

《土壤 多氯萘的测定 气相色谱-串联质谱法  
(征求意见稿)》  
编制说明

《土壤 多氯萘的测定 气相色谱-串联质谱法》

标准编制组

二〇二三年八月



## 目 录

1 工作概况.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
1.3 主要起草人及所做的工作.....	2
1.4 目标物性质及危害.....	3
2 与相关标准的关系分析.....	8
2.1 国外相关管控要求.....	8
2.2 国内相关管控要求.....	8
3 国内外相关标准和分析方法研究.....	9
3.1 国外相关标准.....	9
3.2 国内相关标准.....	9
3.3 文献资料研究.....	10
4 标准制订的基本原则和技术路线.....	15
4.1 标准制订的基本原则.....	15
4.2 标准制订的技术路线.....	15
5 方法研究报告.....	16
5.1 方法研究的目标.....	16
5.2 方法原理.....	17
5.3 试剂和材料.....	17
5.4 仪器和设备.....	17
5.5 样品.....	18
5.6 分析步骤.....	20
5.7 质量控制和质量保证.....	43
6 方法验证.....	44
6.1 方法验证方案.....	44
6.2 方法验证过程.....	47
6.3 方法验证结论.....	47
7 贯彻措施及预期效果.....	48
7.1 推广应用.....	48
7.2 预期效果.....	48
附件一 方法验证报告.....	49



# 《土壤 多氯萘的测定 气相色谱-串联质谱法（征求意见稿）》

## 编制说明

### 1 工作概况

#### 1.1 任务来源

2019年6月，我单位与中国环境监测总站签署了《场地土壤污染物监测标准体系构建与现场监测技术应用示范》合同，任务之一就是构建有机污染物监测标准体系。依托《场地土壤污染物监测标准体系构建与现场监测技术应用示范》重点专项项目，收集整理了国内外关于土壤中多氯萘检测等的相关资料，明确了土壤中多氯萘监测的目的和意义。在此基础上，标准编制组开展了土壤中多氯萘监测技术及规范要求研究，并对重钢进行了现场调研和考察，实践了土壤中多氯萘监测工作的全流程技术方案，进行了样品分析工作，最终确定了构建土壤中多氯萘的监测标准，于2022年6月向中国环境科学学会申报了《土壤 多氯萘的测定 气相色谱-串联质谱法》团体标准，并于当年12月通过了形式审查、专家论证等程序，正式立项。

#### 1.2 工作过程

##### 1.2.1 成立标准编制组

2019年6月，我单位与中国环境监测总站签署了《场地土壤污染物监测标准体系构建与现场监测技术应用示范》合同后，成立了以项目负责人为中心领导、其他有机污染物研究人员和分析测试人员作为技术骨干的工作团队。根据项目研究内容和要求，拟构建《土壤 多氯萘的测定 气相色谱-串联质谱法》监测标准，并于2019年12月成立了以样品前处理、气相色谱-质谱分析为主的工作小组。

##### 1.2.2 查阅相关标准和文献

2020年1月~4月，工作小组广泛检索和收集了世界卫生组织（WHO）、国际标准化组织（ISO）、美国环境保护局（EPA）、日本标准化组织（JIS）以及欧盟等其他国家或地区的相关标准；并对国内环境土壤等相关行业的控制标准、检测标准和方法等进行了全面深入研读；此外还检索和收集了国内外大量相关的文献材料。

通过资料收集整理和文献调研工作，工作小组对国内外土壤中多氯萘的各种检测方法、环境质量标准等多个方面有了较全面的了解，工作小组结合检索和收集的文献资料确定了标准制订的方向和技术路线，进行试验方案设计。主要针对《土壤 多氯萘的测定 气相色谱-串联质谱法》的适用范围、方法原理、编制思路、各环节的技术需求等问题讨论，明确了技术路线、拟开展的主要工作和需要解决的重大问题，并开展研究。

### 1.2.3 研究建立标准方法

2020年5月~2022年5月,工作小组结合课题意见及其他标准制定的要求,参照《土壤和沉积物 半挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 834-2017)和《Water quality-Determination of polychlorinated naphthalenes (PCN)-Method using gas chromatography (GC) and mass spectrometry (MS)》(ISO/TS 16780)等标准确定了实验方法,并进行方法前处理条件的选择、仪器分析条件的优化,方法精密度、正确度及检出限的测定等大量的实验研究,确定最佳实验条件。

### 1.2.4 申报中国环境科学团体标准

根据已有的方法研究成果及项目组的意见,标准编制组形成《土壤 多氯萘的测定 气相色谱-串联质谱法》方法文本(草案),并于2022年6月向中国环境科学学会申报了《土壤 多氯萘的测定 气相色谱-串联质谱法》团体标准,于当年12月通过了形式审查、专家论证等程序,正式立项。

### 1.2.5 编写标准方法验证方案

2022年6月-7月,根据已经建立的监测方法,编写了《土壤 多氯萘的测定 气相色谱-串联质谱法》方法验证方案,并准备方法验证样品。

2022年7月至2023年5月,组织6家有资质的实验室进行方法验证。

2023年5月至6月,对方法验证报告数据进行统计分析,编写验证汇总报告,形成征求意见稿。

### 1.2.6 方法验证工作

2022年7月-2023年5月,根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)的要求,组织了7家有资质的实验室进行方法验证,于2023年5月底收回了6家验证报告,在此基础上进行了数据汇总和分析整理工作,并编写完成了《土壤 多氯萘的测定 气相色谱-串联质谱法》验证数据汇总。

### 1.2.7 编写标准征求意见稿和编制说明

2023年5月~6月,编写《土壤 多氯萘的测定 气相色谱-串联质谱法》的标准征求意见稿和编制说明。

### 1.2.8 召开征求意见稿技术审查会

2023年6月,中国环境科学学会组织召开征求意见稿技术审查会,专家组听取了标准编制组所作的标准文本和编制说明的内容介绍,经质询、讨论,一致通过该标准征求意见稿的技术审查,建议修改完善后,提请公开征求意见。

## 1.3 主要起草人及所做的工作

本标准编制任务由中国科学院大连化学物理研究所承担,方法验证单位包括陕西省环境

监测中心站、河北省生态环境监测中心、天津市生态环境监测中心、国家环境分析测试中心、浙江省海洋水产研究所、国家海洋环境监测中心、谱尼测试集团股份有限公司。

#### 1.4 目标物性质及危害

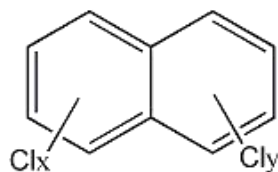


图 1 多氯萘的结构式

氯代萘是一类基于萘环上的氢原子被氯原子所取代的氯代芳环化合物（结构式见图 1），化学通式为  $C_{10}H_{8-n}Cl_n$ ，共有 75 种同类物。被一个以上氯原子取代的氯代萘称为多氯萘 (polychlorinated naphthalenes, PCNs) [1]。PCNs 具有共平面性，化学惰性，抗热性，低蒸气压和绝缘性，且水溶性较低，亲脂性较强，主要用作阻燃剂、电容器和电压器的绝缘油、电缆绝缘体、燃料保护剂和木材杀菌剂等。20 世纪 70 年代起，全球范围内开始陆续停止 PCNs 的生产和使用。除了历史上作为工业化学品的生产、使用和泄露外，废弃物焚烧、金属冶炼等工业热过程的产生和排放，以及化工产品副产物是 PCNs 环境污染的主要来源。PCNs 在环境中很难降解，有生物富集性和生物累积性。PCNs 同类物和其重要物理特性见表 1。

表 1 多氯萘同类物重要物理性质 [2,3]

同系物	CAS 编号	分子量 (克/摩尔)	蒸汽压 (帕, 25°C)	辛醇/水分配系数 (对数, logKow)	沸点 (°C)
二氯化萘	28699-88-9	197.0	0.198-0.352	4.2-4.9	287-298
三氯化萘	1321-65-9	231.5	0.0678-0.114	5.1-5.6	274
四氯化萘	1335-88-2	266.0	0.0108-0.0415	5.8-6.4	未知
五氯化萘	1321-64-8	300.4	0.00275-0.00789	6.8-7.0	313
六氯化萘	1335-87-1	335.0	0.00157-0.000734	7.5-7.7	331
七氯化萘	32241-08-0	369.5	0.000278; 0.000246	8.2	348
八氯化萘	2234-13-1	404.0	0.0000015	6.42-8.50	365

PCNs 与 2,3,7,8-四氯二苯并对二恶英(TCDD)等“二噁英类”化合物结构相似，可与芳香烃受体(AhR)结合，引起广泛的多向性效应。PCNs 具有较高的致氯痤疮和致命性，可以导致体重下降、食欲下降、黄疸等，另外对肾脏、维生素 A、生殖系统、胃肠道、胰脏、肺和脾等也存在影响。其毒性相对效力可以相对与 TCDD 的比值进行测定[1]，见表 2。致毒机制主要表现为 AHH (aryl hydrocarbon hydroxylase)和 EROD (ethoxyresorufin O-deethylase)效应等。基于已报道的相对效力因子大小和目前对多氯萘毒性评价数据的不断完善，多氯萘

检测重点依然是四氯及以上取代萘，但是低氯取代萘同样不容忽视。一氯代萘和二氯代萘对鱼类的半致死(效应)浓度为 0.69~2.4 mg/L，而甲壳虫类为 0.37~2.82 mg/L；二氯代萘至五氯代萘在浓度相对较低时会对水生生物具有毒性，急性接触低于 1.0 mg/L，而慢性接触低于 0.1 mg/L。

表 2 多氯萘相对效力

同系物 编号	氯原子取代 位	H4IIE EROD		H4IIE-luc		DR-Calux
		体外实验 [4,5]	模拟结果 [1]	体外实验 [5-7]	模拟结果 [1]	体外实验 [7]
CN-1	1	-	9.5×10 <sup>-08</sup>	-	4.1×10 <sup>-08</sup>	1.7×10 <sup>-05</sup>
CN-2	2	1.1×10 <sup>-07</sup>	1.0×10 <sup>-08</sup>	1.0×10 <sup>-07</sup>	1.5×10 <sup>-07</sup>	1.8×10 <sup>-05</sup>
CN-3	1,2	-	2.3×10 <sup>-07</sup>	-	2.2×10 <sup>-07</sup>	-
CN-4	1,3	2.0×10 <sup>-08</sup>	3.2×10 <sup>-08</sup>	-	1.2×10 <sup>-07</sup>	-
CN-5	1,4	3.1×10 <sup>-09</sup>	4.3×10 <sup>-09</sup>	2.0×10 <sup>-07</sup>	1.5×10 <sup>-07</sup>	3.5×10 <sup>-05</sup>
CN-6	1,5	-	6.5×10 <sup>-09</sup>	-	2.6×10 <sup>-07</sup>	-
CN-7	1,6	-	2.8×10 <sup>-08</sup>	-	4.0×10 <sup>-08</sup>	-
CN-8	1,7	-	6.0×10 <sup>-08</sup>	-	9.3×10 <sup>-08</sup>	-
CN-9	1,8	-	1.4×10 <sup>-07</sup>	-	1.6×10 <sup>-06</sup>	-
CN-10	2,3	-	2.2×10 <sup>-08</sup>	-	3.5×10 <sup>-07</sup>	2.7×10 <sup>-05</sup>
CN-11	2,6	-	4.4×10 <sup>-08</sup>	-	7.2×10 <sup>-07</sup>	-
CN-12	2,7	2.6×10 <sup>-07</sup>	3.5×10 <sup>-07</sup>	4.2×10 <sup>-07</sup>	4.9×10 <sup>-07</sup>	-
CN-13	1,2,3	-	4.2×10 <sup>-08</sup>	-	9.1×10 <sup>-07</sup>	-
CN-14	1,2,4	-	9.8×10 <sup>-09</sup>	-	4.5×10 <sup>-07</sup>	-
CN-15	1,2,5	-	4.5×10 <sup>-08</sup>	-	4.5×10 <sup>-07</sup>	-
CN-16	1,2,6	-	1.5×10 <sup>-07</sup>	-	4.5×10 <sup>-07</sup>	-
CN-17	1,2,7	6.1×10 <sup>-07</sup>	6.6×10 <sup>-07</sup>	-	1.7×10 <sup>-07</sup>	-
CN-18	1,2,8	-	5.9×10 <sup>-08</sup>	-	7.2×10 <sup>-06</sup>	-
CN-19	1,3,5	-	8.1×10 <sup>-09</sup>	-	2.4×10 <sup>-07</sup>	-
CN-20	1,3,6	-	5.0×10 <sup>-08</sup>	-	2.2×10 <sup>-07</sup>	-
CN-21	1,3,7	-	1.9×10 <sup>-08</sup>	-	1.1×10 <sup>-06</sup>	-
CN-22	1,3,8	-	1.0×10 <sup>-07</sup>	-	4.0×10 <sup>-06</sup>	-
CN-23	1,4,5	-	3.6×10 <sup>-09</sup>	-	1.6×10 <sup>-06</sup>	-
CN-24	1,4,6	-	1.9×10 <sup>-08</sup>	-	1.9×10 <sup>-07</sup>	-
CN-25	1,6,7	-	1.3×10 <sup>-08</sup>	-	3.7×10 <sup>-08</sup>	-
CN-26	2,3,6	-	8.9×10 <sup>-07</sup>	-	9.3×10 <sup>-07</sup>	-
CN-27	1,2,3,4	-	9.1×10 <sup>-07</sup>	-	2.3×10 <sup>-06</sup>	-
CN-28	1,2,3,5	-	2.4×10 <sup>-08</sup>	-	8.7×10 <sup>-07</sup>	-



同系物 编号	氯原子取代 位	H4IIE EROD		H4IIE-luc		DR-Calux
		体外实验 [4,5]	模拟结果 [1]	体外实验 [5-7]	模拟结果 [1]	体外实验 [7]
CN-29	1,2,3,6	-	4.4×10 <sup>-06</sup>	-	4.8×10 <sup>-06</sup>	-
CN-30	1,2,3,7	-	3.4×10 <sup>-07</sup>	-	3.0×10 <sup>-06</sup>	-
CN-31	1,2,3,8	-	1.5×10 <sup>-08</sup>	-	1.7×10 <sup>-05</sup>	-
CN-32	1,2,4,5	-	8.3×10 <sup>-09</sup>	-	5.9×10 <sup>-07</sup>	-
CN-33	1,2,4,6	-	7.1×10 <sup>-08</sup>	-	2.1×10 <sup>-06</sup>	-
CN-34	1,2,4,7	3.5×10 <sup>-07</sup>	4.7×10 <sup>-07</sup>	5.8×10 <sup>-07</sup>	1.3×10 <sup>-06</sup>	-
CN-35	1,2,4,8	-	3.0×10 <sup>-08</sup>	-	4.2×10 <sup>-06</sup>	-
CN-36	1,2,5,6	-	1.1×10 <sup>-06</sup>	-	2.7×10 <sup>-06</sup>	-
CN-37	1,2,5,7	-	1.5×10 <sup>-06</sup>	-	6.3×10 <sup>-07</sup>	-
CN-38	1,2,5,8	-	3.6×10 <sup>-08</sup>	-	4.4×10 <sup>-06</sup>	-
CN-39	1,2,6,7	-	3.3×10 <sup>-07</sup>	-	7.4×10 <sup>-07</sup>	-
CN-40	1,2,6,8	-	1.2×10 <sup>-07</sup>	1.6×10 <sup>-05</sup>	1.4×10 <sup>-05</sup>	-
CN-41	1,2,7,8	-	3.9×10 <sup>-06</sup>	-	2.2×10 <sup>-05</sup>	-
CN-42	1,3,5,7	3.5×10 <sup>-06</sup>	1.2×10 <sup>-06</sup>	5.7×10 <sup>-06</sup>	3.2×10 <sup>-06</sup>	-
CN-43	1,3,5,8	-	1.4×10 <sup>-08</sup>	-	7.8×10 <sup>-07</sup>	-
CN-44	1,3,6,7	-	3.2×10 <sup>-07</sup>	-	2.0×10 <sup>-06</sup>	-
CN-45	1,3,6,8	-	2.1×10 <sup>-06</sup>	-	1.4×10 <sup>-05</sup>	-
CN-46	1,4,5,8	-	7.1×10 <sup>-09</sup>	-	1.4×10 <sup>-08</sup>	-
CN-47	1,4,6,7	-	1.2×10 <sup>-08</sup>	-	3.0×10 <sup>-07</sup>	-
CN-48	2,3,6,7	3.5×10 <sup>-04</sup>	2.3×10 <sup>-04</sup>	-	1.0×10 <sup>-05</sup>	4.1×10 <sup>-05</sup>
CN-49	1,2,3,4,5	-	3.6×10 <sup>-07</sup>	-	7.9×10 <sup>-07</sup>	-
CN-50	1,2,3,4,6	-	4.2×10 <sup>-05</sup>	4.3×10 <sup>-05</sup>	3.0×10 <sup>-05</sup>	6.8×10 <sup>-05</sup>
CN-51	1,2,3,5,6	-	1.5×10 <sup>-05</sup>	-	1.5×10 <sup>-05</sup>	-
CN-52	1,2,3,5,7	-	8.5×10 <sup>-06</sup>	-	3.8×10 <sup>-05</sup>	-
CN-53	1,2,3,5,7	3.9×10 <sup>-06</sup>	1.3×10 <sup>-08</sup>	-	5.2×10 <sup>-06</sup>	-
CN-54	1,2,3,6,7	7.6×10 <sup>-05</sup>	2.8×10 <sup>-05</sup>	1.7×10 <sup>-04</sup>	5.5×10 <sup>-05</sup>	5.8×10 <sup>-04</sup>
CN-55	1,2,3,6,8	3.9×10 <sup>-06</sup>	7.1×10 <sup>-06</sup>	-	6.8×10 <sup>-05</sup>	-
CN-56	1,2,3,7,8	2.2×10 <sup>-05</sup>	2.3×10 <sup>-05</sup>	4.6×10 <sup>-05</sup>	5.6×10 <sup>-05</sup>	-
CN-57	1,2,4,5,6	1.6×10 <sup>-06</sup>	1.5×10 <sup>-06</sup>	3.5×10 <sup>-06</sup>	1.5×10 <sup>-06</sup>	-
CN-58	1,2,4,5,7	-	1.9×10 <sup>-07</sup>	-	2.6×10 <sup>-06</sup>	-
CN-59	1,2,4,5,8	-	6.2×10 <sup>-08</sup>	-	5.2×10 <sup>-07</sup>	-
CN-60	1,2,4,6,7	3.9×10 <sup>-07</sup>	1.3×10 <sup>-06</sup>	2.6×10 <sup>-05</sup>	2.8×10 <sup>-05</sup>	-
CN-61	1,2,4,7,8	3.9×10 <sup>-07</sup>	2.9×10 <sup>-07</sup>	-	1.3×10 <sup>-05</sup>	-

同系物编号	氯原子取代位	H4IIE EROD		H4IIE-luc		DR-Calux
		体外实验 [4,5]	模拟结果 [1]	体外实验 [5-7]	模拟结果 [1]	体外实验 [7]
CN-62	1,2,4,7,8	-	$1.9 \times 10^{-06}$	-	$1.5 \times 10^{-05}$	-
CN-63	1,2,3,4,5,6	-	$2.2 \times 10^{-05}$	-	$2.2 \times 10^{-05}$	-
CN-64	1,2,3,4,5,7	$2 \times 10^{-05}$	$1.1 \times 10^{-04}$	-	$1.0 \times 10^{-05}$	-
CN-65	1,2,3,4,5, 8	-	$1.3 \times 10^{-05}$	-	$8.9 \times 10^{-08}$	-
CN-66	1,2,3,4,6, 7	$6.3 \times 10^{-04}$	$6.9 \times 10^{-04}$	$2.6 \times 10^{-03}$	$2.9 \times 10^{-03}$	$1.2 \times 10^{-03}$
CN-67	1,2,3,5,6, 7	$2 \times 10^{-03}$	$1.0 \times 10^{-03}$	$1.0 \times 10^{-03}$	$1.7 \times 10^{-03}$	$4.8 \times 10^{-04}$
CN-68	1,2,3,5,6,8	$4.4 \times 10^{-04}$	$2.7 \times 10^{-04}$	$1.5 \times 10^{-04}$	$1.1 \times 10^{-04}$	$4.9 \times 10^{-04}$
CN-69	1,2,3,5,7,8	$2 \times 10^{-03}$	$8.3 \times 10^{-07}$	-	$1.5 \times 10^{-04}$	$1.1 \times 10^{-04}$
CN-70	1,2,3,6,7,8	$2.1 \times 10^{-03}$	$2.8 \times 10^{-03}$	$9.9 \times 10^{-03}$	$7.1 \times 10^{-04}$	$2.8 \times 10^{-03}$
CN-71	1,2,4,5,6,8	$7 \times 10^{-06}$	$4.3 \times 10^{-05}$	-	$1.6 \times 10^{-07}$	-
CN-72	1,2,4,5,7,8	-	$1.0 \times 10^{-04}$	-	$8.9 \times 10^{-08}$	$6.0 \times 10^{-05}$
CN-73	1,2,3,4,5,6,7	$4.6 \times 10^{-04}$	$3.8 \times 10^{-04}$	$1.0 \times 10^{-03}$	$1.8 \times 10^{-03}$	$5.2 \times 10^{-04}$
CN-74	1,2,3,4,5,6,8	-	$2.7 \times 10^{-03}$	-	$1.0 \times 10^{-07}$	-
CN-75	1,2,3,4,5,6,7,8	-	$3.2 \times 10^{-02}$	-	$8.7 \times 10^{-08}$	-
注：表格。						

毒性当量因子(Toxic equivalency factors,TEF)通常被用于针对具有芳香烃受体活性的化学品进行风险评估。作为一种相对效价方法,TEF以毒性最强、研究最充分的2,3,7,8-四氯二苯并对二恶英(TCDD)作为基准进行计算。目前,世界卫生组织仅对二噁英和多氯联苯的TEF值进行了定义[8]。开发用于其他化合物的TEF值将有助于评估各类化合物对化学混合物总体毒性的相对毒理学贡献。Puzyn等人对比了不同测定系统(体外实验和定量构效模型)得出的TEF值[1],选择了每种化合物的最高预测REP值,并表达了相对于2,3,7,8-TCDD的效价。然后将TEF值四舍五入到下一个最高数量级,以简化TEF(见下表3)。

表3 多氯萘毒性当量因子

同系物编号	氯原子取代位	毒性当量因子	同系物编号	氯原子取代位	毒性当量因子
CN-1	1	$1.0 \times 10^{-07}$	CN-39	1,2,6,7	$1.0 \times 10^{-06}$
CN-2	2	$1.0 \times 10^{-06}$	CN-40	1,2,6,8	$1.0 \times 10^{-04}$
CN-3	1,2	$1.0 \times 10^{-06}$	CN-41	1,2,7,8	$1.0 \times 10^{-04}$
CN-4	1,3	$1.0 \times 10^{-06}$	CN-42	1,3,5,7	$1.0 \times 10^{-05}$
CN-5	1,4	$1.0 \times 10^{-06}$	CN-43	1,3,5,8	$1.0 \times 10^{-06}$
CN-6	1,5	$1.0 \times 10^{-06}$	CN-44	1,3,6,7	$1.0 \times 10^{-05}$
CN-7	1,6	$1.0 \times 10^{-07}$	CN-45	1,3,6,8	$1.0 \times 10^{-04}$

同系物编号	氯原子取代位	毒性当量因子	同系物编号	氯原子取代位	毒性当量因子
CN-8	1,7	$1.0 \times 10^{-07}$	CN-46	1,4,5,8	$1.0 \times 10^{-07}$
CN-9	1,8	$1.0 \times 10^{-05}$	CN-47	1,4,6,7	$1.0 \times 10^{-06}$
CN-10	2,3	$1.0 \times 10^{-06}$	CN-48	2,3,6,7	0.001
CN-11	2,6	$1.0 \times 10^{-06}$	CN-49	1,2,3,4,5	$1.0 \times 10^{-06}$
CN-12	2,7	$1.0 \times 10^{-06}$	CN-50	1,2,3,4,6	$1.0 \times 10^{-04}$
CN-13	1,2,3	$1.0 \times 10^{-06}$	CN-51	1,2,3,5,6	$1.0 \times 10^{-04}$
CN-14	1,2,4	$1.0 \times 10^{-06}$	CN-52	1,2,3,5,7	$1.0 \times 10^{-04}$
CN-15	1,2,5	$1.0 \times 10^{-06}$	CN-53	1,2,3,5,7	$1.0 \times 10^{-05}$
CN-16	1,2,6	$1.0 \times 10^{-06}$	CN-54	1,2,3,6,7	$1.0 \times 10^{-04}$
CN-17	1,2,7	$1.0 \times 10^{-06}$	CN-55	1,2,3,6,8	$1.0 \times 10^{-04}$
CN-18	1,2,8	$1.0 \times 10^{-05}$	CN-56	1,2,3,7,8	$1.0 \times 10^{-04}$
CN-19	1,3,5	$1.0 \times 10^{-06}$	CN-57	1,2,4,5,6	$1.0 \times 10^{-05}$
CN-20	1,3,6	$1.0 \times 10^{-06}$	CN-58	1,2,4,5,7	$1.0 \times 10^{-05}$
CN-21	1,3,7	$1.0 \times 10^{-05}$	CN-59	1,2,4,5,8	$1.0 \times 10^{-06}$
CN-22	1,3,8	$1.0 \times 10^{-05}$	CN-60	1,2,4,6,7	$1.0 \times 10^{-04}$
CN-23	1,4,5	$1.0 \times 10^{-05}$	CN-61	1,2,4,7,8	$1.0 \times 10^{-04}$
CN-24	1,4,6	$1.0 \times 10^{-06}$	CN-62	1,2,4,7,8	$1.0 \times 10^{-04}$
CN-25	1,6,7	$1.0 \times 10^{-07}$	CN-63	1,2,3,4,5,6	$1.0 \times 10^{-04}$
CN-26	2,3,6	$1.0 \times 10^{-06}$	CN-64	1,2,3,4,5,7	0.001
CN-27	1,2,3,4	$1.0 \times 10^{-05}$	CN-65	1,2,3,4,5, 8	$1.0 \times 10^{-04}$
CN-28	1,2,3,5	$1.0 \times 10^{-06}$	CN-66	1,2,3,4,6, 7	0.01
CN-29	1,2,3,6	$1.0 \times 10^{-05}$	CN-67	1,2,3,5,6, 7	0.01
CN-30	1,2,3,7	$1.0 \times 10^{-05}$	CN-68	1,2,3,5,6,8	0.001
CN-31	1,2,3,8	$1.0 \times 10^{-04}$	CN-69	1,2,3,5,7,8	0.001
CN-32	1,2,4,5	$1.0 \times 10^{-06}$	CN-70	1,2,4,6,7,8	0.01
CN-33	1,2,4,6	$1.0 \times 10^{-05}$	CN-71	1,2,4,5,6,8	$1.0 \times 10^{-04}$
CN-34	1,2,4,7	$1.0 \times 10^{-05}$	CN-72	1,2,4,5,7,8	0.001
CN-35	1,2,4,8	$1.0 \times 10^{-05}$	CN-73	1,2,3,4,5,6,7	0.01
CN-36	1,2,5,6	$1.0 \times 10^{-05}$	CN-74	1,2,3,4,5,6,8	0.01
CN-37	1,2,5,7	$1.0 \times 10^{-05}$	CN-75	1,2,3,4,5,6,7,8	0.1
CN-38	1,2,5,8	$1.0 \times 10^{-05}$			

