

ICS 13.020

Z 04

T/BSES

团 体 标 准

T/BSES-2003-XX

食品 多氯萘的测定

同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法

(征求意见稿)

Foods-Determination of polychlorinated naphthalenes-Isotope dilution high
resolution gas chromatography/high resolution mass spectrometry

2023- XX - XX 发布

2023 - XX - XX 实施

北京环境科学学会 发布

目 次

前 言	II
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 方法原理	2
5 干扰和消除	2
6 试剂和材料	2
7 仪器和设备	4
8 样品	4
9 分析步骤	7
11 质量保证与质量控制	10
12 废物处理	10
13 注意事项	10
附录 A (资料性附录) 多氯萘的同类物	12
附录 B (规范性附录) 方法检出限和测定下限	14
附录 C (资料性附录) 多氯萘标准溶液质量浓度系列示例	15
附录 D (资料性附录) 高分辨气相色谱-高分辨质谱测定参数示例	17
附录 E (资料性附录) 多氯萘色谱图参考示例	19
附录 F (规范性附录) 精密度和内标回收率	23

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国食品安全法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范食品中多氯萘的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定食品中多氯萘的同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法。

本标准的附录 A、C~E 为资料性附录，附录 B、F 为规范性附录。

本标准为首次发布。

本标准由北京环境科学学会组织制定。

本标准起草单位：中国科学院生态环境研究中心、中国科学院大学、北京工业大学、国家食品安全风险评估中心、中国环境监测总站、湖北省生态环境监测中心站、生态环境部固体废物与化学品管理技术中心。

本标准主要起草人：刘国瑞、李萃、陈莎、李敬光、姜晓旭、郭丽、李秋爽、郑明辉、杨莉莉、张磊、吕冰、李素梅、杨毓珏、刘凡尘。

食品 多氯萘的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法

警告：实验中使用的溶剂和标准样品等具有毒性，试剂调配和样品前处理过程应在通风橱内进行；操作时应按要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤或衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定食品中多氯萘的同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法。

本标准适用于肉类、蛋类、乳制品类、水产类、谷物类、豆类、蔬菜类、薯类等样品中 75 种多氯萘同类物的同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法测定，可准确定量分析 25 种多氯萘同类物（使用同位素内标进行定量），分别为 CN2、CN3、CN5、CN6、CN9、CN13、CN27、CN28、CN31、CN36、CN42、CN46、CN48、CN50、CN52、CN53、CN54、CN66、CN67、CN68、CN69、CN70、CN72、CN73、CN75，可半定量分析其余 50 种多氯萘同类物（使用相同氯取代同类物或类似物质替代内标进行定量）。详见附录 A。

本标准以多氯萘提取内标包含的 CN42、CN27、CN52、CN67、CN64、CN73、CN75 等 7 种同类物为例给出方法检出限，测定下限为检出限的 4 倍，检出限为 0.05 pg~0.86 pg，测定下限为 0.18 pg~3.44 pg，详见附录 B。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

GB5009.205-2013 食品中二噁英及其类似物毒性当量的测定

HJ916-2017 环境二噁英类监测技术规范

HJ168-2010 环境监测分析方法标准制订技术导则

HJ1224-2021 环境空气 有机氯农药的测定高分辨气相色谱-高分辨质谱法

HJ77.4-2008 土壤和沉积物 二噁英类的测定同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法

GB31604.35-2016 食品接触材料及制品 全氟辛烷磺酸（PFOS）和全氟辛酸（PFOA）的测定

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1 食品 (Foods)

食品指肉类、蛋类、乳制品类、水产类、谷物类、豆类、蔬菜类、薯类等经过烹饪的熟制食品。

3.2 多氯萘 (Polychlorinated aphanthalenes, PCNs)

多氯萘是一类基于萘环上的氢原子被氯原子所取代的化合物的总称, 包括一氯萘、二氯萘、三氯萘、四氯萘、五氯萘、六氯萘、七氯萘、八氯萘, 共有 75 种同类物。

4 方法原理

食品样品均质化后, 经过冷冻干燥和粉碎后, 加入稳定同位素标记的提取内标, 用正己烷-二氯甲烷混合溶剂提取, 提取液经过浓缩、净化等操作后, 向其中加入同位素标记进样内标, 采用高分辨气相色谱-高分辨质谱分离检测, 根据保留时间和监测离子丰度比定性, 采用同位素稀释法定量。其中, CN2、CN3、CN5、CN6、CN9、CN13、CN27、CN28、CN31、CN36、CN42、CN46、CN48、CN50、CN52、CN53、CN54、CN66、CN67、CN68、CN69、CN70、CN72、CN73、CN75等25种同类物可进行准确定量分析, 其余50种同类物, 由于无法购买商品化标准品, 故采用相同氯取代同类物或类似物质替代内标进行半定量分析。

5 干扰和消除

样品中的其他酸性物质、碱性物质、脂肪类物质等可能会干扰测定, 选择酸性硅胶、碱性硅胶等进行净化分离, 消除干扰。样品中一些与多氯萘性质相似的有机化合物对多氯萘测定的干扰, 净化过程中通过碱性氧化铝等进行净化分离, 消除干扰。详见 8.3。

