

# 中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□—201□

---

## 环境空气 气相和颗粒物中 多氯联苯混合物的测定 气相色谱法

**Ambient air — Determination of gas and particle-phase Aroclors—Gas chromatography**

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□实施

---

环 境 保 护 部 发 布

## 目 次

前 言.....	334
1 适用范围.....	335
2 规范性引用文件.....	335
3 方法原理.....	335
4 干扰及消除.....	335
5 试剂和材料.....	335
6 仪器和设备.....	337
7 样品.....	338
8 分析步骤.....	340
9 结果计算与表示.....	342
10 精密度和准确度.....	343
11 质量控制和质量保证.....	343
12 废物处理.....	343
附录 A（规范性附录）方法的检出限和测定下限.....	344
附录 B（资料性附录）目标化合物一览表.....	345
附录 C（资料性附录）多氯联苯混合物特征峰及标准谱图.....	346
附录 D（资料性附录）方法的精密度和准确度.....	350

## 前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范环境空气中多氯联苯混合物的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定环境空气中多氯联苯混合物的气相色谱法。

本标准首次发布。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B~附录 D 为资料性附录。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准起草单位：沈阳市环境监测中心站。

本标准验证单位：江苏省环境监测中心、河南省环境监测中心、辽宁省环境监测实验中心、大连市环境监测中心、鞍山市环境监测中心站和沈阳市环境保护局铁西分局环境监测站。

本标准由环境保护部于 201□年□□月□□日批准。

本标准自 201□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

# 环境空气 气相和颗粒物中多氯联苯混合物的测定

## 气相色谱法

警告：本方法所用的溶剂和试剂均具有一定的毒性，对健康具有潜在的危害，应尽量避免与这些化学品的直接接触。样品前处理过程应在通风橱中进行，操作时应按规定要求佩带防护器具，避免接触皮肤和衣物。所用试剂及分析后的样品需回收并进行安全处理。

### 1 适用范围

本标准规定了测定环境空气气相和颗粒物中多氯联苯混合物的气相色谱分析方法。

本标准适用于环境空气中气相和颗粒物中 PCB1221、PCB1232、PCB1242、PCB1248、PCB1254、PCB1016、PCB1260 的测定。目标化合物一览表详见附表 B.1。

当以 225 L/min 采集环境空气 24 h 时，多氯联苯混合物检出限为 0.03~0.10 ng/m<sup>3</sup>，测定下限 0.12~0.40 ng/m<sup>3</sup>。多氯联苯混合物的检出限详见符合附表 A.1。

### 2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

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 691 环境空气 半挥发性有机物采样技术导则

### 3 方法原理

环境空气中气相和颗粒物中的多氯联苯分别收集于聚氨酯泡沫（PUF）采样筒和玻璃（或石英）纤维滤膜，采样筒和滤膜用1+9（V/V）乙醚/正己烷的混合溶剂提取，提取液经过浓缩，弗罗里硅土柱、硅胶柱、多层硅胶柱、浓硫酸等方式净化后，进行气相色谱电子捕获检测器检测。

### 4 干扰及消除

4.1 具有相同保留时间的干扰物出峰时，可以通过双柱定性离子减少其干扰；

4.2 样品中同时采集的其他有机物可能会干扰测定，采用弗罗里硅土固相柱、硅胶固相柱、多层硅胶层析柱或浓硫酸净化去除其干扰，详见（7.3.3）。

### 5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯化学试剂。实验用水为新制备的蒸馏水。

5.1 丙酮（C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O）：农残级。

5.2 正己烷 (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>): 农残级。

5.3 乙醚 (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O) : 色谱纯。

5.4 二氯甲烷 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 农残级。

5.5 无水硫酸钠 (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

使用前在马弗炉中于 450 °C 烘烤 2 h, 冷却后, 贮于磨口玻璃瓶中密封保存。

5.6 浓硫酸 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>): 优级纯。

5.7 样品提取液: 1+9 (V/V) 乙醚/正己烷混合溶液, 临用现配。

5.8 硫酸钠溶液:  $\rho=20$  g/L

于烧杯中称取 20.0 g 硫酸钠 (5.5), 加蒸馏水溶解并转移至 1000 ml 容量瓶中, 定容后混匀。

5.9 替代物贮备液:  $\rho=500$   $\mu$ g/ml。

直接购买市售有证标准溶液, 含 2,4,5,6-四氯间二甲苯 (TCX) 和十氯联苯 (DCBP) 混合液或单标溶液。

5.10 替代物中间溶液:  $\rho=50$   $\mu$ g/ml

移取 1.00 ml 替代物贮备溶液 (5.9) 于 10 ml 容量瓶中, 用正己烷稀释至刻度, 混匀。

5.11 替代物使用溶液:  $\rho=1.00$  mg/L。

移取 100  $\mu$ l 替代物中间溶液 (5.9) 于 50 ml 容量瓶中, 用正己烷稀释至刻度, 混匀。每个样品中加入 200 $\mu$ l。

5.12 分析内标贮备液:  $\rho=1000$   $\mu$ g/ml

直接购买市售有证标准溶液, 含 1-溴-2-硝基苯。

5.13 分析内标中间液:  $\rho=100$   $\mu$ g/ml

移取 1.00 ml 分析内标贮备液 (5.12) 于 10 ml 容量瓶中, 用正己烷稀释至刻度, 混匀。

5.14 分析内标使用液:  $\rho=10.0$   $\mu$ g/ml

移取 1.00 ml 分析内标中间液 (5.13) 于 10 ml 容量瓶中, 用正己烷稀释至刻度, 混匀。每个样品浓缩至 1.0 ml 加入 10.0  $\mu$ L。

