



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□-20□□

固体废物 多氯联苯的测定

气相色谱—质谱法

Solid Waste-Determination of Polychlorinated biphenyls (PCBs)

-Gas Chromatography / Mass Spectrometry

(征求意见稿)

20□□-□□-□□发布

20□□-□□-□□实施

环 境 保 护 部 发 布

目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 试剂和材料.....	1
5 仪器和设备.....	3
6 样品.....	3
7 分析步骤.....	5
8 结果计算与表示.....	7
9 精密度和准确度.....	9
10 质量保证和质量控制.....	910
11 废物处理.....	10
附录 A （规范性附录）方法检出限和测定下限	11
附录 B （资料性附录）多氯联苯校正系列标准溶液	13
附录 C （资料性附录）推荐仪器设定条件	13
附录 D （资料性附录）方法的精密度	14
附录 E （资料性附录）方法的准确度	16

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》，保护环境，保障人体健康，规范固体废物及其浸出液中多氯联苯的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定固体废物及其浸出液中18种多氯联苯的气相色谱-质谱法。

本标准的附录A为规范性附录，附录B、附录C、附录D和附录E为资料性附录。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：浙江省环境监测中心。

本标准验证单位：江苏省环境监测中心、湖北省环境监测中心、杭州市环境监测中心、宁波市环境监测中心、绍兴市环境监测中心站、嘉兴市环境监测站。

本标准环境保护部20□□年□□月□□日批准。

本标准自20□□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

固体废物 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法

警告：试验中所使用的标准品、溶剂等均为有毒物质，配制过程应在通风柜进行；试样制备过程应充分考虑其是否为有毒有害固体废物；按规定要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣服。

1 适用范围

本标准规定了测定固体废物及其浸出液中多氯联苯的气相色谱-质谱法。

本标准适用于固体废物及其浸出液中 18 种多氯联苯同类物的测定。若通过验证，本标准也适用于其它多氯联苯同类物的测定。但本方法不适用于废油类中多氯联苯的测定。

固体废物取样量为 20 g 时，18 种多氯联苯的方法检出限为 1.2~2.3 $\mu\text{g/kg}$ ，测定下限为 4.9~9.2 $\mu\text{g/kg}$ ；固体废物浸出液体积为 300 ml 时，方法检出限为 0.07~0.1 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.3~0.4 $\mu\text{g/L}$ 。详见附录 A。

2 规范性引用文件

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

HJ 557	固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法
HJ/T 20	工业固体废物采样制样技术规范
HJ/T 298	危险废物监测技术规范
HJ/T 299	固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法
HJ/T 300	固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法

3 方法原理

称取一定量固体废物样品，加入替代物标准，采用合适的提取方法（索氏提取、加压流体萃取等）提取固体废物中多氯联苯。另取一定量固体废物样品进行毒性浸出试验，浸出液中多氯联苯采用液液萃取方法。样品提取液根据基体干扰情况选择合适的净化方法（浓硫酸磺化、硫酸/硅胶柱、多层硅胶柱、弗罗里土层析柱、凝胶渗透色谱法）去除干扰物质，浓缩后加入回收标定容，使用高分辨气相色谱/低分辨质谱法分别测定固体废物及浸出液中 18 种多氯联苯及其它多氯联苯同类物。

4 试剂和材料

除非另有说明，分析时使用的有机试剂均符合国家标准的农残级试剂，并进行空白试验。实验用水采用二次蒸馏水或者通过纯水制备设备制备的水，使用前需经过空白试验检验，确认目标化合物未检出。

4.1 丙酮 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)

4.2 甲苯 (C_7H_8)

4.3 正己烷 (C_6H_{14})

4.4 甲醇 (CH_4O)

4.5 二氯甲烷 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$)

4.6 二氯甲烷—正己烷混合溶液：3+7 (v/v)

二氯甲烷 (4.5) 和正己烷 (4.3) 以 3:7 的体积比混合。

4.7 盐酸：优级纯， $\rho(\text{HCl}) = 1.18 \text{ g/ml}$

4.8 盐酸溶液：1+1(v/v)

4.9 硫酸：优级纯， $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.84 \text{ g/ml}$

4.10 氢氧化钠溶液： $\rho(\text{NaOH}) = 0.04 \text{ g/ml}$

称取 4 g 氢氧化钠，用水稀释至 100 ml，混匀。

4.11 氯化钠 (NaCl)：在 450 °C 下加热 4 h，置于干燥器中冷却至室温，密封保存于干净的试剂瓶中。

4.12 氯化钠溶液： $\rho(\text{NaCl}) = 0.05 \text{ g/ml}$

称取 5 g 氯化钠，用水稀释至 100 ml，混匀。

4.13 无水硫酸钠 (Na_2SO_4)：优级纯。

660 °C 焙烧 6 h，待冷却至 150 °C 后，转移至干燥器中，冷却后装入试剂瓶中，干燥器中保存。

4.14 校准标准：校准标准物质 (溶液)，需要涵盖 18 种不同氯取代多氯联苯及替代物标准和内标。具体见附录 B。

4.15 替代物标准及内标：可以选择 2,2',4,4',5,5'-六溴联苯(PBB-153)或四氯间二甲苯(TCMX)中一种作为替代物标准或者内标，如样品存在替代物干扰，也可以使用十氯联苯或者其它氯代多氯联苯为替代物标准。

4.16 铜珠，1.5 mm 直径。

使用前用盐酸溶液 (4.8)、甲苯 (4.2) 分别淋洗，放入干燥器中保存。

4.17 硅胶：100~200 目，将色谱用硅胶放入烧杯中，用二氯甲烷 (4.5) 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 °C 的条件下加热 18 h，放在干燥器中冷却 30 min。装入密闭容器放入干燥器中保存。