6 试剂和材料

除非另有说明, 分析时均使用符合国家标准的优级纯试剂。实验用水为不含目标物的新制备的纯水。

6.1 浓硫酸 (H_2SO_4): 优级纯、质量分数为 98%。

6.2 氢氧化钠 (NaOH): 优级纯。

6.3 二氯甲烷 (CH_2Cl_2): 农残级。

6.4 正己烷 (C_6H_{14}): 农残级。

6.5 乙腈 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$): 色谱纯。

6.6 丙酮 (CH_3COCH_3): 分析纯。

6.7 无水甲醇 (CH_3OH): 分析纯。

6.8 正壬烷 (C_9H_{20}): 农残级。

- 6.9 高纯氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。
- 6.10 氮气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。
- 6.11 硅藻土：作为加速溶剂提取的分散剂，可直接购买市售商品。使用前需使用提取样品的方法进行预淋洗。
- 6.12 ^{13}C 同位素标记提取内标：浓度为 100 ppb，包含 6 种四氯代至八氯代的 ^{13}C 同位素标记多氯萘同类物，分别为 $^{13}\text{C-CN27}$ 、 $^{13}\text{C-CN42}$ 、 $^{13}\text{C-CN52}$ 、 $^{13}\text{C-CN67}$ 、 $^{13}\text{C-CN73}$ 和 $^{13}\text{C-CN75}$ 。溶剂为正壬烷（6.8），可直接购买市售有证标准溶液。
- 6.13 ^{13}C 同位素标记进样内标：浓度为 200 ppb，包含一种 ^{13}C 同位素标记的多氯萘同类物， $^{13}\text{C-CN64}$ 。溶剂为正壬烷（6.8），可直接购买市售有证标准溶液。
- 6.14 多氯萘标准溶液系列：指用正壬烷（6.8）或其他溶剂配制的多氯萘标准物质与相应内标物质的混合溶液。标准溶液的质量浓度精确已知，且质量浓度系列应涵盖高分辨气相色谱-高分辨质谱的定量线性范围，包含 5 种及以上质量浓度梯度，包含一氯代到八氯代的多氯萘同类物，由 $^{12}\text{C-CN2}$ 、 $^{12}\text{C-CN3}$ 、 $^{12}\text{C-CN5}$ 、 $^{12}\text{C-CN6}$ 、 $^{12}\text{C-CN9}$ 、 $^{12}\text{C-CN13}$ 、 $^{12}\text{C-CN27}$ 、 $^{12}\text{C-CN28}$ 、 $^{12}\text{C-CN31}$ 、 $^{12}\text{C-CN36}$ 、 $^{12}\text{C-CN42}$ 、 $^{12}\text{C-CN46}$ 、 $^{12}\text{C-CN48}$ 、 $^{12}\text{C-CN50}$ 、 $^{12}\text{C-CN52}$ 、 $^{12}\text{C-CN53}$ 、 $^{12}\text{C-CN54}$ 、 $^{12}\text{C-CN66}$ 、 $^{12}\text{C-CN67}$ 、 $^{12}\text{C-CN68}$ 、 $^{12}\text{C-CN69}$ 、 $^{12}\text{C-CN70}$ 、 $^{12}\text{C-CN72}$ 、 $^{12}\text{C-CN73}$ 、 $^{12}\text{C-CN75}$ 和 $^{13}\text{C-CN27}$ 、 $^{13}\text{C-CN42}$ 、 $^{13}\text{C-CN52}$ 、 $^{13}\text{C-CN64}$ 、 $^{13}\text{C-CN67}$ 、 $^{13}\text{C-CN73}$ 、 $^{13}\text{C-CN75}$ 组成，具体浓度系列参见附录 C。可直接购买市售有证标准溶液，保存时间参见标准溶液证书相关说明。
- 6.15 二氯甲烷-正己烷混合溶液（1:1，体积比）：用二氯甲烷（6.3）和正己烷（6.4）按 1:1 的体积比混合。
- 6.16 二氯甲烷-正己烷混合溶液（1:19，体积比）：用二氯甲烷（6.3）和正己烷（6.4）按 1:19 的体积比混合。
- 6.17 活化硅胶：层析用硅胶，粒径为 100~200 目，使用前置于马弗炉内在 550°C 下烘烤 6 h，冷却至室温后，放入三角瓶中保存于干燥器中备用。
- 6.18 酸性硅胶：质量分数为 44%，取 43 mL 质量分数为 98% 的浓硫酸（6.1）缓慢均匀滴加到 100 g 活化硅胶（6.17）中，每次取约 5 mL（2~3 滴管），逐滴加入活化硅胶后快速振荡摇匀，至均匀无颗粒团聚，放入具塞三角瓶中置于干燥器中保存。
- 6.19 碱性硅胶：质量分数为 33%，取 1 g 氢氧化钠（6.2）溶于 25 mL 试验用水中，然后缓慢加入到 50 g 活化硅胶（6.17）中，每次取约 5 mL（2~3 滴管），逐滴加入活化硅胶后快速振荡摇匀，至均匀无颗粒团聚，平衡 0.5 h 后可用，或转至具塞三角瓶中置于干燥器中保存。
- 6.20 碱性氧化铝：使用前将碱性氧化铝置于干净坩埚中，置于马弗炉内在 660°C 下烘烤 6~7 小时，待温度冷却到 150°C 时，转移到干燥器中冷却，待完全冷却至室温后，装在具塞三角瓶中置于干燥器保存。

6.21 无水硫酸钠(NaSO_4): 优纯级, 使用前将无水硫酸钠置干净坩埚中, 置于马弗炉内 600°C 下烘烤 6 h 以上, 冷却至室温后, 装入磨口玻璃瓶中置于干燥器内保存。

6.22 石英棉: 1~3 μm 石英纤维棉, 在马弗炉中 450°C 下烘烤 4h, 冷却至室温后密封保存。

6.23 C_{18} 固相萃取小柱: 规格为 6cc/1 g。

7 仪器和设备

7.1 分析仪器

7.1.1 高分辨气相色谱仪

7.1.1.1 进样口: 具有分流/不分流进样功能, 最高使用温度不低于 280°C 。

7.1.1.2 柱温箱: 具有程序升温功能, 在 $50\sim 350^\circ\text{C}$ 范围可调节。

7.1.1.3 色谱柱: $60\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\ \mu\text{m}$, 非极性苯基芳基聚合物气相色谱柱或其他等效毛细管色谱柱。

7.1.1.4 载气: 高纯度氦气 (6.9)。

7.1.2 高分辨质谱仪

7.1.2.1 具有气质联机接口。

7.1.2.2 具有电子轰击离子源, 电子能量可在 $25\sim 70\text{V}$ 范围调节。

7.1.2.3 具有选择离子监测功能, 并使用锁定质量模式 (Lock mass) 进行质量校正。

7.1.2.4 动态分辨率大于 10000 (10%峰谷定义) 并至少可以稳定 24h 以上。

7.1.2.5 高分辨状态下能够 1 秒内重复监测 12 个选择离子。

7.1.2.6 质谱仪数据处理系统: 能够实时采集、记录及时存储质谱数据。

7.2 前处理装置

7.2.1 样品提取装置: 加速溶剂萃取仪, 具有加热、加压等功能, 加热温度、萃取时间、萃取压力等参数可调节, 或其他性能相当提取装置。

7.2.2 净化装置: 酸性硅胶柱、复合硅胶柱、碱性氧化铝柱、 C_{18} 固相萃取小柱, 详见 8.3。可购买同等性能的商品柱替代。

7.2.3 浓缩装置: 旋转蒸发器、氮气浓缩仪。或其他性能相当浓缩装置。

7.2.4 冷冻干燥机: 具有真空及冷冻干燥功能。或其他性能相当装置。

7.2.5 玻璃器皿: 填充柱、鸡心瓶、储液器等。所有的玻璃器皿在使用前均需用自来水清洗, 去离子水冲洗, 置于烘箱中在 120°C 下烘干, 再依次用无水甲醇 (6.7)、丙酮 (6.6) 和二氯甲烷 (6.3) 分别润洗 3 次。

7.2.6 一般实验室常用仪器设备。

8 样品

8.1 样品采集与保存

8.1.1 食品样品根据研究目标及需求确定采样方案和采样标准进行采集，现场采集的样品用避光材料如铝箔、棕色玻璃瓶等包装，置冷冻箱中运输到实验室，-20℃以下低温保存。

8.1.2 液体或固体样品，如水产类、肉类、蛋类、乳制品类等经过匀浆使其均质化后可使用冷冻干燥或无水硫酸钠干燥并混匀。

8.2 试样制备

8.2.1 加速溶剂萃取

8.2.1.1 提取前将萃取池以正己烷：二氯甲烷混合溶液（1:1，体积比）进行清洗。

8.2.1.2 将下列（8.2.1.2.1-8.2.1.2.3）预处理好的样品装入萃取池中。萃取池中应预先放入滤膜。在萃取池中加入 10 μL ^{13}C 同位素标记提取内标（6.12），密闭后，放于萃取仪上进行萃取，加速溶剂萃取仪提取温度为 120℃，静态提取时间为 15 min，加热时间为 6 min，提取溶剂为正己烷和二氯甲烷等比例的混合溶液，溶剂提取量为 70%，循环次数为 3 次，吹扫捕集时间为 100 s。每个样品所对应的硅藻土用量取决于所应用的萃取池体积和所称取的该样品研磨后的体积。

8.2.1.2.1 水产类、肉类、蛋类等含水量较高的样品：称取 50 g~200 g 样品（精确到 0.001 g）经过冷冻干燥后，准确称重，计算含水量。根据估计的污染水平，称取适量试样（精确到 0.001 g），置于研钵中，加入硅藻土混匀。

