

团 体 标 准

T/GDAEM XXXX—2024

水质 六溴环十二烷的测定 高效液相  
色谱-三重四极杆质谱法

Water quality-Determination of hexabromocyclododecane-High performance liquid  
chromatography-triple quadrupole mass spectrometry

(征求意见稿)

2025 - XX - XX 发布

2025 - XX - XX 实施

广东省环境监测协会 发布

# 目 次

|                               |    |
|-------------------------------|----|
| 前 言 .....                     | II |
| 1 适用范围 .....                  | 3  |
| 2 规范性引用文件 .....               | 3  |
| 3 方法原理 .....                  | 3  |
| 4 试剂和材料 .....                 | 3  |
| 5 仪器和设备 .....                 | 4  |
| 6 样品 .....                    | 5  |
| 7 分析步骤 .....                  | 5  |
| 8 结果计算与表示 .....               | 8  |
| 9 精密度和正确度 .....               | 10 |
| 10 质量保证和质量控制 .....            | 11 |
| 11 废物处理 .....                 | 11 |
| 附录 A（规范性附录） 方法的检出限和测定下限 ..... | 12 |
| 附录 B（资料性附录） 方法的精密度和正确度 .....  | 13 |

## 前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件规定了测定地表水、地下水、废水中六溴环十二烷的高效液相色谱-三重四极杆质谱法。

本文件为首次发布。

本文件的附录A为规范性附录，附录B为资料性附录。

本文件由生态环境部华南环境科学研究所提出。

本文件由广东省环境监测协会归口。

本文件起草单位：XX、XX、XX。

本文件验证单位：XX、XX、XX。

本文件主要起草人：XX、XX、XX。

# 水质 六溴环十二烷的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法

**警告：**实验中使用的标准物质和有机溶剂均为有毒化合物，试剂配制和样品前处理过程应在通风橱内进行；操作时应按要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

## 1 适用范围

本标准规定了测定水中六溴环十二烷的高效液相色谱-三重四极杆质谱法。

本标准适用于地表水、地下水、废水中 $\alpha$ -六溴环十二烷、 $\beta$ -六溴环十二烷、 $\gamma$ -六溴环十二烷的测定。

当取样量为 1 L，定容体积 1.0 ml，进样体积 5.0  $\mu$ l 时， $\alpha$ -六溴环十二烷、 $\beta$ -六溴环十二烷、 $\gamma$ -六溴环十二烷的方法检出限 1.6 ng/L~1.7 ng/L，测定下限 6.4 ng/L~6.8 ng/L，详见附录 A。

## 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

HJ 91.1 污水监测技术规范

HJ 91.2 地表水环境质量监测技术规范

HJ 164 地下水环境监测技术规范

## 3 方法原理

在酸性（pH 值 $\leq$ 4）条件下，样品经固相萃取柱富集净化，用高效液相色谱-三重四极杆质谱分离检测。根据保留时间和特征离子定性，同位素稀释法定量。

## 4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂，实验用水为新制备的不含目标化合物的纯水。

4.1 甲醇（CH<sub>3</sub>OH）：色谱纯。

4.2 正己烷（C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>）：色谱纯。

4.3 二氯甲烷（CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>）：色谱纯。

4.4 甲酸（HCOOH）：色谱纯。

4.5 乙酸铵（CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>）：优级纯。

4.6 甲醇-二氯甲烷混合溶液。

甲醇（4.1）和二氯甲烷（4.3）按 1:4 的体积比进行混合。

4.7 甲醇溶液。

用甲醇（4.1）和水按 1:1 的体积比进行混合。

4.8 乙酸铵水溶液： $c(\text{CH}_3\text{COONH}_4)=2 \text{ mmol/L}$ 。

称取 0.154 g 乙酸铵（4.5），用水溶解，定容至 1000 ml，混匀，临用现配。

4.9 六溴环十二烷标准贮备液： $\rho=100 \mu\text{g/ml}$ 。

可直接购买市售有证标准溶液，含 3 种六溴环十二烷（ $\alpha$ -HBCD、 $\beta$ -HBCD、 $\gamma$ -HBCD），溶剂为甲醇，贮备液参照产品说明书保存。

4.10  $^{13}\text{C}_{12}$ -六溴环十二烷标准贮备液（提取内标）： $\rho=10 \mu\text{g/ml}$ 。

可直接购买市售有证标准溶液，含 3 种  $^{13}\text{C}_{12}$ -六溴环十二烷（ $^{13}\text{C}_{12}$ - $\alpha$ -HBCD、 $^{13}\text{C}_{12}$ - $\beta$ -HBCD、 $^{13}\text{C}_{12}$ - $\gamma$ -HBCD），溶剂为甲苯，贮备液参照产品说明书保存。