4.18 氢氧化钠碱性硅胶： $\omega = 33\%$

取处理好后的硅胶 (4.17) 67 g，加入浓度为 0.04 g/ml 的氢氧化钠溶液 (4.10) 33 g，充分搅拌，使之呈流体粉末状。制备完成后装入试剂瓶中密封，保存在干燥器内。

4.19 硫酸硅胶： $\omega = 44\%$

取硅胶 (4.17) 100 g，加入 70 ml 的硫酸 (4.9)，充分搅拌并使之成流体粉末状。制备完成后装入试剂瓶中密封，保存在干燥器内。

4.20 硝酸银硅胶：市售，避光保存。

4.21 弗罗里土：60~100 目，使用前在 130 °C 下活化 18 h 以上。置于干燥器中冷却至室温，密封保存与干净的试剂瓶中。使用前制备。

4.22 硅藻土：100~400 目，在 400 °C 烘烤 4 h，置于干燥器中冷却至室温，转移至磨口玻璃瓶中，于干燥器中保存。

4.23 氮气：高纯氮气，99.999%

4.24 氦气：99.999%

5 仪器和设备

5.1 采样装置

应符合 HJ/T 20 技术规范的要求, 并使用对多氯联苯无吸附作用的竹制品、不锈钢或铝合金材质器具。

5.2 高分辨气相色谱-低分辨质谱联用仪 (HRGC-LRMS)

5.3 色谱柱, 石英毛细管柱, 内径为 0.1~0.32 mm, 膜厚为 0.1~0.25 μm , 长度为 25~60 m 石英毛细管色谱柱 (5 %苯基 95 %甲基聚硅氧烷固定液或其它等效色谱柱)。色谱柱可对不同氯取代异构体进行良好分离, 并能判明这些化合物的色谱峰流出顺序。为保证对所关注的氯取代异构体都能很好的分离, 宜选择 2 种以上不同极性的毛细管柱同时使用。

5.4 辅助装置

辅助装置包括样品前处理装置及净化装置。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 (4.4) (或丙酮 (4.1))、正己烷 (4.3) (或甲苯 (4.2) 或二氯甲烷 (4.5)) 等溶剂冲洗, 定期进行空白试验。所有接口处严禁使用油脂。

5.4.1 索氏提取器或具有相当功能的设备

5.4.2 加压流体萃取: 带 34 ml 和 66 ml 的萃取池, 萃取压力 1 500 psi 以上, 萃取温度需要大于 120 $^{\circ}\text{C}$ 。

5.4.3 浓缩装置: 旋转蒸发浓缩器、氮吹仪以及相当功能浓缩装置等。

5.4.4 层析柱

内径 8~15 mm, 长 200~300 mm 玻璃层析柱。

5.4.5 固废浸出装置, 按照 HJ/T 299 配备浸出装置。

5.4.6 分液漏斗, 500 ml

5.4.7 凝胶渗透色谱。具备紫外检测器, 净化柱填料为 Bio-Beads, 或同等规格的填料。

6 样品

6.1 样品的采集与保存

按照 HJ/T 20 和 HJ/T 298 的相关要求进行固体废物样品的采集。样品采集后, 在 4 $^{\circ}\text{C}$ 下避光保存, 14 d 内完成萃取, 40 d 内完成萃取液的分析。用于样品采集的器械、材料、试剂等必须净化处理, 空白浓度不得对检测结果有影响。

6.2 试样的制备

6.2.1 固体废物浸出液

6.2.1.1 浸出

按照 HJ/T 299、HJ/T 300 或 HJ 557 的相关规定进行固体废物浸出液的制备。

6.2.1.2 萃取和浓缩

分取 300 ml 左右的浸出液于分液漏斗中, 加入一定量的替代物标准, 用 100 ml 的二氯甲烷 (4.5) 分三次萃取, 萃取液经无水硫酸钠 (4.13) 脱水后收集于烧瓶中, 浓缩至 10 ml 加入 3 ml 正己烷 (4.5), 继续浓缩至 1~2 ml, 待净化分析。

6.2.2 固体废物

6.2.2.1 水性液态固体废物

称取 20.0 g (精确到 0.1 g) 样品, 加入 80 ml 水, 加入一定量的替代物标准, 混匀后全部

转入分液漏斗中，其余按照 6.2.1.2 步骤进行。

6.2.2.2 固态和半固态废物

6.2.2.2.1 脱水

称取 20.0g（精确至 0.1 g）样品，加入适量的无水硫酸钠（4.13），研磨均化成流砂状，备用。如使用加压流体萃取，则用硅藻土（4.22）脱水。

6.2.2.2.2 提取

可以选择索氏提取、加压流体萃取等对目标物进行提取，其它提取方法经验证可以作为固废样品的提取方法，但微波提取方法不适用于本体系。

（1）索氏提取法

将 6.2.2.2.1 得到的试样全部转移至索氏提取器（5.4.1）的提取杯中，在每个样品中加入一定量的替代物标准。用 200~300 ml 的正己烷（4.3）与丙酮（4.1）按照 1:1 比例配取溶剂或甲苯（4.2）溶剂提取 8 小时以上。待冷却后，按 6.2.1.2 方式将提取液浓缩至 1~2 ml，待净化分析。

注 1：如样品含大量的硫，需要进行脱硫净化。具体措施如下：将样品提取液浓缩至 50 ml 左右，加入一定量的处理后铜珠（4.16），充分振荡，过滤，收集滤液浓缩至 1~2 ml，待净化分析。

