

附件 5

《环境空气 多溴二苯醚的测定 高分辨气相色谱-
高分辨质谱法（征求意见稿）》

编制说明

《环境空气 多溴二苯醚的测定 高分辨气相色谱-高分辨质谱法》

标准编制组

二〇二〇年十二月

项目名称：环境空气 多溴二苯醚的测定 高分辨气相色谱-高分辨质谱法

项目统一编号：2015-35

承担单位：中国环境监测总站

编制组主要成员：郑晓燕、于海斌、张静星、谭丽、袁懋、吴静、于建钊、邢冠华、许秀艳、吕怡兵

环境标准研究所技术管理负责人：顾闫悦、郭敏

生态环境监测司项目负责人：楚宝临

目 次

1	项目背景.....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	标准制订的必要性分析.....	3
2.1	多溴二苯醚的环境危害.....	3
2.2	相关环保标准和环保工作的需要.....	9
3	国内外相关分析方法研究.....	10
3.1	国外相关标准方法.....	13
3.2	国内相关标准方法.....	20
3.3	国内相关分析方法研究.....	24
3.4	与本方法标准的关系.....	24
4	标准制修订的基本原则和技术路线.....	25
4.1	标准制订的基本原则.....	25
4.2	标准制修订的技术路线.....	25
5	方法研究报告.....	26
5.1	方法研究目标.....	26
5.2	方法原理.....	27
5.3	试剂和材料.....	27
5.4	仪器和设备.....	31
5.5	样品.....	33
5.6	分析步骤.....	41
5.7	结果计算.....	92
6	方法验证.....	94
6.1	方法验证方案.....	94
6.2	方法验证过程.....	96
6.3	方法验证结论.....	96
7	与开题报告的差异说明.....	104
8	参考文献.....	105
	附件 1.....	108

《环境空气 多溴二苯醚的测定 高分辨气相色谱- 高分辨质谱法》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2015年3月,原环境保护部办公厅发布了《关于开展2015年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》(环办函〔2015〕329号),下达了《环境空气 多溴联苯醚的测定 高分辨气相色谱-高分辨质谱法》分析方法标准制定的任务,项目统一编号为2015-35。由中国环境监测总站(以下简称总站)承担该标准的制订工作。

1.2 工作过程

1.2.1 制订工作启动

2015年3月,中国环境监测总站在接到《环境空气 多溴联苯醚的测定 高分辨气相色谱-高分辨质谱法》国家环保标准制订任务后,立即成立标准编制小组。小组成员包括有多年从事多溴二苯醚研究工作和目前从事该项目分析的同志。

1.2.2 查询国内外相关标准和资料调研

2015年4月,本标准编制组成员根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》(2006年,第41号公告)的相关规定,查询和收集国内外相关标准和文献资料,确定本标准的技术路线,制订了初步的实验方案。

1.2.3 标准技术指标的确定

经过相关资料的查询和整理,目前国内外没有关于“环境空气多溴二苯醚测定气相色谱-质谱法”的标准文本。编制组主要参考美国EPA1614《水、土壤、沉积物和生物组织 多溴二苯醚的测定 高分辨气相色谱/高分辨质谱法》^[1],ISO 22032-2006《沉积物和污泥中多溴二苯醚的测定 气相色谱/质谱法》^[2],开展实验测试工作,确定了本标准方法的各项特征参数。

1.2.4 开题论证、确定标准制定的技术路线

2015年11月17日~18日,环境保护部科技标准司在北京组织召开了该标准的研讨会。与会专家就编制组重新编写并提交的开题论证报告和标准文本草案进行了质询和讨论,认为标准主编单位提供的材料齐全、内容较完整;标准主编单位对国内外相关标准及文献进行了充分调研;标准主要内容及编制标准的技术路线合理、可行。同时提出的具体修改意见和建议如下:进一步补充细化履约成效评估和国内环保工作对多溴二苯醚的监测要求,以及国内外环境质量标准及排放标准的调研情况。补充我国和其他国家环境空气中多溴二苯醚的浓度水平;适用范围确定为环境空气气相和颗粒物中的多溴二苯醚,细化技术路线和研究内容;

六家实验室对该分析方法进行应用性示范和验证工作。

2017年3月31日，编制组在北京召开了该标准的研讨会。专家委员会听取了标准征求意见稿（初稿）和编制说明内容介绍，给出如下修改意见和建议：建议在标准征求意见稿技术审查会上将标准题目改为《环境空气 多溴联苯醚的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法》；按照 HJ168 要求进行方法检出限、精密度和准确度的验证。检出限采用空白以及加标方式进行，精密度和准确度采用往吸附介质加标的方法进行，同时考察实际样品加标回收；选择合适浓度加标的方式进行采样穿透实验；考虑选择合适的采样标进行采样过程的质量控制。

1.2.5 开展实验研究工作

2015年4月至2019年4月，根据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)^[3]中的相关规定，结合专家论证意见，编制组开展了标准方法的相关研究工作。明确了测试条件，给出了方法检出限、测定下限以及实验室内的精密度和准确度等方法特性指标。同时组织 6 家实验室进行了方法验证。

1.2.6 编写标准征求意见稿和编制说明（含方法验证报告）

2019年5月至2020年4月，编制组完成《环境空气 多溴二苯醚的测定 高分辨气相色谱-高分辨质谱法》征求意见稿和编制说明（含方法验证报告）的编写工作。2020年5月，总站组织标准征求意见稿内审会，标准征求意见稿通过站内预审。

1.2.7 征求意见稿技术审查

2020年9月4日，生态环境部生态环境监测司在北京主持召开《环境空气 多溴二苯醚的测定 高分辨气相色谱-高分辨质谱法》征求意见稿技术审查会，审查委员会听取了标准征求意见稿的主要技术内容、编制工作过程的汇报，经质询、讨论，形成如下审议意见：

- 一、标准主编单位提供的材料齐全、内容完整、格式规范；
 - 二、制订的标准具有科学性、适用性和可操作性，能满足大气环境管理测定的需要；
- 审查委员会通过该标准的审议，提出的修改意见和建议如下：

- 1、补充干扰与消除相关质控措施，完善避免脱溴和分解的措施描述；
- 2、在文本中完善色谱条件，补充 PUF 和滤膜的规格指标和保存要求；
- 3、按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010) 和《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ 565-2010) 对标准文本进行编辑性修改。

按照审查委员会审查意见，标准编制组进行了进一步的修改完善，正式提交《环境空气 多溴二苯醚的测定 高分辨气相色谱-高分辨质谱法》征求意见稿及其编制说明，提请公开征求意见。

2 标准制订的必要性分析

2.1 多溴二苯醚的环境危害

2.1.1 基本理化性质

多溴二苯醚 (PBDEs, polybrominated diphenyl ethers) (图2-1) 属于溴代阻燃剂 (BFRs, brominated flame retardants), 分子式为 $C_{12}H_{10-n}OBr_n$, n 为从1-10的溴原子数目, 共有209种同类物。根据溴原子取代数和取代位置的不同, 国际理论和应用化学联合会 (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) 已经对PBDEs进行了系统的命名和编号, 其取代位的常规编号如图1所示。多溴二苯醚的各同系物异构体个数、分子量见表2-1; 其理化性质见表2-2。

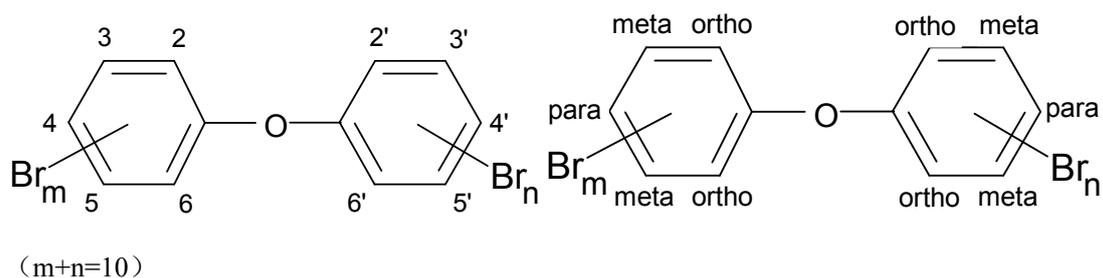


图2-1 PBDEs的分子结构式

表2-1 多溴二苯醚同系物和同分异构体

溴代水平	分子式	分子量	同分异构体个数
1	$C_{12}H_9OBr$	249.1	3
2	$C_{12}H_8OBr_2$	328.0	12
3	$C_{12}H_7OBr_3$	406.9	24
4	$C_{12}H_6OBr_4$	485.8	42
5	$C_{12}H_5OBr_5$	564.7	46
6	$C_{12}H_4OBr_6$	643.6	42
7	$C_{12}H_3OBr_7$	722.5	24
8	$C_{12}H_2OBr_8$	801.4	12
9	$C_{12}HOBr_9$	880.3	3
10	$C_{12}OBr_{10}$	959.2	1

表2-2 多溴二苯醚物理化学性质

溴原子个数	同类物	蒸汽压(mm Hg)	水溶性 ($\mu\text{g/L}$)	亨利定律常数 (atm m^3/mol)	Log K_{ow}
2	BDE-15	1.30×10^{-4}	130	2.07×10^{-4}	—
3	BDE-17	—	—	—	5.74

溴原子个数	同类物	蒸汽压(mm Hg)	水溶性 (μg/L)	亨利定律常数 (atm m ³ /mol)	Log K _{ow}
	BDE-28	1.64×10 ⁻⁵	70	5.03×10 ⁻⁵	5.94
4	BDE-47	1.40×10 ⁻⁶	15	1.48×10 ⁻⁵	6.81
	BDE-66	9.15×10 ⁻⁷	18	4.93×10 ⁻⁶	——
	BDE-77	5.09×10 ⁻⁷	6	1.18×10 ⁻⁵	——
5	BDE-85	7.40×10 ⁻⁸	6	1.08×10 ⁻⁶	——
	BDE-99	1.32×10 ⁻⁷	9	2.27×10 ⁻⁶	7.32
	BDE-100	2.15×10 ⁻⁷	40	6.81×10 ⁻⁷	7.24
6	BDE-138	1.19×10 ⁻⁸	——	——	——
	BDE-153	1.57×10 ⁻⁸	1	6.61×10 ⁻⁷	7.90
	BDE-154	2.85×10 ⁻⁸	1	2.37×10 ⁻⁶	7.82
7	BDE-183	3.51×10 ⁻⁹	2	7.30×10 ⁻⁸	8.27
	BDE-190	2.12×10 ⁻⁹	——	——	——
10	BDE-209	——	<0.1	——	10

注：——表示无此项内容。

PBDEs具有一定的挥发性，可以扩散到空气中，随大气长距离迁移，难以降解，是一类结构和毒性类似二噁英和多氯联苯的物质。PBDEs在一定条件下，如燃烧，可形成毒性更强的多溴联苯并二噁英和多溴联苯并呋喃（PBDD/Fs）^[4]。BDE-209（十溴二苯醚）溶解在有机溶剂中，光照（紫外光或阳光）可形成低溴代BDEs和BDD/Fs^[5]。PBDEs还具有很强的亲脂性，化学性质相对稳定，可以随食物链生物富集和放大。

2.1.2 生产和使用

PBDEs 高温分解产生溴原子，可捕获·OH 和·O·等燃烧反应的核心游离基，从而达到阻燃灭火的目的^[6]。由于 PBDEs 阻燃效率高，热稳定性好，添加量少，对材料性能影响小，价格便宜，因此以添加的形式广泛应用于建材、纺织、化工，特别是电子电器如电视、电脑等塑料高聚物当中。其商业性生产开始于 20 世纪 70 年代，主要有 3 种商业品，按溴含量的不同分为五溴二苯醚、八溴二苯醚和十溴二苯醚。它们实际上是多种 PBDEs 同类物的混合物，其混合物含量见表 2-3^[7]。

表 2-3 商业品 PBDEs 同系物含量

商业品	同系物百分比 (%)						
	四溴二苯醚	五溴二苯醚	六溴二苯醚	七溴二苯醚	八溴二苯醚	九溴二苯醚	十溴二苯醚
五溴二苯醚	24-38	50-60	4-8	——	——	——	——
八溴二苯醚	——	——	——	——	31-35	10-11	<1

十溴二苯醚	—	—	—	—	少量	<3	97-98
注：—表示无此项内容。							

其中五溴二苯醚主要用于环氧树脂、酚类树脂、聚酯、聚氨酯泡沫和纤维中；八溴二苯醚主要用于丙烯腈丁二烯苯乙烯、聚碳酸酯和热固塑料中；十溴二苯醚主要添加于各种纺织品和电路板聚酯中（电视、电脑等电子产品）。为了增加家居的防火安全性，在家具用聚氨酯泡沫中添加五溴二苯醚的含量可达10—30wt%^[8]。自从20世纪70年代溴系阻燃剂确立了化学阻燃剂的主导地位以来，作为其主力军的PBDEs产量逐年上升。表2-4列出了从1999年到2003年世界对多溴二苯醚的需求变化^[9]。我国自80年代初以来，十溴二苯醚已经成为国内产量最大的含溴阻燃剂。到2001年，我国十溴二苯醚的销售量达 1.35×10^4 吨^[10]。

表 2-4 世界各地多溴二苯醚产量统计（吨）

年代	地区	五溴二苯醚	八溴二苯醚	十溴二苯醚	总量
1999	美国	8,290	1,375	24,300	58,665
	欧洲	210	450	7,500	30,860
	亚洲	—	2,000	23,000	114,800
	总量	8,500	3,825	54,800	204,325
2001	美国	7,100	1,500	24,500	53,900
	欧洲	150	610	7,600	29,460
	亚洲	150	1,500	23,000	117,950
	其它地区	100	180	1,050	2,430
	总量	7,500	3,790	56,150	203,740
2002	总量	—	—	65,667	—
2003	总量	—	—	56,418	—
注：—表示无此项内容。					

全球PBDEs主要由三家公司生产：美国的Great Lakes Chemical Corp.和Albemarle Corp.以及德国的Chemische Frabrik Kalk。旗下产品分别为DE-71和DE-79，Saytex 102E，以及Bromkal 70-5DE、Bromkal 79-8DE和Bromkal 82-0DE。其中DE-71和Bromkal 70-5DE为通常所说的五溴二苯醚，DE79和Bromkal 79-8DE为八溴二苯醚，Saytex 102E和Bromkal 82-0DE为十溴二苯醚。表2-5为上述六个产品中的PBDEs同类物的含量^[11]。

表2-5 欧洲和美国PBDEs产品中各单体的百分比组成 (%)

名称	五溴二苯醚		八溴二苯醚		十溴二苯醚	
	DE-71	Bromkal 70-5DE	DE-79	Bromkal 79-8DE	Saytex 102E	Bromkal 82-0DE
BDE-17	0.07	0.05	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
BDE-28	0.25	0.1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
BDE-47	38.2	42.8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
BDE-100	13.1	7.82	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
BDE-99	48.6	44.8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
BDE-154	4.54	2.68	1.07	0.04	n.d.	n.d.
BDE-153	5.44	5.32	8.66	0.15	n.d.	n.d.
BDE-183	n.d.	n.d.	42.0	12.6	n.d.	n.d.
BDE-197	n.d.	n.d.	22.2	10.5	n.d.	n.d.
BDE-203	n.d.	n.d.	4.4	8.14	n.d.	n.d.
BDE-196	n.d.	n.d.	10.5	3.12	n.d.	n.d.
BDE-207	n.d.	n.d.	11.5	11.2	0.24	4.1
BDE-206	n.d.	n.d.	1.38	7.66	2.19	5.13
BDE-209	n.d.	n.d.	1.31	49.6	96.8	91.6

注：n.d., not detected, 未检出。

2.1.3 PBDEs 的环境危害

作为添加型阻燃剂，由于没有化学键的束缚，PBDEs和PBBs易于在产品使用、电子废品堆放、回收利用、填埋或焚烧过程中向环境释放^[11,12]，但产品在使用过程中的释放被认为是环境中PBDE的最主要来源^[13]。1981年在瑞典的梭鱼、鳗鲡和海鳟中发现了PBDEs的存在^[14]，之后不断有报道从空气、水和人体中均检出PBDEs，并且最近几年在世界范围内呈快速上升趋势^[15]。研究调查表明，在北美五大湖、日本东京湾和中国珠三角等地的沉积物中，低溴二苯醚（3-7溴）和高溴二苯醚（主要是BDE209）的浓度都随时间逐渐增加^[16]。室温下，在电子产品中的PBDEs的蒸气压很小，但是在加热的情况下，PBDEs可以散发到空气中，尤其是那些PBDEs含量超过重量30%的产品。而室内暴露可能是人体暴露PBDEs的最主要途径，包括中国在内的室内空气中的PBDEs一般都能高达几百 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。而针对动物组织中的PBDEs研究发现，大部分水生生物通常富集低溴的同系物如BDE47、BDE100和BDE99等为主，而陆生生物更容易富集高溴二苯醚^[16]。

最早针对PBDEs对人体影响的研究来自瑞典，报告指出瑞典人的母乳中PBDEs（BDE-47）的含量从上世纪70年代-90年代一直处于递增趋势，90年代中期母乳中PBDEs含量比70年代增加了50倍^[17]。一般母乳中PBDEs的含量在几个 ng/g 水平。目前不断有针对人体血清、脂肪中PBDEs的研究。然而不论是欧洲、北美还是亚洲，人体中的PBDEs含量都显示随时间增加浓度快速增加的趋势。研究表明，PBDEs可以和芳香烃受体结合，具有类似于二噁英的致毒作用。毒理研究已经证明PBDEs对哺乳动物和鱼类具有许多潜在的毒性，主要的毒

性作用包括甲状腺毒性效应、神经系统的毒性效应、生殖发育的毒性效应以及生物积累和生物放大作用。针对PBDEs对人类毒性效应的研究指出，孕妇食用受PBDEs污染的鱼后，孕期会比正常的短些，婴儿出生时体重偏低，并且运动神经系统发育不成熟^[18]。可见，PBDEs在孕妇体内存在，可能不仅会影响到孕妇自身身体健康状况，还会影响到胎儿的正常发育，并且对胎儿的毒性作用比其母体更强些。而且Schechter等的研究发现在美国未出生的胎儿及新生儿肝脏中PBDEs平均含量达到23.1ng/g，证明PBDEs可由母体子宫直接传递给婴儿^[19]。

由于它们的高亲脂性、难降解性、生物蓄积性和长距离传输性，2009年5月瑞士日内瓦举行的《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》缔约方大会第四届会议(COP-4)正式将商用五溴二苯醚和商用八溴二苯醚列入附件A——要求消除的有意生产的化学品，在全世界范围内正式禁止了上述化学品的使用。

2.1.4 PBDEs 在大气中的污染水平

大气具有较好的均一性，能直接、及时、敏感地反应污染物浓度排放的变化，不仅是污染物在生态系统中迁移转化的重要介质，也可以携带污染物传输到人迹罕至的偏远地带，是《关于持久性有机污染物斯德哥尔摩公约》中提出的两大监测的介质之一。表 2-6、表 2-7 和表 2-8 总结了全球各地区大气中 PBDEs 的浓度水平。

从表中可知，除了溴代阻燃剂生产基地潍坊大气中的 BDE209 浓度较高之外，我国大气中 PBDEs 的浓度水平一般在未检测到几百 pg/m^3 范围内变化，BDE209 在 BDE 同类物中占主要比重。与其他国家比较，发现世界各地同功能区大气中的多溴二苯醚的浓度处于相似水平，说明我国多溴二苯醚浓度水平处于世界平均水平。

表 2-6 工业区、市区大气中多溴二苯醚浓度 (pg m⁻³)

IUPAC No.	工业区	工业区	工业区	工业区	市区	市区	市区	市区	市区	市区	市区	市区	市区	市区	郊区
	山东潍坊 ^[20]	北京 ^[21]	土耳其伊兹密尔 ^[22]	法国 Etang de Thau ^[23]	广西南宁市 ^[20]	重庆 ^[24,25]	武汉 ^[24]	唐山 ^[24]	英国伦敦 ^[26]	英国曼彻斯特 ^[26]	英国伯明翰 ^[26]	瑞士苏黎世市区 ^[27]	美国芝加哥 ^[28]	土耳其伊兹密尔 ^[22]	土耳其伊兹密尔 ^[22]
7		n.d.~71.3													
15		n.d.~5.86													
17		n.d.~26.7				0.20~1.35	0.16	0.39							
28	15.6~230	n.d.~44.3	1.6~1.9	0.81~1.28	0.3~3.3	0.28~2.17	0.55	1.05				1.6 (1.2~2.1)		0.9~1.3	0.4~0.5
47	4.2~87.9	0.08~29.7	6.1~21.3	70.9~103	0.7~3.2	0.47~26.8	0.79	4.14	0.51~10.39	1.04~34.3	3.4~14	15 (8.4~29)	17 (3.9~42)	3.3~20.8	1.4
49		0.12~110							n.d.~0.94	n.d.~0.61					
66		0.06~5.40													
71		0.04~9.21													
77		0.04~4.19													
85		n.d.~2.29													
99	4.2~32.4	1.12~45.5	7.1~28.7		0.4~5.6	0.60~7.74	0.53	1.19	0.14~5.14	n.d.~9.18	1.6~7.5	5.6 (2.3~9.9)	7.4 (2.4~15)	2.6~24.9	1.3~2.8
100	0.4~12.4	n.d.~9.58	2.0~5.5	16.0~23.1	0.1~2.6	0.13~2.69	0.12	0.35	n.d.~1.02	n.d.~3.07	0.17~2.8	1.5 (0.76~2.4)	1.8 (0.68~3.6)	1.1~5.1	0.5~1.5
119		0.09~11.2							n.d.~1.60	n.d.~0.64					
126		n.d.~16.5													
138		n.d.~5.39							n.d.~0.62	n.d.~0.91					
153	7.5~201	0.07~11.2	1.9~3.7	4.02~5.70	0.1~11.8	0.25~2.36	0.39	0.32	n.d.~0.81	n.d.~3.05	1.1~6.0			0.9~3.7	0.6~1.9
154	n.d.~0.5	0.14~16.2	1.1~2.8	3.81~5.49	n.d.~1.3	0.42~4.54	0.54	0.30	n.d.~0.64	n.d.~2.22	1.3~2.5			0.4~1.9	0.2~1.7
183	11.7~222	1.01~36.5		0.09~0.20	0.2~17.2	0.54~6.75	1.46	0.64	n.d.~1.13	n.d.~2.20					
206		2.16~106													
209	1.5×10 ⁴ ~2.4×10 ⁵	7.01~188	32.5~54.0	0.77~1.38	27.1~783	6.09~17.7	38.5	23.4					60 (1.5~878)	20.7~28.7	10.9~19.0
采样时间	2011	2012~2013	2005	2007	2012	2015~2016	2016	2016	2001	2001	2002~2003	2007	2003	2004~2005	2004~2005

n.d.: not detected, 未检出。括号中的数值是浓度范围, 括号之前是该项研究得到的平均值, 下同。

表 2-7 农村地区大气中多溴二苯醚浓度 ($\mu\text{g m}^{-3}$)

IUPAC No.	阳朔 ^[24,25]	六安 ^[24]	日照 ^[24]	英国兰开夏郡 ^[26]	英国 high muffles ^[26]	瑞士苏黎世郊区 ^[27]
17	0.25~2.82	0.15	0.15			
28	0.61~3.06	0.34	0.43			0.49(0.35~0.71)
47	0.25~16.2	1.49	3.35	0.36~27.6	0.12~2.66	2.8 (1.7~5.0)
49				n.d.~0.55	n.d.~0.32	
99	0.17~7.35	0.44	0.60	0.13~7.21	n.d.~2.09	1.3 (0.87~2.5)
100	0.042~2.27	0.14	0.23	0.09~1.93	n.d.~0.61	0.45(0.36~0.62)
119				n.d.~1.79	n.d.~0.24	
138				n.d.~2.00	n.d.~0.86	
153	0.076~0.27	0.070	0.014	n.d.~0.81	n.d.~0.83	
154	0.060~0.41	0.11	0.021	0.05~1.23	n.d.~0.19	
183	0.088~0.74	0.20	0.03	n.d.~0.87	n.d.~0.44	
209	4.4~9.95	21.4	17.0			
采样时间	2015~2016	2016	2016	2001	2001	2007

表 2-8 偏远地区大气中多溴二苯醚浓度 ($\mu\text{g m}^{-3}$)

IUPAC No.	神农架 ^[24]	大兴安岭 ^[24]	长岛 ^[24]	青海湖 ^[24,25]	武夷山 ^[24,25]	美国密歇根湖 ^[28]	美国布卢明顿 ^[28]	美国阿肯色州 ^[28]	美国路易斯安那州 ^[28]
17	0.19	0.17	0.12	0.046~0.71	0.19~0.82				
28	0.96	1.01	0.34	0.12~1.59	0.35~1.56				
47	0.97	0.46	1.22	0.24~10.6	0.21~6.56	6.1 (0.51~27)	7.0 (1.9~21)	9.1 (1.2~42)	6.9 (2~24)
99	0.43	0.049	0.44	0.099~2.30	0.089~2.88	5.1 (0.25~23)	5.1 (1.2~14)	5.4 (0.87~35)	3.0 (0.89~11)
100	0.087	0.008	0.10	0.027~0.88	0.020~0.86	1.1 (0.03~5.1)	1.0 (0.26~2.7)	1.2(0.17~6.1)	0.73 (0.21~2.7)
153	0.23	0.0086	0.12	0.038~0.099	0.021~0.094				
154	0.35	0.033	0.12	0.024~0.093	0.033~0.14				
183	0.90	n.d.	0.22	0.096~0.37	n.d.~0.10				
209	31.5	5.87	21.4	3.48~14.2	2.06~24.3	3.6 (n.d.~21)	3.2 (0.35~21)	12(0.17~135)	4.0 (0.12~14)
采样时间	2016	2016	2016	2015~2016	2015~2016	2002~2003	2002~2003	2002~2004	2002~2004

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

2009年5月在瑞士日内瓦举行的《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》(以下简称《公约》)缔约方大会第四届会议(COP-4)决定将全氟辛烷磺酸及其盐类、全氟辛烷磺酰氟、商用五溴二苯醚、商用八溴二苯醚、开蓬(十氯酮)、 α -六六六、 β -六六六、林丹、五氯苯、和六溴联苯等九种新增化学物质列入《公约》附件 A、B 或 C 的受控范围。其中商用五溴二

苯醚、商用八溴二苯醚和六溴联苯列入附件 A——要求消除的有意生产的化学品，在全世界范围内正式禁止了上述化学品的使用。

2013 年 8 月 30 日，第十二届全国人大常委会第四次会议审议批准《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》新增列九种持久性有机污染物的《关于附件 A、附件 B 和附件 C 修正案》和新增列硫丹的《关于附件 A 修正案》（以下简称《修正案》）。2013 年 12 月 26 日，我国政府向《公约》保存人联合国秘书长交存我国批准《修正案》的批准书。按照《公约》有关规定，《修正案》将自 2014 年 3 月 26 日对我国生效（环境保护部等 12 部委公告，2014 年第 21 号），包括禁止生产、流通、使用和进出口四溴二苯醚和五溴二苯醚、六溴二苯醚和七溴二苯醚。在新增列的 9 种 POPs 中，除了六溴联苯和开蓬在我国生产规模较小和使用较少外，其他均有大量生产和使用，特别是多溴二苯醚（PBDEs）和全氟辛烷类（PFOS/PFOAs）。

我国是电子垃圾拆解地大国，每年有大量的电子垃圾输入我国。Martin 等估计在 2002 年，仅广东省因电子垃圾的拆卸就造成了 261,000 吨的 PBDEs 输入^[29]，这些势必会排放到环境中。为保护人类健康和环境免受 PBDEs 的破坏，亟需加强对环境中 PBDEs 的监测。《公约》规定各个签署国必须加强对清单中 POPs 的监测，将空气列为重点监测对象之一（另一监测对象为母乳），以便正确的评估各国对《公约》履行的成效。

同位素稀释质谱法（简称同位素稀释法）主要是根据天然成分和同位素稀释剂成分组成不同进行定量的。将一定量已知同位素稀释剂加入试样中，与被测物质均匀混和，待交换完全后，再用化学方法分离出被测元素或化合物，是一种绝对定量方法。一旦稀释剂加入并与被测物达到平衡，同位素比值即已恒定，只要测量操作正确不致污染就不会改变，即使在化合物分离与取样过程中有所丢失，对分析结果也无影响，不需严格定量分离，使用高灵敏度的质谱计可以进行微量、痕量和超痕量的分析。与其它方法相比，同位素稀释法具有测量范围广、灵敏度高、准确度好的特点，是国际计量委员会（CIPM）物质质量咨询委员会（CCQM）于 1995 年就确认的具有权威性的化学计量方法。一般说来，随着被测物质浓度降低，不同实验室或不同分析方法提供的测量结果的差异将急剧升高；而同位素稀释法能够提供准确的结果，大大降低了测量结果的差异性。

大气中的 PBDEs 的浓度为痕量或超痕量，不易获得准确的浓度数值，进而无法真正掌握大气中 PBDEs 的时空变化，监测技术难点多。因此，本项目将从适应实际环境监测角度出发，选择将《持久性有机污染物全球监测计划导则》中主要监测的 BDE17、28、47、99、100、153、154、175/183 和占据较大比重的 BDE209 作为首要观测物质，同时也对环境空气中其他能监测到的多溴二苯醚进行研究；采用定量更为准确的同位素稀释-高分辨气相色谱/高分辨质谱方法，参考《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）^[3]，从大气采样、提取、净化、仪器参数选择等各个环节，进行全流程的分析方法开发；制订我国大气中的 PBDEs 检测标准，为环境监测系统进行大气环境监测提供技术支持，更好地为相关环境管理部门及履约服务。

3 国内外相关分析方法研究

通过检索国际标准化组织（ISO）、美国环境保护署（EPA）、美国材料与试验协会（ASTM）、日本标准化组织（JIS）、欧盟（EU）以及其他国家和地区，发现均无与大气中 PBDEs 相关

环境质量标准、排放标准、以及检测相关的标准方法。针对环境介质中的 PBDEs 的分析方法，国外主要有美国国家环保署 EPA1614 方法——《水、土壤、沉积物和生物组织 多溴二苯醚的测定 高分辨气相色谱/高分辨质谱法》推荐用高分辨气相色谱-质谱法分析 PBDEs。EPA527 方法——《饮用水 农药和溴代阻燃剂的测定 固相萃取-毛细色谱柱气相色谱质谱法》采用全扫的电子轰击模式对 PBDEs 进行测定。国际标准化组织《水质——沉积物和污泥 多溴二苯醚的测定 气相色谱/质谱法》(ISO 22032: 2006) 使用气相色谱/质谱(电子轰击或负化学源模式)分析 PBDEs。国内目前有 2015 年农业部发布的中华人民共和国水产行业标准《水产养殖环境(水体、底泥)中多溴二苯醚的测定气相色谱-质谱法》(SC/T 9420-2015)以及 2017 年生态环境部发布的中华人民共和国国家环境保护标准《水质 多溴二苯醚的测定气相色谱-质谱法》(HJ 909-2017)。具体见表 3-1。

表 3-1 国内外环境介质中 PBDEs 分析方法一览表

序号	标准号	介质	样品量	提取方式	萃取试剂	测定化合物种类	仪器类型	使用的色谱柱
1	EPA 1614	水、土壤、沉积物和生物组织	水样 1 L；固体、半固体 10 g（干重）；生物组织 10 g	水样，固相萃取或液液萃取；固体、半固体、生物样品，索氏萃取；	固相萃取：丙酮及二氯甲烷，液液萃取：二氯甲烷；索氏萃取：二氯甲烷	所有溴代水平的溴代二苯醚	HRGC-HR MS	DB-5HT 柱, 30 m(15 m)×0.25 mm×0.1 μm
2	EPA 527	地表水和地下水	1 L 水样	固相萃取	乙酸乙酯/二氯甲烷	4 种 PBDEs (47, 99, 100 和 153)	GC-EI/MS	DB-5 MS 柱或类似柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm)
3	ISO 22032: 2006	沉积物和污泥	5~10 g 样品 (湿重)	索氏萃取	甲苯, 丙酮, 丙酮与正己烷的混合溶剂, 二氯甲烷	7 种 PBDEs (47, 99, 100, 153, 154, 183 和 209)	GC-EI/NCI-MS	DB-5: 30 m 长×0.25 mm 内径×0.1 μm 膜厚; DB-5: 15 m 长×0.25 mm 内径×0.1 μm 膜厚; Restek-Rtx-CLPesticide 色谱柱: 30 m 长×0.25 mm 内径×0.25 μm 膜厚
4	SC/T 9420-2015	水产养殖环境中的水体和底泥	水样 1 L；底泥 10 g (干重)	水样：液液萃取；底泥：超声提取	液液萃取：二氯甲烷；超声提取：正己烷和丙酮混合溶剂	12 种 PBDEs (3、15、28、47、99、100、153、154、183、203、206 和 209)	GC-EI/MS	DB-5ms, 15 m×0.25 mm×0.1 μm, 或性能相当者
5	HJ 909-2017	地表水、地下水、工业废水和生活污水	1 L	液液萃取	二氯甲烷	8 种 PBDEs(28、47、99、100、153、154、183 和 209)	GC-EI/MS	DB-5 色谱柱(15 m×0.25 mm×0.1 μm)

3.1 国外相关标准方法

美国 EPA1614 《水、土壤、沉积物和生物组织 多溴二苯醚的测定 高分辨气相色谱/高分辨质谱法》

1) 适用范围：水、土壤和沉积物、生物组织和其他环境介质

2) 目标化合物：所有溴代水平的溴代二苯醚

3) 方法简介：1 L 水样采取固相萃取或液液萃取；固体、半固体 10 g（干重）使用索氏提取；生物组织 10 g 与无水硫酸钠混合，干燥 30 分钟后索氏提取。样品萃取前添加稳定同位素回收率内标。样品萃取液使用硫酸或碱反萃，或者使用凝胶渗透柱净化。进一步净化可使用硅胶层析柱、弗罗里层析柱或氧化铝层析柱。使用气相色谱-高分辨质谱对试样中的 PBDEs 进行测定，定量方式采用同位素稀释法和内标法。

4) 检出限和定量限：水样 PBDEs 检出限 20~50 pg/L（BDE209 700 pg/L），定量限 PBDEs 50~200 pg/L（BDE209 2000 pg/L）；其他基质 PBDEs 检出限 2~5 ng/kg（BDE209 70 ng/kg），定量限 PBDEs 5~20 ng/kg（BDE209 200 ng/kg）

5) 方法描述：同位素稀释方法定量 PBDEs 含量、检出的 PBDEs 同类物种类多、检出限较低、对分析仪器的要求较高，具体见表 3-2。

表 3-2 美国 EPA1614 方法测定 PBDEs

要素	实验要求或处理方式
干扰和污染消除	实验做完之后的玻璃器皿马上用有机溶剂荡洗，洗涤剂超声 30 秒。可拆卸部分需拆卸之后再清洗。做过较脏样品的玻璃器皿清洗后，可在 300-500℃ 进行烘烤，但尽可能减少次数，以免玻璃器皿表面出现活性位点，永久吸附 BDEs。
试剂和材料	无水硫酸钠：二氯甲烷淋洗，400℃ 烘烤 1h，若烘烤后变灰，说明存在结晶碳，该批次无水硫酸钠不可用；硫酸：试剂级，密度为 1.84 g/cm ³ ；KOH 溶液：20 g 试剂级 KOH 溶于 100 ml 试剂水中；盐酸：试剂级，6 mol/L；活化硅胶：100-200 目，二氯甲烷淋洗，180℃ 烘烤 1 小时；酸性硅胶（30% W/W）：44 g 浓硫酸与 100 g 活化硅胶充分混合无结块；碱性硅胶：30 g 1 mol/L NaOH 溶液与 100 g 活化硅胶充分混合无结块；Florisil：60-100 目，130-150℃ 烘烤 3 天；酸性氧化铝：130℃ 烘烤 24 小时；碱性氧化铝：600℃ 烘烤 24 小时。
样品的采集和保存	密封、避光，水样低于 6℃ 保存；固体和生物样品低于 -10℃ 保存。样品和提取液可储存 1 年。
提取和浓缩	水浴温度低于 45℃，浓缩速度不宜过快，避免因蒸干导致的一溴及二溴代二苯醚部分甚至全部损失。
净化	GPC 用于去除大分子量的干扰物；酸性、中性和碱性硅胶、氧化铝、Florisil 柱用于去除非极性和极性干扰物；多层复合硅胶柱用于去除脂肪；浓硫酸酸洗反萃用于去除脂肪极性干扰物。
洗脱	具体洗脱液体积依不同批次制作流出曲线后确定。
定容	壬烷 20 μl、避光保存。
GC 条件和色谱柱	DB-5HT 柱，30 m（15 m）×0.25 mm×0.1 μm，BDE-209 的保留时间应在 10 min 之后，避免八、九和十溴代 PBDEs 的分解；100℃（保持 3 min），5℃/min 至 320℃（5 min）。

要素	实验要求或处理方式
内标	提取内标： ¹³ C-BDE-3, 15, 28, 47, 77, 99, 100, 126, 153, 154, 183, 209；净化标： ¹³ C-BDE-139； 进样标： ¹³ C-PCB-52, 138。

6) 质控要求：建立实验室方法之初，在样品模拟基质中添加天然标和同位素标记的提取标，采用实际样品的提取和净化方法，平行4次，获得本实验室分析物的初始精密度和回收率（IPR: initial precision and recovery）。IPR 只有达到要求之后，才能对方法空白和实际样品进行分析。初始精密度和回收率要求见表 3-3。

表 3-3 EPA1614 中相关质控要求

IUPAC No.	标准曲线核查校准浓度 CS3 (ng/ml)	校准回收率 (%)	IPR		OPR	样品中 ¹³ C-PBDEs 回收率 (%)
			RSD (%)	回收率范围 (%)		
天然化合物						
28	50	70-130	40	60-140	50-150	
47	50	70-130	40	60-140	50-150	
99	50	70-130	40	60-140	50-150	
100	50	70-130	40	60-140	50-150	
153	50	70-130	40	60-140	50-150	
154	50	70-130	40	60-140	50-150	
183	50	70-130	40	60-140	50-150	
209	500	50-200	40	50-200	10-200	
提取内标						
28L	100	50-150	50	35-135	30-140	25-150
47L	100	50-150	50	35-135	30-140	25-150
99L	100	50-150	50	35-135	30-140	25-150
100L	100	50-150	50	35-135	30-140	25-150
153L	100	50-150	50	35-135	30-140	25-150
154L	100	50-150	50	35-135	30-140	25-150
183L	100	50-150	50	35-135	30-140	25-150
209L	1000	25-200	50	25-200	20-200	20-200
净化内标						
139L	100	60-130	45	45-120	30-135	30-135

注：CS3, calibration standard 3, 第三浓度梯度的校准溶液

在建立适合本实验室分析方法之后，每分析同一批样品之前，往样品模拟基质中添加天然标和同位素标记的提取内标，采用实际样品的提取和净化方法，建立分析物的持续精密度和回收率（OPR: ongoing precision and recovery）。持续精密度和回收率要求见表 3-3。

方法空白：在 OPR 样品之后，往样品模拟基质中添加同位素标记的提取内标，采用实际样品的提取和净化方法，对每批样品进行空白分析，以证明实验过程中不引入污染。空白样品中分析物的浓度必须低于 2 倍定量下限或法规遵守限值的 1/3（以较大者为准）。

定期分析质量控制核查样品，以确保校准标准的准确性和分析过程的整体可靠性。建议至少每季度对质量控制核查样品进行分析。

方法中规定仪器可以采用两种色谱柱系统，一种为单柱系统，即采用 DB-5 HT 色谱柱（30 m 长×0.25 mm 内径×0.1 μm 膜厚），或 DB-5 HT 色谱柱（15 m 长×0.25 mm 内径×0.1 μm 膜厚）测定所有溴代水平化合物。另一种是双柱系统，即一根色谱柱测定一至九溴代二苯醚，另一根色谱柱测定十溴代二苯醚。

使用单柱系统分析 CS3 浓度水平（一至九溴代二苯醚为 50 ng/ml, BDE209 为 500 ng/ml, 见表 3-2）混标时，要求 BDE-49 和 BDE-71 分离良好，峰谷高度低于较低峰的 40%；¹³C-BDE-99 的 10%峰高处后半峰宽与前半峰宽的比值，即拖尾因子小于 3，否则应更换色谱柱。使用方法推荐的升温程序时，30 m 柱子 BDE-209 的出峰时间需在 48 min 之后，15 m 柱子 BDE-209 的出峰时间需在 27 min 之后，否则优化分析条件或更换色谱柱。为防止八、九和十溴代二苯醚的分解，同时提高回收率，当使用 15 m 色谱柱时，可选配程序升温进样口 TPI。

双柱系统时，分析一至九溴代 BDEs 的色谱柱上最后一个 BDE 保留时间必须大于单柱系统，分离效果和拖尾因子要求与单柱相同；BDE-209 的保留时间应在 10 min 之后，拖尾因子小于 3。

美国 EPA527 《饮用水 农药和溴代阻燃剂的测定 固相萃取-毛细色谱柱气相色谱质谱法》（只阐述 PBDEs 部分）

1) 适用范围：地表水和地下水。

2) 目标化合物：BDE47, 99, 100 和 153。

3) 方法简介：将添加了替代内标、体积为 1 L 的水样，用固相萃取盘（直径 47 mm、0.5mm 厚，材质为离子交换树脂聚苯乙烯-苯乙烯二乙烯 polystyrenedivinylbenzene, SDVB）富集 BDE-47、BDE-99、BDE-100 和 BDE-153，用 5 ml 1:1 乙酸乙酯/二氯甲烷溶液洗脱，过无水硫酸钠干燥后，用氮吹浓缩至 1 ml，添加内标后 GC-MS 测定。分析物用内标法定量，分析物提取效率用替代内标回收率表示。表 3-4 EPA527 使用的替代内标和进样内标。

表 3-4 EPA527 使用的替代内标和进样内标

替代内标	进样内标
1,3-二甲基-2-硝基苯	<i>d</i> ₁₀ -萘
三苯基磷酸酯	<i>d</i> ₁₀ -菲
<i>d</i> ₁₂ -萘	<i>d</i> ₁₂ -蒎

4) 方法检出限和最小报告值：采用超纯水测定方法检出限；最小报告值是根据该方法的预定用途制定的符合数据质量目标的最低分析物浓度，单一实验室最小报告值应为分析物回收率在 50%~150%、置信度为 99%时最小添加浓度。表 3-5 为该方法测定的 PBDEs 目标物方法检出限和最小报告值。

表 3-5 EPA527 方法检出限和最小报告值

化合物名称	检出限(μg/L)	最低报告限(μg/L)
BDE-47	0.028	0.18
BDE-99	0.097	0.39
BDE-100	0.051	0.29
BDE-153	0.140	0.40

5) 方法描述: 检出的 PBDEs 同类物种类少、使用低分辨质谱对 PBDEs 定量 (EI 源)。具体见表 3-6。

表 3-6 美国 EPA527 方法测定 PBDEs

要素	实验要求或处理方式
干扰和污染消除	玻璃器皿依次用洗涤剂、自来水和试剂水 (原文为 reagent water, 即超纯水) 清洗, 带刻度的器皿用前用丙酮或甲醇冲洗, 不带刻度的器皿可在马弗炉中 400℃ 烘 2 小时, 带刻度的器皿的烘烤温度不能超过 120℃。
试剂和材料	甲醇、乙酸乙酯、试剂水、二氯甲烷, 无水硫酸钠: ACS 级, 适用农残分析或相当水平, 二氯甲烷索提 4 h 以上, 400℃ 烘烤 2 小时; 样品保存试剂: 在必要情况下采样前加入样品瓶中。柠檬酸二氢钾, 样品必须调节到 pH3.8, 以抑制微生物生长和分析物的降解; 抗坏血酸, 在样品采集时减少了“游离氯”; 乙二胺四乙酸 (EDTA) 钠盐, 加入 EDTA 三钠可抑制金属催化的分析物水解。
样品的采集和保存	采样过程中避免接触可能释放干扰物的物体, 如塑料管、垫圈等。灌装样品瓶, 注意不要冲洗样品保存试剂, 不留顶空体积。密封、避光, 低于 6℃ 保存。14 天内提取, 28 天内分析。
提取和浓缩	活化固相萃取盘: 先用 10 ml 甲醇活化, 当 1 ml 甲醇淋洗固相萃取盘时, 关闭真空泵, 将固相萃取盘用剩余甲醇浸泡 1 分钟, 继续将甲醇淋洗萃取盘, 剩余一层甲醇在萃取盘表面; 接下来用 10 ml 试剂水淋洗萃取盘, 剩余一层水在萃取盘表面。 提取样品: 活化萃取盘后, 将加了 10 μl 500 μg/ml 替代内标的 1L 水样转移至萃取盘上, 调节流速 10~15 ml/min, 在活化和提取过程中防止萃取盘流干, 提取完成后, 萃取盘在真空下抽空 10 min。 洗脱样品: 样品洗脱方式见方法简介。提取液在 40℃ 水浴温度下氮吹浓缩。
校准曲线	最低点应≤最小报告浓度, 5 个浓度点, 曲线范围可相差 40 倍。采用平均相对响应因子法定量, 也可使用线性回归曲线或二次校准曲线法定量。除了最低点定量值回收率在真实值的±50%以内, 其余浓度点定量值回收率在真实值的±30%以内。
仪器条件	不分流进样, 进样口温度: 250℃, 也可以程序升温进样、冷柱头进样或大体积进样。DB-5 MS 柱或类似柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm): 55℃, 20℃/min 升至 200℃ (2 min), 4℃/min 升至 300℃ (0.75 min)。每个分析物在质谱上至少采集 5 个扫描点, 10~15 个最佳。

6) 质控要求:

方法空白: 每使用一批新的 SPE 固相萃取圆盘或萃取柱时, 必须测试该批材料的空白。空白浓度必须小于最小报告浓度的 1/3。

初始精密度示范值: 实验室空白添加校准曲线中等浓度分析物, 重复 4-7 个, 得到相对标准偏差, 为初始精密度示范值。

初始准确度示范值: 实验室空白添加校准曲线中等浓度分析物, 重复 4-7 个, 得到的平均回收率, 回收率必须在添加浓度的±30%以内。

连续校准核查: 每批样品分析前、每分析 10 个样品以及样品分析结束时, 都需分析连续校准核查溶液。

实验室空白添加: 每分析一批样品时都需跟随一个实验室空白添加样品, 必须在不同批次间轮流添加低、中、高浓度分析物作为实验室空白添加样品。低浓度必须接近且不超过最小报告浓度的 2 倍; 高浓度可接近校准曲线最高点。低浓度添加回收率必须在添加浓度的±50%以内, 中浓度或高浓度添加回收率必须在添加浓度的±30%以内。若回收率没达到要求, 则认为该批样品分析无效。

实际样品添加: 在一个提取批次内, 每 20 个样品进行一次实际样品添加实验, 往实际样品中添加适当已知量的分析物。当添加量接近实际样品浓度时, 回收率应在添加浓度的±30%以内; 当添加量接近 2 倍最小报告浓度时, 回收率应在添加浓度的±50%以内。

实际样品平行或实际样品添加平行: 在一个提取批次内, 必须包含一个实际样品平行或实际样品添加平行。若实际样品平行中很难检测出目标化合物, 则分析实际样品添加平行。样品相对偏差应≤30%, 若添加量接近 2 倍最小报告浓度时, 样品相对偏差≤50%。

替代内标回收率: 70%~130%。

ISO 22032-2006 《水质——沉积物和污泥 多溴二苯醚的测定 气相色谱/质谱法》

1) 适用范围: 沉积物和污泥

2) 目标化合物: BDE47, 99, 100, 153, 154, 183 和 209。其他 PBDEs 若通过验证也适用本标准。

3) 方法简介: 5~10 g 样品干燥后使用索氏抽提 (或加速溶剂萃取) 方式萃取样品, 样品萃取前添加替代内标内标。甲苯、丙酮、丙酮与正己烷的混合溶液、庚烷、异辛烷、壬烷或二氯甲烷均可作为提取溶液; 一些特殊的样品基质可用极性较强的溶剂提取如丙酮与正己烷的混合溶液或二氯甲烷, 以提高 PBDEs 的提取效率; 分析 BDE209 时, 推荐使用甲苯。样品萃取液使用复合硅胶层析柱、氧化铝层析柱或者凝胶渗透柱净化。使用气相色谱质谱电子轰击源 (EI 源) 或负化学源 (NCI 源) 对试样中的 PBDEs 进行测定, 替代内标定量。EI 和 NCI 检测时推荐的内标见表 3-7。

表 3-7 ISO22032-2006 推荐使用的替代内标兼定量内标

序号	化合物名称	分子式	缩写	分子量
GC-EI-MS 检测时内标				
1	¹³ C-2,2',4,4'-TeraBDE	¹³ C ₁₂ H ₆ Br ₄ O	¹³ C-BDE-47	497.7035
2	¹³ C-2,2',4,4',5-PentaBDE	¹³ C ₁₂ H ₅ Br ₅ O	¹³ C-BDE-99	576.5995

序号	化合物名称	分子式	缩写	分子量
3	¹³ C-2,2',4,4',5,5'-HexaBDE	¹³ C ₁₂ H ₄ Br ₆ O	¹³ C-BDE-153	655.4955
4	2,2',3,4,4',5',6-HeptaBDE	¹³ C ₁₂ H ₃ Br ₇ O	¹³ C-BDE-183	734.3916
5	¹³ C-DecaBDE	¹³ C ₁₂ Br ₁₀ O	¹³ C-BDE-209	971.0797
GC-NCI-MS 检测时内标				
6	3,3',4,4'-TetraBDE	C ₁₂ H ₆ Br ₄ O	BDE-77	485.7950
7	2,2',3,4,4',5,6-HeptaBDE	C ₁₂ H ₃ Br ₇ O	BDE-181	722.4832
8	¹³ C-DecaBDE	¹³ C ₁₂ Br ₁₀ O	¹³ C-BDE-209	971.0797
注：使用非同位素标记的 PBDEs 作为内标时，需检查是否存在干扰。其他 BDE 同类物也可作为内标，如 BDE-140				

4) 测定范围：用 GC-EI-MS 检测时，四溴至八溴取代的 PBDEs 测定范围为 0.05~25 μg/kg，BDE209 为 0.3~100 μg/kg。用 GC-NCI-MS 检测时，测定范围降低 10 倍。

5) 干扰：使用 NCI 检测的溴化物离子 $m/z=79$ 和 81 时，BDE154 和 BDE153 会在非极性色谱柱上分别与六溴联苯 BB153 和四溴双酚 A 共流出。此外，天然产生的溴化合物，如卤代二吡咯和溴代苯氧基茴香醇，可被视为潜在的干扰物。EI 的特异性较高，受干扰物质的风险相对 NCI 小。

6) 方法特点：检出的 PBDEs 同类物种类少、使用低分辨质谱对 PBDEs 定量（EI 源或 NCI 源）。方法详细描述：见表 3-8。

表 3-8 ISO 22032:2006 方法测定 PBDEs

项目	实验要求或处理方式
标液保存	-18℃避光保存，使用前核查标准曲线溶液浓度（表 3-9）。
样品的采集与保存	密封、避光、冷藏
器皿	玻璃器皿清洗之后使用丙酮冲洗，400℃下烘烤，烘烤之后对称量容器重新校正体积。
试剂与材料	甲苯、丙酮、正己烷、庚烷、异辛烷、壬烷或二氯甲烷，农残级，经过空白验证无分析物干扰； 石英砂等 400℃烘烤 8 h；无水硫酸钠 550℃烘烤 12 h； 活化硅胶：63 μm ~200 μm，250℃烘烤 12 小时；硝酸银硅胶：将 5 g 硝酸银溶于 20 ml 超纯水中，逐滴滴入到 45 g 活化硅胶中；酸性硅胶：44 g 浓硫酸逐滴滴入到 56 g 活化硅胶中；碱性硅胶：17 g 氢氧化钠溶液（1 mol/L），逐滴滴入到 45 g 活化硅胶中。上述配制的硅胶均需振荡 8 h，避光密封保存，1 个月内用尽。 碱性氧化铝：63 μm ~200 μm，应具有最大的活性，避免长时间储存或接触潮湿的空气。
净化	复合硅胶柱（自下而上）：玻璃棉、2 g 硅胶、5 g 碱性硅胶（用于去除酸性化合物）、2 g 硅胶、10 g 酸性硅胶（去除碱性和芳香族化合物）、2 g 硅胶、5 g 硝酸银硅胶（用于去除单质硫和含硫分子）、10g 无水硫酸钠（除水），或/和碱性氧化铝净化：25 g。氧化铝

项目	实验要求或处理方式
洗脱	复合硅胶柱：依次用 50 ml 二氯甲烷和 50 ml 环己烷预淋洗活化，上样，50 ml 环己烷和 50ml 环己烷:二氯甲烷（体积比 80:20）依次洗脱。碱性氧化铝柱：150ml 正己烷：二氯甲烷（体积比 98：2）淋洗，此馏分主要含碳氢化合物，弃去；200ml 正己烷：二氯甲烷（体积比 1：1）淋洗 PBDEs。以甲苯为保护剂将洗脱液浓缩至 100 μ l。
仪器条件	GC-NCI-MS： 脉冲不分流进样 50 psi (345 kPa) 1min；进样口：300 $^{\circ}$ C；传输线：280 $^{\circ}$ C；离子源：230 $^{\circ}$ C。非极性低流失熔融石英柱 DB-5：30 m 长 \times 0.25 mm 内径 \times 0.1 μ m 膜厚。程序升温：60 $^{\circ}$ C（2min），50 $^{\circ}$ C/min 升至 300 $^{\circ}$ C，30 $^{\circ}$ C/min 升至 330 $^{\circ}$ C（10min）。非极性低流失熔融石英柱 DB-1：15 m 长 \times 0.25 mm 内径 \times 0.1 μ m 膜厚。程序升温：100 $^{\circ}$ C（2min），150 $^{\circ}$ C/min 升至 250 $^{\circ}$ C（5 min），80 $^{\circ}$ C/min 升至 300 $^{\circ}$ C（2 min）。 GC-EI-MS： 柱上进样，进样口：110 $^{\circ}$ C；传输线：280 $^{\circ}$ C；离子源：230 $^{\circ}$ C。EI：70 eV；保护柱：无涂层、无活度，2 m 长 \times 0.32 mm 内径；DB-5：15 m 长 \times 0.25 mm 内径 \times 0.1 μ m 膜厚。程序升温：110 $^{\circ}$ C（2min），30 $^{\circ}$ C/min 至 200 $^{\circ}$ C，20 $^{\circ}$ C/min 至 300 $^{\circ}$ C（12.8 min）程序升温大体积进样口[130 $^{\circ}$ C（0.1 min），12 $^{\circ}$ C/s 升至 320 $^{\circ}$ C（5 min）]，加压脉冲不分流进样，传输线：320 $^{\circ}$ C；离子源：210 $^{\circ}$ C。Restek-Rtx-CLPesticide 色谱柱：30 m 长 \times 0.25 mm 内径 \times 0.25 μ m 膜厚
定性	样品中分析物保留时间应与标准溶液一致（偏差 $<$ 1%， \pm 12 s 以内），定量离子与定性离子丰度比在理论值的 \pm 10%以内

表3-9 IS022032-2006推荐使用标准溶液（ng/ml）

IUPAC No.	1	2	3	4	5	6	7
天然目标物							
47	5	12.5	25	50	100	150	250
99	5	12.5	25	50	100	150	250
100	5	12.5	25	50	100	150	250
153	5	12.5	25	50	100	150	250
154	5	12.5	25	50	100	150	250
183	5	12.5	25	50	100	150	250
209	25	50	100	200	500	700	1000
GC-EI-MS 检测时内标							
47L	200	200	200	200	200	200	200
99L	200	200	200	200	200	200	200
153L	200	200	200	200	200	200	200
183L	400	400	400	400	400	400	400
209L	500	500	500	500	500	500	500
GC-NCI-MS 检测时内标							

77	100	100	100	100	100	100	100
181	100	100	100	100	100	100	100
209L	500	500	500	500	500	500	500

注：GC-NCI-MS 检测时，BDE47、99、100 的定量内标为 BDE77；BDE153、154、183 的定量内标为 BDE181；BDE209 的定量内标为 ¹³C-BDE209。

7) 质控要求：采用石英砂作为样品模拟基质，按照实际样品分析流程进行测定，考察实验室空白，所得结果与实际样品浓度比较，应可忽略不计。

分析过程中避免阳光直射，防治 BDE209 的光解，替代内标回收率大于 60%。

3.2 国内相关标准方法

《水产养殖环境（水体、底泥）中多溴二苯醚的测定气相色谱-质谱法》（SC/T 9420-2015）

1) 适用范围：水产养殖（水体、底泥）环境中 BDE-3、15、28、47、99、100、153、154、183、203、206 和 BDE-209 共 12 种 PBDEs 的测定。检出限见表 3-10。

表 3-10 SC/T 9420-2015 PBDEs 最低检出限和定量限

	水样 (ng/L)		底泥 (μg/kg)	
	最低检出限	定量限	最低检出限	定量限
BDE-3	0.3	2.5	0.05	0.25
BDE-15	0.3	2.5	0.05	0.25
BDE-28	0.3	2.5	0.05	0.25
BDE-47	0.3	2.5	0.05	0.25
BDE-99	0.5	2.5	0.1	0.25
BDE-100	0.5	2.5	0.1	0.25
BDE-153	0.5	2.5	0.2	0.25
BDE-154	0.5	2.5	0.1	0.25
BDE-183	1	2.5	0.2	0.25
BDE-203	5	10	0.4	1.0
BDE-206	5	10	0.5	1.0
BDE-209	20	50	1.5	5.0

2) 样品保存：水样置于棕色玻璃瓶中，在 0~5℃ 条件下避光保存，一周内完成分析。底泥样品置于广口棕色玻璃瓶中，在 -10℃ 条件下避光保存，一月内完成分析。

3) 方法原理：水体中的 PBDEs 用二氯甲烷提取，底泥样品用正己烷和丙酮混合溶剂超声提取。提取后的溶液用酸性硅胶柱净化，用配有 EI 源的气相色谱-质谱联用仪测定，内标法定量。

4) 试剂和材料、仪器和设备：具体见方法原文。

5) 测定步骤：

样品提取：水样经0.45 μm玻璃纤维滤膜过滤后，取1 L，加入50 μl 0.2 μg/ml PCB209内标使用液，先后加入30 g氯化钠和50 ml二氯甲烷，剧烈振荡2 min，静置，使有机相与水相完全分离，将有机相通过一个装有10 g无水硫酸钠的漏斗转移到250 ml 浓缩瓶中，重复萃取两遍，合并有机相。底泥样品冷冻干燥后过80目金属筛，取10 g，加入 50 μl 0.2 μg/ml PCB209内标使用液，先后用40 ml和30 ml 1:1正己烷/丙酮溶液25℃水浴下超声提取，合并提取液，加入1 g铜粉除硫。水样和底泥样品制备之后须在24 h内完成提取。

净化：将所得有机相在40℃水浴中减压旋转蒸发至约1 ml，浓缩液用15 ml 正己烷分数次溶解，并经净化柱（长度20 cm，内径1.5 cm 带沙板的玻璃层析柱，依次填入1 g 去活硅胶、2 g 30%的酸化硅胶、1 g 去活硅胶、2 g 无水硫酸钠，使用前用20 ml 正己烷预淋洗）转移至50 ml 浓缩瓶中，用20 ml 正己烷洗脱净化柱，洗脱液合并于浓缩瓶中，旋转蒸发至1 ml 左右，用平稳的氮气流吹干，准确加入0.5 ml 异辛烷，漩涡溶解残留物，供GC-MS测定。

仪器条件：气相色谱参考条件为，色谱柱DB-5ms，15 m×0.25 mm×0.1 μm，或性能相当者；程序升温：90℃（1 min），10℃/min 升至320℃（6 min）；进样口280℃；流速1.0 ml/min；脉冲无分流进样。质谱参考条件为，EI 源，70 eV；离子源230℃；四级杆150℃；选择离子监测模式，溶剂延迟6 min。

基质加标标准曲线的绘制：按照提取和净化对阴性试样进行处理，得到净化后的基质溶液。参照方法推荐的浓度（表3-11），准确移取适量标液于50 ml浓缩瓶中，用柔和的氮气吹至近干，将净化后的基质溶液全部加入到吹干的浓缩瓶，涡旋，GC-MS 分析，绘制标准曲线。计算获得分析物相对内标的平均相对响应因子RRF（各浓度系列相对标准偏差应小于20%）或分析物相对内标比值的标准曲线。

表3-11 SG/T 9420-2015基质加标标准曲线浓度梯度（ng/ml）

	CS-1	CS-2	CS-3	CS-4	CS-5	CS-6
BDE-3	5	10	20	50	100	150
BDE-15	5	10	20	50	100	150
BDE-28	5	10	20	50	100	150
BDE-47	5	10	20	50	100	150
BDE-99	5	10	20	50	100	150
BDE-100	5	10	20	50	100	150
BDE-153	5	10	20	50	100	150
BDE-154	5	10	20	50	100	150
BDE-183	5	10	20	50	100	150
BDE-203	10	20	40	100	200	300
BDE-206	10	20	40	100	200	300
BDE-209	20	100	200	500	1000	1500
内标（PCB209）	20	20	20	20	20	20

定性：分析物保留时间与标准品一致（±20 s以内），所选择的监测离子均出现，检测到的样品峰的各监测离子的相对丰度，与浓度相近的基质标准工作溶液中监测离子相对丰度

偏差符合表3-12的要求，则可判断样品中存在PBDEs。

表3-12 SC/T 9420-2015 中定性时相对离子丰度的最大允许偏差（单位：%）

相对离子丰度 (R)	允许相对偏差
R > 50	± 10
50 ≤ R < 20	± 15
20 ≤ R < 10	± 20
≤ 10	± 50

定量：根据平均相对响应因子法或标准曲线法定量。

《水质 多溴二苯醚的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 909-2017)

1) 适用范围：准适用于地表水、地下水、工业废水和生活污水中8种多溴二苯醚同类物的测定。当取样量为1 L，最终定容体积为1 ml 时，各化合物检出限见表3-13。

表3-13 HJ 909-2017方法检出限和测定下限 (ng/L)

IUPAC No.	最低检出限	定量限
BDE-28	0.5	2.0
BDE-47	0.8	3.2
BDE-99	1.1	4.4
BDE-100	1.3	5.2
BDE-153	1.4	5.6
BDE-154	1.6	6.4
BDE-183	1.6	6.4
BDE-209	20	80

2) 方法原理：用二氯甲烷萃取水样中的多溴二苯醚，萃取液经脱水、浓缩、净化、定容后，用气相色谱分离，质谱检测。根据保留时间、碎片离子质荷比及其丰度比定性，内标法定量。

3) 试剂和材料、仪器和设备：具体见方法原文。

4) 测定步骤：

样品的保存：用1~4 L聚四氟乙烯内衬旋盖棕色细口玻璃瓶采集水样，每升水加入80 mg 硫代硫酸钠于4℃保存，14 d内完成萃取。

萃取：准确量取1 L水样于2 L分液漏斗中，加入10 μl提取内标，用0.05 g/ml氢氧化钠溶液或盐酸溶液（1+1）调节pH值至中性。加入50 ml二氯甲烷，摇动萃取5 min（注意放气），静置5 min，待两相分层，收集下层有机相。重复上述操作一次。合并萃取液，将萃取液通过无水硫酸钠脱水，并浓缩至1~2 ml。

净化：将浓缩后的萃取液转移至复合硅胶柱上（自下而上为：1 g无水硫酸钠、1 g硅胶、2 g层析硅胶、1 g硅胶、3 g碱性硅胶、1 g硅胶、8 g酸性硅胶、1 g硅胶、1 g无水硫酸钠，

上样前用100 ml 1: 4二氯甲烷/正己烷溶液预淋洗），120 ml 1:4二氯甲烷/正己烷溶液洗脱，将洗脱液浓缩至1 ml，加入20.0 μ l 5.00 mg/L ^{13}C -PCB-209进样内标使用液，待测。

仪器分析：进样口温度270℃，脉冲或高压（120 kPa，1 min）不分流进样；载气流速2.0 ml/min；进样体积1.0 μ l；DB-5色谱柱（15 m \times 0.25 mm \times 0.1 μ m）；升温程序：60℃（1 min），30℃/min升至200℃（1 min），以10℃/min升至260℃，以20℃/min升至320℃（3 min）。离子源温度230℃；四极杆温度150℃；传输线温度270℃；离子化能量70 eV。数据采集方式：选择离子模式。

标准曲线：以标准系列溶液中目标物的质量浓度与内标物浓度比值为横坐标，以目标物对应的色谱峰峰面积与内标物峰面积的比值为纵坐标，建立校准曲线。天然目标物对应的是净化内标，净化内标对应的是进样内标。标曲线浓度见表3-14。

表 3-14 HJ 909-2017 标准曲线浓度梯度（ng/ml）

IUPAC No.	CS-1	CS-2	CS-3	CS-4	CS-5
天然目标物					
BDE-28	2.00	10.0	50.0	200	500
BDE-47	2.00	10.0	50.0	200	500
BDE-99	2.00	10.0	50.0	200	500
BDE-100	2.00	10.0	50.0	200	500
BDE-153	2.00	10.0	50.0	200	500
BDE-154	2.00	10.0	50.0	200	500
BDE-183	2.00	10.0	50.0	200	500
BDE-209	20.0	100	500	2000	5000
提取内标*					
^{13}C -BDE-28	20	20	20	20	20
^{13}C -BDE-47	20	20	20	20	20
^{13}C -BDE-99	20	20	20	20	20
^{13}C -BDE-100	20	20	20	20	20
^{13}C -BDE-153	20	20	20	20	20
^{13}C -BDE-154	20	20	20	20	20
^{13}C -BDE-183	20	20	20	20	20
^{13}C -BDE-209	200	200	200	200	200
进样内标					
^{13}C -PCB209	1000	1000	1000	1000	1000

*：方法中命名为净化内标，笔者认为提取内标的命名更为恰当。根据分析步骤，在提取时加入的内标应命名为提取内标，监控整个分析过程目标物的损失情况；提取溶液过净化柱时加入的内标为净化内标，监控净化时目标物的损失情况，同时考察净化柱的净化效果。

定性：样品中目标物的保留时间与标准品的保留时间差值在20 s 以内，且定性离子相

对于定量离子的相对丰度与最近获得的标准样品的相对丰度比较，其相对偏差应 $\leq 20\%$ 。

定量：采用同位素稀释法定量。

5) 质量控制和质量保证：每批样品（以20个样品为一批次）应至少做一个实验室空白实验，所有空白测试结果中的目标化合物浓度应小于方法检出限。

标准曲线的相关系数应 ≥ 0.997 。每测定20个样品测定一个校准曲线中间点浓度的标准溶液，测定值与该点初始浓度的相对误差应 $\leq 30\%$ 。

每批样品（最多20个样品）应分析平行样，平行样测定结果相对偏差应 $\leq 40\%$ 。

每批样品应进行不少于10%的空白加标回收率测定。当加标浓度 ≤ 10 倍方法检出限时，三至七溴代二苯醚的加标回收率应在60%~140%之间，十溴二苯醚应在60%~200%之间；当加标浓度 > 10 倍方法检出限时，多溴二苯醚的加标回收率应在60%~140%之间。样品中净化内标加标回收率应在50%~180%之间。

内标在样品中监测离子的峰面积与校准曲线中的峰面积偏差应在50%~200%以内，内标在样品中的保留时间与在校准曲线中的保留时间偏差在20 s 以内。

3.3 国内相关分析方法研究

目前国内已经有一些学者对环境介质中的PBDEs展开了研究。李晓敏等^[30]采用大流量空气采样器对大气中的PBDEs进行采集，通过快速溶剂萃取和复合硅胶柱的净化，利用高分辨气相色谱-高分辨质谱（HRGC-HRMS）进行分析，加标回收率为69.9%~140%，方法检出限为0.189 pg/m³，色谱分离良好，可以满足大气样品中PBDEs的监测需要。闻胜等^[31]利用酸性硅胶柱、复合硅胶柱、弗罗里硅土柱和硝酸银硅胶(10%)柱，采用不同极性的淋洗溶液，将PBDEs与多氯联苯及二噁英分离，并消除了大量的基质干扰，利用¹³C标记PBDEs对样品中的PBDEs准确定量。余彬彬等^[32]利用快速溶剂萃取技术和凝胶净化系统进行土壤样品的前处理，¹³C标记物作为进样内标和替代标，采用电子轰击源气相色谱质谱法(GC-EI/MS)分析一溴至七溴代PBDEs，负化学源气相色谱质谱法(GC-NCI/MS)分析八溴至十溴代PBDEs，得到了良好的回收率和较低的检出限。马玉等^[12]利用气相色谱-负离子化学源/质谱法(GC-NCI/MS)分析鱼类和贝类样品中PBDEs，将样品通过超声萃取、提取液经酸性硅胶和中性硅胶层析柱净化和正己烷洗脱后，用同位素标记内标，利用GC-NCI-MS的选择离子检测方式进行定性与定量分析。平均加标回收率为82.7%~101%，相对标准偏差为0.9%~5.9%，方法检测限(MDL=3S/N)都小于0.20 μg/kg，PBDEs的线性范围是0.1~500 μg/kg。上述结果为大气中PBDEs的方法开发提供了较好的技术支持，然而缺乏为建立环境监测领域标准的系统数据。

3.4 与本方法标准的关系

本标准前处理和仪器分析方法主要参考了美国EPA1614和ISO22032-2006方法，根据上述两方法优化后，决定使用加速溶剂萃取样品，复合硅胶柱净化，同位素稀释高分辨气相色谱/高分辨质谱方法对样品进行前处理和测定。本标准是在我国履行《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》的基础上提出制订建议，为我国环境空气中多溴二苯醚的分析提供了有效的技术保障。

EPA1614主要是采用索氏提取，ISO22032也是采用索氏提取，而本方法主要采用加速溶剂萃取。另外ISO22032主要采用低分辨质谱法（EI、NCI）-内标法对化合物进行定量，而

本方法主要采用同位素稀释-高分辨气相色谱/高分辨质谱方法进行定量，所得结果更为准确。

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

本标准依据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》、《标准编写规则 第4部分：化学分析方法》(GB/T 20001.4-2001)^[33]、《标准化工作导则》(GB/T 1.1-2000)^[34]及《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ/T 168-2010)^[3]的要求。标准制(修)订的基本原则如下：

- (1) 方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求。
- (2) 方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求。
- (3) 方法具有普遍适用性，易于推广使用。

4.2 标准制修订的技术路线

本标准的制定工作将依据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ168-2010)的要求来执行。首先对国内外的分析方法进行调研，分析标准建立的可行性，然后通过一系列实验建立完善样品采集和分析条件，考察化合物的干扰情况、完成方法性能指标参数及质量保证和质量控制等内容，并进行方法验证，技术路线图见图4-1。

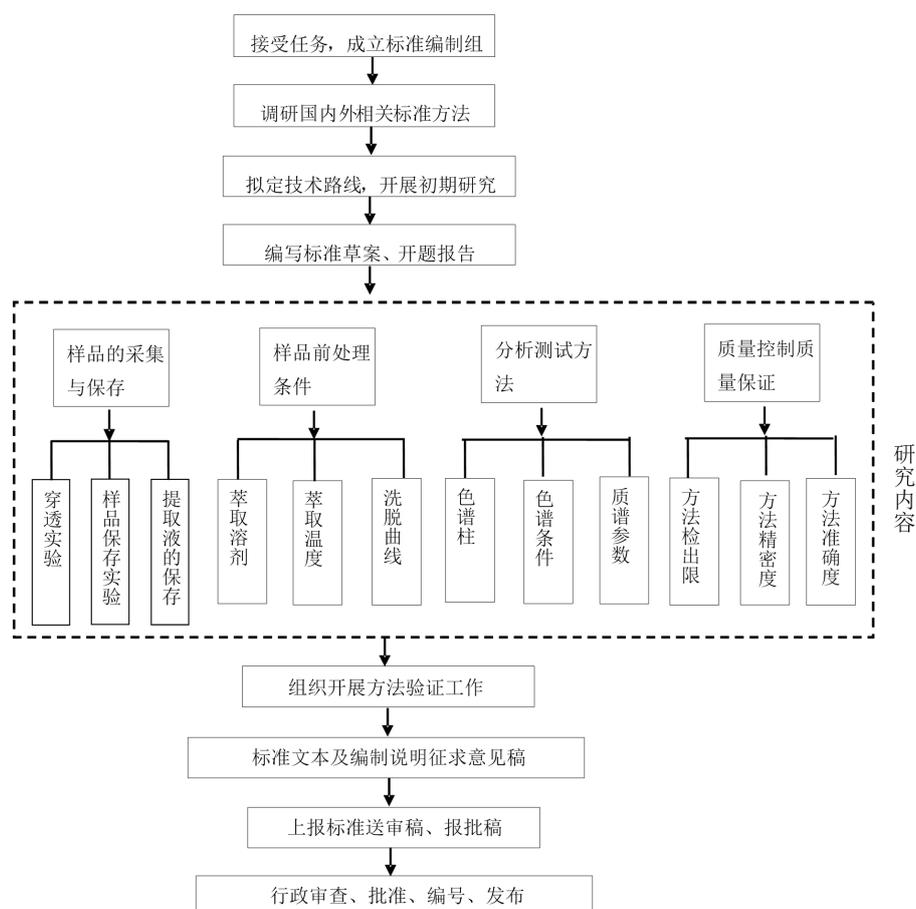


图 4-1 技术路线图

主要内容为：

(1) 成立标准编制组，查阅国内外关于环境空气中多溴二苯醚的文献资料，确定本项目的研究内容、技术路线及关键环节，编写开题论证报告。

(2) 组织专家论证，确定技术路线，实验方案和研究内容。

(3) 方法开发和研究工作。研究内容主要包括：

a, 环境空气样品的采集：样品的采样效率是获得准确数据的前提保障。使用大流量采样器，采用石英纤维滤膜和聚氨酯泡沫（PUF），在一定的时间内采集大气样品中的颗粒相和气相的 PBDEs，研究其穿透效率，确定实际采样时的采样体积。

b, 样品提取条件：选择加速溶剂提取时的提取溶剂和提取温度。

c, 净化方式：参考 EPA1668 和 EPA1614，选择复合硅胶柱，从下至上依次为 1 g 活化硅胶、4 g 碱性硅胶、1 g 活化硅胶、8 g 酸性硅胶和 2 g 活化硅胶，1 cm 高度的无水硫酸钠。通过比较不同的淋洗条件选择合适的洗脱溶剂和洗脱体积，得到最佳优化条件，获得较好的回收率。

d, 仪器分析条件的确定：根据 EPA1614、ISO 22032-2006 以及国内外文献，选择合适的色谱柱、优化升温程序以及质谱参数，得到最佳的分离和定性定量条件。

e, 质量保证和质量控制措施研究：空白实验、方法检出限确定、提取内标回收率结果。

f, 性能评价：通过收集汇总并分析各验证单位的相关数据，给出检出限、精密度和准确度等相关指标。

(4) 编写标准的征求意见稿和编制说明。

(5) 对征求的意见进行汇总，编制标准的送审稿和编制说明。

(6) 送审稿经审查合格后，提交标准的报批稿和编制说明。

(7) 报批稿经审查合格后发布。

5 方法研究报告

5.1 方法研究目标

本标准规定了测定环境空气中二溴二苯醚至十溴二苯醚的方法，采用同位素稀释/高分辨气相色谱-高分辨质谱法对分析物进行定性定量，主要分析物为历史上曾经使用的四溴二苯醚和五溴二苯醚、六溴二苯醚和七溴二苯醚以及十溴二苯醚中含有的 26 种多溴二苯醚，具体化合物名称见表 5-1 中的天然化合物。其中 POPs 全球监测计划导则中规定的必测化合物 BDE47, 99, 153, 154, 175/183；选测化合物 BDE17, 28, 100；以及国内生产量较大的 BDE209 为特别关注化合物。

