

《土壤 短链氯化石蜡的测定 气相色谱-质谱法（征求意见稿）》

编制说明

《土壤 短链氯化石蜡的测定 气相色谱 - 质谱法》

标准编制组

二〇二三年六月

目 录

1	工作概况	1
1.1	任务来源	1
1.2	工作过程	1
2	与相关标准的关系分析	1
2.1	目标物的理化性质及环境危害	1
2.2	国内外管控要求	2
3	标准制订的基本原则和技术路线	7
3.1	基本原则和编制依据	7
3.2	标准制修订的技术路线	7
4	标准主要条文或技术内容的依据	7
4.1	标准的适用范围	7
4.2	标准的方法原理	7
4.3	试剂和材料	8
4.4	仪器和设备	8
5	主要试验、验证结果	8
5.1	检测离子的筛选	8
5.2	样品	9
5.3	样品预处理	9
5.4	校准曲线制作	10
5.5	定性分析	11
5.6	定量分析	12
5.7	方法检出限	14
5.8	实验室内精密度和正确度	14
6	质量保证和质量控制	15
6.1	空白试验	15
6.2	校准	15
6.3	标准溶液	15
6.4	平行实验	16
7	方法验证	16
7.1	方法验证方案	16
7.2	方法验证过程	18
7.3	方法验证结论	18
8	贯彻措施及预期效果	19
8.1	推广应用	19
8.2	预期效果	19
	附件一	20

《土壤 短链氯化石蜡的测定 气相色谱 - 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短链氯化石蜡检测等的相关资料，明确了土壤中短链氯化石蜡监测的目的和意义。在此基础上，标准编制组开展了土壤中短链氯化石蜡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，实践了土壤中短链氯化石蜡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短链氯化石蜡的监测标准，于2022年6月向中国环境科学学会申报了《土壤 短链氯化石蜡的测定 气相色谱-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

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，成立了以中心领导作为项目负责人、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《土壤短链氯化石蜡的测定 气相色谱-质谱法》监测标准，并于2019年12月成立了以我单位从事样品前处理、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国际标准化组织（ISO）、美国环境保护局（EPA）以及欧盟等其他国家或地区的相关标准；并对我国国家标准、出入境等行业标准检测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短链氯化石蜡的各种检测方法有了较全面的了解，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。

1.2.3 研究建立标准方法

2020年5月至2022年6月，工作小组结合课题意见及其他标准制定的要求，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。

2022年7月至2023年6月，组织6家有资质的实验室进行方法验证。

2023年3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。

1.2.4 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，我单位于2022年6月向中国环境科学学会申报了《土壤 短链氯化石蜡的测定 气相色谱-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，根据已经建立的监测方法，编写了《土壤 短链氯化石蜡的测定 气相色谱-质谱法》方法验证方案，并准备方法验证样品。

1.2.6 方法验证工作

2022年7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6家有资质的实验室进行方法验证，于2023年5月底收到了4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 短链氯化石蜡的测定 气相色谱-质谱法》验证汇总报告。

1.2.7 编写标准征求意见稿和编制说明

2023年5月至6月，编写《土壤 短链氯化石蜡的测定 气相色谱-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。

2 与相关标准的关系分析

2.1 目标物的理化性质及环境危害

氯化石蜡(Chlorinated Paraffins, CPs)，也被称为氯化正构烷烃(Polychlorinated *n*-alkanes, PCAs)，是一组人工合成的直链正构烷烃氯代衍生物，其碳链长度为10~30个碳原子，氯化程度通常为30%~70%(以质量计算)。根据碳原子数的不同，商业用的氯化石蜡通常分为三组：短链氯化石蜡(Short chain chlorinated paraffins, SCCPs, C10-C13)、中链氯化石蜡(Medium chain chlorinated paraffins, MCCPs, C14-C17)和长链氯化石蜡(Long chain chlorinated paraffins,

LCCPs, C18-C30)。

短链氯化石蜡其化学通式为 $C_nH_{2n+2-x}Cl_x$ (其中 $n = 10 \sim 13, x = 5 \sim 10$)，相对分子质量在 320~500 之间，化学文摘社(CAS)编号为 85535-84-8，欧洲化学品管理局数据库编号为 287-476-5。SCCPs 是一类结构复杂的混合物，由于氯原子取代位置、氯化程度等的不同，其同系物、对映及非对映异构体的数量巨大，据保守估计其异构体数量超过 10 000 种。加拿大环境部估得和测得的蒸气压力(VP)在 0.028 至 2.8×10^{-7} Pa 之间，而室温条件下(25°C)，氯含量 50%~60%的 SCCPs 产品的主要成分的过冷液体蒸气压介于 $1.4 \times 10^{-5} \sim 0.066$ Pa 之间。Drouillard 等测得的 C10~C12 单体的溶解度介于 400 到 960 $\mu\text{g/L}$ 之间，而采用 EPI suite 软件计算的 C10~C12 单体的溶解度范围为 0.07 至 50.12 $\mu\text{g/L}$ ，两者之间的差异比较明显。SCCPs 的正辛醇/水分配系数($\log K_{ow}$)通常大于 5，文献报道的范围介于 4.48 至 8.69 之间，通过软件计算得到的 $\log K_{ow}$ 范围为 5.09~6.67。SCCPs 的正辛醇/空气分配系数($\log K_{oa}$)是通过已知的 K_{ow} 和亨利定律常数估算出来的，EPA suite 软件计算得到的 $\log K_{oa}$ 值介于 6.92 至 11.17 之间。根据碳原子数和氯原子数的不同，目前环境领域报道的 SCCPs 单体主要集中在 $C_{10}H_{17}Cl_5 \sim C_{13}H_{18}Cl_{10}$ ，共 24 种单体，如表 2 所示。

目前关于 SCCPs 毒性效应的研究还比较少，但已有的研究资料表明，SCCPs 对哺乳动物的毒性较低。实验室采用强饲小鼠的方法模拟暴露实验，研究结果显示 SCCPs 对其肝、肾、甲状腺和激素系统会产生影响。在肝、肾器官出现 SCCPs 浓度猛增的情况下，会引起甲状腺活跃，进而可能导致癌变。该实验还发现 SCCPs 也会对凝血系统产生抑制性影响。POPs 公约审核委员会的报告显示，在 SCCPs 致癌研究中，大鼠的临床表现为呼吸异常、活动减少、脊柱突出，但未对生殖系统有明显影响。目前，欧盟和澳大利亚已将 SCCPs 列入致癌物质名单中。

关于 SCCPs 对陆生动物的毒性研究相对较少，但 SCCPs 对水生动物的毒性较大，并且其对鱼类的急性毒性阈值超过其在水中的溶解度。Koh 等人通过对微生物的毒性研究发现，含氯 62%的 SCCPs 对生物发光细菌作用时的最低无可见效应浓度(NOEC)值为 0.05 mg/L。Thompson 等对海洋物种糠虾(Mysidacea)的慢性无可见效应浓度(LOEC)试验研究表明，其 LOEC 临界值为 7.3 $\mu\text{g/L}$ 。Fisk 等人利用日本青鳞的晶胚对 SCCPs 化合物的毒性进行了研究，结果表明 SCCPs 的 LOEC 值介于 55 $\mu\text{g/L}$ ($C_{12}H_{20}Cl_7$)~460 $\mu\text{g/L}$ ($C_{10}H_{16}Cl_7$)之间，其对晶胚的毒性机理为麻醉；Cooley 等人通过对幼年虹鳟鱼通过食物暴露于 SCCPs 的研究发现，SCCPs 对虹鳟鱼同样表现出麻醉效应，并表现出严重的肝脏组织病理学反应。加拿大环境署 2004 年的一份研究报告表明，底栖动物 LOEC 的估计值为 35.5 mg/L。总体而言，目前关于 SCCPs 毒性方面的研究尚不充分，比如在代谢、神经毒性、免疫毒性以及毒代动力学等方面，有待进一步的开展研究。

