

附件 4

《水质 得克隆的测定 气相色谱-质谱联用法》

编制说明

《水质 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	2
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	5
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	6
3.1 编制原则	6
3.2 参考依据	6
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 样品采集与保存	9
3.9 试样制备	10
3.9.1 萃取	10
3.9.2 浓缩和更换溶剂	10
3.9.3 净化	10
3.9.4 浓缩定容	10
3.9.5 空白试样的制备	10
3.10 分析测试步骤	10

3.10.1	仪器参考条件	10
3.10.2	定量离子和辅助定性离子	11
3.10.3	校准	11
3.10.4	试样测定	12
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	13
3.12	方法特性参数	14
3.12.1	方法检出限和测定下限	14
3.12.2	方法精密度	17
3.12.3	方法正确度	17
3.13	质量保证和质量控制	18
3.13.1	校准曲线	18
3.13.2	校准曲线核查	18
3.13.3	空白实验	18
3.13.4	平行样品	18
3.13.5	回收率	19
4	方法研究报告	19
4.1	主要验证综述报告	19
4.1.1	参与方法验证的实验室情况	19
4.1.2	方法验证方案	19
4.1.3	方法验证过程	20
4.2	技术经济论证	20
4.3	预期效果	20
5	国内外相关分析方法及对比说明	20
5.1	国内外相关分析方法	20
5.2	与本标准的关系	22
6	重大分歧意见的处理依据和结果	23
7	贯彻实施标准的要求和措施建议	23

8 其它应予说明的事项	23
附件1	24
1 原始数据	25
1.1 实验室基本情况	25
1.2 方法精密度测试数据	26
1.3 方法正确度测试数据	28
1.4 其他需要说明的问题	30
2 方法验证数据汇总	30
2.1 方法精密度汇总	30
2.2 方法正确度汇总	30
3 方法验证结论	31

《水质 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治理；2022年5月，国务院办公厅发布《新污染治理行动方案》；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）》，列出了得克隆（Dechlorane plus, DP）等14类新污染物。

党的二十大报告指出，尊重自然、顺应自然、保护自然，是全面建设社会主义现代化国家的内在要求。必须牢固树立和践行绿水青山就是金山银山的理念，站在人与自然和谐共生的高度谋划发展。《中华人民共和国国民经济和社会发展第十四个五年规划和2035年远景目标纲要》、《新污染治理行动方案》、2022年政府工作报告及党的二十大报告中明确了“新污染治理”的重要性。水环境是新污染物的主要载体，超过90%的新污染物会进入自然水体。新污染物在水循环系统中，通过径流、扩散、渗滤等多种途径进入地表水和地下水，造成饮用水源的污染，对水生生物、生态安全和人身健康构成了潜在威胁。由于新污染物涉及行业众多，产业链长，替代品和替代技术研发较难，治理难度大，传统的污水处理技术难以对其有效去除。因此，需要大力发展高效、灵敏的新污染物检测技术，完善新污染物环境监测标准体系，开展新污染物生物毒性和健康风险评估评价体系研究，为发展绿色、高效的新污染物实用去除技术研究提供理论依据和指导。监测方法是监测工作的基础，只有建立标准、准确、完善的水质环境监测方法，加强水环境监测技术水平，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，从而掌握水环境中新污染的真实状况，进一步推进水体中新污染物的治理与监管。

