



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 952-2018

土壤和沉积物 多溴二苯醚的测定 气相色谱-质谱法

**Soil and sediment—Determination of polybrominated diphenyl ethers
—Gas chromatography mass spectrometry**

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版社出版的正式标准文本为准。

2018-07-29 发布

2018-12-01 实施

生态环境部 发布

目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 试剂和材料.....	1
5 仪器和设备.....	3
6 样品.....	4
7 分析步骤.....	6
8 结果计算与表示.....	7
9 精密度和准确度.....	9
10 质量保证和质量控制.....	10
11 注意事项.....	10
12 废物处理.....	11
附录 A （规范性附录） 方法检出限和测定下限.....	12
附录 B （资料性附录） 质谱参考条件.....	13
附录 C （资料性附录） 方法的精密度和准确度.....	14

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护环境，保障人体健康，规范土壤和沉积物中多溴二苯醚的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定土壤和沉积物中多溴二苯醚的气相色谱-质谱法。

本标准的附录A为规范性附录，附录B和附录C为资料性附录。

本标准首次发布。

本标准由生态环境部环境监测司、科技标准司组织制订。

本标准起草单位：国家环境分析测试中心、生态环境部环境保护对外合作中心。

本标准验证单位：湖北省环境监测中心站、广东省环境监测中心、浙江省环境监测中心、宁波国科监测技术有限公司、中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验室和岛津企业管理（中国）有限公司北京分析中心。

本标准生态环境部2018年7月29日批准。

本标准自2018年12月1日起实施。

本标准由生态环境部解释。

土壤和沉积物 多溴二苯醚的测定 气相色谱-质谱法

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

1 适用范围

本标准规定了测定土壤和沉积物中多溴二苯醚的气相色谱-质谱法。

本标准适用于土壤和沉积物中 8 种多溴二苯醚同类物的测定。

当取样量为 10.0 g，定容体积为 1.0 ml 时，本标准测定的三至七溴代二苯醚的方法检出限为 0.1~0.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，测定下限为 0.4~0.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；十溴二苯醚的方法检出限为 2.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，测定下限为 10.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。详见附录 A。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB 17378.3 海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存与运输

GB 17378.5 海洋监测规范 第 5 部分：沉积物分析

HJ 494 水质 采样技术指导

HJ 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

3 方法原理

采用加压流体萃取或索氏提取方式提取土壤或沉积物中的多溴二苯醚，萃取液经净化、浓缩、定容后，用气相色谱分离，质谱检测。根据保留时间、碎片离子质荷比及丰度比定性，使用选择离子检测，同位素稀释法定量。

4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水为不含目标物的纯水。

4.1 二氯甲烷 (CH_2Cl_2)：农残级。

4.2 正己烷 (C_6H_{14})：农残级。

4.3 甲醇 (CH_3OH)：农残级。

4.4 丙酮 (CH_3COCH_3)：农残级。

4.5 氢氧化钠 (NaOH)：优级纯。

4.6 硫酸： $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.84 \text{ g/ml}$ 。