2.2 国内外管控要求

2.2.1 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，2017 年，短链氯化石蜡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。

2.2.2 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〉列入短链氯化石蜡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月发布关于短链氯化石蜡等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》对包含短链氯化石蜡等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、进出口短链氯化石蜡。

2.3 国内外相关分析方法研究

2.3.1 国内外分析方法研究进展

SCCPs是由成千上万的同族体和同分异构体所组成的混合物，无法在分析色谱柱上实现完全分离，尽管如此，仍然有几种SCCPs的分析方法被建立并发展起来。从分析对象来分，SCCPs的分析可分为工业产品以及环境介质和生物质样品。工业产品中SCCPs的分析由于分析干扰物少和基质干扰小，对其进行准确的定量分析难度并不大，而对于环境介质和生物质样品，SCCPs的分析需要同时关注其总量、氯含量以及碳链长度的分布信息，因此分析难度较高。

在前处理方面，通常提取液中除了SCCPs外，还包括其它有机氯化物，如有机氯农药(OCPs)、多氯联苯(PCBs)、毒杀芬(Toxaphene)、氯丹(Chlordane)等干扰物质。由于SCCPs在色谱上的保留时间比较宽，这些干扰物质的存在对SCCPs的分析检测可造成严重的干扰，影响结果的准确性。因此，需要在样品提取之后进行合适的净化处理，将干扰物质与SCCPs分离。常用的净化方法有凝胶渗透色谱法(GPC)和层析柱色谱法。其中，本标准采用的硅胶柱和碱性氧化铝柱联用可有效去除PCBs、毒杀芬和绝大多数有机氯化物等分析干扰物，SCCPs的平均回收率可达80%以上。

色谱分离方面，为了解决大量的共流出物对定量分析的困扰，许多研究工作者尝试对常规GC方法进行改进。Coelhan采用缺少足够色谱分离能力的短柱GC方法，使SCCPs作为一个峰流出色谱柱。此方法的分析速度快、灵敏度较好，但对前处理要求较高，而且无法分离SCCPs和MCCPs。Korytár等人用全二维气相色谱(GC×GC)与电子捕获负化学源(ECNI)快速扫描四极杆质谱(qTOF-MS)联用分析CPs，通过改变色谱柱的极性，优化CPs不同组分在二维气相色谱上的分离效果。在二维色谱图中CPs按照碳链长度和氯原子个数进行分布。当CPs组成比较单一，如分析氯代癸烷(65%Cl)，在色谱图中能够清晰地分辨出按照氯原子个数分布的四个轮廓，从而很大的改善了分离分析效果。但是当分析复杂样品时，轮廓变宽，相邻色谱峰的边界出现明显重叠。Xia等利用二维气相色谱结合高分辨飞行时间质谱在电子捕获负化学源电离模式下(GC×GC-ECNI-HRTOF-MS)对沉积物和鱼中48种CP单体同系物进行了定量分析，该方法采用DM-1和BPX-50这两种色谱柱的结合，能够将结构相似的SCCPs单体进行有效分离。Koh等则采用碳骨架反应气相色谱法分析了金属切削液和密封材料中的CPs，将PdCl₂催化剂填在GC进样口衬管中。CPs在进样口衬管中催化剂作用下发生脱氯加氢反应，被还原成相应的烷烃，进入FID检测器进行分析定量。

该方法定量准确、操作简单，可以提供准确的 CPs 碳链分布信息，但缺少氯含量的信息，因此该方法用于分析环境样品还需要一定的改进。Gao 等人研究发展了一个新的加氙脱氯反应结合高分辨气相色谱-高分辨质谱（HRGC-HRMS）分析法，用以分析商业氯化石蜡以及环境和生物群样本中的 SCCPs 同系物成分。该方法采用氙代还原剂 LiAlD₄ 对 SCCPs 进行脱氯加氙，在氯取代的位置将其还原成相应取代位置的氙代烷烃，建立离线加氙还原方法。通过气相色谱-质谱联用分析生成的氙代烷烃，进而达到对 SCCPs 质量浓度和同系物分布同时检测的目的。通过内标实现了对每个 SCCPs 同系物（包括 Cl₁₋₄ 组分）的定量分析，SCCPs 总量定量分析的相对标准差不高于 10%。

尽管目前多数研究工作者用气相色谱法对 CPs 进行分离，也有文献报道采用高效液相色谱（HPLC）结合氯增强大气压化学电离（CI-APCI）离子阱质谱分析 CPs。Zencak 和 Oehme 采用这种方法分析工业 CPs 产品、家庭日用品和涂料中的 SCCPs。以氯仿作为流动相，在非极性液相色谱柱上进行分离，以 CH₄/CH₂Cl₂ 作为反应气，增大 CPs 的离子化效率，通过分析 [M+Cl]⁻ 离子，对 SCCPs 进行定量分析。该方法分析速度快，能够唯一性的生成 [M+Cl]⁻ 离子，因此可以避免因碎片离子过多引起的相互干扰。但是，由于液相色谱柱的分离能力有限，CPs 在色谱图上作为一个峰而无法获得不同组分的信息，而且 CPs 在质谱上的响应因子受碳链长度影响，碳链长度增大，响应因子随之增大。此外其他物质的干扰也会对计算结果产生较大影响，对前处理要求较高，干扰物质必须全部去除以保证结果的准确性。Li 等利用反相超高压液相色谱串联氯增强电喷雾源四级杆飞行时间质谱（UPLC-ESI-QTOFMS）在全扫描模式下通过一针进样在 10 min 内同时分析了 261 种包括 SCCPs、MCCPs 和 LCCPs 的单体同系物，该方法测定的 CPs 的峰形好、灵敏度高、共流出的干扰物少。

