

# 中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 904-2017

## 环境空气 多氯联苯混合物的测定 气相色谱法

**Ambient air—Determination of polychlorinated biphenyl mixtures  
—Gas chromatography**

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版社出版的正式标准文本为准。

2017-12-14 发布

2018-03-01 实施

环 境 保 护 部 发 布

# 目 次

前 言	i
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 方法原理	1
4 干扰和消除	1
5 试剂和材料	1
6 仪器和设备	3
7 样品	4
8 分析步骤	6
9 结果计算与表示	6
10 精密度和准确度	7
11 质量保证和质量控制	8
12 废物的处理	8
附录 A（规范性附录） 方法的检出限和测定下限	10
附录 B（资料性附录） 化合物一览表	11
附录 C（资料性附录） 多氯联苯工业品的特征峰及标准谱图	12
附录 D（资料性附录） 方法的精密度和准确度	16

## 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工业混合物的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定环境空气中多氯联苯工业混合物的气相色谱法。

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。

本标准为首次发布。

本标准由环境保护部环境监测司和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。

本标准环境保护部 2017 年 12 月 14 日批准。

本标准自 2018 年 3 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

# 环境空气 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毒性，实验操作应在通风橱中进行，并按规定佩戴防护用具，避免接触皮肤和衣物。

## 1 适用范围

本标准规定了测定环境空气中多氯联苯工业混合物的气相色谱法。

本标准适用于环境空气气相和颗粒物中 PCB 1221、PCB 1232、PCB 1242、PCB 1248、PCB 1254、PCB 1016 和 PCB 1260 共 7 种多氯联苯工业品的测定。详见附录 B。

当采样体积为 350 m<sup>3</sup>（标准状态），浓缩定容体积为 1.0 ml 时，本方法测定 7 种多氯联苯的检出限为 0.02 ng/m<sup>3</sup>~0.09 ng/m<sup>3</sup>，测定下限为 0.08 ng/m<sup>3</sup>~0.36 ng/m<sup>3</sup>。详见附录 A。

## 2 规范性引用文件

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

HJ 194 环境空气质量手工监测技术规范

HJ 691 环境空气 半挥发性有机物采样技术导则

## 3 方法原理

用大流量或中流量采样器将环境空气气相和颗粒物中的多氯联苯采集到滤膜和聚氨酯泡沫（PUF）上，用乙醚-正己烷混合溶剂提取，提取液经浓缩、净化后，气相色谱分离，电子捕获检测器检测，根据色谱峰与标准品的峰形和保留时间进行比较定性，选择3个~5个特征峰，用内标法或外标法取其平均值定量。

## 4 干扰和消除

样品中的其他有机物可能会干扰测定，选择采用硫酸、硅酸镁层析柱或复合硅胶柱等净化方法去除干扰，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。实验用水为新鲜制备的纯水。

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 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ): 使用前在马弗炉中 400 °C 烘烤 4 h, 冷却后, 于磨口玻璃瓶中密封保存。

5.6 氯化钠 ( $\text{NaCl}$ ): 使用前在马弗炉中 400 °C 烘烤 4 h, 冷却后, 于磨口玻璃瓶中密封保存。

5.7 硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ):  $\rho=1.84 \text{ g/cm}^3$ , 优级纯。

5.8 乙醚-正己烷混合溶剂: 1+9, 临用现配。

5.9 乙醚-正己烷混合溶剂: 6+94, 临用现配。

5.10 氯化钠溶液:  $\rho=50 \text{ g/L}$ 。

称取 50.0 g 氯化钠 (5.6), 于烧杯中加水溶解并定容至 1000 ml, 混匀, 临用现配。

5.11 替代物贮备液:  $\rho=500 \text{ } \mu\text{g/ml}$ 。

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。亦可使用其他适宜的替代物。

5.12 替代物中间液:  $\rho=50.0 \text{ } \mu\text{g/ml}$ 。

移取 1.00 ml 替代物贮备液 (5.11) 于 10 ml 容量瓶中, 用正己烷 (5.2) 定容, 混匀。

5.13 替代物使用液:  $\rho=1.00 \text{ } \mu\text{g/ml}$ 。

移取 1.00 ml 替代物中间液 (5.12) 于 50 ml 容量瓶中, 用正己烷 (5.2) 定容, 混匀。

5.14 内标贮备液:  $\rho=1000 \text{ } \mu\text{g/ml}$ 。

直接购买市售有证标准溶液, 含 1-溴-2-硝基苯 (BNB)。

5.15 内标中间液:  $\rho=100 \text{ } \mu\text{g/ml}$ 。

移取 1.00 ml 内标贮备液 (5.14) 于 10 ml 容量瓶中, 用正己烷 (5.2) 定容, 混匀。

5.16 内标使用液:  $\rho=10.0 \text{ } \mu\text{g/ml}$ 。

移取 1.00 ml 内标中间液 (5.15) 于 10 ml 容量瓶中, 用正己烷 (5.2) 定容, 混匀。

5.17 标准贮备液:  $\rho=1000 \text{ } \mu\text{g/ml}$ 。

直接购买市售有证标准溶液, PCB 1221、PCB 1232、PCB 1242、PCB 1248、PCB 1254 单标及 PCB 1016 和 PCB 1260 混标, 4 °C 以下密封保存, 或参考标准溶液证书保存条件。

5.18 标准中间液:  $\rho=100 \text{ } \mu\text{g/ml}$ 。

移取 1.00 ml 标准贮备液 (5.17) 于 10 ml 容量瓶中, 用正己烷 (5.2) 定容, 混匀, 配制 PCB 1221、PCB 1232、PCB 1242、PCB 1248、PCB 1254 单标中间液及 PCB 1016 和 PCB 1260 混标中间液。

