

附件 2

《土壤与沉积物 得克隆的测定 气相色谱-质谱联用法》

编制说明

《土壤与沉积物 得克隆的测定 气相色谱-质谱联用法》编制组

二〇二四年八月

目 录

1 项目背景	1
1.1 目的与意义	1
1.2 得克隆的环境危害	1
1.3 标准制定的必要性	3
2 工作简况	4
2.1 起草单位	4
2.2 工作过程	4
2.2.1 成立标准编制组，查询资料及调研	4
2.2.2 研究建立标准方法，组织方法论证	4
2.2.3 编写标准征求意见稿和编制说明	5
2.3 主要起草人及其工作情况	5
3 标准编制主要内容	5
3.1 编制原则	5
3.2 参考依据	5
3.3 技术路线	6
3.4 方法研究目标	7
3.5 方法适用范围和原理	8
3.5.1 适用范围	8
3.5.2 方法原理	8
3.6 试剂和材料	8
3.7 仪器和设备	9
3.8 样品	10
3.8.1 样品采集与保存	10
3.8.2 样品制备	10
3.8.3 水分的测定	10
3.9 试样制备	10
3.9.1 样品提取	10
3.9.2 浓缩和更换溶剂	10
3.9.3 净化	11

3.9.4 空白试样的制备	11
3.10 分析测试步骤	11
3.10.1 仪器参考条件	11
3.10.2 定量离子和辅助定性离子	12
3.10.3 校准	12
3.10.4 试样测定	13
3.10.5 空白试验	13
3.11 结果计算与表示	13
3.11.1 定性分析	13
3.11.2 定量分析	14
3.12 方法特性参数	15
3.12.1 方法检出限和测定下限	15
3.12.2 方法精密度	17
3.12.3 方法正确度	18
3.13 质量保证和质量控制	19
3.13.1 校准曲线	19
3.13.2 校准曲线核查	19
3.13.3 空白实验	19
3.13.4 平行样品	19
3.13.5 回收率	19
4 方法研究报告	20
4.1 主要验证综述报告	20
4.1.1 参与方法验证的实验室情况	20
4.1.2 方法验证方案	20
4.1.3 方法验证过程	20
4.1.4 方法验证结论	21
4.2 技术经济论证	21
4.3 预期效果	21
5 国内外相关分析方法及对比说明	22
5.1 国内外相关分析方法	22

5.2 与本标准的关系	23
6 重大分歧意见的处理依据和结果	25
7 贯彻实施标准的要求和措施建议	25
8 其它应予说明的事项	25
附件1	26
1 原始数据	27
1.1 实验室基本情况	27
1.2 方法精密度测试数	28
1.3 方法正确度测试数据	30
1.5 其他需要说明的问题	32
2 方法验证数据汇总	32
2.1 方法精密度汇总	32
2.3 方法正确度汇总	32
3 方法验证结论	33

《土壤与沉积物 得克隆的测定 气相色谱-质谱联用法》 编制说明

1 项目背景

1.1 目的与意义

近年来，我国对新污染物治理的重视程度日益加深。2018年，全国生态环境保护大会提出对新污染物治理开展专项研究和前瞻研究；2020年，党的十九届五中全会强调要重视新污染物治理；2022年5月，国务院办公厅发布《新污染物治理行动方案》；2022年12月，生态环境部办公厅发布《重点管控新污染物清单（2023年版）》，列出了全氟辛基磺酸及其盐类和全氟辛基磺酰氟（Perfluorooctane sulfonate, PFOS类）、全氟辛酸及其盐类（Perfluorooctanoic Acid, PFOA类）、得克隆（Dechlorane plus, DP）等14类新污染物。

土壤和沉积物是经济社会可持续发展的物质基础，关系人民群众身体健康和美丽中国建设，加强土壤环境保护是推进生态文明建设和维护国家生态安全的重要内容。2016年国务院印发的《土壤污染防治行动计划》中就明确提出“完成土壤环境监测等技术规范制修订、形成土壤环境监测能力”。2022年10月中国共产党第二十次全国代表大会上，习近平总书记指出要“加强土壤污染源头防控，开展新污染物治理”。监测方法是监测工作的基础，只有建立标准、准确、完善的土壤环境监测方法，加强土壤环境监测技术水平，才能保障监测的科学性、规范性、准确性以及评价结果的客观性和合理性，从而掌握土壤环境中新污染的真实状况，进一步推进土壤中新污染物的治理与监管。

1.2 得克隆的环境危害

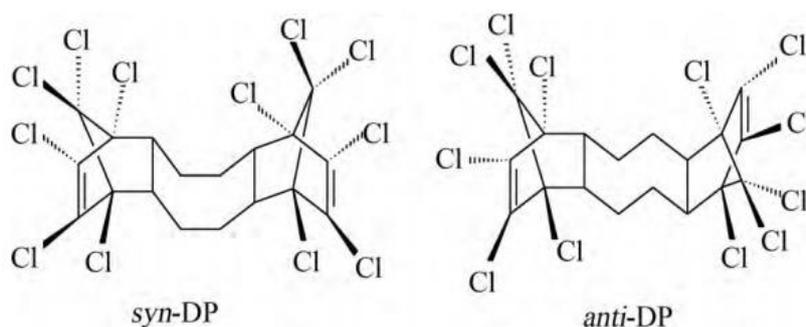


图1-1 得克隆的2种立体异构体化学结构

得克隆 (Dechlorane plus)，即双(六氯环戊二烯)，简称DP。分子式 $C_{18}H_{12}Cl_{12}$ ，分子量 653.73，包括顺式(*syn*-DP, CAS号135821-03-3)和反式(*anti*-DP, CAS号135821-74-8)两种同分异构体，结构式见图 1-1。其理化性质如表1所示。

表1-1 得克隆的理化性质

性质	值
外观	白色、晶体
氯含量	65.1%
熔点	350°C
密度	1.8g/cm ³
挥发性 (5mm 汞度、100°C加热 4 小时)	0.12%
辛醇-水分配系数 ($\log K_{ow}$)	9.3
辛醇-空气分配系数 ($\log K_{OA}$)	14.0

DP最早由美国的西方化工有限公司 (原Hooker, 现为OxyChem) 于20世纪60年代作为灭蚁灵的替代产品开发并生产，是以六氯环戊二烯和1,5-环辛二烯通过Diels-Alder反应合成。从1986年始，其年产量保持在450~4500吨之间。从2003年开始，中国江苏淮安的安邦电化有限公司也开始生产DP，其年生产量为300~1 000吨。DP工业品中*syn*-DP和*anti*-DP的比例一般为1:3。得克隆具有光热稳定性强、密度低、价格低廉等特点，被作为阻燃剂广泛应用于电子产品、建筑、家具等领域，是多溴联苯醚的替代品之一。

作为添加型阻燃剂，DP自身与聚合物之间无化学键连接，但在其相关产品的生产使用和回收过程中极易释放到环境中。2006年首次在北美五大湖地区的沉积物和鱼类样品中检测到DP的残留^[1]。随后 DP 在全球不同区域甚至两极地区的环境与生物介质中被广泛检出^[2]，表明其在环境中已普遍存在，且在环境中表现出持久性和长距离迁移性。

得克隆对动物的毒性主要表现在肝脏毒性、发育毒性、免疫毒性、内分泌干扰及潜在的致癌性等。关于得克隆的毒性研究最早可以追溯到2005年 OxyChem 公司提供给美国环境保护署的一份毒理学报告，该报告显示DP是一种低毒化合物，其急性毒性并不强，但在长时间暴露的环境下仍会引起生物体肺和肝的的损害。然而 Wu 等^[3]将DP通过管饲法对雄性大鼠喂食10天的500、2000、和5000 mg/kg的剂量来探究大鼠的肝氧化应激、DNA损伤以及转录组和代谢组学应答，结果表明，口服DP会引起肝氧化损伤以及对新陈代谢和信号转导造成扰动。Chen等人^[4]在 2017年利用斑马鱼的胚胎研究了DP对动物发育性神经行为毒性，将正常受精的胚胎以15、30、60 mg/L的浓度水暴露于DP。结果表明，DP暴露明显改变了胚胎的自发运动，降低了触觉和自由游泳的速度，并降低了幼

虫对黑暗刺激的游泳速度，DP暴露显著抑制了原运动神经元的轴突生长，并诱导了凋亡的细胞死亡和斑马鱼肌纤维的损伤。

鉴于其环境特征及潜在的毒性效应，2018，欧洲化学品管理局决定将 DP 归入需高度关注的化学品物质名单。为科学管控得克隆类污染物、确保生态环境和人体健康安全，需要进一步加强开展对各种环境介质中得克隆的分析检测工作，而建立标准、准确的分析方法是开展上述工作的基础。

(1) Hohe, Zhu L A, Hites R. Dechlorane plus, a chlorinated flame retardant, in the Great Lakes. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(4): 1184-1189.

(2) Sverko E, Tomy G T, Reiner E J, Li Y F, Mccarry B E, Arnot J A, Law R J, Hites R A. *Environ. Sci. Technol.* , 2011, 45(12) : 5088—5098

(3) Wu B , Liu S , Guo X , et al. Responses of Mouse Liver to Dechlorane Plus Exposure by Integrative Transcriptomic and Metabonomic Studies. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(19):10758-10764.

(4) Chen X , Dong Q , Chen Y , et al. Effects of Dechlorane Plus exposure on axonal growth, musculature and motor behavior in embryo-larval zebrafish. *Environmental Pollution*, 2017. 224: 7-15.

