

附件 5

《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 (征求意见稿)》编制说明

《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》标准编制组

二〇二〇年五月

项目名称：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

项目统一编号：2016-33

主要起草单位：浙江省生态环境监测中心

编制组主要成员：朱国华、刘劲松、叶伟红、李沐霏、周衍霄、
巩宏平、王玲、周欣、孙军军、吴丞往、石银俊

环境标准研究所技术管理负责人：郭敏

生态环境监测司项目负责人：孙娟

目 录

1 项目背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2 标准制修订的必要性分析.....	3
2.1 多氯联苯的理化性质及环境危害.....	3
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....	7
2.3 现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题.....	8
3 国内外相关分析方法研究.....	9
3.1 国外分析方法研究.....	9
3.2 国内相关分析方法研究.....	14
3.3 多氯联苯目标化合物的选取及方法体系建立原则.....	15
4 标准制订的基本原则和技术路线.....	15
4.1 标准制订基本原则.....	15
4.2 标准的适用范围和主要技术内容.....	15
4.3 标准制订的技术路线.....	16
5 方法研究报告.....	22
5.1 方法研究的目的.....	22
5.2 方法原理.....	23
5.3 试剂和材料.....	23
5.4 仪器和设备.....	25
5.5 采样.....	27
5.6 前处理装置.....	28
5.7 分析仪器.....	28
5.8 色谱柱的选择.....	28
5.9 高分辨气相色谱-质谱参数的设定.....	29
5.10 总离子流图及仪器性能试验.....	29
5.11 方法检出限分析.....	30
5.12 方法精密度的确定.....	34
5.13 方法准确度的确定.....	38
5.14 实际样品分析.....	41
5.15 质量保证和质量控制.....	42
6 方法验证.....	50
6.1 验证单位概况.....	50
6.2 方法验证方案.....	51
6.3 方法验证过程.....	51
6.4 方法验证结论.....	51
7 与开题报告的差异说明.....	56
8 参考文献.....	56
附 方法验证报告.....	61

《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》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

为适应国家环境保护工作需要，完善国家环境保护标准体系，根据中华人民共和国生态环境部《关于开展 2016 年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办函〔2016〕633 号）要求，浙江省生态环境监测中心承担《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》（编号为 2016-33）标准分析方法的制定工作。

1.2 工作过程

（1）成立标准编制小组，查询国内外相关标准和文献资料

2016 年 5 月，在接到编制《固定污染源排气 多氯联苯的测定 高分辨质谱法》的任务后，根据标准编制对专业技术的要求，选择符合专业要求且有标准编制经验的人员成立标准编制组开张工作，小组成员具有多年多氯联苯分析工作经验。

由于本课题组已于 1989 年即开始从事环境中多氯联苯类持久性有机污染物的分析研究，对于国内外相关标准及文献资料较为熟悉，整理后，课题组主要参考美国环保署标准方法《Chlorinated Biphenyl Congeners in Water, Soil, Sediment, Biosolids, and Tissue by HRGC/HRMS》（EPA 1668C-2010）^[1]，欧盟标准《Stationary source emissions -Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs》（BS EN 1948-4:2010+A1:2013）^[2]，《废气中的二噁英类物质及共面 PCB 的测定方法》（JISK 0311: 2005）^[3]和文献方法。

（2）组织专家论证，确定标准制定的技术路线和原则

2017 年 1 月完成了开题报告的编制，2017 年 3 月 4 日组织专家进行论证，明确本标准修订的技术路线、原则及内容。会上专家听取了标准主编单位所作的标准开题论证报告和标准草案介绍，经质询、讨论，形成以下论证意见：

- i 标准主编单位提供的材料齐全、内容较为完整；
- ii 标准主编单位对国内外方法标准及文献进行了调研；
- iii 标准定为基本准确，技术路线合理可行。

论证委员会通过该标准的开题论证，提出的具体修改意见和建议如下：

① 标准名称改为《固定污染源排气 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》；

② 标准应明确规定至少测定 18 种多氯联苯，继续调研水、气、固废污染源排放标准，进一步明确标准的适用范围；

③ 确定至少一家单位从污染源采样开始的全过程方法验证，方法验证选择有代表性的实际样品，进一步细化验证方案；

(3) 研究建立标准方法，进行标准方法论证试验

本项目主要研究内容涉及废气样品的采集和前处理方法、色谱分析条件的选择和优化、方法学研究等方面。根据标准编制组计划任务书的要求，结合开题论证意见以及制定的标准要求，确定本次研究适用的废气范围为无组织排放废气和有组织污染源排放废气，建立废气中多氯联苯的采样方法，并建立标准方法的实验方案，进行前处理方法条件的选择、仪器条件的确定和方法精密度、准确度及检出限的测定等试验。

(4) 方法验证工作

2017年5月~2018年5月，根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2010）的要求，选择了台州市环境监测中心站、宁波市环境监测中心、浙江大学热能工程研究所二噁英实验室、湖北省环境监测中心站、泰州市环境监测中心站、重庆市生态环境监测中心，6家有资质的实验室进行方法验证。2018年5月，对各实验室反馈的实验数据进行了汇总和统计分析工作，初步编写完成《固定污染源排气 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》方法验证报告。

(5) 编写标准征求意见稿和编制说明

2017年4月~2018年9月，根据方法研究结果、实验室方法验证结果，编制组开始编写《固定污染源排气 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》（征求意见稿）和编制说明，待公开征求意见。

(6) 召开征求意见稿审查会

2018年9月13日，生态环境监测司主持召开了标准征求意见稿审查会。审查委员会听取了标准主编单位所作的标准方法研究报告和验证报告的内容介绍，经质询、讨论，形成以下审查意见：

- i 标准主编单位提供的材料齐全、内容较完整；
- ii 标准主编单位对国内外方法标准及文献进行了调研；
- iii 标准定位基本准确，技术路线可行，方法验证内容完善。

审查委员会通过该标准征求意见稿的技术审查。建议按照以下意见修改完善后，提请公开征求意见：

① 为了与现有的环境管理需求相匹配，建议标准名称修改为《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》；

② 编制说明中补充国内外标准方法内容介绍、明确方法适用范围及目标化合物的确定依据；完善共平面多氯联苯测定相关技术内容；重新整理共平面多氯联苯验证数据；

③ 根据修改内容调整标准文本，增加采样和样品前处理的质量控制指标，结果计算增加TEQ结果表示，增加TEF资料性附录；

④ 按照《环境监测 分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2010）和《环境保护标准

编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改；

⑤ 编制说明与标准文本修改完成后，须充分征求相关领域专家意见。

（7）修改征求意见稿及编制说明

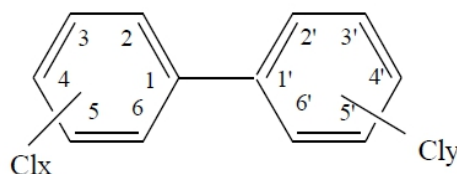
根据专家研讨会意见，标准编制组对原标准文本进行修改，补充了国内外最新控制标准及分析方法，完善了技术路线图，并根据国家标准制修订技术原则对文本进行了修改补充，在此基础上，完善了标准文本征求意见稿及征求意见稿编制说明。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 多氯联苯的理化性质及环境危害

2.1.1 多氯联苯的理化性质

多氯联苯（PCBs）是一类以联苯为原料在金属催化剂的作用下，高温氯化合成的氯代联苯同系物与商业混合物的混合体系，其分子式为 $C_{12}H_{10-x}Cl_x$ ，分子结构式见图 2-1。



PCBs

图 2-1 多氯联苯分子结构式

根据氯原子在苯环上的取代位置以及含氯原子数目的不同，理论上可以存在 209 种 PCBs 同系物，PCBs 的联苯分子上被 1~10 个氯原子所取代。当氯原子取代位置为 2,2',6,6' 时称为邻位；3,3',5,5' 称为间位；4,4' 称为对位，如图 2-1 所示。两个苯环围绕连接键旋转，当夹角为 0° 时，称为共平面结构，非邻位共平面的 PCBs 被称为共平面同族体。在实际环境体系中存在的 PCBs 同系物有 100 多种，各种 PCBs 同系物在理化性质、环境行为、诱变性和毒性等方面存在着很大的差异。

纯 PCBs 化合物为结晶态，混合物为油状液体。低氯代 PCBs 化合物呈液态，流动性好，随着氯原子数的增加，其粘稠度也相应增高，呈糖浆状乃至树脂状。PCBs 具有很多优良的物理化学性质：化学惰性、不可燃性、高度耐酸碱和抗氧化性、对金属无腐蚀性、良好的电绝缘性和耐热性（使其完全分解需要 1000°C 至 1400°C ），除一氯联苯和二氯联苯外均为不燃物质。PCBs 在室温下呈固态，蒸汽压低，水溶性低，很稳定，详细参数见表 2-1。PCBs 这些优良的物理化学性质使其在工农业生产得到广泛应用^[4]。

表 2-1 多氯联苯的物理化学性质^[5]

同族体	异构体数量	熔点 ℃	蒸气压 Pa	溶解度 g/m ³	Logk _{ow}	BCF (鱼类)	蒸发速率 g/m ² hr 25℃
联苯	1	71	4.9	9.3	4.3	1000	0.92
一氯联苯	3	25-78	1.1	4	4.7	2500	0.25
二氯联苯	12	24-149	0.24	1.6	5.1	6300	0.065
三氯联苯	24	18-87	0.054	0.65	5.5	1.6×10 ⁴	0.017
四氯联苯	42	47-180	0.012	0.26	5.9	4.0×10 ⁴	4.2×10 ⁻³
五氯联苯	46	76-124	2.6×10 ⁻³	0.099	6.3	1.0×10 ⁵	1.0×10 ⁻³
六氯联苯	42	77-150	5.8×10 ⁻⁴	0.038	6.7	2.5×10 ⁵	2.5×10 ⁻⁴
七氯联苯	24	122-149	1.3×10 ⁻⁴	0.014	7.1	6.3×10 ⁵	6.2×10 ⁻⁵
八氯联苯	12	159-162	2.8×10 ⁻⁵	5.5×10 ⁻³	7.5	1.6×10 ⁶	1.5×10 ⁻⁵
九氯联苯	3	183-206	6.3×10 ⁻⁶	2.0×10 ⁻³	7.9	4.0×10 ⁵	3.5×10 ⁻⁶
十氯联苯	1	3064.9	1.4×10 ⁻⁶	7.6×10 ⁻⁴	8.3	1.0×10 ⁷	8.5×10 ⁻⁷

2.1.2 多氯联苯的环境危害及来源

PCBs 的商业始于 1930 年，据 WHO 报道，至 1980 年世界各国生产 PCBs 总计近 100 万吨，1977 年后各国陆续停止生产。我国于 1965 年开始生产 PCBs，大多数厂于 1974 年底停产，到 80 年代初国内基本已停止生产 PCBs，估计历年累计产量近万吨。此外从近 50 年代至 70 年代，在未被通知的情况下，我国曾从比利时、法国、联邦德国、日本等一些发达国家进口部分含有 PCBs 的电力电容器，动力变压器等设备，这也成为我国国内 PCBs 的主要来源之一。^[6]

PCBs 曾被认为是一类完美的人工合成化合物，其最根本的污染源就是工业生产和使用。WHO^[7]将 PCBs 的使用归为三类：1) 完全密闭系统：如电容器、变压器等；2) 半密闭系统：如传压介质、传热介质、真空泵；3) 开放式应用：塑料/杀虫剂添加剂、切割/润滑油纸张添加剂、催化剂等。

PCBs 主要污染源是工业生产中含有 PCBs 的废弃物如废液、废渣、废气的排放，以及蓄电器和变压器的泄漏和拆卸^[8]，垃圾焚烧废气等。现在仍在使用的 PCBs 产品或报废仪器存放点的处置不当产生渗漏，在垃圾场堆放沥滤污染^[9]，焚化含 PCBs 的物质而释放及增塑剂中的 PCBs 的挥发。

影响更广泛的污染途径主要有：地表水、雨水将 PCBs 从高浓度的 PCBs 陆源污染沥滤^[10]出来，随水扩散至土壤、沉积相^[11]、海洋中；原 PCBs 污染场地的 PCBs 经二次挥发进入大气，随大气的干、湿沉降污染土壤和水体；疏水性有机物在大气中主要以气态和吸附态两种形式存在。气态和颗粒束缚的 PCBs 都可以通过干、湿沉降过程（如气相吸附、重力沉降、涡流扩散等）或雨水淋洗到达地球表面^[11,12]。在密执安湖、苏必利尔湖等地区的土壤和水体中，有 85%-90% 的 PCBs 是来自大气沉降，密歇根 Huson 湖中的 PCBs，大气沉降贡献也有 58%-63%，

因此，在非点源污染区，大气沉降是土壤和水体中 PCBs 的主要来源^[13]；另外，土壤、水体环境中的污染物还将随食物链进入动植物体，将 PCBs 污染扩散到整个生态系统。环境中微量 PCBs 的来源还有化学生产过程中生成的副产物释放、饮用水氯气消毒及氯代有机化合物的热降解^[14]。

多氯联苯毒性较大，是典型的三致污染物，其急性毒性最低致死剂量为 500 mg/kg（经口）。其中 PCB₃ 的 LD₅₀ 为 4250 mg/kg（大鼠经口）；PCB₄ 的 LD₅₀ 为 11000 mg/kg（大鼠经口）；PCB₅ 的 LD₅₀ 为 1295 mg/kg（大鼠经口）；PCB₆ 的 LD₅₀ 为 1315 mg/kg（大鼠经口）。经皮毒性涂敷于动物皮肤时，使局部表皮增厚、毛囊肿胀，肝脏出现脂肪变性和中央性萎缩。慢性毒性会使动物产生腹泻、血泪、运动失调、进行性脱水和中枢神经系统抑制等症状，甚至死亡。PCBs 可干扰调控性腺发生的激素作用，导致斑马鱼卵巢发育延缓，生殖力下降。皮吉特海峡地区的英国蝶鱼因受到 PCBs 污染，鱼体内卵黄磷蛋白水平下降、卵母细胞畸形率增加、产卵率下降^[15]。据调查统计，存在于全世界海洋、土壤、大气中的 PCBs 总量达到 25~30 万吨以上。多氯联苯在环境中的危害更体现在其蓄积性，由于该类物质在环境中非常稳定，很难被热降解、光降解及生物降解，可以持续残留多年，在环境中不断地迁移转化，因此导致多氯联苯的污染的范围很广，从北极的海豹、加拉帕戈斯的黄肌鲑，到南极的海鸟蛋，以及从日本、美国、瑞典等国的人乳中都能检出 PCBs。

表 2-2 二噁英类多氯联苯毒性当量因子

异构体	WHO-1998 TEF	WHO-2005 TEF
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

在这 209 种 PCBs 同类物中，指示性 PCBs 和共平面 PCBs 这两类 PCBs 一直被重点关注。指示性 PCBs 指联合国 GEMS/FOOD 中规定作为 PCBs 污染状况进行替代监测的指示性单体，包括 PCB-28、PCB-52、PCB-101、PCB-118、PCB-138、PCB-153、PCB-180 共 7 种。共平面 PCBs 指毒性与二噁英接近的 PCB 同类物，具有与二噁英相似的结构和毒性效应，因此被称为二噁英类多氯联苯 (dioxin-like PCBs)^[16]，包括 PCB-77、PCB-81、PCB-123、PCB-118、PCB-114、

PCB-105、PCB-126、PCB-167、PCB-156、PCB-157、PCB-169、PCB-189 共 12 种。世界卫生组织根据多氯联苯的毒性，将每个同类物的毒性与毒性最强的 2,3,7,8-TCDD 进行比较得出同类物单体的生物毒性因子（见表 2-2）。正是由于其具有长期毒性，因此在 2001 年 5 月 22 日至 23 日，由联合国环境署（UNEP）组织，在瑞典通过国际斯德哥尔摩公约，将多氯联苯列为首批 12 类持久性有机污染物之一，在全球范围内进行销毁、处置。

2.1.3 国内外多氯联苯的研究进展

PCBs 是斯德哥尔摩公约中优先控制的 12 类持久性有机污染物之一。近年来，国内外环境领域的专家对 PCBs 等持久性有机污染物给予高度的关注开展了大量研究，并在执行一系列重大的合作研究计划，例如：重点研究 PCBs 的形成、反应、迁移、转化、毒性毒理；已知和未知污染源的解析；PCBs 高风险区鉴别及其修复技术；PCBs 的污染削减、控制、替代技术。在环境类国际刊物上，近年来涉及 PCBs 的论文数目和质量增长速度十分快。主要的研究热点集中于：PCBs 污染状况环境调查及检测方法；PCBs 在不同介质中迁移及其转化行为；PCBs 基本特性常数及结构-活性定量关系研究；PCBs 毒性及生态影响研究；PCBs 污染消除方法的研究^[17]。由此可见，PCBs 的分析检测方法也是国际的热点之一。但是，PCBs 在不同介质中的迁移转化行为是不一样的，含量也不同，相对应的分析方法也略有区别。

PCBs 被限制生产和使用后，环境介质中 PCBs 的含量在逐步下降，但是，目前，几乎所有的环境介质（空气^[20-27]、土壤^[28-29]、水^[30]、废气^[31-35]、沉积物^[36-37,46]、动植物^[38-40]和人类^[41-45]）中都可以检测到 PCBs 污染物的存在。Hu 等^[20]在青藏高原东北部的某一工业园区内发现环境空气中 dl-PCBs 的浓度范围为 0.49-0.90 pg/m³，远远高于对照点浓度 0.16 pg/m³，二次铝冶炼厂、水泥窑和铅锌冶炼厂等都是其污染源来源。Ningombam 等^[28]人发现尽管印度没有生产过 PCBs，但是他们对印度东北部的表层土壤调查发现存在较高浓度的 PCBs（2040-21100 pg/g dw）。Zou 等^[32]对国内 8 家典型的水泥厂烟道气进行调查发现，dl-PCBs 和指示性 PCBs 的浓度分别为 0.14-17.36 ng/Nm³ 和 0.42-12.9 ng/Nm³，表明水泥生产处理过程是重要的 PCBs 污染排放源。由于大气中含 PCBs 颗粒物沉降以及含 PCBs 的土壤随着水土流入河道并汇集等因素的影响，使得水体中也含有大量的 PCBs。同时，地表水中也存在着大量的 PCBs，Habibullah-Al-Mamum 等^[30]调查发现冬季和夏季孟加拉湾海岸的地表水中 PCBs 浓度为 32.17-160.7 ng/L 和 46.45-199.4 ng/L。PCBs 也会随着环境生物和食物链在污染物的迁移和转化起着重要的作用。Juan 等^[36]对阿根廷拉普拉塔河中的鱼体中的 PCBs 含量进行了一个时间趋势分析，从 1996-2017 年，PCBs 浓度跟之前对比下降 98%（5.3±6.3 μg/g dw），同时，沉积物也从 1970-2013 年对比下降 83%（1.5±0.7 ng/g dw），刚好与阿根廷使用 and 禁止 PCBs 的时间相符合。职业工人的血液样本^[45]和头发样本^[41]中分别检测出较高浓度的 PCBs，表明职业暴露也是一个污染途径，工人身体健康也受到了严重的危害。由于 PCBs 的同系物很多，而且在环境介质中的浓度很低（PPb 或者 Ppt 级），对于仪器检测分析方法提出了很高的要求。国际上很多机构都已经建立了 PCBs 色谱分析的标准方法。目前常用的分析方法主要有色谱分析方法、生物分析方法、免疫分析方法^[17]。

色谱分析方法主要的程序都包括采样、提取、净化、仪器检测、数据处理、质量控制和质量保证几个步骤。常见的前处理方法包括索氏萃取、固相萃取法、超临界流体萃取法、加速溶解萃取法和固相微萃取法等^[47]。早起 PCBs 的测定主要采用 GC-ECD 方法,并且以一种或几种已知各同系物含量和分布的工业品为标准,通过色谱峰峰形拟合,进行总量测定。这种方法能够反映样品中 PCBs 总的污染水平,但是单个同系物的污染水平无法确定。上个世纪 80 年代,质谱开始应用于 PCBs 的分析,质谱增加了 PCBs 的特征离子(一般取 3 个特征离子)及氯原子同位素峰丰度信息,提供了更可信的结果,氯原子数不同的质量色谱使 PCBs 同系物的分析成为可能。高分辨质谱或者质谱/质谱是目前最佳的异构体分离和定性手段。

近年来有关 PCBs 和二恶英类化合物的生物快速检测技术得到了飞速的发展,这项技术有望在本世纪初取得新的突破。文献报道很多^[48-51],徐挺等^[50]利用重组有绿色荧光蛋白(GFP)和荧光素酶(Luc)报告基因的 2 个细胞系,检测从野外环境中所采集的水、底泥和生物样品中的 PCBs 的含量,研究结果表明 GFP 和 Luc 荧光强度与 PCBs 标样浓度的相关系数分别达到 0.99 和 0.98,具有很好的剂量效应关系。与 GC/ECD 的仪器分析比较,GFP 和 Luc 的荧光强度与环境样品中的 PCBs 化合物含量也具有很好的相关性。目前这方面的技术大多仍处于实验室的研究过程,用于环境样品测试则少见报道^[53-54]。

免疫分析方法是一种根据免疫细胞化学中抗原与抗体之间高度特异的反应原理而设计的方法,以选择性好、灵敏度高、检测速度快等特点在很多方面得到了应用^[55-61]。现在有一些商品化的 PCBs 免疫分析试剂盒已经通过了美国 EPA 的认证,按照 EPA2040 方法,这些试剂盒可用于土壤、水和油状物的提取液中 PCBs 的残留分析。但是,目前,免疫分析方法存在局限性:①分析灵敏度和特异性有限;②分析条件复杂,免疫分析中抗原抗体的反应一般在水溶液中进行,但是 PCBs 为脂溶性物质,分析时 PCBs 容易吸附于固相载体,造成分析误差,所以 PCBs 的分析液中必须含一定剂量的有机溶剂,不同浓度和种类的有机溶剂都可能干扰 ELISA 方法。

尽管,生物分析方法和免疫分析方法具有很好的应用前景,但是,目前,色谱分析技术中 HRGC-HRMS 或者 GC-MS/MS 是测定 PCBs 最有效的技术手段。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

环境作为一种有意生产的持久性有机污染物,主要应用于电力设备中的导热油和绝缘油、油漆添加剂等,虽然在二十世纪八十年代已经禁止生产,部分使用设备已经封存待销毁,但在我国部分电力生产中依然在使用,同时由于封存不规范或其它原因,使多氯联苯流入环境。近年的研究表明,一些地区的农业土壤、河流沉积物、生物、食品、甚至人体血液、母乳等都受不同程度的多氯联苯污染。为此,我国针对不同介质中多氯联苯制定了一系列的环境标准。

《含多氯联苯废物污染控制标准》(GB 13015-2017)中对含多氯联苯废物的收集、贮存、运输、回收、处理和处置等进行了规定,并明确规定含多氯联苯废物污染控制标准值为 50 mg/kg,小于该标准值的废物按照一般工业固体废物进行无害化管理。标准规定,含多氯联苯

废物焚烧处置过程中的污染物排放应按照 GB 18484-2001 要求执行，二噁英类排放限值不得高于 0.5 ng TEQ/m³；水泥窑协同处置过程中的污染物排放应按照 GB 30485-2013 要求执行，二噁英类排放限值不得高于 0.1 ng TEQ/m³。同时在《含多氯联苯废物焚烧处置工程技术规范》（HJ 2037-2013）中对于高温焚烧技术处理效率、焚毁率、废气排放、废渣排放等做了具体规定。《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）^[4]中规定了石油化学工业企业及其生产设施的水污染物和大气污染物排放限值要求，规定废气中有机特征污染物多氯联苯排放限值为 0.1 ng TEQ/m³，废水中有机特征污染物多氯联苯排放限值为 0.0002 mg/L。

2.3 现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题

目前的监测分析方法基本上是针对某些商业多氯联苯的总量来进行的，由于生物累积、环境降解、迁移转换等因素，环境中的多氯联苯的形态和商业产品差别非常大，按照原方法进行分析结果非常失真，这也是一些不同科研或监测部门对同一地区进行评价时结果大相径庭的原因。另外在多氯联苯中不同的同类物其生物毒性及持久性差异较大，单单计算一个总量不足以说明问题。美国（EPA 8082 方法）、加拿大（1/RM/31）、日本（JIS 0311）等先后出台一些针对二噁英类多氯联苯、共平面多氯联苯或一些持久性多氯联苯指标进行分析的方法。国内部分部门也开始开展了一些单体物质的分析研究，但所建立的方法大都立足于实验室或一个地区，还没有上升到国家标准之中。因此制定多氯联苯单体物质的分析方法，特别是一些毒性当量大的二噁英类或共平面多氯联苯单体及持久性指示物质分析方法非常重要，这也是本方法选取多氯联苯单体作为研究目标的主要依据。

总体上，多氯联苯的分析大多采用双柱气相色谱分离、电子捕获检测技术进行分析，如美国 EPA 8082 方法对 19 种多氯联苯同类物进行分析，该类方法均采用气相色谱电子捕获检测器对多氯联苯商品混合物进行检测^[63]。但受 ECD 检测器的假阳性及上文所述的环境变迁或生物降解等因素限制，该方法已逐渐失去其意义。目前国内外新的检测体系多采用 GC/MS 或 HRGC/HRMS 等系统对 209 种或其中某些种多氯联苯同类物进行检测。如卫生系统在《食品中指示性多氯联苯含量的测定》（GB/T 5009.190-2006）中使用 GC/MS 方法对食品中七种指示性多氯联苯进行检测。环保部也在 2015 年后陆续推出了《土壤和沉积物 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法》（HJ 743-2015）、《水质 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法》（HJ 715-2014）、《固体废物 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法》（HJ 891-2017）等环境介质中多氯联苯同类物检测方法。因此，本标准在国内外相关工作的基础上开展《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》的研究，建立了固定污染源废气中共平面多氯联苯的高分辨气相色谱-高分辨质谱分析方法。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 国外分析方法研究

国外有关多氯联苯样品的前处理及分析方法较多，一些发达的国家均有不同介质中多氯联苯的分析标准，如美国、日本、欧盟、国际 ISO 组织等。表 3-1 列出了部分国外多氯联苯测定标准方法中的分析技术。

表 3-1 国外多氯联苯测定标准方法分析技术

标准名称	标准号	提取方法	净化方法	分析方法
HRGC/HRMS法测定水、土壤、沉积物、污泥和生物中的多氯联苯	美国环保署 EPA1668	固相萃取、液液萃取、连续液液萃取、索氏提取、酸碱反萃取	凝胶渗透色谱净化、硅胶净化、多层硅胶净化、活性炭柱分离净化、HPLC分离净化、弗罗里土层析净化	高分辨气相色谱质谱法
气相色谱质谱法测定半挥发性有机物	美国环保署 EPA8270	液液萃取、索氏提取、微波萃取、加压流体萃取、超声波萃取、超临界萃取	弗罗里土层析净化、氧化铝净化、硫酸磺化	气相色谱质谱法
气相色谱法测定有机氯农药和多氯联苯	美国环保署 EPA8080	液液萃取、索氏提取、超声波萃取	弗罗里土层析净化、硅胶柱净化、硫酸磺化	气相色谱法
气相色谱法测定多氯联苯	美国环保署 EPA8082	液液萃取、固相萃取、索氏提取、超临界萃取、加压流体萃取、微波萃取、超声波萃取	硫酸磺化	气相色谱法
土壤中多氯联苯和有机氯农药的测定	ISO 10382:2002	手工或机械摇振法、索氏提取、微波萃取、超声波萃取、压力溶剂萃取	/	气相色谱法
气相色谱质谱法测定水中二噁英类多氯联苯	ISO 17858:2007	索氏萃取、液液萃取	酸洗、碱洗、GPC、氧化铝、硅胶、弗罗里土、活性炭柱、HPLC	高分辨气相色谱高分辨质谱法
土壤中二噁英类物质调查测定程序	日本	索氏提取	硫酸磺化、活性炭分离净化	高分辨气相色谱质谱法
污染源排放废气中二噁英和二噁英类多氯联苯的测定方法	日本 JIS K 0311:2005	索氏提取	硫酸磺化或者酸性硅胶柱或者复合硅胶柱、氧化铝柱	高分辨气相色谱高分辨质谱法
固定源排气检测二噁英和二噁英类多氯联苯的质量浓度	BS EN 1948:2010+A1:2013	索氏提取、液液萃取	GPC、复合硅胶柱、活性炭柱、氧化铝柱	高分辨气相色谱高分辨质谱法

(1) 美国环保署 (EPA) 方法

针对环境中多种介质多氯联苯的分析,美国环保署建立了一套样品提取 (EPA method 3500 系列)、净化处理 (EPA method 3600 系列)、分析 (EPA method 8000 系列) 的完整体系,具体包括 EPA 8270D-2007、EPA 8275A-1996、EPA 8082、EPA 1668 等方法。

不同相态的样品采用不同的提取方式,如液体样品,采用液液萃取技术 (EPA method 3510)、连续液液萃取技术 (EPA method 3520)、固相萃取技术 (EPA method 3535) 等方法对液态样品中多氯联苯进行提取,固体样品则使用索氏提取 (EPA method 3540 或 3541)、加压流体萃取技术 (EPA method 3545)、微波萃取技术 (EPA method 3546)、超声波萃取技术 (EPA method 3562)、超临界萃取技术 (EPA method 3562) 等萃取技术进行提取。这些提取技术几乎涵盖了目前国际上有关不同相态样品中特征污染物的提取方法。

由于环境样品基质复杂以及痕量的特性, EPA method 3600 系列提出了不同的净化处理技术以满足不同类别基质的处理要求 (见表 3-2)。硅胶柱净化 (EPA method 3630)、弗罗里土层析柱净化 (EPA method 3620)、氧化铝柱净化 (EPA method 3610、EPA method 3611)、硫酸磺化 (EPA method 3665) 等作为常规净化分离手段对于一些极性化合物、脂肪酸、腐殖酸类干扰物的去除效果较好,经常应用在多氯联苯样品的净化处理中,但单纯使用一种净化技术无法达到消除复杂基质干扰的效果。在 EPA 1668 方法中增加了强酸磺化净化处理技术、多层酸碱硅胶柱净化处理技术、活性炭净化分离技术以达到较好的净化效果。其中强酸直接磺化技术对于一些性质很稳定的干扰物去除非常明显,但该方法对于多氯联苯有一定的损伤,导致方法的回收率下降,因此需要尽量减少磺化或碱消解次数以保证方法的可靠性,且该方法对于低碳链脂肪类化合物的去除效果较差。复合酸碱硅胶净化技术结合了硅胶净化技术与强酸直接磺化技术,虽然磺化效果不如硫酸,但对于多氯联苯的损伤较低,可以用于大部分基质中多氯联苯的分析。活性炭净化分离技术是在复合硅胶技术基础上进一步对基质复杂样品进行净化分离,但该方法对于二噁英类多氯联苯的分离效果不明显。凝胶渗透净化技术 (GPC method 3640) 是一种从样品中分离出各类脂化合物、聚合物、共聚物、蛋白质、天然树脂和聚合物、细胞组分、病毒、甾族化合物和分散的高分子化合物的有效处理手段,特别是自动凝胶渗透净化处理技术的应用更是丰富了该类净化处理技术。

美国 EPA8082A 方法是用毛细管柱气相色谱-ECD 或 ELCD 法测定固废、土壤或水样中多氯联苯,其目标化合物有 7 种混合物、19 种同类物 (见表 3-4)。方法使用单柱或双柱系统来分析检测,灵敏度较高。采用双柱系统能够部分避免假阳性现象,但对于一些低浓度的 PCBs 还是存在一定的干扰。另外,该标准的化合物选取针对性不强,未能对毒性较大且环境持久性的多氯联苯进行检测,使其应用受到一定的限制。EPA8270D 和 EPA8275 方法是应用 GC/MS 法测定土壤、固体废物、水样中的半挥发性有机物,其中 8270D 方法主要针对 7 种 Aroclor 系列多氯联苯,8275A 方法主要针对 19 种多氯联苯同类物 (见表 3-4)。两种方法的抗干扰性较强,但灵敏度相对于 ECD 方法较弱,且该两种方法对于毒性较大且环境持久性的多氯联苯也

未能全部检测。

美国 EPA1668C 方法采用同位素稀释/高分辨气相色谱-高分辨质谱分析土壤、沉积物、水体及生物组织中的 209 多氯联苯单体化合物，包含 12 种二噁英类多氯联苯化合物和 7 种指示性多氯联苯（见表 3-4）。该方法包容性较强，列举了不同介质样品的提取方法、前处理净化方法和仪器分析方法，应用范围非常广，且灵敏度非常高，完全满足国内外环境标准控制要求。

表 3-2 常用的层析柱净化方法及作用效果

处理方法	作用效果
酸性硅胶柱	分解去除大部分有机物质、油脂、多环芳烃和强极性物质等
复合硅胶柱	去除酚类、酸性物质、脂肪、含硫化合物、支链烃类、着色物、多环芳烃及强极性物质等
氧化铝柱	去除弱极性物质、有机卤化物、进行物质分离
弗罗里土柱	PBDD/Fs、PCDD/Fs、PCBs、PBDEs 等物质的分离
活性炭柱	PBDD/Fs、PCDD/Fs、PCBs、PBDEs 等物质的分离
GPC	去除脂肪、矿物油以及其它高分子化合物
FMS	复合硅胶柱、弗罗里土柱、活性炭柱集成装置

表 3-3 EPA 方法中测定的多氯联苯

PCB类化合物	EPA8270D	EPA8275A	EPA8082	EPA1668C
Aroclor 1016	√		√	
Aroclor 1221	√		√	
Aroclor 1232	√		√	
Aroclor 1242	√		√	
Aroclor 1248	√		√	
Aroclor 1254	√		√	
Aroclor 1260	√		√	
PCB-1		√	√	√
PCB-3				√
PCB-4				√
PCB-5			√	√
PCB-11		√		√
PCB-15				√
PCB-18		√	√	√
PCB-19				√
PCB-26		√		√
PCB-28				√
PCB-31		√	√	√
PCB-37				√
PCB-44		√	√	√

PCB-49		√		√
PCB-52		√	√	√
PCB-54				√
PCB-66		√	√	√
PCB-77				√
PCB-81				√
PCB-87			√	√
PCB-101		√	√	√
PCB-104				√
PCB-105				√
PCB-110			√	√
PCB-114				√
PCB-118		√		√
PCB-123				√
PCB-126				√
PCB-128		√		√
PCB-138		√	√	√
PCB-141			√	√
PCB-151			√	√
PCB-153			√	√
PCB-155				√
PCB-156				√
PCB-157				√
PCB-167				√
PCB-169				√
PCB-170		√	√	√
PCB-180		√	√	√
PCB-183			√	√
PCB-187		√	√	√
PCB-188				√
PCB-189				√
PCB-194		√		√
PCB-202				√
PCB-205				√
PCB-206		√	√	√
PCB-208				√
PCB-209		√		√

(2) 加拿大 1/RM/31 方法

加拿大 1/RM/31 方法采用同位素稀释/高分辨气相色谱-高分辨质谱法测定固体样品等不同介质中 20 种 PCBs 同类物，与 EPA1668 方法类似，其中明确 7 种指示性多氯联苯同类物的分析。

(3) ISO 10382:2002 (E) 方法

ISO 10382:2002 (E) 方法采用 GC-ECD 测定土壤中有有机氯农药和多氯联苯，该方法测定 7 种指示性多氯联苯同类物，但该方法未对毒性较强的 12 种二噁英类多氯联苯同类物进行检测。

(4) ISO 17858:2007 (E) 方法

ISO 17858:2007 (E) 方法采用高分辨气相色谱法高分辨质谱法，适用于水质中 12 种二噁英类多氯联苯的测定，也适用于其他介质（生物组织，沉积物，空气），同时也适用于其他 PCBs 和平面化合物（PCDD/Fs 和 PCN）。液相样品使用二氯甲烷做萃取剂，液液萃取；固相样品，使用索氏萃取。样品净化可以选择酸洗、碱洗、GPC、氧化铝、硅胶、弗罗里土和活性炭柱，HPLC 也可以用来进一步的分离共平面化合物。仪器分析的时候质谱分辨率要到达 10000 以上。

(5) 日本环境省方法

日本环境省颁布的《土壤中二噁英类物质调查测定程序》（2000）测定土壤中 12 种二噁英类多氯联苯，该方法采用同位素稀释/高分辨气相色谱-高分辨质谱法。

(6) JIS K 0311:2005 方法

JIS K 0311:2005 方法中规定了使用高分辨磁质谱方法测定污染源排放废气中 PCDD/Fs 和 DL-PCBs，且分辨必须要大于 10000。同时该方法包含了 PCBs 的采样、样品制备、仪器分析、数据分析等。废气采样必须控制好烟气流速，误差在-5%~+10%之间，且当烟气温度超过 120℃ 时，必须配冷却循环凝水冷却。采样的时候，PCDD/Fs 和 PCBs 一起采集，并在采样前加入采样内标，确保采样的准确性。采样结束后，样品送回实验室分析，采用索氏萃取，用硫酸磺化或者酸性硅胶柱或者复合硅胶柱净化，接着用氧化铝或者 HPLC 或者活性炭柱任一方法净化，如果样品中含有矿物油，可以使用 DMSO 处理，样品处理完后，使用 HRGC/HRMS 分析。样品净化标回收率范围 50%~120%，超过这个范围，样品需要重新进行前处理。用于分离 DL-PCBs 的色谱柱一定要满足能够分离这 12 中 DL-PCBs，且其他的 PCBs 能够在这跟色谱柱上流出，推荐使用 DB-5MS，HT8，RH-12ms 柱子。

(7) BS EN 1948-4:2010+A1:2013 方法

BS EN 1948 系列有四部分，包括二噁英的采样（Part-1）、二噁英样品的前处理（Part-2）、二噁英的定性定量分析（Part-3）、DL-PCBs 样品的采集和分析。第四部分主要还是参考前面三个部分，EN 1948-1，-2，-3。这个方法主要适用于废气中 12 种 DL-PCBs 的测定，也可适用于 6 种指示性 PCBs。样品采集的时候，按照 EN 1948-1 方法，PCBs 与 PCDD/Fs 一同采集，需要遵循等速采样的原则，同时采样的时候需要提前加入 ¹³C-PCBs，且采样标的回收率要大

于 50%。按照 EN 1948-2:2006 方法对采集回来的废气样品进行前处理。使用索氏萃取，甲苯作为萃取溶剂，对于液体样品，使用二氯甲烷或者甲苯萃取。使用氧化铝柱、HPLC、活性炭柱进行净化得到 DL-PCBs。样品旋蒸氮吹至干，定容到 10~25 μ l，使用 HRGC/HRMS 进行分析，仪器分辨率必须大于等于 10000，离子必须选择至少一对离子对，DB-5（60m*0.25mm*0.1 μ m）可以分离单邻位 PCB，HT8-PCB 柱子可以有效的分离 PCB-123、PCB-118、PCB-114。DL-PCBs 回收率必须满足 40%-120%之间，如果某个同系物的 WHO-TEQ_{pcb} 的贡献量小于 10%，回收率范围在 20%-150%也是可以接受的。

3.2 国内相关分析方法研究

目前国内对于土壤、沉积物、水质、固体废物和环境空气中多氯联苯的分析方法大多采用气相色谱或气相色谱质谱法，现行的一些标准也基本上采用气相色谱质谱法，如《土壤和沉积物 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法》（HJ 743-2015）、《水质多氯联苯氯联苯的测定气相色谱-质谱法》（HJ 715-2014）、《固体废物 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法》（HJ 891-2017）、《环境空气 多氯联苯的测定 气相色谱质谱法》（HJ 902-2017）等（见表 3-4）。但是现有多氯联苯国标检测体系或国外同类方法体系中不论采用 GC-ECD 检测技术，还是 GC/MS 检测方法，由于设备灵敏度的限制，均无法满足生态环境部正在征求意见的《土壤污染风险管控标准 建设用地土壤污染风险筛选值》（试行）中部分多氯联苯同类物风险筛选指导值，特别是 PCB-126（ 4×10^{-5} mg/kg），对于该类物质建议采用高分辨磁质谱方法进行定性定量分析（如 EPA 1668C 方法）。因此，本标准采用高分辨气相色谱-高分辨质谱对废气中的多氯联苯进行分析完全满足定性定量的要求。

表 3-4 国内多氯联苯测定标准方法分析技术

标准名称	标准号	提取方法	净化方法	分析方法
水质多氯联苯氯联苯的测定气相色谱-质谱法	HJ 715-2014	固相萃取、液液萃取	硫酸净化、弗罗里土柱净化	气相色谱质谱法
土壤和沉积物 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法	HJ 743-2015	微波萃取、超声波萃取、索氏提取、加压流体萃取	浓硫酸净化、脱硫、弗罗里土柱净化、硅胶柱净化、石墨碳柱净化	气相色谱质谱法
土壤和沉积物 多氯联苯的测定 气相色谱法	HJ 922-2017	微波萃取、索氏提取、加压流体萃取	硫酸净化、弗罗里硅土层析柱净化、弗罗里硅土固相萃取柱净化	气相色谱
固体废物 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法	HJ 891-2017	索氏提取、加压流体萃取仪	硫酸净化、多层硅胶柱净化、弗罗里土柱净化、GPC 净化	气相色谱质谱法
环境空气 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法	HJ 902-2017	索氏提取	硫酸净化、弗罗里土柱净化、复合硅胶柱净化	气相色谱质谱法
环境空气 多氯联苯的测定 气相色谱法	HJ 903-2017	索氏提取	硫酸净化、硅酸镁层析柱净化、复合硅胶柱净化	气相色谱法

