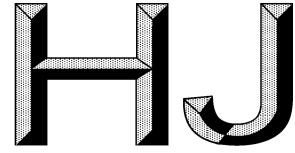


附件 4



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□□-20□□

固定污染源废气 共平面多氯联苯的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法

**Stationary source Emissions—Determination of coplanar
polychlorinated biphenyls (PCBs)—Isotope dilution HRGC-HRMS**

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□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 采样.....	6
7 样品提取.....	7
8 样品净化.....	8
9 仪器分析.....	9
10 数据处理.....	12
11 精密度和准确度.....	14
12 质量控制和质量保证.....	14
13 废物处理.....	17
附录 A（规范性附录） 方法检出限和测定下限.....	18
附录 B（资料性附录） 标准溶液浓度.....	19
附录 C（资料性附录） 方法的精密度.....	21
附录 D（资料性附录） 方法准确度.....	23
附录 E（资料性附录） 毒性当量因子.....	25
附录 F（资料性附录） 共平面多氯联苯报告格式举例.....	26

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，规范污染源排放废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废气中12种共平面多氯联苯的高分辨气相色谱-高分辨质谱法。

本标准的附录A为规范性附录，附录B～附录F为资料性附录。

本标准为首次发布。

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。

本标准验证单位：湖北省环境监测中心站、重庆市生态环境监测中心、泰州市环境监测中心站、宁波市环境监测中心、台州市环境监测中心站、浙江大学热能工程研究所二噁英实验室。

本标准生态环境部20□□年□□月□□日批准。

本标准自20□□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

固定污染源废气 共平面多氯联苯的测定 同位素稀释

/高分辨气相色谱-高分辨质谱法

警告：实验中所使用的标准物质、溶剂等均为有毒物质，配制过程应在通风橱中进行，并注意佩戴防护器具，避免吸入、接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了采用同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法（HRGC-HRMS）对固定污染源有组织废气和无组织废气中 12 种共平面多氯联苯化合物（二噁英类多氯联苯）进行定性和定量的分析方法。

本标准适用于由于燃烧、化学反应等从烟道、烟囱及排气管道排出的废气中 12 种共平面多氯联苯化合物的测定，包括 PCB-81、PCB-77、PCB-126、PCB-169、PCB-105、PCB-114、PCB-118、PCB-123、PCB-156、PCB-157、PCB-167 和 PCB-189。本标准也适用于 6 种指示性多氯联苯（PCB-28、PCB-52、PCB-101、PCB-138、PCB-153、PCB-180）的测定。气相色谱使用石英毛细管柱，质谱为分辨率在 10000 以上的高分辨质谱仪。

固定污染源废气采样体积为 2.0 m³，定容体积为 30 μl 时，12 种多氯联苯的方法检出限为 0.7~2 pg/m³，测定下限为 2.8~8 pg/m³；无组织废气采样体积为 1000 m³，定容体积为 30 μl 时，12 种多氯联苯的方法检出限为 0.005~0.006 pg/m³，测定下限为 0.020~0.024 pg/m³。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。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

- GB/T 16157 固定污染源排气中颗粒物测定和气态污染物采样方法
- HJ/T 47 废气采样器技术条件
- HJ/T 48 烟尘采样器技术条件
- HJ/T 55 大气污染物无组织排放监测技术导则
- HJ/T 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/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
- HJ 691 环境空气半挥发性有机物采样技术导则

3 方法原理

本方法利用滤膜（或滤筒）和吸附材料对固定污染源有组织废气和无组织废气中的多氯联苯进行采样，采集的样品加入同位素标记采样内标，分别对滤膜（或滤筒）和吸附材料进行处

理得到样品提取液，再经过净化和浓缩转化为最终分析试样，用高分辨气相色谱-高分辨质谱法（HRGC-HRMS）进行定性和定量分析。

4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合相关标准的农残级试剂，并进行空白试验。有机溶剂浓缩 10000 倍不得检出多氯联苯物质。

- 4.1 丙酮（ C_3H_6O ）：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} ）。
- 4.7 无水硫酸钠（ $NaSO_4$ ）：优级纯，使用前在马弗炉中 $660^\circ C$ 焙烧 6 h，待冷却至 $150^\circ C$ 后，转移至干燥器中，冷却后装入试剂瓶中，干燥保存。
- 4.8 盐酸：优级纯， $\rho(HCl) = 1.18 \text{ g/ml}$ 。
将酸和水以 1:5 的体积比混合，配置成 2 mol/L 盐酸。
- 4.9 硫酸：优级纯， $\rho(H_2SO_4) = 1.84 \text{ g/mL}$ 。
- 4.10 盐酸：2 mol/L。
将盐酸（4.8）和水以 1:5 的体积比混合，配置成 2 mol/L 盐酸。
- 4.11 氢氧化钠溶液： $\rho(NaOH) = 1 \text{ mol/L}$ 。
- 4.12 硅胶：75~230 μm （200~100 目）。
用二氯甲烷（4.4）洗净，待二氯甲烷全部挥发后，摊放在蒸发皿或烧杯中，厚度小于 10 mm，在 $130^\circ C$ 的条件下活化 18 h，放在干燥器中冷却 30 min。装入密闭容器放入干燥器中保存。
- 4.13 2%氢氧化钠碱性硅胶。
取硅胶（4.12）98 g，加入浓度为 1 mol/L 的氢氧化钠溶液（4.11）50 mL，充分搅拌，使之呈流体粉末状。制备完成后装入试剂瓶中密封，保存在干燥器内。
- 4.14 44%硫酸硅胶。
取硅胶（4.12）56 g，加入 24 mL 的硫酸（4.9），充分搅拌后变成粉末状。制备完成后装入试剂瓶中密封，保存在干燥器内。
- 4.15 活性炭分散硅胶：市售，保存在干燥器中。
- 4.16 校准标准：市售多氯联苯校准标准物质，需要涵盖全部 12 种共平面或者以上不同氯取代多氯联苯，见附录 B。
- 4.17 采样内标：一般选择 ^{13}C 标记化合物作为进样内标，见附录 B。
- 4.18 净化内标：市售多氯联苯净化内标物质，一般选择包含全部 12 种共平面多氯联苯的 ^{13}C 标记化合物作为净化内标，见附录 B。
- 4.19 进样内标：市售多氯联苯进样内标物质，一般选择 ^{13}C 标记化合物作为进样内标，见附录 B。

4.20 全氟煤油（PFK）校准调谐标准溶液，市售。

4.21 玻璃纤维滤筒（或滤膜）或石英纤维滤筒（或滤膜）：要求对粒径大于 0.3 μm 颗粒物的阻留效率超过 99.95%（穿透率小于 0.05%）。使用之前的处理方法：分别用丙酮和甲苯超声清洗 30 min，然后真空干燥。石英纤维滤筒（或滤膜）也可以选择进行加热处理，放入马弗炉中 600℃下加热 6 h。处理后的滤筒（或滤膜）密封保存，并注意不能有折痕。从每批处理的滤筒（或滤膜）中抽样进行多氯联苯空白实验。

4.22 吸附材料：使用聚氨基甲酸乙酯泡沫（PUF）、苯乙烯-二乙烯基苯的聚合物、市售的 XAD-2 树脂或性能更好的吸附材料。PUF：φ90~100 mm，厚 50~60 mm，密度 0.016 g/cm³。PUF 在直径上应比吸附材料充填管略大。

4.22.1 PUF 使用之前的处理方法。

（1）首先用煮沸的蒸馏水洗 PUF，再将其放入温水中反复搓洗干净，控干 PUF 中的水分，用丙酮预清洗去除水分后，再用丙酮索式提取 16 h 以上；或者（2）用丙酮在超声波池中清洗 3 次，每次 30 min。清洗后的 PUF 在真空干燥器中 50℃以下加热 8 h，然后保存在密封的 PUF 填充管中。对以上每批处理好的吸附材料抽样进行多氯联苯空白实验。