目前，现行的大气质量标准《环境空气质量标准》（GB 3095-2012）及排放标准《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996）中均未规定环境空气中多溴二苯醚的浓度限值和排放要求。在相关文献以及履约监测中，测得的环境空气多溴二苯醚的浓度大约在 10^{-2} ~几十个 pg/m^3 之间，本方法应能满足我国生态环境保护监测工作的需求。其他多溴二苯醚同类物经过方法性能测试后可以参照执行。

表 5-1 多溴二苯醚一览表

化合物名称	英文名称	化学登记号	分子式	分子量
2,4-二溴二苯醚	2,4-DiBDE	147217-71-8	C ₁₂ H ₈ OBr ₂	326.0199
4,4'-二溴二苯醚	4,4'-DiBDE	2050-47-7	C ₁₂ H ₈ OBr ₂	326.0199
2,2',4-三溴二苯醚	2,2',4-TriBDE	147217-75-2	C ₁₂ H ₇ OBr ₃	403.9934
2,4,4'-三溴二苯醚	2,4,4'-TriBDE	41318-75-6	C ₁₂ H ₆ OBr ₄	481.9669
2,2',4,4'-四溴二苯醚	2,2',4,4'-TeraBDE	5436-43-1	C ₁₂ H ₆ OBr ₄	481.9669
2,2',4,5'-四溴二苯醚	2,2',4,5'-TeraBDE	243982-82-3	C ₁₂ H ₆ OBr ₄	481.9669
2,3',4,4'-四溴二苯醚	2,3',4,4'-TeraBDE	189084-61-5	C ₁₂ H ₆ OBr ₄	481.9669
2,3',4',6-四溴二苯醚	2,3',4',6-TeraBDE	189084-62-6	C ₁₂ H ₆ OBr ₄	481.9669
3,3',4,4'-四溴二苯醚	3,3',4,4'-TeraBDE	93703-48-1	C ₁₂ H ₆ OBr ₄	481.9669
2,2',3,4,4'-五溴二苯醚	2,2',3,4,4'-PentaBDE	182346-21-0	C ₁₂ H ₅ OBr ₅	559.9404
2,2',4,4',5-五溴二苯醚	2,2',4,4',5-PentaBDE	60348-60-9	C ₁₂ H ₅ OBr ₅	559.9404
2,2',4,4',6-五溴二苯醚	2,2',4,4',6-PentaBDE	189084-64-8	C ₁₂ H ₅ OBr ₅	559.9404
2,3',4,4',6-五溴二苯醚	2,3',4,4',6-PentaBDE	189084-66-0	C ₁₂ H ₅ OBr ₅	559.9404
3,3',4,4',5-五溴二苯醚	3,3',4,4',5-PentaBDE	366791-32-4	C ₁₂ H ₅ OBr ₅	559.9404
2,2',3,4,4',5'-六溴二苯醚	2,2',3,4,4',5'-HexaBDE	182677-30-1	C ₁₂ H ₄ OBr ₆	637.9139
2,2',4,4',5,5'-六溴二苯醚	2,2',4,4',5,5'-HexaBDE	68631-49-2	C ₁₂ H ₄ OBr ₆	637.9139
2,2',4,4',5,6'-六溴二苯醚	2,2',4,4',5,6'-HexaBDE	207122-15-4	C ₁₂ H ₄ OBr ₆	637.9139
2,3,3',4,4',5-六溴二苯醚	2,3,3',4,4',5-HexaBDE	405237-85-6	C ₁₂ H ₄ OBr ₆	637.9139
2,2',3,4,4',5',6-七溴二苯醚	2,2',3,4,4',5',6-HeptaBDE	207122-16-5	C ₁₂ H ₃ OBr ₇	715.8874
2,2',3,4,4',6,6'-七溴二苯醚	2,2',3,4,4',6,6'-HeptaBDE	117948-63-7	C ₁₂ H ₃ OBr ₇	715.8874
2,3,3',4,4',5',6-七溴二苯醚	2,3,3',4,4',5',6-HeptaBDE	446255-30-7	C ₁₂ H ₃ OBr ₇	715.8874
2,2',3,3',4,4',5,6'-八溴二苯醚	2,2',3,3',4,4',5,6'-OctaBDE	446255-39-6	C ₁₂ H ₂ OBr ₈	793.8609
2,2',3,3',4,4',6,6'-八溴二苯醚	2,2',3,3',4,4',6,6'-OctaBDE	117964-21-3	C ₁₂ H ₂ OBr ₈	793.8609
2,2',3,3',4,4',5,5,6'-九溴二苯醚	2,2',3,3',4,4',5,5,6'-NonaBDE	63387-28-0	C ₁₂ HOBBr ₉	871.8344
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-九溴二苯醚	2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NonaBDE	437701-79-6	C ₁₂ HOBBr ₉	871.8344
十溴二苯醚	DecaBDE	1163-19-5	C ₁₂ OBr ₁₀	949.8079

5.2 方法原理

本方法利用主动采样器将环境空气气相和颗粒物中的多溴二苯醚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、净化后得到上机样品，向上机样品中加入同位素标记的进样内标，利用高分辨气相色谱-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，采用同位素稀释法定量。

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的优级纯试剂，实验用水为新制备的纯水。

5.3.1 丙酮（C₃H₆O）：农残级。

- 5.3.2 正己烷 (C₆H₁₄): 农残级。
- 5.3.3 二氯甲烷 (CH₂Cl₂): 农残级。
- 5.3.4 壬烷 (C₉H₂₀): 农残级。
- 5.3.5 硫酸 (H₂SO₄): ρ=1.84 g/cm³。
- 5.3.6 氢氧化钠 (NaOH): 密封保存于干燥器中。
- 5.3.7 无水硫酸钠 (Na₂SO₄): 在马弗炉中400℃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。
- 5.3.8 正己烷-二氯甲烷混合溶剂: 1+1。
正己烷和二氯甲烷按1: 1体积比混合, 临用现配。
- 5.3.9 氢氧化钠溶液: c(NaOH)=1 mol/L。
称取1.2 g氢氧化钠于烧杯中, 加水溶解并定容至30 ml, 混匀, 临用现配。
- 5.3.10 提取内标: 多溴二苯醚内标物质 (溶液), 一般选取¹³C标记的多溴二苯醚作为提取内标, 化合物名称及方法开发中的添加量见表5-2。可直接购买市售有证标准物质 (溶液), 与BDE-CVS-G配套的MBDE-MXG, 与BDE-CVS-E配套的提取内标为MBDE-MXE, 见表5-2。

表 5-2 BDE 提取内标化合物名称和添加量

IUPACNo.	化合物名称	添加量 ng	MBDE-MXE	MBDE-MXG
15L	¹³ C-4,4'-二溴二苯醚	1	√	√
28L	¹³ C-2,4,4'-三溴二苯醚	1	√	√
47L	¹³ C-2,2',4,4'-四溴二苯醚	1	√	√
99L	¹³ C-2,2',4,4',5-五溴二苯醚	1	√	√
100L	¹³ C-2,2',4,4',6-五溴二苯醚	1	-	√
126L	¹³ C-3,3',4,4',5-五溴二苯醚	1	-	√
153L	¹³ C-2,2',4,4',5,5'-六溴二苯醚	2	√	√
154L	¹³ C-2,2',4,4',5,6'-六溴二苯醚	2	√	√
183L	2,2',3,4,4',5',6-七溴二苯醚	2	√	√
197L	¹³ C-2,2',3,3',4,4',6,6'-八溴二苯醚	2	√	√
207L	¹³ C-2,2',3,3',4,4',5,6,6'-九溴二苯醚	5	√	√
209L	¹³ C-十溴二苯醚	5	√	√

注: -为不含此项内容, 下同。

- 5.3.11 进样内标: 多溴二苯醚内标物质 (溶液), 一般选择¹³C标记的多溴二苯醚作为进样内标, 化合物名称及方法开发中的添加量见表5-3。可直接购买市售有证标准物质 (溶液), 与BDE-CVS-G配套的MBDE-ISS-G, 与BDE-CVS-E配套的为MBDE-ISS-E, 见表5-3。

表 5-3 BDE 进样内标化合物名称和添加量

IUPACNo.	化合物名称	浓度 ng/ml	MBDE-ISS-E	MBDE-ISS-G
79L	¹³ C-3,3',4,5'-四溴二苯醚	1	-	√
138L	¹³ C-2,2',3,4,4',5'-六溴二苯醚	2	√	√
206L	¹³ C-2,2',3,3',4,4',5,5,6'-九溴二苯醚	5	-	√

5.3.12 多溴二苯醚标准溶液: 指用壬烷或其它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, 包括5种质量浓度梯度, 见表5-4。可直接购买市售有证标准物质(溶液)。在方法开发前期, 本实验选取的标准溶液为市售威灵顿生产的BDE-CVS-E; 后期选取威灵顿新产品BDE-CVS-G。两者天然目标物相同; 不同的是, BDE-CVS-E的提取内标中无¹³C-BDE100和¹³C-BDE126, 进样内标无¹³C-BDE79和¹³C-BDE206。

表 5-4 标准溶液质量浓度序列举例

IUPACNo.	化合物名称	质量浓度/(ng/ml)				
		CS1	CS2	CS3	CS4	CS5
目标物						
7	2,4-二溴二苯醚	1.0	5.0	20	100	400
15	4,4'-二溴二苯醚	1.0	5.0	20	100	400
17	2,2',4-三溴二苯醚	0.96	4.8	19.2	96	384
28	2,4,4'-三溴二苯醚	1.0	5.0	20	100	400
47	2,2',4,4'-四溴二苯醚	1.0	5.0	20	100	400
49	2,2',4,5'-四溴二苯醚	1.0	5.0	20	100	400
66	2,3',4,4'-四溴二苯醚	1.0	5.0	20	100	400
71	2,3',4',6-四溴二苯醚	1.0	5.0	20	100	400
77	3,3',4,4'-四溴二苯醚	1.0	5.0	20	100	400
85	2,2',3,4,4'-五溴二苯醚	1.0	5.0	20	100	400
99	2,2',4,4',5-五溴二苯醚	1.0	5.0	20	100	400
100	2,2',4,4',6-五溴二苯醚	1.0	5.0	20	100	400
119	2,3',4,4',6-五溴二苯醚	1.0	5.0	20	100	400
126	3,3',4,4',5-五溴二苯醚	1.0	5.0	20	100	400
138	2,2',3,4,4',5'-六溴二苯醚	2.0	10	40	200	800
153	2,2',4,4',5,5'-六溴二苯醚	2.0	10	40	200	800
154	2,2',4,4',5,6'-六溴二苯醚	2.0	10	40	200	800
156	2,3,3',4,4',5-六溴二苯醚	2.0	10	40	200	800
183	2,2',3,4,4',5',6-七溴二苯醚	2.0	10	40	200	800
184	2,2',3,4,4',6,6'-七溴二苯醚	2.0	10	40	200	800
191	2,3,3',4,4',5',6-七溴二苯醚	2.0	10	40	200	800
196	2,2',3,3',4,4',5,6'-八溴二苯醚	2.0	10	40	200	800
197	2,2',3,3',4,4',6,6'-八溴二苯醚	2.0	10	40	200	800
206	2,2',3,3',4,4',5,5,6'-九溴二苯醚	5.0	25	100	500	2000
207	2,2',3,3',4,4',5,6,6'-九溴二苯醚	5.0	25	100	500	2000
209	十溴二苯醚	5.0	25	100	500	2000
提取内标						
15L	¹³ C-4,4'-二溴二苯醚	100	100	100	100	100
28L	¹³ C-2,4,4'-三溴二苯醚	100	100	100	100	100
47L	¹³ C-2,2',4,4'-四溴二苯醚	100	100	100	100	100
99L	¹³ C-2,2',4,4',5-五溴二苯醚	100	100	100	100	100

IUPACNo.	化合物名称	质量浓度/ (ng/ml)				
		CS1	CS2	CS3	CS4	CS5
100L	¹³ C-2,2',4,4',6-五溴二苯醚	100	100	100	100	100
126L	¹³ C-3,3',4,4',5-五溴二苯醚	100	100	100	100	100
153L	¹³ C-2,2',4,4',5,5'-六溴二苯醚	200	200	200	200	200
154L	¹³ C-2,2',4,4',5,6'-六溴二苯醚	200	200	200	200	200
183L	2,2',3,4,4',5',6-七溴二苯醚	200	200	200	200	200
197L	¹³ C-2,2',3,3',4,4',6,6'-八溴二苯醚	200	200	200	200	200
207L	¹³ C-2,2',3,3',4,4',5,6,6'-九溴二苯醚	500	500	500	500	500
209L	¹³ C-十溴二苯醚	500	500	500	500	500
进样内标						
79L	¹³ C-3,3',4,5'-四溴二苯醚	100	100	100	100	100
138L	¹³ C-2,2',3,4,4',5'-六溴二苯醚	200	200	200	200	200
206L	¹³ C-2,2',3,3',4,4',5,5,6'-九溴二苯醚	500	500	500	500	500

注：CS，校准标准溶液（calibration standard）。

5.3.13 硅胶：层析柱用硅胶，粒径0.063 mm~0.100 mm（155目~230目），550℃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。

5.3.14 44%酸性硅胶：于烧瓶中称取56 g活化硅胶，用滴管逐滴加入44 g硫酸并不断摇动硅胶，将烧瓶加塞后振荡至硅胶呈均匀流动状态，密封保存于干燥器中备用，临用现配。

5.3.15 1.2%碱性硅胶：于烧瓶中称取100 g活化硅胶，用滴管逐滴加入30 g氢氧化钠溶液并不断摇动硅胶，将烧瓶加塞后振荡至硅胶呈均匀流动状态，密封保存于干燥器中备用，临用现配。

5.3.16 复合硅胶柱：在填充柱底部填充玻璃棉，然后从下至上依次填充1 g硅胶、4 g 1.2%碱性硅胶、1 g硅胶、8 g 44%酸性硅胶、2 g活化硅胶和1 cm高度的无水硫酸钠。也可直接购买商品柱。

5.3.17 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%。使用前用铝箔包好，置于马弗炉中400℃烘烤5 h。冷却至室温后，放入真空干燥箱中真空保存。

5.3.18 聚氨酯泡沫（PUF）：密度为28 mg/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次以上，沥干水分后，放入烘箱中鼓风除水，然后采用下述方法对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（5.3.8）回流提取16 h，每小时回流3次~4次。清洗后的PUF置于真空干燥箱中50℃真空加热至溶剂完全挥发，而后置于真空干燥箱中真空保存。

加速溶剂萃取清洗：提取溶剂，正己烷-二氯甲烷混合溶剂（5.3.8）；提取温度，100℃；加热时间，5 min；静态提取时间，5 min；循环次数，3次；吹扫时间，120 s；淋洗体积，60%；提取压力，1500 psi。清洗后的PUF置于真空干燥箱中50℃真空加热至溶剂完全挥发，而后放在真空干燥箱中真空保存。

5.3.19 高纯氮气：纯度≥99.999%。

5.3.20 高纯氦气：纯度≥99.999%。

5.3.21 玻璃棉：使用前用二氯甲烷回流提取2 h~4 h，干燥后密封保存。或可直接购买硅烷化的商品玻璃棉，使用前用丙酮和正己烷淋洗。

5.4 仪器和设备

5.4.1 采样装置

5.4.1.1 采样器：满足HJ 691^[36]有关采样器的相关要求，具有自动累积采样体积、可根据气温和气压自动换算累计标况采样体积的功能，以及具有自动定时、断电再启和自动补偿由于电压波动、阻力变化引起的流量变化的功能。

履约监测是根据全球环境监测导则，利用主动采样器，以滤膜和PUF作为吸附介质，采集大气颗粒物和气相组分中的目标化合物。采样器结构见图5-1。各实验室可选择不同流量的采样器，进行样品采集效率试验后，进行样品采集。

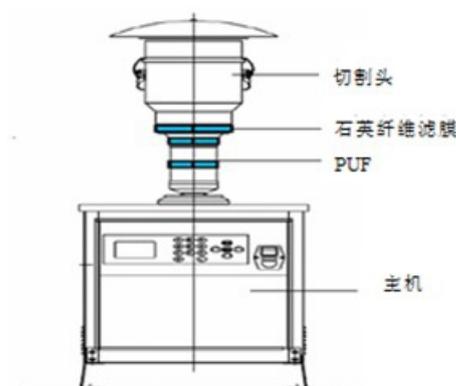
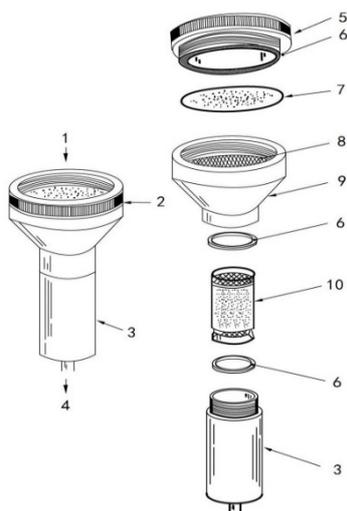


图5-1 环境空气PBDEs采样装置示意图

5.4.1.2 采样头：满足 HJ 691^[26]采样头的相关要求，主要由采样切割器、滤膜及滤膜支撑部分、装填吸附剂的采样筒、采样筒架及硅橡胶密封圈组成，详见图 5-2。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，采样筒底部有吸附剂固定网，采样筒内的吸附材料为 PUF。采样筒与滤膜支撑架之间，以及采样筒底部均有硅橡胶密封垫圈起密封作用。



1——气流入口；2——滤膜及滤膜支撑体；3——采样组合部分；4——气流出口；5——滤膜上压环；6——硅橡胶密封圈；7——滤膜；8——滤膜支撑网；9——滤膜支撑架；10——玻璃采样筒。

图 5-2 环境空气多溴二苯醚采样头结构示意图

5.4.2 前处理装置

5.4.2.1 索氏提取器、加速溶剂萃取装置或其他性能相当的提取装置。本标准方法开发中使用加速溶剂萃取。

5.4.2.2 带有加热功能的真空干燥箱（加热温度 50°C 以上）。

5.4.2.3 浓缩装置：旋转蒸发器、氮吹浓缩仪或K-D浓缩装置等。

5.4.2.4 填充柱：内径 $8\text{ mm}\sim 15\text{ mm}$ ，长 $200\text{ mm}\sim 300\text{ mm}$ 的玻璃填充柱管。本标准方法开发中使用内径 15 mm ，长 200 mm 或 300 mm 的玻璃填充柱管。

5.4.2.5 一般实验室常用仪器设备。

5.4.3 分析仪器

5.4.3.1 高分辨气相色谱

a) 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 。

b) 柱温箱：具有程序升温功能，可在 $50^{\circ}\text{C}\sim 350^{\circ}\text{C}$ 范围调节。

c) 色谱柱：石英毛细管柱，内径 $0.10\text{ mm}\sim 0.32\text{ mm}$ ，膜厚 $0.10\text{ }\mu\text{m}\sim 0.25\text{ }\mu\text{m}$ ，柱长 $15\text{ m}\sim 30\text{ m}$ 。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。

d) 载气：高纯氦气。

5.4.3.2 高分辨质谱仪

a) 具有气质联机接口。

b) 具有电子轰击离子源，电子能量可在 $25\text{ eV}\sim 70\text{ eV}$ 范围调节。

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

d) 静态分辨率大于 8000 （ 10% 峰谷定义，下同）并至少可稳定 24 h 以上。

e) 数据处理系统：能够实时采集、记录及存储质谱数据。

本实验选用仪器型号为Agilent 7890A/Waters Autospec Premier。

5.5 样品

5.5.1 样品的采集

按 HJ 194^[35]和 HJ 691^[36]要求采样, 应对采样现场的气温、气压、风速、风向等气象参数进行测定, 并对采样过程中的技术参数进行记录。采样前确认石英/玻璃纤维滤膜无破损后用镊子轻轻夹住滤膜边缘安装在滤膜支撑网上, 将装有 PUF 的玻璃采样筒安装到采样组合部分, 按图 5-2 依次安装采样头, 然后将采样头安装在采样器上并确保仪器稳固。每次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。采样结束后, 关闭电源, 卸下采样头, 将采样头带到干净、无污染和避光的地方, 取下滤膜, 将样品向里对折, 将玻璃采样筒从采样头取出, 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。

需要指出的是, 不同溴代水平的PBDEs的气-粒分布特征略有不同。低溴代PBDEs具有较高的饱和蒸气压, 多分布在气相中; 高溴代PBDEs的饱和蒸气压较低, 多分布在颗粒相中。随着溴代数目的增加, PBDEs在颗粒相中的比例逐渐增加^[37]。Chen等^[38]研究发现三溴代BDE(BDE-28)大部分存在于气相中(96%~98%), 四至七溴代BDEs在气相和颗粒相中均存在, 而十溴代BDE(BDE-209)只存在于颗粒相中。对我国的城市和背景/乡村地区环境空气研究显示, 城市地区大气中的PBDEs多数存在于颗粒相中, 秋、冬季总量高于春、夏季; 背景点大气中的PBDEs主要存在于气相中, 春、夏季总量高于秋、冬季; 分析物涉及三溴二苯醚至十溴二苯醚^[39]。蒋欣慰等^[40]发现办公场所室内空气中PBDEs气相和颗粒相总浓度范围为40.66 pg/m³~141.00 pg/m³, 气相浓度是颗粒相的1.34倍, 占总浓度的57.1%, BDE-28、BDE-47、BDE-99主要存在于气相中, BDE-153、BDE-183主要存在于颗粒相中。

因此, 在评价 PBDEs 的实际污染水平时, 需要同时采集气相和颗粒相中 PBDEs。

5.5.2 样品的保存

文献报道指出, 大气中 PBDEs 的半衰期为 1.4~4.0 年^[26,41]。由此可以推断, 样品密封冷冻保存后, 其中的分析物浓度在一年内不会产生变化。国内外相关标准对样品的保存温度和保存时间见表 5-5。从表中可见, EPA1614 的样品保存时间最长, SC/T 9420-2015 样品保存时间最短; 样品均需低温保存。

表 5-5 国内外相关标准对样品的保存温度和保存时间

	保存温度	保存时间
EPA1614	水样小于 6℃ 保存; 固体和生物小于 -10℃ 保存	样品和提取液可保存 1 年
ISO 22032-2006	密封、冷藏、避光	无要求
EPA527	低于 6℃ 保存	14 天内提取, 28 天内分析
SC/T 9420-2015	水样置于棕色玻璃瓶中, 在 0~5℃ 条件下避光保存。	水样一周内完成分析, 底泥一个月内存完成分析。 水样和底泥样品制备之后须在 24 h 内完成提取
HJ 909-2017	4℃ 保存	14 d 内完成萃取

因此，本标准规定对于环境空气样品也需低温保存，建议小于-10℃。鉴于表 5-5 中不同的保存时间，编制组对原始样品和提取溶液分别做了保存实验。编制组同时采集了 6 个环境空气样品，对不同保存时间样品浓度的变化进行观察。表 5-6 是编制组获得的原始样品中目标物浓度随保存天数的变化情况。可以发现，直至 180 天，样品中 PBDEs 的浓度变化不大，0 天样品与其他保存天数的样品之间的拟合曲线斜率接近 1，截距接近 0，相关性接近于 1，t 检验的显著性水平远大于 0.05，说明不同保存天数下样品之间无显著性差异，样品之间的平行性极高。因此可以得出原始样品保存 180 天，其中的 PBDEs 浓度也不会发生变化。

表 5-6 原始样品中目标物浓度随保存天数样品浓度的变化情况

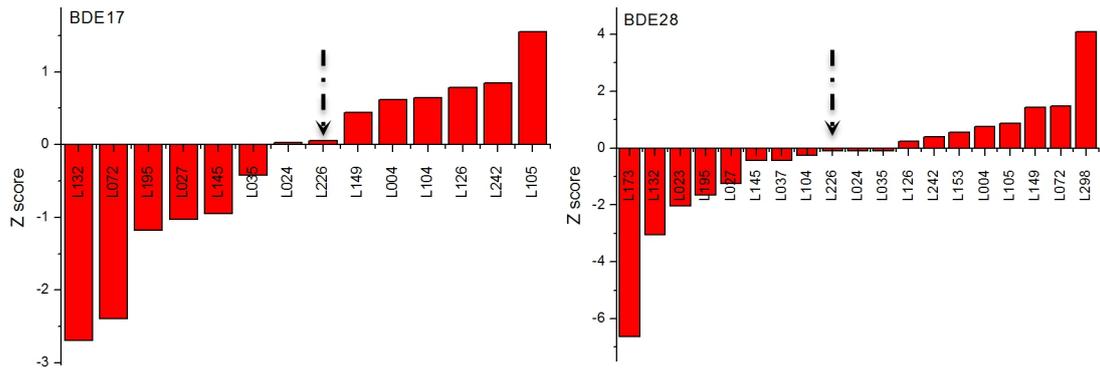
IUPAC	0 天	0 天平行	7 天	15 天	45 天	180 天
No.	pg/m ³					
7	0.39	0.35	0.46	0.64	0.63	0.82
15	1.36	1.34	1.11	1.51	1.77	1.57
17	1.03	1.24	1.14	1.14	1.01	0.62
28	1.59	1.73	1.48	1.56	1.76	1.58
47	1.33	1.53	1.29	1.38	1.36	1.34
49	0.14	0.15	0.12	0.17	0.14	0.19
66	0.41	0.48	0.35	0.36	0.45	0.37
71	0.83	0.94	0.83	0.77	0.78	0.69
77	0.04	0.06	0.07	0.06	0.06	0.08
85	nd	nd	nd	nd	nd	nd
99	0.45	0.43	0.42	0.44	0.41	0.38
100	0.17	0.16	0.13	0.18	0.24	0.14
119	0.16	0.21	0.16	0.16	0.20	0.14
126	nd	nd	nd	nd	nd	nd
138	0.03	0.03	0.03	0.02	0.05	0.03
153	0.11	0.12	0.12	0.11	0.10	0.10
154	nd	nd	nd	nd	nd	nd
156	0.25	0.28	0.27	0.29	0.24	0.23
183	0.21	0.24	0.21	0.26	0.22	0.23
184	nd	nd	nd	nd	nd	0.03
191	nd	nd	nd	nd	nd	nd
196	0.20	0.23	0.23	0.25	0.19	0.25
197	0.12	0.15	0.14	0.13	0.14	0.15
206	0.85	0.98	0.72	0.79	0.81	0.94
207	0.79	0.57	0.63	0.71	0.68	0.67
209	11.7	13.3	13.3	14.5	13.6	15.9

拟合趋势线		$y=1.1364x-0.0$	$y=1.1384x-0.0$	$y=1.2349x-0.0$	$y=1.1626x-0.0$	$y=1.3598x-0.0$
		309	956	937	442	1761
相关性 r^2		0.99898	0.99781	0.99804	0.99840	0.9949
t 检验		0.891	0.951	0.859	0.880	0.870

通过参加第四次联合国环境规划署（UNEP）组织的持久性有机污染物双年度全球实验室间的比对，考察了环境空气样品提取溶液的可保存时长。从组织方提取样品至本实验室对比对溶液的分析，两者之间相隔至少 7 个月。本实验室在全球 22 家实验室中，比对结果 Z 值均为“满意”且|Z|值均小于 0.8（见表 5-7），得到的数据处于所有提交比对结果实验室的居中位置（图 5-3，实验室编码 L226）。上述结果表明保存 7 个月的提取液中分析物应未产生变化，本方法能有效净化分析环境空气中的 PBDEs。

表 5-7 本实验室在 2018 年 UNEP 大气中 PBDEs 能力验证结果

化合物	Z 比分数
BDE 17	0.05
BDE 28	- 0.10
BDE 47	- 0.37
BDE 99	- 0.27
BDE 100	- 0.75
BDE 153	- 0.01
BDE 154	- 0.26
BDE 183	- 0.60
BDE 209	- 0.60
Sum PBDE Lower Bound (ND=0)	0.08
Sum PBDE Upper Bound (ND=LOD)	- 0.67



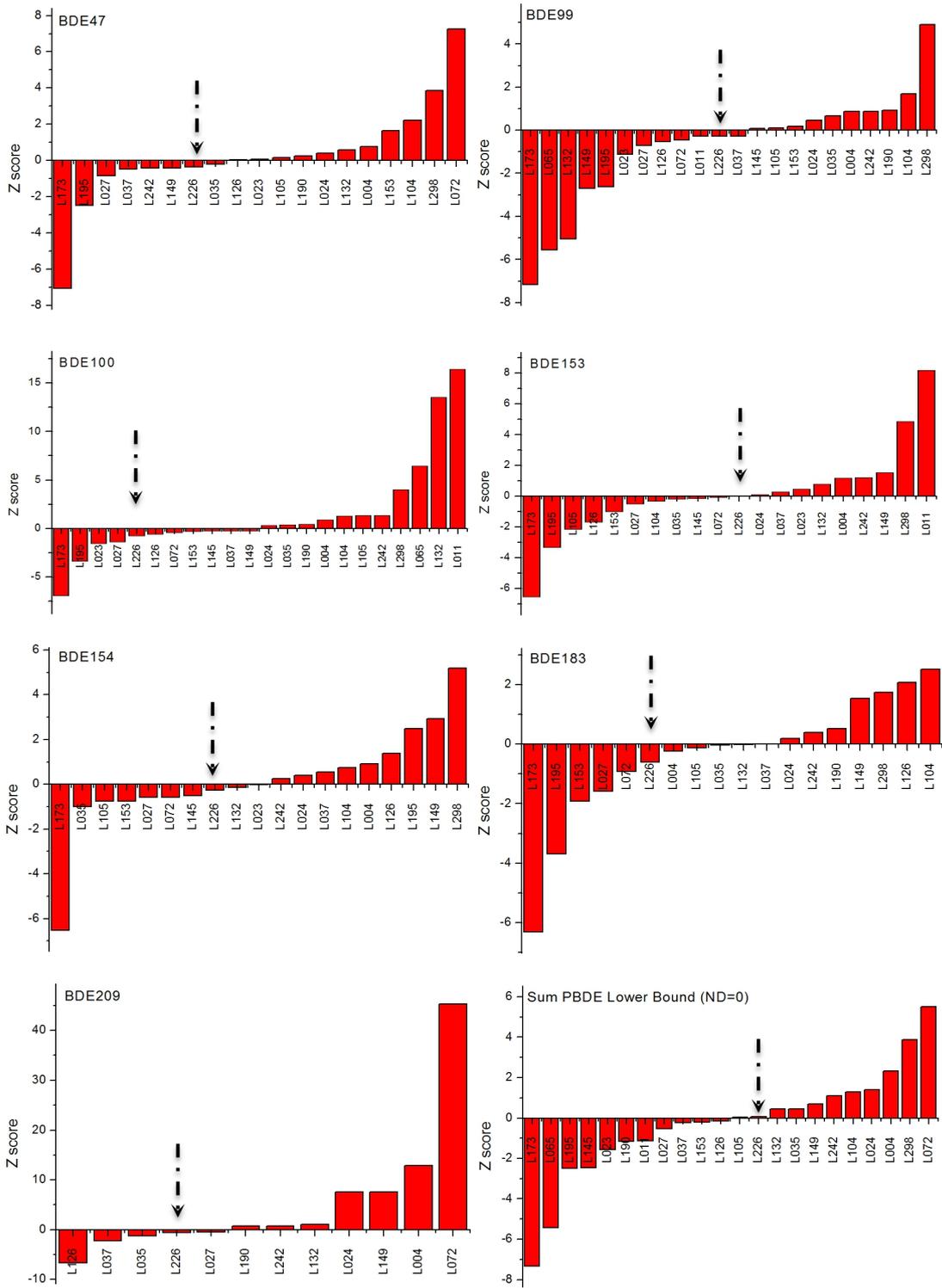


图 5-3 第四次 UNEP 双年度全球实验室间的 PBDEs 比对参加实验室 Z 比分数分布图

综上，参考 EPA1614，本编制组认为 PBDEs 的原始样品和提取液至少可以保存 1 年。

5.5.3 样品采集效率试验

由于各类有机物在大气中的浓度不一致，如果采集大气有机物的吸附介质吸附容量不够，

有可能产生穿透现象，不能在采样期间全部采集所要分析的目标物。因此样品采集时，需评价采样介质对目标化合物的采集效率，以确定采用的吸附介质在设定流量、设定时间内能否全部采集大气中的目标物。本方法开发中考察了化合物在吸附介质上的吸附效率和动态保留率。

在玻璃采样筒中放置两块清洗干净的TE-1011 PUF，直径64 mm、高51 mm、密度为28 mg/cm³。上层PUF标记为A，下层PUF标记为B，进行BDEs的穿透效率试验。在采样过程中，为防止滤膜过载，中间进行了一次滤膜更换，共采集6个样品。穿透率计算见式（1）：

$$\text{穿透率} = \text{PUF B中PBDEs的含量} / (\text{滤膜} + \text{PUF A} + \text{PUF B}) \text{的PBDEs的含量} \times 100\% \quad (1)$$

表5-8为实际环境空气样品PBDEs的穿透率。从中可见，采样体积在260 m³-1000 m³之间。93%的化合物穿透率小于5%；最大穿透率为3号样品的BDE207，为18.8%；在采样体积1000 m³下，穿透率均小于10%。美国EPA TO-17针对挥发性有机污染物的穿透试验指出，要求化合物的穿透率一般小于5%^[42]；Sheng等^[43]在对有机氯和多氯联苯的研究时指出，穿透率小于30%的情况下，吸附介质能很好的采集目标化合物。本方法PBDEs的穿透率整体上优于Sheng等^[43]的研究结果，因此，滤膜有效截留颗粒时，1块PUF能够有效的吸附1000 m³（标准状态）空气中的PBDEs。若采用2块PUF时，滤膜有效截留颗粒时，采样体积建议为不大于2000 m³（标准状态）。

表5-8 PBDE的穿透率（%）

IUPAC No.	采样体积 (m ³)				
	1	2	3	4	5
	551.1	284.75	262.56	988.1	990.2
7	0	7.19	1.07	1.80	0.44
15	1.27	0.89	0.86	2.26	0.26
17	0.38	0.48	0.51	1.19	0.03
28	0.42	0.36	0.32	1.69	0.03
47	1.91	0.82	1.11	2.57	0.01
49	0.19	0.20	0.27	2.17	0.02
66	0.27	0.16	0.21	1.95	0.03
71	0.11	0.14	0.24	3.82	0.27
77	0.38	0.25	7.74	1.74	0.06
85	1.98	1.26	1.06	2.37	0.57
99	2.50	1.21	0.76	1.67	0.03
100	1.30	2.33	1.07	1.59	0.09
119	0.32	0.08	0.18	0.69	0.07
126	n.d.	0	17.1	7.31	15.7
138	0.94	0.82	1.04	3.06	0.40
153	1.74	0.33	0.35	1.07	0.11
154	0.42	0.40	0.45	0.71	0.06
156	n.d.	1.26	n.d.	n.d.	nd
183	0.43	0.12	0.25	0.24	0.08

184	0.59	0.49	0.96	0.84	0.49
191	n.d.	n.d.	7.92	0.00	0.45
196	0.55	0.33	2.49	0.62	0.24
197	0.41	0.36	6.68	0.62	0.57
206	1.49	0.87	4.57	0.52	0.51
207	1.23	1.18	18.8	1.27	0.43
209	6.46	1.48	0	0.90	0.21
n.d.: 表示PUF A和PUF B均未检出该化合物					

此外, 根据2.1.4的讨论, 可以得知目前我国污染地区大气中PBDEs单体浓度水平一般在几十~几百 pg/m^3 左右, 因此也须考察污染地区大气中采样介质的采集效率。编制组采用1张滤膜和2块PUF, 同时采集了4个约1000 m^3 大气样品, 其中第一个样品未添加天然的PBDEs, 作为环境空气中目标化合物的本底值; 第二个在PUF A上添加如表5-9所列的PBDEs的含量, 模拟中度污染情况下采样介质对大气中PBDEs动态保留率; 第三个添加量同第二个, 同时考察中等污染浓度下采样介质的动态保留率和1块PUF的穿透率; 第四个添加量见表5-9最后一列, 同时考察重度污染条件下采样介质的动态保留率和1块PUF的穿透率。同样在采样过程中更换了一次滤膜。动态保留率计算见式(2)。

动态保留率 = (采样后, 在加标采样介质中 PBDE 的量 - 采样后, 在未加标采样介质中 PBDE 的量) / 加到采样介质上的 PBDE 的量 $\times 100\%$ (2)

另外, 在污染场地模拟实验中, 根据样品中分析物浓度, 为避免样品溶液浓度超出标准曲线范围, 最终定容体积为 100 μL ; 提取内标和进样内标添加量适当增加 (见表 5-10), 以接近天然分析物浓度和标准曲线中相应化合物的浓度, 增加定量的准确性。表 5-9 为污染场地模拟实验结果。从中可以看出, 在大气中 PBDEs 中等污染浓度和重度污染浓度条件下, 1 块 PUF 的穿透率达到了 13.6%~63.2%; 而采用 2 块 PUF 的动态保留率在 56.9%~113%之间 (绝大部分处于 80%~105%), 符合 HJ 691 规定的 50%~150%。因此, 可以得出, 滤膜有效截留颗粒时, 2 块 PUF 完全能够采集 1000 m^3 (标准状态) 污染大气中的 PBDEs。

表5-9 中高等浓度下PBDEs动态保留效率和穿透率 (%)

样品名称	环境空气	中等浓度添加 1		中等浓度添加 2			高等浓度添加		
		添加量 (ng)	动态保留率	添加量 (ng)	动态保留率	穿透率	添加量 (ng)	动态保留率	穿透效率
采样体积 (m^3)	994.114	873.151		935.664			927.575		
	pg/m^3								
7	0.47	20	78.3	20	83.4	56.9	40	59.6	63.2
15	1.17	20	89.3	20	102	45.3	40	89.2	37.4
17	0.49	20	83.0	20	91.5	33.1	40	79.0	22.0
28	0.64	20	85.3	20	94.0	34.0	40	83.3	20.7
47	0.88	20	89.2	20	99.2	31.0	40	85.5	17.7

样品名称	环境空气	中等浓度添加 1		中等浓度添加 2			高等浓度添加		
采样体积 (m ³)	994.114	873.151		935.664			927.575		
	pg/m ³	添加量 (ng)	动态保留率	添加量 (ng)	动态保留率	穿透率	添加量 (ng)	动态保留率	穿透效率
49	0.59	20	86.1	20	100	32.8	40	85.8	19.1
66	0.45	20	100	20	105	30.9	40	88.0	17.9
71	0.09	20	75.6	20	83.2	40.6	40	69.8	23.5
77	0.26	20	106	20	113	29.9	40	101	16.3
85	0.11	20	64.3	20	73.4	42.9	40	56.9	26.2
99	0.95	20	87.0	20	87.1	32.4	40	82.8	17.5
100	0.23	20	85.3	20	87.7	33.4	40	81.3	17.5
119	0.35	20	98.3	20	95.7	30.9	40	90.2	16.1
126	0.12	20	98.2	20	94.8	32.8	40	82.5	17.2
138	0.55	40	106	40	102	25.5	80	95.8	14.4
153	0.84	40	97.0	40	102	31.6	80	91.1	17.2
154	1.03	40	91.4	40	95.3	32.2	80	89.0	17.4
156	0.30	40	85.7	40	80.6	29.1	80	80.6	17.0
183	1.65	40	87.9	40	93.5	31.8	80	85.6	18.7
184	0.53	40	92.2	40	102	34.9	80	89.6	19.9
191	0.41	40	88.1	40	86.8	31.8	80	85.9	18.4
196	0.76	40	103	40	104	26.9	80	104	13.6
197	0.66	40	86.9	40	83.7	31.4	80	86.3	15.4
206	1.75	100	88.4	100	95.7	30.7	200	71.4	18.3
207	1.66	100	99.6	100	98.0	30.5	200	86.9	16.0
209	25.8	100	87.9	100	96.4	25.3	200	87.3	15.0

表5-10 模拟实验样品提取内标和进样内标添加量

IUPAC No.	添加量
提取内标	
15L	3
28L	3
47L	3
99L	3
100L	3
126L	3
153L	6

154L	6
183L	6
197L	6
207L	15
209L	15
进样内标	
79L	3
138L	6
206L	15

5.6 分析步骤

5.6.1 色谱和质谱条件的选择

基于 EPA1614 方法, 对各溴代水平多溴二苯醚在高分辨气相色谱-高分辨质谱上进行了时间窗口划分及质荷比 (m/z) 的选择 (见表 5-11 和表 5-12)。与 EPA1614 方法不同的是, 从五溴代开始, 选择分析物脱掉两个溴离子的质荷比。主要原因为: 一是针对高溴代二苯醚, 脱掉两个溴离子的质荷比丰度最强。二是适合全氟代煤油 (PFK) 离子的锁定。因为在每个时间窗口内, 需要 PFK 的碎片离子对质量轴进行锁定, 才能准确分析该时间窗口内的分析物。选择的 PFK 碎片离子接近或在该时间窗口设定的分析物质荷比范围内 (见表 5-11 和表 5-12)。若选择的分析物质荷比较高, 选择的 PFK 碎片离子质荷比也相应增大, 而 PFK 碎片离子超过 600 之后, 强度降低, 不利于质量轴的锁定, 从而导致无法检测分析物。同时, 为增加离子碎片的强度, 选择的离子源电子轰击能量为 35eV。

表 5-11 一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、 m/z 及检测物质信息

窗口; 溴代水平	m/z	m/z 类型	元素组成	化合物名称
1; Br-1,2	248.0464	M	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_9^{16}\text{O}^{79}\text{Br}$	MoBDE
	249.9814	M+2	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_9^{16}\text{O}^{81}\text{Br}$	MoBDE
	260.0872	M	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_9^{16}\text{O}^{79}\text{Br}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{MoBDE}$
	262.0222	M+2	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_9^{16}\text{O}^{81}\text{Br}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{MoBDE}$
	280.9824	锁定离子	$^{12}\text{C}_6\text{F}_{11}$	PFK
	326.0199	M	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_8^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_2$	DiBDE
	327.9549	M+2	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_8^{16}\text{O}^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}$	DiBDE
	338.0607	M	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_8^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_2$	$^{13}\text{C}_{12}\text{DiBDE}$
	339.9957	M+2	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_8^{16}\text{O}^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{DiBDE}$
2; Br-3,4	405.9284	M+2	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_7^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_2^{81}\text{Br}$	TriBDE
	407.8634	M+4	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_7^{16}\text{O}^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}_2$	TriBDE
	417.9692	M+2	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_7^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_2^{81}\text{Br}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{TriBDE}$

窗口；溴代水平	m/z	m/z 类型	元素组成	化合物名称
	419.9042	M+4	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_7^{16}\text{O}^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}_2$	$^{13}\text{C}_{12}\text{TriBDE}$
	442.9728	锁定离子	$^{12}\text{C}_{10}\text{F}_{17}$	PFK
	483.9019	M+2	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_6^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_3^{81}\text{Br}$	TetraBDE
	485.8369	M+4	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_6^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_2^{81}\text{Br}_2$	TetraBDE
	495.9427	M+2	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_6^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_3^{81}\text{Br}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{TetraBDE}$
	497.8777	M+4	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_6^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_2^{81}\text{Br}_2$	$^{13}\text{C}_{12}\text{TetraBDE}$
3； Br-5,6	403.9128	M-2Br+2	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_5^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_2^{81}\text{Br}$	PentaBDE
	405.8478	M-2Br+4	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_5^{16}\text{O}^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}_2$	PentaBDE
	415.9536	M-2Br+2	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_5^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_2^{81}\text{Br}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{PentaBDE}$
	417.8886	M-2Br+4	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_5^{16}\text{O}^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}_2$	$^{13}\text{C}_{12}\text{PentaBDE}$
	430.9728	锁定离子	$^{12}\text{C}_9\text{F}_{17}$	PFK
	481.8863	M-2Br+2	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_4^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_3^{81}\text{Br}$	HexaBDE
	483.8213	M-2Br+4	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_4^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_2^{81}\text{Br}_2$	HexaBDE
	493.9271	M-2Br+2	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_4^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_3^{81}\text{Br}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{HexaBDE}$
	495.8621	M-2Br+4	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_4^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_2^{81}\text{Br}_2$	$^{13}\text{C}_{12}\text{HexaBDE}$
4； Br-7	554.9664	锁定离子	$^{12}\text{C}_{13}\text{F}_{21}$	PFK
	561.7948	M-2Br+4	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_3^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_3^{81}\text{Br}_2$	HeptaBDE
	563.7298	M-2Br+6	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_3^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_2^{81}\text{Br}_3$	HeptaBDE
	573.8356	M-2Br+4	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_3^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_3^{81}\text{Br}_2$	$^{13}\text{C}_{12}\text{HeptaBDE}$
	575.7706	M-2Br+6	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_3^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_2^{81}\text{Br}_3$	$^{13}\text{C}_{12}\text{HeptaBDE}$

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 ：78.9813； ^{81}Br ：80.9163； ^{19}F ：18.9984，所用色谱柱为 DB-5 MS（30 m 长×0.25 mm 内径×0.10 μm 膜厚）

表 5-12 高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、m/z 及检测物质信息

窗口；溴代水平	m/z	m/z 类型	元素组成	化合物名称
1； Br-6	480.9696	锁定离子	$^{12}\text{C}_{10}\text{F}_{19}$	PFK
	493.9271	M-2Br+2	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_4^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_3^{81}\text{Br}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{HexaBDE}$
	495.8621	M-2Br+4	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_4^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_2^{81}\text{Br}_2$	$^{13}\text{C}_{12}\text{HexaBDE}$
2； Br-8	604.9632	锁定离子	$^{12}\text{C}_{14}\text{F}_{23}$	PFK
	639.7683	M-2Br+4	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_2^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_4^{81}\text{Br}_2$	OctaBDE
	641.7033	M-2Br+6	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_2^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_3^{81}\text{Br}_3$	OctaBDE
	651.8091	M-2Br+4	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_2^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_4^{81}\text{Br}_2$	$^{13}\text{C}_{12}\text{OctaBDE}$
	653.7441	M-2Br+6	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_2^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_3^{81}\text{Br}_3$	$^{13}\text{C}_{12}\text{OctaBDE}$
3； Br-9,10	716.9568	锁定离子	$^{12}\text{C}_{17}\text{F}_{27}$	PFK
	719.6768	M-2Br+6	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_4^{81}\text{Br}_3$	NonaBDE

	721.6118	M-2Br+8	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_3^{81}\text{Br}_4$	NonaBDE
	731.7176	M-2Br+6	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_4^{81}\text{Br}_3$	$^{13}\text{C}_{12}$ NonaBDE
	733.6526	M-2Br+8	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_3^{81}\text{Br}_4$	$^{13}\text{C}_{12}$ NonaBDE
	797.6503	M-2Br+6	$^{12}\text{C}_{12}^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_5^{81}\text{Br}_3$	DecaBDE
	799.5853	M-2Br+8	$^{12}\text{C}_{12}^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_4^{81}\text{Br}_4$	DecaBDE
	809.6911	M-2Br+6	$^{13}\text{C}_{12}^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_5^{81}\text{Br}_3$	$^{13}\text{C}_{12}$ DecaBDE
	811.6261	M-2Br+8	$^{13}\text{C}_{12}^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_4^{81}\text{Br}_4$	$^{13}\text{C}_{12}$ DecaBDE

注：所用色谱柱为 DB-5HT (15 m 长×0.25 mm 内径×0.10 μm 膜厚)，1 窗口为进样内标 ^{13}C -BDE138

为了更准确的对溴代化合物进行定性,需要监测各溴代水平化合物的两个质量碎片离子丰度比,监测值应与理论值大体一致,变化范围在±15%之内。因此我们根据自然界同位素丰度比 $^{79}\text{Br}: ^{81}\text{Br}=1.03$, 计算了各溴代水平质量碎片离子丰度比及 15% 的上限和下限 (见表 5-13)。

表 5-13 各溴代水平理论丰度比及质量控制限

	碎片类型比	理论比	QC 下限	QC 上限
1	M/(M+2)	1.03	0.88	1.18
2	M/(M+2)	0.52	0.44	0.60
3	(M+2)/(M+4)	1.03	0.88	1.18
4	(M+2)/(M+4)	0.70	0.60	0.81
5	(M-2Br+2)/(M-2Br+4)	1.03	0.88	1.18
6	(M-2Br+2)/(M-2Br+4)	0.70	0.60	0.81
7	(M-2Br+4)/(M-2Br+6)	1.03	0.88	1.18
8	(M-2Br+4)/(M-2Br+6)	0.77	0.65	0.89
9	(M-2Br+6)/(M-2Br+8)	1.03	0.88	1.18
10	(M-2Br+6)/(M-2Br+8)	0.82	0.70	0.94

由于溴代水平在八溴代及以上的多溴二苯醚容易降解,因此我们用 30 m 长×0.25 mm 内径×0.10 μm 膜厚 DB-5 色谱柱对一至七溴二苯醚进行分离,利用 15 m 长×0.25 mm 内径×0.10 μm 膜厚的 DB-5 色谱柱对八至十溴二苯醚进行分离。所分析的化合物及保留时间先后顺序见表 5-14。

表 5-14 PBDEs 在 DB-5 柱上的出峰顺序

窗口*	溴代水平	IUPAC No.
1; Br-1,2	1	3, 3L
	2	7
	2	15,15L
2; Br-3,4	3	17

	3	28,28L
	4	49
	4	71
	4	47,47L
	4	79L
	4	66
	4	77
3; Br-5,6	5	100,100L
	5	119
	5	99,99L
	5	85
	5	126
	6	154
	6	153,153L
	6	138,138L(进样标)
	6	156&169
4; Br-7	7	184
	7	183,183L
	7	191
5; Br-8,9,10*	8	197,197L
	8	196
	9	207,207L
	9	206,206L
	10	209,209L
*: 此为本方法分析物在 DB-5 30 米色谱柱上的窗口划分, 其中第五窗口为表 5-12 DB-5 15 米色谱柱的第二和第三窗口。		

对于一至七溴代二苯醚, 我们考察了DB-5MS柱及DB-5HT柱(均为30 m长×0.25 mm内径×0.10 μm膜厚)的PBDEs出峰情况。比较图5-4和图5-5, 可以得出一至七溴代二苯醚在DB-5MS柱上的信噪比明显高于DB-5HT柱, 如BDE47, 其在前者的信噪比为8809, 在后者的信噪比为1101, 因此采用DB-5MS柱作为我们的气相色谱分离柱。

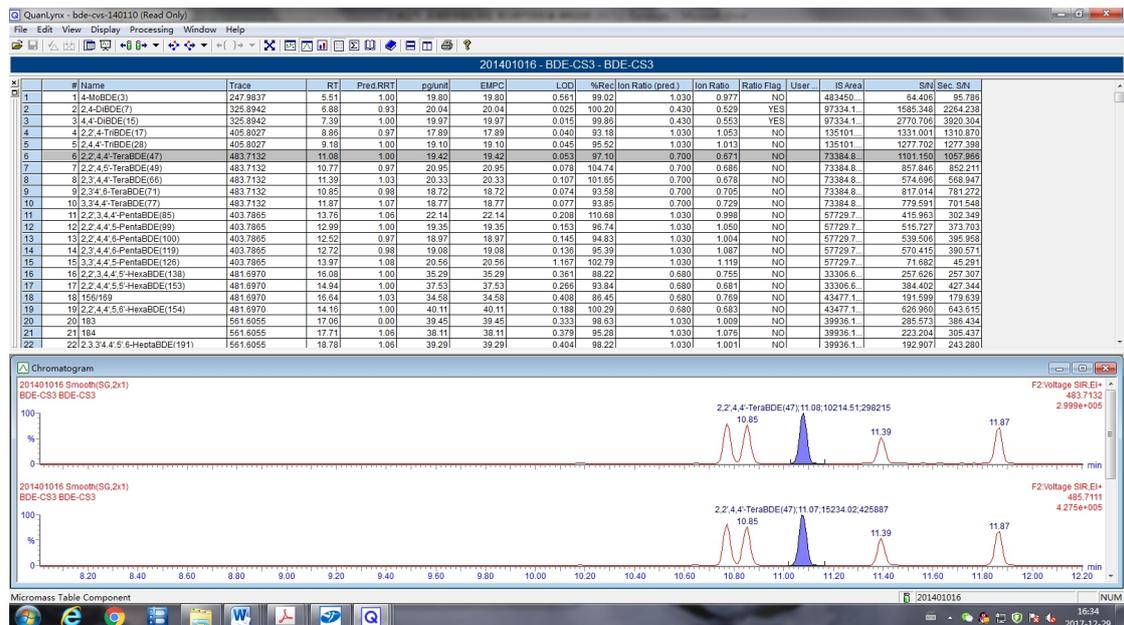


图 5-4 BDE-CVS-E CS3 标准溶液在 DB-5HT (30 m 长×0.25 mm 内径×0.10 μm 膜厚) 上的信噪比

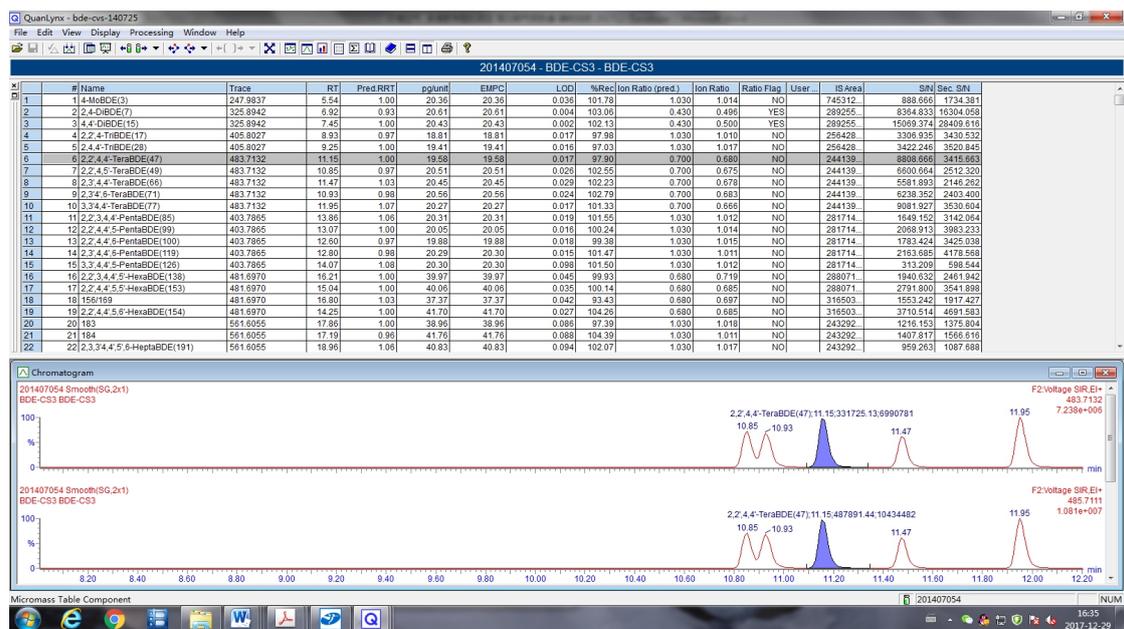


图 5-5 BDE-CVS-E CS3 标准溶液在 DB-5MS (30m 长×0.25mm 内径×0.10 μm 膜厚) 上的信噪比

对于八至十溴代二苯醚，考虑到高溴代二苯醚不易汽化且容易降解，我们直接选用了 DB-5HT (15 m 长×0.25 mm 内径×0.10 μm 膜厚) 色谱柱。考察了不同升温程序下相同质谱方法时八至十溴代二苯醚的峰型。图 5-6 为时长 30 分钟升温程序的出峰峰型，图 5-7 为时长 21 分钟升温程序的出峰峰型。可以看出，图 5-7 中所有化合物的信噪比都高于图 5-6，如图 5-7 中 BDE209 的信噪比 (1550) 远高于图 5-6 中 BDE209 的信噪比 (513)。因此，在实际方法开发中，八至十溴代二苯醚采用图 5-7 使用的升温程序。

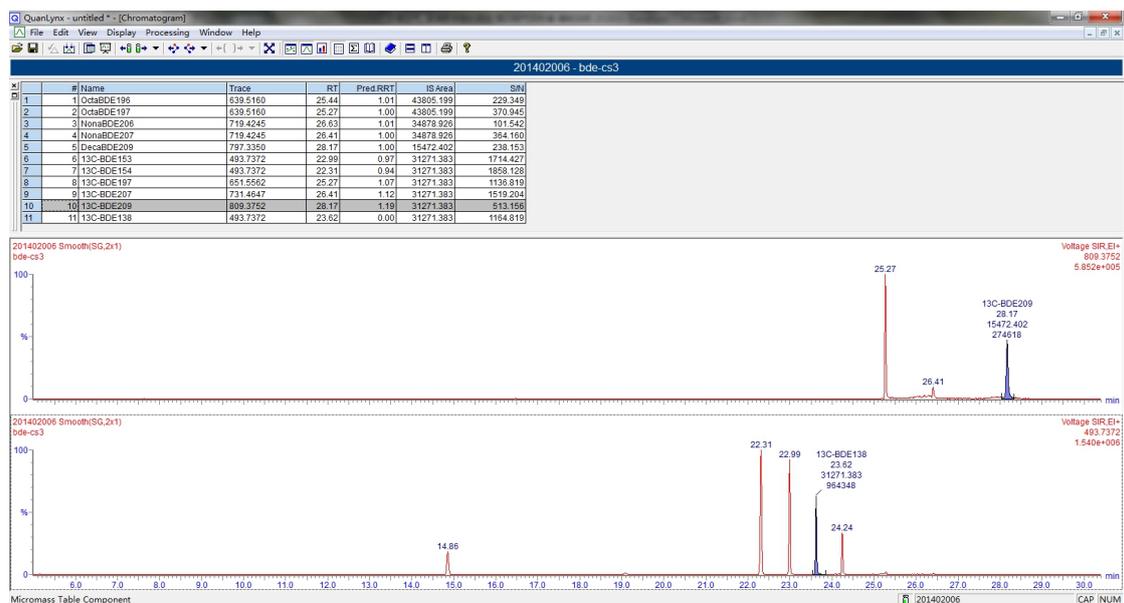


图 5-6 时长约 30 分钟升温程序的八至十溴代二苯醚出峰情况。升温程序：110℃ (1 min) → 15℃/min → 155℃ → 5℃/min → 215℃ (5 min) → 25℃/min → 325℃ (5 min)

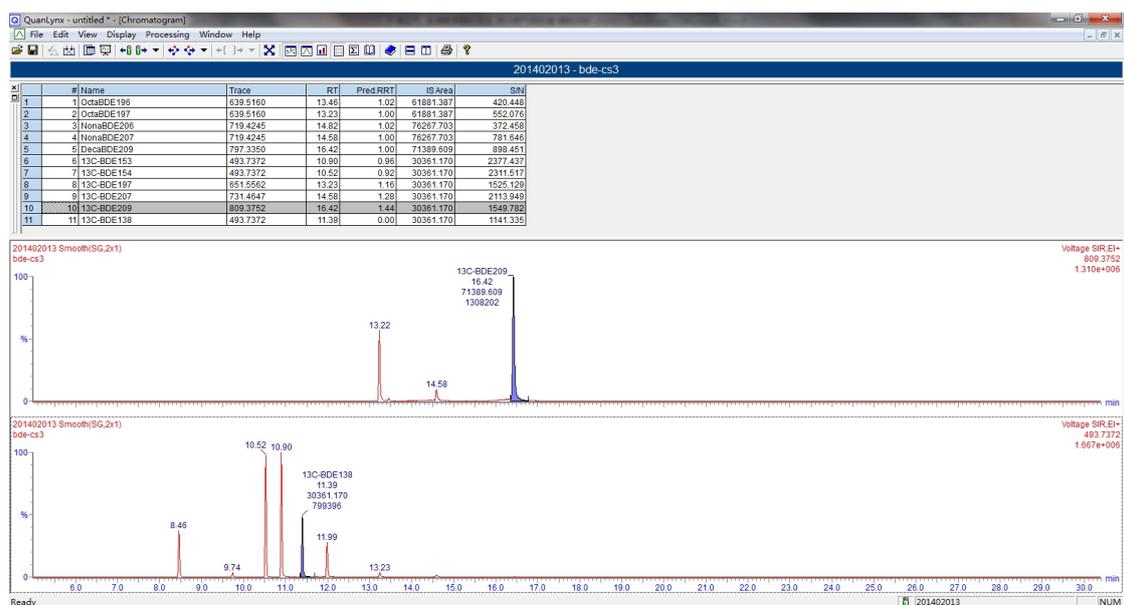
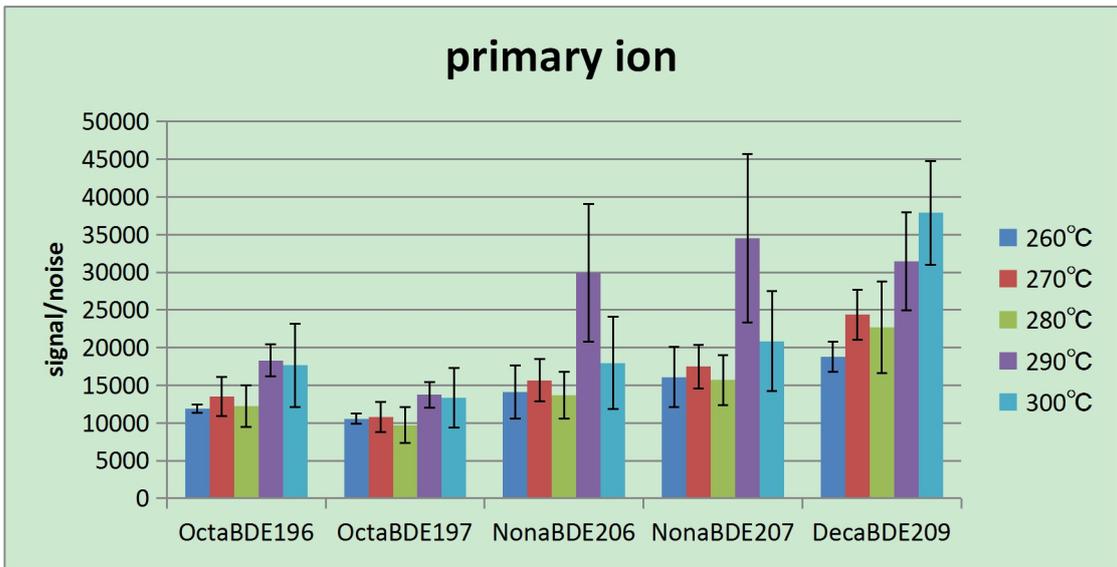
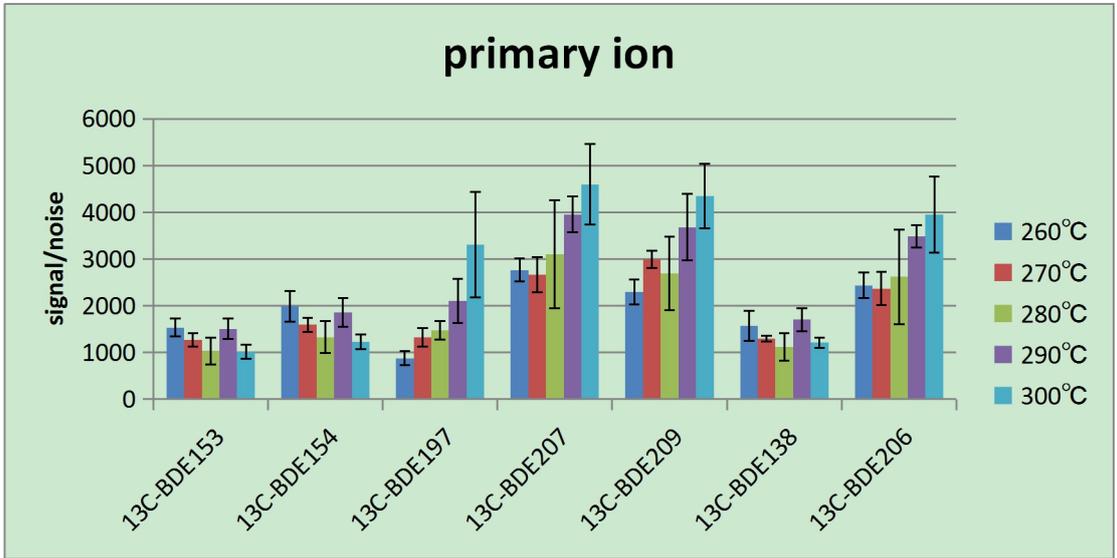


图 5-7 时长约 21 分钟升温程序的八至十溴代二苯醚出峰情况。升温程序：140℃ (2 min) → 15℃/min → 325℃ (7 min)

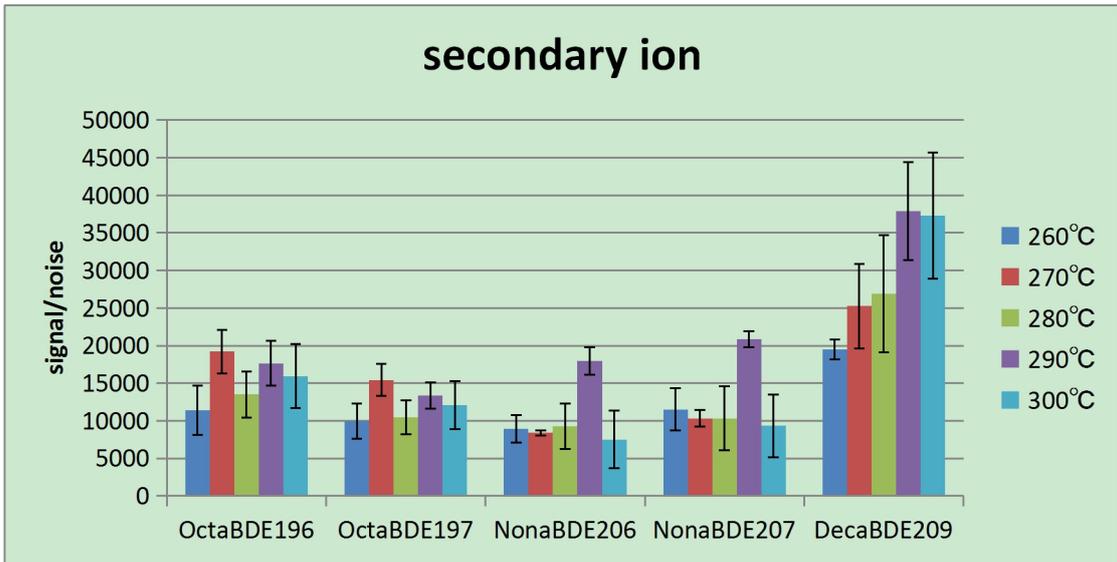
另外，考察了进样口温度对高溴代二苯醚的影响。图 5-8 a-d 为进样口温度在 260℃-300℃ 下，同一个样品在同一进样口温度下重复进三针之后的信噪比。通过综合比较，对于高溴代二苯醚来说，进样口温度设在 290℃ 时，获得的信噪比整体最佳。因此本方法分析高溴二苯醚时，进样口温度设在 290℃。



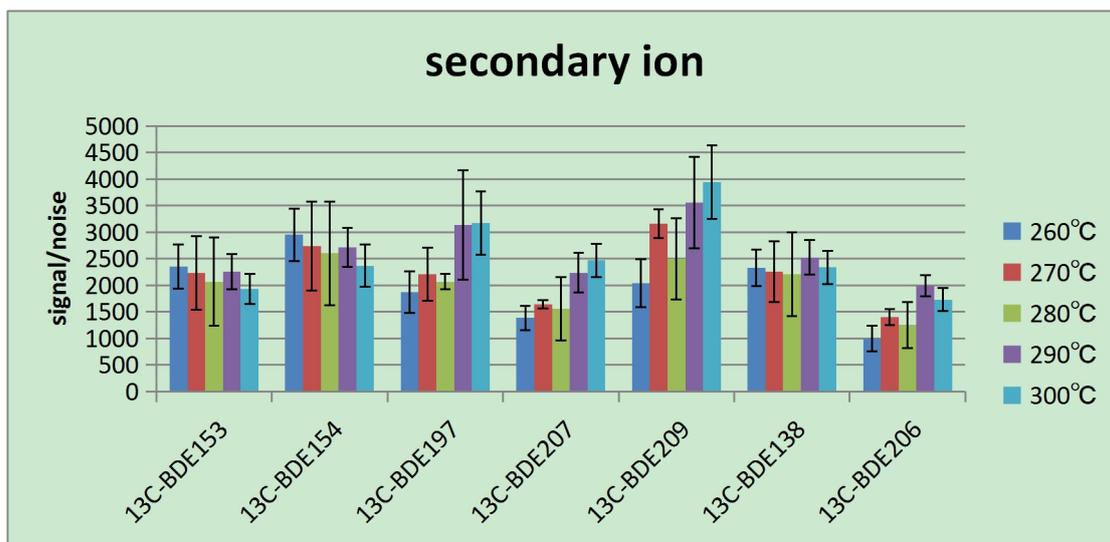
(a)



(b)



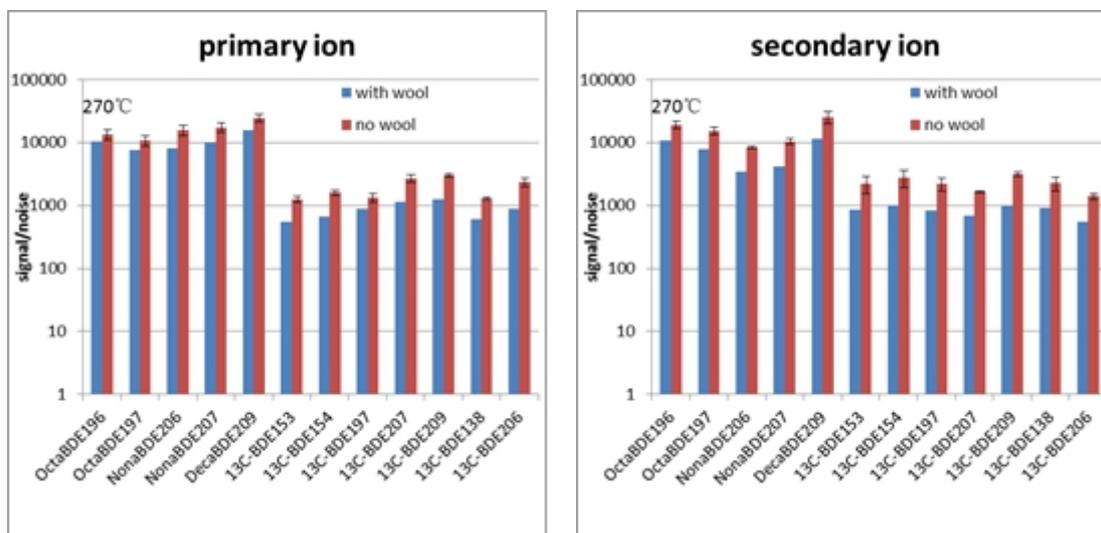
(c)



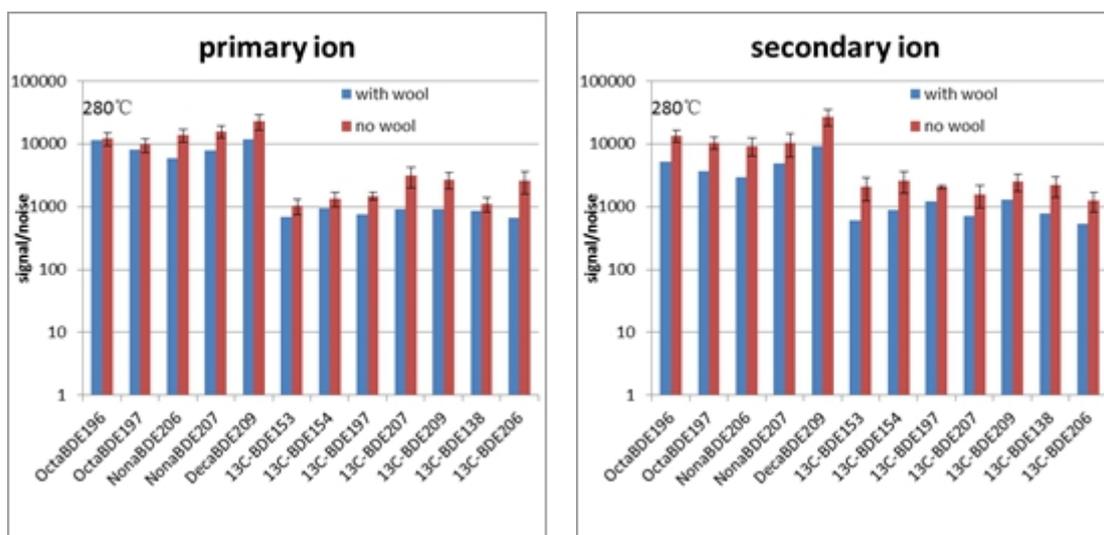
(d)

