

附件 1

团体标准

《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》

（征求意见稿）

编

制

说

明

《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》

（征求意见稿）

标准编制组

二〇二四年十二月

目 录

1 项目背景	1
1.1 项目的目的及意义	1
1.2 任务来源	2
1.3 工作过程	2
2 标准制订的必要性分析	4
2.1 六溴环十二烷概述	4
2.2 相关环保标准和环保工作的需要	7
3 国内外研究进展	9
3.1 国内相关分析方法研究	9
3.2 国内相关分析方法研究	10
3.3 文献资料研究	12
4 标准制订的基本原则和技术路线	12
4.1 标准制订的基本原则	12
4.2 标准制订的技术路线	13
5 方法研究报告	15
5.1 方法研究的目标	15
5.2 方法原理	15
5.3 试剂和材料	15
5.4 仪器和设备	16
5.5 样品	17
5.6 分析步骤	28
5.7 实验室内检出限	39
5.8 方法精密度和正确度验证	39
5.9 结果计算与表示	42
5.10 结果表示	43
5.10.1 质量保证和质量控制	44
6 方法验证	44
6.1 方法验证方案	44
6.2 方法验证过程	45
7 与开题报告差异说明	48
8 参考文献	49
附件一：立项审查会专家意见	52
附件二：方法验证报告	53

《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》编制说明

1 项目背景

1.1 项目的目的及意义

本项目的目的是制定水质中六溴十二烷的检测方法标准，填补现行检测标准的不足，为水质行业中检测六溴十二烷服务。六溴环十二烷（hexabromocyclododecane, HBCDs）是一种环状脂肪族添加型溴系阻燃剂，是除了PBDEs和TBBPA之外，全球第三大溴代阻燃剂，主要用于建筑行业泡沫保温板的发泡聚苯乙烯（Expanded polystyrene, EPS）和挤塑聚苯乙烯（Extruded polystyrene, XPS）中。据估计2011年，全世界HBCDs总产量约为31000t，其中13000t产自欧洲和美国，18000t产自中国。HBCDs通过产品使用或废弃转移到环境介质中，目前已在沉积物、土壤、地表水、室内灰尘、室内空气、大气等众多环境介质中有检出。HBCDs具有环境持久性、高生物蓄积性、长距离迁移能力和毒性等特点，被认为是一种新型的环境持久性有机污染物，1992年被列入《奥斯巴公约》优先管制物质清单中，2013年在斯德哥尔摩持久性有机污染物大会上被列入附录A（SC-6/13）决议中，但该决议对用于建筑物中EPS和XPS的HBCDs的生产和使用给予特定豁免，因此在将来一段时间内，人类将继续遭受HBCDs暴露的影响。

为了有效防控和治理六溴环十二烷导致的环境污染。2013年，联合国发布的《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》，将HBCDs列为持久性有机污染物，并宣布在全球范围内禁止生产和使用；2015年六溴环十二烷被列入我国《危险化学品目录》（2015）和《“高污染、高环境风险”产品名录》（2015版）中；2016年12月，11部委联合发布关于《<关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约>新增列六溴环十二烷修正案》生效公告，自2016年12月26日起，禁止HBCDs的生产、使用和进出口；2017年12月27日，环境保护部会同工业和信息化部、卫生计生委发布了《优先控制化学品名录（第一批）》（国发〔2015〕17号）明确指出六溴十二烷为重点识别和关注固有危害属性较大，并可能对环

境和人体健康造成较大风险的化学品；2022年12月29日，生态环境部、工业和信息化部、农业农村部、商务部、海关总署、国家市场监督管理总局联合发布《重点管控新污染物清单》（2023年版），进一步指出针对六溴环十二烷，应当按照国家有关规定采取禁止、限制、限排等环境风险管控措施；2023年5月，国家三基办印发的《第三次海洋污染基线调查实施计划》明确要监测六溴环十二烷等新污染物指标。

截至目前，国内尚未颁布针对水环境中HBCDs的国家标准和行业标准，因此亟需制订水中六溴十二烷的检测标准，以真实反映水体环境中HBCDs的污染状况，推动我国开展HBCDs监管，更好适应我国HBCDs水质监测和排放控制工作的需要，更有效地支撑我国的国际履约职责。

1.2 任务来源

2024年3月7日，广东省环境监测协会发布了《关于〈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〉等两项团体标准立项的公告》（粤环监协〔2024〕2号），该任务承担单位为生态环境部华南环境科学研究所（以下简称华南所）。

1.3 工作过程

1.3.1 申请项目立项

2024年1月，查阅和研究了国内外关于六溴环十二烷现有的标准方法、文献资料和国内外关于水体中六溴环十二烷排放标准和质量标准等，按广东省环境监测协会要求提交《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》项目建议书和立项申请表，申请立项。

1.3.2 召开标准立项审查会

2024年2月29日，广东省环境监测协会发布标准立项专家评审通知，并于3月6日在广东省环境检测协会会议室组织召开标准立项审查会，专家组听取了标准牵头单位所作的标准立项报告和标准草案的内容介绍，经质询、讨论，形成以下论证意见，立项审查会专家意见详见附件一：

- （1）本团体标准立项依据充分，前期工作基础扎实，技术路线总体可行。
- （2）专家一致同意本团体标准立项。

1.3.3 成立标准编制组

2024年3月7日，华南所接到广东省环境监测协会委托的标准制订任务后，第一时间成立了标准编制组（以下简称编制组），主要由具有六溴环十二烷检测分析经验的人员组成。编制组通过查阅和研究国内外关于六溴环十二烷现有的标准方法及文献资料，对研究内容进行梳理和分析，明确标准适用范围为地下水、地表水和废水，确定检测方法技术路线和主要研究内容，购置相关标准物质、试剂、耗材等，为开展标准方法研究做好实验条件准备。

1.3.4 开展标准方法研究

2024年4月，编制组根据拟定技术路线，开展了样品的保存、前处理条件、仪器条件、质量保证等相关实验研究，及时梳理汇总实验数据，确定相关参数，研究建立标准方法。

1.3.5 编写编制说明

2024年5月，并根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）、《环境保护标准出版技术指南》（HJ 565-2010）及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》相关要求，编写《水质 六溴环十二烷的测定 高效液相色谱-串联质谱法》标准文本（草案）和编制说明。

1.3.6 开展实验室间方法验证

2024年6月下旬，根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）要求，编制组组织江苏省环境监测中心、重庆市生态环境监测中心、天津生态环境监测中心、湖北省生态环境监测中心、广西壮族自治区生态环境监测中心和广州市环境监测中心站6家具有资质并代表不同能力的实验室进行方法验证，于2024年11月收回全部方法验证数据。收到数据后，编制组对各家实验室验证数据进行汇总和整理，编写完成《水质 六溴环十二烷的测定 高效液相色谱-串联质谱法》方法验证报告。

1.3.7 编写和提交标准征求意见稿

2024年12月，编制组进一步补充完善了标准文本（草案）和编制说明，并于当月向广东省环境监测协会秘书处提交了《水质 六溴环十二烷的测定 高效液相色谱-串联质谱法（征求意见稿）》标准文本和编制说明。

2 标准制订的必要性分析

2.1 六溴环十二烷概述

2.1.1 基本理化性质

六溴环十二烷(Hexabromocyclododecane), 简称为HBCD, 分子式为 $C_{12}H_{18}Br_6$, HBCDs呈白色粉末状, 质量分数为641.7, 是一种高溴含量的脂环烃化合物, 理论计算的溴含量为74.71%^[1]。HBCD理论上存在16种立体异构体, 包括6对对映异构体(enantiomer)和4种内消旋异构体(mesoform), 目前已从环境中分离出了8种异构体, 包括3组对映异构体(($\pm$) α -、 β -和 γ -HBCD)和两种痕量异构体(δ -和 ϵ -HBCD)。商用HBCDs主要由三种非对映异构体组成, 其中 γ -HBCD含量约占70%~95%, 而 α -HBCD和 β -HBCD含量总共占有5%~30%范围^[2]。HBCDs的三种异构体的结构式如图1所示。

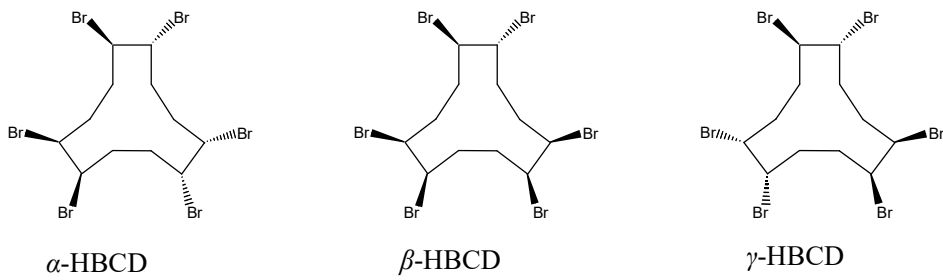


图 1 三种 HBCDs 非对映异构体^[3]

HBCD易溶于甲醇、乙醇、乙腈、丙酮等有机溶剂, 对热和紫外光的稳定性相对较好, 主要理化性质详见表1。

表 1 HBCD 的主要理化性质

理化性质	值或相应状态描述
常温下物理状态	白色固体粉末
比重 (g/m^3)	2.24
熔点 ($^{\circ}C$)	180-185 $^{\circ}C$
沸点 ($^{\circ}C$)	505.2 $^{\circ}C$
饱和蒸汽压 (Pa)	6.27×10^{-5} (21 $^{\circ}C$)
水中溶解度	48.8 (α)、14.7 (β)、2.08 (γ) $\mu g/L$
辛醇水分配系数 K_{ow}	5.07 (α)、5.12 (β)、5.5 (γ)
亨利常数 ($atm \cdot m^3/mol$)	1.167×10^{-4}

理化性质	值或相应状态描述
离解常数	在正常环境中不会离解
注：表中 α 、 β 和 γ 分别指 α -HBCD、 β -HBCD、 γ -HBCD。	

HBCDs是一种很好的阻燃材料。由于HBCDs中C-Br键能较低，导致阻燃剂的分解温度大概在200℃~300℃，可以和各种高聚物材料的分解温度相匹配，所以能在最佳时刻在气相和凝聚相中都起到阻燃作用。HBCDs具有用量少、阻燃性能好、对材料性能影响小等特点^[4]，HBCDs自20世纪80年代投产至今，大部分都作为阻燃添加剂，主要被用于防火性建筑外墙保温材料—模塑聚苯乙烯绝缘泡沫塑料（EPS）、挤塑聚苯乙烯绝缘泡沫塑料（XPS）和阻燃母粒中，少量应用于高抗冲聚苯乙烯塑料（HIPS）生产、聚丙烯以及涤纶纺织品等生产^[5]。HBCDs也可以添加到其他材料中作为阻燃剂使用，可以用来延缓车辆、建筑等物品使用期内或者材料贮存期间的着火现象，并且可以减缓火势的发展^[6]。

2.1.2 环境危害

HBCDs作为一种新型POPs，对人类和环境会构成潜在的长期危害，具有以下3种性质：

一是持久性：研究表明HBCDs半衰期比较长，属于典型的持久性的特征。Arnot等人^[7]研究分析大气中HBCDs，通过模型预测发现HBCDs在空气中的半衰期为0.4-5.2天。Gerecke AC等人^[8]通过BIOWIN模型预测HBCDs在水体中的半衰期，得到HBCDs在水体中的半衰期大约为60~130天，这个预测值已经超过了水体中对于持久性的标准要求。Rasalanavho等人^[9]将HBCDs的水溶液置于一个封闭的瓶子里，连续观察28天，发现HBCDs没有任何的降解。

二是长距离迁移性：研究证明HBCDs具有长距离迁移性。长距离迁移能力（LRT）一般通过污染物在空气中的持久性、蒸气压大小以及是否可在偏远地区检测到来表示，HBCDs满足了3个LRT筛选标准值中的2个。在北极地区科学家检测到了HBCDs的存在^[10]。HBCDs的蒸汽压较低（7.8 mmHg，25℃），但足以HBCDs在大气里长久存在，并通过长距离迁移从点源扩散到偏远地区。HBCDs在环境中的迁移过程主要表现为：当温度较高时，HBCDs会挥发进入空气中，并随空气流动向远方迁移，当遇到冷空气或达到寒冷地区时，HBCDs就会凝结并且停留在某个区域，经过反复的挥发-凝结循环，HBCDs逐渐扩散遍及全球^[11]。

三是生物蓄积性：Goss等人^[12]测HBCDs主要的三种异构体的log Kow值，25℃时 α -HBCD的log Kow值为5.59， β -HBCD为5.44， γ -HBCD为5.53。这三个测试数据全部大于《POPs公约》附件D中关于生物积累性的标准。Zhen等人^[13]对挪威两种海洋食物网中HBCDs的传递进行研究，发现从无脊椎动物到鱼类，HBCDs含量逐渐升高，从片脚类动物到斑海豹，HBCDs的含量也是逐渐升高的趋势，这些数据都证明了HBCDs具有生物富集的能力。

2.1.3 生产和使用情况

历史上早期HBCDs主要生产和使用于欧洲、日本和美国。查阅数据发现2001年HBCDs的全球使用量约为16500 t，2002年增至21500 t，2003年增至22000 t，2011年增至31000 t^[14]。欧洲是HBCDs最主要的使用地区，2001年使用量9500 t，占全球使用量的六成，2006年使用量约为11580 t^[15]。日本在1990年代初期HBCDs的消费量就达到700 t/a，此后也是成倍的速度在增长^[16]。

目前我国是HBCDs的主要生产国。20世纪90年代，我国浙江省阻燃化工厂开始生产HBCDs，后因企业规模小、当地原料供应不足等因素于1998年停产。2000年前后，山东和江苏的一些企业依靠地域条件，拥有丰富的溴素资源开始生产HBCDs。目前国内已有多家企业从事HBCDs阻燃剂的生产，分别分布在山东、江苏和河北省，总产能达67000 t左右。我国已经成为世界上HBCDs的主要生产国，年产量约18000 t上下。我国HBCDs生产量及使用量如图2所示：

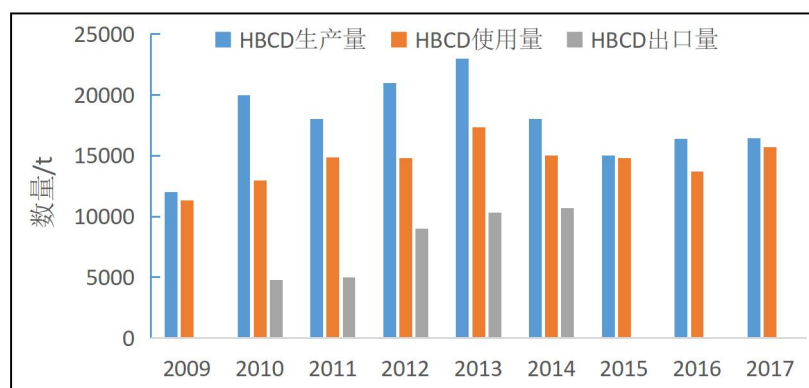


图2 近几年 HBCDs 生产量

2.1.4 环境水体残留

水体中HBCDs的浓度均在ng/L的级别。李永东^[17]等对黄海沿岸21个点位的3种HBCDs主要异构体进行了研究，其中 α -HBCD的检出率为71.4%， β -HBCD和 γ

-HBCD的检出率均为61.9%，HBCDs总含量为0.72 ng/L~10.08 ng/L，以 α -HBCD为主。吴限等^[18]利用HPLC-MS/MS检测黄海北部近岸水体中HBCDs，检出率为75%，浓度范围在0.12 ng/L~2.23 ng/L，黄海东南部中HBCDs的平均浓度为0.76 ng/L，东部水域HBCDs的平均浓度为0.36 ng/L，总平均值为0.56 ng/L。尹姗姗^[19]等调查了白洋淀地区水体中HBCDs浓度。研究调查结果显示，白洋淀地区 Σ HBCDs的浓度范围在0.89 ng/L~9.64.0 ng/L之间，平均浓度为3.22 ng/L。张佳骥^[20]等对深圳市龙岗区水环境中HBCDs的含量水平做了相关调查研究，结果发现3种HBCDs异构体在所有样品中均被检出。龙岗河中 Σ HBCDs含量范围为0.31 ng/L~2.00 ng/L，平均含量为1.10ng/L；坪山河中 Σ HBCDs含量范围为0.34.0 ng/L~1.90.0 ng/L，平均含量为0.92 ng/L。中国潍坊HBCDs生产工业园区附近的废水和环境水体的浓度范围是3.28 ng/L~5080 ng/L^[21]。

此外，我们还调查了国外各水体中HBCDs的浓度，其中Oh等^[22]分析了日本三条河流（Tsurumi、Yodo River和Kuzuryu）中HBCDs的水平，其浓度依次为6.6 ng/L~5.7 ng/L、2.5 ng/L~19 ng/L和180 ng/L~2100 ng/L。有研究结果显示^[23]，瑞典水体中HBCDs的浓度范围分别为3 ng/L~31 ng/L，英国湖水HBCDs的浓度为80 pg/L~270 pg/L。Jeon等^[24]分析了韩国多个水体中HBCDs的浓度水平为0.2 ng/L~151 ng/L。

本方法建立的目的是服务于我国的履约监测，同时也是落实《新污染物治理方法》重要举措，我国水体HBCDs的浓度总体在ng/L级别，因此，本方法所建立的方法检出限，低于1 ng/L即能够满足我国POPs履约监测的需求。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

六溴环十二烷是目前全球应用最广泛、使用量最大的溴系阻燃剂之一，广泛应用于纺织、建筑行业、交通运输、室内装潢和家用电器生产等领域。作为一类新污染物，六溴环十二烷具有明显的持久性、长距离迁移性、生物蓄积性和多种生物毒性，毒性效应主要为甲状腺干扰、肝毒性、神经毒性、免疫毒性及生育干扰等。实验表明，六溴环十二烷可引起甲状腺增生、肝脏增重、肝组织病变，同时抑制卵子发育。随着人们对六溴环十二烷环境行为以及毒性研究的深入，人们对其污染问题也越来越重视。加拿大、澳大利亚、日本和乌克兰等国家首先将六溴环十二烷列入危险化学品名单；2010年8月，美国EPA将其列入关注化学品名

单；2013年，六溴环十二烷被列入《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》受控名单；2018年，我国将其列入《优先控制化学品名录（第一批）》，并于2021年底全面停止六溴环十二烷的生产和使用；欧盟已将六溴环十二烷列入《关于在电子电器设备中限制使用某些有害物质指令》（RoHS指令）管控物质，欧洲化学品管理局（ECHA）将六溴环十二烷归类为高关注度物质；挪威将六溴环十二烷列入了国家禁止使用的化学物质。

目前，在国内外空气、土壤、沉积物等各种环境介质和生物体中均有六溴环十二烷的检出。而六溴环十二烷是一类新污染物，目前国内和国际有关环境限制和环境监测标准方法十分有限。2024年3月，欧盟委员会通过(EU)2019/1021 POPs法规附件1的修订草案，将六溴环十二烷作为物质、混合物和物品中无意的痕量污染物存在限值调整为75 mg/kg；在我国，仅在《建筑用绝热制品 六溴环十二烷的限值》（GB/T 41770-2021）进行了规定，规定建筑用绝热制品中六溴环十二烷的含量不应大于100 mg/kg（0.01%）。在六溴环十二烷的检测标准方面，国外尚未建立水环境中相应的标准，而国内实施的国家标准、行业标准及地方标准共有12项，多由国家市场监督管理总局、国家标准化管理委员会、SN出入境检验检疫颁布，且多用于电子产品、塑料、涂料、食品中含量的检测，其中涉及水环境中六溴环十二烷的只有《海水中六溴环十二烷的测定 高效液相色谱-串联质谱法》（HY/T 261-2018）1项标准。目前，省内环境监测领域尚无针对六溴环十二烷的监测分析方法。

综上所述，对地表水、地下水、废水等水环境介质中六溴环十二烷实施科学管控已势在必行，但国内目前仍缺乏相应的国家标准和行业标准，现阶段各科研院所用于研究六溴环十二烷工作的检测方法不一，质控措施不齐，不能保证数据质量和可比性，难以真正发挥检测方法在六溴环十二烷科学管理中的支撑作用，因此迫切需要建立一套准确可靠且普适性强的水质六溴环十二烷标准检测方法，为水环境中六溴环十二烷的污染状况调查提供有力抓手，为推动我国开展六溴环十二烷化学品监管提供可靠的数据基础，也为我国水质六溴环十二烷监测监管提供技术支撑。

本项目以《地表水环境质量监测技术规范》（HJ 91.2）^[25]、《地下水环境监测技术规范》（HJ 164）^[26]、《污水监测技术规范》（HJ 91.1）^[27]作为采样

重要技术支撑，以《海水中六溴环十二烷的测定 高效液相色谱-串联质谱法》（HY/T 261-2018）^[28]标准条件作为分析方法参考，对六溴环十二烷进行分析测试研究，以满足地表水、地下水、废水污染指标的检测业务需求。

3 国内外研究进展

3.1 国内相关分析方法研究

六溴环十二烷是一类新污染物，目前国际上有关六溴环十二烷的标准方法十分有限。检索结果显示，环境国际标准化组织（ISO）、美国环境保护局（EPA）、美国材料与试验协会（ASTM）及日本标准化组织（JIS）等国际组织、国家及地区，均未发布有关水体、土壤和沉积物中HBCDs和TBBPA的标准分析方法。