4.22.2 XAD-2 树脂使用之前的处理方法。

（1）用丙酮清洗树脂，再用甲苯索式提取 16 h 以上；或者（2）分别用丙酮和甲苯在超声波池中清洗 3 次，每次 30 min。清洗后的树脂在真空干燥器中 50℃以下加热 8 h，然后保存在密闭的容器中。对以上每批处理好的吸附材料抽样进行多氯联苯空白实验。

4.23 氮气：高纯氮气，99.999%。

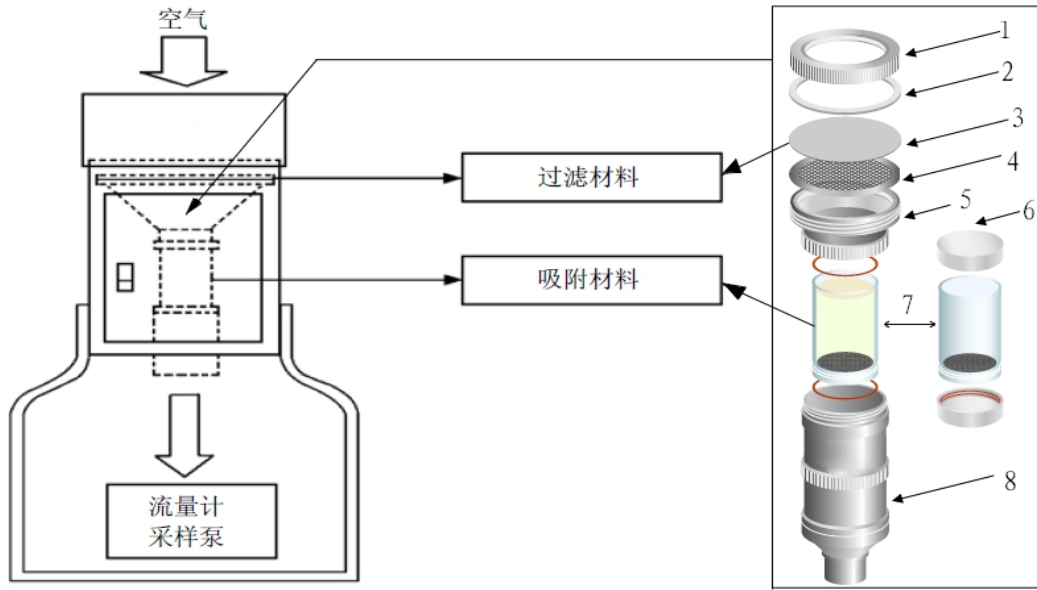
4.24 氦气：高纯氦气，99.999%。

5 仪器和设备

5.1 采样装置

5.1.1 无组织废气中多氯联苯采样装置

无组织废气中多氯联苯采样装置应按图 1 所示采样流程进行设计，采样头主要由采样切割器、滤膜及滤膜支撑部分、装填吸附剂的采样筒、采样筒架及硅橡胶密封圈组成。采样头的材料应选用不锈钢或聚四氟乙烯等不吸附有机物或不与被测污染物发生化学反应的材料。过滤材料支架尺寸应与滤膜匹配，吸附材料容器应能够容纳 2 块 PUF，并保证系统的气密性。PUF 在直径上应比吸附材料充填管略大。应根据监测目的、相关标准的要求选择切割器、采样流量，相关性能参数指标应满足 HJ 691 的要求。主动采样器采样前按照校正程序对流量进行校正。



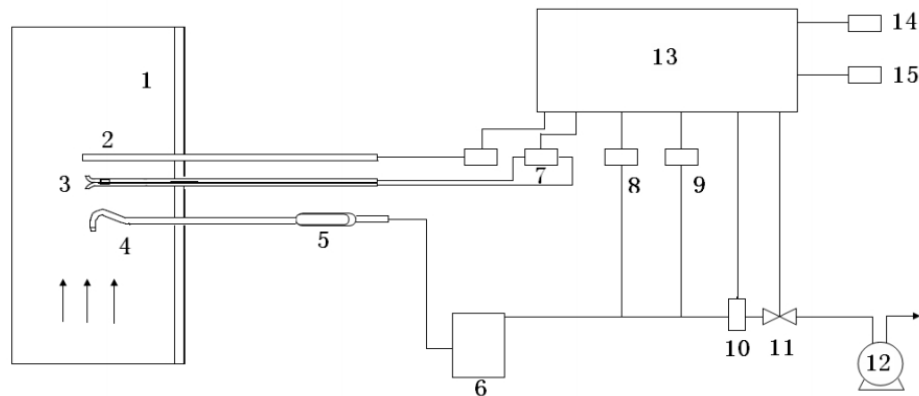
1-螺环；2-硅橡胶密封垫圈；3-滤膜；4-滤膜底托；5-固定零件；
6-PUF 堵头；7-玻璃套筒；8-采样套筒。

图 1 无组织废气中多氯联苯采样装置示意图

- 5.1.1.1 过滤材料支架：起支撑作用，可以将作为过滤材料的滤膜不留缝隙地装上且不会损坏滤膜，并可以和 PUF 充填管连接。
- 5.1.1.2 吸附材料充填管：不锈钢或铝制，可容纳 2 块 PUF。
- 5.1.1.3 石英纤维滤膜：滤膜尺寸大小应与过滤材料支架匹配。
- 5.1.1.4 采样泵：进行高流速采样时，在装有滤膜的状态下，采样泵负载条件下最大流量应能达到 800 L/min 以上，并具有流量自动调节功能。
- 5.1.1.5 流量计：在无组织废气多氯联苯类采样装置正常使用状态下按照标准流量计进行校准。推荐使用具有温度、压力校正功能的累积流量计。

5.1.2 污染源废气中多氯联苯采样装置

废气多氯联苯采样装置可选用 HJ/T 365 中推荐的仪器，其构成包括采样管、滤筒（或滤膜）、气相吸附单元、冷凝装置、流量计量和控制装置等部分，见图 2。



1-烟道；2-热电偶或热电阻温度计；3-皮托管；4-采样管；5-滤筒（或滤膜）；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 污染源废气中多氯联苯采样装置示意图

5.1.2.1 采样管：采样管材料为硼硅酸盐玻璃、石英玻璃或钛合金金属合金，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，采样管加热应在105~125℃范围内。当废气温度高于500℃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。采样嘴的内径不小于4 mm，精度为0.1 mm，弯曲角度应为不大于30°的锐角。

5.1.2.2 滤筒（或滤膜）托架：滤筒（或滤膜）托架用硼硅酸盐玻璃或石英玻璃制成，尺寸要与滤筒（或滤膜）相匹配，应便于滤筒（或滤膜）的取放，接口处密封良好。

5.1.2.3 带有冷凝装置的气相吸附单元：冷凝装置用于分离、贮存废气中冷凝下来的水，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，气相吸附柱一般是内径30~50 mm、长70~200 mm、容量100~150 mL的玻璃管，可装填20~40 g吸附材料；也可以是PUF充填管；也可以是冲击瓶和气相吸附柱相组合。

5.1.2.4 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。流量计在废气多氯联苯采样装置正常使用状态下按照标准流量计进行校准。推荐使用具有温度、压力校正功能的累积流量计。

5.1.2.5 采样泵：泵的空载抽气流量应不少于6 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 前处理装置

5.2.1 索氏提取器或性能相当的设备。

5.2.2 浓缩装置：旋转蒸发装置、氮吹仪或K-D浓缩等装置。

5.2.3 层析填充柱：内径8~15 mm，长200~300 mm的玻璃填充柱管。

5.3 分析仪器

5.3.1 高分辨气相色谱。

5.3.1.1 进样口：具有不分流进样功能，最高使用温度不低于280℃。也可使用柱上进样或程序升温大体积进样方式。

5.3.1.2 柱温箱：具有程序升温功能，可在50~350℃温度区间内进行调节。

5.3.1.3 毛细管色谱柱：内径0.10~0.32 mm，膜厚0.10~0.25 μm，柱长25~60 m。色谱柱填料为聚硅氧烷类，可对大部分多氯联苯化合物进行良好的分离，并能判明这些化合物的色谱峰流出顺序。

