

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

《水质 多溴二苯醚的测定 气相色谱-质谱法》标准编制组

二〇一七年四月

项目名称：水质 多溴二苯醚的测定 气相色谱-质谱法

项目统一编号：2015-29

承担单位：国家环境分析测试中心、环境保护对外合作中心

编制组主要成员：张利飞、史双昕、杨文龙、薛令楠、董亮、周丽、  
黄业茹、任永、高新华

标准所技术管理负责人：张虞、雷晶

监测司项目负责人：曹勤、张朔

# 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.....	6
3 国内外相关分析方法研究.....	7
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	7
3.2 国内相关分析方法研究.....	20
4 标准制修订的基本原则和技术路线.....	22
4.1 标准制修订的基本原则.....	22
4.2 标准制修订的技术路线.....	22
5 方法研究报告.....	22
5.1 方法研究的目标.....	22
5.2 方法原理.....	23
5.3 试剂和材料.....	23
5.4 仪器和设备.....	24
5.5 样品.....	25
5.6 分析步骤.....	29
5.7 结果计算与表示.....	37
5.8 方法特性参数.....	38
5.9 质量保证和质量控制.....	42
5.10 注意事项.....	43
6 方法验证.....	43
6.1 方法验证方案.....	43
6.2 方法验证过程.....	44
7 与开题报告的差异说明.....	45
8 标准实施建议.....	45
9 参考文献.....	45
附 方法验证报告.....	48

# 《水质 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《水质 多溴联苯醚的测定 气相色谱-质谱法》标准制修订项目,项目统一编号:2015-29。国家环境分析测试中心和环境保护部环境保护对外合作中心联合承担了该标准的制定工作。

### 1.2 工作过程

#### 1.2.1 任务下达后标准编制组所展开的相关调查、研究工作

国家环境分析测试中心和环境保护部环境保护对外合作中心接到此任务后,于2015年1月成立了标准编制组,召开了标准制修订工作启动会。随后标准编制组开始查阅国内外相关文献资料,查阅的相关文献主要集中在多溴联苯醚的基本理化性质、环境危害、国内外相关分析方法和限值标准等方面,重点调研了气相色谱-质谱法测定多溴联苯醚的应用情况。同时对方法的适用范围和检出限等情况进行分析,为本标准的制修订工作积累了经验。

#### 1.2.2 标准开题论证会情况

2015年9月28日,受环境保护部科技标准司委托,环境标准研究所组织召开了本标准的开题论证会,论证委员会听取了标准主编单位所作的标准开题论证报告和标准草案内容介绍,经质询、讨论,形成以下论证意见:一、标准主编单位提供的材料齐全,内容较为翔实完整;二、标准主编单位对国内外相关标准及文献进行了充分调研;三、本标准主要内容及编制标准的技术路线基本可行。论证委员会通过该标准的开题论证,提出以下具体修改意见和建议。1、目标化合物明确为BDE-28、47、100、99、154、153、183、209;2、水体样品体积确定为1L,采用液液萃取,质谱电离源采用EI源,以内标法定量;3、低浓度选择典型的地表水,中浓度选择生活污水,高浓度选择工业废水进行方法验证;4、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

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样品分析仪器条件等,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11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),《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)和2017年2月实施的《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),的相关要求,项目编制组编写完成《水质 多溴联苯醚的测定 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和环境监测司。

#### 1.2.5 征求意见材料初审

2016年12月,编制组收到环境标准研究所对《水质 多溴联苯醚的测定 气相色谱-质谱法》标准征求意见稿和编制说明的审查意见。编制组按照审查意见对征求意见稿和编制说明进行了修改完善,并将修改后的材料和《关于召开〈水质 多溴联苯醚的测定 气相色谱-质谱法〉征求意见稿技术审查会的申请》一并上报环境标准研究所和环境监测司。

#### 1.2.6 征求意见稿技术审查会

2017年1月，环境保护部环境监测司在北京主持召开《水质 多溴联苯醚的测定 气相色谱-质谱法》征求意见稿技术审查会。会议邀请7名专家组成专家组对标准征求意见稿材料进行审查，专家组一致通过对本标准征求意见稿的技术审查，并建议将“多溴联苯醚”修改为“多溴二苯醚”，完善相关内容后公开征求意见。2017年3月，编制组将修改完善后的《水质 多溴二苯醚的测定 气相色谱-质谱法》征求意见稿及编制说明上报环境标准研究所和环境监测司。

## 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）是一类重要的溴代阻燃剂，化学通式为  $C_{12}H_{(0-9)}Br_{(1-10)}O$ ，依溴原子数量不同分为十个同系组，共有209种单体化合物，遵循同多氯联苯一样的IUPAC编号命名，其中2位单取代的同系物命名为BDE-1，而取代位全被溴原子取代的同系物命名为BDE-209。根据溴原子取代个数的不同，209种PBDEs同系物分为10个同系组。表2-1是PBDEs的一般描述，其理化性质见表2-2。

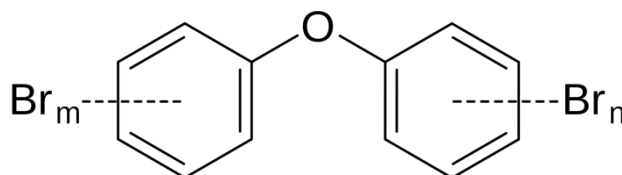


图2-1 PBDEs化学结构

表2-1 多溴二苯醚

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( $\text{atm m}^3/\text{mol}$ )	Log $K_{ow}$
2	BDE-15	$1.30 \times 10^{-4}$	130	$2.07 \times 10^{-4}$	—
3	BDE-17	—	—	—	5.74
	BDE-28	$1.64 \times 10^{-5}$	70	$5.03 \times 10^{-5}$	5.94
4	BDE-47	$1.40 \times 10^{-6}$	15	$1.48 \times 10^{-5}$	6.81

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 <sup>3</sup> /mol)	Log K <sub>ow</sub>
	BDE-66	9.15×10 <sup>-7</sup>	18	4.93×10 <sup>-6</sup>	—
	BDE-77	5.09×10 <sup>-7</sup>	6	1.18×10 <sup>-5</sup>	—
5	BDE-85	7.40×10 <sup>-8</sup>	6	1.08×10 <sup>-6</sup>	—
	BDE-99	1.32×10 <sup>-7</sup>	9	2.27×10 <sup>-6</sup>	7.32
	BDE-100	2.15×10 <sup>-7</sup>	40	6.81×10 <sup>-7</sup>	7.24
6	BDE-138	1.19×10 <sup>-8</sup>	—	—	—
	BDE-153	1.57×10 <sup>-8</sup>	1	6.61×10 <sup>-7</sup>	7.90
	BDE-154	2.85×10 <sup>-8</sup>	1	2.37×10 <sup>-6</sup>	7.82
7	BDE-183	3.51×10 <sup>-9</sup>	2	7.30×10 <sup>-8</sup>	8.27
	BDE-190	2.12×10 <sup>-9</sup>	—	—	—
10	BDE-209	—	<0.1	—	10

PBDEs 具有蒸汽压低、热稳定性高的特点，在环境中难以降解。实验表明 PBDEs 的蒸汽压比多氯联苯的蒸汽压低，并且随取代溴原子个数的增加其蒸汽压降低，表现出较强的亲脂疏水性，并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。工业商品化 PBDEs 有三种溴化程度的混合物，其溴代同系物含量如表 2-3 所示。

表2-3 工业PBDEs产品

商品名	同系物百分比 (%)						
	四溴 联苯醚	五溴 联苯醚	六溴 联苯醚	七溴二 苯醚	八溴 联苯醚	九溴 联苯醚	十溴 联苯醚
五溴代 联苯醚	24-38 (BDE-47)	50-60 (BDE-99)	4-8	—	—	—	—
八溴代 联苯醚	—	—	10-12 (BDE-153)	44	31-35 (BDE-183)	10-11	<1
十溴代 联苯醚	—	—	—	—	—	<3	97-98 (BDE-209)

全球产量较多的种类有欧洲 Bromkal 70-5DE 和美国 DE-71(五溴二苯醚)、欧洲 Bromkal 79-8DE 和美国 DE-79(八溴二苯醚)及欧洲 Bromkal 82-0DE 和美国 Saytex 102E(十溴二苯醚)。2006年, La Guardia 报道了这三种商品 PBDEs 中各同类物组成<sup>[1]</sup>见表 2-4。

表2-4 欧洲和美国PBDEs产品中各单体的百分比组成(单位: %)

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	—	—

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-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二苯醚和五溴二苯醚，而四溴二苯醚和五溴二苯醚系指 2,2',4,4'-四溴二苯醚（BDE-47，化学文摘编号 40088-47-9）和 2,2',4,4',5-五溴二苯醚（BDE-99，化学文摘号为 32534-81-9）及其他商用五溴二苯醚中所含的四溴/五溴二苯醚。包括四溴二苯醚、五溴二苯醚、六溴二苯醚和七溴二苯醚等的多溴二苯醚同类物可以阻止或扑灭有机材料的燃烧，因此被用作添加型阻燃剂。

新增列的商用八溴二苯醚的主要成分为六溴二苯醚和七溴二苯醚。六溴二苯醚和七溴二苯醚系指 2,2',4,4',5,5'-六溴二苯醚（BDE-153，化学文摘号 68631-49-2）、2,2',4,4',5,6'-六溴二苯醚（BDE-154，化学文摘号 207122-15-4）、2,2',3,3',4,5',6'-七溴二苯醚（BDE-175，化学文摘号 446255-22-7）、2,2',3,4,4',5',6-七溴二苯醚（BDE-183，化学文摘号 207122-16-5）以及商用八溴二苯醚中存在的其他六溴二苯醚和七溴二苯醚。商用八溴二苯醚混合物唯一的降解途径是通过脱溴生成其他溴代联苯醚。目前还没有相关六溴二苯醚和七溴二苯醚的替代品的生产和使用信息，但是据报道许多在用物品中依旧含有这些化学物质。多溴二苯醚可以发生脱溴反应，即芳香环上的溴被氢原子取代。高溴带多溴二苯醚同类物可以转换为毒性可能更强的低溴代同类物，高溴代同类物因此可能是四溴二苯醚、五溴二苯醚、六溴二苯醚或七溴二苯醚的前驱体。

### 2.1.2 多溴二苯醚的污染水平

多溴二苯醚具有优异的阻燃性能，已被广泛应用于各种工业产品和日用产品中，如油漆、纺织品、电路板、特别是电器电子产品的塑料高聚物中。由于 PBDEs 为添加型阻燃剂，并不与塑料或者其他产品形成化学键，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。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。PBDEs 是全球环境中普遍存在的一类持久性有机污染物（Persistent Organic Pollutants, POPs），而且具有类似二恶英类的毒性和生物累积性，能够通过大气进行长距离传输。2009 年 5 月，《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》第四次缔约方大会同意将 PBDEs 等 9 种严重危害人类健康与自然环境的新 POPs 增列入公约。

目前使用的含多溴二苯醚商品有五溴（以四、五溴代联苯醚为主）、八溴（以六、七、八溴代联苯醚为主）、十溴（以十溴二苯醚为主）等。由于具有低挥发性、低水溶性而极易吸附于泥土和颗粒物上，大部分高溴代联苯醚主要沉积在距污染源较近的河流底泥和附着于空气中的悬浮颗粒中，一些职业暴露人群体内也有高溴代联苯醚检出，而在海洋生物体中则很少有高溴代联苯醚的存在。低溴代化合物具有相对较高的挥发性、水溶性和生物富集性，所以在底泥、水生生物、水体和空气，乃至人体中都有低溴代联苯醚的存在。研究表明，不同流域沉积物中 PBDEs 的污染水平和状况也不一样，这主要与当地商品溴代联苯醚使用的类型和周围具体环境有关。青岛近海岸沉积物中总 PBDEs 含量范围在 0.12-5.51 ng·g<sup>-1</sup> 干重之间<sup>[2]</sup>，主要以六溴代及以下的联苯醚为主，这与天津大沽排污河河口沉积物中 PBDEs 的

分布特征<sup>[3]</sup>相似，而 Wang 等人<sup>[4]</sup>的研究结果表明，渤海地区沉积物中 PBDEs 以 BDE-209 为主。总之，近年环渤海区域沉积物中的 PBDEs 含量呈上升趋势。Chen 等<sup>[5]</sup>的研究发现，长三角沉积物中 PBDEs，特别是低溴代联苯醚在世界范围内处于较低水平，比珠三角沉积物中 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、潮流强烈的相互作用(如稀释、冲刷等)使得河口内外物质交换频繁，不利于污染物在当地的沉积。作者同时指出，沉积物中极低的总有机碳含量也不利于 PBDEs 在当地沉积物中的吸附。长三角沉积物中的 PBDEs 以低溴代的 BDE-28、BDE-47、BDE-99 和 BDE-100 占较高比重，这可能是由于 PBDEs 在迁移过程中产生分馏作用的结果，沉积物粒径和总有机碳含量可能是这一作用的主要控制因素。罗孝俊等<sup>[6]</sup>对珠江入海口的研究表明，珠江口水体中 PBDEs 的浓度为 108-5788 ng·L<sup>-1</sup>，BDE-209 的浓度高达 76-5693 ng·L<sup>-1</sup>。PBDEs 在水体中的分布随采样季节显示出明显的差异，其中溶解有机碳和悬浮颗粒物的含量可能是水体中 PBDEs 含量的主要控制因素。Chen<sup>[7]</sup>发现珠三角地区北江沉积物中的 PBDEs 以 BDE-209、BDE-47 和 BDE-99 为主，主要源于商品十溴和五溴的使用，工业区沉积物中 PBDEs 也有类似报道。据估计，珠三角地区每年由河流带入海洋中的 BDE-209 的量高达 940 kg。清远地区水体中 PBDEs 的浓度为 23.8-25.0 ng·L<sup>-1</sup>，香港地区水体中 PBDEs 的浓度为 nd-228.2 ng·L<sup>-1</sup><sup>[8]</sup>。

一般而言，河流沉积物中的 PBDEs 以 BDE-28、BDE-47、BDE-99、BDE-100、BDE-153、BDE-183 和 BDE-209 为主<sup>[9]</sup>。然而，典型的电子垃圾拆解地河流沉积物中 PBDEs 的污染特征与采样点周边的状况密切相关，Leung 等<sup>[10]</sup>对广东贵屿一个岸边焚烧点的沉积物检测发现，总 PBDEs 的含量高达 63300 ng·g<sup>-1</sup> 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、九等高溴代的联苯醚为主。一些 PBDEs 生产厂也逐渐受到重视，Xu<sup>[11]</sup>对江苏金湖农抗河的研究表明，虽然当地生产 PBDEs 的工厂未对该地区的水体及沉积物造成严重污染，但工厂商品八溴二苯醚的生产已经导致环境介质中较高浓度的 BDE-183。

### 2.1.3 多溴二苯醚的危害

人体主要是经过饮食和灰尘暴露于 PBDEs 的，且体内 PBDEs 水平呈现逐年上升的趋势。动物研究表明，婴儿和儿童的 PBDEs 暴露和身体负荷最大，而有证据显示 PBDEs 具有神经和内分泌毒性，对这类人群具有极大的危害。由于 PBDEs 和 PCBs 结构类似，均为非共面结构，故被怀疑具有相似的毒性效应而受到广泛的关注。万斌和郭良宏<sup>[12]</sup>综述了多溴二苯醚的环境毒理学研究进展，目前大量的体外、体内研究结果表明，PBDEs 和 PCBs 作用的靶器官主要是脂肪组织、甲状腺、生殖发育及中枢神经系统，两者均具有多种毒性，如神经毒性、生殖毒性、免疫毒性、肝毒性。作为一种内分泌干扰物，它们具有类雌激素活性，可引起甲状腺的增生，导致甲状腺素代谢的改变。相对 PCBs 来说，PBDEs 的急性毒性较小，经口 LD 50 值大于 5 g·kg<sup>-1</sup>，但长期暴露能影响诸如肝脏、肾脏、甲状腺等重要的器官。近年来，人们越来越关注 PBDEs 的环境和健康影响，大量有关 PBDEs 毒性效应的研究也陆续出现。实验证明，不同的 PBDEs 同系物具有类似的毒理学作用，但是毒性差别很大，工业产品中五溴二苯醚的毒性最大，而 BDE-209 明显比其他的同系物毒性要小。例如，BDE-209 的大鼠无明显作用水平 (NOEL) 一般在 g·kg<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup> 级别，而五溴二苯醚的 NOEL 要小于 10 mg·kg<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup>。毒代动力学研究发现，PBDEs 的吸收、代谢和排出均与同系物、生物物种和性别有关。例如，低溴代同系物可代谢成单羟基或双羟基代谢物，并与血清结合蓄积，而高溴代 (如 BDE-209) 只能代谢成低溴代的同系物。雄性小鼠的 PBDEs 排除效率要高于雌性小鼠，成年动物要高于幼年动物。尤其考虑到 PBDEs 的人类暴露途径主要为经口和室内灰尘污染，因此提示，儿童的 PBDEs 暴露量以及产生的危害可能更大。对八溴二苯醚的大鼠毒



性实验时发现，PBDEs 对于生殖系统的毒性不仅影响到母体自身，而且对后代的影响更为严重。动物研究显示，PBDEs 具有一定的致癌、致畸毒性。BDE-209 暴露会导致肝脏和甲状腺肿瘤病变。研究还观察到 PBDEs 对胚胎的不良作用，但是所需的剂量足以对母体造成明显的毒性作用，因此认为，PBDEs 可能不具有直接的胚胎毒性。尽管 PBDEs 与 PCBs 在结构上非常类似，并能与芳香烃受体 (AhR) 结合，却不能激活 AhR 与 ARNT 形成的蛋白复合体。但是已有研究表明，PBDEs 能在体内诱导混合功能单氧化酶活性。例如，BDE-71 能诱导 CYP1A1 和 CYP2B 的活性，BDE-47、BDE-99 和 BDE-153 也能诱导 CYP2B 和 CYP3A 的表达。这种作用可能是通过结合孕烷 X 受体 (PXR)，进而激活下游信号通路造成的。研究表明，PBDEs 还能提高第二相 (Phase II) 代谢酶的活性，例如 UDPGT。PBDEs 对 CYP 的抑制作用也有报道，如：PBDEs 的羟基代谢产物能抑制人类胎盘微粒体中 CYP19 的活性。

## 2.2 相关环保标准和环保工作的需要

### 2.2.1 质量、排放及控制标准对多溴二苯醚的监测要求

《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002) 和其他排放或控制标准中均没有对多溴二苯醚的限值要求。2008 年，欧盟水环境质量标准 (Official Journal of the European Union L348/84) [13,14] 中规定内陆地表水 (Inland surface waters, 包括河流、湖泊及相关的人工水系或重大改良后的水系) 和其他地表水 (Other surface waters) 中多溴二苯醚 (BDE-28、47、99、100、153 和 154 的总和) 的年平均浓度限值分别为 0.5 和 0.2 ng/L。我国多溴二苯醚污染源主要集中在十溴二苯醚生产企业，鉴于多溴二苯醚的性质和我国的主要生产历史，我国水体中多溴二苯醚以 BDE-209 最有可能检出，从文献报道的我国水体中多溴二苯醚的污染水平可以得到佐证。

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

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

美国和欧盟等发达国家和地区纷纷采取对策，分别制定了 Toxic Substances Control Act (TSCA) 和 Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals (REACH) 等法案对大量生产和使用的潜在 POPs 进行监控和管理。其中，欧盟《关于限制在电子电器设备中使用某些有害成分的指令》(Restriction of Hazardous Substances Directive, 2011/65/EU) 于 2013 年 1 月生效，针对电机电子产品中的多溴二苯醚采取了比 2002/95/EC 更加严格的限制。

### 2.2.2 环境保护重点工作涉及的多溴二苯醚监测要求

我国是《公约》的缔约国，目前《公约》管控的 POPs 由首批的 12 种增加至 26 种，未来仍将不断评估和新增列新 POPs，POPs 禁限工作涉及行业越来越广，履约任务日趋繁重。中国作为最大的发展中国家和化学品生产、使用大国，生产、使用化学品数万种，在健全化学品管理方面面临更大的挑战。我国在《国家中长期科学和技术发展规划纲要 (2006-2020 年)》中把持久性有机污染物控制已被列入国家长期科技发展计划的优先研究内容。2014 年 3 月

26日,环境保护部在北京组织召开中国履行斯德哥尔摩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。公告提出在下阶段公约履约和 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。2015年,中共中央、国务院发布《关于加快推进生态文明建设的意见》,要求建立健全化学品、持久性有机污染物等环境风险防范工作机制。《国民经济和社会发展第十三个五年规划纲要》明确提出“加强有毒有害化学物质环境和健康风险评估能力建设”。可以看出,大气、水、土壤环境中 PBDEs 的污染治理已经被纳入中国履行斯德哥尔摩公约的国家实施计划中。

《公约》对我国生效意味着自2014年3月26日起,禁止生产、流通、使用和进出口四溴二苯醚和五溴二苯醚、六溴二苯醚和七溴二苯醚,今后每年我国需向联合国环境规划署提交履行该《公约》工作进展,开展上述物质在我国环境介质中的污染水平调查等工作,并提交《国家实施计划》。

分析方法的测定下限一般要低于建议值的30%<sup>[15]</sup>,如果取水样1L进行萃取,一般实验室的测定下限不能达到上述要求,况且水体中的悬浮颗粒物会对溶解态的 PBDEs 的结果产生较大影响,因此,水中的颗粒态和溶解态的 PBDEs 必须同时考虑,开发这样的分析方法变得非常必要。

总体而言,由于水质中的 PBDEs 浓度为痕量或超痕量、监测技术难点多,而目前我国现行的针对水质的 PBDEs 监测技术和监测管理技术非常缺乏,极大地制约了我国开展区域性和系统性环境 PBDEs 监测工作,不能满足国家对水质中 PBDEs 污染控制管理和履约监测的需求。本项目建立的我国 PBDEs 环境监测技术规范 and 监测质量管理体系将进一步完善我国环境监测技术和分析方法体系,实现 PBDEs 监测技术标准化,提高我国环境监测技术和监测质量管理水平。开展对水质中 PBDEs 的测定,将为我国 PBDEs 环境监测技术规范 and 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、保障人民健康,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分析方法研究

有关水体中多溴二苯醚的分析方法见表3-1,主要是国际标准化组织 ISO 22032:2006 方法<sup>[16]</sup>、美国环保署 US EPA Method 527<sup>[17]</sup>和 1614 方法<sup>[18]</sup>,下面分别进行介绍和评述。

表 3-1 主要国家、地区及国际组织水体中多溴二苯醚的分析方法概要

PBDEs 标准方法	方法概要
ISO 22032: 2006	采用质谱法测定 BDE-47、BDE-99、BDE-100、BDE-154、BDE-153、BDE-183 和 BDE-209 共 7 种物质,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 时,四至八溴的测定范围为 0.05-25 μg/kg, BDE-209 的测定范围为 0.3-100 μg/kg; 当使用 GC-NCI-MS 时,测定范围为 EI 的十分之一,但存在干扰。其他 PBDEs 若通过验证也适用本标准。
EPA Method 527	将体积为 1 L 的饮用水样,用固相萃取盘 (材质为离子交换树脂聚苯乙烯-苯二乙烯 polystyrene-divinylbenzene, SDVB) 富集包括 BDE-47、BDE-99、BDE-100 和 BDE-153 在内的共 26 种物质,用少量乙酸乙酯和二氯甲烷洗脱,过无水硫酸钠干燥后,用氮吹浓缩至 1 ml,添加内标后

	GC-MS 测定。
EPA Method 1614	采用同位素稀释和内标/高分辨气相色谱-高分辨质谱法测定液相、固相、生物组织和多介质基质中的 PBDEs，包括 BDE-28、BDE-47、BDE-99、BDE-100、BDE-154、BDE-153、BDE-183 和 BDE-209 共 8 种物质（“BDEs of primary interest”）。取 1 L 水样，添加同位素替代物后，经固相盘萃取、液液萃取或连续液液萃取，萃取液添加同位素净化标后浓缩净化，最终浓缩至 20 $\mu$ l，添加进样内标，以气相色谱分离，高分辨质谱测定，其他 PBDEs 同类物、溴代阻燃剂或溴代有机物也适用本标准。

### 3.1.1 美国环保署 US EPA Method 527 方法

2005 年 4 月美国国家环保局 (United States, Environmental Protection Agency) 颁布了《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》(EPA Method 527, 共 43 页)。

Method 527 方法将体积为 1 L 的饮用水样，用固相萃取盘（材质为离子交换树脂聚苯乙烯-苯二乙烯 polystyrenedivinylbenzene, SDVB）富集包括 BDE-47、BDE-99、BDE-100 和 BDE-153 在内的共 26 种物质，用少量乙酸乙酯和二氯甲烷洗脱，过无水硫酸钠干燥后，用氮吹浓缩至 1 ml，添加内标后 GC-MS 测定。

表 3-2 Method 527 中的 PBDEs 同类物检出限

多溴二苯醚	定量离子	空白加标 ( $\mu$ g/L)	检出限 ( $\mu$ g/L)	最低报告限( $\mu$ g/L)	信噪比 ( $\mu$ g/L)
BDE-47	326	0.10	0.028	0.18	6
BDE-99	403.8	0.20	0.097	0.39	6
BDE-100	403.8	0.35	0.051	0.29	6
BDE-153	643.5	0.20	0.140	0.40	11

该方法所用的内标物质共 3 个，分别为：氘代苧 (d10)、氘代菲 (d10) 和氘代蒎 (d12)；该方法所用的替代物共 3 个，分别为：1,3-二甲基-2-硝基苯、磷酸三苯酯和氘代苧 (d12)。校准曲线用乙酸乙酯配制，配制时需确保各浓度水平标液中的乙酸乙酯含量>80%，具体的组成和浓度见表 3-3。

表 3-3 Method 527 中标准曲线组成和浓度 (单位:  $\mu$ g/ml)

化合物	1	2	3	4	5	6
含 BDE-47、BDE-99、BDE-100 和 BDE-153 在内的 26 种物质	0.25	0.50	1.00	2.00	5.00	10.00
替代物	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
内标	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00

样品萃取使用的固相萃取盘规格：直径 47 mm，厚度 0.5 mm，吸附相聚苯乙烯-苯二乙烯 polystyrenedivinylbenzene, SDVB, 瓦里安货号 1214-5010。先用 5 ml 乙酸乙酯:二氯甲烷 (1:1) 溶液净化固相萃取盘，抽去一半后浸泡 1 min，再抽干（此后的步骤需保证固相萃取盘不能被抽干，否则将影响回收率）；依次用 10 ml 甲醇（浸泡 1 min）和 10 ml 水预淋固相萃取盘；将 1 L 水样通过固相萃取盘后，抽真空 10 min；依次用 5 ml 乙酸乙酯和 5 ml 二氯甲烷冲洗样品瓶后转移至盘上浸泡 1 min 后洗脱，再用 5 ml 乙酸乙酯:二氯甲烷 (1:1) 溶液洗脱，收集洗脱液，过无水硫酸钠干燥，并浓缩。

浓缩时，氮吹水浴温度为 40℃。分析时，所用色谱柱为 30 m×0.25 mm×0.25 μm (HP-5 MS)。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 0 min），以 20℃/min 升至 200℃（保持 2 min），再以 4℃/min 升至 300℃（保持 0.75 min）。溶剂切除时间为 4.4 min。衬管和石英棉应使用脱活材质，否则 PBDEs 的响应将降低。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。方法的准确度和精密度见表 3-4。

表 3-4 Method 527 中的 PBDEs 同类物的准确度和精密度

n=5		BDE-47	BDE-99	BDE-100	BDE-153
空白加标 1.0 μg/L	平均回收率(%)	93.0	98.4	93.4	96.4
	RSD(%)	5.0	8.6	8.1	10
空白加标 5.0 μg/L	平均回收率(%)	81.3	86.8	83.6	85.4
	RSD(%)	4.1	5.4	3.9	9.3
地表水加标 1.0 μg/L	平均回收率(%)	92.6	108	95.8	108
	RSD(%)	6.3	4.6	5.1	6.7
地表水加标 5.0 μg/L	平均回收率(%)	88.8	93.4	91.0	91.3
	RSD(%)	2.9	2.7	1.8	5.3
地下水加标 1.0 μg/L	平均回收率(%)	86.6	86.8	86.4	99.8
	RSD(%)	6.8	8.9	5.8	9.8
地下水加标 5.0 μg/L	平均回收率(%)	78.0	82.7	79.8	82.7
	RSD(%)	5.6	4.2	3.8	4.6

消除干扰方面的要求为：玻璃器皿依次用洗涤剂、自来水和试剂水清洗，带刻度的器皿用前用丙酮或甲醇冲洗，不带刻度的器皿可在马弗炉中 400℃烘 2 小时，带刻度的器皿的烘烤温度不能超过 120℃。质控方面的要求见表 3-5。

表 3-5 Method 527 中的质控指标

序号	项目	质控指标
1	校准曲线	各点的计算结果应在±30%，即 70-130%，其中，最低浓度点的范围应在±50%，即 50-150%
2	内标峰面积	应为校准曲线的内标平均峰面积的±50%，同时应为最近连续校准的内标峰面积的±30%
3	替代物	回收率应在 70-130%之间
4	基质加标、平行样加标	中高浓度加标回收率应>70%，≤2 倍最低报告限时加标回收率应>50%
5	样品	保存期为 14 天
6	萃取液	保存期为 28 天

Method 527 针对的目标物质除 4 种 PBDEs 外，还有其他许多农药，方法所用的固相萃取盘对水体中 PBDEs 富集的针对性不强，此外，方法的色谱柱膜厚为 0.25 μm，质谱检测方法为全扫描模式，标准曲线浓度偏高，且该方法颁布时间为较早。鉴于以上原因，本标准制定过程中重点参考了该标准的样品保存和质控指标。

### 3.1.2 国际标准化组织 ISO 22032:2006 方法

ISO 22032:2006 方法采用质谱法测定 BDE-47、BDE-99、BDE-100、BDE-154、BDE-153、BDE-183 和 BDE-209 共 7 种物质，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 时，四至八溴的测定范围为 0.05-25 µg/kg，BDE-209 的测定范围为 0.3-100 µg/kg；当使用 GC-NCI-MS 时，测定范围为 EI 的十分之一，但存在干扰。其他 PBDEs 若通过验证也适用本标准。

消除干扰的要求为：使用 NCI 测定低溴代 PBDEs 通常选择检测的离子为 m/z 79 和 81，六溴联苯 BB-153 和四溴双酚 A 在非极性色谱柱（如 DB-5 或类似色谱柱）上会与 BDE-154 和 BDE-153 共流出。此外，溴代二吡咯和溴代酚氧苯甲醚等天然物质也是潜在干扰物；标物保存方面：为防止 PBDEs 降解，相关标准物质应在 -18℃ 避光保存；实验试剂要求甲苯、丙酮、正己烷、壬烷或二氯甲烷等均应使用农残级试剂；定量用内标要求 GC-EI-MS 使用碳十三代的 BDE-47、BDE-99、BDE-153、BDE-183 和 BDE-209，而 GC-NCI-MS 使用 BDE-77、BDE-181（或 BDE-140）和碳十三代的 BDE-209，进样标溶于甲苯可选二溴八氟联苯（DBOFB, C<sub>12</sub>Br<sub>2</sub>F<sub>8</sub>）；空白要求使用的石英砂应在 400℃ 烘烤至少 8 小时，所有玻璃器皿使用丙酮冲洗，若需要则在 400℃ 下烘烤，使用前进行校正；色谱柱方面：内径 < 0.25mm，长度 15-30 m，膜厚推荐为 0.1 µm；萃取剂要求丙酮与正己烷或二氯甲烷的混合溶剂。提取 BDE-209 时，需使用甲苯（浓缩时也要用甲苯作为保护剂）；净化方面：要求所有内标的回收率要大于 60%，多数情况下，附录 A.1 和 A.2 配合使用净化效果较好；测定要求附录 B，BDE-209 在温度大于 300℃ 时会热降解，需随时注意其峰高变化；定性要求保留时间偏差小于 1% 且漂移不超 12 秒，定量离子与定性离子比率与溴同位素理论比差异在 10% 以内，BDE-209 定量离子和定性离子分别为 486.7 和 484.7（由于 <sup>13</sup>C-BDE-209 碎片离子有 488.7，所以 BDE-209 的定量离子不能选择 488.7），表 3-6 中，碳十三标记 BDE-209 定量离子和定性离子分别为 494.7 和 496.7；标准曲线要求 7 个浓度点分别为 5 ng/ml、12.5 ng/ml、25 ng/ml、50 ng/ml、100 ng/ml、150 ng/ml 和 250 ng/ml，内标浓度 NCI 为 100 ng/ml，EI 为 200 ng/ml，BDE-209 的浓度高 4-5 倍，见表 3-7；定量结果要求保留两位有效数字。

表 3-6 ISO 22032:2006 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)
内标				
BDE-77	79	81	—	—
BDE-181	79	81	—	—
<sup>13</sup> C-BDE-209	494.7	496.7	811.3(100)	971.1(25), 809.3(81)
<sup>13</sup> C-BDE-47	—	—	339.9	495.7(69.5), 497.7(100)
<sup>13</sup> C-BDE-99	—	—	417.7	575.6(100), 577.6(98)
<sup>13</sup> C-BDE-153	—	—	497.7	653.5(100), 655.5(73.4)

表 3-7 ISO 22032:2006 中标准曲线组成和浓度 (单位: ng/ml)

化合物	1	2	3	4	5	6	7
BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153, BDE-154, BDE-183	5	12.5	25	50	100	150	250
BDE-209	25	50	100	200	500	700	1000
NCI 内标							
BDE-77, BDE-181	100	100	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C-BDE-209	500	500	500	500	500	500	500
EI 内标							
<sup>13</sup> C-BDE-47, <sup>13</sup> C-BDE-99, <sup>13</sup> C-BDE-153	200	200	200	200	200	200	200
<sup>13</sup> C-BDE-183	400	400	400	400	400	400	400
<sup>13</sup> C-BDE-209	500	500	500	500	500	500	500

附录 A 样品的净化, 附录 A.1 多层柱色谱 I (内径 22 mm×长 190 mm, 多层复合硅胶柱), 硅胶规格为 63-200 μm, 使用前在 250℃烘烤 12 小时。硝酸银硅胶的制备: 取 5 克硝酸银溶于 20 ml 水中, 将上述溶液滴入 45 克硅胶中后混合 8 小时, 在 120℃下烘烤 8 小时, 保存于棕色瓶中备用, 保存期为 1 个月; 酸性硅胶的制备: 取 44 克硫酸 (纯度 95%-97%) 滴入 56 克硅胶中后混合 8 小时, 保存于棕色瓶中备用, 保存期为 1 个月; 碱性硅胶的制备: 取 17 克氢氧化钠溶液 (1 mol/L) 滴入 33 克硅胶中后混合 8 小时, 保存于棕色瓶中备用, 保存期为 1 个月; 无水硫酸钠使用前在 550℃烘烤 12 小时; 水为 ISO 3696 一级水; 多层复合硅胶柱的装填顺序由下至上依次为: 玻璃棉、2 克硅胶、5 克碱性硅胶 (用于去除酸性化合物)、2 克硅胶、10 克酸性硅胶 (用于去除碱性和芳香族化合物)、2 克硅胶、5 克硝酸银硅胶 (用于去除单质硫和含硫分子)、10 克无水硫酸钠 (用于除水)。用 50 ml 二氯甲烷和 50 ml 环己烷对多层柱色谱预淋洗, 将浓缩至 2 ml 的提取液转移至柱色谱上 (装提取液的烧瓶用 2 ml 正己烷洗两次转移柱色谱上), 用 50 ml 环己烷和 50 ml 环己烷:二氯甲烷 (体积比 80:20) 依次洗脱, 在洗脱液中加入 100 μl 进样内标后浓缩近干。

