

HJ

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 1270—2022

环境空气 26 种多溴二苯醚的测定 高分辨气相色谱-高分辨质谱法

Ambient air—Determination of 26 polybrominated diphenyl ethers
—High resolution gas chromatography-high resolution mass spectrometry

本电子版为正式标准文本，由生态环境部环境标准研究所审校排版。

2022-12-12 发布

2023-06-15 实施

生态环境部 发布

目 次

| | |
|------------------------------------|----|
| 前 言..... | ii |
| 1 适用范围..... | 1 |
| 2 规范性引用文件..... | 1 |
| 3 方法原理..... | 1 |
| 4 干扰和消除..... | 1 |
| 5 试剂和材料..... | 2 |
| 6 仪器和设备..... | 3 |
| 7 样品..... | 4 |
| 8 分析步骤..... | 6 |
| 9 结果计算与表示..... | 8 |
| 10 准确度..... | 9 |
| 11 质量保证和质量控制..... | 10 |
| 12 废物处置..... | 11 |
| 附录 A（资料性附录） 多溴二苯醚一览表..... | 12 |
| 附录 B（规范性附录） 方法检出限和测定下限..... | 14 |
| 附录 C（资料性附录） 多溴二苯醚溶液使用参考..... | 15 |
| 附录 D（资料性附录） 高分辨气相色谱-高分辨质谱方法参考..... | 18 |
| 附录 E（资料性附录） 方法的准确度..... | 24 |

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国大气污染防治法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范环境空气中多溴二苯醚的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定环境空气中 26 种多溴二苯醚的高分辨气相色谱-高分辨质谱法。

本标准的附录 A、附录 C~附录 E 为资料性附录，附录 B 为规范性附录。

本标准首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：中国环境监测总站。

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

本标准生态环境部 2022 年 12 月 12 日批准。

本标准自 2023 年 6 月 15 日起实施。

本标准由生态环境部解释。

环境空气 26 种多溴二苯醚的测定

高分辨气相色谱-高分辨质谱法

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

1 适用范围

本标准规定了测定环境空气中多溴二苯醚的高分辨气相色谱-高分辨质谱法。

本标准适用于环境空气气相和颗粒相中 BDE 7、BDE 15、BDE 17、BDE 28、BDE 47、BDE 49、BDE 66、BDE 71、BDE 77、BDE 85、BDE 99、BDE 100、BDE 119、BDE 126、BDE 138、BDE 153、BDE 154、BDE 156、BDE 175/183、BDE 184、BDE 191、BDE 196、BDE 197、BDE 206、BDE 207 和 BDE 209 共 26 种多溴二苯醚的测定。详见附录 A。

当采样体积为 1000 m³（标准状态），浓缩定容体积为 20 μl 时，二至九溴二苯醚的方法检出限为 0.02 pg/m³~0.4 pg/m³，测定下限为 0.08 pg/m³~1.6 pg/m³；十溴二苯醚的方法检出限为 1 pg/m³，测定下限为 4 pg/m³。当采样体积为 300 m³（标准状态），浓缩定容体积为 20 μl 时，二至九溴二苯醚的方法检出限为 0.05 pg/m³~2 pg/m³，测定下限为 0.20 pg/m³~8 pg/m³；十溴二苯醚的方法检出限为 4 pg/m³，测定下限为 16 pg/m³。详见附录 B。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

| | |
|--------|--------------------|
| HJ 194 | 环境空气质量手工监测技术规范 |
| HJ 691 | 环境空气 半挥发性有机物采样技术导则 |

3 方法原理

本方法采用采样器将环境空气颗粒相和气相中的多溴二苯醚分别采集到滤膜和聚氨酯泡沫（PUF）上，向采样后的滤膜和 PUF 上加入同位素标记的提取内标后，用正己烷-二氯甲烷混合溶剂提取，提取液经浓缩、净化等操作后，向其中加入同位素标记的进样内标，采用高分辨气相色谱-高分辨质谱分离检测，根据保留时间和监测离子丰度比定性，同位素稀释法定量。

4 干扰和消除

样品中的其他有机物可能会干扰测定，选择复合硅胶柱去除强极性物质、着色物质等干扰，详见 7.3.4。

5 试剂和材料

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

- 5.1 丙酮 (C₃H₆O)：农残级。
- 5.2 正己烷 (C₆H₁₄)：农残级。
- 5.3 二氯甲烷 (CH₂Cl₂)：农残级。
- 5.4 壬烷 (C₉H₂₀)：农残级。
- 5.5 硫酸 (H₂SO₄)： $\rho=1.84$ g/ml，优级纯。
- 5.6 氢氧化钠 (NaOH)：优级纯，密封保存于干燥器中。
- 5.7 无水硫酸钠 (Na₂SO₄)：优级纯，在马弗炉中 400 °C 烘烤 4 h，冷却后装入具塞磨口玻璃瓶中密封，于干燥器中保存。
- 5.8 正己烷-二氯甲烷混合溶剂。
正己烷 (5.2) 和二氯甲烷 (5.3) 按 1:1 体积比混合。
- 5.9 氢氧化钠溶液： $c(\text{NaOH})=1$ mol/L。
称取 1.2 g 氢氧化钠 (5.6)，加水溶解并定容至 30 ml，混匀，临用现配。
- 5.10 提取内标：多溴二苯醚内标物质 (溶液)，选择同位素标记的多溴二苯醚作为提取内标，参见附录 C.1，也可直接购买市售有证标准物质 (溶液)。
- 5.11 进样内标：多溴二苯醚内标物质 (溶液)，选择同位素标记的多溴二苯醚作为进样内标，参见附录 C.1，也可直接购买市售有证标准物质 (溶液)。
- 5.12 多溴二苯醚标准物质 (溶液)：指用壬烷或其他溶剂配制的多溴二苯醚标准溶液。可直接购买市售有证标准物质 (溶液)。
- 5.13 多溴二苯醚标准溶液系列：指用壬烷或其他溶剂配制的多溴二苯醚标准物质与相应内标物质的混合溶液。标准溶液的质量浓度精确已知，且质量浓度序列应涵盖高分辨气相色谱-高分辨质谱的定量线性范围，至少包括 5 种质量浓度梯度，参见附录 C.2，也可直接购买市售有证标准物质 (溶液)。
- 5.14 硅胶：层析柱用硅胶，粒径 0.063 mm~0.100 mm (230 目~155 目)，550 °C 下活化 12 h，冷却后装入具塞磨口玻璃瓶中密封，于干燥器中保存。
- 5.15 44%酸性硅胶：取硅胶 (5.14) 56 g 于一洁净容器中，加入硫酸 (5.5) 44 g，不断摇动使硅胶呈均匀流动状态，密封保存于干燥器中备用，保存期不超过 1 个月。
- 5.16 碱性硅胶：取硅胶 (5.14) 100 g 于一洁净容器中，加入氢氧化钠溶液 (5.9) 30 ml，不断摇动使硅胶呈均匀流动状态，密封保存于干燥器中备用，保存期不超过 1 个月。
- 5.17 复合硅胶柱：在填充柱 (6.3.4) 底部填充玻璃棉 (5.22)，然后从下至上依次填充 1 g 硅胶 (5.14)、4 g 碱性硅胶 (5.16)、1 g 硅胶 (5.14)、8 g 44%酸性硅胶 (5.15)、2 g 硅胶 (5.14) 和 1 g~2 g 无水硫酸钠 (5.7)。也可直接购买商品柱。

注：装填复合硅胶柱时，每填完一层即轻拍柱体以确保填料内部密实、填料表层平整，否则会影响净化效果。

- 5.18 石英/玻璃纤维滤膜：根据采样头选择合适规格，滤膜对 0.3 μm 标准粒子的截留效率不低于 99%。使用前置于马弗炉中 400 °C 烘烤 5 h，冷却至室温后，放入真空干燥箱中真空保存。
- 5.19 聚氨酯泡沫 (PUF)：常用的密度为 0.022 g/cm³。使用前先用煮沸的水烫洗，再将其放入温水中反复搓洗 2 次及以上，沥干水分后，放入烘箱中除水，然后选择下述方法之一对 PUF 进行提取清洗 (也可采用其他等效方法进行处理)。

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

加压流体萃取清洗：提取溶剂为正己烷-二氯甲烷混合溶剂 (5.8)；提取温度 100 °C；加热时间

5 min；静态提取时间 5 min；循环次数 3 次；吹扫时间 180 s；淋洗体积 60%。清洗后的 PUF 置于真空干燥箱中 50 ℃加热至溶剂完全挥发，而后置于真空干燥箱中真空保存。

注：索氏提取时，应注意溶剂余量，防止溶剂蒸干。

5.20 氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.21 氦气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.22 玻璃棉：使用前用二氯甲烷（5.3）索氏提取 2 h~4 h 或加压流体萃取（提取条件参考 5.19），干燥后密封保存。可直接购买硅烷化的商品玻璃棉，使用前用丙酮（5.1）和正己烷（5.2）淋洗。

6 仪器和设备

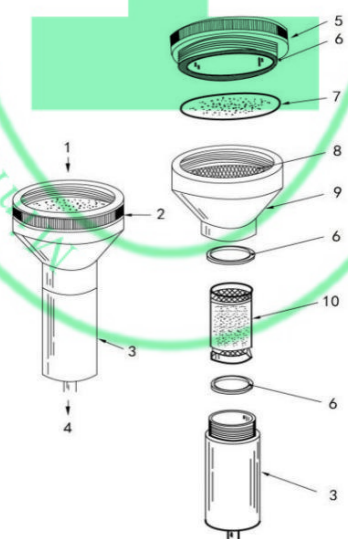
6.1 采样装置

6.1.1 采样器

满足 HJ 691 对采样器的相关要求，具有自动累积采样体积，且可根据气温、气压自动换算累积标况采样体积的功能，应具有自动定时、断电再启、自动补偿由于电压波动和阻力变化引起的流量变化的功能。

6.1.2 采样头

满足 HJ 691 对采样头的相关要求。采样头主要由滤膜及滤膜支撑部分、装填吸附剂的采样筒、采样筒架及惰性无吸附材质密封圈等组成，详见图 1。采样头的材料应选用不锈钢或聚四氟乙烯等不吸附有机物或不与被测污染物发生化学反应的惰性材料。滤膜及滤膜支撑部分包括滤膜上压环、密封垫圈、滤膜、滤膜支撑网和滤膜支撑架。采样筒架内部装有玻璃采样筒，玻璃采样筒底部有吸附剂固定网，吸附材料为 PUF。采样筒与滤膜支撑架之间、玻璃采样筒底部均有惰性无吸附材质密封垫圈起密封作用。



1——气流入口；2——滤膜及滤膜支撑体；3——采样筒架；4——气流出口；5——滤膜上压环；
6——惰性无吸附材质密封垫圈；7——滤膜；8——滤膜支撑网；9——滤膜支撑架；10——玻璃采样筒。