5.3.2 高分辨质谱仪。

5.3.2.1 具有气质联机接口。

5.3.2.2 具有电子轰击离子源，电子电离能可在25~70 eV范围调节。

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

- 5.3.2.4 动态分辨率大于 10000（10%峰谷定义，下同）并至少可稳定 24 h 以上。
- 5.3.2.5 高分辨状态（分辨率>10000）下能够在 1 s 内至少重复监测 18 个选择离子。
- 5.3.2.6 数据处理系统：能够实时采集、记录及存储质谱数据。

6 采样

6.1 无组织废气多氯联苯采样方法

6.1.1 采样之前对现场进行调查。原则上采样点位于开阔地带，距可能扰动环境空气流的障碍物至少 2 m 以上。采样器安装在距离地面 1.5 m 以上的位置。地面无扬尘。采样时间无大风或下雨天气。

6.1.2 采样时按照 HJ 691 和 HJ 77.2 的规定，将无组织废气多氯联苯采样装置运至采样点，连接采样装置并固定。使用实验室用无尘纸将采样装置内采集颗粒物和气溶胶部分的接口处擦干净。主动采样器采样前按照校正程序对流量进行校正。主动采样器的采样头装有石英纤维滤膜，直径为 102 mm，用来过滤和收集颗粒物相；PUF 装在玻璃提取筒中用以吸附气相中的有机物。采样体积根据采样器显示的实际采样体积确定。

6.1.3 采样前添加采样内标，要求采样内标物质的回收率为 60%~130%，超过此范围要重新采样。

6.1.4 启动采样装置，准备采样。首先设定采样流量，并开始采样。采样开始 5 分钟后再调整流量并记录，在采样结束之前读取流量并记录。若使用了累计流量计，则同时记录总采样体积。

6.1.5 现场测量空气温度、湿度、风速、风向等参数，对采样点周围环境进行描述记录。若采样点周边存在污染源，还应记录污染源名称、排放情况、距离采样点距离及方位等信息。若采样过程中出现故障或其他变化，则应详细记录故障或变化情况以及采取的措施和结果。条件允许时可对采样现场和周边环境拍摄照片。

6.1.6 采样结束后尽量在阴暗处拆卸采样装置，避免外界的污染。将 PUF 充填管密封，装入密实袋中。滤膜采样面向里对折，用铝箔包好后装入密实袋中密封保存。样品应低温保存并尽快送至实验室分析。

6.2 污染源废气多氯联苯采样方法

6.2.1 采样之前进行必要的资料收集或现场调查，确认采样现场符合废气多氯联苯采样基本要求。

6.2.2 根据 GB/T 16157 计算出等速采样条件下排气筒断面位置、各采样点所需的采样流量。开始采样前，预先测定各采样点处的废气温度、水分含量、压力、气流速度等参数等。

6.2.3 根据样品采样量和等速采样流量，确定总采样时间及各点采样时间。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，一般总采样时间应不少于 2 h。样品采样量还应同时满足方法检出限的要求。

6.2.4 采样前加入采样内标。要求采样内标物质的回收率为 60%~130%，超过此范围要重新采样。

- 6.2.5 连接废气多氯联苯采样装置，检查系统的气密性。
- 6.2.6 将采样管插入烟道第一采样点处，封闭采样孔，使采样嘴对准气流方向（其与气流方向偏差不得大于 10°），启动采样泵，迅速调节采样流量到第一采样点所需的等速流量值，采样流量与计算的等速流量之间的相对误差应在±10%的范围内。
- 6.2.7 采样期间当压力、温度有较大变化时，需随时将有关参数输入计算器，重新计算等速采样流量，并调节流量计至所需的等速采样流量。若滤筒阻力增大至无法保持等速采样时，则应更换滤筒后继续采样。采样过程中，气相吸附柱应注意避光保持在 30°C 以下。
- 6.2.8 第一点采样后，立即将采样管移至第二采样点，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。
- 6.2.9 采样结束后，迅速抽出采样管，同时停止采样泵，记录起止时间、累计流量计读数等参数。
- 6.2.10 拆卸采样装置时应尽量避免阳光直接照射。取出滤筒保存在专用容器中，用水冲洗采样管和连接管，冲洗液与冷凝水一并保存在棕色试剂瓶中。气相吸附柱两端密封后避光保存。样品应尽快送至实验室分析。

7 样品提取

7.1 添加净化内标

在样品进行提取处理前添加 1.0 ng 净化内标。

7.2 无组织废气样品的提取

将滤膜和 PUF 放入索式提取器中，用甲苯提取 16~24 h，每小时回流次数不少于 4 次。

7.3 污染源废气样品提取

7.3.1 样品的洗出

7.3.1.1 气相吸附柱：将气相吸附柱中的吸附材料全部倒入烧杯中，转移至洁净的干燥器中充分干燥。

7.3.1.2 滤筒（或滤膜）：将滤筒架中的滤筒（或滤膜）取出，用 2 mol/L 的盐酸处理滤筒（或滤膜）。转动滤筒（或滤膜）使烟尘与盐酸充分接触并观察发泡情况，必要时再添加盐酸，直到不再发泡为止。用布氏漏斗过滤盐酸处理液，并用水充分冲洗滤筒（或滤膜），再用少量甲醇（或丙酮）冲去水分。如滤筒架与滤筒（或滤膜）的连接部有可见灰尘，用水将灰尘冲入布氏漏斗中。将冲洗好的滤筒（或滤膜）放入烧杯中转移至洁净的干燥器中充分干燥。

7.3.1.3 用纯水、甲醇（4.5）（或丙酮（4.1））冲洗烟枪内壁，将灰尘冲入布氏漏斗中，充分抽滤至干后，将布氏漏斗中的玻璃纤维滤膜放入烧杯中转移至洁净的干燥器中充分干燥。经布氏漏斗过滤得到的处理液进行液液萃取。

7.3.2 液液萃取

将采样时收集的冷凝水、冲洗液（6.2.10）以及样品洗出时的处理液（7.3.1.3）混合，按照每1 L溶液加100 mL二氯甲烷（4.4）的比例，震荡萃取，重复3次，萃取液用无水硫酸钠（4.7）脱水。

7.3.3 充分干燥后的吸附材料、滤筒（或滤膜）、滤纸以甲苯（4.2）为溶剂进行索氏提取16 h以上，要求每小时回流次数不少于4次。将上述各部分萃取液和提取液分别进行浓缩，将溶剂转换为正己烷，再次浓缩后合并作为该废气样品的试样溶液。对试样溶液进行样品净化。可选择使用其他符合提取要求、满足本方法质量控制/质量保证要求的提取装置进行样品的提取。

8 样品净化

8.1 酸性硅胶层析柱净化

8.1.1 在玻璃层析柱的底部添入玻璃棉，填入10 g 44%酸性硅胶（4.14），再在其上部加入约10 mm厚的无水硫酸钠（4.7）。

8.1.2 用50 mL的正己烷（4.3）冲洗硅胶柱，液面保持在无水硫酸钠层以上。将样品浓缩液缓慢转入酸性硅胶柱，再用1 mL正己烷（4.3）反复洗涤浓缩瓶，同样转移至酸性硅胶柱上，待液面降至无水硫酸钠层以下，用100 mL正己烷（4.3）以2.5 mL/min（每秒1滴）的流速进行淋洗。淋洗液用浓缩器浓缩到1 mL左右，用于下一步处理。

8.2 多层硅胶层析柱净化

8.2.1 在玻璃层析柱（内径15 mm）底部添加一些玻璃棉，依次称取3 g 硅胶（4.12）、5 g 2%氢氧化钠碱性硅胶（4.13）、2 g 硅胶（4.12）、10 g 44%硫酸硅胶（4.14）、2 g 硅胶（4.12）和5 g 无水硫酸钠（4.7）。