1.2 得克隆的环境危害

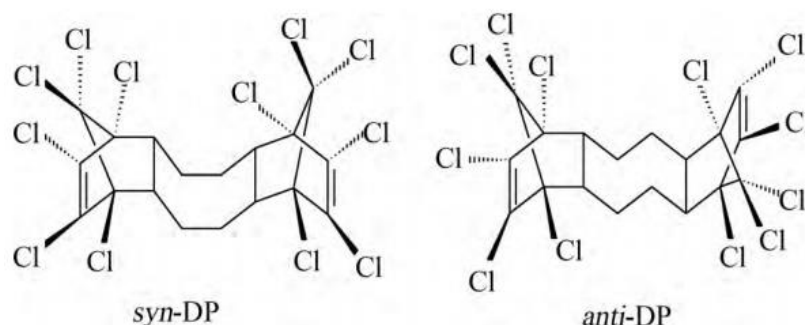


图1 得克隆的2种立体异构体化学结构

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。其理化性质如表1所示。

表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℃
密度	1.8g/cm ³
挥发性（5mm 汞度、100℃加热 4 小时）	0.12%
辛醇-水分配系数（logK _{ow} ）	9.3
辛醇-空气分配系数（logK _{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年，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”。

当前，世界各国对 DP 的环境学行为已经开展大量研究，结果显示世界多个国家水体及沉积物等环境介质存在不同程度的 DP 污染。文献数据也显示在我国的水体、沉积物样品中均有不同浓度 DP 存在。由于我国 DP 监测技术体系研究起步较晚，我国现行的针对水体 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，不能满足国家对水体中 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。本项目建立的我国 DP 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 DP 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 DP 的测定，将为我国 DP 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。

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，中国计量大学、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、杭州一达环保技术咨询有限公司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，由浙江省生态环境监测协会组织，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

2024年8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：陈浚等。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）地表水环境质量监测技术规范（HJ 91.2-2022）
- （7）污水监测技术规范（HJ 91.1-2019）
- （8）地下水环境监测技术规范（HJ 164-2020）
- （9）水质 样品的保存和管理技术规定（HJ 493-2009）

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。

本标准的使用液液萃取法，萃取水中的DP，萃取溶剂为二氯甲烷，萃取液浓缩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2。

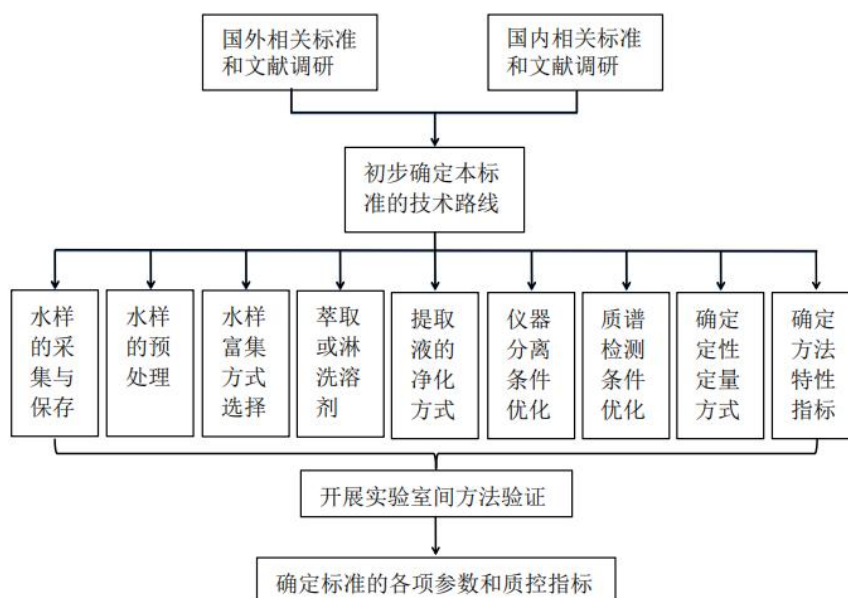


图 2 本标准制订技术路线图

3.4 方法研究目标

（1）研究一种适合定性、定量检测水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DP技术优势，适应环境监测需要。

（3）本标准方法推荐使用液液萃取等方法，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，测试不同浓度梯度样品，通过分析六家实验室中DP方法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