## 2 与相关标准的关系分析

《中共中央 国务院关于深入打好污染防治攻坚战的意见》对新污染治理做出明确部署，高度重视新污染治理工作。2022年《新污染物治理行动方案》的印发，提出“筛、评、控”全生命周期治理思路，在能力建设方面提出加快提升国家和地方新污染物监测能力，加强科学技术支撑等要求。为满足的新污染监测能力提升要求，有必要对排放到环境中的具有生物毒性、环境持久性、生物累积性，对生态环境和人体健康存在较大风险，但尚未纳入管理或现有管理措施不足的有毒有害化学物质进行监测技术研究。

随着我国化工业和钢铁冶炼、垃圾焚烧等热过程工业地不断发展，大量的新型有机污染物被排放到环境中。多氯萘作为工业热过程的主要污染物之一，其环境污染逐渐被重视起来。由于具有低水溶性、低蒸汽压和难降解等特性，PCNs 通常会通过河流输入、海流运动及大气干、湿沉降等传输途径进入河口及海湾，并最终通过悬浮颗粒物的吸附及海洋食物链的转移进入到沉积物中。另一方面，土壤作为各类污染物的汇集地，其质量状况直接关系到经济发展、生态安全和百姓民生福祉，需要全社会给予关注。住宅、商业、工业等建设用地土壤污染可能通过呼吸、皮肤接触等方式危害人体健康。污染地块未经治理修复就直接开发，更会给有关人群造成长期的危害。

目前，我国已经发布了土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准（试行）(GB36600—2018)和土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准（试行）(GB 15618—2018)。虽然多氯萘不在我国土壤环境质量风险管控范围内，但作为工业热过程的重要污染物和多氯联苯生产的重要副产物，仍然需要引起重要关注。为贯彻落实《中华人民共和国环境保护法》，加强建设和农用地土壤环境监管，管控污染地块对人体健康的风险，保障人居环境安全，亟待加强多氯萘土壤环境监测能力，满足国际履约要求。目前我国土壤环境监测能力尚不能及时掌握全国和区域土壤环境状况。各级环境监测机构仪器设备不健全、专业监测人员匮乏，土壤环境监测体系总体滞后，对新型土壤污染物的监测更为缺乏。建立土壤中多氯萘的检测方法将有助于推动新型有机污染物监测体系的完善，为完成国际履约提供技术和方法支持。

### 2.1 国外相关管控要求

目前，根据目前发达国家推进新增持久性有机污染物的时间表和第二次缔约方大会的动态，二至八氯萘已经被列入斯德哥尔摩公约关于持久性有机污染物的受控名单中。

### 2.2 国内相关管控要求

2022年12月30日，第十三届全国人民代表大会常务委员会第三十八次会议审议批准了《〈关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约〉列入多氯萘等三种类持久性有机污染物修正案》（以下统称《修正案》）。生态环境部于2023年6月发布关于多氯萘等5种类持久性有机污染物环境风险管控要求的公告，《修正案》自2023年6月6日对我国生效。《修正案》对包含多氯萘等5种类持久性有机污染物作出了淘汰或者限制的规定，要求禁止生产、使用、进出口多氯萘。

### 3 国内外相关标准和分析方法研究

#### 3.1 国外相关标准

PCNs 环境污染调查在发达国家正在积极开展，而许多发展中国家尚未有效开展此方面的调查。目前，在主要国家、地区及国际组织中，仅国际标准化组织发布了 ISO TS 16780-2015 标准，规定了水质中多氯萘测定的气相色谱-质谱法标准操作流程。具体操作流程类似于二噁英、多氯联苯等持久性有机污染物分析检测。虽然该标准方法中涉及的基质并非土壤和沉积物，但我们可以借鉴美国环保署发布的 EPA3540C, 3541, 3545A 对土壤和沉积物中的多氯萘进行提取（见表 4），同时结合 ISO TS 16780-2015 制定多氯萘净化和检测方案。

表 4 主要国家、地区及国际组织关于多氯萘或其结构类似物的采样和分析方法

标准号	EPA 3540C/3541	EPA 3545A	ISO TS 16780-2015
环境介质	土壤、沉积物、废弃物等固体	土壤、沉积物、废弃物等固体	水质
目标物	非挥发性、半挥发性有机物	不溶于水或微溶于水的有机物	多氯萘
提取技术	索氏提取	加压流体萃取	液液萃取
净化技术	-	-	酸碱反萃取、凝胶渗透色谱、中性/酸/碱/硝酸银硅胶柱、弗罗里硅土柱等
仪器分析	-	-	HRGC-HRMS 或 GC-MS/MS

#### 3.2 国内相关标准

我国土壤中多氯萘环境调查还处在起步阶段，缺少相应的多氯萘标准监测分析方法。对于土壤中多氯萘的提取，可以依据《土壤和沉积物 有机物的提取 加压流体萃取法》（HJ 783-2016）和《土壤和沉积物 半挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法》（HJ 834-2017）进行。目前，国内关于土壤中多氯萘的测定尚无相关标准或规范，仅电子电器产品中多氯萘的测定发布了商检行业推荐性标准，提取、净化和定量分析方法见表 5。

表 5 国内关于多氯萘的相关分析方法

标准编号	HJ 783-2016	HJ 834-2017	SN/T 3467.2-2014	SN/T 3467.1-2013
标准名称	土壤和沉积物有机物的提取 加压流体萃取	土壤和沉积物 半挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱	电子电气产品中多氯萘的测定 第 2 部分：高效液相	电子电气产品中多氯萘的测定 气相色谱-质谱法

标准编号	HJ 783-2016	HJ 834-2017	SN/T 3467.2-2014	SN/T 3467.1-2013
	法	法	色谱法	
目标介质	土壤和沉积物	土壤和沉积物	电子电气产品	电子电气产品
目标物	有机物	半挥发性有机物	多氯萘	多氯萘
提取方法	加压流体萃取	索氏提取或加压流体萃取	甲苯微波萃取	甲苯微波萃取
净化方法	-	凝胶渗透色谱, 固相萃取	硅胶固相萃取柱净化	硅胶固相萃取柱净化
仪器方法	-	GC-MS	HPLC	GC-MS
定量方法	-	内标法	外标法	外标法

### 3.3 文献资料研究

#### 3.3.1 土壤中多氯萘污染状况

从现有报道来看, 由于多氯萘的检测对象不同(通常为三至八氯萘), 各文献报道的多氯萘含量差别较大。农业土壤中多氯萘含量通常为  $\text{pg/g-ng/g}$ , 电子垃圾拆解厂附近土壤中多氯萘含量高达  $\mu\text{g/g}$  (见表 6)。针对三至八氯萘的研究中发现, 土壤中主要以三至六氯萘为主。当多氯萘目标物增加低氯萘时, 低氯萘的含量则占据主要地位。尽管低氯萘的毒性效能较低, 但较高的含量使得其毒性当量不容忽视。韩国两大工业城市农业土壤中 55 种多氯萘 (tri-octa) 含量较高(22.0-410.8  $\text{pg/g}$ ), 主要贡献者为三至五氯萘 (CN-24, 25/26, 33/34/37, 40, 61)。对于钢铁业较多的浦项来说, 土壤中 CN-24 对多氯萘污染总量的贡献较大, 而 CN 66/67 和 CN 73 对于毒性当量的贡献最大; 对于石化、有色金属冶炼等为主的蔚山来说, CN 36/45 在农业土壤多氯萘污染总量所占比例更大[1]。贵屿电子垃圾拆解区附近农业土壤中 18 种多氯萘 (mono-octa) 含量高 (1.22-4.00  $\mu\text{g/g}$ ), 四氯萘(27,28,36,42,46,48), 六氯萘(66,68,69,72)和五氯萘(50,52,53)是主要的污染种类。其中 15 种致癌性多氯萘的总量为 0.15-3.51  $\mu\text{g/g}$ [2]。宁夏某工业园区土壤内多氯萘 (mono-octa) 含量为 1.23  $\text{ng/g}$ , 高于背景点浓度 (71.4  $\text{pg/g}$ ), 主要以一至三氯萘为主[3]。苏南地区表层土壤中多氯萘含量为 0.263-2.48  $\text{ng/g dw}$ [4]。巴基斯坦印度河流域表层土壤中 39 种多氯萘(tri-octa)含量为 54-97  $\text{ng/g}$ , 主要以四氯萘 (44.3%)、三氯萘 (23.9%) 和五氯萘 (17.7%) 为主。其中 PCN-32, 16,39 是主要的同系物[5]。宁波电子垃圾处置场及周边环境表层土壤中 14 种多氯萘 (mono-octa) 含量为 53.2-183.3  $\text{pg/g}$ , 主要以一氯萘为主[6]。中国西北部森林表层和剖面土壤中多氯萘(tri-octa)含量为 4.5-140  $\text{pg/g dw}$ , 主要以三氯萘(~53%)为主, 四至六氯萘对总量的贡献均约为 10%~15%。其中, CN-24 (36%) 对污染总量的贡献最大; CN-66/67, 73 是主要的六氯和七氯萘种类[7]。台州市路桥农业表层土壤中 46 种多氯萘含量为 0.062-2.92  $\text{ng/g}$ , 主要以四氯萘 (18.4%-88.8%) 和 五氯萘 (8.40%-53.1%) 为主[8]。珠江流域表层土壤中多氯萘(tri-octa)含量为 9.5-666  $\text{pg/g}$ , 主要以三氯萘 (34%), 四氯萘(30%), 五氯萘(23%)和六氯萘(13%)为主。其中 CN 24 (20.4%)贡献最大[9]。德国拜罗伊特表层土壤中 35 种多氯萘(di-octa)含量为<0.1-15.4 $\text{mg/kg}$ , 且城市土壤中多氯萘含量高于农村 (<0.1-0.82  $\text{mg/kg}$ )。主要以四氯萘 (37.5%)、五氯萘 (34%) 和六氯萘 (22%) 为主。其中, 38/44, 59, 33/34/3

7, 28/43 和 69 贡献较大[10]。宁波电子垃圾厂表层土壤中 14 种多氯萘含量为 95.94-3 061.26 ng/kg, 主要以氯萘和二氯萘为主, 占比达到 36.9%~81.5%[15]。辽河流域旱田和稻田土中 63 种多氯萘含量为 0.61-6.60 ng/g dw, 旱田土壤中主要以四氯萘为主, 稻田土中主要以三氯萘为主[16]。江苏省昆山市景枫公园土壤中 18 种多氯萘(mono-octa)含量为 3.13 ng/g, 主要以一氯萘和二氯萘为主[17]。

表 6 不同国家和地区土壤中多氯萘污染水平

国家/地区	采样时间	仪器分析	目标物含量	主要种类	文献
韩国	2016.03	HRGC-HRMS	22.0-410.8 pg/g (Tri-octa, 55 种)	三至五氯萘	[1]
中国广州贵屿 电子垃圾拆解 厂	2013.11	HRGC-MS/MS	1.22-4.00 μg/g (mono-octa, 18 种)	四至六氯萘	[2]
中国宁夏 某工业园区	2017.06	GC-MS/MS	1230 pg/g	一至三氯萘	[3]
中国苏南地区	2012.08	GC-MS/MS	0.263-2.48 ng/g dw	-	[4]
巴基斯坦 印度河流域	-	GC-ECNI-MS	54-97 ng/g (tri-octa, 39 种)	三至五氯萘	[5]
中国浙江宁波 电子垃圾处置 场	-	GC-MS/MS	53.2-183.3 pg/g (mono-octa, 14 种)	一氯萘	[6]
中国西北部	2012-2013	GC-ECNI-MS	4.5-140 pg/g dw (tri-octa)	三至六氯萘	[7]
中国浙江台州	2007 .03	GC-NCI-MS	0.062-2.92 ng/g (46 种)	四、五氯萘	[8]
中国珠江流域	2009.12	GC-ECNI-MS	9.5-666 pg/g (tri-octa)	三至六氯萘	[9]
德国拜罗伊特	-	GC-EI-MS	<0.1-15.4 μg/g (di-octa, 35 种)	四至六氯萘	[10]
英国	1990	GC-NIMS	420 pg/g dw (tri-octa)	-	[11]
中国浙江宁波 电子垃圾拆解 厂	2013.09	GC-HRMS	95.94-3 061.26 pg/g (14 种)	一、二氯萘	[15]
中国辽河流域	2010.06	GC-MS/MS	0.61-6.60 ng/g dw (tri-octa, 63 种)	三、四氯萘	[16]

国家/地区	采样时间	仪器分析	目标物含量	主要种类	文献
中国江苏省昆山市	-	GC-MS/MS	3.13 ng /g (mono-octa,18 种)	一、二氯 萘	[17]
乔治亚州 近氯碱工厂	-	GC-MS	17.9-23.4 μg/g dw ( tri-octa)	七、八氯 萘	[18]

### 3.3.2 分析技术

环境中有机污染物监测分析技术流程一般包括：样品采集、样品的运输与保存、样品前处理（萃取分离、富集、净化、和浓缩等）、分析与检测、数据处理和数据评价。样品采集方法决定了样品的代表性，同时也是监测误差的最大来源。样品前处理是整个分析过程中的重要环节，主要包括提取与净化，直接影响检测的效率和准确度。仪器分析直接影响检测的灵敏度和准确度，是环境污染监测的重要技术手段。

#### 3.3.2.1 样品采集、运输与保存

土壤样品采集、运输与保存参见 HJ/T 166-2014 土壤环境监测技术规范。

#### 3.3.2.2 提取方法

土壤中 PCNs 的常用提取方法包括索式提取和加速溶剂萃取，微波辅助萃取液有报道。索式提取是环境污染物分析中最常用的萃取方法，该方法操作简单、萃取效率较高，在环境污染物分析中发挥较大的作用。但是该方法溶剂量消耗较大、萃取时间较长。相比而言，加速溶剂萃取则具有有机溶剂消耗量少、萃取时间短，可实现高通量样品萃取。但由于该萃取仪和相关耗材价格较高，使用范围受到了一定的限制。常用萃取溶剂包括二氯己烷、丙酮、甲苯或其混合溶剂等。由于提取后的溶剂需要浓缩后过层析柱净化，以甲苯为提取溶剂在旋蒸过程中容易造成低沸点多氯萘的损失，因此，提取溶剂以选择正己烷和丙酮或二氯甲烷的混合溶剂较为合适。从环境保护和运行效率考虑，加速溶剂萃取的使用范围越来越广。

由于提取液浓缩后才可进行下一步的净化，因此浓缩过程目标物的损失也应该引起注意。研究表明：氮气吹干时，加热板温度控制不易过高。低于 24 度基本没损失，当温度达到 45 度时，一至四氯取代萘的损失可分别达到 68、77、39、25%。因此，综合考虑实验室温度差异，在旋转蒸发和氮气吹扫时，建议水浴和加热板温度不高于 30 度。

#### 3.3.2.3 净化方法

土壤基质比较复杂，有机质干扰物浓度和目标分析物浓度存在数量级上的差别，严重影响痕量 PCNs 的分析。尽管同位素内标可以在一定程度上克服基质干扰效应，但并不是所有目标分析物的同位素标准都容易获得的，而且该方法并不能改善方法的最低检出限。因此，需要通过有效的样品净化和准确灵敏的分析方法相结合，才能顺利实现复杂样品中 PCNs 的准确测定。

一般而言，土壤提取液通常采用层析柱、凝胶渗透色谱或二者的结合达到净化目的。层析柱法常用吸附剂材料包括多层酸/碱硅胶柱、氧化铝柱、弗罗里土柱和碳柱等。多层硅胶柱通常由活性硅胶、去活硅胶（3%去离子水）、酸性硅胶（44%、22%或 50%）、碱性硅胶（2%）和无水硫酸钠组成。目前，市场上可购买到商品化多层硅胶柱，但由于成本较高，



使用范围受限。氧化铝柱包括酸性氧化铝、碱性氧化铝和中性氧化铝。酸性氧化铝是用 1% 盐酸浸泡后，用蒸馏水洗至氧化铝的悬浮液 pH 为 4，用于分离酸性物质。中性氧化铝是其悬浮液的 pH 为 7.5，用于分离中性物质。碱性氧化铝是其悬浮液的 pH 为 10，用于胺或其它碱性物质的分离。研究表明：为实现一氯~八氯取代萘检测，净化过程通常采用多层硅胶和中性氧化铝联合净化，或者仅使用多层硅胶进行。这是因为 PCNs 的解离平衡常数  $K_{oa}$  介于 6.6 和 10.1 之间，一氯取代和二氯取代萘的解离平衡常数小于 7，在碱性氧化铝上的保留作用相对较强，通常使用去活中性氧化铝（5%、1%或 4.5%去离子水）进行净化[10,11,24, 26]。其他三氯至四氯取代萘采用去活中性氧化铝或碱性氧化铝均可进行净化[20]。此外，层析柱和固相萃取相结合也可应用于土壤中多氯萘的净化。综上所述，多层硅胶柱与中性氧化铝柱相结合的层析柱法是普遍应用于土壤中多氯萘提取液净化的重要方法。

表 7 土壤中多氯萘提取与净化方法

基质	提取方法	净化方法	参考文献
土壤	加压流体萃取：10 g 土壤，30 mL 二氯甲烷萃取	层析柱：多层硅胶柱（200 mL 正己烷洗脱）	[1]
土壤	加压流体萃取：10 g 土壤，10 g 硅藻土，5 g 铜粉，正己烷/二氯甲烷（1:1）萃取	层析柱：多层硅胶柱（120 mL 5% DCM/二氯甲烷洗脱）	[2]
土壤	加压流体萃取：正己烷/二氯甲烷（1:1）萃取	层析柱：酸化硅胶、多层硅胶和氧化铝硅胶柱	[3]
土壤	加压流体萃取：10 g 土壤，10 g 硅藻土和 5 g 铜粉，二氯甲烷/正己烷(1:1) 萃取	层析柱：多层硅胶柱（150 mL 正己烷淋洗）	[4]
土壤	索氏提取：20 g 土壤，铜粉，二氯甲烷萃取 24 小时	层析柱：中性氧化铝、硅胶、酸化硅胶复合柱净化（50 mL 二氯甲烷/正己烷（1:1）洗脱）	[5]
土壤	加压流体萃取：二氯甲烷/正己烷（1：1）萃取	层析柱：多层硅胶柱（200 mL 8%二氯甲烷-正己烷洗脱），氧化铝柱（40 mL 正己烷淋洗，100 mL 二氯甲烷/正己烷（1：1）洗脱）	[6]
土壤	索氏提取：20 g 土壤和铜粉，二氯甲烷萃取 48 小时	层析柱：3%去活中性硅胶和中性氧化铝复合柱，酸性硅胶、弗罗里硅土和中性氧化铝复合柱，Biobead (SX-3)柱	[7]
土壤	索氏提取：10 g 土壤，10 g 无水硫酸钠，150 mL 二氯甲烷和正己烷(1:1)萃取 24 小时	层析柱和固相萃取柱：硅胶/氧化铝复合柱（正己烷洗脱），ENVI TM-Carb 固相萃取（正己烷弃去，甲苯洗脱）	[8]
土壤	索氏提取：20 g 土壤，铜粉，	层析柱：酸性硅胶-硅胶柱，去活弗罗里	[9]

基质	提取方法	净化方法	参考文献
	150 mL 二氯甲烷萃取 48 小时	硅土-去活中性硅胶-去活中性氧化铝	
土壤	加压流体萃取: 30 g 土壤, 正己烷/丙酮(2:1)萃取	层析柱: 2 g 5%去活氧化铝, 2 g 5%去活硅胶 (15ml 正己烷洗脱 PAH, 5 mL 正己烷/二氯甲烷(9:1)洗脱 PCB, 20 mL 正己烷/二氯甲烷 (4:1) 洗脱 PCNs; 多层硅胶柱 (60 mL 正己烷洗脱)	[10]
土壤	索氏提取: 10 g 土壤或 1 g 淤泥, 二氯甲烷萃取 16 小时	层析柱: 5 g 1%去活氧化铝和 10 g 5%去活硅胶 (100 mL 1:1 二氯甲烷/正己烷洗脱); 3 g 3%去活硅胶和 2 g 6%去活氧化铝 (22 mL 正己烷洗脱);	[11]
土壤和沉积物	索氏提取: 200 mL 甲苯萃取 16 小时	层析柱: 多层硅胶柱 (100 mL 正己烷洗脱); 5% 活性炭/硅胶柱 (40 mL 二氯甲烷/正己烷 (1:3) 淋洗, 160 mL 甲苯洗脱)	[14]
土壤和沉积物	加压流体萃取: 二氯甲烷/正己烷 (1:1) 萃取	层析柱: 多层硅胶柱 (200 mL 8%二氯甲烷-正己烷洗脱); 氧化铝柱 (40 mL 正己烷淋洗, 100 mL 二氯甲烷/正己烷 (1:1) 洗脱)	[15]
沉积物和土壤	索氏提取: 10 g 土壤, 2 g 铜粉, 正己烷/丙酮(1:1) 萃取 16 小时	层析柱和凝胶渗透色谱: GPC 除脂, 5% 去活硅胶柱 (80 mL 正己烷), 氧化铝柱 (40 mL 正己烷弃去, 120mL 5%二氯甲烷/正己烷洗脱)	[16]
土壤和沉积物	加压流体萃取: 10 g 土壤, 10 g 硅藻土和 5 g 铜粉, 二氯甲烷和正己烷(1:1)萃取	层析柱: 多层硅胶柱 (150 mL 正己烷洗脱)	[17]
土壤和沉积物	索氏提取: 5 g 土壤或沉积物, 无水硫酸钠, 甲苯萃取 20 小时	层析柱: 2 g 酸性硅胶-2 g 硅胶柱 (100 mL 正己烷洗脱)	[19]
-	液液萃取: 铜粉除硫	凝胶渗透色谱: 浓硫酸酸化, GPC	[20]

### 3.3.2.4 仪器分析

气相色谱-质谱法通常用于多氯萘异构体的测定(见表 8)。对于三至八氯萘而言, 负离子化学源 (0.02-0.07 ng/g) 比电子轰击源 (1 ng/g) 更容易获得较低的检测限。为进一步提高分析灵敏度和准确度, 高分辨气相色谱-高分辨质谱被应用于多氯萘分离分析, 方法检出限可以达到 pg/g 级别。鉴于高分辨质谱仪器高昂的价格成本以及对操作和维护人员的高要求, 越来越多的实验室采用气相色谱-串联质谱仪开展多氯萘的分离分析。在通用的前处理条件

下，结合这些高灵敏度分析仪器，可以获得 pg/g 级别或更低的检出限，满足土壤中多氯萘检出的要求。

表 8 多氯萘仪器分析方法

分析仪器	目标物	方法检出限
GC-QqQ-MS/MS	mono-octa	0.009-0.06 pg/g
GC-QqQ-MS/MS	mono-octa	0.28-1.716 pg/g
GC-MS/MS	mono-octa	0.26-1.6 pg/g
GC-NCI-MS	Tri-octa	2-5 pg/g
GC-Orbitrap	mono-octa	0.2-1.6 pg/g dw
GC-MS/MS	tri-octa	0.48-12 pg/g
GC-HRMS	mono-octa	0.46-1.2 pg/g
GC-HRMS	mono-octa	0.260-1.60 pg/g
GC-QqQ-MS/MS	tri-octa	0.03-0.525 pg/g dw
HRGC-HRMS	tri-hepta	0.01-1.0 pg/g
GC-ECNI-MS	tri-octa	0.02 -0.07 ng/g
GC-IT-MS/MS	tri-octa	1-3 pg/g dw
GC-IT-MS/MS	tri-octa	4-20 pg/g dw
GC-EI-MS	tri-octa	1 ng/g

#### 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

(1) 参照国际标准方法，以国内外研究成果为基础，依据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》和《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ168-2020)开展标准制定工作，确保方法的检出限和测定范围满足生态环境标准和生态环境工作的要求，确保标准的科学性，先进性，可行性和可操作性。

(2) 方法准确可靠，各项方法特性指标与 HJ 743 土壤和沉积物 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法相当。

(3) 方法操作步骤常规，使用的试剂材料和仪器设备常见，使用不同类型的仪器进行验证，使方法具有普遍适用性，易于推广使用。

##### 4.2 标准制订的技术路线

土壤中多氯萘测定的前处理方法主要包括提取(索氏提取、加速溶剂萃取)和净化(凝胶渗透色谱净化、层析柱净化或固相萃取柱净化)。索氏抽提设备简单、溶剂消耗溶剂较大，萃取时间较长；加速溶剂萃取设备逐渐兴起，设备成本较高，但是溶剂量较少，萃取时间较短。在样品净化方面，凝胶渗透色谱净化方法通用性较强，对于土壤中的脂类和硫均可以实

现有效去除，溶剂量消耗较大（约 250 毫升以上）；固相萃取柱容量有限，但是净化过程简单，溶剂量消耗较少；多层硅胶柱和氧化铝柱溶剂消耗量较大，时间成本较高，但是净化效率较高，重现性较好，可满足不同仪器对样品的要求。

气相色谱-高分辨质谱是多氯萘分析的常用仪器，可实现目标物准确的定性定量，但是仪器维护和使用较为严苛，对实验室条件和操作人员要求较高，仪器设备普及率不足。相比之下，气相色谱-串联质谱成本较低，具有较好的灵敏度和选择性，已经在国内多个环境监测部门和科研机构广泛使用。综合上述前处理和分析方法，制定如下技术路线（图 1）。