4.11  $\alpha$ -六溴环十二烷- $d_{18}$ 标准贮备液（进样内标）： $\rho=50 \mu\text{g/ml}$ 。

可直接购买市售有证标准溶液， $\alpha$ -六溴环十二烷- $d_{18}$ ，溶剂为甲苯，贮备液参照产品说明书保存。

4.12 六溴环十二烷标准使用液： $\rho=1 \mu\text{g/ml}$ 。

取适量六溴环十二烷标准贮备液（4.9），用甲醇（4.1）稀释，于 $-15 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下冷冻、密封、避光保存，保存期为 6 个月。

4.13  $^{13}\text{C}_{12}$ -六溴环十二烷标准使用液（提取内标）： $\rho=1 \mu\text{g/ml}$ 。

取适量  $^{13}\text{C}_{12}$ -六溴环十二烷标准贮备液（提取内标）（4.10），用甲醇（4.1）稀释，于 $-15 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下冷冻、密封、避光保存，保存期为 6 个月。

4.14  $\alpha$ -六溴环十二烷- $d_{18}$ 标准使用液（进样内标）： $\rho=1 \mu\text{g/ml}$ 。

取适量 $\alpha$ -六溴环十二烷- $d_{18}$ 标准贮备液（进样内标）（4.11），用甲醇（4.1）稀释，于 $-15 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下冷冻、密封、避光保存，保存期为 6 个月。

4.15 固相萃取柱：填料为二乙烯苯和 N-乙基吡咯烷酮共聚物，规格为 500 mg/6 ml，或其他等效萃取柱。

4.16 滤膜I：石英砂或其他材质等效滤膜， $0.45 \mu\text{m}$ 。

4.17 滤膜II：亲水性聚四氟乙烯、聚醚砜或其他材质等效滤膜， $0.22 \mu\text{m}$ 。

4.18 氮气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

4.19 氩气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

## 5 仪器和设备

5.1 采样瓶：棕色玻璃瓶，2.5L。

5.2 样品瓶：棕色玻璃瓶。

5.3 高效液相色谱-三重四极杆质谱仪：配有电喷雾离子源（ESI），具备流动相梯度洗脱和质谱多反应监测功能。

5.4 色谱柱： $10 \text{ cm}$ （柱长） $\times 2.1 \text{ mm}$ （内径） $\times 2.7 \mu\text{m}$ （粒径）的  $\text{C}_{18}$  液相色谱柱，或其他性能相近的色谱柱。

5.5 固相萃取装置：自动或手动，流速可调节。

5.6 浓缩装置：旋转蒸发仪、氮吹浓缩仪或其他性能相当的设备。

- 5.7 离心管：聚丙烯材质。
- 5.8 涡旋混合器：转速不少于 1500 r/min。
- 5.9 超声波清洗机：频率 $\geq 20$  kHz。
- 5.10 离心机：转速不少于 6000 r/min。
- 5.11 一般实验室常用仪器和设备。

## 6 样品

### 6.1 样品采集和保存

按照HJ 91.1、HJ 91.2和HJ 164的相关规定采集和运输样品，用采样瓶（5.1）采集样品，样品应充满采样瓶（5.1），于4℃以下冷藏、密封、避光保存。

### 6.2 试样的制备

#### 6.2.1 样品预处理

样品恢复至室温，充分混匀，量取 1 L 样品，用滤膜I（4.16）过滤。过滤后的滤液用甲酸（4.4）调节  $\text{pH} \leq 4$ ，全部用于固相萃取（6.2.2）。过滤后的滤膜I放入 50 ml 离心管（5.7）中，加入 15 ml 正己烷（4.2）涡旋振荡 1min，超声振荡 10 min 后，6000 r/min 离心 5 min，将上层清液转至旋转蒸发瓶，残渣用 15 ml 正己烷（4.2）按上述方法再提取一次，所得上清液合并至旋转蒸发瓶，在 40℃水浴条件下旋转蒸发浓缩至近干，加入 5 ml 甲醇（4.1）溶解，超声振荡 1min，合并至过滤后的滤液中，加入 20  $\mu\text{l}$   $^{13}\text{C}_{12}$ -六溴环十二烷标准使用液（提取内标）（4.13），待固相萃取（6.2.2）。