（2）加压流体萃取方法

将 6.2.2.2.1 得到的试样全部转移至合适的萃取池中，同时加入一定量的替代物标准。设定萃取条件，压力为 1 500 psi，温度 120 °C，提取溶剂为甲苯（4.2）溶液，100%充满萃取池模式，高温高压静置 5 min，循环三次。待冷却后，按 6.2.1.2 方式将提取液浓缩至 1~2 ml，待净化分析。

6.3 净化及分离

6.3.1 硫酸净化

如果提取的样品颜色非常深或干扰较大，需要采用硫酸净化方法处理。

将 6.2 浓缩后的试样转移至 250 ml 的分液漏斗中，加入 75 ml 正己烷（4.3），用 30 ml 浓硫酸（4.9）振摇约 1 min，静置后弃去水相，重复操作直至硫酸层为无色。向分液漏斗中加入 30 ml 氯化钠溶液（4.12）洗涤有机相，静置分层后弃去水相，有机相经无水硫酸钠（4.13）干燥脱水后，浓缩至 1~2 ml，再经多层硅胶柱或其它净化柱净化。

6.3.2 多层硅胶柱净化

在玻璃层析柱（内径 15 mm）底部添加一些玻璃棉，依次称取 3 g 硅胶（4.17）、5 g 33% 氢氧化钠碱性硅胶（4.18）、2 g 硅胶（4.17）、10 g 44% 硫酸硅胶（4.19）、2 g 硅胶（4.17）、5 g 10% 硝酸银硅胶（4.20，可选）和 5 g 无水硫酸钠（4.13）。填充的多层硅胶柱见图 1。填充后多层硅胶柱用 100 ml 正己烷（4.3）淋洗，保持液面在硫酸钠上面。

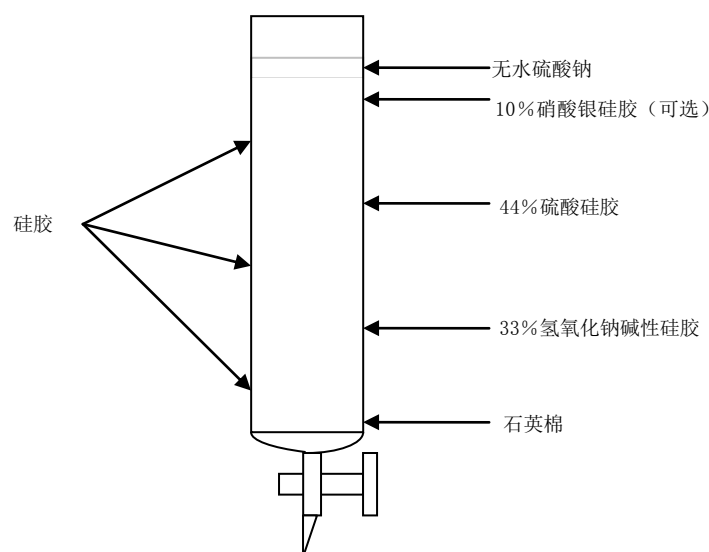


图1 多层硅胶柱填充示意图

取 6.2 的提取液或 6.3.1 硫酸净化后浓缩液注入净化柱中，用 1~2 ml 的正己烷（4.3）洗净提取液的容器，洗液沿着玻璃柱的内壁边洗边注入，洗净操作反复进行 2~3 次。用 120 ml 正己烷（4.3）以 2.5 ml/min（每秒 1 滴）的流速缓慢滴入硅胶柱中进行淋洗，收集淋洗液。淋洗液用浓缩器浓缩至 1 ml 以下，加入内标溶液定容至 1 ml，待仪器分析。

6.3.3 弗罗里土层析柱净化

在玻璃层析柱（内径 10 mm）底部添加一些玻璃棉，由下而上分别填入 10 mm 无水硫酸钠（4.13）、5g 弗罗里土（4.21）及 10 mm 无水硫酸钠（4.13），用 40 ml 正己烷（4.3）冲洗弗罗里硅土层析柱，保留液面在无水硫酸钠层上面。将 6.3.1 硫酸净化后的浓缩液全部转移至柱内，用 1~2 ml 的正己烷（4.3）洗涤样品浓缩液瓶两次，一并转移至层析柱内，当液面到达硫酸钠层时，弃去淋洗液。再加入 100 ml 正己烷（4.3）与二氯甲烷（4.5）按照 7:3 比例配制淋洗液洗脱层析柱，洗脱流速控制在 2.5 ml/min 左右，接收全部淋洗液。参照 6.3.2 浓缩定容样品至 1 ml 待分析。

6.3.4 凝胶渗透色谱（GPC）净化方法

凝胶渗透色谱主要用于清除样品中大分子干扰物。样品前处理时将 6.2 或 6.3.1 硫酸净化后样品装载于 GPC 上，按照设定程序进行淋洗，收集淋洗液，按照 6.3.2 方法浓缩定容至 1.0 ml，待仪器分析。

6.3.5 其它净化方法

可以使用其它自动或者手动净化措施，只要满足本方法的质量控制要求。

7 分析步骤

7.1 测定条件

7.1.1. 气相色谱条件的设定

在多氯联苯的测定中，不同氯取代同类物都能很好的分离，各个氯取代物的保留时间在适当的范围，并且很稳定，以此为基础设定柱箱温度、进样口温度和载气流量。附录 C 列举了不同色谱柱设定条件。

进样方式：不分流进样；进样量：1.0 μl ；进样口温度：280 $^{\circ}\text{C}$ ；传输线温度：280 $^{\circ}\text{C}$ ；柱流量：1.2 ml/min。