8.2.2 用50 mL正己烷淋洗，保持液面在无水硫酸钠层上面。

8.2.3 将浓缩液（8.1.2）缓慢注入玻璃柱中，液面保持在柱子填充部分的上端。用1 mL的正己烷反复洗涤浓缩瓶，同样转移到玻璃柱上。

8.2.4 将100 mL正己烷装入分液漏斗置于硅胶柱上方，以2.5 mL/min（每秒1滴）的流速缓慢滴入多层硅胶柱中进行淋洗。如果充填部分的颜色变深或出现穿透现象，则应重复8.2.3条的操作。

8.2.5 淋洗液用浓缩器浓缩到1 mL，用正己烷（4.3）反复洗涤转移至K-D管中，旋转蒸发之后用氮气吹至近干，添加进样内标，并用壬烷或甲苯定容至30 μ l，封装待仪器分析。

8.3 其它净化方法

可以使用凝胶渗透色谱（GPC）、高效液相色谱（HPLC）、自动样品处理装置等自动净化技术代替手工净化方式进行样品的净化处理。使用前应用标准样品或者标准溶液进行分离和净化效果试验，并经验证确认满足本方法质量控制/质量保证要求后方可使用。

9 仪器分析

9.1 仪器条件

9.1.1 高分辨气相色谱条件设定

选择合适操作条件来分离 12 种共平面多氯联苯化合物，推荐 GC 条件为：进样方式：不分流进样 1 μl ；进样口温度：280 $^{\circ}\text{C}$ ；载气流量：1.2 mL/min；色质接口温度：250 $^{\circ}\text{C}$ ；色谱柱：石英毛细管柱，长 60 m，内径 0.25 mm，膜厚 0.25 mm，固定相为 5 % 苯基 95 % 甲基聚硅氧烷，或者等效的色谱柱。

注：使用的色谱柱需对不同氯取代异构体进行良好分离，并能判明这些化合物的色谱峰流出顺序。为保证对所关注的氯取代异构体都能很好的分离，必要时可选择 2 种以上不同极性的毛细管柱同时使用。

9.1.2 高分辨质谱条件设定

离子源温度：250 $^{\circ}\text{C}$ ；离子源电子电离能：35 eV；数据采集方式：选择离子方式（SIM 法）。其余参数参照仪器使用说明书进行设定。

设置仪器满足如下条件，并使用标准溶液或标准参考物质确认保留时间窗口。

9.1.2.1 使用 SIM 法选择待测化合物的两个监测峰离子进行监测，如表 1 所示。

9.1.2.2 注入 PFK 得到稳定的响应后，优化质谱仪器参数使得表 1 中各质量范围内 PFK 峰离子的分辨率 >10000 。

表 1 质量数设定（监测离子和锁定质量数）

同类物	M^+	$(M+2)^+$	$(M+4)^+$	$(M+6)^+$
TrCBs	255.9613	257.9584		
TeCBs	289.9224	291.9194	293.9165	
PeCBs	323.8834	325.8804	327.8775	
HxCBs		359.8415	361.8385	363.8356
HpCBs		393.8025	395.7995	397.7966
^{13}C -TrCBs	268.0016	269.9986		
^{13}C -TeCBs	301.9626	303.9597		
^{13}C -PeCBs	337.9207	339.9178		
^{13}C -HxCBs		371.8817	373.8788	
^{13}C -HpCBs		405.8428	407.8398	
PFK (Lock mass)		242.9856(三氯代联苯定量用) 280.9825(四氯代联苯定量用) 330.9792(五氯代联苯定量用) 354.9792(六氯代联苯定量用) 454.9728(七氯代联苯定量用)		

9.2 质量校正

仪器分析开始前需进行质量校正。监测表1中各质量范围内PFK峰离子的荷质比及分辨

率，分辨率应全部达到10000以上，通过锁定质量模式进行质量偏移校正。校正过程完成后保存质量校正文件。

9.3 SIM 检测

9.3.1 按 9.1 条要求设置高分辨气相色谱-高分辨质谱联用仪条件。

9.3.2 注入 PFK，响应稳定后，按 9.1 及 9.2 条要求进行仪器调谐与质量校正后分析试样。每 12 小时对分辨率及质量校正进行验证。不符合 9.1 及 9.2 条要求时应重新进行调谐及质量校正。

9.3.3 完成测定后，取得各监测离子的色谱图，确认 PFK 峰离子丰度差异<20%，检查是否存在干扰以，最后进行数据处理。按各化合物的离子荷质比记录谱图。多氯联苯化合物标准物质总离子流图见图 3。

9.4 相对响应因子制作

9.4.1 标准溶液测定

标准溶液浓度序列应有至少5种浓度。

9.4.2 离子丰度比确认

标准溶液中化合物对应的两个监测离子的离子丰度比应与理论离子丰度比一致，见表 2，变化范围应小于15%。

9.4.3 信噪比确认

标准溶液浓度序列中最低浓度的化合物信噪比（S/N）应大于10。取谱图基线测量值标准偏差的2倍作为噪声值N。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line为基准，到峰顶的高度为峰高（信号S）。

表 2 多氯联苯定量离子同位素存在的丰度比及理论离子强度比

多氯联苯	定量离子			定量离子理论峰度比	峰度比下限值	峰度比上限值
		监测离子	内标监测离子			
MoCB	m/(m+2)	188.0393/190.0363	200.0795/202.0766	3.13	2.66	3.60
DiCB	m/(m+2)	222.0003/223.9974	234.0406/236.0376	1.56	1.33	1.79
TrCB	m/(m+2)	255.9613/257.9584	268.0016/269.9986	1.04	0.88	1.20
TeCB	m/(m+2)	289.9224/291.9194	301.9626/303.9597	0.77	0.65	0.89
PeCB	(m+2)/(m+4)	325.8804/327.8775	337.9207/339.9178	1.55	1.32	1.78
HxCB	(m+2)/(m+4)	359.8415/361.8385	371.8817/373.8788	1.24	1.05	1.43
HpCB	(m+2)/(m+4)	393.8025/395.7995	405.8428/407.8398	1.05	0.89	1.21
OcCB	(m+2)/(m+4)	427.7635/429.7606	439.8038/441.8008	0.89	0.76	1.02
NoCB	(m+2)/(m+4)	461.7246/463.7216	473.7648/475.7619	0.77	0.65	0.89
DeCB	(m+4)/(m+6)	497.6826/499.6797	509.7229/511.7199	1.16	0.99	1.33

注：同位素内标化合物物与相同氯原子取代数的多氯联苯峰度比一致。

9.4.4 相对响应因子

与各浓度点待测化合物相对应的净化内标的相对响应因子 (RRF_{es}) 由式 (1) 算出, 并计算其平均值和相对标准偏差, 相对标准偏差应在 $\pm 20\%$ 以内, 否则应重新制作校准曲线。

$$RRF_{es} = \frac{Q_{es}}{Q_s} \times \frac{A_s}{A_{es}} \dots\dots\dots (1)$$

式中: RRF_{es} —净化内标的相对响应因子;

Q_{es} —校准标准溶液中提取内标的绝对量, pg;

Q_s —校准标准溶液中待测物质的绝对量, pg;

A_s —校准标准溶液中待测物质的监测离子峰面积之和;

A_{es} —校准标准溶液中净化内标物质的监测离子峰面积之和。

同样, 分别用式 (2) 和式 (3) 计算进样内标相对于净化内标以及净化内标相对于采样内标的相对响应因子 RRF_{rs} 和 RRF_{ss} 。

$$RRF_{rs} = \frac{Q_{rs}}{Q_{es}} \times \frac{A_{es}}{A_{rs}} \dots\dots\dots (2)$$

式中: RRF_{rs} —进样内标相对响应因子;

Q_{rs} —校准标准溶液中进样内标的绝对量, pg;

Q_{es} —校准标准溶液中净化内标的绝对量, pg;

A_{es} —校准标准溶液中净化内标物质的监测离子峰面积之和;