图 1 采样头结构示意图

6.2 分析仪器

6.2.1 高分辨气相色谱仪

6.2.1.1 进样口：具有分流/不分流进样功能，最高使用温度不低于 290 °C。

6.2.1.2 柱温箱：具有程序升温功能，可在 50 °C~350 °C 范围调节。

6.2.1.3 色谱柱：低流失石英毛细管柱，一根为耐高温柱，柱长 15 m，内径 0.25 mm，膜厚 0.10 μm；另一根柱长 30 m，内径 0.25 mm，膜厚 0.10 μm。固定相为 5% 苯基 95% 二甲基聚硅氧烷，或其他等效的低流失色谱柱。

6.2.2 高分辨质谱仪

6.2.2.1 具有气质联机接口。

6.2.2.2 具有电子轰击离子源，电子能量可在 25 eV~70 eV 范围调节。

6.2.2.3 具有选择离子监测功能，并使用锁定质量模式（lock mass）进行质量校正。

6.2.2.4 静态分辨率大于 8000，动态分辨率大于 6000（分辨率采用单峰 5% 峰谷定义，下同），至少可稳定 12 h。

6.2.2.5 数据处理系统：能够实时采集、记录及存储质谱数据。

6.3 前处理装置

6.3.1 索氏提取器、加压流体萃取装置或其他性能相当的提取装置。

6.3.2 带有加热功能的真空干燥箱，可加热温度 50 °C 以上。

6.3.3 浓缩装置：旋转蒸发器、氮吹浓缩仪或其他性能相当的浓缩装置。

6.3.4 填充柱：内径 8 mm~15 mm，长 200 mm~300 mm 的玻璃填充柱管，配置聚四氟乙烯活塞。

6.3.5 一般实验室常用仪器设备。

7 样品

7.1 样品的采集

7.1.1 环境空气样品

按 HJ 194 和 HJ 691 要求采样。应测定采样现场的气温、气压、风速、风向等气象参数，记录采样过程中的技术参数。采样前应进行采样系统的气密性和仪器运行稳定性等检查，确保仪器符合要求后再进行采样。现场采样时，确认石英/玻璃纤维滤膜（5.18）无破损后，再用镊子轻轻夹住滤膜边缘，将其放置在滤膜支撑网上，将装有 PUF（5.19）的玻璃采样筒安装到采样筒架，按图 1 依次组装采样头，然后将采样头安装在采样器上并确保仪器稳固。采样结束后，关闭电源，卸下采样头，在干净、无污染和避光的地方从采样头中取出滤膜，将尘面向内对折；从采样头中取出玻璃采样筒。两者分别用铝箔包好，放入保存盒中密封保存。采样后的滤膜和 PUF 为环境空气样品。

注：PUF 装入玻璃采样筒时，两块 PUF 之间以及其与玻璃采样筒内壁之间紧密接触无缝隙，以保证不漏气。

7.1.2 全程序空白样品

将密封保存的空白石英/玻璃纤维滤膜（5.18）和装有空白 PUF（5.19）的玻璃采样筒带到采样现场，安装在采样头上不进行采样，之后取出滤膜和玻璃采样筒，采用与样品相同的方法进行保存，随样品一

起运回实验室。

7.2 样品的保存

样品采集后置于密封袋中，冷藏保存和运输。进入实验室后，24 h 内提取；若不能及时分析，样品应于-18 °C 密封保存；样品提取液在 4 °C 以下密封保存。样品和提取液的保存过程中应注意避光，保存时间一般不超过 1 年。

7.3 试样的制备

7.3.1 样品的提取

7.3.1.1 索氏提取

将采集的样品（7.1.1）转移至索氏提取器（6.3.1）中，吸取一定体积的提取内标（5.10）逐滴均匀加到 PUF 中，避光平衡 1 h 后，加入 350 ml 正己烷-二氯甲烷混合溶剂（5.8），回流提取 16 h 以上，每小时回流 3 次~4 次。若提取液中含有水分，加入无水硫酸钠（5.7）至硫酸钠颗粒可自由流动，充分除水。

7.3.1.2 加压流体萃取

将采集的样品（7.1.1）放入萃取池中，按照 7.3.1.1 的方法加入提取内标，避光平衡 1h 后，利用加压流体萃取装置（6.3.1）对其进行提取，提取条件为：提取溶剂正己烷-二氯甲烷混合溶剂（5.8）；提取温度 100 °C；加热时间 5 min；静态提取时间 5 min；循环次数 3 次；吹扫时间 180 s；淋洗体积 60%。若提取液中含有水分，加入无水硫酸钠（5.7）至硫酸钠颗粒可自由流动，充分除水。

注：提取内标的添加量可根据样品溶液的分割比例适当增减，使上机样品中的提取内标与制作相对响应因子时提取内标的质量浓度接近。若经过验证也可采用其他等效方法提取。

7.3.2 样品的浓缩

将样品提取液（7.3.1）转移至浓缩瓶中，选择旋转蒸发器（6.3.3）或其他浓缩装置，浓缩至 1 ml~2 ml。

注：旋转蒸发时，浓缩速度不宜过快，避免产生气泡，防止因蒸干导致二溴二苯醚损失。

7.3.3 样品溶液的定容和分割

根据样品中多溴二苯醚的估算质量浓度，将浓缩后的样品（7.3.2）用正己烷（5.2）定容至一定体积，分取定容且混匀后的 10%~100%（整数比例）的样品溶液作为净化样品溶液，剩余样品溶液避光冷藏保存。

7.3.4 样品的净化

安装复合硅胶柱（5.17），打开阀门，加入 70 ml 正己烷（5.2）进行活化，使溶剂缓慢流下，待柱填料上方保留 1 mm~2 mm 液面时关闭阀门，保持柱填料为润湿状态。弃去正己烷流出液。如果淋洗过程中发现复合硅胶柱发生断层，则复合硅胶柱不可再用，需重新填装并活化。

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

注：若经验证，也可使用其他净化方法或装置进行样品的净化处理。

7.3.5 上机样品的制备

向进样瓶中加入 20 μl 壬烷（5.4），将净化后的样品溶液（7.3.4）转移至其中，用氮气（5.20）吹扫浓缩至约 20 μl 后，向进样瓶中添加进样内标（5.11）制备成上机样品，使上机样品中进样内标的质量浓度与制作相对响应因子时进样内标的质量浓度相同。混匀，待分析。

7.4 空白试样的制备

7.4.1 全程序空白

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

7.4.2 实验室空白

将同一批次处理的石英/玻璃纤维滤膜（5.18）和 PUF（5.19）不经过采样步骤，直接按照试样的制备（7.3）相同的操作步骤制备实验室空白试样。

注：试样和空白试样制备过程中注意避光，避免高溴二苯醚尤其是 BDE 209 的脱溴和降解。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 高分辨气相色谱参考条件

8.1.1.1 二至七溴二苯醚

色谱柱：30 m（长） \times 0.25 mm（内径） \times 0.1 μm （膜厚），其余参数见 6.2.1.3。

程序升温条件：初始温度 110 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 1 min，以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 210 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 1 min，以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 275 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 10 min，以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 310 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 5 min。

8.1.1.2 八至十溴二苯醚

色谱柱：15 m（长） \times 0.25 mm（内径） \times 0.1 μm （膜厚），其余参数见 6.2.1.3。

程序升温条件：初始温度 140 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 2 min，以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 325 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 7 min。

8.1.1.3 二至七溴二苯醚和八至十溴二苯醚共用条件

进样口温度：290 $^{\circ}\text{C}$ 。

进样方式：不分流进样，1 min 后分流。

进样量：1.0 μl 。

柱流量（恒流模式）：1.0 ml/min。

注：若经过验证满足方法性能要求，也可采用其他色谱条件。

8.1.2 高分辨质谱参考条件

传输线温度：280 $^{\circ}\text{C}$ 。

质量校准物质：全氟煤油（PFK）或其他质量校准物质。

质量校准物质样品池温度：130 ℃。

离子源温度：280 ℃。

电子能量：35 eV。

捕获电流：650 μA。

检测器电压：350 V。

静态分辨率：大于 8000。

设置仪器参数，并使用标准溶液（5.13）确定保留时间窗口划分，使用选择离子监测模式（SIM）对目标化合物的两个离子峰（M1 和 M2）进行监测。时间窗口划分、溴代水平、监测离子质荷比（m/z）及其类型和元素组成等信息举例见表 D.1 和表 D.2。

8.2 校准

8.2.1 仪器调谐

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

8.2.2 质量校正

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

8.2.3 平均相对响应因子

吸取一定体积的多溴二苯醚标准溶液（5.13），按仪器参考条件（8.1）进行分析，分别对标准溶液中的目标化合物、提取内标、进样内标进行测定，记录保留时间和两个监测离子峰（M1 和 M2）的峰面积。应至少测定 5 个浓度。

按照公式（1）计算标准系列溶液中各目标化合物相对于提取内标的相对响应因子（ RRF_{es} ），按照公式（2）计算提取内标相对于进样内标的相对响应因子（ RRF_{rs} ），分别按照公式（3）、公式（4）计算平均相对响应因子 \overline{RRF}_{es} 和 \overline{RRF}_{rs} 。多溴二苯醚目标化合物相对应的提取内标定量参考物、提取内标相对应的进样内标定量参考物详见表 D.3。

RRF_{es} 由公式（1）计算。

$$RRF_{es} = \frac{C_{es}}{C_s} \times \frac{A_s}{A_{es}} \quad (1)$$

式中： RRF_{es} ——目标化合物相对于提取内标的相对响应因子；

C_{es} ——标准溶液中提取内标的浓度，ng/ml；

C_s ——标准溶液中目标化合物的浓度，ng/ml；

A_s ——标准溶液中目标化合物的监测离子峰面积之和；

A_{es} ——标准溶液中提取内标的监测离子峰面积之和。

RRF_{rs} 由公式（2）计算。

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

式中： RRF_{rs} ——提取内标相对于进样内标的相对响应因子；

C_{rs} ——标准溶液中进样内标的浓度，ng/ml；

C_{es} ——标准溶液中提取内标的浓度，ng/ml；

A_{es} ——标准溶液中提取内标的监测离子峰面积之和；

A_{rs} ——标准溶液中进样内标的监测离子峰面积之和。

RRF_{es} 和 RRF_{rs} 的平均相对响应因子 $\overline{RRF}_{\text{es}}$ 和 $\overline{RRF}_{\text{rs}}$ 由公式 (3) 和公式 (4) 计算。

$$\overline{RRF}_{\text{es}} = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_{\text{es},i}}{n} \quad (3)$$