#### 6.2.2 固相萃取

将固相萃取柱（4.15）固定在固相萃取装置（5.5）上，依次用 5 ml 二氯甲烷（4.3）、5 ml 甲醇（4.1）和 5 ml 实验用水进行活化，活化过程中应确保固相萃取柱中的填料不露出液面。在滤液中加入 50 ml 甲醇（4.1），并以 10 ml/min（约 3~4 滴/秒）的流速通过固相萃取柱，上样完毕后，用实验用水冲洗样品瓶 1~2 次，洗涤液一并转移至柱上。用 10 ml 甲醇溶液（4.7）淋洗固相萃取柱，然后抽真空干燥固相萃取柱或用氮气（4.19）吹至近干。再用 10 ml 甲醇-二氯甲烷混合溶液（4.6）以 2 ml/min（约 1 滴/秒）的流速洗脱固相萃取柱，收集洗脱液。洗脱液经浓缩装置（5.6）于 40℃浓缩至近干，用甲醇（4.1）定容至 1.0 ml，加入 20  $\mu\text{l}$   $\alpha$ -六溴环十二烷- $d_{18}$  标准使用液（进样内标）（4.14），混匀，经滤膜II（4.17）过滤，置于样品瓶（5.2）中，待测。30 d 内完成分析。

### 6.3 空白试样的制备

用实验用水代替样品，按照与试样的制备（6.2）相同的步骤制备实验室空白试样。

## 7 分析步骤

### 7.1 仪器参考分析条件

#### 7.1.1 液相色谱参考条件

流动相 A：乙酸铵水溶液（4.8）；流动相 B：甲醇（4.1）；柱温：40℃；进样体积：5  $\mu\text{l}$ ；

流速：0.3 ml/min；梯度洗脱程序见表 1。

表 1 梯度洗脱程序

| 时间 (min) | 流速 (ml/min) | 流动相 A (%) | 流动相 B (%) |
|----------|-------------|-----------|-----------|
| 0        | 0.3         | 95        | 5         |
| 0.5      | 0.3         | 95        | 5         |
| 1        | 0.3         | 20        | 80        |
| 6        | 0.3         | 20        | 80        |
| 6.1      | 0.3         | 95        | 5         |
| 8        | 0.3         | 95        | 5         |

### 7.1.2 质谱参考条件

离子源：电喷雾离子源 (ESI)，负离子模式；监测方式：多反应监测 (MRM)。多反应监测条件见表 2。

表 2 质谱多反应监测条件

| 化合物名称                                   | 母离子<br>( <i>m/z</i> ) | 子离子<br>( <i>m/z</i> ) | 锥孔电压 (V) | 碰撞能量 (V) | 定量内标                                    |
|---|-----------------------|-----------------------|----------|----------|---|
| $\alpha$ -六溴环十二烷                        | 640.6                 | 79*                   | 50       | 50       | $^{13}\text{C}_{12}$ - $\alpha$ -六溴环十二烷 |
|   |                       | 81                    |          |          |   |
| $\beta$ -六溴环十二烷                         | 640.6                 | 79*                   | 50       | 50       | $^{13}\text{C}_{12}$ - $\beta$ -六溴环十二烷  |
|   |                       | 81                    |          |          |   |
| $\gamma$ -六溴环十二烷                        | 640.6                 | 79*                   | 50       | 50       | $^{13}\text{C}_{12}$ - $\gamma$ -六溴环十二烷 |
|   |                       | 81                    |          |          |   |
| $^{13}\text{C}_{12}$ - $\alpha$ -六溴环十二烷 | 652.6                 | 79*                   | 50       | 50       | $\alpha$ -六溴环十二烷- $d_{18}$              |
|   |                       | 81                    |          |          |   |
| $^{13}\text{C}_{12}$ - $\beta$ -六溴环十二烷  | 652.6                 | 79*                   | 50       | 50       | $\alpha$ -六溴环十二烷- $d_{18}$              |
|   |                       | 81                    |          |          |   |
| $^{13}\text{C}_{12}$ - $\gamma$ -六溴环十二烷 | 652.6                 | 79*                   | 50       | 50       | $\alpha$ -六溴环十二烷- $d_{18}$              |
|   |                       | 81                    |          |          |   |
| $\alpha$ -六溴环十二烷- $d_{18}$              | 657.7                 | 79*                   | 50       | 50       | —                                       |
|   |                       | 81                    |          |          |   |