质谱检测方面，SCCPs 的最常用检测手段是 ECNI-HRMS/LRMS，质谱在 ECNI 电离模式下，CPs 主要产生 [M-Cl]⁻、[M-HCl]⁻、[M+Cl]⁻ 以及 [Cl₂]⁻ 和 [HCl₂]⁻ 离子，其相对丰度受氯化石蜡的氯原子取代位、氯含量、进样量、和离子源温度等因素影响。离子源温度升高，生成的碎片离子中 [M+Cl]⁻ 和 [M-Cl]⁻ 离子丰度下降，而 [HCl₂]⁻ 和 [Cl₂]⁻ 增加；进样量增大会使 [M+Cl]⁻ 离子丰度增大，对于分子两端都是 1, 2 位取代的同系物尤为显著。Froescheis 等比较了氯化十烷和氯化十二烷的 ECNI 谱图，结果表明氯含量对其 ECNI 谱图的影响显著。氯含量较低的同系物主要生成 [M+Cl]⁻ 离子，氯含量较高的组分主要生成 [M-Cl]⁻ 和 [M-HCl]⁻ 离子。质谱在电子轰击（EI）模式下，CPs 可以产生大量的离子碎片，但由于其本身组成复杂，导致质谱图杂乱，难以获取 CPs 不同组分的有效信息。质谱在正离子化学电离（PICI）模式下，CPs 不断脱掉 Cl 和 HCl，形成一系列的相对丰度较低的离子碎片，但缺乏分子离子峰，难以定性。Castells 等以 1,2,5,6,9,10-C₁₀H₁₆Cl₆ 为例，比较 CPs 在三种不同电离模式下产生的质谱图。ECNI 电离模式由于碎片离子少、选择性和灵敏度高最有可能成为常规 CPs 分析方法的检测手段。Tomy 等人发展了 HRGC-ECNI-HRMS 检测方法，该方法选择性扫描 [M-Cl]⁻ 离子，灵敏度较 LRMS 更高，有效避免其他有机氯化物如氯丹、毒杀芬、PCBs 等对 CPs 的干扰，以及复杂样品中 CPs 同系物之间的互相干扰。ECNI 电离模式存在的缺点是其响应因子依赖于氯原子的数量和其在碳链上的位置，因而在用不同的 CPs 混合物做定量标准时会导致分析结果有相当大的偏离，有时低氯代组分可能检测不到，这会对分析产生较大的影响。而且，由于 HRMS 设备昂贵，不适于常规分析，因此目前检测 SCCPs 多采用 LRMS。

但 LRMS 由于其分辨率较低，可能会受到 CPs 同系物和其他有机氯化化合物的干扰，因此需要严格有效的前处理方法，去除其他有机氯化化合物以保证结果的准确性。Reth 和 Oehme 采用 ECNI-LRMS 分析 SCCPs 和 MCCPs 的混合样品，结果表明 CPs 同系物分子每增加 5 个碳原子且减少一个氯原子，其分子量十分相近，在 LRMS 上难以分开，如 SCCPs 的 $C_{10}H_{14}Cl_8$ 和 MCCPs 的 $C_{15}H_{26}Cl_6$ 。

定量方面，目前环境介质和生物质中 SCCPs 的已有定量分析数据绝大部分来源于 GC-ECNI-LRMS 分析方法，该方法是基于待测样品中 SCCPs 的同系物分布与 SCCPs 标样同系物分布相同或相近。Tomy 等 (Tomy G T, Stern G A, Muir D C G, Fisk A T, Cymbalisky C D, Westmore J B (1997). Quantifying C10-C13 polychloroalkanes in environmental samples by high-resolution gas chromatography/electron capture negative ion high-resolution mass spectrometry. *Analytical Chemistry* 69, 2762–2771) 通过混合不同氯含量的 SCCPs 标样获得与待分析样品相似的 SCCPs 同系物分布模式。Reth 等 (Reth M, Zencak Z, Oehme M (2005). New quantification procedure for the analysis of chlorinated paraffins using electron capture negative ionization mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1081, 225–231) 改进了上述方法，提出采用氯含量校正响应因子，消除样品中 SCCPs 和标样中 SCCPs 的氯含量差异引起的定量偏差。另外，为解决 ECNI-LRMS 分析环境样品时 MCCPs 干扰 SCCPs 的定量结果这一问题，Zeng 等 (Lixi Zeng, Thanh Wang, Wenya Han, Bo Yuan, Qian Liu, Yawei Wang, Guibin Jiang(2011). Spatial and vertical distribution of short chain chlorinated paraffins in soils from wastewater irrigated farmlands. *Environmental Science & Technology* 45, 2100-2106) 提出了一种通过解二元一次方程组消除干扰的一种数学计算方法。该方法通过计算氯化石蜡干扰组分检测离子碎片的同位素丰度，将干扰组分的真实响应信号以未知量代入方程组中，通过求解获得其真实相应信号值。

从 2011 年至 2017 年，四次国际实验室分析比对的结果均不理想 (L.M. van Mourik, I. van der Veen, S. Crum, J. de Boer (2018). Developments and interlaboratory study of the analysis of short-chain chlorinated paraffins. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 102, 32-40)。实验室之间的结果差异很大 (CVs 为 23-137%)，但随着时间的推移，结果有所改善，在 2017 年的比对中，获得了溶液样品的可接受 CV 值 (<25%)。综合分析四次对比实验可以得出，目前的分析和定量水平对 SCCPs 定量还存在诸多挑战，原因很多，如标准物质的选择、分析方法和定量方法的差异，都会对最终结果带来影响。此外缺乏规定纯度的 SCCPs 标准物质也是影响结果准确性的重要原因之一。由于目前的商品混合物中含有多种杂质，无论采用何种分析和定量方法，都会使结果产生偏差。

2.3.2 国内外分析方法标准

目前还没有土壤中短链氯化石蜡的分析方法标准，现有关于皮革、烟花、油漆、涂料等的短链氯化石蜡的国内外分析方法标准如表 1 所示。

表 1 有关于短链氯化石蜡的分析标准方法.

序号	标准号	标准名称	仪器方法
----	-----	------	------

1	ISO 18219-1:2021	皮革中氯代烃的测定第1部分：色谱法 测定 SCCPs	GC-ECNI-MS 或 LC-MS/MS
2	SN/T 1732.18-2015	烟花爆竹用烟火药剂 第18部分:氯化石蜡的检测方法	光谱法
3	SN/T 4118-2015	油漆和涂料中短链氯化石蜡含量的测定	GC-ECD
4	SN/T 4083-2014	进出口纺织品 短链氯化石蜡的测定	GC-ECNI-MS 判定, 碳骨架法定量
5	SN/T 3814-2014	橡胶和塑料制品中短链氯化石蜡的测定 气相色谱-串联质谱法	GC-EI-MS/MS
6	SN/T 3299-2012	合成橡胶中短链氯化石蜡含量的测定.气 相色谱-电子捕获检测器法	GC-ECD
7	SN/T 2570-2010	皮革中短链氯化石蜡残留量检测方法 气相色谱法	碳骨架法定量
8	GB/T 41524-2022	玩具材料中短链氯化石蜡含量的测定 气相色谱-质谱联用法	GC-ECNI-LRMS
9	GB/T 40263-2021	纺织品 短链氯化石蜡的测定	GC-EI-MS/MS
10	GB/T 40030-2021	电子电气产品中中链氯化石蜡的检测方 法	GC-ECNI-LRMS
11	GB/T 38405-2019	皮革和毛皮 化学试验 短链氯化石蜡的 测定	GC-ECNI-LRMS
12	GB/T 38268-2019	纺织染整助剂产品中短链氯化石蜡的测 定	碳骨架法定量
13	GB/T 33345-2016	电子电气产品中短链氯化石蜡的测定 气相色谱-质谱法	GC-ECNI-LRMS

2.3.3 上述方法与本标准的关系

由于目前国际上没有针对土壤中的短链氯化石蜡的标准分析方法,因此本标准的编制原则既参考了国内外的最新仪器分析方法和计算方法,又考虑国内现有监测机构的监测能力和实际情况,确保方法标准的科学性、可靠性和可操作性。本标准分析方法的编制主要依据近年来国内外实验室对短链氯化石蜡的 GC-ECNI-LRMS 检测方法并在此基础上进行改进,前处理方法的编制主要依据美国 EPA 标准分析方法 1613 中对二恶英的前处理方法和文献方法 (Yuan Gao, Haijun Zhang, Jiping Chen*, Qing Zhang, Yuzeng Tian, Peipei Qi, Zhengkun Yu (2011). Optimized cleanup method for the determination of short chain polychlorinated n-alkanes in sediments by high resolution gas chromatography/electron capture negative ion-low resolution mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 703, 187-193), 并依据短链氯化石蜡的性质对层析柱材料和洗脱方式等方面作了调整,提升了实验室间的方法精密度。本标准的技术方法具有普遍适用性,可操作性强,易于推广使用。