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

$RRF_{\text{es},i}$ ——第 i 个浓度的标准溶液中目标化合物相对于提取内标的相对响应因子；

n ——标准溶液系列点数。

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

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

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

n ——标准溶液系列点数。

8.3 试样测定

按照与制作平均相对响应因子 (8.2.3) 相同的仪器条件进行试样的测定，记录监测离子的峰面积和保留时间。

8.4 空白试验

按照与试样测定 (8.3) 相同的步骤进行空白试样 (7.4) 的测定。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

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

9.2 定量分析

样品中目标化合物的绝对量 (Q)，由公式 (5) 计算。

$$Q = \frac{A'}{A_{\text{es}}'} \times \frac{Q_{\text{es}}}{\overline{RRF}_{\text{es}}} \quad (5)$$

式中： Q ——样品中目标化合物的绝对量， pg ；

A' ——上机样品中目标化合物的监测离子峰面积之和；

A_{es}' ——上机样品中提取内标的监测离子峰面积之和；

Q_{es} ——样品中提取内标的添加量， pg ；

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

环境空气样品中目标化合物的质量浓度，由公式 (6) 计算。

$$\rho = \frac{Q}{V_s} \quad (6)$$

式中： ρ ——环境空气样品中目标化合物的质量浓度， pg/m^3 ；

Q ——样品中目标化合物的绝对量， pg ；

V_s ——根据相关质量标准或排放标准采用相应状态下的采样体积， m^3 。

注：BDE 175 和 BDE 183 共流出，本方法用 BDE 183 代表两者的定量结果。

9.3 提取内标回收率

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

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

式中： R ——提取内标回收率；

A'_{es} ——上机样品中提取内标的监测离子峰面积之和；

A'_{rs} ——上机样品中进样内标的监测离子峰面积之和；

Q'_{rs} ——上机样品中进样内标的添加量， pg ；

Q'_{es} ——上机样品中提取内标的添加量， pg ；

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

其中，公式（7）中的 Q'_{es} 由公式（8）计算。

$$Q'_{es} = Q_{es} \div \frac{V_d}{V_f} \quad (8)$$

式中： Q'_{es} ——上机样品中提取内标的添加量， pg ；

Q_{es} ——样品中提取内标的添加量， pg ；

V_d ——样品溶液定容体积， ml ；

V_f ——净化时样品的上样体积， ml 。

9.4 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留 3 位有效数字。

10 准确度

10.1 精密度

6 家实验室对加标量为 $0.72 \text{ pg}/\text{m}^3 \sim 3.60 \text{ pg}/\text{m}^3$ 、 $4 \text{ pg}/\text{m}^3 \sim 20 \text{ pg}/\text{m}^3$ 和 $7.2 \text{ pg}/\text{m}^3 \sim 36 \text{ pg}/\text{m}^3$ 空白样品进行了 6 次重复测定，26 种多溴二苯醚的实验室内相对标准偏差分别为 $0.91\% \sim 22\%$ 、 $1.0\% \sim 21\%$ 和 $0.54\% \sim 18\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为 $2.8\% \sim 23\%$ 、 $3.6\% \sim 24\%$ 和 $2.0\% \sim 34\%$ ；重复性限分别为 $0.10 \text{ pg}/\text{m}^3 \sim 1 \text{ pg}/\text{m}^3$ 、 $0.61 \text{ pg}/\text{m}^3 \sim 5 \text{ pg}/\text{m}^3$ 和 $1.2 \text{ pg}/\text{m}^3 \sim 9 \text{ pg}/\text{m}^3$ ；再现性限分别为 $0.12 \text{ pg}/\text{m}^3 \sim 2 \text{ pg}/\text{m}^3$ 、 $0.8 \text{ pg}/\text{m}^3 \sim 13 \text{ pg}/\text{m}^3$ 和 $1.3 \text{ pg}/\text{m}^3 \sim 19 \text{ pg}/\text{m}^3$ 。详见表 E.1。

6 家实验室对加标量为 $2 \text{ pg}/\text{m}^3 \sim 10 \text{ pg}/\text{m}^3$ 的实际样品进行了 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差为 $1.9\% \sim 54\%$ ，实验室间相对标准偏差为 $2.8\% \sim 27\%$ ，重复性限为 $0.44 \text{ pg}/\text{m}^3 \sim 5 \text{ pg}/\text{m}^3$ ，再现性限为

HJ 1270—2022

0.44 pg/m³~6.0 pg/m³。详见表 E.2。

10.2 正确度

6 家实验室对加标量为 0.72 pg/m³~3.60 pg/m³、4 pg/m³~20 pg/m³ 和 7.2 pg/m³~36 pg/m³ 的空白样品进行了 6 次重复测定，加标回收率分别为 43.2%~146%、47.0%~148% 和 33.2%~160%；加标回收率最终值为 69.7%±31.9%~122%±32.7%、68.0%±32.4%~119%±37.6% 和 77.1%±52.1%~124%±31.7%。详见表 E.3。

6 家实验室对加标量为 2 pg/m³~10 pg/m³ 的实际样品进行了 6 次重复测定，加标回收率为 15.8%~152%，加标回收率最终值为 17.8%±4.08%~130%±34.8%。详见表 E.4。

11 质量保证和质量控制

11.1 仪器的性能检查

选择中间质量浓度的标准溶液，按一定周期（每 24 h 或每批次样品至少一次）直接上机测定。测定结果中各化合物的监测离子丰度须满足表 D.4 要求；各化合物（天然化合物和 ¹³C 标记的化合物）的测定值与标准值的相对误差应在±30%以内。否则应对仪器进行维护，满足要求后进行样品测定。相对响应因子相对标准偏差不大于 20%，否则应重新校准。

注：应定期对仪器进行维护；适当切割毛细管色谱柱色谱端、更换隔垫或衬管、老化色谱柱、清洗离子源等。特别是在制作平均相对响应因子时，应在仪器进行维护后再制作。

11.2 内标回收率

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

表 1 提取内标回收率范围

| 序号 | 化合物名称 | IUPAC 编号 | 回收率范围 (%) |
|----|--|----------|-----------|
| 1 | ¹³ C ₁₂ -4,4'-二溴二苯醚 | BDE 15L | 11~100 |
| 2 | ¹³ C ₁₂ -2,4,4'-三溴二苯醚 | BDE 28L | 15~115 |
| 3 | ¹³ C ₁₂ -2,2',4,4'-四溴二苯醚 | BDE 47L | 24~127 |
| 4 | ¹³ C ₁₂ -2,2',4,4',5-五溴二苯醚 | BDE 99L | 21~142 |
| 5 | ¹³ C ₁₂ -2,2',4,4',6-五溴二苯醚 | BDE 100L | 24~148 |
| 6 | ¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5-五溴二苯醚 | BDE 126L | 20~140 |
| 7 | ¹³ C ₁₂ -2,2',4,4',5,5'-六溴二苯醚 | BDE 153L | 31~134 |
| 8 | ¹³ C ₁₂ -2,2',4,4',5,6'-六溴二苯醚 | BDE 154L | 30~127 |
| 9 | ¹³ C ₁₂ -2,2',3,4,4',5',6-七溴二苯醚 | BDE 183L | 26~120 |
| 10 | ¹³ C ₁₂ -2,2',3,3',4,4',6,6'-八溴二苯醚 | BDE 197L | 28~204 |
| 11 | ¹³ C ₁₂ -2,2',3,3',4,4',5,6,6'-九溴二苯醚 | BDE 207L | 34~167 |
| 12 | ¹³ C ₁₂ -十溴二苯醚 | BDE 209L | 20~154 |

11.3 空白试验

空白试验包括实验室空白和全程序空白。每批次处理好的石英/玻璃纤维滤膜和 PUF 应进行实验室空白测定；每次采样应按照采样总数的 10% 进行全程序空白测定，且每次采样至少做 1 个全程序空白。空白值不得大于方法测定下限。

11.4 平行试验

用2台采样器同时采集相同的环境空气，得到平行样品。有条件时平行样的频次为样品总数的5%。当测定结果大于方法测定下限时，平行样品之间的目标化合物总量相对偏差不超过40%。

11.5 采样器校准

用于校准采样器的标准流量计应定期检定。采样器使用前应进行流量校准，采样实际流量与设定流量之间的波动应在±10%以内。

12 废物处置

实验过程产生的废液和废弃物应分类存放，并做好相应标识，集中保管，依法委托有资质单位进行处理。



附录 A
(资料性附录)
多溴二苯醚一览表

表 A.1 多溴二苯醚一览表

| 序号 | 化合物名称 | 英文名(简称) | IUPAC 编号 | CAS 号 | 分子式 | 分子量 |
|----|----------------------|------------------------|----------|-------------|---|----------|
| 1 | 2,4-二溴二苯醚 | 2,4-DiBDE | BDE 7 | 147217-71-8 | C ₁₂ H ₈ OBr ₂ | 325.8939 |
| 2 | 4,4'-二溴二苯醚 | 4,4'-DiBDE | BDE 15 | 2050-47-7 | C ₁₂ H ₈ OBr ₂ | 325.8939 |
| 3 | 2,2',4-三溴二苯醚 | 2,2',4-TriBDE | BDE 17 | 147217-75-2 | C ₁₂ H ₇ OBr ₃ | 403.8044 |
| 4 | 2,4,4'-三溴二苯醚 | 2,4,4'-TriBDE | BDE 28 | 41318-75-6 | C ₁₂ H ₇ OBr ₃ | 403.8044 |
| 5 | 2,2',4,4'-四溴二苯醚 | 2,2',4,4'-TeraBDE | BDE 47 | 5436-43-1 | C ₁₂ H ₆ OBr ₄ | 481.7149 |
| 6 | 2,2',4,5'-四溴二苯醚 | 2,2',4,5'-TeraBDE | BDE 49 | 243982-82-3 | C ₁₂ H ₆ OBr ₄ | 481.7149 |
| 7 | 2,3',4,4'-四溴二苯醚 | 2,3',4,4'-TeraBDE | BDE 66 | 189084-61-5 | C ₁₂ H ₆ OBr ₄ | 481.7149 |
| 8 | 2,3',4',6-四溴二苯醚 | 2,3',4',6-TeraBDE | BDE 71 | 189084-62-6 | C ₁₂ H ₆ OBr ₄ | 481.7149 |
| 9 | 3,3',4,4'-四溴二苯醚 | 3,3',4,4'-TeraBDE | BDE 77 | 93703-48-1 | C ₁₂ H ₆ OBr ₄ | 481.7149 |
| 10 | 2,2',3,4,4'-五溴二苯醚 | 2,2',3,4,4'-PentaBDE | BDE 85 | 182346-21-0 | C ₁₂ H ₅ OBr ₅ | 559.6254 |
| 11 | 2,2',4,4',5-五溴二苯醚 | 2,2',4,4',5-PentaBDE | BDE 99 | 60348-60-9 | C ₁₂ H ₅ OBr ₅ | 559.6254 |
| 12 | 2,2',4,4',6-五溴二苯醚 | 2,2',4,4',6-PentaBDE | BDE 100 | 189084-64-8 | C ₁₂ H ₅ OBr ₅ | 559.6254 |
| 13 | 2,3',4,4',6-五溴二苯醚 | 2,3',4,4',6-PentaBDE | BDE 119 | 189084-66-0 | C ₁₂ H ₅ OBr ₅ | 559.6254 |
| 14 | 3,3',4,4',5-五溴二苯醚 | 3,3',4,4',5-PentaBDE | BDE 126 | 366791-32-4 | C ₁₂ H ₅ OBr ₅ | 559.6254 |
| 15 | 2,2',3,4,4',5'-六溴二苯醚 | 2,2',3,4,4',5'-HexaBDE | BDE 138 | 182677-30-1 | C ₁₂ H ₄ OBr ₆ | 637.5379 |
| 16 | 2,2',4,4',5,5'-六溴二苯醚 | 2,2',4,4',5,5'-HexaBDE | BDE 153 | 68631-49-2 | C ₁₂ H ₄ OBr ₆ | 637.5379 |
| 17 | 2,2',4,4',5,6'-六溴二苯醚 | 2,2',4,4',5,6'-HexaBDE | BDE 154 | 207122-15-4 | C ₁₂ H ₄ OBr ₆ | 637.5379 |
| 18 | 2,3,3',4,4',5-六溴二苯醚 | 2,3,3',4,4',5-HexaBDE | BDE 156 | 405237-85-6 | C ₁₂ H ₄ OBr ₆ | 637.5379 |