5.19 标准使用液:  $\rho=10.0 \text{ } \mu\text{g/ml}$ 。

分别移取 1.00 ml 标准中间液 (5.18) 和 200  $\mu\text{l}$  替代物中间液 (5.12) 于 10 ml 容量瓶中, 用正己烷 (5.2) 定容, 混匀, 配制 PCB 1221、PCB 1232、PCB 1242、PCB 1248、PCB 1254 单标使用液及 PCB 1016 和 PCB 1260 混标使用液。

注: 标准使用液 (5.19) 中替代物浓度为 1.00  $\mu\text{g/ml}$ 。所有溶液 (5.11~5.19) 均转移至具有聚四氟乙烯衬垫的螺口玻璃瓶内, 4 °C 以下冷藏, 密封避光保存。

5.20 复合硅胶柱

层析柱底部填充玻璃棉 (5.25), 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。可直接购买复合硅胶柱商品柱。

5.21 硅酸镁：150  $\mu\text{m}$ ~250  $\mu\text{m}$ （100 目~60 目），使用前于 130  $^{\circ}\text{C}$  至少活化 18 h，置于干燥器中冷却后，转移至玻璃瓶中密封保存。

5.22 石英/玻璃纤维滤膜：根据采样头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%。使用前在马弗炉中 400  $^{\circ}\text{C}$  加热 5 h 以上，冷却后，保存于滤膜盒，保证滤膜在采样前、后不被沾污，并在采样前处于平展状态。

5.23 聚氨酯泡沫（PUF）：聚醚型，密度为 22  $\text{mg}/\text{cm}^3$ ~25  $\text{mg}/\text{cm}^3$ ，切割成长 70 mm，直径为 45 mm~65 mm 的圆柱形（长度、直径根据玻璃采样筒的规格确定）。使用前先用热水烫洗，再放入温水中反复搓洗，沥干水分后，用丙酮（5.1）清洗三次，放入索氏提取器（6.4），依次用丙酮（5.1）、乙醚-正己烷混合溶剂（5.8）回流提取 16 h，更换 2 次~3 次新鲜的乙醚-正己烷混合溶剂（5.8）回流提取，取出后在氮气（5.24）流下干燥（亦可采用室温下真空干燥 2 h~3 h）。放入玻璃采样筒（6.3.2）于合适的容器内密封保存。

5.24 氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.25 玻璃棉：使用前用二氯甲烷（5.4）回流提取 2 h~4 h，干燥后密封保存。

## 6 仪器和设备

6.1 气相色谱仪：具有分流/不分流进样口、程序升温功能和电子捕获检测器。

6.2 色谱柱：石英毛细管色谱柱，30 m（长） $\times$ 0.25 mm（内径） $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$ （膜厚），选择两根固定相极性不同的色谱柱。推荐色谱柱 1 固定相为 5%苯基 95%二甲基聚硅氧烷或其它等效色谱柱，色谱柱 2 固定相为 14%氰丙基苯基 86%二甲基聚硅氧烷或其他等效色谱柱。

### 6.3 采样装置

6.3.1 采样器：满足 HJ 691 要求，具有自动累积采样体积、自动换算标准采样体积的功能，及自动定时、断电再启功能和自动补偿由于电压波动、阻力变化引起的流量变化功能。在装有滤膜和吸附剂的情况下，对于中流量采样，其采样器的负载流量应能达到 125 L/min，工作点流量为 100 L/min；对于大流量采样，其采样器的负载流量应能达到 250 L/min，工作点流量为 225 L/min；对于超大流量采样，其采样器的负载流量应能达到 900 L/min，工作点流量为 800 L/min。

6.3.2 采样头：满足 HJ 691 要求，由滤膜夹和采样筒套筒两部分组成，详见图 1。采样头的材质选用聚四氟乙烯或不锈钢等不吸附有机物的材料。滤膜夹包括滤膜上压环、滤膜和滤膜支架。采样筒套筒内部装有玻璃采样筒，采样筒底部由不锈钢筛网支撑，采样筒内的吸附材料为 PUF（5.23）。采样筒用硅橡胶密封圈密封固定在滤膜夹和抽气泵之间。

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

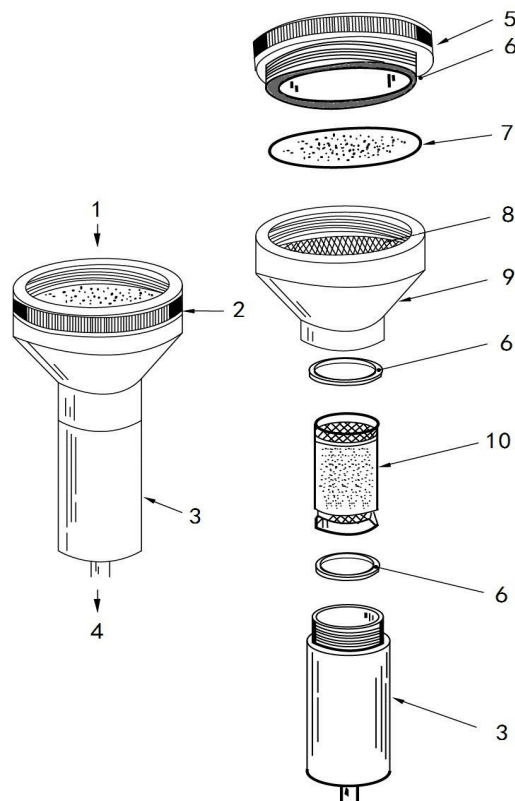
6.5 玻璃层析柱：长 350 mm，内径 20 mm，底部具有聚四氟乙烯活塞的玻璃柱。