8.2.1.2.2 液体乳制品：称取 80 g~100 g 样品（精确到 0.001 g）经过冷冻干燥后，准确称重，计算含水量。根据估计的污染水平，称取适量试样（精确到 0.001 g），置于研钵中，加入硅藻土混匀。

8.2.1.2.3 干燥样品：研磨成粉后，根据估计的污染水平，称取适量试样（精确到 0.001 g），置于研钵中，加入硅藻土混匀。

8.2.1.3 加速溶剂萃取后，将提取液转移至鸡心瓶中，旋转蒸发至近干，浓缩方法参见 8.4。

8.2.1.4 鸡心瓶中的残留物用少量正己烷（6.4）溶解以备下一步净化。

8.2.2 测定脂肪含量

8.2.2.1 水产类、肉类、蛋类、乳制品类等脂肪含量较高的样品如需报告脂肪含量，应测定脂肪含量。

8.2.2.2 脂肪含量的测定：浓缩前准确称重鸡心瓶，待将溶剂浓缩至近干后置于通风橱风干至恒重后，再次准确称重鸡心瓶，两次称重结果差值为试样的脂肪量。

8.3 试样净化

8.3.1 除脂（适用于脂肪含量较高的样品）

8.3.1.1 测完脂肪含量后，在鸡心瓶中加入 60 mL 正己烷（6.4），手动摇晃至脂质溶解。加入 20 g 44% 酸性硅胶，置于旋转蒸发仪，常压 55 °C 旋转加热 20 min，然后静置 8~10 min。

8.3.1.2 将上清液转移至鸡心瓶，用 20 mL 正己烷（6.4）润洗瓶中酸性硅胶，重复 3 次，润洗液合并至鸡心瓶中，旋转蒸发浓缩至 1~2 mL，然后进行净化流程。

8.3.2 酸性硅胶柱净化

8.3.2.1 取规格为 30.0 cm×15.0 mm 内径玻璃柱，自下至上依次填充：适量玻璃棉、1 g 活化硅胶、8 g 44% 酸性硅胶，1 g 活化硅胶、约 1~2 cm 高无水硫酸钠。

8.3.2.2 用 70 mL 正己烷（6.4）预淋洗层析柱，上样，润洗 3 次，用 90 mL 正己烷（6.4）洗脱。将洗脱液旋转蒸发至 1~2 mL。

8.3.3 C₁₈ 固相萃取小柱（适用于脂肪含量较高的样品）

8.3.3.1 适用于肉类、水产类、蛋类、乳制品类等脂肪含量较高的样品，建议在复合柱净化前，先使用 C₁₈ 固相萃取小柱（6.23）进行净化。

8.3.3.2 使用 5 mL 乙腈（6.5）预淋洗柱子，样品经酸性硅胶柱净化后，将洗脱液旋蒸至 1~2 mL，氮吹至近干后使用 1~2 mL 乙腈（6.5）进行溶剂置换后上样，用 15 mL 乙腈（6.5）洗脱接收。将洗脱液旋转蒸发至 1~2 mL。

8.3.4 复合硅胶柱

8.3.4.1 取规格为 30.0 cm×15.0 mm 内径玻璃柱，自下至上依次填充：适量玻璃棉、1 g 活化硅胶、2 g 硝酸银硅胶、1 g 活化硅胶、3 g 碱性硅胶、1 g 活化硅胶、8 g 44% 酸性硅胶，1 g 活化硅胶、约 1~2 cm 高无水硫酸钠。

8.3.4.2 用 70 mL 正己烷（6.4）预淋洗，上样，润洗 3 次，用 90 mL 正己烷（6.4）洗脱。将洗脱液旋转蒸发至 1~2 mL。

8.3.5 碱性氧化铝柱

8.3.5.1 取规格为 20.0 cm×8.0 mm 内径玻璃柱，自下至上依次填充：适量玻璃棉、8 g 碱性氧化铝、1 g 活化硅胶、约 1~2 cm 高无水硫酸钠。

8.3.5.2 用 60 mL 正己烷（6.4）湿法装柱，上样，润洗 3 次，用 100 mL 二氯甲烷-正己烷混合溶液（1:19，体积比）洗脱。将洗脱液旋转蒸发至 1~2 mL。

8.4 试样浓缩

8.4.1 将水浴锅预热，将装有 100 mL 正己烷：二氯甲烷（1:1，体积比）的鸡心瓶连接到旋转蒸发仪，预先将提取溶剂浓缩，以清洗旋转蒸发仪系统。

8.4.3 将装有样品提取液或洗脱液的鸡心瓶连接到旋转蒸发仪，缓慢抽真空，浓缩至 1~2 mL，调节转速和旋转水浴温度，使浓缩在 15~20 min 内完成。

8.4.3 将用旋转蒸发仪浓缩后的洗脱液转入氮吹管内，再用氮吹仪将洗脱液吹至 20 μL 左右。

8.4.4 添加 5 μL ¹³C 同位素标记进样内标（6.13），然后进行仪器分析。

9 分析步骤

9.1 仪器参考条件

9.1.1 高分辨气相色谱条件

采用无分流进样方式；载气为高纯氦气（ $\geq 99.999\%$ ）；恒流模式；进样量为 $1\ \mu\text{L}$ ；色谱柱为规格为 $60\ \text{m} \times 0.25\ \text{mm} \times 0.25\ \mu\text{m}$ ；进样口温度为 $260\ ^\circ\text{C}$ ；载气流速为 $1\ \text{mL}/\text{min}$ ；程序升温条件为 $80\ ^\circ\text{C}$ 保留 $2\ \text{min}$ ，以 $20\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 升到 $180\ ^\circ\text{C}$ ，保留 $1\ \text{min}$ ，然后再以 $2.5\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 升到 $280\ ^\circ\text{C}$ 保留 $2\ \text{min}$ ，最后以 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 升到 $290\ ^\circ\text{C}$ ，保留 $5\ \text{min}$ 。

9.1.2 高分辨质谱条件

电离方式为电子轰击；测定时采用的质谱调谐参数为分辨率 >10000 ；离子源温度为 $250\ ^\circ\text{C}$ ；电子能量为 $45\ \text{eV}$ ；传输线温度为 $290\ ^\circ\text{C}$ ；参比物质选用全氟煤油（6.23）；为了保证定量的准确性，质谱的分辨率应调谐至 10000 左右；质谱获取方式为选择离子模式；多氯萘的选择离子碎片参数详见附录 D 表 D.1。

9.2 标准曲线的建立

9.2.1 测定标准溶液

分别取多氯萘标准溶液系列（6.14），参考附录 C，按测定条件（9.1）由低浓度到高浓度依次进行测定。

9.2.2 确认峰面积强度比

各同类物两个检测离子的峰面积强度比应与通过氯原子同位素丰度比推算的理论离子强度比一致，变化幅度不能超过 $\pm 15\%$ 。多氯萘检测的碎片理论丰度以及允许范围见附录 D 表 D.2。

9.2.3 建立标准曲线

用标准物质与相应内标物质的峰面积之比和标准溶液中标准物质与内标物质的浓度之比来建立校准曲线。

9.3 试样测定

9.3.1 确认标准曲线

对建立标准曲线所使用的标准溶液进行测定，计算各同类物的相对响应因子（Relative response factors, RRFs），计算方法详见 9.6.1。与建立校准曲线时得到的 RRFs 加以比较，测定结果变化应在 $\pm 35\%$ 以内，否则应查找原因，重新测定。