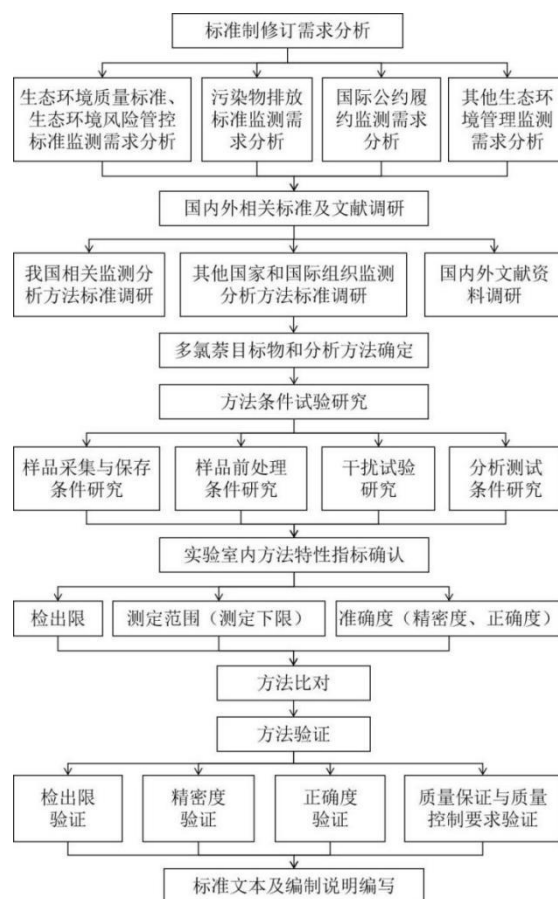


图 1 标准制定技术路线图

## 5 方法研究报告

### 5.1 方法研究的目标

本方法采用气相色谱-串联质谱法(GC-MS/MS)对土壤中多氯萘（PCNs）进行定性和定量。本方法适用于土壤中多氯萘的采样、样品前处理及其定性和定量分析。

多氯萘（二至八氯取代萘）由于具有持久性有机污染物特征，已列入斯德哥尔摩公约受控清单。目前在国内外土壤中广泛检出，工业区和电子垃圾拆解区土壤中多氯萘含量较高。

参照目前文献报道，建立的分析方法应满足准确定量土壤中 PCNs ng/g- $\mu\text{g/g}$  含量水平的目的，其方法检出限至少应与文献报道的方法检出限相近( $\text{pg/g}$ )。

## 5.2 方法原理

土壤中的多氯萘经有机溶剂提取、浓缩、净化、定容后，采用气相色谱-串联质谱仪分离、检测，根据保留时间、特征离子丰度比定性，同位素内标法定量。

## 5.3 试剂和材料

本实验所用有机溶剂应采用农残级或色谱级试剂，包括丙酮、正己烷、二氯甲烷、壬烷等。浓硫酸为优级纯。无水硫酸钠、氢氧化钾和硝酸银均为优级纯。所有标准溶液可直接购买有证标准溶液，均用壬烷进行稀释。内标均选择<sup>13</sup>C标记或者氘代同位素。

硅胶（100~200目）：450℃焙烧4小时以上，置于干燥器中存放，冷却后密封，并保存在干燥器中。

2%（w/w）碱性硅胶：取98g硅胶置于圆底烧瓶中，滴加40mL 50g/L氢氧化钾溶液，在旋转蒸发装置中约50℃温度下减压脱水，去除大部分水分后，继续在50℃~80℃减压脱水1h，待硅胶变成粉末状，将其装入试剂瓶中密封，并保存在干燥器中。

44%（w/w）酸化硅胶：取硅胶100g，加入浓硫酸80g，充分震荡后变成粉末状。将所制成的硅胶装入试剂瓶密封，保存在干燥器中。

10%（w/w）硝酸银硅胶：取硅胶90g，加入28mL 400g/L硝酸银溶液，在旋转蒸发装置中约50℃温度下减压充分脱水，将其装入棕色试剂瓶密封，保存在干燥器中。配制过程中应使用棕色遮光板或铝箔遮挡光线。

层析填充柱用氧化铝（中性，活性度I）：可以直接使用活性氧化铝。必要时可以按如下步骤进行活化：将氧化铝在烧杯中铺成厚度小于10mm的薄层，在130℃温度下处理18h，或者在培养皿中铺成厚度小于5mm的薄层，在500℃温度下处理8h，活化后的氧化铝在干燥器内冷却30min，贮存在密封的试剂瓶中。活化后的氧化铝应尽快使用。

铜粉：分析纯

硅藻土：450℃焙烧不少于4小时，密封保存并储存在干燥器中。

石英砂：450℃焙烧不少于4小时，密封保存并储存在干燥器中。

## 5.4 仪器和设备

### 5.4.1 采样设备

采样工具应符合HJ/T 166和GB 17378.3的要求，并使用对多氯萘无吸附作用的不锈钢或铝合金材质器具。

样品容器应符合HJ/T 166和GB 17378.3的要求，并使用对多氯萘无吸附作用的不锈钢或玻璃材质、可密封器具。

### 5.4.2 前处理设备

索式抽提器或性能相当的设备。

加速溶剂萃取仪：带有22mL，34mL和66mL萃取池，萃取压力不低于1500psi，萃取温度不低于100℃。

浓缩装置：旋转蒸发仪、氮气仪或性能相当设备。

层析柱：内径 8~22 mm，长 200~300 mm 的玻璃填充柱。

#### 5.4.3 分析仪器

气相色谱仪：具有不分流进样功能，最高使用温度不低于 280 °C；柱温箱具有程序升温功能，可在 50 °C~350 °C 温度区间内进行调节；5%苯基-二甲基聚硅氧烷毛细管色谱柱内径 0.25 mm，膜厚 0.25 μm，柱长 60 m。

三重四级杆质谱仪：离子源温度：240 °C；电子轰击离子源，电子加速电压 70 eV；具备选择反应监测（SRM）和选择离子监测（SIM）模式。

载气：高纯氦气（纯度在 99.999% 以上）。

反应气：高纯氩气（纯度在 99.999% 以上）。

#### 5.5 样品

##### 5.5.1 样品的采集和保存

土壤样品按照 HJ/T 166 的相关要求采集和保存。样品应置于洁净的具塞磨口棕色玻璃瓶中保存。运输过程中应密封、避光、4°C 以下冷藏。运至实验室后，若不能及时分析，应于 4°C 以下冷藏、避光、密封保存，保存时间不超过 10 天。

考察了样品保存时间对多氯萘测定结果的影响。研究发现：样品在 4 °C 冷藏条件下，低氯萘随保存时间变长，含量略有降低，个别高氯萘随保存时间的变长，测定结果偏差较大。因此，建议保存时间不超过 10 天。

表 9 样品保存时间（4 °C）对多氯萘测定结果的影响

pg/g	保存 0 天	保存 10 天	保存 15 天
CN-5	430	389	399
CN-3	341	302	321
CN-24	239	249	202
CN-13	294	284	271
CN-42	289	291	243
CN-46	315	322	300
CN-52	248	240	237
CN-53	624	515	938
CN-66	279	265	280
CN-68	212	212	189
CN-73	229	252	236
CN-75	332	320	312

注：添加 2.5 ng ECN-5558 和 25 μL 0.1 μg/mL 提取内标，提取浓缩后，加入 25 μL 0.1 μg/mL 进样内标定容至 50 μL

### 5.5.2 水分的测定

土壤样品干物质含量测定按照 HJ 613 执行。

### 5.5.3 样品的制备

将样品放在搪瓷盘或不锈钢盘上，混匀，出去枝棒、叶片、石子等异物，按照 HJ/T 16 6 进行四分法粗分。用于筛选污染物为目的的样品，应对新鲜样品进行处理。新鲜土壤样品可采用冷冻干燥和干燥剂方法干燥。如果土壤中水分含量较高，应先进行离心分离除水相，再进行干燥处理。

方法一：冻干法。取适量混匀后样品，放入真空冷冻干燥仪中进行干燥脱水，干燥后的样品需研磨、过筛（60 目）。

方法二：干燥剂法。称取适量新鲜样品，加入一定量的干燥剂混匀、脱水、研磨成细小颗粒，充分拌匀直到散粒状。

考察了冷冻干燥样品和鲜样测定结果的一致性。从表 10 和 11 数据结果来看，土壤样品经过冷冻干燥后与鲜样测定结果基本一致，而且稳定性更好。

表 10 制样方法对加标土壤中多氯萘测定结果的影响

加标样品中目标物与进样内标定量离子对峰面积比	冷冻干燥法-1	冷冻干燥法-2	干燥剂法-1	干燥剂法-2
CN-2	0.165	0.170	0.028*	0.279
CN-5	0.203	0.152	0.106	0.165
CN-3	0.164	0.134	0.096	0.153
CN-24	0.189	0.147	0.187	0.184
CN-13	0.192	0.162	0.198	0.202
CN-42	1.630	2.006	1.777	1.820
CN-46	1.784	2.062	1.872	2.004
CN-52	1.392	1.588	1.315	1.486
CN-53	1.381	1.528	1.415	1.490
CN-66	0.898	1.009	0.983	0.898
CN-68	0.718	0.781	0.876	0.785
CN-73	0.938	0.965	1.016	0.955
CN-75	0.632	0.674	0.703	0.686

注 1：添加 10 ng ECN-5558 和 10  $\mu$ L 1  $\mu$ g/mL 提取内标，提取浓缩后，加入 10  $\mu$ L 1  $\mu$ g/mL 进样内标定容至 200  $\mu$ L

注 2：\*异常数据

表 11 制样方法对加标土壤中多氯萘提取内标回收率（%）的影响

提取内标	冷冻干燥 -1	冷冻干燥 -2	冷冻干燥 平均	干燥剂法 -1	干燥剂法 -2	干燥剂法 平均值
<sup>13</sup> C-CN-6	80.3	66.9	73.6	46.6	71.6	59.1
<sup>13</sup> C-CN-13	104.9	81.0	93.0	88.3	87.1	87.7
<sup>13</sup> C-CN-42	88.5	98.5	93.5	77.9	79.9	78.9
<sup>13</sup> C-CN-27	88.6	96.8	92.7	76.5	74.8	75.6
<sup>13</sup> C-CN-52	134.5	150.0	142.3	121.5	121.9	121.7
<sup>13</sup> C-CN-67	102.5	100.3	101.4	101.8	98.2	100.0
<sup>13</sup> C-CN-73	112.7	116.6	114.7	114.7	108.4	111.5
<sup>13</sup> C-CN-75	122.2	124.9	123.5	120.6	113.1	116.8
添加 10 ng ECN-5558 和 10 μL 1 μg/mL 提取内标，提取浓缩后，加入 10 μL 1 μg/mL 进样内标定容至 200 μL						

## 5.6 分析步骤

### 5.6.1 样品的提取

#### 5.6.1.1 提取溶剂的选择

多氯萘的提取溶剂多采用甲苯、丙酮、正己烷或二氯甲烷进行。考虑到甲苯沸点较高，浓缩较为困难，易造成低氯取代萘的损失。为考察溶剂对多氯萘提取效率的影响，向等量冷冻干燥后的土壤或沉积物中添加提取内标后静置过夜，然后使用正己烷与二氯甲烷或丙酮的混合溶剂对其进行加速溶剂提取（100 °C，1500 psi，静态 10 min，2 个循环），提取效率见表 12。

表 12 不同有机溶剂对土壤中多氯萘加速溶剂萃取效果的影响

提取内标	二氯甲烷/正己烷 (1:1) -1	二氯甲烷/正己烷 (1:1) -2	均值	丙酮/正己烷 (1:1) -1	丙酮/正己烷 (1:1) -2	均值
<sup>13</sup> C-CN-6	64.5	41.5	53.0	32.2	45.3	38.7
<sup>13</sup> C-CN-13	82.8	72.1	77.4	53.1	76.8	64.9
<sup>13</sup> C-CN-42	77.7	75.8	76.8	74.9	84.6	79.8
<sup>13</sup> C-CN-27	113.6	112.1	112.8	71.7	87.6	79.6
<sup>13</sup> C-CN-52	116.4	117.6	117.0	98.5	121.0	109.8
<sup>13</sup> C-CN-67	100.1	97.4	98.8	88.4	98.3	93.4
<sup>13</sup> C-CN-73	97.7	107.4	102.5	83.5	94.6	89.1
<sup>13</sup> C-CN-75	105.6	106.1	105.8	89.8	104.2	97.0
添加 10 μL 1 μg/mL 提取内标，提取浓缩后，加入 10 μL 1 μg/mL 进样内标定容至 200 μL						

分别考察采用丙酮/正己烷（1：1）和二氯甲烷/正己烷（1：1）对土壤中的多氯萘进行



提取。研究表明：采用丙酮/正己烷（1：1）作为 ASE 萃取剂时，低氯取代的平均回收率较低，整体的平均回收率在 38.7-109.8% 范围内。采用二氯甲烷/正己烷（1：1）作为 ASE 萃取液时整体的平均回收率为 53.0-117.0%。结合实验现象和数据结果的综合考虑，对于土壤样品，选用二氯甲烷/正己烷（1：1）作为 ASE 萃取液比较合适。另外，采用丙酮/正己烷（1：1）作为提取溶剂，提取的脂类等干扰物质更多，酸化硅胶容易穿透，不利于后续的净化。

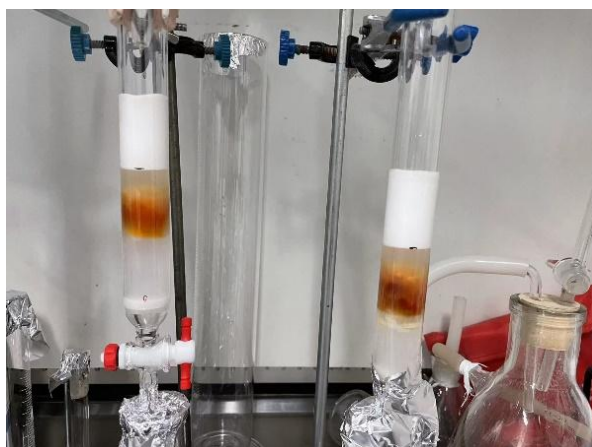


图 2 土壤提取液（丙酮/正己烷（1：1）为提取溶剂）经多层硅胶柱净化

#### 5.6.1.2 提取方式的比较

分别采用索式提取（16 h）和加速溶剂萃取（100 °C，1500 psi，静态 10 min，2 个循环）和超声萃取（30 mL 提取溶剂，每次 20 min，重复提取 3 次）对添加到土壤中的多氯萘进行提取(1:1 正己烷/二氯甲烷为提取溶剂)。从表 13 可以检出，当萃取溶剂相同时，加速溶剂萃取和加速溶剂萃取效率基本一致，加速溶剂萃取效率更高。由于加入目标物后立即进行提取，故超声萃取基本可以达到较好的提取效率，但是个别多氯萘超声提取效率比加速溶剂萃取相差较多，比如 CN-42 和 CN-52。故采用加速溶剂萃取效果更好。

表 13-1 索氏提取和加速溶剂萃取对 PCNs 萃取效果对比

提取内标	提取内标回收率	
	加速溶剂萃取	索氏提取
<sup>13</sup> C-CN-6	62.8	95.2
<sup>13</sup> C-CN-13	79.6	100.9
<sup>13</sup> C-CN-42	50.7	43.3
<sup>13</sup> C-CN-27	48.8	53.3
<sup>13</sup> C-CN-52	60.5	54.7
<sup>13</sup> C-CN-67	66.4	75.6
<sup>13</sup> C-CN-73	61.7	65.3

提取内标	提取内标回收率	
<sup>13</sup> C-CN-75	61.5	45.7

索氏提取条件：正己烷/二氯甲烷(1:1)为提取溶剂，提取时间 16 h；ASE 条件：100 °C，1500psi，静态 10 min，2 个循环；超声萃取：10 g 土壤 30 mL 正己烷/二氯甲烷（1:1）提取，每次 20 min，重复提取 3 次。土壤均为干燥后的样品，称取量 10 g。添加 10 μL 1 μg/mL 提取内标，提取浓缩后，加入 10 μL 1 μg/mL 进样内标定容至 200 μL

表 13-2 加速溶剂萃取和超声萃取对 PCNs 萃取效果的影响

提取内标	PCNs 与进样内标的峰面积比	
	加速溶剂萃取	超声萃取
CN-5	0.51	0.61
CN-3	0.34	0.41
CN-24	0.57	0.47
CN-13	0.69	0.53
CN-42	0.36	0.12
CN-46	1.01	0.98
CN-52	0.39	0.16
CN-53	0.76	0.81
CN-66	0.76	0.78
CN-68	0.62	0.64
CN-73	0.47	0.58
CN-75	0.23	0.24

10 g 土壤，添加 25 μL 0.1 μg/mL 提取内标，提取浓缩后，加入 25 μL 0.1 μg/mL 进样内标定容至 50 μL  
ASE 条件：100 °C，1500 psi，静态 10 min，2 个循环  
超声萃取：10 g 土壤 30 mL 正己烷超声，20 min\*3 次

### 5.6.2 样品提取液的浓缩

提取液需要经过旋转蒸发进行浓缩，蒸发过程中水浴温度可能影响低氯取代萘的提取效果。分别考察了 25 °C，30 °C 和 35 °C 水浴温度对旋转蒸发过程中 PCNs 测定结果的影响。结果表明，低氯取代萘易受水浴温度的影响，当水浴温度达到 35 °C 时，低氯萘损失严重。综合表 14 中测定结果，**旋转蒸发室水浴温度以不超过 30 °C 为宜。**

表 14 水浴温度对旋蒸蒸发过程中多氯萘测定结果的影响

目标物与进样内标峰面积比	25°C	30°C	35°C
--------------	------	------	------

目标物与进样内标峰面积比	25°C	30°C	35°C
CN-2	0.006	0.115	0.002
CN-5	0.022	0.131	0.003
CN-3	0.022	0.128	0.005
CN-24	0.066	0.168	0.015
CN-13	0.071	0.175	0.02
CN-42	0.262	0.476	0.102
CN-46	0.381	0.592	0.234
CN-52	0.313	0.409	0.220
CN-53	0.326	0.412	0.279
CN-66	0.369	0.419	0.359
CN-68	0.308	0.341	0.294
CN-73	0.336	0.358	0.363
CN-75	0.200	0.220	0.206

将 40  $\mu\text{L}$  100 ng/mL ECN-5558 用正己烷溶解至约 60 mL，旋转蒸发至约 2 mL，氮气吹干加入 10  $\mu\text{L}$  1  $\mu\text{g}/\text{mL}$  进样内标，壬烷定容至 200 $\mu\text{L}$

### 5.6.3 样品净化

参考课题组早期研究成果，本实验按照多层硅胶柱（依次装填无水硫酸钠 2 g，硅胶 1 g，2%氢氧化钾硅胶 3 g，硅胶 1 g，44%硫酸硅胶 8 g，硅胶 1 g，10%硝酸银硅胶 2 g，无水硫酸钠 2 g）和氧化铝柱（依次装填无水硫酸钠 2 g，氧化铝 10 g，无水硫酸钠 2 g）进行净化。为了确保多氯萘在净化过程中的有效回收，需分别考察多氯萘在层析柱上的流出情况。

#### 5.6.3.1 多层硅胶柱净化

将 10  $\mu\text{L}$  1  $\mu\text{g}/\text{mL}$  ECN-5558 正己烷溶解至约 2 mL 上样，收集上样过程中的流出液（F1），接着依次使用 50 mL 正己烷进行洗脱，分别收集洗脱液（F2-F6）。上述馏分旋蒸蒸发，氮吹至干后加入 10  $\mu\text{L}$  1  $\mu\text{g}/\text{mL}$  进样内标，壬烷定容至 200  $\mu\text{L}$ 。研究结果表明 150 mL 正己烷可以实现多氯萘在多层硅胶柱上的完全洗脱（表 15）。

表 15 多氯萘在多层硅胶柱上的流出曲线（洗脱溶剂为正己烷）

目标物	不同馏分中目标物的峰面积					
	上样	50 mL	100 mL	150 mL	200 mL	250 mL
CN-2	1725	14634	17078	17898	20091	21780
CN-5	661	193000	193680	193687	193703	193710
CN-3	146	185111	185675	185689	185712	185712
CN-24	114	335048	336210	336210	336210	336210

目标物	不同馏分中目标物的峰面积					
	上样	50 mL	100 mL	150 mL	200 mL	250 mL
CN-13	0	343218	346124	346124	346124	346194
CN-42	14	368816	368830	368864	368864	368864
CN-46	0	415688	430045	430067	430100	430100
CN-52	7	331958	343107	343107	343126	343126
CN-53	36	348302	368053	368059	368064	368069
CN-66	11	290869	303785	303811	303819	303819
CN-68	9	246361	257872	257887	257894	257894
CN-73	22	377293	396466	396560	396560	396563
CN-75	0	225981	236156	236163	236163	236170
10 $\mu$ L 1 $\mu$ g/mL ECN-5558 正己烷溶解至约 2mL 上样, 依次使用 50mL 正己烷进行洗脱 (多层硅胶柱)						

### 5.6.3.2 碱性氧化铝柱净化

将 10  $\mu$ L 1  $\mu$ g/mL ECN-5558 正己烷溶解至约 2 mL 上样, 收集上样过程中的流出液 (F1), 接着依次使用 30 mL 5%二氯甲烷/正己烷进行洗脱, 分别收集洗脱液 (F2-F6)。上述馏分旋蒸蒸发, 氮吹至干后加入 10  $\mu$ L 1  $\mu$ g/mL 进样内标, 壬烷定容至 200 $\mu$ L。研究表明, 120 mL 5%二氯甲烷/正己烷可以实现多氯萘在碱性氧化铝上的洗脱, 但是低氯萘在碱性硅胶上的吸附作用较强, 洗脱效率较低 (表 16)。

表 16 多氯萘在碱性氧化铝柱上的流出曲线 (洗脱溶剂为 5%二氯甲烷/正己烷)

目标物	不同馏分中目标物的峰面积					
	上样	30 mL	60 mL	90 mL	120 mL	150 mL
CN-2	4719	7953	9531	17780	21647	24241
CN-5	15	15818	15849	15857	15875	15925
CN-3	42	15921	23656	23698	23715	23798
CN-24	0	71937	71937	71937	71965	72042
CN-13	65	65	69148	70255	70267	70267
CN-42	0	233845	235111	235126	235139	235174
CN-46	0	274	246548	262850	262894	263020
CN-52	0	211045	329046	329068	329095	329098
CN-53	16	49	312217	334540	334809	334851

目标物	不同馏分中目标物的峰面积					
	上样	30 mL	60 mL	90 mL	120 mL	150 mL
CN-66	7	11	284244	318355	318931	318960
CN-68	0	32	270304	283740	283756	283756
CN-73	6	286	23954	203703	322853	324622
CN-75	11	78982	255115	255115	255117	255117

10  $\mu$ L 1  $\mu$ g/mL ECN-5558 正己烷溶解至约 2 mL 上样, 依次使用 30 mL 5%二氯甲烷/正己烷进行洗脱 (碱性氧化铝)

### 5.6.3.3 中性氧化铝柱净化

将 10  $\mu$ L 1  $\mu$ g/mL ECN-5558 正己烷溶解至约 2 mL 上样, 收集上样过程中的流出液 (F1), 接着依次使用 30 mL 5%二氯甲烷/正己烷进行洗脱, 分别收集洗脱液 (F2-F6)。上述馏分旋蒸蒸发, 氮吹至干后加入 10  $\mu$ L 1  $\mu$ g/mL 进样内标, 壬烷定容至 200  $\mu$ L。研究结果表明, 90 mL 5%二氯甲烷/正己烷可以实现不同氯取代萘在中性氧化铝上的完全洗脱 (表 17)。

表 17 多氯萘在中性氧化铝柱上的流出曲线 (洗脱溶剂为 5%二氯甲烷/正己烷)

目标物	不同馏分中目标物的峰面积					
	上样	30 mL	60 mL	90 mL	120 mL	150 mL
CN-2	1975	496164	497798	499012	502431	504748
CN-5	132	400622	400634	400670	400693	400693
CN-3	9	359982	360013	360070	360070	360073
CN-24	0	406152	406546	406624	406624	406624
CN-13	74	408710	409163	409185	409185	409185
CN-42	12	327642	328551	328578	328592	328679
CN-46	31	344405	345702	345730	345759	345900
CN-52	0	276193	276204	276212	276220	276226
CN-53	9	298687	298744	298748	298752	298752
CN-66	8	213241	215972	215972	215972	215998
CN-68	1	191866	192708	192708	192713	192734
CN-73	31	263082	263101	263138	263141	263149

目标物	不同馏分中目标物的峰面积					
	上样	30 mL	60 mL	90 mL	120 mL	150 mL
CN-75	20	210407	212044	212062	212068	212082

10  $\mu$ L 1  $\mu$ g/mL ECN-5558 正己烷溶解至约 2 mL 上样，依次使用 30 mL 5%二氯甲烷/正己烷进行洗脱（中性氧化铝）



#### 5.6.3.4 净化方法对比

土壤提取：15g 土壤，加入 5g 铜粉，采用正己烷/二氯甲烷（1:1，v/v）提取 8h 提取液称重平均分成 3 份，旋转蒸发浓缩至干后，分别采用正己烷复溶，标记为 A,B,C。

A 采用凝胶渗透色谱法净化，B 采用弗罗里硅土固相萃取柱净化，C 采用多层硅胶柱/氧化铝柱净化。

结论：从表 18 对比可以看出，多层硅胶柱更加适合于土壤提取液的净化。综上所述，以多层硅胶柱和中性氧化铝柱可以实现土壤中杂质的有效净化。

表 18 土壤提取液净化效果对比

	A 凝胶渗透色谱	B 弗罗里硅土柱(1g, 6mL)	C 多层硅胶/氧化铝柱
实验过程	流动相：二氯甲烷； 流速：5 mL/min； 收集时间段： 22.2-41.5min	上样溶剂：正己烷； 洗脱液：20 mL 正己烷/ 二氯甲烷（1:1，v/v）	多层硅胶柱： 150 mL 正己烷洗脱； 中性氧化铝柱：100 mL 5% 二氯甲烷/正己烷洗脱
净化馏分	呈无色，吹干后离心管管壁上附着白色和黄色不明物	呈无色，吹干后离心管管壁上附着白色不明物	呈无色，吹干后无不明物质
实验图片			
<p>多层硅胶柱：无水硫酸钠 2 g，硅胶 1 g，2%氢氧化钾硅胶 3 g，硅胶 1 g，44%硫酸硅胶 8 g，硅胶 1 g，10%硝酸银硅胶 2 g，无水硫酸钠 2 g，自上而下。</p> <p>中性氧化铝柱：无水硫酸钠 2 g，氧化铝 10 g，无水硫酸钠 2 g，自上而下。</p>			

#### 5.6.4 仪器分析

##### 5.6.4.1 气相色谱条件

设定离子源温度,在选择反应监测模式下,考虑进样口温度对多氯萘信号响应强度的影响(见表19)。结果表明:多氯萘在进样口温度为260℃条件下,信号响应强度最高。因此,最佳进样口温度确定为260℃。

表19 多氯萘在不同进样口温度下的信号响应强度

	250℃, 10 <sup>6</sup>	260℃, 10 <sup>6</sup>	270℃, 10 <sup>6</sup>
CN-2	1.39	2.12	1.16
CN-6	2.76	4.42	2.77
CN-13	4.91	6.64	4.97
CN-28	4.07	5.75	4.70
CN-52	5.44	7.62	6.47
CN-66	4.59	7.02	6.28
CN-73	2.902	5.16	4.86
CN-75	1.07	2.16	2.01

参考ISO TS 16780-2015关于多氯萘检测的仪器分析方法,同时通过PCN-MXA, PCN-MXC和halowax 1000和halowax 1014对75种多氯萘异构体分离结果,优化后的色谱条件见表20。