6.6 浓缩装置：旋转蒸发仪、氮吹浓缩仪等其他性能相当的设备。

6.7 固相萃取装置。

6.8 分液漏斗：60 ml。

6.9 一般实验室常用仪器设备。



1—气流入口；2—滤膜夹；3—采样筒套筒；4—气流出口；5—滤膜上压环；6—硅橡胶密封圈；7—滤膜；8—不锈钢筛网；9—滤膜支架；10—玻璃采样筒。

图1 采样头示意图

7 样品

7.1 样品采集

7.1.1 环境空气样品

按 HJ 194 和 HJ 691 要求布设采样点位，进行气象参数的测定和样品采集。

现场采样前依次安装滤膜夹、采样筒套筒，连接采样器，调节采样流量，开始采样。采样结束后取下滤膜，采样尘面向里对折，取出玻璃采样筒，用铝箔纸包裹，放入保存盒中密封保存。

7.1.2 现场空白样品

将密封保存的空白玻璃采样筒和滤膜带到采样现场，安装在采样头上不进行采样，之后卸下采样筒和滤膜，与样品相同的方法进行保存，随样品一起运回实验室。

## 7.2 样品的保存

样品采集后常温避光保存，24 h 内提取；否则于 4 °C 以下避光冷藏，7 d 内提取完毕。样品提取液在 4 °C 以下冷藏保存，40 d 内完成分析。

## 7.3 试样的制备

### 7.3.1 样品提取

将滤膜和玻璃采样筒转移至索氏提取器（6.4），于 PUF 添加 200 µl 替代物使用液（5.13），加入 300 ml~500 ml 乙醚-正己烷混合溶剂（5.8）回流提取 16 h 以上，每小时回流 3 次~4 次。提取完毕冷却至室温，取出底瓶，冲洗提取杯接口，将清洗液一并转移至底瓶。加入无水硫酸钠（5.5）至硫酸钠颗粒可自由流动，放置 30 min 脱水干燥。

注：若采用自动索氏提取，用乙醚-正己烷混合溶剂（5.8）回流提取不少于 40 个循环。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。

### 7.3.2 样品浓缩

将样品提取液转移至浓缩装置中，在 45 °C 以下浓缩，将溶剂置换为正己烷，浓缩至 1 ml 左右。如果采用硫酸净化（7.3.3.1），浓缩至 10 ml 左右。

### 7.3.3 样品的净化

#### 7.3.3.1 硫酸净化

将样品提取浓缩液（7.3.2）转移至分液漏斗（6.8）中，加入 5 ml 硫酸（5.7），轻轻振摇并放气，振摇 1 min，静置分层后弃去硫酸层。重复上述操作至硫酸层无色。有机相加入 5 ml 氯化钠溶液（5.10），混合均匀，静置分层后弃去水相，在有机相加入无水硫酸钠（5.5）脱水，按 7.3.2 浓缩至 1 ml 以下，待净化。如果无需进一步净化，定容至 1.0 ml，如果采用内标法定量，加入 10.0 µl 内标使用液（5.16），转移至样品瓶中待分析。

#### 7.3.3.2 硅酸镁层析柱净化

玻璃层析柱（6.5）底部填充玻璃棉（5.25），以正己烷（5.2）湿法填入 20 g 硅酸镁（5.21），排出气泡，上部加入 1 cm~2 cm 无水硫酸钠（5.5）。用 60 ml 正己烷（5.2）预淋洗，保持液面稍高于柱床，将提取浓缩液（7.3.2）或硫酸净化后的浓缩液（7.3.3.1）转移至层析柱，用 1 ml 正己烷洗涤样品瓶 2 次，一并转移至层析柱内，弃去流出液。

用 200 ml 乙醚-正己烷混合溶剂（5.9）洗脱层析柱，洗脱速度 2 ml/min~5 ml/min，接收洗脱液。洗脱液按 7.3.2 浓缩至 1.0 ml 以下，定容至 1.0 ml，如果采用内标法定量，加入 10.0 µl 内标使用液（5.16），转移至样品瓶中待分析。

#### 7.3.3.3 复合硅胶柱净化

取复合硅胶柱（5.20），用 100 ml 正己烷（5.2）预淋洗，保持液面稍高于柱床，将样品提取浓缩液（7.3.2）转移至柱内，用 1 ml 正己烷（5.2）洗涤样品瓶 2 次，一并转移至柱内，弃去流出液。

加入 200 ml 正己烷（5.2）洗脱，控制流速 2.5 ml/min 左右，收集洗脱液。洗脱液按 7.3.2 浓缩至 1.0 ml 以下，定容至 1.0 ml，如果采用内标法定量，加入 10.0 µl 内标使用液（5.16），



转移至样品瓶中待分析。

注：受层析柱规格、吸附剂用量等影响，洗脱剂的用量可能不同，各实验室在使用前需要进行条件实验；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。

## 7.4 空白试样的制备

### 7.4.1 现场空白

现场空白样品（7.1.2）按照试样的制备（7.3）相同的操作步骤制备现场空白试样。

### 7.4.2 实验室空白

同批采样筒和滤膜按照试样制备相同的操作步骤（7.3）制备实验室空白试样。

## 8 分析步骤

### 8.1 仪器参考条件

选用（6.2）中的两根不同极性的色谱柱，一根为分析柱，一根为验证柱。

进样口：250 °C；不分流进样，在 0.75 min 分流，分流比 60:1；进样量：2.0 µl；柱温：50 °C 保持 1 min，以 25 °C/min 升温至 180 °C，保持 2 min，以 5 °C/min 升温至 280 °C，保持 5 min；载气：氮气（5.24）；流量：1.0 ml/min；电子捕获检测器（ECD）：300 °C。