附录 A.2 多层柱色谱 II (内径 22 mm×长 190 mm, 氧化铝柱), 碱性氧化铝 90: activity Basic Super I, 粒径 0.063-2 mm, 需保持最大活性, 避免贮存时间过长或接触湿气。氧化铝柱的装填顺序由下至上依次为: 玻璃棉、1-2 cm 无水硫酸钠、25 克氧化铝 (用于去除极性和酸性化合物)、1-2 cm 无水硫酸钠。用 10 ml 正己烷溶解浓缩液并转移至柱色谱上, 用 150 ml 正己烷:二氯甲烷 (体积比 98:2) 淋洗, 弃去洗脱液 (主要为烃类化合物), 用 200 ml 正己烷:二氯甲烷 (体积比 1:1) 淋洗 PBDEs, 以甲苯为保护剂将洗脱液浓缩至 100 μl。当改变氧化铝批次或首次净化时, 需先做淋出曲线确定淋洗液使用体积。

附录 A.3GPC 净化, 用于去除甘油三酸酯和类似脂肪等与 PBDEs 分子存在较大差异的化合物。填料为 Bio-Beads S-X3, 38-75 μm (200-400 目)。柱规格内径 24.4 mm×长 580 mm (或 50 克 Bio-Beads S-X3, 柱长 350 mm)。流动相为环己烷:乙酸乙酯 (体积比 1:1), 流速为 5 ml/min。要求 PBDEs 的回收率大于 85%。

ISO 22032:2006 附录 B 为气质联用仪参考条件。附录 B.1 GC-NCI-MS: 脉冲不分流进样 50 psi (345 kPa) 1 min, 进样口 300℃, 进样体积 1 μl, 传输线温度 280℃, 离子源 230℃, 反应气为甲烷, 四级杆 106℃, 色谱柱规格 30 m×0.25 mm×0.1 μm (DB-5 MS), 流速 1.3ml/min, 氦气恒流, 程序升温条件为 60℃ (保持 2min), 以 50℃/min 升至 300℃, 再以 30℃/min 升至 330℃ (保持 10 min)。附录 B.2 GC-EI-MS: 柱头压 30 kPa, 进样口 110℃, 进样体积 1 μl, 传输线 280℃, 离子源 250℃, EI 能量为 70 eV, 脱活预柱 2 m×0.32 mm, 色谱柱规格 15 m×0.25 mm×0.1 μm (DB-5 MS), 程序升温条件为 110℃ (保持 0.2 min),

以 30°C/min 升至 200°C，再以 20°C/min 升至 300°C（保持 12.8min）。附录 B.3 GC-NCI-MS：脉冲不分流进样 50 psi (345kPa) 0.3 min，进样口 280°C，进样体积 1 µl，传输线温度 300°C，离子源 230°C，反应气为甲烷，四级杆 106°C，色谱柱规格 15 m×0.25 mm×0.1 µm (DB-1)，流速 0.9 ml/min，氦气恒流，程序升温条件为 110°C（保持 2 min），以 150°C/min 升至 250°C（保持 5 min），再以 80°C/min 升至 300°C（保持 2 min）。附录 B.4 GC-EI-MS：PTV，不分流加压进样，进样口升温为：130°C（保持 0.1 min），以 12°C/sec 升至 320°C（保持 5 min）。进样体积 2 µl，传输线温度 320°C，离子源 210°C，四级杆 106°C，色谱柱规格 30 m×0.25 mm×0.25 µm (Restek- Rtx- CL Pesticide)，流速 1.3 ml/min，氦气恒流，程序升温条件为 80°C（保持 2 min），以 25°C/min 升至 200°C，再以 5°C/min 升至 320°C（保持 13 min）。

附录 C 为 GC-EI-MS 在附录 B.2 条件下的典型离子和时间窗口。附录 D 中，图 D.1 为 BDE-209 的质谱图，图 D.2 为 GC-EI-MS 在附录 B.2 条件下的实际污泥样品中化合物的离子流图，图 D.3 为 GC-EI-MS 在附录 B.3 条件下 500 pg/µl 混标的总离子流图。附录 E 为精密度数据，以甲苯为提取溶剂，16 家实验室对沉积物和污泥中 PBDEs 的测定结果，包括去除异常值后的总平均值、实验室间标准偏差、再现性变异系数、实验室内相对偏差和重复性变异系数。

严格地讲，ISO 22032:2006 方法是测定沉积物和污泥中 PBDEs 的分析方法，其重点在净化和测定，认为当使用 GC-NCI-MS 时，存在干扰，为保证方法的准确性，本标准制定过程中，确定采用 GC-EI-MS 方法。此外，ISO 22032:2006 方法在样品净化方面也值得借鉴。

### 3.1.3 美国环保署 US EPA Method 1614 方法

2007 年 8 月美国国家环保局 (United States, Environmental Protection Agency) 颁布了《水体、土壤、沉积物和动物组织中多溴二苯醚的测定——高分辨气相色谱-高分辨质谱法》(EPA Method 1614, 共 87 页)。该标准草案是在 EPA Method 1668A (Chlorinated Biphenyl Congeners in Water, Soil, Sediment, and Tissue by HRGC/HRMS, 1999 年 12 月) 基础上于 2003 年 8 月完成。与 2003 年的标准草案相比，该标准增加了“程序升温进样/气化”和“短色谱柱”，目的是为了提八、九和十溴代 PBDEs 的回收率。2010 年 5 月美国国家环保局颁布了更新后的 US EPA Method 1614 方法，即 US EPA Method 1614A 方法。与 2007 年的方法相比，该标准细化了对 15 m 短柱的程序升温条件。

EPA Method 1614 方法（相当于 Method 1614 中的 1.0 Scope and application 和 2.0 Summary of method）概要：采用同位素稀释和内标/高分辨气相色谱-高分辨质谱法测定液相、固相、生物组织和多介质基质中的 PBDEs，包括 BDE-28、BDE-47、BDE-99、BDE-100、BDE-154、BDE-153、BDE-183 和 BDE-209 共 8 种物质（“BDEs of primary interest”）。取 1 L 水样（固体含量≤1%，即≤10 克），添加同位素替代物（<sup>13</sup>C 标记的 8 种物质，浓度为 2.0 和 20 ng/ml 丙酮，添加体积为 1.0 ml）后，经固相盘萃取、液液萃取或连续液液萃取，萃取液添加同位素净化标（<sup>13</sup>C-BDE-139，浓度为 2.0 ng/ml 二氯甲烷，添加体积为 1.0 ml）后浓缩净化，最终浓缩至 20 µl，添加进样内标（<sup>13</sup>C-PCB-52 和 <sup>13</sup>C-PCB-138，浓度为 1000 ng/ml 壬烷，添加体积为 2 µl），以气相色谱分离，高分辨质谱测定，其他 PBDEs 同类物、溴代阻燃剂或溴代有机物也适用本标准。干扰和实验室背景水平决定方法的检出限和定量限，当没有干扰存在时，水体中 BDE-99 的方法检出限可达 5 pg/L，当实验室存在污染时，各 PBDEs 同类物的方法检出限和最低定量水平见表 3-8（部分相当于 Method 1614 中的 Table 2）。

表 3-8 Method 1614 中的 PBDEs 同类物检出限

化合物	水体 (pg/L)		Extract (pg/μl)
	MDL	ML	ML
BDE-2, BDE-17	50	200	10
BDE-8/11, BDE-99, BDE-85, BDE-138/166	40	100	5
BDE-28/33, BDE-66, BDE-100, BDE-154, BDE-153, BDE-190	20	50	2.5
BDE-75	30	100	5
BDE-47	25	100	5
BDE-183	30	100	5
BDE-209	700	2000	100

注：MDL：方法检出限 (the method detection limit)；ML：最低定量限 (the minimum levels of quantitation)。

干扰和污染的相关内容为：当实验室内 PBDEs 含量水平低于方法检出限时，由环境引入的 PBDEs 污染变得不易消除。玻璃器皿也会吸附 PBDEs，用后的玻璃器皿可使用洗涤剂超声 30 秒，再依次用甲醇、热水、甲醇、丙酮、二氯甲烷清洗。安全的要求使用“wipe test”用有机溶剂浸湿的滤纸擦拭 10×10 cm 的实验台或工具表面，用本方法测试，结果以 μg/m<sup>2</sup> 表示。当结果低于 1 时，说明清洁度可接受，当结果大于 100 时，说明存在急性中毒，需立即清理。器皿和材料要求若装水样容器非棕色，需确保水样避光。若玻璃器皿自身或经清洗后未检出目标物，则不必烘烤。废水样品固相萃取时，需使用 90 或 144 mm 萃取盘。饮用水或含少量固体的水样可选用较小萃取盘。抽气泵可保持 25 英寸汞柱。玻璃纤维滤膜为 Whatman GMF 150, 1 micron pore size。固相萃取盘为 C18 Fisher Scientific 14-378F。

净化装置要求自动 GPC 仪为 Analytical Biochemical Labs 公司 Model GPC Autoprep 1002 型，柱长 600-700 mm，内径 25 mm，由 70 克 200-400 目 Bio-beads SX-3 装填。层析色谱柱长 200 mm，内径 15 mm，带 250 ml 的储液漏斗。

色谱柱要求 DB-5HT 柱规格为 30 m×0.25 mm×0.1 μm，单柱系统时，若只测定 8 种物质则对柱效没有特别要求。若需测定更多种物质，则需同时满足低浓度混标（PBDEs 浓度为 50 ng/ml，BDE-209 浓度为 500 ng/ml，<sup>13</sup>C-PBDEs 浓度为 100 ng/ml，<sup>13</sup>C-BDE-209 浓度为 1000 ng/ml）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 <sup>13</sup>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），且 BDE-209 的出峰时间在 48 min 之后，否则应更换色谱柱。双柱系统时，一至九溴代 PBDEs 的保留时间需大于单柱系统的保留时间，BDE-209 的保留时间应在 10 min 之后。DB-5HT 柱规格 15 m×0.25 mm×0.1 μm，（为避免八、九和十溴代 PBDEs 的分解，同时提高回收率，可选配程序升温进样口 TPI 不分流或柱上进样口、程升进样口和色谱柱、等温控制并符合质控和校准要求）需满足以下条件：绝对或相对时间与 30 m 柱相当、低浓度混标（PBDEs 浓度为 50 ng/ml，BDE-209 浓度为 500 ng/ml，<sup>13</sup>C-PBDEs 浓度为 100 ng/ml，<sup>13</sup>C-BDE-209 浓度为 1000 ng/ml）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 <sup>13</sup>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），且 BDE-209 的出峰时间在 45 min 之后，否则应更换色谱柱。

试剂和标样的要求为无水硫酸钠使用前需用二氯甲烷淋洗（20 ml/g），400℃烘烤大于 1 小时，在干燥器中冷却，保存于螺口瓶中防潮。若用二氯甲烷萃取，则低温烘烤后的无水硫酸钠也可使用。部分溶剂需重蒸去除 PBDEs 背景。活化硅胶的规格为 100-200 目（Supelco 1-3651），用二氯甲烷淋洗，在 180℃烘烤大于 1 小时，在干燥器中冷却，保存于螺口瓶中防潮。30% w/w 酸性硅胶的制备：将 44 克浓硫酸与 100 克活化硅胶充分混合无结块，保存于



螺口瓶中防潮。碱性硅胶的制备：将 30 克 1N 氢氧化钠与 100 克活化硅胶充分混合无结块，保存于螺口瓶中防潮。硅酸钾的制备：将 56 克高纯氢氧化钾溶解于 300 ml 甲醇中，再加入 100 克活化硅胶，在 60-70℃ 搅拌 1-2 小时，先用 100 ml 甲醇淋洗两次，再用 100 ml 二氯甲烷淋洗一次，平摊于铝箔纸通风晾干 2-4 小时，使用前在 200-250℃ 过夜活化。(Method 1614 7.5.1.4.4 “Observe the precaution in Section 4.8.” 有误，文本中没有 section 4.8)。酸性氧化铝 (Supelco 19996-6C) 在 130℃ 烘烤大于 12 小时进行活化。碱性氧化铝 (Supelco 19944-6C) 在 600℃ 烘烤大于 24 小时进行活化，或在 650-700℃ 空气流速 400ml/min，若温度超过 700℃ 会导致对化合物的保留能力降低，在 130℃ 保存，5 天内使用。多层复合硅胶柱 (anthropogenic isolation column 内径 22 mm，柱长 300 mm) 的装填顺序由下至上依次为：2 克活化硅胶、2 克硅酸钾、2 克无水硫酸钠、10 克酸性硅胶、2 克无水硫酸钠。Florisil 为 60-100 目 PR 级在 130-150℃ 烘烤大于 3 天活化，装填于 22 mm 内径柱由下至上依次为：0.5-1.0 cm 温热无水硫酸钠、10-10.5 cm 温热活化 Florisil、1-2 cm 温热无水硫酸钠，冷却至室温后立即用 100 ml 正己烷润湿防水备用。

水样的参考基质为试剂水，来自于当地可购买的瓶装水或通过活性炭过滤后的水。当其存在 PBDEs 背景干扰时，加标水平应为增大至背景水平的 5 倍左右。标准曲线组成和浓度见表 3-9 (相当于 Method 1614 Table 5)，溶液的稳定性建议每半年检查一次。

表 3-9 Method 1614 中标准曲线组成和浓度 (单位: ng/ml)

化合物		CS-1	CS-2	CS-3(VER)	CS-4	CS-5
BDEs	28, 47, 99, 100, 153, 154, 183	1.0	5.0	50	500	2500
BDE	209	10	50	500	5000	25000
<sup>13</sup> C-BDEs	28, 47, 99, 100, 153, 154, 183	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C-BDE	209	1000	1000	1000	1000	1000
净化标	<sup>13</sup> C-BDE-139	100	100	100	100	100
进样标	<sup>13</sup> C-PCB-52, <sup>13</sup> C-PCB-138	100	100	100	100	100

样品的采集与保存要求用棕色玻璃瓶采集样品。若有余氯，每升水样可加 80 mg 硫代硫酸钠去除。水样应在 <6℃ 避光保存，可存 1 年。萃取液在 <-10℃ 避光也可保存 1 年。质控方面：实验室需要留存对本方法改动的记录 (包括样品信息、目标污染物、改动理由、改动前后的质控数据比较、供评审的样品原始数据等内容)。质控用标样的组成和浓度见表 3-10 (相当于 Method 1614 Table 3)。

表 3-10 Method 1614 中质控用标样的组成和浓度

化合物		贮备液 (µg/ml)	加标液 (ng/ml)	最终浓缩液 (ng/ml)
BDEs	28, 47, 99, 100, 153, 154, 183	20	1.0	50
BDE	209	200	10	500
<sup>13</sup> C-BDEs	28, 47, 99, 100, 153, 154, 183	1.0	2.0	100
<sup>13</sup> C-BDE	209	10	20	1000
净化标	<sup>13</sup> C-BDE-139	1.0	2.0	100
进样标	<sup>13</sup> C-PCB-52, <sup>13</sup> C-PCB-138	5	1000	100

初始精密度和回收率要求在 4 个 1 L 试剂水中分别添加 1 ml PBDEs 和 1 ml <sup>13</sup>C-PBDEs 的加标液 (加标后需平衡 1-2 小时)、在提取液中添加 1 ml 净化标，按照提取、浓缩和净化

等步骤进行操作，测定后分别计算 4 个样品中各 PBDEs 的平均回收率 (X) 和相对标准偏差 (RSD)，同时用内标计算 <sup>13</sup>C-PBDEs 的相关数据，并确保符合表 3-11 (相当于 Method 1614 Table 6) 中的质控要求。只有 X 和 RSD 均符合要求，方可进行空白和样品的分析工作。为考察实际样品基质下的方法效能，每个样品均需添加 <sup>13</sup>C-PBDEs 加标液和净化标，用内标法计算其回收率应符合表 3-11 中的要求。当分析同一类基质样品量超过 30 个时，计算各 <sup>13</sup>C-PBDEs 的平均回收率 R 和标准偏差 S<sub>R</sub>，以 R-2S<sub>R</sub> 至 R+2S<sub>R</sub> 用以表示可接受的回收率区间范围，并及时更新。

方法空白要求每个批次 (每 20 个样品或样品萃取后超过 12 小时) 均需做方法空白，用试剂水代替实际样品，依次添加 <sup>13</sup>C-PBDEs 和 <sup>13</sup>C 净化标，测定 OPR 后再进行方法空白的测定，确保实验过程中未受污染。方法空白中 PBDEs 的浓度应低于表 3-8 中的最低定量限 (ML) 或规定限值的 1/3，否则应检查污染并重做方法空白。但在修订后的 Method 1614A 中，规定方法空白中 PBDEs 的浓度应低于两倍的表 3-8 中的最低定量限 (ML) 或规定限值的 1/3。检查质控样品要求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。建议每季度分析一次。

连续精密度和回收率要求在试剂水中添加一定量的目标化合物 (加标后需平衡 1-2 小时)，用以确保实验室方法的精密度和回收率指标达到了标准方法的要求。用 <sup>13</sup>C-PBDEs 同位素稀释法来计算 PBDEs 的回收率，用内标来计算 <sup>13</sup>C-PBDEs 的回收率，并确保其符合表 3-11 (相当于 Method 1614 Table 6) 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。所获回收率数据参考 IPR 做可接受的回收率区间范围 R±2S<sub>R</sub> 图，并及时更新。

表 3-11 Method 1614 中相关指标的质控要求

化合物		CS-3 (ng/ml)	VER (%)	IPR		OPR (%)	样品中 <sup>13</sup> 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	—
<sup>13</sup> C-BDEs	28, 47, 99, 100, 153, 154, 183	100	50-150	35-135	50	30-140	25-150
<sup>13</sup> C-BDE	209	1000	25-200	25-200	50	20-200	20-200
净化标	<sup>13</sup> C-BDE-139	100	60-130	45-120	45	40-125	30-135

GC 参考条件为进样口 300°C，传输线 320°C，程序升温条件为 100°C (保持 3 min)，以 5°C/min 升至 320°C (保持 5 min)。需确保 BDE-209 出峰时间大于 48 min。对于 GC-TPI 进样口系统，使用 DB-5ms 15 m×0.25 mm×0.1 μm，1.5 ml/min 氦气恒流模式，进样量 5μl，阀流速 100 ml/min，阀压力 2 psi 至 0.75 min，进样口温度 45°C (保持 0.8 min)，以 600°C/min 升至 330°C (保持 20 min)，色谱柱程序升温条件为 40°C (保持 1.5 min)，以 45°C/min 升至 140°C，再以 5°C/min 升至 310°C (保持 8 min)。

样品的预处理要求水样中悬浮固体含量的测定方法为称重玻璃纤维滤膜 (Whatman GMF 150, 1 micron pore size) 至 3 位有效数字，将 10.0±0.02 ml 混合均匀的水样过滤，过滤后的滤膜在 110±5°C 下烘烤超 12 小时后，计算悬浮固体含量。当按照表 3-10 进行水样加标后，加标后的水样需平衡 1-2 小时；当用固相萃取法提取水样中的 PBDEs 时，水样需先

加入 5 ml 甲醇混匀。样品的提取是液态样品的萃取方式包括固相盘萃取，如图 3-1 和 C18 Fisher Scientific 14-378F、液液萃取或连续液液萃取。

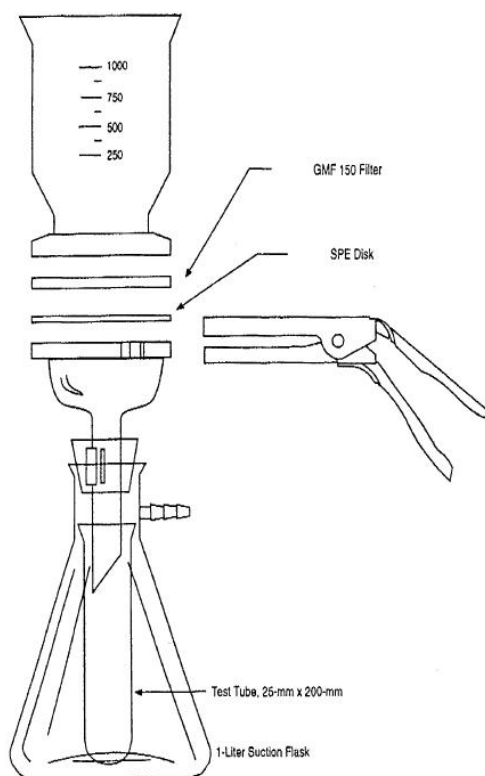


图 3-1 固相盘萃取装置

固相盘萃取步骤为：第一步（条件化）：固相萃取盘为 C18 Fisher Scientific 14-378F，用二氯甲烷润湿后放置于盘托上，在上面放置玻璃纤维滤膜 Whatman GMF 150，也用二氯甲烷润湿，确保盘和滤膜间没有气泡，用夹子夹紧。用滴管将 15 ml 二氯甲烷预淋洗固相盘装置，间断打开抽气泵，确保盘湿润，放空抽气使二氯甲烷浸润 SPE 盘约 1 min，再抽气排空二氯甲烷。用 15 ml 丙酮代替二氯甲烷重复上述操作，最终抽气排空丙酮，并将盘抽干。第二步（上样）：用 20 ml 甲醇润湿固相盘装置，抽去甲醇剩至超过滤膜 2 mm，注意不要抽干！再用 20 ml 试剂水代替甲醇重复上述操作（同样注意不要抽干！）。1000 ml 水样中加入 5 ml 甲醇混匀静置 1-2 小时后，上样并打开抽气泵，确保所有水样通过固相盘所耗时超过 10min（若固态物质含量较高，耗时将达 1 小时或更长）。待水样完全通过固相盘之前，用 50 ml 试剂水荡洗样品瓶，确保所有的固态物质转移至固相盘上，同时用少量试剂水冲洗盘上的装置，最后用抽气泵抽约 3 min。第三步（洗脱）：用 4-5 ml 丙酮润湿固相盘和滤膜，浸泡 15-20 秒后抽至 1 mm 厚液膜，再用 20 ml 二氯甲烷淋洗，用泵抽去一半后并放空，浸泡 1min 后，再抽气洗脱。用 20 ml 二氯甲烷按上述步骤再次洗脱。总洗脱液视情况进行反萃处理。

液液萃取步骤是将 1000 ml 水样转移至 2 L 分液漏斗中，依次用 5 ml 试剂水和 60 ml 二氯甲烷荡洗样品瓶并转入分液漏斗。振荡萃取 2 min（注意放气！），静置 10 min（若乳化量超过萃取液的 1/3，则需采取加玻璃棉、用相分离纸、离心、冰浴超声、添加氯化钠或其他物理方法，确保达到 IPR 的质控要求），溶剂相过无水硫酸钠干燥。重复上述操作两次，用每次不少于 20 ml 二氯甲烷冲洗分液漏斗两次，合并萃取液进行浓缩。

连续液液萃取步骤分别在萃取瓶和蒸馏瓶中加入 100-150 ml 和 200-300 ml 的二氯甲烷，将样品、空白和质控样加入萃取装置，用 50-100 ml 二氯甲烷冲洗萃取瓶，调节二氯甲烷滴

速为 1-2 滴/秒，1-2 小时后测试 pH 值，萃取 16-24 小时。萃取液过无水硫酸钠后浓缩并转换为正己烷相。视情况进行反萃处理。

反萃取步骤时，当萃取液有颜色时可用反萃取处理，反萃取前添加  $^{13}\text{C}$  标记的净化标，用 10-20 ml 正己烷冲洗盛萃取液的容器并转至分液漏斗。第一步：用 50 ml 氢氧化钾溶液（用 20g KOH 溶于 100ml 试剂水中配制）萃取，振荡 2 min，弃去水相，重复上述操作至萃取液无色（最多反萃取 4 次，避免萃取液与碱液长时间接触导致 PBDEs 降解）。第二步：用 50 ml 氯化钠溶液（5% w/v 试剂水）萃取，振荡 2 min，弃去水相。第三步：用 50 ml 浓硫酸萃取，振荡 2 min，弃去硫酸相，重复上述操作至硫酸相无色，最多萃取 4 次。第四步：用 50 ml 氯化钠溶液（5% w/v 试剂水）萃取，振荡 2 min，弃去水相。萃取液最终过无水硫酸钠干燥，用 30-50 ml 溶剂冲洗分液漏斗，一并过无水硫酸钠，浓缩。

浓缩时需注意事项：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  $45^{\circ}\text{C}$ ，调整压力使浓缩每个样品时间为 15-20 min。浓缩速度过快也会导致目标物损失。浓缩至约 2 ml，同时用约 2 ml 溶剂冲洗烧瓶接口；加热套浓缩时，确保浓缩每个样品时间为 15-20 min，浓缩至约 10 ml 时停止加热，冷却至少 10 min；K-D 浓缩更适用二氯甲烷和正己烷溶液，浓缩时，调整水温等条件确保浓缩每个样品时间为 15-20 min，浓缩至约 1 ml，冷却至少 10 min，同时用 1-2 ml 溶剂冲洗相关部位。

再浓缩和溶剂转换要求萃取液浓缩至约 100  $\mu\text{l}$  时，添加 2-3 ml 需转换的溶剂进行溶剂转换。萃取液需过 GPC 净化时，溶剂转换为二氯甲烷，浓缩至 5 ml 左右；萃取液过硅胶、Florisil 或氧化铝时，溶剂转换为正己烷，浓缩至 1 ml 左右。再浓缩时水浴温度为  $45^{\circ}\text{C}$ 。进样前的萃取液需先浓缩至 0.3 ml，转移至锥型进样小瓶后再浓缩至 100  $\mu\text{l}$ ，添加 20  $\mu\text{l}$  壬烷，再浓缩至 20  $\mu\text{l}$ （壬烷的体积），若不能马上测试需在  $-10^{\circ}\text{C}$  避光保存。萃取液净化要求污水处理厂处理后的出水、地表水和饮用水不需净化。GPC 用于去除大分子量的干扰物，一般水样不需 GPC 净化，当水样含大分子量有机物如聚合物和腐殖酸时，可用 GPC 净化；酸性、中性和碱性硅胶、氧化铝、Florisil 柱用于去除非极性和极性干扰物；多层复合硅胶柱用于去除生物组织样品中的脂肪。

硅胶柱净化（内径 15 mm，柱长 200 mm。注意：此处所用层析柱内径与多层复合硅胶柱的内径不同！）的装填顺序由下至上依次为：1 克活化硅胶、4 克碱性硅胶、1 克活化硅胶、8 克酸性硅胶、2 克活化硅胶、4 克无水硫酸钠。先用 50-100 ml 正己烷预淋洗硅胶柱，待液膜厚度为 1mm 时关闭柱阀门，上样，打开柱阀门至液膜厚度下降至 1 mm，用 1 ml 正己烷冲洗盛萃取液烧瓶并转移至硅胶柱，用 25 ml 正己烷洗脱硅胶柱并收集洗脱液。当样品含大量其他有机物，净化时可增大酸碱硅胶的强度，如原来的 30% w/w 酸性硅胶更改为 40% w/w 酸性硅胶，用 6.7 克浓硫酸与 10 克活化硅胶混合配制；碱性硅胶更改为 33% w/w 碱性硅胶用 50 ml 1N 氢氧化钠与 100 克活化硅胶混合配制；也可同时使用硅酸钾。注意：较大强度的酸性硅胶（44% w/w）会导致萃取液中有有机物的炭化，炭化后的物质会对某些目标物产生吸附或保留，进而导致 PBDEs 的回收率偏低；另一方面，改变酸碱硅胶的强度时需重新制作目标物的流出曲线以确定洗脱液体积。氧化铝柱（内径 15 mm，柱长 200 mm）用 6 克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，待液膜厚度为 1 mm 时关闭柱阀门，上样，打开柱阀门至液膜厚度下降至 1 mm，用 1 ml 正己烷冲洗盛萃取液烧瓶并转移至氧化铝柱，用 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（50:50 v/v）洗脱收集，具体洗脱液体积依氧化铝的酸碱性制作流出曲线后确定。Florisil 柱（柱内径 22mm，柱长 300mm）的装填参见“试剂和标样（相当于 Method 1614 中的 7.0 Reagents and standards）”。净化前调节 Florisil 柱流速为 4.5-5.0 ml/min，待液膜厚度为 1 mm 时关闭柱阀门，上样，打开柱阀门至液膜厚度下降至 1 mm，用 1 ml 正己烷冲洗盛萃取液烧瓶并转移至 Florisil 柱，用正己烷（或含一定比例醚的正己烷）洗脱收集，具体洗脱液体积

依 Florisil 的批次制作流出曲线后确定。若不需 PBDEs 与极性物质分离, 则可使用含一定比例醚的正己烷。

系统和实验室性能要求, 样品测试过程中, 每 12 小时需使用 CS-3 (VER) 进行 GC/MS 系统性能和测试的确认。当其结果符合表 3-11 (相当于 Method 1614 Table 6) 中的质控要求后, 方可进行样品、空白、IPR 和 OPR 的分析工作。CS-3 (VER) 目标物的绝对保留时间应在相应校准曲线保留时间的 $\pm 15$ 秒内。

定性和定量测定要同时满足四种情形 a) 两个  $m/z$  的精确质量; b) 样品中 PBDEs S/N  $\geq 2.5$ , 且标线和 VER 中 PBDEs S/N  $\geq 10$ ; c) 两个  $m/z$  的积分峰面积比率, CS-3 保留时间 $\pm 15$ 秒内; d) 相对保留时间 (前述要求低分辨质谱结果定性时不太适用)。定性时, 高溴代物质脱一个或多个溴原子后, 并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, 此时需有经验的质谱专家进行确认。水样结果的单位以  $\mu\text{g/L}$  表示, 结果需保留三位有效数字。实验室最低定量限 (minimum level of quantitation, ML) 应低于表 3-8 (部分相当于 Method 1614 中的 Table 2) 中的相关要求, 其水平应与表 3-9 (相当于 Method 1614 Table 5) 中的 CS-1 浓度相近。每月检查测试一次空白样品。

当进行复杂样品的分析时, 若遇到高浓度样品 ( $> 10 \text{ ng/L}$ )、干扰物较多样品和聚合材料样品等, 或某些萃取液难以浓缩至  $20 \mu\text{l}$  而产生干扰均会发生。测定的 8 种 PBDEs 在实验室背景分析中常被检测到。许多实际样品中的  $^{13}\text{C}$ -PBDEs 的回收率与试剂水中的回收率相近。若  $^{13}\text{C}$ -PBDEs 回收率超出表 3-11 (相当于 Method 1614 Table 6) 中的质控要求, 需稀释进样; 若稀释后样品  $^{13}\text{C}$ -PBDEs 回收率仍超出表 3-11, 则应重新分析标线并确认; 若重新分析标线确认失败, 则所获结果不得报出。废物处理要求 PBDEs 在高于  $800^\circ\text{C}$  时分解。液态或可溶的废物需溶于甲醇或乙醇溶液, 并在波长  $< 290 \text{ nm}$  的紫外光下照射数天, 用 F40BL 或相似的灯, 测定废液确保 PBDEs 不再能检出。

EPA Method 1614 方法是针对多环境介质中 PBDEs 的高分辨分析方法, 所有有关水体中 PBDEs 的前处理方法均值得借鉴。遗憾的是, 该方法只有回收率质控指标, 未给出水体中 PBDEs 的准确度和精密度数据。由于本标准拟采用低分辨四级杆质谱开展研究, 因此, 除质谱参数和条件外, EPA Method 1614 方法是本标准需要重点参考的对象。

### 3.1.4 其他国家、地区及国际组织相关分析方法

2008 年, 国际电工委员会 (International Electrotechnical Commission, IEC) 颁布了《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  $100 \sim 1000 \text{ mg/kg}$ 。

2013 年, 美国加利福尼亚州消费者事务部下属家电维修和家庭装修、隔热监管局 (Bureau of Electronic and Appliance Repair, Home Furnishings and Thermal Insulation, BEARHFTI) 发布新的加利福尼亚可燃性标准 TB 117-2013 《Requirements, Test Procedure and Apparatus for Testing the Flame Retardance of Resilient Filling Materials Used in Upholstered Furniture》(软体家具的弹性填充材料的阻燃测试-要求、测试流程和仪器)。该标准规定限制 PBDEs、TDCPP 等防火物质在家具中的使用将于 2014 年 1 月 1 日后生效, 并于 2015 年 1 月 1 日强制执行。由于上述方法是针对电工产品或家具等, 适用范围完全不同, 因此对本标准的制定借鉴意义不大。

### 3.1.5 国外文献报道分析方法

2005 年, Environmental Science and Technology 发表了美国 EPA Method 527 的研究过程<sup>[19]</sup>。在水体中农药和阻燃剂用固相萃取富集时, 比较了 SDVB disk、C-18 disk、SDB-RPS disk、

Oasis-HLB cartridge、Absolut cartridge 和 Strata cartridge 等 6 种不同的固相萃取柱或盘，每种装置的活化均采用其生产商的推荐方法进行，其中针对 PBDEs 的回收率结果见表 3-12。

表 3-12 EPA Method 527 方法研究时选用的固相萃取柱或盘对 PBDEs 的富集效率

	SDVB	C-18	SDB-RPS	Oasis-HLB	Absolut	Strata
水样体积	1 L	1 L	1 L	1 L	0.3 L	1 L
洗脱溶剂	EtAc/DCM	EtAc/DCM	EtAc	EtAc/DCM	EtAc/DCM	EtAc/DCM
洗脱体积	15 ml	15 ml	13 ml	13 ml	13 ml	13 ml
BDE-47	84%	76%	88%	96%	66%	12%
BDE-99	90%	88%	74%	75%	64%	10%
BDE-100	90%	88%	74%	75%	65%	10%
BDE-153	102%	94%	73%	71%	62%	6%

由表 3-12 可以看出，SDVB 和 C-18 对 PBDEs 的富集效率均达到 75% 以上，2007 年的 EPA Method 1614 采用了 C-18 固相萃取盘作为水体中 PBDEs 的富集盘，遗憾的是，EPA Method 1614 方法中只给出了各同类物的回收率质控指标，未给出其回收率的测定结果。

2006 年，Analytical and Bioanalytical Chemistry 综述了测定环境样品中 PBDEs 的仪器方法和定量方面的挑战，讨论了当前不同的分析技术的优缺点<sup>[20]</sup>。2007 年，英国国家物理实验室专门针对利用 GC-EI-MS 分析 PBDEs 提出了“混合校准”方法，该方法成功地解决了高溴代联苯醚 BDE-209 的测定<sup>[21]</sup>。

2007 年，欧盟的《地表水中优先污染物的监测方法比较》指出：内陆和其他（transitional, coastal and territorial waters）地表水体中 PBDEs（BDE-27、47、99、100、153 和 154 的总和）的年均环境质量标准建议值分别为 0.5 和 0.2 ng/L<sup>[14]</sup>。2008 年 12 月，欧盟水环境质量标准（Official Journal of the European Union L348/84）中规定内陆地表水（Inland surface waters, 包括河流、湖泊及相关的人工水系或重大改良后的水系）和其他地表水（Other surface waters）中多溴二苯醚（BDE-28、47、99、100、153 和 154 的总和）的年平均浓度限值分别为 0.5 和 0.2 ng/L。分析方法的测定下限一般要低于建议值的 30%，如果取水样 1 L 进行萃取，一般实验室的测定下限不能达到上述要求，况且水体中的悬浮颗粒物会对溶解态的 PBDEs 的结果产生较大影响，因此，水中的颗粒态和溶解态的 PBDEs 必须同时考虑，开发这样的分析方法变得非常必要。由于地表水中的 PBDEs 浓度很低，一般在几到几百个 pg/L，加大水体的采样体积是达到测定下限的主要方式。一般而言，将水样过石英纤维滤膜以获取颗粒态的 PBDEs，上百升的过 XAD 树脂以获取溶解态的 PBDEs。固相微萃取、搅拌棒吸附萃取和半透膜装置等原位萃取方法常用于水样中 PBDEs 的萃取。Michigan 湖水（悬浮颗粒物浓度为 0.47 mg/L）中溶解态 PBDEs 同类物浓度在 0.13-10 pg/L，以溶解态的 BDE-47（88.5%）和 BDE-99（81.3%）为主；颗粒态 PBDEs 同类物浓度在 0.18-1.4 pg/L。而意大利 Po river 的悬浮颗粒物浓度为 50 mg/L 时，溶解态的 BDE-99 仅占 50% 左右。因此，水体样品中的悬浮颗粒物浓度是影响 PBDEs 分配的主要参数，制定本标准过程中需注意。上述内容在 2009 年发表在 Journal of Chromatography A 上。