| 序号 | 化合物名称 | 英文名 | IUPAC 编号 | CAS 号 | 分子式 | 分子量 |
|----|-----------------------------|-------------------------------|----------|-------------|---|----------|
| 19 | 2,2',3,4,4',5',6-七溴二苯醚 | 2,2',3,4,4',5',6-HeptaBDE | BDE 183 | 207122-16-5 | C ₁₂ H ₃ OBr ₇ | 715.4464 |
| 20 | 2,2',3,4,4',6,6'-七溴二苯醚 | 2,2',3,4,4',6,6'-HeptaBDE | BDE 184 | 117948-63-7 | C ₁₂ H ₃ OBr ₇ | 715.4464 |
| 21 | 2,3,3'4,4',5',6-七溴二苯醚 | 2,3,3'4,4',5',6-HeptaBDE | BDE 191 | 446255-30-7 | C ₁₂ H ₃ OBr ₇ | 715.4464 |
| 22 | 2,2',3,3',4,4',5,6'-八溴二苯醚 | 2,2',3,3',4,4',5,6'-OctaBDE | BDE 196 | 446255-39-6 | C ₁₂ H ₂ OBr ₈ | 793.3569 |
| 23 | 2,2',3,3',4,4',6,6'-八溴二苯醚 | 2,2',3,3',4,4',6,6'-OctaBDE | BDE 197 | 117964-21-3 | C ₁₂ H ₂ OBr ₈ | 793.3569 |
| 24 | 2,2',3,3',4,4',5,5,6'-九溴二苯醚 | 2,2',3,3',4,4',5,5,6'-NonaBDE | BDE 206 | 63387-28-0 | C ₁₂ HOBBr ₉ | 871.2674 |
| 25 | 2,2',3,3',4,4',5,6,6'-九溴二苯醚 | 2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NonaBDE | BDE 207 | 437701-79-6 | C ₁₂ HOBBr ₉ | 871.2674 |
| 26 | 十溴二苯醚 | DecaBDE | BDE 209 | 1163-19-5 | C ₁₂ OBr ₁₀ | 949.1779 |

注：IUPAC 编号为国际理论和应用化学联合会编号。

附 录 B
(规范性附录)
方法检出限和测定下限

当采样体积为 1000 m³ (标准状态), 浓缩定容体积为 20 μl 时, 采用高分辨气相色谱-高分辨质谱选择离子扫描测定时, 二至十溴二苯醚的方法检出限和测定下限见表 B.1。当采样体积为 300 m³ (标准状态), 浓缩定容体积为 20 μl 时, 二至十溴二苯醚的方法检出限和测定下限见表 B.1 括号内数值。

表 B.1 方法检出限和测定下限

| 序号 | 化合物名称 | 方法检出限/ (pg/m ³) | 测定下限/ (pg/m ³) |
|----|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| 1 | 2,4-二溴二苯醚 | 0.05 (0.2) | 0.20 (0.8) |
| 2 | 4,4'-二溴二苯醚 | 0.3 (0.8) | 1.2 (3.2) |
| 3 | 2,2',4-三溴二苯醚 | 0.02 (0.05) | 0.08 (0.20) |
| 4 | 2,4,4'-三溴二苯醚 | 0.04 (0.2) | 0.16 (0.8) |
| 5 | 2,2',4,4'-四溴二苯醚 | 0.09 (0.3) | 0.36 (1.2) |
| 6 | 2,2',4,5'-四溴二苯醚 | 0.05 (0.2) | 0.20 (0.8) |
| 7 | 2,3',4,4'-四溴二苯醚 | 0.05 (0.2) | 0.20 (0.8) |
| 8 | 2,3',4',6-四溴二苯醚 | 0.02 (0.07) | 0.08 (0.28) |
| 9 | 3,3',4,4'-四溴二苯醚 | 0.04 (0.2) | 0.16 (0.8) |
| 10 | 2,2',3,4,4'-五溴二苯醚 | 0.03 (0.1) | 0.12 (0.4) |
| 11 | 2,2',4,4',5-五溴二苯醚 | 0.2 (0.6) | 0.8 (2.4) |
| 12 | 2,2',4,4',6-五溴二苯醚 | 0.03 (0.09) | 0.12 (0.36) |
| 13 | 2,3',4,4',6-五溴二苯醚 | 0.03 (0.1) | 0.12 (0.4) |
| 14 | 3,3',4,4',5-五溴二苯醚 | 0.08 (0.3) | 0.32 (1.2) |
| 15 | 2,2',3,4,4',5'-六溴二苯醚 | 0.05 (0.2) | 0.20 (0.8) |
| 16 | 2,2',4,4',5,5'-六溴二苯醚 | 0.06 (0.2) | 0.24 (0.8) |
| 17 | 2,2',4,4',5,6'-六溴二苯醚 | 0.06 (0.2) | 0.24 (0.8) |
| 18 | 2,3,3',4,4',5-六溴二苯醚 | 0.04 (0.1) | 0.16 (0.4) |
| 19 | 2,2',3,4,4',5',6-七溴二苯醚 | 0.04 (0.1) | 0.16 (0.4) |
| 20 | 2,2',3,4,4',6,6'-七溴二苯醚 | 0.04 (0.2) | 0.16 (0.8) |
| 21 | 2,3,3',4,4',5',6-七溴二苯醚 | 0.04 (0.1) | 0.16 (0.4) |
| 22 | 2,2',3,3',4,4',5,6'-八溴二苯醚 | 0.06 (0.2) | 0.24 (0.8) |
| 23 | 2,2',3,3',4,4',6,6'-八溴二苯醚 | 0.04 (0.1) | 0.16 (0.4) |
| 24 | 2,2',3,3',4,4',5,5,6'-九溴二苯醚 | 0.4 (2) | 1.6 (8) |
| 25 | 2,2',3,3',4,4',5,6,6'-九溴二苯醚 | 0.2 (0.7) | 0.8 (2.8) |
| 26 | 十溴二苯醚 | 1 (4) | 4 (16) |

附 录 C
(资料性附录)
多溴二苯醚溶液使用参考

附录 C.1 内标物质使用参考

| IUPAC 编号 | 质量浓度/ (ng/ml) | 例 1 | 例 2 |
|----------|---------------|-----|-----|
| 提取内标 | | | |
| BDE 15L | 100 | √ | √ |
| BDE 28L | 100 | √ | √ |
| BDE 47L | 100 | √ | √ |
| BDE 99L | 100 | √ | √ |
| BDE 100L | 100 | — | √ |
| BDE 126L | 100 | — | √ |
| BDE 153L | 200 | √ | √ |
| BDE 154L | 200 | √ | √ |
| BDE 183L | 200 | √ | √ |
| BDE 197L | 200 | √ | √ |
| BDE 207L | 500 | √ | √ |
| BDE 209L | 500 | √ | √ |
| 进样内标 | | | |
| BDE 79L | 100 | — | √ |
| BDE 138L | 200 | √ | √ |
| BDE 206L | 500 | — | √ |

表 C.2 标准系列溶液的质量浓度参考

| 序号 | IUPAC 编号 | 质量浓度 (ng/ml) | | | | |
|-------|----------|--------------|-----|------|-----|------|
| | | CS1 | CS2 | CS3 | CS4 | CS5 |
| 目标化合物 | | | | | | |
| 1 | BDE 7 | 1.0 | 5.0 | 20 | 100 | 400 |
| 2 | BDE 15 | 1.0 | 5.0 | 20 | 100 | 400 |
| 3 | BDE 17 | 0.96 | 4.8 | 19.2 | 96 | 384 |
| 4 | BDE 28 | 1.0 | 5.0 | 20 | 100 | 400 |
| 5 | BDE 47 | 1.0 | 5.0 | 20 | 100 | 400 |
| 6 | BDE 49 | 1.0 | 5.0 | 20 | 100 | 400 |
| 7 | BDE 66 | 1.0 | 5.0 | 20 | 100 | 400 |
| 8 | BDE 71 | 1.0 | 5.0 | 20 | 100 | 400 |
| 9 | BDE 77 | 1.0 | 5.0 | 20 | 100 | 400 |
| 10 | BDE 85 | 1.0 | 5.0 | 20 | 100 | 400 |
| 11 | BDE 99 | 1.0 | 5.0 | 20 | 100 | 400 |
| 12 | BDE 100 | 1.0 | 5.0 | 20 | 100 | 400 |
| 13 | BDE 119 | 1.0 | 5.0 | 20 | 100 | 400 |
| 14 | BDE 126 | 1.0 | 5.0 | 20 | 100 | 400 |
| 15 | BDE 138 | 2.0 | 10 | 40 | 200 | 800 |
| 16 | BDE 153 | 2.0 | 10 | 40 | 200 | 800 |
| 17 | BDE 154 | 2.0 | 10 | 40 | 200 | 800 |
| 18 | BDE 156 | 2.0 | 10 | 40 | 200 | 800 |
| 19 | BDE 183 | 2.0 | 10 | 40 | 200 | 800 |
| 20 | BDE 184 | 2.0 | 10 | 40 | 200 | 800 |
| 21 | BDE 191 | 2.0 | 10 | 40 | 200 | 800 |
| 22 | BDE 196 | 2.0 | 10 | 40 | 200 | 800 |
| 23 | BDE 197 | 2.0 | 10 | 40 | 200 | 800 |
| 24 | BDE 206 | 5.0 | 25 | 100 | 500 | 2000 |
| 25 | BDE 207 | 5.0 | 25 | 100 | 500 | 2000 |
| 26 | BDE 209 | 5.0 | 25 | 100 | 500 | 2000 |
| 提取内标 | | | | | | |
| 27 | BDE 15L | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 28 | BDE 28L | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 29 | BDE 47L | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 30 | BDE 99L | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 31 | BDE 100L | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 32 | BDE 126L | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 33 | BDE 153L | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 |
| 34 | BDE 154L | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 |
| 35 | BDE 183L | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 |
| 36 | BDE 197L | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 |
| 37 | BDE 207L | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 |
| 38 | BDE 209L | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 |

