

HJ

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 1389—2024

固定污染源废气 12 种多氯联苯的测定 同位素稀释/高分辨气相色谱-高分辨质谱法

Stationary source emission—Determination of 12 polychlorinated biphenyls—
Isotope dilution/high resolution gas chromatography-high resolution mass
spectrometry

本电子版为正式标准文本，由生态环境部环境标准研究所审校排版。

2024-12-25 发布

2025-07-01 实施

生态环境部 发布

目 次

前言	II
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 方法原理	1
4 试剂和材料	2
5 仪器和设备	3
6 样品	6
7 分析步骤	9
8 结果计算与表示	10
9 准确度	14
10 质量保证和质量控制	15
11 废物处置	16
附录 A (规范性附录) 方法的检出限和测定下限	17
附录 B (资料性附录) 多氯联苯校准溶液系列示例	18
附录 C (资料性附录) 多氯联苯监测离子丰度比及其变化范围	19
附录 D (资料性附录) 多氯联苯分析内标使用示例	20
附录 E (规范性附录) 多氯联苯的毒性当量因子	21
附录 F (资料性附录) 方法的准确度	22

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国大气污染防治法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范固定污染源有组织排放废气和无组织排放监控点空气中多氯联苯的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定固定污染源有组织排放废气和无组织排放监控点空气中 12 种多氯联苯的同位素稀释/高分辨气相色谱-高分辨质谱法。

本标准的附录 A 和附录 E 为规范性附录，附录 B、附录 C、附录 D 和附录 F 为资料性附录。

本标准首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：浙江省生态环境监测中心、国科大杭州高等研究院。

本标准验证单位：湖北省生态环境监测中心站、重庆市生态环境监测中心、江苏省泰州环境监测中心、浙江省宁波生态环境监测中心、浙江省台州生态环境监测中心、浙江大学。

本标准生态环境部 2024 年 12 月 25 日批准。

本标准自 2025 年 7 月 1 日起实施。

本标准由生态环境部解释。



固定污染源废气 12种多氯联苯的测定

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,试剂配制及样品前处理过程应在通风橱中进行;操作时应按要求佩戴防护器具,避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定固定污染源有组织排放废气和无组织排放监控点空气中12种多氯联苯(二噁英类多氯联苯)的同位素稀释/高分辨气相色谱-高分辨质谱法。

本标准适用于固定污染源有组织排放废气和无组织排放监控点空气中12种多氯联苯的测定,包括3,3',4,4'-四氯联苯(PCB-77)、3,4,4',5-四氯联苯(PCB-81)、2,3,3',4,4'-五氯联苯(PCB-105)、2,3,4,4',5-五氯联苯(PCB-114)、2,3',4,4',5-五氯联苯(PCB-118)、2',3,4,4',5-五氯联苯(PCB-123)、3,3',4,4',5-五氯联苯(PCB-126)、2,3,3',4,4',5-六氯联苯(PCB-156)、2,3,3',4,4',5'-六氯联苯(PCB-157)、2,3',4,4',5,5'-六氯联苯(PCB-167)、3,3',4,4',5,5'-六氯联苯(PCB-169)和2,3,3',4,4',5,5'-七氯联苯(PCB-189)。

当固定污染源有组织排放废气采样体积为 2.0 m^3 ,定容体积为 $30\text{ }\mu\text{L}$ 时,12种多氯联苯的方法检出限为 $0.7\text{ pg}/\text{m}^3\sim 0.9\text{ pg}/\text{m}^3$,测定下限为 $2.8\text{ pg}/\text{m}^3\sim 3.6\text{ pg}/\text{m}^3$;无组织排放监控点空气采样体积为 500 m^3 ,定容体积为 $30\text{ }\mu\text{L}$ 时,12种多氯联苯的方法检出限为 $0.005\text{ pg}/\text{m}^3\sim 0.007\text{ pg}/\text{m}^3$,测定下限为 $0.020\text{ pg}/\text{m}^3\sim 0.028\text{ pg}/\text{m}^3$ 。详见附录A。

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标准,仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用标准,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本标准。其他文件被新文件废止、修改、修订的,新文件适用于本标准。

GB/T 16157 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法

HJ/T 55 大气污染物无组织排放监测技术导则

HJ 77.2 环境空气和废气 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

HJ 194 环境空气质量手工监测技术规范

HJ/T 365 危险废物(含医疗废物)焚烧处置设施二噁英排放监测技术规范

HJ/T 373 固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范(试行)

HJ/T 397 固定源废气监测技术规范

HJ 691 环境空气 半挥发性有机物采样技术导则

HJ 916 环境二噁英类监测技术规范

3 方法原理

采用采样器将固定污染源有组织排放废气或无组织排放监控点空气颗粒相和气相中的多氯联苯

分别采集到石英滤筒或者石英滤膜、XAD-2 树脂或聚氨酯泡沫(PUF)等吸附材料及冷凝水收集装置(仅废气)上,采样前加入采样内标,向采样后的吸附材料中加入提取内标,用甲苯等溶剂提取,提取液经浓缩、净化等操作后,加入进样内标,采用高分辨气相色谱-高分辨质谱分离检测,根据保留时间、特征离子丰度比定性,同位素稀释法定量。

4 试剂和材料

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

4.1 丙酮(CH_3COCH_3):农残级。

4.2 甲苯(C_7H_8):农残级。

4.3 正己烷(C_6H_{14}):农残级。

4.4 二氯甲烷(CH_2Cl_2):农残级。

4.5 甲醇(CH_3OH):农残级。

4.6 壬烷(C_9H_{20}):优级纯。

4.7 盐酸(HCl): $\rho=1.19\text{ g/mL}$, $\omega\in[36\%,38\%]$,优级纯。

4.8 硫酸(H_2SO_4): $\rho=1.84\text{ g/mL}$, $\omega\in[95\%,98\%]$,优级纯。

4.9 氢氧化钠(NaOH):优级纯。

4.10 无水硫酸钠(Na_2SO_4):优级纯。

380℃下烘烤 4 h,置于干燥器中冷却至室温,转移至玻璃瓶中密封,于干燥器中保存。

4.11 正己烷-二氯甲烷溶液。

正己烷(4.3)和二氯甲烷(4.4)以体积比 1:1 混合。

4.12 盐酸溶液。

将盐酸(4.7)和水以体积比 1:5 混合。

4.13 氢氧化钠溶液: $\rho(\text{NaOH})=40\text{ g/L}$ 。

称取 4 g 氢氧化钠(4.9)溶于少量水中,稀释至 100 mL。

4.14 多氯联苯标准溶液。

指包含 12 种多氯联苯的标准溶液。可购买市售有证标准溶液,参照标准溶液证书要求保存。

4.15 多氯联苯校准溶液。

指用壬烷(4.6)或甲苯(4.2)配制的多氯联苯标准物质与相应内标物质的混合溶液,至少应包括 5 种非零质量浓度梯度,参见附录 B。可购买市售有证标准溶液,参照标准溶液证书要求保存。

4.16 采样内标。

选择 $^{13}\text{C}_{12}$ 标记的多氯联苯作为采样内标,参见附录 B。推荐采样内标添加量为 0.5 ng~2.0 ng。可购买市售有证标准物质,参照标准溶液证书要求保存。

4.17 提取内标。

选择 $^{13}\text{C}_{12}$ 标记的多氯联苯作为提取内标,参见附录 B。推荐提取内标添加量为 0.5 ng~2.0 ng。可购买市售有证标准物质,参照标准溶液证书要求保存。

4.18 进样内标。

选择 $^{13}\text{C}_{12}$ 标记的多氯联苯作为进样内标,参见附录 B。推荐进样内标添加量为 0.5 ng~2.0 ng。可购买市售有证标准物质,参照标准溶液证书要求保存。

4.19 质量校准物质全氟煤油(PFK):纯度为 98%。

市售有证标准溶液,参照标准溶液证书要求保存。

4.20 质量校准物质全氟三丁胺(PFTBA): $\rho=1.883\text{ g/mL}$ 。

市售有证标准溶液,参照标准溶液证书要求保存。

4.21 硅胶:60 μm~230 μm(230目~65目)。

用二氯甲烷(4.4)洗净,待二氯甲烷(4.4)全部挥发后,摊放在蒸发皿或烧杯中,厚度小于10 mm,在130℃温度下烘烤18 h,放在干燥器中冷却至室温,转移至玻璃瓶中密封,于干燥器中保存。

4.22 碱性硅胶: $w(\text{NaOH})=1.3\%$ 。

取硅胶(4.21)67 g,加入氢氧化钠溶液(4.13)33 g,充分搅拌,使之呈流体粉末状。制备完成后装入玻璃瓶中密封,于干燥器中保存。

4.23 硫酸硅胶: $w(\text{H}_2\text{SO}_4)=44\%$ 。

取硅胶(4.21)56 g,加入硫酸(4.8)44 g,充分搅拌,使之呈流体粉末状。制备完成后装入玻璃瓶中密封,于干燥器中保存。

4.24 石英滤筒。

对0.3 μm标准粒子的截留效率不低于99.9%。使用前,置于马弗炉中400℃烘烤5 h,冷却至室温后,于干燥器中保存。

4.25 石英滤膜。

对0.3 μm标准粒子的截留效率不低于99%。使用前,置于马弗炉中400℃烘烤5 h,冷却至室温后,于干燥器中保存。

4.26 聚氨酯泡沫(PUF)。

PUF密度为0.016 g/cm³~0.025 g/cm³,直径为60 mm~100 mm,厚度50 mm~80 mm。使用前先用煮沸的水烫洗,将其放入温水中反复搓洗2次以上,沥干水分后,再放入烘箱中除水,然后放入索氏提取器中,用正己烷-二氯甲烷溶液(4.11)提取16 h以上,回流速度控制在4次/h~6次/h。将清洗后的PUF置于真空干燥箱中50℃加热至溶剂完全挥发,而后置于合适容器内密封保存。