5.15 多氯联苯混合物标准贮备液:  $\rho=1000$   $\mu$ g/ml

直接购买市售有证标准溶液, PCB1221、PCB 1232、PCB 1242、PCB 1248、PCB 1254 单标和 PCB 1016、1260 混标。

5.16 多氯联苯混合物标准中间液:  $\rho=100$  mg/L

移取 1.00 ml 多氯联苯混合物标准贮备液 (5.15) 于 10 ml 容量瓶中, 用正己烷稀释至刻度, 混匀。

5.17 多氯联苯混合物标准使用液:  $\rho=10.0$  mg/L

移取 1.00 ml 多氯联苯混合物标准中间液 (5.16) 和 200  $\mu$ l 替代物中间液 (5.10) 于 10 ml 容量瓶中, 用正己烷稀释至刻度, 混匀。

注 1: 所有溶液 (5.9~5.17) 均转移至具有聚四氟乙烯衬垫的螺口玻璃瓶内, 密封, 4°C 以下冷藏。

5.18 弗罗里硅土固相柱: 1000 mg/6 ml, 亦可根据杂质含量选择适宜容量的商业化固相柱。

5.19 硅胶固相柱: 1000 mg/6 ml, 亦可根据杂质含量选择适宜容量的商业化固相柱。

## 5.20 复合硅胶柱

直接购买市售复合硅胶柱，或购买市售处理后的硅胶进行填充，亦可参考 HJ 77.2 处理硅胶进行填充。玻璃层析柱（6.8），层析柱底部填充玻璃棉或玻璃纤维滤膜，从下至上分别装填无水硫酸钠 4 g，硅胶 0.9 g，2%KOH 硅胶 3 g，硅胶 0.9 g，44%硫酸硅胶 4.5 g，22%硫酸硅胶 6 g，硅胶 0.9 g，10%硝酸银硅胶 3 g，最上层是无水硫酸钠 6 g。

## 5.21 超细玻璃纤维滤膜（或石英滤膜）

根据采样流量选择相应规格的滤膜。滤膜对 0.3  $\mu\text{m}$  标准粒子的截留效率不低于 99.7%，在气流速度为 0.45 m/s 时，单张滤膜阻力不大于 3.5 KPa，在此气流速度下，抽取经高效过滤器净化的空气 5 h，每平方厘米的失重不大于 0.012 mg。使用前在马弗炉中于 400  $^{\circ}\text{C}$  加热 5 h 以上，冷却，用铝箔包好，保存于滤膜盒，保证滤膜在采样前和采样后不受沾污，并在采样前处于平展不受折状态。

## 5.22 聚氨酯泡沫(PUF)

聚醚型，密度为 22~25  $\text{mg}/\text{cm}^3$ ，切割成长 70 mm，直径为 45~65 mm 的圆柱形（直径根据玻璃采样筒的规格确定）。首次使用前用蒸馏水清洗，沥干水分，用丙酮（5.1）清洗三次，放入索氏提取器，依次用丙酮回流提取 16 h，1+9 的乙醚/正己烷混合溶液（5.7）回流提取 16 h，更换新鲜的乙醚/正己烷混合溶液（5.7）回流 2~3 次，每次回流提取 16h 然后取出，将溶剂挥干或氮气吹干（亦可采用室温下真空干燥 2~3 h）。用铝箔包好放于合适的容器内密封保存。必要时，用丙酮使 PUF 回型，再挥干溶剂备用。可购买市售经预处理的 PUF。

亦可使用加速溶剂萃取（ASE）、自动索氏提取等其他方式提取。

## 5.23 氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

## 5.24 玻璃棉

使用前用二氯甲烷回流提取，挥去溶剂，密封保存。

# 6 仪器和设备

6.1 气相色谱仪：气相色谱具有分流/不分流进样口，具有程序升温功能，具有双  $\text{Ni}^{63}$  电子捕获检测器。

6.2 色谱柱：石英毛细管色谱柱，30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$ ，选择两根固定相极性不同的色谱柱，推荐固定相为（5%-苯基）甲基聚硅氧烷、（14%氰丙基-苯基）甲基聚硅氧烷，或其它等效色谱柱。

## 6.3 采样装置

环境空气采样装置由采样头、采样泵和流量计组成。

6.3.1 大流量采样器：具有自动累计流量，自动定时，断电再启功能。正常采样情况下，大流量采样器负载可以达到 225 L/min 以上，能够将环境空气抽吸到玻璃纤维滤膜（5.21）及其后面的吸附套筒内的吸附材料上，在连续 24h 期间至少能够采集到 324  $\text{m}^3$  的空气样品。

## 6.3.2 采样头

采样头由滤膜夹和吸附剂套筒两部分组成，详见图 1。采样头配备不同的切割器可采集

TSP、PM<sub>10</sub> 或 PM<sub>2.5</sub> 颗粒物。

滤膜夹包括滤膜固定架、滤膜、不锈钢筛网组成。滤膜固定架由金属材料制成，并能够通过一个不锈钢筛网支撑架固定玻璃纤维/石英滤膜。

吸附剂套筒外筒由聚四氟乙烯或不锈钢材料制成，内部装有玻璃采样筒，玻璃采样筒底部由玻璃筛板或不锈钢筛网支持，玻璃采样筒内为 PUF（5.22）。玻璃采样筒密封固定在滤膜架和抽气泵之间。采样时吸附剂套筒进气口与滤膜固定架连接，出气口与抽气泵端连接。采样后玻璃采样筒也可直接放入索氏提取器中回流提取。采样前、后将采样筒用铝箔纸包好，放于保存盒内，保证玻璃采样筒及其里面的吸附剂在采样前和采样后不受沾污。