9.3.2 实际试样测定

将按照 8.1~8.4 处理好的分析样品和试剂空白，按照分析步骤进行测定，得到多氯萘各监测离子的色谱图。

9.4 色谱峰检出

9.4.1 确认进样内标

分析样品中进样内标的峰面积应为标准溶液中进样内标的峰面积的 70%以上，否则应查找原因，重新测定。

9.4.2 色谱峰检出

在色谱图上，高度为基线振幅 3 倍以上的色谱峰视为有效峰。在峰的附近（半高宽的 10 倍以内）测量噪声，测量值标准偏差的 2 倍作为噪声值 N ，一般经验认为噪声最大值和最小值的差约为噪声值标准偏差的 5 倍，因此也可以取噪声最大值和最小值之差的 2/5 作为噪声值 N 。以噪声中线为基准，到峰顶的高度为峰高（信号 S ）。对信噪比 $S/N=3$ 以上的色谱峰进行定性和定量。

9.5 定性分析

根据多氯萘与其碳同位素标记同类物的保留时间、碎片离子质荷比级丰度定性。多氯萘同类物的两个监测离子在指定保留时间窗口同时存在，且离子丰度比与理论离子丰度比一致，相对偏差小于 15%，同时满足上述条件的色谱峰可定性为多氯萘。一氯萘至八氯萘的色谱图参考示例详见附录 E。

9.6 定量分析

9.6.1 相对响应因子的计算

提取内标的相对响应因子（ RRF_{cs} ）按照公式（1）计算。

$$RRF_{cs} = \frac{(A1_s + A2_s)Q_{cs}}{(A1_{cs} + A2_{cs})Q_s} \quad (1)$$

式中： RRF_{cs} 为提取内标的相对响应因子；

$A1_s$ 和 $A2_s$ 为校准标准溶液中目标化合物的定量和定性离子的峰面积；

$A1_{cs}$ 和 $A2_{cs}$ 为校准标准溶液中提取内标的定量和定性离子峰面积；

Q_{cs} 为校准标准溶液中提取内标的质量，ng；

Q_s 为校准标准溶液中目标化合物的质量，ng。

进样内标的相对响应因子（ RRF_{rs} ）按照公式（2）计算。

$$RRF_{rs} = \frac{(A1_{cs} + A2_{cs})Q_{rs}}{(A1_{rs} + A2_{rs})Q_{cs}} \quad (2)$$

式中： RRF_{rs} 为进样内标的相对响应因子；

$A1_{cs}$ 和 $A2_{cs}$ 为校准标准溶液中提取内标的定量和定性离子峰面积；

$A1_{rs}$ 和 $A2_{rs}$ 为校准标准溶液中进样内标的定量和定性离子峰面积；

Q_{rs} 为校准标准溶液中进样内标的质量，ng；

Q_{cs} 为校准标准溶液中提取内标的质量, ng。

9.6.2 提取内标回收率的计算

提取内标回收率按照公式 (3) 计算。

$$R_c \% = \frac{(A1_{csi} + A2_{csi})}{(A1_{rs} + A2_{rs})} \times \frac{Q_{rs}}{\text{Ave. RRF}_{rs}} \times \frac{100}{Q_{csi}} \quad (3)$$

式中: R_c 为试样中提取内标 i 的回收率;

$A1_{csi}$ 和 $A2_{csi}$ 为试样中提取内标 i 的定量和定性离子的峰面积;

$A1_{rs}$ 和 $A2_{rs}$ 为试样中进样内标 i 定量和定性离子峰面积;

Q_{rs} 为试样中进样内标的质量, ng;

Q_{csi} 为试样中提取内标 i 的质量, ng;

Ave. RRF_{rs} 为进样内标的平均相对响应因子。

9.6.3 目标化合物质量计算

试样中被检出的多氯萘同类物的质量按照公式 (4) 计算。

$$Q_i = \frac{(A1_i + A2_i)}{(A1_{csi} + A2_{csi})} \times \frac{Q_{csi}}{\text{Ave. RRF}_{cs}} \quad (4)$$

式中: Q_i 为试样中多氯萘同类物 i 质量, ng;

$A1_i$ 和 $A2_i$ 多氯萘同类物 i 的定量和定性离子的峰面积;

$A1_{csi}$ 和 $A2_{csi}$ 为相应提取内标 i 的定量和定性离子的峰面积

Q_{csi} 为相应提取内标 i 的质量, ng;

Ave. RRF_{cs} 为提取内标的平均相对响应因子。

9.6.4 食品样品中目标化合物含量计算

食品样品中多氯萘同类物 i 的含量按照公式 (5) 计算。

$$C_i = \frac{Q_i}{M} \quad (5)$$

式中: C 为食品样品中多氯萘同类物 i 含量, ng/g;

Q_i 为食品样品中多氯萘同类物 i 质量, ng;

M 为食品样品质量, g。

9.7 结果表示

测定结果 (质量) 小数点后位数与方法检出限一致, 最多保留 3 位有效数字。

10 精密度

本标准选取了 3 家实验室，分别对同一个蔬菜样品和同一个肉类样品按全程序进行 6 次平行测定，分别计算样品中目标物含量测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差，以提取内标包含的 7 种同类物为例，按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ168-2020）相关要求，计算实验室内相对标准偏差和实验室间相对标准偏差。蔬菜类样品的实验室内相对标准偏差为 3.1~40.1%，实验室间相对标准偏差为 3.0~25.7%，提取内标回收率范围为 50.1~127.3%。肉类样品的实验室内相对标准偏差为 2.2~37.3%，实验室间相对标准偏差为 14.9~59.2%，提取内标回收率范围为 46.5~98.3%，详见附录 F。

11 质量保证与质量控制

11.1 实验室空白

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

11.2 全程序空白

每 20 个样品或每批次样品（少于 20 个）应至少做 1 个全程序空白，全程序空白测定结果应低于方法检出限。否则应查明原因，重新采样分析直至合格之后方可测定样品。

11.3 标准曲线校正

标准曲线至少包含 5 个非零浓度点，每 20 个样品或每批次样品（少于 20 个），应测定一个标准曲线的中间浓度点，其测定结果与标准浓度值相对误差应在 $\pm 15\%$ 之内。否则应查找原因，重新绘制标准曲线。

11.4 检查灵敏度变化

选择低浓度的标准溶液，按一定周期测定其 RRFs，与建立校准曲线时的 RRFs 的变化应不超过 $\pm 35\%$ ，否则应查找原因，重新测定。

11.5 检查保留时间变化

若保留时间在一天之内的变动在 $\pm 5\%$ 以上，或者相对于内标物质的相对保留时间变动在 $\pm 2\%$ 以上，应查找原因，重新测定。

11.6 内标回收率

多氯萘提取内标的回收率范围应在 30%~135%，否则须查明原因，直至回收率满足要求才能进行样品测定。每 20 个样品或每批次样品（少于 20 个）应至少测定一个基体加标样品，否则须查明原因，直至回收率满足要求才能进行样品测定。

12 废物处理

实验过程中产生的废物应集中收集，分类保存，并做好相应标识，依法处置。

13 注意事项

- 13.1 分析人员应熟练掌握多氯萘分析操作流程，并接受相关专业的培训。
- 13.2 实验室应具备常规安全保护措施，确保实验过程的安全性。
- 13.3 旋转蒸发过程中避免蒸干，氮吹的过程注意控制好流速避免溅出。