本方法规定了水中得克隆的气相色谱-质谱联用法。适用于水中顺式和反式2种得克隆同分异构体的测定。

3.5.2 方法原理

水中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，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) 硫代硫酸钠 ($Na_2S_2O_3$)：优级纯。
- (11) 得克隆标准品
- (12) 碳标记十氯联苯 ($^{13}C\text{-PCB-209}$) 标准品，用作为提取内标。
- (13) 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。
- (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) 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。

(20) 高纯氦气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

(21) 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) 分液漏斗：2L，具聚四氟乙烯旋塞。

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

(6) 其他一般实验室常用仪器和设备。

3.8 样品采集与保存

按照HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164的相关要求进行水样的采集和保存。用采样瓶（5.5）采集样品，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，每升水加入80 mg硫代硫酸钠于4℃保存，14天内完成萃取。

3.9 试样制备

3.9.1 萃取

准确量取1000 mL水样于2 L分液漏斗中，加入¹³C-PCB209作为替代物，用氢氧化钠溶液或盐酸溶液调节pH值至中性。加入50 mL二氯甲烷，摇动萃取5 min（注意放气），静置5 min，待两相分层，收集下层有机相。重复上述操作一次。合并萃取液，将萃取液通过无水硫酸钠脱水。

注：用二氯甲烷萃取时注意放气；若萃取时出现乳化现象，可采用盐析、搅动、离心、冷冻或用玻璃棉过滤等方法破乳。

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

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。

3.9.4 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。

3.9.5 空白试样的制备

用实验用水，按照与试样制备相同的步骤制备实验室空白试样。

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℃，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℃(保持0.5 min)，以20℃/min升至200℃(保持5 min)，以3℃/min升至250℃，再以30℃/min升至300℃(保持5 min)。

(2) 质谱参考条件

负化学源 (NCI)；离子源温度：150℃；传输线温度：250℃；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，调谐通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2.00 ng/mL、5.00 ng/mL、10.0 ng/mL、20.0 ng/mL、50.0 ng/mL、100 ng/mL，内标质量浓度均为20.0 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_t ——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（ $\mu\text{g/kg}$ ）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， $\mu\text{g/kg}$ ；

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， $\mu\text{g/kg}$ ；

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，对水中 *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。

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

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_A^2 ，较小者记为 S_B^2 。若 $S_A^2/S_B^2 > 3.05$ ，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 $S_B^2/S_B^2 < 3.05$ ，则按公式（11）和公式（12）计算方法检出限：

$$S_p = \sqrt{\frac{v_A S_A^2 + v_B S_B^2}{v_A + v_B}} \quad (11)$$

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

式中： v_A ——方差较大批次的自由度， $n_A - 1$ ；

ν_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 $\nu_A + \nu_B$ ，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 纯水加标浓度分别为 0.5 ng/L 与 0.3 ng/L 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 检出限为 0.12 ng/L，anti-DP 检出限为 0.08 ng/L，样品浓度分别为 0.5 ng/L 与 0.3 ng/L，满足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 1 L，定容体积为 50.0 μ L 时：syn-DP 方法检出限为 0.12 ng/L，测定下限为 0.48 ng/L；anti-DP 方法检出限为 0.08 ng/L，测定下限为 0.32 ng/L。

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		syn-DP	anti-DP
测定结果 (ng/L)	1	0.377	0.252
	2	0.358	0.249
	3	0.387	0.274
	4	0.467	0.275
	5	0.392	0.260
	6	0.418	0.210
	7	0.378	0.220
平均值 $\bar{x}$ (μ g/L)		0.397	0.248
标准偏差 S (μ g/L)		0.036	0.025
t 值		3.143	3.143
检出限 (μ g/L)		0.12	0.08
测定下限 (μ g/L)		0.48	0.32

3.12.2 方法精密度

选取实验室超纯水为空白基质，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 0.5 ng/L、2.0 ng/L、5.0 ng/L 时，测试结果的相对标准偏差分别为 5.9%~7.9%、9.0%~10%和 4.4%~6.0%。