SCCPs 的分析还有很多难题需要解决,目前的分析和定量技术对 SCCPs 的准确定量还

存在诸多挑战，原因很多，如标准物质的选择、分析方法和定量方法的差异，都会对最终结果带来影响。由于目前的商品混合物中含有多种杂质，无论采用何种分析和定量方法，都会使结果产生偏差。因此，缺乏规定纯度的 SCCPs 标准物质也是影响结果准确性的重要原因之一。后续若能解决上述问题，将进一步提高实验室标准分析方法的准确性。

3 标准制订的基本原则和技术路线

3.1 基本原则和编制依据

本标准的编制原则既参考了国内外的最新分析方法和计算方法，又考虑国内现有监测机构的监测能力和实际情况，确保方法标准的科学性、可靠性和可操作性。本标准分析方法的编制主要依据近年来国内外实验室对短链氯化石蜡的 GC-ECNI-LRMS 检测方法并在此基础上进行改进，前处理方法的编制主要依据美国 EPA 标准分析方法 1613 中对二恶英的前处理方法和文献方法，并依据短链氯化石蜡的性质对层析柱材料和洗脱方式等方面作了调整。

3.2 标准制修订的技术路线

短链氯化石蜡同系物和同分异构体繁多，且环境样品中多有其他有机氯化化合物的干扰，因此在标准编制过程中从样品的提取净化、仪器分析到数据处理整个过程进行质量保证与控制。

(1) 高灵敏度。仪器对短链氯化石蜡的绝对检出限可达 pg 级。

(2) 高选择性。在净化处理过程中去除可能的干扰成分，并在选择性检测过程中短链氯化石蜡的特征离子进行定性和定量。

(3) 高特异性。中链氯化石蜡的某些组分可能干扰短链氯化石蜡的分析检测，因此在定量计算过程中必须去除这部分干扰，要求方法具有高特异性。

(4) 适合常规分析。不同氯含量的短链氯化石蜡在 ECNI 模式上响应因子差异较大，采用氯含量对响应因子进行校正。该方法不需要大量的不同氯含量的标准物质，适合常规实验室分析。

4 标准主要条文或技术内容的依据

4.1 标准的适用范围

本文件适用于土壤中五氯~十氯取代的短链氯化石蜡的样品处理及其定性和定量分析。

4.2 标准的方法原理

向采集的样品加入同位素标记内标，经提取后再经过净化和浓缩转化为最终上机待分析样品，用高分辨气相色谱-电子捕获负化学源/低分辨质谱法（HRGC-ECNI/LRMS）进行定性和定量分析，并采用氯含量校正总响应因子的方法对样品中短链氯化石蜡的含量进行数据处理。

4.3 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，无水硫酸钠为优级纯。

硅胶（100~200目）：马弗炉中 650°C 灼烧 4 h，冷却至 150°C 后转移至干燥器，待冷却至室温后装入玻璃试剂瓶，于干燥器中保存。

44%（w/w）酸化硅胶：将 200 g 活性硅胶（5.10）和 157 g 浓硫酸（5.8）放于棕色瓶内，充分震荡 2 h~3 h，置于干燥器中保存。

层析填充柱用氧化铝（63 μm ~ 200 μm）：可以直接使用活性碱性氧化铝。必要时可以如下步骤活化。将氧化铝在烧杯中铺成厚度小于 10 mm 的薄层，在 130°C 下处理 18 h，或者在培养皿中铺成厚度小于 5 mm 的薄层，在 500°C 下处理 8 h，活化后的碱性氧化铝在干燥器内冷却 30 min 后，装入试剂瓶密封，保存在干燥器中。碱性氧化铝活化后应尽快使用。

4.4 仪器和设备

气相色谱/质谱仪：电子捕获负化学源电离源。

毛细管色谱柱：内径 0.25 mm，膜厚 0.25 μm，柱长 15 m，固定相为 5% 苯基 - 95% 甲基聚硅氧烷。或其他等效毛细管柱。

提取装置：索氏提取或其他性能相当的设备。

浓缩装置：旋转蒸发仪、氮吹仪或其他同等性能的设备。

真空冷冻干燥仪：空载真空度达 13 Pa 以下。

一般实验室常用仪器和设备。

5 主要试验、验证结果

5.1 检测离子的筛选

参考文献方法 *Analytica Chimica Acta* 703 (2011) 187–193 进行检测离子筛选。基于 SIM 模式的扫描效率，参考 SCCPs 标准溶液以及环境样品中 SCCPs 的分布模式，选择 24 种工业氯化石蜡和环境样品中含量较高的 SCCPs 组分进行检测，如表 2 所示。[M-Cl] 同位素丰度最高的离子碎片作为定量离子，次高为定性离子，对应的 SCCPs 组分分别为 C₁₀H₁₇Cl₅-C₁₀H₁₂Cl₁₀，C₁₁H₁₉Cl₅-C₁₁H₁₄Cl₁₀，C₁₂H₂₁Cl₅-C₁₂H₁₆Cl₁₀ 和 C₁₃H₂₃Cl₅-C₁₃H₁₈Cl₁₀。

表 2 短链氯化石蜡检测离子及对应结构式同位素相对丰度

SCCPs 同系物	m/z（同位素相对丰度%）	
	定量离子(100% 相对丰度)	定性离子(% 相对丰度)
C ₁₀ H ₁₇ Cl ₅	279	277 (76.9%)
C ₁₀ H ₁₆ Cl ₆	313	315 (65.0%)
C ₁₀ H ₁₅ Cl ₇	347	349 (81.3%)

C ₁₀ H ₁₄ Cl ₈	381	383 (97.5%)
C ₁₀ H ₁₃ Cl ₉	417	415 (87.9%)
C ₁₀ H ₁₂ Cl ₁₀	451	449 (76.9%)
C ₁₁ H ₁₉ Cl ₅	293	291 (76.9%)
C ₁₁ H ₁₈ Cl ₆	327	329 (65.0%)
C ₁₁ H ₁₇ Cl ₇	361	363 (81.3%)
C ₁₁ H ₁₆ Cl ₈	395	397 (97.5%)
C ₁₁ H ₁₅ Cl ₉	431	429 (87.9%)
C ₁₁ H ₁₄ Cl ₁₀	465	463 (76.9%)
C ₁₂ H ₂₁ Cl ₅	307	305 (76.9%)
C ₁₂ H ₂₀ Cl ₆	341	343 (65.0%)
C ₁₂ H ₁₉ Cl ₇	375	377 (81.3%)
C ₁₂ H ₁₈ Cl ₈	409	411 (97.5%)
C ₁₂ H ₁₇ Cl ₉	445	443 (87.9%)
C ₁₂ H ₁₆ Cl ₁₀	479	477 (76.9%)
C ₁₃ H ₂₃ Cl ₅	321	319 (76.9%)
C ₁₃ H ₂₂ Cl ₆	355	357 (65.0%)
C ₁₃ H ₂₁ Cl ₇	389	391 (81.3%)
C ₁₃ H ₂₀ Cl ₈	423	425 (97.5%)
C ₁₃ H ₁₉ Cl ₉	459	457 (87.9%)
C ₁₃ H ₁₈ Cl ₁₀	493	491 (76.9%)