### 8.2 标准曲线的绘制

移取一定量 PCB 1016 和 PCB 1260 标准使用液（5.19），用正己烷（5.2）稀释配制标准系列，标准溶液的浓度依次为 50.0 µg/L、100 µg/L、500 µg/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）。如果采用内标法定量，每 1.0 ml 标准溶液加入 10.0 µl 内标使用液（5.16）。按仪器的参考条件（8.1）进行分析。每种工业品选择 3 个~5 个特征峰，记录保留时间、峰面积（或峰高）。每个特征峰均以目标化合物浓度（或与内标浓度的比值）为横坐标，目标化合物特征峰的峰面积或峰高（或与内标峰面积或峰高的比值）为纵坐标，用最小二乘法绘制标准曲线。

其他五种多氯联苯只配制 500 µg/L 标准溶液，按仪器参考条件（8.1）进行分析，记录特征峰保留时间、峰面积（或峰高）。

多氯联苯工业品的特征峰及标准色谱图参见附录 C。

### 8.3 试样的测定

按照与标准曲线绘制相同的仪器条件（8.1）进行试样测定，记录特征峰保留时间、峰面积（或峰高）。

### 8.4 空白试验

按照与试样测定相同的仪器条件进行空白试样（7.4）的测定。

## 9 结果计算与表示

### 9.1 定性方法

根据色谱峰与不同多氯联苯工业品的峰形和保留时间进行比较定性。保留时间变化不超过±0.05 min，当试样的色谱峰与多氯联苯工业品色谱峰的峰高比例和保留时间一致时，则确认含有相应的多氯联苯工业品。

当试样的色谱峰特征不显著时，必须在另外一根不同极性的色谱柱上进行验证分析。

## 9.2 定量方法

每种多氯联苯工业品选择3个~5个特征峰，其峰高至少为最高峰的25%。多氯联苯工业品的特征峰详见附录C。

确定多氯联苯种类后，根据特征峰的峰面积（或峰高），利用内标法或外标法定量，试样中多氯联苯工业品的质量浓度为3个~5个特征峰质量浓度的平均值，PCB 1016和PCB 1260满足线性要求时，利用标准曲线定量，其他五种多氯联苯可利用单点定量。

试样中多氯联苯工业品的定量结果报告分析柱结果。

## 9.3 结果计算

环境空气中多氯联苯工业品的质量浓度（ $\rho$ ）按照公式（1）计算。

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

式中：

$\rho$ ——环境空气中多氯联苯工业品的质量浓度，ng/m<sup>3</sup>；

$n$ ——选取的多氯联苯工业品特征峰的个数；

$\rho_i$ ——由标准曲线或单点定量得到多氯联苯工业品特征峰的质量浓度，μg/L；

$V$ ——试样的浓缩定容体积，ml；

$F$ ——试样稀释倍数；

$V_s$ ——标准状况下（101.325 kPa，273 K）的采样体积，m<sup>3</sup>。

## 9.4 结果表示

当环境空气中多氯联苯浓度大于等于1.00 ng/m<sup>3</sup>时，结果保留三位有效数字；小于1.00 ng/m<sup>3</sup>时，结果保留至小数点后二位。

# 10 精密度和准确度

## 10.1 精密度

六家实验室分别重复测定（ $n=6$ ）低浓度空白加标样品（加标量为30.0 ng~100 ng，相当于0.09 ng/m<sup>3</sup>~0.29 ng/m<sup>3</sup>），实验室内相对标准偏差为3.6%~14%；实验室间相对标准偏差为3.1%~8.5%；重复性限为0.02 ng/m<sup>3</sup>~0.06 ng/m<sup>3</sup>；再现性限为0.02 ng/m<sup>3</sup>~0.07 ng/m<sup>3</sup>。空白加标PCB 1016和PCB 1260的样品，加标量为500 ng和2000 ng（相当于空气样品1.43 ng/m<sup>3</sup>和5.71 ng/m<sup>3</sup>），实验室内相对标准偏差分别为2.8%~12%、3.0%~10%和1.7%~11%、2.0%~11%；实验室间相对标准偏差分别为6.9%、5.4%和3.8%、3.1%；重复性限分别为0.17 ng/m<sup>3</sup>、0.76 ng/m<sup>3</sup>和0.19 ng/m<sup>3</sup>、0.74 ng/m<sup>3</sup>；再现性限分别为0.25 ng/m<sup>3</sup>、0.97 ng/m<sup>3</sup>

和  $0.22 \text{ ng/m}^3$ 、 $0.82 \text{ ng/m}^3$ 。

六家实验室分别重复测定 ( $n=6$ ) 含  $7.37 \text{ ng/m}^3$  PCB 1242 的统一实际样品, 实验室内相对标准偏差为  $2.2\% \sim 4.1\%$ , 实验室间相对标准偏差为  $4.9\%$ , 重复性限为  $0.65 \text{ ng/m}^3$ , 再现性限为  $1.17 \text{ ng/m}^3$ 。详见表 D.1。

## 10.2 准确度

六家实验室分别重复测定 ( $n=6$ ) 空白加标样品, 加标量为  $500 \text{ ng}$  和  $2000 \text{ ng}$  (相当于空气样品  $1.43 \text{ ng/m}^3$  和  $5.71 \text{ ng/m}^3$ ) PCB 1016 和 PCB 1260, 加标回收率分别为  $64.6\% \sim 84.9\%$  和  $83.6\% \sim 96.2\%$ , 加标回收率最终值分别为  $70.3\% \pm 9.8\%$ 、 $78.4\% \pm 8.6\%$  和  $88.7\% \pm 6.8\%$ 、 $92.9\% \pm 5.6\%$ 。

六家实验室分别重复测定 ( $n=6$ ) 含 PCB 1242 环境空气样品, 加标量为  $1000 \text{ ng}$  (相当于空气样品  $2.86 \text{ ng/m}^3$ ), 加标回收率范围为  $69.2\% \sim 96.5\%$ , 加标回收率最终值为  $80.2\% \pm 23.4\%$ 。详见表 D.2。