续表

| 序号 | IUPAC 编号 | 质量浓度 (ng/ml) | | | | |
|-----------------------------------|----------|--------------|-----|-----|-----|-----|
| | | CS1 | CS2 | CS3 | CS4 | CS5 |
| 进样内标 | | | | | | |
| 39 | BDE 79L | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 40 | BDE 138L | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 |
| 41 | BDE 206L | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 |
| 注：CS，校准标准溶液，calibration standard。 | | | | | | |



附录 D

(资料性附录)

高分辨气相色谱-高分辨质谱方法参考

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

表 D.1 二至七溴二苯醚在高分辨气相色谱-高分辨质谱时间窗口划分、溴代水平、监测离子质荷比 (m/z) 及其类型和元素组成信息参考

| 窗口 | 溴代水平 | 化合物名称 | m/z 类型 | 元素组成 | m/z |
|-----------------------------|---------|---|----------|---|----------|
| 1 | Br-2 | PFK | 锁定离子 | $^{12}\text{C}_6\text{F}_{11}$ | 280.9824 |
| | | 二溴二苯醚 | M | $^{12}\text{C}_{12}\text{H}_8^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_2$ | 325.8939 |
| | | 二溴二苯醚 | M+2 | $^{12}\text{C}_{12}\text{H}_8^{16}\text{O}^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}$ | 327.8919 |
| | | $^{13}\text{C}_{12}$ -二溴二苯醚 | M | $^{13}\text{C}_{12}\text{H}_8^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_2$ | 337.9347 |
| | | $^{13}\text{C}_{12}$ -二溴二苯醚 | M+2 | $^{13}\text{C}_{12}\text{H}_8^{16}\text{O}^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}$ | 339.9327 |
| 2 | Br-3,4 | 三溴二苯醚 | M+2 | $^{12}\text{C}_{12}\text{H}_7^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_2^{81}\text{Br}$ | 405.8024 |
| | | 三溴二苯醚 | M+4 | $^{12}\text{C}_{12}\text{H}_7^{16}\text{O}^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}_2$ | 407.8004 |
| | | $^{13}\text{C}_{12}$ -三溴二苯醚 | M+2 | $^{13}\text{C}_{12}\text{H}_7^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_2^{81}\text{Br}$ | 417.8432 |
| | | $^{13}\text{C}_{12}$ -三溴二苯醚 | M+4 | $^{13}\text{C}_{12}\text{H}_7^{16}\text{O}^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}_2$ | 419.8412 |
| | | PFK | 锁定离子 | $^{12}\text{C}_{10}\text{F}_{17}$ | 442.9728 |
| | | 四溴二苯醚 | M+2 | $^{12}\text{C}_{12}\text{H}_6^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_3^{81}\text{Br}$ | 483.7129 |
| | | 四溴二苯醚 | M+4 | $^{12}\text{C}_{12}\text{H}_6^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_2^{81}\text{Br}_2$ | 485.7109 |
| | | $^{13}\text{C}_{12}$ -四溴二苯醚 | M+2 | $^{13}\text{C}_{12}\text{H}_6^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_3^{81}\text{Br}$ | 495.7537 |
| 3 | Br-5,6 | $^{13}\text{C}_{12}$ -四溴二苯醚 | M+4 | $^{13}\text{C}_{12}\text{H}_6^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_2^{81}\text{Br}_2$ | 497.7517 |
| | | 五溴二苯醚 | M-2Br+2 | $^{12}\text{C}_{12}\text{H}_5^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_2^{81}\text{Br}$ | 403.7868 |
| | | 五溴二苯醚 | M-2Br+4 | $^{12}\text{C}_{12}\text{H}_5^{16}\text{O}^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}_2$ | 405.7848 |
| | | $^{13}\text{C}_{12}$ -五溴二苯醚 | M-2Br+2 | $^{13}\text{C}_{12}\text{H}_5^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_2^{81}\text{Br}$ | 415.8276 |
| | | $^{13}\text{C}_{12}$ -五溴二苯醚 | M-2Br+4 | $^{13}\text{C}_{12}\text{H}_5^{16}\text{O}^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}_2$ | 417.8256 |
| | | PFK | 锁定离子 | $^{12}\text{C}_9\text{F}_{17}$ | 430.9728 |
| | | 六溴二苯醚 | M-2Br+2 | $^{12}\text{C}_{12}\text{H}_4^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_3^{81}\text{Br}$ | 481.6973 |
| | | 六溴二苯醚 | M-2Br+4 | $^{12}\text{C}_{12}\text{H}_4^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_2^{81}\text{Br}_2$ | 483.6953 |
| 4 | Br-7 | $^{13}\text{C}_{12}$ -六溴二苯醚 | M-2Br+2 | $^{13}\text{C}_{12}\text{H}_4^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_3^{81}\text{Br}$ | 493.7381 |
| | | $^{13}\text{C}_{12}$ -六溴二苯醚 | M-2Br+4 | $^{13}\text{C}_{12}\text{H}_4^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_2^{81}\text{Br}_2$ | 495.7361 |
| | | PFK | 锁定离子 | $^{12}\text{C}_{13}\text{F}_{21}$ | 554.9664 |
| | | 七溴二苯醚 | M-2Br+4 | $^{12}\text{C}_{12}\text{H}_3^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_3^{81}\text{Br}_2$ | 561.6058 |
| | | 七溴二苯醚 | M-2Br+6 | $^{12}\text{C}_{12}\text{H}_3^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_2^{81}\text{Br}_3$ | 563.6038 |
| $^{13}\text{C}_{12}$ -七溴二苯醚 | M-2Br+4 | $^{13}\text{C}_{12}\text{H}_3^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_3^{81}\text{Br}_2$ | 573.6466 | | |
| $^{13}\text{C}_{12}$ -七溴二苯醚 | M-2Br+6 | $^{13}\text{C}_{12}\text{H}_3^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_2^{81}\text{Br}_3$ | 575.6446 | | |

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

表 D.2 八至十溴二苯醚在高分辨气相色谱-高分辨质谱时间窗口划分、溴代水平、监测离子质荷比(m/z)及其类型和元素组成信息参考

| 窗口 | 溴代水平 | 碎片名 | 碎片类型 | 元素组成 | m/z |
|-----------------------------|---------|---|----------|---|----------|
| 1 | Br-6 | PFK | 锁定离子 | $^{12}\text{C}_{10}\text{F}_{19}$ | 480.9696 |
| | | $^{13}\text{C}_{12}$ -六溴二苯醚 | M-2Br+2 | $^{13}\text{C}_{12}\text{H}_4^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_3^{81}\text{Br}$ | 493.7381 |
| | | $^{13}\text{C}_{12}$ -六溴二苯醚 | M-2Br+4 | $^{13}\text{C}_{12}\text{H}_4^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_2^{81}\text{Br}_2$ | 495.7361 |
| 2 | Br-8 | PFK | 锁定离子 | $^{12}\text{C}_{14}\text{F}_{23}$ | 604.9633 |
| | | 八溴二苯醚 | M-2Br+4 | $^{12}\text{C}_{12}\text{H}_2^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_4^{81}\text{Br}_2$ | 639.5163 |
| | | 八溴二苯醚 | M-2Br+6 | $^{12}\text{C}_{12}\text{H}_2^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_3^{81}\text{Br}_3$ | 641.5143 |
| | | $^{13}\text{C}_{12}$ -八溴二苯醚 | M-2Br+4 | $^{13}\text{C}_{12}\text{H}_2^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_4^{81}\text{Br}_2$ | 651.5571 |
| | | $^{13}\text{C}_{12}$ -八溴二苯醚 | M-2Br+6 | $^{13}\text{C}_{12}\text{H}_2^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_3^{81}\text{Br}_3$ | 653.5551 |
| 3 | Br-9,10 | PFK | 锁定离子 | $^{12}\text{C}_{17}\text{F}_{27}$ | 716.9568 |
| | | 九溴二苯醚 | M-2Br+6 | $^{12}\text{C}_{12}\text{H}^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_4^{81}\text{Br}_3$ | 719.4248 |
| | | 九溴二苯醚 | M-2Br+8 | $^{12}\text{C}_{12}\text{H}^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_3^{81}\text{Br}_4$ | 721.4228 |
| | | $^{13}\text{C}_{12}$ -九溴二苯醚 | M-2Br+6 | $^{13}\text{C}_{12}\text{H}^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_4^{81}\text{Br}_3$ | 731.4656 |
| | | $^{13}\text{C}_{12}$ -九溴二苯醚 | M-2Br+8 | $^{13}\text{C}_{12}\text{H}^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_3^{81}\text{Br}_4$ | 733.4636 |
| | | 十溴二苯醚 | M-2Br+6 | $^{12}\text{C}_{12}^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_5^{81}\text{Br}_3$ | 797.3353 |
| | | 十溴二苯醚 | M-2Br+8 | $^{12}\text{C}_{12}^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_4^{81}\text{Br}_4$ | 799.3333 |
| | | $^{13}\text{C}_{12}$ -十溴二苯醚 | M-2Br+6 | $^{13}\text{C}_{12}^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_5^{81}\text{Br}_3$ | 809.3761 |
| $^{13}\text{C}_{12}$ -十溴二苯醚 | M-2Br+8 | $^{13}\text{C}_{12}^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_4^{81}\text{Br}_4$ | 811.3741 | | |

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

注 2: 窗口 1 为进样标 $^{13}\text{C}_{12}$ -六溴二苯醚 ($^{13}\text{C}_{12}$ -BDE 138) 的监测离子, 用于对窗口 2 $^{13}\text{C}_{12}$ -八溴二苯醚的定量。