注：\*为定量离子。

### 7.1.3 仪器调谐

按照仪器使用说明书调谐仪器并确认仪器性能，仪器性能正常后测定样品。

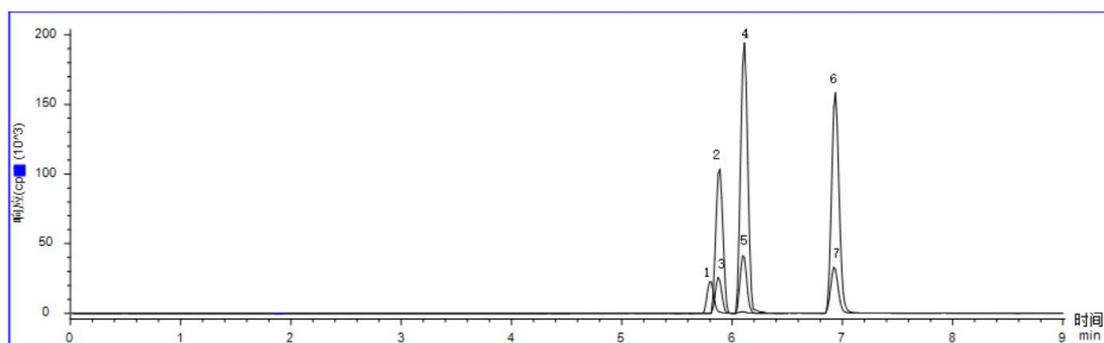
## 7.2 校准

### 7.2.1 标准系列的配制

分别移取适量六溴环十二烷标准使用液（4.12），逐级稀释，用甲醇（4.1）配制至少 5 个浓度点的标准系列，目标化合物的质量浓度依次为 2.0 ng/ml、5.0 ng/ml、20.0 ng/ml、50.0 ng/ml 和 100 ng/ml（此为参考浓度）。分别取 1.0 ml 制备好的标准系列于进样瓶（5.2）中，加入 20  $\mu\text{l}$   $^{13}\text{C}_{12}$ -六溴环十二烷标准使用液（提取内标）（4.13）和 20  $\mu\text{l}$   $\alpha$ -六溴环十二烷- $d_{18}$  标准使用液（进样内标）（4.14），混匀，待测。

### 7.2.2 标准系列的测定

按照仪器参考条件（7.1），由低浓度到高浓度依次进样分析。目标化合物、提取内标及进样内标的总离子流色谱图见图 1。



1—— $\alpha$ -六溴环十二烷；2—— $\beta$ -六溴环十二烷；3—— $\gamma$ -六溴环十二烷；4—— $^{13}\text{C}_{12}$ - $\alpha$ -六溴环十二烷（进样内标）；5—— $^{13}\text{C}_{12}$ - $\beta$ -六溴环十二烷（进样内标）；6—— $^{13}\text{C}_{12}$ - $\gamma$ -六溴环十二烷（进样内标）；7—— $\alpha$ -六溴环十二烷- $d_{18}$ 。

图 1 目标化合物、提取内标及进样内标的总离子流色谱图

$$(\rho_{\text{目标化合物}}=100 \mu\text{g/L}, \rho_{\text{提取内标和进样内标}}=20 \mu\text{g/L})$$

### 7.2.3 平均相对响应因子计算

目标化合物  $i$  的相对响应因子按照公式（1）计算：

$$\text{RRF}_{s,ij} = \frac{A_{s,ij}}{A_{\text{es},ij}} \times \frac{\rho_{\text{es},ij}}{\rho_{s,ij}} \quad (1)$$

式中： $\text{RRF}_{s,ij}$ ——标准系列中第  $j$  点目标化合物  $i$  的相对响应因子；

$A_{s,ij}$ ——标准系列中第  $j$  点目标化合物  $i$  定量离子的峰面积；

$A_{\text{es},ij}$ ——标准系列中第  $j$  点目标化合物  $i$  对应提取内标定量离子的峰面积；

$\rho_{\text{es},ij}$ ——标准系列中第  $j$  点目标化合物  $i$  对应提取内标的质量浓度，ng/ml；

$\rho_{s,ij}$ ——标准系列中第  $j$  点目标化合物  $i$  的质量浓度，ng/ml。

目标化合物  $i$  的平均相对响应因子按照公式 (2) 计算:

$$\overline{\text{RRF}}_{s,i} = \frac{\sum_{j=1}^n \text{RRF}_{s,ij}}{n} \quad (2)$$

式中:  $\overline{\text{RRF}}_{s,i}$ ——标准系列中目标化合物  $i$  的平均相对响应因子;

$\text{RRF}_{s,ij}$ ——标准系列中第  $j$  点目标化合物  $i$  的相对响应因子;

$n$ ——标准系列点数。

目标化合物  $i$  对应提取内标的相对响应因子按照公式 (3) 计算:

$$\text{RRF}_{es,ij} = \frac{A_{es,ij}}{A_{is,j}} \times \frac{\rho_{is,j}}{\rho_{es,ij}} \quad (3)$$

式中:  $\text{RRF}_{es,ij}$ ——标准系列中第  $j$  点目标化合物  $i$  对应提取内标的相对响应因子;

$A_{es,ij}$ ——标准系列中第  $j$  点目标化合物  $i$  对应提取内标定量离子的峰面积;