## 11 质量保证和质量控制

### 11.1 空白

每批采样至少测定 1 个现场空白和 1 个实验室空白, 空白值不得大于方法检出限。

### 11.2 校准

#### 11.2.1 初始校准

标准曲线的相关系数  $\geq 0.995$ , 否则, 绘制新的标准曲线。

#### 11.2.2 连续校准

样品测定期间每 24 h 至少测定 1 次曲线中间点浓度的标准溶液, 目标化合物的测定结果与标准值间的相对误差在  $\pm 20\%$  以内。

### 11.3 内标

样品内标、连续校准的内标与曲线中间点的内标比较, 峰面积 (或峰高) 变化在  $\pm 50\%$  以内。

### 11.4 替代物的回收率

经过提取、净化、浓缩和分析过程, 2,4,5,6-四氯间二甲苯和十氯联苯的回收率控制范围分别为  $40\% \sim 110\%$  和  $60\% \sim 130\%$ 。

### 11.5 采样效率

按照 HJ 691 的要求进行采样效率测定, 采样效率的动态保留效率控制在  $50\% \sim 150\%$ 。

### 11.6 平行样

用 2 台仪器同时采集相同的气体, 得到平行样, 当测定结果大于等于测定下限时, 其相对偏差不超过  $30\%$ 。

### 11.7 用于校准采样器的标准流量计应定期检定。采样器使用前后应进行流量校准, 流量的

波动应不大于 $\pm 10\%$ 。

## 12 废物的处理

实验过程产生的废液和废弃物应分类存放，集中保管，并委托有资质单位进行处置。

附 录 A  
(规范性附录)  
方法的检出限和测定下限

当采样体积为350 m<sup>3</sup> (标准状态)，采用索氏提取或自动索氏提取和硫酸净化，浓缩定容体积为1.0 ml时，方法检出限和测定下限见表A.1。

表 A. 1 方法检出限、测定下限结果表

序号	化合物名称	方法检出限 (ng/m <sup>3</sup> )	方法测定下限 (ng/m <sup>3</sup> )
1	PCB 1016	0.09	0.36
2	PCB 1260	0.03	0.12
3	PCB 1221	0.08	0.32
4	PCB 1232	0.05	0.20
5	PCB 1242	0.04	0.16
6	PCB 1248	0.02	0.08
7	PCB 1254	0.03	0.12

附 录 B  
(资料性附录)  
化合物一览表

表 B.1 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
多氯联苯工业品				
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)  
多氯联苯工业品的特征峰及标准谱图

表 C.1 为多氯联苯工业品在 5%苯基 95%二甲基聚硅氧烷固定液色谱柱（柱 1）和 14%氰丙基苯基 86%二甲基聚硅氧烷固定液色谱柱（柱 2）的特征峰和保留时间。图 C.1~C.6 是多氯联苯工业品的标准谱图，图中下图为柱 1，上图为柱 2。

表 C.1 多氯联苯工业品特征峰的保留时间

PCB 种类	柱 1 5%苯基 95%二甲基聚硅氧烷固定液		柱 2 14%氰丙基苯基 86%二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	8.93	1	9.85
1221、1231	2	10.96	2	12.12
1221、1232	3	11.24	3	12.63
<u>1221</u> 、1232、1242、1016	4	11.40	4	12.84
1232、1242、1248、1016	5	12.60	5	14.10
<u>1232</u> 、 <u>1242</u> 、1248、 <u>1016</u>	6	14.02	6	15.68
1232、1242、1248、1016	7	14.32	7	16.13
1232、1242、1248、1016	8	14.57	8	16.50
1232、1242、1248、1254	9	15.77	9	17.71
1232、1242、1248、1254	10	16.18	10	18.04
1232、1242、 <u>1248</u> （柱 1）	11	17.07	11	19.10
1232、1242、 <u>1248</u> （柱 2）	12	17.20	12	19.18
1242、1248、 <u>1254</u> 、1260	13	19.23	13	21.31
1242、1248、1254	14	20.12	14	22.19
1254、1260	15	20.88	15	22.62
1242、1248、1254	16	21.03	16	23.40
1254、1260	17	21.83	17	23.85
<u>1260</u>	18	24.14	18	26.06
1260	19	25.15	19	27.30
1260	20	27.28	20	29.45