表20 气相色谱参数

参数	设定
色谱柱	5%苯基 95%聚甲基硅氧烷,柱长60 m,内径0.25 mm,膜厚0.25 um
进样口	260℃,不分流进样,不分流时间1min,分流流速50mL/min
载气流速	1mL/min
气质接口温度	280℃
程序升温	初始温度80℃,保持1分钟后以15℃/min的速度升温至160℃,继续以3℃/min的速度升温至265℃,再以5℃/min的速度升温至280℃停留10分钟

##### 5.6.4.2 质谱条件

(1) 分子离子峰:结合多氯萘混标(PCN-MXA和PCN-MXC)对多氯萘异构体进行全扫描,丰度比较大的两个质量数如下表21;采用商品化多氯萘工业产品halowax 1000和1014对75种多氯萘异构体进行色谱峰确认,扫描方式为选择离子监测,目的是提高工业产品中组成较小的多氯萘异构体的灵敏度。

表 21 不同氯代萘的荷质比

多氯萘异构体	氯原子数	丰度比较大荷质比 1	丰度比较大荷质比 2
CN-2	1	161.9	163.9
CN-6	2	195.9	197.9
CN-13	3	229.9	231.9
CN-28	4	265.9	263.9
CN-52	5	299.8	301.8
CN-66	6	333.8	335.8
CN-73	7	367.8	369.8
CN-75	8	403.8	401.8

(2) 碰撞能和离子对：首先采用 PCN-MXA 标准品，结合实验室前期研究基础，对定量离子对的碰撞能在 25-40 eV 范围内进行优化（见表 22），从而确定最佳碰撞能（表 23）；然后再最优化碰撞能条件下，对可能产生的子离子进行全扫描，确定丰度比较大的离子对（表 24）；在最优化条件下测定离子对的信号强度，从而获得最佳定量定性离子对（表 25）。

表 22 不同碰撞能下多氯萘的信号响应强度

信号强度 (10 <sup>6</sup> )	碰撞能 (eV)							
	25	26	27	28	29	30	31	32
CN-2	0.97	0.91	0.80	0.72	0.59	0.48	0.45	0.42
CN-6	1.21	1.23	1.24	1.21	1.16	1.20	1.21	1.23
CN-13	1.99	1.96	1.93	1.90	1.94	1.98	1.94	1.86
CN-28	2.22	2.29	2.31	2.29	2.23	2.17	2.17	2.17
CN-52	2.86	3.01	3.10	3.19	3.24	3.17	3.21	3.05
CN-66	2.68	2.72	2.78	2.94	2.88	2.84	2.78	2.73
CN-73	2.03	2.05	2.09	2.18	2.25	2.25	2.25	2.23
CN-75	0.83	0.85	0.90	0.91	0.90	0.92	0.89	0.90

表 22 不同碰撞能下多氯萘的信号响应强度（续）

信号强度 (10 <sup>6</sup> )	碰撞能 (eV)							
	33	34	35	36	37	38	39	40
CN-2	1.12	0.95	0.82	0.69	0.57	0.45	0.42	0.37
CN-6	3.23	3.18	3.05	2.94	2.71	2.44	2.25	2.09
CN-13	4.61	4.30	4.15	4.0	3.72	3.35	3.12	2.80
CN-28	4.79	4.84	4.55	4.30	4.03	3.67	3.44	3.08
CN-52	6.43	6.29	5.95	5.66	5.48	5.25	4.90	4.62



CN-66	5.39	5.15	4.85	4.76	4.68	4.62	4.30	3.98
CN-73	3.87	3.71	3.75	3.69	3.51	3.37	3.23	2.98
CN-75	1.49	1.48	1.42	1.39	1.36	1.3	1.19	1.16

表 23 多氯萘特征离子对的碰撞能

目标物	氯原子数	扫描离子对	碰撞能 (eV)
CN-2	1	161.9/126.9	25
CN-6	2	195.9/125.9	27
CN-13	3	229.9/159.9	27
CN-28	4	265.9/195.9	29
CN-52	5	299.9/229.9	29
CN-66	6	333.8/263.8	29
CN-73	7	367.8/297.8	30
CN-75	8	403.8/333.8	31

表 24 多氯萘在最优碰撞能下的主要二级离子

氯数	母离子	强度(10 <sup>6</sup> )	碰撞能(eV)	主要子离子丰度比(约数)
1	161.9	7.71	25	127.08:76.98:126.07:145.10=10:6:4:3.5
	163.9	2.62	25	127.09:76.98:126.12:145.10=10:8:6:4
2	195.9	8.45	27	126.06:161.12=10:1
	197.9	5.47	27	126.10:161.14=10:1
3	229.9	9.58	27	160.11:195.22=10:1
	231.9	9.16	27	160.18:162.10:197.20=10:5:1
4	263.9	10.4	29	194.16:229.28=10:1
	265.9	12.3	29	194.20:196.20:231.06=10:9.5:1.5
5	299.9	14.1	29	230.19:228.26:265.3=10:7:2
	297.9	7.98	29	228.29:263.28=10:1
6	333.8	9.92	29	264.29:262.22:299.30=10:5:1
	335.8	7.56	29	264.28:266.34:301.09=10:6.5:1
7	367.8	6.99	30	298.29:296.29:333.45=10:5:1
	369.8	6.80	30	298.32:300.24:335.27=10:8:0.5
8	403.8	4.19	31	334.33:332.29:369.49=10:8:0.5
	401.8	3.76	31	332.34:330.29:367.43=10:3:0.5

表 25 二级质谱最佳检测参数

氯数	碰撞能(eV)	定量离子对	定性离子对 1	定性离子对 2	类别
1	25	161.9→127.1	161.9→77.0	163.9→127.1	目标物
	25	171.9→137.1	-	173.9→137.1	内标
2	27	195.9→126.1	195.9→161.1	197.9→126.1	目标物
	27	205.9→136.1	-	207.9→136.1	内标
3	27	229.9→160.1	231.9→160.2	231.9→162.1	目标物
	27	239.9→170.1	-	241.9→172.1	内标
4	29	263.9→194.2	265.9→196.2	265.9→194.2	目标物
	29	273.9→204.2	-	275.9→196.2	内标
5	29	299.9→230.2	299.9→228.3	297.9→228.3	目标物
	29	309.9→240.2	-	307.9→238.2	内标
6	29	333.8→264.3	333.8→262.2	335.8→264.3	目标物
	29	343.8→274.3	-	345.8→274.3	内标
7	30	367.8→298.3	367.8→296.3	369.8→298.3	目标物
	30	377.8→308.3	-	379.8→308.3	内标
8	31	401.8→332.3	403.8→334.3	403.8→332.3	目标物
	31	411.8→342.3	-	413.8→344.3	内标

(3) 离子源温度优化：以 PCN-MXA 为研究对象，考虑离子源温度对多氯萘信号响应强度的影响（见表 26）。结果表明：不同氯取代萘的信号响应强度随离子源温度增大先升高后降低。综合考虑，最佳离子源温度为 240 °C。

表 26 多氯萘在不同离子源温度下的信号响应强度

	200°C, 10 <sup>6</sup>	220°C, 10 <sup>6</sup>	240 °C, 10 <sup>6</sup>	260 °C, 10 <sup>6</sup>
CN-2	2.38	3.41	2.12	1.79
CN-6	4.24	4.73	4.42	4.07
CN-13	5.62	5.27	6.64	6.16
CN-28	4.74	3.75	5.75	5.18
CN-52	5.92	4.68	7.62	7.13
CN-66	5.27	4.49	7.02	6.51
CN-73	3.98	3.28	5.16	5.05
CN-75	1.56	1.33	2.16	2.05

### 5.6.4.3 色谱峰识别

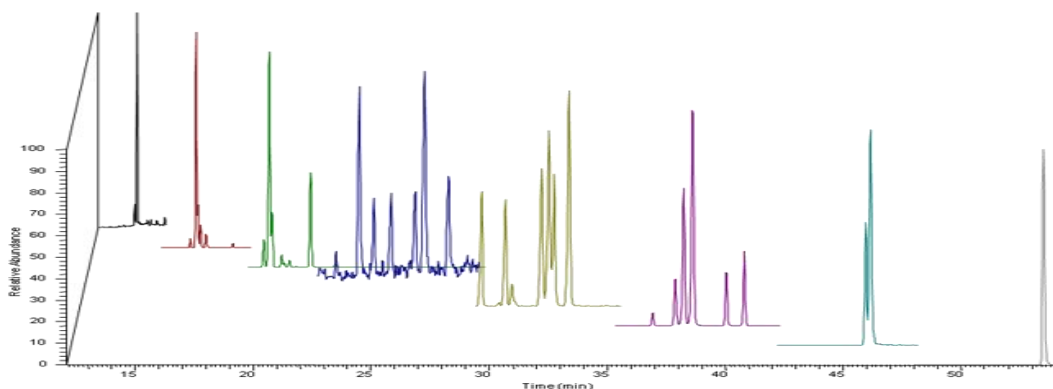


图 4 多氯萘色谱图

参照多氯萘标样（ECN-5558、PCN-MXA、PCN-MXC）以及同位素标样（ECN-5102、ECN-5217、ECN-5260-0、ECN-5267-0 和 ECN-5602）可确认 21 种非标和 12 种同位素标记的多氯萘的出峰顺序。接下来采用多氯萘工业产品 Halowax 1000, 1013, 1014, 1051 以及相关品的文献报道对多氯萘的 75 种同类物的出峰顺序和时间进行确认，见图 4 和表 27。

表 27 多氯萘参考保留时间

氯数	多氯萘异构体	参考保留时间	备注
1	PCN-2	12.26	
	<sup>13</sup> C-PCN-2(EIS1)	12.25	提取内标 1
	PCN-1	12.34	
	PCN-4	15.76	
	PCN-5/7	16.16	
	PCN-6/12	16.22	
	<sup>13</sup> C-PCN-6(EIS1)	16.26	提取内标 2
	PCN-11/8	16.38	
	PCN-3	16.73	
	PCN-10	16.79	
	PCN-9	18.24	
	<sup>13</sup> C-PCN-9(SIS1)	18.30	进样内标 1
3	PCN-20/19	20.26	
	PCN-21/24	20.62	
	PCN-14	20.70	
	PCN-15	21.22	

氯数	多氯萘异构体	参考保留时间	备注
	PCN-16	21.43	
	PCN-17	21.66	
	PCN-25	-	
	PCN-26	-	
	PCN-13	22.05	
	13C-PCN-13(EIS2)	22.05	提取内标 3
	PCN-22	-	
	PCN-23	22.73	
	PCN-18	24.06	
4	PCN-42	24.37	
	13C-PCN-42(EIS3)	24.35	提取内标 4
	PCN-33/34/37	25.39	
	PCN-44	-	
	PCN-47	26.07	
	PCN-36/45	26.60	
	PCN-28/43	26.84	
	PCN-29	-	
	PCN-30/27/39	27.30	
	13C-PCN-27(EIS4)	27.35	提取内标 5
	PCN-32	27.66	
	PCN-48/35	27.89	
	PCN-38/40	28.30	
	PCN-46	29.39	
PCN-31	-		
PCN-41	30.11		
5	PCN-52/60	30.88	
	13C-PCN-52(EIS5)	30.88	提取内标 6
	PCN-58	31.49	
	PCN-61	31.74	
	PCN-50	31.99	
	PCN-51	32.13	
	PCN-54	32.80	
	PCN-57	33.11	
	PCN-62	33.38	
	PCN-53/55	33.65	

氯数	多氯萘异构体	参考保留时间	备注
	PCN-59	34.11	
	PCN-49	34.50	
	PCN-56	35.56	
6	PCN-66/67	37.31	
	<sup>13</sup> C-PCN-67(EIS6)	37.33	提取内标 7
	PCN-64/68	38.09	
	<sup>13</sup> C-PCN-64(IIS2)	38.09	进样内标 2
	PCN-69	38.31	
	PCN-71/72	38.59	
	PCN-63	39.74	
	PCN-65	40.31	
	<sup>13</sup> C-PCN-65(SIS2)	40.37	提取内标 8
	PCN-70	-	
7	PCN-73	44.18	
	<sup>13</sup> C-PCN-73(EIS7)	44.16	提取内标 9
	PCN-74	44.26	
8	PCN-75	50.02	
	<sup>13</sup> C-PCN-75(EIS8)	50.02	提取内标 10

#### 5.6.4.4 上机试样溶剂

分别以壬烷、二氯甲烷、正己烷/丙酮（1：1）三种溶剂作为定容溶剂，考察多氯萘的相对响应因子值（见表 28）。研究表明：对于一氯至三氯取代萘而言，二氯甲烷和正己烷/丙酮（1：1）作为最终定容溶剂的相对响应因子值较高；对于高氯取代萘而言，其相对响应因子无明显差异。考虑到，高氯萘信号强度比低氯萘弱，最终选择以壬烷为定容溶剂。

表 28 多氯萘溶解在不同溶剂中所得相对响应因子

相对响应因子	壬烷	二氯甲烷	正己烷/丙酮（1：1）
CN-2	0.12	2.12	2.10
CN-5	0.43	1.02	1.03
CN-3	0.40	0.85	0.97
CN-24	0.60	0.89	1.01
CN-13	0.68	0.84	0.91
CN-42	0.67	0.51	0.59
CN-46	0.60	0.59	0.60
CN-52	0.73	0.68	0.70

相对响应因子	壬烷	二氯甲烷	正己烷/丙酮 (1: 1)
CN-53	0.63	0.67	0.61
CN-66	0.69	0.56	0.54
CN-68	0.53	0.49	0.46
CN-73	0.71	0.64	0.63
CN-75	0.56	0.53	0.63

### 5.6.5 相对响应因子制作

#### 5.6.5.1 标准溶液测定

标准溶液浓度序列应有 5 种以上浓度，对每个浓度应重复 3 次进样测定。

#### 5.6.5.2 离子丰度比确认

样品谱图中各组分的定性离子的相对丰度与浓度接近的混合标准溶液谱图中对应定性的特征丰度进行比较，偏差不超过表 33 规定的范围，则可判定为样品中存在对应的待测物质。

表 29 定性确认时相对离子峰度的最大允许误差

	相对丰度 (%)			
	>50	20~50	10~20	≤10
允许误差 (%)	±20	±25	±30	±50

#### 5.6.5.3 信噪比确认

标准溶液浓度序列中最低浓度的化合物信噪比(S/N)应大于 10。

#### 5.6.5.4 相对响应因子

与各浓度点待测化合物相对应的提取内标的相对响应因子(RRF<sub>cs</sub>)由(1)式算出，并计算其平均值和相对标准偏差，相对标准偏差应在±20%以内，否则应重新制作校准曲线。

$$RRF_{cs} = \frac{Q_{es}}{Q_s} \times \frac{A_s}{A_{es}} \dots\dots\dots(1)$$

式中：

Q<sub>es</sub> — 标准溶液中提取内标物质的绝对量，pg；

Q<sub>s</sub> — 标准溶液中待测化合物的绝对量，pg；

A<sub>s</sub> — 标准溶液中待测化合物的监测离子峰面积；

A<sub>es</sub> — 标准溶液中提取内标物质的监测离子峰面积。

同样，分别用(2)式和(3)式计算提取内标相对于进样内标以及采样内标相对于提取内标的相对响应因子 RRF<sub>rs</sub> 和 RRF<sub>ss</sub>。

$$RRF_{rs} = \frac{Q_{rs}}{Q_{es}} \times \frac{A_{es}}{A_{rs}} \dots\dots\dots(2)$$

式中：

Q<sub>rs</sub> — 标准溶液中进样内标物质的绝对量，pg；

Q<sub>es</sub> — 标准溶液中提取内标物质的绝对量，pg；

A<sub>es</sub> — 标准溶液中提取内标物质的监测离子峰面积；

A<sub>rs</sub> — 标准溶液中进样内标物质的监测离子峰面积。

$$RRF_{ss} = \frac{Q_{es}}{Q_{ss}} \times \frac{A_{ss}}{A_{es}} \dots\dots\dots(3)$$

式中：

Q<sub>es</sub> — 标准溶液中提取内标物质的绝对量，pg；

Q<sub>ss</sub> — 标准溶液中采样内标物质的绝对量，pg；

A<sub>ss</sub> — 标准溶液中采样内标物质的监测离子峰面积；

A<sub>es</sub> — 标准溶液中提取内标物质的监测离子峰面积。

表 30 不同浓度下多氯萘平均相对响应因子

目标物	浓度系列 (ng/mL)						平均相对 响应因子	相对标准 偏差 (%)
	2	5	10	20	50	100		
CN-2	2.06	2.06	2.14	2.36	2.41	2.33	2.23	7.5
CN-5	0.68	0.72	0.71	0.78	0.82	0.79	0.75	7.2
CN-3	0.53	0.6	0.6	0.65	0.67	0.67	0.62	8.8
CN-24	0.60	0.74	0.82	0.8	0.75	0.78	0.75	11.9
CN-13	0.66	0.76	0.76	0.79	0.80	0.79	0.76	7.3
CN-42	0.94	1.19	1.11	1.17	1.11	1.13	1.11	10.5
CN-46	0.84	0.96	1.06	0.94	0.94	0.96	0.95	9.8
CN-52	0.66	0.90	0.92	0.92	0.98	0.98	0.89	14.6
CN-53	0.60	0.86	0.90	0.93	0.91	0.93	0.86	15.9
CN-66	0.73	0.88	0.88	0.90	0.85	0.88	0.85	9.8
CN-68	0.68	0.79	0.66	0.76	0.74	0.75	0.73	11.20
CN-73	0.76	1.05	1.00	0.91	0.97	0.97	0.94	11.40

目标物	浓度系列 (ng/mL)						平均相对 响应因子	相对标准 偏差 (%)
	2	5	10	20	50	100		
CN-75	0.67	0.73	0.97	0.93	0.85	0.90	0.84	15.20

提取内标和进样内标浓度：50 ng/mL

### 5.6.6 仪器检出限

选择制作相对响应因子的系列浓度标准溶液中最低浓度的标准溶液进行 5 次以上重复测定，对溶液中多氯萘进行定量，计算测定值的标准偏差  $s$ ，取标准偏差的 3 倍(3s)，修约为 1 位有效数字作为仪器检出限 (IDL)。

表 31 多氯萘仪器检出限

目标物	1	2	3	4	5	6	标准偏差	IDL(pg)
CN-2	0.493	0.413	0.528	0.238	0.396	0.357	0.1	0.4
CN-5	1.049	0.997	0.854	0.956	1.06	1.005	0.08	0.3
CN-3	0.345	0.405	0.391	0.306	0.41	0.358	0.04	0.2
CN-24	0.348	0.253	0.155	0.36	0.123	0.044	0.13	0.4
CN-13	0.308	0.322	0.413	0.271	0.244	0.262	0.06	0.2
CN-42	0.248	0.313	0.311	0.31	0.277	0.275	0.03	0.1
CN-46	0.218	0.25	0.197	0.206	0.285	0.254	0.03	0.1
CN-52	0.264	0.168	0.269	0.305	0.257	0.253	0.05	0.2
CN-53	0.348	0.296	0.312	0.248	0.318	0.214	0.05	0.2
CN-66	0.244	0.259	0.261	0.258	0.266	0.199	0.03	0.1
CN-68	0.232	0.229	0.208	0.144	0.252	0.032	0.08	0.3
CN-73	0.398	0.289	0.299	0.17	0.259	0.291	0.07	0.3
CN-75	0.114	0.18	0.099	0.101	0.053	0.504	0.17	0.5

### 5.6.7 结果计算

取得相对响应因子之后，对处理好的分析样品按下述步骤测定：

#### 5.6.7.1 标准溶液确认

选择中间浓度的标准溶液，按一定周期或频次(每 12 小时或每批样品测定至少 1 次测定。浓度变化不应超过 $\pm 35\%$ ，否则应查找原因，重新测定或重新制作相对响应因子。

#### 5.6.7.2 测定样品

将空白样品和分析试样按照本方法所述程序进行测定，得到多氯萘各监测离子对的色谱图。



### 5.6.8 方法空白

将预处理好的 10 g 石英砂代替样品置于加速溶剂萃取池中，加入提取内标（1 µg/mL 13C-PCN-2,13C-PCN-6 13C-PCN-13 和 ECN-5102 各 10 µL），采用加速溶剂萃取（正己烷/二氯甲烷=1:1, 100 °C, 1500 psi, 静态循环 10 min, 循环 2 次）进行提取；将有机相转移至圆底烧瓶中，旋转蒸发至约 2mL，转移至玻璃离心管中；向玻璃离心管中加入 2\*3 mL 正己烷进行氮气；吹至近干后，加入进样内标（10 µL 1 µg/mL 13C-PCN-9 和 13C-PCN-6 4），壬烷定容至 200 µL。GC-MS/MS 测定结果见表 32 左栏。

方法空白中 CN-5 和 CN-13 小于方法检出限，视为未检出。

表 32 方法空白(pg/g)

目标物	空白 1	空白 2	空白 3
CN-2	ND	ND	ND
CN-5	5.26	1.49	0.86
CN-3	ND	ND	ND
CN-24	ND	ND	ND
CN-13	1.73	1.30	1.08
CN-42	ND	ND	ND
CN-46	ND	ND	ND
CN-52	ND	ND	ND
CN-53	ND	ND	ND
CN-66	ND	ND	ND
CN-68	ND	ND	ND
CN-73	ND	ND	ND
CN-75	ND	ND	ND

### 5.6.9 方法检出限

使用预处理后的石英砂作为试样，按照样品分析的全部步骤，重复 7 次空白试验；对于空白试验中检测的目标物，将各测定结果换算为样品中的含量，计算 7 次平行测定的标准偏差，按公式 (A.1) 计算方法检出限，结果修约为 1 位有效数字。对于空白试验中未检出的目标物，添加 0.1 ng 标准物质（定容约至 50µL），按照样品分析的全部步骤，重复 7 次实验，将各测定结果换算为样品中的含量，按公式 (A.1) 计算方法检出限，结果修约为 1 位有效数字。

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

式中：MDL ——方法检出限；

n ——样品的平行测定次数；

t ——自由度为 n-1，置信度为 99%时的 t 分布值（单侧）；当 n=8 时，t=2.998；

$S$  ——  $n$  次平行测定的标准偏差。

表 33 方法检出限和测定下限

平行样品编号		CN-5	CN-3	CN-24	CN-13	CN-42	CN-46
测定结果 (pg/g)	1	4.8	4.1	4.6	4.1	11.4	10.9
	2	9.6	5.0	4.5	6.3	10.1	7.8
	3	7.3	9.1	6.7	7.5	10.7	9.0
	4	10.1	10.3	6.2	9.9	9.4	10.1
	5	10.4	5.0	7.1	10.7	7.8	7.8
	6	13.3	10.7	9.9	9.4	10.3	9.5
	7	11.9	8.1	6.5	8.9	9.2	10.0
平均值 $\bar{x}_i$ (pg/g)		9.6	9.6	7.5	6.5	8.1	9.8
标准偏差 $S_i$ (pg/g)		2.85	2.85	2.74	1.83	2.33	1.19
$t$ 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
方法检出限 (pg/g)		9	9	9	6	8	4
测定下限 (pg/g)		36	36	36	24	32	16
平行样品编号		CN-52	CN-53	CN-66	CN-68	CN-73	CN-75
测定结果 (pg/g)	1	11.8	10.1	13.0	4.7	7.5	5.4
	2	9.7	9.8	8.8	11.8	9.3	6.7
	3	8.3	8.6	11.0	7.0	7.7	6.5
	4	9.4	6.8	8.6	6.2	10.0	7.5
	5	10.9	7.3	7.8	7.7	8.2	9.3
	6	9.8	9.6	8.6	8.6	9.1	9.8
	7	9.7	8.9	8.2	7.0	8.5	8.9
平均值 $\bar{x}_i$ (pg/g)		9.9	8.7	9.4	7.6	8.6	7.7
标准偏差 $S_i$ (pg/g)		1.12	1.27	1.86	2.21	0.89	1.65
$t$ 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
方法检出限 (pg/g)		4	5	6	7	3	6
测定下限 (pg/g)		16	20	24	28	12	24

### 5.6.10 精密度

实际样品的测定：对适用范围内每个样品类型的 1~3 个含量的样品，按全程序每个样品至少平行测定 6 次，分别计算各类型样品中各浓度或含量样品测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数。如无法获得适宜的浓度或含量的实际样品，可采取实际样品基体加标进行验证（样品有检出时，加标浓度应为样品浓度的 0.5~3 倍；样品未检出时，加标浓度应尽可能包含适用的生态环境质量标准、生态环境风险管控标准、污染物排放标准限值的浓度）。

表 34 土壤低浓度精密度测定结果

目标物	样品	标准添加量 0.5 ng ECN 5558						pg/g		%
		1	2	3	4	5	6	均值	标准偏差	相对标准偏差
CN-5	45.1	90.4	81.0	84.0	99.4	92.0	95.5	90.4	6.9	7.6
CN-3	ND	53.2	51.2	57.9	53.0	44.0	36.5	49.3	7.7	15.7
CN-24	ND	57.2	45.7	50.6	46.3	49.3	50.5	49.9	4.2	8.3
CN-13	ND	51.0	51.5	56.9	46.8	49.2	53.6	51.5	3.5	6.8
CN-42	ND	57.5	45.0	54.6	45.4	54.3	53.9	51.8	5.3	10.1
CN-46	ND	48.2	57.4	48.7	46.9	54.5	54.4	51.7	4.3	8.3
CN-52	ND	51.5	53.0	44.2	58.8	56.4	53.8	53.0	5.0	9.5
CN-53	ND	54.7	51.1	47.4	49.4	54.6	52.6	51.7	2.9	5.6
CN-66	ND	48.8	54.7	53.8	51.3	49.4	52.9	51.8	2.4	4.6
CN-68	ND	41.9	47.1	46.5	48.5	48.9	49.8	47.1	2.8	6.0
CN-73	ND	50.3	50.0	44.6	43.8	58.0	46.9	48.9	5.2	10.6
CN-75	ND	44.8	45.5	49.9	59.7	52.8	42.1	49.1	6.5	13.1

表 35 土壤中浓度精密度测定结果

目标物	样品	标准添加量 2.5 ng ECN 5558						pg/g		%
		1	2	3	4	5	6	均值	标准偏差	相对标准偏差
CN-5	45.1	258.1	266.5	250.8	265.5	258.9	302.5	267.0	18.3	6.8
CN-3	ND	231.8	255.0	254.0	259.8	230.3	263.6	249.1	14.4	5.8
CN-24	ND	225.0	253.9	240.6	255.7	239.3	263.6	246.4	14.0	5.7
CN-13	ND	240.6	235.9	250.9	252.3	241.3	267.6	248.1	11.5	4.6
CN-42	ND	285.0	277.4	263.5	270.6	273.3	254.1	270.6	10.8	4.0
CN-46	ND	265.6	244.7	260.0	268.7	237.0	255.1	255.2	12.3	4.8
CN-52	ND	244.3	259.6	250.9	258.4	245.3	244.5	250.5	7.0	2.8
CN-53	ND	278.6	260.9	262.7	259.4	245.6	257.1	260.7	10.7	4.1

