

附件 7

《土壤和沉积物 多溴二苯醚的测定 气相色谱-质谱法
(征求意见稿)》
编制说明

《土壤和沉积物 多溴二苯醚的测定 气相色谱-质谱法》

标准编制组

二〇一七年八月

项目名称：《土壤和沉积物 多溴二苯醚的测定 气相色谱-质谱法》

项目统一编号：2015-31

承担单位：国家环境分析测试中心、环境保护部环境保护对外合作中心

编制组主要成员：史双昕、张利飞、杨文龙、周丽、郭婧、张秀蓝、董亮、黄业茹、彭政、任志远

标准所技术管理负责人：朱静、雷晶

监测司项目负责人：曹勤、张宗祥

目 录

1 项目背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2 标准制修订的必要性分析.....	2
2.1 多溴二苯醚的环境危害.....	2
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....	5
3 国内外相关分析方法研究.....	6
3.1 主要国家、地区及国际组织相关测试标准研究.....	6
3.2 国内相关测试标准研究.....	10
3.3 国内外相关文献报道的分析方法.....	11
3.4 与本标准的关系.....	12
4 标准制修订的基本原则和技术路线.....	13
4.1 标准制修订的基本原则.....	13
4.2 标准制修订的适用范围和主要的技术内容.....	13
4.3 标准制修订的技术路线.....	13
5 方法研究报告.....	14
5.1 方法研究的目标.....	14
5.2 方法原理.....	15
5.3 试剂和材料.....	15
5.4 仪器和设备.....	16
5.5 样品.....	17
5.6 分析步骤.....	20
5.7 结果计算与表示.....	26
5.8 方法特性参数.....	27
5.9 质量保证和质量控制.....	31
6 方法验证.....	32
6.1 方法验证方案.....	32
6.2 方法验证过程.....	33
6.3 方法验证结论.....	34
7 与开题报告的差异说明.....	34
8 标准实施建议.....	35
9 参考文献.....	35
附 1.....	38

《土壤和沉积物 多溴二苯醚的测定 气相色谱-质谱法》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2014年5月,环境保护部办公厅发布了《关于征集2015年度国家环境保护标准计划项目承担单位的通知》(环办函〔2014〕647号),下达了《土壤和沉积物多溴二苯醚的测定气相色谱-质谱法》标准制修订项目,项目统一编号:2015-31。国家环境分析测试中心 and 环境保护部环境保护对外合作中心联合承担了该标准的编制工作。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组以及所开展相关的调研究工作

国家环境分析测试中心接到此任务后,于2015年1月成立了标准编制组,小组成员中包括从事多溴二苯醚研究多年的科研人员以及其他分析测试人员。标准编制组随后召开了标准制修订工作启动会,根据《国家环保标准制修订工作管理办法》(国环规科技〔2017〕1号)的相关规定,检索、查询和收集国内外相关资料,包括多溴二苯醚的基本理化性质、环境危害、国内外相关测试标准、分析方法和限制标准等,重点调研了气相色谱质谱法测定多溴二苯醚的应用情况。编制组确定了本标准制定主要依据美国 EPA Method 1614《水、土壤、底泥和生物组织中多溴二苯醚的测定气相色谱-高分辨质谱法》^[1], ISO 22032-2006《水质沉积物和底泥中多溴二苯醚的测定气相色谱-质谱法》^[2]。编制组参照以上标准开展实验测试工作,确定标准方法制修订的基本原则和技术路线以及各项特征参数。

1.2.2 召开标准开题论证会

2015年9月28日,组织专家进行标准开题论证会,论证委员听取了标准主编单位所作的标准开题论证报告和标准初稿的内容介绍,经质询、讨论,形成以下论证意见:1、标准主编单位提供的材料齐全,内容较为详实完整;2、标准主编单位对国内外相关标准及文献进行了充分调研;3、本标准的技术路线基本可行并最终确定为:使用加速溶剂萃取或索氏抽提萃取样品中的多溴二苯醚,萃取液经浓缩、净化、定容后经气相色谱质谱仪分离、检测。根据保留时间、碎片离子质荷比及离子丰度比定性,使用同位素稀释法对化合物定量(包括 BDE-28、BDE-47、BDE-100、BDE-99、BDE-154、BDE-153、BDE-183、BDE-209 等 8 种同类物单体)。论证委员会提出的修改意见和建议为:1、土壤和沉积物的萃取方式在方法验证过程中可以选择实验室常用的萃取方式;2、按照《环境监测分析 方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)^[3]和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》(环科函〔2009〕10号)的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作。

1.2.3 项目研究和方法验证工作

开题论证后,项目编制组根据开题论证会上专家委员会的意见和建议,进一步开展优化前处理条件和仪器分析条件等。2016年6月完成项目研究工作,形成标准草案,并于2016年7月~8月间组织完成了六家实验室的方法验证工作。2016年9月,项目编制组开始汇总和统计验证数据,编写方法验证报告。

1.2.4 编写标准方法征求意见稿和编制说明

2016年9月,根据国家环境保护部颁布的《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)^[3],《国家环境保护标准制修订工作管理办法》(国环规科技〔2017〕1号),《国家环境污染物监测方法制修订工作暂行要求》(环科函〔2009〕10号)的相关要求,项目编制组编写完成《土壤和沉积物 多溴二苯醚的测定 气相色谱-质谱法》标准征求意见

稿和编制说明，并上报环境标准研究所、环境保护部监测司和科技标准司标准处。2017年1月6日，环境保护部环境监测司组织召开了标准征求意见稿技术审查会，审查专家根据化合物命名规则，建议将“多溴联苯醚”修改为“多溴二苯醚”。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 多溴二苯醚的环境危害

2.1.1 多溴二苯醚的基本理化性质

多溴二苯醚 (polybrominated diphenyl ethers, PBDEs) 是一组溴代的芳香烃化合物，是一类重要的溴代阻燃剂，化学通式为 $C_{12}H_{(0-9)}Br_{(1-10)}O$ ，依据溴原子数量不同分为十个同系组，共有 209 种单体化合物。根据溴原子取代个数的不同，209 种 PBDEs 同类物分为 10 个同系组，化学结构式见图 2-1。PBDEs 蒸汽压低，其蒸汽压随取代溴原子个数的增加而降低，表现出较强的亲脂疏水性，在环境中难以降解，且容易在生物体内的脂肪和蛋白质中富集并通过食物链放大^[4]，表 2-1 是 PBDEs 的一般性描述，其理化性质见表 2-2。

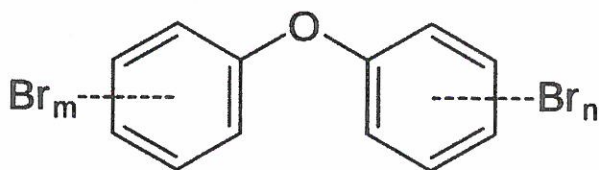


图2-1 PBDEs化学结构

表2-1多溴二苯醚一般性描述

溴原子个数	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 ($\text{atm m}^3/\text{mol}$)	LogK_{ow}
2	BDE-15	1.30×10^{-4}	130	2.07×10^{-4}	—
3	BDE-17	—	—	—	5.74
	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

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)	LogK _{ow}
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

多溴二苯醚由于其优异的阻燃性能,被广泛用于电子电器产品的塑料外壳、电路板、纺织品和建筑材料等高分子材料中^[5]。PBDEs 主要有三种商品化的产品,五溴、八溴和十溴二苯醚。商品化 PBDEs 有三种溴化程度不同的混合物,其溴代同系物含量如表 2-3 所示。全球产量较多的商用 PBDEs 种类有欧洲的 Bromkal 70-5DE 和美国的 DE-71 (五溴二苯醚)、欧洲的 Bromkal 79-8DE 和美国的 DE-79 (八溴二苯醚)及欧洲的 Bromkal 82-0DE 和美国的 Saytex 102E (十溴二苯醚)^[5]。三种商品 PBDEs 中各单体组成见表 2-4。

表2-3工业PBDEs产品

商品名	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 (BDE-47)	50~60 (BDE-99)	4~8	—	—	—	—
八溴二苯醚	—	—	10~12 (BDE-153)	44	31~35 (BDE-183)	10~11	<1
十溴二苯醚	—	—	—	—	—	<3	97~98 (BDE-209)

表2-4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-47	38.2	42.8	—	—	—	—
BDE-100	13.1	7.82	—	—	—	—
BDE-99	48.6	44.8	—	—	—	—
BDE-154	4.54	2.68	1.07	0.04	—	—
BDE-153	5.44	5.32	8.66	0.15	—	—
BDE-183	—	—	42.0	12.6	—	—
BDE-197	—	—	22.2	10.5	—	—
BDE-203	—	—	4.4	8.14	—	—
BDE-196	—	—	10.5	3.12	—	—
BDE-207	—	—	11.5	11.2	0.24	4.1
BDE-206	—	—	1.38	7.66	2.19	5.13
BDE-209	—	—	1.31	49.6	96.8	91.6

商用五溴二苯醚的主要成分为四溴和五溴二苯醚,商用八溴二苯醚的主要成分为六溴和七溴二苯醚。这两类多溴二苯醚在环境中具有持久性,蓄积性,长距离传输性和生物毒性^[6]。商用八溴二苯醚还可以发生脱溴反应,转化为毒性更强的低溴代同类物。2006年7月1日

生效的欧盟《关于在电气电子设备中限制使用某些有害物质指令》(简称 RoHS 指令) 明确限制 PBDEs 在电子产品中的使用。2009 年 5 月在瑞士日内瓦举行的斯德哥尔摩公约缔约方大会中决定将商用五溴二苯醚、商用八溴二苯醚列入公约附件的受控范围。

2.1.2 多溴二苯醚的环境危害

研究表明 PBDEs 具有神经毒性、生殖毒性、免疫毒性、肝毒性等多种毒性, PBDEs 易富集在生物肌肉和脂肪组织中, 作用在生物中的靶器官主要是肝脏、甲状腺、生殖系统及中枢神经系统。作为一种内分泌干扰物, PBDEs 还具有类雌激素活性, 可引起甲状腺的增生, 导致甲状腺激素代谢的改变。此外, PBDEs 具有一定的致癌、致畸毒性。长时间暴露 PBDEs 会导致肝脏和甲状腺等多种脏器肿瘤病变, 对胚胎发育也会产生较大的危害^[4-6]。人体主要是经过饮食和灰尘吸入而富集 PBDEs, 人体内 PBDEs 含量呈现逐年上升的趋势。

目前, 世界各国已停止了或正在逐步停止五溴二苯醚的生产, 欧盟已禁止销售和使用八溴二苯醚^[7]。作为市场上需求量最大的十溴二苯醚具有相当大的危害。首先, 商用十溴二苯醚中十溴二苯醚的含量约 97.4%, 九溴二苯醚的含量约 2.5%, 八溴二苯醚的含量约 0.04%。也就是说在十溴二苯醚生产过程中, 由于溴化不完全会产生九溴二苯醚和八溴二苯醚, 而八溴二苯醚已被认定具有明显的毒性^[7]。其次, 十溴二苯醚可以和芳香烃受体结合, 具有类似于二噁英的致毒作用。十溴二苯醚已被测试出具有潜在的致癌性, 并对雌雄鼠有产生致癌的迹象^[6]。第三, 十溴二苯醚可以通过脱溴进行生物转化, 降解产物会使毒性增大。比如十溴二苯醚可以在生物体内降解生成大量的五溴二苯醚、四溴二苯醚和三溴二苯醚, 中间产物是八溴二苯醚。这些溴化程度较低的二苯醚往往具有更强的毒性和生物蓄积性^[8]。第四, 含十溴二苯醚的物品经燃烧或其他高温处理, 可能会形成溴化二噁英和呋喃这类致癌物^[9]。我国自 80 年代初进行研发以来, 已有 20 余家企业生产过十溴二苯醚。十溴二苯醚在我国产量最大、使用量最多, 约占世界消费总量的 1/4、总产量的 1/5^[10]。十溴二苯醚的生产和使用对生态环境和人体造成的危害引起人们的严重关注。

2.1.3 多溴二苯醚的污染水平和污染特点

由于 PBDEs 为添加型阻燃剂, 并不与塑料或者其它产品形成化学键, 因此容易从产品表面脱离而进入环境中, 特别是在电子废弃物堆放及回收利用过程中向环境大量释放 PBDEs。此外, 工业生产、交通运输中的燃烧过程也会向环境释放大量的 PBDEs。进入大气中的 PBDEs 会通过大气干湿沉降作用向水体和土壤中转移, 通过生物富集后会进一步转移至人体内。PBDEs 也能在使用和报废各类含 PBDEs 工业产品的过程中通过渗漏而直接进入环境。由于 PBDEs 会进行长距离传输, 因此, PBDEs 的环境暴露是广泛存在的, 在全球的土壤、底泥、水体、空气、生活污水、固体废弃物、水生生物、陆生生物, 乃至人体中都有 PBDEs 检出的报道^[10]。

PBDEs 由于具有低水溶性和亲脂性而极易吸附于颗粒物上, 高溴代二苯醚主要沉积在水体底泥和附着于空气的悬浮颗粒中。低溴代二苯醚具有相对较高的挥发性、水溶性和生物富集性, 所以在水生生物、水体和空气中都有低溴代二苯醚的存在。许多研究者对土壤和沉积物中 PBDEs 的污染状况做过研究。以土壤和沉积物为例, 在欧洲、中东、美国等土壤中都有 PBDEs 的检出, 含量在几个 ng/kg 至几百 μg/kg。例如 Birmingham, 英国 (0.4~3.8 μg/kg)^[11], Mainz, 德国 (1.0 μg/kg)^[12], 科威特 (3.1~66.6 μg/kg)^[7], 西班牙 (21~690 μg/kg)^[13], 瑞典 (0.05~840 μg/kg)^[14]。此外, 在世界各地的沉积物中也都有 PBDEs 的检出, 含量在几个 ng/kg 至几百 μg/kg。例如, 美国 San Francisco 河口 (nd~212 μg/kg)^[15], 日本东京湾 (0.89~18 μg/kg)^[16], 意大利 Maggiore 湖 (1.6~15.3 μg/kg)^[17], 瑞士 Thun 湖 (0.1~5.1 μg/kg)^[18], 西班牙 Cinca 河 (2.1~39.9 μg/kg)^[19], 韩国 Masan 湾 (3.31~23.7 μg/kg)^[20]。由此可以看出, 在全球范围内土壤和沉积物都存在 PBDEs 的污染。PBDEs 在土壤环境和沉积物环境中造成的污染引起人们越来越多的关注。

研究表明, 不同地区土壤和沉积物中 PBDEs 的污染水平和状况也不一样, 这主要与当地溴代二苯醚使用类型和周围具体环境有关。一般而言, 土壤和沉积物中的 PBDEs 以 BDE-28、BDE-47、BDE-99、BDE-100、BDE-153、BDE-183 和 BDE-209 为主。典型的电子垃圾拆解地土壤和河流沉积物中 PBDEs 的污染特征与采样点周边状况密切相关, Leung 等对广东贵屿一个岸边电子垃圾焚烧点附近河流沉积物的检测发现, 总 PBDEs 的含量高达 63300 ng/kg 干重, 当地电子垃圾粗放式的回收处理方式是产生这一结果的主要缘故, 其中以 BDE-209 和八、九溴代的二苯醚为主^[22]。再例如, 渤海近海岸沉积物中总 PBDEs 主要以六溴代及以下的二苯醚为主, 这与天津大沽排污河口沉积物中 PBDEs 的分布特征相似, 且近年来环渤海海洋沉积物中的 PBDEs 含量呈上升趋势^[29]。研究发现, 长三角河口沉积物中 PBDEs, 特别是低溴代二苯醚含量在世界范围内处于较低水平, 比珠三角河口沉积物中的 PBDEs 要低, 这可能与长江口、杭州湾一带特殊的水动力条件有关, 长江口杭州湾受径流、潮流等强烈的相互作用(如稀释、冲刷等)使河口内外物质交换频繁, 不利于污染物在当地的沉积^[29]。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

2.2.1 国家行动计划和国家科技发展计划对多溴二苯醚的监测要求

目前, 国内外还没有土壤、污染场地土壤和沉积物中多溴二苯醚的控制质量标准。由于多溴二苯醚会对土壤和沉积物产生污染, 进而对人体造成严重的危害, 因此土壤和沉积物中多溴二苯醚的污染已经引起世界各国和相关国际组织的高度重视。2009 年 5 月在瑞士日内瓦举行的《关于持久性有机污染物 (POPs) 的斯德哥尔摩公约》(简称《公约》) 缔约方大会决定将商用五溴和商用八溴二苯醚列入《公约》受控范围。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《公约》新增列九种 POPs 中附件 A、附件 B 和附件 C 修正案。2014 年 3 月 26 日, 环境保护部在北京组织召开中国履行《公约》国家实施计划更新启动会, 宣布自 3 月 26 日起《公约》修正案对我国生效。针对这个修正案, 中国 12 个部委在北京发布联合公告, 对新增列包括多溴二苯醚在内的十类 POPs 作出了淘汰和限制的规定, 并将加强对其生产、流通、使用和进出口的监督管理。公告提出在下阶段履约和 POPs 污染防治工作中, 要以改善大气、水、土壤环境质量和解决损害群众健康的突出环境问题为着眼点, 大力推进 POPs 污染防治。可以看出, 大气、水、土壤环境中 PBDEs 污染治理已经被纳入中国履约的国家实施计划中。此外, 我国在《国家中长期科学和技术发展规划纲要 (2006-2020 年)》中把包括 PBDEs 在内的 POPs 控制列入国家长期科技发展计划的优先研究内容。《国家环境保护“十二五”规划》也明确指出履行《公约》, 开展多环境介质中包括 PBDEs 在内的 POPs 污染特征研究, 生态风险评价及减排防控对策研究等是环境保护工作的重点。2016 年 11 月发布的《国家环境保护“十三五”科技发展规划纲要》明确指出研究多溴二苯醚等新型 POPs 的毒性效应、降解和代谢途径、蓄积规律、健康风险、排放特征和排放源清单是“十三五”期间的主要工作之一。

2.2.2 我国 PBDEs 污染的严峻形势对多溴二苯醚的监测要求

随着我国经济的快速发展, 由 PBDEs 引发的环境问题日益凸显。由于我国是 PBDEs 生产和使用大国, 加上很多电子垃圾拆解企业无序生产使我国成为受 PBDEs 污染最严重的国家之一。PBDEs 污染也成为影响人民健康和持续发展的重要问题。我国对土壤和沉积物中 PBDEs 污染的研究开展较晚。对于中国土壤和沉积物中 PBDEs 的污染研究主要集中在广东贵屿、清远和浙江台州等地区^[21-30]。表 2-5 和表 2-6 对文献报道中国土壤和沉积物中 PBDEs 的污染水平进行了汇总^[21-30], BDE-47、BDE-99、BDE-153、BDE-183 和 BDE-209 是土壤中 PBDEs 含量较高的单体。由表 2-5、2-6 可以看出中国土壤和沉积物环境中的 PBDEs 污染非常严重, 应当引起人们的足够重视。

表 2-5 PBDEs 在中国土壤中的污染水平 (单位: $\mu\text{g}/\text{kg}$ 干重)

采样时间	地点	ΣPBDEs	BDE-209	浓度较高单体
不详	台州	857.5~991.2	na	BDE-47、-99、-153
2005.8	贵屿	0.40~789.5	na	BDE-47、-99、-153
2003.8	贵屿	1169	na	BDE-47、-99、-100、-153、-183
2004.2	贵屿	3.8~3570	2.7~1270	BDE-47、-99、-153、-183、-197
2002.8	广州	2.51~37.1	2.38~34.5	BDE-47、-99、-153、-183
2005.6	清远、佛山、东莞	9.6~121.5	9.16~102	BDE-47、-99、-153、-183
2005~2006	清远	39.1~2689.1	29.9~1539.3	BDE-209
2007.4	台州、沿海	354	311	BDE-183、-47、-153

表 2-6 PBDEs 在中国不同地区水体沉积物中的污染水平 (单位: $\mu\text{g}/\text{kg}$ 干重)

采样时间	地点	ΣPBDEs	BDE-209	浓度较高单体
2003.8	贵屿	32.3	na	BDE-47、-99、-153、-183
2004.2	贵屿岸边焚烧点	63300	48600	BDE-153、-183、-197、-203、-207
2006.8	环渤海	2.45	2.29	BDE-47、-99、-28
2006.9~12	北京	1.3~1.8	0.41~0.93	BDE-47、-99、-100、-153
2007.2	莱州湾	1.3~1800	nd~1800	BDE-206、-207、-208

由于非污染土壤和沉积物中的 PBDEs 含量为痕量或超痕量, 因此土壤沉积物中 PBDEs 的监测技术难点多。目前, 我国现行的针对土壤和沉积物的 PBDEs 监测技术非常缺乏, 极大地制约了我国开展区域性和系统性环境中 PBDEs 的监测工作, 不能满足国家对土壤和沉积物中 PBDEs 污染控制管理和履约监测的需求。本标准建立的土壤和沉积物中 PBDEs 的分析测定技术将实现 PBDEs 监测技术的标准化, 可以为我国 PBDEs 监测质量管理体系提供基础性数据, 对于国家履约、保护环境和保障人民健康都具有重大意义。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关测试标准研究

有关土壤和沉积物中多溴二苯醚的分析方法主要是国际标准化组织 ISO 22032-2006 方法、美国环保署 US EPA Method 1614 等方法, 下面分别进行介绍和评述。

3.1.1 美国 EPAMethod 1614 《水、土壤、底泥和生物组织中多溴二苯醚的测定气相色谱-高分辨质谱法》

1) 适用范围: 水、土壤和底泥、生物组织;

2) 目标化合物: 34 种 PBDEs 或 15 种 PBDEs;

3) 方法简介: 固体、半固体 10g (干重) 使用索氏抽提方式萃取样品, 样品萃取前添加回收率指示物。样品萃取液使用硫酸酸洗, 或者使用凝胶渗透柱 (GPC) 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, 定量方式采用内标法;

4) 检出限和定量限: 土壤、底泥 PBDEs 2~4 ng/kg (BDE-209 为 70 ng/kg), 定量限 PBDEs 5~10 ng/kg (BDE-209 为 200 ng/kg);

5) 方法特点: 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。方法详细描述见表 3-1。

表 3-1 美国 EPAMethod 1614 方法测定 PBDEs

项目	实验要求或处理方式
----	-----------

干扰和污染消除	玻璃器皿会吸附 PBDEs, 洗涤剂超声 30 s, 依次用甲醇、热水、甲醇、丙酮、二氯甲烷清洗。
安全	用有机溶剂浸湿的滤纸擦拭 10×10 cm 的实验台或工具表面, 当结果低于 1μg/m ² 时, 说明清洁度可接受, 当结果大于 100μg/m ² 时, 说明存在急性中毒, 需立即清理。
器皿和材料	烘烤后不得检出目标物。
试剂和制备	无水硫酸钠: 二氯甲烷淋洗, 400℃烘烤; 活化硅胶: 100~200 目, 甲醇淋洗、二氯甲烷淋洗, 180℃烘烤 1 h; Florisil 土: 60~100 目, 130~150℃烘烤活化 3 d; 碱性氧化铝: 600℃烘烤活化 24 h。 30% w/w 酸性硅胶制备: 将 44 g 浓硫酸与 100 g 活化硅胶充分混合保存于螺口瓶中防潮; 碱性硅胶的制备: 将 30 g 1mol/L 氢氧化钠与 100 g 活化硅胶充分混合无结块, 保存于螺口瓶中防潮。 1) 多层复合硅胶柱 (内径 22 mm, 柱长 300 mm) 的装填顺序为: 2 g 活化硅胶、2 g 碱性硅胶、2 g 无水硫酸钠、10 g 酸性硅胶、2 g 无水硫酸钠。用 50~100 ml 正己烷预淋洗硅胶柱, 正己烷洗脱, 具体洗脱液体积由流出曲线确定。 2) 氧化铝柱 (内径 15 mm, 柱长 200 mm) 用 6 g 酸性或碱性氧化铝装填。净化前先用 50~100 ml 正己烷预淋洗氧化铝柱, 15 ml 正己烷淋洗氧化铝柱并弃去淋洗液, 用二氯甲烷: 正己烷 (50: 50v/v) 洗脱收集, 具体洗脱液体积由流出曲线确定。 3) Florisil 柱 (内径 22mm, 柱长 300mm), 1ml 正己烷冲洗盛萃取液的烧瓶并转移至 Florisil 柱, 用正己烷 (或含一定比例醚的正己烷) 洗脱收集。
标准物质或溶液	实验室应定期分析测定有证标准物质, 确保标液和分析全程的准确性。
样品的采集与保存	密封、避光、冷藏。
提取和浓缩	水浴温度低于 45℃, 浓缩速度不宜过快, 避免蒸干, 浓缩每个样品时间为 15~20 min。浓缩至约 2 ml。萃取液过硅胶、Florisil 或氧化铝柱时, 溶剂转换为正己烷, 浓缩至 1 ml 左右。
净化	GPC 用于去除大分子量的干扰物 (柱长 600~700 mm, 内径 25 mm, 由 70 g 200~400 目 Bio-beads SX-3 装填); 酸性、中性和碱性硅胶、氧化铝、Florisil 柱用于去除极性干扰物; 多层复合硅胶柱用于去除脂肪 (柱长 200 mm, 内径 15 mm, 带 250 ml 的储液漏斗); 浓硫酸酸洗用于去除脂肪、极性干扰物。
洗脱	具体洗脱液体积依不同批次产品的流出曲线确定。
定容	壬烷 20μl, 避光保存。
GC 条件和色谱柱	DB-5HT 柱规格 30m (15m) × 0.25mm × 0.1μm, BDE-209 的保留时间应在 10min 之后, 避免八、九和十溴代 PBDEs 的分解, 同时提高回收率; 100℃ (保持 3min), 5℃/min 至 320℃ (5min)。测定时 BDE-49 和 BDE-71 分离 (峰谷高度低于较低峰的 40%), 100 ng/ml 的 ¹³ C-BDE-99 的拖尾因子小于 3 (该物质 10% 峰高处后半峰宽与前半峰宽的比值)。
内标	回收率标: ¹³ C-BDE-28, -47, -99, -100, -153, -154, -183, -209; 净化标: ¹³ C-BDE-139; 进样标: ¹³ C-BDE-52, -138。
定性和定量	准确性必须满足 a) m/z 的精确质量数; b) 样品中 PBDEs S/N ≥ 2.5; c) 两个离子 m/z 的比率匹配率与理论值偏差 ≤ 15%; d) 相对保留时间保留时间 ± 15 秒内。 定性时, 高溴代物质脱溴原子后, 与低溴代物质共流出时, 会导致低溴代物质结果偏高或产生假阳性, 需进行确认。
回收率	回收率标: 25~150% (20~200% BDE209); 净化标: 30~135%; 用进样内标来计算 PBDEs 的回收率, 用 ¹³ C-PBDEs 内标计算结果, 并确保其符合表 3-2 中的质控要求。只有回收率符合要求, 方可进行空白和样品的分析工作。

方法空白	每个批次（每 20 个样品）均需做方法空白，方法空白 PBDEs 的浓度低于检出限的 1/3，否则应检查污染并重做方法空白。
------	--

表 3-2 美国 EPA Method 1614 中相关指标的质控要求

化合物	CS-3 (ng/ml)	VER (%)	IPR		OPR (%)	¹³ C-PBDEs 回 收率 (%)	
			X (%)	RSD (%)			
BDEs	-28, -47, -99, -100, -153, -154, -183	50	70~130	60~140	40	50~150	—
BDE	-209	500	50~200	50~200	40	40~200	—
¹³ C-BDEs	-28, -47, -99, -100, -153, -154, -183	100	50~150	35~135	50	30~140	25~150
¹³ C-BDE	-209	1000	25~200	25~200	50	20~200	20~200
净化标	¹³ C-BDE-139	100	60~130	45~120	45	40~125	30~135

3.1.2 ISO 22032-2006 《水质沉积物和污泥中多溴二苯醚的测定气相色谱-质谱法》

1) 适用范围：水质、沉积物和污泥，电离方式包括电子轰击源 (EI) 和负化学源 (NCI) 两种模式。当使用 GC-EI-MS 测定沉积物和污泥时，可测定三溴至八溴取代 PBDEs 含量在 0.05~25μg/kg、BDE-209 含量在 0.3~100μg/kg 之间的样品。如果 PBDEs 含量较低，使用气相色谱质谱负化学源 (NCI 源) 对试样中的 PBDEs 进行测定。当使用 GC-NCI-MS 时，测定范围为 EI 的十分之一，但存在干扰；

2) 目标化合物：7 种 PBDEs 单体 (BDE-47、BDE-100、BDE-99、BDE-154、BDE-153、BDE-183、BDE-209)；

3) 方法简介：5~10g 样品干燥后使用索氏抽提方式萃取样品，样品萃取前添加回收率指示物。样品萃取液使用凝胶渗透柱、复合硅胶层析柱或者氧化铝层析柱净化。使用气相色谱质谱电子轰击源 (EI 源) 对试样中的 PBDEs 进行测定，目标化合物回收率大于 60% 时可进行定量；

4) 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 3-3。

表 3-3 ISO 22032-2006 方法测定 PBDEs

项目	实验要求或处理方式
标物保存	-18℃避光保存。
器皿和材料	玻璃器皿使用丙酮冲洗，400℃下烘烤。
试剂	甲苯、丙酮、正己烷、壬烷或二氯甲烷为农残级；石英砂 400℃烘烤 8 h；无水硫酸钠 550℃烘烤 12 h。
净化材料制备	硅胶 (63~200μm) 250℃烘烤 12 h；硝酸银硅胶制备：5 g 硝酸银溶于 20 ml 水中，滴入 45 g 硅胶中混合 8 h，在 120℃下烘烤 8 h；酸性硅胶制备：44 g 硫酸滴入 56 g 硅胶中混合 8 h；碱性硅胶制备：17 g 氢氧化钠溶液 (1mol/L) 滴入 33 g 硅胶中混合 8 h。 以上材料保存于棕色瓶中备用。
样品的采集与保存	密封、避光、冷藏。
提取和浓缩	丙酮与正己烷的混合溶剂或二氯甲烷；提取 BDE-209 使用甲苯。
净化	复合硅胶柱：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)。

	碱性氧化铝净化：25 g 氧化铝。
洗脱	50ml 环己烷和 50ml 环己烷：二氯甲烷（体积比 80：20）依次淋洗；150ml 正己烷：二氯甲烷（体积比 98：2）淋洗，弃去洗脱液，用 200ml 正己烷：二氯甲烷（体积比 1：1）洗脱 PBDEs，以甲苯为保护剂将洗脱液浓缩至 100 μ l。
氧化铝净化	碱性氧化铝柱（内径 22 mm \times 长 190 mm）：玻璃棉、1~2 cm 无水硫酸钠、25 g 氧化铝、1~2 cm 无水硫酸钠。 150 ml 正己烷：二氯甲烷（体积比 98：2）淋洗，弃去洗脱液，用 200 ml 正己烷：二氯甲烷（体积比 1：1）淋洗。
GC 条件和色谱柱	脉冲不分流进样 50 psi, 1 min；内径 $<$ 0.25 mm，长度 15~30 m，膜厚推荐为 0.1 μ m。110 $^{\circ}$ C（2 min），150 $^{\circ}$ C/min 至 250 $^{\circ}$ C（5 min），80 $^{\circ}$ C/min 至 300 $^{\circ}$ C（2 min）。 色谱柱为 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m 时：流速 1.3 ml/min，80 $^{\circ}$ C（保持 2 min），以 25 $^{\circ}$ C/min 升至 200 $^{\circ}$ C，再以 5 $^{\circ}$ C/min 升至 320 $^{\circ}$ C（保持 13 min）。 GC-NCI-MS：脉冲不分流进样 50 psi, 0.3 min，进样口 280 $^{\circ}$ C，进样体积 1 μ l，传输线温度 300 $^{\circ}$ C，离子源 230 $^{\circ}$ C，反应气为甲烷，色谱柱规格 15 m \times 0.25 mm \times 0.1 μ m（DB-1），流速 0.9 ml/min，恒流，程序升温条件为 110 $^{\circ}$ C（保持 2 min），以 150 $^{\circ}$ C/min 升至 250 $^{\circ}$ C（保持 5 min），再以 80 $^{\circ}$ C/min 升至 300 $^{\circ}$ C（保持 2 min）。
干扰	NCI：检测的离子为 m/z 79 和 81，BB-153 和四溴双酚 A 在非极性色谱柱与 BDE-154 和 BDE-153 共流出。
空白	石英砂 400 $^{\circ}$ C 烘烤 8 h，丙酮冲洗。
内标	定量内标： 13 C-BDE-47、-99、-153、-183、-209； 13 C-BDE-77、-181、-209（NCI）。
回收率	大于 60%。
定性	保留时间偏差小于 1%，漂移不超 12 s，定量离子与定性离子比率与标准样品理论比值差异在 10% 以内。
定量	BDE-209 定量离子和定性离子分别为 486.7 和 484.7， 13 C-BDE-209 为 494.7 和 496.7 其他物质定量离子见表 3-4。 校正曲线：5、12.5、25、50、100、150 和 250 ng/ml，内标浓度 NCI 为 100 ng/ml，EI 为 200 ng/ml，BDE-209 配置的浓度高于其他同类物 4~5 倍。 结果保留两位有效数字。