7.1.2 质谱仪（MS）要满足下列条件

7.1.2.1 离子化方法：电子轰击（EI）

7.1.2.2 离子源温度：250 $^{\circ}\text{C}$

7.1.2.3 离子加速电压：70 eV

7.1.2.4 检出方法：选择离子测定方法（SIM 法）。每个样品及内标物的各个氯代物，设定选择两个以上离子的质量数进行定性，设定质量数见表 1。

表 1 多氯联苯测定推荐质量数（检测离子）

	氯代物	M^+	$(\text{M}+2)^+$	$(\text{M}+4)^+$	$(\text{M}+6)^+$	离子丰度比（%）
待测物质	一氯联苯（monoCBs）	188	190*	/	/	3.13 $\pm$ 0.47
	二氯联苯（diCBs）	222	224*	/	/	1.56 $\pm$ 0.23
	三氯联苯（triCBs）	256	258*	/	/	1.04 $\pm$ 0.16
	四氯联苯（tetraCBs）	290	292*	/	/	0.77 $\pm$ 0.12
	五氯联苯（pentaCBs）	/	326*	328	/	1.55 $\pm$ 0.23
	六氯联苯（hexaCBs）	/	360*	362	/	1.24 $\pm$ 0.19
	七氯联苯（heptaCBs）	/	394	396*	/	1.05 $\pm$ 0.16
	八氯联苯（octaCBs）	/	428	430*	/	0.89 $\pm$ 0.13
	九氯联苯（nonaCBs）	/	462	464*		0.77 $\pm$ 0.12
	十氯联苯（decaCBs）	/	/	498*	500	1.16 $\pm$ 0.17
内标物质	PBB-153	/	308*,310,468	/	/	/
	TCMX	/	242,244*,246	/	/	

“*”标注为定量离子。

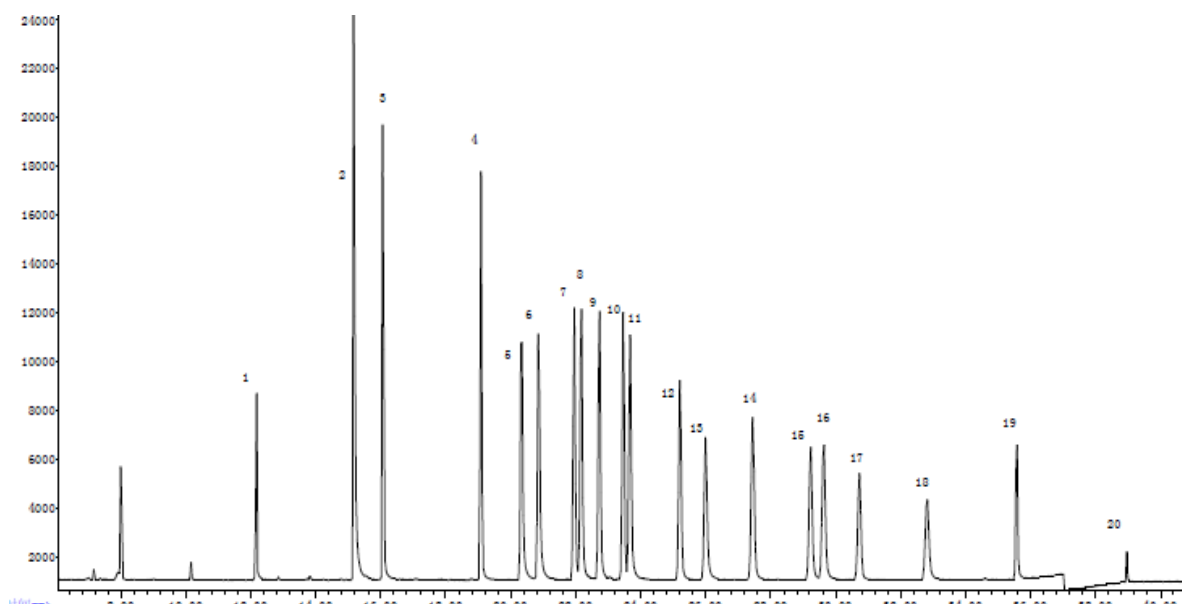
7.2 质谱仪的校正

质谱仪的校正在仪器开机状态下，设定必要的条件后，导入质量校正用标准物质，依照质量校正程序进行操作。保留质量校正结果。

7.3 标准曲线的制作

7.3.1 标准溶液的测定

对附录 B 所列的校准标准溶液，按照 SIM 方法进行测定，得到不同目标物质谱图。图 2 显示在给定的仪器条件下，标准物质目标物的总离子流图。



1-四氯间二甲苯(内标); 2-PCB-28; 3- PCB-52; 4- PCB-101; 5- PCB-81; 6- PCB-77; 7- PCB-123; 8- PCB-118; 9- PCB-114; 10-PCB-153;
11- PCB-105; 12- PCB-138; 13- PCB-126; 14- PCB-167; 15- PCB-156; 16- PCB-157; 17- PCB-180; 18- PCB-169; 19- PCB-189;
20- PBB-153 (替代标)

图2 目标物总离子流图 (J&W DB-5MS毛细管色谱柱)

7.3.2 峰面积强度比确认

从得到的色谱图上, 确认各个标准物质对应的两个监测离子的峰面积强度比与通过氯原子同位素丰度比推算的离子强度比几乎一致 (参照表 1)。

7.3.3 相对响应因子的计算

求出各个标准物质和内标物质的峰面积, 将标准物质对应的内标物质的峰面积比和注入的标准物质中标准物质和内标物的浓度比做成标准曲线, 按照公式 (1) 计算出相对响应因子。

RRF_{CS} 为每个监测浓度的平均值, 要求数据的变异系数在 5% 以内。然后用最小二乘法进行曲线回归。斜率为 RRF_{CS}, 如果曲线线性非常好, 要求直线的截距接近 0。

$$RRF_{CS} = \frac{O_{CS}}{Q_S} \times \frac{A_S}{A_{CS}} \quad (1)$$

式中: RRF_{CS}——内标的相对响应因子

Q_{CS}——标准溶液中内标物质的量 (μg)