4.27 XAD-2树脂:250 μm~840 μm(60目~20目)。

比表面积不小于430 m²/g,25℃下堆积密度(湿态)不小于1.02 g/mL。使用前用纯水清洗2遍后,先用甲醇(4.5)索氏提取22 h,再将提取溶剂更换为二氯甲烷(4.4)提取22 h,最后用甲苯(4.2)提取22 h,回流速度控制在4次/h~6次/h。将清洗后的XAD-2树脂在真空干燥箱中50℃加热至溶剂完全挥发,而后置于合适容器内密封保存。也可购买满足本标准质量控制要求的市售洁净XAD-2树脂。

4.28 石英棉。

使用前用二氯甲烷(4.4)索氏提取6 h,干燥后保存于密闭玻璃容器中。

4.29 氮气:纯度≥99.999%。

4.30 氦气:纯度≥99.999%。

5 仪器和设备

5.1 采样装置

5.1.1 无组织排放监控点空气多氯联苯采样装置

5.1.1.1 采样装置的构成

无组织排放监控点空气多氯联苯采样装置需满足HJ 691对采样器的相关要求,具有自动累积采样体积且可根据气温、气压自动换算累积标况采样体积的功能,同时具有自动定时、断电再启、流量自动调节功能。

采样头应满足HJ 691的相关要求。主要包括过滤材料支架、吸附材料充填管、流量计、采样泵等部分,见示意图1。

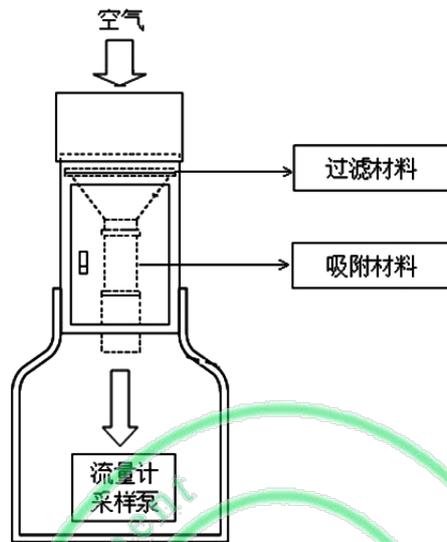


图 1 无组织排放监控点空气多氯联苯采样装置示意图

5.1.1.2 过滤材料支架

支架起支撑作用,可将滤膜不留缝隙地装上且不会损坏滤膜,并和吸附材料充填管连接。

5.1.1.3 吸附材料充填管

外套材质为不锈钢或铝制,内管材质为硼硅酸盐玻璃或石英玻璃,直径应比 PUF 直径略小,至少可容纳 2 块 PUF 并保证系统的气密性。

5.1.1.4 采样泵

进行高流量采样时,负载流量应能达到 800 L/min,并具有流量自动调节功能,保证在 500 L/min~700 L/min 下能连续采样;进行中流量采样时,负载流量应能达到 400 L/min,并具有流量自动调节功能,保证在 100 L/min~300 L/min 的流量下能连续采样。

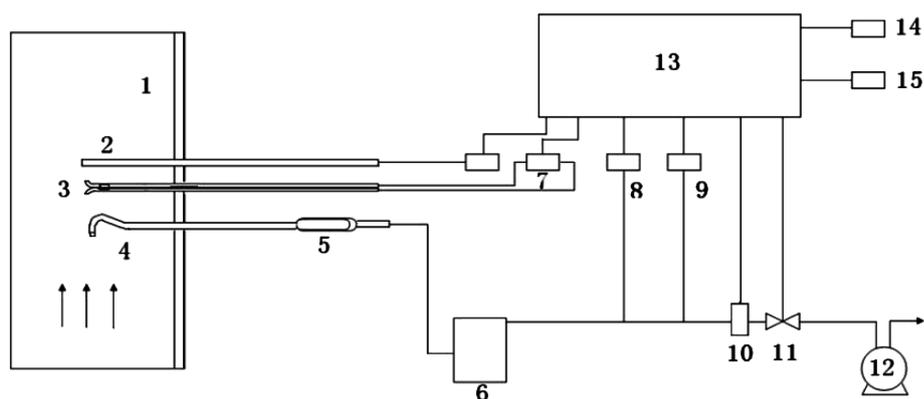
5.1.1.5 流量计

量程能满足采样泵工作流量范围。

5.1.2 固定污染源有组织排放废气多氯联苯采样装置

5.1.2.1 采样装置的构成

固定污染源有组织排放废气多氯联苯采样装置可选用 HJ/T 365 中推荐的仪器或市售成套装置,其构成包括采样管、石英滤筒(膜)、气相吸附单元、冷凝装置、流量计量和控制装置等组件,见示意图 2。



1——烟道;2——热电偶或热电阻温度计;3——皮托管;4——采样管;5——颗粒物吸收装置;
6——带有冷凝装置的气相吸附单元;7——微压传感器;8——压力传感器;9——温度传感器;10——流量传感器;
11——流量调节装置;12——采样泵;13——微处理系统;14——微型打印机或接口;15——显示器。

图2 固定污染源有组织排放废气多氯联苯采样装置示意图

5.1.2.2 采样管及采样嘴

采样管内衬材质为硼硅酸盐玻璃、石英玻璃或钛合金,采样管内表面应光滑流畅。采样管应带有加热装置,以避免在采样过程中废气中的水分在采样管中冷凝,加热温度应在 $105\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 125\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内。当废气温度高于 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,应使用带冷却水套的采样管,使废气温度降低到滤筒正常工作的温度范围内。采样嘴材质同采样管要求,内径不小于 4 mm ,精度为 0.1 mm ,弯曲角度应为不大于 30° 的锐角。

5.1.2.3 颗粒物吸收装置

包括石英滤筒(膜)托架和加热装置。石英滤筒(膜)托架采用硼硅酸盐玻璃或石英玻璃制成,尺寸要与石英滤筒(膜)相匹配,应便于石英滤筒(膜)的取放,接口处密封良好。

5.1.2.4 带有冷凝装置的气相吸附单元

冷凝装置用于分离、贮存废气中冷凝的水,贮存冷凝水容器的容积应不小于 1 L 。气相吸附单元可以是气相吸附柱,为内径 $30\text{ mm}\sim 50\text{ mm}$ 、长 $70\text{ mm}\sim 200\text{ mm}$ 、容量 $100\text{ mL}\sim 150\text{ mL}$ 的棕色玻璃管,装填 $20\text{ g}\sim 40\text{ g}$ XAD-2树脂(4.27),树脂两端用石英棉(4.28)填充防止流失;也可以是PUF(4.26)充填管。

5.1.2.5 流量计量和控制装置

用于指示和控制采样流量的装置,能够在线监测动压、静压、计前温度、计前压力、流量等参数。推荐使用具有温度、压力校正功能的累积流量计。

5.1.2.6 采样泵

泵的空载抽气流量应不少于 60 L/min ,当采样系统负载阻力为 20 kPa 时,流量应不低于 30 L/min 。

5.2 分析仪器

5.2.1 高分辨气相色谱仪

高分辨气相色谱仪,可参考以下条件:

- a) 进样口:具有不分流进样功能,使用温度不低于 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

- b) 柱温箱:具有程序升温功能,可在 50℃~350℃温度区间内调节。
- c) 色谱柱:内径 0.25 mm,膜厚 0.25 μm,柱长 60 m,固定相为 5% 苯基 95% 甲基聚硅氧烷的弱极性毛细管色谱柱。

注:使用的色谱柱需对 12 种多氯联苯进行良好分离,并能判明这些化合物的色谱峰流出顺序。为保证对所关注的目标物都能很好的分离,必要时可选择 2 种以上不同极性的毛细管柱。

5.2.2 高分辨质谱仪

高分辨质谱仪为双聚焦磁质谱仪,可参考以下条件:

- a) 具有电子轰击离子源,电子轰击能量可在 25 eV~70 eV 范围内调节。
- b) 具有选择离子监测功能,并使用锁定质量模式进行质量校正。
- c) 动态分辨率大于 1.0×10^4 (10% 峰谷定义,下同)并至少可稳定 24 h。
- d) 高分辨状态(动态分辨率大于 1.0×10^4)下能够在 1 s 内至少重复监测 12 个监测离子。
- e) 数据处理系统:能够实时采集、记录及存储质谱数据。

5.3 前处理装置

5.3.1 提取装置:索氏提取器或其他性能相当的提取装置。

5.3.2 浓缩装置:旋转蒸发装置、氮吹仪、K-D 浓缩仪以及功能相当的其他浓缩装置。

5.3.3 填充柱:内径 8 mm~15 mm,长 200 mm~300 mm 的带聚四氟活塞玻璃填充柱。

5.3.4 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 样品的采集

6.1.1 无组织排放监控点空气多氯联苯的样品采集

无组织排放监控点空气采样操作按照 HJ/T 55、HJ 194、HJ 691 和 HJ 916 中有关规定执行。应现场测量气温、气压、风速、风向等气象参数。采样前确认石英滤膜(4.25)无破损后用镊子轻轻夹住滤膜边缘将其放置在滤膜支撑网上,毛面朝上,将装有 PUF(4.26)的玻璃采样筒安装到采样筒架,按图 1 依次安装各组件并确保仪器稳固。采样前应进行采样系统的气密性和仪器运行稳定性等检查,确保仪器性能符合要求后再进行采样。采样前添加采样内标(4.16)于 PUF 上。采样结束后,取出滤膜向内对折,放入保存盒中密封保存;从玻璃采样筒中取出 PUF,用铝箔包好,放入保存盒中密封保存。记录采样体积、采样时间等技术参数。采样后的石英滤膜和 PUF 合并为无组织排放监控点空气样品。

注:PUF 装入玻璃采样筒时,PUF 之间以及其与玻璃采样筒内壁之间紧密接触无缝隙。

6.1.2 固定污染源有组织排放废气多氯联苯的样品采集

6.1.2.1 固定污染源有组织排放废气采样位置、采样频次、采样时间和采样操作按照 GB/T 16157、HJ 77.2、HJ/T 373、HJ/T 397 和 HJ 916 中有关规定执行。采样之前进行必要的资料收集或现场调查。根据 GB/T 16157 要求测量温度、水分含量、压力、气流速度等烟气参数;布设采样点位,合理选择等速采样流量,开展等速采样。