图 5-8 各进样口温度下高溴代二苯醚信噪比

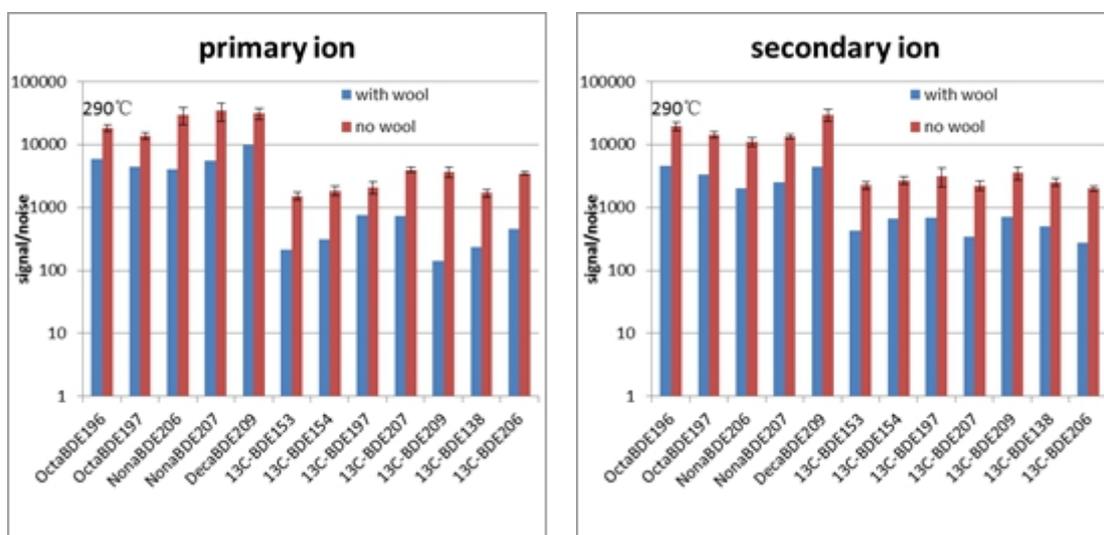
另外也有学者提出进样口衬管中有无玻璃毛对分析物的信号也有影响, 本实验也考察了 270°C-290°C 下有无玻璃毛对分析物的影响, 见图 5-9 a-c。由此可发现衬管内无玻璃毛时分析物所获得的信噪大于有玻璃毛时, 因此本实验衬管内不填充玻璃毛。同时建议使用超惰性衬管以减少高溴代二苯醚的降解。



(a)



(b)



(c)

图 5-9 不同进样口温度下衬管有无玻璃毛时多溴二苯醚信噪比

在以上基础上，建立了高分辨气相色谱/高分辨质谱的定量方法，图 5-10 简要显示了该定量方法各分析物选择的参数。表 5-15 为各化合物同位素稀释法及内标法测定 PBDEs 的保留时间参考物和定量参考物。

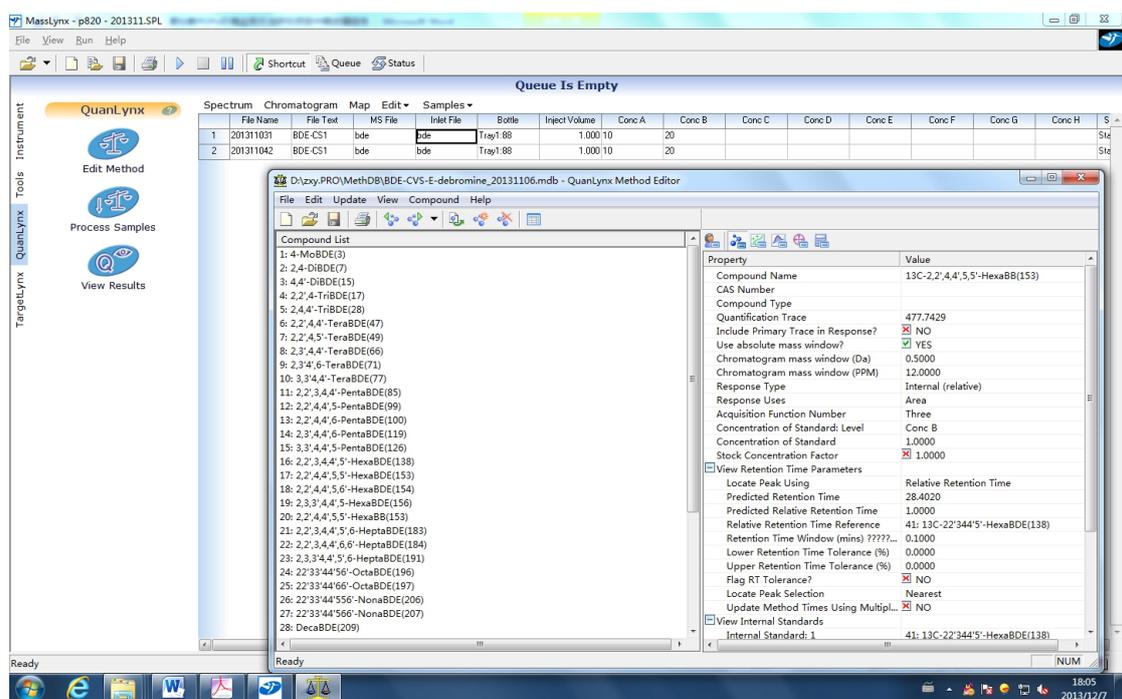


图 5-10 Agilent7890A/Waters AutoSpec Premier 高分辨气相色谱/高分辨质谱定量方法参数信息

表 5-15 PBDEs 的保留时间参考物及定量参考物

IUPAC No.	待分析化合物	保留时间及定量参考物
目标物		
3	4-MoBDE	¹³ C ₁₂ -BDE3
7	2,4-DiBDE	¹³ C ₁₂ -BDE15
15	4,4'-DiBDE	¹³ C ₁₂ -BDE15
17	2,2',4-TriBDE	¹³ C ₁₂ -BDE28
28	2,4,4'-TriBDE	¹³ C ₁₂ -BDE28
47	2,2',4,4'-TeraBDE	¹³ C ₁₂ -BDE47
49	2,2',4,5'-TeraBDE	¹³ C ₁₂ -BDE47
66	2,3',4,4'-TeraBDE	¹³ C ₁₂ -BDE47
71	2,3',4',6-TeraBDE	¹³ C ₁₂ -BDE47
77	3,3',4,4'-TeraBDE	¹³ C ₁₂ -BDE47
85	2,2',3,4,4'-PentaBDE	¹³ C ₁₂ -BDE99
99	2,2',4,4',5-PentaBDE	¹³ C ₁₂ -BDE99
100	2,2',4,4',6-PentaBDE	¹³ C ₁₂ -BDE100
119	2,3',4,4',6-PentaBDE	¹³ C ₁₂ -BDE99
126	3,3',4,4',5-PentaBDE	¹³ C ₁₂ -BDE126
138	2,2',3,4,4',5'-HexaBDE	¹³ C ₁₂ -BDE138/ ¹³ C ₁₂ -BDE153
153	2,2',4,4',5,5'-HexaBDE	¹³ C ₁₂ -BDE153
154	2,2',4,4',5,6'-HexaBDE	¹³ C ₁₂ -BDE153

IUPAC No.	待分析化合物	保留时间及定量参考物
156	2,3,3',4,4',5-HexaBDE	¹³ C ₁₂ -BDE153
183	2,2',3,4,4',5',6-HeptaBDE	¹³ C ₁₂ -BDE183
184	2,2',3,4,4',6,6'-HeptaBDE	¹³ C ₁₂ -BDE183
191	2,3,3',4,4',5',6-HeptaBDE	¹³ C ₁₂ -BDE183
196	2,2',3,3',4,4',5,6'-OctaBDE	¹³ C ₁₂ -BDE197
197	2,2',3,3',4,4',6,6'-OctaBDE	¹³ C ₁₂ -BDE197
206	2,2',3,3',4,4',5,5,6'-NonaBDE	¹³ C ₁₂ -BDE206/ ¹³ C ₁₂ -BDE207
207	2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NonaBDE	¹³ C ₁₂ -BDE207
209	DecaBDE	¹³ C ₁₂ -BDE209
提取内标		
3L	¹³ C-4-MoBDE	¹³ C ₁₂ -BDE79
15L	¹³ C-4,4'-DiBDE	¹³ C ₁₂ -BDE79
28L	¹³ C-2,4,4'-TriBDE	¹³ C ₁₂ -BDE79
47L	¹³ C-2,2',4,4'-TeraBDE	¹³ C ₁₂ -BDE79
99L	¹³ C-2,2',4,4',5-PentaBDE	¹³ C ₁₂ -BDE138
100L	¹³ C-2,2',4,4',6-PentaBDE	¹³ C ₁₂ -BDE138
126L	¹³ C-3,3',4,4',5-PentaBDE	¹³ C ₁₂ -BDE138
153L	¹³ C-2,2',4,4',5,5'-HexaBDE	¹³ C ₁₂ -BDE138
154L	¹³ C-2,2',4,4',5,6'-HexaBDE	¹³ C ₁₂ -BDE138
183L	¹³ C-2,2',3,4,4',5',6-HeptaBDE	¹³ C ₁₂ -BDE138
197L	¹³ C-2,2',3,3',4,4',6,6'-OctaBDE	¹³ C ₁₂ -BDE138
207L	¹³ C-2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NonaBDE	¹³ C ₁₂ -BDE206
209L	¹³ C-DecaBDE	¹³ C ₁₂ -BDE206
进样内标		
79L	¹³ C-3,3',4,5'-TeraBDE	
138L	¹³ C-2,2',3,4,4',5'-HexaBDE	
206L	¹³ C-2,2',3,3',4,4',5,5,6'-NonaBDE	

最终，对于一至七溴二苯醚，我们采用了DB-5MS（30 m长×0.25 mm内径×0.10 μm膜厚）色谱柱，确定了色谱条件，达到分析物分离。色谱分离条件如下：

进样口：270℃；不分流进样，1分钟后分流；

程序升温条件：110℃（1 min）→20℃/min→210℃（1 min）→10℃/min→275℃（10 min）→10℃/min→310℃（5 min）；

进样体积：1.0 μl；

载气：氦气，流速为1.0 ml/min；

质谱条件如下：

双聚焦磁质谱，动态分辨率大于8000（10%峰谷定义）并至少可稳定24 h以上；

离子源温度：280℃；

电子能量：35 eV；

捕集电流：650 μA；

加速电压：7950 V；

光电倍增管电压：350 V；

质量离子窗口划分见表5-11。

针对八至十溴二苯醚，进样口温度为290℃，采用DB-5HT（15 m长×0.25 mm内径×0.10 μm膜厚）色谱柱。色谱程序升温条件如下：140℃（2 min）→15℃/min→325℃（7 min），质量离子窗口划分见表5-12，其余条件与一至七溴二苯醚一致。

只要能达到本标准的质控要求，各实验室也可根据自身仪器性能选择其他色谱柱。

5.6.2 BDEs 分析方法开发

1. 一至七溴代二苯醚校准曲线的建立

采用上述色谱-质谱参数，每个浓度梯度的标准溶液重复测定三次，获得分析物相应的平均相对响应因子和相对标准偏差。在标准溶液中化合物对应的两个监测离子的离子丰度比变化范围应在理论离子丰度比或近期中质量浓度标准溶液离子丰度比的±15%以内。上述浓度梯度测试完之后，我们对溶液中的化合物进行了确认，并根据定量方法，建立校准曲线，获得平均相对响应因子及其相对标准偏差。其中相对标准偏差应在±20%以内，否则应重新制作校准曲线。

用式（3）和式（4）分别获得目标分析物相对于提取内标的相对响应因子 RRF_{es} 以及提取内标相对于进样内标相对响应因子 RRF_{rs} 。

RRF_{es} 由式（3）计算。

$$RRF_{es} = \frac{Q_{es}}{Q_s} \times \frac{A_s}{A_{es}} \quad (3)$$

式中： RRF_{es} ——目标化合物相对于提取内标的相对响应因子；

Q_{es} ——标准溶液中提取内标物质的绝对量，pg；

Q_s ——标准溶液中目标化合物的绝对量，pg；

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物质的监测离子峰面积之和；

RRF_{rs} 由式（4）计算。

$$RRF_{rs} = \frac{Q_{rs}}{Q_{es}} \times \frac{A_{es}}{A_{rs}} \quad (4)$$

式中： RRF_{rs} ——提取内标相对于进样内标的相对响应因子；

Q_{rs} ——标准溶液中进样内标的绝对量，pg；

Q_{es} ——标准溶液中提取内标的绝对量，pg；

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 $\overline{RRF_{es}}$ 和 $\overline{RRF_{rs}}$ 由式（5）和式（6）计算。

$$\overline{RRF}_{es} = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_{es-i}}{n} \quad (5)$$

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

RRF_{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 ——标准溶液系列的浓度数。

$$\overline{RRF}_{rs} = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_{rs-i}}{n} \quad (6)$$

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

RRF_{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 ——标准溶液系列的浓度数。

图 5-11 为 BDE28 的校准曲线，所得相对标准偏差小于 20%，符合校准曲线要求。

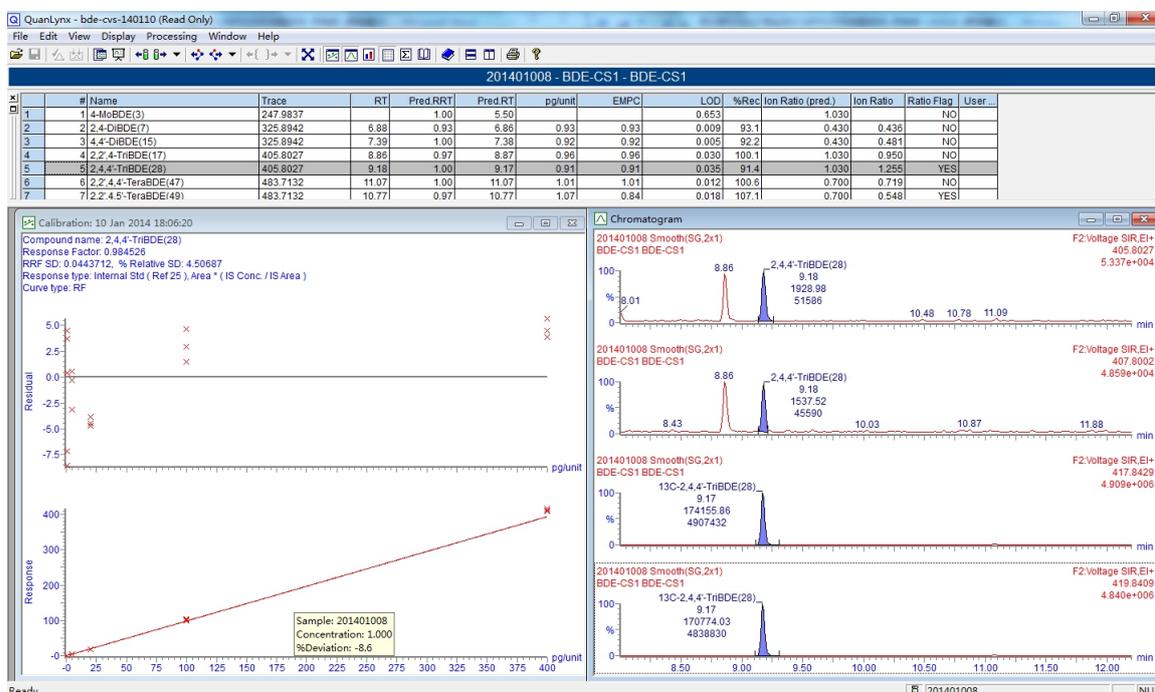


图 5-11 BDE28 同位素稀释-高分辨气相色谱/高分辨质谱校准曲线

2.八至十溴代二苯醚校准曲线的建立

在以上升温程序基础上，采用表 5-12 所列质谱方法，每个浓度梯度的标准溶液重复测定三次，获得分析物相应的平均相对响应因子及其相对标准偏差。图 5-12 为 BDE209 的校准曲线，得到的平均相对响应因子为 0.9204，相对标准偏差为 9.0987%，所得相对标准偏差小于 20%，符合校准曲线要求。

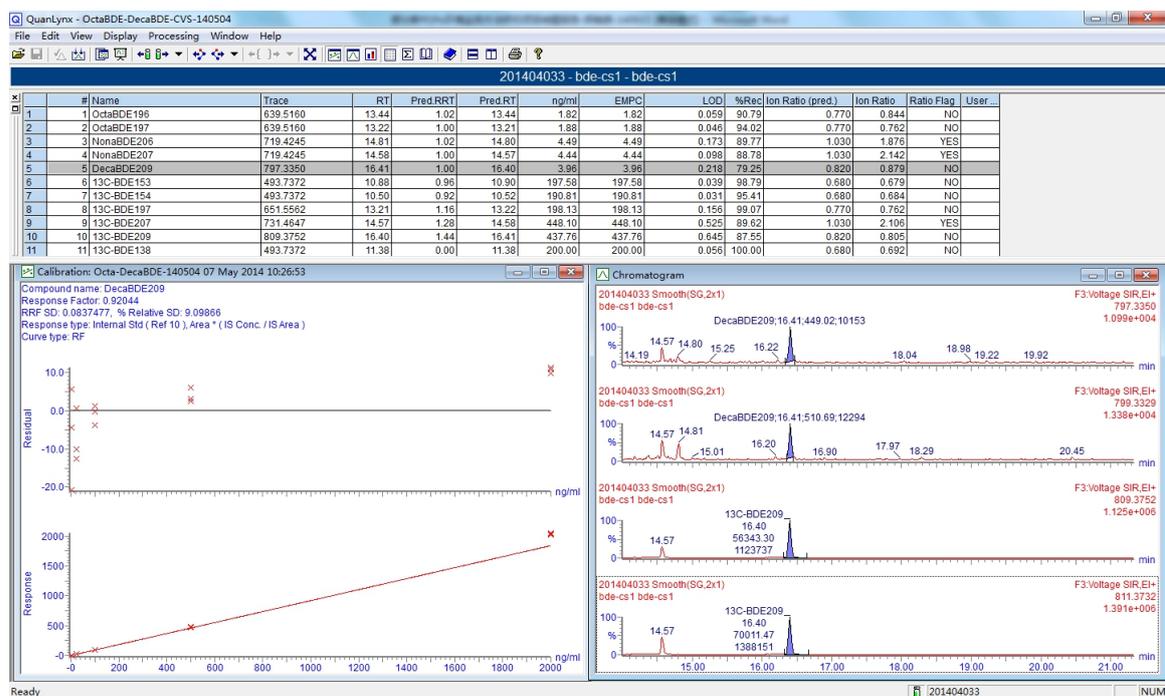


图 5-12 BDE209 同位素稀释-高分辨气相色谱/高分辨质谱校准曲线

表 5-16 为多溴二苯醚分析物同位素稀释-高分辨气相色谱/高分辨质谱校准曲线平均相对响应因子及其相对标准偏差。各化合物所得相对标准偏差小于 20%，符合校准曲线要求。

表 5-16 BDE 同类物同位素稀释-高分辨气相色谱/高分辨质谱校准曲线相对响应因子和相对标准偏差

IUPAC No.		平均相对响应因子	相对标准偏差%
3	4-MoBDE	1.0633	3.3873
7	2,4-DiBDE	0.6598	5.7720
15	4,4'-DiBDE	1.0828	4.2466
17	2,2',4-TriBDE	1.1269	4.6645
28	2,4,4'-TriBDE	0.9845	4.5069
47	2,2',4,4'-TeraBDE	1.7288	5.7323
49	2,2',4,5'-TeraBDE	1.1673	6.0527
66	2,3',4,4'-TeraBDE	0.8454	8.9798
71	2,3'4',6-TeraBDE	1.2341	6.2471
77	3,3'4,4'-TeraBDE	1.1723	8.8052
85	2,2',3,4,4'-PentaBDE	0.6954	9.9416
99	2,2',4,4',5-PentaBDE	0.9475	6.7099
100	2,2',4,4',6-PentaBDE	0.9980	11.6703
119	2,3',4,4',6-PentaBDE	1.0633	8.3047
126	3,3',4,4',5-PentaBDE	0.1242	9.3656

IUPAC No.		平均相对响应因子	相对标准偏差%
138	2,2',3,4,4',5'-HexaBDE	0.8052	12.3785
153	2,2',4,4',5,5'-HexaBDE	1.0905	7.8731
154	2,2',4,4',5,6'-HexaBDE	1.1033	3.2312
156	2,3,3',4,4',5-HexaBDE	0.5067	10.8453
183	2,2',3,4,4',5',6-HeptaBDE	1.1397	7.0932
184	2,2',3,4,4',6,6'-HeptaBDE	1.0003	7.1678
191	2,3,3',4,4',5',6-HeptaBDE	0.9379	10.5891
196	2,2',3,3',4,4',5,6'-OctaBDE	0.6698	5.8267
197	2,2',3,3',4,4',6,6'-OctaBDE	0.8562	4.3065
206	2,2',3,3',4,4',5,5,6'-NonaBDE	0.5289	14.1208
207	2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NonaBDE	0.9350	5.9475
209	DecaBDE	0.9204	9.0987

3.PBDEs 同类物仪器检出限

参考 HJ 168, 将 CS1 重复进 7 针, 计算测定值的标准偏差 S, 取标准偏差的 3 倍, 修约为 1 位有效数字作为仪器检出限, 见表 5-17。

表 5-17 BDE 各化合物的仪器检出限

IUPAC No.	化合物名称	检出限 (pg)
3	4-MoBDE	0.8
7	2,4-DiBDE	0.1
15	4,4'-DiBDE	0.2
17	2,2',4-TriBDE	0.2
28	2,4,4'-TriBDE	0.2
47	2,2',4,4'-TeraBDE	0.1
49	2,2',4,5'-TeraBDE	0.2
66	2,3',4,4'-TeraBDE	0.4
71	2,3'4',6-TeraBDE	0.2
77	3,3'4,4'-TeraBDE	0.4
85	2,2',3,4,4'-PentaBDE	0.3
99	2,2',4,4',5-PentaBDE	0.3
100	2,2',4,4',6-PentaBDE	0.6
119	2,3',4,4',6-PentaBDE	0.3
126	3,3',4,4',5-PentaBDE	0.4
138	2,2',3,4,4',5'-HexaBDE	1
153	2,2',4,4',5,5'-HexaBDE	0.9
154	2,2',4,4',5,6'-HexaBDE	0.2

IUPAC No.	化合物名称	检出限 (pg)
156	2,3,3',4,4',5-HexaBDE	2
183	2,2',3,4,4',5',6-HeptaBDE	0.7
184	2,2',3,4,4',6,6'-HeptaBDE	0.7
191	2,3,3'4,4',5',6-HeptaBDE	0.9
196	2,2',3,3',4,4',5,6'-OctaBDE	0.2
197	2,2',3,3',4,4',6,6'-OctaBDE	0.2
206	2,2',3,3',4,4',5,5,6'-NonaBDE	0.5
207	2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NonaBDE	0.4
209	DecaBDE	0.5

4.流出曲线的建立

参照EPA1614方法，采用复合硅胶纯化柱（内径15 mm）净化样品。复合硅胶纯化柱填料自下而上分别为：1 g活化硅胶、4 g碱性硅胶、1 g活化硅胶、8 g酸性硅胶和2 g活化硅胶，1 cm的无水硫酸钠。装填复合硅胶柱时，保持柱阀门处于开启状态且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。用70 ml正己烷预淋洗柱子。如果淋洗过程中发现柱子发生断层，则柱子不可再用，需重新装填。如前所述，本方法用同位素稀释法定量，因此取¹³C标记多溴二苯醚混合物进行流出曲线的研究。所用的¹³C标记多溴二苯醚混合物购自威灵顿公司，编号为MBDE-MXE。取一定量的MBDE-MXE上柱，加120 ml正己烷淋洗，每20 ml为一馏分，氮吹浓缩至20 µl，加入1 ng MBDE138进样内标，涡旋混匀后上机分析。每馏分得到的MBDE-MXE回收率见表5-18。

表5-18 120 ml正己烷淋洗各馏分MBDE-MXE回收率 (%)

分析物	总含量 ng	馏分 1	馏分 2	馏分 3	馏分 4	馏分 5	馏分 6	总回收率
3L	1	0.01	0	0.22	1.37	0.04	0	1.6
15L	1	0.02	0.09	29.1	1.78	0.07	0.02	31.0
28L	1	0.01	0.56	13.9	0.37	0.03	0.01	14.8
47L	1	0.01	4.2	26.7	0.56	0.06	0.03	31.5
99L	1	0.27	8.15	24.4	0.93	0.53	0.26	34.6
153L	2	0.01	17.8	35.1	0.6	0.12	0.06	53.7
154L	2	0.01	27.3	25.2	0.44	0.1	0.05	53.0
183L	2	0	11.8	16.1	0.29	0.06	0.02	28.3
197L	2	0	50.8	1.9	0.1	0	0	52.8
207L	5	0	29.1	0.6	0	0	0	29.7
209L	5	0	18.2	0.3	0	0	0	18.5

从表5-18可见，每个馏分中都能测出目标物，化合物大部分集中在馏分2和3中，但总体回收率不高。其中，六溴二苯醚（153L、154L）回收率相对较高，达到53%；BDE3回收率最低。此次方法开发采用的是硅胶正相柱，固定相极性大于流动相，容易保留极性相对较

大的化合物。由于BDE3极性相对较大，在硅胶柱上保留能力较强，导致其回收率很低。

我们又尝试用120 ml 2%二氯甲烷/正己烷溶液淋洗，每20 ml为一馏分，氮吹浓缩至20 μ l，加入1 ng MBDE138进样内标，涡旋混匀后上机分析。每馏分得到的MBDE-MXE回收率见表5-19。从中发现，分析物主要集中在馏分2和3中，BDE3的回收率仍旧很低，且2%二氯甲烷/正己烷淋洗液的总体回收率不如正己烷淋洗液。

表5-19 120 ml 2%二氯甲烷/正己烷淋洗各馏分MBDE-MXE回收率 (%)

分析物	总含量 ng	馏分 1	馏分 2	馏分 3	馏分 4	馏分 5	馏分 6	总回收率
3L	1		0.02	0.41		0.02		0.45
15L	1		18.1	10.5		0.04		28.6
28L	1		27.4	2.19				29.6
47L	1		30.4	1.19				31.6
99L	1		36.2	1.19				37.4
153L	2		37.5	0.49				38.0
154L	2		40.9	0.27				41.1
183L	2		34.7	0.44				35.1
197L	2		30.0	0.08				30.1
207L	5		23.0					23.0
209L	5		16.7					16.7

在以上基础上，取上述含量的MBDE-MXE，分别用100 ml正己烷和2%二氯甲烷/正己烷溶液淋洗，得到的回收率见表5-20。其中100 ml正己烷淋洗液样品做了两次，这是由于第一次实验中样品浓缩、转移至进样小瓶后，第一次清洗时，有一半清洗液损失，为了验证100 ml损失情况，进行了第二次实验。由此可见，在将浓缩液全部转移至进样小瓶时，最多仅有30%的分析物残留在原容器中。从回收率的角度，数据是可用的。

比较表5-20的三组数据，可以发现两种淋洗液得到的回收率相差不大。由于BDE3的较强极性，在上述淋洗液下，回收率仍旧最低；假如想将其淋洗下来，必须加大淋洗液的极性^[28]，这样势必导致同时将干扰物等杂质淋洗下来，不利于样品的分析。考虑到正己烷对人体毒性较小，同时第80 ml后基本无目标物洗脱（表5-18）；且不用配比溶液，操作简便，因此最终采用100 ml正己烷作为淋洗液洗脱多溴二苯醚。

表5-20 100 ml 正己烷和2%二氯甲烷/正己烷淋洗液MBDE-MXE回收率 (%)

分析物	含量/(ng)	正己烷 1	正己烷 2	2%二氯甲烷/正己烷
3L	1	8.21	12.8	5.0
15L	1	81.0	55.3	64.4
28L	1	40.9	48.6	55.8
47L	1	43.3	53.5	60.5
99L	1	66.9	77.9	97.1
153L	2	70.8	103	85.1

分析物	含量/(ng)	正己烷 1	正己烷 2	2%二氯甲烷/正己烷
154L	2	75.2	103	96.5
183L	2	72.4	61.3	67.0
197L	2	68.8	103	98.1
207L	5	44.5	59.5	53.0
209L	5	27.8	36.1	37.3

在确定淋洗溶液和体积后，仍旧取上述含量MBDE-MXE，过复合硅胶柱，70 ml正己烷预淋洗，100 ml正己烷淋洗，重复实验3次，得到如表5-21所示回收率。从表中可见，除了BDE3L回收率偏低之外，其余分析物回收率较好，在39.4%-131%的范围内。

表5-21 100 ml 正己烷淋洗液MBDE-MXE回收率 (%)

分析物	含量/(ng)	1	2	3	avg	std	rsd
3L	1	13.9	14.0	12.6	13.5	0.6	0.05
15L	1	107	87.8	83.5	92.9	10	0.1
28L	1	63.3	50.9	45.3	53.2	7.5	0.1
47L	1	73.6	58.8	53.6	62.0	8.5	0.1
99L	1	95.6	79.1	74.7	83.1	9.0	0.1
153L	2	96.9	89.6	80.9	89.1	6.5	0.07
154L	2	104	97.2	88.2	96.6	6.6	0.07
183L	2	84.4	84.9	77.8	82.4	3.2	0.04
197L	2	131	118	105	118	11	0.09
207L	5	60.7	56.6	57.3	58.2	1.8	0.03
209L	5	49.2	39.4	45.0	44.5	4.0	0.09

注：avg，平均值；std，标准偏差；rsd，相对标准偏差。（下同）

5.提取条件的确立

向已清洗的PUF加入上述量MBDE-MXE（表5-21），平衡过夜，用加速溶剂萃取法萃取。由于PUF在150℃下快速溶剂萃取时会焦化（见图5-13），因此PUF提取时，直接在100℃下进行加速溶剂萃取。选择正己烷、1:1正己烷/二氯甲烷、甲苯、1:2正己烷/二氯甲烷、1:1正己烷/丙酮作为萃取溶剂，分别考察MBDE-MXE的提取效率。每种溶剂的提取条件一致：提取温度，100℃；加热时间，5 min；静态提取时间，5 min；循环次数，3次；吹扫时间，120 s；淋洗体积，60%；提取压力，1500psi。萃取液直接浓缩定容至20 μl（转溶成壬烷介质），加入1ng MBDE138，涡旋混匀，上机测定，各分析物回收率结果见表5-22。另外，编制组还考察了二氯甲烷、丙酮、丙酮+正己烷+二氯甲烷混合溶液（2:1:1）的提取效率，每种溶液重复实验3次，其余条件与上述相同，各分析物回收率结果见表5-23、5-24和5-25

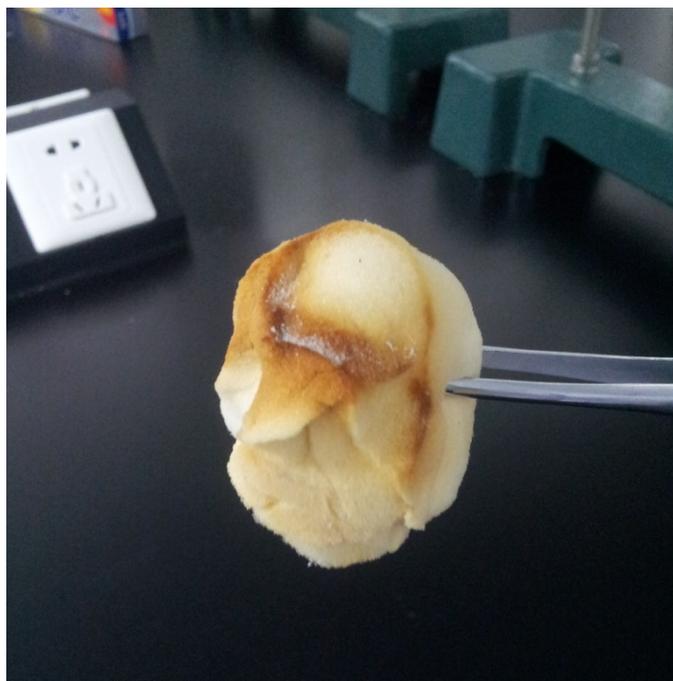


图 5-13 150°C下 PUF 焦化图示

表 5-22 各溶剂加速溶剂萃取回收率 (%)

分析物	含量 ng	h-1	h-2	1:1 h/m	t	1:2 h/m	1:1 h/a	avg	std
3L	1	30.4	9.4	9.5	6.4	28.5	24.2	18.1	9.9
15L	1	54.3	52.6	59.1	36.7	67.4	57.0	54.5	9.3
28L	1	45.7	48.4	64.4	37.0	58.3	51.8	50.9	8.8
47L	1	53.5	57.0	63.1	45.7	67.1	83.0	61.6	11.8
99L	1	62.4	77.5	59.3	40.1	95.4	89.8	70.7	18.9
153L	2	82.8	83.3	93.4	66.8	95.5	75.2	82.8	9.9
154L	2	71.0	65.1	75.3	47.9	95.7	78.2	72.2	14.4
183L	2	82.8	86.4	127	74.5	108	82.6	93.5	18.1
197L	2	28.3	44.1	51.9	77.4	68.8	63.1	55.6	16.3
207L	5	5.0	57.5	0.34	45.7	61.4	113	47.2	37.9
209L	5	0.24	7.4	0.74	14.3	19.3	21.9	10.6	8.5

注：h，正己烷；m，二氯甲烷；t，甲苯；a，丙酮。下同。

表 5-23 二氯甲烷加速溶剂萃取回收率 (%)

分析物	含量 ng	1	2	3	avg	std
3L	1	4.8	16.2	0.18	7.1	6.7
15L	1	44.4	59.5	50.3	51.4	6.2
28L	1	36.6	48.9	108	64.7	31.4

47L	1	43.3	57.1	113	71.2	30.2
99L	1	62.2	81.6	152	98.3	38.2
153L	2	78.0	89.8	127	98.1	20.7
154L	2	72.2	89.4	142	101.3	29.9
183L	2	68.4	68.4	58.5	65.1	4.7
197L	2	95.9	89.6	13.5	66.3	37.4
207L	5	60.1	76.6	3.2	46.6	31.5
209L	5	23.52	37.59	0.26	20.5	15.4

表 5-24 丙酮速溶剂提取回收率 (%)

分析物	含量 ng	1	2	3	avg	std
3L	1	5.0	36.3	12.9	18.1	13.3
15L	1	58.2	69.6	42.4	56.7	11.1
28L	1	53.4	66.3	37.5	52.4	11.8
47L	1	57.6	72.5	46.7	59.0	10.6
99L	1	74.7	120	76.5	90.4	21.0
153L	2	89.0	106	85.8	93.7	8.9
154L	2	84.1	109	84.9	92.8	11.7
183L	2	88.7	60.1	67.0	71.9	12.2
197L	2	96.0	66.8	89.4	84.1	12.5
207L	5	67.2	19.7	63.5	50.1	21.5
209L	5	30.9	3.9	34.9	23.2	13.8

表 5-25 丙酮+二氯甲烷+正己烷混合溶剂 (2:1:1) 加速溶剂萃取回收率 (%)

分析物	含量 ng	1	2	3	avg	std
3L	1	22.5	5.7	26.5	18.2	9.0
15L	1	70.0	50.4	55.7	58.7	8.3
28L	1	56.6	47.2	51.8	51.8	3.8
47L	1	61.7	52.2	56.7	56.9	3.9
99L	1	92.3	77.4	90.9	86.9	6.7
153L	2	93.5	93.7	103	96.7	4.3
154L	2	97.1	86.9	95.2	93.1	4.4
183L	2	63.2	80.0	76.1	73.1	7.2
197L	2	93.1	95.1	77.1	88.4	8.1
207L	5	74.1	69.1	43.9	62.4	13.2
209L	5	38.1	33.0	12.6	27.9	11.0

从表5-22~表5-25中可以看出,从分析物角度看,二溴二苯醚至八溴二苯醚回收率较高,在30-140%之间。高溴二苯醚回收率偏差较大,尤其是BDE209,这主要是方法开发之初,编制组对目标物性质不够了解,导致化合物在进样口降解有关。在方法开发后期发现更换衬管、切割进样口端毛细管柱头后,BDE209回收率明显增加,说明高溴二苯醚容易在进样口端吸附,在分析时尤其要注意;一旦发现BDE209回收率下降,就需要更换衬管、切割毛细管柱头,重新制作标准曲线。BDE3回收率偏低,更换衬管、切割进样口端毛细管柱头也未起效。考虑到聚氨酯泡沫是主链上含有几种强极性基团,如异氰酸酯端基、酯基或醚键、氨基甲酸酯基、取代脲基、脲基甲酸酯基和缩二脲基等大分子的聚合物;因此我们推断BDE3回收率偏低应与它极性较强,不易在聚氨酯泡沫上洗脱下来有关。综合流出曲线的结果,此次方法开发不包括BDE3。

从溶剂角度看,各提取溶液对分析物的提取效率相差不大。其中值得指出的是,丙酮+二氯甲烷+正己烷混合溶剂(2:1:1)共同提取的回收率与单独用丙酮提取类似,说明即使溶剂种类增加,也不会提高多溴二苯醚的回收率。根据长期实验经验,在做实际样品时,丙酮对样品中的色素提取效率较高,会加重净化的负担。此次分析的主要目标化合物涵盖二溴至十溴二苯醚,分析物极性不一致,因此最终决定采用1:1正己烷/二氯甲烷作为提取溶剂。

综上,确定采用1:1正己烷/二氯甲烷为提取溶剂进行加速溶剂萃取(也可采用提取性能相当的实验设备对样品进行提取),提取前往PUF上加入已知量的提取内标。提取条件如下:提取温度:100℃;加热时间:5 min;静态提取时间:5 min;循环次数:3次;吹扫时间:120 s;淋洗体积:60%;提取压力:1500 psi。浓缩提取液过复合硅胶柱,复合硅胶柱上样前用70 ml正己烷预淋洗,上样后用100 ml正己烷洗脱。洗脱液浓缩后,加入一定量的上机内标,涡旋混匀后用高分辨气相色谱-高分辨质谱定性,同位素稀释法定量。整个实验过程中要注意避光,防止高溴二苯醚的光解。

5.6.3 检出限的测定

将实际采样用的滤膜和PUF经加速溶剂萃取,重复8次实验。发现每个空白实验都有上述分析物检出。根据HJ 168,取标准偏差的2.998倍为方法检出限,即 $MDL=2.998 \times std$,本实验室所得方法检出限如表5-26。

表 5-26 方法检出限

IUPA C No.	测定值(pg/m ³)								平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	t 值	检出限 (pg/m ³)	测定 下限 (pg/m ³)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次	第八次					
3	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
7	0.001	0.004	0.008	0.005	0.002	0.005	0.008	0.002	0.004	0.0027	2.998	0.008	0.032
15	0.003	0.02	0.04	0.03	0.03	0.02	0.05	0.02	0.03	0.015	2.998	0.04	0.16
17	0.003	0.002	0.005	0.004	0.007	0.004	0.01	0.008	0.006	0.0037	2.998	0.01	0.04
28	0.004	0.004	0.01	0.01	0.02	0.009	0.04	0.02	0.02	0.013	2.998	0.04	0.16
47	0.01	0.007	0.01	0.008	0.02	0.01	0.08	0.02	0.02	0.026	2.998	0.08	0.32
49	0.006	0.004	0.008	0.005	0.01	0.006	0.02	0.01	0.009	0.0045	2.998	0.01	0.04
66	0.003	0.002	0.004	0.003	0.004	0.003	0.01	0.006	0.004	0.0024	2.998	0.007	0.028
71	0.0006	0.0006	0.0005	0.0004	0.0004	0.001	0.0004	0.0001	0.0005	0.00031	2.998	0.001	0.004
77	0.001	0.0008	0.0007	0.0006	0.0008	0.001	0.002	0.001	0.001	0.00035	2.998	0.001	0.004
85	0.002	0.0006	0.0009	0.0006	0.0007	0.001	0.006	0.0007	0.002	0.0018	2.998	0.005	0.020
99	0.01	0.004	0.005	0.003	0.005	0.004	0.07	0.009	0.01	0.022	2.998	0.07	0.28
100	0.002	0.004	0.001	0.0009	0.002	0.002	0.01	0.002	0.003	0.0044	2.998	0.01	0.04
119	0.0009	0.0008	0.0009	0.0008	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	0.0002	2.998	0.001	0.004
126	0.004	0.003	0.003	0.003	0.004	0.006	0.004	0.005	0.004	0.0011	2.998	0.003	0.012
138	0.0009	0.001	0.001	0.001	0.0009	0.002	0.002	0.003	0.001	0.0007	2.998	0.002	0.008
153	0.004	0.002	0.001	0.002	0.001	0.002	0.01	0.002	0.003	0.0031	2.998	0.009	0.036
156	0.001	0.002	0.002	0.002	0.001	0.003	0.002	0.003	0.003	0.0023	2.998	0.007	0.028
154	0.002	0.002	0.001	0.002	0.001	0.001	0.008	0.003	0.002	0.0007	2.998	0.002	0.008
183	0.003	0.004	0.003	0.002	0.002	0.007	0.007	0.005	0.004	0.0020	2.998	0.006	0.024

IUPA C No.	测定值(pg/m ³)								平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	t 值	检出限 (pg/m ³)	测定 下限 (pg/m ³)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次	第八次					
184	0.002	0.003	0.003	0.002	0.002	0.004	0.004	0.003	0.003	0.0008	2.998	0.003	0.012
191	0.002	0.003	0.003	0.004	0.003	0.005	0.006	0.006	0.004	0.0014	2.998	0.005	0.020
196	0.005	0.005	0.005	0.005	0.003	0.005	0.01	0.007	0.006	0.0035	2.998	0.01	0.04
197	0.01	0.005	0.003	0.003	0.002	0.003	0.01	0.004	0.006	0.0046	2.998	0.01	0.04
206	0.04	0.2	0.02	0.02	0.02	0.03	0.06	0.04	0.03	0.014	2.998	0.04	0.16
207	0.02	0.2	0.02	0.03	0.02	0.02	0.08	0.03	0.03	0.021	2.998	0.06	0.24
209	0.7	0.3	0.5	0.4	0.3	0.3	1	1	0.6	0.32	2.998	0.9	3.6

5.6.4 空白样品加标精密度和准确度实验

针对环境空气样品，目前市场上没有多溴二苯醚的有证标准物质/标准样品。因此方法开发组采用往吸附介质中添加已知量的低、中、高浓度点获得空白样品加标的精密度和准确度结果。

由于本方法分析物涉及二溴二苯醚到十溴二苯醚等多个化合物，方法检出限相差较大。在空白加标实验中，添加低浓度点时，我们主要依据BDE209的测定下限设定低浓度点添加量，最终采用了标准曲线最大浓度点的9%、50%和90%作为低、中、高浓度来进行分析（以样品最终定容至20 μ l计算低、中、高浓度）。往清洗过的PUF中加入了表5-27所列的低、中、高浓度的多溴二苯醚天然分析物和¹³C标记多溴二苯醚提取内标混合物，平衡过夜，作为统一样品。所用的多溴二苯醚混合物购自威灵顿公司，编号为BDE-MXE；¹³C标记多溴二苯醚提取内标混合物为MBDE-MXE或MBDE-MXG。

平衡过夜后，采用上述建立的方法，即在100℃下，用1:1正己烷/二氯甲烷加速溶剂萃取，浓缩后用复合硅胶柱净化。复合硅胶柱70 ml正己烷预淋洗，上样后用100 ml正己烷洗脱。洗脱液浓缩定容至10 μ l，加入10 μ l 相应的BDE-CVS-EISS或MBDE-ISS-G，涡旋混匀后上机测定。重复7次实验，空白样品加标实验得到的精密度结果见表5-28、表5-29和表5-30；可见，除了中浓度加标BDE7相对标准偏差为28.8%，大部分在10%以内，少部分在20%以内。准确度结果中，除了BDE7中浓度加标和高浓度加标回收率为27.4%和44.8%外，其余在70%~140%之间（表5-31、表5-32和表5-33）。

表 5-27 空白样品加标分析物加入量

IUPAC No.	低浓度 (0.09C)			中浓度 (0.5C)			高浓度 (0.9C)		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
	ng	ng/ml	pg/m ³	ng	ng/ml	pg/m ³	ng	ng/ml	pg/m ³
3	0.72	36	0.72	4	200	4	7.2	360	7.2
7	0.72	36	0.72	4	200	4	7.2	360	7.2
15	0.72	36	0.72	4	200	4	7.2	360	7.2
17	0.72	36	0.72	4	200	4	7.2	360	7.2
28	0.72	36	0.72	4	200	4	7.2	360	7.2
47	0.72	36	0.72	4	200	4	7.2	360	7.2
49	0.72	36	0.72	4	200	4	7.2	360	7.2
66	0.72	36	0.72	4	200	4	7.2	360	7.2
71	0.72	36	0.72	4	200	4	7.2	360	7.2
77	0.72	36	0.72	4	200	4	7.2	360	7.2
85	0.72	36	0.72	4	200	4	7.2	360	7.2
99	0.72	36	0.72	4	200	4	7.2	360	7.2
100	0.72	36	0.72	4	200	4	7.2	360	7.2
119	0.72	36	0.72	4	200	4	7.2	360	7.2
126	0.72	36	0.72	4	200	4	7.2	360	7.2
138	1.44	72	1.44	8	400	8	14.4	720	14.4
153	1.44	72	1.44	8	400	8	14.4	720	14.4
154	1.44	72	1.44	8	400	8	14.4	720	14.4
156	1.44	72	1.44	8	400	8	14.4	720	14.4
183	1.44	72	1.44	8	400	8	14.4	720	14.4
184	1.44	72	1.44	8	400	8	14.4	720	14.4
191	1.44	72	1.44	8	400	8	14.4	720	14.4
196	1.44	72	1.44	8	400	8	14.4	720	14.4
197	1.44	72	1.44	8	400	8	14.4	720	14.4
206	3.60	180	3.60	20	1000	20	36	1800	36
207	3.60	180	3.60	20	1000	20	36	1800	36
209	3.60	180	3.60	20	1000	20	36	1800	36
提取内标									
3L	1	/	/	1	/	/	1	/	/
15L	1	/	/	1	/	/	1	/	/
28L	1	/	/	1	/	/	1	/	/
47L	1	/	/	1	/	/	1	/	/
99L	1	/	/	1	/	/	1	/	/
100L	1	/	/	1	/	/	1	/	/

IUPAC No.	低浓度 (0.09C)			中浓度 (0.5C)			高浓度 (0.9C)		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
	ng	ng/ml	pg/m ³	ng	ng/ml	pg/m ³	ng	ng/ml	pg/m ³
126L	1	/	/	1	/	/	1	/	/
153L	2	/	/	2	/	/	2	/	/
154L	2	/	/	2	/	/	2	/	/
183L	2	/	/	2	/	/	2	/	/
197L	2	/	/	2	/	/	2	/	/
207L	5	/	/	5	/	/	5	/	/
209L	5	/	/	5	/	/	5	/	/

注：0.09C、0.5C 和 0.9C 分别代表 BDE-CVS-G 标准溶液最高浓度的 0.09 倍、0.5 倍和 0.9 倍，溶液浓度以样品最终定容至 20 μl 计算。1 代表往空白 PUF 中实际加入的量，2 代表分析物折算成在最终 20 μl 溶液中的浓度，3 是折算成假设在采集 1000 m³ 情况下分析物的浓度；/ 代表不含此项内容

表5-28 空白样品低浓度加标的精密度测试数据

IUPAC No.	测定值(pg/m ³)							平均值 (pg/m ³)	标准偏差 (pg/m ³)	相对标准偏差 (%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次			
7	0.34	0.57	0.58	0.50	0.52	0.49	0.48	0.50	0.08	15.7
15	0.76	0.76	0.75	0.70	0.69	0.67	0.65	0.71	0.045	6.3
17	0.60	0.61	0.60	0.59	0.60	0.59	0.60	0.60	0.006	1.0
28	0.71	0.72	0.70	0.70	0.71	0.70	0.70	0.71	0.007	1.0
47	0.70	0.71	0.70	0.67	0.68	0.65	0.66	0.68	0.020	3.0
49	0.75	0.79	0.74	0.71	0.71	0.70	0.71	0.73	0.030	4.1
66	0.892	0.916	0.862	0.849	0.845	0.861	0.841	0.867	0.0277	3.2
71	0.658	0.667	0.648	0.628	0.625	0.615	0.608	0.636	0.0223	3.5
77	1.01	1.03	0.973	1.02	1.00	0.957	0.946	0.992	0.0338	3
85	0.778	0.791	0.778	0.801	0.778	0.812	0.791	0.790	0.0133	1.7
99	0.74	0.75	0.73	0.72	0.74	0.74	0.75	0.74	0.010	1.3

IUPAC No.	测定值(pg/m ³)							平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	相对标 准偏差 (%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次			
100	0.64	0.67	0.70	0.64	0.65	0.67	0.68	0.67	0.023	3.4
119	0.774	0.807	0.789	0.763	0.770	0.775	0.794	0.782	0.0155	2.0
126	0.772	0.780	0.739	0.832	0.772	0.837	0.797	0.790	0.0351	4.4
138	1.31	1.30	1.30	1.33	1.27	1.29	1.16	1.28	0.055	4.3
153	1.44	1.39	1.37	1.33	1.34	1.33	1.34	1.36	0.040	2.9
156	1.16	1.21	1.30	1.28	1.24	1.25	0.95	1.20	0.117	10
154	1.45	1.38	1.40	1.31	1.34	1.35	1.32	1.37	0.049	3.6
183	1.14	1.15	1.14	1.21	1.15	1.14	1.15	1.15	0.027	2.3
184	1.65	1.67	1.63	1.63	1.62	1.61	1.70	1.64	0.033	2.0
191	1.16	1.15	1.12	1.31	1.19	1.18	1.10	1.17	0.067	5.7
196	1.66	1.63	1.63	1.64	1.59	1.67	1.57	1.63	0.035	2.2
197	1.46	1.51	1.45	1.31	1.49	1.51	1.51	1.46	0.070	4.8
206	3.34	3.40	3.66	4.14	3.49	4.50	3.17	3.67	0.479	13
207	3.62	3.74	3.68	4.63	3.85	4.95	3.70	4.02	0.537	13
209	4.32	4.55	4.25	4.28	4.89	4.96	4.52	4.54	0.288	6.4

表5-29 空白样品中浓度加标的精密度测试数据

IUPA C No.	测定值(pg/m ³)							平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	相对标 准偏差 (%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次			
7	1.14	0.58	0.80	1.14	1.23	1.55	1.23	1.10	0.32	28.8
15	4.69	4.88	4.96	4.86	4.95	4.88	5.00	4.89	0.100	2.0

IUPA C No.	测定值(pg/m ³)							平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	相对标 准偏差 (%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次			
17	3.61	3.62	3.59	3.41	3.21	3.72	3.72	3.55	0.184	5.2
28	3.77	3.81	3.77	3.90	3.83	3.87	3.87	3.83	0.052	1.4
47	3.85	3.96	3.93	3.99	4.00	4.00	3.96	3.96	0.054	1.4
49	4.03	4.18	4.01	4.15	4.15	4.17	4.18	4.12	0.073	1.8
66	4.15	4.24	4.16	4.20	4.18	4.25	4.25	4.20	0.046	1.1
71	3.43	3.90	3.88	4.04	4.14	3.88	4.16	3.92	0.248	6.3
77	4.31	4.46	4.37	4.58	4.59	4.54	4.42	4.47	0.106	2.4
85	3.55	3.79	3.87	3.82	3.87	3.92	3.96	3.83	0.134	3.5
99	3.82	3.86	3.74	3.86	3.87	3.91	3.88	3.85	0.057	1.5
100	3.70	3.75	3.77	3.81	3.80	3.78	3.85	3.78	0.046	1.2
119	4.03	4.11	3.96	4.06	4.07	4.17	4.11	4.07	0.068	1.7
126	3.83	3.92	3.95	3.95	3.90	3.94	3.94	3.92	0.042	1.1
138	7.80	8.52	7.84	8.59	8.29	8.40	8.73	8.31	0.365	4.4
153	8.20	8.22	8.12	8.21	8.27	8.37	8.32	8.24	0.083	1.0
156	8.84	9.25	8.60	9.30	9.47	9.44	10.29	9.31	0.536	5.8
154	7.88	8.12	7.79	8.05	7.96	8.23	8.21	8.03	0.164	2.0
183	8.11	7.88	7.64	7.89	8.38	8.50	7.91	8.04	0.305	3.8
184	8.21	7.85	8.03	8.01	8.59	8.64	8.14	8.21	0.299	3.6
191	8.59	8.81	7.99	8.75	9.34	9.38	8.87	8.82	0.471	5.3
196	7.13	7.17	7.37	7.52	7.01	7.52	7.35	7.30	0.196	2.7
197	6.82	6.91	6.82	6.99	6.82	7.03	7.00	6.91	0.095	1.4

IUPA C No.	测定值(pg/m ³)							平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	相对标 准偏差 (%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次			
206	18.7	19.5	17.5	18.5	19.0	19.2	20.2	19.0	0.867	4.6
207	19.0	20.0	17.6	19.1	19.5	19.4	19.2	19.1	0.750	3.9
209	21.0	21.4	19.8	21.0	20.7	21.3	21.2	20.9	0.560	2.7

表5-30 空白样品高浓度加标的精密度测试数据

IUPA C No.	测定值(pg/m ³)							平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	相对标 准偏差 (%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次			
7	2.86	3.92	3.89	3.42	2.49	3.52	2.48	3.23	0.620	19.1
15	7.59	7.10	7.13	7.10	6.63	7.28	7.43	7.18	0.304	4.2
17	6.82	6.89	6.58	6.46	6.12	6.69	6.47	6.58	0.259	3.9
28	6.99	7.05	6.97	6.86	6.50	6.88	6.98	6.89	0.184	2.7
47	7.20	7.16	7.05	7.03	6.71	7.14	7.19	7.07	0.173	2.4
49	7.45	8.14	7.27	7.25	6.87	7.96	8.09	7.57	0.490	6.5
66	9.21	8.07	8.05	8.00	7.72	8.38	8.34	8.25	0.476	5.8
71	6.31	6.91	6.12	6.05	5.80	7.08	7.01	6.47	0.521	8.1
77	10.3	7.93	7.91	7.95	7.50	8.44	8.25	8.32	0.909	11
85	9.38	7.02	7.14	7.02	6.99	8.34	8.30	7.74	0.940	12
99	7.24	7.31	7.37	7.24	6.93	7.33	7.38	7.26	0.155	2.1
100	5.97	7.49	7.43	7.31	6.75	6.74	6.68	6.91	0.541	7.8
119	7.35	8.08	8.21	8.05	7.49	7.65	7.62	7.78	0.333	4.3
126	10.3	6.88	7.20	6.97	6.79	8.83	8.85	7.98	1.370	17

IUPA C No.	测定值(pg/m ³)							平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	相对标 准偏差 (%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次			
138	16.9	17.0	17.0	16.8	15.5	15.8	16.4	16.5	0.601	3.6
153	14.5	14.8	15.1	14.3	13.6	14.5	14.6	14.5	0.474	3.3
156	20.3	17.2	13.5	16.3	13.4	16.7	18.2	16.5	2.468	15
154	14.5	14.6	14.4	14.2	13.6	14.3	14.5	14.3	0.340	2.4
183	13.5	12.8	13.6	13.4	12.6	14.5	13.5	13.4	0.615	4.6
184	14.9	14.6	14.6	14.1	13.4	16.1	15.1	14.7	0.830	5.6
191	15.8	15.2	16.3	16.6	15.2	16.4	15.6	15.9	0.574	3.6
196	17.4	17.4	19.9	17.8	16.5	16.8	16.7	17.5	1.151	6.6
197	15.6	15.8	16.4	15.9	15.4	16.3	16.4	16.0	0.408	2.6
206	46.8	41.3	47.0	47.9	45.1	45.7	48.9	46.1	2.461	5.3
207	41.2	42.3	41.8	42.4	41.7	43.5	45.3	42.6	1.385	3.3
209	43.8	38.8	41.4	41.5	38.5	41.5	41.9	41.1	1.840	4.5

表5-31 空白样品低浓度加标的准确度测试数据

IUPA C No.	测定值(pg/m ³)							平均值 (pg/m ³)	标准物 质浓度 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次			
7	0.34	0.57	0.58	0.50	0.52	0.49	0.48	0.50	0.72	69.1
15	0.76	0.76	0.75	0.70	0.69	0.67	0.65	0.71	0.72	98.8
17	0.60	0.61	0.60	0.59	0.60	0.59	0.60	0.60	0.72	83.3
28	0.71	0.72	0.70	0.70	0.71	0.70	0.70	0.71	0.72	98.1
47	0.70	0.71	0.70	0.67	0.68	0.65	0.66	0.68	0.72	94.7

IUPA C No.	测定值(pg/m ³)							平均值 (pg/m ³)	标准物 质浓度 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次			
49	0.75	0.79	0.74	0.71	0.71	0.70	0.71	0.73	0.72	101
66	0.892	0.916	0.862	0.849	0.845	0.861	0.841	0.867	0.72	120
71	0.658	0.667	0.648	0.628	0.625	0.615	0.608	0.636	0.72	88.3
77	1.01	1.03	0.973	1.02	1.00	0.957	0.946	0.992	0.72	138
85	0.778	0.791	0.778	0.801	0.778	0.812	0.791	0.790	0.72	110
99	0.74	0.75	0.73	0.72	0.74	0.74	0.75	0.74	0.72	103
100	0.64	0.67	0.70	0.64	0.65	0.67	0.68	0.67	0.72	92.4
119	0.774	0.807	0.789	0.763	0.770	0.775	0.794	0.782	0.72	109
126	0.772	0.780	0.739	0.832	0.772	0.837	0.797	0.790	0.72	110
138	1.31	1.30	1.30	1.33	1.27	1.29	1.16	1.28	1.44	88.8
153	1.44	1.39	1.37	1.33	1.34	1.33	1.34	1.36	1.44	94.7
156	1.16	1.21	1.30	1.28	1.24	1.25	0.95	1.20	1.44	94.9
154	1.45	1.38	1.40	1.31	1.34	1.35	1.32	1.37	1.44	83.3
183	1.14	1.15	1.14	1.21	1.15	1.14	1.15	1.15	1.44	80.2
184	1.65	1.67	1.63	1.63	1.62	1.61	1.70	1.64	1.44	114
191	1.16	1.15	1.12	1.31	1.19	1.18	1.10	1.17	1.44	81.5
196	1.66	1.63	1.63	1.64	1.59	1.67	1.57	1.63	1.44	113
197	1.46	1.51	1.45	1.31	1.49	1.51	1.51	1.46	1.44	102
206	3.34	3.40	3.66	4.14	3.49	4.50	3.17	3.67	3.60	102
207	3.62	3.74	3.68	4.63	3.85	4.95	3.70	4.02	3.60	112
209	4.32	4.55	4.25	4.28	4.89	4.96	4.52	4.54	3.60	126

表5-32 空白样品中浓度加标的准确度测试数据

IUPA C No.	测定值(pg/m ³)							平均值 (pg/m ³)	标准物 质浓度 (pg/m ³)	加标回 收率 (%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次			
7	1.14	0.58	0.80	1.14	1.23	1.55	1.23	1.10	4	27.4
15	4.69	4.88	4.96	4.86	4.95	4.88	5.00	4.89	4	122
17	3.61	3.62	3.59	3.41	3.21	3.72	3.72	3.55	4	88.8
28	3.77	3.81	3.77	3.90	3.83	3.87	3.87	3.83	4	95.8
47	3.85	3.96	3.93	3.99	4.00	4.00	3.96	3.96	4	98.9
49	4.03	4.18	4.01	4.15	4.15	4.17	4.18	4.12	4	103
66	4.15	4.24	4.16	4.20	4.18	4.25	4.25	4.20	4	105
71	3.43	3.90	3.88	4.04	4.14	3.88	4.16	3.92	4	98.0
77	4.31	4.46	4.37	4.58	4.59	4.54	4.42	4.47	4	112
85	3.55	3.79	3.87	3.82	3.87	3.92	3.96	3.83	4	95.6
99	3.82	3.86	3.74	3.86	3.87	3.91	3.88	3.85	4	96.2
100	3.70	3.75	3.77	3.81	3.80	3.78	3.85	3.78	4	94.5
119	4.03	4.11	3.96	4.06	4.07	4.17	4.11	4.07	4	102
126	3.83	3.92	3.95	3.95	3.90	3.94	3.94	3.92	4	98.0
138	7.80	8.52	7.84	8.59	8.29	8.40	8.73	8.31	8	104
153	8.20	8.22	8.12	8.21	8.27	8.37	8.32	8.24	8	103
156	8.84	9.25	8.60	9.30	9.47	9.44	10.29	9.31	8	116
154	7.88	8.12	7.79	8.05	7.96	8.23	8.21	8.03	8	100
183	8.11	7.88	7.64	7.89	8.38	8.50	7.91	8.04	8	101
184	8.21	7.85	8.03	8.01	8.59	8.64	8.14	8.21	8	103

IUPA C No.	测定值(pg/m ³)							平均值 (pg/m ³)	标准物 质浓度 (pg/m ³)	加标回 收率 (%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次			
191	8.59	8.81	7.99	8.75	9.34	9.38	8.87	8.82	8	110
196	7.13	7.17	7.37	7.52	7.01	7.52	7.35	7.30	8	91.2
197	6.82	6.91	6.82	6.99	6.82	7.03	7.00	6.91	8	86.4
206	18.7	19.5	17.5	18.5	19.0	19.2	20.2	19.0	20	94.8
207	19.0	20.0	17.6	19.1	19.5	19.4	19.2	19.1	20	95.6
209	21.0	21.4	19.8	21.0	20.7	21.3	21.2	20.9	20	104

表5-33 空白样品高浓度加标的准确度测试数据

IUPA C No.	测定值(pg/m ³)							平均值 (pg/m ³)	标准物 质浓度 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次			
7	2.86	3.92	3.89	3.42	2.49	3.52	2.48	3.23	7.2	44.8
15	7.59	7.10	7.13	7.10	6.63	7.28	7.43	7.18	7.2	99.7
17	6.82	6.89	6.58	6.46	6.12	6.69	6.47	6.58	7.2	91.3
28	6.99	7.05	6.97	6.86	6.50	6.88	6.98	6.89	7.2	95.7
47	7.20	7.16	7.05	7.03	6.71	7.14	7.19	7.07	7.2	98.2
49	7.45	8.14	7.27	7.25	6.87	7.96	8.09	7.57	7.2	105
66	9.21	8.07	8.05	8.00	7.72	8.38	8.34	8.25	7.2	115
71	6.31	6.91	6.12	6.05	5.80	7.08	7.01	6.47	7.2	89.8
77	10.3	7.93	7.91	7.95	7.50	8.44	8.25	8.32	7.2	116
85	9.38	7.02	7.14	7.02	6.99	8.34	8.30	7.74	7.2	108
99	7.24	7.31	7.37	7.24	6.93	7.33	7.38	7.26	7.2	101

IUPA C No.	测定值(pg/m ³)							平均值 (pg/m ³)	标准物 质浓度 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次			
100	5.97	7.49	7.43	7.31	6.75	6.74	6.68	6.91	7.2	96.0
119	7.35	8.08	8.21	8.05	7.49	7.65	7.62	7.78	7.2	108
126	10.3	6.88	7.20	6.97	6.79	8.83	8.85	7.98	7.2	111
138	16.9	17.0	17.0	16.8	15.5	15.8	16.4	16.5	14.4	114
153	14.5	14.8	15.1	14.3	13.6	14.5	14.6	14.5	14.4	101
156	20.3	17.2	13.5	16.3	13.4	16.7	18.2	16.5	14.4	99.4
154	14.5	14.6	14.4	14.2	13.6	14.3	14.5	14.3	14.4	115
183	13.5	12.8	13.6	13.4	12.6	14.5	13.5	13.4	14.4	93.2
184	14.9	14.6	14.6	14.1	13.4	16.1	15.1	14.7	14.4	102
191	15.8	15.2	16.3	16.6	15.2	16.4	15.6	15.9	14.4	110
196	17.4	17.4	19.9	17.8	16.5	16.8	16.7	17.5	14.4	122
197	15.6	15.8	16.4	15.9	15.4	16.3	16.4	16.0	14.4	111
206	46.8	41.3	47.0	47.9	45.1	45.7	48.9	46.1	36	128
207	41.2	42.3	41.8	42.4	41.7	43.5	45.3	42.6	36	118
209	43.8	38.8	41.4	41.5	38.5	41.5	41.9	41.1	36	114

5.6.5 实际样品加标精密度和准确度实验

编制组同时采集2个环境空气样品，每个样品采样体积约1200 m³，进行加速溶剂萃取。由于每个样品提取液最终分成6份，因此提取前往样品加入提取内标的量为单个样品加入量的6倍。分成的6份溶液中，3个作为实际样品背景，另外3个进行实际样品加标。1个环境空气样品获得3套实际样品背景+实际样品加标，2个环境空气样品共计6套，作为统一样品。实际样品加标中，加入一定量的天然分析物，加入量见表5-34。样品按照方法要求净化和分析，计算加标量测定平均值、标准偏差和相对标准偏差，得到实际样品加标精密度测试数据；同时计算加标回收率，得到准确度数据。实际样品加标的精密度和准确度见表5-34和表5-35。

关于精密度，我们从表5-34可见，实际样品加标量测定的相对标准偏差在3.6%~31.4%。

其中，针对26个天然目标物，相对标准偏差小于10%的化合物有20个，在10%~20%之间的有5个，仅1个化合物——BDE7的相对标准偏差为31.4%。

关于准确度，从表5-35中，我们可以发现，仅BDE7的加标回收率为20.8%，其余在70%~130%之间。

表5-34 实际样品加标精密度测试数据

IUPA C No.	加标量测定值(pg/m ³)							平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	相对标 准偏差 (%)
	加标量	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
7	2	0.660	0.377	0.329	0.290	0.400	0.443	0.416	0.1309	31
15	2	2.1	2.5	2.1	2.5	2.2	2.4	2.3	0.182	7.9
17	2	2.1	2.3	2.1	2.1	2.1	2.2	2.2	0.088	4.1
28	2	2.1	2.1	2.1	2.2	2.1	2.3	2.1	0.077	3.6
47	2	2.0	2.2	2.0	2.2	2.0	2.1	2.1	0.105	5.0
49	2	2.2	2.0	2.0	2.4	2.2	2.3	2.2	0.140	6.5
66	2	2.11	2.50	2.56	2.34	2.11	2.25	2.31	0.1906	8.3
71	2	1.60	1.53	0.97	1.43	1.38	1.47	1.40	0.2218	16
77	2	2.16	2.73	3.16	2.39	2.24	2.38	2.51	0.3742	15
85	2	1.61	1.98	1.83	1.43	1.40	1.52	1.63	0.2305	14
99	2	1.9	2.0	2.0	2.1	2.0	2.2	2.0	0.102	5.0
100	2	1.9	1.7	1.9	2.0	1.9	2.0	1.9	0.133	7.0
119	2	2.04	1.79	2.06	2.23	2.09	2.17	2.06	0.1519	7.4
126	2	1.75	2.04	1.96	1.97	1.88	1.92	1.92	0.0990	5.2
138	4	4.03	5.89	6.00	4.43	4.14	4.34	4.80	0.8932	19
153	4	4.15	4.45	4.19	4.34	4.00	4.31	4.24	0.1577	3.7
156	4	4.26	5.62	5.45	4.42	4.00	4.24	4.66	0.6874	15
154	4	4.06	4.29	4.04	4.46	4.03	4.33	4.20	0.1842	4.4

IUPA C No.	加标量测定值(pg/m ³)							平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	相对标 准偏差 (%)
	加标量	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
183	4	4.05	4.76	4.63	4.33	3.82	4.48	4.35	0.3567	8.2
184	4	4.51	4.19	4.10	4.85	4.07	4.86	4.43	0.3636	8.2
191	4	4.50	4.06	4.11	4.65	4.20	4.92	4.41	0.3423	7.8
196	4	4.4	4.1	3.8	4.6	4.2	4.5	4.3	0.284	6.7
197	4	4.1	4.4	4.3	4.4	4.0	4.4	4.3	0.179	4.2
206	10	11.2	10.6	11.7	10.6	9.7	12.0	11.0	0.839	7.7
207	10	11.0	11.4	11.8	10.3	9.6	11.0	10.8	0.766	7.1
209	10	12.2	11.6	11.3	13.0	12.5	13.2	12.3	0.747	6.1

表5-35 实际样品加标的准确度测试数据

IUPAC No.	数据类型	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	加标量 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
7	样品背景值	0.020	0.036	0.043	0.026	0.027	0.018	0.028	2	20.8
	加标测定值	0.680	0.413	0.371	0.316	0.427	0.461	0.445		
15	样品背景值	0.06	0.22	0.22	0.08	0.08	0.06	0.12	2	115
	加标测定值	2.2	2.7	2.3	2.6	2.3	2.4	2.4		
17	样品背景值	0.02	0.06	0.06	0.02	0.02	0.02	0.03	2	108
	加标测定值	2.1	2.4	2.2	2.2	2.1	2.2	2.2		
28	样品背景值	0.07	0.28	0.26	0.08	0.08	0.06	0.14	2	107
	加标测定值	2.1	2.4	2.4	2.3	2.1	2.3	2.3		
47	样品背景值	0.15	0.54	0.55	0.16	0.17	0.15	0.29	2	104
	加标测定值	2.2	2.8	2.6	2.4	2.2	2.2	2.4		

IUPAC No.	数据类型	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	加标量 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
49	样品背景值	0.10	0.42	0.40	0.10	0.10	0.09	0.20	2	109
	加标测定值	2.3	2.4	2.4	2.5	2.3	2.4	2.4		
66	样品背景值	0.059	0.248	0.244	0.068	0.074	0.058	0.125	2	116
	加标测定值	2.17	2.74	2.80	2.41	2.19	2.30	2.44		
71	样品背景值	0.012	0.018	0.019	0.012	0.013	0.003	0.013	2	69.9
	加标测定值	1.61	1.55	0.99	1.44	1.39	1.47	1.41		
77	样品背景值	0.040	0.082	0.076	0.034	0.038	0.019	0.048	2	126
	加标测定值	2.20	2.82	3.24	2.42	2.28	2.40	2.56		
85	样品背景值	0.021	0.041	0.046	0.016	0.021	0.010	0.026	2	81.5
	加标测定值	1.63	2.02	1.87	1.44	1.42	1.53	1.65		
99	样品背景值	0.16	0.63	0.62	0.18	0.18	0.16	0.32	2	102
	加标测定值	2.1	2.6	2.6	2.3	2.2	2.4	2.4		
100	样品背景值	0.05	0.15	0.15	0.05	0.05	0.04	0.08	2	95.3
	加标测定值	2.0	1.8	2.1	2.1	1.9	2.0	2.0		
119	样品背景值	0.051	0.211	0.223	0.061	0.056	0.042	0.107	2	103
	加标测定值	2.09	2.00	2.29	2.29	2.14	2.21	2.17		
126	样品背景值	0.027	0.033	0.044	0.027	0.016	0.020	0.028	2	96.0
	加标测定值	1.78	2.07	2.01	1.99	1.90	1.94	1.95		
138	样品背景值	0.054	0.159	0.151	0.055	0.056	0.027	0.084	4	120
	加标测定值	4.09	6.05	6.15	4.49	4.19	4.36	4.89		
153	样品背景值	0.098	0.374	0.389	0.099	0.107	0.076	0.191	4	106
	加标测定值	4.25	4.82	4.58	4.44	4.11	4.39	4.43		

IUPAC No.	数据类型	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	加标量 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
156	样品背景值	0.044	0.038	0.040	0.037	0.029	0.006	0.032	4	117
	加标测定值	4.30	5.65	5.49	4.46	4.03	4.25	4.70		
154	样品背景值	0.123	0.570	0.563	0.113	0.119	0.086	0.262	4	105
	加标测定值	4.18	4.86	4.60	4.57	4.15	4.42	4.46		
183	样品背景值	0.246	0.833	0.902	0.251	0.230	0.205	0.445	4	109
	加标测定值	4.29	5.60	5.54	4.58	4.05	4.68	4.79		
184	样品背景值	0.062	0.211	0.190	0.065	0.069	0.027	0.104	4	111
	加标测定值	4.57	4.40	4.29	4.91	4.14	4.89	4.53		
191	样品背景值	0.061	0.182	0.227	0.060	0.039	0.049	0.103	4	110
	加标测定值	4.57	4.24	4.34	4.71	4.24	4.97	4.51		
196	样品背景值	0.21	0.72	0.74	0.27	0.26	0.22	0.40	4	107
	加标测定值	4.6	4.8	4.6	4.8	4.5	4.8	4.7		
197	样品背景值	0.19	0.67	0.66	0.24	0.23	0.16	0.36	4	109
	加标测定值	4.3	5.0	5.0	4.7	4.2	5.0	4.7		
206	样品背景值	1.2	2.1	2.24	1.6	1.2	1.1	1.6	10	109
	加标测定值	12.3	12.7	13.9	12.2	10.8	12.7	12.4		
207	样品背景值	0.87	2.0	1.9	1.2	1.3	0.88	1.4	10	111
	加标测定值	11.9	13.4	13.7	11.5	10.9	13.4	12.5		
209	样品背景值	21.3	24.3	26.0	18.4	18.0	18.5	21.1	10	130
	加标测定值	33.5	35.9	37.3	31.4	30.5	35.9	34.1		

5.6.6 化合物回收率

由于同位素稀释法的质控要求，需要统计各天然目标物和同位素提取内标的回收率范

围，确定方法中各化合物回收率的质控范围，表5-36~表5-41统计了方法开发过程中方法检出限、空白加标和实际样品加标的天然目标物和同位素提取内标的回收率范围。可以发现，天然目标物的回收率大部分在80%-120%之间，最低的为空白样品中浓度加标和实际样品加标中的BDE7，回收率分别为14.6%和14.5%；最高的为实际样品加标中的BDE77，回收率为158%。提取内标回收率大部分在70%-130%之间，最低的为实际样品加标时的¹³C-BDE15，回收率为11.1%；最高的为方法检出限实验中的¹³C-BDE197，回收率为204%。从这些回收率的数值可以看出，若天然目标物有相应的或与之性质相近的同位素内标，所得的回收率均在100%左右。这些数值均表明了同位素稀释法和内标法定量的准确性。由此，可以说明本实验建立的方法可以有效的分析环境空气中的PBDEs。针对BDE3，在检出限和空白加标实验中，一旦测出¹³C-BDE3，所得到的BDE3的回收率大部分在100%左右，但¹³C-BDE3回收率偏低，甚至有未检出（图5-14）；实际样品加标实验中，BDE3出峰处峰型与基线持平，无法准确定量（图5-15），进一步证明本方法不适合分析BDE3和¹³C-BDE3。

根据HJ 691中的要求，需对吸附材料PUF的静态保留效率和脱附效率进行测定。静态保留效率是指将一定量目标化合物加到采样介质后，与样品在相同的条件下保存，采样介质对目标化合物的保留能力。脱附效率是指从采样介质上解吸目标化合物的能力，即将目标化合物定量加到采样介质后，按与样品相同的条件提取，提取液中目标化合物的量与加入量的比值。从定义上可以看出，静态保留效率大于等于脱附效率。从实验的方式上，低中高浓度的加标实验在一定程度上可以代表二溴二苯醚至十溴二苯醚在PUF上的静态保留效率实验和脱附效率实验，从以上针对天然目标物回收率的讨论可以看出，PUF适合二溴二苯醚至十溴二苯醚的采样和分析。

表5-36 方法检出限、测定下限回收率数据

IUPAC No.	回收率 (%)							
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次	第八次
3	/	/	/	/	/	/	/	/
7	/	/	/	/	/	/	/	/
15	/	/	/	/	/	/	/	/
17	/	/	/	/	/	/	/	/
28	/	/	/	/	/	/	/	/
47	/	/	/	/	/	/	/	/
49	/	/	/	/	/	/	/	/
66	/	/	/	/	/	/	/	/
71	/	/	/	/	/	/	/	/