附录 A
(资料性附录)
多氯萘的同类物

多氯萘的 75 种同类物的物理化学性质参见表 A。

表 A 多氯萘的 75 种同类物理化性质一览表

多氯萘	氯取代位置	熔点(℃)	沸点(℃)	溶解度(μg/L)	LogK _{ow}	Log PL(25℃)	LogK _{oa} (25℃)
CN1	1	-2.3	260	2870	3.95	0.747	
CN2	2	59.5~60	259	924	4.04	0.402	
CN3	1, 2	37	295~298	137	4.47	-0.521	6.75
CN4	1, 3	61.562	291			-0.460	6.68
CN5	1, 4	7115	287	312	4.78	-0.453	6.67
CN6	1, 5	107		396	4.67	-0.453	6.67
CN7	1, 6	48.5~49				-0.453	6.67
CN8	1, 7	6315				-0.453	6.67
CN9	1, 8	89~89.5		450	4.30	-0.703	6.99
CN10	2, 3	120		474	4.61	-0.478	6.70
CN11	2, 6	137~138	285			-0.463	6.68
CN12	2, 7	115~116		240	4.81	-0.463	6.68
CN13	1, 2, 3	84				-1.102	7.49
CN14	1, 2, 4	92				-1.054	7.43
CN15	1, 2, 5	79				-1.054	7.43
CN16	1, 2, 6	92.5				-1.045	7.42
CN17	1, 2, 7	88				-1.045	7.42
CN18	1, 2, 8	83				-1.169	7.58
CN19	1, 3, 5	103				-0.955	7.31
CN20	1, 3, 6	81				-0.943	7.29
CN21	1, 3, 7	113	274	65	5.47	-0.943	7.29
CN22	1, 3, 8	85				-1.069	7.45
CN23	1, 4, 5	133				-1.077	7.46
CN24	1, 4, 6	68				-0.955	7.31
CN25	1, 6, 7	109				-1.002	7.37
CN26	2, 3, 6	91		17	5.12	-1.093	7.48
CN27	1, 2, 3, 4	198		4.2	5.87	-1.790	8.37
CN28	1, 2, 3, 5	141		3.7	5.77	-1.688	8.24
CN29	1, 2, 3, 6					-1.688	8.24
CN30	1, 2, 3, 7	115				-1.688	8.24
CN31	1, 2, 3, 8					-1.967	8.60
CN32	1, 2, 4, 5					-1.796	8.38
CN33	1, 2, 4, 6	111				-1.504	8.01
CN34	1, 2, 4, 7	144				-1.504	8.01
CN35	1, 2, 4, 8					-1.796	8.38
CN36	1, 2, 5, 6	164				-1.622	8.16
CN37	1, 2, 5, 7	114				-1.504	8.01

多氯萘	氯取代位置	熔点(℃)	沸点(℃)	溶解度(μg L)	LogK _{ow}	Log PL(25℃)	LogK _{oa} (25℃)
CN38	1, 2, 5, 8					-1.796	8.38
CN39	1, 2, 6, 7					-1.688	8.24
CN40	1, 2, 6, 8	125~127				-1.807	8.39
CN41	1, 2, 7, 8					-1.917	8.53
CN42	1, 3, 5, 7			4.1	6.29	-1.382	7.85
CN43	1, 3, 5, 8	131		8.2	5.86	-1.682	8.23
CN44	1, 3, 6, 7	120				-1.572	8.09
CN45	1, 3, 6, 8					-1.695	8.25
CN46	1, 4, 5, 8	183				-1.959	8.59
CN47	1, 4, 6, 7	139		8.1	5.81	-1.558	8.08
CN48	2, 3, 6, 7					-1.752	8.32
CN49	1, 2, 3, 4, 5	168.5				-2.520	9.30
CN50	1, 2, 3, 4, 6	147			7.00	-2.260	8.97
CN51	1, 2, 3, 5, 6					-2.260	8.97
CN52	1, 2, 3, 5, 7	171	313			-2.098	8.76
CN53	1, 2, 3, 5, 8	175			6.80	-2.369	9.11
CN54	1, 2, 3, 6, 7					-2.323	9.05
CN55	1, 2, 3, 6, 8					-2.411	9.16
CN56	1, 2, 3, 7, 8					-2.561	9.35
CN57	1, 2, 4, 5, 6					-2.350	9.09
CN58	1, 2, 4, 5, 7					-2.192	8.88
CN59	1, 2, 4, 5, 8	151				-2.456	9.22
CN60	1, 2, 4, 6, 7					-2.098	8.76
CN61	1, 2, 4, 6, 8	135				-2.192	8.88
CN62	1, 2, 4, 7, 8					-2.350	9.09
CN63	1, 2, 3, 4, 5, 6	132				-3.052	9.98
CN64	1, 2, 3, 4, 5, 7	194	331			-2.873	9.75
CN65	1, 2, 3, 4, 5, 8	164				-3.107	10.05
CN66	1, 2, 3, 4, 6, 7	205~234			7.70	-2.804	9.67
CN67	1, 2, 3, 5, 6, 7					-2.804	9.67
CN68	1, 2, 3, 5, 6, 8					-2.873	9.75
CN69	1, 2, 3, 5, 7, 8				7.50	-2.873	9.75
CN70	1, 2, 3, 6, 7, 8					-3.134	10.09
CN71	1, 2, 4, 5, 6, 8					-2.936	9.83
CN72	1, 2, 4, 5, 7, 8					-2.936	9.83
CN73	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7				8.20	-3.556	
CN74	1, 2, 3, 4, 5, 6, 8	194	348			-3.609	
CN75	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8	198	365	0.08	7.77	-4.165	

附录 B

(规范性附录)

方法检出限和测定下限

本标准以多氯萘提取内标包含的 7 种同类物为例，分别为 CN42、CN27、CN52、CN67、CN64、CN73、CN75，给出方法检出限，测定下限为检出限的 4 倍，检出限的范围为 0.05 pg~0.86 pg，测定下限的范围为 0.18 pg~3.44 pg。详见附录 B。

表 B 多氯萘的方法检出限

平行号	CN42	CN27	CN52	CN67	CN64	CN73	CN75	
测定结果 (pg)	1	0.14	0.14	0.03	0.04	0.06	0.37	0.09
	2	0.19	0.19	0.02	0.02	0.03	0.51	0.26
	3	0.45	0.38	0.06	0.02	0.03	0.62	0.95
	4	0.33	0.31	0.03	0.03	0.04	0.06	0.12
	5	0.10	0.10	0.06	0.18	0.02	0.51	0.13
	6	0.16	0.16	0.04	0.05	0.08	0.43	0.06
	7	0.16	0.62	0.03	0.35	0.09	0.26	0.06
	8	0.18	0.17	0.02	0.03	0.04	0.66	0.03
平均值 \bar{x}_i (pg)	0.21	0.26	0.03	0.09	0.05	0.43	0.21	
标准偏差 S_i (pg)	0.11	0.16	0.02	0.11	0.02	0.19	0.29	
t 值	2.998	2.998	2.998	2.998	2.998	2.998	2.998	
检出限 MDL (pg)	0.33	0.49	0.05	0.33	0.07	0.56	0.86	
测定下限 (pg)	1.31	1.95	0.18	1.33	0.27	2.22	3.44	

附录 C

(资料性附录)