6.1.2.2 根据样品采样量需求和等速采样流量,确定总采样时间及各采样点采样时间。由于废气采样的特殊性,采样需在一段较长的时间内进行以避免短时间的不稳定工况对采样结果造成影响,单次样品的采样时间应不少于 2 h。样品的采样体积还应同时满足方法检出限的要求。采样过程中应对废气工况参数进行监控,记录采样起始、中间及结束阶段废气含氧量等工况参数(累积记录时间不少于总采

样时间的三分之一)。

6.1.2.3 按要求将石英滤筒(膜)(4.24或4.25)和预装好XAD-2树脂(4.27)或者PUF(4.26)的气相吸附单元安装在采样装置上,采样前将采样内标(4.16)添加至气相吸附材料上。连接采样装置,检查系统的气密性。将采样管插入烟道第一采样点处,封闭采样孔,使采样嘴正对气流方向(其与气流方向偏差不大于 10°),启动采样泵开始等速采样,等速跟踪相对误差应在 $\pm 10\%$ 以内。

6.1.2.4 采样期间压力、温度有较大变化或石英滤筒(膜)阻力增大至无法保持等速采样时,则应更换石英滤筒(膜)后继续采样。采样过程中,气相吸附单元应注意避光并保持在 30°C 以下。第一点采样结束后,立即将采样管移至第二采样点,自动等速跟踪采样或者迅速调整采样流量到第二采样点所需的等速流量值,继续进行采样。依次类推,顺序在各点采样。

6.1.2.5 采样结束后,迅速抽出采样管,记录采样时间、采样体积等参数。取出石英滤筒(膜)(4.24或4.25)托架和气相吸附单元(4.26或4.27),两端密封后避光保存在专用容器中,再分别用水、丙酮(4.1)(或甲醇(4.5))现场冲洗采样管路内壁,冲洗液并入冷凝水中,保存在棕色试剂瓶中。采样后的石英滤筒(膜)、XAD-2树脂或者PUF、混有冲洗液的冷凝水合并为废气样品。

6.1.3 全程序空白样品

将已加入采样内标(4.16)的石英滤筒(膜)(4.24或4.25)、XAD-2树脂(4.27)或者PUF(4.26)密封保存带至采样现场,安装在采样装置上不进行采样,随后取出,按照与样品运输和保存相同的条件带回实验室。

6.2 样品保存

样品采集后应避光保存和运输,15 d内完成提取。样品提取液在 4°C 以下避光、冷藏保存,并在40 d内完成分析。

6.3 试样的制备

6.3.1 样品的提取及分割

6.3.1.1 无组织排放监控点空气样品的提取

将石英滤膜(4.25)和PUF(4.26)放入索氏提取器(5.3.1)中,添加提取内标(4.17),用甲苯(4.2)提取16 h以上,回流速度控制在4次/h~6次/h。将提取液浓缩,并将溶剂转换为正己烷(4.3),再浓缩至1 mL~2 mL,待净化。

6.3.1.2 固定污染源有组织排放废气样品的提取

固定污染源有组织排放废气样品按照以下程序进行提取:

- a) 气相吸附材料:将气相吸附单元中XAD-2树脂或者PUF全部转移至洁净的玻璃皿中,用丙酮(4.1)冲洗气相吸附柱内壁,收集丙酮冲洗液,气相吸附单元材料避光充分干燥。
- b) 石英滤筒(膜):将石英滤筒(膜)托架中的石英滤筒(膜)取出,用盐酸溶液(4.12)处理石英滤筒(膜)。转动石英滤筒(膜)使颗粒物与盐酸充分接触并观察发泡情况,必要时再添加盐酸溶液(4.12),直到不再发泡为止。用布氏漏斗过滤盐酸处理液,并用水充分冲洗石英滤筒(膜),再用少量甲醇(4.5)(或丙酮(4.1))冲去水分,将过滤后的液体与丙酮冲洗液(6.3.1.2a)合并为样品处理液。如石英滤筒(膜)托架与石英滤筒(膜)的连接部有颗粒物,用水将颗粒物冲入布氏漏斗中。将冲洗好的石英滤筒(膜)及滤纸放入烧杯中转移至洁净的玻璃皿中,避光充分干燥。

- c) 将采样时收集的含有冲洗液的冷凝水(6.1.2.5)以及样品处理液(6.3.1.2b)混合,按照每 1 L 溶液加 100 mL 二氯甲烷(4.4)的比例,液液萃取,重复 3 次,萃取液用无水硫酸钠(4.10)脱水。
- d) 将上述充分干燥后的 XAD-2 树脂或者 PUF、石英滤筒(膜)和滤纸,添加提取内标(4.17)后,以甲苯(4.2)为溶剂进行索氏提取 16 h 以上,回流速度控制在 4 次/h~6 次/h。将萃取液(6.3.1.2c)和提取液合并浓缩,并将溶剂转换为正己烷(4.3),再浓缩至 1 mL~2 mL,待净化。

6.3.1.3 样品提取液的分割

根据样品中多氯联苯的估算质量浓度,将浓缩后样品溶液(6.3.1.1 或 6.3.1.2d)用正己烷(4.3)准确定容,分取定容后的 10%~100%(整数比例)的样品溶液作为净化样品溶液,剩余样品溶液避光冷藏贮存。

6.3.2 样品的净化

6.3.2.1 酸性硅胶柱净化

在内径 8 mm~12 mm 填充柱(5.3.3)底部垫一小团石英棉(4.28),自下而上依次干法装填 10 g 硫酸硅胶(4.23)和约 10 mm 厚的无水硫酸钠(4.10)。填充后硅胶柱用 50 mL 正己烷(4.3)预淋洗,保持液面与无水硫酸钠齐平,弃去预淋洗液。将样品提取液(6.3.1)转移至酸性硅胶柱上,用 100 mL 正己烷(4.3)淋洗样品,调节淋洗速度约为 2.5 mL/min(大约 1 滴/s),收集淋洗液。将淋洗液浓缩至 1 mL~2 mL,待多层硅胶柱净化。

6.3.2.2 多层硅胶柱净化

在内径 12 mm~15 mm 填充柱(5.3.3)底部垫一小团石英棉(4.28),自下而上依次干法装填 3 g 硅胶(4.21)、5 g 碱性硅胶(4.22)、2 g 硅胶(4.21)、10 g 硫酸硅胶(4.23)、2 g 硅胶(4.21)和 5 g 无水硫酸钠(4.10)。填充后多层硅胶柱用 100 mL 正己烷(4.3)预淋洗,保持液面与无水硫酸钠齐平,弃去预淋洗液。将样品提取液(6.3.1)或经酸性硅胶柱净化后的淋洗液(6.3.2.1)转移至多层硅胶柱上,用 100 mL 正己烷(4.3)淋洗样品,调节淋洗速度约为 2.5 mL/min(大约 1 滴/s),将前 20 mL 淋洗液弃去,收集后 80 mL 淋洗液。将淋洗液浓缩至 1 mL 以下,待浓缩制备。

注:若多层硅胶柱中硫酸硅胶装填部分的颜色出现穿透现象,则应重新净化。

6.3.2.3 其他净化方法

可以使用其他净化方法或装置等进行样品的净化处理。使用前应用标准溶液进行净化效果试验,并确认满足本方法质量保证和质量控制的要求。

6.3.3 上机样品的制备

将浓缩后的淋洗液(6.3.2.2)用浓缩装置(5.3.2)进一步浓缩至近干。添加进样内标(4.18)和壬烷(4.6)或甲苯(4.2),将样品制备至 20 μ L~50 μ L,待测。

6.4 空白试样的制备

6.4.1 全程序空白

全程序空白样品(6.1.3)按照试样的制备(6.3)相同的操作步骤制备全程序空白试样。

6.4.2 实验室空白

用石英滤膜(4.25)和 PUF(4.26),或者石英滤筒(膜)(4.24 或 4.25)和 XAD-2 树脂(4.27)不经过采样步骤,直接按照试样的制备(6.3)相同的操作步骤制备实验室空白试样。

7 分析步骤

7.1 仪器参考条件

7.1.1 高分辨气相色谱参考条件

进样方式:不分流进样;进样量:1 μL ;进样口温度:280 $^{\circ}\text{C}$;载气流量:1.2 mL/min。

色谱柱升温程序:130 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min,以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率升温至 210 $^{\circ}\text{C}$,再以 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 310 $^{\circ}\text{C}$,保持 8 min。

7.1.2 高分辨质谱参考条件

离子源温度:280 $^{\circ}\text{C}$;电子能量:35 eV;传输线温度:280 $^{\circ}\text{C}$;监测方式:选择离子监测模式(SIM)。

多氯联苯及质量校准物质的监测离子质荷比见表 1。

表 1 多氯联苯及质量校准物质的监测离子质荷比

序号	化合物名称	M^+	$(M+2)^+$	$(M+4)^+$	$(M+6)^+$
1	四氯联苯	289.922 4	291.919 4	293.916 5	/
2	五氯联苯	323.883 4	325.880 4	327.877 5	/
3	六氯联苯	/	359.841 5	361.838 5	363.835 6
4	七氯联苯	/	393.802 5	395.799 5	397.796 6
5	$^{13}\text{C}_{12}$ -三氯联苯	268.001 6	269.998 6	/	/
6	$^{13}\text{C}_{12}$ -四氯联苯	301.962 6	303.959 7	/	/
7	$^{13}\text{C}_{12}$ -五氯联苯	/	337.920 7	339.917 8	/
8	$^{13}\text{C}_{12}$ -六氯联苯	/	371.881 7	373.878 8	/
9	$^{13}\text{C}_{12}$ -七氯联苯	/	405.842 8	407.839 8	/
10	PFK	242.985 6(三氯联苯校准用)			
		280.982 4(四氯联苯校准用)			
		330.979 2(五氯联苯校准用)			
		354.979 2(六氯联苯校准用)			
		454.972 8(七氯联苯校准用)			
11	PFTBA	230.985 6(三氯联苯校准用)			
		280.982 4(四氯联苯校准用)			
		313.983 9(五氯联苯校准用)			
		351.980 7(六氯联苯校准用)			
		425.977 5(七氯联苯校准用)			
注:/表示无此项内容。					