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 加标浓度 0.5 µg/L		中浓度 加标浓度 2.0 µg/L		高浓度 加标浓度 5.0 µg/L	
		<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 (ng/L)	1	0.377	0.350	1.410	1.429	4.383	3.863
	2	0.358	0.353	1.836	1.860	4.112	3.684
	3	0.423	0.410	1.680	1.665	4.813	4.025
	4	0.424	0.383	1.874	1.769	4.361	3.662
	5	0.439	0.367	1.858	1.812	4.105	3.555
	6	0.392	0.375	1.751	1.726	4.259	3.744
平均值 $\bar{x}$ (ng/L)		0.402	0.373	1.735	1.710	4.339	3.756
标准偏差 S (ng/L)		0.032	0.022	0.175	0.154	0.261	0.167
相对标准偏差 RSD (%)		7.9%	5.9%	10%	9.0%	6.0%	4.4%

3.12.3 方法正确度

选取地表水作为实际加标样品，加标浓度分别为 0.5 ng/L、2.0 ng/L、5.0 ng/L。本实验室方法验证数据详见表 3-4。

水样加标浓度为 0.5 ng/L 时，测试结果的相对标准偏差为 6.6%~8.1%，加标回收率为 77.4%~98.5%；加标浓度为2.0 ng/L 时，测试结果的相对标准偏差为3.4%~8.7%，加标回收率为 77.9%~96.8%；加标浓度为 5.0 ng/L 时，测试结果的相对标准偏差为 6.3%~6.6%，加标回收率为 71.3%~105%。

表 3-4 样品加标测试数据表

样品测定结果(ng/L)													
syn-DP								anti-DP					
<MDL(0.03)								0.13					
加标浓度 (ng/L)													
		0.5				2.0				5.0			
加标样品测试结果		加标样品测定结果 (ng/L)		加标回收率 (%)		加标样品测定结果 (ng/L)		加标回收率 (%)		加标样品测定结果 (ng/L)		加标回收率 (%)	
		syn-DP	anti-DP	syn-DP	anti-DP	syn-DP	anti-DP	syn-DP	anti-DP	syn-DP	anti-DP	syn-DP	anti-DP
平行样品编号	1	0.415	0.575	77.4	89.0	1.963	1.897	96.8	88.4	4.482	3.876	89.1	74.9
	2	0.463	0.539	87.1	81.9	1.954	1.989	96.3	93.0	5.261	4.431	105	86.0
	3	0.446	0.513	83.7	76.7	1.688	1.807	83.0	83.9	4.468	3.692	88.8	71.3
	4	0.518	0.622	98.0	98.5	1.877	1.860	92.5	86.5	4.962	4.269	98.7	82.8
	5	0.430	0.559	80.5	85.9	1.713	1.867	84.2	86.9	4.787	4.190	95.2	81.2
	6	0.432	0.549	80.9	83.8	1.585	1.836	77.9	85.3	4.868	4.049	96.8	78.4
平均		0.451	0.559			1.797	1.876			4.805	4.085		

值 $\bar{x}$												
标准 偏差 S	0.037	0.037			0.157	0.063			0.302	0.270		
相对 标准 偏差 RSD (%)	8.1%	6.6%			8.7%	3.4%			6.3%	6.6%		

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）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。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	7890B-5977B
5	中国计量大学能源环境与安全学院	安捷伦	7000D
6	浙江中一检测研究院股份有限公司	安捷伦	7890B-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超纯水；上述空白样品不含目标物。

精密度的验证：按《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）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《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）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。

4.2 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，可对水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）准确定性定量地下水、地表水、海水、生活污水和工业废水中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。液态样品的前处理顺序为萃取、富集净化和浓缩等程序。