2009 年，Mass Spectrometry Reviews 发表综述文章<sup>[22]</sup>，介绍了当前 GC-MS、LC-MS 和 ICP-MS 等质谱测定 PBDEs 的方法，指出 GC-NCI-qMS、GC-HRMS 和 GC-IT-MS 是环境样品中 PBDEs 测定的常用质谱仪器。

2011 年，Analytical Chemistry 上发表了利用 <sup>81</sup>Br-PBDEs 同位素稀释 GC-EI-MS 测定环境样品中 PBDEs 的新方法<sup>[23]</sup>。该方法可以很好地解决传统 <sup>13</sup>C-PBDEs 同位素稀释 GC-NCI-MS 测定低溴代联苯醚时选择 m/z 79 和 81 带来的干扰，实现对 PBDEs 的准确定量。

此外, Trends in Analytical Chemistry 上发表的文章<sup>[24]</sup>指出, 对于痕量分析而言, 为了取得可信的结果, 样品处理时的各种空白实验和回收率结果同等重要, 方法开发时需做的加标回收, 在样品分析时也需做一定数量的平行样。

## 3.2 国内相关分析方法研究

### 3.2.1 国内相关标准分析方法

2015年2月农业部发布了中华人民共和国水产行业标准《水产养殖环境(水体、底泥)中多溴二苯醚的测定 气相色谱-质谱法》(SC/T 9420-2015)<sup>[25]</sup>。

SC/T 9420-2015 适用于水产养殖(水体、底泥)环境中 BDE-3、15、28、47、99、100、153、154、183、203、206 和 BDE-209 共 12 种 PBDEs 的测定。该方法的原理为: 水体中的 PBDEs 用二氯甲烷提取, 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。

样品保存要求采集的水样置于棕色玻璃瓶中, 在 0-5℃ 条件下避光保存, 一周内完成分析。水样的制备要求水样经 0.45 μm 玻璃纤维滤膜过滤, 于 5℃ 冰箱内保存, 24 h 内提取。水样的提取是取水样 1000 ml 于分液漏斗中, 加入 50 μl PCB-209 内标使用液(绝对量为 10 ng), 加入 30 g 氯化钠, 再加入 50 ml 二氯甲烷, 剧烈振荡 2 min, 静置, 使有机相与水相完全分离, 将有机相通过一个装有 10 g 无水硫酸钠的漏斗转移到 250 ml 浓缩瓶中, 重复萃取两遍, 合并有机相, 待浓缩净化。

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

基质加标标准曲线的绘制是按照提取和净化对阴性试样进行处理, 得到净化后的基质溶液。按照浓度梯度 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) 准确移取适量标液于 50 ml 浓缩瓶中, 用柔和的氮气吹至近干, 将净化后的基质溶液全部加入吹干的浓缩瓶, 涡旋, GC-MS 分析, 绘制标准曲线。

气相色谱参考条件为色谱柱, DB-5ms, 15 m×0.25 mm×0.1 μm, 或性能相当者; 程序升温 90℃, 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。质谱参考条件为 EI 源, 70 eV; 离子源 230℃; 四级杆 150℃; 选择离子监测模式, 溶剂延迟 6 min。

定性分析要求色谱峰的保留时间与标准品相一致(相差 20 s 以内); 所选择的特征离子均出现, 检测到的样品峰的各特征离子的相对丰度, 与浓度相近的基质标准工作溶液中特征离子相对丰度偏差符合表 3-13 的要求, 则可判断样品中存在 PBDEs。

表 3-13 SC/T 9420-2015 中定性确证相对离子丰度的最大允许偏差(单位: %)

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

结果计算要求相对响应因子（RRF）法和待测样液中 PBDEs 各组分浓度由仪器工作站按内标法自动计算两种方式。单位为 ng/L，计算结果应扣除空白值，保留三位有效数字。

方法的性能指标中 PBDEs 的最低检出限和定量限见表 3-14；水体中 PBDEs 添加浓度在 2.5 ng/L-100 ng/L（BDE-209 在 50-500 ng/L）时，各单体的回收率为 70-120%；本方法批内变异系数和批间变异系数均为≤15%。

表 3-14 SC/T 9420-2015 PBDEs 最低检出限和定量限（单位：ng/L）

分析物	最低检出限	定量限
BDE-3	0.30	2.50
BDE-15	0.30	2.50
BDE-28	0.30	2.50
BDE-47	0.30	2.50
BDE-99	0.50	2.50
BDE-100	0.50	2.50
BDE-153	0.50	2.50
BDE-154	0.50	2.50
BDE-183	1.00	2.50
BDE-203	5.00	10.0
BDE-206	5.00	10.0
BDE-209	20.0	50.0

常州市环境监测中心正在承担的国家环境保护标准制修订项目《水质 卤代醚的测定 气相色谱法》，项目统一编号为 915。该方法的原理为：采用液液萃取（二氯甲烷）或固相萃取（Waters HLB）方法，萃取样品中双（2-氯乙基）醚、双（2-氯异丙基）醚等卤代醚化合物，萃取液经脱水、浓缩、净化、定容后，经毛细管色谱柱分离、电子捕获检测器（ECD）测定。根据保留时间定性，峰面积（或峰高）外标法定量。方法测定的目标物质中包括一种一溴二苯醚，即 4-溴苯基苯基醚。

此外，我国涉及 PBDEs 的测试标准多集中在对产品中 PBDEs 的测定，如 QC/T 944-2013、GB/Z 21276-2007 和 SN/T 2005.2-2005 等。

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 10 种 PBDEs 同类物（BDE-1、7、17、47、153、190、196、209），未提供方法的检出限。

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。

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。

### 3.2.2 国内文献报道分析方法



2010年,《分析化学》上发表了利用分散液相微萃取 GC-MS 测定白洋淀水中 PBDEs 的方法<sup>[26]</sup>。2013年,《中国科学:化学》综述了新型持久性有机污染物分析方法的研究进展<sup>[27]</sup>,对环境介质中 PBDEs 的分析方法进行了介绍,但其中涉及水体中 PBDEs 的分析方法不多,净化的手段主要有酸洗、多层复合层析柱和凝胶渗透色谱等,分析时采用 GC/MS-EI 或 GC/MS-NCI 对指示性单体进行定性和定量。2013年,《水产养殖环境(水体、底泥)中多溴二苯醚的测定 气相色谱-质谱法》项目编制组报道了 SC/T 9420-2015 标准的研究过程<sup>[28]</sup>。

## 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

(1) 本标准的编制原则是既参考国外最新的方法技术,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适用相关环保工作的要求。

(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。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 标准制修订的技术路线

标准编制组根据开题论证报告的建议,结合国际标准化组织 ISO 22032:2006 方法、美国环保署 US EPA Method 527 和 1614 方法,以及水产行业 SC/T 9420-2015 方法,完善了本标准的技术路线,见图 4-1。主要内容包括:水样的采集与保存;水质中 PBDEs 萃取方法选择液液萃取,萃取溶剂的选择,水样萃取体积确定为 1.0 L;净化方式的选择,净化用溶剂体系及用量的确定;气相色谱-质谱仪器分析条件的确定;定性和内标定量方法研究;方法的特性指标、质量控制和质量保证措施研究等。

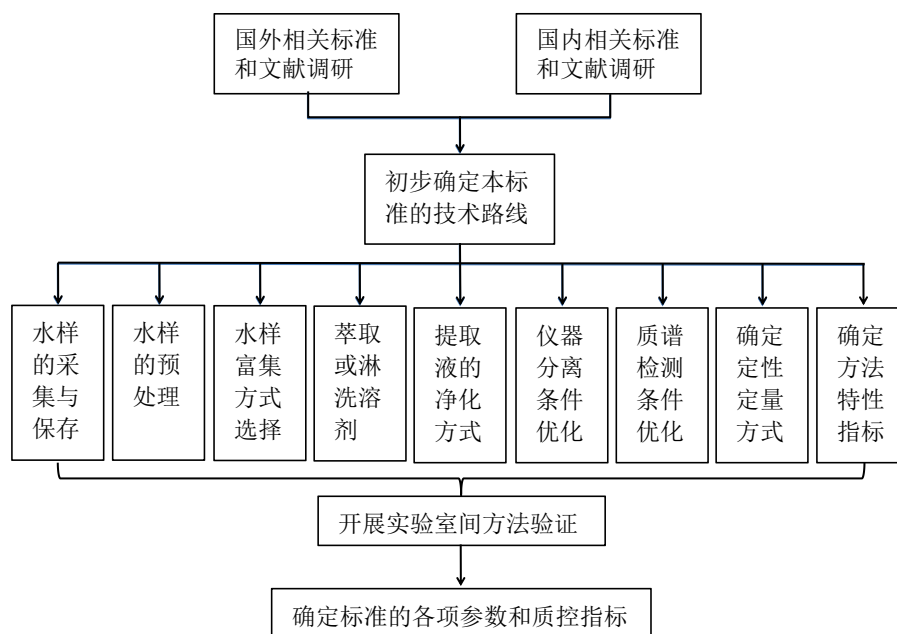


图 4-1 本标准制订的技术路线图

## 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包括地表水、地下水、生活污水和工业废水。

### 5.1.2 目标化合物的确定

各相关标准或规定中包含的 PBDEs 目标化合物见表 5-1。开题论证会将目标化合物明确为 BDE-28、47、100、99、154、153、183 和 209 共 8 种目标物。

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
欧盟联合研究中心	28、47、99、100、153 和 154
ISO 22032: 2006	47、99、100、153、154、183 和 209
EPA Method 527	47、99、100 和 153
EPA Method 1614	28、47、99、100、153、154、183 和 209
SC/T 9420-2015	3、15、28、47、99、100、153、154、183、203、206 和 209
本项目方法	28、47、99、100、153、154、183 和 209

### 5.1.3 方法标准拟达到的特性指标要求

2007 年，由欧盟联合研究中心（EU JRC）环境和可持续研究所撰写的《地表水中优先污染物的监测方法比较》指出：内陆和其他（transitional, coastal and territorial waters）地表水体中 PBDEs（BDE-28、47、99、100、153 和 154 的总和）的年均环境质量标准建议值分别为 0.5 和 0.2 ng/L，分析方法的测定下限一般要低于建议值的 30%。

开题论证会将水体样品体积确定为 1 L，采用液液萃取，最终定容体积为 1.0 ml，质谱电离源采用 EI 源，以内标法定量。需要说明的是，我国目前没有 PBDEs 的质量标准限值，但按此技术路线获得的方法检出限不能达到欧盟的年均环境质量标准建议值（分别为 0.5 和 0.2 ng/L）。

本方法标准拟达到的特性指标如下：PBDEs 方法检出限低于 2.0 ng/L，BDE-209 的方法检出限低于 20.0 ng/L；方法的线性范围在 2.0 ng/L-200 ng/L 之间，BDE-209 的测定范围在 20.0 ng/L-2000 ng/L 之间；PBDEs 同类物单体的回收率和基质加标回收率满足 EPA Method 1614 的要求；三种浓度水平的平行测试结果（大于 6 次）相对标准偏差小于 40%。

## 5.2 方法原理

用二氯甲烷萃取水中的多溴二苯醚，萃取液经无水硫酸钠脱水干燥、浓缩、转换成正己烷溶剂，必要时过多层复合硅胶柱净化，用气相色谱-质谱分离和检测，根据保留时间和离子比率定性，内标法定量。

## 5.3 试剂和材料

本标准项目中，用到的有机溶剂包括二氯甲烷和正己烷，均为农残级。其中，二氯甲烷为萃取溶剂，正己烷为配制标准溶液用的溶剂。

标准溶液方面，所用的 PBDEs 的标准溶液中包含 BDE-28、47、100、99、154、153、183 和 209；碳代的 PBDEs 标准溶液包含 13C 取代的 BDE-28、47、100、99、154、153、183、209；进样内标为 13C 取代的 PCB-209。在 Method 1614 中，要求标准溶液在室温避光保存，而在 Method 1614A 中，则修改为要求标准溶液在 4℃左右避光保存。

萃取液脱水需要用到无水硫酸钠。净化时要用到中性硅胶，制备酸性或碱性硅胶时需要浓硫酸、氢氧化钠和蒸馏水；填充多层复合硅胶柱时需要用到石英棉。当水样中的悬浮颗粒物浓度较高时，需先用石英纤维滤膜过滤。

## 5.4 仪器和设备

液液萃取需要用到 2 L 的分液漏斗；样品的浓缩需要用到旋转蒸发浓缩仪或氮吹仪。

测定 PBDEs 使用的气相色谱-质谱仪应具有下述功能：配自动进样器；具有不分流进样功能；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，NCI 源（测试低浓度 BDE-209 建议使用）；具有选择离子定量检测功能。

气相色谱进样口可具备高压进样或脉冲进样功能。高压进样（脉冲进样）是在 100-200 kPa 将样品快速注入气化室，由此可以缩短在气化室的时间，减少 PBDEs 在衬管中的分解，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 定性产生一定影响，图 5-1 显示进样口压力设置过高造成柱流失的情况。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温度，并根据全扫描方式确定色谱柱流失情况，最终确定最佳的进样口压力。

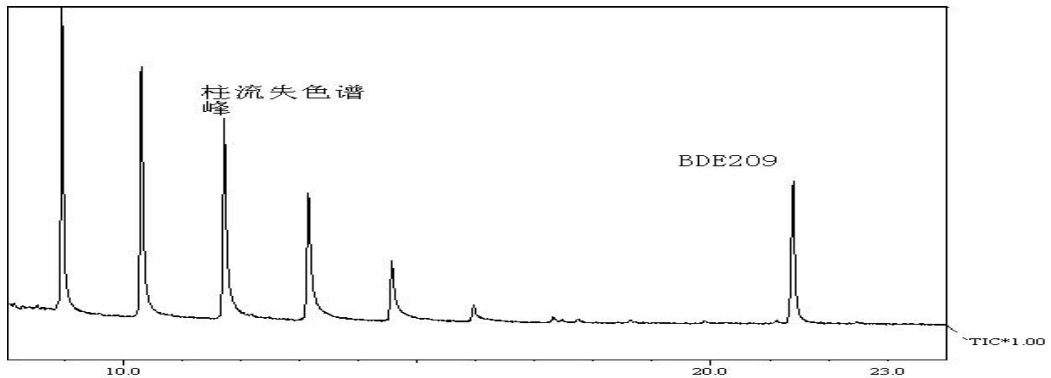


图 5-1 进样口压力过大条件下造成柱流失的情况

欧盟联合研究中心（EU JRC）的《地表水中优先污染物的监测方法比较》五个实验室、国际标准化组织 ISO 22032:2006 方法、美国环保署 US EPA Method 527 方法、US EPA Method 1614 方法和我国水产行业标准 SC/T 9420-2015 对 PBDEs 的仪器分析方法汇总于表 5-2。

表 5-2 各实验室或标准方法 PBDEs 的仪器分析条件汇总

实验室或方法	仪器	电离方式	色谱柱	柱长
ISO 22032:2006	MS	EI	DB-5 ms	15 m
		NCI	DB-5 ms	30 m
EPA Method 527	MS	EI	HP-5 ms	30 m
EPA Method 1614	HRMS	EI	DB-5 HT	30 m 或 15 m
SC/T 9420-2015	MS	EI	DB-5 ms	15 m
EU Report CMA03	HRMS	EI	DB-5, Rtx-5 ms	60 m
EU Report CMA04	MS	NCI	Rtx CLP	30 m
EU Report CMA05	MS	NCI	DB-5	60 m
EU Report CMA06	MS/MS	EI	Rtx-5 ms	60 m

从表中可以看出，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，PBDEs 仪器分析需要使用薄膜厚（0.1 μm）的短色谱柱（15 m 或 30 m）。而电离方式方面，EI 和 NCI 均可，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-EI-MS 时，四至八溴的测定范围为 0.05-25 μg/kg，

BDE-209 的测定范围为 0.3-100  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；当使用 GC-NCI-MS 时，测定范围为 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 PBDEs 时最灵敏方法是采用 10~15 m 的非极性或弱极性，并且膜厚在 0.1  $\mu\text{m}$  或者 0.25  $\mu\text{m}$  的短色谱柱。过长的毛细管柱将增加分析物质的保留时间，会导致高溴代同族体（七溴、八溴、九溴和十溴二苯醚）在柱中的降解。图 5-2 为使用 DB-1 色谱柱（30 m  $\times$  0.32 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ ）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。如果 BDE-209 单独测试，测定另外 7 种 PBDEs 单体可使用 30 m 色谱柱，0.1  $\mu\text{m}$  膜厚的色谱柱，或者 15 m 色谱柱，0.25  $\mu\text{m}$  膜厚的色谱柱。综合以上因素，本标准项目中确定的色谱柱为 15 m 长  $\times$  0.25 mm 内径  $\times$  0.1  $\mu\text{m}$  膜厚的 DB-5 ms 石英毛细管柱，电离方式采用 EI。

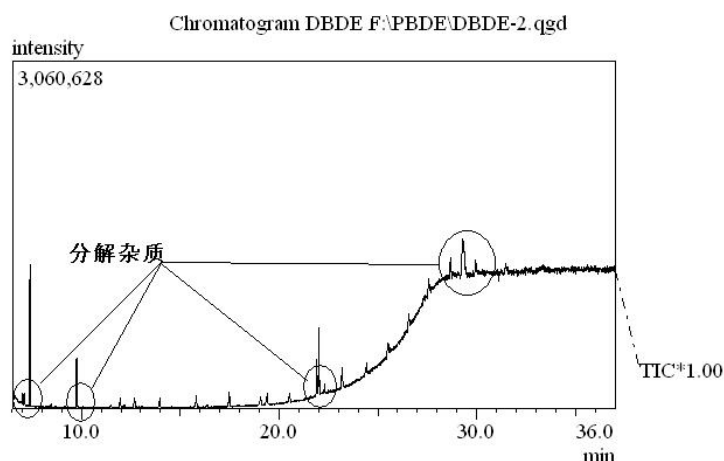


图 5-2 长度较长、液膜厚的毛细色谱柱造成 BDE-209 分解的全扫描图

## 5.5 样品

### 5.5.1 水质样品的采集

参照《水质采样 样品的保存和管理技术规定》（HJ 493-2009）执行。监测对象属于地表水或污水时，可参考《地表水和污水监测技术规范》（HJ/T 91-2002）进行采样。对于工业生产排放废水的监测，可参考《水污染物排放总量监测技术规范》（HJ/T 92-2002）。当监测对象为河流时，可进一步参考《水质 河流采样技术指导》（HJ/T 52-1999）中的指导方法。当监测对象为湖泊或水库时，可进一步参考《水质 湖泊和水库采样技术指导》（GB/T 14581-93）中的指导方法。

### 5.5.2 水质样品的保存

各相关标准中有关水样保存的要求见表 5-3。ISO 22032: 2006 没有水样保存相关内容，EPA Method 527 主要针对农药和 4 种 PBDEs。因此，本标准水质样品的保存主要参考 EPA Method 1614 和 SC/T 9420-2015。本标准制定过程中，综合 EPA Method 1614 和 SC/T 9420-2015 的要求，对水质样品的保存确定为：水样使用具有玻璃塞的棕色磨口瓶或具有聚四氟乙烯衬垫的棕色螺口玻璃瓶采集样品。每升水加入 80 mg 硫代硫酸钠 4 $^{\circ}\text{C}$  下保存，14 天内完成萃取。

表 5-3 各相关标准中对水样保存的要求

PBDEs 标准方法	水样保存要求
ISO 22032: 2006	无相关要求
EPA Method 527	水样保存期为 14 天，萃取液保存期为 28 天

EPA Method 1614	用棕色玻璃瓶采样。若有余氯，每升水加 80 mg 硫代硫酸钠去除。水样应在 < 6℃ 避光保存，可存 1 年。萃取液在 < -10℃ 避光可也保存 1 年
SC/T 9420-2015	水样置于棕色玻璃瓶中，在 0-5℃ 条件下避光保存，一周内完成分析。水样过 0.45 μm 玻璃纤维滤膜后，于 5℃ 冰箱内保存，24 h 内提取

### 5.5.3 水质样品的萃取

#### 5.5.3.1 水样体积、萃取方式和萃取溶剂的确定

测定水中 PBDEs 的各相关标准或报道中使用的水样体积及萃取方式见表 5-4。SC/T 9420-2015 和 EPA Method 1614 和 527 方法规定的萃取体积均为 1 L，且液液萃取的萃取溶剂均为二氯甲烷。欧盟联合研究中心（EU JRC）的《地表水中优先污染物的监测方法比较》五个实验室有三个是采用液液萃取法，所采水样体积在 1-2.3 L 之间，其他两个实验室分别为 C18 固相萃取盘富集 2.5-3 L 水样（CMA06）和离心 ASE 处理 4150 L 水样（CMA04）。联合研究中心内部也比较了 20 LGFF 过滤加液液萃取、226 L 过滤加 2 批 250 g XAD 树脂、45 L GFF 过滤加 2 批 50 g XAD 树脂、2.3 L GFF 过滤加 C18 固相萃取盘和 2 L 液液萃取共 5 种富集水体中 PBDEs 的方式，最终结果表明，上述 5 种富集方式没有显著差异。对其他五个实验室的结果分析表明，液液萃取法和离心 ASE 法能获得较为满意的结果，C18 固相萃取盘对萃取液和实际样品的测试结果偏高。此外，欧盟联合研究中心认为，内陆和其他地表水体中 PBDEs（BDE-27、47、99、100、153 和 154 的总和）的年均环境质量标准建议值分别为 0.5 和 0.2 ng/L。五个实验室的最低定量限只有使用高分辨质谱的 CMA03 实验室和 4150 L 超大体积的 CMA04 实验室。

美国环保署 US EPA Method 527 方法和美国环保署 US EPA Method 1614 方法规定水体中 PBDEs 的提取方式均包括固相萃取法。Method 527 方法所采用的固相萃取盘为直径为 47 mm 的离子交换树脂聚苯乙烯-苯二乙烯 SDVB 萃取盘，Method 1614 方法所采用的提取方式包括使用二氯甲烷的液液萃取和使用直径为 47 mm 的 C18 固相萃取盘。需要指出的是，前者的测定仪器为 GC-MS，而后者的测定仪器为 GC-HRMS。EPA Method 1614 方法使用气相色谱-高分辨质谱测定 PBDEs，检出限较低，而使用低分辨质谱测定 PBDEs 的检出限较高。

本标准在测定仪器方面限定为 GC-MS，综合各相关标准或报道中使用的水样体积及萃取方式和溶剂等多方因素，本标准的萃取溶剂确定为二氯甲烷。

表 5-4 各相关标准或报道中使用的水样体积及萃取方式和溶剂

标准方法或报告	水样体积	萃取方式（固定相）和溶剂
ISO 22032: 2006	未知	未知
EPA Method 527	1 L	固相萃取盘（SDVB），乙酸乙酯和二氯甲烷
EPA Method 1614	1 L	液液萃取，二氯甲烷；固相萃取盘（C18），二氯甲烷
SC/T 9420-2015	1 L	液液萃取，二氯甲烷
EU Report CMA03	1 L	液液萃取，未知
EU Report CMA04	4150 L	固相萃取填料（XAD），ASE 甲苯
EU Report CMA05	2.3 L	液液萃取，甲苯
EU Report CMA06	2.5-3 L	固相萃取盘（C18），未知

对于成分比较复杂的生活污水、工业废水，如果萃取过程中乳化现象严重，宜采用机械手段完成两相分离，包括搅动、离心、用玻璃棉过滤等方法破乳，也可采用冷冻的方法破乳。

#### 5.5.3.2 水样萃取前添加氯化钠

经对水体中 PBDEs 的标准分析方法调研,仅我国水产行业标准 SC/T 9420-2015 在对 1 L 水样萃取前添加了 30 克氯化钠,美国 EPA Method 527 和 EPA Method 1614 未提及在水样中添加氯化钠的情况。本标准研究过程中,在未添加氯化钠的情况下获得了较好的回收率(79%-111%),因此确定在水样萃取前不添加氯化钠。

#### 5.5.3.3 二氯甲烷萃取次数的确定

取 3 组 2 L 分液漏斗,分别装入自来水 1000 ml,取 native PBDEs 标样(浓度为 2.0 ng/μl) 50.0 μl (相当于绝对量 100 ng) 于 5 ml 甲醇中,混匀后添加至水样中,混匀静置 30 min。样品的萃取先加入 50 ml 二氯甲烷萃取 3-5 min,静置 5-10 min 分层,分离有机相并经无水硫酸钠干燥(第一次),再加入 30 ml 二氯甲烷重复萃取一次,分离有机相并经无水硫酸钠干燥(第二次),再加入 30 ml 二氯甲烷重复萃取一次,合并萃取液并经无水硫酸钠干燥(第三次),将上述干燥后的有机相分别浓缩至约 0.5 ml,加入 5 ml 正己烷,继续浓缩至约 1 ml,添加进样内标 13C-PBDEs 标样(浓度为 2.0 ng/μl) 10.0 μl (相当于绝对量 20 ng),混匀后 GC-MS 测定,结果见表 5-5。

表 5-5 确定二氯甲烷萃取次数的实验结果(单位: %)

化合物	第一组			第二组			第三组		
	第一次	第二次	第三次	第一次	第二次	第三次	第一次	第二次	第三次
BDE-28	69.6	10.3	0.6	77.4	8.3	0.5	67.5	16.4	1.1
BDE-47	69.6	11.1	0.9	73.8	10.5	0.9	63.7	18.6	1.7
BDE-100	67.0	12.0	1.4	70.6	11.8	1.3	60.4	20.8	2.4
BDE-99	67.5	12.3	1.5	71.6	12.1	1.4	60.4	21.1	2.5
BDE-154	66.4	12.3	1.6	69.8	11.8	1.3	57.9	21.6	2.9
BDE-153	67.6	12.3	1.6	71.4	11.7	1.2	58.7	21.6	2.8
BDE-183	66.9	11.6	1.4	69.4	10.6	1.1	58.1	20.5	2.7
BDE-209	78.6	11.5	1.5	77.5	10.3	1.2	62.7	19.7	2.4

从表中可以看出,用二氯甲烷进行 PBDEs 的萃取,两次萃取结果的加和均达到 80%以上,且第三次萃取的实验结果均低于 3%。因此,本标准中二氯甲烷的萃取次数确定为 2 次,第一次为 50 ml,第二次为 30 ml。

#### 5.5.4 萃取液浓缩方式的确定

水浴温度是萃取液的浓缩的关键,各相关标准中对萃取液浓缩的规定见表 5-6。本实验室操作过程中,水浴温度一般设定在 38-42℃ 之间。根据表 5-17 和表 5-18 的回收率结果及实际操作,本标准确定萃取液浓缩的水浴温度为 40℃。

表 5-6 各相关标准中对萃取液浓缩的要求

PBDEs 标准方法	对萃取液浓缩的要求
ISO 22032: 2006	无明确要求
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。浓缩速度过快也会导致目标物损失
SC/T 9420-2015	在 40℃ 水浴中减压旋转蒸发

#### 5.5.5 水质样品的净化

对萃取液的净化要求，EPA Method 1614 中指出，污水处理厂处理后的出水、地表水和饮用水不需净化；SC/T 9420-2015 采用 30%的酸化硅胶柱进行净化。

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，但需要更多步骤的萃取和过滤，增大了实验强度。进一步的净化可利用硅胶、氧化铝、硅酸镁等中性吸附剂。图 5-3 显示净化不彻底、引入干扰杂质太多的色谱图，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。

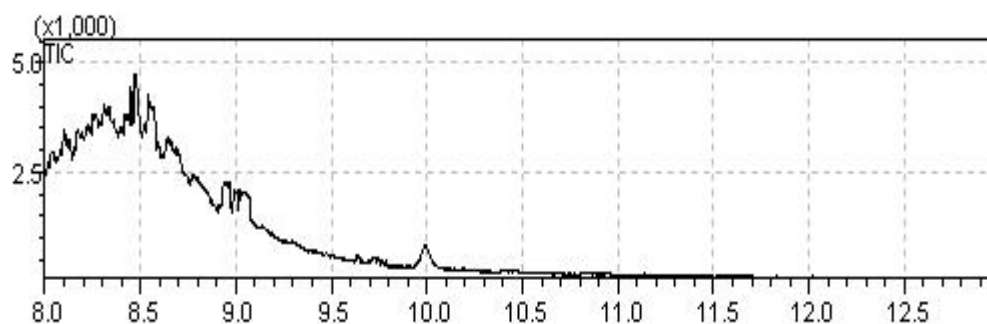


图 5-3 净化不彻底样品测定 PBDEs 的色谱图

另外，净化不完全会造成 BDE-209 降解，在定量过程中引起较大的误差，见图 5-4。净化不完全还会产生基质效应，色谱峰保留时间发生漂移，色谱峰前伸或拖尾，造成定性不准确。净化不完全的样品还会造成气相系统的污染，对后续样品的测试产生影响。

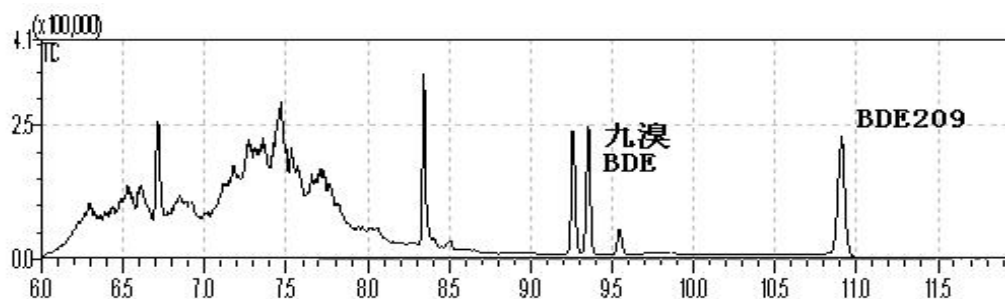


图 5-4 净化不彻底样品 BDE-209 发生降解的色谱图

多层复合硅胶柱装填参照美国 EPA Method 1614，研究发现淋洗溶剂使用正己烷用量较大，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 5-5。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，弗罗里土 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。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，如图 5-5 所示，本研究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。

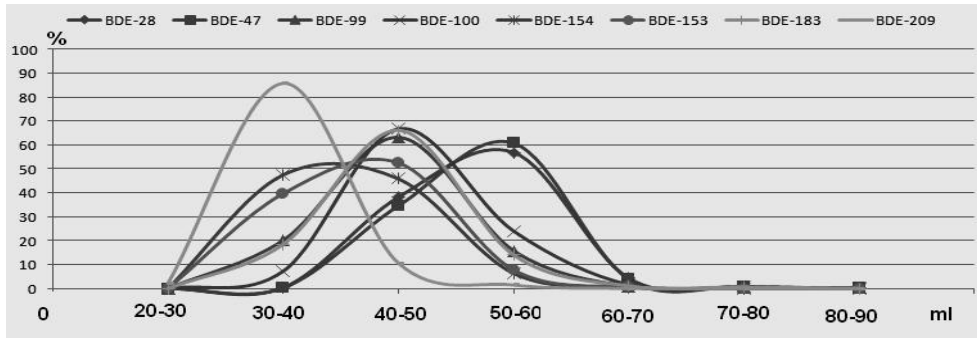


图 5-5 多层复合硅胶净化柱淋出曲线

对于基质复杂的样品复合硅胶柱净化方式往往达不到要求。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，杂质化学特性改变而溶于硫酸层。除去硫酸层后再使用纯水反萃取，从而达到净化目的。如果水样基质过于复杂，例如生活污水，可以适当增加酸洗次数、酸洗硫酸量及静置时间达到净化的目的。图 5-6 和图 5-7 显示不使用浓硫酸净化和使用浓硫酸净化时的处理效果。对于较为清洁的地下水和地表水等样品，可省略硫酸净化步骤。

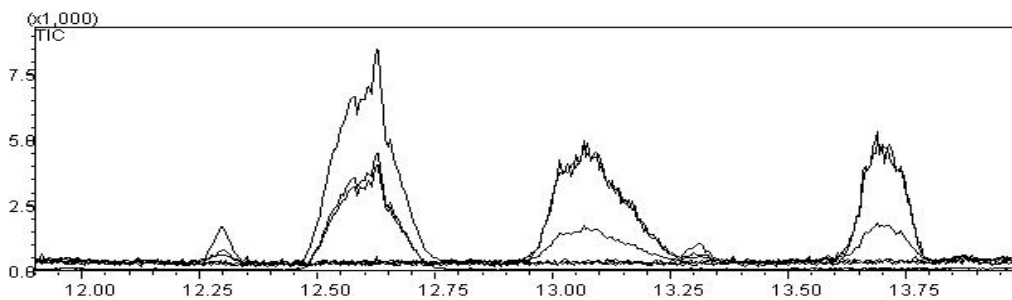


图 5-6 未经浓硫酸净化的样品色谱图

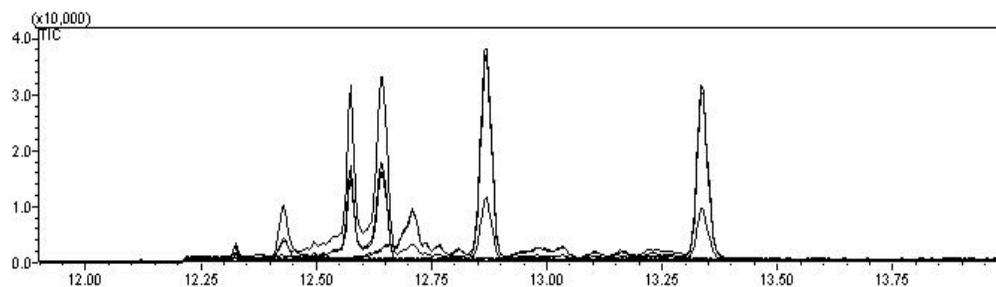


图 5-7 经过浓硫酸净化的样品色谱图

## 5.6 分析步骤

### 5.6.1 色谱分析条件

BDE-209 在衬管的高温条件下容易分解，尤其是在衬管被杂质污染时，附着在衬管上的活性点会加速 BDE-209 的分解，见图 5-8。及时更换衬管和填充少量石英纤维毛可以减少 BDE-209 的分解。在每次更换衬管后，应该先进一针高浓度 PBDEs，然后再进校正曲线的标准溶液。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  $1 \mu\text{l}$ ，进样时间 1 min。



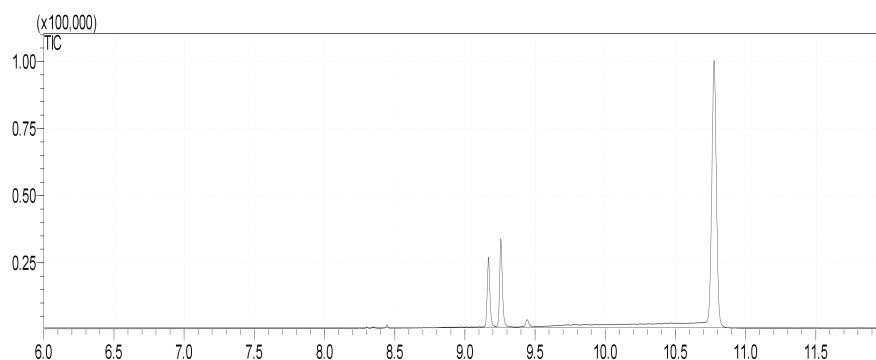


图 5-8 使用被污染衬管测试 BDE-209 标准溶液的全扫描色谱图

编制组参考《水质 有机氯农药和氯苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 699-2014)中的“仪器性能检查”章节：样品分析前以及每运行 12 小时，应对气相色谱质谱系统进行检查，分别注入 1.0  $\mu\text{l}$  p,p'-DDT (1.0mg/L) 和 1.0  $\mu\text{l}$  异狄氏剂 (1.0 mg/L)，测定其降解率，如果滴滴涕的降解率  $\geq 20\%$ ，或异狄氏剂的降解率  $\geq 20\%$ ，或总降解率  $\geq 30\%$ ，则应对进样口和色谱柱进行维护，系统检查合格后方可进行测定。编制组结合本实验室的实际操作，最终确定：样品分析前以及每运行 24 h，应对气相色谱质谱系统进行检查，注入 1.0  $\mu\text{l}$  p,p'-DDT (5.0  $\mu\text{g}/\text{ml}$ )，使用全扫描方式测定其降解率，计算公式见公式 (1)

$$\text{滴滴涕的降解率} = \frac{(\text{p,p'-DDE} + \text{p,p'-DDD}) \text{的浓度}}{(\text{p,p'-DDE} + \text{p,p'-DDD} + \text{p,p'-DDT}) \text{的浓度}} \times 100\% \quad (1)$$