A_{rs} —校准标准溶液中进样内标物质的监测离子峰面积之和。

$$RRF_{ss} = \frac{Q_{es}}{Q_{ss}} \times \frac{A_{ss}}{A_{es}} \dots\dots\dots (3)$$

式中: RRF_{ss} —采样内标相对响应因子;

Q_{es} —校准标准溶液中净化内标物质的绝对量, pg;

Q_{ss} —校准标准溶液中采样内标物质的绝对量, pg;

A_{ss} —校准标准溶液中采样内标物质的监测离子峰面积之和;

A_{es} —校准标准溶液中净化内标物质的监测离子峰面积之和。

平均相对响应因子 (\overline{RRF}) 按照式 (4) 进行计算。

$$\overline{RRF} = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_i}{n} \dots\dots\dots (4)$$

式中: \overline{RRF} — 目标物的平均相对响应因子;

RRF_i — 标准系列中第 i 点目标物的相对响应因子;

n — 标准系列点数。

9.5 样品测定

取得相对响应因子之后, 对处理好的分析样品按下述步骤测定。

9.5.1 标准溶液确认

选择中间浓度的标准溶液，按一定周期或频次（每12小时或每批样品测定至少1次）测定。浓度变化不应超过 $\pm 35\%$ ，否则应查找原因，重新测定或重新制作相对响应因子。

9.5.2 测定样品

将空白样品和分析试样按照9.3所述的程序进行测定，得到多氯联苯各监测离子的色谱图。

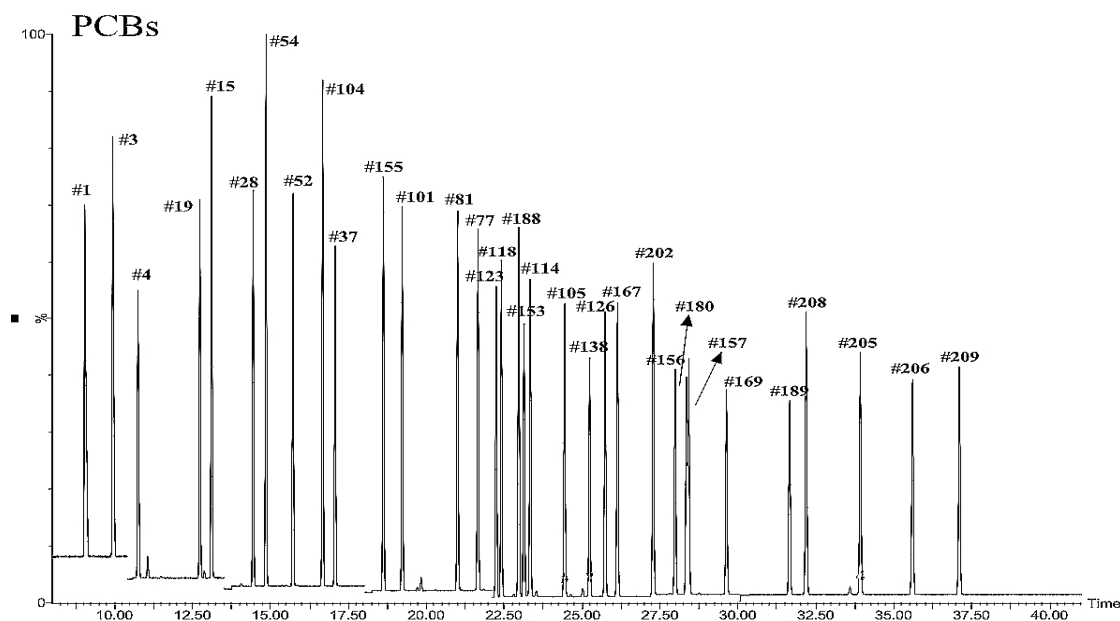


图3 多氯联苯总离子流图

10 数据处理

10.1 色谱峰确认

10.1.1 进样内标的确认

分析试样中进样内标的峰面积应不低于标准溶液中进样内标峰面积的70%。否则应查找原因，重新测定。

10.1.2 色谱峰确认

在色谱图上，对信噪比S/N大于3的色谱峰视为有效峰。

10.1.3 峰面积

对10.1.2中确认的色谱峰进行峰面积计算。

10.2 定性分析

多氯联苯同类物的两监测离子在指定保留时间窗口内，并同时存在且离子丰度比与表 2 所列理论离子丰度比一致，相对偏差小于 15%。同时，色谱峰的保留时间应与标准溶液一致（±3s 以内），同内标物质的相对保留时间亦与标准溶液一致（±0.5%）以内。同时满足上述条件的色谱峰被定性为多氯联苯物质。

10.3 定量分析

10.3.1 根据定量离子的峰面积，采用内标法计算分析试样中被检出的多氯联苯的绝对量（Q），按式（5）计算。

$$Q = \frac{A}{A_{es}} \times \frac{Q_{es}}{RRF_{es}} \dots\dots\dots (5)$$

式中：Q—分析试样中待测化合物的量，pg；
 A—色谱图上待测化合物的监测离子峰面积之和；
 A_{es}—净化内标的监测离子峰面积之和；
 Q_{es}—净化内标的添加量，pg；
 $\overline{RRF_{es}}$ —待测化合物相对提取内标的平均相对响应因子。

10.3.2 根据所计算的同类物的 Q，用式（6）计算出气体样品中的待测化合物浓度，结果修约为 3 位有效数字。

$$\rho = \frac{Q}{V_{sd}} \dots\dots\dots (6)$$

式中：ρ—样品中待测化合物的浓度，对于无组织废气样品单位pg/m³(0℃，101.325kpa)，对于废气样品单位为×10⁻³ng/m³（标准状态）；
 Q—分析试样中待测化合物的总量，pg；
 V_{sd}—气体样品采集量，m³（标准状态）。

10.4 回收率确认

10.4.1 提取内标的回收率

根据净化内标峰面积与进样内标峰面积的比以及对应的响应因子（RRF_{rs}）均值，按照式（7）计算提取内标的回收率。回收率应在 50%~130%之间。

$$R = \frac{A_{es}}{A_{rs}} \times \frac{Q_{rs}}{RRF_{rs}} \times \frac{100\%}{Q_{es}} \dots\dots\dots (7)$$

式中：R—净化内标回收率，%；
 A_{es}—净化内标的监测离子峰面积之和；
 A_{rs}—进样内标的监测离子峰面积之和；
 Q_{rs}—进样内标的添加量，pg；
 $\overline{RRF_{rs}}$ —净化内标相对进样内标平均相对响应因子；
 Q_{es}—净化内标的添加量，pg。

10.4.2 采样内标的回收率

根据采样内标峰面积与净化内标峰面积的比以及对应的响应因子（RRF_{ss}）均值，按照式（8）计算采样内标的回收率，并确认采样内标的回收率应在 60%~130%之间。

$$R_s = \frac{A_{ss}}{A_{es}} \times \frac{Q_{es}}{RRF_{ss}} \times \frac{100\%}{Q_{ss}} \dots\dots\dots (8)$$

式中：R_s—采样内标回收率，%；

A_{ss}—采样内标的监测离子峰面积之和；

A_{es}—净化内标的监测离子峰面积之和；

Q_{es}—净化内标的添加量，pg；

RRF_{ss}—净化内标相对采样内标平均相对响应因子；

Q_{ss}—采样内标的添加量，pg。

10.5 结果表示

测定结果的小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留三位有效数字。

11 精密度和准确度

11.1 精密度

6家实验室分别重复测定（n=6）空白废气加标样品，加标量分别为 0.1 ng、1 ng 和 10 ng（相当于废气样品 0.05 ng/m³、0.5 ng/m³ 和 5 ng/m³），实验室内相对标准偏差分别为 3.9%~30.4%、10.2%~34.6%、11.7%~33.2%，实验室间相对标准偏差分别为 17.1%~22.2%、19.6%~25.7%、22.6%~26.3%，重复性限分别为 0.023 ng/m³~0.030 ng/m³、0.24 ng/m³~0.33 ng/m³、2.8 ng/m³~3.3 ng/m³，再现性限分别为 0.023 ng/m³~0.030 ng/m³、0.24 ng/m³~0.33 ng/m³、2.8 ng/m³~3.3 ng/m³。精密度结果参见附录 C。