表 D.3 多溴二苯醚的保留时间参考物及定量参考物参考

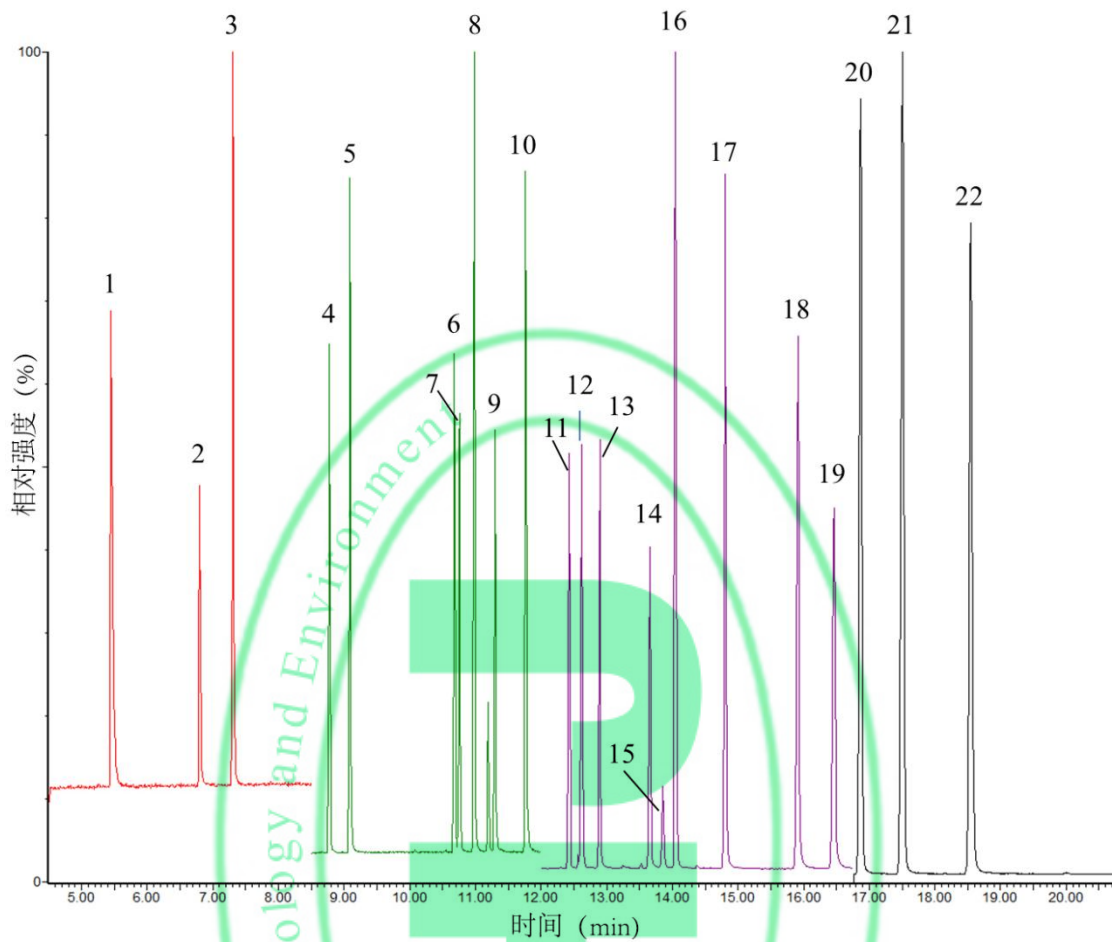
| 序号 | IUPAC 编号 | 保留时间参考物/定量参考物 |
|------|----------|-------------------|
| | 目标化合物 | |
| 1 | BDE 7 | BDE 15L/BDE 15L |
| 2 | BDE 15 | BDE 15L/BDE 15L |
| 3 | BDE 17 | BDE 28L/BDE 28L |
| 4 | BDE 28 | BDE 28L/BDE 28L |
| 5 | BDE 47 | BDE 47L/BDE 47L |
| 6 | BDE 49 | BDE 47L/BDE 47L |
| 7 | BDE 66 | BDE 47L/BDE 47L |
| 8 | BDE 71 | BDE 47L/BDE 47L |
| 9 | BDE 77 | BDE 47L/BDE 47L |
| 10 | BDE 85 | BDE 99L/BDE 99L |
| 11 | BDE 99 | BDE 99L/BDE 99L |
| 12 | BDE 100 | BDE 100L/BDE 100L |
| 13 | BDE 119 | BDE 99L/BDE 99L |
| 14 | BDE 126 | BDE 126L/BDE 126L |
| 15 | BDE 138 | BDE 138L/BDE 153L |
| 16 | BDE 153 | BDE 153L/BDE 153L |
| 17 | BDE 154 | BDE 153L/BDE 153L |
| 18 | BDE 156 | BDE 153L/BDE 153L |
| 19 | BDE 183 | BDE 183L/BDE 183L |
| 20 | BDE 184 | BDE 183L/BDE 183L |
| 21 | BDE 191 | BDE 183L/BDE 183L |
| 22 | BDE 196 | BDE 197L/BDE 197L |
| 23 | BDE 197 | BDE 197L/BDE 197L |
| 24 | BDE 206 | BDE 206L/BDE 207L |
| 25 | BDE 207 | BDE 207L/BDE 207L |
| 26 | BDE 209 | BDE 209L/BDE 209L |
| 提取内标 | | |
| 27 | BDE 15L | BDE 79L/BDE 79L |
| 28 | BDE 28L | BDE 79L/BDE 79L |
| 29 | BDE 47L | BDE 79L/BDE 79L |
| 30 | BDE 99L | BDE 138L/BDE 138L |
| 31 | BDE 100L | BDE 138L/BDE 138L |
| 32 | BDE 126L | BDE 138L/BDE 138L |
| 33 | BDE 153L | BDE 138L/BDE 138L |
| 34 | BDE 154L | BDE 138L/BDE 138L |
| 35 | BDE 183L | BDE 138L/BDE 138L |
| 36 | BDE 197L | BDE 206L/BDE 206L |
| 37 | BDE 207L | BDE 206L/BDE 206L |
| 38 | BDE 209L | BDE 206L/BDE 206L |

续表

| 序号 | IUPAC 编号 | 保留时间参考物及定量参考物 |
|----------------------------------|----------|---------------|
| 进样内标 | | |
| 39 | BDE 79L | — |
| 40 | BDE 138L | — |
| 41 | BDE 206L | — |
| 注 1: —表示无此项内容。 | | |
| 注 2: BDE 79L 为四溴二苯醚, 监测离子见表 D.1。 | | |

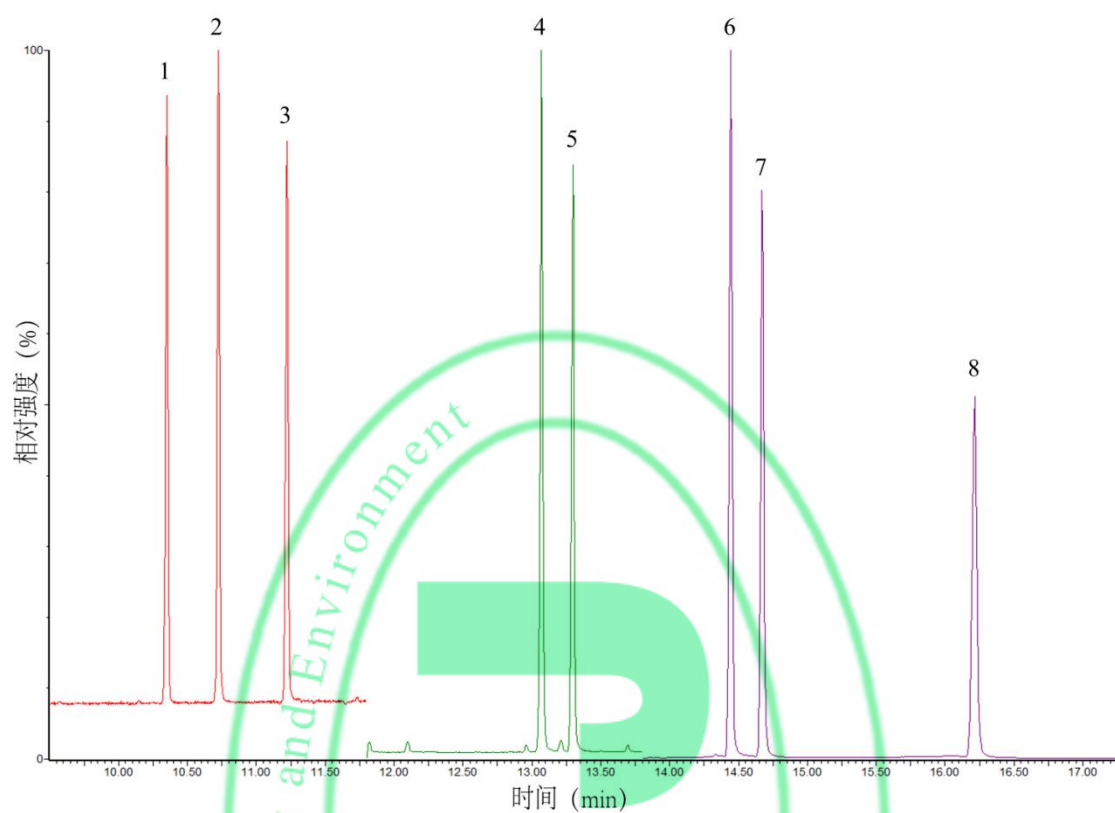
表 D.4 二至十溴二苯醚各溴代水平监测离子理论丰度比及质量控制限参考

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



1—BDE 3 (非目标化合物); 2—BDE 7; 3—BDE 15; 4—BDE 17; 5—BDE 28; 6—BDE 49;
7—BDE 71; 8—BDE 47; 9—BDE 66; 10—BDE 77; 11—BDE 100; 12—BDE 119; 13—BDE 99;
14—BDE 85; 15—BDE 126; 16—BDE 154; 17—BDE 153; 18—BDE 138; 19—BDE 156; 20—BDE 184;
21—BDE 175/183; 22—BDE 191