3.3 多氯联苯目标化合物的选取及方法体系建立原则

上文提到我国现有标准体系大多是针对某些商业多氯联苯的总量分析来进行的，但由于受生物累积、环境降解、迁移转换等因素影响，环境中的多氯联苯的形态和商业产品差别非常大，原评价体系及其所建立的方法很难在环境中得到很好地应用。实际上，多氯联苯不同同类物其生物毒性及持久性差异较大，所以现在无论国际还是国内更多的是关注一些毒性较强及持久性较长的物质。如美国（EPA1668C 方法）、加拿大（1/RM/31）、日本（JIS 0311）、欧盟（BS EN 1948:2006）等先后出台并建立一些针对共平面多氯联苯（二噁英类多氯联苯）或一些持久性多氯联苯指标检测方法体系。而且，目前 WTO 等世界组织也只针对 12 种共平面多氯联苯发布了毒性当量因子（TEF）限值，其他种类多氯联苯也只能参考这 12 种。

目前，国内环保系统中也越来越关注多氯联苯单体的污染效应，如生态环境部正在征求意见的《土壤污染风险管控标准 建设用地土壤污染风险筛选值》（试行）中也明确了建设用地污染土壤中部分 12 种共平面多氯联苯的限值，并且随后先后发布了土壤和沉积物（HJ 743-2015）、水和废水（HJ 715-2014）中多氯联苯同类物的测定方法。因此，为了保证研究对象的一致性，本方法主要测定 12 种共平面多氯联苯（PCB-81、PCB-77、PCB-123、PCB-118、PCB-114、PCB-105、PCB-126、PCB-167、PCB-156、PCB-157、PCB-169、PCB-189）。

本方法借鉴 EPA1668C-2010、BS EN 1948:2006、JISK 0311-2005、HJ 77.2-2008、HJ/T 691-2014 等方法，针对固定污染源排放废气进行样品采集和前处理方法优化，并利用高分辨气相色谱高分辨质谱的高灵敏度及高选择性性能建立固定污染源废气中 12 种共平面多氯联苯的测定方法，以更好地满足匹配环境管理要求。

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订基本原则

本方法制修订过程中严格遵守《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）。保证所编制的方法检出限和测定范围能满足相关环境保护标准和环境保护工作的要求，方法准确可靠，能满足各项评价指标的要求，经过验证确保方法的准确可靠。

- （1）建立的标准分析方法能够满足各项评价指标的要求；
- （2）方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求；
- （3）建立的标准分析方法符合我国目前检测仪器设备和试剂、材料的供应条件；
- （4）建立的标准分析方法符合环境监测行业人员的技术水平，能被国内主要的环境分析实验室所使用并达到所规定的要求；
- （5）建立的标准分析方法具有普遍适用性，易于推广使用。

4.2 标准的适用范围和主要技术内容

本标准适用于固定污染源排放废气和无组织排放废气中多氯联苯污染物的采样、样品处理

及其定性和定量分析。

标准的主要技术内容包括：样品采集方法（采样点的布置、采样方法、样品的保存技术等）；样品提取的条件（提取溶剂的选择及用量等）；样品净化的条件（净化方式的选择）；可能存在的干扰及消除措施、HRGC-HRMS 条件（色谱柱、程序升温、检测条件等）、整个分析过程的质量控制措施：方法检出限、精密度，以及多氯联苯校准物质的选用等。

4.3 标准制订的技术路线

本标准利用滤膜和吸附材料对废气中的共平面多氯联苯进行采样，采集的样品加入同位素标记内标，分别对滤膜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。

（1）样品的采集与保存

参照《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 772-2008）和《环境空气 半挥发性有机物采样技术导则》（HJ 691-2014）中二噁英采样方法，利用吸附材料对废气中的多氯联苯进行采样，采集的样品加入同位素标记内标。为验证方法的平行性，采用 2 台仪器同时采集相同的废气，得到平行样品。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，24 h 内提取，否则应于 4℃ 以下避光冷藏，7 d 内提取完毕。样品提取液在 4℃ 以下冷藏保存，40 d 内完成分析。

（2）样品提取及净化

①样品的提取

根据 EPA1668B-2008 方法，固体样品以甲苯为溶剂进行索式提取，时间需一般大于 20 h，为缩短样品前处理时间，可以采用全自动索氏萃取仪快速提取石英滤膜（滤筒）和吸附材料中的污染物，全浸入模式萃取 6 h。

②样品净化

由于污染源废气基质较为复杂，干扰物非常多，为消除样品提取液中目标物的杂质干扰，同时减少强酸强碱对多氯联苯目标物的破坏，以及保障人身安全，本方法采用一套酸性硅胶柱净化和一套多层硅胶柱净化手段以有效去除大部分干扰物质。便于目标物的分析，具体流程见图 4-1。同时优化层析柱溶剂的使用量，制作了多氯联苯化合物的淋洗曲线，见图 4-2。以不同片段流分编号为横坐标，净化标在总检出物所占比例为纵坐标建立目标物淋洗验证洗脱曲线。多氯联苯主要集中在第 3、4、5 三个片断中，同样随着氯取代数的增加，目标物越早被洗脱下来。因此，在酸碱多层硅胶柱上使用 100 mL 的正己烷能够完全洗脱下所有目标物。同时，根据淋洗曲线数据显示，在酸碱多层硅胶层析柱净化阶段弃去前 20 mL 正己烷，收集后面 80 mL 洗脱液，发现 PCB-28、PCB-52、PBDE-183 等空白干扰下降 95%以上，基本不影响分析结果，这与高丹^[18]、朱国华等^[19]的研究结果一致。同时，通过该方法还发现，在实际样品分析时，特别是一些沉积物类样品，在酸碱多层硅胶层析柱净化浓缩后经常出现的一些不溶解杂质也随之消除，可能是一些不易处理的大分子凝胶类物质也随着该片段的淋洗液一起去除了。因此，该

方法的改进能够更有效地消除样品杂质，同时还可以减少空白干扰，提高样品回收率。因此，如果分析多氯联苯化合物，最终确定在酸碱多层硅胶层析柱净化阶段使用 100 mL 正己烷淋洗，并利用片段切割技术，只收集后 50 mL 用于多氯联苯目标物的测定即可。

(3) 仪器分析

选择合适的仪器分析方法来达到对目标物的最佳分离。参照 EPA1668C 和 BS EN 1948-2:2006 仪器分析方法，多氯联苯化合物采用高分辨气相色谱-高分辨磁质谱仪进行检测，多氯联苯精确质量数见表 4-1。

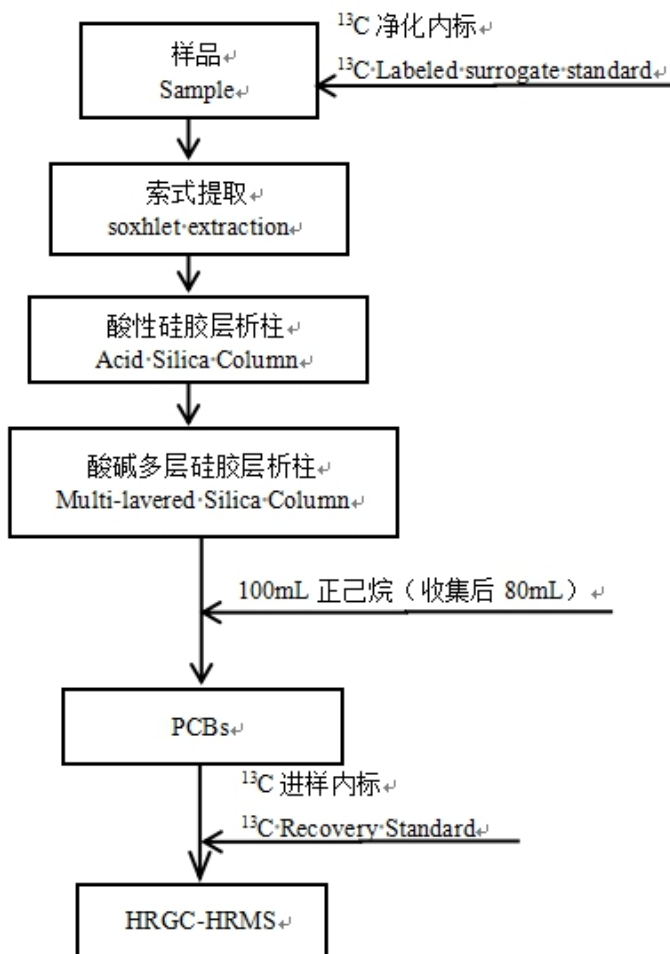


图 4-1 多氯联苯分析流程图

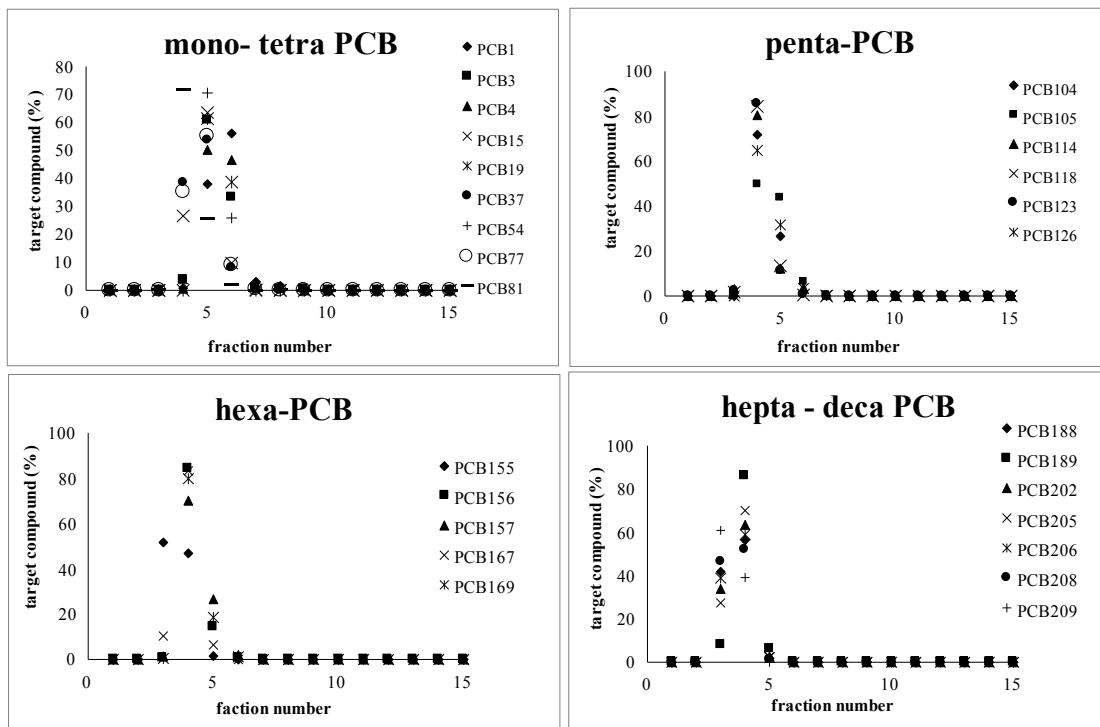


图 4-2 多氯联苯淋洗曲线

表 4-1 多氯联苯选择离子质荷比

窗口	取代数	m/z	m/z 类型	化合物
1	Cl-1	188.0393	M	Cl-1 PCB
		190.0363	M+2	Cl-1 PCB
		200.0795	M	¹³ C ₁₂ Cl-1 PCB
		202.0766	M+2	¹³ C ₁₂ Cl-1 PCB
		218.9856	Lock	PFK
2	Cl-2,3	222.0003	M	Cl-2 PCB
		223.9974	M+2	Cl-2 PCB
		225.9944	M+4	Cl-2 PCB
		234.0406	M	¹³ C ₁₂ Cl-2 PCB
		236.0376	M+2	¹³ C ₁₂ Cl-2 PCB
		242.9856	Lock	PFK
		255.9613	M	Cl-3 PCB
		257.9584	M+2	Cl-3 PCB
		268.0016	M	¹³ C ₁₂ Cl-3 PCB
		269.9986	M+2	¹³ C ₁₂ Cl-3 PCB
3	Cl-3,4,5	255.9613	M	Cl-3 PCB
		257.9584	M+2	Cl-3 PCB
		259.9554	M+4	Cl-3 PCB
		268.0016	M	¹³ C ₁₂ Cl-3 PCB
		269.9986	M+2	¹³ C ₁₂ Cl-3 PCB
		280.9825	Lock	PFK
		289.9224	M	Cl-4 PCB
		291.9194	M+2	Cl-4 PCB
		293.9165	M+4	Cl-4 PCB
		301.9626	M	¹³ C ₁₂ Cl-4 PCB
		303.9597	M+2	¹³ C ₁₂ Cl-4 PCB
		323.8834	M	Cl-5 PCB
		325.8804	M+2	Cl-5 PCB
		327.8775	M+4	Cl-5 PCB
		337.9207	M+2	¹³ C ₁₂ Cl-5 PCB
4	Cl-4,5,6	339.9178	M+4	¹³ C ₁₂ Cl-5 PCB
		289.9224	M	Cl-4 PCB
		291.9194	M+2	Cl-4 PCB
		293.9165	M+4	Cl-4 PCB
		301.9626	M+2	¹³ C ₁₂ Cl-4 PCB
		303.9597	M+4	¹³ C ₁₂ Cl-4 PCB
		323.8834	M	Cl-5 PCB
		325.8804	M+2	Cl-5 PCB
		327.8775	M+4	Cl-5 PCB
		330.9792	Lock	PFK
		337.9207	M+2	¹³ C ₁₂ Cl-5 PCB
		339.9178	M+4	¹³ C ₁₂ Cl-5 PCB
		359.8415	M+2	Cl-6 PCB
		361.8385	M+4	Cl-6 PCB
		363.8356	M+6	Cl-6 PCB
371.8817	M+2	¹³ C ₁₂ Cl-6 PCB		
373.8788	M+4	¹³ C ₁₂ Cl-6 PCB		

续表 4-1

5	Cl-5,6,7	323.8834	M	Cl-5 PCB
		325.8804	M+2	Cl-5 PCB
		327.8775	M+4	Cl-5 PCB
		337.9207	M+2	¹³ C ₁₂ Cl-5 PCB
		339.9178	M+4	¹³ C ₁₂ Cl-5 PCB
		354.9792	Lock	PFK
		359.8415	M+2	Cl-6 PCB
		361.8385	M+4	Cl-6 PCB
		363.8356	M+6	Cl-6 PCB
		371.8817	M+2	¹³ C ₁₂ Cl-6 PCB
		373.8788	M+4	¹³ C ₁₂ Cl-6 PCB
		393.8025	M+2	Cl-7 PCB
		395.7995	M+4	Cl-7 PCB
		397.7966	M+6	Cl-7 PCB
		405.8428	M+2	¹³ C ₁₂ Cl-7 PCB
		407.8398	M+4	¹³ C ₁₂ Cl-7 PCB
		454.9728	QC	PFK
6	Cl-6,7,8	359.8415	M+2	Cl-6 PCB
		361.8385	M+4	Cl-6 PCB
		363.8356	M+6	Cl-6 PCB
		371.8817	M+2	¹³ C ₁₂ Cl-6 PCB
		373.8788	M+4	¹³ C ₁₂ Cl-6 PCB
		393.8025	M+2	Cl-7 PCB
		395.7995	M+4	Cl-7 PCB
		397.7966	M+6	Cl-7 PCB
		405.8428	M+2	¹³ C ₁₂ Cl-7 PCB
		407.8398	M+4	¹³ C ₁₂ Cl-7 PCB
		427.7635	M+2	Cl-8 PCB
		429.7606	M+4	Cl-8 PCB
		431.7576	M+6	Cl-8 PCB
		439.8038	M+2	¹³ C ₁₂ Cl-8 PCB
		441.8008	M+4	¹³ C ₁₂ Cl-8 PCB
454.9728	Lock	PFK		
7	Cl-7,8,9,10	393.8025	M+2	Cl-7 PCB
		395.7995	M+4	Cl-7 PCB
		397.7966	M+6	Cl-7 PCB
		405.8428	M+2	¹³ C ₁₂ Cl-7 PCB
		407.8398	M+4	¹³ C ₁₂ Cl-7 PCB
		427.7635	M+2	Cl-8 PCB
		429.7606	M+4	Cl-8 PCB
		431.7576	M+6	Cl-8 PCB
		439.8038	M+2	¹³ C ₁₂ Cl-8 PCB
		441.8008	M+4	¹³ C ₁₂ Cl-8 PCB
		442.9728	QC	PFK
		454.9728	Lock	PFK

续表 4-1

		461.7246	M+2	Cl-9 PCB
		463.7216	M+4	Cl-9 PCB
		465.7187	M+6	Cl-9 PCB
		473.7648	M+2	¹³ C ₁₂ Cl-9 PCB
		475.7619	M+4	¹³ C ₁₂ Cl-9 PCB
		495.6856	M+2	Cl-10 PCB
		497.6826	M+4	Cl-10 PCB
		507.7258	M+2	¹³ C ₁₂ Cl-10 PCB
		509.7229	M+4	¹³ C ₁₂ Cl-10 PCB

(4) 仪器分析方法检出限、精密度

本标准中高分辨气相色谱质谱的检出限随仪器、测定条件的不同而有所变化，要求固定污染源废气和无组织废气中 12 种共平面 PCB 方法检出限分别低于 2 pg/m³, 0.006 pg/m³, 平行样品实验结果应在平均值±30%以内。

(5) 多氯联苯校准物质的选用

表 4-2 多氯联苯校准物质

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',4,4',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

续表 4-2

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
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'-OxCB	202	0.1	0.5	2.5	25	200	1000
2,3,3',4,4',5,5',6-OxCB	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',4,4',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	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

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目的

5.1.1 方法适用范围

为了与现有的环境管理需求相匹配，同时解决现行监测体系与国家拟颁布标准的脱节，结合国内外相关标准方法，同时考虑到与环保部颁布的《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 77.2-2008）方法相衔接，编制相关技术标准，研究一种适合废气样品中 12 种共平面多氯联苯（PCB-77、PCB-81、PCB-105、PCB-114、PCB-118、PCB-123、PCB-126、PCB-156、PCB-157、PCB-167、PCB-169、PCB-189）的测定方法。若通过验证，本标准也适用于其它多氯联苯同类物的测定。

废气中多氯联苯的采样将参考《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 77.2-2008）和《环境空气 半挥发性有机物采样技术导则》（HJ 691-2014）中二噁英采样方法，同时样品的提取、净化处理方法较多，本研究将选用索氏提取

或全自动索氏萃取仪进行提取，酸性硅胶、酸碱多层硅胶层析柱、活性炭分散硅胶柱等净化手段进行净化研究。

5.1.2 方法达到的性能指标

方法检出限取决于所使用的分析仪器灵敏度和实验室分析条件等多种因素。本方法对共平面多氯联苯的最低检出限应低于 6 pg。方法的实验室间和实验室内相对标准偏差一般小于 40%，废气样品相对标准偏差应在 40%以内；废气样品加标回收率范围在 50%~130%之间。

5.2 方法原理

利用滤膜和吸附材料对废气中的多氯联苯类进行采样，采集的样品加入同位素标记内标，分别对滤膜和吸附材料进行索氏提取处理得到样品提取液，再经过净化（酸性硅胶、酸碱多层硅胶柱、活性炭分散硅胶）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。

5.3 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。

5.3.1 丙酮（C₃H₆O）：农残级。

5.3.2 甲苯（C₇H₈）：农残级。

5.3.3 正己烷（C₆H₁₄）

5.3.4 二氯甲烷（CH₂Cl₂）：农残级。

5.3.5 甲醇（CH₃OH）：农残级。

5.3.6 壬烷（C₉H₂₀）

5.3.7 无水硫酸钠（NaSO₄）：优级纯，使用前在马弗炉中 660℃焙烧 6 h，待冷却至 150℃后，转移至干燥器中，冷却后装入试剂瓶中，干燥保存。

5.3.8 盐酸：优级纯， ρ （HCl）=1.18 g/ml。

将酸和水以 1:5 的体积比混合，配置成 2mol/L 盐酸。

5.3.9 硫酸：优级纯， ρ （H₂SO₄）=1.84 g/mL。

5.3.10 盐酸：2mol/L。

将盐酸（5.3.8）和水以 1:5 的体积比混合，配置成 2mol/L 盐酸。

5.3.11 氢氧化钠溶液： ρ （NaOH）=1 mol/L。

5.3.12 硅胶：75~230 μ m（200~100 目）

用二氯甲烷（5.3.4）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℃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。

5.3.13 2%氢氧化钠碱性硅胶

取硅胶（5.3.12）98 g，加入浓度为 1 mol/L 的氢氧化钠溶液（5.3.11）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。

5.3.14 44%硫酸硅胶

取硅胶（5.3.12）56 g，加入 24 mL 的硫酸（5.3.9），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。

5.3.15 活性炭分散硅胶：市售，保存在干燥器中。

5.3.16 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。

5.3.17 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。

5.3.18 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。

5.3.19 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。

5.3.20 全氟煤油（PFK）校准调谐标准溶液，市售。

5.3.21 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 $^{\circ}\text{C}$ 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。

5.3.22 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： ϕ 90 mm \sim 100 mm，厚 50 mm \sim 60 mm，密度 0.016 g/cm 3 。PUF 在直径上应比吸附材料充填管略大。

PUF 使用之前的处理方法：

5.3.22.1 （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 $^{\circ}\text{C}$ 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。

5.3.22.2 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 $^{\circ}\text{C}$ 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。

5.3.23 氮气：高纯氮气，99.999%。

5.3.24 氦气：高纯氦气，99.999%。

5.4 仪器和设备

5.4.1 采样装置

5.4.1.1 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 5-1 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 691-2014 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) 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。

(2) 吸附材料充填管：不锈钢或铝制，可容纳 2 块 PUF。

(3) 石英纤维滤膜：滤膜尺寸大小应与过滤材料支架匹配。

(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) 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。

5.4.1.2 污染源废气中多氯联苯采样装置

列出了本标准所使用到的采样装置和仪器设备，其中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 5-2。

(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。

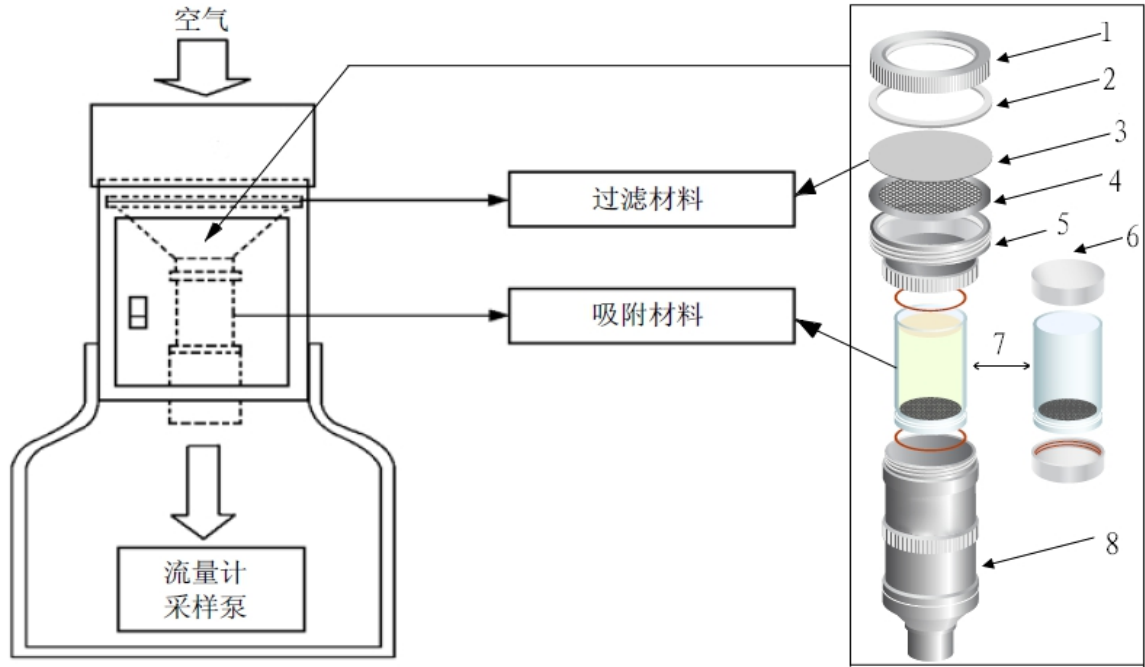
(2) 滤筒（或滤膜）托架：滤筒（或滤膜）托架用硼硅酸盐玻璃或石英玻璃制成，尺寸与滤筒（或滤膜）相匹配，应便于滤筒（或滤膜）的取放，接口处密封良好。

(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 1L。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 mm~50 mm、长 70 mm~200 mm、容量 100 mL~150 mL 的玻璃管，可装填 20 g~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。

(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、

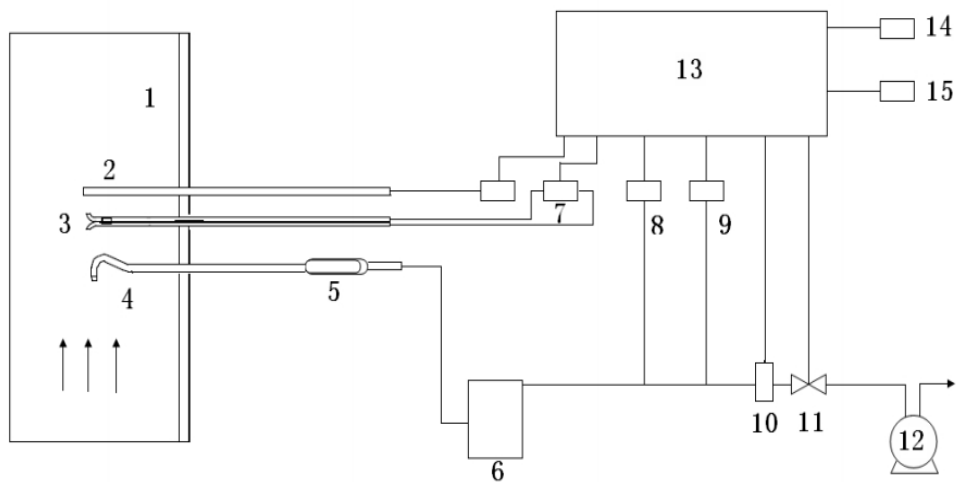
计前温度、计前压力、流量等参数。流量计在废气二噁英类采样装置正常使用状态下按照标准流量计进行校准。推荐使用具有温度、压力校正功能的累积流量计。

(5) 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。



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 5-1 无组织废气中多氯联苯采样装置示意图



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 5-2 废气中多氯联苯采样装置示意图

5.5 采样

5.5.1 无组织废气多氯联苯的采样方法

采样时，具体参考《环境空气 半挥发性有机物采样技术导则》（HJ 691-2014）^[64]和《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 77.2-2008）^[65]。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。具体如下：

5.5.1.1 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。

5.5.1.2 将无组织废气 PCBs 采样装置运至采样点，连接采样装置并固定。使用实验室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。将装有 2 个 PUF 的吸附材料充填管安装到采样装置上，把滤膜放在滤膜架上，固定好。

5.5.2 穿透试验

由于各类有机物在大气中的浓度不一致，如果采集大气有机物的吸附介质吸附容量不够，有可能产生穿透现象，不能在采样期间全部采集所要分析的目标物。因此有必要进行穿透试验以确定采用的吸附介质在设定流量、设定时间内能否全部采集大气中的目标物。因此在玻璃提取筒中放置两块清洗干净的 TE-1011 PUF，上面一块标记为 A，下面一块标记为 B，采集 23 h，考察 PCBs 的穿透试验。共采集 6 个样品。

5.5.3 废气多氯联苯的采样方法

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类采样基本要求。

5.5.3.1 根据 GB1657 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。

5.5.3.2 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 小时。样品采样量还应同时满足方法检出限的要求。

5.5.3.3 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。

5.5.3.4 连接废气多氯联苯类采样装置，检查系统的气密性。

5.5.3.5 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。

5.5.3.6 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。若滤筒阻力增大到无法保持等速采样，

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，并保持在 30℃ 以下。

5.5.3.7 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。

5.5.3.8 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。

5.5.3.9 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。

5.6 前处理装置

样品前处理装置要用碱性洗涤剂和水充分洗净，使用前依次用甲醇（或丙酮）、正己烷（或甲苯或二氯甲烷）等溶剂冲洗，定期进行空白试验。所有接口处严禁使用油脂。

5.6.1 快速溶剂提取装置、索氏提取器或性能相当的设备。

5.6.2 浓缩装置：旋转蒸发装置、氮吹仪或 K-D 浓缩等装置。

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

5.7 分析仪器

使用高分辨气相色谱-高分辨质谱法（HRGC-HRMS）对 PCBs 进行分析。

5.7.1 高分辨气相色谱，应满足 5.8 节要求并具有下述功能：

- (1) 进样口：具有不分流进样功能，最高使用温度不低于 280℃。
- (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。
- (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。可对分析物进行良好的分离，并能判明这些化合物的色谱峰流出顺序。
- (4) 载气：高纯氦气，99.999%。

5.7.2 高分辨质谱仪：应为双聚焦磁质谱：

- (1) 具有气质联机接口。
- (2) 具有电子轰击离子源，电子轰击电压可在 25~70 V 范围调节。
- (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。
- (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) 高分辨状态（分辨率 > 10000）下能够在 1s 内重复监测 12 个选择离子。
- (6) 数据处理系统：能够实时采集、记录及存储质谱数据。

5.8 色谱柱的选择

针对不同色谱柱固定相对 PCB 的吸附作用不同，选择 RH-12ms、BPX-DXN、DB-5MS 3 种不同类型的毛细管色谱柱对 12 种共平面 PCBs 进行分离测试，测试结果见表 5-1。各测试色谱条

件均为仪器厂商所提供，以达到最大分离及确认效果。

表 5-1 多氯联苯在 3 种不同类型色谱柱的分离状况

多氯联苯	RH-12ms	BPX-DXN	DB-5MS (J&W)
PCB-28	○	×	○
PCB-52	○	×	○
PCB-77	○	○	○
PCB-81	○	○	○
PCB-101	○	×	○
PCB-105	○	×	×
PCB-114	○	×	×
PCB-118	○	×	○
PCB-123	○	○	×
PCB-126	○	○	○
PCB-138	○	×	○
PCB-153	○	×	○
PCB-156	○	○	○
PCB-157	○	○	○
PCB-167	○	×	×
PCB-169	○	○	○
PCB-180	○	×	○
PCB-189	○	○	○
推荐最优色谱条件			
RH-12ms (60m×0.25mm ID)			
130℃ (1min) → (15℃/min) →210℃→ (3℃/min) →310℃ (5min)			
BPX-DXN (60m×0.25mm×0.25 μ m)			
130℃ (1min) → (15℃/min) →210℃→ (3℃/min) →310℃→ (5℃/min) →320℃			
DB-5MS (30m×0.25mm×0.25 μ m)			
80℃ (1min) → (10℃/min) →210℃→ (3℃/min) →226℃→ (20℃/min) →305℃ (20min)			

注：○ 单独定量可能

× 单独定量不可能

5.9 高分辨气相色谱-质谱参数的设定

多氯联苯分析设备采用高分辨气相色谱-高分辨磁质谱。采用 RH-12ms (INVENTX,60m×0.25mm ID), 气相色谱条件: 进样口温度 270℃, 不分流进样 1 μl, 程序升温模式为 130℃(1min) → (15℃/min) →210℃→ (3℃/min) →310℃ (5min), 载气为 He, 流速为 1.2 mL/min。质谱条件: 离子源温度 250℃, 传输线温度 250℃, EI⁺电压 35 eV, 采集方式 SIM 检测, 质谱分辨率 R>10000。图 5-3 为给定色谱质谱分析条件下多氯联苯的总离子色谱流图。

5.10 总离子流图及仪器性能试验

根据设定的方法, 多氯联苯的总离子流图如图 5-3。其中平均相对校正因子计算参照 EPA-1613 方法按照下列公式计算。

相对响应因子 (RRF_i) 按公式 (1) 计算。

$$RRF_i = \frac{A_i Q_{IS}}{A_{IS} Q_i} \quad (1)$$

平均相对响应因子 (\overline{RRF}_i) 按公式 (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;

A_i — 标准溶液中目标化合物的定量离子峰面积;

Q_{IS} — 内标的量, μg ;

A_{IS} — 内标定量离子的峰面积;

Q_i — 标准溶液中目标化合物的量, μg ;

\overline{RRF}_i — 平均相对响应因子;

n — 标准系列数。

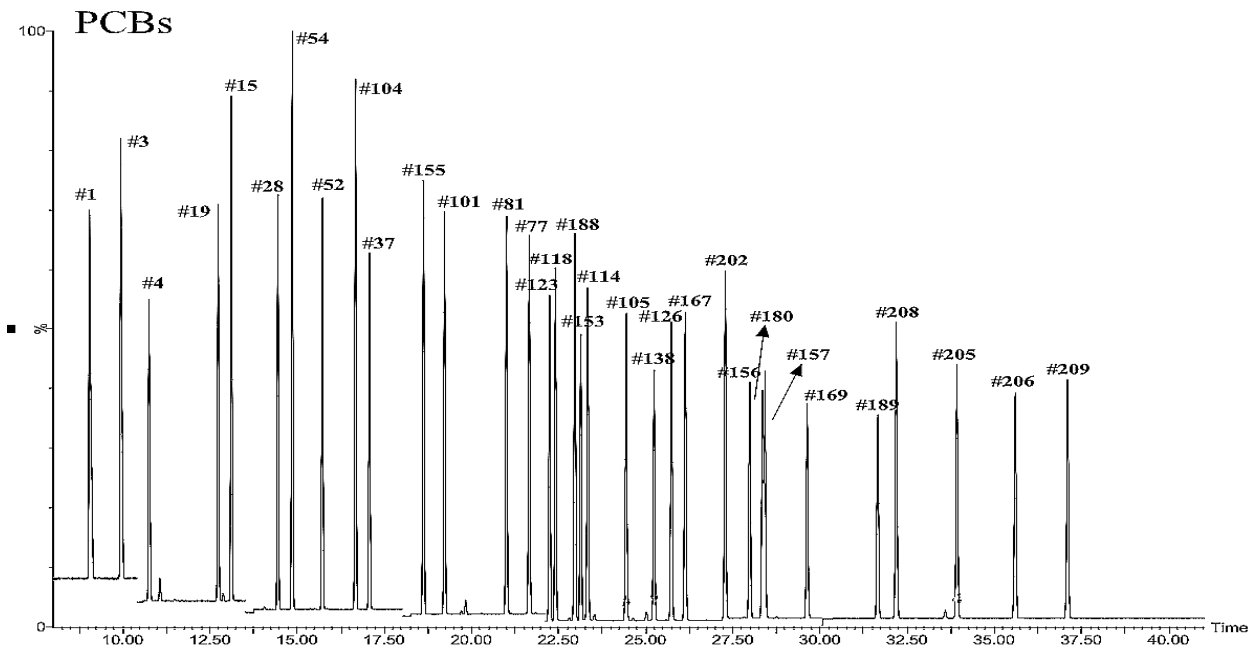


图 5-3 多氯联苯的总离子色谱流图

5.11 方法检出限分析

5.11.1 方法检出限 (MDL)

依据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010) 附录 A 《方法特征指标确定方法》规定, 按照《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》中样品分析步骤, 计算平行测定的标准偏差, 按下式计算方法的检出限:

$$MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times S$$

式中: MDL—方法检出限;

n —样品的平行测定次数;

t—自由度为 n-1，置信度为 99%时的 t 分布（单侧）；

S—n 次平行测定的标准偏差。

5.11.2 方法测定下限（RQL）

根据 HJ 168-2010 中规定，各目标化合物的测定下限以其方法检出限的 4 倍建立，即 $RQL=4 \times MDL$ 。

无组织排放废气采样体积 1000 m^3 （标准状态），以空白滤膜和 PUF 为空白基质，定量配置一定浓度的标准混合溶液，定量加入到空白滤膜和 PUF 中，模拟配置 7 份 0.01 pg/m^3 的无组织排放废气，平行分析 7 次，加入 10 pg （68C-LCS $1 \text{ pg}/\mu\text{l}$ ）的标准溶液，采用索氏提取或自动索氏提取、酸性硅胶、多层硅胶柱前处理手段，浓缩后所有样品中均加入 2.5 ng （68C-IS $0.5 \text{ }\mu\text{g/ml}$ ）的内标定容至 $30 \text{ }\mu\text{l}$ 。根据分析结果按上式计算方法计算检出限和测定下限，具体见表 5-2。

固定污染源排放废气采样体积为 2 m^3 （标准状态），以空白 XAD-2 为空白基质，定量配置一定浓度的标准混合溶液，定量加入到 XAD-2 中，模拟配置 7 份 5 pg/m^3 的固定污染源排放废气，平行分析 7 次，加入 10 pg （68C-LCS $1 \text{ pg}/\mu\text{l}$ ）的标准溶液，采用索氏提取或自动索氏提取、酸性硅胶、多层硅胶柱前处理手段，浓缩后所有样品中均加入 2.5 ng （68C-IS $0.5 \text{ }\mu\text{g/ml}$ ）的内标定容至 $30 \text{ }\mu\text{l}$ 。根据分析结果按上式计算方法计算检出限和测定下限，具体见表 5-3。

实验结果表明，无组织排放废气中共平面多氯联苯的检出限范围为 $0.001\sim 0.002 \text{ pg/m}^3$ ，测定下限为 $0.004\sim 0.008 \text{ pg/m}^3$ ，固定污染源排放废气中共平面多氯联苯的检出限范围为 $0.6\sim 0.9 \text{ pg/m}^3$ ，测定下限为 $2.4\sim 3.6 \text{ pg/m}^3$ 。

表 5-2 无组织排放废气中多氯联苯检出限及测定下限

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
多氯联苯	PCB-77	PCB-81	PCB-105	PCB-114	PCB-118	PCB-123	PCB-126	PCB-156	PCB-157	PCB-167	PCB-169	PCB-189
原始数据 (pg/m ³)	0.0102	0.0095	0.0094	0.0107	0.0098	0.0092	0.0093	0.0096	0.0103	0.0095	0.0095	0.0095
	0.0093	0.0105	0.0098	0.0098	0.0107	0.0104	0.0095	0.0088	0.0096	0.0103	0.0096	0.0095
	0.0094	0.0106	0.0094	0.0095	0.0097	0.0102	0.0103	0.0106	0.0086	0.0097	0.0095	0.0098
	0.0092	0.0097	0.0106	0.0099	0.0095	0.0096	0.0104	0.0090	0.0096	0.0097	0.0103	0.0101
	0.0090	0.0093	0.0097	0.0102	0.0088	0.0100	0.0095	0.0089	0.0099	0.0098	0.0101	0.0099
	0.0099	0.0094	0.0105	0.0101	0.0093	0.0094	0.0094	0.0094	0.0096	0.0097	0.0102	0.0102
	0.0094	0.0095	0.0103	0.0104	0.0097	0.0093	0.0095	0.0089	0.0104	0.0093	0.0097	0.0103
平均值 \bar{x}_i (pg/m ³)	0.0095	0.0098	0.0100	0.0101	0.0097	0.0097	0.0097	0.0093	0.0097	0.0097	0.0098	0.0099
标准偏差 S_i (pg/m ³)	0.0004	0.0005	0.0005	0.0004	0.0006	0.0005	0.0004	0.0006	0.0006	0.0003	0.0003	0.0003
t 值	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14
仪器检出限 (pg)	0.005	0.005	0.007	0.003	0.004	0.004	0.004	0.005	0.003	0.005	0.005	0.003
方法检出限 (pg/m ³)	0.001	0.002	0.002	0.001	0.002	0.002	0.001	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001
测定下限 (pg/m ³)	0.004	0.008	0.008	0.004	0.008	0.008	0.004	0.008	0.008	0.004	0.004	0.004