Q_S ——标准溶液中测定对象物质的量 (μg)

A_S ——标准溶液中测定对象物质的峰面积

A_{CS}——标准溶液中内标物质的峰面积

7.4 测定

将 6 中配制好的样品按照与绘制标准曲线相同的分析步骤进行测定。

8 结果计算与表示

8.1 色谱峰的检出

8.1.1 确认替代物

确认 6.2 处理后的分析样品替代物标准的峰面积是标准溶液中回收标的峰面积的 50%以上，超出该范围，要查找原因，剔除原因后重新测定。

8.1.2 色谱峰的检出

在色谱图上，高度为基线噪声 3 倍以上的色谱峰（即 $S/N \geq 3$ 的色谱峰），按照以下操作进行定性、定量。

8.1.3 峰面积的计算

对 7.4 检出的色谱峰进行峰面积计算。

8.2 定性分析

8.2.1 目标多氯联苯的定性

检测样品的两种以上离子在色谱图上的峰面积比和标准物质几乎相同，并与表 1 所示的氯原子的同位素存在离子强度比相比在 $\pm 15\%$ 以内（浓度在 3 倍检出限时在 $\pm 25\%$ 以内），同时，样品中目标化合物的相对保留时间与校准曲线该化合物的平均相对保留时间的差值应该在 ± 0.06 内，则判断该峰为多氯联苯目标物。

按照公式（2）计算相对保留时间 RRT

$$RRT = \frac{RT_c}{RT_{is}} \quad (2)$$

式中： RT_c ——目标化合物的保留时间，min；

RT_{is} ——内标物的保留时间，min。

8.2.2 其它氯取代多氯联苯同类物的定性

被定性的其它氯取代多氯联苯异构体不同离子在色谱图上的峰面积比满足表 1 要求，且不同色谱峰呈现一定规律进行分布，可以定性为其它多氯联苯异构体。

8.3 定量分析

8.3.1 按照公式（3）计算提取液中的不同氯取代多氯联苯异构体的量（ Q_i ），以对应的内标的添加量为基准，采用内标法求出。其他异构体用同样的方法求出。非目标氯取代多氯联苯异构体以外的异构体，计算过程中使用各个氯取代异构体相对响应因子的平均值。

$$Q_i = \frac{A_i}{A_{csi}} \times \frac{Q_{csi}}{RRF_{cs}} \quad (3)$$

式中： Q_i ——提取液总量中 i 异构体的量（ μg ）

A_i ——色谱图上 i 异构体的峰面积

A_{csi} ——对应内标物质的峰面积

Q_{csi} ——对应内标物质的添加量（ μg ）

RRF_{cs} ——对应内标物质的相对响应因子

注 2：样品提取后，取部分样品，添加内标物要进行校正。

8.3.2 计算结果

固体废物样品（包含水性液态固体废物、固体废物和半固体废物）中的多氯联苯的浓度 ω_i 按照公式（4）进行计算。

$$\omega_i = (Q_i - Q_t) \times \frac{1}{M} \quad (4)$$

式中： ω_i ——样品中 i 异构体的浓度（ $\mu\text{g/kg}$ ）

Q_i ——提取液总量中 i 异构体的量（ μg ）

Q_t ——空白实验中 i 异构体的量（ μg ）

M ——样品量（ kg ）

固废浸出液样品中的多氯联苯的浓度 ρ_i 按照公式（5）进行计算。

$$\rho_i = (Q_i - Q_t) \times \frac{1}{M} \quad (5)$$

式中： ρ_i ——样品中 i 异构体的浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）

Q_i ——提取液总量中 i 异构体的量（ μg ）

Q_t ——空白实验中 i 异构体的量（ μg ）

V ——浸出液样品量（ L ）

8.4 结果表示

测定固体废物时，测定结果小于 $100 \mu\text{g/kg}$ 时，保留小数点后一位；测定结果大于等于 $100 \mu\text{g/kg}$ 时，保留三位有效数字。

测定固体废物浸出液时，测定结果小于 $1.00 \mu\text{g/L}$ 时，保留至小数点后两位；测定结果大于等于 $1.00 \mu\text{g/L}$ 时，保留三位有效数字。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

七家实验室分别对 $5.0 \mu\text{g/kg}$ 和 $25.0 \mu\text{g/kg}$ 的固体废物样品进行测定，其实验室内相对偏差范围分别为 $3.4\% \sim 14.9\%$ 和 $2.7\% \sim 19.0\%$ ，实验室间相对偏差范围分别为 $10.3\% \sim 22.4\%$ 和 $3.2\% \sim 18.4\%$ ，实验室间重复性限分别为 $0.8 \mu\text{g/kg} \sim 1.5 \mu\text{g/kg}$ 和 $0.3 \mu\text{g/kg} \sim 4.2 \mu\text{g/kg}$ ，再现性限分别为 $1.5 \mu\text{g/kg} \sim 3.4 \mu\text{g/kg}$ 和 $1.3 \mu\text{g/kg} \sim 13.7 \mu\text{g/kg}$ 。

七家实验室分别对 $0.33 \mu\text{g/L}$ 和 $1.33 \mu\text{g/L}$ 的固体废物浸出液样品进行测定，其实验室内相对偏差范围分别为 $3.8\% \sim 17.6\%$ 和 $7.6\% \sim 43.8\%$ ，实验室间相对偏差范围分别为 $12.5\% \sim 29.1\%$ 和 $4.6\% \sim 13.9\%$ ，实验室间重复性限分别为 $0.05 \mu\text{g/L} \sim 0.06 \mu\text{g/L}$ 和 $0.37 \mu\text{g/L} \sim 0.50 \mu\text{g/L}$ ，再现性限分别为 $0.10 \mu\text{g/L} \sim 0.23 \mu\text{g/L}$ 和 $0.38 \mu\text{g/L} \sim 0.58 \mu\text{g/L}$ 。