国外发布的其他介质中的分析方法有德国工程师协会的《Ambient air measurement - indoor air measurement of polybrominated diphenylether, hexabromocyclododecane and hexabromobenzene by GC/MS》（VDI 2464 Blatt-3 2012），韩国工业标准的《Determination of TBBPA (Tetrabromobisphenol-A) and HBCDs (Hexabromocyclododecane) in polymer materials》（KSM 1072-2016），国际电工委员会（IEC）的《Draft document - determination of certain substances in electrotechnical products - Part 9: Hexabromocyclododecane in polymers by high pressure liquid chromatography-mass spectrometry (HPLC-MS)》（IEC 111/409/CD:2015）。

美国材料与试验协会（ASTM）的《Standard guide for analytical testing of substances of very high concern In materials and products》（F2931-19a）涉及了HBCDs和TBBPA的分析测试，但是没有明确给出测试参数，仅列出了测试HBCDs的参考方法《Determination of hexabromocyclododecane diastereoisomers and tetrabromobisphenol A in water and sediment by liquid chromatography /mass spectrometry》。该方法用于同时测定水体和沉积物中HBCDs和TBBPA。方法中对于水样的处理方式如下：取1 L水样，过0.47 mm的石英滤膜，水相经NEXUS固相萃取柱（500 mg）富集，5 ml丙酮洗脱，洗脱液浓缩转换溶剂至1 ml乙腈，进行LC-MS的测试；颗粒物和残渣干燥后使用5 ml丙酮提取，提取液转换溶剂至1 ml乙腈，进行LC-MS的测试。对于沉积物的处理方式：取1 g干样，使用丙

酮超声10 min，离心后取上清液，转换溶剂至1 ml乙腈，进行LC-MS的测试。

德国VDI 2464 Blatt-3 2012规定了气相色谱-质谱法测定环境空气和室内大气中多溴联苯醚、六溴环十二烷和六溴苯的分析方法。针对HBCDs，使用玻璃纤维滤膜和聚氨酯泡沫采集的大气样品，在添加内标 $^{13}\text{C}_{12}$ - γ -HBCD后使用丙酮/正己烷（V/V，1/1）进行索氏提取。提取液浓缩后过复合硅胶柱（从上向下依次是：20 g无水硫酸钠、25 g酸性硅胶（44%硫酸）、8.5 g中性硅胶，使用140 ml的正己烷/二氯甲烷（V/V，1/1）进行洗脱。洗脱液再过弗罗里土填充柱（从上向下依次是：4 g无水硫酸钠和4 g弗罗里土），样品上样后，依次使用25 ml正戊烷、15 ml正己烷/甲苯（V/V，9/1）和10 ml正己烷净化，再使用50 ml正己烷/二氯甲烷（V/V，1/1）洗脱并接收。洗脱液浓缩后采用GC/MS测试，基于内标法定量。

3.2 国内相关分析方法研究

国内有关六溴环十二烷的标准方法十分有限，主要集中于食品及电子电气领域，其中涉及水环境中六溴环十二烷的只有1项海洋行业标准。具体详见表2。海洋行业标准《海水中六溴环十二烷的测定 高效液相色谱-串联质谱法》（HY/T 261-2018）规定了高效液相色谱-串联质谱法测定大洋、近海、近岸及河口海水中HBCDs的分析方法。方法对海水的处理方式如下：量取0.5 L海水样品，加入20 ml正己烷萃取2次，合并后萃取液经无水硫酸钠脱水、硅胶柱净化浓缩后通过高效液相色谱分离，以甲醇、乙腈和水为流动相，使用串联质谱法测定 α -HBCD、 β -HBCD和 γ -HBCD的含量，内标法定量。标准曲线范围是1.00 ng/ml~50.0 ng/ml，方法回收率为70%~120%， α -HBCD、 β -HBCD和 γ -HBCD的定量限为2.0 ng/L。

从表2可以看出，涉及的介质或者适用范围包括塑料及其制品、鱼、虾、蛋等食品、电子电气产品塑料元件、玩具中聚碳酸酯和聚砜材料，大洋、近海、近岸及河口海水和海洋沉积物等。因为针对范围不同，以及检测方法的差异，方法检出限差异很大。涂料和食品接触高分子材料中HBCDs的方法检出限很高，大洋、近海、近岸及河口海水的方法定量限为2 ng/L，海洋生物体和大洋、近海、近岸及河口海洋沉积物中HBCDs的方法定量限均为0.2 $\mu\text{g/kg}$ 。

表 2 国内标准分析方法主要技术参数比较

标准名称	介质	萃取方法及萃取溶剂	净化方法	仪器检测方法	检出限
SN/T 3334.4-2013	聚合物材料	加压流体提取, 正己烷和丙酮 (V/V , 1:1)	500 mg 的 C_{18} 固相萃取柱, 12 ml 正己烷淋洗, 5 ml 甲醇洗脱	液相色谱-串联质谱法	0.005~0.1 mg/kg (定量限)
SN/T 3481.1-2013	高分子材料	超声提取, 丙酮	500 mg/500 mg 石墨化碳黑/乙二胺基-N 丙基, 1 ml 二氯甲烷/正己烷 (V/V , 2:3) 淋洗, 5 ml 二氯甲烷/正己烷 (V/V , 2:3) 洗脱	液相色谱-质谱/质谱法	12.5 $\mu\text{g/kg}$
SN/T 3508-2013	进出口纺织品	加压流体提取, 正己烷和丙酮 (V/V , 1:1)	500 mg/500 mg 石墨化碳黑/乙二胺基-N 丙基, 1 ml 二氯甲烷/正己烷 (V/V , 2:3) 淋洗, 5 ml 二氯甲烷/正己烷 (V/V , 2:3) 洗脱	液相色谱-质谱/质谱法	40 $\mu\text{g/kg}$
SN/T 3543-2013	出口食品	索氏提取, 二氯甲烷	凝胶渗透色谱柱净化, 二氯甲烷/正己烷 (V/V , 1:1) 洗脱	液相色谱-质谱/质谱法	0.05~0.20 $\mu\text{g/kg}$
GB/T 32883-2016	电子电气产品	索氏提取, 甲苯; 超声振荡, 甲苯; 快速溶剂提取, 正己烷和丙酮 (V/V , 1:1)	500 mg 的 C_{18} 固相萃取柱, 12 ml 正己烷淋洗, 5 ml 甲醇洗脱	高效液相色谱法	10 $\mu\text{g/kg}$
HY/T 259-2018	海洋生物体	超声振荡, 正己烷	1 g 的硅胶 SPE 小柱, 2 ml 正己烷淋洗, 5 ml 二氯甲烷洗脱	高效液相色谱-串联质谱法	2 mg/kg
HY/T 260-2018	海洋沉积物	超声振荡, 正己烷	1 g 的硅胶 SPE 小柱, 2 ml 正己烷淋洗, 5 ml 二氯甲烷洗脱	高效液相色谱-串联质谱法	20~30 mg/kg
HY/T 261-2018	海水	液液萃取, 正己烷	1 g 的硅胶 SPE 小柱, 2 ml 正己烷淋洗, 5 ml 二氯甲烷洗脱	高效液相色谱-串联质谱法	0.2 $\mu\text{g/kg}$ (定量限)

3.3 文献资料研究

根据文献资料,固相萃取是目前用于萃取环境样品中六溴环十二烷最广泛的前处理方法。随着液相色谱-质谱法(LC-MS)相关技术的应用,国内外学者开始借助LC-MS的高灵敏度,建立食品、玩具、塑料及电子电器产品中六溴环十二烷的检测方法。尤其是高效液相色谱与串联四极杆质谱联用(HPLC-MS/MS)能够充分发挥超高效液相色谱的高速、高分离度与串联质谱的高选择性、高灵敏度的优势,采用多反应监测扫描方式可提供特征的母离子及其子离子信息,为目标化合物的定性、定量提供了可靠依据。除普遍采用的液相色谱-串联质谱法外,气相色谱质谱法(GC-MS)、气相色谱-质谱联用法(GC-MS/MS)也常用于测定食品、玩具、塑料及电子电器产品中六溴环十二烷的含量。

HPLC-MS/MS具有方便、快速、灵敏、抗干扰强、离子化效率高、灵敏度高等优势,易于推广,应用前景广泛。随着仪器的发展,液相色谱质谱联用仪应用逐步广泛,目前国内许多生态环境监测站都配置了高效液相色谱-三重四极杆质谱仪,并采用高效液相色谱-三重四极杆质谱法测定水质中六溴环十二烷。现行的《海水中六溴环十二烷的测定 高效液相色谱-串联质谱法》(HY/T 261-2018)也是采用液相色谱-串联质谱技术测定海水中的六溴环十二烷。

综上所述,固相萃取-高效液相色谱-三重四极杆质谱法是测定水质六溴环十二烷应用最广泛的方法。

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

本标准依据《标准编写规则 第4部分:试验方法标准》(GB/T 20001.4-2015)、《标准化工作导则》(GB/T 1.1-2020)及《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)的要求,及国内相关检测分析方法,制定符合我国现阶段分析能力的检测方法。标准制订的基本原则如下:

(1) 方法的检出限和测定范围满足相关生态环境标准和环境管理工作的要求

目前,我国现行的《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)、《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)、《城市污水再生利用 景观环境用水水质》(GB/T

18921-2019）、《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB 18918-2002）和《化学合成类制药工业水污染物排放标准》（GB 21904-2008）等环境质量和污染物排放标准均未对六溴环十二烷做出相关规定，本标准根据项目承担单位和 6 家方法验证单位测定结果综合确定方法检出限，力求本标准六溴环十二烷的方法检出限和测定范围既能满足不同实验室检测要求，又能兼顾不同水体的检测和监管需求。

（2）制订的方法准确可靠，能够满足各项方法特性指标的要求

本标准制订有翔实的质量控制和质量保证措施，并通过实验室内和实验室间对空白加标样、实际样品及加标样的测定分析，确保本标准方法准确可靠，精密度、正确度等方法特性指标满足要求。

（3）制订的方法具有普适性、可操作性，易于推广使用

结合高效液相色谱-三重四极杆质谱仪发展现状和国内生态环境监测机构能力建设水平，综合考虑本标准方法的应用对象和前景，确保制订标准文本内容专业易懂，方法具有可操作性，并能与实验室仪器设备和技术能力要求相匹配，适应我国生态环境监测技术和环境发展需要。

4.2 标准制订的技术路线

酸性条件下，样品中的六溴环十二烷经固相萃取柱富集净化，经高效液相色谱-三重四极杆质谱分离检测。通过与待测目标化合物保留时间和标准质谱图或特征离子相比较进行定性，内标法进行定量分析，技术路线图详见图3。

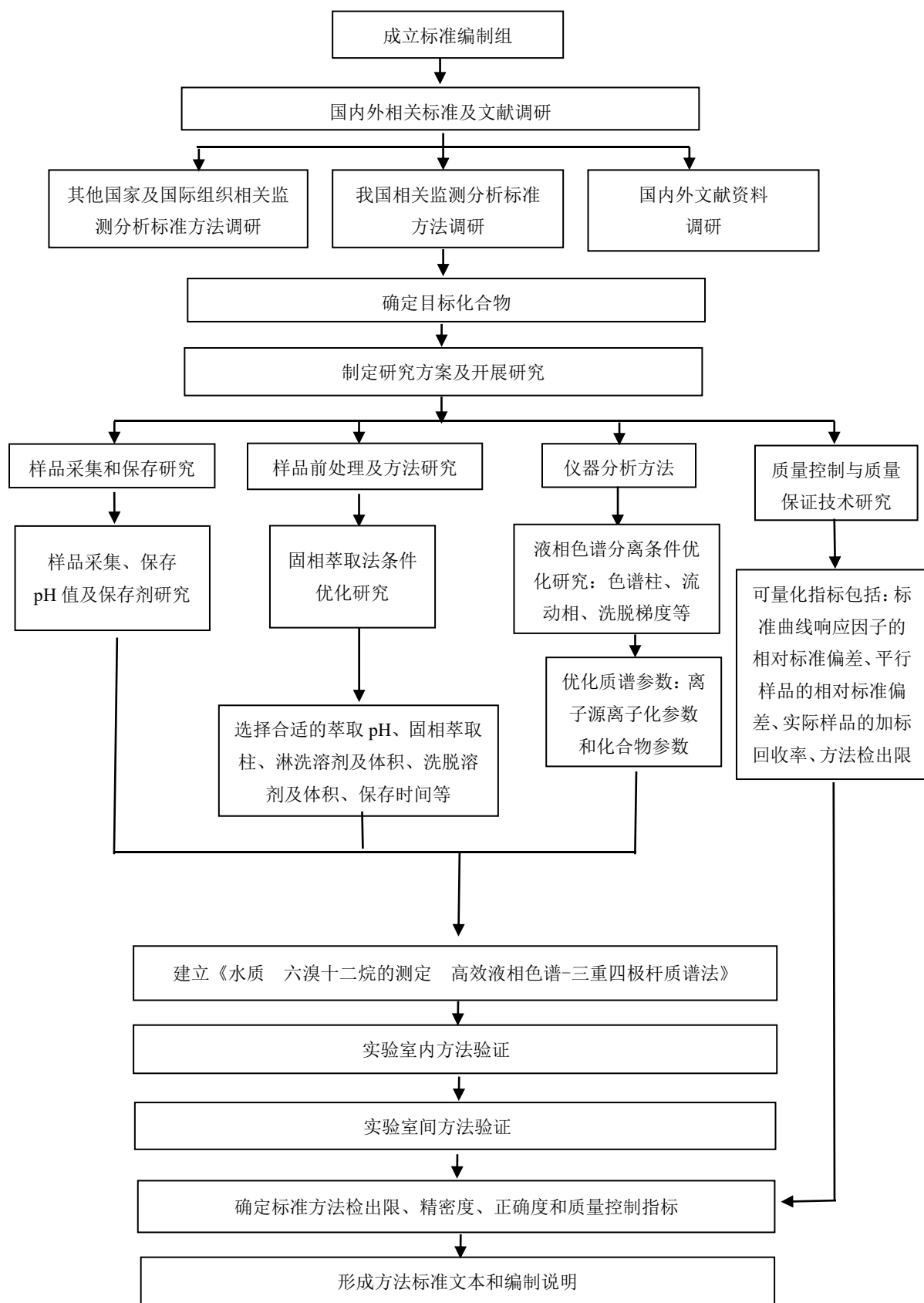


图 3 技术路线图示意图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

(1) 建立适用于地表水、地下水、废水中 α -六溴环十二烷、 β -六溴环十二烷、 γ -六溴环十二烷的高效液相色谱-三重四极杆质谱法；

(2) 根据编制组实验室内和 6 家验证单位实验室间的测定结果综合确定方法检出限，确保方法检出限能满足生态环境管理的需求，同时方法检出限、精密度和正确度满足实验室质量保证和质量控制要求。当取样量为 1 L，定容体积 1.0 ml，进样体积 5.0 μ l 时， α -六溴环十二烷、 β -六溴环十二烷、 γ -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。平行样测定结果的相对偏差应在 $\pm 30\%$ 以内，目标化合物加标回收率应在 50%~150%之间，提取内标的加标回收率在 30%~150%之间。

5.2 方法原理

在酸性（pH值 ≤ 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。

5.3 试剂和材料

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

5.3.1 甲醇（ CH_3OH ）：色谱纯；

5.3.2 正己烷（ C_6H_{14} ）：色谱纯；

5.3.3 二氯甲烷（ CH_2Cl_2 ）：色谱纯。

5.3.4 甲酸（ HCOOH ）：色谱纯。

5.3.5 乙酸铵（ $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ）：优级纯。

5.3.6 甲醇-二氯甲烷混合溶液。

甲醇（5.3.1）和二氯甲烷（5.3.3）按 1:4 的体积比进行混合。

5.3.7 甲醇溶液。

用甲醇（5.3.3）和水按 1:1 的体积比进行混合。

5.3.8 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（5.3.5），用水溶解，定容至 1000 ml，混匀，临用现配。

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

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

5.3.10 $^{13}\text{C}_{12}$ -六溴环十二烷标准贮备液（提取内标）： $\rho=10\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

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（ $^{13}\text{C}_{12}$ - α -HBCD、 $^{13}\text{C}_{12}$ - β -HBCD、 $^{13}\text{C}_{12}$ - γ -HBCD），溶剂为甲苯，贮备液参照产品说明书保存。

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

可直接购买市售有证标准溶液， α -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。

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

取适量六溴环十二烷标准贮备液（5.3.9），用甲醇（5.3.1）稀释，于-15℃以下冷冻、密封、避光保存，保存期为 6 个月。

5.3.13 $^{13}\text{C}_{12}$ -六溴环十二烷标准使用液（提取内标）： $\rho=1\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

取适量 $^{13}\text{C}_{12}$ -六溴环十二烷标准贮备液（提取内标）（5.3.10），用甲醇（5.3.1）稀释，于-15℃以下冷冻、密封、避光保存，保存期为 6 个月。

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

取适量 α -六溴环十二烷- d_{18} 标准贮备液（进样内标）（5.3.11），用甲醇（5.3.1）稀释，于-15℃以下冷冻、密封、避光保存，保存期为 6 个月。

5.3.15 固相萃取柱：填料为二乙烯苯和 N-乙烯基吡咯烷酮共聚物，规格为 500 mg/6 ml，或其他材质等效萃取柱或膜。

5.3.16 滤膜I：石英砂或其他材质等效滤膜，0.45 μm 。

5.3.17 滤膜II：聚四氟乙烯、聚醚砜或其他材质等效滤膜，0.22 μm 。

5.3.18 氮气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

5.3.19 氩气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.4 仪器和设备

5.4.1 采样瓶：棕色玻璃瓶，2.5L。

5.4.2 样品瓶：棕色玻璃瓶。

5.4.3 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。

5.4.4 色谱柱：10 cm（柱长）×2.1 mm（内径）×2.7 μm（粒径）的C₁₈液相色谱柱，或其他性能相近的色谱柱。

5.4.5 固相萃取装置：自动或手动，流速可调节。

5.4.6 浓缩装置：旋转蒸发仪、氮吹浓缩仪或其他性能相当的设备。

5.4.7 离心管：聚丙烯材质。

5.4.8 涡旋混合器：转速不少于1500 r/min。

5.4.9 超声波清洗机：频率≥20 kHz。

5.4.10 离心机：转速不少于6000 r/min。

5.4.11 一般实验室常用仪器和设备。

5.5 样品

5.5.1 样品采集和保存

（1）样品的采集

本标准适用范围为地表水、地下水和废水，因此需按照《污水监测技术规范》（HJ 91.1-2019）、《地表水环境监测技术规范》（HJ 91.2-2022）和《地下水环境监测技术规范》（HJ 164-2020）的相关规定采集和运输样品。

《污水监测技术规范》（HJ 91.1-2019）中规定了污水手工监测的监测方案的制定，采样点位，监测采样、样品保存、运输和交接等技术要求。规定采样前先用水样荡涤采样容器和样品容器 2~3 次。按照监测项目的要求选用容器材质、加入的保存剂及其用量、保存期限和采集水样体积等。

《地表水环境监测技术规范》（HJ 91.2-2022）中规定了地表水环境质量监测的布点与采样、监测项目和分析方法等内容。样品采样量应符合标准分析方法，采样器、静置容器和样品瓶在使用前应先用水样分别荡涤 2~3 次。采样不可搅动水底沉积物，按照检测项目的要求添加适量保存剂和样品运输。

《地下水环境监测技术规范》（HJ 164-2020）中规定了地下水环境监测点布设、环境监测井建设与管理、样品采集与保存、监测项目和分析方法、监测数据处理、质量保证和质量控制以及资料整编等方面的要求。常用地下水采样器具有气囊泵、小流量潜水泵、惯性泵、蠕动泵及贝勒管等，应当依据不同的监测目的、监测项目、实际井深和采样深度选取合适的采样器具。水样容器不能受到沾污；容器壁不应吸收或吸附某些待测组分；容器不应与待测组分发生反应；能严

密封口，且易于开启。采样前需先洗井，使用便携式水质测定仪对出水进行测定，浊度小于或等于 10 NTU 时或者当浊度连续三次测定的变化在±10%以内、电导率连续三次测定的变化在±10%以内、pH 连续三次测定的变化在±0.1 以内；或洗井抽出水量在井内水体积的 3~5 倍时，出水水清砂净时，可结束洗井。采样时先用采集的水样荡洗采样器与水样容器 2、3 次。采集水样后，立即将水样容器瓶盖紧、密封。样品采集根据监测目的、监测项目和监测方法的要求加入保存剂，并应尽快运送实验室分析。样品运输过程中应避免日光照射，并置于 4℃ 冷藏箱中保存。

（2）样品的保存

①**样品保存pH选择**：编制组查阅了相关文献资料（详见表3），发现国内外文献均未报道对水体环境介质中六溴环十二烷的样品采集设置pH值要求，回收率为62%~123%，满足实验分析要求。HBCD是一种疏水性较强的有机污染物，在正常环境中不会离解，结合野外实际采样操作的可行性。**因此，编制组确定样品在采集后不需要调节样品的pH值。**

②**样品保护剂选择**：编制组查阅了相关文献资料（详见表3），发现国内外文献均未报道对水体环境介质中六溴环十二烷的样品采集添加保护剂，回收率为62%~123%，满足实验分析要求，编制组从野外实际采样的可行性及便捷性考虑，样品在采集后，选择不添加保存剂。

