

附件15

《固定污染源废气 一氯萘的测定 气相色谱-质谱法
(征求意见稿)》
编制说明

《固定污染源废气 一氯萘的测定 气相色谱-质谱法》

标准编制组

二〇二五年八月

项目名称：固定污染源废气 一氯萘的测定 气相色谱-质谱法

项目统一编号：2016-37

承担单位：生态环境部华南环境科学研究所

编制组主要成员：张素坤、张漫雯、冯桂贤、陈来国、黎玉清、
黄锦琼、付建平、高 博、尹文华、韩静磊

国家环境分析测试中心技术负责人：陈春榕

环境标准研究所技术负责人：雷晶、顾闫悦

生态环境监测司项目负责人：仇鹏

目 录

1	项目背景	1
1.1	任务来源	1
1.2	工作过程	1
2	标准制订的必要性分析	3
2.1	一氯萘的危害	3
2.2	相关环保标准和环保工作的需要	5
3	国内外相关分析方法研究	6
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究	6
3.2	国内相关标准	11
3.3	国内外相关标准与本标准的关系	12
3.4	文献资料研究	12
3.5	文献资料研究与本标准的关系	14
4	标准制订的基本原则和技术路线	18
4.1	标准制修订的基本原则	18
4.2	标准的主要技术内容	18
4.3	拟采用的分析测试技术方案前景分析	19
4.4	技术路线	19
5	方法研究报告	20
5.1	方法研究目标	20
5.2	方法原理	21
5.3	试剂和材料	22
5.4	仪器和设备	22
5.5	样品	24
5.6	分析步骤	48
5.7	结果计算	65
5.8	质量控制和质量保证	66
6	方法验证	68
6.1	方法验证方案	68
6.2	方法验证过程及结论	70
7	与开题报告的差异说明	72
8	参考文献	73
	附件一 方法验证报告	76

《固定污染源废气 一氯萘的测定 气相色谱-质谱法（征求意见稿）》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2016年4月原环境保护部办公厅下发了《关于开展2016年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办科技函〔2016〕633号），向原环境保护部华南环境科学研究所（简称“华南所”）下达编制《固定污染源排气 一氯萘的测定 气相色谱-质谱法》的项目计划，项目统一编号为2016-37。该标准是为配套《石油化学工业污染物排放标准（含2024年修改单）》（GB 31571-2015）的实施，对废气中有机特征污染物一氯萘及排放限值进行有效控制而立项的。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组和编写开题报告

2016年6月，华南环境科学研究所接到编制《固定污染源排气 一氯萘的测定 气相色谱质谱法》任务以后，成立标准编制组。

2016年6月~12月，根据《国家环保标准制修订工作管理办法》的相关规定，查阅了中国学术期刊网络出版总库、中国重要会议论文全文数据库等国内外相关文献，检索了我国国家标准、环境保护标准、国际标准化组织（ISO）、美国环保署（US EPA）等国内外相关排放标准、环境质量标准和分析方法，在此基础上初步确定了标准制订原则、技术路线。

2016年7月~2017年6月，标准编制组采购了有证标准物质、关键耗材，依据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和初定的技术路线和实验方案，开展了仪器分析条件的确定、样品采集材料的筛选和样品前处理流程的确定等实验，初步确定了适用于固定源废气一氯萘的采集和分析的实验条件和步骤。结合前期调研和实验成果，编制组编制了《固定污染源排气 一氯萘的测定 气相色谱质谱法》标准文本（草案）和《固定污染源排气 一氯萘的测定 气相色谱质谱法》开题报告。

1.2.2 组织开题前专家研讨会

2017年6月，华南所组织专家召开了项目开题前研讨会，专家组提出：“鉴于斯德哥尔摩公约已将多氯萘列为优控污染物，且2017年立项的《固定污染源废气 多氯萘的测定 气相色谱-三重四极杆质谱法》（2017-16）可包含一氯萘。建议将《固定污染源排气 一氯萘的测定 气相色谱/质谱法》题目更改为《环境空气 多氯萘的测定 气相色谱-三重四极杆质谱法》”。题目变更后，标准编制组重新查阅文献，制定技术路线，建立监测方法，开展方法性能、影响因素研究，编制方法文本和编制说明。

1.2.3 召开开题论证会

2018年4月，原环境保护部监测司组织召开《环境空气 多氯萘的测定 气相色谱-三重四极杆质谱法》开题论证会，论证委员会通过了该标准的开题论证，并形成以下意

见：① 鉴于一氯萘与其他多氯萘理化性质的差异及前期的实验结果，建议标准名称改为《环境空气和废气 一氯萘的测定 气相色谱-质谱法》；② 在方法研究中补充完善样品采集、提取、净化条件筛选的实验内容；③ 实验室内选择有代表性的实际样品进行方法确认实验，根据方法性能指标确定的要求细化验证方案；④ 通过实验室间验证结果确定质量控制与质量保证指标；⑤ 按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《环境保护标准出版技术指南》（HJ 565-2010）的相关要求进行标准文本和编制说明的编写。”

1.2.4 完成征求意见稿初稿

2018年5月~2021年4月，标准编制组依据开题论证会意见和建议，编制组重新确定了《环境空气和废气 一氯萘的测定 气相色谱-质谱法》的关键技术参数，完善标准制定的技术路线，制定合理的实验方案并开展大量的实验工作，组织6家实验室进行方法验证并形成征求意见稿初稿。

1.2.5 组织第二次专家研讨会

由于一直未找到目标化合物的实际排放源，为进一步提升征求意见稿的编写质量，应技术支持单位要求，标准编制组于2021年11月10日组织召开了本标准征求意见稿的专家研讨会，会议邀请6名专家组成专家组，经质询和讨论后，形成意见和建议如下：① 探讨环境空气大流量采样方式对标准的适用性；② 明确采样过程气体含水率对除湿的要求、吸附管最优解吸条件；③ 增加资料性附录，以说明吸附管性能试验、干扰去除等操作要求；④ 补充部分实际样品精密度验证数据；⑤ 在标准文本和编制说明中明确采样穿透效率的计算方法和判断指标；⑥ 在标准文本增加注意事项，明确实验过程的关键操作要求；⑦ 根据HJ 168和HJ 565要求，完善标准文本和编制说明。”

1.2.6 组织第三次专家研讨会

2021年12月~2022年4月，编制组依据第二次专家研讨会意见，探索环境空气大流量采样方式对标准的适用性，从涉及污染物排放的多个行业重新寻找实际排放源，补充石化企业、危险废物焚烧以及垃圾焚烧行业排放源的实际样品验证工作，并进一步完善标准文本和编制说明。

由于大流量采样方式涉及采样吸附材料的选择、预处理、样品萃取、萃取液的净化等复杂的样品采集和制备流程，与已确定的技术路线差异太大。为加快标准推进工作，编制组于2022年6月7日组织第三次专家研讨会，专家建议：① 鉴于一氯萘在环境空气中未检出，且采用大流量采集环境空气一氯萘的技术路线及研究内容与另一标准《环境空气和废气 多氯萘的测定 气相色谱-三重四极杆质谱法》存在重复工作，建议将标准的题目修改为《固定污染源废气 一氯萘的测定 气相色谱-质谱法》；② 根据实验室间验证结果修改方法检出限；③ 建议明确最佳吸附材料和相应采样方法；④ 建议在“11.5 穿透率”部分明确测定频次和质控要求；⑤ 根据HJ 168和HJ 565要求，完善标准文本和编制说明。”

1.2.7 召开征求意见稿技术审查会

2022年6月~2024年10月，编制组根据专家意见，补充相关实验，并完善征求意见稿和编制说明。2024年11月，提交征求意见稿和编制说明。2025年5月，技术支持单位

组织开展本标准征求意见稿函审。编制组根据函审专家意见，修改完善征求意见稿文本和编制说明。

2025年7月4日，生态环境部监测司组织召开本标准的征求意见稿技术审查会，会议邀请9名专家组成专家组，经质询和讨论后，形成意见和建议如下：①标准名称修改为《固定污染源废气 一氯萘的测定 气相色谱-质谱法》；②编制说明补充方法对石油化工行业适用性的说明、固定源废气温湿度排放特征的论述、目标化合物排放种类及状态的确定依据，完善样品前处理、穿透性实验等相关内容；③文本中删除资料性附录，完善样品解吸和质量保证与质量控制相关内容表述；④按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）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。

针对上述审查意见，编制组对标准文本和编制说明进行了修改完善。

2 标准制订的必要性分析

2.1 一氯萘的危害

2.1.1 一氯萘的基本理化性质

一氯萘特指氯原子取代萘环上的1个氢原子所产生的化合物，是多氯萘（PCNs）化合物中的一类。一氯萘具有较高的化学稳定性，能抵抗除了浓硝酸以外的其他酸类，并且具有抗碱特性^[1]。

一氯萘的化学通式为 $C_{10}H_7Cl$ ，化学结构式如图 2-1 所示。一氯萘有 2 种同分异构体，分别为 1-氯萘和 2-氯萘。

一氯萘具有耐热性、化学惰性、低蒸气压性、绝缘性及较低的水溶性，亲脂性较高，在环境中难降解。主要的物理化学性质见表 2-1，室温时 1-氯萘纯品为无色油类液体，2-氯萘为片状晶体。1-氯萘由萘经氯化制得或用 1-萘胺经重氮盐制备；2-氯萘由 2-萘胺经重氮盐制备。一氯萘主要用作有机合成原料，1-氯萘也用于测定折射率。一氯萘的物理化学性质表明，一氯萘具有半挥发性有机物与挥发性有机污染物的共同属性。关于一氯萘在气相和颗粒相分布的研究较少，Die Q 等人 and Dat N D 等人的研究结果^[2-3]证实，一氯萘大部分存在于气相中。

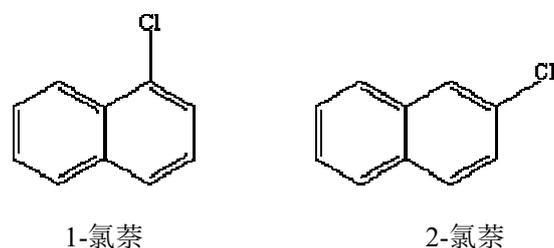


图 2-1 一氯萘的化学结构式

表 2-1 一氯萘的理化性质

化合物	取代位置	CAS No.	熔点范围 (°C)	沸点 (°C)	水溶性 (mg/L, 25°C)	log K _{ow}	IUPAC 编号	饱和蒸气压 (mmHg/25°C)
1-氯萘	1-	90-13-1	-2.3~-2.5	259.3~260	17-20	3.95	1-氯萘	0.029
2-氯萘	2-	91-58-7	59.5~60	256~259	11.7	4.04	2-氯萘	0.0122

注：K_{ow} 为正辛醇-水分配系数。

2.1.2 一氯萘的来源和对环境的影响

PCNs 具有优良的稳定性及与其他材料的兼容性，广泛应用于电容器的阻燃剂和绝缘介质、染料制造、纸张和织物的保存防腐、润滑油添加剂等^[4-8]。现有资料显示，目前环境中 PCNs 主要来源于历史上进口含 PCNs 产品的生产和使用，PCBs 的杂质以及一些无意产生 PCNs 的污染源，例如，废弃物焚烧、钢铁冶炼、含氯化工产品的生产和使用^[4]。

多氯萘最早于 19 世纪 30 年代左右由人工合成，其商品化开始于 1910 年左右，在 20 世纪 30 年代至 50 年代才得到广泛应用。工业生产 PCNs 主要是熔融的萘在金属卤化物的催化作用下加热到一定的温度氯化而产生的。美国宾夕法尼亚州的 Koppers 公司是最大的 PCNs (halowax 系列) 生产厂家，该公司于 1977 年停产，Halowax 系列产品中多氯萘的主要含量见表 2-2。其他的主要商品名称及生产厂有 Nibrenwaxes (Bayer, 德国)，Seekay waxes (ICI, 英国) 和 Clonacire waxes (Proelec, 法国) 等，这些厂商也在 20 世纪 80 年代停止生产。全球累计 PCNs 的生产量约为 46.8 万吨^[2]。由于含有 PCNs 的产品分布广泛且 PCNs 很难降解，历史上所生产的 PCNs 至今仍是很多工业发达国家环境中 PCNs 的重要来源之一。加拿大环境部^[9]针对 PCNs 对生态环境的影响进行了数据分析和评价，该研究表明，一氯萘和二氯萘曾大规模工业生产，二者的混合物曾用于生产仪器密封胶及流体计量器，也曾用作杀虫剂。随着多氯萘的生物毒性被证实，PCNs 相关产品的生产和使用目前在大多数国家已经逐渐被禁止。据估计^[10]，因电容器中 PCBs 的使用，约 169 吨 PCNs 在全球排放。在中国，历史上并没有生产过多氯萘，所以，目前我国环境中的多氯萘主要来自废物焚烧、有机氯化物的合成、废旧金属回收等行业无意产生的过程^[11-15]。

表 2-2 Halowax 系列产品中一氯萘与其他多氯萘的主要含量 (%)

产品名称	一氯萘	二氯萘	三氯萘	四氯萘	五氯萘	六氯萘	七氯萘	八氯萘
HW 1031	65.0	29.6	2.6	2.2	0.4	0.1	—	—
HW 1000	14.9	76.5	6.4	1.3	0.4	0.3	0.1	—
HW 1001	0.1	3.6	52.0	41.3	3.0	0.1	—	—
HW 1099	—	1.4	38.3	49.9	9.7	0.6	—	—
HW 1013	—	0.5	15.9	53.8	26.7	2.9	0.1	—
HW 1014	—	0.4	3.7	17.8	51.9	23.1	2.9	0.1
HW 1051	—	—	—	—	0.1	0.6	17.5	81.5

固定源废气中一氯萘与其他多氯萘相似，含量水平不高，往往为 $\text{pg/m}^3 \sim \text{ng/m}^3$ 数量级。由于一氯萘的分子质量数较小，具有较强的挥发性，而且干扰物质较多，所以相对于其他多氯萘，一氯萘较难准确测定。此外，1-氯萘和2-氯萘的物理化学性质存在差异，1-氯萘在自然界室温下为液态，性质介于挥发性有机物和半挥发性有机物之间，而2-氯萘在自然界室温下为固态，性质与其他半挥发性有机物相似。刘国瑞等^[11]、Tian等^[13]调查了生活垃圾焚烧排放烟气中多氯萘的含量水平，多氯萘最高浓度为 $13,000 \text{ ng/Nm}^3$ ，其他企业浓度为 $6.90 \text{ ng/Nm}^3 \sim 874 \text{ ng/Nm}^3$ 。流化床和回转窑炉排放烟气一氯萘含量最高，占总排放量 $76.2\% \sim 84.5\%$ ，炉排炉及其他排放烟气一氯萘占各多氯萘总量的 $1\% \sim 28.6\%$ 。Nie等人^[14]的研究表明，北京多个典型镁冶炼厂烟道气样品中多氯萘含量为 $2.47 \text{ ng/m}^3 \sim 93.4 \text{ ng/m}^3$ ，其中一氯萘的含量为 $0.54 \text{ ng/m}^3 \sim 20.5 \text{ ng/m}^3$ 。但在国外，Noma等^[15]曾报道美国城市固体废物焚烧烟道气样品中一氯萘的含量为 5.9 ng/m^3 ，占多氯萘总量的 0.246% 。目前，尚无报道在石油化工企业含氯代有机化学品及使用氯代物质的其他工艺过程废气中检测到一氯萘。但是Liu等人^[16]2018年选取了4家采用常规制造工艺、具有较大产量且涉及氯化过程的工厂，采集了典型氯乙烯和氯苯生产化工厂的原料、中间体、产品以及催化反应器底渣样品，结果发现检测出了不同程度的一氯萘，其中2-氯萘浓度为 $68.6 \text{ pg/ml} \sim 52278 \text{ pg/ml}$ ，1-氯萘浓度为 $93.2 \text{ pg/ml} \sim 37091 \text{ pg/ml}$ ，催化反应器底渣中含量最高。

刘芷彤等人^[10]对全球环境空气中多氯萘的含量水平进行了总结，大气中多氯萘的平均浓度为 1.6 pg/m^3 （两大半球和各大洲的40个城市、工业区和背景区的几何平均数）。样品检测结果从低于检出限到 32 pg/m^3 ，工业区和城市的含量最高，而约90%的偏远（背景）地区/农村/农业区的空气中浓度在 2.5 pg/m^3 以下，但是检测结果中包含一氯萘的研究很少。西班牙巴塞罗那市四个点位一氯萘的测定结果为 $123 \text{ pg/m}^3 \sim 273 \text{ pg/m}^3$ ，未发现工业区与乡村地区含量水平有明显差异。

2.1.3 一氯萘的生物毒性和健康危害

一氯萘是一种有毒化合物，对人体造成危害。接触一氯萘可能引起头晕、恶心、呕吐、皮肤刺激、眼睛刺激等症状。长期暴露或高浓度暴露可能导致严重的健康问题，如神经系统损伤、肝脏和肾脏损伤、呼吸系统问题等。

根据一些研究，一氯萘可能是潜在的致癌物质。动物实验表明，长期暴露于一氯萘可能导致肝脏、肺部和皮肤等部位的肿瘤。尽管在人体研究方面的证据相对有限，但根据动物实验的结果，一氯萘被认为是可能致癌的化合物之一^[17]。综合风险信息系统（IRIS）给出2-氯萘口服参考暴露量： 0.08 毫克/千克/天 ^[1]。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

编制组系统调研了国内外的污染排放标准、环境质量标准以及环境卫生标准等。

其中，美国佛罗里达州规定生活饮用水的一氯萘的限值标准为 $560 \text{ }\mu\text{g/L}$ ^[1]。除此之外，均未查询到其他的一氯萘有关的污染排放标准和环境质量标准。

我国在有组织废气排放标准方面，涉及一氯萘的有1项，即《石油化学工业污染物排放标准（含2024年修改单）》（GB 31571-2015）^[18]，其“表6 废气中有机特征污染物及排放限值”中规定氯萘（CAS：90-13-1，即1-氯萘）标准限值为 5 mg/m^3 。但缺少相应的分析方法标准与之配套。

此外，在工作场所卫生标准方面，我国职业卫生标准《工作场所有害因素职业接触限值 第1部分：化学有害因素》（GBZ 2.1-2019）^[19]规定氯萘（CAS：90-13-1，即1-氯萘）的有毒物质时间加权平均容许浓度（PC-TWA）为0.5 mg/m³（见表2-3）。

考虑到一氯萘对人体和环境具有严重危害，以及我国固定污染源排放标准的监测需求，有必要制定固定污染源废气中一氯萘的监测分析方法。

表2-3 工作场所一氯萘的职业接触限值

标准	化合物	限值 (mg/m ³)
工作场所有害因素职业接触限值（PC-TWA）第1部分：化学有害因素（GBZ 2.1） ^[19]	氯萘（1-氯萘） （90-13-1）	0.5
高毒物品目录（PC-TWA）（2003年版） ^[20]	氯化萘（1-氯萘） （90-13-1）	0.5

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

3.1.1 国际标准组织（ISO）

国际标准组织在2015年发布了《水质 多氯萘的测定 气相色谱-质谱法》（ISO/TS-16780:2015 E）^[21]，该方法建立了同位素稀释内标气相色谱-质谱法（高分辨质谱、四极杆质谱、三重四极杆质谱）测定水（含废水）中的多氯萘（一氯萘至八氯萘），规定了27种目标物，其中包括1-氯萘和2-氯萘，并提出在样品前处理前、仪器分析前分别添加不同的同位素内标物质。在样品提取方面，采用液液萃取或固相萃取（SPE）法，若样品中含有可见颗粒，则先使用玻璃纤维过滤器过滤；净化方法包括酸洗、碱洗、凝胶渗透色谱柱、硅胶层析柱、活性炭柱、弗罗里硅土柱等。该方法还推荐了六种升温程序和不同的毛细管柱（见表3-1）、多氯萘的定量关系、方法灵敏度技术参数（见表3-2）和低分辨质谱采集参数（见表3-3）。

3.1.2 美国

美国环境保护署（US EPA）制定了一系列包含一氯萘在内的多种化合物分析方法标准，包括：

① Method 612^[22]：采用1% SP-1000和1.5%OV-1/2.4%OV-225填充柱气相色谱（GC）法分析城市生活污水和有机化学工业废水中的卤代烃类，其中包括2-氯萘；

② Method 625^[23]：采用固定相为3% SP-2250玻璃填充柱，气相色谱-质谱仪检测城市生活污水和工业废水中溶解性有机物（碱性/中性和酸性物质），其中包括2-氯萘；

③ Method 8270 E^[24]：采用DB 5MS毛细色谱柱，GC-MS法分析固体废物、土壤、空气和水样品中的挥发性有机化合物，包括1-氯萘和2-氯萘两个化合物，并指出在升温程序起始温度低时可以完全将1-氯萘和2-氯萘分开；

④ Method 8275A^[25]：采用OV5毛细柱（长度（25~50）m×内径（0.25~0.32）mm×膜厚（0.1~1.0）μm），热萃取/气相色谱/质谱分析（TE/GC/MS）土壤、污泥和固体废物的半挥发性有机化合物（多环芳烃和多氯联苯），其中含有1-氯萘。

3.1.3 已发布的国际和国外标准方法的关键参数

这些方法的关键参数总结见表 3-4。

表3-1 ISO/TS-16780: 2015 E推荐的不同毛细管柱和升温程序

序号	毛细管柱类型	升温程序	进样口温度
1	DB-5 30 m, 0.25 mm ID, 0.25 μm 涂层	160 °C (1.0 min) 4.0 °C/min 升至 280 °C	280 °C
2	DB-1701 30 m, 0.25 mm ID, 0.25 μm 涂层	160 °C (1.0 min) 4.0 min 升至 280 °C	280 °C
3	DB-5 60 m, 0.25 mm ID, 0.25 μm 涂层	90 °C (1.0 min) 15 °C/min 升至 180 °C, (2 min) 4 °C/min 升至 280 °C, 保留 20 min	250 °C
4	DB-5 60 m, 0.25 mm ID, 0.25 μm 涂层	80 °C (0.5 min) 15 °C/min 升至 160 °C, 3 °C/min 升至 265 °C, 5 °C/min 升至 280 °C 保留 5 min	260 °C
5	DB-5 60 m, 0.25 mm ID, 0.25 μm 涂层	100 °C (1 min) 40 °C/min 升至 200 °C, 3 °C/min 升至 235 °C, 6 °C/min 升至 300 °C 保留 12 min	270 °C
6	Rtx-Dioxin-2 40 m, 0.18 mm ID, 0.18 μm 涂层	110 °C (1 min) 25 °C/min 升至 200 °C (3 min), 2.5 °C/min 升至 235 °C (3min), 3 °C/min 升至 267 °C, 10 °C/min 升至 300 °C	250 °C

表3-2 ISO/TS-16780: 2015 E推荐的PCNs(含一氯萘)方法技术参数和定量关系

PCNs	定量内标	最低浓度水 (pg/L)	最低浓度提取液 (pg/μl)
一氯萘	¹³ C ₁₀ -PCN 42	20	1.0
2-PCN (2)	¹³ C ₁₀ -PCN 42	20	1.0
二氯萘	¹³ C ₁₀ -PCN 42	20	1.0
1,5- PCN (6)	¹³ C ₁₀ -PCN 42	20	1.0
三氯萘	¹³ C ₁₀ -PCN 42	20	1.0
1,2,3- PCN (13)	¹³ C ₁₀ -PCN 42	20	1.0
四氯萘	¹³ C ₁₀ -2-氯萘 7/42	20	1.0
1,2,3,4- PCN (27)	¹³ C ₁₀ -2-氯萘 7	20	1.0
1,2,3,5- PCN (28)	¹³ C ₁₀ -2-氯萘 7/42	20	1.0
1,2,5,6- PCN (36)	¹³ C ₁₀ -2-氯萘 7/42	20	1.0
1,3,5,7- PCN (42)	¹³ C ₁₀ -PCN 42	20	1.0
1,4,5,8- PCN (46)	¹³ C ₁₀ -2-氯萘 7/42	20	1.0
2,3,6,7- PCN (48)	¹³ C ₁₀ -2-氯萘 7/42	20	1.0
五氯萘	¹³ C ₁₀ -PCN 52	20	1.0
1,2,3,4,5-PCN (49)	¹³ C ₁₀ -PCN 52	20	1.0
1,2,3,4,6-PCN (50)	¹³ C ₁₀ -PCN 52	20	1.0
1,2,3,5,7-PCN (52) /1,2,4,6,7-PCN (60)	¹³ C ₁₀ -PCN 52	20	1.0
1,2,3,5,8-PCN (53)	¹³ C ₁₀ -PCN 52	20	1.0
1,2,3,6,7-PCN (54)	¹³ C ₁₀ -PCN 52	20	1.0
六氯萘	¹³ C ₁₀ -PCN 64	20	1.0
1,2,3,4,5,6-PCN (63)	¹³ C ₁₀ -PCN 64	20	1.0
1,2,3,4,5,7-PCN (64) /1,2,3,5,6,8-PCN (68)	¹³ C ₁₀ -PCN 64	20	1.0
1,2,3,4,6,7-PCN (66) /1,2,3,5,6,7-PCN (67)	¹³ C ₁₀ -PCN 64	20	1.0
1,2,3,5,7,8-PCN (69)	¹³ C ₁₀ -PCN 64	20	1.0
1,2,3,6,7,8-PCN (70)	¹³ C ₁₀ -PCN 64	20	1.0
1,2,4,5,6,8-PCN (71) /1,2,4,5,7,8-PCN (72)	¹³ C ₁₀ -PCN 64	20	1.0
七氯萘	¹³ C ₁₀ -PCN 75	20	1.0
1,2,3,4,5,6,7-PCN (73)	¹³ C ₁₀ -PCN 75	20	1.0
1,2,3,4,5,6,8-PCN (74)	¹³ C ₁₀ -PCN 75	20	1.0
八氯萘	¹³ C ₁₀ -PCN 75	20	1.0
1,2,3,4,5,6,7,8-PCN (75)	¹³ C ₁₀ -PCN 75	20	1.0

表3-3 ISO/TS-16780:2015 E和SNT 3467. 1-2013推荐的GC-MS仪器采集参数

组别	名称	定量离子	辅助离子
0	一氯萘	162	164
	二氯萘	196	198
1	三氯萘	230	232
	四氯萘	266	264
2	五氯萘	300	298
3	六氯萘	334	332
4	七氯萘	368	370
5	八氯萘	404	402

表3-4 国外PCNs检测方法标准汇总

序号	方法名称	目标物	方法原理	定性方法	定量原理	样品采集	样品富集与萃取	净化	仪器检测	方法性能	文献
1	《水质 多氯萘的测定 气相色谱法-质谱法》(ISO/TS-16780)	多氯萘 27 种 (一~三氯和四氯至八氯共平面多氯萘)	气相色谱-质谱联用	保留时间和离子对 (GC/MS/MS)	同位素内标和内标法	琥珀色玻璃容器收集水样, 在黑暗中, 4 °C 条件下保存	液液萃取或固相萃取 (SPE)	复合硅胶柱: 酸碱硅胶, 弗罗里硅土, 活性炭等等	HRGC-HRMS, GC-MS, GC/MS/MS	回收率: 70%~110%	[21]
2	生活和工业废水有机化学分析方法 Method 612: 卤代烃	可用有机溶剂萃取和气相色谱分析的物质 (含 2-氯萘)	有机溶剂萃取, 气相色谱分析	保留时间	外标法	自动采样器; 用棕色玻璃瓶采集容量 1 L 的样品, 冷藏运输	二氯甲烷液液萃取, 萃取液浓缩至约 10 ml	用弗罗里硅酸镁柱子净化. 用正己烷洗脱	GC/ECD; 色谱柱 1: 1%SP-1000, 固定相 Supelcoport (100/120 mesh) 填充柱, 1.8 m×2 mmID; 色谱柱 2: 1% SP-1000, 固定相 Supelcoport 填充柱, 1.5% OV-1/2.4%OV-225 1.8 m×2 mm ID (100/120 目); 保留时间: 2.7-3.6 min; 方法检测限: 0.94 ng/L;	回收率范围: 9%~148% (29.5 ng/L~127 g/L)	[22]
3	生活和工业废水有机化学分析方法 Method 625: 碱性/中性和酸性	可用有机溶剂萃取和气相色谱分析的物质 (含 2-氯萘)	有机溶剂萃取 气相色谱/质谱分析	保留时间和三个特征质量峰 值高度 (在 ±20%之内), 2 根气相色谱柱确认	内标法	自动采样器; 用棕色玻璃瓶采集容量 1 L 的样品, 冷藏运输	用 60 ml 二氯甲烷依次对碱性和酸性的样品进行液液萃取或自动萃取器提取 24 h	无	GC/MS; 填充柱: 涂层 3%SP-2250, 1.8 m 长×2 mmID 玻璃柱, Supelcoport (100/120 目); 方法检测限: 1.9 ng/L	检出限: 1.9 ng/L; 回收率范围: 60%~118% (64.5 ng/L~114 ng/L) 精密密度: 0.13±0.34	[23]
4	Method 8270E: 气相色谱质谱分析半挥发性有机物	酸性、碱性和中性半挥发有机物 (含 1-氯萘、2-氯萘)	气相色谱/质谱 (GC/MS) 分析固体物质、土壤、空气和水萃取物中半挥发性有机化合物萃取液	保留时间 (1-氯萘: 13.65 min; 2-氯萘: 13.3 min), 选择离子	内标法	—	固相萃取法; 加速溶剂萃取 2-氯萘的回收率为 96.2%	用弗罗里硅酸镁柱子净化提取液 (方法 3620) 或: 凝胶渗透色谱柱净化 (方法 3640)	GC/MS; 色谱柱: DB5, 长 30 m×0.25 mm ID×1 μm 涂层	仪器检出限: 13.0 ng/L; 平均回收率: 64.5 ng/L ~113.5 ng/L; 回收率范围: 60%~118%; 相对标准偏差为 6.0%	[24]

续上表

序号	方法名称	目标物	方法原理	定性方法	定量原理	样品采集	样品富集与萃取	净化	仪器检测	方法性能	文献
5	Method 8275A: 热萃取/气相色谱/质谱法分析土壤、污泥和固体废物中(多环芳烃和多氯联苯)	半挥发有机物(多环芳烃和多氯联苯)(含 1-氯萘)	约 0.003 g~0.250 g 样品加入热萃取池中, 340 °C 热解析 3 min 后, GC/MS 分析	保留时间, 选择离子	外标法	采集, 研磨, 过筛	热萃取	无	GC/MS; 色谱柱 OV5: (25~50) m× (0.25~0.32) mm ID× (0.1~1.0) μm 膜厚	—	[25]

3.2 国内相关标准

国内尚无固定污染源废气中一氯萘的分析方法标准，考虑到一氯萘兼具挥发性有机物和半挥发性有机物的物理化学特征，已发布的《固定源废气监测技术规范》（HJ/T 397-2007）^[26]、《环境空气 半挥发性有机物采样技术导则》（HJ 691-2014）^[27]、《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》（GB/T 16157-1996）^[28]、和《固定源废气 挥发性有机物的测定 固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法》（HJ 734-2014）^[29]，可作为建立固定源废气和空气中一氯萘的采集方法的参考。而在分析方法方面，则可借鉴国内其他相关标准，包括《土壤和沉积物 半挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法》（HJ 834-2017）^[30]和《电子电气产品中多氯萘的测定 气相色谱-质谱法》（SN/T 3467.1-2013）^[31]等。具体如下：