表 3-4 ISO 22032-2006 方法中的质谱选择离子

化合物	GC-NCI-MS		GC-EI-MS	
	定量离子	定性离子	定量离子	定性离子
BDE-47	79	81	325.7	483.7(69.5), 485.7(100)
BDE-99	79	81	405.7	563.6(100), 565.6(98)
BDE-100	79	81	405.7	563.6(100), 565.6(98)
BDE-153	79	81	485.7	641.5(100), 643.5(73.4)
BDE-154	79	81	485.7	641.5(100), 643.5(73.4)
BDE-183	79	81	563.6	721.4(100), 723.4(93.6)
BDE-209	486.7	484.7	799.3(100)	959.1(25), 797.3(81)
BDE-77	79	81	—	—
BDE-181	79	81	—	—
13 C-BDE-209	494.7	496.7	811.3(100)	971.1(25), 809.3(81)
13 C-BDE-47	—	—	339.9	495.7(69.5), 497.7(100)
13 C-BDE-99	—	—	417.7	575.6(100), 577.6(98)

¹³ C-BDE-153	—	—	497.7	653.5(100), 655.5(73.4)
-------------------------	---	---	-------	-------------------------

3.1.3 美国 EPA Method 527 《固相萃取毛细管柱气相色谱质谱法测定饮用水中的农药和阻燃剂》^[34]

EPA Method 527 介绍的是测定饮用水中的 PBDEs, 测试的 BDE 同类物单体为 BDE-47、BDE-99、BDE-100 和 BDE-153。其中仪器测试部分的内容如下: 色谱柱为 30 m×0.25 mm×0.25 μm; 进样口温度 250℃; 流速 1.4 ml/min; 氦气恒流; 程序升温条件为 55℃ (保持 0min), 以 20℃/min 升至 200℃ (保持 2 min), 再以 4℃/min 升至 300℃ (保持 0.75 min); 质谱检测方式为全扫描, 前 19 min 扫描范围为 m/z 45~450, 后 16 min 扫描范围为 m/z 45~670。该方法针对饮用水中的 PBDEs, 测试的 BDE 单体较少, 质谱检测方法为全扫描模式, 仪器灵敏度差, 因此编制组没有参考该分析方法。

3.1.4 其他国家、地区及国际组织相关分析方法

2008 年 12 月国际电工委员会颁布《电子技术产品测定六种限制物质 (铅、汞、镉、六价铬、多溴联苯、多溴二苯醚) 的浓度》(IEC Method 62321-2008)。该标准的适用范围为电工产品, PBDEs 含量在 100~1000 mg/kg。目标化合物: 一溴至九溴二苯醚。方法原理为: 样品破碎后使用索氏抽提方式萃取样品, 萃取液使用复合硅胶层析柱净化。使用气相色谱质谱电子轰击源 (EI 源) 对试样中的 PBDEs 进行测定。方法特点: 该方法测试的 PBDEs 含量较高, 样品的净化步骤简单, 未提供方法的检出限。由于该标准主要是针对产品中的多溴二苯醚的测定, 因此编制组没有参考其分析方法。

3.2 国内相关测试标准研究

3.2.1 SC/T 9420-2015 《水产养殖环境 (水体、底泥) 中多溴联苯醚的测定 气相色谱-质谱法》^[35]

2015 年 2 月农业部发布了中华人民共和国水产行业标准 (SC/T 9420-2015), 适用于水产养殖 (水体、底泥) 环境中 BDE-3、BDE-15、BDE-28、BDE-47、BDE-99、BDE-100、BDE-153、BDE-154、BDE-183、BDE-203、BDE-206 和 BDE-209 共 12 种 PBDEs 的测定。该方法测定沉积物中 PBDEs 的原理为: 底泥中的 PBDEs 用正己烷和丙酮 1: 1 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。

表 3-5 SC/T 9420-2015 方法测定 PBDEs (底泥部分)

项目	实验要求或处理方式
样品保存	棕色广口玻璃瓶中, 在-10℃条件下避光保存, 一月内完成分析。
净化材料制备	去活硅胶: 二氯甲烷清洗, 150℃烘干 2 h, 加入 10%水搅拌均匀, 过夜使用。 酸化硅胶: 活化硅胶 100g, 加入 44g 浓硫酸, 搅拌均匀。
样品制备	冷冻干燥, 剔除砂砾, 研磨过 80 目筛, 5℃条件下避光保存, 一天内提取。
提取	10 g 干样超声萃取, 萃取剂为正己烷和丙酮 1: 1, 加入铜粉去硫, 萃取次数 2 次。
净化	净化柱 (20 cm×1.5cm): 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。20 ml 正己烷预淋洗, 35 ml 正己烷洗脱。洗脱液氮气流吹干, 加入 0.5 ml 异辛烷。
校正曲线	5、10、20、50、100 和 150 ng/ml (BDE-203 和 BDE-206: 10、20、40、100、200 和 300 ng/ml; BDE-209: 20、100、200、500、1000 和 1500 ng/ml; 内标 PCB-209: 均为 20 ng/ml)。
GC 条件和色谱柱	DB-5ms, 15 m×0.25 mm×0.1μm, 或性能相当者; 程序升温 90℃, 保持 1 min, 以 10℃/min 升至 320℃, 保持 6 min; 进样口 280℃; 流速 1.0 ml/min; 进样体积 1.0 μl; 进样方式为脉冲无分流。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。
回收率	底泥中 PBDEs 添加浓度在 0.25μg/kg~10μg/kg (BDE-209 在 5~50μg/kg) 回收率为

	70~120%。
定性	色谱峰的保留时间与标准品相差 20 s 以内；所选择的特征离子均出现，各特征离子的相对丰度，与标准样品在相对离子丰度>50%时相对偏差为±10%，10~20%时为±20%。
检出限	0.05~0.5µg/kg, BDE-209 为 1.5µg/kg。
精密度	批内变异系数和批间变异系数均为≤15%。

3.2.2PBDEs 测定的其他相关标准

全国汽车标准化技术委员会发布的 QC/T 944-2013《汽车材料中多溴联苯 (PBBs) 和多溴二苯醚 (PBDEs) 的检测方法》。该方法首先将汽车材料破碎，使用索氏抽提萃取样品，萃取溶剂为甲苯。萃取液过滤膜，直接或稀释后使用气相色谱质谱仪进行分析测试，内标法定量。该方法测定 8 种 PBDEs 同类物 (BDE-1、BDE-7、BDE-17、BDE-47、BDE-153、BDE-190、BDE-196、BDE-209)，未提供方法的检出限。

国家质量监督检验检疫总局与国家标准化管理委员会：GB/Z 21276-2007《电子电器产品中限用物质多溴联苯 (PBBs)、多溴二苯醚 (PBDEs) 检验方法》。该方法首先将电子电器产品破碎，使用微波或索氏抽提萃取样品，萃取溶剂为甲苯。萃取液浓缩后经过硅胶固相萃取柱净化，使用气相色谱质谱仪进行分析测试，内标法定量。该方法没有明确具体需要监测 PBDEs 同类物的种类，也未提供方法的检出限。

国家质量监督检验检疫总局发布的 SN/T 2005.2-2005《电子电气产品中多溴联苯和多溴二苯醚的测定第 2 部分：气相色谱-质谱法》。该方法首先将电子电器产品破碎，使用索氏抽提萃取样品，萃取溶剂为甲苯。萃取液首先使用浓硫酸酸洗，浓缩后经过硅胶柱净化，使用气相色谱质谱仪进行分析测试，内标法定量。该方法没有明确具体需要监测 PBDEs 同类物的种类，也未提供方法的检出限。

3.3 国内外相关文献报道的分析方法

文献中报道萃取土壤和沉积物样品的方法有索氏抽提法、超声波辅助萃取法 (UAE)、微波辅助萃取 (MAE)、加速溶剂萃取法 (ASE)。其中，UAE 方法的萃取效率不高，MAE 方法的后续处理步骤复杂。因此常用的是索氏抽提法和 ASE 法^[31-33]。文献中报道的净化方法主要有浓硫酸净化法、凝胶渗透法或吸附剂层析柱法。类脂物的去除方法最常用的浓硫酸净化法。凝胶渗透法能有效去除脂肪和大分子化合物，但难以分离有机卤素化合物。进一步的净化可利用硅胶、氧化铝、硅酸镁、活性炭等中性吸附剂^[31-33]。文献报道常用非极性和极性溶剂混合液作为洗脱剂。常用的洗脱剂有正己烷，二氯甲烷/正己烷，丙酮/正己烷，丙酮/环己烷，二乙基醚/正己烷等。研究表明用弱极性的混合洗脱液如正己烷/二氯甲烷洗脱净化柱，BDE-209 首先流出，其他 PBDEs 是第二批流出的组分^[31-33]。

文献报道气相色谱质谱法是分析 PBDEs 最准确可靠的技术之一^[31-33]。这种技术综合了气相毛细管色谱高效的分离性能和质谱高度的定性能力，在 PBDEs 分析中得到了最为广泛的应用。为了达到更好的分离和检测效果，用于分离的色谱柱通常是非极性或弱极性的柱子。如 DB-1, DB-5, CP-Si18, AT-5, 长度一般为 30m。另外一些中等极性的色谱柱 HT-8, CP-Si119, HP1701, DB1701 也成功用于 PBDEs 的分离。BDE-209 对高温敏感，容易降解，因此色谱柱选择长度短的，通常 10~15m 液膜薄的色谱柱进行分析。PBDEs 定性分析中常用的是电子轰击源 (EI) 模式下的质谱仪，优点是 EI-MS 检测的离子碎片为 [M-2Br]⁺ 和 M⁺，可以对 PBDEs 进行定性。使用图谱库可以识别待测组分的结构，但高溴代 PBDEs 分子量太大和稳定性差，EI 的高能电子束过度分裂样品分子，无法大量生成分子离子，因此 EI 源常用于测定低溴代 PBDEs。电子捕获负离子质谱 (NCI) 被称为“软电离源”，对含电负性基团的物质具有高选择性和高灵敏度。由于加入甲烷反应气，轰击电子能量降低，因此可生成较大分析量的碎片离子，因此可大大提高灵敏度，是测定高溴代 PBDEs 和 BDE-209 的常用方法^[31]。

在定量方面，为了矫正前处理过程中 PBDEs 的损失和分解问题，同位素稀释法得到越来越广泛的应用^[31]。因为自然态 PBDEs 和 ¹³C 标记的 PBDEs 在提取、净化及气相色谱分析中的行为相似，在提取前加入 ¹³C 标记的 PBDEs，利用相对响应值可以准确计算出 PBDEs 各同族体的浓度。在检测器方面，常见的是 GC/LRMS，定性准确可靠，且能排除基质干扰，有利于选择性和灵敏度的提高。高分辨磁质谱仪 GC/HRMS 和 GC/MS/MS 也被广泛应用于环境中 PBDEs 的分析测试。另外，国内外研究者也有使用气相色谱-电子捕获检测法（GC-ECD）、电子电导、高效液相、气相-感应耦合等离子体质谱、液相-质谱-质谱、离子阱质谱、离子阱串联质谱、飞行时间质谱等方法测定 PBDEs^[31]。

3.4 与本标准的关系

本标准采样和样品制备参照 GB 17378.3-2007、GB 17378.5-2007、HJ 613-2011、HJ/T 166-2004 等标准。前处理和仪器分析方法参考了 EPAMethod 1614 和 ISO 22032-2006 方法。由于国内的 SN/T 2005.2-2005、GB/Z21276-2007、QC/T 944-2013 和国外 IEC62321-2008 方法都是针对产品中 PBDEs 的测试方法，而且这些方法测定的 PBDEs 含量较高，不适合环境介质中痕量 PBDEs 的测定，因此本标准不把上述标准列为参考方法。SC/T 9420-2015 方法使用的内标法定量，而且其净化方法较为简单，因此该方法的定性能力不足，本标准参考了该标准样品采集、保存和前处理方法等。

本标准在使用加速溶剂萃取样品时，溶剂选用二氯甲烷/正己烷体系。EPAMethod1614、ISO 22032-2006 和 SC/T 9420-2015 萃取溶剂选用丙酮/正己烷体系，使用该体系的优点是萃取效率较高，缺点是萃取液中含有相当量的共萃取杂质，对后续的净化过程要求较高^[31-33]。文献报道多溴二苯醚为弱极性/非极性化合物，使用弱极性混合溶剂和加速溶剂萃取方式可以获得较高的萃取效率^[31-33]，而且由于萃取液含有共萃取杂质较少，减少了后续的净化步骤。因此，本标准在使用加速溶剂萃取样品时，溶剂选用二氯甲烷/正己烷体系。本标准参照 EPAMethod 1614 和 ISO 22032-2006，使用索氏抽提方式萃取样品时，溶剂选用二氯甲烷。在净化方法上，EPAMethod1614、ISO 22032-2006 和 SC/T 9420-2015 都推荐使用复合硅胶层析柱净化萃取液。单一的净化方式往往达不到最佳净化效果，因此 EPAMethod1614 和 ISO 22032-2006 还提供了 GPC、浓硫酸酸洗、氧化铝柱等多种净化方式。综合考虑各净化方式操作的难易程度和净化效果，本标准使用先硫酸酸洗然后复合硅胶柱净化的方式。表 3-6 是 EPAMethod 1614、ISO 22032-2006、SC/T 9420-2015 方法和本标准的异同之处。

表 3-6 国内外相关方法标准和本标准的关系

	萃取方式	溶剂选择	净化选择	定量方式
EPA1614	固相萃取、索氏抽提	丙酮/正己烷或二氯甲烷	浓硫酸酸洗、GPC、复合硅胶柱、其它吸附层析柱	内标法
ISO22032	索氏抽提	丙酮/正己烷或二氯甲烷	GPC、复合硅胶柱、氧化铝柱	内标法
SC/T 9420	超声萃取	丙酮/正己烷	复合硅胶柱	内标法
本标准	ASE 或索氏抽提	二氯甲烷/正己烷	浓硫酸酸洗、复合硅胶柱	同位素稀释法
	目标化合物	分析仪器	检出限	净化内标
EPA1614	34 种或 15 种	高分辨 (EI)	0.002~0.005μg/kg (BDE-209 0.07μg/kg)	有
ISO22032	7 种	低分辨 (EI、NCI)	-	无
SC/T 9420	12 种	低分辨	0.05~0.5μg/kg (BDE-209 1.5 μg/kg)	无
本标准	8 种	低分辨	0.11~0.15μg/kg (BDE-209 2.7μg/kg)	有

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

本标准按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》(环科函(2009)10号)的要求来执行,标准制修订的基本原则如下:

(1) 本标准的编制原则是既参考国内外最新的方法技术,又考虑国内现有监测机构的监测能力和实际情况,方法的检出限和测定范围必须满足相关环保工作的要求,能为中国履行斯德哥尔摩公约的国家实施计划提供足够的分析技术支持。(2) 制订的方法必须准确可靠,能够满足各项方法特性指标的要求。(3) 方法标准具有一定的科学性、先进性、可行性和可操作性,易于推广使用。

4.2 标准制修订的适用范围和主要的技术内容

4.2.1 标准的适用范围

本标准适用于土壤和沉积物中 BDE-28、BDE-47、BDE-100、BDE-99、BDE-154、BDE-153、BDE-183 和 BDE-209 等 8 种多溴二苯醚单体的测定。

4.2.2 主要技术内容

本标准使用加速溶剂萃取或索氏抽提萃取样品中的多溴二苯醚,萃取液经浓缩、净化、定容后经气相色谱质谱仪分离、检测。因此,本标准的主要技术内容包括:土壤和沉积物样品采样及保存运输方式的确定;土壤和沉积物萃取方法的选择;萃取溶剂的选择;样品量的确定;净化方式的选择;净化用溶剂体系及用量的确定;仪器分析条件的确定;定性和定量方法研究;质量控制和质量保证措施研究;方法的准确度、精密度和检出限的验证等。

4.3 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 分析方法标准制修订技术导则》(HJ/T 168-2010)的要求来执行。首先对国内外的测试标准、分析方法进行调研,分析标准建立的可行性,确定标准的研究内容和关键环节;通过一系列试验建立和完善各项研究方法,包括样品采集和保存方法、样品萃取方法、净化方法、仪器分析方法等;利用优化好的测试方法,通过一系列实验来完成方法性能指标参数、质量保证和质量控制等内容,并进行方法验证,见图 4-1。

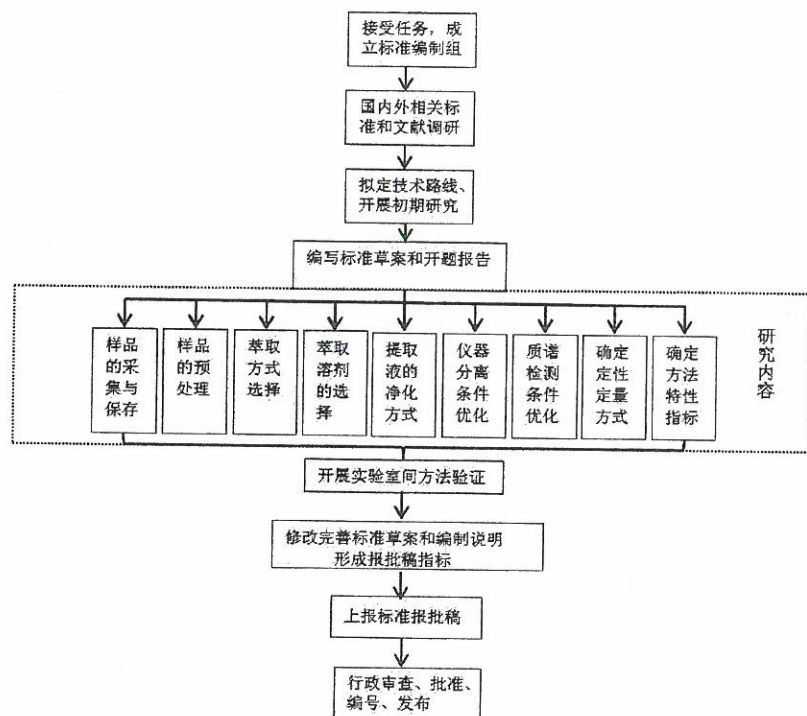


图 4-1 本标准制订的技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

5.1.1 方法标准适用的环境要素

本标准适用的环境要素为土壤和沉积物，包括区域环境背景土壤、农田土壤、建设项目土壤、城市土壤、PBDEs 污染场地土壤等。沉积物监测类型包括河流沉积物、湖泊沉积物、入海河口沉积物、港湾沉积物、海洋沉积物等。

5.1.2 目标化合物的确定

PBDEs 理论上有 209 种同类物单体，但在自然界 BDE-28、BDE-47、BDE-99、BDE-100、BDE-153、BDE-154、BDE-183 和 BDE-209 的含量最高，此外 BDE-25、BDE-30、BDE-32、BDE-33、BDE-35、BDE-37、BDE-66、BDE-71、BDE-75、BDE-77、BDE-85、BDE-116、BDE-118、BDE-119、BDE-126、BDE-138、BDE-155、BDE-166、BDE-181 和 BDE-190 也有较高的检出率，但是含量一般较低。在中国，由于十溴二苯醚（BDE-209）的产量和用量最大，但是也有使用五溴（主要成分 BDE-47、BDE-99、BDE-153 和 BDE-154）和八溴二苯醚（主要成分 BDE-183 和 BDE-153）的情况。另外，各相关标准或规定中包含的 PBDEs 目标化合物基本都包括这 8 种 BDE 单体，见表 5-1，因此目标化合物明确为 BDE-28、BDE-47、BDE-99、BDE-100、BDE-153、BDE-154、BDE-183 和 BDE-209 共 8 种目标物。2015 年 9 月 28 日，标准开题报告论证委员会通过本标准的开题论证。

表 5-1 各相关标准或规定中的 PBDEs 目标物

PBDEs 标准方法	目标化合物
ISO 22032-2006	BDE-47、-99、-100、-153、-154、-183 和-209
EPA Method 527	BDE-47、-99、-100 和-153
EPA Method 1614	BDE-28、-47、-99、-100、-153、-154、-183 和-209
SC/T 9420-2015	BDE-3、-15、-28、-47、-99、-100、-153、-154、-183、-203、-206 和-209
本标准	BDE-28、-47、-100、-99、-154、-153、-183 和-209

5.1.3 方法标准拟达到的特性指标要求

1) 根据调研结果,目前国内外缺乏针对土壤和沉积物中 PBDEs 的限制质量标准。根据文献报道,一般情况下土壤和沉积物中的 PBDEs 含量较低,含量在几个 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 至几百 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间^[11-20]。国外少数背景土壤和沉积物中的 BDE 单体含量在几个 ng/kg 左右^[14],国内报道的土壤和沉积物中 PBDEs 含量大多大于 $1.0\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[21-30]。另外,本标准采用的分析仪器为气相色谱低分辨质谱仪,灵敏度低于高分辨质谱仪。综合考虑这些因素,方法灵敏度拟达到的要求为:PBDEs 方法检出限低于 $1.0\mu\text{g}/\text{kg}$ (BDE-209 的方法检出限 $10.0\mu\text{g}/\text{kg}$ 左右)。方法的线性范围最低跨度为 2 个数量级。

2) 回收率要求:由于测定 PBDEs 的前处理步骤繁琐, PBDEs 会在前处理和仪器分析阶段都会产生分解或损失。EPA Method 1614 对回收率标的要求为 25~150% (BDE-209 为 20~200%),对净化标的要求为 30~135%; ISO 22032-2006 对回收率的要求为大于 60%。本标准拟达到净化标的要求同 EPA Method 1614 方法,对空白基质加标回收率的要求在 60%~130% (BDE-209 应在 40%~180%)。

3) 精密度要求:由于测定土壤和沉积物中 PBDEs 的前处理步骤繁琐,加之 BDE-209 容易降解。对 BDE-209 精密度要求为三种浓度水平的平行测试结果(大于 6 次)相对标准偏差拟设定为小于 50%。

4) 方法空白要求:要求方法空白中 8 种 BDE 同类物单体浓度低于方法检出限。

5) 定性要求:ISO 22032-2006 使用的低分辨质谱测定 PBDEs,参考该标准,定性要求拟为保留时间偏差小于 1%,漂移不超 12 秒,定量离子与定性离子比率与标准品两种离子的理论比差异在 20%以内。

5.2 方法原理

方法原理:使用加速溶剂萃取或索氏抽提萃取样品中的多溴二苯醚,萃取液经浓缩、净化、定容后经气相色谱质谱仪分离、检测。根据保留时间、碎片离子质荷比及离子丰度比定性,使用同位素稀释法对化合物定量。

5.3 试剂和材料

本标准参考 EPA Method 1614 和 ISO 22032-2006 方法,用到的有机溶剂包括二氯甲烷和正己烷,均为农残级。

标准溶液方面,所用的 PBDEs 的标准溶液中包括 BDE-28、BDE-47、BDE-99、BDE-100、BDE-153、BDE-154、BDE-183 和 BDE-209; 碳标记的 PBDEs 标准溶液包括 ^{13}C -BDE-28、 ^{13}C -BDE-47、 ^{13}C -BDE-99、 ^{13}C -BDE-100、 ^{13}C -BDE-153、 ^{13}C -BDE-154、 ^{13}C -BDE-183 和 ^{13}C -BDE-209; ^{13}C -PCB-209。

实验试剂和实验材料(无水硫酸钠、硅胶、浓硫酸、铜粉等)中可能会含有或沾染一定的 BDE-209。例如,500 ml 浓硫酸使用 100 ml 正己烷萃取,正己烷相浓缩至 1 ml 后测定 BDE-209,见图 5-1。例如,200 g 铜粉使用 100 ml 正己烷清洗后,正己烷相浓缩至 1 ml 后测定 BDE-209,见图 5-1。由此可见,浓硫酸和铜粉中会沾染一定的 BDE-209。参考 EPA Method 1614 和 ISO 22032-2006 方法,消除实验试剂和实验材料中的 PBDEs 可以采用高温烧灼或溶剂反萃。无水硫酸钠、石英棉、石英纤维滤筒:在 400~450 $^{\circ}\text{C}$ 温度下处理 4h 密封保存;硅胶、佛罗里土:在烧杯中用甲醇洗净后使用二氯甲烷清洗,二氯甲烷挥发完全后,在蒸发皿中摊开,厚度小于 10mm。130 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 16h,然后放入干燥器冷却 30min,装入试剂瓶中密封,保存在干燥器中;浓硫酸:分液漏斗中加入 500ml 浓硫酸和 100ml 正己烷,振摇 10 min 静置 5 min 后,将硫酸相放出,保存在玻璃瓶中备用。

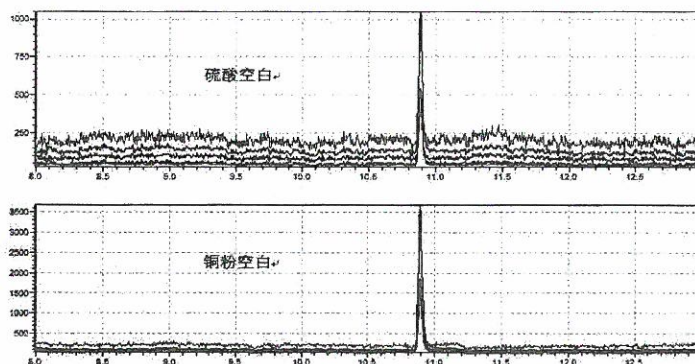


图 5-1 浓硫酸和铜粉空白色谱图 (BDE-209)

5.4 仪器和设备

5.4.1 萃取设备

本标准建议使用加速溶剂萃取仪 (ASE), 索氏提取器 (备石英滤筒) 或性能相当的萃取设备。研究发现 ASE 萃取高含量 PBDEs 样品后, 会有一定的 PBDEs 存留在仪器管路中, 产生背景值。ASE 系统受污染时 BDE-209 出现的空白值, 见图 5-2, 因此萃取高含量 PBDEs 土壤或沉积物样品时建议使用索氏抽提萃取样品。如果使用 ASE 测试样品时, 可以增加管路淋洗次数, 或者样品和样品之间放置空的 ASE 萃取池来消除仪器产生的空白值。

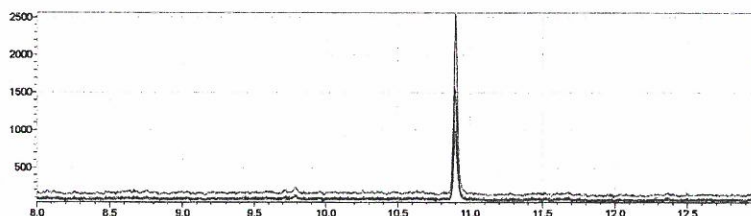


图 5-2 加速溶剂萃取仪空白色谱图 (BDE-209)

5.4.2 分析仪器

气相色谱质谱仪应具有下述功能: 配自动进样器; 具有高压或脉冲进样功能; 具有程序升温功能柱温箱, 可在 50~350℃ 温度区间内进行调节; MS 具有 EI 源; 具有选择离子定量检测功能。

1) 气相色谱进样口: 进样口具备高压进样或脉冲进样功能。高压进样/脉冲进样是压力在 100~200 kPa 条件下将样品快速注入气化室, 由此可以缩短样品在气化室的时间, 减少 PBDEs 在气化室中的分解, 提高仪器的灵敏度。但是, 如果进样口压力设置过高, 会造成色谱柱流失, 影响色谱柱寿命, 也会对 PBDEs 测定产生一定影响。具体进样口压力设置应该根据本实验室仪器的具体情况而设定。通过改变进样口压力的大小, 并根据全扫描方式下色谱柱流失情况, 确定最佳的进样口压力值。

2) 内衬管: 高溴代的 PBDEs 在气相色谱仪的进样口会发生降解, 尤其是在内衬管不洁净的情况下。石英纤维毛上粘附的杂质、碎屑会使高溴代的 PBDEs, 尤其是 BDE-209 发生催化降解。BDE-209 降解为九溴 PBDEs 的情况, 见图 5-3。因此, 内衬管应及时更换, 进样量为 1.0μl 为宜。另外, 使用低流失进样垫会减少碎屑掉入内衬管内, 也会减少 PBDEs 在内衬管内的降解。通常情况下, 更换新的内衬管后要进一针高浓度 PBDEs, 这是因为 PBDEs 会吸附在石英纤维毛上, 造成实际进样量的减少。检验气相色谱内衬管是否洁净, 可以采用注射 1.0μl 浓度为 5.0μg/ml 的 p,p'-DDT, 使用全扫描方式检测, 若 p,p'-DDT 降解率小于 15%, 见公式 (1), 则认为气相色谱系统是洁净的。

$$p,p'\text{-DDT 降解率}\% = \frac{(p,p'\text{DDD}+p,p'\text{DDE})\text{的峰面积}}{(p,p'\text{DDT}+p,p'\text{DDD}+p,p'\text{DDE})\text{的峰面积}} \times 100 \quad (1)$$

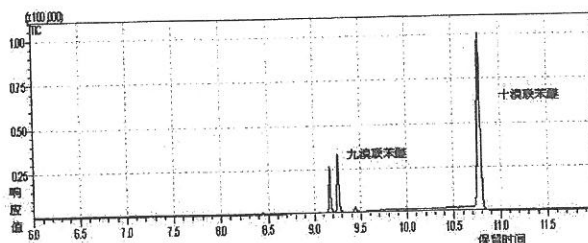


图 5-3 内衬管受污染发生 BDE-209 降解的情况

3) 色谱柱: ISO 22032-2006、EPA Method 527、EPA Method 1614 和我国 SC/T 9420-2015 对 PBDEs 使用的色谱柱一般是 DB-5 MS 或 HP-5MS 柱, 长度通常为 30 m 或 15 m, 也有使用 60 m 的情况, 一般使用 60 m 色谱柱时不测试 BDE-209 单体。测定低溴代的 PBDEs 时, 30 m 或 60 m 的色谱柱均能满足仪器分析的要求。但当目标物中包含 BDE-209 时, 仪器分析需要使用薄膜厚 (0.1 μm) 的短色谱柱 (15 m)。而电离方式方面, EI 和 NCI 均可测定 PBDEs, 这方面国际标准化组织 ISO 22032-2006 方法研究较为深入。当使用 GC-NCI-MS 时, 测定范围的下限为 EI 的十分之一, 但存在干扰。

为了避免较长时间暴露于较高的温度下, 在分析高溴代 PBDEs 时宜采用 10~15m 的非极性或弱极性、且膜厚为 0.1 μm 或者 0.25 μm 的短色谱柱。过长的毛细管柱将增加分析物质的保留时间, 会导致九溴和十溴二苯醚在色谱柱中的降解。使用 DB-1 色谱柱 (30 m×0.32 mm×0.25 μm) 测试十溴二苯醚的全扫描图, 可以看出 BDE-209 已经发生了明显的分解现象, 见图 5-4。如果测定不含 BDE-209 的 PBDEs 时可使用长度 30m 的色谱柱。本标准项目中确定的色谱柱为 15 m×0.25 mm×0.1 μm 的 DB-5 ms 石英毛细管柱, 电离方式采用 EI。