1.3 标准制定的必要性

得克隆属于持久性有机污染物（POPs）的一种。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列入国家长期科技发展计划的优先研究内容；2012年7月，《全国POPs污染防治“十二五”规划》发布，POPs被纳入“十二五”规划，明确指出开展多环境介质中POPs的污染特征研究，生态风险评价及减排防控对策研究是环境保护工作的重点。2013年6月18日，最高人民法院、最高人民检察院《关于办理环境污染刑事案件适用法律若干问题的解释》，明确“非法排放POPs等污染物超标三倍以上的”，应认定为“严重污染环境”，使得POPs等污染物非法排放行为的处理有了法律依据。

在《生态环境监测规划纲要（2020-2035）环监测〔2019〕86号附件》中提到“需深度参与全球环境治理、履行国际公约，加强持久性有机污染物监测”。由于我国 DP 监测技术体系研究起步较晚，我国现行的针对土壤和沉积物的DP的监测技术较为缺乏，极大地制约了我国开展区域性和系统性环境中DP的监测工作，不能满足国家对土壤和沉积物中DP污染控制管理和履约监测的需求。《国家环境保护标准十三五发展规划纲要》指出为满足履约工作需要，应加快新增持久性有机污染物监测分析方法标准的制订。

2 工作简况

2.1 起草单位

浙江树人学院交叉科学研究院牵头，浙江求实环境监测有限公司、浙江中一检测研究院股份有限公司、宁波市生态环境科学研究院、中国计量大学等单位及公司协作编制，由浙江大学环境健康研究所、浙江省制药工程重点实验室、绿城农科检测技术有限公司、云南华衡检测技术有限公司、中国计量大学能源环境与安全工程学院、浙江中一检测研究院股份有限公司等 6 家单位协助完成验证。

2.2 工作过程

本项目开展期间主要工作包括了成立标准编制组，开展前期研究工作（包括文献调研、技术背景调研）、建立标准方法、开展方法验证实验和标准编制等流程，具体工作内容如下所示。

2.2.1 成立标准编制组，查询资料及调研

2023年4月，浙江树人学院交叉科学研究院牵头，联合多家单位成立了标准编制组。随后标准编制组根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》的相关规定，查询了国内外相关文献资料，明确了任务要求，制定了详细的编制计划和分工安排。

2.2.2 研究建立标准方法，组织方法论证

2023年5月~2024年8月，编制组开展了国内外相关标准、文献资料的收集与调研工作，主要集中于得克隆的基本理化性质、环境危害、国内外分析方法和限制标准等方面。在综合分析国内外有关监测资料及研究成果的基础上，收集了国内外相关监测方法的文献，重点调研了气相色谱-质谱联用法测定得克隆的应用情况，同时对方法的适用范围和检出限等应用情况进行分析，结合编制组多年的监测实践经验，研究建立了本标准方法。然后组织6家有相关分析经验的实验室对方法进行验证。通过测试不同浓度梯度的标准样品，分析6家实验室中DP的定量线性拟合方程及相关系数、方法检出限、测定下限、精密度和正确度指标，得到实验室内和实验室间的相对标准偏差、回收率等结果，为标准编写提供数据支撑。

2.2.3 编写标准征求意见稿和编制说明

2023年9月，按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）的规定，编制组对6家实验室的验证数据进行汇总分析，编写方法验证报告，并组织起草人编写完成标准征求意见稿和编制说明。

编制组组织开展多次线上集中会议、线下意见征询等形式的内部会议，对验证报告、编制说明及标准文本进行讨论评估，收集20多条内部修改意见，修改后形成内部讨论稿，召开会议修改内部讨论稿。

2.3 主要起草人及其工作情况

本方法主要起草人：罗艳、毛书端等。在本方法制定过程中，分工开展了前期研究工作（包括文献调研、技术背景调研），建立标准方法和验证实验技术方案，协调组织验证单位进行验证实验，针对数据结果进行审核评估。组织多轮讨论会，对文本及编制说明进行编制、修撰，最终定稿。

3 标准编制主要内容

3.1 编制原则

本标准依据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》和《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）的要求进行编制。

- （1）方法的检出限和测定范围满足相关环境标准和环保工作的要求。
- （2）方法准确可靠，满足各项方法特征指标的要求。
- （3）方法标准内容完整，表述准确，编写规范，易于理解，便于实施。适合我国国情，具有科学性、普遍适用性和可操作性，易于推广使用。

3.2 参考依据

- （1）环境监测分析方法标准制修订技术导则（HJ 168-2020）
- （2）环境保护标准编制出版技术指南（HJ 565-2010）
- （3）《通用计量术语及定义》国家计量技术规范（JJF 1001-2011）
- （4）数值修约规则与极限数值的表示和判定（GB/T 8170-2008）
- （5）质谱仪通用规范（GB T 33864-2017）

- (6) 土壤环境监测技术规范 (HJ/T166-2004)
- (7) 海洋监测规范 第3部分: 样品采集、贮存与运输 (GB 17378.3-2007)
- (8) 海洋监测规范 第5部分: 沉积物分析 (GB 17378.5-2007)
- (9) 近岸海域环境监测技术规范 第四部分 近岸海域沉积物监测 (HJ 442.4-2020)
- (10) 土壤 干物质和水分的测定 重量法 (HJ 613-2011)

3.3 技术路线

国内外已发布的得克隆分析方法标准中,气相色谱质谱联用法是分析得克隆较好的仪器方法,也是主流的分析方法。随着我国环境监测基础能力的快速发展,目前气相色谱-质谱仪已在我国环境监测系统得到大量配置,因此,在我国建立气相色谱-质谱法检测环境中DP含量,已具备硬件基础。考虑到方法的先进性、可行性、适用性,本标准选择气相色谱-质谱法作为仪器分析方法。

土壤及沉积物中有机物的萃取方法有索式萃取、加压流体萃取、超声辅助萃取、微波萃取、机械振荡萃取等方法;有机物的净化方法有固相萃取净化、多层硅胶净化、浓硫酸磺化等方法。国内外标准及文献方法中,对固体样品中DP的萃取,使用了加压流体萃取、超声辅助萃取、索式提取等方法,萃取溶剂有二氯甲烷、正己烷、丙酮等,净化普遍使用多层硅胶净化方式,定量方法有外标法、内标法和同位素稀释法等。本标准依据DP的化学性质与方法的易操作性,在借鉴国内外标准和文献方法经验基础上,通过实验室验证,选择合适的萃取、净化、仪器分析、定性定量方法,建立萃取效率高、净化效果好、定性定量准确、适用性强、操作方便的分析方法。

本标准的使用索式提取或加压流体萃取法,萃取土壤和沉积物中的DP,萃取溶剂为二氯甲烷,萃取液浓缩除硫后,采用多层硅胶柱净化。目标物经气相色谱-质谱检测,根据样品中目标化合物的保留时间、碎片离子对质荷比及其丰度比定性,内标法定量。

方法确定后,进行方法验证试验,组织 6 家实验室进行方法验证工作,收集和整理 6 家实验室的验证实验数据,编写方法验证报告。

最后编制征求意见稿、送审稿、报批稿标准文本和编制说明。

本标准制订技术路线详见图3-1。

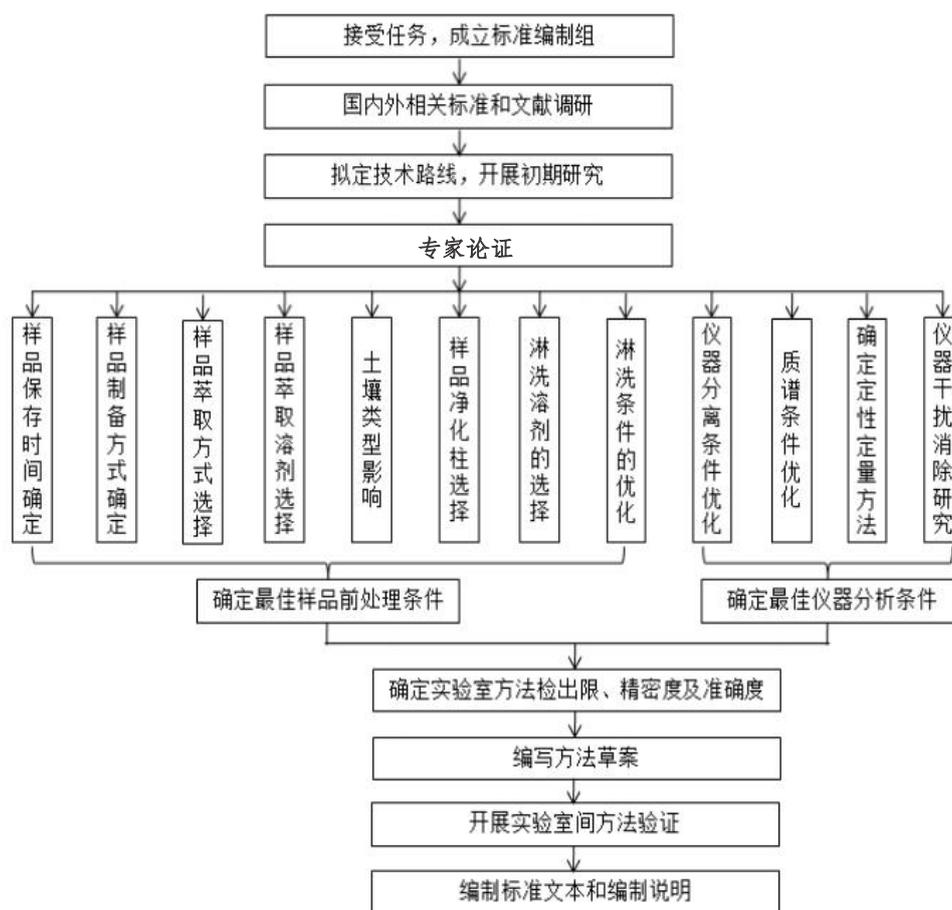


图 3-1 本标准制订技术路线图

3.4 方法研究目标

- (1) 研究一种适合定性、定量检测土壤、沉积物中得克隆的气相色谱-质谱法。
- (2) 研究方法的关键技术要点，编制内容完整、易于实行的标准方法文本，实现气相色谱-质谱法定性、定量分析得克隆药技术优势，适应环境监测需要。
- (3) 由于土壤沉积物有机物分析的复杂性，本标准方法不规定前处理方式，提取推荐使用索氏提取、加压流体萃取等方法，净化推荐针对不同目标物使用不同的技术，方法设计的目的在于和其他在研及即将设立的标准方法形成一个灵活使用的提取、净化、分析方法框架，增加方法的适用范围和兼容性。
- (4) 本标准方法根据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）对环境标准方法研制要求及实验室实际应用情况而编制。邀请六家实验室开展方法验证测试工作，测试不同浓度梯度标准样品，通过分析六家实验室中DP精密度和正确度指标，得到实验室内和实验室间的相对标准偏差、回收率等结果，为标准编写提供数据支撑。