① 《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》（GB/T 16157-1996）

该标准明确了固定污染源有组织废气中颗粒污染物、气相和颗粒污染物的采样装置、吸附介质选择原则、采样流程、注意事项等相关要求，是现行的固定源有组织废气的相关标准方法的引用文件。标准明确了气相污染物采集方法包括化学法和仪器直接测试法两种。其中，化学法采样系统分为吸收瓶或吸附管采样系统、真空瓶或注射器采样系统两种。吸附材质应满足三个条件：a) 不吸收且不与污染物起化学反应；b) 不被废气中的腐蚀性成分腐蚀；c) 能在废气温度和流速下保持足够的机械强度。

② 《环境空气 半挥发性有机物采样技术导则》（HJ 691-2014）

该标准将环境空气的半挥发性有机物的采集设备分为两类，一类为超大流量、大流量或中流量采样器，一类为低流量采样器，并明确规定了采样器及校准器的性能。方法规定了采样介质的选择及采样效率评价、布点原则、采样点周围环境和采样口位置、样品的采集、运输和保存、气象参数测定及采样记录、采样的质量控制（QC）和质量保证（QA）等环节的要求。方法指出，采样介质的选择取决于被分析物质的物理和化学性质；一般情况下，选择采样介质尽可能选择采样阻力少、对目标化合物的吸附效率高、受空气湿度干扰小的介质。在建立半挥发性有机物的采样方法时，应给出采样介质自身的稳定性、采样介质对目标化合物的静态保留效率、脱附效率、采样效率或动态保留效率的实验数据和评价结果。低流量采样器则可用硅胶采样管采集半挥发性有机物。

③ 《固定源废气 挥发性有机物的测定 固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法》（HJ 734-2014）

该标准使用填充了合适吸附剂的吸附管直接采集固定污染源废气中挥发性有机物（或先用气袋采集然后再将气袋中的气体采集到固体吸附管中），将吸附管置于热脱附仪中进行二级热脱附，实现挥发性有机物的测定，在内容上规定了固定源有组织废气中挥发性有机污染物的采样装置、采样流程、注意事项等。

④ 《土壤和沉积物 半挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法》（HJ 834-2017）

该方法规定了使用气相色谱-质谱法（GC-MS）来测定土壤和沉积物中半挥发性有机物的具体步骤和要求，检测的目标物包括 2-氯萘。具体地，采用二氯甲烷和丙酮的混合溶液作为萃取剂，对样品进行索氏提取或加压流体萃取，然后将萃取液经过硅酸镁柱或凝胶渗透色谱柱净化，浓缩后用气相色谱-质谱法进行检测，内标法定量。其中，2-氯萘的方法检测下限为 0.1 mg/kg，实验室内相对标准偏差为 8.5%~26%，实验室间相对标准偏差为 7%~32%，加标回收率为 49%~97%。

⑤ 《电子电气产品中多氯萘的测定 气相色谱-质谱法》（SN/T 3467.1-2013）

该标准是我国国家出入境检验检疫局发布的推荐性标准，目标物包括一氯至八氯萘。其方法采用甲苯作为萃取剂对样品进行微波萃取，然后将萃取液经过硅胶固相萃取小柱净化，浓缩后用气相色谱-质谱法进行检测，外标法定量。其中一氯萘和二氯萘的检测下限均为 0.2 mg/kg，三氯至六氯的萘的检测下限为 0.5 mg/kg，七氯萘和八氯萘的检测下限为 1 mg/kg。在质控方面，重复性要求不能超过两个测定值的算术平均值的 10%，重现性不能超过 15%，对准确度未做要求。

3.3 国内外相关标准与本标准的关系

在本标准的研究和编制过程中，编制组主要参考了《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》（GB/T 16157-1996）、《固定源废气监测技术规范》（HJ/T 397-2007）和 Method 8270E 等，结合国内外最新的研究进展加以梳理，确定适用于我国国情固定源废气和环境空气中一氯萘的测定方法。

其中，本标准的采集方法主要参照《固定源废气监测技术规范》（HJ/T 397-2007）和《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》（GB/T 16157-1996）中气相污染物的相关规定；采集后的采样管解吸液参考 Method 625 和 Method 8275A 方法浓缩定容后直接进样；仪器分析和定性定量方法则主要参考 ISO/TS 16780: 2015 E 和 Method 8270E 标准推荐的气相色谱-质谱法的条件和参数。

3.4 文献资料研究

经查阅相关文献，在目前的研究中，固定源有组织废气和环境空气中单独测定一氯萘的不多，往往与其他多氯萘（PCNs）一起分析，分析方法主要包括气相色谱法（GC）、气相色谱-质谱法（GC-MS）、气相色谱-三重四极杆质谱法（GC-MS/MS）和高分辨气相色谱-高分辨质谱法（HRGC-HRMS）。有组织废气中一氯萘的采集方法分为大流量采样器和小流量采样器两种：①采用大流量自动等速采样器采集，烟枪带有加热功能，采用循环冷却降温，颗粒物被拦至采样器玻璃/石英材质的滤筒和滤膜中，烟气先经低温冷凝形成冷凝水，之后干燥气相中的目标物吸附在 XAD2 树脂中（EN1948 采样方法中冷凝水会含有部分多氯萘，作为气相的一部分），采样流速 5 L/min~30 L/min，采体积一般为 2 m³~4 m³；②用小流量采样器采集（0.1 L/min~1 L/min），采样管为硅胶采样管，烟气采样器带有加热功能和除水功能，采样体积一般为几升~几十升。

编制组对样品采集、样品提取、净化和仪器分析等流程开展文献对比，见表 3-5，简述如下。

① 气相色谱法

李晔^[32]等采用气相色谱法测定了工作场所空气中的一氯萘。该研究采用硅胶采样管，以 500 ml/min 或 100 ml/min 流量采集 15 min 或 1 h~4 h 空气样品后，将采样管的硅胶倒入 5 ml 具塞解吸瓶，加入 1.0 ml 正己烷，用超声清洗器超声提取 15 min，静置，其解吸液用气相色谱仪（6890GC，HP-5（30 m 长×0.32 mm 内径×0.25 μm 膜厚））实现化合物分离，采用电子捕获检测器检测，以保留时间定性，峰面积定量。校准曲线的配制浓度分别为 2.5 ng/ml、5.0 ng/ml、10.0 ng/ml、25.0 ng/ml、50.0 ng/ml，相关系数 $r > 0.999$ 。仪器检出限为 0.3 ng/ml，样品的回收率为 90%，相对标准偏差 2.7%~6.7%，方法检出限为 0.04 mg/m³。该研究还比较了活性炭采样管、硅胶采样管、滤纸对一氯萘的采集效果，试验结果表明硅胶采样管效果最好，其他采样介质效果差一些（无定量描述）。

② 高分辨气相色谱/高分辨质谱法

本编制组在前期的工作中，建立了一氯萘在内的 18 种 PCNs 的高分辨气相色谱/高分辨质谱法^[12]。该方法依据欧盟标准 EN 1948 采用 ISOSTATIC Basic 自动等速烟尘和烟气采样器同时采集的方法采集废气中的 PCNs，添加 ¹³C-PCN 64 标准溶液为采样内标，用吸附树脂收集气态的 PCNs，用滤筒收集吸附于颗粒物中的 PCNs。与其他持久性有机污染物类似，采用最常用的索氏提取法提取烟气样品中 XAD-2 树脂和滤筒的 PCNs，采用液液萃取法提取冷凝水中的 PCNs。萃取前添加 6 种 ¹³C 标记 PCNs (¹³C-PCN 42、¹³C-PCN 27、¹³C-PCN 52、¹³C-PCN 67、¹³C-PCN 73 和 ¹³C-PCN 75) 作为提取内标将两部分萃取液合并后，依次经过一段式复合法层析柱法去除大部分有机物干扰、并用凝胶渗透色谱柱分离油脂类干扰，最后洗脱液浓缩至约 20 μl，添加 5 种 ¹³C 标记 PCBs (¹³C-PCB-9、¹³C-PCB-52、¹³C-PCB-101、¹³C-PCB-138 和 ¹³C-PCB-194) 作为进样内标后采用高分辨气相色谱/高分辨磁质谱联用仪进行仪器分析。测定条件：高分辨气相色谱/高分辨质谱联用仪（色谱柱为 DB-5MS，60 m 长×0.25 mm 内径 ×0.25 μm 膜厚）；仪器检出限为 0.05 pg/μl（2-氯萘）；采样空白中目标物含量水平为 N.D.~11.3 pg/μl，实验室空白目标物含量水平为 N.D.~7.8 pg/μl；提取内标的回收率为 40.7%~86.4%，相对标准偏差为 5.2%~14%；采样内标的平均回收率为 80.1%，相对标准偏差为 8.7%。

Zhu Qingqing 等人^[33]建立了空气中多氯萘（含一氯萘）的高分辨气相色谱/高分辨质谱法。该方法以 PUF 为采样介质，采用大流量采样器采集样品，采样体积~3400 m³，采用内标法定量，提取标一般为 ¹³C 标记的四氯~八氯的 PCNs 或 PCBs。采用加速溶剂萃取法，溶剂为 1:1 正己烷：二氯甲烷的混合溶液，萃取前添加 6 种 ¹³C 标记 PCNs (¹³C-PCN 42、¹³C-PCN 27、¹³C-PCN 52、¹³C-PCN 67、¹³C-PCN 73 和 ¹³C-PCN 75)，干扰物通过多段硅胶、氧化铝和活性炭净化，最后洗脱液浓缩至约 20 μl，添加 ¹³C-PCN 64 作为进样内标后采用高分辨气相色谱/高分辨磁质谱联用仪进行仪器分析。测定条件：高分辨气相色谱/高分辨质谱联用仪（色谱柱为 DB-5MS，长 60 m ×0.25 mm I.D. ×0.25 μm 膜厚）；方法检测限为 0.081 fg/m³~3.12 fg/m³；实验室空白和采样空白无干扰，提取内标的回收率为 37%~117%。

③ 气相色谱三重四极杆质谱法 (GC-MS/MS)

刘芷彤等^[34]建立了同位素稀释气相色谱/三重四极杆串联质谱技术测定环境样品中 20 种高关注的 PCNs 同类物的方法：烟道气样品加入提取内标后，用甲苯进行索氏提取，将提取液依次经过酸性硅胶柱、复合硅胶柱和碱性硅胶柱净化，最后旋转蒸发氮吹浓缩至约 40 μl ，待仪器检测。其配制的线性范围为 0.5 ng/L~200 ng/L， $R^2>0.99$ ，仪器检出限为 0.04 ng/L~0.48 ng/L，提取内标的回收率为 45.2%~87.9%。

④ 气相色谱质谱法 (GC-MS)

赵曦等^[35]通过气相色谱质谱法测定烟道气中的 PCNs（二氯至七氯）。其利用石英滤膜和 XAD-2 树脂采集烟道气样品，采样完毕后，加入 ^{13}C 标记的 PCNs 内标作为提取内标，石英滤膜和 XAD-2 树脂用二氯甲烷索氏抽提 48 h，抽提液在浓缩后转换溶剂为正己烷，经多层硅胶/氧化铝复合柱（从下至上分别为 6 cm 的中性氧化铝，2 cm 的中性硅胶，5 cm 的碱性硅胶，2 cm 的中性硅胶，8 cm 的酸性硅胶和 1 cm 的无水硫酸钠）净化，洗脱液浓缩后定量至约 20 μl ，采用气相色谱质谱法进行仪器分析。其测定条件：GC-MS（456-GC SICON TQ，Bruker，美国），色谱柱为 DB-5MS（长度 30 m×内径 0.25 mm×膜厚 0.25 μm ）；NCI 负化学源，电子能量 80 μA ，离子源温度 280 $^{\circ}\text{C}$ ，采用选择离子扫描模式（SIM）检测。其实际样品中 ^{13}C 标记 PCNs 的回收率在 69.3%~94.3%，表明该实验方法满足检测 PCNs 的要求。实验过程中同时进行实验空白（现场空白、试剂空白和实验室空白）分析，均未检测出目标化合物或者检测结果低于方法检出限。其采集的实际样品中 PCNs 的含量水平在 16.8 ng/Nm³~64.9 ng/Nm³，DL-PCNs 的毒性当量浓度对二噁英类总毒性当量浓度贡献占比<0.5%。

3.5 文献资料研究与本标准的关系

在本标准的研究和编制过程中，固定污染源排放废气中一氯萘的采集和萃取过程主要参照李晔^[32]等气相色谱法测定工作场所环境空气采用硅胶采样管采集一氯萘的相关内容。在仪器分析和定性定量方法方面，主要借鉴了刘芷彤等^[34]报道的气相色谱-质谱法的相关内容，在气相色谱参考条件方面，依据 Zhu Qingqing 等^[33]和赵曦等^[35]研究确定色谱柱的选择、升温程序和进样方式等。

表 3-5 文献报道的一氯萘分析方法汇总比较

序号	方法名称	目标物	内标	方法原理	定性方法	定量原理	样品采集或制备	样品萃取	萃取液净化	仪器检测	方法性能	文献
1	工作场所空气硅胶采样管采集-气相色谱检测方法	一氯萘	无	样品进入气相色谱仪(GC)中。经石英毛细谱柱分离。电子捕获检测器检测	以保留时间定性	外标法	方法： 以 500 ml/min 流量采集 15 min 空气样品，采集 7.5 L 空气样品； 采样介质： 硅胶采样管	溶剂： 正己烷， 超声提取 15 min	无	检出限： 0.3 ng/ml 测定条件： 6890 气相色谱仪； 毛细管柱：HP-5； 线性范围：2.5 ng/ml ~50 ng/ml	准确度：90%； 精密度： 相对标准偏差 2.7%~6.7%， 相关系数： $r > 0.999$ ； 方法检出限： 0.04 mg/m ³ ； 测定下限： 0.16 mg/m ³	[32]
2	废气全玻璃/石英/钛合金自动等速采集样品-高分辨气相色谱/高分辨质谱法	18 种一氯至八氯代萘	提取内标： ECN5102 混标； 采样内标： ECN5260 ；进样内标：US EPA 1668A-IS	采用全自动等速采样器采集样品，净化后用高分辨气相色谱和高分辨质谱法测定	保留时间和同位素丰度比	同位素内标稀释法	方法：钛合金自动等速烟尘气采样器； 采样介质： 石英或玻璃纤维滤筒， XAD-4 树脂	用索氏抽提脂和滤筒的样品进行提取； 冷凝水组 分用液液萃取	方法：一段法层析柱净化和凝胶渗透色谱柱净化； 净化填料： 硅胶、氧化铝、弗洛里 硅酸镁； 溶剂：二氯甲烷和正己烷	检出限： 0.05 pg/μl； 测定条件：高分辨气相色谱/高分辨质谱联用仪； 毛细管柱： DB-5MS 线性范围： 0.1 pg/μl ~ 200 pg/μl	采样空白干扰： ND.~11.3 pg/μl； 实验室空白： ND.~7.8 pg/μl； 准确度：40.7%~86.4%； 方法检出限：0.003 ng/Nm ³ ~0.009 ng/Nm ³ ； 测定下限：0.012 ng/Nm ³ ~0.036 ng/Nm ³	[12]
3	空气中多氯萘大流量采集样品-高分辨气相色谱/高分辨质谱法	49 种一氯至八氯代萘	提取内标： ECN5102 混标； 进样内标： ECN5260	采用全自动等速采样器采集样品，净化后用高分辨气相色谱和高分辨质谱法测定	保留时间和同位素丰度比	同位素内标稀释法	方法：大流量采样器（空气颗粒物和气相同时采集）， 采样速度为 24 m ³ /h， 采样体积 ~ 3400 m ³ 。 采样介质： PUF	加速溶剂萃取， 萃取溶剂 1： 1	方法：多段硅胶柱、碱性氧化铝和活性炭柱； 净化填料： 硅胶、氧化铝和活性炭柱； 溶剂：二氯甲烷和正己烷	检出限： 0.081 fg/m ³ ~ 3.12 fg/m ³ ； 测定条件：高分辨气相色谱/高分辨质谱联用仪； 毛细管柱： DB-5MS	采样空白和实验室空白： ND 准确度：37%~117%。	[33]

表 3-5 文献报道的一氯萘分析方法汇总比较 (续)

序号	方法名称	目标物	内标	方法原理	定性方法	定量原理	样品采集或纸杯	样品萃取	萃取液净化	仪器检测	方法性能	文献
4	废气全玻璃/石英/钛合金自动等速采集样品-气相色谱三重四极杆质谱法	多氯萘	提取内标: ECN-5102; 进样内标: ECN-5260	采用全自动等速采样器采集样品, 净化后用同位素稀释气相色谱/三重四极杆质谱法测定	离子对和保留时间	同位素内标稀释法	方法: 等速烟尘采样器; 采样介质: 石英滤膜和 XAD-2 树脂	用甲苯进行索氏提取	方法: 酸性硅胶柱、复合硅胶柱和碱性氧化铝柱; 净化填料: 酸性硅胶、复合硅胶和碱性氧化铝	色谱柱: DB-5MS; 检出限: 0.04 ng/L~0.48 ng/L 线性范围: 0.5 ng/L ~ 200 ng/L, $R^2 > 0.99$	准确度: 45.2% ~ 87.9%; 精密度: 0.4%~41.4%; 测定下限: 0.12 ng/L ~ 1.92 ng/L	[34]
5	废气全玻璃/石英/钛合金自动等速采集-气相色谱质谱法	多氯联苯、多氯萘	提取内标: ^{13}C 标记的 PCBs 和 PCNs; 定量内标: 五氯硝基苯 (PCNB)	采用全自动等速采样器采集样品, 净化后用同位素稀释气相色谱-低分辨质谱法测定	特征离子和保留时间	同位素内标稀释法	方法: 等速烟尘采样器; 采样介质: 石英滤膜和 XAD-2 树脂	二氯甲烷索氏抽提 48 h	净化填料: 氧化铝、硅胶; 溶剂: 正己烷、二氯甲烷	测定条件: CI 源电子轰击, 电子能量 80 μA ; 离子源温度 280 $^{\circ}\text{C}$; SIM 扫描模式; 色谱柱: DB-5MS	采样和实验室空白干扰: 未检出; 准确度: 69.3%~94.3%	[35]
6	废气气相色谱质谱法	多氯萘	提取标: 2456-TCmX、PCB209、 ^{13}C -反式氯丹; 进样内标: 五氯硝基苯	采用全自动等速采样器采集样品, 气相色谱-低分辨质谱法负化学源测定	保留时间和特征离子	内标法	方法: 等速烟尘采样器; 采样介质: 石英滤膜和 XAD-2 树脂	二氯甲烷为溶剂, 超声萃取 2 次, 超声 30 min	方法: 多层硅胶-氧化铝复合柱; 净化填料: 中性氧化铝, 中性硅胶, 碱性硅胶, 酸性硅胶	色谱柱为 DB-5MS; 色谱选择离子扫描模式 SIM; 检测柱流速为 1.2 ml/min, 反应气为甲烷	2456-TCMX、PCB209、 ^{13}C -反式氯丹的回收率范围分别为: 65.0%~87%; 77.9% ~ 92.1%; 79.3%~94.3%	[36]
7	气相色谱三重四极杆质谱测定土壤和沉积物中的多氯萘	多氯萘	提取内标: ECN5102 和 ^{13}C -2-氯萘; 进样内标: 68Al-SS	样品采集萃取净化后相色谱三重四极杆质谱测定	保留时间和特征离子	内标法	采集后冷冻干燥研磨, 过筛	ASE300 型加速溶剂萃取仪	方法: 多层硅胶柱和氧化铝柱子; 净化填料: 中性氧化铝, 中性硅胶, 碱性硅胶, 酸性硅胶	色谱柱: DB-5MS; 进样口温度 280 $^{\circ}\text{C}$; 选择离子扫描模式 SIM; 电离能量 70 eV	校准曲线的 RRF 的相对标准偏差 (RSD) 范围为 2.8%~9.0%; 方法检出限为 0.26 ng/kg ~ 1.6 ng/kg, 回收率为 55.6%~104.5%	[37]

表 3-5 文献报道的一氯萘分析方法汇总比较 (续)

序号	方法名称	目标物	内标	方法原理	定性方法	定量原理	样品采集	样品萃取	萃取液净化	仪器检测	方法性能	文献
8	水中多氯萘气相色谱质谱法 (负化学源)	多氯萘	定量内标: 五氯硝基苯 PCNB	样品采集萃取净化后相色谱质谱测定	保留时间和特征离子	内标法, 采用 Halowax 1014 定量。	桶式沉降采样器收集桶内水样, 同时用经二氯甲烷抽提过的脱脂棉收集桶底及内壁颗粒物	水样经玻璃纤维滤膜过滤分离水相和颗粒物; XAD-2 和 XAD-4 树脂收集 PCNs	方法: 硫酸-硅胶, 硅藻土-硅胶-氧化铝柱净化	电子捕获负化学离子源 (ECNI) 和选择离子扫描模式 (SIM) 检测。色谱柱为 DB-5MS; 仪器检测限 (IDL) 范围: 0.0029 pg (PCN 36/45) ~ 0.45 pg (2-氯萘), 平均值 0.12 pg	PCB-30 回收率 71%~102%; PCB-209 的回收率 86%~108%	[38]
9	加速溶剂萃取/浓硫酸酸化/气相色谱-质谱联用法测定电子电气塑料部件中 17 种多氯萘	多氯萘	2-氯萘、Halowax 1014 和 8-氯萘的 ABS 原料粒子	气相色谱-质谱 (GC-MS) 的分段式选择离子模式下	保留时间和三个辅助离子	外标法	电子电气产品剪碎, 液氮冷冻处理, 研磨至不大于 1 mm 的颗粒	加速溶剂萃取仪提取	浓硫酸酸化和硅胶固相萃取柱净化	HP-5MS 毛细管柱, EI 源, SIM 检测; 17 种多氯萘标准溶液范围 10 ng/ml ~ 500 ng/ml 或 20 ng/ml ~ 1000 ng/ml, 相关系数 $r > 0.997$	方法在实际样品中的定量限为 25 ng/kg~200 ng/kg, 加标回收率为 69.2%~96.2%, 相对标准偏差为 4.3%~8.7%; 抗干扰效果好、定量限较低、准确度高	[39]
10	加速溶剂萃取-多层硅胶柱净化-气相色谱串联三重四极杆质谱法	18 种 PCNs 同类物	提取内标: ECN-5102.DLM-2005-S; 进样内标: ECN-5260	建立了加速溶剂萃取-多层硅胶柱净化-同位素稀释气相色谱串联三重四极杆质谱测定土壤和沉积物中 PCNs 的分析方法	保留时间和离子对	同位素内标稀释	称取供试样品和硅藻土各 10 g 左右. 称取铜粉约 5.0 g, 将上述物质混匀装入 ASE 萃取池中	溶剂为正己烷-二氯甲烷 (1:1, V/V) 混合溶液, 加热温度 100 °C, 预加热平衡 5 min, 静态萃取时间 5 min	多层硅胶柱净化	18 种 PCNs 同类物 CS-1 至 CS-5 标准校正溶液 (浓度范围 1.0 ng/L ~ 240 ng/L); LOQ 在 0.081 ng/L~2.0 ng/L 之间	18 种 PCNs 同类物的 RRF 在 0.70 ~ 5.45 之间, RSD <13.5%, 相关系数 $r > 0.975$, 线性良好; 溶剂浓缩、土壤和沉积物样品中的回收率范围分别为 21.0% ~ 86.0%, 6.53% ~ 116% 和 6.13%~125%	[40]

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

本方法制修订过程中严格遵守《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）。以下为本标准制修订的基本原则：

（1）方法的检出限和测定范围满足生态环境标准和生态环境工作的要求。本标准制定的目的是满足《石油化学工业污染物排放标准（含 2024 年修改单）》（GB 31571-2015）要求，方法检出限和测定范围应满足该排放标准的需求，本方法测定固定源废气中的 1-氯萘和 2-氯萘的方法检出限应不高于限值的 1/10（即 0.5 mg/m³）。

（2）方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求。采样和实验室空白低于检出限，空白加标回收率应在 50%~150%之间，重复测定的精密度相对偏差应在±30%以内。

（3）方法操作步骤常规，使用的试剂材料和仪器设备常见，方法具有普遍适用性，易于推广使用。本方法既参考了国内外最新的方法技术以及仪器设备，也考虑了国内现有监测机构现有仪器水平，使用的仪器设备均为目前国内环境检测及相关实验室具备的主要分析仪器。其中考虑到用全自动等速采样器采集一氯萘，一次性投入高，仪器操作复杂，日常采样介质准备复杂，成本高。而最终确定采用小流量采样器采集一氯萘，一次性投入约是前者的 1/3，仪器操作相对简单，日常运行成本约是前者的 1/5。因此本方法具有普遍适用性，技术要求和成本运行低，易于推广使用。

4.2 标准的主要技术内容

4.2.1 标准拟采用的技术方法

通过对以上国内外相关标准和文献的分析、比较，确定以《固定源废气监测技术规范》（HJ/T 397-2007）、《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》（GB/T 16157-1996）为采样技术方法依据，参考《固定污染源废气 氯苯类化合物的测定 气相色谱法》（HJ 1079-2019）^[41]、李晔^[32]等气相色谱法测定工作场所环境空气的一氯萘的相关内容为本标准制订的基本技术路线，即采用固体吸附剂采集固定源废气中的一氯萘，有机溶剂解吸后采用气相色谱质谱仪测定 2 种一氯萘化合物的含量。在技术路线上，与现有环保标准体系中半挥发有机物、挥发性有机物的测定保持一致性，在采集和分析仪器的配置方面符合多数环境监测实验室的实际状况，便于推广。

4.2.2 标准主要技术内容

针对固定源有组织废气的一氯萘，筛选采样介质，测定采样效率、穿透效率，考察采样流量和采样时间对采样效率的影响；对样品、标准溶液的稳定性开展研究，优化样品富集、解吸、浓缩、仪器分析条件，确定方法性能指标，利用实验室间比对验证和完善质量保证和质量控制要求。

4.3 技术路线

在国内外相关标准与相关文献的基础上，总结固定源废气中一氯萘的采样与分析方法，初步提出本标准采样、分析方案，通过试验对样品解吸、浓缩、仪器测定等关键环节进行优化，制定实验室分析技术方案，最后选择多家实验室对本方法的技术指标进行验证，编制标准方法文本和编制说明，详见图 4-1。

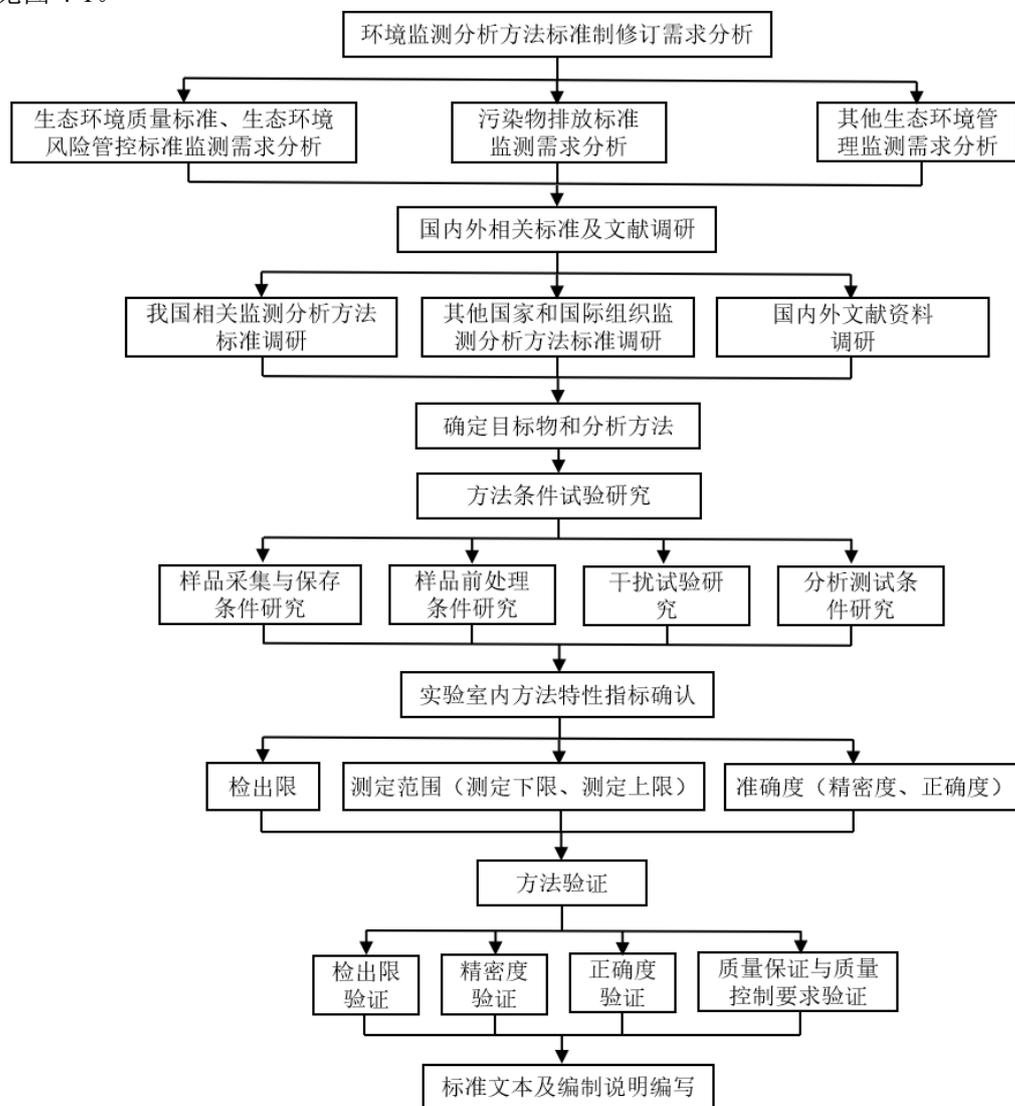


图 4-1 技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究目标

5.1.1 方法的环境要素和被测目标物

本标准适用于固定污染源有组织废气中 1-氯萘和 2-氯萘 2 种一氯萘的测定。

本标准方法在立项之初的名称是《固定污染源排气 一氯萘的测定 气相色谱-质谱法》，是为配套《石油化学工业污染物排放标准（含 2024 年修改单）》（GB 31571-2015），该文本中仅规定了氯萘的有组织排放限值。经查询，《石油化学工业污染物排放标准》编制说明中明确提及，氯萘的 CAS 号为 90-13-1，即 1-氯萘。所以，本标准目标化合物应包括 1-氯萘。一氯萘有 2 种同分异构体，分别为 1-氯萘和 2-氯萘。编制组经调研发现，对于 2-氯萘，暂未查询到固定源废气的排放限值要求。但考虑到 1-氯萘和 2-氯萘的物理化学特性、生物毒性的相似性，以及标准方法的不同排放源管控的适用性，本标准的目标化合物确定为 1-氯萘和 2-氯萘 2 种一氯萘。

5.1.2 方法拟达到的性能指标

为满足《石油化学工业污染物排放标准（含 2024 年修改单）》（GB 31571-2015）的监测要求，本标准建立测定固定污染源有组织排放废气中一氯萘的气相色谱-质谱法。《石油化学工业污染物排放标准（含 2024 年修改单）》（GB 31571-2015）要求 1-氯萘的控制限值为 5 mg/m^3 ，本方法体系中废气中 1-氯萘和 2-氯萘的方法检出限应不高于 0.5 mg/m^3 。此外，空白试验测定结果应低于方法检测限。

