HJ

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 1243—2022

土壤和沉积物　20 种多溴联苯的测定 气相色谱-高分辨质谱法

Soil and sediment—Determination of 20 polybrominated biphenyls—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。

Ministry of Ecology and Environment

2022-04-15 发布　　2022-11-01 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　试剂和材料 1
5　仪器和设备 3
6　样品 3
7　分析步骤 5
8　结果计算与表示 8
9　准确度 9
10　质量保证和质量控制 10
11　废物处置 11
附录 A（规范性附录）　方法检出限和测定下限 12
附录 B（资料性附录）　多溴联苯标准贮备液及系列参考浓度 13
附录 C（资料性附录）　凝胶渗透色谱校正标准溶液色谱图 15
附录 D（资料性附录）　定量离子、辅助离子及其离子丰度比 16
附录 E（资料性附录）　方法精密度 17
附录 F（资料性附录）　方法正确度 23

Ministry of Ecology and Environment

前　　言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国土壤污染防治法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范土壤和沉积物中多溴联苯的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定土壤和沉积物中 20 种多溴联苯的气相色谱-高分辨质谱法。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B～附录 F 为资料性附录。

本标准为首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：浙江省生态环境监测中心。

本标准验证单位：湖北省生态环境监测中心站、重庆市生态环境监测中心、江苏省泰州环境监测中心、浙江省宁波生态环境监测中心、浙江省台州生态环境监测中心、浙江大学。

本标准生态环境部 2022 年 4 月 15 日批准。

本标准自 2022 年 11 月 1 日起实施。

本标准由生态环境部解释。

Ministry of Ecology and Environment

土壤和沉积物　20 种多溴联苯的测定　气相色谱-高分辨质谱法

警告：实验中所使用的有机溶剂和标准物质为有毒有害物质，溶液配制及样品前处理过程应在通风橱中进行；操作时应按要求佩戴防护器具，避免直接接触皮肤和衣物。

1　适用范围

本标准规定了测定土壤和沉积物中多溴联苯的气相色谱-高分辨质谱法。

本标准适用于土壤和沉积物中 2-一溴联苯、3-一溴联苯、2,5-二溴联苯、2,6-二溴联苯、4,4′-二溴联苯、2,4,6-三溴联苯、2,2′,4,5′-四溴联苯、2,2′,5,5′-四溴联苯、3,3′,4,4′-四溴联苯、2,2′,4,5,5′-五溴联苯、2,2′,4,5′,6-五溴联苯、2,2′,4,4′,5,5′-六溴联苯、2,2′,4,4′,5,6′-六溴联苯、2,3,3′,4,4′,5-六溴联苯、3,3′,4,4′,5,5′-六溴联苯、2,2′,3,4,4′,5,5′-七溴联苯、2,2′,3,3′,4,4′,5,5′-八溴联苯、2,3,3′,4,4′,5,5′,6-八溴联苯、2,2′,3,3′,4,4′,5,5′,6-九溴联苯、2,2′,3,3′,4,4′,5,5′,6,6′-十溴联苯等 20 种多溴联苯的测定。

当取样量为 10.0 g，定容体积为 50 μl 时，本标准测定的一至十溴代联苯的方法检出限为 0.01 μg/kg～0.1 μg/kg，测定下限为 0.04 μg/kg～0.4 μg/kg。详见附录 A。

2　规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件，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。

GB 17378.3　海洋监测规范　第 3 部分：样品采集、贮存与运输
GB 17378.5　海洋监测规范　第 5 部分：沉积物分析
HJ/T 91　地表水和污水监测技术规范
HJ/T 166　土壤环境监测技术规范
HJ 442.4　近岸海域环境监测技术规范　第四部分　近岸海域沉积物监测
HJ 494　水质　采样技术指导
HJ 613　土壤　干物质和水分的测定　重量法

3　方法原理

土壤或沉积物样品中 2-一溴联苯等目标化合物经有机溶剂提取、浓缩、净化、定容后，用气相色谱-高分辨质谱仪分离、检测，根据保留时间、特征离子丰度比定性，同位素稀释内标法定量。

4　试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂，实验用水为新制备的不含目标化合物的蒸馏水或通过纯水设备制备的水。

4.1　丙酮（C_3H_6O）：农残级。

4.2　甲苯（C_7H_8）：农残级。

4.3　正己烷（C_6H_{14}）：农残级。

4.4　甲醇（CH_3OH）：农残级。

4.5　二氯甲烷（CH_2Cl_2）：农残级。

4.6　壬烷（C_9H_{20}）：农残级。

4.7　盐酸（HCl）：优级纯，ρ＝1.18 g/ml。

4.8　硫酸（H_2SO_4）：优级纯，ρ＝1.84 g/ml。

4.9　氢氧化钠（NaOH）：优级纯。

4.10　氢氧化钾（KOH）：优级纯。

4.11　无水硫酸钠（Na_2SO_4）：优级纯。

450 ℃灼烧 4 h，冷却至 150 ℃后转移至干燥器，待冷却至室温后装入玻璃试剂瓶，于干燥器中保存。

4.12　丙酮-正己烷混合溶剂。

丙酮（4.1）和正己烷（4.3）以 1:9 的体积比混合。

4.13　盐酸溶液。

盐酸（4.7）和水以 1:5 的体积比混合。

4.14　氢氧化钠溶液：ρ(NaOH)＝40 g/L。

称取 4 g 氢氧化钠（4.9）溶于少量水中，稀释至 100 ml。

4.15　氢氧化钾溶液：ρ(KOH)＝112 g/L。

称取 11.2 g 氢氧化钾（4.10）溶于少量水中，稀释至 100 ml。

4.16　多溴联苯标准贮备液：ρ＝50 μg/ml。

用壬烷（4.6）或其它溶剂配制的多溴联苯标准溶液，参见附录 B 中表 B.1。可直接购买市售有证标准溶液，4 ℃以下冷藏、密封、避光保存，或按照标准溶液证书要求保存。

4.17　多溴联苯标准使用液：ρ＝1.0 μg/ml。

用甲苯（4.2）或壬烷（4.6）稀释多溴联苯标准贮备液（4.16），4 ℃以下冷藏、密封、避光保存 1 a。

4.18　提取内标贮备液：ρ＝50 μg/ml。

选择同位素标记的化合物作为提取内标，详见附录 B 中表 B.1。可直接购买市售有证标准溶液，4 ℃以下冷藏、密封、避光保存，或按照标准溶液证书要求保存。

4.19　提取内标使用液：ρ＝100 ng/ml。

用甲苯（4.2）或壬烷（4.6）稀释提取内标贮备液（4.18），4 ℃以下冷藏、密封、避光保存 1 a。

4.20　进样内标贮备液：ρ＝2000 μg/ml。

选择同位素标记的化合物作为进样内标，参见附录 B 中表 B.1。可直接购买市售有证标准溶液，4 ℃以下冷藏、密封、避光保存，或按照标准溶液证书要求保存。

4.21　进样内标溶液：ρ＝100 ng/ml。

用甲苯（4.2）或壬烷（4.6）稀释进样内标贮备液（4.20），4 ℃以下冷藏、密封、避光保存 1 a。

4.22　校准调谐标准溶液：高沸点全氟煤油（PFK-High），纯度为 98%。

市售有证标准溶液，4 ℃以下冷藏、密封、避光保存，或按照标准溶液证书要求保存。

4.23　凝胶渗透色谱校正标准贮备液：玉米油（ρ＝300 mg/ml）、邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯（ρ＝15 mg/ml）、五氯酚（ρ＝1.4 mg/ml）、芘（ρ＝0.1 mg/ml）、单质硫（ρ＝0.5 mg/ml），溶剂为二氯甲烷（4.5）。

市售有证标准溶液，4 ℃以下冷藏、密封、避光保存，或按照标准溶液证书要求保存。

4.24　铜粉（珠）。

于干燥器中保存，使用前用盐酸溶液（4.13）、甲醇（4.4）分别淋洗，临用现配。

4.25　硅胶：粒径 75 μm～230 μm（200 目～100 目）。

用二氯甲烷（4.5）洗净，待二氯甲烷全部挥发后，摊放在蒸发皿或烧杯中，厚度小于 10 mm，130 ℃条件下活化 18 h，放在干燥器中冷却 30 min。装入玻璃试剂瓶并于干燥器中保存。

4.26　碱性硅胶。

取活化后硅胶（4.25）67 g，加入 33 g 氢氧化钠溶液（4.14）或氢氧化钾溶液（4.15），充分搅拌，使之呈流体粉末状。制备完成后装入玻璃试剂瓶中密封，于干燥器中保存。

4.27　硫酸硅胶。

取活化后硅胶（4.25）100 g，加入 78.6 g 硫酸（4.8），充分搅拌，使之呈流体粉末状。制备完成后装入玻璃试剂瓶中密封，于干燥器中保存。

4.28　石英砂。

在 450 ℃灼烧 4 h，置于干燥器中冷却至室温，转移至玻璃试剂瓶中，于干燥器中保存。

4.29　石英棉。

使用前用二氯甲烷（4.5）回流提取 24 h，干燥后保存于密闭玻璃容器中。

4.30　氮气：纯度≥99.999%。

4.31　氦气：纯度≥99.999%。

5　仪器和设备

5.1　棕色螺口玻璃瓶：50 ml～500 ml。

5.2　气相色谱-高分辨质谱仪：配备不分流进样口，最高使用温度不低于 280 ℃，也可使用柱上进样或程序升温大体积进样方式；可在 50 ℃～350 ℃温度区间内进行调节的可程序升温柱温箱；具有电子轰击离子源，电子能量可在 25 eV～70 eV 范围调节；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；动态分辨率≥5000（10%峰谷定义，下同）并至少可稳定 24 h。