3.5 方法适用范围和原理

3.5.1 适用范围

本方法规定了土壤和沉积物中得克隆的气相色谱-质谱联用法。适用于土壤和沉积物中顺式和反式2种得克隆同分异构体的测定。

3.5.2 方法原理

土壤或沉积物样品中2种得克隆目标化合物经有机溶剂提取、浓缩、净化、定容后，用气相色谱法分离，质谱检测。根据保留时间、碎片离子质荷比及丰度比定性，进行选择离子检测，同位素稀释内标法进行定量。

3.6 试剂和材料

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

(1) 壬烷 (C_9H_{20})：农残级。

(2) 正己烷 (C_6H_{14})：农残级。

(3) 二氯甲烷 (CH_2Cl_2)：农残级。

(4) 甲醇 (CH_3OH)：农残级。

(6) 硫酸 (H_2SO_4)：优级纯， $\rho=1.84\text{ g/mL}$ 。

(7) 氢氧化钠 ($NaOH$)：优级纯。

(9) 盐酸 (HCl)：优级纯， $\rho=1.18\text{ g/mL}$ 。

(10) 得克隆标准品

(11) 碳标记十氯联苯 ($^{13}C\text{-PCB-209}$) 标准品，用作为提取内标。

(12) 碳标记2,2',3,4,5,5'-六氯联苯 ($^{13}C\text{-PCB-141}$) 标准品，用作为进样内标。

(13) 铜粉：99.5%。使用前将铜粉浸泡于盐酸溶液中10 min，去除表面氧化层后，用水洗涤至中性后，再依次用甲醇和正己烷洗涤3次，加正己烷密封保存。

(14) 活化硅胶：粒径75~180 μm (200~80目)。一定量的硅胶置于烧杯中，加入适量甲醇使其液面高于硅胶层1~2 cm，玻璃棒搅拌1~2 min后弃去甲醇，重复该步骤2次。后用二氯甲烷(5.6)继续清洗2次，弃去二氯甲烷。硅胶在蒸发皿中摊开，厚度小于10 mm。待二氯甲烷挥发完全后，将硅胶置于干燥箱中180°C下活化12 h，放入干燥器中冷却30 min，装入试剂瓶中密封，置于干燥器中保存。

(15) 中性硅胶：取97g活化后硅胶，逐滴3 g超纯水失活，充分搅拌，使之呈流体粉末状。制备完成后装入玻璃试剂瓶中密封，置于干燥器中保存。

(16) 碱性硅胶：取67 g活化后硅胶（5.19），逐滴33 g氢氧化钠溶液，充分搅拌，使之呈流体粉末状。制备完成后装入玻璃试剂瓶中密封，置于干燥器中保存。

(17) 硫酸硅胶：取50 g活化后硅胶，逐滴50 g硫酸，充分搅拌，使之呈流体粉末状。制备完成后装入玻璃试剂瓶中密封，置于干燥器中保存。

(18) 无水硫酸钠（ Na_2SO_4 ）：450℃灼烧4 h，置于干燥器中冷却至室温，转移至玻璃试剂瓶中密封，置于干燥器中保存。

(19) 石英砂：450℃灼烧4 h，置于干燥器中冷却至室温，转移至玻璃试剂瓶中密封，置于干燥器中保存。

(20) 脱脂棉：使用前用二氯甲烷回流提取24 h，干燥后保存于密闭玻璃容器中。

(21) 高纯氦气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

(22) 高纯甲烷气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

3.7 仪器和设备

在这部分内容中，给出了本标准直接涉及的必要仪器设备，气相色谱质谱仪、浓缩仪、净化设备、色谱柱等。具体如下：

(1) 气相色谱-质谱联用仪：气相色谱配备分流/不分流和脉冲进样功能的进样口，最高使用温度不低于280℃，也可使用柱上进样或程序升温大体积进样方式；可在50℃~350℃温度区间内进行调节的可程序升温柱温箱。质谱为四级杆质谱，配有负化学离子源（NCI），具有选择离子扫描模式（SIM）、手动/自动调谐和普库检索等功能。

(2) 色谱柱：15 m（柱长） \times 0.25 mm（内径） \times 0.25 μm （膜厚），固定相为5%苯基-95%甲基聚硅氧烷的熔融石英毛细管柱，或选用其他等效的色谱柱。

(3) 提取装置：索氏提取器（备石英滤筒，使用前在马弗炉中450℃下灼烧4 h）或加压流体萃取仪（备多规格萃取池）或具有相当功能的设备。

(4) 浓缩装置：旋转蒸发仪、平行蒸发仪或氮吹浓缩仪等装置。

(5) 冷冻干燥仪。

(6) 玻璃层析柱管：内径8 mm~15 mm，长200 mm~300 mm的玻璃层柱。

(7) 其他一般实验室常用仪器和设备。

3.8 样品

3.8.1 样品采集与保存

参照 HJ/T 166、HJ 494、GB 17378.3 中有关要求采集有代表性的土壤或沉积物样品，保存在事先清洗洁净，并用有机溶剂处理不存在干扰物的采样瓶中。运输过程中应密封避光、冷藏保存，途中避免干扰引入或样品的破坏，尽快运回实验室进行分析。如暂不能分析应在-10℃以下冷藏保存，保存时间为30 d。

3.8.2 样品制备

去除样品中的石子、叶片异物，称取约10 g（精确到0.01 g）的样品，使用冷冻干燥仪干燥48 h后，磨碎，均化处理成约1 mm的颗粒。制备风干土壤及沉积物样品，分别参照HJ 166和GB 17378.3 相关部分进行操作。

3.8.3 水分的测定

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

3.9 试样制备

3.9.1 样品提取

(1) 索式提取法

称取10 g 土壤或沉积物样品装入石英滤筒，添加¹³C-PCB-209作为替代物，用二氯甲烷索式提取18~24 h，每小时回流4~6次。

(2) 加压流体萃取法

称取10 g 土壤或沉积物样品至加压流体萃取装置的萃取池中，添加¹³C-PCB-209作为替代物。设定萃取条件，压力10.3 MPa，温度100 °C，提取溶剂为二氯甲烷，100%充满萃取池模式，静态萃取10 min，循环3次，收集提取液。

3.9.2 浓缩和更换溶剂

将索式提取液或加压流体萃取液转移至收集瓶中，用浓缩装置将萃取液浓缩至约2 mL，加入10 mL正己烷继续浓缩至约2 mL，重复该步骤1~2次，直至萃取液溶剂完全转化成为正己烷。

3.9.3 净化

(1) 除硫

样品含硫时，应首先进行硫的去除。

将索式提取液或加压流体萃取液转移至收集瓶中，加入1~2 g铜粉，充分振荡直至铜粉不变色，静置30 min，用装有无水硫酸钠的三角漏斗过滤，收集滤液，然后按3.9.2的方法浓缩至2 mL，并将溶剂转化成为正己烷。

(2) 多层硅胶柱净化

在玻璃层析柱管底部垫一团脱脂棉，然后下而上依次填装3g中性硅胶、5g碱性硅胶、2g中性硅胶、10g硫酸硅胶、2g中性硅胶、5g无水硫酸钠。多层硅胶柱填充后用正己烷淋洗，保持正己烷液面刚好与上层无水硫酸钠齐平。将浓缩后的提取液或除硫后的浓缩液全部转移至多层硅胶柱上，用100 mL二氯甲烷-正己烷混合溶剂淋洗，收集淋洗液。

(3) 浓缩定容

用浓缩装置将淋洗液浓缩并全部转移至配有衬管的进样瓶中，进一步浓缩至近干，加入¹³C-PCB-141最为内标，加壬烷至50.0 mL左右，混匀后待测。

3.9.4 空白试样的制备

用石英砂代替样品，按与试样制备相同的步骤制备空白试样。

3.10 分析测试步骤

3.10.1 仪器参考条件

(1) 气相色谱参考条件

进样口温度：260°C，脉冲或高压(120 kPa, 1 min)不分流进样；载气流速：1.5 mL/min；进样体积：1.0 μl；程序升温：110°C(保持0.5 min)，以20°C/min升至200°C(保持5 min)，以3°C/min升至250°C，再以30°C/min升至300°C(保持5 min)。

(2) 质谱参考条件

负化学源(NCI)；离子源温度：150°C；传输线温度：250°C；扫描范围：m/z 50~500 amu；扫描方式：选择离子检测(SIM)。反应气为甲烷气，流速1.5 mL/min。其余参数参照仪器使用说明书进行设定。

3.10.2 定量离子和辅助定性离子

使用选择离子模式（SIM）测定，得克隆定量离子和辅助定性离子的选择根据全扫描标准品获取的质谱图确定，也可参考参见下表2确定。

表2 两种得克隆、内标及替代物的定量离子和辅助定性离子

化合物	定量离子	辅助定性离子
<i>syn</i> -DP	652	654
<i>anti</i> -DP	652	654
¹³ C-PCB209	440	442
¹³ C-PCB141	336	338

3.10.3 校准

(1) 仪器调谐

仪器选定负化学源模式，通甲烷气后，通过仪器软件对负化学源进行调谐，调谐过后建立校准曲线进行测定。

(2) 校准曲线系列

用微量注射器分别取适量得克隆标准品、替代物标准品和内标标准品，使用正己烷制成六个不同浓度的标准系列，得克隆和替代物的质量浓度分别为1.00 ng/mL、5.00 ng/mL、20.0 ng/mL、50.0 ng/mL、100 ng/mL、200 ng/mL、500 ng/mL，内标质量浓度均为50.0 ng/mL。也可根据仪器灵敏度或样品中目标物浓度配制其他气相色谱-质谱仪适合浓度水平的标准系列。