编制组通过对固定源废气中的 1-氯萘和 2-氯萘开展采样方法和分析方法研究，采集和分析石化行业、生活垃圾焚烧行业、造纸污泥焚烧行业等多个典型行业的固定源废气样品，并通过标准物质加标和实际样品加标等方式验证方法的稳定性和适用性；组织 6 家有资质的检验检测机构开展方法验证，对本标准方法进行可行性验证，以确保本标准方法采用的分析技术和规定的各项技术指标准确可靠。

5.1.3 方法的适用性说明

为进一步明确本标准的适用性，编制组对《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）等相关标准的适用范围进行梳理，如下：

① 《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）

《石油化学工业污染物排放标准》是针对石油化工行业的综合性管控标准，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、监测和监督管理要求。其中，定义“石油化学工业”是指“以石油馏分、天然气等为原料，生产有机化学品、合成树脂、合成纤维、合成橡胶等的工业。”且在前言中明确声明“国家针对石油化学工业发布有专项排放标准的（如合成树脂工业污染物排放标准），应按适用对象执行专项排放标准的规定，不再执行本标准。”《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）于2024年发布修改单，更新版本为《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015，含2024年修改单）。其中，修改单未涉及对一氯萘的执行标准的修改，也未涉及与本标准的适用范围、一氯萘方法的性能指标相关的内容。

② 《合成树脂工业污染物排放标准》（GB 31572-2015）

《合成树脂工业污染物排放标准》是以上提及的国家针对石油化学工业发布的专项排放标准，于2024年发布修改单，更新版本为《合成树脂工业污染物排放标准》（GB 31572-2015，含2024年修改单）。其中，修改单修改了该标准的适用范围，明确该标准规定了合成树脂（聚氯乙烯树脂除外）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、监测和监督管理要求，塑料制品工业企业及其生产设施参照执行。在适用范围上，进一步说明“合成树脂企业内的单体生产装置执行《石油化学工业污染物排放标准》，聚氯乙烯树脂（PVC）生产装置执行《烧碱及聚氯乙烯工业污染物排放标准》（GB 15581-2016）。该标准未提及一氯萘的排放限值要求。

③ 《烧碱及聚氯乙烯工业污染物排放标准》（GB 15581-2016）

该标准在定义中，明确规定：1）对于聚氯乙烯工业，该标准指采用乙炔法生产聚氯乙烯或乙烯氧氯化法生产工艺中以氯乙烯单体生产聚氯乙烯的工艺过程；2）对于乙炔法，该标准主要指电石乙炔法，以乙炔、氯化氢为原料生产聚氯乙烯的生产工艺；3）对于乙烯氧氯化法，指以氯气、乙烯、氧气为原料生产聚氯乙烯的生产工艺。该标准未提及一氯萘的排放限值要求。

可见，石化行业中合成树脂工业、聚氯乙烯生产过程等排放的污染物或尾气焚烧产生的污染物不适用《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）标准。基于此，本标准主要适用于《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）以石油馏分、天然气等为原料，生产附录A中提及的卤代有机化学品或涉氯环氧树脂等可能排放一氯萘的产品生产型污染源。编制组以此为参考，选择《石油化学工业污染物排放标准》涉及的典型排放源开展方法的适用性研究。此外，采用本标准方法也对生活垃圾焚烧行业、造纸污泥焚烧行业等文献报道的一氯萘的潜在排放源开展了实际监测和方法验证。所以，本标准方法可适用于《石油化学工业污染物排放标准》涉及的固定源排放废气，也适用于其他固定污染源废气中一氯萘的测定。

5.2 方法原理

固定污染源废气中一氯萘经硅胶吸附采样管富集后，用正己烷解吸，解吸液经气相色谱-质谱分离检测，以保留时间和特征离子定性，内标法定量。

5.3 试剂和材料

除非另有说明，分析时使用符合国家标准分析纯试剂。

5.3.1 壬烷 (C₉H₂₀)：农残级。

5.3.2 正己烷 (C₆H₁₄)：色谱纯。

5.3.3 一氯萘标准贮备液： $\rho = 100 \mu\text{g/ml}$ 。

可直接购买市售有证标准溶液（壬烷或异辛烷介质），按照标准溶液证书要求保存，也可使用一氯萘标准品自行配制，使用前应恢复至室温并摇匀。

5.3.4 一氯萘标准使用液 I： $\rho = 10.0 \mu\text{g/ml}$ 。

移取适量一氯萘标准贮备液（5.3.3），用壬烷（5.3.1）稀释，-10℃以下密封、避光，可保存 1 a，使用时应恢复至室温并摇匀。

5.3.5 一氯萘标准使用液 II： $\rho = 1.0 \mu\text{g/ml}$ 。

移取适量一氯萘标准使用液 I（5.3.4），用壬烷（5.3.1）稀释，-10℃以下密封、避光，可保存 1 a，使用时应恢复至室温并摇匀。

5.3.6 一氯萘标准使用液 III： $\rho = 0.1 \mu\text{g/ml}$ 。

移取适量一氯萘标准使用液 II（5.3.5），用壬烷（5.3.1）稀释，-10℃以下密封、避光，可保存 1 a，使用时应恢复至室温并摇匀。

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

内标为氘代萘 (Ace-d₁₀)，也可选用其他同位素物质作为内标。购买市售有证标准溶液，按照标准溶液证书要求保存，使用前应恢复至室温并摇匀。

5.3.8 内标使用液： $\rho = 1.0 \mu\text{g/ml}$ 。

移取适量内标贮备液（5.3.7），用壬烷（4.1）稀释，-10℃以下密封、避光，可保存 1 a，使用时应恢复至室温并摇匀。

5.3.9 硅胶：粒径 380 μm ~830 μm （40 目~20 目）。

5.3.10 硅烷化玻璃棉：使用前在 450℃处理 4 h，密封保存。

5.3.11 高纯氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.3.12 高纯氦气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.4 仪器和设备

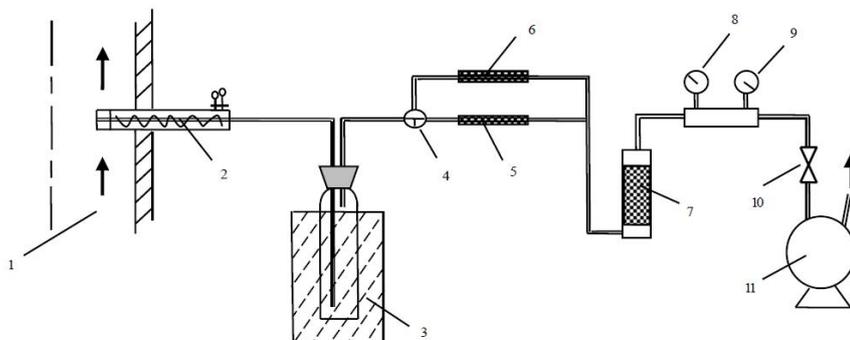
5.4.1 烟气采样器

具有抗负压能力，采样流量 0.1 L/min~1.0 L/min，烟气采样管具备加热和保温功能，加热温度 ≥ 120 ℃，其他性能和技术指标应符合 HJ/T 47 的规定。

根据文献调研和实际废气样品分析验证（见 5.5.1），固定源废气中的一氯萘主要存在于气相中，所以本标准选择气态污染物采样设备采集目标物。由于一氯萘与氯苯类化合物物理化学性质相似，标准编制组采用与氯苯类相同的采集设备，此部分借鉴《固定污染源废气 氯苯类化合物的测定 气相色谱法》（HJ 1079-2019）^[41]相关内容。此外，《固定污染源废气监测技术规范》（HJ/T 397-2007）8.4.1.2 要求“用活性炭、高分子多孔微球作吸附剂时，如烟水中水分含量体积百分数大于 3%，为了减少烟气水分对吸附剂性能的影响，应在吸附管前串接气水分离装置，除去烟气中的水分。”根据编制组前期现场采样工作基础，固定源焚烧烟气水分含量一般为 20%~25%，所以采样

时在吸附管前配备制冷除湿装置（见图 5-1），可有效排除水分对吸附剂的影响。编制组通过实际样品采集验证了其适用性。

标准研究工作采用崂应 3072 型智能烟气采样器，配置加热功能和水分收集器，采样流量 0.1 L/min~1.0 L/min。

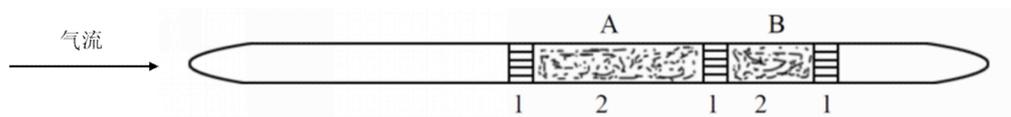


1——烟道；2——烟气采样管；3——冷却除湿装置；4——三通阀；5——硅胶采样管；6——旁路采样管（采集平行样品）；7——干燥器；8——温度计；9——压力表；10——流量控制器；11——抽气泵。

图 5-1 固定污染源废气采样系统示意图

5.4.2 采样管

硅胶采样管：玻璃材质，长15 cm，外径6 mm，内径4 mm（此为参考尺寸）。硅胶采样管内装有两段硅胶（4.9），A段200 mg、B段100mg，或者A段300 mg，B段150 mg。采样管两端和两段硅胶之间用约2 mm硅烷化玻璃棉（5.3.10）填塞，装填后熔封或用胶帽封口，见图5-2。也可购买市售其他等效吸附管。硅胶采样管使用前应做性能试验。



1—硅烷化玻璃棉；2—硅胶；

A—200 mg/300 mg 硅胶；B—100 mg/150 mg 硅胶。

图 5-2 硅胶采样管示意图

编制组比较了Tenax热脱附管、硅胶采样管和活性炭采样管等三种环境监测领域广泛应用的商业化填充柱采集空气和废气中一氯萘的效率，样品的采集吸附材料选用了当前环境监测中应用广泛的硅胶采样管和活性炭采样管，并详细验证了两种采样管对一氯萘的采样效率、空白干扰和稳定性，详见5.5。实验表明，Tenax热脱附法测定存在方法检出限偏高、加标回收率不稳定等问题，不适用废气一氯萘的测定；活性炭管与硅胶管相比，存在洗脱溶剂毒性较大、解吸效率不稳定、解吸液易出现干扰等问题。所以，编制组选用硅胶管作为推荐采样管。

5.4.3 冷却除湿装置

采用冰水浴或其他等效装置。

5.4.4 气相色谱-质谱仪

气相色谱具有电子流量控制器和分流/不分流进样口，柱温箱具有程序升温功能。质谱具有 70 eV 电子轰击源（EI），具备选择离子扫描（SIM）等功能。

5.4.5 色谱柱：石英毛细管色谱柱，30 m（柱长）×0.25 mm（内径）×0.25 μm（膜厚），固定相为 5%苯基-95%二甲基聚硅氧烷，或其他等效毛细管色谱柱。

5.4.6 浓缩装置：氮吹浓缩仪或其他性能相当的浓缩装置。

5.4.7 一般实验室常用仪器和设备。

5.5 样品

5.5.1 采集对象的确定

根据前期的文献调研情况^[4-5]，一氯萘大部分存在于气相中。为进一步明确本标准的采集对象是固定源有组织废气气相中的一氯萘，还是颗粒相和气相中的一氯萘，编制组采用大流量采样器同位素内标稀释法^[11,12]采集和分析了生活垃圾焚烧、造纸污泥焚烧等 4 个有机氯代污染物典型固定源（A、B、C、D）有组织废气中的一氯萘，具体考察了一氯萘在实际废气样品中气相和颗粒物中的分布比例。实验结果表明，固定源废气中的一氯萘主要分布在气相中，所以本标准的采集对象为固定源有组织废气气相中的一氯萘。

5.5.1.1 采样过程

采用全自动等速烟气采样器（图 5-3），以石英滤筒、XAD2 树脂为吸附介质并同时收集冷凝水，分别采集废气中颗粒态和气态的一氯萘，分析不同吸附介质中的一氯萘，计算一氯萘的相态分布比例。其中，滤筒样品代表废气中的颗粒态目标物，XAD2 树脂样品代表废气中的气态目标物，冷凝水代表废气中的气态目标物在烟气采样器中的冷凝相态。有组织排放废气的工况参数详见表 5-1，其中，烟气温度为 62.0℃~406℃，湿度为 12.8%~24.1%。

5.5.1.2 废气中一氯萘的相态分布特征

如表 5-2 和表 5-3，对于高湿度烟气样品（12.8%~24.1%）中，1-氯萘和 2-氯萘在滤筒中占比为 0~3.5%，在冷凝水相中占比为 0~3.2%，在树脂介质占比为 95.8~100%。可见，超过 95%的 1-氯萘和 2-氯萘存在于气相中。所以，本标准采集对象为固定源有组织废气气相中的一氯萘，采用先用滤筒过滤颗粒物并除水，再用吸附管采集气态的一氯萘的采样方法。

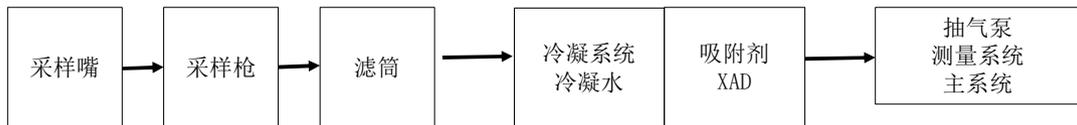
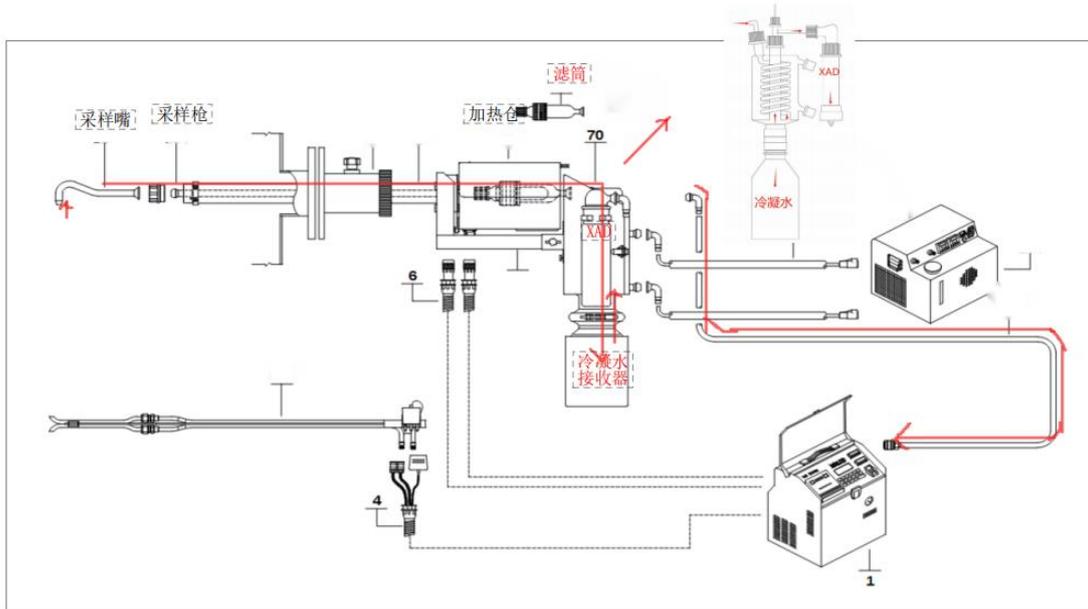


图 5-3 全自动等速烟气采样系统示意图

表5-1 有组织排放废气参数

序号	样品编号	氧气含量 (%)	采样体积 (Nm ³)	湿度 (%)	烟温 (°C)	备注
1	A-1	9.83	2.2378	20.2	160.93	生活垃圾焚烧 A
2	A-2	9.14	2.1834	20.0	158.78	
3	A-3	9.96	2.2354	22.1	162.35	
4	B-1	7.56	2.5953	22.0	134.95	生活垃圾焚烧 B
5	B-2	7.56	2.4075	18.3	136.23	
6	B-3	7.56	2.1861	20.1	134.68	
7	C-1	3.79	1.9235	24.1	406.2	生活垃圾焚烧 C
8	C-2	6.20	1.794	22.1	203.5	
9	D-1	8.50	3.1156	14.7	64.17	造纸污泥焚烧 D
10	D-2	8.35	3.1219	15.8	66.31	
11	D-3	8.65	2.5637	16.3	66.76	
12	D-4	10.09	3.0335	13.2	61.97	
13	D-5	9.95	2.5328	12.8	62.23	
14	D-6	10.09	2.8520	13.2	62.00	
最小值	/	3.79	1.794	12.8	62.0	
最大值	/	10.1	3.122	24.1	406	

表5-2 生活垃圾焚烧厂废气—氯萘相态分布测定结果

企业名称及样品编号		化合物名称		2-氯萘	1-氯萘
		对象			
A	A-1	总质量浓度 ng/m ³		0.80	1.44
		颗粒相占比 (%)		ND	ND
		XAD 相占比 (%)		100	100
		冷凝水相占比 (%)		ND	ND
	A-2	总质量浓度 ng/m ³		1.50	2.99
		颗粒相占比 (%)		ND	ND
		XAD 相占比 (%)		100	100
		冷凝水相占比 (%)		ND	ND
	A-3	总质量浓度 ng/m ³		0.13	0.20
		颗粒相占比 (%)		ND	ND
		XAD 相占比 (%)		100	100
		冷凝水相占比 (%)		ND	ND
B	1#	总质量浓度 ng/m ³		0.26	0.94
		颗粒相占比 (%)		ND	ND
		XAD 相占比 (%)		100	100
		冷凝水相占比 (%)		ND	ND
	2#	总质量浓度 ng/m ³		0.49	1.40
		颗粒相占比 (%)		ND	ND
		XAD 相占比 (%)		100	100
		冷凝水相占比 (%)		ND	ND
	3#	总质量浓度 ng/m ³		0.45	1.58
		颗粒相占比 (%)		ND	ND
		XAD 相占比 (%)		98.0	98.5
		冷凝水相占比 (%)		ND	ND
C	4#	总质量浓度 ng/m ³		0.718	0.513
		颗粒相占比 (%)		3.5	ND
		XAD 相占比 (%)		95.8	100
		冷凝水相占比 (%)		ND	ND
	5#	总质量浓度 ng/m ³		0.650	0.498
		颗粒相占比 (%)		0.4	ND
		XAD 相占比 (%)		98.3	100
		冷凝水相占比 (%)		1.3	ND

表5-3 造纸污泥焚烧厂一氯萘相态分布测定结果

企业名称及样品编号		化合物名称		
		对象		
			2-氯萘	1-氯萘
D	1#	总质量浓度 ng/m ³	26	76.6
		颗粒相占比 (%)	ND	0.15
		XAD 相占比 (%)	97.9	96.6
		冷凝水相占比 (%)	2.1	3.2
	2#	总质量浓度 ng/m ³	25.7	91.9
		颗粒相占比 (%)	ND	0.2
		XAD 相占比 (%)	97.6	97.4
		冷凝水相占比 (%)	2.4	2.4
	3#	总质量浓度 ng/m ³	19.5	74.5
		颗粒相占比 (%)	ND	0.3
		XAD 相占比 (%)	99.3	99.0
		冷凝水相占比 (%)	0.7	0.7
	4#	总质量浓度 ng/m ³	108	234
		颗粒相占比 (%)	ND	ND
		XAD 相占比 (%)	98.6	97.5
		冷凝水相占比 (%)	1.43	2.42
	5#	总质量浓度 ng/m ³	41.4	168
		颗粒相占比 (%)	0.3	0.2
		XAD 相占比 (%)	98.5	98.9
		冷凝水相占比 (%)	1.2	0.9
	6#	总质量浓度 ng/m ³	52.8	167
		颗粒相占比 (%)	ND	0.1
		XAD 相占比 (%)	98.5	98.3
		冷凝水相占比 (%)	1.5	1.6

5.5.2 采样吸附材料的选择

参考《固定污染源废气 氯苯类化合物的测定 气相色谱法》(HJ 1079-2019)中的采集方法,编制组比较了硅胶采样管和活性炭采样管两种环境监测领域广泛应用的商品化填充柱采集废气中一氯萘的材料空白、采样效率、解吸程序等差异,并根据《固定污染源废气 挥发性有机物的测定 固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法》(HJ 734-2014)考察了 Tenax 热脱附管固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法测定方法的适用性。结果表明,活性炭采样管存在易出现材料空白干扰、洗脱程序复杂且稳定性较差等问题, Tenax 热脱附法测定存在方法检出限偏高、加标回收率不稳定等问题,而硅胶采样管在材料空白、洗脱程序、采样效率以及方法的稳定性上,均优于活性炭采样管和 Tenax 热吸附管。所以,本标准选用硅胶采样管采集固定源有组织废气中的一氯萘。具体研究过程如下叙述。

5.5.2.1 材料空白

本研究选择市售硅胶采样管和活性炭采样管测定目标化合物空白值。结果发现,主要的市售和自行装填的硅胶采样管的空白试验中未检出目标化合物,但部分活性炭采样管则发现目标物检出,

见表5-4和表5-5。此外，在空白样品中，活性炭采样管洗脱液出现目标物和内标物的色谱峰干扰，见图5-4。

表5-4 硅胶采样管材料空白测定结果（单位：ng）

目标化合物	硅胶采样管 1	硅胶采样管 2	硅胶采样管 3	硅胶采样管 4	硅胶采样管 5
二氯甲烷洗脱					
1-氯萘	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2-氯萘	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
二氯甲烷和正己烷混合溶剂（1:1）洗脱					
1-氯萘	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2-氯萘	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

表5-5 活性炭采样管材料空白测定结果（单位：ng）

目标化合物	进口活性炭	活性炭（ZKDZ）	活性炭（KYDZ）	活性炭（XBJJ）
1-氯萘	0.128	0.52	2.47	N.D.
2-氯萘	0.197	0.49	1.97	N.D.

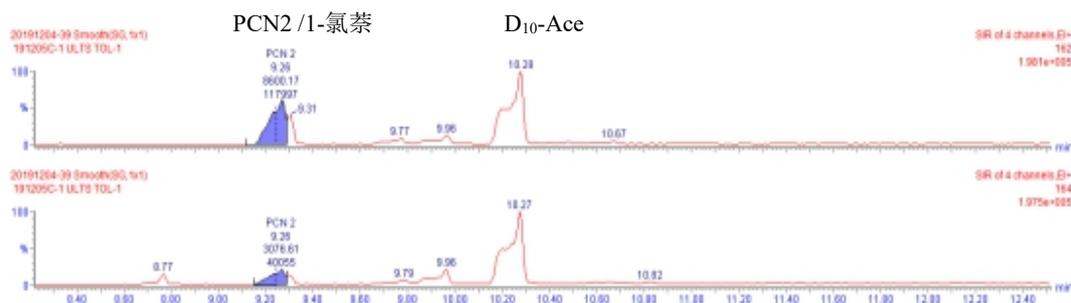


图 5-4 活性炭采样管空白实验中的一氯萘和内标的选择离子色谱图

5.5.2.2 采样效率

在编制组研究过程中，因未能找到存在一氯萘排放的典型污染源，调研和开展实际监测的固定源样品一氯萘均未检出，无法通过实际采样验证采样方法的采样有效性。因此，为考察硅胶采样管和活性炭采样管采集气态中一氯萘的采集效率，编制组设计模拟实验模拟实际样品采集过程。测试结果表明：硅胶采样管和活性炭采样管的采样效率均达到 99%以上，平行实验的相对标准偏差均低于 15%。可见，硅胶采样管和活性炭管均有有效采集气态中的一氯萘。

a. 实验方法：采用稳定流量的高纯氮气吹扫一氯萘标准溶液至模拟腔（鸡心瓶）形成气态一氯萘，模拟实际的废气排放过程，使用串联的采样管和采样设备采集模拟气体。依据《空气和废气监测分析方法（第四版增补版）》，采用相对比较法对硅胶吸附管和活性炭吸附管两种吸附管的采样效率进行评价，以进一步验证废气样品采集的有效性和稳定性，如图 5-6 所示。其中模拟废气浓度为 $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，使用烟气采样器（5.4.1）以 $0.5 \text{ L}/\text{min}$ 采集 20 min，硅胶采样管和活性炭采样管分别开展六次平行试验。

b. 实验步骤：

(1) 按图 5-5 连接采样效率测定实验装置，串联两根硅胶采样管或活性炭采样管，连接气路前先截断两端密封头，连通气路，硅胶采样管采用 SI 200/100 mg，活性炭采样管采用 C 200/100 mg；

(2) 保持氮气瓶阀门处于关闭状态，气袋阀门处于连通状态，确保从氮气瓶出气口至采样主机进气口的整段气路处于连通状态，检查气密性；

(3) 打开氮气阀门往气袋充入氮气，使气袋膨胀，当气袋充入适量氮气后关闭气瓶阀门和气袋阀门；

(4) 使用微量注射器往鸡心瓶（50 ml）中加入 500 ng（20 μl）一氯萘标准溶液，接好气体导入导出装置；

(5) 打开气袋阀门，启动主机采样，流量为 1 L/min，采样时间为 60 min，在此过程调节氮气输出流量与采样主机抽气量一致，保持气袋形状保持不变；

(6) 每种吸附管各做 6 次实验；

(7) 采样完成后，分别测定第 1 支采样管、第 2 支采样管以及鸡心瓶残留的目标化合物的量，计算第一管含量占两支采样管和鸡心瓶总量的百分数，采样效率 K 按公式（3）计算：

$$K = \frac{m_1}{m_1+m_2+m_3} \times 100\% \quad (3)$$

式中：

m_1 ：第一支采样管中吸附的目标化合物的含量；

m_2 ：第二支采样管中吸附的目标化合物的含量；

m_3 ：鸡心瓶中残留的目标化合物的含量。

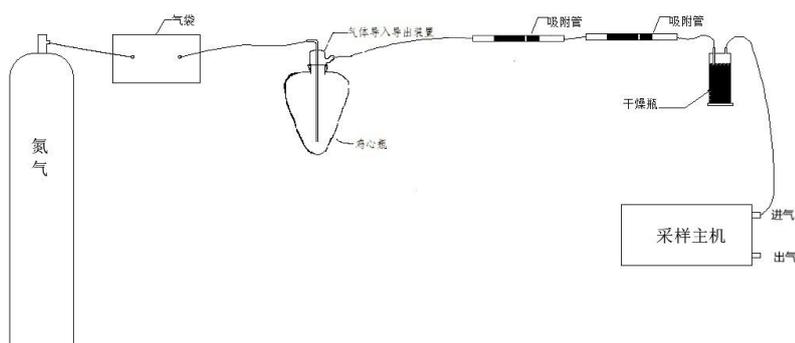


图5-5 采样效率测定模拟实验装置示意图

c. 实验结果：由表 5-6~表 5-9 可知，硅胶采样管和活性炭采样管六次实验的第 2 管的含量与第 1 管比较是极小的，计算所得的采样效率均达到 99%以上，且 6 次平行测定结果的相对标准偏差范围分别为 13%~15%和 8.4%~8.7%。《环境空气 半挥发性有机污染物 采样技术导则》（HJ 691-2014）规定，采样效率应达到 65%~125%，采样效率低于 65%或高于 125%均为无效。可见，采用硅胶采样管和活性炭采样管均能有效采集气态中的一氯萘，且方法表现出良好的稳定性。

表5-6 硅胶采样管采样效率测试结果

目标化合物	测定次数	第1管测定结果 (m_1 , ng)	第2管测定结果 (m_2 , ng)	鸡心瓶残留 (m_3 , ng)	采样效率 K (%)
1-氯萘	1	341	0.54	3.40	99.8
	2	432	0.89	4.00	99.8
	3	443	1.20	3.89	99.7
	4	342	0.55	3.17	99.8
	5	334	0.41	—	99.9
	6	372	0.61	—	99.8
2-氯萘	1	328	0.52	3.30	99.8
	2	412	0.23	4.00	99.9
	3	407	0.65	3.81	99.8
	4	331	0.55	3.10	99.8
	5	323	0.72	—	99.8
	6	350	0.33	—	99.9

表5-7 活性炭采样管采样效率测试结果

目标化合物	测定次数	第1管测定结果 (m_1 , ng)	第2管测定结果 (m_2 , ng)	鸡心瓶残留 (m_3 , ng)	采样效率 K (%)
1-氯萘	1	353	0.61	2.5	99.8
	2	279	0.51	5.6	99.8
	3	288	0.53	5.24	99.8
	4	297	0.73	2.09	99.8
	5	305	0.59	—	99.8
	6	304	0.61	—	99.8
2-氯萘	1	327	0.35	2.54	99.9
	2	260	0.40	5.97	99.8
	3	268	0.29	5.96	99.9
	4	268	0.49	2.06	99.8
	5	282	0.37	—	99.9
	6	292	0.37	—	99.9

表5-8 硅胶采样管模拟实际样品测试结果 (单位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

目标化合物	1	2	3	4	5	6	RSD/%
1-氯萘	5.69	7.20	7.38	5.71	5.56	6.20	15
2-氯萘	5.46	6.87	6.79	5.51	5.39	5.83	13

表5-9 活性炭采样管模拟实际样品测试结果 (单位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

目标化合物	1	2	3	4	5	6	RSD/%
1-氯萘	5.88	4.65	4.80	4.96	5.08	5.06	8.4
2-氯萘	5.46	4.34	4.47	4.46	4.70	4.87	8.7

5.5.2.3 一氯萘脱附效率的测定

本标准依据 HJ 691 规定的目标化合物的脱附效率测定方法开展一氯萘脱附效率实验。

分别准备 3 支硅胶采样管和 3 支活性炭采样管，用微量注射器将 3 个含量水平（20 ng/50 ng、500 ng、1000 ng）的目标化合物分别加到硅胶采样管和活性炭采样管内 1 cm 处，避光放置 1 h。对采样管的目标物进行解吸，定量计算目标物回收率。全部实验重复 2 次。

具体测定结果见表 5-10 和表 5-11，一氯萘在硅胶采样管上的脱附效率为 94.0%~116%，一氯萘在活性炭采样管上的脱附效率为 90.0%~114%，均满足 HJ 691 规定的“一般情况下，样品的脱附效率应在 90%~110%”的要求。

表5-10 硅胶采样管一氯萘的脱附效率（%）

目标化合物	20 ng	20 ng	500 ng	500 ng	1000 ng	1000 ng	平均值
1-氯萘	116	116	108	117	113	115	114
2-氯萘	105	98.0	94.0	98.0	105	103	100

表5-11 活性炭采样管一氯萘的脱附效率（%）

目标化合物	50 ng	50 ng	500 ng	500 ng	1000 ng	1000 ng	平均值
1-氯萘	93.0	100	98.0	101	114	103	102
2-氯萘	97.0	97.0	97.0	101	102	90.0	97.3

5.5.2.4 解吸程序

参考现行的监测标准和文献报道，静态解吸、超声或涡旋辅助振荡解吸是硅胶采样管和活性炭采样管的主要解吸方式。编制组分别对硅胶采样管和活性炭采样管开展了解吸程序的对比实验。

实验步骤：准备空白的硅胶采样管和活性炭采样管，用微量进样针在采样管柱头处分别添加 20 ng 一氯萘标准溶液，稳定 1 h。将硅胶或活性炭转移至 5 ml 棕色密实瓶中，分别加入解吸溶剂进行超声（每次 15 min）或涡旋（每次 1.5 min）。结果见表 5-12 到表 5-13。

实验结果：采用甲苯为溶剂超声或涡旋活性炭时，一氯萘色谱峰受干扰明显（见图 5-6），回收率异常，2-氯萘回收率远高于 1-氯萘回收率，二者极差为 58.5%~108%；采用二硫化碳为溶剂时，色谱峰受干扰较小，但 2-氯萘回收率偏低，为 66.5%~73.5%（<80%），1-氯萘回收率高于 2-氯萘回收率，二者极差为 33.5%~34.5%。可见，采用超声或涡旋法解吸活性炭采样管样品，一氯萘的解吸效果不理想。对于硅胶采样管，采用涡旋解吸和超声解吸，加标回收率分别在 97.8~99%和 113~115%，均明显高于优于活性炭采样管的解吸结果。