5.3　色谱柱：30 m（柱长）×0.25 mm（内径）×0.10 μm（膜厚），固定相为 5%苯基-95%甲基聚硅氧烷，最高使用温度不低于 350 ℃，或选用其它同等效果的色谱柱。

5.4　索氏提取器或具有相当功能的设备。

5.5　加压流体萃取仪：萃取压力 10.3 MPa 以上，萃取温度大于 100 ℃。

5.6　多层硅胶柱：内径 8 mm～15 mm，长 200 mm～300 mm 的玻璃柱。在玻璃柱底部添加一些石英棉（4.29），由下而上依次添加 3 g 硅胶（4.25）、5 g 碱性硅胶（4.26）、2 g 硅胶（4.25）、10 g 硫酸硅胶（4.27）、2 g 硅胶（4.25）、5 g 无水硫酸钠（4.11）。填充后多层硅胶柱用 100 ml 正己烷（4.3）淋洗，保持液面在无水硫酸钠层。若通过空白验证，也可购买市售多层硅胶柱进行样品净化。

5.7　自动凝胶渗透色谱仪：配有紫外检测器（波长 254 nm）及凝胶柱，装填约 70 g 多孔聚苯乙烯二乙烯基苯生物活性微球体填料，5 ml～10 ml 样品定量环。

5.8　浓缩装置：旋转蒸发浓缩器、氮吹仪或性能相当的其它浓缩装置。

5.9　冷冻干燥仪。

5.10　一般实验室常用仪器和设备。

6　样品

6.1　样品采集和保存

土壤样品按照 HJ/T 166 的相关要求采集，水体沉积物样品按照 HJ/T 91 和 HJ 494 的相关要求采集，海洋沉积物样品按照 GB 17378.3 和 HJ 442.4 的相关要求采集。

样品采集后，应于棕色螺口玻璃瓶（5.1）中保存，运输过程中应冷藏、避光、密封。若不能及时

分析，可冷冻、避光、密封保存 1 a。

6.2 样品的制备

除去样品中的异物（枝棒、叶片、石子等），将样品完全混匀。样品可使用冷冻干燥仪（5.9）干燥。干燥后称取两份样品，每份重量约 10 g（精确至 0.01 g）。

分别按照 HJ/T 166 和 GB 17378.3 的相关要求制备风干土壤及沉积物样品。土壤样品一份用于测定干物质含量，另一份用于提取。沉积物样品一份用于测定含水率，另一份用于提取。

6.3 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。

6.4 试样的制备

6.4.1 提取

6.4.1.1 索氏提取法

称取 10 g 样品（6.2）放入索氏提取器（5.4）的提取杯中，加入 10.0 μl 提取内标使用液（4.19），用 200 ml～300 ml 丙酮-正己烷混合溶剂（4.12）等溶剂提取 16 h 以上，每小时回流 3～4 次。将提取液浓缩至 1 ml～2 ml，待净化。

注：提取溶剂丙酮-正己烷混合溶剂（4.12），也可选择甲苯（4.2）或正己烷（4.3）替代。

6.4.1.2 加压流体萃取法

称取 10 g 样品（6.2）转移至加压流体萃取装置（5.5）的萃取池中，加入 10.0 μl 提取内标使用液（4.19）。设定萃取条件，压力 10.3 MPa，温度 100 ℃，提取溶剂为正己烷-丙酮混合溶剂（4.12），100%充满萃取池模式，静态萃取时间 5 min，循环 3 次，收集提取液。将提取液浓缩至 1 ml～2 ml，待净化。

注：样品浓缩液如不能尽快分析，应在−10 ℃以下冷冻、避光保存，1 a 内完成分析。

6.4.2 净化

6.4.2.1 除硫

样品含硫时，应首先进行硫的去除。

在浓缩后的提取液（6.4.1）中添加 50 ml 正己烷（4.3），再加入适量铜粉（珠）（4.24），充分振荡，直至铜粉（珠）不变色，静置 30 min，用装有无水硫酸钠（4.11）的三角漏斗过滤，收集滤液，浓缩至 1 ml～2 ml。

6.4.2.2 多层硅胶柱净化

转移浓缩后的提取液（6.4.1），或除硫净化后的浓缩液（6.4.2.1）至多层硅胶柱（5.6）中，用 1 ml～2 ml 正己烷（4.3）冲洗容器壁，反复进行 2～3 次。用 120 ml 正己烷（4.3）以 2.5 ml/min（每秒 1 滴）的流速进行洗脱，收集洗脱液，洗脱液浓缩至 1 ml～2 ml。使用浓缩装置（5.8）进一步对洗脱液浓缩至近干，添加 10.0 μl 进样内标溶液（4.21），和 40 μl 壬烷（4.6）或甲苯（4.2），混匀后待测。

6.4.2.3 自动凝胶渗透色谱（GPC）净化

样品存在大分子干扰时，可选择自动凝胶渗透色谱仪（5.7）对浓缩后提取液（6.4.1）进行净化处

理，再使用 6.4.2.1 或 6.4.2.2 方法进一步净化分离，也可直接浓缩定容分析。

使用二氯甲烷（4.5）淋洗自动凝胶渗透色谱仪，弃去淋洗液。注入 5.00 ml 凝胶渗透色谱校正标准贮备液（4.23）于样品定量环中，使用二氯甲烷（4.5）自动洗脱校正标准溶液，记录紫外检测器响应信号。正常色谱流出峰顺序依次为玉米油、邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯、五氯酚、芘和硫，凝胶渗透色谱校正标准溶液色谱图参见附录 C。

设置多溴联苯收集时间段，以 85%以上玉米油信号峰流出、且 85%以上邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯能被收集的时间点为样品开始收集时间，芘和硫信号之间最低信号峰时间点为样品结束收集时间。

将浓缩后的提取液（6.4.1）用二氯甲烷（4.5）定容至 10.0 ml，准确移取 5.00 ml 于定量环中，使用二氯甲烷（4.5）洗脱，收集多溴联苯时间段内的洗脱液。浓缩洗脱液至 10 ml，加入 3 ml 正己烷（4.3），继续浓缩至 1 ml～2 ml，再按 6.4.2.1 或 6.4.2.2 方法进一步分离净化，制备试样，待测。

注 1：自动凝胶渗透色谱净化过程中，每处理 20 个样品后应进行凝胶渗透色谱校正标准贮备液（4.23）确认，如五氯酚的回收率高于 85%，则认为净化有效，反之，则需对前一处理批次样品重新提取净化。

注 2：在满足本方法质量控制要求的前提下，经验证后可使用其他自动或手动提取、净化方法。

6.5 空白试样的制备

用石英砂（4.28）代替实际样品，按与试样制备（6.4）相同的步骤进行空白试样的制备。

7 分析步骤

7.1 仪器参考条件

7.1.1 气相色谱仪参考条件

柱温箱升温程序：100 ℃保持 5 min，以 10 ℃/min 升至 325 ℃，保持 10 min。载气：氦气（4.31），流量：1.2 ml/min。

进样方式：不分流进样。进样量：1.0 μl，进样口温度：280 ℃，传输线温度：280 ℃。

7.1.2 高分辨质谱仪参考条件

离子源温度：280 ℃；电子能量：35 eV；数据采集方式：选择离子扫描检测；动态分辨率 R≥5000。各目标化合物定量离子和定性离子的选择参见附录 D。

7.2 校准

样品分析前对质谱仪系统进行调谐，导入校准调谐标准溶液（4.22）得到稳定的响应后，手动或自动优化质谱仪参数使表中各质量范围内校准调谐标准溶液（4.22）峰离子的分辨率 R≥5000，且峰型良好，调谐完成后保存调谐文件。

样品分析前应进行质量校正。监视表 1 中各质量范围内 PFK 峰离子的质荷比及分辨率，分辨率 R≥5000，通过质量锁定模式进行质量校正。

样品分析每进行 12 h，应对质谱系统进行检查。

7.3 选择离子扫描检测

7.3.1 按 7.2 要求进行仪器调谐与质量校正后分析试样，每 12 h 对分辨率及质量校正进行验证。不符合 7.2 要求时应重新进行调谐及质量校正。

7.3.2 各监测离子的色谱图，确认同位素峰离子丰度比在理论值的相对偏差±20%以内。

注：若同位素离子丰度比不满足要求或者色谱图存在干扰峰，应对仪器进行维护。维护后应重新制作标准曲线、计算相对响应因子等，并重新进行仪器性能检查直到满足要求。

7.4 标准曲线的建立

7.4.1 标准系列的配制和测定

用多溴联苯标准使用液（4.17）、提取内标使用液（4.19）和进样内标溶液（4.21）以甲苯（4.2）或壬烷（4.6）为溶剂配制标准系列溶液，可参考附录 B 中表 B.2。