9.2 准确度

七家验证实验室加标回收实验，固体废物样品加标回收率范围在 $92.0\% \sim 103\%$ 之间，固体废物浸出液加标样品加标回收率范围在 $70.2\% \sim 75.8\%$ 之间。

精密度和准确度汇总数据详见附录 D 和附录 E。

10 质量保证和质量控制

10.1 目标物定性

目标物的定性应确保保留时间定性与离子丰度比结合，样品目标物相对保留时间（RRT）与标准曲线中目标物的偏差应在 0.06 min 之内。扣除基线背景干扰之后，样品中目标物的离子丰度比与标准曲线中目标物的偏差应在表 1 限定范围之内。否则必须进行重新确认。

10.2 每批样品分析之前或 24 小时之内，必须进行仪器性能检查，测定校准溶液和空白溶液。

10.3 空白实验

每批样品（最多 20 个）需要至少分析一个实验室空白样品。

空白实验分析结果应满足如下任一条件的最大者：

- （1）目标物浓度小于方法检出限；
- （2）目标物浓度小于相关环保标准限值的 5%；
- （3）目标物浓度小于样品分析结果的 5%。

如不能满足上述条件，需重新更换试剂、清洗分析器具，重新调教分析仪器。

10.4 平行样及基体加标样品

每批次样品（最多 20 个）应至少选择一个样品进行平行样测试和基体加标测试，80%以上目标物平行样分析结果相对偏差应在 30%范围之内，基体加标回收率应在 55%~135%之间。

10.5 替代物的回收率

确认替代物标准的回收率，必须保证替代标的回收率在 50~130%范围内，超出此范围，要查明原因，提取液再重新净化后测定。

11 废物处理

实验室产生的含有机试剂的废物及固体废物应集中保管，送具有资质的单位统一处理。

附录 A
(规范性附录)
方法检出限和测定下限

附表 A 方法检出限和测定下限

序号	化合物名称	CAS No	IUPAC #	固体废物		固体废物浸出液	
				检出限 ($\mu\text{g/kg}$)	测定下限 ($\mu\text{g/kg}$)	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)
1	2,4,4'-三氯联苯	7012-37-5	PCB-28	1.3	5.1	0.09	0.4
2	2,2',5,5'-四氯联苯	35693-99-3	PCB-52	1.3	5.0	0.07	0.3
3	2,2',4,5,5'-五氯联苯	37680-73-2	PCB-101	1.4	5.7	0.09	0.4
4	3,4,4',5-四氯联苯	70362-50-4	PCB-81	1.3	5.0	0.07	0.3
5	3,3,4,4'-四氯联苯	32598-13-3	PCB-77	1.3	5.2	0.09	0.4
6	2',3,4,4',5-五氯联苯	65510-44-3	PCB-123	1.4	5.6	0.09	0.4
7	2,3',4,4',5-五氯联苯	31508-00-6	PCB-118	1.5	6.2	0.07	0.3
8	2,3,4,4',5-五氯联苯	74472-37-0	PCB-114	1.2	4.9	0.09	0.4
9	2,2',4,4',5,5'-六氯联苯	35065-27-1	PCB-153	1.5	6.2	0.09	0.4
10	2,3,3',4,4'-五氯联苯	32598-14-4	PCB-105	1.5	6.0	0.09	0.4
11	2,2',3,4,4',5-六氯联苯	35065-28-2	PCB-138	1.5	6.0	0.09	0.4
12	3,3',4,4',5-五氯联苯	57465-28-8	PCB-126	2.3	9.2	0.09	0.4
13	2,3',4,4',5,5'-六氯联苯	52663-72-6	PCB-167	1.5	6.0	0.09	0.4
14	2,3,3',4,4',5-六氯联苯	38380-08-4	PCB-156	2.0	7.7	0.09	0.4
15	2,3,3',4,4',5'-六氯联苯	69782-90-7	PCB-157	1.5	6.0	0.09	0.4
16	2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯	35065-29-3	PCB-180	1.8	7.0	0.1	0.4
17	3,3',4,4',5,5'-六氯联苯	32774-16-6	PCB-169	2.1	8.5	0.08	0.4
18	2,3,3',4,4',5,5'-七氯联苯	39635-31-9	PCB-189	1.5	6.0	0.09	0.4
19	2,2',4,4',5,5'-六溴联苯(替代标)	059080-40-9	PBB-153	8.5	33.8	0.4	1.5
20	四氯间二甲苯(内标)	877-09-8	TCMX	/	/	/	/