11.2 准确度

6家实验室分别重复测定（n=6）废气样品的加标回收率，加标量分别为 0.1 ng、1 ng 和 10 ng（相当于废气样品 0.05 ng/m³、0.5 ng/m³ 和 5 ng/m³），经过前处理和仪器分析，共平面多氯联苯化合物的平均加标回收率分别为：PCB-77 为 86.2%~93.0%、PCB-81 为 87.3%~95.3%、PCB-105 为 84.0%~93.2%、PCB-114 为 86.4%~92.7%、PCB-118 为 88.2%~90.6%、PCB-123 为 83.1%~96.5%、PCB-126 为 85.3%~90.4%、PCB-156 为 84.7%~92.1%、PCB-157 为 87.2%~92.4%、PCB-167 为 86.6%~92.4%、PCB-169 为 85.9%~195.3%、PCB-189 为 89.2%~91.2%。准确度结果参见附录 D。

12 质量控制和质量保证

使用本方法的实验室应具备合乎要求的样品分析能力、标准物质和空白操作以及数据评价和质量控制能力，所有分析结果应符合本方法所规定的质量保证要求。

12.1 数据可靠性保证

12.1.1 内标回收率

12.1.1.1 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60%~130%的范围。

12.1.1.2 净化内标的回收率：必须始终对提取内标的回收率进行确认。净化内标的回收率应在50%~130%的范围。

12.1.2 检出限确认

12.1.2.1 仪器检出限：定期进行检查和调谐仪器，当改变测量条件时应重新确认仪器检出限。

12.1.2.2 方法检出限：应定期检查和确认方法检出限，特别是当样品制备或测试条件改变时，必须检验和确认方法检出限。应当注意，不同的实验条件或操作人员可能得到不同的方法检出限。

12.1.3 空白实验

空白实验分为三种：操作空白、试剂空白、运输空白。操作空白用来检查样品制备过程的污染程度；试剂空白监视分析仪器的污染情况；运输空白是对从采样、送样到仪器分析的全过程污染检验。

12.1.3.1 操作空白

操作空白实验的目的是为了建立一个不受污染干扰的实验室分析环境。操作空白除无实际样品外，按照与样品分析相同的操作步骤进行样品制备、前处理、仪器分析和数据处理，操作空白应低于评价浓度的1/10。在样品制备过程有重大变化时(如使用新的试剂或仪器设备，或者仪器维修后再次使用时)或样品间可能存在交叉污染时(如高浓度样品)应进行操作空白的分析。

12.1.3.2 试剂空白

任何样品的仪器分析都应该同时分析待测样品溶液所使用的溶剂作为试剂空白。所有试剂空白测试结果应低于方法检出限。

12.1.3.2 运输空白

运输空白实验的目的是检查从准备采样到样品分析过程中存在的污染情况。按照本标准的规定准备采样材料和溶液并带至采样现场，但是不进行实际采样操作；带回实验室并完成其余分析步骤，所得结果为运输空白。运输空白实验的频度约为采样总数的10%。对于空气样品，每次采样都要进行运输空白实验。空白值较低时，污染可忽略不计。运输空白值较高时，如果样品实测值远大于运输空白值（例如规定两者相差2个数量级以上），则可以从样品实测值中扣除运输空白值。而如果运输空白值接近甚至大于样品实测值，则被认为是分析失误或操作异常，应查找污染原因，消除污染后重新采样分析。

12.1.4 平行样的测定

每批次样品（不超过 20 个样品）应至少选择一个样品进行平行双样测试，平行样品相对偏差 $\leq 30\%$ 。

12.1.5 标准溶液

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

12.2 操作要求

12.2.1 采样

12.2.1.1 采样器材的准备和保存：采样设备和材料（过滤材料、吸附材料等）应当在使用之前充分洗净。过滤及吸附材料应贮存在密闭容器中以避免污染。

12.2.1.2 采样器的安装和使用：安装工具和采样器部件应冲洗干净以减少引起污染的可能性。应固定好所有组件，检查仪器密闭状态，确保操作时无泄露。

12.2.1.3 气体流量计：应保证气体流量计达到方法的精确度要求，并且定期校准。

12.2.1.4 样品的代表性

应根据相应样品的采样标准或规范确认样品的代表性。废气采样应当避开采样对象的不稳定工作阶段，最好在工作条件稳定 1 h 后开始采样。如果采样过程中出现故障或其他变化，则应详细记录故障或变化情况以及采取的措施和效果。

12.2.1.5 样品的贮存和运输

采集到的样品应被贮存在密闭容器内以防泄露或被周围环境所污染。样品运输或贮存时应避光，应冷藏贮存。

12.2.2 样品制备

12.2.2.1 样品的提取

对于液相样品的萃取，应严格掌握液-液萃取条件，确保萃取发生在目标溶剂层。对于应用索氏提取器的固体样品，在索氏提取之前应得到充分干燥(在干净的干燥器中风干)。有条件时应选择带有水分分离功能的索氏提取器。

12.2.2.2 酸性硅胶柱净化或多层硅胶柱净化

应确认淋洗后的样品溶液无明显着色。改变净化柱的填充材料的类型或用量时，以及改变淋洗溶剂的种类或用量时，应通过制作淋洗曲线等方法优化实验条件，避免样品中的共平面多氯联苯在净化过程中的损失。

12.2.3 定性和定量

12.2.3.1 气相色谱

应定期确认响应因子是否稳定、待测化合物的保留时间是否在合理的范围内以及色谱峰是否能够有效分离。如果出现异常，可以尝试把色谱柱的一端或两端截掉 10~30 cm 或重新老化色谱柱；如果问题仍没有解决，则应更换新的色谱柱。

12.2.3.2 质谱仪

用质量校准物质（PFK）调谐并进行质量校正，确认动态分辨率满足要求。定期检查并纪录仪器的基本参数。

12.2.3.3 参数设置

根据标准溶液的色谱峰保留时间对时间窗口进行分组，使得待测化合物以及相应内标的色谱峰在适当的时间窗口中出现。每组时间窗口中的选择离子的检测周期应小于 1 s。

12.2.3.4 仪器的维护

为保证气相色谱/质谱联用仪的工作性能，应定期检查和维护 HRGC-HRMS 系统，定期清洗和更换进样口以及离子源等易受到污染的部件。

12.2.3.5 仪器稳定性

定期测定并计算相对响应因子，同使用的相对响应因子值比较，变化范围应在±35%范围内，否则应查找原因，重新制作相对响应因子。

12.2.3.6 玻璃器皿的清洗

使用过的玻璃器皿应及时清洗。使用中性或碱性洗涤剂清洗玻璃器皿，再用清水及水充分冲洗玻璃器皿内、外壁，在洁净的空间中使其晾干。若使用烘箱进行烘干，注意要使用专用烘箱（即该烘箱只用于烘干玻璃器皿，不用于其它分析操作），烘箱设定温度不宜过高以免玻璃器皿表面产生活性点对目标化合物进行吸附。用于分析高、低浓度样品的玻璃器具应分别在不同的清洗器中进行清洗，避免交叉污染。