按照仪器参考条件（7.1）进行分析，得到不同浓度各目标化合物的总离子色谱图，记录各目标化合物的保留时间和定量离子质谱峰的峰面积。参见表 1 和附录 D。

表 1 多溴联苯类化合物的特征离子

序号	化合物名称	分子式	*m*/*z* 类型	定性/定量离子（*m*/*z*）		内标
1	2-一溴联苯（BB-1）	$C_{12}H_9Br$	M；(M+2)	231.9887	233.9867	^{13}C-BB-52
2	3-一溴联苯（BB-2）					
3	2,5-二溴联苯（BB-9）	$C_{12}H_8Br_2$	(M+2)；M	311.8972	309.8992	
4	2,6-二溴联苯（BB-10）					
5	4,4'-二溴联苯（BB-15）					
6	2,4,6-三溴联苯（BB-30）	$C_{12}H_7Br_3$	(M+2)；(M+4)	389.8077	391.8057	
7	2,2′,4,5′-四溴联苯（BB-49）	$C_{12}H_6Br_4$	(M+4)；(M+2)	469.7162	467.7182	
8	2,2′,5,5′-四溴联苯（BB-52）					
9	3,3′,4,4′-四溴联苯（BB-77）					
10	2,2′,4,5,5′-五溴联苯（BB-101）	$C_{12}H_5Br_5$	(M+4)；(M+6)	547.6266	549.6246	^{13}C-BB-153
11	2,2′,4,5′,6-五溴联苯（BB-103）					
12	2,2′,4,4′,5,5′-六溴联苯（BB-153）	$C_{12}H_4Br_6$	(M+6)；(M+4)	627.5351	625.5371	
13	2,2′,4,4′,5,6′-六溴联苯（BB-154）					
14	2,3,3′,4,4′,5-六溴联苯（BB-156）					
15	3,3′,4,4′,5,5′-六溴联苯（BB-169）					
16	2,2′,3,4,4′,5,5′-七溴联苯（BB-180）	$C_{12}H_3Br_7$	(M+6)；(M+8)	705.4456	707.4436	
17	2,2′,3,3′,4,4′,5,5′-八溴联苯（BB-194）	$C_{12}H_2Br_8$	(M+8)；(M+6)	785.3541	783.3561	^{13}C-BB-194
18	2,3,3′,4,4′,5,5′,6-八溴联苯（BB-205）					
19	2,2′,3,3′,4,4′,5,5′,6-九溴联苯（BB-206）	$C_{12}HBr_9$	(M+8)；(M+10)	863.2645	865.2625	^{13}C-BB-209
20	2,2′,3,3′,4,4′,5,5′,6,6′-十溴联苯（BB-209）	$C_{12}Br_{10}$	(M+10)；(M+8)	943.1730	941.1750	
21	^{13}C-2,2′,5,5′-四溴联苯（^{13}C-BB-52）	$^{13}C_{12}H_6Br_4$	(M+4)；(M+2)	481.7564	479.7584	^{13}C-BDE-77
22	^{13}C-2,2′,4,4′,5,5′-六溴联苯（^{13}C-BB-153）	$^{13}C_{12}H_4Br_6$	(M+6)；(M+4)	639.5754	637.5774	
23	^{13}C-2,2′,3,3′,4,4′,5,5′-八溴联苯（^{13}C-BB-194）	$^{13}C_{12}H_2Br_8$	(M+8)；(M+6)	797.3943	795.3963	^{13}C-BDE-138
24	^{13}C-2,2′,3,3′,4,4′,5,5′,6,6′-十溴联苯（^{13}C-BB-209）	$^{13}C_{12}Br_{10}$	(M+10)；(M+8)	955.2133	953.2153	
25	^{13}C-3,3′,4,4′-四溴二苯醚（^{13}C-BDE-77）	$^{13}C_{12}H_6Br_4O$	(M+4)；(M+2)	497.7513	495.7533	/
26	^{13}C-2,2′,3,4,4′,5′-六溴二苯醚（^{13}C-BDE-138）	$^{13}C_{12}H_4Br_6O$	(M+6)；(M+4)	655.5703	653.5723	/
27	PFK（Lock mass）	C_nF_{2n+2}	/	292.9824（一至三溴代联苯） 492.9696（四至五溴代联苯） 616.9632（六至八溴代联苯） 854.9473（九至十溴代联苯）		

注：M 表示质量数最低的同位素。

7.4.2 相对响应因子的计算

与各浓度点目标化合物相对应的提取内标的相对响应因子用公式（1）计算。

$$\mathrm{RRF}_{\mathrm{es},i}=\frac{m_{\mathrm{es},i}}{m_{\mathrm{s},i}}\times\frac{A_{\mathrm{s},i}}{A_{\mathrm{es},i}} \tag{1}$$

式中：$\mathrm{RRF}_{\mathrm{es},i}$——标准系列中第 i 点目标化合物相对提取内标的相对响应因子；

$m_{\mathrm{es},i}$——标准系列中第 i 点提取内标的绝对量，pg；

$m_{\mathrm{s},i}$——标准系列中第 i 点目标化合物的绝对量，pg；

$A_{\mathrm{s},i}$——标准系列中第 i 点目标化合物的监测离子峰面积之和；

$A_{\mathrm{es},i}$——标准系列中第 i 点提取内标的监测离子峰面积之和。

同样，提取内标相对进样内标的相对响应因子用公式（2）计算。

$$\mathrm{RRF}_{\mathrm{rs},i}=\frac{m_{\mathrm{rs},i}}{m_{\mathrm{es},i}}\times\frac{A_{\mathrm{es},i}}{A_{\mathrm{rs},i}} \tag{2}$$

式中：$\mathrm{RRF}_{\mathrm{rs},i}$——标准系列中第 i 点提取内标相对进样内标相对响应因子；

$m_{\mathrm{rs},i}$——标准系列中第 i 点进样内标的绝对量，pg；

$m_{\mathrm{es},i}$——标准系列中第 i 点提取内标的绝对量，pg；

$A_{\mathrm{es},i}$——标准系列中第 i 点提取内标的监测离子峰面积之和；

$A_{\mathrm{rs},i}$——标准系列中第 i 点进样内标的监测离子峰面积之和。

目标化合物相对提取内标的平均相对响应因子用公式（3）计算。

$$\overline{\mathrm{RRF}}_{\mathrm{es}}=\frac{\sum_{i=1}^{n}\mathrm{RRF}_{\mathrm{es},i}}{n} \tag{3}$$

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

$\mathrm{RRF}_{\mathrm{es},i}$——标准系列中第 i 点目标化合物相对提取内标的相对响应因子；

n——标准系列点数。

提取内标相对进样内标平均相对响应因子（$\overline{\mathrm{RRF}}_{\mathrm{rs}}$）按照公式（4）计算。

$$\overline{\mathrm{RRF}}_{\mathrm{rs}}=\frac{\sum_{i=1}^{n}\mathrm{RRF}_{\mathrm{rs},i}}{n} \tag{4}$$

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

$\mathrm{RRF}_{\mathrm{rs},i}$——标准系列中第 i 点提取内标相对进样内标的相对响应因子；

n——标准系列点数。

7.5 试样测定

按照与标准曲线建立（7.4）相同的仪器条件（7.1）进行试样（6.4）的测定。

7.6 空白试验

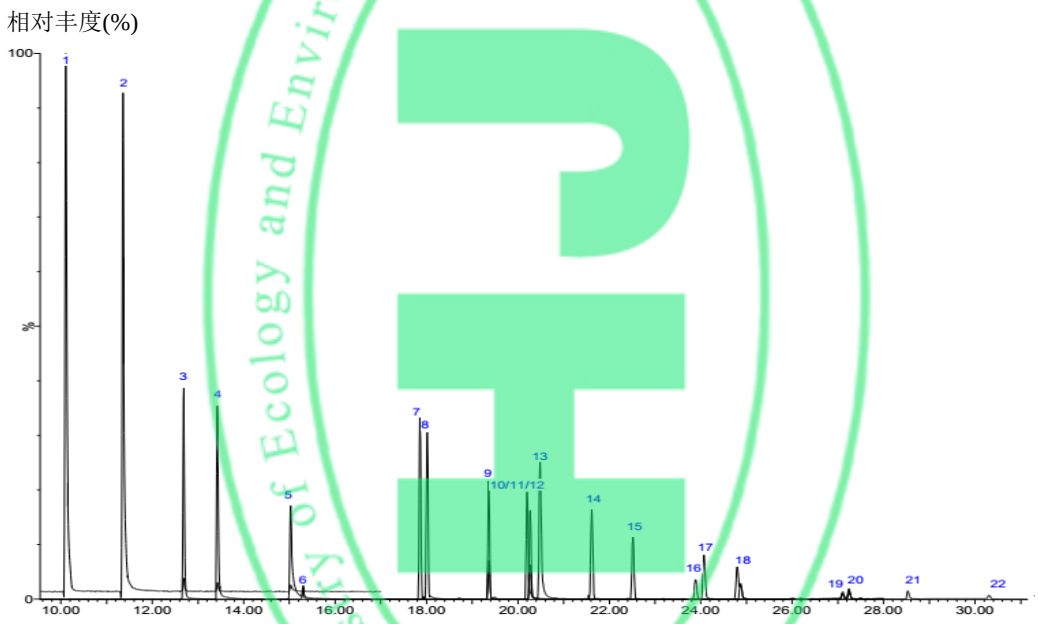
按照与试样测定（7.5）相同的仪器条件（7.1）进行空白试样（6.5）的测定。

8 结果计算与表示

8.1 定性分析

以样品中目标化合物的保留时间、定量离子和定性离子丰度比与标准样品比较来定性。

样品中目标化合物的保留时间与标准系列溶液中该化合物的相对保留时间差值应在±3 s 之内；样品中目标化合物的定性离子与定量离子的丰度比与标准溶液中定性离子与定量离子丰度比相对偏差应在±20%以内。多溴联苯的总离子色谱图见图 1。



