法与本标准的关系

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,经过充分的调研工作,除了国内海洋行业标准 HY/T 260-2018 涉及海洋沉积物中 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土壤和沉积物中 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详细内容,也为本方法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。

土壤和沉积物都是作为固相样品,整个分析流程包括样品的提取、净化和上机测试,结合国内外分析方法和文献资料,能够为本标准的制订提供如下思路。

3.4.1 样品的提取

针对固体样品的提取,无论是土壤和沉积物,还是其他生物体或塑料等,大体的提取方式主要为机械振荡提取、超声提取、索氏提取、加压流体提取等。提取溶剂有丙酮、二氯甲烷、正己烷、甲醇、乙酸乙酯、甲苯等。根据本标准目标物的理化性质,各项资料报道的溶剂主要以丙酮、二氯甲烷、正己烷为主,这也是目前国内已发布的环境标准中土壤和沉积物主要的提取溶剂。因此,结合上述章节 3.1~3.3 所展示的内容,本方法拟在上述提到的四种提取方式和三种主要溶剂进行试验研究,以获得最佳的样品提取方式和溶剂。

3.4.2 样品的净化

在获取样品提取液后,需要对样品进行净化,以减少后续分析测试的基质干扰,降低方法检出限等。调研资料显示,对于样品的净化措施,在基质复杂的情况下,会在样品提取时或提取后加入活化铜粉或铜丝除去元素硫的干扰。随后将样品浓缩,进行不同类型的净化处理,这些方法有填充酸性硅胶、碱性硅胶和中性硅胶的复合硅胶柱,酸性硅胶和中性硅胶复合的硅胶柱,以及硅胶或 C₁₈ 固相萃取小柱等,或者是将上述多种净化小柱串联,经过多步骤处理,达到净化的目的。有些方法以凝胶渗透色谱法先去除大分子干扰物质,再做后续净化处理。结合国内环境标准分析方法的特点,综合考虑有机污染物去除的常用措施以及后期方法实际应用的便利性,本标准拟计划从最简单且易实现自动化处理的固相萃取小柱入手,考察各种柱子对目标物的洗脱净化特征,同步考察硅胶填充柱等净化措施的效果。

3.4.3 样品的测试

国内外已发布的 HBCD 和 TBBPA 分析方法标准中,仪器分析方法均为高效液相色谱串联质谱法;文献方法指出高效液相色谱串联质谱法是分析 HBCD 和 TBBPA 较好的仪器方法,也是主流的分析方法。随着我国环境监测基础能力的快速发展,目前高效液相色谱串联质谱仪已在我国环境监测系统得到大量配置,因此,在我国建立高效液相色谱串联质谱法检测环境中 HBCD 和 TBBPA 含量,已具备硬件基础。考虑到方法的先进性、可行性、适用性,本标准选择高效液相色谱串联质谱法作为仪器分析方法。

定量方法有外标法、内标法和同位素稀释法等,文献中多以内标法或者同位素稀释法为

主。本标准拟采用同位素稀释法，其原因为目标化合物 HBCDs 和 TBBPA 的理化性质不同，提取和净化环节的损失程度不一致，无法使用单一标准物质校正。因此，为了质控前处理过程的效果，需要各自添加一个同位素替代物，在仪器测试时，需要另外一个进样内标物质来校正仪器的偏差。本标准主要服务于履约的低浓度监测，HBCDs 存在 3 个异构体，在不同流动相和梯度洗脱下，异构体的响应不一致，通常以 β -HBCD 的响应最高，如果只选择一个异构体进行回收率和定量的评估，会存在数据波动，因此采用同位素稀释法的方式更好。为了保障分析结果的准确性，对于环境样品中低痕量 HBCDs 和 TBBPA 的分析，该标准建议采取同位素稀释法，在样品提取前添加碳代同位素内标（ $^{13}\text{C}_{12}$ - α -HBCD、 $^{13}\text{C}_{12}$ - β -HBCD、 $^{13}\text{C}_{12}$ - γ -HBCD、 $^{13}\text{C}_{12}$ -TBBPA），上机测试时添加氘代内标（ D_{18} - α -HBCD）。

因此，本标准依据 HBCDs 和 TBBPA 的化学性质与方法的易操作性，在借鉴国内外标准和文献方法经验基础上，拟通过实验室验证，选择合适的萃取、净化、仪器分析、定性定量方法，建立萃取效率高、净化效果好、定性定量准确、适用性强、操作方便的分析方法。方法建立后充分进行实验室间验证，以确保所开放的方法的精密度和正确度达到我国环境标准分析方法的要求。

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

本方法制定的目的在于对我国环境及污染源土壤和沉积物中 HBCDs 和 TBBPA 进行测定，目前我国现行的生态环境质量标准、生态环境风险管控标准、污染物排放标准暂未对 HBCDs 和 TBBPA 给出污染物浓度限值的要求。

文献资料调研显示，在国内外多个国家中给出有水体、沉积物和哺乳动物食物中 HBCDs 的环境风险筛查或管控值，见表 4-1。

2013 年，欧盟水框架指令（European Union Water Framework Directive, EU WFD）在其关于修订水政策领域优先控制物质指令 2013/39/EU^[147]中设定 HBCDs 在水体中的年平均环境质量标准（AA-EQS）为 0.0016 $\mu\text{g/L}$ ，即在一年内水体中 HBCD 的平均浓度不应超过该值；指令还设定了 HBCD 的最大允许浓度环境质量标准（MAC-EQS）为 0.5 $\mu\text{g/L}$ ，表示水体中 HBCD 的短期最大浓度不应超过该值，以避免急性毒性效应。截止 2023 年 4 月，欧洲化学品管理局（European Chemicals Agency, ECHA）在其官网更新了关于四溴双酚 A（TBBPA）的环境质量限值信息^[148]，包括对水生生物和陆生生物的预测无效应浓度（PNEC）。

2016 年加拿大环境与气候变化部（Environment and Climate Change Canada）在发布的《有关六溴环十二烷的联邦环境质量指导值》（Federal Environmental Quality Guidelines: exabromocyclododecane (HBCD)）^[149]文件中，列出了 HBCDs 在不同介质中的联邦环境质量指导值（Federal Environmental Quality Guidelines, FEQGs），FEQGs 是支持联邦倡议的建议化学阈值，如果给定化学物质的浓度达到或低于 FEQG 阈值，这些化学物质对通过水体或沉积物暴露的水生生物，或可能生物累积在食用水生生物的野生动物（鸟类和哺乳动物）造成直接不良影响的可能性很低；对于土壤和地下水，FEQGs 是用来评估和帮助管理受污

染地点原位污染物的化学整治值。FEQGs 通常不涉及累积暴露或与其他化学物质的加和效应。2021 年，加拿大不列颠哥伦比亚省环境和气候变化战略部门（British Columbia Ministry of Environment and Climate Change Strategy）在《有关六溴环十二烷的联邦环境质量指导值》的基础上，发布《英属哥伦比亚工作水质指南：水生生物、野生动物和农业》（Working Water Quality Guidelines: Aquatic Life, Wildlife & Agriculture）^[149]，更新了 HBCDs 在水体中环境质量指导值，旨在保护水生生物、野生动物、农业和其他水资源等水体生态系统的健康。

文献数据^[146]讨论了 HBCD 对中国淡水生态系统中水生生物的毒性影响。实验包括 9 种急性毒性测试和 3 种慢性毒性测试，采用 Bull III 的最优模型来推导 HBCD 的安全阈值，HBCD 对中国淡水生物的急性安全阈值和慢性安全阈值分别为 2.32 mg/L 和 0.128 mg/L。

表 4-1 国内外报道的 HBCDs 和 TBBPA 的环境风险筛查或管控值

地区	年份	风险类型	介质	备注	HBCD	TBBPA	单位	参考文献
欧盟	2013	生态风险	内陆地表水	年均值	0.0016	/	μg/L	[146]
				最大值	0.5	/	μg/L	
			其他地表水	年均值	0.0008	/	μg/L	
				最大值	0.05	/	μg/L	
美国 EPA	2016	水生生物基准值	淡水	急性基准	0.3	/	μg/L	[150]
				慢性基准	0.05	/	μg/L	
			海水	急性基准	0.06	/	μg/L	
				慢性基准	0.009	/	μg/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	/	μg/L	[148]
				长期暴露	0.4	/	μg/L	
			海水	短期暴露	1.1	/	μg/L	
				长期暴露	0.03	/	μg/L	
			淡水沉积物	短期暴露	1600	/	μg/kg 干重	
				长期暴露	320	/	μg/kg 干重	
			海洋沉积物	短期暴露	440	/	μg/kg 干重	
				长期暴露	86	/	μg/kg 干重	
哥伦比亚环境和气候变化战略部门	2021	水生生物	淡水	长期均值	0.56	/	μg/L	[149]
			海水	长期均值	0.56	/	μg/L	
欧洲化学品管理局	2023	水生生物	淡水	预测无效应浓度	/	0.016	mg/L	[147]
			海水	预测无效应浓度	/	0.34	μg/L	
			淡水沉积物	预测无效应浓度	/	9	mg/kg 干重	
			海水沉积物	预测无效应浓度	/	1.8	mg/kg 干重	
		陆生生物	土壤	预测无效应浓度		0.031	mg/kg 干重	
				预测无效应浓度				

本标准可服务于我国斯德哥尔摩公约中六溴环十二烷的履约监测任务，以及为土壤和沉积物中 HBCD 和 TBBPA 监测工作提供技术支撑。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) 中要求定期开展水体、大气和人体血液中持久性有机物的监测,但是并未给出限制范围。目前浓度较低的土壤和沉积物中 HBCDs 和 TBBPA 的检出浓度范围主要为 $\mu\text{g/kg}$ 级别,方法检出限和测定范围需满足土壤和沉积物实际浓度的检测需求。

(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

本方法拟通过加压流体提取、机械振荡、超声辅助等萃取方式,固相萃取柱或硅胶填充柱等净化方式和液相色谱串联质谱法等通用技术手段制定出适应我国环境监测及相关实验室仪器设备、技术能力的土壤、沉积物中的 HBCD 和 TBBPA 的监测方法标准。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,而前处理使用的索氏提取和加压流体提取也是土壤和沉积物样品提取的常用方法,具有推广使用的基础。

4.2 标准制订的技术路线

国内外有关 HBCDs 和 TBBPA 的仪器分析方法均为高效液相色谱串联质谱法;文献方法指出高效液相色谱串联质谱法是分析 HBCDs 和 TBBPA 较好的仪器方法,也是主流的分析方法。随着我国环境监测基础能力的快速发展,目前高效液相色谱-三重四极杆质谱仪已在我国环境监测系统得到大量配置,因此,在我国建立高效液相色谱串联质谱法检测环境中 HBCDs 和 TBBPA 含量,已具备硬件基础。考虑到方法的先进性、可行性、适用性,本标准选择高效液相色谱串联质谱法作为仪器分析方法。

土壤及沉积物中有机物的萃取方法有索式萃取、加压流体萃取、超声辅助萃取、微波萃取、机械振荡萃取等方法;有机物的净化方法有固相萃取净化、凝胶渗透色谱净化、浓硫酸磺化等方法。国内外标准及文献方法中,对固体样品中 HBCDs 和 TBBPA 的萃取,使用了加压流体萃取、超声辅助萃取、机械振荡萃取等萃取方法,萃取溶剂有丙酮、二氯甲烷、正己烷等,净化方式有复合硅胶柱、硅胶填充柱和 C_{18} 固相萃取柱等,定量方法有外标法、内标法和同位素稀释法等。本标准依据 HBCDs 和 TBBPA 的化学性质与方法的易操作性,在借鉴国内外标准和文献方法经验基础上,通过实验室验证,选择合适的萃取、净化、仪器分析、定性定量方法,建立萃取效率高、净化效果好、定性定量准确、适用性强、操作方便的分析方法。

本标准的技术路线为使用索氏提取和加压流体提取方法萃取土壤和沉积物中的六溴环十二烷(HBCDs)和四溴双酚 A(TBBPA),萃取溶剂为丙酮/正己烷(V/V , 1/1),浓缩转溶至正己烷后,过固相萃取小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(V/V , 1/1)洗脱得到目标物。目标物经高效液相色谱串联质谱检测,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。

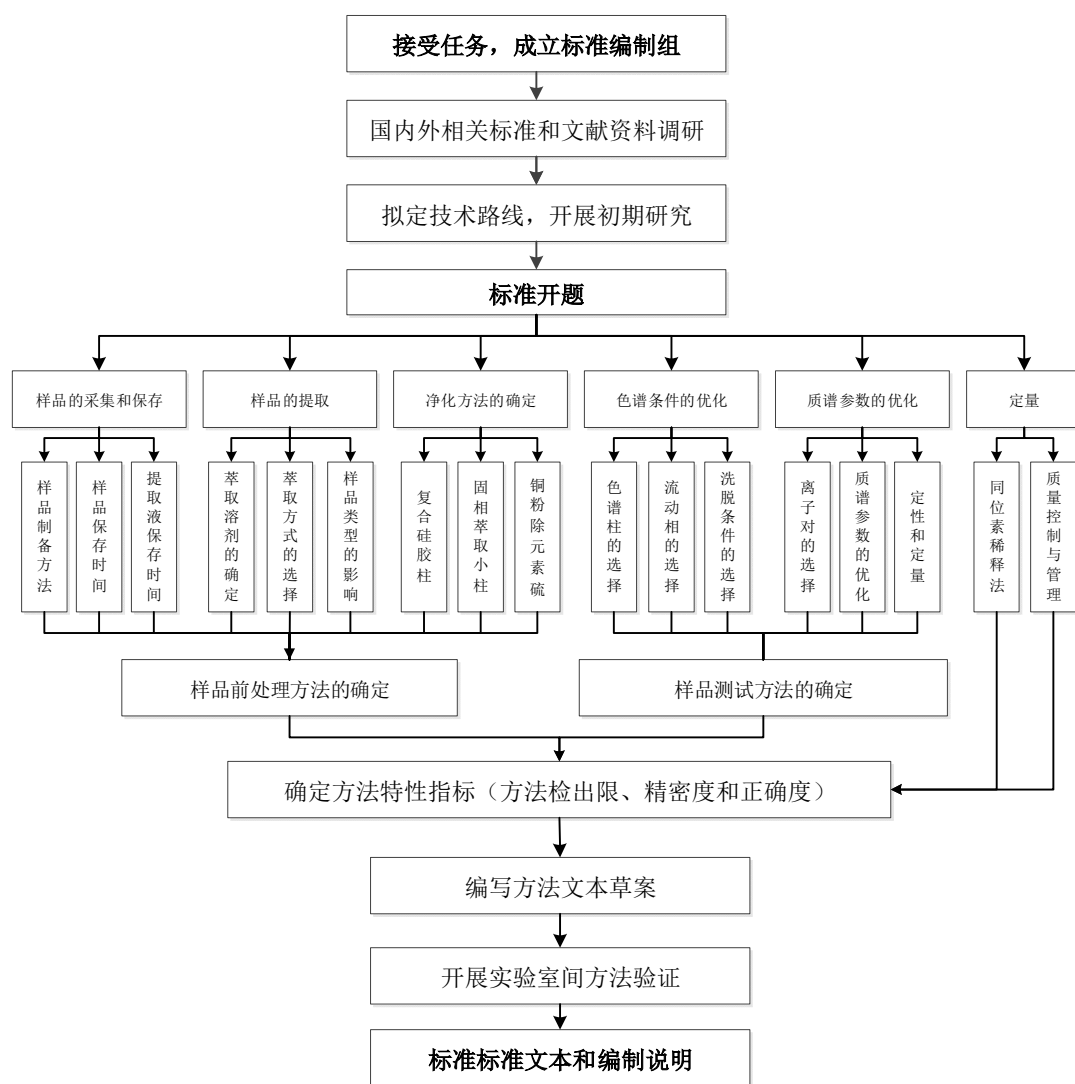


图 4-1 技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

本标准规定了测定土壤和沉积物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，商品中主要以 α -六溴环十二烷、 β -六溴环十二烷和 γ -六溴环十二烷为主，环境中检出的六溴环十二烷也是以商品中的三种异构体为主，其他异构体的检出频次和浓度极低，因此本方法将产品中三种异构体作为六溴环十二烷的监测对象。作为生成量仅次于六溴环十二烷的溴代阻燃剂四溴双酚 A，其环境赋存、环境危害都不容忽视。本方法拟开展两类四种异构体的分析测试，为满足我国履约监测需求，需要时，按调查目的，通过方法验证后本方法也适用于其他超痕量六溴环十二烷异构体的测定。

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。

本方法的拟达到的方法检出限小于 0.1 $\mu\text{g/kg}$ ，平行样品测试结果相对偏差小于 30%，基质加标回收率范围拟控制在 70%~140%。

5.2 方法原理

使用索氏提取或加压流体提取的方法提取土壤和沉积物中的六溴环十二烷（HBCDs）和四溴双酚 A（TBBPA），提取液浓缩转溶为正己烷后，经固相萃取小柱或复合硅胶柱的净化洗脱。洗脱液浓缩转溶为甲醇后过滤膜，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。

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 丙酮（ $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ ）：色谱纯。

5.3.2 正己烷（ C_6H_{14} ）：色谱纯。

5.3.3 二氯甲烷（ CH_2Cl_2 ）：色谱纯。

5.3.4 甲醇（ CH_3OH ）：色谱纯。

5.3.5 乙腈（ $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ ）：色谱纯。

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

5.3.7 无水硫酸钠（ Na_2SO_4 ）：优级纯。

经 450 $^{\circ}\text{C}$ 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。

5.3.8 丙酮-正己烷混合溶剂。

用丙酮（5.3.1）和正己烷（5.3.2）按 1:1 的体积比混合。

5.3.9 二氯甲烷-正己烷混合溶剂 I。

用二氯甲烷（5.3.3）和正己烷（5.3.2）按 2:1 的体积比混合。

5.3.10 二氯甲烷-正己烷混合溶剂 II。

用二氯甲烷（5.3.3）和正己烷（5.3.2）按 1:1 的体积比混合。

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

可购买市售有证标准溶液，组分包括 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，标准贮备液于 4 $^{\circ}\text{C}$ 以下冷藏、密封、避光保存。

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

用甲醇（5.3.4）稀释六溴环十二烷和四溴双酚 A 的标准贮备液（5.3.11），配制成浓度为 1.00 $\mu\text{g/mL}$ 的标准使用液。标准使用液于 4 $^{\circ}\text{C}$ 以下冷藏、密封、避光保存。

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

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

用甲醇(5.3.4)稀释碳同位素标记的六溴环十二烷和四溴双酚 A 标准贮备液(5.3.13), 配制成浓度为 $1.00\text{ }\mu\text{g/mL}$ 的标准使用液。提取内标使用液于 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下冷藏、密封、避光保存。

5.3.15 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, 组分为氘代同位素标记的 α -六溴环十二烷 (D_{18} - α -HBCD), 按标准溶液证书要求保存。

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

用甲醇(5.3.4)稀释氘同位素标记的 α -六溴环十二烷标准贮备液(5.3.15), 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。

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

5.3.18 酸性硅胶: 44%硫酸硅胶。

取中性硅胶(5.3.17) 56 g, 加入浓硫酸(5.3.6) 44 g, 充分震荡后变成粉末状。将所制成的硅胶装入试剂瓶密封, 保存在干燥器中。

5.3.19 复合硅胶柱:

取 1 g 无水硫酸钠(5.3.7)、1 g 中性硅胶(5.3.17)、10 g 酸性硅胶(5.3.18) 和 1 g 无水硫酸钠(5.3.7), 也可使用性能相当的商品化复合硅胶柱。

5.3.20 HLB 固相萃取小柱: 500 mg/6 mL。填料为二乙烯基苯和 N-乙烯基吡咯烷酮共聚物或其他等效填料。

5.3.21 PEP 固相萃取小柱: 500 mg/6 mL。填料为苯乙烯二乙烯基苯共聚物或其他等效填料。

5.3.22 硅胶固相萃取小柱: 1000 mg/6 mL, 或其他等效净化柱。

5.3.23 硅胶固相萃取小柱: 2000 mg/12 mL, 或其他等效净化柱。

5.3.24 C_{18} 固相萃取小柱: 1000 mg/6 mL。填料为 C_{18} 键合硅胶或其他等效填料。

5.3.25 弗罗里土萃取小柱: 1000 mg/6 mL。填料为弗罗里土或其他等效填料。

5.3.26 石英砂: 粒径 $150\text{ }\mu\text{m}\sim 250\text{ }\mu\text{m}$ (200 目 $\sim$ 60 目)。

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。

5.3.27 分散剂: 硅藻土, 40 目 $\sim$ 60 目。

5.3.28 玻璃棉。

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

5.3.28 氮气: 纯度 $\geq 99.99\%$ 。

5.3.29 砂纸: 粒度 $25\text{ }\mu\text{m}\sim 75\text{ }\mu\text{m}$ (500 目 $\sim$ 200 目)。

5.3.30 铜丝: 纯度 $\geq 99.55\%$ 。

使用前用砂纸(5.3.29)打磨, 去除表层氧化物。再依次使用水、甲醇(5.3.4)清洗, 使用氮气(5.3.28)干燥, 使铜丝具有光亮的表面, 每次临用前处理。

5.4 仪器和设备

- 5.4.1 采样容器：250 mL，具塞棕色广口玻璃瓶。
- 5.4.2 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。
- 5.4.3 色谱柱：填料为十八烷基硅烷键合硅胶，填料粒径为 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。
- 5.4.4 冷冻干燥仪。
- 5.4.5 提取装置：索氏提取或加压流体萃取装置。
- 5.4.6 浓缩装置：氮吹浓缩仪、旋转蒸发仪或其他性能相当的设备。
- 5.4.7 固相萃取装置：手动或自动，流速可调节。
- 5.4.8 玻璃填充柱：内径 15~19 mm，柱长 20 cm 以上。。
- 5.4.9 漩涡混匀器。
- 5.4.10 样品筛：不锈钢材质，孔径为 250 μm （60 目）。
- 5.4.11 一般实验室常用仪器和设备。

5.5 样品

5.5.1 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 494 的相关要求采集水体沉积物样品，按照 GB 17378.3 的相关要求采集海洋沉积物样品，采集量不少于 250 g。样品采集后保存于棕色采样容器中。运输过程中应密封、冷藏、避光；如暂不能分析，应冷藏、密封、避光保存。

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，所以研究土壤及沉积物中 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。

以甲醇为溶剂，配制浓度为 1.0 $\mu\text{g/mL}$ 的 HBCDs 和 TBBPA 标准溶液，取 2 mL，加入 1.0 kg 研磨粉碎筛分后的土壤，经过充分摇晃混匀后，得到 HBCDs 和 TBBPA 浓度为 2.0 $\mu\text{g/kg}$ 的土壤。分别称取多份 10 g 的土壤样品，密封避光保存，开展保存时间试验。设置试验的保存时间，依次为 0 d、1 d、3 d、6 d、10 d、15 d、21 d、28 d、36 d 时。按照时间，每次平行分析 5 个样品。选择制备好的土壤样品，按照提取条件开展样品提取，获得提取液，按照土壤样品设置的天数，考察提取液的保存时间。沉积物和沉积物提取液的保存时间试验与土壤相同。

样品和提取液中的 HBCDs 和 TBBPA 保存时间数据见表 5-1～表 5-4。

表 5-1-1 土壤样品中 α -HBCDs 不同保存时间测试结果（ $\mu\text{g/kg}$ ）

保存时间(d)	测试 1	测试 2	测试 3	测试 4	测试 5	平均值	标准偏差	回收率（%）
0	1.8	1.9	1.9	2.1	2.0	1.9	0.1	96.3
1	1.9	1.9	2.1	2.2	2.1	2.0	0.1	101.3

保存时间(d)	测试 1	测试 2	测试 3	测试 4	测试 5	平均值	标准偏差	回收率 (%)
3	1.8	1.9	2.2	1.6	1.9	1.9	0.2	93.8
6	2.2	1.6	2.1	1.6	2.0	1.9	0.3	93.8
10	1.8	1.9	2.0	1.8	2.1	1.9	0.1	93.8
15	1.7	2.2	2.0	1.6	2.0	1.9	0.2	93.8
21	2.1	1.7	2.1	2.1	2.3	2.0	0.2	100
28	2.1	2.2	2.4	1.7	2.2	2.1	0.3	105
36	1.9	1.8	1.6	2.0	1.6	1.8	0.2	91.3

表 5-1-2 土壤样品中 β -HBCDs 不同保存时间测试结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

保存时间(d)	测试 1	测试 2	测试 3	测试 4	测试 5	平均值	标准偏差	回收率 (%)
0	2.3	2.0	2.2	2.0	2.1	2.1	0.1	106
1	2.2	2.1	2.1	2.3	2.3	2.2	0.1	109
3	2.0	2.0	1.9	1.7	2.0	1.9	0.1	95.0
6	2.3	2.1	1.6	2.0	2.0	2.0	0.3	100
10	2.3	1.9	2.1	1.6	2.2	2.0	0.3	98.8
15	1.9	1.7	2.1	1.9	2.1	1.9	0.2	95.0
21	1.8	2.1	2.1	1.9	2.2	2.0	0.2	98.8
28	2.1	1.9	2.2	1.8	2.3	2.0	0.2	100
36	1.9	1.9	1.8	2.1	1.8	1.9	0.1	96.3

表 5-1-3 土壤样品中 γ -HBCDs 不同保存时间测试结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

保存时间(d)	测试 1	测试 2	测试 3	测试 4	测试 5	平均值	标准偏差	回收率 (%)
0	2.0	2.3	2.2	2.1	2.0	2.2	0.1	108
1	2.2	2.1	2.1	2.0	2.1	2.1	0.1	105
3	2.0	2.0	2.0	2.3	1.7	2.1	0.2	104
6	2.2	2.3	2.2	2.1	1.7	2.2	0.2	110
10	2.0	1.9	2.1	2.0	2.0	2.0	0.1	100
15	1.7	2.1	2.3	1.8	2.3	2.0	0.3	98.8
21	1.8	2.2	2.0	2.5	2.4	2.1	0.3	106
28	2.0	2.3	2.0	2.2	2.5	2.1	0.2	106
36	1.8	1.9	2.0	1.8	1.8	1.9	0.1	93.8

表 5-1-4 土壤样品中 TBBPA 不同保存时间测试结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

保存时间(d)	测试 1	测试 2	测试 3	测试 4	测试 5	平均值	标准偏差	回收率 (%)
0	2.0	2.1	1.7	2.0	2.2	2.0	0.2	97.5
1	2.2	2.3	2.2	2.0	2.2	2.2	0.1	109
3	2.3	1.9	2.2	1.8	2.0	2.1	0.2	103
6	2.2	2.1	2.3	1.7	2.0	2.1	0.2	104
10	2.0	2.0	2.2	2.2	1.9	2.1	0.1	105
15	2.1	2.1	1.9	1.6	1.7	1.9	0.2	96.3
21	1.7	1.7	2.0	1.9	2.1	1.8	0.2	91.3
28	2.0	2.1	1.9	2.0	2.0	2.0	0.1	100

36	1.6	1.9	2.0	2.1	2.2	1.9	0.2	95.0
----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------

表 5-2-1 沉积物样品中 α -HBCDs 不同保存时间测试结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

保存时间(d)	测试 1	测试 2	测试 3	测试 4	测试 5	平均值	标准偏差	回收率 (%)
0	2.4	2.3	1.9	1.9	1.9	2.1	0.2	106
1	2.3	1.7	2.3	1.9	1.7	2.1	0.3	103
3	2.0	1.7	2.2	2.3	2.3	2.1	0.3	103
6	2.0	1.8	2.1	2.0	2.4	2.0	0.2	98.8
10	1.6	2.1	2.3	2.0	2.0	2.0	0.3	100
15	1.8	2.2	2.1	1.8	2.2	2.0	0.2	98.8
21	2.2	1.9	1.8	2.3	1.9	2.1	0.2	103
28	2.2	1.9	2.3	1.8	1.6	2.1	0.3	103
36	2.0	2.1	2.0	2.0	1.9	2.0	0.1	101

表 5-2-2 沉积物样品中 β -HBCDs 不同保存时间测试结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

保存时间(d)	测试 1	测试 2	测试 3	测试 4	测试 5	平均值	标准偏差	回收率 (%)
0	2.1	2.0	2.2	1.9	2.0	2.1	0.1	103
1	2.1	2.0	2.0	2.1	1.8	2.1	0.1	103
3	1.8	2.2	2.1	2.4	2.2	2.1	0.2	106
6	1.7	2.3	2.1	2.1	2.3	2.1	0.2	103
10	1.8	2.2	2.1	2.0	2.1	2.0	0.2	101
15	2.1	2.1	2.3	2.2	2.2	2.2	0.1	109
21	1.6	2.1	1.7	2.3	2.2	1.9	0.3	96.3
28	1.9	2.0	1.7	2.0	2.1	1.9	0.2	95.0
36	2.1	1.8	2.0	2.0	2.0	2.0	0.1	98.8

表 5-2-3 沉积物样品中 γ -HBCDs 不同保存时间测试结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

保存时间(d)	测试 1	测试 2	测试 3	测试 4	测试 5	平均值	标准偏差	回收率 (%)
0	1.8	1.9	2.0	1.9	2.0	1.9	0.1	95.0
1	2.1	1.7	2.2	1.8	2.2	2.0	0.2	97.5
3	2.3	1.8	2.1	1.9	2.3	2.0	0.2	101
6	2.0	2.1	2.0	2.1	1.7	2.1	0.2	103
10	2.3	1.9	2.2	2.2	2.2	2.2	0.2	108
15	2.1	1.8	2.1	2.5	2.2	2.1	0.3	106
21	1.8	2.4	2.2	2.2	2.5	2.2	0.3	108
28	1.8	2.3	1.7	1.7	1.9	1.9	0.2	93.8
36	2.0	1.9	2.2	2.1	2.1	2.1	0.1	103

表 5-2-4 沉积物样品中 TBBPA 不同保存时间测试结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

保存时间(d)	测试 1	测试 2	测试 3	测试 4	测试 5	平均值	标准偏差	回收率 (%)
0	2.0	2.0	2.1	2.2	2.1	2.1	0.1	104
1	2.2	2.1	2.0	2.1	2.0	2.1	0.1	105
3	1.6	1.8	2.3	2.1	2.3	2.0	0.3	97.5
6	2.4	2.4	2.3	2.4	2.4	2.4	0.0	119
10	2.2	2.2	2.1	2.3	2.1	2.2	0.1	110

保存时间(d)	测试 1	测试 2	测试 3	测试 4	测试 5	平均值	标准偏差	回收率 (%)
15	2.1	1.7	2.0	2.2	2.2	2.0	0.2	100
21	2.3	2.3	1.8	2.2	2.1	2.2	0.2	108
28	1.8	2.2	2.4	2.3	2.2	2.2	0.2	109
36	1.7	2.2	1.9	2.3	2.0	2.0	0.2	101

表 5-3-1 土壤样品萃取液中 α -HBCDs 不同保存时间测试结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

保存时间(d)	测试 1	测试 2	测试 3	测试 4	测试 5	平均值	标准偏差	回收率 (%)
0	2.0	2.2	1.9	2.1	2.2	2.1	0.1	103
1	2.3	2.3	2.3	2.2	2.2	2.3	0.1	114
3	2.0	2.2	2.2	2.2	2.1	2.2	0.1	108
6	2.2	2.2	2.2	2.3	2.2	2.2	0.0	111
10	1.9	2.1	2.1	2.2	2.1	2.1	0.1	104
15	2.0	2.2	2.0	2.1	2.2	2.1	0.1	104
21	2.1	2.1	2.1	2.1	2.2	2.1	0.0	105
28	2.0	2.0	2.0	2.0	2.3	2.0	0.1	100
36	2.0	2.1	2.1	1.9	2.0	2.0	0.1	101

表 5-3-2 土壤样品萃取液中 β -HBCDs 不同保存时间测试结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

保存时间(d)	测试 1	测试 2	测试 3	测试 4	测试 5	平均值	标准偏差	回收率 (%)
0	2.1	2.0	2.1	1.9	2.1	2.0	0.1	101
1	2.1	2.1	2.3	2.2	2.3	2.2	0.1	109
3	2.2	2.1	1.9	2.0	2.2	2.1	0.1	103
6	2.1	2.1	2.2	2.2	2.2	2.2	0.1	108
10	2.1	2.1	1.9	2.0	2.0	2.0	0.1	101
15	2.1	2.1	2.0	1.9	2.0	2.0	0.1	101
21	2.0	2.0	1.9	1.9	2.1	2.0	0.1	97.5
28	1.9	2.1	2.1	2.0	2.0	2.0	0.1	101
36	2.0	2.1	2.0	2.0	1.9	2.0	0.1	101

表 5-3-3 土壤样品萃取液中 γ -HBCDs 不同保存时间测试结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

保存时间(d)	测试 1	测试 2	测试 3	测试 4	测试 5	平均值	标准偏差	回收率 (%)
0	2.1	2.1	2.1	2.0	2.0	2.1	0.1	104
1	2.4	2.3	2.2	2.3	2.3	2.3	0.1	115
3	2.1	2.1	2.2	2.1	2.1	2.1	0.0	106
6	2.3	2.3	2.3	2.2	2.1	2.3	0.1	114
10	2.1	2.1	2.2	2.1	2.1	2.1	0.0	106
15	2.1	2.2	2.1	2.1	2.2	2.1	0.1	106
21	2.1	2.9	2.4	2.1	2.1	2.4	0.3	119
28	2.1	2.1	2.0	2.1	2.1	2.1	0.0	104
36	2.1	2.2	2.2	2.1	2.0	2.2	0.1	108

表 5-3-4 土壤样品萃取液中 TBBPA 不同保存时间测试结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

保存时间(d)	测试 1	测试 2	测试 3	测试 4	测试 5	平均值	标准偏差	回收率 (%)
0	2.0	2.1	1.9	2.0	2.0	2.0	0.1	100

保存时间(d)	测试 1	测试 2	测试 3	测试 4	测试 5	平均值	标准偏差	回收率 (%)
1	2.3	2.1	2.2	2.1	2.1	2.2	0.1	109
3	2.0	2.2	2.1	2.0	2.0	2.1	0.1	104
6	2.2	2.1	2.1	2.2	2.2	2.2	0.1	108
10	2.1	2.2	2.1	2.2	2.0	2.2	0.1	108
15	2.0	2.0	2.0	2.1	2.0	2.0	0.0	101
21	2.0	2.1	2.1	2.0	2.1	2.1	0.1	103
28	2.0	2.7	1.9	2.1	2.4	2.2	0.3	109
36	2.0	2.0	2.0	2.0	2.1	2.0	0.0	100

表 5-4-1 沉积物样品萃取液中 α -HBCDs 不同保存时间测试结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

保存时间(d)	测试 1	测试 2	测试 3	测试 4	测试 5	平均值	标准偏差	回收率 (%)
0	2.0	1.9	2.1	1.9	1.9	2.0	0.1	99
1	2.1	2.1	2.1	2.0	2.1	2.1	0.0	104
3	2.2	2.2	2.3	2.2	2.0	2.2	0.1	111
6	2.2	2.2	2.0	2.0	2.1	2.1	0.1	105
10	2.2	2.0	2.2	2.0	2.1	2.1	0.1	105
15	2.0	2.0	2.1	2.0	1.9	2.0	0.1	101
21	2.1	2.1	2.2	2.0	2.2	2.1	0.1	105
28	2.2	2.2	2.1	2.3	2.4	2.2	0.1	110
36	2.3	2.3	2.2	2.3	2.3	2.3	0.0	114

表 5-4-2 沉积物样品萃取液中 β -HBCDs 不同保存时间测试结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

保存时间(d)	测试 1	测试 2	测试 3	测试 4	测试 5	平均值	标准偏差	回收率 (%)
0	1.8	1.9	2.0	1.7	1.8	1.9	0.1	92.5
1	1.9	2.1	1.9	2.0	1.8	2.0	0.1	98.8
3	2.0	2.0	1.9	2.1	2.0	2.0	0.1	100
6	2.0	2.0	2.0	2.0	1.9	2.0	0.0	100
10	1.9	1.9	2.0	2.0	2.0	2.0	0.1	97.5
15	1.9	1.9	1.9	2.1	1.9	2.0	0.1	97.5
21	1.9	1.8	2.0	1.9	1.9	1.9	0.1	95.0
28	2.1	2.1	2.0	2.1	2.0	2.1	0.1	104
36	2.1	2.1	2.2	2.0	2.0	2.1	0.1	105

表 5-4-3 沉积物样品萃取液中 γ -HBCDs 不同保存时间测试结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

保存时间(d)	测试 1	测试 2	测试 3	测试 4	测试 5	平均值	标准偏差	回收率 (%)
0	1.8	2.0	1.9	1.8	1.9	1.9	0.1	93.8
1	2.0	2.2	2.0	2.0	2.1	2.1	0.1	103
3	2.0	2.1	2.1	2.0	2.2	2.1	0.1	103
6	1.9	2.0	2.0	2.2	2.0	2.0	0.1	101
10	2.0	2.0	1.8	2.0	2.0	2.0	0.1	97.5
15	2.0	2.1	2.1	2.0	1.9	2.1	0.1	103
21	2.0	2.0	1.9	2.0	1.8	2.0	0.1	98.8
28	2.2	2.1	2.2	2.0	2.4	2.1	0.1	106
36	2.2	2.4	2.2	2.1	2.3	2.2	0.1	111

表 5-4-4 沉积物样品萃取液中 γ -HBCDs 不同保存时间测试结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

保存时间(d)	测试 1	测试 2	测试 3	测试 4	测试 5	平均值	标准偏差	回收率 (%)
0	1.8	1.8	2.0	1.8	1.8	1.9	0.1	92.5
1	1.9	2.0	1.9	2.1	2.0	2.0	0.1	98.8
3	2.1	2.0	2.2	2.0	2.0	2.1	0.1	104
6	2.2	2.0	1.9	1.9	1.9	2.0	0.1	100
10	2.1	2.1	2.0	2.0	2.2	2.1	0.1	103
15	1.9	1.9	1.9	2.0	2.0	1.9	0.1	96.3
21	1.9	1.9	1.8	1.9	1.9	1.9	0.0	93.8
28	2.2	2.3	2.2	2.0	2.3	2.2	0.1	109
36	2.2	2.3	2.2	2.2	2.2	2.2	0.0	111

从上述统计结果可以看出,土壤和沉积物样品干燥后,冷藏、密封、避光保存,36 d 内,土壤样品中 HBCDs 和 TBBPA 测试结果的相对标准偏差为 9.15%~10.6%,沉积物样品中的相对标准偏差为 8.60%~10.7%;0 d 至 36 d 内土壤和沉积物样品中 HBCDs 和 TBBPA 的加标回收率范围分别为 79.5%~127%和 79.0%~124%。土壤和沉积物样品萃取液在冷藏、密封、避光保存 36 d 内,HBCDs 和 TBBPA 测试结果相对标准偏差分别 4.1%~5.0%和 5.3%~7.4%,回收率分别为 94.9%~121%和 86.8%~118%。