表 5-3 固定污染源排放废气中多氯联苯检出限及测定下限

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
多氯联苯	PCB-77	PCB-81	PCB-105	PCB-114	PCB-118	PCB-123	PCB-126	PCB-156	PCB-157	PCB-167	PCB-169	PCB-189
原始数据 (pg/m ³)	5.17	5.28	5.07	4.95	5.21	5.17	5.01	4.65	5.28	5.11	5.04	4.92
	5.25	4.52	4.81	4.83	5.32	5.46	4.91	5.23	5.38	5.04	5.26	5.25
	5.03	5.37	5.28	5.18	4.84	5.08	5.38	5.38	4.71	4.86	5.35	4.91
	5.46	5.15	5.35	4.92	5.08	5.03	4.94	5.11	4.84	5.11	4.93	4.81
	4.85	4.89	4.71	4.71	4.85	4.94	5.32	4.85	5.04	5.05	4.82	5.08
	5.33	4.81	5.32	5.17	4.72	4.71	4.83	5.33	4.52	5.35	5.13	5.18
	4.91	4.92	5.39	5.27	5.59	5.39	4.75	4.58	5.27	4.84	4.95	4.84
平均值 \bar{x}_i (pg/m ³)	5.14	4.99	5.13	5.00	5.09	5.11	5.02	5.012	5.02	5.05	5.07	5.0
标准偏差 Si(pg/m ³)	0.2	0.3	0.3	0.2	0.3	0.3	0.2	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2
t 值	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14
仪器检出限 (pg)	0.005	0.005	0.007	0.003	0.004	0.004	0.004	0.005	0.003	0.005	0.005	0.003
方法检出限(pg/m ³)	0.6	0.9	0.9	0.6	0.9	0.9	0.6	0.9	0.9	0.6	0.6	0.6
测定下限 (pg/m ³)	2.4	3.6	3.6	2.4	3.6	3.6	2.4	3.6	3.6	2.4	2.4	2.4

5.12 方法精密度的确定

参照 HJ 168-2010 方法，配置不同含量水平的标准混合溶液，定量加入到空白 XAD-2 中，分别模拟高浓度（ 5 ng/m^3 ）、中浓度（ 0.5 ng/m^3 ）、低浓度（ 0.05 ng/m^3 ）废气样品，废气采样体积 2 m^3 ，每种浓度样品平行分析 6 次，分别计算 6 次测定结果均值、标准偏差和相对标准偏差，具体见表 5-4。由表 5-4 可知，分别对含 0.05 ng/m^3 、 0.5 ng/m^3 和 5 ng/m^3 的共平面多氯联苯废气样品进行重复测定，其实验室内相对标准偏差 RSD 范围分别为 13.3%~22.3%、11.8%~31.5%、10.3%~27.3%。

表 5-4 废气样品方法精密度测试数据

序号	多氯联苯	低浓度样品 (0.05 ng/m ³)				中浓度样品 (0.5 ng/m ³)				高浓度样品 (5 ng/m ³)			
		样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 S_i (ng/m ³)	相对标准 偏差 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 (ng/m ³)	相对标准 偏差 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 S_i (ng/m ³)	相对标准 偏差 (%)
1	PCB-77	0.0611	0.0477	0.00981	20.6	0.571	0.468	0.129	27.5	4.61	4.24	1.16	27.3
		0.0382				0.280				3.34			
		0.0539				0.600				2.90			
		0.0539				0.564				5.17			
		0.0386				0.409				3.56			
		0.0405				0.385				5.87			
2	PCB-81	0.0395	0.0452	0.00890	19.7	0.301	0.410	0.0875	21.3	4.32	4.52	1.08	23.9
		0.0332				0.499				4.29			
		0.0441				0.326				2.85			
		0.0450				0.495				5.72			
		0.0505				0.465				4.22			
		0.0590				0.376				5.72			
3	PCB-105	0.0619	0.0536	0.00785	14.7	0.507	0.522	0.0614	11.8	2.72	3.55	0.686	19.3
		0.0566				0.545				2.96			
		0.0515				0.439				3.76			
		0.0528				0.550				4.58			
		0.0396				0.478				3.31			
		0.0590				0.614				3.94			
4	PCB-114	0.0375	0.0391	0.00562	14.4	0.566	0.468	0.0919	19.6	4.00	3.80	0.648	17.1
		0.0432				0.413				4.03			
		0.0355				0.414				2.68			
		0.0475				0.603				3.39			
		0.0390				0.385				4.35			
		0.0317				0.428				4.33			
5	PCB-118	0.0584	0.0518	0.00734	14.2	0.404	0.471	0.111	23.6	3.06	4.20	0.983	23.4
		0.0604				0.310				5.25			
		0.0526				0.563				5.24			
		0.0407				0.590				4.35			
		0.0520				0.413				4.22			

序号	多氯联苯	低浓度样品 (0.05 ng/m ³)				中浓度样品 (0.5 ng/m ³)				高浓度样品 (5 ng/m ³)			
		样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 S_i (ng/m ³)	相对标准 偏差 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 (ng/m ³)	相对标准 偏差 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 S_i (ng/m ³)	相对标准 偏差 (%)
		0.0465				0.543				3.05			
6	PCB-123	0.0460	0.0456	0.00827	18.1	0.553	0.381	0.108	28.4	2.72	4.19	0.968	23.1
		0.0498				0.350				3.50			
		0.0387				0.307				4.84			
		0.0448				0.285				4.34			
		0.0587				0.474				5.45			
		0.0354				0.314				4.30			
7	PCB-126	0.0328	0.0434	0.00886	20.4	0.511	0.414	0.103	24.8	4.20	4.93	0.507	10.3
		0.0542				0.369				4.39			
		0.0514				0.372				5.13			
		0.0464				0.299				5.39			
		0.0414				0.568				5.09			
		0.0341				0.364				5.36			
8	PCB-156	0.0354	0.0409	0.00865	21.2	0.496	0.480	0.0789	16.4	5.00	3.63	0.765	21.1
		0.0495				0.486				2.87			
		0.0520				0.335				2.97			
		0.0327				0.577				3.56			
		0.0432				0.493				3.79			
		0.0323				0.494				3.57			
9	PCB-157	0.0585	0.0492	0.0109	22.3	0.280	0.338	0.0525	15.5	2.95	4.27	1.10	25.7
		0.0614				0.419				5.55			
		0.0426				0.381				4.26			
		0.0368				0.303				4.97			
		0.0388				0.335				2.95			
		0.0568				0.310				4.91			
10	PCB-167	0.0524	0.0491	0.00651	13.3	0.447	0.427	0.0919	21.6	4.29	4.34	1.02	23.5
		0.0434				0.459				4.68			
		0.0580				0.267				5.80			
		0.0517				0.482				3.31			

序号	多氯联苯	低浓度样品 (0.05 ng/m ³)				中浓度样品 (0.5 ng/m ³)				高浓度样品 (5 ng/m ³)			
		样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 S_i (ng/m ³)	相对标准 偏差 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 (ng/m ³)	相对标准 偏差 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 S_i (ng/m ³)	相对标准 偏差 (%)
		0.0400				0.526				3.07			
		0.0493				0.378				4.86			
11	PCB-169	0.0594	0.0500	0.0109	21.9	0.485	0.403	0.0762	18.9	2.91	4.33	0.947	21.9
		0.0404				0.434				5.21			
		0.0416				0.420				4.95			
		0.0607				0.455				4.48			
		0.0381				0.338				3.42			
		0.0595				0.284				5.01			
		0.0532				0.325				5.76			
12	PCB-189	0.0526	0.0487	0.00921	18.9	0.307	0.394	0.124	31.5	4.08	4.88	0.928	19.0
		0.0531				0.334				4.55			
		0.0389				0.292				3.78			
		0.0356				0.560				6.13			
		0.0588				0.547				4.98			

5.13 方法准确度的确定

参照 HJ 168-2010 方法，配置不同含量水平的标准混合溶液，定量加入到空白 XAD-2 中，分别模拟高浓度（5 ng/m³）、中浓度（0.5 ng/m³）、低浓度（0.05 ng/m³）废气样品，废气采样体积 2 m³，采用索氏萃取、酸性硅胶、多层酸碱硅胶柱净化前处理手段，浓缩后所有样品中均加入 2.5 ng 的内标定容至 30 μl。每种浓度平行分析 6 次，分别计算各组分回收率和回收率均值，具体见表 5-5。

准确称取 1 g 左右标准参考样品 SRM（Standard Reference Material@1944），平行分析 6 次，加入 1 ng 净化标准溶液（68C-LCS），采用甲苯溶液索氏提取 20 小时，酸性硅胶净化、多层硅胶柱净化、活性炭分散硅胶柱前处理手段，浓缩后所有样品中均加入 2.5 ng 的进样内标（68C-IS）定容至 30 μl。分析结果见表 5-6。

由表 5-5、5-6 可知，分别对含 0.05 ng/m³、0.5 ng/m³ 和 5 ng/m³ 的共平面多氯联苯废气样品进行重复测定，其实验室内平均加标回收率范围分别为 78.1%~107%、67.6%~104%和 70.1%~98.5%。对标准参考物质 SRM（Standard Reference Material@1944）按照研究方法进行检测，多氯联苯同类物检出结果基本在标准参考物浓度范围之内，各同类物检出浓度相对标准偏差变化范围在 3.61%~18.6%之间。

表 5-5 废气样品方法准确度测试数据

序号	多氯联苯	低浓度样品（0.05 ng/m ³ ）			中浓度样品（0.5 ng/m ³ ）			高浓度样品（5 ng/m ³ ）		
		样品浓度（ng/m ³ ）	回收率（%）	平均回收率（%）	样品浓度（ng/m ³ ）	回收率（%）	平均回收率（%）	样品浓度（ng/m ³ ）	回收率（%）	平均回收率（%）
1	PCB-77	0.0611	122	95.4	0.571	114	93.6	4.61	92.2	84.8
		0.0382	76.4		0.280	56.0		3.34	66.8	
		0.0539	108		0.600	120		2.90	58.0	
		0.0539	108		0.564	113		5.17	103.4	
		0.0386	77.2		0.409	81.8		3.56	71.2	
		0.0405	81.0		0.385	77.0		5.87	117	
2	PCB-81	0.0395	79.0	90.4	0.301	60.2	82.1	4.32	86.4	90.4
		0.0332	66.4		0.499	99.8		4.29	85.8	
		0.0441	88.2		0.326	65.2		2.85	57.0	
		0.0450	90.0		0.495	99.0		5.72	114	
		0.0505	101		0.465	93.0		4.22	84.4	
		0.0590	118		0.376	75.2		5.72	114	
3	PCB-105	0.0619	124	107	0.507	101	104	2.72	54.4	70.9
		0.0566	113		0.545	109		2.96	59.2	
		0.0515	103		0.439	87.8		3.76	75.2	
		0.0528	106		0.550	110		4.58	91.6	
		0.0396	79.2		0.478	95.6		3.31	66.2	
		0.0590	118		0.614	123		3.94	78.8	
4	PCB-114	0.0375	75.0	78.1	0.566	113	93.6	4.00	80.0	75.9
		0.0432	86.4		0.413	82.6		4.03	80.6	
		0.0355	71.0		0.414	82.8		2.68	53.6	
		0.0475	95.0		0.603	121		3.39	67.8	

序号	多氯联苯	低浓度样品 (0.05 ng/m ³)			中浓度样品 (0.5 ng/m ³)			高浓度样品 (5 ng/m ³)		
		样品浓度 (ng/m ³)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	回收率 (%)	平均回收率 (%)
		0.0390	78.0		0.385	77.0		4.35	87.0	
		0.0317	63.4		0.428	85.6		4.33	86.6	
5	PCB-118	0.0584	117	104	0.404	80.8	94.1	3.06	61.2	83.9
		0.0604	121		0.310	62.0		5.25	105	
		0.0526	105		0.563	113		5.24	105	
		0.0407	81.4		0.590	118		4.35	87.0	
		0.0520	104		0.413	82.6		4.22	84.4	
		0.0465	93.0		0.543	109		3.05	61.0	
6	PCB-123	0.0460	92.0	91.1	0.553	111	76.1	2.72	54.4	83.8
		0.0498	99.6		0.350	70.0		3.50	70.0	
		0.0387	77.4		0.307	61.4		4.84	96.8	
		0.0448	89.6		0.285	57.0		4.34	86.8	
		0.0587	117		0.474	94.8		5.45	109	
		0.0354	70.8		0.314	62.8		4.30	86.0	
7	PCB-126	0.0328	65.6	86.8	0.511	102	82.8	4.20	84.0	98.5
		0.0542	108		0.369	73.8		4.39	87.8	
		0.0514	103		0.372	74.4		5.13	103	
		0.0464	92.8		0.299	59.8		5.39	108	
		0.0414	82.8		0.568	114		5.09	102	
		0.0341	68.2		0.364	72.8		5.36	107	
8	PCB-156	0.0354	70.8	81.7	0.496	99.2	96.0	5.00	100	72.5
		0.0495	99.0		0.486	97.2		2.87	57.4	
		0.0520	104		0.335	67.0		2.97	59.4	
		0.0327	65.4		0.577	115		3.56	71.2	
		0.0432	86.4		0.493	98.6		3.79	75.8	
		0.0323	64.6		0.494	98.8		3.57	71.4	
9	PCB-157	0.0585	117	98.3	0.280	56.0	67.6	2.95	59.0	85.3
		0.0614	123		0.419	83.8		5.55	111	
		0.0426	85.2		0.381	76.2		4.26	85.2	
		0.0368	73.6		0.303	60.6		4.97	99.4	
		0.0388	77.6		0.335	67.0		2.95	59.0	
		0.0568	114		0.310	62.0		4.91	98.2	
10	PCB-167	0.0524	105	98.3	0.447	89.4	85.3	4.29	85.8	86.7
		0.0434	86.8		0.459	91.8		4.68	93.6	
		0.0580	116		0.267	53.4		5.80	116	
		0.0517	103		0.482	96.4		3.31	66.2	
		0.0400	80.0		0.526	105		3.07	61.4	
		0.0493	98.6		0.378	75.6		4.86	97.2	
11	PCB-169	0.0594	119	99.9	0.485	97.0	80.5	2.91	58.2	86.6
		0.0404	80.8		0.434	86.8		5.21	104	
		0.0416	83.2		0.420	84.0		4.95	99.0	

序号	多氯联苯	低浓度样品 (0.05 ng/m ³)			中浓度样品 (0.5 ng/m ³)			高浓度样品 (5 ng/m ³)		
		样品浓度 (ng/m ³)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	回收率 (%)	平均回收率 (%)
12	PCB-189	0.0607	121	97.4	0.455	91.0	78.8	4.48	89.6	97.6
		0.0381	76.2		0.338	67.6		3.42	68.4	
		0.0595	119		0.284	56.8		5.01	100	
		0.0532	106		0.325	65.0		5.76	115	
		0.0526	105		0.307	61.4		4.08	81.6	
		0.0531	106		0.334	66.8		4.55	91.0	
		0.0389	77.8	0.292	58.4	3.78	75.6			
		0.0356	71.2	0.560	112	6.13	123			
		0.0588	118	0.547	109	4.98	99.6			

表 5-6 标准参考物质 (SRM-1944) 方法准确度测试数据

序号	多氯联苯	标准参考物质 SRM-1944 (μg/kg)				
		原始数据	平均值 \bar{x}_i (μg/kg)	标准偏差 (μg/kg)	相对标准偏差 (%)	标准参考物质 SRM-1944 参考值 (μg/kg)
1	PCB-77	0.671	0.639	0.0332	5.20	/
		0.684				
		0.613				
		0.625				
		0.653				
		0.589				
2	PCB-81	8.54	8.40	0.794	9.45	/
		7.05				
		9.40				
		7.96				
		8.21				
		9.24				
3	PCB-105	24.3	22.7	3.63	15.9	24.5±1.1
		29.2				
		18.3				
		20.2				
		24.2				
		20.2				
4	PCB-114	2.83	2.74	0.159	5.82	/
		2.96				
		2.79				
		2.65				
		2.78				
		2.45				
5	PCB-118	50.6	57.1	5.99	10.5	58.0±4.3
		66.6				
		48.6				
		58.5				
		59.6				
		58.6				
6	PCB-123	6.78	6.25	0.300	4.72	/
		6.45				

序号	多氯联苯	标准参考物质 SRM-1944 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)				
		原始数据	平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	相对标准偏差 (%)	标准参考物质 SRM-1944 参考值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
		5.99				
		6.23				
		5.89				
		6.18				
7	PCB-126	0.355	0.363	0.0217	5.98	/
		0.397				
		0.334				
		0.356				
		0.387				
		0.351				
8	PCB-156	7.03	6.49	0.485	7.48	6.52±0.66
		6.24				
		6.05				
		7.21				
		6.52				
		5.89				
9	PCB-157	1.39	1.50	0.0858	5.73	/
		1.40				
		1.52				
		1.62				
		1.58				
		1.47				
10	PCB-167	16.5	16.2	0.997	6.15	/
		17.8				
		15.9				
		14.5				
		16.7				
		15.9				
11	PCB-169	0.0120	0.0130	0.00240	18.6	/
		0.0150				
		0.0130				
		0.0160				
		0.0110				
		0.00900				
12	PCB-189	0.586	0.554	0.0200	3.61	/
		0.543				
		0.529				
		0.576				
		0.549				
		0.543				

5.14 实际样品分析

为确保方法的准确性，本标准考察无组织废气和固定污染源废气样品进行精密度和准确性的研究。参照《环境空气 半挥发性有机物采样技术导则》（HJ 691-2014）和《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 77.2-2008）采样方法，分别采集 3 台不同类型无组织排放废气 1000 m³、固定污染源排放废气 2 m³，每个样品平行分析 3 次，定量加入多氯联苯标准混合溶液，分别模拟高浓度（5 ng/m³）、中浓度（0.5 ng/m³）、低浓度（0.05 ng/m³）废气样品，采用甲苯溶液索氏提取

20 小时，酸性硅胶净化、多层硅胶柱净化，浓缩后所有样品中均加入 2.5 ng 的内标定容至 30 μl 。分析结果分别见表 5-7~5-11。

5.15 质量保证和质量控制

5.15.1 数据可靠性保证

5.15.1.1 内标回收率

5.15.1.1.1 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。

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

5.15.1.2 检出限确认

5.15.1.2.1 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。

5.15.1.2.2 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。

5.15.1.3 空白试验

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的污染检验。

5.15.1.3.1 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。

5.15.1.3.2 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。

5.15.1.3.3 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。

5.15.1.4 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%。

5.15.1.5 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。

5.15.1.6 操作要求

5.15.1.6.1 采样

5.15.1.6.1.1 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。

5.15.1.6.1.2 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。

5.15.1.6.1.3 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。

5.15.1.6.1.4 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。

5.15.1.7 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。

5.15.2 样品制备

样品制备过程中应注意一下事项：

5.15.2.1 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。

5.15.2.2 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。

5.15.3 定性和定量

5.15.3.1 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 10cm~30cm 或重新老化色谱柱；如果问题仍未解决，则应更换新的色谱柱。

5.15.3.2 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。

5.15.3.3 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 1s。

5.15.3.4 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。

5.15.3.5 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。

5.15.3.6 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。

5.15.4 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。

表 5-7 无组织排放废气样品测试结果

无组织排放废气	无组织废气-A (pg/m ³)				无组织废气-B (pg/m ³)				无组织废气-C (pg/m ³)			
	-1	-2	-3	相对标准偏差 RSD%	-1	-2	-3	相对标准偏差 RSD%	-1	-2	-3	相对标准偏差 RSD%
多氯联苯												
PCB-77	0.950	1.13	1.22	12.5	0.477	0.462	0.520	6.19	1.68	1.74	1.64	2.98
PCB-81	0.124	0.176	0.143	17.8	0.0910	0.102	0.0970	5.70	0.805	1.04	0.955	12.7
PCB-105	1.13	1.24	1.32	7.76	0.398	0.411	0.463	8.11	1.49	1.53	1.58	2.94
PCB-114	0.128	0.159	0.104	21.2	0.0850	0.104	0.0815	13.4	0.353	0.402	0.288	16.4
PCB-118	3.58	4.07	3.63	7.17	1.13	1.26	1.46	13.0	3.24	3.53	3.41	4.29
PCB-123	0.0345	0.0402	0.0377	7.63	0.0325	0.0407	0.0404	12.3	0.0950	0.104	0.0930	6.02
PCB-126	0.0650	0.102	0.123	30.4	0.112	0.160	0.103	24.5	0.515	0.575	0.620	9.24
PCB-156	0.235	0.252	0.241	3.58	0.141	0.161	0.131	10.6	0.380	0.405	0.376	4.06
PCB-157	0.0685	0.0915	0.0785	14.5	0.0700	0.107	0.0790	15.2	0.152	0.178	0.229	21.0
PCB-167	0.0680	0.0935	0.0720	17.6	0.0530	0.0730	0.0610	16.1	0.178	0.206	0.192	7.29
PCB-169	0.0140	0.0157	0.01785	12.2	0.0565	0.0685	0.0630	9.59	0.078	0.0890	0.0750	9.14
PCB-189	0.0340	0.0545	0.03585	27.4	0.0585	0.0680	0.0640	7.51	0.126	0.145	0.103	16.9
Σ ₁₂ TEQ	0.00727	0.0110	0.0137	30.3	0.0131	0.0182	0.0124	21.7	0.0546	0.0610	0.0650	8.71
	回收率			平均回收率%	回收率			平均回收率%	回收率			平均回收率%
¹³ C-PCB-28	61.7	71.5	72.8	68.7	64.7	66.8	74.8	68.8	70.6	63.8	63.6	66.0
¹³ C-PCB-77	50.6	64.6	54.6	56.6	62.6	52.6	72.5	62.6	50.8	56.6	52.6	53.3
¹³ C-PCB-81	50.7	55.7	57.8	54.7	64.7	74.8	72.8	70.7	76.5	80.5	50.7	69.3
¹³ C-PCB-105	130	128	117	125	94.9	123	91.2	103	119	131	124	125
¹³ C-PCB-114	73.0	126	127	109	82.7	129	83.7	98.5	109	82.7	115	102
¹³ C-PCB-118	127	93.7	111	111	117	106	84.3	102	91.9	129	126	116
¹³ C-PCB-123	105	121	70.8	98.8	98.1	124.7	72.9	98.6	117	76.0	119	104
¹³ C-PCB-126	110	84.0	109	101	90.2	78.2	123	97.2	96.3	97.8	104	99.3
¹³ C-PCB-156	123	86.1	70.9	93.3	120	73.8	119	104	131	131	107	123
¹³ C-PCB-157	131	83.1	92.0	102	87.9	99.0	79.9	88.9	87.7	111	93.9	97.6
¹³ C-PCB-167	85.2	118	119	107	110	107	96.8	105	131	117	72.2	107
¹³ C-PCB-169	94.1	120	84.3	99.4	108	103	76.9	95.9	111	98.0	73.0	94.0
¹³ C-PCB-189	70.9	115	93.3	93.0	117	110	76.1	101	130	98.2	95.1	108

注：TEQ 以 WHO₂₀₀₅-TEF 计算。

表 5-8 污染源排放废气测试结果

单位: ng/m³

测试断面	A 企业 1#炉排放口 (流化床生活垃圾)		
管道截面积 (m ²)	3.14		
废气温度 (°C)	111		
废气流速 (m/s)	14.2		
废气量 (N.m ³ /h)	9.42×10 ⁴		
废气含湿量 (%)	13.5		
	-1	-2	-3
PCB-77	7.16	7.23	6.98
PCB-81	2.52	2.76	2.53
PCB-105	3.98	4.07	3.86
PCB-114	0.464	0.452	0.413
PCB-118	1.88	1.53	1.58
PCB-123	0.467	0.453	0.523
PCB-126	5.81	5.76	5.21
PCB-156	3.46	3.53	3.84
PCB-157	2.36	2.56	2.43
PCB-167	0.872	0.811	0.901
PCB-169	1.78	1.27	1.56
PCB-189	1.80	1.86	1.75
Σ ₁₂ TEQ	0.637	0.616	0.570
	回收率%		
¹³ C-PCB-28	67.6	70.7	63.2
¹³ C-PCB-77	73.7	52.8	50.7
¹³ C-PCB-81	53.7	66.5	77.5
¹³ C-PCB-105	78.9	130	87.2
¹³ C-PCB-114	128	98.1	91.2
¹³ C-PCB-118	81.8	116	126
¹³ C-PCB-123	102	117	95.2
¹³ C-PCB-126	127	89.0	71.9
¹³ C-PCB-156	84.9	128	82.2
¹³ C-PCB-157	131	114	90.0
¹³ C-PCB-167	71.2	77.0	115
¹³ C-PCB-169	90.8	81.0	92.2
¹³ C-PCB-189	101	95.1	113

注: TEQ 以 WHO₂₀₀₅-TEF 计算。

表 5-9 污染源废气测试结果

单位: ng/m³

测试断面	B 企业 1#炉排放口 (炉排炉生活垃圾)		
管道截面积 (m ²)	1.12		
废气温度 (°C)	157		
废气流速 (m/s)	19.1		
废气量 (N.m ³ /h)	3.35×10 ⁴		
废气含湿量 (%)	26.2		
	-1	-2	-3
PCB-77	0.0395	0.0384	0.0368
PCB-81	0.0271	0.0286	0.0198
PCB-105	0.0260	0.0289	0.0243
PCB-114	<0.0007	<0.0007	<0.0007
PCB-118	0.0382	0.0391	0.0346
PCB-123	<0.0009	<0.0009	<0.0009
PCB-126	<0.0008	<0.0008	<0.0008
PCB-156	0.00730	0.0105	0.00932
PCB-157	0.0124	0.0143	0.0129
PCB-167	<0.0006	<0.0006	<0.0006
PCB-169	0.00560	0.00623	0.00513
PCB-189	0.0132	0.0145	0.0138
Σ ₁₂ TEQ	0.000536	0.000555	0.000519
	回收率%		
¹³ C-PCB-28	64.6	76.6	66.7
¹³ C-PCB-77	59.7	51.6	67.8
¹³ C-PCB-81	73.6	61.8	71.7
¹³ C-PCB-105	80.8	114	128
¹³ C-PCB-114	125	116	125
¹³ C-PCB-118	76.1	109	92.3
¹³ C-PCB-123	80.1	122	120
¹³ C-PCB-126	76.9	82.3	108
¹³ C-PCB-156	74.3	96.0	89.9
¹³ C-PCB-157	119	96.8	107
¹³ C-PCB-167	90.1	112	109
¹³ C-PCB-169	126	110	78.1
¹³ C-PCB-189	97.2	87.1	92.2

注: TEQ 以 WHO₂₀₀₅-TEF 计算。

表 5-10 污染源废气测试结果

单位: ng/m³

测试断面	C 企业燃煤锅炉烟气总排放口		
	-1	-2	-3
管道截面积 (m ²)	3.80		
废气温度 (°C)	53.0		
废气流速 (m/s)	15.5		
废气量 (N.m ³ /h)	1.55×10 ⁵		
废气含湿量 (%)	11.9		
	-1	-2	-3
PCB-77	0.0475	0.0502	0.0486
PCB-81	0.0184	0.0162	0.0158
PCB-105	0.0287	0.0296	0.0276
PCB-114	<0.0007	<0.0007	<0.0007
PCB-118	0.0370	0.0351	0.0367
PCB-123	<0.0009	<0.0009	<0.0009
PCB-126	0.0309	0.0342	0.0298
PCB-156	0.0427	0.0456	0.0437
PCB-157	0.0113	0.0156	0.0124
PCB-167	0.00871	0.00795	0.00863
PCB-169	0.0471	0.0458	0.0469
PCB-189	0.0302	0.0291	0.0286
Σ ₁₂ TEQ	0.00452	0.00481	0.00440
	回收率%		
¹³ C-PCB-28	77.8	62.5	72.6
¹³ C-PCB-77	56.6	75.6	56.7
¹³ C-PCB-81	53.5	57.8	58.8
¹³ C-PCB-105	81.0	125	129
¹³ C-PCB-114	131	101	119
¹³ C-PCB-118	109	100	89.8
¹³ C-PCB-123	131	123	119
¹³ C-PCB-126	78.1	72.2	90.9
¹³ C-PCB-156	111	88.8	107
¹³ C-PCB-157	128	124	123
¹³ C-PCB-167	96	105	77.2
¹³ C-PCB-169	107	92.0	117
¹³ C-PCB-189	117	90.9	110

注: TEQ 以 WHO₂₀₀₅-TEF 计算。

表 5-11 污染源废气测试结果

单位: ng/m³

测试断面	D 企业废物焚烧装置		
管道截面积 (m ²)	0.264		
废气温度 (°C)	87.0		
废气流速 (m/s)	9.33		
废气量 (N.m ³ /h)	3.53×10 ³		
废气含湿量 (%)	54.4		
	-1	-2	-3
PCB-77	8.52	8.68	6.42
PCB-81	2.92	2.98	2.76
PCB-105	5.25	4.60	4.71
PCB-114	0.645	0.461	0.268
PCB-118	2.46	1.27	0.980
PCB-123	0.364	0.285	0.507
PCB-126	4.53	4.55	6.88
PCB-156	4.46	2.47	2.30
PCB-157	3.07	1.56	2.14
PCB-167	0.985	0.624	0.829
PCB-169	1.35	1.70	1.19
PCB-189	1.98	1.34	1.21
Σ ₁₂ TEQ	0.496	0.508	0.725
	回收率%		
¹³ C-PCB-28	80.5	77.5	63.5
¹³ C-PCB-77	80.6	51.8	69.5
¹³ C-PCB-81	69.7	70.6	53.6
¹³ C-PCB-105	98.8	71.9	115
¹³ C-PCB-114	71.1	128	90.7
¹³ C-PCB-118	98.9	93.8	77.3
¹³ C-PCB-123	129	119	131
¹³ C-PCB-126	98.8	123	73.3
¹³ C-PCB-156	77.3	122	92.0
¹³ C-PCB-157	77.8	121	117
¹³ C-PCB-167	90.8	112	112
¹³ C-PCB-169	110	112	81.9
¹³ C-PCB-189	83.7	102	71.2

注: TEQ 以 WHO₂₀₀₅-TEF 计算。

6 方法验证

6.1 验证单位概况

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》（环科函〔2009〕10号）的要求，本次参与方法验证的单位共六家，分别为台州市环境监测中心、宁波市环境监测中心、浙江大学热能工程研究所二噁英实验室、湖北省环境监测中心站、泰州市环境监测中心站、重庆市生态环境监测中心。其中省级监测中心站1家，市级环境监测中心站4家，第三方检测机构1家，均具有环境样品中多氯联苯的分析资质。验证人员具体情况见表6-1。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求，编制方法验证报告，验证数据主要包括检出限、测定下限、精密度、准确度等。

表 6-1 验证单位及验证人员概况

序号	验证单位	验证人员	
		名单	职务/职称
1	台州市环境监测中心	饶钦全	工程师
		王晖	工程师
		蔡卫义	助工
2	宁波市环境监测中心	李申杰	高级工程师
		陈荣枫	工程师
		薛令楠	工程师
3	浙江大学热能工程研究所二噁英实验室	陈彤	副教授
		王宇春	工程师
		陈贝	工程师
		陈淋淋	初级
4	湖北省环境监测中心站	郭丽	高工
		葛红波	工程师
		李桦欣	助工
		唐琛	助工
5	泰州市环境监测中心站	杨文武	高级工程师
		毛慧	高级工程师
		苏文鹏	工程师
6	重庆市生态环境监测中心	郭志顺	高级工程师
		易盼	助工
		唐思羽	助工

6.2 方法验证方案

6.2.1 方法检出限、测定下限的确定

固定污染源排放废气样品分析：以 XAD-2 为空白基质，加入 10 pg 的目标物及 1 ng 的提取内标，模拟废气采样体积 2 m³，平行分析 7 次，按照建立的方法体系采用索氏萃取、酸碱硅胶、多层硅胶柱进行净化处理，浓缩后所有样品中均加入 2.5 ng 的内标定容至 30 μl 待分析，7 次测定结果的标准偏差与 99%置信水平的 t_r值之积为方法检出限，4 倍方法检出限为测定下限。

无组织排放废气样品分析：以滤膜和 PUF 为空白基质，加入 10 pg 的目标物及 1 ng 的提取内标，模拟无组织废气采样体积 1000 m³，平行分析 7 次，按照建立的方法体系采用索氏萃取、酸碱硅胶、多层硅胶柱进行净化处理，浓缩后所有样品中均加入 2.5 ng 的内标定容至 30 μl 待分析，计算同上。

6.2.2 方法精密度测试

以 XAD-2 为空白基质，分别用微量进样器定量加入 100 ng/ml 多氯联苯目标物 100 μl、10 μl、1 μl（即 10 ng、1 ng、0.1 ng）及 1 ng 替代物标准溶液，分别模拟高浓度、中浓度和低浓度废气样品。每种浓度样品平行分析 6 次，按照建立的方法体系采用索氏萃取、酸碱硅胶、多层硅胶柱进行净化处理，浓缩后所有样品中均加入 2.5 ng 的内标定容至 30 μl 待分析。在上述 HRGC-HRMS 分析条件下进行连续测定，计算 6 次平行测定结果的标准偏差 S 和方法的精密度 RSD。

6.2.3 方法准确度测试

以 XAD-2 为空白基质，分别用微量进样器定量加入 100 ng/ml 多氯联苯目标物 100 μl、10 μl、1 μl（即 10 ng、1 ng、0.1 ng）及 1 ng 替代物标准溶液，分别模拟高浓度、中浓度和低浓度废气样品。每种浓度样品平行分析 6 次，按照建立的方法体系，采用同样的前处理方法处理，浓缩后所有样品中均加入 2.5 μg 的内标定容至 30 μl 待分析。在上述 HRGC-HRMS 分析条件下进行连续测定，计算 6 次平行测定结果样品加标回收率。

6.3 方法验证过程

筛选有资质的验证实验室，向验证实验室提供标准方法草案、验证方案、标准样品和验证报告格式。验证实验室按标准草案准备实验用品，在规定的时间内完成验证实验工作并反馈验证结果报告。在方法验证前，参加验证的分析人员已熟悉掌握方法原理、操作步骤和流程。方法验证过程中所使用的试剂和材料、仪器和设备均符合相关要求。

6.4 方法验证结论

6.4.1 方法的检出限及测定下限

按照 HJ 168-2010 的检出限确定方法，6 家实验室根据《固体污染源废气 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》要求，对共平面多氯联苯的方法检出限和

测定下限进行验证，结果见表 6-2。无组织废气采样体积为 1000 m³，共平面多氯联苯的方法检出限为 0.0050~0.0060 pg/m³，测定下限为 0.020~0.024 pg/m³；污染源废气采样体积为 2 m³，共平面多氯联苯的方法检出限为 0.70~2.0 pg/m³，测定下限为 2.8~8.0 pg/m³。

6.4.2 方法精密度

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。

6.4.3 方法准确度

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%。

检出限、测定下限汇总数据详见表 6-2，精密度和准确度汇总数据分别见表 6-3 和表 6-4。

表 6-2 分析方法检出限和测定下限数据汇总表

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。

表 6-3 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
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

表 6-4 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 P _i %						$\overline{P(\%)}$	$S_{\overline{P}}$	$\overline{P\%} \pm 2S_{\overline{P}}$
		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
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

7 与开题报告的差异说明

7.1 开题时方法标准名称为《固定污染源排气 多氯联苯的测定 高分辨质谱法》，2017年3月开题论证时论证委员会建议修改为《固定污染源排气 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》；

7.2 开题时只测定固定污染源废气中12种多氯联苯，经论证委员会建议增加6种指示性多氯联苯，共测定固定污染源排放废气中18种多氯联苯化合物。

8 参考文献

- [1]Chlorinated Biphenyl Congeners in Water, Soil, Sediment, Biosolids, and Tissue by HRGC/HRMS, EPA method 1668C-2010[S].
- [2]Stationary source emissions-Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs, BS EN 1948-4:2010+A1:2013[S].
- [3]Method for determination of tetra- through octa-chlorodibenzo-p-dioxins, tetra- through octa-chlorodibenzofurans and coplanar polychlorobiphenyls in stationary source emissions, JISK 0311: 2005[S].
- [4]Afghan B K, Chau A S Y. Analysis of trace organics in the aquatic environment[J]. Marine Anthropogenic Litter, 1989.
- [5]赵高峰. 电子垃圾中多氯联苯的环境转移和潜在的健康风险[D]. 中国科学院研究生院（水生生物研究所），2006.
- [6]王冬. 多氯联苯（PCB）的环境生态毒性研究[D]. 浙江：浙江大学, 2006:1-2.
- [7]Lulek J. Levels of polychlorinated biphenyls in some waste motor and transformer oils from Poland[J].Chemosphere, 1998, 37(9-12):2021.
- [8]储少岗, 徐晓白, 童逸平. 多氯联苯在典型污染地区环境中的分布及其环境行为[J]. 环境科学学报, 1995,15(4):423-432.
- [9]Bavel B V, Näf C, Bergqvist P A, et al. Levels of PCBs in the aquatic environment of the Gulf of Bothnia: Benthic species and sediments[J]. Marine Pollution Bulletin, 1996, 32(2):210-218.
- [10]王晓蓉, 吴顺年, 李万山,等. 有机粘土矿物对污染环境修复的研究进展[J]. 环境化学, 1997(1):1-14.
- [11]孟庆昱, 储少岗, 徐晓白. 多氯联苯的环境吸附行为研究进展[J]. 科学通报, 2000, 45(15):1572-1583.
- [12]Lee K T, Tanabe S, Koh C H. Contamination of polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments from Kyeonggi Bay and nearby areas, Korea.[J]. Marine Pollution Bulletin, 2001, 42(4):273-279.
- [13]王连生编. 有机污染物化学[M]. 科学出版社, 1991.
- [14]Erickson M D. Analytical chemistry of PCBs[M] Analytical chemistry: Saunders College Pub. 1997:52-53.

- [15]S. Örn, P. L. Andersson, L. Förlin, et al. The Impact on Reproduction of an Orally Administered Mixture of Selected PCBs in Zebrafish (*Danio rerio*) [J]. Archives of Environmental Contamination & Toxicology, 1998, 35 (1) :52.
- [16]Van den Berg M, Birnbaum L, Bosveld A T C, 1998. Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. Environmental Health and Perspective, 106: 775-792.
- [17]葛冬梅. 多氯联苯环境污染研究综述[J]. 甘肃科技, 2007, 23(9):129-133.
- [18]高丹, 刘劲松, 朱国华等. 同位素稀释/高分辨气相色谱-质谱联用同时测定空气中二噁英、多氯联苯、多溴联苯醚和溴代二噁英[J]. 分析化学, 2013, 41(12):1862-1868.
- [19]朱国华, 巩宏平, 邵科等. 高分辨气相色谱-质谱法同时测定土壤及沉积物中二噁英、溴代二噁英、多氯联苯和多溴联苯醚[J]. 环境化学, 2014, 33(1):74-80.
- [20]Jicheng Hu, Jing Wu, Chenyang Xu et al. Preliminary investigation of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran, polychlorinated naphthalene, and dioxin-like polychlorinated biphenyl concentrations in ambient air in an industrial park at the northeastern edge of the Tibet-Qinghai Plateau, China[J]. Science of the Total Environment, 2019,648:935-942.
- [21]Wang L C, Lee W J, Lee W S, et al. Characterizing the emissions of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from crematories and their impacts to the surrounding environment[J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(1):62-67.
- [22]David Cleverly, Joseph Ferrario, Christian Byrne, et al. A General Indication of the Contemporary Background Levels of PCDDs, PCDFs, and Coplanar PCBs in the Ambient Air over Rural and Remote Areas of the United States[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(5):1537-1544.
- [23]Rainer Lohmann , And G L N, Jones K C. Assessing the Contribution of Diffuse Domestic Burning as a Source of PCDD/Fs, PCBs, and PAHs to the U.K. Atmosphere[J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34(14):19-33.
- [24]Lee R G M, Green N J L, Rainer Lohmann A, et al. Seasonal, Anthropogenic, Air Mass, and Meteorological Influences on the Atmospheric Concentrations of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans (PCDD/Fs): Evidence for the Importance of Diffuse Combustion Sources[J]. Environmental Science & Technology, 1999, 33(17):2864-2871.
- [25]Lee W S, Chang-Chien G P, Wang L C, et al. Source Identification of PCDD/Fs for Various Atmospheric Environments in a Highly Industrialized City[J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(19):4937-4944.
- [26]Rd W D, Hornbuckle K C. Milwaukee, WI, as a source of atmospheric PCBs to Lake Michigan.[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(1):57-63.