（3）验证实验

为验证在样品采集环节不调节pH值及添加保护剂是否对HBCDs回收效果有影响，编制组取1000 ml空白样品添加适量六溴环十二烷标准使用液，进行固相萃取法精密度和正确度验证实验，加标浓度分为低、中、高三个浓度水平，目标物添加的浓度水平分别为5.0 ng/L、20.0 ng/L、100 ng/L。每个添加浓度按照实验流程平行测定6次，计算其平均值、标准偏差、相对标准偏差和回收率，具体结果见表23~表25。结果显示，三个浓度水平样品加标测定结果的相对标准偏差范围在2.84%~7.83%之间，加标回收率范围在85%~110%之间，满足实验分析要求。

（4）小结

综上所述，样品的采集和保存规定：按照HJ 91.1、HJ 91.2和HJ 164的相关规

定采集和保存样品，用采样瓶（5.4.1）采集样品，样品应充满采样瓶，于4℃以下冷藏、密封、避光保存。

注：采样前先用水样荡涤采样容器和样品容器2~3次。

表 3 文献报道中样品采集 pH 选择情况

序号	文献名称	pH 值	保存剂	回收率 (%)	样品类型	参考文献
1	高效液相色谱-串联质谱法分析水体中六溴环十二烷异构体	/	/	84~88	地表水	[17]
2	黄海北部近岸多环境介质中六溴环十二烷的分布特征及生物富集	/	/	84~86	海水	[18]
3	白洋淀地区六溴环十二烷的环境行为研究	/	/	83~107	地表水	[19]
4	深圳市龙岗区水环境中新型溴代阻燃剂污染特征及生态风险评价研究	/	/	替代物 64.3~114	地表水	[20]
5	海水中六溴环十二烷的测定 高效液相色谱-串联质谱法 (HY/T 261-2018)	/	/	70~120	海水	[28]
6	Current-Use Brominated Flame Retardants in Water,Sediments, and Fish from English Lakes	/	/	69~91	超纯水	[29]
7	Distribution and Fate of HBCDs and TBBPA Brominated Flame Retardants in North Sea Estuaries andAquatic Food Webs	/	/	66~84	垃圾渗滤液	[30]
8	Diastereoisomer and enantiomer-specific profiles of hexabromocyclododecane and tetrabromobisphenol A in an aquatic environment in highly industrialized area, South China: Vertical profile, phase partition, and bioaccumulation	/	/	90~106	地表水	[31]
9	Levels and distribution of hexabromocyclododecane and its lower brominated derivative in Japanese riverine environment	/	/	62~123	地表水	[32]
10	九龙江河口表层水体中溶解态多环芳烃及六溴环十二烷的分布特征及来源解析	/	/	84~88	地表水	[33]
11	Solid-phase extraction of seventeen alternative flame retardants in water as determined by ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry	/	/	78.8~85.1	地表水、地下水、饮用水	[34]
12	液质联用法测定水中六溴环十二烷和四溴双酚 A	/	/	80.2~91.3	超纯水	[35]
13	气相色谱-质谱法测定水体中的六溴环十二烷	/	/	91.3~108	超纯水	[36]

5.5.2 样品预处理

(1) pH值选择

考虑到 HBCDs 属于非极性化合物，采用 HLB 柱进行萃取时，萃取原理为疏溶剂效应，为了达到最佳的萃取效果，需使 HLB 在水样中以分子状态存在，故将水样 pH 值调至酸性后进行上样分析。章勇^[35]等在采用 HLB 柱萃取时，比较了酸性水样与中性水样的萃取效果，结果表明水样在酸性 ($\text{pH} \leq 4$) 条件下上样，HBCDs 的萃取效果明显优于水样在中性条件下上样，其中 α -HBCD 和 γ -HBCD 的回收率有了显著提高，达到 80% 以上， β -HBCD 的回收率也达到 72% 以上。Han 等^[34]也对比了 $\text{pH}=6-8$ 、 $\text{pH}=4-5$ 、 $\text{pH}=2-3$ 条件下，HBCDs 的回收效果，结果发现 $\text{pH}=4-5$ 和 $\text{pH}=2-3$ 条件下，HBCDs 的回收效果显著高于 $\text{pH}=6-8$ 。因此，本标准确定在采用 HLB 柱萃取时，上样前应将水样调整至酸性 ($\text{pH} \leq 4$)。

(2) 滤膜处理方式选择

通过查阅文献可知，过滤后的滤膜一般按照土壤和沉积物的方式进行萃取，如振荡萃取、超声萃取及快速溶剂萃取等。其中《海洋沉积物中六溴环十二烷的测定 高效液相色谱-串联质谱法》(HY/T 260-2018) 采用涡旋振荡 (1 min) + 超声振荡 (10 min) 的方式进行 2 次萃取。此外，尹姗姗^[19]、张佳骥^[20]也都采用超声萃取对土壤 (沉积物) 中的六溴环十二烷进行萃取分析。超声波萃取不仅提取效率高且操作简便，适合大批量样品前处理。因此，本标准确定过滤后的滤膜处理方式为超声萃取。此外，于紫玲^[37]等采用涡旋振荡方式萃取水产品六溴环十二烷时，鱼、虾和贝肉空白加标回收率范围在 74.0%~121% 之间，RSD 为 0.20%~23%，并且萃取可以在 20 min 内完成，不同于索式提取，短时间的萃取会减少 HBCDs 降解。因此，本标准参考《海洋沉积物中六溴环十二烷的测定 高效液相色谱-串联质谱法》(HY/T 260-2018) 采用 2 次涡旋振荡 (1 min) + 超声振荡 (10 min) 的方式进行萃取，具体流程为：过滤后的滤膜放入 50 ml 离心管 (5.4.7) 中，加入 15 ml 正己烷 (4.3.2) 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 (4.3.2) 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 °C 水浴条件下旋转蒸发浓缩至近干，加入 5 ml 甲醇 (4.3.1) 溶解，超声振荡 1min，合并至过滤后的滤液中，加入 20 μl $^{13}\text{C}_{12}$ -六溴环十二烷标准使用液 (提取内标) (4.3.13)，

待固相萃取。

(3) 验证试验

编制组为进一步验证方法准确性，展开了地表水、废水两种样品加标测试，结果如4~表5所示，平行测定地表水加标（浓度为30 ng/L）样品2次，结果相对偏差为0.4%~6.5%，目标物加标回收率范围为92.5%~116%，平行测定废水加标（浓度为100 ng/L）样品2次，结果相对偏差为0.5%~0.9%，目标物加标回收率范围为78.9%~108%，满足实验分析要求。

表 4 地表水样品测试数据表

目标化合物	样品#1	样品#2	相对偏差 (%)	样品加标 #1	样品加标 #2	平均回收率 (%)
α -HBCD	0.5L	0.5L	6.5	26.4	30.1	92.5
β -HBCD	0.7L	0.7L	1.6	31.5	32.5	107
γ -HBCD	0.7L	0.7L	0.4	35.0	34.7	116

表 5 废水样品测试数据表

目标化合物	样品#1	样品#2	相对偏差 (%)	样品加标 #1	样品加标 #2	平均回收率 (%)
α -HBCD	0.5L	0.5L	0.9	106	108	107
β -HBCD	0.7L	0.7L	0.5	109	108	108
γ -HBCD	0.7L	0.7L	0.5	78.5	79.3	78.9

(4) 小结

综上所述，样品预处理规定：样品恢复至室温，充分混匀，量取1 L样品，用滤膜I（5.3.16）过滤。过滤后的滤液用甲酸（5.3.4）调节pH $\leq$ 4，并全部用于固相萃取。过滤后的滤膜I放入50 ml离心管中，加入20 ml甲醇-二氯甲烷溶液（5.3.6）超声提取10 min后，6000 r/min离心5 min，离心后的离心液经滤膜I过滤后收集至浓缩瓶中，经浓缩装置（5.4.5）浓缩至2 ml，合并至过滤后的样品滤液中，加入20 μ l $^{13}\text{C}_{12}$ -六溴环十二烷标准使用液（5.3.13），待固相萃取。

5.5.3 固相萃取

(1) 固相萃取柱的选择

固相萃取 (SPE) 能够对大体积水样中的目标物进行萃取, 检出限可降低 2~3 个数量级。固相萃取具有回收率高、萃取时间短、富集倍数高、有机溶剂用量少、易于自动化操作等优势。目前也有很多文献报道用于水样中六溴环十二烷的萃取 (详见表 6)。固相萃取柱的填料种类繁多, 张佳骥^[20]等利用 HLB 萃取对龙岗区的龙岗河与坪山河两条河流中 HBCDs 中进行了分析, 结果表明地表水中回收率指示物 $^{13}\text{C}-\alpha\text{-HBCD}$ 、 $^{13}\text{C}-\beta\text{-HBCD}$ 、 $^{13}\text{C}-\gamma\text{-HBCD}$ 的回收率分别为 70.3%~95.3%、64.3%~79.9% 和 72.4%~114%, 满足环境水体分析要求。Han 等^[34]考察了 MAX (混合型阴离子交换柱)、Sep-Pak C₁₈、Bond Elut C₁₈ 和 HLB (吸附剂为亲水亲脂的乙二烯苯/N-乙烯基吡咯烷酮共聚物) 4 种小柱对环境水样中 HBCDs 的萃取效果。结果显示, HLB 对 HBCDs 的低、中、高 33 个浓度水平的回收率范围在 78.8%~85.1% 之间, 优于其他 3 款固相萃取柱, 相对标准偏差为 4.3%~9.3%。HBCDs 在自然条件下为分子形态, MAX 对其萃取效率较低, HLB 的吸附容量是 C₁₈ 的 3.3 倍, 使得在相同的样品体积下, HLB 的萃取回收率较高。章勇^[35]等比较了 C₁₈ 柱和 HLB 柱对 HBCDs 的萃取效果, 结果表明 HLB 柱对 HBCDs、TBBPA 均有较好的萃取效果, 其中 HLB 萃取的水样六溴环十二烷加标回收率为 80.2%~91.3% 之间, 萃取效果略优于 C₁₈ 固相萃取小柱。张文锦^[36]等人考察了 HLB 固相萃取柱、C₁₈ 固相萃取小柱、XAD-2 固相萃取柱等 3 种萃取柱对六溴环十二烷萃取效率的影响。结果表明: 经过 HLB 固相萃取柱的样品, 六溴环十二烷的加标回收率为 91.3%~108%, 相对标准偏差为 3.6%~5.7%, 与 C₁₈ 固相萃取小柱效果相当, 而经过 XAD-2 固相萃取柱的样品测定值则明显偏低; 与 C₁₈ 固相萃取小柱相比, HLB 固相萃取柱的净化效果较好, 杂峰更少。

综上所述, 本标准最终选择 HLB 柱作为萃取柱萃取六溴环十二烷, 其他经验证合格后的等效萃取柱也可使用。

表 6 不同类型固相萃取柱的回收效果

序号	文献名称	萃取柱	回收率 (%)	样品类型	参考文献
1	深圳市龙岗区水环境中新型溴代阻燃剂污染特征及生态风险评价研究	HLB 柱	3 种替代物 64.3~114	地表水	[20]
2	Solid-phase extraction of seventeen alternative flame retardants in water as determined by ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry	HLB 柱	78.8~85.1	地表水、地下水、饮用水、自来水和瓶装水	[34]
3	液质联用法测定水中六溴环十二烷和四溴双酚 A	HLB 柱	80.2~91.3	超纯水	[35]
4	气相色谱-质谱法测定水体中的六溴环十二烷	HLB 柱	91.3~108	超纯水	[36]

(2) 淋洗溶剂及体积的选择

在固相萃取中,淋洗溶剂可以选择性地洗去吸附在固相萃取柱上的干扰物质,从而有效降低基质效应,提高分析的准确性。淋洗溶剂选择以确保在去除杂质的过程中不会大量洗脱目标分析物为目标,并能够在一定程度上保留目标物在固相萃取柱上的吸附状态,为后面的洗脱步骤做好准备。编制组查阅相关文献资料(见表 7),存在两种情况,一是未对萃取柱进行淋洗,二是选择采用 10 ml 超纯水或去离子水进行淋洗。

表 7 文献中的淋洗溶剂及体积

序号	文献名称	淋洗溶剂及体积	样品类型	参考文献
1	深圳市龙岗区水环境中新型溴代阻燃剂污染特征及生态风险评价研究	/	地表水	[20]
2	Solid-phase extraction of seventeen alternative flame retardants in water as determined by ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry	10 ml 超纯水	地表水、地下水、饮用水、自来水和瓶装水	[34]
3	液质联用法测定水中六溴环十二烷和四溴双酚 A	10 ml 去离子水	超纯水	[35]
4	气相色谱-质谱法测定水体中的六溴环十二烷	/	超纯水	[36]

为了进一步考察不同淋洗溶剂对 HBCDs 的除杂效果以及目标化合物在固相萃取柱上的保留情况,考虑到含有一定比例有机溶剂的淋洗溶剂可以更大程度去

除杂质，因此编制组对比了 10 ml 10%甲醇溶液、30%甲醇溶液和 50%甲醇溶液的淋洗效果。结果如表 8 所示，结果发现，10 ml 10%甲醇溶液、30%甲醇溶液和 50%甲醇溶液的淋洗效果无明显差异，都只有极少部分（小于 1%） α -HBCD 和 $^{13}\text{C}_{12}$ - α -HBCD 被洗脱出来，考虑到 50%甲醇洗脱杂质能力相对较强，因此，编制组最终选择用 10 ml 50%甲醇溶液淋洗萃取柱。

表 8 不同淋洗溶剂下目标化合物的平均回收率（%）

序号	洗脱溶剂名称	10%甲醇溶液	30%甲醇溶液	50%甲醇溶液
1	α -HBCD	0.3	0.2	0.2
2	$^{13}\text{C}_{12}$ - α -HBCD	0.9	0.7	0.9

（3）洗脱溶剂及体积的选择

洗脱溶剂通常具有较强洗脱能力，能够破坏目标物与固相萃取填料之间的相互作用力，使目标物迅速脱离填料进入洗脱液中，从而提高检测的灵敏度和回收率。同时，洗脱溶剂选择要考虑与后续分析方法的兼容性，洗脱下来的目标物尽量与洗脱溶剂形成的溶液可以直接进行后续的分析检测，以确保分析过程的顺利进行。编制组查阅相关文献资料（详见表 9），发现使用二氯甲烷和正己烷（1:1）、甲醇、二氯甲烷、丙酮作为洗脱溶剂时，其回收效果（回收率在 64.3%~114%范围内）均能满足本标准方法要求，且 Han 等^[34]比较了三种有机溶剂的洗脱效果，得出结论：由于极性差异，甲醇的洗脱效果优于丙酮和乙酸乙酯。

表 9 不同洗脱溶剂下样品回收效果情况

序号	文献名称	洗脱溶剂	回收率（%）	样品类型	参考文献
1	深圳市龙岗区水环境中新型溴代阻燃剂污染特征及生态风险评价研究	二氯甲烷和正己烷（1:1）	3 种替代物 64.3~114	地表水	[20]
2	Solid-phase extraction of seventeen alternative flame retardants in water as determined by ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry	甲醇	78.8~85.1	地表水、地下水、饮用水、自来水和瓶装水	[34]
3	液质联用法测定水中六溴环十二烷和四溴双酚 A	二氯甲烷	80.2~91.3	超纯水	[35]
4	气相色谱-质谱法测定水体中的六溴环十二烷	丙酮	91.3~108	超纯水	[36]

为了进一步考察不同洗脱溶剂对 HBCDs 的洗脱情况，编制组对比了 10 ml 甲醇:二氯甲烷（1:4）、甲醇:二氯甲烷（1:1）和甲醇:二氯甲烷（4:1）的洗脱效果。结果如表 11 所示，结果发现，10 ml 甲醇:二氯甲烷（1:4）的平均回收率为 97.8%~115%，洗脱效果明显优于甲醇:二氯甲烷（1:1）和甲醇:二氯甲烷（4:1）。因此，编制组最终选择用 10 ml 甲醇:二氯甲烷（1:4）洗脱萃取柱。

表 11 不同淋洗溶剂下目标化合物的平均回收率（%）

序号	洗脱溶剂名称	甲醇:二氯甲烷（1:4）	甲醇:二氯甲烷（1:1）	甲醇:二氯甲烷（4:1）
1	α -HBCD	104	101	85.0
2	β -HBCD	115	102	81.6
3	γ -HBCD	105	98.5	82.9
4	$^{13}\text{C}_{12}$ - α -HBCD	101	92.7	30.6
5	$^{13}\text{C}_{12}$ - β -HBCD	97.8	95.0	25.6
6	$^{13}\text{C}_{12}$ - γ -HBCD	99.0	75.8	16.2

（4）样品存放时间研究

编制组查阅相关文献资料，发现对水体环境介质中六溴环十二烷的样品保存时间作出要求的文献较少（详见表12），分别为24 h、3 d和8 d，回收率分别为84%~88%、84%~88%和69%~91%，满足实验分析要求。

表 12 文献报道中样品存放时间情况

序号	文献名称	保存 时限	回收率 （%）	样品类型	参考 文献
1	高效液相色谱-串联质谱法分析水体中六溴环十二烷异构体	3 d	84~88	地表水	[17]
2	黄海北部近岸多环境介质中六溴环十二烷的分布特征及生物富集	24 h	84~86	海水	[18]
3	Current-Use Brominated Flame Retardants in Water, Sediments, and Fish from English Lakes	8 d	69~91	超纯水	[29]
4	九龙江河口表层水体中溶解态多环芳烃及六溴环十二烷的分布特征及来源解析	24 h	84~88	地表水	[33]

编制组考虑到野外采样的实际条件限制，部分样品存在运输距离较远，所需时间较长，无法在较短时间内及时对样品进行处理等问题，为了进一步验证样品最佳保存时间，编制组考察了在pH值≤4条件下，5.0 ng/L和90.0 ng/L两个质量浓度的纯水加标样品固相萃取的保存时间。实验过程如下：第1 d、3 d、4 d、7 d、

14 d、19 d、30 d取4份1L加标样品（其中两份质量浓度为5.0 ng/L，另两份为90.0 ng/L），加入10 ng提取内标进行固相萃取，萃取液加入10 ng进样内标进行样品测试。同时还设置一组空白组，样品均在4℃冰箱中冷藏密封遮光保存，实验结果如表13所示，随时间推移，六溴环十二烷存在降解的趋势，当保存时间为0d～30d时，两个质量浓度的加标样品的平均回收率为80.9%～107%，精密度为0.18%～11.4%，满足本标准规定的分析要求，一般情况30 d可以满足日常检测对保存时限的要求，因此样品在采集后，应在30 d内完成分析。

表 13 不同保存时限下样品的平均回收率（%）

化合物	质量浓度 (ng/L)	1 d	3 d	4 d	7 d	14 d	19 d	30 d
α -HBCD	5.0	106	107	100	102	93.4	89.2	91.6
	90.0	102	100	96.9	96.1	89.2	87.6	88.9
β -HBCD	5.0	104	98.8	99.0	94.5	91.0	88.1	82.3
	90.0	96.6	94.6	91.7	93.5	91.4	81.6	80.9
γ -HBCD	5.0	103	100	97.3	95.1	86.9	92.5	82.0
	90.0	95.4	95.3	89.8	94.0	95.1	83.0	85.4

（5）验证实验

为验证按照本标准条件进行样品预处理HBCDs回收效果，编制组取1000 ml地表水样品添加适量六溴环十二烷标准使用液，进行固相萃取验证实验，加标浓度水平为20.0 ng/L。每个添加浓度按照实验流程平行测定2次，具体结果见表14。结果显示，目标化合物的相对标准偏差范围在1.1%～4.8%之间，加标回收率范围在89%～98.3%之间，满足实验分析要求。

表 14 地表水样品测试数据表

目标化合物	样品	样品加标#1	样品加标#2	相对偏差（%）	平均回收率（%）
α -HBCD	0.5L	18	17.6	1.1	89.0
β -HBCD	0.7L	19	17.8	3.3	92.0
γ -HBCD	0.7L	20.6	18.7	4.8	98.3

（6）小结

将固相萃取柱固定在固相萃取装置上，依次用5 ml二氯甲烷、5 ml甲醇和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，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 50%甲醇溶液淋洗固相萃取柱，然后抽真空干燥固相萃取柱或用氮气吹至近干。再用10 ml甲醇-二氯甲烷混合溶液（1:4）以2 ml/min（约1滴/秒）的流速洗脱固相萃取柱，收集洗脱液。洗脱液经浓缩装置于40 ℃浓缩至近干，用甲醇定容至1.0 ml，加入20 ng α -六溴环十二烷- d_{18} 标准使用液（进样内标），混匀，经滤膜II（5.3.17）过滤，置于样品瓶中。30 d内完成分析。

5.6 分析步骤

5.6.1 液相色谱参考条件

（1）色谱柱的选择

编制组查阅大量文献资料，发现目前国内外文献中最常见用于分离六溴环十二烷异构体的色谱柱是 C_{18} 液相色谱柱和 β -PM 柱（详见表 15），其中 C_{18} 柱用于分离非对映异构体， β -PM 柱用于分离对映异构体。《海水中六溴环十二烷的测定 高效液相色谱-串联质谱法》（HY/T 261-2018）中用于分离六溴环十二烷的色谱柱为 C_{18} 柱。 C_{18} 色谱柱因性能好，价格实惠，被广泛应用于环境中六溴环十二烷的检测分析。