整个保存时间内,土壤和沉积物以及对应提取液中目标物的相对标准偏差均<15%,回收率均在 70%~130%,说明 36 d 的保存时间,样品中目标物的含量未发生显著变化。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,本标准规定样品在冷藏、密封、避光下,样品保存时间为 30 d;样品萃取液在冷藏、密封、避光下,保存时间为 30 d。

5.5.2 水分的测定

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

5.6 分析步骤

5.6.1 样品萃取

国外尚无土壤和沉积物中测试 HBCDs 和 TBBPA 的标准分析方法,国内海洋行业标准 HY/T 260-2018 是分析沉积物中的 HBCDs,提取方式为超声振荡。国内其他相关行业标准中对固态样品的提取方式主要为索氏提取、加压流体提取、超声振荡等,见表 3-2。文献资料汇总显示,索氏提取和加压流体提取是土壤和沉积物中 HBCDs 和 TBBPA 提取的最主要方式,也有少量文献采用超声辅助提取和机械振荡提取的方式。

5.6.1.1 提取方式试验

索氏提取是最为经典的提取方式,已经有大量的文献数据支撑索氏提取法能够有效地提取土壤和沉积物中的 HBCDs 和 TBBPA。鉴于此,本方案在保留索氏提取的前提下,对比机

械振荡提取、超声辅助提取、加压流体提取三种方式对 HBCDs 和 TBBPA 的提取效率。

三种不同提取方式的具体试验参数和过程如下描述：

- 超声提取：样品放入萃取管，加入 50 mL 丙酮/正己烷（V/V，1/1）后置入超声波清洗仪中，超声提取 30 min，重复 3 次，合并提取液。
- 振荡提取：样品放入萃取管，加入 50 mL 丙酮/正己烷（V/V，1/1）后置入机械振荡器，25 °C 恒温振荡 24 h，上清液转移出来后，重新加入溶剂再重复提取 2 次，时间为 1 h，合并 3 次提取液。
- 加压流体提取：将样品放入萃取池，温度为 100 °C，压力 10.3 MPa，静态提取 5 min，循环 3 次。
- 索氏提取：将样品放入萃取筒，使用丙酮/正己烷（V/V，1/1）进行索氏提取，提取时间为 24 h。

每种提取方式，均进行 6 个平行试验，步骤为：称量 10 g 制备好的浓度为 2.0 µg/kg 的样品，添加 20 ng 提取内标（¹³C₁₂-α-HBCD、¹³C₁₂-β-HBCD、¹³C₁₂-γ-HBCD 和 ¹³C₁₂-TBBPA），以正己烷/丙酮（V/V，1/1）为提取溶剂开展上述三种方式的提取；提取液浓缩转换溶剂至正己烷，过 1 g 硅胶 SPE 小柱净化，10 mL 二氯甲烷洗脱；洗脱液浓缩转换溶剂至 1 mL 甲醇，过 0.22 µm 滤膜，添加 20 ng 进样内标（D₁₈-α-HBCD）后上机测试。使用此种在样品提取前添加内标的方式，能够计算全流程校正后的目标物回收率以及提取内标的回收率。

5.6.1.1.1 机械振荡的测试结果

表 5-5 展示了机械振荡方式提取样品中 HBCDs 和 TBBPA 全流程提取内标校准后的回收率和提取内标的回收率。四种目标物的回收率范围为 94.8%~97.5%，相对标准偏差为 1.75%~3.64%。此外，四种提取内标的回收率和相对标准偏差分别为 93.1%~124%和 6.21%~12.1%。

表 5-5 机械振荡提取样品中 HBCDs 和 TBBPA 的全流程回收率测试结果

目标物	平行样（µg/kg）						均值 （µg/kg）	回收率 （%）	RSD （%）
	zd-1	zd-2	zd-3	zd-4	zd-5	zd-6			
α-HBCD	1.93	1.84	2.03	1.91	1.93	1.86	1.92	95.9	3.51
β-HBCD	1.93	1.97	1.98	1.93	1.99	1.91	1.95	97.5	1.75
γ-HBCD	1.87	1.93	2.05	1.91	2.01	1.91	1.95	97.4	3.54
TBBPA	1.79	1.88	1.95	1.86	1.99	1.91	1.90	94.8	3.64
¹³ C ₁₂ -α-HBCD	1.85	1.96	1.88	1.80	1.95	1.65	1.85	93.1	6.24
¹³ C ₁₂ -β-HBCD	2.34	2.38	2.35	2.16	2.34	2.06	2.27	114	5.67
¹³ C ₁₂ -γ-HBCD	2.68	2.65	2.57	2.33	2.49	2.23	2.49	124	7.15
¹³ C ₁₂ -TBBPA	2.35	2.15	2.18	1.83	2.04	1.68	2.04	102	12.1

5.6.1.1.2 超声辅助振荡的测试结果

表 5-6 展示了超声辅助振荡提取样品中 HBCDs 和 TBBPA 全流程提取内标校准后的回收率和提取内标的回收率。四种目标物的回收率范围为 95.1%~97.4%，相对标准偏差为

1.58%~2.56%；此外，四种提取内标的回收率和相对标准偏差分别为 86.4%~99.8%和 5.62%~7.89%。

表 5-6 超声振荡提取样品中 HBCDs 和 TBBPA 的全流程回收率测试结果

目标物	平行样 (μg/kg)						均值 (μg/kg)	回收率 (%)	RSD (%)
	cs-1	cs-2	cs-3	cs-4	cs-5	cs-6			
α -HBCD	1.95	1.95	1.94	1.86	1.98	1.92	1.93	96.7	2.03
β -HBCD	1.93	1.95	1.91	1.90	1.97	2.03	1.95	97.4	2.56
γ -HBCD	1.92	1.91	1.94	1.88	1.96	1.96	1.93	96.3	1.58
TBBPA	1.86	1.91	1.87	1.89	1.95	1.93	1.90	95.1	1.81
$^{13}\text{C}_{12}$ - α -HBCD	1.70	1.75	1.94	1.81	1.92	1.74	1.81	90.5	5.62
$^{13}\text{C}_{12}$ - β -HBCD	1.72	1.78	1.96	1.88	1.94	1.74	1.84	91.9	5.69
$^{13}\text{C}_{12}$ - γ -HBCD	1.79	1.91	2.13	2.01	2.17	1.97	2.00	99.8	6.99
$^{13}\text{C}_{12}$ -TBBPA	1.53	1.67	1.91	1.81	1.79	1.65	1.73	86.4	7.89

5. 6. 1. 1. 3 加压流体提取的测试结果

表 5-7 展示了加压流体提取样品中 HBCDs 和 TBBPA 全流程提取内标校准后的回收率和提取内标的回收率。四种目标物的回收率范围为 99.6%~102%，相对标准偏差为 3.01%~10.1%；四种提取内标的回收率和相对标准偏差分别为 81.5%~111%和 7.16%~15.1%。

表 5-7 加压流体提取样品中 HBCDs 和 TBBPA 的全流程回收率测试结果

目标物	平行样 (μg/kg)						均值 (μg/kg)	回收率 (%)	RSD (%)
	ple-1	ple-2	ple-3	ple-4	ple-5	ple-6			
α -HBCD	2.04	2.03	1.95	1.92	2.07	1.94	1.99	99.6	3.01
β -HBCD	2.15	2.02	1.94	1.88	2.06	1.86	1.99	99.3	5.59
γ -HBCD	2.06	2.43	1.96	1.83	1.98	1.93	2.03	102	10.1
TBBPA	2.11	1.97	1.97	1.86	1.99	2.32	2.04	102	7.89
$^{13}\text{C}_{12}$ - α -HBCD	1.73	1.72	1.83	1.81	2.12	2.06	1.88	93.9	9.14
$^{13}\text{C}_{12}$ - β -HBCD	1.63	1.77	1.88	1.96	2.40	2.16	1.97	98.4	14.0
$^{13}\text{C}_{12}$ - γ -HBCD	1.90	1.86	2.12	2.19	2.71	2.51	2.21	111	15.1
$^{13}\text{C}_{12}$ -TBBPA	1.55	1.47	1.60	1.64	1.71	1.80	1.63	81.5	7.16

5. 6. 1. 1. 4 索氏提取的测试结果

表 5-8 展示了索氏提取样品中 HBCDs 和 TBBPA 全流程提取内标校准后的回收率和提取内标的回收率。四种目标物的回收率范围为 94.5%~100%，相对标准偏差为 5.31%~14.5%；四种提取内标的回收率和相对标准偏差分别为 92.8%~101%和 3.23%~8.75%。

此外，对比了文献中给出的最常用的两种索氏提取溶剂对目标物回收率的影响，测试结果显示，提取溶剂丙酮/正己烷（V/V，1/1）和正己烷/二氯甲烷（V/V，1/1）测定 HBCDs 三种异构体和 TBBPA 的相对偏差的绝对值分别为 7.77%、3.49%、4.63%和 5.59%，均小于 10%，

即两种溶剂在索氏提取方式中，均能将目标物从样品中提取效率，且提取效果没有显著性差异。

表 5-8 索氏提取样品中 HBCDs 和 TBBPA 的全流程回收率测试结果

目标物	平行样 (μg/kg)						均值 (μg/kg)	回收率 (%)	RSD (%)
	ss-1	ss-2	ss-3	ss-4	ss-5	ss-6			
α-HBCD	1.83	1.86	2.37	1.99	1.80	2.16	2.00	100	11.2
β-HBCD	1.77	1.91	1.94	1.77	1.74	1.71	1.81	90.3	5.31
γ-HBCD	1.87	1.87	2.47	1.92	1.64	1.82	1.93	96.6	14.5
TBBPA	1.71	1.82	2.03	2.17	1.76	1.86	1.89	94.5	9.19
¹³ C ₁₂ -α-HBCD	2.01	1.97	2.17	1.76	1.89	1.78	1.93	96.5	7.98
¹³ C ₁₂ -β-HBCD	1.86	2.21	1.96	1.93	2.24	1.92	2.02	101	8.04
¹³ C ₁₂ -γ-HBCD	1.82	1.93	1.79	1.73	1.72	2.15	1.86	92.8	8.75
¹³ C ₁₂ -TBBPA	1.85	1.79	1.94	1.94	1.87	1.83	1.87	93.5	3.23

从上述测试结果来说，四种提取方式的目标物和提取内标的回收率，均在 70%~130% 之间，相对标准偏差均小于 30%，均在我国发布的 HJ 标准中的其他污染物分析方法质量控制的范围内。

上述机械振荡和超声辅助振荡的方式是传统的样品提取方法，针对所配制土壤样品具有良好的回收率，但是实际土壤和沉积物类型各异，pH 千差万别，有机质成分变化巨大，为了能够更加有效地提高样品的回收率和适应各种不同类型的样品，以及从提高效率和便于推广的角度考虑，本方法推荐采用索氏提取法和加压流体提取。由于索氏提取法是最经典的提取方式，已有大量文献报道了采用索氏提取开展 HBCDs 和 TBBPA 的调查研究，后文将以加压流体提取为例，着重探讨影响提取效率的若干因素。

5.6.1.2 提取参数的优化

影响加速溶剂萃取的因素有萃取溶剂、萃取温度、萃取时间、预设压力和循环次数。各种文献及报告资料中所提及的萃取溶剂以正己烷、二氯甲烷和丙酮三种为主，有选择单独的二氯甲烷、正己烷、不同体积比的正己烷/二氯甲烷或正己烷/丙酮溶剂。我国环境标准 HJ 分析方法，针对固体样品中有机污染物的提取，主要使用丙酮/正己烷 (V/V, 1/1) 和二氯甲烷/正己烷 (V/V, 1/1)，本方法选择此两种进行分析测试，提取温度的优化范围 80 ℃至 180 ℃。对于提取压力，选择目前加速溶剂普遍采用的 8.28 MPa；循环次数以 2 次为准，依此寻求最佳条件，结果如下表所示。

5.6.1.2.1 提取温度的影响

当温度高于 160 ℃时，HBCDs 不同异构体之间会相互转化，光化学和热反应会使得 γ-HBCD 向 α-HBCD 转变 [151-153]，从而无法特异性定量。文献中加压流体提取的温度从 90 ℃变化至 150 ℃，以 100 ℃为主。为了考察温度对 HBCDs 异构体的影响情况，以石英砂为

空白基质，添加 20 ng 的标准物质，温度变化范围为 80 ℃至 180 ℃，进行加压流体提取试验，结果如图 5-1 所示。从中可以看出，即使当温度超过 160 ℃时，三个异构体之间依然没有发生明显的转换特征，可能是由于在高压的条件下，异构体转化需要更高的温度。为了避免复杂的实际样品在提取过程中因高温产生的不确定变化，本方法与大多数报道的提取温度保持一致，采用 100 ℃。

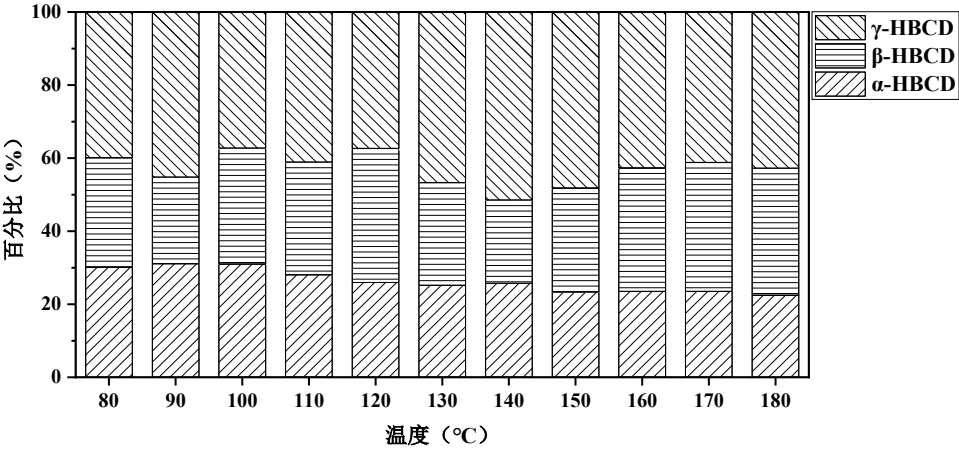


图 5-1 不同温度下加压流体提取 HBCDs 时异构体百分比变化情况

5. 6. 1. 2. 2 提取溶剂的选择

国内外相关标准分析方法里涉及固体样品中的 HBCDs 和 TBBPA 提取溶剂主要为二氯甲烷、丙酮和正己烷，或者上述溶剂混合。HBCDs 是非极性，TBBPA 含有酚羟基具有一定极性，从原理上看，采用极性和非极性溶剂混合的方式提取，效率会更高。因此，编制组分别研究了二氯甲烷-正己烷混合和正己烷-丙酮混合作为提取溶剂时，目标物的提取效率。试验步骤如下：称取 10 g 浓度为 2.0 μg/kg 的土壤样品，分别以二氯甲烷/正己烷 (V/V, 1/1) 和正己烷/丙酮 (V/V, 1/1) 为提取溶剂进行加压流体提取，在提取液中添加 20 ng 的碳代同位素内标后进行浓缩和后续净化处理，上机测试。同一流程，进行三次平行试验，结果见图 5-2。从中可以看出，使用二氯甲烷/正己烷 (V/V, 1/1) 作为提取溶剂时，土壤中 HBCDs 和 TBBPA 的回收率在 97.1%~98.3%之间，使用丙酮/正己烷 (V/V, 1/1) 提取，回收率在 98.0%~102%之间，两种溶剂体系都能够满足分析测试的要求。

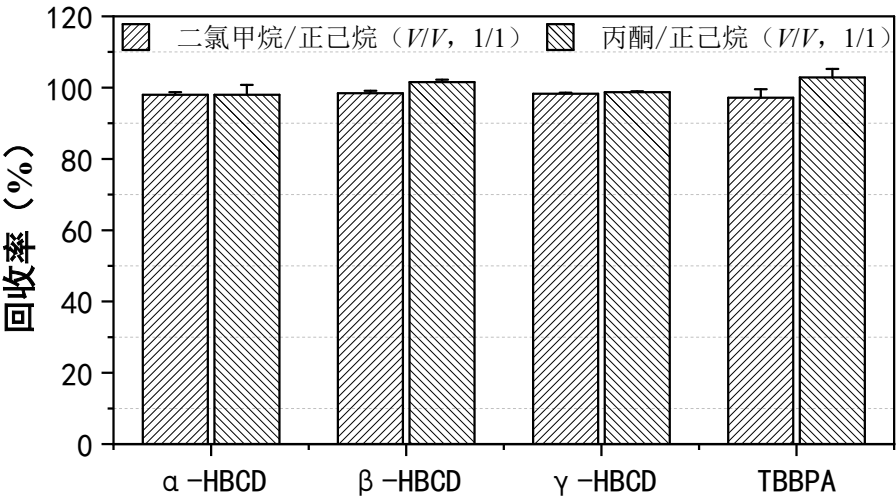


图 5-2 加压流体提取样品的测试结果

编制组同时选择了基质复杂的沉积物开展相同的提取试验：称取 10 g 浓度为 2.0 $\mu\text{g/kg}$ 的样品，一批样品在提取前添加 20 ng 的碳代同位素内标、一批样品在提取后添加 20 ng 的碳代同位素内标，以二氯甲烷/正己烷（V/V，1/1）为提取溶剂进行加压流体提取，平行进行 3 次试验，考察基于碳代同位素内标校正的 HBCDs 和 TBBPA 的回收率和提取环节的校正后的绝对回收率，结果见图 5-3。结果发现 TBBPA 的回收率偏低，计算出的 TBBPA 的绝对回收率仅为 $2.72\% \pm 1.17\%$ ，不能满足质控要求。

由此可见，由于 TBBPA 具有一定的极性，可能与沉积物中的复杂基质存在强的结合力，使得选择二氯甲烷/正己烷（V/V，1/1）不能够有效地将目标物提取出来。

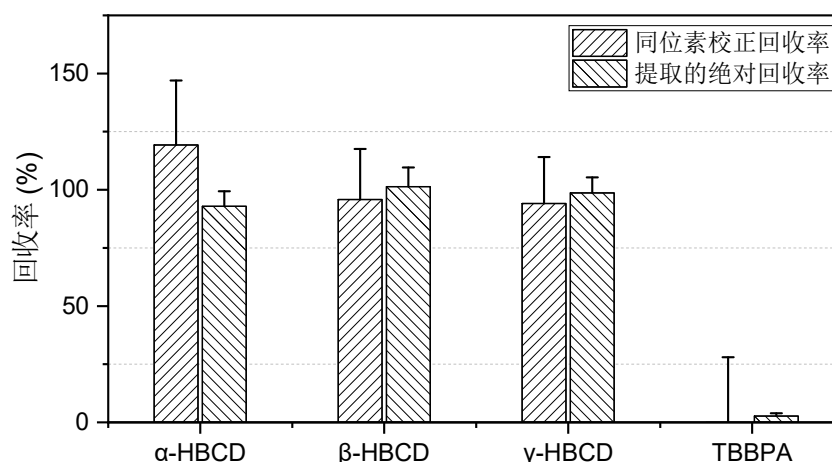


图 5-3 二氯甲烷/正己烷（V/V，1/1）提取复杂沉积物样品时的目标回收率

为了应对复杂基质中 HBCDs 和 TBBPA 的同步提取，尤其是 TBBPA 的问题，选择以丙酮/正己烷（V/V，1/1）为提取溶剂，经过加压流体提取后，在提取液中添加 20 ng 的碳代同位素内标，平行 3 次试验，考察回收率情况，结果见图 5-4。从中可以看出，此时 TBBPA 的绝对回收率在 80.3%~91.1%，显著高于二氯甲烷/正己烷（V/V，1/1）的提取效率。

从上述的分析能够看出，在样品基质简单的情况下，选择二氯甲烷/正己烷（V/V，1/1）能够有效地提取样品中的 HBCDs 和 TBBPA。但是当样品基质非常复杂的情况，这种溶剂对 TBBPA 的提取效率较低。当选择以丙酮/正己烷（V/V，1/1）作为提取溶剂时，能够在复杂基质的情况下，有效地提取样品中的两类目标物，且回收率均能满足质控要求。

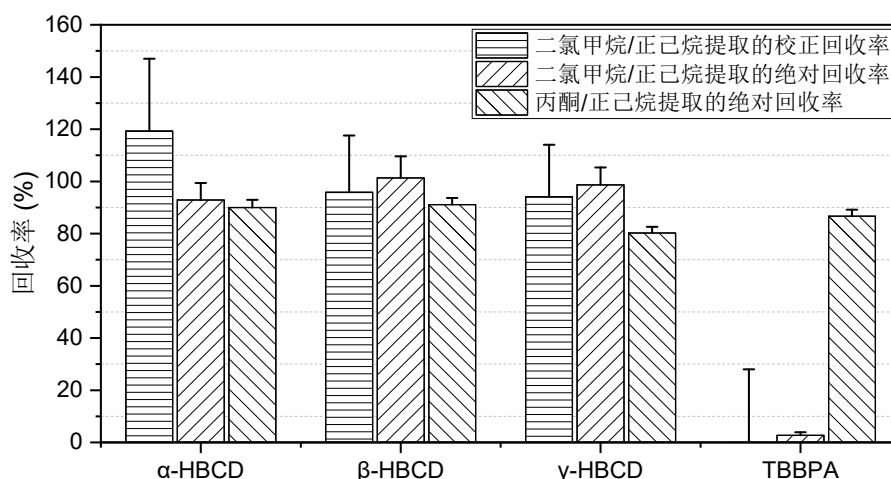


图 5-4 不同溶剂提取目标物的回收率

进一步研究丙酮/正己烷不同比例提取体系对目标物提取效果的影响，开展了丙酮/正己烷（ V/V , 1/9）、丙酮/正己烷（ V/V , 1/4）、丙酮/正己烷（ V/V , 1/2）、丙酮/正己烷（ V/V , 1/1）对提取效果的影响，实验操作为：称取 10 g 浓度为 $2.0 \mu\text{g/kg}$ 沉积物样品，以不同配比的丙酮/正己烷为提取溶剂，经过加压流体提取后，在提取液中添加 20 ng 的碳代同位素内标，考察回收率情况。结果如图 5-5 所示。

结果显示，随着正己烷/丙酮混合溶剂中丙酮比例的增加，目标物的绝对提取回收率呈上升趋势，当丙酮/正己烷体积比例达到 1/2 时，目标物的绝对提取回收率均较好，基于保守原则，最终本标准规定提取溶剂为丙酮/正己烷（ V/V , 1/1）。

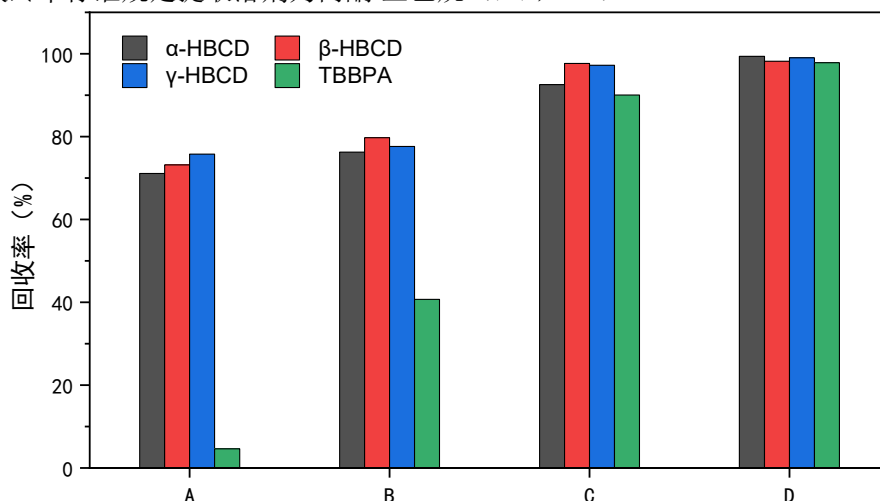


图 5-5 不同比例丙酮/正己烷的提取效率（A-D 分别对应混合溶剂正己烷/丙酮（ V/V , 9/1）、正己烷/丙酮（ V/V , 4/1）、正己烷/丙酮（ V/V , 2/1）、正己烷/丙酮（ V/V , 1/1））

为了进一步验证不同温度下对目标物的提取效率，分别选择了 50°C 、 80°C 、 100°C 和 120°C 开展提取温度实验，结果见表 5-6。从中可以看出，当温度偏低时，目标物的提取效率较低，尤其对 TBBPA 的影响更为明显。温度大于 100°C 时，目标物都能得到有效提取，回收率均大于 95%。故本方法选择 100°C 作为提取温度。

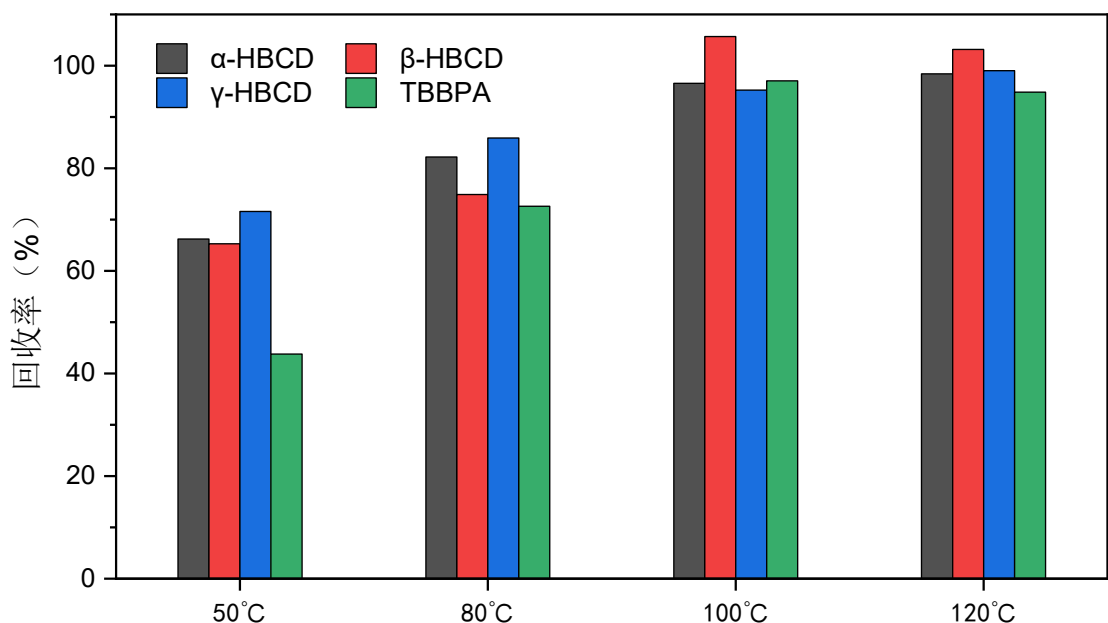


图 5-6 不同温度下酮/正己烷 (V/V, 1/1) 的提取效率

因此, 本方法选择以丙酮/正己烷 (V/V, 1/1) 为提取溶剂, 能够同时兼顾各类土壤和沉积物样品的提取。

5.6.2 样品净化

土壤和沉积物提取液中含有大量干扰目标物测定的物质, 因此需净化的环节。结合第 3 章汇总的国内外相关分析方法和文献调研资料, 对于固体样品, 尤其是土壤和沉积物中 HBCDs 和 TBBPA 的净化方式主要分为以下几种: 各种类型改性硅胶的复合硅胶柱、硅胶填充柱、固相萃取小柱、凝胶渗透色谱、浓硫酸净化, 以及多种净化方式的串联。

图 5-7 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; 其三是文献中报道的可用于 HBCDs 和 TBBPA 净化处理的硅胶固相萃取小柱、HLB 和 C₁₈ 等固相萃取小柱; 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。

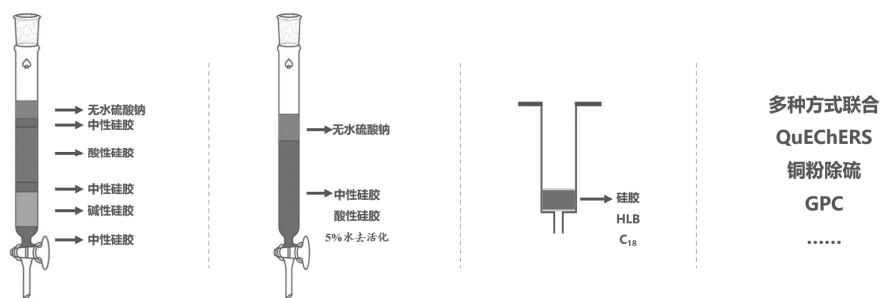


图 5-7 文献中报道的土壤和沉积物样品中 HBCDs 和 TBBPA 的净化方法

为了方便样品前处理, 简化净化流程, 降低溶剂使用量, 保护环境, 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 固相萃取柱的洗脱试验

有机样品净化常选用固相萃取方法。常见的净化柱有硅酸镁（弗罗里硅土）、硅胶、HLB、C₁₈以及 C₈ 等类型。其中硅酸镁、硅胶主要用于净化非极性至弱极性化合物，净化原理为通过吸附基质中极性杂质达到净化目的。HLB 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。C₁₈ 和 C₈ 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。

5.6.2.1.1 硅酸镁和硅胶固相萃取柱

硅酸镁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。海洋行业标准中对于生物体、海水和沉积物的净化，选择了硅胶固相萃取小柱。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固相萃取小柱（1 g/ 6 mL），开展如下 3 次的平行试验：

选择不同厂家的固相萃取小柱产品，依次使用 10 mL 二氯甲烷和 10 mL 正己烷淋洗活化，加入适量目标物后，用 10 mL 二氯甲烷洗脱，洗脱液氮吹至近干，加入 1 mL 甲醇和内标，过 0.22 μm 滤膜后上机测试。

不同厂家的硅酸镁和硅胶固相萃取小柱对 HBCDs 和 TBBPA 的洗脱效率见表 5-9 和 5-10。对于硅酸镁固相萃取小柱来说，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%~130%）。但是对于 TBBPA 来说，总体的回收率为 0.62%~38.1%，不能满足质控要求。

表 5-9 不同厂家硅酸镁（弗罗里硅土）固相萃取小柱的洗脱效率

化合物名称	测试结果（ng）			均值 （ng）	加标量 （ng）	回收率 （%）
	Fl-1	Fl-2	Fl-3			
α-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
β-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
γ-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
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

表 5-9 展示了不同厂家硅胶固相萃取小柱的洗脱效率，不同厂家综合得到的 HBCDs 三个异构体和 TBBPA 的回收率范围分别为 99.6%~106%、99.4%~104%、101%~107%和 91.1%~104%。即使用硅胶萃取柱能够实现目标物的全部洗脱，因此本标准规定，可使用硅胶固相萃取小柱对样品进行净化。

表 5-10 不同厂家硅胶固相萃取小柱的洗脱效率

化合物名称	测试结果（ng/mL）			均值 （ng/mL）	加标量 （ng）	回收率 （%）
	Si-1	Si-2	Si-3			
α-HBCD	20.5/19.5/23.4	19.8/20.3/19.7	19.9/19.6/20.9	20.4	20.0	97.5-117

化合物名称	测试结果 (ng/mL)			均值 (ng/mL)	加标量 (ng)	回收率 (%)
	Si-1	Si-2	Si-3			
β -HBCD	19.7/19.5/22.9	20.0/20.0/19.6	21.2/19.8/20.2	20.3	20.0	97.5-115
γ -HBCD	20.6/20.7/23.2	21.0/20.4/19.2	20.1/20.3/20.6	20.7	20.0	96.0-116
TBBPA	15.7/17.8/21.2	21.3/20.1/19.1	20.6/20.5/21.0	19.7	20.0	78.5-107

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,故编制组分别使用不同配比的正己烷/二氯甲烷进行洗脱实验。洗脱结果见图 5-8。

结果显示,在二氯甲烷-正己烷洗脱溶剂中,随着二氯甲烷比例的增加,目标物的洗脱效率逐渐增强,当二氯甲烷/正己烷体积比达到 2/1 时,所有目标物洗脱效率满足质控要求,故本标准规定,当使用硅胶小柱作为净化柱时,使用二氯甲烷/正己烷 (v/v, 2/1) 作为洗脱溶剂。

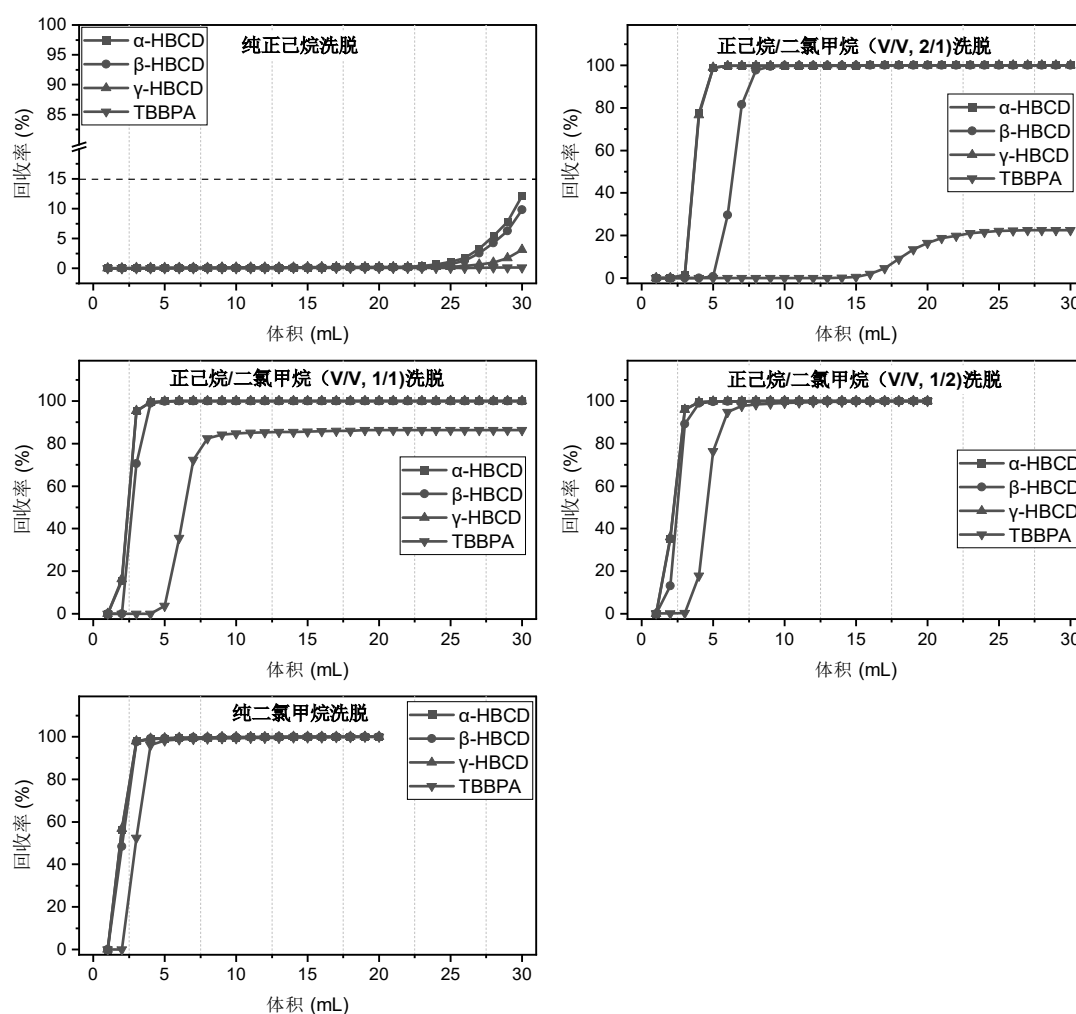


图 5-8 不同比例的正己烷/二氯甲烷下 HBCDs 和 TBBPA 的洗脱曲线

5.6.2.1.2 HLB 固相萃取柱

HLB 是以亲脂性二乙烯苯和亲水性 N-乙烯基吡咯烷酮两种单体按一定比例聚合成的

孔共聚物，即同时具有亲水基团和亲油基团，它也是文献中报道的净化 HBCDs 和 TBBPA 的方式之一，HLB 富集目标物后，常使用甲醇作为洗脱溶剂。

编制组开展了 HLB 的净化实验，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 5-9。

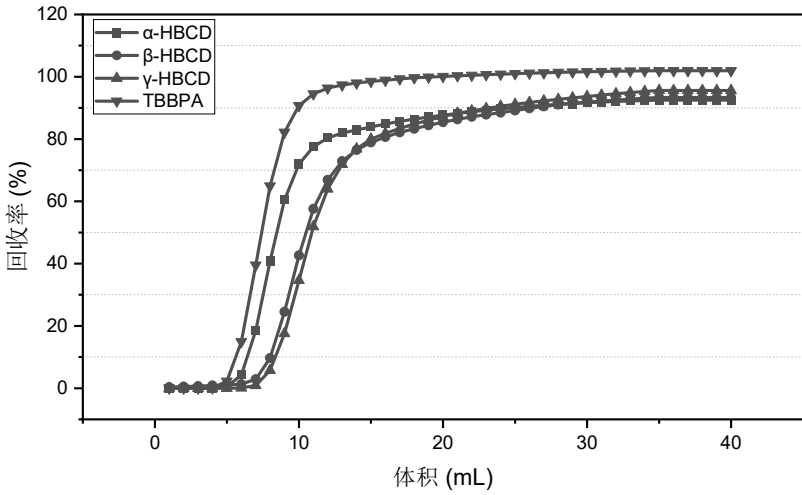


图 5-9 HBCDs 和 TBBPA 在 HLB 上的洗脱曲线（溶剂为甲醇）

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，结果见图 5-10。从结果显示，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，3 mL 溶剂能将目标物全部洗脱下来，考虑到 HLB 固相萃取小柱成本较高，主要应用于水样富集，本标准正文不再将其列为必要净化柱。