液态样品最常用的萃取方法包括液液萃取（liquid-liquid extraction, LLE）和固相萃取（solid-phase dispersion, SPE）等。液液萃取是根据物质在两种不互相溶的溶剂中溶解度的不同，使物质从一种溶剂转移到另一种溶剂中的样品前处理技术，被广泛应用于液体样品中得克隆类物质的提取。常用的萃取剂包括二氯甲烷、正己烷等。固相萃取是一种利用物质在液-固两相间的分配系数或吸附能力的不同，采用选择性吸附、选择性洗脱的方式对样品进行分离、富集、净化的样品前处理技术。其中，吸附材料是 SPE 技术的核心，选择的吸附剂是否合适关系到能否实现萃取以及净化效果的好坏，决定着分析结果的准确性。Huang^[1] 等考察了 XAD-2、XAD-4、XAD-7、XAD-8 四种大孔径吸附树脂对养殖海水中得克隆类物质的萃取效果。结果表明，XAD-2 对得克隆类物质富集效果最好，富集倍数可达 20000 倍。XAD-4 有较高的孔隙率（>50%），能够实现水样的快速富集，因此选用XAD-2 和 XAD-4 混合树脂作为固相萃取的吸附材料，方法检出限可达 9.3-78.5 pg·L⁻¹。SPE具有高选择性、高富集倍数且有机溶剂消耗量更少等优势，但其成本较LLE也高出很多。

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^[2]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^[3] 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水物样品的前处理方法与检测分析方法。

表5-1 水样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
LLE	硅胶柱	61-91	GC-NCI-MS	0.01—0.08 ng·L ⁻¹	<5.1	[4]
LLE	硅胶柱	74-122	GC-NCI-MS	0.01—0.1 ng·L ⁻¹	<13.2	[5]
LLE	硅胶柱	71-94	GC-NCI-MS	40—50 pg·L ⁻¹	<15	[6]
LLE	硅胶柱	71-113	GC-NCI-MS	0.052—0.066 ng·mL ⁻¹	2-3	[7]
SPE		75-94	GC-EI-MS/MS	0.4—0.5	4-9	[8]

				pg:L-l		
--	--	--	--	--------	--	--

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。

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] HUANG J J, LI R J, SHI T D, et al. Determination of Determination of multiple organic flame retardants in maricultural water using High-volume/High throughput Solid-phase extraction followed by liquid/gas chromatography tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2022, 1663: 462766.

[2] 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.

[3] 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.

[4] 魏葳, 那广水, 赫春香, 等. GC-NCI/MS 法分析海水中得克隆类物质 [J]. 分析试验室, 2014, 33 (2) : 162-166.

[5] 齐虹, 黄俊, 沈吉敏, 等. 气相色谱-质谱联用法测定污水中得克隆阻燃剂 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2010, 42 (6) : 995-999.

[6] QI H, LIU L Y, JIA H L, et al. Dechlorane Plus in surficial water and sediment in a northeastern Chinese River[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44 (7) : 2305-2308.

[7] WANG D P, JIA H L, HONG W J, et al. Uptake, depuration, bioaccumulation, and selective enrichment of dechlorane plus in common carp (Cyprinus carpio)[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2020, 27 (6) : 6269-6277.

[8] ZHANG H, BAYEN S, KELLY B. Multi-residue analysis of legacy POPs and emerging organic contaminants in Singapore's coastal waters using gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry[J]. Science of The Total Environment, 2015, 523: 219-232.