表5-12 不同解吸程序下硅胶采样管目标物的解吸回收率（%）

目标化合物	解吸方式	解吸溶剂	第 1 次 (1 ml)	第 2 次 (1 ml)	第 3 次 (1 ml)	第 4 次 (1 ml)	合计
1-氯萘	涡旋	正己烷	42.9	32.9	16.8	5.3	97.8
2-氯萘	涡旋	正己烷	38.2	34.0	17.4	9.3	99.0
1-氯萘	超声	正己烷	64.7	25.8	14.2	9.9	115
2-氯萘	超声	正己烷	63.2	25.5	14.0	10.7	113

表 5-13 不同解吸程序下活性炭采样管目标物的解吸回收率 (%)

目标化合物	操作	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次	第 6 次	第 7 次	第 8 次	合计
以甲苯为解吸溶剂										
1-氯萘	超声	13.0	9.5	8.0	0.0	4.5	3.0	0.0	0.5	38.0
2-氯萘	超声	49.0	39.0	32.0	15.0	7.5	3.5	0.0	0.5	146
1-氯萘	涡旋	23.0	22.0	15.5	10.5	2.0	2.0	9.5	2.5	84.5
2-氯萘	涡旋	39.0	39.5	27.5	20.0	4.0	0.0	11.5	5.0	142
以二硫化碳为解吸溶剂										
1-氯萘	超声	11.5	20.0	18.5	17.5	7.5	14.0	9.0	9.0	107
2-氯萘	超声	8.5	16.0	13.5	12.5	5.5	6.0	6.5	5.0	73.5
1-氯萘	涡旋	16	16.0	17	14.5	13.5	9.5	6.5	7.0	100
2-氯萘	涡旋	11	11.5	11.5	10.5	6.5	6.5	4.5	4.5	66.5

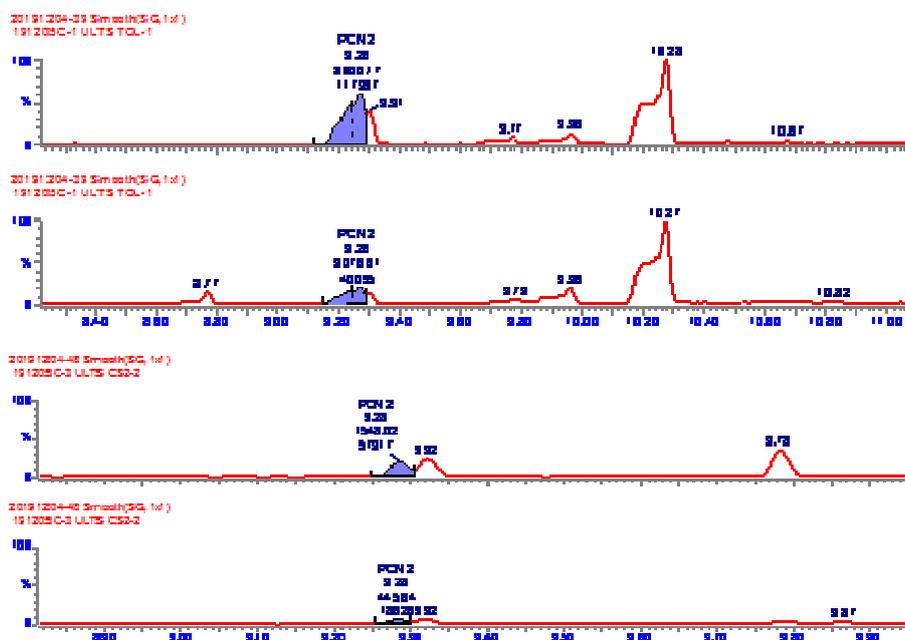


图 5-6 甲苯（上）和二硫化碳（下）为解吸溶剂时一氯萘的选择离子色谱图

5.5.2.5 固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法

参考《固定污染源废气 挥发性有机物的测定 固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法》（HJ 734-2014）和《环境空气 挥发性有机物的测定 吸附管采样热脱附/气相色谱-质谱法》（HJ 644-2013）^[42]，编制组对 Tenax 热脱附管开展了一氯萘的校准曲线绘制、方法检出限以及空白加标等实验。结果表明，Tenax 热脱附法测定存在方法检出限偏高、加标回收率不稳定等问题，不适用废气一氯萘的测定；另外，考虑到热脱附管需要配置热解析等前处理设备，所用仪器设备较昂贵。综上，本标准不建议采用 Tenax 管热脱附法采集气体中的一氯萘。

(a) Tenax 热脱附采集设备参数

仪器名称及型号：热脱附 PE Turbo Matrix 650/安捷伦 6890N/5975。

热解析参数：管脱附温度 270 °C，阀温：250 °C，传输线 200 °C，捕集阱捕集温度 2 °C，解析温度 300 °C。管脱附时间 15 min，脱附流量 30 ml/min，不分流进样，色谱柱流量 1.5 ml/min。

气相色谱升温程序：60 °C 保持 5 min，10 °C/min 升至 180 °C，30 °C/min 升至 300 °C。

色谱柱：DB-5MS，30 m×0.25 mm×0.25 μm。

质谱接口温度：280 °C。

离子源温度：230 °C。

四极杆温度：150 °C。

(b) 校准曲线绘制

分别取 1 μl 浓度为 50 pg/μl、200 pg/μl、500 pg/μl、1000 pg/μl、2000 pg/μl 的一氯萘使用液，注射至吸附管内壁，用 0.3 L/min 的高纯氮吹 2 min 后仪器测定。结果见表 5-14。

表5-14 Tenax热脱附法校准曲线的绘制结果

目标化合物	浓度 (pg/μl)	CS1	CS2	CS3	CS4	CS5
		50	200	500	1000	2000
2-氯萘	响应 (面积)	333353	1079230	2220335	4834644	9203915
1-氯萘	响应 (面积)	824377	1092354	2697911	4839501	9249232
2-氯萘	截距为 1.07×10^5 ，斜率为 4569， R^2 为 0.998；					
1-氯萘	截距为 4.39×10^5 ，斜率为 4403， R^2 为 0.998。					

(c) 方法检出限的测定

分别量取 1 μl 浓度为 50 pg/μl 的 1-氯萘和 2-氯萘的标准使用液，注射至吸附管内壁，用 0.3 L/min 的高纯氮吹 2 min 后进行仪器测定，平行测定 5 次，结果见表 5-15。

测定结果表明，1-氯萘和 2-氯萘的测定结果的相对标准偏差分别为 24% 和 35%，结果不稳定。计算得出 2-氯萘和 1-氯萘的方法检出限量分别为 90 pg 和 91 pg，结果均高于 CS1 的浓度。

表5-15 方法检出限测定结果 (单位: pg)

目标化合物	50 pg-1	50 pg-2	50 pg-3	50 pg-4	50 pg-5	均值	标准偏差	方法检出限
1-氯萘	142	76.6	92.6	101	95.3	101	24.3	91
2-氯萘	110	56.8	56.2	60.1	54.1	67	23.9	90

(d) 空白加标实验

量取 1 μl 浓度为 500 pg/μl 的 1-氯萘和 2-氯萘的标准使用液，注射至吸附管内壁，用 0.3 L/min 的高纯氮气吹扫 2 min 后进行仪器测定，平行测定 2 次，结果如表 5-16 所示。其中，1-氯萘的回收率为 8.6%~65.2%，2-氯萘的回收率为 40.6%~90.4%，1-氯萘的回收率严重偏低。

表5-16 空白加标 (500 pg) 的回收率 (%)

目标化合物	500 pg-1	500 pg-2
1-氯萘	65.2	8.6
2-氯萘	90.4	40.6

5.5.3 采样管规格、采样流量、采集时长考察

依据 HJ/T 37-1999 规定“采样流量一般控制在 0.3 L/min~1.0 L/min 之间”“当温度高于 30℃ 时，采样流速应降低，不要超过 0.5 L/min，以保证 B 段活性炭吸附量小于吸附总量的 2%”，编制组对不同规格（不同采样介质填充量）、采样流量、不同采集时长对硅胶采样管采集废气中一氯萘的影响进行了考察。根据实验结果，确定采样流量选择在 0.5 L/min，采样时长不超过 60 min；在常规情况下，推荐使用规格为 Si 200/100 mg 的硅胶采样管，而对于高浓度排放情况，则推荐使用规格为 Si 300/150 mg 的硅胶采样管，可满足采样负载要求。

实验步骤：向规格为 Si 150/75 mg、Si 200/100 mg、Si 300/150 mg 的硅胶采样管 A 段上层分三个含量水平添加一氯萘标准物质，静置 1h 以上，连接采样器，以 0.3 L/min、0.5 L/min 和 1.0 L/min 三种采样速率模拟采集不同时间的烟气样品，分别解吸和测定 A、B 段中一氯萘的含量。按公式（1）和公式（2）计算动态保留效率和穿透率。

$$RE = \frac{m_A}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中： RE ——动态保留效率，%；

m_A ——采样管第一段测得的一氯萘的量，ng；

m_0 ——加在采样管第一段中的一氯萘的量，ng；

$$\eta = \frac{m_B}{m_A} \times 100\% \quad (2)$$

式中： η ——穿透率，%；

m_A ——采样管第一段测得的一氯萘的量，ng；

m_B ——采样管第二段测得的一氯萘的量，ng。

实验结果：一氯萘在不同采样流速和不同采样时间下测试结果见表 5-17~表 5-19。样品动态保留效率在 83%~120%，穿透率为 0%~6.2%。

《环境空气 半挥发性有机污染物 采样技术导则》（HJ 691-2014）规定，动态效率应达到 65%~125%。参考现行的环境监测行业标准对于穿透率的要求，例如《环境空气和废气 6 种丙烯酸酯类化合物的测定 气相色谱法》（HJ 1317-2023）和《固定污染源废气 氯苯类化合物的测定 气相色谱法》（HJ 1079-2019）等，其规定“如果指示段检出目标化合物含量大于采样段的 25%，则认为 采样管发生穿透，应重新采集样品”“如果吸附采样管中 B 段待测物的量大于等于 A 段待测物量的 25%，表明吸附剂穿透，应适当减少采样体积重新采样测定”“采样管 B 段目标物浓度应小于 A 段目标物浓度的 10%，否则应重新采集样品”。可见，本标准测定一氯萘在 20 ng~37500 ng 添加水平（按采样体积 7.5L 换算为烟气浓度水平为 0.0026 mg/m³~5.0 mg/m³）采集样品时的动态保留效率和穿透率计算结果能满足方法标准要求。

依据以上实验结果，编制组进一步确定了采样管规格、采样流量、采集时长的推荐条件和推荐值，以及穿透率的质控要求。

（1）采样管规格：

采样管当烟气浓度水平低于 5 mg/m³ 时，规格为 SI 200/100 的硅胶采样管可有效采集固定源废气中的一氯萘；当废气样品一氯萘浓度较高（≥5 mg/m³）时，建议采用规格为 SI 300/150 的硅胶采样管，以满足废气中目标物的有效吸附。

(2) 采样流量

由表 5-31~表 5-32 可知，0.3 L/min、0.5 L/min 2 种不同流量样品动态保留效率和穿透率之间无明显差异；考虑到污染源废气每个样品采集时间不宜太长，结合样品代表性，推荐选择使用 0.5 L/min 的采样流量；

(3) 采样时长

在采样管选择实验中，编制组验证了每支硅胶采样管至少可有效吸附 37.5 μg 的目标化合物。若以 0.5 L/min 的流量采集样品，按目前 1-氯萘的最高排放标准 5 mg/m³ 浓度水平（GB 31571-2015）而言，对应的安全采样体积为 15 min。编制组对一氯萘的典型排放源的废气排放情况开展了现场监测，涉及的企业类型有生活垃圾焚烧、污泥焚烧、石油化工行业等。监测结果以及文献调研结果均显示一氯萘排放浓度并不高，远低于最高排放标准 5 mg/m³。针对这些适用场景，编制组对安全采样体积进行了实验。分别添加不同量的一氯萘，使得对应的废气浓度在 0.0026 mg/m³~5 mg/m³ 水平附近，在加热气体和 120 °C 加热采样枪下，以 0.5 L/min 的流量分别采样 15 min、40 min 和 60 min，对应的采样体积为 7.5 L、20 L 和 30 L。测试结果表明，在以上条件下 B 段硅胶采样管未检出目标物质，硅胶采样管未发生穿透。因此，针对一氯萘低浓度排放情况，以及 GB 31571-2015 对 1-氯萘的最高排放标准限值，本标准的推荐采样体积为 7.5L，为此，采样条件设为“以 0.5 L/min 的流量采集样品，采样时长为 15 min”。

(4) 穿透率

依据本研究的穿透率测试结果，并参考现行的环境监测行业标准对于穿透率的要求，编制组建议：“每批次（≤20 个样品）开展一次穿透率测试，采样管 B 段目标物含量应低于 A 段的 25%，否则应适当减少采样体积重新采样测定。”

表5-17 不同规格硅胶采样管动态保留效率和穿透率（采样体积：7.5 L）

目标化合物 (IUPAC 编号)	吸附管规格	添加量 (ng)	统计参数	A 段	B 段	穿透率
1-氯萘	SI 150/75	20	测定量 ng	20	0.6	3.00%
			动态保留效率 %	100	/	/
		500	测定量 ng	480	0.4	0.08%
			动态保留效率 %	96.0	/	/
		4000	测定量 ng	4084	0	0.00%
			动态保留效率 %	102	/	/
	SI 300/150	20	测定量 ng	21	0.1	0.48%
			动态保留效率 %	105	/	/
		500	测定量 ng	531	0	0.00%
			动态保留效率 %	106	/	/
		4000	测定量 ng	4573	2.5	0.05%
			动态保留效率 %	114	/	/
		37500	测定量 ng	38371	15	0.00%

目标化合物 (IUPAC 编号)	吸附管规格	添加量 (ng)	统计参数	A 段	B 段	穿透率
2-氯萘	SI 200/100		动态保留效率 %	102	/	/
			测定量 ng	20	0.2	1.00%
		20	动态保留效率 %	100	/	/
			测定量 ng	466	0	0.00%
		500	动态保留效率 %	93.2	/	/
			测定量 ng	4043	1.1	0.03%
		4000	动态保留效率 %	101	/	/
			测定量 ng	38800	2414	6.2%
	37500	动态保留效率 %	103	/	/	
		测定量 ng	20	0	0.00%	
	SI 150/75	20	动态保留效率 %	100	/	/
			测定量 ng	489	0.4	0.08%
		500	动态保留效率 %	97.8	/	/
			测定量 ng	4775	15	0.31%
4000		动态保留效率 %	119	/	/	
		测定量 ng	21	0	0.00%	
SI 300/150	20	动态保留效率 %	105	/	/	
		测定量 ng	541	0.2	0.04%	
	500	动态保留效率 %	108	/	/	
		测定量 ng	4287	0.8/	0.02%	
	4000	动态保留效率 %	107	/	/	
		测定量 ng	38288	67	0.2%	
	37500	动态保留效率 %	102	/	/	
		测定量 ng	27	0.4	1.48%	
SI 200/100	20	动态保留效率 %	135	/	/	
		测定量 ng	433	0.75	0.17%	
	500	动态保留效率 %	86.6	/	/	
		测定量 ng	4392	0.4	0.01%	
	4000	动态保留效率 %	110	/	/	
		测定量 ng	40742	1703	4.2%	
37500	动态保留效率 %	109	/	/		
	测定量 ng					

注：采样流速 0.5 ml/min，时间 15 min。

表 5-18 SI200/100 mg 硅胶采样管动态保留效率和穿透率 (0.3 min/L)

目标化合物 (IUPAC 编号)	采样时间 (min)	采样量 (L)	添加水 平 (ng)	统计参数	A 段	B 段	穿透率
1-氯萘	30 min	9	20	测定量 ng	20.4	0.0	0.00%
				动态保留效率 %	102	0.0	/
		9	500	测定量 ng	526	1.3	0.25%
				动态保留效率 %	105	0.3	/
		9	1000	测定量 ng	861	0.2	0.02%
				动态保留效率 %	86.1	0.0	/
	45 min	13.5	20	测定量 ng	17.7	0.5	2.82%
				动态保留效率 %	887	2.5	/
		13.5	500	测定量 ng	505	0.0	0.00%
				动态保留效率 %	101	0.0	/
		13.5	1000	测定量 ng	954	1.0	0.10%
				动态保留效率 %	95.4	0.1	/
	60 min	18	20	测定量 ng	16.6	0.1	0.60%
				动态保留效率 %	83.2	0.5	/
		18	500	测定量 ng	457	0.0	0.00%
				动态保留效率 %	91.5	0.0	/
		18	1000	测定量 ng	980	1.5	0.15%
				动态保留效率 %	98.0	0.2	/
2-氯萘	30 min	9	20	测定量 ng	18.3	0.0	0.00%
				动态保留效率 %	91.6	0.0	/
		9	500	测定量 ng	494	0.0	0.00%
				动态保留效率 %	98.9	0.0	/
		9	1000	测定量 ng	923	1.2	0.13%
				动态保留效率 %	92.3	0.1	/
	45 min	13.5	20	测定量 ng	17.8	0.0	0.00%
				动态保留效率 %	88.9	0.0	/
		13.5	500	测定量 ng	448	0.0	0.00%
				动态保留效率 %	89.5	0.0	/
		13.5	1000	测定量 ng	1019	4.1	0.40%
				动态保留效率 %	102	0.4	/
	60 min	18	20	测定量 ng	18.2	0.0	0.00%
				动态保留效率 %	90	0.0	/
		18	500	测定量 ng	518	0.0	0.00%
				动态保留效率 %	104	0.0	/
		18	1000	测定量 ng	1033	0.9	0.09%
				动态保留效率 %	103	0.1	/

表 5-19 SI200/100 mg 硅胶管动态保留效率和穿透率 (0.5 min/L)

目标化合物 (IUPAC 编号)	采样时间 (min)	采样量 (L)	添加水 平 (ng)	统计参数	A 段	B 段	穿透率
1-氯萘	20 min	10	20	测定量 ng	20.3	0.0	0.00%
				动态保留效率 %	102	/	/
		10	500	测定量 ng	536	3.1	0.58%
				动态保留效率 %	107	/	/
		10	1000	测定量 ng	1145	2.3	0.20%
				动态保留效率 %	114	/	/
	30 min	15	20	测定量 ng	20.1	0.0	0.00%
				动态保留效率 %	100	/	/
		15	500	测定量 ng	518	1.2	0.23%
				动态保留效率 %	104	/	/
		15	1000	测定量 ng	861	1.8	0.21%
				动态保留效率 %	86.1	/	/
	45 min	22.5	20	测定量 ng	20.0	0.0	0.00%
				动态保留效率 %	100	/	/
		22.5	500	测定量 ng	554	2.7	0.49%
				动态保留效率 %	111	/	/
		22.5	1000	测定量 ng	1010	0.0	0.00%
				动态保留效率 %	101	/	/
	60 min	30	20	测定量 ng	22.0	0.0	0.00%
				动态保留效率 %	110	/	/
		30	500	测定量 ng	520	0.0	0.00%
				动态保留效率 %	104	/	/
		30	1000	测定量 ng	1060	2.9	0.27%
				动态保留效率 %	106	/	/
2-氯萘	20 min	10	20	测定量 ng	17.8	0.8	4.49%
				动态保留效率 %	89.2	/	/
		10	500	测定量 ng	485	0.0	0.00%
				动态保留效率 %	97.0	/	/
		10	1000	测定量 ng	1024	0.0	0.00%
				动态保留效率 %	102	/	/
	30 min	15	20	测定量 ng	18.8	0.0	0.00%
				动态保留效率 %	93.9	/	/
		15	500	测定量 ng	473	0.0	0.00%
				动态保留效率 %	94.6	/	/
		15	1000	测定量 ng	1024	2.3	0.22%
				动态保留效率 %	84.2	/	/
	45 min	22.5	20	测定量 ng	19.0	0.0	0.00%
				动态保留效率 %	94.8	/	/
		22.5	500	测定量 ng	496	0.0	0.00%
				动态保留效率 %	99.2	/	/
		22.5	1000	测定量 ng	1016	2.1	0.21%
				动态保留效率 %	102	/	/
	60 min	30	20	测定量 ng	20.3	0.0	0.00%
				动态保留效率 %	102	/	/
		30	500	测定量 ng	475	0.2	0.04%
				动态保留效率 %	95.0	/	/
		30	1000	测定量 ng	946	2.5	0.26%
				动态保留效率 %	94.6	/	/

5.5.4 废气水分含量影响

在固定源有组织废气的采样过程中，若未对高湿烟气进行除湿处理，采样管路中的冷凝水会流入采样管后，可能造成硅胶或活性炭吸附性能下降，从而影响目标物的采集效率。在 GB/T 16157-1996 和 HJ/T 397-2007 中规定，用活性炭、高分子多孔微球做吸附剂时，如烟气中水分含量体积百分数大于 3%，为减少烟气水分对吸附剂性能的影响，应在吸附管前串接气水分离装置，除去烟气中的水分。同时，在 GB/T 16157-1996 中还规定，除湿装置的设计、选定，应使除湿装置除湿后气体中污染物的损失不大于 5%。

为考察废气的水分含量可能对硅胶采样管吸附性能的影响，编制组选择了 1 家废气温度湿度较高和 1 家废气温度湿度较低的有机氯污染物典型排放企业进行了现场调研和实际样品采集，研究其烟气湿度（含水率）对硅胶采样管采集目标物的影响。由于在预研究阶段采集的废气中一氯萘均未检出，所以编制组在采集实际样品前，在采样管中加入一定量的目标化合物，通过评估加标回收率的损失的方式来检验采样管对目标物的采集效率的影响。

a. 实验方案：选择 1 家生活垃圾焚烧厂（C）和 1 家有机废气排放企业排放废气（E）代表高温高湿和相对低温低湿的典型排放源，研究不同采样时间、加标浓度等模拟采样条件对硅胶采样管中目标物的吸附效果影响。采样前在所有采样管 A 段前端加入 3 个含量水平的一氯萘标准溶液模拟 3 个浓度水平的实际样品，按图 5-1 连接采样器（崂应 3072 型智能烟气采样器），烟气加热温度 120℃，按不同采样时长、加标浓度等实验设计条件采集样品，同时测定烟气温度和烟气湿度。计算所有采样管样品的加标回收率，以考察含水率对采样管吸附一氯萘的影响。分析冷凝水中的目标物含量，以评估气态中的目标物在采样过程可能存在的冷凝损失。

b. 生活垃圾焚烧厂（高温高湿）废气采集模拟研究

该企业为典型的大型生活垃圾焚烧厂，设计规模为 600 吨/日，废气处理采用“SNCR+半干法+干法+活性炭吸附+布袋除尘器”生活垃圾焚烧行业常规烟气处理工艺。采样研究期间，废气排放口烟气温度为 135℃~136℃、水分含量为 18.3%~22.1%。编制组在采样管路中使用 2 个串联式冲击瓶冰水浴冷凝装置用于除去烟气水分，按不同采样管规格和加标水平，连续采集样品。所有样品经冷藏保存后，采用正己烷静态解吸，气相色谱-质谱法测定样品中的一氯萘含量，计算所有采样管样品的加标回收率。

c. （低温低湿）废气采集模拟研究

该企业设计规模为 25000m³/h，废气处理采用“活性炭吸附+臭氧消解”烟气处理工艺。采样研究期间，废气排放口烟气温度为 26.5℃、水分含量为 1.2%~3.1%。编制组在采样管路中使用 2 个串联式冲击瓶冰水浴冷凝装置用于除去烟气水分，按不同采样管规格和加标水平，连续采集样品。所有样品经冷藏保存后，采用正己烷静态解吸，气相色谱-质谱法测定样品中的一氯萘含量，计算所有采样管样品的加标回收率。

d. 实验结果：每组采样过程，得到冷凝水量约为 0.5 ml，由于在采样管路中串联了冷凝装置，整个采样过程中管路内未出现冷凝水。由于单个样品的冷凝水体积较少，冷凝水样品测定结果为是将汇在一起测试，再分开计算测定结果。冷凝水样品测定结果均未检出。如表 5-20~表 5-21 所示，对于不同浓度水平的模拟样品，烟气温度和湿度对其加标回收率没有明显的影响。

表 5-20 高温高湿（烟温 135℃~136℃，湿度 18.3%~22.1%）条件下不同规格采样管加标回收率

目标化合物 (IUPAC 编号)	采样管规格	目标物加标量 (ng)	测定结果 (n=6) (ng)	加标回收率 (%)
1-氯萘	SI 150/75	20	20	100
		500	480	96.0
		4000	4084	102
	SI 300/150	20	21	105
		500	531	106
		4000	4573	114
	SI 200/100	20	20	100
		500	466	93.2
		4000	4043	101
2-氯萘	SI 150/75	20	20	100
		500	489	97.8
		4000	4775	119
	SI 300/150	20	21	105
		500	541	108
		4000	4287	107
	SI 200/100	20	24	120
		500	433	86.6
		4000	4392	110

注：采样速率 0.5L/min, 采样时间 15min。

表 5-21 低温低湿条件（烟温 26.5℃，湿度 1.2%~3.1%）下不同规格采样管加标回收率

目标化合物 (IUPAC 编号)	采样管规格	目标物加标量 (ng)	测定结果 (n=6) (ng)	加标回收率 (%)
1-氯萘	Si 100/50	50	38.4	81.4
		500	378	74.2
		1000	858	85.8
	Si 200/100	20	16.2	81.1
		500	455	90.9
		1000	934	93.4
2-氯萘	Si 100/50	50	40.6	81.2
		500	370	74.2
		1000	896	89.5
	Si 200/100	20	16.9	84.4
		500	567	113
		1000	839	83.9

注：规格为 Si 100/50mg 的吸附管采样体积为 20L，Si 200/100 的吸附管采样体积为 7.5L。

5.5.5 样品的保存

为确定采样后，一氯萘在硅胶采样管上吸附和保存的稳定性，编制组研究并测定了不同的样品保存条件下硅胶采样管上的一氯萘的加标回收率，以确定样品的保存时效。

实验步骤：向规格为Si 200/100 mg采样管添加不同浓度的一氯萘标准物质（20 ng和500 ng），按设定的3种保存温度（-10 °C±1 °C、1 °C~4 °C、25 °C±1 °C），在密封避光条件下保存。对不同保存时长（1 d、3 d、7 d、15 d、30 d、42 d）的硅胶采样管中的一氯萘进行解吸并定量测定。每组实验设置2个平行样，结果取平均值。

实验结果：如表5-22所示，低温有助于延长样品的保存时间。在-10 °C保存条件下，保存30 d内2种浓度水平1-氯萘和2-氯萘的回收率均高于80%；在1 °C~4 °C和25 °C以下保存条件下，保存15 d以上一氯萘的回收率出现波动；当保存时长延长至42 d时，-10 °C保存条件下1-氯萘和2-氯萘回收率仍高于70%，但1 °C~4 °C和25 °C以下保存条件下的1-氯萘和2-氯萘回收率显著降低为57.5%~62.7%，均低于70%。由此，编制组确定硅胶采样管样品的样品保存条件和要求为“样品采集后，应避光密封保存，25 °C以下保存7 d，-10 °C以下保存40 d。”

表 5-22 一氯萘于硅胶采样管上稳定性测试结果（按加标回收率计，%）

目标化合物	保存时间 (d)	L _{-10c}	L _{4c}	L _{22c}	M _{-10c}	M _{4c}	M _{22c}
1-氯萘	1	104	96.3	89.0	101	84.6	91.6
	3	98.5	87.8	99.0	85.9	81.4	80.7
	7	112	88.5	89.0	94.4	84.2	95.2
	15	103	73.5	73.3	109	92.7	68.5
	30	95.7	114	92.3	112	97.2	117
	42	108	92.5	57.5	78.4	58.6	60.9
2-氯萘	1	98.0	89.8	88.8	96.8	83.8	93.3
	3	102	89.0	89.3	86.1	81.3	78.6
	7	95.8	83.0	83.5	88.6	89.3	79.0
	15	109	64.8	69.8	111	84.7	63.3
	30	100	87.3	84.7	99.1	125	108
	42	109	100	62.0	81.6	60.7	62.7

注：L 为低水平添加量，20.0 ng；M 为中水平添加量，500 ng。

5.5.6 样品的解吸条件

为确定硅胶采样管样品中一氯萘的最佳解吸条件，编制组采用统一模拟样品对不同的解吸溶剂、解吸方式、解吸时长等条件因素开展对比研究。对于硅胶采样管，静置解吸、涡旋解吸和超声解吸是目前标准方法常用的解吸方式。为进一步提高解吸工作效率，编制组也探索了柱上洗脱方式对硅胶采样管的适用性。统一模拟样品的制备条件为“在本标准推荐的硅胶采样管（规格为 Si 300/150）柱头处添加 20 ng 一氯萘标准溶液并稳定 1 h 以上。”综合考虑对比实验结果、操作的便

利性和稳定性、解吸方式的普适性等，编制组推荐解吸溶剂为正己烷，解吸方式为静置解吸和柱上洗脱两种方式任选其一，并明确了解吸条件。

(1) 静置解吸

将统一模拟样品的硅胶转移至棕色密实瓶中，每次加入 1 ml 正己烷或二氯甲烷，每次静置 30 min，共 3 次。结果由表 5-23 可知，静置 3 次后一氯萘的回收率为 84.2%~92.6%，超过了 80%，且正己烷和二氯甲烷两种解吸溶剂实验结果未有明显差异。因此，静置解吸方式可用于硅胶采样管中一氯萘的解吸。考虑到二氯甲烷的毒性较大，并保证解吸效率，编制组选用正己烷为解吸，并确定静置解吸条件为“将硅胶采样管中的 A 段和 B 段硅胶取出，放入样品瓶中，加入 4 ml 正己烷，在室温下解吸 2 h”。

表 5-23 静置解吸硅胶采样管目标物的加标回收率 (%)

目标化合物	正己烷				二氯甲烷			
	第一次 (1 ml)	第二次 (1 ml)	第三次 (1 ml)	合计	第一次 (1 ml)	第二次 (1 ml)	第三次 (1 ml)	合计
1-氯萘	32.6	36.4	22.0	90.9	35.4	32.4	24.8	92.6
2-氯萘	29.8	38.2	21.4	89.4	30.0	31.4	22.8	84.2

(2) 涡旋解吸

将统一模拟样品的硅胶转移至样品瓶中，加入解吸溶剂后进行涡旋，每次 1.5 min，对比研究了正己烷、正己烷-二氯甲烷混合溶剂 (97:3, V:V)、二氯甲烷的解吸效果。由表 5-24 可知，三种解吸溶剂均可很好地解吸硅胶采样管上的 1-氯萘和 2-氯萘，采用二氯甲烷作为溶剂涡旋两次后一氯萘的回收率即可达到 90%以上，而采用正己烷、正己烷-二氯甲烷混合溶剂时，涡旋三次后一氯萘的回收率可达到 90%以上。

表 5-24 涡旋解吸硅胶采样管目标物的加标回收率 (%)