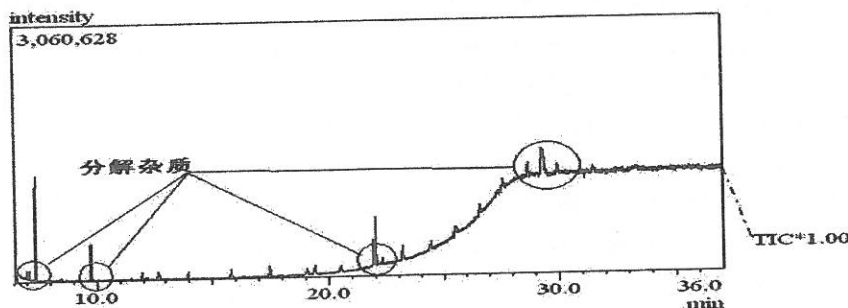


图 5-4 长度较长、液膜厚的毛细色谱柱造成十溴二苯醚分解的全扫描图

5.5 样品

5.5.1 土壤和沉积物样品的类型与采集

土壤和沉积物的采样、运输与保存方法按照《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166-2004) 和《海洋监测规范第 3 部分: 样品采集、贮存与运输》(GB 17378.3-2007) 执行。土壤 PBDEs 监测类型包括: 区域环境背景土壤 (包括砂壤土、轻壤土、中壤土、重壤土和粘土)、农田土壤、建设项目土壤、城市土壤、PBDEs 污染场地土壤等。沉积物监测类型包括: 河流沉积物、湖泊沉积物、入海河口沉积物、港湾沉积物、海洋沉积物等。

1) 沉积物: 使用借助自身重量或杠杆作用设计的深入泥层的抓斗式采泥器。采样点的生境、水流情况、采样面积均应记录。采样量通常为 1kg~2kg, 采样量不够时, 可在周围采集几次, 并将样品混匀。现场对泥质状态、颜色、臭味、生物现象等情况填入采样记录表。样品置于棕色广口玻璃容器低温保存运输。

2) 土壤: 根据调查目的、调查精度和调查区域环境状况等因素确定监测单元和监测采样的地点及点位数。使用不锈钢锹、铲、土壤采样器等适合采样要求的工具。采样点选在被采土壤类型特征明显、地形相对平坦、稳定的地点。采样点可采表层样或土壤剖面样。采样可选用对角线, 梅花式、棋盘式等方式采样。每个采样点的取土深度及采样量应均匀一致, 取样工具应垂直于地面入土, 深度相同。将大块土壤整碎混匀, 四分法采集样品, 保证最终质量 0.5kg~1kg。

5.5.2 土壤和沉积物样品的保存

ISO 22032-2006、EPA Method 1614 和我国 SC/T 9420-2015 对沉积物的保存要求都是密封、避光、冷藏。本标准参照 EPA Method 1614 标准, 土壤和沉积物置于棕色广口玻璃瓶中, 在-10℃条件下避光、密封保存, 30 天内完成分析。

5.5.3 土壤和沉积物样品的制备

制备风干土壤及沉积物样品, 可分别参照 HJ 166-2004 和 GB 17378.3-2007 相关部分进行操作。样品风干及筛分时应避免日光直接照射及样品间的交叉污染。去除样品中的异物(石子、叶片等), 称取约 10 g (精确到 0.1 g) 样品双份, 土壤样品一份按照 HJ 613-2011 测定干物质含量, 另一份加入适量无水硫酸钠, 研磨均化成流砂状。沉积物样品一份按照 GB 17378.5-2007 测定含水率, 另一份参照土壤样品脱水。沉积物样品含水率的测定按照 GB 17378.5-2007 执行。

5.5.4 样品量的确定和萃取溶剂选择

ISO 22032-2006、EPA Method 1614 和我国 SC/T 9420-2015 对样品量的要求分别为 5~10g、10g 和 10g 干重, 本标准对土壤和沉积物的样品量要求为 10g。

以上标准对萃取溶剂的选择都是丙酮、二氯甲烷和正己烷不同配比的混合溶剂。萃取过程中溶剂的种类是决定萃取效率的关键因素之一。单一溶剂有时不能满足萃取需求, 混合萃取剂会对极性强度不同的 PBDEs 都具有良好的萃取效率。萃取含有水分的样品时往往要使用一定比例的丙酮以提高萃取效率。丙酮能将样品中大量极性干扰物一并提取出来, 会给净化过程带来一定的压力。从萃取效率高低、后续净化难易程度以及溶剂的毒性等方面考虑, 最有效的溶剂萃取体系为正己烷/二氯甲烷 (1: 1), 正己烷/丙酮 (1: 1)。如果使用索氏抽提萃取应使用二氯甲烷作为萃取溶剂。本标准选用正己烷/二氯甲烷 (1: 1) 溶剂体系萃取样品中的 PBDEs。

5.5.5 萃取液浓缩方式的确定

相关标准中对萃取液浓缩的规定见表 5-2。本实验室确定萃取液浓缩的水浴温度为 35~40℃。旋转蒸发浓缩时注意要使用防爆沸装置, 不同样品浓缩时需要更换新的防爆沸装置。旋转蒸发仪设定: 冷凝水温度 4℃, 水浴温度 35~40℃, 二氯甲烷、正己烷体系的工作真空分别设 800 mbar、350mbar, 转速 60~70rpm, 控制浓缩速度在 10ml/min。

表 5-2 各相关标准中对萃取液浓缩的要求

标准方法	对萃取液浓缩的要求
ISO 22032-2006	无明确说明。
EPA Method 527	氮吹, 水浴温度为 40℃。
EPA Method 1614	浓缩时注意不要蒸干, 否则将导致一和二溴代的 PBDEs 全部或部分损失。 旋转蒸发浓缩时, 水浴温度为 45℃, 调整压力使浓缩每个样品时间为 15~20 min。
SC/T 9420-2015	在 40℃水浴中减压旋转蒸发。

5.5.6 样品的净化

环境样品组成较复杂, 经初步处理后仍存有相当量共萃取的腐殖酸、脂肪或其他杂质, 不能直接进行色谱分析, 需要进一步净化处理。类脂物的去除方法最常用的破坏性方法是使用浓硫酸, 该法脂肪去除量大。进一步的净化可利用硅胶、氧化铝、硅酸镁等中性吸附剂净

化。净化不彻底、引入干扰杂质太多，PBDEs 色谱峰完全被杂质峰覆盖，影响了方法的灵敏度和重现性，同时造成了 PBDEs 的定性定量困难，见图 5-5。

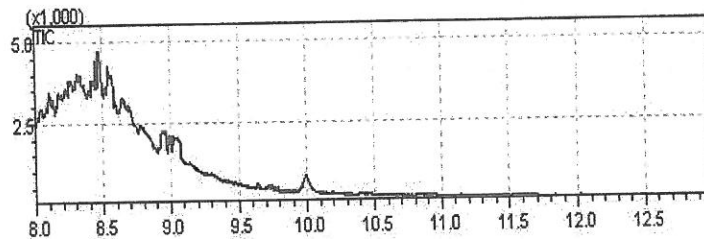


图 5-5 净化不彻底样品测定 PBDEs 的色谱图

另外，净化不彻底会造成 BDE-209 的降解，在定量过程中引起较大的误差，见图 5-6。净化不彻底还会产生色谱峰保留时间漂移，色谱峰前伸或拖尾，造成定性、定量不准确。净化不完全的样品还会造成气相色谱系统的污染，对后续样品的测试产生影响。

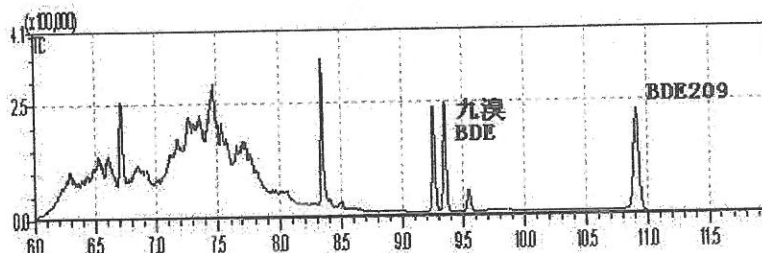


图 5-6 净化不彻底样品中 BDE-209 发生降解的色谱图

1) 浓硫酸净化：浓硫酸的净化原理主要是磺化、脱水、氧化。杂质与浓硫酸反应后化学特性改变而溶于硫酸层。如果样品基质过于复杂，可适当增加酸洗次数、酸洗硫酸量及静置时间而达到净化的目的。不使用和使用浓硫酸净化时的处理效果见图 5-7 和图 5-8。对于较为清洁的背景土壤等样品，可省略硫酸净化步骤。

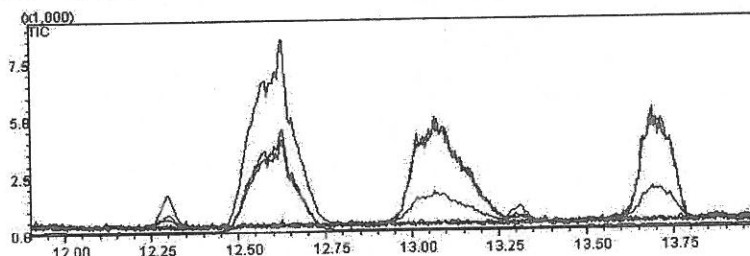


图 5-7 未经浓硫酸净化的样品色谱图

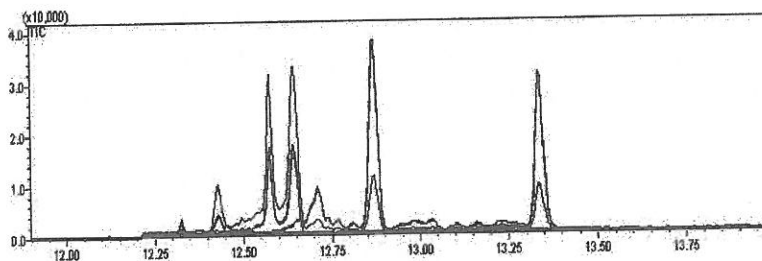


图 5-8 经过浓硫酸净化的样品色谱图

2) 多层复合硅胶柱净化：装填参照美国 EPA Method 1614，层析填充柱规格为内径 8 mm，长 200 mm 的玻璃填充柱管。在层析填充柱底部垫一小团石英棉，加入 40 ml 正己烷。依次

装填无水硫酸钠 1 g, 活化硅胶 1 g, 弗罗里士 2 g, 活化硅胶 1 g, 2%氢氧化钠硅胶 3 g, 活化硅胶 1 g, 44%硫酸硅胶 8 g, 活化硅胶 1 g, 无水硫酸钠 1 g, 见图 5-9。

研究发现如果淋洗溶剂使用正己烷, BDE-28 完全淋洗下来的体积大于 150 ml。因此本研究采用 20%二氯甲烷/正己烷体系, 淋出曲线见图 5-10。当使用 20%二氯甲烷/正己烷体系淋洗时, 99.5%的 PBDEs 同类物单体在 90 ml 内全部淋洗下来, 见图 5-10。为保证目标化合物全部淋洗下来, 确定使用 120 ml 20%二氯甲烷/正己烷进行淋洗。

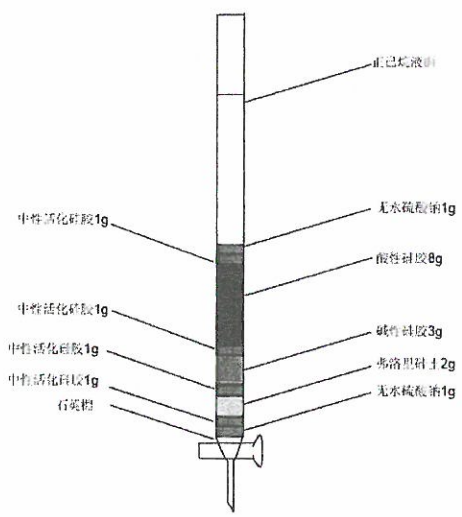


图 5-9 多层复合硅胶柱的装填

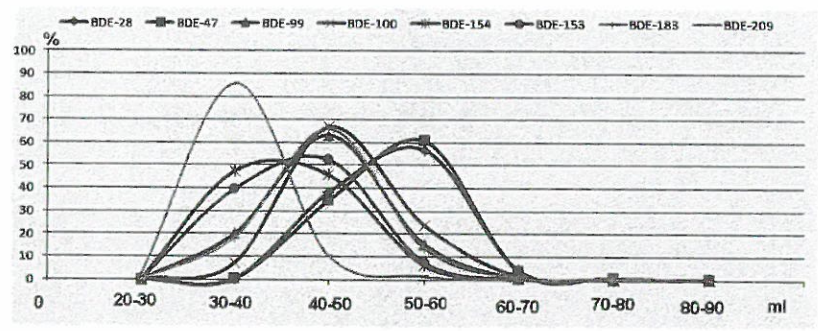


图 5-10 多层复合硅胶净化柱淋出曲线

5.5.7 净化后再浓缩

氮吹法浓缩时吹气强度应该以液膜面微微波动为宜。平行蒸发仪浓缩过程中应选用温和的条件, 可以采用降低旋转蒸发温度和控制旋转蒸发真空度等措施, 尽量避免低溴代分析物损失。氮吹设定: 水浴温度 35~40℃, 气流使液面凹陷, 不飞溅, 控制浓缩速度在 0.5~1.0ml/min。平行离心蒸发仪设定: 离心室 45~50℃, 真空 260mbar, 离心速度 350rpm, 控制浓缩速度在 0.5~1.0ml/min。

5.6 分析步骤

5.6.1 色谱分析条件

1) 进样口条件设置: 由于多溴二苯醚具有热不稳定性, 如果进样口温度设置的太高, PBDEs 会在衬管内分解; 如果进样口温度设置太低, PBDEs 的气化又会不完全。因此, 进样口温度的设定是保证 PBDEs 准确测定的关键环节之一。进样口温度的设置必须是使其气化完全又没有产生分解的临界温度。一般进样口温度设置在 240℃~280℃, 具体温度设置应

根据本实验室仪器具体情况而设定。另外，BDE-209 在衬管的高温条件下容易分解，为了避免 BDE-209 气化后在衬管中停留时间过长造成的分解，进样量为 1 μ l，进样时间 1min。高压进样/脉冲进样是在 100~200 kPa 将样品快速注入气化室，可以缩短在气化室的时间，减少 PBDEs 在衬管中的分解。本标准采用高压不分流进样，压力 120 kPa，时间为 1 min。

2) 程序升温：毛细管色谱柱选用 DB-5 MS，15 m \times 0.25 mm \times 0.1 μ m，由于选用色谱柱子较短，参照 ISO 22032-2006 短色谱柱测试方法，初温设置为 60 $^{\circ}$ C。色谱柱柱温度在 200~260 $^{\circ}$ C 时 PBDEs 各单体依次出峰，这一温度段的升温速率设置为 10 $^{\circ}$ C/min。最终确定的程序升温条件：60 $^{\circ}$ C 保持 1 min，以 30 $^{\circ}$ C/min 升温至 200 $^{\circ}$ C 保持 1 min，再以 10 $^{\circ}$ C/min 升温至 260 $^{\circ}$ C，再以 30 $^{\circ}$ C/min 升至 320 $^{\circ}$ C 保持 3 min。

5.6.2 质谱分析条件

为了提高仪器灵敏度和定量准确性，参考离子数应当设置大于等于 2 个，m/z 数应精确到小数点后至少 1 位，具体数值根据实验室仪器类型、调谐结果和标准溶液的全扫描结果确定。定性、定量离子的设定值需要在标准样品全扫描模式 (SCAN) 下确定。在初次分析、气相色谱条件改变等情况下，都需要重新调谐和重新全扫描分析，确定化合物的定性、定量离子的 m/z 数。色谱分析条件改变后，仍使用上次调谐文件和 SCAN 模式下确定的定性、定量离子造成 PBDEs 标准色谱图发生改变的情况，见图 5-11 和图 5-12。

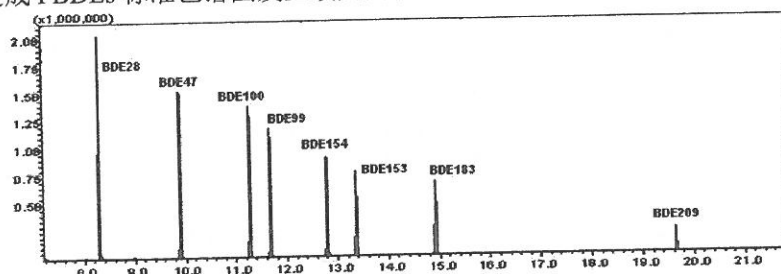


图 5-11 正常情况下 PBDEs 标准色谱图

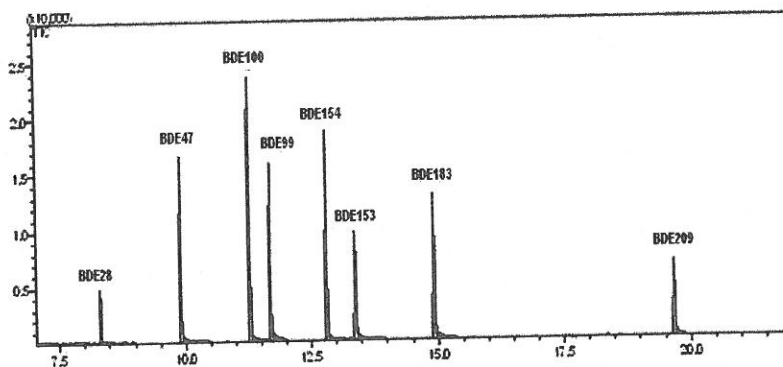


图 5-12 仪器分析状态改变后 PBDEs 色谱峰异常图

由于自然态和碳同位素取代的 BDE 单体 (碳标记 BDE) 的色谱峰保留时间基本一致，参照碳标记 BDE 的保留时间可以对自然态 BDE 单体进行定性，参考离子的定性作用减弱，因此定量离子和参考离子可以选择质谱图中 m/z 数较大的一簇峰，这种方式可以有效避免低 m/z 数的基质干扰。一般情况下，对 BDE-28 定量时应设定 405.9 为定量离子，406.9 和 246.0 为参考离子，见图 5-13。在测试实际样品时会发现，由于基质背景干扰，m/z 数较小的 246.0 存在较大的背景干扰，见图 5-14。如果使用 m/z 数较大的一簇峰，则可以有效降低背景值，同时又不影响定量结果。

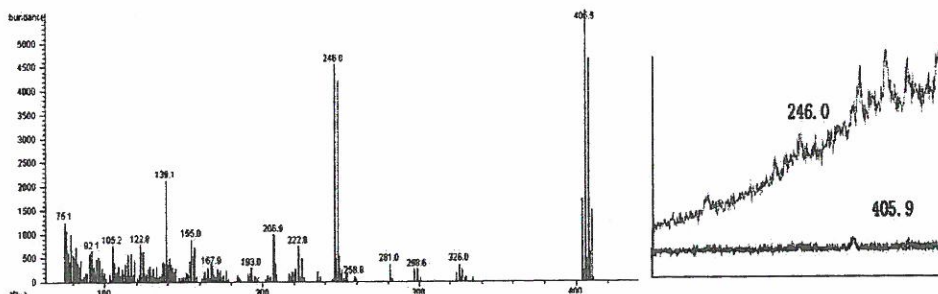


图 5-13 BDE-28 全扫描质谱图

图 5-14 BDE-28 基质背景干扰情况

最终确定的质谱分析参考条件为：传输线 300℃，溶剂延迟时间 4.5 min，离子源 230℃，电离方式为 EI，选择离子监测模式，PBDEs 和净化内标 ¹³C-PBDEs 的保留时间、定量离子和辅助定性离子见表 5-3（参考值）。

表 5-3 PBDEs 分析确定的保留时间、定量和定性离子

化合物	保留时间 (min)	定量离子	定性离子 1 (比率)	定性离子 2 (比率)
¹³ C-BDE-28	7.063	419.80	421.80 (31.68)	—
BDE-28	7.063	405.85	407.80 (99.98)	403.80 (32.34)
¹³ C-BDE-47	8.616	497.75	495.75 (73.47)	—
BDE-47	8.616	485.75	487.80 (66.73)	483.75 (65.96)
¹³ C-BDE-100	9.931	577.65	575.65 (105.84)	—
BDE-100	9.933	565.65	563.65 (94.49)	561.65 (44.45)
¹³ C-BDE-99	10.316	577.65	575.65 (103.67)	—
BDE-99	10.318	565.65	563.65 (94.49)	561.65 (44.45)
¹³ C-BDE-154	11.422	655.60	657.60 (68.32)	—
BDE-154	11.425	643.60	641.60 (75.52)	645.60 (73.83)
¹³ C-BDE-153	11.981	655.60	657.60 (68.32)	—
BDE-153	11.983	643.60	641.60 (75.52)	645.60 (73.83)
¹³ C-BDE-183	13.440	733.50	731.50 (63.62)	—
BDE-183	13.442	721.50	719.50 (60.91)	563.60 (201.20)
¹³ C-BDE-209	17.445	813.40	815.35 (49.38)	—
BDE-209	17.447	799.35	797.35 (77.18)	795.40 (36.80)

5.6.3 负化学电离源 (NCI) 测试 PBDEs

负化学电离是指在电离过程中，通过引入大量的反应气 (CH₄ 等)，使样品分子与灯丝产生的电子不直接作用，而是反应气分子与电子发生碰撞后，产生热电子，样品分子捕获热电子产生负离子，从而使样品分子实现电离。在 NCI-MS 中，反应气 CH₄ 的作用为降低电子的能量。因此，对于溴代数目较多的 BDE 单体采用 NCI 较之 EI 能更好的实现离子化，产生 m/z 数较大的碎片峰，提高了仪器分析的灵敏度。使用 NCI 源测定相同浓度的 PBDEs 标准溶液时仪器灵敏度得到很大的提高。尤其是对于 BDE-209，仪器灵敏度提高的效果更加明显，见图 5-15 和图 5-16。

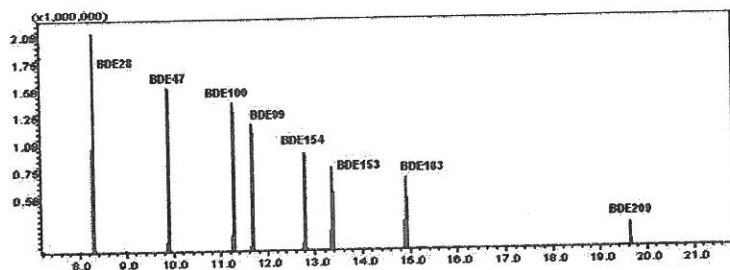


图 5-15 使用 EI 源测定 8 种 PBDEs 标准溶液的 SIM 色谱图

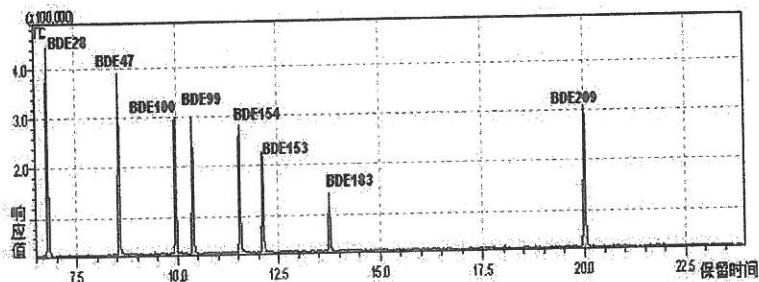


图 5-16 使用 NCI 源测定 8 种 PBDEs 标准溶液 SIM 色谱图

尽管 NCI-MS 能够提供更低的检出限, 但很难提供化合物的分子结构信息, 定性能力较差。使用 NCI-MS 方式测试低溴代的 PBDEs 时, 离子化产生 m/z 的碎片色谱峰主要是 79, 81, 见图 5-17。实际样品往往存在大量 PBDEs 或溴代化合物 (如多溴联苯) 同系物和同族体, 而这些物质在 NCI 源条件下都会产生 79、81 的碎片离子。因此如果选择 79、81 作为定性定量离子, 色谱图就会出现数目众多的色谱峰而难以对目标 PBDEs 进行准确定性。使用 NCI 源测定 7 种 PBDEs 标准溶液和实际样品的色谱图 (NCI 源), 见图 5-18 和 5-19。可以看出, 使用 79、81 作为定性定量离子对实际样品测定, 由于基质效应会造成保留时间的漂移, 单靠保留时间定性会造成测试结果的假阳性。因此, 不建议使用 NCI 对低溴代 PBDEs 进行定量。

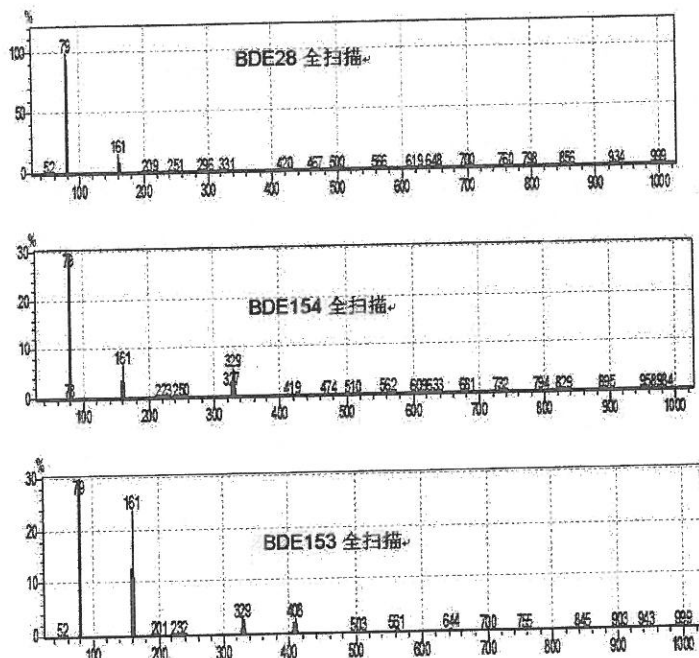


图 5-17 使用 NCI 源测定 PBDEs 单体全扫描图

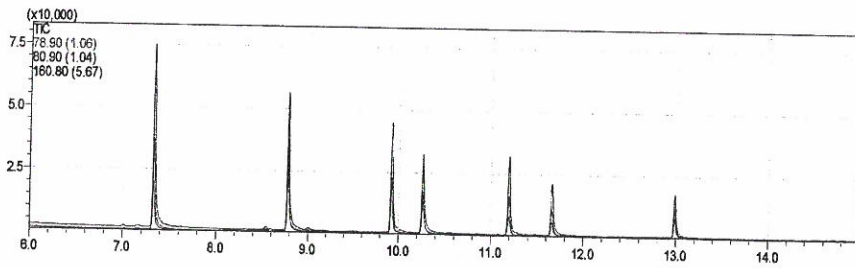


图 5-18 使用 NCI 源测定 7 种 PBDEs 标准溶液 SIM 色谱图

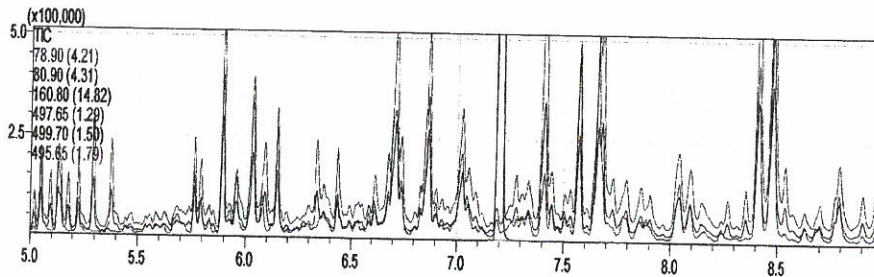


图 5-19 使用 NCI 源测定实际样品中 7 种 PBDEs 的 SIM 色谱图

九溴、十溴二苯醚在环境介质中含量非常低时，可以使用 NCI 源测定，这样可以大大提高仪器的灵敏度，定性能力也能满足测试要求。这是因为使用负化学电离源测试 BDE-209 时，可以选择 m/z 数较大的 484.55, 486.55 等定性定量离子，同时碳标记的单体可以辅助定性，因此不会产生定性定量的假阳性。本标准 EI 源 PBDEs，其方法检出限满足拟达到的特性指标要求，因此不选用 NCI 源测定 PBDEs。

5.6.4 标准曲线

ISO 22032-2006、EPA Method 1614 和我国 SC/T 9420-2015 标准中所用到的标准曲线的线性范围为 5~250、1~2500 和 5~150 ng/ml。本标准确定标准曲线线性范围为 2.0~200 ng/ml，BDE-209 线性范围为 20.0~2000 ng/ml，6 个浓度点分别为 2.0、5.0、20.0、50.0、100 和 200ng/ml，其中内标浓度为 100 ng/ml，碳标记 PBDEs 浓度为 20.0 ng/ml。

BDE-209 在系统内容易降解，浓度不同 BDE-209 的分解率也不相同，低浓度的 BDE-209 分解率比高浓度的要高，见图 5-20，因此内标法的校正曲线线性范围就较窄。使用碳标记 PCB-209 为进样内标，BDE-209 浓度为 5~500 ng/ml 校正曲线的线性，见图 5-21a。而使用 ^{13}C -BDE-209 作为内标做校正曲线，线性范围可以做到 5~2000 ng/ml，见图 5-21b，甚至更宽。因此，本标准以 ^{13}C -PBDEs 作为定量标，采用同位素稀释法对 PBDEs 进行定性和定量分析。

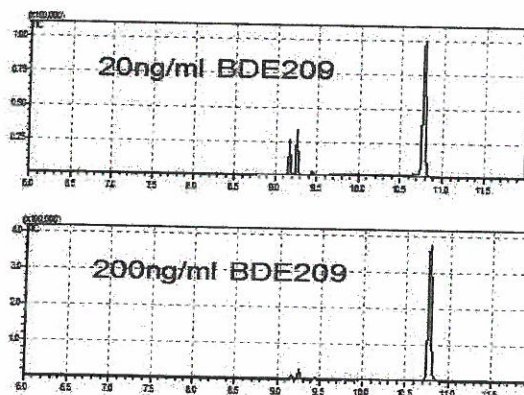


图 5-20 浓度不同的 BDE-209 标准溶液降解情况

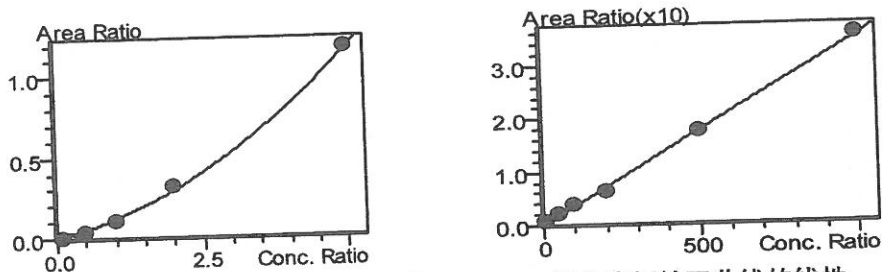


图 5-21 不使用 (a) 和使用 (b) ^{13}C -BDE-209 作为内标校正曲线的线性
实验室内获得的 8 种 PBDEs 目标物 (BDE-28、BDE-47、BDE-100 和 BDE-99; BDE-154、
BDE-153、BDE-183 和 BDE-209) 的线性图和参数见图 5-22, 5-23。

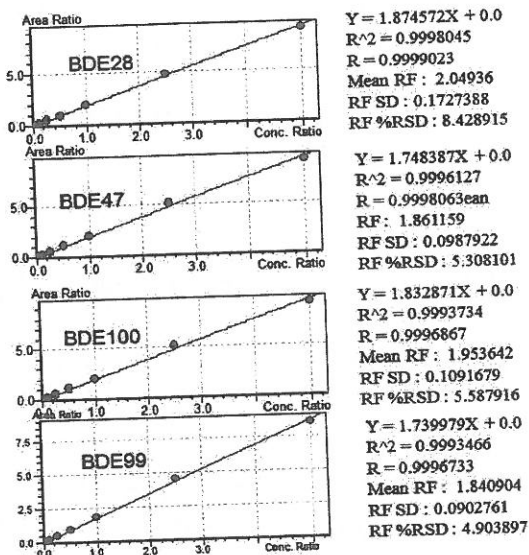


图 5-22 PBDEs 8 种目标物的线性图和参数 (一)