注：表中带下划线的 PCB，为该种多氯联苯的最高峰

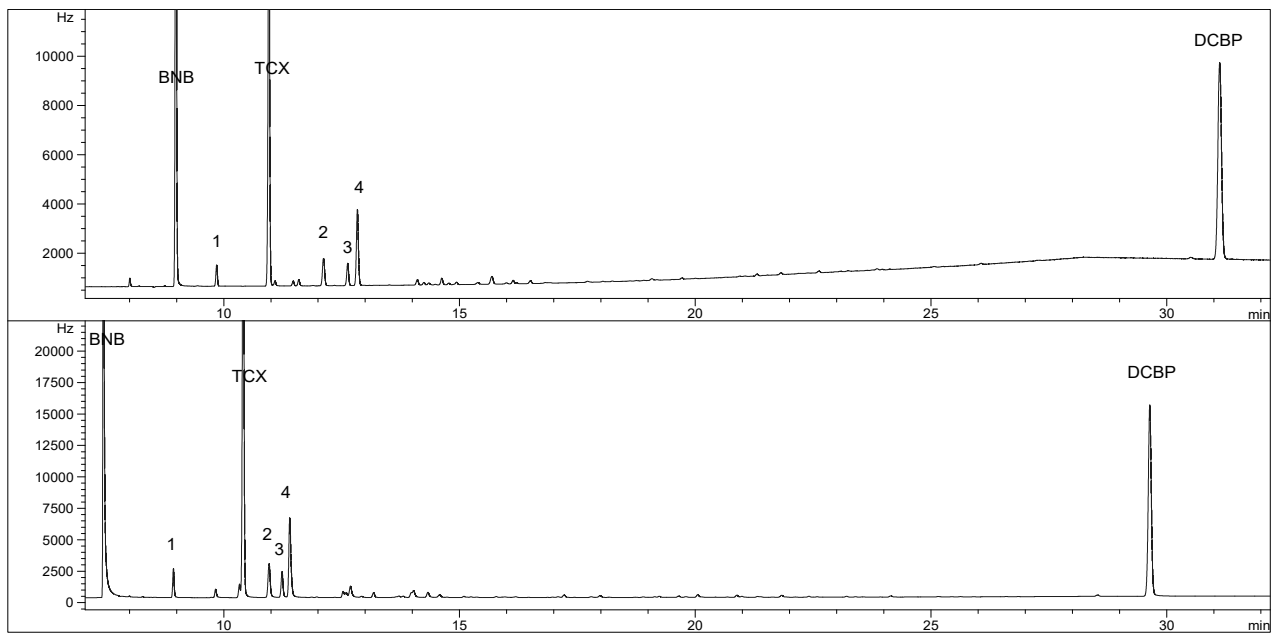


图 C. 1 PCB 1221 标准色谱图

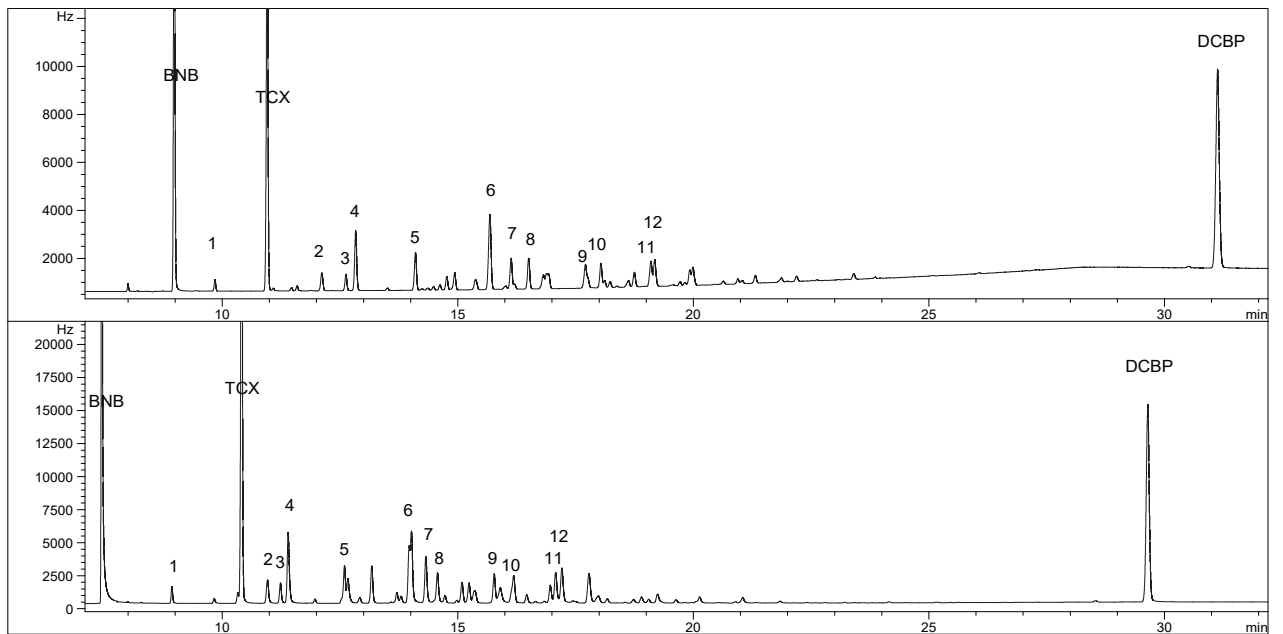


图 C. 2 PCB 1232 标准色谱图



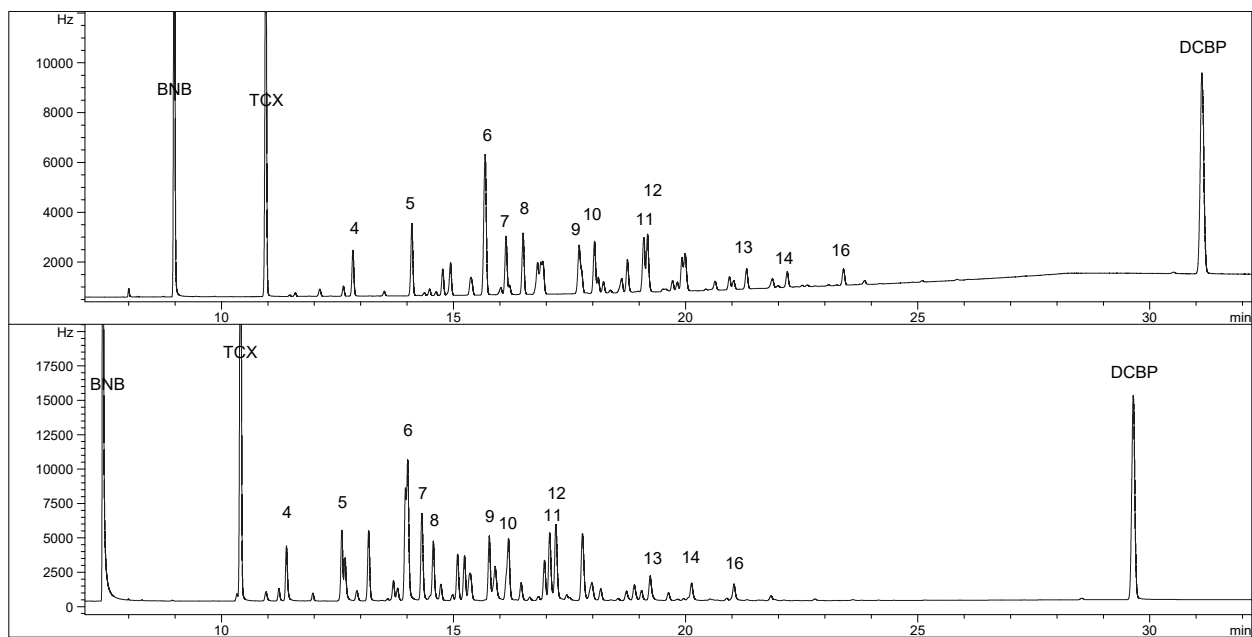


图 C. 3 PCB 1242 标准色谱图

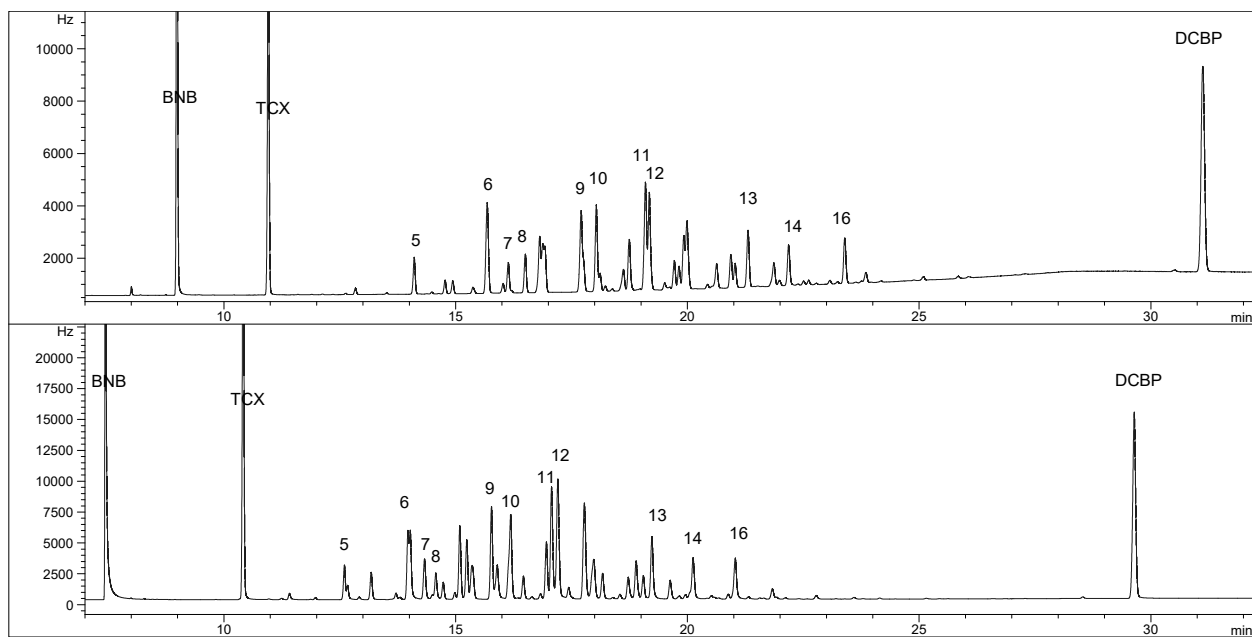


图 C. 4 PCB 1248 标准色谱图

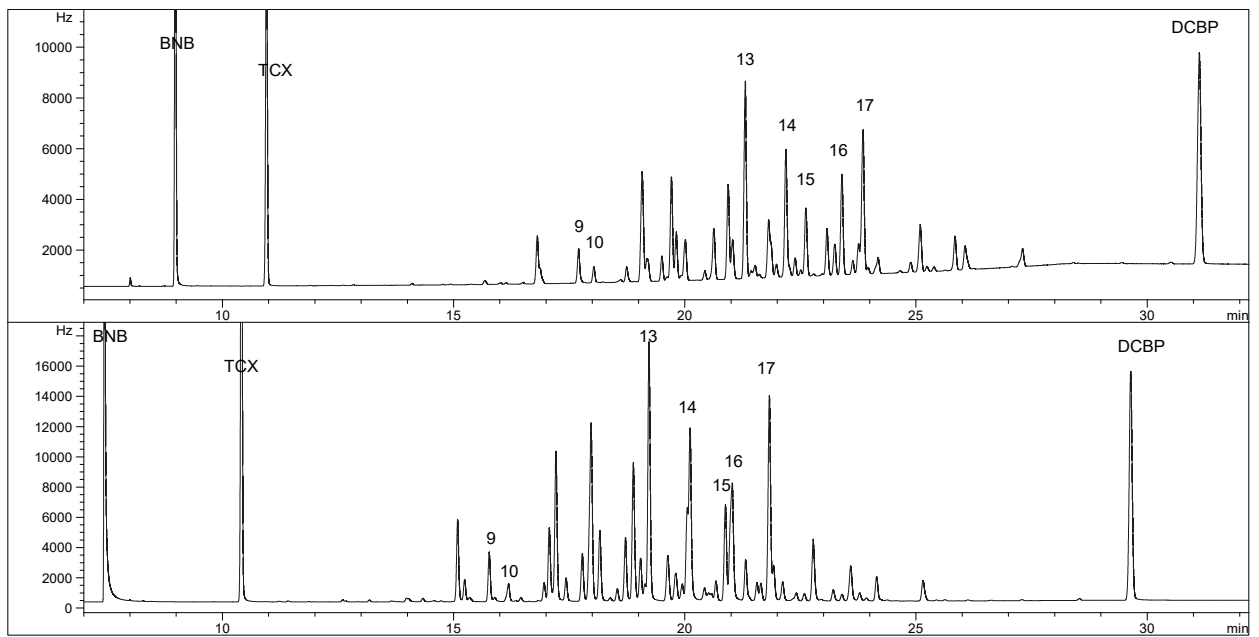


图 C. 5 PCB 1254 标准色谱图

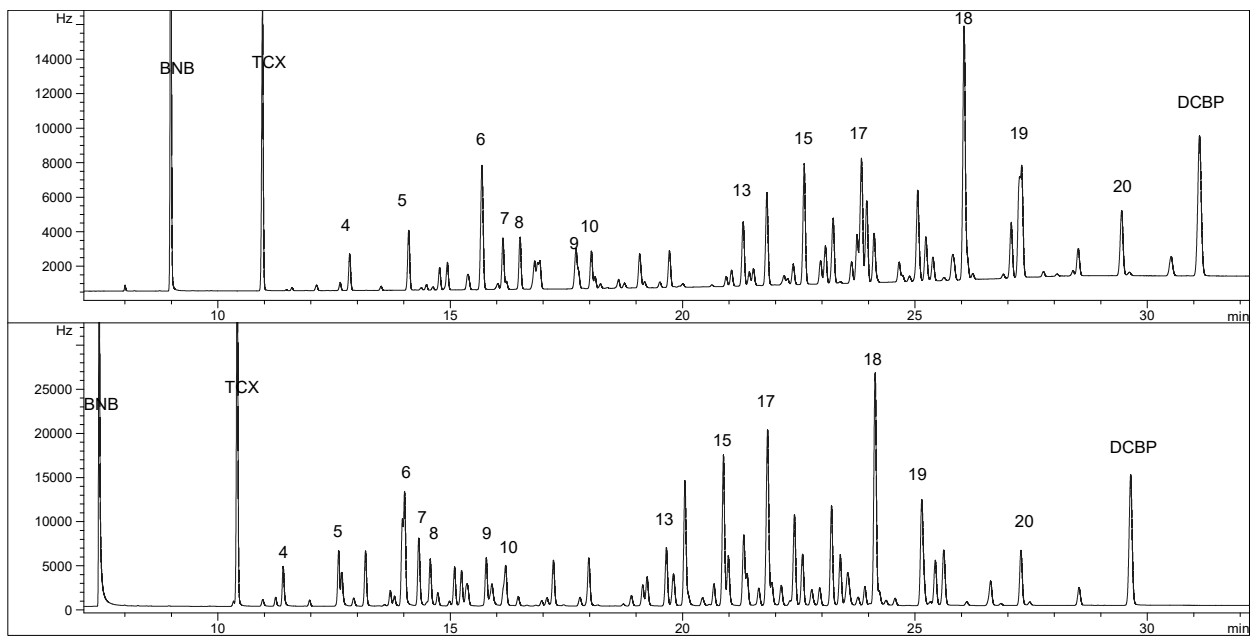


图 C. 6 PCB 1016 和 PCB 1260 标准色谱图

附 录 D  
(资料性附录)  
方法的精密度和准确度