1——2-一溴联苯；2——3-一溴联苯；3——2,5-二溴联苯；4——2,6-二溴联苯；5——4,4′-二溴联苯；6——2,4,6-三溴联苯；7——2,2′,5,5′-四溴联苯；8——2,2′,4,5′-四溴联苯；9——2,2′,4,5′,6-五溴联苯；10——^{13}C-3,3′,4,4′-四溴二苯醚；11——2,2′,4,5,5′-五溴联苯；12——3,3′,4,4′-四溴联苯；13——2,2′,4,4′,5,6′-六溴联苯；14——2,2′,4,4′,5,5′-六溴联苯；15——^{13}C-2,2′,3,4,4′,5′-六溴二苯醚；16——2,3,3′,4,4′,5-六溴联苯；17——3,3′,4,4′,5,5′-六溴联苯；18——2,2′,3,4,4′,5,5′-七溴联苯；19——2,2′,3,3′,4,4′,5,5′-八溴联苯；20——2,3,3′,4,4′,5,5′,6-八溴联苯；21——2,2′,3,3′,4,4′,5,5′,6-九溴联苯；22——2,2′,3,3′,4,4′,5,5′,6,6′-十溴联苯。

图 1 多溴联苯总离子色谱图

8.2 定量分析

根据定量离子的峰面积，采用同位素稀释内标法定量。

8.2.1 目标化合物的量

对于本标准规定的多溴联苯目标化合物的量，按照公式（5）计算。

$$m_j = \frac{A_j}{A_{\mathrm{es},j}} \times \frac{m_{\mathrm{es},j}}{\overline{\mathrm{RRF}_{\mathrm{es}}}} \tag{5}$$

式中：m_j——试样中目标化合物 j 的量，ng；

A_j——色谱图目标化合物 j 的定量离子峰面积；

$A_{\mathrm{es},j}$——对应提取内标的峰面积；

$m_{\mathrm{es},j}$——对应提取内标的添加量，ng；

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

8.2.2 结果计算

土壤样品中目标化合物的质量浓度按照公式（6）计算。

$$w_{1,j} = \frac{m_j}{m_1 \times w_{\mathrm{dm}}} \times D \tag{6}$$

式中：$w_{1,j}$——土壤样品中目标化合物 j 的浓度，μg/kg；

m_j——试样中目标化合物的量，μg；

m_1——土壤样品的质量，kg；

w_{dm}——土壤样品的干物质含量，%；

D——稀释倍数。

沉积物样品中目标化合物的质量浓度按照公式（7）计算。

$$w_{2,j} = \frac{m_j}{m_2(1-w)} \times D \tag{7}$$

式中：$w_{2,j}$——沉积物样品中目标化合物 j 的浓度，μg/kg；

m_j——试样中目标化合物 j 的量，μg；

m_2——沉积物样品湿重，kg；

w——沉积物含水率，%；

D——稀释倍数。

8.3 结果表示

测定结果最多保留 3 位有效数字，小数点位数与方法检出限保持一致。

9 准确度

9.1 精密度

6 家实验室分别对土壤样品中多溴联苯含量为 0.05 μg/kg～0.25 μg/kg、0.25 μg/kg～1.25 μg/kg 和 1 μg/kg～5 μg/kg 的统一样品进行了测定：实验室内相对标准偏差分别为 2.8%～20%，1.7%～20%，1.3%～18%；实验室间相对标准偏差分别为 7.6%～17%，7.9%～17%，2.7%～15%；重复性限分别为 0.0086 μg/kg～0.12 μg/kg，0.056 μg/kg～0.47 μg/kg，0.049 μg/kg～0.85 μg/kg；再现性限分别为 0.0086 μg/kg～0.14 μg/kg，0.056 μg/kg～0.47 μg/kg，0.052 μg/kg～0.85 μg/kg。

6 家实验室分别对沉积物样品中多溴联苯含量为 0.05 μg/kg～0.25 μg/kg、0.25 μg/kg～1.25 μg/kg 和

1 μg/kg～5 μg/kg 的统一样品进行了测定：实验室内相对标准偏差分别为 2.1%～19%，1.4%～18%，1.5%～12%；实验室间相对标准偏差分别为 6.1%～15%，4.8%～12%，3.1%～10%；重复性限分别为 0.0067 μg/kg～0.075 μg/kg，0.029 μg/kg～0.42 μg/kg，0.068 μg/kg～0.80 μg/kg；再现性限分别为 0.0067 μg/kg～0.076 μg/kg，0.031 μg/kg～0.42 μg/kg，0.068 μg/kg～0.80 μg/kg。

方法精密度数据参见附录 E。

9.2 正确度

6 家实验室对土壤加标样品进行了测定，样品加标量分别为 0.05 μg/kg～0.25 μg/kg、0.25 μg/kg～1.25 μg/kg 和 1.0 μg/kg～5 μg/kg，加标回收率范围分别为 57.7%～186%，52.5%～170%，40.4%～155%；加标回收率最终值分别为 60.8%±5.8%～172%±24%，56.9%±7.4%～165%±7.8%，51.0%±2.6%～153%±4.2%。

6 家实验室对沉积物加标样品进行了测定，样品加标量分别为 0.05 μg/kg～0.25 μg/kg、0.25 μg/kg～1.25 μg/kg 和 1.0 μg/kg～5 μg/kg，加标回收率范围分别为 50.5%～181%，50.6%～157%，50.1%～145%；加标回收率最终值分别为 53%±3.6%～173±15.8%，51.2%±1.5%～173±16%，51.2%±1.5%～173±16%。

方法正确度数据参见附录 F。

10 质量保证和质量控制

10.1 空白试验

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）至少分析一个实验室空白。测定结果应低于方法检出限。

10.2 平行样

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）至少分析一个平行样。平行样测定结果的相对偏差应在±40%以内。

10.3 初始校准

采用 7.4.2 的平均相对响应因子进行校准时，标准系列各点相对响应因子的相对标准偏差应≤20%。

10.4 连续校准

选择中间质量浓度的标准溶液，按一定周期或频次（每 12 h 或每批样品测定至少 1 次）测定。目标化合物的测定结果与标准值间的相对误差应在±35%以内。

10.5 提取内标回收率

按照公式（8）计算提取内标的回收率。^{13}C-BB-52 和 ^{13}C-BB-153 的回收率应在 25%～150%，^{13}C-BB-194 和 ^{13}C-BB-209 的回收率应在 20%～200%。如果提取内标的回收率达不到要求，应重新进行前处理。

$$R_{\mathrm{e},i} = \frac{A_{\mathrm{es},i}}{A_{\mathrm{rs},i}} \times \frac{m_{\mathrm{rs},i}}{\overline{\mathrm{RRF}}_{\mathrm{rs}}} \times \frac{1}{m_{\mathrm{es},i}} \times 100\% \qquad (8)$$