目标化合物	解吸溶剂	第 1 次 (1 ml)	第 2 次 (1 ml)	第 3 次 (1 ml)	第 4 次 (1 ml)	合计
1-氯萘	正己烷-二氯甲烷 (97:3)	32.2	46.9	22.3	10.3	112
2-氯萘	正己烷-二氯甲烷 (97:3)	31.1	46.5	23.1	10.0	111
1-氯萘	正己烷	42.9	32.9	16.8	5.3	97.8
2-氯萘	正己烷	38.2	34.0	17.4	9.3	99.0
1-氯萘	二氯甲烷	50.4	45.0	14.3	6.2	116
2-氯萘	二氯甲烷	52.1	41.4	13.4	5.6	113

(3) 超声解吸

将统一模拟样品的硅胶转移至样品瓶中，加入正己烷后进行超声，每次 15 min，对比研究了不同溶剂用量的解吸效果。实验结果由表 5-25 可知，增加正己烷用量可明显提升洗脱回收率，采用 4 ml 正己烷可完全超声解吸硅胶采样管上的一氯萘。

表 5-25 超声解吸硅胶采样管目标物的加标回收率 (%)

目标化合物	A				B				
	第一次 (1 ml)	第二次 (1 ml)	第三次 (1 ml)	合计	第一次 (2 ml)	第二次 (1 ml)	第三次 (1 ml)	第四次 (1 ml)	合计
1-氯萘	30.4	32.3	14.4	77.2	64.7	25.8	14.2	9.9	115
2-氯萘	30.4	32.7	15.0	78.1	63.2	25.5	14.0	10.7	113

(4) 柱上洗脱

将统一模拟样品 A 段向上, 分别用正己烷、正己烷-二氯甲烷混合溶液 (1:1)、二氯甲烷顺着进气流方向分两次洗脱。

实验结果由表 5-26 可知, 三种解吸溶剂均可很好地解吸硅胶采样管上的 1-氯萘和 2-氯萘, 且差异不明显, 2 ml 可完全解吸硅胶采样管上的一氯萘。由编制组前期的实验表明, 废气样品中 B 段出现一氯萘穿透的情况非常少, 解吸样品时可直接将 A、B 段合并。从实验结果来说, 柱上洗脱方式表现出操作便利、解吸效率高、解吸结果稳定等优势。所以, 编制组将其作为一种推荐解吸方式, 并确定解吸条件为“A 端向上, B 端向下, 从 A 端加入 3 ml 正己烷解吸目标化合物”。

表 5-26 柱上洗脱解吸硅胶采样管目标物的加标回收率 (%)

目标化合物	解吸溶剂	第一段 (2 ml)	第二段 (1 ml)	合计
1-氯萘	正己烷	98.5	0	98.5
2-氯萘	正己烷	104	0	104
1-氯萘	正己烷-二氯甲烷 (1+1)	106	0.4	106
2-氯萘	正己烷-二氯甲烷 (1+1)	111	0.2	111
1-氯萘	二氯甲烷	116	0	116
2-氯萘	二氯甲烷	104	0	104

(5) 解吸液浓缩后保存时间

为确定一氯萘在浓缩以后解吸液中的稳定性, 本研究设计了浓度水平、保存时间和保存温度三因素三水平正交实验方案 (表 5-27) 并设置了对照组。

实验组: 在 0.5ml 正己烷中配制多组不同浓度的一氯萘溶液 (2 ng/ml、5 ng/ml、50 ng/ml), 按表 5-27 开展保存条件实验, 添加内标进行仪器分析, 定量测定目标物回收率; 对照组: 在 0.5ml 正己烷中配制一组不同浓度的一氯萘溶液 (2 ng/ml、5 ng/ml、50 ng/ml), 立即添加内标进行仪器分析, 定量测定目标物回收率。

如表 5-28 所示, 对照组一氯萘回收率为 93.5%~121%; 三因素三水平正交实验一氯萘回收率范围为 90.0%~122%, 未发现明显差异。因此, 在设计的全部保存实验方案下, 一氯萘在浓缩后洗脱溶液中未发现明显损失, 均符合保存条件要求。

结论: 一氯萘在硅胶管洗脱浓缩液样品中保存时间建议“在 25 °C 以下, 可密封避光保存 30 d。”

表 5-27 洗脱浓缩溶液中一氯萘保存三因素三水平正交实验方案

水平因素	浓度 ρ (ng/ml)	时间 t (d)	保存温度 T (°C)
1	2	7	-10
2	5	14	1~4
3	50	30	20~25

注：解吸液浓缩液后体积为 0.5 ml。

表 5-28 洗脱浓缩液中一氯萘保存时间正交实验结果

序号	浓度 ρ (ng/ml)	时间 t (d)	温度 T (°C)	2-氯萘回收率 (%)	1-氯萘回收率 (%)	一氯萘回收率 (%)			
1	2.00	0	0	97.5	121	109			
2	5.00	0	0	100	107	103			
3	50.00	0	0	97.5	93.5	95.5			
4	2.00	7	21	98.0	113	105			
5	2.00	15	4	107	122	114			
6	2.00	30	-10	103	116	109			
7	5.00	7	4	90.2	96.6	93.4			
8	5.00	15	-10	104	103	104			
9	5.00	30	21	100	101	101			
10	50.00	7	-10	96.9	90.6	93.8			
11	50.00	15	21	102	92.8	97.5			
12	50.00	30	4	101	90.0	95.8			
2-氯萘回收率 (%)	K1	308	285	304	小结： 2-氯萘：时间为主要因素； 1-氯萘：浓度为主要因素，时间次之； 一氯萘：浓度为主要因素，时间次之。				
	K2	295	313	298					
	K3	301	305	301					
	k1	103	95.0	101					
	k2	98.0	104	99.0					
	k3	100	102	100					
	极差	4.9	9.0	0.6					
	因素主次	$t \quad \rho \quad T$							
最优方案	$\rho 1$	$t 2$	$T 1$						
1-氯萘回收率 (%)	K1	350	300	309	一氯萘回收率 (%)	K1	329	292	307
	K2	301	318	308		K2	298	315	303
	K3	273	307	306		K3	287	306	303
	k1	117	100	103		k1	110	97	102
	k2	100	106	103		k2	99.2	105	101
	k3	91.2	102	102		k3	95.7	102	101
	极差	25.9	6	1		极差	9.5	7.6	1
	因素主次	$\rho \quad t \quad T$				因素主次	$\rho \quad t \quad T$		
	优方案	$\rho 1$	$t 2$	$T 1, T 2$		优方案	$\rho 1$	$t 2$	$T 1$

(6) 未浓缩的解吸液保存时间

为确定一氯萘在解吸液中的稳定性，本研究设计了浓度水平、保存时间和保存温度三因素三水平正交实验方案（表5-29）并设置了对照组。

实验组：在 4 ml 正己烷中配制多组不同浓度的一氯萘溶液（0.25 ng/ml、0.625 ng/ml、6.25 ng/ml），按表 5-29 开展保存条件实验，进行浓缩、添加内标后仪器分析，定量测定目标物回收率；对照组：在 4 ml 正己烷中配制一组不同浓度的一氯萘溶液（0.25 ng/ml、0.625 ng/ml、6.25 ng/ml）后，立即进行浓缩、添加内标后仪器分析，定量计算目标物回收率。

检测结果见表 5-30。对照组一氯萘回收率为 93.5%~121%；三因素三水平正交实验一氯萘回收率范围为 97.4%~133%，未发现明显差异。因此，在设计的全部保存实验方案下，一氯萘在未浓缩的洗脱溶液中未发现明显损失，均符合保存条件要求。

结论：一氯萘在硅胶解吸液样品中保存时间建议“在 25 °C 以下，可密封避光保存 30 d。”

表5-29 洗脱溶液中一氯萘保存时间方案

水平因素	浓度 ρ (ng/ml)	时间 t (d)	保存温度 T (°C)
1	0.25	7	-10±2
2	0.625	14	1~4
3	6.25	30	20~25

注：解吸液体积为 4 ml。

表5-30 洗脱溶液中一氯萘保存时间正交实验结果

序号	浓度 ρ (ng/ml)	时间 t (d)	温度 T (°C)	2-氯萘回收率 (%)	1-氯萘回收率 (%)	一氯萘回收率 (%)
1	0.25	0	0	97.5	121	109
2	0.625	0	0	100	107	103
3	6.25	0	0	97.5	93.5	95.5
4	0.25	7	25	105	128	116
5	0.25	15	4	98.5	107	103
6	0.25	30	-10	100	116	108
7	0.625	7	4	99.2	133	116
8	0.625	15	-10	103	114	109
9	0.625	30	25	97.4	103	100
10	6.25	7	-10	101	113	107
11	6.25	15	25	107	121	114
12	6.25	30	4	102	115	108
2-氯萘回收率 (%)	K1	304	305	304	小结： 2-氯萘：浓度为主要因素； 1-氯萘：时间为主要因素，温度次之； 一氯萘：时间为主要因素。	
	K2	300	309	300		
	K3	310	299	309		
	k1	101	102	101		
	k2	99.9	103	100		
	k3	103	100	103		

序号	浓度 ρ (ng/ml)	时间 t (d)	温度 T ($^{\circ}$ C)	2-氯萘回收率 (%)	1-氯萘回收率 (%)	一氯萘回收率 (%)			
	极差	3.1	3	3					
	因素主次	$\rho \quad t = T$							
	最优方案	ρ_3	t_2	T_3					
1-氯萘 回收率 (%)	K1	351	374	343	一氯萘 回收率 (%)	K1	327	339	324
	K2	350	342	355		K2	325	326	327
	K3	349	334	352		K3	329	316	330
	k1	117	125	114		k1	109	113	108
	k2	117	114	118		k2	108	109	109
	k3	116	111	117		k3	110	105	110
	极差	1	14	4		极差	2	8	2
	因素主次	$t \quad T \quad \rho$				因素主次	$t \quad \rho = T$		
	最优方案	ρ_1, ρ_2	t_1	T_2		最优方案	ρ_3	t_1	T_3

(7) 解吸试剂空白测试

本标准对正己烷、二氯甲烷开展空白测试。取 4 ml 正己烷、4 ml 二氯甲烷，分别浓缩至体积 500 μ l，添加进样内标，进行仪器分析。由表 5-31 可知，正己烷、二氯甲烷的试剂空白均未检出。

表5-31 关键试剂空白测定结果（单位：ng）

目标化合物	4 ml 正己烷 1	4 ml 正己烷 2	4 ml 正己烷 3	4 ml 正己烷 4	4 ml 正己烷 5
1-氯萘	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2-氯萘	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
目标化合物	4 ml 二氯甲烷 1	4 ml 二氯甲烷 2	4 ml 二氯甲烷 3	4 ml 二氯甲烷 4	4 ml 二氯甲烷 5
1-氯萘	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2-氯萘	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

5.5.6 样品溶液的浓缩试验

考虑到一氯萘挥发性较强，为了有效降低前处理过程造成的目标物损失，本研究对旋转蒸发浓缩法和氮吹浓缩法开展模拟实验，考察浓缩过程对一氯萘测定结果的影响。

(1) 氮吹浓缩：分别在 1 ml 二硫化碳和二氯甲烷中添加 50 ng 一氯萘标准溶液，确保整个过程保持液面无明显扰动，加热器温度为 50 $^{\circ}$ C 以下，浓缩后添加进样内标和壬烷至约 500 μ l 进行测定。由表 5-32 可知，将样品直接吹干易导致一氯萘不同程度的损失，回收率为 7.6%~13.6%；而保持样品微湿或添加一定量的壬烷（作为保持溶剂），一氯萘的回收率良好，可达到 90% 以上。

(2) 旋转蒸发浓缩：分别在 10ml 正己烷和甲苯添加 50 ng 一氯萘标准溶液，经旋蒸浓缩、氮吹后添加进样内标进行仪器测定，氮吹前添加壬烷。由表 5-33 可知，采用旋转蒸发浓缩的 1-氯萘和 2-氯萘回收率不稳定，正己烷溶剂的一氯萘回收率均低于 80%。

小结：旋转蒸发过程需要严格按规范操作，冷凝水温度 $\leq 13\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，溶剂蒸发速度保持小于1滴/s，不可蒸干；氮吹过程需确保整个过程保持液面无扰动，浓缩时样品绝对不能蒸干或吹干。另建议，在旋蒸和氮吹之前加入少许壬烷，可减少一氯萘在浓缩过程的损失。

表5-32 不同氮吹过程一氯萘的回收率（%）

目标化合物	1-氯萘	2-氯萘
二硫化碳，直接吹干	13.4	13.6
二氯甲烷，直接吹干	8.2	7.6
二硫化碳，近干后加 100 μl 壬烷	97.7	95.3
二氯甲烷，近干后加 100 μl 壬烷	112	104
二硫化碳，先加 100 μl 壬烷再氮吹	109	107
二硫化碳，先加 500 μl 壬烷再氮吹	115	93.8

表 5-33 旋转蒸发不同溶剂体系的一氯萘回收率（%）

目标化合物	正己烷 ($n=4$)	甲苯 ($n=4$)
1-氯萘	78.5	76.5~118
2-氯萘	77.6	75.0~115

5.6 分析步骤

5.6.1 仪器校准

气相色谱-质谱联用仪使用前，需要通过检漏测试和参数调谐。

检漏测试和参数调谐应满足仪器说明书要求。关于质谱的质量数校准，由于本研究采用SIM扫描模式，不宜采用美国EPA 8270E推荐的适用于全扫描模式的 DFTPP进行校准。目前，市面上质谱仪器生产商，多数推荐采用全氟三丁胺校准质谱，且在相应仪器说明书上说明了具体质量控制要求。

本研究采用全氟三丁胺对多个质谱系统进行仪器性能检查，调谐结果成功且满足相应仪器说明书要求，验证了校准程序的适用性。

5.6.2 色谱条件的确定

在仪器分析和定性定量方法方面，主要参考ISO/TS 16780: 2015 E、Method 8270E和刘芷彤等^[34]报道的气相色谱-质谱法的相关内容。在气相色谱参考条件方面，依据Zhu等^[33]和赵曦等^[35]研究结果，基于编制组在分析半挥发性有机物方面的经验，确定色谱柱的选择、升温程序和进样方式等。一氯萘的测定使用的色谱柱选择常见的固定相为5%苯基95%甲基聚硅氧烷的毛细管色谱柱（规格为30 m长，0.25 mm 内径，0.25 μm 膜厚）。

经优化，确定气相色谱条件：60 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min，以 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 140 $^{\circ}\text{C}$ ，再以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 280 $^{\circ}\text{C}$ ，并保持 3 min；进样口温度：280 $^{\circ}\text{C}$ ；载气及流速：氦气，1.0 ml/min；进样量及进样方式：1.0 μl ，不分流模式。

质谱条件：电离方式为电击电离（EI⁺），电离能量70 eV，离子源温度250 °C，传输线温度280 °C，扫描模式为选择离子扫描或全扫描模式（SIM或SCAN）。2种目标物和选用的进样内标的色谱图见图5-7。

为进一步确定毛细管色谱柱的适用性，本研究选择另1种常见的低流失色谱柱（1%苯基99%二甲基聚硅氧烷固定液，0.25 mm 内径，30 m长，0.25 μm 膜厚），比较其与5%苯基95%甲基聚硅氧烷固定液的色谱柱（DB-5MS）的色谱分离效果（见图5-8和图5-9）。结果表明，在给定的升温程序下，规格为“0.25 mm 内径，30 m长，0.25 μm 膜厚”，固定相为“5%苯基95%二甲基聚硅氧烷”和固定相为“1%苯基99%二甲基聚硅氧烷”的2种低流失色谱柱均满足一氯萘的测定要求。

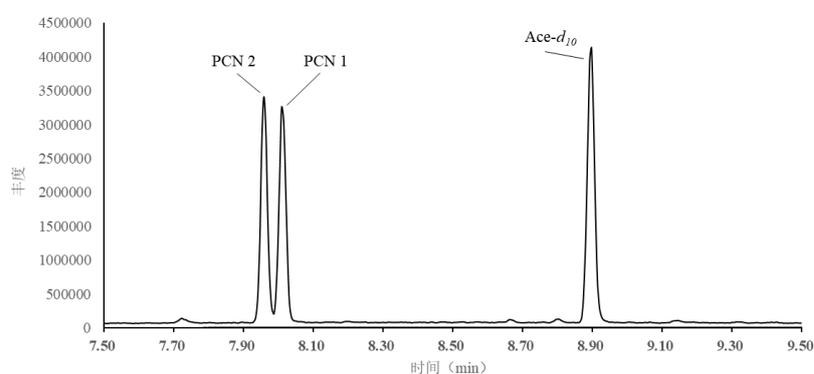


图5-7 目标化合物及内标物的总离子色谱图（ $\rho=100$ ng/ml）

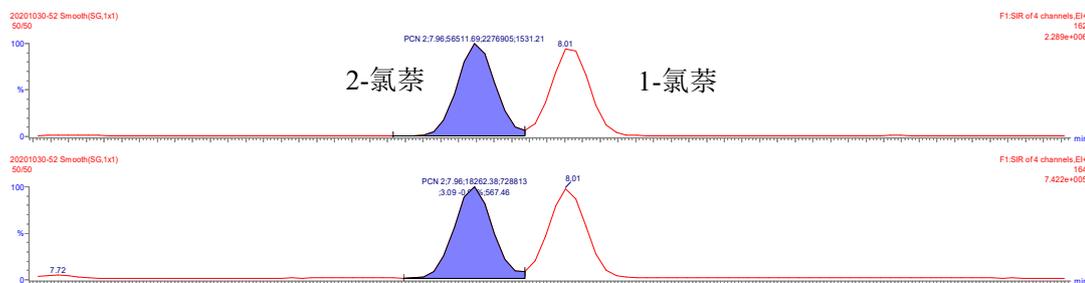


图5-8 一氯萘在30 m (L) 5%苯基95%甲基聚硅氧烷毛细管柱上的分离效果

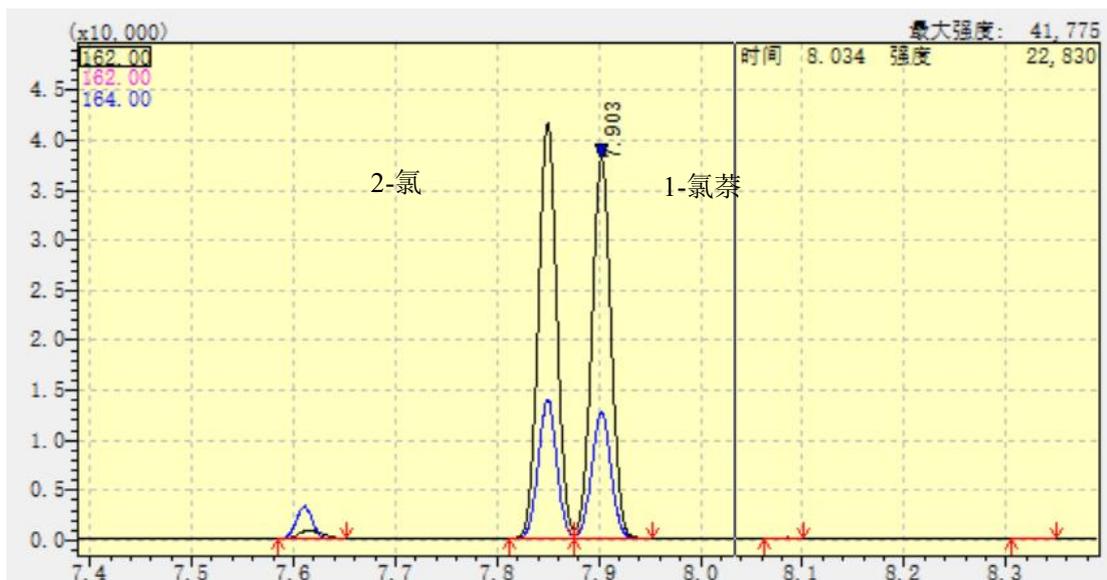


图 5-9 一氯萘在 30 m (L) 1%苯基 99%二甲基聚硅氧烷毛细管上的分离情况

5.6.3 进样内标的选择

依据物理化学性质的相似性，编制组比选了氘代萘（D₁₀-Nap）和氘代苊（D₁₀-Ace）作为一氯萘的内标物质用于定量计算的适用性。仪器分析时发现，实际样品分析过程中氘代萘（Nap-d₈）的保留时间为10.04min，1-氯萘和2-氯萘的保留时间分别为12.09min和12.02min，在1-氯萘和2-氯萘之前出峰，出峰位置易出现干扰，不宜作一氯萘的内标物质，而氘代苊（Ace-d₁₀）在1-氯萘之后出峰，RT为13.43，出峰位置未发现明显干扰。因此，本标准确定氘代苊作为一氯萘的内标物质。2种目标物和选用的进样内标的色谱图见图5-10。

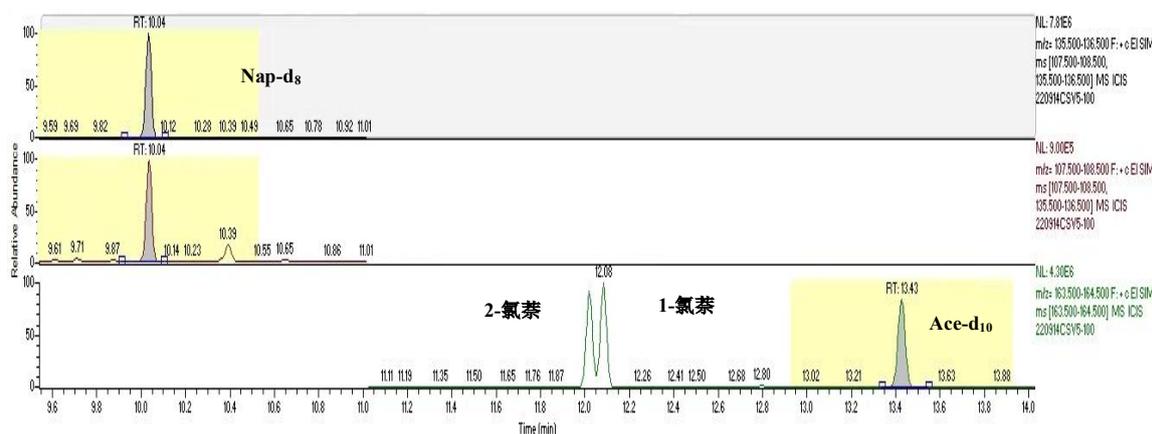


图5-10 目标化合物及两种内标物的总离子色谱图（ $\rho=100$ ng/ml）

5.6.4 分析仪器比较

分析设备一般采用气相色谱-四极杆质谱联用仪。一般情况下，将三重四极杆质谱仪 Q3 设置成直接通过，选择 SIM 模式，也可用于气相色谱-四极杆质谱法。为验证三重四极杆质谱仪的 SIM 模式是否适用于本分析方法，本研究选择了市场上常见的三种气相色谱/三重四极杆质谱联用仪

(GC-MS/MS)，包括 Waters Quattro Micro™GC (Waters)、Trace GC 1310/TSQ 9000 EVO (Thermo fisher)，GC2010 plus/TQ8050 (岛津) 与气相色谱-四极杆质谱联用仪 (安捷伦 6890N/5975B) 开展一氯萘的仪器检出限测试，比较灵敏度差异。

实验方法：按照确定的仪器分析条件，对浓度值为 10 ng/ml 的一氯萘进行 7 次平行测定，计算 7 次平行测定的标准偏差，按公式 (6) 计算仪器检出限。

结果：如表 5-34 所示，不同仪器测试的一氯萘仪器检出限表现出差异性，但总体而言，三台气相色谱/三重四极杆质谱联用仪的 SIM 模式均表现出与气相色谱-四极杆质谱联用仪相当的灵敏度，说明其适用于一氯萘的仪器分析。

表 5-34 一氯萘的仪器检出限 (单位: ng/ml)

目标化合物 (IUPAC 编号)	Agilent 6890N/ 5975B MS	GC 2010 plus/ TQ8050	Trace GC 1310/ TSQ 9000 EVO	GC 6890N/ Waters Quattro Micro™
1-氯萘	2.0	0.36	3.4	0.38
2-氯萘	2.0	0.39	2.7	0.36

5.6.5 校准曲线的绘制

5.6.5.1 一氯萘标准溶液系列配制

选壬烷 (Sigma 公司，色谱纯) 稀释配制校准曲线溶液，配制方法见表 5-35，浓度系列见表 5-36~表 5-37。其中，一氯萘标准物质储备液购自 Cambridge Isotope Laboratories (CIL)，分别是 ECN-2610 (1-氯萘) 和 ECN-2611 (2-氯萘)；氘代萘购自百灵威科技有限公司 (Z-014J)。

表 5-35 一氯萘校准曲线配制

校准曲线系列点	目标物浓度/内标浓度	一氯萘标准溶液/体积		内标使用液		壬烷体积
CS _L	10/50 ng/ml	标准使用液 III	100 μl	内标使用液	50 μl	850 μl
CS ₁	20/50 ng/ml	标准使用液 II	20 μl	内标使用液	50 μl	930 μl
CS ₂	50/50 ng/ml	标准使用液 II	50 μl	内标使用液	50 μl	900 μl
CS ₃	100/50 ng/ml	标准使用液 II	100 μl	内标使用液	50 μl	850 μl
CS ₄ (备选)	200/50 ng/ml	标准使用液 II	200 μl	内标使用液	50 μl	750 μl
CS ₅	500/50 ng/ml	标准使用液 I	50 μl	内标使用液	50 μl	900 μl
CS ₆	2000/50 ng/ml	标准使用液 I	200 μl	内标使用液	50 μl	750 μl
CS ₇	5000/50 ng/ml	标准使用液 I	400 μl	内标使用液	50 μl	550 μl

表5-36 一氯萘校准曲线浓度系列及平均响应因子 (Trace GC 1310/TSQ 9000 EVO)

(单位: ng/ml)

目标化合物	CS _L	CS ₁	CS ₂	CS ₃	CS ₄ (备选)	CS ₅	CS ₆	平均相对响应因子	相对标准偏差
1-氯萘	10.0	20.0	50.0	100	200	500	2000	1.01	5.2%
2-氯萘	10.0	20.0	50.0	100	200	500	2000	1.01	5.2%
D ₁₀ -Ace	50	50	50	50	50	50	50	—	—

表5-37 一氯萘校准曲线浓度系列及平均响应因子 (GC 6890N/Waters Quttro Micro™)

(单位: ng/ml)

目标化合物	CS _L	CS ₁	CS ₂	CS ₃	CS ₄	CS ₅	平均相对响应因子	相对标准偏差(%)
1-氯萘	10.0	50.0	200	500	2000	5000	0.462	6.3
2-氯萘	10.0	50.0	200	500	2000	5000	0.451	4.0
D ₁₀ -Ace	50	50	50	50	50	50	—	—

5.6.5.2 平均相对响应因子法和校准曲线拟合结果比较

参考现行半挥发性有机污染物和挥发性有机污染物外标法、内标法和相对响应因子法的计算原理,本研究比较了平均相对响应因子计算法和最小二乘法拟合校准曲线两种校准曲线绘制方法对定量结果的差异。

其中,外标法根据目标物面积与浓度用最小二乘法绘制校准曲线;内标法根据目标物/内标物特征质量离子峰面积比与目标物浓度用最小二乘法绘制校准曲线。根据目标物/内标物特征质量离子峰面积比与目标物/内标物质量比之比,计算平均相对响应因子。

标准系列中第*i*点目标化合物的相对响应因子(RRF_{*i*}),按照公式(4)进行计算。

$$RRF_i = \frac{A_i}{A_{is}} \times \frac{m_{is}}{m_i} \quad (4)$$

式中: RRF_{*i*}——校准曲线中第*i*点目标化合物的相对响应因子;

A_i——标准系列中第*i*点目标化合物定量离子的响应值;

A_{is}——标准系列中内标物定量离子的响应值;

m_i——标准系列中第*i*点目标化合物的绝对量, ng;

m_{is}——标准系列中内标物的绝对量, ng;

平均相对响应因子(\overline{RRF})按公式(5)计算:

$$\overline{RRF} = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_i}{n} \quad (5)$$

式中: \overline{RRF} ——目标化合物的平均相对响应因子;

RRF_{*i*}——校准曲线中第*i*点目标化合物的相对响应因子;

n——标准系列点数。

5.6.5.3 采用相对响应因子法和最小二乘法绘制校准曲线结果比较

本研究分别采用平均相对响应因子法（内标法），最小二乘法①（内标法，响应比与浓度之比，截距为常数）和最小二乘法②（外标法，响应与浓度之比），使用 GC 6890N/Waters Quttro Micro™、Agilent 6890N/5975B 和岛津 GC 2010 plus/TQ80500 三种不同型号仪器绘制校准曲线，并采用校准曲线计算各校准系列测量结果与标准值的回收率，以验算校准曲线计算的准确度。由表 5-38~表 5-40 可知，校准曲线的相对响应因子的相对标准偏差为 8.4% ~18%，最小二乘法拟合的决定系数（ R^2 ）为 0.9987~1.0000。

采用绘制的校准曲线对曲线各序列浓度进行验算，计算各序列浓度与标准值的回收率，以验证校准曲线绘制的合理性。从验算的结果来看，采用平均相对响应因子法计算的各校准曲线序列浓度的回收率为 80.7%~125%；采用最小二乘法①（拟合曲线 1），各曲线决定系数（ R^2 ）为 0.9987~0.9999，各校准曲线序列浓度的回收率范围为-67.9%~310%，特别是 CS_L 和 CS_1 ，出现明显的偏差；采用最小二乘法②（拟合曲线 2），各曲线决定系数（ R^2 ）为 0.9991~1.000，各校准曲线序列浓度的回收率范围为 63.3%~176%。

从以上结果可知，采用相对响应因子法绘制一氯萘的校准曲线表现出更好的稳定性和线性规律；采用最小二乘法①和最小二乘法②绘制的校准曲线均不适用于低浓度水平一氯萘的准确测定。所以，本标准推荐使用相对响应因子法绘制校准曲线。

表5-38 采用相对响应因子法和最小二乘法绘制校准曲线结果 (Agilent 6890N/5975B)

校准曲线 序列	标准溶液理论浓度		目标化合物响应面积		最小二乘法①验算结果 (拟合曲线 1)		最小二乘法②验算结果 (拟合曲线 2)		平均相对响应因子 验算结果	
	1-氯萘 (ng/ml)	ACE-d ₁₀ (ng/ml)	1-氯萘	ACE-d ₁₀	1-氯萘 (ng/ml)	回收率 (%)	1-氯萘 (ng/ml)	回收率 (%)	1-氯萘 (ng/ml)	回收率 (%)
CS _L	10	50	753	2274	-6.79	-67.9	6.4	64.4	9.48	94.8
CS ₁	20	50	1689	2200	6.96	34.8	18.4	91.9	22.0	110
CS ₂	50	50	3626	2262	33.3	66.6	43.1	86.2	45.9	91.8
CS ₃	100	50	8199	2187	101	101	101.4	101	107	107
CS ₄	500	50	40579	2215	560	112	514.4	103	525	105
CS ₅	2000	50	156860	2468	1986	99.3	1997.6	99.9	1820	91.0
拟合曲线 1	$y = 1.5867x + 0.5467, R = 0.9992, y$ 为面积比, x 为浓度比或质量比									
拟合曲线 2	$y = 78.4x + 248, y$ 为面积, x 为浓度, $R = 0.9999$									
响应因子	$\overline{RRF} = 1.746, RSD = 8.38\%$ (面积比/浓度比)									
校准曲线 序列	标准溶液理论浓度		目标化合物响应面积		最小二乘法①验算结果 (拟合曲线 1)		最小二乘法②验算结果 (拟合曲线 2)		平均相对响应因子 验算结果	
	2-氯萘 (ng/ml)	ACE-d ₁₀ (ng/ml)	2-氯萘	ACE-d ₁₀	2-氯萘 (ng/ml)	回收率 (%)	2-氯萘 (ng/ml)	回收率 (%)	2-氯萘 (ng/ml)	回收率 (%)
CS _L	10	50	515	2274	5.07	50.7	16.9	169	8.07	80.7
CS ₁	20	50	1131	2200	14.0	70.1	24.7	124	18.3	91.6
CS ₂	50	50	2600	2262	33.9	67.7	43.3	86.5	41.0	81.9
CS ₃	100	50	6569	2187	91.7	91.7	93.4	93.4	107	107
CS ₄	500	50	38886	2215	546	109	501	100	626	125
CS ₅	2000	50	157497	2468	1989	99.5	1999	100	2274	114
拟合曲线 1	$y = 1.6022x + 0.0641, R = 0.9996, y$ 为面积比, x 为浓度比或质量比									
拟合曲线 2	$y = 79.2x + 826, y$ 为面积, x 为浓度, $R = 0.9999$									
响应因子	$\overline{RRF} = 1.403, RSD = 18.09\%$ (面积比/浓度比)									