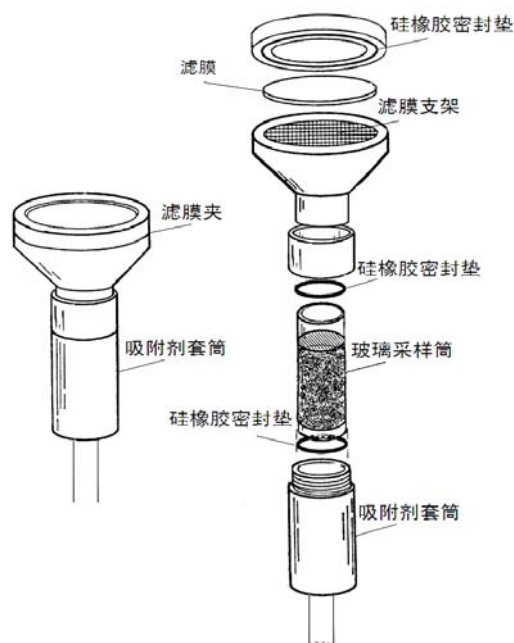


图 1 采样头示意图

### 6.3.3 流量计

可设定不低于 225 L/min 流量，流量计在采样泵正常使用状态下按照标准流量计进行校准。

6.4 索氏提取器：500 ml、1000 ml、2000 ml。亦可采用其他性能相当的提取装置。

6.5 恒温水浴：控制温度精度在 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 。

6.6 旋转蒸发装置，也可使用 K-D 浓缩器、有机样品浓缩仪等性能相当的设备。

6.7 固相萃取净化装置。

6.8 玻璃层析柱：长 350 mm，内径 20 mm，底部具 PTFE 活塞的玻璃柱。

6.9 微量注射器：10  $\mu\text{l}$ 、50  $\mu\text{l}$ 、100  $\mu\text{l}$ 、250  $\mu\text{l}$ 。

6.10 气密注射器：500  $\mu\text{l}$ 、1000  $\mu\text{l}$ 。

6.11 容量瓶：A 级，10 ml、50 ml、1000 ml。

6.12 其他实验室常用仪器设备。

## 7 样品

### 7.1 样品的采集

现场采样前要对采样器的流量进行校正，依次安装滤膜夹、吸附剂套筒，连接于采样器，调节采样流量，开始采样。采样结束后打开采样头上的滤膜夹，用镊子取下滤膜，采样面向里对折，取出采样筒，与对折的滤膜一同用铝箔纸包裹，放入原盒中密封。采样后进行流量校正。

样品采集应符合 HJ 691 的要求。

## 7.2 样品的保存

样品采集后避光常温保存，24 h 内进行提取；否则应避光于 4 °C 以下冷藏，7 日内提取完毕。

## 7.3 试样的制备

### 7.3.1 样品提取

将滤膜和玻璃采样筒放在索氏提取器中（如果玻璃采样筒内的 PUF 转移到索氏提取器中，用一定量乙醚/正己烷提取液（5.7）冲洗玻璃采样筒，冲洗液转移到底瓶内），在 PUF 上加 200  $\mu$ l 替代物使用液（5.11），加入适量乙醚/正己烷提取液（5.7）回流提取 16 h 以上，每小时回流 3~4 次。提取完毕，冷却至室温，取出底瓶，冲洗提取器及接口处，将清洗液一并转入底瓶。加入少许无水硫酸钠（5.5）至硫酸钠颗粒可自由流动，放置 30 min 脱水干燥。

注 2：只要能达到本标准规定质量控制要求，亦可采用其他样品提取方式。自动索氏提取采用上述提取液（5.7）回流提取 40 个循环；快速溶剂萃取参考条件：温度 100 °C，压力 1500~2000 Psi，静态萃取时间 5 min，淋洗体积 60%池体积，氮气吹扫 60 s，静态萃取次数 2 次。

### 7.3.2 样品浓缩

提取液转移入浓缩瓶中，放入浓缩装置中，温度控制在 45 °C 以下浓缩至 5.0 ml 以下，加入 5-10 ml 正己烷，继续浓缩，将溶剂完全转为正己烷，浓缩至 1.0 ml 以下，如不需净化，加入 10.0  $\mu$ l 内标（5.14），定容至 1.0 ml，装瓶以备分析。

### 7.3.3 样品的净化

#### 7.3.3.1 弗罗里硅土固相柱净化

取 1g 弗罗里硅土固相萃取柱（5.18），依次用 10 ml 丙酮（5.1）、10 ml 正己烷（5.2）冲洗柱床，待柱内充满正己烷后关闭流速控制阀浸润 5 min，打开控制阀，弃去流出液。待正己烷液面高于吸附床 1 mm 时关闭控制阀。将浓缩后的样品提取溶液（7.3.2）转移到柱内，打开控制阀，接收流出液于浓缩瓶中。用约 1 ml 的正己烷洗涤装样品的浓缩瓶两次，将洗涤液转移至固相柱，并用 5 ml 正己烷继续洗脱，待淋洗液流过柱床后关闭流速控制阀，浸润 1 min，再打开控制阀，继续接收流出液至完全流出。流出液按（7.3.2）进行浓缩、装瓶。

#### 7.3.3.2 硅胶固相柱净化

取 1g 硅胶固相柱（5.19），加入 5 ml 正己烷（5.2）冲洗柱床，待柱内充满正己烷后关闭流速控制阀浸润 5 min，打开控制阀，弃去流出液。待正己烷液面高于吸附床 1 mm 时关闭控制阀。将浓缩后的样品提取溶液（7.3.2）转移到柱内，打开控制阀，接收流出液于浓缩瓶中。控制流速小于 2 ml/min，吸附柱床不能流干，将 1 ml 的正己烷洗涤浓缩瓶的洗涤液转移至固相柱，用 5 ml 正己烷（5.2）洗脱，待淋洗液流过柱床后关闭流速控制阀，浸润 1 min，再打开控制阀，