- [27]Yu L, Meng M X, Bi X, et al. Particle-bound polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the atmosphere of Guangzhou, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(1):96-108.
- [28]Devi N L, Yadav I C, Chakraborty P, et al. Polychlorinated Biphenyls in Surface Soil from North-East India: Implication for Sources Apportionment and Health-Risk Assessment[J]. *Archives of Environmental Contamination & Toxicology*, 2018, 75(3):337-389.
- [29]Tue N M, Goto A, Takahashi S, et al. Release of chlorinated, brominated and mixed halogenated dioxin-related compounds to soils from open burning of e-waste in Agbogbloshie (Accra, Ghana)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 302:151-157.
- [30]Habibullah-Al-Mamun, Md; Kawser Ahmed, Md; Saiful Islam, Md;Tokumura, Masahiro;Masunaga, Shigeki. Occurrence, distribution and possible sources of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the surface water from the Bay of Bengal coast of Bangladesh[J]. *Ecotoxicology and environmental safety*,2019,167:450-458.
- [31]Wang L C, Changchien G P. Characterizing the emissions of polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from municipal and industrial waste incinerators[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(4):1159-1165.
- [32]Zou L, Ni Y, Gao Y, et al. Spatial variation of PCDD/F and PCB emissions and their composition profiles in stack flue gas from the typical cement plants in China.[J]. *Chemosphere*, 2018, 195:491-497.
- [33]Zhao Y, Zhan J, Liu G, et al. Evaluation of dioxins and dioxin-like compounds from a cement plant using carbide slag from chlor-alkali industry as the major raw material[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 330:135-141.
- [34]Antunes P, Viana P, Vinhas T, et al. Emission profiles of polychlorinated dibenzodioxins, polychlorinated dibenzofurans (PCDD/Fs), dioxin-like PCBs and hexachlorobenzene (HCB) from secondary metallurgy industries in Portugal[J]. *Chemosphere*, 2012, 88(11):1332-1339.
- [35]Yu B W, Jin G Z, Moon Y H, et al. Emission of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs from metallurgy industries in S. Korea.[J]. *Chemosphere*, 2006, 62(3):494-501.
- [364]Juan Carlos Colombo, Eric Demian Speranza, et al. Long-Term (1970-2017) Temporal Trends of Polychlorinated Biphenyls in Fish, Settling Material, and Sediments from Populated and Remote Sites in Río de la Plata Estuary, Argentina[J]. *Environ. Sci. Technol.*,2018, 52(21):12412-12418.
- [37]Olsson M. Comparison of Temporal Trends (1940s-1990s) of DDT and PCB in Baltic Sediment and Biota in Relation to Eutrophication[J]. *Ambio*, 2000, 29(4/5):195-201.
- [38]Cui L, Wang S, Yang X, et al. Fatty acids, polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans, and dioxin-like polychlorinated biphenyls in paired muscle and skin from fish from the Bohai coast, China: Benefits and risks associated with fish consumption[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 639:952-960.

- [39]Fernandes A, Dicks P, Mortimer D, et al. Brominated and chlorinated dioxins, PCBs and brominated flame retardants in Scottish shellfish: methodology, occurrence and human dietary exposure[J]. *Molecular Nutrition & Food Research*, 2010, 52(2):238-249.
- [40]Wu JP, Chen XY, Wu SK et al. Polychlorinated biphenyls in apple snails from an abandoned e-waste recycling site, 2010-2016: A temporal snapshot after the regulatory efforts and the bioaccumulation characteristics[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 650:779-785.
- [41]Zhao G, Wang Z, Dong M H, et al. PBBs, PBDEs, and PCBs levels in hair of residents around e-waste disassembly sites in Zhejiang Province, China, and their potential sources[J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 397(1):46-57.
- [42]Croes K, Colles A, Koppen G, et al. Determination of PCDD/Fs, PBDD/Fs and dioxin-like PCBs in human milk from mothers residing in the rural areas in Flanders, using the CALUX bioassay and GC-HRMS[J]. *Talanta*, 2013, 113(1):99-105.
- [43]Lu D, Lin Y, Chao F, et al. Levels of polychlorinated dibenzo- p -dioxins/furans (PCDD/Fs) and dioxin-like polychlorinated biphenyls (DL-PCBs) in breast milk in Shanghai, China: A temporal upward trend[J]. *Chemosphere*, 2015, 137:14-24.
- [44]Rawn D F, Sadler A R, Casey V A, et al. Dioxins/furans and PCBs in Canadian human milk: 2008-2011.[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 595:269-278.
- [45]Miniero R, Ingelido A M, Abballe A, et al. Occupational exposure to PCDDs, PCDFs, and DL-PCBs in metallurgical plants of the Brescia (Lombardy Region, northern Italy) area[J]. *Chemosphere*, 2017, 166:418-421.
- [46]聂海峰, 赵传冬, 刘应汉等. 松花江流域河流沉积物中多氯联苯的分布、来源及风险评价[J]. *环境科学*, 2012, 33(10):3434-3442.
- [47]Ahmed F E. Analysis of polychlorinated biphenyls in food products[J]. *Trac Trends in Analytical Chemistry*, 2003, 22(3):170-185.
- [48]徐盈, 吴文忠. 利用 EROD 生物测试法快速筛选二恶英类化合物[J]. *中国环境科学*, 1996(4):279-284.
- [49]Behnisch P, Ho so e K, Shionzaki K, e t al. Comparison between chemical (HRGC/HRMS) AND biochemical analysis (Micro-EROD) from thermal processing samples (emission, residues) of municipal waste[J].*Organohalogen Compd*, 2000a,45:216-219.
- [50]Behnisch P, Ho soe K, Shio nzaki K, et al. Determination of the dioxin-like activity of several polyhalogenated(X=Br, Cl) aromatic hydrocarbons (PHAHS) by the Micro-EROD bioassay[J]. *Oraganohalogen Comp*, 200b, 45:220-223.
- [51]Jönsson E M, Brandt I, Brunström B. Gill filament-based EROD assay for monitoring waterborne dioxin-like pollutants in fish[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(15):3340-3344.

- [52]徐挺, 孔繁翔, 孙成,等. 基因重组细胞在环境样品多氯联苯检测中的应用[J]. 环境科学, 2004, 25(1):45-48.
- [53]Roberto FF, Barnes JM, Bruhn DF. Evaluation of a GFP reporter gene construct for environmental arsenic detection.[J]. Talanta, 2002, 58(1):181-188.
- [54]Goldstein J, Mckinney R. Development of GFP fusions for examination of the effects of the space environment on gene expression in Escherichia coli[C]// COSPAR Scientific Assembly. 35th COSPAR Scientific Assembly, 2004:89-91.
- [55]Albro P W, Luster M I, Chae K, et al. A radioimmunoassay for chlorinated dibenzo-p-dioxins[J]. Toxicology & Applied Pharmacology, 1979, 50(1):137-146.
- [56]Johnson J C, Van Emon J M. Quantitative enzyme-linked immunosorbent assay for determination of polychlorinated biphenyls in environmental soil and sediment samples.[J]. Analytical Chemistry, 1996, 68(1):162-169.
- [57]Knopp D, Application of immunological method for the determination of environmental pollutions in human biomonitoring. A review[J]. Analchimacta, 1995, 331:383-392.
- [58]Hahn M E. Biomarkers and bioassays for detecting dioxin-like compounds in the marine environment.[J]. Science of the Total Environment, 2002, 289(1):49-69.
- [59]Jaborekhugo S, Von H C, Allen R, et al. Use of an immunoassay as a means to detect polychlorinated biphenyls in animal fat.[J]. Food Addit Contam, 2001, 18(2):121-127.
- [60]Lambert N, Fan T S, Pilette J F. Analysis of PCBs in waste oil by enzyme immunoassay[J]. Science of the Total Environment, 1997, 196(1):57-61.
- [61]Díaz-Ferrero J, Rodríguez-Larena M C, Comellas L, et al. Bioanalytical methods applied to endocrine disrupting polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo- p -dioxins and polychlorinated dibenzofurans. A review[J]. Trac Trends in Analytical Chemistry, 1997, 16(10):563-573.
- [62]GB 31571-2015 《石油化学工业污染物排放标准》 [S].
- [63]Polychlorinated biphenyls (PCBs) by gas chromatography, EPA method 8082[S].
- [64]HJ 691-2014 环境空气 半挥发性有机物采样技术导则[S].
- [65]HJ 77.2-2008 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[S].

附

方法验证报告

方法名称：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

项目主编单位：浙江省生态环境监测中心

验证单位：台州市环境监测中心、宁波市环境监测中心

湖北省环境监测中心、重庆市生态环境监测中心

浙江大学热能工程研究所二噁英实验室、泰州市环境监测中心站

项目负责人及职称：朱国华 高工

通讯地址：浙江省杭州市学院路 117 号 电话：0571-89975337

报告编写人及职称：朱国华 高工

报告日期：2018 年 4 月 7 日

按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的要求，组织 6 家有资质的实验室对《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》进行方法验证。其中实验室 1 为台州市环境监测中心、实验室 2 为宁波市环境监测中心、实验室 3 为浙江大学热能工程研究所二噁英实验室、实验室 4 为湖北省环境监测中心站、实验室 5 为泰州市环境监测中心站、实验室 6 为重庆市生态环境监测中心，各实验室均通过了计量认证，各家实验室均采用与标准编制单位相同的样品前处理条件和仪器参数进行验证实验。

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

附表 1 参加验证的人员情况登记表

方法验证单位	验证人员	性别	年龄	验证人员职称	所学专业	参加分析 工作年限
台州市环境监测中心	饶钦全	男	34	工程师	有机化学	9
	王晖	男	35	工程师	有机化学	9
	蔡卫义	男	30	助工	生物工程	8
宁波市环境监测中心	李申杰	男	39	高级工程师	分析化学	11
	陈荣枫	男	30	工程师	环境科学	4
	薛令楠	男	27	工程师	环境工程	1
浙江大学热能工程研究所二噁英实验室	陈彤	女	46	副教授	环境工程	15
	王宇春	男	32	工程师	环境工程	10
	陈贝	女	28	工程师	分析化学	2
	陈淋淋	女	48	初级	化学	18
湖北省环境监测中心站	郭丽	女	37	高工	环境科学	10
	葛红波	男	34	工程师	环境科学	10
	李桦欣	女	29	助工	分析化学	6
	唐琛	男	29	助工	环境工程	3
泰州市环境监测中心站	杨文武	男	39	高级工程师	环境监测	16
	毛慧	女	31	高级工程师	物理化学	10
	苏文鹏	男	30	工程师	制浆造纸工程	4
重庆市生态环境监测中心	郭志顺	男	37	高级工程师	环境化学	13
	易盼	女	26	助工	应用化学	5
	唐思羽	女	24	助工	应用化学	4

附表 2 参加验证单位仪器情况登记表

方法验证单位	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况
台州市环境监测中心	高分辨气相色谱-高分辨质谱仪	DFS	SN03198M	正常
	大流量污染源采样器	意大利 TECORA G4	13401834P	正常
	大流量空气采样器	日本 Hv-700F	981165/981166	正常
宁波市环境监测中心	高分辨气相色谱-高分辨质谱仪	Agilent 6890-GC, Waters AutoSpec Premier	P743	正常
	等速烟气采样器	Isostack G4	16303824P	正常
	中流量空气采样器	Hivol Echo	H1023213	正常
浙江大学热能工程研究所二噁英实验室	高分辨气相色谱-高分辨质谱仪	JMS-800D	14005124	正常
	等速烟气采样仪	KNJ M5	14080534Q	正常
	大体积采样仪	HV-700F	0902173Q	正常
湖北省环境监测中心站	高分辨气相色谱-高分辨质谱仪	Agilent 7890,,Waters AutoSpec Premier	P831	正常
	二噁英废气采样器	TECORA, ISOSTACK G4	15483474P ,15483484P	正常
	大流量空气采样器	TECORA ,ECHO HIVOL	H1552368, H1552369	正常
泰州市环境监测中心站	高分辨气相色谱-高分辨质谱仪	Thermo DFS	SN03158M	正常
	大流量污染源采样器	TCR G4	14322564P	正常
重庆市生态环境监测中心	高分辨气相色谱-高分辨质谱仪	Agilent 6890-GC, Waters AutoSpec Premier	P733	正常
	废气采样器	G4 ISOSTACK	15052884P	正常
	大流量空气采样器	HV-1000R	1Y0123	正常

附表 3 参加验证单位试剂及溶剂情况登记表

名称	厂家	规格	备注
甲苯	天地	4L/瓶	农残级
二氯甲烷	天地	4L/瓶	农残级
正己烷	天地	4L/瓶	农残级
丙酮	天地	4L/瓶	农残级
浓硫酸	ACS	2.5L/瓶	优级纯
硅胶	日本和光纯药工业株式会社	500g/瓶	色谱纯
活性炭分散硅胶柱	日本关东化学株式会社	250g/瓶	色谱纯
无水硫酸钠	德国 Merck	500g/瓶	/
纯水	Millipore 纯水机出水	/	/

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

按照 HJ 168-2010 的检出限确定方法，对 6 家实验室以 XAD-2 采集固定污染源排放废气中多氯联苯化合物（浓度 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）、以滤膜和 PUF 采集无组织废气样品中多氯联苯化合物（浓度 0.01 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）的检出限和测定下限数据进行汇总，见附表 4.1~4.6。

附表 4.1a 无组织废气方法检出限、测定下限测试数据

验证单位：台州市环境监测中心

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
多氯联苯	PCB-77	PCB-81	PCB-105	PCB-114	PCB-118	PCB-123	PCB-126	PCB-156	PCB-157	PCB-167	PCB-169	PCB-189
原始数据 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.0085	0.0088	0.0104	0.0091	0.0080	0.0106	0.0093	0.0091	0.0091	0.0082	0.0089	0.0092
	0.0109	0.0114	0.0103	0.0107	0.0106	0.0113	0.0112	0.0117	0.0102	0.0112	0.0119	0.0102
	0.0101	0.0091	0.0088	0.0095	0.0082	0.0103	0.0110	0.0093	0.0119	0.0095	0.0111	0.0087
	0.0093	0.0088	0.0120	0.0105	0.0089	0.0094	0.0096	0.0110	0.0120	0.0119	0.0082	0.0108
	0.0103	0.0109	0.0090	0.0115	0.0084	0.0106	0.0109	0.0112	0.0104	0.0105	0.0100	0.0095
	0.0111	0.0092	0.0092	0.0095	0.0095	0.0106	0.0087	0.0080	0.0115	0.0101	0.0092	0.0088
	0.0085	0.0106	0.0098	0.0117	0.0112	0.0081	0.0109	0.0110	0.0083	0.0111	0.0117	0.0119
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.00980	0.00980	0.00990	0.0104	0.00930	0.0101	0.0102	0.0102	0.0105	0.0104	0.0101	0.00990
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001
t 值	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14
仪器检出限 (μg)	0.005	0.006	0.007	0.004	0.005	0.003	0.004	0.006	0.004	0.007	0.006	0.004
方法检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.005	0.005	0.004	0.005	0.004
测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.02	0.02	0.016	0.02	0.016

附表 4.1b 污染源废气方法检出限、测定下限测试数据

验证单位：台州市环境监测中心

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
多氯联苯	PCB-77	PCB-81	PCB-105	PCB-114	PCB-118	PCB-123	PCB-126	PCB-156	PCB-157	PCB-167	PCB-169	PCB-189
原始数据 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	4.93	5.09	4.83	4.91	4.92	4.92	4.98	5.15	4.81	4.95	4.74	4.78
	4.81	5.18	4.91	5.05	4.77	5.27	5.16	5.56	4.84	4.96	4.85	4.95
	5.04	4.97	4.96	5.14	5.07	5.08	4.84	5.31	4.72	5.01	5.02	4.96
	4.97	5.34	5.08	5.23	5.35	5.26	4.82	5.25	4.93	5.03	5.03	5.05
	5.12	5.25	5.12	5.15	5.28	5.32	4.85	4.69	5.24	5.11	4.98	5.15
	5.23	4.85	4.53	4.88	5.15	4.58	5.08	4.46	5.28	4.98	5.07	5.07
	5.24	4.86	4.92	4.97	5.18	5.39	5.24	5.25	5.46	4.88	4.87	5.05
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	5.05	5.08	4.91	5.05	5.1	5.12	5.00	5.1	5.04	4.99	4.93	5.00
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.3	0.2	0.4	0.3	0.07	0.1	0.1
t 值	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14
仪器检出限 (μg)	0.005	0.006	0.007	0.004	0.005	0.003	0.004	0.006	0.004	0.007	0.006	0.004
方法检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.5	0.6	0.7	0.5	0.7	0.9	0.6	2	1	0.3	0.4	0.4
测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	2	2.4	2.8	0.5	2.8	3.6	2.4	8	4	1.2	1.6	1.6

附表 4.2a 无组织废气方法检出限、测定下限测试数据

验证单位：宁波市环境监测中心

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
多氯联苯	PCB-77	PCB-81	PCB-105	PCB-114	PCB-118	PCB-123	PCB-126	PCB-156	PCB-157	PCB-167	PCB-169	PCB-189
原始数据 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.0084	0.0082	0.0115	0.0090	0.0114	0.0098	0.0082	0.0086	0.0118	0.0112	0.0096	0.0095
	0.0099	0.0081	0.0099	0.0119	0.0099	0.0120	0.0101	0.0088	0.0111	0.0109	0.0115	0.0083
	0.0090	0.0087	0.0098	0.0108	0.0097	0.0102	0.0097	0.0112	0.0114	0.0093	0.0105	0.0080
	0.0108	0.0103	0.0112	0.0084	0.0114	0.0090	0.0108	0.0089	0.0103	0.0111	0.0101	0.0096
	0.0105	0.0109	0.0081	0.0088	0.0089	0.0103	0.0098	0.0102	0.0095	0.0088	0.0113	0.0103
	0.0118	0.0103	0.0108	0.0083	0.0096	0.0086	0.0096	0.0091	0.0090	0.0105	0.0091	0.0085
	0.0105	0.0095	0.0113	0.0107	0.0106	0.0096	0.0105	0.0114	0.0111	0.0091	0.0106	0.0113
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.0101	0.00940	0.0104	0.00970	0.0102	0.00990	0.00980	0.00970	0.0106	0.0101	0.0104	0.00940
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.0011	0.0011	0.0012	0.0014	0.001	0.0011	0.0008	0.0012	0.001	0.001	0.0009	0.0012
t 值	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14
仪器检出限 (μg)	0.006	0.005	0.004	0.003	0.004	0.006	0.004	0.008	0.006	0.004	0.005	0.006
方法检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.004	0.004	0.004	0.005	0.003	0.004	0.003	0.004	0.004	0.004	0.003	0.004
测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.016	0.016	0.016	0.02	0.012	0.016	0.012	0.02	0.02	0.02	0.012	0.016

附表 4.2b 污染源废气方法检出限、测定下限测试数据

验证单位：宁波市环境监测中心

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
多氯联苯	PCB-77	PCB-81	PCB-105	PCB-114	PCB-118	PCB-123	PCB-126	PCB-156	PCB-157	PCB-167	PCB-169	PCB-189
原始数据 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	5.06	4.85	4.78	5.10	4.96	4.82	4.95	4.83	5.09	5.15	4.97	5.25
	5.17	4.75	4.77	5.08	4.67	5.06	4.85	5.26	4.82	4.79	4.85	4.70
	4.80	4.93	4.94	4.86	5.21	5.05	4.72	5.48	5.08	5.39	5.07	4.55
	5.21	4.65	4.84	4.63	5.37	4.72	5.21	4.83	4.67	4.75	4.90	5.15
	5.15	5.35	4.98	5.25	5.35	4.85	5.28	5.47	5.19	5.25	5.19	5.25
	5.05	4.82	5.17	5.19	4.96	4.79	5.16	5.32	4.84	4.88	4.91	4.68
	5.02	5.07	5.21	4.97	4.95	4.60	5.24	5.19	4.81	4.86	5.32	4.62
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	5.07	4.92	4.96	5.01	5.07	4.84	5.06	5.20	4.93	5.01	5.03	4.89
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.1	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.3	0.2	0.3	0.2	0.3
t 值	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14
仪器检出限 (μg)	0.006	0.005	0.004	0.003	0.004	0.006	0.004	0.008	0.006	0.004	0.005	0.006
方法检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.5	0.8	0.6	0.7	0.8	0.6	0.7	0.9	0.6	0.8	0.6	1
测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	2	3.2	2.4	2.8	3.2	2.4	2.8	3.6	2.4	3.2	2.4	4

附表 4.3a 无组织废气方法检出限、测定下限测试数据

验证单位：浙江大学热能工程研究所二噁英实验室

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
多氯联苯	PCB-77	PCB-81	PCB-105	PCB-114	PCB-118	PCB-123	PCB-126	PCB-156	PCB-157	PCB-167	PCB-169	PCB-189
原始数据 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.011	0.0098	0.0095	0.0083	0.0081	0.0116	0.0089	0.0097	0.0114	0.0107	0.0094	0.0088
	0.0086	0.0093	0.0089	0.0107	0.012	0.0115	0.0099	0.01	0.0107	0.0112	0.0087	0.0091
	0.0089	0.0119	0.0096	0.0094	0.0111	0.0085	0.0086	0.0089	0.0098	0.0117	0.0098	0.012
	0.0119	0.0093	0.0092	0.0102	0.0111	0.0118	0.008	0.0098	0.0097	0.008	0.0107	0.0118
	0.0105	0.0103	0.0109	0.0102	0.008	0.0081	0.0116	0.0102	0.0101	0.0112	0.008	0.0085
	0.0103	0.0102	0.0105	0.0085	0.0116	0.0112	0.011	0.0093	0.0111	0.0116	0.0095	0.0086
	0.0084	0.0112	0.0097	0.0097	0.0106	0.0115	0.0081	0.0118	0.0097	0.0098	0.0095	0.0088
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.0099	0.0103	0.0098	0.0096	0.0104	0.0106	0.0094	0.01	0.104	0.0104	0.0094	0.0097
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.001	0.001	0.0007	0.0009	0.002	0.002	0.001	0.0009	0.007	0.0007	0.0009	0.002
t 值	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14
仪器检出限 (μg)	0.004	0.006	0.006	0.004	0.005	0.004	0.005	0.005	0.003	0.006	0.005	0.004
方法检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.005	0.004	0.006	0.003	0.006	0.005	0.005	0.003	0.03	0.003	0.003	0.005
测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.02	0.016	0.024	0.012	0.024	0.02	0.02	0.012	0.012	0.012	0.012	0.02

附表 4.3b 污染源废气方法检出限、测定下限测试数据

验证单位：浙江大学热能工程研究所二噁英实验室

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
多氯联苯	PCB-77	PCB-81	PCB-105	PCB-114	PCB-118	PCB-123	PCB-126	PCB-156	PCB-157	PCB-167	PCB-169	PCB-189
原始数据 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	5.15	4.85	5.17	5.25	4.94	4.78	4.95	4.79	5.13	4.93	4.78	4.76
	4.98	4.91	4.87	5.14	5.07	5.25	4.82	4.61	4.60	4.80	4.85	5.05
	5.25	4.74	4.63	4.80	4.71	4.95	4.98	5.32	5.35	4.75	4.75	4.97
	4.85	5.18	5.02	4.97	5.28	4.81	4.64	5.43	4.75	5.23	5.05	5.21
	5.15	4.90	5.10	5.00	5.25	5.14	5.08	4.65	4.90	5.15	5.25	5.06
	5.24	5.27	5.24	4.92	4.71	4.77	4.75	5.04	5.27	5.02	4.95	4.91
	5.46	5.45	5.35	5.29	4.81	4.68	5.14	5.08	4.73	5.19	4.62	4.95
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	5.15	5.04	5.05	5.05	4.97	4.91	4.91	4.99	4.96	5.01	4.89	4.99
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.2	0.2	0.1
t 值	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14
仪器检出限 (μg)	0.004	0.006	0.006	0.004	0.005	0.004	0.005	0.005	0.003	0.006	0.005	0.004
方法检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.7	0.9	0.8	0.6	0.8	0.7	0.6	2	1	0.6	0.7	0.5
测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	2.8	3.6	3.2	2.4	3.2	2.8	2.4	8	4	2.4	2.8	2

附表 4.4a 无组织废气方法检出限、测定下限测试数据

验证单位：湖北省环境监测中心

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
多氯联苯	PCB-77	PCB-81	PCB-105	PCB-114	PCB-118	PCB-123	PCB-126	PCB-156	PCB-157	PCB-167	PCB-169	PBB-189
原始数据	0.0105	0.0103	0.0105	0.0105	0.0118	0.0104	0.0088	0.0095	0.0111	0.0114	0.012	0.0085
	0.0083	0.0107	0.0119	0.0094	0.0115	0.0102	0.0119	0.0087	0.0095	0.0114	0.0105	0.0106
	0.0087	0.0111	0.0085	0.0097	0.0097	0.0087	0.0099	0.0102	0.0095	0.0109	0.0089	0.0097
	0.008	0.012	0.0095	0.0091	0.0116	0.0098	0.0117	0.0082	0.0111	0.008	0.0116	0.0093
	0.0096	0.0085	0.0112	0.0096	0.011	0.0112	0.0103	0.01	0.0089	0.0094	0.0085	0.0116
	0.0103	0.0105	0.0081	0.0113	0.0119	0.0096	0.0089	0.0103	0.0099	0.0094	0.0096	0.0099
	0.0082	0.008	0.0091	0.0112	0.0106	0.0091	0.0093	0.0087	0.012	0.0091	0.0093	0.0081
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.0091	0.0102	0.0098	0.0101	0.0112	0.0099	0.0101	0.0094	0.0103	0.0010	0.0101	0.0097
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
t 值	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14
仪器检出限 (μg)	0.005	0.006	0.008	0.004	0.005	0.004	0.003	0.006	0.004	0.005	0.006	0.004
方法检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.005	0.005	0.005	0.003	0.003	0.003	0.004	0.003	0.004	0.005	0.005	0.004
测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.02	0.02	0.02	0.012	0.012	0.012	0.016	0.012	0.016	0.02	0.02	0.016

附表 4.4b 污染源废气方法检出限、测定下限测试数据

验证单位：湖北省环境监测中心

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
多氯联苯	PCB-77	PCB-81	PCB-105	PCB-114	PCB-118	PCB-123	PCB-126	PCB-156	PCB-157	PCB-167	PCB-169	PCB-189
原始数据 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	5.4	5.21	4.95	4.67	4.9	5.04	5.1	5.45	4.65	4.95	4.85	4.85
	4.85	4.82	5.36	5.03	5.25	4.71	5.32	5.4	5.1	5.05	5.03	5.16
	4.84	4.88	4.76	5.15	4.6	4.98	5.32	5.43	5.11	4.85	4.62	4.71
	5.1	4.76	4.74	4.78	4.55	4.66	4.71	5.27	5.23	5.12	5.19	5.18
	4.88	5.52	5.01	5.15	4.91	4.47	5.11	4.65	5.5	4.78	4.91	4.95
	5.2	5.24	5.1	5.21	5.1	4.89	5.08	5.26	5.05	4.88	5.05	5.13
	4.95	5.02	4.66	4.95	4.47	4.45	5.41	5.55	4.73	5.08	5.12	5.02
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	5.03	5.06	4.94	4.99	4.83	4.74	5.15	5.29	5.05	4.96	4.97	5.00
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2
t 值	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14
仪器检出限 (μg)	0.005	0.006	0.008	0.004	0.005	0.004	0.003	0.006	0.004	0.005	0.006	0.004
方法检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.7	0.9	0.8	0.7	1	0.8	0.8	1	1	0.5	0.7	0.6
测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	2.8	3.6	3.2	2.8	4	3.2	3.2	4	4	2	2.8	2.4

附表 4.5a 无组织废气方法检出限、测定下限测试数据

验证单位：泰州市环境监测中心

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
多氯联苯	PCB-77	PCB-81	PCB-105	PCB-114	PCB-118	PCB-123	PCB-126	PCB-156	PCB-157	PCB-167	PCB-169	PCB-189
原始数据	0.0114	0.0081	0.0089	0.0098	0.0081	0.0118	0.0094	0.0087	0.0098	0.0080	0.0120	0.0119
	0.0106	0.0094	0.0092	0.0118	0.0118	0.0107	0.0107	0.0118	0.0108	0.0118	0.0080	0.0092
	0.0094	0.0096	0.0095	0.0118	0.0100	0.0104	0.0093	0.0106	0.0118	0.0113	0.0120	0.0115
	0.0107	0.0120	0.0097	0.0087	0.0116	0.0090	0.0096	0.0093	0.0114	0.0088	0.0098	0.0110
	0.0115	0.0088	0.0086	0.0109	0.0114	0.0115	0.0118	0.0098	0.0081	0.0086	0.0097	0.0103
	0.0113	0.0092	0.0091	0.0120	0.0083	0.0083	0.0116	0.0118	0.0119	0.0113	0.0092	0.0113
	0.0089	0.0090	0.0112	0.0104	0.0083	0.0097	0.0091	0.0096	0.0105	0.0108	0.0094	0.0120
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.0105	0.0094	0.0095	0.0108	0.0099	0.0102	0.0102	0.0106	0.0101	0.0099	0.0100	0.0110
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.001	0.001	0.0009	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001
t 值	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14
仪器检出限 (μg)	0.005	0.005	0.007	0.003	0.004	0.005	0.004	0.006	0.003	0.005	0.005	0.004
方法检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.004	0.004	0.003	0.004	0.006	0.005	0.004	0.005	0.005	0.004	0.005	0.004
测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.016	0.016	0.012	0.016	0.024	0.02	0.016	0.02	0.02	0.02	0.02	0.016

附表 4.5b 污染源废气方法检出限、测定下限测试数据

验证单位：泰州市环境监测中心

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
多氯联苯	PCB-77	PCB-81	PCB-105	PCB-114	PCB-118	PCB-123	PCB-126	PCB-156	PCB-157	PCB-167	PCB-169	PCB-189
原始数据 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	5.34	4.45	5.00	5.15	5.15	4.72	5.13	4.51	4.50	4.76	4.84	5.05
	5.12	4.56	5.15	4.83	4.63	5.08	4.68	4.71	4.65	4.85	4.92	5.07
	5.36	5.23	4.78	5.05	4.78	5.34	4.57	4.63	4.78	4.73	5.25	5.05
	5.12	4.85	5.14	5.15	4.90	5.11	4.90	5.08	5.29	5.25	5.13	4.79
	4.78	5.12	4.84	4.82	4.74	5.24	4.71	5.13	5.23	4.85	5.06	5.01
	5.27	4.78	5.10	4.73	5.26	4.78	4.37	5.36	4.82	4.87	5.08	5.13
	5.43	5.22	4.56	4.96	4.48	4.95	4.48	4.74	4.76	4.85	5.15	4.68
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	5.2	4.89	4.94	4.96	4.85	5.03	4.69	4.88	4.86	4.88	5.06	4.97
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.2	0.3	0.2	0.2	0.3	0.2	0.3	0.3	0.3	0.2	0.1	0.2
t 值	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14
仪器检出限 (μg)	0.005	0.005	0.007	0.003	0.004	0.005	0.004	0.006	0.003	0.005	0.005	0.004
方法检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.7	1	0.7	0.6	0.9	0.8	0.9	1	1	0.6	0.5	0.6
测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	2.8	4	2.8	2.4	3.6	3.2	3.6	4	4	2.4	2	2.4

附表 4.6a 无组织废气方法检出限、测定下限测试数据

验证单位：重庆市环境监测中心

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
多氯联苯	PCB-77	PCB-81	PCB-105	PCB-114	PCB-118	PCB-123	PCB-126	PCB-156	PCB-157	PCB-167	PCB-169	PCB-189
原始数据 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.0114	0.0104	0.0119	0.0113	0.0116	0.0099	0.0115	0.0089	0.0111	0.0091	0.0091	0.0088
	0.0091	0.0093	0.0082	0.0095	0.0084	0.0090	0.0118	0.0081	0.0080	0.0118	0.0090	0.0083
	0.0090	0.0109	0.0098	0.0102	0.0096	0.0113	0.0107	0.0086	0.0082	0.0083	0.0112	0.0086
	0.0098	0.0106	0.0096	0.0118	0.0118	0.0097	0.0085	0.0096	0.0080	0.0095	0.0107	0.0091
	0.0111	0.0114	0.0082	0.0116	0.0086	0.0113	0.0093	0.0099	0.0088	0.0096	0.0117	0.0109
	0.0084	0.0114	0.0099	0.0082	0.0095	0.0107	0.0092	0.0092	0.0108	0.0094	0.0099	0.0090
	0.0094	0.0087	0.0094	0.0085	0.0098	0.0117	0.0080	0.0116	0.0118	0.0940	0.0101	0.0090
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.0097	0.0104	0.0096	0.0102	0.0099	0.0105	0.0099	0.0094	0.0095	0.0096	0.0102	0.0091
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001
t 值	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14
仪器检出限 (μg)	0.006	0.005	0.006	0.004	0.004	0.005	0.004	0.006	0.004	0.005	0.005	0.003
方法检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.004	0.004	0.004	0.005	0.005	0.004	0.005	0.004	0.006	0.004	0.004	0.003
测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.016	0.016	0.016	0.02	0.02	0.02	0.02	0.016	0.024	0.016	0.016	0.012

附表 4.6b 污染源废气方法检出限、测定下限测试数据

验证单位：重庆市环境监测中心

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
多氯联苯	PCB-77	PCB-81	PCB-105	PCB-114	PCB-118	PCB-123	PCB-126	PCB-156	PCB-157	PCB-167	PCB-169	PCB-189
原始数据 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	5.07	4.85	5.70	5.08	4.75	5.21	4.85	5.46	5.35	4.98	4.85	5.00
	5.18	5.17	5.67	4.67	5.05	4.65	5.14	4.45	5.27	4.89	4.90	4.69
	4.74	5.03	5.58	4.84	5.59	5.29	5.02	4.90	5.08	4.88	5.15	5.15
	5.09	5.11	5.15	5.28	4.95	5.36	4.78	5.12	5.19	4.48	4.85	4.82
	5.17	4.95	5.40	4.75	4.79	4.85	4.75	5.02	4.84	4.64	5.13	4.95
	4.73	4.59	4.96	4.65	4.88	5.15	5.18	4.67	4.61	4.78	4.89	5.17
	4.95	5.37	5.45	4.82	5.47	5.25	4.59	5.16	4.93	4.55	5.12	5.05
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	4.99	5.01	5.42	4.87	5.07	5.11	4.9	4.97	5.04	4.74	4.98	4.98
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.2	0.2	0.3	0.2	0.3	0.3	0.2	0.3	0.3	0.2	0.1	0.2
t 值	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14
仪器检出限 (μg)	0.006	0.005	0.006	0.004	0.004	0.005	0.004	0.006	0.004	0.005	0.005	0.003
方法检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.6	0.8	0.9	0.8	2	0.9	0.7	2	0.9	0.6	0.5	0.6
测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	2.4	3.2	3.6	3.2	8	3.6	2.8	8	3.6	2.4	2	2.4

1.3 方法精密度测试数据

参照 HJ 168-2010 方法，配置不同含量水平的标准混合溶液，定量加入到空白 XAD-2 中，分别模拟高浓度（ 5 ng/m^3 ）、中浓度（ 0.5 ng/m^3 ）、低浓度（ 0.05 ng/m^3 ）废气样品，废气采样体积 2 m^3 ，每种浓度平行分析 6 次，分别计算 6 次测定结果均值、标准偏差和相对标准偏差，6 家实验室测试数据和精密度数据分别见附表 5.1~5.6。

附表 5.1 方法精密度测试数据

验证单位：台州市环境监测中心

序号	多氯联苯	低浓度样品 (0.05 ng/m ³)				中浓度样品 (0.5 ng/m ³)				高浓度样品 (5 ng/m ³)			
		样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 S_i (ng/m ³)	相对标准 偏差 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 S_i (ng/m ³)	相对标准 偏差(%)	样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 S_i (ng/m ³)	相对标准 偏差(%)
1	PCB-77	0.0475	0.0465	0.012	25.9	0.408	0.446	0.101	22.7	3.11	3.9	0.95	24.4
		0.0605				0.545				4.22			
		0.0317				0.488				2.71			
		0.032				0.531				5.32			
		0.0530				0.271				3.6			
		0.0540				0.430				4.44			
2	PCB-81	0.0577	0.0531	0.00905	17.0	0.323	0.437	0.131	29.9	5.04	4.41	1.11	25.1
		0.0355				0.587				4.48			
		0.0600				0.352				3.53			
		0.0551				0.481				4.74			
		0.0582				0.297				2.79			
		0.0521				0.582				5.90			
3	PCB-105	0.0409	0.0469	0.0085	18.2	0.447	0.445	0.0963	21.7	5.37	4.01	1.20	29.9
		0.0398				0.495				3.05			
		0.0375				0.320				3.11			
		0.0515				0.441				2.9			
		0.0574				0.369				5.55			
		0.0545				0.595				4.1			
4	PCB-114	0.0613	0.0481	0.0145	30.1	0.394	0.355	0.0644	18.1	3.36	4.74	1.16	24.6
		0.0610				0.311				4.23			
		0.0610				0.424				5.95			
		0.0318				0.315				5.42			
		0.0339				0.271				5.90			
		0.0396				0.417				3.58			

序号	多氯联苯	低浓度样品 (0.05 ng/m ³)				中浓度样品 (0.5 ng/m ³)				高浓度样品 (5 ng/m ³)			
		样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 S_i (ng/m ³)	相对标准 偏差 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 S_i (ng/m ³)	相对标准 偏差(%)	样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 S_i (ng/m ³)	相对标准 偏差(%)
5	PCB-118	0.0465	0.0468	0.00843	18.0	0.436	0.419	0.0599	14.3	3.28	3.73	0.845	22.6
		0.043				0.526				3.43			
		0.047				0.370				5.18			
		0.0614				0.396				4.31			
		0.0471				0.362				3.18			
		0.0355				0.425				3.00			
6	PCB-123	0.0519	0.0508	0.00759	14.9	0.486	0.433	0.123	28.5	4.97	4.55	1.11	24.4
		0.0538				0.291				2.87			
		0.0609				0.534				4.69			
		0.0383				0.520				6.11			
		0.0470				0.507				4.90			
		0.053				0.260				3.77			
7	PCB-126	0.0612	0.0519	0.0072	13.9	0.418	0.407	0.0945	23.2	4.4	4.36	1.14	26.0
		0.0471				0.323				5.31			
		0.053				0.522				6.10			
		0.0595				0.322				3.39			
		0.0435				0.518				3.31			
		0.0473				0.338				3.67			
8	PCB-156	0.0473	0.0389	0.00462	11.8	0.368	0.459	0.114	24.9	5.06	3.72	0.861	23.2
		0.0366				0.54				4.13			
		0.038				0.424				4.12			
		0.0340				0.547				2.85			
		0.0371				0.578				2.94			
		0.0403				0.294				3.22			
9	PCB-157	0.0343	0.0442	0.00609	13.8	0.322	0.395	0.0951	24.1	3.18	3.92	1.3	33.2

序号	多氯联苯	低浓度样品 (0.05 ng/m ³)				中浓度样品 (0.5 ng/m ³)				高浓度样品 (5 ng/m ³)			
		样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 S_i (ng/m ³)	相对标准 偏差 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 S_i (ng/m ³)	相对标准 偏差(%)	样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 S_i (ng/m ³)	相对标准 偏差(%)
		0.0419				0.291				2.96			
		0.0476				0.390				3.08			
		0.0527				0.381				3.15			
		0.0445				0.420				5.18			
		0.0441				0.563				5.94			
10	PCB-167	0.0336	0.0398	0.00718	18.1	0.390	0.446	0.0983	22.0	5.45	4.38	1.15	26.3
		0.0477				0.380				4.54			
		0.0459				0.463				2.95			
		0.0454				0.572				4.69			
		0.0325				0.325				3.03			
		0.0338				0.545				5.59			
11	PCB-169	0.0452	0.0457	0.00311	6.80	0.545	0.47	0.0821	17.5	3.4	3.8	0.875	23.1
		0.0480				0.385				4.37			
		0.0476				0.572				3.67			
		0.0427				0.500				3.46			
		0.0492				0.44				2.68			
		0.0415				0.377				5.20			
12	PCB-189	0.0349	0.0433	0.0132	30.4	0.466	0.428	0.119	27.8	5.17	4.66	0.722	15.4
		0.0354				0.295				5.46			
		0.0314				0.543				3.40			
		0.0613				0.543				4.73			
		0.0588				0.452				4.40			
		0.0382				0.271				4.79			

附表 5.2 方法精密度测试数据

验证单位：宁波市环境监测中心

序号	多氯联苯	低浓度样品 (0.05 ng/m ³)				中浓度样品 (0.5 ng/m ³)				高浓度样品 (5 ng/m ³)			
		样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 S_i (ng/m ³)	相对标准 偏差 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 S_i (ng/m ³)	相对标准 偏差(%)	样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 S_i (ng/m ³)	相对标准 偏差(%)
1	PCB-77	0.0431	0.0452	0.00621	13.7	0.388	0.399	0.103	25.9	4.05	4.74	1.22	25.8
		0.0351				0.396				2.73			
		0.0498				0.320				6.18			
		0.0488				0.295				4.83			
		0.0425				0.589				4.98			
		0.0519				0.404				5.65			
2	PCB-81	0.0612	0.0498	0.0102	20.5	0.571	0.388	0.125	32.1	3.35	3.65	1.10	30.0
		0.0458				0.299				5.63			
		0.0321				0.276				3.32			
		0.0490				0.366				2.81			
		0.0554				0.302				4.12			
		0.0554				0.514				2.67			
3	PCB-105	0.0435	0.0492	0.00580	11.8	0.332	0.352	0.0401	11.5	6.14	5.23	0.93	17.8
		0.0534				0.395				5.88			
		0.0579				0.287				4.13			
		0.0465				0.385				4.07			
		0.0504				0.374				5.95			
		0.0434				0.340				5.20			
4	PCB-114	0.0411	0.0458	0.00677	14.8	0.555	0.531	0.0731	13.8	5.68	4.52	1.48	32.7
		0.0515				0.551				5.65			
		0.0470				0.583				3.11			
		0.0557				0.575				2.71			