表 15 文献资料中常用于六溴环十二烷分离的色谱柱情况

序号	文献名称	色谱柱	样品类型	参考文献
1	高效液相色谱-串联质谱法分析水体中六溴环十二烷异构体	BDS HYPERSIL C_{18} 柱 (100mm×2.1mm×2.4 μ m)	地表水	[17]
2	黄海北部近岸多环境介质中六溴环十二烷的分布特征及生物富集	Macherey-Nagel NVCLEODEx Beta-P 色谱 柱 (200nm×40mm)	海水	[18]
3	白洋淀地区六溴环十二烷的环境行为研究	PM- β -CD 手性柱 (200mm×4mm×5 μ m)	地表水	[19]
4	海水中六溴环十二烷的测定 高效液相色谱-串联质谱法 (HY/T 261-2018)	C_{18} 柱 (100mm×2.1mm×1.7 μ m)	海水	[28]
5	Current-Use Brominated Flame Retardants in Water, Sediments, and Fish from English Lakes	Pursuit XRS3 C_{18} 反相柱 (150mm×2mm×3 μ m)	地表水	[29]
6	Distribution and Fate of HBCDs and TBBPA Brominated Flame Retardants in	Luna C_{18} 柱 (150mm×2.0mm×5 μ m)	垃圾渗滤液	[30]

序号	文献名称	色谱柱	样品类型	参考文献
	North Sea Estuaries and Aquatic Food Webs			
7	Diastereoisomer and enantiomer-specific profiles of hexabromocyclododecane and tetrabromobisphenol A in an aquatic environment in highly industrialized area, South China: Vertical profile, phase partition, and bioaccumulation	非对映异构体: XDB-C ₁₈ 柱 (50mm×4.6mm×1.8μm) 对映异构体: Phenomenex Nucleosil β-PM 柱 (200mm×4.0mm×5μm)	地表水、沉积物、生物体	[31]
8	Levels and distribution of hexabromocyclododecane and its lower brominated derivative in Japanese riverine environment	非对映异构体: ZORBAX Eclipse XDB-C ₁₈ 柱 (150mm×2.1mm×3.5μm) 对映异构体: Chiral Nucleodex β-PM 柱 (200mm×4.0mm×5μm)	地表水	[32]
9	九龙江河口表层水体中溶解态多环芳烃及六溴环十二烷的分布特征及来源解析	BDS HYPERSIL C ₁₈ 柱 (100mm×2.1mm×2.4μm)	地表水	[33]
10	Solid-phase extraction of seventeen alternative flame retardants in water as determined by ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry	Waters ACQUITY UPLC BEH C ₁₈ (1.7 μ m, 2.1 × 100 mm) 柱	地表水、地下水、饮用水、自来水和瓶装水	[34]
11	液质联用法测定水中六溴环十二烷和四溴双酚 A	BEH C ₁₈ 柱 (50mm×2.1mm×1.7μm)	超纯水	[35]
12	广东省农耕土壤中四溴双酚 A 与六溴环十二烷的含量调查及其蓄积水平估算	Shim-pack XR-ODS II- C ₁₈ 柱	土壤	[38]
13	高效液相色谱-串联质谱法测定水中的六溴环十二烷和四溴双酚 A	RRHD Eclipse Plus C ₁₈ 柱 (100mm×2.1mm×1.8μm)	地表水、地下水、生活污水、工业废水、海水	[39]
14	2010-2018 年北京市人体中六溴环十二烷的残留特征与风险评估	Poroshell 120 EC-C ₁₈ 柱 (100mm×3mm×2.7μm)	生物体	[40]
15	高效液相色谱-串联质谱法测定双壳类动物中溴代阻燃剂	Hypersil Gold C ₁₈ 柱 (100mm×2.1mm×5μm)	生物体	[41]
16	硅胶固相萃取净化/高效液相色谱-串联质谱法测定海洋生物体中六溴环十二烷	ACQUITY UPLC BEH C ₁₈ 柱 (100mm×2.1mm×5μm)	生物体	[42]
17	Determination of Hexabromocyclododecane Diastereoisomers and Tetrabromobisphenol A in Water and Sediment by liquid Chromatography/Mass Spectrometry	Develosil C30-UG-5 柱 (150mm×2.0mm)	垃圾渗滤液	[43]

为了考察不同规格的C₁₈色谱柱对六溴环十二烷的分离效果,编制组开展了2

种现阶段各实验室常用的不同规格C₁₈色谱柱（表16）实验对比工作。选择进样浓度20 μg/L，结果显示，两款色谱柱对各目标化合物分离效果、峰形及响应强度均较好（图4），均可作为六溴环十二烷检测分离柱。考虑到使用内径为4.6 mm的色谱柱时，可能影响ESI源离子化效率，综合考虑，编制组最终推荐使用10 cm（柱长）×2.1 mm（内径）×2.7 μm（粒径）的C₁₈色谱柱作为本标准方法的液相色谱柱。其他经验证合格的等效色谱柱也可使用。

表 16 色谱柱比选情况

序号	柱长	内径	粒径	填料
1	10 cm	4.6mm	2.7 μm	十八烷基硅烷键合硅胶填料
2	10 cm	2.1 mm	2.7 μm	十八烷基硅烷键合硅胶填料

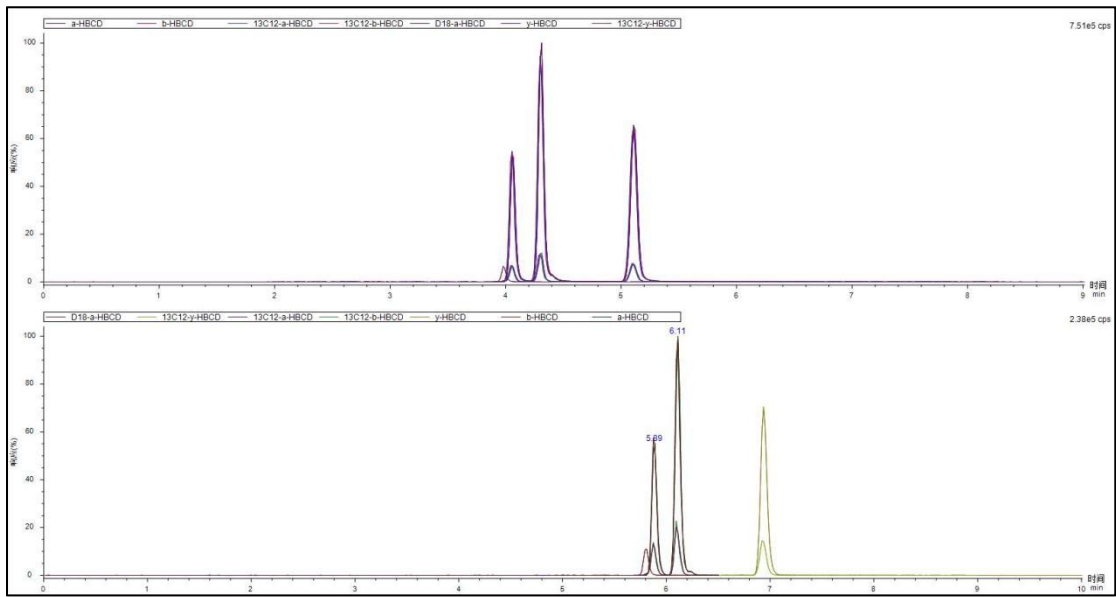


图 4 2 款不同色谱柱下目标化合物、提取内标及进样内标的总离子流色谱图

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

(2) 流动相的优化

在反相色谱分离过程中，基质效应主要产生于分析的前段时间，因此可通过优化流动相组成和调节 pH，以推迟目标化合物出峰时间，降低基质效应。为更好分离 3 种六溴环十二烷异构体，获取满意峰型，确定流动相的组成和梯度洗脱的程序，编制组查阅大量文献资料（详见表 17），发现用于分离六溴环十二烷的有机相主要有甲醇和乙腈。使用甲醇时，3 种六溴环十二烷异构体分离效果更

好，故确定有机相为甲醇。研究表明在流动相中加入适当有机酸或缓冲盐可增强目标化合物的离子化效率，增强分析方法灵敏度，所以编制组又比较了 2mM 乙酸铵水溶液/甲醇和水/甲醇 2 种流动相体系对 3 种六溴环十二烷异构体的分离效果。结果如图 5 所示，选用 2mM 乙酸铵水溶液/甲醇作为流动相时，峰型较甲醇更好，信号强度最强。因此，本标准选择 2mM 乙酸铵水溶液/甲醇作为流动相。

表 17 文献中流动相组分和梯度洗脱程序情况

序号	文献名称	流动相组分	梯度洗脱	参考文献
1	高效液相色谱-串联质谱法分析水体中六溴环十二烷异构体	甲醇 (A)；0.2%氨水 (B)	0min A:B=40:60； 1min A:B=40:60 6min A:B =95:5； 13min A:B =95:5 18min A:B=40:60； 22min A:B=40:60 流速 0.2mL/min	[17]
2	黄海北部近岸多环境介质中六溴环十二烷的分布特征及生物富集	甲醇 (A) 甲醇-乙腈 (1:9) (B) 10mmol·L ⁻¹ 乙酸铵水溶液 (C)	0min A:B:C=20:50:30； 0.5min A:B:C=20:50:30 7.5min A:B:C=5:90:5； 20.5min A:B:C=5:90:5 23.5min A:B:C=20:50:30； 23.5min A:B:C=20:50:30 流速 0.4mL/min	[18]
3	海水中六溴环十二烷的测定 高效液相色谱-串联质谱法 (HY/T 261-2018)	纯水 (A)； 甲醇-乙腈 (B)	0min A:B =8:2； 1min A:B=25:75 8min A:B=15:85； 10min A:B=8:2 流速 0.3mL/min	[28]
4	Current-Use Brominated Flame Retardants in Water, Sediments, and Fish from English Lakes	乙腈水溶液 (1:1) (A) 甲醇 (B)	0min A:B =50:50； 10min A:B=0:100 14min A:B=0:100； 17min A:B=50:50 20min A:B=50:50； 流速 0.2mL/min	[29]
5	九龙江河口表层水体中溶解态多环芳烃及六溴环十二烷的分布特征及来源解析	甲醇 (A)；0.2%氨水 (B)	0min A:B=40:60； 1min A:B=40:60 6min A:B =95:5； 13min A:B =95:5 18min A:B=40:60； 22min A:B=40:60 流速 0.2mL/min	[33]
6	液质联用法测定水中六溴环十二烷和四溴双酚 A	水 (A)； 甲醇 (B)	0min A:B=30:70； 1min A:B=30:70 5min A:B =10:90； 5.5min A:B=30:70 流速 0.5mL/min	[35]
7	2010-2018 年北京市人体中六溴环十二烷的残留特征与风险评估	甲醇 (A)； 超纯水 (B)	0min A:B=60:40； 11min A:B=92:8 14min A:B =100:0； 16min A:B =60:40 20min A:B=60:40； 流速 0.5mL/min	[40]
8	硅胶固相萃取净化/高效液相色谱-串联质谱法测定海洋生物体中六溴环十二烷	水 (A)； 乙腈-甲醇 (6:4) (B)	0min A:B=80:20； 1min A:B=25:75 8min A:B=15:85； 8.1min A:B=80:20 10min A:B=80:20； 流速 0.3mL/min	[42]

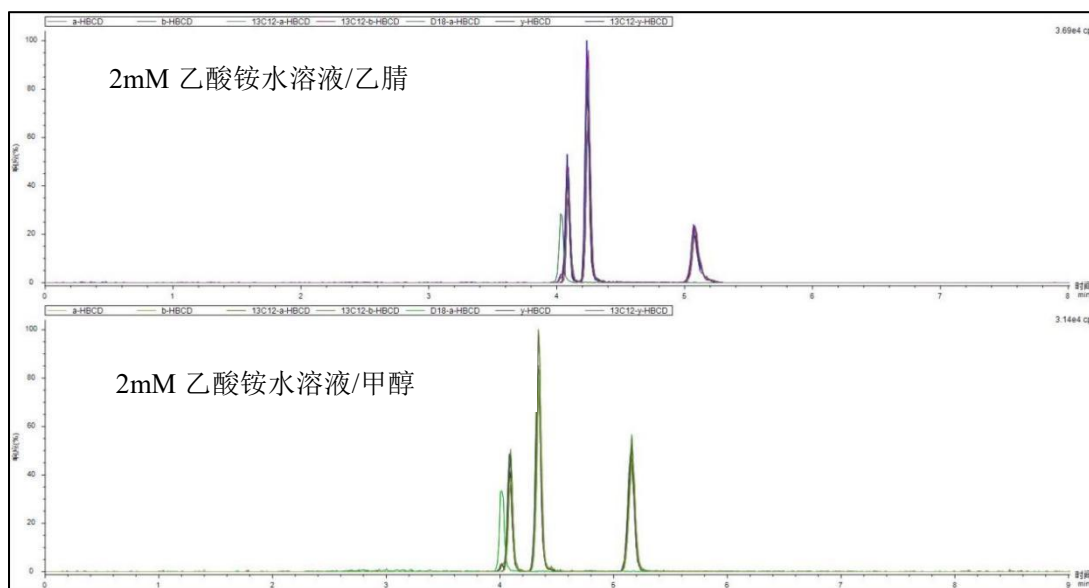


图 5 不同流动相下六溴环十二烷色谱图 (20.0 $\mu\text{g/L}$)

(3) 梯度洗脱程序选择

在确定色谱柱、流动相后，对流动相梯度洗脱程序进行了优化，结果如图 6 所示，最终选择洗脱梯度程序 2，详见表 18。在选定的梯度洗脱程序下，所有组分均在 9 min 时间内出峰，且分离效果最佳。

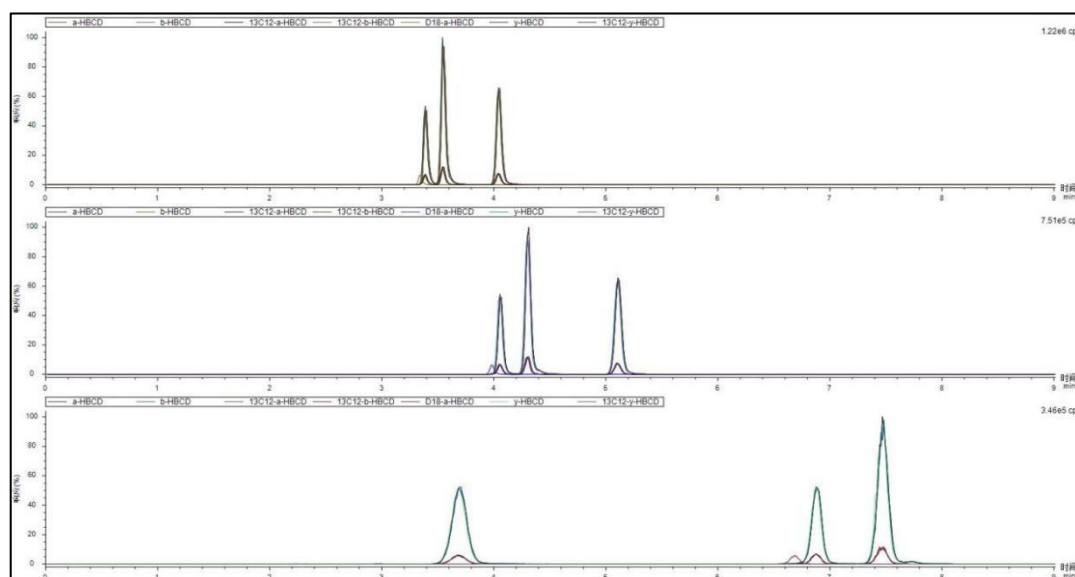


图 6 不同梯度洗脱下六溴环十二烷色谱图 (20.0 $\mu\text{g/L}$)

表 18 梯度洗脱程序

时间 (min)	流速 (ml/min)	流动相 A (%)	流动相 A (%)
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

由于不同型号的液相色谱-质谱联用仪、色谱柱等均存在一定的差异，会导致在同一流动相和洗脱程序条件下，目标物的分离效果和出峰时间与本标准方法结果存在一定差异。因此，在实际对六溴环十二烷开展分离检测时，可根据实际情况对流动相组分和梯度洗脱程序进行优化，选择对目标物分离效果最好，出峰时间较快的流动相组分和梯度洗脱程序。

5.6.2 质谱参考条件

编制组查阅大量文献资料（具体详见表 19），发现国内外文献研究中对六溴环十二烷的测定均选用电喷雾离子源（ESI），负离子模式。编制组对比正离子和负离子扫描模式下六溴环十二烷的响应灵敏度，结果显示各组分在负离子扫描模式下有更好的响应。选定[M-H]⁻为母离子，进行二级质谱扫描，寻找子离子碎片，然后选择响应较高的 2 个子离子分别作为定性离子和定量离子，并优化其相应的碰撞能量，以多反应监测（MRM）模式分析，建立本实验室内最优的质谱方法。

表 19 文献中六溴环十二烷质谱条件选择

序号	文献名称	离子源	检测模式	离子碎片		碰撞电压/eV	参考文献
1	高效液相色谱-串联质谱法分析水体中六溴环十二烷异构体	电喷雾离子源（ESI）， 负离子模式	选择反应监测模式 （SRM）	640.6	78.9	40	[17]
					80.8	17	
					238.7	15	
2	黄海北部近岸多环境介质中六溴环十二烷的分布特征及生物富集	电喷雾离子源（ESI）， 负离子模式	选择反应监测模式 （SRM）	640.4	78.9	21	[18]
					80.9	44	
3	广东省农耕土壤中四溴双酚 A 与六溴环十二烷的含量调查及其蓄积水平估算	电喷雾离子源（ESI）， 负离子模式	多反应监测模式 （MRM）	640.6	78.9	/	[38]
					80.9	/	
4	海水中六溴环十二烷的测定 高效液相色谱-串联质谱法(HY/T 261-2018)	电喷雾离子源（ESI）， 负离子模式	选择反应监测模式 （SRM）	640.4	78.9	15	[28]
					80.9	15	
5	高效液相色谱-串联质谱法测定水中的六溴环十二烷和四溴双酚 A	电喷雾离子源（ESI）， 负离子模式	多反应监测模式 （MRM）	640.6	79.0	80	[39]
					81.0		
6	白洋淀地区六溴环十二烷的环境行为研究	电喷雾离子源（ESI）， 负离子模式	多反应监测模式 （MRM）	640.7	79.0	20	[19]
7	Distribution and Fate of HBCDs and TBBPA Brominated Flame Retardants in North Sea Estuaries and Aquatic Food Webs	电喷雾离子源（ESI）， 负离子模式	/	640.7	/	25	[30]

序号	文献名称	离子源	检测模式	离子碎片		碰撞电压/eV	参考文献
8	Diastereoisomer and enantiomer-specific profiles of hexabromocyclododecane and tetrabromobisphenol A in an aquatic environment in highly industrialized area, South China: Vertical profile, phase partition, and bioaccumulation	电喷雾离子源 (ESI), 负离子模式	多反应监测模式 (MRM)	640.7	79.0	/	[31]
9	Levels and distribution of hexabromocyclododecane and its lower brominated derivative in Japanese riverine environment	电喷雾离子源 (ESI), 负离子模式	多反应监测模式 (MRM)	640.7	79.0	/	[32]
10	2010—2018 年北京市人体中六溴环十二烷的残留特征与风险评估	电喷雾离子源 (ESI), 负离子模式	多反应监测模式 (MRM)	640.7	78.9 80.9	40	[40]
11	高效液相色谱-串联质谱法测定双壳类动物中溴代阻燃剂	电喷雾离子源 (ESI), 负离子模式	多反应监测模式 (MRM)	640.9	79.2 81.2	20 44	[41]

目前高效液相色谱-三重四极杆质谱主要由 AB SCIEX、Waters、Agilent、Thermo Fisher、Shimadzu 等公司生产，不同厂家仪器参数存在差异，测定前应在确定的色谱条件下将质谱参数优化到最佳，使用最佳的质谱条件进行目标物测量。

根据文献调研和实验室条件优化，最终选择的质谱参考条件如下：

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）；去溶剂气温度：500℃；去溶剂气流速：1000 L/Hr；其余条件参见表 20。

表 20 质谱条件参数

化合物名称	母离子 (<i>m/z</i>)	子离子 (<i>m/z</i>)	锥孔电压 (V)	碰撞能量 (V)	定量内标
α -六溴环十二烷	640.6	79*	50	50	¹³ C ₁₂ - α -六溴环十二烷
		81			
β -六溴环十二烷	640.6	79*	50	50	¹³ C ₁₂ - β -六溴环十二烷
		81			
γ -六溴环十二烷	640.6	79*	50	50	¹³ C ₁₂ - γ -六溴环十二烷
		81			
¹³ C ₁₂ - α -六溴环十二烷	652.6	79*	50	50	α -六溴环十二烷- <i>d</i> ₁₈
		81			
¹³ C ₁₂ - β -六溴环十二烷	652.6	79*	50	50	α -六溴环十二烷- <i>d</i> ₁₈
		81			
¹³ C ₁₂ - γ -六溴环十二烷	652.6	79*	50	50	α -六溴环十二烷- <i>d</i> ₁₈
		81			
α -六溴环十二烷- <i>d</i> ₁₈	657.7	79*	50	50	—
		81			
注：*为定量离子。					