继续接收流出液至完全流出。流出液按7.3.2进行浓缩、装瓶。。

注 3：受固相柱和层析柱规格、弗罗里硅土或硅胶用量的影响，洗脱剂的用量不同，各实验室在使用前需要进行条件实验。

### 7.3.3.3 复合硅胶柱净化

复合硅胶柱（5.20）首先用 100 ml 正己烷淋洗硅胶柱，待正己烷流出后关闭旋塞，平衡 5 min 打开旋塞，控制流速 2 ml/min 左右，待正己烷液面接近硫酸钠层时关闭旋塞，将浓缩至 1.0 ml 的样品提取液全部转移至层析柱，用 1.0 ml 正己烷冲洗样品瓶，一并转移，打开旋塞，液面接近硫酸钠层时，加入 200 ml 正己烷洗脱，接收流出液。流出液按 7.3.2 进行浓缩、装瓶。

### 7.3.3.4 浓硫酸净化

样品提取液浓缩至 2.0 ml~5.0 ml，转移到 10 ml 浓缩瓶中，加入 1.0~2.0 ml 浓硫酸（5.6），充分混合均匀，静置，相分离后，硫酸层转移、弃去，再加入浓硫酸净化至硫酸层无色。

将有机层转移至另一个干净浓缩瓶中，瓶内的硫酸层加入 1.0~2.0 ml 正己烷，充分混合均匀，静置，将正己烷与先前正己烷合并。

正己烷净化液加入硫酸钠溶液（5.8）5.0 ml，混合均匀，静置，弃去水层，有机层加入少许无水硫酸钠，转移至另外的浓缩瓶中，浓缩至 1.0 ml 备用。

注 4：制备的样品在 4℃ 以下冷藏保存，30 日内完成分析。

注 5：只要能达到本标准规定质量控制要求，亦可采用其他样品净化方式。净化过程中固相柱内液体不能流干。

## 7.4 空白试样的制备

### 7.4.1 运输空白

每采集一批样品，至少保证一个运输空白。将采样筒和滤膜带到采样现场后，不打开包装，之后随样品运回实验室，按照 7.3 相同的操作步骤制备空白试样。

### 7.4.2 实验室空白

同批采样筒和滤膜按照 7.3 相同的步骤制备实验室空白试样。

## 8 分析步骤

### 8.1 气相色谱仪的参考条件

程序升温：50℃(1min)  $\xrightarrow{25^\circ\text{C}/\text{min}}$  180℃(2min)  $\xrightarrow{5^\circ\text{C}/\text{min}}$  280℃(5min)。载气：氮气，流量：1.0 ml/min。进样口温度：250 °C；进样方式：不分流进样，在时间 0.75 min 分流，分流比 60:1。电子捕获检测器（ECD）温度，300 °C。进样量：2.0  $\mu\text{l}$ 。

### 8.2 校准

#### 8.2.1 标准系列的配制

在 5 个 2ml 棕色样品瓶中，依次加入 995  $\mu\text{l}$ 、990  $\mu\text{l}$ 、950  $\mu\text{l}$ 、900  $\mu\text{l}$ 、750  $\mu\text{l}$  正己烷，再依次加入 5  $\mu\text{l}$ 、100  $\mu\text{l}$ 、50  $\mu\text{l}$ 、100  $\mu\text{l}$ 、250  $\mu\text{L}$  PCB1016 和 PCB 1260 混合标准使用液（5.17），每个瓶中准确加入 10 $\mu\text{l}$  内标使用液（5.14），配制浓度分别为 50  $\mu\text{g}/\text{L}$ 、100  $\mu\text{g}/\text{L}$ 、500  $\mu\text{g}/\text{L}$ 、

1000 µg/L、2500 µg/L (替代物浓度依次为 5.0 µg/L、10.0 µg/L、50.0 µg/L、100 µg/L、250 µg/L)。其他五种多氯联苯只配制 500 µg/L 单标标准溶液。

### 8.2.2 平均相对响应因子的计算方法

按 (8.1) 的色谱条件进行分析, 得到不同浓度的标准溶液的色谱图, 选择 3-5 个多氯联苯混合物特征峰 (参考附录 C), 按公式 (1)、公式 (2) 计算不同浓度的待测物的相对响应因子及平均相对响应因子, 并计算相对标准偏差, 各浓度化合物相对响应因子的相对标准偏差应不大于 20%。

相对响应因子 ( $RRF_i$ ) 按式 (1) 计算:

$$RRF_i = \frac{A_s \rho_{is}}{A_{is} \rho_s} \quad (1)$$

平均相对响应因子 ( $\overline{RRF}$ ) 按式 (2) 计算:

$$\overline{RRF}_i = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_i}{n} \quad (2)$$

式中:  $RRF_i$  —— 相对响应因子

$\overline{RRF}_i$  —— 平均相对响应因子

$A_s$  —— 标准溶液中待测化合物的峰面积

$A_{is}$  —— 内标化合物的峰面积

$\rho_s$  —— 标准溶液中目标化合物的浓度 (µg/L)

$\rho_{is}$  —— 内标化合物的浓度 (µg/L)

### 8.2.3 标准曲线的建立

以 ( $\frac{A_s \rho_{is}}{A_{is}}$ ) 为纵坐标, 标准溶液浓度 ( $\rho_s$ ) 为横坐标, 用最小二乘法建立标准曲线,

标准曲线的相关系数  $\geq 0.995$ 。

## 8.3 样品的测定

样品测定前分析 (8.2.1) 中全部多氯联苯混合物 500 µg/L 的标准溶液, 再将处理好的并放置至室温的样品注入气相色谱仪, 按照仪器参考条件 (8.1) 进行样品测定。记录色谱峰保留时间和峰面积。