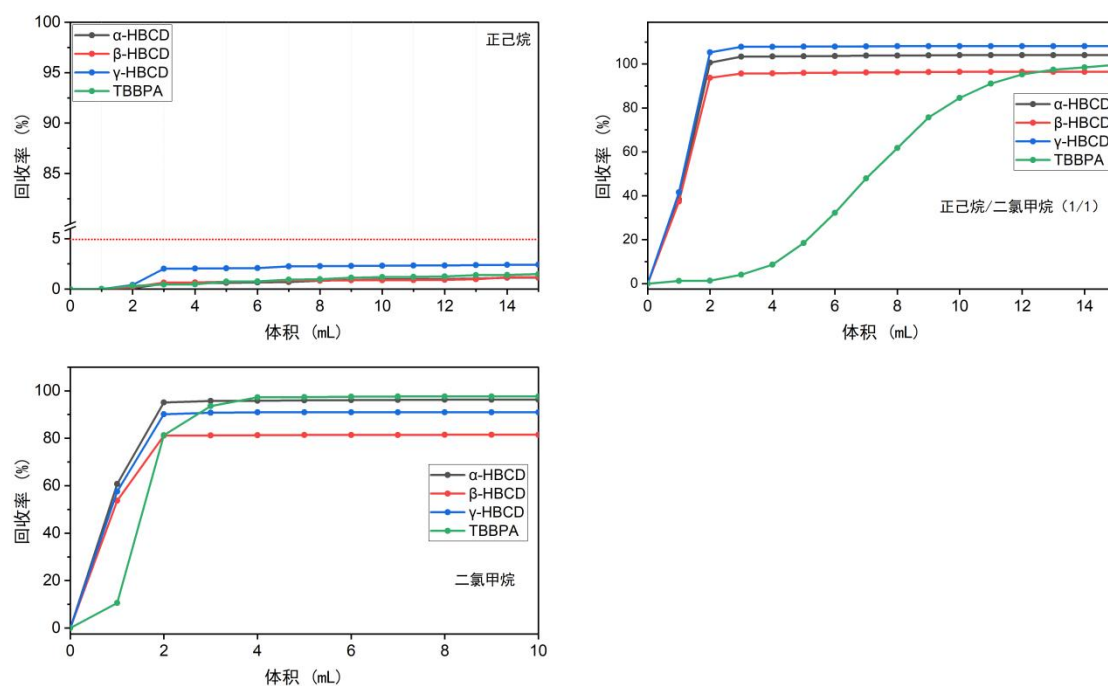


图 5-10 目标物在 HLB 柱上不同溶剂的洗脱曲线

5.6.2.1.3 C18 和 C8 固相萃取柱

C18 和 C8 柱属于反相色谱填料，主要通过疏水作用保留非极性化合物。标准编制组开展了 C18 和 C8 柱净化实验，结果见图 5-11。对于 C18 和 C8 柱，正己烷不能有效洗脱 TBBPA，二氯甲烷能有效洗脱所有目标物，也可作为样品净化柱。考虑到 C18 和 C8 柱主要应用于水样富集，本标准正文不再将其列为必要净化柱。

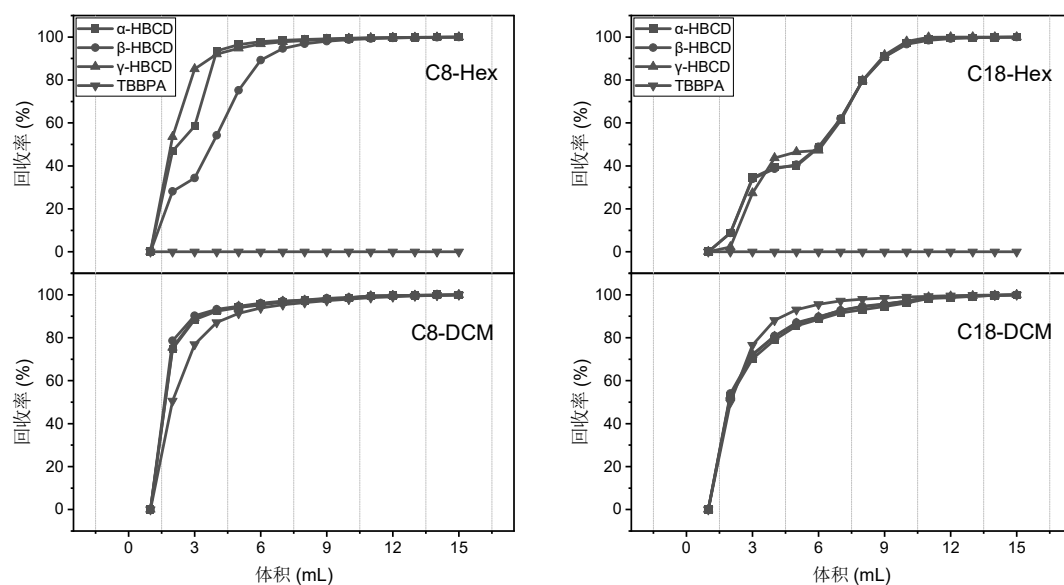


图 5-12 C8 和 C18 在二氯甲烷和正己烷的洗脱曲线

5.6.2.2 复合硅胶柱的净化

复合硅胶柱中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低痕量二噁英的分析，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，以及本方法涉及的 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^[128]；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，各自加入 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，依次经 100 mL 二氯甲烷和 100 mL 正己烷活化后，添加 50 ng 目标化合物（ α -HBCD、 β -HBCD、 γ -HBCD 和 TBBPA），并用 200 mL 二氯甲烷进行洗脱，洗脱液中添加 20 ng 碳代同位素内标，经浓缩氮吹近干后，加入 1 mL 甲醇过 0.20 μm 滤膜，上机测试。

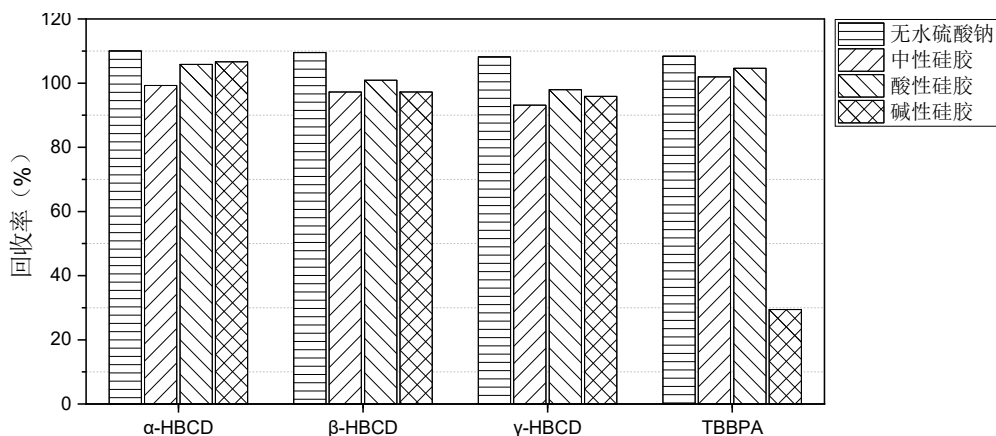


图 5-13 四种不同材料对 HBCDs 和 TBBPA 的吸附能力

图 5-13 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，无水硫酸钠没有对目标物产生吸附，中性硅胶和酸性硅胶均得到了良好的回收率，但是对于碱性硅胶来说，HBCDs 的回收率很高，而 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 的自然态目标物，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，加入碳代同位素内标后，上机分析。

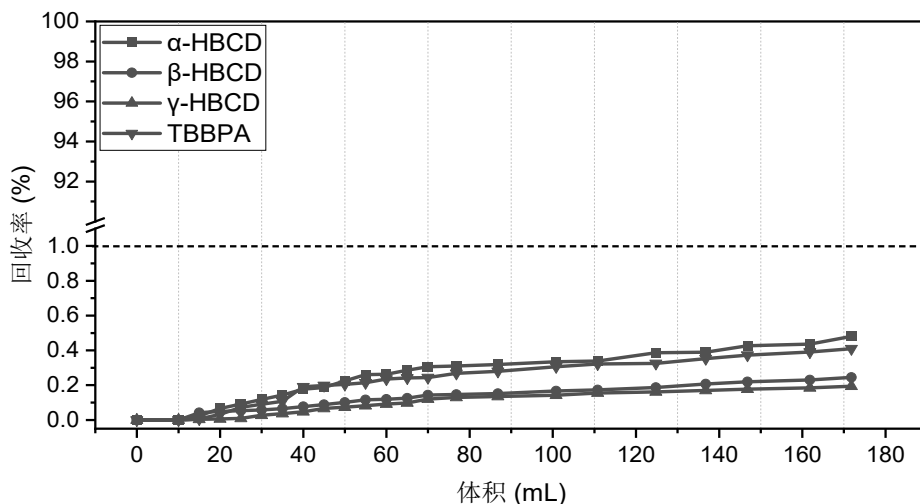


图 5-14 纯正己烷淋洗曲线

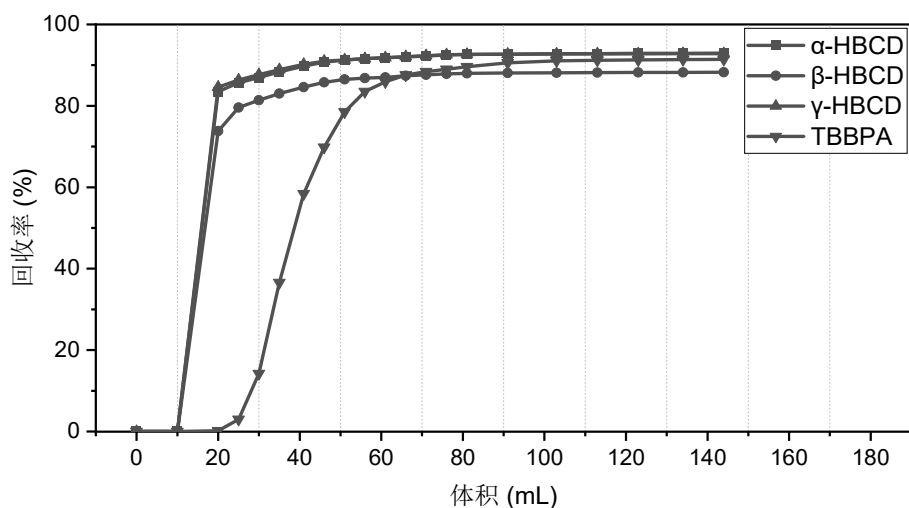


图 5-15 正己烷/二氯甲烷 (1/1) 的淋洗曲线

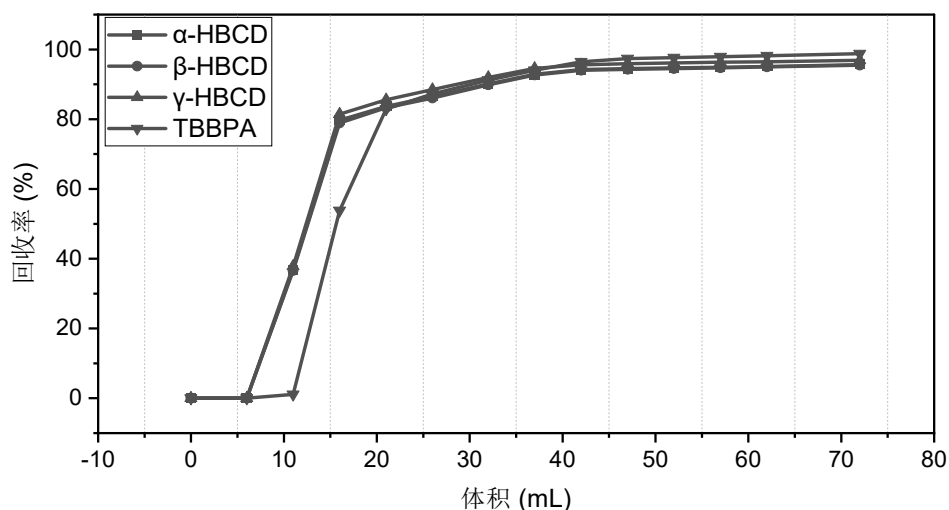


图 5-16 二氯甲烷的淋洗曲线

图 5-14~图 5-16 展示了不同溶剂洗脱 HBCDs 和 TBBPA 的结果,从中可以看出,正己烷的洗脱能力太差,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土壤和沉积物样品,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。

5.6.2.4 样品除硫和除脂

某些沉积物样品中含有硫,对仪器分析可能产生干扰。除硫的方法有铜丝法和铜粉法两种,铜丝或铜粉在使用前需要活化,具体过程如下: 2 mol/L 稀盐酸浸泡 5 min,再使用高纯

水洗 3 次，去除残留的酸，最后用甲醇洗涤两次。对于土壤中的 HBCDs 和 TBBPA 来说，拟采用加压流体的提取方式，提取溶剂为丙酮/正己烷（V/V，1/1），可以在样品提取液中加入铜丝或铜粉来除硫。

若样品基质复杂，含有大量有机质和脂类物质，可以采用凝胶渗透色谱法（GPC）、酸性硅胶或加入浓硫酸使有机质沉淀变质后分离等。为简化净化流程，在此选择酸性硅胶，与后续硅胶柱合并处理。

5.6.2.5 样品浓缩

使用旋转蒸发器或氮吹仪对样品进行浓缩。提取液的溶剂为丙酮/正己烷（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 后加入 10 mL 正己烷再浓缩至 1 mL 重复 2 次，即可。对于目标物净化环节的洗脱液，使用浓缩装置将洗脱液浓缩至 1 mL，加入 10 mL 甲醇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，使用甲醇定容至 1 mL，加入 20.0 μ L 进样内标标准使用液后过 0.22 μ m 针头式过滤器，漩涡混匀，上机分析。

5.6.2.6 空白

采用 10 g 石英砂代替样品，按照与试样相同的步骤开展试验。

5.7 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 法分析土壤和沉积物中的 HBCDs 和 TBBPA。

采用液相色谱串联质谱法对 HBCD 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，质谱部分包括各项质谱参数，以及最重要的监测离子对。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，最后是液相部分的各参数对响应的影响。下文将首先结合调研结果和测试内容，从确定最佳离子对开始，继而优化各项质谱参数，最终着手调整液相的相关设置。

5.7.1 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。

5.7.2 质谱参数

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。仪器模式质谱参数下确定监测目标化合物的采集模式以及后续的离子对。

- 色谱柱：安捷伦公司的 C₁₈ 色谱柱，2.1 mm × 100 mm，1.8 μ m
- 流动相：A：水，B：乙腈

- 流速：0.3 mL/min
- 柱温：35 °C
- 进样量：5 μ L
- 采用 75% 的乙腈和 25% 的水等度洗脱

5.7.2.1 采集模式的确定

大量关于 HBCDs 和 TBBPA 的液相色谱串联质谱的分析方法，质谱段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 5-17 展示了 1.0 μ g/mL 时，HBCD 和 TBBPA 在正负模式下的全扫描质谱图，从中明显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。

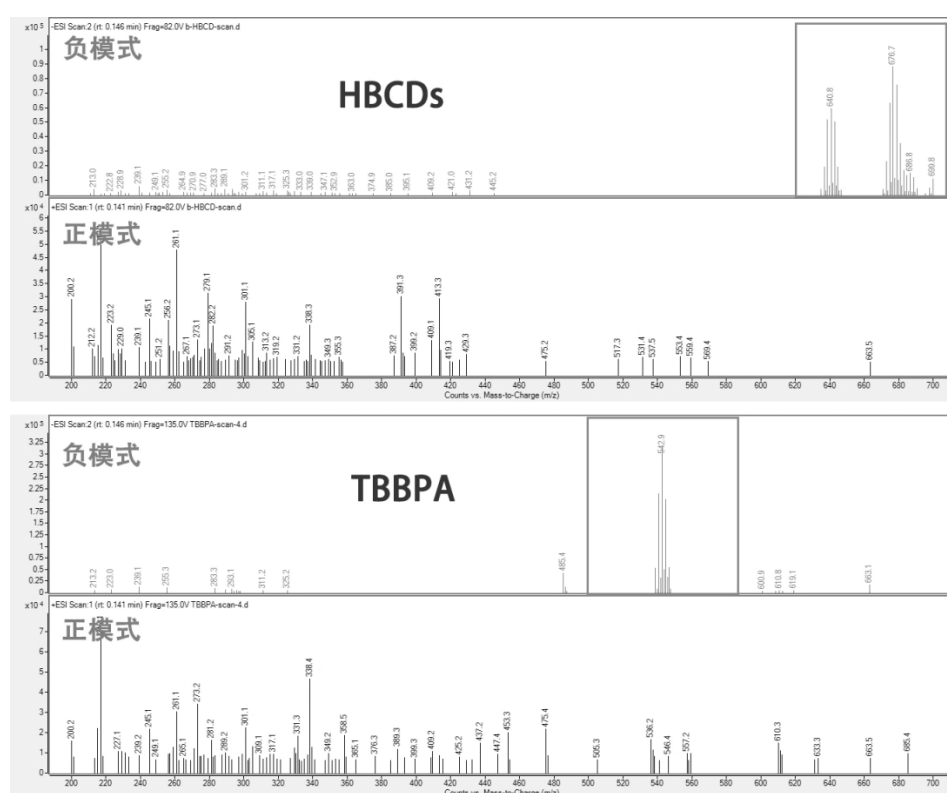


图 5-17 正负采集模式下 HBCD 和 TBBPA 的质谱图

5.7.2.2 母离子的确定

HBCD 和 TBBPA 的精确质量数分别为 641.64473 和 543.75298。从图 5-15 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 $[M+Cl]^-$ ，这与其他文献 [38, 55, 115, 148] 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 [122]，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) [55, 154]。由于 HBCDs 子中有 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 ^{79}Br 和 ^{81}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 5-16），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 $[\text{M-H}]^-$ ，且不存在其他加和峰。TBBPA 含有 4 个 Br，因此 $[\text{M-H}]^-$ 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 5-18），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。

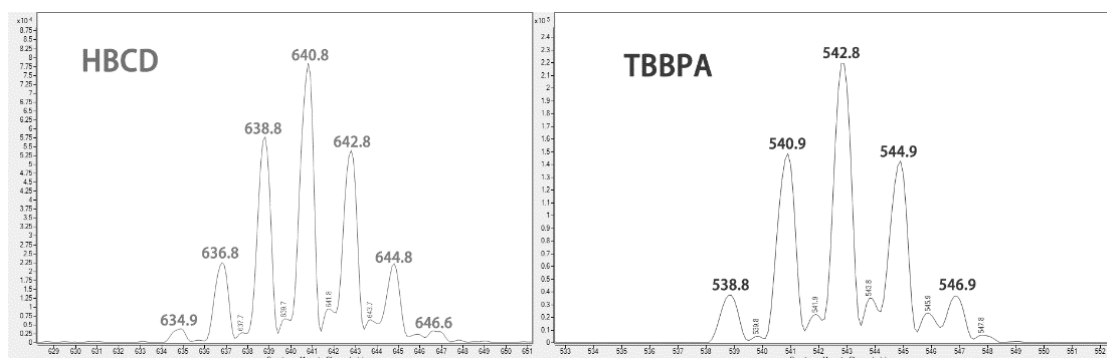


图 5-18 HBCD 和 TBBPA 的分子离子峰簇

5.7.2.3 离子对的筛选

以计算的 $[\text{M-H}]^-$ 质荷比 640.6 为 HBCD 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 $[\text{Br}]^-$ ，这与文献中选择 HBCD 测试的离子对相同，见表 3-12。 $[\text{Br}]^-$ 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，后文只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 $[\text{M-H}]^-$ ，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 ($[\text{Br}]^-$)、 m/z 290.8 ($[\text{C}_9\text{H}_8\text{OBr}_2]^-$)、 m/z 417.7 ($[\text{C}_{13}\text{H}_9\text{OBr}_3]^-$)、 m/z 447.8 ($[\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{OBr}_3]^-$)，以及各自对应的同位素离子簇（图 5-19）。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 $[\text{Br}+\text{OH}]^-$ ，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 291 的离子产生最稳定的信号，建议作为定性离子，其他的可以增加稳定的碎片 $[\text{Br}]^-$ 。

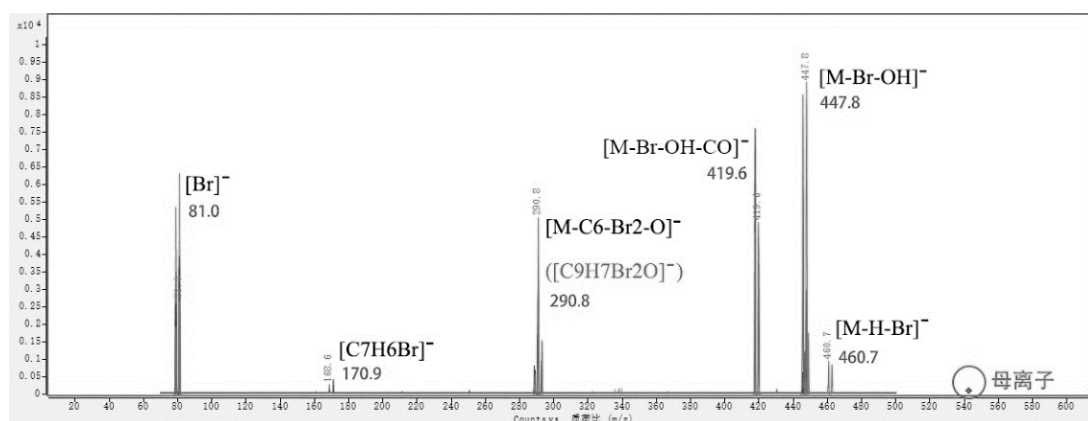


图 5-19 TBBPA 母离子的二级碎片离子

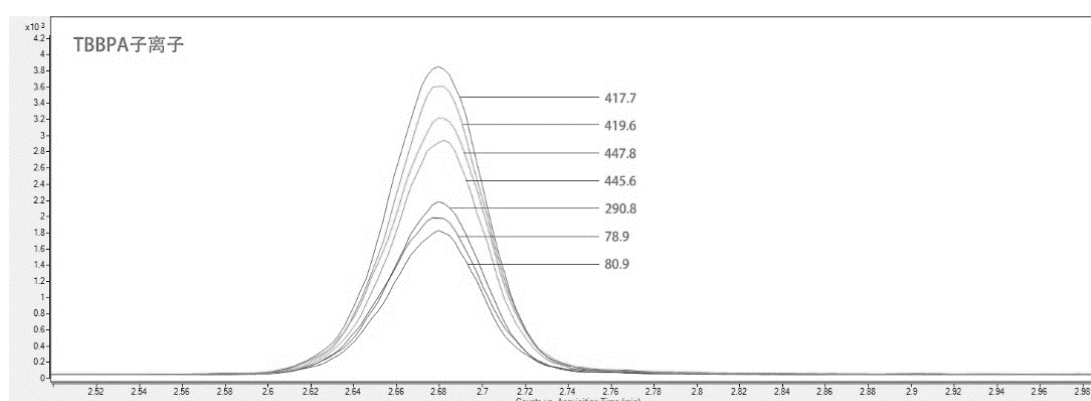


图 5-20 最佳碰撞能下 TBBPA 主要二级子离子的提取离子色谱图

5.7.2.4 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，找寻最佳的子离子及对应的碰撞能。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 5-11 所示。

表 5-11 HBCDs 和 TBBPA 分析的采集参数

序号	化合物名称	定量离子对 (<i>m/z</i>)	定性离子对 (<i>m/z</i>)	Fragmentor (V)	碰撞能量 (V)	扫描时间 (ms)
1	α -HBCD	640.6→79.0	640.6→81.0	80	17/10	70
2	$^{13}\text{C}_{12}$ - α -HBCD	652.6→79.0	652.6→81.0	80	11/21	70
3	β -HBCD	640.6→79.0	640.6→81.0	80	17/10	70
4	$^{13}\text{C}_{12}$ - β -HBCD	652.6→79.0	652.6→81.0	80	11/21	70

序号	化合物名称	定量离子对 (<i>m/z</i>)	定性离子对 (<i>m/z</i>)	Fragmentor (V)	碰撞能量 (V)	扫描时间 (ms)
5	γ -HBCD	640.6→79.0	640.6→81.0	80	17/10	70
6	¹³ C ₁₂ - γ -HBCD	652.6→79.0	652.6→81.0	80	11/21	70
7	TBBPA	542.7→417.7	542.7→ 79.0/291.0	200	46/40/67	70
8	¹³ C ₁₂ -TBBPA	554.7→430.7	554.7→296.7	200	40/40	70
9	D ₁₈ - α -HBCD	658.6→79.0	658.6→81.0	80	11/21	70

5.7.2.5 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 5-12 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 5-12 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。							