如果滴滴涕的降解率  $\geq 15\%$ ，则应对进样口和色谱柱进行维护，系统检查合格后方可进行测定。需要时更换气相系统的衬管和进样垫，并截除色谱柱进样口端 10-30 cm 以保证系统清洁。

表 5-7 中给出了各相关标准分析步骤中使用的检测器和色谱柱。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。一般进样口温度应设置在 260 $^{\circ}\text{C}$ ~280 $^{\circ}\text{C}$ ，具体温度设置应该根据本实验室仪器具体情况而设定，通过改变进样口的温度，并根据全扫描方式确定 PBDEs 的分解情况，最终确定最佳的进样口温度。本标准中气相色谱进样口的温度设定为 270 $^{\circ}\text{C}$ ，毛细管色谱柱选用 DB-5 ms, 15 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.1  $\mu\text{m}$ 。

表 5-7 各相关标准分析步骤中使用的检测器和色谱柱

PBDEs 标准方法	检测器	毛细管色谱柱
ISO 22032: 2006	NCI-MS	DB-5ms, 30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.1 $\mu\text{m}$
	EI-MS	DB-5ms, 15 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.1 $\mu\text{m}$
	NCI-MS	DB-1, 15 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.1 $\mu\text{m}$
	EI-MS	Rtx-CLPesticide, 30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 $\mu\text{m}$
EPA Method 527	EI-MS	HP-5ms, 30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 $\mu\text{m}$
EPA Method 1614	HRMS	DB-5ms, 15 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.1 $\mu\text{m}$
SC/T 9420-2015	EI-MS	DB-5ms, 15 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.1 $\mu\text{m}$

最终确定的气相参考条件为：进样口 270℃，压力 60 kPa，柱流速 2.07 ml/min；高压不分流进样压力 120 kPa，时间为 1 min，初始柱流量 3.91ml/min；恒线速度 74.3 cm/sec，毛细管色谱柱 DB-5ms, 15 m × 0.25 mm × 0.1 μm，程序升温条件 60℃保持 1 min，以 30℃/min 升温至 200℃保持 1 min，再以 10℃/min 升温至 260℃，再以 20℃/min 升至 320℃保持 3 min，共 18.67 min。

### 5.6.2 质谱分析条件

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 年发布更新的 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 μg/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 5-8 要求，或参照制造商的说明。

表 5-8 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%

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或等于 1 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对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、色谱柱变化（如切短、老化等）的情况下，都需要进行重新调谐和全扫描分析，确定化合物的定性、定量离子的 m/z 数。样品中目标化合物的定量离子对参考离子的色谱峰的相对强度之比也是对标准样品全扫描模式（SCAN）下确定。图 5-9 和图 5-10 显示色谱分析条件改变后，仍使用首次调谐和 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。

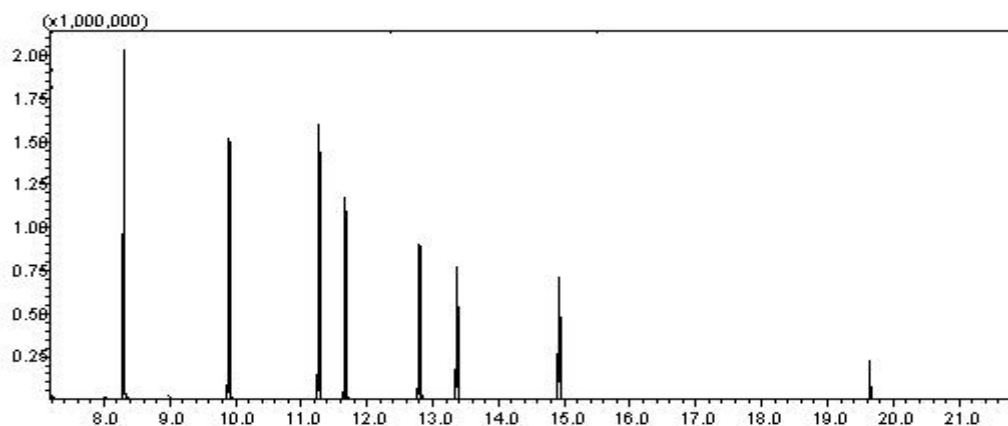


图 5-9 正常情况下 PBDEs 标准色谱图

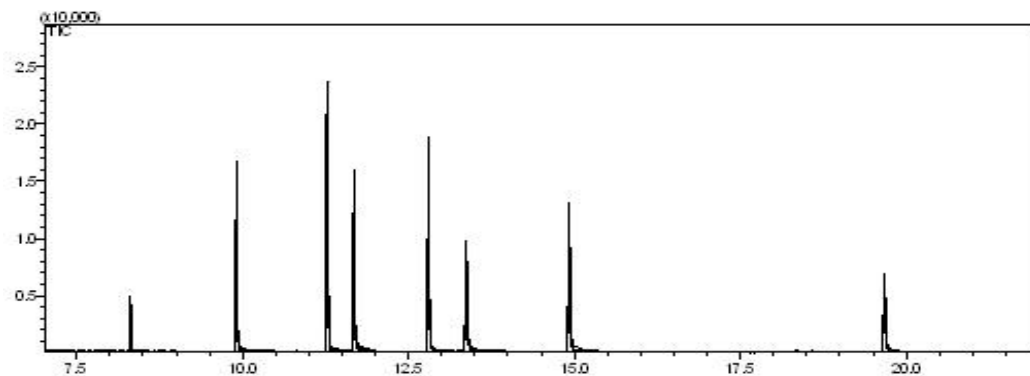


图 5-10 仪器分析状态改变后，使用相同定性、定量离子造成 PBDEs 色谱图异常图

由于自然态和碳同位素取代的 BDEs 在色谱保留时间基本一致，参照碳同位素取代的 BDEs 单体的保留时间可以对目标化合物进行定性，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背景干扰。BDE-28 全扫描质谱图见图 5-11，一般情况下，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。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，如图 5-12，造成定性上的困难。如果使用  $m/z$  数较大的一簇峰，则可以有效降低背景值，同时又不影响定性结果。

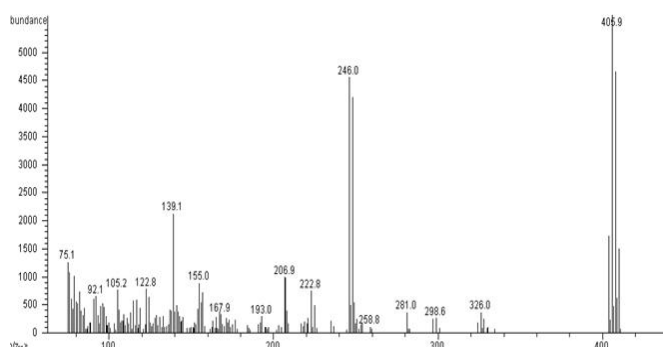


图 5-11 BDE-28 全扫描质谱图

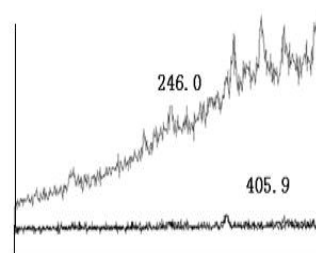


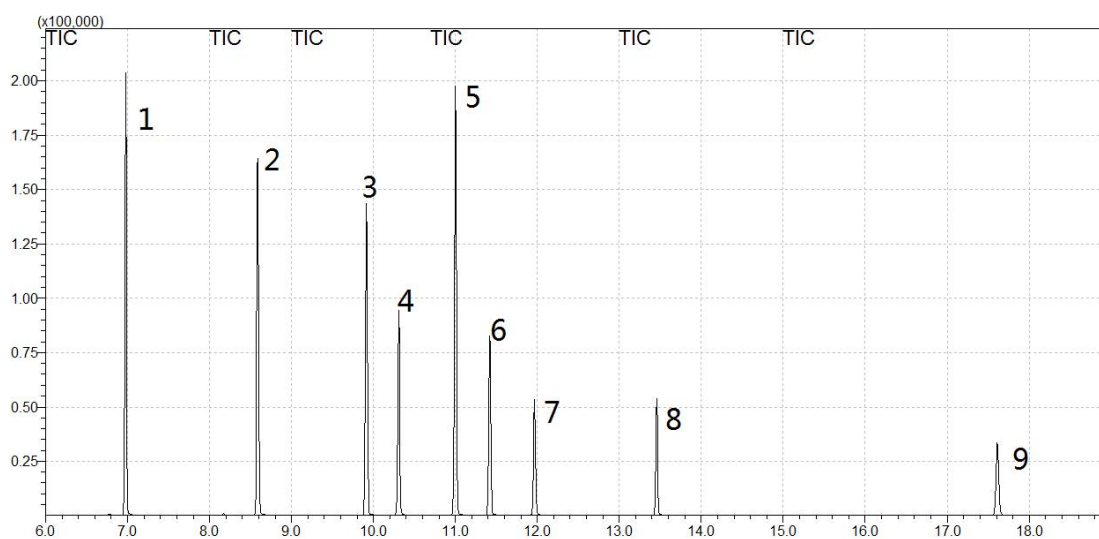
图 5-12 BDE-28 基质背景干扰情况

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  $^{13}\text{C}$ -PBDEs 的保留时间、定量离子和辅助定性离子见表 5-9。PBDEs 总离子流图 (200 ng/ml) 见图 5-13。

表 5-9 PBDEs 分析确定的保留时间、定量和定性离子

序号	化合物	定量离子	定性离子 1	定性离子 2
1	BDE-28	407.8	405.8	409.8
2	$^{13}\text{C}$ -BDE-28 (IS)	417.9	419.9	446.2
3	BDE-47	485.7	483.7	487.8
4	$^{13}\text{C}$ -BDE-47 (IS)	497.8	499.8	495.8
5	BDE-100	563.7	565.7	403.9
6	$^{13}\text{C}$ -BDE-100 (IS)	577.8	575.8	415.9
7	BDE-99	563.7	565.7	403.9
8	$^{13}\text{C}$ -BDE-99 (IS)	577.8	575.8	415.9

9	BDE-154	643.6	645.6	483.8
10	<sup>13</sup> C-BDE-154 (IS)	665.7	495.8	657.6
11	BDE-153	643.6	645.6	483.8
12	<sup>13</sup> C-BDE-153 (IS)	665.7	495.8	657.6
13	BDE-183	721.6	561.7	563.7
14	<sup>13</sup> C-BDE-183 (IS)	733.6	573.8	735.6
15	BDE-209	799.3	801.3	959.1
16	<sup>13</sup> C-BDE-209 (IS)	811.3	813.3	973.1
17	<sup>13</sup> C-PCB-209 (IS)	509.8	511.8	507.8



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

图 5-13 200 ng/ml PBDEs 总离子流图

### 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 ( $\text{CH}_4$  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  $\text{CH}_4$  的作用为降低电子的能量。因此, 对于溴代数目较多的 PBDEs 采用 NCI 较之 EI 能更好地实现离子化, 产生  $m/z$  数较大的碎片峰, 提高了仪器分析的灵敏度。使用 EI 和 NCI 源测定 8 种 PBDEs 标准溶液色谱图比较见图 5-14 和 5-15。可以看出, 使用 NCI 源测定 PBDEs 仪器的灵敏度得到很大的提高。尤其是对于 BDE-183 和 BDE-209 高溴取代的 PBDEs 灵敏度提高的效果更加明显。

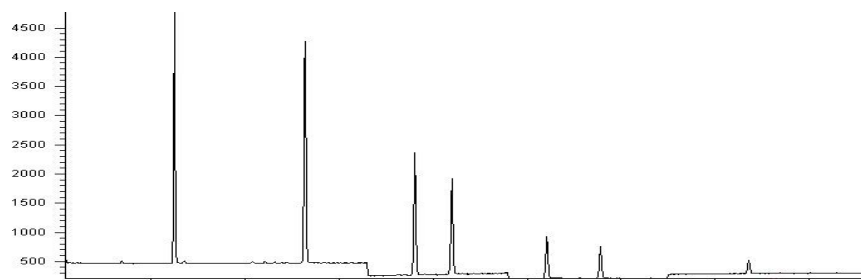


图 5-14 使用 EI 源测定 8 种 PBDEs 标准溶液的 SIM 色谱图

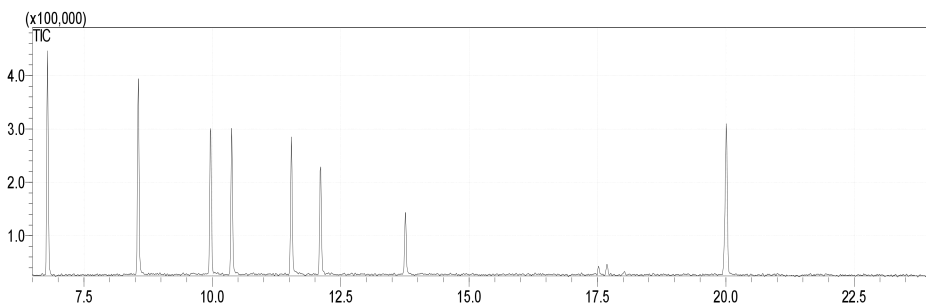


图 5-15 使用 NCI 源测定 8 种 PBDEs 标准溶液 SIM 色谱图

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。实际样品存在 PBDEs 或溴代化合物（如多溴联苯）污染，由于 PBDEs 和 PBB 同系物 and 同族体较多，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 进行定性。图 5-16 和 5-17 是使用 NCI 源测定 7 种 PBDEs 标准溶液和实际样品的色谱图（NCI 源），可以看出，使用 79、81 作为定性定量离子对实际样品测定，加之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。如果使用同位素单体作为内标定量，同位素单体产生的碎片离子也是 79、81，也不能准确定量。因此，不建议使用 NCI 对低溴代 PBDEs 进行定量。

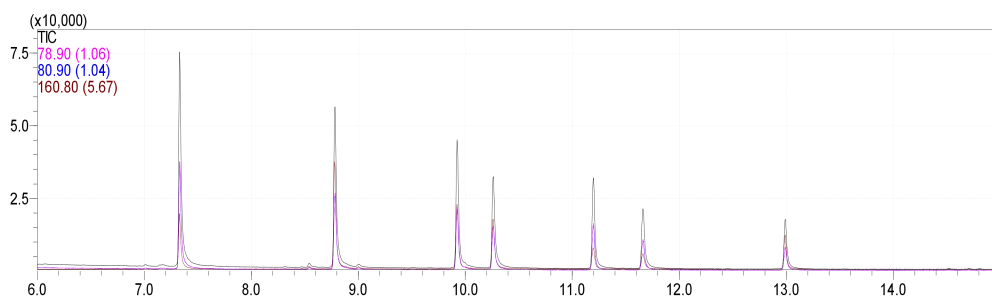


图 5-16 使用 NCI 源测定 7 种 PBDEs 标准溶液 SIM 色谱图

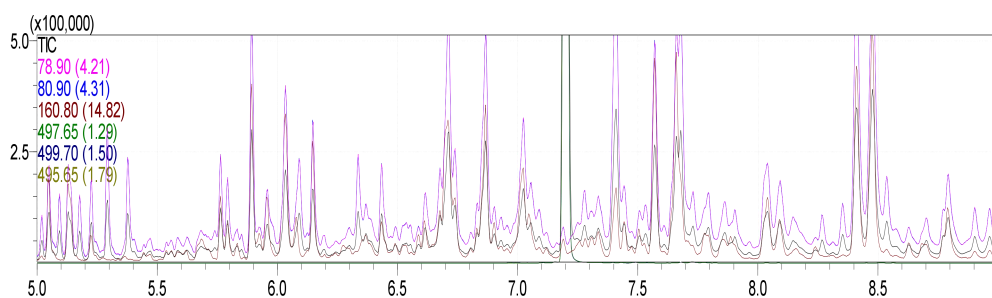


图 5-17 使用 NCI 源测定实际样品中 7 种 PBDEs 的 SIM 色谱图

PBDEs（BDE-206 和 BDE-209 等九溴、十溴化合物）在环境介质中含量较低时，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。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。注意在使用 NCI 源测定 BDE-209 时，BDE-209 和同位素 BDE-209 定量离子选择不当会影响定量结果，这是因为 BDE-209 和同位素 BDE-209 碎片离子有部分重合，如 492.55。图 5-18 为 BDE-209 和同位素 BDE-209 全扫描质谱图。可以看出如果选择同位素 BDE209 的定量离

子为 495.55 时，离子强度虽然不高，但是实际样品中的 BDE-209 碎片离子不会对其产生影响，定量更加准确。使用 EI 源也有相类似的情况，选择 BDE-209 和同位素 BDE-209 定量离子不要产生重合的离子。

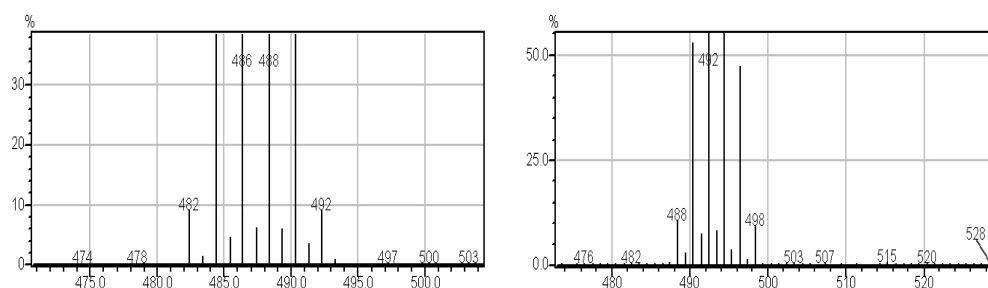


图 5-18 BDE-209 (左) 和 <sup>13</sup>C-BDE-209 (右) 全扫描质谱图

#### 5.6.4 标准曲线

各相关标准中所用到的标准曲线的线性范围见表 5-10。利用碳同位素 PBDEs 保留时间可以对目标 PBDEs 进行定性分析，还可以校正 PBDEs，尤其是 BDE-209 的降解。本标准确定标准曲线线性范围为 1.0-500 ng/ml，BDE-209 线性范围为 10.0-5000 ng/ml，6 个浓度点分别为 1.00、2.00、10.0、50.0、200 和 500 ng/ml，其中内标浓度为 20.0 ng/ml。

表 5-10 各相关标准中 PBDEs 标准曲线信息 (单位 ng/ml)

PBDEs 标准方法	PBDEs 线性范围	BDE-209 线性范围	点数	内标浓度
ISO 22032: 2006	5-250	25-1000	7	200
EPA Method 527	250-10000	—	6	5000
EPA Method 1614	1-2500	10-25000	5	100
SC/T 9420-2015	5-150	20-1500	6	20

BDE-209 在系统内容易降解，浓度梯度不同 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，因此校正曲线的线性范围就较窄。图 5-19a 为 5-500 ng/ml 的校正曲线的线性。而使用 <sup>13</sup>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 5-19b，甚至更宽。因此，本标准采用内标法对 PBDEs 进行定性和定量分析。

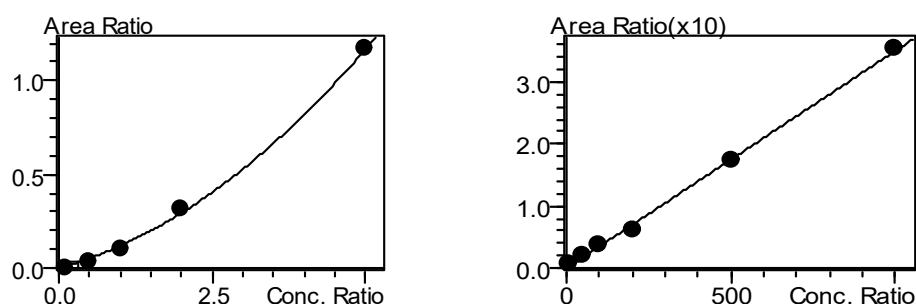


图 5-19 不使用 (a) 和使用 (b) <sup>13</sup>C-BDE-209 作为内标校正曲线的线性

实验室内获得的 8 种 PBDEs 目标物 (BDE-28 和 BDE-209; BDE-47、BDE-100 和 BDE-99; BDE-154、BDE-153 和 BDE-183) 的线性和最终标准曲线的结果信息见表 5-11。

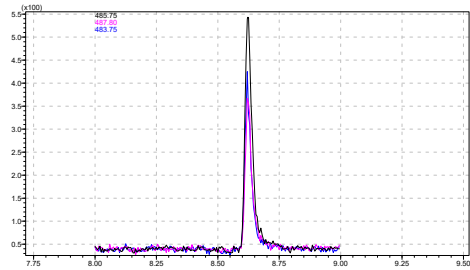
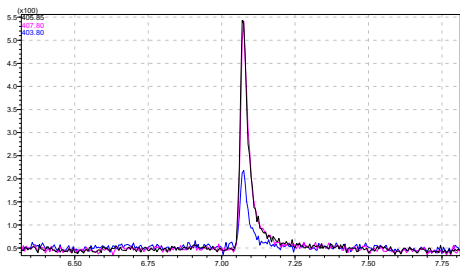
表 5-11 标准曲线测定结果的信息

Level	Conc. Ratio	Conc. ng/ml	Area Ratio	Area	RF	Area Ratio	Area	RF
			BDE-28			BDE-47		
1	0.05	1.00	0.105	1280	2.10	0.108	1246	2.16
2	0.10	2.00	0.241	2750	2.41	0.235	2504	2.35
3	0.50	10.0	1.095	10983	2.19	0.970	10285	1.94
4	2.50	50.0	4.382	43084	1.75	4.040	38894	1.62
5	10.0	200	18.76	204480	1.88	16.34	195992	1.63
6	25.0	500	44.96	530606	1.80	40.10	530674	1.60
相关系数			R <sup>2</sup> = 0.9996			R <sup>2</sup> = 0.9999		
			BDE-100			BDE-99		
1	0.05	1.00	0.115	889	2.30	0.100	534	2.00
2	0.10	2.00	0.246	1832	2.46	0.235	1209	2.35
3	0.50	10.0	1.033	7721	2.06	0.980	5167	1.96
4	2.50	50.0	4.182	28508	1.67	4.090	20289	1.64
5	10.0	200	17.61	162174	1.76	16.37	124055	1.64
6	25.0	500	42.26	428590	1.69	38.88	338684	1.56
相关系数			R <sup>2</sup> = 0.9997			R <sup>2</sup> = 0.9996		
			BDE-154			BDE-153		
1	0.05	1.00	0.112	566	2.23	0.108	355	2.16
2	0.10	2.00	0.248	1173	2.48	0.288	873	2.88
3	0.50	10.0	0.928	4726	1.86	0.995	3255	1.99
4	2.50	50.0	3.832	17519	1.53	4.169	13053	1.67
5	10.0	200	16.05	106939	1.60	17.62	81861	1.76
6	25.0	500	39.49	291736	1.58	41.45	244288	1.66
相关系数			R <sup>2</sup> = 0.9999			R <sup>2</sup> = 0.9994		
			BDE-183			BDE-209		
1	0.05	1.00(10.0)	0.095	186	1.89	0.052	241	1.04
2	0.10	2.00(20.0)	0.265	472	2.65	0.148	583	1.48
3	0.50	10.0(100)	1.013	2060	2.03	0.470	2391	0.94
4	2.50	50.0(500)	4.015	7604	1.60	2.028	10388	0.81
5	10.0	200(2000)	16.87	45449	1.69	8.385	72023	0.84
6	25.0	500(5000)	39.87	143969	1.59	18.84	303158	0.75
相关系数			R <sup>2</sup> = 0.9994			R <sup>2</sup> = 0.9981		

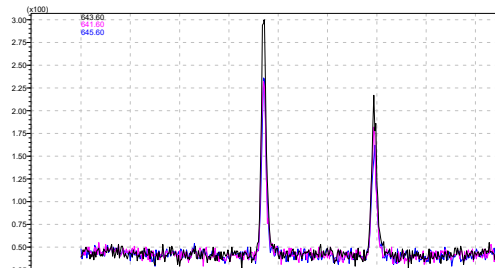
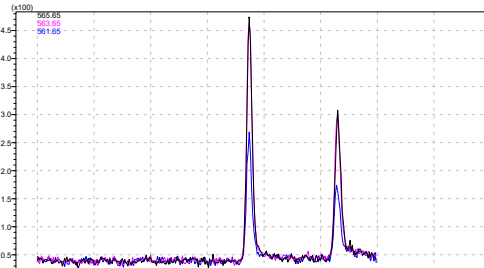
### 5.6.5 最低浓度点的响应情况

进样口较为清洁或更换新的衬管后，如图 5-20 所示，1.0 ng/ml 的 PBDEs 标液在 GC-EI-MS 上可获得较好的响应。

### BDE-28 和 BDE-47（浓度均为 1.0 ng/ml）



BDE-100 和 BDE-99、 BDE-154 和 BDE-153 (浓度均为 1.0 ng/ml)



BDE-183 (浓度为 1.0 ng/ml) 和 BDE-209 (浓度为 10.0 ng/ml)

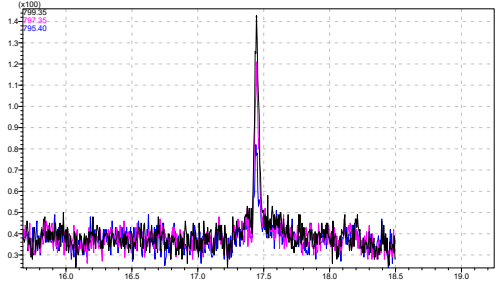
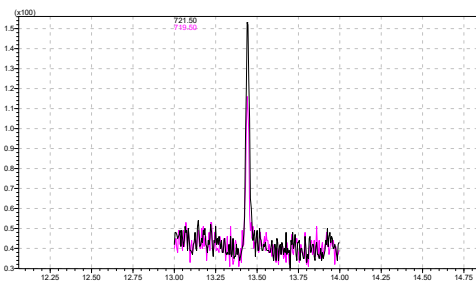


图 5-20 良好状态下 1.0 ng/ml 的 PBDEs 标液在 GC-EI-MS 上的响应

PBDEs 的响应情况随仪器厂家、仪器状态、进样口和质谱端清洁程度等因素的变化而不同。为保证良好的测试效果，尤其对于 BDE-209 而言，需在测试前确保进样口和质谱端的清洁。

## 5.7 结果计算与表示

### 5.7.1 定性分析

本研究采用参比同位素 PBDEs 单体保留时间，并参比定量离子和参考离子匹配比例定性。PBDEs 单体的监测离子在指定保留时间窗口内（参考同位素 PBDEs 色谱峰保留时间在 0.002s 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 PBDEs 单体。

表 5-12 各有关 PBDEs 标准方法的定性要求

PBDEs 标准方法	定性分析要求
ISO 22032: 2006	保留时间偏差小于 1%且漂移不超 12 秒，定量离子与定性离子比率与溴同位素理论比差异在 10%以内，BDE-209 定量离子和定性离子分别为 486.7 和 484.7（由于 <sup>13</sup> C-BDE-209 碎片离子有 488.7，所以 BDE-209 的定量离子不能选择 488.7），碳十三代 BDE-209 定量离子和定性离子分别为 494.7 和 496.7



EPA Method 1614	需同时满足四种情形 a) 两个 m/z 的精确质量; b) 样品中 PBDEs S/N ≥ 2.5, 且标线和 VER 中 PBDEs S/N ≥ 10; c) 两个 m/z 的积分峰面积比率, CS-3 保留时间 ± 15 秒内; d) 相对保留时间 (前述要求低分辨质谱结果定性时不太适用)。定性时, 高溴代物质脱一个或多个溴原子后, 并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, 此时需有经验的质谱专家进行确认
SC/T 9420-2015	色谱峰的保留时间与标准品相一致 (相差 20 s 以内); 所选择的特征离子均出现, 检测到的样品峰的各特征离子的相对丰度, 与浓度相近的基质标准工作溶液中特征离子相对丰度偏差符合表 3-13 的要求, 则可判断样品中存在 PBDEs

### 5.7.2 定量方法

参考《水质 百菌清及拟除虫菊酯类农药的测定 气相色谱—质谱法》(HJ 753-2015) 中的定量分析方法。当样品中目标物的定量离子有干扰时, 允许使用辅助离子定量。试样中目标物的浓度  $\rho_1$  (ng/L) 由仪器工作站按内标法自动计算, 样品中多溴二苯醚的质量浓度  $\rho$  (ng/L) 按公式 (2) 进行计算:

$$\rho = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \times f \quad (2)$$

式中:  $\rho$ —样品中多溴二苯醚的质量浓度, ng/L;

$\rho_1$ —根据内标法校准曲线计算得到的试样中多溴二苯醚的浓度, ng/L;

$V_1$ —试样的体积, ml;

$V$ —水样体积, ml;

$f$ —稀释倍数。

### 5.7.3 结果表示

文献调研表明, 我国水体中 PBDEs 的污染浓度水平在几个 ng/L 至上千个 ng/L 之间。而本方法的检出限范围为 0.49 ng/L~1.51 ng/L, BDE-209 的方法检出限为 22.8 ng/L。综合以上因素确定结果的表示方式为: 当测定结果大于等于 10.0 ng/L 时, 数据保留三位有效数字, 当结果小于 10.0 ng/L 时, 数据保留小数点后一位。

## 5.8 方法特性参数

### 5.8.1 检出限和测定下限

本标准最低浓度点为 1.0 ng/ml (BDE-209 为 10 ng/ml)。取纯水作为空白基质, 在确保空白基质中无 PBDEs 检出的情况下做 7 个平行样品, 取纯水体积为 1 L, 萃取前添加 PBDEs 绝对量为 2.0 ng (BDE-209 为 20.0 ng), 样品的萃取先加入 50 ml 二氯甲烷萃取 3-5 min, 静置 5-10 min 分层, 分离有机相并经无水硫酸钠干燥, 再加入 30 ml 二氯甲烷重复萃取一次, 分离有机相并经无水硫酸钠干燥, 合并上述干燥后的有机相并浓缩至约 0.5 ml, 加入 5 ml 正己烷, 继续浓缩至约 1 ml, 添加进样内标绝对量 20 ng, 混匀后 GC-MS 测定。7 个平行样品在完全相同的条件下进行同步分析, 计算各个空白水样品中 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, 以 4 倍检出限作为测定下限, 见表 5-13。

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

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——次平行测定的标准偏差。

表 5-13 PBDEs 方法检出限和测定下限（单位 ng/L）

BDE 同类物	1	2	3	4	5	6	7	STD	MDL	测定下限
BDE-28	1.58	1.61	1.57	1.54	1.51	1.52	1.49	0.042	0.14	0.56
BDE-47	1.70	1.66	1.60	1.54	1.54	1.61	1.59	0.058	0.19	0.76
BDE-100	1.67	1.63	1.64	1.60	1.63	1.64	1.59	0.026	0.09	0.36
BDE-99	1.73	1.63	1.68	1.73	1.65	1.61	1.63	0.048	0.16	0.64
BDE-154	1.69	1.67	1.70	1.64	1.65	1.69	1.63	0.028	0.09	0.36
BDE-153	1.79	1.71	1.66	1.59	1.66	1.65	1.62	0.063	0.20	0.80
BDE-183	1.65	1.83	1.72	1.94	1.71	1.78	1.53	0.129	0.41	1.64
BDE-209	22.7	23.1	22.7	19.7	23.4	22.1	23.5	1.32	4.15	16.6

本实验室内的研究表明，PBDEs 的方法检出限在 0.09-0.41 ng/L，其中 BDE-209 的方法检出限为 4.15 ng/L。

当为特定目的需要提高本方法的方法检出限时，可将添加进样内标前的 1 ml 浓缩液继续进行浓缩，当最终浓缩体积为 20 μl 时，三至七溴代二苯醚的方法检出限为 20 pg/L，十溴二苯醚的方法检出限为 200 pg/L。

### 5.8.2 精密度和准确度

样品类型包括：空白加标水质样品（低浓度 1.0 ng/L 和 10.0 ng/L）、地表水实际样品加标（低浓度 3.0 ng/L）、生活污水实际样品加标（中浓度 90.0 ng/L）和工业废水实际样品加标（中浓度 90.0 ng/L，高浓度 300 ng/L）。

操作步骤：量取上述水质样品类型 1 L 水样，分别加入相应绝对量的 PBDEs（BDE-209 添加量为其他物质的 10 倍）标准样品，分别平行做 6 份样品。按照与样品分析相同的步骤进行萃取、净化和测定。分别计算各个基质样品中 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。各种类型的水质样品加标获得的精密度和准确度结果见表 5-14 至表 5-19。

表 5-14 低浓度（1.0 ng/L）空白加标水质样品精密度和准确度结果

目标化合物	测定值（ng/L）						平均值（ng/L）	标准偏差（ng/L）	相对标准偏差（%）	加标回收率（%）
	1	2	3	4	5	6				
BDE28	1.05	0.980	1.05	0.972	0.992	1.02	1.01	0.036	3.56	101
BDE47	1.00	0.990	1.02	0.941	0.977	1.05	1.00	0.038	3.79	99.6
BDE100	1.00	0.968	1.03	0.932	0.972	0.977	0.978	0.031	3.18	97.8
BDE99	1.03	0.961	0.985	1.01	1.08	1.05	1.02	0.042	4.12	102
BDE154	1.01	0.934	1.04	0.92	0.930	0.976	0.970	0.050	5.11	97.0
BDE153	1.04	1.00	0.936	0.986	1.11	0.972	1.01	0.060	5.93	101
BDE183	1.04	0.932	1.01	0.95	1.06	1.04	1.00	0.053	5.26	100
BDE209	10.5	9.40	9.95	11.2	9.90	8.95	9.98	1.87	9.13	99.8

表 5-15 低浓度 (10 ng/L) 空白加标水质样品精密度和准确度结果

目标化合物	测定值 (ng/L)						平均值 (ng/L)	标准偏差 (ng/L)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6				
BDE28	9.75	10.2	10.3	9.69	9.79	10.1	9.98	0.27	2.74	99.8
BDE47	10.3	10.4	10.8	10.3	10.3	10.8	10.5	0.22	2.13	105
BDE100	9.54	10.3	9.54	9.56	9.67	10.2	9.80	0.35	3.55	98.0
BDE99	9.91	10.7	10.4	9.74	9.94	10.3	10.2	0.37	3.63	102
BDE154	9.95	9.87	9.42	9.74	9.64	10.1	9.78	0.23	2.35	97.8
BDE153	10.5	9.69	10.4	10.3	10.2	10.0	10.2	0.31	3.05	102
BDE183	10.7	10.5	10.3	9.91	10.5	9.82	10.3	0.37	3.59	103
BDE209	93.5	97.5	99	103	104	97.1	98.5	3.7	3.77	98.3