当样品浓度超出标准曲线的线性范围时, 将样品稀释至校准曲线线性范围内, 适当补加内标量保持与标准曲线一致, 再进行测定。

### 8.3.1 定性分析

依据绝对保留时间和峰型进行定性, 特征峰的绝对保留时间与当日标准溶液保留时间相比变化不超过  $\pm 0.05$  min, 样品的色谱峰与多氯联苯混合物标准溶液的色谱图进行对照, 如果峰型和保留时间一致, 则确认含有相应的多氯联苯。

当样品的峰型不是很特征时, 必须进行双柱分析, 在两根色谱柱均检出才能确认含有多

氯联苯。

### 8.3.2 定量分析

选择多氯联苯混合物的 3-5 个特征峰，根据峰面积，利用内标法计算。PCB 1016 和 1260 的混合标准系列（8.2.1）满足线性要求时，其他五种多氯联苯分别测定浓度为 500  $\mu\text{g/L}$  的标准溶液，获得定量用单点校准因子。通过定性确认了 PCB 的种类后，PCB1016、1260 利用标准曲线定量，其他五种多氯联苯单点定量。

当样品中内标峰受到干扰，峰面积异常时，使用外标法定量。

如果双柱的定量结果的相对偏差（RPD）小于 40%，报告双柱结果的平均值。如果双柱的定量结果的相对偏差大于 40%，报告双柱结果中的低值。

多氯联苯混合物的特征峰及标准谱图参见附录 C。

### 8.4 空白试验

空白试样（7.4）按照（8.1）的色谱条件进行测定。

## 9 结果计算与表示

### 9.1 结果计算

多氯联苯混合物的质量浓度（ $\rho$ ）按照式（3）计算，多氯联苯混合物 3-5 个特征峰的质量浓度（ $\rho_i$ ）按照式（4）计算。

$$\rho = \frac{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \rho_i \times V \times F}{V_s} \quad (3)$$

$$\rho_i = \frac{\rho_{is} \times A_i}{RRF_i \times A_{is}} \quad (4)$$

式中： $\rho$ ——样品中多氯联苯的质量浓度， $\text{ng/m}^3$ ；

$\rho_i$ ——从平均相对响应因子（或相对响应因子）或标准曲线得到目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$A_i$ ——特征峰的峰面积；

$V$ ——样品的浓缩体积， $\text{ml}$ ；

$V_s$ ——标准状况下的采样总体积， $\text{m}^3$ ；

$F$ ——稀释因子（如果目标化合物的浓度超出曲线，进行稀释）。

$n$ —多氯联苯混合物特征峰的个数。

### 9.2 结果表示

当环境空气样品大于等于  $1.00 \text{ ng/m}^3$  时，结果保留三位有效数字；小于  $1.00 \text{ ng/m}^3$  时，结果保留至小数点后两位。

## 10 精密度和准确度

### 10.1 精密度

六家实验室分别测定空白加标 500 ng、2000 ng 的 PCB1016 和 PCB1260 实验室内相对标准偏差分别为 1.7%~11.7%和 2.0%~10.6%，实验室间相对标准偏差为 3.8%~6.9%和 3.1%~5.4%；重复性限分别为 58.9~66.4 ng 和 260~266 ng；再现性限分别为 77.0~86.5 ng 和 286~340 ng。测定含 Arclor1242 的统一样品，实验室内相对标准偏差分别为 2.2%~4.1%，实验室间相对标准偏差为 4.9%；重复性限分别为 228 ng；再现性限 411 ng。详细结果参见附表 D.1。

### 10.2 准确度

六家实验室的回收率范围为 69.2%~96.5%，实际样品加标回收率最终值为 80.2%±23.4%。

## 11 质量控制和质量保证

### 11.1 空白

每批样品至少测定一个运输空白和实验室空白试样，空白值不得检出多氯联苯混合物。

### 11.3 标准曲线核查

每个工作日至少测定 1 次曲线中间浓度的标准溶液，其测定结果与实际浓度值相对偏差应 $\leq\pm 20\%$ ，则初始标准曲线仍能继续使用，否则，应查找原因或重新绘制新的标准曲线。

### 11.4 分析内标

标准曲线核查的内标与曲线中间点的内标比较，样品的内标与同批标准曲线核查的内标比较，峰面积变化-50%~100%。

### 11.5 分析替代物的控制范围

四氯间二甲苯和十氯联苯回收率控制范围应在 50%~110%和 70%~130%。也可以采用其他适宜的化合物做替代物，控制标准参照执行，不得低于 50%。

### 11.6 空白加标

空白加标的回收率一般控制在 70%~130%，但不得超出 50%~150%范围。

## 12 废物处理

实验室应遵守各级管理部门的废物管理法律规定，避免废物排放对周边环境的污染。含有机氯农药的废液统一收集，送交有资质单位进行处理。

附录A  
(规范性附录)  
方法的检出限和测定下限

以225L/min采集环境空气24h计算方法方法检出限和测定下限，详见附表A.1。

附表 A.1 方法检出限、测定下限结果表

序号	化合物名称	方法检出量 (ng)	方法测定量 下限 (ng)	方法检出限 (ng/m <sup>3</sup> )	方法测定下 限 (ng/m <sup>3</sup> )
1	PCB 1016	30.7	123	0.10	0.40
2	PCB 1260	9.1	36.4	0.03	0.12
3	PCB 1221	29.0	116	0.09	0.36
4	PCB 1232	16.2	64.8	0.05	0.20
5	PCB 1242	14.7	58.8	0.05	0.20
6	PCB 1248	8.6	34.4	0.03	0.12
7	PCB 1254	11.3	45.2	0.04	0.16