- 4.7 硝酸： $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42 \text{ g/ml}$ 。
- 4.8 硝酸溶液：1+9。
- 4.9 氢氧化钠溶液： $\rho(\text{NaOH}) = 50 \text{ g/L}$ 。
取 50 g 氢氧化钠（4.5）溶于少量水中，稀释至 1 L。
- 4.10 多溴二苯醚标准贮备液： $\rho = 20.0 \text{ mg/L}$ ，包括 BDE-28、BDE-47、BDE-99、BDE-100、BDE-153、BDE-154 和 BDE-183；其中，BDE-209 的浓度为 200 mg/L。以壬烷为溶剂，用标准物质配制。也可直接购买市售有证标准溶液，保存时间参见标准溶液证书的相关说明。
- 4.11 多溴二苯醚使用液： $\rho = 2.00 \text{ mg/L}$ ，其中 BDE-209 的浓度为 20.0 mg/L。
移取 100 μl 多溴二苯醚标准贮备液（4.10）至 1.5 ml 进样小瓶中，加入 900 μl 正己烷（4.2），混匀。临用现配。
- 4.12 碳标记多溴二苯醚标准溶液（提取内标）： $\rho = 2.00 \text{ mg/L}$ ，包括 ^{13}C -BDE-28、 ^{13}C -BDE-47、 ^{13}C -BDE-99、 ^{13}C -BDE-100、 ^{13}C -BDE-153、 ^{13}C -BDE-154 和 ^{13}C -BDE-183；其中， ^{13}C -BDE-209 浓度为 20.0 mg/L。溶剂为壬烷，市售有证标准溶液。
- 4.13 碳标记 PCB-209 标准贮备液： $\rho = 50.0 \text{ mg/L}$ ，溶剂为壬烷，市售有证标准溶液。
- 4.14 碳标记 PCB-209 使用液（进样内标）： $\rho = 5.00 \text{ mg/L}$ 。
移取 1.00 ml 碳标记 PCB-209 标准贮备液（4.13）至 10 ml 容量瓶中，用正己烷（4.2）定容至标线，混匀。4℃ 以下密封保存 3 个月。
- 4.15 4,4'-滴滴涕（p,p'-DDT）标准贮备液： $\rho = 100 \text{ mg/L}$ ，溶剂为甲醇，市售有证标准溶液。
- 4.16 4,4'-滴滴涕标准使用液： $\rho = 5.00 \text{ mg/L}$ 。
移取 50 μl p,p'-DDT 标准贮备液（4.15）至 1.5 ml 进样瓶中，加入 950 μl 正己烷（4.2），混匀。临用现配。
- 4.17 十氟三苯基膦（DFTPP）标准贮备液： $\rho = 1000 \text{ mg/L}$ ，溶剂为甲醇，市售有证标准溶液。
- 4.18 十氟三苯基膦标准使用液： $\rho = 50.0 \text{ mg/L}$ 。
移取 50 μl 十氟三苯基膦标准贮备液（4.17）至 1.5 ml 进样瓶中，加入 950 μl 正己烷（4.2），混匀。临用现配。
- 4.19 无水硫酸钠（ Na_2SO_4 ）：优级纯。
在马弗炉中 450℃ 下灼烧 4 h，冷却至室温后装入磨口玻璃瓶中，置于干燥器中保存。
- 4.20 硅胶：75~180 μm （200~80 目）。
一定量的硅胶置于烧杯中，加入适量甲醇（4.3）使其液面高于硅胶层 1~2 cm，玻璃棒搅拌 1~2 min 后弃去甲醇。重复该步骤 2 次，使用二氯甲烷（4.1）继续清洗 2 次，弃去二氯甲烷。硅胶在蒸发皿中摊开，厚度小于 10 mm。待二氯甲烷挥发完全后，将硅胶置于干燥箱中 130℃ 下干燥 16 h，再在干燥器中冷却 30 min，装入试剂瓶中密封，置于干燥器中保存。
- 4.21 硅藻土：850~1200 μm （20~15 目）。
在马弗炉中 450℃ 下灼烧 4 h，冷却至室温后装入磨口玻璃瓶中，置于干燥器中保存。
- 4.22 佛罗里土：75~180 μm （200~80 目）。
在马弗炉中 450℃ 下灼烧 4 h，冷却至室温后装入磨口玻璃瓶中，置于干燥器中保存。
- 4.23 2%氢氧化钠硅胶。

取 98 g 硅胶（4.20）至玻璃分液漏斗中，逐滴加入 40 ml 氢氧化钠溶液（4.9），充分振摇后通过减压旋转蒸发、真空干燥等方式除去碱性硅胶中的大部分水分，使硅胶变成粉末状。将所制成的硅胶装入试剂瓶密封，保存在干燥器中。

4.24 44%硫酸硅胶。

取 56 g 硅胶（4.20）至玻璃分液漏斗中，逐滴加入 44 g 硫酸（4.6），充分振摇使硅胶变成粉末状。将所制成的硅胶装入试剂瓶密封，保存在干燥器中。

4.25 铜粉（Cu）：99.5%。

使用前将铜粉浸泡于硝酸溶液（4.8）中 10 min，去除表面氧化层后，用水洗涤至中性后再依次用甲醇（4.3）和正己烷（4.2）洗涤 3 次，加正己烷（4.2）密封保存。

4.26 石英丝或石英棉。

在马弗炉中 450℃ 下灼烧 4 h，冷却至室温后密封保存。

4.27 石英砂。

在马弗炉中 450℃ 下灼烧 4 h，冷却至室温后密封保存。

4.28 二氯甲烷-正己烷混合溶剂：1+4。

用二氯甲烷（4.1）和正己烷（4.2）按 1：4 的体积比混合。

4.29 二氯甲烷-正己烷混合溶剂：1+1。

用二氯甲烷（4.1）和正己烷（4.2）按 1：1 的体积比混合。

4.30 丙酮-正己烷混合溶剂：1+1。

用丙酮（4.4）和正己烷（4.2）按 1：1 的体积比混合。

4.31 高纯氦气：纯度 \geq 99.999%。

4.32 氮气：纯度 \geq 99.99%。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱质谱仪：进样口具分流/不分流和脉冲/高压进样功能。

5.2 色谱柱：15 m \times 0.25 mm \times 0.1 μ m，固定相为 5%苯基-甲基聚硅氧烷的熔融石英毛细管柱，或选用其他等效的色谱柱。