表 5-16 低浓度 (3.0 ng/L) 地表水实际样品加标精密度和准确度结果

目标化合物	测定值 (ng/L)						平均值 (ng/L)	标准偏差 (ng/L)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6				
BDE28	2.75	2.74	2.65	2.68	2.33	2.36	2.58	0.19	7.32	86.1
BDE47	2.83	2.80	2.83	2.81	2.38	2.35	2.66	0.23	8.74	88.8
BDE100	2.84	2.85	2.85	2.86	2.41	2.38	2.70	0.24	8.72	89.9
BDE99	2.98	2.95	2.89	2.94	2.79	2.54	2.85	0.17	5.83	94.9
BDE154	2.97	2.96	2.98	2.90	1.66	1.62	2.52	0.68	26.97	83.9
BDE153	2.93	2.85	2.84	2.86	1.75	1.81	2.51	0.56	22.42	83.5
BDE183	3.08	2.82	2.85	2.94	2.17	1.73	2.60	0.53	20.31	86.6
BDE209	4.21	4.29	4.14	4.40	4.83	5.39	4.54	0.48	10.56	151.4

从表 5-14 至表 5-16 可以看出, 当空白加标水质样品在 1.0 ng/L 和 10.0 ng/L 两个低浓度范围时, 其精密度, 即相对标准偏差在 2%-10% 之间, 其准确度, 即加标回收率在 97%-105% 之间; 当地表水实际样品在 3.0 ng/L 低浓度范围时, 其相对标准偏差在 5.8%-27% 之间, 其加标回收率在 83%-95% (BDE209 为 151%)。综合而言, 当 PBDEs 在水质低浓度加标时, 其相对标准偏差在 2%-27% 之间, 其加标回收率在 83%-105% 之间, BDE209 的加标回收率为 151%。

表 5-17 中浓度 (90 ng/L) 生活污水实际样品加标精密度和准确度结果

目标化合物	测定值 (ng/L)						平均值 (ng/L)	标准偏差 (ng/L)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6				
BDE28	72.0	75.8	72.1	73.3	72.6	72.8	73.1	1.39	1.90	81.2
BDE47	77.3	79.6	77.9	79.6	79.2	77.4	78.5	1.08	1.38	87.2
BDE100	77.9	80.5	78.3	78.4	79.8	80.7	79.3	1.21	1.52	88.1
BDE99	81.1	83.2	81.3	80.9	82.2	80.9	81.6	0.92	1.13	90.7
BDE154	75.1	76.9	76.5	74.5	76.7	77.0	76.1	1.06	1.39	84.6
BDE153	78.6	78.5	78.6	76.4	77.3	78.2	77.9	0.91	1.17	86.6
BDE183	75.6	74.2	76.4	71.7	74.7	76.0	74.8	1.69	2.26	83.1

BDE209	96.7	102.2	95.4	104.4	102.5	98.3	99.9	3.61	3.61	111.0
--------	------	-------	------	-------	-------	------	------	------	------	-------

表 5-18 中浓度（90 ng/L）工业废水实际样品加标精密度和准确度结果

目标化合物	测定值 (ng/L)						平均值 (ng/L)	标准偏差 (ng/L)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6				
BDE28	71.4	71.4	72.4	72.1	71.3	72.3	71.8	0.48	0.67	79.8
BDE47	75.1	74.4	75.6	76.2	75.0	75.9	75.4	0.66	0.88	83.7
BDE100	77.6	77.0	77.7	78.4	77.6	76.6	77.5	0.62	0.80	86.1
BDE99	80.4	79.1	79.5	79.8	79.8	76.2	79.1	1.50	1.90	87.9
BDE154	74.0	74.5	74.8	74.6	75.0	74.4	74.6	0.35	0.47	82.8
BDE153	75.4	76.7	75.9	77.0	76.3	75.3	76.1	0.69	0.91	84.6
BDE183	75.4	73.7	76.1	75.4	74.3	74.8	74.9	0.88	1.18	83.3
BDE209	96.0	97.9	97.0	95.6	95.3	93.8	95.9	1.44	1.50	106.6

从表 5-17 和表 5-18 可以看出，无论是生活污水实际样品加标（中浓度 90.0 ng/L），还是工业废水实际样品加标（中浓度 90.0 ng/L），当 PBDEs 在水质中浓度加标时，其相对标准偏差在 0.47%-3.6%之间，其加标回收率在 79%-111%之间。

表 5-19 高浓度（300 ng/L）工业废水实际样品加标精密度和准确度结果

目标化合物	测定值 (ng/L)						平均值 (ng/L)	标准偏差 (ng/L)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6				
BDE28	272.3	270.6	267.4	274.0	272.7	275.0	272.0	2.7	1.0	90.7
BDE47	281.7	277.7	271.5	275.2	277.1	275.6	276.5	3.3	1.2	92.2
BDE100	279.6	279.6	277.6	280.4	278.6	279.3	279.2	1.0	0.3	93.1
BDE99	290.3	291.0	287.8	288.5	291.6	290.6	290.0	1.5	0.5	96.7
BDE154	272.2	276.6	272.9	272.7	270.6	269.8	272.5	2.4	0.9	90.8
BDE153	279.4	277.3	273.9	273.1	274.7	275.2	275.6	2.4	0.9	91.9
BDE183	275.0	275.8	277.3	276.9	278.3	273.5	276.1	1.7	0.6	92.0
BDE209	343.9	348.3	346.1	349.4	342.5	348.3	346.4	2.7	0.8	115.5

从表 5-19 可以看出，当 PBDEs 在水质高浓度（300 ng/L）加标时，其相对标准偏差在 0.3%-1.2%之间，其加标回收率在 90%-116%之间。

### 5.8.3 实际样品测试

对 4 份废水和改性塑料冷却水样品进行多溴二苯醚的测试。实验室依据美国 EPA Method 1614 中的液液萃取和气相色谱-质谱法对上述实际样品进行了测试，结果见表 5-20。

表 5-20 实际样品测试结果（单位：ng/L）

目标化合物	改性塑料冷却水	废水	水样白-1	水样白-2	方法检出限
BDE28	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.40
BDE47	N.D.	N.D.	0.73	N.D.	0.35
BDE100	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.53
BDE99	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.41

BDE154	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.47
BDE153	N.D.	N.D.	2.79	2.10	0.31
BDE183	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.10
BDE209	491	22000	514	191	27.0

N.D.: 未检出。

## 5.9 质量保证和质量控制

### 5.9.1 空白

BDE-209 在测试过程中会存在实验室空白值。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分别洗涤 3 次。在样品分析完成后各类器皿用丙酮洗涤 2 次后,再以洗涤剂、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。美国环保署 US EPA Method 527 中,各类水体介质加标浓度为 1.0 或 5.0  $\mu\text{g/L}$  时的相对标准偏差 $\leq 10\%$ ;美国环保署 US EPA Method 1614 中,空白基质加标的相对标准偏差 $\leq 40\%$ ;水产行业 SC/T 9420-2015 中,批内和批间的相对标准偏差 $\leq 15\%$ 。本方法的验证结果表明:六家实验室分别对含多溴二苯醚浓度为 4.5 ng/L、90 ng/L、350 ng/L(BDE-209 浓度为 45 ng/L、900 ng/L、3500 ng/L)的统一样品进行了测定,实验室内相对标准偏差分别为:2.5%-26%、3.2%-29%、4.4%-17%;实验室间相对标准偏差分别为:9.4%-19%、2.8%-15%、3.7%-11%。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 $\leq 40\%$ 。

### 5.9.3 加标回收率

每批样品应进行不少于 10%的空白加标回收率测定。美国环保署 US EPA Method 1614 中,加标回收率质控要求为 50%-150%,BDE-209 为 40%-200%;水产行业 SC/T 9420-2015 中,当添加浓度在 2.5-100 ng/L 时,各单体的回收率为 70%-120%。本方法的验证结果表明:六家实验室分别对含多溴二苯醚浓度为 4.5 ng/L、90 ng/L、350 ng/L(BDE-209 浓度为 45 ng/L、900 ng/L、3500 ng/L)的统一样品进行了加标分析测定。加标回收率范围分别为:69.2%-115% (BDE-209 为 111%-179%)、79.1%-125%、75.3%-125%。综合考虑以上因素,本标准确定当加标含量 $\leq 10$  倍检出限时,加标回收率应在 60%-140%以内,BDE-209 应在 60%-200%以内;当加标含量 $>10$  倍检出限时,加标回收率应在 60%-140%以内。

### 5.9.4 替代物的回收率

美国环保署 US EPA Method 1614 中,对水体样品中 13C-PBDEs 回收率要求为:当在 1 L 水中加标量为 2.0 ng 时,13C 标记的三至七溴代二苯醚回收率为 25%-150%,13C 标记的十溴二苯醚回收率为 20%-200%。本方法在 1 L 中添加替代物(13C-PBDEs)的绝对量为 20 ng,且在低浓度(4.5 ng/L)加标时的准确度为 69.2%-115%(十溴二苯醚为 111%-179%)。综合考虑以上结果,确定本方法中替代物的加标回收率范围为 50%-180%。

### 5.9.5 内标

考虑到气相色谱-质谱法和内标法定量,参考近期发布的《水质 挥发性有机物的测定 顶空/气相色谱-质谱法》(HJ 810-2016)中对内标的质控要求,样品中内标的保留时间与当天

连续校准或最近绘制的标准曲线中内标保留时间偏差应不超过 20s，定量离子峰面积变化应在 50%~200%之间。

### 5.9.6 校准

本方法采用同位素内标定量的方法，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。

美国环保署 US EPA Method 527 中，对校准曲线各点的计算结果应在±30%，最低浓度点应在±50%；美国环保署 US 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%；水产行业 SC/T 9420-2015 中，没有类似要求。综合考虑以上因素，本标准确定批内每 24 小时利用标准曲线中间浓度点进行标准曲线核查，目标化合物的测定值与标准值间的偏差应在±30%以内，否则应重新绘制标准曲线。

## 5.10 注意事项

5.10.1 当测定七溴代及以下的多溴二苯醚时，可选用柱长为 15~30 m 膜厚为 0.1~0.25 μm 的毛细管色谱柱；当测定含 BDE-209 的多溴二苯醚时，必须选用柱长小于等于 15 m 膜厚为 0.1 μm 的毛细管色谱柱，离子源可选用 EI 源或 NCI 源。

5.10.2 质谱参考条件中的定量和辅助离子仅供参考，质谱的确切离子应基于本实验室多溴二苯醚全扫描的离子确定，精确至小数点后 1 位。

5.10.3 方法的灵敏度取决于仪器的灵敏度、样品中多溴二苯醚的浓度以及干扰水平等多种因素。

## 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经验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《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	助理工程师
			葛红波	环境科学	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	岛津 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	环境科学	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	Agilent 7890A-5975C	吴丰昌	环境地球化学	研究员，实验室主任
			符志友	地球化学	副研究员
			赵晓丽	分析化学	副研究员

			白英臣	分析化学	研究员
			郭文景	环境科学	博士研究生
6	岛津企业管理（中国）有限公司北京分析中心	GCMS-QP2020	张曦	食品检测	工程师
			田菲菲	色谱质谱	工程师

### 6.1.2 方法验证方案

#### 6.1.2.1 方法验证前的准备

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“《水质 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本实验室的去离子水；地表水实际样品采于北京市首都师范大学西侧蓝靛厂南路，地铁慈寿寺附近的引水渠；生活污水实际样品采于北京市对外经济贸易大学南侧北土城东路，地铁芍药居附近的小月河，主要接纳生活污水；工业废水采于山东省潍坊市某六溴环十二烷生产企业附近的排放废水。上述实际水样中除工业废水高浓度样品中含有 BDE-99（浓度约为 1.0 ng/ml）外，其他实际水样均不含 PBDEs 目标物。

#### 6.1.2.2 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去离子水空白基质样品进行加标，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 1.8 ng/ml。按照《水质 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。

#### 6.1.2.3 方法精密度的验证

方法精密度的验证是选取低中高三个浓度分别进行。低浓度样品选取去离子水空白基质样品和地表水实际样品，加标浓度为 4.5 ng/ml；中浓度样品选取生活污水实际样品和工业废水实际样品，加标浓度为 90 ng/ml；高浓度样品选取工业废水实际样品，加标浓度为 350 ng/ml。按照《水质 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，按全程序每个样品平行测定 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。

#### 6.1.2.4 方法准确度的验证

方法准确度的验证是选取低中高三个浓度分别进行。低浓度样品选取去离子水空白基质样品和地表水实际样品，加标浓度为 4.5 ng/ml；中浓度样品选取生活污水实际样品和工业废水实际样品，加标浓度为 90 ng/ml；高浓度样品选取工业废水实际样品，加标浓度为 350 ng/ml。按照《水质 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，按全程序每个样品平行测定 6 次，分别计算每个统一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。

## 6.2 方法验证过程

### 6.2.1 方法验证的主要工作过程

按照《水质 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。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,此外,还参与验证的实验室分析人员开展了有机分析方法基础知识和实验操作的专题培训,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,使得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,编制方法验证报告,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《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的相关规定进行验证。

#### 6.2.2 方法验证统计分析结论及评估结论

在方法检出限和测定下限方面:当取样量为 1 L,最终定容体积为 1 ml 时,三至七溴代二苯醚的方法检出限为 0.5 ng/L~1.6 ng/L,十溴二苯醚的方法检出限为 23 ng/L,三至七溴代二苯醚测定下限为 2 ng/L~6.4 ng/L,十溴二苯醚的测定下限为 92 ng/L。

在方法精密度方面:六家实验室分别对含多溴二苯醚浓度为 4.5 ng/L、90 ng/L、350 ng/L(十溴二苯醚浓度为 45 ng/L、900 ng/L、3500 ng/L)的统一样品进行了测定。实验室内相对标准偏差分别为:2.5%~31%、3.2%~29%、4.4%~17%;实验室间相对标准偏差分别为:9.4%~19%、2.8%~15%、3.7%~11%;重复性限(r)分别为:0.42 ng/L~2.1 ng/L(十溴二苯醚为 30 ng/L)、11 ng/L~26 ng/L(BDE-209 为 380 ng/L)、75 ng/L~140 ng/L(十溴二苯醚为 1200 ng/L);再现性限(R)分别为 1.5 ng/L~2.6 ng/L(十溴二苯醚为 40 ng/L)、16 ng/L~38 ng/L(十溴二苯醚为 410 ng/L)、78 ng/L~160 ng/L(十溴二苯醚为 1400 ng/L)。

在方法准确度方面:六家实验室分别对含多溴二苯醚浓度为 4.5 ng/L、90 ng/L、350 ng/L(十溴二苯醚浓度为 45 ng/L、900 ng/L、3500 ng/L)的统一样品进行了加标分析测定。加标回收率范围分别为:69%~115%(十溴二苯醚为 111%~179%)、79%~125%、75%~125%,标准偏差范围分别为:8.9%~15%(十溴二苯醚为 23%)、2.8%~14%、3.7%~10%。

评估结论:方法检出限和测定下限、精密度、准确度等各项指标满足方法特性指标要求。参加验证的实验室方法验证测试数据和需要说明的问题见附《方法验证报告》。

## 7 与开题报告的差异说明

2017 年 1 月,《水质 多溴联苯醚的测定 气相色谱-质谱法》征求意见稿技术审查会上,评审专家组建议将“多溴联苯醚”修改为“多溴二苯醚”,本标准的题目由《水质 多溴联苯醚的测定 气相色谱-质谱法》变更为《水质 多溴二苯醚的测定 气相色谱-质谱法》。其他与开题报告无差异。

## 8 标准实施建议

本标准适用于 PBDEs 浓度高于 1.0 ng/ml 的水体样品。

## 9 参考文献

- [1] La Guardia M, Hale RC, 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: 6247-6254.



- [2] 杨永亮, 潘静, 李悦等, 青岛近岸沉积物中持久性有机污染物多氯萘和多溴联苯醚[J]. 科学通报, 2003, 48(21): 2244-2251.
- [3] 吕建霞, 王亚韡, 张庆华等, 天津大沽排污河河口沉积物多溴联苯醚、有机氯农药和重金属的污染趋势[J]. 科学通报, 2007, 52(3): 277-282.
- [4] Wang Z, Ma XD, Lin ZS 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.
- [5] Chen SJ, Gao XJ, Mai BX et al., Polybrominated diphenyl Ethers in surface sediments of the Yangtze River Delta: levels, distribution and potential hydrodynamic influence[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 144(3): 951-957.
- [6] 罗孝俊, 余梅, 麦碧娴等, 多溴联苯醚在珠江口水体中的分布与分配[J]. 科学通报, 2008, 53(2): 141-146.
- [7] Chen LG, Huang YM, Peng XC et al., PBDEs in sediments of the Beijiang River, China: levels, distribution, and influence of total organic carbon[J]. *Chemosphere*, 2009, 76(2): 226-231.
- [8] Guan YF, Sojini OSS, Li SM et al., Fate of polybrominated diphenyl ethers in the environment of the Pearl River Estuary, South China[J], *Environmental Pollution*, 2009, 157(7): 2166-2172.
- [9] 张利飞, 黄业茹, 董亮. 多溴联苯醚在中国的污染现状研究进展[J]. 环境化学, 2010, 29(5): 787-795.
- [10] Leung AOW, Luksemburg WJ, Wong AS 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.
- [11] Xu J, Gao ZS, Xian QM et al., Levels and distribution of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the freshwater environment surrounding a PBDE manufacturing plant in China[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(6): 1911-1916.
- [12] 万斌, 郭良宏. 多溴联苯醚的环境毒理学研究进展[J]. 环境化学, 2011, 30(1): 143-152.
- [13] Environmental quality standards for priority substances and certain other pollutants, Official Journal of the European Union, L 348, 2008 年 12 月 .  
[http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=uriserv:OJ.L\\_.2008.348.01.0084.01.EN&toc=OJ:L:2008:348:TOC](http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=uriserv:OJ.L_.2008.348.01.0084.01.EN&toc=OJ:L:2008:348:TOC).
- [14] Lepom P, Brown B, Hanke G, et al., Needs for reliable analytical methods for monitoring chemical pollutants in surface water under the European Water Framework Directive[J]. *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216: 302-315.
- [15] EU Report. Comparison of monitoring approaches for selected priority pollutants in surface water – an initiative in support to the water framework directive chemical monitoring activity. (EUR 22922 EN – 2007).
- [16] ISO 22032:2006. Water quality — Determination of selected polybrominated diphenyl ethers in sediment and sewage sludge — Method using extraction and gas chromatography/mass spectrometry. 2006 年 12 月.
- [17] US 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). 2005 年 4 月.

- [18] US EPA Method 1614. Brominated diphenyl ethers in water soil, sediment and tissue by HRGC/HRMS. 2007 年 8 月.
- [19] Pepich BV, Prakash B, Domino MM, et al., Development of U.S. EPA method 527 for the analysis of selected pesticides and flame retardants in the UCMR survey[J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(13): 4996-5004.
- [20] Stapleton HM. Instrumental methods and challenges in quantifying polybrominated diphenyl ethers in environmental extracts: a review[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2006, 386(4): 807-817.
- [21] Brown AS, Brown RJC, Robinson RA. A novel calibration procedure for trace analytical measurements: application to the analysis of polybrominated diphenyl ethers by GC-MS[J]. *Analyst*, 2007, 132: 922-928.
- [22] Wang D, Li QX. Application of mass spectrometry in the analysis of polybrominated diphenyl ethers[J]. *Mass Spectrometry Reviews*, 2010, 29(5): 737-775.
- [23] González-Gago A, Marchante-Gayón JM, Alonso JIG. Determination of priority polybrominated diphenyl ethers by isotope dilution gas chromatography (electron ionization) MS using <sup>81</sup>Br-labeled standards[J]. *Analytical Chemistry*, 2011, 83 (8): 3024-3032.
- [24] Capdeville MJ, Budzinski H. Trace-level analysis of organic contaminants in drinking waters and groundwaters[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2011, 30(4): 586-606.
- [25] 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》.
- [26] 刘芃岩, 高丽, 赵雅娴等. 分散液相微萃取气相色谱/质谱法测定白洋淀水中多溴联苯醚[J]. *分析化学*, 2011, 29: 743-749.
- [27] 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.
- [28] 周明莹, 曲克明, 马绍赛等. 气相色谱-质谱法测定水产养殖环境中 12 种多溴联苯醚[J]. *中国渔业质量与标准*, 2013, 3(3): 64-72.

附

## 方法验证报告

方法名称：水质 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：张利飞（副研究员）

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：张利飞（副研究员）

报告日期：2016 年 9 月 20 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	助工	分析化学	3
		葛红波	男	32	工程师	环境科学	8
		刘宗林	男	25	助工	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	环境科学	12
4	宁波国科监测技术有限公司	骆佳慧	女	25	助工	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, 实验室主任	环境地球化学	20
		符志友	男	35	副研究员	地球化学	10
		赵晓丽	女	35	副研究员	分析化学	10
		白英臣	男	37	研究员	分析化学	12
		郭文景	男	28	博士研究生	环境科学	3
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	食品检测	6
		田菲菲	女	31	工程师	色谱质谱	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
旋转蒸发浓缩仪	EYELA N-1200BV	61206131	良好	湖北省环境监测中心站
气相色谱质谱联用仪	Agilent7890B-5977A	US1419M204	良好	
旋转蒸发浓缩仪	IKA RV10	07.278129	良好	广东省环境监测

气相色谱质谱联用仪	岛津 QP2010plus	O20504774220US	良好	中心
旋转蒸发浓缩仪	Heidolph	111210082	正常	浙江省环境监测中心
气相色谱质谱联用仪	Agilent7890A-5975C	US81839185	正常	
旋转蒸发浓缩仪	RE-2000A	/	检定	宁波国科监测技术有限公司
气相色谱质谱联用仪	Agilent7890B-5977A	CN14293154	检定	
旋转蒸发浓缩仪	BUCHIV-850	SN1000015429	运行正常	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
气相色谱质谱联用仪	Agilent 7890A-5975C	CN82749492	运行正常	
旋转蒸发浓缩仪	BUCHI B-490	415943010001	检定合格	岛津企业管理（中国）有限公司北京分析中心
气相色谱质谱联用仪	GCMS-QP2020	225-20012-44	检定合格	

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、4L	/	湖北省环境监测中心站
二氯甲烷	MERDA、4L	/	
无水硫酸钠	国药、500g	450℃烘 4h	
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	
无水硫酸钠	国药集团、优级纯	400℃灼烧 4h	
正己烷	天地、农残级	无	浙江省环境监测中心
二氯甲烷	天地、农残级	无	
正己烷	TEDIA、4L HPLC	/	宁波国科监测技术有限公司
二氯甲烷	TEDIA、4L HPLC	/	
无水硫酸钠	国药集团化学试剂有限公司 500g	/	
正己烷	J. T. Baker, USA	无	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
二氯甲烷	J. T. Baker, USA	无	
无水硫酸钠	北京化工厂, 优级纯	无	
正己烷	Fisher Scientific、4L	无	岛津企业管理（中国）有限公司北京分析中心
二氯甲烷	Fisher Scientific、4L	无	
无水硫酸钠	国药集团、500g	马弗炉 400℃烘 4h	

## 1.2 方法检出限、测定下限测试数据

六家实验室对加标浓度为 1.8 ng/L 的空白基质水样按照《水质 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。

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 (ng/L)	1	1.66	1.65	1.69	1.72	1.73	1.99	2.10	35.8
	2	1.58	1.58	1.58	1.72	1.50	2.07	1.92	29.3
	3	1.59	1.53	1.61	1.65	1.46	1.68	2.09	31.7
	4	1.63	1.72	1.69	1.69	1.72	1.54	1.99	37.2
	5	1.57	1.53	1.70	1.70	1.52	1.60	1.92	38.6
	6	1.67	1.64	1.65	1.71	1.84	2.10	1.99	32.2
	7	1.46	1.39	1.40	1.38	1.67	1.32	2.03	32.7
平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)	1.59	1.58	1.62	1.65	1.63	1.76	2.01	33.9	
标准偏差 $S_i$ (ng/L)	0.071	0.107	0.106	0.123	0.142	0.300	0.073	3.340	
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
检出限 (ng/L)	0.22	0.34	0.33	0.39	0.45	0.94	0.23	10.50	
测定下限 (ng/L)	0.89	1.35	1.33	1.54	1.79	3.77	0.91	41.98	

注：计算公式：检出限=t\*SD；测定下限=4\*t\*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 (ng/L)	1	1.83	1.92	1.96	1.70	1.76	1.94	1.61	24.7
	2	1.68	1.47	1.83	1.66	1.60	1.71	1.79	36.0
	3	1.60	1.53	2.00	1.72	1.38	1.54	1.62	26.9
	4	1.64	1.41	1.52	1.47	1.48	1.76	1.57	28.4
	5	1.57	1.45	1.47	1.66	1.51	1.40	1.62	21.9
	6	1.61	1.43	1.57	1.62	1.49	1.29	1.11	28.4
	7	1.40	1.12	1.36	1.35	1.62	1.38	2.01	30.0
平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)	1.62	1.48	1.67	1.60	1.55	1.57	1.62	28.1	
标准偏差 $S_i$ (ng/L)	0.130	0.236	0.254	0.136	0.124	0.237	0.272	4.41	
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
检出限 (ng/L)	0.41	0.74	0.80	0.43	0.39	0.74	0.86	13.9	
测定下限 (ng/L)	1.6	3.0	3.2	1.7	1.6	3.0	3.4	55.5	

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 (ng/L)	1	1.74	1.83	1.84	1.73	1.76	1.80	1.95	23.2
	2	2.00	2.25	2.61	2.81	2.91	3.04	3.10	29.3
	3	1.77	1.82	1.99	2.17	2.19	2.24	2.47	36.2
	4	1.78	1.77	1.93	2.00	2.19	1.98	2.21	21.5
	5	1.67	1.62	1.82	1.84	1.87	1.85	1.91	28.6
	6	1.75	1.73	1.82	1.94	1.91	1.80	1.97	22.5
	7	1.47	1.45	1.53	1.58	1.66	1.92	1.93	31.0
平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)	1.74	1.78	1.93	2.01	2.07	2.09	2.22	27.5	
标准偏差 $S_i$ (ng/L)	0.16	0.25	0.33	0.40	0.42	0.45	0.44	5.35	
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
检出限 (ng/L)	0.49	0.77	1.04	1.26	1.32	1.40	1.38	16.8	
测定下限 (ng/L)	2.0	3.1	4.2	5.0	5.3	5.6	5.5	67.3	

注：计算公式：检出限=t\*SD；测定下限=4\*t\*SD

附表 1-2-4 宁波国科监测技术有限公司方法检出限、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	
测定 结果 (ng/L)	1	1.69	1.66	1.70	1.63	1.67	1.68	1.54	24.7
	2	1.97	2.21	2.46	2.75	2.88	2.87	2.93	46.8
	3	1.75	1.78	2.01	2.12	2.16	2.22	2.31	35.1
	4	1.76	1.75	1.91	1.95	2.07	2.00	2.07	33.7
	5	1.67	1.62	1.79	1.80	1.89	1.49	1.83	34.4
	6	1.71	1.71	1.83	1.88	1.87	1.84	1.88	31.3
	7	1.46	1.44	1.54	1.57	1.61	1.54	1.58	26.0
平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)	1.71	1.74	1.89	1.96	2.02	1.95	2.02	33.1	
标准偏差 $S_i$ (ng/L)	0.15	0.24	0.29	0.40	0.43	0.48	0.48	7.27	
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
检出限 (ng/L)	0.47	0.75	0.92	1.25	1.34	1.51	1.51	22.8	

测定下限 (ng/L)	1.88	2.98	3.67	5.01	5.38	6.05	6.05	91.4
----------------	------	------	------	------	------	------	------	------

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 (ng/L)	1	1.65	1.59	1.65	1.60	2.17	2.25	1.73	28.5
	2	1.53	1.57	1.59	2.37	2.83	1.77	1.82	24.6
	3	1.54	1.57	1.54	2.29	2.44	1.65	1.83	25.7
	4	1.52	1.60	1.67	1.63	2.36	1.74	1.70	28.9
	5	1.58	1.55	1.58	1.56	2.24	1.62	1.69	30.6
	6	1.59	1.61	1.6	1.67	2.35	1.51	1.81	29.0
	7	1.37	1.36	1.42	1.44	1.93	1.53	1.63	28.0
平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)	1.54	1.55	1.58	1.79	2.33	1.72	1.74	27.9	
标准偏差 $S_i$ (ng/L)	0.087	0.086	0.082	0.374	0.276	0.251	0.077	2.07	
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
检出限 (ng/L)	0.274	0.271	0.259	1.174	0.867	0.790	0.242	6.49	
测定下限 (ng/L)	1.10	1.08	1.04	4.70	3.47	3.16	0.97	26.0	

注：计算公式：检出限=t\*SD；测定下限=4\*t\*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 (ng/L)	1	1.22	1.00	1.60	1.74	1.70	1.93	2.09	18.7
	2	1.20	0.99	2.21	1.96	2.03	1.90	2.18	13.6
	3	1.27	0.99	1.73	1.65	1.53	1.91	1.92	13.6
	4	1.23	1.03	1.55	1.51	1.79	1.84	1.59	15.6
	5	1.17	0.85	1.74	1.69	1.69	1.62	2.20	19.7
	6	1.26	1.09	1.65	1.33	1.45	1.70	2.01	17.8
	7	0.98	0.77	1.11	1.00	1.14	1.10	1.47	17.0
平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)	1.19	0.96	1.66	1.55	1.62	1.71	1.92	16.6	
标准偏差 $S_i$ (ng/L)	0.098	0.111	0.322	0.313	0.280	0.297	0.286	2.40	
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	



检出限 (ng/L)	0.31	0.35	1.01	0.98	0.88	0.93	0.90	7.54
测定下限 (ng/L)	1.2	1.4	4.1	3.9	3.5	3.7	3.6	30.2

注：计算公式：检出限=t\*SD；测定下限=4\*t\*SD

### 1.3 方法精密度测试数据

六家实验室按照《水质 多溴二苯醚的测定 气相色谱-质谱法》中样品分析的全部步骤进行处理和测定，按全程序每个样品平行测定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1-3-24；高浓度加标精密度（浓度3）测试数据见附表1-3-25至附表1-3-30。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。

#### 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（空白基质低浓度加标）

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4.5 ng/L，BDE-209浓度为45 ng/L							
		BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
测定结果 (ng/L)	1	4.20	4.38	4.26	4.13	4.19	4.10	2.79	76.0
	2	3.96	3.79	3.97	3.88	3.99	3.93	3.94	72.6
	3	3.87	3.87	3.87	4.09	3.71	4.39	4.10	76.8
	4	4.3	4.25	4.19	4.17	3.81	4.11	4.56	68.2
	5	4.18	4.00	4.19	4.06	4.23	3.94	3.39	64.7
	6	4.13	4.06	4.13	4.19	4.32	4.33	3.97	67.3
平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)		4.11	4.06	4.10	4.09	4.04	4.13	3.79	70.9
标准偏差 $S_i$ (ng/L)		0.16	0.22	0.15	0.11	0.25	0.19	0.62	4.95
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		3.92	5.52	3.66	2.75	6.07	4.65	16.27	6.97

附表1-3-2 湖北省环境监测中心站精密度测试数据（地表水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

平行号		浓度（含量）1：其他PBDEs浓度4.5 ng/L，BDE-209浓度为45 ng/L							
		BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
测定结果	1	5.46	5.36	5.56	5.64	5.05	5.73	6.65	71.2
	2	3.65	3.9	4.02	4.03	4.07	4.10	4.92	83.2
	3	4.03	4.15	4.26	4.44	4.67	4.24	4.12	114

果 (ng/L)	4	4.21	4.06	4.29	4.62	4.06	4.52	5.03	72.9
	5	3.66	3.63	3.76	3.97	3.75	3.81	5.37	68.4
	6	4.04	4.01	4.02	4.08	4.08	4.38	4.86	72.7
平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)		4.18	4.19	4.32	4.46	4.28	4.46	5.16	80.4
标准偏差 $S_i$ (ng/L)		0.67	0.60	0.64	0.63	0.48	0.67	0.84	17.3
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		16.0	14.4	14.8	14.1	11.2	14.9	16.2	21.5

表 1-3-3 广东省环境监测中心精密度测试数据（空白基质低浓度加标）

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 4.5 ng/L，BDE-209 浓度为 45 ng/L							
		BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
测定 结果 (ng/L)	1	4.17	3.13	7.74	3.36	4.37	4.06	3.78	82.6
	2	3.80	3.03	3.66	3.09	4.01	4.03	3.88	64.9
	3	3.90	2.98	3.86	3.31	3.80	4.06	3.44	69.3
	4	4.13	3.44	4.12	3.62	4.06	3.71	3.62	67.9
	5	4.12	3.44	4.51	3.81	4.09	3.97	4.14	72.9
	6	4.09	3.36	4.99	3.43	3.80	3.91	3.83	71.0
平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)		4.03	3.23	4.81	3.44	4.02	3.96	3.78	71.5
标准偏差 $S_i$ (ng/L)		0.15	0.21	1.51	0.25	0.21	0.13	0.24	6.10
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		3.67	6.46	31.37	7.35	5.24	3.36	6.32	8.54

附表 1-3-4 广东省环境监测中心精密度测试数据（地表水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

平行号		浓度（含量）1：其他 PBDEs 浓度 4.5 ng/L，BDE-209 浓度为 45 ng/L							
		BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
测定 结果 (ng/L)	1	5.62	4.92	4.61	4.70	5.27	4.97	4.76	55.2
	2	3.94	3.20	4.21	3.40	3.78	3.58	3.60	76.9
	3	4.12	3.47	5.92	3.68	4.40	3.75	3.38	59.6
	4	4.13	3.28	3.46	3.66	3.96	3.72	3.81	65.3
	5	3.69	2.96	3.12	3.28	3.61	3.29	3.55	59.1
	6	3.96	3.17	3.38	3.45	4.04	4.37	3.05	64.0
平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)		4.24	3.50	4.12	3.69	4.18	3.95	3.69	63.4
标准偏差 $S_i$ (ng/L)		0.69	0.71	1.05	0.52	0.60	0.61	0.58	7.59

相对标准偏差 $RSD_i$ (%)	16.3	20.4	25.4	14.0	14.4	15.5	15.7	12.0
--------------------	------	------	------	------	------	------	------	------

附表 1-3-5 浙江省环境监测中心精密度测试数据（空白基质低浓度加标）

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 4.5 ng/L，BDE-209 浓度为 45 ng/L							
		BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
测定结果 (ng/L)	1	4.39	4.27	4.49	4.71	4.60	4.40	4.50	87.0
	2	4.06	3.99	4.19	4.31	4.37	3.95	4.17	36.3
	3	4.07	4.03	4.20	4.31	4.34	4.11	4.22	67.0
	4	4.43	4.28	4.44	4.75	4.52	4.33	4.49	76.8
	5	4.34	4.20	4.39	4.66	4.59	4.09	4.40	73.1
	6	4.34	4.27	4.41	4.76	4.52	4.17	4.39	71.0
平均值 $\bar{X}_i$ (ng/L)		4.27	4.17	4.35	4.58	4.49	4.18	4.36	68.5
标准偏差 $S_i$ (ng/L)		0.16	0.13	0.13	0.21	0.11	0.17	0.14	17.2
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		3.83	3.12	2.92	4.68	2.46	3.96	3.15	25.1

附表 1-3-6 浙江省环境监测中心精密度测试数据（地表水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

平行号		浓度（含量）1：其他 PBDEs 浓度 4.5 ng/L，BDE-209 浓度为 45 ng/L							
		BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
测定结果 (ng/L)	1	5.71	5.70	5.81	5.90	5.71	5.96	5.94	41.0
	2	4.13	4.05	4.28	4.47	4.36	4.05	4.30	70.8
	3	4.35	4.22	4.43	4.82	4.63	4.33	4.46	70.5
	4	4.26	4.29	4.40	4.68	4.73	4.45	4.49	40.2
	5	3.93	3.94	4.08	4.20	4.21	3.93	4.00	68.9
	6	4.23	4.12	4.30	4.49	4.52	4.23	4.44	72.6
平均值 $\bar{X}_i$ (ng/L)		4.44	4.39	4.55	4.76	4.69	4.49	4.61	60.7
标准偏差 $S_i$ (ng/L)		0.64	0.66	0.63	0.60	0.53	0.74	0.68	15.6
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		14.4	14.9	13.8	12.5	11.3	16.6	14.7	25.7