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。

本方法规定了测定水样中得克隆的气相色谱-质谱联用法，适用于地下水、地表水、海水、生活污水和工业废水中顺式和反式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：水质 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：陈 浚 教 授

项目参与人员及职称：毛书端 副教授

刘树仁 实验师

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
	邸启	男	25	初级	环境工程	2
浙江中一检测研究院股份有限公司	施超宇	女	29	助理工程师	食品科学与工程	6

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	
		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	
		¹³ C ₁₂ PCB-209	CIL、40±2 µg/mL	
6	浙江中一检测研究院股份有限公司	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	

1.2方法精密度测试数据

六家实验室分别对地表水样品进行 0.50 ng/L、2.00 ng/L、5.00 ng/L三档浓度的加标试验, 按《水质 得克隆的测定 气相色谱-质谱联用法》方法内容进行实验, 样品进行6次分析, 得到测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差, 结果见表1.2-1至1.2-6。

表1.2-1 地表水中得克隆精确度结果

验证单位: 浙江大学环境健康研究所

化合物名称	添加浓度 (ng/L)	测量结果 (ng/L)						平均值 (ng/L)	相对标准偏差 (%)
syn-DP	0.50	0.482	0.425	0.393	0.506	0.400	0.460	0.444	10.30
	2.00	1.689	1.758	1.886	1.498	1.687	1.575	1.682	8.09
	5.00	3.782	4.168	4.364	3.884	3.987	4.163	4.058	5.26
anti-DP	0.50	0.624	0.567	0.524	0.649	0.537	0.594	0.583	8.40
	2.00	1.806	1.787	1.906	1.609	1.811	1.582	1.750	7.70
	5.00	3.798	4.339	4.498	4.169	4.095	4.086	4.164	5.75

表1.2-2 地表水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

化合物名称	添加浓度 (ng/L)	测量结果 (ng/L)						平均值 (ng/L)	相对标准偏差 (%)
syn-DP	0.50	0.492	0.433	0.501	0.516	0.469	0.428	0.473	7.68
	2.00	1.588	1.796	1.924	1.723	1.721	1.606	1.726	7.20
	5.00	4.857	4.252	4.451	4.362	4.067	4.246	4.372	6.18
anti-DP	0.50	0.631	0.579	0.635	0.662	0.605	0.572	0.614	5.68
	2.00	1.642	1.822	1.944	1.804	1.902	1.613	1.788	7.54
	5.00	4.874	4.426	4.588	4.253	4.177	4.168	4.414	6.29

表1.2-3 地表水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

化合物名称	添加浓度 (ng/L)	测量结果 (ng/L)						平均值 (ng/L)	相对标准偏差 (%)
syn-DP	0.50	0.554	0.488	0.452	0.512	0.460	0.529	0.499	8.02
	2.00	1.942	2.022	2.069	1.723	1.940	1.811	1.918	6.76
	5.00	4.349	4.894	5.018	4.497	4.585	4.787	4.688	5.42
anti-DP	0.50	0.717	0.653	0.603	0.647	0.600	0.683	0.650	6.98
	2.00	2.102	2.055	2.092	1.851	2.005	1.819	1.987	6.20
	5.00	4.368	4.990	5.053	4.765	4.610	4.699	4.747	5.31

表1.2-4 地表水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

化合物名称	添加浓度 (ng/L)	测量结果 (ng/L)						平均值 (ng/L)	相对标准偏差 (%)
syn-DP	0.50	0.534	0.444	0.451	0.529	0.468	0.481	0.464	8.34
	2.00	1.765	1.837	1.621	1.866	1.963	1.646	1.758	7.54
	5.00	4.560	4.356	4.252	4.359	4.350	4.166	4.241	3.11
anti-DP	0.50	0.652	0.593	0.548	0.678	0.546	0.620	0.606	8.97
	2.00	1.910	1.867	1.632	1.682	1.949	1.653	1.842	7.70
	5.00	4.701	4.534	4.269	4.357	4.270	4.280	4.352	4.10

表1.2-5 地表水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

化合物名称	添加浓度 (ng/L)	测量结果 (ng/L)						平均值 (ng/L)	相对标准偏差 (%)
syn-DP	0.50	0.483	0.514	0.475	0.542	0.484	0.557	0.509	6.71
	2.00	2.044	2.027	2.082	1.813	1.774	1.906	1.941	6.65
	5.00	5.080	5.044	4.576	4.700	4.824	5.001	4.871	4.20
anti-DP	0.50	0.655	0.687	0.634	0.686	0.632	0.718	0.668	5.11
	2.00	2.111	1.962	2.121	1.947	1.857	1.914	1.985	5.42
	5.00	5.243	5.250	4.596	4.982	4.915	4.944	4.988	4.87