注：不同厂家的仪器调谐参数存在一定差异，应按照仪器使用说明书在规定时间和频次内校正液相色谱-三重四极杆质谱仪的质量数和分辨率，以确保仪器处于最佳测试状态。

5.6.3 校准

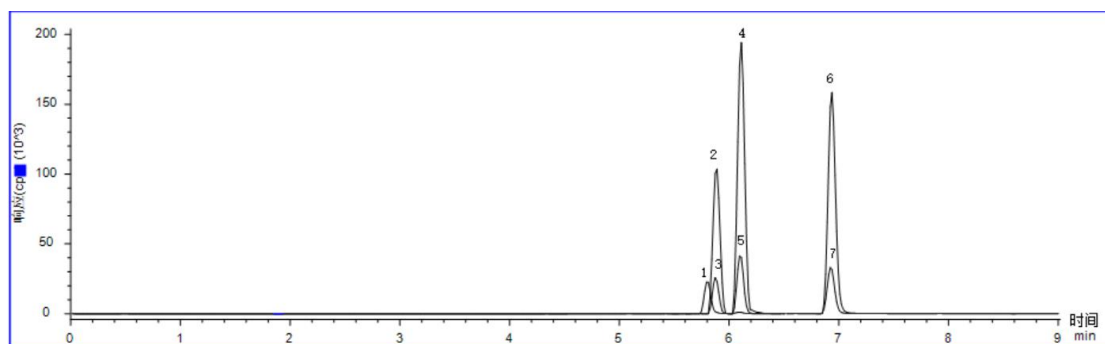
(1) 标准曲线的配制

分别移取适量六溴环十二烷标准使用液（5.3.12），逐级稀释，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2.00 µg/L、5.00 µg/L、20.0

μg/L、50.0 μg/L和100 μg/L（此为参考浓度）。分别取1.0 ml制备好的标准系列，依次加入20 μl ¹³C₁₂-六溴环十二烷标准使用液（提取内标）（5.3.13）和20 μl α-六溴环十二烷-*d*₁₈标准使用液（进样内标）（5.3.14），提取内标和进样内标的浓度均为20.0 μg/L，混匀，待测。

（2）标准系列的测定

按照仪器参考条件（5.6.1）和（5.6.2），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 4。



1——α-六溴环十二烷；2——β-六溴环十二烷；3——γ-六溴环十二烷；4——¹³C₁₂-α-六溴环十二烷（提取内标）；5——¹³C₁₂-β-六溴环十二烷（提取内标）；6——¹³C₁₂-γ-六溴环十二烷（提取内标）；7——α-六溴环十二烷-*d*₁₈（进样内标）。

图 7 目标化合物、提取内标及进样内标物的总离子流色谱图

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

（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：

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

式中：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*_{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；

$\rho_{es,ij}$ ——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： $\overline{\text{RRF}}_{s,i}$ ——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：

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

式中： $\text{RRF}_{\text{es},ij}$ ——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；

$A_{\text{es},ij}$ ——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；

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

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

$\rho_{\text{es},ij}$ ——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。

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：

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

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

$\text{RRF}_{\text{es},ij}$ ——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。

（4）标准曲线特性指标验证

按照仪器参考条件进行测试，测试结果如表21所示。结果表明，六溴环十二烷标准曲线的相对响应因子相对标准偏差为0.92%~7.66%，符合实验方法要求。

表 21 标准曲线浓度信息与绘制结果（浓度单位：μg/L）

序号	化合物名称	CS1	CS2	CS3	CS4	CS5	相对标准偏差（%）
1	α -HBCD	2.0	5.0	20.0	50.0	100	7.44
2	β -HBCD	2.0	5.0	20.0	50.0	100	7.66
3	γ -HBCD	2.0	5.0	20.0	50.0	100	4.71

序号	化合物名称	CS1	CS2	CS3	CS4	CS5	相对标准偏差 (%)
4	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\alpha\text{-HBCD}$	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	6.74
5	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\beta\text{-HBCD}$	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	6.62
6	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\gamma\text{-HBCD}$	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	0.92
8	$\alpha\text{-HBCD-}d_{18}$	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	6.33

5.7 实验室内检出限

按照实验流程,平行检测3个实验室空白,均未检测出目标化合物。按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)的相关规定,平行测定7个浓度值为估计方法检出限值3~5倍的实验室空白加标样品,计算其标准偏差S。

编制组根据仪器灵敏度情况,按照样品分析步骤,对7份浓度为3.0 ng/L的空白加标样品进行平行测定7次,方法检出限(MDL)按照公式(5)计算,定量下限为方法检出限的4倍。

$$MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times S \quad (5)$$

式中: n ——样品的平行测定次数,本次实验次数为7次;

t ——自由度为 $n-1$,置信度 99%时的 t 分布(单侧), $n-1=6$ 时,取 3.143;

S —— n 次平行测定的标准偏差。

结果如表22所示。结果表明,当采用固相萃取法,取样量为1000 ml,定容体积为1.0 ml,进样量为5 μl 时,六溴环十二烷的方法检出限为0.6 ng/L~0.7 ng/L,测定下限为2.4 ng/L~2.8 ng/L。

表 22 实验室内 3.0 ng/L 空白加标试验测试结果表(取样体积 1000 ml, $n=7$)

序号	化合物	加标-1	加标-2	加标-3	加标-4	加标-5	加标-6	加标-7	标准偏差	方法检出限	测定下限
1	$\alpha\text{-HBCD}$	3.0	2.8	2.6	2.9	3.1	2.8	2.8	0.15	0.6	2.0
2	$\beta\text{-HBCD}$	3.2	3.1	3.3	3.1	2.8	2.7	3.0	0.19	0.7	2.8
3	$\gamma\text{-HBCD}$	3.2	2.8	2.8	2.7	2.6	2.7	2.5	0.22	0.7	2.8

5.8 方法精密度和正确度验证

编制组取1000 ml空白样品,添加适量六溴环十二烷标准使用液(5.3.12),进行固相萃取法精密度和正确度验证实验,加标浓度分为低、中、高三个浓度水平,目标物添加的浓度水平分别为5.0 ng/L、20.0 ng/L、100 ng/L。每个添加浓度按照实验流程平行测定6次,计算其平均值、标准偏差、相对标准偏差和回收率,

具体结果见表23～表25。结果显示，三个浓度水平样品加标测定结果的相对标准偏差分别为2.84%～3.89%、6.70%～7.69%和3.67%～7.83%；加标回收率分别为102%～104%、85%～95%和95%～110%。

表 23 空白低浓度加标测试数据表

序号	化合物名称	添加值 (ng)	平行样测定值 (ng/L)						平均值 (ng/L)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)	相对偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6				
1	α -HBCD	5.0	4.9	5.4	5.0	5.0	5.3	5.0	5.1	3.89	102	0.03~4.97
2	β -HBCD	5.0	5.4	5.3	5.2	5.1	5.0	5.2	5.2	2.84	104	0.43~4.20
3	γ -HBCD	5.0	5.4	5.1	5.4	5.0	5.2	4.9	5.2	3.64	103	0.20~4.61

表 24 空白中浓度加标测试数据表

序号	化合物名称	添加值 (ng)	平行样测定值 (ng/L)						平均值 (ng/L)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)	相对偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6				
1	α -HBCD	20.0	17.0	20.2	19.0	18.6	18.2	20.3	18.9	6.70	95	0.20~8.86
2	β -HBCD	20.0	18.3	19.7	17.5	18.1	17.7	20.7	18.6	6.83	93	0.56~8.49
3	γ -HBCD	20.0	17.2	18.8	16.5	15.7	15.4	18.0	16.9	7.69	85	1.07~9.87

表 25 空白高浓度加标测试数据表

序号	化合物名称	添加值 (ng)	平行样测定值 (ng/L)						平均值 (ng/L)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)	相对偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6				
1	α -HBCD	100	110.3	100.7	109.7	119.3	109.2	108.2	109.6	5.40	110	0.24~8.43
2	β -HBCD	100	109.5	101.1	101.0	102.6	101.9	98.4	102.4	3.67	102	0.04~5.34
3	γ -HBCD	100	104.8	99.6	99.5	94.3	86.8	86.4	95.2	7.83	95	0.05~9.61

5.9 结果计算与表示

5.9.1 定性分析

按照质谱参考条件中确定的母离子与子离子进行监测，试样中目标物保留时间和标准溶液中目标物保留时间比较，相差 ± 0.2 min；且对待测样品中各目标化合物定性离子相对丰度（ K_{sam} ）与浓度接近的标准溶液中对应的定性离子相对丰度（ K_{std} ）进行比较，所得偏差不超过表26规定的最大允许偏差范围，则可判定样品中存在对应的目标化合物。

定性离子相对离子丰度分别按照公式（6）和公式（7）计算。

$$K_{\text{sam}} = \frac{A_2}{A_1} \times 100\% \quad (6)$$

式中： K_{sam} ——样品中某目标化合物定性离子的相对离子丰度，%；

A_2 ——样品中某目标化合物定性离子对的峰面积；

A_1 ——样品中某目标化合物定量离子对的响应值（峰面积或峰高）。

$$K_{\text{std}} = \frac{A_{\text{std}2}}{A_{\text{std}1}} \times 100\% \quad (7)$$

式中： K_{std} ——标准样品中某目标化合物定性离子的相对丰度，%；

$A_{\text{std}2}$ ——标准样品中某目标化合物定性离子对的峰面积；

$A_{\text{std}1}$ ——标准样品中某目标化合物定量离子对的峰面积。

表 26 相对离子丰度的最大允许偏差

$K_{\text{std},i}$	$K_{\text{sam},i}$ 相对于 $K_{\text{std},i}$ 的最大允许偏差
$K_{\text{std},i} > 50\%$	$\pm 20\%$
$20\% < K_{\text{std},i} \leq 50\%$	$\pm 25\%$
$10\% < K_{\text{std},i} \leq 20\%$	$\pm 30\%$
$K_{\text{std},i} \leq 10\%$	$\pm 50\%$

5.9.2 定量分析

（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（8）计算。

$$\rho_{\text{es},i} = \frac{A_{\text{es},i}}{A_{\text{is}}} \times \frac{\rho_{\text{is}}}{\text{RRF}_{\text{es},i}} \quad (8)$$

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；

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

A_{is} ——试样中进样内标定量离子的峰面积;

$\rho_{is,i}$ ——试样中进样内标的质量浓度, ng/ml;

$\overline{RRF}_{es,i}$ ——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 (9) 计算。

$$m_{es,i} = \rho_{es,i} \times V_c \quad (9)$$

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

$\rho_{es,i}$ ——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。

(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 (10) 计算。

$$\rho_{c,i} = \frac{A_{c,i}}{A_{es,i}} \times \frac{\rho_{es,i}}{\overline{RRF}_{s,i}} \quad (10)$$

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。

(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 (11) 计算。

$$\rho_i = \frac{\rho_{c,i} \times V_c}{V} \quad (11)$$

式中: ρ_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。

5. 10 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。

5.1.1 质量保证和质量控制

5.11.1 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。

5.11.2 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。

5.11.3 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。

5.11.4 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。

5.11.5 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。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020），制定了《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》方法验证方案，并于2024年6月下旬组织6家有资质的实验室按照样品分析的全部步骤进行分析和方法验证，测试样品类型包含地下水、地表水和废水，以验证本标准方法的适用性和可行性。编制组根据影响方法的精密度和正确度的主要因素和数理统计学要求，编制方法验证报告，验证数据主要包括检出限、测定下限、精密度、正确度

及实际样品加标回收率等。

6.1.1 标准曲线配制

分别移取适量六溴环十二烷标准使用液（5.3.12），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 µg/L、5.0 µg/L、20.0 µg/L、50.0 µg/L和100 µg/L（此为参考浓度），分别取1.0 ml制备好的标准系列，依次加入20 µl ¹³C₁₂-六溴环十二烷标准使用液（提取内标）（5.3.13）和20 µl α-六溴环十二烷-*d*₁₈标准使用液（进样内标）（5.3.14），¹³C₁₂-六溴环十二烷标准使用液（提取内标）和α-六溴环十二烷-*d*₁₈标准使用液（进样内标）的浓度均为20.0 µg/L，混匀后贮存在棕色样品瓶中。

6.1.2 方法检出限和测定下限

配制7份浓度为4.0 µg/L的空白加标样，进行全过程分析测定，根据7次测定的结果计算标准偏差，按HJ 168-2020计算方法检出限，并以方法检出限4倍值作为测定下限。

6.1.3 精密度和正确度

（1）精密度

空白加标样品的测定：配制浓度为4.0 ng/L、20.0 ng/L和90 ng/L的统一空白加标样品，每个浓度水平平行测定6次，根据各浓度水平的测定结果计算平均值、标准偏差和相对标准偏差。

实际样品的测定：各验证实验室采用编制单位采集的统一实际样品进行测定，样品类型包括地下水、地表水和废水。对于地下水，采取实际样品基体加标（4.0 ng/L）进行验证；对于地表水，采取实际样品基体加标（20.0 ng/L）进行验证；对于废水，采取实际样品基体加标（90 ng/L）进行验证；每类水体加标样品平行测定6次，分别计算其平均值、标准偏差和相对标准偏差。

（2）正确度

空白加标样品的测定：同精密度验证中的空白加标样品的测定，分别计算各浓度水平样品的加标回收率。

实际样品的测定：同精密度验证中的实际样品测定，分别计算各类型样品的加标回收率。

6.2 方法验证过程

6.2.1 验证过程

(1) 方法验证工作的主要过程

确定 6 家有资质的方法验证单位，于 2024 年 6 月组织各验证单位按照方法验证方案进行方法验证准备，明确方法验证要求，确定方法验证完成时限。开展方法验证前，参与验证的操作人员均熟悉和掌握了方法原理、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、分析步骤均符合本方法相关要求。验证单位与人员见附件二表 1.1-1。

(2) 方法验证数据统计

编制组在进行方法验证报告数据统计时，异常值的检验和处理按照 GB/T 6379.6-2009 标准执行。在统计分析时未发现异常值；方法精密度和正确度统计结果能满足方法特性指标要求。详细结果见附件一《方法验证报告》。

6.2.2 方法验证结论

(1) 验证过程中异常值的解释、更正或剔除的情况及理由

异常值的检验和处理按照 GB/T 6379.6-2009 标准执行。在统计分析时未发现异常值。

(2) 各测试水平的方法特性指标的最终结果

①**检出限**：选择验证数据和编制组数据中最大值作为本方法检出限。将检出限和测定下限按照结果表示进行修约后，3 种 HBCDs 的方法检出限均为 1.6 ng/L~1.7 ng/L，测定下限为 6.4 ng/L~6.8 ng/L。

②**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。

③**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 $87.5\% \pm 24.2\% \sim 94.4\% \pm 34.7\%$ 、 $79.5\% \pm 18.6\% \sim 85.5\% \pm 9.0\%$ 、 $78.7\% \pm 30.9\% \sim 80.8\% \pm 25.3\%$ 、 $82.7\% \pm 25.7\% \sim 86.9\% \pm 31.5\%$ 、 $80.0\% \pm 12.4\% \sim 84.2\% \pm 14.1\%$ 、 $90.2\% \pm 37.0\% \sim 90.7\% \pm 38.7\%$ 。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 $88.5\% \pm 13.3\% \sim 96.9\% \pm 33.3\%$ 、 $95.3\% \pm 27.3\% \sim 99.3\% \pm 23.9\%$ 、 $96.7\% \pm 53.2\% \sim 110\% \pm 51.7\%$ 、 $92.3\% \pm 52.1\% \sim 103\% \pm 51.7\%$ 、 $99.2\% \pm 52.8\% \sim 106\% \pm 60.7\%$ 、 $88.3\% \pm 24.6\% \sim 92.4\% \pm 41.3\%$ 。

精密度和正确度数据结果详见附件一《方法验证报告》。

(3) 方法各项特性指标是否达到预期要求

方法各项特性指标均达到预期要求。

(4) 各验证实验室达到的方法质控指标范围

①**空白试验**：根据方法验证报告，6家实验室的实验室空白测定结果均低于本标准确定的方法检出限，因此，本标准规定实验室空白试样测定结果应低于方法检出限，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。

②**校准**：根据方法验证报告，6家实验室建立的标准曲线目标化合物响应因子的相对标准偏差范围为1.5%~15.6%，因此，本标准规定目标化合物和替代物相对响应因子（RRF）的相对标准偏差（RSD）应 $\leq 20\%$ 。

③**平行样**：根据方法验证报告，6家实验室内和实验室间平行样测定的相对偏差范围为3.8%~20%，因此，本标准规定每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。

④**基体加标**：根据方法验证报告，6家实验室测定的实际样品目标化合物平均加标回收率范围为64.3%~142%，因此，本标准规定每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，基体加标回收率应在 50%~150%之间。

⑤提取内标回收率：根据方法验证报告，6 家实验室测定的实际样品提取内标平均加标回收率范围为 48.3%~142%，因此，本标准规定提取内标加标回收率应在 30%~150%之间。

（5）根据各验证实验室提出的对方法的各种意见，考虑是否对方法进行改进及理由

暂无。

7 与开题报告差异说明

无。

8 参考文献

- [1] Miller, I., et al., Dataset of liver proteins changed in eu- and hypothyroid female rats upon in vivo exposure to hexabromocyclododecane (HBCD). *Data in brief*, 2016. 7: p. 386-92.
- [2] Wang, X.L., et al., Determination of hexabromocyclododecane in soil by supercritical fluid extraction and gas chromatography mass spectrometry. *Analytical Methods*, 2018. 10 (10) : p. 1181-1189.
- [3] Wang, Q. and X. Hou, Determination of Hexabromocyclododecanes in Expanded Poly styrene Materials by HPLC Coupled with Triple Quadrupole Mass Spectrometry. *China Plastics Industry*, 2017. 45 (1) : p. 105-107.
- [4] Hiebl, J. and W. Vetter, Detection of Hexabromocyclododecane and Its Metabolite Pentabromocyclododecene in Chicken Egg and Fish from the Official Food Control. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2007. 55 (9) : p. 3319-3324.
- [5] Yan, X., et al., Disposal of hexabromocyclododecane (HBCD) by grinding assisted with sodium persulfate. *Rsc Advances*, 2017. 7 (38) : p. 23313-23318.
- [6] Yuan, J.P., et al., Determination of hexabromocyclododecane enantiomers in chicken whole blood by a modified quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe method with liquid chromatography and tandem mass spectrometry. *Journal of Separation Science*, 2016. 39 (14) : p. 2846-2852.
- [7] Aronson, D., et al., Estimating biodegradation half-lives for use in chemical screening. *Chemosphere*, 2006. 63 (11) : p. 1953-1960.
- [8] Acharya, K., et al., A quantitative structure-biodegradation relationship (QSBR) approach to predict biodegradation rates of aromatic chemicals. *Water Research*, 2019. 157: p. 181-190.
- [9] Rasalanavho, M., R. Moodley, and S.B. Jonnalagadda, Elemental bioaccumulation and nutritional value of five species of wild growing mushrooms from South Africa. *Food chemistry*, 2020. 319: p. 126596.
- [10] Lee, J.G., et al., Development of an analytical method for simultaneously determining TBBPA and HBCDs in various foods. *Food Chemistry*, 2020. 313.
- [11] Yang, K.L., et al., Molecular response mechanism in *Escherichia coli* under hexabromocyclododecane stress. *Science of the Total Environment*, 2020. 708.
- [12] Goss, K.U., et al., Partition behavior of hexachlorocyclohexane isomers. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2008. 53 (3) : p. 750-754.
- [13] Zhen, G., et al., The enrichment and purification of hexabromocyclododecanes and its effects on thyroid in zebrafish. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019. 185.
- [14] Garcia-Alcega, S., et al., Does the source migration pathway of HBCDs to household dust influence their bio-accessibility? *Science of the Total Environment*, 2016. 569: p. 24

4-251.