5.3 提取装置：加压流体萃取仪（备多规格萃取池）或索氏提取器（备石英滤筒，使用前在马弗炉中 450℃ 下灼烧 4 h）。

5.4 浓缩装置：旋转蒸发仪、平行蒸发仪或氮吹浓缩仪等装置。

5.5 玻璃层析柱管：内径 8 mm，长 200 mm 的玻璃填充柱管。

5.6 采样瓶：广口棕色玻璃瓶或带聚四氟乙烯衬垫瓶盖的螺口棕色玻璃瓶。

5.7 收集瓶：茄型瓶或梨形瓶（抛光标准口）。

5.8 滴液漏斗：配套层析柱用，滴液接口为抛光玻璃口。

5.9 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 样品采集和保存

土壤样品按照 HJ/T 166 的相关要求采集和保存，水体沉积物样品按照 HJ 494 的相关要求采集，海洋沉积物样品按照 GB 17378.3 的相关要求采集。样品采集后保存在事先清洗洁净的采样瓶（5.6）中，尽快运回实验室分析，运输过程中应密封避光。如暂不能分析，应在-10℃下密封冷冻保存，保存时间为 30 d。

6.2 样品的制备

除去样品中的石子、叶片等异物，称取约 10 g（精确到 0.01 g）的样品，加入适量无水硫酸钠（4.19）或粒状硅藻土（4.21）研磨均化成流砂状。使用索氏提取时样品用无水硫酸钠脱水，使用加压流体萃取时样品用硅藻土脱水。

制备风干土壤及沉积物样品，可分别参照 HJ 166 和 GB 17378.3 相关部分进行操作。

注 1：污染场地（如垃圾拆解地）土壤等高浓度样品可适当减少取样量（1 ~2 g）。

注 2：样品脱水也可采用冷冻干燥方式。将冻干后的样品磨碎，均化处理成约 1 mm 的颗粒。

6.3 水分的测定

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

6.4 试样的制备

6.4.1 萃取

a) 加压流体萃取

将土壤或沉积物样品（6.2）装入加压流体萃取仪合适的萃取池中。使用微量注射器加入 10.0 μl 碳标记多溴二苯醚标准溶液（4.12）后上机萃取。风干样品萃取溶剂为二氯甲烷-正己烷混合溶剂（4.29），鲜样萃取溶剂为丙酮-正己烷混合溶剂（4.30）。加热温度 100℃；静态萃取时间 10 min；萃取压力 1.034×10^7 Pa（1500 psi）；萃取循环次数 3 次。

b) 索氏提取

将土壤或沉积物样品（6.2）装入石英滤筒，添加 10.0 μl 碳标记多溴二苯醚标准溶液（4.12）后进行索氏提取。风干样品萃取溶剂为二氯甲烷-正己烷混合溶剂（4.29），鲜样萃取溶剂为丙酮-正己烷混合溶剂（4.30）。萃取时间 18 ~24 h，每小时 4~6 个循环。

注：污染场地（如垃圾拆解地）土壤须使用索氏提取方式。

6.4.2 浓缩和更换溶剂

将萃取液转移至收集瓶（5.7）中，用浓缩装置（5.4）将萃取液浓缩至约 2 ml，加入 10 ml 正己烷（4.2）继续浓缩至约 2 ml，重复该步骤 1~2 次，直至萃取液溶剂完全转化为正己烷。如果萃取液中存在明显水分需要进行脱水。在玻璃漏斗中垫一块石英棉（4.26），铺加约 5 g 无水硫酸钠（4.19），将萃取溶液转移至玻璃漏斗中脱水，脱水后使用 10 ml 正己烷依

次淋洗漏斗两次，合并萃取液和淋洗液至收集瓶（5.7）中，用浓缩装置（5.4）浓缩至约 1 ml。

6.4.3 净化

如果萃取液颜色较深，须首先使用硫酸净化。如果样品中含有单质硫，萃取液须使用铜粉除硫。

a) 硫酸净化

将脱水后的萃取液转移至 100 ml 分液漏斗中，加入 20 ml 正己烷，再加入适量（10~20 ml）硫酸（4.6），振荡后静置 10 min，保留有机相，弃去硫酸层。根据硫酸层颜色的深浅重复操作 2~4 次，直到硫酸层的颜色变浅或无色为止。正己烷相加入 50 ml 水振摇、静置 10 min，弃去水相。重复上述步骤 2~4 次至水相呈中性。正己烷相经装有石英丝或石英棉（4.26）和无水硫酸钠（4.19）的锥形漏斗脱水，收集至收集瓶（5.7）中，用浓缩装置（5.4）浓缩至约 1 ml。