7.2 校准

7.2.1 仪器性能检查

仪器使用前,应调谐高分辨质谱仪,导入质量校准物质 PFK(4.19)或 PFTBA(4.20)得到稳定的响

应后,手动或自动优化质谱仪参数,使质量校准物质的监测离子质荷比动态分辨率大于 1.0×10^4 ,且峰型良好。

7.2.2 标准曲线的建立

多氯联苯校准溶液浓度序列应有至少 5 种非零质量浓度梯度,参见附录 B。按照仪器参考条件(7.1),由低浓度到高浓度依次进样,记录各目标化合物的保留时间和监测离子质谱峰的峰面积。校准溶液中目标化合物的 2 个监测离子丰度比应与理论离子丰度比(参见附录 C)变化范围在 $\pm 15\%$ 以内。校准溶液中,最低质量浓度的目标化合物色谱峰信噪比应大于 10。

以目标化合物的浓度为横坐标,目标化合物与提取内标监测离子峰面积的比值和提取内标浓度的乘积为纵坐标,建立标准曲线。多氯联苯标准物质使用示例参见附录 D。

7.3 试样测定

将待测试样(6.3.3)按照与标准曲线建立的不同仪器条件(7.2.2)进行样品的测定。

7.4 空白试验

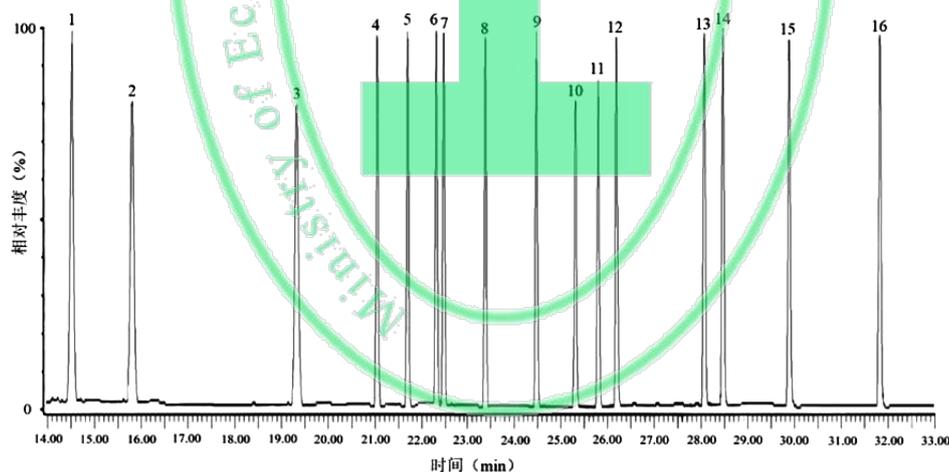
按照与试样测定(7.3)相同步骤进行空白样品(6.4)的测定。

8 结果计算与表示

8.1 定性分析

根据多氯联苯的保留时间、监测离子质荷比以及监测离子丰度比定性。试样中多氯联苯的 2 个监测离子丰度比应与理论离子丰度比(参见附录 C)变化范围在 $\pm 15\%$ 以内;色谱峰的保留时间应与校准溶液一致(± 3 s 以内),同时内标物质的相对保留时间亦与校准溶液一致($\pm 0.5\%$ 以内)。

在本标准规定的仪器参考条件下,多氯联苯标准物质总离子色谱图见图 3。



- 1—PCB-28L; 2—PCB-52L; 3—PCB-101L; 4—PCB-81/PCB-81L; 5—PCB-77/PCB-77L;
6—PCB-123/PCB-123L; 7—PCB-118/PCB-118L; 8—PCB-114/PCB-114L; 9—PCB-105/PCB-105L;
10—PCB-138L; 11—PCB-126/PCB-126L; 12—PCB-167/PCB-167L; 13—PCB-156/PCB-156L;
14—PCB-157/PCB-157L; 15—PCB-169/PCB-169L; 16—PCB-189/PCB-189L。

图 3 多氯联苯标准物质总离子色谱图(内径 0.25 mm,膜厚 0.25 μm ,柱长 60 m,固定相为 5% 苯基 95% 甲基聚硅氧烷的毛细管色谱柱)

8.2 定量分析

根据监测离子的峰面积,采用同位素稀释法定量。

8.3 结果计算

8.3.1 平均相对响应因子的计算

目标化合物相对于提取内标的相对响应因子按照公式(1)计算。

$$\text{RRF}_{\text{es},i} = \frac{m_{\text{es},i}}{m_{\text{s},i}} \times \frac{A_{\text{s},i}}{A_{\text{es},i}} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$\text{RRF}_{\text{es},i}$ ——第*i*个浓度校准溶液中目标化合物相对于提取内标的相对响应因子;

$m_{\text{es},i}$ ——第*i*个浓度校准溶液中提取内标的绝对量,pg;

$m_{\text{s},i}$ ——第*i*个浓度校准溶液中目标化合物的绝对量,pg;

$A_{\text{s},i}$ ——第*i*个浓度校准溶液中目标化合物的监测离子峰面积之和;

$A_{\text{es},i}$ ——第*i*个浓度校准溶液中提取内标的监测离子峰面积之和。

目标化合物相对于提取内标的平均相对响应因子($\overline{\text{RRF}}_{\text{es}}$)按照公式(2)进行计算。

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

式中:

$\overline{\text{RRF}}_{\text{es}}$ ——目标化合物相对于提取内标的平均相对响应因子;

$\text{RRF}_{\text{es},i}$ ——第*i*个浓度校准溶液中目标化合物相对于提取内标的相对响应因子;

n ——校准溶液系列的数量。

按照公式(3)计算 $\overline{\text{RRF}}_{\text{es}}$ 的相对标准偏差。

$$\text{RSD} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\text{RRF}_{\text{es},i} - \overline{\text{RRF}}_{\text{es}})^2}{n-1}} \times \frac{100}{\overline{\text{RRF}}_{\text{es}}} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

RSD —— $\overline{\text{RRF}}_{\text{es}}$ 的相对标准偏差,%;

$\text{RRF}_{\text{es},i}$ ——第*i*个浓度校准溶液中目标化合物相对于提取内标的相对响应因子;

n ——校准溶液系列的数量;

$\overline{\text{RRF}}_{\text{es}}$ ——目标化合物相对于提取内标的平均相对响应因子。

提取内标相对于进样内标的相对响应因子按照公式(4)计算。

$$\text{RRF}_{\text{rs},i} = \frac{m_{\text{rs},i}}{m_{\text{es},i}} \times \frac{A_{\text{es},i}}{A_{\text{rs},i}} \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

$\text{RRF}_{\text{rs},i}$ ——第*i*个浓度校准溶液中提取内标相对于进样内标的相对响应因子;

$m_{\text{rs},i}$ ——第*i*个浓度校准溶液中进样内标的绝对量,pg;

$m_{\text{es},i}$ ——第*i*个浓度校准溶液中提取内标的绝对量,pg;

$A_{\text{es},i}$ ——第*i*个浓度校准溶液中提取内标的监测离子峰面积之和;

$A_{\text{rs},i}$ ——第*i*个浓度校准溶液中进样内标的监测离子峰面积之和。

提取内标相对于进样内标平均相对响应因子($\overline{\text{RRF}}_{\text{rs}}$)按照公式(5)进行计算。

$$\overline{\text{RRF}}_{\text{rs}} = \frac{\sum_{i=1}^n \text{RRF}_{\text{rs},i}}{n} \dots\dots\dots(5)$$

式中:

- $\overline{\text{RRF}}_{\text{rs}}$ ——提取内标相对于进样内标的平均相对响应因子;
- $\text{RRF}_{\text{rs},i}$ ——第*i*个浓度校准溶液中提取内标相对于进样内标的相对响应因子;
- n* ——校准溶液系列的数量。

采样内标相对于提取内标的相对响应因子按照公式(6)计算。

$$\text{RRF}_{\text{ss},i} = \frac{m_{\text{es},i}}{m_{\text{ss},i}} \times \frac{A_{\text{ss},i}}{A_{\text{es},i}} \dots\dots\dots(6)$$

式中:

- $\text{RRF}_{\text{ss},i}$ ——第*i*个浓度校准溶液中采样内标相对于提取内标的相对响应因子;
- $m_{\text{es},i}$ ——第*i*个浓度校准溶液中提取内标的绝对量,pg;
- $m_{\text{ss},i}$ ——第*i*个浓度校准溶液中采样内标的绝对量,pg;
- $A_{\text{es},i}$ ——第*i*个浓度校准溶液中提取内标的监测离子峰面积之和;
- $A_{\text{ss},i}$ ——第*i*个浓度校准溶液中采样内标的监测离子峰面积之和。

采样内标相对于提取内标平均相对响应因子($\overline{\text{RRF}}_{\text{ss}}$)按照公式(7)进行计算。

$$\overline{\text{RRF}}_{\text{ss}} = \frac{\sum_{i=1}^n \text{RRF}_{\text{ss},i}}{n} \dots\dots\dots(7)$$

式中:

- $\overline{\text{RRF}}_{\text{ss}}$ ——采样内标相对于提取内标的平均相对响应因子;
- $\text{RRF}_{\text{ss},i}$ ——第*i*个浓度校准溶液中采样内标相对于提取内标的相对响应因子;
- n* ——校准溶液系列的数量。

8.3.2 提取内标的回收率

试样中提取内标回收率按照公式(8)计算。

$$R_{\text{es}} = \frac{A'_{\text{es}}}{A'_{\text{rs}}} \times \frac{m'_{\text{rs}}}{m'_{\text{es}}} \times \frac{100}{\overline{\text{RRF}}_{\text{rs}}} \dots\dots\dots(8)$$