表5-39 采用相对响应因子法和最小二乘法绘制校准曲线结果 (GC 6890N/Waters Quttro Micro™)

校准曲线 序列	标准溶液理论浓度		目标化合物响应面积		最小二乘法①验算结果 (拟合曲线 1)		最小二乘法②验算结果 (拟合曲线 2)		平均相对响应因子 验算结果	
	1-氯萘 (ng/ml)	ACE- <i>d</i> ₁₀ (ng/ml)	1-氯萘	ACE- <i>d</i> ₁₀	1-氯萘 (ng/ml)	回收率 (%)	1-氯萘 (ng/ml)	回收率 (%)	1-氯萘 (ng/ml)	回收率 (%)
CS ₁	20	50	16242	35751	19.3	96.6	12.7	63.3	18.5	92.5
CS ₂	50	50	35249	32137	43.4	86.9	38.9	77.9	44.7	89.3
CS ₃	100	50	73373	30552	92.4	92.4	91.7	91.7	97.8	97.8
CS ₄	500	50	393423	28561	519	104	534	107	561	112
CS ₅	2000	50	1446872	27231	1996	100	1991	99.6	2164	108
拟合曲线 1	$y = 1.3326x - 0.0606$, $R = 0.9999$, y 为面积比, x 为浓度比或质量比									
拟合曲线 2	$y = 723x + 7091$, $R = 0.9997$, y 为面积, x 为浓度									
响应因子	RRF = 1.228, RSD = 9.88% (面积比/浓度比)									
校准曲线 序列	标准溶液理论浓度		目标化合物响应面积		最小二乘法①验算结果 (拟合曲线 1)		最小二乘法②验算结果 (拟合曲线 2)		平均相对响应因子 验算结果	
	2-氯萘 (ng/ml)	ACE- <i>d</i> ₁₀ (ng/ml)	2-氯萘	ACE- <i>d</i> ₁₀	2-氯萘 (ng/ml)	回收率 (%)	2-氯萘 (ng/ml)	回收率 (%)	2-氯萘 (ng/ml)	回收率 (%)
CS ₁	20	50	17007	35751	21.6	108	15.2	75.8	18.9	94.5
CS ₂	50	50	35858	32137	44.9	89.8	40.5	81.0	44.3	88.6
CS ₃	100	50	75185	30552	93.9	93.9	93.3	93.3	97.7	97.7
CS ₄	500	50	398101	28561	512	102	527	105	554	111
CS ₅	2000	50	1489518	27231	1997	100	1994	99.7	2172	109
拟合曲线 1	$y = 1.3722x - 0.1171$, $R = 0.9999$, y 为面积比, x 为浓度比或质量比									
拟合曲线 2	$y = 744x + 5734$, $R = 0.9998$, y 为面积, x 为浓度									
响应因子	RRF = 1.259, RSD=9.41% (面积比/浓度比)									

表 5-40 采用相对响应因子法和最小二乘法绘制校准曲线结果 (GC 2010 plus/TQ8050)

校准曲线 序列	标准溶液理论浓度		目标化合物响应面积		最小二乘法①验算结果 (拟合曲线 1)		最小二乘法②验算结果 (拟合曲线 2)		平均相对响应因子 验算结果	
	1-氯萘 (ng/ml)	ACE-d ₁₀ (ng/ml)	1-氯萘	ACE-d ₁₀	1-氯萘 (ng/ml)	回收率 (%)	1-氯萘 (ng/ml)	回收率 (%)	1-氯萘 (ng/ml)	回收率 (%)
CS _L	10	50	9936	31563	31.0	310	17.6	176	11.6	116
CS ₁	20	50	14891	30941	36.8	184	23.5	117	17.8	88.9
CS ₂	100	50	76787	31396	105	105	97.3	97.3	90.3	90.3
CS ₃	500	50	440255	32317	492	98.5	530	106	503	101
CS ₄	1000	50	781668	29889	927	92.7	937	93.7	966	96.6
CS ₅	2000	50	1692965	29091	2038	102	2024	101	2149	107
拟合曲线 1	$y = 1.442x - 0.5799$, $R = 0.9987$, y 为面积比, x 为浓度比或质量比									
拟合曲线 2	$y = 839x - 4811$, y 为面积, x 为浓度, $R = 0.9991$									
响应因子	RRF = 1.354, RSD% = 10.48% (面积比/浓度比)									
校准曲线 序列	标准溶液理论浓度		目标化合物响应面积		最小二乘法验算结果 (拟合曲线 1)		最小二乘法验算结果 (拟 合曲线 2)		平均相对响应因子 验算结果	
	2-氯萘 (ng/ml)	ACE-d ₁₀ (ng/ml)	2-氯萘	ACE-d ₁₀	2-氯萘 (ng/ml)	回收率 (%)	2-氯萘 (ng/ml)	回收率 (%)	2-氯萘 (ng/ml)	回收率 (%)
CS _L	10	50	11568	31563	30.6	306	17.1	171	12.4	124
CS ₁	20	50	15787	30941	35.2	176	21.8	109	17.3	86.6
CS ₂	100	50	84341	31396	106	106	98.8	98.8	91.2	91.2
CS ₃	500	50	469256	32317	493	99	531	106	493	98.6
CS ₄	1000	50	831614	29889	927	93	937	93.7	944	94.4
CS ₅	2000	50	1798142	29091	2038	102	2022	101	2098	105
拟合曲线 1	$y = 1.5308x - 0.5698$, $R = 0.9988$, y 为面积比, x 为浓度比或质量比									
拟合曲线 2	$y = 891x - 3656$, y 为面积, x 为浓度, $R = 1.00$									
响应因子	RRF = 1.473, RSD% = 13.49% (面积比/浓度比)									

5.6.5.4 校准曲线的质量控制要求

本研究采用相对响应因子法绘制了7条校准曲线，并用绘制好的校准曲线计算各校准曲线各系列点目标物的回收率均值。由表5-41可见，校准曲线的相对响应因子的相对标准偏差均<20%，满足美国EPA 8000规定“有机物的相对响应因子的相对标准偏差一般要求20%以内”。因此，本标准对校准曲线的初次校准的质控要求规定为“相对响应因子的相对标准偏差<20%”。

在日常研究和验证实验过程中，编制组和验证单位每24h至少测定一次校准曲线中间点（包括CS1~CS6），对编制单位和方法验证实验室的校准曲线中间点的校准结果（测定值与理论值的相对误差）进行汇总并整理，采用校准曲线中间点的测定结果核查校准曲线的性能。如表5-42所示，校准曲线中间点一氯萘测定值与理论值的相对误差范围为-17.7%~12%。ISO和美国EPA有机污染物分析方法一般规定校准曲线核查点测定值与理论值的相对误差为15%或20%，我国已发布的有机污染物生态环境监测标准一般规定为±20%。所以，本标准规定“连续分析时，每24h或每批次（≤20个样品）分析1次标准系列中间质量浓度的标准溶液，目标化合物的测定结果与标准值的相对误差应在±20%以内”。

5.6.5.5 标准溶液的保存时间实验

经调研，目前一氯萘相关标准溶液形态为纯物质和溶液，市售商品信息见表5-43。溶液形态标准物质的基体有二氯甲烷、壬烷、异辛烷等3种。标准溶液均用棕色安踏瓶密封，室温避光保存。保存期1~10年，其中二氯甲烷为溶剂时保存期1年，壬烷、异辛烷或壬烷与甲苯的混合溶液为基体的产品的最长的保存期为10年，而且标准物质供应商在持续进行稳定性研究。

对于未开封的标准溶液，编制组建议按标准物质证书的保存要求，有效期依据相应证书规定。对于开封后储备液的存储问题，标准物质生产厂家回复，开封后为防止溶剂挥发，建议放置棕色密实瓶，盖子要密封好，置于冰箱中保存。

表5-41 校准曲线相对响应因子的相对标准偏差统计表

校准曲线次数	相对响应因子相对标准偏差（%）	
	1-氯萘	2-氯萘
CVS-1	16	8.0
CVS-2	2.6	2.6
CVS-3	2.0	1.1
CVS-4	3.3	4.8
CVS-5	4.3	6.2
CVS-6	7.9	7.2
CVS-7	11	13

表5-42 校准曲线连续校准结果汇总表（测定值与标准值的相对误差）

核查点序号	浓度 (ng/ml)	1-氯萘 (%)	2-氯萘 (%)
1	10	7.0	5.0
2	20	9.2	9.2
3	20	12.0	11.0
4	20	3.0	5.0
5	50	6.6	7.2
6	50	6.2	6.9
7	50	3.5	3.5
8	50	2.7	0.4
9	50	9.8	6.0
10	50	1.4	6.0
11	50	0.6	4.6
12	50	11.2	4.2
13	50	9.8	6.0
15	50	4.8	3.0
16	50	4.2	11.2
17	100	8.7	10.4
18	100	5.0	1.0
19	100	4.0	3.0
20	100	2.0	3.7
21	500	0.2	3.0
22	500	1.0	6.0
23	500	7.8	3.7
24	500	1.5	4.3
25	1000	7.0	8.0
26	1000	10.7	14.4
27	1000	4.0	2.6
28	1000	4.0	2.6
29	2000	-17.7	16.2

表5-43 市售一氯萘标准物质的保存信息汇总表

序号	IUPAC	基体	浓度	有效期 (a)	保存条件
1	1-氯萘	二氯甲烷	1000 µg/ml ± 30µg/ml	2	常温避光保存
2	1-氯萘	壬烷	100.0 µg/ml ± 1.0 µg/ml, k=2	10	
3	2-氯萘	二氯甲烷	1000 µg/ml ± 20µg/ml	1	
4	2-氯萘	壬烷	100.0 µg/ml ± 1.2 µg/ml, k=2	10	
5	2-氯萘	壬烷	100.8 µg/ml ± 0.5 µg/ml, k=2	10	
6	1-氯萘	/	100 mg (纯物质)	10	
7	2-氯萘	/	100 mg (纯物质)	10	
8	D7-PCN2	壬烷	100.3 µg/ml ± 1.3 µg/ml, k=2	10	
9	¹³ C-2-氯萘	异辛烷	10.0 µg/ml ± 0.2 µg/ml, k=2	10	

目前方法标准关于开封后储备液和使用液稳定性测算的规定比较少。《化学分析方法验证确认和内部质量控制实施指南 色谱分析》(GB/T 35655-2017) 5.3.2 部分给出了标准储备液稳定性测定的一般步骤和建议:根据标准物质的性质(如:降解、分解等)确定标准储备液的稳定性考察周期。一般情况下,标准储备液的稳定性考察周期为4周,检测时间间隔为1、2、4周。四川省地方标准《化学分析实验室标准物质及标准溶液管理指南》(DB51/T 2154-2016)中规定“对于溶解稀释类标准溶液,目前尚无保存期限的参考标准。实验室应采用可行的技术手段确认其保存有效期”。

考虑到在本标准制定期间无法开展长期试验,所以编制组依据以上标准物质的保存期建议,对开封后和配制后的一氯萘标准溶液保存期的验证性研究。

① 校准曲线溶液的保存时间实验

编制组于2020年11月6日配制校准曲线溶液(编号为CVS-20201106),将其密封避光保存于-10℃以下。2020年11月至2022年11月期间,分多次取出并绘制校准曲线,见表5-44。结果表明,一氯萘的相对响应因子范围0.78~1.77,相对响应因子的相对标准偏差为3.6%~12%,均满足“目标化合物相对响应因子的相对标准偏差应≤20%”要求。

为进一步验证此校准曲线溶液的准确度。编制组于2022年9月16日配制1套新的校准曲线溶液(编号为CVS-20220916),并绘制校准曲线,结果见表5-45。同时对CVS-20201106校准曲线系列各浓度点储备液进行测定,采用此校准曲线的平均响应因子计算对各浓度点与标准值的相对误差范围为-18.6%~-1.6%,详见表5-46,满足“目标化合物的测定结果与标准值的相对误差应在±20%以内”的质控要求。

② 一氯萘标准溶液使用液的保存时间实验

编制组取用校准曲线溶液CVS-20220916并绘制校准曲线,并同时测定不同浓度、相同保存条件(4℃以下避光保存)但不同保存时长的一氯萘标准溶液使用液,计算测定结果与标准值的相对误差。由表5-47可见,0.1 μg/ml ~10 μg/ml的标准溶液使用液在4℃以下避光保存922天以内的测定结果与标准值的相对误差均小于±10%,100 μg/ml的标准溶液储备液在4℃以下避光保存361天内的测定结果与标准值的相对误差均小于±10%。

注意:在标准溶液实际存放过程中,由于实验室管理不到位确实会发生因密封不严导致溶剂挥发、目标物泄露的现象。所以,实验室应对开封后的标准溶液加强管理,定期对开封后标准溶液开展“期间核查”。

结论:综合考虑配制的校准曲线和标准溶液使用液的保存时间实验测定结果,以及标准溶液管理的期间核查要求等,本标准明确一氯萘标准使用液和内标使用液的保存条件为“密封、避光,-10℃以下可保存1a”。

表 5-44 校准曲线溶液（CVS-20201106）相对响应因子及相对标准偏差多次计算结果汇总表

校准曲线测定日期	相对响应因子均值		相对响应因子的相对标准偏差（%）	
	1-氯萘	2-氯萘	1-氯萘	2-氯萘
2020.11.07	1.19	1.21	8.7	9.5
2020.11.17	1.69	1.77	10	10
2020.11.21	1.55	1.54	5.5	5.4
2020.12.03	1.59	1.70	7.8	7.2
2020.12.15	1.25	1.30	4.0	6.6
2020.12.30	1.66	1.71	3.7	6.3
2021.01.07	0.92	0.97	4.2	7.9
2021.02.06	0.78	0.79	6.3	7.6
2021.11.10	1.28	1.35	11	9.5
2021.12.07	1.20	1.23	3.6	5.4
2022.03.13	1.23	1.21	9.1	5.9
2022.04.07	0.94	0.89	12	12
2022.11.10	1.17	1.13	6.0	6.1
均值	1.27	1.29	7.0	7.6
最大值	1.69	1.77	12	12
最小值	0.78	0.79	3.6	5.4

表5-45 校准曲线溶液（CVS-20220916）相对响应因子及相对标准偏差多次计算结果汇总表

校准曲线序号	相对响应因子/标准偏差（%）		回收率（%）	
	1-氯萘	2-氯萘	1-氯萘	2-氯萘
CVS-1（1 ng/ml）	1.49/6.9	1.36/2.7	124	98.0
CVS-2（5 ng/ml）			98.8	92.6
CVS-3（10 ng/ml）			99.4	94.0
CVS-4（20 ng/ml）			88.9	95.6
CVS-5（50 ng/ml）			108	96.5
CVS-6（100 ng/ml）			104	100
CVS-7（1000 ng/ml）			92.1	103
CVS-8（2000 ng/ml）			96.7	100

表5-46 校准曲线（CVS-20220916）校核校准曲线（CVS-20201106）各系列浓度点相对误差

校准曲线序号	与标准值的相对误差 (%)	
	1-氯萘	2-氯萘
CVS-20201106 CS-1 (10 ng/ml)	-12.0	-14.1
CVS-20201106 CS-2 (20 ng/ml)	-15.8	-10.4
CVS-20201106 CS-3 (50 ng/ml)	-18.4	-11.5
CVS-20201106 CS-4 (100 ng/ml)	-16.7	-5.7
CVS-20201106 CS-5 (500 ng/ml)	-7.5	-1.6
CVS-20201106 CS-6 (1000 ng/ml)	-18.6	-9.5
CVS-20201106 CS-7 (2000 ng/ml)	-15.0	-8.1

表5-47 校准曲线（CVS-20220916）校核不同保存时长的一氯萘标准溶液使用液的测定结果

目标化合物	保存时间 (d)	0.1 µg/ml	1 µg/ml	10 µg/ml	100 µg/ml
		与标准值的相对误差 (%)			
1-氯萘	254	8.0	3.0	-2.5	-4.5
	361	4.3	-2.1	-2.6	9.0
	922	-2.5	0.0	9.0	/
	1254	/	4.0	1.0	/
2-氯萘	254	4.0	1.0	4.0	-5.4
	361	6.5	8.0	3.4	6.0
	922	7.0	6.8	-1.1	/
	1254	/	-1.2	0.0	/

5.6.6 干扰和消除

为验证多氯萘类的其他化合物对目标物一氯萘是否存在分析干扰，编制组采用气相色谱质谱联用仪对多氯萘（一氯至八氯）进行检测检测，详见图 5-11。可见，二氯至八氯代萘对一氯萘测定无干扰。

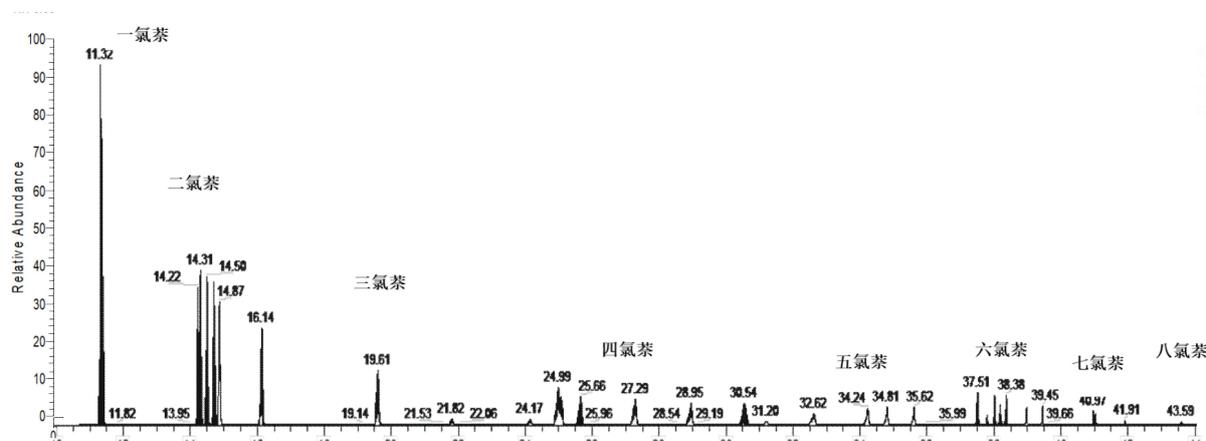


图5-11 多氯萘选择性离子色谱图 (ρ=200 µg/µl)

5.6.7 方法检出限

基于空白样品未检出一氯萘的情况，本研究依据HJ 168-2020附录A的规定，采用空白加标的方式测定方法检出限。按照样品分析的全部步骤，重复7次空白添加实验，将测定结果换算为样品中的浓度，计算7次平行测定结果的标准偏差，按公式（6）计算方法检出限。

$$MDL=t_{(n-1,0.99)} \times S \quad (6)$$

式中：MDL——方法检出限；

t ——自由度为 $n-1$ ，置信度为 99%时的 t 分布值（单侧），7 次重复测量时 $t=3.143$ ；

n ——样品的平行测定次数， $n=1,2,3\cdots$ ；

S —— n 次平行测定的标准偏差。

实验方案：依据表5-34，一氯萘测定的仪器检出限为0.36 ng/ml~3.4 ng/ml。以仪器检出限的3~5倍为参考，按样品溶液体积为0.5 ml计算，编制组确定测定方法检出限的空白加标量为5 ng（按采样体积为7.5L计算，添加采样浓度为0.67 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）。用微量进样针在硅胶采样管上加入5 ng的一氯萘标准溶液，静置1 h以上后解吸，浓缩后进行仪器分析。此操作分别重复7次。

结果：如表5-48所示，当采样体积为7.5 L，浓缩体积为0.5 ml时，采用硅胶采样管采样的1-氯萘和2-氯萘的方法检出限为 0.22 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和0.18 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限分别为0.88 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和0.73 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，满足《石油化学工业污染物排放标准（含 2024 年修改单）》（GB 31571-2015）关于一氯萘的排放标准（5 mg/m^3 ）的测试要求。

表5-48 方法检出限测定结果（单位： $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）

目标化合物	添加浓度	1	2	3	4	5	6	7	标准偏差	检出限	测定下限
1-氯萘	0.67	0.87	0.74	0.67	0.72	0.64	0.72	0.71	0.07	0.22	0.88
2-氯萘	0.67	0.69	0.55	0.61	0.57	0.58	0.69	0.57	0.06	0.18	0.73

5.6.8 空白加标试验

针对硅胶采样管和活性炭采样管两种情况，编制组分别开展空白加标实验。

（1）硅胶采样管空白加标

用微量进样针在硅胶采样管上分别加入 20 ng（低浓度）、500ng（中浓度）和 1000 ng（高浓度）的一氯萘标准溶液，静置 1 h 以上。采样管采用二氯甲烷柱上洗脱的方式进行解吸，解吸液浓缩后仪器分析，每个浓度水平重复测定 6 次。结果如表 5-49：硅胶采样管低、中、高浓度水平的空白加标回收率分别为 97.8%~120%、93.9%~128%、91.3%~127%，相对标准偏差分别为 3.6%~4.5%、6.6%~10.1%、9.1%~7.2%。

表5-49 空白加标测试结果

目标化合物	添加量/ng	测定结果	1	2	3	4	5	6	均值	相对标准偏差/%
1-氯萘	20	测定量/ng	23.2	23.1	22.3	24.0	22.0	24.0	23.1	3.6
		回收率/%	116	115	112	120	110	120	116	3.6
1-氯萘	500	测定量/ng	540	583	625	640	618	561	595	6.6
		回收率/%	108	117	125	128	124	112	119	6.6
1-氯萘	1000	测定量/ng	1173	1234	1218	1267	1134	971	1166	9.1
		回收率/%	117	123	122	127	113	97.1	117	9.1
2-氯萘	20	测定量/ng	20.9	19.6	21.6	19.9	21.8	20.2	20.6	4.5
		回收率/%	104	97.8	108	99.4	109	101	103	4.5
2-氯萘	500	测定量/ng	470	490	573	555	590	476	526	10.1
		回收率/%	93.9	98.0	115	111	118	95	105	10.1
2-氯萘	1000	测定量/ng	1110	1111	1099	1038	1070	913	1057	7.2
		回收率/%	111	111	110	104	107	91.3	106	7.2

5.6.9 实际样品及实际加标样品测定

编制组采用确定的技术方法分别采集和分析了2家石化企业、1家危险废物焚烧厂和1家垃圾焚烧厂的烟气样品。图5-12和图5-13为分别为石化企业工艺流程及产污环节，表5-50为污染源烟气参数，测定结果均未检出，详见表5-51。同时开展实际样品加标实验，用微量进样针在规格为Si 200/100 mg 硅胶采样管 A 段前端加入20 ng（低浓度， $2.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）、500 ng（中浓度， $66.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）和1000 ng（高浓度， $133 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）的一氯萘标准溶液，连接采样器，在烟气采样口以0.5 L/min的速度采集15 min，每个浓度水平平行采集6个样品，样品测定后计算加标回收率和相对标准偏差。

结果由表5-52可知，采用硅胶采样管采集15 min的样品1-氯萘和2-氯萘的加标回收率范围分别是81.0%~93.4%和83.9%~113%，6次平行的相对标准偏差范围为4.0%~13%，满足一般采样加标回收率的要求且表现出较好的稳定性。

表5-50 污染源烟气基本参数

序号	样品编号	氧气含量(%)	湿度(%)	烟温(°C)	备注
1	A1~A9	9.83	2.2~3.1	38.5~40.2	氯乙烯生产企业 A
2	B1~B9	13.2	13.5~16.2	142~157	石化企业 B
3	C1~C9	13.8	19.3~24.1	138~145	危险废物焚烧厂 C
4	D1~D9	6.5	18.3~22.1	135~136	生活垃圾焚烧厂 D

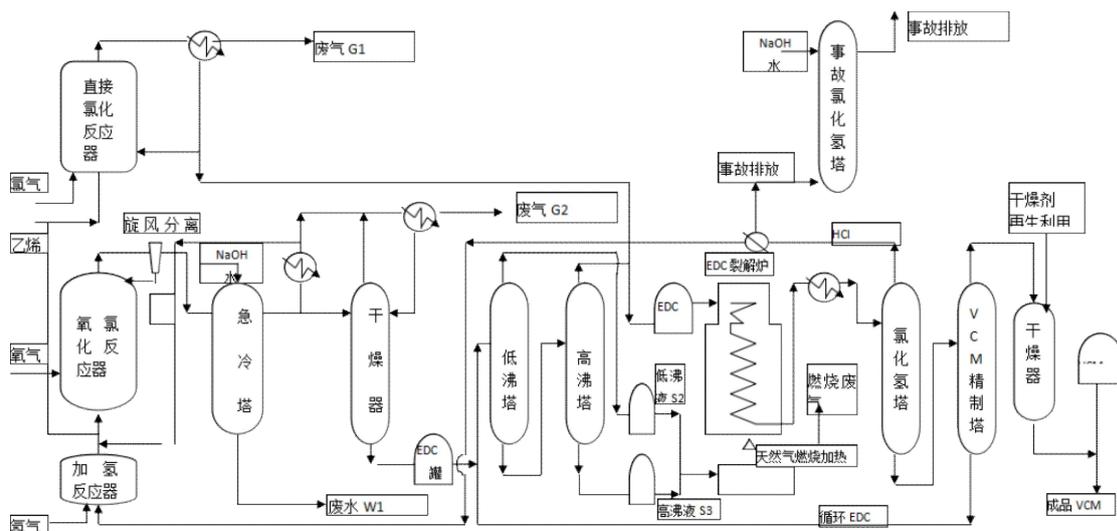


图5-12 企业A氯乙烯工艺流程和产污环节

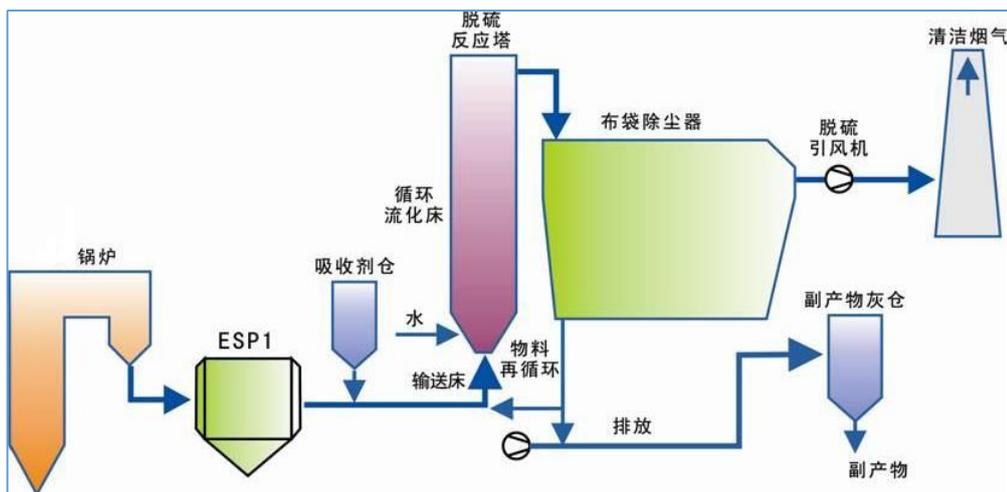


图 5-13 企业 B 石化污泥掺烧流程图和产污环节

表5-51 实际样品测试结果

(单位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

污染源	目标化合物	硅胶采样管 (SI 200/100 mg) 0.5 L/min × 60 min		
		1	2	3
石化 A	1-氯萘	N.D.	N.D.	N.D.
	2-氯萘	N.D.	N.D.	N.D.
石化 B	1-氯萘	N.D.	N.D.	N.D.
	2-氯萘	N.D.	N.D.	N.D.
危废 C	1-氯萘	N.D.	N.D.	N.D.

污染源	目标化合物	硅胶采样管 (SI 200/100 mg) 0.5 L/min×60 min		
		1	2	3
	2-氯萘	N.D.	N.D.	N.D.
焚烧 D	1-氯萘	N.D.	N.D.	N.D.
	2-氯萘	N.D.	N.D.	N.D.