注：在硫酸净化过程中，须防止发热爆炸，加硫酸后应先慢慢轻摇，不断放气，再稍剧烈振摇。

b) 除硫

萃取液加入 1~2 g 铜粉（4.25）轻轻振摇后静置，使用滴管吸取萃取液并转移至刻度试管中。用 1~2 ml 正己烷清洗收集瓶及铜粉 2 次，清洗液转移合并至刻度试管中。使用浓缩装置（5.4）继续浓缩萃取液至约 1 ml。

c) 复合硅胶柱净化

在玻璃层析柱管（5.5）底部垫一小团石英棉或石英丝（4.26），加入 40 ml 正己烷（4.2）。依次装填 1 g 无水硫酸钠（4.19），1 g 硅胶（4.20），2 g 弗罗里土（4.22），1 g 硅胶（4.20），3 g 2%氢氧化钠硅胶（4.23），1 g 硅胶（4.20），8 g 44%硫酸硅胶（4.24），1 g 硅胶（4.20），1 g 无水硫酸钠（4.19），复合硅胶柱装填示意图见图 1。流出正己烷溶液，使正己烷液面刚好与硅胶柱上层无水硫酸钠齐平。将萃取液转移到复合硅胶柱上，并与滴液漏斗（5.8）连接，用 120 ml 二氯甲烷-正己烷混合溶剂（4.28）淋洗，调节淋洗速度约为 2.5 ml/min（大约 1 滴/s），使用收集瓶（5.7）收集淋洗液。

注：若通过验证，也可使用市售成品复合硅胶柱进行样品净化。

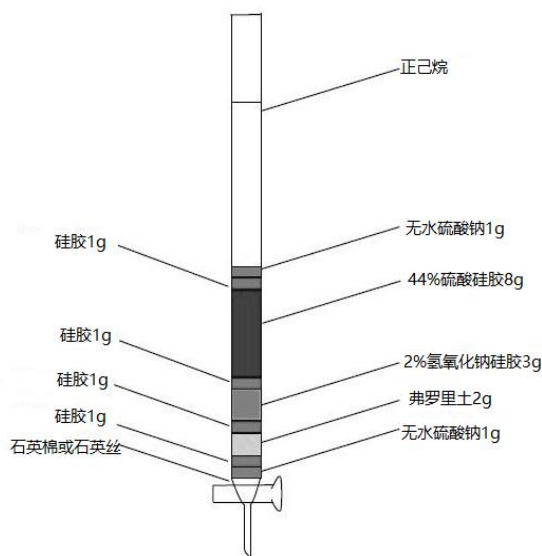


图 1 复合硅胶柱的装填示意图

6.4.4 浓缩定容

用浓缩装置（5.4）将淋洗液浓缩至约 2 ml，加入 10 ml 正己烷（4.2）后继续浓缩至约 2 ml，重复该步骤两次。将浓缩液转移至刻度试管中，继续浓缩至低于 1 ml，加入 20.0 μ l 碳标记 PCB-209 使用液（4.14），摇匀，转移至进样瓶中定容至 1.0 ml，待测。

注：萃取液如果不能及时进行分析，应在 4℃ 下避光保存，30 d 内完成分析。

6.5 空白试样的制备

用石英砂（4.27）代替样品，按与试样制备（6.4）相同的步骤制备空白试样。

7 分析步骤

7.1 测量条件

7.1.1 气相色谱参考条件

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；柱箱温度：60℃（保持 1 min），以 30℃/min 升至 200℃（保持 1 min），以 10℃/min 升至 260℃，再以 30℃/min 升至 320℃（保持 3 min）。

7.1.2 质谱参考条件

离子源温度：230℃；传输线温度：300℃；离子化能量：70 eV。数据采集方式：选择离子检测。多溴二苯醚定量和定性离子的质荷比值基于全扫描标准品获取的质谱图确定，参见附录 B。

7.2 仪器性能检查

仪器使用前，应进行质谱自动调谐。样品分析前及每运行 24 h 注入 1.0 μ l 十氟三苯基磷标准使用液（4.18），对仪器系统进行检查。DFTPP 的关键离子丰度应符合表 1 要求。

表 1 DFTPP 关键离子及离子丰度标准

质量离子/m/z	丰度标准	质量离子/m/z	丰度标准
51	基峰的 10%~80%	199	198 峰的 5%~9%
68	小于 69 峰的 2%	275	基峰的 10%~60%
70	小于 69 峰的 2%	365	大于 198 峰的 1%
127	基峰的 10%~80%	441	存在且小于 442 峰 24%
197	小于 198 峰的 2%	442	基峰，或大于 198 峰的 50%
198	基峰，或大于 442 峰的 50%	443	442 峰的 15%~24%

7.3 校准

7.3.1 标准系列的配制

取 6 个 1.5 ml 棕色进样小瓶，分别使用正己烷（4.2）、多溴二苯醚使用液（4.11）、提取内标溶液（4.12）和进样内标使用液（4.14），按表 2 配制成六个不同浓度的标准系列。