多氯萘标准溶液质量浓度系列示例

多氯萘标准溶液系列：指用正壬烷（6.8）或其他溶剂配制的多氯萘标准物质与相应内标物质的混合溶液。标准溶液的质量浓度精确已知，且质量浓度系列应涵盖高分辨气相色谱-高分辨质谱的定量线性范围，包括 5 种及以上质量浓度梯度，具体浓度系列示例见附录 C。

表 C 多氯萘标准溶液质量浓度系列示例（单位：ng/mL）

编号	CS1	CS2	CS3	CS4	CS5	CS6	CS7	CS8	CS9	CS10	CS11
¹² C-CN2	1	2	5	10	20	50	100	200	400	800	1000
¹² C-CN5	1	2	5	10	20	50	100	200	400	800	1000
¹² C-CN6	1	2	5	10	20	50	100	200	400	800	1000
¹² C-CN3	1	2	5	10	20	50	100	200	400	800	1000
¹² C-CN9	1	2	5	10	20	50	100	200	400	800	1000
¹² C-CN13	1	2	5	10	20	50	100	200	400	800	1000
¹² C -CN42	1	2	5	10	20	50	100	200	400	800	1000
¹² C -CN36	0.95	1.9	4.75	9.5	19	47.5	95	190	380	760	950
¹² C -CN28	1	2	5	10	20	50	100	200	400	800	1000
¹² C -CN27	1	2	5	10	20	50	100	200	400	800	1000
¹² C -CN48	1	2	5	10	20	50	100	200	400	800	1000
¹² C -CN46	1	2	5	10	20	50	100	200	400	800	1000
¹² C -CN31	1	2	5	10	20	50	100	200	400	800	1000
¹² C -CN52	1	2	5	10	20	50	100	200	400	800	1000
¹² C -CN50	1	2	5	10	20	50	100	200	400	800	1000
¹² C -CN54	1	2	5	10	20	50	100	200	400	800	1000
¹² C -CN53	1	2	5	10	20	50	100	200	400	800	1000
¹² C -CN66	1	2	5	10	20	50	100	200	400	800	1000
¹² C -CN67	1	2	5	10	20	50	100	200	400	800	1000
¹² C -CN68	1	2	5	10	20	50	100	200	400	800	1000
¹² C -CN69	1	2	5	10	20	50	100	200	400	800	1000
¹² C -CN72	1	2	5	10	20	50	100	200	400	800	1000

附录 D

(资料性附录)

高分辨气相色谱-高分辨质谱测定参数示例

多氯萘的质谱监测离子信息见表 D.1。多氯萘检测的碎片理论丰度以及检测中的允许范围见表 D.2。

表 D.1 多氯萘的质谱监测离子信息

窗口	氯代数	m/z	m/z 类型	同类物
1	Cl-1	162.0236	M	MoCN
		164.0207	M+2	MoCN
		175.9930	Lock	FC43
	Cl-2	195.9847	M	DiCN
		197.9817	M+2	DiCN
		230.9850	Calibration	FC43
2		263.9866	Lock	FC43
	Cl-3	229.9457	M	TrCN
		231.9427	M+2	TrCN
	Cl-4	265.9038	M+2	TeCN
		267.9008	M+4	TeCN
		275.9373	M+2	¹³ C-TeCN
		277.9344	M+4	¹³ C-TeCN
		280.9824	Lock	PFK
	Cl-5	299.8648	M+2	PeCN
		301.8618	M+4	PeCN
		309.8983	M+2	¹³ C-PeCN
		311.8954	M+4	¹³ C-PeCN
		313.9830	Calibration	FC43
	3		313.9830	Lock
Cl-6		333.8258	M+2	HeCN
		335.8229	M+4	HeCN
		343.8594	M+2	¹³ C-HeCN
		345.8564	M+4	¹³ C-HeCN
Cl-7		367.7868	M+2	HpCN
		369.7839	M+4	HpCN
		377.8204	M+2	¹³ C-HpCN
		379.8174	M+4	¹³ C-HpCN

窗口	氯代数	m/z	m/z 类型	同类物
		380.9761	Lock	PFK
	Cl-8	401.7479	M+2	OCN
		403.7449	M+4	OCN
		411.7814	M+2	¹³ C-OCN
		413.7785	M+4	¹³ C-OCN
		413.9775	Calibration	PFK

表 D.2 多氯萘检测的碎片理论丰度以及检测中的允许范围

氯代原子数目	m/z	理论比值	最低限	最高限
1	(M+2)/M	0.33	0.28	0.38
2	(M+2)/M	0.65	0.55	0.75
3	(M+2)/M	0.98	0.83	1.13
	(M+2)/M	1.3	1.11	1.50
4	(M+4)/(M+2)	0.49	0.42	0.56
5	(M+4)/(M+2)	0.65	0.55	0.75
6	(M+4)/(M+2)	0.81	0.69	0.93
7	(M+4)/(M+2)	0.98	0.83	1.13
8	(M+4)/(M+2)	1.14	0.97	1.31

附录 E (资料性附录)