式中:

- R_{es} ——试样中提取内标回收率,%;
- A'_{es} ——试样中提取内标的监测离子峰面积之和;
- A'_{rs} ——试样中进样内标的监测离子峰面积之和;
- m'_{rs} ——试样中进样内标的添加量,pg;
- m'_{es} ——试样中提取内标的添加量,pg;
- $\overline{\text{RRF}}_{\text{rs}}$ ——提取内标相对于进样内标的平均相对响应因子。

8.3.3 采样内标的回收率

试样中采样内标回收率按照公式(9)计算。

$$R_{\text{ss}} = \frac{A'_{\text{ss}}}{A'_{\text{es}}} \times \frac{m'_{\text{es}}}{m'_{\text{ss}}} \times \frac{100}{\overline{\text{RRF}}_{\text{ss}}} \dots\dots\dots(9)$$

式中:

- R_{ss} ——采样内标回收率,%;

- A'_{ss} —— 试样中采样内标的监测离子峰面积之和；
 A'_{es} —— 试样中提取内标的监测离子峰面积之和；
 m'_{es} —— 试样中提取内标的添加量,pg；
 m'_{ss} —— 试样中采样内标的添加量,pg；
 \overline{RRF}_{ss} —— 采样内标相对提取内标平均相对响应因子。

8.3.4 目标化合物的计算

样品中目标化合物的绝对量按照公式(10)进行计算。

$$m_j = \frac{A_j}{A'_{es}} \times \frac{m'_{es}}{\overline{RRF}_{es}} \times \frac{V_d}{V_f} \quad \dots\dots\dots(10)$$

式中：

- m_j —— 样品中目标化合物 j 的绝对量,pg；
 A_j —— 试样中目标化合物 j 的监测离子峰面积之和；
 A'_{es} —— 试样中提取内标的监测离子峰面积之和；
 m'_{es} —— 试样中提取内标的添加量,pg；
 \overline{RRF}_{es} —— 目标化合物相对于提取内标的平均相对响应因子；
 V_d —— 样品溶液制备体积,mL；
 V_f —— 分割样品的体积,mL。

8.3.5 样品质量浓度的计算

固定污染源有组织排放废气中目标化合物的质量浓度按照公式(11)计算,采集的固定污染源有组织排放废气状态为标准状态下(273.15 K,101.325 kPa)干排气。

$$\rho_1 = \frac{m_j}{V_{sd1}} \quad \dots\dots\dots(11)$$

式中：

- ρ_1 —— 固定污染源有组织排放废气中目标化合物的质量浓度,pg/m³；
 m_j —— 样品中目标化合物 j 的绝对量,pg；
 V_{sd1} —— 标准状态干排气采样体积,m³。

无组织排放监控点空气中目标化合物的质量浓度,按照公式(12)计算。

$$\rho_2 = \frac{m_j}{V_{sd2}} \quad \dots\dots\dots(12)$$

式中：

- ρ_2 —— 无组织排放监控点空气样品中目标化合物的质量浓度,pg/m³；
 m_j —— 样品中目标化合物 j 的绝对量,pg；
 V_{sd2} —— 根据相关质量标准或排放标准采用相应状态下的采样体积,m³。

8.4 结果表示

8.4.1 实测质量浓度

多氯联苯实测质量浓度大于方法检出限,应直接记录;若低于方法检出限,则记为“ND”。

8.4.2 毒性当量质量浓度

多氯联苯的毒性当量质量浓度为实测质量浓度与对应的毒性当量因子的乘积(见附录 E)。若实

测质量浓度低于方法检出限,则以 0 计算毒性当量质量浓度,有特别指明,可按方法检出限的 1/2 计算毒性当量质量浓度。

8.4.3 浓度单位

实测质量浓度单位以 pg/m^3 表示,毒性当量质量浓度单位以 $\text{pg TEQ}/\text{m}^3$ 表示。

8.4.4 数值修约与表达

测定结果最多保留 3 位有效数字,小数点后位数应与方法检出限一致。

9 准确度

9.1 精密度

6 家实验室分别对加标质量浓度为 $2.50 \text{ pg}/\text{m}^3$ 、 $250 \text{ pg}/\text{m}^3$ 和 $5000 \text{ pg}/\text{m}^3$ 的固定污染源有组织排放废气空白基质加标样品进行 6 次重复测定。多氯联苯的实验室内相对标准偏差分别为 $6.6\% \sim 22\%$ 、 $2.5\% \sim 12\%$ 、 $1.4\% \sim 8.1\%$,实验室间相对标准偏差分别为 $16\% \sim 22\%$ 、 $3.6\% \sim 9.1\%$ 、 $0.87\% \sim 2.6\%$,重复性限分别为 $0.89 \text{ pg}/\text{m}^3 \sim 1.1 \text{ pg}/\text{m}^3$ 、 $41 \text{ pg}/\text{m}^3 \sim 57 \text{ pg}/\text{m}^3$ 、 $377 \text{ pg}/\text{m}^3 \sim 577 \text{ pg}/\text{m}^3$,再现性限分别为 $1.3 \text{ pg}/\text{m}^3 \sim 1.8 \text{ pg}/\text{m}^3$ 、 $51 \text{ pg}/\text{m}^3 \sim 79 \text{ pg}/\text{m}^3$ 、 $393 \text{ pg}/\text{m}^3 \sim 636 \text{ pg}/\text{m}^3$ 。

6 家实验室对固定污染源有组织排放废气实际样品提取液进行 6 次重复测定。多氯联苯的实验室内相对标准偏差为 $0.61\% \sim 16\%$,实验室间相对标准偏差为 $0.60\% \sim 14\%$,重复性限为 $4.7 \text{ pg}/\text{m}^3 \sim 80 \text{ pg}/\text{m}^3$,再现性限为 $5.2 \text{ pg}/\text{m}^3 \sim 129 \text{ pg}/\text{m}^3$ 。

6 家实验室分别对加标质量浓度为 $0.020 \text{ pg}/\text{m}^3$ 、 $2.00 \text{ pg}/\text{m}^3$ 和 $20 \text{ pg}/\text{m}^3$ 的无组织排放监控点空气空白基质加标样品进行 6 次重复测定。多氯联苯的实验室内相对标准偏差分别为 $9.0\% \sim 29\%$ 、 $5.4\% \sim 19\%$ 、 $3.0\% \sim 14\%$,实验室间相对标准偏差分别为 $5.8\% \sim 16\%$ 、 $6.1\% \sim 13\%$ 、 $7.3\% \sim 10\%$,重复性限分别为 $0.008 \text{ pg}/\text{m}^3 \sim 0.011 \text{ pg}/\text{m}^3$ 、 $0.70 \text{ pg}/\text{m}^3 \sim 0.92 \text{ pg}/\text{m}^3$ 、 $3.8 \text{ pg}/\text{m}^3 \sim 5.4 \text{ pg}/\text{m}^3$,再现性限分别为 $0.010 \text{ pg}/\text{m}^3 \sim 0.012 \text{ pg}/\text{m}^3$ 、 $0.73 \text{ pg}/\text{m}^3 \sim 1.1 \text{ pg}/\text{m}^3$ 、 $6.0 \text{ pg}/\text{m}^3 \sim 7.4 \text{ pg}/\text{m}^3$ 。

6 家实验室对无组织排放监控点空气实际样品提取液进行 6 次重复测定。多氯联苯的实验室内相对标准偏差为 $3.3\% \sim 36\%$,实验室间相对标准偏差为 $1.3\% \sim 15\%$,重复性限为 $0.012 \text{ pg}/\text{m}^3 \sim 0.65 \text{ pg}/\text{m}^3$,再现性限为 $0.012 \text{ pg}/\text{m}^3 \sim 0.67 \text{ pg}/\text{m}^3$ 。

精密度数据参见附录 F 中表 F.1~表 F.3。

9.2 正确度

6 家实验室分别对加标质量浓度为 $2.50 \text{ pg}/\text{m}^3$ 、 $250 \text{ pg}/\text{m}^3$ 和 $5000 \text{ pg}/\text{m}^3$ 的固定污染源有组织排放废气空白基质加标样品进行 6 次重复测定。多氯联苯的加标回收率范围分别为 $71.3\% \sim 123\%$ 、 $85.4\% \sim 114\%$ 和 $94.2\% \sim 103\%$;加标回收率最终值分别为 $91.2\% \pm 32.8\% \sim 99.6\% \pm 34.0\%$ 、 $98.0\% \pm 15.2\% \sim 102\% \pm 18.4\%$ 和 $97.5\% \pm 3.6\% \sim 99.4\% \pm 5.2\%$ 。

6 家实验室对固定污染源有组织排放废气实际样品提取液进行 6 次重复加标测定。多氯联苯的平均加标回收率为 $80.6\% \sim 137\%$,加标回收率的最终值为 $92.2\% \pm 20.4\% \sim 110\% \pm 6.2\%$ 。

6 家实验室分别对加标质量浓度为 $0.020 \text{ pg}/\text{m}^3$ 、 $2.00 \text{ pg}/\text{m}^3$ 和 $20 \text{ pg}/\text{m}^3$ 的无组织排放监控点空气空白基质加标样品进行 6 次重复测定。多氯联苯的加标回收率范围分别为 $75.0\% \sim 123\%$ 、 $87.1\% \sim 130\%$ 和 $88.5\% \sim 117\%$;加标回收率最终值分别为 $92.1\% \pm 23.2\% \sim 101\% \pm 22.6\%$ 、 $104\% \pm 12.6\% \sim 112\% \pm 23.2\%$ 和 $101\% \pm 14.8\% \sim 105\% \pm 18.4\%$ 。