序号	多氯联苯	低浓度样品 (0.05 ng/m ³)				中浓度样品 (0.5 ng/m ³)				高浓度样品 (5 ng/m ³)			
		样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 S_i (ng/m ³)	相对标准偏差 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 S_i (ng/m ³)	相对标准偏差 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 S_i (ng/m ³)	相对标准偏差 (%)
		0.0413				0.536				6.11			
		0.0384				0.386				3.83			
5	PCB-118	0.0510	0.0454	0.0131	28.8	0.389	0.444	0.090	20.3	5.98	4.42	1.40	31.6
		0.0335				0.440				3.38			
		0.0376				0.589				3.48			
		0.0602				0.430				5.87			
		0.0310				0.325				2.74			
		0.0593				0.489				5.06			
6	PCB-123	0.0507	0.0494	0.00952	19.3	0.442	0.444	0.132	29.7	5.54	4.27	1.37	32.2
		0.0609				0.517				4.66			
		0.0508				0.536				2.65			
		0.0555				0.277				3.65			
		0.0452				0.295				6.05			
		0.0332				0.595				3.05			
7	PCB-126	0.0320	0.0423	0.00749	17.7	0.456	0.476	0.0511	10.7	3.16	4.39	1.33	30.2
		0.0548				0.493				3.74			
		0.0418				0.465				3.05			
		0.0428				0.518				6.16			
		0.0438				0.532				4.45			
		0.0384				0.391				5.78			
		0.0497				0.471				2.65			
8	PCB-156	0.0427	0.0439	0.00926	21.1	0.552	0.510	0.0791	15.4	4.85	4.43	0.901	20.4
		0.0330				0.437				4.08			
		0.0403				0.516				5.14			
		0.0524				0.404				3.75			
		0.0377				0.533				3.20			

序号	多氯联苯	低浓度样品 (0.05 ng/m ³)				中浓度样品 (0.5 ng/m ³)				高浓度样品 (5 ng/m ³)			
		样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 S_i (ng/m ³)	相对标准 偏差 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 S_i (ng/m ³)	相对标准 偏差(%)	样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 S_i (ng/m ³)	相对标准 偏差(%)
		0.0575				0.620				5.57			
9	PCB-157	0.0513	0.0459	0.00963	21.0	0.477	0.454	0.0902	19.7	4.14	3.59	0.653	18.2
		0.0435				0.493				2.86			
		0.0606				0.341				3.83			
		0.0460				0.554				4.46			
		0.0418				0.514				3.25			
		0.0319				0.346				2.98			
10	PCB-167	0.0609	0.0484	0.00952	19.7	0.477	0.447	0.125	28.0	2.73	4.28	1.36	31.8
		0.0439				0.283				3.09			
		0.0462				0.298				5.72			
		0.0515				0.525				5.94			
		0.0334				0.572				3.59			
		0.0545				0.528				4.60			
11	PCB-169	0.0480	0.0533	0.0110	20.6	0.516	0.433	0.0822	19.0	2.95	4.61	1.08	23.4
		0.0611				0.456				5.18			
		0.0597				0.525				3.59			
		0.0595				0.331				5.58			
		0.0586				0.419				5.42			
		0.0331				0.348				4.92			
		0.0377				0.297			5.84				
12	PCB-189	0.0360	0.0428	0.00864	20.2	0.329	0.425	0.111	26.2	5.43	4.38	1.19	27.1
		0.0469				0.530				5.17			
		0.0425				0.322				3.15			
		0.0563				0.321				3.77			
		0.0315				0.496				3.07			
		0.0433				0.549				5.69			

附表 5.3 方法精密度测试数据

验证单位：浙江大学热能工程研究所二噁英实验室

序号	多氯联苯	低浓度样品 (0.05 ng/m ³)				中浓度样品 (0.5 ng/m ³)				高浓度样品 (5 ng/m ³)			
		样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 S_i (ng/m ³)	相对标准偏差 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 S_i (ng/m ³)	相对标准偏差 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 S_i (ng/m ³)	相对标准偏差 (%)
1	PCB-77	0.0436	0.0425	0.00715	16.8	0.416	0.464	0.109	23.6	3.22	4.30	0.875	20.3
		0.0525				0.590				3.25			
		0.0316				0.458				5.00			
		0.0466				0.598				5.28			
		0.0382				0.324				4.55			
		0.0422				0.400				4.52			
2	PCB-81	0.0416	0.0473	0.00617	13.1	0.450	0.441	0.108	24.6	3.44	4.41	0.701	15.9
		0.0463				0.315				4.70			
		0.0503				0.345				3.72			
		0.0404				0.594				5.08			
		0.0477				0.406				5.12			
		0.0573				0.536				4.41			
3	PCB-105	0.0336	0.0460	0.00986	21.4	0.394	0.477	0.0915	19.2	5.87	5.07	0.975	19.2
		0.0545				0.467				5.05			
		0.0543				0.363				3.60			
		0.0545				0.614				4.28			
		0.0435				0.490				5.47			
		0.0354				0.531				6.15			
4	PCB-114	0.0326	0.0462	0.0105	22.8	0.350	0.423	0.144	33.9	5.30	4.04	1.12	27.7
		0.0600				0.284				5.15			
		0.0555				0.553				3.30			
		0.0479				0.263				3.18			

序号	多氯联苯	低浓度样品 (0.05 ng/m ³)				中浓度样品 (0.5 ng/m ³)				高浓度样品 (5 ng/m ³)			
		样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 S_i (ng/m ³)	相对标准偏差 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 S_i (ng/m ³)	相对标准偏差 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 S_i (ng/m ³)	相对标准偏差 (%)
		0.0370				0.490				2.69			
		0.0439				0.600				4.63			
5	PCB-118	0.0571	0.0475	0.0100	21.1	0.390	0.440	0.0663	14.9	6.03	4.70	1.14	24.3
		0.0342				0.385				3.25			
		0.0380				0.520				3.75			
		0.0527				0.464				4.65			
		0.0581				0.374				6.01			
		0.0451				0.509				4.51			
6	PCB-123	0.0364	0.0472	0.00888	18.8	0.279	0.422	0.134	31.8	4.38	4.90	0.796	16.3
		0.0527				0.338				4.98			
		0.0405				0.375				4.17			
		0.0613				0.576				4.17			
		0.0467				0.603				5.96			
		0.0453				0.360				5.74			
7	PCB-126	0.0410	0.0413	0.0103	25.0	0.284	0.380	0.131	34.6	3.58	3.95	0.875	22.1
		0.0327				0.573				5.50			
		0.0485				0.274				3.88			
		0.0315				0.519				4.32			
		0.0359				0.330				3.02			
		0.0581				0.298				3.42			
8	PCB-156	0.0488	0.0465	0.00874	18.8	0.599	0.495	0.0994	20.0	3.85	4.88	1.08	22.2
		0.0582				0.430				4.81			
		0.0512				0.329				6.02			
		0.0321				0.510				5.80			
		0.0447				0.543				3.35			
		0.0438				0.558				5.44			

序号	多氯联苯	低浓度样品 (0.05 ng/m ³)				中浓度样品 (0.5 ng/m ³)				高浓度样品 (5 ng/m ³)			
		样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 S_i (ng/m ³)	相对标准偏差 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 S_i (ng/m ³)	相对标准偏差 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 S_i (ng/m ³)	相对标准偏差 (%)
9	PCB-157	0.0485	0.0466	0.00914	19.6	0.531	0.508	0.0791	15.5	5.22	4.82	0.636	13.2
		0.0462				0.590				5.15			
		0.0310				0.365				4.08			
		0.0447				0.564				5.67			
		0.0502				0.491				4.14			
		0.0590				0.507				4.67			
10	PCB-167	0.0597	0.0484	0.0104	21.5	0.392	0.448	0.0882	19.6	4.71	4.66	0.881	18.9
		0.0331				0.416				3.68			
		0.0605				0.347				5.95			
		0.0448				0.593				4.65			
		0.0440				0.501				5.27			
		0.0481				0.436				3.72			
11	PCB-169	0.0436	0.0448	0.00568	12.7	0.514	0.483	0.0875	17.9	4.44	5.00	0.925	18.5
		0.0516				0.524				4.98			
		0.0513				0.340				5.60			
		0.0369				0.495				5.96			
		0.0431				0.592				3.46			
		0.0423				0.435				5.56			
12	PCB-189	0.0495	0.0485	0.00850	17.5	0.561	0.467	0.0592	12.6	3.89	4.85	1.00	20.7
		0.0546				0.412				3.67			
		0.0500				0.413				5.65			
		0.0418				0.504				5.90			
		0.0592				0.478				4.31			
		0.0358				0.433				5.67			

附表 5.4 方法精密度测试数据

验证单位：湖北省环境监测中心

序号	多氯联苯	低浓度样品 (0.05 ng/m ³)				中浓度样品 (0.5 ng/m ³)				高浓度样品 (5 ng/m ³)			
		样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 S_i (ng/m ³)	相对标准 偏差 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 S_i (ng/m ³)	相对标准 偏差 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 S_i (ng/m ³)	相对标准 偏差 (%)
1	PCB-77	0.0477	0.054	0.00943	17.5	0.266	0.381	0.102	26.8	5.65	4.99	1.00	20.1
		0.0593				0.499				5.56			
		0.0577				0.269				5.17			
		0.0609				0.491				5.56			
		0.0375				0.397				4.99			
		0.0606				0.366				3.01			
2	PCB-81	0.0498	0.0442	0.00922	20.9	0.525	0.543	0.0563	10.2	4.4	4.66	0.590	12.7
		0.0325				0.491				4.05			
		0.0446				0.614				5.71			
		0.0334				0.484				4.85			
		0.0543				0.605				4.71			
		0.0504				0.536				4.26			
3	PCB-105	0.0593	0.0465	0.0106	22.9	0.349	0.342	0.0482	14.1	6.02	4.8	0.992	20.7
		0.0467				0.345				4.69			
		0.0358				0.299				6.01			
		0.0472				0.277				4.16			
		0.0567				0.408				3.69			
		0.033				0.375				4.24			
4	PCB-114	0.0618	0.048	0.0121	25.2	0.527	0.518	0.0694	13.3	3.28	4.54	1.05	23.1
		0.0568				0.552				3.21			
		0.0581				0.42				5.12			
		0.035				0.568				4.75			
		0.0377				0.594				5.11			

序号	多氯联苯	低浓度样品 (0.05 ng/m ³)				中浓度样品 (0.5 ng/m ³)				高浓度样品 (5 ng/m ³)			
		样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 S_i (ng/m ³)	相对标准 偏差 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 S_i (ng/m ³)	相对标准 偏差 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 S_i (ng/m ³)	相对标准 偏差 (%)
		0.0387				0.449				5.74			
5	PCB-118	0.0364	0.0444	0.0118	26.5	0.352	0.409	0.0703	17.1	5.79	4.54	0.881	19.4
		0.0449				0.419				4.39			
		0.0558				0.398				4.17			
		0.0359				0.422				3.15			
		0.0611				0.33				4.82			
		0.0322				0.53				4.92			
6	PCB-123	0.0318	0.0457	0.0129	28.3	0.358	0.36	0.0471	13	3.83	5.06	0.820	16.2
		0.0389				0.41				5.02			
		0.0479				0.334				6.13			
		0.062				0.329				5.71			
		0.034				0.421				4.54			
		0.0595				0.305				5.15			
7	PCB-126	0.036	0.0452	0.00948	21	0.345	0.387	0.0842	21.8	3.38	4.37	1.10	25.2
		0.0399				0.285				5.89			
		0.0405				0.506				3.09			
		0.0421				0.323				5.19			
		0.0512				0.456				3.86			
		0.0616				0.408				4.8			
8	PCB-156	0.0474	0.0519	0.0103	19.8	0.573	0.468	0.15	32.1	3.63	3.84	1.21	31.4
		0.0357				0.536				6.15			
		0.0615				0.27				3.37			
		0.0587				0.605				3.33			
		0.0609				0.284				3.9			
		0.047				0.54				2.66			

序号	多氯联苯	低浓度样品 (0.05 ng/m ³)				中浓度样品 (0.5 ng/m ³)				高浓度样品 (5 ng/m ³)			
		样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 S_i (ng/m ³)	相对标准 偏差 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 S_i (ng/m ³)	相对标准 偏差 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 S_i (ng/m ³)	相对标准 偏差 (%)
9	PCB-157	0.0461	0.0459	0.00179	3.92	0.44	0.410	0.0843	20.5	5.39	4.65	0.885	19.1
		0.0436				0.451				5			
		0.0461				0.351				4.73			
		0.0441				0.525				3.5			
		0.0475				0.283				5.61			
		0.0481				0.41				3.65			
10	PCB-167	0.0558	0.0521	0.00762	14.6	0.545	0.454	0.0832	18.4	6.07	4.89	1.19	24.4
		0.0539				0.358				3.35			
		0.049				0.53				5.19			
		0.0593				0.35				3.5			
		0.0564				0.478				5.2			
		0.0382				0.463				6			
11	PCB-169	0.0362	0.0469	0.00901	19.2	0.428	0.481	0.0731	15.2	3.32	4.21	1.41	33.6
		0.0394				0.489				2.66			
		0.0611				0.538				4.41			
		0.0525				0.553				6.19			
		0.0465				0.362				3.15			
		0.0456				0.518				5.51			
12	PCB-189	0.0417	0.0419	0.00898	21.5	0.482	0.432	0.106	24.5	5.88	4.24	1.37	32.4
		0.035				0.267				3.9			
		0.0389				0.333				2.75			
		0.0596				0.53				2.82			
		0.0369				0.485				4.29			
		0.039				0.496				5.78			

附表 5.5 方法精密度测试数据

验证单位：泰州市环境监测中心

序号	多氯联苯	低浓度样品 (0.05 ng/m ³)				中浓度样品 (0.5 ng/m ³)				高浓度样品 (5 ng/m ³)			
		样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 S_i (ng/m ³)	相对标准 偏差 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 S_i (ng/m ³)	相对标准 偏差(%)	样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 S_i (ng/m ³)	相对标准 偏差(%)
1	PCB-77	0.0386	0.0442	0.00828	18.7	0.475	0.494	0.0620	12.6	5.42	4.94	0.845	17.1
		0.0459				0.607				5.85			
		0.0417				0.445				3.94			
		0.0461				0.493				3.91			
		0.0345				0.509				4.88			
		0.0585				0.435				5.61			
2	PCB-81	0.0426	0.0470	0.00448	9.52	0.535	0.519	0.0635	12.3	5.46	4.55	1.06	23.4
		0.0496				0.535				5.01			
		0.0499				0.581				3.36			
		0.0417				0.410				3.53			
		0.0529				0.481				4.01			
		0.0453				0.569				5.91			
3	PCB-105	0.0407	0.0457	0.00874	19.1	0.460	0.431	0.129	30.0	5.39	4.05	1.09	27.0
		0.0474				0.559				5.40			
		0.0514				0.603				3.15			
		0.0350				0.331				3.43			
		0.0592				0.299				3.95			
		0.0407				0.335				2.97			
4	PCB-114	0.0336	0.0420	0.00676	16.1	0.281	0.442	0.114	25.8	3.55	4.20	1.20	28.6
		0.0488				0.551				4.07			
		0.0504				0.358				5.52			
		0.0428				0.458				2.98			

序号	多氯联苯	低浓度样品 (0.05 ng/m ³)				中浓度样品 (0.5 ng/m ³)				高浓度样品 (5 ng/m ³)			
		样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 S_i (ng/m ³)	相对标准 偏差 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 S_i (ng/m ³)	相对标准 偏差(%)	样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 S_i (ng/m ³)	相对标准 偏差(%)
		0.0359				0.423				3.26			
		0.0402				0.582				5.84			
5	PCB-118	0.0426	0.0439	0.00530	12.1	0.570	0.503	0.116	23.0	5.90	4.94	1.10	22.2
		0.0505				0.301				3.77			
		0.0471				0.557				5.88			
		0.0446				0.590				3.36			
		0.0347				0.426				5.31			
		0.0440				0.575				5.41			
6	PCB-123	0.0416	0.0490	0.00512	10.4	0.481	0.432	0.0644	14.9	3.90	4.19	1.13	27.0
		0.0467				0.366				2.72			
		0.0504				0.516				4.85			
		0.0569				0.445				4.81			
		0.0510				0.350				5.71			
		0.0474				0.432				3.17			
7	PCB-126	0.0446	0.0445	0.0102	22.9	0.375	0.466	0.0859	18.4	5.39	4.69	0.548	11.7
		0.0341				0.440				4.12			
		0.0355				0.615				4.55			
		0.0569				0.406				5.17			
		0.0567				0.509				4.86			
		0.0394				0.450				4.05			
8	PCB-156	0.0386	0.0391	0.00515	13.2	0.360	0.426	0.147	34.4	5.58	4.51	1.23	27.4
		0.0330				0.377				2.80			
		0.0437				0.287				4.57			
		0.0397				0.601				4.57			
		0.0336				0.310				6.06			
		0.0457				0.619				3.45			

序号	多氯联苯	低浓度样品 (0.05 ng/m ³)				中浓度样品 (0.5 ng/m ³)				高浓度样品 (5 ng/m ³)			
		样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 S_i (ng/m ³)	相对标准 偏差 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 S_i (ng/m ³)	相对标准 偏差(%)	样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 S_i (ng/m ³)	相对标准 偏差(%)
9	PCB-157	0.0585	0.0473	0.00907	19.2	0.334	0.477	0.104	21.7	2.85	4.50	1.15	25.5
		0.0489				0.554				4.98			
		0.0569				0.579				5.72			
		0.0405				0.470				5.43			
		0.0429				0.371				4.61			
		0.0361				0.551				3.38			
10	PCB-167	0.0522	0.0459	0.00894	19.5	0.592	0.454	0.127	28.1	3.08	3.99	0.845	21.2
		0.0386				0.310				3.43			
		0.0413				0.610				3.28			
		0.0612				0.329				5.10			
		0.0396				0.464				4.30			
		0.0425				0.418				4.76			
11	PCB-169	0.0597	0.0439	0.0126	28.6	0.313	0.491	0.0965	19.7	2.77	3.73	1.45	38.8
		0.0600				0.530				2.85			
		0.0353				0.463				2.66			
		0.0359				0.585				5.98			
		0.0392				0.504				2.98			
		0.0330				0.551				5.15			
12	PCB-189	0.0485	0.0499	0.0104	20.7	0.512	0.432	0.0927	21.5	4.79	4.25	1.21	28.4
		0.0346				0.333				5.80			
		0.0535				0.408				3.38			
		0.0607				0.496				2.65			
		0.0420				0.317				5.21			
		0.0603				0.526				3.67			

附表 5.6 方法精密度测试数据

验证单位：重庆市环境监测中心

序号	多氯联苯	低浓度样品 (0.05 ng/m ³)				中浓度样品 (0.5 ng/m ³)				高浓度样品 (5 ng/m ³)			
		样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 S_i (ng/m ³)	相对标准偏差 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 S_i (ng/m ³)	相对标准偏差 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 S_i (ng/m ³)	相对标准偏差 (%)
1	PCB-77	0.0430	0.0498	0.00918	18.4	0.498	0.481	0.0639	13.3	4.14	4.89	0.869	17.8
		0.0525				0.522				3.73			
		0.0538				0.439				5.33			
		0.0348				0.560				4.60			
		0.0546				0.379				5.81			
		0.0600				0.486				5.75			
2	PCB-81	0.0515	0.0447	0.00998	22.3	0.295	0.346	0.0673	19.5	3.01	4.55	1.15	25.3
		0.0400				0.283				5.58			
		0.0440				0.410				4.55			
		0.0611				0.435				4.74			
		0.0348				0.285				5.96			
		0.0368				0.365				3.46			
3	PCB-105	0.0370	0.0456	0.00642	14.1	0.559	0.442	0.126	28.6	2.69	3.80	1.50	39.5
		0.0429				0.395				2.96			
		0.0508				0.416				2.93			
		0.0551				0.614				5.25			
		0.0444				0.263				2.83			
		0.0431				0.404				6.16			
4	PCB-114	0.0462	0.0445	0.00739	16.6	0.489	0.378	0.119	31.4	5.83	4.67	1.30	27.7
		0.0371				0.283				3.29			
		0.0400				0.265				2.82			
		0.0450				0.423				5.41			
		0.0406				0.531				4.95			

序号	多氯联苯	低浓度样品 (0.05 ng/m ³)				中浓度样品 (0.5 ng/m ³)				高浓度样品 (5 ng/m ³)			
		样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 S_i (ng/m ³)	相对标准偏差 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 S_i (ng/m ³)	相对标准偏差 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 S_i (ng/m ³)	相对标准偏差 (%)
		0.0579				0.274				5.71			
5	PCB-118	0.0420	0.0445	0.00958	21.5	0.280	0.355	0.0806	22.7	4.06	4.32	1.12	26.1
		0.0487				0.464				4.88			
		0.0346				0.329				3.90			
		0.0335				0.275				4.22			
		0.0579				0.443				6.11			
		0.0505				0.341				2.72			
6	PCB-123	0.0445	0.0484	0.00348	7.21	0.456	0.468	0.0722	15.4	3.07	4.31	1.20	27.9
		0.0480				0.465				5.31			
		0.0463				0.608				3.28			
		0.0499				0.437				4.80			
		0.0545				0.402				5.95			
		0.0472				0.437				3.47			
7	PCB-126	0.0466	0.0450	0.00616	13.7	0.525	0.483	0.117	24.2	5.55	4.55	0.947	20.8
		0.0484				0.589				3.84			
		0.0461				0.381				5.96			
		0.0344				0.486				3.82			
		0.0523				0.310				4.12			
		0.0420				0.605				4.03			
8	PCB-156	0.0585	0.0522	0.00910	17.4	0.304	0.467	0.120	25.8	3.84	5.15	1.04	20.1
		0.0570				0.598				5.89			
		0.0592				0.355				3.94			
		0.0553				0.583				5.10			
		0.0470				0.515				6.10			
		0.0359				0.444				6.00			

序号	多氯联苯	低浓度样品 (0.05 ng/m ³)				中浓度样品 (0.5 ng/m ³)				高浓度样品 (5 ng/m ³)			
		样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 S_i (ng/m ³)	相对标准偏差 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 S_i (ng/m ³)	相对标准偏差 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	标准偏差 S_i (ng/m ³)	相对标准偏差 (%)
9	PCB-157	0.0482	0.0489	0.00704	14.4	0.504	0.384	0.142	37.0	4.17	4.32	1.28	29.7
		0.0406				0.276				3.03			
		0.0560				0.264				2.83			
		0.0540				0.378				5.87			
		0.0403				0.276				4.29			
		0.0542				0.605				5.71			
10	PCB-167	0.0312	0.0418	0.0103	24.7	0.485	0.457	0.110	24.0	3.31	4.08	0.814	19.9
		0.0315				0.460				5.40			
		0.0493				0.435				4.38			
		0.0574				0.612				4.28			
		0.0433				0.479				3.17			
		0.0383				0.272				3.95			
11	PCB-169	0.0589	0.0513	0.0104	20.3	0.490	0.473	0.0789	16.7	3.15	4.88	1.04	21.3
		0.0530				0.539				5.87			
		0.0438				0.395				5.07			
		0.0339				0.370				5.55			
		0.0583				0.572				4.12			
		0.0600				0.473				5.49			
12	PCB-189	0.0365	0.0439	0.0118	27.0	0.495	0.415	0.109	26.3	4.01	4.48	1.11	24.7
		0.0384				0.566				3.64			
		0.0334				0.276				3.21			
		0.0580				0.452				5.84			
		0.0600				0.326				5.80			
		0.0370				0.373				4.40			

1.4 方法准确度测试数据

参照 HJ 168-2010 方法，配置不同含量水平的标准混合溶液，定量加入到空白 XAD-2 中，分别模拟高浓度（ 5 ng/m^3 ）、中浓度（ 0.5 ng/m^3 ）、低浓度（ 0.05 ng/m^3 ）废气样品，废气采样体积 2 m^3 ，采用索氏萃取、酸性硅胶、多层酸碱硅胶柱净化前处理手段，浓缩后所有样品中均加入 2.5 ng 的内标定容至 $30 \mu\text{l}$ 。每种浓度平行分析 6 次，分别计算各组分回收率和回收率均值，测试结果见附表 6.1~6.6。

附表 6.1 方法准确度测试数据

验证单位：台州市环境监测中心

序号	多氯联苯	空白样品	低浓度样品 (0.05 ng/m ³)			中浓度样品 (0.5 ng/m ³)			高浓度样品 (5 ng/m ³)		
			样品浓度 (ng/m ³)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	回收率 (%)	平均回收率 (%)
1	PCB-77	ND	0.0475	95.0	92.9	0.408	81.6	89.1	3.11	62.2	78.0
		ND	0.0605	121		0.545	109		4.22	84.4	
		ND	0.0317	63.4		0.488	97.6		2.71	54.2	
		ND	0.0320	64.0		0.531	106		5.32	106	
		ND	0.0530	106		0.271	54.2		3.60	72.0	
		ND	0.0540	108		0.430	86.0		4.44	88.8	
2	PCB-81	ND	0.0577	115	106	0.323	64.6	87.4	5.04	101	88.3
		ND	0.0355	71.0		0.587	117		4.48	89.6	
		ND	0.0600	120		0.352	70.4		3.53	70.6	
		ND	0.0551	110		0.481	96.2		4.74	94.8	
		ND	0.0582	116		0.297	59.4		2.79	55.8	
		ND	0.0521	104		0.582	116		5.90	118	
3	PCB-105	ND	0.0409	81.8	93.9	0.447	89.4	88.9	5.37	107	80.3
		ND	0.0398	79.6		0.495	99.0		3.05	61.0	
		ND	0.0375	75.0		0.320	64.0		3.11	62.2	
		ND	0.0515	103		0.441	88.2		2.90	58.0	
		ND	0.0574	115		0.369	73.8		5.55	111	
		ND	0.0545	109		0.595	119		4.10	82.0	
4	PCB-114	ND	0.0613	123	96.2	0.394	78.8	71.1	3.36	67.2	94.8
		ND	0.0610	122		0.311	62.2		4.23	84.6	
		ND	0.0610	122		0.424	84.8		5.95	119	
		ND	0.0318	63.6		0.315	63.0		5.42	108	
		ND	0.0339	67.8		0.271	54.2		5.90	118	
		ND	0.0396	79.2		0.417	83.4		3.58	71.6	

序号	多氯联苯	空白样品	低浓度样品 (0.05 ng/m ³)			中浓度样品 (0.5 ng/m ³)			高浓度样品 (5 ng/m ³)		
			样品浓度 (ng/m ³)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	回收率 (%)	平均回收率 (%)
5	PCB-118	ND	0.0465	93.0	93.5	0.436	87.2	83.8	3.28	65.6	74.6
		ND	0.0430	86.0		0.526	105		3.43	68.6	
		ND	0.0470	94.0		0.370	74.0		5.18	104	
		ND	0.0614	123		0.396	79.2		4.31	86.2	
		ND	0.0471	94.2		0.362	72.4		3.18	63.6	
		ND	0.0355	71.0		0.425	85.0		3.00	60.0	
6	PCB-123	ND	0.0519	104	102	0.486	97.2	86.6	4.97	99.4	91.0
		ND	0.0538	108		0.291	58.2		2.87	57.4	
		ND	0.0609	122		0.534	107		4.69	93.8	
		ND	0.0383	76.6		0.520	104		6.11	122	
		ND	0.0470	94.0		0.507	101		4.90	98.0	
		ND	0.0530	106		0.260	52.0		3.77	75.4	
7	PCB-126	ND	0.0612	122	104	0.418	83.6	81.4	4.40	88.0	87.3
		ND	0.0471	94.2		0.323	64.6		5.31	106	
		ND	0.0530	106		0.522	104		6.10	122	
		ND	0.0595	119		0.322	64.4		3.39	67.8	
		ND	0.0435	87.0		0.518	104		3.31	66.2	
		ND	0.0473	94.6		0.338	67.6		3.67	73.4	
8	PCB-156	ND	0.0473	94.6	77.8	0.368	73.6	91.7	5.06	101	74.4
		ND	0.0366	73.2		0.540	108		4.13	82.6	
		ND	0.0380	76.0		0.424	84.8		4.12	82.4	
		ND	0.0340	68.0		0.547	109		2.85	57.0	
		ND	0.0371	74.2		0.578	116		2.94	58.8	
		ND	0.0403	80.6		0.294	58.8		3.22	64.4	
9	PCB-157	ND	0.0343	68.6	88.4	0.322	64.4	78.9	3.18	63.6	78.3
		ND	0.0419	83.8		0.291	58.2		2.96	59.2	

序号	多氯联苯	空白样品	低浓度样品 (0.05 ng/m ³)			中浓度样品 (0.5 ng/m ³)			高浓度样品 (5 ng/m ³)		
			样品浓度 (ng/m ³)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	回收率 (%)	平均回收率 (%)
		ND	0.0476	95.2		0.390	78.0		3.08	61.6	
		ND	0.0527	105		0.381	76.2		3.15	63.0	
		ND	0.0445	89.0		0.420	84.0		5.18	104	
		ND	0.0441	88.2		0.563	113		5.94	119	
10	PCB-167	ND	0.0336	67.2	79.6	0.390	78.0	89.2	5.45	109	87.5
		ND	0.0477	95.4		0.380	76.0		4.54	90.8	
		ND	0.0459	91.8		0.463	92.6		2.95	59.0	
		ND	0.0454	90.8		0.572	114		4.69	93.8	
		ND	0.0325	65.0		0.325	65.0		3.03	60.6	
		ND	0.0338	67.6		0.545	109		5.59	112	
11	PCB-169	ND	0.0452	90.4	91.4	0.545	109	94.0	3.40	68.0	75.9
		ND	0.0480	96.0		0.385	77.0		4.37	87.4	
		ND	0.0476	95.2		0.572	114		3.67	73.4	
		ND	0.0427	85.4		0.500	100		3.46	69.2	
		ND	0.0492	98.4		0.440	88.0		2.68	53.6	
		ND	0.0415	83.0		0.377	75.4		5.20	104	
12	PCB-189	ND	0.0349	69.8	86.7	0.466	93.2	85.7	5.17	103	93.2
		ND	0.0354	70.8		0.295	59.0		5.46	109	
		ND	0.0314	62.8		0.543	109		3.40	68.0	
		ND	0.0613	123		0.543	109		4.73	94.6	
		ND	0.0588	118		0.452	90.4		4.40	88.0	
		ND	0.0382	76.4		0.271	54.2		4.79	95.8	

附表 6.2 方法准确度测试数据

验证单位：宁波市环境监测中心

序号	多氯联苯	空白样品	低浓度样品 (0.05 ng/m ³)			中浓度样品 (0.5 ng/m ³)			高浓度样品 (5 ng/m ³)		
			样品浓度 (ng/m ³)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	回收率 (%)	平均回收率 (%)
1	PCB-77	ND	0.0431	86.2	90.4	0.388	77.6	79.7	4.05	81.0	94.7
		ND	0.0351	70.2		0.396	79.2		2.73	54.6	
		ND	0.0498	99.6		0.320	64.0		6.18	124	
		ND	0.0488	97.6		0.295	59.0		4.83	96.6	
		ND	0.0425	85.0		0.589	118		4.98	99.6	
		ND	0.0519	104		0.404	80.8		5.65	113	
2	PCB-81	ND	0.0612	122	99.6	0.571	114	77.6	3.35	67.0	73.0
		ND	0.0458	91.6		0.299	59.8		5.63	113	
		ND	0.0321	64.2		0.276	55.2		3.32	66.4	
		ND	0.0490	98.0		0.366	73.2		2.81	56.2	
		ND	0.0554	111		0.302	60.4		4.12	82.4	
		ND	0.0554	111		0.514	103		2.67	53.4	
3	PCB-105	ND	0.0435	87.0	98.4	0.332	66.4	70.4	6.14	123	105
		ND	0.0534	107		0.395	79.0		5.88	118	
		ND	0.0579	116		0.287	57.4		4.13	82.6	
		ND	0.0465	93.0		0.385	77.0		4.07	81.4	
		ND	0.0504	101		0.374	74.8		5.95	119	
		ND	0.0434	86.8		0.340	68.0		5.20	104	
4	PCB-114	ND	0.0411	82.2	91.7	0.555	111	106	5.68	114	90.3
		ND	0.0515	103		0.551	110		5.65	113	
		ND	0.0470	94.0		0.583	117		3.11	62.2	
		ND	0.0557	111		0.575	115		2.71	54.2	
		ND	0.0413	82.6		0.536	107		6.11	122	

序号	多氯联苯	空白样品	低浓度样品 (0.05 ng/m ³)			中浓度样品 (0.5 ng/m ³)			高浓度样品 (5 ng/m ³)		
			样品浓度 (ng/m ³)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	回收率 (%)	平均回收率 (%)
		ND	0.0384	76.8		0.386	77.2		3.83	76.6	
5	PCB-118	ND	0.0510	102	90.9	0.389	77.8	88.7	5.98	120	88.4
		ND	0.0335	67.0		0.440	88.0		3.38	67.6	
		ND	0.0376	75.2		0.589	118		3.48	69.6	
		ND	0.0602	120		0.430	86.0		5.87	117	
		ND	0.0310	62.0		0.325	65.0		2.74	54.8	
		ND	0.0593	119		0.489	97.8		5.06	101	
6	PCB-123	ND	0.0507	101	98.8	0.442	88.4	88.7	5.54	111	85.3
		ND	0.0609	122		0.517	103		4.66	93.2	
		ND	0.0508	102		0.536	107		2.65	53.0	
		ND	0.0555	111		0.277	55.4		3.65	73.0	
		ND	0.0452	90.4		0.295	59.0		6.05	121	
		ND	0.0332	66.4		0.595	119		3.05	61.0	
7	PCB-126	ND	0.0320	64.0	84.5	0.456	91.2	95.2	3.16	63.2	87.8
		ND	0.0548	110		0.493	98.6		3.74	74.8	
		ND	0.0418	83.6		0.465	93.0		3.05	61.0	
		ND	0.0428	85.6		0.518	104		6.16	123	
		ND	0.0438	87.6		0.532	106		4.45	89.0	
		ND	0.0384	76.8		0.391	78.2		5.78	116	
8	PCB-156	ND	0.0427	85.4	87.9	0.552	110	102	4.85	97.0	88.6
		ND	0.0330	66.0		0.437	87.4		4.08	81.6	
		ND	0.0403	80.6		0.516	103		5.14	103	
		ND	0.0524	105		0.404	80.8		3.75	75.0	
		ND	0.0377	75.4		0.533	107		3.20	64.0	
		ND	0.0575	115		0.620	124		5.57	111	
9	PCB-157	ND	0.0513	103	91.7	0.477	95.4	90.8	4.14	82.8	71.7

序号	多氯联苯	空白样品	低浓度样品 (0.05 ng/m ³)			中浓度样品 (0.5 ng/m ³)			高浓度样品 (5 ng/m ³)		
			样品浓度 (ng/m ³)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	回收率 (%)	平均回收率 (%)
		ND	0.0435	87.0		0.493	98.6		2.86	57.2	
		ND	0.0606	121		0.341	68.2		3.83	76.6	
		ND	0.0460	92.0		0.554	111		4.46	89.2	
		ND	0.0418	83.6		0.514	103		3.25	65.0	
		ND	0.0319	63.8		0.346	69.2		2.98	59.6	
10	PCB-167	ND	0.0609	122	96.8	0.477	95.4	89.4	2.73	54.6	85.6
		ND	0.0439	87.8		0.283	56.6		3.09	61.8	
		ND	0.0462	92.4		0.298	59.6		5.72	114	
		ND	0.0515	103		0.525	105		5.94	119	
		ND	0.0334	66.8		0.572	114		3.59	71.8	
		ND	0.0545	109		0.528	106		4.60	92.0	
11	PCB-169	ND	0.0480	96.0	107	0.516	103	86.5	2.95	59.0	92.1
		ND	0.0611	122		0.456	91.2		5.18	104	
		ND	0.0597	119		0.525	105		3.59	71.8	
		ND	0.0595	119		0.331	66.2		5.58	112	
		ND	0.0586	117		0.419	83.8		5.42	108	
		ND	0.0331	66.2		0.348	69.6		4.92	98.4	
12	PCB-189	ND	0.0360	72.0	85.5	0.329	65.8	84.9	5.43	109	87.6
		ND	0.0469	93.8		0.530	106		5.17	103	
		ND	0.0425	85.0		0.322	64.4		3.15	63.0	
		ND	0.0563	113		0.321	64.2		3.77	75.4	
		ND	0.0315	63.0		0.496	99.2		3.07	61.4	
		ND	0.0433	86.6		0.549	110		5.69	114	

附表 6.3 方法准确度测试数据

验证单位：浙江大学热能工程研究所二噁英实验室

序号	多氯联苯	空白样品	低浓度样品 (0.05 ng/m ³)			中浓度样品 (0.5 ng/m ³)			高浓度样品 (5 ng/m ³)		
			样品浓度 (ng/m ³)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	回收率 (%)	平均回收率 (%)
1	PCB-77	ND	0.0436	87.2	84.9	0.416	83.2	92.9	3.22	64.4	86.1
		ND	0.0525	105		0.590	118		3.25	65.0	
		ND	0.0316	63.2		0.458	91.6		5.00	100	
		ND	0.0466	93.2		0.598	120		5.28	106	
		ND	0.0382	76.4		0.324	64.8		4.55	91.0	
		ND	0.0422	84.4		0.400	80.0		4.52	90.4	
2	PCB-81	ND	0.0416	83.2	94.5	0.450	90.0	88.2	3.44	68.8	88.2
		ND	0.0463	92.6		0.315	63.0		4.70	94.0	
		ND	0.0503	101		0.345	69.0		3.72	74.4	
		ND	0.0404	80.8		0.594	119		5.08	102	
		ND	0.0477	95.4		0.406	81.2		5.12	102	
		ND	0.0573	115		0.536	107		4.41	88.2	
3	PCB-105	ND	0.0336	67.2	91.9	0.394	78.8	95.3	5.87	117	101
		ND	0.0545	109		0.467	93.4		5.05	101	
		ND	0.0543	109		0.363	72.6		3.60	72.0	
		ND	0.0545	109		0.614	123		4.28	85.6	
		ND	0.0435	87.0		0.490	98.0		5.47	109	
		ND	0.0354	70.8		0.531	106		6.15	123	
4	PCB-114	ND	0.0326	65.2	92.3	0.350	70.0	84.7	5.30	106	80.8
		ND	0.0600	120		0.284	56.8		5.15	103	
		ND	0.0555	111		0.553	111		3.30	66.0	
		ND	0.0479	95.8		0.263	52.6		3.18	63.6	
		ND	0.0370	74.0		0.490	98.0		2.69	53.8	

序号	多氯联苯	空白样品	低浓度样品 (0.05 ng/m ³)			中浓度样品 (0.5 ng/m ³)			高浓度样品 (5 ng/m ³)		
			样品浓度 (ng/m ³)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	回收率 (%)	平均回收率 (%)
		ND	0.0439	87.8		0.600	120		4.63	92.6	
5	PCB-118	ND	0.0571	114	95.1	0.390	78.0	88.1	6.03	121	94.0
		ND	0.0342	68.4		0.385	77.0		3.25	65.0	
		ND	0.0380	76.0		0.520	104		3.75	75.0	
		ND	0.0527	105		0.464	92.8		4.65	93.0	
		ND	0.0581	116		0.374	74.8		6.01	120	
		ND	0.0451	90.2		0.509	102		4.51	90.2	
6	PCB-123	ND	0.0364	72.8	94.3	0.279	55.8	84.4	4.38	87.6	98.0
		ND	0.0527	105		0.338	67.6		4.98	99.6	
		ND	0.0405	81.0		0.375	75.0		4.17	83.4	
		ND	0.0613	123		0.576	115		4.17	83.4	
		ND	0.0467	93.4		0.603	121		5.96	119	
		ND	0.0453	90.6		0.360	72.0		5.74	115	
7	PCB-126	ND	0.0410	82.0	82.6	0.284	56.8	75.9	3.58	71.6	79.1
		ND	0.0327	65.4		0.573	115		5.50	110	
		ND	0.0485	97.0		0.274	54.8		3.88	77.6	
		ND	0.0315	63.0		0.519	104		4.32	86.4	
		ND	0.0359	71.8		0.330	66.0		3.02	60.4	
		ND	0.0581	116		0.298	59.6		3.42	68.4	
8	PCB-156	ND	0.0488	97.6	92.9	0.599	120	99.0	3.85	77.0	97.6
		ND	0.0582	116		0.430	86.0		4.81	96.2	
		ND	0.0512	102		0.329	65.8		6.02	120	
		ND	0.0321	64.2		0.510	102		5.80	116	
		ND	0.0447	89.4		0.543	109		3.35	67.0	
		ND	0.0438	87.6		0.558	112		5.44	109	
9	PCB-157	ND	0.0485	97.0	93.2	0.531	106	102	5.22	104	96.4