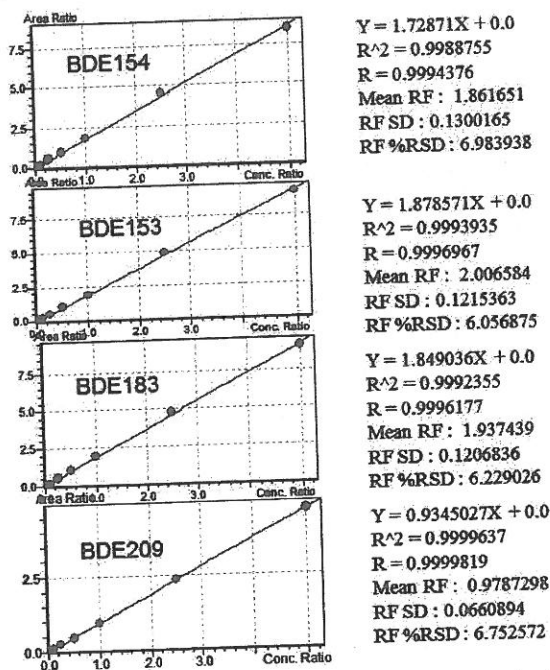


图 5-23 PBDEs 8 种目标物的线性图和参数 (二)

5.6.5 最低浓度点的响应情况

进样口较为清洁或更换新的衬管后, 1.0 ng/ml PBDEs 标液在 GC-EI-MS 上可获得较好的响应, 见图 5-24。PBDEs 的响应情况与仪器厂家、仪器状态、分析仪器清洁程度、BDE 同类物单体的碎片离子强度等因素有关。为保证良好的测试效果, 本标准校正曲线的第一个浓度点设为 2.0ng/ml。

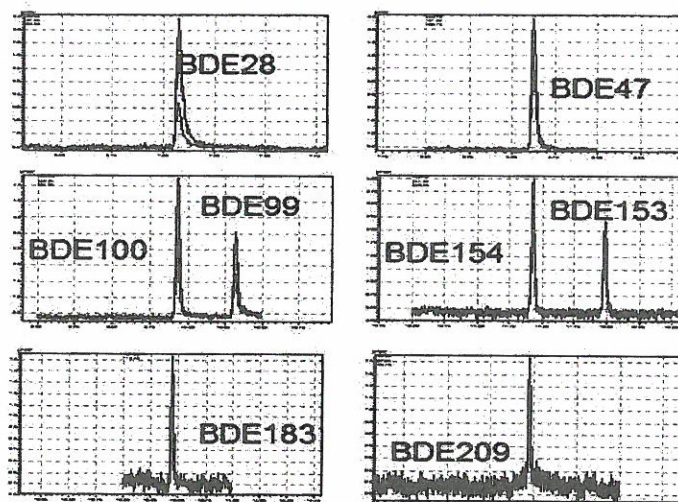


图 5-24 1.0 ng/ml PBDEs 标液 (BDE-209 为 10 ng/ml) 的仪器响应值

5.7 结果计算与表示

5.7.1 定性分析

采用参照碳标记 BDEs 单体保留时间, 并参比定量离子和定性离子匹配比例定性。PBDEs 单体的监测离子在指定保留时间窗口内 (保留时间偏差小于 1%且漂移不超 12 秒, 与碳标记 BDE 单体色谱峰保留时间在 0.002 秒以内), 并且定量离子强度比与定性参比离子强度比例一致, 相对偏差 < 20%。同时满足上述条件的色谱峰定性为 BDE 单体。

5.7.2 定量方法

1) 相对响应因子计算

按照公式 (2) 计算净化内标相对响应因子。

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

式中: RRF_{cs} —净化内标的相对响应因子;

Q_{cs} —校准标准溶液中净化内标质量, ng;

Q_s —校准标准溶液中目标化合物质量, ng;

A_{cs} —校准标准溶液中净化内标峰面积;

A_s —校准标准溶液中目标化合物峰面积。

按照公式 (3) 计算进样内标相对响应因子。

$$RRF_{rs} = \frac{A_{cs}}{A_{rs}} \times \frac{Q_{rs}}{Q_{cs}} \quad (3)$$

式中: RRF_{rs} —进样内标的相对响应因子;

Q_{rs} —校准标准溶液中进样内标质量, ng;

Q_{cs} —校准标准溶液中净化内标质量, ng;

A_{cs} —校准标准溶液中净化内标峰面积;

A_{rs} —校准标准溶液中进样内标峰面积。

2) 净化内标回收率的计算

按照公式 (4) 计算净化内标回收率。

$$R_c\% = \frac{A_{csi}}{A_{rs}} \times \frac{Q_{rs}}{RRF_{rs}} \times \frac{100}{Q_{csi}} \quad (4)$$

式中: R_c —分析试料中净化内标单体 i 回收率;

A_{csi} —分析试料中净化内标单体 i 的峰面积;

A_{rs} —分析试料中进样内标的峰面积;

Q_{rs} —分析试料中进样内标的质量, ng;

\overline{RRF}_{rs} —进样内标的平均相对响应因子;

Q_{csi} —分析试料中净化内标 i 单体的质量, ng。

3) 目标化合物的计算

如果净化内标的回收率在 30%~135% (^{13}C -BDE-209 为 20%~200%), 分析试料中被检出的多溴二苯醚同类物的质量按公式 (5) 计算。

$$Q_i = \frac{A_i}{A_{csi}} \times \frac{Q_{csi}}{RRF_{cs}} \quad (5)$$

式中: Q_i —分析试料中多溴二苯醚同类物 i 的质量, ng;

Q_{csi} —相应净化内标 i 的质量, ng;

A_i —多溴二苯醚同类物 i 的峰面积;

A_{csi} —相应净化内标 i 的峰面积;

\overline{RRF}_{cs} —净化内标 i 的平均相对响应因子。

4) 土壤样品的结果计算

土壤样品中多溴二苯醚同类物 i 的质量浓度按公式 (6) 计算。

$$\omega_i = \frac{Q_i}{m \times W_{dm}} \quad (6)$$

式中: Q_i —分析试料中多溴二苯醚同类物 i 的质量, ng;

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

W_{dm} —土壤样品的干物质含量, %;

m —称取土壤样品的质量, g。

5) 沉积物样品的结果计算

沉积物样品中多溴二苯醚同类物 i 的质量浓度按公式 (7) 计算。

$$\omega_i = \frac{Q_i}{m \times (1 - w)} \quad (7)$$

式中: Q_i —分析试料中多溴二苯醚同类物 i 的质量, ng;

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

w —沉积物样品的含水率, %;

m —称取沉积物样品的质量, g。

5.8 方法特性参数

5.8.1 检出限和测定下限

取 10.0g 石英砂作为空白基质, 萃取前添加绝对量为 2.0ng (BDE-209 为 20ng) 的 PBDEs 标准和碳标记 PBDEs 20ng (¹³C-BDE-209 为 200ng), 制备成质量浓度为 0.20 μg/kg 空白基质加标样品 (BDE-209 的质量浓度为 2.0 μg/kg)。7 个平行样品在完全相同的条件下进行同步分析, 计算各个空白基质样品中 PBDEs 含量, 计算 7 个平行样结果的标准偏差, 标准偏差 × 3.143 为方法检出限 (公式 8)。结果见表 5-4。

$$MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times S \quad (8)$$

式中: MDL—方法检出限;

n—样品的平行测定次数;

t—自由度为 n-1, 置信度为 99% 时的 t 分布 (单侧);

S—一次平行测定的标准偏差。

表 5-4 PBDEs 方法检出限和测定下限 (单位: μg/kg)

BDE 同类物	1	2	3	4	5	6	7	STD	MDL	定量下限
BDE-28	0.20	0.23	0.21	0.27	0.22	0.21	0.21	0.022	0.07	0.28
BDE-47	0.19	0.21	0.16	0.20	0.18	0.18	0.20	0.017	0.05	0.20
BDE-100	0.23	0.22	0.21	0.21	0.20	0.19	0.22	0.015	0.05	0.20
BDE-99	0.19	0.24	0.22	0.26	0.21	0.20	0.21	0.022	0.07	0.28
BDE-154	0.17	0.21	0.25	0.22	0.21	0.19	0.24	0.026	0.08	0.32
BDE-153	0.22	0.26	0.21	0.24	0.21	0.22	0.22	0.018	0.06	0.24
BDE-183	0.18	0.24	0.24	0.24	0.25	0.17	0.24	0.032	0.10	0.40
BDE-209	1.21	1.53	1.72	1.89	1.48	1.07	1.98	0.34	1.1	4.4

本实验室内的研究结果为 PBDEs 的方法检出限在 0.05~0.10 μg/kg (BDE-209 为 1.1 μg/kg), 测定下限 0.20~0.40 μg/kg (BDE-209 为 4.4 μg/kg)。

5.8.2 精密度和准确度

样品类型包括: 空白加标样品、土壤和沉积物实际样品加标。基质加标样品的制备: 选取西藏背景土壤和洞庭湖沉积物作为低浓度加标实际样品, 选取电子垃圾拆解企业周边土壤作为中浓度加标实际样品, 选取阻燃剂生产企业排污口沉积物作为高浓度加标实际样品, 首先按照 5.5.3 方法将上述土壤和沉积物制备成风干样品。将浓度为 20.0 mg/L 的多溴二苯醚标准贮备液用丙酮稀释成浓度为 200 pg/μl、2.5 ng/μl 和 5.0 ng/μl 的标准使用液。分别称取 500 g 上述样品平铺在石英蒸发皿中, 使用移液枪吸取不同浓度的多溴二苯醚标准使用液 2000 μl, 均匀分布滴入蒸发皿的样品中, 避光平衡 72 h 后混合均匀, 制备成加标质量浓度为 0.40 μg/kg 的西藏背景土壤和洞庭湖沉积物统一样品、5.00 μg/kg 的企业周边土壤统一样品和 10.0 μg/kg 的企业排污口沉积物统一样品。统一样品用于本实验室和其他比对实验室准确度和精密度验证试验。空白样品制备步骤: 称取 10.0g 石英砂作为空白基质, 每个样品分别加入 4.00、50.0 和 100ng PBDEs。以上样品按照规定的分析步骤进行萃取、净化和测定。分别计算各个样品中 PBDEs 含量和 6 个平行样结果的平均值、标准偏差和相对标准偏差。各种类型的样品加标获得的精密度和准确度结果见表 5-5 至表 5-14。(注: BDE-209 的质量浓度为另外 7 种 BDE 同类物单体质量浓度的 10 倍)

表 5-5 低浓度 (0.40 μg/kg) 空白加标样品精密度结果

目标物	测定值 (μg/kg)						平均值 (μg/kg)	标准偏差 (μg/kg)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6				
BDE-28	0.37	0.38	0.39	0.35	0.35	0.38	0.37	0.018	5.0	92.5
BDE-47	0.41	0.39	0.42	0.34	0.36	0.39	0.39	0.031	8.0	96.8

BDE-100	0.37	0.38	0.38	0.34	0.33	0.36	0.36	0.019	5.3	89.7
BDE-99	0.38	0.40	0.39	0.35	0.37	0.40	0.38	0.017	4.5	95.5
BDE-154	0.35	0.33	0.35	0.37	0.40	0.39	0.37	0.027	7.5	91.3
BDE-153	0.34	0.35	0.34	0.39	0.42	0.46	0.39	0.049	13	96.3
BDE-183	0.42	0.37	0.46	0.43	0.44	0.46	0.43	0.035	8.1	108
BDE-209	3.30	4.26	3.90	4.16	3.18	3.54	3.72	0.45	12	93.1

表 5-6 中浓度 (5.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$) 空白加标样品精密度结果

目标物	测定值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)						平均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	相对标准 偏差(%)	加标回收 率(%)
	1	2	3	4	5	6				
BDE-28	5.28	5.66	5.71	5.82	5.14	5.21	5.47	0.29	5.3	109
BDE-47	5.12	5.70	5.53	6.18	4.65	5.32	5.42	0.52	9.6	108
BDE-100	5.06	5.60	5.29	5.36	4.40	5.79	5.25	0.49	9.3	105
BDE-99	5.49	5.31	5.06	5.87	4.66	5.12	5.25	0.41	7.8	105
BDE-154	4.91	5.28	4.57	5.09	4.45	4.94	4.87	0.31	6.4	97.5
BDE-153	4.94	5.12	4.78	5.38	5.18	4.53	4.99	0.30	6.1	100
BDE-183	4.25	4.47	4.95	4.66	4.67	4.37	4.56	0.25	5.5	91.2
BDE-209	45.3	48.8	54.7	46.5	53.2	40.2	48.1	5.4	11	96.2

表 5-7 高浓度 (10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$) 空白样品加标精密度结果

目标物	测定值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)						平均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	相对标准 偏差(%)	加标回 收率(%)
	1	2	3	4	5	6				
BDE-28	10.1	11.6	10.6	13.2	11.1	10.4	11.2	1.1	10	112
BDE-47	9.44	10.7	8.16	10.1	8.96	8.82	9.35	0.91	9.7	93.5
BDE-100	11.5	11.1	10.2	10.7	10.2	9.36	10.5	0.77	7.4	105
BDE-99	9.68	11.8	10.9	13.0	10.5	10.1	11.0	1.2	11	110
BDE-154	8.44	10.7	12.2	11.1	10.5	9.48	10.4	1.3	13	104
BDE-153	11.1	13.0	10.7	12.1	10.5	11.3	11.4	0.96	8.4	114
BDE-183	9.10	12.0	12.0	12.2	12.3	9.68	11.2	1.4	13	112
BDE-209	101	116	106	132	111	104	112	11	10	112

从表 5-5 至表 5-7 可以看出, 空白基质低浓度加标样品的精密度, 即相对标准偏差在 4.5%~13%之间, 中浓度为 5.3%~11%之间, 高浓度为 7.4%~13%之间。空白基质加标回收率低浓度为 89.7%~108%之间, 中浓度为 91.2%~109%之间, 高浓度为 93.5%~114%之间。(注: BDE-209 的质量浓度为另外 7 种 BDE 同类物单体质量浓度的 10 倍)

表 5-8 土壤低浓度 (0.40 $\mu\text{g}/\text{kg}$) 样品加标精密度和准确度结果

目标物	测定值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)						平均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	相对标准 偏差(%)	加标回 收率(%)
	1	2	3	4	5	6				
BDE-28	0.35	0.38	0.35	0.33	0.35	0.38	0.36	0.021	5.9	88.7
BDE-47	0.35	0.37	0.34	0.32	0.34	0.37	0.35	0.021	6.0	86.7
BDE-100	0.35	0.38	0.32	0.32	0.34	0.37	0.35	0.023	6.6	86.4
BDE-99	0.36	0.37	0.33	0.31	0.34	0.38	0.35	0.028	8.1	86.5
BDE-154	0.34	0.40	0.32	0.32	0.33	0.37	0.34	0.032	9.2	86.1
BDE-153	0.34	0.37	0.31	0.31	0.32	0.36	0.34	0.027	8.0	83.6
BDE-183	0.34	0.38	0.33	0.33	0.31	0.35	0.34	0.024	7.2	84.4

BDE-209	5.71	5.01	4.57	4.36	4.81	5.37	4.97	0.50	10	124
---------	------	------	------	------	------	------	------	------	----	-----

从表 5-8 可以看出, 土壤低浓度加标样品的精密度, 即相对标准偏差在 5.9%~10%之间。加标回收率在 83.6%~124%之间。

表 5-9 低浓度 (0.40 $\mu\text{g}/\text{kg}$) 沉积物实际样品加标精密度结果

目标物	测定值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)						样品	平均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	相对标准偏差(%)
	1	2	3	4	5	6				
BDE-28	0.37	0.39	0.32	0.35	0.36	0.35	N.D	0.36	0.024	6.6
BDE-47	0.36	0.40	0.31	0.36	0.38	0.35	N.D	0.36	0.031	8.7
BDE-100	0.36	0.39	0.30	0.36	0.36	0.34	N.D	0.35	0.028	8.0
BDE-99	0.36	0.40	0.31	0.37	0.37	0.35	N.D	0.36	0.029	8.0
BDE-154	0.35	0.37	0.30	0.36	0.37	0.34	N.D	0.35	0.027	7.8
BDE-153	0.35	0.38	0.29	0.35	0.36	0.34	N.D	0.34	0.028	8.1
BDE-183	0.36	0.38	0.27	0.35	0.36	0.31	N.D	0.34	0.042	13
BDE-209	6.01	7.40	5.72	6.65	6.22	5.79	2.01	6.30	0.64	10

表 5-10 低浓度 (0.40 $\mu\text{g}/\text{kg}$) 沉积物实际样品加标准准确度结果

目标物	测定值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)						平均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	加标回收率(%)
	1	2	3	4	5	6		
BDE-28	0.37	0.39	0.32	0.35	0.36	0.35	0.36	89.3
BDE-47	0.36	0.40	0.31	0.36	0.38	0.35	0.36	89.6
BDE-100	0.36	0.39	0.30	0.36	0.36	0.34	0.35	87.8
BDE-99	0.36	0.40	0.31	0.37	0.37	0.35	0.36	89.4
BDE-154	0.35	0.37	0.30	0.36	0.37	0.34	0.35	87.3
BDE-153	0.35	0.38	0.29	0.35	0.36	0.34	0.34	85.7
BDE-183	0.36	0.38	0.27	0.35	0.36	0.31	0.34	84.4
BDE-209	6.01	7.40	5.72	6.65	6.22	5.79	6.30	137

从表 5-9 和表 5-10 可以看出, 沉积物实际样品低浓度加标精密度相对标准偏差在 6.6%~13%之间, 其加标回收率在 84.4%~137%之间。

表 5-11 中浓度 (5.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$) 土壤实际样品加标精密度结果

目标物	测定值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)						样品	平均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	相对标准偏差(%)
	1	2	3	4	5	6				
BDE-28	4.94	5.01	5.64	4.81	5.60	5.27	0.43	5.21	0.35	6.7
BDE-47	7.19	7.08	8.04	7.10	8.15	7.40	2.60	7.49	0.48	6.4
BDE-100	4.70	4.69	5.44	4.60	5.57	5.12	0.24	5.02	0.42	8.4
BDE-99	7.56	7.47	8.44	7.51	8.56	7.77	3.02	7.89	0.49	6.2
BDE-154	4.53	4.55	5.34	4.71	5.41	4.99	0.20	4.92	0.39	7.9
BDE-153	5.39	5.44	6.15	5.52	6.22	5.79	1.04	5.75	0.36	6.3
BDE-183	5.94	5.89	6.90	6.13	6.99	6.52	1.60	6.39	0.48	7.5
BDE-209	49.4	50.1	56.4	48.1	56.0	52.7	4.32	52.1	3.50	6.7

表 5-12 中浓度 (5.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$) 土壤实际样品加标准准确度结果

目标物	测定值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)						平均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	加标回收率(%)
	1	2	3	4	5	6		
BDE-28	4.51	4.58	5.21	4.38	5.17	4.84	4.78	95.6

BDE-47	4.58	4.48	5.43	4.50	5.54	4.79	4.89	97.8
BDE-100	4.45	4.44	5.20	4.36	5.33	4.88	4.78	95.5
BDE-99	4.54	4.45	5.42	4.49	5.54	4.75	4.86	97.3
BDE-154	4.33	4.36	5.15	4.51	5.22	4.79	4.73	94.5
BDE-153	4.34	4.39	5.10	4.47	5.17	4.75	4.71	94.1
BDE-183	4.34	4.29	5.30	4.53	5.39	4.92	4.79	95.9
BDE-209	45.1	45.8	52.1	43.8	51.7	48.4	4.78	95.6

从表 5-11, 5-12 可以看出, 土壤实际样品中浓度加标精密度, 其相对标准偏差在 6.2%~8.4%之间, 其加标回收率在 94.1%~97.8%之间。

表 5-13 高浓度 (10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$) 沉积物实际样品加标精密度结果

目标物	测定值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)						样品	平均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6				
BDE-28	10.6	9.93	10.4	10.6	10.3	9.73	0.23	10.3	0.36	3.5
BDE-47	9.81	9.62	10.2	10.2	9.78	9.61	0.15	9.88	0.29	2.9
BDE-100	9.67	9.40	10.3	10.1	9.65	9.74	0.18	9.81	0.32	3.3
BDE-99	9.70	9.34	10.2	10.8	9.62	9.79	N.D	9.91	0.52	5.2
BDE-154	9.44	9.33	9.92	11.1	9.45	8.77	N.D	9.67	0.78	8.1
BDE-153	9.23	9.02	9.87	10.7	9.30	8.67	N.D	9.47	0.74	7.8
BDE-183	9.07	9.01	9.98	10.6	9.16	8.32	0.11	9.36	0.82	8.7
BDE-209	151	189	182	192	162	174	72.2	175	16	9.2

表 5-14 高浓度 (10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$) 沉积物实际样品加标准确度结果

目标物	测定值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)						平均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	加标回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6		
BDE-28	10.3	9.69	10.2	10.4	10.1	9.49	10.0	100
BDE-47	9.66	9.47	10.1	10.1	9.63	9.46	9.73	97.3
BDE-100	9.49	9.23	10.1	9.96	9.47	9.56	9.63	96.3
BDE-99	9.70	9.34	10.2	10.8	9.62	9.79	9.91	99.1
BDE-154	9.44	9.33	9.92	11.1	9.45	8.77	9.67	96.7
BDE-153	9.23	9.02	9.87	10.7	9.30	8.67	9.47	94.7
BDE-183	8.96	8.90	9.87	10.5	9.05	8.21	9.25	92.5
BDE-209	78.5	117	109	120	89.4	102	103	103

从表 5-13, 5-14 可以看出, 沉积物实际样品高浓度加标精密度, 其相对标准偏差在 2.9%~9.2%之间, 其加标回收率在 92.5%~103%之间。

5.9 质量保证和质量控制

5.9.1 空白

实验试剂、实验材料、仪器管路、采样器具及玻璃器皿中会含有或沾染一定的 BDE-209。采样器具及玻璃器皿使用前应使用甲醇和正己烷依次洗涤 3 次。在样品分析完成后各类器皿用丙酮洗涤 2 次后, 再以含洗涤剂自来水、自来水和纯水洗涤后烘干。实验试剂和实验材料中 BDE-209 的消除可以采用高温烧灼或溶剂反萃的方式。

每进行 20 个样品分析, 测定一个全程序空白, 全程序空白结果应小于方法检出限。全程序空白除无实际样品外, 按照与样品分析相同的操作步骤进行样品制备、前处理仪器分析和数据处理。如果目标化合物有检出 (BDE-209 除外) 或者 BDE-209 的空白值高于方法检出限应查明原因。

5.9.2 平行样

每批样品应至少测定 10% 的平行双样，样品数量少于 10 个时，应至少测定一个平行双样。美国 EPA Method 1614 中，空白基质加标平行样结果的相对标准偏差 $\leq 40\%$ 。平行双样相对偏差的计算方法：平行双样测定值分别为 A 和 B。相对偏差(%) $= (A-B)/(A+B)/2 \times 100$ 。本方法的验证结果表明：六家实验室对加标质量浓度分别为 0.40 $\mu\text{g}/\text{kg}$ （土壤和沉积物）、5.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ （土壤）和 10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ （沉积物）的统一样品进行了测定。设定 A 和 B 分别是每组数据的最小值和最大值。六家实验室分析结果相对偏差最大值为 50%，综合考虑以上因素，本标准确定平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 50\%$ 。（注：BDE-209 的质量浓度为另外 7 种 BDE 同类物单体质量浓度的 10 倍。）

5.9.3 加标回收率

美国 EPA Method 1614 中，加标回收率质控要求为 50%~150%，BDE-209 为 20%~200%。本方法的验证结果表明：六家实验室对加标浓度分别为 0.40 $\mu\text{g}/\text{kg}$ （土壤和沉积物）、5.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ （土壤）和 10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ （沉积物）的统一样品进行了测定。加标回收率范围为 69.0%~129%（BDE-209 为 64.2%~151%）、74.2%~129%（BDE-209 为 68.9%~146%）、70.0%~111%（BDE-209 为 50.4%~128%）。综合考虑以上因素，本标准确定每批样品应进行不少于 10% 的空白加标回收率测定。加标回收率应在 60%~130%（BDE-209 应在 40%~180%），否则需要查找引起损失的主要步骤，重新进行提取和净化操作。（注：BDE-209 的质量浓度为另外 7 种 BDE 同类物单体质量浓度的 10 倍）

5.9.4 校准

美国 EPA Method 1614 中对校正的要求为：每种多溴二苯醚同类物的响应因子一致时（相对标准偏差小于 30%），对该化合物采用平均相对响应因子校正，否则需使用校正曲线来进行校正。经对参与验证的六家实验室的校准曲线相关系数的统计，综合确定标准曲线相关系数均应大于 0.997。

美国 EPA Method 1614 中，对校准曲线中间浓度点的结果应在 70%~130%，BDE-209 的结果应在 50%~200%。本标准每测定 20 个样品或每批需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，重新绘制校准曲线。

5.9.5 仪器调谐要求

仪器使用前用全氟三丁胺对质谱仪系统进行调谐。借鉴美国 2014 年发布的 EPA Method 8270D 标准，样品分析前及每运行 12 h（考虑到实际样品的测定情况，此处修订为 24 h），需注入 1.0 μl 十氟三苯基膦（DFTPP，50 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ），对仪器整个系统进行检查。DFTPP 的关键离子丰度应符合下表 5-15 要求，或参照制造商的说明。

表 5-15 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%

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 方法验证实验室和人员情况

根据实验室在持久性有机污染物分析方面的能力进行方法验证实验室的筛选,最终确定验证单位: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。参与方法验证的实验室和人员的基本情况见表 6-1。参加验证的实验室及人员基本情况、仪器使用情况及试剂使用情况,见附 1《方法验证报告》。

表 6-1 参与方法验证的实验室和人员基本情况

序号	验证单位	仪器	人员	专业	职称
1	湖北省环境监测中心站	Agilent7890B/5977A	郭丽	环境科学	高级工程师
			吴昊	分析化学	工程师
			葛红波	环境科学	助理工程师
			刘宗林	应用化学	助理工程师
2	广东省环境监测中心	GCMS-QP2010plus	林玉君	分析化学	高级工程师
3	浙江省环境监测中心	Agilent7890A/5975C	叶伟红	环境化学	高级工程师
4	宁波国科监测技术有限公司	Agilent7890B/5977A	骆佳慧	应用化学	助理工程师
5	环境基准与风险评估国家重点实验室	Agilent7890A/5975C	吴丰昌	环境地球化学	研究员
			符志友	分析化学	副研究员
			赵晓丽	环境科学	副研究员
			朱元荣	环境毒理学	助理研究员
			冯承莲	环境地球化学	副研究员
6	岛津企业管理(中国)有限公司北京分析中心	GCMS-QP2020	张曦	食品安全与检测技术	工程师
			田菲菲	色谱与质谱分析	工程师

6.1.2 方法验证方案

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,制订了“《土壤和沉积物多溴二苯醚的测定气相色谱-质谱法》多家实验室验证说明”,组织六家有资质的实验室,开展方法检出限、精密度和准确性等方法参数的验证。方法验证所用的空白基质样品来自各自实验室处理过的石英砂;土壤样品采于西藏那曲;沉积物样品采于洞庭湖;土壤样品采集于天津某电子垃圾拆解地周边土壤;沉积物样品采于山东省潍坊市某阻燃剂生产企业排污水入河口。

开展验证前,编制组通过组织验证单位相关人员到本实验室针对样品的前处理和上机测试进行了系统的学习,并结合本标准的操作过程进行了实际演练。经过互动学习交流和培训,使参与验证的实验人员熟练掌握了本标准的操作要求,为开展方法的实验室间验证奠定了基础。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求,确定样品类型、含量水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测试次数等,验证单位按照要求完成方法验证报告。方法检出限、测定下限、精密度、准确度等方法特性指标均按照 HJ 168-2010 的相关规定进行验证。

6.2 方法验证过程

6.2.1 方法验证前的准备

方法验证方案是按照《土壤和沉积物 多溴二苯醚的测定 气相色谱-质谱法》(标准草案)准备实验用品,与验证单位确定验证时间。在方法验证前,参加验证的分析人员了解并掌握了方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析

步骤符合方法相关要求。各个实验室所用的 PBDEs 标准溶液、碳标记 PBDEs 标准溶液和基质加标样品都为编制组所在单位统一发放。每种实际样品按照标准编制组提供的统一方法测试三遍，其平均值为各实验室测定实际样品中 PBDEs 的含量。

6.2.2 方法检出限的验证

方法检出限的验证是选取不含目标物的基质样品进行加标，加标浓度依据本实验室获取的方法检出限浓度的 5~10 倍，最终确定的加标浓度为 0.20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ （注：BDE-209 的质量浓度为 2.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）。按照《土壤和沉积物 多溴二苯醚的测定 气相色谱-质谱法》（标准草案）中样品分析的全部步骤进行处理和测定，计算 $n=7$ 次平行测定的标准偏差，按 HJ 168-2010 中检出限的计算公式得出方法检出限。最终方法的检出限为各实验室所得检出限数据的最高值。测定下限为检出限值的 4 倍。

6.2.3 方法精密度的验证

方法精密度的验证是选取低、中、高三个质量浓度水平分别进行。低浓度加标样品质量浓度为 0.40 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；中浓度加标样品质量浓度为 5.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；高浓度加标样品质量浓度为 10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ （注：BDE-209 的质量浓度为另外 7 种 BDE 同类物单体质量浓度的 10 倍）。按照本标准中样品分析的全部步骤进行处理和测定，按全程序每类样品平行分析测定 6 次，分别计算不同浓度或含量样品的平均值、标准偏差和相对标准偏差。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、重复性限和再现性限。

6.2.4 方法准确度的验证

方法准确度的验证是选取低、中、高三个质量浓度水平分别进行。低浓度加标样品质量浓度为 0.40 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；中浓度加标样品质量浓度为 5.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；高浓度加标样品质量浓度为 10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ （注：BDE-209 的质量浓度为另外 7 种 BDE 同类物单体质量浓度的 10 倍）。按照本标准中样品分析的全部步骤进行处理和测定，按全程序每类样品平行分析测定 6 次，分别计算每个样品的平均值和加标回收率。编制组对各验证实验室的数据进行汇总统计分析，计算加标回收率的均值及变动范围。（注：BDE-209 的质量浓度为另外 7 种 BDE 同类物单体质量浓度的 10 倍）

6.3 方法验证结论

在方法检出限和测定下限方面：取样量为 10.0g 时，方法检出限为 0.11 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.15 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，（BDE-209 为 2.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ），测定下限为 0.44 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.60 $\mu\text{g}/\text{kg}$ （BDE-209 为 11 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）。

精密度方面：六家实验室对加标质量浓度分别为 0.40 $\mu\text{g}/\text{kg}$ （土壤和沉积物）、5.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ （土壤）和 10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ （沉积物）的统一样品进行了测定（注：BDE-209 的质量浓度为另外 7 种 BDE 同类物单体质量浓度的 10 倍）。实验室内相对标准偏差分别为 3.6%~34%、5.5%~37%、4.8%~32%；实验室间相对标准偏差分别为 6.2%~26%、3.2%~32%、4.0%~32%；重复性限（ r ）分别为 0.09 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.14 $\mu\text{g}/\text{kg}$ （BDE-209 为 2.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）、1.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~1.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ （BDE-209 为 44 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）、1.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~3.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ （BDE-209 为 65 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）；再现性限（ R ）分别为 0.11 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.21 $\mu\text{g}/\text{kg}$ （BDE-209 为 3.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）、1.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~2.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ （BDE-209 为 60 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）、2.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~5.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ （BDE-209 为 105 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）。

准确度方面：六家实验室对加标质量浓度分别为 0.40 $\mu\text{g}/\text{kg}$ （土壤和沉积物）、5.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ （土壤）和 10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ （沉积物）的统一样品进行了测定（注：BDE-209 的质量浓度为另外 7 种 BDE 同类物单体质量浓度的 10 倍）。加标回收率范围分别为 86.1%~113%、95.1%~105% 和 95.0%~106%。标准偏差范围分别为 6.0%~15%（BDE-209 为 27%）、3.2%~16%（BDE-209 为 32%）和 4.3%~16%（BDE-209 为 30.8%）。

7 与开题报告的差异说明

2017年1月6日,环境保护部环境监测司组织召开了标准征求意见稿技术审查会,审查专家根据化合物命名规则,建议将“多溴联苯醚”修改为“多溴二苯醚”。

8 标准实施建议

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,分析测定这类土壤需注意:使用索氏抽提方式萃取样品以避免样品间的交叉污染;通过按比例稀释或分取萃取液,使萃取液多溴二苯醚的浓度满足校正曲线线性浓度范围,再根据稀释倍数换算样品中多溴二苯醚的含量。注意:稀释或分取萃取液后再添加碳标记多溴二苯醚标准溶液。

9 参考文献

- [1] United States Environmental Protection Agency. EPA Method 1614: Brominated Diphenyl Ethers in Water, Soil, Sediment, and Tissue by HRGC/HRMS[S].
- [2] International Organization for Standardization. ISO 22032-2003: Water quality -determination of selected polybrominated diphenyl ethers in sediment and sewage sludge -Method using extraction and gas chromatography/mass spectrometry[S].
- [3] 环境保护部. HJ 168-2010: 环境监测分析方法标准制订导则[S].()
- [4] World Health Organization. Environmental health criteria 162: Brominated diphenyl ethers [R]. Geneva: WHO, 1994.
- [5] 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[J]. Environmental science and technology, 2006, 40(20): 6247-6254.
- [6] DE WIT C A. An overview of brominated flame retardants in the environment[J]. Chemosphere, 2002, 46(5): 583-624.
- [7] GEVAO B, GHADBAN A N, UDDIN S, et al. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in soils along a rural-urban-rural transect: sources, concentration gradients, and profiles[J]. Environmental pollution, 2011, 159 (12): 3666-3672.
- [8] GRERECHE A C, HARTMAN P C, HEEB N V, et al. Anaerobic degradation of decabromodiphenyl ether[J]. Environmental science and technology, 2005, 39(4): 1078-1083.
- [9] THOMA H, HAUSCHULZ G, KNORR E, et al. Polybrominated dibenzofurans(PDEF) and dibenzodioxins (PBDD) from the pyrolysis of neat brominated diphenylethers, biphenyls and plastic mixtures of these compounds[J]. Chemosphere, 1987, 16: 277-285.
- [10] 刘汉霞, 张庆华, 江桂斌. 多溴二苯醚及其环境问题[J]. 化学进展, 2005, 17 (3): 554-562.
- [11] HARRAD S, HUNTER S. Concentrations of polybrominated diphenyl ethers in air and soil on a rural-urban transect across a major UK conurbation[J]. Environmental science and technology, 2006, 40: 4548-4553.
- [12] THORENZ U R, BADOWE B A M, SOBOCKAJ, et al. Method optimization to measure polybrominated diphenyl Ether (PBDE) concentrations in soils of Bratislava, Slovakia[J]. Environmental pollution, 2011, 158(10): 2208-2217.
- [13] ELJARRAT E, MARSH G, LABANDEIRA A, et al. Effect of sewage sludges contaminated with polybrominated diphenylethers on agricultural soils[J]. Chemosphere, 2008, 71(6): 1079-1086.
- [14] SCHUSTER JK, GIOIA R, MOECKEL C, et al. Has the burden and distribution of PCBs and PBDEs changed in European background soils between 1998 and 2008? Implications for sources and processes[J]. Environmental science and technology, 2001, 45: 7291-7297.