目标物	样品	标准添加量 2.5 ng ECN 5558						pg/g		% 相对标准偏差
		1	2	3	4	5	6	均值	标准偏差	
CN-66	ND	266.4	245.9	255.8	267.2	247.1	237.2	253.3	12.0	4.7
CN-68	ND	256.8	262.3	237.0	247.7	239.1	237.6	246.8	10.8	4.4
CN-73	ND	250.1	253.3	248.4	261.3	237.5	251.4	250.3	7.7	3.1
CN-75	ND	276.7	264.9	279.0	261.5	266.9	248.5	266.2	11.1	4.2

表 36 土壤高浓度精密度测定结果

目标物	样品	标准添加量 4.5ng ECN 5558						ng/mL		% 相对标准偏差
		1	2	3	4	5	6	均值	标准偏差	
CN-5	45.1	379.6	388.1	372.3	386.7	406.8	381.6	385.9	11.7	3.0
CN-3	ND	394.4	383.6	378.3	406	421	406.7	398.3	16.0	4.0
CN-24	ND	412.5	387.6	392.6	408.4	415.1	411.6	404.6	11.6	2.9
CN-13	ND	416.8	401.6	393.3	375.4	403.2	398.5	398.1	13.6	3.4
CN-42	ND	430.9	431.6	412.8	416.3	389.6	410.6	415.3	15.5	3.7
CN-46	ND	438.5	429	397.9	458.3	435.4	426.1	430.9	19.7	4.6
CN-52	ND	399.7	415.5	386.6	447.2	445.8	450.1	424.2	27.4	6.5
CN-53	ND	422.3	451.7	419.9	457.4	474.4	440.5	444.4	21.1	4.7
CN-66	ND	425.7	403.2	397.9	421.3	406.9	414.9	411.7	10.8	2.6
CN-68	ND	447.1	407.1	414.9	387.9	428.8	385.5	411.9	23.8	5.8
CN-73	ND	386.8	442	385.2	413.6	435.7	409.9	412.2	23.8	5.8
CN-75	ND	437.6	446.8	392.8	421	430.9	419.3	424.7	18.7	4.4

### 5.6.11 正确度

实际样品的测定：对适用范围内每个样品类型的 1~3 个含量的样品，分别加入一定量的有证标准物质进行测定（样品有检出时，加标浓度应为样品浓度的 0.5~3 倍；样品未检出时，加标浓度应尽可能包含适用的生态环境质量标准、生态环境风险管控标准、污染物排放标准限值的浓度），按全程序每个样品至少平行测定 6 次，分别计算各类型样品中各含量样品的加标回收率。如无法获得适宜的浓度或含量的实际样品，可采取实际样品基体加标进行验证（样品有检出时，加标浓度应为样品浓度的 0.5~3 倍；样品未检出时，加标浓度应尽可能包含适用的生态环境质量标准、生态环境风险管控标准、污染物排放标准限值的浓度）。

表 37 土壤多氯萘加标回收率测定结果（低浓度）

	回收率 (%)	相对标
--	---------	-----

目标物	1	2	3	4	5	6	均值	标准 偏差	
CN-5	90.7	71.9	78.1	108.8	93.9	100.9	90.7	12.8	15.2
CN-3	106.4	102.5	115.8	106.0	88.1	72.9	98.6	15.5	15.7
CN-24	114.5	91.3	101.2	92.5	98.5	101.0	99.8	8.3	8.3
CN-13	102.0	103.0	113.8	93.7	98.3	107.2	103.0	7.0	6.8
CN-42	114.9	90.0	109.3	90.9	108.6	107.9	103.6	10.5	10.1
CN-46	96.4	114.8	97.4	93.9	109.0	108.9	103.4	8.6	8.3
CN-52	103.1	105.9	88.4	117.7	112.7	107.6	105.9	10.0	9.5
CN-53	109.4	102.3	94.9	98.9	109.3	105.1	103.3	5.8	5.6
CN-66	97.9	109.5	107.6	102.6	98.8	105.7	103.7	4.8	4.6
CN-68	83.8	94.1	92.9	96.9	97.8	99.6	94.2	5.6	6.0
CN-73	100.7	99.9	89.1	87.6	115.9	93.8	97.8	10.4	10.6
CN-75	89.6	91.0	99.8	119.4	105.7	84.1	98.3	12.9	13.1

表 38 土壤多氯萘加标回收率测定结果（中浓度）

目标物	回收率（%）								相对标准 偏差
	1	2	3	4	5	6	均值	标准 偏差	
CN-5	96.1	99.3	97.0	98.5	88.2	103.0	97.0	4.9	5.1
CN-3	92.7	102.0	101.6	103.9	92.1	105.5	99.6	5.8	5.8
CN-24	90.0	101.6	96.2	102.3	95.7	105.4	98.5	5.6	5.7
CN-13	96.2	94.3	100.4	100.9	96.5	107.1	99.2	4.6	4.7
CN-42	114.0	110.9	105.4	108.3	109.3	101.6	108.3	4.3	4
CN-46	106.2	97.9	104.0	107.5	94.8	102.0	102.1	4.9	4.8
CN-52	97.7	103.8	100.3	103.4	98.1	97.8	100.2	2.8	2.8
CN-53	111.4	104.3	105.1	103.8	98.3	102.8	104.3	4.2	4.1
CN-66	106.6	98.3	102.3	106.9	98.8	94.9	101.3	4.8	4.8
CN-68	102.7	104.9	94.8	99.1	95.6	95.1	98.7	4.3	4.4
CN-73	100.0	101.3	99.4	104.5	95.0	100.6	100.1	3.1	3.1
CN-75	110.7	106.0	111.6	104.6	106.8	99.4	106.5	4.4	4.2

表 39 土壤多氯萘加标回收率测定结果（高浓度）

目标物	回收率（%）								相对标准 偏差
	1	2	3	4	5	6	均值	标准 偏差	
CN-5	74.3	76.2	72.7	75.9	80.4	74.8	75.7	2.6	3.4

目标物	回收率 (%)								相对标准偏差
	1	2	3	4	5	6	均值	标准偏差	
CN-3	87.7	85.2	84.1	90.2	93.5	90.4	88.5	3.5	4.0
CN-24	91.7	86.1	87.2	90.8	92.3	91.5	89.9	2.6	2.9
CN-13	92.6	89.2	87.4	83.4	89.6	88.6	88.5	3.0	3.4
CN-42	95.8	95.9	91.7	92.5	86.6	91.2	92.3	3.4	3.7
CN-46	97.4	95.3	88.4	101.9	96.8	94.7	95.8	4.4	4.6
CN-52	88.8	92.3	85.9	99.4	99.1	100.0	94.2	6.1	6.5
CN-53	93.8	100.4	93.3	101.7	105.4	97.9	98.8	4.7	4.8
CN-66	94.6	89.6	88.4	93.6	90.4	92.2	91.5	2.4	2.6
CN-68	99.4	90.5	92.2	86.2	95.3	85.7	91.6	5.3	5.8
CN-73	86.0	98.2	85.6	91.9	96.8	91.1	91.6	5.3	5.8
CN-75	97.3	99.3	87.3	93.6	95.8	93.2	94.4	4.2	4.4

#### 5.6.13 提取内标回收率

表 40 提取内标回收率（低浓度）

提取内标	加标样品					
	1	2	3	4	5	6
13C-CN-6	49.1	37.7	43.4	58.5	47.2	49.1
13C-CN-13	74.4	59.9	52.6	79.6	65.0	92.7
13C-CN-42	58.7	51.7	49.8	54.7	64.7	50.3
13C-CN-27	45.7	39.0	39.5	49.0	29.6	34.2
13C-CN-52	46.6	42.7	42.3	44.9	30.9	48.2
13C-CN-67	56.9	54.6	52.1	51.6	39.2	49.2
13C-CN-65	69.7	63.5	52.6	55.9	42.6	55.5
13C-CN-73	46.1	43.7	38.1	37.9	34.8	55.6
13C-CN-75	53.4	42.9	33.4	34.3	32.0	61.7

表 41 提取内标回收率（中浓度）

提取内标	加标样品					
	1	2	3	4	5	6
13C-CN-6	51.9	40.6	48.1	41.5	64.2	43.4
13C-CN-13	41.6	54.7	48.9	46.7	75.9	44.5
13C-CN-42	60.7	69.7	49.3	51.7	75.1	76.6

提取内标	加标样品					
	1	2	3	4	5	6
13C-CN-27	43.7	69.5	54.6	44.2	71.9	40.8
13C-CN-52	59.3	76.0	56.7	54.8	66.5	44.7
13C-CN-67	70.1	73.7	69.4	60.5	78.5	44.8
13C-CN-65	71.5	72.7	74.7	74.8	76.9	52.8
13C-CN-73	62.4	75.3	65.4	66.8	72.8	48.0
13C-CN-75	53.2	76.4	67.6	70.0	71.8	45.0

表 42 提取内标回收率（高浓度）

提取内标	加标样品					
	1	2	3	4	5	6
13C-CN-6	98.2	101.2	107.5	101.6	103.1	107.7
13C-CN-13	80.5	84.4	86.5	85.3	77.7	79.8
13C-CN-42	97.0	95.6	104.1	94.7	94.8	108.3
13C-CN-27	98.8	96.0	100.4	90.0	92.5	109.4
13C-CN-52	96.6	96.6	101.5	101.2	98.9	106.0
13C-CN-67	88.8	97.6	97.2	95.8	98.6	97.5
13C-CN-65	78.1	88.3	90.1	95.6	85.2	93.2
13C-CN-73	88.2	89.2	106.1	111.5	100.9	83.4
13C-CN-75	103.0	119.8	160.3	160.1	132.5	101.4

## 5.7 质量控制和质量保证

### 5.7.1 提取内标回收率

提取内标回收率范围为 30~150%。若提取内标的回收率超出上述范围，必须查找原因，重新进行提取和净化操作。

### 5.7.2 检出限确认

#### 5.7.2.1 仪器检出限

经常对仪器进行检查和调谐，特别是当改变测量条件时，应确认仪器检出限没有出现异常。

#### 5.7.2.2 方法检出限

应定期检查和确认方法检出限，特别是当样品制备或测试条件改变时，必须检验和确认方法检出限。应当注意，不同的实验条件或操作人员可能得到不同的方法检出限。

### 5.7.3 空白试验

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）至少分析 1 个实验室空白，空白中目标化合物的浓度应低于方法检出限。

### 5.7.4 校准

平均相对响应因子的相对偏差不超过 20%。每 10 个样品或每批次（少于 10 个样品）应分析测定 1 个曲线中间浓度点标准溶液，测定结果与曲线该点浓度的相对误差应在±20%以内。否则，应查找原因，重新测定。

### 5.7.5 内标响应和保留时间

样品中每个内标的定量离子对面积要在同批连续校准中内标定量离子对的峰面积的-50%~100%之间，每个内标的保留时间与在连续校准中相应内标保留时间偏差在±0.5 分钟之内。

### 5.7.6 平行实验

每批样品至少进行一次平行样分析，样品数量多于 20 个时，每 20 个样品应进行一次平行样分析。平行样分析时，目标物的相对偏差应小于 30%。

### 5.7.7 标准溶液

标准溶液应当装在密封的玻璃容器中避光冷冻保存，以避免由于溶液挥发引起的浓度变化。建议在每次使用前称量并记录标准溶液的总量。

## 6 方法验证

### 6.1 方法验证方案

#### 6.1.1 参与方法验证的实验室、验证人员

本标准按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的规定，选择 6 家有资质的实验室进行方法验证，参与方法验证的实验室分别是：1、陕西省环境监测中心站，2、河北省生态环境监测中心，3、天津市生态环境监测中心，4、国家环境分析测试中心，5、浙江省海洋水产研究所，6、国家海洋环境监测中心（以下编号同），7、谱尼测试集团股份有限公司。由于谱尼测试尚未完成数据统计，因此以下统计信息不包含谱尼测试。具体验证实验室及验证人员的基本情况，见表 43。

表 43 参与验证的实验室与验证人员

验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析 工作年限
------	----	----	----	-------	------	----------------



陕西省环境监测中心站	范智超	男	47	高级工程师	应用化学	10
	念娟妮	女	40	高级工程师	环境科学	13
	白昭	男	40	高级工程师	环境工程	15
河北省生态环境监测中心	王淑娟	女	52	高级工程师	环境工程	28
	刘新军	男	34	工程师	环境科学	8
	赵成根	男	39	工程师	环境工程	12
	赵鑫	女	38	工程师	环境科学	14
天津市生态环境监测中心	张肇元	男	34	高级工程师	化学工程与工艺	12
	王效国	男	32	工程师	环境工程	8
国家环境分析测试中心	刘承友	男	30	工程师	化学工艺	5
	刘梦	女	27	助理工程师	资源利用与植物保护	1
	张利飞	男	44	研究员	环境科学	15
浙江省海洋水产研究所	孙秀梅	女	40	高级工程师	分析化学	14
	郝青	女	37	助理研究员	环境科学	10
国家海洋环境监测中心	马新东	男	42	研究员	分析化学	16

### 6.1.2 使用仪器情况

表 44 方法验证单位使用仪器情况

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	验证单位
气相色谱-三重四级杆质谱	TSQ 8000 (Thermo Fisher)	TSQ81703520	良好	陕西省环境监测中心站
气相色谱-三重四极杆质谱仪	GCMS-TQ8050NX	021765800311 AE	良好	河北省计量监督检测研究院
气相色谱-三重四极杆质谱仪	Thermo 1300/TSQ8000	TSQ81603533	良好	天津市生态环境监测中心
气相质谱-三重四级杆质谱	Agilent7000QQQ	US11096501	良好	国家环境分析测试中心
气相质谱-三重四级杆质谱	Agilent7890B-5977	US1523T301	良好	浙江省海洋水产研究所

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	验证单位
气相质谱-三重四级杆质谱	Agilent7890A-7000B	US10125001	良好	国家海洋环境监测中心

### 6.1.3 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）的规定，组织 6 家有资质的实验室进行方法验证。根据影响方法的精密度和正确度的主要因素和数理统计学的要求，编制方法验证方案，确定样品类型、含量水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测试次数等，其中样品类型主要为空白（石英砂）、土壤（大连某壤土）的统一样品。验证单位按 HJ 168-2020 要求完成方法验证报告，方法验证报告主要包括检出限、精密度、正确度等验证数据。

方法验证前，由标准编制组编写方法验证的作业指导书，使参加验证的操作人员熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程（必要时提供培训）。由标准制订承担单位统一准备及发放高中低浓度的标准样品和实际样品。参加验证的操作人员及标准编制组应按要求如实填写《方法验证报告》中的“原始测试数据表”。标准编制组根据方法验证数据及统计、分析、评估结果，最终形成《方法验证报告》。

#### （1）方法检出限、测定下限

采用加标浓度为 0.01  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的空白加标样品平行测定 7 次，测定结果的平均值与检出限的比值应在 3~5 之间。

计算平均值、标准偏差、相对标准偏差等，得到检出限和测定下限等各项参数。检出限按式（4）计算。

$$\text{MDL} = S \times t_{(n-1,0.99)} \quad (4)$$

式中：——方法检出限；

——样品的平行测定次数；

——自由度为  $n-1$ ，置信度为 99% 时的  $t$  分布值（单侧）；

—— $n$  次平行测定的标准偏差。

方法检出限为 6 家实验室中各目标化合物检出限的最大值。

测定下限为方法检出限的 4 倍。

#### （2）精密度

选取土壤样品，对浓度为 0.05  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，0.25  $\mu\text{g}/\text{kg}$  和 0.45  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的加标样品进行了分析，每个浓度分别做 6 次平行测定，测定结果剔除离群值后，计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、重复性限和再现性限等。

#### （3）正确度

选取土壤样品，对浓度为 0.05  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，0.25  $\mu\text{g}/\text{kg}$  和 0.45  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的加标样品进行了分析，每个浓度分别做 6 次平行测定，对测定结果剔除离群值后，计算平均值、加标回收率。

编制组对 6 家实验室的数据进行汇总统计分析，得到方法检出限、测定下限、精密度和

正确度。

## 6.2 方法验证过程

### 6.2.1 方法验证的主要工作过程

(1) 方法验证单位的确定。不同品牌、不同型号的液相色谱-质谱仪的灵敏度可能会有差异。编制组综合考虑资质、仪器配备情况，筛选了不同品牌仪器、南北不同区域、不同行业、不同地域级别的 6 家有资质的实验室进行方法验证。在方法验证前，对参加验证的实验人员进行了必要的培训，培训内容主要为方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤均符合标准的相关要求。6 家验证实验室依据《土壤多氯萘的测定 气相色谱-串联质谱法》验证方案，进行检出限、测定下限、精密度和正确度的验证试验，并按照约定的时间提交了验证报告。

(2) 《方法验证报告》见附件。

### 6.2.2 方法验证数据的取舍

(1) 方法检出限：方法检出限为 6 家实验室中各目标化合物检出限的最大值。

(2) 测定下限：方法检出限的 4 倍。

(3) 编制组在统计 6 家实验室的方法验证数据时，所有数据均被保留。

(4) 精密度和正确度的统计结果能满足方法特性指标要求。

## 6.3 方法验证结论

当样品量为 10 g，定容体积为 50  $\mu\text{L}$  时，方法检出限为 5-9  $\text{pg/g}$ ，测定下限为 20-36  $\text{pg/g}$ 。

6 家实验室分别对加标浓度为 0.05  $\text{ng/g}$ 、0.25  $\text{ng/g}$  和 0.45  $\text{ng/g}$  的 12 种二至八氯取代萘的样品进行了测试，实验室内相对标准偏差分别为 0.9~33.9%，0.4~18.9%，0.6~22.8%；实验室间相对标准偏差分别为 6.2~28.4%，3.2~10.9%，4.4~13.4%；重复性限分别为 0.01~0.02  $\text{ng/g}$ ，0.03~0.12  $\text{ng/g}$ ，0.08~0.15  $\text{ng/g}$ ；再现性限分别为 0.01~0.04  $\text{ng/g}$ ，0.04~0.13  $\text{ng/g}$ ，0.10~0.20  $\text{ng/g}$ 。

6 家实验室分别对加标浓度为 0.05  $\text{ng/g}$ 、0.25  $\text{ng/g}$  和 0.45  $\text{ng/g}$  的 12 种二至八氯取代萘的样品进行了测试。低、中、高三个浓度水平下，加标回收率平均值范围分别为 62.1~147%，83.5~125%，82.9~128%。

本方法适合二至八氯萘的准确测定，在分析过程中，需要注意一下事项，以防止影响低氯萘测定结果：

(1) 使用中性氧化铝柱进行净化，

(2) 在浓缩过程中注意水浴温度不要过高，

(3) 与商品化多层硅胶柱相比，自制酸化硅胶、碱性硅胶和硝酸银硅胶可能影响测定结果的重复性。

## 7 贯彻措施及预期效果

### 7.1 推广应用

本标准为现阶段指导性技术规范，首次制定。建议标准发布实施后，根据标准实施情况适时对本标准进行修订，同步加强相关科学研究。

### 7.2 预期效果

#### （1）填补多氯萘检测技术空白

目前，国内外暂无土壤中多氯萘检测的现行标准方法。本标准研究将填补我国多氯萘检测技术空白，为完善土壤环境监测提供技术支持。

#### （2）丰富土壤中有毒有害物质监测的标准体系

《新污染物治理行动方案》的印发对完善新污染物环境监测技术体系提出了更高的要求，多氯萘作为新型持久性有机污染物收到广泛关注，虽未列入《重点管控新污染物清单》，但也属于有毒有害化学物质，本标准的建立将进一步丰富土壤中有毒有害物质监测的标准体系，为新污染物环境监测技术体系建设拓宽广度。

附件一

# 方法验证报告

方法名称：《土壤和沉积物 多氯萘的测定 气相色谱-串联质谱法》

项目主编单位：中国科学院大连化学物理研究所

验证单位：陕西省环境监测中心站、河北省生态环境监测中心、天津市生态环境监测中心、国家环境分析测试中心、浙江省海洋水产研究所、国家海洋环境监测中心

项目负责人及职称：金静 研究员

通讯地址：大连市沙河口区中山路 457 号生物楼

联系电话：0411-84379972

报告编写人及职称：金静（研究员）

报告日期：2023 年 5 月 30 日

## 1 实验室基本情况

附表 1 方法验证单位和人员信息一览表

验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
陕西省环境监测中心站	范智超	男	47	高级工程师	应用化学	10
	念娟妮	女	40	高级工程师	环境科学	13
	白昭	男	40	高级工程师	环境工程	15
河北省生态环境监测中心	王淑娟	女	52	高级工程师	环境工程	28
	刘新军	男	34	工程师	环境科学	8
	赵成根	男	39	工程师	环境工程	12
	赵鑫	女	38	工程师	环境科学	14
天津市生态环境监测中心	张肇元	男	34	高级工程师	化学工程与工艺	12
	王效国	男	32	工程师	环境工程	8
国家环境分析测试中心	刘承友	男	30	工程师	化学工艺	5
	刘梦	女	27	助理工程师	资源利用与植物保护	1
	张利飞	男	44	研究员	环境科学	15
浙江省海洋水产研究所	孙秀梅	女	40	高级工程师	分析化学	14
	郝青	女	37	助理研究员	环境科学	10
国家海洋环境监测中心	马新东	男	42	研究员	分析化学	16

附表 2 方法验证单位使用气相色谱-串联质谱仪一览表

规格型号	仪器出厂编号	性能状况	验证单位
Thermo TSQ 8000	TSQ81703520	良好	陕西省环境监测中心站
shimadzu GCMS-TQ8050NX	021765800311AE	良好	河北省计量监督检测研究院
Thermo 1300/TSQ8000	TSQ81603533	良好	天津市生态环境监测中心

规格型号	仪器出厂编号	性能状况	验证单位
Agilent 7000QQQ	US11096501	良好	国家环境分析测试中心
Agilent 7890B-5977	US1523T301	良好	浙江省海洋水产研究所
Agilent 7890A-7000B	US10125001	良好	国家海洋环境监测中心

附表 3 使用试剂及溶剂登记表

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	验证单位
丙酮	Fisher Chemical, 色谱纯	/	陕西省环境监测中心站
正己烷	Merck, 色谱纯	/	
二氯甲烷	Merck, 色谱纯	/	
丙酮	Fisher, 色谱纯	/	河北省计量监督检测研究院
正己烷	韩国黑山, 色谱纯	/	
二氯甲烷	Fisher, 质谱纯	/	
丙酮	CNW, 色谱纯	/	天津市生态环境监测中心
正己烷	CNW, 色谱纯	/	
二氯甲烷	CNW, 色谱纯	/	
丙酮	Merck, 色谱纯	/	国家环境分析测试中心
正己烷	Merck, 色谱纯	/	
二氯甲烷	Merck, 色谱纯	/	
丙酮	Marklin, 农残	/	浙江省海洋水产研究所
正己烷	Marklin, 农残	/	
二氯甲烷	Marklin, 农残	/	
丙酮	Mrdada, 色谱纯	/	国家海洋环境监测中心
正己烷	Mrdada, 色谱纯	/	
二氯甲烷	Mrdada, 色谱纯	/	

## 2 原始测试数据

### 2.1 方法检出限和测定下限数据

附表 4 方法检出限和测定下限

验证单位：陕西省环境监测中心站

测试日期：2022.12.14

平行样品编号		CN-2	CN-5	CN-3	CN-24	CN-13	CN-42	CN-46
测定结果 (pg/g)	1	12.4	9.8	9.9	10.7	10.7	13.0	12.6
	2	10.7	8.6	10.9	13.3	12.6	13.3	14.0
	3	9.4	11.8	7.9	8.6	12.6	14.2	15.4
	4	8.7	12.9	11.8	14.7	12.6	13.6	14.2
	5	7.9	13.0	11.9	14.4	13.1	13.8	14.6
	6	16.0	13.0	11.8	14.4	12.7	12.9	13.8
	7	9.9	13.4	11.7	14.5	12.0	12.7	14.3
平均值 $\bar{x}_i$ (pg/g)		10.7	11.8	10.8	12.9	12.3	13.4	14.1
标准偏差 $S_i$ (pg/g)		2.7	1.9	1.5	2.4	0.8	0.5	0.8
$t$ 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
方法检出限 (pg/g)		8	6	5	8	3	2	3



测定下限 (pg/g)		32	24	20	32	12	8	12
平行样品编号		CN-52	CN-53	CN-66	CN-68	CN-73	CN-75	
测定结果 (pg/g)	1	11.4	11.8	12.5	11.3	12.6	9.3	
	2	13.1	12.5	13.3	13.5	12.9	11.6	
	3	13.9	13.0	14.5	14.5	12.7	12.8	
	4	12.2	12.4	13.4	13.3	13.0	12.2	
	5	12.6	11.3	12.8	12.9	10.7	11.9	
	6	13.3	12.1	13.5	12.0	11.7	10.1	
	7	12.4	12.0	13.3	12.8	12.2	10.6	
平均值 $\bar{x}_i$ (pg/g)		12.7	12.2	13.3	12.9	12.3	11.2	
标准偏差 $S_i$ (pg/g)		0.8	0.5	0.6	1	0.8	1.3	
$t$ 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
方法检出限 (pg/g)		3	2	2	3	3	4	
测定下限 (pg/g)		12	8	8	12	12	16	

附表 5 方法检出限和测定下限

验证单位：河北省生态环境监测中心

测试日期：2022.12.15

平行样品编号	CN-2	CN-5	CN-3	CN-24	CN-13	CN-42	CN-46	
测定结果 (pg/g)	1	11.8	12.9	10.0	8.1	11.1	11.4	12.7
	2	12.1	12.2	10.7	8.7	11.2	11.7	13.7
	3	11.5	12.2	10.4	8.4	11.0	11.6	13.7
	4	12.6	11.7	10.5	8.2	11.3	12.0	15.3
	5	11.7	12.3	10.9	8.4	11.1	12.1	17.3
	6	11.5	12.0	10.3	8.4	11.5	11.8	14.8
	7	11.6	12.3	10.2	8.5	11.1	11.9	16.8
平均值 $\bar{x}_i$ (pg/g)	11.8	12.2	10.4	8.4	11.2	11.8	14.9	
标准偏差 $S_i$ (pg/g)	0.40	0.35	0.29	0.19	0.18	0.24	1.70	
$t$ 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
方法检出限 (pg/g)	2	2	1	1	1	1	6	
测定下限 (pg/g)	8	8	4	4	4	4	24	
平行样品编号	CN-52	CN-53	CN-66	CN-68	CN-73	CN-75		