式中：$R_{e,i}$——提取内标 i 的回收率，%；

$A_{es,i}$——提取内标 i 的峰面积；

$A_{rs,i}$——进样内标 i 的峰面积；

$m_{rs,i}$——进样内标 i 的添加量，μg；

$\overline{RRF}_{rs}$——提取内标相对进样内标平均相对响应因子；

$m_{es,i}$——对应的提取内标 i 的添加量，μg。

11 废物处置

实验过程产生的废弃物应分类收集，集中保管，并做好相应标识，依法委托有资质单位进行处置。

Ministry of Ecology and Environment

附　录　A
（规范性附录）
方法检出限和测定下限

当取样量为 10.0 g，采用索氏提取，多层硅胶柱净化，定容体积为 50 μl 时，土壤和沉积物中 20 种多溴联苯的方法检出限和测定下限见表 A.1。

表 A.1　方法检出限和测定下限

序号	化合物名称	CAS No.	检出限（μg/kg）	测定下限（μg/kg）
1	2-一溴联苯（BB-1）	2052-07-7	0.02	0.08
2	3-一溴联苯（BB-2）	2113-57-7	0.02	0.08
3	2,5-二溴联苯（BB-9）	57422-77-2	0.01	0.04
4	2,6-二溴联苯（BB-10）	59080-32-9	0.01	0.04
5	4,4′-二溴联苯（BB-15）	92-86-4	0.03	0.12
6	2,4,6-三溴联苯（BB-30）	59080-33-0	0.02	0.08
7	2,2′,4,5′-四溴联苯（BB-49）	60044-24-8	0.03	0.12
8	2,2′,5,5′-四溴联苯（BB-52）	59080-37-4	0.04	0.16
9	3,3′,4,4′-四溴联苯（BB-77）	77102-82-0	0.03	0.12
10	2,2′,4,5,5′-五溴联苯（BB-101）	67888-96-4	0.03	0.12
11	2,2′,4,5′,6-五溴联苯（BB-103）	59080-39-6	0.03	0.12
12	2,2′,4,4′,5,5′-六溴联苯（BB-153）	59080-40-9	0.03	0.12
13	2,2′,4,4′,5,6′-六溴联苯（BB-154）	36402-15-0	0.03	0.12
14	2,3,3′,4,4′,5-六溴联苯（BB-156）	77607-09-1	0.02	0.08
15	3,3′,4,4′,5,5′-六溴联苯（BB-169）	60044-26-0	0.02	0.08
16	2,2′,3,4,4′,5,5′-七溴联苯（BB-180）	67733-52-2	0.03	0.12
17	2,2′,3,3′,4,4′,5,5′-八溴联苯（BB-194）	67889-00-3	0.03	0.12
18	2,3,3′,4,4′,5,5′,6-八溴联苯（BB-205）	69887-11-2	0.03	0.12
19	2,2′,3,3′,4,4′,5,5′,6-九溴联苯（BB-206）	69278-62-2	0.1	0.4
20	2,2′,3,3′,4,4′,5,5′,6,6′-十溴联苯（BB-209）	13654-09-6	0.08	0.32

附　录　B
（资料性附录）
多溴联苯标准贮备液及系列参考浓度

多溴联苯标准贮备液参考浓度见表 B.1，多溴联苯标准系列参考浓度见表 B.2。

表 B.1　多溴联苯标准贮备液参考浓度

序号	化合物名称	贮备液参考浓度（μg/ml）	类型
1	2-一溴联苯（BB-1）	50	未标记物质
2	3-一溴联苯（BB-2）	50	
3	2,5-二溴联苯（BB-9）	50	
4	2,6-二溴联苯（BB-10）	50	
5	4,4′-二溴联苯（BB-15）	50	
6	2,4,6-三溴联苯（BB-30）	50	
7	2,2′,4,5′-四溴联苯（BB-49）	50	
8	2,2′,5,5′-四溴联苯（BB-52）	50	
9	3,3′,4,4′-四溴联苯（BB-77）	50	
10	2,2′,4,5,5′-五溴联苯（BB-101）	50	
11	2,2′,4,5′,6-五溴联苯（BB-103）	50	
12	2,2′,4,4′,5,5′-六溴联苯（BB-153）	50	
13	2,2′,4,4′,5,6′-六溴联苯（BB-154）	50	
14	2,3,3′,4,4′,5-六溴联苯（BB-156）	50	
15	3,3′,4,4′,5,5′-六溴联苯（BB-169）	50	
16	2,2′,3,4,4′,5,5′-七溴联苯（BB-180）	50	
17	2,2′,3,3′,4,4′,5,5′-八溴联苯（BB-194）	50	
18	2,3,3′,4,4′,5,5′,6-八溴联苯（BB-205）	50	
19	2,2′,3,3′,4,4′,5,5′,6-九溴联苯（BB-206）	50	
20	2,2′,3,3′,4,4′,5,5′,6,6′-十溴联苯（BB-209）	50	
21	^{13}C-2,2′,5,5′-四溴联苯（^{13}C-BB-52）	50	提取内标
22	^{13}C-2,2′,4,4′,5,5′-六溴联苯（^{13}C-BB-153）	50	
23	^{13}C-2,2′,3,3′,4,4′,5,5′-八溴联苯（^{13}C-BB-194）	50	
24	^{13}C-2,2′,3,3′,4,4′,5,5′,6,6′-十溴联苯（^{13}C-BB-209）	50	
25	^{13}C-3,3′,4,4′-四溴二苯醚（^{13}C-BDE-77）	2000	进样内标
26	^{13}C-2,2′,3,4,4′,5′-六溴二苯醚（^{13}C-BDE-138）	2000	

表 B.2　多溴联苯标准系列参考浓度

序号	化合物名称	浓度（ng/ml）					类型
		CS1	CS2	CS3	CS4	CS5	
1	BB-1	10	25	50	100	200	未标记物质
2	BB-2	10	25	50	100	200	
3	BB-9	10	25	50	100	200	
4	BB-10	10	25	50	100	200	
5	BB-15	10	25	50	100	200	
6	BB-30	10	25	50	100	200	
7	BB-49	20	50	100	200	400	
8	BB-52	20	50	100	200	400	
9	BB-77	20	50	100	200	400	
10	BB-101	20	50	100	200	400	
11	BB-103	20	50	100	200	400	
12	BB-153	20	50	100	200	400	
13	BB-154	20	50	100	200	400	
14	BB-156	20	50	100	200	400	
15	BB-169	20	50	100	200	400	
16	BB-180	20	50	100	200	400	
17	BB-194	20	50	100	200	400	
18	BB-205	20	50	100	200	400	
19	BB-206	50	125	250	500	1000	
20	BB-209	50	125	250	500	1000	
21	^{13}C-BB-52	50	50	50	50	50	提取内标
22	^{13}C-BB-153	100	100	100	100	100	
23	^{13}C-BB-194	100	100	100	100	100	
24	^{13}C-BB-209	250	250	250	250	250	
25	^{13}C-BDE-77	50	50	50	50	50	进样内标
26	^{13}C-BDE-138	50	50	50	50	50	

Ministry of Ecology and Environment

附　录　C
（资料性附录）
凝胶渗透色谱校正标准溶液色谱图

凝胶渗透色谱校正标准溶液色谱峰图见图 C.1。

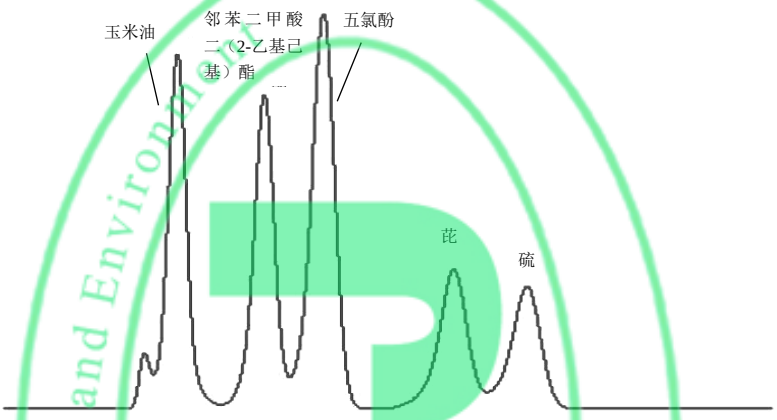


图 C.1　凝胶渗透色谱校正标准溶液色谱图

Ministry of Ecology and Environment

附　录　D
（资料性附录）
定量离子、辅助离子及其离子丰度比

目标化合物和内标物的定量离子、辅助离子及其离子丰度比见表 D.1。

表 D.1　目标化合物和内标物的定量离子、辅助离子及其离子丰度比（单位：%）

序号	化合物名称	M	M+2	M+4	M+6	M+8	M+10	M+12	M+14	M+16
1	一溴联苯	100[a]	98.7[b]							
2	二溴联苯	50.9[b]	100[a]	49.6						
3	三溴联苯	34.0	100[a]	98.4[b]	32.7					
4	四溴联苯	17.3	67.9[b]	100[a]	65.7	16.4				
5	五溴联苯	10.4	51.0	100[a]	98.3[b]	48.5	9.7			
6	六溴联苯	5.3	31.2	76.4[b]	100[a]	73.8	29.2			
7	七溴联苯	3.0	30.8	61.2	100[a]	98.2[b]	58.0			
8	八溴联苯	1.5	12.1	41.6	81.5[b]	100[a]	78.6	38.7		
9	九溴联苯	0.9	7.6	29.7	68.0	100[a]	98.1[b]	64.3	27.2	
10	十溴联苯	0.4	4.3	19.0	49.5	85.0[b]	100[a]	81.8	46.0	17.0