图 5-21~图 5-27 展示 7 个源参数的优化过程，在兼顾 HBCDs 异构体和 TBBPA 的情况下，获得的同时分析两种目标物的最佳源参数，如下所述。

- 鞘气温度：340 ℃
- 鞘气流速：11 L/min
- 喷嘴电压：2000 V
- 毛细管电压：1500 V
- 雾化气压力：2.4×10⁵ Pa

- 干燥气温度：280 °C
- 干燥气流速：6 L/min

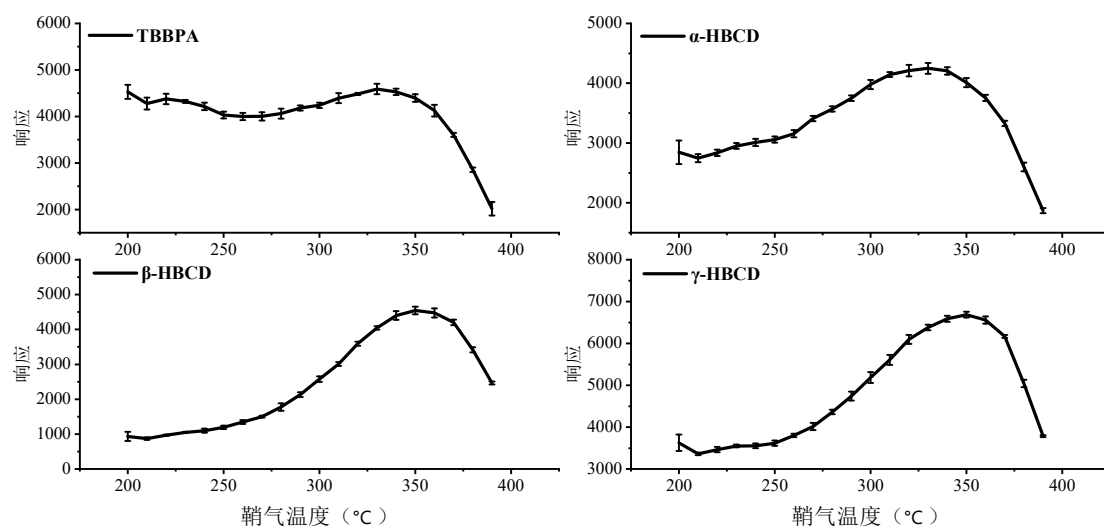


图 5-21 不同鞘气温度下目标物的响应变化趋势

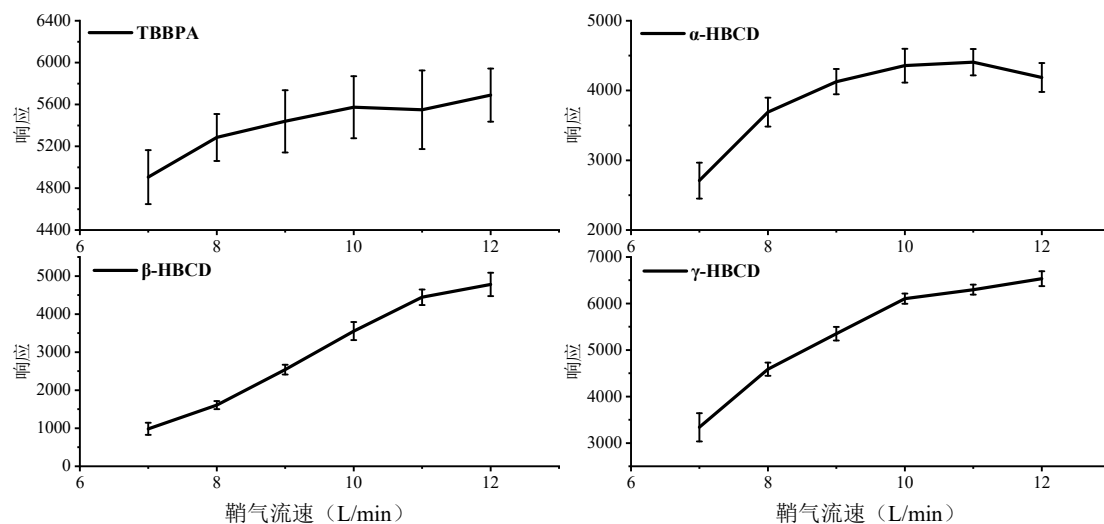


图 5-22 不同鞘气流速下目标物的响应变化趋势

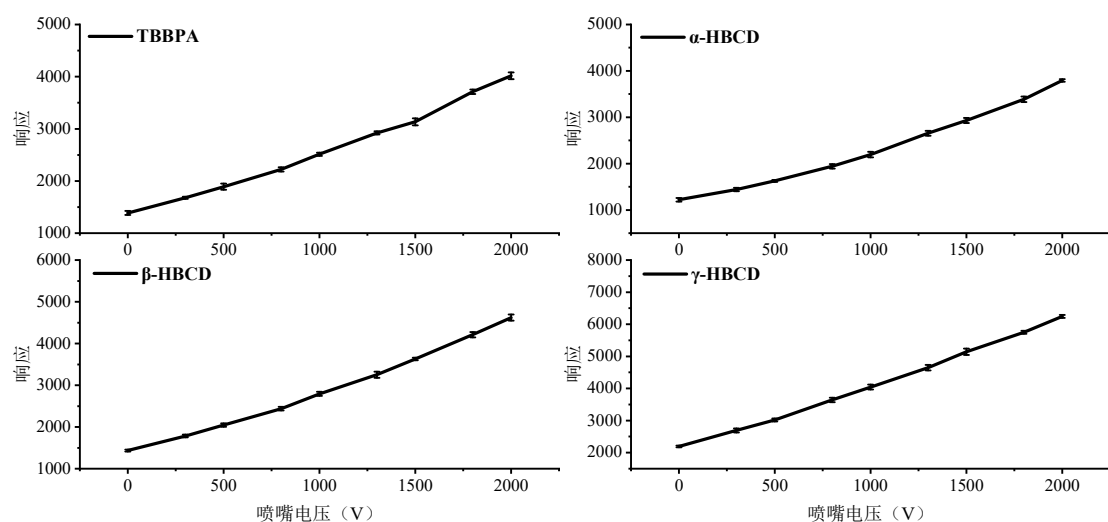


图 5-23 源参数毛细喷嘴电压对目标物的响应趋势

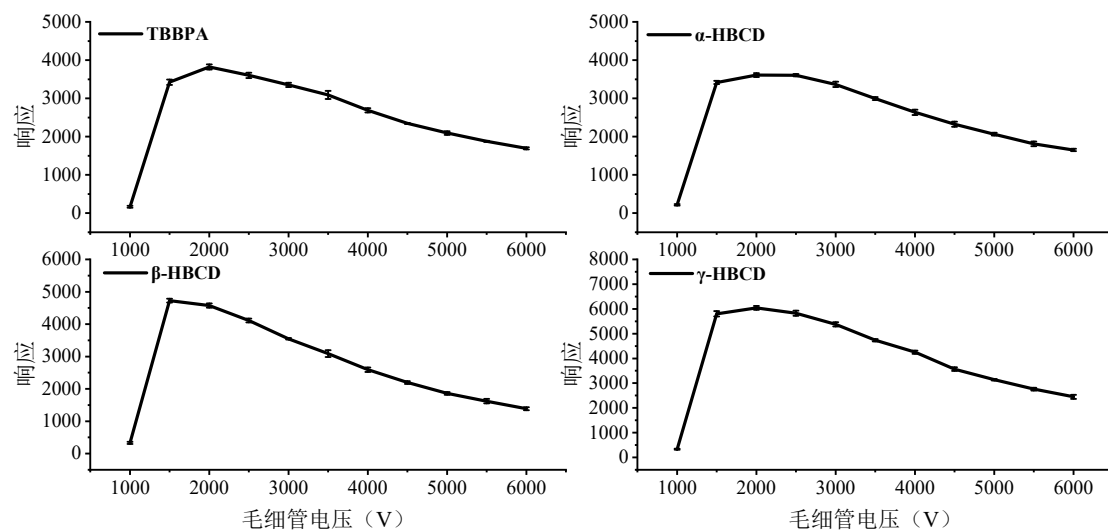


图 5-24 源参数毛细管电压对目标物的响应趋势

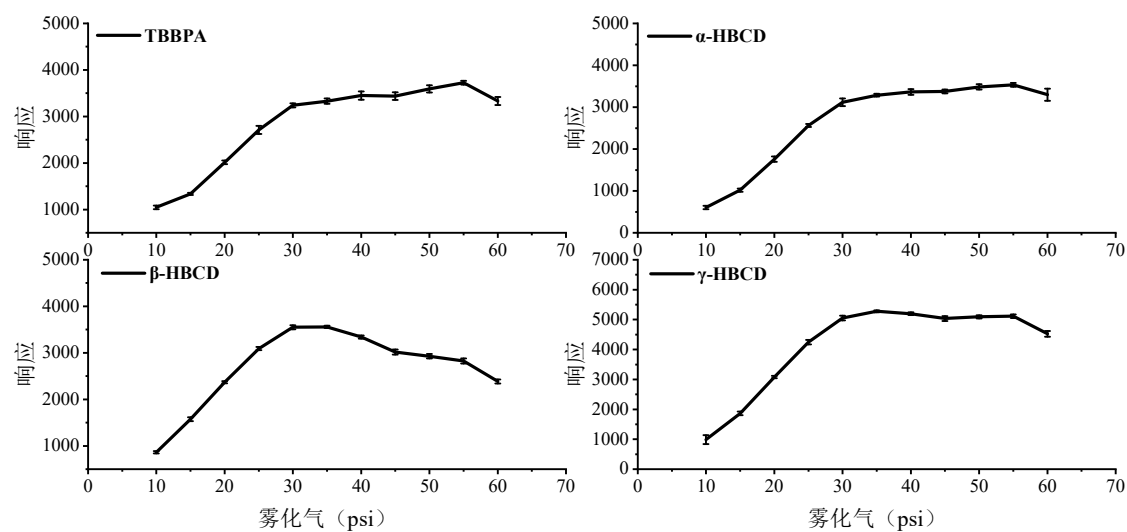


图 5-25 源参数雾化器对目标物的响应趋势

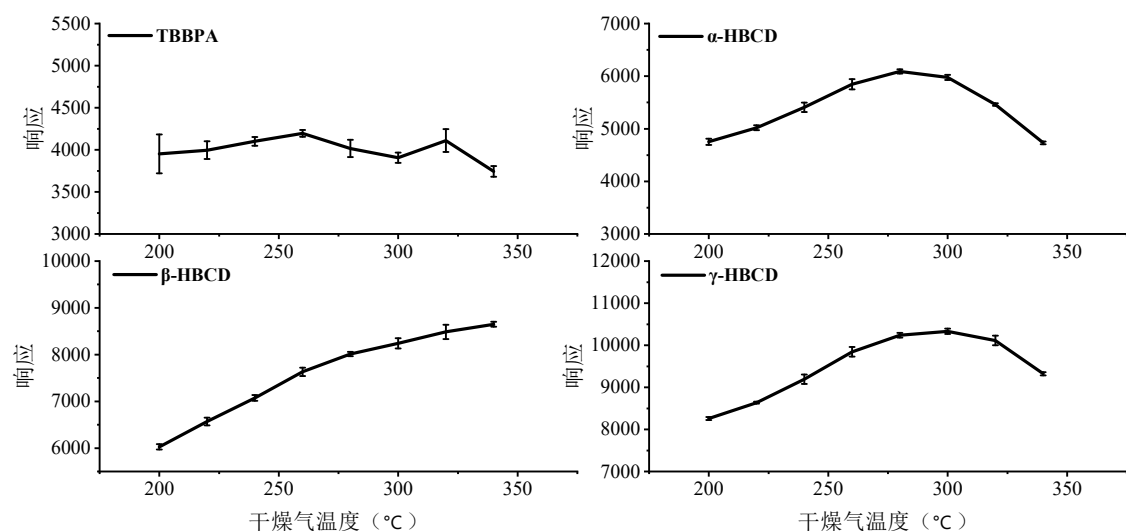


图 5-26 源参数干燥器温度对目标物的响应趋势

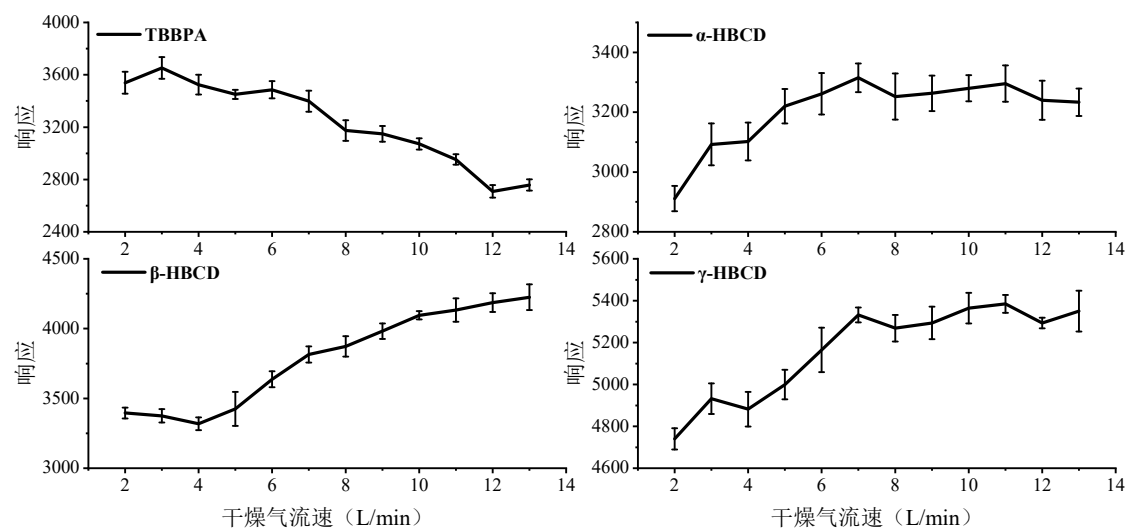


图 5-27 源参数干燥器流速对目标物的响应趋势

5.7.3 液相参数

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。

5.7.3.1 流动相的选择

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 5-13 列出了流动相的配比情况。

图 5-28~5-30 展示了在最佳 HBCDs 和 TBBPA 质谱参数下,各种流动相的响应。

表 5-13 4 种不同类型的流动相配比

编号	A 相（水相）	B 相（有机相）
1	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

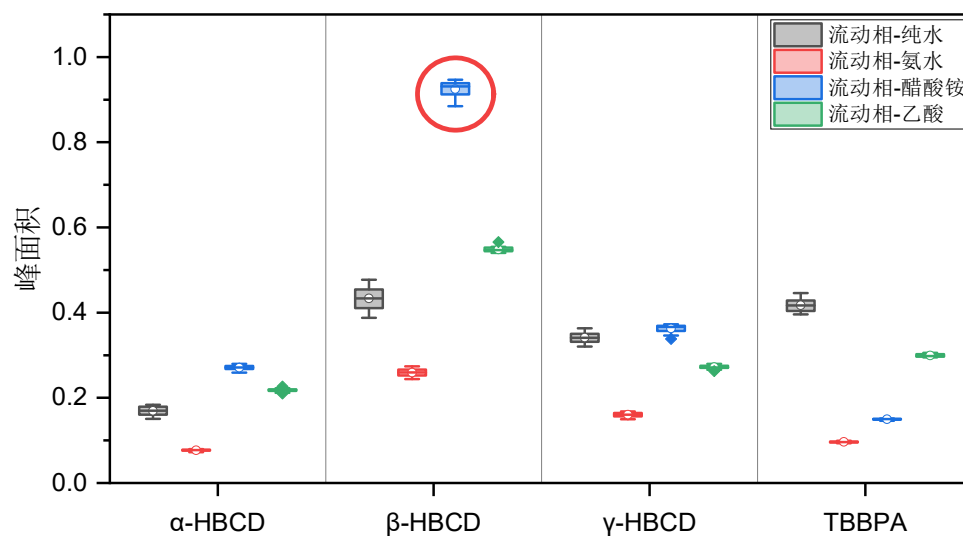


图 5-28 最佳 HBCDs 源参数下不同流动相的目标物响应

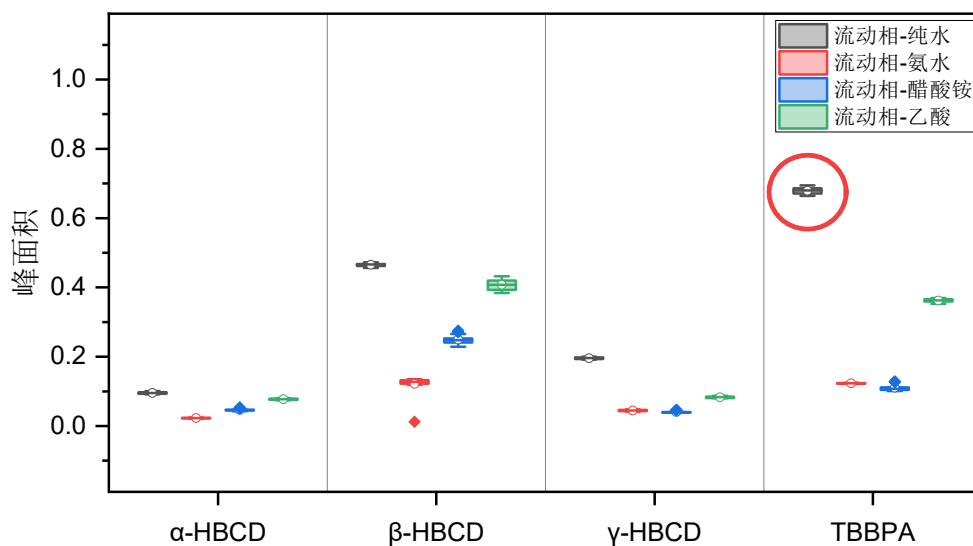


图 5-29 最佳 TBBPA 源参数下不同流动相的目标物响应

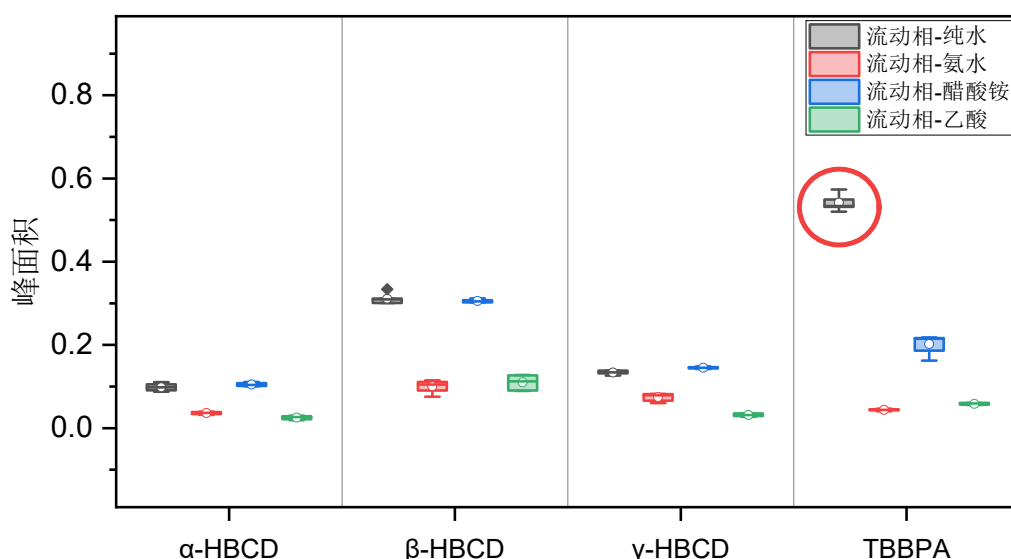


图 5-30 最佳 HBCDs 和 TBBPA 源参数下不同流动相的目标物响应

从上述图 5-28~图 5-30 可以看出, 在最佳 HBCDs 质谱参数下, 流动相中添加醋酸铵缓冲溶液能够显著提高 HBCDs 异构体的响应, 其次在酸性 pH 值下也有高的响应值, 但是不同异构体之间有所差异, γ -HBCD 在纯水下的响应更好, 而氨水存在的碱性环境, HBCDs 和 TBBPA 的响应都是最差的, 最佳 TBBPA 响应对应纯水的流动相。在最佳 TBBPA 质谱参数下, 流动相中不调节 pH 值, 不添加缓冲溶液, 4 个目标物的响应均最高, 其次为酸性条件下的水平。而在最佳 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、甲醇水溶液下的等度洗脱情况, 见图 5-31~图 5-33。从中可以看出, 在乙腈存在的情况下, 即使在 90%乙腈条件下, β -HBCD 和 γ -HBCD 也能得到明显地基线分离, 而 α -HBCD 和 β -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 α -HBCD 和 β -HBCD 的分离效果优于 β -HBCD 和 γ -HBCD 的分离度。为此, 配制乙腈/甲醇 (V/V, 1/1) 的混合有机相, 进行相同比例的等度洗脱实验, 如图 5-33 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^[88] (见图 5-34)。

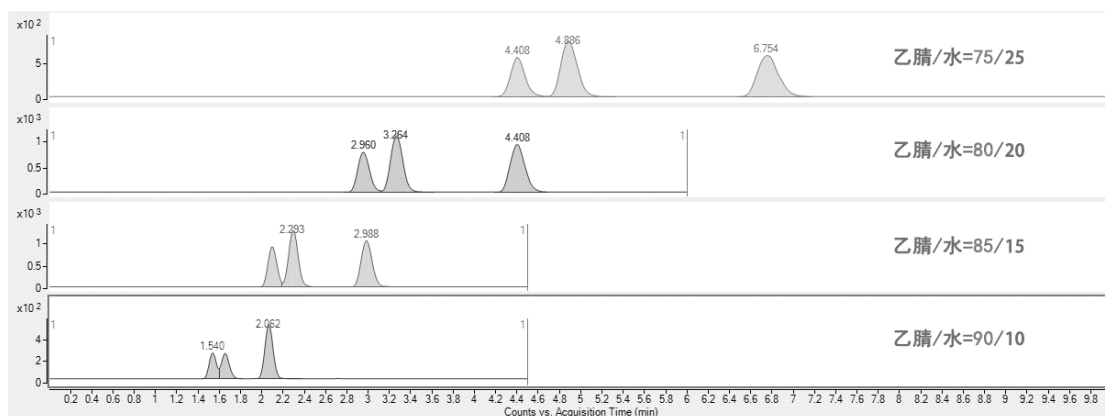


图 5-31 乙腈与水不同配比时下 HBCDs 异构体之间的分离情况

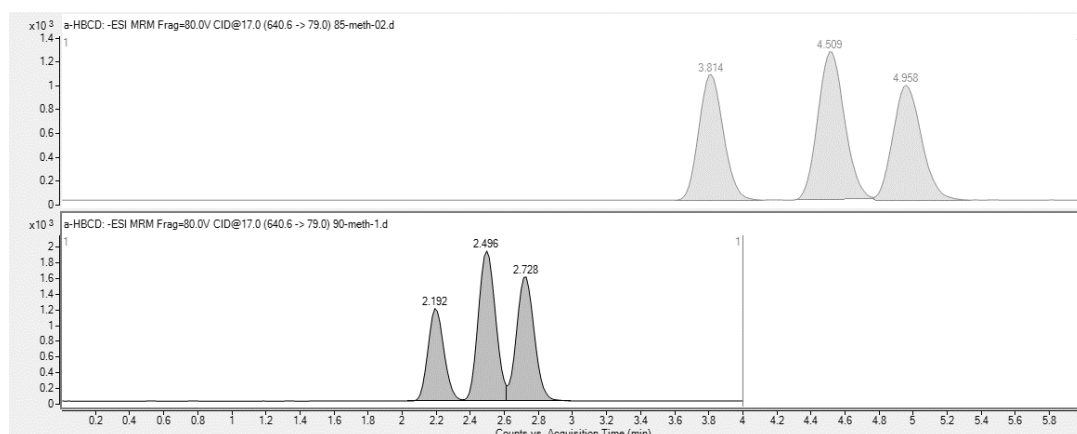


图 5-32 甲醇与水不同配比时下 HBCDs 异构体之间的分离情况

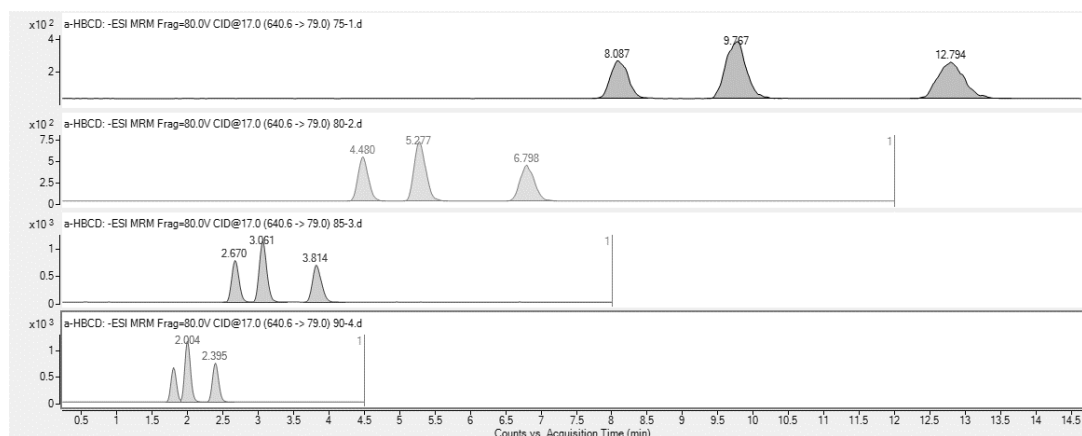
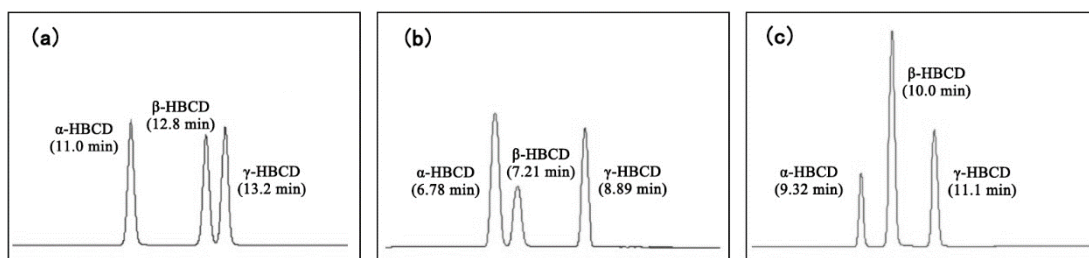


图 5-33 乙腈/甲醇 (V/V, 1/1) 与水不同配比下 HBCDs 异构体之间的分离情况



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

图 5-34 文献^[95]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。

5.7.3.2 柱温箱的优化

柱温箱影响目标物在色谱柱的分配和分离，文献中提到的柱温箱温度有 30 °C、35 °C 和 40 °C 等。本编制说明从 25.5 °C 对柱温箱的影响进行优化，其结果见图 5-35 和图 5-36。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 °C 时，响应最高，这与文献报道的柱温箱 35 °C^[155]比较接近，本方法采用中间值 35 °C 作为最佳的柱温箱温度。

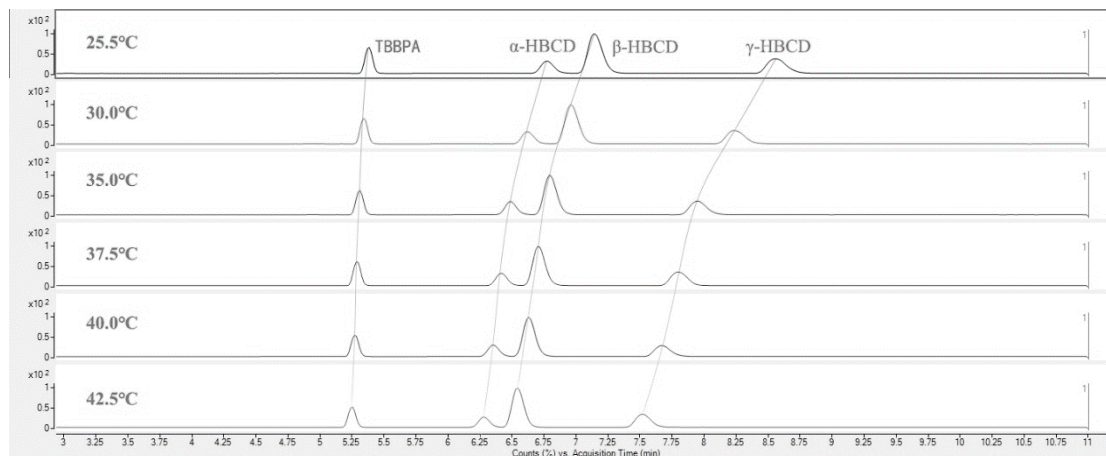


图 5-35 不同柱箱温度下目标化合物的总离子流图

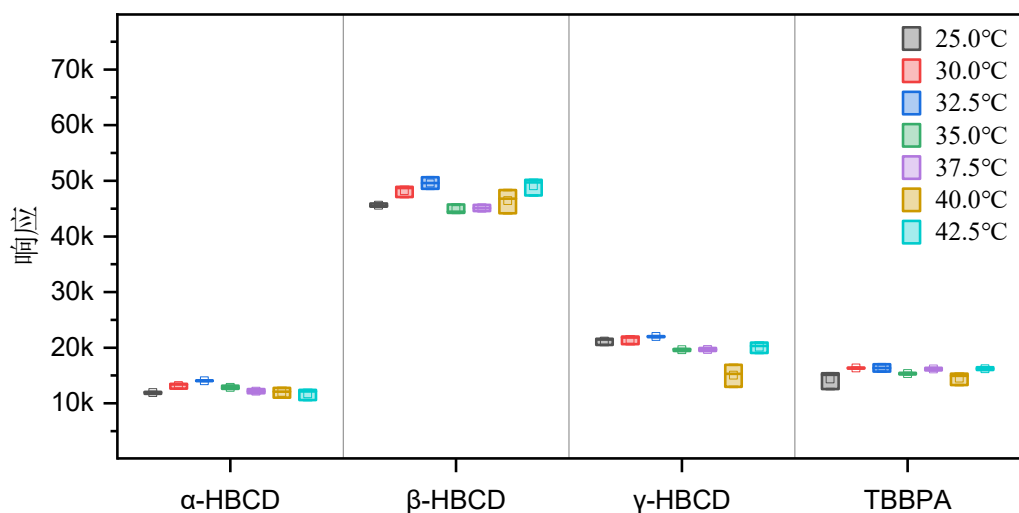


图 5-36 不同柱箱温度下目标化合物的响应

5.7.3.3 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标准使用液（ $^{13}\text{C}_{12}$ - α -HBCD、 $^{13}\text{C}_{12}$ - β -HBCD、 $^{13}\text{C}_{12}$ - γ -HBCD 和 $^{13}\text{C}_{12}$ -TBBPA）和进样内标标准使用液（ D_{18} - α -HBCD）的色谱图，见图 5-37。从汇总表 5-14 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向上修约至 0.2 min，对于相对保留时间不作要求。

表 5-14 提取内标和进样内标标准使用液保留时间的变化情况

内标	标准溶液	实际样品			相对误差 (%)
		均值	范围	RSD (%)	
$^{13}\text{C}_{12}$ - α -HBCD	5.78	5.77	5.68-5.78	0.24	-0.24
$^{13}\text{C}_{12}$ - β -HBCD	6.09	6.07	6.06-6.11	0.15	-0.24
$^{13}\text{C}_{12}$ - γ -HBCD	7.15	7.14	7.11-7.19	0.16	-0.23
$^{13}\text{C}_{12}$ -TBBPA	4.11	4.09	4.08-4.21	0.38	-0.27
D_{18} - α -HBCD	5.69	5.67	5.62-5.69	0.17	-0.21

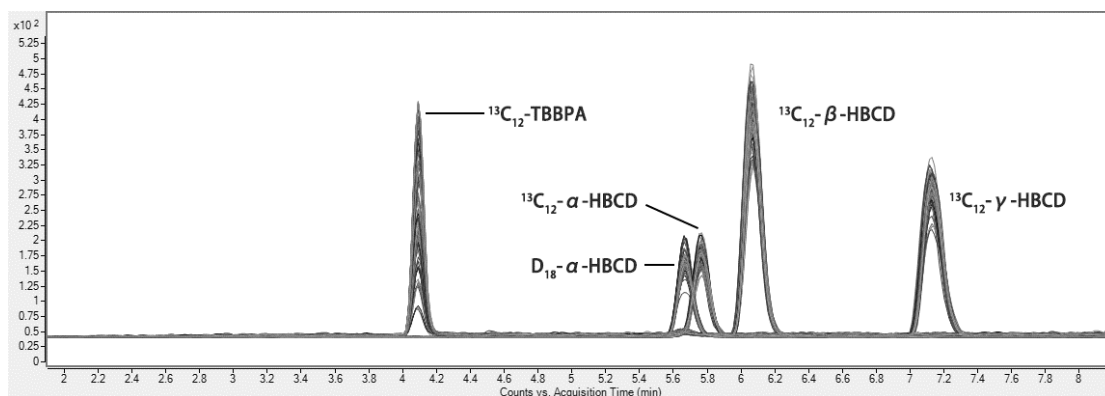


图 5-37 90 个实际样品中提取内标和进样内标使用液叠加的色谱图

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 5-15 为测定目标物的梯度洗脱程序，其中流动相 A 为纯水，流动相 B 为乙腈。

表 5-15 梯度洗脱程序

时间 (min)	流速 (mL/min)	比例 A (%)	比例 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

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 5-38 展示了标准溶液的总离子流图，以及自然态 HBCD 和 TBBPA 的色谱图。从中可以看到，HBCD 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 HBCD 和 TBBPA。

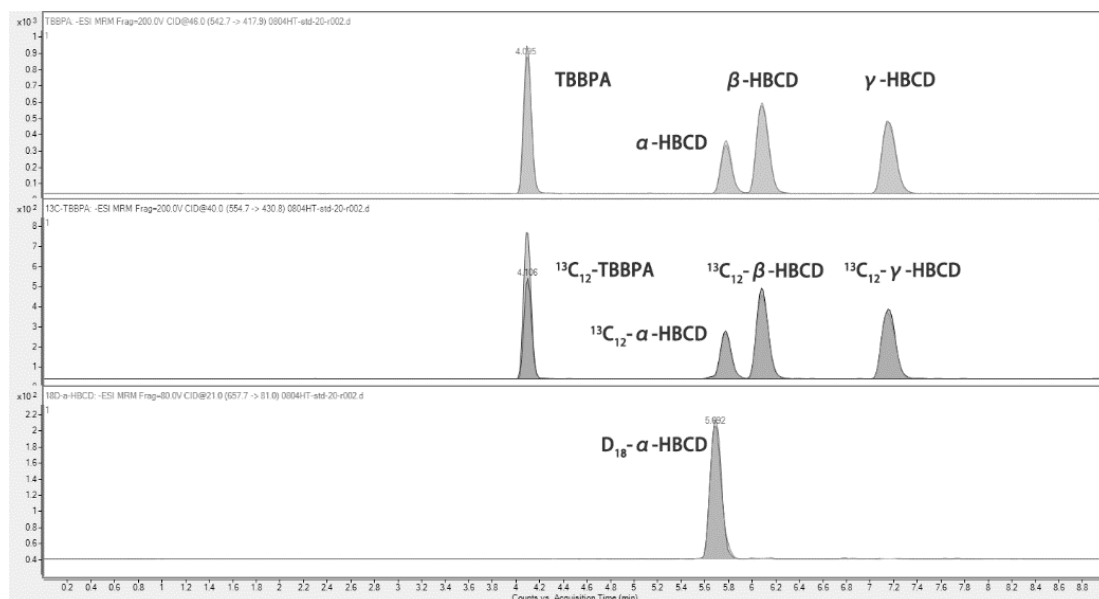


图 5-38 六溴环十二烷和四溴双酚 A 的总离子流图

5.7.3.4 进样体积的影响

进样体积 1 μL ~20 μL 范围内 HBCDs/TBBPA 峰面积数据见表 5-16，进样量变化对应 HBCDs/TBBPA 峰面积变化趋势图见图 5-38。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 μL 时，不再呈线性增强。对于 β -HBCD 来说，出现了符合二次曲线的高度拟合趋势 ($r=0.999$)。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 μL 后，溶剂效应增强，导致 HBCDs 色谱峰形不规则（见图 5-40），综合考虑进样量确定为 5.0 μL 。

表 5-16 不同进样量对应 HBCDs 和 TBBPA 峰面积

进样量 (μL)	目标物			
	TBBPA	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD
1	562 $\pm$ 33	302 $\pm$ 22	429 $\pm$ 26	429 $\pm$ 33
2	1241 $\pm$ 63	747 $\pm$ 96	975 $\pm$ 67	998 $\pm$ 77
5	3149 $\pm$ 121	1885 $\pm$ 78	2448 $\pm$ 98	2553 $\pm$ 75
10	6729 $\pm$ 124	3876 $\pm$ 32	4894 $\pm$ 94	5409 $\pm$ 105
20	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。				

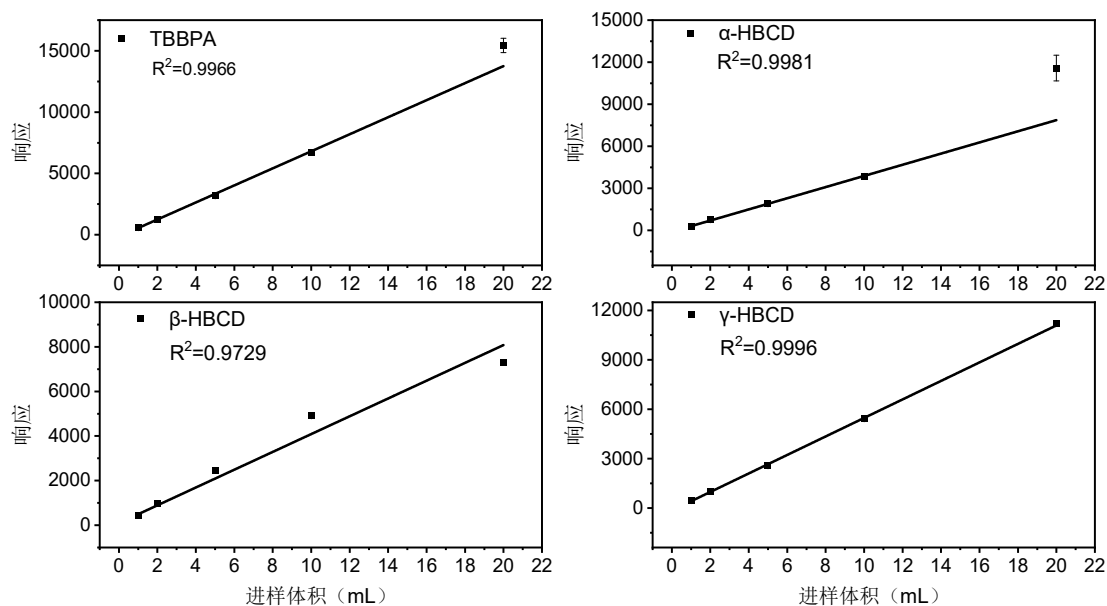


图 5-39 进样量变化对应 HBCDs 和 TBBPA 峰面积变化趋势图

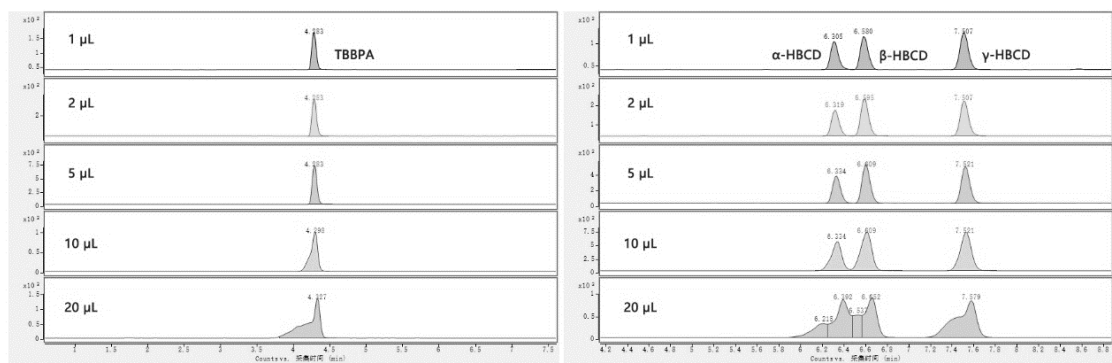


图 5-40 进样量为 1.0 μL 及 20.0 μL 对应 HBCDs/TBBPA 色谱图

5.7.3.5 线性范围的变化

校准标准溶液系列：分别取 1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100 μL、150 μL 标准使用液，加入 20.0 μL 提取内标使用液和 20.0 μL 的 D₁₈-α-HBCD 进样内标使用液，使甲醇定容至 1 mL，得到 HBCD 和 TBBPA 浓度为 1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100、150 ng/mL 的校准标准溶液系列。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 5-17。最终确定线性范围为 2.0 ng/mL~150 ng/mL。

表 5-17 不同范围的标准曲线和相对响应因子法参数

线性范围	线性回归法	平均相对响应因子法
	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
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。

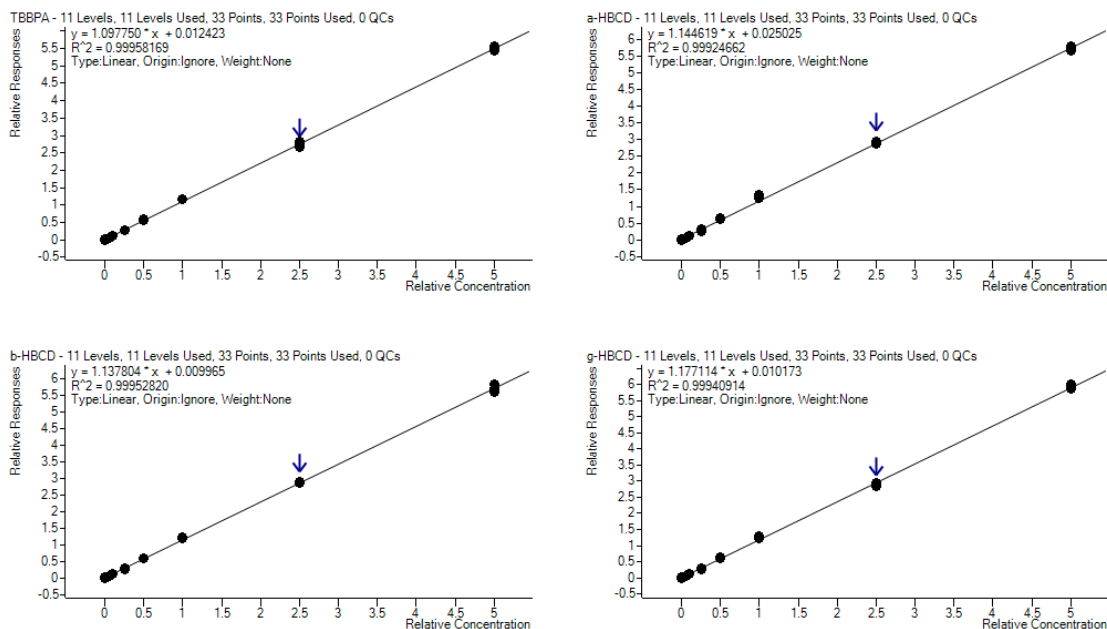


图 5-41 HBCDs 和 TBBPA 的标准曲线 (1~100 ng/mL)

5.7.4 基质效应的测试

取 6 个不同类型的样品（见图 5-42），各 10 g，按照前述流程进行提取和净化，浓缩转溶过膜后定容至 1 mL，并加入 20 ng 的 HBCDs/TBBPA 和 20 ng 碳代同位素替代物标准物质，同时在 1 mL 甲醇溶液中也添加同等质量的标准物质，上机测试。通过公式（1）计算样品的基质效应，见表 5-18。

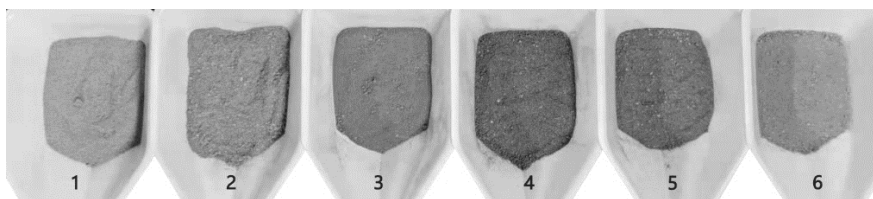


图 5-42 不同类型的土壤样品

基质效应（Matrix Effect, ME）的测试：使用萃取净化后的目标物的峰面积与标准溶液中目标物的峰面积进行对比，公式（1）如下所述。

$$ME = \frac{A_S - A_{SP}}{A_S} \times 100 \tag{1}$$

式中：ME——基质效应，%；
A_S——标准溶液中目标物的峰面积；
A_{SP}——样品萃取液中目标物的峰面积。

表 5-18 目标化合物 HBCD 和 TBBPA 的基质效应

基质类型	目标物			
	TBBPA	α-HBCD	β-HBCD	γ-HBCD
Soil-1	19.9%（↓）	9.72%（↓）	4.58%（↓）	3.39%（↓）
Soil-2	18.5%（↓）	16.4%（↓）	13.0%（↓）	-2.52%（↑）
Soil-3	2.13%（↓）	5.85%（↓）	-8.53%（↑）	-8.06%（↑）
Soil-4	23.9%（↓）	13.5%（↓）	12.7%（↓）	-1.07%（↑）
Soil-5	16.1%（↓）	16.5%（↓）	12.3%（↓）	-7.08%（↑）
Soil-6	14.1%（↓）	14.8%（↓）	12.8%（↓）	-0.85%（↑）

注：↑指基质增强，↓指基质抑制。

表 5-17 显示以绝对面积来计算，样品的基质效应低于 23.9%。本方法为同位素稀释法，当以各自目标物对应的碳代同位素进行定量计算，计算的浓度与甲醇溶剂的浓度进行对比，浓度变化的相对大小见图 5-43。结果显示，基于同位素内标计算的浓度，相对于空白基质浓度的相对偏差绝对值小于 4%，从而说明，本方法采用的同位素稀释法，即使在基质存在的情况下，定量的准确性不受影响，即不受基质效应影响。

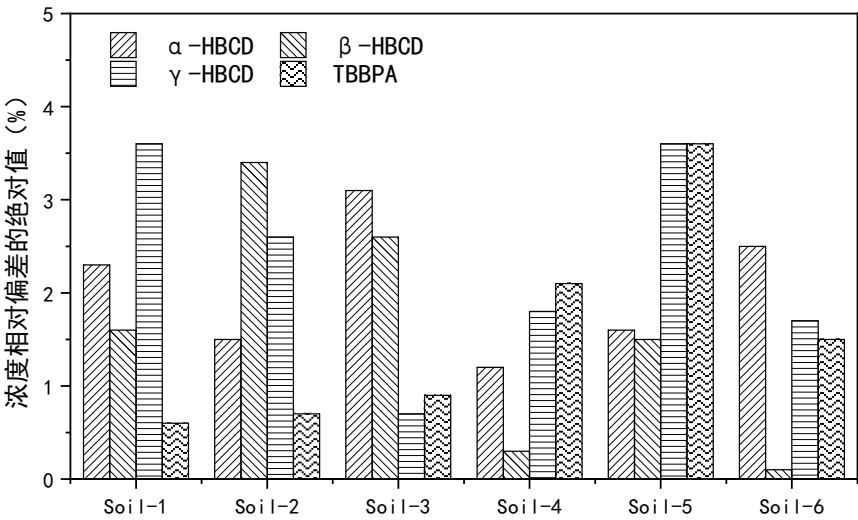


图 5-43 基于同位素内标计算的浓度相对空白基质浓度相对偏差的绝对值

5.7.5 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 5-44 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。

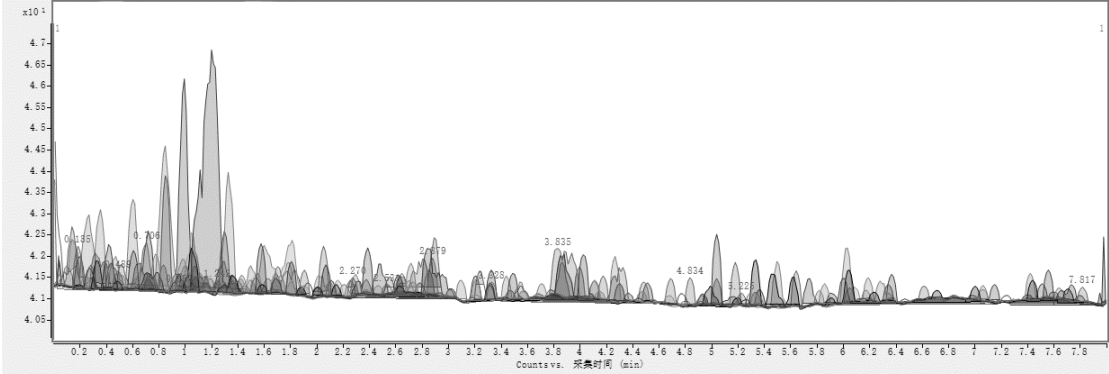


图 5-44 浓缩 100 倍的甲醇的总离子流图

5.8 结果计算

5.8.1 定性

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，偏差应 ≤ 0.2 min。

比较试样中某目标化合物定性离子对的相对丰度 ($K_{\text{sam},i}$) 与浓度接近的标准溶液中定性离子对相对丰度 ($K_{\text{std},i}$)，样品中某目标化合物定性离子对的相对丰度 $K_{\text{sam},i}$ 按照公式 (2) 计算。

$$K_{\text{sam},i} = \frac{A_{2,i}}{A_{1,i}} \times 100\% \tag{2}$$

式中： $K_{\text{sam},i}$ ——试样中某目标化合物 i 的定性离子对的相对丰度，%；

$A_{2,i}$ ——试样中某目标化合物 i 的定性离子对的峰面积；

$A_{1,i}$ ——试样中某目标化合物 i 的定量离子对的峰面积。

标准溶液中某目标化合物 i 的定性离子对的相对丰度 $K_{\text{std},i}$ 按照公式 (3) 计算。

$$K_{\text{std},i} = \frac{A_{\text{std}2,i}}{A_{\text{std}1,i}} \times 100\% \tag{3}$$

式中： $K_{\text{std},i}$ ——标准溶液中某目标化合物 i 的定性离子对的相对丰度，%；

$A_{\text{std}2,i}$ ——标准溶液中某目标化合物 i 的定性离子对的峰面积；

$A_{\text{std}1,i}$ ——标准溶液中某目标化合物 i 的定量离子对的峰面积。

统计实验过程中各种加标浓度及条件实验的土壤和沉积物样品中目标物的定性和定量离子比，结果见表 5-19。标准溶液中目标物的定性离子丰度比在 68.3%~101%之间，相对标准偏差在 3.1%~6.5%之间。大量实际样品定性离子丰度比测定结果的偏差范围在

-14.6%~24.1%之间，均小于 30%。从保守原则，和参考其他标准以 30%作为定性依据，本方法规定，当实际样品定性离子丰度比相对于标准溶液中偏差≤30%时，即可判定为样品中存在目标物。

表 5.19 标准溶液和实际样品中定性离子对的相对丰度（%）

目标物	标准溶液		实际样品		偏差	
	平均值	相对偏差	最小值	最大值	最小值	最大值
α-HBCD	96.3	5.9	81.5	112	-14.6	16.3
β-HBCD	101	3.9	90.7	114	-11.2	11.8
γ-HBCD	98.2	6.5	88.7	124	-11.0	24.1
TBBPA	68.3	3.1	56.3	74.0	-8.0	9.7

5.8.2 定量计算

5.8.2.1 平均相对响应因子的计算

按照公式（4）计算各浓度点目标化合物 i 的相对响应因子。

$$\text{RRF}_{s,ij} = \frac{\rho_{es,ij}}{\rho_{s,ij}} \times \frac{A_{s,ij}}{A_{es,ij}} \quad (4)$$

式中：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；

$\rho_{es,ij}$ ——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；

$A_{es,ji}$ ——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。

$$\overline{\text{RRF}}_{s,i} = \frac{\sum_{j=1}^n \text{RRF}_{s,ij}}{n} \quad (5)$$

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；

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（6）计算目标化合物 i 对应提取内标的相对响应因子。

$$\text{RRF}_{es,ij} = \frac{\rho_{is,j}}{\rho_{es,ij}} \times \frac{A_{es,ij}}{A_{is,j}} \quad (6)$$

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；

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

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

$A_{is,j}$ ——标准系列中第 j 点进样内标的定量离子对峰面积；

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

按照公式（7）计算目标化合物 i 对应提取内标的平均相对响应因子。

$$\overline{\text{RRF}}_{es,i} = \frac{\sum_{j=1}^n \text{RRF}_{es,ij}}{n} \quad (7)$$

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。

5.8.2.2 提取内标回收率的计算

按照公式（8）计算提取内标回收率。

$$R_{\text{es},i} = \frac{A_{\text{es},i}}{A_{\text{is},i}} \times \frac{\rho_{\text{is},i}}{\overline{\text{RRF}}_{\text{es},i}} \times \frac{1}{\rho_{\text{es},i}} \times 100\% \quad (8)$$

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。

5.8.2.3 试样中目标化合物浓度的计算

试样中目标化合物的质量浓度按公式（9）计算。

$$\rho_{\text{c},i} = \frac{A_{\text{c},i}}{A_{\text{es},i}} \times \frac{\rho_{\text{es},i}}{\overline{\text{RRF}}_{\text{s},i}} \quad (9)$$