6 家实验室对无组织排放监控点空气实际样品提取液进行 6 次重复加标测定。多氯联苯的平均

加标回收率为 60.0%~133%，加标回收率的最终值为 75.2%±32.2%~115%±18.6%。

正确度数据参见附录 F 中表 F.4~表 F.6。

10 质量保证和质量控制

10.1 空白试验

空白试验包括实验室空白和全程序空白。每批次采购的试剂应进行实验室空白检验,有机溶剂浓缩 1.0×10^4 倍不得检出多氯联苯。每批次处理好的石英滤筒(膜)(4.24 或 4.25)、XAD-2 树脂(4.27)或者 PUF(4.26)应进行实验室空白测定。每次采样应按照采样总数的 10% 进行全程序空白测定,且每次采样至少做 1 个全程序空白。实验室空白和全程序空白的测定结果应低于 10 倍方法检出限。

10.2 仪器性能检查

样品分析按一定周期或频次(每 24 h 或每批样品至少 1 次),检查高分辨质谱仪的仪器性能,验证分辨率及质量校正,质量校准物质的监测离子质荷比动态分辨率需大于 1.0×10^4 ,否则该批次样品需重新测定。

10.3 仪器检出限

选择计算相对响应因子的最低质量浓度的多氯联苯校准溶液进行 7 次重复测定,定量校准溶液中多氯联苯,计算测定结果的标准偏差,仪器检出限按照公式(13)计算,修约为 1 位有效数字。

$$IDL = t_{(n-1,0.99)} \times S \quad \dots\dots\dots (13)$$

式中:

IDL —— 仪器检出限,pg;

n —— 校准溶液的平行测定次数;

t —— 自由度为 $n-1$,置信度为 99% 时的 t 分布值(单侧), $t_{(6,0.99)}=3.143$;

S —— n 次平行测定的标准偏差,pg。

仪器检出限规定为多氯联苯 0.1 pg。应经常检查仪器,并确认仪器检出限,当测得的仪器检出限计算结果高于规定限值时,应查找原因,解决后重新测定,使其满足要求。

10.4 标准曲线

多氯联苯校准溶液系列各质量浓度点目标化合物相对于提取内标的相对响应因子相对标准偏差 $\leq 20\%$,否则应重新绘制标准曲线。

10.5 连续校准

选择中间质量浓度的多氯联苯校准溶液,按一定周期或频次(每 24 h 或每批样品至少 1 次)测定。目标化合物及内标的测定结果峰面积应不低于初始标准曲线在该点峰面积的 70%,质量浓度变化应在 $\pm 35\%$ 以内,否则应查找原因,解决后重新连续校准,或者重新绘制标准曲线计算相对响应因子。

10.6 进样内标

同一浓度水平下,样品进样内标的峰面积应不低于多氯联苯校准溶液中进样内标峰面积的 70%,否则应查找原因,重新测定。

10.7 内标回收率

10.7.1 采样内标的回收率:应对采样内标的回收率进行确认,采样内标的回收率应在65%~135%的范围。

10.7.2 提取内标的回收率:提取内标回收率应满足或优于表2规定的范围,否则应查找原因,重新进行样品提取和净化操作。

表2 内标回收率

序号	同位素内标	回收率范围(%)
采样内标		
1	PCB-28L	65~135
提取内标		
2	PCB-77L	50~160
3	PCB-81L	55~155
4	PCB-105L	50~155
5	PCB-114L	55~135
6	PCB-118L	55~150
7	PCB-123L	55~150
8	PCB-126L	55~150
9	PCB-156L	55~155
10	PCB-157L	50~155
11	PCB-167L	55~145
12	PCB-169L	55~150
13	PCB-189L	50~150

10.8 平行样的测定

无组织排放监控点空气用2台采样器同时采集,得到平行样品。有条件时平行样的频次为样品总数的5%。当测定结果大于方法测定下限时,平行样品之间的目标化合物相对偏差绝对值不超过40%。

10.9 采样器校准

用于校准采样器的标准流量计应定期检定,采样器使用前应进行流量校准,采样实际流量与设定流量之间的波动应在±10%以内。

11 废物处置

实验中产生的废物应集中收集,分类保管,并做好相应标识,依法处置。

附 录 A
(规范性附录)
方法的检出限和测定下限

当无组织排放监控点空气样品采样体积为 500 m³,固定污染源有组织排放废气样品采样体积为 2.0 m³,浓缩定容体积为 30 μL,多氯联苯的方法检出限和测定下限见表 A.1。

表 A.1 方法检出限和测定下限

序号	化合物名称	CAS No	IUPAC 编号*	无组织排放监控点 空气		固定污染源有组织排 放废气	
				检出限 (pg/m ³)	测定下限 (pg/m ³)	检出限 (pg/m ³)	测定下限 (pg/m ³)
1	3,3',4,4'-四氯联苯	32598-13-3	PCB-77	0.007	0.028	0.8	3.2
2	3,4,4',5-四氯联苯	70362-50-4	PCB-81	0.006	0.024	0.8	3.2
3	2,3,3',4,4'-五氯联苯	32598-14-4	PCB-105	0.007	0.028	0.7	2.8
4	2,3,4,4',5-五氯联苯	74472-37-0	PCB-114	0.006	0.024	0.8	3.2
5	2,3',4,4',5-五氯联苯	31508-00-6	PCB-118	0.006	0.024	0.7	2.8
6	2',3,4,4',5-五氯联苯	65510-44-3	PCB-123	0.006	0.024	0.8	3.2
7	3,3',4,4',5-五氯联苯	57465-28-8	PCB-126	0.007	0.028	0.9	3.6
8	2,3,3',4,4',5-六氯联苯	38380-08-4	PCB-156	0.007	0.028	0.9	3.6
9	2,3,3',4,4',5'-六氯联苯	69782-90-7	PCB-157	0.007	0.028	0.8	3.2
10	2,3',4,4',5,5'-六氯联苯	52663-72-6	PCB-167	0.006	0.024	0.9	3.6
11	3,3',4,4',5,5'-六氯联苯	32774-16-6	PCB-169	0.005	0.020	0.9	3.6
12	2,3,3',4,4',5,5'-七氯联苯	39635-31-9	PCB-189	0.006	0.024	0.8	3.2

*表示国际理论与应用化学联合会。

附 录 B

(资料性附录)

多氯联苯校准溶液系列示例

多氯联苯校准溶液系列示例见表 B.1。

表 B.1 多氯联苯校准溶液系列示例

序号	化合物名称	IUPAC 编号	质量浓度(ng/mL)					
			STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6
目标化合物								
1	3,3',4,4'-四氯联苯	PCB-77	0.200	1.00	5.00	50.0	400	2 000
2	3,4,4',5-四氯联苯	PCB-81	0.200	1.00	5.00	50.0	400	2 000
3	2,3,3',4,4'-五氯联苯	PCB-105	0.200	1.00	5.00	50.0	400	2 000
4	2,3,4,4',5-五氯联苯	PCB-114	0.200	1.00	5.00	50.0	400	2 000
5	2,3',4,4',5-五氯联苯	PCB-118	0.200	1.00	5.00	50.0	400	2 000
6	2',3,4,4',5-五氯联苯	PCB-123	0.200	1.00	5.00	50.0	400	2 000
7	3,3',4,4',5-五氯联苯	PCB-126	0.200	1.00	5.00	50.0	400	2 000
8	2,3,3',4,4',5-六氯联苯	PCB-156	0.200	1.00	5.00	50.0	400	2 000
9	2,3,3',4,4',5'-六氯联苯	PCB-157	0.200	1.00	5.00	50.0	400	2 000
10	2,3',4,4',5,5'-六氯联苯	PCB-167	0.200	1.00	5.00	50.0	400	2 000
11	3,3',4,4',5,5'-六氯联苯	PCB-169	0.200	1.00	5.00	50.0	400	2 000
12	2,3,3',4,4',5,5'-七氯联苯	PCB-189	0.200	1.00	5.00	50.0	400	2 000
采样内标								
13	¹³ C ₁₂ -2,4,4'-三氯联苯	PCB-28L	100	100	100	100	100	100
提取内标								
14	¹³ C ₁₂ -3,3',4,4'-四氯联苯	PCB-77L	100	100	100	100	100	100
15	¹³ C ₁₂ -3,4,4',5-四氯联苯	PCB-81L	100	100	100	100	100	100
16	¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4'-五氯联苯	PCB-105L	100	100	100	100	100	100
17	¹³ C ₁₂ -2,3,4,4',5-五氯联苯	PCB-114L	100	100	100	100	100	100
18	¹³ C ₁₂ -2,3',4,4',5-五氯联苯	PCB-118L	100	100	100	100	100	100
19	¹³ C ₁₂ -2',3,4,4',5-五氯联苯	PCB-123L	100	100	100	100	100	100
20	¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5-五氯联苯	PCB-126L	100	100	100	100	100	100
21	¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5-六氯联苯	PCB-156L	100	100	100	100	100	100
22	¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5'-六氯联苯	PCB-157L	100	100	100	100	100	100
23	¹³ C ₁₂ -2,3',4,4',5,5'-六氯联苯	PCB-167L	100	100	100	100	100	100
24	¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5,5'-六氯联苯	PCB-169L	100	100	100	100	100	100
25	¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5,5'-七氯联苯	PCB-189L	100	100	100	100	100	100
进样内标								
26	¹³ C ₁₂ -2,2',5,5'-四氯联苯	PCB-52L	100	100	100	100	100	100
27	¹³ C ₁₂ -2,2',4,5,5'-五氯联苯	PCB-101L	100	100	100	100	100	100
28	¹³ C ₁₂ -2,2',3,4,4',5'-六氯联苯	PCB-138L	100	100	100	100	100	100

附 录 C
(资料性附录)

多氯联苯监测离子丰度比及其变化范围

多氯联苯监测离子丰度比及其变化范围见表 C.1。

表 C.1 多氯联苯监测离子丰度比及其变化范围

序号	化合物名称	监测离子质荷比			丰度比	变化范围
		/	目标化合物	内标		
1	三氯联苯	M/(M+2)	255.961 3/257.958 4	268.001 6/269.998 6	1.04	±15%
2	四氯联苯	M/(M+2)	289.922 4/291.919 4	301.962 6/303.959 7	0.77	
3	五氯联苯	(M+2)/(M+4)	325.880 4/327.877 5	337.920 7/339.917 8	1.55	
4	六氯联苯	(M+2)/(M+4)	359.841 5/361.838 5	371.881 7/373.878 8	1.24	
5	七氯联苯	(M+2)/(M+4)	393.802 5/395.799 5	405.842 8/407.839 8	1.05	