- [15] Marvin, C.H., et al., Distribution of hexabromocyclododecane in Detroit River suspended sediments. *Chemosphere*, 2006. 64 (2) : p. 268-275.
- [16] Janak, K., et al., Hexabromocyclododecane in marine species from the Western Scheldt Estuary: Diastereoisomer- and enantiomer-specific accumulation. *Environmental Science & Technology*, 2005. 39 (7) : p. 1987-1994.
- [17] 李永东, 云霞, 那广水等. 高效液相色谱-串联质谱法分析水体中六溴环十二烷异构体[J]. *中国环境监测*, 2013, 29 (01) : 93-97.
- [18] 吴限, 祖国仁, 高会等. 黄海北部近岸多环境介质中六溴环十二烷的分布特征及生物富集[J]. *环境化学*, 2014, 33 (01) : 142-147.
- [19] 尹姗姗. 白洋淀地区六溴环十二烷的环境行为研究[D]. 河北科技大学, 2019.
- [20] 张佳骥. 深圳市龙岗区水环境中新型溴代阻燃剂污染特征及生态风险评价研究[D]. 长安大学[2024-10-28].
- [21] Zhang Y, Lu Y, Wang P, *et al.* Transport of Hexabromocyclododecane (HBCD) into the soil, water and sediment from a large producer in China. *Sci Total Environ*[J]. 2018. 610-611: p. 94-100.
- [22] Oh JK, Kotani K, Managaki S, *et al.* Levels and distribution of hexabromocyclododecane and its lower brominated derivative in Japanese riverine environment. *Chemosphere*[J]. 2014. 109: p. 157-163.
- [23] Covaci A, Gerecke AC, Law RJ, *et al.* Hexabromocyclododecanes (HBCDs) in the environment and humans: a review. *Environ Sci Technol*[J]. 2006. 40(12): p. 3679-88.
- [24] Jeon JW, Kim CS, Kim L, *et al.* Distribution and diastereoisomeric profiles of hexabromocyclododecanes in air, water, soil, and sediment samples in South Korea: Application of an optimized analytical method. *Ecotoxicology and Environmental Safety*[J]. 2019. 181: p. 321-329.
- [25] HJ T91.2-2022 地表水环境监测技术规范[S].
- [26] HJ 164-2020 地下水环境监测技术规范[S].
- [27] HJ 91.1-2019 污水监测技术规范[S].
- [28] HY/T 261-2018 海水中六溴环十二烷的测定 高效液相色谱-串联质谱法[S].
- [29] Stuart Abdallah M. A. HARRAD. Current-Use Brominated Flame Retardants in Water, Sediment, and Fish from English Lakes. *Environ.sci.technol*[J]. 2009. 43 (24) : 9077-83.
- [30] Allchin C. R. Zegers Morris S. Distribution and fate of HBCD and TBBPA brominated flame retardants in North Sea estuaries and aquatic food webs. *Environmental Science & Technology*[J]. 2004. 21-38.
- [31] Luo X. Yu L. He M. Diastereoisomer and enantiomer-specific profiles of hexabromocyclododecane and tetrabromobisphenol A in an aquatic environment in a highly industrialized area, South China: Vertical profile, phase partition, and bioaccumulation. *Environmental Pollution*[J]. 2013.

- [32] Kotani K. Managaki S. Oh J K. Levels and distribution of hexabromocyclododecane and its lower brominated derivative in Japanese riverine environment. Chemosphere[J]. 2014. 109-157.
- [33] 卜德志, 劳齐斌, 矫立萍. 九龙江河口表层水体中溶解态多环芳烃及六溴环十二烷的分布特征及来源解析[J]. 应用海洋学学报, 2022, 41 (04) : 671-682.
- [34] Fengchan H, Yudong G, Fen H, Solid-phase extraction of seventeen alternative flame retardants in water as determined by ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, Journal of Chromatography A[J]. 2019. 05-27.
- [35] 章勇, 张蓓蓓, 穆肃等. 液质联用法测定水中六溴环十二烷和四溴双酚A[J]. 环境科学与技术, 2014, 37 (04) : 107-112.
- [36] 张文锦, 后小龙, 韩子超. 气相色谱-质谱法测定水体中的六溴环十二烷[J]. 理化检验(化学分册), 2017, 53 (09) : 1068-1070.
- [37] 于紫玲, 左优, 马瑞雪, 等. QuEChERS/超高效液相色谱-串联质谱法同时测定水产品中四溴双酚A与六溴环十二烷[J]. 分析测试学报, 2019, 38(3): 2019-03-007.
- [38] 朱超飞, 郭靖, 杨文龙等. 高效液相色谱-串联质谱法测定水中的六溴环十二烷和四溴双酚A[J]. 环境化学, 2022, 41 (09) : 3121-3124.
- [39] 夏炎, 韩伟立, 马安德. 广东省农耕土壤中四溴双酚A与六溴环十二烷的含量调查及其蓄积水平估算[J]. 环境化学, 2017, 36 (06) : 1328-1334.
- [40] 李玉芳 佟玲 徐进力等. 2010—2018年北京市人体中六溴环十二烷的残留特征与风险评估[J]. 岩矿测试, 2023: 42.
- [41] 钱卓真, 王丽娟, 位绍红等. 高效液相色谱-串联质谱法测定双壳类动物中溴代阻燃剂[J]. 渔业研究, 2017, 39 (06) : 476-484.
- [42] 严忠雍, 张小军, 陈雪昌等. 硅胶固相萃取净化/高效液相色谱-串联质谱法测定海洋生物体中六溴环十二烷[J]. 分析测试学报, 2018, 37 (06) : 714-718.
- [43] Hasegawa A. Suzuki S. Determination of Hexabromocyclododecane Diastereoisomers and Tetrabromobisphenol A in Water and Sediment by Liquid Chromatography/Mass Spectrometry. Analytical Sciences the International Journal of the Japan Society for Analytical Chemistry, 2006.

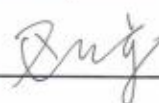
附件一：

《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》立项审查会专家意见

2024年3月6日，广东省环境监测协会在广州组织召开了《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》团体标准项目立项会议。专家组（名单附后）听取了团体标准牵头起草单位生态环境部华南环境科学研究所的工作汇报，审阅了相关材料，经过质询、讨论，形成以下立项审查意见：

- 1、本团体标准立项依据充分，前期工作基础扎实，技术路线总体可行。
- 2、专家一致同意本团体标准立项。

专家签字：

 _____	 _____	 _____
 _____	 _____	

2024年3月6日

附件二：

方法验证报告

方法名称：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

项目承担单位：生态环境部华南环境科学研究所

项目负责人及职称：谢丹平（正高级工程师）

通讯地址：广州市天河区员村西街七号大院 电话：18922186976

报告编写人及职称：丁紫荣（工程师）

报告日期：2024 年 12 月 09 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

本方法的 6 家验证实验室依次为：江苏省环境监测中心、重庆市生态环境监测中心、天津生态环境监测中心、广西壮族自治区生态环境监测中心、生态环境部珠江流域南海海域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心和广东省广州生态环境监测中心站，具体参加验证人员见表 1-1，使用仪器见表 1-2，使用试剂及溶剂见表 1-3。

表 1.1-1 参加验证的人员情况登记表

编号	验证单位	姓名	性别	年龄	职称	所学专业	从事相关分析工作年限
1	江苏省环境监测中心	耿良娟	女	32	工程师	环境工程	9
		李佩文	女	35	工程师	化学	6
		卢羽舒	男	29	工程师	环境工程	8
2	重庆市生态环境监测中心	皮宁宁	女	38	高级工程师	遗传学	14
		邹志芬	女	38	高级工程师	分析化学	13
		谭铃	女	32	工程师	化学工程	7
3	天津生态环境监测中心	刘殿甲	男	37	工程师	有机化学	7
		张静	女	36	高级工程师	环境工程	6
4	湖北省生态环境监测中心	李桦欣	女	37	工程师	分析化学	12
		郭丽	女	44	正高级工程师	环境科学	16
		黄湾	女	30	工程师	环境工程	3
5	广西壮族自治区生态环境监测中心	黄宁	女	44	高级工程师	控制与分析化学	17
		王锦	女	37	高级工程师	分析化学	9
		卢柏灵	男	28	助理工程师	环境科学与工程	2
6	广州市环境监测中心站	贾成俊	男	36	高级工程师	应用化学	10
		徐丽莉	女	46	高级工程师	应用化学	21
		胡文丽	女	27	助理工程师	有机化学	2

表 1.1-2 使用仪器情况登记表

序号	验证单位	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况
1	江苏省环境监测中心	液相色谱-质谱联用仪	API 4000+	BH20271204	良好
2	重庆市生态环境监测中心	液相色谱-质谱联用仪	Triple Quad 6500+/LX-40D X3	DZ245232007/ L22436001572	良好
3	天津生态环境监测中心	液相色谱-质谱联用仪	TSQ Quantis Plus	TSQ-Q-30165	良好
4	湖北省生态环境监测中心	超高效液相色谱-三重 四极杆质谱仪	1290 UPLC-6460 QQQ MSD	DEBAB00911/ SG12447202	良好
5	广西壮族自治区生态环境 监测中心	液相色谱-质谱联用仪	G6495D	SG2409D303	良好
6	广州市环境监测中心站	液相色谱-三重四极杆 质谱仪	SCIEX QTRAP 5500+	2020080	良好

表 1.1-3 使用试剂及溶剂登记表

序号	验证单位	名称	生产厂家、规格	纯度
1	江苏省环境监测中心	甲醇	美国 Fisher, 4 L/瓶	色谱纯
		正己烷	美国 Fisher, 4 L/瓶	色谱纯
		乙酸铵	广州化学试剂厂, 500g,AR	优级纯
2	重庆市生态环境监测中心	甲醇	色谱科	色谱纯
		正己烷	色谱科	色谱纯
		乙酸铵	成都科隆化学用品有限公司	优级纯
3	天津生态环境监测中心	甲醇	安谱、质谱级	色谱纯
		正己烷	安谱、质谱级	色谱纯
		乙酸铵	广州化学试剂厂, 500g,AR	优级纯
4	湖北省生态环境监测中心	甲醇	美国 Fisher, 4 L/瓶	色谱纯
		正己烷	美国 Fisher, 4 L/瓶	色谱纯
		乙酸铵	广州化学试剂厂, 500g,AR	优级纯
5	广西壮族自治区生态环境监测中心	甲醇	美国 Fisher, 4 L/瓶	色谱纯
		正己烷	美国 Fisher, 4 L/瓶	色谱纯
		乙酸铵	ACS, 50g/瓶	优级纯
6	广州市环境监测中心站	甲醇	Fisher chemical, 4L	色谱纯
		正己烷	Fisher chemical, 4L	色谱纯
		乙酸铵	广州化学试剂厂, 500g,AR	优级纯

1.2 校准曲线信息

表 1.2-1 校准曲线信息表

序号	化合物	目标化合物响应因子的 RSD (%)					
		#1	#2	#3	#4	#5	#6
1	α -HBCD	9.0	5.3	13.0	15.2	13.5	10.4
2	β -HBCD	11.5	9.8	6.2	10.9	9.9	8.2
3	γ -HBCD	15.6	1.5	9.3	10.8	9.8	12.7

1.3 方法检出限、测定下限测试数据

表 1.3-1 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：江苏省环境监测中心
验证日期：2024.08.01-11.01

平行样品编号		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	备注
测定结果 (ng/L)	1	2.6	2.5	2.7	
	2	2.7	2.8	2.5	
	3	2.4	3.0	2.5	
	4	2.7	2.8	2.5	
	5	2.8	2.8	2.6	
	6	2.4	2.6	2.7	
	7	2.6	2.9	2.5	
平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)		2.6	2.8	2.6	
标准偏差 S_i (ng/L)		0.15	0.17	0.10	
t 值		3.143	3.143	3.143	
方法检出限 (ng/L)		0.5	0.6	0.3	
测定下限 (ng/L)		2.0	2.4	1.2	

表 1.3-2 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：重庆市生态环境监测中心

验证日期：2024.08.01-11.01

平行样品编号		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	备注
测定结果 (ng/L)	1	4.9	4.8	4.4	
	2	4.4	5.0	4.0	
	3	5.0	4.6	4.1	
	4	3.9	4.1	3.2	
	5	4.9	4.7	3.9	
	6	5.0	4.9	4.3	
	7	5.0	3.8	4.2	
平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)		4.7	4.6	4.0	
标准偏差 S_i (ng/L)		0.42	0.45	0.39	
t 值		3.143	3.143	3.143	
方法检出限 (ng/L)		1.4	1.5	1.3	
测定下限 (ng/L)		5.6	6.0	5.2	

表 1.3-3 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：天津生态环境监测中心

验证日期：2024.08.01-11.01

平行样品编号		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	备注
测定结果 (ng/L)	1	4.2	4.4	4.1	
	2	3.7	3.7	4.0	
	3	4.6	4.3	4.8	
	4	3.9	3.7	3.5	
	5	4.0	3.6	4.0	
	6	4.0	4.0	3.8	
	7	4.2	3.8	4.0	
平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)		4.09	3.90	4.04	
标准偏差 S_i (ng/L)		0.27	0.33	0.38	
t 值		3.14	3.14	3.14	
方法检出限 (ng/L)		0.9	1.1	1.2	
测定下限 (ng/L)		3.6	4.4	4.8	

表 1.3-4 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：湖北省生态环境监测中心

验证日期：2024.08.01-11.01

平行样品编号		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	备注
测定结果 (ng/L)	1	4.5	4.4	4.1	
	2	3.1	3.7	3.8	
	3	4.1	4.2	3.7	
	4	3.4	2.8	2.5	
	5	3.7	3.7	3.2	
	6	3.4	3.7	3.6	
	7	3.7	3.7	3.4	
平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)		3.70	3.75	3.48	
标准偏差 S_i (ng/L)		0.47	0.5	0.52	
t 值		3.14	3.14	3.14	
方法检出限 (ng/L)		1.5	1.6	1.7	
测定下限 (ng/L)		6.0	6.4	6.8	

表 1.3-5 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：广西壮族自治区生态环境监测中心

验证日期：2024.08.01-11.01

平行样品编号		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	备注
测定结果 (ng/L)	1	4.4	4.4	4.4	
	2	3.5	3.8	3.7	
	3	4.5	4.3	3.9	
	4	3.4	3.1	2.9	
	5	4.0	3.8	3.7	
	6	4.6	4.4	4.2	
	7	3.9	3.8	3.6	
平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)		4.00	3.90	3.80	
标准偏差 S_i (ng/L)		0.48	0.47	0.48	
t 值		3.14	3.14	3.14	
方法检出限 (ng/L)		1.6	1.5	1.6	
测定下限 (ng/L)		6.4	6.0	6.4	

表 1.3-6 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：广州市环境监测中心站

验证日期：2024.08.01-11.01

平行样品编号		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	备注
测定结果 (ng/L)	1	4.2	4.3	4.2	
	2	3.2	3.9	3.7	
	3	4.2	4.3	3.9	
	4	3.4	3.1	2.7	
	5	3.7	3.9	3.6	
	6	3.0	3.8	3.4	
	7	3.8	4.0	3.2	
平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)		3.64	3.90	3.53	
标准偏差 S_i (ng/L)		0.47	0.40	0.49	
t 值		3.14	3.14	3.14	
方法检出限 (ng/L)		1.5	1.3	1.6	
测定下限 (ng/L)		6.0	5.2	6.4	

1.4 方法精密度测试数据

表 1.4-1 低、中、高浓度空白加标样品精密度测试数据表

验证单位：江苏省环境监测中心

验证日期：2024.08.01-11.01

平行样品编号		α -HBCD			β -HBCD			γ -HBCD		
		4.0 ng/L	20.0 ng/L	90.0 ng/L	4.0 ng/L	20.0 ng/L	90.0 ng/L	4.0 ng/L	20.0 ng/L	90.0 ng/L
测定结果 (ng/L)	1	2.6	12.2	59.2	2.5	17.2	59.4	2.7	19.4	55.4
	2	2.7	12.9	59.4	2.8	13.0	66.0	2.5	17.0	54.4
	3	2.4	12.5	69.8	3.0	12.5	74.1	2.5	17.6	69.0
	4	2.7	14.1	62.4	2.8	12.4	56.0	2.5	12.5	54.8
	5	2.8	13.4	63.2	2.8	13.4	74.1	2.6	12.1	60.3
	6	2.4	12.1	65.4	2.6	14.8	82.4	2.7	15.2	68.7
平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)		2.6	12.9	63.2	2.8	13.9	68.7	2.6	15.6	60.4
标准偏差 S_i (ng/L)		0.2	0.8	4.0	0.2	1.8	10	0.1	2.9	6.9
相对标准偏差 RSD_i (%)		6.4	6.0	6.3	6.4	13	15	3.8	19	11

表 1.4-2 低、中、高浓度空白加标样品精密度测试数据表

验证单位：重庆市生态环境监测中心

验证日期：2024.08.01-11.01

平行样品编号		α -HBCD			β -HBCD			γ -HBCD		
		4.0 ng/L	20.0 ng/L	90.0 ng/L	4.0 ng/L	20.0 ng/L	90.0 ng/L	4.0 ng/L	20.0 ng/L	90.0 ng/L
测定结果 (ng/L)	1	4.9	19.7	81.5	4.8	21.5	79.2	4.4	20.2	70.6
	2	4.4	21.5	85.6	5.0	21.3	83.3	4.0	21.3	76.3
	3	5.0	16.2	87.9	4.6	18.0	85.5	4.1	16.5	78.1
	4	3.9	15.7	74.7	4.1	16.2	70.4	3.2	15.1	63.6
	5	4.9	17.0	75.1	4.7	15.9	70.7	3.9	14.9	64.4
	6	5.0	20.4	84.4	4.9	23.0	78.8	4.3	21.6	71.2
平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)		4.7	18.4	81.6	4.7	19.3	78.0	4.0	18.3	70.7
标准偏差 S_i (ng/L)		0.4	2.4	5.5	0.3	3.0	6.3	0.4	3.1	5.9
相对标准偏差 RSD_i (%)		9.5	13	6.8	6.4	16	8.1	10	17	8.4

表 1.4-3 低、中、高浓度空白加标样品精密度测试数据表

验证单位：天津生态环境监测中心

验证日期：2024.08.01-11.01

平行样品编号		α -HBCD			β -HBCD			γ -HBCD		
		4.0 ng/L	20.0 ng/L	90.0 ng/L	4.0 ng/L	20.0 ng/L	90.0 ng/L	4.0 ng/L	20.0 ng/L	90.0 ng/L
测定结果 (ng/L)	1	4.5	18.6	62.7	4.6	19.7	64.0	4.2	19.8	64.7
	2	3.7	17.0	68.9	3.8	17.9	63.3	4.0	20.3	70.4
	3	4.0	14.4	85.1	3.7	15.1	75.1	3.7	14.5	67.9
	4	3.8	13.1	62.3	3.1	13.3	57.5	2.7	15.1	58.5
	5	4.0	13.2	59.6	3.5	13.4	57.9	3.8	13.9	63.7
	6	3.5	14.9	69.1	2.8	14.2	74.1	3.0	17.1	77.0
平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)		3.9	15.2	68.0	3.6	15.6	65.3	3.6	16.8	67.0
标准偏差 S_i (ng/L)		0.4	2.2	9.2	0.6	2.6	7.7	0.6	2.7	6.3
相对标准偏差 RSD_i (%)		9.5	14	14	17	17	12	17	16	9.5

表 1.4-4 低、中、高浓度空白加标样品精密度测试数据表

验证单位：湖北省生态环境监测中心

验证日期：2024.08.01-11.01

平行样品编号		α -HBCD			β -HBCD			γ -HBCD		
		4.0 ng/L	20.0 ng/L	90.0 ng/L	4.0 ng/L	20.0 ng/L	90.0 ng/L	4.0 ng/L	20.0 ng/L	90.0 ng/L
测定结果 (ng/L)	1	4.5	19.4	63.2	4.4	19.5	64.6	4.1	19.3	63.6
	2	3.1	17.3	68.7	3.7	18.6	69.3	3.8	19.0	71.0
	3	4.1	14.4	75.7	4.2	15.3	73.8	3.7	14.6	70.4
	4	3.4	12.7	55.5	2.8	15.0	54.7	2.5	14.9	51.7
	5	3.7	14.3	61.8	3.7	14.0	59.1	3.2	13.6	57.8
	6	3.4	19.6	67.3	3.7	20.0	64.1	3.6	19.9	61.1
平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)		3.7	16.3	65.4	3.8	17.1	64.3	3.5	16.9	62.6
标准偏差 S_i (ng/L)		0.5	2.9	6.9	0.5	2.6	6.8	0.6	2.8	7.4
相对标准偏差 RSD_i (%)		14	18	11	15	15	11	16	17	12

表 1.4-5 低、中、高浓度空白加标样品精密度测试数据表

验证单位：广西壮族自治区生态环境监测中心

验证日期：2024.08.01-11.01

平行样品编号		α -HBCD			β -HBCD			γ -HBCD		
		4.0 ng/L	20.0 ng/L	90.0 ng/L	4.0 ng/L	20.0 ng/L	90.0 ng/L	4.0 ng/L	20.0 ng/L	90.0 ng/L
测定结果 (ng/L)	1	4.4	21.0	66.6	4.4	20.4	66.2	4.4	20.0	64.8
	2	3.5	18.7	72.8	3.8	19.0	71.4	3.7	19.4	71.6
	3	4.5	14.2	74.1	4.3	16.1	75.7	3.9	16.0	75.3
	4	3.4	13.4	60.1	3.1	14.6	57.8	2.9	14.7	56.9
	5	4.0	14.1	63.5	3.8	14.1	61.0	3.7	14.1	60.6
	6	4.6	20.1	66.2	4.4	20.5	67.7	4.2	20.2	65.7
平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)		4.1	16.9	67.2	4.0	17.5	66.6	3.8	17.4	65.8
标准偏差 S_i (ng/L)		0.5	3.4	5.4	0.5	2.9	6.6	0.5	2.8	6.8
相对标准偏差 RSD_i (%)		13	20	8.0	13	17	9.9	14	16	10