附录 B
(资料性附录)
多氯联苯校正系列标准溶液

附表 B 多氯联苯校正系列标准溶液

序号	物质	时间 (min)	定量离 子	CS 1 (mg/L)	CS 2 (mg/L)	CS 3 (mg/L)	CS 4 (mg/L)	CS 5 (mg/L)	CS 6 (mg/L)
1	TCMX	12.31	244	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
2	PCB-28	15.39	258	0.05	0.10	0.25	0.50	1.0	2.0
3	PCB-52	16.17	292	0.05	0.10	0.25	0.50	1.0	2.0
4	PCB-101	19.21	326	0.05	0.10	0.25	0.50	1.0	2.0
5	PCB-81	20.58	292	0.05	0.10	0.25	0.50	1.0	2.0
6	PCB-77	21.14	292	0.05	0.10	0.25	0.50	1.0	2.0
7	PCB-123	22.14	326	0.05	0.10	0.25	0.50	1.0	2.0
8	PCB-118	22.37	326	0.05	0.10	0.25	0.50	1.0	2.0
9	PCB-114	22.92	326	0.05	0.10	0.25	0.50	1.0	2.0
10	PCB-153	23.62	360	0.05	0.10	0.25	0.50	1.0	2.0
11	PCB-105	23.9	326	0.05	0.10	0.25	0.50	1.0	2.0
12	PCB-138	25.39	360	0.05	0.10	0.25	0.50	1.0	2.0
13	PCB-126	26.35	326	0.05	0.10	0.25	0.50	1.0	2.0
14	PCB-167	27.69	360	0.05	0.10	0.25	0.50	1.0	2.0
15	PCB-156	29.5	360	0.05	0.10	0.25	0.50	1.0	2.0
16	PCB-157	29.89	360	0.05	0.10	0.25	0.50	1.0	2.0
17	PCB-180	30.92	396	0.05	0.10	0.25	0.50	1.0	2.0
18	PCB-169	33.22	360	0.05	0.10	0.25	0.50	1.0	2.0
19	PCB-189	35.68	396	0.05	0.10	0.25	0.50	1.0	2.0
20	PBB-153	39.04	308	0.2	0.4	1.0	2.0	4.0	8.0

附录 C
(资料性附录)
推荐仪器设定条件

附录 C 推荐仪器设定条件

序号	色谱柱类型	型号	推荐使用条件
1	RH-12MS	0.25 mm, 长60 m	柱温: 130 °C (1 min) (15 °C/min) 210 °C (3 °C/min) 310 °C →(20 min)→ 进样口温度: 300 °C 流量: 1.2 ml/min, 无分流进样 质谱: 电压, 70 eV; 离子源温度, 250 °C; 四极杆温度, 150 °C; 连接杆温度, 280 °C; SIM模式
2	J&W DB-5MS	0.25 mm, 长30 m, 0.25 μm膜厚	柱温: 80 °C (1 min) (10 °C/min) 210 °C (0.8 °C/min) 226 °C →(20 °C/min) 305 °C(20 min) 进样口温度: 300 °C 流量: 1.0 ml/min, 无分流进样 质谱: 电压, 70 eV; 离子源温度, 250 °C; 四极杆温度, 150 °C; 连接杆温度, 280 °C; SIM模式

附录 D
(资料性附录)
方法的精密度

附表 D.1 固废样品分析方法精密度汇总表

序号	化合物名称	含量 μg/kg	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 (μg/kg)	再现性限 (μg/kg)
1	PCB-28	5.0	4.6~9.2	13.5	0.8	1.8
		25.0	5.0~6.5	4.9	3.6	4.6
2	PCB-52	5.0	3.8~9.8	10.3	0.8	1.5
		25.0	4.8~6.2	5.3	3.6	4.8
3	PCB-101	5.0	4.4~11.1	11.5	0.9	1.7
		25.0	4.6~19.0	3.2	0.3	1.3
4	PCB-81	5.0	4.9~9.2	15.7	1.0	2.3
		25.0	3.5~5.2	7.2	3.3	5.9
5	PCB-77	5.0	5.0~11.9	18.7	1.1	2.7
		25.0	3.6~7.2	5.3	3.5	4.8
6	PCB-123	5.0	4.6~9.8	18.3	1.0	2.7
		25.0	2.7~6.0	12.8	3.6	9.8
7	PCB-118	5.0	3.8~11.1	16.6	1.0	2.4
		25.0	3.1~5.6	6.0	3.0	4.8
8	PCB-114	5.0	4.5~8.6	15.2	1.0	2.2
		25.0	4.0~6.0	4.7	3.3	4.3
9	PCB-153	5.0	3.4~11.0	13.1	1.0	2.0
		25.0	4.8~6.7	4.4	3.8	4.5
10	PCB-105	5.0	3.7~10.0	15.9	1.0	2.2
		25.0	4.1~6.3	6.1	3.4	5.0
11	PCB-138	5.0	5.5~10.7	14.5	1.1	2.2
		25.0	4.2~6.0	8.0	3.6	6.4
12	PCB-126	5.0	4.8~11.2	18.8	1.3	2.9
		25.0	4.2~5.9	10.4	3.6	7.9
13	PCB-167	5.0	5.1~10.0	17.7	1.1	2.6
		25.0	4.8~6.5	9.1	3.7	7.0
14	PCB-156	5.0	5.0~13.1	22.4	1.3	3.4
		25.0	4.5~6.8	18.4	4.2	13.7
15	PCB-157	5.0	4.8~10.0	19.1	1.0	2.8
		25.0	4.3~6.8	8.2	3.7	6.4
16	PCB-180	5.0	4.2~13.2	14.9	1.2	2.4
		25.0	3.9~6.2	9.6	3.4	7.2
17	PCB-169	5.0	5.3~14.9	17.5	1.5	2.9
		25.0	3.5~15.6	11.3	7.8	10.8
18	PCB-189	5.0	4.8~10.0	17.8	11	2.7
		25.0	3.5~8.2	12.8	3.6	9.5
19	PBB-153	20.0	3.8~12.4	18.9	5.4	12.1
		100	4.2~9.2	16.0	17.5	48.2