附录 D

(资料性附录)

多氯联苯分析内标使用示例

多氯联苯分析内标使用示例见表 D.1。

表 D.1 多氯联苯分析内标使用示例

序号	化合物名称	采样内标	提取内标	进样内标
1	3,3',4,4'-四氯联苯 (PCB-77)	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,4,4'-三氯联苯 ($^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-28L)	$^{13}\text{C}_{12}$ -3,3',4,4'-四氯联苯 (PCB-77L)	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',5,5'-四氯联苯 (PCB-52L)
2	3,4,4',5-四氯联苯 (PCB-81)		$^{13}\text{C}_{12}$ -3,4,4',5-四氯联苯 (PCB-81L)	
3	2,3,3',4,4'-五氯联苯 (PCB-105)		$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,3',4,4'-五氯联苯 (PCB-105L)	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',4,5,5'-五氯联苯 (PCB-101L)
4	2,3,4,4',5-五氯联苯 (PCB-114)		$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,4',5-五氯联苯 (PCB-114L)	
5	2,3',4,4',5-五氯联苯 (PCB-118)		$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3',4,4',5-五氯联苯 (PCB-118L)	
6	2',3,4,4',5-五氯联苯 (PCB-123)		$^{13}\text{C}_{12}$ -2',3,4,4',5-五氯联苯 (PCB-123L)	
7	3,3',4,4',5-五氯联苯 (PCB-126)		$^{13}\text{C}_{12}$ -3,3',4,4',5-五氯联苯 (PCB-126L)	
8	2,3,3',4,4',5-六氯联苯 (PCB-156)		$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,3',4,4',5-六氯联苯 (PCB-156L)	
9	2,3,3',4,4',5'-六氯联苯 (PCB-157)		$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,3',4,4',5'-六氯联苯 (PCB-157L)	
10	2,3',4,4',5,5'-六氯联苯 (PCB-167)		$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3',4,4',5,5'-六氯联苯 (PCB-167L)	
11	3,3',4,4',5,5'-六氯联苯 (PCB-169)		$^{13}\text{C}_{12}$ -3,3',4,4',5,5'-六氯联苯 (PCB-169L)	
12	2,3,3',4,4',5,5'-七氯联苯 (PCB-189)		$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,3',4,4',5,5'-七氯联苯 (PCB-189L)	

附 录 E
(规范性附录)
多氯联苯的毒性当量因子

多氯联苯的毒性当量因子见表 E.1。

表 E.1 多氯联苯的毒性当量因子

序号	化合物名称	IUPAC 编号	WHO-TEF(2005)
1	3,3',4,4'-四氯联苯	PCB-77	0.000 1
2	3,4,4',5-四氯联苯	PCB-81	0.000 3
3	2,3,3',4,4'-五氯联苯	PCB-105	0.000 03
4	2,3,4,4',5-五氯联苯	PCB-114	0.000 03
5	2,3',4,4',5-五氯联苯	PCB-118	0.000 03
6	2',3,4,4',5-五氯联苯	PCB-123	0.000 03
7	3,3',4,4',5-五氯联苯	PCB-126	0.1
8	2,3,3',4,4',5-五氯联苯	PCB-156	0.000 03
9	2,3,3',4,4',5'-六氯联苯	PCB-157	0.000 03
10	2,3',4,4',5,5'-六氯联苯	PCB-167	0.000 03
11	3,3',4,4',5,5'-六氯联苯	PCB-169	0.03
12	2,3,3',4,4',5,5'-七氯联苯	PCB-189	0.000 03

附 录 F
(资料性附录)
方法的准确度

方法的精密度和正确度汇总数据见表 F.1~表 F.6。

表 F.1 固定污染源有组织排放废气空白加标方法精密度汇总表

序号	化合物名称	加标浓度 (pg/m ³)	实验室内相对 标准偏差(%)	实验室间相对 标准偏差(%)	重复性限 (pg/m ³)	再现性限 (pg/m ³)
1	PCB-77	2.50	12~21	19	1.1	1.7
		250	4.3~9.3	3.6	48	51
		5 000	1.5~8.1	2.6	577	636
2	PCB-81	2.50	10~19	22	1.1	1.8
		250	4.5~11	7.0	56	71
		5 000	1.6~4.0	2.6	415	523
3	PCB-105	2.50	11~15	22	0.95	1.7
		250	4.2~10	7.4	54	72
		5 000	2.3~4.1	1.4	459	459
4	PCB-114	2.50	11~19	18	0.99	1.5
		250	4.5~10	8.5	55	78
		5 000	2.8~4.1	1.9	442	483
5	PCB-118	2.50	7.3~20	17	1.0	1.5
		250	2.7~10	9.1	49	79
		5 000	2.1~5.0	2.3	453	516
6	PCB-123	2.50	8.7~17	17	0.95	1.5
		250	4.7~12	6.7	57	70
		5 000	1.5~4.0	1.6	380	414
7	PCB-126	2.50	11~22	20	1.1	1.6
		250	5.7~12	8.0	55	76
		5 000	2.2~3.4	1.9	377	436
8	PCB-156	2.50	6.6~16	16	0.89	1.3
		250	2.5~7.8	8.3	41	70
		5 000	1.9~3.9	1.8	437	472
9	PCB-157	2.50	9.5~20	18	1.1	1.5
		250	5.3~11	8.1	56	76
		5 000	2.1~3.8	1.9	397	446

表 F.1 固定污染源有组织排放废气空白加标方法精密度汇总表（续）

序号	化合物名称	加标浓度 (pg/m ³)	实验室内相对 标准偏差(%)	实验室间相对 标准偏差(%)	重复性限 (pg/m ³)	再现性限 (pg/m ³)
10	PCB-167	2.50	12~18	16	0.98	1.4
		250	4.4~9.5	7.3	49	68
		5 000	2.2~3.3	1.3	387	393
11	PCB-169	2.50	12~18	17	1.1	1.5
		250	3.8~9.4	7.8	48	69
		5 000	1.4~4.3	1.3	433	433
12	PCB-189	2.50	10~19	18	0.97	1.5
		250	5.3~10	5.3	51	59
		5 000	1.6~3.7	0.87	401	401

表 F.2 无组织排放监控点空气空白加标方法精密度汇总表

序号	化合物名称	加标浓度 (pg/m ³)	实验室内相对 标准偏差(%)	实验室间相对 标准偏差(%)	重复性限 (pg/m ³)	再现性限 (pg/m ³)
1	PCB-77	0.020	10~24	10	0.011	0.012
		2.00	13~19	7.5	0.92	0.96
		20	3.0~13	8.8	5.0	6.9
2	PCB-81	0.020	15~25	10	0.011	0.012
		2.00	6.3~19	11	0.87	1.0
		20	5.3~9.9	10	4.6	7.2
3	PCB-105	0.020	13~27	13	0.010	0.011
		2.00	7.0~18	8.8	0.75	0.88
		20	4.2~12	9.6	4.0	6.7
4	PCB-114	0.020	11~29	5.8	0.011	0.011
		2.00	10~16	6.9	0.82	0.86
		20	4.1~9.2	10	3.8	6.9
5	PCB-118	0.020	15~27	6.3	0.010	0.010
		2.00	7.6~15	6.1	0.70	0.73
		20	5.0~12	8.8	4.6	6.7
6	PCB-123	0.020	9.3~22	12	0.009	0.010
		2.00	5.4~18	12	0.83	1.0
		20	5.6~8.0	9.3	4.2	6.6

表 F.2 无组织排放监控点空气空白加标方法精密度汇总表（续）

序号	化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	实验室内相对 标准偏差(%)	实验室间相对 标准偏差(%)	重复性限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	再现性限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
7	PCB-126	0.020	12~24	12	0.011	0.012
		2.00	9.6~19	13	0.85	1.1
		20	3.4~11	10	4.6	7.4
8	PCB-156	0.020	9.0~21	11	0.008	0.010
		2.00	6.4~16	10	0.70	0.91
		20	4.7~14	10	4.8	7.3
9	PCB-157	0.020	9.1~24	16	0.008	0.011
		2.00	9.0~18	12	0.82	1.1
		20	6.5~14	8.9	5.4	7.0
10	PCB-167	0.020	11~25	8.8	0.010	0.011
		2.00	8.6~17	12	0.79	1.0
		20	3.1~12	8.3	5.1	6.6
11	PCB-169	0.020	12~22	11	0.009	0.011
		2.00	8.3~17	8.3	0.80	0.88
		20	5.8~12	8.6	5.2	6.9
12	PCB-189	0.020	13~20	11	0.010	0.011
		2.00	12~17	7.3	0.80	0.85
		20	6.8~10	7.3	4.7	6.0

表 F.3 实际样品方法精密度汇总表

序号	化合物名称	样品类型	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	再现性限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1	PCB-77	无组织排放监控点空气	10~15	3.6	0.65	0.65
		固定污染源有组织排放废气	0.61~2.1	1.6	80	129
2	PCB-81	无组织排放监控点空气	11~21	4.3	0.024	0.024
		固定污染源有组织排放废气	1.2~3.5	0.60	37	37
3	PCB-105	无组织排放监控点空气	3.3~8.3	1.3	0.10	0.10
		固定污染源有组织排放废气	1.1~4.4	1.2	37	37
4	PCB-114	无组织排放监控点空气	7.7~12	6.2	0.026	0.028
		固定污染源有组织排放废气	2.2~8.7	6.4	16	23
5	PCB-118	无组织排放监控点空气	5.5~16	6.5	0.64	0.67

表 F.3 实际样品方法精密度汇总表 (续)