测定结果 (pg/g)	1	10.4	12.9	10.9	12.0	11.2	10.8	
	2	10.8	13.0	10.3	12.7	11.0	10.2	
	3	10.9	13.5	11.3	12.2	10.5	12.3	
	4	10.5	14.4	10.9	12.8	11.6	12.3	
	5	10.6	12.9	11.0	12.8	10.9	11.6	
	6	10.7	14.0	11.3	12.4	11.3	11.7	
	7	10.8	14.7	11.1	13.7	11.7	11.9	
平均值 $\bar{x}_i$ (pg/g)		10.7	13.6	10.9	12.6	11.2	11.5	
标准偏差 $S_i$ (pg/g)		0.17	0.74	0.33	0.56	0.41	0.78	
$t$ 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
方法检出限 (pg/g)		1	3	2	2	2	3	
测定下限 (pg/g)		4	12	8	8	8	12	

附表 6 方法检出限和测定下限

验证单位：天津市生态环境监测中心

测试日期：2022 年 11 月 29 日

平行样品编号		CN-2	CN-5	CN-3	CN-24	CN-13	CN-42	CN-46
测定结果 (pg/g)	1	10.85	11.35	10.29	11.68	8.45	10.81	13.55
	2	11.92	10.57	10.53	11.97	11.09	10.28	15.57
	3	12.01	10.03	11.97	12.63	11.66	10.63	12.50
	4	9.27	12.05	10.10	9.86	9.66	8.68	12.04
	5	11.21	11.31	11.59	11.04	8.34	9.62	12.04
	6	12.65	12.62	9.05	11.68	11.26	10.05	13.70
	7	11.91	11.29	8.66	11.68	11.41	9.49	12.95
平均值 $\bar{x}_i$ (pg/g)		11.40	11.32	10.31	11.50	10.27	9.93	13.19
标准偏差 $S_i$ (pg/g)		1.11	0.86	1.21	0.86	1.43	0.74	1.24
$t$ 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
方法检出限 (pg/g)		4	3	4	3	5	3	4
测定下限 (pg/g)		16	12	16	12	20	12	16
平行样品编号		CN-52	CN-53	CN-66	CN-68	CN-73	CN-75	

测定结果 (pg/g)	1	9.09	11.34	9.10	9.72	23.67	16.98	
	2	9.51	12.78	8.42	7.62	25.16	20.35	
	3	9.85	13.48	9.60	8.03	20.74	15.32	
	4	8.05	13.77	6.17	8.75	17.79	15.08	
	5	9.91	14.18	7.54	9.80	23.07	20.16	
	6	8.45	13.04	8.52	7.65	20.02	17.58	
	7	9.62	13.39	8.92	8.29	20.53	15.35	
平均值 $\bar{x}_i$ (pg/g)		9.21	13.14	8.32	8.55	21.57	17.26	
标准偏差 $S_i$ (pg/g)		0.72	0.92	1.15	0.91	2.52	2.25	
$t$ 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
方法检出限 (pg/g)		3	3	4	3	8	8	
测定下限 (pg/g)		12	12	16	12	32	32	

附表 7 方法检出限和测定下限

验证单位：国家分析测试中心

测试日期：2023.02.24-25

平行样品编号		CN-2	CN-5	CN-3	CN-24	CN-13	CN-42	CN-46
测定结果 (pg/g)	1	20.87	22.15	21.04	19.59	20.18	23.76	30.71
	2	17.64	21.91	21.06	17.52	22.20	23.70	25.22
	3	20.16	19.36	19.77	21.43	19.96	25.10	28.50
	4	18.60	22.71	18.13	16.95	17.35	25.04	28.92
	5	21.63	18.55	18.29	15.88	21.45	23.41	25.53
	6	17.85	20.84	21.31	16.98	18.97	20.75	26.25
	7	20.09	18.57	22.05	16.75	19.69	22.33	26.67
平均值 $x_i$ (pg/g)		19.55	20.59	20.24	17.87	19.97	23.44	27.40
标准偏差 $S_i$ (pg/g)		1.53	1.76	1.54	1.94	1.59	1.52	2.03
$t$ 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
方法检出限 (pg/g)		4.82	5.52	4.84	6.09	4.99	4.79	6.37
方法检出限 (pg/g) 修约		5	6	5	6	5	5	6
测定下限 (pg/g)		20	24	20	24	20	20	24

平行样品编号		CN-52	CN-53	CN-66	CN-68	CN-73	CN-75	
测定结果 (pg/g)	1	21.64	24.54	21.30	18.20	20.43	20.61	
	2	22.89	22.75	25.61	20.84	21.29	20.73	
	3	21.00	23.71	22.88	18.44	23.45	21.46	
	4	23.31	24.22	25.43	19.72	24.68	19.69	
	5	22.94	26.47	22.98	19.08	20.86	22.94	
	6	23.73	26.52	23.98	18.68	21.11	20.71	
	7	26.83	27.51	24.34	22.91	23.27	24.09	
平均值 $\bar{x}_i$ (pg/g)		23.19	25.10	23.79	19.69	22.15	21.46	
标准偏差 $S_i$ (pg/g)		1.87	1.75	1.53	1.68	1.62	1.53	
$t$ 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
方法检出限 (pg/g)		5.87	5.48	4.81	5.27	5.10	4.81	
方法检出限 (pg/g) 修约		6	6	5	5	5	5	
测定下限 (pg/g)		24	24	20	20	20	20	

附表 8 方法检出限和测定下限

验证单位：浙江省海洋水产研究所

测试日期：2023.02.17-18

平行样品编号		CN-2	CN-5	CN-3	CN-24	CN-13	CN-42	CN-46
测定结果 (pg/g)	1	5.6	4.9	4.9	4.6	4.0	11.6	11.6
	2	5.0	9.1	5.1	4.5	5.9	10.0	8.3
	3	7.1	7.7	9.0	6.2	7.0	10.5	9.0
	4	8.4	10.1	10.6	6.7	9.4	9.6	10.1
	5	10.0	10.6	5.0	7.0	10.5	8.2	8.5
	6	10.2	12.9	11.2	9.4	8.9	10.0	9.5
	7	12.3	11.4	7.6	7.0	9.3	8.9	10.1
平均值 $\bar{x}_i$ (pg/g)		8.4	9.5	7.6	6.5	7.9	9.8	9.6
标准偏差 $S_i$ (pg/g)		2.65	2.62	2.71	1.67	2.31	1.1	1.14
$t$ 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
方法检出限 (pg/g)		9	9	9	6	8	4	4
测定下限 (pg/g)		36	36	36	24	32	16	16
平行样品编号		CN-52	CN-53	CN-66	CN-68	CN-73	CN-75	/



测定结果 (pg/g)	1	12.1	10.0	12.5	5.0	7.5	5.3	/
	2	9.9	9.5	9.0	10.0	9.0	7.2	/
	3	7.3	9.0	10.8	7.6	7.5	6.5	/
	4	8.9	7.3	8.5	6.0	10.0	9.5	/
	5	10.1	6.3	8.0	7.3	7.8	8.8	/
	6	9.7	9.5	8.6	9.1	9.5	10.0	/
	7	9.4	8.5	7.8	7.2	7.6	9.1	/
平均值 $\bar{x}_i$ (pg/g)		9.6	8.6	9.3	7.5	8.4	8.1	/
标准偏差 $S_i$ (pg/g)		1.44	1.34	1.72	1.7	1.1	1.7	/
$t$ 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	/
方法检出限 (pg/g)		5	5	6	6	4	6	/
测定下限 (pg/g)		20	20	24	24	16	24	/

附表9 方法检出限和测定下限

验证单位：国家海洋环境监测中心

测试日期：2022.12.26-27

平行样品编号		CN-2	CN-5	CN-3	CN-24	CN-13	CN-42	CN-46
测定结果 (pg/g)	1	5.8	6.2	4.3	4.6	4.2	11.4	10.8
	2	5.0	9.6	4.9	4.5	6.3	10.1	7.8
	3	7.2	7.3	9.2	6.7	7.5	10.7	8.9
	4	8.7	10.1	10.3	6.2	9.9	9.4	10.1
	5	10.3	10.4	5.1	7.1	10.7	7.7	8.1
	6	11.1	13.4	10.6	9.9	9.3	10.3	9.6
	7	12.5	11.9	8.2	6.6	8.7	9.2	10.1
平均值 $\bar{x}_i$ (pg/g)		9.16	8.6	9.8	7.5	6.5	8.1	9.8
标准偏差 $S_i$ (pg/g)		2.8	2.49	2.69	1.82	2.26	1.19	1.1
$t$ 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
方法检出限 (pg/g)		9	8	9	6	8	4	4
测定下限 (pg/g)		36	32	36	24	32	16	16
平行样品编号		CN-52	CN-53	CN-66	CN-68	CN-73	CN-75	/

测定结果 (pg/g)	1	11.8	10.1	12.9	4.6	7.6	5.5	/
	2	9.7	9.8	8.7	11.6	9.2	6.7	/
	3	8.4	8.7	11.1	7.1	8.0	6.4	/
	4	9.4	6.8	8.7	6.3	10.1	7.6	/
	5	10.8	7.2	7.7	7.7	8.2	9.2	/
	6	9.6	9.6	8.5	8.7	9.1	9.9	/
	7	9.5	8.9	8.2	6.9	8.6	9.1	/
平均值 $\bar{x}_i$ (pg/g)		9.9	8.7	9.4	7.6	8.6	7.8	/
标准偏差 $S_i$ (pg/g)		1.1	1.27	1.89	2.17	0.84	1.65	/
$t$ 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	/
方法检出限 (pg/g)		4	4	6	7	3	6	/
测定下限 (pg/g)		16	16	24	28	12	24	/

## 2.2 方法精密度测试数据

附表 10 精密度测试数据（低浓度加标, ng）

验证单位：陕西省环境监测中心站，测试日期：2022.12.02-03

目标物	样品	标准添加量为 0.5 ng								
		1	2	3	4	5	6	均值 $\bar{x}_i$	标准偏差 $S_i$	相对标准偏差 $RSD_i(\%)$
CN-2	0.26	0.22	0.47	0.56	0.34	0.44	0.48	0.42	0.12	28.78
CN-5	0.50	0.42	0.52	0.54	0.62	0.72	0.81	0.61	0.14	23.51
CN-3	0.17	0.71	0.78	0.69	0.68	0.77	0.76	0.73	0.04	5.95
CN-24	0.48	0.55	0.38	0.31	0.78	0.54	0.41	0.50	0.17	33.92
CN-13	0.20	0.52	0.63	0.59	0.62	0.70	0.71	0.63	0.07	11.27
CN-42	0.00	0.57	0.59	0.58	0.53	0.58	0.57	0.57	0.02	3.68
CN-46	0.00	0.68	0.63	0.63	0.61	0.63	0.62	0.63	0.02	3.82
CN-52	0.00	0.57	0.63	0.59	0.57	0.61	0.59	0.59	0.02	3.94
CN-53	0.00	0.62	0.66	0.69	0.64	0.70	0.66	0.66	0.03	4.53
CN-66	0.00	0.46	0.45	0.47	0.48	0.47	0.47	0.47	0.01	2.21
CN-68	0.00	0.59	0.60	0.53	0.55	0.57	0.55	0.57	0.03	4.72
CN-73	0.00	0.38	0.44	0.47	0.42	0.44	0.48	0.44	0.04	8.22
CN-75	0.00	0.41	0.63	0.71	0.67	0.54	0.68	0.61	0.11	18.61



附表 11 精密度测试数据（中浓度加标, ng）

验证单位：陕西省环境监测中心站，测试日期：2022.12.02-03

目标物	样品	标准添加量为 2.5 ng								
		1	2	3	4	5	6	均值 $\bar{x}_1$	标准偏差 $S_1$	相对标准偏差 $RSD_1(\%)$
CN-2	0.26	2.73	3.21	1.95	2.53	1.81	2.49	2.45	0.51	20.97
CN-5	0.50	2.57	2.62	2.83	2.44	2.71	2.70	2.65	0.13	5.07
CN-3	0.17	3.17	3.12	2.96	2.56	2.65	2.69	2.86	0.26	9.08
CN-24	0.48	2.46	2.81	2.84	2.53	2.80	2.92	2.73	0.19	6.81
CN-13	0.20	2.59	2.76	2.64	2.64	2.71	2.79	2.69	0.08	2.89
CN-42	0.00	2.66	2.70	2.73	2.98	2.94	2.91	2.82	0.14	4.92
CN-46	0.00	3.11	2.95	2.81	3.04	3.02	2.86	2.97	0.11	3.84
CN-52	0.00	2.88	2.81	2.85	2.70	2.66	2.72	2.77	0.09	3.21
CN-53	0.00	3.29	3.15	3.23	2.80	2.72	2.59	2.96	0.30	9.99
CN-66	0.00	2.43	2.41	2.22	2.84	2.80	3.01	2.62	0.31	11.75
CN-68	0.00	2.85	2.74	2.76	2.95	2.95	3.05	2.88	0.12	4.21
CN-73	0.00	2.35	2.31	2.35	2.72	2.48	2.57	2.46	0.16	6.46
CN-75	0.00	3.69	3.44	3.53	2.56	2.60	2.41	3.04	0.57	18.87

附表 12 精密度测试数据（高浓度加标，ng）

验证单位：陕西省环境监测中心站，测试日期：2022.12.02-03

目标物	样品	标准添加量为 4.5 ng								
		1	2	3	4	5	6	均值 $\bar{x}_i$	标准偏差 $S_i$	相对标准偏差 $RSD_i(\%)$
CN-2	0.26	3.34	4.92	3.89	3.56	4.63	3.79	4.02	0.62	15.43
CN-5	0.50	3.78	4.76	4.67	4.76	4.73	3.66	4.39	0.52	11.93
CN-3	0.17	4.52	5.41	5.38	5.56	4.70	3.69	4.88	0.72	14.71
CN-24	0.48	3.95	4.21	4.33	4.36	4.39	3.58	4.14	0.32	7.66
CN-13	0.20	3.45	4.73	4.58	4.74	4.69	3.68	4.31	0.59	13.58
CN-42	0.00	3.84	4.84	4.76	4.74	5.24	4.11	4.59	0.52	11.24
CN-46	0.00	4.35	4.77	4.85	5.28	5.60	4.13	4.83	0.55	11.41
CN-52	0.00	3.85	5.19	5.24	5.17	4.72	3.74	4.65	0.69	14.84
CN-53	0.00	3.62	6.45	4.86	5.08	4.99	3.83	4.81	1.02	21.17
CN-66	0.00	3.24	4.14	3.93	4.44	5.02	3.81	4.10	0.60	14.71
CN-68	0.00	5.15	5.34	5.14	4.85	5.33	4.02	4.97	0.50	10.04
CN-73	0.00	3.28	4.29	4.58	4.57	4.58	3.48	4.13	0.59	14.40
CN-75	0.00	4.92	6.24	5.04	6.72	5.15	3.30	5.23	1.19	22.80





附表 13 精密度测试数据 (低浓度加标,  $\mu\text{g/g}$ )

验证单位: 河北省生态环境监测中心, 测试日期: 2022.12.16

目标物	样品	标准添加量为 0.5ng								
		1	2	3	4	5	6	均值 $\bar{x}_2$	标准偏差 $S_2$	相对标准偏差 $RSD_2(\%)$
CN-2	14.3	56.9	56.7	55.6	56.4	56.5	59.5	56.9	1.4	2.4
CN-5	48.7	85.5	83.6	84.0	87.3	83.7	90.8	85.8	2.8	3.3
CN-3	19.1	57.4	55.5	56.3	57.5	57.7	58.5	57.1	1.1	1.8
CN-24	10.3	54.0	55.0	54.7	52.6	52.7	55.6	54.1	1.2	2.3
CN-13	17.6	64.9	64.9	64.2	64.7	63.2	63.7	64.3	0.7	1.1
CN-42	3.1	60.0	57.7	59.4	59.5	59.5	70.8	61.1	4.8	7.9
CN-46	2.8	62.8	57.3	55.7	55.5	60.2	60.2	58.6	2.9	5.0
CN-52	2.4	54.3	53.7	53.9	52.2	53.7	54.4	53.7	0.8	1.5
CN-53	1.8	54.4	54.7	53.9	53.3	56.1	53.7	54.3	1.0	1.8
CN-66	0.6	55.2	54.4	54.9	54.6	53.6	56.8	54.9	1.1	1.9
CN-68	0.7	58.3	55.8	54.7	53.9	57.0	56.2	56.0	1.6	2.8
CN-73	0.6	52.3	52.5	53.3	53.4	53.0	52.4	52.8	0.5	0.9
CN-75	0.4	56.9	55.8	57.1	54.8	54.5	56.7	55.9	1.1	2.0



附表 14 精密度测试数据（中浓度加标， $\mu\text{g/g}$ ）

验证单位：河北省生态环境监测中心，测试日期：2023. 2. 10

目标物	样品	标准添加量为 2.5ng								
		1	2	3	4	5	6	均值 $\bar{x}_2$	标准偏差 $S_2$	相对标准偏差 $RSD_2(\%)$
CN-2	14.3	237	231	237	234	234	234	234	2.1	0.9
CN-5	48.7	264	258	262	260	261	256	260	2.9	1.1
CN-3	19.1	254	254	251	251	254	248	252	2.4	0.9
CN-24	10.3	221	223	224	213	214	217	219	4.6	2.1
CN-13	17.6	256	256	254	251	253	250	253	2.4	0.9
CN-42	3.1	281	276	284	280	282	281	280	2.7	1.0
CN-46	2.8	271	264	299	279	276	268	276	12.5	4.5
CN-52	2.4	254	254	257	255	255	255	255	1.1	0.4
CN-53	1.8	261	265	274	269	265	265	266	4.3	1.6
CN-66	0.6	279	278	278	276	275	273	277	2.3	0.8
CN-68	0.7	276	269	289	279	273	262	275	9.4	3.4
CN-73	0.6	267	269	276	269	269	272	270	3.2	1.2
CN-75	0.4	293	292	286	283	289	283	288	4.5	1.6



附表 15 精密度测试数据 (高浓度加标,  $\mu\text{g/g}$ )

验证单位: 河北省生态环境监测中心, 测试日期: 2023. 3. 8

目标物	样品	标准添加量为 4.5 ng								
		1	2	3	4	5	6	均值 $\bar{x}_2$	标准偏差 $S_2$	相对标准偏差 $RSD_2(\%)$
CN-2	14.3	400	414	415	411	399	397	406	8.1	2.0
CN-5	48.7	425	436	434	437	420	412	427	10.3	2.4
CN-3	19.1	424	427	434	334	415	416	409	37.1	9.1
CN-24	10.3	382	393	384	573	378	370	413	78.7	19.0
CN-13	17.6	425	433	430	424	420	415	424	6.4	1.5
CN-42	3.1	475	487	484	478	466	471	477	8.0	1.7
CN-46	2.8	490	511	500	295	467	462	454	80.3	17.7
CN-52	2.4	443	457	457	443	437	433	445	9.8	2.2
CN-53	1.8	489	504	499	253	483	455	447	96.5	21.6
CN-66	0.6	458	474	471	455	453	451	460	9.6	2.1
CN-68	0.7	448	473	465	525	431	436	463	34.3	7.4
CN-73	0.6	453	472	470	460	448	460	460	9.5	2.1
CN-75	0.4	474	490	483	439	467	480	472	18.0	3.8

附表 16 精密度测试数据（低浓度加标，ng）

验证单位：天津市生态环境监测中心，测试日期：2023.01.31

目标物	样品	标准添加量为 0.5 ng								
		1	2	3	4	5	6	均值 $\bar{x}_3$	标准偏差 $S_3$	相对标准偏差 $RSD_3(\%)$
CN-2	0.310	0.712	0.585	0.702	0.605	0.599	0.699	0.650	0.060	9.2
CN-5	0.602	0.929	0.898	0.914	0.895	0.906	0.931	0.912	0.015	1.7
CN-3	0.255	0.681	0.691	0.675	0.697	0.685	0.670	0.683	0.010	1.5
CN-24	0.159	0.550	0.550	0.542	0.585	0.538	0.535	0.550	0.019	3.4
CN-13	0.298	0.652	0.709	0.664	0.857	0.771	0.668	0.720	0.080	11.2
CN-42	0.056	0.516	0.538	0.514	0.536	0.534	0.543	0.530	0.012	2.3
CN-46	0.072	0.568	0.559	0.578	0.542	0.553	0.578	0.563	0.014	2.6
CN-52	0.054	0.465	0.518	0.482	0.504	0.513	0.501	0.497	0.020	4.0
CN-53	0.063	0.603	0.550	0.617	0.567	0.613	0.629	0.597	0.031	5.2
CN-66	0.034	0.472	0.516	0.490	0.516	0.556	0.534	0.514	0.030	5.9
CN-68	0.029	0.429	0.465	0.456	0.493	0.461	0.452	0.459	0.021	4.6
CN-73	0.048	0.526	0.558	0.523	0.476	0.530	0.481	0.516	0.031	6.1
CN-75	0.066	0.544	0.709	0.600	0.797	0.729	0.709	0.681	0.093	13.6



附表 17 精密度测试数据（中浓度加标, ng）

验证单位：天津市生态环境监测中心，测试日期：2023.01.31

目标物	样品	标准添加量为 2.5 ng								
		1	2	3	4	5	6	均值 $\bar{x}_3$	标准偏差 $S_3$	相对标准偏差 $RSD_3(\%)$
CN-2	0.310	2.369	2.567	2.354	2.550	2.375	2.575	2.465	0.109	4.5
CN-5	0.602	2.632	2.779	2.597	2.800	2.692	2.827	2.721	0.095	3.5
CN-3	0.255	2.544	2.804	2.555	2.841	2.600	2.867	2.702	0.151	5.6
CN-24	0.159	2.286	2.388	2.229	2.400	2.215	2.527	2.341	0.120	5.2
CN-13	0.298	2.419	2.652	2.398	2.760	2.362	2.501	2.515	0.158	6.3
CN-42	0.056	2.351	2.633	2.381	2.613	2.362	2.692	2.505	0.157	6.3
CN-46	0.072	2.564	2.678	2.554	2.668	2.539	2.637	2.607	0.062	2.4
CN-52	0.054	2.220	2.775	2.181	2.452	2.323	2.606	2.426	0.232	9.6
CN-53	0.063	2.496	3.081	2.794	3.196	3.040	3.158	2.961	0.268	9.1
CN-66	0.034	2.371	2.416	2.243	2.519	2.774	2.326	2.442	0.187	7.7
CN-68	0.029	2.110	2.161	2.469	2.166	2.252	2.045	2.200	0.148	6.8
CN-73	0.048	2.350	2.601	2.780	2.786	2.354	2.676	2.591	0.198	7.7
CN-75	0.066	3.327	2.863	2.743	2.696	2.783	2.806	2.870	0.231	8.1



附表 18 精密度测试数据 (高浓度加标, ng)

验证单位: 天津市生态环境监测中心, 测试日期: 2023.01.31

目标物	样品	标准添加量为 4.5 ng								
		1	2	3	4	5	6	均值 $\bar{x}_3$	标准偏差 $S_3$	相对标准偏差 $RSD_3(\%)$
CN-2	0.310	4.137	4.144	4.228	4.664	4.158	4.630	4.327	0.250	5.8
CN-5	0.602	4.347	4.355	4.459	4.919	4.390	4.865	4.556	0.264	5.8
CN-3	0.255	4.495	4.578	4.629	5.151	4.554	5.076	4.747	0.288	6.1
CN-24	0.159	4.434	3.915	4.054	4.422	4.106	4.481	4.235	0.239	5.7
CN-13	0.298	4.064	4.190	4.413	4.976	4.410	4.902	4.493	0.371	8.3
CN-42	0.056	4.495	4.440	4.445	4.961	4.385	4.937	4.610	0.265	5.8
CN-46	0.072	4.148	4.234	4.337	5.018	4.439	4.944	4.520	0.371	8.3
CN-52	0.054	3.889	4.002	4.040	4.592	4.092	4.704	4.220	0.340	8.1
CN-53	0.063	4.856	5.359	5.148	6.123	4.858	5.372	5.286	0.469	8.9
CN-66	0.034	4.636	4.577	4.318	4.864	4.411	4.956	4.627	0.249	5.4
CN-68	0.029	3.959	3.921	3.727	4.229	3.959	4.478	4.045	0.266	6.6
CN-73	0.048	3.897	4.241	4.220	4.699	4.346	4.993	4.399	0.389	8.9
CN-75	0.066	5.445	5.182	5.391	5.893	5.616	5.860	5.565	0.279	5.1



附表 19 精密度测试数据（低浓度加标，ng）

验证单位：国家分析测试中心，测试日期：2023.02.24-25

目标物	标准添加量为 0.5 ng								
	1	2	3	4	5	6	均值 $\bar{x}_4$	标准偏差 $S_4$	相对标准偏差 $RSD_4(\%)$
CN-2	0.49	0.51	0.49	0.48	0.49	0.51	0.49	0.01	2.35
CN-5	0.51	0.52	0.52	0.52	0.50	0.52	0.51	0.01	1.27
CN-3	0.77	0.76	0.78	0.70	0.69	0.71	0.74	0.04	5.18
CN-24	0.69	0.66	0.63	0.68	0.67	0.70	0.67	0.02	3.62
CN-13	0.57	0.55	0.55	0.57	0.56	0.55	0.56	0.01	1.35
CN-42	0.54	0.54	0.49	0.53	0.51	0.53	0.52	0.02	3.31
CN-46	0.68	0.65	0.68	0.67	0.64	0.66	0.66	0.02	2.50
CN-52	0.53	0.53	0.55	0.53	0.52	0.54	0.53	0.01	1.59
CN-53	0.59	0.60	0.62	0.60	0.60	0.62	0.60	0.01	1.85
CN-66	0.54	0.57	0.55	0.57	0.54	0.54	0.55	0.01	2.62
CN-68	0.48	0.50	0.47	0.47	0.46	0.47	0.47	0.01	3.11
CN-73	0.51	0.51	0.55	0.51	0.50	0.52	0.52	0.01	2.88
CN-75	0.48	0.55	0.51	0.52	0.54	0.55	0.52	0.03	4.86

附表 20 精密度测试数据（中浓度加标, ng）

验证单位：国家分析测试中心，测试日期：2023.02.24-25

目标物	标准添加量为 2.5 ng								
	1	2	3	4	5	6	均值 $\bar{x}_4$	标准偏差 $S_4$	相对标准偏差 $RSD_4(\%)$
CN-2	2.37	2.32	2.35	2.33	2.36	2.29	2.34	0.03	1.29
CN-5	2.60	2.50	2.52	2.50	2.52	2.55	2.53	0.04	1.42
CN-3	2.63	2.56	2.58	2.47	2.49	2.52	2.54	0.06	2.35
CN-24	2.52	2.51	2.50	2.48	2.46	2.40	2.48	0.05	1.89
CN-13	2.52	2.48	2.50	2.44	2.41	2.44	2.47	0.04	1.72
CN-42	2.55	2.58	2.57	2.50	2.51	2.50	2.53	0.04	1.46
CN-46	3.14	3.19	3.22	3.03	3.14	3.07	3.13	0.07	2.26
CN-52	2.59	2.56	2.64	2.50	2.55	2.47	2.55	0.06	2.27
CN-53	2.93	2.93	2.81	2.91	2.71	2.92	2.87	0.09	3.19
CN-66	2.65	2.66	2.67	2.53	2.57	2.58	2.61	0.06	2.18
CN-68	2.36	2.30	2.36	2.18	2.21	2.17	2.26	0.09	3.85
CN-73	2.50	2.62	2.60	2.48	2.45	2.41	2.51	0.08	3.38
CN-75	2.48	2.51	2.46	2.56	2.50	2.56	2.51	0.04	1.63