$A_{is,j}$ ——标准系列中第  $j$  点进样内标定量离子的峰面积;

$\rho_{is,j}$ ——标准系列中第  $j$  点进样内标的质量浓度, ng/ml;

$\rho_{es,ij}$ ——标准系列中第  $j$  点目标化合物  $i$  对应提取内标的质量浓度, ng/ml。

目标化合物  $i$  对应提取内标的平均相对响应因子按照公式 (4) 计算:

$$\overline{\text{RRF}}_{es,i} = \frac{\sum_{j=1}^n \text{RRF}_{es,ij}}{n} \quad (4)$$

式中:  $\overline{\text{RRF}}_{es,i}$ ——目标化合物  $i$  对应提取内标的平均相对响应因子;

$\text{RRF}_{es,ij}$ ——标准系列中第  $j$  点目标化合物  $i$  的相对响应因子;

$n$ ——标准系列点数。

### 7.3 试样测定

按照与标准系列的测定 (7.2.2) 相同的仪器条件测定试样 (6.3)。

### 7.4 空白试验

按照与试样测定 (7.3) 相同的仪器条件进行实验室空白试样 (6.3.3) 的测定。

## 8 结果计算与表示

### 8.1 定性分析

根据保留时间与离子丰度比定性分析。在相同的实验条件下, 试样中目标化合物保留时间和标准溶液中目标化合物保留时间比较, 相差  $\pm 0.2$  min 以内。样品中各目标化合物定性离子的相对丰度 ( $K_{sam,i}$ ) 与浓度接近的标准溶液中对应的定性离子的相对丰度 ( $K_{std,i}$ ) 进行比较, 所得偏差在表 3 规定的最大允许偏差范围内, 则可判定样品中存在该目标化合物。 $K_{sam,i}$  和  $K_{std,i}$  分别按照公式 (5) 和公式 (6) 计算。

$$K_{\text{sam},i} = \frac{A_{\text{sam}2,i}}{A_{\text{sam}1,i}} \times 100\% \quad (5)$$

式中： $K_{\text{sam},i}$ ——试样中目标化合物*i*定性离子的相对丰度，%；

$A_{\text{sam}2,i}$ ——试样中目标化合物*i*定性离子的峰面积；

$A_{\text{sam}1,i}$ ——试样中目标化合物*i*定量离子的峰面积。

$$K_{\text{std},i} = \frac{A_{\text{std}2,i}}{A_{\text{std}1,i}} \times 100\% \quad (6)$$

式中： $K_{\text{std},i}$ ——标准溶液中目标化合物*i*定性离子的相对丰度，%；

$A_{\text{std}2,i}$ ——标准溶液中目标化合物*i*定性离子的峰面积；

$A_{\text{std}1,i}$ ——标准溶液中目标化合物*i*定量离子的峰面积。

表 3 相对离子丰度的最大允许偏差

| $K_{\text{std},i}$                  | $K_{\text{sam},i}$ 最大允许偏差 |
|-------------------------------------|---------------------------|
| $K_{\text{std},i} > 50\%$           | ±20%                      |
| $20\% < K_{\text{std},i} \leq 50\%$ | ±25%                      |
| $10\% < K_{\text{std},i} \leq 20\%$ | ±30%                      |
| $K_{\text{std},i} \leq 10\%$        | ±50%                      |

## 8.2 结果计算

### 8.2.1 试样中提取内标质量的计算

试样中目标化合物*i*对应提取内标的质量浓度按照公式（7）计算。

$$\rho_{\text{es},i} = \frac{A_{\text{es},i}}{A_{\text{is}}} \times \frac{\rho_{\text{is}}}{\text{RRF}_{\text{es},i}} \quad (7)$$

式中： $\rho_{\text{es},i}$ ——试样中目标化合物*i*对应提取内标的质量浓度，ng/ml；

$A_{\text{es},i}$ ——试样中目标化合物*i*对应提取内标定量离子的峰面积；

$A_{\text{is}}$ ——试样中进样内标定量离子的峰面积；

$\rho_{\text{is},i}$ ——试样中进样内标的质量浓度，ng/ml；

$\text{RRF}_{\text{es},i}$ ——目标化合物*i*对应提取内标的平均相对响应因子。

试样中目标化合物*i*对应提取内标的质量按照公式（8）计算。

$$m_{\text{es},i} = \rho_{\text{es},i} \times V_c \quad (8)$$

式中： $m_{\text{es},i}$ ——试样中目标化合物*i*对应提取内标的质量，ng；

$\rho_{\text{es},i}$ ——试样中目标化合物*i*对应提取内标的质量浓度，ng/ml；

$V_c$ ——试样定容体积，ml。

### 8.2.2 试样中目标化合物质量浓度的计算

试样中目标化合物  $i$  对应提取内标的质量浓度按照公式 (9) 计算。

$$\rho_{c,i} = \frac{A_{c,i}}{A_{es,i}} \times \frac{\rho_{es,i}}{\overline{RRF}_{s,i}} \quad (9)$$