注 1：M 表示质量数最低的同位素。
注 2：以最大离子丰度作为 100%。

[a] 定量离子。
[b] 定性离子。

附　录　E
（资料性附录）
方法精密度

样品取样量为 10.0 g，采用索式提取，多层硅胶柱净化，浓缩定容体积为 50 μl 时，方法精密度（n=6）见表 E.1。

表 E.1　方法精密度汇总表

序号	化合物名称	介质	加标浓度（μg/kg）	实验室内相对标准偏差（%）	实验室间相对标准偏差（%）	重复性限（μg/kg）	再现性限（μg/kg）
1	BB-1	空白基质	0.05	12～22	17	0.013	0.013
		实际土壤		10～20	14	0.013	0.013
		实际沉积物		12～19	15	0.012	0.012
		空白基质	0.25	12～20	17	0.065	0.066
		实际土壤		15～20	17	0.066	0.066
		实际沉积物		8.8～18	12	0.045	0.045
		空白基质	1.0	3.9～11	7.6	0.11	0.11
		实际土壤		5.6～15	14	0.13	0.21
		实际沉积物		8.3～12	10	0.18	0.18
2	BB-2	空白基质	0.05	8.8～18	15	0.012	0.012
		实际土壤		6.7～14	11	0.010	0.010
		实际沉积物		8.7～15	12	0.012	0.012
		空白基质	0.25	8.7～19	17	0.11	0.11
		实际土壤		12～20	15	0.070	0.070
		实际沉积物		5.7～13	9.8	0.055	0.055
		空白基质	1.0	8.7～14	11	0.17	0.26
		实际土壤		4.7～7.9	6.9	0.099	0.099
		实际沉积物		3.4～7.4	5.8	0.087	0.087
3	BB-9	空白基质	0.05	2.4～18	11	0.010	0.010
		实际土壤		7.4～15	11	0.010	0.010
		实际沉积物		2.4～10	6.5	0.0067	0.0067
		空白基质	0.25	6.9～20	9.8	0.099	0.099
		实际土壤		5.4～15	11	0.056	0.056
		实际沉积物		4.2～9.8	6.6	0.033	0.033
		空白基质	1.0	4.2～11	6.6	0.11	0.13
		实际土壤		4.1～6.0	5.1	0.087	0.087
		实际沉积物		2.9～6.3	4.5	0.078	0.078

续表

序号	化合物名称	介质	加标浓度（μg/kg）	实验室内相对标准偏差（%）	实验室间相对标准偏差（%）	重复性限（μg/kg）	再现性限（μg/kg）
4	BB-10	空白基质	0.05	2.5～22	12	0.010	0.010
		实际土壤		6.2～13	9.9	0.0086	0.0086
		实际沉积物		6.9～12	9.3	0.0079	0.0084
		空白基质	0.25	6.6～13	11	0.082	0.082
		实际土壤		9.8～13	11	0.057	0.057
		实际沉积物		6.6～14	9.8	0.043	0.043
		空白基质	1.0	5.1～12	7.0	0.11	0.12
		实际土壤		1.3～4.8	3.5	0.049	0.052
		实际沉积物		2.4～6.1	4.4	0.068	0.068
5	BB-15	空白基质	0.05	13～28	19	0.021	0.021
		实际土壤		4.5～14	11	0.012	0.013
		实际沉积物		6.4～14	9.6	0.011	0.011
		空白基质	0.25	4.1～12	6.1	0.10	0.11
		实际土壤		6.3～17	13	0.070	0.073
		实际沉积物		3.2～7.6	5.3	0.029	0.031
		空白基质	1.0	8.1～10	8.9	0.18	0.23
		实际土壤		3.5～6.4	4.7	0.085	0.085
		实际沉积物		4.9～7.2	5.8	0.12	0.12
6	BB-30	空白基质	0.05	2.4～22	11	0.017	0.017
		实际土壤		2.8～17	10	0.017	0.017
		实际沉积物		2.5～11	8.3	0.013	0.013
		空白基质	0.25	4.0～9.6	5.4	0.13	0.15
		实际土壤		4.1～19	11	0.080	0.084
		实际沉积物		1.4～8.3	6.1	0.044	0.047
		空白基质	1.0	1.8～6.7	5.3	0.15	0.42
		实际土壤		1.7～3.5	2.7	0.074	0.074
		实际沉积物		2.3～4.1	3.5	0.094	0.094
7	BB-49	空白基质	0.1	4.0～17	10	0.034	0.034
		实际土壤		6.9～14	10	0.033	0.034
		实际沉积物		2.1～12	8.0	0.024	0.025
		空白基质	0.5	2.1～11	5.6	0.15	0.34
		实际土壤		7.3～14	9.6	0.16	0.16
		实际沉积物		4.0～7.8	6.7	0.10	0.10
		空白基质	2.0	2.6～9.2	6.2	0.38	0.38
		实际土壤		3.3～5.3	4.4	0.26	0.26
		实际沉积物		2.5～4.9	4.1	0.21	0.24

续表

序号	化合物名称	介质	加标浓度（μg/kg）	实验室内相对标准偏差（%）	实验室间相对标准偏差（%）	重复性限（μg/kg）	再现性限（μg/kg）
8	BB-52	空白基质	0.1	4.9～14	8.7	0.026	0.027
		实际土壤		2.8～17	11	0.034	0.037
		实际沉积物		6.9～15	11	0.034	0.034
		空白基质	0.5	2.9～8.9	5.3	0.14	0.14
		实际土壤		6.2～15	10	0.16	0.16
		实际沉积物		3.2～8.4	6.2	0.085	0.091
		空白基质	2.0	5.2～13	7.9	0.46	0.46
		实际土壤		1.9～5.3	4.2	0.25	0.25
		实际沉积物		1.5～6.7	4.0	0.23	0.23
9	BB-77	空白基质	0.1	3.1～10	9.4	0.019	0.027
		实际土壤		3.9～19	11	0.034	0.034
		实际沉积物		3.4～12	8.1	0.027	0.027
		空白基质	0.5	1.4～20	9.6	0.17	0.17
		实际土壤		5.6～15	10	0.15	0.15
		实际沉积物		3.3～11	6.2	0.088	0.088
		空白基质	2.0	16～21	18	1.0	1.0
		实际土壤		14～18	15	0.85	0.85
		实际沉积物		3.1～6.1	4.8	0.27	0.27
10	BB-101	空白基质	0.1	3.4～20	11	0.031	0.031
		实际土壤		6.8～17	13	0.040	0.040
		实际沉积物		4.0～12	7.9	0.025	0.025
		空白基质	0.5	4.2～12	5.9	0.15	0.15
		实际土壤		6.2～15	12	0.15	0.18
		实际沉积物		4.6～8.6	6.9	0.097	0.098
		空白基质	2.0	5.8～12	8.2	0.48	0.48
		实际土壤		2.8～5.1	3.6	0.21	0.21
		实际沉积物		2.4～4.1	3.1	0.18	0.18
11	BB-103	空白基质	0.1	3.7～9.8	9.3	0.021	0.027
		实际土壤		5.7～12.9	10	0.031	0.031
		实际沉积物		3.1～13	7.3	0.021	0.021
		空白基质	0.5	2.5～10	4.4	0.13	0.13
		实际土壤		6.0～18.2	11	0.15	0.16
		实际沉积物		4.2～5.9	4.8	0.067	0.067
		空白基质	2.0	9.2～13	9.8	0.53	0.53
		实际土壤		2.6～6.6	5.0	0.26	0.26
		实际沉积物		3.4～6.3	4.6	0.25	0.25

续表

序号	化合物名称	介质	加标浓度（μg/kg）	实验室内相对标准偏差（%）	实验室间相对标准偏差（%）	重复性限（μg/kg）	再现性限（μg/kg）
12	BB-153	空白基质	0.1	2.9～20	13	0.038	0.038
		实际土壤		4.1～10	7.6	0.035	0.035
		实际沉积物		3.2～14	9.0	0.026	0.029
		空白基质	0.5	2.4～13	5.9	0.15	0.15
		实际土壤		7.1～10	10	0.14	0.16
		实际沉积物		5.0～7.1	6.3	0.088	0.095
		空白基质	2.0	4.8～11	7.1	0.41	0.41
		实际土壤		3.5～5.6	4.6	0.26	0.26
		实际沉积物		2.8～7.1	4.6	0.26	0.26
13	BB-154	空白基质	0.1	3.3～20	12	0.033	0.034
		实际土壤		6.5～17	17	0.038	0.061
		实际沉积物		4.0～13	8.5	0.028	0.028
		空白基质	0.5	2.0～16	6.6	0.15	0.15
		实际土壤		5.5～16.1	12	0.15	0.19
		实际沉积物		2.7～8.0	6.3	0.093	0.093
		空白基质	2.0	4.0～7.2	5.6	0.30	0.30
		实际土壤		3.9～5.7	4.3	0.24	0.24
		实际沉积物		3.3～4.5	3.5	0.20	0.20
14	BB-156	空白基质	0.1	4.3～17	9.9	0.022	0.023
		实际土壤		3.9～17	12	0.026	0.028
		实际沉积物		4.4～14	9.7	0.021	0.022
		空白基质	0.5	2.3～10	8.0	0.12	0.18
		实际土壤		7.1～13	11	0.12	0.13
		实际沉积物		4.4～6.9	6.2	0.075	0.089
		空白基质	2.0	9.9～13	11	0.44	0.71
		实际土壤		5.5～8.7	6.7	0.27	0.27
		实际沉积物		2.7～6.6	4.6	0.18	0.18
15	BB-169	空白基质	0.1	2.1～19	11	0.020	0.022
		实际土壤		3.2～16	10	0.024	0.024
		实际沉积物		3.3～10	8.0	0.018	0.018
		空白基质	0.5	4.7～17	8.6	0.12	0.12
		实际土壤		1.7～13	9.5	0.10	0.10
		实际沉积物		2.3～9.4	6.2	0.069	0.069
		空白基质	2.0	17～20	17	0.57	0.59
		实际土壤		3.0～5.2	4.0	0.15	0.15
		实际沉积物		5.4～7.0	6.1	0.23	0.23