5.2 样品

5.2.1 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。样品保存在事先清洗干净的广口棕色玻璃瓶或聚四氟乙烯衬垫螺口玻璃瓶中，运输过程应密封避光，尽快送至实验室进行样品制备和分析。如暂不能分析，应在 4℃以下冷藏保存，样品提取液在 4℃以下避光冷藏保存，时间为 30 天。

5.2.2 样品的制备

样品采用风干或冷冻干燥，去除石块、植物根系等异物，过 60 目筛，参照 HJ/T 166 相关部分进行操作。样品风干及筛分时应避免日光直射及样品间的交叉污染。

5.2.3 水分的测定

土壤样品干物质含量的测定按照 HJ 613 执行。

5.3 样品预处理

5.3.1 样品的制备

一般情况下,应在样品进行提取处理前添加提取内标。如果样品提取液需要分割使用(如样品中短链氯化石蜡预期质量浓度过高需要加以控制或者需要预留保存样),提取内标添加量则应适当增加。

取 5 g~20 g 样品,放在滤纸筒内,加入提取内标,将其放入索氏提取器中,用 250 mL 50%二氯甲烷-正己烷溶液(5.5)提取 16 h~18 h,回流速度控制在每小时 4 次~6 次。收集提取液。

5.3.2 酸化

索氏提取后溶液如果颜色较深,需要进行酸化处理。经旋转蒸发浓缩至 1 mL 左右,加入 3 mL 浓硫酸 110 r/min 震荡 8 h。

5.3.3 净化

(1) 硅胶柱净化

硅胶柱的填充从下往上依次为 5 g 无水 Na_2SO_4 、2 g 硅胶、4.5 g 44%酸化硅胶、6 g 无水 Na_2SO_4 ,用 30 mL 正己烷淋洗硅胶柱,弃液。将提取溶液经旋转蒸发浓缩至 1 mL 左右,定量转移到硅胶柱上。首先用 50 mL 正己烷淋洗,弃液。然后依次用 100 mL 1:1 正己烷/二氯甲烷混合溶剂、50 mL 1:2 正己烷/二氯甲烷混合溶剂进行洗脱,将这两部分合并,这部分含有短链氯化石蜡。洗脱过程中调节淋洗速度约为 2.5 mL/min(约每秒 1 滴)。

(2) 氧化铝柱净化

氧化铝柱的填充从下往上依次为 5.4 g 无水 Na_2SO_4 、5 g 氧化铝和 5 g 无水 Na_2SO_4 ,用 30 mL 正己烷淋洗氧化铝柱,弃液。将经过硅胶柱净化后的样品置于旋转蒸发器上浓缩至 1 mL 左右,定量转移到氧化铝柱上。首先用 60 mL 正己烷淋洗,弃液。然后用 90 mL 二氯甲烷进一步洗脱,收集这部分洗出液,该组分含有短链氯化石蜡。洗脱过程中调节淋洗速度约为 2.5 mL/min(约每秒 1 滴)。

(3) 其他净化方法

可以使用凝胶渗透色谱、自动样品处理装置或固相萃取等进行样品的净化处理。使用前使用标准样品或标准溶液进行分离和净化效果试验,确认满足本方法的质量控制和质量保证要求。

5.4 校准曲线制作

5.4.1 标准溶液测定

取 5 个 10 mL 容量瓶,分别移取适量的短链氯化石蜡标准溶液、提取内标和进样内标,用壬烷定容,配制成 5 个氯含量梯度的标准系列(51.5%, 53.5%, 55.5%、59%和 63%),使得短链氯化石蜡的质量浓度均为 20 mg/L,对每个氯含量应重复 3 次进样测定。也可根据仪器灵敏度或目标物浓度配制成其他浓度水平的标准系列。按照仪器参考条件,从低浓度到高浓度依次进样分析。以短链氯化石蜡计算氯含量为横坐标,以短链氯化石蜡总响应因子为纵坐标,绘制校准曲线。