多氯萘色谱图参考示例

一氯萘至八氯萘的色谱图参考示例详见附录 E。

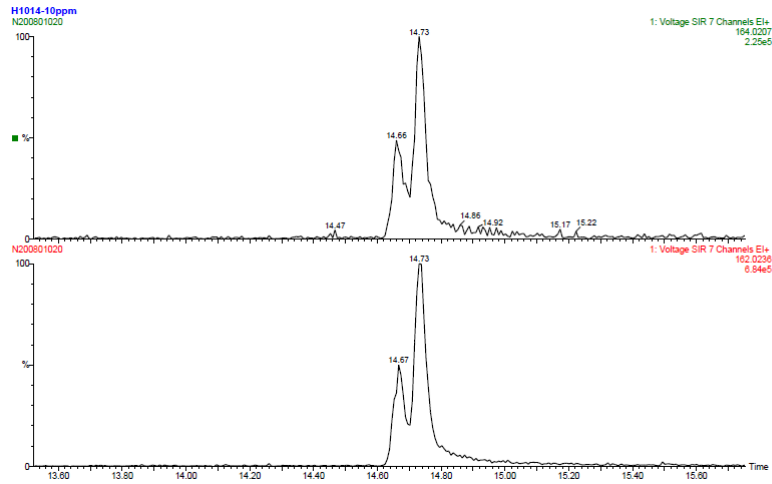


图 E.1 一氯萘色谱图参考示例

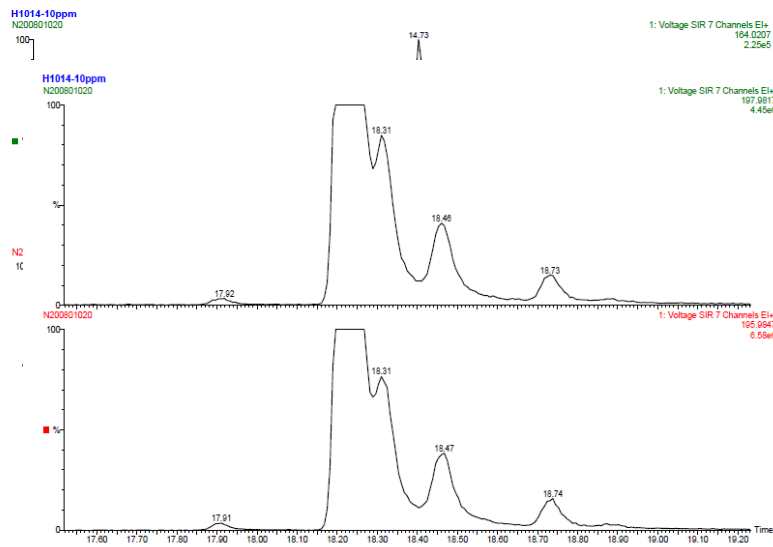


图 E.2 二氯萘色谱图参考示例

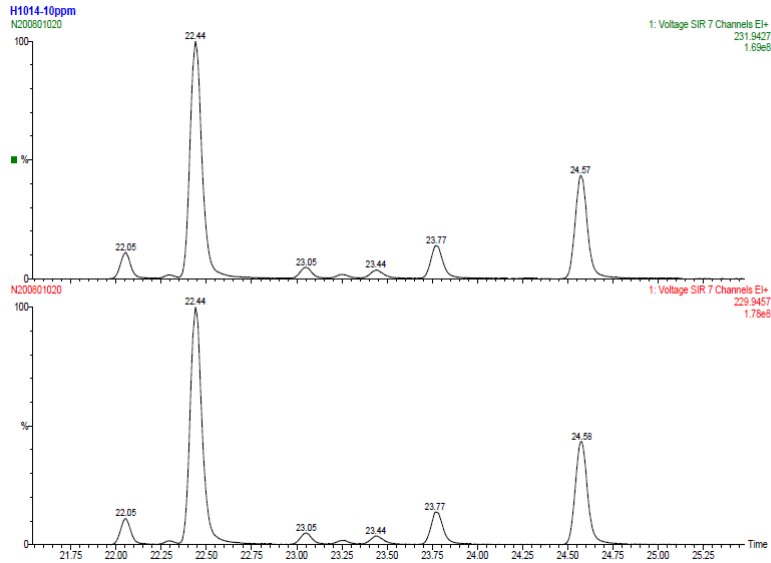


图 E.3 三氯苯色谱图参考示例

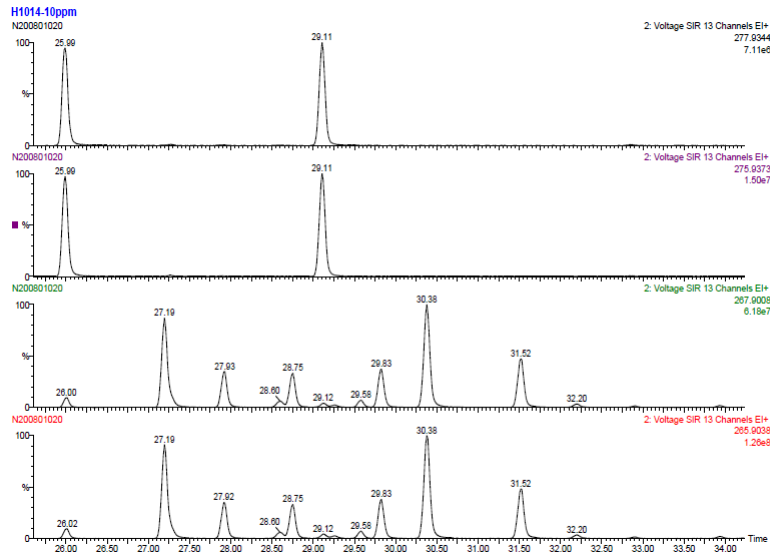


图 E.4 四氯苯色谱图参考示例

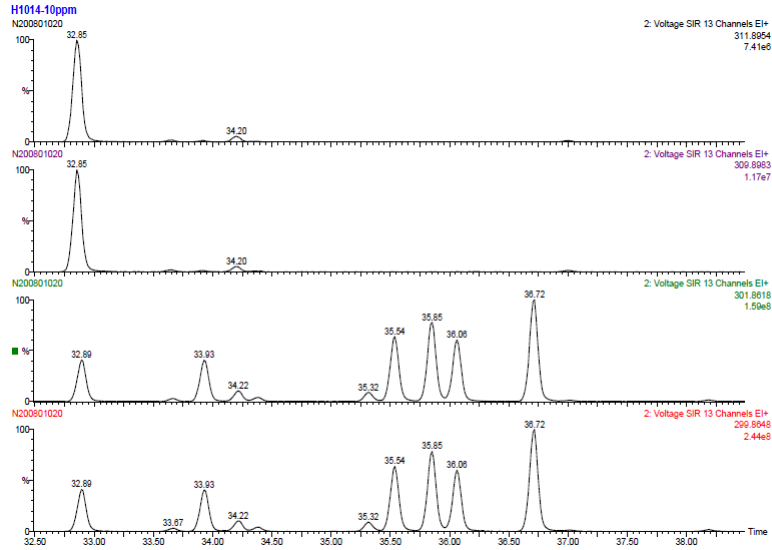


图 E.5 五氯喹色谱图参考示例

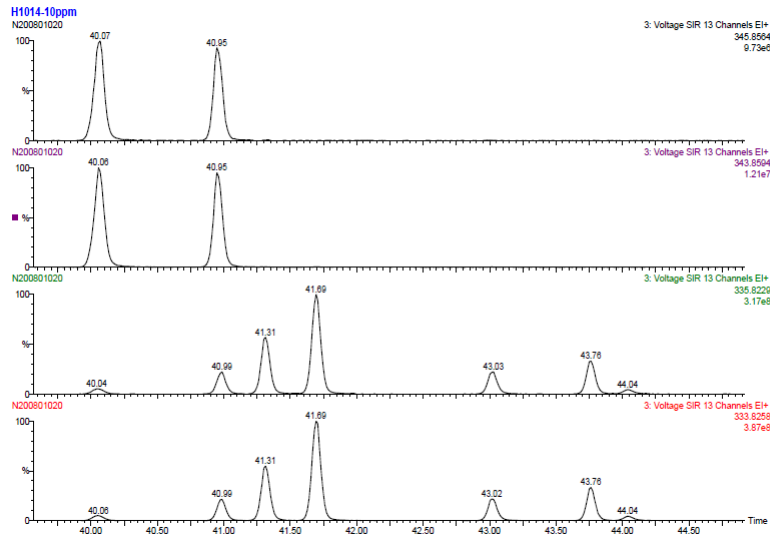


图 E.6 六氯喹色谱图参考示例

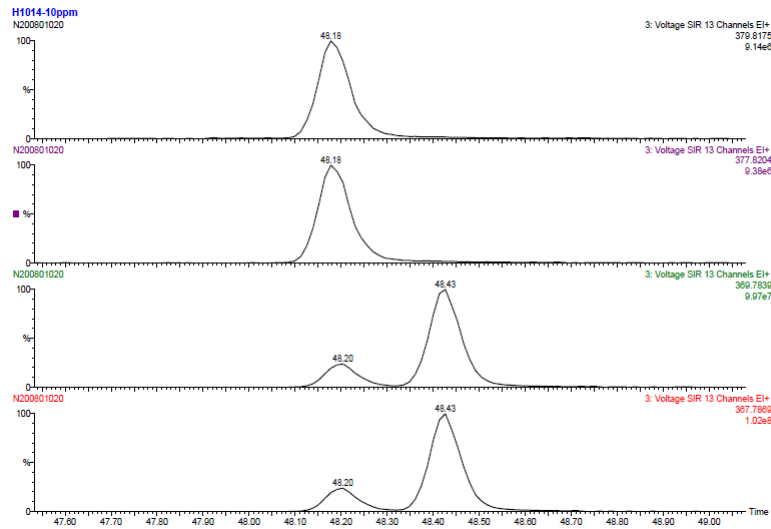


图 E.7 七氯萘色谱图参考示例

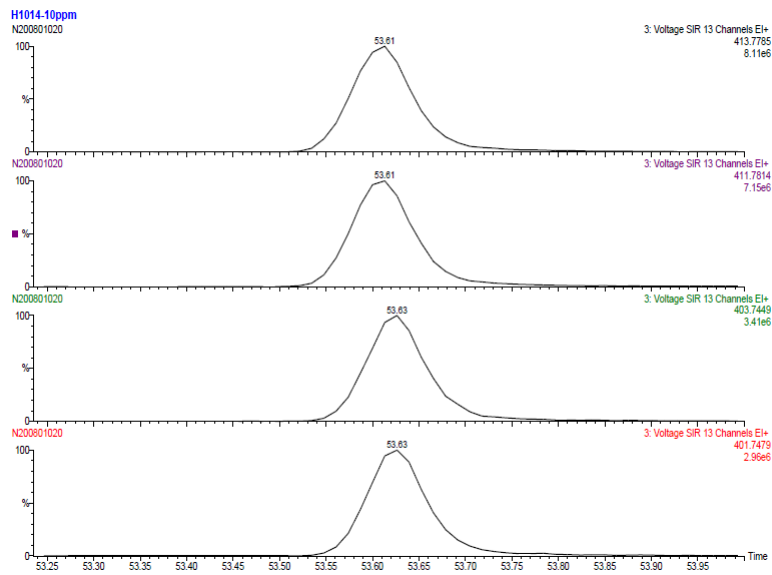


图 E.8 八氯萘色谱图参考示例

附录 F

(规范性附录)

精密度和内标回收率

本标准选取了 3 家实验室, 分别对同一个蔬菜样品和同一个肉类样品按全程序进行 6 次平行测定, 分别计算样品中目标物含量测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差, 以提取内标包含的 7 种同类物为例, 按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ168-2020) 相关要求, 计算实验室内相对标准偏差和实验室间相对标准偏差, 详见附录 F。

表F.1 蔬菜类样品实验室内相对标准偏差

实验室 1 蔬菜类样品							
同类物	CN42	CN27	CN52	CN67	CN64	CN73	CN75
平均值 \bar{x}_i (pg)	1.64	6.13	1.52	1.34	0.76	2.34	0.79
标准偏差 S_i (pg)	0.36	1.34	0.42	0.54	0.21	0.30	0.26
实验室内相对标准偏差 RSD	22.2%	21.9%	27.9%	40.1%	27.5%	12.6%	32.6%
实验室 2 蔬菜类样品							
同类物	CN42	CN27	CN52	CN67	CN64	CN73	CN75
平均值 \bar{x}_i (pg)	1.56	6.91	1.06	1.21	0.52	2.20	0.66
标准偏差 S_i (pg)	0.24	0.95	0.27	0.28	0.18	0.46	0.19
实验室内相对标准偏差 RSD	15.2%	13.7%	25.5%	23.6%	34.6%	20.9%	28.1%
实验室 3 蔬菜类样品							
同类物	CN42	CN27	CN52	CN67	CN64	CN73	CN75
平均值 \bar{x}_i (pg)	0.80	0.85	0.14	0.18	0.12	0.26	0.21
标准偏差 S_i (pg)	0.02	0.03	0.02	0.01	0.01	0.02	0.04
实验室内相对标准偏差 RSD	3.1%	3.1%	18.3%	6.8%	6.8%	6.6%	21.1%

表F.2 肉类样品实验室内相对标准偏差

实验室 1 肉类样品							
平行号	CN42	CN27	CN52	CN67	CN64	CN73	CN75
平均值 \bar{x}_i (pg)	3.92	14.12	2.86	1.58	1.04	4.04	2.01
标准偏差 S_i (pg)	1.46	1.77	0.50	0.43	0.35	0.90	0.67
实验室内相对标准偏差 RSD	37.2%	12.5%	17.3%	27.0%	33.2%	22.3%	33.3%