序号	化合物名称	样品类型	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (pg/m ³)	再现性限 (pg/m ³)
5	PCB-118	固定污染源有组织排放废气	2.6~4.9	3.3	34	44
6	PCB-123	无组织排放监控点空气	8.0~12	3.9	0.016	0.016
		固定污染源有组织排放废气	3.8~12	4.8	4.7	5.2
7	PCB-126	无组织排放监控点空气	11~16	1.8	0.014	0.014
		固定污染源有组织排放废气	1.2~3.0	1.4	42	48
8	PCB-156	无组织排放监控点空气	5.2~14	2.3	0.021	0.021
		固定污染源有组织排放废气	4.3~11	7.1	50	65
9	PCB-157	无组织排放监控点空气	5.9~12	2.8	0.013	0.013
		固定污染源有组织排放废气	11~15	7.7	45	49
10	PCB-167	无组织排放监控点空气	8.0~16	4.4	0.012	0.012
		固定污染源有组织排放废气	3.4~7.8	2.1	11	11
11	PCB-169	无组织排放监控点空气	18~36	15	0.018	0.019
		固定污染源有组织排放废气	7.0~16	7.2	34	39
12	PCB-189	无组织排放监控点空气	14~35	9.7	0.017	0.017
		固定污染源有组织排放废气	4.3~14	14	34	54

表 F.4 固定污染源有组织排放废气空白加标方法正确度汇总表

序号	化合物名称	加标浓度 (pg/m ³)	加标回收率范围 (%)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
1	PCB-77	2.50	76.0~120	97.6	19.0	97.6±38.0
		250	94.9~105	99.6	3.6	99.6±7.2
		5 000	95.8~103	99.4	2.6	99.4±5.2
2	PCB-81	2.50	71.3~117	96.9	21.0	96.9±42.0
		250	91.3~109	99.7	6.9	99.7±13.8
		5 000	94.9~101	97.6	2.6	97.6±5.2
3	PCB-105	2.50	74.0~123	96.4	21.6	96.4±43.2
		250	90.0~107	99.3	7.4	99.3±14.8
		5 000	96.5~100	98.8	1.3	98.8±2.6
4	PCB-114	2.50	79.3~120	95.3	16.9	95.3±33.8
		250	85.4~108	100	8.5	100±17.0
		5 000	95.9~101	98.2	1.9	98.2±3.8

表 F.4 固定污染源有组织排放废气空白加标方法正确度汇总表（续）

序号	化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标回收率范围 (%)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
5	PCB-118	2.50	76.7~109	92.9	16.2	92.9 \pm 32.4
		250	93.1~114	102	9.2	102 \pm 18.4
		5 000	94.2~100	97.5	2.2	97.5 \pm 4.4
6	PCB-123	2.50	76.7~117	99.6	17.0	99.6 \pm 34.0
		250	89.9~105	99.2	6.6	99.2 \pm 13.2
		5 000	95.6~99.7	98.3	1.6	98.3 \pm 3.2
7	PCB-126	2.50	76.0~117	94.4	18.5	94.4 \pm 37.0
		250	88.9~112	101	8.1	101 \pm 16.2
		5 000	95.3~100	98.5	1.9	98.5 \pm 3.8
8	PCB-156	2.50	74.7~111	93.7	14.9	93.7 \pm 29.8
		250	89.3~110	102	8.5	102 \pm 17.0
		5 000	95.0~99.0	97.5	1.8	97.5 \pm 3.6
9	PCB-157	2.50	78.7~113	94.8	16.6	94.8 \pm 33.2
		250	89.5~109	99.5	8.0	99.5 \pm 16.0
		5 000	94.5~99.7	97.7	1.9	97.7 \pm 3.8
10	PCB-167	2.50	77.3~115	97.0	15.8	97.0 \pm 31.6
		250	91.1~109	101	7.3	101 \pm 14.6
		5 000	97.1~100	98.4	1.2	98.4 \pm 2.4
11	PCB-169	2.50	76.7~116	95.7	16.1	95.7 \pm 32.2
		250	88.3~106	98.0	7.6	98.0 \pm 15.2
		5 000	96.1~100	98.1	1.3	98.1 \pm 2.6
12	PCB-189	2.50	74.7~115	91.2	16.4	91.2 \pm 32.8
		250	91.3~106	100	5.3	100 \pm 10.6
		5 000	96.9~99.1	98.6	0.9	98.6 \pm 1.8

表 F.5 无组织排放监控点空气空白加标方法正确度汇总表

序号	化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标回收率范围 (%)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
1	PCB-77	0.020	85.8~112	98.2	10.3	98.2 \pm 20.6
		2.00	102~120	109	8.1	109 \pm 16.2
		20	92.9~115	105	9.2	105 \pm 18.4
2	PCB-81	0.020	86.7~114	98.1	10.1	98.1 \pm 20.2
		2.00	91.7~118	107	11.4	107 \pm 22.8

表 F.5 无组织排放监控点空气空白加标方法正确度汇总表（续）

序号	化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标回收率范围 (%)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
2	PCB-81	20	88.5~115	102	10.5	102±21.0
3	PCB-105	0.020	76.7~112	92.1	11.6	92.1±23.2
		2.00	101~122	112	9.9	112±19.8
		20	91.6~116	103	9.9	103±19.8
4	PCB-114	0.020	91.7~107	96.7	5.7	96.7±11.4
		2.00	104~121	111	7.6	111±15.2
		20	89.1~114	103	10.7	103±21.4
5	PCB-118	0.020	89.2~104	93.5	5.9	93.5±11.8
		2.00	95.3~114	104	6.3	104±12.6
		20	93.3~115	105	9.2	105±18.4
6	PCB-123	0.020	80.8~112	93.2	11.3	93.2±22.6
		2.00	90.0~122	106	12.9	106±25.8
		20	91.8~114	104	9.7	104±19.4
7	PCB-126	0.020	75.0~103	93.8	11.3	93.8±22.6
		2.00	87.1~120	105	13.9	105±27.8
		20	91.9~115	104	10.9	104±21.8
8	PCB-156	0.020	76.7~106	98.2	11.2	98.2±22.4
		2.00	99.8~127	112	11.6	112±23.2
		20	90.3~117	104	10.5	104±21.0
9	PCB-157	0.020	85.0~123	94.0	14.6	94.0±29.2
		2.00	95.8~130	109	13.5	109±27.0
		20	90.5~111	101	9.0	101±18.0
10	PCB-167	0.020	87.5~112	96.9	8.5	96.9±17.0
		2.00	90.2~121	105	13.1	105±26.2
		20	90.2~114	102	8.4	102±16.8
11	PCB-169	0.020	90.8~122	101	11.3	101±22.6
		2.00	93.8~115	106	8.8	106±17.6
		20	91.7~114	103	8.9	103±17.8
12	PCB-189	0.020	85.0~114	101	10.9	101±21.8
		2.00	91.1~112	105	7.7	105±15.4
		20	92.0~112	101	7.4	101±14.8

表 F.6 实际样品方法正确度汇总表

序号	化合物名称	样品类型	本底值 (pg/m ³)	加标值 (pg/m ³)	加标浓度 (pg/m ³)	加标回收率 范围(%)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
1	PCB-77	无组织排放监控点空气	1.8	3.4	2.0	60.0~103	75.2	16.1	75.2±32.2
		固定污染源有组织排放废气	2 432	4 483	2 000	95.0~113	103	6.4	103±12.8
2	PCB-81	无组织排放监控点空气	0.052	0.15	0.10	92.3~103	98.4	3.6	98.4±7.2
		固定污染源有组织排放废气	579	1 525	1 000	87.1~110	94.6	9.5	94.6±19.0
3	PCB-105	无组织排放监控点空气	0.61	1.6	1.0	101~106	103	2.0	103±4.0
		固定污染源有组织排放废气	484	1 468	1 000	94.4~110	98.4	5.6	98.4±11.2
4	PCB-114	无组织排放监控点空气	0.089	0.29	0.20	95.3~104	98.7	3.2	98.7±6.4
		固定污染源有组织排放废气	100	318	200	96.8~133	109	13.8	109±27.6
5	PCB-118	无组织排放监控点空气	1.8	4.0	2.0	97.4~119	108	8.4	108±16.8
		固定污染源有组织排放废气	341	820	500	88.2~110	95.9	7.4	95.9±14.8
6	PCB-123	无组织排放监控点空气	0.056	0.15	0.10	91.2~95.5	93.7	1.9	93.7±3.8
		固定污染源有组织排放废气	21	61	40	92.1~117	101	9.2	101±18.4
7	PCB-126	无组织排放监控点空气	0.036	0.13	0.10	93.7~98.8	95.4	1.8	95.4±3.6
		固定污染源有组织排放废气	734	1 834	1 000	107~115	110	3.1	110±6.2
8	PCB-156	无组织排放监控点空气	0.093	0.19	0.10	89.8~98.7	95.6	3.0	95.6±6.0
		固定污染源有组织排放废气	230	418	200	81.3~120	94.1	14.2	94.1±28.4
9	PCB-157	无组织排放监控点空气	0.053	0.15	0.10	84.5~114	92.1	11.1	92.1±22.2
		固定污染源有组织排放废气	126	310	200	82.5~112	92.2	10.2	92.2±20.4

表 F.6 实际样品方法正确度汇总表（续）

序号	化合物名称	样品类型	本底值 (pg/m ³)	加标值 (pg/m ³)	加标浓度 (pg/m ³)	加标回收率 范围(%)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
10	PCB-167	无组织排放监控点空气	0.034	0.15	0.10	108~133	115	9.3	115±18.6
		固定污染源有组织排放废气	72	273	200	91.8~137	101	17.8	101±35.6
11	PCB-169	无组织排放监控点空气	0.025	0.064	0.050	68.7~111	79.3	15.8	79.3±31.6
		固定污染源有组织排放废气	117	322	200	80.6~135	102	18.7	102±37.4
12	PCB-189	无组织排放监控点空气	0.025	0.065	0.050	73.0~99.0	80.2	9.7	80.2±19.4
		固定污染源有组织排放废气	116	319	200	82.1~118	101	12.5	101±25.0