IUPAC No.	回收率 (%)							
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次	第八次
77	/	/	/	/	/	/	/	/
85	/	/	/	/	/	/	/	/
99	/	/	/	/	/	/	/	/
100	/	/	/	/	/	/	/	/
119	/	/	/	/	/	/	/	/
126	/	/	/	/	/	/	/	/
138	/	/	/	/	/	/	/	/
153	/	/	/	/	/	/	/	/
156	/	/	/	/	/	/	/	/
154	/	/	/	/	/	/	/	/
183	/	/	/	/	/	/	/	/
184	/	/	/	/	/	/	/	/
191	/	/	/	/	/	/	/	/
196	/	/	/	/	/	/	/	/
197	/	/	/	/	/	/	/	/
206	/	/	/	/	/	/	/	/
207	/	/	/	/	/	/	/	/
209	/	/	/	/	/	/	/	/
提取内标								
3L	1	0	0	0	0	0	0	0
15L	83.2	91.2	63.4	92.2	64.4	44.6	59.5	60.0
28L	71.8	81.3	55.6	77.6	56.0	37.4	65.0	56.9

IUPAC No.	回收率 (%)							
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次	第八次
47L	76.4	84.6	55.5	83.1	58.9	38.9	61.3	55.2
99L	102	131	107	135	112	96.8	107	117
100L	108	137	115	145	116	106	113	123
126L	88.1	109	76.0	105.9	90.9	73.0	72.8	91.6
153L	93.6	111	85.3	108.9	86.6	55.2	93.5	91.3
154L	97.2	123	100	123	101	70.0	109	105
183L	54.1	75.8	46.6	71.9	42.1	26.7	58.2	33.5
197L	153	135	129	107	84.2	51.4	132	204
207L	85.8	84.9	53.8	82.7	57.1	34.5	59.5	58.3
209L	69.6	73.2	48.1	62.9	53.1	27.6	62.7	45.2

表5-37 空白样品低浓度点加标回收率数据

IUPAC No.	回收率 (%)						
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次
3	125	93.9	103	102	103	106	108
7	47.9	79.1	80.9	69.1	71.5	68.4	66.6
15	105	106	104	97.0	96.5	93.5	89.9
17	83.4	84.7	83.0	82.6	83.4	82.0	83.8
28	99.1	100	96.9	97.3	98.6	97.7	97.8
47	97.0	98.1	97.2	93.1	94.5	90.8	92.1
49	104	109	103	99.1	98.5	97.7	98.6
66	124	127	120	118	117	120	117

IUPAC No.	回收率 (%)						
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次
71	91.4	92.6	90.0	87.3	86.9	85.4	84.4
77	141	143	135	142	139	133	131
85	108	110	108	111	108	113	110
99	103	105	102	100	103	103	104
100	89.5	93.2	97.4	88.3	90.6	93.3	94.4
119	107	112	110	106	107	108	110
126	107	108	103	116	107	116	111
138	90.9	90.3	90.1	92.1	87.9	89.6	80.6
153	100	96.6	95.3	92.5	93.2	92.7	92.8
156	80.6	84.3	90.3	88.5	86.4	86.6	66.2
154	101	96.1	97.6	91.1	92.9	94.0	91.9
183	79.4	79.8	79.4	84.3	79.9	79.1	79.6
184	114	116	113	113	112	111	118
191	80.9	79.8	78.1	91.0	82.7	81.8	76.5
196	115	113	113	114	111	116	109
197	101	105	101	91	104	105	105
206	92.9	94.3	102	115	97	125	88
207	100	104	102	129	107	137	103
209	120	126	118	119	136	138	125
提取内标							
3L	2.12	5.18	5.86	4.83	5.22	3.95	5.03
15L	32.0	33.7	35.2	34.3	34.3	35.9	50.2

IUPAC No.	回收率 (%)						
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次
28L	46.1	47.3	45.3	38.0	36.0	35.2	46.7
47L	48.2	51.0	51.9	44.9	45.4	45.8	59.2
99L	95.4	88.1	74.7	76.3	74.2	70.0	89.9
153L	88.5	92.7	88.7	92.6	84.7	90.7	103.5
154L	89.8	90.9	82.4	88.4	82.2	86.3	108.4
183L	84.0	86.1	81.6	81.9	72.9	75.6	69.4
197L	123	129	132	136	89.5	130	87.8
207L	137	141	141	131	93.0	167	120
209L	112	105	124	136	54.2	140	77.6

表5-38 空白样品中浓度点加标回收率数据

IUPAC No.	回收率 (%)						
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次
3	103	134	120	253	192	102	107
7	28.4	14.6	20.1	30.1	32.3	38.8	30.8
15	117	122	124	122	124	122	125
17	93.9	94.2	93.4	88.9	83.5	96.9	96.8
28	94.2	95.2	94.2	97.5	95.7	96.8	96.8
47	96.3	99.1	98.1	99.7	99.9	100.1	99.0
49	101	104	100	104	104	104	104
66	104	106	104	105	104	106	106
71	85.7	97.5	97.1	101	104	97.1	104
77	108	112	109	115	115	113	111
85	88.8	94.7	96.8	95.5	96.7	98.0	98.9
99	95.5	96.5	93.5	96.6	96.8	97.8	97.1
100	92.6	93.9	94.2	95.2	95.1	94.6	96.2
119	101	103	98.9	102	102	104	103
126	95.8	98.1	98.6	98.7	97.5	98.4	98.6
138	97.5	107	98.0	107	104	105	109
153	103	103	101	103	103	105	104
156	110	116	108	116	118	118	129
154	98.5	101	97.4	101	99.5	103	103
183	101	98.5	95.5	98.6	105	106	99
184	103	98.2	100	100	107	108	102

IUPAC No.	回收率 (%)						
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次
191	107	110	99.8	109	117	117	111
196	89.1	89.7	92.1	94.0	87.7	94.0	91.8
197	85.2	86.4	85.2	87.4	85.2	87.9	87.5
206	93.6	97.6	87.3	92.6	95.1	96.2	101.1
207	95.0	100	88.0	95.3	97.5	96.9	96.0
209	105	107	98.8	105	103	107	106
提取内标							
3L	3.1	0.5	0.8	0.03	0.2	4.5	2.5
15L	79.9	72.7	69.6	70.7	74.3	74.2	70.0
28L	101	98.8	108	98.4	106	100	99.7
47L	92.8	88.1	97.4	87.7	92.5	89.7	87.5
99L	84.4	78.5	112	84.5	89.3	84.3	87.3
100L	78.5	71.9	105	77.9	86.3	77.9	81.7
126L	95.2	85.8	108	88.4	95.2	94.6	95.4
153L	91.9	85.0	98.4	83.5	90.7	87.1	85.0
154L	83.6	75.1	97.3	75.8	82.2	80.2	79.0
183L	99.6	93.4	103	92.5	92.0	90.8	96.8
197L	165	179	161	153	191	160	162
207L	101	95.7	112	96.0	100	97.9	92.2
209L	63.7	59.6	77.0	64.5	66.8	68.5	75.7

表5-39 空白样品高浓度点加标的回收率数据

IUPAC No.	回收率 (%)						
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次
3	110	95.3	98.4	96.9	90.3	99.3	103
7	39.8	54.5	54.1	47.5	34.6	48.9	34.5
15	105	98.6	99.0	98.7	92.1	101	103
17	94.7	95.7	91.3	89.8	85.0	93.0	89.9
28	97.1	97.9	96.8	95.3	90.3	95.5	97.0
47	100	100	97.9	97.7	93.1	99.2	100
49	103	113	101	101	95	111	112
66	128	112	112	111	107	116	116
71	87.7	96.0	85.0	84.0	80.6	98.3	97.3
77	143	110	110	110	104	117	115
85	130	97.5	99.1	97.6	97.1	116	115
99	101	102	102	101	96	102	103
100	82.9	104	103	102	93.8	93.7	92.8
119	102	112	114	112	104	106	106
126	143	95.6	100	96.9	94.3	123	123
138	117	118	118	116	108	110	114
153	101	103	105	99.1	94.2	101	101
156	141	119	94.1	113	92.9	116	126
154	101	102	100	98.4	94.6	100	101
183	93.5	88.9	94.4	93.1	87.5	101	94.0
184	104	102	102	97.8	93.4	112	105

IUPAC No.	回收率 (%)						
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次
191	110	105	113	115	105	114	108
196	121	121	138	123	115	117	116
197	108	109	114	111	107	113	114
206	130	115	130	133	125	127	136
207	114	117	116	118	116	121	126
209	122	108	115	115	107	115	116
提取内标							
3L	1.1	2.5	2.5	2.1	1.5	2.0	2.3
15L	21.6	38.8	55.6	63.5	67.7	38.7	45.7
28L	32.9	38.6	57.0	69.5	69.5	36.7	61.3
47L	44.8	42.2	62.4	77.2	75.2	46.4	66.8
99L	45.4	29.3	43.2	52.1	52.3	39.0	53.0
153L	82.5	33.3	50.1	63.8	65.1	56.8	77.4
154L	70.7	32.4	49.3	59.3	61.1	53.6	70.1
183L	98.0	43.6	65.1	85.7	83.3	59.1	88.1
197L	96.8	45.4	76.0	76.5	74.4	52.1	74.3
207L	122	48.9	110	91.2	73.3	60.4	77.5
209L	86.9	30.1	72.4	62.2	46.4	50.1	61.0

表5-40 实际样品背景值回收率数据

IUPAC No.	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
3	/	/	/	/	/	/
7	/	/	/	/	/	/
15	/	/	/	/	/	/
17	/	/	/	/	/	/
28	/	/	/	/	/	/
47	/	/	/	/	/	/
49	/	/	/	/	/	/
66	/	/	/	/	/	/
71	/	/	/	/	/	/
77	/	/	/	/	/	/
85	/	/	/	/	/	/
99	/	/	/	/	/	/
100	/	/	/	/	/	/
119	/	/	/	/	/	/
126	/	/	/	/	/	/
138	/	/	/	/	/	/
153	/	/	/	/	/	/
156	/	/	/	/	/	/
154	/	/	/	/	/	/
183	/	/	/	/	/	/
184	/	/	/	/	/	/

IUPAC No.	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
191	/	/	/	/	/	/
196	/	/	/	/	/	/
197	/	/	/	/	/	/
206	/	/	/	/	/	/
207	/	/	/	/	/	/
209	/	/	/	/	/	/
提取内标						
3L	0.09	0.04	0.03	2.56	4.20	2.78
15L	58.5	58.4	52.0	68.4	57.4	63.3
28L	68.9	78.2	68.0	83.8	73.7	83.3
47L	74.0	73.5	67.9	79.9	75.6	85.1
99L	64.3	59.0	52.9	70.4	70.0	75.5
100L	64.2	58.4	53.0	72.4	68.1	74.5
126L	65.8	62.3	53.7	69.9	69.8	77.0
153L	72.4	67.8	61.7	76.9	72.0	81.4
154L	70.1	64.4	58.0	74.8	69.8	77.8
183L	71.1	75.2	69.2	76.9	74.8	79.7
197L	95.7	63.2	85.3	47.4	53.3	96.7
207L	76.9	47.7	62.8	42.8	49.6	78.8
209L	72.1	57.5	82.2	29.3	35.6	74.8

表5-41 实际样品加标回收率数据

IUPAC No.	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
3	/	/	/	/	/	/
7	33.0	18.8	16.4	14.5	20.0	22.2
15	106	125	105	124	111	119
17	106	115	106	107	103	111
28	103	107	106	109	103	113
47	101	111	100	110	100	104
49	108	100	102	118	109	114
66	105	125	128	117	106	112
71	80.2	76.6	48.7	71.5	69.1	73.6
77	108	137	158	120	112	119
85	80.7	99.0	91.4	71.4	70.1	76.2
99	96.1	99.1	100	107	100	110
100	97.1	82.9	95.4	102	94.8	100
119	102	89.6	103	112	104	108
126	87.5	102	98.2	98.3	94.0	96.0
138	101	147	150	111	103	108
153	104	111	105	109	100	108
156	106	140	136	111	100	106
154	101	107	101	112	101	108
183	101	119	116	108	95.6	112
184	113	105	102	121	102	121

IUPAC No.	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
191	113	102	103	116	105	123
196	109	102	95.5	114	105	113
197	102	109	108	111	100	109
206	112	106	117	106	96.6	120
207	110	114	118	103	96.5	110
209	122	116	113	130	125	132
提取内标						
3L	2.54	0.11	0.13	0.59	1.74	1.48
15L	38.5	11.1	15.2	46.4	52.2	46.8
28L	49.1	19.8	19.9	69.1	68.8	59.5
47L	49.4	41.4	52.1	66.3	67.2	59.4
99L	47.2	31.5	36.7	61.5	62.9	55.7
100L	47.8	36.12	37.3	61.2	62.1	56.5
126L	45.4	26.6	32.9	62.6	63.4	56.0
153L	48.6	32.3	40.2	65.4	65.6	59.6
154L	47.9	30.2	38.3	61.7	61.3	57.4
183L	51.8	57.5	60.6	73.8	75.7	62.3
197L	106	60.6	82.3	67.2	76.9	69.6
207L	84.1	63.3	65.1	57.6	71.5	57.8
209L	96.6	85.0	107	50.8	59.9	52.6

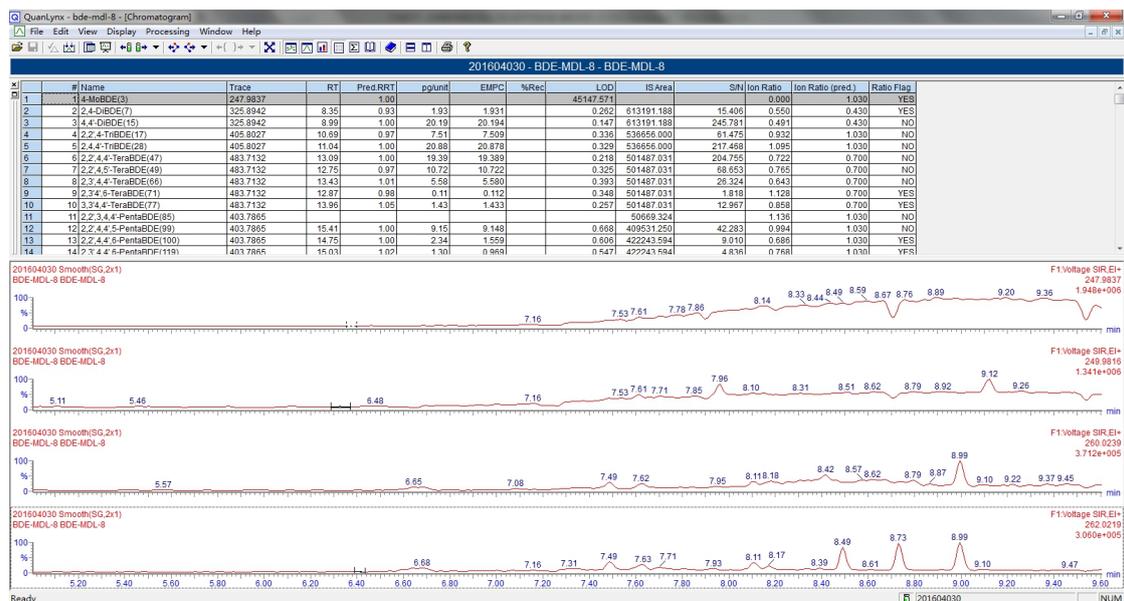


图 5-14 方法性能确定时空白加标 ¹³C-BDE3 和 BDE3 出峰情况

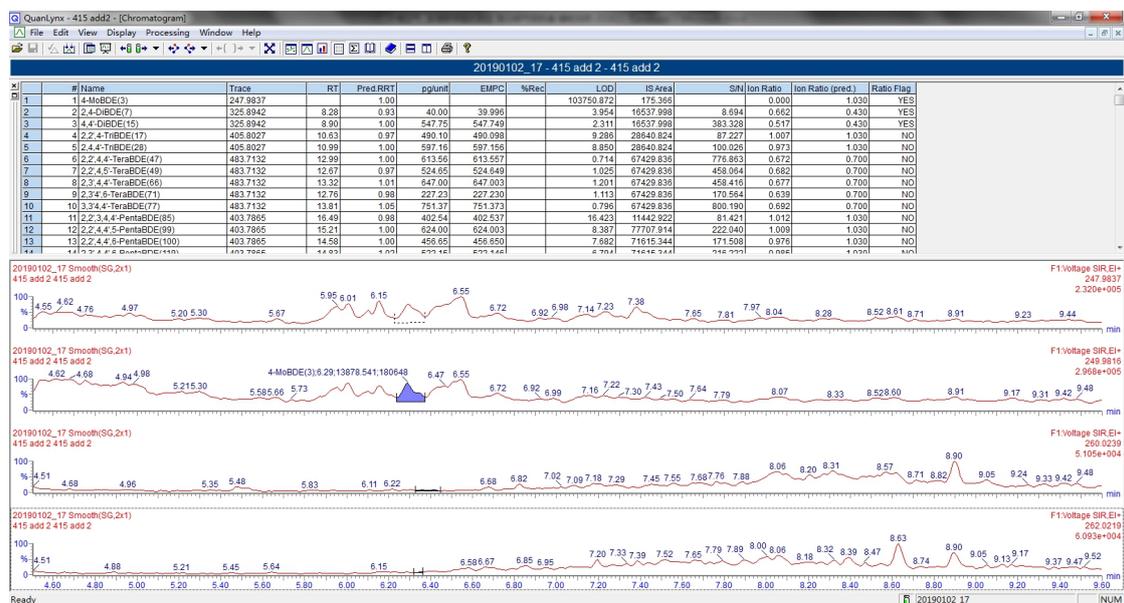


图 5-15 方法性能确定时实际样品加标 ¹³C-BDE3 和 BDE3 出峰情况

5.6.7 仪器的性能检查

仪器测试过程中，由于高溴二苯醚，尤其是BDE209在GC进样口端容易发生降解。本方法在定量过程中，高溴二苯醚由其对应的¹³C标记的内标化合物或类似的¹³C标记的内标化合物进行定量，因此高溴二苯醚在仪器测试过程中如发生降解，其对应的定量内标会同步降解，一定程度的降解不会造成定量结果的变化。但为避免降解程度过高导致的样品中目标物低于检出限的极端情况出现，建议定期对仪器进行维护，特别是制作平均相对响应因子时，须对仪器进行维护，如对色谱柱柱头进行切割、更换隔垫或衬管、老化色谱柱、清洗离子源、烘烤飞行管等。

5.7 结果计算

5.7.1 定性分析

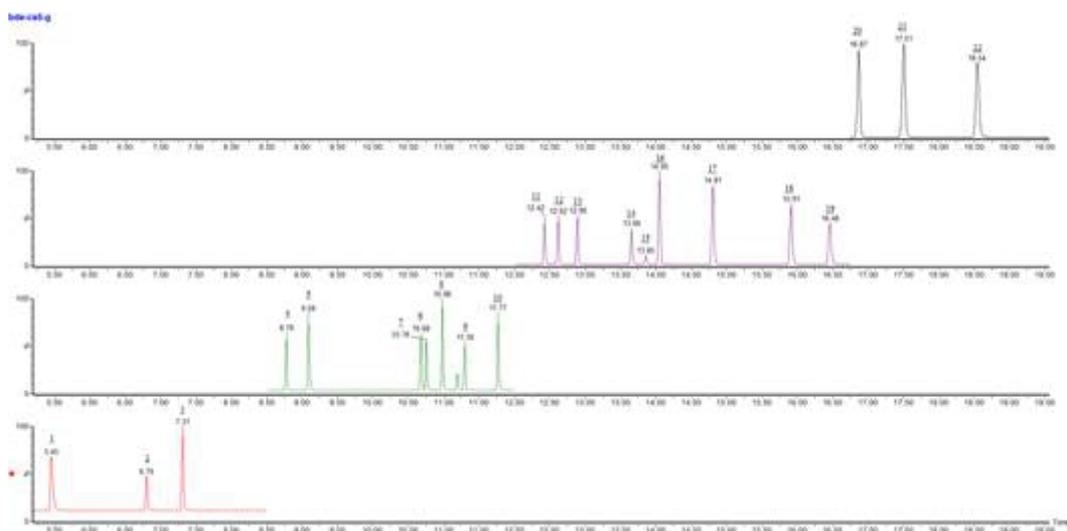
各化合物监测离子实际丰度比(M1/M2)变化范围应在理论离子丰度比的±15%以内(九溴二苯醚除外)(见表5-13);色谱峰的信噪比S/N应≥3;试样中各化合物的相对保留时间与标准溶液系列中间点该化合物相对保留时间的差值在±0.03以内。在本标准规定的色谱参考条件下,26种多溴二苯醚的标准色谱图见图5-16和图5-17。

按式(5)计算相对保留时间(RRT)。

$$RRT = \frac{RT_s}{RT_{ref}} \quad (5)$$

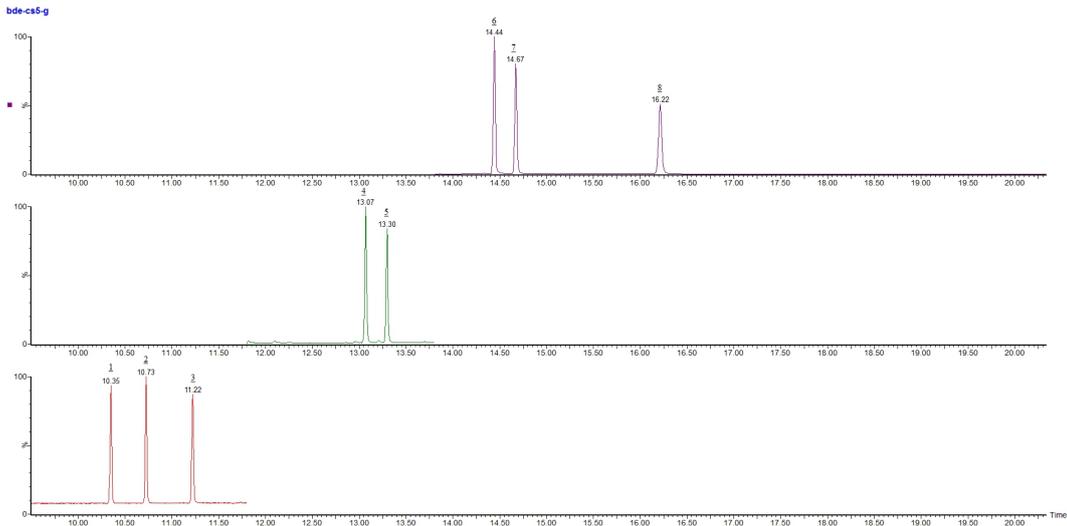
式中: RT_s ——目标分析物保留时间, min;

RT_{ref} ——保留时间参考物保留时间, min。



1—BDE3 (非目标物); 2—BDE7; 3—BDE15; 4—BDE17; 5—BDE28; 6—BDE49; 7—BDE71; 8—BDE47; 9—BDE66; 10—BDE77; 11—BDE100; 12—BDE119; 13—BDE99; 14—BDE85; 15—BDE126; 16—BDE154; 17—BDE153; 18—BDE138; 19—BDE156; 20—BDE184; 21—BDE183; 22—BDE191

图 5-16 一至七溴二苯醚 SIM 扫描总离子流图



1—¹³C-BDE154; 2—¹³C-BDE153; 3—¹³C-BDE138; 4—BDE197; 5—BDE196; 6—BDE207; 7—BDE206;
8—BDE209

图 5-17 八至十溴二苯醚 SIM 扫描总离子流图

5.7.2 定量分析

上机样品中目标化合物的绝对量 (Q), 由式 (6) 计算。

$$Q = \frac{A'}{A'_{es}} \times \frac{Q'_{es}}{RRF'_{es}} \quad (6)$$

式中: Q ——上机样品中目标化合物的绝对量, μg ;

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} ——上机样品中提取内标的添加量, μg ;

RRF'_{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, 由式 (7) 计算。

$$\rho = \frac{Q}{V_{sd}} \times \frac{V_d}{V_f} \quad (7)$$

式中: ρ ——环境空气样品中目标化合物的质量浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

Q ——上机样品中目标化合物的绝对量, μg ;

V_{sd} ——标准状态下 (273.15 K, 101.325 kPa) 的样品体积, m^3

V_d ——样品溶液定容体积, ml ;

V_f ——净化样品溶液体积, ml 。

5.7.3 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 RRF'_{rs} , 计算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, 见计算式 (8)。

$$R = \frac{A'_{es}}{A'_{rs}} \times \frac{Q'_{rs}}{Q'_{es}} \times \frac{100\%}{RRF'_{rs}} \quad (8)$$

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， μg ；

Q_{es}' ——上机样品中提取内标的添加量， μg ；

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

5.7.4 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，最多保留三位有效数字。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 方法验证实验室及验证人员情况

本标准按照 HJ168 的规定，选择有资质的实验室进行方法验证。本方法验证选择了在国内 6 家使用高分辨气相色谱-高分辨质谱、有丰富实践经验的单位进行验证工作。参与方法验证的实验室分别是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。

参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况，见表 6-1。

表 6-1 参与方法验证的实验室、人员情况表

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
重庆市生态环境监测中心	郭志顺	男	37	高工	环境科学	12
	易盼	男	26	助工	应用化学	5
	唐思羽	女	24	助工	应用化学	4
	易金驰	男	23	其他	环境工程	1
湖北省生态环境监测中心站	郭丽	女	37	高工	环境科学	10
	葛红波	男	34	工程师	环境科学	10
	朱小琴	女	29	助工	分析化学	4
	朱季红	女	28	助工	微生物学	1
	帅清昱	女	29	助工	应用化学	4
浙江省生态环境监测中心	朱国华	男	37	高工	分析化学	12
苏州市华测检	陈卫海	男	32	工程师	应用化学	10

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
测技术有限公司	黄维民	男	44	工程师	化学工程与工艺	25
	刘娟娟	女	32	工程师	环境科学	7
	陆海生	男	25	助工	应用化学	2
	华晓燕	女	28	助工	环境工程	4
江苏微谱检测技术有限公司	徐勤东	男	33	技术经理	环境监测与治理	10年
	赵俊欢	女	29	质量主管	环境工程	4年
	刘凯	男	27	采样主管	环境监测与治理	5年
通标标准技术服务(上海)有限公司	任代卫	男	31	实验室主管	生物科学	2
	燕馨	女	26	实验室技术人员	化学与化学工程	4
	姜玉超	男	29	实验室技术人员	石油工程	6

6.1.2 方法验证方案

按照 HJ 168 的规定，组织了上述 6 家有资质的实验室进行验证。验证工作主要内容有方法检出限、测定下限、方法精密度及准确度的试验。

(1) 方法检出限和测定下限的验证

因 PUF 中本身含有多溴二苯醚空白，因此按照方法文本描述的步骤，将同一批次 2 块未清洗的 PUF 和滤膜作为一个空白样品进行测定，平行做 7 次实验，给出每个空白样品中分析物含量和提取内标的回收率，计算分析物的平均值、标准偏差、相对标准偏差、检出限等各项参数。

最终方法检出限为所有各验证实验室所得数据的最高值。

(2) 精密度的验证

空白样品加标：按照方法文本描述的步骤，将 2 块清洗干净的 PUF 和滤膜作为一个空白样品，加入事先配好的 1 ml 含有低、中、高浓度分析物的丙酮溶液（表 5-27），各实验室每个浓度重复做 6 次。分别计算不同浓度水平样品中分析物的平均值、标准偏差和相对标准偏差。

实际样品加标：标准编制组按照本实验室实际样品加标方式，采集 12 个环境空气样品，每个样品采样体积约 1200 m³，进行加速溶剂萃取，提取前加入的提取内标为实际样品分析时的 6 倍。每个样品提取液分成 6 份，3 份作为实际样品背景，另外 3 份作为实际样品加标，实际样品加标中，加入的天然标的量与表 5-34 相同。1 个实际环境空气样品获得 3 套实际样品背景+实际样品加标，12 个样品共计 36 套，作为统一样品。将 6 套相对应的实际样品背

景+实际样品加标发放到各家验证单位，进行6次测定，计算加标量测定平均值、标准偏差和相对标准偏差。

标准编制组对各验证实验室的数据进行汇总统计分析，计算实验室间相对标准偏差、重复性限 r 和再现性限 R 。

(3) 准确度的验证

标准编制组将(2)中所获得的各验证实验室的数据进行汇总统计分析，计算得到空白样品加标和实际样品加标中分析物回收率的均值及变动范围。

另外总结所有实验室所有样品中分析物和提取内标加标回收率数据，统计其回收率变动范围。

6.2 方法验证过程

通过筛选确定方法验证单位，按照方法验证方案准备实验用品，与验证单位确定验证时间。在方法验证前，参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。确定验证报告提交时间。验证过程中遇到问题及时沟通、交流和解决。

经编制组统计，未发现验证数据有异常值。因此验证数据全部采用，未进行取舍。方法精密度和准确度统计结果能满足方法特性指标要求。具体的《方法验证报告》，见附件一。

6.3 方法验证结论

6.3.1 方法检出限及测定下限

取编制单位及验证实验室测定结果的最大值，作为本标准的方法检出限和测定下限。具体数值见表 6-2。

表 6-2 方法检出限及测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

分析物	方法检出限	测定下限
7	0.05	0.20
15	0.2	0.8
17	0.01	0.04
28	0.04	0.16
47	0.09	0.36
49	0.04	0.16
66	0.05	0.20
71	0.03	0.09
77	0.04	0.16
85	0.03	0.12
99	0.2	0.8
100	0.03	0.12
119	0.03	0.12
126	0.08	0.32

分析物	方法检出限	测定下限
138	0.05	0.20
153	0.05	0.20
154	0.03	0.12
156	0.05	0.20
183	0.03	0.12
184	0.04	0.16
191	0.03	0.12
196	0.05	0.20
197	0.03	0.12
206	0.4	1.6
207	0.2	0.8
209	9	36

6.3.2 精密度

6家验证实验室对空白样品低浓度、中浓度和高浓度加标进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差为0.91%~22%，实验室间相对标准偏差为2.0%~34%，重复性限为0.10 pg/m³~9 pg/m³，再现性限为0.12 pg/m³~19 pg/m³。具体结果见表6-3。

6家验证实验室对实际样品加标进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差为1.9%~54%，实验室间相对标准偏差为2.8%~27%，重复性限为0.44 pg/m³~5 pg/m³，再现性限为0.44 pg/m³~6 pg/m³。具体结果见表6-4。

表6-3 空白样品加标方法精密度

化合物名称 (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)
7	0.72	7.0~15	23	0.16	0.35
	4	10~19	24	0.95	2.0
	7.2	4.7~13	34	1.4	5.4
15	0.72	2.1~17	8.7	0.2	0.3
	4	1.1~10	11	0.8	1.5
	7.2	1.5~9.1	13	1.2	3.0
17	0.72	1.1~16	16	0.14	0.31
	4	2.1~20	6.5	1.1	1.2
	7.2	1.6~9.3	5.9	1.3	1.6
28	0.72	0.91~8.0	3.4	0.10	0.12
	4	1.4~17	6.4	1.0	1.2
	7.2	1.1~14	2.0	1.6	1.5

化合物名称 (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)
47	0.72	0.93~16	7.9	0.16	0.22
	4	2.3~11	7.3	0.61	0.99
	7.2	1.9~12	3.5	1.3	1.4
49	0.72	1.0~11	6.4	0.14	0.18
	4	1.7~14	5.5	1.1	1.2
	7.2	2.0~11	5.1	1.5	1.7
66	0.72	1.7~13	11	0.15	0.27
	4	3.3~14	11	1.0	1.7
	7.2	1.8~10	10	1.2	2.6
71	0.72	1.9~13	4.4	0.12	0.14
	4	1.7~21	3.6	1.2	1.1
	7.2	1.9~13	4.4	1.7	1.8
77	0.72	2.3~16	14	0.20	0.38
	4	1.1~17	14	1.3	2.2
	7.2	2.1~8.7	16	1.4	4.1
85	0.72	3.2~22	5.6	0.20	0.22
	4	2.4~20	4.3	1.3	1.3
	7.2	2.5~12	3.9	1.8	1.8
99	0.72	2.1~12	4.5	0.2	0.2
	4	2.1~10	3.7	0.7	0.8
	7.2	0.54~11	5.1	1.4	1.6
100	0.72	1.6~13	2.8	0.15	0.15
	4	1.5~14	4.6	0.81	0.91
	7.2	0.84~10	3.6	1.2	1.3
119	0.72	1.8~16	15	0.22	0.39
	4	2.0~18	15	1.4	2.4
	7.2	3.0~18	18	2.7	4.9
126	0.72	2.6~14	5.4	0.15	0.17
	4	1.8~17	9.2	0.92	1.3
	7.2	1.3~12	5.9	1.7	2.0
138	1.44	2.9~9.3	8.5	0.26	0.44
	8	2.4~12	11.5	1.9	3.4
	14.4	2.2~11	13	3.5	6.7
153	1.44	1.6~12	4.1	0.22	0.26
	8	1.7~14	9.9	1.7	2.8

化合物名称 (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)
	14.4	2.2~8.0	13	2.6	6.4
154	1.44	1.3~17	4.8	0.33	0.36
	8	1.0~11	7.7	1.4	2.1
	14.4	1.1~11	7.9	2.2	3.9
156	1.44	3.9~20	11	0.48	0.65
	8	4.0~11	17	2.2	4.8
	14.4	3.4~12	13	3.7	7.3
183	1.44	3.7~13	6.2	0.29	0.36
	8	1.3~9.3	8.1	1.3	2.3
	14.4	2.3~8.4	4.1	2.7	3.1
184	1.44	1.8~7.6	3.8	0.19	0.23
	8	3.3~8.7	6.7	1.4	2.1
	14.4	3.2~11	2.2	3.0	2.9
191	1.44	3.1~8.6	9.2	0.25	0.46
	8	1.8~15	10.9	2.2	3.5
	14.4	0.70~14	5.5	3.5	4.1
196	1.44	5.3~10	11	0.38	0.63
	8	2.4~10	12	1.6	3.4
	14.4	2.0~18	13	5.1	7.9
197	1.44	3.0~15	5.0	0.31	0.35
	8	2.9~16	13.5	1.7	3.6
	14.4	2.5~13	6.3	2.9	3.7
206	3.6	4.0~15	8.5	0.9	1.1
	20	6.8~13	14.2	4.9	8.6
	36	4.5~14	11	7.7	13
207	3.6	3.0~17	12	0.7	1.3
	20	2.8~13	18	3.4	10
	36	1.9~11	19	6.8	19
209	3.6	4.5~14	13	1	2
	20	2.4~14	18	5	13
	36	3.0~13	11	9	15

表 6-4 实际样品加标方法精密度

IUPAC No.	原始浓度 (pg/m ³)	加标量 (pg/m ³)	加标测定平均值 (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)
7	0.005~0.067	2	0.37	34~54	11	0.47	0.44
15	0.04~0.28	2	2.1	4.9~13	4.3	0.5	0.5
17	0.01~0.192	2	1.91	2.7~19	4.9	0.62	0.63
28	0.036~0.3	2	2.08	4.0~11	3.8	0.44	0.46
47	0.05~0.709	2	1.97	3.2~35	7.7	1.0	1.0
49	0.087~1.29	2	2.21	4.9~37	11	1.5	1.6
66	0.05~0.746	2	2.28	3.0~30	7.3	1.0	1.1
71	0.002~0.174	2	1.78	4.9~23	27	0.89	1.6
77	0.012~0.274	2	2.58	13~31	14	1.5	1.7
85	0.01~0.255	2	1.82	12~20	19	0.82	1.2
99	0.1~0.693	2	2.0	4.2~15	6.2	0.5	0.5
100	0.02~0.202	2	1.90	4.1~16	2.8	0.58	0.55
119	0.0265~0.524	2	2.50	4.2~18	16	1.1	1.5
126	nd~0.33	2	2.05	6.7~16	16	0.68	1.1
138	0.02~0.729	4	4.52	5.1~19	10	1.7	2.0
153	0.04~0.69	4	4.25	3.8~6.4	3.8	0.63	0.74
156	0.007~0.784	4	4.44	3.3~21	17	1.6	2.5
154	nd~0.69	4	4.64	2.3~19	14	1.5	2.2
183	0.17~1.272	4	3.99	3.8~11	3.9	0.79	0.84
184	0.01~0.422	4	4.11	7.9~14	3.9	1.2	1.2
191	0.027~0.593	4	4.02	1.9~15	7.7	1.3	1.5
196	0.21~1.26	4	4.18	5.9~15	11	1.3	1.7
197	0.16~1.13	4	4.11	3.7~16	6.5	1.0	1.2
206	0.9~3.8	10	10.2	6.4~24	16	4.2	6.0
207	0.9~3.3	10	10.6	5.9~24	7.4	3.8	4.1
209	6~26	10	12	8.0~22	6.8	5	5

6.3.3 准确度

6家验证实验室对空白样品低浓度、中浓度和高浓度加标进行了6次重复测定：加标回收率为33.2%~160%。具体数值见表6-5。

6家验证实验室对实际样品加标进行了6次重复测定：加标回收率为15.8%~152%。具体数值见表6-6。

表 6-5 空白样品加标方法准确度

IUPAC No.	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 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$
7	0.72	0.50	43.2~93.1	69.7±31.9
	4	2.72	47.0~88.6	68±32.4
	7.2	5.56	33.2~101	77.1±52.1
15	0.72	0.8	100~125	110±19.3
	4	4.4	98.8~127	110±24.2
	7.2	7.9	97.2~132	110±28.4
17	0.72	0.64	69.5~108	88.9±28.5
	4	3.64	84.0~99.1	91.0±11.8
	7.2	6.92	86.1~102	96.1±11.3
28	0.72	0.74	96.0~106	103±6.98
	4	4.16	92.7~113	104±13.3
	7.2	7.54	101~107	105±4.03
47	0.72	0.72	88.7~110	100±16.0
	4	3.96	88.6~106	99.2±14.0
	7.2	7.27	94.0~104	101±7.49
49	0.72	0.75	98.2~115	104±13.2
	4	4.15	96.0~111	104±11.4
	7.2	7.55	98.4~111	105±10.7
66	0.72	0.80	98.3~127	111±23.0
	4	4.63	104~133	116±25.1
	7.2	8.39	106~130	116±23.3
71	0.72	0.71	93.3~103	98.1±8.64
	4	3.97	95.9~105	99.1±7.09
	7.2	7.36	96.1~109	102±9.05
77	0.72	0.85	97.2~139	119±32.8
	4	4.66	98.9~147	116±32.3
	7.2	8.73	94.9~148	121±38.0
85	0.72	0.74	94.7~109	102±11.4
	4	4.32	104~117	108±9.36
	7.2	7.62	101~112	106±8.16
99	0.72	0.7	92.1~104	101±9.05
	4	4.1	98.4~107	102±7.15
	7.2	7.2	90.7~104	100±9.72
100	0.72	0.73	97.4~106	102±6.00
	4	4.08	96.9~110	102±9.51

IUPAC No.	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 $\bar{P} \pm 2S_p$
	7.2	7.46	99.2~110	103±7.51
119	0.72	0.82	101~141	113±34.0
	4	4.68	104~148	117±35.5
	7.2	8.56	103~160	119±42.2
126	0.72	0.71	90.4~103	98.1±10.4
	4	4.01	87.4~110	100±18.9
	7.2	7.34	94.0~110	102±11.7
138	1.44	1.57	96.1~121	109±18.1
	8	9.29	98.8~132	116±26.9
	14.4	16.6	101~133	115±29.1
153	1.44	1.43	94.0~106	99.8±9.00
	8	8.50	93.5~121	106±21.4
	14.4	15.8	96.3~135	110±29.9
156	1.44	1.63	96.0~125	114±24.6
	8	9.40	96.0~143	118±39.5
	14.4	17.1	102~134	119±31.7
154	1.44	1.42	92.4~105	98.9±9.94
	8	7.95	89.8~108	102±13.2
	14.4	15.2	93.8~119	105±16.7
183	1.44	1.45	93.2~112	101±12.5
	8	8.50	99.2~113	104±11.1
	14.4	15.3	102~113	106±8.54
184	1.44	1.43	94.8~104	99.7±7.61
	8	8.62	101~113	106±9.71
	14.4	15.5	105~112	108±4.86
191	1.44	1.54	98.4~125	107±19.6
	8	9.22	98.4~137	115±25.1
	14.4	16.5	103~121	115±12.6
196	1.44	1.65	105~141	115±26.0
	8	9.32	110~141	118±22.7
	14.4	17.9	104~141	124±31.7
197	1.44	1.47	93.2~108	102±10.7
	8	8.63	90.5~110	103±14.4
	14.4	15.0	93.5~111	105±13.4
206	3.6	3.33	79.8~101	92.4±15.6
	20	18.5	83.3~107	94.5±21.8

IUPAC No.	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 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$
	36	35.4	85.9~115	98.3±22.7
207	3.6	3.42	83.1~112	95.2±22.1
	20	19.2	80.7~120	97.7±29.2
	36	34.9	71.9~119	96.7±36.6
209	3.6	4	106~146	122±32.7
	20	24	94.5~139	119±37.6
	36	43	104~131	118±25.0

表 6-6 实际样品加标方法准确度

IUPAC No.	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 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$
7	0.005~0.067	2	0.37	15.8~20.8	17.8±4.08
15	0.04~0.28	2	2.1	99.8~113	104±10.3
17	0.01~0.192	2	1.91	86.1~103	93.8±11.4
28	0.036~0.3	2	2.08	98.1~109	103±6.94
47	0.05~0.709	2	1.97	76.7~105	95.9±20.2
49	0.087~1.29	2	2.21	94.3~123	107±19.7
66	0.05~0.746	2	2.28	100~122	113±14.8
71	0.002~0.174	2	1.78	57.5~107	88.0±46.0
77	0.012~0.274	2	2.58	102~152	130±34.8
85	0.01~0.255	2	1.82	64.8~102	89.5±30.9
99	0.1~0.693	2	2.0	91.1~106	100±11.5
100	0.02~0.202	2	1.90	90.2~95.9	93.6±4.79
119	0.0265~0.524	2	2.50	103~149	125±42.3
126	nd~0.33	2	2.05	81.7~126	101±31.8
138	0.02~0.729	4	4.52	91.9~127	113±25.0
153	0.04~0.69	4	4.25	101~109	106±7.77
156	0.007~0.784	4	4.44	82.8~142	111±39.2
154	nd~0.69	4	4.64	97.5~135	117±34.7
183	0.17~1.272	4	3.99	93.7~104	98.5±8.52
184	0.01~0.422	4	4.11	97.0~109	101±9.03
191	0.027~0.593	4	4.02	87.4~108	98.9±15.6
196	0.21~1.26	4	4.18	82.4~115	105±23.7
197	0.16~1.13	4	4.11	91.2~109	103±12.5
206	0.9~3.8	10	10.2	76.4~123	103±34.2

IUPAC No.	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 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$
207	0.9~3.3	10	10.6	92.2~113	106±15.4
209	6~26	10	12	103~123	117±15.7

6.3.4 各分析物质控回收率

根据六家验证实验室天然标和同位素提取内标加标回收率数据以及编制单位相应的数据，得到方法建立时空空白样品提取内标加标回收率为 14.6%~204%；实际样品提取内标加标回收率为 11.1%~129%，具体数值见表 6-7。其中有个别分析物回收率最低值或最高值未达到 100%，各实验室在建立方法时以 100%计。

表 6-7 提取内标回收率范围

IUPAC No.	空白样品	实际样品
	回收率范围	回收率范围
15L	14.6~98.5	11.1~78.1
28L	23.8~115	15.1~107
47L	29.9~127	24.9~107
99L	21.4~142	31.5~110
100L	24.1~148	26.7~103
126L	22.9~140	20.0~104
153L	33.3~134	31.7~94.2
154L	32.4~127	30.2~102
183L	26.7~120	44.7~111
197L	28.8~204	32.3~125
207L	34.5~167	42.8~129
209L	27.6~154	20.7~107

7 与开题报告的差异说明

开题报告中，本标准的题目为《环境空气 多溴联苯醚的测定 高分辨气相色谱-高分辨质谱法》，根据环境保护部、外交部、发展改革委、科技部、工业和信息化部、住房城乡建设部、农业部、商务部、卫生计生委、海关总署、质检总局和安全监管总局等 12 个部委联合发布的《关于〈关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约〉新增列九种持久性有机污染物的〈关于附件 A、附件 B 和附件 C 修正案〉和新增列硫丹的〈关于附件 A 修正案〉生效的公告》（公告 2014 第 21 号）的命名，在 2020 年 5 月召开的研讨会上，建议将题目修改为《环境空气 多溴二苯醚的测定 高分辨气相色谱-高分辨质谱法》。

8 参考文献

- 1 US EPA. Brominated diphenyl ethers in water, soil, sediment and tissue by HRGC/HRMS. http://water.epa.gov/scitech/methods/cwa/bioindicators/upload/2007_09_11_methods_method_1614.pdf
- 2 International organization for standardization. Water quality—Determination of selected polybrominated diphenyl ethers in sediment and sewage sludge—Method using extraction and gas chromatography/mass spectrometry. In. Switzerland; 2006
- 3 环境保护部. 环境监测 分析方法标准制修订技术导则 (HJ 168-2010). <http://kjs.mep.gov.cn/hjbhbz/bzwb/other/qt/201003/W020130129580168669966.pdf>, 中国环境科学出版社; 2010-05-01
- 4 Buser H R. Polybrominated dibenzofurans and dibenzo-p-dioxins: thermal reaction products of polybrominated diphenyl ether flame retardants. *Environmental Science & Technology*, 1986, 20(4): 404-408
- 5 Soderstrom G, Sellstrom U, de Wit C A, et al. Photolytic debromination of decabromodiphenyl ether (BDE 209). *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(1): 127-132
- 6 薛铮然, 李海静. 高效溴系阻燃剂十溴联苯醚生产工艺研究. *山东化工*, 2002, 31(4): 31-32
- 7 Birnbaum L S, Staskal D F. Brominated Flame Retardants: Cause for Concern? *Environmental Health Perspectives*, 2003, 112(1): 9-17
- 8 Hale R C, La Guardia M J, Harvey E, et al. Potential role of fire retardant-treated polyurethane foam as a source of brominated diphenyl ethers to the US environment. *Chemosphere*, 2002, 46(5): 729-735
- 9 王亚韡. 多溴联苯醚的性质及环境行为研究. 北京: 中国科学院生态环境研究中心; 2006
- 10 Xia J, Wang L J, Luo H A. Present status and developing tendency of flame retardant. *Applied Chemical Industry*, 2005, 34: 1-4
- 11 La Guardia M J, Hale R C, Harvey E. Detailed polybrominated diphenyl ether (PBDE) congener composition of the widely used penta-, octa-, and deca-pbde technical flame-retardant mixtures. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(20): 6247-6254
- 12 马玉, 林竹光. 气相色谱-负离子化学源/质谱法(GC-NCI/MS)分析鱼类和贝类样品中多溴联苯醚和多溴联苯. *分析实验室 Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2011, 30(4): 99-103
- 13 Betts K S. What fate for brominated fire retardants. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34: 223A-226A
- 14 Andersson O, Blomkvist G. Polybrominated Aromatic Pollutants Found in Fish in Sweden. *Chemosphere*, 1981, 10(9): 1051-1060
- 15 董亮, 张秀蓝, 史双昕等. 新型持久性有机污染物分析方法研究进展. *中国科学:化学 Scientia Sinica Chimica*, 2013, 43(3): 336-350
- 16 罗孝俊, 麦碧娴, 陈社军. PBDEs 研究的最新进展. *化学进展*, 2009, 21(2/3): 359-368
- 17 Norén K, Meironyté D. Contaminants in Swedish human milk. Decreasing levels of organochlorine and increasing levels of organobromine compounds. *Organohalogen Comp*, 1998, 38: 1-4
- 18 Herbstman J B, Sjödin A, Kurzon M, et al. Prenatal exposure to PBDEs and

- neurodevelopment. *Environ Health Perspect*, 2010, 118(5): 712-719
- 19 Schecter A, Johnson-Welch S, Tung K C, et al. Polybrominated diphenyl ether (PBDE) levels in livers of U.S. human fetuses and newborns. *Journal of Toxicology and Environmental Health-part A-current Issues*, 2006, 70(1): 1-6
- 20 吴辉, 金军, 王英等. 典型地区大气中多溴联苯醚和新型溴代阻燃剂的水平及组成分布. *环境科学*, 2014, 4: 1230-1237
- 21 聂海峰. 北京高安屯垃圾焚烧厂多溴联苯醚 (PBDEs) 分布特征及危害评价. 中国地质大学(北京); 2015
- 22 Cetin B, Odabasi M. Atmospheric concentrations and phase partitioning of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Izmir, Turkey. *Chemosphere*, 2008, 71(6): 1067-1078
- 23 Castro-Jiménez J, Mariani G, Vives I, et al. Atmospheric concentrations, occurrence and deposition of persistent organic pollutants (POPs) in a Mediterranean coastal site (Etang de Thau, France). *Environmental Pollution*, 2011, 159(7): 1948-1956
- 24 于海斌, 郑晓燕, 谭丽等. 中国履行斯德哥尔摩公约成效评估 2016 年空气中 POPs 监测报告. 2016
- 25 谭丽, 郑晓燕, 于海斌. 中国履行斯德哥尔摩公约成效评估 2015 年空气中 POPs 监测报告. 2016
- 26 Birgul A, Katsoyiannis A, Gioia R, et al. Atmospheric polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the United Kingdom. *Environmental Pollution*, 2012, 169: 105-111
- 27 Moeckel C, Gasic B, Macleod M, et al. Estimation of the source strength of polybrominated diphenyl ethers based on their diel variability in air in Zurich, Switzerland *Environmental Science & Technology*, 2010, 44: 4225-4231
- 28 Hoh E, Hites R A. Brominated flame retardants in the atmosphere of the east-central United States. *Environmental Science & Technology*, 2006, 39: 7794-7802
- 29 Martin M, Lam P S K, Richardson B J. An Asian quandary: where have all of the PBDEs gone? *Marine Pollut Bull*, 2004, 49: 375-382
- 30 李晓敏, 王璞, 李英明等. 大流量采样高分辨气相色谱/高分辨质谱法测定大气中的多氯联苯和多溴联苯醚. *色谱 Chinese Journal of Chromatography*, 2010, 28(5): 449-455
- 31 闻胜, 龚艳, 史廷明等. 二噁英、多溴联苯醚和多氯联苯同时测定方法的研究. *分析科学学报 Journal of Analytical Science*, 2009, 25(6): 629-633
- 32 余彬彬, 方铖, 饶钦全等. 气相色谱质谱法分析土壤中多溴联苯和多溴联苯醚类化合物. *分析化学*, 2011, 6(6): 833-838
- 33 20001.4-2001 G T. 标准编写规则 第 4 部分: 化学分析方法.
- 34 1.1-2000 G T. 标准化工作导则.
- 35 环境保护部. 环境空气质量手工监测技术规范 (HJ 194-2017), <http://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/jcffbz/201801/W020180108573132220085.pdf>, 中国环境科学出版社; 2017-12-29
- 36 环境保护部. 环境空气 半挥发性有机物采样技术导则 (HJ 691-2014), <http://kjs.mep.gov.cn/hjbhbz/bzwb/jcffbz/201402/W020140217537799305766.pdf>. 中国环境科学出版社; 2014-2-7
- 37 朱青青, 张宪, 董姝君等. 大气中持久性有机污染物在气相和颗粒相中的分配特征研究进展. *环境化学*, 2014, 1(10): 1629-1636
- 38 Chen S J, Hsieh L T, Hwang P S. Concentration, phase distribution, and size distribution of atmospheric polychlorinated biphenyls measured in southern Taiwan. *Environment*

- International, 1996, 22(4): 411-423
- 39 杨萌. 中国大气中多溴联苯醚的含量组成及气粒分配. 大连海事大学; 2013
- 40 蒋欣慰, 孙鑫, 裴小强等. 杭州市办公场所室内空气中 PBDEs 的污染现状与特征. 环境科学, 2014, 35(1): 42-45
- 41 Schuster J K, Gioia R, Breivik K, et al. Trends in European Background Air Reflect Reductions in Primary Emissions of PCBs and PBDEs. Environmental Science & Technology, 2010, 44(17): 6760-6766
- 42 US EPA. Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes. <https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-17r.pdf>
- 43 Sheng J J, Wang X P, Gong P, et al. Monsoon-Driven Transport of Organochlorine Pesticides and Polychlorinated Biphenyls to the Tibetan Plateau: Three Year Atmospheric Monitoring Study. Environmental Science & Technology, 2013, 47(7): 3199-3208

附件 1

方法验证报告

方法名称：环境空气 多溴二苯醚的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法

项目主编单位：中国环境监测总站

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、通标标准技术服务（上海）有限公司

项目负责人及职称：郑晓燕（正高级工程师）

通讯地址：北京市朝阳区安外北苑大羊坊8号院（乙）

电话：（010）84943263

报告编写人及职称：郑晓燕（正高级工程师）

报告日期：2020 年 5 月 18 日

1. 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的规定，组织六家有资质的实验室开展本标准方法的验证工作。参与方法验证的实验室分别为：1-重庆市生态环境监测中心、2-湖北省环境监测中心站、3-浙江省环境监测中心、4-苏州市华测检测技术有限公司、5-江苏微谱检测技术有限公司、6-通标标准技术服务（上海）有限公司。

表 1-1 参加验证的人员情况登记表

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
重庆市生态环境 监测中心	郭志顺	男	37	高工	环境科学	12
	易盼	男	26	助工	应用化学	5
	唐思羽	女	24	助工	应用化学	4
	易金驰	男	23	其他	环境工程	1
湖北省环境监测 中心站	郭丽	女	37	高工	环境科学	10
	葛红波	男	34	工程师	环境科学	10
	朱小琴	女	29	助工	分析化学	4
	朱季红	女	28	助工	微生物学	1
	帅清昱	女	29	助工	应用化学	4
浙江省环境监测 中心	朱国华	男	37	高工	分析化学	12
苏州市华测检测 技术有限公司	陈卫海	男	32	工程师	应用化学	10
	黄维民	男	44	工程师	化学工程与工 艺	25
	刘娟娟	女	32	工程师	环境科学	7
	陆海生	男	25	助工	应用化学	2
	华晓燕	女	28	助工	环境工程	4
江苏微谱检测技 术有限公司	徐勤东	男	33	技术经理	环境监测与治 理	10年
	赵俊欢	女	29	质量主管	环境工程	4年
	刘凯	男	27	采样主管	环境监测与治 理	5年
通标标准技术服	任代卫	男	31	实验室主管	生物科学	2

务（上海）有限公司	燕馨	女		实验室技术员		18
	姜玉超	男		实验室技术员		

表 1-2 参加验证单位仪器情况登记表

验证单位	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况
重庆市生态环境监测中心	高分辨气相色谱/质谱联用仪	Waters Autospec Premier	P733	性能良好 通过计量检定
湖北省环境监测中心站	高分辨气相色谱/质谱联用仪	Waters Autospec Premier	P831	性能良好 通过计量检定
浙江省环境监测中心	高分辨气相色谱/质谱联用仪	Waters Autospec Premier	P731	正常
苏州市华测检测技术有限公司	高分辨气相色谱/质谱联用仪	Waters Autospec Premier	P819	性能良好
江苏微谱检测技术有限公司	高分辨气相色谱/质谱联用仪	DFS	SN03391M	性能良好
通标标准技术服务（上海）有限公司	高分辨气相色谱/质谱联用仪	Waters Autospec Premier	P882	性能良好 通过计量检定

表 1-3 参加验证单位试剂及溶剂情况登记表

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	验证单位
正己烷	DUKSAN,农残级	无	重庆市生态环境监测中心
二氯甲烷	DUKSAN,农残级	无	
丙酮	DUKSAN,农残级	无	
正己烷	Fisher, 农残级	无	湖北省环境监测中心站
二氯甲烷	MREDA, 农残级	无	
丙酮	MREDA, HPLC	无	
正己烷	TEDIA,农残级	无	浙江省环境监测中心
二氯甲烷	TEDIA,农残级	无	
丙酮	TEDIA,农残级	无	
正己烷	上海星可, 农残级	无	苏州市华测检测技术有限公司
二氯甲烷	上海星可, 农残级	无	
丙酮	上海星可, 农残级	无	
正己烷	上海星可, 农残级	无	江苏微谱检测技术有限公司
二氯甲烷	上海星可, 农残级	无	

丙酮	上海星可, 农残级	无	通标标准技术服务(上海) 有限公司
正己烷	Fisher, 农残级	无	
二氯甲烷	MREDA, 农残级	无	
丙酮	MREDA, HPLC	无	

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

表 1-2-1 重庆市生态环境监测中心方法检出限、测定下限测试数据表

化合物名称	测定值(pg/m ³)							平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	t 值	检出限 (pg/m ³)	测定 下限 (pg/m ³)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次					
7	0.005	0.004	0.005	0.006	0.007	0.004	0.005	0.005	0.0008	3.143	0.003	0.010
15	0.009	0.009	0.009	0.009	0.010	0.011	0.011	0.010	0.0008	3.143	0.002	0.010
17	0.005	0.004	0.004	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.0005	3.143	0.002	0.006
28	0.009	0.009	0.010	0.009	0.009	0.013	0.010	0.010	0.0013	3.143	0.004	0.016
47	0.23	0.20	0.22	0.23	0.19	0.28	0.22	0.22	0.027	3.143	0.08	0.34
49	0.009	0.007	0.007	0.007	0.008	0.008	0.010	0.008	0.0011	3.143	0.003	0.014
66	0.006	0.008	0.006	0.006	0.009	0.007	0.006	0.007	0.0012	3.143	0.004	0.015
71	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002	0.002	0.002	0.001	0.0004	3.143	0.001	0.005
77	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002	0.002	0.001	0.0003	3.143	0.001	0.004
85	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.022	0.0016	3.143	0.005	0.020
99	0.31	0.32	0.31	0.30	0.33	0.32	0.28	0.31	0.02	3.143	0.05	0.20
100	0.05	0.05	0.06	0.06	0.05	0.07	0.05	0.06	0.006	3.143	0.02	0.07
119	0.006	0.004	0.005	0.006	0.005	0.005	0.007	0.005	0.0009	3.143	0.003	0.01
126	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.003	3.143	0.01	0.04
138	0.007	0.008	0.008	0.009	0.008	0.008	0.008	0.008	0.0004	3.143	0.001	0.005
153	0.03	0.05	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04	0.006	3.143	0.02	0.07

化合物名称	测定值(pg/m ³)							平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	t 值	检出限 (pg/m ³)	测定 下限 (pg/m ³)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次					
156	0.006	0.007	0.005	0.006	0.005	0.006	0.005	0.006	0.0006	3.143	0.002	0.008
154	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.0012	3.143	0.004	0.015
183	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.0015	3.143	0.005	0.019
184	0.003	0.005	0.003	0.004	0.004	0.003	0.004	0.004	0.0007	3.143	0.002	0.009
191	0.004	0.005	0.005	0.004	0.004	0.005	0.004	0.004	0.0005	3.143	0.002	0.007
196	0.07	0.04	0.05	0.04	0.04	0.04	0.05	0.05	0.010	3.143	0.03	0.12
197	0.06	0.04	0.04	0.04	0.03	0.04	0.03	0.04	0.010	3.143	0.03	0.13
206	0.47	0.45	0.46	0.45	0.52	0.50	0.47	0.47	0.02	3.14	0.07	0.28
207	0.24	0.28	0.27	0.32	0.25	0.31	0.31	0.28	0.03	3.143	0.09	0.36
209	23	23	22	23	22	23	23	23	0.22	3.143	0.7	2.8

表 1-2-2 湖北省环境监测中心站方法检出限、测定下限测试数据表

化合物名称	测定值(pg/m ³)							平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	t 值	检出限 (pg/m ³)	测定 下限 (pg/m ³)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次					
7	0.0030	0.0035	0.0029	0.0073	0.0071	0.0029	0.0063	0.0047	0.0021	3.143	0.007	0.026
15	0.016	0.020	0.015	0.038	0.034	0.020	0.016	0.023	0.0093	3.143	0.03	0.12
17	0.024	0.023	0.018	0.022	0.018	0.012	0.015	0.019	0.0046	3.143	0.01	0.06
28	0.063	0.070	0.057	0.066	0.051	0.040	0.040	0.055	0.012	3.143	0.04	0.15
47	2.73	2.77	2.73	2.73	2.77	2.73	2.71	2.74	0.024	3.143	0.08	0.30
49	0.080	0.081	0.080	0.076	0.048	0.055	0.059	0.068	0.014	3.143	0.04	0.18
66	0.075	0.062	0.065	0.070	0.034	0.046	0.041	0.056	0.016	3.143	0.05	0.20
71	0.00048	0.00079	0.00067	0.00248	0.00038	0.00057	0.00051	0.00084	0.00074	3.143	0.002	0.009

化合物名称	测定值(pg/m ³)							平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	t 值	检出限 (pg/m ³)	测定 下限 (pg/m ³)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次					
77	0.010	0.0019	0.0016	0.0018	0.0013	0.0012	0.0012	0.0027	0.0033	3.143	0.01	0.04
85	0.11	0.12	0.13	0.12	0.12	0.12	0.13	0.12	0.0049	3.143	0.02	0.06
99	2.63	2.62	2.69	2.64	2.66	2.61	2.63	2.64	0.026	3.143	0.08	0.33
100	0.42	0.42	0.43	0.43	0.44	0.44	0.45	0.43	0.0083	3.143	0.03	0.10
119	0.027	0.017	0.020	0.020	0.011	0.013	0.016	0.018	0.0053	3.143	0.02	0.07
126	0.031	0.015	0.016	0.019	0.017	0.021	0.019	0.020	0.0054	3.143	0.02	0.07
138	0.036	0.029	0.032	0.046	0.029	0.030	0.037	0.034	0.0065	3.143	0.02	0.08
153	0.22	0.22	0.23	0.20	0.21	0.20	0.21	0.21	0.011	3.143	0.03	0.14
156	0.0012	0.0015	0.0013	0.0021	0.0019	0.0014	0.0014	0.0015	0.00031	3.143	0.001	0.004
154	0.19	0.19	0.21	0.19	0.17	0.16	0.20	0.19	0.015	3.143	0.05	0.19
183	0.032	0.021	0.024	0.033	0.020	0.018	0.021	0.024	0.0057	3.143	0.02	0.07
184	0.00056	0.00094	0.00058	0.00049	0.0012	0.0012	0.0015	0.00092	0.00039	3.143	0.001	0.005
191	0.0010	0.00066	0.00037	0.0017	0.00042	0.00080	0.0010	0.00085	0.00045	3.143	0.001	0.006
196	0.049	0.039	0.040	0.034	0.035	0.038	0.034	0.038	0.0053	3.143	0.02	0.07
197	0.037	0.025	0.023	0.021	0.020	0.018	0.017	0.023	0.0069	3.143	0.02	0.09
206	0.16	0.15	0.15	0.15	0.14	0.15	0.15	0.15	0.0054	3.143	0.02	0.07
207	0.23	0.17	0.19	0.19	0.14	0.16	0.15	0.17	0.030	3.143	0.09	0.37
209	2.18	1.59	1.51	1.98	1.32	1.37	1.45	1.63	0.33	3.143	1	4

表 1-2-3 浙江省环境监测中心方法检出限、测定下限测试数据表

化合物名称	测定值(pg/m ³)							平均值 (pg/m ³)	标准偏差 (pg/m ³)	t 值	检出限 (pg/m ³)	测定下限 (pg/m ³)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次					
7	0.00365	0.00342	0.00493	0.00661	0.00889	0.00352	0.00540	0.00519	0.00200	3.14	0.006	0.025

化合物名称	测定值(pg/m ³)							平均值 (pg/m ³)	标准偏差 (pg/m ³)	t 值	检出限 (pg/m ³)	测定下限 (pg/m ³)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次					
15	0.00684	0.00747	0.0109	0.00846	0.00831	0.00792	0.00979	0.00852	0.00139	3.14	0.004	0.017
17	0.00394	0.00476	0.00365	0.00485	0.00635	0.00525	0.00523	0.00482	0.000904	3.14	0.003	0.011
28	0.00909	0.00846	0.00982	0.0108	0.00792	0.0122	0.0108	0.00987	0.00151	3.14	0.005	0.019
47	0.248	0.248	0.229	0.196	0.241	0.221	0.213	0.228	0.0196	3.14	0.06	0.25
49	0.0115	0.00609	0.00672	0.00532	0.00592	0.00688	0.0129	0.00791	0.00301	3.14	0.009	0.038
66	0.00755	0.00592	0.00627	0.00626	0.00728	0.00735	0.00474	0.00639	0.00100	3.14	0.003	0.013
71	0.00121	0.00127	0.00115	0.00262	0.00254	0.00144	0.00166	0.00169	0.000622	3.14	0.002	0.008
77	0.000861	0.000933	0.000725	0.000792	0.00251	0.00228	0.00148	0.00137	0.000745	3.14	0.002	0.009
85	0.0231	0.0345	0.0246	0.0194	0.0142	0.0225	0.0192	0.02239	0.00635	3.14	0.02	0.08
99	0.3751	0.259	0.288	0.288	0.366	0.272	0.358	0.315	0.0492	3.14	0.2	0.6
100	0.0615	0.0565	0.0528	0.0546	0.0456	0.0518	0.0644	0.0552	0.00633	3.14	0.02	0.08
119	0.00564	0.00492	0.00486	0.00698	0.00415	0.00692	0.00875	0.00588	0.00155	3.14	0.005	0.020
126	0.0222	0.0176	0.0198	0.0176	0.0184	0.0345	0.0166	0.0210	0.00625	3.14	0.02	0.08
138	0.00875	0.00888	0.00896	0.0106	0.00904	0.00576	0.00792	0.00856	0.00147	3.14	0.005	0.019
153	0.0252	0.0644	0.0504	0.0228	0.0255	0.0366	0.0315	0.0366	0.0153	3.14	0.05	0.19
156	0.00708	0.00784	0.00355	0.00774	0.00627	0.00728	0.00452	0.00627	0.00167	3.14	0.005	0.021
154	0.0366	0.0216	0.0274	0.0336	0.0363	0.0348	0.0363	0.0323	0.00579	3.14	0.02	0.07
183	0.0248	0.0202	0.0178	0.0143	0.0224	0.0226	0.0158	0.0197	0.00394	3.14	0.01	0.05
184	0.00309	0.00545	0.00228	0.00368	0.00464	0.00274	0.00444	0.00375	0.00114	3.14	0.004	0.014
191	0.00304	0.00523	0.00646	0.00412	0.00368	0.00595	0.00456	0.00473	0.00121	3.14	0.004	0.015
196	0.0777	0.0508	0.0585	0.0316	0.0364	0.0362	0.0554	0.0494	0.0162	3.14	0.05	0.20
197	0.0618	0.0376	0.0344	0.0416	0.0303	0.0484	0.0387	0.0418	0.0105	3.14	0.03	0.13
206	0.348	0.369	0.331	0.536	0.458	0.645	0.583	0.467	0.124	3.14	0.4	1.6
207	0.168	0.316	0.281	0.355	0.262	0.322	0.332	0.291	0.0627	3.14	0.2	0.8
209	24.4	24.5	18.6	18.8	25.0	20.7	21.3	21.9	2.73	3.14	9	34

表 1-2-4 苏州市华测检测技术有限公司方法检出限、测定下限测试数据表

化合物名称	测定值(pg/m ³)							平均值 (pg/m ³)	标准偏差 (pg/m ³)	t 值	检出限 (pg/m ³)	测定下限 (pg/m ³)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次					
7	0.0044	0.0054	0.0015	0.0010	0.0012	0.0011	0.0100	0.0035	0.0034	3.143	0.01	0.04

化合物名称	测定值(pg/m ³)							平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	t 值	检出限 (pg/m ³)	测定 下限 (pg/m ³)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次					
15	0.0093	0.0072	0.0028	0.0020	0.0043	0.0025	0.0103	0.0055	0.0034	3.143	0.01	0.04
17	0.0092	0.0071	0.0025	0.0026	0.0036	0.0013	0.0038	0.0043	0.0028	3.143	0.01	0.04
28	0.0123	0.0112	0.0032	0.0037	0.0041	0.0025	0.0041	0.0059	0.0041	3.143	0.01	0.05
47	0.0188	0.0211	0.0060	0.0069	0.0113	0.0085	0.0084	0.0116	0.0060	3.143	0.02	0.08
49	0.0145	0.0134	0.0038	0.0045	0.0053	0.0019	0.0048	0.0069	0.0050	3.143	0.02	0.06
66	0.0258	0.0255	0.0070	0.0095	0.0079	0.0031	0.0066	0.0122	0.0094	3.143	0.03	0.12
71	0.0175	0.0147	0.0043	0.0037	0.0041	0.0016	0.0043	0.0072	0.0062	3.143	0.03	0.08
77	0.0325	0.0383	0.0114	0.0157	0.0177	0.0073	0.0178	0.0201	0.0112	3.143	0.04	0.14
85	0.0303	0.0409	0.0160	0.0181	0.0242	0.0137	0.0306	0.0248	0.0098	3.143	0.03	0.12
99	0.0307	0.0364	0.0119	0.0192	0.0221	0.0145	0.0308	0.0236	0.0092	3.143	0.03	0.11
100	0.0254	0.0292	0.0099	0.0122	0.0114	0.0087	0.0181	0.0164	0.0081	3.143	0.03	0.10
119	0.0286	0.0335	0.0120	0.0159	0.0121	0.0081	0.0199	0.0186	0.0094	3.143	0.03	0.12
126	0.0369	0.0727	0.0179	0.0326	0.0422	0.0282	0.0835	0.0448	0.0241	3.143	0.08	0.30
138	0.0285	0.0386	0.0150	0.0234	0.0264	0.0166	0.0592	0.0297	0.0152	3.143	0.05	0.19
153	0.0310	0.0488	0.0200	0.0238	0.0336	0.0202	0.0669	0.0349	0.0173	3.143	0.05	0.22
156	0.0229	0.0368	0.0132	0.0184	0.0255	0.0155	0.0396	0.0246	0.0102	3.143	0.03	0.13
154	0.0417	0.0522	0.0218	0.0263	0.0335	0.0200	0.0643	0.0371	0.0166	3.143	0.05	0.21
183	0.0189	0.0258	0.0113	0.0168	0.0181	0.0111	0.0383	0.0200	0.0095	3.143	0.03	0.12
184	0.0222	0.0309	0.0139	0.0220	0.0223	0.0144	0.0460	0.0245	0.0111	3.143	0.04	0.14
191	0.0156	0.0243	0.0097	0.0150	0.0147	0.0090	0.0168	0.0150	0.0051	3.143	0.02	0.06
196	0.0335	0.0378	0.0254	0.0197	0.0258	0.0145	0.0393	0.0280	0.0093	3.143	0.03	0.12

化合物名称	测定值(pg/m ³)							平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	t 值	检出限 (pg/m ³)	测定 下限 (pg/m ³)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次					
197	0.0333	0.0435	0.0231	0.0261	0.0301	0.0168	0.0382	0.0301	0.0091	3.143	0.03	0.11
206	0.0725	0.0999	0.0401	0.0319	0.0251	0.0180	0.0404	0.0468	0.0291	3.143	0.09	0.37
207	0.0781	0.0867	0.0452	0.0383	0.0468	0.0228	0.0516	0.0528	0.0223	3.143	0.07	0.28
209	0.1728	0.2174	0.0772	0.0908	0.0784	0.0551	0.1763	0.1240	0.0632	3.143	0.2	0.8

表 1-2-5 江苏微谱检测技术有限公司方法检出限、测定下限测试数据表

化合物名称	测定值(pg/m ³)							平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	t 值	检出限 (pg/m ³)	测定 下限 (pg/m ³)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次					
7	0.00117	0.00288	0.00335	0.00087	0.00118	0.00835	0.00163	0.0028	0.0026	3.143	0.008	0.033
15	0.00153	0.0023	0.00327	0.0008	0.00214	0.01095	0.00098	0.0031	0.0035	3.143	0.01	0.04
17	0.0024	0.00293	0.00319	0.00113	0.0012	0.00298	0.00231	0.0023	0.0008	3.143	0.003	0.010
28	0.00118	0.00217	0.00348	0.0015	0.00186	0.00375	0.00159	0.0022	0.0010	3.143	0.003	0.013
47	0.00371	0.00226	0.00337	0.00786	0.008	0.00623	0.00267	0.0049	0.0024	3.143	0.008	0.030
49	0.00377	0.00242	0.0037	0.00279	0.0033	0.00432	0.00375	0.0034	0.0006	3.143	0.002	0.008
66	0.00404	0.00353	0.00352	0.00281	0.00463	0.00458	0.00303	0.0037	0.0007	3.143	0.002	0.009
71	0.00432	0.00473	0.00309	0.00252	0.00199	0.00202	0.00244	0.0030	0.0011	3.143	0.003	0.014
77	0.00299	0.00349	0.00355	0.00471	0.00178	0.00343	0.00206	0.0031	0.0010	3.143	0.003	0.013
85	0.007	0.00988	0.00752	0.00426	0.00412	0.00633	0.00406	0.0062	0.0022	3.143	0.007	0.028
99	0.00466	0.00614	0.00839	0.00537	0.00678	0.00494	0.00453	0.0058	0.0014	3.143	0.004	0.018
100	0.00519	0.00289	0.00529	0.00347	0.00199	0.00632	0.00335	0.0041	0.0015	3.143	0.005	0.019
119	0.00295	0.00737	0.00468	0.00311	0.00257	0.00481	0.00388	0.0042	0.0016	3.143	0.005	0.020
126	0.01339	0.01571	0.01608	0.01173	0.00472	0.01437	0.01	0.0123	0.0040	3.143	0.01	0.05

化合物名称	测定值(pg/m ³)							平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	t 值	检出限 (pg/m ³)	测定 下限 (pg/m ³)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次					
138	0.02837	0.02658	0.0255	0.02162	0.0134	0.02613	0.01142	0.0219	0.0068	3.143	0.02	0.09
153	0.01898	0.01888	0.0174	0.01208	0.01249	0.01534	0.01053	0.0151	0.0035	3.143	0.01	0.04
156	0.01296	0.01334	0.01552	0.01025	0.00866	0.01026	0.01085	0.0117	0.0023	3.143	0.007	0.029
154	0.04404	0.03729	0.03335	0.02627	0.01699	0.02975	0.00927	0.0281	0.0119	3.143	0.04	0.15
183	0.03302	0.03763	0.02652	0.0243	0.02079	0.02498	0.01186	0.0256	0.0083	3.143	0.03	0.10
184	0.02878	0.03193	0.02817	0.01982	0.01766	0.04532	0.01322	0.0264	0.0107	3.143	0.03	0.13
191	0.04205	0.0358	0.03014	0.02521	0.01967	0.03735	0.01464	0.0293	0.0100	3.143	0.03	0.13
196	0.00507	0.00434	0.00265	0.00504	0.00180	0.00124	0.00413	0.00347	0.0016	3.143	0.005	0.020
197	0.00712	0.00522	0.00277	0.00508	0.00194	0.00120	0.00486	0.00403	0.0021	3.143	0.007	0.026
206	0.06025	0.01722	0.00760	0.01606	0.00588	0.00295	0.00816	0.01687	0.0198	3.143	0.06	0.25
207	0.08113	0.01829	0.00943	0.01533	0.00758	0.00605	0.01311	0.02156	0.0266	3.143	0.08	0.33
209	0.07790	0.05087	0.03711	0.04610	0.04020	0.03295	0.03966	0.04640	0.0151	3.143	0.05	0.19