式中： $\rho_{c,i}$ ——试样中目标化合物  $i$  的质量浓度，ng/ml；

$A_{c,i}$ ——试样中目标化合物  $i$  定量离子的峰面积；

$A_{es,i}$ ——试样中目标化合物  $i$  对应提取内标定量离子的峰面积；

$\rho_{es,i}$ ——试样中目标化合物  $i$  对应提取内标添加的质量浓度，ng/ml；

$\overline{RRF}_{s,i}$ ——目标化合物  $i$  的平均相对响应因子。

### 8.2.3 样品中目标化合物质量浓度的计算

样品中目标化合物  $i$  的质量浓度按照公式 (10) 计算。

$$\rho_i = \frac{\rho_{c,i} \times V_c}{V} \quad (10)$$

式中： $\rho_i$ ——样品中目标化合物  $i$  的质量浓度，ng/L；

$\rho_{c,i}$ ——试样中目标化合物  $i$  的质量浓度，ng/ml；

$V_c$ ——试样定容体积，ml；

$V$ ——取样体积，L。

### 8.3 结果表示

测定结果最多保留 3 位有效数字，小数点后位数的保留与方法检出限一致。

## 9 精密度和正确度

### 9.1 精密度

6 家实验室分别对 4.0 ng/L、20.0 ng/L、90.0 ng/L 的空白加标进行 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为 3.8%~17%、6.0%~20%、6.3%~15%；实验室间相对标准偏差分别为 13.8%~18.4%、5.3%~11.7%、5.4%~10.8%；重复性限分别为 1.2 ng/L~1.3 ng/L、7.2 ng/L~8.4 ng/L、17.3 ng/L~20.7 ng/L；再现性限分别为 1.8 ng/L~2.2 ng/L、8.4 ng/L~8.5 ng/L、20.1 ng/L~25.9 ng/L。6 家实验室分别对加标浓度为 20.0 ng/L 的地下水、地表水和废水加标样品重复测定 6 次，实验室内相对标准偏差分别为 6.9%~14%、5.3%~17%、7.7%~18%；实验室间相对标准偏差分别为 14.1%~16.4%、9.3%~14.5%、8.8%~12.0%；重复性限分别为 1.0 ng/L~1.1 ng/L、3.9 ng/L~5.4 ng/L、22.6 ng/L~30.5 ng/L；再现性限分别为 1.6 ng/L~1.9 ng/L、6.7 ng/L~8.8 ng/L、29.0 ng/L~35.7 ng/L。

精密度结果统计参见附录 B 中表 B.1。

### 9.2 正确度

6 家实验室分别对 4.0 ng/L、20.0 ng/L、90.0 ng/L 的空白加标样品及 20.0 ng/L 的地下水、地表水、废水加标样品进行 6 次重复测定，加标回收率范围分别为 64.6%~118%、64.3%~123%、67.1%~142%、66.7%~128%、73.5%~136%、73.5%~123%；加标回收率最终值分别为 87.5%±24.2%~94.4%±34.7%、

79.5%±18.6%~85.5%±9.0%、78.7%±30.9%~80.8%±25.3%、82.7%±25.7%~86.9%±31.5%、80.0%±12.4%~84.2%±14.1%、90.2%±37.0%~90.7%±38.7%。加标回收率范围分别为 71.7%~117%、73.3%~123%、59.2%~142%、53.3%~128%、48.3%~136%、49.2%~123%；加标回收率最终值分别为 88.5%±13.3%~96.9%±33.3%、95.3%±27.3%~99.3%±23.9%、96.7%±53.2%~110%±51.7%、92.3%±52.1%~103%±51.7%、99.2%±52.8%~106%±60.7%、88.3%±24.6%~92.4%±41.3%。

正确度统计结果参见附录 B 中表 B.2。

## 10 质量保证和质量控制

### 10.1 空白试验

每 20 个样品或每批次样品（少于 20 个）至少测定 1 个实验室空白，其测定结果应低于方法检出限。

### 10.2 校准

相对响应因子的相对偏差应 $\leq 20\%$ ，否则应查找原因，重新测定标准系列并计算相对响应因子。

每 20 个样品或每批次样品（少于 20 个）至少测定 1 个标准曲线中间浓度点标准溶液，其测定结果与该点浓度的相对误差应在 $\pm 20\%$ 以内，否则应重新建立标准曲线。