按照仪器参考分析条件，将配制的标准系列由低浓度到高浓度依次进行GC-MS测定。记录标准系列中目标化合物、替代物和内标的保留时间、定量离子的响应值。

(3) 平均相对响应因子的计算

标准系列第*i*点目标物（或替代物）的相对响应因子（ RRF_i ），按公式（1）进行计算：

$$RRF_i = \frac{A_i}{A_{ISi}} \times \frac{\rho_{ISi}}{\rho_i} \quad (1)$$

式中： RRF_i ——标准系列中第*i*点目标物（或替代物）的相对响应因子；

A_i ——标准系列中第*i*点目标物（或替代物）定量离子的响应值；

A_{ISi} ——标准系列中第*i*点目标物（或替代物）相对应内标定量离子的响应值；

ρ_{ISi} ——标准系列中内标的质量浓度，ng/mL；

ρ_i ——标准系列中第*i*点目标物（或替代物）的质量浓度，ng/mL；

校准标准系列中目标物（或替代物）的平均相对响应因子（ \overline{RRF} ）按照公式（2）进行计算：

$$\overline{RRF} = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_i}{n} \quad (2)$$

式中： \overline{RRF} ——目标物（或替代物）的平均相对响应因子；

RRF_i ——标准系列中第*i*点目标物（或替代物）的相对响应因子；

n ——标准系列点数。

RRF 的标准偏差（ SD ）按公式（3）进行计算：

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (RRF_i - \overline{RRF})^2}{n - 1}} \quad (3)$$

RRF 的标准偏差（ RSD ）按公式（4）进行计算：

$$RSD = \frac{SD}{\overline{RRF}} \times 100\% \quad (4)$$

标准系列目标物（或替代物）相对响应因子（ RRF ）的相对标准偏差（ RSD ）应小于等于20%。

（4）用最小二乘法绘制校准曲线

以内标物与目标物（或替代物）的浓度比（ $\frac{\rho_{ISi}}{\rho_i}$ ）为横坐标，目标化合物与内标定量离子响应值的比值（ $\frac{A_i}{A_{ISi}}$ ）为纵坐标，用最小二乘法建立校准曲线。

3.10.4 试样测定

按照与校准曲线系列相同的仪器条件进行试样的测定。

3.10.5 空白试验

按照与试样测定相同的步骤进行空白试样的测定。

3.11 结果计算与表示

3.11.1 定性分析

根据样品中目标物的相对保留时间、碎片离子质荷比和不同离子丰度比定性。样品中目标化合物的相对保留时间（ RRT ）与最新校准标准的相对保留时间偏差在 ± 0.06 之间。目标化合物的辅助定性离子应在样品中存在。样品中目标化合物的辅助定性离子和定量

离子峰面积的比 ($Q_{\text{样品}}$) 与校准曲线目标化合物的辅助定性离子和定量离子峰面积的比 ($Q_{\text{标准}}$) 相对偏差控制在30%以内。

相对保留时间 (RRT) 按公式 (5) 计算:

$$RRT = \frac{RT_i}{RT_{is}} \quad (5)$$

式中: RT_i ——目标化合物的保留时间, min;

RT_{is} ——内标的保留时间, min。

目标化合物的辅助定性离子和定量离子峰面积的比 (Q) 按公式 (6) 计算

$$Q = \frac{A_t}{A_q} \quad (6)$$

式中: A_t ——辅助定性离子峰面积;

A_q ——定量离子峰面积。

3.11.2 定量分析

(1) 试样中目标物 (或替代物) 绝对含量计算

① 用平均相对响应因子计算

当目标物 (或替代物) 采用平均相对响应因子进行校准时, 试样中目标物的绝对含量 m 按公式 (7) 进行计算:

$$m = \frac{A_x \times m_{IS}}{A_{IS} \times \overline{RRF}} \quad (7)$$

式中: m ——试样中目标物的绝对含量, ng;

A_i ——试样中目标物 (或替代物) 定量离子的响应值;

A_{IS} ——试样中目标物 (或替代物) 相对应内标定量离子的响应值;

m_{IS} ——试样中加入的内标物的绝对含量, ng;

\overline{RRF} ——目标物 (或替代物) 的平均相对响应因子。

② 用校准曲线计算

当目标物采用校准曲线进行校准时, 目标物的绝对含量 m 通过相对应的校准曲线计算。

(2) 土壤样品中目标化合物的计算

土壤样品中得克隆的质量浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$) 按照公式 (8) 进行计算:

$$\omega_1 = \frac{m}{M_1 \times W_{dm}} \quad (8)$$

式中： ω_1 ——土壤样品中目标物的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；

m ——以平均相对响应因子或校准曲线计算得到的试样中目标物的绝对质量，

ng；

M_1 ——土壤样品质量（湿重），g；

W_{dm} ——样品干物质含量，%。

（3）沉积物样品中目标化合物的计算

沉积物样品中得克隆的质量浓度按公式（9）计算。

$$\omega_2 = \frac{m}{M_2 \times (1 - w_{H_2O})} \quad (9)$$

式中： ω_2 ——沉积物样品中目标物的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；

m ——以平均相对响应因子或校准曲线计算得到的试样中目标物的绝对质量，

ng；

M_2 ——沉积物样品质量（湿重），g；

w_{H_2O} ——样品含水率，%。

3.12 方法特性参数

3.12.1 方法检出限和测定下限

依据标准《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）要求，对土壤和沉积物中 *syn*-DP 及 *anti*-DP 的方法检出限进行计算。标准要求：

当空白试验中检测出目标物时，按照样品分析的全部步骤，重复 n ($n \geq 7$) 次空白试验，将各测定结果换算为样品中的浓度或含量，计算 n 次平行测定的标准偏差，按公式（10）计算方法检出限。如果空白试验的测定值过高，或变动较大时，任意测定值之间可允许的差异范围为“空白试验测定值的均值±估计检出限的 1/2”以内。

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S \quad (10)$$

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 分布值（单侧）。可参考下表 3-1

取值；

S —— n 次平行测定的标准偏差。

表 3-1 t 值表

平行测定次数 (n)	自由度 ($n-1$)	$t_{(n-1,0.99)}$
7	6	3.143
8	7	2.998
9	8	2.896
10	9	2.821
11	10	2.764
16	15	2.602
21	20	2.528

当空白试验中未检测出目标物，按照样品分析的全部步骤，对浓度值或含量为估计方法检出限值 3~5 倍的样品进行 n ($n \geq 7$) 次平行测定。计算 n 次平行测定的标准偏差，并按公式 (10) 计算方法检出限。

MDL 值计算出来后，应判断其合理性：

对于针对单一组分的分析方法，如果样品浓度不在计算出的方法检出限 3~5 倍，则应该调整样品浓度重新进行测定。在进行重新测定后，将前一批测定的方差（即 S^2 ）与本批测定的方差相比较，较大者记为 S^2_A ，较小者记为 S^2_B 。若 $S^2_A/S^2_B > 3.05$ ，则将本批测定的方差标记为前一批测定的方差，再次调整样品浓度重新测定。若 $S^2_B/S^2_B < 3.05$ ，则按公式 (11) 和公式 (12) 计算方法检出限：

$$S_p = \sqrt{\frac{v_A S^2_A + v_B S^2_B}{v_A + v_B}} \quad (11)$$

$$MDL = t_{(v_A+v_B,0.99)} \times S_p \quad (12)$$

式中： v_A ——方差较大批次的自由度， $n_A - 1$ ；

v_B ——方差较小批次的自由度， $n_B - 1$ ；

S_p ——组合标准偏差；

t ——自由度为 $v_A + v_B$ ，置信度为 99% 时的 t 分布（单侧）。

对于目标物为多组分的分析方法，一般要求至少有 50% 的目标物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限的范围内，同时，至少 90% 的目标物样品浓度在 1~10 倍计算出的方法检出限的范围内，其余不多于 10% 的目标物样品浓度应不超过 20 倍计算出的方法检出限。若满足上述条件，说明初次用于测定 MDL 的样品浓度比较合适。对于初次加标样品测定平均值与 MDL 比值不在 3~5 之间的目标物，应调整样品浓度，重

新进行平行分析，直至比值在 3~5 之间。选择比值在 3~5 之间的MDL 作为该化合物的 MDL。

本实验室按照样品分析的全部步骤，首先进行全程序空白实验，全程序空白中未检出 *syn*-DP 及 *anti*-DP，故采用添加含量为估计方法检出限值 3~5 倍的样品进行 n ($n \geq 7$) 次平行测定，即对 *syn*-DP 及 *anti*-DP 石英砂加标浓度分别为 0.03 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的统一样品进行了 7 次平行测定和统计。计算 7 次平行测定的标准偏差，按公式 (10) 计算方法检出限并判断其合理性。本实验室*syn*-DP 及 *anti*-DP 测试结果见表 3-2。

根据结果，*syn*-DP与 *anti*-DP 检出限为 0.010 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，样品浓度为0.03 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，满足 50%的被分析物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限的范围内，至少 90% 的被分析物样品浓度在 1~10 倍计算出的方法检出限范围内的要求。检出限判断合理。

故当取样量为 10.0 g，定容体积为 50.0 μL 时：*syn*-DP 与 *anti*-DP 方法检出限为 0.010 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，测定下限为0.04 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

表 3-2 本实验室方法检出限、测定下限测试数据表

平行样品编号		<i>syn</i> -DP	<i>anti</i> -DP
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	0.024	0.024
	2	0.024	0.024
	3	0.029	0.031
	4	0.023	0.023
	5	0.025	0.026
	6	0.026	0.028
	7	0.027	0.029
平均值 \bar{x} ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.025	0.026
标准偏差 S ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.002	0.003
t 值		3.143	3.143
检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.010	0.010
测定下限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.040	0.040

3.12.2 方法精密度

选取石英砂作为空白基质，通过低、中、高浓度空白基质样品加标，验证方法的精密度。详细数据见表 3-3。加标浓度分别为 0.05 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时，测试结果的相对标准偏差分别为 5.4%~6.8%、11%~12%和 7.4%~11%。