表 1-2-6 通标标准技术服务（上海）有限公司方法检出限、测定下限测试数据表

化合物名称	测定值(pg/m ³)							平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	t 值	检出限 (pg/m ³)	测定 下限 (pg/m ³)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次					
7	0.0351	0.0590	0.0649	0.0372	0.0271	0.0604	0.0520	0.0479	0.0147	3.143	0.05	0.18
15	0.0946	0.2133	0.2581	0.2279	0.1022	0.2062	0.2643	0.1952	0.0695	3.143	0.2	0.9
17	0.0138	0.0127	0.0081	0.0138	0.0106	0.0120	0.0125	0.0119	0.0020	3.143	0.006	0.025
28	0.0437	0.0378	0.0456	0.0449	0.0443	0.0390	0.0429	0.0426	0.0030	3.143	0.01	0.04
47	0.2412	0.1885	0.1812	0.2136	0.2468	0.1822	0.1819	0.2051	0.0289	3.143	0.09	0.36
49	0.0093	0.0085	0.0066	0.0076	0.0102	0.0058	0.0070	0.0078	0.0016	3.143	0.005	0.020
66	0.0059	0.0037	0.0012	0.0039	0.0053	0.0029	0.0022	0.0036	0.0017	3.143	0.005	0.021
71	0.0007	0.0014	0.0012	0.0011	0.0006	0.0008	0.0009	0.0010	0.0003	3.143	0.001	0.004

化合物名称	测定值(pg/m ³)							平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	t 值	检出限 (pg/m ³)	测定 下限 (pg/m ³)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次					
77	0.0020	0.0009	0.0007	0.0007	0.0004	0.0005	0.0006	0.0008	0.0005	3.143	0.002	0.006
85	0.0038	0.0068	0.0041	0.0031	0.0027	0.0067	0.0034	0.0044	0.0017	3.143	0.005	0.021
99	0.0552	0.0440	0.0447	0.0653	0.0553	0.0489	0.0420	0.0508	0.0083	3.143	0.03	0.10
100	0.0150	0.0102	0.0109	0.0141	0.0161	0.0117	0.0108	0.0127	0.0023	3.143	0.007	0.029
119	0.0023	0.0044	0.0038	0.0028	0.0026	0.0045	0.0031	0.0034	0.0009	3.143	0.003	0.011
126	0.0086	0.0199	0.0171	0.0116	0.0098	0.0202	0.0156	0.0147	0.0047	3.143	0.01	0.06
138	0.0021	0.0018	0.0020	0.0034	0.0011	0.0020	0.0019	0.0020	0.0007	3.143	0.002	0.009
153	0.0058	0.0039	0.0031	0.0056	0.0046	0.0038	0.0016	0.0040	0.0015	3.143	0.005	0.019
156	0.0014	0.0020	0.0022	0.0015	0.0012	0.0023	0.0022	0.0018	0.0004	3.143	0.001	0.005
154	0.0042	0.0027	0.0016	0.0048	0.0031	0.0020	0.0017	0.0029	0.0012	3.143	0.004	0.015
183	0.0044	0.0083	0.0048	0.0053	0.0053	0.0079	0.0055	0.0059	0.0015	3.143	0.005	0.019
184	0.0044	0.0082	0.0048	0.0052	0.0053	0.0078	0.0055	0.0059	0.0015	3.143	0.005	0.019
191	0.0044	0.0083	0.0048	0.0053	0.0053	0.0079	0.0055	0.0059	0.0015	3.143	0.005	0.019
196	0.0061	0.0312	0.0156	0.0125	0.0119	0.0365	0.0183	0.0189	0.0110	3.143	0.03	0.14
197	0.0041	0.0150	0.0052	0.0086	0.0047	0.0139	0.0051	0.0081	0.0046	3.143	0.01	0.06
206	0.0243	0.0268	0.0367	0.0393	0.0272	0.0326	0.0342	0.0316	0.0056	3.143	0.02	0.07
207	0.0217	0.0280	0.0329	0.0356	0.0236	0.0310	0.0308	0.0291	0.0050	3.143	0.02	0.06
209	0.3868	0.4358	0.3388	0.5391	0.4044	0.4603	0.3328	0.4140	0.0723	3.143	0.2	0.9

1.3 方法精密度测试数据

1.3.1 空白样品加标

表 1-3-1 重庆市生态环境监测中心空白样品低浓度加标精密度测试数据

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	相对标 准偏差 (%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
7	0.559	0.508	0.527	0.456	0.482	0.499	0.505	0.0355	7.0
15	0.860	0.815	0.889	0.879	0.851	0.874	0.861	0.0266	3.1
17	0.592	0.574	0.583	0.443	0.600	0.560	0.559	0.0586	10

化合物 名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	相对标 准偏差 (%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
28	0.757	0.736	0.793	0.763	0.739	0.714	0.750	0.0270	3.6
47	0.67	0.65	0.70	0.69	0.65	0.64	0.67	0.024	3.6
49	0.707	0.737	0.738	0.710	0.723	0.747	0.727	0.0161	2.2
66	0.784	0.854	0.819	0.851	0.834	0.763	0.818	0.0370	4.5
71	0.704	0.729	0.698	0.696	0.707	0.762	0.716	0.0254	3.5
77	0.897	0.863	0.988	0.965	0.967	0.886	0.928	0.0517	5.6
85	0.771	0.771	0.691	0.670	0.643	0.637	0.697	0.0604	8.7
99	0.73	0.70	0.75	0.75	0.71	0.65	0.72	0.036	5.1
100	0.73	0.71	0.75	0.70	0.71	0.70	0.72	0.019	2.7
119	0.742	0.733	0.792	0.741	0.695	0.658	0.727	0.0455	6.3
126	0.66	0.68	0.67	0.65	0.65	0.71	0.67	0.021	3.1
138	1.53	1.54	1.59	1.70	1.57	1.68	1.60	0.0725	4.5
153	1.5	1.5	1.6	1.5	1.5	1.5	1.5	0.041	2.7
156	1.49	1.63	1.80	1.78	1.86	2.02	1.76	0.1826	10
154	1.43	1.31	1.46	1.48	1.49	1.42	1.43	0.0667	4.7
183	1.36	1.33	1.43	1.34	1.30	1.28	1.34	0.0495	3.7
184	1.41	1.32	1.43	1.32	1.36	1.34	1.36	0.0438	3.2
191	1.49	1.40	1.54	1.45	1.47	1.46	1.47	0.0459	3.1
196	1.7	1.6	1.6	1.9	1.5	1.6	1.6	0.143	8.7
197	1.6	1.5	1.6	1.6	1.4	1.4	1.5	0.086	5.6
206	3.7	3.5	3.7	3.1	3.2	3.0	3.4	0.292	8.6

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	相对标 准偏差 (%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
207	3.0	3.0	3.0	3.2	2.8	2.9	3.0	0.125	4.2
209	4	4	4	5	5	5	5	0.52	11

表 1-3-2 湖北省环境监测中心站空白样品低浓度加标的精密度测试数据

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	相对标 准偏差 (%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
7	0.326	0.290	0.316	0.269	0.395	0.271	0.311	0.0471	15
15	0.79	0.76	0.80	0.75	0.77	0.76	0.77	0.016	2.1
17	0.61	0.61	0.60	0.61	0.62	0.60	0.61	0.007	1.1
28	0.75	0.76	0.76	0.76	0.77	0.76	0.76	0.007	0.91
47	0.74	0.75	0.75	0.74	0.76	0.75	0.75	0.007	0.93
49	0.72	0.72	0.71	0.71	0.72	0.71	0.71	0.007	1.0
66	0.90	0.91	0.90	0.91	0.93	0.94	0.92	0.015	1.7
71	0.689	0.678	0.676	0.672	0.704	0.671	0.682	0.0126	1.9
77	1.00	0.97	1.02	0.98	1.00	1.04	1.00	0.027	2.7
85	0.77	0.71	0.74	0.74	0.77	0.75	0.75	0.024	3.2
99	0.75	0.75	0.73	0.74	0.77	0.76	0.75	0.015	2.1
100	0.74	0.74	0.72	0.72	0.75	0.72	0.73	0.012	1.6
119	0.92	0.94	0.93	0.91	0.95	0.9	0.93	0.017	1.8
126	0.72	0.73	0.74	0.73	0.77	0.74	0.74	0.019	2.6
138	1.72	1.81	1.70	1.75	1.80	1.70	1.75	0.050	2.9
153	1.49	1.51	1.49	1.48	1.55	1.49	1.50	0.024	1.6

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	相对标准 偏差 (%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
156	1.71	1.80	1.79	1.73	1.93	1.80	1.79	0.077	4.3
154	1.50	1.50	1.49	1.50	1.51	1.45	1.49	0.020	1.3
183	1.58	1.57	1.58	1.55	1.75	1.65	1.61	0.076	4.7
184	1.44	1.46	1.45	1.39	1.63	1.50	1.48	0.080	5.4
191	1.76	1.76	1.73	1.66	2.05	1.87	1.80	0.138	7.6
196	1.76	2.15	1.91	2.18	2.00	2.17	2.03	0.173	8.5
197	1.55	1.59	1.51	1.63	1.52	1.51	1.55	0.050	3.2
206	2.94	3.02	2.83	2.74	2.76	2.96	2.87	0.114	4.0
207	3.99	3.86	4.23	3.84	4.15	4.03	4.02	0.153	3.8
209	6	5	6	5	5	5	5	0.4	6.7

表 1-3-3 浙江省环境监测中心空白样品低浓度加标的精密度测试数据

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	相对标准 偏差(%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
7	0.593	0.523	0.511	0.465	0.506	0.554	0.525	0.0437	8.3
15	0.998	0.685	1.06	0.853	0.757	1.03	0.897	0.1553	17
17	0.604	0.494	0.531	0.354	0.498	0.521	0.500	0.0817	16
28	0.689	0.662	0.65	0.717	0.68	0.75	0.691	0.0367	5.3
47	0.60	0.53	0.59	0.77	0.76	0.59	0.64	0.099	16
49	0.700	0.884	0.775	0.682	0.860	0.814	0.786	0.0830	11
66	0.784	0.982	0.745	1.01	0.892	0.794	0.868	0.1115	13
71	0.605	0.765	0.747	0.564	0.756	0.671	0.685	0.0856	13
77	1.02	0.768	0.810	1.11	1.07	0.851	0.939	0.1469	16
85	0.79	0.89	0.55	0.76	0.51	0.59	0.68	0.149	22
99	0.7	0.7	0.6	0.7	0.8	0.6	0.7	0.08	12
100	0.85	0.79	0.80	0.77	0.57	0.81	0.76	0.099	13

化合物 名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	相对标准 偏差(%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
119	0.712	0.88	0.737	0.837	0.577	0.632	0.729	0.1161	16
126	0.59	0.61	0.78	0.61	0.74	0.57	0.65	0.089	14
138	1.79	1.45	1.48	1.70	1.74	1.78	1.66	0.1535	9.3
153	1.50	1.20	1.30	1.68	1.41	1.35	1.41	0.168	12
156	1.27	1.81	1.57	1.99	1.64	2.24	1.75	0.3422	20
154	1.14	1.21	1.24	1.48	1.67	1.70	1.41	0.245	17
183	1.14	1.54	1.72	1.41	1.40	1.45	1.44	0.189	13
184	1.47	1.21	1.4	1.49	1.39	1.3	1.38	0.1041	7.6
191	1.31	1.50	1.29	1.62	1.44	1.46	1.44	0.1230	8.6
196	1.56	1.41	1.52	1.88	1.56	1.73	1.61	0.168	10
197	1.81	1.26	1.57	1.70	1.23	1.53	1.52	0.231	15
206	4.3	3.6	3.4	2.7	3.7	3.4	3.5	0.52	15
207	3.5	2.5	2.6	3.6	2.7	3.2	3.0	0.50	17
209	4	5	4	6	5	5	5	0.7	14

表 1-3-4 苏州市华测检测技术有限公司空白样品低浓度加标的精密度测试数据

化合物 名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	相对标准 偏差(%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
7	0.40	0.55	0.51	0.52	0.47	0.45	0.48	0.058	12
15	0.61	0.75	0.72	0.74	0.75	0.75	0.72	0.059	8.3
17	0.66	0.74	0.70	0.71	0.67	0.73	0.7	0.032	4.6
28	0.67	0.77	0.73	0.73	0.77	0.77	0.74	0.041	5.5
47	0.61	0.70	0.83	0.75	0.74	0.73	0.73	0.080	11
49	0.64	0.72	0.74	0.78	0.74	0.74	0.73	0.052	7.1
66	0.67	0.72	0.78	0.74	0.74	0.75	0.73	0.040	5.5
71	0.62	0.66	0.7	0.69	0.67	0.68	0.67	0.031	4.6
77	0.68	0.80	0.79	0.77	0.75	0.79	0.76	0.048	6.2
85	0.76	0.79	0.76	0.82	0.74	0.86	0.79	0.031	4.0
99	0.67	0.71	0.88	0.74	0.69	0.73	0.74	0.083	11
100	0.70	0.83	0.76	0.74	0.68	0.75	0.74	0.058	7.9
119	0.68	0.75	0.75	0.77	0.74	0.79	0.75	0.034	4.6
126	0.66	0.70	0.69	0.74	0.8	0.79	0.73	0.054	7.4
138	1.3	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.38	0.045	3.2
153	1.3	1.5	1.4	1.4	1.4	1.5	1.40	0.071	5.0
156	1.3	1.4	1.4	1.4	1.3	1.5	1.38	0.055	4.0
154	1.3	1.5	1.5	1.3	1.3	1.4	1.37	0.110	7.9
183	1.3	1.5	1.4	1.3	1.4	1.4	1.40	0.084	6.0
184	1.3	1.4	1.4	1.4	1.4	1.6	1.43	0.045	3.2
191	1.4	1.6	1.5	1.5	1.5	1.6	1.52	0.071	4.7

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	相对标准 偏差(%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
196	1.5	1.6	1.7	1.5	1.6	1.6	1.56	0.083	5.3
197	1.4	1.5	1.5	1.4	1.5	1.5	1.46	0.054	3.7
206	3.0	3.4	3.6	3.4	3.9	3.3	3.43	0.330	9.6
207	3.2	3.9	3.7	3.7	3.7	3.7	3.66	0.266	7.3
209	3.5	3.9	3.9	3.8	3.8	4.2	3.8	0.17	4.5

表 1-3-5 江苏微谱检测技术有限公司空白样品低浓度加标的精密度测试数据

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	相对标准 偏差(%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
7	0.587	0.520	0.527	0.539	0.509	0.431	0.519	0.0509	9.8
15	0.72	0.75	0.74	0.78	0.73	0.80	0.75	0.029	3.9
17	0.763	0.786	0.763	0.736	0.720	0.884	0.775	0.0581	7.5
28	0.690	0.775	0.727	0.722	0.742	0.861	0.753	0.0599	8.0
47	0.782	0.796	0.895	0.762	0.720	0.810	0.794	0.0585	7.4
49	0.787	0.903	0.803	0.763	0.806	0.898	0.827	0.0590	7.1
66	0.700	0.741	0.721	0.669	0.675	0.742	0.708	0.0317	4.5
71	0.732	0.805	0.731	0.705	0.720	0.757	0.742	0.0355	4.8
77	0.771	0.817	0.776	0.744	0.824	0.853	0.797	0.0405	5.1
85	0.742	0.801	0.708	0.744	0.659	0.750	0.734	0.0475	6.5
99	0.719	0.765	0.838	0.754	0.657	0.742	0.746	0.0594	8.0
100	0.727	0.711	0.780	0.724	0.661	0.793	0.732	0.0483	6.6
119	0.918	1.15	1.14	0.99	0.81	1.06	1.01	0.1338	13

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	相对标 准偏差 (%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
126	0.72	0.79	0.67	0.77	0.65	0.67	0.71	0.057	8.0
138	1.5	1.5	1.4	1.4	1.4	1.5	1.46	0.078	5.4
153	1.5	1.5	1.4	1.4	1.4	1.5	1.44	0.048	3.4
156	1.5	1.5	1.4	1.4	1.4	1.5	1.46	0.0566	3.9
154	1.6	1.5	1.4	1.5	1.5	1.6	1.51	0.062	4.1
183	1.5	1.5	1.4	1.5	1.4	1.6	1.47	0.058	4.0
184	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.49	0.027	1.8
191	1.6	1.6	1.6	1.6	1.5	1.7	1.57	0.063	4.0
196	1.56	1.64	1.46	1.47	1.39	1.58	1.52	0.0948	6.2
197	1.46	1.51	1.41	1.46	1.32	1.52	1.45	0.0735	5.1
206	2.7	3.1	3.1	3.1	3.1	3.7	3.12	0.335	11
207	3.2	3.6	3.4	3.6	3.1	3.6	3.40	0.238	7.0
209	3.8	3.8	3.8	3.7	3.5	4.3	3.81	0.278	7.3

表 1-3-6 通标标准技术服务（上海）有限公司空白样品低浓度加标的精密度测试数据

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	相对标 准偏差 (%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
7	0.72	0.55	0.73	0.74	0.72	0.57	0.67	0.087	13
15	0.7	0.7	0.7	0.9	0.8	0.7	0.8	0.05	6.7
17	0.749	0.689	0.718	0.700	0.661	0.639	0.693	0.039	5.7
28	0.74	0.72	0.71	0.73	0.79	0.75	0.74	0.029	4.0
47	0.73	0.74	0.75	0.75	0.74	0.78	0.75	0.016	2.1
49	0.699	0.729	0.739	0.666	0.710	0.697	0.707	0.0259	3.7
66	0.726	0.738	0.755	0.722	0.745	0.771	0.743	0.0184	2.5

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	相对标 准偏差 (%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
71	0.716	0.734	0.735	0.742	0.765	0.754	0.741	0.0171	2.3
77	0.708	0.712	0.712	0.680	0.710	0.678	0.700	0.0163	2.3
85	0.729	0.76	0.731	0.816	0.787	0.791	0.769	0.0350	4.5
99	0.75	0.71	0.75	0.76	0.76	0.72	0.74	0.023	3.2
100	0.713	0.637	0.729	0.732	0.716	0.680	0.701	0.0365	5.2
119	0.706	0.756	0.777	0.729	0.759	0.796	0.754	0.0324	4.3
126	0.74	0.75	0.76	0.70	0.71	0.79	0.74	0.036	4.8
138	1.48	1.48	1.72	1.69	1.54	1.55	1.58	0.105	6.7
153	1.38	1.39	1.33	1.33	1.32	1.36	1.35	0.030	2.2
156	1.66	1.47	1.80	1.70	1.75	1.62	1.67	0.117	7.0
154	1.43	1.37	1.29	1.28	1.28	1.32	1.33	0.061	4.6
183	1.45	1.40	1.55	1.47	1.51	1.30	1.45	0.090	6.2
184	1.40	1.47	1.43	1.47	1.40	1.61	1.46	0.079	5.4
191	1.52	1.37	1.42	1.39	1.40	1.41	1.42	0.053	3.7
196	1.58	1.42	1.67	1.65	1.71	1.48	1.58	0.115	7.2
197	1.40	1.37	1.34	1.30	1.34	1.30	1.34	0.041	3.0
206	3.53	3.41	3.76	3.65	3.74	3.79	3.65	0.148	4.1
207	3.54	3.32	3.57	3.54	3.37	3.51	3.47	0.103	3.0
209	3.6	4.1	3.8	3.7	4.2	4.4	4.0	0.32	8.1

表 1-3-7 重庆市生态环境监测中心空白样品中浓度加标精密度测试数据

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	相对标 准偏差 (%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
7	3.04	2.70	3.30	3.29	3.51	2.65	3.08	0.3488	11
15	4.62	5.00	4.94	4.99	4.88	4.98	4.90	0.1448	3.0
17	3.49	3.17	3.82	3.40	4.10	3.51	3.58	0.3302	9.2
28	4.45	4.00	3.95	4.18	4.22	4.16	4.16	0.1759	4.2

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	相对标 准偏差 (%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
47	3.7	3.4	3.5	3.6	3.5	3.6	3.5	0.107	3.0
49	4.28	4.50	3.96	4.15	4.58	4.53	4.33	0.2460	5.7
66	4.88	4.67	4.59	4.57	4.89	4.90	4.75	0.1576	3.3
71	3.86	4.05	4.11	4.04	4.15	4.13	4.06	0.1041	2.6
77	5.03	4.37	5.43	4.76	4.28	4.15	4.67	0.4949	11
85	4.56	4.52	4.49	3.82	4.39	4.23	4.33	0.2774	6.4
99	4.2	3.9	3.9	3.8	3.9	3.9	3.9	0.127	3.2
100	4.1	4.0	3.8	4.0	4.0	4.0	4.0	0.099	2.5
119	4.37	4.09	3.98	4.19	4.25	4.24	4.19	0.1364	3.3
126	3.9	3.7	3.5	3.5	3.7	3.2	3.6	0.245	6.9
138	10.5	9.27	10.4	10.3	9.39	9.68	9.91	0.5304	5.4
153	9.5	9.9	9.1	9.4	9.0	9.1	9.3	0.331	3.6
156	11.1	9.10	11.1	9.17	10.8	10.2	10.2	0.9164	9.0
154	8.32	8.01	8.13	8.56	8.65	8.29	8.33	0.2440	2.9
183	8.54	7.80	7.73	7.89	7.90	7.83	7.95	0.2964	3.7
184	9.27	8.36	8.00	8.53	8.42	8.29	8.48	0.4260	5.0
191	9.55	8.99	9.03	9.12	9.08	9.09	9.14	0.2041	2.2
196	9.6	9.2	9.4	9.1	9.1	9.5	9.3	0.224	2.4
197	9.3	8.8	8.5	8.7	8.8	8.7	8.8	0.262	3.0
206	17	16	17	19	16	16	17	1.140	6.8
207	16	18	17	15	15	16	16	0.908	5.6

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	相对标 准偏差 (%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
209	25	28	27	29	26	27	27	1.3	4.7

表 1-3-8 湖北省环境监测中心站空白样品中浓度加标的精密度测试数据

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	相对标 准偏差 (%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
7	1.52	1.92	2.42	1.81	1.48	2.12	1.88	0.3592	19
15	4.30	4.32	4.20	4.32	4.31	4.29	4.29	0.046	1.1
17	3.35	3.40	3.48	3.32	3.36	3.49	3.40	0.071	2.1
28	4.36	4.36	4.37	4.22	4.25	4.39	4.33	0.069	1.6
47	4.22	4.30	4.37	4.16	4.10	4.23	4.23	0.096	2.3
49	4.01	4.02	3.98	3.92	3.91	4.09	3.99	0.068	1.7
66	5.13	5.27	5.64	5.50	4.92	5.37	5.31	0.259	4.9
71	3.85	3.82	3.89	3.79	3.77	3.95	3.85	0.0669	1.7
77	5.99	5.92	5.90	5.84	5.84	5.82	5.89	0.064	1.1
85	4.16	4.22	4.25	4.01	4.08	4.26	4.16	0.101	2.4
99	4.33	4.28	4.20	4.1	4.18	4.31	4.23	0.089	2.1
100	4.23	4.11	4.15	4.08	4.12	4.22	4.15	0.061	1.5
119	5.13	5.06	5.17	5.00	5.25	5.25	5.14	0.101	2.0
126	4.49	4.46	4.39	4.26	4.39	4.43	4.4	0.081	1.8
138	10.2	10.2	10.5	10.0	10.3	9.80	10.2	0.242	2.4
153	8.65	8.60	8.59	8.39	8.26	8.53	8.50	0.149	1.7

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	相对标 准偏差 (%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
156	10.1	10.1	11.0	11.8	11.2	10.2	10.7	0.7090	6.6
154	8.48	8.42	8.37	8.25	8.33	8.32	8.36	0.081	1.0
183	9.08	9.12	9.03	8.83	9.02	9.18	9.04	0.120	1.3
184	9.36	9.34	8.83	8.54	8.79	9.50	9.06	0.3894	4.3
191	10.8	11.1	11.1	11.0	11.3	10.8	11.0	0.1941	1.8
196	10.6	11.1	11.0	12.3	11.2	11.5	11.3	0.578	5.0
197	8.77	8.60	9.11	8.83	8.39	8.95	8.77	0.255	2.9
206	19.7	24.1	20.2	20.9	18.6	18.9	20.4	1.998	9.8
207	23.7	24.3	24.4	24.0	22.9	24.9	24.0	0.686	2.8
209	26	26	28	25	30	27	27	1.7	6.5

表 1-3-9 浙江省环境监测中心空白样品中浓度加标的精密度测试数据

化合物 名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	相对标准 偏差(%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
7	3.40	2.48	3.60	3.32	3.33	3.13	3.21	0.3873	12
15	5.41	5.30	4.94	5.44	4.10	5.28	5.08	0.5107	10
17	3.42	3.04	3.06	3.23	4.39	3.02	3.36	0.5262	16
28	4.63	4.80	4.74	4.31	5.06	3.54	4.51	0.5382	12
47	4.18	3.40	3.92	3.42	3.22	4.03	3.70	0.397	11
49	3.98	4.46	3.72	3.61	5.22	4.39	4.23	0.5939	14
66	4.25	4.90	5.05	5.03	5.87	5.49	5.10	0.5508	11
71	3.09	3.93	3.33	4.08	4.61	4.21	3.87	0.5677	15
77	4.07	4.54	5.70	3.86	3.68	4.90	4.46	0.7564	17
85	5.11	5.33	3.73	3.06	4.04	4.36	4.27	0.856	20
99	4.66	3.55	4.41	3.99	4.52	4.49	4.27	0.42	10
100	4.80	3.64	3.99	4.20	3.32	4.72	4.11	0.585	14

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	相对标准 偏差(%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
119	4.41	4.46	4.54	3.73	5.02	3.56	4.29	0.5432	13
126	3.90	4.37	2.80	3.68	3.29	2.94	3.50	0.597	17
138	9.66	10.6	12.2	10.0	10.1	10.6	10.5	0.8750	8.3
153	10.7	8.51	7.83	11.1	10.5	9.46	9.69	1.317	14
156	13.1	10.2	12.4	10.5	10.4	11.8	11.4	1.2156	11
154	7.24	8.89	7.40	9.33	9.08	8.79	8.46	0.901	11
183	9.65	9.20	7.34	8.52	8.53	9.16	8.73	0.808	9.3
184	9.55	9.61	8.00	8.79	8.67	8.70	8.89	0.6069	6.8
191	8.98	10.1	10.3	7.84	7.54	8.09	8.81	1.1739	13
196	7.87	8.65	8.08	9.37	8.37	10.3	8.77	0.898	10
197	10.7	8.18	7.06	8.44	7.39	7.57	8.22	1.315	16
206	15.2	17.6	17.3	21.7	15.8	17.3	17.5	2.27	13
207	14.8	20.6	16.1	16.0	18.1	15.4	16.8	2.17	13
209	30	26	24	33	31	24	28	3.9	14

表 1-3-10 苏州市华测检测技术有限公司空白样品中浓度加标的精密度测试数据

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	相对标 准偏差 (%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
7	2.2	2.8	2.4	2.3	2.0	2.1	2.31	0.301	13
15	3.5	4.2	4.0	4.1	4.2	4.0	4.01	0.302	7.5
17	3.8	4.0	4.0	3.9	4.2	3.9	3.96	0.162	4.1
28	4.0	4.1	4.0	4.1	4.5	4.1	4.14	0.199	4.8
47	4.2	4.3	4.0	4.1	4.1	4.2	4.15	0.102	2.5
49	4.3	4.1	3.9	4.1	4.0	4.1	4.06	0.170	4.2
66	4.5	4.5	4.1	4.2	4.3	4.2	4.30	0.197	4.6
71	4.1	4.3	3.9	3.9	3.8	4.0	3.99	0.190	4.8

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	相对标 准偏差 (%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
77	4.7	4.7	4.2	4.5	4.5	4.6	4.54	0.191	4.2
85	4.1	4.5	4.2	4.2	4.5	4.1	4.27	0.198	4.6
99	3.7	4.0	4.0	3.9	4.3	4.1	3.99	0.218	5.5
100	4.0	4.5	4.6	4.3	4.6	4.4	4.39	0.277	6.3
119	3.9	4.1	4.2	4.1	4.5	4.2	4.17	0.194	4.7
126	3.7	4.4	4.0	4.1	4.4	4.1	4.11	0.274	6.7
138	7.7	8.3	8.1	8.2	9.2	8.0	8.24	0.559	6.8
153	7.5	8.2	8.2	8.2	8.8	7.8	8.12	0.445	5.5
156	7.8	8.7	8.1	9.4	8.9	8.2	8.49	0.633	7.5
154	7.5	7.9	7.7	7.9	8.7	8.1	7.96	0.438	5.5
183	8.0	8.1	8.0	8.1	8.8	8.2	8.20	0.318	3.9
184	8.3	8.6	8.2	8.1	8.7	8.3	8.37	0.278	3.3
191	8.7	9.0	9.6	8.7	9.7	9.0	9.12	0.477	5.2
196	8.3	9.9	9.4	9.6	9.2	8.9	9.22	0.614	6.7
197	7.7	8.0	8.0	8.1	8.7	8.2	8.12	0.381	4.7
206	21	21	19	24	20	23	21.3	1.784	8.4
207	20	22	22	22	22	21	21.5	0.940	4.4
209	22	21	22	22	23	22	21.9	0.71	3.3

表 1-3-11 江苏微谱检测技术有限公司空白样品中浓度加标的精密度测试数据

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	相对标 准偏差 (%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	相对标 准偏差 (%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
7	2.16	2.63	2.49	2.40	2.09	2.03	2.30	0.2409	10
15	3.5	4.1	3.9	3.9	4.5	3.8	3.95	0.346	8.8
17	4.04	4.23	3.94	3.96	4.07	2.26	3.75	0.7388	20
28	3.74	4.15	4.13	3.73	2.49	4.02	3.71	0.6264	17
47	4.03	4.42	3.95	3.84	3.87	4.18	4.05	0.2182	5.4
49	4.08	5.67	4.52	4.07	4.25	4.16	4.46	0.6173	14
66	3.69	5.26	4.23	4.06	4.12	3.73	4.18	0.5716	14
71	3.76	5.26	3.07	3.86	3.09	3.99	3.84	0.7986	21
77	3.95	5.54	4.47	4.06	4.30	4.30	4.44	0.5716	13
85	3.84	4.25	4.28	4.10	4.61	4.29	4.23	0.2502	5.9
99	3.57	4.09	4.02	3.96	4.33	3.97	3.99	0.2477	6.2
100	3.78	3.88	3.83	3.64	4.20	3.91	3.87	0.1848	4.8
119	4.11	6.82	6.36	6.72	6.20	5.29	5.92	1.0370	18
126	3.6	4.6	4.2	4.5	4.2	4.4	4.25	0.339	8.0
138	7.3	7.8	7.8	8.1	8.3	8.1	7.90	0.335	4.2
153	7.4	7.9	7.9	7.9	8.4	8.1	7.93	0.328	4.1
156	7.49	7.66	7.97	7.99	8.41	7.93	7.91	0.3146	4.0
154	7.8	8.7	8.8	8.7	9.3	8.7	8.65	0.481	5.6
183	7.1	8.1	8.0	8.0	8.4	7.9	7.93	0.420	5.3
184	6.9	8.1	8.3	8.1	9.0	8.4	8.13	0.704	8.7
191	7.8	8.9	8.9	8.8	11.8	8.9	9.19	1.373	15

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	相对标 准偏差 (%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
196	8.56	8.94	8.88	9.33	9.44	9.04	9.03	0.3204	3.5
197	7.96	7.79	7.89	8.23	8.81	8.17	8.14	0.3681	4.5
206	17	19	16	18	16	14	16.7	1.593	9.6
207	19	20	19	18	20	20	19.4	0.894	4.6
209	20	21	21	21	22	21	20.9	0.501	2.4

表 1-3-12 通标标准技术服务（上海）有限公司空白样品中浓度加标的精密度测试数据

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	相对标 准偏差 (%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
7	3.63	3.29	3.45	3.03	4.14	3.72	3.54	0.384	11
15	4.0	4.0	4.2	4.0	4.3	4.1	4.1	0.12	2.8
17	4.03	3.64	3.88	3.62	3.96	3.59	3.79	0.1929	5.1
28	4.15	4.17	4.20	4.04	4.14	4.13	4.14	0.056	1.4
47	4.01	4.39	3.80	4.30	3.98	4.28	4.12	0.229	5.5
49	4.08	3.61	3.59	4.06	3.86	3.85	3.84	0.2093	5.4
66	3.91	4.14	3.92	4.61	4.18	4.14	4.15	0.2542	6.1
71	4.05	4.04	4.26	4.10	4.38	4.38	4.20	0.1570	3.7
77	4.16	4.08	3.53	4.15	3.88	3.93	3.96	0.2370	6.0
85	3.99	4.99	4.53	4.24	4.73	5.65	4.69	0.5891	13
99	4.06	4.22	3.56	4.01	4.08	4.13	4.01	0.231	5.8
100	4.03	4.08	3.57	3.89	3.98	4.04	3.93	0.1889	4.8
119	4.05	4.53	4.01	4.79	4.12	4.54	4.34	0.3226	7.4
126	4.24	4.25	3.84	4.28	4.12	4.45	4.20	0.204	4.9
138	8.90	8.27	8.29	8.35	11.0	9.23	9.00	1.0441	11.6
153	7.51	7.82	6.79	7.36	7.65	7.72	7.48	0.3724	5.0
156	7.60	7.02	7.07	8.43	8.12	7.82	7.68	0.5639	7.3
154	7.27	7.36	6.55	7.09	7.33	7.51	7.18	0.3409	4.7
183	8.49	8.04	7.51	8.59	8.95	7.87	8.24	0.5312	6.4
184	8.29	8.02	7.68	7.41	8.31	8.91	8.11	0.5265	6.5

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	相对标 准偏差 (%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
191	7.98	8.11	7.10	7.82	8.11	8.13	7.87	0.3979	5.1
196	9.88	9.18	8.44	9.73	9.44	8.64	9.22	0.581	6.3
197	7.15	7.56	6.67	7.29	7.66	7.10	7.24	0.354	4.9
206	22.2	21.7	18.5	20.2	22.2	20.3	20.9	1.482	7.1
207	20.1	19.7	17.9	20.0	20.1	18.3	19.3	0.990	5.1
209	19.0	20.0	17.6	19.7	19.3	17.9	18.9	0.95	5.0

表 1-3-13 重庆市生态环境监测中心空白样品高浓度加标的精密度测试数据

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	相对标 准偏差 (%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
7	6.62	6.51	8.13	7.75	8.19	6.65	7.31	0.7992	11
15	8.99	9.00	8.70	8.97	9.00	8.76	8.90	0.1355	1.5
17	6.23	6.99	7.41	6.82	6.90	6.90	6.88	0.3794	5.5
28	7.60	7.30	8.09	7.55	7.60	7.62	7.63	0.2555	3.4
47	6.7	6.2	7.2	6.8	6.6	7.1	6.8	0.362	5.3
49	7.86	8.12	8.13	7.22	7.71	8.10	7.86	0.3547	4.5
66	9.13	9.07	8.93	8.80	9.03	8.59	8.93	0.2003	2.2
71	7.44	7.26	7.29	7.27	7.24	7.25	7.29	0.0747	1.0
77	8.84	8.82	9.82	9.51	9.18	9.58	9.29	0.4123	4.4
85	6.58	7.05	7.18	7.61	7.57	8.25	7.37	0.5715	7.8
99	7.2	7.0	7.2	7.5	6.9	7.3	7.2	0.212	3.0
100	7.3	7.2	7.5	7.2	7.2	7.4	7.3	0.126	1.7
119	7.90	7.59	7.87	7.90	8.24	8.20	7.95	0.2393	3.0
126	6.6	6.0	7.8	6.6	6.5	7.0	6.7	0.606	9.0

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	相对标 准偏差 (%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
138	19.0	18.4	18.2	19.3	18.7	19.0	18.8	0.4035	2.2
153	17	17	18	17	17	18	17	0.470	2.7
156	17.7	18.7	19.3	20.2	20.0	20.2	19.4	0.9895	5.1
154	15.1	15.0	15.4	15.4	15.5	15.6	15.3	0.2222	1.4
183	14.7	14.3	15.4	14.2	14.8	14.5	14.7	0.4349	3.0
184	15.7	14.9	15.8	14.2	15.4	14.9	15.2	0.6213	4.1
191	17.1	16.9	16.8	16.8	17.0	16.8	16.9	0.1242	0.7
196	18	18	23	21	20	20	20	1.84	9.2
197	16	15	16	16	16	16	16	0.463	2.9
206	30	31	34	31	28	31	31	1.87	6.1
207	27	27	30	32	27	28	29	2.16	7.6
209	48	44	49	50	42	48	47	3.1	6.6

表 1-3-14 湖北省环境监测中心站空白样品高浓度加标的精密度测试数据

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	相对标 准偏差 (%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
7	2.15	2.67	2.55	2.22	2.75	2.01	2.39	0.3048	13
15	7.61	7.80	7.85	7.52	7.4	7.42	7.6	0.190	2.5
17	6.2	6.31	6.32	6.11	6.16	6.08	6.2	0.101	1.6
28	7.77	7.77	7.8	7.63	7.6	7.67	7.71	0.084	1.1
47	7.39	7.69	7.57	7.36	7.33	7.53	7.48	0.141	1.9
49	6.98	7.34	7.14	6.96	6.99	7.12	7.09	0.145	2.0

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	相对标 准偏差 (%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
66	8.92	9.28	9.17	9.17	9.09	9.42	9.18	0.169	1.8
71	6.82	7.12	7.07	6.86	6.81	6.84	6.92	0.1375	2.0
77	10.8	11	10.8	10.6	10.5	10.4	10.7	0.223	2.1
85	7.08	7.01	7.46	7.33	7.43	7.18	7.25	0.187	2.5
99	7.47	7.47	7.55	7.45	7.52	7.53	7.5	0.040	0.54
100	7.41	7.53	7.48	7.35	7.42	7.42	7.44	0.062	0.84
119	9.06	9.04	8.87	8.9	8.89	8.34	8.85	0.263	3.0
126	7.77	7.84	8	7.86	8.04	7.83	7.89	0.106	1.3
138	17.5	18.2	17.5	17.1	16.4	17.5	17.4	0.592	3.4
153	14.9	15.6	15.2	15	14.8	14.7	15	0.327	2.2
156	19	20	20	18.8	18.5	18.7	19.2	0.6653	3.4
154	14.7	15	14.8	14.6	14.8	14.8	14.8	0.133	1.1
183	16.2	16.7	16.6	16.1	15.6	16.4	16.3	0.398	2.3
184	15.5	16.1	16.6	15.3	15.3	15.8	15.8	0.5125	3.2
191	17.6	17.7	17.4	17.3	16.9	17.5	17.4	0.2828	1.6
196	19.1	19	19.9	18.7	19.2	19.1	19.2	0.398	2.0
197	15	15.9	17	15.3	16.8	15.4	15.9	0.829	5.2
206	35.8	39.5	39.3	38.6	36.3	35.5	37.5	1.832	4.9
207	38.5	45.5	43.1	43	42.4	44.3	42.8	2.380	5.6
209	47	47	47	45	49	49	47	1.5	3.2

表 1-3-15 浙江省环境监测中心空白样品高浓度加标的精密度测试数据

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	相对标 准偏差 (%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
7	6.95	7.68	7.15	7.36	7.70	6.18	7.17	0.5653	7.9
15	9.53	9.81	9.48	8.70	9.72	9.64	9.48	0.4001	4.2
17	7.23	6.57	6.67	6.48	8.14	6.56	6.94	0.6477	9.3
28	7.60	8.76	6.88	8.76	6.31	6.78	7.51	1.0492	14
47	7.84	6.26	8.28	5.98	7.26	7.24	7.14	0.885	12
49	7.15	8.53	6.91	7.36	9.10	7.61	7.78	0.8536	11
66	8.58	8.98	9.29	9.77	9.93	9.53	9.35	0.5059	5.4
71	6.70	7.62	8.75	5.96	7.96	8.12	7.52	1.0182	14
77	10.3	8.47	8.74	9.51	10.5	9.58	9.53	0.8333	8.7
85	6.84	6.98	6.75	8.07	8.78	8.75	7.69	0.954	12
99	7.0	5.7	7.1	6.8	5.7	7.0	6.5	0.68	11
100	7.67	7.99	6.53	8.14	6.91	8.44	7.61	0.745	9.8
119	8.14	6.98	8.03	9.16	7.25	8.69	8.04	0.8292	10
126	7.19	6.66	8.89	6.93	6.5	7.14	7.22	0.862	12
138	16.0	19.0	20.7	21.6	20.0	17.5	19.1	2.1154	11
153	16.7	20.1	18.7	20.1	20.2	21.1	19.5	1.566	8.0
156	18.9	20.4	19.3	16.8	22.0	16.8	19	2.0486	11
154	14.3	15.8	17.1	14.2	13.6	17.6	15.4	1.654	11
183	17.6	15.3	14.2	16.9	14.9	15.1	15.7	1.315	8.4
184	18.5	14.2	14.4	17	15.4	17.1	16.1	1.7366	11
191	19.7	14.5	16.1	14.6	19.7	16.8	16.9	2.3245	14
196	14.9	19.8	26.5	19.7	20.4	20.6	20.3	3.666	18
197	15.8	14.1	13.0	17.0	17.6	13.4	15.2	1.928	13
206	33.3	35.0	33.3	35	26.9	33.8	32.9	3.05	9
207	26.7	23.5	24.6	25.9	31.1	23.5	25.9	2.84	11
209	42	52	49	51	37	44	46	5.9	13

表 1-3-16 苏州市华测检测技术有限公司空白样品高浓度加标的精密度测试数据

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	相对标 准偏差 (%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	相对标 准偏差 (%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
7	4.6	4.9	5.2	5.0	4.9	4.7	4.88	0.229	4.7
15	7.1	6.4	7.5	7.1	6.6	7.3	7.0	0.441	6.3
17	7.5	6.4	7.8	7.5	7.4	7.4	7.35	0.526	7.2
28	7.8	6.7	8.2	7.8	7.6	7.6	7.61	0.542	7.1
47	7.2	7.2	7.8	7.5	7.4	7.5	7.43	0.273	3.7
49	7.1	7.2	7.6	7.1	7.4	7.3	7.28	0.241	3.3
66	7.5	7.8	8.1	7.5	7.4	7.5	7.62	0.309	4.1
71	6.9	7.2	7.6	7.0	7.1	7.1	7.14	0.264	3.7
77	8.1	8.1	8.6	7.6	7.3	7.3	7.82	0.522	6.7
85	8.2	6.9	9.3	8.0	8.1	8.1	8.07	0.863	11
99	7.8	6.2	7.8	7.5	7.2	7.6	7.3	0.645	8.8
100	8.5	6.8	8.3	7.8	7.9	8.1	7.9	0.652	8.3
119	8.2	6.4	7.7	7.4	7.2	7.6	7.41	0.656	8.8
126	8.1	6.9	8.7	7.6	7.7	7.5	7.76	0.672	8.7
138	15	12	16	15	15	16	14.8	1.577	11
153	16	13	16	15	14	15	14.8	1.190	8.0
156	16	12	17	16	16	16	15.5	1.818	12
154	15	14	15	15	15	15	14.8	0.672	4.5
183	15	13	16	15	15	15	14.8	1.134	7.6
184	16	13	17	15	15	16	15.3	1.178	7.7
191	17	14	18	17	17	17	16.7	1.465	8.8

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	相对标 准偏差 (%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
196	17	19	17	17	18	17	17.4	0.669	3.8
197	15	16	15	15	15	15	15.3	0.383	2.5
206	43	39	40	44	44	37	41.2	2.376	5.8
207	40	40	40	41	42	39	40.4	0.753	1.9
209	42	43	40	40	41	40	41	1.24	3.0

表 1-3-17 江苏微谱检测技术有限公司空白样品高浓度加标的精密度测试数据

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	相对标 准偏差 (%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
7	4.89	4.61	5.55	4.62	4.56	5.46	4.95	0.4463	9.0
15	7.6	6.2	8.3	7.3	7.5	7.4	7.4	0.671	9.1
17	7.45	6.42	7.82	7.02	7.65	7.22	7.26	0.5031	6.9
28	7.32	6.18	7.31	7.42	7.82	7.69	7.29	0.5829	8.0
47	7.56	6.80	8.11	7.66	7.10	7.19	7.40	0.4681	6.3
49	8.39	6.74	8.40	8.81	7.82	7.95	8.02	0.7190	9.0
66	8.24	6.69	8.10	8.65	6.96	7.19	7.64	0.7953	10
71	7.61	6.14	7.69	8.31	7.20	7.44	7.40	0.7192	9.7
77	8.39	7.94	8.50	8.80	7.74	7.92	8.21	0.4109	5.0
85	7.87	6.99	8.26	8.26	7.80	7.42	7.76	0.4930	6.3
99	7.58	6.04	7.82	7.69	7.28	6.87	7.21	0.6659	9.2
100	7.03	6.59	7.42	7.35	7.37	7.08	7.14	0.3144	4.4
119	13.2	7.6	12.8	12.1	11.0	12.2	11.5	2.0312	18

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	相对标 准偏差 (%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
126	8.3	6.0	7.3	7.3	7.6	7.4	7.3	0.763	10
138	15	14	16	15	14	15	15	0.602	4.1
153	15	13	16	15	14	15	14	1.010	7.0
156	15.2	12.6	15.5	15.1	14.8	14.5	14.6	1.0667	7.3
154	17	18	18	17	16	17	17	0.4900	2.9
183	16	13	16	15	15	15	15	1.0870	7.3
184	16	14	16	16	15	15	15	0.9734	6.4
191	17	14	17	17	17	17	17	1.3649	8.3
196	16.0	12.9	17.0	16.8	15.8	15.7	15.7	1.4629	9.3
197	14.4	12.4	15.6	15.3	14.8	14.3	14.4	1.1364	7.9
206	33	26	38	33	34	26	32	4.561	14
207	36	28	39	36	34	34	35	3.770	11
209	40	32	40	38	38	37	37	2.987	8.0

表 1-3-18 通标标准技术服务（上海）有限公司空白样品高浓度加标的精密度测试数据

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	相对标 准偏差 (%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
7	7.14	6.70	7.04	6.29	6.21	6.42	6.63	0.391	5.9
15	7.35	6.94	6.97	7.45	6.62	7.70	7.17	0.40	5.5
17	7.21	6.53	7.12	6.84	6.46	7.20	6.89	0.3355	4.9
28	7.37	7.29	7.55	7.73	7.29	7.66	7.48	0.194	2.6
47	7.28	7.04	7.38	7.45	7.42	7.50	7.34	0.166	2.3
49	7.20	7.42	7.07	7.86	7.33	6.65	7.25	0.4026	5.6
66	7.62	7.10	7.53	7.75	7.66	8.01	7.61	0.3004	3.9

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	相对标 准偏差 (%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
71	7.78	7.74	7.31	7.12	8.33	8.90	7.87	0.6596	8.4
77	7.13	6.57	6.62	6.47	6.94	7.24	6.83	0.3187	4.7
85	7.30	7.07	7.76	7.94	7.57	7.68	7.55	0.3179	4.2
99	7.44	7.11	7.78	7.58	7.21	7.60	7.45	0.25	3.4
100	7.43	7.02	7.57	7.56	7.22	7.28	7.35	0.2152	2.9
119	7.88	7.38	7.21	7.71	7.83	7.77	7.63	0.2700	3.5
126	7.32	6.88	6.76	7.57	6.98	7.41	7.15	0.324	4.5
138	12.5	14.3	14.0	15.6	15.6	15.5	14.6	1.2155	8.3
153	13.7	13.6	14.2	14.3	13.6	13.8	13.9	0.3228	2.3
156	14.3	14.9	14.1	15.4	16.1	15.2	15.0	0.7250	4.8
154	13.5	13.2	13.8	13.8	13.3	13.5	13.5	0.2421	1.8
183	15.3	14.6	13.4	16.7	15.8	15.1	15.1	1.1143	7.4
184	15.9	16.3	16.1	15.8	13.5	15.5	15.5	1.0330	6.7
191	14.9	14.7	15.0	15.0	14.3	14.8	14.8	0.2613	1.8
196	15.2	14.6	14.8	15.7	14.9	14.1	14.9	0.551	3.7
197	13.8	13.1	13.9	12.9	13.2	14.0	13.5	0.474	3.5
206	39.7	37.7	39.2	34.8	38.0	38.2	37.9	1.714	4.5
207	37.2	36.1	38.6	34.5	35.9	37.4	36.6	1.442	3.9
209	36.5	36.2	37.4	39.5	37.8	38.5	37.6	1.24	3.3

1.3.2 实际样品加标

表 1-3-19 重庆市生态环境监测中心实际样品加标的精密度测试数据

化合物名称	加标量 (pg/m ³)	加标量测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	相对标 准偏差 (%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
7	2	0.709	0.115	0.397	0.347	0.414	0.512	0.416	0.1953	47
15	2	2.18	1.81	1.97	2.29	2.23	2.32	2.13	0.2011	9.5
17	2	1.84	1.46	1.68	2.08	1.83	1.99	1.81	0.2218	12

化合物名称	加标量测定值(pg/m ³)							平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	相对标 准偏差 (%)
	加标量 (pg/m ³)	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
28	2	1.95	1.79	2.00	2.32	1.70	2.01	1.96	0.2146	11
47	2	1.90	2.40	2.10	2.10	2.00	2.10	2.10	0.180	8.6
49	2	1.51	2.92	2.89	1.9	1.75	1.92	2.15	0.6042	28
66	2	1.43	2.55	2.91	1.76	1.56	1.77	2.00	0.5932	30
71	2	1.53	2.49	2.72	1.83	1.73	1.95	2.04	0.4633	23
77	2	1.43	2.51	2.92	1.84	1.70	1.90	2.05	0.5553	27
85	2	1.82	1.52	2.07	1.97	1.80	2.19	1.9	0.2360	12
99	2	1.70	1.40	1.80	2.10	1.90	2.00	1.82	0.270	15
100	2	2.10	1.40	1.90	2.10	2.00	1.90	1.90	0.250	13
119	2	2.30	1.79	1.78	2.52	2.04	2.60	2.17	0.3571	17
126	2	2.00	1.30	1.40	1.50	1.80	1.80	1.63	0.260	16
138	4	3.07	3.86	3.37	3.9	3.98	3.89	3.68	0.3696	10
153	4	3.80	4.00	4.30	4.40	4.10	4.10	4.10	0.240	5.8
156	4	3.16	2.91	3.53	3.36	3.51	3.41	3.31	0.2380	7.3
154	4	3.71	3.72	3.97	4.38	4.04	4.37	4.03	0.2967	7.3
183	4	3.73	3.72	4.15	4.20	3.69	3.92	3.90	0.2273	5.8
184	4	4.21	4.51	4.45	4.1	3.96	4.92	4.36	0.3448	7.9
191	4	3.38	3.61	3.67	3.76	3.30	3.25	3.50	0.2123	6.1
196	4	3.30	2.90	3.00	3.70	3.40	3.60	3.32	0.310	9.5
197	4	3.60	3.30	3.40	3.90	3.70	4.00	3.60	0.274	7.5
206	10	8.20	8.90	11.0	13.0	16.0	12.0	11.0	2.851	24

化合物名称	加标量测定值(pg/m ³)							平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	相对标 准偏差 (%)
	加标量 (pg/m ³)	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
207	10	9.60	8.20	6.70	8.30	9.30	13.0	9.20	2.200	24
209	10	8.0	11.0	12.0	16.0	11.0	9.6	11.3	2.50	22

表 1-3-20 湖北省环境监测中心站实际样品加标精密度测试数据

化合物名称	加标量测定值(pg/m ³)							平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	相对标 准偏差 (%)
	加标量 (pg/m ³)	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
7	2	0.605	0.111	0.241	0.265	0.357	0.426	0.334	0.1705	51
15	2	2.07	1.87	1.95	2.26	1.97	2.24	2.06	0.161	7.8
17	2	1.97	1.74	2.07	2.01	1.85	1.96	1.93	0.118	6.1
28	2	1.99	1.98	2.20	2.10	2.02	2.07	2.06	0.082	4.0
47	2	2.01	1.89	1.94	2.06	1.97	2.14	2.00	0.089	4.5
49	2	2.01	1.54	1.61	2.25	2.02	2.11	1.92	0.281	15
66	2	2.16	2.24	2.31	2.26	2.17	2.31	2.24	0.067	3.0
71	2	1.38	0.925	1.05	1.31	1.28	1.37	1.22	0.1883	15
77	2	2.46	3.01	3.15	2.38	2.42	2.55	2.66	0.333	13
85	2	1.38	1.66	1.85	1.36	1.32	1.40	1.50	0.209	14
99	2	1.82	1.76	2.04	2.08	1.89	2.03	1.94	0.133	6.9
100	2	1.83	1.65	1.83	1.99	1.82	1.96	1.85	0.122	6.6
119	2	2.17	1.96	2.13	2.33	2.13	2.34	2.18	0.144	6.6
126	2	1.78	1.65	2.13	1.94	1.87	1.95	1.89	0.162	8.6
138	4	4.21	5.78	6.25	4.92	4.19	4.54	4.98	0.858	17
153	4	3.96	3.99	4.21	4.29	3.94	4.23	4.10	0.156	3.8

化合物名称	加标量测定值(pg/m ³)							平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	相对标 准偏差 (%)
	加标量 (pg/m ³)	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
156	4	5.01	6.35	6.77	5.50	4.78	5.16	5.60	0.7935	14
154	4	3.83	3.67	4.08	4.09	3.84	4.03	3.92	0.170	4.3
183	4	3.94	4.00	3.82	4.28	4.04	3.99	4.01	0.153	3.8
184	4	4.12	3.32	3.64	4.44	4.15	4.13	3.97	0.4073	10
191	4	4.68	3.64	3.85	4.93	4.45	4.80	4.39	0.5289	12
196	4	4.61	4.37	4.40	5.03	4.39	4.82	4.60	0.272	5.9
197	4	4.12	3.82	4.07	4.37	3.99	4.39	4.13	0.223	5.4
206	10	11.7	13.3	13.8	11.3	11.5	12.1	12.3	1.026	8.3
207	10	11.1	11.7	12.2	10.7	10.4	11.0	11.2	0.661	5.9
209	10	11	12	10	13	13	13	12	1.4	11

表 1-3-21 浙江省环境监测中心实际样品加标精密度测试数据

化合物名称	加标量测定值(pg/m ³)							平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	相对标 准偏差 (%)
	加标量 (pg/m ³)	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
7	2	0.637	0.257	0.354	0.300	0.401	0.446	0.399	0.1349	34
15	2	2.25	2.11	2.29	2.42	2.26	2.40	2.29	0.1121	4.9
17	2	2.03	2.08	2.10	2.08	1.97	2.12	2.06	0.0556	2.7
28	2	1.99	2.11	2.14	2.11	1.96	2.16	2.08	0.0830	4.0
47	2	2.03	2.05	2.16	2.05	1.94	2.11	2.06	0.075	3.6
49	2	2.24	2.12	1.96	2.49	2.25	2.37	2.24	0.186	8.3
66	2	2.13	2.44	2.61	2.30	2.13	2.29	2.32	0.1843	8.0
71	2	1.19	1.18	1.22	1.09	1.07	1.05	1.13	0.0719	6

化合物名称	加标量测定值(pg/m ³)							平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	相对标 准偏差 (%)
	加标量 (pg/m ³)	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
77	2	2.03	2.64	3.01	2.32	2.09	2.22	2.38	0.3739	16
85	2	1.19	1.62	1.52	1.10	1.04	1.21	1.28	0.237	18
99	2	1.9	2.1	2.0	2.1	1.9	2.1	2.0	0.08	4.2
100	2	1.81	1.74	1.78	1.93	1.76	1.96	1.83	0.093	5.1
119	2	2.03	2.07	2.04	2.17	1.97	2.20	2.08	0.0864	4.2
126	2	1.77	2.11	1.90	1.94	1.77	1.96	1.91	0.127	6.7
138	4	4.02	5.86	6.23	4.62	4.11	4.56	4.90	0.9239	19
153	4	4.12	4.37	4.73	4.49	4.05	4.50	4.38	0.255	5.8
156	4	4.00	5.81	6.20	4.25	3.94	4.38	4.76	0.9836	21
154	4	4.14	4.25	4.27	4.36	4.18	4.38	4.26	0.096	2.3
183	4	4.18	3.78	3.22	3.72	3.83	4.08	3.80	0.336	8.8
184	4	4.64	3.52	3.16	3.97	4.16	4.46	3.99	0.5647	14
191	4	4.52	3.64	3.03	3.88	4.05	4.28	3.90	0.5256	13
196	4	4.4	4.7	3.8	4.8	4.4	4.7	4.5	0.365	8.2
197	4	4.0	4.3	4.3	4.4	4.1	4.4	4.3	0.156	3.7
206	10	10.6	10.7	11.8	11.6	10.2	11.7	11.1	0.71	6.4
207	10	9.9	12.2	11.8	11.0	9.8	10.9	10.9	0.97	8.9
209	10	11	13	11	14	12	12	12	1.0	8.0

表 1-3-22 苏州市华测检测技术有限公司实际样品加标精密度测试数据

化合物名称	加标量测定值(pg/m ³)							平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	相对标 准偏差 (%)
	加标量 (pg/m ³)	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			

化合物名称	加标量测定值(pg/m ³)							平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	相对标 准偏差 (%)
	加标量 (pg/m ³)	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
7	0.57	0.15	0.26	0.27	0.42	0.46	0.35	0.153	43	0.57
15	2.09	1.71	1.82	2.27	2.13	2.39	2.07	0.261	13	2.09
17	2.17	1.66	1.41	2.13	1.90	2.15	1.90	0.311	16	2.17
28	2.16	2.10	1.71	2.11	2.34	2.38	2.13	0.238	11	2.16
47	0.90	2.01	2.04	2.31	2.11	2.59	1.99	0.576	29	0.90
49	2.69	1.65	1.93	3.49	2.51	3.56	2.64	0.783	30	2.69
66	2.06	2.74	2.69	2.47	2.26	2.73	2.49	0.282	11	2.06
71	2.32	2.21	1.87	1.66	2.24	3.08	2.23	0.489	22	2.32
77	2.48	3.46	3.75	3.01	2.53	3.32	3.09	0.513	17	2.48
85	2.20	1.57	1.67	2.37	2.13	2.37	2.05	0.350	17	2.20
99	2.05	1.92	2.11	2.20	2.19	2.27	2.12	0.125	5.9	2.05
100	1.91	1.56	1.67	2.42	2.00	2.06	1.94	0.308	16	1.91
119	2.55	3.00	3.92	2.85	2.56	2.92	2.97	0.502	17	2.55
126	2.52	2.43	2.96	2.49	2.25	2.57	2.54	0.235	9.3	2.52
138	4.46	4.61	5.36	4.21	3.98	4.94	4.59	0.501	11	4.46
153	4.49	4.02	4.45	4.71	4.16	4.71	4.43	0.283	6.4	4.49
156	4.55	4.02	4.38	4.61	4.40	4.77	4.46	0.257	6	4.55
154	4.76	6.05	5.77	5.10	4.52	5.02	5.20	0.589	11	4.76
183	4.14	3.72	4.50	4.23	4.16	4.50	4.21	0.286	6.8	4.14
184	4.13	3.63	4.12	4.13	4.21	4.74	4.16	0.353	8.5	4.13
191	4.39	3.16	3.73	4.38	4.32	4.75	4.12	0.573	14	4.39

化合物名称	加标量测定值(pg/m ³)							平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	相对标 准偏差 (%)
	加标量 (pg/m ³)	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
196	4.3	3.4	3.7	4.8	4.4	4.7	4.2	0.582	14	4.3
197	4.10	3.30	4.07	5.12	4.47	5.00	4.34	0.675	16	4.10
206	9.24	8.14	8.02	10.76	8.78	9.12	9.01	0.989	11	9.24
207	11.4	9.3	8.7	10.7	10.4	11.7	10.3	1.171	11	11.4
209	12.6	16.3	11.2	12.3	9.8	11.8	12.3	2.20	18	12.6

表 1-3-23 江苏微谱检测技术有限公司实际样品加标精密度测试数据

化合物名称	加标量测定值(pg/m ³)							平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	相对标 准偏差 (%)
	加标量 (pg/m ³)	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
7	2	0.648	0.149	0.212	0.237	0.344	0.367	0.326	0.1777	54
15	2	1.84	2.16	1.80	2.12	2.05	2.30	2.05	0.191	9.4
17	2	2.01	1.59	1.26	1.85	1.89	2.24	1.81	0.3423	19
28	2	2.06	2.08	2.04	2.43	2.28	2.27	2.19	0.1573	7.2
47	2	1.14	2.05	1.80	0.80	1.87	2.37	1.67	0.5864	35
49	2	3.04	1.14	1.52	1.92	2.68	3.16	2.24	0.8367	37
66	2	2.24	3.03	2.60	1.41	2.34	2.69	2.39	0.5511	23
71	2	2.49	1.86	2.13	1.96	2.22	1.55	2.03	0.3242	16
77	2	2.51	3.99	3.64	1.52	2.54	2.98	2.86	0.8870	31
85	2	2.11	1.65	1.50	2.44	2.28	2.46	2.07	0.4084	20
99	2	2.08	2.00	1.90	2.42	2.24	2.24	2.15	0.1871	8.7
100	2	1.95	1.53	1.77	2.17	2.04	2.27	1.96	0.2716	14
119	2	2.43	3.15	3.79	2.76	2.41	2.92	2.91	0.5181	18

化合物名称	加标量测定值(pg/m ³)							平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	相对标 准偏差 (%)
	加标量 (pg/m ³)	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
126	2	2.35	1.62	2.57	2.33	2.51	2.58	2.32	0.363	16
138	4	4.34	4.57	5.33	4.63	4.05	4.90	4.63	0.443	10
153	4	4.48	4.12	4.57	4.50	4.16	4.60	4.40	0.211	4.8
156	4	4.50	3.65	4.18	4.57	4.31	4.56	4.29	0.3509	8
154	4	5.00	5.50	6.07	5.30	4.61	5.34	5.31	0.490	9.2
183	4	3.98	3.32	3.70	3.63	4.13	4.49	3.87	0.412	11
184	4	4.10	3.56	3.94	3.61	4.19	4.48	3.98	0.354	8.9
191	4	4.28	3.08	3.63	3.89	4.21	4.78	3.98	0.586	15
196	4	3.69	3.65	4.19	4.51	3.91	4.58	4.09	0.4032	9.9
197	4	3.98	3.88	3.98	4.69	4.18	4.78	4.25	0.3922	9.2
206	10	8.78	6.24	6.45	7.42	7.20	9.73	7.64	1.362	18
207	10	9.21	9.74	11.2	11.2	10.2	10.7	10.4	0.804	7.7
209	10	11.0	10.0	10.8	12.0	10.8	13.5	11.4	1.226	11

表 1-3-24 通标标准技术服务（上海）有限公司实际样品加标精密度测试数据

化合物名称	加标量测定值(pg/m ³)							平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	相对标 准偏差 (%)
	加标量 (pg/m ³)	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
7	2	0.69	0.23	0.31	0.41	0.46	0.36	0.41	0.160	39
15	2	2.2	2.0	2.3	2.0	2.2	2.1	2.1	0.11	4.9
17	2	1.97	1.72	2.00	1.86	2.08	1.88	1.92	0.127	6.6
28	2	2.01	1.95	2.15	1.99	2.20	2.05	2.06	0.100	4.8
47	2	1.92	2.03	2.09	1.95	2.05	1.98	2.00	0.063	3.2

化合物名称	加标量测定值(pg/m ³)							平均值 (pg/m ³)	标准 偏差 (pg/m ³)	相对标 准偏差 (%)
	加标量 (pg/m ³)	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
49	2	2.07	1.95	2.23	2.00	2.10	2.01	2.06	0.1001	4.9
66	2	2.04	2.75	2.25	2.03	2.24	2.27	2.26	0.2628	12
71	2	1.99	1.96	2.16	1.89	2.09	1.98	2.01	0.0981	4.9
77	2	2.17	3.09	2.40	2.16	2.37	2.55	2.46	0.3416	14
85	2	2.18	1.655	2.371	2.047	2.326	2.038	2.103	0.2591	12
99	2	2.07	2.09	2.22	1.90	2.16	2.06	2.08	0.107	5.2
100	2	1.98	1.82	1.97	1.92	2.05	1.92	1.94	0.0791	4.1
119	2	2.23	3.45	2.71	2.32	2.72	2.79	2.70	0.4319	16
126	2	2.09	1.60	2.18	2.09	2.23	1.96	2.02	0.229	11
138	4	4.20	4.40	4.50	3.94	4.53	4.36	4.32	0.2186	5.1
153	4	4.09	4.01	4.38	3.88	4.32	4.04	4.12	0.1920	4.7
156	4	4.14	4.27	4.38	4.00	4.33	4.19	4.22	0.1398	3.3
154	4	4.45	6.96	4.76	4.20	4.91	5.38	5.11	0.9941	19
183	4	4.12	3.85	4.36	3.98	4.33	4.06	4.12	0.1972	4.8
184	4	4.48	3.27	4.59	4.35	4.57	4.10	4.23	0.5035	12
191	4	4.17	4.16	4.37	4.18	4.26	4.28	4.24	0.0815	1.9
196	4	3.77	4.77	5.62	4.14	4.01	4.20	4.42	0.676	15
197	4	3.89	3.84	4.45	4.17	3.81	4.20	4.06	0.255	6.3
206	10	9.15	11.12	11.22	10.23	9.08	10.30	10.18	0.924	9.1
207	10	9.89	12.99	13.78	10.79	10.00	10.60	11.34	1.638	14
209	10	12.7	8.5	6.7	11.4	11.3	11.1	10.3	2.22	22

1.4 方法准确度测试数据

1.4.1 空白样品加标

表 1-4-1 重庆市生态环境监测中心空白样品低浓度加标准准确度测试数据

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准物 质浓度 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
7	0.559	0.508	0.527	0.456	0.482	0.499	0.505	0.72	70.1
15	0.860	0.815	0.889	0.879	0.851	0.874	0.861	0.72	120
17	0.592	0.574	0.583	0.443	0.600	0.560	0.559	0.72	77.6
28	0.757	0.736	0.793	0.763	0.739	0.714	0.750	0.72	104
47	0.67	0.65	0.70	0.69	0.65	0.64	0.67	0.72	92.8
49	0.707	0.737	0.738	0.710	0.723	0.747	0.727	0.72	101
66	0.784	0.854	0.819	0.851	0.834	0.763	0.818	0.72	114
71	0.704	0.729	0.698	0.696	0.707	0.762	0.716	0.72	99.4
77	0.897	0.863	0.988	0.965	0.967	0.886	0.928	0.72	129
85	0.771	0.771	0.691	0.670	0.643	0.637	0.697	0.72	96.8
99	0.73	0.70	0.75	0.75	0.71	0.65	0.72	0.72	99.4
100	0.73	0.71	0.75	0.70	0.71	0.70	0.72	0.72	99.5
119	0.742	0.733	0.792	0.741	0.695	0.658	0.727	0.72	101
126	0.66	0.68	0.67	0.65	0.65	0.71	0.67	0.72	93.1
138	1.53	1.54	1.59	1.70	1.57	1.68	1.60	1.44	111
153	1.5	1.5	1.6	1.5	1.5	1.5	1.5	1.44	106
156	1.49	1.63	1.80	1.78	1.86	2.02	1.76	1.44	123
154	1.43	1.31	1.46	1.48	1.49	1.42	1.43	1.44	99.4
183	1.36	1.33	1.43	1.34	1.30	1.28	1.34	1.44	93.2

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准物 质浓度 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
184	1.41	1.32	1.43	1.32	1.36	1.34	1.36	1.44	94.8
191	1.49	1.40	1.54	1.45	1.47	1.46	1.47	1.44	102
196	1.7	1.6	1.6	1.9	1.5	1.6	1.6	1.44	114
197	1.6	1.5	1.6	1.6	1.4	1.4	1.5	1.44	106
206	3.7	3.5	3.7	3.1	3.2	3.0	3.4	3.6	94.0
207	3.0	3.0	3.0	3.2	2.8	2.9	3.0	3.6	83.3
209	4	4	4	5	5	5	5	3.6	126

表 1-4-2 湖北省环境监测中心站空白样品低浓度加标准确度测试数据

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准物 质浓度 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
7	0.326	0.290	0.316	0.269	0.395	0.271	0.311	0.72	43.2
15	0.79	0.76	0.80	0.75	0.77	0.76	0.77	0.72	107
17	0.61	0.61	0.60	0.61	0.62	0.60	0.61	0.72	84.4
28	0.75	0.76	0.76	0.76	0.77	0.76	0.76	0.72	106
47	0.74	0.75	0.75	0.74	0.76	0.75	0.75	0.72	104
49	0.72	0.72	0.71	0.71	0.72	0.71	0.71	0.72	99.3
66	0.90	0.91	0.90	0.91	0.93	0.94	0.92	0.72	127
71	0.689	0.678	0.676	0.672	0.704	0.671	0.682	0.72	94.7
77	1.00	0.97	1.02	0.98	1.00	1.04	1.00	0.72	139
85	0.77	0.71	0.74	0.74	0.77	0.75	0.75	0.72	103
99	0.75	0.75	0.73	0.74	0.77	0.76	0.75	0.72	104

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准物 质浓度 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
100	0.74	0.74	0.72	0.72	0.75	0.72	0.73	0.72	102
119	0.92	0.94	0.93	0.91	0.95	0.9	0.93	0.72	129
126	0.72	0.73	0.74	0.73	0.77	0.74	0.74	0.72	102
138	1.72	1.81	1.70	1.75	1.80	1.70	1.75	1.44	121
153	1.49	1.51	1.49	1.48	1.55	1.49	1.50	1.44	104
156	1.71	1.80	1.79	1.73	1.93	1.80	1.79	1.44	125
154	1.50	1.50	1.49	1.50	1.51	1.45	1.49	1.44	104
183	1.58	1.57	1.58	1.55	1.75	1.65	1.61	1.44	112
184	1.44	1.46	1.45	1.39	1.63	1.50	1.48	1.44	103
191	1.76	1.76	1.73	1.66	2.05	1.87	1.80	1.44	125
196	1.76	2.15	1.91	2.18	2.00	2.17	2.03	1.44	141
197	1.55	1.59	1.51	1.63	1.52	1.51	1.55	1.44	108
206	2.94	3.02	2.83	2.74	2.76	2.96	2.87	3.60	79.8
207	3.99	3.86	4.23	3.84	4.15	4.03	4.02	3.60	112
209	6	5	6	5	5	5	5	3.60	146

表 1-4-3 浙江省环境监测中心空白样品低浓度加标准准确度测试数据

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准物 质浓度 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
7	0.593	0.523	0.511	0.465	0.506	0.554	0.525	0.72	73.0
15	0.998	0.685	1.06	0.853	0.757	1.03	0.897	0.72	125
17	0.604	0.494	0.531	0.354	0.498	0.521	0.500	0.72	69.5
28	0.689	0.662	0.65	0.717	0.68	0.75	0.691	0.72	96.0

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准物 质浓度 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
47	0.60	0.53	0.59	0.77	0.76	0.59	0.64	0.72	88.7
49	0.700	0.884	0.775	0.682	0.860	0.814	0.786	0.72	109
66	0.784	0.982	0.745	1.01	0.892	0.794	0.868	0.72	121
71	0.605	0.765	0.747	0.564	0.756	0.671	0.685	0.72	95.1
77	1.02	0.768	0.810	1.11	1.07	0.851	0.939	0.72	130
85	0.79	0.89	0.55	0.76	0.51	0.59	0.68	0.72	94.7
99	0.7	0.7	0.6	0.7	0.8	0.6	0.7	0.72	92.1
100	0.85	0.79	0.80	0.77	0.57	0.81	0.76	0.72	106
119	0.712	0.88	0.737	0.837	0.577	0.632	0.729	0.72	101
126	0.59	0.61	0.78	0.61	0.74	0.57	0.65	0.72	90.4
138	1.79	1.45	1.48	1.70	1.74	1.78	1.66	1.44	115
153	1.50	1.20	1.30	1.68	1.41	1.35	1.41	1.44	97.6
156	1.27	1.81	1.57	1.99	1.64	2.24	1.75	1.44	122
154	1.14	1.21	1.24	1.48	1.67	1.70	1.41	1.44	97.7
183	1.14	1.54	1.72	1.41	1.40	1.45	1.44	1.44	100
184	1.47	1.21	1.4	1.49	1.39	1.3	1.38	1.44	95.6
191	1.31	1.50	1.29	1.62	1.44	1.46	1.44	1.44	99.9
196	1.56	1.41	1.52	1.88	1.56	1.73	1.61	1.44	112
197	1.81	1.26	1.57	1.70	1.23	1.53	1.52	1.44	105
206	4.3	3.6	3.4	2.7	3.7	3.4	3.5	3.6	97.4
207	3.5	2.5	2.6	3.6	2.7	3.2	3.0	3.6	83.1
209	4	5	4	6	5	5	5	3.6	134

表 1-4-4 苏州市华测检测技术有限公司空白样品低浓度加标准确度测试数据

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准物 质浓度 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
7	0.40	0.55	0.51	0.52	0.47	0.45	0.48	0.72	67.0
15	0.61	0.75	0.72	0.74	0.75	0.75	0.72	0.72	100
17	0.66	0.74	0.70	0.71	0.67	0.73	0.70	0.72	97.8
28	0.67	0.77	0.73	0.73	0.77	0.77	0.74	0.72	103
47	0.61	0.70	0.83	0.75	0.74	0.73	0.73	0.72	101
49	0.64	0.72	0.74	0.78	0.74	0.74	0.73	0.72	101
66	0.67	0.72	0.78	0.74	0.74	0.75	0.73	0.72	102
71	0.62	0.66	0.7	0.69	0.67	0.68	0.67	0.72	93.3
77	0.68	0.80	0.79	0.77	0.75	0.79	0.76	0.72	106
85	0.76	0.79	0.76	0.82	0.74	0.86	0.79	0.72	109
99	0.67	0.71	0.88	0.74	0.69	0.73	0.74	0.72	102
100	0.70	0.83	0.76	0.74	0.68	0.75	0.74	0.72	103
119	0.68	0.75	0.75	0.77	0.74	0.79	0.75	0.72	104
126	0.66	0.70	0.69	0.74	0.8	0.79	0.73	0.72	101
138	1.3	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.44	96.1
153	1.3	1.5	1.4	1.4	1.4	1.5	1.4	1.44	97.2
156	1.3	1.4	1.4	1.4	1.3	1.5	1.4	1.44	96
154	1.3	1.5	1.5	1.3	1.3	1.4	1.4	1.44	95
183	1.3	1.5	1.4	1.3	1.4	1.4	1.4	1.44	97.5
184	1.3	1.4	1.4	1.4	1.4	1.6	1.4	1.44	99.1
191	1.4	1.6	1.5	1.5	1.5	1.6	1.5	1.44	105