- [15] OROS DR, HOOVER D, RODIGARI F, et al. Levels and distribution of polybrominated diphenyl ethers in water, surface sediments, and bivalves from the San Francisco Estuary[J]. *Environmental science and technology*, 2005, 39: 33-41.
- [16] MINH NH, ISOBE T, UENO D, et al. Spatial distribution and vertical profile of polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecanes in sediment core from Tokyo Bay, Japan[J]. *Environment pollution*, 2007, 148: 409-417.
- [17] GUZZELLA L, ROSCIOLI C, BINELLI A. Contamination by polybrominated diphenyl ethers of sediments from the Lake Maggiore basin (Italy and Switzerland) [J]. *Chemosphere*, 2008, 73(10): 1684-691.
- [18] BOGDAL C, SCHERINGER M, SCHMID P, et al. Levels fluxes and time trends of persistent organic pollutants in Lake Thun, Switzerland : combining trace analysis and multimedia modeling[J]. *Science of total environment*, 2010, 408(17): 3654-3663.
- [19] ELJARRAT E, DE LA CAL A, RALDUA D, et al. Occurrence and bioavailability of polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in sediment and fish from the Cinca River, a tributary of the Ebro River (Spain) [J]. *Environmental science and technology*, 2004, 38(9): 2603-2608.
- [20] HONG S H, MUNSCHY C, KANNAN N, et al. PCDD/F PBDE, and nonylphenol contamination in a semi-enclosed bay (M. san Bay, South Korea) and a Mediterranean lagoon (Thau, France) [J]. *Chemosphere*, 2009, 77(6): 854-862.
- [21] ZOU M Y, RAN Y, GONG J, et al., Polybrominated diphenyl ethers in watershed soils of the Pearl River Delta, China: Occurrence, inventory, and fate[J]. *Environmental science and technology*, 2007, 41(24): 8262-8267.
- [22] LEUNG A O W, LUKSEMBURG W J, WONG A S, et al., Spatial distribution of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in soil and combusted residue at Guiyu, an electronic waste recycling site in southeast China[J]. *Environmental science and technology*, 2007, 41(8): 2730-2737.
- [23] CAI Z, JIANG G. Determination of polybrominated diphenyl ethers in soil from e-waste recycling site[J]. *Talanta*, 2006, 70(1): 88-90.
- [24] LIU H, ZHOU Q, WANG Y, et al. E-waste recycling induced polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans pollution in the ambient environment[J]. *Environment international*, 2008, 34(1): 67-72.
- [25] LEUNG A, CAI Z W, WONG M H. Environmental contamination from electronic waste recycling at Guiyu, southeast China[J]. *J. Mater. cycleswaste manage*, 2006, 8: 21-33.
- [26] ZHAO G, WANG Z, DONG MH, et al. PBBs, PBDEs, and PCBs levels in hair of residents around e-waste disassembly sites in Zhejiang province, China, and their potential sources[J]. *Science of total environment*, 2008, 397(1-3): 46-57.
- [27] LI K, FU S, YANG Z Z, et al. Composition, distribution and characterization of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the soil in Taiyuan, China[J]. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 2008, 81(6): 588-593.
- [28] LUO Y, LUO XJ, LIN Z, et al. Polybrominated diphenyl ethers in road and farmland soils from an e-waste recycling region in southern China: concentrations, source profiles, and potential dispersion and deposition[J]. *Science of total environment*, 2009, 407(3): 1105-1113.

- [29] WANG Z, MA X, LIN Z, et al., Congener specific distributions of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediment and mussel (*mytilus edulis*) of the Bo Sea, China[J]. *Chemosphere*, 2009, 74(7): 896-901.
- [30] WANG Y, LI X, LI A, et al., Effect of municipal sewage treatment plant effluent on bioaccumulation of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in the recipient water[J]. *Environmental science and technology*, 2007, 41(17): 6026-6032.
- [31] 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[J]. *中国科学: 化学*, 2013, 43(3): 336-350.
- [32] COVACI A, VOORSPOELS S, RAMOS L, et al. Recent developments in the analysis of brominated flame retardants and brominated natural compounds[J]. *J Chromatogr A*, 2007, 1153: 145-171.
- [33] DE BOER J, COFINO W P. First world-wide interlaboratory study on polybrominated diphenylethers (PBDEs) [J]. *Chemosphere*, 2002, 46(5): 625-633.
- [34] United States Environmental Protection Agency. EPA Method 527: Determination of selected pesticides and flame retardants in drinking water by solid phase extraction and capillary column gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)[S].
- [35] 农业部. SC/T 9420-2015: 水产养殖环境(水体、底泥)中多溴联苯醚的测定气相色谱-质谱法 [S].

附 1

方法验证报告

方法名称：土壤和沉积物 多溴二苯醚的测定 气相色谱-
质谱法

项目主编单位：国家环境分析测试中心

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

项目负责人及职称：史双昕（高级工程师）

通讯地址：北京市朝阳区育慧南路 1 号电话：（010）84665755

报告编写人及职称：史双昕（高级工程师）

报告日期：2016 年 10 月 30 日

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进行方法验证。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求,编制方法验证报告。

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

参加验证的实验室及人员基本情况、仪器使用情况及试剂使用情况,见附表 1-1-1 至附表 1-1-3。其中,实验室编号 1 为湖北省环境监测中心站,实验室编号 2 为广东省环境监测中心,实验室编号 3 为浙江省环境监测中心,实验室编号 4 为宁波国科监测技术有限公司,实验室编号 5 为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,实验室编号 6 为岛津企业管理(中国)有限公司北京分析中心。

附表 1-1-1 参加验证的人员情况登记表

编号	单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析年限
1	湖北省环境监测中心站	郭丽	女	36	高级工程师	环境科学	13
		吴昊	女	27	工程师	分析化学	3
		葛红波	男	32	助理工程师	环境科学	8
		刘宗林	男	25	助理工程师	应用化学	3
2	广东省环境监测中心	林玉君	女	33	高级工程师	分析化学	8
3	浙江省环境监测中心	叶伟红	女	37	高级工程师	环境化学	12
4	宁波国科监测技术有限公司	骆佳慧	女	25	助理工程师	应用化学	2
5	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	吴丰昌	男	52	研究员	环境地球化学	20
		符志友	男	35	副研究员	环境地球化学	10
		赵晓丽	女	35	副研究员	分析化学	10
		朱元荣	男	32	助理研究员	环境科学	8
		冯承莲	女	35	副研究员	环境毒理学	10
6	岛津企业管理(中国)有限公司北京分析中心	张曦	女	31	工程师	食品安全与检测技术	6
		田菲菲	女	31	工程师	色谱与质谱分析	6

附表 1-1-2 参加验证单位仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	验证单位
气相色谱质谱联用仪	Agilent7890B/5977A	CN14203243	良好	湖北省环境监测中心站
气相色谱质谱联用仪	GCMS-QP2010plus	O20504774220	良好	广东省环境监测中心
气相色谱质谱联用仪	Agilent7890A/5975C	US 81839185	正常	浙江省环境监测中心
气相色谱质谱联用仪	Agilent7890B/5977A	CN14293154	良好	宁波国科监测技术有限公司
气相色谱质谱联用仪	Agilent7890A/5975C	CN82749492	正常	中国环境科学研究院
气相色谱质谱联用仪	GCMS-QP2020	225-20012-44	鉴定合格	岛津公司

附表 1-1-3 参加验证单位试剂及溶剂登记表

名称	厂家、规格	纯化处理方法	验证单位
----	-------	--------	------

正己烷	MERDA 公司	无	湖北省环境监测中心站
二氯甲烷	MERDA 公司	无	湖北省环境监测中心站
无水硫酸钠	国药集团优级纯	无	湖北省环境监测中心站
浓硫酸	国药集团优级纯	无	湖北省环境监测中心站
氢氧化钠	国药集团优级纯	无	湖北省环境监测中心站
硅胶	青岛海洋化工厂	无	湖北省环境监测中心站
弗罗里土	BESEP SPE PACKING 公司	甲醇清洗 130℃ 干燥	湖北省环境监测中心站
正己烷	CNW 色谱纯	无	广东省环境监测中心
二氯甲烷	CNW 色谱纯	无	广东省环境监测中心
氢氧化钠	国药集团优级纯	无	广东省环境监测中心
无水硫酸钠	广州化学试剂厂优级纯	马弗炉 450℃4 小 时	广东省环境监测中心
浓硫酸	国药集团优级纯	无	广东省环境监测中心
硅胶	SILICYCLE 公司 60~200µm	无	广东省环境监测中心
弗罗里土	Sigma-Alarich 公司 0.15~0.25mm	无	广东省环境监测中心
正己烷	天地农残	无	浙江省环境监测中心
二氯甲烷	天地农残	无	浙江省环境监测中心
无水硫酸钠	天地	无	浙江省环境监测中心
无水硫酸钠	天地	马弗炉 450℃4 小 时	浙江省环境监测中心
浓硫酸	天地	无	浙江省环境监测中心
硅胶	天地	无	浙江省环境监测中心
弗罗里土	天地	无	浙江省环境监测中心
正己烷	TEDIA 色谱纯	无	宁波国科监测技术公司
二氯甲烷	TEDIA 色谱纯	无	宁波国科监测技术公司
无水硫酸钠	国药集团优级纯	无	宁波国科监测技术公司
浓硫酸	国药集团优级纯	马弗炉 450℃4 小 时	宁波国科监测技术公司
氢氧化钠	南京化学试剂公司优级纯	无	宁波国科监测技术公司
硅胶	DIKMA ProElut	无	宁波国科监测技术公司
弗罗里土	CNW 公司	无	宁波国科监测技术公司
正己烷	FisherScientific 4L 色谱纯	无	岛津公司
二氯甲烷	FisherScientific 4L 色谱纯	无	岛津公司
无水硫酸钠	国药集团 500g 分析纯	马弗炉 450℃4 小 时	岛津公司
浓硫酸	国药集团 500ml 分析纯	无	岛津公司
氢氧化钠	国药集团 200g 分析纯	无	岛津公司
正己烷	HONRYWELL 公司	无	中国环境科学研究院
二氯甲烷	HONRYWELL 公司	无	中国环境科学研究院
无水硫酸钠	国药集团优级纯	无	中国环境科学研究院
浓硫酸	国药集团优级纯	无	中国环境科学研究院
氢氧化钠	国药集团优级纯	无	中国环境科学研究院

硅胶	SILICYCLE 公司 60~200 μ m	无	中国环境科学研究院
弗罗里土	Sigma-Alarich 公司 0.15~0.25 mm	无	中国环境科学研究院

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

六家实验室对加标质量浓度为 0.20 μ g/kg 的空白基质样按照《土壤和沉积物 多溴二苯醚的测定 气相色谱-质谱法》(标准草案)中样品分析的全部步骤进行处理和测定,计算 n=7 次平行测定的标准偏差,按 HJ 168-2010 中检出限的计算公式得出方法检出限和测定下限,测试数据见附表 1-2-1 至附表 1-2-6。(注: BDE-209 的质量浓度为另外 7 种 BDE 同类物单体质量浓度的 10 倍)

附表 1-2-1 湖北省环境监测中心站方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 湖北省环境监测中心站

测试日期: 2016 年 7 月

平行样品 编号		BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
测 定 结 果 (μ g/kg)	1	0.14	0.17	0.18	0.18	0.14	0.19	0.20	2.24
	2	0.19	0.20	0.17	0.25	0.19	0.19	0.17	2.86
	3	0.16	0.18	0.18	0.25	0.21	0.24	0.16	2.52
	4	0.20	0.24	0.21	0.19	0.18	0.20	0.14	4.39
	5	0.12	0.15	0.17	0.20	0.17	0.20	0.18	1.86
	6	0.12	0.14	0.11	0.17	0.17	0.24	0.21	1.93
	7	0.20	0.23	0.20	0.23	0.23	0.21	0.21	2.71
平均值 \bar{X}_i (μ g/kg)		0.16	0.19	0.17	0.21	0.18	0.21	0.18	2.64
标准偏差 S_i (μ g/kg)		0.035	0.038	0.029	0.034	0.029	0.024	0.026	0.86
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限 (μ g/kg)		0.11	0.12	0.09	0.11	0.09	0.08	0.08	2.7
测定下限 (μ g/kg)		0.44	0.48	0.36	0.44	0.36	0.32	0.32	11

注: 计算公式: 检出限= $t \cdot SD$; 测定下限= $4 \cdot t \cdot SD$

附表 1-2-2 广东省环境监测中心方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 广东省环境监测中心

测试日期: 2016 年 7 月

平行样品 编号		BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
测 定 结 果 (μ g/kg)	1	0.18	0.15	0.16	0.15	0.13	0.17	0.20	2.18
	2	0.17	0.17	0.13	0.19	0.13	0.15	0.15	2.27
	3	0.15	0.15	0.17	0.18	0.13	0.18	0.15	2.09
	4	0.22	0.24	0.21	0.26	0.23	0.22	0.17	2.86
	5	0.18	0.20	0.20	0.22	0.17	0.18	0.17	2.31
	6	0.21	0.19	0.19	0.22	0.15	0.20	0.26	3.04
	7	0.16	0.20	0.17	0.18	0.15	0.15	0.18	2.17
平均值 \bar{X}_i (μ g/kg)		0.18	0.19	0.17	0.20	0.16	0.18	0.18	2.42
标准偏差 S_i (μ g/kg)		0.024	0.033	0.026	0.035	0.036	0.025	0.040	0.37
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限 (μ g/kg)		0.08	0.10	0.08	0.11	0.11	0.08	0.13	1.2

测定下限 (μg/kg)	0.32	0.40	0.32	0.44	0.44	0.32	0.52	4.8
--------------	------	------	------	------	------	------	------	-----

注：计算公式：检出限=t*SD；测定下限=4*t*SD

附表 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

验证单位：浙江省环境监测中心

测试日期：2016年7月

平行样品 编号		BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
测 定 结 果 (μg/kg)	1	0.21	0.24	0.26	0.27	0.26	0.30	0.30	2.41
	2	0.23	0.23	0.24	0.22	0.23	0.25	0.25	1.68
	3	0.27	0.26	0.27	0.27	0.27	0.28	0.28	3.04
	4	0.17	0.18	0.18	0.17	0.18	0.18	0.20	2.32
	5	0.18	0.21	0.18	0.17	0.18	0.18	0.18	2.32
	6	0.23	0.25	0.20	0.22	0.21	0.21	0.22	2.94
	7	0.26	0.26	0.26	0.25	0.27	0.26	0.25	2.51
平均值 \bar{X}_i (μg/kg)		0.22	0.23	0.23	0.23	0.23	0.24	0.24	2.46
标准偏差 S_i (μg/kg)		0.036	0.027	0.038	0.043	0.041	0.048	0.043	0.45
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限 (μg/kg)		0.11	0.09	0.12	0.14	0.13	0.15	0.13	1.4
测定下限 (μg/kg)		0.44	0.36	0.48	0.56	0.52	0.60	0.52	5.6

注：计算公式：检出限=t*SD；测定下限=4*t*SD

附表 1-2-4 宁波市中心方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：宁波国科监测技术公司

测试日期：2016年7月

平行样品 编号		BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
测 定 结 果 (μg/kg)	1	0.21	0.21	0.20	0.19	0.19	0.21	0.22	2.21
	2	0.15	0.16	0.16	0.14	0.15	0.17	0.20	2.17
	3	0.23	0.25	0.24	0.24	0.22	0.23	0.20	2.44
	4	0.20	0.20	0.19	0.18	0.17	0.21	0.19	2.44
	5	0.16	0.18	0.15	0.18	0.17	0.16	0.17	3.06
	6	0.17	0.17	0.17	0.18	0.19	0.18	0.20	2.45
	7	0.22	0.23	0.21	0.21	0.23	0.24	0.24	3.39
平均值 \bar{X}_i (μg/kg)		0.19	0.20	0.19	0.19	0.19	0.20	0.20	2.59
标准偏差 S_i (μg/kg)		0.032	0.032	0.032	0.030	0.030	0.031	0.022	0.46
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限 (μg/kg)		0.10	0.10	0.10	0.09	0.10	0.10	0.07	1.4
测定下限 (μg/kg)		0.40	0.40	0.40	0.36	0.40	0.40	0.28	5.6

注：计算公式：检出限=t*SD；测定下限=4*t*SD

附表 1-2-5 中国环境科学研究院方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：中国环境科学研究院

测试日期：2016年7月

平行样品编号	BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
--------	--------	--------	---------	--------	---------	---------	---------	---------

测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	0.23	0.18	0.18	0.18	0.14	0.20	0.22	2.19
	2	0.20	0.20	0.23	0.23	0.18	0.22	0.28	1.75
	3	0.23	0.23	0.29	0.24	0.20	0.27	0.29	2.69
	4	0.21	0.16	0.16	0.18	0.16	0.18	0.21	1.29
	5	0.16	0.16	0.17	0.17	0.13	0.14	0.20	1.45
	6	0.18	0.18	0.19	0.24	0.17	0.20	0.26	1.53
	7	0.23	0.23	0.23	0.23	0.19	0.24	0.26	1.54
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.20	0.19	0.21	0.21	0.17	0.21	0.24	1.78
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.028	0.031	0.046	0.030	0.025	0.039	0.036	0.49
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.09	0.10	0.14	0.09	0.08	0.12	0.11	1.6
测定下限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.36	0.40	0.56	0.36	0.32	0.48	0.44	6.4

注：计算公式：检出限= $t \cdot SD$ ；测定下限= $4 \cdot t \cdot SD$

附表 1-2-6 岛津北京分析中心方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：岛津北京分析中心

测试日期：2016年8月

平行样品 编号		BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	0.13	0.17	0.25	0.27	0.18	0.26	0.27	2.65
	2	0.19	0.21	0.29	0.24	0.27	0.20	0.25	1.81
	3	0.17	0.20	0.21	0.19	0.25	0.16	0.22	2.67
	4	0.17	0.17	0.27	0.20	0.25	0.27	0.21	2.13
	5	0.14	0.17	0.23	0.26	0.21	0.24	0.24	1.81
	6	0.17	0.23	0.29	0.27	0.28	0.18	0.23	2.29
	7	0.21	0.18	0.22	0.23	0.24	0.26	0.24	1.14
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.17	0.19	0.25	0.24	0.24	0.22	0.24	2.07
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.026	0.027	0.033	0.034	0.033	0.044	0.022	0.54
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.08	0.08	0.10	0.11	0.10	0.14	0.07	1.7
测定下限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.32	0.32	0.40	0.44	0.40	0.56	0.28	6.8

注：计算公式：检出限= $t \cdot SD$ ；测定下限= $4 \cdot t \cdot SD$

1.3 方法精密度测试数据

六家实验室按照《土壤和沉积物 多溴二苯醚的测定 气相色谱-质谱法》(标准草案)中样品分析的全部步骤进行处理和测定,进行方法精密度的验证工作。六家实验室对加标质量浓度分别为 $0.40 \mu\text{g}/\text{kg}$ 的西藏背景土壤和洞庭湖沉积物统一样品、 $5.00 \mu\text{g}/\text{kg}$ 企业周边土壤统一样品和 $10.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 的排污口沉积物统一样品进行了测定(注: BDE-209 的质量浓度为另外 7 种 BDE 同类物单体质量浓度的 10 倍)。每类样品平行分析测定 6 次,分别计算低、中、高三个不同浓度或含量样品的平均值、标准偏差和相对标准偏差。低浓度加标精密度(浓度 1)测试数据见附表 1-3-1 至附表 1-3-12; 中浓度加标精密度(浓度 2)测试数据见附表 1-3-13 至附表 1-3-18; 高浓度加标精密度(浓度 3)测试数据见附表 1-3-至附表 1-3-24。

1.3.1 低浓度加标精密度(浓度 1)测试数据

附表 1-3-1 湖北省环境监测中心站精密度测试数据(土壤低浓度加标)

验证单位: 湖北省环境监测中心站

测试日期: 2016年7月

平行号		浓度(含量) 1: 其他PBDEs浓度 0.40μg/kg, BDE-209浓度为 4.00μg/kg							
		BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
测定结果 (μg/kg)	1	0.35	0.38	0.36	0.31	0.32	0.41	0.48	5.80
	2	0.31	0.33	0.30	0.28	0.31	0.38	0.51	4.99
	3	0.29	0.31	0.29	0.30	0.28	0.38	0.50	7.75
	4	0.32	0.33	0.28	0.36	0.31	0.34	0.49	5.32
	5	0.34	0.37	0.32	0.33	0.31	0.43	0.49	6.86
	6	0.34	0.37	0.32	0.32	0.35	0.40	0.47	5.68
平均值 \bar{X}_i (μg/kg)		0.32	0.35	0.31	0.32	0.31	0.39	0.49	6.07
标准偏差 S_i (μg/kg)		0.021	0.028	0.030	0.028	0.025	0.029	0.014	1.04
相对标准偏差 RSD_i (%)		6.5	8.0	9.7	8.7	7.8	7.4	2.9	17

附表 1-3-2 湖北省环境监测中心站精密度测试数据(沉积物低浓度加标)

验证单位: 湖北省环境监测中心站

测试日期: 2016年7月

平行号		浓度(含量) 1: 其他PBDEs浓度 0.40μg/kg, BDE-209浓度为 4.00μg/kg							
		BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
测定结果 (μg/kg)	1	0.33	0.36	0.32	0.30	0.38	0.39	0.40	3.53
	2	0.36	0.37	0.32	0.32	0.34	0.39	0.51	3.69
	3	0.34	0.36	0.31	0.34	0.31	0.42	0.58	3.89
	4	0.34	0.30	0.32	0.32	0.34	0.49	0.48	3.38
	5	0.36	0.38	0.36	0.36	0.35	0.61	0.50	5.11
	6	0.34	0.36	0.32	0.31	0.35	0.39	0.65	2.72
平均值 \bar{X}_i (μg/kg)		0.35	0.36	0.33	0.33	0.34	0.45	0.52	3.72
标准偏差 S_i (μg/kg)		0.012	0.026	0.015	0.022	0.023	0.088	0.087	0.79
相对标准偏差 RSD_i (%)		3.6	7.4	4.7	6.8	6.7	20	17	21

表 1-3-3 广东省环境监测中心精密度测试数据(土壤低浓度加标)

验证单位: 广东省环境监测中心

测试日期: 2016年7月

平行号		浓度(含量) 1: 其他PBDEs浓度 0.40μg/kg, BDE-209浓度为 4.00μg/kg							
		BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
测定结果 (μg/kg)	1	0.36	0.30	0.28	0.32	0.29	0.31	0.28	4.37
	2	0.35	0.30	0.29	0.29	0.22	0.24	0.38	3.26
	3	0.39	0.39	0.33	0.34	0.36	0.32	0.39	3.59
	4	0.30	0.32	0.30	0.29	0.26	0.34	0.28	4.29
	5	0.34	0.26	0.29	0.30	0.24	0.33	0.30	2.89
	6	0.36	0.32	0.26	0.31	0.29	0.47	0.41	4.00
平均值 \bar{X}_i (μg/kg)		0.35	0.31	0.29	0.31	0.28	0.34	0.34	3.73
标准偏差 S_i (μg/kg)		0.027	0.042	0.024	0.019	0.051	0.074	0.058	0.59
相对标准偏差 RSD_i (%)		7.8	13	8.2	6.1	18	22	17	15

附表 1-3-4 广东省环境监测中心精密度测试数据(沉积物低浓度加标)

验证单位: 广东省环境监测中心

测试日期: 2016年7月

平行号		浓度(含量)1: 其他PBDEs浓度0.4 μg/kg, BDE-209浓度为4.00 μg/kg							
		BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
测定结果 (μg/kg)	1	0.37	0.26	0.30	0.24	0.24	0.27	0.28	2.15
	2	0.39	0.39	0.28	0.33	0.31	0.38	0.35	3.69
	3	0.31	0.30	0.30	0.29	0.34	0.31	0.29	3.11
	4	0.35	0.33	0.32	0.41	0.32	0.40	0.34	4.75
	5	0.37	0.32	0.27	0.29	0.28	0.28	0.30	3.01
	6	0.34	0.36	0.36	0.37	0.24	0.41	0.29	1.86
平均值 \bar{X}_i (μg/kg)		0.36	0.33	0.30	0.32	0.29	0.34	0.31	3.09
标准偏差 S_i (μg/kg)		0.028	0.045	0.032	0.060	0.041	0.062	0.031	1.05
相对标准偏差 $RSD_i(\%)$		7.9	14	10	19	14	18	10	34

附表 1-3-5 浙江省环境监测中心精密度测试数据(土壤低浓度加标)

验证单位: 浙江省环境监测中心

测试日期: 2016年7月

平行号		浓度(含量)1: 其他PBDEs浓度0.40 μg/kg, BDE-209浓度为4.00 μg/kg							
		BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
测定结果 (μg/kg)	1	0.41	0.41	0.38	0.36	0.40	0.37	0.37	3.97
	2	0.36	0.36	0.37	0.37	0.36	0.37	0.34	4.75
	3	0.36	0.36	0.37	0.34	0.36	0.36	0.35	4.26
	4	0.45	0.45	0.42	0.41	0.40	0.46	0.43	6.17
	5	0.39	0.39	0.40	0.41	0.40	0.38	0.38	4.92
	6	0.32	0.31	0.32	0.32	0.31	0.32	0.33	4.35
平均值 \bar{X}_i (μg/kg)		0.38	0.38	0.38	0.37	0.37	0.38	0.37	4.74
标准偏差 S_i (μg/kg)		0.045	0.047	0.033	0.036	0.036	0.047	0.035	0.78
相对标准偏差 $RSD_i(\%)$		12	12	8.7	9.9	9.6	12	9.6	17

附表 1-3-6 浙江省环境监测中心精密度测试数据(沉积物低浓度加标)

验证单位: 浙江省环境监测中心

测试日期: 2016年7月

平行号		浓度(含量)1: 其他PBDEs浓度0.40 μg/kg, BDE-209浓度为4.00 μg/kg							
		BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
测定结果 (μg/kg)	1	0.38	0.41	0.39	0.38	0.38	0.39	0.38	4.56
	2	0.41	0.41	0.41	0.41	0.40	0.41	0.43	6.07
	3	0.40	0.40	0.41	0.39	0.39	0.39	0.38	4.94
	4	0.34	0.34	0.35	0.34	0.35	0.34	0.33	4.94
	5	0.43	0.43	0.43	0.46	0.43	0.42	0.44	5.89
	6	0.40	0.42	0.41	0.39	0.39	0.41	0.40	4.26
平均值 \bar{X}_i (μg/kg)		0.40	0.40	0.40	0.40	0.39	0.39	0.39	5.11
标准偏差 S_i (μg/kg)		0.030	0.030	0.028	0.037	0.026	0.029	0.042	0.72
相对标准偏差 $RSD_i(\%)$		7.6	7.5	6.9	9.5	6.7	7.4	11	14

附表 1-3-7 宁波国科监测技术有限公司精密度测试数据(土壤低浓度加标)

验证单位：宁波国科监测技术有限公司

测试日期：2016年7月

平行号		浓度(含量)1: 其他PBDEs浓度0.40μg/kg, BDE-209浓度为4.00μg/kg							
		BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
测定结果 (μg/kg)	1	0.39	0.40	0.41	0.39	0.38	0.40	0.37	5.44
	2	0.36	0.40	0.35	0.34	0.33	0.35	0.31	5.04
	3	0.32	0.34	0.32	0.32	0.34	0.33	0.35	4.95
	4	0.34	0.35	0.33	0.31	0.30	0.33	0.42	4.82
	5	0.37	0.38	0.37	0.36	0.35	0.39	0.39	4.18
	6	0.37	0.38	0.38	0.37	0.36	0.39	0.36	4.67
平均值 \bar{X}_i (μg/kg)		0.36	0.37	0.36	0.35	0.34	0.36	0.37	4.85
标准偏差 S_i (μg/kg)		0.026	0.027	0.034	0.030	0.026	0.032	0.036	0.42
相对标准偏差 RSD_i (%)		7.1	7.3	9.4	8.7	7.5	8.8	9.8	8.6

附表 1-3-8 宁波国科监测技术有限公司精密度测试数据(沉积物低浓度加标)

验证单位：宁波国科监测技术有限公司

测试日期：2016年7月

平行号		浓度(含量)1: 其他PBDEs浓度0.40μg/kg, BDE-209浓度为4.00μg/kg							
		BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
测定结果 (μg/kg)	1	0.36	0.37	0.34	0.34	0.33	0.36	0.37	3.27
	2	0.39	0.40	0.36	0.35	0.34	0.38	0.38	3.56
	3	0.37	0.38	0.38	0.37	0.36	0.38	0.38	3.70
	4	0.33	0.33	0.31	0.30	0.30	0.33	0.29	3.94
	5	0.45	0.42	0.40	0.38	0.34	0.41	0.39	5.18
	6	0.37	0.37	0.36	0.34	0.36	0.38	0.35	3.65
平均值 \bar{X}_i (μg/kg)		0.38	0.38	0.36	0.35	0.34	0.37	0.36	3.88
标准偏差 S_i (μg/kg)		0.042	0.031	0.030	0.028	0.020	0.027	0.039	0.67
相对标准偏差 RSD_i (%)		11	8.2	8.3	8.1	6.1	7.2	11	17

附表 1-3-9 中国环境科学研究院精密度测试数据(土壤低浓度加标)