5.4.2 标准样品（氯含量 55.5%）的色谱图

图 4 为在本标准推荐的仪器参考条件下，短链氯化石蜡同系物的色谱图。

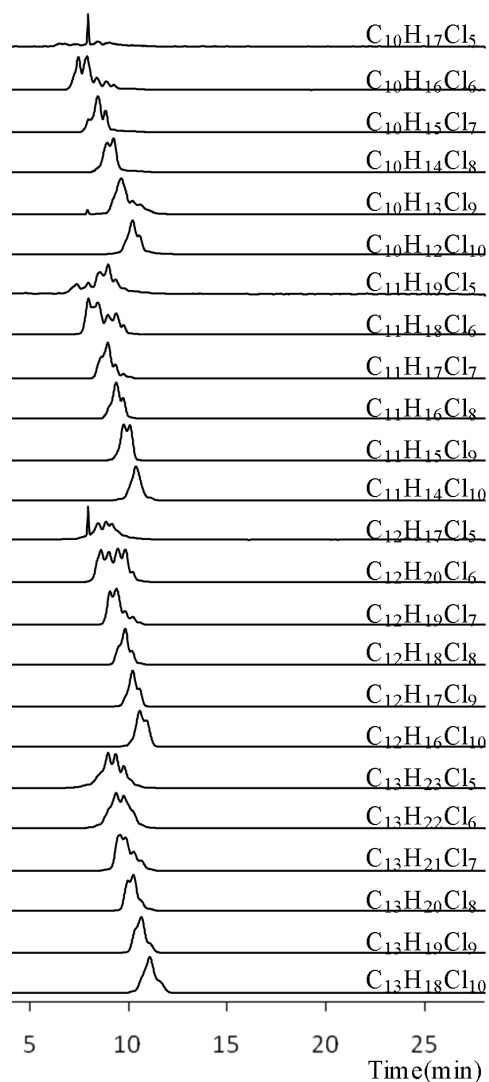


图 4 短链氯化石蜡 24 种同系物在气相色谱上的保留时间（以氯含量为 55.5% 的标准溶液为例）

5.5 定性分析

5.5.1 进样内标色谱峰确认

样品中进样内标的峰面积应不低于标准溶液中回收率内标峰面积的 70%，否则应查找原因重新测定。

5.5.2 短链氯化石蜡定性

(1) 离子丰度比确认

标准溶液中短链氯化石蜡监测组分对应的两个检测离子的离子丰度比应与理论离子丰度

比一致，如表 4 所示，变化范围应小于 20%。

表4 短链氯化石蜡检测离子及对应结构式同位素相对丰度

短链氯化石蜡同系物	m/z (同位素相对丰度%)	
	定量离子 (100% 相对丰度)	定性离子 (% 相对丰度)
C ₁₀ H ₁₇ Cl ₅	279	277 (76.9%)
C ₁₀ H ₁₆ Cl ₆	313	315 (65.0%)
C ₁₀ H ₁₅ Cl ₇	347	349 (81.3%)
C ₁₀ H ₁₄ Cl ₈	381	383 (97.5%)
C ₁₀ H ₁₃ Cl ₉	417	415 (87.9%)
C ₁₀ H ₁₂ Cl ₁₀	451	449 (76.9%)
C ₁₁ H ₁₉ Cl ₅	293	291 (76.9%)
C ₁₁ H ₁₈ Cl ₆	327	329 (65.0%)
C ₁₁ H ₁₇ Cl ₇	361	363 (81.3%)
C ₁₁ H ₁₆ Cl ₈	395	397 (97.5%)
C ₁₁ H ₁₅ Cl ₉	431	429 (87.9%)
C ₁₁ H ₁₄ Cl ₁₀	465	463 (76.9%)
C ₁₂ H ₂₁ Cl ₅	307	305 (76.9%)
C ₁₂ H ₂₀ Cl ₆	341	343 (65.0%)
C ₁₂ H ₁₉ Cl ₇	375	377 (81.3%)
C ₁₂ H ₁₈ Cl ₈	409	411 (97.5%)
C ₁₂ H ₁₇ Cl ₉	445	443 (87.9%)
C ₁₂ H ₁₆ Cl ₁₀	479	477 (76.9%)
C ₁₃ H ₂₃ Cl ₅	321	319 (76.9%)
C ₁₃ H ₂₂ Cl ₆	355	357 (65.0%)
C ₁₃ H ₂₁ Cl ₇	389	391 (81.3%)
C ₁₃ H ₂₀ Cl ₈	423	425 (97.5%)
C ₁₃ H ₁₉ Cl ₉	459	457 (87.9%)
C ₁₃ H ₁₈ Cl ₁₀	493	491 (76.9%)

(2) 保留时间确认

短链氯化石蜡同分异构体繁多，共流出现象严重，保留时间存在互相叠加的情况。根据标准溶液中的保留时间严格控制样品中短链氯化石蜡的保留时间，并通过比较样品与标准溶液中短链氯化石蜡的色谱峰形状及同位素丰度比等多个方面对色谱峰进行确认。

每 100 个样品进行一次检查，如果在分析过程中有重大变化时（如仪器维修后再次使用），需要重新分析标准溶液确定保留时间，并重新制作氯含量校正总响应因子的线性相关曲线。

5.6 定量分析

采用内标法计算样品中短链氯化石蜡的含量（ng）。

5.6.1 进样内标色谱峰确认氯含量校正总响应因子计算方法

在ECNI模式下，短链氯化石蜡各同系物组分响应峰面积的大小与摩尔浓度和氯原子数目相关，高氯代短链氯化石蜡响应因子高，而低氯代短链氯化石蜡响应因子低，当环境样品中短链氯化石蜡的异构体分布模式与定量标样中短链氯化石蜡的分布模式存在差异时就会产生定量误差。为了消除此定量误差，我们采用氯含量校正响应因子，即通过分析不同氯含量的短链氯化石蜡标样，得到短链氯化石蜡的总响应因子和氯含量的线性关系，通过此线性关系计算待测样品中短链氯化石蜡的浓度，从而补偿了氯含量对响应因子的影响。具体方法如下：

$$RTA = \sum_i \frac{A(i)}{A(ISTD)}, \quad (1)$$

其中，RTA是短链氯化石蜡各同系物组分在GC谱图中的相对总峰面积，i是短链氯化石蜡的各同系物组分；A(i)是各同系物组分的峰面积；A(ISTD)是提取内标13C6-HCH的峰面积。短链氯化石蜡总响应因子TRF (ng⁻¹)为：

$$TRF = \frac{RTA(Std)}{Q(Std)} \quad (2)$$

其中，Q(Std)是标准溶液中短链氯化石蜡的总质量 (ng)；RTA(Std)是标准溶液中短链氯化石蜡各同系物组分在GC谱图中的相对总峰面积。

标准溶液中短链氯化石蜡的氯含量信息可以通过公式 (3) 计算得到，

$$Cl\% = \sum \frac{RA(i) \times f}{RTA} \quad (3)$$

其中，RA(i)是短链氯化石蜡同系物组分i相对于提取内标的相对峰面积，f是组分i通过分子式计算的氯含量。

5.6.2 样品中短链氯化石蜡的计算

样品中短链氯化石蜡的氯含量可以通过公式 (3) 计算得到，总响应因子根据线性相关关系由氯含量计算获得。一旦总影响因子确定，可以通过下式计算样品中短链氯化石蜡的质量Q(sample) (ng)。

$$Q(sample) = \frac{RTA(sample)}{TRF(sample)} \quad (4)$$

其中，RTA(sample)是样品中短链氯化石蜡各同系物组分在GC谱图中的相对总峰面积，TRF(sample)是通过线性相关关系计算得到的样品中短链氯化石蜡的总响应因子。

6.6.3 提取内标回收率

根据提取内标峰面积与进样内标峰面积的比值以及它们的相对响应因子，可通过下式计算样品中提取内标的回收率。

$$R = \frac{A_{IS}}{A_{RS}} \times \frac{Q_{RS}}{Q_{IS}} \times \frac{1}{RRF} \times 100\% \quad (5)$$

其中，R是提取内标的回收率，AIS和ARS分别是提取内标和回收率内标检测离子的峰面积，QIS和QRS分别是提取内标和回收率内标在上机样品中的质量（ng），RRF是提取内标相对于回收率内标的相对响应因子。

5.7 方法检出限

按照样品分析的全部步骤，重复 n （ $n \geq 7$ ）次空白试验，将各测定结果换算为样品中的浓度或含量，计算 n 次平行测定的标准偏差，按下式计算方法检出限。

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

式中：MDL——方法检出限；

n ——样品的平行测定次数， $n=1,2,3,\dots$ ；

t ——自由度为 $n-1$ ，置信度为99%时的 t 分布值（单侧）；

S —— n 次平行测定的标准偏差。

以石英砂代替实际样品，取 10 g 干燥后的石英砂，以索式提取方式萃取，经浓缩、净化、氮吹后，最终定容至 10 μL 。平行制备 7 份空白样品，按照仪器方法条件进行样品的测定和数据处理，方法检出限和测定下限测试数据结果见表 5。

表5 方法检出限和测定下限

测定结果 (ng/g)							平均值	标准偏差	MDL (ng/g)	测定下限 (ng/g)
1	2	3	4	5	6	7				
2.9	2.3	3.1	2.8	4.1	4.7	2.2	3.2	0.90	2.8	11.4

5.8 实验室内精密度和正确度

编制组对加标浓度分别为 20 ng/g、40 ng/g 和 100 ng/g 的样品进行了分析，平行制备 6 份同一浓度的加标样品，考查实验室内的精密度和正确度。测定结果详见表 6~7。

表6 实验室内方法精密度数据

目标物质量 (ng)	加标水平	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 (%)
SCCPs	20	119	101	85	114	125	117	110.1	14.6	13.3

	40	194	241	217	252	244	244	231.9	22.1	9.5
	100	608	460	490	357	397	468	463	86.3	18.6

表 7 实验室内方法正确度数据

加标回收率(%)	加标水平	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 (%)
SCCPs	20	1.19	1.01	0.85	1.14	1.25	1.17	1.10	0.15	13.28
	40	0.97	1.21	1.08	1.26	1.22	1.22	1.16	0.11	9.54
	100	1.22	0.92	0.98	0.71	0.79	0.94	0.93	0.17	18.62