表 3-3 本实验室方法精密度测试数据表

平行样品编号	低浓度		中浓度		高浓度		
	加标浓度 0.05 $\mu\text{g}/\text{kg}$		加标浓度 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$		加标浓度 5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$		
	<i>syn</i> -DP	<i>anti</i> -DP	<i>syn</i> -DP	<i>anti</i> -DP	<i>syn</i> -DP	<i>anti</i> -DP	
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	0.039	0.037	0.356	0.352	5.016	5.007
	2	0.040	0.040	0.351	0.345	4.783	4.585
	3	0.040	0.039	0.360	0.357	4.402	4.173
	4	0.040	0.039	0.400	0.405	4.264	3.975
	5	0.045	0.045	0.467	0.470	4.215	3.915

	6	0.040	0.040	0.373	0.378	4.258	3.862
平均值 \bar{x} ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.040	0.041	0.384	0.385	4.490	4.253
标准偏差 S ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.002	0.003	0.044	0.047	0.332	0.454
相对标准偏差 RSD (%)		5.4%	6.8%	11%	12%	7.4%	11%

3.12.3 方法正确度

将土壤和沉积物样品自然阴干、研磨、均质、过 60 目 (0.25 mm) 筛后, 0 °C~6 °C 密封、避光保存。将上述土壤和沉积物样品分发至各验证实验室, 作为方法正确度验证样品。底泥样品加标浓度为 0.05 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 土壤样品加标浓度为 0.50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 与 5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。本实验室方法正确度数据详见表 3-4。

底泥加标浓度为 0.05 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时, 测试结果的相对标准偏差为 10%~12%, 加标回收率为 76%~106%; 土壤加标浓度为 0.50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时, 测试结果的相对标准偏差为 6.3%~7.4%, 加标回收率为 73%~99%; 土壤加标浓度为 5.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时, 测试结果的相对标准偏差为 5.3%~6.6%, 加标回收率为 83%~103%。

表 3-4 土壤及沉积物样品加标测试数据表

土壤样品测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	沉积物				土壤				土壤				
	<i>syn</i> -DP		<i>anti</i> -DP		<i>syn</i> -DP		<i>anti</i> -DP		<i>syn</i> -DP		<i>anti</i> -DP		
	<MDL		<MDL		0.015		0.056		0.142		0.629		
加标浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.05				0.5				5.0				
加标样品测试结果	加标样品测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		加标回收率 (%)		加标样品测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		加标回收率 (%)		加标样品测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		加标回收率 (%)		
	<i>syn</i> -DP	<i>anti</i> -DP	<i>syn</i> -DP	<i>anti</i> -DP	<i>syn</i> -DP	<i>anti</i> -DP	<i>syn</i> -DP	<i>anti</i> -DP	<i>syn</i> -DP	<i>anti</i> -DP	<i>syn</i> -DP	<i>anti</i> -DP	
平行样品编号	1	0.042	0.046	81%	86%	0.400	0.485	77%	86%	4.838	4.963	94%	87%
	2	0.040	0.041	76%	77%	0.403	0.503	78%	89%	4.427	4.793	86%	83%
	3	0.051	0.051	98%	96%	0.382	0.462	73%	81%	4.761	5.089	92%	89%
	4	0.055	0.055	106%	105%	0.395	0.480	76%	85%	5.169	5.357	101%	95%
	5	0.049	0.051	94%	97%	0.437	0.520	84%	93%	5.315	5.428	103%	96%
	6	0.051	0.051	98%	97%	0.464	0.550	90%	99%	5.121	5.450	100%	96%
平均值 \bar{x}	0.048	0.049	92%	93%	0.413 6	0.5000	80%	89%	4.939	5.180	96%	91%	
标准偏差 S	0.006	0.005			0.031	0.031			0.326	0.272			
相对标准偏差 RSD (%)	12%	10%			7.4%	6.3%			6.6%	5.3%			

3.13 质量保证和质量控制

3.13.1 校准曲线

校准曲线需至少5个浓度点，标准系列目标化合物相对响应因子（RRF）的相对标准偏差（RSD）应 $\leq 20\%$ 或校准曲线的相关系数 ≥ 0.997 。否则应查找原因，重新建立校准曲线。

3.13.2 校准曲线核查

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

3.13.3 空白实验

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 DP。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 DP 的消除可以采用高温烧灼或溶剂反萃的方式。

每20个样品或每批（少于20个样品/批）须做一个全程序空白，空白测试结果中的目标化合物浓度不应超过方法检出限。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或者 DP 的空白值高于方法检出限应查明原因。

3.13.4 平行样品

每20个样品或每批(少于20个样品/批)至少分析测定一个平行双样。平行双样测定结果的相对偏差应在 $\pm 40\%$ 以内。

3.13.5 回收率

每批样品至少做一次加标回收率测定，样品中目标物和替代物加标回收率应在70%~130%之间，否则重复分析样品。若重复测定替代物回收率仍不合格，说明样品存在基体效应。应分析一个空白加标样品。

4 方法研究报告

4.1 主要验证综述报告

4.1.1 参与方法验证的实验室情况

本标准按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）的规定，选择 6 家有相关分析经验的实验室进行本方法的验证，分别为浙江大学环境健康研究所、浙江省制药工程重点实验室、绿城农科检测技术有限公司、云南华衡检测技术有限公司、中国计量大学能源环境与安全工程学院、浙江中一检测研究院股份有限公司等 6 家单位协助完成验证。

各实验室用于验证工作的仪器设备情况见表4。

表4 验证单位及监测设备一览表

序号	验证单位	仪器品牌	仪器型号
1	浙江大学环境健康研究所	安捷伦	7890A-5975C
2	浙江省制药工程重点实验室	安捷伦	7890B-5977B
3	绿城农科检测技术有限公司	安捷伦	7890A-5975C
4	云南华衡检测技术有限公司	安捷伦	78908-5977B
5	中国计量大学能源环境与安全工程学院	安捷伦	7000D
6	浙江中一检测研究院股份有限公司	安捷伦	78908-5977B

4.1.2 方法验证方案

方案验证工作主要内容有方法精密度及正确度的试验。

方法验证所用的空白样品来自本实验室的干净石英砂。上述空白样品不含目标物。

精密度的验证：按 HJ168 要求，各验证实验室采用统一样品平行测定6次，分别计算不同有证标准物质浓度样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差。

正确度的验证：按 HJ168 要求，各验证实验室使用国家有证标准物质进行6次平行测定，计算回收率。

4.1.3 方法验证过程

按照验证方案准备标准有证参考物质及方法验证报告表等分发各验证单位。与验证单位确定验证时间。要求在方法验证前，参加验证的操作人员应熟练掌握方法原理、操

作步骤；方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求；进行数据记录、处理；最后按 HJ 168 的要求完成方法验证报告。

4.1.4 方法验证结论

(1) 精密度

六家实验室分别对空白沉积物进行0.05 µg/kg的加标试验，对空白土壤样品进行0.50 µg/kg、5.00 µg/kg两档浓度的加标试验，每个浓度测试 6 个平行样品，计算其平均值、标准偏差、相对标准偏差等，验证方法的精密度。实验室内相对标准偏差分别为4.22%~12.83%、3.19%~10.42%和3.27%~7.72%。

(2) 正确度

六家实验室分别对空白沉积物进行0.05 µg/kg的加标试验，对空白土壤样品进行0.50 µg/kg、5.00 µg/kg两档浓度的加标试验，每个浓度测试 6 个平行样品，回收率及相对标准偏差，验证方法的正确度。加标回收率范围分别为82.29%~97.74%、86.51%~99.71%和79.10%~97.37%。

4.2 技术经济论证

得克隆类物质以痕量水平广泛存在于水体、大气、土壤、沉积物、以及生物体等各种环境介质中，在环境中难以降解，疏水性强，可通过食物链不断累积放大，对人体健康造成危害，因此建立得克隆类物质的标准分析方法对于认知和掌握其生态环境风险、环境行为、污染治理和控制都具有非常重要的现实意义。通过本标准的发布，填补国内得克隆监测领域技术标准空白，本标准采用的GC-MS方法具有检出限低、稳定性好、选择性强、基质干扰小的优点，可对土壤和沉积物中痕量水平的得克隆进行有效分离和准确的定性与定量分析，为环境中该类污染物的监测提供了可靠的分析和研究手段，有利于我国开展区域性和系统性环境中DP的监测工作，提升区域环境质量，从而有效保护环境和保障人民健康。

4.3 预期效果

- (1) 准确定性定量土壤和沉积物中2种结构的得克隆，满足我国履约监测需求；
- (2) 进一步完善我国环境监测技术和分析方法体系，实现得克隆监测技术标准化，提高我国环境监测技术和监测质量管理水平；

(3) 有利于推进现代化生态环境监测体系建设, 促进新技术与生态环境监测业务深度融合, 促进新污染治理要求的落实。

5 国内外相关分析方法及对比说明

5.1 国内外相关分析方法

目前, 国内外无得克隆的相关标准分析方法, 大多为文献方法研究。土壤与沉积物等固体样品的前处理顺序为萃取、富集净化和浓缩等程序。

固体态样品最常用的萃取方法包括索氏提取 (soxhlet extraction, SE)、加速溶剂萃取 (accelerated solvent extraction, ASE)、基质分散固相萃取 (matrix solid-phase dispersion, MSPD) 等。索氏提取是一种最经典常用的提取方法, 其稳定性好、成本低, 但步骤繁琐、溶剂消耗量大、提取时间长。加速溶剂萃取, 也叫加压流体萃取技术, 是用溶剂在一定的温度 (50~200℃) 和压力 (7~21 Mpa) 下萃取固体或半固体样品中有机物的提取方法, 此方法可极大地减弱物理作用产生的范德华力、氢键、目标物分子和样品基质活性位置的偶极吸引所引起的相互作用力, 更加容易提取目标物, 在常态下, 溶解样品能力液体状态优于气体, 可消减试剂用量、降低机制影响、提高效率。Zhao 等^[1]将沉积物与硅藻土混合置于萃取池中, 以镁铝层状双金属氧化物为净化材料, 在 100 °C 和 1500 psi 条件下, 用二氯甲烷/正己烷 (1:1, V/V) 萃取, 采用气相色谱-质谱法进行检测, 方法检出限为 0.01~0.67 ng·g⁻¹。基质分散固相萃取是将样品与吸附剂混合装柱, 用少量溶剂清洗, 把待测物洗脱下来的前处理技术, 集样品均化、提取、净化于一体, 具有分析时间短, 溶剂消耗量少, 回收率高等优势, 适合提取固体、半固体、高粘性食品和生物样品中的得克隆类物质。