验证单位：中国环境科学研究院

测试日期：2016年7月

平行号		浓度(含量)1: 其他PBDEs浓度0.40μg/kg, BDE-209浓度为4.00μg/kg							
		BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
测定结果 (μg/kg)	1	0.36	0.39	0.39	0.49	0.30	0.47	0.50	2.68
	2	0.32	0.34	0.35	0.31	0.32	0.34	0.45	2.59
	3	0.29	0.31	0.31	0.31	0.30	0.39	0.42	2.31
	4	0.32	0.32	0.33	0.42	0.35	0.41	0.43	3.12
	5	0.36	0.35	0.38	0.48	0.39	0.45	0.48	2.93
	6	0.26	0.27	0.29	0.27	0.27	0.31	0.44	4.01
平均值 \bar{X}_i (μg/kg)		0.32	0.33	0.34	0.38	0.32	0.40	0.45	2.94
标准偏差 S_i (μg/kg)		0.039	0.040	0.039	0.097	0.043	0.064	0.033	0.59
相对标准偏差 RSD_i (%)		12	12	11	25	14	16	7.3	20

附表 1-3-10 中国环境科学研究院精密度测试数据(沉积物低浓度加标)

验证单位: 中国环境科学研究院

测试日期: 2016年7月

平行号		浓度(含量) 1: 其他 PBDEs 浓度 0.40 $\mu\text{g}/\text{kg}$, BDE-209 浓度为 4.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$							
		BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	0.36	0.36	0.35	0.32	0.31	0.39	0.46	3.86
	2	0.37	0.37	0.37	0.36	0.39	0.44	0.50	1.99
	3	0.36	0.37	0.36	0.35	0.28	0.42	0.48	3.09
	4	0.30	0.31	0.30	0.30	0.27	0.34	0.40	2.22
	5	0.40	0.39	0.39	0.38	0.36	0.39	0.47	1.43
	6	0.36	0.36	0.36	0.37	0.28	0.43	0.46	2.82
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.36	0.36	0.36	0.35	0.31	0.40	0.46	2.57
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.032	0.027	0.031	0.029	0.048	0.037	0.034	0.87
相对标准偏差 $RSD_i(\%)$		9.1	7.4	8.6	8.2	15.2	9.3	7.4	34

附表 1-3-11 岛津北京分析中心精密度测试数据(土壤低浓度加标)

验证单位: 岛津北京分析中心

测试日期: 2016年8月

平行号		浓度(含量) 1: 其他 PBDEs 浓度 0.40 $\mu\text{g}/\text{kg}$, BDE-209 浓度为 4.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$							
		BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	0.37	0.36	0.48	0.49	0.48	0.45	0.49	5.19
	2	0.34	0.33	0.44	0.47	0.44	0.43	0.47	4.98
	3	0.30	0.30	0.42	0.45	0.40	0.42	0.42	4.10
	4	0.33	0.33	0.43	0.45	0.43	0.40	0.46	4.30
	5	0.35	0.35	0.46	0.43	0.50	0.40	0.47	5.67
	6	0.31	0.34	0.46	0.46	0.44	0.45	0.43	4.71
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.33	0.33	0.45	0.46	0.45	0.43	0.46	4.83
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.025	0.021	0.021	0.021	0.035	0.022	0.028	0.58
相对标准偏差 $RSD_i(\%)$		7.5	6.4	4.7	4.6	7.7	5.1	6.2	12

附表 1-3-12 岛津北京分析中心精密度测试数据(沉积物低浓度加标)

验证单位: 岛津北京分析中心

测试日期: 2016年8月

平行号		浓度(含量) 1: 其他 PBDEs 浓度 0.40 $\mu\text{g}/\text{kg}$, BDE-209 浓度为 4.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$							
		BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	0.37	0.38	0.37	0.32	0.27	0.40	0.34	2.26
	2	0.34	0.36	0.46	0.44	0.43	0.48	0.42	2.79
	3	0.35	0.37	0.42	0.44	0.44	0.43	0.40	3.93
	4	0.27	0.31	0.36	0.39	0.41	0.42	0.35	2.03
	5	0.33	0.37	0.37	0.33	0.35	0.45	0.42	3.52
	6	0.35	0.37	0.41	0.46	0.41	0.47	0.39	2.65
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.33	0.36	0.40	0.40	0.39	0.44	0.39	2.87
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.032	0.028	0.040	0.060	0.064	0.030	0.035	0.73
相对标准偏差 $RSD_i(\%)$		9.7	7.7	10	15	17	6.8	9.0	26

1.3.2 中浓度加标精密度(浓度 2)测试数据

附表 1-3-13 湖北省环境监测中心站精密度测试数据 (土壤中浓度加标)

验证单位: 湖北省环境监测中心站

测试日期: 2016年7月

平行号		浓度(含量) 1: 其他 PBDEs 浓度 5.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$, BDE-209 浓度为 50.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$							
		BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	4.98	4.60	4.98	5.31	4.92	4.91	4.90	39.8
	2	5.57	5.38	5.41	6.09	5.16	5.25	5.76	52.4
	3	4.64	4.42	4.47	4.91	4.37	4.23	4.40	23.7
	4	5.35	5.06	5.30	5.83	5.27	5.33	4.95	28.2
	5	4.87	4.50	4.74	4.99	4.72	4.81	4.17	62.3
	6	4.68	4.37	4.67	4.88	4.71	4.53	4.13	35.3
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		5.02	4.72	4.93	5.34	4.86	4.84	4.72	40.3
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.37	0.41	0.37	0.51	0.33	0.42	0.62	15
相对标准偏差 $RSD_i(\%)$		7.4	8.6	7.5	9.6	6.8	8.7	13	36

附表 1-3-14 广东省环境监测中心精密度测试数据 (土壤中浓度加标)

验证单位: 广东省环境监测中心

测试日期: 2016年7月

平行号		浓度(含量) 1: 其他 PBDEs 浓度 5.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$, BDE-209 浓度为 50.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$							
		BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	4.73	5.14	4.03	4.15	3.99	5.06	5.00	76.7
	2	4.63	4.36	3.59	4.99	3.13	3.88	4.77	45.5
	3	5.25	5.00	5.14	4.69	4.87	5.43	5.27	68.5
	4	4.35	4.66	4.53	4.62	4.15	4.54	4.30	34.5
	5	5.17	5.70	4.99	5.01	4.44	5.14	4.59	54.3
	6	4.72	4.48	4.35	3.91	4.29	3.83	4.66	74.7
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		4.81	4.89	4.44	4.56	4.15	4.65	4.77	59.0
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.34	0.50	0.58	0.45	0.58	0.68	0.34	17
相对标准偏差 $RSD_i(\%)$		7.1	10	13	9.8	14	15	7.1	29

附表 1-3-15 浙江省环境监测中心精密度测试数据 (土壤中浓度加标)

验证单位: 浙江省环境监测中心

测试日期: 2016年7月

平行号		浓度(含量) 1: 其他 PBDEs 浓度 5.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$, BDE-209 浓度为 50.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$							
		BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	5.22	5.46	5.26	5.61	5.26	5.30	5.18	55.3
	2	5.68	5.88	5.78	6.12	5.68	5.95	5.88	102
	3	4.76	5.01	4.76	5.24	4.75	4.96	4.66	88.7
	4	5.66	5.80	5.52	6.30	5.62	5.66	5.68	49.0
	5	4.86	4.93	4.90	5.50	4.77	4.97	4.87	76.4
	6	4.90	4.93	4.90	5.17	4.97	4.92	4.74	66.0
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		5.18	5.34	5.19	5.66	5.18	5.29	5.17	72.9
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.41	0.44	0.40	0.46	0.41	0.43	0.51	20
相对标准偏差 $RSD_i(\%)$		7.9	8.2	7.8	8.2	8.0	8.1	9.9	28

附表 1-3-16 宁波国科监测技术有限公司精密度测试数据 (土壤中浓度加标)

验证单位: 宁波市环境监测中心

测试日期: 2016年7月

平行号		浓度(含量) 1: 其他 PBDEs 浓度 5.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$, BDE-209 浓度为 50.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$							
		BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	5.01	5.18	4.97	4.93	4.87	5.05	4.50	37.5
	2	5.42	5.84	5.37	5.67	5.40	5.61	5.16	29.8
	3	4.58	4.78	5.67	4.63	4.39	4.51	3.87	58.5
	4	5.40	5.58	5.35	5.47	5.14	5.37	4.45	26.0
	5	4.84	5.07	4.86	4.74	4.76	4.93	4.26	43.2
	6	5.39	5.39	5.20	5.26	5.08	5.25	4.63	26.4
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		5.11	5.31	5.24	5.12	4.94	5.12	4.48	36.9
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.35	0.38	0.29	0.42	0.35	0.38	0.43	13
相对标准偏差 RSD_i (%)		6.9	7.1	5.6	8.1	7.1	7.5	9.5	34

附表 1-3-17 中国环境科学研究院精密度测试数据 (土壤中浓度加标)

验证单位: 中国环境科学研究院

测试日期: 2016年7月

平行号		浓度(含量) 1: 其他 PBDEs 浓度 5.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$, BDE-209 浓度为 50.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$							
		BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	4.99	4.97	4.96	5.22	3.81	4.32	6.71	38.1
	2	5.76	5.58	5.31	5.81	4.18	5.03	7.31	26.2
	3	4.88	4.61	4.42	4.73	3.39	4.12	6.15	32.2
	4	5.55	5.36	5.00	5.28	3.91	4.49	6.85	29.5
	5	4.94	4.72	4.53	5.04	3.52	4.04	6.00	36.8
	6	4.97	4.64	4.46	4.81	3.48	3.76	5.59	44.0
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		5.18	4.98	4.78	5.15	3.72	4.29	6.44	34.5
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.37	0.41	0.36	0.39	0.30	0.44	0.63	6.5
相对标准偏差 RSD_i (%)		7.2	8.2	7.6	7.6	8.2	10	9.8	19

附表 1-3-18 岛津北京分析中心精密度测试数据 (土壤中浓度加标)

验证单位: 岛津北京分析中心

测试日期: 2016年8月

平行号		浓度(含量) 1: 其他 PBDEs 浓度 5.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$, BDE-209 浓度为 50.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$							
		BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	4.46	4.95	5.15	5.63	4.86	4.37	5.09	66.1
	2	5.37	6.00	5.57	5.39	6.21	5.54	6.44	73.1
	3	4.51	5.04	5.17	5.82	5.28	4.72	5.38	46.1
	4	5.38	5.49	5.79	6.23	6.42	5.63	6.19	78.1
	5	4.80	4.55	5.23	6.20	5.91	5.34	6.24	38.1
	6	4.65	4.84	5.04	5.53	5.52	5.03	6.36	85.1
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		4.86	5.15	5.33	5.80	5.70	5.11	5.95	64.4
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.42	0.52	0.29	0.35	0.59	0.49	0.57	19
相对标准偏差 RSD_i (%)		8.5	10	5.5	6.1	10	9.7	9.6	29

1.3.3 高浓度加标精密度（浓度 3）测试数据

附表 1-3-19 湖北省环境监测中心站精密度测试数据（沉积物高浓度加标）

验证单位：湖北省环境监测中心站

测试日期：2016 年 7 月

平行号		浓度（含量）1：其他 PBDEs 浓度 10.0 μg/kg，BDE-209 浓度为 100μg/kg							
		BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
测定结果 (μg/kg)	1	11.0	10.7	10.4	11.1	10.5	10.5	9.25	91.6
	2	9.72	9.88	10.0	10.1	9.96	10.1	8.75	109
	3	11.7	11.4	11.3	11.8	11.4	11.7	10.9	140
	4	10.9	10.3	10.4	10.6	14.6	10.7	9.53	106
	5	10.5	9.68	9.53	9.88	9.34	9.35	8.37	74.8
	6	10.6	10.2	10.1	10.2	9.63	9.83	8.82	106
平均值 \bar{X}_i (μg/kg)		10.7	10.4	10.3	10.6	10.9	10.4	9.27	105
标准偏差 S_i (μg/kg)		0.65	0.62	0.59	0.72	1.95	0.81	0.90	22
相对标准偏差 RSD _i (%)		6.1	6.0	5.7	6.8	18	7.8	9.7	21

附表 1-3-20 广东省环境监测中心精密度测试数据（沉积物高浓度加标）

验证单位：广东省环境监测中心

测试日期：2016 年 7 月

平行号		浓度（含量）1：其他 PBDEs 浓度 10.0 μg/kg，BDE-209 浓度为 100μg/kg							
		BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
测定结果 (μg/kg)	1	10.0	8.49	6.79	6.79	6.83	6.25	7.00	39.1
	2	9.98	10.3	6.79	7.25	7.04	6.37	7.94	56.3
	3	11.4	10.8	7.93	8.33	6.92	7.25	7.94	29.5
	4	10.5	8.95	6.69	7.30	6.89	6.49	7.19	61.8
	5	9.99	9.33	6.49	7.22	6.61	6.32	7.68	43.1
	6	10.3	9.26	7.29	7.06	9.05	9.56	9.27	72.4
平均值 \bar{X}_i (μg/kg)		10.4	9.52	7.00	7.33	7.22	7.04	7.84	50.4
标准偏差 S_i (μg/kg)		0.55	0.86	0.53	0.53	0.91	1.3	0.80	16
相对标准偏差 RSD _i (%)		5.3	9.1	7.5	7.2	13	18	10	32

表 1-3-21 浙江省环境监测中心精密度测试数据（沉积物高浓度加标）

验证单位：浙江省环境监测中心

测试日期：2016 年 7 月

平行号		浓度（含量）1：其他 PBDEs 浓度 10.0μg/kg，BDE-209 浓度为 100μg/kg							
		BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
测定结果 (μg/kg)	1	10.0	10.7	11.0	12.0	10.5	10.9	11.4	103
	2	10.9	10.6	10.6	10.8	10.6	10.8	10.3	125
	3	12.4	12.2	12.4	12.2	12.2	12.1	11.8	118
	4	11.3	11.2	11.1	11.2	11.1	10.9	10.6	108
	5	10.6	10.4	10.4	10.5	10.3	10.3	9.61	94.7
	6	11.2	10.7	10.5	10.7	10.4	10.5	10.1	81.5
平均值 \bar{X}_i (μg/kg)		11.1	11.0	11.0	11.2	10.9	10.9	10.6	105
标准偏差 S_i (μg/kg)		0.80	0.66	0.74	0.71	0.72	0.63	0.82	16

相对标准偏差 RSD _i (%)	7.3	6.0	6.7	6.3	6.6	5.8	7.8	15
-----------------------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	----

附表 1-3-22 宁波国科监测技术有限公司精密度测试数据 (沉积物高浓度加标)

验证单位: 宁波国科监测技术有限公司

测试日期: 2016 年 7 月

平行号		浓度 (含量) 1: 其他 PBDEs 浓度 10.0 μg/kg, BDE-209 浓度为 100 μg/kg							
		BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
测定结果 (μg/kg)	1	10.9	10.9	10.4	10.7	10.4	10.7	10.2	86.7
	2	10.1	9.93	9.68	9.90	9.81	10.1	9.43	109
	3	11.6	11.7	11.2	11.6	11.5	11.9	11.4	112
	4	10.6	10.8	10.3	10.6	10.2	10.5	10.1	139
	5	10.0	10.1	9.45	9.80	9.54	9.82	9.36	196
	6	10.6	10.4	9.68	9.93	9.92	9.76	9.12	106
平均值 \bar{X}_i (μg/kg)		10.6	10.6	10.1	10.4	10.2	10.5	9.94	125
标准偏差 S_i (μg/kg)		0.58	0.64	0.65	0.69	0.69	0.80	0.84	39
相对标准偏差 RSD _i (%)		5.5	6.1	6.4	6.7	6.8	7.6	8.4	31

附表 1-3-23 中国环境科学研究院精密度测试数据 (沉积物高浓度加标)

验证单位: 中国环境科学研究院

测试日期: 2016 年 7 月

平行号		浓度 (含量) 1: 其他 PBDEs 浓度 10.0 μg/kg, BDE-209 浓度为 100 μg/kg							
		BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
测定结果 (μg/kg)	1	10.5	10.5	9.85	9.69	7.79	9.82	8.52	83.7
	2	10.4	10.3	9.64	9.48	7.67	9.42	9.62	72.7
	3	11.7	11.8	11.2	10.7	9.10	11.1	9.76	74.7
	4	10.8	10.7	10.2	9.67	8.27	10.0	10.4	46.1
	5	9.92	10.1	9.44	9.62	7.54	9.26	9.71	51.3
	6	10.5	10.4	9.45	9.54	7.54	9.41	8.72	94.6
平均值 \bar{X}_i (μg/kg)		10.6	10.6	10.0	9.78	7.99	9.84	9.46	70.5
标准偏差 S_i (μg/kg)		0.59	0.61	0.67	0.46	0.61	0.68	0.71	19
相对标准偏差 RSD _i (%)		5.6	5.7	6.7	4.7	7.6	6.9	7.5	27

附表 1-3-24 岛津北京分析中心精密度测试数据 (沉积物高浓度加标)

验证单位: 岛津北京分析中心

测试日期: 2016 年 8 月

平行号		浓度 (含量) 1: 其他 PBDEs 浓度 10.0 μg/kg, BDE-209 浓度为 100 μg/kg							
		BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
测定结果 (μg/kg)	1	10.5	10.1	9.03	9.19	9.78	9.02	8.88	105
	2	9.22	9.97	8.03	8.85	9.80	9.17	9.00	151
	3	9.57	12.0	10.8	11.1	11.7	11.1	10.7	138
	4	10.7	11.0	10.0	10.1	11.0	10.4	10.4	131
	5	9.84	9.99	9.07	9.72	10.1	9.88	9.46	101
	6	8.99	9.61	10.2	10.7	11.3	10.9	10.8	144
平均值 \bar{X}_i (μg/kg)		9.80	10.4	9.52	9.94	10.6	10.1	9.87	128
标准偏差 S_i (μg/kg)		0.69	0.89	1.0	0.87	0.83	0.87	0.87	21

相对标准偏差 RSD _r (%)	7.0	8.5	11	8.7	7.8	8.7	8.8	16
-----------------------------	-----	-----	----	-----	-----	-----	-----	----

1.4 方法准确度测试数据

六家实验室按照《土壤和沉积物多溴二苯醚的测定气相色谱-质谱法》(标准草案)中样品分析的全部步骤进行处理和测定,进行方法准确度的验证工作。六家实验室对加标质量浓度分别为 0.40 μg/kg 的西藏背景土壤和洞庭湖沉积物统一样品、5.00 μg/kg 的企业周边土壤统一样品和 10.0 μg/kg 的排污口沉积物统一样品进行了测定(注: BDE-209 的质量浓度为另外 7 种 BDE 同类物单体质量浓度的 10 倍)。每类样品平行分析测定 6 次,分别计算每个样品的平均值和加标回收率。低浓度加标准确度(质量浓度 1)测试数据见附表 1-4-1 至附表 1-4-12;中浓度加标准确度(质量浓度 2)测试数据见附表 1-4-13 至附表 1-4-18;高浓度加标准确度(质量浓度 3)测试数据见附表 1-4-19 至附表 1-4-24。

1.4.1 低浓度加标准确度 (浓度1) 测试数据

附表 1-4-1 湖北省环境监测中心站准确度测试数据 (土壤实际样品低浓度加标)

验证单位: 湖北省环境监测中心站

测试日期: 2016年7月

平行样品编号	BDE-28		BDE-47		BDE-100		BDE-99		BDE-154		BDE-153		BDE-183		BDE-209		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	N.D.	0.35	0.38	0.36	0.31	0.31	0.32	0.32	0.32	0.41	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	5.80
	2	N.D.	0.31	0.33	0.30	0.28	0.28	0.31	0.31	0.31	0.38	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	4.99
	3	N.D.	0.29	0.31	0.29	0.30	0.30	0.28	0.28	0.28	0.38	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	7.75
	4	-	0.32	-	0.33	-	0.36	-	0.31	-	0.34	-	0.49	-	0.49	-	5.32
	5	-	0.34	-	0.37	-	0.33	-	0.31	-	0.43	-	0.49	-	0.49	-	6.86
	6	-	0.34	-	0.37	-	0.32	-	0.32	-	0.35	-	0.47	-	0.47	-	5.68
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	N.D.	0.32		0.35		0.31		0.32		0.31		0.39		0.49		N.D.	6.07
加标量 $\mu\text{g}/\text{kg}$	0.40		0.40		0.40		0.40		0.40		0.40		0.40		4.00		
加标回收率 P_i (%)	80.8		86.8		78.1		79.0		78.0		97.0		122		151		

注: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。

附表 1-4-2 湖北省环境监测中心站准确度测试数据 (沉积物实际样品低浓度加标)

验证单位: 湖北省环境监测中心站

测试日期: 2016年7月

平行样品编号	BDE-28		BDE-47		BDE-100		BDE-99		BDE-154		BDE-153		BDE-183		BDE-209	
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	N.D.	0.33	N.D.	0.36	0.32	N.D.	0.30	N.D.	0.38	N.D.	0.39	N.D.	0.40	1.98	5.77
	2	N.D.	0.36	N.D.	0.37	0.32	N.D.	0.32	N.D.	0.34	N.D.	0.39	N.D.	0.51	2.59	5.93
	3	N.D.	0.34	N.D.	0.36	0.31	N.D.	0.34	N.D.	0.31	N.D.	0.42	N.D.	0.58	2.14	6.13
	4	-	0.34	-	0.30	0.32	-	0.32	-	0.34	-	0.49	-	0.48	-	5.62
	5	-	0.36	-	0.38	0.36	-	0.36	-	0.35	-	0.61	-	0.50	-	7.35
	6	-	0.34	-	0.36	0.32	-	0.31	-	0.35	-	0.39	-	0.65	-	4.96
平均值 \bar{x}_i , \bar{y}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	N.D.	0.35	N.D.	0.36	0.33	N.D.	0.33	N.D.	0.34	N.D.	0.45	N.D.	0.52	2.24	5.96	
加标量 $\mu\text{g}/\text{kg}$	0.40		0.40		0.40		0.40		0.40		0.40		0.40		4.00	
加标回收率 P_i (%)	86.2		88.8		81.4		81.1		85.9		112		129		93.0	

注: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。

附表 1-4-3 广东省环境监测中心准确度测试数据 (土壤实际样品低浓度加标)

验证单位: 广东省环境监测中心

测试日期: 2016 年 7 月

平行样品编号	BDE-28		BDE-47		BDE-100		BDE-99		BDE-154		BDE-153		BDE-183		BDE-209		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	N.D.	0.36	N.D.	0.30	0.30	N.D.	0.32	N.D.	0.29	N.D.	0.31	N.D.	0.28	N.D.	4.37	
	2	N.D.	0.35	N.D.	0.30	0.29	N.D.	0.29	N.D.	0.22	N.D.	0.24	N.D.	0.38	N.D.	3.26	
	3	N.D.	0.39	N.D.	0.39	0.33	N.D.	0.34	N.D.	0.36	N.D.	0.32	N.D.	0.39	N.D.	3.59	
	4	-	0.30	-	0.32	-	0.29	-	0.29	-	0.26	-	0.34	-	0.28	-	4.29
	5	-	0.34	-	0.26	-	0.29	-	0.30	-	0.24	-	0.33	-	0.30	-	2.89
	6	-	0.36	-	0.32	-	0.26	-	0.31	-	0.29	-	0.47	-	0.41	-	4.00
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	N.D.	0.35	N.D.	0.31	N.D.	0.29	N.D.	0.31	N.D.	0.28	N.D.	0.34	N.D.	0.34	N.D.	3.73	
加标量 $\mu\text{g}/\text{kg}$	0.40		0.40		0.40		0.40		0.40		0.40		0.40		4.00		
加标回收率 P_i (%)	87.1		78.4		73.0		76.7		69.0		83.9		85.3		93.4		

注: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。

附表 1-4-4 广东省环境监测中心准确度测试数据 (沉积物实际样品低浓度加标)

验证单位: 广东省环境监测中心

测试日期: 2016年7月

平行样品编号	BDE-28		BDE-47		BDE-100		BDE-99		BDE-154		BDE-153		BDE-183		BDE-209	
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
1	N.D.	0.37	N.D.	0.26	N.D.	0.30	N.D.	0.24	N.D.	0.24	N.D.	0.27	N.D.	0.28	1.65	4.10
2	N.D.	0.39	N.D.	0.39	N.D.	0.28	N.D.	0.33	N.D.	0.31	N.D.	0.38	N.D.	0.35	2.01	5.64
3	N.D.	0.31	N.D.	0.30	N.D.	0.30	N.D.	0.29	N.D.	0.34	N.D.	0.31	N.D.	0.29	2.20	5.06
4	-	0.35	-	0.33	-	0.32	-	0.41	-	0.32	-	0.40	-	0.34	-	6.70
5	-	0.37	-	0.32	-	0.27	-	0.29	-	0.28	-	0.28	-	0.30	-	4.96
6	-	0.34	-	0.36	-	0.36	-	0.37	-	0.24	-	0.41	-	0.29	-	3.81
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	N.D.	0.36	N.D.	0.33	N.D.	0.30	N.D.	0.32	N.D.	0.29	N.D.	0.34	N.D.	0.31	1.95	5.04
加标量 $\mu\text{g}/\text{kg}$	0.40		0.40		0.40		0.40		0.40		0.40		0.40		4.00	
加标回收率 P_i (%)	88.7		81.8		75.7		80.0		71.6		85.1		76.6		77.3	

注: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。

附表 1-4-5 浙江省环境监测中心准确度测试数据 (土壤实际样品低浓度加标)

验证单位: 浙江省环境监测中心

测试日期: 2016 年 7 月

平行样品编号	BDE-28		BDE-47		BDE-100		BDE-99		BDE-154		BDE-153		BDE-183		BDE-209	
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (ng/kg)	1	N.D.	0.41	N.D.	0.38	0.36	N.D.	0.36	N.D.	0.40	N.D.	0.37	N.D.	0.37	N.D.	3.97
	2	N.D.	0.36	N.D.	0.37	0.37	N.D.	0.37	N.D.	0.36	N.D.	0.37	N.D.	0.34	N.D.	4.75
	3	N.D.	0.36	N.D.	0.37	0.34	N.D.	0.34	N.D.	0.36	N.D.	0.36	N.D.	0.35	N.D.	4.26
	4	N.D.	0.45	N.D.	0.42	0.41	N.D.	0.41	N.D.	0.40	N.D.	0.46	N.D.	0.43	-	6.17
	5	N.D.	0.39	N.D.	0.40	0.40	N.D.	0.41	N.D.	0.40	N.D.	0.38	N.D.	0.38	-	4.92
	6	N.D.	0.32	N.D.	0.32	0.32	N.D.	0.32	N.D.	0.31	N.D.	0.32	N.D.	0.33	-	4.35
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	N.D.	0.38														
加标量 $\mu\text{g}/\text{kg}$	0.40		0.40		0.40		0.40		0.40		0.40		0.40		4.00	
加标回收率 P_i (%)	96.0		95.1		93.8		92.0		93.3		94.4		91.6		118	

注: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。

附表 1-4-6 浙江省环境监测中心准确度测试数据 (沉积物实际样品低浓度加标)

验证单位: 浙江省环境监测中心

测试日期: 2016年7月

平行样品编号	BDE-28		BDE-47		BDE-100		BDE-99		BDE-154		BDE-153		BDE-183		BDE-209		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 (ng/kg)	1	N.D.	0.38	N.D.	0.41	N.D.	0.39	N.D.	0.38	N.D.	0.38	N.D.	0.39	N.D.	1.61	6.16	
	2	N.D.	0.41	N.D.	0.41	N.D.	0.41	N.D.	0.41	N.D.	0.40	N.D.	0.41	N.D.	2.07	7.67	
	3	N.D.	0.40	N.D.	0.40	N.D.	0.41	N.D.	0.39	N.D.	0.39	N.D.	0.39	N.D.	1.11	6.54	
	4	N.D.	0.34	N.D.	0.34	N.D.	0.35	N.D.	0.34	N.D.	0.35	N.D.	0.34	N.D.	-	6.54	
	5	N.D.	0.43	N.D.	0.43	N.D.	0.43	N.D.	0.46	N.D.	0.43	N.D.	0.42	N.D.	-	7.49	
	6	N.D.	0.40	N.D.	0.42	N.D.	0.41	N.D.	0.39	N.D.	0.39	N.D.	0.41	N.D.	-	5.86	
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		N.D.	0.40		0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.39	0.40	0.40	0.40	0.39	1.60	6.71	
加标量 $\mu\text{g}/\text{kg}$		0.40		0.40		0.40		0.40		0.40		0.40		0.40		4.00	
加标回收率 P_i (%)		99.0		100		99.5		98.7		97.4		97.6		98.5		128	

注: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。

附表 1-4-7 宁波国科监测技术有限公司准确度测试数据 (土壤实际样品低浓度加标)

验证单位: 宁波国科监测技术有限公司

测试日期: 2016年7月

平行样品编号	BDE-28		BDE-47		BDE-100		BDE-99		BDE-154		BDE-153		BDE-183		BDE-209	
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
1	N.D.	0.39	N.D.	0.40	N.D.	0.41	N.D.	0.39	N.D.	0.38	N.D.	0.40	N.D.	0.37	N.D.	5.44
2	N.D.	0.36	N.D.	0.40	N.D.	0.35	N.D.	0.34	N.D.	0.33	N.D.	0.35	N.D.	0.31	N.D.	5.04
3	N.D.	0.32	N.D.	0.34	N.D.	0.32	N.D.	0.32	N.D.	0.34	N.D.	0.33	N.D.	0.35	N.D.	4.95
4	-	0.34	-	0.35	-	0.33	-	0.31	-	0.30	-	0.33	-	0.42	-	4.82
5	-	0.37	-	0.38	-	0.37	-	0.36	-	0.35	-	0.39	-	0.39	-	4.18
6	-	0.37	-	0.38	-	0.38	-	0.37	-	0.36	-	0.39	-	0.36	-	4.67
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	N.D.	0.36	N.D.	0.37	N.D.	0.36	N.D.	0.35	N.D.	0.34	N.D.	0.36	N.D.	0.37	N.D.	4.85
加标量 $\mu\text{g}/\text{kg}$	0.40		0.40		0.40		0.40		0.40		0.40		0.40		4.00	
加标回收率 P_i (%)	89.8		93.4		89.2		86.4		86.0		90.9		92.2		121	

注: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。

表 1-4-8 宁波国科监测技术有限公司准确度测试数据（沉积物实际样品低浓度加标）

验证单位：宁波国科监测技术有限公司

测试日期：2016 年 7 月

平行样品编号	BDE-28		BDE-47		BDE-100		BDE-99		BDE-154		BDE-153		BDE-183		BDE-209			
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品		
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	N.D.	0.36	N.D.	0.37	0.34	N.D.	0.34	N.D.	0.34	N.D.	0.33	N.D.	0.36	N.D.	0.37	2.85	5.91
	2	N.D.	0.39	N.D.	0.40	0.36	N.D.	0.35	N.D.	0.34	N.D.	0.38	N.D.	0.38	N.D.	0.38	2.92	6.20
	3	N.D.	0.37	N.D.	0.38	0.38	0.38	0.37	N.D.	0.36	N.D.	0.38	N.D.	0.38	N.D.	0.38	2.17	6.34
	4	-	0.33	-	0.33	-	0.31	-	0.30	-	0.30	-	0.33	-	0.29	-	-	6.58
	5	-	0.45	-	0.42	-	0.40	-	0.38	-	0.34	-	0.41	-	0.39	-	-	7.82
	6	-	0.37	-	0.37	-	0.36	-	0.34	-	0.36	-	0.38	-	0.35	-	-	6.29
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	N.D.	0.38		N.D.	0.38	0.36	N.D.	0.35		N.D.	0.34	N.D.	0.37		N.D.	0.36	2.64	6.52
加标量 $\mu\text{g}/\text{kg}$	0.40		0.40		0.40		0.40		0.40		0.40		0.40		0.40		4.00	
加标回收率 P_i (%)	94.3		94.7		89.8		87.3		84.3		93.3		89.9		97.1			

注： \bar{x}_i 为实际样品测试均值， \bar{y}_i 为加标样品测试均值。

附表 1-4-9 中国环境科学研究院准确度测试数据 (土壤实际样品低浓度加标)