表 2 多溴二苯醚标准系列溶液的配制

标准系列	CS-1	CS-2	CS-3	CS-4	CS-5	CS-6
多溴二苯醚标准系列溶液浓度/ng/ml	2.00	5.00	20.0	50.0	100	200
BDE-209 浓度/ng/ml	20.0	50.0	200	500	1000	2000
正己烷体积/ μ l	969	967	960	945	920	870
多溴二苯醚使用液体积/ μ l	1.0	2.5	10.0	25.0	50.0	100
提取内标溶液体积/ μ l	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
进样内标使用液体积/ μ l	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0

7.3.2 校准曲线的建立

按照仪器参考分析条件（7.1），由低浓度到高浓度依次进行 GC-MS 测定。以目标化合物浓度为横坐标，目标化合物与内标/提取内标定量离子响应值的比值与内标/提取内标浓度的乘积为纵坐标，建立校准曲线。

7.4 试样测定

按照与校准曲线建立（7.3.2）相同的仪器条件进行试样（6.4）的测定。

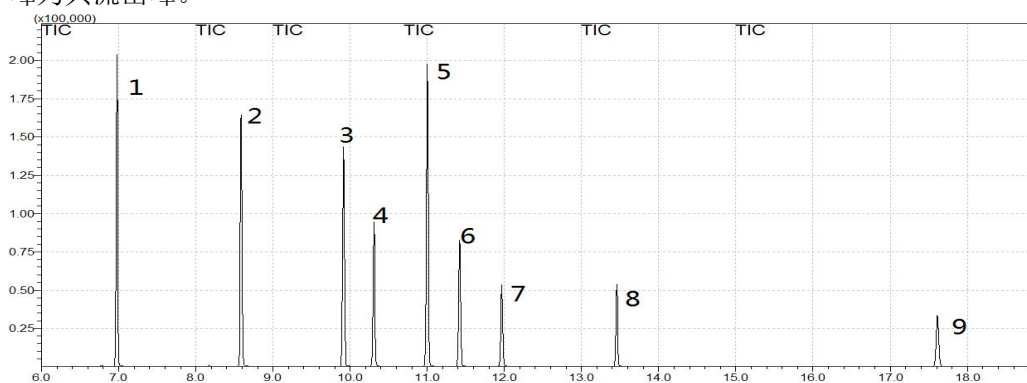
7.5 空白试验

按照与试样测定（7.4）相同的步骤进行空白试样（6.5）的测定。

8 结果计算与表示

8.1 定性分析

根据多溴二苯醚与其碳标记同类物的保留时间、碎片离子质荷比及丰度比定性。试样中目标物定性离子和定量离子的相对丰度比与最近获得标准样品的相对丰度比较，相对偏差应小于 20%。多溴二苯醚的总离子流色谱图见图 2，其中多溴二苯醚与其碳标记同类物的色谱峰为共流出峰。



1—BDE-28/¹³C-BDE-28；2—BDE-47/¹³C-BDE-47；3—BDE-100/¹³C-BDE-100；4—BDE-99/¹³C-BDE-99；
5—¹³C-PCB-209；6—BDE-154/¹³C-BDE-154；7—BDE-153/¹³C-BDE-153；8—BDE-183/¹³C-BDE-183；
9—BDE-209/¹³C-BDE-209。

图 2 多溴二苯醚的总离子流色谱图

8.2 结果计算

8.2.1 相对响应因子的计算

按照公式（1）计算提取内标相对响应因子。

$$RRF_{cs} = \frac{A_s}{A_{cs}} \times \frac{Q_{cs}}{Q_s} \quad (1)$$

式中： RRF_{cs} —提取内标的相对响应因子；

A_s —校准标准溶液中目标化合物峰面积；

A_{cs} —校准标准溶液中提取内标峰面积；

Q_{cs} —校准标准溶液中提取内标质量，ng；

Q_s —校准标准溶液中目标化合物质量，ng。

按照公式（2）计算进样内标相对响应因子。

$$RRF_{rs} = \frac{A_{cs}}{A_{rs}} \times \frac{Q_{rs}}{Q_{cs}} \quad (2)$$

式中： RRF_{rs} —进样内标的相对响应因子；

A_{cs} —校准标准溶液中提取内标峰面积；

A_{rs} —校准标准溶液中进样内标峰面积；

Q_{rs} —校准标准溶液中进样内标质量，ng；

Q_{cs} —校准标准溶液中提取内标质量，ng。

8.2.2 提取内标回收率的计算

按照公式（3）计算提取内标回收率。

$$R_c\% = \frac{A_{csi}}{A_{rs}} \times \frac{Q_{rs}}{RRF_{rs}} \times \frac{100}{Q_{csi}} \quad (3)$$