固体样品基质复杂, 存在脂肪、色素、有机酸等干扰, 经萃取后, 还需进一步净化处理, 提高分析灵敏度。净化包括固相萃取柱净化、层析柱净化及凝胶渗透色谱 (GPC) 的 3 种方式。固相萃取柱净化及层析柱净化根据物质在固定相上的吸附力不同而进行分离。常用于得克隆净化的吸附材料包括硅胶、氧化铝、乙二胺基-N-丙基 (PSA)、石墨化碳黑 (GCB) 等。硅胶具有吸附性能好, 化学性质稳定, 机械强度高特点, 但硅胶对脂肪的容量有限, 可与弗罗里硅土或氧化铝组合形成层析柱对脂肪净化。PSA 含有氨基, 可有效去除色素、有机酸和金属离子干扰。GCB 适用于去除色素。郭晓辰等^[2]采用 GCB/PSA 固相萃取柱对土壤中得克隆类物质的提取液进行净化, 并考察了

Florisil、硅胶、GCB/PSA 等商品化固相萃取小柱的净化效果。结果显示, Florisil 和硅胶净化后回收率偏低, 而 GCB/PSA 的净化效果好, 最终选择 GCB/PSA 为净化柱, 以正己烷为洗脱溶剂, 得克隆类物质回收率为 72~112%。

气相色谱-质谱法 (GC-MS) 是得克隆类物质最常用的检测方法之一。An等^[3]利用索氏提取法处理土壤样品, 后利用 GC-MS以电子捕获负离子 (ECNI) 模式, 采用15m DB5-MS column同时分析土壤中的得克隆及多溴联苯醚类阻燃剂, 得克隆方法检出限为 4~5 pg/g。气相色谱-串联质谱法 (GC-MS/MS) 近年来也广泛应用于环境及生物样品中得克隆类物质的测定。刘合欢等^[4]建立了土壤样品中得克隆类物质的 GC-MS/MS 检测方法, 即土壤样品经索氏提取方法用二氯甲烷溶剂提取, 提取液浓缩后经多层硅胶-氧化铝柱净化, 采用 DB-5HT 色谱柱, 选择反应检测模式 (SRM) 进行分析, 样品加标回收率为 55~103%, 方法检出限为 0.25~5 fg/g。GC-MS/MS法选择性强, 灵敏度高, 但与单四极杆质谱相比, 其价格更高, 普适应不强。

下表总结了不同文献中土壤及沉积物样品的前处理方法与检测分析方法。

表5-1 土壤与沉积物中得克隆类物质的分析方法与分析性能

样品前处理	净化方法	回收率, %	仪器分析	检出限	相对标准偏差	参考文献
ASE	Florisil固相萃取柱	90.3—99.8	GC-ECNI-MS	0.01—0.67 ng·g ⁻¹	1.3—5.7	[1]
ASE	GCB/PSA固相萃取柱	84.7—108	GC-EI-MS/MS	0.17—11 pg·g ⁻¹	4.3—13	[2]
ASE	C18 固相萃取柱	88.78—98.23	GC-EI-MS/MS	0.04 ng·g ⁻¹	<4.53	[5]
ASE	活性铜	97-103	GC-ECNI-MS/MS	0.15—0.75 pg·g ⁻¹	4-5	[6]
ASE	多层硅胶柱	50-90	GC-HRMS	1.6—7.8 ng·g ⁻¹	10-18	[7]
ASE	硅胶柱	88-107	GC-HRMS	0.27—0.33 pg ⁻¹	5.2—18	[8]
ASE	活性二氧化硅	61	GC-Q-TOF-HRMS	0.01—0.02 ng·g ⁻¹	<30	[9]
SE	硅胶-氧化铝柱	88.7—101.9	GC-ECNI-MS	0.36—110 pg·g ¹		[3]
SE	硅胶-氧化铝柱	70-85	GC-HRMS	11—2000 pg·g ⁻¹		[10]
SE	多层硅胶柱	77.5—125.2	GC-MS	0.001—0.006 ng·g ⁻¹		[11]
SE	活性铜	78-122	GC-ECNI-MS	0.0014—0.054 ng·g ⁻¹	<14	[12]
SE	硅胶柱; GPC	78-95	GC-MS/MS	5.6—79 pg·g ⁻¹	5-16	[13]
SE	多层硅胶-氧化铝柱	38-128	GC-MS/MS	0.25—2.50 pg·g ⁻¹		[14]
SE	氧化铝柱	93	GC-NCI-MS	17.6—27.2 ng·kg ⁻¹	11	[15]
SE	硅胶-氧化铝柱	80	GC-ECNI-MS	1.3—7.6 pg·g ⁻¹	9	[16]

5.2 与本标准的关系

目前国内外无得克隆的相关标准分析方法。文献方法中仪器分析方法大多为GC-MS法与GC-MS/MS法。文献方法指出GC-MS法灵敏度及准确度较高, GC-MS/MS法选择性强但成本更高。目前GC-MS已在我国环境监测系统得到大量配置, 考虑到方法的先进性、可行性、适用性, 本标准选择GC-MS法作为仪器检测方法。

土壤及沉积物中有机物的萃取方法有索式萃取、加压流体萃取、超声辅助萃取、微波萃取、机械振荡萃取等方法；有机物的净化方法有固相萃取净化、凝胶渗透色谱净化、浓硫酸磺化等方法。国内外文献方法中，对固体样品中DP的萃取，多采样使用索式萃取、加压流体萃取等，净化普遍使用固相萃取柱和硅胶柱等净化方式。本标准依据 DP 的化学性质与方法的易操作性，在借鉴国内外文献方法经验基础上，通过实验室验证，选择合适的萃取、净化、仪器分析、定性定量方法，建立萃取效率高、净化效果好、定性定量准确、适用性强、操作方便的分析方法。方法建立后充分进行实验室间验证，验证方法的精密度及正确度。

[1] ZHAO T, TANG H, CHEN D Z, et al. Rapid analysis of dechloranes in sediment and soil by selective pressurized liquid extraction using Mg-Al layered double oxides as sorbents[J]. *Analytical Methods*, 2017, 9 (7) : 1168-1176.

[2] 郭晓辰, 饶竹, 李晓洁, 等. 加速溶剂萃取/气相色谱-三重四极杆质谱测定土壤中 8 种得克隆类化合物 [J]. *分析测试学报*, 2019, 38 (2) : 141-147.

[3] AN Q, AAMIR M, MAO S D, et al. Current pollution status, spatial features, and health risks of legacy and emerging halogenated flame retardants in agricultural soils across China[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 803: 150043.

[4] 刘合欢, 李会茹, 张文兵, 等. 气相色谱-串联质谱法测定得克隆及其相关化合物在土壤样品中的含量 [J]. *分析化学*, 2017, 45 (3) : 423-428.

[5] 谢慧, 常晓云, 马钰涵, 等. 土壤和大米中得克隆检测方法的研究 [J]. *农业环境科学学报*, 2020, 39 (11) : 2692-2698.

[6] REN G F, YU Z Q, MA S T, et al. Determination of Dechlorane Plus in serum from electronics dismantling workers in South China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43 (24) : 9453-9457.

[7] ZHAO X R, CUI T T, GUO R, et al. A clean-up method for determination of multi-classes of persistent organic pollutants in sediment and biota samples with an aliquot sample[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2019, 1047: 71-80.

[8] SALES C, POMA G, MALARVANNAN G, et al. Simultaneous determination of dechloranes, polybrominated diphenyl ethers and novel brominated flame retardants in food and serum[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2017, 409 (19) : 4507-4515

[9] NIPEN M, VOGT R D, BOHLIN-NIZZETTO P, et al. Spatial trends of chlorinated paraffins and dechloranes in air and soil in a tropical urban, suburban, and rural environment[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 292: 118298.

[10] SHEN L, JOBST K J, REINER E J, et al. Identification and occurrence of analogues of dechlorane 604 in Lake Ontario sediment and their accumulation in fish[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48 (19) : 11170-11177.

[11] HU Y X, LI Z R, XIONG J J, et al. Occurrence and ecological risks of brominated flame retardants and dechlorane plus in sediments from the Pearl River Estuary and *Daya Bay*, South China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2022, 185: 114182.

[12] XIE J L, SUN Y X, CHENG Y Y, et al. Halogenated flame retardants in surface sediments from fourteen estuaries, South China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2021, 164: 112099.

[13] QIU Y W, WANG D X, ZHANG G. Assessment of persistent organic pollutants (POPs) in sediments of the Eastern Indian Ocean[J]. *The Science of the Total Environment*, 2020, 710: 136335.

[14] LI H R, SONG A M, LIU H H, et al. Occurrence of Dechlorane series flame retardants in sediments from the Pearl River Delta, South China[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 279: 116902.

[15] LI N, CHEN X W, DENG W J, et al. PBDEs and Dechlorane Plus in the environment of Guiyu, Southeast China: A historical location for E-waste recycling (2004, 2014)[J]. *Chemosphere*, 2018, 199: 603-611.

[16] QIU Y W, QIU H L, ZHANG G, et al. Bioaccumulation and cycling of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and dechlorane plus (DP) in three natural mangrove ecosystems of South China[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 651: 1788-1795.