表 1.4-6 低、中、高浓度空白加标样品精密度测试数据表

验证单位：广州市环境监测中心站

验证日期：2024.08.01-11.01

平行样品编号		α -HBCD			β -HBCD			γ -HBCD		
		4.0 ng/L	20.0 ng/L	90.0 ng/L	4.0 ng/L	20.0 ng/L	90.0 ng/L	4.0 ng/L	20.0 ng/L	90.0 ng/L
测定结果 (ng/L)	1	4.2	19.0	60.0	4.3	20.0	62.0	4.2	22.0	63.0
	2	3.2	17.0	63.0	3.9	19.0	66.0	3.7	21.0	69.0
	3	4.2	13.0	65.0	4.3	15.0	70.0	3.9	16.0	76.0
	4	3.4	13.0	53.0	3.1	14.0	53.0	2.7	14.0	57.0
	5	3.7	13.0	58.0	3.9	15.0	58.0	3.6	14.0	58.0
	6	3.0	19.0	65.0	3.8	20.0	66.0	3.4	19.0	70.0
平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)		3.6	15.7	60.7	3.9	17.2	62.5	3.6	17.7	65.5
标准偏差 S_i (ng/L)		0.5	3.0	4.7	0.4	2.8	6.2	0.5	3.5	7.4
相对标准偏差 RSD_i (%)		14	19	7.7	11	16	9.9	14	20	11

表 1.4-7 地下水、地表水、废水加标样品精密度测试数据表

验证单位：江苏省环境监测中心

验证日期：2024.08.01-11.01

平行样品编号		α -HBCD			β -HBCD			γ -HBCD		
		4.0 ng/L	20.0 ng/L	90.0 ng/L	4.0 ng/L	20.0 ng/L	90.0 ng/L	4.0 ng/L	20.0 ng/L	90.0 ng/L
测定结果 (ng/L)	1	2.7	13.9	69.8	3.3	14.2	61.6	2.5	17.7	66.7
	2	2.5	14.0	65.1	2.5	17.3	79.3	3.1	20.8	57.9
	3	3.0	12.8	74.6	3.2	13.3	74.3	2.8	13.5	86.0
	4	2.7	15.3	70.4	3.4	19.6	80.2	2.5	21.8	86.4
	5	2.7	13.9	69.5	2.4	20.4	79.4	3.3	19.0	76.1
	6	2.4	18.3	59.4	2.9	17.1	67.1	2.5	17.8	57.8
平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)		2.7	14.7	68.1	3.0	17.0	73.7	2.8	18.4	71.8
标准偏差 S_i (ng/L)		0.2	1.9	5.2	0.4	2.8	7.7	0.3	2.9	13
相对标准偏差 RSD_i (%)		7.7	13	7.7	14	17	10	13	16	18

表 1.4-8 地下水、地表水、废水加标样品精密度测试数据表

验证单位：重庆市生态环境监测中心

验证日期：2024.08.01-11.01

平行样品编号		α -HBCD			β -HBCD			γ -HBCD		
		4.0 ng/L	20.0 ng/L	90.0 ng/L	4.0 ng/L	20.0 ng/L	90.0 ng/L	4.0 ng/L	20.0 ng/L	90.0 ng/L
测定结果 (ng/L)	1	4.2	21.3	86.0	4.3	23.8	85.4	3.7	20.2	75.5
	2	4.2	22.4	95.9	4.9	24.3	107	4.7	23.7	111
	3	4.5	19.8	82.6	5.0	22.5	102	4.7	21.4	93.1
	4	3.5	21.1	79.2	4.3	24.6	84.7	3.6	21.4	83.6
	5	4.5	19.3	87.4	4.8	20.8	94.4	4.5	19.7	89.6
	6	3.9	21.8	105	4.2	22.1	108	3.5	22.0	90.9
平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)		4.1	21.0	89.3	4.6	23.0	96.9	4.1	21.4	90.7
标准偏差 S_i (ng/L)		0.4	1.2	9.3	0.3	1.5	10	0.6	1.4	12
相对标准偏差 RSD_i (%)		9.1	5.6	10	6.9	6.4	11	14	6.7	13

表 1.4-9 地下水、地表水、废水加标样品精密度测试数据表

验证单位：天津生态环境监测中心

验证日期：2024.08.01-11.01

平行样品编号		α -HBCD			β -HBCD			γ -HBCD		
		4.0 ng/L	20.0 ng/L	90.0 ng/L	4.0 ng/L	20.0 ng/L	90.0 ng/L	4.0 ng/L	20.0 ng/L	90.0 ng/L
测定结果 (ng/L)	1	3.4	18.7	79.8	3.8	17.9	83.4	3.8	18.6	93.7
	2	3.5	19.5	85.1	3.3	20.5	84.5	3.6	20.8	88.4
	3	3.3	17.1	71.3	3.6	16.9	79.1	3.9	17.2	82.2
	4	2.4	18.7	67.8	2.6	18.0	64.3	3.0	20.0	63.7
	5	3.6	16.7	76.6	3.5	15.3	72.5	3.4	17.7	71.7
	6	2.9	16.9	72.9	3.0	15.4	81.7	3.2	17.7	81.1
平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)		3.2	17.9	75.6	3.3	17.3	77.6	3.5	18.7	80.2
标准偏差 S_i (ng/L)		0.4	1.2	6.2	0.5	1.9	7.8	0.3	1.4	11
相对标准偏差 RSD_i (%)		14	6.8	8.3	14	11	10	9.8	7.8	14

表 1.4-10 地下水、地表水、废水加标样品精密度测试数据表

验证单位：湖北省生态环境监测中心

验证日期：2024.08.01-11.01

平行样品编号		α -HBCD			β -HBCD			γ -HBCD		
		4.0 ng/L	20.0 ng/L	90.0 ng/L	4.0 ng/L	20.0 ng/L	90.0 ng/L	4.0 ng/L	20.0 ng/L	90.0 ng/L
测定结果 (ng/L)	1	3.6	18.1	73.1	3.2	18.7	68.0	3.1	19.2	64.5
	2	3.3	19.1	83.9	3.6	19.7	83.5	3.4	18.9	81.2
	3	3.8	17.1	73.8	3.7	16.6	79.1	3.1	15.9	76.2
	4	2.8	18.0	66.2	2.6	18.1	68.4	2.5	18.2	64.0
	5	3.4	16.4	76.3	3.2	15.2	78.8	3.0	14.6	76.8
	6	2.7	19.0	91.6	2.9	19.2	93.6	2.9	19.0	87.5
平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)		3.3	17.9	77.5	3.2	17.9	78.6	3.0	17.6	75.0
标准偏差 S_i (ng/L)		0.4	1.1	9.0	0.4	1.7	9.6	0.3	1.9	9.3
相对标准偏差 RSD_i (%)		13	5.9	12	13	9.5	12	11	11	12

表 1.4-11 地下水、地表水、废水加标样品精密度测试数据表

验证单位：广西壮族自治区生态环境监测中心

验证日期：2024.08.01-11.01

平行样品编号		α -HBCD			β -HBCD			γ -HBCD		
		4.0 ng/L	20.0 ng/L	90.0 ng/L	4.0 ng/L	20.0 ng/L	90.0 ng/L	4.0 ng/L	20.0 ng/L	90.0 ng/L
测定结果 (ng/L)	1	3.6	19.2	76.5	3.5	19.1	69.3	3.4	18.8	68.2
	2	3.4	20.0	88.8	3.7	20.2	87.8	3.5	20.4	85.6
	3	3.7	17.1	79.0	3.8	17.0	80.4	3.5	16.6	87.6
	4	2.9	18.9	69.5	2.8	19.3	69.5	2.6	19.1	69.0
	5	3.6	16.5	78.7	3.4	16.5	78.8	3.2	16.6	79.9
	6	3.3	18.5	95.2	3.0	19.1	95.2	2.9	18.9	92.7
平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)		3.4	18.4	81.3	3.4	18.5	80.2	3.2	18.4	80.5
标准偏差 S_i (ng/L)		0.3	1.3	9.2	0.4	1.5	10	0.4	1.5	10
相对标准偏差 RSD_i (%)		8.5	7.2	11	11.5	7.8	13	12	8.2	13

表 1.4-12 地下水、地表水、废水加标样品精密度测试数据表

验证单位：广州市环境监测中心站

验证日期：2024.08.01-11.01

平行样品编号		α -HBCD			β -HBCD			γ -HBCD		
		4.0 ng/L	20.0 ng/L	90.0 ng/L	4.0 ng/L	20.0 ng/L	90.0 ng/L	4.0 ng/L	20.0 ng/L	90.0 ng/L
测定结果 (ng/L)	1	3.4	15.0	64.0	3.6	15.0	59.0	3.4	17.0	63.0
	2	3.5	19.0	79.0	3.7	17.0	72.0	3.6	19.0	78.0
	3	3.6	17.0	72.0	3.9	14.0	72.0	3.5	15.0	78.0
	4	2.8	18.0	65.0	2.9	16.0	58.0	2.9	15.0	62.0
	5	3.4	16.0	71.0	3.4	13.0	68.0	3.3	14.0	72.0
	6	3.2	18.0	86.0	3.1	16.0	84.0	2.9	17.0	87.0
平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)		3.3	17.2	72.8	3.4	15.2	68.8	3.3	16.2	73.3
标准偏差 S_i (ng/L)		0.3	1.5	8.4	0.4	1.5	9.6	0.3	1.8	9.7
相对标准偏差 RSD_i (%)		8.6	8.6	12	11	9.7	14	9.2	11	13

1.5 方法正确度测试数据

表 1.5-1 低、中、高浓度空白加标样品回收测试数据表

验证单位：江苏省环境监测中心

验证日期：2024.08.01-11.01

平行样品编号		低浓度空白加标样品浓度（4.0 ng/L）			中浓度空白加标样品浓度（20.0 ng/L）			高浓度空白加标样品浓度（90.0 ng/L）		
		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD
测定结果	1	2.6	2.5	2.7	12.2	17.2	19.4	59.2	59.4	55.4
	2	2.7	2.8	2.5	12.9	13.0	17.0	59.4	66.0	54.4
	3	2.4	3	2.5	12.5	12.5	17.6	69.8	74.1	69.0
	4	2.7	2.8	2.5	14.1	12.4	12.5	62.4	56.0	54.8
	5	2.8	2.8	2.6	13.4	13.4	12.1	63.2	74.1	60.3
	6	2.4	2.6	2.7	12.1	14.8	15.2	65.4	82.4	68.7
平均值 $\bar{x}_i$ （ng/L）		2.6	2.8	2.6	12.9	13.9	15.6	63.2	68.7	60.4
空白样品平均值（ng/L）		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
平均回收率 P_i （%）		65.0	68.8	64.6	64.3	69.4	78.2	70.3	76.3	67.1
平行样品编号		加标样品浓度（20.0 ng/L）			加标样品浓度（20.0 ng/L）			加标样品浓度（20.0 ng/L）		
		$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\alpha\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\beta\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\gamma\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\alpha\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\beta\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\gamma\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\alpha\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\beta\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\gamma\text{-HBCD}$
测定结果	1	23.3	16.0	18.0	13.9	14.2	17.7	23.5	15.0	17.6
	2	23.5	15.1	16.5	14.0	17.3	20.8	24.8	22.8	19.1
	3	22.7	13.4	15.5	12.8	13.3	13.5	23.4	18.5	14.8
	4	24.2	21.2	17.2	15.3	19.6	21.8	22.1	24.3	18.4
	5	25.2	19.3	16.8	13.9	20.4	19.0	24.3	22.8	21.8
	6	21.0	13.7	15.4	18.3	17.1	17.8	23.5	12.6	19.8
空白样品平均值（ng/L）		23.5	15.0	17.6	23.5	15.0	17.6	23.5	15.0	17.6
平均回收率 P_i （%）		117	81.2	83.6	79.8	83.5	91.6	118	93.6	92.2

表 1.5-2 低、中、高浓度空白加标样品回收测试数据表

验证单位：重庆市生态环境监测中心

验证日期：2024.08.01-11.01

平行样品编号		低浓度空白加标样品浓度（4.0 ng/L）			中浓度空白加标样品浓度（20.0 ng/L）			高浓度空白加标样品浓度（90.0 ng/L）		
		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD
测定结果	1	4.9	4.8	4.4	19.7	21.5	20.2	81.5	79.2	70.6
	2	4.4	5.0	4.0	21.5	21.3	21.3	85.6	83.3	76.3
	3	5.0	4.6	4.1	16.2	18.0	16.5	87.9	85.5	78.1
	4	3.9	4.1	3.2	15.7	16.2	15.1	74.7	70.4	63.6
	5	4.9	4.7	3.9	17.0	15.9	14.9	75.1	70.7	64.4
	6	5.0	4.9	4.3	20.4	23.0	21.6	84.4	78.8	71.2
平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)		4.0	4.0	3.4	18.4	19.3	18.3	81.6	78.0	70.7
空白样品平均值 (ng/L)		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
平均回收率 P_i (%)		101	100	85.2	92.1	96.7	91.4	90.6	86.6	78.5
平行样品编号		加标样品浓度（20.0 ng/L）			加标样品浓度（20.0 ng/L）			加标样品浓度（20.0 ng/L）		
		$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\alpha\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\beta\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\gamma\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\alpha\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\beta\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\gamma\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\alpha\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\beta\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\gamma\text{-HBCD}$
测定结果	1	19.9	19.1	14.1	21.3	23.8	20.2	20.5	22.2	19.5
	2	19.9	19.6	17.2	22.4	24.3	23.7	23.7	23.1	18.8
	3	19.7	18.1	15.3	19.8	22.5	21.4	25.4	24.6	19.0
	4	20.2	20.3	16.0	21.1	24.6	21.4	23.9	23.2	19.1
	5	20.0	19.8	16.1	19.3	20.8	19.7	24.9	24.5	19.7
	6	19.7	18.3	15.2	21.8	22.1	22.0	25.3	24.9	19.9
空白样品平均值 (ng/L)		20.5	22.2	19.5	20.5	22.2	19.5	20.5	22.2	19.5
平均回收率 P_i (%)		100	98.1	80.9	105	115	106	117	118	96.7

表 1.5-3 低、中、高浓度空白加标样品回收测试数据表

验证单位：天津生态环境监测中心

验证日期：2024.08.01-11.01

平行样品编号		低浓度空白加标样品浓度（4.0 ng/L）			中浓度空白加标样品浓度（20.0 ng/L）			高浓度空白加标样品浓度（90.0 ng/L）		
		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD
测定结果	1	4.5	4.6	4.2	18.6	19.7	19.8	62.7	64.0	64.7
	2	3.7	3.8	4.0	17.0	17.9	20.3	68.9	63.3	70.4
	3	4.0	3.7	3.7	14.4	15.1	14.5	85.1	75.1	67.9
	4	3.8	3.1	2.7	13.1	13.3	15.1	62.3	57.5	58.5
	5	4.0	3.5	3.8	13.2	13.4	13.9	59.6	57.9	63.7
	6	3.5	2.8	3.0	14.9	14.2	17.1	69.1	74.1	77.0
平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)		3.9	3.6	3.6	15.2	15.6	16.8	68.0	65.3	67.0
空白样品平均值 (ng/L)		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
平均回收率 P_i (%)		98.3	89.5	89.0	76.1	78.0	83.9	75.5	72.6	74.5
平行样品编号		加标样品浓度（20.0 ng/L）			加标样品浓度（20.0 ng/L）			加标样品浓度（20.0 ng/L）		
		$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\alpha\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\beta\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\gamma\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\alpha\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\beta\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\gamma\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\alpha\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\beta\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\gamma\text{-HBCD}$
测定结果	1	15.9	17.0	17.6	18.7	17.9	18.6	16.5	16.9	15.4
	2	17.0	18.4	19.1	19.5	20.5	20.8	20.7	21.0	17.4
	3	16.8	18.4	15.9	17.1	16.9	17.2	22.1	24.1	19.6
	4	16.2	19.6	17.9	18.7	18.0	20.0	15.1	17.9	17.8
	5	15.0	17.3	17.0	16.7	15.3	17.7	20.0	20.8	18.7
	6	15.9	20.1	17.4	16.9	15.4	17.7	23.8	22.8	16.9
空白样品平均值 (ng/L)		16.5	16.9	15.4	16.5	16.9	15.4	16.5	16.9	15.4
平均回收率 P_i (%)		80.9	91.3	85.8	88.5	86.3	90.9	96.1	100	86.5

表 1.5-4 低、中、高浓度空白加标样品回收测试数据表

验证单位：湖北省生态环境监测中心

验证日期：2024.08.01-11.01

平行样品编号		低浓度空白加标样品浓度（4.0 ng/L）			中浓度空白加标样品浓度（20.0 ng/L）			高浓度空白加标样品浓度（90.0 ng/L）		
		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD
测定结果	1	4.5	4.4	4.1	19.4	19.5	19.3	63.2	64.6	63.6
	2	3.1	3.7	3.8	17.3	18.6	19.0	68.7	69.3	71.0
	3	4.1	4.2	3.7	14.4	15.3	14.6	75.7	73.8	70.4
	4	3.4	2.8	2.5	12.7	15.0	14.9	55.5	54.7	51.7
	5	3.7	3.7	3.2	14.3	14.0	13.6	61.8	59.1	57.8
	6	3.4	3.7	3.6	19.6	20.0	19.9	67.3	64.1	61.1
平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)		3.7	3.8	3.5	16.3	17.1	16.9	65.4	64.3	62.6
空白样品平均值 (ng/L)		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
平均回收率 P_i (%)		92.5	94.1	87.3	81.4	85.3	84.5	72.6	71.4	69.6
平行样品编号		加标样品浓度（20.0 ng/L）			加标样品浓度（20.0 ng/L）			加标样品浓度（20.0 ng/L）		
		$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\alpha\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\beta\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\gamma\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\alpha\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\beta\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\gamma\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\alpha\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\beta\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\gamma\text{-HBCD}$
测定结果	1	22.1	21.2	20.4	18.1	18.7	19.2	25.9	26.4	28.4
	2	22.8	22.4	20.1	19.1	19.7	18.9	23.7	22.1	23.8
	3	22.6	20.6	21.6	17.1	16.6	15.9	27.5	24.6	27.1
	4	18.8	16.8	16.0	18.0	18.1	18.2	23.2	23.3	25.0
	5	22.1	21.2	18.4	16.4	15.2	14.6	27.4	34.0	28.9
	6	22.5	22.2	21.9	19.0	19.2	19.0	27.0	23.2	25.1
空白样品平均值 (ng/L)		22.6	20.8	15.4	22.7	24.6	23.3	25.9	26.4	28.4
平均回收率 P_i (%)		110	104	95.7	93.1	94.3	92.2	129	129	133

表 1.5-5 低、中、高浓度空白加标样品回收测试数据表

验证单位：广西壮族自治区生态环境监测中心

验证日期：2024.08.01-11.01

平行样品编号		低浓度空白加标样品浓度（4.0 ng/L）			中浓度空白加标样品浓度（20.0 ng/L）			高浓度空白加标样品浓度（90.0 ng/L）		
		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD
测定结果	1	4.4	4.4	4.4	21.0	20.4	20.0	66.6	66.2	64.8
	2	3.5	3.8	3.7	18.7	19.0	19.4	72.8	71.4	71.6
	3	4.5	4.3	3.9	14.2	16.1	16.0	74.1	75.7	75.3
	4	3.4	3.1	2.9	13.4	14.6	14.7	60.1	57.8	56.9
	5	4.0	3.8	3.7	14.1	14.1	14.1	63.5	61.0	60.6
	6	4.6	4.4	4.2	20.1	20.5	20.2	66.2	67.7	65.7
平均值 $\bar{x}_i$ （ng/L）		4.1	4.0	3.8	16.9	17.5	17.4	67.2	66.6	65.8
空白样品平均值（ng/L）		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
平均回收率 P_i （%）		103	100	95.0	84.5	87.5	87.0	74.7	74.0	73.1
平行样品编号		加标样品浓度（20.0 ng/L）			加标样品浓度（20.0 ng/L）			加标样品浓度（20.0 ng/L）		
		$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\alpha\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\beta\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\gamma\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\alpha\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\beta\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\gamma\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\alpha\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\beta\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\gamma\text{-HBCD}$
测定结果	1	21.1	19.1	17.5	19.2	19.1	18.8	18.8	17.6	15.7
	2	20.2	19.7	18.3	20.0	20.2	20.4	23.2	21.6	19.7
	3	18.9	17.7	17.0	17.1	17.0	16.6	25.0	22.9	19.5
	4	19.9	18.7	17.2	18.9	19.3	19.1	24.0	21.6	19.7
	5	20.6	18.6	17.3	16.5	16.5	16.6	25.1	22.7	20.8
	6	21.8	19.2	18.4	18.5	19.1	18.9	25.4	23.4	20.8
空白样品平均值（ng/L）		18.8	17.6	15.7	18.8	17.6	15.7	18.8	17.6	15.7
平均回收率 P_i （%）		101	93.3	86.7	92.1	92.0	90.1	115	105	94.2