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；
 $A_{\text{es},i}$ ——试样中对应提取内标的定量离子对峰面积；
 $\rho_{\text{es},i}$ ——试样中提取内标的质量浓度，ng/mL；
 $\overline{\text{RRF}}_{\text{s},i}$ ——目标化合物 i 的平均相对响应因子。

5.8.2.4 土壤样品中目标物浓度的计算

土壤样品中目标化合物的质量浓度按公式（10）计算。

$$w_{1,i} = \frac{\rho_i \times V_c}{m_1 \times w_{\text{dm}}} \quad (10)$$

式中： $w_{1,i}$ ——土壤样品中目标化合物 i 的质量浓度，μg/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。

5.8.2.5 沉积物样品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（11）计算。

$$w_{2,i} = \frac{\rho_i \times V_c}{m_2 \times (1-w)} \quad (11)$$

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 。

5.8.3 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。

5.9 方法特性参数

5.9.1 方法检出限

本实验室按照样品分析的全部步骤，首先进行全程序空白实验，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 7 平行测定。计算 n 次平行测定的标准偏差，按照前文所述不同情况下的结果计算方法检出限。HBCDs 和 TBBPA 测试结果见表 5-20。 α -HBCD、 β -HBCD 和 γ -HBCD 的方法检出限分别为 0.06、0.04 和 0.04 $\mu\text{g/kg}$ ，TBBPA 检出限为 0.06 $\mu\text{g/kg}$ ，样品浓度为 0.2 $\mu\text{g/kg}$ ，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。

当取样量为 10.0 g 时，定容体积为 1.0 mL 时， α -HBCD 的方法检出限为 0.06 $\mu\text{g/kg}$ ， β -HBCD 的方法检出限为 0.04 $\mu\text{g/kg}$ ， γ -HBCD 的方法检出限为 0.04 $\mu\text{g/kg}$ ，TBBPA 的方法检出限为 0.06 $\mu\text{g/kg}$ ； α -HBCD 的测定下限为 0.24 $\mu\text{g/kg}$ ， β -HBCD 的测定下限为 0.16 $\mu\text{g/kg}$ ， γ -HBCD 的测定下限为 0.16 $\mu\text{g/kg}$ ，TBBPA 的测定下限为 0.24 $\mu\text{g/kg}$ 。

本方法实验室内建立的方法检出限在 0.04 $\mu\text{g/kg}$ ~0.06 $\mu\text{g/kg dw}$ 之间，低于文献报道的环境背景浓度，因此能够满足我国履约监测的需要。单从数值上看，本方法给出的方法检出限比第 4 章表 3-14 和表 3-15 要高 1~2 个数量级，例如有文献给出土壤中 α -HBCD 的方法检出限为 0.003 $\mu\text{g/kg dw}$ 。其原因是文献中方法检出限（1）计算方法是基于 3 倍的信噪比，得到的是仪器检出限，而非全流程的方法检出限；（2）样品定容体积更小，进样量更大。例如文献报道^[73]沉积物中 HBCDs 三个异构体的方法检出限分别为 0.005 $\mu\text{g/kg dw}$ 、0.003 $\mu\text{g/kg dw}$ 和 0.003 $\mu\text{g/kg dw}$ ，对应的进样量是 10 μL ，定容体积是 0.2 mL。本方法采用安捷伦的高效液相色谱-三重四极质谱仪测定的 0.5 $\mu\text{g/mL}$ 的标准溶液，其中 HBCDs 三种异构体的信噪比分别为 42.5、160 和 55.3，对应的仪器方法检出限分别为 0.004 $\mu\text{g/kg dw}$ 、0.0009 $\mu\text{g/kg dw}$ 和 0.003 $\mu\text{g/kg dw}$ ，与文献报道的低的方法检出限相当。

表 5-20 方法检出限、测定下限测试数据表

平行样品编号		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA
测定结果 ($\mu\text{g/kg}$)	1	0.22	0.21	0.22	0.18
	2	0.19	0.21	0.20	0.17
	3	0.21	0.21	0.22	0.17
	4	0.22	0.21	0.22	0.18

平行样品编号		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA
	5	0.19	0.21	0.21	0.17
	6	0.23	0.24	0.22	0.21
	7	0.20	0.20	0.19	0.21
平均值 $\bar{X}_i$ ($\mu\text{g/kg}$)		0.21	0.21	0.21	0.18
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/kg}$)		0.02	0.01	0.01	0.02
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143
方法检出限 ($\mu\text{g/kg}$)		0.06	0.04	0.04	0.06
测定下限 ($\mu\text{g/kg}$)		0.24	0.16	0.12	0.24

5.9.2 方法精密度

分别进行空白基质低、中、高浓度加标测试,验证方法的精密度,详细数据见表 5-21~表 5-23。加标浓度分别为 0.5 $\mu\text{g/kg}$ 、2.0 $\mu\text{g/kg}$ 和 10.0 $\mu\text{g/kg}$ 时,测试结果的相对标准偏差分别为 4.42%~7.71%、2.24%~5.72%和 1.93%~4.48%;加标回收率分别为 95.6%~111%、92.9%~94.8%和 96.1%~97.4%。

表 5-21 精密度测试数据 (低浓度)

平行样品编号		浓度 (含量) 1: 0.50 $\mu\text{g/kg}$			
		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA
测定结果 ($\mu\text{g/kg}$)	1	0.56	0.56	0.62	0.46
	2	0.52	0.58	0.56	0.46
	3	0.54	0.54	0.58	0.50
	4	0.57	0.57	0.55	0.51
	5	0.50	0.55	0.50	0.46
	6	0.54	0.51	0.52	0.47
平均值 $\bar{X}_i$ ($\mu\text{g/kg}$)		0.54	0.55	0.55	0.48
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/kg}$)		0.02	0.02	0.04	0.02
相对标准偏差 RSD_i (%)		4.54	4.42	7.71	5.11
加标回收率 (%)		108	110	111	95.6

表 5-22 精密度测试数据 (中浓度)

平行样品编号		浓度 (含量) 2: 2.00 $\mu\text{g/kg}$			
		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA
测定结果 ($\mu\text{g/kg}$)	1	1.94	1.89	1.91	1.79
	2	2.02	1.88	1.91	1.97
	3	1.72	1.91	1.84	1.76
	4	1.80	1.97	1.87	1.89
	5	1.80	1.86	1.98	1.91
	6	1.86	1.86	1.82	1.91

平行样品编号	浓度（含量）2：2.00 µg/kg			
	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA
平均值 $\bar{X}_i$ (µg/kg)	1.86	1.90	1.89	1.87
标准偏差 S_i (µg/kg)	0.11	0.04	0.06	0.08
相对标准偏差 RSD_i (%)	5.72	2.24	3.01	4.26
加标回收率 (%)	92.9	94.8	94.4	93.6

表 5-23 精密度测试数据（高浓度）

平行样品编号		浓度（含量）3：10.0 µg/kg			
		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA
测定结果 (µg/kg)	1	10.4	9.75	9.69	9.22
	2	9.56	9.83	9.79	10.0
	3	9.54	9.96	10.0	9.84
	4	9.83	9.84	9.73	9.93
	5	9.70	9.43	9.49	9.26
	6	9.05	9.63	9.45	9.36
平均值 $\bar{X}_i$ (µg/kg)		9.67	9.74	9.70	9.61
标准偏差 S_i (µg/kg)		0.43	0.19	0.21	0.36
相对标准偏差 RSD_i (%)		4.48	1.93	2.16	3.77
加标回收率 (%)		96.7	97.4	97.0	96.1

5.9.3 方法正确度

调研结果显示，目前市场上还没有同时包含 HBCDs 和 TBBPA 的土壤或沉积物的标准样品，本方法选取实际样品进行目标物的添加来评估方法的准确度。

选取西藏地区农田土作为低浓度和中浓度实际土壤加标样品，某工业园区内的土壤作为中浓度和高浓度实际土壤加标样品，某海域底质作为低浓度和中浓度沉积物实际加标样品，某河流底质作为中浓度和高浓度实际河流沉积物加标样品。将上述土壤和沉积物样品经冷冻干燥、研磨、均质、过 60 目（0.25 mm）筛后，0 °C～6 °C 密封、避光保存。按照已建立的样品分析流程，开展不同浓度的加标实验，其结果见表 5-24～表 5-31。

环境背景土壤加标浓度为 0.50 µg/kg 和 2.00 µg/kg 时，测试结果的相对标准偏差分别为 3.74%～10.0%和 5.61%～10.6%，加标回收率为 105%～107%；生产企业周边土壤加标浓度为 2.00 µg/kg 和 10.0 µg/kg 时，测试结果的相对标准偏差分别为 2.52%～8.97%和 1.76%～3.22%，加标回收率为 94.8%～121%和 102%～110%；海洋沉积物加标浓度为 0.50 µg/kg 和 2.00 µg/kg 时，测试结果的相对标准偏差分别为 3.58%～4.42%和 1.88%～2.92%，加标回收率分别为 113%～117%和 95.3%～98.7%；河流沉积物加标浓度为 2.00 µg/kg 和 10.0 µg/kg 时，测试结果的相对标准偏差分别为 4.91%～7.97%和 1.84%～3.48%，加标回收率分别为 111%～116%和 108%～117%。

表 5-24 环境背景土壤加标测试结果（低浓度）

平行样品编号		加标浓度: 0.50 µg/kg			
		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA
环境背景土壤浓度 (µg/kg)		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
加标测定结果 (µg/kg)	1	0.57	0.53	0.60	0.52
	2	0.53	0.58	0.56	0.52
	3	0.65	0.58	0.63	0.59
	4	0.61	0.58	0.63	0.67
	5	0.58	0.55	0.58	0.57
	6	0.55	0.54	0.58	0.58
平均值 $\bar{x}_i$ (µg/kg)		0.58	0.56	0.60	0.58
标准偏差 S_i (µg/kg)		0.04	0.02	0.03	0.06
相对标准偏差 RSD_i (%)		6.94	3.74	4.77	10.0
加标回收率 $\bar{p}_i$ (%)		116	112	120	115

表 5-25 环境背景土壤加标测试结果（中浓度）

平行样品编号		加标浓度: 2.00 µg/kg			
		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA
环境背景土壤浓度 (µg/kg)		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
加标测定结果 (µg/kg)	1	2.03	2.02	1.96	1.95
	2	2.06	2.02	2.08	2.08
	3	1.95	1.97	2.09	2.00
	4	1.94	2.05	2.05	2.05
	5	2.34	2.16	2.15	2.36
	6	2.48	2.35	2.31	2.22
平均值 $\bar{x}_i$ (µg/kg)		2.13	2.10	2.11	2.11
标准偏差 S_i (µg/kg)		0.23	0.14	0.12	0.15
相对标准偏差 RSD_i (%)		10.6	6.78	5.61	7.29
加标回收率 $\bar{p}_i$ (%)		107	105	105	106

表 5-26 工业区土壤加标测试结果（中浓度）

平行样品编号		加标浓度：2.00 µg/kg			
		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA
工业区土壤浓度（µg/kg）		0.52	0.36	2.79	N.D.
测定结果 （µg/kg）	1	2.54	2.40	5.18	1.86
	2	2.63	2.56	5.33	1.83
	3	3.12	2.84	4.82	1.88
	4	3.04	2.84	4.88	1.92
	5	2.71	2.45	5.70	1.96
	6	2.58	2.54	5.32	1.93
平均值 $\bar{X}_i$ （µg/kg）		2.77	2.61	5.20	1.90
标准偏差 S_i （µg/kg）		0.25	0.19	0.32	0.05
相对标准偏差 RSD_i （%）		8.97	7.28	6.22	2.52
加标回收率 $\bar{p}_i$ （%）		112	112	121	94.8

表 5-27 工业区土壤加标测试结果（高浓度）

平行样品编号		加标浓度：10.0 µg/kg			
		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA
工业区土壤浓度（µg/kg）		0.52	0.36	2.79	N.D.
测定结果 （µg/kg）	1	11.2	11.9	13.4	10.7
	2	10.9	11.7	13.2	10.5
	3	11.1	10.9	12.7	10.7
	4	11.0	11.1	12.7	10.5
	5	10.7	11.5	13.0	10.3
	6	10.6	11.2	13.2	10.8
平均值 $\bar{X}_i$ （µg/kg）		10.9	11.4	13.0	10.6
标准偏差 S_i （µg/kg）		0.24	0.37	0.29	0.19
相对标准偏差 RSD_i （%）		2.16	3.22	2.24	1.76
加标回收率 $\bar{p}_i$ （%）		104	110	102	106

表 5-28 海洋沉积物加标测试结果（低浓度）

平行样品编号		加标浓度: 0.50 µg/kg			
		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA
海域底质浓度 (µg/kg)		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
加标测定 结果 (µg/kg)	1	0.60	0.56	0.56	0.58
	2	0.54	0.58	0.54	0.54
	3	0.58	0.61	0.58	0.62
	4	0.59	0.58	0.60	0.56
	5	0.58	0.57	0.56	0.56
	6	0.53	0.61	0.55	0.56
平均值 $\bar{X}_i$ (µg/kg)		0.57	0.59	0.56	0.57
标准偏差 S_i (µg/kg)		0.03	0.02	0.02	0.03
相对标准偏差 RSD_i (%)		5.16	3.58	3.67	4.42
加标回收率 $\bar{p}_i$ (%)		114	117	113	114

表 5-29 海洋沉积物加标测试结果（中浓度）

平行样品编号		加标浓度: 2.00 µg/kg			
		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA
海域底质浓度 (µg/kg)		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
加标测定 结果 (µg/kg)	1	2.03	1.99	2.01	1.84
	2	1.98	2.00	2.03	1.85
	3	1.95	1.99	1.92	1.94
	4	1.93	1.96	1.99	2.01
	5	1.99	1.92	1.84	1.95
	6	1.95	1.85	1.82	1.85
平均值 $\bar{X}_i$ (µg/kg)		1.97	1.95	1.93	1.91
标准偏差 S_i (µg/kg)		0.04	0.06	0.09	0.07
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.88	2.92	4.65	3.63
加标回收率 $\bar{p}_i$ (%)		98.7	97.6	96.7	95.3

表 5-30 河流沉积物加标测试结果（中浓度）

平行样品编号		加标浓度：2.0 µg/kg			
		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA
河流底质浓度（µg/kg）		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
加标测定 结果 （µg/kg）	1	2.37	2.32	2.37	2.38
	2	2.30	2.34	2.34	2.25
	3	2.10	1.98	2.23	2.05
	4	2.29	2.05	2.10	2.17
	5	2.44	2.42	2.46	2.20
	6	2.31	2.34	2.41	2.27
平均值 $\bar{x}_i$ （µg/kg）		2.30	2.24	2.32	2.22
标准偏差 S_i （µg/kg）		0.12	0.18	0.13	0.11
相对标准偏差 RSD_i （%）		5.01	7.97	5.57	4.91
加标回收率 $\bar{p}_i$ （%）		115	112	116	111

表 5-31 河流沉积物加标测试结果（高浓度）

平行样品编号		加标浓度：10.0 µg/kg			
		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA
河流底质浓度（µg/kg）		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
加标测定 结果 （µg/kg）	1	10.1	10.5	11.1	11.6
	2	10.8	10.8	11.3	11.9
	3	11.0	11.2	11.5	11.6
	4	11.1	11.4	11.5	11.9
	5	11.1	11.5	11.6	12.1
	6	10.6	11.1	11.7	11.2
平均值 $\bar{x}_i$ （µg/kg）		10.8	11.1	11.4	11.7
标准偏差 S_i （µg/kg）		0.38	0.35	0.21	0.31
相对标准偏差 RSD_i （%）		3.48	3.19	1.84	2.62
加标回收率 $\bar{p}_i$ （%）		108	111	114	117

5.10 索氏提取方法的特性指标

本方法也对使用索氏提取的方法进行了方法精密度和正确度的实验室内方法验证,选取背景地区农田土壤作为中浓度 $2.0 \mu\text{g/kg}$, 某工业园区内的土壤作为高浓度 $10.0 \mu\text{g/kg}$ 的实际土壤加标样品, 某海域沉积物作为低浓度 $0.50 \mu\text{g/kg}$, 某河流沉积物作为中浓度 $2.00 \mu\text{g/kg}$ 的实际沉积物加标样品, 按照样品分析流程, 开展不同浓度的加标实验, 其结果见表 5-32~表 5-35。

加标浓度为 $2.00 \mu\text{g/kg}$ 的环境背景地区农田土壤中目标物测试结果的相对标准偏差为 $5.31\% \sim 14.5\%$, 加标回收率为 $94.5\% \sim 100\%$; 加标浓度为 $10.0 \mu\text{g/kg}$ 的工业园区土壤中目标物测试结果的相对标准偏差为 $2.47\% \sim 12.6\%$, 加标回收率为 $89.6\% \sim 99.2\%$; 加标浓度 $0.50 \mu\text{g/kg}$ 为海洋沉积物中目标物测试结果的相对标准偏差为 $7.27\% \sim 12.7\%$, 加标回收率为 $88.4\% \sim 106\%$; 加标浓度为 $2.00 \mu\text{g/kg}$ 的河流沉积物中目标物测试结果的相对标准偏差为 $5.16\% \sim 10.9\%$, 加标回收率分别为 $84.9\% \sim 95.0\%$ 。

从上述测试结果可以看出, 索氏提取法测定的方法精密度和正确度数据, 与采用加压流体提取法得到的方法特性指标数据之间没有显著性的差异。

表 5-32 背景土壤加标测试结果 (中浓度)

平行样品编号		加标浓度: $2.0 \mu\text{g/kg}$			
		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA
背景土壤浓度 ($\mu\text{g/kg}$)		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
加标测定 结果 ($\mu\text{g/kg}$)	1	1.83	1.77	1.87	1.71
	2	1.86	1.91	1.87	1.82
	3	2.37	1.94	2.47	2.03
	4	1.99	1.77	1.92	2.17
	5	1.80	1.74	1.64	1.76
	6	2.16	1.71	1.82	1.86
平均值 $\bar{X}_i$ ($\mu\text{g/kg}$)		2.00	1.81	1.93	1.89
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/kg}$)		0.22	0.10	0.28	0.17
相对标准偏差 RSD_i (%)		11.2	5.31	14.5	9.19
加标回收率 $\bar{p}_i$ (%)		100	90.3	96.6	94.5

表 5-33 工业园区土壤加标测试结果（高浓度）

平行样品编号		加标浓度：10.0 µg/kg			
		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA
工业园区土壤浓度（µg/kg）		0.11	0.05	0.09	0.12
加标测定 结果 （µg/kg）	1	11.3	9.88	9.79	9.29
	2	10.6	9.57	9.79	9.82
	3	8.94	10.2	9.54	7.55
	4	10.7	9.66	9.86	10.3
	5	10.2	9.51	9.60	9.68
	6	8.32	9.88	9.17	7.78
平均值 $\bar{X}_i$ （µg/kg）		10.0	9.77	9.63	9.07
标准偏差 S_i （µg/kg）		1.15	0.24	0.25	1.15
相对标准偏差 RSD_i （%）		11.5	2.47	2.62	12.6
加标回收率 $\bar{p}_i$ （%）		99.2	97.2	95.3	89.6

表 5-34 海洋沉积物加标测试结果（低浓度）

平行样品编号		加标浓度：0.50 µg/kg			
		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA
海洋沉积物浓度 (µg/kg)		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
加标测定 结果 (µg/kg)	1	0.52	0.48	0.42	0.40
	2	0.53	0.44	0.43	0.46
	3	0.54	0.55	0.53	0.49
	4	0.53	0.37	0.39	0.46
	5	0.48	0.49	0.46	0.45
	6	0.60	0.45	0.43	0.48
平均值 $\bar{x}_i$ (µg/kg)		0.53	0.46	0.44	0.46
标准偏差 S_i (µg/kg)		0.04	0.06	0.05	0.03
相对标准偏差 RSD_i (%)		7.28	12.7	11.0	7.27
加标回收率 $\bar{p}_i$ (%)		106	92.7	88.4	91.1

表 5-35 河流沉积物加标测试结果（中浓度）

平行样品编号		加标浓度：2.0 µg/kg			
		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA
河流沉积物浓度 (µg/kg)		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
加标测定 结果 (µg/kg)	1	1.89	1.84	1.82	1.87
	2	1.98	1.55	1.56	2.39
	3	1.71	1.75	1.95	1.94
	4	2.09	1.66	1.76	1.93
	5	1.94	1.72	1.80	1.77
	6	1.80	1.68	1.94	1.91
平均值 $\bar{x}_i$ (µg/kg)		1.90	1.70	1.80	1.97
标准偏差 S_i (µg/kg)		0.14	0.10	0.14	0.21
相对标准偏差 RSD_i (%)		7.16	5.72	7.82	10.9
加标回收率 $\bar{p}_i$ (%)		95.0	84.9	90.2	98.4

5.11 方法适用性研究

编制组获取了 8 种不同地区、不同类型的土壤样品进行基质加标测试,用以考察 pH 值以及基质对方法稳健性的影响情况。土壤样品类型覆盖了我国南部、北部及中原地区,分别为湖北棕土 (pH=5.54)、天津潮土 (pH=8.17)、湖北棕褐土 (pH=5.85)、湖北棕土 (pH=5.19)、河南水稻土 (pH=6.29)、云南紫色土 (pH=7.51)、新疆灌淤潮土 (pH=8.67) 和贵州黄棕壤 (pH=4.26)。分别对土壤样品进行 3 次平行加标试验, HBCDs 和 TBBPA 的加标浓度为 5.0 $\mu\text{g/kg}$, 测试结果和回收率数据见表 5-36。8 种土壤类型的 HBCDs 和 TBBPA 基质加标回收率范围为 85.9%~104%, 故本方法适用性好。此外, $^{13}\text{C}_{12}\text{-}\alpha\text{-HBCD}$ 、 $^{13}\text{C}_{12}\text{-}\beta\text{-HBCD}$ 、 $^{13}\text{C}_{12}\text{-}\gamma\text{-HBCD}$ 和 $^{13}\text{C}_{12}\text{-TBBPA}$ 四种提取内标的总体回收率分别为 56.5%~124%、54.0%~107%、59.1%~126%和 52.2%~144%。

表 5-36 不同类型土壤样品及 HBCDs 和 TBBPA 加标测试浓度值

样品	类型		目标物 ($\mu\text{g/kg}$)			
			$\alpha\text{-HBCD}$	$\beta\text{-HBCD}$	$\gamma\text{-HBCD}$	TBBPA
湖北棕土	未加标浓度 ($\mu\text{g/kg}$)		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	加标后浓度 ($\mu\text{g/kg}$)	1	5.20	4.82	4.80	4.99
		2	4.92	5.11	4.73	5.26
		3	5.15	4.98	4.34	5.02
		均值	5.09	4.97	4.62	5.09
	加标回收率 (%)		102	99.4	92.5	102
天津潮土	未加标浓度 ($\mu\text{g/kg}$)		1.00	0.21	0.27	0.10
	加标后浓度 ($\mu\text{g/kg}$)	1	5.65	4.73	4.72	4.93
		2	5.67	5.05	4.93	5.18
		3	5.79	4.94	4.66	4.97
		均值	5.70	4.91	4.77	5.02
	加标回收率 (%)		94.0	94.0	90.0	98.5
湖北棕褐土	未加标浓度 ($\mu\text{g/kg}$)		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	加标后浓度 ($\mu\text{g/kg}$)	1	5.19	4.77	4.70	4.40
		2	4.92	4.86	4.68	4.26
		3	4.70	4.65	4.42	5.12
		均值	4.94	4.76	4.60	4.59
	加标回收率 (%)		98.7	95.2	92.0	91.8
湖北棕土	未加标浓度 ($\mu\text{g/kg}$)		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	加标后浓度 ($\mu\text{g/kg}$)	1	4.85	4.36	4.15	6.28
		2	4.67	4.50	4.32	4.16
		3	4.96	4.59	4.41	5.12
		均值	4.83	4.48	4.30	5.18
	加标回收率 (%)		96.5	89.7	85.9	104
河南水稻土	未加标浓度 ($\mu\text{g/kg}$)		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	加标后浓度 ($\mu\text{g/kg}$)	1	4.86	4.35	4.29	4.36
		2	4.65	4.44	4.56	4.53

样品	类型		目标物 (μg/kg)			
			α-HBCD	β-HBCD	γ-HBCD	TBBPA
		3	4.87	4.65	4.55	4.65
		均值	4.80	4.48	4.47	4.51
	加标回收率 (%)		95.9	89.6	89.4	90.2
	未加标浓度 (μg/kg)		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
云南紫色土	加标后浓度 (μg/kg)	1	5.40	5.17	4.66	4.78
		2	5.33	4.75	4.82	4.90
		3	4.83	5.44	5.28	5.89
		均值	5.19	5.12	4.92	5.19
	加标回收率 (%)		104	102	98.4	104
	未加标浓度 (μg/kg)		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
新疆灌淤潮土	加标后浓度 (μg/kg)	1	4.97	5.29	4.82	4.66
		2	4.92	4.98	4.60	5.44
		3	4.88	4.89	4.75	4.58
		均值	4.92	5.05	4.72	4.89
	加标回收率 (%)		98.5	101	94.5	97.8
	未加标浓度 (μg/kg)		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
贵州黄棕壤	加标后浓度 (μg/kg)	1	4.89	5.09	4.65	5.00
		2	5.23	5.50	5.19	4.77
		3	5.02	4.94	5.11	4.62
		均值	5.05	5.18	4.98	4.80
	加标回收率 (%)		101	104	99.6	95.9
	未加标浓度 (μg/kg)		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

5.12 质量保证和质量控制

5.12.1 空白试验

(1) 仪器空白

考察开展的 6 家实验室验证过程中仪器管路系统中 HBCDs 和 TBBPA 的背景, 结果显示, 均未检出。仪器管路中一般不含 HBCDs 和 TBBPA 的阻燃成分, 在实验分析过程中, 应确保仪器空白中没有目标物检出。

(2) 实验室空白

每 20 个样品或每批 (少于 20 个样品/批) 需做一个实验室空白试验, 实验室空白测试结果应低于方法检出限。

5.12.2 精密度

6 家实验室分别对 HBCDs 和 TBBPA 平均测定浓度为 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%。

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统一实际样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 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%、0.82%~8.6%。

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统一实际样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 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%。

6 家实验室对石英砂、背景土壤、红土土壤、生产企业周边土壤、河流沉积物和海域沉积物等样品测试结果的平行双样的相对标准偏差最大值为 18.0%。HY/T 260-2018 给出的海洋沉积物中 HBCDs 三种异构体的相对误差不大于 19.1%。

综上，本标准规定每 20 个样品或每批（少于 20 个样品/批），需分析一个平行样。平行样测定结果的相对偏差应≤30%。否则应查找原因，重新分析同批样品。

5.12.3 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 90.9%~122%、84.5%~99.9%、82.7%~110%；加标回收率最终值分别为 96.7%±4.7%~112%±8.7%、88.9%±2.9%~93.8%±2.3%、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统一实际样品重复测定 6 次：加标回收率范围分别为 76.0%~119%、86.5%~120%、82.6%~115%；加标回收率最终值分别为 85.5%±11.7%~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统一实际样品重复测定 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%±13.0%~114%±16.8%、96.1%±9.4%~109%±11.0%、105%±6.9%~113%±4.3%。

6 家实验室对石英砂、背景土壤、生产企业周边土壤、河流沉积物和海洋沉积物等样品测试结果的加标回收率最大范围为 76.0%~128%，提取内标回收率最大范围为 57.2%~134%。HY/T 260-2018 标准中要求海洋沉积物中 HBCDs 三种异构体的加标回收率为 70%~120%。

综上，本标准规定每 20 个样品或每批（少于 20 个样品/批），需分析一个基质加标样品，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。样品中提取内标回收率应在 50%~150%，否则应查找原因并重新测定该样品。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

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 家实验室分别为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。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一《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 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《土壤和沉积物 六溴环十二烷和四溴双酚 A 的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法》（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到本实验室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准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，选取石英砂作为空白基质，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。通过低、中、高浓度样品加标，验证方法的精密度；选取某地环境背景土壤作为低浓度和中浓度土壤实际加标样品，选取广西红土土壤作为中浓度和高浓度土壤实际加标样品，选取某生产企业周边土壤作为中浓度和高浓度土壤实际加标样品，选取某河流沉积物作为低浓度和中浓度沉积物实际加标样品，选取某海域沉积物作为低浓度和中浓度沉积物实际加标样品，验证方法的准确度。

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《土壤和沉积物 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、仪器及设备符合方法相关要求。

6.2.1.2 方法检出限、测定下限验证

选取石英砂作为空白基质,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。当空白试验中检测出目标物质时,按照《土壤和沉积物 六溴环十二烷和四溴双酚 A 的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法》(标准草案)中样品分析的全部步骤,重复 7 次空白试验,将各测定结果换算为样品中的浓度或含量,计算 n 次平行测定的标准偏差(SD)。按 HJ 168-2020 附录 A 中检出限的计算公式得出方法检出限。

当空白试验中未检测出目标物质时,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 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

选取石英砂作为空白基质,通过低、中、高浓度空白基质样品加标,验证方法的精密度。每个浓度测试 6 个平行样品,计算其平均值、标准偏差、相对标准偏差等,统计其精密度数据。空白基质低、中、高加标浓度分别为 0.5 $\mu\text{g/kg}$ 、2.0 $\mu\text{g/kg}$ 、10.0 $\mu\text{g/kg}$ 。

6.2.1.4 正确度验证

选取某地环境背景土壤作为低浓度和中浓度土壤实际加标样品,加标浓度为 0.5 $\mu\text{g/kg}$ 和 2.0 $\mu\text{g/kg}$;选取广西某地土壤作为中浓度和高浓度土壤实际加标样品,加标浓度为 2.0 $\mu\text{g/kg}$ 和 10.0 $\mu\text{g/kg}$;选取某生产企业周边土壤作为中浓度和高浓度土壤实际加标样品,加标浓度为 2.0 $\mu\text{g/kg}$ 和 10.0 $\mu\text{g/kg}$;选取某河流沉积物作为中浓度和高浓度沉积物实际加标样品,加标浓度为 2.0 $\mu\text{g/kg}$ 和 10.0 $\mu\text{g/kg}$;选取某海域沉积物作为低浓度和中浓度沉积物实际加标样品,加标浓度为 0.5 $\mu\text{g/kg}$ 和 2.0 $\mu\text{g/kg}$,验证方法的正确度。

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、回收率等,统计其正确度数据。

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 10.0 g 时, α -HBCD 的方法检出限为 0.07 $\mu\text{g/kg}$ 、 β -HBCD 的方法检出限为 0.07 $\mu\text{g/kg}$ 、 γ -HBCD 的方法检出限为 0.07 $\mu\text{g/kg}$ 、TBBPA 的方法检出限为 0.06 $\mu\text{g/kg}$, α -HBCD 的测定下限为 0.28 $\mu\text{g/kg}$, β -HBCD 的测定下限为 0.28 $\mu\text{g/kg}$, γ -HBCD 的测定下限为 0.28 $\mu\text{g/kg}$ 、TBBPA 的测定下限为 0.24 $\mu\text{g/kg}$ 。

6.2.2.2 精密度

6 家实验室分别对 HBCDs 和 TBBPA 平均测定浓度为 0.5 $\mu\text{g/kg}$ 、2.0 $\mu\text{g/kg}$ 、10.0 $\mu\text{g/kg}$ 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统一实际样品重复测定 6 次:

实验室内相对标准偏差分别为 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~1.00 µg/kg、1.89 µg/kg~2.82 µg/kg。

6 家实验室对 HBCDs 和 TBBPA 加标浓度分别为 0.5 µg/kg、2.0 µg/kg、10.0 µg/kg 的河流沉积物和海洋沉积物统一实际样品重复测定 6 次:

实验室内相对标准偏差分别为 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。

6.2.2.3 正确度

6 家实验室分别对 HBCDs 和 TBBPA 平均测定浓度为 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 90.9%~122%、84.5%~99.9%、82.7%~110%;

加标回收率最终值分别为 96.7%±4.7%~112%±8.7%、88.9%±2.9%~93.8%±2.3%、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统一实际样品重复测定 6 次:

加标回收率范围分别为 76.0%~119%、86.5%~120%、82.6%~115%;

加标回收率最终值分别为 85.5%±11.7%~113%±9.7%、93.6%±8.0%~109%±7.6%、95.5%±6.6%~107%±5.9%。

6 家实验室对 HBCDs 和 TBBPA 加标浓度分别为 0.5 µg/kg、2.0 µg/kg、10.0 µg/kg 的河流沉积物和海洋沉积物统一实际样品重复测定 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%±4.7%~109%±5.5%、105%±6.9%~113%±4.3%。

α-HBCD 的方法检出限为 0.07 µg/kg、β-HBCD 的方法检出限为 0.07 µg/kg、γ-HBCD 的

方法检出限为 0.07 µg/kg、TBBPA 的方法检出限为 0.06 µg/kg，达到了预期要求，能够满足履约痕量分析的需求。

6 家实验室石英砂样品、背景土壤样品、红土土壤、生产企业周边土壤样品、河流沉积物样品和海洋沉积物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 30%，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。

国内其他行业针对土壤和沉积物的分析方法有海洋行业标准《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）。本方法的技术路线与 HY/T 260-2018 基本一致，样品提取后用硅胶固相萃取柱净化，液相色谱-串联质谱检测。由于采用同位素稀释法定量，本方法检出限低于 HY/T 260-2018。本方法与 HY/T 260-2018 实验方法主要性能指标对比情况见表 7-1。HY/T 260-2018 中样品提取方法为正己烷超声提取，本方法采用正己烷/丙酮加压流体提取。方法研究结果显示，超声辅助振荡和加压流体提取均具有良好的提取效率，详见 5.6.1.1。从节约溶剂和自动化的角度考虑，本方法采用加压流体提取。

表 7-1 本方法与 HY/T 260-2018 实验方法对比

	本方法	HY/T 260-2018
适用范围	土壤和沉积物 中六溴环十二烷和四溴双酚 A	大洋、近海、近岸及河口海洋沉积物
检出限	0.05 µg/kg~0.06 µg/kg	均为 0.2 µg/kg
取样体积	10 g	5 g
提取方法	丙酮/正己烷（V/V，1/1），加压流体提取， 2 次	15 mL 正己烷，超声振荡 2 次
净化方法	硅胶固相萃取柱或复合硅胶填充柱	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 内标： ¹³ C ₁₂ -α-HBCD、 ¹³ C ₁₂ -β-HBCD、 ¹³ C ₁₂ -γ-HBCD 和 ¹³ C ₁₂ -TBBPA	内标法 内标： ¹³ C ₁₂ -α-HBCD、 ¹³ C ₁₂ -β-HBCD、 ¹³ C ₁₂ -γ-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。		

按照 HJ 168-2020 附录 B 方法比对的相关内容，对本方法和 HY/T 260-2018 开展了方法

比对试验。配制浓度为 2.0 µg/kg 的沉积物样品，开展两个方法的 8 次全流程测定，其测定结果见表 7-2。实验结果显示目标物的比对结果 P 值为 0.75~0.82，均大于 0.05，即两种方法的测定结果没有显著性差异。

表 7-2 方法比对的配对结果（µg/kg）

样品编号	α-HBCD		β-HBCD		γ-HBCD	
	本方法	HY/T 260-2018	本方法	HY/T 260-2018	本方法	HY/T 260-2018
1	1.86	1.72	1.87	1.71	1.6	1.49
2	1.84	1.67	1.67	1.77	1.66	1.69
3	1.71	1.81	1.72	1.98	1.83	1.69
4	1.77	1.83	1.92	1.88	1.99	1.8
5	1.71	1.85	1.76	1.62	1.73	1.98
6	2.02	1.9	1.71	1.74	1.71	1.77
7	1.77	1.93	1.9	1.79	1.93	1.81
8	1.88	1.98	1.78	1.94	1.61	1.73
P	0.75		0.82		0.82	

8 与开题报告的差异说明

与开题报告之间技术路线没有差异。

9 标准实施建议

尽快发布并实施，服务履行 POPs 公约成效评估监测和新污染物调查监测。

10 参考文献

- [1] Han Q, 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): 1473-1478.
- [2] Marvih C H, 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): 8613-8623.
- [3] Hidetoshi, Kuramochi, Katsuya, et al. Determination of physicochemical properties of tetrabromobisphenol A[J]. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 2008.
- [4] Office for Official Publications of the European Communities, 2,20,6,60-tetrabromo-4,40-isopropylidenediphenol (Tetrabromobisphenol-A or TBBP-A) (CAS: 79-94-7) Part II-human Health[R]. UN, 2006.
- [5] Hayward S J, 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): 2018-2027.
- [6] Zhang, Y.Q., et al., Biomagnification of Hexabromocyclododecane (HBCD) in a coastal ecosystem near a large producer in China: Human exposure implication through food web transfer[J]. *Science of the Total Environment*, 2018. 624: 1213-1220.
- [7] Wang X L, 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: 203-212.
- [8] Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its eighth meeting: Addendum to the risk management evaluation on hexabromocyclododecane [R]. UNITED NATIONS, 2012.
- [9] UNEP. The new POPs under the Stockholm convention[R][EB/OL]. int/TheConvention/ThePOPs/TheNewPOPs/tabid/2511/Default.aspx. 2021.
- [10] Covaci A, 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): 346-363.
- [11] Zhou H, 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] Li L, 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(5): 291-300.
- [14] 李莹 王勇, 王向. 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] Cao X, 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: 283-295.
- [16] Analytics W. Global Tetrabromobisphenol-A (TBBA) (CAS 79-94-7) Market 2019 by Manufacturers, Regions, Type and Application, Forecast to 2024[M]. 2019.
- [17] 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.
- [18] Alae M, 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): 683-689.
- [19] Li H, 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: 140-146.
- [20] Zhang Y, 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): 1610-1616.
- [21] Tomy G T, Palace V, Marvin C, et al. Biotransformation of HBCD in Biological Systems Can Confound Temporal-Trend Studies[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(2): 364-365.
- [22] Sellstrom U, Kierkegaard 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): 1065-1072.
- [23] OBERG K, WARMAN K, OBERG T. Distribution and levels of brominated flame retardants in sewage sludge[J]. Chemosphere, 2002, 48(8): 805-809.
- [24] MORRIS S, 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): 5497-5504.
- [25] COVACI A, GERECKE A C, LAW R J, et al. Hexabromocyclododecanes (HBCDs) in the environment and humans: A review[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(12): 3679-3688.
- [26] Law R J, Covavi 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: 147-158.
- [27] Li H, 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.
- [28] Zhang Y Q, 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.
- [29] ZHANG Y, 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: 287-292.
- [30] JO H, 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: 515-522.
- [31] Chokwe T B, 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): 121-126.
- [32] Guerra P, 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): 2817-2824.
- [33] 金军, 杨从巧, 王英, 等. 超高效液相色谱-电喷雾离子源-串联三重四极质谱分析土壤中六溴环十二烷[J]. *分析化学*, 2009, 04): 585-588.
- [34] 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): 414-416.
- [35] FREDERIKSEN M, 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): 1095-1109.
- [36] SUZUKI S, HASEGAWA A. Determination of hexabromocyclododecane diastereoisomers and tetrabromobisphenol a in water and sediment by liquid chromatography/mass spectrometry[J]. *Analytical Sciences*, 2006, 22(3): 469-474.
- [37] TOMY G T, 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): 2298-2303.
- [38] MORRIS S, 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): 343-349.
- [39] GUERRA P, 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): 81-87.
- [40] EPA US. Final Risk Evaluation for Cyclic Aliphatic Bromides Cluster (HBCD): Supplemental Information on General Population, Environmental and Consumer Exposures [J]. 2022.
- [41] GAO S, 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.
- [42] MENG X Z, 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): 725-731.
- [43] WANG T, 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): 182-187.
- [44] WU M H, HAN T, XU G, et al. Occurrence of Hexabromocyclododecane in soil and road dust from mixed-land-use areas of Shanghai, China, and its implications for human exposure[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 559(Jul.15): 282-290.
- [45] 孙翠香, 田宇, 谢倩, 等. 气相色谱/质谱测定电子垃圾拆解区土壤中四溴双酚 A 的方法[J]. *生态环境学报*, 2013, 10: 1717-1720.
- [46] HUANG D Y, 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): 5818-5826.
- [47] TANG J F, 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): 1015-1021.
- [48] ZHU Z-C, 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] GAO C-J, 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: 1810-1818.
- [50] JEON J-W, 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] LI H, 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): 2591-2597.
- [52] 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): 1439-1444.
- [53] ZHU Z C, 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.
- [54] WANG J X, LIU L L, WANG J F, et al. Distribution of metals and brominated flame retardants (BFRs) in sediments, soils and plants from an informal e-waste dismantling site, South China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(2): 1020-1033.
- [55] LI F, 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: 209-217.
- [56] HUANG H, 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 metabolization[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, 24(27): 21625-21635.
- [57] ZHU H, 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: 338-347.
- [58] LU J-F, 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: 219-228.
- [59] Jeon J W, 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: 321-329.
- [60] 王玉莹. 弥河分流流域四溴双酚 A 及其溴代代谢物的分布特征和生态风险评估[D]. 山东农业大学, 2022.
- [61] 杨静, 邬言, 李月, 等. 上海农田土壤中六溴环十二烷的赋存特征及健康风险评估[J]. 华东师范大学学报(自然科学版), 2024, (06): 178-187.
- [62] LI H H, YANG R Q, REN W Q, et al. The effects of population and regional economy on the levels and distribution of hexabromocyclododecanes in soils from Jiangsu, Southeast China [J]. Environmental Geochemistry and Health, 2025, 47(5).
- [63] LI H, 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.
- [64] RAMU K, 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): 713-719.
- [65] ZHANG X, 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): 561-568.
- [66] KLOSTERHAUS S L, STAPLETON H M, LA GUARDIA M J, et al. Brominated and chlorinated flame retardants in San Francisco Bay sediments and wildlife[J]. Environment International, 2012, 47: 56-65.
- [67] ILYAS M, SUDARYANTO A, SETIAWAN I E, et al. Characterization of polychlorinated biphenyls and brominated flame retardants in sludge, sediment and fish from municipal dumpsite at Surabaya, Indonesia[J]. Chemosphere, 2013, 93(8): 1500-1510.
- [68] POMA G, ROSCIOLI C, GUZZELLA L. PBDE, HBCD, and novel brominated flame retardant

- contamination in sediments from Lake Maggiore (Northern Italy)[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2014, 186(11): 7683-7692.
- [69] 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.
- [70] 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, 01): 142-147.
- [71] OH J K, KOTANI K, MANAGAKI S, et al. Levels and distribution of hexabromocyclododecane and its lower brominated derivative in Japanese riverine environment[J]. *Chemosphere*, 2014, 109: 1571-63.
- [72] YANG S W, 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): 4090-4096.
- [73] GU S Y, 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: 1182-1191.
- [74] ZHANG X-L, LUO X-J, CHEN S-J, et al. Spatial distribution and vertical profile of polybrominated diphenyl ethers, tetrabromobisphenol A, and decabromodiphenylethane in river sediment from an industrialized region of South China[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(6): 1917-1923.
- [75] XU J, 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): 2249-2255.
- [76] WANG J, 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): 10361-10370.
- [77] HLOUŠKOVÁ V, 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: 407-416.
- [78] FENG A-H, 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): 919-925.
- [79] Lee I S, 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.
- [80] Managaki S, Enomoto I, Masunaga S. Sources and distribution of hexabromocyclododecanes (HBCDs) in Japanese river sediment [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2012, 14(3): 901-907.