6 重大分歧意见的处理依据和结果

无重大分歧意见。

7 贯彻实施标准的要求和措施建议

本方法严格贯彻浙江省生态环境监测协会团体标准的要求开展相关工作，依据《《关于修订《浙江省生态环境监测协会团体标准管理办法（试行）》的通知》（浙环监协（2023）47号）组织申请、立项、起草、编制等工作，并邀请了6家具备实验室资质认定的单位进行验证实验，全过程监督把控，确保验证结果可靠。

本方法规定了测定土壤和沉积物中得克隆的气相色谱-质谱联用法，适用于土壤和沉积物中顺式和反式2种得克隆同分异构体的监测。

8 其它应予说明的事项

无。

附件1

方法验证报告

方法名称：土壤与沉积物 得克隆的测定 气相色谱-质谱联用法

项目承担单位：浙江树人学院交叉科学研究院

验证单位：浙江大学环境健康研究所、浙江省制药工程重点实验室、
绿城农科检测技术有限公司、云南华衡检测技术有限公司、
中国计量大学能源环境与安全学院、浙江中一检测
研究院股份有限公司

项目负责人及职称：钱鸣蓉 教授

项目参与人员及职称：罗 艳 高级工程师

毛书端 副教授

报告编写人及职称：毛书端 副教授

报告日期：2024年8月16日

1 原始数据

1.1 实验室基本情况

本次验证的六家有资质实验室的具体情况见附表1.1-1~1.1-3。

附表1.1-1 参加验证的人员情况登记表

单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份
浙江大学环境健康研究所	王嘉莹	女	28	工程师	环境工程	2
浙江省制药工程重点实验室	苏凤	女	41	助理研究员	药物化学	15
	顾金苹	男	37	副教授	化学生物学	8
绿城农科检测技术有限公司	孙文闪	男	40	高级工程师	生态环境监测与分析	13
	周婷婷	女	39	高级工程师	分析化学	15
云南华衡检测技术有限公司	邹明宇	男	32	工程师	分析化学	6
	李扬	男	27	气相气质负责人	药物分析	5
中国计量大学能源环境与安全学院	洪文俊	男	37	中级	环境科学	13
	周新怡	女	32	中级	分析化学	7
	张喜龙	男	25	初级	环境工程	3
浙江中一检测研究院股份有限公司	邸启	男	25	初级	环境工程	2

附表1.1-2 主要仪器使用情况登记表

实验室编号	验证实验室	仪器品牌	仪器型号	性能状况
1	浙江大学环境健康研究所	安捷伦	7890A-5975C	良好
2	浙江省制药工程重点实验室	安捷伦	7890B-5977B	良好
3	绿城农科检测技术有限公司	安捷伦	7890A-5975C	良好
4	云南华衡检测技术有限公司	安捷伦	78908-5977B	良好
5	中国计量大学能源环境与安 全学院	安捷伦	7000D	良好
6	浙江中一检测研究院股份有 限公司	安捷伦	78908-5977B	良好

表1-3 使用标准品登记表

实验室编号	验证实验室	名称	厂家、规格	备注
1	浙江大学环境健康研究所	得克隆, 顺式	CIL、100 µg/mL	
		得克隆, 反式	CIL、100 µg/mL	
		¹³ C ₁₂ PCB-180	CIL、40±2 µg/mL	
		¹³ C ₁₂ PCB-209	CIL、40±2 µg/mL	
2	浙江省制药工程重点实验室	得克隆, 顺式	CIL、100 µg/mL	
		得克隆, 反式	CIL、100 µg/mL	
		¹³ C ₁₂ PCB-180	CIL、40±2 µg/mL	
		¹³ C ₁₂ PCB-209	CIL、40±2 µg/mL	
3	绿城农科检测技术有限公司	得克隆, 顺式	CIL、100 µg/mL	
		得克隆, 反式	CIL、100 µg/mL	
		¹³ C ₁₂ PCB-180	CIL、40±2 µg/mL	
		¹³ C ₁₂ PCB-209	CIL、40±2 µg/mL	
4	云南华衡检测技术有限公司	得克隆, 顺式	CIL、100 µg/mL	

	司	得克隆, 反式	CIL、100 µg/mL	
		¹³ C ₁₂ PCB-180	CIL、40±2 µg/mL	
		¹³ C ₁₂ PCB-209	CIL、40±2 µg/mL	
5	中国计量大学能源环境与 安全学院	得克隆, 顺式	CIL、100 µg/mL	
		得克隆, 反式	CIL、100 µg/mL	
		¹³ C ₁₂ PCB-180	CIL、40±2 µg/mL	
6	浙江中一检测研究院股份 有限公司	¹³ C ₁₂ PCB-209	CIL、40±2 µg/mL	
		得克隆, 顺式	CIL、100 µg/mL	
		得克隆, 反式	CIL、100 µg/mL	
		¹³ C ₁₂ PCB-180	CIL、40±2 µg/mL	
		¹³ C ₁₂ PCB-209	CIL、40±2 µg/mL	

1.2 方法精密度测试数

对空白沉积物进行0.05 µg/kg的加标试验, 对空白土壤样品进行0.50 µg/kg、5.00 µg/kg两档浓度的加标试验, 验证方法的精密度。每个浓度测试 6 个平行样品, 计算其平均值、标准偏差、相对标准偏差等, 统计其精密度数据。结果详见附表 1.2-1~附表 1-2.6。

表1.2-1 土壤与沉积物中得克隆精确度结果

验证单位: 浙江大学环境健康研究所

样品	加标浓度 (µg/kg)	化合物 名称	测量结果 (µg/kg)						平均结果 (µg/kg)	相对标准偏 差 (%)
沉积物	0.05	<i>syn</i> -DP	0.044	0.050	0.039	0.041	0.040	0.052	0.044	12.67
		<i>anti</i> -DP	0.046	0.058	0.046	0.048	0.044	0.058	0.050	12.83
土壤1	0.50	<i>syn</i> -DP	0.395	0.464	0.434	0.412	0.526	0.465	0.449	10.42
		<i>anti</i> -DP	0.456	0.522	0.511	0.490	0.585	0.518	0.514	8.27
土壤2	5.00	<i>syn</i> -DP	3.850	4.333	4.303	3.822	4.678	4.290	4.213	7.72
		<i>anti</i> -DP	4.195	4.520	4.575	4.285	4.849	4.998	4.570	6.82

表1.2-2 土壤与沉积物中得克隆精确度结果

验证单位: 浙江省制药工程重点实验室

样品	加标浓度 (µg/kg)	化合物 名称	测量结果 (µg/kg)						平均结果 (µg/kg)	相对标准偏 差 (%)
沉积物	0.05	<i>syn</i> -DP	0.044	0.051	0.043	0.046	0.044	0.049	0.046	7.48
		<i>anti</i> -DP	0.047	0.059	0.048	0.046	0.043	0.053	0.049	11.75
土壤1	0.50	<i>syn</i> -DP	0.495	0.459	0.455	0.436	0.518	0.478	0.474	6.33
		<i>anti</i> -DP	0.486	0.523	0.514	0.492	0.535	0.508	0.510	3.62
土壤2	5.00	<i>syn</i> -DP	4.350	4.533	4.103	3.922	4.778	4.390	4.346	7.00
		<i>anti</i> -DP	4.495	4.420	4.675	4.785	4.749	4.898	4.670	3.89

表1.2-3 土壤与沉积物中得克隆精确度结果

验证单位：绿城农科检测技术有限公司

样品	加标浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	化合物 名称	测量结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)						平均结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	相对标准偏 差 (%)
沉积物	0.05	<i>syn</i> -DP	0.042	0.049	0.044	0.046	0.045	0.050	0.046	6.84
		<i>anti</i> -DP	0.047	0.052	0.048	0.047	0.048	0.046	0.048	4.42
土壤1	0.50	<i>syn</i> -DP	0.482	0.459	0.445	0.426	0.505	0.447	0.461	6.24
		<i>anti</i> -DP	0.487	0.510	0.508	0.479	0.522	0.505	0.502	3.19
土壤2	5.00	<i>syn</i> -DP	4.414	4.590	4.560	4.280	4.836	4.947	4.605	5.45
		<i>anti</i> -DP	4.853	4.477	4.733	4.843	4.806	4.956	4.778	3.43

表1.2-4 土壤与沉积物中得克隆精确度结果

验证单位：云南华衡检测技术有限公司

样品	加标浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	化合物 名称	测量结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)						平均结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	相对标准偏 差 (%)
沉积物	0.05	<i>syn</i> -DP	0.048	0.052	0.046	0.050	0.048	0.054	0.050	5.87
		<i>anti</i> -DP	0.052	0.054	0.049	0.051	0.051	0.058	0.053	6.28
土壤1	0.50	<i>syn</i> -DP	0.520	0.493	0.478	0.458	0.534	0.502	0.497	5.61
		<i>anti</i> -DP	0.500	0.549	0.540	0.527	0.562	0.534	0.535	3.97
土壤2	5.00	<i>syn</i> -DP	4.568	4.759	4.518	4.318	5.017	4.609	4.568	5.12
		<i>anti</i> -DP	4.719	4.841	5.108	5.024	4.986	5.143	4.719	3.27

表1.2-5 土壤与沉积物中得克隆精确度结果

验证单位：中国计量大学能源环境与安全工程学院

样品	加标浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	化合物 名称	测量结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)						平均结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	相对标准偏 差 (%)
沉积物	0.05	<i>syn</i> -DP	0.048	0.054	0.051	0.047	0.053	0.051	0.051	5.17
		<i>anti</i> -DP	0.057	0.054	0.057	0.055	0.052	0.064	0.056	7.45
土壤1	0.50	<i>syn</i> -DP	0.476	0.535	0.518	0.497	0.544	0.483	0.509	5.50
		<i>anti</i> -DP	0.532	0.562	0.587	0.561	0.610	0.580	0.572	4.66
土壤2	5.00	<i>syn</i> -DP	5.220	5.439	5.163	4.707	4.629	5.267	5.071	6.44
		<i>anti</i> -DP	5.894	5.503	5.610	5.542	4.998	5.878	5.571	5.86