图 D.1 二至七溴二苯醚 SIM 扫描总离子流图



1—BDE 154L; 2—BDE 153L; 3—BDE 138L; 4—BDE 197; 5—BDE 196; 6—BDE 207; 7—BDE 206;
8—BDE 209

图 D.2 八至十溴二苯醚 SIM 扫描总离子流图

附 录 E
(资料性附录)
方法的准确度

方法精密度和正确度汇总数据见表 E.1、表 E.2、表 E.3 和表 E.4。

表 E.1 空白样品加标方法精密度

| 序号 | IUPAC 编号 | 加标量 (pg/m ³) | 实验室内相对 标准偏差 (%) | 实验室间相对 标准偏差 (%) | 重复性限 <i>r</i> (pg/m ³) | 再现性限 <i>R</i> (pg/m ³) |
|----|----------|-----------------------------|--------------------|--------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| 1 | BDE 7 | 0.720 | 7.0~15 | 23 | 0.16 | 0.35 |
| | | 4.00 | 10~19 | 24 | 0.95 | 2.0 |
| | | 7.20 | 4.7~13 | 34 | 1.4 | 5.4 |
| 2 | BDE 15 | 0.720 | 2.1~17 | 8.7 | 0.2 | 0.3 |
| | | 4.00 | 1.1~10 | 11 | 0.8 | 1.5 |
| | | 7.20 | 1.5~9.1 | 13 | 1.2 | 3.0 |
| 3 | BDE 17 | 0.720 | 1.1~16 | 16 | 0.14 | 0.31 |
| | | 4.00 | 2.1~20 | 6.5 | 1.1 | 1.2 |
| | | 7.20 | 1.6~9.3 | 5.9 | 1.3 | 1.6 |
| 4 | BDE 28 | 0.720 | 0.91~8.0 | 3.4 | 0.10 | 0.12 |
| | | 4.00 | 1.4~17 | 6.4 | 1.0 | 1.2 |
| | | 7.20 | 1.1~14 | 2.0 | 1.6 | 1.5 |
| 5 | BDE 47 | 0.720 | 0.93~16 | 7.9 | 0.16 | 0.22 |
| | | 4.00 | 2.3~11 | 7.3 | 0.61 | 0.99 |
| | | 7.20 | 1.9~12 | 3.5 | 1.3 | 1.4 |
| 6 | BDE 49 | 0.720 | 1.0~11 | 6.4 | 0.14 | 0.18 |
| | | 4.00 | 1.7~14 | 5.5 | 1.1 | 1.2 |
| | | 7.20 | 2.0~11 | 5.1 | 1.5 | 1.7 |
| 7 | BDE 66 | 0.720 | 1.7~13 | 11 | 0.15 | 0.27 |
| | | 4.00 | 3.3~14 | 11 | 1.0 | 1.7 |
| | | 7.20 | 1.8~10 | 10 | 1.2 | 2.6 |
| 8 | BDE 71 | 0.720 | 1.9~13 | 4.4 | 0.12 | 0.14 |
| | | 4.00 | 1.7~21 | 3.6 | 1.2 | 1.1 |
| | | 7.20 | 1.9~13 | 4.4 | 1.7 | 1.8 |
| 9 | BDE 77 | 0.720 | 2.3~16 | 14 | 0.20 | 0.38 |
| | | 4.00 | 1.1~17 | 14 | 1.3 | 2.2 |
| | | 7.20 | 2.1~8.7 | 16 | 1.4 | 4.1 |
| 10 | BDE 85 | 0.720 | 3.2~22 | 5.6 | 0.20 | 0.22 |
| | | 4.00 | 2.4~20 | 4.3 | 1.3 | 1.3 |
| | | 7.20 | 2.5~12 | 3.9 | 1.8 | 1.8 |

续表

| 序号 | IUPAC 编号 | 加标量 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | 实验室内相对 标准偏差 (%) | 实验室间相对 标准偏差 (%) | 重复性限 r ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | 再现性限 R ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) |
|----|----------|-------------------------------------|--------------------|--------------------|--|--|
| 11 | BDE 99 | 0.720 | 2.1~12 | 4.5 | 0.2 | 0.2 |
| | | 4.00 | 2.1~10 | 3.7 | 0.7 | 0.8 |
| | | 7.20 | 0.54~11 | 5.1 | 1.4 | 1.6 |
| 12 | BDE 100 | 0.720 | 1.6~13 | 2.8 | 0.15 | 0.15 |
| | | 4.00 | 1.5~14 | 4.6 | 0.81 | 0.91 |
| | | 7.20 | 0.84~10 | 3.6 | 1.2 | 1.3 |
| 13 | BDE 119 | 0.720 | 1.8~16 | 15 | 0.22 | 0.39 |
| | | 4.00 | 2.0~18 | 15 | 1.4 | 2.4 |
| | | 7.20 | 3.0~18 | 18 | 2.7 | 4.9 |
| 14 | BDE 126 | 0.720 | 2.6~14 | 5.4 | 0.15 | 0.17 |
| | | 4.00 | 1.8~17 | 9.2 | 0.92 | 1.3 |
| | | 7.20 | 1.3~12 | 5.9 | 1.7 | 2.0 |
| 15 | BDE 138 | 1.44 | 2.9~9.3 | 8.5 | 0.26 | 0.44 |
| | | 8.00 | 2.4~12 | 11.5 | 1.9 | 3.4 |
| | | 14.4 | 2.2~11 | 13 | 3.5 | 6.7 |
| 16 | BDE 153 | 1.44 | 1.6~12 | 4.1 | 0.22 | 0.26 |
| | | 8.00 | 1.7~14 | 9.9 | 1.7 | 2.8 |
| | | 14.4 | 2.2~8.0 | 13 | 2.6 | 6.4 |
| 17 | BDE 154 | 1.44 | 1.3~17 | 4.8 | 0.33 | 0.36 |
| | | 8.00 | 1.0~11 | 7.7 | 1.4 | 2.1 |
| | | 14.4 | 1.1~11 | 7.9 | 2.2 | 3.9 |
| 18 | BDE 156 | 1.44 | 3.9~20 | 11 | 0.48 | 0.65 |
| | | 8.00 | 4.0~11 | 17 | 2.2 | 4.8 |
| | | 14.4 | 3.4~12 | 13 | 3.7 | 7.3 |
| 19 | BDE 183 | 1.44 | 3.7~13 | 6.2 | 0.29 | 0.36 |
| | | 8.00 | 1.3~9.3 | 8.1 | 1.3 | 2.3 |
| | | 14.4 | 2.3~8.4 | 4.1 | 2.7 | 3.1 |
| 20 | BDE 184 | 1.44 | 1.8~7.6 | 3.8 | 0.19 | 0.23 |
| | | 8.00 | 3.3~8.7 | 6.7 | 1.4 | 2.1 |
| | | 14.4 | 3.2~11 | 2.2 | 3.0 | 2.9 |
| 21 | BDE 191 | 1.44 | 3.1~8.6 | 9.2 | 0.25 | 0.46 |
| | | 8.00 | 1.8~15 | 11 | 2.2 | 3.5 |
| | | 14.4 | 0.70~14 | 5.5 | 3.5 | 4.1 |
| 22 | BDE 196 | 1.44 | 5.3~10 | 11 | 0.38 | 0.63 |
| | | 8.00 | 2.4~10 | 12 | 1.6 | 3.4 |
| | | 14.4 | 2.0~18 | 13 | 5.1 | 7.9 |
| 23 | BDE 197 | 1.44 | 3.0~15 | 5.0 | 0.31 | 0.35 |
| | | 8.00 | 2.9~16 | 13 | 1.7 | 3.6 |
| | | 14.4 | 2.5~13 | 6.3 | 2.9 | 3.7 |
| 24 | BDE 206 | 3.60 | 4.0~15 | 8.5 | 0.9 | 1.1 |
| | | 20.0 | 6.8~13 | 14 | 4.9 | 8.6 |
| | | 36.0 | 4.5~14 | 11 | 7.7 | 13 |

续表

| 序号 | IUPAC 编号 | 加标量 (pg/m^3) | 实验室内相对 标准偏差 (%) | 实验室间相对 标准偏差 (%) | 重复性限 r (pg/m^3) | 再现性限 R (pg/m^3) |
|----|----------|-----------------------------------|--------------------|--------------------|--|--|
| 25 | BDE 207 | 3.60 | 3.0~17 | 12 | 0.7 | 1.3 |
| | | 20.0 | 2.8~13 | 18 | 3.4 | 10 |
| | | 36.0 | 1.9~11 | 19 | 6.8 | 19 |
| 26 | BDE 209 | 3.60 | 4.5~14 | 13 | 1 | 2 |
| | | 20.0 | 2.4~14 | 18 | 5 | 13 |
| | | 36.0 | 3.0~13 | 11 | 9 | 15 |



表 E.2 实际样品加标方法精密度

| 序号 | IUPAC 编号 | 加标量 (pg/m ³) | 实验室内相对 标准偏差 (%) | 实验室间相对 标准偏差 (%) | 重复性限 <i>r</i> (pg/m ³) | 再现性限 <i>R</i> (pg/m ³) |
|----|----------|-----------------------------|--------------------|--------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| 1 | BDE 7 | 2.00 | 34~54 | 11 | 0.47 | 0.44 |
| 2 | BDE 15 | 2.00 | 4.9~13 | 4.3 | 0.5 | 0.5 |
| 3 | BDE 17 | 2.00 | 2.7~19 | 4.9 | 0.62 | 0.63 |
| 4 | BDE 28 | 2.00 | 4.0~11 | 3.8 | 0.44 | 0.46 |
| 5 | BDE 47 | 2.00 | 3.2~35 | 7.7 | 1.0 | 1.0 |
| 6 | BDE 49 | 2.00 | 4.9~37 | 11 | 1.5 | 1.6 |
| 7 | BDE 66 | 2.00 | 3.0~30 | 7.3 | 1.0 | 1.1 |
| 8 | BDE 71 | 2.00 | 4.9~23 | 27 | 0.89 | 1.6 |
| 9 | BDE 77 | 2.00 | 13~31 | 14 | 1.5 | 1.7 |
| 10 | BDE 85 | 2.00 | 12~20 | 19 | 0.82 | 1.2 |
| 11 | BDE 99 | 2.00 | 4.2~15 | 6.2 | 0.5 | 0.5 |
| 12 | BDE 100 | 2.00 | 4.1~16 | 2.8 | 0.58 | 0.55 |
| 13 | BDE 119 | 2.00 | 4.2~18 | 16 | 1.1 | 1.5 |
| 14 | BDE 126 | 2.00 | 6.7~16 | 16 | 0.68 | 1.1 |
| 15 | BDE 138 | 4.00 | 5.1~19 | 10 | 1.7 | 2.0 |
| 16 | BDE 153 | 4.00 | 3.8~6.4 | 3.8 | 0.63 | 0.74 |
| 17 | BDE 156 | 4.00 | 3.3~21 | 17 | 1.6 | 2.5 |
| 18 | BDE 154 | 4.00 | 2.3~19 | 14 | 1.5 | 2.2 |
| 19 | BDE 183 | 4.00 | 3.8~11 | 3.9 | 0.79 | 0.84 |
| 20 | BDE 184 | 4.00 | 7.9~14 | 3.9 | 1.2 | 1.2 |
| 21 | BDE 191 | 4.00 | 1.9~15 | 7.7 | 1.3 | 1.5 |
| 22 | BDE 196 | 4.00 | 5.9~15 | 11 | 1.3 | 1.7 |
| 23 | BDE 197 | 4.00 | 3.7~16 | 6.5 | 1.0 | 1.2 |
| 24 | BDE 206 | 10.0 | 6.4~24 | 16 | 4.2 | 6.0 |
| 25 | BDE 207 | 10.0 | 5.9~24 | 7.4 | 3.8 | 4.1 |
| 26 | BDE 209 | 10.0 | 8.0~22 | 6.8 | 5 | 5 |