13 废物处理

实验室产生的废物应分类存放，集中保管，委托有资质单位进行处置。

附录 A
(规范性附录)
方法检出限和测定下限

当无组织废气采样体积为 1000 m³,固定污染源废气采样体积为 2 m³,采用索式萃取,提取液用多层硅胶柱净化处理,浓缩定容体积为 30 μl 时,进样体积为 1.0 μl 时,无组织废气和固定污染源废气中 12 种共平面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	化学登记号	IUPAC* 编号	无组织废气		固定污染源废气	
				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	0.005	0.02	0.7	2.8
2	3,4,4',5-四氯联苯	70362-50-4	PCB-81	0.005	0.02	1	4
3	2,3,3',4,4'-五氯联苯	32598-14-4	PCB-105	0.005	0.02	1	4
4	2,3,4,4',5-五氯联苯	74472-37-0	PCB-114	0.005	0.02	0.8	3.2
5	2,3',4,4',5-五氯联苯	31508-00-6	PCB-118	0.006	0.024	2	8
6	2',3,4,4',5-五氯联苯	65510-44-3	PCB-123	0.005	0.02	0.9	3.6
7	3,3',4,4',5-五氯联苯	57465-28-8	PCB-126	0.005	0.02	0.9	3.6
8	2,3,3',4,4',5-六氯联苯	38380-08-4	PCB-156	0.005	0.02	2	8
9	2,3,3',4,4',5'-六氯联苯	69782-90-7	PCB-157	0.006	0.024	1	4
10	2,3',4,4',5,5'-六氯联苯	52663-72-6	PCB-167	0.005	0.02	0.8	3.2
11	3,3',4,4',5,5'-六氯联苯	32774-16-6	PCB-169	0.005	0.02	0.7	2.8
12	2,3,3',4,4',5,5'-七氯联苯	39635-31-9	PCB-189	0.005	0.02	1	4

*: 国际理论与应用化学联合会。

附录 B
(资料性附录)
标准溶液浓度

表 B.1 多氯联苯标准溶液浓度

校准溶液 (ng/mL)							
多氯联苯	多氯联苯 IUPAC 编号	CS0.2	CS1	CS2	CS3	CS4	CS5
未标记物质							
2-MoCB	1	0.1	0.5	2.5	25	200	1000
4-MoCB	3	0.1	0.5	2.5	25	200	1000
2,2'-DiCB	4	0.1	0.5	2.5	25	200	1000
4,4'-DiCB	15	0.1	0.5	2.5	25	200	1000
2,2',6'-TrCB	19	0.1	0.5	2.5	25	200	1000
2,4,4'-TrCB	28	0.1	0.5	2.5	25	200	1000
3,4,4'-TrCB	37	0.1	0.5	2.5	25	200	1000
2,2',5,5'-TeCB	52	0.1	0.5	2.5	25	200	1000
2,2',6,6'-TeCB	54	0.1	0.5	2.5	25	200	1000
3,3',4,4'-TeCB	77	0.1	0.5	2.5	25	200	1000
3,4,4',5'-TeCB	81	0.1	0.5	2.5	25	200	1000
2,2',4,5,5'-PeCB	101	0.1	0.5	2.5	25	200	1000
2,2',4,6,6'-PeCB	104	0.1	0.5	2.5	25	200	1000
2,3,3',4,4'-PeCB	105	0.1	0.5	2.5	25	200	1000
2,3,4,4',5'-PeCB	114	0.1	0.5	2.5	25	200	1000
2,3',4,4',5'-PeCB	118	0.1	0.5	2.5	25	200	1000
2',3,4,4',5'-PeCB	123	0.1	0.5	2.5	25	200	1000
3,3',4,4',5'-PeCB	126	0.1	0.5	2.5	25	200	1000
2,2',3,3,4',5'-HxCB	138	0.1	0.5	2.5	25	200	1000
2,2',4,4',5,5'-HxCB	153	0.1	0.5	2.5	25	200	1000
2,2',4,4',6,6'-HxCB	155	0.1	0.5	2.5	25	200	1000
2,3,3',4,4',5'-HxCB	156	0.1	0.5	2.5	25	200	1000
2,3,3',4,4',5'-HxCB	157	0.1	0.5	2.5	25	200	1000
2,3',4,4',5,5'-HxCB	167	0.1	0.5	2.5	25	200	1000
3,3',4,4',5,5'-HxCB	169	0.1	0.5	2.5	25	200	1000
2,2',3,4,4',5,5'-HpCB	180	0.1	0.5	2.5	25	200	1000

续表 B. 1

2,2',3,4',5,6,6'-HpCB	188	0.1	0.5	2.5	25	200	1000
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	189	0.1	0.5	2.5	25	200	1000
2,2',3,3',5,5',6,6'-OcCB	202	0.1	0.5	2.5	25	200	1000
2,3,3',4,4',5,5',6-OcCB	205	0.1	0.5	2.5	25	200	1000
2,2',3,3',4,4',5,5',6-NoCB	206	0.1	0.5	2.5	25	200	1000
2,2',3,3',4',5,5',6,6'-NoCB	208	0.1	0.5	2.5	25	200	1000
DeCB	209	0.1	0.5	2.5	25	200	1000
采样内标							
¹³ C ₁₂ -2,4,4'-TrCB	28L	50	50	50	50	50	50
净化内标							
¹³ C ₁₂ -3,3',4,4'-TeCB	77L	50	50	50	50	50	50
¹³ C ₁₂ -3,4,4',5-TeCB	81L	50	50	50	50	50	50
¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4'-PeCB	105L	50	50	50	50	50	50
¹³ C ₁₂ -2,3,4,4',5-PeCB	114L	50	50	50	50	50	50
¹³ C ₁₂ -2,3',4,4',5-PeCB	118L	50	50	50	50	50	50
¹³ C ₁₂ -2',3,4,4',5-PeCB	123L	50	50	50	50	50	50
¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5-PeCB	126L	50	50	50	50	50	50
¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5-HxCB	156L	50	50	50	50	50	50
¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5'-HxCB	157L	50	50	50	50	50	50
¹³ C ₁₂ -2,3',4,4',5,5'-HxCB	167L	50	50	50	50	50	50
¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5,5'-HxCB	169L	50	50	50	50	50	50
¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	189L	50	50	50	50	50	50
进样内标							
¹³ C ₁₂ -2,2',5,5'-TeCB	52L	50	50	50	50	50	50
¹³ C ₁₂ -2,2',4',5,5'-PeCB	101L	50	50	50	50	50	50
¹³ C ₁₂ -2,2',3',4,4',5'-HxCB	138L	50	50	50	50	50	50

附录 C
(资料性附录)
方法的精密度

当无组织废气采样体积为 1000 m³，固定污染源废气采样体积为 2 m³，采用索式萃取，提取液用多层硅胶柱净化处理，浓缩定容体积为 30 μl 时，测定废气样品的方法精密度 (n=6) 见表 C.1。

表 C.1 固定污染源废气样品分析方法精密度汇总表

序号	化合物名称	总平均值 (ng/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 r (ng/m ³)	再现性限 R (ng/m ³)
1	PCB-77	0.0465	13.7~25.9	19.5	0.025	0.025
		0.431	12.6~26.8	22.7	0.27	0.28
		4.50	17.1~28.3	22.9	2.9	2.9
2	PCB-81	0.0477	9.5~20.9	17.1	0.023	0.023
		0.460	10.2~32.1	24.0	0.29	0.31
		4.36	12.9~30.0	22.6	2.8	2.8
3	PCB-105	0.0466	11.8~22.9	17.4	0.024	0.024
		0.420	11.4~30.0	23.1	0.24	0.28
		4.58	11.8~22.9	22.6	2.8	2.9
4	PCB-114	0.0464	14.8~30.1	22.2	0.030	0.030
		0.456	13.3~33.9	23.6	0.27	0.31
		4.32	23.1~23.0	25.9	3.3	3.3
5	PCB-118	0.0453	12.1~28.5	20.8	0.028	0.028
		0.450	14.3~23.0	19.6	0.25	0.25
		4.41	19.4~31.6	23.9	3.0	3.0
6	PCB-123	0.0482	10.4~28.3	18.2	0.026	0.026
		0.415	13.0~32.8	25.7	0.31	0.31
		4.52	16.2~32.2	22.9	2.9	2.9
7	PCB-126	0.0452	13.9~23.0	20.4	0.026	0.026
		0.427	10.7~34.6	23.4	0.28	0.28
		4.39	11.7~30.7	23.8	3.1	3.1