- [81] WU M H, 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: 304-311.
- [82] CHOKWE T B, OKONKWO J O, SIBALI L L, et al. Alkylphenol ethoxylates and brominated flame retardants in water, fish (carp) and sediment samples from the Vaal River, South Africa[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(15): 11922-11929.
- [83] DRAGE D, MUELLER J F, BIRCH G, et al. Historical trends of PBDEs and HBCDs in sediment cores from Sydney estuary, Australia[J]. *The Science of the total environment*, 2015, 512-513: 177-184.
- [84] OLUKUNLE O I, OKONKWO O J. Concentration of novel brominated flame retardants and HBCD in leachates and sediments from selected municipal solid waste landfill sites in Gauteng Province, South Africa[J]. *Waste Management*, 2015, 43: 300-306.
- [85] LETCHER R J, LU Z, CHU S, et al. Hexabromocyclododecane Flame Retardant Isomers in Sediments from Detroit River and Lake Erie of the Laurentian Great Lakes of North America[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2015, 95(1): 31-36.
- [86] SU J, LU Y, LIU Z, et al. Distribution of polybrominated diphenyl ethers and HBCD in sediments of the Hunhe River in Northeast China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(21): 16781-16790.
- [87] TANG L, SHAO H Y, ZHU J Y, et al. Hexabromocyclododecane diastereoisomers in surface sediments from river drainage basins of Shanghai, China: occurrence, distribution, and mass inventory[J]. *Environmental science and pollution research international*, 2015, 22(16): 11993-12000.
- [88] Wang L, Zhao Q, Zhao Y, et al. Determination of heterocyclic brominated flame retardants tris-(2, 3-dibromopropyl) isocyanurate and hexabromocyclododecane in sediment from Jiaozhou Bay wetland[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2016, 113(1): 509-512.
- [89] 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.
- [90] ANIM A K, DRAGE D S, GOONETILLEKE A, et al. Distribution of PBDEs, HBCDs and PCBs in the Brisbane River estuary sediment[J]. *Marine pollution bulletin*, 2017, 120(1-2): 165-173.
- [91] ZHAO Y, 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: 174-183.
- [92] 王玉莹. 弥河分流流域四溴双酚A及其溴代代谢物的分布特征和生态风险评估[D]. 山东农业大学, 2022.
- [93] LEE S-H, KE C-Y, WANG W-H, et al. Hexabromocyclododecane in sediments from riverine, port, and coastal areas of Kaohsiung, Taiwan: levels, spatial distribution, and potential ecological risk [J]. *Environmental science and pollution research international*, 2023, 30(58): 122336-122345.

- [94] HUANG C C, GUAN K L, QI X M, et al. Spatial distribution, conversion, and ecological risk assessment of hexabromocyclododecanes in the sediments of black-odorous urban rivers nationwide in China [J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 907.
- [95] 张佳雯,李逸,李婷,等.珠江口红树林湿地沉积物中四溴双酚 A 和六溴环十二烷的时空分布[J]. *海洋环境科学*,2024,43(06):882-888.
- [96] DAVIS J W, GONSIOR S J, MARKHAM D A, et al. Biodegradation and Product Identification of [14C]Hexabromocyclododecane in Wastewater Sludge and Freshwater Aquatic Sediment[J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40(17): 5395-5401.
- [97] ZHAO Y Y, ZHANG X H, SOJINU O S S. Thermodynamics and photochemical properties of α , β , and γ -hexabromocyclododecanes: A theoretical study[J]. *Chemosphere*, 2010, 80(2): 150-156.
- [98] KOCH C, 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.
- [99] 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.
- [100] EGUCHI A, 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): 2365-2371.
- [101] MENG X-Z, 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): 725-731.
- [102] AL-ODAINI N A, 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): 1771-1778.
- [103] GAO S T, 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): 2093-2099.
- [104] ZHU N L, 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: 328-336.
- [105] LIU A, 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: 151-156.
- [106] Wu H H, Chen H C, Ding W H. Combining microwave-assisted extraction and liquid chromatography-ion-trap mass spectrometry for the analysis of hexabromocyclododecane diastereoisomers in marine sediments[J]. *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216(45): 7755-7760.
- [107] 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.
- [108] 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: 63-68.
- [109] 李芳, 金静, 王龙星, 等. 土壤样品中四溴双酚 A 和六溴环十二烷的测定[J]. 环境化学, 2013, 07: 1370-1375.
- [110] Yu Z Q, 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): 74-79.
- [111] HLOUSKOVA V, LANKOVA D, KALACHOVA K, et al. Brominated flame retardants and perfluoroalkyl substances in sediments from the Czech aquatic ecosystem[J]. Science of the Total Environment, 2014, 470: 407-416.
- [112] EGUCHI A, 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): 2365-2371.
- [113] LIU H, 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, 191:272-276.
- [114] ZHANG H, 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.
- [115] 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: 108-112.
- [116] 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/串联三重四级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): 535-538.
- [117] LI H H, 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): 2591-2597.
- [118] TEN DAM G, PARDO O, TRAAG W, et al. Simultaneous extraction and determination of HBCD isomers and TBBPA by ASE and LC-MS/MS in fish [J]. Journal of Chromatography B, 2012, 898: 101-110.
- [119] 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, 04: 94-98.
- [120] 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(1): 142-147.
- [121] FENG J Y, 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): 1929-1934.
- [122] TENG M, 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): 500-506.
- [123] Petrie, B., et al., Multi-residue analysis of chiral and achiral trace organic contaminants in soil by accelerated solvent extraction and enantioselective liquid chromatography tandem-mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2018, 1572: 62-71.
- [124] LI Y, 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): 204-209.
- [125] 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, 26(2): 160-165.
- [126] PELED M, SCHARIA R, SONDACK D. Thermal rearrangement of hexabromo-cyclododecane (HBCD)[J]. Industrial Chemistry Library, 1995, 7:92-99.
- [127] GUERRA P, 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): 916-924.
- [128] GOMARA B, 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.
- [129] YAKUBU S, XIAO J, GU J, et al. A competitive electrochemical immunosensor based on bimetallic nanoparticle decorated nanoflower-like MnO₂ for enhanced peroxidase-like activity and sensitive detection of Tetrabromobisphenol A[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2020, 325-128909.
- [130] SHEN J, 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.
- [131] MA Z, ZHUANG H-S, YANG G-X. An Ultrasensitive Real-time Immuno-polymerase Chain Reaction Assay for Detection of Tetrabromobisphenol A in PM_{2.5} Particles Using Functionalized Nanoprobes[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2019, 47(4): 19045-19052.
- [132] FENG J, 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.
- [133] HU L, 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: 1356-1362.
- [134] SHI Z, 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): 3402-3410.
- [135] TOMY G T, 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): 2819-2826.

- [136] Yi, S., et al., Assessment of the occupational and environmental risks of hexabromocyclododecane (HBCD) in China[J]. *Chemosphere*, 2016. 150(431-437).
- [137] BARGHI M, SHIN E-S, CHOI S-D, et al. HBCD and TBBPA in human scalp hair: Evidence of internal exposure[J]. *Chemosphere*, 2018, 207:70-77.
- [138] BARGHI M, 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: 779-786.
- [139] LEE J-G, 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.
- [140] WORRALL K, HANCOCK P, ERNANDES A F, et al. Enhanced separation and detection of tetrabromobisphenol-a and hexabromocyclododecane isomers using UPLC/MS/MS[J]. *organohalogen compound*, 2007, 67.
- [141] HARRAD S, 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): 13899-13903.
- [142] ABDALLAH M A-E, HARRAD S. Tetrabromobisphenol-A, hexabromocyclododecane and its degradation products in UK human milk: Relationship to external exposure[J]. *Environment International*, 2011, 37(2): 443-448.
- [143] KIM U-J, 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.
- [144] ZHAO Y-Y, ZHANG X-H, SOJINU O S S. Thermodynamics and photochemical properties of α , β , and γ -hexabromocyclododecanes: A theoretical study[J]. *Chemosphere*, 2010, 80(2): 150-156.
- [145] Dong L, 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: 43-49.
- [146] European Parliament and Council of the European Union. 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 [R]. *Official Journal of the European Union*, 2013, 226: 1-17.
- [147] 欧洲化学品管理局. 四溴双酚 A (TBBPA) 的环境质量限值信息 [R]. 2023, ECHA 官方网站: <https://echa.europa.eu/registration-dossier/-/registered-dossier/14760/6/1>.
- [148] Environment and Climate Change Canada (ECCC). Federal Environmental Quality Guidelines. Environment and Climate Change Canada: Hexabromocyclododecane (HBCD) [J]. 2016, Accessed on-line at http://www.ec.gc.ca/esec-ees/8BA57E1C-C4D7-4B37-A2CD-2EC50030C427/FEQG_HBCD_EN.pdf.

- [149] British Columbia Ministry of Environment and Climate Change Strategy. Working Water Quality Guidelines: Aquatic Life, Wildlife & Agriculture. Water Quality Guideline Series [R]. 2021.
- [150] U.S. Environmental Protection Agency. Aquatic Life Ambient Water Quality Criteria for Hexabromocyclododecane (HBCD) [R]. 2016, <https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-08/documents/hbcd-final-factsheet.pdf>
- [151] Zhao Y-Y, Zhang X-H, Sojinu O S S. Thermodynamics and photochemical properties of α , β , and γ -hexabromocyclododecanes: A theoretical study [J]. Chemosphere, 2010, 80(2): 150-156.
- [152] Barontini F, Cozzani V, Petarca L. Thermal stability and decomposition products of hexabromocyclododecane[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2001, 40(15): 3270-3280.
- [153] BUDAKOWSKI W, TOMY G. Congener-specific analysis of hexabromocyclododecane by high-performance liquid chromatography/electrospray tandem mass spectrometry[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2003, 17(13): 1399-1404.
- [154] GALINDO-IRANZO P, 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): 3919-3926.
- [155] VILAPLANA F, 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(139-146).

方法验证报告

方法名称：土壤和沉积物 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、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：朱超飞（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：010-84665750

报告编写人及职称：朱超飞（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 为中国农林科学研究院，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	从事相关分析工作年限
1	山东省环科院环境检测有限公司	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	山东省科学院分析中心	赵汝松	男	45	研究院	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	中国农林科学研究院	李海凤	女	34	助研	环境科学	2
		平华	女	38	高级实验师	农业信息化技术	13
		李鑫玉	女	27	科研助理	食品科学与工程	3
6	中持依迪亚（北京）环境检测分析股份有限公司	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

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	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	中国农林科学研究院
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

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

使用本方法进行土壤和沉积物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。

选取石英砂作为空白基质,通过分析空白基质加标样品来计算方法检出限。按照《土壤和沉积物 六溴环十二烷和四溴双酚 A 的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法》(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 家实验室对 HBCDs 和 TBBPA 石英砂加标浓度分别为 $0.2 \mu\text{g/kg}$ 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
		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	
测定结果 ($\mu\text{g/kg}$)	1	0.30	0.21	0.33	0.23	
	2	0.31	0.23	0.29	0.24	
	3	0.30	0.23	0.33	0.24	
	4	0.30	0.22	0.33	0.24	
	5	0.33	0.19	0.33	0.23	
	6	0.28	0.21	0.31	0.27	
	7	0.27	0.23	0.29	0.26	
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/kg}$)		0.31	0.22	0.32	0.24	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/kg}$)		0.016	0.015	0.019	0.016	
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	
方法检出限 ($\mu\text{g/kg}$)		0.07	0.05	0.06	0.06	
测定下限 ($\mu\text{g/kg}$)		0.28	0.20	0.24	0.24	

附表 1.2-2 山东省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
		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	
测定结果 ($\mu\text{g/kg}$)	1	0.19	0.21	0.20	0.18	
	2	0.24	0.20	0.21	0.16	
	3	0.20	0.21	0.20	0.17	
	4	0.19	0.24	0.19	0.16	
	5	0.18	0.21	0.22	0.16	
	6	0.22	0.21	0.21	0.18	
	7	0.20	0.22	0.24	0.19	
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/kg}$)		0.20	0.22	0.21	0.17	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/kg}$)		0.019	0.013	0.018	0.010	
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	
方法检出限 ($\mu\text{g/kg}$)		0.06	0.07	0.06	0.04	
测定下限 ($\mu\text{g/kg}$)		0.24	0.28	0.24	0.16	

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
		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	
测定结果 ($\mu\text{g/kg}$)	1	0.22	0.19	0.22	0.18	
	2	0.19	0.21	0.21	0.20	
	3	0.18	0.20	0.22	0.19	
	4	0.18	0.21	0.19	0.19	
	5	0.19	0.16	0.18	0.17	
	6	0.18	0.19	0.20	0.21	
	7	0.21	0.22	0.23	0.19	
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/kg}$)		0.19	0.20	0.21	0.19	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/kg}$)		0.017	0.011	0.019	0.013	
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	
方法检出限 ($\mu\text{g/kg}$)		0.06	0.06	0.06	0.04	
测定下限 ($\mu\text{g/kg}$)		0.24	0.24	0.24	0.16	

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
		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	
测定结果 ($\mu\text{g/kg}$)	1	0.23	0.19	0.23	0.19	
	2	0.23	0.23	0.22	0.23	
	3	0.22	0.24	0.24	0.20	
	4	0.22	0.23	0.19	0.22	
	5	0.23	0.24	0.25	0.20	
	6	0.20	0.23	0.23	0.24	
	7	0.25	0.24	0.22	0.21	
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/kg}$)		0.23	0.23	0.23	0.21	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/kg}$)		0.016	0.010	0.018	0.017	
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	
方法检出限 ($\mu\text{g/kg}$)		0.06	0.06	0.06	0.06	
测定下限 ($\mu\text{g/kg}$)		0.24	0.24	0.24	0.24	

附表 1.2-5 中国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：中国农林科学研究院

测试日期：2021 年 11 月 26 日

平行样品编号		试样				备注
		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	
测定结果 ($\mu\text{g/kg}$)	1	0.18	0.21	0.18	0.16	
	2	0.22	0.18	0.21	0.15	
	3	0.17	0.17	0.19	0.16	
	4	0.19	0.20	0.17	0.16	
	5	0.19	0.21	0.17	0.18	
	6	0.18	0.17	0.19	0.20	
	7	0.18	0.21	0.17	0.18	
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/kg}$)		0.19	0.19	0.18	0.16	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/kg}$)		0.016	0.016	0.011	0.017	
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	
方法检出限 ($\mu\text{g/kg}$)		0.05	0.06	0.04	0.06	
测定下限 ($\mu\text{g/kg}$)		0.20	0.24	0.16	0.24	

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
		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	
测定结果 ($\mu\text{g/kg}$)	1	0.25	0.22	0.20	0.17	
	2	0.21	0.25	0.20	0.19	
	3	0.24	0.21	0.21	0.17	
	4	0.24	0.22	0.24	0.18	
	5	0.23	0.21	0.20	0.16	
	6	0.23	0.25	0.26	0.18	
	7	0.24	0.22	0.22	0.21	
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/kg}$)		0.23	0.23	0.22	0.18	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/kg}$)		0.013	0.015	0.015	0.015	
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	
方法检出限 ($\mu\text{g/kg}$)		0.05	0.05	0.07	0.05	
测定下限 ($\mu\text{g/kg}$)		0.20	0.20	0.28	0.20	

1.3 方法精密度测试数据

选取石英砂作为空白基质，通过低、中、高三个浓度的空白基质样品加标，验证方法的精密度。每个浓度测试 6 个平行样品，计算其平均值、标准偏差、相对标准偏差等，统计其精密度数据。6 家实验室对 HBCDs 和 TBBPA 石英砂加标浓度分别为 0.5 $\mu\text{g/kg}$ 、2.0 $\mu\text{g/kg}$ 、10.0 $\mu\text{g/kg}$ 的统一样品进行了 6 次平行测定和统计，结果详见附表 1-3.1~附表 1-3.6。

附表 1.3-1 山东省环科院环境检测有限公司精密度测试数据

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
		石英砂加标浓度（0.5 μg/kg）1				石英砂加标浓度（2.0 μg/kg）2				石英砂加标浓度（10.0 μg/kg ）3				
		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	
测定结果 （μg/kg）	1	0.56	0.54	0.58	0.48	1.83	1.58	1.71	1.69	8.64	8.62	8.20	8.52	
	2	0.55	0.55	0.60	0.53	1.72	1.70	1.79	1.80	8.21	8.47	8.40	8.80	
	3	0.61	0.57	0.64	0.54	1.96	1.72	1.78	1.81	8.03	8.57	8.54	8.89	
	4	0.55	0.52	0.63	0.51	1.82	1.69	1.80	1.75	8.59	8.51	8.54	8.64	
	5	0.60	0.51	0.62	0.51	1.89	1.71	1.77	1.78	8.14	9.04	7.97	8.56	
	6	0.60	0.47	0.55	0.48	1.78	1.74	1.80	1.68	8.81	8.24	7.99	8.70	
平均值 $\bar{x}_i$ （单位）		0.58	0.53	0.60	0.51	1.83	1.69	1.78	1.75	8.41	8.57	8.27	8.69	
标准偏差 S_i （单位）		0.03	0.04	0.03	0.02	0.08	0.06	0.03	0.06	0.32	0.26	0.26	0.14	
相对标准偏差 RSD_i （%）		4.79	6.82	5.40	4.87	4.59	3.33	1.91	3.16	3.80	3.08	3.12	1.64	
注1：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。 注2： i 为实验室编号。														

附表 1.3-2 山东省分析测试中心精密度测试数据

验证单位：山东省分析测试中心

测试日期：2021年11月9日

平行号		试 样												备注
		石英砂加标浓度（0.5 μg/kg）1				石英砂加标浓度（2.0 μg/kg）2				石英砂加标浓度（10.0 μg/kg ）3				
		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	
测定结果 （μg/kg）	1	0.55	0.49	0.54	0.44	1.92	1.81	1.75	1.69	8.81	9.30	10.06	8.94	
	2	0.53	0.50	0.55	0.48	1.69	1.82	1.96	1.83	10.09	8.88	10.03	9.37	
	3	0.53	0.58	0.53	0.47	1.78	1.89	1.91	1.68	9.74	9.90	9.45	9.33	
	4	0.55	0.54	0.56	0.44	1.79	1.95	1.84	1.72	8.84	8.68	9.77	9.56	
	5	0.54	0.53	0.57	0.45	2.12	1.95	2.10	1.69	9.39	8.77	9.63	9.21	
	6	0.51	0.47	0.53	0.44	1.87	1.81	1.89	1.81	9.52	9.70	9.79	8.31	
平均值 $\bar{x}_i$ （单位）		0.53	0.52	0.55	0.45	1.86	1.87	1.91	1.74	9.40	9.20	9.79	9.12	
标准偏差 S_i （单位）		0.01	0.04	0.02	0.02	0.15	0.07	0.12	0.07	0.50	0.51	0.24	0.45	
相对标准偏差 RSD_i （%）		2.56	7.70	2.89	3.98	8.16	3.63	6.20	3.82	5.36	5.57	2.40	4.90	
注1：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。 注2： i 为实验室编号。														

附表 1.3-3 湖北省生态环境监测中心站精密测试数据

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
		石英砂加标浓度（0.5 μg/kg）1				石英砂加标浓度（2.0 μg/kg）2				石英砂加标浓度（10.0 μg/kg ）3				
		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	
测定结果 （μg/kg）	1	0.61	0.61	0.64	0.48	2.08	1.88	2.05	1.70	7.99	10.2	9.53	9.13	
	2	0.54	0.64	0.55	0.46	2.03	1.94	1.91	1.85	9.56	9.60	9.36	8.80	
	3	0.49	0.63	0.56	0.50	1.83	2.10	2.01	1.74	9.51	9.34	9.56	9.38	
	4	0.51	0.62	0.56	0.50	1.80	1.81	1.92	1.81	9.93	11.1	10.5	9.58	
	5	0.45	0.58	0.51	0.49	1.83	2.03	1.86	1.89	9.07	9.36	10.4	8.86	
	6	0.64	0.58	0.51	0.51	1.76	1.84	1.83	1.93	9.90	10.7	11.0	9.46	
平均值 $\bar{x}_i$ （单位）		0.54	0.61	0.55	0.49	1.89	1.93	1.93	1.82	9.33	10.1	10.1	9.20	
标准偏差 S_i （单位）		0.07	0.02	0.05	0.02	0.13	0.11	0.09	0.09	0.73	0.74	0.68	0.32	
相对标准偏差 RSD_i （%）		13.4	3.92	8.34	3.84	6.95	5.90	4.48	4.83	7.78	7.38	6.75	3.53	
注1：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。 注2： i 为实验室编号。														

附表 1.3-4 中国环境科学研究院精密度测试数据

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
		石英砂加标浓度（0.5 μg/kg）1				石英砂加标浓度（2.0 μg/kg）2				石英砂加标浓度（10.0 μg/kg）3				
		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	
测定结果 （μg/kg）	1	0.56	0.54	0.58	0.48	1.83	1.58	1.71	1.69	8.64	8.62	8.20	8.52	
	2	0.55	0.55	0.60	0.53	1.72	1.70	1.79	1.80	8.21	8.47	8.40	8.80	
	3	0.61	0.57	0.64	0.54	1.96	1.72	1.78	1.81	8.03	8.57	8.54	8.89	
	4	0.55	0.52	0.63	0.51	1.82	1.69	1.80	1.75	8.59	8.51	8.54	8.64	
	5	0.60	0.51	0.62	0.51	1.89	1.71	1.77	1.78	8.14	9.04	7.97	8.56	
	6	0.60	0.47	0.55	0.48	1.78	1.74	1.80	1.68	8.81	8.24	7.99	8.70	
平均值 $\bar{x}_i$ （单位）		0.58	0.53	0.60	0.51	1.83	1.69	1.78	1.75	8.41	8.57	8.27	8.69	
标准偏差 S_i （单位）		0.03	0.04	0.03	0.02	0.08	0.06	0.03	0.06	0.32	0.26	0.26	0.14	
相对标准偏差 RSD_i （%）		4.82	6.65	5.61	4.89	4.57	3.35	1.91	3.18	3.77	3.07	3.13	1.63	
注1：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。 注2： i 为实验室编号。														

附表 1.3-5 中国农林科学研究院精密度测试数据

验证单位：中国农林科学研究院

测试日期：2021年11月26日

平行号		试 样												备注
		石英砂加标浓度（0.5 μg/kg）1				石英砂加标浓度（2.0 μg/kg）2				石英砂加标浓度（10.0 μg/kg）3				
		<i>α</i> -HBCD	<i>β</i> -HBCD	<i>γ</i> -HBCD	TBBPA	<i>α</i> -HBCD	<i>β</i> -HBCD	<i>γ</i> -HBCD	TBBPA	<i>α</i> -HBCD	<i>β</i> -HBCD	<i>γ</i> -HBCD	TBBPA	
测定结果 （μg/kg）	1	0.41	0.49	0.50	0.48	1.81	2.32	1.99	1.64	10.8	11.1	8.22	9.54	
	2	0.55	0.41	0.43	0.55	2.10	2.02	1.71	1.52	9.22	10.4	8.93	10.0	
	3	0.47	0.54	0.55	0.40	1.67	1.93	1.73	1.82	11.1	11.0	8.00	11.1	
	4	0.43	0.54	0.53	0.49	1.89	1.75	1.67	1.88	9.45	12.7	8.37	8.88	
	5	0.48	0.50	0.50	0.42	1.70	1.86	1.79	1.74	8.90	11.8	9.02	11.6	
	6	0.43	0.59	0.41	0.42	2.12	2.11	1.66	1.79	8.13	9.32	9.07	12.1	
平均值 $\bar{x}_i$ （单位）		0.46	0.51	0.49	0.46	1.88	2.00	1.76	1.73	9.59	11.0	8.60	10.5	
标准偏差 S_i （单位）		0.05	0.06	0.06	0.06	0.19	0.20	0.12	0.13	1.13	1.14	0.46	1.26	
相对标准偏差 RSD_i （%）		11.5	11.8	11.9	11.3	10.3	10.1	6.94	7.63	11.7	10.3	5.34	12.0	
注1：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。 注2： <i>i</i> 为实验室编号。														

附表 1-3. 6 中持依迪亚（北京）环境检测分析股份有限公司精密度测试数据

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
		石英砂加标浓度（0.5 μg/kg）1				石英砂加标浓度（2.0 μg/kg）2				石英砂加标浓度（10.0 μg/kg ）3				
		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	
测定结果 （μg/kg）	1	0.45	0.57	0.62	0.51	2.00	1.89	2.04	1.79	9.32	9.89	10.1	9.23	
	2	0.46	0.52	0.60	0.47	1.96	1.88	1.97	1.86	8.40	9.75	9.45	10.6	
	3	0.48	0.47	0.56	0.47	2.09	1.73	2.03	1.76	9.51	10.03	10.80	9.26	
	4	0.59	0.49	0.51	0.51	1.94	2.09	1.99	1.84	10.04	10.34	10.1	8.63	
	5	0.44	0.49	0.56	0.47	1.94	1.88	1.95	2.01	9.87	10.31	10.8	9.47	
	6	0.63	0.52	0.57	0.47	1.81	2.05	1.93	1.99	9.28	10.65	9.87	10.1	
平均值 $\bar{x}_i$ （单位）		0.51	0.51	0.57	0.48	1.96	1.92	1.99	1.87	9.40	10.2	10.2	9.55	
标准偏差 S_i （单位）		0.08	0.04	0.04	0.02	0.09	0.13	0.04	0.10	0.58	0.33	0.53	0.70	
相对标准偏差 RSD_i （%）		16.2	7.05	6.29	4.78	4.62	6.83	2.12	5.50	6.16	3.28	5.20	7.32	
注1：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。 注 2： i 为实验室编号。														

1.4 方法正确度测试数据

选取某地环境背景土壤作为低浓度和中浓度土壤实际加标样品,选取广西红土作为不同类型土壤中浓度和高浓度土壤实际加标样品、某生产企业周边土壤作为中浓度和高浓度土壤实际加标样品,选取某河流沉积物作为中浓度和高浓度沉积物实际加标样品,选取某海洋沉积物作为低浓度和中浓度沉积物实际加标样品,验证方法的准确度。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、回收率等,统计其准确度数据。6 家实验室对 HBCDs 和 TBBPA 背景土壤样品加标浓度为 0.50 $\mu\text{g/kg}$ 和 2.0 $\mu\text{g/kg}$ 、红土土壤样品加标浓度为 2.0 $\mu\text{g/kg}$ 和 10.0 $\mu\text{g/kg}$ 、生产企业周边土壤加标浓度为 2.0 $\mu\text{g/kg}$ 和 10.0 $\mu\text{g/kg}$ 、河流沉积物样品加标浓度为 2.0 $\mu\text{g/kg}$ 和 10.0 $\mu\text{g/kg}$ 、海洋沉积物样品加标浓度为 0.50 $\mu\text{g/kg}$ 和 2.0 $\mu\text{g/kg}$ 的统一样品进行了 6 次平行测定和统计,结果详见附表 1.4-1~附表 1.4-6。

附表 1.4-1-1 山东省环科院环境检测有限公司实际样品精密度测试数据

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
		背景土壤样品				背景土壤样品-加标（0.50 μg/kg）1				背景土壤样品-加标（2.0 μg/kg）2				
		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	
测定结果 （μg/kg）	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.60	0.55	0.65	0.58	2.12	2.20	2.12	2.12	
	2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.61	0.59	0.62	0.58	2.19	1.84	1.92	1.98	
	3	/	/	/	/	0.60	0.58	0.51	0.63	1.86	1.78	1.80	1.98	
	4	/	/	/	/	0.52	0.58	0.53	0.60	1.99	1.76	1.88	1.89	
	5	/	/	/	/	0.53	0.62	0.56	0.62	2.13	2.04	2.01	2.09	
	6	/	/	/	/	0.60	0.55	0.61	0.57	2.20	1.75	2.09	2.06	
平均值 $\bar{x}_i$ （μg/kg）		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.58	0.58	0.58	0.60	2.08	1.90	1.97	2.02	
标准偏差 S_i （单位）		/	/	/	/	0.04	0.03	0.05	0.02	0.13	0.18	0.13	0.08	
相对标准偏差 RSD_i （%）		/	/	/	/	7.13	4.64	9.20	4.13	6.32	9.64	6.37	4.13	
加标回收率（%）		/	/	/	/	115	115	116	119	104	94.8	98.5	101	
注1：i为实验室编号。														

附表 1. 4-1-2 山东省环科院环境检测有限公司实际样品精密度测试数据

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
		红土土壤样品				红土土壤样品-加标（2.0 μg/kg）1				红土土壤样品-加标（10.0 μg/kg）2				
		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	
测定结果 （μg/kg）	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.60	1.56	1.75	1.52	8.45	9.37	9.64	8.31	
	2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.75	1.58	1.62	1.48	8.80	9.05	9.64	8.73	
	3	/	/	/	/	1.92	1.71	1.89	1.66	9.76	9.32	10.18	8.76	
	4	/	/	/	/	1.72	1.75	1.84	1.60	9.44	9.76	10.72	8.65	
	5	/	/	/	/	1.71	1.77	1.78	1.60	9.18	9.14	9.36	8.80	
	6	/	/	/	/	1.89	1.71	1.89	1.58	9.89	9.39	9.28	8.73	
平均值 $\bar{x}_i$ （μg/kg）		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.76	1.68	1.80	1.57	9.25	9.34	9.80	8.66	
标准偏差 S_i （单位）		/	/	/	/	0.12	0.09	0.10	0.06	0.56	0.25	0.55	0.18	
相对标准偏差 RSD_i （%）		/	/	/	/	6.81	5.19	5.61	4.02	6.03	2.65	5.61	2.06	
加标回收率（%）		/	/	/	/	88.2	83.9	89.8	78.7	92.5	93.4	98.0	86.6	
注1：i为实验室编号。														

附表 1. 4-1-3 山东省环科院环境检测有限公司实际样品精密度测试数据

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
		工业园区土壤样品				工业园区土壤样品-加标（2.0 μg/kg）1				工业园区土壤样品-加标（10.0 μg/kg）2				
		α-HBCD	β-HBCD	γ-HBCD	TBBPA	α-HBCD	β-HBCD	γ-HBCD	TBBPA	α-HBCD	β-HBCD	γ-HBCD	TBBPA	
测定结果 （μg/kg）	1	0.60	0.40	2.73	N.D.	2.43	2.28	4.69	1.86	9.38	10.6	10.9	10.1	
	2	/	/	/	/	2.19	2.24	4.61	1.82	10.8	10.5	11.3	9.80	
	3	/	/	/	/	2.67	2.78	4.34	1.84	9.07	10.1	10.5	9.45	
	4	/	/	/	/	2.81	2.67	4.28	1.84	10.9	10.3	11.0	9.21	
	5	/	/	/	/	2.37	2.28	4.74	1.81	9.12	9.89	10.9	9.12	
	6	/	/	/	/	2.39	2.31	4.53	1.77	9.47	9.35	11.3	8.90	
平均值 $\bar{x}_i$ （μg/kg）		0.60	0.40	2.73	N.D.	2.48	2.43	4.53	1.82	9.78	10.1	11.0	9.44	
标准偏差 S_i （单位）		/	/	/	/	0.22	0.24	0.19	0.03	0.82	0.45	0.30	0.46	
相对标准偏差 RSD_i （%）		/	/	/	/	9.08	9.75	4.11	1.65	8.40	4.49	2.7	4.89	
加标回收率（%）		/	/	/	/	94.0	102	90.3	86.5	91.8	97.2	82.6	93.4	
注1：i为实验室编号。														

附表 1. 4-1-4 山东省环科院环境检测有限公司实际样品精密度测试数据

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
		河流沉积物样品				河流沉积物样品-加标（2.0 μg/kg）1				河流沉积物样品-加标（10.0 μg/kg）2				
		α-HBCD	β-HBCD	γ-HBCD	TBBPA	α-HBCD	β-HBCD	γ-HBCD	TBBPA	α-HBCD	β-HBCD	γ-HBCD	TBBPA	
测定结果 （μg/kg）	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.84	1.90	2.13	1.95	9.87	9.57	9.62	10.7	
	2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.27	1.98	2.04	2.07	8.95	9.15	9.62	10.1	
	3	/	/	/	/	1.80	1.79	1.99	1.94	9.67	9.53	9.40	10.8	
	4	/	/	/	/	1.80	1.76	1.97	1.90	9.42	9.40	9.65	11.3	
	5	/	/	/	/	1.76	1.99	2.02	1.91	9.10	9.64	10.11	10.8	
	6	/	/	/	/	2.39	2.08	2.22	2.08	9.15	9.96	9.42	12.0	
平均值 $\bar{x}_i$ （μg/kg）		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.98	1.92	2.06	1.97	9.36	9.54	9.63	10.9	
标准偏差 S_i （单位）		/	/	/	/	0.28	0.12	0.09	0.08	0.36	0.27	0.26	0.62	
相对标准偏差 RSD_i （%）		/	/	/	/	14.1	6.48	4.58	4.09	3.82	2.84	2.68	5.71	
加标回收率（%）		/	/	/	/	98.8	95.8	103	98.6	93.6	95.4	96.3	109	
注1：i为实验室编号。														

附表 1. 4-1-5 山东省环科院环境检测有限公司实际样品精密度测试数据

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
		海洋沉积物样品				海洋沉积物样品-加标（0.5 μg/kg）1				河流沉积物样品-加标（2.0 μg/kg）2				
		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	
测定结果 （μg/kg）	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.53	0.56	0.58	0.57	1.83	1.79	1.67	1.76	
	2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.63	0.51	0.61	0.58	2.02	1.86	1.73	1.84	
	3	/	/	/	/	0.64	0.59	0.62	0.57	1.75	1.68	1.72	1.75	
	4	/	/	/	/	0.58	0.57	0.64	0.61	1.78	1.87	1.78	1.90	
	5	/	/	/	/	0.56	0.58	0.61	0.61	1.74	1.79	1.91	1.76	
	6	/	/	/	/	0.61	0.52	0.55	0.58	2.01	1.66	1.81	1.78	
平均值 $\bar{x}_i$ （μg/kg）		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.59	0.56	0.60	0.59	1.85	1.77	1.77	1.80	
标准偏差 S_i （单位）		/	/	/	/	0.05	0.03	0.03	0.02	0.13	0.09	0.08	0.06	
相对标准偏差 RSD_i （%）		/	/	/	/	7.63	5.92	4.92	3.58	6.94	4.97	4.70	3.20	
加标回收率（%）		/	/	/	/	118	111	120	117	92.7	88.7	88.4	89.9	
注1： i 为实验室编号。														