6 质量保证和质量控制

6.1 空白试验

每一批样品进行至少一次空白实验，用于检查待测样品制备过程、溶剂及分析仪器的污染情况。空白实验中，除无实际样品外，按照本方法进行与样品处理相同的提取净化、仪器分析、定性和定量操作，空白值应低于评价浓度的 1/10。在样品制备过程中有重大变化时（如仪器维修后再次使用）或样品间可能存在交叉污染时（如高浓度样品）应进行空白实验的分析。

6.2 校准

每 100 个样品对仪器进行一次检查，如果在分析过程中有重大变化时（如仪器维修后再次使用），需要重新分析标准溶液确定保留时间，并重新制作氯含量校正总响应因子的线性相关曲线。

6.3 标准溶液

标准溶液应当在密封的玻璃容器中避光与 4℃ 冷藏保存，以避免由于溶液挥发引起的浓度变化。建议在每次使用前后称量并记录标准溶液的重量。

6.4 平行实验

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应分析测定 1 个平行样，平行样测定结果的相对偏差应在±25%以内。

7 方法验证

7.1 方法验证方案

7.1.1 验证单位及验证人员情况

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 4 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：中国科学院生态环境研究中心，实朴检测技术（上海）股份有限公司，国检测试控股集团京诚检测有限公司。具体验证实验室及验证人员的基本情况，见表 8。

表 8 方法验证实验室及人员情况

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
实朴检测技术（上海）股份有限公司	刘绿叶	男	44	研发总监	环境科学	18
	史琪	女	30	研发主管	化学工程	6
	朱芹华	女	35	高级研发专员	食品科学与工程	12
国检测试控股集团京诚检测有限公司	吴济舟	男	41	副总经理/高级工程师	环境化学	11.0
	汪莘	女	37	副总经理/高级工程师	环境微生物学	6.0
	梁静	女	32	经理/工程师	发酵工程	4.0
	周健	女	27	副经理/助理工程师	化学	5.0
中国科学院生态环境研究中心	高丽荣	女	45	研究员	环境化学	20
	刘杨	女	26	博士生	环境化学	4
	翁冀远	男	25	博士生	环境化学	3
国家海洋环境监测中心	马新东	男	42	研究员	分析化学	16

表 9 使用气相色谱-质谱仪情况

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	验证单位
气相色谱质谱联用仪	GC:7890B MS:5977B	GC:CN18393040 MS:US1837M037	良好	实朴检测技术（上海）股

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	验证单位
				份有限公司
气相色谱质谱联用仪	安捷伦 8890-5977BMSD	US2143N005	良好	国检测试控股集团京诚检测有限公司
气相色谱质谱仪	Agilent 7890GC-5975MS	GC:CN10121035, MS:US10114008	良好	中国科学院生态环境研究中心
气相色谱质谱仪	安捷伦 5975cMSD/7890A GC	CN11021040/US10504606	良好	国家海洋环境监测中心

表 10 使用试剂和溶剂情况

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	验证单位
正己烷	上海星可，农残级	/	实朴检测技术（上海）股份有限公司
二氯甲烷	上海星可，农残级	/	
壬烷	德国默克，色谱级	/	
正己烷	上海星可高纯溶剂有限公司，色谱级	/	国检测试控股集团京诚检测有限公司
二氯甲烷	上海星可高纯溶剂有限公司，色谱级	/	
正己烷	J.T. Baker，农残级	/	中国科学院生态环境研究中心
二氯甲烷	J.T. Baker，农残级	/	
正己烷	J.T. Baker，农残级	/	国家海洋环境监测中心
二氯甲烷	J.T. Baker，农残级	/	

7.1.2 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4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》。

7.2 方法验证过程

7.2.1 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4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。4家验证实验室依据《土壤短链氯化石蜡的测定 气相色谱-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。

7.2.2 方法验证数据的取舍

(1) 方法检出限：方法检出限为5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5家实验室的方法验证数据时，依照《测量方法与结果的准确度》(GB/T 6379.2-2004)进行格拉布斯检验，所有数据均无离群值，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。

7.3 方法验证结论

编制组统计了5家实验室的方法验证数据，结果如下：

(1) 检出限及测定下限

汇总了5家实验室方法验证的检出限测试数据，方法检出限为1.4~3.6 ng/g，测定下限为5.4~14.2 ng/g。

(2) 精密度

5家实验室分别对加标浓度为20 ng/g，40 ng/g和100 ng/g的短链氯化石蜡样品进行了测试，实验室内相对标准偏差分别为2.8~18.8%，1.5~17.6%，7.2~24.5%；实验室间相对标准偏差分别为47%，61%，40%；重复性限分别为41.7 μg/kg，65.9 μg/kg，250.9 μg/kg；再现性限分别为50.6 μg/kg，81.4 μg/kg，247.3 μg/kg。

(3) 正确度

5家实验室分别对加标浓度为20 ng/g, 40 ng/g和100 ng/g的短链氯化石蜡样品进行了测试。加标回收率平均值范围分别为72~130%, 74~129%, 69~127%。

本方法各项特性指标均达到预期要求,《方法验证报告》见附件。

8 贯彻措施及预期效果

8.1 推广应用

本标准现阶段为指导性技术规范,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。

8.2 预期效果

(1) 填补短链氯化石蜡检测技术空白

目前,国内暂无土壤中短链氯化石蜡的现行标准方法。本标准研究将填补我国短链氯化石蜡化合物检测技术空白,为完善土壤环境监测提供技术支持。

(2) 完善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,短链氯化石蜡已列入《重点管控新污染物清单》。本标准的建立将进一步完善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 短链氯化石蜡的测定 气相色谱-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: 中国科学院生态环境研究中心, 实朴检测技术(上海)股份有限公司, 国检测试控股集团京诚检测有限公司、国家海洋环境监测中心

项目负责人及职称: 高媛 副研究员

通讯地址及电话: 大连市沙河口区中山路 457 号生物楼 电话: 411-84379972

报告编写人及职称: 高媛 副研究员

报告日期: 2023 年 6 月 20 日

1 实验室基本情况

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4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：中国科学院生态环境研究中心，实朴检测技术（上海）股份有限公司，国检测试控股集团京诚检测有限公司。具体验证实验室及验证人员的基本情况，见表8。

表1 方法验证实验室及人员情况

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
实朴检测技术（上海）股份有限公司	刘绿叶	男	44	研发总监	环境科学	18
	史琪	女	30	研发主管	化学工程	6
	朱芹华	女	35	高级研发专员	食品科学与工程	12
国检测试控股集团京诚检测有限公司	吴济舟	男	41	副总经理/高级工程师	环境化学	11.0
	汪莘	女	37	副总经理/高级工程师	环境微生物学	6.0
	梁静	女	32	经理/工程师	发酵工程	4.0
	周健	女	27	副经理/助理工程师	化学	5.0
中国科学院生态环境研究中心	高丽荣	女	45	研究员	环境化学	20
	刘杨	女	26	博士生	环境化学	4
	翁冀远	男	25	博士生	环境化学	3
国家海洋环境监测中心	马新东	男	42	研究员	分析化学	16

表2 使用气相色谱-质谱仪情况

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	验证单位
气相色谱质谱联用仪	GC:7890B MS:5977B	GC:CN18393040 MS:US1837M037	良好	实朴检测技术（上海）股份有限公司
气相色谱质谱联用仪	安捷伦 8890-59 77BMSD	US2143N005	良好	国检测试控股集团京诚检测有限公司
气相色谱质谱	Agilent 7890G	GC:CN10121035, MS:US1	良好	中国科学院