表1.2-6 土壤与沉积物中得克隆精确度结果

验证单位：浙江中一检测研究院股份有限公司

样品	加标浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	化合物 名称	测量结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)						平均结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	相对标准偏 差 (%)
沉积物	0.05	<i>syn</i> -DP	0.043	0.047	0.042	0.045	0.043	0.049	0.045	6.17
		<i>anti</i> -DP	0.048	0.050	0.046	0.051	0.049	0.052	0.049	4.22
土壤1	0.50	<i>syn</i> -DP	0.481	0.456	0.442	0.424	0.504	0.464	0.462	6.16
		<i>anti</i> -DP	0.453	0.508	0.500	0.478	0.520	0.494	0.492	4.81
土壤2	5.00	<i>syn</i> -DP	4.828	4.406	4.982	4.312	4.645	4.267	4.573	6.39
		<i>anti</i> -DP	5.069	4.996	5.244	4.951	4.616	4.761	4.939	4.52

1.3 方法正确度测试数据

对空白沉积物进行0.05 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的加标试验，对空白土壤样品进行0.50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、5.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 两档浓度的加标试验，验证方法的正确度。每个浓度测试 6 个平行样品，回收率及相对标准偏差，统计其正确度数据。结果详见附表 1-3.1~附表 1-3.6。

表1-3.1 土壤与沉积物中得克隆正确度结果

验证单位：浙江大学环境健康研究所

样品	加标浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	化合物 名称	回收率 (%)						平均回收 率 (%)	相对标准偏 差 (%)
沉积物	0.05	<i>syn</i> -DP	84.00	97.68	74.56	79.67	76.73	101.43	85.68	13.15
		<i>anti</i> -DP	79.13	102.52	77.46	82.28	74.40	102.92	86.45	14.87
土壤1	0.50	<i>syn</i> -DP	75.71	89.46	83.39	78.98	101.90	89.59	86.51	10.82
		<i>anti</i> -DP	79.07	92.15	90.07	85.78	104.81	91.47	90.56	9.39
土壤2	5.00	<i>syn</i> -DP	73.64	83.28	82.68	73.07	90.20	82.42	80.88	8.04
		<i>anti</i> -DP	71.59	78.09	79.19	73.39	84.67	87.66	79.10	7.88

表1-3.2 土壤与沉积物中得克隆正确度结果

验证单位：浙江省制药工程重点实验室

样品	加标浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	化合物 名称	回收率 (%)						平均回收 率 (%)	相对标准偏 差 (%)
沉积物	0.05	<i>syn</i> -DP	84.00	99.68	82.56	89.67	84.73	95.43	89.34	7.75
		<i>anti</i> -DP	81.13	104.52	81.46	78.28	72.40	92.92	85.12	13.65
土壤1	0.50	<i>syn</i> -DP	95.71	88.46	87.59	83.78	100.30	92.19	91.34	6.56
		<i>anti</i> -DP	85.07	92.35	90.67	86.18	94.81	89.47	89.76	4.11
土壤2	5.00	<i>syn</i> -DP	83.64	87.28	78.68	75.07	92.20	84.42	83.55	7.28
		<i>anti</i> -DP	77.59	76.09	81.19	83.39	82.67	85.66	81.10	4.48

表1-3.3 土壤与沉积物中得克隆正确度结果

验证单位：绿城农科检测技术有限公司

样品	加标浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	化合物 名称	回收率 (%)						平均回收 率 (%)	相对标准偏 差 (%)
沉积物	0.05	<i>syn</i> -DP	80.00	93.84	84.56	89.67	87.34	97.43	88.81	7.09
		<i>anti</i> -DP	81.13	90.52	81.46	79.28	82.40	78.92	82.29	5.16
土壤1	0.50	<i>syn</i> -DP	93.11	88.46	85.59	81.78	97.70	85.99	88.77	6.48
		<i>anti</i> -DP	85.15	89.75	89.47	83.58	92.21	88.87	88.17	3.63
土壤2	5.00	<i>syn</i> -DP	84.91	88.44	87.84	82.23	93.36	95.58	88.73	5.66
		<i>anti</i> -DP	84.75	77.25	82.35	84.55	83.83	86.82	83.26	3.94

表1-3.4 土壤与沉积物中得克隆正确度结果

验证单位：云南华衡检测技术有限公司

样品	加标浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	化合物 名称	回收率 (%)						平均回收 率 (%)	相对标准偏 差 (%)
沉积物	0.05	<i>syn</i> -DP	92.61	100.67	88.99	96.46	92.33	104.61	95.95	6.08
		<i>anti</i> -DP	90.02	94.07	84.06	87.03	87.15	102.39	90.79	7.29
土壤1	0.50	<i>syn</i> -DP	100.50	94.99	91.97	87.97	103.32	96.80	95.92	5.82
		<i>anti</i> -DP	87.13	96.97	95.21	92.49	99.56	93.94	94.22	4.51
土壤2	5.00	<i>syn</i> -DP	87.82	91.64	86.81	82.83	96.81	88.64	89.09	5.32
		<i>anti</i> -DP	81.47	83.89	89.25	87.56	86.80	89.94	86.49	3.76

表1-3.5 土壤与沉积物中得克隆正确度结果

验证单位：中国计量大学能源环境与安全工程学院

样品	加标浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	化合物 名称	回收率 (%)						平均回收 率 (%)	相对标准偏 差 (%)
沉积物	0.05	<i>syn</i> -DP	92.60	104.42	99.07	90.69	101.68	97.98	97.74	5.37
		<i>anti</i> -DP	97.36	91.23	97.75	93.94	86.88	111.50	96.44	8.73
土壤1	0.50	<i>syn</i> -DP	91.14	102.93	99.65	95.31	104.83	92.58	97.74	5.73
		<i>anti</i> -DP	91.69	97.79	102.63	97.51	107.35	101.26	99.71	5.35
土壤2	5.00	<i>syn</i> -DP	100.36	104.74	99.22	90.09	88.53	101.30	97.37	6.71
		<i>anti</i> -DP	103.11	95.31	97.43	96.07	85.20	102.79	96.65	6.76

表1-3.6 土壤与沉积物中得克隆正确度结果

验证单位：浙江中一检测研究院股份有限公司

样品	加标浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	化合物 名称	回收率 (%)						平均回收 率 (%)	相对标准偏 差 (%)

沉积物	0.05	<i>syn</i> -DP	83.83	91.29	80.48	87.39	82.60	94.93	86.75	6.38
		<i>anti</i> -DP	83.86	88.59	80.17	89.88	85.36	91.31	86.53	4.83
土壤1	0.50	<i>syn</i> -DP	93.27	88.17	85.38	81.68	97.74	89.85	89.35	6.37
		<i>anti</i> -DP	79.68	90.65	89.01	84.65	93.04	87.84	87.48	5.42
土壤2	5.00	<i>syn</i> -DP	93.54	85.08	96.61	83.21	89.86	82.30	88.43	6.61
		<i>anti</i> -DP	90.30	88.85	93.81	87.94	81.24	84.15	87.71	5.09

1.5 其他需要说明的问题

无。

2 方法验证数据汇总

2.1 方法精密度汇总

表2.1-1 土壤样品精密度汇总表

序号	化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	实验室 1 相对标准偏 差(%)	实验室 2 相对标准偏 差(%)	实验室 3 相对标准偏 差(%)	实验室 4 相对标准偏 差(%)	实验室 5 相对标准偏 差(%)	实验室 6 相对标准偏 差(%)	实验室间 相对标准偏差 (%)
1	<i>syn</i> -DP	0.50	10.42	6.33	6.24	5.61	5.50	6.16	27.57
		5.00	7.72	7.00	5.45	5.12	6.44	6.39	27.01
2	<i>anti</i> -DP	0.50	8.27	3.62	3.19	3.97	4.66	4.81	35.22
		5.00	6.82	3.89	3.43	3.27	5.86	4.52	30.77

表2.1-2 沉积物样品精密度汇总表

序号	化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	实验室 1 相对标准偏 差(%)	实验室 2 相对标准偏 差(%)	实验室 3 相对标准偏 差(%)	实验室 4 相对标准偏 差(%)	实验室 5 相对标准偏 差(%)	实验室 6 相对标准偏 差(%)	实验室间 相对标准偏差 (%)
1	<i>syn</i> -DP	0.05	12.67	7.48	6.84	5.87	5.17	6.17	36.88
2	<i>anti</i> -DP	0.05	12.83	11.75	4.42	6.28	7.45	4.22	46.98

2.3 方法正确度汇总

表2.1-1 土壤样品正确度汇总表

序号	化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	实验室1 回收率(%)	实验室2 回收率(%)	实验室3 回收率(%)	实验室4 回收率(%)	实验室5 回收率(%)	实验室6 回收率(%)	最终回收率范围(%)
1	<i>syn</i> -DP	0.50	86.51	91.34	88.77	95.92	97.74	89.35	80.88-97.74
		5.00	80.88	83.55	88.73	89.09	97.37	88.43	

2	anti-DP	0.50	90.56	89.76	88.17	92.44	99.71	87.48	79.10~99.71
		5.00	79.10	81.10	83.26	86.49	96.65	87.71	

表2.1.-1 沉积物样品正确度汇总表

序号	化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	实验室1 回收率(%)	实验室2 回收率(%)	实验室3 回收率(%)	实验室4 回收率(%)	实验室5 回收率(%)	实验室6 回收率(%)	最终回收率范围(%)
1	syn-DP	0.05	85.68	89.34	88.81	95.95	97.74	86.75	85.68~97.74
2	anti-DP	0.05	86.45	85.12	82.29	90.79	96.44	86.53	82.29~96.44

3 方法验证结论

实验室验证结果表明：

《土壤与沉积物 得克隆的测定 气相色谱-质谱联用法》检测方法简便，样品中在添加浓度水平下测得的回收率范围在79.10~99.71 %间，测试结果的相对标准偏差RSD均小于15%。方法具有良好的重复性和准确度，方法各项特性指标达到预期要求。