### 10.3 平行样

每 20 个样品或每批次样品（少于 20 个）至少测定 1 个平行样，平行样测定结果的相对偏差应在 $\pm 30\%$ 以内。

### 10.4 基体加标

每 20 个样品或每批次样品（少于 20 个）至少测定 1 个基体加标样品，加标回收率应在 50%~150% 之间。

### 10.5 提取内标回收率

每个样品均需加入提取内标，提取内标回收率应在30%~150%之间。

## 11 废物处置

实验中产生的废物应集中收集，分类保存，并做好相应的标识，依法处置。

附 录 A  
(规范性附录)  
方法的检出限和测定下限

各目标化合物的方法检出限和测定下限见表 A.1。

表 A.1 方法的检出限和测定下限

| 序号 | 目标化合物            | 英文名称                             | CAS No.     | 检出限 (ng/L) | 测定下限 (ng/L) |
|----|------------------|----------------------------------|-------------|------------|-------------|
| 1  | $\alpha$ -六溴环十二烷 | $\alpha$ -Hexabromocyclododecane | 134237-50-6 | 1.6        | 6.4         |
| 2  | $\beta$ -六溴环十二烷  | $\beta$ -Hexabromocyclododecane  | 134237-51-7 | 1.6        | 6.4         |
| 3  | $\gamma$ -六溴环十二烷 | $\gamma$ -Hexabromocyclododecane | 134237-52-8 | 1.7        | 6.8         |

## 附录 B

(资料性附录)

## 方法的精密度和正确度

6 家实验室测定的精密度数据见表 B.1，正确度数据见表 B.2。

表 B.1 精密度汇总表

| 目标化合物                | 样品    | 加标浓度<br>(ng/L) | 浓度均值<br>(ng/L) | 实验室内相对<br>标准偏差 (%) | 实验室间相对<br>标准偏差 (%) | 重复性限 r<br>(ng/L) | 再现性限 R<br>(ng/L) |
|----------------------|-------|----------------|----------------|--------------------|--------------------|------------------|------------------|
| $\alpha$ -六溴环十<br>二烷 | 空白加标  | 4.0            | 3.8            | 6.4~14             | 18                 | 1.2              | 2.2              |
|                      |       | 20.0           | 15.9           | 6.0~20             | 12                 | 7.2              | 8.4              |
|                      |       | 90.0           | 67.7           | 6.3~14             | 11                 | 17               | 26               |
|                      | 地下水加标 | 4.0            | 3.3            | 7.7~14             | 14                 | 1.0              | 1.6              |
|                      |       | 20.0           | 17.8           | 5.6~13             | 11                 | 3.9              | 6.7              |
|                      |       | 90.0           | 77.4           | 7.7~12             | 9.4                | 23               | 29               |
| $\beta$ -六溴环十<br>二烷  | 空白加标  | 4.0            | 3.8            | 6.4~17             | 17                 | 1.3              | 2.1              |
|                      |       | 20.0           | 16.8           | 13~17              | 11                 | 7.4              | 8.5              |
|                      |       | 90.0           | 67.6           | 8.1~15             | 8.2                | 21               | 24               |
|                      | 地下水加标 | 4.0            | 3.5            | 6.9~14             | 16                 | 1.1              | 1.9              |
|                      |       | 20.0           | 18.1           | 6.4~17             | 15                 | 5.2              | 8.8              |
|                      |       | 90.0           | 79.3           | 10~14              | 12                 | 26               | 36               |
| $\gamma$ -六溴环十<br>二烷 | 空白加标  | 4.0            | 3.5            | 3.8~17             | 14                 | 1.3              | 1.8              |
|                      |       | 20.0           | 17.1           | 16~20              | 5.3                | 8.4              | 8.4              |
|                      |       | 90.0           | 65.3           | 8.4~12             | 5.4                | 19               | 20               |
|                      | 地下水加标 | 4.0            | 3.3            | 9.2~14             | 14                 | 1.1              | 1.6              |
|                      |       | 20.0           | 18.4           | 6.7~16             | 9.3                | 5.4              | 6.8              |
|                      |       | 90.0           | 78.6           | 12~18              | 8.8                | 31               | 34               |