附录 B  
(资料性附录)  
目标化合物一览表

附表 B.1 目标化合物一览表

化合物名称	英文名称	化学登记号	分子式	分子量
替代物				
2,4,5,6-四氯间二甲苯	2,4,5,6-Tetrachloro-m-xylene	877-09-8	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub>	243.95
十氯联苯	Decachlorobiphenyl	2051-24-3	C <sub>12</sub> Cl <sub>10</sub>	498.66
内标				
1-溴-4-硝基苯	1-Bromo-4-nitrobenzene	586-78-7	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> BrNO <sub>2</sub>	202.01
多氯联苯混合物				
多氯联苯 1016	PCB 1016	12674-11-2		
多氯联苯 1221	PCB 1221	11104-28-2		
多氯联苯 1232	PCB 1232	11141-16-5		
多氯联苯 1242	PCB 1242	53469-21-9		
多氯联苯 1248	PCB 1248	12672-29-6		
多氯联苯 1254	PCB 1254	11097-69-1		
多氯联苯 1260	PCB 1260	11096-82-5		

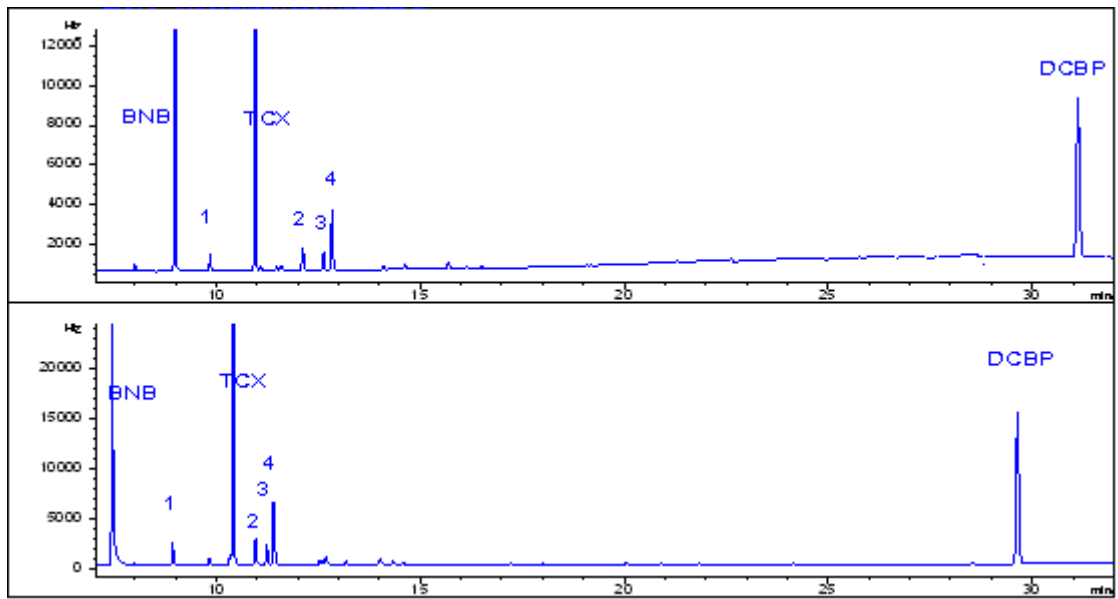
附录C  
(资料性附录)  
多氯联苯混合物特征峰及标准谱图

附表 C.1 为多氯联苯混合物在 (14%氰丙基-苯基) 甲基聚硅氧烷固定液色谱柱 (柱 1) 和 (5%-苯基) 甲基聚硅氧烷固定液色谱柱 (柱 2) 的特征峰和保留时间。附图 C.1~C.6 是多氯联苯混合物的标准谱图, 图中上图为柱 1, 下图为柱 2。