续表 C. 1

8	PCB-156	0.0438	11.8~24.9	20.6	0.024	0.026
		0.470	15.4~34.4	23.8	0.33	0.33
		4.28	14.4~31.4	23.7	2.8	2.8
9	PCB-157	0.0462	3.9~27.2	17.8	0.025	0.025
		0.450	15.5~27.6	21.8	0.27	0.28
		4.36	13.2~33.2	24.4	2.9	3.0
10	PCB-167	0.0462	14.6~21.5	19.4	0.024	0.025
		0.445	18.4~28.8	22.8	0.30	0.30
		4.33	18.9~31.8	24.6	3.0	3.0
11	PCB-169	0.0476	6.78~2.86	18.7	0.025	0.025
		0.474	15.2~20.6	17.5	0.24	0.24
		4.29	18.4~38.8	26.3	3.1	3.2
12	PCB-189	0.0456	17.5~30.4	21.8	0.028	0.028
		0.446	12.6~27.8	20.6	0.27	0.27
		4.56	15.4~32.4	23.9	3.2	3.2

附录 D
(资料性附录)
方法准确度

当无组织废气采样体积为 1000 m³, 固定污染源废气采样体积为 2 m³, 采用索式萃取, 提取液用多层硅胶柱净化处理, 浓缩定容体积为 30 μl 时, 废气样品的加标回收率等准确度指标见表 D.1。

表 D.1 固定污染源废气样品分析方法准确度汇总表

多氯联苯	加标量 (ng/m ³)	验证实验室测定加标回收率 Pi%						$\bar{P}/\%$	$S_{\bar{P}}/\%$	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}/\%$
		实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6			
PCB-77	0.05	92.9	90.4	84.9	108	88.4	93.4	93.0	8.0	93.0±16
	0.5	89.1	79.7	92.9	76.3	98.8	80.3	86.2	8.8	86.2±18
	5	78.0	94.7	86.1	99.8	98.7	83.2	90.1	8.9	90.1±18
PCB-81	0.05	106	99.6	94.5	88.3	94.0	89.3	95.3	6.6	95.3±13
	0.5	87.4	77.6	88.2	109	104	86.2	92.1	11.9	92.1±24
	5	88.3	73.0	88.2	93.3	90.9	89.9	87.3	7.2	87.3±14
PCB-105	0.05	93.9	98.4	91.9	92.9	91.5	90.4	93.2	2.8	93.2±5.7
	0.5	88.9	70.4	95.3	68.4	86.2	94.6	84.0	11.8	84.0±24
	5	80.3	105	101	96.0	81.0	86.8	91.7	10.5	91.7±21
PCB-114	0.05	96.2	91.7	92.3	96.0	83.9	95.9	92.7	4.7	92.7±9.5
	0.5	71.1	106	84.7	104	88.4	93.4	91.3	13.0	91.3±26
	5	94.8	90.3	80.8	90.7	84.1	77.9	86.4	6.5	86.4±13
PCB-118	0.05	93.5	90.9	95.1	88.8	87.8	87.5	90.6	3.1	90.6±6.3
	0.5	83.8	88.7	88.1	81.7	101	96.8	90.0	7.5	90.0±15
	5	74.6	88.4	94.0	90.8	98.8	82.7	88.2	8.6	88.2±17
PCB-123	0.05	102	98.8	94.3	91.4	98.0	94.7	96.5	3.8	96.5±7.6
	0.5	86.6	88.7	84.4	71.9	86.3	80.4	83.1	6.1	83.1±12
	5	91.0	85.3	98.0	101	83.9	83.4	90.4	7.6	90.4±15
PCB-126	0.05	104	84.5	82.6	90.4	89.1	91.6	90.4	7.5	90.4±15
	0.5	81.4	95.2	75.9	77.4	93.2	88.8	85.3	8.2	85.3±16
	5	87.3	87.8	79.1	87.4	93.8	91.2	87.8	5.0	87.8±10

续表 D. 1

PCB-156	0.05	77.8	87.9	92.9	104	78.1	84.7	87.6	9.9	87.6±20
	0.5	91.7	102	99.0	93.6	85.1	92.1	93.9	6.0	93.9±12
	5	74.4	88.6	97.6	76.8	90.1	85.5	85.5	8.7	85.5±17
PCB-157	0.05	88.4	91.7	93.2	91.8	94.6	94.6	92.4	2.3	92.4±4.7
	0.5	78.9	90.8	102	82.0	95.3	91.0	90.0	8.5	90.0±17
	5	78.3	71.7	96.4	92.9	89.9	94.0	87.2	9.9	87.2±20
PCB-167	0.05	79.6	96.8	96.7	104	91.8	85.5	92.4	8.8	92.4±18
	0.5	89.2	89.4	89.5	90.8	90.8	84.4	89.0	2.4	89.0±4.7
	5	87.5	85.6	93.3	97.7	79.8	75.9	86.6	8.1	86.6±16
PCB-169	0.05	91.4	107	89.6	93.8	87.7	102	95.3	7.6	95.3±15
	0.5	94.0	86.5	96.7	96.3	98.2	96.6	94.7	4.2	94.7±8.5
	5	75.9	92.1	100	84.1	74.6	88.4	85.9	9.7	85.9±19
PCB-189	0.05	86.7	85.5	97.0	83.7	99.9	94.6	91.2	6.8	91.2±14
	0.5	85.7	84.9	93.4	86.4	86.4	98.1	89.2	5.4	89.2±11
	5	93.2	87.6	97.0	84.7	85.0	99.2	91.1	6.2	91.1±12

附录 E
(资料性附录)
毒性当量因子

表 E.1 共平面多氯联苯毒性当量因子

异构体	WHO-TEF 1998	WHO-TEF 2005
Non-ortho PCBs		
3,3',4,4'-TeCB (PCB 77)	0.0001	0.0001
3,4,4',5'-TeCB (PCB 81)	0.0001	0.0003
3,3',4,4',5'-PeCB (PCB 126)	0.1	0.1
3,3',4,4',5,5'-HxCB (PCB 169)	0.01	0.03
Mono-ortho PCBs		
2,3,4,4',5'-PeCB (PCB 123)	0.0001	0.00003
2,3',4,4',5'-PeCB (PCB 118)	0.0001	0.00003
2,3,3',4,4'-PeCB (PCB 105)	0.0001	0.00003
2,3,4,4',5'-PeCB (PCB 114)	0.0005	0.0005
2,3',4,4',5,5'-HxCB (PCB 167)	0.00001	0.00003
2,3,3',4,4',5'-HxCB (PCB 156)	0.0005	0.00003
2,3,3',4,4',5'-HxCB (PCB 157)	0.0005	0.00003
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (PCB 189)	0.0001	0.00003

附录 F
 (资料性附录)
 共平面多氯联苯报告格式举例

	实测浓度 ng/m ³	方法检测限 ng/m ³	方法定量限 ng/m ³	TEF	TEQ ng TEQ/m ³
3,3',4,4'-TeCB (PCB 77)				0.0001	
3,4,4',5-TeCB (PCB 81)				0.0003	
3,3',4,4',5-PeCB (PCB 126)				0.1	
3,3',4,4',5,5'-HxCB (PCB 169)				0.03	
2,3,4,4',5-PeCB (PCB 123)				0.00003	
2,3',4,4',5-PeCB (PCB 118)				0.00003	
2,3,3',4,4'-PeCB (PCB 105)				0.00003	
2,3,4,4',5-PeCB (PCB 114)				0.0005	
2,3',4,4',5,5'-HxCB (PCB 167)				0.00003	
2,3,3',4,4',5-HxCB (PCB 156)				0.00003	
2,3,3',4,4',5'-HxCB (PCB 157)				0.00003	
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (PCB 189)				0.00003	
共平面 PCBs 总量					

- [注] 1.实测浓度:共平面多氯联苯测定值 (ng/m³)。
 2.当实测浓度低于方法检出限时用“N.D.”表示, 计算毒性当量浓度时以 0 计。
 3.TEF 采用 WHO/ICPS (2005)。