表 B.2 正确度汇总表

| 目标化合物                                   | 样品    | 加标浓度 (ng/L) | 加标回收率范围 (%) | P (%) | S <sub>P</sub> (%) | P ± 2 S <sub>P</sub> (%) |
|---|-------|-------------|-------------|-------|--------------------|--------------------------|
| α-六溴环十二烷                                | 空白加标  | 4.0         | 65.0~118    | 94.4  | 17.3               | 94.4 ± 34.7              |
|   |       | 20.0        | 64.3~92.1   | 79.5  | 9.3                | 79.5 ± 18.6              |
|   |       | 90.0        | 70.3~101    | 80.8  | 12.3               | 80.8 ± 24.5              |
|   | 地下水加标 | 4.0         | 66.7~103    | 83.2  | 13.1               | 83.2 ± 26.1              |
|   | 地表水加标 | 20.0        | 73.5~88.1   | 80.0  | 6.2                | 80.0 ± 12.4              |
|   | 废水加标  | 90.0        | 73.5~121    | 90.7  | 19.0               | 90.7 ± 38.1              |
| β-六溴环十二烷                                | 空白加标  | 4.0         | 68.8~117    | 94.4  | 17.3               | 94.4 ± 31.5              |
|   |       | 20.0        | 69.4~96.7   | 79.5  | 9.3                | 83.8 ± 18.5              |
|   |       | 90.0        | 71.4~104    | 80.8  | 12.3               | 80.8 ± 25.3              |
|   | 地下水加标 | 4.0         | 73.8~115    | 83.2  | 13.1               | 86.9 ± 31.5              |
|   | 地表水加标 | 20.0        | 75.8~94.0   | 80.0  | 6.2                | 80.8 ± 15.0              |
|   | 废水加标  | 90.0        | 80.1~115    | 90.7  | 19.0               | 90.3 ± 29.8              |
| γ-六溴环十二烷                                | 空白加标  | 4.0         | 64.6~99.4   | 87.5  | 12.1               | 87.5 ± 24.2              |
|   |       | 20.0        | 78.2~91.4   | 85.5  | 4.5                | 85.5 ± 9.0               |
|   |       | 90.0        | 67.1~109    | 78.7  | 15.5               | 78.7 ± 30.9              |
|   | 地下水加标 | 4.0         | 69.6~103    | 82.7  | 12.8               | 82.7 ± 25.7              |
|   | 地表水加标 | 20.0        | 77.2~92.2   | 84.2  | 7.0                | 84.2 ± 14.1              |
|   | 废水加标  | 90.0        | 77.9~122    | 90.2  | 18.5               | 90.2 ± 37.0              |
| <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -α-六溴环十二烷 | 空白加标  | 20.0        | 73.3~117    | 96.9  | 16.7               | 96.9 ± 33.3              |
|   |       | 20.0        | 79.2~114    | 99.3  | 12.0               | 99.3 ± 23.9              |
|   |       | 20.0        | 65.8~129    | 109.9 | 23.9               | 110 ± 47.8               |
|   | 地下水加标 | 20.0        | 69.2~128    | 103.5 | 25.9               | 103 ± 51.7               |
|   | 地表水加标 | 20.0        | 65.8~131    | 102.7 | 24.5               | 103 ± 48.9               |
|   | 废水加标  | 20.0        | 64.4~118    | 92.4  | 20.6               | 92.4 ± 41.3              |
| <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -β-六溴环十二烷 | 空白加标  | 20.0        | 71.7~104    | 90.4  | 11.6               | 90.4 ± 23.2              |
|   |       | 20.0        | 73.3~123    | 98.8  | 15.7               | 98.8 ± 31.4              |
|   |       | 20.0        | 60.0~132    | 105.2 | 24.7               | 105 ± 49.5               |
|   | 地下水加标 | 20.0        | 55.8~119    | 98.1  | 24.0               | 98.1 ± 48.0              |
|   | 地表水加标 | 20.0        | 48.3~136    | 105.8 | 30.3               | 106 ± 60.7               |

| 目标化合物                                   | 样品    | 加标浓度 (ng/L) | 加标回收率范围 (%) | P (%) | S <sub>P</sub> (%) | P ± 2 S <sub>P</sub> (%) |
|---|-------|-------------|-------------|-------|--------------------|--------------------------|
|   | 废水加标  | 20.0        | 49.2~123    | 92.2  | 26.4               | 92.2 ± 52.8              |
| <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -γ-六溴环十二烷 | 空白加标  | 20.0        | 80.9~98.8   | 88.5  | 6.6                | 88.5 ± 13.3              |
|   |       | 20.0        | 81.6~116    | 95.3  | 13.7               | 95.3 ± 27.3              |
|   |       | 20.0        | 59.2~142    | 96.7  | 26.6               | 96.7 ± 53.2              |
|   | 地下水加标 | 20.0        | 53.3~119    | 92.3  | 26.0               | 92.3 ± 52.1              |
|   | 地表水加标 | 20.0        | 54.2~119    | 99.2  | 26.4               | 99.2 ± 52.8              |
|   | 废水加标  | 20.0        | 75.8~109    | 88.3  | 12.3               | 88.3 ± 24.6              |