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	验证单位
谱仪	C-5975MS	0114008		生态环境研究中心
气相色谱质谱仪	安捷伦 5975cM SD/7890A GC	CN11021040/US10504606	良好	国家海洋环境监测中心

表 3 使用试剂和溶剂情况

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	验证单位
正己烷	上海星可, 农残级	/	实朴检测技术(上海)股份有限公司
二氯甲烷	上海星可, 农残级	/	
壬烷	德国默克, 色谱级	/	
正己烷	上海星可高纯溶剂有限公司, 色谱级	/	国检测试控股集团京诚检测有限公司
二氯甲烷	上海星可高纯溶剂有限公司, 色谱级	/	
正己烷	J.T. Baker, 农残级	/	中国科学院生态环境研究中心
二氯甲烷	J.T. Baker, 农残级	/	
正己烷	J.T. Baker, 农残级	/	国家海洋环境监测中心
二氯甲烷	J.T. Baker, 农残级	/	

2 原始测试数据

2.1 方法检出限和测定下限数据

表4 方法检出限和测定下限

验证单位: 实朴检测技术(上海)股份有限公司

测试日期: 2023.03.02

测定结果 (ng/g)							平均值	标准偏差	MDL (ng/g)	测定下限 (ng/g)
1	2	3	4	5	6	7				
7.6	6.8	7.5	7	7.4	7.6	6.5	7.2	0.4	1.4	5.4

表5 方法检出限和测定下限

验证单位: 国检测试控股集团京诚检测有限公司

测试日期: 2022.12.13-20

测定结果 (ng/g)							平均值	标准偏差	MDL (ng/g)	测定下限 (ng/g)
1	2	3	4	5	6	7				
3.53	2.82	3.69	3.94	4.63	3.42	3.57	3.66	0.55	2	8

表6 方法检出限和测定下限

验证单位：中国科学院生态环境研究中心

测试日期：2023年3月22日

测定结果 (ng/g)							平均值	标准 偏差	MDL (ng/g)	测定下限 (ng/g)
1	2	3	4	5	6	7				
5.35	4.09	3.72	2.47	4.59	1.97	2.28	3.6	1.1	3.6	14.2

表7 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：2023年3月16日

测定结果 (ng/g)							平均值	标准 偏差	MDL (ng/g)	测定下限 (ng/g)
1	2	3	4	5	6	7				
1.8	2.0	3.3	2.4	2.6	2.6	3.1	2.5	0.54	1.70	6.80

2.2 方法精密度数据

表 8 方法精密度

验证单位：实朴检测技术（上海）股份有限公司，测试日期：2023.3.22-2023.4.4

测定结果(ng)	加标水平	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 (%)
SCCPs	20	124	124	117	127	125	127	124	0.04	2.83
	40	258	256	256	248	250	254	254	0.02	1.46
	100	625	440	405	610	405	620	520	0.22	21.46

表 9 方法精密度

验证单位：国检测试控股集团京诚检测有限公司，测试日期：2022.12.13-20

测定结果(ng)	加标水平	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 (%)
SCCPs	20	89	101	112	72.1	113	76	94	17.68	18.84
	40	212	200	258	148.4	208	236	210	37.10	17.63
	100	510	615	595	398.5	344	379.5	474	116.06	24.50

表 10 方法精密度

验证单位：中国科学院生态环境研究中心，测试日期：2023年4月7日

测定结果(ng)	加标水平	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 (%)
SCCPs	20	92	105	113	111	78	84	97	14.64	15.08
	40	219	224	186	218	222	236	217	16.75	7.71
	100	581	516	576	545	478	547	540	38.74	7.17

表 11 方法精密度

验证单位：国家海洋环境监测中心，测试日期：2023年3月20日

测定结果(ng)	加标水平	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 (%)
SCCPs	20	108	95	130	84	124	90	105	18.90	17.99
	40	201	192	182	239	235	189	206	24.73	12.00
	100	520	433	553	454	528	637	521	73.18	14.05

2.3 方法正确度数据

表 12 方法正确度

验证单位：实朴检测技术（上海）股份有限公司，测试日期：2023.3.22-2023.4.4

加标回收率(%)	加标水平	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 (%)
SCCPs	20	1.24	1.24	1.17	1.27	1.25	1.27	1.24	0.04	2.83
	40	1.29	1.28	1.28	1.24	1.25	1.27	1.29	0.02	1.46
	100	1.25	0.88	0.81	1.22	0.81	1.24	1.04	0.22	21.46

表 13 方法正确度

验证单位：国检测试控股集团京诚检测有限公司，测试日期：2022.12.13-20

加标回收率(%)	加标水平	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 (%)
----------	------	---	---	---	---	---	---	-------------------	---------------	-----------------------------------

SCCPs	20	89	101	112	72.1	113	76	94	17.68	18.84
	40	106	100	129	74.2	104	118	210	37.10	17.63
	100	102	123	119	79.7	68.8	75.9	474	116.06	24.50

表 14 方法正确度

验证单位：中国科学院生态环境研究中心，测试日期：2023年4月7日

加标回收率(%)	加标水平	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 (%)
SCCPs	20	0.92	1.05	1.13	1.11	0.78	0.84	0.97	0.15	15.08
	40	1.09	1.12	0.93	1.09	1.11	1.18	1.09	0.08	7.71
	100	1.16	1.03	1.15	1.09	0.96	1.09	1.08	0.08	7.17

表 15 方法精密度

验证单位：国家海洋环境监测中心，测试日期：2023年3月20日

加标回收率(%)	加标水平	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 (%)
SCCPs	20	1.08	0.95	1.30	0.84	1.24	0.90	1.05	0.19	17.99
	40	1.00	0.96	0.91	1.19	1.18	0.94	1.03	0.12	12.00
	100	1.04	0.87	1.11	0.91	1.06	1.27	1.04	0.15	14.05

3 方法验证结论

3.1 方法检出限和测定下限

汇总了4家实验室方法验证的检出限测试数据，目标化合物方法检出限为1.4~3.6 ng/g，测定下限为5.4~14.2 ng/g。

3.2 精密度

4家实验室分别对加标浓度为20 ng/g，40 ng/g和100 ng/g的短链氯化石蜡样品进行了测试，实验室内相对标准偏差分别为2.8~18.8%，1.5~17.6%，7.2~24.5%；实验室间相对标准偏差分别为47%，61%，40%；重复性限分别为41.7 μg/kg，65.9 μg/kg，250.9 μg/kg；再现性限分别为50.6 μg/kg，81.4 μg/kg，247.3 μg/kg。

表16 方法的精密度汇总

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%
短链氯化石蜡	20	2.8~18.8	47

	40	1.5~17.6	61
	100	7.2~24.5	40

3.3 准确度

4家实验室分别对加标浓度为20 ng/g, 40 ng/g和100 ng/g的短链氯化石蜡样品进行了测试。加标回收率平均值范围分别为72~130%, 74~129%, 69~127%。

表17 方法的正确度汇总

加标水平 ng/g	加标回收率范围%	回收率平均 值%	加标回收率标准偏 差%	平均值±2SD
20	72~130	106	20	106±40
40	74~129	112	10	112±15
100	69~127	101	20	101±40