附表 1-3-7 宁波国科监测技术有限公司精密度测试数据（空白基质低浓度加标）

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 4.5 ng/L，BDE-209 浓度为 45 ng/L							
		BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
测定结果 (ng/L)	1	4.36	4.41	4.46	4.84	4.52	4.43	4.31	78.0
	2	4.04	4.01	4.09	4.10	4.28	3.95	4.06	68.7
	3	4.06	4.07	4.18	4.17	4.26	4.02	3.96	70.1
	4	4.42	4.30	4.38	4.59	4.54	4.34	4.35	74.3
	5	4.32	4.23	4.41	4.46	4.54	4.19	4.23	69.9
	6	4.33	4.31	4.37	4.55	4.45	4.06	4.22	69.4
平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)		4.25	4.22	4.32	4.45	4.43	4.16	4.19	71.7
标准偏差 $S_i$ (ng/L)		0.16	0.15	0.15	0.28	0.13	0.19	0.15	3.65
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		3.84	3.63	3.43	6.23	2.93	4.55	3.58	5.08

附表 1-3-8 宁波国科监测技术有限公司精密度测试数据（地表水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

平行号		浓度（含量）1：其他 PBDEs 浓度 4.5 ng/L，BDE-209 浓度为 45 ng/L							
		BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
测定结果 (ng/L)	1	5.68	5.68	5.83	5.92	5.79	5.89	5.65	71.1
	2	4.09	4.07	4.11	4.28	4.35	4.20	4.14	70.8
	3	4.31	4.25	4.42	4.68	4.61	4.47	4.31	74.9
	4	4.26	4.32	4.36	4.59	4.70	4.56	4.34	72.4
	5	3.92	3.96	4.05	4.09	4.19	4.02	3.85	66.0
	6	4.19	4.15	4.31	4.38	4.45	4.21	4.21	72.0
平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)		4.41	4.41	4.51	4.66	4.68	4.56	4.42	71.2
标准偏差 $S_i$ (ng/L)		0.64	0.64	0.66	0.65	0.57	0.68	0.63	2.93
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		14.53	14.48	14.66	14.02	12.21	14.96	14.30	4.11

附表 1-3-9 中国环境科学研究院精密度测试数据（空白基质低浓度加标）

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 4.5 ng/L，BDE-209 浓度为 45 ng/L							
		BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
测定结果	1	4.29	4.17	4.24	4.19	4.18	4.09	4.74	78.1
	2	4.02	3.93	3.91	3.92	3.98	3.69	4.17	77.2
	3	3.96	3.82	3.85	3.45	3.87	3.76	4.03	67.6
	4	4.29	4.17	4.09	4.21	4.19	4.12	4.71	75.3

(ng/L)	5	4.22	4.09	4.09	3.76	4.15	3.99	4.33	72.2
	6	4.17	4.03	4.10	3.98	4.18	4.12	3.96	66.8
平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)		4.16	4.04	4.05	3.92	4.09	3.96	4.32	72.9
标准偏差 $S_i$ (ng/L)		0.14	0.14	0.14	0.29	0.13	0.19	0.34	4.84
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		3.35	3.45	3.52	7.28	3.28	4.81	7.77	6.64

附表 1-3-10 中国环境科学研究院精密度测试数据（地表水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

平行号		浓度（含量）1：其他 PBDEs 浓度 4.5 ng/L，BDE-209 浓度为 45 ng/L							
		BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
测定结果 (ng/L)	1	5.76	5.54	5.55	5.69	5.35	5.31	5.74	62.3
	2	4.04	3.90	4.00	4.06	3.99	4.04	3.97	61.7
	3	4.22	4.19	4.19	4.13	4.17	4.16	3.96	67.9
	4	4.23	4.17	4.31	3.93	4.36	4.06	4.21	67.3
	5	3.89	3.65	3.81	3.89	3.94	3.67	3.75	69.6
	6	4.09	4.04	4.11	4.04	4.11	4.12	4.23	72.2
平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)		4.37	4.25	4.33	4.29	4.32	4.23	4.31	66.8
标准偏差 $S_i$ (ng/L)		0.69	0.66	0.62	0.69	0.53	0.56	0.72	4.12
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		15.8	15.6	14.4	16.1	12.2	13.2	16.8	6.20

附表 1-3-11 岛津北京分析中心精密度测试数据（空白基质低浓度加标）

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 4.5 ng/L，BDE-209 浓度为 45 ng/L							
		BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
测定结果 (ng/L)	1	3.08	3.16	2.84	2.91	3.09	2.65	3.02	52.0
	2	2.92	2.83	2.63	2.78	2.81	2.33	2.46	52.4
	3	2.72	2.76	2.52	2.48	2.79	2.57	2.74	44.6
	4	2.97	3.15	2.62	2.80	2.90	2.87	2.53	42.2
	5	2.98	3.08	2.61	2.56	2.72	2.49	2.49	50.9
	6	2.93	3.17	2.48	2.50	2.53	2.21	2.45	49.7
平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)		2.93	3.02	2.62	2.67	2.81	2.52	2.62	48.6
标准偏差 $S_i$ (ng/L)		0.12	0.18	0.12	0.18	0.19	0.23	0.23	4.22

相对标准偏差 $RSD_i$ (%)	4.0	6.1	4.8	6.7	6.7	9.2	8.6	8.7
--------------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

附表 1-3-12 岛津北京分析中心精密度测试数据（地表水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

平行号		浓度（含量）1：其他 PBDEs 浓度 4.5 ng/L，BDE-209 浓度为 45 ng/L							
		BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
测定结果 (ng/L)	1	4.49	4.09	4.72	4.48	4.66	4.28	4.27	40.9
	2	2.92	2.70	3.13	3.13	3.39	3.24	3.08	56.3
	3	3.17	3.01	3.27	3.16	3.66	2.83	3.34	56.8
	4	3.29	3.00	3.08	3.03	3.46	3.27	3.11	51.0
	5	2.77	2.84	2.87	2.72	3.08	2.83	2.62	41.9
	6	3.10	3.04	2.85	2.80	3.34	2.94	3.04	52.5
平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)		3.29	3.11	3.32	3.22	3.60	3.23	3.24	49.9
标准偏差 $S_i$ (ng/L)		0.62	0.50	0.71	0.64	0.55	0.55	0.55	6.96
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		18.7	16.0	21.3	19.9	15.4	17.0	17.0	14.0

### 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（生活污水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

平行号		浓度（含量）2：其他 PBDEs 浓度 90 ng/L，BDE-209 浓度为 900 ng/L							
		BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
测定结果 (ng/L)	1	82.7	81.9	85.5	78.7	76.8	85.0	76.7	770
	2	85.2	84.1	85.6	83.5	83.1	84.4	76.2	782
	3	88.5	86.8	87.7	89.1	82.6	87.4	77.5	850
	4	84.3	83.5	81.7	81.1	78.0	81.8	72.7	792
	5	87.6	88.1	88.5	89.2	84.6	91.8	78.9	826
	6	77.6	77.6	78.4	77.1	74.5	79.7	70.2	1440
平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)		84.3	83.6	84.6	83.1	79.9	85.0	75.4	910
标准偏差 $S_i$ (ng/L)		3.94	3.73	3.83	5.17	4.05	4.26	3.26	261
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		4.67	4.46	4.53	6.22	5.07	5.01	4.33	28.7

附表 1-3-14 湖北省环境监测中心站精密度测试数据（工业废水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

平行号		浓度（含量）2：其他 PBDEs 浓度 90 ng/L，BDE-209 浓度为 900 ng/L							
		BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
测定结果 (ng/L)	1	82.8	81.6	83.8	84.0	80.2	85.5	77.0	799
	2	76.6	76.5	76.9	78.0	73.8	79.0	69.8	783
	3	82.3	83.3	85.9	83.2	80.2	86.6	78.2	821
	4	92.2	90.3	93.0	89.3	88.2	94.1	83.4	900
	5	92.2	90.9	92.9	94.9	89.1	92.0	88.6	871
	6	83.2	82.6	82.4	81.3	82.2	88.6	77.2	804
平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)		84.9	84.2	85.8	85.1	82.3	87.6	79.0	830
标准偏差 $S_i$ (ng/L)		6.14	5.50	6.28	6.04	5.68	5.34	6.38	45.9
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		7.24	6.53	7.32	7.09	6.90	6.10	8.08	5.53

附表 1-3-15 广东省环境监测中心精密度测试数据（生活污水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

平行号		浓度（含量）2：其他 PBDEs 浓度 90 ng/L，BDE-209 浓度为 900 ng/L							
		BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
测定结果 (ng/L)	1	86.1	73.5	73.2	77.8	79.8	79.7	78.0	838
	2	90.1	77.9	77.3	79.0	82.4	79.5	78.9	850
	3	91.4	78.3	79.0	78.3	85.8	82.1	81.0	950
	4	86.3	79.1	81.0	85.0	82.4	82.6	80.3	920
	5	91.6	84.8	86.8	86.2	86.3	84.4	81.1	889
	6	81.7	69.7	74.2	77.2	77.9	77.4	73.6	743
平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)		87.9	77.2	78.6	80.6	82.4	80.9	78.8	865
标准偏差 $S_i$ (ng/L)		3.86	5.14	4.96	3.96	3.29	2.57	2.84	73.0
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		4.40	6.66	6.31	4.92	3.99	3.17	3.60	8.44

附表 1-3-16 广东省环境监测中心精密度测试数据（工业废水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

平行号		浓度（含量）2：其他 PBDEs 浓度 90 ng/L，BDE-209 浓度为 900 ng/L							
		BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
测定	1	92.4	79.3	81.2	84.0	128	128	73.6	864
	2	87.0	75.4	70.6	76.5	79.1	75.2	74.4	896

结果 (ng/L)	3	92.4	78.2	81.5	83.7	81.7	83.1	72.7	958
	4	102	80.3	88.4	91.0	92.0	89.2	81.3	986
	5	102	81.9	87.3	89.7	91.2	90.5	77.9	1110
	6	93.4	72.7	82.0	82.1	83.4	84.0	82.1	925
平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)		94.9	78.0	81.9	84.5	92.6	91.6	77.0	956
标准偏差 $S_i$ (ng/L)		5.99	3.37	6.32	5.29	18.2	18.5	4.06	85.92
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		6.31	4.33	7.72	6.26	19.6	20.2	5.27	8.99

附表 1-3-17 浙江省环境监测中心精密度测试数据（生活污水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

平行号		浓度（含量）2：其他 PBDEs 浓度 90 ng/L，BDE-209 浓度为 900 ng/L							
		BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
测定 结果 (ng/L)	1	85.8	85.5	84.7	88.2	86.2	84.5	85.2	860
	2	90.2	91.8	90.2	91.4	90.1	91.4	91.0	905
	3	92.4	92.1	93.8	92.7	93.6	93.4	90.4	1040
	4	88.6	88.7	89.9	90.6	88.1	90.3	88.7	955
	5	93.8	94.0	95.9	97.3	94.0	94.6	92.2	981
	6	83.9	83.5	84.9	85.2	84.6	84.0	83.5	786
平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)		89.1	89.3	89.9	90.9	89.4	89.7	88.5	921
标准偏差 $S_i$ (ng/L)		3.80	4.14	4.54	4.11	3.86	4.49	3.43	90.4
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		4.26	4.63	5.05	4.52	4.32	5.01	3.88	9.82

附表 1-3-18 浙江省环境监测中心精密度测试数据（工业废水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

平行号		浓度（含量）2：其他 PBDEs 浓度 90 ng/L，BDE-209 浓度为 900 ng/L							
		BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
测定 结果 (ng/L)	1	90.0	89.9	91.0	92.2	89.0	90.0	89.1	928
	2	82.9	83.6	83.4	86.2	83.8	82.9	84.6	936
	3	88.9	89.7	90.6	91.9	89.6	92.0	90.4	992
	4	98.3	99.3	99.7	101	98.9	99.4	98.8	1040
	5	90.2	91.1	92.1	92.9	92.8	90.3	90.6	1050
	6	102	102	101	99.7	99.4	97.7	95.7	1000
平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)		92.2	92.6	92.9	94.0	92.2	92.1	91.5	991



标准偏差 $S_i$ (ng/L)	7.09	6.74	6.45	5.52	6.10	5.95	5.02	50.3
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)	7.70	7.28	6.94	5.87	6.61	6.47	5.48	5.07

附表 1-3-19 宁波国科监测技术有限公司精密度测试数据（生活污水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

平行号		浓度（含量）2：其他 PBDEs 浓度 90 ng/L，BDE-209 浓度为 900 ng/L							
		BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
测定结果 (ng/L)	1	85.9	86.6	85.2	85.1	84.8	85.9	83.4	858
	2	90.1	92.3	91.6	92.6	90.0	92.0	87.6	918
	3	92.8	93.4	92.5	91.8	92.1	92.7	88.7	976
	4	88.6	88.9	90.4	91.0	89.0	89.9	86.7	969
	5	93.7	95.3	94.8	93.0	94.4	94.6	89.5	962
	6	83.7	83.8	87.2	83.7	83.5	84.0	81.6	765
平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)		89.2	90.0	90.3	89.6	89.0	89.9	86.2	908
标准偏差 $S_i$ (ng/L)		3.89	4.42	3.57	4.08	4.18	4.11	3.11	82.8
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		4.37	4.91	3.95	4.56	4.69	4.57	3.60	9.12

附表 1-3-20 宁波国科监测技术有限公司精密度测试数据（工业废水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

平行号		浓度（含量）2：其他 PBDEs 浓度 90 ng/L，BDE-209 浓度为 900 ng/L							
		BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
测定结果 (ng/L)	1	88.5	90.7	94.4	90.7	89.5	89.9	87.0	948
	2	81.9	84.0	86.9	84.7	83.1	82.9	81.3	965
	3	88.3	90.6	92.9	87.4	88.7	91.2	87.6	973
	4	96.9	100	97.8	98.4	99.1	101	96.7	964
	5	94.7	95.3	95.9	93.4	95.4	91.3	94.8	922
	6	85.2	85.5	86.2	87.1	85.5	84.5	79.6	1680
平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)		89.2	91.1	92.4	90.3	90.2	90.1	87.8	1080
标准偏差 $S_i$ (ng/L)		5.65	6.08	4.78	4.99	6.04	6.28	6.89	299
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		6.33	6.67	5.18	5.53	6.69	6.97	7.85	27.8

附表 1-3-21 中国环境科学研究院精密度测试数据（生活污水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

平行号		浓度（含量）2：其他 PBDEs 浓度 90 ng/L，BDE-209 浓度为 900 ng/L							
		BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
测定结果 (ng/L)	1	90.1	87.4	84.6	84.8	83.8	85.7	84.5	848
	2	83.6	89.7	87.0	87.2	85.0	86.0	86.6	896
	3	84.8	90.1	89.8	87.6	85.1	91.1	89.6	962
	4	87.6	86.8	83.8	85.1	83.0	87.4	82.6	919
	5	103	92.2	90.6	90.0	87.0	90.5	89.6	928
	6	84.9	83.4	82.5	82.1	77.7	79.4	78.3	722
平均值 $\bar{X}_i$ (ng/L)		89.0	88.3	86.4	86.1	83.6	86.7	85.2	879
标准偏差 $S_i$ (ng/L)		7.32	3.08	3.30	2.74	3.17	4.21	4.37	85.9
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		8.22	3.49	3.82	3.18	3.79	4.86	5.13	9.77

附表 1-3-22 中国环境科学研究院精密度测试数据（工业废水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

平行号		浓度（含量）2：其他 PBDEs 浓度 90 ng/L，BDE-209 浓度为 900 ng/L							
		BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
测定结果 (ng/L)	1	89.4	89.7	87.7	85.0	83.9	86.2	84.0	932
	2	79.3	81.3	81.3	81.8	78.5	80.7	80.3	894
	3	86.3	90.2	88.2	84.2	83.0	90.3	83.6	972
	4	100	99.9	95.4	93.5	89.6	92.8	92.3	1020
	5	94.4	101	95.8	94.2	92.8	97.6	94.5	1080
	6	86.6	89.3	88.2	86.3	84.2	87.3	86.6	981
平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)		89.4	91.9	89.4	87.5	85.3	89.1	86.9	981
标准偏差 $S_i$ (ng/L)		7.29	7.44	5.46	5.12	5.08	5.82	5.46	66.5
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		8.16	8.10	6.10	5.85	5.95	6.53	6.28	6.78

附表 1-3-23 岛津北京分析中心精密度测试数据（生活污水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

平行号		浓度（含量）2：其他 PBDEs 浓度 90 ng/L，BDE-209 浓度为 900 ng/L							
		BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
测	1	72.3	93.2	82.7	79.3	91.5	102	110	884

定 结 果 (ng/L)	2	71.7	94.5	84.2	82.1	102	113	114	864
	3	74.6	97.9	82.6	84.6	106	105	118	1060
	4	69.2	92.9	81.0	62.4	102	96.4	108	973
	5	73.7	98.0	92.7	82.1	108	108	117	1050
	6	66.0	85.3	80.9	71.6	105	106	106	740
平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)		71.2	93.6	84.0	77.0	102	105	112	930
标准偏差 $S_i$ (ng/L)		3.19	4.64	4.41	8.45	5.89	5.73	5.13	125
相对标准偏 差 $RSD_i$ (%)		4.47	4.96	5.25	11.0	5.76	5.44	4.57	13.4

附表 1-3-24 岛津北京分析中心精密度测试数据（工业废水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

平行号		浓度（含量）2：其他 PBDEs 浓度 90 ng/L，BDE-209 浓度为 900 ng/L							
		BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
测 定 结 果 (ng/L)	1	70.0	91.1	87.3	80.3	106	113	115	952
	2	65.1	81.4	80.3	74.8	105	101	95.7	883
	3	73.0	93.1	85.1	81.2	109	115	111	990
	4	74.9	104	91.4	87.1	116	113	111	1010
	5	76.8	107	84.8	76.8	111	112	107	1090
	6	68.8	91.1	77.6	58.2	96.2	101	99.5	886
平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)		71.4	94.6	84.4	76.4	107	109	106	968
标准偏差 $S_i$ (ng/L)		4.31	9.34	4.92	9.88	6.69	6.50	7.36	78.7
相对标准偏 差 $RSD_i$ (%)		6.04	9.88	5.82	12.94	6.23	5.95	6.91	8.13

### 1.3.3 高浓度加标精密度（浓度 3）测试数据

附表 1-3-25 湖北省环境监测中心站精密度测试数据（工业废水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

平行号		浓度（含量）3：其他 PBDEs 浓度 350 ng/L，BDE-209 浓度为 3500 ng/L							
		BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
测 定 结 果 (ng/L)	1	337	334	329	343	328	342	344	3320
	2	330	344	332	352	315	360	340	3200
	3	322	322	312	326	301	334	309	3280
	4	305	299	289	303	292	309	302	3160
	5	358	370	355	362	341	371	359	3630
	6	350	348	345	360	345	358	376	4030

平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)	334	336	327	341	320	346	338	3440
标准偏差 $S_i$ (ng/L)	19.4	24.3	23.8	22.7	21.6	22.3	28.4	337
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)	5.81	7.23	7.27	6.66	6.75	6.46	8.40	9.79

附表 1-3-26 广东省环境监测中心精密度测试数据（工业废水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

平行号		浓度（含量）3：其他 PBDEs 浓度 350 ng/L，BDE-209 浓度为 3500 ng/L							
		BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
测定结果 (ng/L)	1	371	310	326	324	354	242	290	3680
	2	381	311	315	316	350	264	277	3870
	3	367	324	352	378	378	259	301	4350
	4	330	328	340	359	344	366	281	3970
	5	396	398	422	423	421	445	346	4750
	6	382	383	405	424	504	519	402	5710
平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)		371	342	360	370	392	349	316	4390
标准偏差 $S_i$ (ng/L)		22.5	38.1	43.6	46.8	61.9	114.2	48.8	752
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		6.1	11.1	12.1	12.6	15.8	32.7	15.4	17.1

表 1-3-27 浙江省环境监测中心精密度测试数据（工业废水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

平行号		浓度（含量）3：其他 PBDEs 浓度 350 ng/L，BDE-209 浓度为 3500 ng/L							
		BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
测定结果 (ng/L)	1	344	344	346	360	349	351	347	4020
	2	355	360	357	365	356	361	350	3900
	3	338	345	339	347	343	351	339	3710
	4	317	316	321	327	321	327	328	3760
	5	373	388	388	390	388	391	386	4360
	6	363	374	370	379	369	379	374	4710
平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)		348	354	354	362	354	360	354	4080
标准偏差 $S_i$ (ng/L)		20.0	25.1	23.5	22.7	22.9	22.8	21.8	389
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		5.75	7.07	6.65	6.28	6.47	6.34	6.15	9.53

附表 1-3-28 宁波国科监测技术有限公司精密度测试数据（工业废水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

平行号		浓度（含量）3：其他 PBDEs 浓度 350 ng/L，BDE-209 浓度为 3500 ng/L							
		BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
测定结果 (ng/L)	1	337	354	362	345	345	350	334	3740
	2	356	358	362	354	355	361	342	3820
	3	340	350	352	355	336	343	334	3730
	4	317	327	336	331	319	333	320	3750
	5	368	386	382	383	383	386	373	4060
	6	357	370	372	366	364	373	360	4170
平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)		346	358	361	356	350	358	344	3880
标准偏差 $S_i$ (ng/L)		18.3	19.9	15.9	17.7	22.4	19.6	19.5	190
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		5.28	5.55	4.40	4.96	6.39	5.47	5.66	4.91

附表 1-3-29 中国环境科学研究院精密度测试数据（工业废水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

平行号		浓度（含量）3：其他 PBDEs 浓度 350 ng/L，BDE-209 浓度为 3500 ng/L							
		BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
测定结果 (ng/L)	1	374	348	345	348	334	263	306	3960
	2	378	360	341	356	330	264	330	3730
	3	352	344	328	332	318	252	316	3700
	4	334	328	312	312	305	242	308	3640
	5	391	391	376	377	355	285	371	4080
	6	398	380	359	351	344	276	350	4530
平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)		371	358	343	346	331	264	330	3940
标准偏差 $S_i$ (ng/L)		24.0	23.4	22.6	22.1	17.9	15.6	25.8	335
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		6.45	6.53	6.58	6.39	5.40	5.93	7.82	8.51

附表 1-3-30 岛津北京分析中心精密度测试数据（工业废水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

平行号		浓度（含量）3：其他 PBDEs 浓度 350 ng/L，BDE-209 浓度为 3500 ng/L							
		BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
测定	1	276	390	317	296	372	350	373	3880
	2	378	333	344	351	331	349	335	3800

结果 (ng/L)	3	363	290	334	332	332	332	326	3730
	4	356	249	316	309	312	320	310	3600
	5	447	285	373	371	366	363	373	4210
	6	429	272	352	360	351	363	355	4540
平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)		375	303	330	337	344	346	345	3960
标准偏差 $S_i$ (ng/L)		60.6	50.5	21.9	29.3	23.2	17.2	25.9	351
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		16.2	16.7	6.4	8.7	6.7	5.0	7.5	8.9

#### 1.4 方法准确度测试数据

六家实验室按照《水质 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,按全程序每个样品平行测定6次,分别计算每个统一样品的平均值和加标回收率。低浓度加标准确度(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(浓度2)测试数据见附表1-4-13至附表1-4-24;高浓度加标准确度(浓度3)测试数据见附表1-4-25至附表1-4-30。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。

1.4.1 低浓度加标准准确度（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（空白基质低浓度加标）

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 (ng/L)	1	N.D.	4.2	N.D.	4.38	N.D.	4.26	N.D.	4.13	N.D.	4.19	N.D.	4.10	N.D.	2.79	N.D.	76.0
	2	N.D.	3.96	N.D.	3.79	N.D.	3.97	N.D.	3.88	N.D.	3.99	N.D.	3.93	N.D.	3.94	N.D.	72.6
	3	N.D.	3.87	N.D.	3.87	N.D.	3.87	N.D.	4.09	N.D.	3.71	N.D.	4.39	N.D.	4.10	N.D.	76.8
	4	N.D.	4.3	N.D.	4.25	N.D.	4.19	N.D.	4.17	N.D.	3.81	N.D.	4.11	N.D.	4.56	N.D.	68.2
	5	N.D.	4.18	N.D.	4.00	N.D.	4.19	N.D.	4.06	N.D.	4.23	N.D.	3.94	N.D.	3.39	N.D.	64.7
	6	N.D.	4.13	N.D.	4.06	N.D.	4.13	N.D.	4.19	N.D.	4.32	N.D.	4.33	N.D.	3.97	N.D.	67.3
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (ng/L)		N.D.	4.11	N.D.	4.06	N.D.	4.10	N.D.	4.09	N.D.	4.04	N.D.	4.13	N.D.	3.79	N.D.	70.93
加标量 ng/L		4.5		4.5		4.5		4.5		4.5		4.5		4.5		45	
加标回收率 $P_i$ (%)		91.3		90.2		91.1		90.8		89.8		91.9		84.3		157.6	
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。																	

附表 1-4-2 湖北省环境监测中心站准确度测试数据（地表水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 (ng/L)	1	N.D.	5.46	N.D.	5.36	N.D.	5.56	N.D.	5.64	N.D.	5.05	N.D.	5.73	N.D.	6.65	N.D.	71.2
	2	N.D.	3.65	N.D.	3.90	N.D.	4.02	N.D.	4.03	N.D.	4.07	N.D.	4.10	N.D.	4.92	N.D.	83.2
	3	N.D.	4.03	N.D.	4.15	N.D.	4.26	N.D.	4.44	N.D.	4.67	N.D.	4.24	N.D.	4.12	N.D.	114
	4	N.D.	4.21	N.D.	4.06	N.D.	4.29	N.D.	4.62	N.D.	4.06	N.D.	4.52	N.D.	5.03	N.D.	72.9
	5	N.D.	3.66	N.D.	3.63	N.D.	3.76	N.D.	3.97	N.D.	3.75	N.D.	3.81	N.D.	5.37	N.D.	68.4
	6	N.D.	4.04	N.D.	4.01	N.D.	4.02	N.D.	4.08	N.D.	4.08	N.D.	4.38	N.D.	4.86	N.D.	72.7
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (ng/L)		N.D.	4.18	N.D.	4.19	N.D.	4.32	N.D.	4.46	N.D.	4.28	N.D.	4.46	N.D.	5.16	N.D.	80.4
加标量 ng/L		4.5		4.5		4.5		4.5		4.5		4.5		4.5		45	
加标回收率 $P_i$ (%)		92.8		93.0		96.0		99.2		95.1		99.2		115		179	
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（空白基质低浓度加标）

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 (ng/L)	1	N.D.	4.17	N.D.	3.13	N.D.	7.74	N.D.	3.36	N.D.	4.37	N.D.	4.06	N.D.	3.78	N.D.	82.6
	2	N.D.	3.80	N.D.	3.03	N.D.	3.66	N.D.	3.09	N.D.	4.01	N.D.	4.03	N.D.	3.88	N.D.	64.9
	3	N.D.	3.90	N.D.	2.98	N.D.	3.86	N.D.	3.31	N.D.	3.80	N.D.	4.06	N.D.	3.44	N.D.	69.3
	4	N.D.	4.13	N.D.	3.44	N.D.	4.12	N.D.	3.62	N.D.	4.06	N.D.	3.71	N.D.	3.62	N.D.	67.9
	5	N.D.	4.12	N.D.	3.44	N.D.	4.51	N.D.	3.81	N.D.	4.09	N.D.	3.97	N.D.	4.14	N.D.	73.0
	6	N.D.	4.09	N.D.	3.36	N.D.	4.99	N.D.	3.43	N.D.	3.80	N.D.	3.91	N.D.	3.83	N.D.	71.0
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (ng/L)		N.D.	4.03	N.D.	3.23	N.D.	4.81	N.D.	3.44	N.D.	4.02	N.D.	3.96	N.D.	3.78	N.D.	71.5
加标量 ng/L		4.5		4.5		4.5		4.5		4.5		4.5		4.5		45	
加标回收率 $P_i$ (%)		89.6		71.8		107		76.4		89.4		87.9		84.0		159	
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（地表水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 (ng/L)	1	N.D.	1.60	N.D.	4.92	N.D.	4.61	N.D.	4.70	N.D.	5.27	N.D.	4.97	N.D.	4.76	N.D.	55.2
	2	N.D.	5.62	N.D.	3.20	N.D.	4.21	N.D.	3.40	N.D.	3.78	N.D.	3.58	N.D.	3.60	N.D.	76.9
	3	N.D.	3.94	N.D.	3.47	N.D.	5.92	N.D.	3.68	N.D.	4.40	N.D.	3.75	N.D.	3.38	N.D.	59.6
	4	N.D.	4.12	N.D.	3.28	N.D.	3.46	N.D.	3.66	N.D.	3.96	N.D.	3.72	N.D.	3.81	N.D.	65.3
	5	N.D.	4.13	N.D.	2.96	N.D.	3.12	N.D.	3.28	N.D.	3.61	N.D.	3.29	N.D.	3.55	N.D.	59.1
	6	N.D.	3.69	N.D.	3.17	N.D.	3.38	N.D.	3.45	N.D.	4.04	N.D.	4.37	N.D.	3.05	N.D.	64.0
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (ng/L)		N.D.	4.24	N.D.	3.50	N.D.	4.12	N.D.	3.69	N.D.	4.18	N.D.	3.95	N.D.	3.69	N.D.	63.4
加标量 ng/L		4.5		4.5		4.5		4.5		4.5		4.5		4.5		45	
加标回收率 $P_i$ (%)		94.3		77.8		91.5		82.1		92.8		87.7		82.0		141	
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（空白基质低浓度加标）

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/L)	1	N.D.	4.39	N.D.	4.27	N.D.	4.49	N.D.	4.71	N.D.	4.6	N.D.	4.4	N.D.	4.5	N.D.	87.0
	2	N.D.	4.06	N.D.	3.99	N.D.	4.19	N.D.	4.31	N.D.	4.37	N.D.	3.95	N.D.	4.17	N.D.	36.3
	3	N.D.	4.07	N.D.	4.03	N.D.	4.2	N.D.	4.31	N.D.	4.34	N.D.	4.11	N.D.	4.22	N.D.	67.0
	4	N.D.	4.43	N.D.	4.28	N.D.	4.44	N.D.	4.75	N.D.	4.52	N.D.	4.33	N.D.	4.49	N.D.	76.8
	5	N.D.	4.34	N.D.	4.20	N.D.	4.39	N.D.	4.66	N.D.	4.59	N.D.	4.09	N.D.	4.40	N.D.	73.1
	6	N.D.	4.34	N.D.	4.27	N.D.	4.41	N.D.	4.76	N.D.	4.52	N.D.	4.17	N.D.	4.39	N.D.	71.0
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (ng/L)		N.D.	4.27	N.D.	4.17	N.D.	4.35	N.D.	4.58	N.D.	4.49	N.D.	4.18	N.D.	4.36	N.D.	68.5
加标量 ng/L		4.5		4.5		4.5		4.5		4.5		4.5		4.5		45	
加标回收率 $P_i$ (%)		94.9		92.7		96.7		102		99.8		92.8		96.9		152	
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（地表水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/L)	1	N.D.	5.71	N.D.	5.7	N.D.	5.81	N.D.	5.90	N.D.	5.71	N.D.	5.96	N.D.	5.94	N.D.	41.0
	2	N.D.	4.13	N.D.	4.05	N.D.	4.28	N.D.	4.47	N.D.	4.36	N.D.	4.05	N.D.	4.3	N.D.	70.8
	3	N.D.	4.35	N.D.	4.22	N.D.	4.43	N.D.	4.82	N.D.	4.63	N.D.	4.33	N.D.	4.46	N.D.	70.5
	4	N.D.	4.26	N.D.	4.29	N.D.	4.40	N.D.	4.68	N.D.	4.73	N.D.	4.45	N.D.	4.49	N.D.	40.2
	5	N.D.	3.93	N.D.	3.94	N.D.	4.08	N.D.	4.20	N.D.	4.21	N.D.	3.93	N.D.	4.00	N.D.	68.9
	6	N.D.	4.23	N.D.	4.12	N.D.	4.30	N.D.	4.49	N.D.	4.52	N.D.	4.23	N.D.	4.44	N.D.	72.6
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (ng/L)		N.D.	4.44	N.D.	4.39	N.D.	4.55	N.D.	4.76	N.D.	4.69	N.D.	4.49	N.D.	4.61	N.D.	60.7
加标量 ng/L		4.5		4.5		4.5		4.5		4.5		4.5		4.5		45	
加标回收率 $P_i$ (%)		98.6		97.5		101		106		104		99.8		102		135	
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（空白基质低浓度加标）

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 (ng/L)	1	N.D.	4.36	N.D.	4.41	N.D.	4.46	N.D.	4.84	N.D.	4.52	N.D.	4.43	N.D.	4.31	N.D.	78.0
	2	N.D.	4.04	N.D.	4.01	N.D.	4.09	N.D.	4.10	N.D.	4.28	N.D.	3.95	N.D.	4.06	N.D.	68.7
	3	N.D.	4.06	N.D.	4.07	N.D.	4.18	N.D.	4.17	N.D.	4.26	N.D.	4.02	N.D.	3.96	N.D.	70.1
	4	N.D.	4.42	N.D.	4.30	N.D.	4.38	N.D.	4.59	N.D.	4.54	N.D.	4.34	N.D.	4.35	N.D.	74.3
	5	N.D.	4.32	N.D.	4.23	N.D.	4.41	N.D.	4.46	N.D.	4.54	N.D.	4.19	N.D.	4.23	N.D.	69.9
	6	N.D.	4.33	N.D.	4.31	N.D.	4.37	N.D.	4.55	N.D.	4.45	N.D.	4.06	N.D.	4.22	N.D.	69.4
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (ng/L)		N.D.	4.25	N.D.	4.22	N.D.	4.32	N.D.	4.45	N.D.	4.43	N.D.	4.16	N.D.	4.19	N.D.	71.7
加标量 ng/L		4.5		4.5		4.5		4.5		4.5		4.5		4.5		45	
加标回收率 $P_i$ (%)		94.5		93.8		95.9		99.0		98.5		92.6		93.0		159	
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（地表水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 (ng/L)	1	N.D.	5.68	N.D.	5.68	N.D.	5.83	N.D.	5.92	N.D.	5.79	N.D.	5.89	N.D.	5.65	N.D.	71.1
	2	N.D.	4.09	N.D.	4.07	N.D.	4.11	N.D.	4.28	N.D.	4.35	N.D.	4.20	N.D.	4.14	N.D.	70.8
	3	N.D.	4.31	N.D.	4.25	N.D.	4.42	N.D.	4.68	N.D.	4.61	N.D.	4.47	N.D.	4.31	N.D.	74.9
	4	N.D.	4.26	N.D.	4.32	N.D.	4.36	N.D.	4.59	N.D.	4.70	N.D.	4.56	N.D.	4.34	N.D.	72.4
	5	N.D.	3.92	N.D.	3.96	N.D.	4.05	N.D.	4.09	N.D.	4.19	N.D.	4.02	N.D.	3.85	N.D.	66.0
	6	N.D.	4.19	N.D.	4.15	N.D.	4.31	N.D.	4.38	N.D.	4.45	N.D.	4.21	N.D.	4.21	N.D.	72.0
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (ng/L)		N.D.	4.41	N.D.	4.41	N.D.	4.51	N.D.	4.66	N.D.	4.68	N.D.	4.56	N.D.	4.42	N.D.	71.2
加标量 ng/L		4.5		4.5		4.5		4.5		4.5		4.5		4.5		45	
加标回收率 $P_i$ (%)		98.0		97.9		100		103		104		101		98.1		158	
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（空白基质低浓度加标）