表 5-52 实际样品加标测试结果

(单位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

目标化合物	添加量	1	2	3	4	5	6	均值 (n=6)	回收率 (%)	相对标准 偏差 %
1-氯萘	2.7	1.9	2.3	2.1	2.0	2.5	2.1	2.2	81.0	10
	66.7	64.5	62.1	48.7	54.7	65.3	68.1	60.7	91.0	12
	133	129	128	125	121	128	116	125	93.4	4.0
2-氯萘	2.7	2.0	2.5	2.2	2.1	2.6	2.2	2.3	84.5	9.6
	66.7	81.9	77.7	60.4	67.3	81.9	84.7	75.6	113	13
	133	115	111	118	103	113	112	112	83.9	4.6

5.7 结果计算

5.7.1 待测试样中的结果计算

目标化合物经定性鉴别后, 根据定量离子的峰面积, 采用内标法定量。当样品中目标化合物的定量离子有干扰时, 可使用辅助离子定量。

试样中目标化合物的含量 m_x , 按公式 (7) 进行计算。

$$m_x = \frac{A_x \times m_{is}}{A_{is} \times \overline{\text{RRF}}} \quad (7)$$

式中: m_x ——试样中目标化合物的绝对量, ng;

A_x ——试样中目标化合物定量离子的面积;

m_{is} ——试样中内标物的绝对量, ng;

A_{is} ——试样中内标物定量离子的面积;

$\overline{\text{RRF}}$ ——目标化合物的平均相对响应因子。

5.7.2 固定源废气样品的结果计算

固定源废气样品中目标化合物的实测浓度 ($\rho_{\text{实}}$) 按公式 (8) 计算:

$$\rho_{\text{实}} = \frac{m_x}{V_{\text{nd}}} \quad (8)$$

式中: $\rho_{\text{实}}$ ——试样中目标化合物的实测浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

m_x ——试样中目标化合物的绝对量, ng;

V_{nd} ——标准状态 (273.15 K, 101.325 kPa) 下干烟气采样体积, L;

5.7.3 结果表示

测定结果小数点位数与方法检出限保持一致, 最多保留 3 位有效数字。

5.8 质量控制和质量保证

《固定源废气监测技术规范》（HJ/T 397-2007）要求“每批样品至少应做一个全程空白样，实验室内进行质控样、平行样的测定。”根据编制组的研究过程和6家验证单位的结果，本标准对校准、全程序空白试验、实验室空白试验、平行样等质量控制措施规定了测试要求和评价标准。

5.8.1 校准

校准曲线至少5个浓度系列，目标化合物相对响应因子的相对标准偏差应 $\leq 20\%$ ，否则重新测定标准系列并计算相对响应因子。

连续分析时，每24h或每批次（ ≤ 20 个样品）分析1次标准系列中间质量浓度的标准溶液，目标化合物的测定结果与标准值的相对误差应在 $\pm 20\%$ 以内。

6家验证单位的验证结果（表5-53）表明，各家实验室制作的校准曲线的相对响应因子的相对标准偏差为1.1%~16.3%，满足“目标化合物相对响应因子的相对标准偏差应 $\leq 20\%$ ”的要求。各家实验室校准曲线中间浓度点的测定结果与标准值的相对误差为-20%~4%，满足“目标化合物的测定结果与标准值的相对误差应在 $\pm 20\%$ 以内”的要求。

表5-53 验证单位的校准结果统计表

实验室编号	校准曲线的相对响应因子的相对标准偏差 (%)	中间浓度点测定值与标准值的相对误差 (%)
1	4.26~6.24	-4.3~4.0
2	1.1~2.0	-3.7~4.0
3	6.30~7.17	-1.7%~2%
4	4.83~3.34	-9%~7%
5	7.97~16.3	-20%~-4.9%
6	7.2~7.9	-7.7%~0.6%

5.8.2 定性

(1) 样品的保留时间

保留时间是目标物定性的重要参考之一。编制组对校准曲线中间点和校准曲线绘制的目标物化合物的保留时间偏差、空白及实际样品加标样品与校准曲线中间点的目标化合物的保留时间偏差进行统计，见表5-54。结果表明，校准曲线中间点和校准曲线绘制的1-氯萘和2-氯萘的保留时间偏差范围分别为“-0.028 min~0.007 min”和“-0.032 min~0.004 min”；空白及实际样品加标样品与校准曲线中间点的1-氯萘和2-氯萘的保留时间偏差范围分别为“-0.094min~0.035 min”和“-0.099min~0.042 min”。6家验证单位的验证结果表明，所有验证实验样品的一氯萘的保留时间与连续校准保留时间的差为“-0.051 min~0.093 min”。所以本标准对样品的保留时间为“样品中目标化合物的保留时间与标准溶液中的保留时间之差应控制在 ± 0.10 min以内”。

表5-54 校准曲线中间点和实际样品中的一氯萘保留时间偏差统计（单位：min）

关键节点		$d_{10}\text{-Ace}$	2-氯萘	1-氯萘
校准曲线核查点	均值 ($n=20$)	0	-0.003	-0.003
	最大值 ($n=20$)	0.012	0.004	0.007
	最小值 ($n=20$)	-0.01	-0.032	-0.028
空白及实际样品加标	均值 ($n=38$)	0.009	-0.039	-0.034
		0.068	0.042	0.035
		-0.036	-0.099	-0.094

(2) 离子丰度比

当采用选择离子扫描时，离子丰度比是目标物定性的另一重要参数。根据一氯萘化合物氯元素的自然界丰度比计算，监测离子对“(M+2)/M”的离子丰度比理论值为0.32，当允许偏差为15%时，允许值范围为0.27~0.37。

采用2种分析仪器对一氯萘测定的离子丰度比进行验证，详见表5-55。41个样品（含标准溶液和实际样品加标样品）离子丰度比的测定结果均满足理论离子丰度比偏差±15%的质控要求。

表5-55 不同仪器一氯萘测定离子丰度比测定结果

仪器编号	目标化合物	统计数量 (n)	(M+2)/M 离子丰度比理论值	实测离子丰度比平均值	实测离子丰度比最小值	实测离子丰度比最大值
A	2-氯萘	20	0.32 (0.27~0.37)	0.32	0.31	0.35
A	1-氯萘	20	0.32 (0.27~0.37)	0.32	0.31	0.33
B	2-氯萘	21	0.32 (0.27~0.37)	0.33	0.31	0.34
B	1-氯萘	21	0.32 (0.27~0.37)	0.33	0.32	0.35

5.8.4 空白试验

为监控全过程所用试剂用具等产生的背景干扰对目标化合物测定的影响，《固定源废气监测技术规范》(HJ/T 397-2007)要求，规定“每批次采样测定1个全过程空白，空白值不得大于方法检出限”。编制组在不同批次实验中，测定了硅胶吸附采样管的方法空白试验，结果如表5-56所示，测定结果均低于方法检出限。6家验证单位的验证过程的所有方法空白测定结果也均低于方法检出限。基于此，本标准规定“每20个样品或每批次(≤20个样品)至少测定1个全程序空白和1个实验室空白，测定结果均应低于方法检出限。”

表5-56 方法空白测定结果（单位：ng）

化合物	1	2	3	4	5	6	7
1-氯萘	N.D.						
2-氯萘	N.D.						

5.8.5 平行样

废气中一氯萘的平行样测试质控频次不做强制要求。有条件的情况下，每 20 个样品或每批次（≤20 个样品）测定 1 个平行样，测定结果大于方法测定下限的目标化合物，平行样测定结果的相对偏差的绝对值应≤30%。

5.8.6 穿透率

每批次（≤20 个样品）开展一次穿透率测试，采样管 B 段目标物含量应低于 A 段的 25%，否则应适当减少采样体积重新采样测定。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 验证实验室及验证人员

本标准按照 HJ 168-2020 的规定，选择有资质的实验室进行方法验证，编制方法验证报告。本方法验证工作选择了国内在环境空气和废气中有机污染物采集、检测以及 GC-MS 使用等方面具备丰富实践经验的 6 家验证单位，分别是中国科学院生态环境研究中心、重庆市生态环境监测中心、广东省生态环境监测中心、四川省天晟源环保股份有限公司、中持依迪亚（北京）环境检测分析股份有限公司、广州普诺环境检测技术服务有限公司佛山分公司。

验证实验室在区域和水平上有代表性，以上实验室分析人员均具有中等以上操作水平和实验经验（见表 6-1），长期从事环境检测工作，实验设备符合方法要求并按规定校准。各实验室均具备本标准测定的仪器设备，仪器设备包含应用较为广泛的各种厂家生产的仪器品牌，实验室配备的仪器设备情况见表 6-2。参加验证单位采用的采样管解吸方式见表 6-3。

表6-1 参加验证单位及验证人员登记表

单位名称	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事分析工作年限
四川省天晟源环保股份有限公司	张济龙	男	38	高级工程师	土壤学	13
四川省天晟源环保股份有限公司	刘真	女	43	高级工程师	环境工程	20
四川省天晟源环保股份有限公司	马飞攀	男	33	工程师	环境工程	7
四川省天晟源环保股份有限公司	凌元海	男	29	助理工程师	环境工程	5
中持依迪亚（北京）环境检测分析股份有限公司	江伟	男	44	高级职称	环境保护	13
中持依迪亚（北京）环境检测分析股份有限公司	张晓慧	女	39	高级职称	环境科学	3
中持依迪亚（北京）环境检测分析股份有限公司	王慧玲	女	32	初级	材料工程	3
中持依迪亚（北京）环境检测分析股份有限公司	孙梦远	女	29	初级	环境工程	3
中国科学院生态环境研究中心	高丽荣	女	43	研究员	环境化学	21
中国科学院生态环境研究中心	乔林	女	29	博士后	环境化学	7
中国科学院生态环境研究中心	徐驰	女	27	博士生	环境化学	5
重庆市生态环境监测中心	邹志芬	女	34	高级工程师	分析化学	9

单位名称	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事分析工作年限
重庆市生态环境监测中心	沈冬君	女	33	工程师	分析化学	5
广东省生态环境监测中心	林玉君	女	37	高级工程师	分析化学	12
广东省生态环境监测中心	刘紫怡	女	29	助理工程师	食品科学与工程	6
广州普诺环境检测技术服务有限公司佛山分公司	牟靖芳	女	38	实验员	环境工程	11
广州普诺环境检测技术服务有限公司佛山分公司	阮晓玲	女	26	实验员	环境监测与治理技术	5
广州普诺环境检测技术服务有限公司佛山分公司	郭永泰	男	23	实验员	工业分析技术	2

表6-2 参加验证单位使用的分析仪器基本信息

单位名称	厂家	规格型号	仪器出厂编号	性能状况 (计量/校准状态、 量程、灵敏度等)
四川省天晟源环保股份有限公司	安捷伦	Agilent7890-5977B	CN18203100/US1815R017	良好
中持依迪亚(北京)环境检测分析股份有限公司	安捷伦	Agilent7890A/JMS-Q1000GC	CN11210063/MS1924000100010	校准、良好
中国科学院生态环境研究中心	安捷伦	Agilent 7890-5975	GC US02060267-MS US 00035600	正常
重庆市生态环境监测中心	岛津	TSQ8000	TSQ81707502	良好
广东省生态环境监测中心	安捷伦	7890B-5977A	CN15483163/US1547L420	良好
广州普诺环境检测技术服务有限公司佛山分公司	Thermo	TraceGC ultra/DSQII	PRO01FAEQ003	良好

表 6-3 参加验证单位采用的采样管解吸方式

单位名称	解吸方法
四川省天晟源环保股份有限公司	柱上洗脱
中持依迪亚(北京)环境检测分析股份有限公司	柱上洗脱
中国科学院生态环境研究中心	静置解吸
重庆市生态环境监测中心	涡旋法、静置解吸
广东省生态环境监测中心	静置解吸法
广州普诺环境检测技术服务有限公司佛山分公司	柱上洗脱法、静置解吸

6.1.2 方法验证方案

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)的规定,组织6家实验室进行验证。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,编制方法验证方案,确定样品类型、含量水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测试次数等,验证单位按要求完成方法验证报告。验证内容包括方法检出限、测定下限、方法精密度及准确度、校准曲线绘制、校准曲线中间浓度点的测定等。另外,配制了一定浓度的考核溶液以比较各实验室仪器测定的一致性。

6.1.2.1 方法检出限

6家验证实验室以编制组统一寄送的一氯萘标准溶液进行空白加标测定。用微量进样针分别在硅胶采样管添加5 ng~10 ng ($0.7 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) (添加量为计算方法检出限的3~5倍)一氯萘标准溶液,静置1 h以上。按方法操作步骤及流程进行分析操作,平行测定7个加标样品,计算目标物的平均值、标准偏差,按HJ 168的要求计算得出该实验室的方法检出限。最终方法检出限为所有各验证实验室所得数据的最高值。

6.1.2.2 测定下限

按照HJ 168的规定,以4倍检出限为方法的测定下限。

6.1.2.3 精密度

6家实验室分别开展空白加标和实际样品加标实验,进行方法的精密度验证。

(1)空白加标样品:6家实验室采用编制组统一寄送的硅胶采样和一氯萘标准溶液,进行空白加标测定。分别取3种浓度的一氯萘标准溶液加入硅胶采样管中,加标浓度分别为 $2.67 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (低浓度)、 $66.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (中浓度)和 $133 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (高浓度)。按方法操作步骤及流程进行分析操作,平行测定6个加标样品,计算不同浓度水平样品中目标物的平均值、标准偏差和相对标准偏差。

(2)实际加标样品:采集2家石化企业均未检出一氯萘,因此采用实际样品加标方式开展方法验证工作。编制组取空白硅胶采样管中分别添加3种浓度的一氯萘标准溶液,添加浓度与空白加标实验一致,放置1 h以上,以 $0.5\text{L}/\text{min}$ 的流量进行实际样品采集,每个样品采集时间为15 min。按以上操作,每个浓度水平采集42个样品。样品分为6组,每组18个样品,分别寄送给6家验证实验室进行实际样品加标实验。6家实验室按方法操作步骤及流程对所有验证样品进行分析操作,计算不同浓度水平样品中目标物的平均值、标准偏差和相对标准偏差。

标准编制组对各验证实验室的数据进行汇总统计,计算实验室间相对标准偏差、重复性限 r 和再现性限 R 。

6.1.2.4 正确度

正确度实验采用精密度验证实验中实际样品加标的统一样品,各验证实验室的数据进行汇总统计,计算得到实际样品加标样品的目标物回收率的均值及变化范围。

6.2 方法验证过程及结论

6.2.1 验证工作过程

(1)标准编制组制定了详细的方法验证方案,并与验证单位多次沟通和交流,确定方案的可行性和验证时间,以及验证过程及交付的结果。

(2)发放验证统一样品前,与各单位关键技术人员确认参加验证人员已熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。

(3)发放统一样品,开展协作验证,编制组及时回应验证单位实验过程中出现的问题;

(4)发放考核样。

(5)各实验室提交验证报告及其他必要数据。

(6) 编制组汇总实验数据, 给出验证结论。

6.2.2 方法验证数据的取舍

(1) 异常值的检验和处理按照 GB/T 6379.6-2009 标准进行。

(2) 编制组在统计分析所有数据时未发现异常值, 所有数据全部采用, 未进行取舍。

6.2.3 方法验证结论

6.2.3.1 方法检出限及测定下限

取 6 家验证实验室方法检出限的最大值为本标准的方法检出限, 即当采用硅胶采样管采集废气 7.5 L (标准状况), 解吸液体积为 0.50 ml 时, 1-氯萘和 2-氯萘的方法检出限均为 $0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 测定下限均为 $1.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。经验证, 6 家实验室的加标样品浓度均在各自计算的方法检出限的 3~5 倍范围内, 且均高于各家实验室测定的仪器检出限, 符合 HJ 168-2020 的相关规定。

6.2.3.2 精密度

6 家实验室分别对 1-氯萘加标浓度为 $2.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $66.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $133 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的空白加标样品进行 6 次重复测定: 实验室内相对标准偏差分别为 2.7%~15%、3.7%~15%、2.3%~23%; 实验室间相对标准偏差分别为 13%~17%、11%~12%和 6.4%~7.3%; 重复性限分别为 $0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ $0.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ $16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $43 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ $44 \mu\text{g}/\text{m}^3$; 再现性限分别为 $1.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ $1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ $27 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $47 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

6 家实验室分别对 1-氯萘加标浓度为 $2.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $66.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $133 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的实际加标样品进行 6 次重复测定: 实验室内相对标准偏差为 2.4%~21%、2.7%~18%、3.0%~11%; 实验室间相对标准偏差为 5.3%~6.7%、8.2%~11%和 11%~13%; 重复性限为 $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ $0.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ $13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $26 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ $28 \mu\text{g}/\text{m}^3$; 再现性限分别为 $0.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ $0.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $44 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ $53 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

六家实验室的实验室内相对偏差为 0%~29.5%。

6.2.3.3 正确度

6 家实验室分别对 1-氯萘加标浓度为 $2.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $66.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $133 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的空白加标样品进行 6 次重复测定: 加标回收率分别为 77.8%~115%、78.7%~112%和 97.7%~123%; 加标回收率的最终值分别为 $98.8\% \pm 32.0\%$ ~ $103\% \pm 25.5\%$ 、 $100\% \pm 21.5\%$ ~ $100\% \pm 24.1\%$ 和 $108\% \pm 13.9\%$ ~ $111\% \pm 16.2\%$ 。

6 家实验室对 1-氯萘和 2-氯萘加标浓度为 $2.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $66.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $133 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的实际加标样品进行 6 次重复测定: 加标回收率分别为 70.4%~88.9%、71.5%~94.5% 和 76.7%~112%; 加标回收率的最终值分别为 $77.8\% \pm 10.5\%$ ~ $82.1\% \pm 8.7\%$ 、 $79.8\% \pm 17.4\%$ ~ $82.2\% \pm 13.4\%$ 和 $89.6\% \pm 20.2\%$ ~ $93.4\% \pm 25.0\%$ 。六家验证实验室的加标回收率总体范围为 62.2%~126%。

6.2.3.4 校准

6 家验证单位校准的验证结果表明, 各家实验室制作的校准曲线的相对响应因子的相对标准偏差为 1.1%~16.3%, 满足“目标化合物相对响应因子的相对标准偏差应 \leq 20%”的要求。各家实验

室校准曲线中间浓度点的测定结果与标准值的相对误差为-20%~4%，满足“目标化合物的测定结果与标准值的相对误差应在±20%以内”的要求。

6.2.3.5 考核液测定结果

编制组配制了标准值 1.0 ng/ml 的考核液，寄送给 6 家验证单位进行仪器测定。6 家实验室的考核样测定结果与标准值的相对误差范围为-3.8%~21%（见表 6-3）。说明各验证单位间及与标准编制单位仪器测定结果是可比的。

表6-4 考核液的测定结果

实验室编号	目标化合物	考核液测定结果 (pg)	标准值 (pg)	回收率 (%)
1	1-氯萘	1062	1000	6
2		1035	1000	4
3		1115	1000	12
4		1155	1000	16
5		1165	1000	16
6		1187	1000	19
1	2-氯萘	962	1000	-3.8
2		1026	1000	3
3		1207	1000	21
4		1080	1000	8
5		996	1000	-0.4
6		1068	1000	7

6.2.4 方法验证总结报告

见附件一。

7 与开题报告的差异说明

(1) 开题报告中，本标准的题目为《固定污染源排气 一氯萘的测定 气相色谱/质谱法》，经专家讨论和建议，增加“环境空气中一氯萘的测定”相关的标准研究内容，将题目修改为《环境空气和废气 一氯萘的测定 气相色谱-质谱法》，详见 1.2；

(2) 经编制组的实验验证和专家论证，本标准题目最终更改为《固定污染源废气 一氯萘的测定 气相色谱/质谱法》，详见 1.2；

(3) 增加了采样对象的选择、采样吸附材料、采样管规格、采样流量和采集时长等采样关键参数的确定、废气水分含量对采样的影响、样品和标准溶液的保存期考察等内容，详见 5.5。

(4) 在方法研究中补充完善样品解吸，详见“5.5.6 样品的解吸条件”；

(5) 补充了多种污染源的废气实际样品测定和模拟气体采集实验，对采样效率、精密度进行了验证，详见 5.5.2；

(6) 补充了实验室间方法验证过程及结论，详见 6.2；

(7) 通过实验室内和实验室间验证结果补充质量控制与质量保证相关要求, 详见 5.8。

8 参考文献

- [1] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound..>
- [2] Die Q, Nie Z, Fang Y, et al. Seasonal and spatial distributions of atmospheric polychlorinated naphthalenes in Shanghai, China[J]. *Chemosphere*, 2016, 144: 2134-2141
- [3] Dat N D, Huang Y J, Chang M B. Characterization of PCN emission and removal from secondary copper metallurgical processes[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 258.
- [4] Klimczak, M, Guorui L, Awyn R, et al. An updated global overview of the manufacture and unintentional formation of polychlorinated naphthalenes (PCNs). *J.Hazard. Mater.* <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.131786> (2023).
- [5] Luo YY, Shen YC, Zheng MH, Liu GR. Global emissions of polychlorinated naphthalenes from 1912 to 2050. *Nature Communications* 2024; 15: 10895
- [6] Kucklick J R, Helm P A. Advances in the environmental analysis of polychlorinated naphthalenes and toxaphene[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2006, 386(4): 819-836.
- [7] Bidleman T F, Helm P A, Braune B M, et al. Polychlorinated naphthalenes in polar environments: A review[J]. *The Science of the Total Environment*, 2010, 408(15): 2919-2935.
- [8] Hayward D. Identification of bioaccumulating polychlorinated naphthalenes and their toxicological significance[J]. *Environ Res*, 1998, 76(1):1-18.
- [9] Canada Environment. Ecological Screening Assessment Polychlorinated Naphthalenes. Secondary Ecological Screening Assessment Polychlorinated Naphthalenes[R]. 2011, Available from http://www.ec.gc.ca/ese-ees/835522FE-AE6C-405A-A729-7BC4B7C794BF/CNs_SAR_En.pdf.
- [10] 刘芷彤, 刘国瑞, 郑明辉等. 多氯萘的来源及环境污染特征研究[J]. *中国科学: 化学*, 2013, 43(3): 279-290.
- [11] Guorui Liu, Zongwei Cai, Minghui Zheng. Sources of unintentionally produced polychlorinated naphthalenes[J]. *Chemosphere*, 2014, 1-12.
- [12] 马飞攀. 垃圾焚烧排放废气中多氯萘高分辨气相色谱—高分辨质谱测定方法研究[D]. 兰州交通大学, 2014.
- [13] Zhenyu Tian, Haifeng Li, Huiting Xie. Concentration and distribution of PCNs in ambient soil of a municipal solid waste incinerator[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 75 - 79.
- [14] Zhiqiang Nie, Minghui Zheng, Wenbin Liu, Bing Zhang. Estimation and characterization of PCDD/Fs, dl-PCBs, PCNs, HxCBz and PeCBz emissions from magnesium metallurgy facilities in China[J]. *Chemosphere*, 2011, 1707-1712.
- [15] Yukio Noma, Takashi Yamamoto, Robert Giraud. Behavior of PCNs, PCDDs, PCDFs and dioxin-like PCBs in the thermal destruction of wastes containing PCNs[J]. *Chemosphere*, 2006, 1183-1195.
- [16] Liu, X., Yang, L., Wang, M., Zheng, M., Li, C., Qin, L., Liu, G.. Insights into the formation and profile of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons during chlorobenzene and chloroethylene manufacturing processes[J]. *Environ Sci Technol*, 2021, 55(23), 15929-15939.

- [17] United States Environmental Protection Agency. (1992). Health effects assessment for 1-chloronaphthalene. EPA/600/8-89/056F.
- [18] GB 31571-2015, 石油化学工业污染物排放标准 (含 2024 年修改单) [S].
- [19] GBZ 2.1-2019, 工作场所有害因素职业接触限值 第 1 部分: 化学有害因素[S].
- [20] 高毒物品目录 (2003 年版). 卫法监发 (2003) 142 号。
- [21] Water quality. Determination of polychlorinated naphthalenes (PCN). Method using gas chromatography (GC) and mass spectrometry (MS). Draft International Standard ISO/DIS 16780.2013.
- [22] Method 612, Chlorinated Hydrocarbons[S]. EPA United States Environmental Protection Agency. www.epa.gov. Promulgated 1984.
- [23] Method 625, Base/ neutrals and acids. Appendix A to part 136 methods for organic chemical analysis of municipal and industrial wastewater.
- [24] Method 8270E, Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS).
- [25] Method 8275A, Semivolatile organic compounds (PAHs and PCBs) in soils/sludges and solid wastes using thermal extraction/gas chromatography/mass spectrometry (TE/GC/MS).
- [26] HJ/T 397-2007, 固定源废气监测技术规范[S].
- [27] HJ 691-2014, 环境空气 半挥发性有机物采样技术导则[S].
- [28] GB/T 16157-1996, 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法[S].
- [29] HJ 734-2014, 固定污染源废气挥发性有机物的测定固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法[S].
- [30] HJ 834-2017, 土壤和沉积物 半挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法[S].
- [31] SNT 3467.1-2013, 电子电气产品中多氯萘的测定 气相色谱-质谱法[S].
- [32] 李 晔. 气相色谱法测定工作场所空气中氯萘[J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 17(1): 94-95.
- [33] Qingqing Zhu, Xian Zhang, Shujun Dong, Lirong Gao, Guorui Liu, Minghui Zheng. Gas and particle size distributions of polychlorinated naphthalenes in the atmosphere of Beijing, China [J]. Environmental Pollution, 2016, 212: 128-134.
- [34] 刘芷彤, 张兵, 王雯雯. 等. 同位素稀释气相色谱/三重四极杆串联质谱法分析环境样品中的多氯萘 [J]. 色谱. 2013. 31(9): 878-884.
- [35] 赵 曦, 李 娟, 陆克定, 等. 华南某垃圾焚烧厂排放 PCBs 和 PCNs 的固气分布、同系物分布及毒性当量特征[J]. 环境化学, 2015, 34(7): 1268-1274.
- [36] 刘国卿, 刘德全, 周志华, 等. 垃圾焚烧炉飞灰和烟气中多氯化萘的分布特征[J]. 深圳大学学报 (理工版), 2015, 32(4): 398-403.
- [37] 郭志顺, 蔡素婷, 张晓岭, 等. 土壤和沉积物中多氯萘的 GC-MS/MS 测定法[J]. 环境科学与技术, 2015, 38(02): 115-119.
- [38] 王 琰, 李 军, 刘 向, 等. 广东东江流域多氯萘的大气沉降研究[J]. 环境科学, 2012, 33(1): 20-25.
- [39] 王建玲, 肖晓峰, 陈 彤. 加速溶剂萃取/浓硫酸酸化/气相色谱-质谱法测定电子电气塑料产品中的多氯化萘[J]. 塑料科技, 2014, 42(2): 106-112.

[40] 张利飞, 张秀蓝, 张 辉等. 加速溶剂萃取-多层硅胶柱净化-气相色谱串联三重四极杆质谱法测定土壤和沉积物中的多氯萘[J]. 分析化学, 2014, 42(2): 258-266.

[41] HJ 1079-2019, 固定源废气 氯苯类化合物的测定 气相色谱法[S].

[42] HJ 644- 2013, 环境空气 挥发性有机物的测定 吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱法[S].

附件一

方法验证报告

方法名称：固定污染源废气 一氯萘的测定 气相色谱-质谱法

项目主编单位：生态环境部华南环境科学研究所

验证单位：四川省天晟源环保股份有限公司、中持依迪亚（北京）环境检测分析股份有限公司、中国科学院生态环境研究中心、重庆市生态环境监测中心、广东省生态环境监测中心、广州普诺环境检测技术有限公司佛山分公司

项目负责人及职称：张素坤 研究员

通讯地址：广州天河员村西街七号大院 电话：020-85552712

报告编写人及职称：张素坤 研究员

报告日期：2021 年 4 月 2 日

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的规定，组织6家有资质的实验室进行验证。参加验证的实验室包括：1-四川省天晟源环保股份有限公司、2-中持依迪亚（北京）环境检测分析股份有限公司、3-中国科学院生态环境研究中心、4-重庆市生态环境监测中心、5-广东省生态环境监测中心、6-广州普诺环境检测技术服务有限公司佛山分公司。

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

附表 1.1-1 参加验证单位及验证人员情况登记表

单位名称	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事分析工作年限
四川省天晟源环保股份有限公司	张济龙	男	38	高级工程师	土壤学	13
	刘真	女	43	高级工程师	环境工程	20
	马飞攀	男	33	工程师	环境工程	7
	凌元海	男	29	助理工程师	环境工程	5
中持依迪亚（北京）环境检测分析股份有限公司	江伟	男	44	高级职称	环境保护	13
	张晓慧	女	39	高级职称	环境科学	3
	王慧玲	女	32	初级	材料工程	3
	孙梦远	女	29	初级	环境工程	3
中国科学院生态环境研究中心	高丽荣	女	43	研究员	环境化学	21
	乔林	女	29	博士后	环境化学	7
	徐驰	女	27	博士生	环境化学	5
重庆市生态环境监测中心	邹志芬	女	34	高级工程师	分析化学	9
	沈冬君	女	33	工程师	分析化学	5
广东省生态环境监测中心	林玉君	女	37	高级工程师	分析化学	12
	刘紫怡	女	29	助理工程师	食品科学与工程	6
广州普诺环境检测技术服务有限公司佛山分公司	牟靖芳	女	38	实验员	环境工程	11
	阮晓玲	女	26	实验员	环境监测与治理技术	5
	郭永泰	男	23	实验员	工业分析技术	2

附表 1.1-2 仪器使用情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况 (计量/校准状态、量程、灵敏度等)	备注
气相色谱-质谱仪	Agilent7890-5977B	CN18203100/US1815R017	校准, 良好	——
	Agilent7890A/JMS-Q1000GC	CN11210063/ MS1924000100010	校准, 良好	——
	Agilent 7890-5975 MSD	GC US02060267- MS US 00035600	校准, 良好	——
	TSQ 8000	TSQ81707502	校准, 良好	——
	7890B-5977A	CN15483163/US1547L420	校准, 良好	——
	TraceGC ultra/DSQII	PRO01FAEQ003	校准, 良好	——

附表 1.1-3 使用试剂登记表

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	备注
正己烷	Honeywell, 4 L	无	HPLC
	AQA, 4 L	无	农残级
壬烷	Aladdin, 100 ml	无	HPLC
	Alfa Aesar, 500 ml	无	农残级
二氯甲烷	Fisher, 4 L	无	HPLC
	Honeywell, 4 L	无	农残级
甲苯	Fisher, 4 L	无	HPLC
	AQA, 4 L	无	农残级
二硫化碳	Kermel, 500 ml	无	低苯级
	CNW, 500 ml	无	低苯级

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

附表 1.2-1 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：四川省天晟源环保股份有限公司

测试日期：2020.12.07~12.08

目标化合物	实验室编号	测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)							平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	t 值	计算的检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	仪器检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	方法检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
		1	2	3	4	5	6	7							
2-氯萘	1	1.04	0.98	0.93	1.16	1.04	1.17	1.13	1.06	0.089	3.143	0.28	0.053	0.3	1.2
1-氯萘	1	0.97	1.11	0.98	1.13	1.09	1.19	1.20	1.10	0.091	3.143	0.29	0.047	0.3	1.2

添加量为 $1.33 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，计算的方法检出限为 $0.28 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 0.29 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，添加量为计算检出限的 4.6~4.8 倍，经检验，符合 HJ 168-2020 的要求。

附表 1.2-2 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：中持依迪亚（北京）环境检测分析股份有限公司

测试日期：2020.11.28~12.28

目标化合物	实验室编号	测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)							平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	t 值	计算的检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	仪器检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	方法检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
		1	2	3	4	5	6	7							
2-氯萘	2	0.72	0.69	0.74	0.70	0.83	0.75	0.72	0.74	0.046	3.143	0.14	0.054	0.10	0.40
1-氯萘	2	0.69	0.66	0.70	0.67	0.80	0.75	0.71	0.71	0.049	3.143	0.15	0.043	0.20	0.80

添加量为 $0.67 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，计算的方法检出限为 $0.14 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 0.15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，添加量为计算检出限的 4.5~4.8 倍，经检验，符合 HJ 168-2020 的要求。

附表 1.2-3 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：中国科学院生态环境研究中心

测试日期：2020.11.30

目标化合物	实验室编号	测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)							平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	t 值	计算的检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	仪器检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	方法检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
		1	2	3	4	5	6	7							
2-氯萘	3	0.61	0.63	0.76	0.63	0.63	0.70	0.62	0.66	0.054	3.143	0.17	0.015	0.2	0.8
1-氯萘	3	0.62	0.67	0.79	0.68	0.64	0.73	0.64	0.68	0.060	3.143	0.19	0.014	0.2	0.8

添加量为 $0.67 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，计算的方法检出限为 $0.17 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 0.19 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，添加量为计算检出限的 3.6~3.8 倍，经检验，符合 HJ 168-2020 的要求。

附表 1.2-4 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：重庆市生态环境监测中心

测试日期：2020.11.29~11.30

目标化合物	实验室编号	测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)							平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	t 值	计算的检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	仪器检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	方法检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
		1	2	3	4	5	6	7							
2-氯萘	4	1.33	1.40	1.31	1.45	1.27	1.53	1.49	1.40	0.100	3.143	0.31	0.140	0.3	1.2
1-氯萘	4	1.37	1.44	1.69	1.48	1.40	1.51	1.52	1.49	0.106	3.143	0.33	0.147	0.3	1.2

添加量为 $1.33 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，计算的方法检出限为 $0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，添加量为计算检出限的 3.4~4.3 倍，经检验，符合 HJ 168-2020 的要求。

附表 1.2-5 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：广东省生态环境监测中心

测试日期：2020.11.29~11.30

目标化合物	实验室编号	测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)							平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	t 值	计算的检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	仪器检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	方法检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
		1	2	3	4	5	6	7							
2-氯萘	5	1.44	1.49	1.41	1.53	1.29	1.19	1.33	1.38	0.121	3.143	0.38	0.140	0.4	1.6
1-氯萘	5	1.68	1.64	1.67	1.56	1.59	1.33	1.45	1.56	0.126	3.143	0.40	0.087	0.4	1.6

添加量为 $1.33 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，计算的方法检出限为 $0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，添加量为计算检出限的 3.3 倍，经检验，符合 HJ 168-2020 的要求。