式中： R_c —试样中提取内标 i 的回收率；

A_{csi} —试样中提取内标 i 的峰面积；

A_{rs} —试样中进样内标的峰面积；

Q_{rs} —试样中进样内标的质量，ng；

RRF_{rs} —进样内标的平均相对响应因子；

Q_{csi} —试样中提取内标 i 的质量，ng。

8.2.3 目标化合物的计算

提取内标的回收率满足 30%~135% (^{13}C -BDE-209 为 20%~200%) 条件下，试样中被检出的多溴二苯醚同类物的质量按公式（4）计算。

$$Q_i = \frac{A_i}{A_{csi}} \times \frac{Q_{csi}}{RRF_{cs}} \quad (4)$$

式中： Q_i —试样中多溴二苯醚同类物 i 的质量，ng；

A_i —多溴二苯醚同类物 i 的峰面积；

A_{csi} —相应提取内标 i 的峰面积；
 Q_{csi} —相应提取内标 i 的质量，ng；
 \overline{RRF}_{cs} —提取内标 i 的平均相对响应因子。

8.2.4 土壤样品中目标化合物的计算

土壤样品中多溴二苯醚同类物 i 的质量浓度按公式（5）计算。

$$w_i = \frac{Q_i}{m \times w_{dm}} \times f \quad (5)$$

式中： w_i —土壤样品中多溴二苯醚同类物 i 的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；

Q_i —试样中多溴二苯醚同类物 i 的质量，ng；

m —称取土壤样品的质量，g；

w_{dm} —土壤样品的干物质含量，%；

f —稀释倍数。

8.2.5 沉积物样品中目标化合物的计算

沉积物样品中多溴二苯醚同类物 i 的质量浓度按公式（6）计算。

$$w_i = \frac{Q_i}{m \times (1 - w)} \times f \quad (6)$$

式中： w_i —沉积物样品中多溴二苯醚同类物 i 的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；

Q_i —试样中多溴二苯醚同类物 i 的质量，ng；

m —称取沉积物样品的质量，g；

w —沉积物样品的含水率，%；

f —稀释倍数。

8.3 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留 3 位有效数字。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

六家实验室对加标质量浓度分别为 0.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ （BDE-209 为 4.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）的背景土壤和湖泊沉积物统一样品、5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ （BDE-209 为 50.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）的企业周边土壤统一样品和 10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ （BDE-209 为 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）的企业排污口沉积物统一样品进行了测定和统计。实验室内相对标准偏差分别为 2.9%~25%、3.6%~34%、5.5%~37%和 4.7%~32%；实验室间相对标准偏差分别为 7.2%~24%、6.2%~26%、3.2%~32%和 4.1%~32%。三至七溴代二苯醚的重复性限分别为 0.09~0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、0.09~0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、1.1~1.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 1.8~3.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；再现性限分别为 0.1~0.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、0.1~0.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、1.1~2.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 2.1~5.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。十溴二苯醚的重复性限分别为 1.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、2.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、44 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 65 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；再现性限分别为 3.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、3.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、60 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 105 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

9.2 准确度

六家实验室对加标质量浓度分别为 0.4 μg/kg (BDE-209 为 4.0 μg/kg) 的背景土壤和湖泊沉积物统一样品、5.0 μg/kg (BDE-209 为 50.0 μg/kg) 的企业周边土壤统一样品和 10.0 μg/kg (BDE-209 为 100 μg/kg) 的企业排污口沉积物统一样品进行了测定和统计。三至七溴代二苯醚加标回收率范围分别为 69.0%~122%、71.6%~129%、74.2%~129%和 70.0%~112%；加标回收率最终值分别为 86.1%±12%~103%±30%、85.7%±20%~101%±38%、95.0%±28%~105%±32%和 95.0%±19%~106%±8.6%。十溴二苯醚加标回收率范围分别为 73.5%~151%、64.2%~128%、68.9%~146%和 50.4%~128%；加标回收率最终值分别为 113%±54%、88.5%±46%、103%±66%和 97.3%±62%。

精密度和准确度结果参见附录 C。

10 质量保证和质量控制

10.1 每 20 个样品或每批 (少于 20 个样品/批) 须做一个实验室空白实验, 测试结果中的目标化合物浓度不应超过方法检出限。

10.2 每种多溴二苯醚同类物相对响应因子的相对标准偏差小于 30%时, 对该同类物采用平均相对响应因子进行校正。若相对标准偏差大于 30%, 则需要用线性拟合曲线进行校正, 相关系数应 ≥ 0.997 。否则应查找原因, 重新建立校准曲线。

每测定 20 个样品或每批 (少于 20 个样品为一批) 须测定一个校准曲线中间点浓度的标准溶液, 测定值与初始校准曲线该点浓度的相对误差应 $\leq 30\%$ 。否则应查找原因, 重新建立校准曲线。

10.3 每 20 个样品或每批 (少于 20 个样品/批) 至少分析测定一个平行双样。平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 50\%$ 。