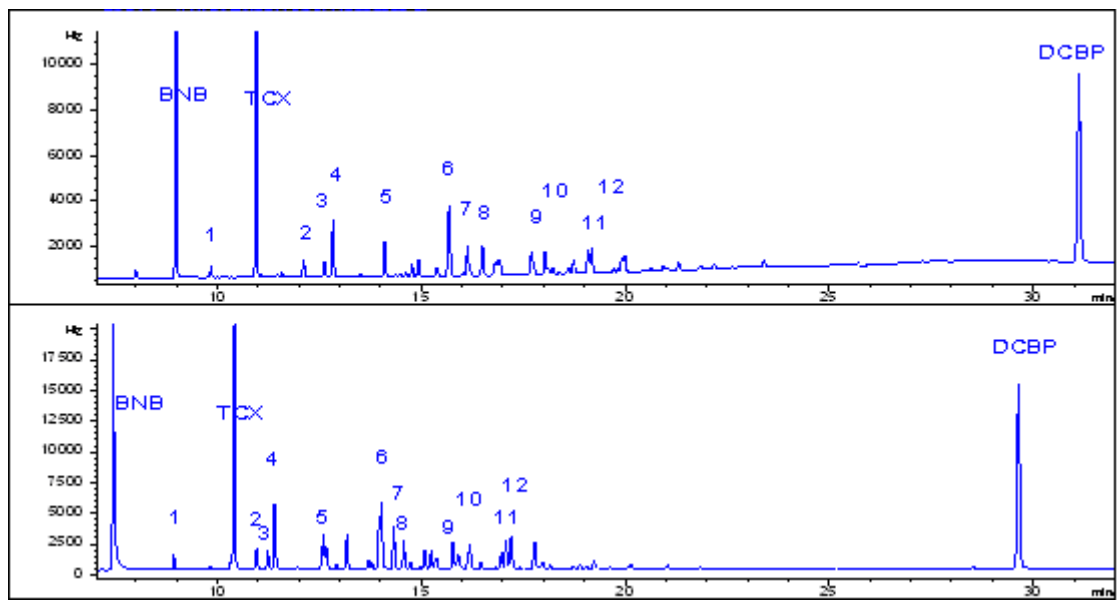
附表 C.1 PCB 的特征峰的保留时间

PCB 种类	柱 1 (14%氰丙基-苯基) 甲基聚硅氧烷固定液		柱 2 (5%-苯基) 甲基聚硅氧烷固定液	
	峰序号	保留时间	峰序号	保留时间
1221	1	9.850	1	8.934
1221、1231	2	12.117	2	10.963
1221、1232	3	12.631	3	11.238
<u>1221</u> 、1232、1242、1016	4	12.836	4	11.402
1232、1242、1248、1016	5	14.104	5	12.597
<u>1232</u> 、 <u>1242</u> 、1248、 <u>1016</u>	6	15.683	6	14.017
1232、1242、1248、1016	7	16.134	7	14.325
1232、1242、1248、1016	8	16.502	8	14.569
1232、1242、1248、1254	9	17.706	9	15.770
1232、1242、1248、1254	10	18.035	10	16.184
1232、1242、 <u>1248</u> (柱 1)	11	19.097	11	17.066
1232、1242、 <u>1248</u> (柱 2)	12	19.178	12	17.202
1242、1248、 <u>1254</u> 、1260	13	21.311	13	19.233
1242、1248、1254	14	22.187	14	20.120
1254、1260	15	22.615	15	20.881
1242、1248、1254	16	23.398	16	21.034
1254、1260	17	23.852	17	21.830
<u>1260</u>	18	26.059	18	24.145
1260	19	27.296	19	25.149
1260	20	29.449	20	27.284