附表 1.2-6 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：广州普诺环境检测技术有限公司佛山分公司

测试日期：2020.12.18

目标化合物	实验室编号	测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)							平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	t 值	计算的检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	仪器检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	方法检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
		1	2	3	4	5	6	7							
2-氯萘	6	1.45	1.12	1.36	1.21	1.44	1.25	1.31	1.31	0.121	3.143	0.38	0.017	0.4	1.6
1-氯萘	6	1.44	1.12	1.37	1.23	1.45	1.25	1.31	1.31	0.121	3.143	0.38	0.020	0.4	1.6

添加量为 $1.33 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，计算的方法检出限为 $0.38 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，添加量为计算检出限的 3.5 倍，经检验，符合 HJ 168-2020 的要求。

1.3 方法精密度测试数据

附表 1.3-1 空白加标测试数据

验证单位：四川省天晟源环保股份有限公司

测试日期：2020.12.07

序号	目标化合物	加标量 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	平行样测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	相对标准偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6			
1	1-氯萘	2.7	2.1	2.0	2.1	2.3	2.3	2.3	2.2	0.1	6.1
2		66.7	50.7	51.5	56.7	50.3	59.1	47.6	52.7	4.3	8.2
3		133	150	158	152	157	150	155	154	3.5	2.3
4	2-氯萘	2.7	2.0	1.9	2.0	2.3	2.2	2.2	2.1	0.2	7.4
5		66.7	49.6	50.5	57.2	50.8	58.8	47.9	52.5	4.4	8.4
6		133	159	173	163	166	161	164	164	4.9	3.0

附表 1.3-2 空白加标测试数据

验证单位：中持依迪亚（北京）环境检测分析股份有限公司

测试日期：2020.11.28~12.28

序号	目标化合物	加标量 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	平行样测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	相对标准偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6			
1	1-氯萘	2.7	3.2	3.1	3.1	3.0	3.1	3.3	3.1	0.1	3.3
2		66.7	65.7	67.1	71.2	68.0	73.6	71.3	69.5	3.0	4.3
3		133	136	153	138	163	151	132	146	12.0	8.3
4	2-氯萘	2.7	3.0	3.0	3.1	2.9	3.1	3.1	3.0	0.1	2.7
5		66.7	65.7	68.7	71.1	62.4	66.5	66.4	66.8	2.9	4.4
6		133	139	144	135	157	136	143	142	8.0	5.6

附表 1.3-3 空白加标测试数据

验证单位：中国科学院生态环境研究中心

测试日期：2020.12.3

序号	目标化合物	加标量 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	平行样测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	相对标准偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6			
1	1-氯萘	2.7	2.8	2.6	2.9	2.7	2.9	2.7	2.8	0.1	4.4
2		66.7	66.5	75.7	62.1	71.7	68.1	74.8	69.8	5.2	7.5
3		133	141	86	153	100	147	151	130	29.0	22
4	2-氯萘	2.7	3.1	3.1	3.0	3.2	2.9	3.2	3.1	0.1	3.8
5		66.7	70.1	81.9	67.2	75.7	72.3	80.4	74.6	5.8	7.8
6		133	151	91	165	107	158	167	140	33	23

附表 1.3-4 空白加标测试数据

验证单位：重庆市生态环境监测中心

测试日期：2020.11.29~11.30

序号	目标化合物	加标量 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	平行样测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	相对标准偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6			
1	1-氯萘	2.7	3.2	3.2	3.0	2.9	3.0	3.3	3.1	0.2	5.0
2		66.7	68.4	78.3	72.0	72.9	73.9	71.1	72.8	3.3	4.5
3		133	152	152	132	150	132	108	138	17	13
4	2-氯萘	2.7	2.8	3.2	3.0	2.9	3.0	3.3	3.0	0.2	6.1
5		66.7	72.0	74.9	73.7	74.8	68.8	69.5	72.3	2.7	3.7
6		133	154	150	139	152	141	108	141	17	12

附表 1.3-5 空白加标测试数据

验证单位：广东省生态环境监测中心

测试日期：2020.12.01~12.03

序号	目标化合物	加标量 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	平行样测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	相对标准偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6			
1	1-氯萘	2.7	3.2	2.1	3.0	2.9	3.3	2.8	2.9	0.4	15
2		66.7	73.1	74.4	70.4	75.6	69.5	49.7	68.8	9.6	14
1		133	140	160	134	144	138	131	141	10	7.3
2	2-氯萘	2.7	2.3	1.9	2.1	2.1	2.4	2.6	2.2	0.3	11
1		66.7	74.8	78.0	74.3	78.8	74.0	50.5	71.7	11	15
2		133	163	166	155	161	155	152	159	5.5	3.4

附表 1.3-6 空白加标测试数据

验证单位：广州普诺环境检测技术服务有限公司佛山分公司

测试日期：2020.12.03~12.07

序号	目标化合物	加标量 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	平行样测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	相对标准偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6			
1	1-氯萘	2.7	2.6	2.6	2.4	2.5	2.7	2.6	2.6	0.1	4.0
2		66.7	63.6	71.1	71.9	68.4	68.9	65.3	68.2	3.2	4.7
3		133	155	145	150	160	152	155	153	5.1	3.3
4	2-氯萘	2.7	2.5	2.7	2.5	2.5	2.7	2.6	2.6	0.1	3.8
5		66.7	60.8	66.7	67.1	63.5	62.8	62.5	63.9	2.5	3.9
6		133	143	137	137	146	141	144	141	3.7	2.6

附表 1.3-7 实际样品加标测试数据

验证单位：四川省天晟源环保股份有限公司

测试日期：2020.11.18~11.19

序号	目标化合物	样品 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标量 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	测定量 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	相对标准偏差 (%)
				1	2	3	4	5	6			
1	1-氯萘	N.D.	2.7	2.0	2.2	2.1	2.2	2.0	1.9	2.1	0.1	5.9
2		N.D.	66.7	47.1	52.5	48.3	51.7	47.5	44.1	48.5	3.1	6.4
3		N.D.	133	140	145	141	139	129	128	137	6.9	5.0
4	2-氯萘	N.D.	2.7	1.8	2.0	1.9	2.0	1.9	1.8	1.9	0.1	4.7
5		N.D.	66.7	52.4	57.6	54.3	57.6	52.3	50.0	54.0	3.1	5.7
6		N.D.	133	151	158	156	151	140	139	149	8.0	5.4

附表 1.3-8 实际样品加标测试数据

验证单位：中持依迪亚（北京）环境检测分析股份有限公司

测试日期：2020.11.28~12.28

序号	目标化合物	样品 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标量 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	测定量 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	相对标准偏差 (%)
				1	2	3	4	5	6			
1	1-氯萘	N.D.	2.7	2.3	2.3	2.1	2.3	1.9	2.0	2.2	0.2	8.2
2		N.D.	66.7	62.9	55.3	66.3	60.0	73.9	58.5	62.8	6.6	11
3		N.D.	133	118	127	137	108	134	103	121	13.9	11
4	2-氯萘	N.D.	2.7	2.2	2.3	2.1	2.3	1.8	1.9	2.1	0.2	10
5		N.D.	66.7	64.8	57.5	67.3	62.0	67.1	59.5	63.0	4.1	6.4
6		N.D.	133	122	124	126	113	142	109	123	11.6	9.4

附表 1.3-9 实际样品加标测试数据

验证单位：中国科学院生态环境研究中心

测试日期：2020.12.04

序号	目标化合物	样品 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标量 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	测定量 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	相对标准偏差 (%)
				1	2	3	4	5	6			
1	1-氯萘	N.D.	2.7	2.4	2.3	2.2	2.2	2.2	2.3	2.3	0.1	3.6
2		N.D.	66.7	51.2	52.0	54.5	53.1	49.7	52.9	52.2	1.7	3.2
3		N.D.	133	127	124	115	125	125	152	128	12.5	9.8
4	2-氯萘	N.D.	2.7	2.3	2.3	2.2	2.2	2.4	2.3	2.3	0.1	3.3
5		N.D.	66.7	51.6	53.7	54.8	51.9	49.6	51.7	52.2	1.8	3.5
6		N.D.	133	135	135	124	129	134	165	137	14.4	10

附表 1.3-10 实际样品加标测试数据

验证单位：重庆市生态环境监测中心

测试日期：2020.11.29~2020.11.30

序号	目标化合物	样品 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标量 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	测定量 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	相对标准偏差 (%)
				1	2	3	4	5	6			
1	1-氯萘	N.D.	2.7	2.2	2.2	2.2	2.2	2.1	2.1	2.2	0.1	2.4
2		N.D.	66.7	57.1	57.3	55.3	57.3	60.1	56.0	57.2	1.6	2.9
3		N.D.	133	106	94.8	105	107	92.5	108	102	6.7	6.6
4	2-氯萘	N.D.	2.7	2.1	2.1	2.1	2.2	2.0	2.0	2.1	0.1	3.6
5		N.D.	66.7	55.3	55.7	56.3	56.7	55.6	59.5	56.5	1.5	2.7
6		N.D.	133	110	93.1	100	105	96.0	109	102	6.9	6.8

附表 1.3-11 实际样品加标测试数据

验证单位：广东省生态环境监测中心

测试日期：2020.12.01~2021.3.01

序号	目标化合物	样品 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标量 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	测定量 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	相对标准偏差 (%)
				1	2	3	4	5	6			
1	1-氯萘	N.D.	2.7	2.4	2.1	2.2	2.1	2.1	3.4	2.4	0.5	21
2		N.D.	66.7	46.4	64.4	43.6	41.5	42.3	48.0	47.7	8.5	18
3		N.D.	133	105	110	119	95.1	101	101	105	8.4	8.0
4	2-氯萘	N.D.	2.7	1.8	2.0	2.3	2.0	2.1	2.7	2.2	0.3	15
5		N.D.	66.7	48.1	66.7	50.7	48.1	48.9	50.4	52.2	7.2	14
6		N.D.	133	118	128	136	104	111	115	119	11.6	10

附表 1.3-12 实际样品加标测试数据

验证单位：广州普诺环境检测技术服务有限公司佛山分公司

测试日期：2020.11.27

序号	目标化合物	样品 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标量 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	测定量 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	相对标准偏差 (%)
				1	2	3	4	5	6			
1	1-氯萘	N.D.	2.7	2.0	2.1	2.1	2.1	2.0	2.2	2.1	0.1	3.6
2		N.D.	66.7	50.7	50.5	52.5	49.7	52.7	47.9	50.7	1.8	3.5
3		N.D.	133	122	121	116	125	126	124	122	3.6	3.0
4	2-氯萘	N.D.	2.7	1.9	2.0	2.0	1.9	1.9	2.0	2.0	0.1	2.8
5		N.D.	66.7	50.9	51.3	52.9	50.5	51.3	48.0	50.8	1.6	3.2
6		N.D.	133	112	115	109	118	121	114	115	4.3	3.7

1.4 方法正确度测试数据

附表 1.4-1 空白加标测试数据

验证单位：四川省天晟源环保股份有限公司

测试日期：2020.12.07

序号	目标化合物	平行样测定结果 (µg/m³)						平均值 (µg/m³)	加标量 (µg/m³)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
1	1-氯萘	2.1	2	2.1	2.3	2.3	2.3	2.2	2.7	81.5
2		50.7	51.5	56.7	50.3	59.1	47.6	52.7	66.7	79.0
3		150	158	152	157	150	155	154	133	116
4	2-氯萘	2.0	1.9	2.0	2.3	2.2	2.2	2.1	2.7	77.8
5		49.6	50.5	57.2	50.8	58.8	47.9	52.5	66.7	78.7
6		159	173	163	166	161	164	164	133	123

附表 1.4-2 空白加标测试数据

验证单位：中持依迪亚（北京）环境检测分析股份有限公司

测试日期：2020.11.28~12.28

序号	目标化合物	平行样测定结果 (µg/m³)						平均值 (µg/m³)	加标量 (µg/m³)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
1	1-氯萘	3.2	3.1	3.1	3.0	3.1	3.3	3.1	2.7	115
2		65.7	67.1	71.2	68.0	73.6	71.3	69.5	66.7	104
3		136	153	138	163	151	132	146	133	110
4	2-氯萘	3.0	3.0	3.1	2.9	3.1	3.1	3.0	2.7	111
5		65.7	68.7	71.1	62.4	66.5	66.4	66.8	66.7	100
6		139	144	135	157	136	143	142	133	107

附表 1.4-3 空白加标测试数据

验证单位：中国科学院生态环境研究中心

测试日期：2020.12.03

序号	目标化合物	平行样测定结果 (µg/m³)						平均值 (µg/m³)	加标量 (µg/m³)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
1	1-氯萘	2.8	2.6	2.9	2.7	2.9	2.7	2.8	2.7	104
2		66.5	75.7	62.1	71.7	68.1	74.8	69.8	66.7	105
3		141	86	153	100	147	151	130	133	97.7
4	2-氯萘	3.1	3.1	3.0	3.2	2.9	3.2	3.1	2.7	115
5		70.1	81.9	67.2	75.7	72.3	80.4	74.6	66.7	112
6		151	91	165	107	158	167	140	133	105

附表 1.4-4 空白加标测试数据

验证单位：重庆市生态环境监测中心

测试日期：2020.11.29~11.30

序号	目标化合物	平行样测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标量 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
1	1-氯萘	3.2	3.2	3.0	2.9	3.0	3.3	3.1	2.7	115
2		68.4	78.3	72.0	72.9	73.9	71.1	72.8	66.7	109
3		152	152	132	150	132	108	138	133	104
4	2-氯萘	2.8	3.2	3.0	2.9	3.0	3.3	3.0	2.7	111
5		72.0	74.9	73.7	74.8	68.8	69.5	72.3	66.7	108
6		154	150	139	152	141	108	141	133	106

附表 1.4-5 空白加标测试数据

验证单位：广东省生态环境监测中心

测试日期：2020.12.01~12.03

序号	目标化合物	平行样测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标量 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
1	1-氯萘	3.2	2.1	3.0	2.9	3.3	2.8	2.9	2.7	107
2		73.1	74.4	70.4	75.6	69.5	49.7	68.8	66.7	103
1		140	160	134	144	138	131	141	133	106
2	2-氯萘	2.3	1.9	2.1	2.1	2.4	2.6	2.2	2.7	81.5
1		74.8	78.0	74.3	78.8	74.0	50.5	71.7	66.7	107
2		163	166	155	161	155	152	159	133	120

附表 1.4-6 空白加标测试数据

验证单位：广州普诺环境检测技术服务有限公司佛山分公司

测试日期：2020.12.03~12.07

序号	目标化合物	平行样测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标量 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
1	1-氯萘	2.6	2.6	2.4	2.5	2.7	2.6	2.6	2.7	96.3
2		63.6	71.1	71.9	68.4	68.9	65.3	68.2	66.7	102
3		155	145	150	160	152	155	153	133	115
4	2-氯萘	2.5	2.7	2.5	2.5	2.7	2.6	2.6	2.7	96.3
5		60.8	66.7	67.1	63.5	62.8	62.5	63.9	66.7	95.8
6		143	137	137	146	141	144	141	133	106

附表 1.4-7 实际样品加标测试数据

验证单位：四川省天晟源环保股份有限公司

测试日期：2020.11.18~11.19

序号	目标化合物	样品 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	测定量 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标量 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6			
1	1-氯萘	N.D.	2.0	2.2	2.1	2.2	2.0	1.9	2.1	2.7	76.5
2		N.D.	47.1	52.5	48.3	51.7	47.5	44.1	48.5	66.7	72.8
3		N.D.	140	145	141	139	129	128	137	133	103
4	2-氯萘	N.D.	1.8	2.0	1.9	2.0	1.9	1.8	1.9	2.7	70.4
5		N.D.	52.4	57.6	54.3	57.6	52.3	50.0	54.0	66.7	81.0
6		N.D.	151	158	156	151	140	139	149	133	112

附表 1.4-8 实际样品加标测试数据

验证单位：中持依迪亚（北京）环境检测分析股份有限公司

测试日期：2020.11.28~12.28

序号	目标化合物	样品 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	测定量 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标量 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6			
1	1-氯萘	N.D.	2.3	2.3	2.1	2.3	1.9	2.0	2.2	2.7	79.6
2		N.D.	62.9	55.3	66.3	60.0	73.9	58.5	62.8	66.7	94.2
3		N.D.	118	127	137	108	134	103	121	133	91.1
4	2-氯萘	N.D.	2.2	2.3	2.1	2.3	1.8	1.9	2.1	2.7	77.8
5		N.D.	64.8	57.5	67.3	62.0	67.1	59.5	63.0	66.7	94.5
6		N.D.	122	124	126	113	142	109	123	133	92.2

附表 1.4-9 实际样品加标测试数据

验证单位：中国科学院生态环境研究中心

测试日期：2020.12.04

序号	目标化合物	样品 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	测定量 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标量 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6			
1	1-氯萘	0.023	2.4	2.3	2.2	2.2	2.2	2.3	2.3	2.7	84.0
2		0.023	51.2	52.0	54.5	53.1	49.7	52.9	52.2	66.7	78.3
3		0.023	127	124	115	125	125	152	128	133	96.2
4	2-氯萘	0.041	2.3	2.3	2.2	2.2	2.4	2.3	2.3	2.7	84.6
5		0.041	51.6	53.7	54.8	51.9	49.6	51.7	52.2	66.7	78.3
6		0.041	135	135	124	129	134	165	137	133	103

附表 1.4-10 实际样品加标测试数据

验证单位：重庆市生态环境监测中心

测试日期：2020.11.29~2020.11.30

序号	目标化合物	样品 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	测定量 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标量 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6			
1	1-氯萘	N.D.	2.2	2.2	2.2	2.2	2.1	2.1	2.2	2.7	80.2
2		N.D.	57.1	57.3	55.3	57.3	60.1	56.0	57.2	66.7	85.7
3		N.D.	106	94.8	105	107	93	108	102	133	76.9
4	2-氯萘	N.D.	2.1	2.1	2.1	2.2	2.0	2.0	2.1	2.7	77.2
5		N.D.	55.3	55.7	56.3	56.7	55.6	59.5	56.5	66.7	84.7
6		N.D.	110	93.1	100	105	96.0	109	102	133	76.8

附表 1.4-11 实际样品加标测试数据

验证单位：广东省生态环境监测中心

测试日期：2020.12.01~12.03

序号	目标化合物	样品 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	测定量 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标量 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6			
1	1-氯萘	0.1	2.4	2.1	2.2	2.1	2.1	3.4	2.4	2.7	88.3
2		0.1	46.4	64.4	43.6	41.5	42.3	48.0	47.7	66.7	71.5
3		0.1	105	110	119	95	101	101	105	133	79.1
4	2-氯萘	0.1	1.8	2.0	2.3	2.0	2.1	2.7	2.2	2.7	79.6
5		0.1	48.1	66.7	50.7	48.1	48.9	50.4	52.2	66.7	78.2
6		0.1	118	128	136	104	111	115	119	133	89.2

附表 1.4-12 实际样品加标测试数据

验证单位：广州普诺环境检测技术服务有限公司佛山分公司

测试日期：2020.11.27

序号	目标化合物	样品 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	测定量 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标量 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6			
1	1-氯萘	N.D.	2.0	2.1	2.1	2.1	2.0	2.2	2.1	2.7	77.2
2		N.D.	50.7	50.5	52.5	49.7	52.7	47.9	50.7	66.7	76.0
3		N.D.	122	121	116	125	126	124	122	133	92.0
4	2-氯萘	N.D.	1.9	2.0	2.0	1.9	1.9	2.0	2.0	2.7	72.2
5		N.D.	50.9	51.3	52.9	50.5	51.3	48.0	50.8	66.7	76.2
6		N.D.	112	115	109	118	121	114	115	133	86.3

1.5 测试中的异常或意外情况

无。

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

验证实验室测定结果的最大值，作为本标准的方法检出限和测定下限。当采样体积为 7.5 L（标准状态），定容体积为 0.50 ml 时，1-氯萘和 2-氯萘的方法检出限均为 0.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限均为 1.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

附表 2.1-1 方法检出限和测定下限

目标化合物	实验室编号 ¹	方法检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	最终方法检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	最终测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1-氯萘	1	0.3	0.40	1.6
	2	0.2		
	3	0.2		
	4	0.3		
	5	0.4		
	6	0.4		
2-氯萘	1	0.3	0.40	1.6
	2	0.1		
	3	0.2		
	4	0.3		
	5	0.4		
	6	0.4		

¹ 实验室编号 1 号为四川省天晟源环保股份有限公司，2 号为中持依迪亚（北京）环境检测分析股份有限公司，3 号为中国科学院生态环境研究中心，4 号为重庆市生态环境监测中心、5 号为广东省生态环境监测中心，6 号为广州普诺环境检测技术服务有限公司佛山分公司。下同。

2.2 方法精密度数据汇总

2.2.1 空白加标

对验证实验室测定的空白加标样品得到的精密度数据进行统计分析，空白加标结果分别见表 2.2-1。

结论：6 家实验室对 1-氯萘和 2-氯萘加标浓度为 $2.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $66.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $133 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的统一空白加标样品，进行了 6 次重复性测定：实验室内相对标准偏差分别为 2.7%~15%、3.7%~15%、2.3%~23%；实验室间相对标准偏差分别为 13%~17%、11%~12%和 6.4%~7.3%；重复性限分别为 $0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ $0.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ $16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $43 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ $44 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ；再现性限分别为 $1.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ $1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ $27 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $47 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

实验室内相对偏差为 0%~29.5%。

2.2.2 样品加标

对验证实验室测定的实际样品加标样品（统一实际样品）得到的精密度数据进行统计分析，结果见表 2.2-2。

结论：

6 家实验室对 1-氯萘和 2-氯萘加标浓度为 $2.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $66.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $133 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的统一实际样品，进行了 6 次重复性测定：实验室内相对标准偏差分别为 2.4%~21%、2.7%~18%、3.0%~11%；实验室间相对标准偏差分别为 5.5%~6.7%、8.2%~11%和 11%~13%；重复性限分别为 $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ $0.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ $13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $26 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ $28 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ；再现性限分别为 $0.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ $0.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $44 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ $53 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

样品相对偏差范围：0%~23.6%。

附表2.2-1 方法的精密度指标（空白加标）

目标化合物	浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	各实验室测定结果均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	实验室内相对标准 偏差 (%)	实验室间相对标 准偏差 (%)	重复性限 $r/\mu\text{g}/\text{m}^3$	再现性限 $R/\mu\text{g}/\text{m}^3$
		1#	2#	3#	4#	5#	6#						
1-氯萘	2.7	2.2	3.1	2.8	3.1	2.9	2.6	2.8	0.4	3.3~15	13.0	0.6	1.1
	66.7	52.7	69.5	69.8	72.8	68.8	68.2	67.0	7.2	4.3~14	11	15	24
	267	154	146	130	138	141	153	143	9.2	2.3~22	6.4	43	47
2-氯萘	2.7	2.1	3.0	3.1	3.0	2.2	2.6	2.7	0.4	2.7~11	16	0.4	1.3
	66.7	52.5	66.8	74.6	72.3	71.7	63.9	67.0	8.1	3.7~15	12	16	27
	267	164	142	140	141	159	141	148	11	2.6~23	7.3	44	50

附表2.2-2 方法的精密度指标（统一实际样品）

目标化合物	浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	各实验室测定结果均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	实验室内相对标准 偏差 (%)	实验室间相对标 准偏差 (%)	重复性限 $r/\mu\text{g}/\text{m}^3$	再现性限 $R/\mu\text{g}/\text{m}^3$
		1#	2#	3#	4#	5#	6#						
1-氯萘	2.7	2.1	2.2	2.3	2.2	2.4	2.1	2.2	0.1	2.4~21	5.5	0.6	0.7
	66.7	48.5	62.8	52.2	57.2	47.7	50.7	53.2	5.8	2.9~18	11	13	20
	267	137	121	128	102	105	122	119	13	3.0~11	11	26	44
2-氯萘	2.7	1.9	2.1	2.3	2.1	2.2	2.0	2.1	0.1	2.8~15	6.7	0.5	0.6
	66.7	54.0	63.0	52.2	56.5	52.2	50.8	54.8	4.5	2.7~14	8.2	11	16
	267	149	123	137	102	119	115	124	17	3.7~10	13	28	53

2.3 方法正确度数据汇总

2.3.1 空白加标

对验证实验室测定的空白加标样品得到的正确度数据进行统计分析，结果见附表 2.3-1。

结论：6 家实验室对 1-氯萘和 2-氯萘加标浓度为 $2.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $66.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $133 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的统一空白加标样品，进行了 6 次重复性测定：加标回收率分别为 77.8%~115%、78.7%~112%和 97.7%~123%；实验室间加标回收率最终值分别为 $98.8\% \pm 32.0\% \sim 103\% \pm 25.5\%$ ， $100\% \pm 21.5\% \sim 100\% \pm 24.1\%$ 和 $108\% \pm 13.9\% \sim 111\% \pm 16.2\%$ 。

六家验证实验室空白加标回收率分别为加标回收率分别为 70.4%~122%、71.8%~123%和 64.7%~126%。

2.3.2 样品加标

对验证实验室测定的实际样品加标样品（统一实际样品）得到的精密度数据进行统计分析，结果见表 2.3-2。

结论：6 家实验室对 1-氯萘和 2-氯萘加标浓度为 $2.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $66.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $133 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的统一实际样品，进行了 6 次重复性测定：加标回收率分别为 70.4%~88.9%、71.5%~94.5% 和 76.7%~112%；实验室间加标回收率最终值分别为 $77.8\% \pm 10.5\% \sim 82.1\% \pm 8.7\%$ ， $79.8\% \pm 17.4\% \sim 82.2\% \pm 13.4\%$ 和 $89.6\% \pm 20.2\% \sim 93.4\% \pm 25.0\%$ 。

六家验证实验室样品加标回收率分别为 66.7%~126%、62.2%~111% 和 69.5%~124%。

附表2.3-1 方法正确度数据汇总表（空白加标）

目标化合物	各实验室回收率均值（%）						均值（%）	标准偏差（%）
	1#	2#	3#	4#	5#	6#		
1-氯萘	81.5	115	104	115	107	96.3	103	13
	79.0	104	105	109	103	102	100	11
	116	110	97.7	104	106	115	108	7.0
2-氯萘	77.8	111	115	111	81.5	96.3	98.8	16
	78.7	100	112	108	107	95.8	100	12
	123	107	105	106	120	106	111	8.1

附表2.3-2 方法的正确度指标（实际样品加标）

目标化合物	各实验室回收率均值 (%)						均值 (%)	标准偏差 (%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#		
1-氯萘	76.5	79.6	84.0	80.2	88.3	77.2	81.0	4.4
	72.8	94.2	78.3	85.7	71.5	76.0	79.7	8.7
	103	91.1	96.2	76.9	79.1	92.0	89.7	10
2-氯萘	70.4	77.8	84.6	77.2	79.6	72.2	77.0	5.1
	81.0	94.5	78.3	84.7	78.2	76.2	82.2	6.7
	112	92.2	103	76.8	89.2	86.3	93.3	13

附表 2.3-3 方法准确度数据汇总表（空白加标）

目标化合物	加标量 (ng)	相当于样品浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	验证实验室回收率范围 ^a (%)	回收率范围 ^b (%)	回收率最终值 (%)
1-氯萘	20	2.7	74.1~122	81.5~115	103±25.5
	500	66.7	71.4~117	79.0~109	100±21.5
	1000	133	64.7~123	97.7~116	108±13.9
2-氯萘	20	2.7	70.4~122	77.8~115	98.8±32.0
	500	66.7	71.8~123	78.7~112	100±24.1
	1000	133	68.4~126	105~123	111±16.2

注：^a 六家实验室每个样品测定结果的回收率范围；^b 按 HJ 168 统计的 P1 和 P2。

附表2.3-4 方法的准确度指标（实际样品加标）

目标化合物	样品含量	加标量 (ng)	相当于样品浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	验证实验室回收率范围 (%)	回收率范围 (%)	回收率最终值 (%)
1-氯萘	N.D.	20	2.7	70.4~126	77.8~88.9	82.1±8.7
	N.D.	500	66.7	62.2~111	71.5~94.2	79.8±17.4
	N.D.	1000	133	69.5~114	76.7~103	89.6±20.2
2-氯萘	N.D.	20	2.7	66.7~100	70.4~85.2	77.8±10.5
	N.D.	500	66.7	72.0~101	76.2~94.5	82.2±13.4
	N.D.	1000	133	70.0~124	76.7~112	93.4±25.0

2.4 校准曲线线性和中间浓度点测定

6家验证单位校准曲线线性（内标相对响应因子法，相对标准偏差）、中间浓度点结果汇总见表 2.4-1。

表 2.4-1 可见，相对响应因子的相对标准偏差为 1.1%~16.3%。中间浓度点回收率 80.0%~104%，误差-20%~4%，个别实验室选择 CS₄ 和 CS₅ 的回收率为 126%，误差为 -26%。

附表2.4-1 验证单位校准曲线线性和中间浓度点测定结果

实验室编号	校准曲线线性 (RRF 的相对标准偏差) (%)	校准曲线回收率 (%)	中间浓度点回收率 (%)	中间浓度点相对误差 (%)
1	4.26~6.24	93.1~110	95.7~104	-4.3~4.0
2	1.1~2.0	91.2~102	96.3~104	-3.7~4.0
3	6.30~7.17	98.4~102	98.7~102	-1.7~2.0
4	4.83~3.34	93.0~107	91.0~103	-9.0~7.0
5	7.97~16.3	80.8~123	80.0~95.1 (CS ₁ , CS ₃) 104~126 (CS ₄ , CS ₅)	-20~-4.9, 4~26 (CS ₄ , CS ₅)
6	7.2~7.9	88.7~103.3	92.3~99.4	-7.7~0.6

2.5 考核样数据汇总

6家验证单位对标准值为1000 pg的考核液进行了测定，测定结果见附表2.5-1。考核样测定结果的回收率为96.2%~121%。

附表2.5-1 考核液的测定结果

实验室编号	目标化合物	考核液测定结果 (μg/m ³)	标准值 (μg/m ³)	回收率 (%)
1	1-氯萘	1062	1000	106
2		1035	1000	104
3		1115	1000	112
4		1155	1000	116
5		1165	1000	116
6		1187	1000	119
1	2-氯萘	962	1000	96.2
2		1026	1000	103
3		1207	1000	121
4		1080	1000	108
5		996	1000	99.6
6		1068	1000	107

2.6 仪器检测限结果汇总

6家验证单位仪器检测限测定结果见附表2.6-1，仪器检测限测定结果为0.25 μg/m³~2.2 μg/m³。

附表2.6-1 验证实验室仪器检测限测定结果

实验室编号	仪器检测限 (μg/m ³)
1	0.7~0.8

2	0.65~0.81
3	0.21~0.23
4	2.1~2.2
5	0.40~0.68
6	0.25~0.30

3 方法验证结论

方法的检出限、精密度和准确度是评价方法水平的主要技术指标，经方法验证，结果如下：

(1) 共6家单位参加了方法验证工作，数据均能满足方法要求。

(2) 方法检出限和测定下限：当采样体积为7.5 L（标准状态），定容体积为0.50 ml时，1-氯萘和2-氯萘的方法检出限均为0.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限均为1.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

(3) 方法精密度：精密度通常采用标准偏差或相对标准偏差来表示，方法验证所得空白加标和模拟实际样品的相对标准偏差和相对偏差均在 $\pm 30\%$ 以内。

(4) 方法准确度：主要用加标回收率表示，空白加标回收率范围为64.7%-126%，实际样品加标回收率范围为2.2%~126%。