附表 1.4-2-1 山东省分析测试中心实际样品精密度测试数据

验证单位：山东省分析测试中心

测试日期：2021年11月9日

平行号		实际样品												备注
		背景土壤样品				背景土壤样品-加标（0.50 μg/kg）1				背景土壤样品-加标（2.0 μg/kg）2				
		α-HBCD	β-HBCD	γ-HBCD	TBBPA	α-HBCD	β-HBCD	γ-HBCD	TBBPA	α-HBCD	β-HBCD	γ-HBCD	TBBPA	
测定结果 （μg/kg）	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.56	0.53	0.59	0.47	2.16	2.11	2.03	2.11	
	2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.58	0.50	0.61	0.54	2.02	1.91	1.94	1.87	
	3	/	/	/	/	0.65	0.57	0.61	0.53	1.98	2.02	2.05	1.90	
	4	/	/	/	/	0.63	0.58	0.64	0.53	1.82	1.95	1.97	1.84	
	5	/	/	/	/	0.50	0.62	0.58	0.51	2.08	2.49	2.34	2.07	
	6	/	/	/	/	0.47	0.52	0.53	0.51	2.25	2.36	2.54	2.14	
平均值 $\bar{x}_i$ （μg/kg）		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.56	0.55	0.59	0.51	2.05	2.14	2.14	1.99	
标准偏差 S_i （单位）		/	/	/	/	0.07	0.04	0.04	0.03	0.15	0.24	0.24	0.13	
相对标准偏差 RSD_i （%）		/	/	/	/	12.6	8.02	6.29	5.04	7.34	11.1	11.3	6.73	
加标回收率（%）		/	/	/	/	113	110	119	102	103	107	107	99.4	
注1：i为实验室编号。														

附表 1.4-2-2 山东省分析测试中心实际样品精密度测试数据

验证单位: 山东省分析测试中心

测试日期: 2021年11月9日

平行号		实际样品												备注
		红土土壤样品				红土土壤样品-加标（2.0 μg/kg）1				红土土壤样品-加标（10.0 μg/kg）2				
		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	
测定结果 （μg/kg）	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.73	1.61	1.86	1.56	11.0	9.40	11.0	8.90	
	2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.75	1.75	1.80	1.61	9.62	10.3	10.5	8.07	
	3	/	/	/	/	1.85	1.84	1.79	1.69	10.5	10.8	11.2	9.29	
	4	/	/	/	/	1.83	1.74	1.99	1.62	10.3	11.1	11.6	10.3	
	5	/	/	/	/	1.87	1.91	1.89	1.55	10.4	10.2	10.6	9.11	
	6	/	/	/	/	1.63	1.71	1.95	1.59	11.1	9.47	10.9	9.08	
平均值 $\bar{x}_i$ （μg/kg）		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.78	1.76	1.88	1.60	10.5	10.2	11.0	9.12	
标准偏差 S_i （单位）		/	/	/	/	0.09	0.10	0.08	0.05	0.54	0.68	0.40	0.71	
相对标准偏差 RSD_i （%）		/	/	/	/	5.00	5.84	4.25	3.21	5.14	6.66	3.68	7.74	
加标回收率（%）		/	/	/	/	88.8	88.0	94.0	80.1	104.8	102.0	109.9	91.2	
注1：i为实验室编号。														

附表 1.4-2-3 山东省分析测试中心实际样品精密度测试数据

验证单位：山东省分析测试中心

测试日期：2021年11月9日

平行号		实际样品												备注
		工业园区土壤样品				工业园区土壤样品-加标（2.0 μg/kg）1				工业园区土壤样品-加标（10.0 μg/kg）2				
		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	
测定结果 （μg/kg）	1	0.57	0.40	2.92	N.D.	2.67	2.41	5.38	1.89	11.9	12.1	13.2	10.8	
	2	/	/	/	/	2.52	2.70	5.37	1.97	10.8	12.0	13.4	9.9	
	3	/	/	/	/	3.15	2.67	5.20	1.82	10.5	13.1	13.2	10.7	
	4	/	/	/	/	3.09	2.52	5.22	1.83	13.0	12.5	12.4	10.3	
	5	/	/	/	/	2.45	2.51	5.38	1.91	11.3	11.0	12.8	9.4	
	6	/	/	/	/	2.74	2.37	5.41	1.84	11.3	10.9	13.4	10.8	
平均值 $\bar{x}_i$ （μg/kg）		0.57	0.40	2.92	N.D.	2.77	2.53	5.33	1.88	11.5	11.9	13.1	10.3	
标准偏差 S_i （单位）		/	/	/	/	0.29	0.13	0.09	0.06	0.88	0.87	0.38	0.58	
相对标准偏差 RSD_i （%）		/	/	/	/	10.5	5.13	1.71	3.09	7.69	7.33	2.89	5.63	
加标回收率（%）		/	/	/	/	110	106	120	92.8	109	115	102	103	
注1：i为实验室编号。														

附表 1.4-2-4 山东省分析测试中心实际样品精密度测试数据

验证单位：山东省分析测试中心

测试日期：2021年11月9日

平行号		实际样品												备注
		河流沉积物样品				河流沉积物样品-加标（2.0 μg/kg）1				河流沉积物样品-加标（10.0 μg/kg）2				
		α-HBCD	β-HBCD	γ-HBCD	TBBPA	α-HBCD	β-HBCD	γ-HBCD	TBBPA	α-HBCD	β-HBCD	γ-HBCD	TBBPA	
测定结果 （μg/kg）	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.57	2.07	2.32	2.30	11.6	10.3	11.5	11.2	
	2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.52	2.50	2.40	2.22	10.3	11.6	11.7	10.1	
	3	/	/	/	/	2.20	1.90	2.10	2.07	11.3	10.7	11.3	12.7	
	4	/	/	/	/	2.19	2.03	2.33	2.08	11.0	10.1	11.0	12.1	
	5	/	/	/	/	2.58	2.29	2.45	1.99	12.1	11.4	11.0	11.8	
	6	/	/	/	/	2.50	2.52	2.59	2.09	11.5	11.4	11.9	12.6	
平均值 $\bar{x}_i$ （μg/kg）		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.43	2.22	2.37	2.12	11.3	10.9	11.4	11.7	
标准偏差 S_i （单位）		/	/	/	/	0.18	0.26	0.16	0.12	0.62	0.63	0.35	0.96	
相对标准偏差 RSD_i （%）		/	/	/	/	7.37	11.7	6.92	5.42	5.52	5.81	3.07	8.14	
加标回收率（%）		/	/	/	/	121.4	110.9	118.3	106.2	113	109	114	117	
注1：i为实验室编号。														

附表 1.4-2-5 山东省分析测试中心实际样品精密度测试数据

验证单位：山东省分析测试中心

测试日期：2021年11月9日

平行号		实际样品												备注
		海洋沉积物样品				海洋沉积物样品-加标（0.5 μg/kg）1				河流沉积物样品-加标（2.0 μg/kg）2				
		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	
测定结果 （μg/kg）	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.54	0.51	0.56	0.59	2.28	1.81	2.04	2.04	
	2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.63	0.49	0.60	0.49	2.05	1.70	2.21	1.86	
	3	/	/	/	/	0.56	0.52	0.61	0.57	1.97	1.81	1.96	1.75	
	4	/	/	/	/	0.65	0.63	0.62	0.64	1.89	2.03	2.11	1.80	
	5	/	/	/	/	0.56	0.55	0.63	0.59	2.05	1.91	2.18	1.82	
	6	/	/	/	/	0.63	0.62	0.60	0.57	1.99	1.86	1.86	1.86	
平均值 $\bar{x}_i$ （μg/kg）		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.59	0.55	0.60	0.57	2.04	1.85	2.06	1.86	
标准偏差 S_i （单位）		/	/	/	/	0.05	0.06	0.02	0.05	0.13	0.11	0.14	0.10	
相对标准偏差 RSD_i （%）		/	/	/	/	7.78	10.80	3.97	7.97	6.47	5.95	6.62	5.42	
加标回收率（%）		/	/	/	/	119	111	121	115	102.0	92.6	103.0	92.8	
注1： i 为实验室编号。														

附表 1.4-3-1 湖北省生态环境监测中心站实际样品精密度测试数据

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
		背景土壤样品				背景土壤样品-加标（0.50 μg/kg）1				背景土壤样品-加标（2.0 μg/kg）2				
		<i>α</i> -HBCD	<i>β</i> -HBCD	<i>γ</i> -HBCD	TBBPA	<i>α</i> -HBCD	<i>β</i> -HBCD	<i>γ</i> -HBCD	TBBPA	<i>α</i> -HBCD	<i>β</i> -HBCD	<i>γ</i> -HBCD	TBBPA	
测定结果 （μg/kg）	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.58	0.58	0.65	0.49	1.88	2.10	2.07	2.15	
	2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.49	0.61	0.62	0.53	2.21	2.08	1.88	1.99	
	3	/	/	/	/	0.63	0.58	0.56	0.54	2.21	2.11	1.88	1.97	
	4	/	/	/	/	0.54	0.64	0.57	0.51	2.09	2.20	2.14	2.07	
	5	/	/	/	/	0.53	0.52	0.61	0.51	2.16	2.51	2.16	2.19	
	6	/	/	/	/	0.54	0.60	0.52	0.47	2.19	2.40	2.43	2.25	
平均值 $\bar{x}_i$ （μg/kg）		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.55	0.59	0.59	0.51	2.12	2.23	2.09	2.10	
标准偏差 S_i （单位）		/	/	/	/	0.05	0.04	0.05	0.03	0.13	0.18	0.21	0.11	
相对标准偏差 RSD_i （%）		/	/	/	/	9.21	6.86	7.76	5.02	6.11	8.05	9.85	5.30	
加标回收率（%）		/	/	/	/	110	118	118	102	106	112	105	105	
注1： <i>i</i> 为实验室编号。														

附表 1.4-3-2 湖北省生态环境监测中心站实际样品精密度测试数据

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
		红土土壤样品				红土土壤样品-加标（2.0 μg/kg）1				红土土壤样品-加标（10.0 μg/kg）2				
		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	
测定结果 （μg/kg）	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.64	1.98	1.98	1.60	9.81	11.5	11.1	8.52	
	2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.77	1.79	1.83	1.57	9.79	10.1	10.3	8.96	
	3	/	/	/	/	1.97	1.86	1.82	1.82	10.3	10.3	11.8	8.24	
	4	/	/	/	/	1.41	1.64	2.02	1.49	9.47	11.0	11.0	8.77	
	5	/	/	/	/	1.57	1.85	1.95	1.50	9.09	9.77	10.5	9.60	
	6	/	/	/	/	1.92	2.00	1.95	1.58	9.34	10.3	11.2	9.44	
平均值 $\bar{x}_i$ （μg/kg）		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.71	1.85	1.92	1.59	9.63	10.5	11.0	8.92	
标准偏差 S_i （单位）		/	/	/	/	0.21	0.13	0.08	0.12	0.42	0.63	0.54	0.52	
相对标准偏差 RSD_i （%）		/	/	/	/	12.5	7.13	4.16	7.36	4.35	5.96	4.90	5.88	
加标回收率（%）		/	/	/	/	85.6	92.7	96.2	79.7	96.3	104.9	110	89.2	
注1：i为实验室编号。														

附表 1.4-3-3 湖北省生态环境监测中心站实际样品精密度测试数据

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
		工业园区土壤样品				工业园区土壤样品-加标（2.0 μg/kg）1				工业园区土壤样品-加标（10.0 μg/kg）2				
		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	
测定结果 （μg/kg）	1	0.46	0.33	2.91	N.D.	2.35	2.67	5.14	1.92	12.6	11.2	12.6	10.5	
	2	/	/	/	/	2.26	2.73	5.27	2.04	10.5	11.9	13.2	11.0	
	3	/	/	/	/	2.74	2.89	4.68	1.93	10.3	10.8	12.4	10.0	
	4	/	/	/	/	2.97	2.67	5.22	1.90	11.5	10.4	12.8	10.3	
	5	/	/	/	/	2.38	2.40	5.06	2.01	10.5	10.4	11.8	10.4	
	6	/	/	/	/	1.98	2.23	5.44	1.66	10.7	11.7	12.0	10.5	
平均值 $\bar{x}_i$ （μg/kg）		0.46	0.33	2.91	N.D.	2.44	2.60	5.14	1.91	11.0	11.1	12.5	10.4	
标准偏差 S_i （单位）		/	/	/	/	0.35	0.24	0.26	0.14	0.87	0.63	0.51	0.33	
相对标准偏差 RSD_i （%）		/	/	/	/	14.4	9.26	5.03	7.10	7.92	5.64	4.1	3.12	
加标回收率（%）		/	/	/	/	99.5	113	111	94.3	106	108	95.5	104	
注1：i为实验室编号。														

附表 1.4-3-4 湖北省生态环境监测中心站实际样品精密度测试数据

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
		河流沉积物样品				河流沉积物样品-加标（2.0 μg/kg）1				河流沉积物样品-加标（10.0 μg/kg）2				
		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	
测定结果 （μg/kg）	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.28	2.43	2.02	2.26	12.1	10.6	11.8	10.5	
	2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.40	2.26	2.38	2.03	11.9	10.9	11.0	11.2	
	3	/	/	/	/	2.05	2.21	2.00	2.15	10.3	10.8	11.4	12.1	
	4	/	/	/	/	2.11	2.12	2.07	1.95	8.7	12.3	11.5	12.9	
	5	/	/	/	/	2.32	2.30	2.34	2.32	10.9	12.0	11.5	12.4	
	6	/	/	/	/	2.24	2.55	2.44	2.38	10.1	11.4	11.5	12.3	
平均值 $\bar{x}_i$ （μg/kg）		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.23	2.31	2.21	2.18	10.7	11.3	11.4	11.9	
标准偏差 S_i （单位）		/	/	/	/	0.13	0.16	0.20	0.17	1.24	0.70	0.26	0.88	
相对标准偏差 RSD_i （%）		/	/	/	/	5.94	6.74	9.02	7.90	11.6	6.19	2.23	7.35	
加标回收率（%）		/	/	/	/	112	116	110	109	107	113	114	119	
注1：i为实验室编号。														

附表 1.4-3-5 湖北省生态环境监测中心站实际样品精密度测试数据

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
		海洋沉积物样品				海洋沉积物样品-加标（0.5 μg/kg）1				河流沉积物样品-加标（2.0 μg/kg）2				
		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	
测定结果 （μg/kg）	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.50	0.56	0.54	0.50	2.09	2.28	2.02	1.74	
	2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.46	0.48	0.54	0.59	2.31	2.18	2.17	1.83	
	3	/	/	/	/	0.61	0.59	0.60	0.57	2.00	2.02	2.18	1.86	
	4	/	/	/	/	0.56	0.62	0.64	0.60	1.53	1.96	2.10	1.97	
	5	/	/	/	/	0.61	0.65	0.60	0.62	1.83	2.01	2.20	1.88	
	6	/	/	/	/	0.52	0.63	0.52	0.52	1.56	2.18	1.97	1.88	
平均值 $\bar{x}_i$ （μg/kg）		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.54	0.59	0.57	0.57	1.89	2.11	2.11	1.86	
标准偏差 S_i （单位）		/	/	/	/	0.06	0.06	0.05	0.05	0.31	0.13	0.09	0.07	
相对标准偏差 RSD_i （%）		/	/	/	/	11.4	10.6	8.09	8.21	16.3	5.97	4.46	4.02	
加标回收率（%）		/	/	/	/	108	117	115	114	94.3	105	105	93.1	
注1： i 为实验室编号。														

附表 1.4-4-1 中国环境科学研究院实际样品精密度测试数据

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
		背景土壤样品				背景土壤样品-加标（0.50 μg/kg）1				背景土壤样品-加标（2.0 μg/kg）2				
		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	
测定结果 （μg/kg）	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.50	0.53	0.60	0.62	1.93	2.03	2.12	2.19	
	2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.59	0.52	0.57	0.49	1.67	1.86	2.35	2.09	
	3	/	/	/	/	0.57	0.56	0.60	0.54	1.82	1.88	2.18	2.01	
	4	/	/	/	/	0.51	0.54	0.63	0.56	1.83	1.72	1.92	1.95	
	5	/	/	/	/	0.55	0.55	0.52	0.55	1.76	1.92	2.04	2.12	
	6	/	/	/	/	0.51	0.52	0.56	0.55	1.79	2.12	2.24	1.97	
平均值 $\bar{x}_i$ （μg/kg）		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.54	0.54	0.58	0.55	1.80	1.92	2.14	2.06	
标准偏差 S_i （单位）		/	/	/	/	0.03	0.02	0.04	0.04	0.09	0.14	0.15	0.09	
相对标准偏差 RSD_i （%）		/	/	/	/	6.37	3.21	6.19	7.69	4.73	7.28	6.98	4.48	
加标回收率（%）		/	/	/	/	108	108	116	111	90	96.1	107.1	103	
注1： i 为实验室编号。														

附表 1.4-4-2 中国环境科学研究院实际样品精密度测试数据

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
		红土土壤样品				红土土壤样品-加标（2.0 μg/kg）1				红土土壤样品-加标（10.0 μg/kg）2				
		<i>α</i> -HBCD	<i>β</i> -HBCD	<i>γ</i> -HBCD	TBBPA	<i>α</i> -HBCD	<i>β</i> -HBCD	<i>γ</i> -HBCD	TBBPA	<i>α</i> -HBCD	<i>β</i> -HBCD	<i>γ</i> -HBCD	TBBPA	
测定结果 （μg/kg）	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.76	1.61	2.08	2.18	9.38	10.7	11.5	12.1	
	2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.63	1.72	1.88	1.83	9.20	10.0	11.5	11.1	
	3	/	/	/	/	1.64	1.63	1.96	2.20	9.69	11.7	11.7	10.1	
	4	/	/	/	/	1.83	2.00	2.01	2.16	8.89	11.7	12.0	11.1	
	5	/	/	/	/	1.79	1.97	2.08	2.21	8.47	9.54	12.0	10.09	
	6	/	/	/	/	1.92	1.85	1.99	2.21	9.11	8.86	11.8	10.81	
平均值 $\bar{x}_i$ （μg/kg）		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.76	1.80	2.00	2.13	9.12	10.4	11.5	10.9	
标准偏差 S_i （单位）		/	/	/	/	0.11	0.17	0.08	0.15	0.42	1.15	0.23	0.74	
相对标准偏差 RSD_i （%）		/	/	/	/	6.39	9.29	3.80	7.06	4.59	11.1	1.97	6.80	
加标回收率（%）		/	/	/	/	88.1	89.8	100	107	91.2	104	118	109	
注1： <i>i</i> 为实验室编号。														

附表 1.4-4-3 中国环境科学研究院实际样品精密度测试数据

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
		工业园区土壤样品				工业园区土壤样品-加标（2.0 μg/kg）1				工业园区土壤样品-加标（10.0 μg/kg）2				
		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	
测定结果 （μg/kg）	1	0.67	0.40	3.49	N.D.	2.55	2.67	5.37	2.26	10.6	11.4	13.6	9.8	
	2					2.31	2.50	5.20	2.00	10.2	11.5	13.2	9.9	
	3	/	/	/	/	2.55	2.69	5.35	1.92	10.8	10.5	12.2	10.0	
	4	/	/	/	/	2.34	2.79	5.50	2.03	10.4	10.7	13.2	10.2	
	5	/	/	/	/	2.39	2.30	5.51	2.10	10.4	12.1	13.2	10.1	
	6	/	/	/	/	2.25	2.42	5.36	1.98	9.8	10.5	14.0	10.6	
平均值 $\bar{x}_i$ （μg/kg）		0.67	0.40	3.49	N.D.	2.40	2.56	5.38	2.05	10.4	11.1	13.2	10.1	
标准偏差 S_i （单位）		/	/	/	/	0.13	0.19	0.11	0.12	0.33	0.66	0.61	0.28	
相对标准偏差 RSD_i （%）		/	/	/	/	5.23	7.25	2.08	5.80	3.17	5.93	4.6	2.80	
加标回收率（%）		/	/	/	/	86.6	108	94.8	102	97.1	107	97.4	101	
注1：i为实验室编号。														

附表 1.4-4-4 中国环境科学研究院实际样品精密度测试数据

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
		河流沉积物样品				河流沉积物样品-加标（2.0 μg/kg）1				河流沉积物样品-加标（10.0 μg/kg）2				
		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	
测定结果 （μg/kg）	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.29	2.19	2.17	2.02	9.66	12.39	11.29	10.92	
	2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.25	1.95	2.34	2.25	9.95	11.59	10.87	10.42	
	3	/	/	/	/	1.91	2.11	2.01	2.25	9.58	11.08	10.55	12.22	
	4	/	/	/	/	2.17	1.78	1.97	1.96	10.23	11.46	9.74	11.38	
	5	/	/	/	/	2.25	2.07	2.33	2.07	10.79	10.93	10.53	12.34	
	6	/	/	/	/	2.26	2.15	2.28	2.28	10.71	11.26	10.30	11.25	
平均值 $\bar{x}_i$ （μg/kg）		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.19	2.04	2.19	2.14	10.15	11.45	10.55	11.42	
标准偏差 S_i （单位）		/	/	/	/	0.14	0.15	0.16	0.14	0.52	0.52	0.52	0.74	
相对标准偏差 RSD_i （%）		/	/	/	/	6.44	7.44	7.50	6.44	5.09	4.54	4.96	6.50	
加标回收率（%）		/	/	/	/	109	102	109	107	102	115	106	114	
注1：i为实验室编号。														

附表 1.4-4-5 中国环境科学研究院实际样品精密度测试数据

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
		海洋沉积物样品				海洋沉积物样品-加标（0.5 μg/kg）1				河流沉积物样品-加标（2.0 μg/kg）2				
		<i>α</i> -HBCD	<i>β</i> -HBCD	<i>γ</i> -HBCD	TBBPA	<i>α</i> -HBCD	<i>β</i> -HBCD	<i>γ</i> -HBCD	TBBPA	<i>α</i> -HBCD	<i>β</i> -HBCD	<i>γ</i> -HBCD	TBBPA	
测定结果 （μg/kg）	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.64	0.45	0.62	0.41	1.79	2.09	2.02	2.22	
	2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.52	0.51	0.48	0.59	2.11	2.11	1.96	2.17	
	3	/	/	/	/	0.64	0.45	0.63	0.62	1.92	1.94	2.23	2.02	
	4	/	/	/	/	0.55	0.50	0.56	0.56	1.87	2.00	1.90	2.14	
	5	/	/	/	/	0.45	0.54	0.60	0.50	1.89	2.02	2.05	2.17	
	6	/	/	/	/	0.57	0.53	0.56	0.57	1.83	1.81	1.82	2.14	
平均值 $\bar{x}_i$ （μg/kg）		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.56	0.50	0.58	0.54	1.90	1.99	2.00	2.14	
标准偏差 S_i （单位）		/	/	/	/	0.07	0.04	0.06	0.08	0.11	0.11	0.14	0.07	
相对标准偏差 RSD_i （%）		/	/	/	/	13.2	7.60	9.74	14.2	5.85	5.52	6.96	3.05	
加标回收率（%）		/	/	/	/	112	99.5	115	108	95.1	99.6	99.8	107	
注1： i 为实验室编号。														

附表 1.4-5-1 中国农林科学研究院实际样品精密度测试数据

验证单位：中国农林科学研究院

测试日期：2021年11月26日

平行号		实际样品												备注
		背景土壤样品				背景土壤样品-加标（0.50 μg/kg）1				背景土壤样品-加标（2.0 μg/kg）2				
		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	
测定结果 （μg/kg）	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.44	0.53	0.48	0.42	2.36	2.11	1.75	2.06	
	2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.50	0.41	0.44	0.48	1.87	2.24	1.84	1.67	
	3	/	/	/	/	0.40	0.42	0.57	0.40	1.90	2.30	1.86	2.29	
	4	/	/	/	/	0.44	0.48	0.50	0.45	2.23	2.40	1.83	2.03	
	5	/	/	/	/	0.45	0.57	0.40	0.58	1.80	1.82	2.27	2.36	
	6	/	/	/	/	0.54	0.54	0.41	0.44	2.10	2.30	2.23	2.15	
平均值 $\bar{x}_i$ （μg/kg）		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.46	0.49	0.47	0.46	2.04	2.20	1.96	2.09	
标准偏差 S_i （单位）		/	/	/	/	0.05	0.07	0.06	0.06	0.22	0.20	0.23	0.24	
相对标准偏差 RSD_i （%）		/	/	/	/	11.0	13.8	13.5	13.5	10.9	9.33	11.5	11.7	
加标回收率（%）		/	/	/	/	92.4	98	93.2	92.1	102	109.8	98.2	105	
注1： i 为实验室编号。														

附表 1.4-5-2 中国农林科学研究院实际样品精密度测试数据

验证单位：中国农林科学研究院

测试日期：2021年11月26日

平行号		实际样品												备注
		红土土壤样品				红土土壤样品-加标（2.0 μg/kg）1				红土土壤样品-加标（10.0 μg/kg）2				
		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	
测定结果 （μg/kg）	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.60	1.89	1.60	1.68	8.68	12.27	10.88	8.72	
	2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.69	1.95	1.81	2.06	10.32	11.33	9.67	9.08	
	3	/	/	/	/	1.85	2.10	1.87	2.14	9.16	12.28	9.49	8.30	
	4	/	/	/	/	1.73	1.62	1.89	1.62	9.66	10.63	10.38	8.96	
	5	/	/	/	/	1.69	2.06	1.66	1.68	12.44	11.40	10.76	8.20	
	6	/	/	/	/	2.06	2.18	1.84	1.85	11.44	11.37	10.41	10.76	
平均值 $\bar{x}_i$ （μg/kg）		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.77	1.96	1.78	1.84	10.28	11.54	10.26	9.01	
标准偏差 S_i （单位）		/	/	/	/	0.16	0.20	0.12	0.22	1.43	0.63	0.57	0.93	
相对标准偏差 RSD_i （%）		/	/	/	/	9.14	10.2	6.72	11.82	13.9	5.49	5.55	10.3	
加标回收率（%）		/	/	/	/	88.4	98.2	89.0	91.9	103	115	103	90.1	
注1：i为实验室编号。														

附表 1.4-5-3 中国农林科学研究院实际样品精密度测试数据

验证单位：中国农林科学研究院

测试日期：2021年11月26日

平行号		实际样品												备注
		工业园区土壤样品				工业园区土壤样品-加标（2.0 µg/kg）1				工业园区土壤样品-加标（10.0 µg/kg）2				
		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	
测定结果 （µg/kg）	1	0.37	0.32	2.73	N.D.	2.03	2.63	4.89	1.83	10.8	12.0	11.9	12.3	
	2					2.64	2.27	4.59	2.06	10.1	11.2	13.4	9.6	
	3	/	/	/	/	2.63	2.73	4.43	1.63	11.7	10.6	12.2	10.1	
	4	/	/	/	/	2.47	2.51	4.76	1.59	11.3	11.4	12.0	9.8	
	5	/	/	/	/	2.20	2.25	4.93	1.83	10.5	10.2	13.0	10.4	
	6	/	/	/	/	2.28	2.45	4.57	1.93	11.1	12.9	12.2	10.2	
平均值 $\bar{x}_i$ （µg/kg）		0.37	0.32	2.73	N.D.	2.37	2.47	4.70	1.81	10.9	11.4	12.5	10.4	
标准偏差 S_i （单位）		/	/	/	/	0.25	0.19	0.20	0.18	0.59	0.99	0.62	0.97	
相对标准偏差 RSD_i （%）		/	/	/	/	10.4	7.71	4.17	9.88	5.41	8.70	4.9	9.32	
加标回收率（%）		/	/	/	/	100	108	98.2	90.2	106	111	97.3	104	
注1：i为实验室编号。														

附表 1.4-5-4 中国农林科学研究院实际样品精密度测试数据

验证单位：中国农林科学研究院

测试日期：2021年11月26日

平行号		实际样品												备注
		河流沉积物样品				河流沉积物样品-加标（2.0 μg/kg）1				河流沉积物样品-加标（10.0 μg/kg）2				
		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	
测定结果 （μg/kg）	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.95	2.24	2.18	2.05	10.5	11.2	10.7	9.3	
	2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.99	2.41	2.09	2.10	12.1	10.5	11.6	9.7	
	3	/	/	/	/	1.65	2.31	2.00	2.04	11.0	10.8	10.2	12.0	
	4	/	/	/	/	1.80	2.32	2.02	1.91	8.8	10.3	11.4	11.2	
	5	/	/	/	/	1.95	1.80	2.02	2.29	10.9	11.0	9.8	12.3	
	6	/	/	/	/	1.93	2.25	2.19	2.29	12.6	11.4	10.1	11.8	
平均值 $\bar{x}_i$ （μg/kg）		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.88	2.22	2.08	2.11	11.0	10.9	10.6	11.0	
标准偏差 S_i （单位）		/	/	/	/	0.13	0.21	0.09	0.15	1.34	0.41	0.73	1.27	
相对标准偏差 RSD_i （%）		/	/	/	/	7.05	9.66	4.08	6.99	12.2	3.75	6.90	11.5	
加标回收率（%）		/	/	/	/	93.9	111	104	106	110	109	106	110	
注1：i为实验室编号。														

附表 1.4-5-5 中国农林科学研究院实际样品精密度测试数据

验证单位：中国农林科学研究院

测试日期：2021年11月26日

平行号		实际样品												备注
		海洋沉积物样品				海洋沉积物样品-加标（0.5 μg/kg）1				河流沉积物样品-加标（2.0 μg/kg）2				
		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	
测定结果 （μg/kg）	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.42	0.52	0.46	0.46	1.57	2.01	1.91	2.17	
	2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.52	0.51	0.40	0.55	2.11	2.42	1.58	2.10	
	3	/	/	/	/	0.42	0.57	0.51	0.48	1.73	2.05	1.88	1.93	
	4	/	/	/	/	0.52	0.51	0.50	0.47	1.94	1.74	1.72	2.24	
	5	/	/	/	/	0.39	0.61	0.52	0.56	1.94	2.27	1.75	1.76	
	6	/	/	/	/	0.49	0.63	0.55	0.42	1.60	2.07	2.16	2.08	
平均值 $\bar{x}_i$ （μg/kg）		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.46	0.56	0.49	0.49	1.81	2.09	1.83	2.04	
标准偏差 S_i （单位）		/	/	/	/	0.06	0.05	0.05	0.06	0.21	0.24	0.20	0.17	
相对标准偏差 RSD_i （%）		/	/	/	/	12.8	9.15	10.9	11.2	11.7	11.3	10.9	8.50	
加标回收率（%）		/	/	/	/	92.2	112	98.0	98.0	90.7	105	91.6	102	
注1： i 为实验室编号。														

附表 1.4-6-1 中持依迪亚（北京）环境检测分析股份有限公司实际样品精密度测试数据

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
		背景土壤样品				背景土壤样品-加标（0.50 μg/kg）1				背景土壤样品-加标（2.0 μg/kg）2				
		<i>α</i> -HBCD	<i>β</i> -HBCD	<i>γ</i> -HBCD	TBBPA	<i>α</i> -HBCD	<i>β</i> -HBCD	<i>γ</i> -HBCD	TBBPA	<i>α</i> -HBCD	<i>β</i> -HBCD	<i>γ</i> -HBCD	TBBPA	
测定结果 （μg/kg）	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.41	0.63	0.48	0.58	2.08	1.94	2.07	1.96	
	2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.47	0.54	0.53	0.55	1.96	2.02	2.06	2.19	
	3	/	/	/	/	0.53	0.55	0.62	0.47	1.74	1.62	1.95	2.19	
	4	/	/	/	/	0.60	0.64	0.60	0.54	1.75	1.97	1.97	2.04	
	5	/	/	/	/	0.51	0.55	0.61	0.56	1.91	2.24	2.41	2.05	
	6	/	/	/	/	0.57	0.60	0.55	0.55	2.13	2.01	2.27	2.05	
平均值 $\bar{x}_i$ （μg/kg）		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.51	0.58	0.57	0.54	1.93	1.97	2.12	2.08	
标准偏差 S_i （单位）		/	/	/	/	0.07	0.05	0.06	0.04	0.16	0.20	0.18	0.09	
相对标准偏差 RSD_i （%）		/	/	/	/	13.5	7.94	9.81	7.11	8.32	10.2	8.52	4.32	
加标回收率（%）		/	/	/	/	103	117	114	108	96	98.3	106	104	
注1： <i>i</i> 为实验室编号。														

附表 1.4-6-2 中持依迪亚（北京）环境检测分析股份有限公司实际样品精密度测试数据

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
		红土土壤样品				红土土壤样品-加标（2.0 μg/kg）1				红土土壤样品-加标（10.0 μg/kg）2				
		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	
测定结果 （μg/kg）	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.86	1.81	1.97	1.55	10.2	9.92	11.3	9.11	
	2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.87	1.97	1.95	1.49	11.7	11.0	11.4	9.60	
	3	/	/	/	/	1.92	1.87	2.10	1.55	11.1	11.0	12.5	8.67	
	4	/	/	/	/	1.75	1.97	2.01	1.53	11.3	11.5	11.2	10.7	
	5	/	/	/	/	1.89	1.89	2.07	1.44	10.0	10.4	11.7	9.52	
	6	/	/	/	/	1.70	2.06	2.04	1.56	9.04	10.1	11.7	9.75	
平均值 $\bar{x}_i$ （μg/kg）		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.83	1.93	2.02	1.52	11	10.7	11.6	9.55	
标准偏差 S_i （单位）		/	/	/	/	0.09	0.09	0.06	0.05	0.98	0.60	0.48	0.67	
相对标准偏差 RSD_i （%）		/	/	/	/	4.80	4.65	2.83	3.06	9.30	5.65	4.16	7.06	
加标回收率（%）		/	/	/	/	91.6	96.4	101.2	76.0	106	107	116	95.5	
注1： i 为实验室编号。														

附表 1.4-6-3 中持依迪亚（北京）环境检测分析股份有限公司实际样品精密度测试数据

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
		工业园区土壤样品				工业园区土壤样品-加标（2.0 μg/kg）1				工业园区土壤样品-加标（10.0 μg/kg）2				
		<i>α</i> -HBCD	<i>β</i> -HBCD	<i>γ</i> -HBCD	TBBPA	<i>α</i> -HBCD	<i>β</i> -HBCD	<i>γ</i> -HBCD	TBBPA	<i>α</i> -HBCD	<i>β</i> -HBCD	<i>γ</i> -HBCD	TBBPA	
测定结果 （μg/kg）	1	0.51	0.41	2.90	N.D.	2.60	2.60	4.62	1.92	10.9	11.6	13.5	10.2	
	2	/	/	/	/	2.22	2.38	4.77	2.14	12.2	11.8	12.0	10.6	
	3	/	/	/	/	2.36	2.44	4.83	1.79	11.9	9.82	11.7	11.0	
	4	/	/	/	/	2.42	2.22	4.94	2.25	10.8	11.5	12.5	11.4	
	5	/	/	/	/	2.38	2.09	4.80	1.80	10.1	10.2	13.8	10.9	
	6	/	/	/	/	2.23	2.35	4.47	2.09	9.95	11.7	12.9	10.3	
平均值 $\bar{x}_i$ （μg/kg）		0.51	0.41	2.90	N.D.	2.37	2.35	4.74	2.00	11.0	11.1	12.7	10.7	
标准偏差 S_i （单位）		/	/	/	/	0.14	0.18	0.17	0.19	0.92	0.86	0.83	0.45	
相对标准偏差 RSD_i （%）		/	/	/	/	5.90	7.53	3.53	9.51	8.36	7.76	6.49	4.24	
加标回收率（%）		/	/	/	/	93.1	96.9	91.7	98.9	105	107	98.3	107	
注1：i为实验室编号。														

附表 1.4-6-4 中持依迪亚（北京）环境检测分析股份有限公司实际样品精密度测试数据

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
		河流沉积物样品				河流沉积物样品-加标（2.0 μg/kg）1				河流沉积物样品-加标（10.0 μg/kg）2				
		<i>α</i> -HBCD	<i>β</i> -HBCD	<i>γ</i> -HBCD	TBBPA	<i>α</i> -HBCD	<i>β</i> -HBCD	<i>γ</i> -HBCD	TBBPA	<i>α</i> -HBCD	<i>β</i> -HBCD	<i>γ</i> -HBCD	TBBPA	
测定结果 （μg/kg）	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.45	2.38	2.30	1.99	11.42	11.65	11.70	12.12	
	2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.34	2.25	2.46	1.92	10.43	11.65	11.94	9.50	
	3	/	/	/	/	1.89	2.19	2.06	1.94	10.97	10.85	11.15	11.59	
	4	/	/	/	/	1.75	1.91	1.81	2.07	10.15	9.40	12.09	9.85	
	5	/	/	/	/	1.96	2.11	2.11	1.77	8.55	11.52	10.98	10.79	
	6	/	/	/	/	2.30	2.26	2.06	2.26	10.39	11.46	11.33	11.68	
平均值 $\bar{x}_i$ （μg/kg）		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.11	2.18	2.13	1.99	10.32	11.09	11.53	10.92	
标准偏差 S_i （单位）		/	/	/	/	0.28	0.16	0.22	0.16	0.98	0.88	0.44	1.06	
相对标准偏差 RSD_i （%）		/	/	/	/	13.4	7.43	10.4	8.18	9.49	7.92	3.84	9.74	
加标回收率（%）		/	/	/	/	106	109	107	99.5	103	111	115	109	
注1： <i>i</i> 为实验室编号。														

附表 1.4-6-5 中持依迪亚（北京）环境检测分析股份有限公司实际样品精密度测试数据

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
		海洋沉积物样品				海洋沉积物样品-加标（0.5 μg/kg）1				河流沉积物样品-加标（2.0 μg/kg）2				
		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	
测定结果 （μg/kg）	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.56	0.55	0.58	0.48	1.81	2.19	2.26	1.87	
	2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.62	0.55	0.59	0.60	2.26	2.07	1.91	1.88	
	3	/	/	/	/	0.54	0.49	0.57	0.58	2.13	2.02	2.19	1.90	
	4	/	/	/	/	0.60	0.58	0.64	0.60	1.97	1.86	2.15	1.94	
	5	/	/	/	/	0.54	0.46	0.59	0.66	2.07	1.99	2.21	1.81	
	6	/	/	/	/	0.57	0.47	0.53	0.46	1.97	1.83	1.93	1.97	
平均值 $\bar{x}_i$ （μg/kg）		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.57	0.52	0.59	0.56	2.04	1.99	2.11	1.90	
标准偏差 S_i （单位）		/	/	/	/	0.03	0.05	0.04	0.08	0.15	0.13	0.15	0.06	
相对标准偏差 RSD_i （%）		/	/	/	/	5.41	9.47	6.62	14.01	7.57	6.65	7.08	2.98	
加标回收率（%）		/	/	/	/	114	103	117	113	102	99.7	106	94.8	
注1：i为实验室编号。														