Ministry of Ecology and Environment

续表

序号	化合物名称	介质	加标浓度（μg/kg）	实验室内相对标准偏差（%）	实验室间相对标准偏差（%）	重复性限（μg/kg）	再现性限（μg/kg）
16	BB-180	空白基质	0.1	4.9～25	12	0.025	0.025
		实际土壤		2.8～16	10	0.021	0.022
		实际沉积物		2.4～8.4	6.4	0.012	0.014
		空白基质	0.5	5.1～10	7.6	0.11	0.11
		实际土壤		6.0～18	12	0.12	0.12
		实际沉积物		3.9～8.4	6.4	0.062	0.062
		空白基质	2.0	7.9～11	9.0	0.33	0.33
		实际土壤		6.9～11	8.7	0.31	0.31
		实际沉积物		3.6～8.1	6.0	0.21	0.21
17	BB-194	空白基质	0.1	2.3～17	11	0.032	0.032
		实际土壤		4.6～16	11	0.028	0.032
		实际沉积物		3.8～10	7.7	0.022	0.023
		空白基质	0.5	2.9～7.5	4.9	0.13	0.20
		实际土壤		2.9～12	8.2	0.12	0.12
		实际沉积物		1.9～8.5	6.5	0.086	0.091
		空白基质	2.0	4.6～9.0	6.7	0.35	0.73
		实际土壤		4.0～6.0	4.7	0.24	0.24
		实际沉积物		3.2～4.2	3.9	0.19	0.20
18	BB-205	空白基质	0.1	4.3～11	10	0.018	0.021
		实际土壤		3.0～20	11	0.026	0.026
		实际沉积物		2.3～11	7.5	0.018	0.018
		空白基质	0.5	2.8～12	5.4	0.11	0.14
		实际土壤		6.7～15	11	0.13	0.13
		实际沉积物		3.6～6.5	5.4	0.057	0.062
		空白基质	2.0	7.3～12	9.3	0.39	0.51
		实际土壤		5.1～6.7	5.9	0.27	0.27
		实际沉积物		3.4～8.9	6.2	0.26	0.26
19	BB-206	空白基质	0.25	3.6～18	10	0.13	0.13
		实际土壤		4.1～18	12	0.12	0.14
		实际沉积物		2.4～7.0	6.1	0.058	0.076
		空白基质	1.25	2.9～10	6.2	0.40	0.40
		实际土壤		3.5～11	7.9	0.47	0.47
		实际沉积物		4.4～12	7.7	0.42	0.42
		空白基质	5.0	2.7～7.5	4.8	1.1	1.1
		实际土壤		2.9～4.7	3.9	0.85	0.85
		实际沉积物		2.6～5.4	3.8	0.80	0.80

续表

序号	化合物名称	介质	加标浓度（μg/kg）	实验室内相对标准偏差（%）	实验室间相对标准偏差（%）	重复性限（μg/kg）	再现性限（μg/kg）
20	BB-209	空白基质	0.25	5.5～19	10	0.079	0.15
		实际土壤		4.0～18	10	0.081	0.081
		实际沉积物		6.0～14	9.4	0.075	0.075
		空白基质	1.25	3.2～9.2	6.9	0.26	0.99
		实际土壤		5.1～16	11	0.41	0.42
		实际沉积物		4.4～8.9	6.8	0.24	0.24
		空白基质	5.0	3.2～9.4	5.6	0.78	0.78
		实际土壤		2.6～5.8	4.0	0.54	0.54
		实际沉积物		1.7～4.9	3.8	0.47	0.50

Ministry of Ecology and Environment

附　录　F
（资料性附录）
方法正确度

样品取样量为 10.0 g，采用索式提取，多层硅胶柱净化，浓缩定容体积为 50 μl 时，样品的加标回收率等正确度指标见表 F.1。

表 F.1　方法正确度汇总表

序号	化合物名称	介质	加标浓度（μg/kg）	加标回收率范围（%）	$\overline{P}$（%）	$S_{\overline{P}}$（%）	$\overline{P}\pm2S_{\overline{P}}$（%）
1	BB-1	空白基质	0.05	50.8～57.6	53.3	3.1	53.3±6.2
		实际土壤		57.7～64.6	60.8	2.9	60.8±5.8
		实际沉积物		50.5～55.9	53.0	1.8	53.0±3.6
		空白基质	0.25	51.4～62.6	56.8	4.1	56.8±8.2
		实际土壤		52.5～63.7	56.9	3.7	56.9±7.4
		实际沉积物		50.6～52.6	51.2	0.75	51.2±1.5
		空白基质	1.0	50.9～55.1	53.5	1.6	53.5±3.2
		实际土壤		40.4～59.8	51.3	6.2	51.3±12.4
		实际沉积物		59.1～60.5	60.0	0.50	60.0±1.0
2	BB-2	空白基质	0.05	62.4～76.1	68.7	4.4	68.7±8.8
		实际土壤		65.6～72.9	69.1	3.1	69.1±6.2
		实际沉积物		67.4～74.8	70.8	2.9	70.8±5.8
		空白基质	0.25	67.5～69.6	68.3	0.83	68.3±1.7
		实际土壤		58.5～65.7	62.5	2.6	62.5±5.2
		实际沉积物		73.2～77.5	75.7	1.8	75.7±3.6
		空白基质	1.0	52.1～53.3	52.6	0.48	52.6±1.0
		实际土壤		50.2～53.7	51.0	1.3	51.0±2.6
		实际沉积物		50.1～52.9	51.3	0.90	51.3±1.8
3	BB-9	空白基质	0.05	68.9～73.5	71.1	1.6	71.1±3.2
		实际土壤		61.2～67.9	64.2	2.7	64.2±5.4
		实际沉积物		68.8～72.3	70.7	1.3	70.7±2.6
		空白基质	0.25	67.2～70.1	68.7	1.2	68.7±2.4
		实际土壤		68.3～76.7	71.7	3.0	71.7±6.0
		实际沉积物		67.8～71.5	69.8	1.3	69.8±2.6
		空白基质	1.0	56.2～59.5	58.3	1.2	58.3±2.4
		实际土壤		57.7～60.2	58.9	1.0	58.9±2.0
		实际沉积物		57.3～58.8	57.9	0.56	57.9±1.2

续表

序号	化合物名称	介质	加标浓度（μg/kg）	加标回收率范围（%）	$\bar{P}$（%）	$S_{\bar{P}}$（%）	$\bar{P}\pm 2S_{\bar{P}}$（%）
4	BB-10	空白基质	0.05	60.9～65.7	62.8	1.7	62.8±3.4
		实际土壤		59.6～65.4	62.1	2.5	62.1±5.0
		实际沉积物		58.3～66.6	63.6	3.1	63.6±6.2
		空白基质	0.25	59.5～66.4	61.7	2.4	61.7±4.8
		实际土壤		64.9～69.5	67.9	1.7	67.9±3.4
		实际沉积物		58.5～63.7	60.2	1.8	60.2±3.6
		空白基质	1.0	53.4～55.0	54.1	0.59	54.1±1.2
		实际土壤		51.1～53.7	52.7	1.0	52.7±2.0
		实际沉积物		53.4～55.8	54.7	0.80	54.7±1.6
5	BB-15	空白基质	0.05	79.9～89.6	84.5	3.7	84.5±7.4
		实际土壤		79.4～91.6	83.8	4.2	83.8±8.4
		实际沉积物		77.9～85.1	82.1	2.4	82.1±4.8
		空白基质	0.25	77.5～81.3	80.0	1.4	80.0±2.8
		实际土壤		75.9～90.9	82.0	5.1	82.0±10.2
		实际沉积物		80.1～86.3	82.1	2.3	82.1±4.6
		空白基质	1.0	66.1～68.9	67.2	1.0	67.2±2.0
		实际土壤		60.4～62.1	61.3	0.74	61.3±1.5
		实际沉积物		66.0～67.6	66.8	0.57	66.8±1.2
6	BB-30	空白基质	0.05	112～124	118	3.9	118±7.8
		实际土壤		112～118	115	2.1	115±4.2
		实际沉积物		105～115	113	3.9	113±7.8
		空白基质	0.25	107～113	110	2.2	110±4.4
		实际土壤		98.3～114	107	5.9	107±11.8
		实际沉积物		105～113	109	3.7	109±7.4
		空白基质	1.0	98.5～104	101	2.0	101±4.0
		实际土壤		96.0～98.6	97.3	1.1	97.3±2.2
		实际沉积物		92.8～95.9	94.0	1.0	94.0±2.0
7	BB-49	空白基质	0.1	114～120	116	2.3	116±4.6
		实际土壤		113～128	119	5.4	119±10.8
		实际沉积物		104～114	111	3.8	111±7.6
		空白基质	0.5	103～112	110	3.4	110±6.8
		实际土壤		112～123	116	4.0	116±8.0
		实际沉积物		108～116	112	3.3	112±6.6
		空白基质	2.0	100～103	102	1.0	102±2.0
		实际土壤		101～104	102	1.4	102±2.7
		实际沉积物		97.6～104	101	2.6	101±5.2