分别采用索氏提取或自动索氏提取和硫酸净化,测定不同浓度的空白加标样品的精密度和空白采样筒添加含 PCB 1242 实际样品提取浓缩液的统一样品的精密度;以空白采样筒和添加实际样品提取浓缩液的采样筒为统一样品,测定加标回收率表示准确度。方法精密度见表 D.1,方法准确度见表 D.2。

表 D.1 方法精密度汇总 ( $n=6$ )

化合物名称	测定均值 (ng)	相当于空气样 品浓度 (ng/m <sup>3</sup> )	实验室内 相对标准偏差 (%)	实验室间 相对标准偏差 (%)	重复性限 $r$ / (ng/m <sup>3</sup> )	再现性限 $R$ / (ng/m <sup>3</sup> )
PCB 1016	74.3	0.21	7.2~13	5.1	0.06	0.06
	351	1.00	2.8~12	6.9	0.17	0.25
	1.57×10 <sup>3</sup>	4.49	3.0~10	5.4	0.76	0.97
PCB 1260	54.3	0.16	3.6~5.7	3.1	0.02	0.02
	443	1.27	1.7~11	3.8	0.19	0.22
	1.86×10 <sup>3</sup>	5.31	2.0~11	3.1	0.74	0.82
PCB 1242	43.7	0.12	5.8~11	5.2	0.03	0.03
	*2.58×10 <sup>3</sup>	7.37	2.2~4.1	4.9	0.65	1.17
PCB 1221	75.6	0.22	8.4~12	4.9	0.06	0.07
PCB 1232	39.3	0.11	10~13	4.9	0.04	0.04
PCB 1248	27.6	0.08	6.8~11	6.1	0.02	0.02
PCB 1254	27.8	0.08	8.9~14	8.5	0.02	0.03

注: \*为统一实际样品。

表 D.2 方法准确度汇总 ( $n=6$ )

化合物名称	加标量 (ng)	相当于样品浓 度 (ng/m <sup>3</sup> )	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
PCB 1016	500	1.43	64.6~76.4	70.3±9.8
	2000	5.71	73.4~84.9	78.4±8.6
PCB 1260	500	1.43	83.6~93.2	88.7±6.8
	2000	5.71	88.7~96.2	92.9±5.6
*PCB 1242	1000	2.86	69.2~96.5	80.2±23.4

注: \*为统一实际样品。