实验室 2 肉类样品							
平行号	CN42	CN27	CN52	CN67	CN64	CN73	CN75

平均值 \bar{x}_i (pg)	2.10	14.65	3.03	1.87	1.47	4.57	2.97
标准偏差 S_i (pg)	0.56	2.97	0.85	0.35	0.27	1.05	0.34
实验室内相对标准偏差 RSD	26.4%	20.3%	28.0%	18.8%	18.2%	22.9%	11.3%
实验室 3 肉类样品							
平行号	CN42	CN27	CN52	CN67	CN64	CN73	CN75
平均值 \bar{x}_i (pg)	1.09	2.36	1.15	1.09	1.11	2.07	0.96
标准偏差 S_i (pg)	0.06	0.26	0.19	0.09	0.14	0.04	0.10
实验室内相对标准偏差 RSD	5.2%	11.1%	16.3%	8.4%	12.5%	2.2%	10.7%

表F.3 蔬菜类、肉类样品实验室间相对标准偏差

蔬菜类样品								
实验室号		CN42	CN27	CN52	CN67	CN64	CN73	CN75
实验室内平均值 \bar{x}_i	1	1.64	6.13	1.52	1.34	0.76	2.34	0.79
	2	1.56	6.91	1.06	1.21	0.52	2.20	0.66
	3	0.80	0.85	0.14	0.18	0.12	0.26	0.21
实验室间平均值 \bar{x}_i (pg)		1.33	4.63	0.91	0.91	0.47	1.60	0.55
实验室间标准偏差 S_i (pg)		0.04	0.39	0.23	0.07	0.12	0.07	0.07
实验室间相对标准偏差 RSD		3.0%	8.4%	25.4%	7.1%	25.7%	4.4%	11.7%
肉类样品								
实验室号		CN42	CN27	CN52	CN67	CN64	CN73	CN75
实验室内平均值 \bar{x}_i	1	3.92	14.12	2.86	1.58	1.04	4.04	2.01
	2	2.10	14.65	3.03	1.87	1.47	4.57	2.97
	3	1.09	2.36	1.15	1.09	1.11	2.07	0.96
实验室间平均值 \bar{x}_i (pg)		2.37	10.38	2.35	1.51	1.21	3.56	1.98
实验室间标准偏差 S_i (pg)		0.51	6.15	0.94	0.39	0.18	1.25	1.01
实验室间相对标准偏差 RSD		21.3%	59.2%	40.1%	25.8%	14.9%	35.1%	50.8%

表F.4 精密度与内标回收率汇总表

蔬菜类样品							
同类物	CN42	CN27	CN52	CN67	CN64	CN73	CN75
实验室内 RSD (%)	3.1~22.2	3.1~21.9	18.3~27.9	6.8~40.1	6.8~34.6	6.6~20.9	21.1~32.6
实验室间 RSD (%)	3.0	8.4	25.4	7.1	25.7	4.4	11.7

内标回收率范围%	50.1~61.9	50.3~65.5	56.2~89.1	53.3~94.5	/	66.6~113.3	53.7~127.3
肉类样品							
同类物	CN42	CN27	CN52	CN67	CN64	CN73	CN75
实验室内 RSD (%)	5.2~37.2	11.1~20.3	16.3~28.0	8.4~27.0	12.5~33.2	2.2~22.9	10.7~33.3
实验室间 RSD (%)	21.3	59.2	40.1	25.8	14.9	35.1	50.8
内标回收率范围%	46.5~59.9	50.3~69.0	50.1~94.8	52.3~98.3	/	50.2~75.8	50.1~83.1