序号	多氯联苯	空白样品	低浓度样品 (0.05 ng/m ³)			中浓度样品 (0.5 ng/m ³)			高浓度样品 (5 ng/m ³)		
			样品浓度 (ng/m ³)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	回收率 (%)	平均回收率 (%)
		ND	0.0462	92.4		0.590	118		5.15	103	
		ND	0.0310	62.0		0.365	73.0		4.08	81.6	
		ND	0.0447	89.4		0.564	113		5.67	113	
		ND	0.0502	100		0.491	98.2		4.14	82.8	
		ND	0.0590	118		0.507	101		4.67	93.4	
10	PCB-167	ND	0.0597	119	96.7	0.392	78.4	89.5	4.71	94.2	93.3
		ND	0.0331	66.2		0.416	83.2		3.68	73.6	
		ND	0.0605	121		0.347	69.4		5.95	119	
		ND	0.0448	89.6		0.593	119		4.65	93.0	
		ND	0.0440	88.0		0.501	100		5.27	105	
		ND	0.0481	96.2		0.436	87.2		3.72	74.4	
11	PCB-169	ND	0.0436	87.2	89.6	0.514	103	96.7	4.44	88.8	100
		ND	0.0516	103		0.524	105		4.98	99.6	
		ND	0.0513	103		0.340	68.0		5.60	112	
		ND	0.0369	73.8		0.495	99.0		5.96	119	
		ND	0.0431	86.2		0.592	118		3.46	69.2	
		ND	0.0423	84.6		0.435	87.0		5.56	111	
12	PCB-189	ND	0.0495	99.0	97.0	0.561	112	93.4	3.89	77.8	97.0
		ND	0.0546	109		0.412	82.4		3.67	73.4	
		ND	0.0500	100		0.413	82.6		5.65	113	
		ND	0.0418	83.6		0.504	101		5.90	118	
		ND	0.0592	118		0.478	95.6		4.31	86.2	
		ND	0.0358	71.6		0.433	86.6		5.67	113	

附表 6.4 方法准确度测试数据

验证单位：湖北省环境监测中心

序号	多氯联苯	空白样品	低浓度样品 (0.05 ng/m ³)			中浓度样品 (0.5 ng/m ³)			高浓度样品 (5 ng/m ³)		
			样品浓度(ng/m ³)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	样品浓度(ng/m ³)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	回收率 (%)	平均回收率 (%)
1	PCB-77	ND	0.0477	95.4	108	0.266	53.2	76.3	5.65	113	99.8
		ND	0.0593	119		0.499	99.8		5.56	111	
		ND	0.0577	115		0.269	53.8		5.17	103	
		ND	0.0609	122		0.491	98.2		5.56	111	
		ND	0.0375	75.0		0.397	79.4		4.99	99.8	
		ND	0.0606	121		0.366	73.2		3.01	60.2	
2	PCB-81	ND	0.0498	99.6	88.3	0.525	105	109	4.40	88.0	93.3
		ND	0.0325	65.0		0.491	98.2		4.05	81.0	
		ND	0.0446	89.2		0.614	123		5.71	114	
		ND	0.0334	66.8		0.484	96.8		4.85	97.0	
		ND	0.0543	109		0.605	121		4.71	94.2	
		ND	0.0504	101		0.536	107		4.26	85.2	
3	PCB-105	ND	0.0593	119	92.9	0.349	69.8	68.4	6.02	120	96.0
		ND	0.0467	93.4		0.345	69.0		4.69	93.8	
		ND	0.0358	71.6		0.299	59.8		6.01	120	
		ND	0.0472	94.4		0.277	55.4		4.16	83.2	
		ND	0.0567	113		0.408	81.6		3.69	73.8	
		ND	0.0330	66.0		0.375	75.0		4.24	84.8	
4	PCB-114	ND	0.0618	124	96.0	0.527	105	104	3.28	65.6	90.7
		ND	0.0568	114		0.552	110		3.21	64.2	
		ND	0.0581	116		0.420	84.0		5.12	102	
		ND	0.0350	70.0		0.568	114		4.75	95.0	
		ND	0.0377	75.4		0.594	119		5.11	102	

序号	多氯联苯	空白样品	低浓度样品 (0.05 ng/m ³)			中浓度样品 (0.5 ng/m ³)			高浓度样品 (5 ng/m ³)		
			样品浓度(ng/m ³)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	样品浓度(ng/m ³)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	回收率 (%)	平均回收率 (%)
		ND	0.0387	77.4		0.449	89.8		5.74	115	
5	PCB-118	ND	0.0364	72.8	88.8	0.352	70.4	81.7	5.79	116	90.8
		ND	0.0449	89.8		0.419	83.8		4.39	87.8	
		ND	0.0558	112		0.398	79.6		4.17	83.4	
		ND	0.0359	71.8		0.422	84.4		3.15	63.0	
		ND	0.0611	122		0.330	66.0		4.82	96.4	
		ND	0.0322	64.4		0.530	106		4.92	98.4	
6	PCB-123	ND	0.0318	63.6	91.4	0.358	71.6	71.9	3.83	76.6	101
		ND	0.0389	77.8		0.410	82.0		5.02	100	
		ND	0.0479	95.8		0.334	66.8		6.13	123	
		ND	0.0620	124		0.329	65.8		5.71	114	
		ND	0.0340	68.0		0.421	84.2		4.54	90.8	
		ND	0.0595	119		0.305	61.0		5.15	103	
7	PCB-126	ND	0.0360	72.0	90.4	0.345	69.0	77.4	3.38	67.6	87.4
		ND	0.0399	79.8		0.285	57.0		5.89	118	
		ND	0.0405	81.0		0.506	101		3.09	61.8	
		ND	0.0421	84.2		0.323	64.6		5.19	104	
		ND	0.0512	102		0.456	91.2		3.86	77.2	
		ND	0.0616	123		0.408	81.6		4.80	96.0	
8	PCB-156	ND	0.0474	94.8	104	0.573	115	93.6	3.63	72.6	76.8
		ND	0.0357	71.4		0.536	107		6.15	123	
		ND	0.0615	123		0.270	54.0		3.37	67.4	
		ND	0.0587	117		0.605	121		3.33	66.6	
		ND	0.0609	122		0.284	56.8		3.90	78.0	
		ND	0.0470	94.0		0.540	108		2.66	53.2	
9	PCB-157	ND	0.0461	92.2	91.8	0.440	88.0	82.0	5.39	108	92.9

序号	多氯联苯	空白样品	低浓度样品 (0.05 ng/m ³)			中浓度样品 (0.5 ng/m ³)			高浓度样品 (5 ng/m ³)		
			样品浓度(ng/m ³)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	样品浓度(ng/m ³)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	回收率 (%)	平均回收率 (%)
		ND	0.0436	87.2		0.451	90.2		5.00	100	
		ND	0.0461	92.2		0.351	70.2		4.73	94.6	
		ND	0.0441	88.2		0.525	105		3.50	70.0	
		ND	0.0475	95.0		0.283	56.6		5.61	112	
		ND	0.0481	96.2		0.410	82.0		3.65	73.0	
10	PCB-167	ND	0.0558	112	104	0.545	109	90.8	6.07	121	97.7
		ND	0.0539	108		0.358	71.6		3.35	67.0	
		ND	0.0490	98.0		0.530	106		5.19	104	
		ND	0.0593	119		0.350	70.0		3.50	70.0	
		ND	0.0564	113		0.478	95.6		5.20	104	
		ND	0.0382	76.4		0.463	92.6		6.00	120	
11	PCB-169	ND	0.0362	72.4	93.8	0.428	85.6	96.3	3.32	66.4	84.1
		ND	0.0394	78.8		0.489	97.8		2.66	53.2	
		ND	0.0611	122		0.538	108		4.41	88.2	
		ND	0.0525	105		0.553	111		6.19	124	
		ND	0.0465	93.0		0.362	72.4		3.15	63.0	
		ND	0.0456	91.2		0.518	104		5.51	110	
12	PCB-189	ND	0.0417	83.4	83.7	0.482	96.4	86.4	5.88	118	84.7
		ND	0.0350	70.0		0.267	53.4		3.90	78.0	
		ND	0.0389	77.8		0.333	66.6		2.75	55.0	
		ND	0.0596	119		0.530	106		2.82	56.4	
		ND	0.0369	73.8		0.485	97.0		4.29	85.8	
		ND	0.0390	78.0		0.496	99.2		5.78	116	

附表 6.5 方法准确度测试数据

验证单位：泰州市环境监测中心

序号	多氯联苯	空白样品	低浓度样品 (0.05 ng/m ³)			中浓度样品 (0.5 ng/m ³)			高浓度样品 (5 ng/m ³)		
			样品浓度 (ng/m ³)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	回收率 (%)	平均回收率 (%)
1	PCB-77	ND	0.0386	77.2	88.4	0.475	95.0	98.8	5.42	108	98.7
		ND	0.0459	91.8		0.607	121		5.85	117	
		ND	0.0417	83.4		0.445	89.0		3.94	78.8	
		ND	0.0461	92.2		0.493	98.6		3.91	78.2	
		ND	0.0345	69.0		0.509	102		4.88	97.6	
		ND	0.0585	117		0.435	87.0		5.61	112	
2	PCB-81	ND	0.0426	85.2	94.0	0.535	107	104	5.46	109	90.9
		ND	0.0496	99.2		0.535	107		5.01	100	
		ND	0.0499	99.8		0.581	116		3.36	67.2	
		ND	0.0417	83.4		0.410	82.0		3.53	70.6	
		ND	0.0529	106		0.481	96.2		4.01	80.2	
		ND	0.0453	90.6		0.569	114		5.91	118	
3	PCB-105	ND	0.0407	81.4	91.5	0.460	92.0	86.2	5.39	108	81.0
		ND	0.0474	94.8		0.559	112		5.40	108	
		ND	0.0514	103		0.603	121		3.15	63.0	
		ND	0.0350	70.0		0.331	66.2		3.43	68.6	
		ND	0.0592	118		0.299	59.8		3.95	79.0	
		ND	0.0407	81.4		0.335	67.0		2.97	59.4	
4	PCB-114	ND	0.0336	67.2	83.9	0.281	56.2	88.4	3.55	71.0	84.1
		ND	0.0488	97.6		0.551	110		4.07	81.4	
		ND	0.0504	101		0.358	71.6		5.52	110	
		ND	0.0428	85.6		0.458	91.6		2.98	59.6	
		ND	0.0359	71.8		0.423	84.6		3.26	65.2	

序号	多氯联苯	空白样品	低浓度样品 (0.05 ng/m ³)			中浓度样品 (0.5 ng/m ³)			高浓度样品 (5 ng/m ³)		
			样品浓度 (ng/m ³)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	回收率 (%)	平均回收率 (%)
		ND	0.0402	80.4		0.582	116		5.84	117	
5	PCB-118	ND	0.0426	85.2	87.8	0.570	114	101	5.90	118	98.8
		ND	0.0505	101		0.301	60.2		3.77	75.4	
		ND	0.0471	94.2		0.557	111		5.88	118	
		ND	0.0446	89.2		0.590	118		3.36	67.2	
		ND	0.0347	69.4		0.426	85.2		5.31	106	
		ND	0.0440	88.0		0.575	115		5.41	108	
6	PCB-123	ND	0.0416	83.2	98.0	0.481	96.2	86.3	3.90	78.0	83.9
		ND	0.0467	93.4		0.366	73.2		2.72	54.4	
		ND	0.0504	101		0.516	103		4.85	97.0	
		ND	0.0569	114		0.445	89.0		4.81	96.2	
		ND	0.0510	102		0.350	70.0		5.71	114	
		ND	0.0474	94.8		0.432	86.4		3.17	63.4	
7	PCB-126	ND	0.0446	89.2	89.1	0.375	75.0	93.2	5.39	108	93.8
		ND	0.0341	68.2		0.440	88.0		4.12	82.4	
		ND	0.0355	71.0		0.615	123		4.55	91.0	
		ND	0.0569	114		0.406	81.2		5.17	103	
		ND	0.0567	113		0.509	102		4.86	97.2	
		ND	0.0394	78.8		0.450	90.0		4.05	81.0	
8	PCB-156	ND	0.0386	77.2	78.1	0.360	72.0	85.1	5.58	112	90.1
		ND	0.0330	66.0		0.377	75.4		2.80	56.0	
		ND	0.0437	87.4		0.287	57.4		4.57	91.4	
		ND	0.0397	79.4		0.601	120		4.57	91.4	
		ND	0.0336	67.2		0.310	62.0		6.06	121	
		ND	0.0457	91.4		0.619	124		3.45	69.0	
9	PCB-157	ND	0.0585	117	94.6	0.334	66.8	95.3	2.85	57.0	89.9

序号	多氯联苯	空白样品	低浓度样品 (0.05 ng/m ³)			中浓度样品 (0.5 ng/m ³)			高浓度样品 (5 ng/m ³)		
			样品浓度 (ng/m ³)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	回收率 (%)	平均回收率 (%)
		ND	0.0489	97.8		0.554	111		4.98	99.6	
		ND	0.0569	114		0.579	116		5.72	114	
		ND	0.0405	81.0		0.470	94.0		5.43	109	
		ND	0.0429	85.8		0.371	74.2		4.61	92.2	
		ND	0.0361	72.2		0.551	110		3.38	67.6	
10	PCB-167	ND	0.0522	104	91.8	0.592	118	90.8	3.08	61.6	79.8
		ND	0.0386	77.2		0.310	62.0		3.43	68.6	
		ND	0.0413	82.6		0.610	122		3.28	65.6	
		ND	0.0612	122		0.329	65.8		5.10	102	
		ND	0.0396	79.2		0.464	92.8		4.30	86.0	
		ND	0.0425	85.0		0.418	83.6		4.76	95.2	
11	PCB-169	ND	0.0597	119	87.7	0.313	62.6	98.2	2.77	55.4	74.6
		ND	0.0600	120		0.530	106		2.85	57.0	
		ND	0.0353	70.6		0.463	92.6		2.66	53.2	
		ND	0.0359	71.8		0.585	117		5.98	120	
		ND	0.0392	78.4		0.504	101		2.98	59.6	
		ND	0.0330	66.0		0.551	110		5.15	103	
12	PCB-189	ND	0.0485	97.0	99.9	0.512	102	86.4	4.79	95.8	85.0
		ND	0.0346	69.2		0.333	66.6		5.80	116	
		ND	0.0535	107		0.408	81.6		3.38	67.6	
		ND	0.0607	121		0.496	99.2		2.65	53.0	
		ND	0.0420	84.0		0.317	63.4		5.21	104	
		ND	0.0603	121		0.526	105		3.67	73.4	

附表 6.6 方法准确度测试数据

验证单位：重庆市环境监测中心

序号	多氯联苯	空白样品	低浓度样品 (0.05 ng/m ³)			中浓度样品 (0.5 ng/m ³)			高浓度样品 (5 ng/m ³)		
			样品浓度 (ng/m ³)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	回收率 (%)	平均回收率 (%)
1	PCB-77	ND	0.0430	86.0	99.6	0.498	99.6	96.1	4.14	82.8	97.9
		ND	0.0525	105		0.522	104		3.73	74.6	
		ND	0.0538	108		0.439	87.8		5.33	107	
		ND	0.0348	69.6		0.560	112		4.60	92.0	
		ND	0.0546	109		0.379	75.8		5.81	116	
		ND	0.0600	120		0.486	97.2		5.75	115	
2	PCB-81	ND	0.0515	103	89.4	0.295	59.0	69.1	3.01	60.2	91.0
		ND	0.0400	80.0		0.283	56.6		5.58	112	
		ND	0.0440	88.0		0.410	82.0		4.55	91.0	
		ND	0.0611	122		0.435	87.0		4.74	94.8	
		ND	0.0348	69.6		0.285	57.0		5.96	119	
		ND	0.0368	73.6		0.365	73.0		3.46	69.2	
3	PCB-105	ND	0.0370	74.0	91.1	0.559	112	88.4	2.69	53.8	76.1
		ND	0.0429	85.8		0.395	79.0		2.96	59.2	
		ND	0.0508	102		0.416	83.2		2.93	58.6	
		ND	0.0551	110		0.614	123		5.25	105	
		ND	0.0444	88.8		0.263	52.6		2.83	56.6	
		ND	0.0431	86.2		0.404	80.8		6.16	123	
4	PCB-114	ND	0.0462	92.4	88.9	0.489	97.8	75.5	5.83	117	93.4
		ND	0.0371	74.2		0.283	56.6		3.29	65.8	
		ND	0.0400	80.0		0.265	53.0		2.82	56.4	
		ND	0.0450	90.0		0.423	84.6		5.41	108	
		ND	0.0406	81.2		0.531	106		4.95	99.0	

序号	多氯联苯	空白样品	低浓度样品 (0.05 ng/m ³)			中浓度样品 (0.5 ng/m ³)			高浓度样品 (5 ng/m ³)		
			样品浓度 (ng/m ³)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	回收率 (%)	平均回收率 (%)
		ND	0.0579	116		0.274	54.8		5.71	114	
5	PCB-118	ND	0.0420	84.0	89.1	0.280	56.0	71.1	4.06	81.2	86.3
		ND	0.0487	97.4		0.464	92.8		4.88	97.6	
		ND	0.0346	69.2		0.329	65.8		3.90	78.0	
		ND	0.0335	67.0		0.275	55.0		4.22	84.4	
		ND	0.0579	116		0.443	88.6		6.11	122	
		ND	0.0505	101		0.341	68.2		2.72	54.4	
6	PCB-123	ND	0.0445	89.0	96.8	0.456	91.2	93.5	3.07	61.4	86.3
		ND	0.0480	96.0		0.465	93.0		5.31	106	
		ND	0.0463	92.6		0.608	122		3.28	65.6	
		ND	0.0499	99.8		0.437	87.4		4.80	96.0	
		ND	0.0545	109		0.402	80.4		5.95	119	
		ND	0.0472	94.4		0.437	87.4		3.47	69.4	
7	PCB-126	ND	0.0466	93.2	89.9	0.525	105	96.5	5.55	111	91.1
		ND	0.0484	96.8		0.589	118		3.84	76.8	
		ND	0.0461	92.2		0.381	76.2		5.96	119	
		ND	0.0344	68.8		0.486	97.2		3.82	76.4	
		ND	0.0523	105		0.310	62.0		4.12	82.4	
		ND	0.0420	84.0		0.605	121		4.03	80.6	
8	PCB-156	ND	0.0585	117	104	0.304	60.8	93.3	3.84	76.8	103
		ND	0.0570	114		0.598	120		5.89	118	
		ND	0.0592	118		0.355	71.0		3.94	78.8	
		ND	0.0553	111		0.583	117		5.10	102	
		ND	0.0470	94.0		0.515	103		6.10	122	
		ND	0.0359	71.8		0.444	88.8		6.00	120	
9	PCB-157	ND	0.0482	96.4	97.8	0.504	101	76.8	4.17	83.4	86.3

序号	多氯联苯	空白样品	低浓度样品 (0.05 ng/m ³)			中浓度样品 (0.5 ng/m ³)			高浓度样品 (5 ng/m ³)		
			样品浓度 (ng/m ³)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	样品浓度 (ng/m ³)	回收率 (%)	平均回收率 (%)
		ND	0.0406	81.2		0.276	55.2		3.03	60.6	
		ND	0.0560	112		0.264	52.8		2.83	56.6	
		ND	0.0540	108		0.378	75.6		5.87	117	
		ND	0.0403	80.6		0.276	55.2		4.29	85.8	
		ND	0.0542	108		0.605	121		5.71	114	
10	PCB-167	ND	0.0312	62.4	83.7	0.485	97.0	91.4	3.31	66.2	81.6
		ND	0.0315	63.0		0.460	92.0		5.40	108	
		ND	0.0493	98.6		0.435	87.0		4.38	87.6	
		ND	0.0574	115		0.612	122		4.28	85.6	
		ND	0.0433	86.6		0.479	95.8		3.17	63.4	
		ND	0.0383	76.6		0.272	54.4		3.95	79.0	
11	PCB-169	ND	0.0589	118	103	0.490	98.0	94.6	3.15	63.0	97.5
		ND	0.0530	106		0.539	108		5.87	117	
		ND	0.0438	87.6		0.395	79.0		5.07	101	
		ND	0.0339	67.8		0.370	74.0		5.55	111	
		ND	0.0583	117		0.572	114		4.12	82.4	
		ND	0.0600	120		0.473	94.6		5.49	110	
12	PCB-189	ND	0.0365	73.0	87.8	0.495	99.0	82.9	4.01	80.2	89.7
		ND	0.0384	76.8		0.566	113		3.64	72.8	
		ND	0.0334	66.8		0.276	55.2		3.21	64.2	
		ND	0.0580	116		0.452	90.4		5.84	117	
		ND	0.0600	120		0.326	65.2		5.80	116	
		ND	0.0370	74.0		0.373	74.6		4.40	88.0	

1.5 污染源排放废气测试数据

另外组织 2 家实验室从污染源采样开始的全过程方法验证，3 家实验室平行采样，按照编制说明 5.5 章节采样方法采样，采样结束后送至实验室分析。3 家实验室的分析结果见表 7.1~7.12。

表 7.1 污染源排放废气测试结果

实验室 1：浙江省环境监测中心

单位：ng/m³

测试断面	A 企业 1#炉排放口（流化床生活垃圾）		
管道截面积 (m ²)	3.14		
废气温度 (°C)	111		
废气流速 (m/s)	14.2		
废气量 (N.m ³ /h)	9.42×10 ⁴		
废气含湿量 (%)	13.5		
	-1	-2	-3
PCB-77	7.16	7.23	6.98
PCB-81	2.52	2.76	2.53
PCB-105	3.98	4.07	3.86
PCB-114	0.464	0.452	0.413
PCB-118	1.88	1.53	1.58
PCB-123	0.467	0.453	0.523
PCB-126	5.81	5.76	5.21
PCB-156	3.46	3.53	3.84
PCB-157	2.36	2.56	2.43
PCB-167	0.872	0.811	0.901
PCB-169	1.78	1.27	1.56
PCB-189	1.80	1.86	1.75
Σ ₁₂ TEQ	0.637	0.616	0.570
	回收率%		
¹³ C-PCB-28	67.6	70.7	63.2
¹³ C-PCB-77	73.7	52.8	50.7
¹³ C-PCB-81	53.7	66.5	77.5
¹³ C-PCB-105	78.9	130	87.2
¹³ C-PCB-114	128	98.1	91.2
¹³ C-PCB-118	81.8	116	126
¹³ C-PCB-123	102	117	95.2
¹³ C-PCB-126	127	89.0	71.9
¹³ C-PCB-156	84.9	128	82.2
¹³ C-PCB-157	131	114	90.0
¹³ C-PCB-167	71.2	77.0	115
¹³ C-PCB-169	90.8	81.0	92.2
¹³ C-PCB-189	101	95.1	113

注：TEQ 以 WHO₂₀₀₅-TEF 计算。

表 7.2 污染源废气测试结果

实验室 1: 浙江省环境监测中心

单位: ng/m³

测试断面	B 企业 1#炉排放口 (炉排炉生活垃圾)		
管道截面积 (m ²)	1.12		
废气温度 (°C)	157		
废气流速 (m/s)	19.1		
废气量 (N.m ³ /h)	3.35×10 ⁴		
废气含湿量 (%)	26.2		
	-1	-2	-3
PCB-77	0.0395	0.0384	0.0368
PCB-81	0.0271	0.0286	0.0198
PCB-105	0.026	0.0289	0.0243
PCB-114	<0.0008	<0.0008	<0.0008
PCB-118	0.0382	0.0391	0.0346
PCB-123	<0.0009	<0.0009	<0.0009
PCB-126	<0.0009	<0.0009	<0.0009
PCB-156	0.0073	0.0105	0.00932
PCB-157	0.0124	0.0143	0.0129
PCB-167	<0.0008	<0.0008	<0.0008
PCB-169	0.00560	0.00623	0.00513
PCB-189	0.0132	0.0145	0.0138
Σ ₁₂ TEQ	0.000536	0.000555	0.000519
	回收率%		
¹³ C-PCB-28	64.6	76.6	66.7
¹³ C-PCB-77	59.7	51.6	67.8
¹³ C-PCB-81	73.6	61.8	71.7
¹³ C-PCB-105	80.8	114	128
¹³ C-PCB-114	125	116	125
¹³ C-PCB-118	76.1	109	92.3
¹³ C-PCB-123	80.1	122	120
¹³ C-PCB-126	76.9	82.3	108
¹³ C-PCB-156	74.3	96.0	89.9
¹³ C-PCB-157	119	96.8	107
¹³ C-PCB-167	90.1	112	109
¹³ C-PCB-169	126	110	78.1
¹³ C-PCB-189	97.2	87.1	92.2

注: TEQ 以 WHO₂₀₀₅-TEF 计算。

表 7.3 污染源废气测试结果

实验室 1: 浙江省环境监测中心

单位: ng/m³

测试断面	C 企业燃煤锅炉烟气总排放口		
管道截面积 (m ²)	3.80		
废气温度 (°C)	53.0		
废气流速 (m/s)	15.5		
废气量 (N.m ³ /h)	1.55×10 ⁵		
废气含湿量 (%)	11.9		
	-1	-2	-3
PCB-77	0.0475	0.0502	0.0486
PCB-81	0.0184	0.0162	0.0158
PCB-105	0.0287	0.0296	0.0276
PCB-114	<0.0008	<0.0008	<0.0008
PCB-118	0.0370	0.0351	0.0367
PCB-123	<0.0009	<0.0009	<0.0009
PCB-126	0.0309	0.0342	0.0298
PCB-156	0.0427	0.0456	0.0437
PCB-157	0.0113	0.0156	0.0124
PCB-167	0.00871	0.00795	0.00863
PCB-169	0.0471	0.0458	0.0469
PCB-189	0.03018	0.0291	0.0286
Σ ₁₂ TEQ	0.00452	0.00481	0.00440
	回收率%		
¹³ C-PCB-28	77.8	62.5	72.6
¹³ C-PCB-77	56.6	75.6	56.7
¹³ C-PCB-81	53.5	57.8	58.8
¹³ C-PCB-105	81.0	125	129
¹³ C-PCB-114	131	101	119
¹³ C-PCB-118	109	100	89.8
¹³ C-PCB-123	131	123	119
¹³ C-PCB-126	78.1	72.2	90.9
¹³ C-PCB-156	111	88.8	107
¹³ C-PCB-157	128	124	123
¹³ C-PCB-167	96	105.2	77.2
¹³ C-PCB-169	107	92.0	117
¹³ C-PCB-189	117	90.9	110

注: TEQ 以 WHO₂₀₀₅-TEF 计算。

表 7.4 污染源废气测试结果

实验室 1: 浙江省环境监测中心

单位: ng/m³

测试断面	D 企业废物焚烧装置		
管道截面积 (m ²)	0.264		
废气温度 (°C)	87.0		
废气流速 (m/s)	9.33		
废气量 (N.m ³ /h)	3.53×10 ³		
废气含湿量 (%)	54.4		
	-1	-2	-3
PCB-77	8.52	8.68	6.42
PCB-81	2.92	2.98	2.76
PCB-105	5.25	4.60	4.71
PCB-114	0.645	0.461	0.268
PCB-118	2.46	1.27	0.980
PCB-123	0.364	0.285	0.507
PCB-126	4.53	4.55	6.88
PCB-156	4.46	2.47	2.30
PCB-157	3.07	1.56	2.14
PCB-167	0.985	0.624	0.829
PCB-169	1.35	1.70	1.19
PCB-189	1.98	1.34	1.21
Σ ₁₂ TEQ	0.496	0.508	0.725
	回收率%		
¹³ C-PCB-28	80.5	77.5	63.5
¹³ C-PCB-77	80.6	51.8	69.5
¹³ C-PCB-81	69.7	70.6	53.6
¹³ C-PCB-105	98.8	71.9	115
¹³ C-PCB-114	71.1	128	90.7
¹³ C-PCB-118	98.9	93.8	77.3
¹³ C-PCB-123	129	119	131
¹³ C-PCB-126	98.8	123	73.3
¹³ C-PCB-156	77.3	122	92.0
¹³ C-PCB-157	77.8	121	117
¹³ C-PCB-167	90.8	112	112
¹³ C-PCB-169	110	112	81.9
¹³ C-PCB-189	83.7	102	71.2

注: TEQ 以 WHO₂₀₀₅-TEF 计算。

表 7.5 污染源废气测试结果

实验室 2：台州市环境监测中心

单位：ng/m³

测试断面	A 企业 1#炉排放口（流化床生活垃圾）		
管道截面积 (m ²)	3.14		
废气温度 (°C)	111		
废气流速 (m/s)	14.2		
废气量 (N.m ³ /h)	9.42×104		
废气含湿量 (%)	13.5.		
	-1	-2	-3
PCB-77	14.5	15.2	9.92
PCB-81	5.44	3.98	4.76
PCB-105	8.28	6.92	9.50
PCB-114	0.992	1.06	0.710
PCB-118	4.24	3.02	4.02
PCB-123	0.888	0.680	1.18
PCB-126	8.26	9.68	10.5
PCB-156	7.68	6.98	7.22
PCB-157	4.82	6.56	3.60
PCB-167	1.62	1.87	1.68
PCB-169	2.88	2.08	3.86
PCB-189	3.10	3.60	4.24
Σ ₁₂ TEQ	0.916	1.03	1.17
	回收率%		
¹³ C-PCB-28	69.6	63.7	69.6
¹³ C-PCB-77	52.8	77.8	72.8
¹³ C-PCB-81	50.5	61.6	70.6
¹³ C-PCB-105	97.2	128	122
¹³ C-PCB-114	120	74.9	124
¹³ C-PCB-118	78.2	106	95.8
¹³ C-PCB-123	118	97.3	86.8
¹³ C-PCB-126	75.7	88.0	130
¹³ C-PCB-156	72.3	74.8	121
¹³ C-PCB-157	90.3	78.2	125
¹³ C-PCB-167	72.9	109	85.7
¹³ C-PCB-169	117	115	81.0
¹³ C-PCB-189	88.2	130	107

注：TEQ 以 WHO₂₀₀₅-TEF 计算。

表 7.6 污染源废气测试结果

实验室 2: 台州市环境监测中心

单位: ng/m³

测试断面	B 企业 1#炉排放口 (炉排炉生活垃圾)		
管道截面积 (m ²)	1.12		
废气温度 (°C)	157		
废气流速 (m/s)	19.1		
废气量 (N.m ³ /h)	3.35×10 ⁴		
废气含湿量 (%)	26.2		
	-1	-2	-3
PCB-77	0.091	0.096	0.0744
PCB-81	0.0612	0.043	0.0282
PCB-105	0.039	0.0642	0.0418
PCB-114	<0.00600	<0.00600	<0.00600
PCB-118	0.0584	0.0602	0.0554
PCB-123	<0.0750	<0.0750	<0.0750
PCB-126	<0.00700	<0.00700	<0.00700
PCB-156	0.0123	0.021	0.0192
PCB-157	0.0238	0.0246	0.0262
PCB-167	<0.00500	<0.00500	<0.00500
PCB-169	0.0108	0.0101	0.0122
PCB-189	0.0222	0.0308	0.0282
∑ ₁₂ TEQ	0.00109	0.00104	0.00109
	回收率%		
¹³ C-PCB-28	72.7	71.6	69.6
¹³ C-PCB-77	63.6	79.7	57.5
¹³ C-PCB-81	74.6	62.6	72.7
¹³ C-PCB-105	117	73.7	99.0
¹³ C-PCB-114	74.8	98.2	96.9
¹³ C-PCB-118	127	91.1	94.0
¹³ C-PCB-123	113	129	119
¹³ C-PCB-126	85.8	128	74.8
¹³ C-PCB-156	120	121	96.2
¹³ C-PCB-157	108	119	85.1
¹³ C-PCB-167	90.7	107	131
¹³ C-PCB-169	88.2	128	117
¹³ C-PCB-189	71.8	86.8	81.2

注: TEQ 以 WHO₂₀₀₅-TEF 计算。

表 7.7 污染源废气测试结果

实验室 2: 台州市环境监测中心

单位: ng/m³

测试断面	C 企业燃煤锅炉烟气总排放口		
管道截面积 (m ²)	3.80		
废气温度 (°C)	53.0		
废气流速 (m/s)	15.5		
废气量 (N.m ³ /h)	1.55×10 ⁵		
废气含湿量 (%)	11.9		
	-1	-2	-3
PCB-77	0.0894	0.0742	0.0972
PCB-81	0.0360	0.0314	0.0320
PCB-105	0.0494	0.0480	0.0480
PCB-114	<0.00600	<0.00600	<0.00600
PCB-118	0.0858	0.0702	0.0800
PCB-123	<0.0750	<0.0750	<0.0750
PCB-126	0.0520	0.0560	0.0424
PCB-156	0.0836	0.1022	0.0936
PCB-157	0.0202	0.0362	0.0214
PCB-167	0.0143	0.0142	0.0181
PCB-169	0.0754	0.0806	0.0826
PCB-189	0.0434	0.0448	0.0710
∑ ₁₂ TEQ	0.00748	0.00806	0.00674
	回收率%		
¹³ C-PCB-28	75.7	76.7	75.6
¹³ C-PCB-77	68.6	62.5	54.8
¹³ C-PCB-81	55.8	62.8	80.7
¹³ C-PCB-105	79.3	114.9	72.1
¹³ C-PCB-114	101	106	110
¹³ C-PCB-118	96.8	78.1	73.3
¹³ C-PCB-123	86.0	85.3	111
¹³ C-PCB-126	127	125	94.8
¹³ C-PCB-156	113	74.3	125
¹³ C-PCB-157	80.9	75.2	127
¹³ C-PCB-167	71.8	104	93.7
¹³ C-PCB-169	97.1	122	92.3
¹³ C-PCB-189	92.0	79.3	117

注: TEQ 以 WHO₂₀₀₅-TEF 计算。

表 7.8 污染源废气测试结果

实验室 2: 台州市环境监测中心

单位: ng/m³

测试断面	D 企业废物焚烧装置		
管道截面积 (m ²)	0.264		
废气温度 (°C)	87.0		
废气流速 (m/s)	9.33		
废气量 (N.m ³ /h)	3.53×10 ³		
废气含湿量 (%)	54.4		
	-1	-2	-3
PCB-77	20.7	18.7	13.7
PCB-81	4.16	6.20	6.24
PCB-105	11.2	11.5	8.28
PCB-114	1.65	0.968	0.392
PCB-118	5.66	3.20	2.26
PCB-123	0.758	0.696	0.73
PCB-126	6.62	11.7	10.5
PCB-156	10.4	6.12	3.64
PCB-157	6.22	2.74	4.54
PCB-167	1.52	1.10	1.89
PCB-169	2.62	3.26	2.78
PCB-189	3.72	2.10	2.90
∑ ₁₂ TEQ	0.744	1.28	1.13
	回收率%		
¹³ C-PCB-28	66.5	74.6	68.7
¹³ C-PCB-77	71.5	70.5	55.8
¹³ C-PCB-81	60.7	64.6	76.7
¹³ C-PCB-105	108	117	85.9
¹³ C-PCB-114	77.0	115	76.7
¹³ C-PCB-118	85.2	75.1	102
¹³ C-PCB-123	103	76.2	90.7
¹³ C-PCB-126	100	116	88.2
¹³ C-PCB-156	79.8	99.8	120
¹³ C-PCB-157	120	95.1	97.1
¹³ C-PCB-167	103	97.8	119
¹³ C-PCB-169	119	115	91.8
¹³ C-PCB-189	122	86.9	95.2

注: TEQ 以 WHO₂₀₀₅-TEF 计算。

表 7.9 污染源废气测试结果

实验室 3：宁波市环境监测中心

单位：ng/m³

测试断面	A 企业 1#炉排放口（流化床生活垃圾）		
管道截面积 (m ²)	3.14		
废气温度 (°C)	111		
废气流速 (m/s)	14.2		
废气量 (N.m ³ /h)	9.42×10 ⁴		
废气含湿量 (%)	13.5.		
	-1	-2	-3
PCB-77	10.2	17.2	14.8
PCB-81	4.48	7.12	4.00
PCB-105	8.84	9.28	8.02
PCB-114	0.658	0.84	0.818
PCB-118	4.28	3.86	3.38
PCB-123	0.672	1.13	1.18
PCB-126	12.5	14.6	8.44
PCB-156	6.98	5.72	7.98
PCB-157	6.14	5.74	4.86
PCB-167	1.50	1.44	2.08
PCB-169	4.60	1.78	4.00
PCB-189	2.98	3.72	4.20
Σ ₁₂ TEQ	1.40	1.52	0.968
	回收率%		
¹³ C-PCB-28	71.5	68.8	62.7
¹³ C-PCB-77	70.6	72.7	58.6
¹³ C-PCB-81	71.5	73.7	54.7
¹³ C-PCB-105	114	131	105
¹³ C-PCB-114	116	108	87.2
¹³ C-PCB-118	74.1	73.2	94.9
¹³ C-PCB-123	91.3	114	85.0
¹³ C-PCB-126	118	113	95.1
¹³ C-PCB-156	75.9	116	115
¹³ C-PCB-157	105	71.2	74.8
¹³ C-PCB-167	103	121	123
¹³ C-PCB-169	114	121	75.8
¹³ C-PCB-189	101	109	105

注：TEQ 以 WHO₂₀₀₅-TEF 计算。

表 7.10 污染源废气测试结果

实验室 3: 宁波市环境监测中心

单位: ng/m³

测试断面	B 企业 1#炉排放口 (炉排炉生活垃圾)		
管道截面积 (m ²)	1.12		
废气温度 (°C)	157		
废气流速 (m/s)	19.1		
废气量 (N.m ³ /h)	3.35×104		
废气含湿量 (%)	26.2		
	-1	-2	-3
PCB-77	0.101	0.0668	0.0704
PCB-81	0.0651	0.0652	0.0304
PCB-105	0.0374	0.0451	0.0588
PCB-114	<0.00600	<0.00600	<0.00600
PCB-118	0.0916	0.0712	0.0644
PCB-123	<0.0750	<0.0750	<0.0750
PCB-126	<0.00700	<0.00700	<0.00700
PCB-156	0.0178	0.0224	0.0244
PCB-157	0.0244	0.0272	0.0256
PCB-167	<0.00500	<0.00500	<0.00500
PCB-169	0.0118	0.0132	0.0133
PCB-189	0.0234	0.0296	0.0271
∑ ₁₂ TEQ	0.00109	0.00113	0.00113
	回收率%		
¹³ C-PCB-28	80.7	62.5	68.6
¹³ C-PCB-77	59.6	52.6	61.5
¹³ C-PCB-81	65.6	77.7	50.7
¹³ C-PCB-105	120	113	82.1
¹³ C-PCB-114	89.8	80.1	130
¹³ C-PCB-118	82.0	76.0	82.9
¹³ C-PCB-123	115	91.3	91.8
¹³ C-PCB-126	118	72.3	99.8
¹³ C-PCB-156	99.8	87.3	114
¹³ C-PCB-157	105	126	98.1
¹³ C-PCB-167	114	98.2	101
¹³ C-PCB-169	123	73.8	89.0
¹³ C-PCB-189	75.0	71.2	90.3

注: TEQ 以 WHO₂₀₀₅-TEF 计算。

表 7.11 污染源废气测试结果

实验室 3: 宁波市环境监测中心

单位: ng/m³

测试断面	C 企业燃煤锅炉烟气总排放口		
管道截面积 (m ²)	3.8		
废气温度 (°C)	53		
废气流速 (m/s)	15.5		
废气量 (N.m ³ /h)	1.55×10 ⁵		
废气含湿量 (%)	11.9		
	-1	-2	-3
PCB-77	0.0732	0.1194	0.0846
PCB-81	0.0290	0.0260	0.0316
PCB-105	0.0592	0.0414	0.0414
PCB-114	<0.00600	<0.00600	<0.00600
PCB-118	0.0962	0.0906	0.0646
PCB-123	<0.0750	<0.0750	<0.0750
PCB-126	0.0500	0.0540	0.0710
PCB-156	0.0614	0.1094	0.0970
PCB-157	0.0230	0.0330	0.0208
PCB-167	0.0174	0.0130	0.0208
PCB-169	0.0876	0.0788	0.0834
PCB-189	0.0598	0.0634	0.0470
∑ ₁₂ TEQ	0.00766	0.00780	0.00962
	回收率%		
¹³ C-PCB-28	67.8	62.5	72.6
¹³ C-PCB-77	56.6	75.6	56.7
¹³ C-PCB-81	53.5	57.8	58.8
¹³ C-PCB-105	81.0	125	129
¹³ C-PCB-114	131	101	119
¹³ C-PCB-118	109	100	89.8
¹³ C-PCB-123	131	123	119
¹³ C-PCB-126	78.1	72.2	90.9
¹³ C-PCB-156	111	88.8	107
¹³ C-PCB-157	128	124	123
¹³ C-PCB-167	95.8	105	77.2
¹³ C-PCB-169	107	92.0	117
¹³ C-PCB-189	117	90.9	110