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准物 质浓度 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
196	1.5	1.6	1.7	1.5	1.6	1.6	1.6	1.44	108
197	1.4	1.5	1.5	1.4	1.5	1.5	1.5	1.44	101
206	3.0	3.4	3.6	3.4	3.9	3.3	3.4	3.6	95.4
207	3.2	3.9	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.6	102
209	3.5	3.9	3.9	3.8	3.8	4.2	3.8	3.6	107

表 1-4-5 江苏微谱检测技术有限公司空白样品低浓度加标准准确度测试数据

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准物 质浓度 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
7	0.587	0.520	0.527	0.539	0.509	0.431	0.519	0.72	72.1
15	0.72	0.75	0.74	0.78	0.73	0.80	0.75	0.72	105
17	0.763	0.786	0.763	0.736	0.720	0.884	0.775	0.72	108
28	0.690	0.775	0.727	0.722	0.742	0.861	0.753	0.72	105
47	0.782	0.796	0.895	0.762	0.720	0.810	0.794	0.72	110
49	0.787	0.903	0.803	0.763	0.806	0.898	0.827	0.72	115
66	0.700	0.741	0.721	0.669	0.675	0.742	0.708	0.72	98.3
71	0.732	0.805	0.731	0.705	0.720	0.757	0.742	0.72	103
77	0.771	0.817	0.776	0.744	0.824	0.853	0.797	0.72	111
85	0.742	0.801	0.708	0.744	0.659	0.750	0.734	0.72	102
99	0.719	0.765	0.838	0.754	0.657	0.742	0.746	0.72	104
100	0.727	0.711	0.780	0.724	0.661	0.793	0.732	0.72	102
119	0.918	1.15	1.14	0.99	0.81	1.06	1.01	0.72	140
126	0.72	0.79	0.67	0.77	0.65	0.67	0.71	0.72	98.9

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准物 质浓度 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
138	1.5	1.5	1.4	1.4	1.4	1.5	1.5	1.44	101
153	1.5	1.5	1.4	1.4	1.4	1.5	1.4	1.44	99.8
156	1.5	1.5	1.4	1.4	1.4	1.5	1.5	1.44	101
154	1.6	1.5	1.4	1.5	1.5	1.6	1.5	1.44	105
183	1.5	1.5	1.4	1.5	1.4	1.6	1.5	1.44	102
184	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.44	104
191	1.6	1.6	1.6	1.6	1.5	1.7	1.6	1.44	109
196	1.56	1.64	1.46	1.47	1.39	1.58	1.52	1.44	105
197	1.46	1.51	1.41	1.46	1.32	1.52	1.45	1.44	101
206	2.7	3.1	3.1	3.1	3.1	3.7	3.1	3.6	86.6
207	3.2	3.6	3.4	3.6	3.1	3.6	3.4	3.6	94.5
209	3.8	3.8	3.8	3.7	3.5	4.3	3.8	3.6	106

表 1-4-6 通标标准技术服务（上海）有限公司空白样品低浓度加标准准确度测试数据

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准物 质浓度 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
7	0.72	0.55	0.73	0.74	0.72	0.57	0.67	0.72	93.1
15	0.7	0.7	0.7	0.9	0.8	0.7	0.8	0.72	106
17	0.749	0.689	0.718	0.700	0.661	0.639	0.693	0.72	96.3
28	0.74	0.72	0.71	0.73	0.79	0.75	0.74	0.72	103
47	0.73	0.74	0.75	0.75	0.74	0.78	0.75	0.72	104
49	0.699	0.729	0.739	0.666	0.710	0.697	0.707	0.72	98.2
66	0.726	0.738	0.755	0.722	0.745	0.771	0.743	0.72	103

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准物 质浓度 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
71	0.716	0.734	0.735	0.742	0.765	0.754	0.741	0.72	103
77	0.708	0.712	0.712	0.680	0.710	0.678	0.700	0.72	97.2
85	0.729	0.76	0.731	0.816	0.787	0.791	0.769	0.72	107
99	0.75	0.71	0.75	0.76	0.76	0.72	0.74	0.72	103
100	0.713	0.637	0.729	0.732	0.716	0.680	0.701	0.72	97.4
119	0.706	0.756	0.777	0.729	0.759	0.796	0.754	0.72	105
126	0.74	0.75	0.76	0.70	0.71	0.79	0.74	0.72	103
138	1.48	1.48	1.72	1.69	1.54	1.55	1.58	1.44	110
153	1.38	1.39	1.33	1.33	1.32	1.36	1.35	1.44	94.0
156	1.66	1.47	1.80	1.70	1.75	1.62	1.67	1.44	116
154	1.43	1.37	1.29	1.28	1.28	1.32	1.33	1.44	92.4
183	1.45	1.40	1.55	1.47	1.51	1.30	1.45	1.44	100
184	1.40	1.47	1.43	1.47	1.40	1.61	1.46	1.44	102
191	1.52	1.37	1.42	1.39	1.40	1.41	1.42	1.44	98.4
196	1.58	1.42	1.67	1.65	1.71	1.48	1.58	1.44	110
197	1.40	1.37	1.34	1.30	1.34	1.30	1.34	1.44	93.2
206	3.53	3.41	3.76	3.65	3.74	3.79	3.65	3.6	101
207	3.54	3.32	3.57	3.54	3.37	3.51	3.47	3.6	96.5
209	3.6	4.1	3.8	3.7	4.2	4.4	4.0	3.6	111

表 1-4-7 重庆市生态环境监测中心空白样品中浓度加标准准确度测试数据

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准物 质浓度 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准物 质浓度 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
7	3.04	2.70	3.30	3.29	3.51	2.65	3.08	4	77.0
15	4.62	5.00	4.94	4.99	4.88	4.98	4.90	4	123
17	3.49	3.17	3.82	3.40	4.10	3.51	3.58	4	89.6
28	4.45	4.00	3.95	4.18	4.22	4.16	4.16	4	104
47	3.7	3.4	3.5	3.6	3.5	3.6	3.5	4	88.6
49	4.28	4.50	3.96	4.15	4.58	4.53	4.33	4	108
66	4.88	4.67	4.59	4.57	4.89	4.90	4.75	4	119
71	3.86	4.05	4.11	4.04	4.15	4.13	4.06	4	101
77	5.03	4.37	5.43	4.76	4.28	4.15	4.67	4	117
85	4.56	4.52	4.49	3.82	4.39	4.23	4.33	4	108
99	4.2	3.9	3.9	3.8	3.9	3.9	3.9	4	98.4
100	4.1	4.0	3.8	4.0	4.0	4.0	4.0	4	99.2
119	4.37	4.09	3.98	4.19	4.25	4.24	4.19	4	105
126	3.9	3.7	3.5	3.5	3.7	3.2	3.6	4	89.2
138	10.5	9.27	10.4	10.3	9.39	9.68	9.91	8	124
153	9.5	9.9	9.1	9.4	9.0	9.1	9.3	8	117
156	11.1	9.10	11.1	9.17	10.8	10.2	10.2	8	128
154	8.32	8.01	8.13	8.56	8.65	8.29	8.33	8	104
183	8.54	7.80	7.73	7.89	7.90	7.83	7.95	8	99.4
184	9.27	8.36	8.00	8.53	8.42	8.29	8.48	8	106
191	9.55	8.99	9.03	9.12	9.08	9.09	9.14	8	114

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准物 质浓度 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
196	9.6	9.2	9.4	9.1	9.1	9.5	9.3	8	116
197	9.3	8.8	8.5	8.7	8.8	8.7	8.8	8	110
206	17	16	17	19	16	16	17	20	83.6
207	16	18	17	15	15	16	16	20	80.7
209	25	28	27	29	26	27	27	20	135

表 1-4-8 湖北省环境监测中心站空白样品中浓度加标准确度测试数据

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准物 质浓度 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
7	1.52	1.92	2.42	1.81	1.48	2.12	1.88	4	47.0
15	4.30	4.32	4.20	4.32	4.31	4.29	4.29	4	107
17	3.35	3.40	3.48	3.32	3.36	3.49	3.40	4	85.0
28	4.36	4.36	4.37	4.22	4.25	4.39	4.33	4	108
47	4.22	4.30	4.37	4.16	4.10	4.23	4.23	4	106
49	4.01	4.02	3.98	3.92	3.91	4.09	3.99	4	99.7
66	5.13	5.27	5.64	5.50	4.92	5.37	5.31	4	133
71	3.85	3.82	3.89	3.79	3.77	3.95	3.85	4	96.2
77	5.99	5.92	5.90	5.84	5.84	5.82	5.89	4	147
85	4.16	4.22	4.25	4.01	4.08	4.26	4.16	4	104
99	4.33	4.28	4.20	4.1	4.18	4.31	4.23	4	106
100	4.23	4.11	4.15	4.08	4.12	4.22	4.15	4	104
119	5.13	5.06	5.17	5.00	5.25	5.25	5.14	4	129

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准物 质浓度 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
126	4.49	4.46	4.39	4.26	4.39	4.43	4.4	4	110
138	10.2	10.2	10.5	10.0	10.3	9.80	10.2	8	127
153	8.65	8.60	8.59	8.39	8.26	8.53	8.50	8	106
156	10.1	10.1	11.0	11.8	11.2	10.2	10.7	8	134
154	8.48	8.42	8.37	8.25	8.33	8.32	8.36	8	105
183	9.08	9.12	9.03	8.83	9.02	9.18	9.04	8	113
184	9.36	9.34	8.83	8.54	8.79	9.50	9.06	8	113
191	10.8	11.1	11.1	11.0	11.3	10.8	11.0	8	137
196	10.6	11.1	11.0	12.3	11.2	11.5	11.3	8	141
197	8.77	8.60	9.11	8.83	8.39	8.95	8.77	8	110
206	19.7	24.1	20.2	20.9	18.6	18.9	20.4	20	102
207	23.7	24.3	24.4	24.0	22.9	24.9	24.0	20	120
209	26	26	28	25	30	27	27	20	134

表 1-4-9 浙江省环境监测中心空白样品中浓度加标准准确度测试数据

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准物 质浓度 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
7	7	3.40	2.48	3.60	3.32	3.33	3.13	4	80.3
15	15	5.41	5.30	4.94	5.44	4.10	5.28	4	127
17	17	3.42	3.04	3.06	3.23	4.39	3.02	4	84.0
28	28	4.63	4.80	4.74	4.31	5.06	3.54	4	113
47	47	4.18	3.40	3.92	3.42	3.22	4.03	4	92.4

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准物 质浓度 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
49	49	3.98	4.46	3.72	3.61	5.22	4.39	4	106
66	66	4.25	4.90	5.05	5.03	5.87	5.49	4	127
71	71	3.09	3.93	3.33	4.08	4.61	4.21	4	96.9
77	77	4.07	4.54	5.70	3.86	3.68	4.90	4	112
85	85	5.11	5.33	3.73	3.06	4.04	4.36	4	107
99	99	4.66	3.55	4.41	3.99	4.52	4.49	4	107
100	100	4.80	3.64	3.99	4.20	3.32	4.72	4	103
119	119	4.41	4.46	4.54	3.73	5.02	3.56	4	107
126	126	3.90	4.37	2.80	3.68	3.29	2.94	4	87.4
138	138	9.66	10.6	12.2	10.0	10.1	10.6	8	132
153	153	10.7	8.51	7.83	11.1	10.5	9.46	8	121
156	156	13.1	10.2	12.4	10.5	10.4	11.8	8	143
154	154	7.24	8.89	7.40	9.33	9.08	8.79	8	106
183	183	9.65	9.20	7.34	8.52	8.53	9.16	8	109
184	184	9.55	9.61	8.00	8.79	8.67	8.70	8	111
191	191	8.98	10.1	10.3	7.84	7.54	8.09	8	110
196	196	7.87	8.65	8.08	9.37	8.37	10.3	8	110
197	197	10.7	8.18	7.06	8.44	7.39	7.57	8	103
206	206	15.2	17.6	17.3	21.7	15.8	17.3	20	87.3
207	207	14.8	20.6	16.1	16.0	18.1	15.4	20	84.2
209	209	30	26	24	33	31	24	20	139

表 1-4-10 苏州市华测检测技术有限公司空白样品中浓度加标准准确度测试数据

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准物 质浓度 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
7	2.2	2.8	2.4	2.3	2.0	2.1	2.3	4	57.8
15	3.5	4.2	4.0	4.1	4.2	4.0	4.0	4	100
17	3.8	4.0	4.0	3.9	4.2	3.9	4.0	4	99.1
28	4.0	4.1	4.0	4.1	4.5	4.1	4.1	4	103
47	4.2	4.3	4.0	4.1	4.1	4.2	4.1	4	104
49	4.3	4.1	3.9	4.1	4.0	4.1	4.1	4	101
66	4.5	4.5	4.1	4.2	4.3	4.2	4.3	4	107
71	4.1	4.3	3.9	3.9	3.8	4.0	4.0	4	99.8
77	4.7	4.7	4.2	4.5	4.5	4.6	4.5	4	113
85	4.1	4.5	4.2	4.2	4.5	4.1	4.3	4	107
99	3.7	4.0	4.0	3.9	4.3	4.1	4.0	4	100
100	4.0	4.5	4.6	4.3	4.6	4.4	4.4	4	110
119	3.9	4.1	4.2	4.1	4.5	4.2	4.2	4	104
126	3.7	4.4	4.0	4.1	4.4	4.1	4.1	4	103
138	7.7	8.3	8.1	8.2	9.2	8.0	8.2	8	103
153	7.5	8.2	8.2	8.2	8.8	7.8	8.1	8	101
156	7.8	8.7	8.1	9.4	8.9	8.2	8.5	8	106
154	7.5	7.9	7.7	7.9	8.7	8.1	8.0	8	99.5
183	8.0	8.1	8.0	8.1	8.8	8.2	8.2	8	102
184	8.3	8.6	8.2	8.1	8.7	8.3	8.4	8	105
191	8.7	9.0	9.6	8.7	9.7	9.0	9.1	8	114

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准物 质浓度 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
196	8.3	9.9	9.4	9.6	9.2	8.9	9.2	8	115
197	7.7	8.0	8.0	8.1	8.7	8.2	8.1	8	101
206	21	21	19	24	20	23	21	20	106
207	20	22	22	22	22	21	22	20	108
209	22	21	22	22	23	22	22	20	110

表 1-4-11 江苏微谱检测技术有限公司空白样品中浓度加标准准确度测试数据

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准物 质浓度 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
7	2.16	2.63	2.49	2.40	2.09	2.03	2.30	4	57.5
15	3.5	4.1	3.9	3.9	4.5	3.8	4.0	4	98.8
17	4.04	4.23	3.94	3.96	4.07	2.26	3.75	4	93.7
28	3.74	4.15	4.13	3.73	2.49	4.02	3.71	4	92.7
47	4.03	4.42	3.95	3.84	3.87	4.18	4.05	4	101
49	4.08	5.67	4.52	4.07	4.25	4.16	4.46	4	111
66	3.69	5.26	4.23	4.06	4.12	3.73	4.18	4	105
71	3.76	5.26	3.07	3.86	3.09	3.99	3.84	4	95.9
77	3.95	5.54	4.47	4.06	4.30	4.30	4.44	4	111
85	3.84	4.25	4.28	4.10	4.61	4.29	4.23	4	106
99	3.57	4.09	4.02	3.96	4.33	3.97	3.99	4	99.8
100	3.78	3.88	3.83	3.64	4.20	3.91	3.87	4	96.9
119	4.11	6.82	6.36	6.72	6.20	5.29	5.92	4	148

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准物 质浓度 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
126	3.6	4.6	4.2	4.5	4.2	4.4	4.3	4	106
138	7.3	7.8	7.8	8.1	8.3	8.1	7.9	8	98.8
153	7.4	7.9	7.9	7.9	8.4	8.1	7.9	8	99.2
156	7.49	7.66	7.97	7.99	8.41	7.93	7.91	8	98.9
154	7.8	8.7	8.8	8.7	9.3	8.7	8.6	8	108
183	7.1	8.1	8.0	8.0	8.4	7.9	7.9	8	99.2
184	6.9	8.1	8.3	8.1	9.0	8.4	8.1	8	102
191	7.8	8.9	8.9	8.8	11.8	8.9	9.2	8	115
196	8.56	8.94	8.88	9.33	9.44	9.04	9.03	8	113
197	7.96	7.79	7.89	8.23	8.81	8.17	8.14	8	102
206	17	19	16	18	16	14	17	20	83.3
207	19	20	19	18	20	20	19	20	96.9
209	20	21	21	21	22	21	21	20	105

表 1-4-12 通标标准技术服务（上海）有限公司空白样品中浓度加标准准确度测试数据

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准物 质浓度 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
7	3.63	3.29	3.45	3.03	4.14	3.72	3.54	4	88.6
15	4.0	4.0	4.2	4.0	4.3	4.1	4.1	4	103
17	4.03	3.64	3.88	3.62	3.96	3.59	3.79	4	94.7
28	4.15	4.17	4.20	4.04	4.14	4.13	4.14	4	103
47	4.01	4.39	3.80	4.30	3.98	4.28	4.12	4	103

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准物 质浓度 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
49	4.08	3.61	3.59	4.06	3.86	3.85	3.84	4	96.0
66	3.91	4.14	3.92	4.61	4.18	4.14	4.15	4	104
71	4.05	4.04	4.26	4.10	4.38	4.38	4.20	4	105
77	4.16	4.08	3.53	4.15	3.88	3.93	3.96	4	98.9
85	3.99	4.99	4.53	4.24	4.73	5.65	4.69	4	117
99	4.06	4.22	3.56	4.01	4.08	4.13	4.01	4	100
100	4.03	4.08	3.57	3.89	3.98	4.04	3.93	4	98.3
119	4.05	4.53	4.01	4.79	4.12	4.54	4.34	4	109
126	4.24	4.25	3.84	4.28	4.12	4.45	4.20	4	105
138	8.90	8.27	8.29	8.35	11.0	9.23	9.00	8	113
153	7.51	7.82	6.79	7.36	7.65	7.72	7.48	8	93.5
156	7.60	7.02	7.07	8.43	8.12	7.82	7.68	8	96.0
154	7.27	7.36	6.55	7.09	7.33	7.51	7.18	8	89.8
183	8.49	8.04	7.51	8.59	8.95	7.87	8.24	8	103
184	8.29	8.02	7.68	7.41	8.31	8.91	8.11	8	101
191	7.98	8.11	7.10	7.82	8.11	8.13	7.87	8	98.4
196	9.88	9.18	8.44	9.73	9.44	8.64	9.22	8	115
197	7.15	7.56	6.67	7.29	7.66	7.10	7.24	8	90.5
206	22.2	21.7	18.5	20.2	22.2	20.3	20.9	20	104
207	20.1	19.7	17.9	20.0	20.1	18.3	19.3	20	96.7
209	19.0	20.0	17.6	19.7	19.3	17.9	18.9	20	94.5

表 1-4-13 重庆市生态环境监测中心空白样品高浓度加标准准确度测试数据

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准物 质浓度 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
7	6.62	6.51	8.13	7.75	8.19	6.65	7.31	7.2	101
15	8.99	9.00	8.70	8.97	9.00	8.76	8.90	7.2	124
17	6.23	6.99	7.41	6.82	6.90	6.90	6.88	7.2	95.5
28	7.60	7.30	8.09	7.55	7.60	7.62	7.63	7.2	106
47	6.7	6.2	7.2	6.8	6.6	7.1	6.8	7.2	94.0
49	7.86	8.12	8.13	7.22	7.71	8.10	7.86	7.2	109
66	9.13	9.07	8.93	8.80	9.03	8.59	8.93	7.2	124
71	7.44	7.26	7.29	7.27	7.24	7.25	7.29	7.2	101
77	8.84	8.82	9.82	9.51	9.18	9.58	9.29	7.2	129
85	6.58	7.05	7.18	7.61	7.57	8.25	7.37	7.2	102
99	7.2	7.0	7.2	7.5	6.9	7.3	7.2	7.2	100
100	7.3	7.2	7.5	7.2	7.2	7.4	7.3	7.2	101
119	7.90	7.59	7.87	7.90	8.24	8.20	7.95	7.2	110
126	6.6	6.0	7.8	6.6	6.5	7.0	6.7	7.2	94.0
138	19.0	18.4	18.2	19.3	18.7	19.0	18.8	14.4	130
153	17	17	18	17	17	18	17	14.4	121
156	17.7	18.7	19.3	20.2	20.0	20.2	19.4	14.4	134
154	15.1	15.0	15.4	15.4	15.5	15.6	15.3	14.4	106
183	14.7	14.3	15.4	14.2	14.8	14.5	14.7	14.4	102
184	15.7	14.9	15.8	14.2	15.4	14.9	15.2	14.4	105
191	17.1	16.9	16.8	16.8	17.0	16.8	16.9	14.4	117

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准物 质浓度 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
196	18	18	23	21	20	20	20	14.4	139
197	16	15	16	16	16	16	16	14.4	111
206	30	31	34	31	28	31	31	36	85.9
207	27	27	30	32	27	28	29	36	79.3
209	48	44	49	50	42	48	47	36	130

表 1-4-14 湖北省环境监测中心站空白样品高浓度加标准准确度测试数据

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准物 质浓度 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
7	2.15	2.67	2.55	2.22	2.75	2.01	2.39	7.2	33.2
15	7.61	7.80	7.85	7.52	7.4	7.42	7.6	7.2	106
17	6.2	6.31	6.32	6.11	6.16	6.08	6.2	7.2	86.1
28	7.77	7.77	7.8	7.63	7.6	7.67	7.71	7.2	107
47	7.39	7.69	7.57	7.36	7.33	7.53	7.48	7.2	104
49	6.98	7.34	7.14	6.96	6.99	7.12	7.09	7.2	98.4
66	8.92	9.28	9.17	9.17	9.09	9.42	9.18	7.2	127
71	6.82	7.12	7.07	6.86	6.81	6.84	6.92	7.2	96.1
77	10.8	11	10.8	10.6	10.5	10.4	10.7	7.2	148
85	7.08	7.01	7.46	7.33	7.43	7.18	7.25	7.2	101
99	7.47	7.47	7.55	7.45	7.52	7.53	7.5	7.2	104
100	7.41	7.53	7.48	7.35	7.42	7.42	7.44	7.2	103
119	9.06	9.04	8.87	8.9	8.89	8.34	8.85	7.2	123

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准物 质浓度 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
126	7.77	7.84	8	7.86	8.04	7.83	7.89	7.2	110
138	17.5	18.2	17.5	17.1	16.4	17.5	17.4	14.4	121
153	14.9	15.6	15.2	15	14.8	14.7	15	14.4	104
156	19	20	20	18.8	18.5	18.7	19.2	14.4	133
154	14.7	15	14.8	14.6	14.8	14.8	14.8	14.4	103
183	16.2	16.7	16.6	16.1	15.6	16.4	16.3	14.4	113
184	15.5	16.1	16.6	15.3	15.3	15.8	15.8	14.4	109
191	17.6	17.7	17.4	17.3	16.9	17.5	17.4	14.4	121
196	19.1	19	19.9	18.7	19.2	19.1	19.2	14.4	133
197	15	15.9	17	15.3	16.8	15.4	15.9	14.4	111
206	35.8	39.5	39.3	38.6	36.3	35.5	37.5	36	104
207	38.5	45.5	43.1	43	42.4	44.3	42.8	36	119
209	47	47	47	45	49	49	47	36	131

表 1-4-15 浙江省环境监测中心空白样品高浓度加标准准确度测试数据

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准物 质浓度 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
7	6.95	7.68	7.15	7.36	7.70	6.18	7.17	7.2	99.6
15	9.53	9.81	9.48	8.70	9.72	9.64	9.48	7.2	132
17	7.23	6.57	6.67	6.48	8.14	6.56	6.94	7.2	96.4
28	7.60	8.76	6.88	8.76	6.31	6.78	7.51	7.2	104
47	7.84	6.26	8.28	5.98	7.26	7.24	7.14	7.2	99.2

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准物 质浓度 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
49	7.15	8.53	6.91	7.36	9.10	7.61	7.78	7.2	108
66	8.58	8.98	9.29	9.77	9.93	9.53	9.35	7.2	130
71	6.70	7.62	8.75	5.96	7.96	8.12	7.52	7.2	104
77	10.3	8.47	8.74	9.51	10.5	9.58	9.53	7.2	132
85	6.84	6.98	6.75	8.07	8.78	8.75	7.69	7.2	107
99	7.0	5.7	7.1	6.8	5.7	7.0	6.5	7.2	90.7
100	7.67	7.99	6.53	8.14	6.91	8.44	7.61	7.2	106
119	8.14	6.98	8.03	9.16	7.25	8.69	8.04	7.2	112
126	7.19	6.66	8.89	6.93	6.5	7.14	7.22	7.2	100
138	16.0	19.0	20.7	21.6	20.0	17.5	19.1	14.4	133
153	16.7	20.1	18.7	20.1	20.2	21.1	19.5	14.4	135
156	18.9	20.4	19.3	16.8	22.0	16.8	19	14.4	132
154	14.3	15.8	17.1	14.2	13.6	17.6	15.4	14.4	107
183	17.6	15.3	14.2	16.9	14.9	15.1	15.7	14.4	109
184	18.5	14.2	14.4	17	15.4	17.1	16.1	14.4	112
191	19.7	14.5	16.1	14.6	19.7	16.8	16.9	14.4	117
196	14.9	19.8	26.5	19.7	20.4	20.6	20.3	14.4	141
197	15.8	14.1	13.0	17.0	17.6	13.4	15.2	14.4	105
206	33.3	35.0	33.3	35	26.9	33.8	32.9	36	91.4
207	26.7	23.5	24.6	25.9	31.1	23.5	25.9	36	71.9
209	42	52	49	51	37	44	46	36	126

表 1-4-16 苏州市华测检测技术有限公司空白样品高浓度加标准准确度测试数据

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准物 质浓度 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
7	4.6	4.9	5.2	5.0	4.9	4.7	4.9	7.2	67.8
15	7.1	6.4	7.5	7.1	6.6	7.3	7.0	7.2	97.2
17	7.5	6.4	7.8	7.5	7.4	7.4	7.3	7.2	102
28	7.8	6.7	8.2	7.8	7.6	7.6	7.6	7.2	106
47	7.2	7.2	7.8	7.5	7.4	7.5	7.4	7.2	103
49	7.1	7.2	7.6	7.1	7.4	7.3	7.3	7.2	101
66	7.5	7.8	8.1	7.5	7.4	7.5	7.6	7.2	106
71	6.9	7.2	7.6	7.0	7.1	7.1	7.1	7.2	99.2
77	8.1	8.1	8.6	7.6	7.3	7.3	7.8	7.2	109
85	8.2	6.9	9.3	8.0	8.1	8.1	8.1	7.2	112
99	7.8	6.2	7.8	7.5	7.2	7.6	7.3	7.2	102
100	8.5	6.8	8.3	7.8	7.9	8.1	7.9	7.2	110
119	8.2	6.4	7.7	7.4	7.2	7.6	7.4	7.2	103
126	8.1	6.9	8.7	7.6	7.7	7.5	7.8	7.2	108
138	15	12	16	15	15	16	15	14.4	103
153	16	13	16	15	14	15	15	14.4	103
156	16	12	17	16	16	16	15	14.4	107
154	15	14	15	15	15	15	15	14.4	103
183	15	13	16	15	15	15	15	14.4	103
184	16	13	17	15	15	16	15	14.4	106

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准物 质浓度 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
191	17	14	18	17	17	17	17	14.4	116
196	17	19	17	17	18	17	17	14.4	121
197	15	16	15	15	15	15	15	14.4	106
206	43	39	40	44	44	37	41	36	114
207	40	40	40	41	42	39	40	36	112
209	42	43	40	40	41	40	41	36	114

表 1-4-17 江苏微谱检测技术有限公司空白样品高浓度加标准准确度测试数据

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准物 质浓度 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
7	4.89	4.61	5.55	4.62	4.56	5.46	4.95	7.2	68.7
15	7.6	6.2	8.3	7.3	7.5	7.4	7.4	7.2	103
17	7.45	6.42	7.82	7.02	7.65	7.22	7.26	7.2	101
28	7.32	6.18	7.31	7.42	7.82	7.69	7.29	7.2	101
47	7.56	6.80	8.11	7.66	7.10	7.19	7.40	7.2	103
49	8.39	6.74	8.40	8.81	7.82	7.95	8.02	7.2	111
66	8.24	6.69	8.10	8.65	6.96	7.19	7.64	7.2	106
71	7.61	6.14	7.69	8.31	7.20	7.44	7.40	7.2	103
77	8.39	7.94	8.50	8.80	7.74	7.92	8.21	7.2	114
85	7.87	6.99	8.26	8.26	7.80	7.42	7.76	7.2	108
99	7.58	6.04	7.82	7.69	7.28	6.87	7.21	7.2	100
100	7.03	6.59	7.42	7.35	7.37	7.08	7.14	7.2	99.2

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准物 质浓度 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
119	13.2	7.6	12.8	12.1	11.0	12.2	11.5	7.2	160
126	8.3	6.0	7.3	7.3	7.6	7.4	7.3	7.2	102
138	15	14	16	15	14	15	15	14.4	103
153	15	13	16	15	14	15	14	14.4	100
156	15.2	12.6	15.5	15.1	14.8	14.5	14.6	14.4	102
154	17	18	18	17	16	17	17	14.4	119
183	16	13	16	15	15	15	15	14.4	103
184	16	14	16	16	15	15	15	14.4	106
191	17	14	17	17	17	17	17	14.4	115
196	16.0	12.9	17.0	16.8	15.8	15.7	15.7	14.4	109
197	14.4	12.4	15.6	15.3	14.8	14.3	14.4	14.4	100
206	33	26	38	33	34	26	32	36	88.5
207	36	28	39	36	34	34	35	36	95.9
209	40	32	40	38	38	37	37	36	104

表 1-4-18 通标标准技术服务(上海)有限公司空白样品高浓度加标准准确度测试数据

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准物 质浓度 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
7	7.14	6.70	7.04	6.29	6.21	6.42	6.63	7.2	92.1
15	7.35	6.94	6.97	7.45	6.62	7.70	7.17	7.2	99.6
17	7.21	6.53	7.12	6.84	6.46	7.20	6.89	7.2	95.8
28	7.37	7.29	7.55	7.73	7.29	7.66	7.48	7.2	104

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准物 质浓度 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
47	7.28	7.04	7.38	7.45	7.42	7.50	7.34	7.2	102
49	7.20	7.42	7.07	7.86	7.33	6.65	7.25	7.2	101
66	7.62	7.10	7.53	7.75	7.66	8.01	7.61	7.2	106
71	7.78	7.74	7.31	7.12	8.33	8.90	7.87	7.2	109
77	7.13	6.57	6.62	6.47	6.94	7.24	6.83	7.2	94.9
85	7.30	7.07	7.76	7.94	7.57	7.68	7.55	7.2	105
99	7.44	7.11	7.78	7.58	7.21	7.60	7.45	7.2	104
100	7.43	7.02	7.57	7.56	7.22	7.28	7.35	7.2	102
119	7.88	7.38	7.21	7.71	7.83	7.77	7.63	7.2	106
126	7.32	6.88	6.76	7.57	6.98	7.41	7.15	7.2	99.4
138	12.5	14.3	14.0	15.6	15.6	15.5	14.6	14.4	101
153	13.7	13.6	14.2	14.3	13.6	13.8	13.9	14.4	96.3
156	14.3	14.9	14.1	15.4	16.1	15.2	15.0	14.4	104
154	13.5	13.2	13.8	13.8	13.3	13.5	13.5	14.4	93.8
183	15.3	14.6	13.4	16.7	15.8	15.1	15.1	14.4	105
184	15.9	16.3	16.1	15.8	13.5	15.5	15.5	14.4	108
191	14.9	14.7	15.0	15.0	14.3	14.8	14.8	14.4	103
196	15.2	14.6	14.8	15.7	14.9	14.1	14.9	14.4	104
197	13.8	13.1	13.9	12.9	13.2	14.0	13.5	14.4	93.5
206	39.7	37.7	39.2	34.8	38.0	38.2	37.9	36	105
207	37.2	36.1	38.6	34.5	35.9	37.4	36.6	36	102

化合物名称	测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	标准物 质浓度 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
209	36.5	36.2	37.4	39.5	37.8	38.5	37.6	36	105

1.4.2 实际样品加标

表 1-4-19 重庆市生态环境监测中心实际样品加标准确度测试数据

化合物名称		测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	加标量 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
7	样品背景值	0.062	0.059	0.067	0.063	0.044	0.033	0.055	2	20.8
	加标测定值	0.771	0.174	0.463	0.410	0.458	0.545	0.470		
15	样品背景值	0.095	0.224	0.246	0.098	0.092	0.071	0.138	2	107
	加标测定值	2.27	2.03	2.21	2.39	2.32	2.40	2.27		
17	样品背景值	0.128	0.178	0.192	0.095	0.089	0.143	0.137	2	90.6
	加标测定值	1.97	1.64	1.87	2.18	1.92	2.13	1.95		
28	样品背景值	0.091	0.254	0.291	0.108	0.078	0.041	0.144	2	98.1
	加标测定值	2.05	2.04	2.29	2.43	1.78	2.05	2.11		
47	样品背景值	0.29	0.65	0.63	0.24	0.22	0.19	0.37	2	105
	加标测定值	2.19	3.05	2.73	2.34	2.22	2.29	2.47		
49	样品背景值	0.185	0.577	0.513	0.117	0.103	0.110	0.267	2	107
	加标测定值	1.70	3.50	3.41	2.02	1.85	2.03	2.42		
66	样品背景值	0.175	0.377	0.364	0.100	0.091	0.082	0.198	2	100
	加标测定值	1.60	2.92	3.27	1.86	1.65	1.85	2.19		
71	样品背景值	0.093	0.121	0.104	0.047	0.042	0.015	0.070	2	102
	加标测定值	1.63	2.61	2.83	1.87	1.77	1.97	2.11		

化合物名称		测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	加标量 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
77	样品背景值	0.162	0.186	0.160	0.081	0.055	0.038	0.114	2	102
	加标测定值	1.59	2.70	3.08	1.92	1.75	1.94	2.16		
85	样品背景值	0.255	0.198	0.145	0.127	0.081	0.049	0.143	2	94.8
	加标测定值	2.08	1.72	2.21	2.10	1.88	2.24	2.04		
99	样品背景值	0.36	0.69	0.67	0.25	0.23	0.17	0.39	2	91.1
	加标测定值	2.06	2.09	2.47	2.35	2.13	2.17	2.21		
100	样品背景值	0.12	0.20	0.17	0.10	0.08	0.05	0.12	2	94.4
	加标测定值	2.22	1.60	2.07	2.20	2.08	1.95	2.02		
119	样品背景值	0.147	0.468	0.524	0.096	0.076	0.071	0.230	2	109
	加标测定值	2.45	2.25	2.30	2.62	2.11	2.67	2.40		
126	样品背景值	0.33	0.17	0.07	0.23	0.15	0.01	0.16	2	81.7
	加标测定值	2.31	1.52	1.44	1.77	1.92	1.82	1.80		
138	样品背景值	0.729	0.433	0.443	0.316	0.227	0.134	0.380	4	91.9
	加标测定值	3.79	4.29	3.81	4.21	4.21	4.03	4.06		
153	样品背景值	0.58	0.62	0.69	0.27	0.25	0.21	0.44	4	103
	加标测定值	4.38	4.62	4.99	4.67	4.35	4.31	4.55		
156	样品背景值	0.784	0.393	0.366	0.318	0.184	0.124	0.361	4	82.8
	加标测定值	3.94	3.30	3.90	3.68	3.70	3.53	3.68		
154	样品背景值	0.346	0.690	0.686	0.199	0.179	0.131	0.372	4	101
	加标测定值	4.06	4.42	4.66	4.57	4.22	4.50	4.40		
183	样品背景值	0.648	0.939	1.069	0.294	0.355	0.259	0.594	4	97.6
	加标测定值	4.38	4.65	5.22	4.49	4.05	4.18	4.50		

化合物名称		测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	加标量 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
184	样品背景值	0.417	0.422	0.381	0.269	0.169	0.093	0.292	4	109
	加标测定值	4.62	4.93	4.83	4.37	4.13	5.01	4.65		
191	样品背景值	0.593	0.516	0.425	0.280	0.161	0.123	0.350	4	87.4
	加标测定值	3.98	4.12	4.10	4.04	3.46	3.38	3.85		
196	样品背景值	0.65	0.85	0.86	0.37	0.42	0.28	0.57	4	82.4
	加标测定值	3.95	3.75	3.86	4.07	3.82	3.88	3.89		
197	样品背景值	0.63	0.91	1.00	0.38	0.45	0.27	0.61	4	91.2
	加标测定值	4.23	4.21	4.40	4.28	4.15	4.27	4.26		
206	样品背景值	3.8	3.2	2.6	2.7	1.6	1.5	2.6	10	114
	加标测定值	12.0	12.1	13.6	15.7	17.6	13.5	14.1		
207	样品背景值	3.3	2.8	3.2	2.8	1.5	1.5	2.5	10	92.2
	加标测定值	12.9	11.0	9.90	11.1	10.8	14.5	11.7		
209	样品背景值	13	8	6	8	11	15	10	10	114
	加标测定值	21.0	19.0	18.0	24.0	22.0	24.6	21.4		

表 1-4-20 湖北省环境监测中心站实际样品加标准确度测试数据

化合物名称		测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	加标量 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
7	样品背景值	0.005	0.044	0.037	0.025	0.025	0.016	0.027	2	15.8
	加标测定值	0.610	0.156	0.278	0.290	0.382	0.443	0.343		
15	样品背景值	0.06	0.21	0.20	0.07	0.07	0.06	0.12	2	101
	加标测定值	2.13	2.08	2.15	2.33	2.04	2.30	2.17		
17	样品背景值	0.01	0.06	0.04	0.02	0.02	0.01	0.03	2	96.4

化合物名称		测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	加标量 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
	加标测定值	1.98	1.80	2.11	2.03	1.87	1.97	1.96		
28	样品背景值	0.06	0.25	0.25	0.09	0.06	0.07	0.14	2	103
	加标测定值	2.06	2.22	2.45	2.19	2.08	2.14	2.20		
47	样品背景值	0.16	0.51	0.54	0.16	0.16	0.14	0.30	2	98.7
	加标测定值	2.18	2.40	2.48	2.22	2.12	2.28	2.28		
49	样品背景值	0.09	0.38	0.40	0.10	0.10	0.09	0.21	2	94.3
	加标测定值	2.10	1.92	2.02	2.35	2.11	2.20	2.10		
66	样品背景值	0.07	0.23	0.26	0.08	0.07	0.06	0.14	2	111
	加标测定值	2.22	2.47	2.57	2.34	2.24	2.37	2.37		
71	样品背景值	0.008	0.016	0.010	0.012	0.010	0.002	0.011	2	59.5
	加标测定值	1.39	0.94	1.06	1.32	1.29	1.37	1.20		
77	样品背景值	0.04	0.09	0.09	0.04	0.04	0.02	0.06	2	134
	加标测定值	2.49	3.11	3.24	2.43	2.45	2.57	2.74		
85	样品背景值	0.02	0.04	0.07	0.02	0.02	0.01	0.03	2	75.7
	加标测定值	1.40	1.70	1.91	1.38	1.35	1.41	1.55		
99	样品背景值	0.18	0.61	0.54	0.17	0.19	0.16	0.34	2	95.9
	加标测定值	2.00	2.36	2.58	2.25	2.07	2.19	2.25		
100	样品背景值	0.05	0.13	0.12	0.04	0.04	0.02	0.08	2	91.1
	加标测定值	1.88	1.77	1.96	2.03	1.86	1.99	1.90		
119	样品背景值	0.05	0.21	0.21	0.05	0.06	0.03	0.11	2	107
	加标测定值	2.22	2.16	2.34	2.38	2.19	2.37	2.26		
126	样品背景值	0.03	0.07	0.00	0.06	0.02	0.00	0.03	2	93.7

化合物名称		测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	加标量 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
	加标测定值	1.82	1.72	2.13	1.99	1.89	1.95	1.91		
138	样品背景值	0.06	0.14	0.13	0.06	0.06	0.02	0.09	4	127
	加标测定值	4.26	5.92	6.38	4.98	4.24	4.56	5.16		
153	样品背景值	0.09	0.32	0.37	0.11	0.11	0.07	0.20	4	102
	加标测定值	4.05	4.31	4.57	4.39	4.05	4.30	4.27		
156	样品背景值	0.041	0.033	0.050	0.060	0.044	0.008	0.046	4	142
	加标测定值	5.05	6.39	6.82	5.56	4.83	5.16	5.73		
154	样品背景值	0.11	0.54	0.56	0.13	0.12	0.08	0.29	4	97.5
	加标测定值	3.94	4.21	4.64	4.22	3.96	4.11	4.19		
183	样品背景值	0.21	0.82	0.93	0.21	0.21	0.17	0.48	4	100
	加标测定值	4.15	4.82	4.74	4.49	4.24	4.16	4.49		
184	样品背景值	0.063	0.164	0.189	0.051	0.070	0.024	0.107	4	98.4
	加标测定值	4.18	3.49	3.83	4.49	4.22	4.15	4.04		
191	样品背景值	0.076	0.195	0.221	0.106	0.096	0.032	0.139	4	108
	加标测定值	4.76	3.84	4.07	5.04	4.54	4.83	4.45		
196	样品背景值	0.28	0.78	0.80	0.26	0.28	0.23	0.44	4	115
	加标测定值	4.89	5.15	5.20	5.29	4.67	5.05	5.04		
197	样品背景值	0.19	0.64	0.64	0.20	0.23	0.17	0.35	4	103
	加标测定值	4.31	4.46	4.71	4.57	4.22	4.56	4.47		
206	样品背景值	1.21	2.19	2.54	1.25	1.27	1.05	1.58	10	123
	加标测定值	12.9	15.4	16.4	12.6	12.8	13.2	13.9		
207	样品背景值	1.09	2.07	2.09	1.17	1.16	1.03	1.44	10	112

化合物名称		测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	加标量 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
	加标测定值	12.2	13.8	14.3	11.9	11.6	12.1	12.6		
209	样品背景值	21	26	26	18	18	18	21	10	123
	加标测定值	32	38	36	31	31	31	33		

表 1-4-21 浙江省环境监测中心站实际样品加标准确度测试数据

化合物名称		测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	加标量 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
7	样品背景值	0.012	0.036	0.043	0.022	0.026	0.015	0.028	2	19.5
	加标测定值	0.649	0.293	0.396	0.322	0.427	0.462	0.42		
15	样品背景值	0.052	0.219	0.220	0.076	0.075	0.056	0.128	2	113
	加标测定值	2.30	2.33	2.51	2.50	2.34	2.46	2.40		
17	样品背景值	0.016	0.055	0.060	0.017	0.017	0.016	0.033	2	103
	加标测定值	2.04	2.14	2.16	2.10	1.99	2.14	2.08		
28	样品背景值	0.062	0.264	0.249	0.075	0.070	0.059	0.144	2	103
	加标测定值	2.05	2.37	2.39	2.18	2.03	2.22	2.21		
47	样品背景值	0.14	0.54	0.54	0.17	0.16	0.14	0.31	2	102
	加标测定值	2.17	2.59	2.71	2.22	2.10	2.25	2.36		
49	样品背景值	0.096	0.436	0.427	0.108	0.108	0.093	0.235	2	111
	加标测定值	2.34	2.56	2.39	2.60	2.36	2.46	2.45		
66	样品背景值	0.065	0.233	0.226	0.071	0.069	0.052	0.133	2	116
	加标测定值	2.20	2.67	2.83	2.37	2.20	2.34	2.46		
71	样品背景值	0.009	0.020	0.018	0.007	0.011	0.002	0.013	2	57.5
	加标测定值	1.20	1.20	1.24	1.10	1.08	1.06	1.16		

化合物名称		测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	加标量 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
77	样品背景值	0.030	0.071	0.073	0.031	0.033	0.016	0.047	2	121
	加标测定值	2.06	2.71	3.08	2.35	2.12	2.24	2.46		
85	样品背景值	0.01	0.04	0.04	0.01	0.02	0.01	0.03	2	64.8
	加标测定值	1.21	1.66	1.56	1.12	1.06	1.22	1.32		
99	样品背景值	0.2	0.6	0.6	0.2	0.2	0.1	0.3	2	100
	加标测定值	2.1	2.7	2.6	2.2	2.1	2.3	2.33		
100	样品背景值	0.04	0.13	0.13	0.05	0.04	0.04	0.08	2	90.2
	加标测定值	1.85	1.87	1.91	1.98	1.80	1.99	1.88		
119	样品背景值	0.041	0.212	0.190	0.055	0.056	0.030	0.111	2	103
	加标测定值	2.08	2.28	2.23	2.22	2.03	2.23	2.17		
126	样品背景值	0.03	0.03	0.08	0.01	0.03	0.02	0.04	2	94.8
	加标测定值	1.80	2.13	1.97	1.95	1.81	1.97	1.93		
138	样品背景值	0.045	0.174	0.166	0.055	0.067	0.021	0.101	4	124
	加标测定值	4.06	6.03	6.39	4.68	4.18	4.58	5.07		
153	样品背景值	0.10	0.38	0.36	0.10	0.11	0.07	0.21	4	109
	加标测定值	4.22	4.76	5.09	4.59	4.16	4.58	4.56		
156	样品背景值	0.029	0.027	0.028	0.025	0.036	0.007	0.029	4	121
	加标测定值	4.03	5.84	6.23	4.27	3.97	4.38	4.87		
154	样品背景值	0.12	0.55	0.55	0.11	0.12	0.08	0.29	4	106
	加标测定值	4.25	4.81	4.81	4.47	4.30	4.46	4.53		
183	样品背景值	0.20	0.88	0.89	0.22	0.19	0.19	0.48	4	93.7
	加标测定值	4.38	4.67	4.11	3.94	4.03	4.26	4.23		

化合物名称		测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	加标量 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
184	样品背景值	0.052	0.167	0.133	0.061	0.060	0.010	0.095	4	97.2
	加标测定值	4.70	3.69	3.29	4.03	4.22	4.47	3.98		
191	样品背景值	0.058	0.192	0.107	0.069	0.077	0.041	0.101	4	95.6
	加标测定值	4.58	3.84	3.14	3.94	4.13	4.32	3.93		
196	样品背景值	0.24	0.74	0.77	0.23	0.27	0.21	0.41	4	112
	加标测定值	4.68	5.43	4.56	5.00	4.65	4.92	4.87		
197	样品背景值	0.19	0.63	0.65	0.19	0.20	0.16	0.34	4	106
	加标测定值	4.23	4.92	4.97	4.60	4.29	4.57	4.60		
206	样品背景值	1.2	2.0	2.08	1.1	1.1	0.9	1.4	10	111
	加标测定值	11.8	12.7	13.9	12.7	11.2	12.6	12.5		
207	样品背景值	1.0	1.8	1.9	0.9	1.2	0.9	1.3	10	109
	加标测定值	10.9	13.9	13.7	11.9	11.0	11.8	12.2		
209	样品背景值	22	26	26	18	19	19	22	10	122
	加标测定值	33	38	37	32	31	31	34		

表 1-4-22 苏州市华测检测技术有限公司实际样品加标准确度测试数据

化合物名称		测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	加标量 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
7	样品背景值	0.02	0.04	0.04	0.03	0.02	0.03	0.03	2	16.7
	加标测定值	0.58	0.19	0.30	0.31	0.45	0.48	0.37		
15	样品背景值	0.06	0.24	0.26	0.10	0.08	0.08	0.15	2	100
	加标测定值	2.16	1.95	2.08	2.36	2.21	2.47	2.15		
17	样品背景值	0.06	0.18	0.17	0.03	0.05	0.05	0.10	2	92.7

化合物名称		测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	加标量 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
	加标测定值	2.23	1.84	1.58	2.15	1.95	2.20	1.95		
28	样品背景值	0.09	0.30	0.30	0.09	0.08	0.06	0.17	2	104
	加标测定值	2.25	2.40	2.01	2.20	2.43	2.44	2.26		
47	样品背景值	0.18	0.63	0.63	0.34	0.19	0.05	0.40	2	93.8
	加标测定值	1.09	2.64	2.68	2.65	2.30	2.64	2.3		
49	样品背景值	0.15	1.17	1.29	0.17	0.30	0.10	0.62	2	123
	加标测定值	2.84	2.82	3.22	3.66	2.81	3.65	3.1		
66	样品背景值	0.05	0.59	0.68	0.23	0.24	0.08	0.36	2	122
	加标测定值	2.11	3.33	3.37	2.70	2.50	2.82	2.80		
71	样品背景值	0.03	0.10	0.15	0.07	0.06	0.08	0.08	2	103
	加标测定值	2.36	2.31	2.02	1.73	2.30	3.16	2.14		
77	样品背景值	0.04	0.23	0.26	0.07	0.07	0.04	0.13	2	152
	加标测定值	2.52	3.69	4.01	3.08	2.60	3.35	3.18		
85	样品背景值	0.03	0.10	0.06	0.02	0.03	0.02	0.05	2	99.5
	加标测定值	2.24	1.66	1.73	2.39	2.16	2.39	2.04		
99	样品背景值	0.23	0.69	0.64	0.21	0.19	0.19	0.39	2	105
	加标测定值	2.28	2.61	2.74	2.41	2.37	2.46	2.48		
100	样品背景值	0.07	0.17	0.18	0.05	0.05	0.03	0.10	2	95.6
	加标测定值	1.98	1.73	1.84	2.47	2.04	2.09	2.01		
119	样品背景值	0.05	0.24	0.18	0.07	0.07	0.03	0.12	2	149
	加标测定值	2.60	3.24	4.10	2.92	2.62	2.95	3.10		
126	样品背景值	0.05	0.11	0.08	0.07	0.28	0.03	0.12	2	126

化合物名称		测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	加标量 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
	加标测定值	2.57	2.54	3.04	2.56	2.53	2.61	2.65		
138	样品背景值	0.04	0.15	0.16	0.07	0.06	0.04	0.10	4	113
	加标测定值	4.49	4.76	5.52	4.29	4.03	4.98	4.62		
153	样品背景值	0.13	0.43	0.42	0.10	0.12	0.06	0.24	4	109
	加标测定值	4.62	4.45	4.87	4.82	4.29	4.77	4.61		
156	样品背景值	0.14	0.64	0.65	0.12	0.14	0.07	0.34	4	110
	加标测定值	4.69	4.66	5.03	4.73	4.54	4.84	4.73		
154	样品背景值	0.04	0.06	0.07	0.04	0.04	0.01	0.05	4	131
	加标测定值	4.80	6.11	5.84	5.14	4.57	5.03	5.29		
183	样品背景值	0.20	0.80	0.62	0.22	0.23	0.20	0.41	4	104
	加标测定值	4.34	4.52	5.12	4.45	4.39	4.70	4.56		
184	样品背景值	0.07	0.21	0.16	0.07	0.06	0.04	0.11	4	101
	加标测定值	4.19	3.83	4.28	4.20	4.27	4.77	4.16		
191	样品背景值	0.06	0.21	0.18	0.07	0.08	0.03	0.12	4	99.9
	加标测定值	4.45	3.37	3.92	4.44	4.40	4.78	4.12		
196	样品背景值	0.23	1.26	0.87	0.29	0.33	0.29	0.54	4	105
	加标测定值	4.49	4.63	4.56	5.13	4.71	5.04	4.76		
197	样品背景值	0.22	1.13	0.79	0.23	0.25	0.21	0.47	4	109
	加标测定值	4.32	4.43	4.86	5.35	4.71	5.21	4.81		
206	样品背景值	1.17	1.78	2.73	1.08	1.24	1.16	1.53	10	90.1
	加标测定值	10.4	9.92	10.8	11.8	10.0	10.3	10.5		
207	样品背景值	1.80	2.56	2.54	1.48	1.33	1.33	1.84	10	103

化合物名称		测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	加标量 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
	加标测定值	13.2	11.8	11.2	12.2	11.7	13.0	12.2		
209	样品背景值	22.5	23.1	25.7	20.9	19.2	18.8	21.7	10	123
	加标测定值	35.1	39.4	36.8	33.1	29.0	30.6	34.0		

表 1-4-23 江苏微谱检测技术有限公司实际样品加标准确度测试数据

化合物名称		测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	加标量 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
7	样品背景值	0.010	0.043	0.024	0.035	0.050	0.044	0.032	2	15.9
	加标测定值	0.658	0.192	0.236	0.273	0.394	0.411	0.351		
15	样品背景值	0.04	0.25	0.28	0.11	0.08	0.12	0.15	2	99.8
	加标测定值	1.88	2.41	2.08	2.23	2.13	2.43	2.15		
17	样品背景值	0.043	0.158	0.177	0.061	0.055	0.034	0.099	2	86.1
	加标测定值	2.05	1.75	1.44	1.91	1.95	2.28	1.82		
28	样品背景值	0.036	0.277	0.294	0.084	0.080	0.076	0.154	2	109
	加标测定值	2.09	2.36	2.34	2.51	2.36	2.34	2.33		
47	样品背景值	0.201	0.513	0.709	0.171	0.194	0.136	0.358	2	76.7
	加标测定值	1.34	2.56	2.51	0.97	2.07	2.51	1.89		
49	样品背景值	0.195	1.287	1.203	0.125	0.191	0.134	0.600	2	103
	加标测定值	3.23	2.43	2.73	2.05	2.87	3.30	2.66		
66	样品背景值	0.094	0.645	0.746	0.095	0.111	0.067	0.338	2	116
	加标测定值	2.34	3.68	3.34	1.51	2.45	2.75	2.66		
71	样品背景值	0.014	0.144	0.174	0.046	0.020	0.010	0.08	2	107
	加标测定值	2.51	2.01	2.30	2.00	2.24	1.56	2.21		

化合物名称		测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	加标量 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
77	样品背景值	0.049	0.185	0.274	0.064	0.054	0.012	0.13	2	142
	加标测定值	2.56	4.18	3.91	1.58	2.60	2.99	2.97		
85	样品背景值	0.022	0.054	0.075	0.033	0.044	0.010	0.046	2	99.9
	加标测定值	2.13	1.71	1.58	2.48	2.32	2.47	2.04		
99	样品背景值	0.166	0.616	0.693	0.171	0.211	0.165	0.371	2	106
	加标测定值	2.24	2.62	2.59	2.59	2.45	2.40	2.50		
100	样品背景值	0.054	0.202	0.157	0.063	0.069	0.032	0.109	2	94.6
	加标测定值	2.00	1.73	1.93	2.23	2.11	2.31	2.00		
119	样品背景值	0.040	0.236	0.197	0.064	0.056	0.043	0.118	2	145
	加标测定值	2.47	3.39	3.99	2.82	2.47	2.97	3.03		
126	样品背景值	0.04	0.09	0.13	0.06	0.02	0.02	0.07	2	114
	加标测定值	2.39	1.71	2.70	2.39	2.54	2.59	2.34		
138	样品背景值	0.05	0.15	0.17	0.06	0.06	0.04	0.10	4	115
	加标测定值	4.39	4.72	5.50	4.68	4.11	4.93	4.68		
153	样品背景值	0.04	0.40	0.39	0.11	0.12	0.10	0.21	4	109
	加标测定值	4.51	4.52	4.96	4.61	4.28	4.70	4.58		
156	样品背景值	0.119	0.721	0.693	0.139	0.140	0.079	0.362	4	106
	加标测定值	4.62	4.37	4.87	4.70	4.45	4.64	4.60		
154	样品背景值	0.05	0.03	0.08	0.08	0.04	0.00	0.06	4	132
	加标测定值	5.05	5.54	6.15	5.38	4.65	5.35	5.35		
183	样品背景值	0.17	0.72	1.08	0.21	0.22	0.17	0.48	4	93.8
	加标测定值	4.15	4.04	4.78	3.84	4.35	4.65	4.23		

化合物名称		测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	加标量 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
184	样品背景值	0.04	0.20	0.19	0.06	0.07	0.03	0.11	4	97.0
	加标测定值	4.14	3.75	4.13	3.67	4.26	4.51	3.99		
191	样品背景值	0.04	0.20	0.20	0.08	0.07	0.03	0.12	4	95.5
	加标测定值	4.33	3.28	3.83	3.97	4.28	4.81	3.94		
196	样品背景值	0.311	0.855	0.443	0.250	0.361	0.289	0.418	4	102
	加标测定值	4.00	4.51	4.63	4.76	4.27	4.87	4.51		
197	样品背景值	0.244	0.701	0.744	0.227	0.296	0.220	0.405	4	106
	加标测定值	4.22	4.58	4.72	4.91	4.48	5.00	4.65		
206	样品背景值	0.96	2.33	2.10	1.31	0.99	1.36	1.51	10	76.4
	加标测定值	9.74	8.57	8.55	8.73	8.18	11.1	9.14		
207	样品背景值	1.32	2.43	2.20	1.41	1.24	1.70	1.72	10	104
	加标测定值	10.5	12.2	13.4	12.6	11.5	12.4	12.1		
209	样品背景值	19.1	25.5	25.1	19.7	19.1	18.4	21.2	10	114
	加标测定值	30.1	35.6	35.9	31.7	29.9	31.9	32.5		

表 1-4-24 通标标准技术服务（上海）有限公司实际样品加标准准确度测试数据

化合物名称		测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	加标量 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
7	样品背景值	0.01	0.04	0.06	0.02	0.01	0.02	0.03	2	18.1
	加标测定值	0.70	0.11	0.29	0.33	0.43	0.48	0.39		
15	样品背景值	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	2	105
	加标测定值	2.2	2.1	2.2	2.3	2.1	2.3	2.2		
17	样品背景值	0.052	0.164	0.173	0.059	0.055	0.034	0.090	2	93.8

化合物名称		测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	加标量 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
	加标测定值	2.00	1.81	1.89	2.06	1.92	2.12	1.97		
28	样品背景值	0.06	0.27	0.29	0.08	0.07	0.06	0.14	2	103
	加标测定值	2.10	2.25	2.24	2.23	2.06	2.27	2.19		
47	样品背景值	0.16	0.64	0.56	0.15	0.17	0.16	0.31	2	98.9
	加标测定值	2.10	2.45	2.59	2.24	2.13	2.21	2.29		
49	样品背景值	0.091	0.598	0.356	0.093	0.104	0.087	0.222	2	101
	加标测定值	2.20	2.28	2.31	2.33	2.10	2.19	2.24		
66	样品背景值	0.068	0.392	0.216	0.072	0.055	0.064	0.144	2	114
	加标测定值	2.11	2.73	2.97	2.32	2.08	2.30	2.42		
71	样品背景值	0.004	0.041	0.019	0.023	0.020	0.006	0.019	2	99.1
	加标测定值	1.99	1.84	1.98	2.19	1.91	2.10	2.00		
77	样品背景值	0.034	0.147	0.090	0.033	0.037	0.014	0.059	2	128
	加标测定值	2.21	3.26	3.18	2.43	2.19	2.39	2.61		
85	样品背景值	0.026	0.076	0.066	0.030	0.035	0.010	0.041	2	102
	加标测定值	2.21	1.72	1.72	2.40	2.08	2.34	2.08		
99	样品背景值	0.19	0.54	0.57	0.19	0.19	0.16	0.30	2	103
	加标测定值	2.30	2.48	2.65	2.41	2.09	2.32	2.37		
100	样品背景值	0.0441	0.1402	0.1304	0.0543	0.0403	0.0307	0.0733	2	95.9
	加标测定值	2	1.932	1.945	2.023	1.96	2.083	1.9905		
119	样品背景值	0.0608	0.3026	0.1909	0.0598	0.0915	0.0265	0.122	2	139
	加标测定值	2.29	3.581	3.642	2.77	2.413	2.744	2.9067		
126	样品背景值	0.042	0.220	0.190	0.042	0.045	0.048	0.098	2	98.1

化合物名称		测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	加标量 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
	加标测定值	2.13	1.81	1.79	2.22	2.14	2.27	2.06		
138	样品背景值	0.053	0.102	0.097	0.041	0.047	0.025	0.061	4	109
	加标测定值	4.25	4.69	4.49	4.54	3.99	4.55	4.42		
153	样品背景值	0.079	0.267	0.366	0.084	0.110	0.058	0.161	4	101
	加标测定值	4.17	3.85	4.38	4.47	3.99	4.38	4.20		
154	样品背景值	0.084	0.375	0.404	0.102	0.087	0.103	0.193	4	105
	加标测定值	4.23	4.38	4.67	4.48	4.08	4.44	4.38		
156	样品背景值	0.031	0.040	0.051	0.037	0.041	0.016	0.036	4	135
	加标测定值	4.48	7.04	7.01	4.80	4.24	4.92	5.42		
183	样品背景值	0.207	1.148	1.272	0.235	0.237	0.220	0.553	4	102
	加标测定值	4.33	4.89	5.12	4.59	4.22	4.55	4.62		
184	样品背景值	0.056	0.181	0.218	0.061	0.060	0.045	0.103	4	102
	加标测定值	4.54	3.51	3.48	4.65	4.41	4.61	4.20		
191	样品背景值	0.030	0.038	0.139	0.027	0.061	0.045	0.057	4	107
	加标测定值	4.20	4.55	4.30	4.40	4.24	4.31	4.33		
196	样品背景值	0.26	0.72	0.73	0.27	0.28	0.21	0.41	4	111
	加标测定值	4.03	5.49	6.35	4.41	4.29	4.45	4.84		
197	样品背景值	0.24	0.68	0.73	0.25	0.27	0.23	0.40	4	101
	加标测定值	4.13	4.52	5.18	4.42	4.08	4.43	4.46		
206	样品背景值	1.29	2.28	2.21	1.24	1.22	1.18	1.57	10	102
	加标测定值	10.4	13.4	13.4	11.5	10.3	11.5	11.8		
207	样品背景值	1.80	2.68	2.91	1.70	1.79	1.52	2.07	10	113

化合物名称		测定值(pg/m ³)						平均值 (pg/m ³)	加标量 (pg/m ³)	加标回 收率(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
	加标测定值	11.7	15.7	16.7	12.5	11.8	12.1	13.4		
209	样品背景值	16.2	22.0	22.1	15.9	15.5	16.1	18.0	10	103
	加标测定值	28.9	30.4	28.8	27.4	26.8	27.3	28.3		

1.5 其他需要说明的问题

由于同位素稀释法的质控要求，需要对提取内标回收率范围进行统计。表 1-5-1~表 1-5-24 为 6 家验证实验室方法检出限及空白样品加标天然标和同位素提取内标回收率数据；表 1-5-25~表 1-5-36 为实际样品背景值同位素提取内标以及实际样品加标天然标和同位素提取内标回收率数据。

表 1-5-1 重庆市生态环境监测中心方法检出限、测定下限回收率数据

化合物 名称	回收率 (%)						
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次
7	/	/	/	/	/	/	/
15	/	/	/	/	/	/	/
17	/	/	/	/	/	/	/
28	/	/	/	/	/	/	/
47	/	/	/	/	/	/	/
49	/	/	/	/	/	/	/
66	/	/	/	/	/	/	/
71	/	/	/	/	/	/	/
77	/	/	/	/	/	/	/
85	/	/	/	/	/	/	/
99	/	/	/	/	/	/	/
100	/	/	/	/	/	/	/

化合物 名称	回收率 (%)						
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次
119	/	/	/	/	/	/	/
126	/	/	/	/	/	/	/
138	/	/	/	/	/	/	/
153	/	/	/	/	/	/	/
156	/	/	/	/	/	/	/
154	/	/	/	/	/	/	/
183	/	/	/	/	/	/	/
184	/	/	/	/	/	/	/
191	/	/	/	/	/	/	/
196	/	/	/	/	/	/	/
197	/	/	/	/	/	/	/
206	/	/	/	/	/	/	/
207	/	/	/	/	/	/	/
209	/	/	/	/	/	/	/
提取内标							
15L	62.6	88.0	81.3	62.9	54.8	80.3	97.5
28L	35.5	34.3	29.6	35.6	28.7	37.5	53.2
47L	69.9	64.1	67.6	70.1	59.1	73.3	97.3
99L	28.9	30.0	23.2	29.0	24.9	26.7	26.9
100L	31.4	33.7	25.0	31.3	25.1	28.4	24.1
126L	32.6	26.0	24.4	31.8	24.7	26.5	29.6
153L	74.0	69.6	75.2	73.5	78.5	86.4	72.5

化合物 名称	回收率 (%)						
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次
154L	69.4	76.6	63.6	69.5	76.3	77.6	66.5
183L	47.4	41.8	35.5	47.2	33.5	45.0	41.0
197L	46.2	63.1	58.7	56.0	51.0	60.9	48.1
207L	55.8	74.6	70.8	68.4	64.7	79.8	60.7
209L	71.0	87.2	95.5	85.7	88.5	112.0	95.1

表 1-5-2 湖北省环境监测中心站方法检出限、测定下限回收率数据

化合物 名称	回收率 (%)						
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次
7	/	/	/	/	/	/	/
15	/	/	/	/	/	/	/
17	/	/	/	/	/	/	/
28	/	/	/	/	/	/	/
47	/	/	/	/	/	/	/
49	/	/	/	/	/	/	/
66	/	/	/	/	/	/	/
71	/	/	/	/	/	/	/
77	/	/	/	/	/	/	/
85	/	/	/	/	/	/	/
99	/	/	/	/	/	/	/
100	/	/	/	/	/	/	/
119	/	/	/	/	/	/	/
126	/	/	/	/	/	/	/

化合物 名称	回收率 (%)						
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次
138	/	/	/	/	/	/	/
153	/	/	/	/	/	/	/
156	/	/	/	/	/	/	/
154	/	/	/	/	/	/	/
183	/	/	/	/	/	/	/
184	/	/	/	/	/	/	/
191	/	/	/	/	/	/	/
196	/	/	/	/	/	/	/
197	/	/	/	/	/	/	/
206	/	/	/	/	/	/	/
207	/	/	/	/	/	/	/
209	/	/	/	/	/	/	/
提取内标							
15L	36.1	35.3	34.1	46.8	41.8	36.2	50.3
28L	55.7	55.2	56.3	59.4	66.2	53.8	67.3
47L	79.8	77.9	77.7	79.3	88.9	80.9	81.3
99L	64.1	64	60.1	73.2	77.7	57.5	71.2
100L	52.2	52.5	49.1	60.1	63.6	47.6	59.1
126L	69.4	74.8	70.9	87.9	86.8	71.9	81.7
153L	84.8	85.5	80.4	91.5	97	80.5	87.2
154L	68.4	64.6	61.6	75.3	78.1	60.4	72.1
183L	68.3	67.2	63.6	54.2	72	68.2	69.4

化合物名称	回收率 (%)						
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次
197L	72.4	71.2	71.2	76.4	61.4	72.7	65.9
207L	133.7	127.4	129.8	138	143.2	121.3	128.9
209L	45.6	48.7	40.5	44.1	33.8	56.3	40.2

表 1-5-3 浙江省环境监测中心站方法检出限、测定下限回收率数据

化合物名称	回收率 (%)						
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次
7	/	/	/	/	/	/	/
15	/	/	/	/	/	/	/
17	/	/	/	/	/	/	/
28	/	/	/	/	/	/	/
47	/	/	/	/	/	/	/
49	/	/	/	/	/	/	/
66	/	/	/	/	/	/	/
71	/	/	/	/	/	/	/
77	/	/	/	/	/	/	/
85	/	/	/	/	/	/	/
99	/	/	/	/	/	/	/
100	/	/	/	/	/	/	/
119	/	/	/	/	/	/	/
126	/	/	/	/	/	/	/
138	/	/	/	/	/	/	/
153	/	/	/	/	/	/	/
156	/	/	/	/	/	/	/
154	/	/	/	/	/	/	/
183	/	/	/	/	/	/	/
184	/	/	/	/	/	/	/
191	/	/	/	/	/	/	/
196	/	/	/	/	/	/	/
197	/	/	/	/	/	/	/

化合物 名称	回收率 (%)						
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次
206	/	/	/	/	/	/	/
207	/	/	/	/	/	/	/
209	/	/	/	/	/	/	/
提取内标							
15L	50.7	75.7	87.0	74.9	53.7	67.5	93.6
28L	34.1	37.0	34.9	29.2	29.8	42.4	53.2
47L	60.8	53.8	72.3	72.2	56.1	65.2	97.3
99L	23.1	35.7	23.9	30.7	27.4	21.4	23.7
100L	30.8	35.4	24.5	26.0	27.9	31.0	25.3
126L	30.6	22.9	23.9	28.9	26.7	25.7	34.6
153L	79.2	58.5	84.2	60.3	63.6	75.2	70.3
154L	63.2	90.4	69.3	77.8	83.9	83.0	66.5
183L	53.1	44.7	36.9	38.7	38.2	45.0	45.5
197L	45.3	59.3	58.7	52.1	60.7	72.5	49.5
207L	59.7	59.7	75.0	72.5	77.0	68.6	48.6
209L	70.3	71.5	81.2	92.6	96.5	115	85.6

表 1-5-4 苏州市华测检测技术有限公司方法检出限、测定下限回收率数据

化合物 名称	回收率 (%)						
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次
7	/	/	/	/	/	/	/
15	/	/	/	/	/	/	/
17	/	/	/	/	/	/	/
28	/	/	/	/	/	/	/
47	/	/	/	/	/	/	/
49	/	/	/	/	/	/	/
66	/	/	/	/	/	/	/
71	/	/	/	/	/	/	/

化合物 名称	回收率 (%)						
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次
77	/	/	/	/	/	/	/
85	/	/	/	/	/	/	/
99	/	/	/	/	/	/	/
100	/	/	/	/	/	/	/
119	/	/	/	/	/	/	/
126	/	/	/	/	/	/	/
138	/	/	/	/	/	/	/
153	/	/	/	/	/	/	/
156	/	/	/	/	/	/	/
154	/	/	/	/	/	/	/
183	/	/	/	/	/	/	/
184	/	/	/	/	/	/	/
191	/	/	/	/	/	/	/
196	/	/	/	/	/	/	/
197	/	/	/	/	/	/	/
206	/	/	/	/	/	/	/
207	/	/	/	/	/	/	/
209	/	/	/	/	/	/	/
提取内标							
15L	59.4	46.9	90.7	76.3	47.5	76.9	44
28L	79	59.1	112.7	97.9	69.5	92.1	50.3
47L	97.6	71.2	120.6	108.2	66.6	110.2	44.3

化合物名称	回收率 (%)						
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次
99L	124.6	91.8	130.3	142	89.9	139.5	57.4
100L	128.1	96.2	125.4	138.5	88.8	137	59.4
126L	119.8	85.5	133.7	135.8	84.8	139.9	54.9
153L	106.8	73.5	128.2	118.2	80.7	122.5	44.1
154L	105.2	75.4	127.4	116.5	78.3	122.6	44.9
183L	100.1	70.8	118.5	106.5	79.8	118.9	44.4
197L	97.4	76	115.1	101.1	75.6	109.4	45.1
207L	115.1	101.8	120.8	138.4	84.6	136.9	50.4
209L	77.8	54.1	100.3	74.2	60.4	95	34.5

表 1-5-5 江苏微谱检测技术有限公司方法检出限、测定下限回收率数据

化合物名称	回收率 (%)						
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次
7	/	/	/	/	/	/	/
15	/	/	/	/	/	/	/
17	/	/	/	/	/	/	/
28	/	/	/	/	/	/	/
47	/	/	/	/	/	/	/
49	/	/	/	/	/	/	/
66	/	/	/	/	/	/	/
71	/	/	/	/	/	/	/
77	/	/	/	/	/	/	/
85	/	/	/	/	/	/	/

化合物名称	回收率 (%)						
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次
99	/	/	/	/	/	/	/
100	/	/	/	/	/	/	/
119	/	/	/	/	/	/	/
126	/	/	/	/	/	/	/
138	/	/	/	/	/	/	/
153	/	/	/	/	/	/	/
156	/	/	/	/	/	/	/
154	/	/	/	/	/	/	/
183	/	/	/	/	/	/	/
184	/	/	/	/	/	/	/
191	/	/	/	/	/	/	/
196	/	/	/	/	/	/	/
197	/	/	/	/	/	/	/
206	/	/	/	/	/	/	/
207	/	/	/	/	/	/	/
209	/	/	/	/	/	/	/
提取内标							
15L	73.1	84.2	88.5	49.1	94.2	40.7	81.4
28L	91.1	102.5	104.7	69.2	106.1	45.6	111.3
47L	109.9	121.2	118.1	74.5	121.2	50.5	109.6
99L	114.1	139.8	117.3	82.1	126.5	51.2	122.8
100L	109.0	148.2	125.1	85.1	131.3	49.6	117.5

化合物名称	回收率 (%)						
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次
126L	97.8	124.2	102.5	80.2	118.1	47.5	121.1
153L	99.9	134.2	109.1	78.5	112.4	46.3	109.2
154L	98.6	124.8	106.4	76.3	111.1	43.2	103.5
183L	94.4	119.1	102.4	74.5	113.8	45.7	106.1
197L	126.5	49.3	133.1	127.5	87.6	129.9	130.6
207L	117.1	49.2	134.6	155.5	97.4	129.4	126.5
209L	77.0	39.7	108.0	93.6	74.4	105.3	74.9

表 1-5-6 通标标准技术服务（上海）有限公司方法检出限、测定下限回收率数据

化合物名称	回收率 (%)						
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次
7	/	/	/	/	/	/	/
15	/	/	/	/	/	/	/
17	/	/	/	/	/	/	/
28	/	/	/	/	/	/	/
47	/	/	/	/	/	/	/
49	/	/	/	/	/	/	/
66	/	/	/	/	/	/	/
71	/	/	/	/	/	/	/
77	/	/	/	/	/	/	/
85	/	/	/	/	/	/	/
99	/	/	/	/	/	/	/
100	/	/	/	/	/	/	/
119	/	/	/	/	/	/	/