1.5 其他需要说明的问题

无

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

6家实验室对加标浓度为0.2 µg/kg的空白基质样品按照《土壤和沉积物 六溴环十二烷和四溴双酚A的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法》（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家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为山东省环科院分析测试中心，编号2为山东省科学院分析中心，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为中国农林科学研究院，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 检出限测试数据汇总表

实验室编号	试样							
	检出限 (µg/kg)				测定下限 (µg/kg)			
	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA
1	0.07	0.05	0.06	0.06	0.28	0.20	0.24	0.24
2	0.06	0.07	0.06	0.04	0.24	0.28	0.24	0.16
3	0.06	0.06	0.06	0.04	0.24	0.24	0.24	0.16
4	0.06	0.06	0.06	0.06	0.24	0.24	0.24	0.24
5	0.05	0.06	0.04	0.06	0.20	0.24	0.16	0.24
6	0.05	0.05	0.07	0.05	0.20	0.20	0.28	0.20
最大值	0.07	0.07	0.07	0.06	0.28	0.28	0.28	0.24

结论：6家实验室按照《土壤和沉积物 六溴环十二烷和四溴双酚A的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法》（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10.0 g时，定容体积为1.0 mL，进样体积为5 µL时， α -HBCD的方法检出限为0.07 µg/kg、 β -HBCD的方法检出限为0.07 µg/kg、 γ -HBCD的方法检出限为0.07 µg/kg、TBBPA的方法检出限为0.06 µg/kg， α -HBCD的测定下限为0.28 µg/kg， β -HBCD的测定下限为0.28 µg/kg， γ -HBCD的测定下限为0.28 µg/kg、TBBPA的测定下限为0.24 µg/kg。

2.2 方法精密度汇总

附表 2. 1-1-1 α -HBCD 方法精密度测试数据汇总表

实验室编号	浓度 (0.5 $\mu\text{g/kg}$) 1			浓度 (2.0 $\mu\text{g/kg}$) 2			浓度 (10.0 $\mu\text{g/kg}$) 3		
	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/kg}$)	S_i ($\mu\text{g/kg}$)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/kg}$)	S_i ($\mu\text{g/kg}$)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/kg}$)	S_i ($\mu\text{g/kg}$)	RSD_i (%)
1	0.58	0.03	4.79	1.83	0.08	4.59	8.41	0.32	3.80
2	0.53	0.01	2.56	1.86	0.15	8.16	9.40	0.50	5.36
3	0.54	0.07	13.4	1.89	0.13	6.95	9.33	0.73	7.78
4	0.58	0.02	5.07	1.783	0.10	5.84	8.40	0.60	6.42
5	0.46	0.05	11.5	1.88	0.19	10.3	9.59	1.13	11.7
6	0.51	0.08	16.2	1.96	0.09	4.62	9.40	0.58	6.16
$\bar{\bar{x}}$ ($\mu\text{g/kg}$)	0.53			1.88			9.09		
S' ($\mu\text{g/kg}$)	0.04			0.05			0.54		
RSD' (%)	8.41			2.46			5.90		
重复性限 r ($\mu\text{g/kg}$)	0.15			0.36			1.84		
再现性限 R ($\mu\text{g/kg}$)	0.18			0.38			2.25		

附表 2. 1-1-2 β -HBCD 方法精密度测试数据汇总表

实验室编号	浓度 (0.5 $\mu\text{g/kg}$) 1			浓度 (2.0 $\mu\text{g/kg}$) 2			浓度 (10.0 $\mu\text{g/kg}$) 3		
	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/kg}$)	S_i ($\mu\text{g/kg}$)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/kg}$)	S_i ($\mu\text{g/kg}$)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/kg}$)	S_i ($\mu\text{g/kg}$)	RSD_i (%)
1	0.53	0.04	6.82	1.69	0.06	3.33	8.57	0.26	3.08
2	0.52	0.04	7.70	1.87	0.07	3.63	9.20	0.51	5.57
3	0.61	0.02	3.92	1.93	0.11	5.90	10.1	0.74	7.38
4	0.53	0.04	6.65	1.69	0.10	5.50	8.58	0.62	6.42
5	0.51	0.06	11.8	2.00	0.20	10.1	11.0	1.14	10.3
6	0.51	0.04	7.05	1.92	0.13	6.83	10.2	0.33	3.28
$\bar{x}$ ($\mu\text{g/kg}$)	0.53			1.85			9.60		
S' ($\mu\text{g/kg}$)	0.04			0.13			0.98		
RSD' (%)	7.05			7.04			10.2		
重复性限 r ($\mu\text{g/kg}$)	0.11			0.33			1.76		
再现性限 R ($\mu\text{g/kg}$)	0.15			0.47			3.19		

附表 2. 1-1-3 γ -HBCD 方法精密度测试数据汇总表

实验室编号	浓度 (0.5 $\mu\text{g/kg}$) 1			浓度 (2.0 $\mu\text{g/kg}$) 2			浓度 (10.0 $\mu\text{g/kg}$) 3		
	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/kg}$)	S_i ($\mu\text{g/kg}$)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/kg}$)	S_i ($\mu\text{g/kg}$)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/kg}$)	S_i ($\mu\text{g/kg}$)	RSD_i (%)
1	0.60	0.03	5.40	1.78	0.03	1.91	8.27	0.26	3.12
2	0.55	0.02	2.89	1.91	0.12	6.20	9.79	0.24	2.40
3	0.55	0.05	8.34	1.93	0.09	4.48	10.1	0.68	6.75
4	0.60	0.04	6.57	1.78	0.12	5.79	8.27	0.46	4.75
5	0.49	0.06	11.85	1.76	0.12	6.94	8.60	0.46	5.34
6	0.57	0.04	6.29	1.99	0.04	2.12	10.2	0.53	5.20
$\bar{\bar{x}}$ ($\mu\text{g/kg}$)	0.56			1.85			9.20		
S' ($\mu\text{g/kg}$)	0.04			0.10			0.91		
RSD' (%)	7.76			5.25			9.87		
重复性限 r ($\mu\text{g/kg}$)	0.11			0.23			1.22		
再现性限 R ($\mu\text{g/kg}$)	0.16			0.34			2.78		

附表 2. 1-1-4 TBBPA 方法精密度测试数据汇总表

实验室编号	浓度 (0.5 µg/kg) 1			浓度 (2.0 µg/kg) 2			浓度 (10.0 µg/kg) 3		
	$\bar{x}_i$ (µg/kg)	S_i (µg/kg)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ (µg/kg)	S_i (µg/kg)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ (µg/kg)	S_i (µg/kg)	RSD_i (%)
1	0.51	0.02	4.87	1.75	0.06	3.16	8.69	0.14	1.64
2	0.45	0.02	3.98	1.74	0.07	3.82	9.12	0.45	4.90
3	0.49	0.02	3.84	1.82	0.09	4.83	9.20	0.32	3.53
4	0.51	0.02	3.33	1.75	0.12	5.64	8.69	0.16	1.60
5	0.46	0.06	12.4	1.73	0.13	7.63	10.5	1.26	11.99
6	0.48	0.02	4.78	1.87	0.10	5.50	9.55	0.70	7.32
$\bar{\bar{x}}$ (µg/kg)	0.48			1.78			9.30		
S' (µg/kg)	0.02			0.06			0.69		
RSD' (%)	4.81			3.21			7.43		
重复性限 r (µg/kg)	0.09			0.25			1.78		
再现性限 R (µg/kg)	0.10			0.28			2.53		

附表 2. 1-2-1 HBCDs 和 TBBPA 方法精密度测试数据汇总表（背景土壤，0.5 $\mu\text{g/kg}$ ）

实验室号	α -HBCD			β -HBCD			γ -HBCD			TBBPA		
	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/kg}$)	S_i ($\mu\text{g/kg}$)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/kg}$)	S_i ($\mu\text{g/kg}$)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/kg}$)	S_i ($\mu\text{g/kg}$)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/kg}$)	S_i ($\mu\text{g/kg}$)	RSD_i (%)
1	0.58	0.04	7.13	0.58	0.03	4.64	0.58	0.05	9.20	0.60	0.02	4.13
2	0.56	0.07	12.6	0.55	0.04	8.02	0.59	0.04	6.29	0.51	0.03	5.04
3	0.55	0.05	9.21	0.59	0.04	6.86	0.59	0.05	7.76	0.51	0.03	5.02
4	0.54	0.03	6.37	0.54	0.02	3.21	0.58	0.04	6.19	0.55	0.04	7.69
5	0.46	0.05	11.0	0.49	0.07	13.8	0.47	0.06	13.5	0.46	0.06	13.5
6	0.51	0.07	13.5	0.58	0.05	7.94	0.57	0.06	9.81	0.54	0.04	7.11
$\bar{\bar{x}}$ ($\mu\text{g/kg}$)	0.53			0.56			0.56			0.53		
S' ($\mu\text{g/kg}$)	0.04			0.04			0.05			0.05		
RSD' (%)	7.73			6.77			8.60			8.72		
重复性限 r ($\mu\text{g/kg}$)	0.15			0.12			0.14			0.11		
再现性限 R ($\mu\text{g/kg}$)	0.18			0.15			0.19			0.16		

附表 2. 1-2-2 HBCDs 和 TBBPA 方法精密度测试数据汇总表（背景土壤，2.0 $\mu\text{g/kg}$ ）

实验室号	α -HBCD			β -HBCD			γ -HBCD			TBBPA		
	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/kg}$)	S_i ($\mu\text{g/kg}$)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/kg}$)	S_i ($\mu\text{g/kg}$)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/kg}$)	S_i ($\mu\text{g/kg}$)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/kg}$)	S_i ($\mu\text{g/kg}$)	RSD_i (%)
1	2.08	0.13	6.32	1.90	0.18	9.64	1.97	0.13	6.37	2.02	0.08	4.13
2	2.05	0.15	7.34	2.14	0.24	11.1	2.14	0.24	11.3	1.99	0.13	6.73
3	2.12	0.13	6.11	2.23	0.18	8.05	2.09	0.21	9.85	2.10	0.11	5.30
4	1.80	0.09	4.73	1.92	0.14	7.28	2.14	0.15	6.98	2.06	0.09	4.48
5	2.04	0.22	10.9	2.20	0.20	9.33	1.96	0.23	11.5	2.09	0.24	11.7
6	1.93	0.16	8.32	1.97	0.20	10.2	2.12	0.18	8.52	2.08	0.09	4.32
$\bar{\bar{x}}$ ($\mu\text{g/kg}$)	2.00			2.06			2.07			2.06		
S' ($\mu\text{g/kg}$)	0.12			0.15			0.08			0.04		
RSD' (%)	5.96			7.16			4.05			2.14		
重复性限 r ($\mu\text{g/kg}$)	0.43			0.54			0.54			0.38		
再现性限 R ($\mu\text{g/kg}$)	0.51			0.64			0.55			0.38		

附表 2.1-3-1 HBCDs 和 TBBPA 方法精密度测试数据汇总表（红土，2.0 μg/kg）

实验室号	α -HBCD			β -HBCD			γ -HBCD			TBBPA		
	$\bar{x}_i$ (μg/kg)	S_i (μg/kg)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ (μg/kg)	S_i (μg/kg)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ (μg/kg)	S_i (μg/kg)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ (μg/kg)	S_i (μg/kg)	RSD_i (%)
1	1.76	0.12	6.81	1.68	0.09	5.19	1.80	0.10	5.61	1.57	0.06	4.02
2	1.78	0.09	5.00	1.76	0.10	5.84	1.88	0.08	4.25	1.60	0.05	3.21
3	1.71	0.21	12.5	1.85	0.13	7.13	1.92	0.08	4.16	1.59	0.12	7.36
4	1.76	0.11	6.39	1.80	0.17	9.29	2.00	0.08	3.80	2.13	0.15	7.06
5	1.77	0.16	9.14	1.96	0.20	10.2	1.78	0.12	6.72	1.84	0.22	11.8
6	1.83	0.09	4.80	1.93	0.09	4.65	2.02	0.06	2.83	1.52	0.05	3.06
$\bar{\bar{x}}$ (μg/kg)	1.77			1.83			1.90			1.71		
S' (μg/kg)	0.04			0.11			0.10			0.23		
RSD' (%)	2.14			5.85			5.35			13.68		
重复性限 r (μg/kg)	0.39			0.38			0.25			0.35		
再现性限 R (μg/kg)	0.39			0.46			0.36			0.73		

附表 2. 1-3-2 HBCDs 和 TBBPA 方法精密度测试数据汇总表（红土，10.0 $\mu\text{g/kg}$ ）

实验室号	α -HBCD			β -HBCD			γ -HBCD			TBBPA		
	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/kg}$)	S_i ($\mu\text{g/kg}$)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/kg}$)	S_i ($\mu\text{g/kg}$)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/kg}$)	S_i ($\mu\text{g/kg}$)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/kg}$)	S_i ($\mu\text{g/kg}$)	RSD_i (%)
1	9.25	0.56	6.03	9.34	0.25	2.65	9.80	0.55	5.61	8.66	0.18	2.06
2	10.5	0.54	5.14	10.2	0.68	6.66	11.0	0.40	3.68	9.12	0.71	7.74
3	9.63	0.42	4.35	10.5	0.63	5.96	11.0	0.54	4.90	8.92	0.52	5.88
4	9.12	0.42	4.59	10.4	1.15	11.0	11.8	0.23	1.97	10.9	0.74	6.80
5	10.3	1.43	13.9	11.5	0.63	5.49	10.3	0.57	5.55	9.01	0.93	10.3
6	10.6	0.98	9.30	10.7	0.60	5.65	11.6	0.48	4.16	9.55	0.67	7.06
$\bar{\bar{x}}$ ($\mu\text{g/kg}$)	9.89			10.4			10.9			9.36		
S' ($\mu\text{g/kg}$)	0.64			0.71			0.76			0.80		
RSD' (%)	6.45			6.83			6.98			8.55		
重复性限 r ($\mu\text{g/kg}$)	2.28			1.98			1.34			1.87		
再现性限 R ($\mu\text{g/kg}$)	2.74			2.69			2.45			2.82		

附表 2. 1-4-1 HBCDs 和 TBBPA 方法精密度测试数据汇总表（工业园区土壤，2.0 $\mu\text{g/kg}$ ）

实验室号	α -HBCD			β -HBCD			γ -HBCD			TBBPA		
	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/kg}$)	S_i ($\mu\text{g/kg}$)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/kg}$)	S_i ($\mu\text{g/kg}$)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/kg}$)	S_i ($\mu\text{g/kg}$)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/kg}$)	S_i ($\mu\text{g/kg}$)	RSD_i (%)
1	2.48	0.22	9.08	2.43	0.24	9.75	4.53	0.19	4.11	1.82	0.03	1.65
2	2.77	0.29	10.5	2.53	0.13	5.13	5.33	0.09	1.71	1.88	0.06	3.09
3	2.44	0.35	14.4	2.60	0.24	9.26	5.14	0.26	5.03	1.91	0.14	7.10
4	2.40	0.13	5.23	2.56	0.19	7.25	5.38	0.11	2.08	2.05	0.12	5.80
5	2.37	0.25	10.4	2.47	0.19	7.71	4.70	0.20	4.17	1.81	0.18	9.88
6	2.37	0.14	5.90	2.35	0.18	7.53	4.74	0.17	3.53	2.00	0.19	9.51
$\bar{\bar{x}}$ ($\mu\text{g/kg}$)	2.47			2.49			4.97			1.91		
S' ($\mu\text{g/kg}$)	0.15			0.09			0.36			0.10		
RSD' (%)	6.18			3.76			7.22			4.99		
重复性限 r ($\mu\text{g/kg}$)	0.68			0.55			0.50			0.37		
再现性限 R ($\mu\text{g/kg}$)	0.75			0.57			1.10			0.37		

附表 2. 1-4-2 HBCDs 和 TBBPA 方法精密度测试数据汇总表 (工业园区土壤 10.0 μg/kg)

实验室号	α -HBCD			β -HBCD			γ -HBCD			TBBPA		
	$\bar{x}_i$ (μg/kg)	S_i (μg/kg)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ (μg/kg)	S_i (μg/kg)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ (μg/kg)	S_i (μg/kg)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ (μg/kg)	S_i (μg/kg)	RSD_i (%)
1	9.78	0.82	8.40	10.1	0.45	4.49	11.0	0.30	2.70	9.44	0.46	4.89
2	11.5	0.88	7.69	11.9	0.87	7.33	13.1	0.38	2.89	10.3	0.58	5.63
3	11.0	0.87	7.92	11.1	0.63	5.64	12.5	0.51	4.09	10.4	0.33	3.12
4	10.4	0.33	3.17	11.1	0.66	5.93	13.2	0.61	4.62	10.1	0.28	2.80
5	10.9	0.59	5.41	11.4	0.99	8.70	12.5	0.62	4.94	10.4	0.97	9.32
6	11.0	0.92	8.36	11.1	0.86	7.96	12.7	0.83	6.49	10.7	0.45	4.24
$\bar{\bar{x}}$ (μg/kg)	10.8			11.1			12.5			10.2		
S' (μg/kg)	0.59			0.59			0.80			0.44		
RSD' (%)	5.44			5.29			6.40			4.32		
重复性限 r (μg/kg)	2.14			2.15			1.59			1.57		
再现性限 R (μg/kg)	2.57			2.56			2.67			1.89		

附表 2. 1-5-1 HBCDs 和 TBBPA 方法精密度测试数据汇总表（河流沉积物，2.0 $\mu\text{g/kg}$ ）

实验室号	α -HBCD			β -HBCD			γ -HBCD			TBBPA		
	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/kg}$)	S_i ($\mu\text{g/kg}$)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/kg}$)	S_i ($\mu\text{g/kg}$)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/kg}$)	S_i ($\mu\text{g/kg}$)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/kg}$)	S_i ($\mu\text{g/kg}$)	RSD_i (%)
1	1.98	0.28	14.1	1.92	0.12	6.48	2.06	0.09	4.58	1.97	0.08	4.09
2	2.43	0.18	7.37	2.22	0.26	11.6	2.37	0.16	6.92	2.12	0.12	5.42
3	2.23	0.13	5.94	2.31	0.16	6.74	2.21	0.20	9.02	2.18	0.17	7.90
4	2.19	0.14	6.44	2.04	0.15	7.44	2.19	0.16	7.50	2.14	0.14	6.44
5	1.88	0.13	7.05	2.22	0.21	9.66	2.08	0.09	4.08	2.11	0.15	6.99
6	2.11	0.28	13.4	2.18	0.16	7.43	2.13	0.22	10.4	1.99	0.16	8.18
$\bar{\bar{x}}$ ($\mu\text{g/kg}$)	2.14			2.15			2.17			2.09		
S' ($\mu\text{g/kg}$)	0.19			0.14			0.11			0.09		
RSD' (%)	9.13			6.67			5.07			4.09		
重复性限 r ($\mu\text{g/kg}$)	0.57			0.51			0.46			0.39		
再现性限 R ($\mu\text{g/kg}$)	0.75			0.62			0.52			0.43		

附表 2.1-5-2 HBCDs 和 TBBPA 方法精密度测试数据汇总表（河流沉积物，10.0 μg/kg）

实验室号	α -HBCD			β -HBCD			γ -HBCD			TBBPA		
	$\bar{x}_i$ (μg/kg)	S_i (μg/kg)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ (μg/kg)	S_i (μg/kg)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ (μg/kg)	S_i (μg/kg)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ (μg/kg)	S_i (μg/kg)	RSD_i (%)
1	9.36	0.36	3.82	9.54	0.27	2.84	9.63	0.26	2.68	10.9	0.62	5.71
2	11.3	0.62	5.52	10.9	0.63	5.81	11.4	0.35	3.07	11.7	0.96	8.14
3	10.7	1.24	11.6	11.3	0.70	6.19	11.4	0.26	2.23	11.9	0.88	7.35
4	10.2	0.52	5.09	11.5	0.52	4.54	10.5	0.52	4.96	11.4	0.74	6.50
5	11.0	1.34	12.2	10.9	0.41	3.75	10.6	0.73	6.90	11.0	1.27	11.5
6	10.3	0.98	9.49	11.1	0.88	7.92	11.5	0.44	3.84	10.9	1.06	9.74
$\bar{\bar{x}}$ (μg/kg)	10.5			10.9			10.9			11.3		
S' (μg/kg)	0.69			0.69			0.74			0.43		
RSD' (%)	6.57			6.33			6.81			3.76		
重复性限 r (μg/kg)	2.58			1.69			1.28			2.65		
再现性限 R (μg/kg)	3.04			2.46			2.38			2.70		

附表 2. 1-6-1 HBCDs 和 TBBPA 方法精密度测试数据汇总表（海洋沉积物，0.5 $\mu\text{g/kg}$ ）

实验室号	α -HBCD			β -HBCD			γ -HBCD			TBBPA		
	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/kg}$)	S_i ($\mu\text{g/kg}$)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/kg}$)	S_i ($\mu\text{g/kg}$)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/kg}$)	S_i ($\mu\text{g/kg}$)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/kg}$)	S_i ($\mu\text{g/kg}$)	RSD_i (%)
1	0.59	0.05	7.63	0.56	0.03	5.92	0.60	0.03	4.92	0.59	0.02	3.58
2	0.59	0.05	7.78	0.55	0.06	10.8	0.60	0.02	3.97	0.57	0.05	7.97
3	0.54	0.06	11.4	0.59	0.06	10.6	0.57	0.05	8.09	0.57	0.05	8.21
4	0.56	0.07	13.2	0.50	0.04	7.60	0.58	0.06	9.74	0.54	0.08	14.2
5	0.46	0.06	12.8	0.56	0.05	9.15	0.49	0.05	10.9	0.49	0.06	11.2
6	0.57	0.03	5.41	0.52	0.05	9.47	0.59	0.04	6.62	0.56	0.08	14.0
$\bar{\bar{x}}$ ($\mu\text{g/kg}$)	0.55			0.54			0.57			0.55		
S' ($\mu\text{g/kg}$)	0.05			0.03			0.04			0.03		
RSD' (%)	8.93			5.96			7.36			6.30		
重复性限 r ($\mu\text{g/kg}$)	0.15			0.14			0.12			0.16		
再现性限 R ($\mu\text{g/kg}$)	0.20			0.16			0.16			0.18		

附表 2. 1-6-2 HBCDs 和 TBBPA 方法精密度测试数据汇总表（背景土壤，0.5 $\mu\text{g/kg}$ ）

实验室号	α -HBCD			β -HBCD			γ -HBCD			TBBPA		
	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/kg}$)	S_i ($\mu\text{g/kg}$)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/kg}$)	S_i ($\mu\text{g/kg}$)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/kg}$)	S_i ($\mu\text{g/kg}$)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/kg}$)	S_i ($\mu\text{g/kg}$)	RSD_i (%)
1	1.85	0.13	6.94	1.77	0.09	4.97	1.77	0.08	4.70	1.80	0.06	3.20
2	2.04	0.13	6.47	1.85	0.11	5.95	2.06	0.14	6.62	1.86	0.10	5.42
3	1.89	0.31	16.3	2.11	0.13	5.97	2.11	0.09	4.46	1.86	0.07	4.02
4	1.90	0.11	5.85	1.99	0.11	5.52	2.00	0.14	6.96	2.14	0.07	3.05
5	1.81	0.21	11.7	2.09	0.24	11.3	1.83	0.20	10.9	2.04	0.17	8.50
6	2.04	0.15	7.57	1.99	0.13	6.65	2.11	0.15	7.08	1.90	0.06	2.98
$\bar{\bar{x}}$ ($\mu\text{g/kg}$)	1.92			1.97			1.98			1.93		
S' ($\mu\text{g/kg}$)	0.09			0.13			0.15			0.13		
RSD' (%)	4.93			6.70			7.34			6.84		
重复性限 r ($\mu\text{g/kg}$)	0.52			0.40			0.39			0.27		
再现性限 R ($\mu\text{g/kg}$)	0.55			0.52			0.54			0.45		

6 家实验室分别对 HBCDs 和 TBBPA 平均测定浓度为 0.5 $\mu\text{g/kg}$ 、2.0 $\mu\text{g/kg}$ 、10.0 $\mu\text{g/kg}$ 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 2.56%~16.2%、1.91%~10.3%、1.63%~12.0%;

实验室间相对标准偏差分别为 4.81%~8.41%、2.46%~7.04%、5.90%~10.2%;

重复性限范围分别为 0.09 $\mu\text{g/kg}$ ~0.15 $\mu\text{g/kg}$ 、0.23 $\mu\text{g/kg}$ ~0.36 $\mu\text{g/kg}$ 、1.22 $\mu\text{g/kg}$ ~1.84 $\mu\text{g/kg}$;

再现性限范围分别为 0.10 $\mu\text{g/kg}$ ~0.18 $\mu\text{g/kg}$ 、0.28 $\mu\text{g/kg}$ ~0.47 $\mu\text{g/kg}$ 、2.25 $\mu\text{g/kg}$ ~3.19 $\mu\text{g/kg}$ 。

6 家实验室分别对 HBCDs 和 TBBPA 加标浓度为 0.5 $\mu\text{g/kg}$ 、2.0 $\mu\text{g/kg}$ 、10.0 $\mu\text{g/kg}$ 的背景土壤、红土和生产企业周边土壤的统一实际样品重复测定 6 次:

实验室内相对标准偏差分别为 3.21%~13.8%、1.65%~14.4%、1.97%~13.9%;

实验室间相对标准偏差分别为 6.77%~8.72%、2.14%~13.7%、0.82%~8.55%;

重复性限范围分别为 0.11 $\mu\text{g/kg}$ ~0.15 $\mu\text{g/kg}$ 、0.25 $\mu\text{g/kg}$ ~0.68 $\mu\text{g/kg}$ 、1.34 $\mu\text{g/kg}$ ~2.28 $\mu\text{g/kg}$;

再现性限范围分别为 0.15 $\mu\text{g/kg}$ ~0.19 $\mu\text{g/kg}$ 、0.36 $\mu\text{g/kg}$ ~1.00 $\mu\text{g/kg}$ 、1.89 $\mu\text{g/kg}$ ~2.82 $\mu\text{g/kg}$ 。

6 家实验室分别对 HBCDs 和 TBBPA 加标浓度分别为 0.5 $\mu\text{g/kg}$ 、2.0 $\mu\text{g/kg}$ 、10.0 $\mu\text{g/kg}$ 的河流沉积物和海洋沉积物统一实际样品重复测定 6 次:

实验室内相对标准偏差分别为 3.58%~14.2%、2.98%~16.3%、2.23%~12.2%;

实验室间相对标准偏差分别为 5.96%~8.93%、4.09%~9.13%、3.76%~6.81%;

重复性限范围分别为 0.12 $\mu\text{g/kg}$ ~0.16 $\mu\text{g/kg}$ 、0.27 $\mu\text{g/kg}$ ~0.57 $\mu\text{g/kg}$ 、1.28 $\mu\text{g/kg}$ ~2.65 $\mu\text{g/kg}$;

再现性限范围分别为 0.16 $\mu\text{g/kg}$ ~0.20 $\mu\text{g/kg}$ 、0.43 $\mu\text{g/kg}$ ~0.75 $\mu\text{g/kg}$ 、2.38 $\mu\text{g/kg}$ ~3.04 $\mu\text{g/kg}$ 。

2.3 方法正确度汇总

附件2. 3-1 石英砂加标测试数据汇总表

实验室编号	石英砂 (加标浓度0.5 µg/kg)				石英砂 (加标浓度2.0 µg/kg)				石英砂 (加标浓度10.0 µg/kg)			
	P_i (%)				P_i (%)				P_i (%)			
	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA
1	116	105	121	102	91.7	84.6	88.8	87.5	84.1	85.7	82.7	86.9
2	107	103	109	90.9	93.0	93.6	95.4	86.9	94.0	92.0	97.9	91.2
3	108	122	111	97.5	94.4	96.5	96.4	91.1	93.3	100.5	100.7	92.0
4	116	105	121	102	91.7	84.5	88.8	87.6	84.0	85.8	82.7	86.9
5	92.1	103	97.3	91.9	94.2	99.9	87.9	86.5	95.9	110.3	86.0	105.4
6	102	102	114	96.4	97.9	96.1	99.3	93.6	94.0	101.6	101.8	95.5
$\bar{P}$ (%)	107	107	111	96.7	93.8	92.5	92.7	88.9	90.9	96.0	92.0	93.0
$S_{\bar{P}}$ (%)	8.97	7.52	8.71	4.65	2.31	6.51	4.87	2.85	5.36	9.83	9.08	6.91

附件2.3-2 背景土壤样品加标测试数据汇总表

实验室编号	背景土壤 (加标浓度0.5 µg/kg)				背景土壤 (加标浓度2.0 µg/kg)			
	P_i (%)				P_i (%)			
	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA
1	115	115	116	119	104	94.8	98.5	101
2	113	110	119	102	103	107	107	99.4
3	110	118	118	102	106	112	105	105
4	108	108	116	111	90	96	107	103
5	92.4	98.0	93.2	92.1	102	110	98.2	105
6	103	117	114	108	96.3	98.3	106	104
$\bar{P}$ (%)	107	111	113	106	100	103	104	103
S_P (%)	8.27	7.52	9.69	9.22	5.97	7.37	4.20	2.20

附件2.3-3 红土土壤样品加标测试数据汇总表

实验室编号	红土土壤 (加标浓度2.0 µg/kg)				红土土壤 (加标浓度10.0 µg/kg)			
	P_i (%)				P_i (%)			
	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA
1	88.2	83.9	89.8	78.7	92.5	93.4	98.0	86.6
2	88.8	88.0	94.0	80.1	105	102	110	91.2
3	85.6	92.7	96.2	79.7	96.3	105	110	89.2
4	88.1	89.8	100.0	107	91.2	104	118	109
5	88.4	98.2	89.0	91.9	103	115	103	90.1
6	91.6	96.4	101.2	76.0	106	107	116	95.5
$\bar{P}$ (%)	88.5	91.5	95.0	85.5	98.9	104	109	93.6
S_P (%)	1.89	5.35	5.08	11.7	6.38	7.13	7.61	8.00

附件2. 3-4 工业园区土壤样品加标测试数据汇总表

实验室编号	工业园区土壤 (加标浓度2.0 µg/kg)				工业园区土壤 (加标浓度10.0 µg/kg)			
	P_i (%)				P_i (%)			
	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA
1	94.0	101.6	90.3	86.5	91.8	97.2	82.6	93.4
2	110	106	120	92.8	109	115	102	103
3	99.5	113.5	111	94.3	106	108	95.5	104
4	86.6	108	94.8	102	97.1	107	97.4	101
5	100	108	98.2	90.2	105.5	111	97.3	104
6	93.1	96.9	91.7	98.9	104.7	107	98.3	107
$\bar{P}$ (%)	97.2	106	101	94.2	102.3	107	95.5	102
$S_{\bar{P}}$ (%)	7.96	5.73	12.03	5.79	6.40	5.93	6.58	4.68

附件2. 3-5 河流沉积物样品加标测试数据汇总表

实验室编号	河流沉积物 (加标浓度2.0 µg/kg)				河流沉积物 (加标浓度10.0 µg/kg)			
	P_i (%)				P_i (%)			
	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA
1	98.8	95.8	103	98.6	93.6	95.4	96.3	109
2	121	111	118	106	113	109	114	117
3	112	116	110	109	107	113	114	119
4	109	102	109	107	102	115	105	114
5	94	111	104	106	110	109	106	110
6	106	109	107	99.5	103	111	115	109
$\bar{P}$ (%)	107	107	109	104	105	109	109	113
$S_{\bar{P}}$ (%)	9.75	7.17	5.51	4.27	6.88	6.88	7.40	4.26

附件2.3-6 海洋沉积物样品加标测试数据汇总表

实验室编号	海洋沉积物 (加标浓度0.5 µg/kg)				海洋沉积物 (加标浓度2.0 µg/kg)			
	P_i (%)				P_i (%)			
	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	TBBPA
1	118	111	120	117	92.7	88.7	88.4	89.9
2	119	111	121	115	102	92.6	103	92.8
3	108	117	115	114	94.3	105	105	93.1
4	112	99.5	115	108	95.1	99.6	99.8	107
5	92.2	112	98.0	98.0	90.7	105	91.6	102
6	114	103	117	113	102	99.7	105	94.8
$\bar{P}$ (%)	111	109	114	111	96.1	98.4	98.9	96.7
$S_{\bar{P}}$ (%)	9.89	6.50	8.42	6.98	4.74	6.59	7.27	6.62

6家实验室分别对HBCDs和TBBPA平均测定浓度为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90.9%~122%、84.5%~99.9%、82.7%~110%;

加标回收率最终值分别为96.7%±4.7%~112%±8.7%、88.9%±2.9%~93.8%±2.3%、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统一实际样品重复测定6次:

加标回收率范围分别为76.0%~119%、86.5%~120%、82.6%~115%;

加标回收率最终值分别为85.5%±11.7%~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加标浓度分别为0.5 µg/kg、2.0 µg/kg、10.0 µg/kg的河流沉积物和海洋沉积物统一实际样品重复测定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%±4.7%~109%±5.5%、105%±6.9%~113%±4.3%。

3 方法验证结论

3.1 验证过程中异常值的解释、更正或剔除的情况及理由

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 10.0 g，试样定容体积为 1.0 mL，进样体积为 5.0 μL 时， α -HBCD 的方法检出限为 0.07 $\mu\text{g/kg}$ 、 β -HBCD 的方法检出限为 0.07 $\mu\text{g/kg}$ 、 γ -HBCD 的方法检出限为 0.07 $\mu\text{g/kg}$ 、TBBPA 的方法检出限为 0.06 $\mu\text{g/kg}$ ， α -HBCD 的测定下限为 0.28 $\mu\text{g/kg}$ ， β -HBCD 的测定下限为 0.28 $\mu\text{g/kg}$ 、 γ -HBCD 的测定下限为 0.28 $\mu\text{g/kg}$ 、TBBPA 的测定下限为 0.24 $\mu\text{g/kg}$ 。

3.2.2 精密度

6 家实验室分别对 HBCDs 和 TBBPA 平均测定浓度为 0.5 $\mu\text{g/kg}$ 、2.0 $\mu\text{g/kg}$ 、10.0 $\mu\text{g/kg}$ 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 2.56%~16.2%、1.91%~10.3%、1.63%~12.0%；

实验室间相对标准偏差分别为 2.56%~16.2%、1.91%~10.3%、1.63%~12.0%；

重复性限范围分别为 2.56%~16.2%、1.91%~10.3%、1.63%~12.0%；

再现性限范围分别为 0.10 $\mu\text{g/kg}$ ~0.18 $\mu\text{g/kg}$ 、0.28 $\mu\text{g/kg}$ ~0.47 $\mu\text{g/kg}$ 、2.25 $\mu\text{g/kg}$ ~3.19 $\mu\text{g/kg}$ 。

6 家实验室分别对 HBCDs 和 TBBPA 加标浓度为 0.5 $\mu\text{g/kg}$ 、2.0 $\mu\text{g/kg}$ 、10.0 $\mu\text{g/kg}$ 的背景土壤、红土和生产企业周边土壤的统一实际样品重复测定 6 次：

实验室内相对标准偏差分别为 3.21%~13.8%、1.65%~14.4%、1.97%~13.9%；

实验室间相对标准偏差分别为 6.77%~8.72%、2.14%~13.7%、0.82%~8.55%；

重复性限范围分别为 0.11 $\mu\text{g/kg}$ ~0.15 $\mu\text{g/kg}$ 、0.25 $\mu\text{g/kg}$ ~0.68 $\mu\text{g/kg}$ 、1.34 $\mu\text{g/kg}$ ~2.28 $\mu\text{g/kg}$ ；

再现性限范围分别为 0.15 $\mu\text{g/kg}$ ~0.19 $\mu\text{g/kg}$ 、0.36 $\mu\text{g/kg}$ ~1.00 $\mu\text{g/kg}$ 、1.89 $\mu\text{g/kg}$ ~2.82 $\mu\text{g/kg}$ 。

6 家实验室分别对 HBCDs 和 TBBPA 加标浓度分别为 0.5 $\mu\text{g/kg}$ 、2.0 $\mu\text{g/kg}$ 、10.0 $\mu\text{g/kg}$ 的河流沉积物和海洋沉积物统一实际样品重复测定 6 次：

实验室内相对标准偏差分别为 3.58%~14.2%、2.98%~16.3%、2.23%~12.2%；

实验室间相对标准偏差分别为 5.96%~8.93%、4.09%~9.13%、3.76%~6.81%；

重复性限范围分别为 0.12 $\mu\text{g/kg}$ ~0.16 $\mu\text{g/kg}$ 、0.27 $\mu\text{g/kg}$ ~0.57 $\mu\text{g/kg}$ 、1.28 $\mu\text{g/kg}$ ~2.65 $\mu\text{g/kg}$ ；

再现性限范围分别为 0.16 $\mu\text{g/kg}$ ~0.20 $\mu\text{g/kg}$ 、0.43 $\mu\text{g/kg}$ ~0.75 $\mu\text{g/kg}$ 、2.38 $\mu\text{g/kg}$ ~3.04 $\mu\text{g/kg}$ 。

3.2.3 正确度

6 家实验室分别对 HBCDs 和 TBBPA 平均测定浓度为 0.5 $\mu\text{g/kg}$ 、2.0 $\mu\text{g/kg}$ 、10.0 $\mu\text{g/kg}$ 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 90.9%~122%、84.5%~99.9%、82.7%~110%；

加标回收率最终值分别为 96.7% $\pm$ 4.7%~112% $\pm$ 8.7%、88.9% $\pm$ 2.9%~93.8% $\pm$ 2.3%、

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统一实际样品重复测定 6 次：

加标回收率范围分别为 76.0%~119%、86.5%~120%、82.6%~115%；

加标回收率最终值分别为 85.5%±11.7%~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 加标浓度分别为 0.5 µg/kg、2.0 µg/kg、10.0 µg/kg 的河流沉积物和海洋沉积物统一实际样品重复测定 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%±4.7%~109%±5.5%、105%±6.9%~113%±4.3%。

3.4 方法各项特性指标是否达到预期要求。

α -HBCD 的方法检出限为 0.07 µg/kg、 β -HBCD 的方法检出限为 0.07 µg/kg、 γ -HBCD 的方法检出限为 0.07 µg/kg、TBBPA 的方法检出限为 0.06 µg/kg，达到了预期要求，能够满足履约痕量分析的需求。

6家实验室石英砂样品、背景土壤样品、红土土壤、生产企业周边土壤样品、河流沉积物样品和海洋沉积物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%~130%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。

3.5 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。