验证单位: 中国环境科学研究院

测试日期: 2016年7月

平行样品编号	BDE-28		BDE-47		BDE-100		BDE-99		BDE-154		BDE-153		BDE-183		BDE-209		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	N.D.	0.36	0.39	N.D.	0.39	N.D.	0.49	N.D.	0.30	N.D.	0.47	N.D.	0.50	N.D.	2.68	
	2	N.D.	0.32	0.34	N.D.	0.35	N.D.	0.31	N.D.	0.32	N.D.	0.34	N.D.	0.45	N.D.	2.59	
	3	N.D.	0.29	0.31	N.D.	0.31	N.D.	0.31	N.D.	0.30	N.D.	0.39	N.D.	0.42	N.D.	2.31	
	4	-	0.32	-	0.32	-	0.33	-	0.42	-	0.35	-	0.41	-	0.43	-	3.12
	5	-	0.36	-	0.35	-	0.38	-	0.48	-	0.39	-	0.45	-	0.48	-	2.93
	6	-	0.26	-	0.27	-	0.29	-	0.27	-	0.27	-	0.31	-	0.44	-	4.01
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	N.D.	0.32		0.33		0.34		0.38		N.D.	0.32		0.40		N.D.	0.45	2.94
加标量 $\mu\text{g}/\text{kg}$	0.40		0.40		0.40		0.40		0.40		0.40		0.40		4.00		
加标回收率 P_i (%)	79.4		82.4		85.8		95.0		80.3		99.0		113		73.5		

注: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。

附表 1-4-10 中国环境科学研究院准确度测试数据 (沉积物实际样品低浓度加标)

验证单位: 中国环境科学研究院

测试日期: 2016年7月

平行样品编号	BDE-28		BDE-47		BDE-100		BDE-99		BDE-154		BDE-153		BDE-183		BDE-209		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	N.D.	0.36	0.36	N.D.	0.35	N.D.	0.32	N.D.	0.31	N.D.	0.39	N.D.	0.46	1.71	5.73	
	2	N.D.	0.37	0.37	N.D.	0.37	N.D.	0.36	N.D.	0.39	N.D.	0.44	N.D.	0.50	1.32	3.86	
	3	N.D.	0.36	0.37	0.37	0.36	0.36	0.35	N.D.	0.28	N.D.	0.42	N.D.	0.48	2.58	4.96	
	4	-	0.30	-	0.31	-	0.30	-	0.30	-	0.27	-	0.34	-	0.40	-	4.09
	5	-	0.40	-	0.39	-	0.39	-	0.38	-	0.36	-	0.39	-	0.47	-	3.30
	6	-	0.36	-	0.36	-	0.36	-	0.37	-	0.28	-	0.43	-	0.46	-	4.69
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	N.D.	0.36	N.D.	0.36	N.D.	0.36	N.D.	0.35	N.D.	0.31	N.D.	0.40	N.D.	0.46	1.87	4.44	
加标量 $\mu\text{g}/\text{kg}$	0.40		0.40		0.40		0.40		0.40		0.40		0.40		4.00		
加标回收率 P_i (%)	89.2		89.9		89.0		86.9		78.5		100		116		64.2		

注: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。

附表 1-4-11 岛津北京分析中心准确度测试数据 (土壤实际样品低浓度加标)

验证单位: 岛津北京分析中心

测试日期: 2016年8月

平行样品编号	BDE-28		BDE-47		BDE-100		BDE-99		BDE-154		BDE-153		BDE-183		BDE-209		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	N.D.	0.37	N.D.	0.36	0.48	N.D.	0.49	N.D.	0.48	N.D.	0.45	N.D.	0.49	N.D.	5.19	
	2	N.D.	0.34	N.D.	0.33	0.44	N.D.	0.47	N.D.	0.44	N.D.	0.43	N.D.	0.47	N.D.	4.98	
	3	N.D.	0.30	N.D.	0.30	0.42	N.D.	0.45	N.D.	0.40	N.D.	0.42	N.D.	0.42	N.D.	4.10	
	4	-	0.33	-	0.33	-	0.43	-	0.45	-	0.43	-	0.40	-	0.46	-	4.30
	5	-	0.35	-	0.35	-	0.46	-	0.43	-	0.50	-	0.40	-	0.47	-	5.67
	6	-	0.31	-	0.34	-	0.46	-	0.46	-	0.44	-	0.45	-	0.43	-	4.71
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	N.D.	0.33		N.D.	0.33	N.D.	0.45	N.D.	0.46	N.D.	0.45	N.D.	0.43	N.D.	0.46	N.D.	4.83
加标量 $\mu\text{g}/\text{kg}$	0.40		0.40		0.40		0.40		0.40		0.40		0.40		4.00		
加标回收率 P_i (%)	83.5		83.2		112		114		112		106		114		121		

注: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。

表 1-4-12 岛津北京分析中心准确度测试数据 (沉积物实际样品低浓度加标)

验证单位: 岛津北京分析中心

测试日期: 2016年8月

平行样品编号	BDE-28		BDE-47		BDE-100		BDE-99		BDE-154		BDE-153		BDE-183		BDE-209		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	N.D.	0.37	N.D.	0.38	0.37	N.D.	0.32	N.D.	0.27	N.D.	0.40	N.D.	0.34	2.39	4.47	
	2	N.D.	0.34	N.D.	0.36	0.46	N.D.	0.44	N.D.	0.43	N.D.	0.48	N.D.	0.42	1.79	5.00	
	3	N.D.	0.35	N.D.	0.37	0.42	N.D.	0.44	N.D.	0.44	N.D.	0.43	N.D.	0.40	2.45	6.14	
	4	-	0.27	-	0.31	-	0.36	-	0.39	-	0.41	-	0.42	-	0.35	-	4.24
	5	-	0.33	-	0.37	-	0.37	-	0.33	-	0.35	-	0.45	-	0.42	-	5.73
	6	-	0.35	-	0.37	-	0.41	-	0.46	-	0.41	-	0.47	-	0.39	-	4.86
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		N.D.	0.33	N.D.	0.36	N.D.	0.40	N.D.	0.40	N.D.	0.39	N.D.	0.44	N.D.	0.39	2.21	5.08
加标量 $\mu\text{g}/\text{kg}$		0.40		0.40		0.40		0.40		0.40		0.40		0.40		4.00	
加标回收率 P_i (%)		83.6		89.7		100		99.6		96.2		111		97.2		71.6	

注: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。

1.4.2 中浓度加标准确度 (浓度 2) 测试数据

表 1-4-13 湖北省环境监测中心站准确度测试数据 (土壤实际样品中浓度加标)

验证单位: 湖北省环境监测中心站

测试日期: 2016 年 7 月

平行样品编号	BDE-28		BDE-47		BDE-100		BDE-99		BDE-154		BDE-153		BDE-183		BDE-209		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	0.40	2.90	7.32	0.17	5.17	2.59	8.22	0.20	5.10	0.73	5.92	1.78	6.57	55.9	84.4	
	2	0.41	2.62	8.10	0.21	5.60	3.07	8.99	0.14	5.35	1.21	6.26	1.64	7.42	35.9	97.0	
	3	0.40	2.64	7.14	7.14	0.19	4.66	3.05	7.82	0.22	4.56	1.09	5.25	6.06	42.0	68.3	
	4	-	5.75	-	7.78	-	5.49	-	8.73	-	5.46	-	6.34	-	6.61	-	72.7
	5	-	5.28	-	7.22	-	4.93	-	7.89	-	4.91	-	5.82	-	5.83	-	107
	6	-	5.08	-	7.09	-	4.86	-	7.79	-	4.90	-	5.54	-	5.79	-	79.9
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.40	5.42	2.72	7.44	0.19	5.12	2.90	8.24	0.19	5.05	1.01	5.86	1.66	6.38	44.6	84.8	
加标量 $\mu\text{g}/\text{kg}$	5.00		5.00		5.00		5.00		5.00		5.00		5.00		50.0		
加标回收率 P_i (%)	100		94.4		98.5		107		97.2		96.9		94.3		80.5		

注: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。

附表 1-4-14 广东省环境监测中心准确度测试数据 (土壤实际样品中浓度加标)

验证单位: 广东省环境监测中心
测试日期: 2016年7月

平行样品编号	BDE-28		BDE-47		BDE-100		BDE-99		BDE-154		BDE-153		BDE-183		BDE-209		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	0.42	2.76	7.86	0.23	4.22	2.87	6.83	0.20	4.22	1.07	6.04	1.51	6.44	61.3	128	
	2	0.42	2.45	7.07	0.18	3.79	2.46	7.67	0.22	3.36	0.89	4.85	1.19	6.22	41.2	96.5	
	3	0.48	2.93	7.71	0.18	5.33	2.72	7.37	0.27	5.10	0.96	6.41	1.63	6.71	50.5	119	
	4	-	-	-	7.37	-	4.73	-	7.31	-	4.38	-	5.52	-	5.74	-	85.5
	5	-	-	-	8.41	-	5.19	-	7.69	-	4.67	-	6.12	-	6.04	-	105
	6	-	-	-	7.19	-	4.55	-	6.59	-	4.52	-	4.80	-	6.11	-	126
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.44	5.25	2.72	7.60	0.20	4.63	2.68	7.25	0.23	4.37	0.97	5.62	1.44	6.21	51.0	110	
加标量 $\mu\text{g}/\text{kg}$	5.00		5.00		5.00		5.00		5.00		5.00		5.00		50.0		
加标回收率 P_i (%)	96.2		97.8		88.8		91.2		82.9		93.0		95.4		118		

注: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。

附表 1-4-15 浙江省环境监测中心准确度测试数据 (土壤实际样品中浓度加标)

验证单位: 浙江省环境监测中心

测试日期: 2016年7月

平行样品编号	BDE-28		BDE-47		BDE-100		BDE-99		BDE-154		BDE-153		BDE-183		BDE-209	
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
1	0.50	5.71	2.79	8.10	0.27	5.52	2.86	8.50	0.22	5.50	1.17	6.47	1.81	6.85	35.1	92.8
2	0.48	6.17	2.80	8.51	0.27	6.04	3.31	9.00	0.23	5.92	1.25	7.12	1.64	7.54	45.9	139
3	0.48	5.24	2.31	7.65	0.24	5.02	2.48	8.13	0.27	4.99	1.09	6.13	1.54	6.32	31.3	126
4	-	6.14	-	8.43	-	5.77	-	9.18	-	5.85	-	6.83	-	7.34	-	86.5
5	-	5.35	-	7.56	-	5.16	-	8.39	-	5.01	-	6.14	-	6.53	-	114
6	-	5.39	-	7.56	-	5.15	-	8.06	-	5.21	-	6.09	-	6.41	-	103
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.49	5.67	2.63	7.97	0.26	5.44	2.89	8.54	0.24	5.41	1.17	6.46	1.66	6.83	37.4	110
加标量 $\mu\text{g}/\text{kg}$	5.00		5.00		5.00		5.00		5.00		5.00		5.00		50.0	
加标回收率 P_i (%)	104		107		104		113		103		106		103		146	

注: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。

附表 1-4-16 宁波国科监测技术有限公司准确度测试数据 (土壤实际样品中浓度加标)
 验证单位: 宁波国科监测技术有限公司
 测试日期: 2016年7月

平行样品编号	BDE-28		BDE-47		BDE-100		BDE-99		BDE-154		BDE-153		BDE-183		BDE-209	
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
1	0.45	5.45	2.69	7.73	0.25	5.21	3.09	8.09	0.19	5.06	1.10	6.10	1.46	6.34	64.1	95.3
2	0.44	5.86	2.68	8.39	0.25	5.61	3.09	8.83	0.22	5.59	1.11	6.66	2.29	7.00	50.5	87.6
3	0.43	5.01	2.27	7.33	0.22	5.91	3.30	7.79	0.17	4.58	0.96	5.56	1.76	5.71	58.9	116
4	-	5.84	-	8.13	-	5.59	-	8.63	-	5.34	-	6.42	-	6.29	-	83.8
5	-	5.28	-	7.62	-	5.10	-	7.90	-	4.95	-	5.98	-	6.10	-	101
6	-	5.83	-	7.94	-	5.44	-	8.42	-	5.27	-	6.30	-	6.47	-	84.2
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.44	5.54	2.55	7.86	0.24	5.48	3.16	8.28	0.19	5.13	1.05	6.17	1.84	6.32	57.8	94.7
加标量 $\mu\text{g}/\text{kg}$	5.00		5.00		5.00		5.00		5.00		5.00		5.00		50.0	
加标回收率 P_i (%)	102		106		105		102		98.8		102		89.6		73.8	

注: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。

附表 1-4-17 中国环境科学研究院准确度测试数据 (土壤实际样品中浓度加标)
 验证单位: 中国环境科学研究院
 测试日期: 2016年7月

平行样品编号	BDE-28		BDE-47		BDE-100		BDE-99		BDE-154		BDE-153		BDE-183		BDE-209	
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
1	0.40	5.37	2.54	7.29	0.23	5.17	2.86	7.72	0.11	3.94	1.01	5.72	1.94	8.47	51.9	84.7
2	0.39	6.14	2.06	7.90	0.16	5.53	2.23	8.30	0.14	4.31	1.67	6.43	1.77	9.06	47.7	72.8
3	0.334	5.26	2.37	6.93	0.25	4.63	2.41	7.23	0.15	3.52	1.53	5.52	1.57	7.90	40.3	78.8
4	-	5.93	-	7.69	-	5.21	-	7.77	-	4.04	-	5.90	-	8.61	-	76.1
5	-	5.32	-	7.05	-	4.74	-	7.54	-	3.65	-	5.44	-	7.76	-	83.4
6	-	5.35	-	6.96	-	4.67	-	7.30	-	3.61	-	5.17	-	7.35	-	90.6
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.38	5.56	2.32	7.30	0.21	4.99	2.50	7.64	0.13	3.85	1.40	5.70	1.76	8.19	46.6	81.1
加标量 $\mu\text{g}/\text{kg}$	5.00		5.00		5.00		5.00		5.00		5.00		5.00		50.0	
加标回收率 P_i (%)	104		99.6		95.6		103		74.2		85.9		129		68.9	

注: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。

附表 1-4-18 岛津北京分析中心准确度测试数据 (土壤实际样品中浓度加标)

验证单位: 岛津北京分析中心
测试日期: 2016年8月

平行样品编号	BDE-28		BDE-47		BDE-100		BDE-99		BDE-154		BDE-153		BDE-183		BDE-209	
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
1	0.70	5.10	2.69	7.29	0.24	5.36	2.72	8.38	0.38	5.15	1.66	5.81	1.51	6.66	52.4	135
2	0.63	6.01	2.24	8.34	0.13	5.78	2.35	8.14	0.27	6.50	1.42	6.98	1.81	8.01	82.4	142
3	0.59	5.15	2.11	7.38	0.27	5.38	3.18	8.57	0.24	5.57	1.25	6.16	1.38	6.95	72.0	115
4	-	6.02	-	7.83	-	6.00	-	8.98	-	6.71	-	7.07	-	7.76	-	147
5	-	5.44	-	6.89	-	5.44	-	8.95	-	6.20	-	6.78	-	7.81	-	107
6	-	5.29	-	7.18	-	5.25	-	8.28	-	5.81	-	6.47	-	7.93	-	154
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.64	5.50	2.34	7.49	0.21	5.54	2.75	8.55	0.29	5.99	1.44	6.55	1.57	7.52	68.9	133
加标量 $\mu\text{g}/\text{kg}$	5.00		5.00		5.00		5.00		5.00		5.00		5.00		50.0	
加标回收率 P_i (%)	97.3		103		107		116		114		102		119		129	

注: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。

1.4.3 高浓度加标准确度（浓度3）测试数据

附表 1-4-19 湖北省环境监测中心站准确度测试数据（沉积物实际样品高浓度加标）

验证单位：湖北省环境监测中心站

测试日期：2016年7月

平行样品编号	BDE-28		BDE-47		BDE-100		BDE-99		BDE-154		BDE-153		BDE-183		BDE-209	
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
1	0.23	11.2	0.18	10.9	0.11	10.5	N.D.	11.1	N.D.	10.5	N.D.	10.5	0.15	9.42	50.2	164
2	0.20	9.94	0.18	10.1	0.13	10.2	N.D.	10.1	N.D.	9.96	N.D.	10.1	0.16	8.92	72.8	182
3	0.21	11.9	0.18	11.6	0.14	11.4	N.D.	11.8	N.D.	11.4	N.D.	11.7	0.20	11.1	94.3	213
4	-	11.1	-	10.5	-	10.5	-	10.6	-	14.6	-	10.7	-	9.70	-	178
5	-	10.7	-	9.86	-	9.65	-	9.88	-	9.34	-	9.35	-	8.54	-	147
6	-	10.8	-	10.3	-	10.2	-	10.2	-	9.63	-	9.83	-	8.99	-	179
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.21	10.9	0.18	10.5	0.13	10.4	N.D.	10.6	N.D.	10.9	N.D.	10.4	0.17	9.44	72.4	177
加标量 $\mu\text{g}/\text{kg}$	10.0		10.0		10.0		10.0		10.0		10.0		10.0		100	
加标回收率 P_i (%)	107		104		103		106		109		104		92.7		105	

注： \bar{x}_i 为实际样品测试均值， \bar{y}_i 为加标样品测试均值。

附表 1-4-20 广东省环境监测中心准确度测试数据 (沉积物实际样品高浓度加标)

验证单位: 广东省环境监测中心

测试日期: 2016年7月

平行样品编号	BDE-28		BDE-47		BDE-100		BDE-99		BDE-154		BDE-153		BDE-183		BDE-209	
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
1	0.31	10.3	0.15	8.65	0.17	6.92	N.D.	6.79	N.D.	6.83	N.D.	6.25	0.13	7.13	53.3	98.3
2	0.27	10.2	0.17	10.5	0.10	6.92	N.D.	7.25	N.D.	7.04	N.D.	6.37	0.11	8.07	70.0	116
3	0.24	11.7	0.18	11.0	0.13	8.07	N.D.	8.33	N.D.	6.92	N.D.	7.25	0.17	8.08	54.3	88.7
4	-	10.8	-	9.11	-	6.82	-	7.30	-	6.89	-	6.49	-	7.32	-	121
5	-	10.3	-	9.50	-	6.63	-	7.22	-	6.61	-	6.32	-	7.82	-	102
6	-	10.6	-	9.42	-	7.42	-	7.06	-	9.05	-	9.56	-	9.41	-	132
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.27	10.6	0.17	9.70	0.13	7.13	N.D.	7.33	N.D.	7.22	N.D.	7.04	0.14	7.97	59.2	110
加标量 $\mu\text{g}/\text{kg}$	10.0		10.0		10.0		10.0		10.0		10.0		10.0		100	
加标回收率 P_i (%)	104		95.3		70.0		73.3		72.2		70.4		78.4		50.4	

注: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。

表 1-4-21 浙江省环境监测中心准确度测试数据 (沉积物实际样品高浓度加标)

验证单位: 浙江省环境监测中心

测试日期: 2016年7月

平行样品编号	BDE-28		BDE-47		BDE-100		BDE-99		BDE-154		BDE-153		BDE-183		BDE-209	
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
1	0.23	10.2	0.15	10.9	0.17	11.1	N.D.	12.0	N.D.	10.5	N.D.	10.9	0.14	11.6	51.5	168
2	0.24	11.1	0.15	10.8	0.17	10.7	N.D.	10.8	N.D.	10.6	N.D.	10.8	0.17	10.5	71.9	190
3	0.13	12.6	0.29	12.4	0.17	12.5	N.D.	12.2	N.D.	12.2	N.D.	12.1	0.15	11.9	72.1	183
4	-	11.5	-	11.4	-	11.3	-	11.2	-	11.1	-	10.9	-	10.7	-	173
5	-	10.8	-	10.6	-	10.5	-	10.5	-	10.3	-	10.3	-	9.76	-	160
6	-	11.4	-	10.9	-	10.6	-	10.7	-	10.4	-	10.5	-	10.3	-	147
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.20	11.3	0.20	11.2	0.17	11.1	N.D.	11.2	N.D.	10.9	N.D.	10.9	0.15	10.8	65.2	170
加标量 $\mu\text{g}/\text{kg}$	10.0		10.0		10.0		10.0		10.0		10.0		10.0		100	
加标回收率 P_i (%)	111		110		110		112		109		109		106		105	

注: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。

附表 1-4-22 宁波国科监测技术有限公司准确度测试数据（沉积物实际样品高浓度加标）

验证单位：宁波国科监测技术有限公司

测试日期：2016年7月

平行样品编号	BDE-28		BDE-47		BDE-100		BDE-99		BDE-154		BDE-153		BDE-183		BDE-209		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	0.22	11.2	0.18	11.0	10.7	10.7	N.D.	10.7	N.D.	10.4	N.D.	10.7	0.14	10.4	64.6	160
	2	0.25	10.4	0.13	10.1	9.94	9.90	N.D.	9.90	9.81	9.81	N.D.	10.1	0.12	9.57	70.0	182
	3	0.30	11.9	0.14	11.9	11.5	11.6	N.D.	11.6	11.5	11.5	N.D.	11.9	0.15	11.5	86.1	185
	4	-	10.9	-	11.0	10.6	10.6	-	10.6	10.2	-	10.5	-	-	10.2	-	212
	5	-	10.2	-	10.3	9.72	9.80	-	9.80	9.54	-	9.82	-	-	9.49	-	269
	6	-	10.9	-	10.5	9.95	9.93	-	9.93	9.92	-	9.76	-	-	9.26	-	179
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.26	10.9	0.15	10.8	10.4	10.4	N.D.	10.4	10.2	N.D.	10.2	N.D.	10.5	0.14	10.1	73.6	198
加标量 $\mu\text{g}/\text{kg}$	10.0		10.0		10.0		10.0		10.0		10.0		10.0		100		
加标回收率 P_i (%)	106		106		101		104		102		105		99.4		125		

注： \bar{x}_i 为实际样品测试均值， \bar{y}_i 为加标样品测试均值。

附表 1-4-23 中国环境科学研究院准确度测试数据 (沉积物实际样品高浓度加标)

验证单位: 中国环境科学研究院

测试日期: 2016 年 7 月

平行样品编号	BDE-28		BDE-47		BDE-100		BDE-99		BDE-154		BDE-153		BDE-183		BDE-209	
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
1	0.19	10.7	0.17	10.7	0.47	10.3	N.D.	9.69	N.D.	7.79	N.D.	9.82	0.13	8.67	62.1	136
2	0.16	10.6	0.18	10.5	0.41	10.1	N.D.	9.48	N.D.	7.67	N.D.	9.42	0.19	9.77	43.1	125
3	0.18	11.9	0.20	12.0	0.38	11.7	N.D.	10.7	N.D.	9.10	N.D.	11.1	0.11	9.91	50.4	127
4	-	11.0	-	10.9	-	10.6	-	9.67	-	8.27	-	10.0	-	10.6	-	98.0
5	-	10.1	-	10.2	-	9.86	-	9.62	-	7.54	-	9.26	-	9.85	-	103
6	-	10.7	-	10.6	-	9.87	-	9.54	-	7.54	-	9.41	-	8.86	-	147
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.18	10.8	0.18	10.8	0.42	10.4	N.D.	9.79	N.D.	7.98	N.D.	9.85	0.15	9.61	51.9	122
加标量 $\mu\text{g}/\text{kg}$	10.0		10.0		10.0		10.0		10.0		10.0		10.0		100	
加标回收率 P_i (%)	107		106		99.7		97.9		79.8		98.5		94.6		70.5	

注: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。

附表 1-4-24 岛津北京分析中心准确度测试数据 (沉积物实际样品高浓度加标)

验证单位: 岛津北京分析中心
测试日期: 2016 年 8 月

平行样品编号	BDE-28		BDE-47		BDE-100		BDE-99		BDE-154		BDE-153		BDE-183		BDE-209	
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	0.19	10.7	0.25	10.3	0.37	9.38	9.19	N.D.	9.78	9.02	9.00	0.11	9.00	66.8	161
	2	0.21	9.44	0.17	10.2	0.39	8.38	8.85	N.D.	9.80	9.17	9.13	0.13	9.13	41.3	207
	3	0.26	9.79	0.19	12.2	0.28	11.2	11.1	N.D.	11.7	11.1	10.8	0.13	10.8	60.0	194
	4	-	10.9	-	11.2	-	10.4	10.1	-	11.0	10.4	10.5	-	10.5	-	187
	5	-	10.1	-	10.2	-	9.41	9.72	-	10.1	9.88	9.58	-	9.58	-	157
	6	-	9.21	-	9.81	-	10.6	10.7	-	11.3	10.9	10.9	-	10.9	-	200
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.22	10.0	0.20	10.7	0.35	9.88	9.95	N.D.	10.6	10.1	10.1	0.12	10.0	56.0	184	
加标量 $\mu\text{g}/\text{kg}$	10.0		10.0		10.0		10.0		10.0		10.0		10.0		100	
加标回收率 P_i (%)	98.0		105		95.3		99.5		106		101		98.7		128	

注: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。

1.5 其他需要说明的问题

1.5.1 测试中的异常或意外情况

无。

1.5.2 对方法适用性、分析步骤、干扰消除等方面的意见和建议

直接受 PBDEs 污染的土壤或垃圾拆解地污染企业厂区土壤不能直接用该方法测定。这类土壤中的多溴二苯醚含量通常较高，分析测定时需注意：使用索氏抽提方式萃取样品以避免样品间的交叉污染；通过按比例稀释或分取萃取液，使萃取液多溴二苯醚的浓度满足校正曲线线性浓度范围，再根据稀释倍数换算样品中多溴二苯醚的含量。注意：稀释或分取萃取液后再添加碳标记多溴二苯醚标准溶液。

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

六家实验室对加标质量浓度为 $0.20\mu\text{g}/\text{kg}$ 的空白基质按照《土壤和沉积物 多溴二苯醚的测定 气相色谱-质谱法》（标准草案）中样品分析的全部步骤进行处理和测定（注：BDE-209 的质量浓度为另外 7 种 BDE 同类物单体质量浓度的 10 倍），计算 $n=7$ 次平行测定的标准偏差，当自由度为 6，置信度为 99% 时， t 值为 3.143，按 HJ 168-2010 中检出限的验证要求，六家实验室对方法检出限和测定下限进行了验证，方法检出限和测定下限的汇总情况见附表 2-1-1。其中，实验室编号 1 为湖北省环境监测中心站，实验室编号 2 为广东省环境监测中心，实验室编号 3 为浙江省环境监测中心，实验室编号 4 为宁波国科监测技术有限公司，实验室编号 5 为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，实验室编号 6 为岛津企业管理（中国）有限公司北京分析中心。

附表 2-1-1 方法检出限和测定下限汇总表 (单位: $\mu\text{g}/\text{kg}$)

实验室号	BDE-28		BDE-47		BDE-100		BDE-99		BDE-154		BDE-153		BDE-183		BDE-209	
	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL
1	0.11	0.44	0.12	0.48	0.09	0.36	0.11	0.44	0.09	0.36	0.08	0.32	0.08	0.32	0.08	0.32
2	0.08	0.32	0.10	0.40	0.08	0.32	0.11	0.44	0.11	0.44	0.08	0.32	0.13	0.52	1.2	4.8
3	0.11	0.44	0.09	0.36	0.12	0.48	0.14	0.56	0.13	0.52	0.15	0.60	0.13	0.52	1.4	5.6
4	0.10	0.40	0.10	0.40	0.10	0.40	0.09	0.36	0.10	0.40	0.10	0.40	0.07	0.28	1.4	5.6
5	0.09	0.36	0.10	0.40	0.14	0.56	0.09	0.36	0.08	0.32	0.12	0.48	0.11	0.44	1.6	6.4
6	0.08	0.32	0.08	0.32	0.10	0.40	0.11	0.44	0.10	0.40	0.14	0.56	0.07	0.28	1.7	6.8

注: MDL: 方法检出限; RQL: 测定下限。

结论: 六家实验室按照《土壤和沉积物 多溴二苯醚的测定 气相色谱-质谱法》(标准草案) 中样品分析的全部步骤进行处理和测定, 按 HJ 168-2010 中检出限的计算公式得出方法检出限 (MDL) 和测定下限 (RQL)。该标准的检出限为各实验室所得检出限数据的最高值。当取样量为 10.0g 时, 多溴二苯醚的方法检出限范围为 0.11~0.15 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (BDE-209 为 2.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 多溴二苯醚的测定下限范围为 0.44~0.60 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (BDE-209 为 11 $\mu\text{g}/\text{kg}$)。

2.2 方法精密度数据汇总

六家实验室按照《土壤和沉积物 多溴二苯醚的测定 气相色谱-质谱法》(标准草案)中样品分析的全部步骤进行处理和测定,进行方法精密度的验证工作。六家实验室对加标质量浓度分别为0.40 µg/kg的西藏背景土壤和洞庭湖沉积物统一样品、5.00 µg/kg的企业周边土壤统一样品和10.0 µg/kg的排污口沉积物统一样品进行了测定(注:BDE-209的质量浓度为另外7种BDE同类物单体质量浓度的10倍)。相对标准偏差、重复性限(r)和再现性限(R)的汇总情况见附表2-2-1至附表2-2-8。其中,实验室编号1为湖北省环境监测中心站,实验室编号2为广东省环境监测中心,实验室编号3为浙江省环境监测中心,实验室编号4为宁波国科监测技术有限公司,实验室编号5为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,实验室编号6为岛津企业管理(中国)有限公司北京分析中心。

附表 2-2-1 BDE-28 精密度试验数据汇总结果 (单位: µg/kg)

实验室编号	浓度 1 (背景土壤)			浓度 1 (湖泊沉积物)			浓度 2 (企业周边土壤)			浓度 3 (排污口河道沉积物)		
	X _i	S _i	RSD _i (%)	X _i	S _i	RSD _i (%)	X _i	S _i	RSD _i (%)	X _i	S _i	RSD _i (%)
1	0.32	0.021	6.5	0.35	0.012	3.6	5.02	0.37	7.4	10.7	0.65	6.1
2	0.35	0.027	7.8	0.36	0.028	7.9	4.81	0.34	7.1	10.4	0.55	5.3
3	0.38	0.045	12	0.40	0.030	7.6	5.18	0.41	7.9	11.1	0.80	7.3
4	0.36	0.026	7.1	0.38	0.042	12	5.11	0.35	6.9	10.6	0.58	5.5
5	0.32	0.039	12	0.36	0.032	9.1	5.18	0.37	7.2	10.6	0.59	5.6
6	0.33	0.025	7.5	0.34	0.032	9.7	4.86	0.42	8.5	9.80	0.69	7.0
平均 X _i	0.34			0.36			5.0			10.5		
S	0.025			0.022			0.16			0.43		
RSD(%)	7.2			6.2			3.2			4.1		
重复性限 r	0.088			0.087			1.1			1.8		
再现性限 R	0.11			0.10			1.1			2.0		

附表 2-2-2 BDE-47 精密度试验数据汇总结果 (单位: $\mu\text{g}/\text{kg}$)

实验室编号	浓度 1 (背景土壤)			浓度 1 (湖泊沉积物)			浓度 2 (企业周边土壤)			浓度 3 (排污口河道沉积物)		
	X_i	S_i	RSD _i (%)	X_i	S_i	RSD _i (%)	X_i	S_i	RSD _i (%)	X_i	S_i	RSD _i (%)
1	0.35	0.028	8.0	0.36	0.026	7.4	4.72	0.41	8.6	10.4	0.62	6.0
2	0.31	0.041	13	0.33	0.045	14	4.89	0.50	10	9.52	0.86	9.1
3	0.38	0.047	12	0.40	0.030	7.5	5.34	0.44	8.2	11.0	0.66	6.0
4	0.37	0.027	7.3	0.38	0.031	8.2	5.31	0.38	7.1	10.6	0.64	6.1
5	0.33	0.040	12	0.36	0.027	7.4	4.98	0.41	8.2	10.6	0.61	5.7
6	0.33	0.021	6.4	0.36	0.028	7.7	5.15	0.52	10	10.4	0.89	8.5
平均 X_i	0.35			0.36			5.1			10.4		
S	0.026			0.025			0.25			0.49		
RSD(%)	7.6			6.8			4.8			4.7		
重复性限 r	0.099			0.094			1.2			2.0		
再现性限 R	0.11			0.11			1.3			2.3		

附表 2-2-3 BDE-100 精密度试验数据汇总结果 (单位: $\mu\text{g}/\text{kg}$)