续表

序号	化合物名称	介质	加标浓度（μg/kg）	加标回收率范围（%）	$\bar{P}$（%）	$S_{\bar{P}}$（%）	$\bar{P}\pm 2S_{\bar{P}}$（%）
8	BB-52	空白基质	0.1	110～121	114	4.5	114±9.0
		实际土壤		107～124	115	7.0	115±14.0
		实际沉积物		104～118	111	5.0	111±10.0
		空白基质	0.5	103～111	106	3.4	106±6.8
		实际土壤		107～121	112	5.0	112±10
		实际沉积物		99.2～108	104	3.3	104±6.6
		空白基质	2.0	97.3～102	98.9	1.7	98.9±3.4
		实际土壤		101～103	102	1.0	102±2.0
		实际沉积物		96.0～100	98.4	1.4	98.4±2.8
9	BB-77	空白基质	0.1	107～125	114	7.5	114±15.0
		实际土壤		104～117	110	4.8	110±9.6
		实际沉积物		111～116	113	1.9	113±3.8
		空白基质	0.5	95.7～99.6	98.0	1.3	98.0±2.6
		实际土壤		96.8～107	104	3.7	104±7.4
		实际沉积物		99.7～107	102	2.6	102±5.2
		空白基质	2.0	90.4～95.5	93.4	1.7	93.4±3.4
		实际土壤		92.1～95.1	93.3	1.1	93.3±2.2
		实际沉积物		96.1～100	98.6	1.4	98.6±2.8
10	BB-101	空白基质	0.1	105～111	108	2.2	108±4.4
		实际土壤		104～117	109	4.6	109±9.2
		实际沉积物		103～107	106	1.6	106±3.2
		空白基质	0.5	98.0～103	101	1.7	101±3.4
		实际土壤		96.0～120	106	8.1	106±16.2
		实际沉积物		98.0～106	102	3.1	102±6.2
		空白基质	2.0	95.6～99.0	97.7	1.3	97.7±2.6
		实际土壤		98.4～101	100	1.0	100±2.0
		实际沉积物		99.0～101	100	0.81	100±1.7
11	BB-103	空白基质	0.1	101～119	105	6.9	105±13.8
		实际土壤		104～115	108	4.0	108±8.0
		实际沉积物		99.0～106	103	2.8	103±5.6
		空白基质	0.5	96.5～99.7	98.2	1.2	98.2±2.4
		实际土壤		90.0～109	100	6.3	100±12.6
		实际沉积物		93.9～97.8	96.0	1.7	96.0±3.4
		空白基质	2.0	89.5～91.4	90.4	0.74	90.4±1.48
		实际土壤		86.1～89.5	87.6	1.3	87.6±2.6
		实际沉积物		93.3～96.5	94.7	1.3	94.7±2.6

Ministry of Ecology and Environment

续表

序号	化合物名称	介质	加标浓度（μg/kg）	加标回收率范围（%）	$\bar{P}$（%）	$S_{\bar{P}}$（%）	$\bar{P}\pm 2S_{\bar{P}}$（%）
12	BB-153	空白基质	0.1	110～125	117	5.9	117±11.8
		实际土壤		109～119	115	3.7	115±7.4
		实际沉积物		106～123	113	5.9	113±11.8
		空白基质	0.5	106～112	109	2.3	109±4.6
		实际土壤		105～119	108	5.4	108±10.8
		实际沉积物		100～111	106	3.7	106±7.4
		空白基质	2.0	95.1～98.6	96.8	1.4	96.8±2.8
		实际土壤		95.4～100	97.4	1.7	97.4±3.4
		实际沉积物		95.6～98.1	97.4	0.94	97.4±1.9
13	BB-154	空白基质	0.1	107～122	111	5.5	111±11.0
		实际土壤		113～122	116	3.4	116±6.8
		实际沉积物		109～118	113	3.3	113±6.6
		空白基质	0.5	102～105	104	1.0	104±2.0
		实际土壤		95.4～121	107	8.5	107±17.0
		实际沉积物		99.5～104	101	1.7	101±3.4
		空白基质	2.0	91.4～96.2	93.4	1.7	93.4±3.4
		实际土壤		93.5～95.2	94.2	0.72	94.2±1.5
		实际沉积物		94.1～95.3	94.8	0.44	94.8±0.9
14	BB-156	空白基质	0.1	78.7～87.4	82.9	3.7	82.9±7.4
		实际土壤		82.6～94.6	85.9	4.8	85.9±9.6
		实际沉积物		76.0～84.5	80.0	3.4	80.0±6.8
		空白基质	0.5	75.0～77.2	76.5	0.9	76.5±1.8
		实际土壤		81.5～95.4	85.1	5.4	85.1±10.8
		实际沉积物		96.4～106	102	4.0	102±8.0
		空白基质	2.0	67.3～69.1	68.4	0.80	68.4±1.6
		实际土壤		67.8～69.9	68.8	0.74	68.8±1.5
		实际沉积物		68.9～72.1	71.1	1.2	71.1±2.4
15	BB-169	空白基质	0.1	74.8～86.5	78.3	4.4	78.3±8.8
		实际土壤		75.4～81.1	77.6	2.1	77.6±4.2
		实际沉积物		72.6～76.7	75.5	1.6	75.5±3.2
		空白基质	0.5	74.3～79.9	76.2	2.1	76.2±4.2
		实际土壤		73.1～82.7	77.3	3.3	77.3±6.6
		实际沉积物		76.3～80.8	78.5	1.9	78.5±3.8
		空白基质	2.0	55.7～58.4	56.7	1.0	56.7±2.0
		实际土壤		60.8～61.8	61.5	0.35	61.5±0.7
		实际沉积物		61.2～62.5	62.0	0.49	62.0±1.0

Ministry of Ecology and Environment

续表

序号	化合物名称	介质	加标浓度（μg/kg）	加标回收率范围（%）	$\bar{P}$（%）	$S_{\bar{P}}$（%）	$\bar{P}\pm 2S_{\bar{P}}$（%）
16	BB-180	空白基质	0.1	75.0～83.9	77.7	3.3	77.7±6.6
		实际土壤		74.2～83.3	76.5	3.5	76.5±7.0
		实际沉积物		73.1～80.3	75.3	2.8	75.3±5.6
		空白基质	0.5	68.4～71.3	69.7	0.93	69.7±1.9
		实际土壤		69.4～76.2	71.8	2.4	71.8±4.8
		实际沉积物		66.3～69.7	67.9	1.5	67.9±3.0
		空白基质	2.0	58.8～60.6	59.9	0.64	59.9±1.3
		实际土壤		58.1～59.8	58.8	0.69	58.8±1.4
		实际沉积物		59.0～61.6	60.3	0.87	60.3±1.8
17	BB-194	空白基质	0.1	103～113	106	3.8	106±7.6
		实际土壤		99.3～120	106	7.3	106±14.6
		实际沉积物		98.5～111	105	4.4	105±8.8
		空白基质	0.5	92.1～100	97.5	2.8	97.5±5.6
		实际土壤		98.1～105	101	2.8	101±5.6
		实际沉积物		94.3～103	99.1	3.2	99.1±6.4
		空白基质	2.0	87.4～91.8	88.7	1.7	88.7±3.4
		实际土壤		85.4～88.9	87.5	1.3	87.5±2.6
		实际沉积物		88.4～92.6	90.5	1.7	90.5±3.4
18	BB-205	空白基质	0.1	75.7～89.8	81.8	4.6	81.7±9.2
		实际土壤		77.5～85.1	80.4	2.8	80.4±5.6
		实际沉积物		78.5～81.9	80.1	1.2	80.1±2.4
		空白基质	0.5	79.1～81.5	80.3	0.93	80.3±1.9
		实际土壤		82.6～92.5	85.8	3.7	85.8±7.4
		实际沉积物		77.8～83.4	79.9	2.3	79.9±4.6
		空白基质	2.0	69.4～74.5	71.8	1.7	71.8±3.4
		实际土壤		76.8～79.4	78.2	1.2	78.2±2.4
		实际沉积物		69.7～72.7	70.8	1.0	70.8±2.0
19	BB-206	空白基质	0.25	171～185	181	5.1	181±10.2
		实际土壤		150～186	172	12	172±24.0
		实际沉积物		160～181	173	7.9	173±15.8
		空白基质	1.25	168～173	171	2.0	171±4.0
		实际土壤		159～170	165	3.9	165±7.8
		实际沉积物		147～157	154	3.9	154±7.8
		空白基质	5.0	153～156	155	1.0	155±2.0
		实际土壤		150～155	153	2.1	153±4.2
		实际沉积物		142～145	143	1.0	143±2.0

Ministry of Ecology and Environment

续表

序号	化合物名称	介质	加标浓度（μg/kg）	加标回收率范围（%）	$\overline{P}$（%）	$S_{\overline{P}}$（%）	$\overline{P}\pm2S_{\overline{P}}$（%）
20	BB-209	空白基质	0.25	108～113	110	1.6	110±3.2
		实际土壤		105～118	112	4.2	112±8.4
		实际沉积物		105～111	109	2.3	109±4.6
		空白基质	1.25	100～111	103	4.0	103±8.0
		实际土壤		102～115	108	5.3	108±10.6
		实际沉积物		98.1～105	101	2.5	101±5.0
		空白基质	5.0	91.1～93.8	92.7	1.0	92.7±2.0
		实际土壤		92.7～96.4	94.5	1.4	94.5±2.8
		实际沉积物		91.5～96.5	93.7	1.9	93.7±3.8

Ministry of Ecology and Environment