附表 D.2 浸出液样品分析方法精密度汇总表

序号	化合物名称	含量 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 ($\mu\text{g/L}$)
1	PCB-28	0.33	4.4~10.4	15.9	0.05	0.13
		1.33	10.4~19.1	8.3	0.44	0.46
2	PCB-52	0.33	4.8~10.6	12.5	0.05	0.10
		1.33	7.6~18.2	6.3	0.41	0.41
3	PCB-101	0.33	5.2~9.3	15.6	0.06	0.12
		1.33	8.5~43.8	10.6	0.49	0.52
4	PCB-81	0.33	6.6~11.2	24.8	0.06	0.19
		1.33	12.7~20.0	10.6	0.43	0.49
5	PCB-77	0.33	5.5~11.2	29.1	0.06	0.23
		1.33	9.0~18.9	10.0	0.38	0.45
6	PCB-123	0.33	5.5~10.4	24.3	0.05	0.19
		1.33	8.4~32.6	7.9	0.50	0.50
7	PCB-118	0.33	4.1~12.8	23.4	0.06	0.18
		1.33	10.8~18.3	5.9	0.38	0.38
8	PCB-114	0.33	4.1~11.5	21.1	0.06	0.17
		1.33	9.6~19.0	7.0	0.38	0.39
9	PCB-153	0.33	5.3~9.1	17.0	0.05	0.13
		1.33	9.5~19.3	4.6	0.37	0.39
10	PCB-105	0.33	4.1~10.9	22.7	0.06	0.17
		1.33	11~20.3	6.2	0.39	0.39
11	PCB-138	0.33	4.1~11.5	21.0	0.06	0.16
		1.33	9.1~19.2	6.4	0.38	0.39
12	PCB-126	0.33	4.6~10.6	28.3	0.06	0.23
		1.33	8.2~16.4	12.6	0.41	0.51
13	PCB-167	0.33	5.5~17.6	25.8	0.06	0.20
		1.33	9.2~19.6	9.1	0.40	0.44
14	PCB-156	0.33	4.7~15.7	28.8	0.06	0.23
		1.33	10.1~21.1	13.3	0.43	0.54
15	PCB-157	0.33	3.8~14.7	26.1	0.06	0.20
		1.33	10.3~19.6	9.4	0.39	0.44
16	PCB-180	0.33	4.7~10.4	19.7	0.06	0.16
		1.33	10.2~20.6	6.8	0.40	0.40
17	PCB-169	0.33	5.5~9.5	24.2	0.06	0.21
		1.33	12.0~22.3	13.9	0.47	0.58
18	PCB-189	0.33	4.3~12.8	21.9	0.06	0.17
		1.33	10.9~21.1	11.9	0.41	0.49
19	PBB-153	1.33	4.6~11.2	32.7	0.23	1.03
		5.33	11.1~21.1	38.0	1.74	4.10

附录 E
(资料性附录)
方法的准确度

附表 E. 1 固体废物样品分析方法准确度汇总表

序号	化合物	加标量 ($\mu\text{g/kg}$)	$\overline{P(\%)}$	$S_{\overline{P}}$	$\overline{P\%} \pm 2S_{\overline{P}}$
1	PCB-28	25.0	93.1	4.6	93.1 $\pm$ 9.2
2	PCB-52	25.0	92.0	4.9	92.0 $\pm$ 9.8
3	PCB-101	25.0	94.3	3.0	94.3 $\pm$ 6.0
4	PCB-81	25.0	100	7.2	100 $\pm$ 14
5	PCB-77	25.0	95.9	5.1	95.9 $\pm$ 10
6	PCB-123	25.0	103	13.2	103 $\pm$ 26
7	PCB-118	25.0	92.9	5.5	92.9 $\pm$ 11
8	PCB-114	25.0	94.5	4.4	94.5 $\pm$ 8.8
9	PCB-153	25.0	94.3	4.2	94.3 $\pm$ 8.4
10	PCB-105	25.0	92.6	5.7	92.6 $\pm$ 11
11	PCB-138	25.0	97.5	7.8	97.5 $\pm$ 15
12	PCB-126	25.0	98.7	10.3	98.7 $\pm$ 20
13	PCB-167	25.0	96.9	8.8	96.9 $\pm$ 17
14	PCB-156	25.0	102	18.7	102 $\pm$ 37
15	PCB-157	25.0	95.1	7.8	95.1 $\pm$ 15
16	PCB-180	25.0	96.2	9.3	96.2 $\pm$ 18
17	PCB-169	25.0	102	11.6	102 $\pm$ 23
18	PCB-189	25.0	99.2	12.7	99.2 $\pm$ 25
19	PBB-153	100	102	16.3	102 $\pm$ 32

附表 E. 2 固体浸出液样品分析方法准确度汇总表

序号	化合物	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	$\overline{P(\%)}$	$S_{\overline{P}}$	$\overline{P\%} \pm 2S_{\overline{P}}$
1	PCB-28	1.33	73.8	6.1	73.8 ± 12
2	PCB-52	1.33	73.5	4.6	73.5 ± 9.2
3	PCB-101	1.33	70.2	7.5	70.2 ± 15
4	PCB-81	1.33	75.5	8.0	75.5 ± 16
5	PCB-77	1.33	74.2	7.5	74.2 ± 15
6	PCB-123	1.33	73.3	6.6	73.3 ± 13
7	PCB-118	1.33	71.8	4.2	71.8 ± 8.4
8	PCB-114	1.33	72.5	5.1	72.5 ± 10
9	PCB-153	1.33	71.8	3.3	71.8 ± 6.6
10	PCB-105	1.33	72.0	4.5	72.0 ± 9.0
11	PCB-138	1.33	72.3	4.6	72.3 ± 9.2
12	PCB-126	1.33	74.9	9.4	74.9 ± 19
13	PCB-167	1.33	72.6	6.6	72.6 ± 13
14	PCB-156	1.33	74.9	9.9	74.9 ± 19
15	PCB-157	1.33	72.7	6.9	72.7 ± 14
16	PCB-180	1.33	71.5	4.8	71.5 ± 9.6
17	PCB-169	1.33	75.8	10.5	75.8 ± 21
18	PCB-189	1.33	71.9	8.6	71.9 ± 17
19	PBB-153	5.33	73.2	12.6	73.2 ± 25