10.4 提取内标的回收率应在 30%~135% (^{13}C -BDE-209 为 20%~200%), 否则应查找原因, 直至回收率满足要求, 才能进行样品分析定量。

10.5 每 20 个样品或每批 (少于 20 个样品/批) 至少分析测定一个基体加标样品。加标回收率应在 60%~130% (^{13}C -BDE-209 为 40%~180%), 否则应查找原因, 直至回收率满足要求, 才能进行样品测定。

10.6 样品分析前以及每运行 24 h, 应对气相色谱系统进行检查, 注入 1.0 μl p,p'-DDT 标准使用液 (4.16), 使用全扫描方式测定, 按公式 (7) 计算其降解率。若 p,p'-DDT 的降解率 $\geq 15\%$, 应对进样口和色谱柱进行维护。更换气相系统的衬管和进样隔垫, 并截除色谱柱进样口端 10 cm ~30 cm 后重新检查气相色谱系统, 当 p,p'-DDT 的降解率 $< 15\%$ 时方可继续测定。

$$\text{p,p'-DDT 降解率}\% = \frac{(\text{p,p' DDD} + \text{p,p' DDE})\text{的峰面积}}{(\text{p,p' DDT} + \text{p,p' DDD} + \text{p,p' DDE})\text{的峰面积}} \times 100\% \quad (7)$$

11 注意事项

11.1 BDE-209 在气相系统的进样口和色谱柱中容易发生降解, 当测定的目标化合物中包含

BDE-209 时，必须选用柱长小于等于 15 m、膜厚为 0.1 μm 的毛细管色谱柱，进样方式必须采用脉冲或高压进样方式。当测定七溴代及以下的多溴二苯醚时，可选用柱长为 15 ~30 m、膜厚为 0.1 ~0.25 μm 的毛细管色谱柱，进样方式可选用常规进样方式。

11.2 硫酸中可能会含有 BDE-209。检验方法如下：500 ml 硫酸使用 100 ml 正己烷萃取，正己烷相浓缩至 1 ml 后测定 BDE-209。如果 BDE-209 有检出，则该批次硫酸需要做净化处理。对该批次未经检验的硫酸采取以下净化方式：1 L 分液漏斗中加入 500 ml 硫酸和 100 ml 正己烷，振摇 10 min 静置 5 min，将硫酸放出密封保存。

11.3 污染场地（如垃圾拆解地）土壤中的多溴二苯醚含量通常较高，如果减少取样量仍然不能达到测试要求，需要重新萃取样品。根据第一次测定结果适当分取萃取液，分取液添加提取内标后按步骤 6.4.2~6.4.4 重新测定。计算结果根据稀释倍数换算。

12 废物处理

实验中产生的废物应分类收集，并送具有资质的单位集中处理。

附录 A
(规范性附录)
方法检出限和测定下限

表 A.1 方法检出限和测定下限

序号	化合物名称	化合物简称	方法检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	测定下限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
1	2,4,4'-三溴二苯醚	BDE-28	0.1	0.4
2	2,2',4,4'-四溴二苯醚	BDE-47	0.1	0.4
3	2,2',4,4',6-五溴二苯醚	BDE-100	0.1	0.4
4	2,2',4,4',5-五溴二苯醚	BDE-99	0.1	0.4
5	2,2',4,4',5,6'-六溴二苯醚	BDE-154	0.1	0.4
6	2,2',4,4',5,5'-六溴二苯醚	BDE-153	0.2	0.8
7	2,2',3,4,4',5',6-七溴二苯醚	BDE-183	0.2	0.8
8	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-十溴二苯醚	BDE-209	2.7	10.8

附录 B
(资料性附录)
质谱参考条件

表 B.1 化合物的定量和辅助定性离子

序号	化合物	质荷比值 (m/z)		
		定量离子	定性离子 1	定性离子 2
1	BDE-28	407.8	405.8	403.8
2	¹³ C-BDE-28 (提取内标)	419.8	421.8	-
3	BDE-47	485.8	483.8	487.8
4	¹³ C-BDE-47 (提取内标)	497.8	495.8	-
5	BDE-100	565.7	563.7	561.7
6	¹³ C-BDE-100 (提取内标)	577.7	575.7	-
7	BDE-99	565.7	563.7	561.7
8	¹³ C-BDE-99 (提取内标)	577.7	575.7	-
9	BDE-154	643.6	641.6	645.6
10	¹³ C-BDE-154 (提取内标)	665.6	657.6	-
11	BDE-153	643.6	641.6	645.6
12	¹³ C-BDE-153 (提取内标)	665.6	657.6	-
13	BDE-183	721.6	719.6	563.6
14	¹³ C-BDE-183 (提取内标)	733.6	731.6	-
15	BDE-209	799.4	797.4	795.4
16	¹³ C-BDE-209 (提取内标)	813.4	815.4	-
17	¹³ C-PCB-209 (进样内标)	509.8	511.8	507.8