实验室编号	浓度 1 (背景土壤)			浓度 1 (湖泊沉积物)			浓度 2 (企业周边土壤)			浓度 3 (排污口河道沉积物)		
	X_i	S_i	$RSD_i(\%)$	X_i	S_i	$RSD_i(\%)$	X_i	S_i	$RSD_i(\%)$	X_i	S_i	$RSD_i(\%)$
1	0.31	0.030	9.7	0.33	0.015	4.7	4.93	0.37	7.5	10.3	0.59	5.7
2	0.29	0.024	8.2	0.30	0.032	10	4.44	0.58	13	7.00	0.53	7.5
3	0.38	0.033	8.7	0.40	0.028	6.9	5.19	0.40	7.8	11.0	0.74	6.7
4	0.36	0.034	9.4	0.36	0.030	8.3	5.24	0.29	5.6	10.1	0.65	6.4
5	0.34	0.039	11	0.36	0.031	8.6	4.78	0.36	7.6	9.96	0.67	6.7
6	0.45	0.021	4.7	0.40	0.040	10.0	5.33	0.29	5.5	9.52	1.0	11
平均 X_i	0.36			0.36			5.0			9.6		
S	0.055			0.039			0.38			1.4		
RSD(%)	16			11			6.8			15		
重复性限 r	0.086			0.085			1.1			2.0		
再现性限 R	0.17			0.13			1.4			4.3		

附表 2-2-4 BDE-99 精密密度试验数据汇总结果 (单位: $\mu\text{g}/\text{kg}$)

实验室编号	浓度 1 (背景土壤)			浓度 1 (湖泊沉积物)			浓度 2 (企业周边土壤)			浓度 3 (排污口河道沉积物)		
	X_i	S_i	RSD _i (%)	X_i	S_i	RSD _i (%)	X_i	S_i	RSD _i (%)	X_i	S_i	RSD _i (%)
1	0.32	0.028	8.7	0.33	0.022	6.8	5.34	0.51	9.6	10.6	0.72	6.8
2	0.31	0.019	6.1	0.32	0.060	19	4.56	0.45	9.8	7.33	0.53	7.2
3	0.37	0.036	9.9	0.40	0.037	9.5	5.66	0.46	8.2	11.2	0.71	6.3
4	0.35	0.030	8.7	0.35	0.028	8.1	5.12	0.42	8.1	10.4	0.69	6.7
5	0.38	0.097	25	0.35	0.029	8.2	5.15	0.39	7.6	9.78	0.46	4.7
6	0.46	0.021	4.6	0.40	0.060	15	5.80	0.35	6.1	9.94	0.87	8.7
平均 X_i	0.36			0.36			5.3			9.9		
S	0.054			0.034			0.44			1.3		
RSD(%)	15			9.5			8.4			14		
重复性限 r	0.13			0.13			1.2			1.9		
再现性限 R	0.19			0.14			1.7			4.2		

附表 2-2-5 BDE-154 精密密度试验数据汇总结果 (单位: $\mu\text{g}/\text{kg}$)

实验室编号	浓度 1 (背景土壤)			浓度 1 (湖泊沉积物)			浓度 2 (企业周边土壤)			浓度 3 (排污口河道沉积物)		
	X_i	S_i	RSD _i (%)	X_i	S_i	RSD _i (%)	X_i	S_i	RSD _i (%)	X_i	S_i	RSD _i (%)
1	0.31	0.025	7.8	0.34	0.023	6.7	4.86	0.33	0.33	10.9	2.0	18
2	0.28	0.051	18	0.29	0.041	14	4.15	0.58	0.58	7.22	0.91	13
3	0.37	0.036	9.6	0.39	0.026	6.7	5.18	0.41	0.41	10.9	0.72	6.6
4	0.34	0.026	7.5	0.34	0.020	6.1	4.94	0.35	0.35	10.2	0.69	6.8
5	0.32	0.043	14	0.31	0.048	15	3.72	0.30	0.30	7.99	0.61	7.6
6	0.45	0.035	7.7	0.39	0.064	17	5.70	0.59	0.59	10.6	0.83	7.8
平均 X_i	0.35			0.34			4.8			9.6		
S	0.059			0.040			0.72			1.6		
RSD(%)	17			12			15			17		
重复性限 r	0.10			0.11			1.2			3.0		
再现性限 R	0.19			0.15			2.3			5.2		

附表 2-2-6 BDE-153 精密度试验数据汇总结果 (单位: $\mu\text{g}/\text{kg}$)

实验室编号	浓度 1 (背景土壤)			浓度 1 (湖泊沉积物)			浓度 2 (企业周边土壤)			浓度 3 (排污口河道沉积物)		
	X_i	S_i	RSD _i (%)	X_i	S_i	RSD _i (%)	X_i	S_i	RSD _i (%)	X_i	S_i	RSD _i (%)
1	0.39	0.029	7.4	0.45	0.088	20	4.84	0.42	8.7	10.4	0.81	7.8
2	0.34	0.074	22	0.34	0.062	18	4.65	0.68	15	7.04	1.3	18
3	0.38	0.047	12	0.39	0.029	7.4	5.29	0.43	8.1	10.9	0.63	5.8
4	0.36	0.032	8.8	0.37	0.027	7.2	5.12	0.38	7.5	10.5	0.80	7.6
5	0.40	0.064	16	0.40	0.037	9.3	4.29	0.44	10	9.84	0.68	6.9
6	0.43	0.022	5.1	0.44	0.030	6.8	5.11	0.49	9.7	10.1	0.87	8.7
平均 X_i	0.38			0.40			4.9			9.8		
S	0.030			0.041			0.37			1.4		
RSD(%)	7.9			10			7.6			14		
重复性限 r	0.14			0.14			1.4			2.4		
再现性限 R	0.15			0.17			1.6			4.5		

附表 2-2-7 BDE-183 精密密度试验数据汇总结果 (单位: $\mu\text{g}/\text{kg}$)

实验室编号	浓度 1 (背景土壤)			浓度 1 (湖泊沉积物)			浓度 2 (企业周边土壤)			浓度 3 (排污口河道沉积物)		
	X_i	S_i	$RSD_i(\%)$	X_i	S_i	$RSD_i(\%)$	X_i	S_i	$RSD_i(\%)$	X_i	S_i	$RSD_i(\%)$
1	0.49	0.014	2.9	0.52	0.087	17	4.72	0.62	13	9.27	0.90	9.7
2	0.34	0.058	17	0.31	0.031	10	4.77	0.34	7.1	7.84	0.80	10
3	0.37	0.035	9.6	0.39	0.042	11	5.17	0.51	9.9	10.6	0.82	7.8
4	0.37	0.036	9.8	0.36	0.039	11	4.48	0.43	9.5	9.94	0.84	8.4
5	0.45	0.033	7.3	0.46	0.034	7.4	6.44	0.63	9.8	9.46	0.71	7.5
6	0.46	0.028	6.2	0.39	0.035	9.0	5.95	0.57	9.6	9.87	0.87	8.8
平均 X_i	0.41			0.41			5.3			9.5		
S	0.061			0.075			0.78			0.93		
RSD(%)	15			19			15			9.8		
重复性限 r	0.10			0.12			1.5			2.3		
再现性限 R	0.19			0.24			2.6			3.4		

附表 2-2-8 BDE-209 精密度试验数据汇总结果 (单位: $\mu\text{g}/\text{kg}$)

实验室编号	浓度 1 (背景土壤)			浓度 1 (湖泊沉积物)			浓度 2 (企业周边土壤)			浓度 3 (排污口河道沉积物)		
	X_i	S_i	$RSD_i(\%)$	X_i	S_i	$RSD_i(\%)$	X_i	S_i	$RSD_i(\%)$	X_i	S_i	$RSD_i(\%)$
1	6.07	1.04	17	3.72	0.79	21	40.3	15	36	105	22	21
2	3.73	0.59	16	3.10	1.1	34	59.0	17	29	50.4	16	32
3	4.74	0.78	17	5.11	0.72	14	72.9	20	28	105	16	15
4	4.85	0.42	8.6	3.88	0.67	17	36.9	13	34	125	39	31
5	2.94	0.59	20	2.57	0.87	34	34.5	6.4	19	70.5	19	27
6	4.83	0.58	12	2.86	0.73	26	64.4	19	29	128	21	16
平均 X_i	4.5			3.5			51			97		
S	1.1			0.92			16			31		
RSD(%)	24			26			32			32		
重复性限 r	1.9			2.1			44			65		
再现性限 R	3.5			3.3			60			105		

结论: 六家实验室对加标质量浓度分别为 $0.40 \mu\text{g}/\text{kg}$ 的西藏背景土壤和洞庭湖沉积物统一样品、 $5.00 \mu\text{g}/\text{kg}$ 的企业周边土壤统一样品和 $10.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 的排污口沉积物统一样品进行了测定和统计(注: BDE-209 的质量浓度为另外 7 种 BDE 同类物单体质量浓度的 10 倍)。实验室内相对标准偏差分别为 2.9%~34%、5.5%~36%、4.7%~32%; 实验室间相对标准偏差分别为 6.2%~26%、3.2%~32%、4.1%~32%; 重复性限(r)分别为 $0.085 \mu\text{g}/\text{kg}$ ~ $0.14 \mu\text{g}/\text{kg}$ (BDE-209 为 $2.1 \mu\text{g}/\text{kg}$)、 $1.1 \mu\text{g}/\text{kg}$ ~ $1.5 \mu\text{g}/\text{kg}$ (BDE-209 为 $44 \mu\text{g}/\text{kg}$)、 $1.8 \mu\text{g}/\text{kg}$ ~ $3.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ (BDE-209 为 $65 \mu\text{g}/\text{kg}$); 再现性限 (R) 分别为 $0.11 \mu\text{g}/\text{kg}$ ~ $0.21 \mu\text{g}/\text{kg}$ (BDE-209 为 $3.6 \mu\text{g}/\text{kg}$)、 $1.1 \mu\text{g}/\text{kg}$ ~ $2.6 \mu\text{g}/\text{kg}$ (BDE-209 为 $60 \mu\text{g}/\text{kg}$)、 $2.1 \mu\text{g}/\text{kg}$ ~ $5.2 \mu\text{g}/\text{kg}$ (BDE-209 为 $105 \mu\text{g}/\text{kg}$)。

2.3 方法准确度数据汇总

六家实验室按照《土壤和沉积物 多溴二苯醚的测定 气相色谱-质谱法》(标准草案)中样品分析的全部步骤进行处理和测定,进行方法准确度的验证工作。六家实验室对加标质量浓度分别为0.40 µg/kg的西藏背景土壤和洞庭湖沉积物统一样品、5.00 µg/kg的企业周边土壤统一样品和10.0 µg/kg的排污口沉积物统一样品进行了测定和统计(注:BDE-209的质量浓度为另外7种BDE同类物单体质量浓度的10倍)。加标回收率和标准偏差的汇总情况见附表2-3-1至附表2-3-8。其中,实验室编号1为湖北省环境监测中心站,实验室编号2为广东省环境监测中心,实验室编号3为浙江省环境监测中心,实验室编号4为宁波国科监测技术有限公司,实验室编号5为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,实验室编号6为岛津企业管理(中国)有限公司北京分析中心。

附表 2-3-1 BDE-28 准确度试验数据汇总结果 (单位: µg/kg)

实验室编号	浓度 1 (背景土壤)		浓度 1 (湖泊沉积物)		浓度 2 (企业周边土壤)		浓度 3 (排污口河道沉积物)			
	样品测试	加标测试	加标回收率 $P_r(\%)$	样品测试	加标测试	加标回收率 $P_r(\%)$	样品测试	加标测试	加标回收率 $P_r(\%)$	
1	N.D.	0.32	80.8	N.D.	0.35	86.2	0.40	5.42	100	
2	N.D.	0.35	87.1	N.D.	0.36	88.7	0.44	5.25	96.2	
3	N.D.	0.38	96.0	N.D.	0.40	99.0	0.49	5.67	104	
4	N.D.	0.36	89.8	N.D.	0.38	94.3	0.44	5.54	102	
5	N.D.	0.32	79.4	N.D.	0.36	89.2	0.38	5.56	104	
6	N.D.	0.33	83.5	N.D.	0.33	83.6	0.64	5.50	97.3	
平均 $P_r(\%)$	86.1		90.2		101		106		106	
标准偏差 $S_p(\%)$	6.2		5.6		3.3		4.3		4.3	

附表 2-3-2 BDE-47 准确度试验数据汇总结果 (单位: $\mu\text{g}/\text{kg}$)

实验室编号	浓度 1 (背景土壤)			浓度 1 (湖泊沉积物)			浓度 2 (企业周边土壤)			浓度 3 (排污口河道沉积物)		
	样品测试	加标测试	加标回收率 $P_r(\%)$	样品测试	加标测试	加标回收率 $P_r(\%)$	样品测试	加标测试	加标回收率 $P_r(\%)$	样品测试	加标测试	加标回收率 $P_r(\%)$
1	N.D.	0.35	86.8	N.D.	0.36	88.8	2.72	7.44	94.4	0.18	10.5	104
2	N.D.	0.31	78.4	N.D.	0.33	81.8	2.72	7.60	97.8	0.17	9.70	95.3
3	N.D.	0.38	95.1	N.D.	0.40	100	2.63	7.97	107	0.20	11.2	110
4	N.D.	0.37	93.4	N.D.	0.38	94.7	2.55	7.86	106	0.15	10.8	106
5	N.D.	0.33	82.4	N.D.	0.36	89.9	2.32	7.30	99.6	0.18	10.8	106
6	N.D.	0.33	83.2	N.D.	0.36	89.7	2.34	7.49	103	0.20	10.7	105
平均 $P_r(\%)$				90.8			101			104		
标准偏差 $S_p(\%)$	6.6			6.1			4.9			4.9		

附表 2-3-3 BDE-100 准确度试验数据汇总结果 (单位: $\mu\text{g}/\text{kg}$)

实验室编号	浓度 1 (背景土壤)			浓度 1 (湖泊沉积物)			浓度 2 (企业周边土壤)			浓度 3 (排污口河道沉积物)		
	样品测试	加标测试	加标回收率 $P_r(\%)$	样品测试	加标测试	加标回收率 $P_r(\%)$	样品测试	加标测试	加标回收率 $P_r(\%)$	样品测试	加标测试	加标回收率 $P_r(\%)$
1	N.D.	0.31	78.1	N.D.	0.33	81.4	0.19	5.12	98.5	0.13	10.4	103
2	N.D.	0.29	73.0	N.D.	0.30	75.7	0.20	4.63	88.8	0.13	7.13	70.0
3	N.D.	0.38	93.8	N.D.	0.40	99.5	0.26	5.44	104	0.17	11.1	110
4	N.D.	0.36	89.2	N.D.	0.36	89.8	0.24	5.48	105	0.27	10.4	101
5	N.D.	0.34	85.8	N.D.	0.36	89.0	0.21	4.99	95.6	0.42	10.4	99.7
6	N.D.	0.45	112	N.D.	0.40	100	0.21	5.54	107	0.35	9.88	95.3
平均 $P_r(\%)$	88.7			89.2			99.8			96.5		
标准偏差 $S_p(\%)$	14			9.7			6.9			14		

附表 2-3-4 BDE-99 准确度试验数据汇总结果 (单位: $\mu\text{g}/\text{kg}$)

实验室编号	浓度 1 (背景土壤)			浓度 1 (湖泊沉积物)			浓度 2 (企业周边土壤)			浓度 3 (排污口河道沉积物)		
	样品测试	加标测试	加标回收率 $P_r(\%)$	样品测试	加标测试	加标回收率 $P_r(\%)$	样品测试	加标测试	加标回收率 $P_r(\%)$	样品测试	加标测试	加标回收率 $P_r(\%)$
1	N.D.	0.32	79.0	N.D.	0.33	81.1	2.90	8.24	107	N.D.	10.6	106
2	N.D.	0.31	76.7	N.D.	0.32	80.0	2.68	7.25	91.2	N.D.	7.33	73.3
3	N.D.	0.37	92.0	N.D.	0.40	98.7	2.89	8.54	113	N.D.	11.2	112
4	N.D.	0.35	86.4	N.D.	0.35	87.3	3.16	8.28	102	N.D.	10.4	104
5	N.D.	0.38	95.0	N.D.	0.35	86.9	2.50	7.64	103	N.D.	9.79	97.9
6	N.D.	0.46	114	N.D.	0.40	99.6	2.75	8.55	116	N.D.	9.95	99.5
平均 $P_r(\%)$	90.5			88.9			105			98.8		
标准偏差 $S_p(\%)$	14			8.5			8.9			14		

附表 2-3-5 BDE-154 准确度试验数据汇总结果 (单位: $\mu\text{g}/\text{kg}$)

实验室编号	浓度 1 (背景土壤)			浓度 1 (湖泊沉积物)			浓度 2 (企业周边土壤)			浓度 3 (排污口河道沉积物)		
	样品测试	加标测试	加标回收率 $P_r(\%)$	样品测试	加标测试	加标回收率 $P_r(\%)$	样品测试	加标测试	加标回收率 $P_r(\%)$	样品测试	加标测试	加标回收率 $P_r(\%)$
1	N.D.	0.31	78.0	N.D.	0.34	85.9	0.19	5.05	97.2	N.D.	10.9	109
2	N.D.	0.28	69.0	N.D.	0.29	71.6	0.23	4.37	82.9	N.D.	7.22	72.2
3	N.D.	0.37	93.3	N.D.	0.39	97.4	0.24	5.41	103	N.D.	10.9	109
4	N.D.	0.34	86.0	N.D.	0.34	84.3	0.19	5.13	98.8	N.D.	10.2	102
5	N.D.	0.32	80.3	N.D.	0.31	78.5	0.13	3.85	74.2	N.D.	7.98	79.8
6	N.D.	0.45	112	N.D.	0.39	96.2	0.29	5.99	114	N.D.	10.6	106
平均 $P_r(\%)$	86.4			85.7			95.0			96.3		
标准偏差 $S_p(\%)$	15			10			14			16		

附表 2-3-6 BDE-153 准确度试验数据汇总结果 (单位: $\mu\text{g}/\text{kg}$)

实验室编号	浓度 1 (背景土壤)			浓度 1 (湖泊沉积物)			浓度 2 (企业周边土壤)			浓度 3 (排污口河道沉积物)		
	样品测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$	样品测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$	样品测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$	样品测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$
1	N.D.	0.39	97.0	N.D.	0.45	112	1.01	5.86	96.9	N.D.	10.4	104
2	N.D.	0.34	83.9	N.D.	0.34	85.1	0.97	5.62	93.0	N.D.	7.04	70.4
3	N.D.	0.38	94.4	N.D.	0.39	97.6	1.17	6.46	106	N.D.	10.9	109
4	N.D.	0.36	90.9	N.D.	0.37	93.3	1.05	6.17	102	N.D.	10.5	105
5	N.D.	0.40	99.0	N.D.	0.40	100	1.40	5.70	85.9	N.D.	9.85	98.5
6	N.D.	0.43	106	N.D.	0.44	111	1.44	6.55	102	N.D.	10.1	101
平均 $P_i(\%)$	95.2			99.8			97.6			98.0		
标准偏差 $S_p(\%)$	7.5			10			7.3			14		

附表 2-3-7 BDE-183 准确度试验数据汇总结果 (单位: $\mu\text{g}/\text{kg}$)

实验室编号	浓度 1 (背景土壤)			浓度 1 (湖泊沉积物)			浓度 2 (企业周边土壤)			浓度 3 (排污口河道沉积物)		
	样品测试	加标测试	加标回收率 $P_r(\%)$	样品测试	加标测试	加标回收率 $P_r(\%)$	样品测试	加标测试	加标回收率 $P_r(\%)$	样品测试	加标测试	加标回收率 $P_r(\%)$
1	N.D.	0.49	122	N.D.	0.52	129	1.66	6.38	94.3	0.17	9.44	92.7
2	N.D.	0.34	85.3	N.D.	0.31	76.6	1.44	6.21	95.4	0.14	7.97	78.4
3	N.D.	0.37	91.6	N.D.	0.39	98.5	1.66	6.83	103	0.15	10.8	106
4	N.D.	0.37	92.2	N.D.	0.36	89.9	1.84	6.32	89.6	0.14	10.1	99.4
5	N.D.	0.45	113	N.D.	0.46	116	1.76	8.19	129	0.15	9.61	94.6
6	N.D.	0.46	114	N.D.	0.39	97.2	1.57	7.52	119	0.12	10.0	98.7
平均 $P_r(\%)$	103			101			105			95.0		
标准偏差 $S_p(\%)$	15			19			16			9.3		

附表 2-3-8 BDE-209 准确度试验数据汇总表 (单位: $\mu\text{g}/\text{kg}$)

实验室编号	浓度 1 (背景土壤)			浓度 1 (湖泊沉积物)			浓度 2 (企业周边土壤)			浓度 3 (排污口河道沉积物)		
	样品测试	加标测试	加标回收率 $P_r(\%)$	样品测试	加标测试	加标回收率 $P_r(\%)$	样品测试	加标测试	加标回收率 $P_r(\%)$	样品测试	加标测试	加标回收率 $P_r(\%)$
1	N.D.	6.07	151	2.24	5.96	93.0	44.6	84.8	80.5	72.4	177	105
2	N.D.	3.73	93.4	1.95	5.04	77.3	51.0	110	118	59.2	110	50.4
3	N.D.	4.16	118	1.60	6.71	128	37.4	110	146	65.2	170	105
4	N.D.	4.85	121	2.64	6.52	97.1	57.8	94.7	73.8	73.6	198	125
5	N.D.	2.94	73.5	1.87	4.44	64.2	46.6	81.1	68.9	51.9	122	70.5
6	N.D.	4.83	121	2.21	5.08	71.6	68.9	133	129	56.0	184	128
平均 $P_r(\%)$		113			88.5			103			97.3	
标准偏差 $S_p(\%)$		27			23			33			31	

结论: 六家实验室对加标质量浓度分别为 $0.40 \mu\text{g}/\text{kg}$ 的西藏背景土壤和洞庭湖沉积物统一样品、 $5.00 \mu\text{g}/\text{kg}$ 的企业周边土壤统一样品和 $10.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 的排污口沉积物统一样品进行了测定和统计(注: BDE-209 的质量浓度为另外 7 种 BDE 同类物单体质量浓度的 10 倍)。加标回收率范围为 $69.0\% \sim 129\%$ (BDE-209 为 $64.2\% \sim 151\%$)、 $74.2\% \sim 129\%$ (BDE-209 为 $68.9\% \sim 146\%$)、 $70.0\% \sim 112\%$ (BDE-209 为 $50.4\% \sim 128\%$)。标准偏差范围为 $5.6\% \sim 19\%$ (BDE-209 为 27%)、 $3.3\% \sim 16\%$ (BDE-209 为 33%)、 $4.3\% \sim 16\%$ (BDE-209 为 31%)。

3 方法验证结论

3.1 方法检出限和测定下限

本实验室验证数据表明，取样量为 10.0g，方法检出限范围为 0.05 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (BDE-209 为 1.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$)，测定下限为 0.10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.40 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (BDE-209 为 4.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$)。

六家实验室间验证数据表明，相同条件下的 PBDEs 的方法检出限范围为 0.07 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.15 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，其中 BDE-209 的方法检出限范围 1.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~2.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。PBDEs 的测定下限范围为 0.28 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.60 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，其中 BDE-209 的测定下限为 4.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~11 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。本实验室与实验室间的数据对比见附表 3-1-1。

附表 3-1-1 本实验室与实验室间方法检出限和测定下限对比单位： $\mu\text{g}/\text{kg}$

序号	化合物	本实验室结果		实验室间结果	
		方法检出限	测定下限	方法检出限	测定下限
1	BDE-28	0.07	0.28	0.11	0.44
2	BDE-47	0.05	0.20	0.12	0.48
3	BDE-100	0.05	0.20	0.14	0.56
4	BDE-99	0.07	0.28	0.14	0.56
5	BDE-154	0.08	0.32	0.13	0.52
6	BDE-153	0.06	0.24	0.15	0.60
7	BDE-183	0.10	0.40	0.13	0.52
8	BDE-209	1.1	4.4	2.7	11

3.2 精密度

本实验室内低、中、高浓度精密度验证数据表明：空白、土壤和沉积物低浓度 (0.40 $\mu\text{g}/\text{kg}$) 加标的相对标准偏差在 4.5%~13%之间；空白、土壤中浓度 (5.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$) 加标的相对标准偏差在 5.3%~11%之间；空白、沉积物高浓度 (10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$) 加标的相对标准偏差在 2.9%~13%之间，见附表 3-2-1 (注：BDE-209 的质量浓度为另外 7 种 BDE 同类物单体质量浓度的 10 倍)。

六家实验室对加标质量浓度分别为 0.40 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的西藏背景土壤和洞庭湖沉积物统一样品、5.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的企业周边土壤统一样品和 10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的排污口沉积物统一样品进行了测定和统计 (注：BDE-209 的质量浓度为另外 7 种 BDE 同类物单体质量浓度的 10 倍)。实验室内相对标准偏差分别为 2.9%~34%、5.5%~36%、4.7%~32%；实验室间相对标准偏差分别为 6.2%~26%、3.2%~32%、4.1%~32%；重复性限 (r) 分别为 0.085 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.14 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (BDE-209 为 2.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、1.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~1.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (BDE-209 为 44 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、1.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~3.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (BDE-209 为 65 $\mu\text{g}/\text{kg}$)；再现性限 (R) 分别为 0.11 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.21 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (BDE-209 为 3.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、1.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~2.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (BDE-209 为 60 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、2.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~5.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (BDE-209 为 105 $\mu\text{g}/\text{kg}$)。

最终确定的方法精密度汇总表见附表 3-2-2。

附表 3-2-1 本实验室与实验室间方法精密度对比

浓度水平	本实验室相对标准偏差 (%)		实验室间相对标准偏差 (%)	
低浓度	空白基质加标 (0.40 $\mu\text{g}/\text{kg}$)	4.5~13	土壤实际样品加标 (0.40 $\mu\text{g}/\text{kg}$)	7.2~24
	土壤实际样品加标 (0.40 $\mu\text{g}/\text{kg}$)	5.9~10		
	沉积物实际样品加标 (0.40 $\mu\text{g}/\text{kg}$)	6.6~13	沉积物实际样品加标 (0.40 $\mu\text{g}/\text{kg}$)	6.2~26
中浓度	空白基质加标 (5.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$)	5.3~11	土壤实际样品加标	3.2~32

	μg/kg)		(5.00 μg/kg)	
	土壤实际样品加标 (5.00 μg/kg)	6.2~8.4		
高浓度	空白基质加标样品 (10.0 μg/kg)	7.4~13	沉积物实际样品加 标 (10.0 μg/kg)	4.1~32
	沉积物实际样品加标 (10.0 μg/kg)	2.9~9.2		

附表 3-2-2 精密度汇总表

序号	物质名称	加标浓 度/μg/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/μg/kg	再现性 限 /μg/kg
1	BDE-28	0.40	背景土壤	6.5~12	7.2	0.088	0.11
			湖泊沉积物	3.6~11	6.2	0.087	0.10
		5.00	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	0.40	背景土壤	6.4~13	7.6	0.099	0.11
			湖泊沉积物	7.4~14	6.8	0.094	0.11
		5.00	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	0.40	背景土壤	4.7~11	16	0.086	0.17
			湖泊沉积物	4.7~10	11	0.085	0.13
		5.00	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	0.40	背景土壤	4.6~25	15	0.13	0.19
			湖泊沉积物	6.8~19	9.5	0.13	0.14
		5.00	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	0.40	背景土壤	7.5~19	17	0.10	0.19
			湖泊沉积物	6.1~17	12	0.11	0.15
		5.00	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	0.40	背景土壤	5.1~22	7.9	0.14	0.15
			湖泊沉积物	7.2~20	10	0.14	0.17
		5.00	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	0.40	背景土壤	2.9~17	15	0.10	0.19
			湖泊沉积物	7.4~17	19	0.12	0.24
		5.00	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	4.00	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

3.3 准确度

本实验室内低、中、高浓度准确度验证数据表明：土壤和沉积物低浓度（0.40 μg/kg）加标回收率范围为 83.6%~88.7%和 84.4%~89.6%（BDE-209 为 124%和 137%）；土壤中浓度（5.00μg/kg）加标回收率范围为 94.1%~97.8%；沉积物高浓度（10.0μg/kg）加标回收率范围为 92.5%~103%（注：BDE-209 的质量浓度为另外 7 种 BDE 同类物单体质量浓度的 10 倍）。

六家实验室对加标质量浓度分别为 0.40 μg/kg 的西藏背景土壤和洞庭湖沉积物统一样品、5.00 μg/kg 的企业周边土壤统一样品和 10.0 μg/kg 的排污口沉积物统一样品进行了测定和统计（注：BDE-209 的质量浓度为另外 7 种 BDE 同类物单体质量浓度的 10 倍）。加标回收率范围为 69.0%~129%（BDE-209 为 64.2%~151%）、74.2%~129%（BDE-209 为 68.9%~146%）、70.0%~112%（BDE-209 为 50.4%~128%）。标准偏差范围为 5.6%~19%（BDE-209 为 27%）、3.3%~16%（BDE-209 为 33%）、4.3%~16%（BDE-209 为 31%）。本实验室与实验室间的数据对比见附表 3-3-1，最终确定的方法准确度汇总表见附表 3-3-2。

附表 3-3-1 本实验室与实验室间方法准确度对比

浓度水平	本实验室加标回收率（%）		实验室间加标回收率（%）	
	低浓度	土壤实际样品加标 (0.40 μg/kg)	83.6~88.7 (BDE-209 为 124)	土壤实际样品加标 (0.40 μg/kg)
沉积物实际样品加标 (0.40 μg/kg)		84.4~89.6 (BDE-209 为 137)	沉积物实际样品加标 (0.40 μg/kg)	85.7~101
中浓度	土壤实际样品加标 (5.00 μg/kg)	94.1~97.8	土壤实际样品加标 (5.00 μg/kg)	95.0~105
高浓度	沉积物实际样品加标 (10.0 μg/kg)	92.5~103	沉积物实际样品加标 (10.0 μg/kg)	95.0~106

表 3-3-2 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	0.40	背景土壤	79.4~96.0	86.1±12
			湖泊沉积物	83.6~99.0	90.2±11
		5.00	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	0.40	背景土壤	78.4~95.1	86.6±13
			湖泊沉积物	81.8~100	90.8±12
		5.00	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	0.40	背景土壤	73.0~112	88.7±28
			湖泊沉积物	75.7~100	89.2±19
		5.00	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	0.40	背景土壤	76.7~114	90.5±28
			湖泊沉积物	80.0~99.6	88.9±17
		5.00	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	0.40	背景土壤	69.0~112	86.4±30
			湖泊沉积物	71.6~97.4	85.7±20

		5.00	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	0.40	背景土壤	83.9~106	95.2±15
			湖泊沉积物	85.1~112	99.8±20
		5.00	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	0.40	背景土壤	85.3~122	103±30
			湖泊沉积物	76.6~129	101±38
		5.00	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	4.00	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

3.4 验证结论

(1) 验证过程中没有出现异常值。

(2) 在方法检出限和测定下限方面：取样量为 10.0g 时，方法检出限为 0.11 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.15 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，BDE-209 的方法检出限为 2.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，测定下限为 0.44 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.60 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，BDE-209 的测定下限为 11 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

精密度方面：六家实验室对加标质量浓度分别为 0.40 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的西藏背景土壤和洞庭湖沉积物统一样品、5.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的企业周边土壤统一样品和 10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的排污口沉积物统一样品进行了测定和统计（注：BDE-209 的质量浓度为另外 7 种 BDE 同类物单体质量浓度的 10 倍）。实验室内相对标准偏差分别为 2.9%~34%、5.5%~36%、4.7%~32%；实验室间相对标准偏差分别为 6.2%~26%、3.2%~32%、4.1%~32%；重复性限(r)分别为 0.085 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.14 $\mu\text{g}/\text{kg}$ （BDE-209 为 2.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）、1.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~1.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ （BDE-209 为 44 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）、1.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~3.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ （BDE-209 为 65 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）；再现性限(R)分别为 0.11 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.21 $\mu\text{g}/\text{kg}$ （BDE-209 为 3.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）、1.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~2.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ （BDE-209 为 60 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）、2.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~5.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ （BDE-209 为 105 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）。

准确度方面：六家实验室对加标质量浓度分别为 0.40 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的西藏背景土壤和洞庭湖沉积物统一样品、5.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的企业周边土壤统一样品和 10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的排污口沉积物统一样品进行了测定和统计（注：BDE-209 的质量浓度为另外 7 种 BDE 同类物单体质量浓度的 10 倍）。加标回收率范围为 69.0%~129%（BDE-209 为 64.2%~151%）、74.2%~129%（BDE-209 为 68.9%~146%）、70.0%~112%（BDE-209 为 50.4%~128%）。标准偏差范围为 5.6%~19%（BDE-209 为 27%）、3.3%~16%（BDE-209 为 33%）、4.3%~16%（BDE-209 为 31%）。

(3) 方法各项特性指标达到预期要求。