化合物名称	回收率 (%)						
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次
126	/	/	/	/	/	/	/
138	/	/	/	/	/	/	/
153	/	/	/	/	/	/	/
156	/	/	/	/	/	/	/
154	/	/	/	/	/	/	/
183	/	/	/	/	/	/	/
184	/	/	/	/	/	/	/
191	/	/	/	/	/	/	/
196	/	/	/	/	/	/	/
197	/	/	/	/	/	/	/
206	/	/	/	/	/	/	/
207	/	/	/	/	/	/	/
209	/	/	/	/	/	/	/
提取内标							
15L	70.6	71.3	76.7	78.2	65.5	69.6	78.4
28L	103.1	97	93.2	113.7	101.6	92.8	98.1
47L	126.7	93.6	98.4	124.3	122.5	92.8	100.6
99L	102.4	67.7	81.9	92.9	99.4	66.8	85.4
100L	91.7	73.3	77	87.2	88.6	70.7	81.8
126L	120.8	86.3	88.8	105.9	112.2	81.8	88.4
153L	73.1	58.5	68.1	80.5	75.1	57.9	69
154L	59.1	40.6	50.7	59.3	56.4	41.6	50.7
183L	88.4	78.9	101.9	100.6	90.4	77.4	101.1
197L	93.6	42.1	91.3	105.8	76.9	38.2	85.6

化合物名称	回收率 (%)						
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次
207L	99.3	78.3	90.5	100.5	89.5	77.7	91.8
209L	84.6	64	106.6	101.8	99.4	69.3	102.9

表 1-5-7 重庆市生态环境监测中心空白样品低浓度加标回收率数据

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
7	77.6	70.6	73.2	63.4	66.9	69.3
15	120	113	124	122	118	122
17	82.2	79.8	80.9	61.5	83.4	77.8
28	105	102	110	106	103	99.2
47	93.2	90.8	97.7	95.5	90.8	88.6
49	98.2	102	103	98.6	101	104
66	109	119	114	118	116	106
71	97.8	101	96.9	96.7	98.2	106
77	125	120	137	134	134	123
85	107	107	96.0	93.1	89.3	88.4
99	102	97.5	104	104	98.2	90.9
100	102	98.1	104	97.4	99.0	97.2
119	103	102	110	103	96.6	91.4
126	92.0	94.4	93.6	90.7	90.2	98.0
138	106	107	111	118	109	117
153	107	101	110	104	106	106
156	104	113	125	124	129	140

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
154	99.5	90.8	101	103	104	98.7
183	94.4	92.7	99.0	93.3	90.5	89.1
184	97.9	91.8	99.0	92.0	94.7	93.2
191	104	97.3	107	101	102	101
196	117	111	112	132	104	109
197	109	104	111	112	99.1	98.9
206	103	96.4	103	87.5	89.4	84.3
207	84.1	84.0	84.7	88.3	78.4	80.6
209	105	120	119	140	142	133
提取内标						
15L	66.1	52.4	59.3	43.0	39.2	38.3
28L	37.8	32.8	41.6	38.6	47.1	43.6
47L	75.9	64.3	75.1	67.3	79.3	87.1
99L	94.7	94.2	93.4	89.7	97.9	96.4
100L	77.2	71.8	79.1	73.1	83.4	81.8
126L	75.9	75.0	77.4	75.0	81.1	79.0
153L	97.2	85.8	89.9	71.6	82.9	83.2
154L	93.0	86.7	78.9	71.1	81.4	78.5
183L	56.4	52.4	54.3	53.1	61.4	57.1
197L	65.7	64.8	63.8	68.8	93.6	96.8
207L	82.0	76.3	81.1	76.9	96.8	94.2
209L	117	108	106	103	129	133

表 1-5-8 湖北省环境监测中心站空白样品低浓度加标回收率数据

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
7	45.3	40.3	43.9	37.4	54.8	37.7
15	109	106	111	105	107	106
17	84.3	84.1	83.4	84.5	86.2	83.8
28	104	106	105	106	107	105
47	103	104	104	102	105	104
49	99.5	100	98.1	98.2	101	99.2
66	125	127	126	127	129	131
71	95.7	94.2	93.9	93.3	97.7	93.2
77	139	135	142	136	139	144
85	107	97.9	103	102	107	104
99	104	104	101	103	108	105
100	102	102	99.9	100	104	100
119	128	130	129	127	132	125
126	99.7	101	103	101	107	102
138	119	125	118	121	125	118
153	104	105	103	103	107	103
156	119	125	124	120	134	125
154	104	104	104	104	105	101
183	110	109	109	107	122	115
184	99.9	102	101	96.8	113	104
191	122	122	120	115	142	130

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
196	122	149	133	152	139	151
197	107	110	105	113	105	105
206	81.7	83.8	78.5	76.1	76.7	82.3
207	111	107	118	107	115	112
209	157	144	159	134	141	143
提取内标						
15L	46.6	51.7	45.5	46.4	47.1	46.7
28L	67.3	61.0	60.2	63.2	61.6	56.3
47L	84.0	76.6	78.2	83.5	79.4	74.3
99L	68.3	56.6	61.6	66.6	62.2	57.9
100L	54.1	46.4	49.0	53.4	48.6	47.6
126L	77.1	73.1	74.0	77.3	74.6	71.1
153L	83.6	76.5	80.2	85.9	80.9	78.7
154L	65.8	58.3	61.7	65.4	62.0	61.6
183L	67.7	61.4	63.5	67.8	56.6	57.5
197L	94.3	56.2	74.6	72.5	69.6	60.4
207L	128	122	130	139	137	120
209L	63.9	62.9	53.1	53.3	65.3	67.5

表 1-5-9 浙江省环境监测中心空白样品低浓度加标回收率数据

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
7	82.3	72.7	71.0	64.6	70.3	76.9

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
15	139	95.1	147	118	105	143
17	83.9	68.6	73.7	49.2	69.2	72.3
28	95.7	92.0	90.3	100	94.4	104
47	82.8	74.0	81.7	106	106	81.8
49	97.2	123	108	94.7	119	113
66	109	136	104	141	124	110
71	84.1	106	104	78.3	105	93.1
77	142	107	113	154	149	118
85	109	123	76.8	105	71.4	82.3
99	91.3	91.4	89.6	90.6	111	78.5
100	118	109	110	107	78.9	113
119	98.9	122	102	116	80.1	87.7
126	81.6	85.0	109	84.9	103	78.9
138	124	101	103	118	121	124
153	104	83.3	90.0	117	97.9	93.8
156	88.0	126	109	138	114	156
154	79.4	83.7	86.2	103	116	118
183	79.3	107	119	97.7	97.5	100
184	102	84.3	97.3	104	96.3	90.3
191	91.1	104	89.8	113	100	101
196	109	97.8	106	131	108	120
197	126	87.5	109	118	85.6	106
206	120	99.2	93.5	75.8	101	94.2
207	96.7	68.3	70.8	100	73.9	89.4
209	109	133	124	161	146	128
提取内标						
15L	61.5	48.7	56.9	40.4	32.5	32.2
28L	40.1	30.5	47.0	35.5	49.9	43.6
47L	78.9	59.8	69.8	63.3	76.9	90.6
99L	111	78.2	84.1	97.8	78.3	93.5
100L	65.6	79.7	92.5	70.9	80.1	73.6
126L	69.1	69.0	86.7	69.8	89.2	75.1
153L	78.7	84.9	101	67.3	71.3	83.2

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
154L	81.8	81.5	71.8	75.4	72.4	89.5
183L	62.6	52.9	62.4	47.3	57.1	68.5
197L	61.1	68.0	63.2	66.0	77.7	108
207L	81.2	81.6	66.5	89.2	97.8	85.7
209L	117	99.4	108	84.5	116	154

表 1-5-10 苏州市华测检测技术有限公司空白样品低浓度加标回收率数据

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
7	54.9	75.9	71.4	72.7	64.7	62.7
15	85.2	104.0	99.8	103.4	104.3	104.0
17	92.0	102.5	97.4	99.0	93.7	102.0
28	93.7	106.9	101.3	102.0	107.0	107.4
47	84.9	97.8	115.2	104.0	103.4	100.8
49	89.1	99.4	102.2	107.7	103.2	103.4
66	92.8	100.6	107.8	103.3	103.4	104.1
71	85.4	91.6	97.6	96.4	93.4	95.1
77	93.8	110.6	109.7	107.4	103.8	110.0
85	106.2	109.3	106.0	113.5	102.6	118.9
99	93.3	99.1	122.5	102.4	95.4	101.9
100	96.9	114.7	106.0	103.2	94.9	104.6
119	95.0	104.6	103.8	106.3	102.3	109.8
126	91.0	97.9	96.0	102.8	111.2	109.4
138	89.5	96.4	98.1	95.1	97.9	99.5

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
153	90.9	101.7	93.6	99.0	96.3	102.0
156	86.7	98.4	97.7	96.4	91.7	105.0
154	92.2	102.4	95.6	92.1	89.5	98.0
183	92.5	102.9	97.6	93.2	94.9	104.0
184	90.7	100.3	99.6	99.4	97.4	107.5
191	96.7	110.3	100.7	107.7	103.0	114.4
196	100.7	107.9	115.7	103.9	109.2	112.8
197	94.3	104.1	102.9	99.2	100.4	106.6
206	83.5	93.5	100.7	94.2	108.3	92.3
207	88.7	108.4	103.6	102.2	102.7	104.0
209	96.8	108.7	108.2	104.5	105.6	116.9
提取内标						
15L	38.9	58	82.3	78.9	18.9	72.9
28L	40.7	67.9	85.3	83.3	25	83.2
47L	56.6	87.5	100.3	95.6	29.9	100.6
99L	51.9	82.5	97.1	93.6	33.8	90.3
100L	48.1	62.5	89.4	91	33.4	90.1
126L	43.2	73.5	92	85.7	26.8	80.8
153L	55.7	88.4	108.5	99.7	34.8	98.2
154L	52.5	80.9	102.6	99	34.6	94.4
183L	45.9	76.9	90.7	88	29.7	82.6
197L	50.9	83	86.5	95.8	91.7	92.9

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
207L	64.2	108.6	91.7	109.8	103.9	113.2
209L	46.9	85.8	74.6	86.3	87	77.8

表 1-5-11 江苏微谱检测技术有限公司空白样品低浓度加标回收率数据

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
7	81.6	72.3	73.3	74.9	70.8	59.9
15	100.2	103.7	103.2	107.7	101.6	111.0
17	106.0	109.2	106.0	102.2	100.0	122.8
28	95.8	107.7	100.9	100.3	103.0	119.6
47	108.6	110.5	124.3	105.8	100.0	112.5
49	109.4	125.4	111.6	106.0	112.0	124.7
66	97.2	102.9	100.2	93.0	93.8	103.1
71	101.6	111.8	101.6	97.9	100.0	105.2
77	107.1	113.5	107.7	103.3	114.4	118.5
85	103.1	111.2	98.3	103.4	91.5	104.1
99	99.9	106.2	116.4	104.7	91.2	103.0
100	100.9	98.7	108.3	100.5	91.8	110.1
119	127.5	160.0	158.7	137.1	112.4	147.2
126	99.7	109.6	93.6	106.9	90.6	93.0
138	105.9	105.1	95.1	96.3	97.8	107.4
153	102.7	103.5	95.6	99.9	95.9	101.0
156	103.9	105.0	95.7	99.2	98.2	104.6

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
154	110.4	105.2	97.8	103.9	105.2	108.4
183	101.2	103.2	99.8	101.3	96.6	108.7
184	103.8	104.2	102.2	103.2	101.2	106.7
191	108.4	111.1	108.0	108.0	102.8	116.1
196	108.6	114.1	101.3	102.3	96.2	109.8
197	101.6	104.9	98.1	101.4	91.7	105.4
206	74.9	84.7	85.8	85.0	85.6	103.6
207	87.8	100.0	95.8	99.2	84.8	99.6
209	104.9	105.4	104.6	102.0	98.0	120.6
提取内标						
15L	80.1	65.4	83.7	75.6	22.2	65.5
28L	101.6	81.9	101.0	93.5	31.3	80.6
47L	98.7	81.4	99.6	98.1	34.5	88.3
99L	116.8	97.7	116.6	109.5	41.1	114.7
100L	91.9	64.5	73.2	79.0	35.7	79.9
126L	102.5	87.3	104.8	96.8	37.0	115.2
153L	102.1	93.9	102.2	100.5	36.7	100.3
154L	96.2	87.5	99.8	95.4	33.1	93.3
183L	102.9	90.4	98.5	95.3	34.8	97.4
197L	112.7	96.1	114.5	111.9	64.4	104.7
207L	135.5	107.4	118.9	121.6	62.9	97.3
209L	88.5	93.7	99.2	97.8	48.5	82.2

表 1-5-12 通标标准技术服务（上海）有限公司空白样品低浓度加标回收率数据

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
7	100.3	75.8	100.6	103.1	99.3	79.3
15	101.6	101.8	103.8	119.5	109.7	102.3
17	104.1	95.6	99.8	97.2	91.8	88.8
28	103.0	100.5	98.4	101.8	110.3	103.7
47	101.9	102.0	104.0	103.9	102.5	107.8
49	97.1	101.2	102.7	92.4	98.7	96.8
66	100.8	102.5	104.8	100.3	103.5	107.1
71	99.5	101.9	102.1	103.1	106.2	104.7
77	98.4	98.9	98.9	94.5	98.5	94.2
85	101.3	105.5	101.6	113.3	109.3	109.8
99	103.9	98.1	104.7	105.2	106.1	99.8
100	99.0	88.5	101.3	101.6	99.5	94.5
119	98.1	105.0	107.9	101.3	105.3	110.6
126	102.0	104.3	106.0	97.1	97.8	110.0
138	103.0	102.7	119.4	117.6	106.6	107.6
153	96.0	96.7	92.4	92.4	91.7	94.3
156	115.1	102.2	125.3	118.2	121.7	112.2
154	99.4	95.4	89.8	89.0	89.0	91.4
183	100.8	97.0	107.8	102.3	104.7	90.0
184	97.4	101.9	99.3	102.2	97.1	111.9
191	105.4	94.9	98.6	96.5	97.0	97.9
196	109.7	98.4	115.6	114.7	118.5	102.4
197	97.5	95.1	93.0	89.9	92.8	90.6

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
206	98.1	94.8	104.5	101.4	103.8	105.2
207	98.2	92.1	99.0	98.4	93.7	97.4
209	99.2	114.4	106.9	104.1	116.3	123.5
提取内标						
15L	60.8	36	68.1	69.3	59.1	42.8
28L	83.3	84.6	97.8	109.4	104.7	95.7
47L	108.7	89.3	100.4	117.1	121.8	76.1
99L	82.6	67.6	85.6	90.7	96.7	64.4
100L	70.9	47.7	75.1	85.7	86.2	53.4
126L	82.9	63.8	87.6	103	98.3	53.1
153L	63.7	51.9	71.8	79.3	75.7	53.8
154L	39.7	45.4	49.5	55.8	54.6	46.5
183L	86.3	52.3	116.4	111.9	107.4	56.1
197L	37.6	83.2	83.5	94.3	72	70.3
207L	85.5	63.5	98.6	99.4	97.8	57.7
209L	81.8	73.6	109.1	98.25	112.7	95.6

表 1-5-13 重庆市生态环境监测中心空白样品中浓度加标回收率数据

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
7	75.9	67.5	82.5	82.3	87.6	66.2
15	116	125	124	125	122	125
17	87.4	79.1	95.4	85.1	103	88
28	111	100	98.8	104	105	104

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
47	92.8	84.9	87.1	89.5	87.7	89.5
49	107	113	99.0	104	114	113
66	122	117	115	114	122	123
71	96.6	101	103	101	104	103
77	126	109	136	119	107	104
85	114	113	112	95.5	110	106
99	105	98.3	97.9	95.4	97.5	96.8
100	103	98.9	95.3	98.8	100	99.2
119	109	102	100	105	106	106
126	97.4	91.4	86.3	87.4	92.9	79.7
138	131	116	130	128	117	121
153	119	123	114	117	112	114
156	139	114	138	115	135	127
154	104	100	102	107	108	104
183	107	97.5	96.7	98.7	98.8	97.9
184	116	105	100	107	105	104
191	119	112	113	114	113	114
196	120	115	117	114	113	119
197	116	110	106	109	110	108
206	84.5	80.6	85.4	93.7	79.1	78.4
207	80.7	87.3	84.0	76.2	75.4	81.0
209	125	139	133	143	132	137

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
提取内标						
15L	27.0	35.6	38.6	34.9	31.2	35.1
28L	30.0	32.5	47.1	44.7	28.1	36.3
47L	70.7	72.2	85.6	91.7	61.9	74.9
99L	38.9	45.2	44.3	53.1	35.1	38.8
100L	77.4	84.0	89.8	89.6	93.1	77.6
126L	79.9	86.1	87.2	79.8	76.2	82.7
153L	77.6	107.7	86.8	96.9	84.0	86.6
154L	84.7	104.8	88.6	91.9	71.8	83.6
183L	45.5	62.9	78.1	67.2	46.5	50.3
197L	66.2	68.7	94.7	67.3	56.6	69.1
207L	64.2	80.3	103	66.6	48.9	73.1
209L	74.2	92.0	137.5	81.5	58.2	89.1

表 1-5-14 湖北省环境监测中心空白样品中浓度加标回收率数据

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
7	37.9	48.1	60.5	45.3	37.0	53.1
15	108	108	105	108	108	107
17	83.8	85.1	87.0	82.9	84.1	87.1
28	109	109	109	106	106	110
47	106	107	109	104	102	106
49	100	101	99.6	98.1	97.6	102

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
66	128	132	141	138	123	134
71	96.3	95.4	97.3	94.8	94.3	98.7
77	150	148	148	146	146	146
85	104	105	106	100	102	106
99	108	107	105	102	105	108
100	106	103	104	102	103	106
119	128	126	129	125	131	131
126	112	111	110	106	110	111
138	127	127	131	126	129	122
153	108	107	107	105	103	107
156	126	126	138	147	140	127
154	106	105	105	103	104	104
183	113	114	113	110	113	115
184	117	117	110	107	110	119
191	135	139	138	137	141	135
196	132	139	138	153	140	144
197	110	108	114	110	105	112
206	98.6	120.6	101.2	104.5	93.2	94.7
207	119	121	122	120	115	125
209	130	129	138	123	148	134
提取内标						
15L	44.9	44.3	32.6	43.5	37.8	55.6

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
28L	56.3	58.7	50.8	58.5	44.1	61.3
47L	78.3	79.0	68.1	78.8	57.6	81.6
99L	68.6	61.7	47.3	54.4	40.2	71.5
100L	56.4	51.8	37.0	44.6	31.8	59.0
126L	88.9	81.9	61.7	73.5	53.2	91.9
153L	82.9	84.5	68.6	76.7	57.0	88.5
154L	69.4	66.5	51.5	57.8	42.3	72.6
183L	52.2	52.7	51.5	57.8	40.6	51.1
197L	70.7	70.4	56.6	59.7	44.7	45.7
207L	116	103	103	110	90	96
209L	31.4	48.5	36.8	43.9	30.2	33.3

表 1-5-15 浙江省环境监测中心空白样品中浓度加标回收率数据

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
7	85.1	62.1	89.9	83.1	83.4	78.2
15	135	133	124	136	102	132
17	85.5	76.1	76.4	80.8	110	75.5
28	116	120	119	108	127	88.4
47	105	85.0	98.0	85.5	80.5	101
49	100	111	93.1	90.3	131	110
66	106	123	126	126	147	137
71	77.2	98.2	83.2	102	115	105
77	102	114	143	96.4	92.0	122
85	128	133	93.2	76.4	101	109
99	117	88.7	110	100	113	112
100	120	91.0	100	105	83.0	118

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
119	110	111	113	93.2	125	89.0
126	97.5	109	70.0	91.9	82.3	73.6
138	121	132	152	126	127	132
153	134	106	97.8	139	132	118
156	164	127	155	132	130	148
154	90.5	111	92.5	117	114	110
183	121	115	91.8	107	107	115
184	119	120	100	110	108	109
191	112	126	129	98.0	94.2	101
196	98.4	108	101	117	105	128
197	134	102	88.2	105	92.4	94.6
206	76.1	87.7	86.4	108	79.0	86.4
207	74.1	103	80.6	79.8	90.6	77.0
209	148	127	120	165	153	119
提取内标						
15L	31.1	42.4	42.1	32.1	26.8	30.9
28L	35.4	36.1	49.9	38.9	33.7	37.0
47L	77.1	62.1	94.2	89.0	60.0	83.1
99L	38.5	40.7	48.3	51.0	38.6	39.2
100L	68.1	73.9	80.8	105	105	74.5
126L	80.7	91.3	70.6	84.6	78.5	76.1
153L	92.3	126	78.1	79.5	73.9	72.7
154L	99.1	89.1	88.6	91.9	61.7	92.8
183L	36.4	52.8	67.9	55.8	42.8	41.2
197L	60.9	81.8	104	59.2	53.2	67.7
207L	72.5	75.5	85.5	65.3	43.5	87.0
209L	68.3	81.9	122	74.2	59.4	79.3

表 1-5-16 苏州市华测检测技术有限公司空白样品中浓度加标回收率数据

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
7	55.7	70.5	60.3	57.8	50.1	52.6
15	87.8	106.1	99.8	103.2	105.7	99.5
17	94.6	101.0	99.3	97.2	105.5	96.8
28	99.2	102.7	101.1	102.2	112.1	103.5
47	105.6	106.7	100.3	103.1	102.6	104.0
49	107.7	101.1	96.5	103.0	98.9	101.2
66	113.3	111.6	101.2	104.6	108.0	105.8
71	101.5	107.1	96.8	98.0	95.0	100.2
77	118.1	116.5	105.7	111.9	112.2	116.0
85	101.9	113.2	104.6	105.3	111.7	103.2
99	91.9	99.5	100.2	98.4	107.0	102.0
100	98.8	112.1	115.5	107.9	115.2	109.4
119	97.7	103.5	105.2	103.0	111.2	104.8
126	92.9	109.1	99.9	102.0	109.5	103.0
138	96.6	103.6	100.7	101.9	115.3	100.2
153	93.7	102.8	102.4	103.0	109.3	97.9
156	97.4	108.6	100.7	117.1	111.0	102.1
154	94.1	99.1	96.3	98.1	108.4	101.1
183	100.6	101.2	100.5	100.7	109.6	102.1
184	103.5	107.2	103.0	100.6	109.2	104.1
191	109.1	113.0	120.1	108.4	121.0	112.2
196	103.6	123.8	117.6	119.7	115.1	111.4

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
197	96.2	100.4	100.5	100.7	109.3	101.9
206	104.5	102.5	97.2	119.9	99.7	115.0
207	100.2	112.3	107.9	109.7	110.5	104.8
209	109.0	106.4	107.5	110.8	115.5	107.8
提取内标						
15L	49.3	78.5	70.9	71.4	55.9	55.5
28L	48.3	78	78.2	80.1	68.3	76.3
47L	53.7	96.8	101.8	102.8	101.9	105.9
99L	57.3	81.8	91.3	96.2	80.9	91.9
100L	55.1	41.4	67	75.5	72.5	83.5
126L	53.2	74.5	89.1	90.9	77.1	88.2
153L	60.6	91.9	99.9	102.3	86.9	108.3
154L	56.9	87.1	98.1	99.8	76.8	90.2
183L	50.1	77.5	88.4	93.4	72.5	85.8
197L	54.3	82.4	86.4	82.4	93.3	99.4
207L	57.2	97.4	110.6	91.3	111	105.6
209L	45.1	73.6	78.8	102.3	75.7	80.4

表 1-5-17 江苏微谱检测技术有限公司空白样品中浓度加标回收率数据

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
7	53.9	65.8	62.2	59.9	52.3	50.8
15	87.1	102.0	96.7	97.8	113.4	95.9

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
17	101.0	105.7	98.6	99.1	101.7	56.4
28	93.4	103.7	103.3	93.2	62.1	100.4
47	100.8	110.5	98.7	96.0	96.8	104.4
49	102.0	141.8	113.0	101.7	106.3	104.0
66	92.2	131.5	105.8	101.4	102.9	93.1
71	93.9	131.5	76.8	96.4	77.4	99.7
77	98.8	138.6	111.8	101.6	107.5	107.5
85	96.1	106.2	107.0	102.5	115.2	107.2
99	89.2	102.2	100.4	99.1	108.3	99.2
100	94.6	97.1	95.8	91.0	105.0	97.7
119	102.8	170.5	159.0	168.1	154.9	132.4
126	90.8	114.9	104.6	111.6	106.0	110.3
138	91.6	97.6	97.9	100.7	103.8	101.1
153	92.2	99.2	98.8	98.9	104.8	101.0
156	93.7	95.7	99.6	99.9	105.1	99.1
154	97.3	108.3	110.0	108.6	115.9	108.7
183	89.4	100.6	100.4	100.5	105.2	98.9
184	85.9	101.2	103.5	101.3	112.9	104.7
191	97.0	111.0	111.4	110.2	147.9	111.4
196	107.0	111.7	111.1	116.6	118.0	113.0
197	99.5	97.4	98.7	102.9	110.2	102.1
206	87.2	93.7	79.1	88.6	79.8	71.6

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
207	93.1	102.1	96.3	90.5	99.6	100.0
209	101.2	105.4	104.1	102.9	108.6	105.0
提取内标						
15L	44.3	74.2	62.6	61.7	52.6	55.3
28L	54.5	89.8	89.7	94.4	86.5	96.2
47L	57.4	72.5	91.6	95.8	99.7	106.3
99L	63.6	99.9	104.2	107.1	99.0	109.0
100L	59.6	57.4	65.7	64.8	68.1	83.2
126L	62.5	71.6	96.7	92.4	105.2	104.3
153L	57.7	93.8	98.9	98.4	96.9	103.5
154L	54.6	87.5	90.2	92.9	89.6	97.5
183L	61.8	98.3	103.6	107.3	77.1	111.8
197L	60.4	99.0	108.5	102.4	109.6	117.3
207L	62.6	96.2	123.9	111.0	122.3	137.5
209L	47.1	87.7	105.3	107.4	104.2	107.1

表 1-5-18 通标标准技术服务（上海）有限公司空白样品中浓度加标回收率数据

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
7	90.8	82.4	86.2	75.7	103.6	92.9
15	100.5	100.8	105.9	100.8	107.0	101.6
17	100.7	91.1	97.1	90.5	99.1	89.7
28	103.7	104.2	105.1	100.9	103.6	103.2

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
47	100.3	109.6	94.9	107.4	99.6	106.9
49	101.9	90.4	89.7	101.4	96.6	96.3
66	97.8	103.5	97.9	115.2	104.5	103.4
71	101.2	101.1	106.5	102.6	109.5	109.4
77	104.1	101.9	88.3	103.8	97.1	98.2
85	99.8	124.8	113.3	105.9	118.1	141.3
99	101.6	105.5	89.0	100.2	102.1	103.3
100	100.8	102.1	89.3	97.1	99.4	101.0
119	101.2	113.2	100.4	119.8	102.9	113.6
126	106.0	106.2	96.1	107.0	103.0	111.3
138	111.2	103.3	103.6	104.4	137.3	115.4
153	93.9	97.8	84.9	92.1	95.6	96.5
156	79.2	73.1	73.7	87.8	84.6	81.4
154	90.9	92.0	81.8	88.6	91.6	93.9
183	106.2	100.5	93.8	107.4	111.9	98.4
184	103.7	100.3	96.1	92.7	103.9	111.4
191	99.8	101.3	88.7	97.8	101.4	101.6
196	123.5	114.8	105.5	121.7	118.1	108.0
197	89.4	94.4	83.4	91.1	95.7	88.7
206	111.2	108.6	92.4	100.8	111.2	101.6
207	100.3	98.7	89.5	99.8	100.6	91.3
209	94.8	99.8	88.0	98.5	96.5	89.7

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
提取内标						
15L	70.1	63.4	68.8	67.6	61.6	44.1
28L	93.8	103.3	100.5	95.5	102.7	114.8
47L	100.2	125.5	115.1	97.4	98.0	120.8
99L	88.0	92.7	99.8	90.2	76.8	92.1
100L	83.0	86.1	85.3	71.1	80.3	89.1
126L	92.9	126.3	99.9	73.1	75.7	105.3
153L	72.2	87.3	77.2	70.3	65.8	79.0
154L	51.9	69.2	60.0	51.0	49.2	64.9
183L	110.0	88.4	93.0	82.2	104.1	103.6
197L	73.6	91.4	91.9	28.8	71.3	87.5
207L	91.4	92.3	95.9	90.8	88.4	87.1
209L	98.1	84.7	94.5	56.1	99.4	92.2

表 1-5-19 重庆市生态环境监测中心空白样品高浓度加标回收率数据

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
7	91.9	90.4	113	108	114	92.4
15	125	125	121	125	125	122
17	86.6	97.1	103	94.8	95.9	95.9
28	106	101	112	105	106	106
47	92.8	86.1	100	95.1	91.7	98.4
49	109	113	113	100	107	113

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
66	127	126	124	122	125	119
71	103	101	101	101	101	101
77	123	122	136	132	128	133
85	91.4	97.9	100	106	105	115
99	99.3	96.8	101	104	96.0	101
100	102	99.3	104	101	100	103
119	110	105	109	110	114	114
126	92.4	82.6	108	91.5	90.3	97.7
138	132	128	126	134	130	132
153	118	121	123	117	120	125
156	123	130	134	140	139	141
154	105	104	107	107	108	108
183	102	99.4	107	98.3	103	101
184	109	104	110	98.4	107	103
191	119	117	117	117	118	117
196	125	126	159	145	139	142
197	114	106	115	108	111	111
206	83.4	86.1	94.3	86.7	78.3	86.8
207	76.1	75.5	84.5	89.0	74.3	76.5
209	134	122	135	138	116	133
提取内标						
15L	17.0	30.1	37.4	58.7	35.8	50.6

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
28L	26.3	28.1	27.0	41.2	32.4	37.1
47L	61.1	68.7	60.1	83.5	65.8	75.3
99L	27.2	31.5	28.9	35.1	39.7	38.9
100L	65.8	70.6	86.7	75.4	76.2	75.8
126L	69.6	77.6	71.3	82.3	84.8	81.6
153L	73.2	84.1	78.3	91.2	90.0	85.7
154L	71.6	84.0	66.8	89.1	83.2	79.5
183L	37.3	47.6	46.6	68.0	57.3	63.6
197L	67.2	81.7	56.3	70.7	62.0	67.5
207L	76.1	94.0	77.8	105	82.2	103
209L	99.1	112	117	125	106	133

表 1-5-20 湖北省环境监测中心空白样品高浓度加标回收率数据

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
7	29.9	37.1	35.4	30.8	38.1	27.9
15	106	108	109	104	103	103
17	86.1	87.7	87.8	84.9	85.6	84.5
28	108	108	108	106	106	107
47	103	107	105	102	102	105
49	96.9	102	99.1	96.7	97.0	98.8
66	124	129	127	127	126	131
71	94.8	98.9	98.2	95.3	94.5	95.1

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
77	151	152	150	147	146	144
85	98.4	97.4	104	102	103	99.7
99	104	104	105	103	104	105
100	103	105	104	102	103	103
119	126	126	123	124	123	116
126	108	109	111	109	112	109
138	122	126	121	119	114	121
153	103	109	106	104	103	102
156	132	139	139	131	129	130
154	102	104	103	101	103	103
183	112	116	115	112	109	114
184	108	112	115	106	106	110
191	123	123	121	120	117	121
196	133	132	138	130	133	132
197	104	111	118	106	117	107
206	99.4	110	109	107	101	98.5
207	107	126	120	120	118	123
209	129	130	130	126	136	137
提取内标						
15L	53.8	41.3	32.8	47.0	44.8	51.4
28L	52.8	42.5	32.9	48.4	45.9	49.5
47L	69.2	54.8	42.7	63.7	61.2	63.0

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
99L	51.4	43.6	33.5	49.2	49.2	51.9
100L	41.3	34.9	26.9	40.3	40.6	42.7
126L	69.0	57.8	43.6	63.6	61.5	66.8
153L	69.3	53.9	43.3	64.4	63.2	64.8
154L	52.9	43.4	33.9	51.0	50.4	52.3
183L	50.0	37.8	29.6	45.1	41.8	42.5
197L	72.9	49.9	39.7	57.1	45.1	57.6
207L	92.5	64.8	57.5	77.1	79.4	87.6
209L	58.1	35.1	30.5	38.6	33.7	36.3

表 1-5-21 浙江省环境监测中心空白样品高浓度加标回收率数据

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
7	96.5	107	99	102	107	85.9
15	132	136	132	121	135	134
17	100	91.3	92.6	90.0	113	91.0
28	106	122	95.5	122	87.6	94.2
47	109	87.0	115	83.1	101	101
49	99.3	118	96.0	102	126	106
66	119	125	129	136	138	132
71	93.0	106	122	82.8	111	113
77	144	118	121	132	147	133
85	95.0	96.9	93.7	112	122	121
99	97.0	78.8	99.0	93.8	78.6	97.3
100	106	111	90.6	113	96.0	117
119	113	97.0	111	127	101	121
126	100	92.5	124	96.3	90.3	99.2

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
138	111	132	144	150	139	121
153	116	139	130	139	140	146
156	132	142	134	116	153	116
154	100	109	119	98.4	94.7	122
183	123	106	98.4	117	104	105
184	129	98.3	100	118	107	119
191	137	101	112	102	137	117
196	104	138	184	137	142	143
197	110	97.9	90.0	118	122	93.3
206	92.5	97.3	92.6	97.3	74.7	93.9
207	74.3	65.3	68.3	72.0	86.3	65.3
209	116	143	135	142	102	121
提取内标						
15L	14.6	24.4	30.7	58.7	39.7	42.0
28L	30.5	32.0	23.8	39.5	29.5	39.7
47L	48.9	64.6	51.1	66.8	67.1	65.5
99L	32.4	30.2	25.1	34.4	34.5	42.4
100L	60.5	67.1	90.2	82.9	91.4	76.6
126L	80.7	80.7	68.4	79.8	100	80.8
153L	79.1	99.2	92.4	83.9	74.7	103
154L	80.2	70.6	77.5	73.9	83.2	71.6
183L	40.7	46.7	52.2	78.2	63.6	56.6
197L	67.2	88.2	45.6	81.3	73.2	62.1
207L	70.0	94.0	93.4	94.5	71.5	98.9
209L	116	122	106	133	121	134

表 1-5-22 苏州市华测检测技术有限公司空白样品高浓度加标回收率数据

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
7	63.5	67.8	72.4	69.1	68.0	65.8
15	98.9	88.7	104.3	98.1	92.0	101.0

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
17	104.4	89.4	108.6	104.5	102.3	102.9
28	108.6	93.2	113.4	107.6	105.7	105.8
47	100.1	99.3	109.0	104.1	103.2	103.5
49	98.6	99.9	106.1	98.1	102.7	101.3
66	103.6	108.5	113.0	103.8	102.9	103.5
71	96.1	99.7	105.3	96.6	99.0	98.5
77	112.8	111.9	119.6	105.0	101.0	101.5
85	113.5	95.2	128.9	110.4	112.7	112.1
99	108.0	86.4	107.7	104.7	100.4	104.8
100	118.4	94.7	115.0	108.1	109.8	112.3
119	113.6	89.0	107.0	103.4	100.0	104.8
126	112.2	95.7	121.3	105.9	107.2	104.6
138	103.0	83.6	112.7	105.2	106.2	107.7
153	107.9	91.8	113.2	101.9	98.8	104.8
156	109.3	84.1	115.1	112.9	110.1	112.6
154	105.5	94.4	105.0	102.2	104.9	105.1
183	101.0	90.2	111.9	104.6	104.1	105.9
184	110.2	93.0	115.1	106.0	106.3	108.4
191	120.4	97.9	124.4	117.0	116.1	119.7
196	121.2	129.3	119.0	117.2	122.8	115.8
197	106.7	110.2	105.9	102.8	105.7	104.6
206	119.0	107.9	111.8	121.7	123.2	103.2

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
207	111.6	110.9	112.2	113.7	116.2	108.3
209	116.9	118.3	112.2	109.9	114.6	111.5
提取内标						
15L	95.6	40.8	78.5	98.5	92.1	90.4
28L	77.8	37.4	69	80.9	76.8	77.1
47L	112	45.3	93.6	110.9	103.4	104.8
99L	90.1	50.5	80.5	94.4	95.1	90.8
100L	64.9	43.8	64.7	77.8	70.5	67
126L	88.2	50.6	74.3	96.3	86	88
153L	109.7	57	91.6	107.8	98.1	99.2
154L	102.5	50.3	94.5	108.6	92.1	102.3
183L	88.5	40.1	76	93.3	81.3	84.1
197L	82.4	88.4	93.8	89	92.9	37.8
207L	97.6	102.6	108.9	93.7	94.5	48.6
209L	90.3	86.8	82.4	80.4	83.9	38.1

表 1-5-23 江苏微谱检测技术有限公司空白样品高浓度加标回收率数据

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
7	67.9	64.1	77.1	64.2	63.3	75.8
15	106.1	86.5	115.1	100.8	104.2	102.2
17	103.5	89.1	108.5	97.6	106.3	100.3
28	101.7	85.8	101.6	103.1	108.7	106.8

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
47	104.9	94.4	112.7	106.4	98.6	99.8
49	116.5	93.6	116.7	122.4	108.6	110.4
66	114.4	92.9	112.4	120.1	96.6	99.9
71	105.7	85.3	106.8	115.4	100.0	103.3
77	116.5	110.2	118.0	122.3	107.5	110.1
85	109.3	97.1	114.7	114.7	108.3	103.0
99	105.3	83.9	108.6	106.9	101.1	95.5
100	97.7	91.5	103.1	102.1	102.3	98.3
119	183.6	106.1	177.6	167.9	152.7	169.7
126	115.1	82.6	100.9	102.0	105.6	103.5
138	105.0	96.8	109.1	102.5	100.4	103.8
153	103.6	87.5	108.4	102.0	99.2	101.1
156	105.7	87.3	107.9	104.9	102.8	100.8
154	120.3	122.2	122.1	121.1	113.6	117.0
183	108.5	89.2	110.1	106.6	103.5	101.5
184	111.5	93.9	111.6	109.8	106.9	104.0
191	120.3	96.0	121.3	119.3	116.3	115.1
196	111.4	89.7	117.7	116.7	109.6	109.0
197	100.1	85.9	108.0	106.4	102.6	99.0
206	93.1	73.6	105.0	91.2	95.1	73.0
207	100.7	78.0	109.7	98.8	94.3	93.6
209	111.0	88.2	110.7	105.1	104.4	104.1

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
提取内标						
15L	70.6	31.7	64.5	78.8	32.7	69.9
28L	96.8	44.6	90.1	106.7	41.8	94.2
47L	89.7	46.9	84.0	92.6	44.3	96.8
99L	109.8	43.6	99.8	103.5	48.7	110.5
100L	62.9	37.0	59.3	65.8	33.4	65.7
126L	100.7	53.8	102.4	108.7	46.3	105.2
153L	99.4	46.7	89.3	102.7	45.2	100.9
154L	91.1	39.8	82.5	91.0	40.3	93.7
183L	104.5	48.6	96.3	111.8	47.5	115.1
197L	106.8	51.9	97.3	47.3	107.6	109.2
207L	108.5	62.0	94.6	47.3	106.1	134.8
209L	101.4	40.8	99.6	38.2	101.5	132.1

表 1-5-24 通标标准技术服务（上海）有限公司空白样品高浓度加标回收率数据

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
7	99.1	93.1	97.7	87.4	86.2	89.2
15	102.1	96.4	96.8	103.4	92.0	107.0
17	100.1	90.7	98.9	95.0	89.8	99.9
28	102.3	101.2	104.9	107.4	101.3	106.4
47	101.2	97.8	102.5	103.4	103.0	104.1
49	100.0	103.0	98.2	109.2	101.8	92.3

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
66	105.9	98.6	104.6	107.6	106.4	111.3
71	108.1	107.5	101.5	98.9	115.7	123.6
77	99.0	91.3	91.9	89.9	96.4	100.6
85	101.4	98.1	107.7	110.2	105.1	106.6
99	103.3	98.8	108.1	105.2	100.1	105.5
100	103.2	97.4	105.1	105.0	100.3	101.1
119	109.4	102.5	100.2	107.1	108.8	107.9
126	101.6	95.6	93.9	105.2	97.0	102.9
138	72.5	82.9	80.8	90.0	83.1	89.6
153	94.9	94.6	98.5	99.5	94.1	96.0
156	99.3	103.7	97.8	106.9	111.5	105.3
154	93.5	91.9	95.8	95.8	92.2	93.5
183	106.3	101.3	93.0	116.0	109.4	105.0
184	110.6	113.1	111.7	109.7	93.5	107.5
191	103.2	102.0	104.3	104.3	99.4	102.7
196	105.7	101.6	103.0	109.1	103.8	97.8
197	95.8	90.6	96.7	89.7	91.5	96.9
206	110.4	104.8	108.9	96.7	105.5	106.2
207	103.3	100.4	107.3	95.7	99.8	104.0
209	101.3	100.6	103.8	109.8	105.0	106.8
提取内标						
15L	63.7	56.2	65.1	49.7	48.1	56.0
28L	100.2	102.6	103.8	114.8	95.3	101.1

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
47L	98.6	85.1	99.1	101.4	90.6	96.2
99L	76.5	61.5	65.4	62.7	62.9	67.4
100L	78.2	65.3	67.3	68.7	63.7	74.9
126L	81.5	53.2	64.4	58.4	57.9	73.4
153L	66.6	68.3	74.0	68.6	61.0	65.0
154L	46.1	50.1	57.0	52.2	47.3	52.8
183L	94.0	94.1	91.7	120.1	116.8	114.7
197L	92.3	90.4	99.9	53.7	64.8	74.6
207L	92.5	93.1	96.9	94.3	89.9	89.0
209L	95.6	88.0	95.8	91.4	108.5	103.2

表 1-5-25 重庆市生态环境监测中心实际样品背景值回收率数据

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
7	/	/	/	/	/	/
15	/	/	/	/	/	/
17	/	/	/	/	/	/
28	/	/	/	/	/	/
47	/	/	/	/	/	/
49	/	/	/	/	/	/
66	/	/	/	/	/	/
71	/	/	/	/	/	/
77	/	/	/	/	/	/

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
85	/	/	/	/	/	/
99	/	/	/	/	/	/
100	/	/	/	/	/	/
119	/	/	/	/	/	/
126	/	/	/	/	/	/
138	/	/	/	/	/	/
153	/	/	/	/	/	/
156	/	/	/	/	/	/
154	/	/	/	/	/	/
183	/	/	/	/	/	/
184	/	/	/	/	/	/
191	/	/	/	/	/	/
196	/	/	/	/	/	/
197	/	/	/	/	/	/
206	/	/	/	/	/	/
207	/	/	/	/	/	/
209	/	/	/	/	/	/
提取内标						
15L	61.8	62.7	54.8	56.2	61.8	40.2
28L	46.5	60.6	63.1	43.4	53.8	27.0
47L	96.6	64.4	78.1	107	101	82.9
99L	110	110	107	110	94.2	103

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
100L	101	100	103	100	92.0	95.0
126L	86.0	80.7	88.9	94.8	83.8	74.0
153L	89.3	86.7	83.2	83.8	84.7	94.2
154L	97.5	99.7	95.9	102	95.4	92.2
183L	66.5	56.4	53.5	47.9	50.8	45.8
197L	60.7	46.1	39.9	45.6	50.3	61.9
207L	84.8	75.1	107	86.4	94.5	106
209L	87.1	69.0	62.3	41.8	31.7	50.4

表 1-5-26 湖北省环境监测中心实际样品背景值回收率数据

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
7	/	/	/	/	/	/
15	/	/	/	/	/	/
17	/	/	/	/	/	/
28	/	/	/	/	/	/
47	/	/	/	/	/	/
49	/	/	/	/	/	/
66	/	/	/	/	/	/
71	/	/	/	/	/	/
77	/	/	/	/	/	/
85	/	/	/	/	/	/
99	/	/	/	/	/	/

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
100	/	/	/	/	/	/
119	/	/	/	/	/	/
126	/	/	/	/	/	/
138	/	/	/	/	/	/
153	/	/	/	/	/	/
156	/	/	/	/	/	/
154	/	/	/	/	/	/
183	/	/	/	/	/	/
184	/	/	/	/	/	/
191	/	/	/	/	/	/
196	/	/	/	/	/	/
197	/	/	/	/	/	/
206	/	/	/	/	/	/
207	/	/	/	/	/	/
209	/	/	/	/	/	/
提取内标						
15L	54.7	50.8	52.1	54.0	52.9	60.9
28L	52.6	58.0	51.5	58.0	57.8	65.3
47L	71.2	70.9	62.4	75.2	72.6	80.1
99L	40.1	38.5	37.6	51.5	47.6	57.2
100L	35.9	34.4	34.9	48.0	45.0	51.9
126L	44.2	41.6	38.1	54.7	54.1	59.8

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
153L	68.9	63.9	60.1	73.2	69.6	80.4
154L	56.1	52.5	51.1	66.4	62.4	71.4
183L	85.2	82.1	73.5	87.0	84.5	95.1
197L	94.7	95.0	82.9	86.6	84.0	100
207L	78.3	69.7	66.5	81.3	80.2	90.2
209L	72.1	95.8	71.1	75.0	71.4	97.5

表 1-5-27 浙江省环境监测中心实际样品背景值回收率数据

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
7	/	/	/	/	/	/
15	/	/	/	/	/	/
17	/	/	/	/	/	/
28	/	/	/	/	/	/
47	/	/	/	/	/	/
49	/	/	/	/	/	/
66	/	/	/	/	/	/
71	/	/	/	/	/	/
77	/	/	/	/	/	/
85	/	/	/	/	/	/
99	/	/	/	/	/	/
100	/	/	/	/	/	/
119	/	/	/	/	/	/

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
126	/	/	/	/	/	/
138	/	/	/	/	/	/
153	/	/	/	/	/	/
156	/	/	/	/	/	/
154	/	/	/	/	/	/
183	/	/	/	/	/	/
184	/	/	/	/	/	/
191	/	/	/	/	/	/
196	/	/	/	/	/	/
197	/	/	/	/	/	/
206	/	/	/	/	/	/
207	/	/	/	/	/	/
209	/	/	/	/	/	/
提取内标						
15L	70.9	62.3	58.7	72.3	67.8	78.1
28L	77.3	83.8	75.8	89.0	75.7	89.8
47L	76.9	77.9	72.0	84.3	77.0	88.5
99L	66.9	51.0	45.6	57.0	67.2	71.8
100L	67.6	49.4	47.6	55.7	66.2	73.3
126L	57.7	47.2	44.2	57.8	59.7	67.4
153L	76.3	59.5	58.3	72.3	73.7	84.5
154L	76.2	59.1	56.0	69.5	73.9	83.2

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
183L	74.4	76.9	70.0	78.8	77.0	80.5
197L	92.4	96.6	88.3	94.0	87.8	98.8
207L	71.7	69.7	64.9	84.3	80.0	96.4
209L	69.8	91.6	70.9	87.8	75.1	91.6

表 1-5-28 苏州市华测检测技术有限公司实际样品背景值回收率数据

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
7	/	/	/	/	/	/
15	/	/	/	/	/	/
17	/	/	/	/	/	/
28	/	/	/	/	/	/
47	/	/	/	/	/	/
49	/	/	/	/	/	/
66	/	/	/	/	/	/
71	/	/	/	/	/	/
77	/	/	/	/	/	/
85	/	/	/	/	/	/
99	/	/	/	/	/	/
100	/	/	/	/	/	/
119	/	/	/	/	/	/
126	/	/	/	/	/	/
138	/	/	/	/	/	/

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
153	/	/	/	/	/	/
156	/	/	/	/	/	/
154	/	/	/	/	/	/
183	/	/	/	/	/	/
184	/	/	/	/	/	/
191	/	/	/	/	/	/
196	/	/	/	/	/	/
197	/	/	/	/	/	/
206	/	/	/	/	/	/
207	/	/	/	/	/	/
209	/	/	/	/	/	/
提取内标						
15L	58.3	55.5	50.9	59.2	56.5	66.4
28L	80.5	92.0	78.7	80.1	76.4	90.3
47L	62.6	34.2	29.8	33.2	24.9	73.4
99L	72.1	68.3	61.8	82.4	71.2	88.1
100L	68.7	58.2	49.4	67.0	56.2	80.6
126L	47.9	36.2	33.5	48.2	37.4	57.0
153L	74.3	70.2	65.5	77.1	76.8	87.7
154L	64.5	60.7	55.8	73.2	66.1	79.8
183L	94.2	99.7	86.4	98.1	88.0	102.1
197L	107.9	58.2	93.5	106.7	52.3	63.4

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
207L	106.6	108.5	78.1	99.2	106.7	122.0
209L	32.1	45.3	25.9	31.4	29.6	35.5

表 1-5-29 江苏微谱检测技术有限公司实际样品背景值回收率数据

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
7	/	/	/	/	/	/
15	/	/	/	/	/	/
17	/	/	/	/	/	/
28	/	/	/	/	/	/
47	/	/	/	/	/	/
49	/	/	/	/	/	/
66	/	/	/	/	/	/
71	/	/	/	/	/	/
77	/	/	/	/	/	/
85	/	/	/	/	/	/
99	/	/	/	/	/	/
100	/	/	/	/	/	/
119	/	/	/	/	/	/
126	/	/	/	/	/	/
138	/	/	/	/	/	/
153	/	/	/	/	/	/
156	/	/	/	/	/	/

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
154	/	/	/	/	/	/
183	/	/	/	/	/	/
184	/	/	/	/	/	/
191	/	/	/	/	/	/
196	/	/	/	/	/	/
197	/	/	/	/	/	/
206	/	/	/	/	/	/
207	/	/	/	/	/	/
209	/	/	/	/	/	/
提取内标						
15L	59.3	53.6	47.5	55.9	56.1	34.6
28L	88.7	107.4	68.7	76.9	87.3	96.1
47L	56.3	33.6	29.1	66.9	53.9	73.1
99L	84.9	69.1	54.4	76.0	76.2	90.0
100L	75.1	56.9	47.2	58.6	72.2	76.7
126L	49.6	29.9	28.2	42.7	41.0	54.1
153L	75.5	71.2	66.9	81.5	80.1	82.0
154L	71.8	58.2	56.6	70.3	68.2	76.8
183L	86.4	97.8	70.4	82.9	96.0	109.4
197L	53.3	57.7	113.2	62.7	52.6	60.2
207L	128.1	83.6	92.3	88.8	128.9	116.2
209L	24.9	25.5	25.3	25.9	32.3	27.2

表 1-5-30 通标标准技术服务（上海）有限公司实际样品背景值回收率数据

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
7	/	/	/	/	/	/
15	/	/	/	/	/	/
17	/	/	/	/	/	/
28	/	/	/	/	/	/
47	/	/	/	/	/	/
49	/	/	/	/	/	/
66	/	/	/	/	/	/
71	/	/	/	/	/	/
77	/	/	/	/	/	/
85	/	/	/	/	/	/
99	/	/	/	/	/	/
100	/	/	/	/	/	/
119	/	/	/	/	/	/
126	/	/	/	/	/	/
138	/	/	/	/	/	/
153	/	/	/	/	/	/
154	/	/	/	/	/	/
156	/	/	/	/	/	/
183	/	/	/	/	/	/
184	/	/	/	/	/	/

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
191	/	/	/	/	/	/
196	/	/	/	/	/	/
197	/	/	/	/	/	/
206	/	/	/	/	/	/
207	/	/	/	/	/	/
209	/	/	/	/	/	/
提取内标						
15L	55.5	50.7	53.6	59.6	55.8	62.4
28L	68.5	70.8	63.7	72.3	70.3	76.0
47L	77.8	50.8	73.3	83.6	79.9	89.0
99L	75.7	67.1	75.1	82.7	79.0	89.2
100L	60.3	45.1	68.0	67.1	63.0	79.3
126L	61.3	20.0	72.6	67.8	61.1	84.4
153L	76.6	74.6	73.3	82.9	79.1	88.9
154L	70.5	68.0	70.5	77.4	72.2	81.9
183L	78.4	82.8	71.9	80.5	82.2	78.1
197L	100.1	82.5	125.3	102.0	94.1	114.0
207L	86.4	80.3	81.6	90.5	84.1	94.6
209L	27.9	106.2	62.6	91.7	91.5	93.4

表 1-5-31 重庆市生态环境监测中心实际样品加标回收率数据

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
7	35.4	5.76	19.8	17.3	20.7	25.6
15	109	90.4	98.4	114	112	116
17	92.1	72.9	83.8	104	91.4	99.5
28	97.7	89.5	100	116	85.0	100
47	95.5	117	105	107	99.4	118
49	75.6	146	145	95.1	87.3	96.0
66	71.3	127	146	88.0	78.1	88.5
71	76.7	125	136	91.3	86.5	97.6
77	71.3	126	146	92.1	84.8	95.0
85	91.1	75.9	103	98.4	90.2	109.7
99	87.2	68.3	89.4	107	93	102
100	104	70.9	94.6	104	100.0	93.1
119	115	89.3	88.9	126	102	130
126	98.8	67.1	68.5	77.2	88.3	90.5
138	76.6	96.5	84.1	97.4	99.5	97.4
153	93.9	100	108	111	104	102
156	78.9	72.7	88.3	84.0	87.9	85.3
154	92.8	93.1	99.3	109	101	109.2
183	93.3	92.9	104	105	92.3	98.1
184	105	113	111	103	99.1	123
191	84.6	90.1	91.8	94.0	82.6	81.3
196	83.0	71.7	74.9	91.4	84.2	89.5

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
197	90.5	81.6	85.2	96.9	93.7	99.2
206	82.0	88.6	113	127	158	118
207	96.3	81.6	67.4	83.2	93.1	132
209	83.3	113	122	156	111	95.6
提取内标						
15L	38.0	61.6	44.3	36.1	50.1	44.4
28L	46.9	61.1	31.7	65.9	58.2	48.9
47L	73.2	62.9	48.9	91.8	101	77.5
99L	78.8	105	78.8	103	99.3	81.9
100 L	67.5	87.7	95.8	91.5	89.9	66.0
126 L	70.5	87.1	51.7	104	95.7	57.2
153L	59.1	93.3	72.9	76.5	73.5	68.7
154L	62.9	93.9	73.2	74.7	80.4	78.7
183L	47.6	58.1	58.6	61.2	62.5	46.3
197L	32.3	57.9	71.8	38.2	40.2	37.2
207L	79.4	128	122	72.1	82.7	73.4
209L	46.8	82.8	94.7	65.4	67.4	102

表 1-5-32 湖北省环境监测中心实际样品加标回收率数据

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
7	30.2	5.6	12.1	13.2	17.8	21.3
15	104	93.3	97.7	113	98.6	112

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
17	98.7	87.1	103	101	92.5	97.9
28	100	98.9	110	105	101	103
47	101	94.7	97.0	103	98.3	107
49	100	77.1	80.7	112	101	105
66	108	112	116	113	108	115
71	69.2	46.3	52.3	65.5	64.2	68.4
77	123	151	157	119	121	127
85	69.0	82.9	92.3	68.2	66.2	70.0
99	91.0	87.9	102	104	94.4	102
100	91.3	82.3	91.6	99.3	91.0	98.1
119	109	97.9	106	117	107	117
126	89.2	82.5	106	96.8	93.7	97.4
138	105	144	156	123	105	114
153	99.0	100	105	107	98.4	106
156	125	159	169	138	120	129
154	95.7	91.7	102	102	96.0	101
183	98.6	100	95.4	107	101	100
184	103	83.1	91.0	111	104	103
191	117	91.1	96.3	123	111	120
196	115	109	110	126	110	120
197	103	95.4	102	109	100	110
206	117	133	138	113	115	121

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
207	111	117	122	107	104	110
209	110	124	101	135	133	133
提取内标						
15L	33.4	18.1	17.6	50.9	48.0	40.2
28L	36.8	22.5	22.4	60.6	55.6	46.2
47L	45.2	59.5	49.5	66.4	64.7	57.5
99L	33.6	36.9	32.5	45.0	51.9	40.9
100L	31.0	36.3	31.6	41.0	47.7	37.5
126L	36.7	36.9	29.0	45.8	55.0	43.0
153L	46.0	46.0	37.6	60.9	66.5	58.3
154L	41.8	41.3	33.2	54.5	61.3	52.7
183L	52.4	90.6	73.7	77.0	76.0	71.7
197L	54.2	91.1	77.2	79.5	84.6	63.9
207L	46.8	70.1	49.0	72.7	66.7	61.4
209L	46.6	99.4	92.8	65.9	71.1	63.6

表 1-5-33 浙江省环境监测中心实际样品加标回收率数据

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
7	31.8	12.8	17.7	15.0	20.1	22.3
15	112	106	115	121	113	120
17	101	104	105	104	98.4	106

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
28	99	105	107	105	98.0	108
47	101	103	108	103	97.1	105
49	112	106	98	125	112	118
66	107	122	130	115	106	114
71	59.6	59.2	61.0	54.6	53.3	52.7
77	101	132	150	116	104	111
85	59.7	81.2	76.1	55.1	51.8	60.6
99	96.3	103	101	103	94.5	105
100	90.4	87.0	88.9	96.6	88.0	97.8
119	102	104	102	108	98.6	110
126	88.3	105	94.8	96.8	88.7	98.0
138	100	147	156	116	103	114
153	103	109	118	112	101	113
156	100	145	155	106	98.4	109
154	103	106	107	109	104	110
183	104	94.6	80.5	93.0	95.9	102
184	116	88.0	78.9	99.2	104	112
191	113	91.1	75.7	96.9	101	107
196	111	117	94.7	119	109	118
197	101	107	108	110	102	110
206	106	107	118	116	102	117
207	98.6	122	118	110	98.3	109

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
209	109	127	113	136	121	122
提取内标						
15L	40.6	14.3	16.6	52.7	58.7	52.2
28L	45.9	19.2	26.2	70.3	74.2	61.6
47L	48.9	42.8	54.2	70.3	72.3	62.8
99L	44.1	34.9	49.3	56.9	63.5	57.1
100L	42.9	37.0	50.7	56.6	63.1	56.7
126L	41.7	31.3	45.0	57.1	61.1	51.6
153L	48.6	31.7	38.9	65.1	69.2	59.3
154L	47.6	32.4	40.0	61.9	64.4	60.2
183L	44.7	61.6	101	81.6	74.2	62.5
197L	49.5	50	82.3	69.9	66.1	57.4
207L	49.7	46.5	65.1	66.1	72.3	60.4
209L	45.7	81.6	107	69.8	68.8	56.6

表 1-5-34 苏州市华测检测技术有限公司实际样品加标回收率数据

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
7	28.3	7.4	13.1	13.7	21.0	22.8
15	104.7	85.3	91.0	113.3	106.5	119.5
17	108.7	83.0	70.5	106.3	95.0	107.4
28	108.0	105.0	85.6	105.3	117.2	118.8

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
47	45.1	100.6	102.2	115.5	105.5	129.3
49	134.6	82.5	96.4	174.5	125.4	177.8
66	103.2	137.0	134.4	123.3	112.8	136.7
71	116.2	110.3	93.3	82.8	111.9	154.0
77	124.1	173.0	187.5	150.4	126.5	165.8
85	110.2	78.3	83.7	118.6	106.5	118.7
99	102.5	96.1	105.4	110.1	109.4	113.6
100	95.7	77.8	83.3	121.2	99.8	102.8
119	127.7	150.1	195.9	142.4	127.9	146.0
126	125.9	121.6	148.0	124.5	112.4	128.7
138	111.4	115.1	134.0	105.4	99.4	123.6
153	112.2	100.6	111.2	117.9	104.1	117.8
156	113.7	100.5	109.5	115.3	110.0	119.3
154	119.1	151.2	144.1	127.6	113.0	125.4
183	103.5	93.1	112.4	105.6	104.0	112.4
184	103.2	90.7	103.1	103.3	105.2	118.4
191	109.6	79.0	93.3	109.4	107.9	118.7
196	106.6	84.2	92.3	121.0	109.4	118.7
197	102.4	82.5	101.7	128.0	111.7	125.0
206	92.4	81.4	80.2	107.6	87.8	91.2
207	113.7	92.6	86.8	107.2	103.7	116.6
209	126.4	163.0	111.6	122.8	97.6	117.5

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
提取内标						
15L	41.5	22.2	16.3	49.9	54.4	48.2
28L	52.4	19.9	15.3	68.7	66.5	60.3
47L	51.6	52.5	43.2	54.9	60.5	47.4
99L	56.9	51.5	37.4	71.3	74	64.2
100L	47.5	40.6	26.7	57.9	64.4	53.6
126L	36.3	61	38.6	43.8	49.3	39.3
153L	48.9	68.3	50.9	70.3	72.6	64.9
154L	46.2	45.9	33.5	62.8	65.2	58.9
183L	62.5	106.3	73.4	90.7	83.5	75.3
197L	69.6	85.2	78.2	46.3	77.4	43.5
207L	79.1	94.9	73.3	82.8	85.7	82.3
209L	21.2	49.7	30.5	24.0	24.5	23.8

表 1-5-35 江苏微谱检测技术有限公司实际样品加标回收率数据

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
7	32.4	7.5	10.6	11.9	17.2	18.3
15	92.2	107.9	90.1	106.2	102.4	115.0
17	100.5	79.6	63.0	92.6	94.6	112.1
28	102.8	103.9	102.1	121.4	114.1	113.3
47	57.2	102.4	89.9	40.2	93.7	118.5
49	151.9	57.1	76.2	96.0	133.9	158.2

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
66	112.1	151.6	129.9	70.7	117.2	134.3
71	124.6	93.1	106.4	97.8	111.1	77.4
77	125.3	199.7	182.0	75.9	127.1	148.9
85	105.5	82.6	75.1	122.2	114.1	122.9
99	103.9	100.1	95.0	120.8	111.8	111.8
100	97.4	76.4	88.7	108.4	101.9	113.7
119	121.3	157.7	189.6	138.1	120.5	146.1
126	117.5	80.8	128.5	116.3	125.6	128.8
138	108.5	114.3	133.2	115.7	101.2	122.4
153	111.9	103.0	114.1	112.4	104.0	115.1
156	112.4	91.3	104.4	114.1	107.7	114.1
154	125.1	137.6	151.8	132.4	115.3	133.6
183	99.6	82.9	92.4	90.8	103.2	112.1
184	102.5	89.0	98.5	90.2	104.7	112.0
191	107.0	77.1	90.7	97.2	105.2	119.5
196	92.2	91.3	104.7	112.7	97.8	114.5
197	99.5	96.9	99.5	117.2	104.5	119.6
206	87.8	62.4	64.5	74.2	72.0	97.3
207	92.1	97.4	112.2	111.8	102.4	106.8
209	109.5	100.4	108.4	120.5	108.0	134.9
提取内标						
15L	38.6	20.6	16.8	51.2	53.8	49.3

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
28L	55.1	19.8	15.1	75	74.3	64.4
47L	47.4	52.8	45.7	107.3	65.7	52.2
99L	57.9	52.1	38	70.4	74.8	63.3
100L	46.3	43.8	27.3	61.3	67.9	51.3
126L	36.8	82.3	47.5	42.8	52.4	38.5
153L	50.1	72.7	52	71.3	73.7	61.6
154L	45.6	48.2	35.4	61.9	64.1	54.2
183L	63.5	110.8	80.3	109.5	88.0	79.7
197L	73.9	81.0	79.9	77.2	103.0	46.9
207L	68.4	106.1	99.3	104.0	104.2	87.3
209L	20.7	51.4	53.6	25.5	27.5	22.0

表 1-5-36 通标标准技术服务（上海）有限公司实际样品加标回收率数据

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
7	34.5	3.7	11.4	15.4	20.7	23.2
15	108.0	94.4	99.9	112.6	102.2	112.0
17	98.4	82.3	86.0	100.1	93.1	104.0
28	100.4	98.8	97.4	107.7	99.6	110.0
47	96.0	90.3	101.5	104.2	97.6	103.0
49	103.5	84.3	97.7	111.7	99.9	105.0
66	102.2	116.9	137.7	112.3	101.4	112.0

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
71	99.5	90.0	98.1	108.2	94.4	104.4
77	108.6	155.8	154.3	120.0	107.9	119.0
85	109.0	82.4	82.8	118.5	102.3	116.3
99	103.4	96.8	104.3	110.9	95.0	108.0
100	98.9	89.6	90.7	98.4	96.0	103.0
119	111.6	163.9	172.6	135.5	116.1	136.0
126	104.5	79.4	79.8	109.0	104.5	111.3
138	105.0	114.6	109.9	112.5	98.5	113.0
153	102.3	89.5	100.2	109.5	97.0	108.0
156	111.1	175.1	174.1	119.1	105.0	123.0
154	103.6	100.1	106.7	109.5	99.9	108.0
183	103.1	93.5	96.2	108.9	99.5	108.0
184	112.1	83.3	81.6	114.6	108.7	114.0
191	104.3	112.9	104.1	109.3	104.5	107.0
196	94.2	119.2	140.4	103.4	100.2	106.0
197	97.1	95.9	111.3	104.2	95.3	105.0
206	91.5	111.2	112.2	102.3	90.8	103.0
207	98.9	129.9	137.7	107.9	100.0	106.0
209	126.9	84.8	67.2	114.4	112.7	111.0
提取内标						
15L	34.1	21.9	18.4	44.8	51.4	43.5
28L	42.6	28.9	25.4	59.6	62.4	53.0

化合物名称	回收率 (%)					
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
47L	51.7	64.1	51.5	68.7	71.7	62.7
99L	52.4	55.5	43.7	68.9	73.3	64.2
153L	47.9	37.5	32.4	57.2	62.6	52.0
154L	50.9	27.0	24.7	59.7	65.3	56.6
183L	50.2	61.4	55.6	67.1	72.3	60.9
197L	85.2	149.5	150.7	93.9	103.6	84.1
207L	58.1	95.6	77.3	75.8	80.0	68.6
209L	47.5	49.6	28.7	75.4	70.1	64.0

2. 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限数据汇总

对验证实验室测定的方法检出限及测定下限数据进行分析，结果统计见表 2-1-1。验证单位和编制组的方法检出限和测定下限比较见表 2-1-2。

结论：取编制单位及验证实验室测得结果的最大值，作为本标准的方法检出限，最终确定值见表 2-1-2。可见，BDE209 的方法检出限和测定下限分别为 9 pg/m³ 和 36 pg/m³；其余多溴二苯醚的检出限和测定下限分别在 0.01 pg/m³~0.4 pg/m³ 之间和 0.04 pg/m³~1.6 pg/m³ 之间。

表 2-1-1 方法检出限及测定下限汇总表

化合物名称		测定值(pg/m ³)						最大值 (pg/m ³)
		重庆市站	湖北省站	浙江省站	苏州华测	江苏微谱	上海 SGS	
7	检出限	0.003	0.007	0.006	0.01	0.008	0.05	0.05
	测定下限	0.01	0.026	0.025	0.04	0.033	0.18	0.18
15	检出限	0.002	0.03	0.004	0.01	0.01	0.2	0.2
	测定下限	0.01	0.12	0.017	0.04	0.04	0.9	0.9

化合物名称		测定值(pg/m ³)						最大值 (pg/m ³)
		重庆市站	湖北省站	浙江省站	苏州华测	江苏微谱	上海 SGS	
17	检出限	0.002	0.01	0.003	0.01	0.003	0.006	0.01
	测定下限	0.006	0.06	0.011	0.04	0.010	0.025	0.058
28	检出限	0.004	0.04	0.005	0.01	0.003	0.01	0.04
	测定下限	0.016	0.15	0.019	0.05	0.013	0.04	0.15
47	检出限	0.08	0.08	0.06	0.02	0.008	0.09	0.09
	测定下限	0.34	0.30	0.25	0.08	0.030	0.36	0.36
49	检出限	0.003	0.04	0.009	0.02	0.002	0.005	0.04
	测定下限	0.014	0.18	0.038	0.06	0.008	0.020	0.18
66	检出限	0.004	0.05	0.003	0.03	0.002	0.005	0.05
	测定下限	0.015	0.20	0.013	0.12	0.009	0.021	0.2
71	检出限	0.001	0.002	0.002	0.03	0.003	0.001	0.03
	测定下限	0.005	0.009	0.008	0.08	0.014	0.004	0.08
77	检出限	0.001	0.01	0.002	0.04	0.003	0.002	0.04
	测定下限	0.004	0.04	0.009	0.14	0.013	0.006	0.14
85	检出限	0.005	0.02	0.02	0.03	0.007	0.005	0.03
	测定下限	0.02	0.06	0.08	0.12	0.028	0.021	0.12
99	检出限	0.05	0.08	0.2	0.03	0.004	0.03	0.2
	测定下限	0.2	0.33	0.6	0.11	0.018	0.10	0.6
100	检出限	0.02	0.03	0.02	0.03	0.005	0.007	0.03
	测定下限	0.07	0.10	0.08	0.10	0.019	0.029	0.1
119	检出限	0.003	0.02	0.005	0.03	0.005	0.003	0.03
	测定下限	0.011	0.07	0.02	0.12	0.020	0.011	0.12

化合物名称		测定值(pg/m ³)						最大值 (pg/m ³)
		重庆市站	湖北省站	浙江省站	苏州华测	江苏微谱	上海 SGS	
126	检出限	0.01	0.02	0.02	0.08	0.01	0.01	0.08
	测定下限	0.04	0.07	0.08	0.30	0.05	0.06	0.3
138	检出限	0.001	0.02	0.005	0.05	0.02	0.002	0.05
	测定下限	0.005	0.08	0.019	0.19	0.09	0.009	0.19
153	检出限	0.02	0.03	0.05	0.05	0.01	0.005	0.05
	测定下限	0.07	0.14	0.19	0.22	0.04	0.019	0.22
156	检出限	0.002	0.001	0.005	0.03	0.007	0.001	0.03
	测定下限	0.008	0.004	0.021	0.13	0.029	0.005	0.13
154	检出限	0.004	0.05	0.02	0.05	0.04	0.004	0.05
	测定下限	0.015	0.19	0.07	0.21	0.15	0.015	0.21
183	检出限	0.005	0.02	0.01	0.03	0.03	0.005	0.03
	测定下限	0.019	0.07	0.05	0.12	0.10	0.019	0.12
184	检出限	0.002	0.001	0.004	0.04	0.03	0.005	0.04
	测定下限	0.009	0.005	0.014	0.14	0.13	0.019	0.14
191	检出限	0.002	0.001	0.004	0.02	0.03	0.005	0.03
	测定下限	0.007	0.006	0.015	0.06	0.13	0.019	0.13
196	检出限	0.03	0.02	0.05	0.03	0.005	0.03	0.05
	测定下限	0.12	0.07	0.20	0.12	0.020	0.14	0.2
197	检出限	0.03	0.02	0.03	0.03	0.007	0.01	0.03
	测定下限	0.13	0.09	0.13	0.11	0.026	0.06	0.13
206	检出限	0.07	0.02	0.4	0.09	0.06	0.02	0.4
	测定下限	0.28	0.07	1.6	0.37	0.25	0.07	1.6

化合物名称		测定值(pg/m ³)						最大值 (pg/m ³)
		重庆市站	湖北省站	浙江省站	苏州华测	江苏微谱	上海 SGS	
207	检出限	0.09	0.09	0.2	0.07	0.08	0.02	0.2
	测定下限	0.36	0.37	0.8	0.28	0.33	0.06	0.8
209	检出限	0.7	1	9	0.2	0.05	0.2	9
	测定下限	2.8	4	34	0.8	0.19	0.9	34

表 2-1-2 方法检出限及测定下限比较及确定值

化合物名称	方法检出限 (pg/m ³)			测定下限 (pg/m ³)		
	验证单位最大值	编制组	确定值	验证单位最大值	编制组	确定值
7	0.05	0.008	0.05	0.18	0.024	0.20
15	0.2	0.04	0.2	0.9	0.16	0.8
17	0.01	0.01	0.01	0.06	0.04	0.04
28	0.04	0.04	0.04	0.15	0.20	0.16
47	0.09	0.08	0.09	0.36	0.32	0.36
49	0.04	0.01	0.04	0.18	0.04	0.16
66	0.05	0.007	0.05	0.20	0.028	0.20
71	0.03	0.001	0.03	0.08	0.004	0.12
77	0.04	0.001	0.04	0.14	0.004	0.12
85	0.03	0.005	0.03	0.12	0.020	0.12
99	0.2	0.07	0.2	0.6	0.28	0.8
100	0.03	0.01	0.03	0.10	0.04	0.12
119	0.03	0.001	0.03	0.12	0.004	0.12
126	0.08	0.003	0.08	0.30	0.012	0.32
138	0.05	0.002	0.05	0.19	0.008	0.20

化合物名称	方法检出限 (pg/m ³)			测定下限 (pg/m ³)		
	验证单位最大值	编制组	确定值	验证单位最大值	编制组	确定值
153	0.05	0.009	0.05	0.22	0.036	0.20
156	0.03	0.002	0.03	0.13	0.008	0.12
154	0.05	0.007	0.05	0.21	0.028	0.20
183	0.03	0.006	0.03	0.12	0.024	0.12
184	0.04	0.003	0.04	0.14	0.012	0.16
191	0.03	0.005	0.03	0.13	0.020	0.12
196	0.05	0.01	0.05	0.20	0.04	0.20
197	0.03	0.01	0.03	0.13	0.04	0.12
206	0.4	0.04	0.4	1.6	0.20	1.6
207	0.2	0.06	0.2	0.8	0.24	0.8
209	9	0.9	9	34	3.6	36

2.2 方法精密度数据汇总

2.2.1 空白样品加标

对验证实验室测定的空白样品加标得到的精密度数据进行分析，结果统计见表 2-2-1~表 2-2-3。

结论：6 个实验室分别对 3 个不同浓度的多溴二苯醚空白样品加标进行了 6 次平行测定，各分析物添加浓度见编制说明表 5-23。实验室内相对标准偏差分别为 0.91%~22%、1.0%~21%、0.54%~18%；实验室间相对标准偏差分别为 2.8%~23%、3.6%~24%、2.0%~34%；重复性限分别为 0.10 pg/m³~1 pg/m³、0.61 pg/m³~5 pg/m³、1.2 pg/m³~9 pg/m³；再现性限分别为 0.12 pg/m³~2 pg/m³、0.8 pg/m³~13 pg/m³、1.3 pg/m³~19 pg/m³。

表 2-2-1 空白样品低浓度加标精密度测试数据汇总表

化合物名称		重庆市站	湖北省站	浙江省站	华测	江苏微谱	上海 SGS
7	平均值(pg/m ³)	0.505	0.311	0.525	0.48	0.519	0.67
	标准偏差(pg/m ³)	0.0355	0.0471	0.0437	0.058	0.0509	0.087
	相对标准偏差 (%)	7.0	15	8.3	12	9.8	13
	实验室间平均值(pg/m ³)	0.50					
	实验室间标准偏差(pg/m ³)	0.115					