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 (ng/L)	1	N.D.	4.29	N.D.	4.17	N.D.	4.24	N.D.	4.19	N.D.	4.18	N.D.	4.09	N.D.	4.74	N.D.	78.1
	2	N.D.	4.02	N.D.	3.93	N.D.	3.91	N.D.	3.92	N.D.	3.98	N.D.	3.69	N.D.	4.17	N.D.	77.2
	3	N.D.	3.96	N.D.	3.82	N.D.	3.85	N.D.	3.45	N.D.	3.87	N.D.	3.76	N.D.	4.03	N.D.	67.6
	4	N.D.	4.29	N.D.	4.17	N.D.	4.09	N.D.	4.21	N.D.	4.19	N.D.	4.12	N.D.	4.71	N.D.	75.3
	5	N.D.	4.22	N.D.	4.09	N.D.	4.09	N.D.	3.76	N.D.	4.15	N.D.	3.99	N.D.	4.33	N.D.	72.2
	6	N.D.	4.17	N.D.	4.03	N.D.	4.10	N.D.	3.98	N.D.	4.18	N.D.	4.12	N.D.	3.96	N.D.	66.8
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (ng/L)		N.D.	4.16	N.D.	4.04	N.D.	4.05	N.D.	3.92	N.D.	4.09	N.D.	3.96	N.D.	4.32	N.D.	72.9
加标量 ng/L		4.5		4.5		4.5		4.5		4.5		4.5		4.5		45	
加标回收率 $P_i$ (%)		92.4		89.7		89.9		87.1		90.9		88.0		96.1		162	
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（地表水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 (ng/L)	1	N.D.	5.76	N.D.	5.54	N.D.	5.55	N.D.	5.69	N.D.	5.35	N.D.	5.31	N.D.	5.74	N.D.	62.3
	2	N.D.	4.04	N.D.	3.9	N.D.	4.0	N.D.	4.06	N.D.	3.99	N.D.	4.04	N.D.	3.97	N.D.	61.7
	3	N.D.	4.22	N.D.	4.19	N.D.	4.19	N.D.	4.13	N.D.	4.17	N.D.	4.16	N.D.	3.96	N.D.	67.9
	4	N.D.	4.23	N.D.	4.17	N.D.	4.31	N.D.	3.93	N.D.	4.36	N.D.	4.06	N.D.	4.21	N.D.	67.3
	5	N.D.	3.89	N.D.	3.65	N.D.	3.81	N.D.	3.89	N.D.	3.94	N.D.	3.67	N.D.	3.75	N.D.	69.6
	6	N.D.	4.09	N.D.	4.04	N.D.	4.11	N.D.	4.04	N.D.	4.11	N.D.	4.12	N.D.	4.23	N.D.	72.2
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (ng/L)		N.D.	4.37	N.D.	4.25	N.D.	4.33	N.D.	4.29	N.D.	4.32	N.D.	4.23	N.D.	4.31	N.D.	66.8
加标量 ng/L		4.5		4.5		4.5		4.5		4.5		4.5		4.5		45	
加标回收率 $P_i$ (%)		97.1		94.4		96.2		95.3		96.0		93.9		95.8		148	
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（空白基质低浓度加标）

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 (ng/L)	1	N.D.	3.08	N.D.	3.16	N.D.	2.84	N.D.	2.91	N.D.	3.09	N.D.	2.65	N.D.	3.02	N.D.	52.0
	2	N.D.	2.92	N.D.	2.83	N.D.	2.63	N.D.	2.78	N.D.	2.81	N.D.	2.33	N.D.	2.46	N.D.	52.4
	3	N.D.	2.72	N.D.	2.76	N.D.	2.52	N.D.	2.48	N.D.	2.79	N.D.	2.57	N.D.	2.74	N.D.	44.6
	4	N.D.	2.97	N.D.	3.15	N.D.	2.62	N.D.	2.80	N.D.	2.90	N.D.	2.87	N.D.	2.53	N.D.	42.2
	5	N.D.	2.98	N.D.	3.08	N.D.	2.61	N.D.	2.56	N.D.	2.72	N.D.	2.49	N.D.	2.49	N.D.	50.9
	6	N.D.	2.93	N.D.	3.17	N.D.	2.48	N.D.	2.50	N.D.	2.53	N.D.	2.21	N.D.	2.45	N.D.	49.7
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (ng/L)		N.D.	2.93	N.D.	3.02	N.D.	2.62	N.D.	2.67	N.D.	2.81	N.D.	2.52	N.D.	2.62	N.D.	48.6
加标量 ng/L		4.5		4.5		4.5		4.5		4.5		4.5		4.5		45	
加标回收率 $P_i$ (%)		65.2		67.2		58.2		59.3		62.4		56.0		58.1		108	
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（地表水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 (ng/L)	1	N.D.	4.49	N.D.	4.09	N.D.	4.72	N.D.	4.48	N.D.	4.66	N.D.	4.28	N.D.	4.27	N.D.	40.9
	2	N.D.	2.92	N.D.	2.70	N.D.	3.13	N.D.	3.13	N.D.	3.39	N.D.	3.24	N.D.	3.08	N.D.	56.3
	3	N.D.	3.17	N.D.	3.01	N.D.	3.27	N.D.	3.16	N.D.	3.66	N.D.	2.83	N.D.	3.34	N.D.	56.8
	4	N.D.	3.29	N.D.	3.00	N.D.	3.08	N.D.	3.03	N.D.	3.46	N.D.	3.27	N.D.	3.11	N.D.	51.0
	5	N.D.	2.77	N.D.	2.84	N.D.	2.87	N.D.	2.72	N.D.	3.08	N.D.	2.83	N.D.	2.62	N.D.	41.9
	6	N.D.	3.10	N.D.	3.04	N.D.	2.85	N.D.	2.80	N.D.	3.34	N.D.	2.94	N.D.	3.04	N.D.	52.5
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (ng/L)		N.D.	3.29	N.D.	3.11	N.D.	3.32	N.D.	3.22	N.D.	3.60	N.D.	3.23	N.D.	3.24	N.D.	49.9
加标量 ng/L		4.5		4.5		4.5		4.5		4.5		4.5		4.5		45	
加标回收率 $P_i$ (%)		73.1		69.2		73.8		71.6		79.9		71.8		72.1		111	
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（生活污水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 (ng/L)	1	N.D.	82.7	N.D.	81.9	N.D.	85.5	N.D.	78.7	N.D.	76.8	N.D.	85.0	N.D.	76.7	N.D.	770
	2	N.D.	85.2	N.D.	84.1	N.D.	85.6	N.D.	83.5	N.D.	83.1	N.D.	84.4	N.D.	76.2	N.D.	782
	3	N.D.	88.5	N.D.	86.8	N.D.	87.7	N.D.	89.1	N.D.	82.6	N.D.	87.4	N.D.	77.5	N.D.	850
	4	N.D.	84.3	N.D.	83.5	N.D.	81.7	N.D.	81.1	N.D.	78.0	N.D.	81.8	N.D.	72.7	N.D.	792
	5	N.D.	87.6	N.D.	88.1	N.D.	88.5	N.D.	89.2	N.D.	84.6	N.D.	91.8	N.D.	78.9	N.D.	826
	6	N.D.	77.6	N.D.	77.6	N.D.	78.4	N.D.	77.1	N.D.	74.5	N.D.	79.7	N.D.	70.2	N.D.	1440
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (ng/L)		N.D.	84.3	N.D.	83.6	N.D.	84.6	N.D.	83.1	N.D.	79.9	N.D.	85.0	N.D.	75.4	N.D.	910
加标量 ng/L		90		90		90		90		90		90		90		900	
加标回收率 $P_i$ (%)		93.7		92.9		94.0		92.3		88.8		94.5		83.7		101	
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 湖北省环境监测中心站准确度测试数据（工业废水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 (ng/L)	1	N.D.	82.8	N.D.	81.6	N.D.	83.8	0.8	84.0	N.D.	80.2	N.D.	85.5	N.D.	77.0	N.D.	799
	2	N.D.	76.6	N.D.	76.5	N.D.	76.9	0.9	78.0	N.D.	73.8	N.D.	79.0	N.D.	70.0	N.D.	783
	3	N.D.	82.3	N.D.	83.3	N.D.	85.9	1.2	83.2	N.D.	80.2	N.D.	86.6	N.D.	78.2	N.D.	821
	4	N.D.	92.2	N.D.	90.3	N.D.	93.0	1.1	89.3	N.D.	88.2	N.D.	94.1	N.D.	83.4	N.D.	900
	5	N.D.	92.2	N.D.	90.9	N.D.	92.9	1.0	94.9	N.D.	89.1	N.D.	92.0	N.D.	88.6	N.D.	871
	6	N.D.	83.2	N.D.	82.6	N.D.	82.4	1.1	81.3	N.D.	82.2	N.D.	88.6	N.D.	77.2	N.D.	804
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (ng/L)		N.D.	84.9	N.D.	84.2	N.D.	85.8	1.0	85.1	N.D.	82.3	N.D.	87.6	N.D.	79.0	N.D.	830
加标量 ng/L		90		90		90		90		90		90		90		900	
加标回收率 $P_i$ (%)		94.3		93.6		95.4		94.6		91.4		97.4		87.8		92.2	
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 1-4-15 广东省环境监测中心准确度测试数据（生活污水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 (ng/L)	1	N.D.	86.1	N.D.	73.5	N.D.	73.2	N.D.	77.8	N.D.	79.8	N.D.	79.7	N.D.	78.0	N.D.	838
	2	N.D.	90.1	N.D.	77.9	N.D.	77.3	N.D.	79.0	N.D.	82.4	N.D.	79.5	N.D.	78.9	N.D.	850
	3	N.D.	91.4	N.D.	78.3	N.D.	79.0	N.D.	78.3	N.D.	85.8	N.D.	82.1	N.D.	81.0	N.D.	950
	4	N.D.	86.3	N.D.	79.1	N.D.	81.0	N.D.	85.0	N.D.	82.4	N.D.	82.6	N.D.	80.3	N.D.	920
	5	N.D.	91.6	N.D.	84.8	N.D.	86.8	N.D.	86.2	N.D.	86.3	N.D.	84.4	N.D.	81.1	N.D.	889
	6	N.D.	81.7	N.D.	69.7	N.D.	74.2	N.D.	77.1	N.D.	77.9	N.D.	77.4	N.D.	73.6	N.D.	743
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (ng/L)		N.D.	87.9	N.D.	77.2	N.D.	78.6	N.D.	80.6	N.D.	82.4	N.D.	80.9	N.D.	78.8	N.D.	865
加标量 ng/L		90		90		90		90		90		90		90		900	
加标回收率 $P_i$ (%)		97.6		85.8		87.3		89.5		91.6		89.9		87.6		96.1	
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 1-4-16 广东省环境监测中心准确度测试数据（工业废水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 (ng/L)	1	N.D.	92.4	N.D.	79.3	N.D.	81.2	0.8	84.0	N.D.	128	N.D.	128	N.D.	73.6	N.D.	864
	2	N.D.	87.0	N.D.	75.5	N.D.	70.6	0.9	76.5	N.D.	79.1	N.D.	75.2	N.D.	74.4	N.D.	896
	3	N.D.	92.4	N.D.	78.2	N.D.	81.5	1.2	83.7	N.D.	81.7	N.D.	83.1	N.D.	72.7	N.D.	958
	4	N.D.	102	N.D.	80.4	N.D.	88.4	1.1	91.0	N.D.	92.0	N.D.	89.2	N.D.	81.3	N.D.	986
	5	N.D.	102	N.D.	81.9	N.D.	87.3	1.0	89.7	N.D.	91.2	N.D.	90.5	N.D.	78.0	N.D.	1110
	6	N.D.	93.4	N.D.	72.7	N.D.	82.0	1.1	82.1	N.D.	83.4	N.D.	84.0	N.D.	82.1	N.D.	925
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (ng/L)		N.D.	94.9	N.D.	78.0	N.D.	81.9	1.0	84.5	N.D.	92.6	N.D.	91.6	N.D.	77.0	N.D.	956
加标量 ng/L		90		90		90		90		90		90		90		900	
加标回收率 $P_i$ (%)		105		86.7		91.0		93.9		103		102		85.6		106	
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 浙江省环境监测中心准确度测试数据（生活污水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
测定结果 (ng/L)	1	N.D.	85.8	N.D.	85.5	N.D.	84.7	N.D.	88.2	N.D.	86.2	N.D.	84.5	N.D.	85.2	N.D.	860
	2	N.D.	90.2	N.D.	91.8	N.D.	90.2	N.D.	91.4	N.D.	90.1	N.D.	91.4	N.D.	91.0	N.D.	905
	3	N.D.	92.4	N.D.	92.1	N.D.	93.8	N.D.	92.7	N.D.	93.6	N.D.	93.4	N.D.	90.4	N.D.	1040
	4	N.D.	88.6	N.D.	88.7	N.D.	89.9	N.D.	90.6	N.D.	88.1	N.D.	90.3	N.D.	88.7	N.D.	955
	5	N.D.	93.8	N.D.	94.0	N.D.	95.9	N.D.	97.3	N.D.	94.0	N.D.	94.6	N.D.	92.2	N.D.	981
	6	N.D.	83.9	N.D.	83.5	N.D.	84.9	N.D.	85.2	N.D.	84.6	N.D.	84.0	N.D.	83.5	N.D.	786
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (ng/L)		N.D.	89.1	N.D.	89.3	N.D.	89.9	N.D.	90.9	N.D.	89.4	N.D.	89.7	N.D.	88.5	N.D.	921
加标量 ng/L		90		90		90		90		90		90		90		900	
加标回收率 $P_i$ (%)		99.0		99.2		99.9		101		99.4		99.6		98.3		102	
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 浙江省环境监测中心准确度测试数据（工业废水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
测定结果 (ng/L)	1	N.D.	90.0	N.D.	89.9	N.D.	91.0	0.8	92.2	N.D.	89.0	N.D.	90.0	N.D.	89.1	N.D.	928
	2	N.D.	82.9	N.D.	83.6	N.D.	83.4	0.9	86.2	N.D.	83.8	N.D.	82.9	N.D.	84.6	N.D.	936
	3	N.D.	88.9	N.D.	89.7	N.D.	90.6	1.2	91.9	N.D.	89.6	N.D.	92.0	N.D.	90.4	N.D.	992
	4	N.D.	98.3	N.D.	99.3	N.D.	99.7	1.1	101	N.D.	98.9	N.D.	99.4	N.D.	98.8	N.D.	1040
	5	N.D.	90.2	N.D.	91.1	N.D.	92.1	1.0	92.9	N.D.	92.8	N.D.	90.3	N.D.	90.6	N.D.	1050
	6	N.D.	103	N.D.	102	N.D.	101	1.1	99.7	N.D.	99.4	N.D.	97.7	N.D.	95.7	N.D.	1000
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (ng/L)		N.D.	92.2	N.D.	92.6	N.D.	92.9	1.0	94.0	N.D.	92.2	N.D.	92.1	N.D.	91.5	N.D.	991
加标量 ng/L		90		90		90		90		90		90		90		900	
加标回收率 $P_i$ (%)		102		103		103		104		102		102		102		110	
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 1-4-19 宁波国科监测技术有限公司准确度测试数据（生活污水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
测定结果 (ng/L)	1	N.D.	85.9	N.D.	86.6	N.D.	85.2	N.D.	85.1	N.D.	84.8	N.D.	85.9	N.D.	83.4	N.D.	858
	2	N.D.	90.1	N.D.	92.3	N.D.	91.6	N.D.	92.6	N.D.	90.0	N.D.	92.0	N.D.	87.6	N.D.	918
	3	N.D.	92.8	N.D.	93.4	N.D.	92.5	N.D.	91.8	N.D.	92.1	N.D.	92.7	N.D.	88.7	N.D.	976
	4	N.D.	88.6	N.D.	88.9	N.D.	90.4	N.D.	91.0	N.D.	89.0	N.D.	89.9	N.D.	86.7	N.D.	969
	5	N.D.	93.7	N.D.	95.3	N.D.	94.8	N.D.	93.0	N.D.	94.4	N.D.	94.6	N.D.	89.5	N.D.	962
	6	N.D.	83.7	N.D.	83.8	N.D.	87.2	N.D.	83.7	N.D.	83.5	N.D.	84.0	N.D.	81.6	N.D.	765
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (ng/L)		N.D.	89.2	N.D.	90.0	N.D.	90.3	N.D.	89.6	N.D.	89.0	N.D.	90.0	N.D.	86.2	N.D.	908
加标量 ng/L		90		90		90		90		90		90		90		900	
加标回收率 $P_i$ (%)		99.1		100		100		99.5		98.8		99.8		95.8		101	
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 宁波国科监测技术有限公司准确度测试数据（工业废水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
测定结果 (ng/L)	1	N.D.	88.5	N.D.	90.7	N.D.	94.4	0.8	90.7	N.D.	89.5	N.D.	89.9	N.D.	87.0	N.D.	948
	2	N.D.	81.9	N.D.	84.0	N.D.	86.9	0.9	84.7	N.D.	83.1	N.D.	82.9	N.D.	81.3	N.D.	965
	3	N.D.	88.3	N.D.	90.6	N.D.	92.9	1.2	87.4	N.D.	88.7	N.D.	91.2	N.D.	87.6	N.D.	973
	4	N.D.	96.9	N.D.	100	N.D.	97.8	1.1	98.4	N.D.	99.1	N.D.	101	N.D.	96.7	N.D.	964
	5	N.D.	94.7	N.D.	95.3	N.D.	95.9	1.0	93.4	N.D.	95.4	N.D.	91.3	N.D.	94.8	N.D.	922
	6	N.D.	85.2	N.D.	85.5	N.D.	86.2	1.1	87.1	N.D.	85.5	N.D.	84.5	N.D.	79.6	N.D.	1680
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (ng/L)		N.D.	89.2	N.D.	91.1	N.D.	92.4	1.0	90.3	N.D.	90.2	N.D.	90.1	N.D.	87.8	N.D.	1080
加标量 ng/L		90		90		90		90		90		90		90		900	
加标回收率 $P_i$ (%)		99.2		101		103		100		100		100		97.6		120	
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 1-4-21 中国环境科学研究院准确度测试数据（生活污水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
测定结果 (ng/L)	1	N.D.	90.1	N.D.	87.4	N.D.	84.6	N.D.	84.8	N.D.	83.8	N.D.	85.7	N.D.	84.5	N.D.	848
	2	N.D.	83.6	N.D.	89.7	N.D.	87.0	N.D.	87.2	N.D.	85.0	N.D.	86.0	N.D.	86.6	N.D.	896
	3	N.D.	84.8	N.D.	90.1	N.D.	89.8	N.D.	87.6	N.D.	85.1	N.D.	91.1	N.D.	89.6	N.D.	962
	4	N.D.	87.6	N.D.	86.8	N.D.	83.8	N.D.	85.1	N.D.	83.0	N.D.	87.4	N.D.	82.6	N.D.	919
	5	N.D.	103	N.D.	92.2	N.D.	90.6	N.D.	90.0	N.D.	87.0	N.D.	90.5	N.D.	89.6	N.D.	928
	6	N.D.	84.9	N.D.	83.4	N.D.	82.5	N.D.	82.1	N.D.	77.7	N.D.	79.4	N.D.	78.3	N.D.	722
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (ng/L)		N.D.	89.0	N.D.	88.3	N.D.	86.4	N.D.	86.1	N.D.	83.6	N.D.	86.7	N.D.	85.2	N.D.	879
加标量 ng/L		90		90		90		90		90		90		90		900	
加标回收率 $P_i$ (%)		98.9		98.1		96.0		95.7		92.9		96.3		94.7		97.7	
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 中国环境科学研究院准确度测试数据（工业废水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
测定结果 (ng/L)	1	N.D.	89.4	N.D.	89.7	N.D.	87.7	0.8	85.0	N.D.	83.9	N.D.	86.2	N.D.	84.0	N.D.	932
	2	N.D.	79.3	N.D.	81.3	N.D.	81.3	0.9	81.8	N.D.	78.5	N.D.	80.7	N.D.	80.3	N.D.	894
	3	N.D.	86.3	N.D.	90.2	N.D.	88.2	1.2	84.2	N.D.	83.0	N.D.	90.3	N.D.	83.6	N.D.	972
	4	N.D.	100	N.D.	99.9	N.D.	95.4	1.1	93.5	N.D.	89.6	N.D.	92.8	N.D.	92.3	N.D.	1020
	5	N.D.	94.4	N.D.	101	N.D.	95.8	1.0	94.2	N.D.	92.8	N.D.	97.6	N.D.	94.5	N.D.	1080
	6	N.D.	86.6	N.D.	89.3	N.D.	88.2	1.1	86.3	N.D.	84.2	N.D.	87.3	N.D.	86.6	N.D.	981
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (ng/L)		N.D.	89.4	N.D.	91.9	N.D.	89.4	1.0	87.5	N.D.	85.3	N.D.	89.1	N.D.	86.9	N.D.	981
加标量 ng/L		90		90		90		90		90		90		90		900	
加标回收率 $P_i$ (%)		99.3		102		99.4		97.2		94.8		99.0		96.5		109	
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 岛津北京分析中心准确度测试数据（生活污水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
测定结果 (ng/L)	1	N.D.	72.3	N.D.	93.2	N.D.	82.7	N.D.	79.3	N.D.	91.5	N.D.	102	N.D.	110	N.D.	884
	2	N.D.	71.7	N.D.	94.5	N.D.	84.2	N.D.	82.1	N.D.	102	N.D.	113	N.D.	114	N.D.	864
	3	N.D.	74.6	N.D.	97.9	N.D.	82.6	N.D.	84.6	N.D.	106	N.D.	105	N.D.	118	N.D.	1060
	4	N.D.	69.2	N.D.	92.9	N.D.	81.0	N.D.	62.4	N.D.	102	N.D.	96.4	N.D.	108	N.D.	973
	5	N.D.	73.7	N.D.	98.0	N.D.	92.7	N.D.	82.1	N.D.	108	N.D.	108	N.D.	117	N.D.	1050
	6	N.D.	66.0	N.D.	85.3	N.D.	80.9	N.D.	71.6	N.D.	105	N.D.	106	N.D.	106	N.D.	740
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (ng/L)		N.D.	71.2	N.D.	93.6	N.D.	84.0	N.D.	77.0	N.D.	102	N.D.	105	N.D.	112	N.D.	930
加标量 ng/L		90		90		90		90		90		90		90		900	
加标回收率 $P_i$ (%)		79.1		104		93.4		85.6		114		117		125		103	
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（工业废水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
测定结果 (ng/L)	1	N.D.	70.0	N.D.	91.1	N.D.	87.3	0.8	80.3	N.D.	106	N.D.	113	N.D.	115	N.D.	952
	2	N.D.	65.1	N.D.	81.4	N.D.	80.3	0.9	74.8	N.D.	105	N.D.	101	N.D.	95.7	N.D.	883
	3	N.D.	73.0	N.D.	93.1	N.D.	85.1	1.2	81.2	N.D.	109	N.D.	115	N.D.	111	N.D.	990
	4	N.D.	74.9	N.D.	104	N.D.	91.4	1.1	87.1	N.D.	116	N.D.	113	N.D.	111	N.D.	1010
	5	N.D.	76.8	N.D.	107	N.D.	84.8	1.0	76.8	N.D.	111	N.D.	112	N.D.	107	N.D.	1090
	6	N.D.	68.8	N.D.	91.1	N.D.	77.6	1.1	58.2	N.D.	96.2	N.D.	101	N.D.	99.5	N.D.	886
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (ng/L)		N.D.	71.4	N.D.	94.6	N.D.	84.4	1.0	76.4	N.D.	107	N.D.	109	N.D.	106	N.D.	968
加标量 ng/L		90		90		90		90		90		90		90		900	
加标回收率 $P_i$ (%)		79.3		105		93.8		84.9		119		121		118		108	
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 1-4-25 湖北省环境监测中心站准确度测试数据（工业废水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
测定结果 (ng/L)	1	N.D.	337	N.D.	334	N.D.	329	0.8	343	N.D.	328	N.D.	342	N.D.	344	N.D.	3320
	2	N.D.	330	N.D.	344	N.D.	332	0.9	352	N.D.	315	N.D.	360	N.D.	340	N.D.	3200
	3	N.D.	322	N.D.	322	N.D.	312	1.2	326	N.D.	301	N.D.	334	N.D.	309	N.D.	3280
	4	N.D.	305	N.D.	299	N.D.	289	1.1	303	N.D.	291	N.D.	309	N.D.	302	N.D.	3160
	5	N.D.	358	N.D.	370	N.D.	355	1.0	362	N.D.	341	N.D.	371	N.D.	359	N.D.	3630
	6	N.D.	350	N.D.	348	N.D.	345	1.1	360	N.D.	345	N.D.	358	N.D.	376	N.D.	4030
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (ng/L)		N.D.	334	N.D.	336	N.D.	327	1.0	341	N.D.	320	N.D.	346	N.D.	338	N.D.	3440
加标量 ng/L		350		350		350		350		350		350		350		3500	
加标回收率 $P_i$ (%)		95.3		96.1		93.4		97.4		91.5		98.8		96.7		98.2	
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 1-4-26 广东省环境监测中心准确度测试数据（工业废水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
测定结果 (ng/L)	1	N.D.	371	N.D.	310	N.D.	326	0.8	324	N.D.	354	N.D.	242	N.D.	290	N.D.	3680
	2	N.D.	381	N.D.	311	N.D.	315	0.9	316	N.D.	350	N.D.	264	N.D.	277	N.D.	3870
	3	N.D.	367	N.D.	324	N.D.	352	1.2	378	N.D.	378	N.D.	259	N.D.	301	N.D.	4350
	4	N.D.	330	N.D.	328	N.D.	340	1.1	359	N.D.	344	N.D.	366	N.D.	281	N.D.	3970
	5	N.D.	396	N.D.	398	N.D.	422	1.0	423	N.D.	421	N.D.	445	N.D.	346	N.D.	4750
	6	N.D.	382	N.D.	383	N.D.	405	1.1	424	N.D.	504	N.D.	519	N.D.	402	N.D.	5710
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (ng/L)		N.D.	371	N.D.	342	N.D.	360	1.0	370	N.D.	392	N.D.	349	N.D.	316	N.D.	4390
加标量 ng/L		350		350		350		350		350		350		350		3500	
加标回收率 $P_i$ (%)		106		97.8		103		106		112		99.8		90.3		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。																	



表 1-4-27 浙江省环境监测中心准确度测试数据（工业废水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
测定结果 (ng/L)	1	N.D.	344	N.D.	344	N.D.	346	0.8	360	N.D.	349	N.D.	351	N.D.	347	N.D.	4020
	2	N.D.	355	N.D.	360	N.D.	357	0.9	365	N.D.	356	N.D.	361	N.D.	350	N.D.	3910
	3	N.D.	338	N.D.	345	N.D.	339	1.2	347	N.D.	343	N.D.	351	N.D.	339	N.D.	3710
	4	N.D.	317	N.D.	316	N.D.	321	1.1	327	N.D.	321	N.D.	327	N.D.	328	N.D.	3760
	5	N.D.	373	N.D.	388	N.D.	388	1.0	390	N.D.	388	N.D.	391	N.D.	386	N.D.	4360
	6	N.D.	364	N.D.	374	N.D.	370	1.1	379	N.D.	369	N.D.	379	N.D.	374	N.D.	4710
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (ng/L)		N.D.	348	N.D.	354	N.D.	354	1.0	362	N.D.	354	N.D.	360	N.D.	354	N.D.	4080
加标量 ng/L		350		350		350		350		350		350		350		3500	
加标回收率 $P_i$ (%)		99.5		101		101		103		101		103		101		117	
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 1-4-28 宁波国科监测技术有限公司准确度测试数据（工业废水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 (ng/L)	1	N.D.	337	N.D.	354	N.D.	362	0.8	345	N.D.	345	N.D.	350	N.D.	334	N.D.	3740
	2	N.D.	356	N.D.	358	N.D.	362	0.9	354	N.D.	355	N.D.	361	N.D.	342	N.D.	3820
	3	N.D.	340	N.D.	350	N.D.	352	1.2	355	N.D.	336	N.D.	343	N.D.	334	N.D.	3730
	4	N.D.	317	N.D.	327	N.D.	336	1.1	332	N.D.	319	N.D.	333	N.D.	320	N.D.	3750
	5	N.D.	368	N.D.	386	N.D.	383	1.0	383	N.D.	383	N.D.	386	N.D.	373	N.D.	4060
	6	N.D.	357	N.D.	370	N.D.	372	1.1	366	N.D.	364	N.D.	373	N.D.	360	N.D.	4170
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (ng/L)		N.D.	346	N.D.	358	N.D.	361	1.0	356	N.D.	350	N.D.	358	N.D.	344	N.D.	3880
加标量 ng/L		350		350		350		350		350		350		350		3500	
加标回收率 $P_i$ (%)		98.8		102		103		102		100		102		98.3		111	
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 1-4-29 中国环境科学研究院准确度测试数据（工业废水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
测定结果 (ng/L)	1	N.D.	374	N.D.	348	N.D.	345	0.8	348	N.D.	334	N.D.	263	N.D.	306	N.D.	3960
	2	N.D.	378	N.D.	360	N.D.	341	0.9	356	N.D.	330	N.D.	264	N.D.	330	N.D.	3730
	3	N.D.	352	N.D.	344	N.D.	328	1.2	332	N.D.	318	N.D.	252	N.D.	316	N.D.	3700
	4	N.D.	334	N.D.	328	N.D.	312	1.1	312	N.D.	305	N.D.	242	N.D.	308	N.D.	3640
	5	N.D.	391	N.D.	391	N.D.	376	1.0	377	N.D.	355	N.D.	285	N.D.	371	N.D.	4080
	6	N.D.	398	N.D.	380	N.D.	359	1.1	351	N.D.	344	N.D.	276	N.D.	350	N.D.	4530
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (ng/L)		N.D.	371	N.D.	358	N.D.	343	1.0	346	N.D.	331	N.D.	264	N.D.	330	N.D.	3940
加标量 ng/L		350		350		350		350		350		350		350		3500	
加标回收率 $P_i$ (%)		106		102		98.1		98.9		94.5		75.3		94.3		113	
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 1-4-30 岛津北京分析中心准确度测试数据（工业废水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 (ng/L)	1	N.D.	276	N.D.	390	N.D.	317	0.8	296	N.D.	372	N.D.	350	N.D.	373	N.D.	3880
	2	N.D.	378	N.D.	333	N.D.	344	0.9	351	N.D.	331	N.D.	349	N.D.	335	N.D.	3800
	3	N.D.	363	N.D.	290	N.D.	334	1.2	332	N.D.	332	N.D.	333	N.D.	326	N.D.	3730
	4	N.D.	356	N.D.	249	N.D.	316	1.1	309	N.D.	312	N.D.	320	N.D.	310	N.D.	3600
	5	N.D.	447	N.D.	285	N.D.	373	1.0	371	N.D.	366	N.D.	363	N.D.	373	N.D.	4210
	6	N.D.	429	N.D.	272	N.D.	352	1.1	360	N.D.	351	N.D.	363	N.D.	355	N.D.	4540
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (ng/L)		N.D.	375	N.D.	303	N.D.	340	1.0	337	N.D.	344	N.D.	346	N.D.	345	N.D.	3960
加标量 ng/L		350		350		350		350		350		350		350		3500	
加标回收率 $P_i$ (%)		107		86.6		97.0		96.2		98.3		99.0		98.7		113	
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

广东省环境监测中心报告低浓度时 BDE-209 测定结果偏高。浙江省环境监测中心报告 BDE-209 低浓度加标回收率偏高，测试时需注意仪器进样口的清洁程度。

### 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

无。

## 2 方法验证数据汇总

### 2.1 方法检出限、测定下限汇总

六家实验室对加标浓度为 1.8 ng/L 的空白基质水样按照《水质 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，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结果（单位：ng/L）

	实验室编号 1		实验室编号 2		实验室编号 3		实验室编号 4		实验室编号 5		实验室编号 6		MDL	RQL
	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL		
BDE-28	0.22	0.89	0.41	1.6	0.49	2.0	0.47	1.88	0.27	1.10	0.31	1.2	0.49	1.96
BDE-47	0.34	1.35	0.74	3.0	0.77	3.1	0.75	2.98	0.27	1.08	0.35	1.4	0.77	3.08
BDE-100	0.33	1.33	0.8	3.2	1.04	4.2	0.92	3.67	0.26	1.04	1.01	4.1	1.04	4.16
BDE-99	0.39	1.54	0.43	1.7	1.26	5.0	1.25	5.01	1.17	4.70	0.98	3.9	1.26	5.04
BDE-154	0.45	1.79	0.39	1.6	1.32	5.3	1.34	5.38	0.87	3.47	0.88	3.5	1.34	5.36
BDE-153	0.94	3.77	0.74	3.0	1.40	5.6	1.51	6.05	0.79	3.16	0.93	3.7	1.51	6.04
BDE-183	0.23	0.91	0.86	3.4	1.38	5.5	1.51	6.05	0.24	0.97	0.9	3.6	1.51	6.04
BDE-209	10.5	42.0	13.9	55.5	16.8	67.3	22.8	91.2	6.49	26.0	7.54	30.2	22.8	91.2

注：MDL：方法检出限；RQL：测定下限。

结论：六家实验室按照《水质 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 1 L 时，多溴二苯醚（BDE-209 除外）的方法检出限范围为 0.49-1.51 ng/L，BDE-209 的方法检出限为 22.8 ng/L，多溴二苯醚（BDE-209 除外）的测定下限范围为 1.96-6.04 ng/L，BDE-209 的方法检出限为 91.2 ng/L。

## 2.2 方法精密度数据汇总

六家实验室按照《水质 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，多溴二苯醚各单体在 4.5 ng/L、90 ng/L 和 350 ng/L（BDE-209 浓度为 45 ng/L、900 ng/L 和 3500 ng/L）三个不同浓度和介质（空白水、地表水、生活污水和工业废水）下的相对标准偏差、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：ng/L）

实验室编号	浓度（空白水）1			浓度（地表水）1			浓度（生活污水）2			浓度（工业废水）2			浓度（工业废水）3		
	X <sub>i</sub>	S <sub>i</sub>	RSD <sub>i</sub> (%)	X <sub>i</sub>	S <sub>i</sub>	RSD <sub>i</sub> (%)	X <sub>i</sub>	S <sub>i</sub>	RSD <sub>i</sub> (%)	X <sub>i</sub>	S <sub>i</sub>	RSD <sub>i</sub> (%)	X <sub>i</sub>	S <sub>i</sub>	RSD <sub>i</sub> (%)
1	4.11	0.16	3.9	4.18	0.67	16.0	84.3	3.94	4.7	84.9	6.14	7.2	334	19	5.8
2	4.03	0.15	3.7	4.24	0.69	16.3	87.9	3.86	4.4	94.9	5.99	6.3	371	23	6.1
3	4.27	0.16	3.8	4.44	0.64	14.5	89.1	3.80	4.3	92.2	7.09	7.7	348	20	5.8
4	4.25	0.16	3.8	4.41	0.64	14.5	89.2	3.89	4.4	89.2	5.65	6.3	346	18	5.3
5	4.16	0.14	3.4	4.37	0.69	15.8	89.0	7.32	8.2	89.4	7.29	8.2	371	24	6.5
6	2.93	0.12	4.0	3.29	0.62	18.7	71.2	3.19	4.5	71.4	4.31	6.0	375	61	16.2
平均 X <sub>i</sub>	3.96			4.15			85.1			87.0			358		
S	0.51			0.43			7.1			8.3			17		
RSD(%)	13			10			8.3			9.6			4.8		
重复性限 r	0.42			1.84			12.7			17.2			87.5		
再现性限 R	1.5			2.1			22.9			28.1			93.2		