表 1.5-6 低、中、高浓度空白加标样品回收测试数据表

验证单位：广州市环境监测中心站

验证日期：2024.08.01-11.01

平行样品编号		低浓度空白加标样品浓度（4.0 ng/L）			中浓度空白加标样品浓度（20.0 ng/L）			高浓度空白加标样品浓度（90.0 ng/L）		
		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD
测定结果	1	4.2	4.3	4.2	19.0	20.0	22.0	60.0	62.0	63.0
	2	3.2	3.9	3.7	17.0	19.0	21.0	63.0	66.0	69.0
	3	4.2	4.3	3.9	13.0	15.0	16.0	65.0	70.0	76.0
	4	3.4	3.1	2.7	13.0	14.0	14.0	53.0	53.0	57.0
	5	3.7	3.9	3.6	13.0	15.0	14.0	58.0	58.0	58.0
	6	3.0	3.8	3.4	19.0	20.0	19.0	65.0	66.0	70.0
平均值 $\bar{x}_i$ （ng/L）		3.6	3.9	3.6	15.7	17.2	17.7	60.7	62.5	65.5
空白样品平均值（ng/L）		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
平均回收率 P_i （%）		90.4	97.1	89.6	78.3	85.8	88.3	101	104	109
平行样品编号		加标样品浓度（20.0 ng/L）			加标样品浓度（20.0 ng/L）			加标样品浓度（20.0 ng/L）		
		$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\alpha\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\beta\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\gamma\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\alpha\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\beta\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\gamma\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\alpha\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\beta\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\gamma\text{-HBCD}$
测定结果	1	14.0	7.0	18.0	15.0	15.0	17.0	15.0	8.0	21.0
	2	15.0	7.0	18.0	19.0	17.0	19.0	15.0	8.0	12.0
	3	15.0	7.0	18.0	17.0	14.0	15.0	13.0	8.0	12.0
	4	15.0	7.0	20.0	18.0	16.0	15.0	14.0	8.0	14.0
	5	15.0	8.0	20.0	16.0	13.0	14.0	13.0	8.0	11.0
	6	14.0	7.0	18.0	18.0	16.0	17.0	12.0	8.0	10.0
空白样品平均值（ng/L）		15.0	8.0	21.0	15.0	8.0	21.0	15.0	8.0	21.0
平均回收率 P_i （%）		73.6	36.4	95.0	84.3	70.7	84.3	69.3	40.0	72.1

表 1.5-7 地下水、地表水、废水加标样品回收测试数据表

验证单位：江苏省环境监测中心

验证日期：2024.08.01-11.01

平行样品编号		地下水加标样品浓度（4.0 ng/L）			地表水加标样品浓度（20.0 ng/L）			废水加标样品浓度（90.0 ng/L）		
		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD
测定结果	1	2.7	3.3	2.5	13.9	14.2	17.7	69.8	61.6	66.7
	2	2.5	2.5	3.1	14.0	17.3	20.8	65.1	79.3	57.9
	3	3.0	3.2	2.8	12.8	13.3	13.5	74.6	74.3	86.0
	4	2.7	3.4	2.5	15.3	19.6	21.8	70.4	80.2	86.4
	5	2.7	2.4	3.3	13.9	20.4	19.0	69.5	79.4	76.1
	6	2.4	2.9	2.5	18.3	17.1	17.8	59.4	67.1	57.8
平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)		2.7	3.0	2.8	14.7	17.0	18.4	68.1	73.7	71.8
空白样品平均值 (ng/L)		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.0	1.6	1.7
平均回收率 P_i (%)		66.7	73.8	69.6	73.5	84.9	92.2	73.5	80.1	77.9
平行样品编号		加标样品浓度（20.0 ng/L）			加标样品浓度（20.0 ng/L）			加标样品浓度（20.0 ng/L）		
		$^{13}\text{C}_{12}$ - α -HBCD	$^{13}\text{C}_{12}$ - β -HBCD	$^{13}\text{C}_{12}$ - γ -HBCD	$^{13}\text{C}_{12}$ - α -HBCD	$^{13}\text{C}_{12}$ - β -HBCD	$^{13}\text{C}_{12}$ - γ -HBCD	$^{13}\text{C}_{12}$ - α -HBCD	$^{13}\text{C}_{12}$ - β -HBCD	$^{13}\text{C}_{12}$ - γ -HBCD
测定结果	1	19.4	14.9	9.2	24.1	20.4	25.7	18.9	19.4	20.9
	2	24.6	15.3	20.2	20.8	19.5	23.8	14.3	18.4	15.0
	3	19.8	22.7	25.4	16.6	15.7	18.5	24.6	20.8	21.9
	4	23.7	25.2	20.0	19.3	22.9	24.7	22.1	22.3	24.8
	5	19.4	19.6	20.2	23.0	23.1	25.2	19.2	18.1	17.8
	6	22.0	14.5	24.8	24.6	24.7	25.0	6.3	10.0	8.2
空白样品平均值 (ng/L)		21.4	19.4	19.7	23.2	12.2	16.9	23.9	21.3	24.7
平均回收率 P_i (%)		107	94.0	99.6	108	98.9	114	92	93.1	95.2

表 1.5-8 地下水、地表水、废水加标样品回收测试数据表

验证单位：重庆市生态环境监测中心

验证日期：2024.08.01-11.01

平行样品编号		地下水加标样品浓度（4.0 ng/L）			地表水加标样品浓度（20.0 ng/L）			废水加标样品浓度（90.0 ng/L）		
		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD
测定结果	1	4.2	4.3	3.7	21.3	23.8	20.2	86.0	85.4	75.5
	2	4.2	4.9	4.7	22.4	24.3	23.7	95.9	107	111
	3	4.5	5.0	4.7	19.8	22.5	21.4	82.6	102	93.1
	4	3.5	4.3	3.6	21.1	24.6	21.4	79.2	84.7	83.6
	5	4.5	4.8	4.5	19.3	20.8	19.7	87.4	94.4	89.6
	6	3.9	4.2	3.5	21.8	22.1	22.0	105	108	90.9
平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)		4.1	4.6	4.1	21.0	23.0	21.4	89.3	96.9	90.7
空白样品平均值 (ng/L)		N.D.	N.D.	N.D.	3.3	4.2	3.0	5.0	6.8	5.3
平均回收率 P_i (%)		103	115	103	88.1	94.0	92.1	93.6	100	94.9
平行样品编号		加标样品浓度（20.0 ng/L）			加标样品浓度（20.0 ng/L）			加标样品浓度（20.0 ng/L）		
		$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\alpha\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\beta\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\gamma\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\alpha\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\beta\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\gamma\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\alpha\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\beta\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\gamma\text{-HBCD}$
测定结果	1	22.8	21.2	18.7	25.6	24.3	24.3	22.8	24.3	19.5
	2	25.5	23.8	24.4	23.9	24.2	20.6	22.0	25.4	21.2
	3	25.5	24.7	25.2	24.0	25.3	24.0	25.2	25.9	20.0
	4	24.3	25.1	25.6	25.1	25.1	22.5	25.0	24.3	23.9
	5	24.6	24.4	25.1	25.9	25.3	23.2	25.2	25.3	22.5
	6	24.8	23.4	24.1	23.4	24.7	22.9	19.8	21.3	20.9
空白样品平均值 (ng/L)		19.8	22.5	19.7	22.0	24.8	21.3	24.9	25.2	24.0
平均回收率 P_i (%)		119	118	116	121	124	113	118	123	109

表 1.5-9 地下水、地表水、废水加标样品回收测试数据表

验证单位：天津生态环境监测中心

验证日期：2024.08.01-11.01

平行样品编号		地下水加标样品浓度（4.0 ng/L）			地表水加标样品浓度（20.0 ng/L）			废水加标样品浓度（90.0 ng/L）		
		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD
测定结果	1	3.4	3.8	3.8	18.7	17.9	18.6	79.8	83.4	93.7
	2	3.5	3.3	3.6	19.5	20.5	20.8	85.1	84.0	88.0
	3	3.3	3.6	3.9	17.1	16.9	17.2	71.3	79.0	82.2
	4	2.4	2.6	3.0	18.7	18.0	20.0	67.8	64.3	63.7
	5	3.6	3.5	3.4	16.7	15.3	17.7	76.6	72.5	71.7
	6	2.9	3.0	3.2	16.9	15.4	17.7	73.0	82.0	81.1
平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)		3.2	3.3	3.5	15.4	14.8	16.4	71.7	73.1	75.3
空白样品平均值 (ng/L)		N.D.	N.D.	N.D.	2.5	2.5	2.2	3.9	4.4	4.9
平均回收率 P_i (%)		79.8	82.8	87.0	64.7	61.5	71.2	75.3	76	78.2
平行样品编号		加标样品浓度（20.0 ng/L）			加标样品浓度（20.0 ng/L）			加标样品浓度（20.0 ng/L）		
		$^{13}\text{C}_{12}$ - α -HBCD	$^{13}\text{C}_{12}$ - β -HBCD	$^{13}\text{C}_{12}$ - γ -HBCD	$^{13}\text{C}_{12}$ - α -HBCD	$^{13}\text{C}_{12}$ - β -HBCD	$^{13}\text{C}_{12}$ - γ -HBCD	$^{13}\text{C}_{12}$ - α -HBCD	$^{13}\text{C}_{12}$ - β -HBCD	$^{13}\text{C}_{12}$ - γ -HBCD
测定结果	1	18.4	18.9	13.7	28.7	26.8	25.3	15.3	17.7	11.9
	2	22.7	22.2	21.0	18.4	20.1	17.3	18.4	19.6	15.0
	3	27.2	23.5	19.8	24.5	23.8	19.3	19.2	19.4	15.6
	4	24.9	25.2	20.6	19.5	23.4	21.4	21.5	22.9	20.4
	5	22.0	21.0	17.9	20.5	20.7	17.6	18.2	20.6	19.4
	6	29.3	23.4	22.3	19.2	20.8	17.3	17.5	20.2	15.4
空白样品平均值 (ng/L)		16.0	22.4	21.5	21.3	19.3	18.0	23.5	23.8	18.7
平均回收率 P_i (%)		115	112	97.6	109	111	97.1	95.3	103	83.2

表 1.5-10 地下水、地表水、废水加标样品回收测试数据表

验证单位：湖北省生态环境监测中心

验证日期：2024.08.01-11.01

平行样品编号		地下水加标样品浓度（4.0 ng/L）			地表水加标样品浓度（20.0 ng/L）			废水加标样品浓度（90.0 ng/L）		
		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD
测定结果	1	3.6	3.2	3.1	18.1	18.7	19.2	73.1	68.0	64.5
	2	3.3	3.6	3.4	19.1	19.7	18.9	83.9	84.0	81.0
	3	3.8	3.7	3.1	17.1	16.6	15.9	73.8	79.0	76.2
	4	2.8	2.6	2.5	18.0	18.1	18.2	66.2	68.4	64.0
	5	3.4	3.2	3.0	16.4	15.2	14.6	76.3	78.8	76.8
	6	2.7	2.9	2.9	19.0	19.2	19.0	92.0	94.0	87.5
平均值 $\bar{x}_i$ （ng/L）		3.3	3.2	3.0	17.9	17.9	17.6	77.5	78.6	75.0
空白样品平均值（ng/L）		N.D.	N.D.	N.D.	2.6	2.5	2.2	4.0	4.7	4.5
平均回收率 P_i （%）		82	80	75	76.8	77.0	77.2	81.7	82	78.4
平行样品编号		加标样品浓度（40 ng/L）			加标样品浓度（40 ng/L）			加标样品浓度（40 ng/L）		
		$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\alpha\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\beta\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\gamma\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\alpha\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\beta\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\gamma\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\alpha\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\beta\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\gamma\text{-HBCD}$
测定结果	1	27.5	36.6	35.5	37.6	50.1	47.8	27.9	29.2	35.6
	2	30.3	29.5	33.7	28.5	35.3	35.7	25.9	35.0	34.4
	3	37.1	43.5	44.1	30.7	40.2	37.4	27.0	34.9	36.1
	4	34.8	43.9	36.5	28.9	34.8	25.4	32.6	37.9	45.1
	5	23.6	31.8	19.5	34.4	43.7	35.7	28.4	36.4	36.0
	6	23.0	32.4	18.8	36.7	55.0	53.0	12.8	12.3	10.6
空白样品平均值（ng/L）		21.8	24.9	25.1	30.3	30.0	31.7	34.4	42.4	41.2
平均回收率 P_i （%）		70.8	86.6	76.2	81.1	103	95.2	67.5	81.5	85.4

表 1.5-11 地下水、地表水、废水加标样品回收测试数据表

验证单位：广西壮族自治区生态环境监测中心

验证日期：2024.08.01-11.01

平行样品编号		地下水加标样品浓度（4.0 ng/L）			地表水加标样品浓度（20.0 ng/L）			废水加标样品浓度（90.0 ng/L）		
		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD
测定结果	1	3.6	3.5	3.4	19.2	19.1	18.8	76.5	69.3	68.2
	2	3.4	3.7	3.5	20.0	20.2	20.4	88.8	88.0	86.0
	3	3.7	3.8	3.5	17.1	17.0	16.6	79.0	80.0	87.6
	4	2.9	2.8	2.6	18.9	19.3	19.1	69.5	69.5	69.0
	5	3.6	3.4	3.2	16.5	16.5	16.6	78.7	78.8	79.9
	6	3.3	3.0	2.9	18.5	19.1	18.9	95.0	95.0	92.7
平均值 $\bar{x}_i$ （ng/L）		3.4	3.4	3.2	18.4	18.5	18.4	81.3	80.2	80.5
空白样品平均值（ng/L）		N.D.	N.D.	N.D.	2.7	2.7	2.3	4.1	4.9	4.8
平均回收率 P_i （%）		85.0	85.0	80.0	78.5	79.0	80.5	85.8	83.7	84.1
平行样品编号		加标样品浓度（20.0 ng/L）			加标样品浓度（20.0 ng/L）			加标样品浓度（20.0 ng/L）		
		$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\alpha\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\beta\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\gamma\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\alpha\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\beta\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\gamma\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\alpha\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\beta\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\gamma\text{-HBCD}$
测定结果	1	20.0	21.3	20.1	29.1	29.7	25.3	21.6	22.3	18.0
	2	26.0	22.8	20.4	24.1	25.2	20.4	20.8	23.8	19.9
	3	28.6	24.8	22.6	25.0	26.0	21.4	22.2	23.9	19.7
	4	28.9	26.3	23.7	24.6	25.4	20.8	26.8	28.8	21.8
	5	24.5	22.9	20.5	25.1	26.8	21.5	24.7	26.1	22.2
	6	25.5	23.0	20.2	29.4	29.9	24.5	11.6	9.8	7.7
空白样品平均值（ng/L）		19.8	22.0	21.4	22.6	20.7	17.8	24.0	24.0	20.9
平均回收率 P_i （%）		124	117	106	129	131	108	108	113	93.0

表 1.5-12 地下水、地表水、废水加标样品回收测试数据表

验证单位：广州市环境监测中心站

验证日期：2024.08.01-11.01

平行样品编号		地下水加标样品浓度（4.0 ng/L）			地表水加标样品浓度（20.0 ng/L）			废水加标样品浓度（90.0 ng/L）		
		α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD
测定结果	1	3.4	3.6	3.4	15.0	15.0	17.0	64.0	59.0	63.0
	2	3.5	3.7	3.6	19.0	17.0	19.0	79.0	72.0	78.0
	3	3.6	3.9	3.5	17.0	14.0	15.0	72.0	72.0	78.0
	4	2.8	2.9	2.9	18.0	16.0	15.0	65.0	58.0	62.0
	5	3.4	3.4	3.3	16.0	13.0	14.0	71.0	68.0	72.0
	6	3.2	3.1	2.9	18.0	16.0	17.0	86.0	84.0	87.0
平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)		3.3	3.4	3.3	17.2	15.2	16.2	72.8	68.8	73.3
空白样品平均值 (ng/L)		N.D.	N.D.	N.D.	3.0	3.0	2.0	4.0	5.0	5.0
平均回收率 P_i (%)		82.9	85.8	81.7	70.8	60.8	70.8	76.5	70.9	75.9
平行样品编号		加标样品浓度（20.0 ng/L）			加标样品浓度（20.0 ng/L）			加标样品浓度（20.0 ng/L）		
		$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\alpha\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\beta\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\gamma\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\alpha\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\beta\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\gamma\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\alpha\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\beta\text{-HBCD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\gamma\text{-HBCD}$
测定结果	1	16.0	10.0	12.0	11.0	6.0	6.0	15.0	8.0	10.0
	2	13.0	8.0	11.0	14.0	12.0	13.0	17.0	8.0	11.0
	3	13.0	8.0	11.0	14.0	10.0	9.0	14.0	8.0	11.0
	4	12.0	8.0	10.0	13.0	10.0	13.0	13.0	8.0	10.0
	5	14.0	10.0	12.0	15.0	10.0	11.0	14.0	8.0	11.0
	6	15.0	6.0	8.0	12.0	24.0	13.0	30.0	12.0	19.0
空白样品平均值 (ng/L)		15.0	12.0	17.0	17.0	10.0	12.0	16.0	8.0	9.0
平均回收率 P_i (%)		70.0	44.3	57.9	68.6	58.6	55.0	85.0	42.9	57.9

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

表 2.1-1 为 6 家验证实验室 3 种目标化合物的方法检出限和测定下限汇总数据。

表 2.1-1 方法检出限、测定下限测试数据汇总表

化合物	实验室编号	各实验室检出限 (ng/L)	各实验室测定下限 (ng/L)	方法检出限 (ng/L)	方法测定下限 (ng/L)
α -HBCD	1	0.5	2.0	1.6	6.4
	2	1.4	5.6		
	3	0.9	3.6		
	4	1.5	6.0		
	5	1.6	6.4		
	6	1.5	6.0		
β -HBCD	1	0.6	2.4	1.6	6.4
	2	1.5	6.0		
	3	1.1	4.4		
	4	1.6	6.4		
	5	1.5	6.0		
	6	1.3	5.2		
γ -HBCD	1	0.3	1.2	1.7	6.8
	2	1.3	5.2		
	3	1.2	4.8		
	4	1.7	6.8		
	5	1.6	6.4		
	6	1.6	6.4		

由表可知， α -HBCD 检出限为 0.5 ng/L~1.6 ng/L； β -HBCD 检出限为 0.6 ng/L~1.6 ng/L； γ -HBCD 检出限为 0.3 ng/L~1.7 ng/L。

方法检出限选用 6 家实验室中测定的最大值，方法检出限的 4 倍值为测定下限，当取样量为 1 L，定容体积为 1.0 ml，进样体积为 5 μ l 时，本方法 3 种目标化合物的方法检出限为 1.6 ng/L~1.7 ng/L，测定下限为 6.4 ng/L~6.8 ng/L。

2.2 方法精密度数据汇总

表2.2-1 精密度测试数据汇总表

化合物	样品	加标浓度 (ng/L)	浓度均值 (ng/L)	实验室内相对标准 偏差 (%)	实验室间相对标 准偏差 (%)	重复性限 r (ng/L)	再现性限 R (ng/L)
α -HBCD	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
	地表水加标	20.0	17.8	5.6~13	11	3.9	6.7
	废水加标	90.0	77.4	7.7~12	9.4	23	29
β -HBCD	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
	地表水加标	20.0	18.1	6.4~17	15	5.2	8.8
	废水加标	90.0	79.3	10~14	12	26	36
γ -HBCD	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
	地表水加标	20.0	18.4	6.7~16	9.3	5.4	6.8
	废水加标	90.0	78.6	12~18	8.8	31	34

结论：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。

2.3 方法正确度数据汇总

表 2.3-1 正确度测试数据汇总表

化合物	样品	加标浓度 (ng/L)	加标回收率范围 (%)	P (%)	S _P (%)	P ± 2 S _P (%)
α -HBCD	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 -HBCD	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 -HBCD	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
¹³ C ₁₂ - α -HBCD	空白加标	20.0	73.3~117	96.9	16.7	96.9 ± 33.3

化合物	样品	加标浓度 (ng/L)	加标回收率范围 (%)	P (%)	S _P (%)	P ± 2 S _P (%)
		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
¹³ C ₁₂ -β-HBCD	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
	废水加标	20.0	49.2~123	92.2	26.4	92.2 ± 52.8
¹³ C ₁₂ -γ-HBCD	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

结论：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， α -HBCD、 α -HBCD、 γ -HBCD 的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 $87.5\% \pm 24.2\% \sim 94.4\% \pm 34.7\%$ 、 $79.5\% \pm 18.6\% \sim 85.5\% \pm 9.0\%$ 、 $78.7\% \pm 30.9\% \sim 80.8\% \pm 25.3\%$ 、 $82.7\% \pm 25.7\% \sim 86.9\% \pm 31.5\%$ 、 $80.0\% \pm 12.4\% \sim 84.2\% \pm 14.1\%$ 、 $90.2\% \pm 37.0\% \sim 90.7\% \pm 38.7\%$ 。 $^{13}\text{C}_{12}$ - α -HBCD、 $^{13}\text{C}_{12}$ - β -HBCD、 $^{13}\text{C}_{12}$ - β -HBCD 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 $88.5\% \pm 13.3\% \sim 96.9\% \pm 33.3\%$ 、 $95.3\% \pm 27.3\% \sim 99.3\% \pm 23.9\%$ 、 $96.7\% \pm 53.2\% \sim 110\% \pm 51.7\%$ 、 $92.3\% \pm 52.1\% \sim 103\% \pm 51.7\%$ 、 $99.2\% \pm 52.8\% \sim 106\% \pm 60.7\%$ 、 $88.3\% \pm 24.6\% \sim 92.4\% \pm 41.3\%$ 。

3 方法验证结论

(1) 本编制说明在进行方法验证报告数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍，数据归纳总结时，对部分数据有效位数进行了修约。

(2) 6 家实验室验证结果表明，该方法的检出限为 1.6~1.7 ng/L，测定下限为 6.4~6.8 ng/L；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，实验室内相对标准偏差在 3.8%~20%之间，实验室间相对标准偏差在 5.3%~18.4%之间；目标化合物的回收率范围在 64.3%~142%之间，提取内标的回收率范围在 48.3%~142%之间。

(3) 从方法验证结果可以看出，方法各项特性指标能达到预期目标。