化合物名称		重庆市站	湖北省站	浙江省站	华测	江苏微谱	上海 SGS
	实验室间相对标准偏差 (%)	23					
	重复性限 $r(\text{pg}/\text{m}^3)$	0.16					
	再现性限 $R(\text{pg}/\text{m}^3)$	0.35					
15	平均值(pg/m^3)	0.861	0.77	0.897	0.72	0.75	0.8
	标准偏差(pg/m^3)	0.0266	0.016	0.1553	0.059	0.029	0.05
	相对标准偏差 (%)	3.1	2.1	17	8.3	3.9	6.7
	实验室间平均值(pg/m^3)	0.8					
	实验室间标准偏差(pg/m^3)	0.07					
	实验室间相对标准偏差 (%)	8.7					
	重复性限 $r(\text{pg}/\text{m}^3)$	0.2					
	再现性限 $R(\text{pg}/\text{m}^3)$	0.3					
17	平均值(pg/m^3)	0.559	0.61	0.500	0.70	0.775	0.693
	标准偏差(pg/m^3)	0.0586	0.007	0.0817	0.032	0.0581	0.039
	相对标准偏差 (%)	10	1.1	16	4.6	7.5	5.7
	实验室间平均值(pg/m^3)	0.64					
	实验室间标准偏差(pg/m^3)	0.102					
	实验室间相对标准偏差 (%)	16					
	重复性限 $r(\text{pg}/\text{m}^3)$	0.14					
	再现性限 $R(\text{pg}/\text{m}^3)$	0.31					
28	平均值(pg/m^3)	0.75	0.76	0.691	0.74	0.753	0.74
	标准偏差(pg/m^3)	0.027	0.007	0.0367	0.041	0.0599	0.029
	相对标准偏差 (%)	3.6	0.91	5.3	5.5	8.0	4.0
	实验室间平均值(pg/m^3)	0.74					
	实验室间标准偏差(pg/m^3)	0.025					
	实验室间相对标准偏差 (%)	3.4					
	重复性限 $r(\text{pg}/\text{m}^3)$	0.10					
	再现性限 $R(\text{pg}/\text{m}^3)$	0.12					
47	平均值(pg/m^3)	0.67	0.75	0.64	0.73	0.794	0.75
	标准偏差(pg/m^3)	0.024	0.007	0.099	0.080	0.059	0.016
	相对标准偏差 (%)	3.6	0.93	16	11	7.4	2.1
	实验室间平均值(pg/m^3)	0.72					
	实验室间标准偏差(pg/m^3)	0.057					
	实验室间相对标准偏差 (%)	7.9					
	重复性限 $r(\text{pg}/\text{m}^3)$	0.16					
	再现性限 $R(\text{pg}/\text{m}^3)$	0.22					
49	平均值(pg/m^3)	0.727	0.71	0.786	0.73	0.827	0.707
	标准偏差(pg/m^3)	0.0161	0.007	0.0830	0.052	0.0590	0.0259

化合物名称		重庆市站	湖北省站	浙江省站	华测	江苏微谱	上海 SGS
	相对标准偏差 (%)	2.2	1.0	11	7.1	7.1	3.7
	实验室间平均值(pg/m ³)	0.75					
	实验室间标准偏差(pg/m ³)	0.048					
	实验室间相对标准偏差 (%)	6.4					
	重复性限 <i>r</i> (pg/m ³)	0.14					
	再现性限 <i>R</i> (pg/m ³)	0.18					
	66	平均值(pg/m ³)	0.818	0.92	0.868	0.73	0.708
标准偏差(pg/m ³)		0.037	0.015	0.1115	0.040	0.032	0.0184
相对标准偏差 (%)		4.5	1.7	13	5.5	4.5	2.5
实验室间平均值(pg/m ³)		0.80					
实验室间标准偏差(pg/m ³)		0.085					
实验室间相对标准偏差 (%)		11					
重复性限 <i>r</i> (pg/m ³)		0.15					
再现性限 <i>R</i> (pg/m ³)		0.27					
71	平均值(pg/m ³)	0.716	0.682	0.685	0.67	0.742	0.741
	标准偏差(pg/m ³)	0.0254	0.0126	0.0856	0.031	0.0355	0.0171
	相对标准偏差 (%)	3.5	1.9	13	4.6	4.8	2.3
	实验室间平均值(pg/m ³)	0.71					
	实验室间标准偏差(pg/m ³)	0.031					
	实验室间相对标准偏差 (%)	4.4					
	重复性限 <i>r</i> (pg/m ³)	0.12					
	再现性限 <i>R</i> (pg/m ³)	0.14					
77	平均值(pg/m ³)	0.928	1.00	0.939	0.76	0.797	0.700
	标准偏差(pg/m ³)	0.0517	0.027	0.1469	0.048	0.0405	0.0163
	相对标准偏差 (%)	5.6	2.7	16	6.2	5.1	2.3
	实验室间平均值(pg/m ³)	0.85					
	实验室间标准偏差(pg/m ³)	0.118					
	实验室间相对标准偏差 (%)	14					
	重复性限 <i>r</i> (pg/m ³)	0.20					
	再现性限 <i>R</i> (pg/m ³)	0.38					
85	平均值(pg/m ³)	0.697	0.75	0.68	0.79	0.734	0.769
	标准偏差(pg/m ³)	0.0604	0.024	0.149	0.031	0.0475	0.0350
	相对标准偏差 (%)	8.7	3.2	22	4	6.5	4.5
	实验室间平均值(pg/m ³)	0.74					
	实验室间标准偏差(pg/m ³)	0.042					
	实验室间相对标准偏差 (%)	5.6					
	重复性限 <i>r</i> (pg/m ³)	0.20					

化合物名称		重庆市站	湖北省站	浙江省站	华测	江苏微谱	上海 SGS
	再现性限 $R(\text{pg}/\text{m}^3)$	0.22					
99	平均值(pg/m^3)	0.72	0.75	0.7	0.74	0.746	0.74
	标准偏差(pg/m^3)	0.036	0.015	0.08	0.083	0.0594	0.023
	相对标准偏差 (%)	5.1	2.1	12	11	8.0	3.2
	实验室间平均值(pg/m^3)	0.7					
	实验室间标准偏差(pg/m^3)	0.03					
	实验室间相对标准偏差 (%)	4.5					
	重复性限 $r(\text{pg}/\text{m}^3)$	0.2					
	再现性限 $R(\text{pg}/\text{m}^3)$	0.2					
100	平均值(pg/m^3)	0.72	0.73	0.76	0.74	0.732	0.701
	标准偏差(pg/m^3)	0.019	0.012	0.099	0.058	0.0483	0.0365
	相对标准偏差 (%)	2.7	1.6	13	7.9	6.6	5.2
	实验室间平均值(pg/m^3)	0.73					
	实验室间标准偏差(pg/m^3)	0.021					
	实验室间相对标准偏差 (%)	2.8					
	重复性限 $r(\text{pg}/\text{m}^3)$	0.15					
	再现性限 $R(\text{pg}/\text{m}^3)$	0.15					
119	平均值(pg/m^3)	0.727	0.93	0.729	0.75	1.01	0.754
	标准偏差(pg/m^3)	0.0455	0.017	0.1161	0.034	0.1338	0.0324
	相对标准偏差 (%)	6.3	1.8	16	4.6	13	4.3
	实验室间平均值(pg/m^3)	0.82					
	实验室间标准偏差(pg/m^3)	0.122					
	实验室间相对标准偏差 (%)	15					
	重复性限 $r(\text{pg}/\text{m}^3)$	0.22					
	再现性限 $R(\text{pg}/\text{m}^3)$	0.39					
126	平均值(pg/m^3)	0.67	0.74	0.65	0.73	0.71	0.74
	标准偏差(pg/m^3)	0.021	0.019	0.089	0.054	0.057	0.036
	相对标准偏差 (%)	3.1	2.6	14	7.4	8.0	4.8
	实验室间平均值(pg/m^3)	0.71					
	实验室间标准偏差(pg/m^3)	0.038					
	实验室间相对标准偏差 (%)	5.4					
	重复性限 $r(\text{pg}/\text{m}^3)$	0.15					
	再现性限 $R(\text{pg}/\text{m}^3)$	0.17					
138	平均值(pg/m^3)	1.6	1.75	1.66	1.38	1.46	1.58
	标准偏差(pg/m^3)	0.0725	0.050	0.1535	0.045	0.078	0.105
	相对标准偏差 (%)	4.5	2.9	9.3	3.2	5.4	6.7
	实验室间平均值(pg/m^3)	1.57					

化合物名称		重庆市站	湖北省站	浙江省站	华测	江苏微谱	上海 SGS
	实验室间标准偏差(pg/m ³)	0.134					
	实验室间相对标准偏差 (%)	8.5					
	重复性限 r (pg/m ³)	0.26					
	再现性限 R (pg/m ³)	0.44					
153	平均值(pg/m ³)	1.5	1.50	1.41	1.40	1.44	1.35
	标准偏差(pg/m ³)	0.041	0.024	0.168	0.071	0.048	0.030
	相对标准偏差 (%)	2.7	1.6	12	5	3.4	2.2
	实验室间平均值(pg/m ³)	1.43					
	实验室间标准偏差(pg/m ³)	0.058					
	实验室间相对标准偏差 (%)	4.1					
	重复性限 r (pg/m ³)	0.22					
	再现性限 R (pg/m ³)	0.26					
156	平均值(pg/m ³)	1.76	1.79	1.75	1.38	1.46	1.67
	标准偏差(pg/m ³)	0.1826	0.077	0.3422	0.055	0.0566	0.117
	相对标准偏差 (%)	10	4.3	20	4	3.9	7.0
	实验室间平均值(pg/m ³)	1.63					
	实验室间标准偏差(pg/m ³)	0.173					
	实验室间相对标准偏差 (%)	11					
	重复性限 r (pg/m ³)	0.48					
	再现性限 R (pg/m ³)	0.65					
154	平均值(pg/m ³)	1.43	1.49	1.41	1.37	1.51	1.33
	标准偏差(pg/m ³)	0.0667	0.020	0.245	0.110	0.062	0.061
	相对标准偏差 (%)	4.7	1.3	17	7.9	4.1	4.6
	实验室间平均值(pg/m ³)	1.42					
	实验室间标准偏差(pg/m ³)	0.069					
	实验室间相对标准偏差 (%)	4.8					
	重复性限 r (pg/m ³)	0.33					
	再现性限 R (pg/m ³)	0.36					
183	平均值(pg/m ³)	1.34	1.61	1.44	1.40	1.47	1.45
	标准偏差(pg/m ³)	0.0495	0.076	0.189	0.084	0.058	0.090
	相对标准偏差 (%)	3.7	4.7	13	6	4.0	6.2
	实验室间平均值(pg/m ³)	1.45					
	实验室间标准偏差(pg/m ³)	0.090					
	实验室间相对标准偏差 (%)	6.2					
	重复性限 r (pg/m ³)	0.29					
	再现性限 R (pg/m ³)	0.36					
184	平均值(pg/m ³)	1.36	1.48	1.38	1.43	1.49	1.46

化合物名称		重庆市站	湖北省站	浙江省站	华测	江苏微谱	上海 SGS
	标准偏差(pg/m ³)	0.0438	0.080	0.1041	0.045	0.027	0.079
	相对标准偏差 (%)	3.2	5.4	7.6	3.2	1.8	5.4
	实验室间平均值(pg/m ³)	1.43					
	实验室间标准偏差(pg/m ³)	0.054					
	实验室间相对标准偏差 (%)	3.8					
	重复性限 r(pg/m ³)	0.19					
	再现性限 R(pg/m ³)	0.23					
191	平均值(pg/m ³)	1.47	1.80	1.44	1.52	1.57	1.42
	标准偏差(pg/m ³)	0.0459	0.138	0.1230	0.071	0.063	0.053
	相对标准偏差 (%)	3.1	7.6	8.6	4.7	4.0	3.7
	实验室间平均值(pg/m ³)	1.54					
	实验室间标准偏差(pg/m ³)	0.141					
	实验室间相对标准偏差 (%)	9.2					
	重复性限 r(pg/m ³)	0.25					
再现性限 R(pg/m ³)	0.46						
196	平均值(pg/m ³)	1.6	2.03	1.61	1.56	1.52	1.58
	标准偏差(pg/m ³)	0.143	0.173	0.168	0.083	0.0948	0.115
	相对标准偏差 (%)	8.7	8.5	10	5.3	6.2	7.2
	实验室间平均值(pg/m ³)	1.65					
	实验室间标准偏差(pg/m ³)	0.189					
	实验室间相对标准偏差 (%)	11					
	重复性限 r(pg/m ³)	0.38					
再现性限 R(pg/m ³)	0.63						
197	平均值(pg/m ³)	1.5	1.55	1.52	1.46	1.45	1.34
	标准偏差(pg/m ³)	0.086	0.050	0.231	0.054	0.0735	0.041
	相对标准偏差 (%)	5.6	3.2	15	3.7	5.1	3.0
	实验室间平均值(pg/m ³)	1.47					
	实验室间标准偏差(pg/m ³)	0.073					
	实验室间相对标准偏差 (%)	5.0					
	重复性限 r(pg/m ³)	0.31					
再现性限 R(pg/m ³)	0.35						
206	平均值(pg/m ³)	3.4	2.87	3.5	3.43	3.12	3.65
	标准偏差(pg/m ³)	0.292	0.114	0.52	0.330	0.335	0.148
	相对标准偏差 (%)	8.6	4.0	15	9.6	11	4.1
	实验室间平均值(pg/m ³)	3.33					
	实验室间标准偏差(pg/m ³)	0.28					
实验室间相对标准偏差 (%)	8.5						

化合物名称		重庆市站	湖北省站	浙江省站	华测	江苏微谱	上海 SGS
	重复性限 $r(\text{pg}/\text{m}^3)$	0.9					
	再现性限 $R(\text{pg}/\text{m}^3)$	1.1					
207	平均值(pg/m^3)	3	4.02	3.0	3.66	3.40	3.47
	标准偏差(pg/m^3)	0.125	0.153	0.50	0.266	0.238	0.103
	相对标准偏差 (%)	4.2	3.8	17	7.3	7.0	3.0
	实验室间平均值(pg/m^3)	3.42					
	实验室间标准偏差(pg/m^3)	0.40					
	实验室间相对标准偏差 (%)	12					
	重复性限 $r(\text{pg}/\text{m}^3)$	0.7					
	再现性限 $R(\text{pg}/\text{m}^3)$	1.3					
	209	平均值(pg/m^3)	5	5	5	3.8	3.81
标准偏差(pg/m^3)		0.52	0.4	0.7	0.17	0.278	0.32
相对标准偏差 (%)		11	6.7	14	4.5	7.3	8.1
实验室间平均值(pg/m^3)		4					
实验室间标准偏差(pg/m^3)		0.6					
实验室间相对标准偏差 (%)		13					
重复性限 $r(\text{pg}/\text{m}^3)$		1					
再现性限 $R(\text{pg}/\text{m}^3)$		2					

表 2-2-2 空白样品中浓度加标精密度测试数据汇总表

化合物名称		重庆市站	湖北省站	浙江省站	华测	江苏微谱	上海 SGS
7	平均值(pg/m^3)	3.08	1.88	3.21	2.31	2.3	3.543
	标准偏差(pg/m^3)	0.3488	0.3592	0.3873	0.301	0.2409	0.384
	相对标准偏差 (%)	11	19	12	13	10	11
	实验室间平均值(pg/m^3)	2.72					
	实验室间标准偏差(pg/m^3)	0.648					
	实验室间相对标准偏差 (%)	24					
	重复性限 $r(\text{pg}/\text{m}^3)$	0.95					
	再现性限 $R(\text{pg}/\text{m}^3)$	2.0					
15	平均值(pg/m^3)	4.90	4.29	5.08	4.01	3.95	4.11
	标准偏差(pg/m^3)	0.1448	0.046	0.5107	0.302	0.346	0.12
	相对标准偏差 (%)	3.0	1.1	10	7.5	8.8	2.8
	实验室间平均值(pg/m^3)	4.4					
	实验室间标准偏差(pg/m^3)	0.48					
	实验室间相对标准偏差 (%)	11					
	重复性限 $r(\text{pg}/\text{m}^3)$	0.8					

化合物名称		重庆市站	湖北省站	浙江省站	华测	江苏微谱	上海 SGS
	再现性限 $R(\text{pg}/\text{m}^3)$	1.5					
17	平均值(pg/m^3)	3.58	3.40	3.36	3.96	3.75	3.787
	标准偏差(pg/m^3)	0.3302	0.071	0.5262	0.162	0.7388	0.1929
	相对标准偏差 (%)	9.2	2.1	16	4.1	20	5.1
	实验室间平均值(pg/m^3)	3.64					
	实验室间标准偏差(pg/m^3)	0.235					
	实验室间相对标准偏差 (%)	6.5					
	重复性限 $r(\text{pg}/\text{m}^3)$	1.1					
	再现性限 $R(\text{pg}/\text{m}^3)$	1.2					
28	平均值(pg/m^3)	4.16	4.33	4.51	4.14	3.71	4.137
	标准偏差(pg/m^3)	0.1759	0.069	0.5382	0.199	0.6264	0.056
	相对标准偏差 (%)	4.2	1.6	12	4.8	17	1.4
	实验室间平均值(pg/m^3)	4.16					
	实验室间标准偏差(pg/m^3)	0.266					
	实验室间相对标准偏差 (%)	6.4					
	重复性限 $r(\text{pg}/\text{m}^3)$	1.0					
	再现性限 $R(\text{pg}/\text{m}^3)$	1.2					
47	平均值(pg/m^3)	3.5	4.23	3.7	4.15	4.05	4.124
	标准偏差(pg/m^3)	0.107	0.096	0.397	0.102	0.2182	0.229
	相对标准偏差 (%)	3.0	2.3	11	2.5	5.4	5.5
	实验室间平均值(pg/m^3)	3.96					
	实验室间标准偏差(pg/m^3)	0.291					
	实验室间相对标准偏差 (%)	7.3					
	重复性限 $r(\text{pg}/\text{m}^3)$	0.61					
	再现性限 $R(\text{pg}/\text{m}^3)$	0.99					
49	平均值(pg/m^3)	4.33	3.99	4.23	4.06	4.46	3.841
	标准偏差(pg/m^3)	0.246	0.068	0.5939	0.17	0.6173	0.2093
	相对标准偏差 (%)	5.7	1.7	14	4.2	14	5.4
	实验室间平均值(pg/m^3)	4.15					
	实验室间标准偏差(pg/m^3)	0.230					
	实验室间相对标准偏差 (%)	5.5					
	重复性限 $r(\text{pg}/\text{m}^3)$	1.1					
	再现性限 $R(\text{pg}/\text{m}^3)$	1.2					
66	平均值(pg/m^3)	4.75	5.31	5.1	4.3	4.18	4.148
	标准偏差(pg/m^3)	0.1576	0.259	0.5508	0.197	0.5716	0.2542
	相对标准偏差 (%)	3.3	4.9	11	4.6	14	6.1
	实验室间平均值(pg/m^3)	4.63					

化合物名称		重庆市站	湖北省站	浙江省站	华测	江苏微谱	上海 SGS
	实验室间标准偏差(pg/m ³)	0.498					
	实验室间相对标准偏差 (%)	11					
	重复性限 <i>r</i> (pg/m ³)	1.0					
	再现性限 <i>R</i> (pg/m ³)	1.7					
71	平均值(pg/m ³)	4.06	3.85	3.87	3.99	3.84	4.201
	标准偏差(pg/m ³)	0.1041	0.0669	0.5677	0.19	0.7986	0.1570
	相对标准偏差 (%)	2.6	1.7	15	4.8	21	3.7
	实验室间平均值(pg/m ³)	3.97					
	实验室间标准偏差(pg/m ³)	0.144					
	实验室间相对标准偏差 (%)	3.6					
	重复性限 <i>r</i> (pg/m ³)	1.2					
	再现性限 <i>R</i> (pg/m ³)	1.1					
77	平均值(pg/m ³)	4.67	5.89	4.46	4.54	4.44	3.956
	标准偏差(pg/m ³)	0.4949	0.064	0.7564	0.191	0.5716	0.2370
	相对标准偏差 (%)	11	1.1	17	4.2	13	6.0
	实验室间平均值(pg/m ³)	4.66					
	实验室间标准偏差(pg/m ³)	0.650					
	实验室间相对标准偏差 (%)	14					
	重复性限 <i>r</i> (pg/m ³)	1.3					
	再现性限 <i>R</i> (pg/m ³)	2.2					
85	平均值(pg/m ³)	4.33	4.16	4.27	4.27	4.23	4.688
	标准偏差(pg/m ³)	0.2774	0.101	0.856	0.198	0.2502	0.5891
	相对标准偏差 (%)	6.4	2.4	20	4.6	5.9	13
	实验室间平均值(pg/m ³)	4.32					
	实验室间标准偏差(pg/m ³)	0.187					
	实验室间相对标准偏差 (%)	4.3					
	重复性限 <i>r</i> (pg/m ³)	1.3					
	再现性限 <i>R</i> (pg/m ³)	1.3					
99	平均值(pg/m ³)	3.9	4.23	4.27	3.99	3.99	4.01
	标准偏差(pg/m ³)	0.127	0.089	0.42	0.218	0.2477	0.231
	相对标准偏差 (%)	3.2	2.1	10	5.5	6.2	5.8
	实验室间平均值(pg/m ³)	4.1					
	实验室间标准偏差(pg/m ³)	0.15					
	实验室间相对标准偏差 (%)	3.7					
	重复性限 <i>r</i> (pg/m ³)	0.7					
	再现性限 <i>R</i> (pg/m ³)	0.8					
100	平均值(pg/m ³)	4.0	4.15	4.11	4.39	3.87	3.931

化合物名称		重庆市站	湖北省站	浙江省站	华测	江苏微谱	上海 SGS
	标准偏差(pg/m ³)	0.099	0.061	0.585	0.277	0.1848	0.1889
	相对标准偏差 (%)	2.5	1.5	14	6.3	4.8	4.8
	实验室间平均值(pg/m ³)	4.08					
	实验室间标准偏差(pg/m ³)	0.187					
	实验室间相对标准偏差 (%)	4.6					
	重复性限 <i>r</i> (pg/m ³)	0.81					
	再现性限 <i>R</i> (pg/m ³)	0.91					
119	平均值(pg/m ³)	4.19	5.14	4.29	4.17	5.92	4.34
	标准偏差(pg/m ³)	0.1364	0.101	0.5432	0.194	1.037	0.3226
	相对标准偏差 (%)	3.3	2.0	13	4.7	18	7.4
	实验室间平均值(pg/m ³)	4.68					
	实验室间标准偏差(pg/m ³)	0.709					
	实验室间相对标准偏差 (%)	15					
	重复性限 <i>r</i> (pg/m ³)	1.4					
再现性限 <i>R</i> (pg/m ³)	2.4						
126	平均值(pg/m ³)	3.6	4.4	3.5	4.11	4.25	4.197
	标准偏差(pg/m ³)	0.245	0.081	0.597	0.274	0.339	0.204
	相对标准偏差 (%)	6.9	1.8	17	6.7	8	4.9
	实验室间平均值(pg/m ³)	4.01					
	实验室间标准偏差(pg/m ³)	0.370					
	实验室间相对标准偏差 (%)	9.2					
	重复性限 <i>r</i> (pg/m ³)	0.92					
再现性限 <i>R</i> (pg/m ³)	1.3						
138	平均值(pg/m ³)	9.91	10.2	10.5	8.24	7.9	9.002
	标准偏差(pg/m ³)	0.5304	0.242	0.8750	0.559	0.335	1.0441
	相对标准偏差 (%)	5.4	2.4	8.3	6.8	4.2	12
	实验室间平均值(pg/m ³)	9.29					
	实验室间标准偏差(pg/m ³)	1.070					
	实验室间相对标准偏差 (%)	11.5					
	重复性限 <i>r</i> (pg/m ³)	1.9					
再现性限 <i>R</i> (pg/m ³)	3.4						
153	平均值(pg/m ³)	9.3	8.5	9.69	8.12	7.93	7.476
	标准偏差(pg/m ³)	0.331	0.149	1.317	0.445	0.328	0.3724
	相对标准偏差 (%)	3.6	1.7	14	5.5	4.1	5.0
	实验室间平均值(pg/m ³)	8.50					
	实验室间标准偏差(pg/m ³)	0.845					
实验室间相对标准偏差 (%)	9.9						

化合物名称		重庆市站	湖北省站	浙江省站	华测	江苏微谱	上海 SGS
	重复性限 $r(\text{pg}/\text{m}^3)$	1.7					
	再现性限 $R(\text{pg}/\text{m}^3)$	2.8					
156	平均值(pg/m^3)	10.2	10.7	11.4	8.49	7.91	7.677
	标准偏差(pg/m^3)	0.9164	0.7090	1.2156	0.633	0.3146	0.5639
	相对标准偏差 (%)	9.0	6.6	11	7.5	4.0	7.3
	实验室间平均值(pg/m^3)	9.40					
	实验室间标准偏差(pg/m^3)	1.576					
	实验室间相对标准偏差 (%)	17					
	重复性限 $r(\text{pg}/\text{m}^3)$	2.2					
	再现性限 $R(\text{pg}/\text{m}^3)$	4.8					
	154	平均值(pg/m^3)	8.33	8.36	7.24	7.96	8.65
标准偏差(pg/m^3)		0.244	0.081	0.901	0.438	0.481	0.3409
相对标准偏差 (%)		2.9	1.0	11	5.5	5.6	4.7
实验室间平均值(pg/m^3)		7.95					
实验室间标准偏差(pg/m^3)		0.615					
实验室间相对标准偏差 (%)		7.7					
重复性限 $r(\text{pg}/\text{m}^3)$		1.4					
再现性限 $R(\text{pg}/\text{m}^3)$		2.1					
183	平均值(pg/m^3)	7.95	9.04	9.65	8.2	7.93	8.243
	标准偏差(pg/m^3)	0.2964	0.120	0.808	0.318	0.42	0.5312
	相对标准偏差 (%)	3.7	1.3	9.3	3.9	5.3	6.4
	实验室间平均值(pg/m^3)	8.50					
	实验室间标准偏差(pg/m^3)	0.692					
	实验室间相对标准偏差 (%)	8.1					
	重复性限 $r(\text{pg}/\text{m}^3)$	1.3					
	再现性限 $R(\text{pg}/\text{m}^3)$	2.3					
184	平均值(pg/m^3)	8.48	9.06	9.55	8.37	8.13	8.105
	标准偏差(pg/m^3)	0.426	0.3894	0.6069	0.278	0.704	0.5265
	相对标准偏差 (%)	5.0	4.3	6.8	3.3	8.7	6.5
	实验室间平均值(pg/m^3)	8.62					
	实验室间标准偏差(pg/m^3)	0.574					
	实验室间相对标准偏差 (%)	6.7					
	重复性限 $r(\text{pg}/\text{m}^3)$	1.4					
	再现性限 $R(\text{pg}/\text{m}^3)$	2.1					
191	平均值(pg/m^3)	9.14	11.0	8.98	9.12	9.19	7.874
	标准偏差(pg/m^3)	0.2041	0.1941	1.1739	0.477	1.373	0.3979
	相对标准偏差 (%)	2.2	1.8	13	5.2	15	5.1

化合物名称		重庆市站	湖北省站	浙江省站	华测	江苏微谱	上海 SGS
	实验室间平均值(pg/m ³)	9.22					
	实验室间标准偏差(pg/m ³)	1.002					
	实验室间相对标准偏差 (%)	10.9					
	重复性限 r (pg/m ³)	2.2					
	再现性限 R (pg/m ³)	3.5					
196	平均值(pg/m ³)	9.3	11.3	7.87	9.22	9.03	9.221
	标准偏差(pg/m ³)	0.224	0.578	0.898	0.614	0.3204	0.581
	相对标准偏差 (%)	2.4	5.0	10	6.7	3.5	6.3
	实验室间平均值(pg/m ³)	9.32					
	实验室间标准偏差(pg/m ³)	1.100					
	实验室间相对标准偏差 (%)	12					
	重复性限 r (pg/m ³)	1.6					
	再现性限 R (pg/m ³)	3.4					
197	平均值(pg/m ³)	8.8	8.77	10.7	8.12	8.14	7.236
	标准偏差(pg/m ³)	0.262	0.255	1.315	0.381	0.3681	0.354
	相对标准偏差 (%)	3.0	2.9	16	4.7	4.5	4.9
	实验室间平均值(pg/m ³)	8.63					
	实验室间标准偏差(pg/m ³)	1.164					
	实验室间相对标准偏差 (%)	13.5					
	重复性限 r (pg/m ³)	1.7					
	再现性限 R (pg/m ³)	3.6					
206	平均值(pg/m ³)	16.7	20.4	15.2	21.3	16.66	20.857
	标准偏差(pg/m ³)	1.14	1.998	2.27	1.784	1.593	1.482
	相对标准偏差 (%)	6.8	9.8	13	8.4	9.6	7.1
	实验室间平均值(pg/m ³)	18.5					
	实验室间标准偏差(pg/m ³)	2.63					
	实验室间相对标准偏差 (%)	14.2					
	重复性限 r (pg/m ³)	4.9					
	再现性限 R (pg/m ³)	8.6					
207	平均值(pg/m ³)	16.1	24.0	14.8	21.51	19.38	19.335
	标准偏差(pg/m ³)	0.908	0.686	2.17	0.94	0.894	0.990
	相对标准偏差 (%)	5.6	2.8	13	4.4	4.6	5.1
	实验室间平均值(pg/m ³)	19.2					
	实验室间标准偏差(pg/m ³)	3.40					
	实验室间相对标准偏差 (%)	18					
	重复性限 r (pg/m ³)	3.4					
	再现性限 R (pg/m ³)	10					

化合物名称		重庆市站	湖北省站	浙江省站	华测	江苏微谱	上海 SGS
209	平均值(pg/m ³)	27	27	30	21.9	20.9	18.9
	标准偏差(pg/m ³)	1.28	1.7	3.9	0.71	0.501	0.95
	相对标准偏差 (%)	4.7	6.5	14	3.3	2.4	5.0
	实验室间平均值(pg/m ³)	24					
	实验室间标准偏差(pg/m ³)	4.3					
	实验室间相对标准偏差 (%)	18					
	重复性限 r (pg/m ³)	5					
	再现性限 R (pg/m ³)	13					

表 2-2-3 空白样品高浓度加标精密度测试数据汇总表

化合物名称		重庆市站	湖北省站	浙江省站	华测	江苏微谱	上海 SGS
7	平均值(pg/m ³)	7.31	2.39	7.17	4.88	4.95	6.633
	标准偏差(pg/m ³)	0.7992	0.3048	0.5653	0.229	0.4463	0.391
	相对标准偏差 (%)	11	13	7.9	4.7	9.0	5.9
	实验室间平均值(pg/m ³)	5.56					
	实验室间标准偏差(pg/m ³)	1.881					
	实验室间相对标准偏差 (%)	34					
	重复性限 r (pg/m ³)	1.4					
	再现性限 R (pg/m ³)	5.4					
15	平均值(pg/m ³)	8.9	7.6	9.48	7.0	7.38	7.172
	标准偏差(pg/m ³)	0.1355	0.190	0.4001	0.441	0.671	0.40
	相对标准偏差 (%)	1.5	2.5	4.2	6.3	9.1	5.5
	实验室间平均值(pg/m ³)	7.9					
	实验室间标准偏差(pg/m ³)	1.02					
	实验室间相对标准偏差 (%)	13					
	重复性限 r (pg/m ³)	1.2					
	再现性限 R (pg/m ³)	3.0					
17	平均值(pg/m ³)	6.88	6.2	6.94	7.35	7.26	6.894
	标准偏差(pg/m ³)	0.3794	0.101	0.6477	0.526	0.5031	0.3355
	相对标准偏差 (%)	5.5	1.6	9.3	7.2	6.9	4.9
	实验室间平均值(pg/m ³)	6.92					
	实验室间标准偏差(pg/m ³)	0.405					
	实验室间相对标准偏差 (%)	5.9					
	重复性限 r (pg/m ³)	1.3					
	再现性限 R (pg/m ³)	1.6					
28	平均值(pg/m ³)	7.63	7.71	7.51	7.61	7.29	7.482

化合物名称		重庆市站	湖北省站	浙江省站	华测	江苏微谱	上海 SGS
	标准偏差(pg/m ³)	0.2555	0.084	1.0492	0.542	0.5829	0.194
	相对标准偏差 (%)	3.4	1.1	14	7.1	8.0	2.6
	实验室间平均值(pg/m ³)	7.54					
	实验室间标准偏差(pg/m ³)	0.147					
	实验室间相对标准偏差 (%)	2.0					
	重复性限 r(pg/m ³)	1.6					
	再现性限 R(pg/m ³)	1.5					
47	平均值(pg/m ³)	6.8	7.48	7.14	7.43	7.4	7.344
	标准偏差(pg/m ³)	0.362	0.141	0.885	0.273	0.4681	0.166
	相对标准偏差 (%)	5.3	1.9	12	3.7	6.3	2.3
	实验室间平均值(pg/m ³)	7.27					
	实验室间标准偏差(pg/m ³)	0.257					
	实验室间相对标准偏差 (%)	3.5					
	再现性限 R(pg/m ³)	1.4					
49	平均值(pg/m ³)	7.86	7.09	7.78	7.28	8.02	7.254
	标准偏差(pg/m ³)	0.3547	0.145	0.8536	0.241	0.719	0.4026
	相对标准偏差 (%)	4.5	2.0	11	3.3	9	5.6
	实验室间平均值(pg/m ³)	7.55					
	实验室间标准偏差(pg/m ³)	0.385					
	实验室间相对标准偏差 (%)	5.1					
	再现性限 R(pg/m ³)	1.7					
66	平均值(pg/m ³)	8.93	9.18	9.35	7.62	7.64	7.612
	标准偏差(pg/m ³)	0.2003	0.169	0.5059	0.309	0.7953	0.3004
	相对标准偏差 (%)	2.2	1.8	5.4	4.1	10	3.9
	实验室间平均值(pg/m ³)	8.39					
	实验室间标准偏差(pg/m ³)	0.848					
	实验室间相对标准偏差 (%)	10					
	再现性限 R(pg/m ³)	2.6					
71	平均值(pg/m ³)	7.29	6.92	7.52	7.14	7.4	7.865
	标准偏差(pg/m ³)	0.0747	0.1375	1.0182	0.264	0.7192	0.6596
	相对标准偏差 (%)	1.0	2.0	14	3.7	9.7	8.4
	实验室间平均值(pg/m ³)	7.36					
	实验室间标准偏差(pg/m ³)	0.325					
	实验室间相对标准偏差 (%)	4.4					

化合物名称		重庆市站	湖北省站	浙江省站	华测	江苏微谱	上海 SGS
	重复性限 $r(\text{pg}/\text{m}^3)$	1.7					
	再现性限 $R(\text{pg}/\text{m}^3)$	1.8					
77	平均值(pg/m^3)	9.29	10.7	9.53	7.82	8.21	6.83
	标准偏差(pg/m^3)	0.4123	0.223	0.8333	0.522	0.4109	0.3187
	相对标准偏差 (%)	4.4	2.1	8.7	6.7	5.0	4.7
	实验室间平均值(pg/m^3)	8.73					
	实验室间标准偏差(pg/m^3)	1.382					
	实验室间相对标准偏差 (%)	16					
	重复性限 $r(\text{pg}/\text{m}^3)$	1.4					
	再现性限 $R(\text{pg}/\text{m}^3)$	4.1					
	85	平均值(pg/m^3)	7.37	7.25	7.69	8.07	7.76
标准偏差(pg/m^3)		0.5715	0.187	0.954	0.863	0.493	0.3179
相对标准偏差 (%)		7.8	2.5	12	11	6.3	4.2
实验室间平均值(pg/m^3)		7.62					
实验室间标准偏差(pg/m^3)		0.294					
实验室间相对标准偏差 (%)		3.9					
重复性限 $r(\text{pg}/\text{m}^3)$		1.8					
再现性限 $R(\text{pg}/\text{m}^3)$		1.8					
99	平均值(pg/m^3)	7.2	7.5	6.5	7.3	7.21	7.452
	标准偏差(pg/m^3)	0.212	0.040	0.68	0.645	0.6659	0.25
	相对标准偏差 (%)	3.0	0.54	11	8.8	9.2	3.4
	实验室间平均值(pg/m^3)	7.2					
	实验室间标准偏差(pg/m^3)	0.36					
	实验室间相对标准偏差 (%)	5.1					
	重复性限 $r(\text{pg}/\text{m}^3)$	1.4					
	再现性限 $R(\text{pg}/\text{m}^3)$	1.6					
100	平均值(pg/m^3)	7.3	7.44	7.61	7.9	7.14	7.346
	标准偏差(pg/m^3)	0.126	0.062	0.745	0.652	0.3144	0.2152
	相对标准偏差 (%)	1.7	0.84	9.8	8.3	4.4	2.9
	实验室间平均值(pg/m^3)	7.46					
	实验室间标准偏差(pg/m^3)	0.267					
	实验室间相对标准偏差 (%)	3.6					
	重复性限 $r(\text{pg}/\text{m}^3)$	1.2					
	再现性限 $R(\text{pg}/\text{m}^3)$	1.3					
119	平均值(pg/m^3)	7.95	8.85	8.04	7.41	11.49	7.629
	标准偏差(pg/m^3)	0.2393	0.263	0.8292	0.656	2.0312	0.2700
	相对标准偏差 (%)	3.0	3.0	10	8.8	18	3.5

化合物名称		重庆市站	湖北省站	浙江省站	华测	江苏微谱	上海 SGS
	实验室间平均值(pg/m ³)	8.56					
	实验室间标准偏差(pg/m ³)	1.517					
	实验室间相对标准偏差 (%)	18					
	重复性限 r (pg/m ³)	2.7					
	再现性限 R (pg/m ³)	4.9					
126	平均值(pg/m ³)	6.7	7.89	7.22	7.76	7.32	7.154
	标准偏差(pg/m ³)	0.606	0.106	0.862	0.672	0.763	0.324
	相对标准偏差 (%)	9.0	1.3	12	8.7	10	4.5
	实验室间平均值(pg/m ³)	7.34					
	实验室间标准偏差(pg/m ³)	0.433					
	实验室间相对标准偏差 (%)	5.9					
	重复性限 r (pg/m ³)	1.7					
	再现性限 R (pg/m ³)	2.0					
138	平均值(pg/m ³)	18.8	17.4	19.1	14.8	14.82	14.568
	标准偏差(pg/m ³)	0.4035	0.592	2.1154	1.577	0.602	1.2155
	相对标准偏差 (%)	2.2	3.4	11	11	4.1	8.3
	实验室间平均值(pg/m ³)	16.6					
	实验室间标准偏差(pg/m ³)	2.104					
	实验室间相对标准偏差 (%)	13					
	重复性限 r (pg/m ³)	3.5					
	再现性限 R (pg/m ³)	6.7					
153	平均值(pg/m ³)	17	15	19.5	14.8	14.44	13.863
	标准偏差(pg/m ³)	0.47	0.327	1.566	1.19	1.01	0.3228
	相对标准偏差 (%)	2.7	2.2	8.0	8.0	7.0	2.3
	实验室间平均值(pg/m ³)	15.8					
	实验室间标准偏差(pg/m ³)	2.111					
	实验室间相对标准偏差 (%)	13					
	重复性限 r (pg/m ³)	2.6					
	再现性限 R (pg/m ³)	6.4					
156	平均值(pg/m ³)	19.4	19.2	19	15.5	14.62	14.988
	标准偏差(pg/m ³)	0.9895	0.6653	2.0486	1.818	1.0667	0.7250
	相对标准偏差 (%)	5.1	3.4	11	12	7.3	4.8
	实验室间平均值(pg/m ³)	17.1					
	实验室间标准偏差(pg/m ³)	2.307					
	实验室间相对标准偏差 (%)	13					
	重复性限 r (pg/m ³)	3.7					
	再现性限 R (pg/m ³)	7.3					

化合物名称		重庆市站	湖北省站	浙江省站	华测	江苏微谱	上海 SGS
154	平均值(pg/m ³)	15.3	14.8	15.4	14.8	17.19	13.505
	标准偏差(pg/m ³)	0.2222	0.133	1.654	0.672	0.49	0.2421
	相对标准偏差 (%)	1.4	1.1	11	4.5	2.9	1.8
	实验室间平均值(pg/m ³)	15.2					
	实验室间标准偏差(pg/m ³)	1.199					
	实验室间相对标准偏差 (%)	7.9					
	重复性限 <i>r</i> (pg/m ³)	2.2					
	再现性限 <i>R</i> (pg/m ³)	3.9					
183	平均值(pg/m ³)	14.7	16.3	15.7	14.8	14.87	15.14
	标准偏差(pg/m ³)	0.4349	0.398	1.315	1.134	1.087	1.1143
	相对标准偏差 (%)	3.0	2.3	8.4	7.6	7.3	7.4
	实验室间平均值(pg/m ³)	15.3					
	实验室间标准偏差(pg/m ³)	0.624					
	实验室间相对标准偏差 (%)	4.1					
	重复性限 <i>r</i> (pg/m ³)	2.7					
	再现性限 <i>R</i> (pg/m ³)	3.1					
184	平均值(pg/m ³)	15.2	15.8	16.1	15.3	15.31	15.505
	标准偏差(pg/m ³)	0.6213	0.5125	1.7366	1.178	0.9734	1.0330
	相对标准偏差 (%)	4.1	3.2	11	7.7	6.4	6.7
	实验室间平均值(pg/m ³)	15.5					
	实验室间标准偏差(pg/m ³)	0.344					
	实验室间相对标准偏差 (%)	2.2					
	重复性限 <i>r</i> (pg/m ³)	3.0					
	再现性限 <i>R</i> (pg/m ³)	2.9					
191	平均值(pg/m ³)	16.9	17.4	16.9	16.7	16.52	14.783
	标准偏差(pg/m ³)	0.1242	0.2828	2.3245	1.465	1.3649	0.2613
	相对标准偏差 (%)	0.70	1.6	14	8.8	8.3	1.8
	实验室间平均值(pg/m ³)	16.5					
	实验室间标准偏差(pg/m ³)	0.906					
	实验室间相对标准偏差 (%)	5.5					
	重复性限 <i>r</i> (pg/m ³)	3.5					
	再现性限 <i>R</i> (pg/m ³)	4.1					
196	平均值(pg/m ³)	20	19.2	20.3	17.4	15.7	14.906
	标准偏差(pg/m ³)	1.837	0.398	3.666	0.669	1.4629	0.551
	相对标准偏差 (%)	9.2	2.0	18	3.8	9.3	3.7
	实验室间平均值(pg/m ³)	17.9					
	实验室间标准偏差(pg/m ³)	2.276					

化合物名称		重庆市站	湖北省站	浙江省站	华测	江苏微谱	上海 SGS
	实验室间相对标准偏差 (%)	13					
	重复性限 $r(\text{pg}/\text{m}^3)$	5.1					
	再现性限 $R(\text{pg}/\text{m}^3)$	7.9					
197	平均值(pg/m^3)	16	15.9	15.2	15.3	14.45	13.47
	标准偏差(pg/m^3)	0.463	0.829	1.928	0.383	1.1364	0.474
	相对标准偏差 (%)	2.9	5.2	13	2.5	7.9	3.5
	实验室间平均值(pg/m^3)	15.0					
	实验室间标准偏差(pg/m^3)	0.954					
	实验室间相对标准偏差 (%)	6.3					
	重复性限 $r(\text{pg}/\text{m}^3)$	2.9					
	再现性限 $R(\text{pg}/\text{m}^3)$	3.7					
206	平均值(pg/m^3)	31	37.5	32.9	41.2	31.86	37.945
	标准偏差(pg/m^3)	1.872	1.832	3.05	2.376	4.561	1.714
	相对标准偏差 (%)	6.1	4.9	9.3	5.8	14	4.5
	实验室间平均值(pg/m^3)	35.4					
	实验室间标准偏差(pg/m^3)	4.07					
	实验室间相对标准偏差 (%)	11					
	重复性限 $r(\text{pg}/\text{m}^3)$	7.7					
	再现性限 $R(\text{pg}/\text{m}^3)$	13					
207	平均值(pg/m^3)	29	42.8	25.9	40.4	34.51	36.623
	标准偏差(pg/m^3)	2.156	2.380	2.84	0.753	3.77	1.442
	相对标准偏差 (%)	7.6	5.6	11	1.9	11	3.9
	实验室间平均值(pg/m^3)	34.9					
	实验室间标准偏差(pg/m^3)	6.50					
	实验室间相对标准偏差 (%)	19					
	重复性限 $r(\text{pg}/\text{m}^3)$	6.8					
	再现性限 $R(\text{pg}/\text{m}^3)$	19					
209	平均值(pg/m^3)	47	47.3	46	41	37.41	37.637
	标准偏差(pg/m^3)	3.1	1.5	5.9	1.24	2.987	1.24
	相对标准偏差 (%)	6.6	3.2	13	3.0	8.0	3.3
	实验室间平均值(pg/m^3)	43					
	实验室间标准偏差(pg/m^3)	4.6					
	实验室间相对标准偏差 (%)	11					
	重复性限 $r(\text{pg}/\text{m}^3)$	9					
	再现性限 $R(\text{pg}/\text{m}^3)$	15					

2.2.2 实际样品加标

对验证实验室测定的实际样品加标得到的精密度数据进行分析，结果统计见表 2-2-4。

结论：6 个实验室分别对环境空气实际样品加标进行了 6 次平行测定，各分析物添加浓度见表 2-2-4。实验室内相对标准偏差分别为 1.9%~54%，实验室间相对标准偏差分别为 2.8%~27%，重复性限分别为 0.44 pg/m³~5 pg/m³，再现性限分别为 0.44 pg/m³~6.0 pg/m³。

表 2-2-4 实际样品加标精密度测试数据汇总表

化合物名称	加标量 (pg/m ³)		重庆市站	湖北省站	浙江省站	华测	江苏微谱	上海 SGS
7	2	平均值(pg/m ³)	0.416	0.334	0.399	0.35	0.326	0.41
		标准偏差(pg/m ³)	0.1953	0.1705	0.1349	0.153	0.1777	0.160
		相对标准偏差 (%)	47	51	34	43	54	39
		实验室间平均值(pg/m ³)	0.37					
		实验室间标准偏差(pg/m ³)	0.040					
		实验室间相对标准偏差 (%)	11					
		重复性限 r(pg/m ³)	0.47					
		再现性限 R(pg/m ³)	0.44					
15	2	平均值(pg/m ³)	2.13	2.06	2.29	2.07	2.05	2.1
		标准偏差(pg/m ³)	0.2011	0.161	0.1121	0.261	0.191	0.11
		相对标准偏差 (%)	9.5	7.8	4.9	13	9.4	4.9
		实验室间平均值(pg/m ³)	2.1					
		实验室间标准偏差(pg/m ³)	0.09					
		实验室间相对标准偏差 (%)	4.3					
		重复性限 r(pg/m ³)	0.5					
		再现性限 R(pg/m ³)	0.5					
17	2	平均值(pg/m ³)	1.81	1.93	2.06	1.90	1.81	1.92
		标准偏差(pg/m ³)	0.2218	0.118	0.0556	0.311	0.3423	0.127
		相对标准偏差 (%)	12	6.1	2.7	16	19	6.6
		实验室间平均值(pg/m ³)	1.91					
		实验室间标准偏差(pg/m ³)	0.094					
		实验室间相对标准偏差 (%)	4.9					
		重复性限 r(pg/m ³)	0.62					
		再现性限 R(pg/m ³)	0.63					
28	2	平均值(pg/m ³)	1.96	2.06	2.08	2.13	2.19	2.06
		标准偏差(pg/m ³)	0.2146	0.082	0.0830	0.238	0.1573	0.100
		相对标准偏差 (%)	11	4.0	4.0	11	7.2	4.8
		实验室间平均值(pg/m ³)	2.08					

化合物名称	加标量 (pg/m ³)		重庆市站	湖北省站	浙江省站	华测	江苏微谱	上海 SGS
		实验室间标准偏差(pg/m ³)	0.078					
		实验室间相对标准偏差 (%)	3.8					
		重复性限 r (pg/m ³)	0.44					
		再现性限 R (pg/m ³)	0.46					
47	2	平均值(pg/m ³)	2.10	2.00	2.06	1.99	1.67	2.00
		标准偏差(pg/m ³)	0.180	0.089	0.075	0.576	0.5864	0.063
		相对标准偏差 (%)	8.6	4.5	3.6	29	35	3.2
		实验室间平均值(pg/m ³)	1.97					
		实验室间标准偏差(pg/m ³)	0.152					
		实验室间相对标准偏差 (%)	7.7					
		重复性限 r (pg/m ³)	1.0					
		再现性限 R (pg/m ³)	1.0					
49	2	平均值(pg/m ³)	2.15	1.92	2.24	2.64	2.24	2.06
		标准偏差(pg/m ³)	0.6042	0.281	0.186	0.783	0.8367	0.1001
		相对标准偏差 (%)	28	15	8.3	30	37	4.9
		实验室间平均值(pg/m ³)	2.21					
		实验室间标准偏差(pg/m ³)	0.242					
		实验室间相对标准偏差 (%)	11					
		重复性限 r (pg/m ³)	1.5					
		再现性限 R (pg/m ³)	1.6					
66	2	平均值(pg/m ³)	2.00	2.24	2.32	2.49	2.39	2.26
		标准偏差(pg/m ³)	0.5932	0.067	0.1843	0.282	0.5511	0.2628
		相对标准偏差 (%)	30	3.0	8.0	11	23	12
		实验室间平均值(pg/m ³)	2.28					
		实验室间标准偏差(pg/m ³)	0.166					
		实验室间相对标准偏差 (%)	7.3					
		重复性限 r (pg/m ³)	1.0					
		再现性限 R (pg/m ³)	1.1					
71	2	平均值(pg/m ³)	2.04	1.22	1.13	2.23	2.03	2.01
		标准偏差(pg/m ³)	0.4633	0.1883	0.0719	0.489	0.3242	0.0981
		相对标准偏差 (%)	23	15	6	22	16	4.9
		实验室间平均值(pg/m ³)	1.78					
		实验室间标准偏差(pg/m ³)	0.473					
		实验室间相对标准偏差 (%)	27					
		重复性限 r (pg/m ³)	0.89					

化合物名称	加标量 (pg/m ³)		重庆市站	湖北省站	浙江省站	华测	江苏微谱	上海 SGS
		再现性限 R(pg/m ³)	1.6					
77	2	平均值(pg/m ³)	2.05	2.66	2.38	3.09	2.86	2.46
		标准偏差(pg/m ³)	0.5553	0.333	0.3739	0.513	0.8870	0.3416
		相对标准偏差 (%)	27	13	16	17	31	14
		实验室间平均值(pg/m ³)	2.58					
		实验室间标准偏差(pg/m ³)	0.369					
		实验室间相对标准偏差 (%)	14					
		重复性限 r(pg/m ³)	1.5					
		再现性限 R(pg/m ³)	1.7					
85	2	平均值(pg/m ³)	1.9	1.50	1.28	2.05	2.07	2.10
		标准偏差(pg/m ³)	0.2360	0.209	0.237	0.350	0.4084	0.2591
		相对标准偏差 (%)	12	14	18	17	20	12
		实验室间平均值(pg/m ³)	1.82					
		实验室间标准偏差(pg/m ³)	0.347					
		实验室间相对标准偏差 (%)	19					
		重复性限 r(pg/m ³)	0.82					
		再现性限 R(pg/m ³)	1.2					
99	2	平均值(pg/m ³)	1.82	1.94	2.0	2.12	2.15	2.08
		标准偏差(pg/m ³)	0.270	0.133	0.08	0.125	0.1871	0.107
		相对标准偏差 (%)	15	6.9	4.2	5.9	8.7	5.2
		实验室间平均值(pg/m ³)	2.0					
		实验室间标准偏差(pg/m ³)	0.13					
		实验室间相对标准偏差 (%)	6.2					
		重复性限 r(pg/m ³)	0.5					
		再现性限 R(pg/m ³)	0.5					
100	2	平均值(pg/m ³)	1.90	1.85	1.83	1.94	1.96	1.94
		标准偏差(pg/m ³)	0.250	0.122	0.093	0.308	0.2716	0.0791
		相对标准偏差 (%)	13	6.6	5.1	16	14	4.1
		实验室间平均值(pg/m ³)	1.90					
		实验室间标准偏差(pg/m ³)	0.053					
		实验室间相对标准偏差 (%)	2.8					
		重复性限 r(pg/m ³)	0.58					
		再现性限 R(pg/m ³)	0.55					
119	2	平均值(pg/m ³)	2.17	2.18	2.08	2.97	2.91	2.70
		标准偏差(pg/m ³)	0.3571	0.144	0.0864	0.502	0.5181	0.4319

化合物名称	加标量 (pg/m ³)		重庆市站	湖北省站	浙江省站	华测	江苏微谱	上海 SGS
		相对标准偏差 (%)	17	6.6	4.2	17	18	16
		实验室间平均值(pg/m ³)	2.50					
		实验室间标准偏差(pg/m ³)	0.404					
		实验室间相对标准偏差 (%)	16					
		重复性限 r(pg/m ³)	1.1					
		再现性限 R(pg/m ³)	1.5					
126	2	平均值(pg/m ³)	1.63	1.89	1.91	2.54	2.32	2.02
		标准偏差(pg/m ³)	0.260	0.162	0.127	0.235	0.363	0.229
		相对标准偏差 (%)	16	8.6	6.7	9.3	16	11
		实验室间平均值(pg/m ³)	2.05					
		实验室间标准偏差(pg/m ³)	0.327					
		实验室间相对标准偏差 (%)	16					
		重复性限 r(pg/m ³)	0.68					
		再现性限 R(pg/m ³)	1.1					
138	4	平均值(pg/m ³)	3.68	4.98	4.90	4.59	4.63	4.32
		标准偏差(pg/m ³)	0.3696	0.858	0.9239	0.501	0.443	0.2186
		相对标准偏差 (%)	10	17	19	11	10	5.1
		实验室间平均值(pg/m ³)	4.52					
		实验室间标准偏差(pg/m ³)	0.473					
		实验室间相对标准偏差 (%)	10					
		重复性限 r(pg/m ³)	1.7					
		再现性限 R(pg/m ³)	2.0					
153	4	平均值(pg/m ³)	4.10	4.10	4.38	4.43	4.40	4.12
		标准偏差(pg/m ³)	0.240	0.156	0.255	0.283	0.211	0.1920
		相对标准偏差 (%)	5.8	3.8	5.8	6.4	4.8	4.7
		实验室间平均值(pg/m ³)	4.25					
		实验室间标准偏差(pg/m ³)	0.162					
		实验室间相对标准偏差 (%)	3.8					
		重复性限 r(pg/m ³)	0.63					
		再现性限 R(pg/m ³)	0.74					
156	4	平均值(pg/m ³)	3.31	5.60	4.76	4.46	4.29	4.22
		标准偏差(pg/m ³)	0.2380	0.7935	0.9836	0.257	0.3509	0.1398
		相对标准偏差 (%)	7.3	14	21	6	8	3.3
		实验室间平均值(pg/m ³)	4.44					
		实验室间标准偏差(pg/m ³)	0.747					

化合物名称	加标量 (pg/m ³)		重庆市站	湖北省站	浙江省站	华测	江苏微谱	上海 SGS
		实验室间相对标准偏差 (%)	17					
		重复性限 $r(\text{pg}/\text{m}^3)$	1.6					
		再现性限 $R(\text{pg}/\text{m}^3)$	2.5					
154	4	平均值(pg/m^3)	4.03	3.92	4.26	5.20	5.31	5.11
		标准偏差(pg/m^3)	0.2967	0.170	0.096	0.589	0.490	0.9941
		相对标准偏差 (%)	7.3	4.3	2.3	11	9.2	19
		实验室间平均值(pg/m^3)	4.64					
		实验室间标准偏差(pg/m^3)	0.634					
		实验室间相对标准偏差 (%)	14					
		重复性限 $r(\text{pg}/\text{m}^3)$	1.5					
		再现性限 $R(\text{pg}/\text{m}^3)$	2.2					
183	4	平均值(pg/m^3)	3.90	4.01	3.80	4.21	3.87	4.12
		标准偏差(pg/m^3)	0.2273	0.153	0.336	0.286	0.412	0.1972
		相对标准偏差 (%)	5.8	3.8	8.8	6.8	11	4.8
		实验室间平均值(pg/m^3)	3.99					
		实验室间标准偏差(pg/m^3)	0.155					
		实验室间相对标准偏差 (%)	3.9					
		重复性限 $r(\text{pg}/\text{m}^3)$	0.79					
		再现性限 $R(\text{pg}/\text{m}^3)$	0.84					
184	4	平均值(pg/m^3)	4.36	3.97	3.99	4.16	3.98	4.23
		标准偏差(pg/m^3)	0.3448	0.4073	0.5647	0.353	0.354	0.5035
		相对标准偏差 (%)	7.9	10	14	8.5	8.9	12
		实验室间平均值(pg/m^3)	4.11					
		实验室间标准偏差(pg/m^3)	0.162					
		实验室间相对标准偏差 (%)	3.9					
		重复性限 $r(\text{pg}/\text{m}^3)$	1.2					
		再现性限 $R(\text{pg}/\text{m}^3)$	1.2					
191	4	平均值(pg/m^3)	3.50	4.39	3.90	4.12	3.98	4.24
		标准偏差(pg/m^3)	0.2123	0.5289	0.5256	0.573	0.586	0.0815
		相对标准偏差 (%)	6.1	12	13	14	15	1.9
		实验室间平均值(pg/m^3)	4.02					
		实验室间标准偏差(pg/m^3)	0.311					
		实验室间相对标准偏差 (%)	7.7					
		重复性限 $r(\text{pg}/\text{m}^3)$	1.3					
		再现性限 $R(\text{pg}/\text{m}^3)$	1.5					

化合物名称	加标量 (pg/m ³)		重庆市站	湖北省站	浙江省站	华测	江苏微谱	上海 SGS	
196	4	平均值(pg/m ³)	3.32	4.60	4.5	4.2	4.09	4.42	
		标准偏差(pg/m ³)	0.310	0.272	0.365	0.582	0.4032	0.676	
		相对标准偏差 (%)	9.5	5.9	8.2	14	9.9	15	
		实验室间平均值(pg/m ³)	4.18						
		实验室间标准偏差(pg/m ³)	0.463						
		实验室间相对标准偏差 (%)	11						
		重复性限 r(pg/m ³)	1.3						
		再现性限 R(pg/m ³)	1.7						
197	4	平均值(pg/m ³)	3.60	4.13	4.3	4.34	4.25	4.06	
		标准偏差(pg/m ³)	0.274	0.223	0.156	0.675	0.3922	0.255	
		相对标准偏差 (%)	7.5	5.4	3.7	16	9.2	6.3	
		实验室间平均值(pg/m ³)	4.11						
		实验室间标准偏差(pg/m ³)	0.267						
		实验室间相对标准偏差 (%)	6.5						
		重复性限 r(pg/m ³)	1.0						
		再现性限 R(pg/m ³)	1.2						
206	10	平均值(pg/m ³)	11.0	12.3	11.1	9.01	7.64	10.2	
		标准偏差(pg/m ³)	2.851	1.026	0.71	0.989	1.362	0.924	
		相对标准偏差 (%)	24	8.3	6.4	11	18	9.1	
		实验室间平均值(pg/m ³)	10.2						
		实验室间标准偏差(pg/m ³)	1.66						
		实验室间相对标准偏差 (%)	16						
		重复性限 r(pg/m ³)	4.2						
		再现性限 R(pg/m ³)	6.0						
207	10	平均值(pg/m ³)	9.20	11.2	10.9	10.3	10.4	11.3	
		标准偏差(pg/m ³)	2.200	0.661	0.97	1.171	0.804	1.638	
		相对标准偏差 (%)	24	5.9	8.9	11	7.7	14	
		实验室间平均值(pg/m ³)	10.6						
		实验室间标准偏差(pg/m ³)	0.78						
		实验室间相对标准偏差 (%)	7.4						
		重复性限 r(pg/m ³)	3.8						
		再现性限 R(pg/m ³)	4.1						
209	10	平均值(pg/m ³)	11.3	12	12	12.3	11.4	10.3	
		标准偏差(pg/m ³)	2.50	1.4	1.0	2.20	1.226	2.22	
		相对标准偏差 (%)	22	11	8.0	18	11	22	

化合物名称	加标量 (pg/m ³)	重庆市站	湖北省站	浙江省站	华测	江苏微谱	上海 SGS
	实验室间平均值(pg/m ³)	12					
	实验室间标准偏差(pg/m ³)	0.8					
	实验室间相对标准偏差 (%)	6.8					
	重复性限 r(pg/m ³)	5					
	再现性限 R(pg/m ³)	5					

2.3 方法准确度数据汇总

2.3.1 空白样品加标

对验证实验室测定的空白样品加标得到的准确度数据进行分析，结果统计见表 2-3-1~表 2-3-3。

结论:6 个实验室分别对 3 个不同浓度的多溴二苯醚空白样品加标进行了 6 次平行测定，各分析物添加浓度见编制说明表 5-23。加标回收率范围为 43.2%~146%、47.0%~148%、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%、77.1%±52.1%~124%±31.7%。

表 2-3-1 空白样品低浓度加标准准确度测试数据汇总表 (%)

化合物名称	重庆市站	湖北省站	浙江省站	华测	江苏微谱	上海 SGS	加标回收率均值	加标回收率标准偏差	加标回收率最终值
7	70.1	43.2	73.0	67	72.1	93.1	69.7	16.0	69.7±31.9
15	120	107	125	100	105	106	110	9.63	110±19.3
17	77.6	84.4	69.5	97.8	108	96.3	88.9	14.2	88.9±28.5
28	104	106	96.0	103	105	103	103	3.49	103±6.98
47	92.8	104	88.7	101	110	104	100	7.98	100±16
49	101	99.3	109	101	115	98.2	104	6.60	104±13.2
66	114	127	121	102	98.3	103	111	11.5	111±23.0
71	99.4	94.7	95.1	93.3	103	103	98.1	4.32	98.1±8.64
77	129	139	130	106	111	97.2	119	16.4	119±32.8
85	96.8	103	94.7	109	102	107	102	5.68	102±11.4
99	99.4	104	92.1	102	104	103	101	4.53	101±9.05
100	99.5	102	106	103	102	97.4	102	3.00	102±6.00
119	101	129	101	104	141	105	113	17.0	113±34.0
126	93.1	102	90.4	101	98.9	103	98.1	5.21	98.1±10.4
138	111	121	115	96.1	101	110	109	9.07	109±18.1

化合物名称	重庆市站	湖北省站	浙江省站	华测	江苏微谱	上海SGS	加标回收率均值	加标回收率标准偏差	加标回收率最终值
153	106	104	97.6	97.2	99.8	94	100	4.50	99.8±9.00
156	123	125	122	96	101	116	114	12.3	114±24.6
154	99.4	104	97.7	95	105	92.4	98.9	4.97	98.9±9.94
183	93.2	112	100	97.5	102	100	101	6.26	101±12.5
184	94.8	103	95.6	99.1	104	102	100	3.81	99.7±7.61
191	102	125	99.9	106	109	98.4	107	9.80	107±19.6
196	114	141	112	108	105	110	115	13.0	115±26.0
197	106	108	105	101	101	93.2	102	5.33	102±10.7
206	94.0	79.8	97.4	95.4	86.6	101	92.4	7.78	92.4±15.6
207	83.3	112	83.1	102	94.5	96.5	95.2	11.1	95.2±22.1
209	126	146	134	107	106	111	122	16.3	122±32.7

表 2-3-2 空白样品中浓度加标准准确度测试数据汇总表 (%)

化合物名称	重庆市站	湖北省站	浙江省站	华测	江苏微谱	上海SGS	加标回收率均值	加标回收率标准偏差	加标回收率最终值
7	77.0	47.0	80.3	57.8	57.5	88.6	68.0	16.2	68.0±32.4
15	123	107	127	100	98.8	103	110	12.1	110±24.2
17	89.6	85.0	84.0	99.1	93.7	94.7	91.0	5.89	91.0±11.8
28	104	108	113	103	92.7	103	104	6.66	104±13.3
47	88.6	106	92.4	104	101	103	99.2	6.99	99.2±14.0
49	108	99.7	106	101	111	96.0	104	5.70	104±11.4
66	119	133	127	107	105	104	116	12.5	116±25.1
71	101	96.2	96.9	99.8	95.9	105	99.1	3.55	99.1±7.09
77	117	147	111	113	111	98.9	116	16.2	116±32.3
85	108	104	107	107	106	117	108	4.68	108±9.36
99	98.4	106	107	99.8	99.8	100	102	3.58	102±7.15
100	99.2	104	103	110	96.9	98.3	102	4.75	102±9.51
119	105	129	107	104	148	109	117	17.8	117±35.5
126	89.2	110	87.4	103	106	105	100	9.46	100±18.9
138	124	127	132	103	98.8	113	116	13.4	116±26.9
153	117	106	121	102	99.2	93.5	106	10.7	106±21.4
156	128	134	143	106	98.9	96.0	118	19.8	118±39.5
154	104	105	106	99.5	108	89.8	102	6.62	102±13.2

化合物名称	重庆市站	湖北省站	浙江省站	华测	江苏微谱	上海SGS	加标回收率均值	加标回收率标准偏差	加标回收率最终值
183	99.4	113	109	102	99.2	103	104	5.56	104±11.1
184	106	113	111	105	102	101	106	4.85	106±9.71
191	114	137	110	114	115	98.4	115	12.5	115±25.1
196	116	141	110	115	113	115	118	11.4	118±22.7
197	110	110	103	102	102	90.5	103	7.20	103±14.4
206	83.6	102	87.3	107	83.3	104	94.5	10.9	94.5±21.8
207	80.7	120	84.2	108	96.9	96.7	97.7	14.6	97.7±29.2
209	135	134	139	110	105	94.5	119	18.8	119±37.6

表 2-3-3 空白样品高浓度加标准确度测试数据汇总表 (%)

化合物名称	重庆市站	湖北省站	浙江省站	华测	江苏微谱	上海SGS	加标回收率均值	加标回收率标准偏差	加标回收率最终值
7	101	33.2	99.6	67.8	68.7	92.1	77.1	26.0	77.1±52.1
15	124	106	132	97.2	103	99.6	110	14.2	110±28.4
17	95.5	86.1	96.4	102	101	95.8	96.1	5.63	96.1±11.3
28	106	107	104	106	101	104	105	2.01	105±4.03
47	94.0	104	99.2	103	103	102	101	3.74	101±7.49
49	109	98.4	108	101	111	101	105	5.34	105±10.7
66	124	127	130	106	106	106	116	11.7	116±23.3
71	101	96.1	104	99.2	103	109	102	4.52	102±9.05
77	129	148	132	109	114	94.9	121	19.0	121±38.0
85	102	101	107	112	108	105	106	4.08	106±8.16
99	100	104	90.7	102	100	104	100	4.86	100±9.72
100	101	103	106	110	99.2	102	103	3.75	103±7.51
119	110	123	112	103	160	106	119	21.1	119±42.2
126	94.0	110	100	108	102	99.4	102	5.86	102±11.7
138	130	121	133	103	103	101	115	14.5	115±29.1
153	121	104	135	103	100	96.3	110	15.0	110±29.9
156	134	133	132	107	102	104	119	15.8	119±31.7
154	106	103	107	103	119	93.8	105	8.33	105±16.7
183	102	113	109	103	103	105	106	4.27	106±8.54
184	105	109	112	107	106	108	108	2.43	108±4.86
191	117	121	117	116	115	103	115	6.31	115±12.6

196	139	133	141	121	109	104	124	15.8	124±31.7
197	111	111	105	106	100	93.5	105	6.71	105±13.4
206	85.9	104	91.4	115	88.5	105	98.3	11.3	98.3±22.7
207	79.3	119	71.9	112	95.9	102	96.7	18.3	96.7±36.6
209	130	131	126	114	104	105	118	12.5	118±25.0

2.3.2 实际样品加标

对验证实验室测定的实际样品加标得到的准确度数据进行分析，结果统计见表 2-3-4。结论：6 个实验室分别对环境空气实际样品加标进行了 6 次平行测定，各分析物添加浓度见表 2-2-4。加标回收率范围为 15.8%~152%，加标回收率最终值为 17.8%±4.08%~130%±34.8%。

表 2-3-4 实际样品加标准确度测试数据汇总表

化合物名称	重庆市站	湖北省站	浙江省站	华测	江苏微谱	上海 SGS	加标回收率均值	加标回收率标准偏差	加标回收率最终值
7	20.8	15.8	19.5	16.7	15.9	18.1	17.8	2.04	17.8±4.08
15	107	101	113	100	99.8	105	104	5.16	104±10.3
17	90.6	96.4	103	92.7	86.1	93.8	93.8	5.69	93.8±11.4
28	98.1	103	103	104	109	103	103	3.47	103±6.94
47	105	98.7	102	93.8	76.7	98.9	95.9	10.1	95.9±20.2
49	107	94.3	111	123	103	101	107	9.84	107±19.7
66	100	111	116	122	116	114	113	7.39	113±14.8
71	102	59.5	57.5	103	107	99.1	88.0	23.0	88±46
77	102	134	121	152	142	128	130	17.4	130±34.8
85	94.8	75.7	64.8	99.5	99.9	102	89.5	15.4	89.5±30.9
99	91.1	95.9	100	105	106	103	100	5.76	100±11.5
100	94.4	91.1	90.2	95.6	94.6	95.9	93.6	2.40	93.6±4.79
119	109	107	103	149	145	139	125	21.1	125±42.3
126	81.7	93.7	94.8	126	114	98.1	101	15.9	101±31.8
138	91.9	127	124	113	115	109	113	12.5	113±25
153	103	102	109	109	109	101	106	3.89	106±7.77
156	82.8	142	121	110	106	105	111	19.6	111±39.2
154	101	97.5	106	131	132	135	117	17.3	117±34.7
183	97.6	100	93.7	104	93.8	102	98.5	4.26	98.5±8.52
184	109	98.4	97.2	101	97	102	101	4.51	101±9.03
191	87.4	108	95.6	99.9	95.5	107	98.9	7.80	98.9±15.6
196	82.4	115	112	105	102	111	105	11.9	105±23.7
197	91.2	103	106	109	106	101	103	6.27	103±12.5

206	114	123	111	90.1	76.4	102	103	17.1	103±34.2
207	92.2	112	109	103	104	113	106	7.70	106±15.4
209	114	123	122	123	114	103	117	7.87	117±15.7

2.4 质控回收率范围汇总

2.4.1 方法加标回收率范围汇总

根据表 1-5-1~表 1-5-24 六家验证实验室天然标和同位素提取内标加标回收率数据以及编制单位相应的数据，得到方法开发时，空白样品天然标加标回收率范围为 14.6%~165%，提取内标加标回收率为 14.6%~204%，各分析物具体数值见表 2-4-1。

表 2-4-1 空白样品加标各分析物回收率范围 (%)

化合物名称	最终 min	最终 max*
7	14.6	136
15	85.2	140
17	56.4	123
28	62.1	125
47	68.9	124
49	89.1	142
66	91.6	141
71	76.8	132
77	88.3	152
85	80.4	141
99	78.2	123
100	76.2	121
119	74.9	184
126	76.8	143
138	72.5	140
153	84.9	148
156	66.2	165
154	76.3	123
183	76.9	122
184	83.7	135
191	76.5	148
196	87.7	161
197	83.4	129
206	68.4	136
207	63.3	137

209	88.0	164
提取内标		
15L	14.6	98.5
28L	23.8	115
47L	29.9	127
99L	21.4	142
100L	24.1	148
126L	22.9	140
153L	33.3	134
154L	32.4	127
183L	26.7	120
197L	28.8	204
207L	34.5	167
209L	27.6	154
*: 若最大值未达到 100, 最大值以 100 计。		

2.4.2 实际样品加标回收率范围汇总

根据表 1-5-25~表 1-5-36 六家验证实验室天然标和同位素提取内标加标回收率数据以及编制单位相应的数据, 得到实际样品天然标加标回收率范围为 5.6%~200%, 提取内标加标回收率为 11.1%~125%, 各分析物具体数值见表 2-4-2。

表 2-4-1 实际样品加标各分析物回收率范围 (%)

化合物名称	最终 min	最终 max*
7	5.6	35.4
15	85.3	125
17	63.0	115
28	85.0	121
47	40.2	129
49	57.1	178
66	70.7	152
71	46.3	154
77	71.3	200
85	51.8	123
99	68.3	121
100	70.9	121
119	88.9	196
126	67.1	148

138	76.6	156
153	93.9	118
156	72.7	169
154	91.7	152
183	80.5	119
184	78.9	123
191	75.7	123
196	71.7	126
197	81.6	128
206	62.4	158
207	67.4	132
209	83.3	163
提取内标		
15L	11.1	78.1
28L	15.1	107
47L	24.9	107
99L	31.5	110
100L	26.7	103
126L	20.0	104
153L	31.7	94.2
154L	30.2	102
183L	44.7	111
197L	32.3	125
207L	42.8	129
209L	20.7	107
*: 若最大值未达到 100, 最大值以 100 计。		

3. 方法验证结论

标准编制组在进行方法验证报告数据统计时, 采用全部数据, 未进行取舍。六家验证实验室验证结果表明:

(1) 检出限和测定下限: 采用高分辨气相色谱-高分辨质谱法测定环境空气中的多溴二苯醚, 采用体积为 1000 m³ 时, 统计六家验证实验室和标准编制单位数据, 得到 BDE209 的方法检出限和测定下限分别为 9 pg/m³ 和 34 pg/m³; 其余多溴二苯醚的检出限和测定下限分别在 0.01 pg/m³~0.4 pg/m³ 之间和 0.06 pg/m³~1.6 pg/m³ 之间, 详见表 2-1-2。

(2) 方法精密度: 六家验证实验室分别对 3 个不同浓度的多溴二苯醚空白样品加标进行了 6 次平行测定。实验室内相对标准偏差分别为 0.91%~22%、1.0%~21%、0.54%~18%; 实验室间相对标准偏差分别为 2.8%~23%、3.6%~24%、2.0%~34%; 重复性限分别为 0.10 pg/m³~1 pg/m³、0.61 pg/m³~5 pg/m³、1.2 pg/m³~9 pg/m³; 再现性限分别为 0.12 pg/m³~2 pg/m³、

0.8 pg/m³~13 pg/m³、1.3 pg/m³~19 pg/m³。

六个验证实验室分别对统一的环境空气实际样品加标进行了6次平行测定,实验室内相对标准偏差分别为1.9%~54%,实验室间相对标准偏差分别为2.8%~27%,重复性限分别为0.44 pg/m³~5 pg/m³,再现性限分别为0.44 pg/m³~6.0 pg/m³。

(3) 方法准确度: 六个验证实验室分别对3个不同浓度的多溴二苯醚空白样品加标进行了6次平行测定,加标回收率范围为43.2%~146%、47.0%~148%、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%、77.1%±52.1%~124%±31.7%。

六个验证实验室分别对统一的环境空气实际样品加标进行了6次平行测定,加标回收率范围为15.8%~152%,加标回收率最终值为17.8%±4.08%~130%±34.8%。

(4) 质控回收率范围: 统计六家验证实验室和标准编制单位数据,得到空白样品天然标加标回收率范围为14.6%~165%,提取内标加标回收率为14.6%~204%,各分析物具体数值见表2-4-1。

实际样品天然标加标回收率范围为5.6%~200%,提取内标加标回收率为11.1%~125%,各分析物具体数值见表2-4-2。若回收率最大值未达到100%时,最大值以100%计。