表1.2-6 地表水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

化合物名称	添加浓度 (ng/L)	测量结果 (ng/L)						平均值 (ng/L)	相对标准偏差 (%)
syn-DP	0.50	0.452	0.484	0.539	0.426	0.490	0.467	0.476	8.06
	2.00	1.855	1.799	1.872	2.009	1.796	1.797	1.855	4.44
	5.00	5.035	4.583	5.051	4.228	4.707	4.555	4.693	6.70
anti-DP	0.50	0.604	0.597	0.591	0.556	0.632	0.624	0.601	4.49
	2.00	2.050	1.946	1.903	2.030	1.714	1.986	1.938	6.30
	5.00	5.077	4.603	5.258	4.370	5.052	4.682	4.840	7.02

1.3 方法准确度测试数据

六家实验室分别对地表水样品进行 0.50 ng/L、2.00 ng/L、5.00 ng/L三档浓度的加标试验，按《水质 得克隆的测定 气相色谱-质谱联用法》方法内容进行实验，样品进行6次分析，得到回收率及相对标准偏差，结果见表1.2-7至1.2-12。。

表1.2-7 地表水中得克隆加标回收率测定结果

验证单位：浙江大学环境健康研究所

化合物名称	添加浓度 (ng/L)	回收率 (%)						平均回收率 (%)	相对标准偏差 (%)
syn-DP	0.50	88.06	76.53	70.20	92.82	71.66	83.68	80.49	11.37
	2.00	82.36	85.81	92.20	72.83	82.28	76.65	82.02	8.30
	5.00	74.80	82.53	86.44	76.85	78.90	82.41	80.32	5.32
anti-DP	0.50	91.00	79.77	71.08	96.12	73.67	84.99	82.77	11.83
	2.00	89.19	87.24	93.20	78.38	88.46	76.98	85.41	7.43
	5.00	75.13	85.94	89.13	82.55	81.07	80.88	82.45	5.81

表1.2-8 地表水中得克隆加标回收率测定结果

验证单位：浙江省制药工程重点实验室

化合物名称	添加浓度 (ng/L)	回收率 (%)						平均回收率 (%)	相对标准偏差 (%)
syn-DP	0.50	89.99	78.23	91.77	94.84	85.52	77.26	86.27	8.42
	2.00	77.32	87.72	94.09	84.05	83.96	78.23	84.23	7.38
	5.00	96.31	84.20	88.18	86.40	80.49	84.08	86.61	6.24
anti-DP	0.50	92.49	82.04	93.18	98.72	87.36	80.77	89.09	7.82
	2.00	79.99	89.03	95.11	88.11	93.02	78.56	87.30	7.72
	5.00	96.65	87.68	90.93	84.21	82.71	82.52	87.45	6.35

表1.2-9 地表水中得克隆加标回收率测定结果

验证单位：绿城农科检测技术有限公司

化合物名称	添加浓度 (ng/L)	回收率 (%)						平均回收率 (%)	相对标准偏差 (%)
syn-DP	0.50	100.85	87.60	80.31	92.32	81.99	95.82	89.81	8.91
	2.00	94.61	98.58	100.93	83.65	94.51	88.05	93.39	6.94
	5.00	85.98	96.87	99.36	88.94	90.69	94.74	92.76	5.48
anti-DP	0.50	102.96	90.05	80.06	88.86	79.60	96.05	89.60	10.13
	2.00	102.57	100.22	102.08	90.03	97.72	88.43	96.84	6.36
	5.00	86.36	98.79	100.06	94.29	91.19	92.97	93.94	5.37