附录 C
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

表 C.1 精密度汇总表

序号	物质名称	加标浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	样品类型	实验室内 相对标准 偏差 (%)	实验室间相 对标准偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	再现性限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
1	BDE-28	0.4	背景土壤	6.5~12	7.2	0.09	0.1
			湖泊沉积物	3.6~11	6.2	0.09	0.1
		5.0	企业周边土壤	6.9~8.5	3.2	1.1	1.1
		10.0	排污口沉积物	5.3~7.3	4.1	1.8	2.0
2	BDE-47	0.4	背景土壤	6.4~13	7.6	0.1	0.1
			湖泊沉积物	7.4~14	6.8	0.09	0.1
		5.0	企业周边土壤	7.1~10	4.8	1.2	1.3
		10.0	排污口沉积物	5.7~9.1	4.7	2.0	2.3
3	BDE-100	0.4	背景土壤	4.7~11	16	0.09	0.2
			湖泊沉积物	4.7~10	11	0.09	0.1
		5.0	企业周边土壤	5.5~13	6.8	1.1	1.4
		10.0	排污口沉积物	5.7~11	14	2.0	4.3
4	BDE-99	0.4	背景土壤	4.6~25	15	0.1	0.2
			湖泊沉积物	6.8~19	9.5	0.1	0.1
		5.0	企业周边土壤	6.1~9.8	8.4	1.2	1.7
		10.0	排污口沉积物	4.7~8.7	14	1.9	4.2
5	BDE-154	0.4	背景土壤	7.5~19	17	0.1	0.2
			湖泊沉积物	6.1~17	12	0.1	0.2
		5.0	企业周边土壤	6.8~14	15	1.2	2.3
		10.0	排污口沉积物	6.6~18	17	3.0	5.2
6	BDE-153	0.4	背景土壤	5.1~22	7.9	0.1	0.2
			湖泊沉积物	7.2~20	10	0.1	0.2
		5.0	企业周边土壤	7.5~15	7.6	1.4	1.6
		10.0	排污口沉积物	5.8~19	14	2.4	4.5
7	BDE-183	0.4	背景土壤	2.9~17	15	0.1	0.2
			湖泊沉积物	7.4~17	19	0.1	0.2
		5.0	企业周边土壤	7.1~13	15	1.5	2.6
		10.0	排污口沉积物	7.5~11	9.8	2.3	3.4
8	BDE-209	4.0	背景土壤	8.6~20	24	1.9	3.5
			湖泊沉积物	14~34	26	2.1	3.3
		50.0	企业周边土壤	19~37	32	44	60
		100	排污口沉积物	15~32	32	65	105

表 C.2 准确度汇总表

序号	物质名称	加标浓度(μg/kg)	样品类型	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
1	BDE-28	0.4	背景土壤	79.4~96.0	86.1±12
			湖泊沉积物	83.6~99.0	90.2±11
		5.0	企业周边土壤	96.2~104	101±6.6
		10.0	排污口沉积物	98.0~111	106±8.6
2	BDE-47	0.4	背景土壤	78.4~95.1	86.6±13
			湖泊沉积物	81.8~100	90.8±12
		5.0	企业周边土壤	94.4~107	101±9.8
		10.0	排污口沉积物	95.3~110	104±9.8
3	BDE-100	0.4	背景土壤	73.0~112	88.7±28
			湖泊沉积物	75.7~100	89.2±19
		5.0	企业周边土壤	88.8~107	99.8±14
		10.0	排污口沉积物	70.0~110	96.5±28
4	BDE-99	0.4	背景土壤	76.7~114	90.5±28
			湖泊沉积物	80.0~99.6	88.9±17
		5.0	企业周边土壤	91.2~116	105±18
		10.0	排污口沉积物	73.3~112	98.8±28
5	BDE-154	0.4	背景土壤	69.0~112	86.4±30
			湖泊沉积物	71.6~97.4	85.7±20
		5.0	企业周边土壤	74.2~114	95.0±28
		10.0	排污口沉积物	72.2~109	96.3±32
6	BDE-153	0.4	背景土壤	83.9~106	95.2±15
			湖泊沉积物	85.1~112	99.8±20
		5.0	企业周边土壤	85.9~106	97.6±15
		10.0	排污口沉积物	70.4~109	98.0±28
7	BDE-183	0.4	背景土壤	85.3~122	103±30
			湖泊沉积物	76.6~129	101±38
		5.0	企业周边土壤	89.6~129	105±32
		10.0	排污口沉积物	78.4~106	95.0±19
8	BDE-209	4.0	背景土壤	73.5~151	113±54
			湖泊沉积物	64.2~128	88.5±46
		50.0	企业周边土壤	68.9~146	103±66
		100	排污口沉积物	50.4~128	97.3±62