注: 表中带下划线的 PCB, 为该种多氯联苯的最高峰

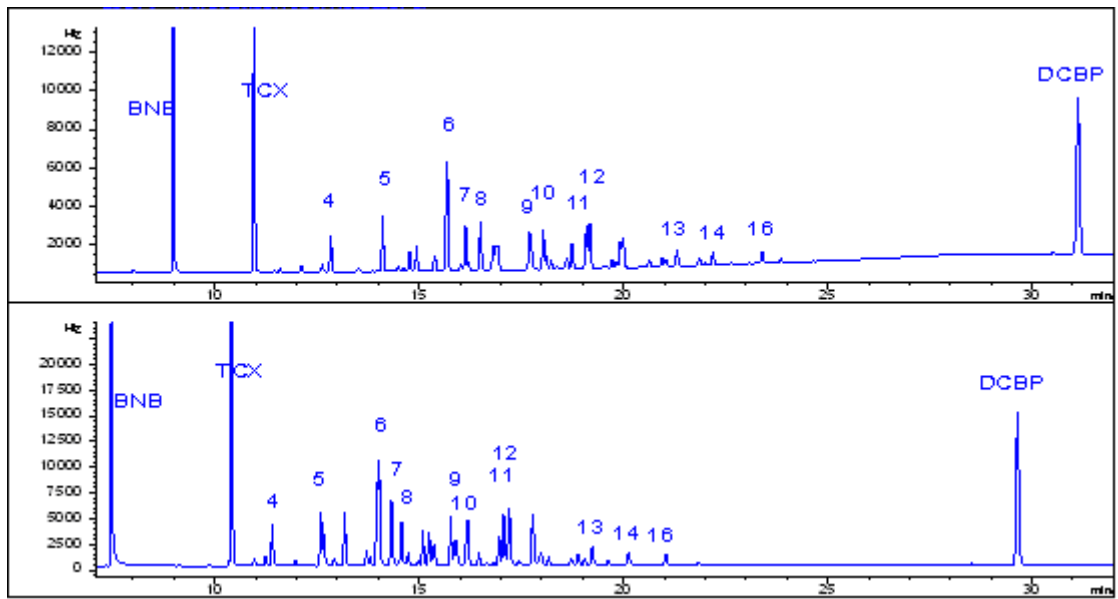


附图 C.1 PCB 1221 标准色谱图

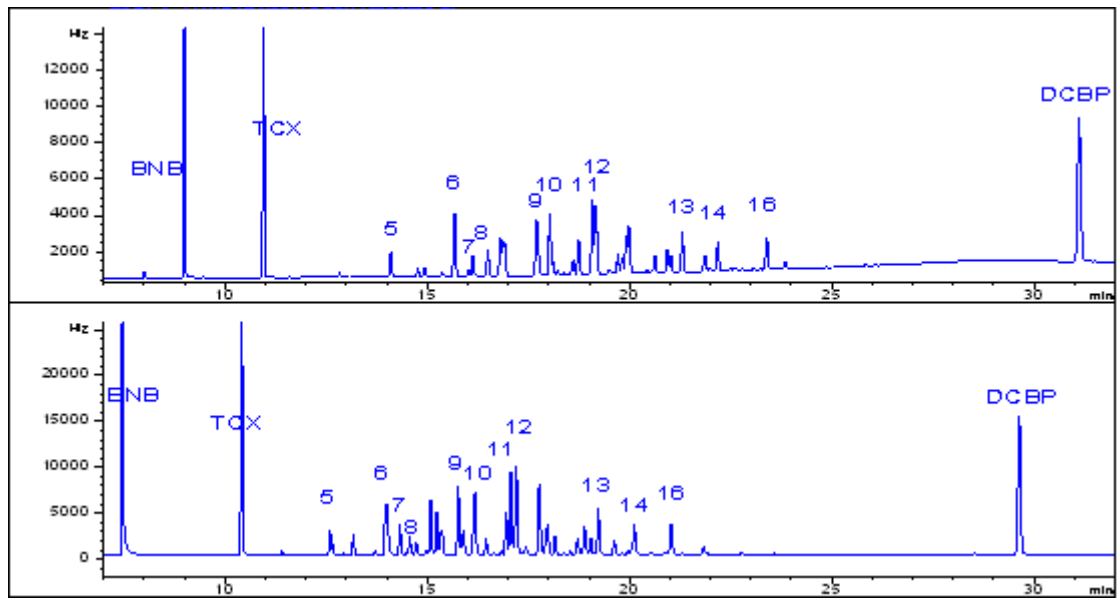


附图 C.2 PCB 1232 标准色谱图

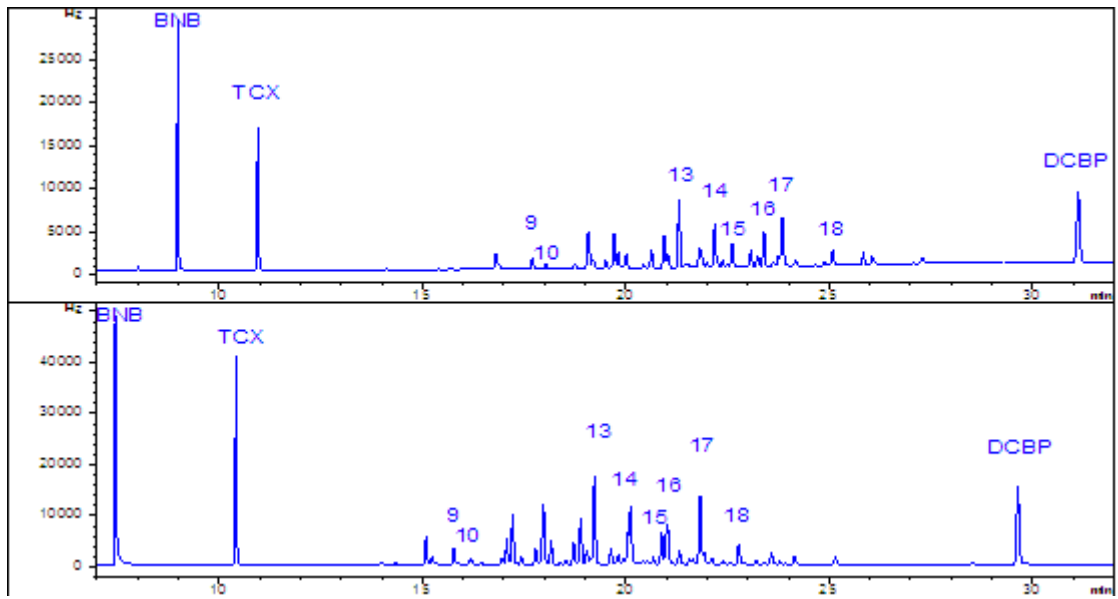




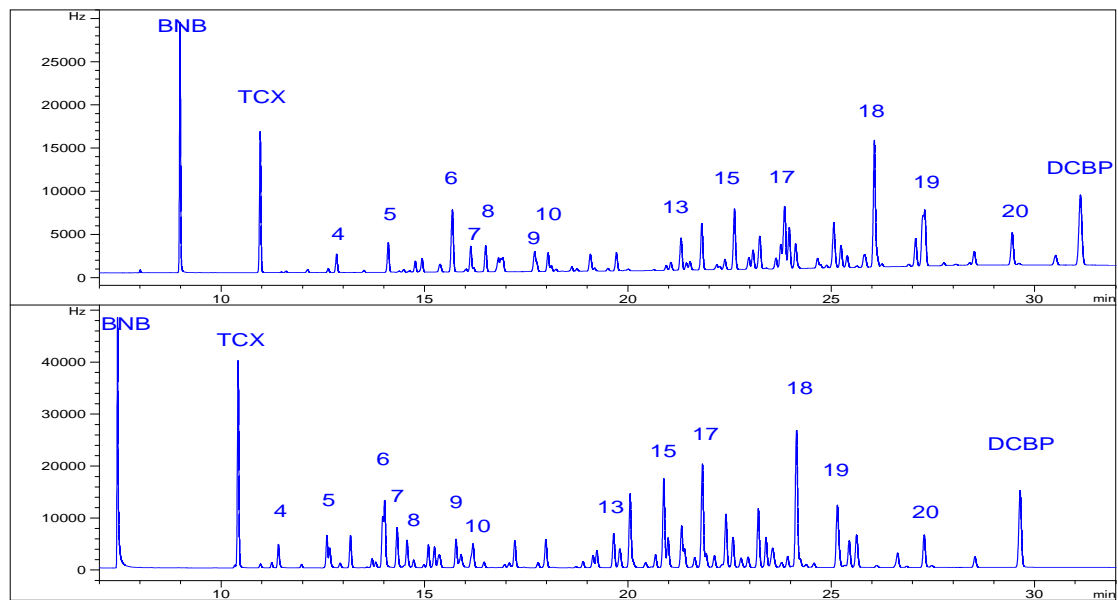
附图 C.3 PCB 1242 标准色谱图



附图 C.4 PCB 1248 标准色谱图



附图 C.5 PCB 1254 标准谱图



附图 C.6 PCB 1016 和 1260 标准谱图

附录D  
(资料性附录)  
方法的精密度和准确度

附表 D.1 给出测定多氯联苯工业混合物的方法重复性、再现性的精密度验证结果。

附表 D.1 方法精密度

化合物名称	加标量 (ng)	测定结果均值 (ng)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 (ng)	再现性限 (ng)
PCB 1016	500	351	2.8~11.7	6.9	58.9	86.5
	2000	1568	3.0~10.3	5.4	266	340
PCB 1260	500	443	1.7~11.1	3.8	66.4	77.0
	2000	1857	2.0~10.6	3.1	260	286
PCB 1242	—	2577	2.2~4.1	4.9	228	411

将四台大气半挥发性有机物采样器放置在同一地点，采集排放源附近的环境空气，连续采集数日，将采集的样品提取浓缩后合并、混合均匀，分发至每个实验室，每个样品取1.0ml 加到PUF进行回流提取，其中6个作为本底统一样品进行前处理和分析，另外6个在提取前加入PCB1242标准溶液1000ng。六家实验室的回收率范围为69.2%~96.5%，实际样品加标回收率最终值为80.2%±23.4%。加标回收率的测定不包括采样过程。