注: TEQ 以 WHO₂₀₀₅-TEF 计算。

表 7.12 污染源废气测试结果

实验室 3: 宁波市环境监测中心

单位: ng/m³

测试断面	D 企业废物焚烧装置		
管道截面积 (m ²)	0.264		
废气温度 (°C)	87.0		
废气流速 (m/s)	9.33		
废气量 (N.m ³ /h)	3.53×10 ³		
废气含湿量 (%)	54.4		
	-1	-2	-3
PCB-77	15.0	17.7	9.12
PCB-81	6.38	6.44	4.80
PCB-105	9.78	9.10	9.52
PCB-114	1.23	0.672	0.584
PCB-118	4.78	2.90	1.62
PCB-123	0.552	0.682	0.784
PCB-126	11.7	10.6	17.2
PCB-156	11.1	5.74	5.48
PCB-157	6.26	3.94	4.36
PCB-167	2.08	1.40	1.88
PCB-169	2.92	3.70	2.14
PCB-189	4.16	2.82	2.36
∑ ₁₂ TEQ	1.26	1.18	1.79
	回收率%		
¹³ C-PCB-28	80.5	77.5	63.5
¹³ C-PCB-77	80.6	51.8	69.5
¹³ C-PCB-81	69.7	70.6	53.6
¹³ C-PCB-105	98.8	71.9	115
¹³ C-PCB-114	71.1	128	90.7
¹³ C-PCB-118	98.9	93.8	77.3
¹³ C-PCB-123	129	119	131
¹³ C-PCB-126	98.8	123	73.3
¹³ C-PCB-156	77.3	122	92.0
¹³ C-PCB-157	77.8	121	117
¹³ C-PCB-167	90.8	112	112
¹³ C-PCB-169	110	112	81.9
¹³ C-PCB-189	83.7	102	71.2

注: TEQ 以 WHO₂₀₀₅-TEF 计算。

1.6 无组织排放废气测试数据

另外组织2家实验室从无组织污染源采样开始的全过程方法验证,3家实验室平行采样,按照编制说明5.5章节采样方法采样,采样结束后送至实验室分析。3家实验室的分析结果见表8.1~8.9。

表 8.1 无组织排放废气测试结果

实验室 1: 浙江省环境监测中心

单位: pg/m^3

无组织排放废气-A			
多氯联苯	-1	-2	-3
PCB-77	0.951	1.13	1.22
PCB-81	0.124	0.176	0.143
PCB-105	1.13	1.24	1.32
PCB-114	0.128	0.159	0.104
PCB-118	3.58	4.07	3.63
PCB-123	0.0345	0.0402	0.0377
PCB-126	0.0650	0.102	0.123
PCB-156	0.235	0.252	0.241
PCB-157	0.0685	0.0915	0.0785
PCB-167	0.0680	0.0935	0.0720
PCB-169	0.0140	0.0157	0.0179
PCB-189	0.0340	0.0545	0.0359
$\Sigma_{12}\text{TEQ}$	0.00727	0.0111	0.0137
回收率%			
^{13}C -PCB-28	61.7	71.5	72.8
^{13}C -PCB-77	50.6	64.6	54.6
^{13}C -PCB-81	50.7	55.7	57.8
^{13}C -PCB-105	130	128	117
^{13}C -PCB-114	73.0	126	127
^{13}C -PCB-118	127	93.7	111
^{13}C -PCB-123	105	121	70.8
^{13}C -PCB-126	110	84.0	109
^{13}C -PCB-156	123	86.1	70.9
^{13}C -PCB-157	131	83.1	92.0
^{13}C -PCB-167	85.2	118	119
^{13}C -PCB-169	94.1	120	84.3
^{13}C -PCB-189	70.9	115	93.3

注: TEQ 以 WHO₂₀₀₅-TEF 计算。

表 8.2 无组织排放废气测试结果

实验室 1: 浙江省环境监测中心

单位: pg/m^3

无组织排放废气-B			
多氯联苯	-1	-2	-3
PCB-77	0.477	0.462	0.520
PCB-81	0.0910	0.102	0.0970
PCB-105	0.398	0.411	0.463
PCB-114	0.0850	0.104	0.0815
PCB-118	1.13	1.26	1.46
PCB-123	0.0325	0.0407	0.0404
PCB-126	0.112	0.160	0.103
PCB-156	0.141	0.161	0.131
PCB-157	0.0700	0.107	0.790
PCB-167	0.0530	0.0730	0.0610
PCB-169	0.0565	0.0685	0.0630
PCB-189	0.0585	0.0680	0.0640
$\Sigma_{12}\text{TEQ}$	0.0131	0.0182	0.0124
	回收率%		
^{13}C -PCB-28	64.7	66.8	64.8
^{13}C -PCB-77	62.6	52.6	72.5
^{13}C -PCB-81	64.7	74.8	72.8
^{13}C -PCB-105	94.9	123	91.2
^{13}C -PCB-114	82.7	129	83.7
^{13}C -PCB-118	117	106	84.3
^{13}C -PCB-123	98.1	124.7	72.9
^{13}C -PCB-126	90.2	78.2	123
^{13}C -PCB-156	120	73.8	119
^{13}C -PCB-157	87.9	99.0	79.9
^{13}C -PCB-167	110	107	96.8
^{13}C -PCB-169	108	103	76.9
^{13}C -PCB-189	117	110	76.1

注: TEQ 以 WHO₂₀₀₅-TEF 计算。

表 8.3 无组织排放废气测试结果

实验室 1: 浙江省环境监测中心

单位: pg/m^3

无组织排放废气-C			
多氯联苯	-1	-2	-3
PCB-77	1.68	1.74	1.64
PCB-81	0.805	1.04	0.955
PCB-105	1.49	1.53	1.58
PCB-114	0.353	0.402	0.288
PCB-118	3.24	3.53	3.41
PCB-123	0.0950	0.104	0.093
PCB-126	0.515	0.575	0.620
PCB-156	0.380	0.405	0.376
PCB-157	0.152	0.178	0.229
PCB-167	0.178	0.206	0.192
PCB-169	0.0780	0.0890	0.0750
PCB-189	0.126	0.145	0.103
$\Sigma_{12}\text{TEQ}$	0.0546	0.0610	0.0650
	回收率%		
^{13}C -PCB-28	70.6	63.8	63.6
^{13}C -PCB-77	50.8	56.6	52.6
^{13}C -PCB-81	76.5	80.5	50.7
^{13}C -PCB-105	119	131	124
^{13}C -PCB-114	109	82.7	115
^{13}C -PCB-118	91.9	129	126
^{13}C -PCB-123	117	76.0	119
^{13}C -PCB-126	96.3	97.8	104
^{13}C -PCB-156	131	131	107
^{13}C -PCB-157	87.7	111	93.9
^{13}C -PCB-167	131	117	72.2
^{13}C -PCB-169	111	98.0	73.0
^{13}C -PCB-189	130	98.2	95.1

注: TEQ 以 WHO₂₀₀₅-TEF 计算。

表 8.4 无组织排放废气测试结果

实验室 2: 台州市环境监测中心

单位: pg/m^3

无组织排放废气-A			
多氯联苯	-1	-2	-3
PCB-77	0.988	1.31	1.26
PCB-81	0.124	0.187	0.113
PCB-105	1.06	1.11	1.29
PCB-114	0.124	0.132	0.125
PCB-118	3.22	3.99	2.98
PCB-123	0.0248	0.0462	0.0384
PCB-126	0.0754	0.0979	0.117
PCB-156	0.244	0.247	0.248
PCB-157	0.0891	0.0833	0.0934
PCB-167	0.0836	0.0711	0.0763
PCB-169	0.0140	0.0177	0.0212
PCB-189	0.0371	0.0616	0.0423
$\Sigma_{12}\text{TEQ}$	0.00830	0.0107	0.0127
	回收率%		
^{13}C -PCB-28	73.8	74.7	79.8
^{13}C -PCB-77	79.8	59.5	72.5
^{13}C -PCB-81	52.5	71.8	57.7
^{13}C -PCB-105	124	127	101
^{13}C -PCB-114	82.9	84.7	114
^{13}C -PCB-118	105	113	104
^{13}C -PCB-123	107	113	101
^{13}C -PCB-126	101	117	91.9
^{13}C -PCB-156	131	101	76.2
^{13}C -PCB-157	111	83.8	111
^{13}C -PCB-167	122	75.1	121
^{13}C -PCB-169	108	109	124
^{13}C -PCB-189	121	96.2	95.2

注: TEQ 以 WHO₂₀₀₅-TEF 计算。

表 8.5 无组织排放废气测试结果

实验室 2：台州市环境监测中心

单位：pg/m³

无组织排放废气-B			
多氯联苯	-1	-2	-3
PCB-77	0.396	0.467	0.666
PCB-81	0.104	0.128	0.0834
PCB-105	0.310	0.312	0.505
PCB-114	0.100	0.134	0.0742
PCB-118	1.05	1.54	1.23
PCB-123	0.0302	0.0330	0.0364
PCB-126	0.0986	0.155	0.121
PCB-156	0.179	0.161	0.156
PCB-157	0.0756	0.117	0.964
PCB-167	0.0403	0.0606	0.0677
PCB-169	0.0520	0.0534	0.0447
PCB-189	0.0632	0.0707	0.0723
Σ ₁₂ TEQ	0.0116	0.0173	0.0136
	回收率%		
¹³ C-PCB-28	74.8	76.8	65.7
¹³ C-PCB-77	74.5	78.5	52.6
¹³ C-PCB-81	58.6	65.6	64.6
¹³ C-PCB-105	103	124	123
¹³ C-PCB-114	82.2	101	84.0
¹³ C-PCB-118	104	129	94.7
¹³ C-PCB-123	111	81.0	110
¹³ C-PCB-126	118	97.9	89.0
¹³ C-PCB-156	110	88.7	99.7
¹³ C-PCB-157	91.3	124.2	105
¹³ C-PCB-167	130	92.8	76.2
¹³ C-PCB-169	131	80.9	118
¹³ C-PCB-189	118	114	112

注：TEQ 以 WHO₂₀₀₅-TEF 计算。

表 8.6 无组织排放废气测试结果

实验室 2：台州市环境监测中心

单位：pg/m³

无组织排放废气-C			
多氯联苯	-1	-2	-3
PCB-77	2.05	1.22	1.15
PCB-81	0.628	0.946	1.16
PCB-105	1.94	1.84	1.30
PCB-114	0.399	0.410	0.320
PCB-118	2.92	3.21	3.58
PCB-123	0.0665	0.0967	0.116
PCB-126	0.597	0.742	0.639
PCB-156	0.270	0.514	0.361
PCB-157	0.124	0.128	0.263
PCB-167	0.157	0.251	0.144
PCB-169	0.0554	0.0623	0.0562
PCB-189	0.122	0.128	0.101
Σ ₁₂ TEQ	0.0622	0.0768	0.0663
	回收率%		
¹³ C-PCB-28	66.5	67.8	78.6
¹³ C-PCB-77	54.5	78.6	68.8
¹³ C-PCB-81	79.7	70.5	55.6
¹³ C-PCB-105	72.0	92.3	84.0
¹³ C-PCB-114	79.0	103	87.2
¹³ C-PCB-118	96.7	106	106
¹³ C-PCB-123	106	119	117
¹³ C-PCB-126	72.9	112	115
¹³ C-PCB-156	74.1	97.2	119
¹³ C-PCB-157	100	82.9	123
¹³ C-PCB-167	120	102	79.1
¹³ C-PCB-169	80.3	122	91.8
¹³ C-PCB-189	118	97.8	131

注：TEQ 以 WHO₂₀₀₅-TEF 计算。

表 8.7 无组织排放废气测试结果

实验室 3: 宁波市环境监测中心

单位: pg/m^3

无组织排放废气-A			
多氯联苯	-1	-2	-3
PCB-77	0.827	0.825	1.02
PCB-81	0.130	0.195	0.110
PCB-105	0.802	1.41	1.35
PCB-114	0.115	0.116	0.133
PCB-118	3.33	5.01	2.54
PCB-123	0.0279	0.0293	0.0445
PCB-126	0.0683	0.121	0.139
PCB-156	0.240	0.300	0.262
PCB-157	0.0863	0.111	0.0809
PCB-167	0.0796	0.0804	0.0742
PCB-169	0.00980	0.0119	0.0123
PCB-189	0.0432	0.0703	0.0362
$\Sigma_{12}\text{TEQ}$	0.00744	0.0129	0.0155
	回收率%		
^{13}C -PCB-28	69.8	75.6	62.6
^{13}C -PCB-77	74.8	62.7	53.6
^{13}C -PCB-81	52.7	80.7	66.7
^{13}C -PCB-105	110	123	105
^{13}C -PCB-114	127	116	86.2
^{13}C -PCB-118	96.2	109	82.9
^{13}C -PCB-123	124	129	107
^{13}C -PCB-126	72.2	111	109
^{13}C -PCB-156	85.9	113	81.7
^{13}C -PCB-157	112	121	108
^{13}C -PCB-167	118	131	127
^{13}C -PCB-169	122	80.0	110
^{13}C -PCB-189	76.1	80.2	125

注: TEQ 以 WHO₂₀₀₅-TEF 计算。

表 8.8 无组织排放废气测试数据

实验室 3: 宁波市环境监测中心

单位: pg/m^3

无组织排放废气-B			
多氯联苯	-1	-2	-3
PCB-77	0.491	0.527	0.426
PCB-81	0.0837	0.0847	0.103
PCB-105	0.270	0.415	0.389
PCB-114	0.0595	0.113	0.0652
PCB-118	0.859	1.43	1.65
PCB-123	0.0254	0.0362	0.0347
PCB-126	0.121	0.155	0.0937
PCB-156	0.117	0.196	0.155
PCB-157	0.0868	0.0899	0.924
PCB-167	0.0498	0.0599	0.0756
PCB-169	0.0525	0.0541	0.0718
PCB-189	0.0585	0.0863	0.0723
$\Sigma_{12}\text{TEQ}$	0.0138	0.0173	0.0117
	回收率%		
^{13}C -PCB-28	75.6	70.6	69.6
^{13}C -PCB-77	67.8	76.7	63.6
^{13}C -PCB-81	69.7	54.6	72.7
^{13}C -PCB-105	85.2	107	95.8
^{13}C -PCB-114	79.7	103	98.1
^{13}C -PCB-118	102	76.0	89.1
^{13}C -PCB-123	111	117	130
^{13}C -PCB-126	103	111	95.8
^{13}C -PCB-156	96.7	121	128
^{13}C -PCB-157	94.9	99.0	121
^{13}C -PCB-167	87.0	74.8	129
^{13}C -PCB-169	82.2	119	124
^{13}C -PCB-189	110	122	118

注: TEQ 以 WHO₂₀₀₅-TEF 计算。

表 8.9 无组织排放废气测试数据

实验室 3: 宁波市环境监测中心

单位: pg/m³

无组织排放废气-C			
多氯联苯	-1	-2	-3
PCB-77	1.92	2.16	1.66
PCB-81	0.773	0.822	1.15
PCB-105	1.37	1.18	1.63
PCB-114	0.358	0.474	0.328
PCB-118	3.95	3.71	3.24
PCB-123	0.113	0.107	0.0958
PCB-126	0.484	0.495	0.595
PCB-156	0.270	0.425	0.312
PCB-157	0.116	0.158	0.273
PCB-167	0.174	0.146	0.211
PCB-169	0.0928	0.0961	0.0533
PCB-189	0.0920	0.133	0.105
Σ_{12} TEQ	0.0519	0.0532	0.0620
	回收率%		
¹³ C-PCB-28	65.6	70.5	73.4
¹³ C-PCB-77	57.6	68.5	73.7
¹³ C-PCB-81	66.6	70.7	63.7
¹³ C-PCB-105	95.3	111	77.1
¹³ C-PCB-114	131	82.0	109
¹³ C-PCB-118	129	100	101
¹³ C-PCB-123	79.0	93.1	98.9
¹³ C-PCB-126	107	126	113
¹³ C-PCB-156	130	117	95.1
¹³ C-PCB-157	114	80.0	87.7
¹³ C-PCB-167	87.8	111	94.2
¹³ C-PCB-169	106	81.2	79.9
¹³ C-PCB-189	106	131	113

注: TEQ 以 WHO₂₀₀₅-TEF 计算。

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限测试数据汇总

以 XAD-2、滤膜和 PUF 为吸附剂时，废气中多氯联苯化合物测定方法检出限、测定下限汇总分见附表 9.1。

附表 9.1 方法检出限、测定下限汇总

实验室 编号	单位 pg/m ³		PCB-77	PCB-81	PCB-105	PCB-114	PCB-118	PCB-123	PCB-126	PCB-156	PCB-157	PCB-167	PCB-169	PCB-189
实验室 1	无组织废气	方法检出限	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.005	0.005	0.004	0.005	0.004
		测定下限	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.02	0.02	0.016	0.02
	污染源废气	方法检出限	0.5	0.6	0.7	0.5	0.7	0.9	0.6	2	0.9	0.3	0.4	0.4
		测定下限	2	2.4	2.8	2	2.8	3.6	2.4	8	3.6	1.2	1.6	1.6
实验室 2	无组织废气	方法检出限	0.004	0.004	0.004	0.005	0.003	0.004	0.003	0.004	0.004	0.004	0.003	0.004
		测定下限	0.016	0.016	0.016	0.02	0.012	0.016	0.012	0.016	0.016	0.016	0.012	0.016
	污染源废气	方法检出限	0.5	0.8	0.6	0.7	0.8	0.6	0.7	0.9	0.6	0.8	0.6	1
		测定下限	2	3.2	2.4	2.8	3.2	2.4	2.8	3.6	2.4	3.2	2.4	4
实验室 3	无组织废气	方法检出限	0.005	0.004	0.003	0.003	0.006	0.005	0.005	0.003	0.003	0.003	0.003	0.005
		测定下限	0.02	0.016	0.012	0.012	0.024	0.02	0.02	0.012	0.012	0.012	0.012	0.02
	污染源废气	方法检出限	0.7	0.9	1	0.6	0.8	0.7	0.6	2	1	0.7	0.7	0.5
		测定下限	2.8	3.6	4	2.4	3.2	2.8	2.4	8	4	2.8	2.8	2

实验室 编号	单位 pg/m ³		PCB-77	PCB-81	PCB-105	PCB-114	PCB-118	PCB-123	PCB-126	PCB-156	PCB-157	PCB-167	PCB-169	PCB-189
实验室 4	无组织废气	方法检出限	0.004	0.005	0.005	0.003	0.003	0.003	0.004	0.003	0.004	0.005	0.005	0.004
		测定下限	0.016	0.02	0.02	0.012	0.012	0.012	0.016	0.012	0.016	0.016	0.02	0.02
	污染源废气	方法检出限	0.7	0.9	0.8	0.7	1	0.8	0.8	1	1	0.5	0.7	0.6
		测定下限	2.8	3.6	3.2	2.8	4	3.2	3.2	4	4	2	2.8	2.4
实验室 5	无组织废气	方法检出限	0.004	0.004	0.003	0.004	0.006	0.005	0.004	0.005	0.005	0.004	0.005	0.004
		测定下限	0.016	0.016	0.012	0.016	0.024	0.02	0.016	0.02	0.02	0.016	0.02	0.016
	污染源废气	方法检出限	0.7	1	0.7	0.6	0.9	0.8	0.9	1	1	0.6	0.5	0.6
		测定下限	2.8	4	2.8	2.4	3.6	3.2	3.6	4	4	2.4	2	2.4
实验室 6	无组织废气	方法检出限	0.004	0.004	0.004	0.005	0.005	0.004	0.005	0.004	0.006	0.004	0.004	0.003
		测定下限	0.016	0.016	0.016	0.02	0.02	0.016	0.02	0.016	0.024	0.016	0.016	0.012
	污染源废气	方法检出限	0.6	0.8	0.9	0.8	2	0.9	0.7	2	0.9	0.6	0.5	0.6
		测定下限	2.4	3.2	3.6	3.2	8	3.6	2.8	8	3.6	2.4	2	2.4

2.2 方法精密度测试数据汇总

6家实验室对高（5 ng/m³）、中（0.5 ng/m³）、低（0.05 ng/m³）不同浓度的多氯联苯化合物的精密度测试结果汇总见附表 10.1。

附表 10.1 方法精密度测试数据汇总

多氯联苯	浓度值 (ng/m ³)	实验室编号	测定值(ng/m ³)						\bar{X}_i (ng/m ³)	S_i (ng/m ³)	RSD _i (%)	$\bar{\bar{X}}$ (ng/m ³)	S' (ng/m ³)	RSD' (%)	重复性限 r (ng/m ³)	再现性限 R (ng/m ³)
			第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次								
PCB-77	0.05	1	0.0475	0.0605	0.0317	0.0320	0.0530	0.0540	0.0465	0.0120	25.9	0.0465	0.00906	19.5	0.025	0.025
		2	0.0431	0.0351	0.0498	0.0488	0.0425	0.0519	0.0452	0.00621	13.7					
		3	0.0436	0.0525	0.0316	0.0466	0.0382	0.0422	0.0425	0.00715	16.8					
		4	0.0477	0.0593	0.0577	0.0609	0.0375	0.0606	0.0540	0.00943	17.5					
		5	0.0386	0.0459	0.0417	0.0461	0.0345	0.0585	0.0442	0.00828	18.7					
		6	0.0465	0.0533	0.0422	0.0444	0.0605	0.0334	0.0467	0.00934	20.0					
	0.5	1	0.408	0.545	0.488	0.531	0.271	0.430	0.446	0.101	22.7	0.431	0.0979	22.7	0.27	0.28
		2	0.388	0.396	0.32	0.295	0.589	0.404	0.399	0.103	25.9					
		3	0.416	0.590	0.458	0.598	0.324	0.400	0.464	0.109	23.6					
		4	0.266	0.499	0.269	0.491	0.397	0.366	0.381	0.102	26.8					
		5	0.475	0.607	0.445	0.493	0.509	0.435	0.494	0.0620	12.6					
		6	0.350	0.344	0.311	0.447	0.396	0.562	0.402	0.0917	22.8					
	5	1	3.11	4.22	2.71	5.32	3.60	4.44	3.90	0.953	24.4	4.50	1.03	22.9	2.86	2.90
		2	4.05	2.73	6.18	4.83	4.98	5.65	4.74	1.22	25.8					

多氯联苯	浓度值 (ng/m ³)	实验室编号	测定值(ng/m ³)						\bar{X}_i (ng/m ³)	S_i (ng/m ³)	RSD _i (%)	$\bar{\bar{X}}$ (ng/m ³)	S' (ng/m ³)	RSD' (%)	重复性限 r (ng/m ³)	再现性限 R (ng/m ³)
			第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次								
		3	3.22	3.25	5.00	5.28	4.55	4.52	4.30	0.875	20.3					
		4	5.65	5.56	5.17	5.56	4.99	3.01	4.99	1.00	20.1					
		5	5.42	5.85	3.94	3.91	4.88	5.61	4.94	0.845	17.1					
		6	4.71	2.75	5.00	5.67	2.90	3.94	4.16	1.18	28.3					
PCB-81	0.05	1	0.0577	0.0355	0.0600	0.0551	0.0582	0.0521	0.0531	0.00905	17.0	0.0477	0.00815	17.1	0.023	0.023
		2	0.0612	0.0458	0.0321	0.049	0.0554	0.0554	0.0498	0.0102	20.5					
		3	0.0416	0.0463	0.0503	0.0404	0.0477	0.0573	0.0473	0.00617	13.1					
		4	0.0498	0.0325	0.0446	0.0334	0.0543	0.0504	0.0442	0.00922	20.9					
		5	0.0426	0.0496	0.0499	0.0417	0.0529	0.0453	0.0470	0.00448	9.5					
		6	0.0466	0.0513	0.0339	0.0477	0.0533	0.0350	0.0446	0.00826	18.5					
	0.5	1	0.323	0.587	0.352	0.481	0.297	0.582	0.437	0.131	29.9	0.460	0.110	24.0	0.29	0.31
		2	0.571	0.299	0.276	0.366	0.302	0.514	0.388	0.125	32.1					
		3	0.450	0.315	0.345	0.594	0.406	0.536	0.441	0.108	24.6					
		4	0.525	0.491	0.614	0.484	0.605	0.536	0.543	0.0556	10.2					
		5	0.535	0.535	0.581	0.410	0.481	0.569	0.519	0.0635	12.3					
		6	0.537	0.345	0.534	0.370	0.276	0.525	0.431	0.115	26.6					
5	1	5.04	4.48	3.53	4.74	2.79	5.90	4.41	1.11	25.1	4.36	0.985	22.6	2.8	2.8	

多氯联苯	浓度值 (ng/m ³)	实验室编号	测定值(ng/m ³)						\bar{X}_i (ng/m ³)	S_i (ng/m ³)	RSD _i (%)	$\bar{\bar{X}}$ (ng/m ³)	S' (ng/m ³)	RSD' (%)	重复性限 r (ng/m ³)	再现性限 R (ng/m ³)
			第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次								
		2	3.35	5.63	3.32	2.81	4.12	2.67	3.65	1.10	30.0					
		3	3.44	4.70	3.72	5.08	5.12	4.41	4.41	0.701	15.9					
		4	4.40	4.05	5.71	4.85	4.71	4.26	4.66	0.590	12.7					
		5	5.46	5.01	3.36	3.53	4.01	5.91	4.55	1.06	23.4					
		6	3.37	2.98	6.04	3.83	5.17	5.59	4.50	1.27	28.2					
PCB-105	0.05	1	0.0409	0.0398	0.0375	0.0515	0.0574	0.0545	0.0469	0.00853	18.2	0.0466	0.00812	17.4	0.024	0.024
		2	0.0435	0.0534	0.0579	0.0465	0.0504	0.0434	0.0492	0.00580	11.8					
		3	0.0336	0.0545	0.0543	0.0545	0.0435	0.0354	0.0460	0.00986	21.4					
		4	0.0593	0.0467	0.0358	0.0472	0.0567	0.0330	0.0465	0.0106	22.9					
		5	0.0407	0.0474	0.0514	0.0350	0.0592	0.0407	0.0457	0.00874	19.1					
		6	0.0572	0.0465	0.0472	0.0427	0.0340	0.0436	0.0452	0.00754	16.7					
	0.5	1	0.447	0.495	0.320	0.441	0.369	0.595	0.445	0.0964	21.7	0.420	0.0971	23.1	0.24	0.28
		2	0.332	0.395	0.287	0.385	0.374	0.344	0.353	0.0403	11.4					
		3	0.394	0.467	0.363	0.614	0.490	0.531	0.477	0.0915	19.2					
		4	0.349	0.345	0.299	0.277	0.408	0.375	0.342	0.0481	14.1					
		5	0.460	0.559	0.603	0.331	0.299	0.335	0.431	0.129	30.0					
		6	0.472	0.375	0.394	0.513	0.604	0.479	0.473	0.0832	17.6					

多氯联苯	浓度值 (ng/m ³)	实验室编号	测定值(ng/m ³)						\bar{X}_i (ng/m ³)	S_i (ng/m ³)	RSD _i (%)	$\bar{\bar{X}}$ (ng/m ³)	S' (ng/m ³)	RSD' (%)	重复性限 r (ng/m ³)	再现性限 R (ng/m ³)
			第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次								
	5	1	5.37	3.05	3.11	2.90	5.55	4.10	4.01	1.20	29.9	4.58	1.04	22.6	2.8	2.9
		2	6.14	5.88	4.13	4.07	5.95	5.20	5.23	0.930	17.8					
		3	5.87	5.05	3.60	4.28	5.47	6.15	5.07	0.975	19.2					
		4	6.02	4.69	6.01	4.16	3.69	4.24	4.80	0.992	20.7					
		5	5.39	5.40	3.15	3.43	3.95	2.97	4.05	1.09	27.0					
		6	4.11	4.58	4.09	5.39	4.50	3.36	4.34	0.673	15.5					
PCB-114	0.05	1	0.0613	0.0610	0.0610	0.0318	0.0339	0.0396	0.0481	0.0145	30.1	0.0464	0.0103	22.2	0.030	0.030
		2	0.0411	0.0515	0.047	0.0557	0.0413	0.0384	0.0458	0.00677	14.8					
		3	0.0326	0.0612	0.0555	0.0479	0.0372	0.0439	0.0464	0.0108	23.3					
		4	0.0618	0.0568	0.0581	0.0350	0.0377	0.0387	0.0480	0.0121	25.2					
		5	0.0336	0.0488	0.0504	0.0428	0.0359	0.0402	0.0420	0.00676	16.1					
		6	0.0609	0.0337	0.0359	0.0595	0.0430	0.0546	0.0479	0.0120	25.0					
	0.5	1	0.394	0.311	0.424	0.315	0.271	0.417	0.355	0.0644	18.1	0.456	0.108	23.6	0.27	0.31
		2	0.555	0.551	0.583	0.575	0.536	0.386	0.531	0.0730	13.8					
		3	0.350	0.284	0.553	0.263	0.490	0.600	0.423	0.144	33.9					
		4	0.527	0.552	0.420	0.568	0.594	0.449	0.518	0.0691	13.3					
5		0.281	0.551	0.358	0.458	0.423	0.582	0.442	0.114	25.8						

多氯联苯	浓度值 (ng/m ³)	实验室编号	测定值(ng/m ³)						\bar{X}_i (ng/m ³)	S_i (ng/m ³)	RSD _i (%)	$\bar{\bar{X}}$ (ng/m ³)	S' (ng/m ³)	RSD' (%)	重复性限 r (ng/m ³)	再现性限 R (ng/m ³)
			第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次								
	5	6	0.427	0.369	0.555	0.518	0.367	0.565	0.467	0.0907	19.4	4.32	1.12	25.9	3.3	3.3
		1	3.36	4.23	5.95	5.42	5.90	3.58	4.74	1.16	24.6					
		2	5.68	5.65	3.11	2.71	6.11	3.83	4.52	1.48	32.7					
		3	5.30	5.15	3.30	3.18	2.69	4.63	4.04	1.12	27.7					
		4	3.28	3.21	5.12	4.75	5.11	5.74	4.54	1.05	23.1					
		5	3.55	4.07	5.52	2.98	3.26	5.84	4.20	1.20	28.6					
		6	4.05	3.75	2.80	5.52	3.75	3.51	3.90	0.900	23.1					
PCB-118	0.05	1	0.0465	0.0430	0.0470	0.0614	0.0471	0.0355	0.0468	0.00843	18.0	0.0453	0.00941	20.8	0.028	0.028
		2	0.0512	0.0335	0.0376	0.0602	0.0314	0.0593	0.0455	0.0130	28.5					
		3	0.0571	0.0342	0.0382	0.0527	0.0581	0.0451	0.0476	0.0100	21.0					
		4	0.0364	0.0449	0.0558	0.0359	0.0611	0.0322	0.0444	0.0118	26.5					
		5	0.0426	0.0505	0.0471	0.0446	0.0347	0.0440	0.0439	0.00530	12.1					
		6	0.0535	0.0391	0.0496	0.0323	0.0542	0.0337	0.0437	0.00992	22.7					
	0.5	1	0.4360	0.5260	0.3700	0.3960	0.3620	0.4250	0.419	0.0599	14.3	0.450	0.0883	19.6	0.25	0.25
		2	0.389	0.442	0.589	0.433	0.325	0.489	0.445	0.0898	20.2					
		3	0.390	0.385	0.520	0.464	0.374	0.509	0.440	0.0658	14.9					
		4	0.352	0.419	0.398	0.422	0.330	0.530	0.409	0.0700	17.1					

多氯联苯	浓度值 (ng/m ³)	实验室编号	测定值(ng/m ³)						\bar{X}_i (ng/m ³)	S_i (ng/m ³)	RSD _i (%)	$\bar{\bar{X}}$ (ng/m ³)	S' (ng/m ³)	RSD' (%)	重复性限 r (ng/m ³)	再现性限 R (ng/m ³)						
			第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次														
		5	0.570	0.301	0.557	0.590	0.426	0.575	0.503	0.116	23.0	4.41	1.06	23.9	3.0	3.0						
		6	0.467	0.435	0.577	0.576	0.555	0.295	0.484	0.110	22.7											
	5	1	3.28	3.43	5.18	4.31	3.18	3.00	3.73	0.845	22.6											
		2	5.98	3.38	3.48	5.87	2.74	5.06	4.42	1.40	31.6											
		3	6.03	3.25	3.75	4.65	6.01	4.51	4.70	1.14	24.3											
		4	5.79	4.39	4.17	3.15	4.82	4.92	4.54	0.881	19.4											
		5	5.90	3.77	5.88	3.36	5.31	5.41	4.94	1.10	22.2											
		6	4.18	4.24	3.86	2.75	5.44	4.34	4.14	0.866	20.9											
	PCB-123	0.05	1	0.0519	0.0538	0.0609	0.0383	0.0470	0.0530	0.0508	0.00759						14.9	0.0482	0.00878	18.2	0.026	0.026
			2	0.0507	0.0609	0.0508	0.0555	0.0452	0.0332	0.0494	0.00952						19.3					
			3	0.0364	0.0527	0.0405	0.0613	0.0467	0.0453	0.0472	0.00888						18.8					
			4	0.0318	0.0389	0.0479	0.0620	0.0340	0.0595	0.0457	0.0129						28.3					
5			0.0416	0.0467	0.0504	0.0569	0.0510	0.0474	0.0490	0.00512	10.4											
6			0.0479	0.0376	0.0600	0.0358	0.0574	0.0454	0.0474	0.00994	21.0											
0.5		1	0.486	0.291	0.534	0.520	0.507	0.260	0.433	0.123	28.5	0.415	0.107	25.7	0.31	0.31						
		2	0.442	0.517	0.536	0.277	0.295	0.595	0.444	0.132	29.7											
		3	0.279	0.338	0.375	0.576	0.603	0.360	0.422	0.134	31.8											

多氯联苯	浓度值 (ng/m ³)	实验室编号	测定值(ng/m ³)						\bar{X}_i (ng/m ³)	S_i (ng/m ³)	RSD _i (%)	$\bar{\bar{X}}$ (ng/m ³)	S' (ng/m ³)	RSD' (%)	重复性限 r (ng/m ³)	再现性限 R (ng/m ³)	
			第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次									
		4	0.358	0.410	0.334	0.329	0.421	0.305	0.360	0.0467	13.0						
		5	0.481	0.366	0.516	0.445	0.350	0.432	0.432	0.0644	14.9						
		6	0.260	0.379	0.526	0.283	0.372	0.591	0.402	0.132	32.8						
	5	1	4.97	2.87	4.69	6.11	4.90	3.77	4.55	1.11	24.4	4.52	1.04	22.9	2.9	2.9	
		2	5.54	4.66	2.65	3.65	6.05	3.05	4.27	1.37	32.2						
		3	4.38	4.98	4.17	4.17	5.96	5.74	4.90	0.796	16.3						
		4	3.83	5.02	6.13	5.71	4.54	5.15	5.06	0.820	16.2						
		5	3.90	2.72	4.85	4.81	5.71	3.17	4.19	1.13	27.0						
		6	3.84	3.90	4.36	5.56	2.69	4.66	4.17	0.957	23.0						
	PCB-126	0.05	1	0.0612	0.0471	0.0530	0.0595	0.0435	0.0473	0.0519	0.00721	13.9	0.0452	0.00923	20.4	0.026	0.026
			2	0.0320	0.0548	0.0418	0.0428	0.0438	0.0384	0.0423	0.00749	17.7					
			3	0.0410	0.0327	0.0485	0.0315	0.0359	0.0581	0.0413	0.0103	25.0					
4			0.0360	0.0399	0.0405	0.0421	0.0512	0.0616	0.0452	0.00948	21.0						
5			0.0446	0.0341	0.0355	0.0569	0.0567	0.0394	0.0445	0.0102	22.9						
6			0.0343	0.0559	0.0607	0.0418	0.0401	0.0421	0.0458	0.0102	22.2						
0.5		1	0.418	0.323	0.522	0.322	0.518	0.338	0.407	0.0946	23.2	0.427	0.100	23.4	0.28	0.28	
		2	0.456	0.493	0.465	0.518	0.532	0.391	0.476	0.0509	10.7						

多氯联苯	浓度值 (ng/m ³)	实验室编号	测定值(ng/m ³)						\bar{X}_i (ng/m ³)	S_i (ng/m ³)	RSD _i (%)	$\bar{\bar{X}}$ (ng/m ³)	S' (ng/m ³)	RSD' (%)	重复性限 r (ng/m ³)	再现性限 R (ng/m ³)
			第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次								
		3	0.284	0.573	0.274	0.519	0.330	0.298	0.380	0.131	34.6	4.39	1.05	23.8	3.1	3.1
		4	0.345	0.285	0.506	0.323	0.456	0.408	0.387	0.0844	21.8					
		5	0.375	0.440	0.615	0.406	0.509	0.450	0.466	0.0859	18.4					
		6	0.348	0.601	0.328	0.329	0.465	0.592	0.444	0.129	29.0					
	5	1	4.40	5.31	6.10	3.39	3.31	3.67	4.36	1.14	26.0					
		2	3.16	3.74	3.05	6.16	4.45	5.78	4.39	1.33	30.2					
		3	3.58	5.50	3.88	4.32	3.02	3.42	3.95	0.875	22.1					
		4	3.38	5.89	3.09	5.19	3.86	4.80	4.37	1.10	25.2					
		5	5.39	4.12	4.55	5.17	4.86	4.05	4.69	0.548	11.7					
		6	4.85	6.02	2.79	2.85	5.53	5.33	4.56	1.40	30.7					
	PCB-156	0.05	1	0.0473	0.0366	0.0380	0.0340	0.0371	0.0403	0.0389	0.00460					
2			0.0427	0.0330	0.0403	0.0524	0.0377	0.0575	0.0439	0.00926	21.1					
3			0.0488	0.0582	0.0512	0.0321	0.0447	0.0438	0.0465	0.00874	18.8					
4			0.0474	0.0357	0.0615	0.0587	0.0609	0.0470	0.0519	0.0103	19.8					
5			0.0386	0.0330	0.0437	0.0397	0.0336	0.0457	0.0391	0.00515	13.2					
6			0.0331	0.0389	0.0610	0.0367	0.0360	0.0485	0.0424	0.0105	24.9					
0.5		1	0.368	0.540	0.424	0.547	0.578	0.294	0.459	0.114	24.9	0.470	0.112	23.8	0.33	0.33

多氯联苯	浓度值 (ng/m ³)	实验室编号	测定值(ng/m ³)						\bar{X}_i (ng/m ³)	S_i (ng/m ³)	RSD _i (%)	$\bar{\bar{X}}$ (ng/m ³)	S' (ng/m ³)	RSD' (%)	重复性限 r (ng/m ³)	再现性限 R (ng/m ³)
			第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次								
		2	0.552	0.437	0.516	0.404	0.533	0.620	0.510	0.0787	15.4					
		3	0.599	0.430	0.329	0.510	0.543	0.558	0.495	0.0991	20.0					
		4	0.573	0.536	0.270	0.605	0.284	0.540	0.468	0.150	32.1					
		5	0.360	0.377	0.287	0.601	0.310	0.619	0.426	0.147	34.4					
		6	0.430	0.464	0.590	0.477	0.299	0.503	0.461	0.0958	20.8					
	5	1	5.06	4.13	4.12	2.85	2.94	3.22	3.72	0.865	23.2	4.28	1.02	23.7	2.8	2.8
		2	4.85	4.08	5.14	3.75	3.20	5.57	4.43	0.903	20.4					
		3	3.85	4.81	6.02	5.80	3.35	5.44	4.88	1.08	22.2					
		4	3.63	6.15	3.37	3.33	3.90	2.66	3.84	1.20	31.4					
		5	5.58	2.80	4.57	4.57	6.06	3.45	4.51	1.23	27.4					
		6	4.13	4.66	4.71	5.00	3.46	3.69	4.28	0.615	14.4					
PCB-157	0.05	1	0.0343	0.0419	0.0476	0.0527	0.0445	0.0441	0.0442	0.00612	13.8	0.0462	0.00822	17.8	0.025	0.025
		2	0.0513	0.0435	0.0606	0.0460	0.0418	0.0319	0.0459	0.00963	21.0					
		3	0.0485	0.0462	0.0310	0.0447	0.0502	0.0590	0.0466	0.00914	19.6					
		4	0.0461	0.0436	0.0461	0.0441	0.0475	0.0481	0.0459	0.00179	3.9					
		5	0.0585	0.0489	0.0569	0.0405	0.0429	0.0361	0.0473	0.00907	19.2					
		6	0.0346	0.0606	0.0606	0.0349	0.0376	0.0554	0.0473	0.0129	27.2					

多氯联苯	浓度值 (ng/m ³)	实验室编号	测定值(ng/m ³)						\bar{X}_i (ng/m ³)	S_i (ng/m ³)	RSD _i (%)	$\bar{\bar{X}}$ (ng/m ³)	S' (ng/m ³)	RSD' (%)	重复性限 r (ng/m ³)	再现性限 R (ng/m ³)
			第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次								
	0.5	1	0.322	0.291	0.390	0.381	0.420	0.563	0.395	0.0951	24.1	0.450	0.0982	21.8	0.27	0.28
		2	0.477	0.493	0.341	0.554	0.514	0.346	0.454	0.0895	19.7					
		3	0.531	0.590	0.365	0.564	0.491	0.507	0.508	0.0789	15.5					
		4	0.440	0.451	0.351	0.525	0.283	0.410	0.410	0.0842	20.5					
		5	0.334	0.554	0.579	0.470	0.371	0.551	0.477	0.103	21.7					
		6	0.442	0.581	0.272	0.615	0.416	0.405	0.455	0.126	27.6					
	5	1	3.18	2.96	3.08	3.15	5.18	5.94	3.92	1.30	33.2	4.36	1.07	24.4	2.9	3.0
		2	4.14	2.86	3.83	4.46	3.25	2.98	3.59	0.654	18.2					
		3	5.22	5.15	4.08	5.67	4.14	4.67	4.82	0.636	13.2					
		4	5.39	5.00	4.73	3.50	5.61	3.65	4.65	0.885	19.1					
		5	2.85	4.98	5.72	5.43	4.61	3.38	4.50	1.15	25.5					
		6	4.78	3.44	2.67	5.46	5.80	6.05	4.70	1.37	29.1					
PCB-167	0.05	1	0.0336	0.0477	0.0459	0.0454	0.0325	0.0338	0.0398	0.00719	18.1	0.0462	0.00896	19.4	0.024	0.025
		2	0.0609	0.0439	0.0462	0.0515	0.0334	0.0545	0.0484	0.00952	19.7					
		3	0.0597	0.0331	0.0605	0.0448	0.0440	0.0481	0.0484	0.0104	21.5					
		4	0.0558	0.0539	0.0490	0.0593	0.0564	0.0382	0.0521	0.00762	14.6					
		5	0.0522	0.0386	0.0413	0.0612	0.0396	0.0425	0.0459	0.00894	19.5					