表 E.3 空白样品加标方法正确度

| 序号 | IUPAC 编号 | 加标量 (pg/m ³) | 加标测定平均值 (pg/m ³) | 加标回收率 \bar{P} (%) | 加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%) |
|----|----------|-----------------------------|---------------------------------|------------------------|--|
| 1 | BDE 7 | 0.720 | 0.50 | 43.2~93.1 | 69.7±31.9 |
| | | 4.00 | 2.72 | 47.0~88.6 | 68.0±32.4 |
| | | 7.20 | 5.56 | 33.2~101 | 77.1±52.1 |
| 2 | BDE 15 | 0.720 | 0.8 | 100~125 | 110±19.3 |
| | | 4.00 | 4.4 | 98.8~127 | 110±24.2 |
| | | 7.20 | 7.9 | 97.2~132 | 110±28.4 |
| 3 | BDE 17 | 0.720 | 0.64 | 69.5~108 | 88.9±28.5 |
| | | 4.00 | 3.64 | 84.0~99.1 | 91.0±11.8 |
| | | 7.20 | 6.92 | 86.1~102 | 96.1±11.3 |
| 4 | BDE 28 | 0.720 | 0.74 | 96.0~106 | 103±6.98 |
| | | 4.00 | 4.16 | 92.7~113 | 104±13.3 |
| | | 7.20 | 7.54 | 101~107 | 105±4.03 |
| 5 | BDE 47 | 0.720 | 0.72 | 88.7~110 | 100±16.0 |
| | | 4.00 | 3.96 | 88.6~106 | 99.2±14.0 |
| | | 7.20 | 7.27 | 94.0~104 | 101±7.49 |
| 6 | BDE 49 | 0.720 | 0.75 | 98.2~115 | 104±13.2 |
| | | 4.00 | 4.15 | 96.0~111 | 104±11.4 |
| | | 7.20 | 7.55 | 98.4~111 | 105±10.7 |
| 7 | BDE 66 | 0.720 | 0.80 | 98.3~127 | 111±23.0 |
| | | 4.00 | 4.63 | 104~133 | 116±25.1 |
| | | 7.20 | 8.39 | 106~130 | 116±23.3 |
| 8 | BDE 71 | 0.720 | 0.71 | 93.3~103 | 98.1±8.64 |
| | | 4.00 | 3.97 | 95.9~105 | 99.1±7.09 |
| | | 7.20 | 7.36 | 96.1~109 | 102±9.05 |
| 9 | BDE 77 | 0.720 | 0.85 | 97.2~139 | 119±32.8 |
| | | 4.00 | 4.66 | 98.9~147 | 116±32.3 |
| | | 7.20 | 8.73 | 94.9~148 | 121±38.0 |
| 10 | BDE 85 | 0.720 | 0.74 | 94.7~109 | 102±11.4 |
| | | 4.00 | 4.32 | 104~117 | 108±9.36 |
| | | 7.20 | 7.62 | 101~112 | 106±8.16 |
| 11 | BDE 99 | 0.720 | 0.7 | 92.1~104 | 101±9.05 |
| | | 4.00 | 4.1 | 98.4~107 | 102±7.15 |
| | | 7.20 | 7.2 | 90.7~104 | 100±9.72 |
| 12 | BDE 100 | 0.720 | 0.73 | 97.4~106 | 102±6.00 |
| | | 4.00 | 4.08 | 96.9~110 | 102±9.51 |
| | | 7.20 | 7.46 | 99.2~110 | 103±7.51 |
| 13 | BDE 119 | 0.720 | 0.82 | 101~141 | 113±34.0 |
| | | 4.00 | 4.68 | 104~148 | 117±35.5 |
| | | 7.20 | 8.56 | 103~160 | 119±42.2 |

续表

| 序号 | IUPAC 编号 | 加标量 (pg/m^3) | 加标测定平均值 (pg/m^3) | 加标回收率 \bar{P} (%) | 加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%) |
|----|----------|-----------------------------------|---------------------------------------|------------------------|--|
| 14 | BDE 126 | 0.720 | 0.71 | 90.4~103 | 98.1±10.4 |
| | | 4.00 | 4.01 | 87.4~110 | 100±18.9 |
| | | 7.20 | 7.34 | 94.0~110 | 102±11.7 |
| 15 | BDE 138 | 1.44 | 1.57 | 96.1~121 | 109±18.1 |
| | | 8.00 | 9.29 | 98.8~132 | 116±26.9 |
| | | 14.4 | 16.6 | 101~133 | 115±29.1 |
| 16 | BDE 153 | 1.44 | 1.43 | 94.0~106 | 99.8±9.00 |
| | | 8.00 | 8.50 | 93.5~121 | 106±21.4 |
| | | 14.4 | 15.8 | 96.3~135 | 110±29.9 |
| 17 | BDE 156 | 1.44 | 1.63 | 96.0~125 | 114±24.6 |
| | | 8.00 | 9.40 | 96.0~143 | 118±39.5 |
| | | 14.4 | 17.1 | 102~134 | 119±31.7 |
| 18 | BDE 154 | 1.44 | 1.42 | 92.4~105 | 98.9±9.94 |
| | | 8.00 | 7.95 | 89.8~108 | 102±13.2 |
| | | 14.4 | 15.2 | 93.8~119 | 105±16.7 |
| 19 | BDE 183 | 1.44 | 1.45 | 93.2~112 | 101±12.5 |
| | | 8.00 | 8.50 | 99.2~113 | 104±11.1 |
| | | 14.4 | 15.3 | 102~113 | 106±8.54 |
| 20 | BDE 184 | 1.44 | 1.43 | 94.8~104 | 99.7±7.61 |
| | | 8.00 | 8.62 | 101~113 | 106±9.71 |
| | | 14.4 | 15.5 | 105~112 | 108±4.86 |
| 21 | BDE 191 | 1.44 | 1.54 | 98.4~125 | 107±19.6 |
| | | 8.00 | 9.22 | 98.4~137 | 115±25.1 |
| | | 14.4 | 16.5 | 103~121 | 115±12.6 |
| 22 | BDE 196 | 1.44 | 1.65 | 105~141 | 115±26.0 |
| | | 8.00 | 9.32 | 110~141 | 118±22.7 |
| | | 14.4 | 17.9 | 104~141 | 124±31.7 |
| 23 | BDE 197 | 1.44 | 1.47 | 93.2~108 | 102±10.7 |
| | | 8.00 | 8.63 | 90.5~110 | 103±14.4 |
| | | 14.4 | 15.0 | 93.5~111 | 105±13.4 |
| 24 | BDE 206 | 3.60 | 3.3 | 79.8~101 | 92.4±15.6 |
| | | 20.0 | 18.5 | 83.3~107 | 94.5±21.8 |
| | | 36.0 | 35.4 | 85.9~115 | 98.3±22.7 |
| 25 | BDE 207 | 3.60 | 3.4 | 83.1~112 | 95.2±22.1 |
| | | 20.0 | 19.2 | 80.7~120 | 97.7±29.2 |
| | | 36.0 | 34.9 | 71.9~119 | 96.7±36.6 |
| 26 | BDE 209 | 3.60 | 4 | 106~146 | 122±32.7 |
| | | 20.0 | 24 | 94.5~139 | 119±37.6 |
| | | 36.0 | 43 | 104~131 | 118±25.0 |

表 E.4 实际样品加标方法正确度

| 序号 | IUPAC 编号 | 原始浓度 (pg/m ³) | 加标量 (pg/m ³) | 加标测定平均值 (pg/m ³) | 加标回收率 \bar{P} (%) | 加标回收率最终值 $P \pm 2S_{\bar{P}}$ (%) |
|----|----------|------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|------------------------|--------------------------------------|
| 1 | BDE 7 | 0.005~0.067 | 2.00 | 0.37 | 15.8~20.8 | 17.8±4.08 |
| 2 | BDE 15 | 0.04~0.28 | 2.00 | 2.1 | 99.8~113 | 104±10.3 |
| 3 | BDE 17 | 0.01~0.192 | 2.00 | 1.91 | 86.1~103 | 93.8±11.4 |
| 4 | BDE 28 | 0.036~0.3 | 2.00 | 2.08 | 98.1~109 | 103±6.94 |
| 5 | BDE 47 | 0.05~0.709 | 2.00 | 1.97 | 76.7~105 | 95.9±20.2 |
| 6 | BDE 49 | 0.087~1.29 | 2.00 | 2.21 | 94.3~123 | 107±19.7 |
| 7 | BDE 66 | 0.05~0.746 | 2.00 | 2.28 | 100~122 | 113±14.8 |
| 8 | BDE 71 | 0.002~0.174 | 2.00 | 1.78 | 57.5~107 | 88.0±46.0 |
| 9 | BDE 77 | 0.012~0.274 | 2.00 | 2.58 | 102~152 | 130±34.8 |
| 10 | BDE 85 | 0.01~0.255 | 2.00 | 1.82 | 64.8~102 | 89.5±30.9 |
| 11 | BDE 99 | 0.1~0.693 | 2.00 | 2.0 | 91.1~106 | 100±11.5 |
| 12 | BDE 100 | 0.02~0.202 | 2.00 | 1.90 | 90.2~95.9 | 93.6±4.79 |
| 13 | BDE 119 | 0.026~0.524 | 2.00 | 2.50 | 103~149 | 125±42.3 |
| 14 | BDE 126 | N.D.~0.33 | 2.00 | 2.05 | 81.7~126 | 101±31.8 |
| 15 | BDE 138 | 0.02~0.729 | 4.00 | 4.52 | 91.9~127 | 113±25.0 |
| 16 | BDE 153 | 0.04~0.69 | 4.00 | 4.25 | 101~109 | 106±7.77 |
| 17 | BDE 156 | 0.007~0.784 | 4.00 | 4.44 | 82.8~142 | 111±39.2 |
| 18 | BDE 154 | N.D.~0.69 | 4.00 | 4.64 | 97.5~135 | 117±34.7 |
| 19 | BDE 183 | 0.17~1.272 | 4.00 | 3.99 | 93.7~104 | 98.5±8.52 |
| 20 | BDE 184 | 0.01~0.422 | 4.00 | 4.11 | 97.0~109 | 101±9.03 |
| 21 | BDE 191 | 0.027~0.593 | 4.00 | 4.02 | 87.4~108 | 98.9±15.6 |
| 22 | BDE 196 | 0.21~1.26 | 4.00 | 4.18 | 82.4~115 | 105±23.7 |
| 23 | BDE 197 | 0.16~1.13 | 4.00 | 4.11 | 91.2~109 | 103±12.5 |
| 24 | BDE 206 | 0.9~3.8 | 10.0 | 10.2 | 76.4~123 | 103±34.2 |
| 25 | BDE 207 | 0.9~3.3 | 10.0 | 10.6 | 92.2~113 | 106±15.4 |
| 26 | BDE 209 | 6~26 | 10.0 | 12 | 103~123 | 117±15.7 |

注：N.D.为未检出。