表1.2-10 地表水中得克隆加标回收率测定结果

验证单位：云南华衡检测技术有限公司

化合物名称	添加浓度 (ng/L)	回收率 (%)						平均回收率 (%)	相对标准偏差 (%)
syn-DP	0.50	100.07	82.03	83.41	99.04	86.93	89.50	90.16	8.59
	2.00	86.58	90.18	79.37	91.62	96.49	80.62	87.48	7.57
	5.00	90.53	86.45	84.37	86.51	86.33	82.66	86.14	3.07
anti-DP	0.50	103.36	91.62	82.55	108.71	82.13	97.08	94.24	11.54
	2.00	93.82	91.68	79.91	82.42	95.77	80.96	87.43	8.12
	5.00	93.35	90.01	84.72	86.47	84.73	84.92	87.37	4.08

表1.2-11 地表水中得克隆加标回收率测定结果

验证单位：中国计量大学能源环境与安全工程学院

化合物名称	添加浓度 (ng/L)	回收率 (%)						平均回收率 (%)	相对标准偏差 (%)
syn-DP	0.50	85.96	92.02	84.36	97.72	86.12	100.67	91.14	7.49
	2.00	99.51	98.68	101.42	87.97	86.03	92.60	94.37	6.83
	5.00	100.53	99.80	90.45	92.93	95.41	98.94	96.34	4.24
anti-DP	0.50	87.75	94.16	83.65	93.95	83.16	100.48	90.52	7.54
	2.00	102.89	95.42	103.35	94.70	90.15	93.00	96.58	5.57
	5.00	103.79	103.93	90.85	98.57	97.24	97.81	98.70	4.92

表1.2-12 地表水中得克隆加标回收率测定结果

验证单位：浙江中一检测研究院股份有限公司

化合物名称	添加浓度 (ng/L)	回收率 (%)						平均回收率 (%)	相对标准偏差 (%)
syn-DP	0.50	82.05	88.51	99.40	76.86	89.67	84.95	86.91	8.83
	2.00	90.64	87.85	91.53	98.33	87.70	87.76	90.64	4.54

	5.00	99.86	90.82	100.19	83.72	93.30	90.26	93.02	6.75
anti-DP	0.50	87.15	85.70	84.57	77.47	92.71	91.02	86.44	6.24
	2.00	100.39	95.23	93.05	99.40	83.61	97.22	94.82	6.44
	5.00	100.71	91.22	104.32	86.56	100.20	92.80	95.97	7.09

1.4 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 精密度汇总表

序号	化合物名称	加标浓度 (ng/L)	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	syn-DP	0.50	10.30	7.68	8.02	8.34	6.71	8.06	14.43
		2.00	8.09	7.20	6.76	7.54	6.65	4.44	18.61
		5.00	5.26	6.18	5.42	3.11	4.20	6.70	25.51
2	anti-DP	0.50	8.40	5.68	6.98	8.97	5.11	4.49	27.52
		2.00	7.70	7.54	6.20	7.70	5.42	6.30	14.36
		5.00	5.75	6.29	5.31	4.10	4.87	7.02	18.65

2.2 方法正确度汇总

表2.2-1 正确度汇总表

序号	化合物名称	加标浓度 (ng/L)	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	0.50	80.49	86.27	89.81	90.16	91.14	86.91	80.32~94.37
		2.00	82.02	84.23	93.39	87.48	94.37	90.64	
		5.00	80.32	86.61	92.76	86.14	96.34	93.02	
2	anti-DP	0.50	82.77	89.09	89.60	94.24	90.52	86.44	82.45~98.70
		2.00	85.41	87.30	96.84	87.43	96.58	94.82	
		5.00	82.45	87.45	93.94	87.37	98.70	95.97	

3 方法验证结论

实验室验证结果表明：

《水质 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80.32~98.70%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。