附表 21 精密度测试数据 (高浓度加标, ng)

验证单位: 国家分析测试中心, 测试日期: 2023.02.24-25

目标物	标准添加量为 4.5 ng								
	1	2	3	4	5	6	均值 $\bar{x}_4$	标准偏差 $S_4$	相对标准偏差 $RSD_4(\%)$
CN-2	4.23	4.28	4.21	4.20	4.29	4.19	4.23	0.04	0.99
CN-5	4.61	4.55	4.60	4.56	4.53	4.47	4.55	0.05	1.11
CN-3	4.52	4.58	4.55	4.52	4.57	4.58	4.56	0.03	0.62
CN-24	4.28	4.51	4.40	4.56	4.29	4.31	4.39	0.12	2.74
CN-13	4.37	4.54	4.53	4.52	4.43	4.41	4.47	0.07	1.60
CN-42	4.79	4.96	4.99	4.90	4.82	4.77	4.87	0.10	1.95
CN-46	6.02	6.10	5.69	5.83	5.32	5.63	5.77	0.28	4.90
CN-52	4.69	4.78	4.86	4.67	4.77	4.63	4.73	0.09	1.83
CN-53	5.21	5.19	5.94	5.90	5.56	5.40	5.53	0.33	5.95
CN-66	4.88	4.89	4.70	4.83	4.78	4.85	4.82	0.07	1.49
CN-68	5.02	3.96	3.93	4.37	4.09	4.56	4.32	0.42	9.73
CN-73	4.52	4.52	4.78	4.67	4.61	4.62	4.62	0.10	2.14
CN-75	4.69	4.60	4.63	4.55	4.65	4.56	4.62	0.06	1.20



附表 22 精密度测试数据（低浓度加标， $\mu\text{g/g}$ ）

验证单位：浙江省海洋水产研究所，测试日期：2023.02.20-25

目标物	样品	标准添加量为 0.5 ng								
		1	2	3	4	5	6	均值 $\bar{x}_5$	标准偏差 $S_5$	相对标准偏差 $RSD_5(\%)$
CN-2	115.1	157.6	138.7	170.8	148.9	140.2	150.2	151.1	11.9	7.9
CN-5	46.1	93.9	81.0	83.9	98.5	91.0	93.4	90.3	6.6	7.3
CN-3	ND	55.0	46.3	53.8	52.3	45.0	38.4	48.5	6.4	13.2
CN-24	ND	60.0	46.2	52.3	47.4	48.9	50.3	50.9	5.0	9.8
CN-13	ND	55.1	51.6	57.7	47.1	48.9	53.2	52.3	3.9	7.5
CN-42	ND	62.3	45.1	54.4	45.6	53.8	53.3	52.4	6.4	12.2
CN-46	ND	51.6	57.1	48.3	47.3	53.8	53.8	52.0	3.7	7.1
CN-52	ND	56.7	52.3	43.9	57.1	55.6	53.3	53.1	4.9	9.3
CN-53	ND	58.9	51.6	48.3	48.6	54.5	52.3	52.4	4.0	7.6
CN-66	ND	53.5	54.7	52.7	47.6	49.4	52.7	51.8	2.7	5.2
CN-68	ND	45.0	46.5	45.1	48.3	50.2	50.6	47.6	2.5	5.2
CN-73	ND	54.5	49.9	44.6	48.8	56.2	46.4	50.1	4.5	9.0
CN-75	ND	51.6	50.7	53.1	47.7	57.8	47.4	51.4	3.8	7.5





附表 23 精密度测试数据 (中浓度加标,  $\mu\text{g/g}$ )

验证单位: 浙江省海洋水产研究所, 测试日期: 2023.03.01-05

目标物	样品	标准添加量为 2.5 ng								
		1	2	3	4	5	6	均值 $\bar{x}_5$	标准偏差 $S_5$	相对标准偏差 $RSD_5(\%)$
CN-2	115.1	314.7	270.2	267.3	280.7	299.8	327.4	293.4	24.6	8.4
CN-5	46.1	286.3	294.5	288.4	292.3	258.4	303.6	287.2	15.4	5.3
CN-3	ND	231.4	256.3	255.0	260.9	231.5	264.9	250.0	14.8	5.9
CN-24	ND	226.2	255.0	241.5	256.7	240.0	264.5	247.3	14.0	5.6
CN-13	ND	241.6	245.5	251.7	253.1	242.3	268.5	250.4	10.0	4.0
CN-42	ND	285.5	278.2	264.5	271.7	274.0	249.4	270.6	12.5	4.6
CN-46	ND	265.0	245.6	261.0	269.7	238.4	256.1	256.0	11.9	4.7
CN-52	ND	242.2	260.2	251.7	259.4	246.3	267.3	254.5	9.5	3.7
CN-53	ND	279.5	261.7	261.5	258.4	246.0	258.1	260.9	10.8	4.1
CN-66	ND	267.0	246.9	256.8	268.0	248.0	238.2	254.2	11.9	4.7
CN-68	ND	257.5	263.2	238.2	248.7	240.0	238.5	247.7	10.7	4.3
CN-73	ND	251.2	254.4	249.4	262.2	238.9	252.4	251.4	7.6	3.0
CN-75	ND	277.6	265.5	280.0	262.6	267.9	249.5	267.2	11.0	4.1

附表 24 精密度测试数据（高浓度加标）

验证单位：浙江省海洋水产研究所，测试日期：2023.03.08-12

目标物	样品	标准添加量为 4.5 ng
-----	----	---------------

		1	2	3	4	5	6	均值 $\bar{x}_5$	标准偏差 $S_5$	相对标准偏差 $RSD_5(\%)$
CN-2	111.4	474.9	449.4	495.0	395.1	390.2	421.3	437.7	42.8	9.8
CN-5	45.1	386	377.8	350.6	361.8	419.4	400	382.6	25.1	6.6
CN-3	ND	376.2	383.6	323.3	339.5	395	406.7	370.7	32.6	8.8
CN-24	ND	412.5	345.1	357.7	380.6	415	411.6	387.1	30.6	7.9
CN-13	ND	416.8	401.6	393.3	365.1	349.9	398.5	387.5	25.0	6.5
CN-42	ND	407.3	432.6	412.8	399.4	389.6	365.8	401.3	22.6	5.6
CN-46	ND	430.6	415	385	455.1	408.8	426.1	420.1	23.5	5.6
CN-52	ND	395.2	415.5	373.3	447.2	382.5	450	410.6	32.7	8.0
CN-53	ND	405	432.5	392.1	450	460	403.7	423.9	27.7	6.5
CN-66	ND	405.1	400	357.3	390.1	375.2	400	388.0	18.4	4.7
CN-68	ND	417.1	380.9	395	370	407.3	360.2	388.4	22.0	5.7
CN-73	ND	385	445.2	376.6	399.4	401.7	418.8	404.5	24.7	6.1
CN-75	ND	436.2	447.7	392.1	400.1	425.2	417.7	419.8	21.2	5.0

附表 25 精密度测试数据（低浓度加标,  $\mu\text{g/g}$ ）

验证单位：国家海洋环境监测中心，测试日期：2023.01.03-07

目标物	样品	标准添加量为 0.5 ng
-----	----	---------------

		1	2	3	4	5	6	均值 $\bar{x}_6$	标准偏差 $S_6$	相对标准偏差 $RSD_6(\%)$
CN-2	100.6	132.1	128.3	142.3	171.6	182.3	140.3	149.5	22.1	14.8
CN-5	49.3	86.5	81.4	79.8	99.5	100.5	98.1	91.0	9.5	10.4
CN-3	ND	52.7	43.6	56.6	53.7	45.3	47.6	49.9	5.2	10.3
CN-24	ND	58.4	45.2	51.3	46.5	47.9	54.3	50.6	5.1	10.0
CN-13	ND	48.6	55.7	58.2	45.8	48.6	53.6	51.8	4.8	9.3
CN-42	ND	56.6	48.1	55.7	46.8	53.9	44.7	51.0	5.1	9.9
CN-46	ND	46.3	59.1	46.7	48.3	55.4	53.9	51.6	5.3	10.2
CN-52	ND	50.1	55.6	45.7	57.3	47.6	49.2	50.9	4.6	9.0
CN-53	ND	56.8	50.3	45.3	48.6	54.1	53.7	51.5	4.2	8.2
CN-66	ND	47.8	55.2	54.7	48.2	49.4	52.9	51.4	3.3	6.4
CN-68	ND	41.6	53.4	47.8	48.5	51.7	49.8	48.8	4.1	8.4
CN-73	ND	50.3	48.6	44.6	43.8	54.3	46.9	48.1	3.9	8.1
CN-75	ND	43.9	45.4	49.9	57.6	52.8	47.3	49.5	5.1	10.3

附表 26 精密度测试数据 (中浓度加标,  $\mu\text{g/g}$ )

验证单位: 国家海洋环境监测中心, 测试日期: 2023.1.9-17

目标物	样品	标准添加量为 2.5 ng								
		1	2	3	4	5	6	均值 $\bar{x}_6$	标准偏差 $S_6$	相对标准偏差 $RSD_6(\%)$
CN-2	100.6	352.6	254.8	278.2	284.6	307.2	432.1	318.3	64.8	20.4
CN-5	49.3	282.1	296.4	275.9	302.5	254.9	308.5	286.7	19.8	6.9
CN-3	ND	233.8	254.3	259.7	253.6	231.8	286.4	253.3	19.9	7.9
CN-24	ND	229.2	255.8	239.7	247.3	235.1	289.4	249.4	21.7	8.7
CN-13	ND	232.8	241.6	259.3	264.2	240.6	278.7	252.9	17.4	6.9
CN-42	ND	284.3	279.3	260.6	279.4	285.4	250.9	273.3	14.2	5.2
CN-46	ND	269.7	242.3	261.5	267.2	238.6	254.9	255.7	12.9	5.1
CN-52	ND	240.6	268.7	249.3	257.1	241.6	271.1	254.7	13.2	5.2
CN-53	ND	276.8	261.5	264.3	254.1	240.5	258.4	259.3	12.0	4.6
CN-66	ND	268.4	243.1	256.9	268.4	246.8	239.8	253.9	12.6	5.0
CN-68	ND	257.4	263.8	236.4	250.3	238.1	238.2	247.4	11.6	4.7
CN-73	ND	248.8	254.6	247.3	261.7	236.5	252.9	250.3	8.4	3.4
CN-75	ND	278.5	263.1	280.6	260.7	267.8	247.3	266.3	12.3	4.6



附表 27 精密度测试数据（高浓度加标）

验证单位：国家海洋环境监测中心，测试日期：2023.1.12-18

目标物	样品	标准添加量为 4.5 ng								
		1	2	3	4	5	6	均值 $\bar{x}_6$	标准偏差 $S_6$	相对标准偏差 $RSD_6(\%)$
CN-2	100.6	400.3	420.3	378.6	352.7	410.1	336.3	383.0	33.3	8.7
CN-5	49.3	370.2	390.5	362.1	401.9	410.3	350.2	380.9	23.7	6.2
CN-3	ND	391.1	381.6	356.2	409.3	423.8	418.2	396.7	25.5	6.4
CN-24	ND	423.5	362.5	398.3	411.7	387.2	400.6	397.3	21.1	5.3
CN-13	ND	421.6	401.1	381.6	355.2	409.5	380.4	391.6	23.9	6.1
CN-42	ND	432.6	400.2	415.1	423.3	380.4	408.5	410.0	18.4	4.5
CN-46	ND	440.2	426.8	389.3	398.1	410.5	358.7	403.9	28.9	7.2
CN-52	ND	392.3	408.7	385.9	443.1	421.2	356.7	401.3	30.0	7.5
CN-53	ND	425.1	449.5	417.2	398.2	460.3	370.6	420.2	33.0	7.9
CN-66	ND	429.3	400.2	395.4	424.6	402.9	378.1	405.1	19.1	4.7
CN-68	ND	446.8	399.7	416.9	388.2	401.3	379.9	405.5	23.8	5.9
CN-73	ND	387.9	439.8	369.1	416.2	400.3	409.9	403.9	24.3	6.0
CN-75	ND	435.9	442.6	390.5	401.9	431.2	417.4	419.9	20.5	4.9





### 2.3 方法正确度测试数据

附表 28 低浓度加标测试数据表

验证单位：陕西省环境监测中心站，测试日期：2022.12.02-03

目标物	低浓度加标 (0.5 ng) 回收率 (%)						均值 $\bar{x}_i$	标准偏差 $S_i$	相对标准偏差 $RSD_i(\%)$
	1	2	3	4	5	6			
CN-2	43.36	93.72	111.64	67.00	88.40	96.32	83.41	24.36	29.21
CN-5	83.94	104.18	108.10	123.60	144.22	161.40	120.91	28.29	23.40
CN-3	141.66	156.64	138.92	136.88	153.84	152.26	146.70	8.52	5.81
CN-24	110.52	75.56	61.18	156.88	108.50	81.04	98.95	34.28	34.64
CN-13	103.44	125.74	118.84	124.44	140.76	142.74	125.99	14.57	11.56
CN-42	114.12	117.08	115.18	106.04	115.66	113.10	113.53	3.91	3.45
CN-46	135.50	125.12	125.24	121.92	126.24	124.24	126.38	4.70	3.72
CN-52	113.56	125.74	117.36	113.64	121.12	118.98	118.40	4.66	3.94
CN-53	125.00	131.22	137.28	128.78	139.54	131.86	132.28	5.37	4.06
CN-66	92.18	89.26	93.04	96.72	94.62	93.16	93.16	2.49	2.67
CN-68	117.48	119.24	105.28	110.36	113.66	109.16	112.53	5.28	4.69
CN-73	75.02	88.86	94.36	84.34	88.82	96.66	88.01	7.73	8.78

CN-75	82.44	125.44	142.54	133.22	108.88	136.60	121.52	22.40	18.43
-------	-------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	-------	-------

附表 29 中浓度加标测试数据表

验证单位：陕西省环境监测中心站，测试日期：2022.12.02-03

目标物	中浓度加标 (2.5 ng) 回收率 (%)								
	1	2	3	4	5	6	均值 $\bar{x}_i$	标准偏差 $S_i$	相对标准偏差 $RSD_i(\%)$
CN-2	109.14	128.59	78.11	101.28	72.58	99.78	98.25	20.57	20.93
CN-5	102.88	104.74	113.40	97.73	108.20	108.13	105.85	5.36	5.07
CN-3	126.88	124.85	118.31	102.33	106.00	107.69	114.34	10.41	9.10
CN-24	98.54	112.20	113.42	101.38	111.92	116.91	109.06	7.33	6.72
CN-13	103.80	110.28	105.48	105.55	108.30	111.58	107.50	3.05	2.84
CN-42	106.29	107.81	109.17	119.00	117.76	116.50	112.76	5.61	4.97
CN-46	124.45	118.18	112.46	121.54	120.72	114.34	118.62	4.55	3.83
CN-52	115.27	112.46	114.01	107.89	106.23	108.72	110.76	3.65	3.30
CN-53	131.70	125.87	129.05	112.17	108.63	103.75	118.53	11.79	9.95
CN-66	97.26	96.46	88.96	113.52	112.01	120.45	104.78	12.25	11.69
CN-68	113.85	109.64	110.56	117.86	117.89	122.02	115.30	4.80	4.16
CN-73	94.18	92.53	94.10	108.83	99.37	102.87	98.65	6.33	6.41
CN-75	147.76	137.44	141.16	102.26	104.00	96.51	121.52	22.94	18.88



附表 30 高浓度加标测试数据表

验证单位：陕西省环境监测中心站，测试日期：2022.12.02-03

目标物	高浓度加标 (4.5 ng) 回收率 (%)						均值 $\bar{x}_1$	标准偏差 $S_1$	相对标准偏差 $RSD_1(\%)$
	1	2	3	4	5	6			
CN-2	74.29	109.28	86.44	79.00	102.90	84.22	89.36	13.78	15.42
CN-5	84.08	105.87	103.88	105.88	105.20	81.30	97.70	11.68	11.96
CN-3	100.41	120.12	119.62	123.53	104.52	81.99	108.37	15.93	14.70
CN-24	87.72	93.48	96.22	96.91	97.59	79.59	91.92	7.04	7.66
CN-13	76.62	105.08	101.88	105.25	104.13	81.72	95.78	13.02	13.60
CN-42	85.24	107.62	105.72	105.25	116.53	91.33	101.95	11.51	11.29
CN-46	96.66	105.98	107.76	117.30	124.34	91.74	107.30	12.23	11.40
CN-52	85.62	115.26	116.38	114.84	104.82	83.10	103.34	15.30	14.80
CN-53	80.46	143.32	107.90	112.86	110.80	85.09	106.74	22.60	21.17
CN-66	72.03	92.10	87.24	98.58	111.51	84.77	91.04	13.36	14.67
CN-68	114.53	118.62	114.24	107.88	118.44	89.41	110.52	11.05	10.00
CN-73	72.98	95.28	101.77	101.65	101.75	77.25	91.78	13.22	14.40
CN-75	109.44	138.57	112.02	149.30	114.44	73.32	116.18	26.46	22.78



附表 31 低浓度加标测试数据表

验证单位：河北省生态环境监测中心，测试日期：2022.12.16

目标物	低浓度加标 (0.5ng) 回收率 (%)						均值 $\bar{x}_2$	标准偏差 $S_2$	相对标准偏差 $RSD_2(\%)$
	1	2	3	4	5	6			
CN-2	85.3	84.8	82.6	84.2	84.4	90.5	85.3	2.7	3.2
CN-5	73.6	69.8	70.6	77.2	70.1	84.3	74.3	5.7	7.6
CN-3	76.7	72.9	74.5	76.9	77.2	78.8	76.2	2.1	2.8
CN-24	87.5	89.5	88.8	84.6	84.8	90.6	87.6	2.5	2.8
CN-13	94.6	94.6	93.3	94.3	91.3	92.3	93.4	1.4	1.5
CN-42	114	109	113	113	113	136	116	9.6	8.3
CN-46	120	109	106	105	115	115	112	5.8	5.2
CN-52	104	103	103	100	103	104	103	1.6	1.5
CN-53	105	106	104	103	109	104	105	2.0	1.9
CN-66	109	108	109	108	106	113	109	2.1	2.0
CN-68	115	110	108	106	113	111	111	3.2	2.9
CN-73	103	104	106	106	105	104	104	1.0	0.9
CN-75	113	111	113	109	108	113	111	2.2	2.0





附表 32 中浓度加标测试数据表

验证单位：河北省生态环境监测中心，测试日期：2023. 2. 10

目标物	中浓度加标 (2.5ng) 回收率 (%)								
	1	2	3	4	5	6	均值 $\bar{x}_2$	标准偏差 $S_2$	相对标准偏差 $RSD_2(\%)$
CN-2	89.0	86.8	89.0	87.8	88.0	87.7	88.1	0.8	0.9
CN-5	86.0	83.7	85.2	84.7	85.1	82.7	84.6	1.2	1.4
CN-3	94.1	93.9	92.9	92.9	94.0	91.7	93.2	1.0	1.0
CN-24	84.5	84.9	85.6	81.1	81.6	82.9	83.4	1.8	2.2
CN-13	95.2	95.3	94.7	93.2	94.4	93.1	94.3	1.0	1.0
CN-42	111	109	112	111	112	111	111	1.1	1.0
CN-46	107	104	119	111	109	106	109	5.0	4.6
CN-52	101	101	102	101	101	101	101	0.4	0.4
CN-53	104	105	109	107	105	105	106	1.7	1.6
CN-66	112	111	111	110	110	109	110	0.9	0.8
CN-68	110	107	115	111	109	104	110	3.8	3.4
CN-73	107	107	110	107	107	108	108	1.3	1.2
CN-75	117	117	114	113	116	113	115	1.8	1.6



附表 33 高浓度加标测试数据表

验证单位：河北省生态环境监测中心，测试日期：2023.3.8

目标物	高浓度加标 (4.5ng) 回收率 (%)						均值 $\bar{x}_2$	标准偏差 $S_2$	相对标准偏差 $RSD_2(\%)$
	1	2	3	4	5	6			
CN-2	85.8	88.7	89.1	88.1	85.4	85.1	87.0	1.8	2.1
CN-5	83.6	86.1	85.6	86.4	82.4	80.7	84.1	2.3	2.7
CN-3	90.1	90.7	92.3	70.0	88.1	88.2	86.6	8.2	9.5
CN-24	82.6	85.1	82.9	125.1	81.8	80.0	89.6	17.5	19.5
CN-13	90.5	92.2	91.7	90.3	89.4	88.4	90.4	1.4	1.6
CN-42	105	108	107	106	103	104	105	1.8	1.7
CN-46	108	113	111	65	103	102	100	17.8	17.8
CN-52	97.9	101	101	97.9	96.7	95.8	98.4	2.2	2.2
CN-53	108	112	111	56	107	101	99.0	21.5	21.7
CN-66	102	105	105	101	101	100	102	2.1	2.1
CN-68	99.3	105	103	116	95.7	96.8	103	7.6	7.4
CN-73	100	105	104	102	99	102	102	2.1	2.1
CN-75	105	109	107	97	104	107	105	4.0	3.8



附表 34 低浓度加标测试数据表

验证单位：天津市生态环境监测中心，测试日期：2023.01.31

目标物	低浓度加标 (0.5 ng) 回收率 (%)								
	1	2	3	4	5	6	均值 $\bar{x}_3$	标准偏差 $S_3$	相对标准偏差 $RSD_3(\%)$
CN-2	80.4	55.0	78.3	58.9	57.7	77.7	68.0	11.9	17.6
CN-5	65.6	59.2	62.5	58.7	60.9	65.9	62.1	3.1	5.0
CN-3	85.1	87.1	83.9	88.4	86.0	82.9	85.5	2.0	2.4
CN-24	78.2	78.3	76.7	85.4	75.8	75.2	78.2	3.7	4.8
CN-13	70.9	82.3	73.2	111.9	94.6	74.0	84.5	16.0	19.0
CN-42	92.2	96.4	91.6	96.1	95.7	97.5	94.9	2.4	2.6
CN-46	99.3	97.5	101.2	94.0	96.2	101.2	98.2	2.9	3.0
CN-52	82.2	92.7	85.6	90.0	91.6	89.4	88.6	4.0	4.5
CN-53	108.0	97.5	110.9	100.9	110.0	113.3	106.8	6.2	5.8
CN-66	87.7	96.5	91.3	96.5	104.4	100.1	96.1	6.0	6.3
CN-68	80.0	87.2	85.5	92.8	86.4	84.7	86.1	4.1	4.9
CN-73	95.6	102.1	95.0	85.6	96.4	86.8	93.6	6.3	6.8
CN-75	95.6	128.6	106.8	146.3	132.7	128.8	123.1	18.5	15.1



附表 35 中浓度加标测试数据表

验证单位：天津市生态环境监测中心，测试日期：2023.01.31

目标物	中浓度加标（2.5 ng）回收率（%）								
	1	2	3	4	5	6	均值 $\bar{x}_3$	标准偏差 $S_3$	相对标准偏差 $RSD_3(\%)$
CN-2	82.3	90.3	81.7	89.6	82.6	90.6	86.2	4.4	5.1
CN-5	81.2	87.1	79.8	87.9	83.6	89.0	84.8	3.8	4.5
CN-3	91.5	102.0	92.0	103.4	93.8	104.5	97.9	6.0	6.2
CN-24	85.1	89.2	82.8	89.7	82.3	94.7	87.3	4.8	5.5
CN-13	84.8	94.2	84.0	98.5	82.6	88.1	88.7	6.3	7.2
CN-42	91.8	103.1	93.0	102.3	92.3	105.5	98.0	6.3	6.4
CN-46	99.7	104.3	99.3	103.9	98.7	102.6	101.4	2.5	2.5
CN-52	86.6	108.8	85.1	95.9	90.7	102.1	94.9	9.3	9.8
CN-53	97.3	120.7	109.2	125.3	119.1	123.8	115.9	10.7	9.3
CN-66	93.5	95.3	88.4	99.4	109.6	91.7	96.3	7.5	7.8
CN-68	83.2	85.3	97.6	85.5	88.9	80.6	86.9	5.9	6.9
CN-73	92.1	102.1	109.3	109.5	92.2	105.2	101.7	7.9	7.8
CN-75	130.5	111.9	107.1	105.2	108.7	109.6	112.2	9.2	8.3





附表 36 高浓度加标测试数据表

验证单位：天津市生态环境监测中心，测试日期：2023.01.31

目标物	高浓度加标（4.5 ng）回收率（%）								
	1	2	3	4	5	6	均值 $\bar{x}_3$	标准偏差 $S_3$	相对标准偏差 $RSD_3(\%)$
CN-2	85.0	85.2	87.1	96.7	85.5	96.0	89.3	5.6	6.3
CN-5	83.2	83.4	85.7	95.9	84.2	94.7	87.9	5.9	6.7
CN-3	94.2	96.1	97.2	108.8	95.5	107.1	99.8	6.4	6.5
CN-24	95.0	83.5	86.6	94.7	87.7	96.0	90.6	5.3	5.9
CN-13	83.7	86.5	91.4	104.0	91.4	102.3	93.2	8.3	8.9
CN-42	98.7	97.4	97.5	109.0	96.2	108.5	101.2	5.9	5.9
CN-46	90.6	92.5	94.8	109.9	97.0	108.3	98.8	8.2	8.4
CN-52	85.2	87.7	88.6	100.8	89.7	103.3	92.6	7.6	8.2
CN-53	106.5	117.7	113.0	134.7	106.6	118.0	116.1	10.4	9.0
CN-66	102.3	101.0	95.2	107.3	97.3	109.4	102.1	5.5	5.5
CN-68	87.3	86.5	82.2	93.3	87.3	98.9	89.3	5.9	6.7
CN-73	85.5	93.2	92.7	103.4	95.5	109.9	96.7	8.6	9.0
CN-75	119.5	113.7	118.4	129.5	123.4	128.8	122.2	6.2	5.1