多氯联苯	浓度值 (ng/m ³)	实验室编号	测定值(ng/m ³)						\bar{X}_i (ng/m ³)	S_i (ng/m ³)	RSD _i (%)	$\bar{\bar{X}}$ (ng/m ³)	S' (ng/m ³)	RSD' (%)	重复性限 r (ng/m ³)	再现性限 R (ng/m ³)
			第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次								
		6	0.0395	0.0477	0.0335	0.0548	0.0424	0.0385	0.0427	0.00754	17.6					
	0.5	1	0.390	0.380	0.463	0.572	0.325	0.545	0.446	0.0981	22.0	0.445	0.101	22.8	0.30	0.30
		2	0.477	0.283	0.298	0.525	0.572	0.528	0.447	0.125	28.0					
		3	0.392	0.416	0.347	0.593	0.501	0.436	0.448	0.0876	19.6					
		4	0.545	0.358	0.530	0.350	0.478	0.463	0.454	0.0834	18.4					
		5	0.592	0.310	0.610	0.329	0.464	0.418	0.454	0.127	28.1					
		6	0.391	0.285	0.517	0.561	0.499	0.280	0.422	0.122	28.8					
	5	1	5.45	4.54	2.95	4.69	3.03	5.59	4.38	1.15	26.3	4.33	1.07	24.6	3.0	3.0
		2	2.73	3.09	5.72	5.94	3.59	4.60	4.28	1.36	31.8					
		3	4.71	3.68	5.95	4.65	5.27	3.72	4.66	0.881	18.9					
		4	6.07	3.35	5.19	3.50	5.20	6.00	4.89	1.19	24.4					
		5	3.08	3.43	3.28	5.10	4.30	4.76	3.99	0.845	21.2					
		6	3.77	2.66	4.76	3.44	3.08	5.06	3.80	0.944	24.9					
PCB-169	0.05	1	0.0452	0.0480	0.0476	0.0427	0.0492	0.0415	0.0457	0.00310	6.78	0.0476	0.00892	18.7	0.025	0.025
		2	0.0480	0.0611	0.0597	0.0595	0.0586	0.0331	0.0533	0.0110	20.6					
		3	0.0436	0.0516	0.0513	0.0369	0.0431	0.0423	0.0448	0.00568	12.7					
		4	0.0362	0.0394	0.0611	0.0525	0.0465	0.0456	0.0469	0.00901	19.2					

多氯联苯	浓度值 (ng/m ³)	实验室编号	测定值(ng/m ³)						\bar{X}_i (ng/m ³)	S_i (ng/m ³)	RSD _i (%)	$\bar{\bar{X}}$ (ng/m ³)	S' (ng/m ³)	RSD' (%)	重复性限 r (ng/m ³)	再现性限 R (ng/m ³)					
			第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次													
		5	0.0597	0.0600	0.0353	0.0359	0.0392	0.0330	0.0439	0.0126	28.6	0.474	0.0830	17.5	0.24	0.24					
		6	0.0505	0.0560	0.0497	0.0620	0.0365	0.0505	0.0509	0.00847	16.6										
	0.5	1	0.545	0.385	0.572	0.500	0.440	0.377	0.470	0.0821	17.5										
		2	0.516	0.456	0.525	0.331	0.419	0.348	0.433	0.0821	19.0										
		3	0.514	0.524	0.340	0.495	0.592	0.435	0.483	0.0865	17.9										
		4	0.428	0.489	0.538	0.553	0.362	0.518	0.481	0.0733	15.2										
		5	0.313	0.530	0.463	0.585	0.504	0.551	0.491	0.0965	19.7										
		6	0.445	0.606	0.441	0.375	0.422	0.609	0.483	0.0996	20.6										
	5	1	3.40	4.37	3.67	3.46	2.68	5.20	3.80	0.875	23.1						4.29	1.13	26.3	3.1	3.2
		2	2.95	5.18	3.59	5.58	5.42	4.92	4.61	1.08	23.4										
		3	4.44	4.98	5.60	5.96	3.46	5.56	5.00	0.925	18.5										
		4	3.32	2.66	4.41	6.19	3.15	5.51	4.21	1.41	33.6										
		5	2.77	2.85	2.66	5.98	2.98	5.15	3.73	1.45	38.8										
		6	4.04	5.07	4.49	5.65	3.60	3.67	4.42	0.815	18.4										
PCB-189	0.05	1	0.0349	0.0354	0.0314	0.0613	0.0588	0.0382	0.0433	0.0132	30.4	0.0456	0.00992	21.8	0.028	0.028					
		2	0.0360	0.0469	0.0425	0.0563	0.0315	0.0433	0.0428	0.00862	20.2										
		3	0.0495	0.0546	0.0500	0.0418	0.0592	0.0358	0.0485	0.00853	17.5										
		4	0.0417	0.0350	0.0389	0.0596	0.0369	0.0390	0.0419	0.00901	21.5										

多氯联苯	浓度值 (ng/m ³)	实验室编号	测定值(ng/m ³)						\bar{X}_i (ng/m ³)	S_i (ng/m ³)	RSD _i (%)	$\bar{\bar{X}}$ (ng/m ³)	S' (ng/m ³)	RSD' (%)	重复性限 r (ng/m ³)	再现性限 R (ng/m ³)
			第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次								
		5	0.0485	0.0346	0.0535	0.0607	0.0420	0.0603	0.0499	0.0104	20.7					
		6	0.0434	0.0349	0.0540	0.0368	0.0616	0.0531	0.0473	0.0106	22.4					
	0.5	1	0.466	0.295	0.543	0.543	0.452	0.271	0.428	0.119	27.8	0.446	0.0916	20.6	0.27	0.27
		2	0.329	0.530	0.322	0.321	0.496	0.549	0.425	0.111	26.2					
		3	0.561	0.412	0.413	0.504	0.478	0.433	0.467	0.0590	12.6					
		4	0.482	0.267	0.333	0.530	0.485	0.496	0.432	0.106	24.5					
		5	0.512	0.333	0.408	0.496	0.317	0.526	0.432	0.0927	21.5					
		6	0.490	0.421	0.538	0.594	0.419	0.481	0.491	0.0678	13.8					
	5	1	5.17	5.46	3.40	4.73	4.40	4.79	4.66	0.718	15.4	4.56	1.09	23.9	3.2	3.2
		2	5.43	5.17	3.15	3.77	3.07	5.69	4.38	1.19	27.1					
		3	3.89	3.67	5.65	5.90	4.31	5.67	4.85	1.00	20.7					
		4	5.88	3.90	2.75	2.82	4.29	5.78	4.24	1.37	32.4					
		5	4.79	5.80	3.38	2.65	5.21	3.67	4.25	1.21	28.4					
		6	5.57	2.95	5.95	4.97	6.12	4.19	4.96	1.21	24.4					

结论: 6家实验室分别对低浓度(0.05 ng/m³)、中浓度(0.5 ng/m³)、高浓度(5 ng/m³)废气样品进行了测试: 实验室内相对标准偏差分别为 3.9%~30.4%、10.2%~34.6%、10.2%~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。

2.3 方法准确度测试数据汇总

附表 11.1 方法准确度测试数据汇总

多氯联苯	加标量 (ng/m ³)	验证实验室测定加标回收率 P _i %						$\bar{P}/\%$	$S_{\bar{P}}/\%$	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}/\%$
		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
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

多氯联苯	加标量 (ng/m ³)	验证实验室测定加标回收率 P _i %						$\bar{P}/\%$	$S_{\bar{P}}/\%$	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}/\%$
		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-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

结论：6家实验室对低浓度（0.05 ng/m³）、中浓度（0.5 ng/m³）、高浓度（5 ng/m³）废气样品，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%。

2.4 污染源废气测试结果汇总

附表 12.1 污染源废气测试数据汇总

单位: ng/m³

测试断面		A 企业 1#炉排放口 (流化床生活垃圾)											
管道截面积 (m ²)		3.14											
废气温度 (°C)		111											
废气流速 (m/s)		14.2											
废气量 (N.m ³ /h)		9.42×10 ⁴											
废气含湿量 (%)		13.5											
多氯联苯	废气-1				废气-2				废气-3				
	实验室 1	实验室 2	实验室 3	RSD%	实验室 1	实验室 2	实验室 3	RSD%	实验室 1	实验室 2	实验室 3	RSD%	
PCB-77	7.16	14.5	10.2	34.6	7.23	15.2	17.2	39.9	6.98	9.92	14.8	37.4	
PCB-81	2.52	5.44	4.48	35.9	2.76	3.98	7.12	48.7	2.53	4.76	4.00	30.1	
PCB-105	3.98	8.28	8.84	37.8	4.07	6.92	9.28	38.6	3.86	9.50	8.02	41.0	
PCB-114	0.464	0.992	0.658	37.9	0.452	1.06	0.840	39.2	0.413	0.710	0.818	32.4	
PCB-118	1.88	4.24	4.28	39.6	1.53	3.02	3.86	42.1	1.58	4.02	3.38	42.3	
PCB-123	0.467	0.888	0.672	31.2	0.453	0.68	1.13	45.8	0.523	1.18	1.18	39.5	
PCB-126	5.81	8.26	12.54	38.4	5.76	9.68	14.6	44.4	5.21	10.5	8.44	33.2	
PCB-156	3.46	7.68	6.98	37.4	3.53	6.98	5.72	32.3	3.84	7.22	7.98	34.7	
PCB-157	2.36	4.82	6.14	43.2	2.56	6.56	5.74	42.7	2.43	3.6	4.86	33.5	
PCB-167	0.872	1.62	1.50	30.2	0.811	1.87	1.44	38.7	0.901	1.68	2.08	38.6	
PCB-169	1.78	2.88	4.60	46.0	1.27	2.08	1.78	23.9	1.56	3.86	4.00	43.6	
PCB-189	1.8	3.1	2.98	27.4	1.86	3.6	3.72	34.0	1.75	4.24	4.20	42.0	
Σ ₁₂ TEQ	0.637	0.916	1.40	39.1	0.616	1.03	1.52	42.9	0.570	1.17	0.968	33.9	
	回收率%			平均回收率%	回收率%			平均回收率%	回收率%			平均回收率%	
¹³ C-PCB-28	67.6	69.6	71.5	69.6	70.7	63.7	68.8	67.7	63.2	68.8	62.7	64.9	
¹³ C-PCB-77	73.7	52.8	70.6	65.7	52.8	77.8	72.7	67.8	50.7	72.8	58.6	60.7	
¹³ C-PCB-81	53.7	50.5	71.5	58.6	66.5	61.6	73.7	67.3	77.5	70.6	54.7	67.6	
¹³ C-PCB-105	78.9	97.2	114	96.8	130	128	131	130	87.2	122	105	105	
¹³ C-PCB-114	128	120	116	121	98.1	74.9	108	93.8	91.2	124	87.2	101	
¹³ C-PCB-118	81.8	78.2	74.1	78.0	116	106	73.2	98.4	126	95.8	94.9	106	
¹³ C-PCB-123	102	118	91.3	104	117	97.3	114	109	95.2	86.8	85.0	89.0	
¹³ C-PCB-126	127	75.7	118	107	89.0	88.0	113	96.6	71.9	130	95.1	99.1	
¹³ C-PCB-156	84.9	72.3	75.9	77.7	128	74.8	116	106	82.2	121	115	106	
¹³ C-PCB-157	131	90.3	105	109	114	78.2	71.2	87.8	90.0	125	74.8	96.6	
¹³ C-PCB-167	71.2	72.9	103	82.3	77.0	109	121	102	115	85.7	123	108	
¹³ C-PCB-169	90.8	117	114	107	81.0	115	121	106	92.2	81.0	75.8	83.0	
¹³ C-PCB-189	101	88.2	101	96.8	95.1	130	109	111	113	107	105	108	

结论: 3 家实验室对 A 企业 1#炉排放口平行采样, 固定污染源废气之间的相对标准偏差 RSD 分别为: 废气-1 为 27.4%~46.0%, 平均回收率范围为 57.6%~121%; 废气-2 为 23.9%~48.7%, 平均回收率范围为 61.1%~130%; 废气-3 为 30.1%~43.6%, 平均回收率范围为 60.7%~108%。

附表 12.2 污染源废气测试数据汇总

单位: ng/m³

测试断面		B 企业 1#炉排放口 (炉排炉生活垃圾)										
管道截面积 (m ²)		1.12										
废气温度 (°C)		157										
废气流速 (m/s)		19.1										
废气量 (N.m ³ /h)		3.35×10 ⁴										
废气含湿量 (%)		26.2										
多氯联苯	废气-1				废气-2				废气-3			
	实验室 1	实验室 2	实验室 3	RSD%	实验室 1	实验室 2	实验室 3	RSD%	实验室 1	实验室 2	实验室 3	RSD%
PCB-77	0.0395	0.091	0.101	42.8	0.0384	0.0960	0.0668	42.9	0.0368	0.0744	0.0704	34.1
PCB-81	0.0271	0.0612	0.0650	40.8	0.0286	0.0430	0.0652	40.4	0.0198	0.0282	0.0304	21.4
PCB-105	0.0261	0.0390	0.0374	20.6	0.0289	0.0642	0.0450	38.4	0.0243	0.0418	0.0588	41.4
PCB-114	< 0.00600	< 0.00600	< 0.00600	/	< 0.00600	< 0.00600	<0.00600	/	< 0.00600	< 0.00600	< 0.00600	/
PCB-118	0.0382	0.0584	0.0916	43.0	0.0391	0.0602	0.0712	28.7	0.0346	0.0554	0.0644	29.7
PCB-123	<0.0750	<0.0750	<0.0750	/	<0.0750	<0.0750	<0.0750	/	<0.0750	<0.0750	<0.0750	/
PCB-126	< 0.00700	< 0.00700	< 0.00700	/	< 0.00700	< 0.00700	<0.00700	/	< 0.00700	< 0.00700	< 0.00700	/
PCB-156	0.00731	0.0123	0.0178	42.2	0.0105	0.0210	0.0224	36.2	0.00932	0.0192	0.0244	43.4
PCB-157	0.0124	0.0238	0.0244	33.5	0.0143	0.0246	0.0272	31.0	0.0129	0.0262	0.0256	34.8
PCB-167	< 0.00500	< 0.00500	< 0.00500	/	< 0.00500	< 0.00500	<0.00500	/	< 0.00500	< 0.00500	< 0.00500	/
PCB-169	0.00561	0.0108	0.0118	35.3	0.00623	0.0101	0.0132	35.6	0.00513	0.0122	0.0133	43.5
PCB-189	0.0132	0.0222	0.0234	28.4	0.0145	0.0308	0.0296	36.4	0.0138	0.0282	0.0270	34.7
Σ ₁₂ TEQ	0.000536	0.00109	0.00109	35.5	0.000555	0.00104	0.00113	34.1	0.000519	0.00109	0.00113	37.4
	回收率%			平均回收率%	回收率%			平均回收率%	回收率%			平均回收率%
¹³ C-PCB-28	64.6	72.7	80.7	72.7	76.6	71.6	69.6	72.6	66.7	69.6	68.6	68.3
¹³ C-PCB-77	59.7	63.6	59.6	61.0	51.6	79.7	52.6	61.3	67.8	57.5	61.5	62.3
¹³ C-PCB-81	73.6	74.6	65.6	71.3	61.8	62.6	77.7	67.3	71.7	72.7	50.7	65.0
¹³ C-PCB-105	80.8	117	120	106	114	73.7	113	100	128	99.0	82.1	103
¹³ C-PCB-114	125	74.8	89.8	96.4	116	98.2	80.1	98.1	125	96.9	130	117
¹³ C-PCB-118	76.1	127	82.0	95.0	109	91.1	76.0	92.0	92.3	94.0	82.9	89.7
¹³ C-PCB-123	80.1	113	115	103	122	129	91.3	114	120	119	91.8	110
¹³ C-PCB-126	76.9	85.8	118	93.6	82.3	128	72.3	94.2	108	74.8	99.8	94.2
¹³ C-PCB-156	74.3	120	99.8	98.1	96.0	121	87.3	101	89.9	96.2	114	100
¹³ C-PCB-157	119	108	105	111	96.8	119	126	114	107	85.1	98.1	96.6
¹³ C-PCB-167	90.1	90.7	114	98.2	112	107	98.2	106	109	131	101	114
¹³ C-PCB-169	126	88.2	123	112	110	128	73.8	104	78.1	117	89.0	94.6
¹³ C-PCB-189	97.2	71.8	75.0	81.3	87.1	86.8	71.2	81.7	92.2	81.2	90.3	87.9

结论: 3 家实验室对 B 企业 1#炉排放口平行采样, 固定污染源废气之间的相对标准偏差 RSD 分别为: 废气-1 为 20.6%~43.0%, 平均回收率范围为 61.0%~112%; 废气-2 为 27.1%~42.9%, 平均回收率范围为 61.3%~114%; 废气-3 为 21.4%~43.5%, 平均回收率范围为 62.3%~117%。

附表 12.3 污染源废气测试数据汇总

单位: ng/m³

测试断面		C 企业燃煤锅炉烟气总排放口											
管道截面积 (m ²)		3.80											
废气温度 (°C)		53.0											
废气流速 (m/s)		15.5											
废气量 (N.m ³ /h)		1.55×105											
废气含湿量 (%)		11.9											
多氯联苯	废气-1				废气-2				废气-3				
	实验室 1	实验室 2	实验室 3	RSD%	实验室 1	实验室 2	实验室 3	RSD%	实验室 1	实验室 2	实验室 3	RSD%	
PCB-77	0.0475	0.0894	0.0732	30.2	0.0502	0.0742	0.1194	43.2	0.0486	0.0972	0.0846	32.8	
PCB-81	0.0184	0.0360	0.0290	31.9	0.0162	0.0314	0.0260	31.4	0.0158	0.0320	0.0316	34.9	
PCB-105	0.0287	0.0494	0.0592	34.0	0.0296	0.0480	0.0414	23.5	0.0276	0.0480	0.0414	26.7	
PCB-114	< 0.00600	< 0.00600	< 0.00600	/	< 0.00600	< 0.00600	<0.00600	/	< 0.00600	< 0.00600	< 0.00600	/	
PCB-118	0.037	0.0858	0.0962	43.3	0.0351	0.0702	0.0906	43.0	0.0367	0.0800	0.0646	36.3	
PCB-123	<0.0750	<0.0750	<0.0750	/	<0.0750	<0.0750	<0.0750	/	<0.0750	<0.0750	<0.0750	/	
PCB-126	0.0309	0.0520	0.0500	26.3	0.0342	0.0560	0.0540	25.1	0.0298	0.0424	0.0710	44.2	
PCB-156	0.0427	0.0836	0.0614	32.7	0.0456	0.1022	0.1094	40.8	0.0437	0.0936	0.0970	38.2	
PCB-157	0.0113	0.0202	0.0230	33.6	0.0156	0.0362	0.0330	39.2	0.0124	0.0214	0.0208	27.6	
PCB-167	0.00871	0.0143	0.0174	32.7	0.00795	0.0142	0.0130	28.2	0.00863	0.0181	0.0208	40.3	
PCB-169	0.0471	0.0754	0.0876	29.7	0.0458	0.0806	0.0788	28.6	0.0469	0.0826	0.0834	29.4	
PCB-189	0.0302	0.0434	0.0598	33.4	0.0291	0.0448	0.0634	37.5	0.0286	0.0710	0.0470	43.5	
Σ ₁₂ TEQ	0.00452	0.00748	0.00766	26.9	0.00481	0.00806	0.00780	26.2	0.0044	0.00674	0.00962	37.8	
	回收率%			平均回收率%	回收率%			平均回收率%	回收率%			平均回收率%	
¹³ C-PCB-28	77.8	75.7	67.8	73.8	62.5	76.7	75.6	71.6	72.6	75.6	72.6	73.6	
¹³ C-PCB-77	56.6	68.6	56.6	60.6	75.6	62.5	75.6	71.3	56.7	54.8	56.7	56.0	
¹³ C-PCB-81	53.5	55.8	53.5	54.3	57.8	62.8	57.8	59.5	58.8	80.7	58.8	66.1	
¹³ C-PCB-105	81.0	79.3	81.0	80.4	125	115	125	122	129	72.1	129	110	
¹³ C-PCB-114	131	101	131	121	101	106	101	103	119	110	119	116	
¹³ C-PCB-118	109	96.8	109	105	100	78.1	100	92.8	89.8	73.3	89.8	84.3	
¹³ C-PCB-123	131	86.0	131	116	123	85.3	123	110	119	111	119	116	
¹³ C-PCB-126	78.1	127	78.1	94.4	72.2	125	72.2	89.8	90.9	94.8	90.9	92.2	
¹³ C-PCB-156	111	113	111	112	88.8	74.3	88.8	84.0	107	125	107	113	
¹³ C-PCB-157	128	80.9	128	112	124	75.2	124	108	123	127	123	124	
¹³ C-PCB-167	96	71.8	95.8	87.8	105.2	104	105	105	77.2	93.7	77.2	82.7	
¹³ C-PCB-169	107	97.1	107	104	92.0	122	92.0	102	117	92.3	117	109	
¹³ C-PCB-189	117	92.0	117	109	90.9	79.3	90.9	87.0	110	117	110	113	

结论: 3 家实验室对 C 企业燃煤锅炉烟气总排放口平行采样, 固定污染源废气之间的相对标准偏差 RSD 分别为: 废气-1 为 26.3%~47.7%, 平均回收率范围为 54.3%~121%; 废气-2 为 23.5%~43.2%, 平均回收率范围为 59.5%~122%; 废气-3 为 26.7%~44.2%, 平均回收率范围为 56.0%~124%。

附表 12.4 污染源废气测试数据汇总

单位: ng/m³

测试断面		D 企业废物焚烧装置											
管道截面积 (m ²)		0.264											
废气温度 (°C)		87.0											
废气流速 (m/s)		9.33											
废气量 (N.m ³ /h)		3.53×10 ³											
废气含湿量 (%)		54.4											
多氯联苯	废气-1				废气-2				废气-3				
	实验室 1	实验室 2	实验室 3	RSD%	实验室 1	实验室 2	实验室 3	RSD%	实验室 1	实验室 2	实验室 3	RSD%	
PCB-77	8.52	20.7	15.0	41.3	8.68	18.7	17.7	36.8	6.42	13.7	9.12	37.9	
PCB-81	2.92	4.16	6.38	39.1	2.98	6.20	6.44	37.1	2.76	6.24	4.80	38.0	
PCB-105	5.25	11.2	9.78	35.7	4.63	11.5	9.10	41.5	4.71	8.28	9.52	33.3	
PCB-114	0.645	1.65	1.23	43.0	0.461	0.968	0.672	36.4	0.268	0.392	0.584	38.4	
PCB-118	2.46	5.66	4.78	38.4	1.27	3.20	2.90	42.3	0.981	2.26	1.62	39.5	
PCB-123	0.364	0.758	0.552	35.3	0.285	0.696	0.682	42.1	0.507	0.73	0.784	21.8	
PCB-126	4.53	6.62	11.7	48.4	4.55	11.74	10.64	43.1	6.88	10.5	17.2	45.5	
PCB-156	4.46	10.4	11.1	42.1	2.47	6.12	5.74	42.0	2.32	3.64	5.48	41.6	
PCB-157	3.07	6.22	6.26	35.3	1.56	2.74	3.94	43.3	2.14	4.54	4.36	36.3	
PCB-167	0.985	1.52	2.08	35.8	0.624	1.10	1.40	37.7	0.829	1.89	1.88	39.8	
PCB-169	1.35	2.62	2.92	36.3	1.71	3.26	3.70	36.2	1.19	2.78	2.14	39.3	
PCB-189	1.98	3.72	4.16	35.1	1.34	2.10	2.82	35.5	1.21	2.9	2.36	40.0	
Σ ₁₂ TEQ	0.496	0.744	1.26	46.9	0.508	1.28	1.18	42.4	0.725	1.13	1.79	44.1	
	回收率%			平均回收率%	回收率%			平均回收率%	回收率%			平均回收率%	
¹³ C-PCB-28	80.5	66.5	80.5	75.8	77.5	74.6	77.5	76.5	63.5	68.7	63.5	65.2	
¹³ C-PCB-77	80.6	71.5	80.6	77.6	51.8	70.5	51.8	58.0	69.5	55.8	69.5	64.9	
¹³ C-PCB-81	69.7	60.7	69.7	66.7	70.6	64.6	70.6	68.6	53.6	76.7	53.6	61.3	
¹³ C-PCB-105	98.8	108	98.8	102	71.9	117	71.9	86.9	115	85.9	115	105	
¹³ C-PCB-114	71.1	77.0	71.1	73.1	128	115	128	124	90.7	76.7	90.7	86.0	
¹³ C-PCB-118	98.9	85.2	98.9	94.3	93.8	75.1	93.8	87.6	77.3	102	77.3	85.6	
¹³ C-PCB-123	129	103	129	120	119	76.2	119	105	131	90.7	131	118	
¹³ C-PCB-126	98.8	100	98.8	99.3	123	116	123	121	73.3	88.2	73.3	78.3	
¹³ C-PCB-156	77.3	79.8	77.3	78.1	122	99.8	122	114	92.0	120	92.0	101	
¹³ C-PCB-157	77.8	120	77.8	91.9	121	95.1	121	112	117	97.1	117	110	
¹³ C-PCB-167	90.8	103	90.8	94.9	112	97.8	112	107	112	119	112	114	
¹³ C-PCB-169	110	119	110	113	112	115	112	113	81.9	91.8	81.9	85.2	
¹³ C-PCB-189	83.7	122	83.7	96.4	102	86.9	102	97.1	71.2	95.2	71.2	79.2	

结论: 3 家实验室对 D 企业废物焚烧装置平行采样, 固定污染源废气之间的相对标准偏差 RSD 分别为: 废气-1 为 32.3%~48.4%, 平均回收率范围为 66.7%~120%; 废气-2 为 35.5%~44.3%, 平均回收率范围为 58.0%~124%; 废气-3 为 21.8%~45.5%, 平均回收率范围为 61.3%~118%。

2.5 无组织排放废气测试结果汇总

附表 13.1 无组织排放废气测试数据汇总

单位: pg/m³

无组织废气-A												
多氯联苯	-1				-2				-3			
	实验室 1	实验室 2	实验室 3	RSD%	实验室 1	实验室 2	实验室 3	RSD%	实验室 1	实验室 2	实验室 3	RSD%
PCB-77	0.950	0.988	0.827	9.13	1.13	1.31	0.825	22.5	1.22	1.26	1.02	11.0
PCB-81	0.124	0.124	0.130	2.84	0.176	0.187	0.195	5.13	0.143	0.113	0.112	15.0
PCB-105	1.13	1.06	0.802	17.3	1.24	1.11	1.41	12.0	1.32	1.29	1.35	2.27
PCB-114	0.128	0.124	0.115	5.44	0.159	0.132	0.116	16.0	0.104	0.125	0.133	12.4
PCB-118	3.58	3.22	3.33	5.46	4.07	3.99	5.01	13.0	3.63	2.98	2.54	18.0
PCB-123	0.0345	0.0248	0.0279	17.0	0.0402	0.0462	0.0293	22.2	0.0377	0.0384	0.0445	9.30
PCB-126	0.0650	0.0754	0.0683	7.64	0.102	0.0979	0.121	11.5	0.123	0.117	0.139	9.00
PCB-156	0.235	0.244	0.240	1.88	0.252	0.247	0.300	11.0	0.241	0.248	0.262	4.27
PCB-157	0.0685	0.0891	0.0863	13.7	0.0915	0.0833	0.111	14.9	0.0785	0.0934	0.0809	9.49
PCB-167	0.0680	0.0836	0.0796	10.5	0.0935	0.0711	0.0804	13.8	0.0720	0.0763	0.0742	2.90
PCB-169	0.0140	0.0140	0.00980	19.2	0.0157	0.0177	0.0119	19.5	0.0179	0.0212	0.0123	26.3
PCB-189	0.0340	0.0371	0.0432	12.3	0.0545	0.0616	0.0703	12.7	0.0359	0.0423	0.0362	9.47
Σ ₁₂ TEQ	0.00727	0.0083	0.00744	7.20	0.0111	0.0107	0.0129	10.1	0.0137	0.0127	0.0155	10.2
	回收率%			平均回收率%	回收率%			平均回收率%	回收率%			平均回收率%
¹³ C-PCB-28	61.7	73.8	69.8	68.4	71.5	74.7	75.6	79.9	72.8	79.8	62.6	71.7
¹³ C-PCB-77	50.6	79.8	74.8	68.4	64.6	59.5	62.7	62.3	54.6	72.5	53.6	60.2
¹³ C-PCB-81	50.7	52.5	52.7	52.0	55.7	71.8	80.7	69.4	57.8	57.7	66.7	60.7
¹³ C-PCB-105	130	124	110	121	128	127	123	126	117	101	105	108
¹³ C-PCB-114	73.0	82.9	127	94.3	126	84.7	116	109	127	114	86.2	109
¹³ C-PCB-118	127	105	96.2	109	93.7	113	109	105	111	104	82.9	99.4
¹³ C-PCB-123	105	107	124	112	121	113	129	121	70.8	101	107	92.8
¹³ C-PCB-126	110	101	72.2	94.4	84.0	117	111	104	109	91.9	109	103
¹³ C-PCB-156	123	131	85.9	113	86.1	101	113	100	70.9	76.2	81.7	76.3
¹³ C-PCB-157	131	111	112	118	83.1	83.8	121	96.0	92.0	111	108	104
¹³ C-PCB-167	85.2	122	118	108	118	75.1	131	108	119	121	127	122
¹³ C-PCB-169	94.1	108	122	108	120	109	80.0	103	84.3	124	110	106
¹³ C-PCB-189	70.9	121	76.1	89.4	115	96.2	80.2	97.1	93.3	95.2	125	104

结论: 3 家实验室对无组织排放废气-A 进行平行采样分析, 无组织废气-A 之间的相对标准偏差 RSD 分别为: -1 为 1.88%~19.2%, 平均回收率范围为 52.0%~121%; -2 为 5.13%~29.2%, 平均回收率范围为 62.3%~126%; -3 为 2.27%~26.3%, 平均回收率范围为 60.2%~122%。

附表 13.2 无组织排放废气测试数据汇总

单位: pg/m^3

无组织废气-B												
多氯联苯	-1				-2				-3			
	实验室 1	实验室 2	实验室 3	RSD%	实验室 1	实验室 2	实验室 3	RSD%	实验室 1	实验室 2	实验室 3	RSD%
PCB-77	0.477	0.396	0.491	11.3	0.462	0.467	0.527	7.45	0.520	0.666	0.426	22.5
PCB-81	0.0910	0.104	0.0837	11.1	0.102	0.128	0.0847	20.8	0.097	0.0834	0.103	10.6
PCB-105	0.398	0.310	0.270	20.1	0.411	0.312	0.415	15.4	0.463	0.505	0.389	13.0
PCB-114	0.0850	0.100	0.0595	25.1	0.104	0.134	0.113	13.2	0.0815	0.0742	0.0652	11.1
PCB-118	1.13	1.05	0.859	13.7	1.26	1.54	1.43	10.0	1.46	1.23	1.65	14.5
PCB-123	0.0325	0.0302	0.0254	12.3	0.0407	0.0330	0.0362	10.6	0.0404	0.0364	0.0347	7.87
PCB-126	0.112	0.0986	0.121	10.2	0.160	0.155	0.155	1.84	0.103	0.121	0.0937	13.1
PCB-156	0.141	0.179	0.117	21.5	0.161	0.161	0.196	11.7	0.131	0.156	0.155	9.61
PCB-157	0.0700	0.0756	0.0868	11.0	0.107	0.117	0.0899	13.1	0.790	0.964	0.924	10.2
PCB-167	0.0530	0.0403	0.0498	13.8	0.0730	0.0606	0.0599	11.4	0.0610	0.0677	0.0756	10.7
PCB-169	0.0565	0.0520	0.0525	4.60	0.0685	0.0534	0.0541	14.5	0.0630	0.0447	0.0718	23.1
PCB-189	0.0585	0.0632	0.0585	4.52	0.0680	0.0707	0.0863	13.2	0.0640	0.0723	0.0723	6.89
$\Sigma_{12}\text{TEQ}$	0.0131	0.0116	0.0138	8.76	0.0182	0.0173	0.0173	2.95	0.0124	0.0136	0.0117	7.65
	回收率%			平均回收率%	回收率%			平均回收率%	回收率%			平均回收率%
^{13}C -PCB-28	64.7	74.8	75.6	71.7	66.8	76.8	70.6	70.6	74.8	65.7	69.6	70.0
^{13}C -PCB-77	62.6	74.5	67.8	68.3	52.6	78.5	76.7	69.3	72.5	52.6	63.6	62.9
^{13}C -PCB-81	64.7	58.6	69.7	64.3	74.8	65.6	54.6	65.0	72.8	64.6	72.7	70.0
^{13}C -PCB-105	94.9	103	85.2	94.3	123	124	107	118	91.2	123	95.8	103
^{13}C -PCB-114	82.7	82.2	79.7	81.5	129	101	103	111	83.7	84.0	98.1	88.6
^{13}C -PCB-118	117	104	102	108	106	129	76.0	104	84.3	94.7	89.1	89.4
^{13}C -PCB-123	98.1	111	111	107	124.7	81.0	117	108	72.9	110	130	104
^{13}C -PCB-126	90.2	118	103	104	78.2	97.9	111	95.7	123	89.0	95.8	103
^{13}C -PCB-156	120	110	96.7	109	73.8	88.7	121	94.5	119	99.7	128	115
^{13}C -PCB-157	87.9	91.3	94.9	91.3	99.0	124.2	99.0	107	79.9	105	121	102
^{13}C -PCB-167	110	130	87.0	109	107	92.8	74.8	91.6	96.8	76.2	129	101
^{13}C -PCB-169	108	131	82.2	107	103	80.9	119	101	76.9	118	124	106
^{13}C -PCB-189	117	118	110	115	110	114	122	115	76.1	112	118	102

结论: 3 家实验室对无组织排放废气-B 进行平行采样分析, 无组织废气-B 之间的相对标准偏差 RSD 分别为: -1 为 4.52%~25.1%, 平均回收率范围为 64.3%~115%; -2 为 1.84%~20.8%, 平均回收率范围为 65.0%~118%; -3 为 6.89%~23.1%, 平均回收率范围为 62.9%~115%。

附表 13.3 无组织排放废气测试数据汇总

单位: pg/m^3

无组织废气-C												
多氯联苯	-1				-2				-3			
	实验室 1	实验室 2	实验室 3	RSD%	实验室 1	实验室 2	实验室 3	RSD%	实验室 1	实验室 2	实验室 3	RSD%
PCB-77	1.68	2.05	1.92	9.97	1.74	1.22	2.16	27.6	1.64	1.15	1.66	19.5
PCB-81	0.805	0.628	0.773	12.8	1.04	0.946	0.822	11.7	0.955	1.16	1.15	10.6
PCB-105	1.49	1.94	1.37	18.8	1.53	1.84	1.18	21.8	1.58	1.30	1.63	11.8
PCB-114	0.353	0.399	0.358	6.82	0.402	0.410	0.474	9.21	0.288	0.320	0.328	6.78
PCB-118	3.24	2.92	3.95	15.6	3.53	3.21	3.71	7.27	3.41	3.58	3.24	4.99
PCB-123	0.095	0.0665	0.113	25.6	0.104	0.0967	0.107	5.16	0.093	0.116	0.0958	12.4
PCB-126	0.515	0.597	0.484	11.0	0.575	0.742	0.495	20.9	0.62	0.639	0.595	3.57
PCB-156	0.38	0.270	0.270	20.7	0.405	0.514	0.425	13.0	0.376	0.361	0.312	9.57
PCB-157	0.152	0.124	0.116	14.5	0.178	0.128	0.158	16.3	0.229	0.263	0.273	9.05
PCB-167	0.178	0.157	0.174	6.57	0.206	0.251	0.146	26.2	0.192	0.144	0.211	18.9
PCB-169	0.0780	0.0554	0.0928	25.0	0.0890	0.0623	0.0961	21.6	0.0750	0.0562	0.0533	19.2
PCB-189	0.126	0.122	0.092	16.4	0.145	0.128	0.133	6.46	0.103	0.101	0.105	1.94
$\Sigma_{12}\text{TEQ}$	0.0546	0.0622	0.0519	9.50	0.0610	0.0768	0.0532	18.9	0.065	0.0663	0.062	3.42
	回收率%			平均回收率%	回收率%			平均回收率%	回收率%			平均回收率%
$^{13}\text{C-PCB-28}$	70.6	66.5	67.6	68.2	63.8	67.8	70.5	67.4	63.6	78.6	73.4	71.9
$^{13}\text{C-PCB-77}$	50.8	54.5	57.6	54.3	56.6	78.6	68.5	67.9	52.6	68.8	73.7	65.0
$^{13}\text{C-PCB-81}$	76.5	79.7	66.6	74.3	80.5	70.5	70.7	73.9	50.7	55.6	63.7	56.6
$^{13}\text{C-PCB-105}$	119	72.0	95.3	95.5	131	92.3	111	111	124	84.0	77.1	95.1
$^{13}\text{C-PCB-114}$	109	79.0	131	106	82.7	103	82.0	89.3	115	87.2	109	104
$^{13}\text{C-PCB-118}$	91.9	96.7	129	106	129	106	100	112	126	106	101	111
$^{13}\text{C-PCB-123}$	117	106	79.0	101	76.0	119	93.1	96.0	119	117	98.9	112
$^{13}\text{C-PCB-126}$	96.3	72.9	107	92.0	97.8	112	126	112	104	115	113	111
$^{13}\text{C-PCB-156}$	131	74.1	130	112	131	97.2	117	115	107	119	95.1	107
$^{13}\text{C-PCB-157}$	87.7	100	114	101	111	82.9	80.0	91.4	93.9	123	87.7	102
$^{13}\text{C-PCB-167}$	131	120	87.8	113	117	102	111	110	72.2	79.1	94.2	81.8
$^{13}\text{C-PCB-169}$	111	80.3	106	99.0	98.0	122	81.2	100	73.0	91.8	79.9	81.5
$^{13}\text{C-PCB-189}$	130	118	106	118	98.2	97.8	131	109	95.1	131	113	113

结论: 3家实验室对无组织排放废气-C进行平行采样分析, 无组织废气-C之间的相对标准偏差RSD分别为: -1为6.57%~25.6%, 平均回收率范围为54.3%~118%; -2为5.16%~27.6%, 平均回收率范围为67.4%~115%; -3为1.94%~25.3%, 平均回收率范围为56.6%~113%。

3 方法验证结论

3.1 验证过程中异常值的解释、更正或删除的情况及理由

异常值的检验和处理按照 GB/T 6379 标准进行进行，在统计分析时未发现异常值。

3.2 方法检出限和测定下限

按照 HJ 168-2010 的检出限确定方法，6 家实验室根据《固体污染源废气 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》要求，对共平面多氯联苯的方法检出限和测定下限进行验证，结果见表 9.1。无组织废气采样体积为 1000 m³，共平面多氯联苯的方法检出限为 0.0050~0.0060 pg/m³，测定下限为 0.020~0.024 pg/m³，选取 6 家实验室验证结果的最大值作为方法检出限和测定下限，即 0.0060 pg/m³、0.024 pg/m³；固定污染源废气采样体积为 2 m³，共平面多氯联苯的方法检出限为 0.70~2.0 pg/m³，测定下限为 2.8~8.0 pg/m³，选取 6 家实验室验证结果的最大值作为方法检出限和测定下限，即 3.0 pg/m³、8.0 pg/m³。

3.3 方法精密度

6 家实验室分别对低浓度（0.05 ng/m³）、中浓度（0.5 ng/m³）、高浓度（5 ng/m³）废气样品进行了测试：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。

3.4 方法准确度

6 家实验室对低浓度（0.05 ng/m³）、中浓度（0.5 ng/m³）、高浓度（5 ng/m³）废气样品，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%~95.3%、PCB-189 为 89.2%~91.2%。

3.5 实际样品平行结果

3 家实验室从平行采样到实验室分析，固定污染源排放废气中共平面多氯联苯各组分的平均回收率在 54.3%~130%，相对标准偏差 RSD 在 20.6%~48.7%，无组织排放废气中共平面多氯联苯各组分的平均回收率在 52.0%~126%，相对标准偏差 RSD 在 1.88%~29.2%。