附表 2-2-2 BDE-47 精密度试验数据汇总结果（单位：ng/L）

实验室编号	浓度（空白水）1			浓度（地表水）1			浓度（生活污水）2			浓度（工业废水）2			浓度（工业废水）3		
	X <sub>i</sub>	S <sub>i</sub>	RSD <sub>i</sub> (%)	X <sub>i</sub>	S <sub>i</sub>	RSD <sub>i</sub> (%)	X <sub>i</sub>	S <sub>i</sub>	RSD <sub>i</sub> (%)	X <sub>i</sub>	S <sub>i</sub>	RSD <sub>i</sub> (%)	X <sub>i</sub>	S <sub>i</sub>	RSD <sub>i</sub> (%)
1	4.06	0.22	5.5	4.19	0.60	14.4	83.6	3.73	4.5	84.2	5.50	6.5	336	24	7.2
2	3.23	0.21	6.5	3.50	0.71	20.4	77.2	5.14	6.7	78.0	3.37	4.3	342	38	11.1
3	4.17	0.13	3.1	4.39	0.66	14.9	89.3	4.14	4.6	92.6	6.74	7.3	354	25	7.1
4	4.22	0.15	3.6	4.41	0.64	14.5	90.1	4.42	4.9	91.1	6.08	6.7	358	20	5.6
5	4.04	0.14	3.4	4.25	0.66	15.6	88.3	3.08	3.5	91.9	7.44	8.1	358	23	6.5
6	3.02	0.18	6.1	3.11	0.50	16.0	93.6	4.64	5.0	94.6	9.34	9.9	303	51	16.7
平均 X <sub>i</sub>	3.79			3.97			87.0			88.7			342		
S	0.52			0.54			5.8			6.3			21		
RSD(%)	14			14			6.6			7.1			6.2		
重复性限 r	0.50			1.77			11.9			18.7			89.8		
再现性限 R	1.5			2.2			19.5			24.6			101		



附表 2-2-3 BDE-100 精密度试验数据汇总结果 (单位: ng/L)

实验室编号	浓度 (空白水) 1			浓度 (地表水) 1			浓度 (生活污水) 2			浓度 (工业废水) 2			浓度 (工业废水) 3		
	$X_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)	$X_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)	$X_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)	$X_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)	$X_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)
1	4.10	0.15	3.7	4.32	0.64	14.8	84.6	3.83	4.5	85.8	6.28	7.3	327	24	7.3
2	4.81	1.51	31.4	4.12	1.05	25.4	78.6	4.96	6.3	81.9	6.32	7.7	360	44	12.1
3	4.35	0.13	2.9	4.55	0.63	13.8	89.9	4.54	5.0	92.9	6.45	6.9	354	23	6.6
4	4.32	0.15	3.4	4.51	0.66	14.7	90.3	3.57	4.0	92.4	4.78	5.2	361	16	4.4
5	4.05	0.14	3.5	4.33	0.62	14.4	86.4	3.30	3.8	89.4	5.46	6.1	343	23	6.6
6	2.62	0.12	4.8	3.32	0.71	21.3	84.0	4.41	5.2	84.4	4.92	5.8	340	22	6.4
平均 $X_i$	4.04			4.19			85.6			87.8			347		
S	0.75			0.45			4.3			4.5			13		
RSD(%)	19			11			5.1			5.1			3.8		
重复性限 r	1.76			2.05			11.6			16.1			74.6		
再现性限 R	2.6			2.3			16.1			19.3			77.6		

附表 2-2-4 BDE-99 精密度试验数据汇总结果（单位：ng/L）

实验室编号	浓度（空白水）1			浓度（地表水）1			浓度（生活污水）2			浓度（工业废水）2			浓度（工业废水）3		
	X <sub>i</sub>	S <sub>i</sub>	RSD <sub>i</sub> (%)	X <sub>i</sub>	S <sub>i</sub>	RSD <sub>i</sub> (%)	X <sub>i</sub>	S <sub>i</sub>	RSD <sub>i</sub> (%)	X <sub>i</sub>	S <sub>i</sub>	RSD <sub>i</sub> (%)	X <sub>i</sub>	S <sub>i</sub>	RSD <sub>i</sub> (%)
1	4.09	0.11	2.7	4.46	0.63	14.1	83.1	5.17	6.2	85.1	6.04	7.1	341	23	6.7
2	3.44	0.25	7.3	3.69	0.52	14.0	80.6	3.96	4.9	84.5	5.29	6.3	371	47	12.6
3	4.58	0.21	4.7	4.76	0.60	12.5	90.9	4.11	4.5	94.0	5.52	5.9	362	23	6.3
4	4.45	0.28	6.2	4.66	0.65	14.0	89.5	4.08	4.6	90.3	4.99	5.5	356	18	5.0
5	3.92	0.29	7.3	4.29	0.69	16.1	86.1	2.74	3.2	87.5	5.12	5.9	346	22	6.4
6	2.67	0.18	6.7	3.22	0.64	19.9	77.0	8.45	11.0	76.4	9.88	12.9	337	29	8.7
平均 X <sub>i</sub>	3.86			4.18			84.5			86.3			352		
S	0.71			0.60			5.3			6.0			13		
RSD(%)	18			14			6.3			6.9			3.7		
重复性限 r	0.64			1.75			14.2			17.8			79.8		
再现性限 R	2.1			2.3			19.8			23.4			81.4		

附表 2-2-5 BDE-154 精密度试验数据汇总结果（单位：ng/L）

实验室编号	浓度（空白水）1			浓度（地表水）1			浓度（生活污水）2			浓度（工业废水）2			浓度（工业废水）3		
	X <sub>i</sub>	S <sub>i</sub>	RSD <sub>i</sub> (%)	X <sub>i</sub>	S <sub>i</sub>	RSD <sub>i</sub> (%)	X <sub>i</sub>	S <sub>i</sub>	RSD <sub>i</sub> (%)	X <sub>i</sub>	S <sub>i</sub>	RSD <sub>i</sub> (%)	X <sub>i</sub>	S <sub>i</sub>	RSD <sub>i</sub> (%)
1	4.04	0.25	6.1	4.28	0.48	11.2	79.9	4.05	5.1	82.3	5.68	6.9	320	22	6.8
2	4.02	0.21	5.2	4.18	0.60	14.4	82.4	3.29	4.0	92.6	18.2	19.6	392	62	15.8
3	4.49	0.11	2.5	4.69	0.53	11.3	89.4	3.86	4.3	92.2	6.10	6.6	355	23	6.5
4	4.43	0.13	2.9	4.68	0.57	12.2	89.0	4.18	4.7	90.2	6.04	6.7	350	22	6.4
5	4.09	0.13	3.3	4.32	0.53	12.2	83.6	3.17	3.8	85.3	5.08	6.0	331	18	5.4
6	2.81	0.19	6.7	3.60	0.55	15.4	102.3	5.89	5.8	107.4	6.69	6.2	344	23	6.7
平均 X <sub>i</sub>	3.98			4.29			87.8			91.7			349		
S	0.61			0.40			8.0			8.7			25		
RSD(%)	15			9.4			9.2			9.5			7.1		
重复性限 r	0.49			1.53			11.7			25.7			89.8		
再现性限 R	1.8			1.8			24.9			33.8			107		

附表 2-2-6 BDE-153 精密度试验数据汇总结果 (单位: ng/L)

实验室编号	浓度 (空白水) 1			浓度 (地表水) 1			浓度 (生活污水) 2			浓度 (工业废水) 2			浓度 (工业废水) 3		
	X <sub>i</sub>	S <sub>i</sub>	RSD <sub>i</sub> (%)	X <sub>i</sub>	S <sub>i</sub>	RSD <sub>i</sub> (%)	X <sub>i</sub>	S <sub>i</sub>	RSD <sub>i</sub> (%)	X <sub>i</sub>	S <sub>i</sub>	RSD <sub>i</sub> (%)	X <sub>i</sub>	S <sub>i</sub>	RSD <sub>i</sub> (%)
1	4.13	0.19	4.7	4.46	0.67	14.9	85.0	4.26	5.0	87.6	5.34	6.1	346	22	6.5
2	3.96	0.13	3.4	3.95	0.61	15.5	80.9	2.57	3.2	91.6	18.5	20.2	349	114	32.7
3	4.18	0.17	4.0	4.49	0.74	16.5	89.7	4.49	5.0	92.1	5.95	6.5	360	23	6.3
4	4.16	0.19	4.5	4.56	0.68	15.0	89.9	4.11	4.6	90.1	6.28	7.0	358	20	5.5
5	3.96	0.19	4.8	4.23	0.56	13.2	86.7	4.21	4.9	89.1	5.82	6.5	264	16	5.9
6	2.52	0.23	9.2	3.23	0.55	17.0	105.4	5.73	5.4	109.1	6.50	6.0	346	17	5.0
平均 X <sub>i</sub>	3.82			4.15			89.6			93.3			337		
S	0.64			0.50			8.4			7.9			36		
RSD(%)	17			12			9.4			8.5			11		
重复性限 r	0.52			1.79			12.1			26.1			140		
再现性限 R	1.9			2.2			26.0			32.6			164		

附表 2-2-7 BDE-183 精密度试验数据汇总结果（单位：ng/L）

实验室编号	浓度（空白水）1			浓度（地表水）1			浓度（生活污水）2			浓度（工业废水）2			浓度（工业废水）3		
	X <sub>i</sub>	S <sub>i</sub>	RSD <sub>i</sub> (%)	X <sub>i</sub>	S <sub>i</sub>	RSD <sub>i</sub> (%)	X <sub>i</sub>	S <sub>i</sub>	RSD <sub>i</sub> (%)	X <sub>i</sub>	S <sub>i</sub>	RSD <sub>i</sub> (%)	X <sub>i</sub>	S <sub>i</sub>	RSD <sub>i</sub> (%)
1	3.79	0.62	16.3	5.16	0.84	16.2	75.4	3.26	4.3	79.0	6.38	8.1	338	28	8.4
2	3.78	0.24	6.3	3.69	0.58	15.7	78.8	2.84	3.6	77.0	4.06	5.3	316	49	15.4
3	4.36	0.14	3.2	4.61	0.68	14.7	88.5	3.43	3.9	91.5	5.02	5.5	354	22	6.1
4	4.19	0.15	3.6	4.42	0.63	14.3	86.2	3.11	3.6	87.8	6.89	7.8	344	19	5.7
5	4.32	0.34	7.8	4.31	0.72	16.8	85.2	4.37	5.1	86.9	5.46	6.3	330	26	7.8
6	2.62	0.23	8.6	3.24	0.55	17.0	112.1	5.13	4.6	106.5	7.36	6.9	345	26	7.5
平均 X <sub>i</sub>	3.84			4.24			87.7			88.1			338		
S	0.65			0.68			12.9			10.5			13		
RSD(%)	17			16			15			12			3.9		
重复性限 r	0.92			1.89			10.6			16.7			83.8		
再现性限 R	2.0			2.6			37.5			33.2			85.1		

附表 2-2-8 BDE-209 精密度试验数据汇总结果 (单位: ng/L)

实验室编号	浓度 (空白水) 1			浓度 (地表水) 1			浓度 (生活污水) 2			浓度 (工业废水) 2			浓度 (工业废水) 3		
	X <sub>i</sub>	S <sub>i</sub>	RSD <sub>i</sub> (%)	X <sub>i</sub>	S <sub>i</sub>	RSD <sub>i</sub> (%)	X <sub>i</sub>	S <sub>i</sub>	RSD <sub>i</sub> (%)	X <sub>i</sub>	S <sub>i</sub>	RSD <sub>i</sub> (%)	X <sub>i</sub>	S <sub>i</sub>	RSD <sub>i</sub> (%)
1	70.93	4.95	7.0	80.45	17.3	21.5	910.2	261	28.7	829.6	45.9	5.5	3438	337	9.8
2	71.46	6.10	8.5	63.36	7.59	12.0	864.9	73.0	8.4	956.0	85.9	9.0	4388	752	17.1
3	68.53	17.2	25.1	60.67	15.6	25.7	921.1	90.4	9.8	991.2	50.3	5.1	4080	389	9.5
4	71.74	3.65	5.1	71.21	2.93	4.1	907.7	82.8	9.1	1076.3	299	27.8	3880	191	4.9
5	72.87	4.84	6.6	66.83	4.12	6.2	879.1	85.9	9.8	980.9	66.5	6.8	3940	335	8.5
6	48.62	4.22	8.7	49.88	6.96	14.0	929.9	125	13.4	967.7	78.7	8.1	3963	351	8.9
平均 X <sub>i</sub>	67.4			65.4			902			967			3948		
S	9.3			10			25			80			309		
RSD(%)	14			16			2.8			8.2			7.8		
重复性限 r	23.2			29.7			381.9			382.3			1200		
再现性限 R	33.5			39.6			381.9			414.2			1395		

结论: 六家实验室分别对含多溴二苯醚浓度为 4.5 ng/L、90 ng/L、350 ng/L (BDE-209 浓度为 45 ng/L、900 ng/L、3500 ng/L) 的统一样品进行了测定和统计。实验室内相对标准偏差分别为 2.5%-26%、3.2%-29%、4.4%-17%; 实验室间相对标准偏差分别为 9.4%-19%、2.8%-15%、3.7%-11%; 重复性限 (r) 分别为 0.42 ng/L-2.1 ng/L (BDE-209 为 26.6 ng/L)、10.6 ng/L-26.1 ng/L (BDE-209 为 382 ng/L)、74.6 ng/L-140 ng/L (BDE-209 为 1200 ng/L); 再现性限 (R) 分别为 1.5 ng/L-2.6 ng/L (BDE-209 为 36.2 ng/L)、16.1 ng/L-37.5 ng/L (BDE-209 为 394 ng/L)、77.6 ng/L-164 ng/L (BDE-209 为 1395 ng/L)。

## 2.3 方法准确度数据汇总

六家实验室按照《水质 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,多溴二苯醚各单体在 4.5 ng/L、90 ng/L 和 350 ng/L (BDE-209 浓度为 45 ng/L、900 ng/L 和 3500 ng/L) 三个不同浓度和地表水、生活污水和工业废水等实际样品加标回收试验下的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: ng/L)

实验室编号	浓度(地表水) 1			浓度(生活污水) 2			浓度(工业废水) 2			浓度(工业废水) 3		
	水样测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$	水样测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$	水样测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$	水样测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$
1	N.D.	4.18	92.8	N.D.	84.3	93.7	N.D.	84.9	94.3	N.D.	334	95.3
2	N.D.	4.24	94.3	N.D.	87.9	97.6	N.D.	94.9	105	N.D.	371	106
3	N.D.	4.44	98.6	N.D.	89.1	99.0	N.D.	92.2	102	N.D.	348	100
4	N.D.	4.41	98.0	N.D.	89.2	99.1	N.D.	89.2	99.2	N.D.	346	98.8
5	N.D.	4.37	97.1	N.D.	89.0	98.9	N.D.	89.4	99.3	N.D.	371	106
6	N.D.	3.29	73.1	N.D.	71.2	79.1	N.D.	71.4	79.3	N.D.	375	107
平均 $P_i(\%)$	92.3			94.6			96.7			102		
标准偏差 $S_p(\%)$	10			7.8			9.3			4.9		

附表 2-3-2 BDE-47 准确度试验数据汇总结果（单位：ng/L）

实验室编号	浓度（地表水）1			浓度（生活污水）2			浓度（工业废水）2			浓度（工业废水）3		
	水样测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$	水样测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$	水样测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$	水样测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$
1	N.D.	4.19	93.0	N.D.	83.6	92.9	N.D.	84.2	93.6	N.D.	336	96.1
2	N.D.	3.50	77.8	N.D.	77.2	85.8	N.D.	78.0	86.7	N.D.	342	97.8
3	N.D.	4.39	97.5	N.D.	89.3	99.2	N.D.	92.6	103	N.D.	354	101
4	N.D.	4.41	97.9	N.D.	90.1	100	N.D.	91.1	101	N.D.	358	102
5	N.D.	4.25	94.4	N.D.	88.3	98.1	N.D.	91.9	102	N.D.	358	102
6	N.D.	3.11	69.2	N.D.	93.6	104	N.D.	94.6	105	N.D.	303	86.6
平均 $P_i(\%)$	88.3			96.7			98.6			97.7		
标准偏差 $S_p(\%)$	12			6.4			7.0			6.0		



附表 2-3-3 BDE-100 准确度试验数据汇总结果 (单位: ng/L)

实验室编号	浓度 (地表水) 1			浓度 (生活污水) 2			浓度 (工业废水) 2			浓度 (工业废水) 3		
	水样测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$	水样测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$	水样测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$	水样测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$
1	N.D.	4.32	96.0	N.D.	84.6	94.0	N.D.	85.8	95.4	N.D.	327	93.4
2	N.D.	4.12	91.5	N.D.	78.6	87.3	N.D.	81.9	91.0	N.D.	360	103
3	N.D.	4.55	101	N.D.	89.9	100	N.D.	92.9	103	N.D.	354	101
4	N.D.	4.51	100	N.D.	90.3	100	N.D.	92.4	103	N.D.	361	103
5	N.D.	4.33	96.2	N.D.	86.4	96.0	N.D.	89.4	99.4	N.D.	343	98.1
6	N.D.	3.32	73.8	N.D.	84.0	93.4	N.D.	84.4	93.8	N.D.	340	97.0
平均 $P_i(\%)$	93.1			95.2			97.6			99.3		
标准偏差 $S_p(\%)$	10			4.8			5.0			3.8		

附表 2-3-4 BDE-99 准确度试验数据汇总结果 (单位: ng/L)

实验室编号	浓度 (地表水) 1			浓度 (生活污水) 2			浓度 (工业废水) 2			浓度 (工业废水) 3		
	水样测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$	水样测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$	水样测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$	水样测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$
1	N.D.	4.46	99.2	N.D.	83.1	92.3	N.D.	85.1	94.6	N.D.	341	97.4
2	N.D.	3.69	82.1	N.D.	80.6	89.5	N.D.	84.5	93.9	N.D.	371	106
3	N.D.	4.76	106	N.D.	90.9	101	N.D.	94.0	104	N.D.	362	103
4	N.D.	4.66	103	N.D.	89.5	99.5	N.D.	90.3	100	N.D.	356	102
5	N.D.	4.29	95.3	N.D.	86.1	95.7	N.D.	87.5	97.2	N.D.	346	98.9
6	N.D.	3.22	71.6	N.D.	77.0	85.6	N.D.	76.4	84.9	N.D.	337	96.2
平均 $P_i(\%)$	92.9			93.9			95.9			101		
标准偏差 $S_p(\%)$	13			5.9			6.7			3.7		

附表 2-3-5 BDE-154 准确度试验数据汇总结果（单位：ng/L）

实验室编号	浓度（地表水）1			浓度（生活污水）2			浓度（工业废水）2			浓度（工业废水）3		
	水样测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$	水样测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$	水样测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$	水样测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$
1	N.D.	4.28	95.1	N.D.	79.9	88.8	N.D.	82.3	91.4	N.D.	320	91.5
2	N.D.	4.18	92.8	N.D.	82.4	91.6	N.D.	92.6	103	N.D.	392	112
3	N.D.	4.69	104	N.D.	89.4	99.4	N.D.	92.2	102	N.D.	355	101
4	N.D.	4.68	104	N.D.	89.0	98.8	N.D.	90.2	100	N.D.	350	100
5	N.D.	4.32	96.0	N.D.	83.6	92.9	N.D.	85.3	94.8	N.D.	331	94.5
6	N.D.	3.60	79.9	N.D.	102.3	114	N.D.	107.4	119	N.D.	344	98.3
平均 $P_i(\%)$	95.4			97.5			102			100		
标准偏差 $S_p(\%)$	8.9			8.9			9.7			7.0		

附表 2-3-6 BDE-153 准确度试验数据汇总结果 (单位: ng/L)

实验室编号	浓度 (地表水) 1			浓度 (生活污水) 2			浓度 (工业废水) 2			浓度 (工业废水) 3		
	水样测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$	水样测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$	水样测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$	水样测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$
1	N.D.	4.46	99.2	N.D.	85.0	94.5	N.D.	87.6	97.4	N.D.	346	98.8
2	N.D.	3.95	87.7	N.D.	80.9	89.9	N.D.	91.6	102	N.D.	349	100
3	N.D.	4.49	100	N.D.	89.7	100	N.D.	92.1	102	N.D.	360	103
4	N.D.	4.56	101	N.D.	89.9	100	N.D.	90.1	100	N.D.	358	102
5	N.D.	4.23	93.9	N.D.	86.7	96.3	N.D.	89.1	99.0	N.D.	264	75.3
6	N.D.	3.23	71.8	N.D.	105.4	117	N.D.	109.1	121	N.D.	346	99.0
平均 $P_i(\%)$	92.3			100			104			96.3		
标准偏差 $S_p(\%)$	11			9.3			8.8			10		

附表 2-3-7 BDE-183 准确度试验数据汇总结果 (单位: ng/L)

实验室编号	浓度 (地表水) 1			浓度 (生活污水) 2			浓度 (工业废水) 2			浓度 (工业废水) 3		
	水样测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$	水样测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$	水样测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$	水样测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$
1	N.D.	5.16	115	N.D.	75.4	83.7	N.D.	79.0	87.8	N.D.	338	96.7
2	N.D.	3.69	82.0	N.D.	78.8	87.6	N.D.	77.0	85.6	N.D.	316	90.3
3	N.D.	4.61	102	N.D.	88.5	98.3	N.D.	91.5	102	N.D.	354	101
4	N.D.	4.42	98.1	N.D.	86.2	95.8	N.D.	87.8	97.6	N.D.	344	98.3
5	N.D.	4.31	95.8	N.D.	85.2	94.7	N.D.	86.9	96.5	N.D.	330	94.3
6	N.D.	3.24	72.1	N.D.	112.1	125	N.D.	106.5	118	N.D.	345	98.7
平均 $P_i(\%)$	94.2			97.4			97.9			96.6		
标准偏差 $S_p(\%)$	15			14			12			3.8		

附表 2-3-8 BDE-209 准确度试验数据汇总结果 (单位: ng/L)

实验室编号	浓度 (地表水) 1			浓度 (生活污水) 2			浓度 (工业废水) 2			浓度 (工业废水) 3		
	水样测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$	水样测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$	水样测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$	水样测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$
1	N.D.	80.45	179	N.D.	910.2	101	N.D.	829.6	92.2	N.D.	3438	98.2
2	N.D.	63.36	141	N.D.	864.9	96.1	N.D.	956.0	106	N.D.	4388	125
3	N.D.	60.67	135	N.D.	921.1	102	N.D.	991.2	110	N.D.	4080	117
4	N.D.	71.21	158	N.D.	907.7	101	N.D.	1076.3	120	N.D.	3880	111
5	N.D.	66.83	149	N.D.	879.1	97.7	N.D.	980.9	109	N.D.	3940	113
6	N.D.	49.88	111	N.D.	929.9	103	N.D.	967.7	108	N.D.	3963	113
平均 $P_i(\%)$	145			100			107			113		
标准偏差 $S_p(\%)$	23			2.8			8.8			8.8		

结论: 六家实验室对地表水、生活污水和工业废水等实际水体样品进行加标分析测定, 加标浓度为 4.5 ng/L (BDE-209 为 45 ng/L) 时, 地表水加标回收率范围为 69.2%-115% (BDE-209 为 111%-179%), 标准偏差范围为 8.9%-15% (BDE-209 为 23%); 加标浓度为 90 ng/L (BDE-209 为 900 ng/L) 时, 生活污水和工业废水加标回收率范围为 79.1%-125%, 标准偏差范围为 2.8%-14%; 加标浓度为 350 ng/L (BDE-209 为 3500 ng/L) 时, 工业废水加标回收率范围为 75.3%-125%, 标准偏差范围为 3.7%-10%。

### 3 方法验证结论

#### 3.1 验证过程中异常值的解释、更正或剔除的情况及理由

六家实验室所有的验证数据按照《测量方法与结果的准确度（正确度和精密度）》（GB/T 6379）要求进行检验，数据剔除异常值后用于统计。

#### 3.2 方法检出限和测定下限

实验室内验证数据表明，取样量为 1 L，最终定容体积为 1.0 ml 时，方法检出限范围为 0.2 ng/L -0.4 ng/L，其中 BDE-209 的方法检出限为 5.0 ng/L。

六家实验室间验证数据表明，相同条件下的多溴二苯醚的方法检出限范围为 0.49 ng/L-1.51 ng/L，其中 BDE-209 的方法检出限为 22.8 ng/L。多溴二苯醚的测定下限范围为 1.96 ng/L-6.04 ng/L，其中 BDE-209 的测定下限为 91.2 ng/L。实验室内与实验室间的数据对比见附表 3-1-1，最终确定的方法检出限和测定下限见附表 3-1-2。

附表 3-1-1 实验室内与实验室间方法检出限和测定下限对比（单位：ng/L）

序号	化合物	实验室内结果		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	0.2	0.8	0.49	1.96
2	BDE-47	0.2	0.8	0.77	3.08
3	BDE-100	0.2	0.8	1.04	4.16
4	BDE-99	0.2	0.8	1.26	5.04
5	BDE-154	0.2	0.8	1.34	5.36
6	BDE-153	0.2	0.8	1.51	6.04
7	BDE-183	0.4	1.6	1.51	6.04
8	BDE-209	5.0	20	22.8	91.2

附表 3-1-2 方法检出限和测定下限

序号	化合物名称	化合物简称	方法检出限/ng/L	测定下限/ng/L
1	2,4,4'-三溴二苯醚	BDE-28	0.5	2.0
2	2,2',4,4'-四溴二苯醚	BDE-47	0.8	3.2
3	2,2',4,4',6-五溴二苯醚	BDE-100	1.1	4.4
4	2,2',4,4',5-五溴二苯醚	BDE-99	1.3	5.2
5	2,2',4,4',5,6'-六溴二苯醚	BDE-154	1.4	5.6
6	2,2',4,4',5,5'-六溴二苯醚	BDE-153	1.6	6.4
7	2,2',3,4,4',5',6-七溴二苯醚	BDE-183	1.6	6.4
8	十溴二苯醚	BDE-209	23	92

#### 3.3 精密度

实验室内低中高浓度验证数据表明：当 PBDEs 在水质低浓度（1.0 ng/L、3.0 ng/L 和 10.0 ng/L）加标时，其相对标准偏差在 2%-27%之间；当 PBDEs 在水质中浓度（90.0 ng/L）加标时，其相对标准偏差在 0.47%-3.6%之间；当 PBDEs 在水质高浓度（300 ng/L）加标时，其相对标准偏差在 0.3%-1.2%之间。

六家实验室间低中高浓度验证数据表明：当 PBDEs 在水质低中高浓度分别为浓度为 4.5 ng/L、90 ng/L、350 ng/L（BDE-209 浓度为 45 ng/L、900 ng/L、3500 ng/L）时，实验室内相

对标准偏差分别为 2.5%-26%、3.2%-29%、4.4%-17%；实验室间相对标准偏差分别为 9.4%-19%、2.8%-15%、3.7%-11%；重复性限 (r) 分别为 0.42 ng/L-2.1 ng/L (BDE-209 为 26.6 ng/L)、10.6 ng/L-26.1 ng/L (BDE-209 为 382 ng/L)、74.6 ng/L-140 ng/L (BDE-209 为 1200 ng/L)；再现性限 (R) 分别为 1.5 ng/L-2.6 ng/L (BDE-209 为 36.2 ng/L)、16.1 ng/L-37.5 ng/L (BDE-209 为 394 ng/L)、77.6 ng/L-164 ng/L (BDE-209 为 1395 ng/L)。实验室内与实验室间的数据对比见附表 3-2-1，最终确定的方法精密度汇总表见附表 3-2-2。

附表 3-2-1 实验室内与实验室间方法精密度对比

浓度水平	实验室内相对标准偏差 (%)		实验室间相对标准偏差 (%)	
低浓度	空白加标 (1.0 ng/L) 水质样品	3.18-9.13	空白加标 (4.5 ng/L) 水质样品	13-19
	空白加标 (10 ng/L) 水质样品	2.13-3.77		
	地表水实际样品加标 (3.0 ng/L)	5.83-26.97	地表水实际样品加标 (4.5 ng/L)	9.4-16
中浓度	生活污水实际样品加标 (90 ng/L)	1.13-3.61	生活污水实际样品加标 (90 ng/L)	2.8-15
	工业废水实际样品加标 (90 ng/L)	0.47-1.90	工业废水实际样品加标 (90 ng/L)	5.1-12
高浓度	工业废水实际样品加标 (300 ng/L)	0.3-1.2	工业废水实际样品加标 (350 ng/L)	3.7-11

附表 3-2-2 精密度汇总表

序号	物质名称	加标浓度/ng/L	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/ng/L	再现性限/ng/L
1	BDE-28	4.5	空白水	3.4~4.0	13	0.42	1.5
			地表水	14~19	10	1.8	2.1
		90	生活污水	4.3~8.2	8.3	13	23
			工业废水	6.0~8.2	9.6	17	28
		350	工业废水	5.3~16	4.8	88	93
2	BDE-47	4.5	空白水	3.1~6.5	14	0.50	1.5
			地表水	14~20	14	1.8	2.2
		90	生活污水	3.5~6.7	6.6	12	20
			工业废水	4.3~9.9	7.1	19	25
		350	工业废水	5.6~17	6.2	90	100
3	BDE-100	4.5	空白水	3.9~31	19	1.8	2.6
			地表水	14~25	11	2.1	2.3
		90	生活污水	3.8~6.3	5.1	12	16
			工业废水	5.2~7.7	5.1	16	19
		350	工业废水	4.4~12	3.8	75	78
4	BDE-99	4.5	空白水	2.7~7.3	18	0.64	2.1
			地表水	12~20	14	1.8	2.3
		90	生活污水	3.2~11	6.3	14	20
			工业废水	5.5~13	6.9	18	23
		350	工业废水	5.0~13	3.7	80	81
5	BDE-154	4.5	空白水	2.5~6.7	15	0.49	1.8



	90	地表水	11~15	9.4	1.5	1.8
		生活污水	3.8~5.8	9.2	12	25
		工业废水	6.0~20	9.5	26	34
	350	工业废水	5.4~16	7.1	90	110
6	4.5	空白水	3.4~9.2	17	0.52	1.9
		地表水	13~17	12	1.8	2.2
	90	生活污水	3.2~5.4	9.4	12	26
		工业废水	6.0~20	8.5	26	33
	350	工业废水	5.0~17	11	140	160
	7	4.5	空白水	3.2~16	17	0.92
地表水			14~17	16	1.9	2.6
90		生活污水	3.6~5.1	15	11	38
		工业废水	5.3~8.1	12	17	33
350		工业废水	5.7~15	3.9	84	85
8		4.5	空白水	5.1~25	14	23
	地表水		4.1~26	16	30	40
	90	生活污水	8.4~29	2.8	380	380
		工业废水	5.1~28	8.2	380	410
	350	工业废水	4.9~17	7.8	1200	1400

### 3.4 准确度

实验室内低中高浓度验证数据表明：当 PBDEs 在地表水样品低浓度（3.0 ng/L）加标时，加标回收率范围为 83.53%-94.89%，其中 BDE-209 的加标回收率为 151.4%；当 PBDEs 在生活污水和工业废水样品中浓度（90 ng/L）加标时，加标回收率范围分别为 81.23%-111.0%和 79.79%-106.6%；当 PBDEs 在工业废水样品高浓度（300 ng/L）加标时，加标回收率范围为 90.7%-115.5%。

六家实验室间低中高浓度验证数据表明：当 PBDEs 在地表水样品低浓度（4.5 ng/L）加标时，加标回收率范围为 69.2%-115%（BDE-209 为 111%-179%），标准偏差范围为 8.9%-15%（BDE-209 为 23%）；当 PBDEs 在生活污水和工业废水样品中浓度（90 ng/L）加标时，加标回收率范围分别为 79.1%-125%和 79.3%-121%，标准偏差范围分别为 2.8%-14%和 5.0%-12%；当 PBDEs 在工业废水样品高浓度（350 ng/L）加标时，加标回收率范围为 75.3%-125%，标准偏差范围为 3.7%-10%。实验室内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 实验室内与实验室间方法准确度对比

浓度水平	实验室内加标回收率（%）		实验室间加标回收率（%）	
低浓度	地表水实际样品加标（3.0 ng/L）	83.53-94.89 151.4（BDE-209）	地表水实际样品加标（4.5 ng/L）	88.3-95.4 145（BDE-209）
	生活污水实际样品加标（90 ng/L）	81.23-111.0	生活污水实际样品加标（90 ng/L）	93.9-100
中浓度	工业废水实际样品加标（90 ng/L）	79.79-106.6	工业废水实际样品加标（90 ng/L）	95.9-107
	工业废水实际样品加标（300 ng/L）	90.7-115.5	工业废水实际样品加标（350 ng/L）	96.3-113

附表 3-3-2 准确度汇总表

序号	物质名称	加标浓度/ng/L	样品类型	加标回收率范围/%	加标回收率最终值/%
1	BDE-28	4.5	地表水	73~99	92±20
		90	生活污水	79~99	95±16
			工业废水	79~105	97±19
		350	工业废水	95~107	102±9.8
2	BDE-47	4.5	地表水	69~98	88±24
		90	生活污水	86~104	97±13
			工业废水	87~105	99±14
		350	工业废水	87~102	98±12
3	BDE-100	4.5	地表水	74~101	93±20
		90	生活污水	87~100	95±9.6
			工业废水	91~103	98±10
		350	工业废水	93~103	99±7.6
4	BDE-99	4.5	地表水	72~106	93±26
		90	生活污水	86~101	94±12
			工业废水	85~104	96±13
		350	工业废水	96~106	101±7.4
5	BDE-154	4.5	地表水	80~104	95±18
		90	生活污水	89~114	98±18
			工业废水	91~119	102±19
		350	工业废水	92~112	100±14
6	BDE-153	4.5	地表水	72~101	92±22
		90	生活污水	90~117	100±19
			工业废水	97~121	104±18
		350	工业废水	75~103	96±20
7	BDE-183	4.5	地表水	72~115	94±30
		90	生活污水	84~125	97±28
			工业废水	86~118	98±24
		350	工业废水	90~101	97±7.6
8	BDE-209	4.5	地表水	111~179	145±46
		90	生活污水	96~103	100±5.6
			工业废水	92~120	107±18
		350	工业废水	98~125	113±18

### 3.5 整体结论

在方法检出限和测定下限方面：当取样量为 1 L，最终定容体积为 1 ml 时，三至七溴代二苯醚的方法检出限为 0.5 ng/L~1.6 ng/L，十溴二苯醚的方法检出限为 23 ng/L，三至七溴代二苯醚测定下限为 2 ng/L~6.4 ng/L，十溴二苯醚的测定下限为 92 ng/L。

在方法精密度方面：六家实验室分别对含多溴二苯醚浓度为 4.5 ng/L、90 ng/L、350 ng/L（十溴二苯醚浓度为 45 ng/L、900 ng/L、3500 ng/L）的统一样品进行了测定。实验室内相对标准偏差分别为：2.5%~31%、3.2%~29%、4.4%~17%；实验间相对标准偏差分别为：9.4%~19%、2.8%~15%、3.7%~11%；重复性限（r）分别为：0.42 ng/L~2.1 ng/L（十溴二苯醚为 30 ng/L）、11 ng/L~26 ng/L（BDE-209 为 380 ng/L）、75 ng/L~140 ng/L（十溴二苯醚为 1 200 ng/L）；再现性限（R）分别为 1.5 ng/L~2.6 ng/L（十溴二苯醚为 40 ng/L）、16 ng/L~38 ng/L（十溴二苯醚为 410 ng/L）、78 ng/L~160 ng/L（十溴二苯醚为 1400 ng/L）。

在方法准确度方面：六家实验室分别对含多溴二苯醚浓度为 4.5 ng/L、90 ng/L、350 ng/L（十溴二苯醚浓度为 45 ng/L、900 ng/L、3500 ng/L）的统一样品进行了加标分析测定。加标回收率范围分别为：69%~115%（十溴二苯醚为 111%~179%）、79%~125%、75%~125%，标准偏差范围分别为：8.9%~15%（十溴二苯醚为 23%）、2.8%~14%、3.7%~10%。

方法各项性能指标均达到预期要求。针对各实验室提出的对方法的各种意见，编制组采纳了验证单位的意见，并补充在文本的“质量保证和质量控制”和“注意事项”中。