附表 37 低浓度加标测试数据表

验证单位：国家分析测试中心，测试日期：2023.02.24-25

目标物	低浓度加标 (0.5 ng) 回收率 (%)								
	1	2	3	4	5	6	均值 $\bar{x}_4$	标准偏差 $S_4$	相对标准偏差 $RSD_4(\%)$
CN-2	98.3	102	97.2	95.8	98.2	101	98.8	2.3	2.4
CN-5	103	103	104	103	100	103	103	1.3	1.3
CN-3	141	152	142	153	138	156	147	7.6	5.2
CN-24	139	132	126	135	133	139	134	4.9	3.6
CN-13	114	110	111	114	112	111	112	1.5	1.4
CN-42	107	107	98.4	106	103	106	105	3.5	3.3
CN-46	135	130	136	133	127	132	132	3.3	2.5
CN-52	107	107	109	106	104	108	107	1.7	1.6
CN-53	117	120	124	121	121	123	121	2.2	1.9
CN-66	108	115	110	114	108	109	111	2.9	2.6
CN-68	96.0	100	94.2	93.2	92.3	93.8	95.0	3.0	3.1
CN-73	103	101	109	103	101	105	104	3.0	2.9
CN-75	96.1	109	102	105	107	109	105	5.1	4.9

附表 38 中浓度加标测试数据表

验证单位：国家分析测试中心，测试日期：2023.02.24-25

目标物	中浓度加标 (2.5 ng) 回收率 (%)								
	1	2	3	4	5	6	均值 $\bar{x}_4$	标准偏差 $S_4$	相对标准偏差 $RSD_4(\%)$
CN-2	94.9	92.8	94.1	93.1	94.2	91.5	93.4	1.2	1.3
CN-5	104	100	101	100	101	102	101	1.4	1.4
CN-3	105	102	103	98.8	100	101	102	2.4	2.4
CN-24	101	101	100	99.2	98.4	95.8	99.1	1.9	1.9
CN-13	101	99.4	100	97.5	96.4	97.6	98.6	1.7	1.7
CN-42	102	103	103	100	100	100	101	1.5	1.5
CN-46	126	128	129	121	126	123	125	2.8	2.3
CN-52	103	102	105	100	102	99.0	102	2.3	2.3
CN-53	117	117	117	116	108	112	115	3.7	3.2
CN-66	106	106	107	101	103	103	104	2.3	2.2
CN-68	94.2	92.2	94.4	87.3	88.3	86.8	90.5	3.5	3.9
CN-73	100	105	104	99.4	98.2	96.3	100	3.4	3.4
CN-75	99.3	100	98.5	103	100	102	101	1.6	1.6

附表 39 高浓度加标测试数据表

验证单位：国家分析测试中心，测试日期：2023.02.24-25

目标物	高浓度加标 (4.5 ng) 回收率 (%)								
	1	2	3	4	5	6	均值 $\bar{x}_4$	标准偏差 $S_4$	相对标准偏差 $RSD_4(\%)$
CN-2	93.9	95.1	93.5	93.4	95.4	93.2	94.1	0.9	1.0
CN-5	103	101	102	101	101	99.4	101	1.1	1.1
CN-3	100	102	101	101	102	102	101	0.6	0.6
CN-24	95.1	100	97.9	101	95.4	95.7	97.6	2.7	2.7
CN-13	97.2	101	101	100	98.4	98.0	99.3	1.6	1.6
CN-42	106	110	111	109	107	106	108	2.1	2.0
CN-46	134	125	127	130	118	136	128	6.3	4.9
CN-52	104	106	108	104	106	103	105	1.9	1.8
CN-53	116	115	120	131	124	132	123	7.3	6.0
CN-66	108	109	104	107	106	108	107	1.6	1.5
CN-68	112	88.1	87.4	97.1	90.8	101	96.1	9.3	9.7
CN-73	100	100	106	104	102	103	103	2.2	2.1
CN-75	104	102	103	101	103	101	103	1.2	1.2



附表 40 低浓度加标测试数据表

验证单位：浙江省海洋水产研究所，测试日期：2023.02.20-25

目标物	低浓度加标 (0.5ng) 回收率 (%)						均值 $\bar{x}_5$	标准偏差 $S_5$	相对标准偏差 $RSD_5(\%)$
	1	2	3	4	5	6			
CN-2	85.1	54.5	118.5	74.9	57.4	77.4	78.0	23.1	29.7
CN-5	95.6	72.0	77.8	107.1	92.0	96.7	90.2	13.0	14.4
CN-3	110.1	92.6	107.7	104.5	90.0	76.8	97.0	12.8	13.2
CN-24	120.1	92.4	104.6	94.8	97.9	100.6	101.7	10.0	9.8
CN-13	110.2	103.2	115.5	94.3	97.8	106.4	104.6	7.8	7.5
CN-42	124.7	90.2	108.8	91.2	107.7	106.5	104.9	12.8	12.2
CN-46	103.2	114.1	96.6	94.6	107.6	107.6	104.0	7.4	7.1
CN-52	113.4	104.5	87.8	114.2	111.3	106.5	106.3	9.8	9.3
CN-53	117.9	103.2	96.5	97.3	109.0	104.5	104.7	8.0	7.6
CN-66	107.0	109.4	105.3	95.2	98.8	105.4	103.5	5.4	5.2
CN-68	90.0	93.0	90.2	96.5	100.3	101.2	95.2	4.9	5.2
CN-73	109.0	99.9	89.2	97.6	112.4	92.9	100.2	9.0	9.0
CN-75	103.3	101.4	106.2	95.5	115.6	94.9	102.8	7.7	7.4





附表 41 中浓度加标测试数据表

验证单位：浙江省海洋水产研究所，测试日期：2023.03.01-05

目标物	中浓度加标 (2.5ng) 回收率 (%)						均值 $\bar{x}_5$	标准偏差 $S_5$	相对标准偏差 $RSD_5(\%)$
	1	2	3	4	5	6			
CN-2	79.9	62.1	60.9	66.3	73.9	85.0	71.4	9.9	13.8
CN-5	96.1	99.4	97.0	98.5	85.0	103.0	96.5	6.1	6.3
CN-3	92.6	102.5	102.0	104.4	92.6	106.0	100.0	5.9	5.9
CN-24	90.5	102.0	96.6	102.7	96.0	105.8	98.9	5.6	5.6
CN-13	96.6	98.2	100.7	101.2	96.9	107.4	100.2	4.0	4.0
CN-42	114.2	111.3	105.8	108.7	109.6	99.8	108.2	5.0	4.6
CN-46	106.0	98.2	104.4	107.9	95.4	102.4	102.4	4.8	4.7
CN-52	96.9	104.1	100.7	103.8	98.5	106.9	101.8	3.8	3.7
CN-53	111.8	104.7	104.6	103.3	98.4	103.2	104.3	4.3	4.1
CN-66	106.8	98.8	102.7	107.2	99.2	95.3	101.7	4.8	4.7
CN-68	103.0	105.3	95.3	99.5	96.0	95.4	99.1	4.3	4.3
CN-73	100.5	101.8	99.8	104.9	95.6	101.0	100.6	3.0	3.0
CN-75	111.0	106.2	112.0	105.0	107.2	99.8	106.9	4.4	4.1



附表 42 高浓度加标测试数据表

验证单位：浙江省海洋水产研究所，测试日期：2023.03.08-12

目标物	高浓度加标 (4.5ng) 回收率 (%)								
	1	2	3	4	5	6	均值 $\bar{x}_5$	标准偏差 $S_5$	相对标准偏差 $RSD_5(\%)$
CN-2	90.0	83.6	95.0	70.0	38.8	76.6	79.9	20.2	25.2
CN-5	85.0	82.9	76.1	78.9	93.3	88.5	88.4	6.3	7.1
CN-3	94.1	95.9	80.8	84.9	98.7	101.7	94.7	8.1	8.6
CN-24	103.1	86.3	89.4	95.2	103.8	102.9	96.8	7.7	7.9
CN-13	104.2	100.4	98.3	91.3	87.5	99.6	98.6	6.2	6.3
CN-42	101.8	108.1	103.2	99.8	97.4	91.4	102.7	5.6	5.5
CN-46	107.7	103.8	96.2	113.8	102.2	106.5	103.8	5.9	5.7
CN-52	98.8	103.9	93.3	111.8	95.6	112.5	104.3	8.2	7.8
CN-53	101.3	108.1	98.0	112.5	115.0	100.9	101.5	6.9	6.8
CN-66	101.3	100.0	89.3	97.5	93.8	100.0	97.0	4.6	4.8
CN-68	104.3	95.2	98.8	92.5	101.8	90.0	99.1	5.5	5.6
CN-73	96.3	111.3	94.2	99.9	100.4	104.7	103.0	6.2	6.0
CN-75	109.1	111.9	98.0	100.0	106.3	104.4	105.0	5.3	5.0



附表 43 低浓度加标测试数据表

验证单位：国家海洋环境监测中心，测试日期：2023.1.3-7

目标物	低浓度加标 (0.5 ng) 回收率 (%)								
	1	2	3	4	5	6	均值 $\bar{x}_6$	标准偏差 $S_6$	相对标准偏差 $RSD_6(\%)$
CN-2	79.8	54.3	85.2	113.2	123.5	62.4	86.4	27.4	31.7
CN-5	89.2	69.7	80.1	105.2	96.4	118.6	93.2	17.5	18.8
CN-3	108.2	98.3	112.4	96.2	87.2	78.3	96.8	12.7	13.2
CN-24	115.8	89.3	103.4	89.8	101.4	98.6	99.7	9.8	9.9
CN-13	104.3	97.6	112.6	92.3	97.6	108.3	102.1	7.6	7.5
CN-42	115.2	89.9	108.4	92.3	110.2	106.3	103.7	10.2	9.9
CN-46	95.3	113.4	95.6	90.5	110.5	108.4	102.3	9.6	9.4
CN-52	97.6	106.9	84.3	116.4	109.5	102.6	102.9	11.1	10.8
CN-53	108.3	98.4	89.7	101.5	110.6	104.2	102.1	7.5	7.4
CN-66	95.7	112.4	106.2	98.7	88.3	103.2	100.8	8.4	8.4
CN-68	82.6	96.8	90.5	98.3	103.2	100.6	95.3	7.6	7.9
CN-73	105.3	98.5	88.7	86.4	112.8	96.8	98.1	10.0	10.1
CN-75	88.6	92.3	101.6	118.7	106.5	84.9	98.8	12.7	12.8

附表 44 中浓度加标测试数据表

验证单位：国家海洋环境监测中心，测试日期：2023.1.9-17

目标物	中浓度加标 (2.5ng) 回收率 (%)								
	1	2	3	4	5	6	均值 $\bar{x}_6$	标准偏差 $S_6$	相对标准偏差 $RSD_6(\%)$
CN-2	81.3	63.9	62.7	79.2	73.5	126.3	81.2	23.4	28.8
CN-5	91.2	101.3	96.2	99.3	89.3	108.9	97.7	7.2	7.3
CN-3	91.2	103.6	100.5	99.3	94.3	110.4	99.9	6.8	6.8
CN-24	90.9	102.6	95.1	104.5	97.7	110.3	100.2	7.0	7.0
CN-13	95.3	93.8	99.8	110.6	106.2	100.9	101.1	6.4	6.3
CN-42	115.8	100.7	104.3	110.9	98.2	96.4	104.4	7.6	7.3
CN-46	107.8	96.3	105.6	109.1	93.2	89.5	100.3	8.3	8.3
CN-52	96.8	104.1	101.3	92.6	98.9	110.2	100.7	6.1	6.1
CN-53	112.3	105.2	99.5	95.6	97.3	101.9	102.0	6.1	6.0
CN-66	105.7	97.2	103.6	107.6	99.3	93.5	101.2	5.4	5.3
CN-68	101.9	105.4	93.5	99.6	110.1	90.3	100.1	7.4	7.4
CN-73	100.3	102.8	98.1	105.7	94.2	110.3	101.9	5.7	5.6
CN-75	115.4	104.9	112.3	102.6	92.1	98.3	104.3	8.7	8.3

附表 45 高浓度加标测试数据表

验证单位：国家海洋环境监测中心，测试日期：2023.1.12-18

目标物	高浓度加标 (4.5 ng) 回收率 (%)						均值 $\bar{x}_6$	标准偏差 $S_6$	相对标准偏差 $RSD_6(\%)$
	1	2	3	4	5	6			
CN-2	74.9	79.9	69.5	63.0	77.4	58.9	70.6	8.3	11.8
CN-5	80.2	85.3	78.2	88.2	90.2	75.2	82.9	5.9	7.1
CN-3	97.8	95.4	89.0	102.3	106.0	104.6	99.2	6.4	6.5
CN-24	105.9	90.6	99.6	102.9	96.8	100.2	99.3	5.3	5.3
CN-13	105.4	100.3	95.4	88.8	102.4	95.1	97.9	6.0	6.1
CN-42	108.2	100.0	103.8	105.8	95.1	102.1	102.5	4.6	4.5
CN-46	110.0	106.7	97.3	99.5	102.6	89.7	101.0	7.2	7.1
CN-52	98.1	102.2	96.5	110.8	105.3	89.2	100.4	7.5	7.5
CN-53	106.3	112.4	104.3	99.6	115.1	92.6	105.1	8.3	7.9
CN-66	107.3	100.0	98.9	106.2	100.7	94.5	101.3	4.8	4.7
CN-68	111.7	99.9	104.2	97.0	100.3	95.0	101.4	6.0	5.9
CN-73	97.0	110.0	92.3	104.0	100.1	102.5	101.0	6.1	6.0
CN-75	109.0	110.7	97.6	100.5	107.8	104.4	105.0	5.1	4.8





### 2.3 其他需要说明的问题

无。

## 3 方法验证数据汇总

### 3.1 方法检出限、测定下限汇总

方法检出限为 6 家实验室检出限的最大值，测定下限为方法检出限的 4 倍，结果如附表 46。

表 46 方法检出限和测定下限

序号	化合物	检出限 (pg/g)	测定下限 (pg/g)
1	CN-5	9	36
2	CN-3	9	36
3	CN-24	8	32
4	CN-13	8	32
5	CN-42	5	20
6	CN-46	6	24
7	CN-52	6	24
8	CN-53	6	24
9	CN-66	6	24
10	CN-68	7	28
11	CN-73	8	32
12	CN-75	8	32

结论：通过对 6 家实验室检出限数据进行汇总，使用 Grubbs 进行检验后，发现没有离群值，因此所有值都保留，该方法检出限为 5-9 pg/g，测定下限为 20-36 pg/g。

### 3.2 方法精密度数据汇总

附表 47 为 6 家实验室方法验证结果的精密度测试数据汇总表，具体如下：

表 47 方法精密度汇总表

序号	化合物	加标水平 (ng/g)	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/g)	再现性限 R (ng/g)
1	CN-5	0.05	1.3-23.5	23.9	0.02	0.04

		0.25	1.1-6.9	9.2	0.11	0.13
		0.45	1.1-11.9	11.0	0.08	0.16
2	CN-3	0.05	1.5-13.2	28.4	0.02	0.04
		0.25	2.4-9.1	7.0	0.11	0.12
		0.45	0.6-14.7	10.7	0.11	0.16
3	CN-24	0.05	2.3-33.9	18.8	0.02	0.00
		0.25	1.9-8.7	9.7	0.11	0.13
		0.45	2.7-19.0	4.4	0.10	0.11
4	CN-13	0.05	1.4-11.3	13.9	0.01	0.02
		0.25	0.9-6.9	6.5	0.03	0.05
		0.45	1.5-13.6	5.6	0.09	0.10
5	CN-42	0.05	2.3-12.2	7.7	0.01	0.01
		0.25	1.0-6.3	5.4	0.03	0.05
		0.45	1.7-11.2	7.8	0.08	0.12
6	CN-46	0.05	2.5-10.2	12.0	0.01	0.02
		0.25	2.3-4.7	9.0	0.03	0.07
		0.45	4.9-17.7	13.4	0.10	0.19
7	CN-52	0.05	1.5-9.3	9.3	0.01	0.02
		0.25	0.4-9.6	5.0	0.03	0.05
		0.45	2.2-14.8	6.9	0.10	0.13
8	CN-53	0.05	1.8-8.2	10.5	0.01	0.02
		0.25	1.6-10	6.0	0.05	0.07
		0.45	6.0-21.6	11.5	0.14	0.20
9	CN-66	0.05	1.9-6.4	6.2	0.01	0.01
		0.25	0.8-11.8	4.5	0.05	0.05
		0.45	1.5-14.7	8.7	0.08	0.13
10	CN-68	0.05	2.8-8.4	10.5	0.01	0.02
		0.25	3.8-6.8	10.9	0.03	0.08

		0.45	5.7-10	9.6	0.10	0.15
11	CN-73	0.05	0.9-9.0	6.4	0.01	0.01
		0.25	1.2-7.7	3.2	0.03	0.04
		0.45	2.1-14.4	6.2	0.09	0.11
12	CN-75	0.05	2.0-18.6	9.4	0.02	0.02
		0.25	1.6-18.9	6.8	0.07	0.08
		0.45	1.2-22.8	11.2	0.15	0.20

结论：6家实验室分别对加标浓度为0.05 ng/g、0.25 ng/g和0.45 ng/g的12种二至八氯取代萘的样品进行了测试，实验室内相对标准偏差分别为0.9~33.9%，0.4~18.9%，0.6~22.8%；实验室间相对标准偏差分别为6.2~28.4%，3.2~10.9%，4.4~13.4%；重复性限分别为0.01~0.02 ng/g，0.03~0.12 ng/g，0.08~0.15 ng/g；再现性限分别为0.01~0.04 ng/g，0.04~0.13 ng/g，0.10~0.20 ng/g。

### 3.3 方法正确度数据汇总

附表48为6家实验室方法验证结果的正确度测试数据汇总表，具体如下：

表48 方法正确度汇总表

序号	化合物	加标水平 (ng/g)	加标回收率 平均值范围%	回收率均值%	加标回收率 标准偏差%	加标回收率最终值%
1	CN-5	0.05	62-121	91	21	91 ± 21
		0.25	85-106	95	9	95 ± 18
		0.45	83-101	90	7	90 ± 14
2	CN-3	0.05	76-147	108	31	108 ± 62
		0.25	93-114	101	7	101 ± 14
		0.45	87-108	98	7	98 ± 14
3	CN-24	0.05	78-134	100	19	100 ± 38
		0.25	83-109	96	9	96 ± 18
		0.45	90-99	94	4	94 ± 8
4	CN-13	0.05	84-126	104	15	104 ± 30

		0.25	89-108	98	7	98 ± 14
		0.45	90-99	96	3	96 ± 6
5	CN-42	0.05	95-116	106	8	106 ± 16
		0.25	98-113	106	6	106 ± 12
		0.45	101-108	104	3	104 ± 6
6	CN-46	0.05	98-132	112	14	112 ± 28
		0.25	100-125	109	10	109 ± 20
		0.45	99-128	106	11	106 ± 22
7	CN-52	0.05	89-118	104	10	104 ± 20
		0.25	95-111	102	5	102 ± 10
		0.45	93-105	101	5	101 ± 10
8	CN-53	0.05	102-132	112	12	112 ± 24
		0.25	102-119	110	7	110 ± 14
		0.45	99-123	109	9	109 ± 18
9	CN-66	0.05	93-111	102	7	102 ± 14
		0.25	96-110	103	5	103 ± 10
		0.45	91-107	100	5	100 ± 10
10	CN-68	0.05	86-112	99	10	99 ± 20
		0.25	87-115	100	11	100 ± 22
		0.45	89-111	100	7	100 ± 14
11	CN-73	0.05	88-104	98	6	98 ± 12
		0.25	99-108	102	3	102 ± 6
		0.45	92-103	100	5	100 ± 10
12	CN-75	0.05	99-123	110	10	110 ± 20
		0.25	101-122	110	8	110 ± 16
		0.45	103-122	109	8	109 ± 16

结论：6 家实验室分别对加标浓度为 0.05 ng/g、0.25 ng/g 和 0.45 ng/g 的 12 种二至八氯取

代萘的样品进行了测试。加标回收率平均值范围分别为 62.1~147%，83.5~125%，82.9~128%。

#### 4 方法验证结论

编制组在统计 6 家方法验证数据时，所有数据全部采用，未取舍。6 家实验室验证结果如下：

##### (1) 检出限及测定下限

方法检出限为 5-9 pg/g，测定下限为 20-36 pg/g。

##### (2) 精密度

6 家实验室分别对加标浓度为 0.05 ng/g, 0.25 ng/g 和 0.45 ng/g 的 12 种二至八氯取代萘的样品进行了测试，实验室内相对标准偏差分别为 0.9~33.9%，0.4~18.9%，0.6~22.8%；实验室间相对标准偏差分别为 6.2~28.4%，3.2~10.9%，4.4~13.4%；重复性限分别为 0.01~0.02 ng/g，0.03~0.12 ng/g，0.08~0.15 ng/g；再现性限分别为 0.01~0.04 ng/g，0.04~0.13 ng/g，0.10~0.20 ng/g。

##### (3) 正确度

6 家实验室分别对加标浓度为 0.05 ng/g, 0.25 ng/g 和 0.45 ng/g 的 12 种二至八氯取代萘的样品进行了测试。加标回收率平均值范围分别为 62.1~147%，83.5~125%，82.9~128%。加标回收率最终值分别为 (91±21)%~(112±28)%，(95±18)%~(110±16)%，(90±14)%~(109±18)%。

#### 参考文献

- [1] M.-K. Park, H.-K. Cho, I.-G. Cho, S.-E. Lee, S.-D. Choi, Contamination characteristics of polychlorinated naphthalenes in the agricultural soil of two industrial cities in South Korea, *Chemosphere*, 273 (2021).
- [2] S. Niu, W. Tao, R. Chen, K.J. Hageman, C. Zhu, R. Zheng, L. Dong, Using Polychlorinated Naphthalene Concentrations in the Soil from a Southeast China E-Waste Recycling Area in a Novel Screening-Level Multipathway Human Cancer Risk Assessment, *Environmental science & technology*, 55 (2021) 6773-6782.
- [3] C. Xu, J. Hu, J. Wu, B. Wei, Z. Zhu, L. Yang, T. Zhou, J. Jin, Polychlorinated naphthalenes, polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans, and polychlorinated biphenyls in soils in an industrial park in Northwestern China: Levels, source apportionment, and potential human health risks, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 188 (2020).
- [4] 薛令楠, 张琳利, 张利飞, 史双昕, 董亮, 李晓秀, 苏南地区表层土壤中多氯萘的浓度及来源, *中国环境科学*, 37 (2017) 646-653.

- [5] U. Ali, L. Sanchez-Garcia, M.Y.A. Rehman, J.H. Syed, A. Mahmood, J. Li, G. Zhang, K.C. Jones, R.N. Malik, Tracking the fingerprints and combined TOC-black carbon mediated soil-air partitioning of polychlorinated naphthalenes (PCNs) in the Indus River Basin of Pakistan, *Environmental Pollution*, 208 (2016) 850-858.
- [6] 郭志顺, 蔡素婷, 张晓岭, 朱明吉, 蹇川, 土壤和沉积物中多氯萘的 GC-MS/MS 测定法, *环境科学与技术*, 38 (2015) 115-119.
- [7] Y. Xu, J. Li, Q. Zheng, S. Pan, C.L. Luo, H. Zhu, L. Nizzetto, G. Zhang, Polychlorinated naphthalenes (PCNs) in Chinese forest soil: Will combustion become a major source?, *Environmental Pollution*, 204 (2015) 124-132.
- [8] 王学彤, 贾金盼, 李元成, 孙阳昭, 吴明红, 盛国英, 傅家谟, 电子废物拆解区农业土壤中 PCNs 的污染水平、分布特征与来源解析, *环境科学*, 33 (2012) 247-252.
- [9] Y. Wang, Z. Cheng, J. Li, C. Luo, Y. Xu, Q. Li, X. Liu, G. Zhang, Polychlorinated naphthalenes (PCNs) in the surface soils of the Pearl River Delta, South China: Distribution, sources, and air-soil exchange, *Environmental Pollution*, 170 (2012) 1-7.
- [10] M. Krauss, W. Wilcke, Polychlorinated naphthalenes in urban soils: analysis, concentrations, and relation to other persistent organic pollutants, *Environmental Pollution*, 122 (2003) 75-89.
- [11] S.N. Meijer, T. Harner, P.A. Helm, C.J. Halsall, A.E. Johnston, K.C. Jones, Polychlorinated naphthalenes in UK soils: Time trends, markers of source, and equilibrium status, *Environmental Science & Technology*, 35 (2001) 4205-4213.
- [12] J.F. Ayala-Cabrera, C. Lipok, E. Moyano, O.J. Schmitz, F.J. Santos, Atmospheric pressure ionization for gas chromatography-high resolution mass spectrometry determination of polychlorinated naphthalenes in marine sediments, *Chemosphere*, 263 (2021).
- [13] L. Zhang, L. Zhang, L. Dong, Y. Huang, X. Li, Concentrations and patterns of polychlorinated naphthalenes in surface sediment samples from Wuxi, Suzhou, and Nantong, in East China, *Chemosphere*, 138 (2015) 668-674.
- [14] R. Lega, D. Megson, C. Hartley, P. Crozier, K. MacPherson, T. Kolic, P.A. Helm, A. Myers, S.P. Bhavsar, E.J. Reiner, Congener specific determination of polychlorinated naphthalenes in sediment and biota by gas chromatography high resolution mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1479 (2017) 169-176.
- [15] 邹家素, 郭志顺, 刘坤, 电子垃圾拆解区土壤和沉积物中多氯萘污染研究, *环境科学与技术*, 39 (2016) 74-78.
- [16] F. Li, J. Jin, Y. Gao, N. Geng, D. Tan, H. Zhang, Y. Ni, J. Chen, Occurrence, distribution and source apportionment of polychlorinated naphthalenes (PCNs) in sediments and soils from the Liaohe River Basin, China, *Environmental Pollution*, 211 (2016) 226-232.
- [17] 张利飞, 张秀蓝, 张辉, 李玲玲, 张琳利, 董亮, 加速溶剂萃取-多层硅胶柱净化-气相色谱串联三重四级杆质谱法测定土壤和沉积物中的多氯萘, *分析化学*, 42 (2014) 258-266.
- [18] K. Kannan, T. Imagawa, A.L. Blankenship, J.P. Giesy, Isomer-specific analysis and to

xic evaluation of polychlorinated naphthalenes in soil, sediment, and biota collected near the site of a former chlor-alkali plant, *Environmental Science & Technology*, 32 (1998) 2507-2514.

[19] K. Kannan, T. Imagawa, A.L. Blankenship, J.P. Giesy, Isomer-specific analysis and toxic evaluation of polychlorinated naphthalenes in soil, sediment, and biota collected near the site of a former chlor-alkali plant, *Environmental Science & Technology*, 32 (1998) 2507-2514.

[20] U. Jarnberg, L. Asplund, C. Dewit, A.K. Grafstrom, P. Haglund, B. Jansson, K. Lexen, M. Strandell, M. Olsson, B. Jonsson, POLYCHLORINATED-BIPHENYLS AND POLYCHLORINATED NAPHTHALENES IN SWEDISH SEDIMENT AND BIOTA - LEVELS, PATTERNS, AND TIME TRENDS, *Environmental Science & Technology*, 27 (1993) 1364-1374.