

# 中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 891-2017

---

## 固体废物 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法

**Solid waste—Determination of polychlorinated biphenyls**

**—Gas chromatography mass spectrometry**

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版社出版的正式标准文本为准。

2017-12-17 发布

2018-02-01 实施

---

环 境 保 护 部 发 布

# 目 次

|                                   |    |
|-----------------------------------|----|
| 前 言.....                          | ii |
| 1 适用范围.....                       | 1  |
| 2 规范性引用文件.....                    | 1  |
| 3 方法原理.....                       | 1  |
| 4 试剂和材料.....                      | 1  |
| 5 仪器和设备.....                      | 4  |
| 6 样品.....                         | 4  |
| 7 分析步骤.....                       | 7  |
| 8 结果计算与表示.....                    | 10 |
| 9 精密度和准确度.....                    | 11 |
| 10 质量保证和质量控制.....                 | 12 |
| 11 废物处理.....                      | 12 |
| 附录 A（规范性附录） 方法检出限和测定下限.....       | 13 |
| 附录 B（资料性附录） 凝胶渗透色谱校正标准溶液色谱峰.....  | 14 |
| 附录 C（资料性附录） 定量离子、辅助离子及其离子丰度比..... | 15 |
| 附录 D（资料性附录） 方法的精密度.....           | 16 |
| 附录 E（资料性附录） 方法的准确度.....           | 19 |

## 前 言

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

本标准规定了测定固体废物及其浸出液中18种多氯联苯的气相色谱-质谱法。

本标准的附录A为规范性附录，附录B～附录E为资料性附录。

本标准首次发布。

本标准由环境保护部环境监测司和科技标准司组织制订。

本标准起草单位：浙江省环境监测中心。

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

本标准环境保护部2017年12月17日批准。

本标准自2018年2月1日起实施。

本标准由环境保护部解释。

# 固体废物 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法

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

## 1 适用范围

本标准规定了测定固体废物及其浸出液中多氯联苯的气相色谱-质谱法。

本标准适用于固体废物及其浸出液中 18 种多氯联苯的测定。若通过验证，本标准也适用于其他多氯联苯同类物的测定。

固体废物取样量为 20 g，定容体积为 1.0 ml 时，18 种多氯联苯的方法检出限为 2~3  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，测定下限为 8~12  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；固体废物浸出液体积为 300 ml，定容体积为 1.0 ml 时，方法检出限为 0.08~0.2  $\mu\text{g}/\text{L}$ ，测定下限为 0.32~0.8  $\mu\text{g}/\text{L}$ 。详见附录 A。

## 2 规范性引用文件

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

HJ 77.3 固体废物 二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法

HJ 782 固体废物 有机物的提取 加压流体萃取法

HJ/T 20 工业固体废物采样制样技术规范

HJ/T 298 危险废物鉴别技术规范

HJ/T 299 固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法

HJ/T 300 固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法

## 3 方法原理

固体废物中的多氯联苯采用索式提取或加压流体萃取等方式提取，浸出液中的多氯联苯采用液液萃取，提取液选择合适的方法净化、浓缩后用气相色谱-质谱仪分离、检测，根据保留时间和特征离子丰度比定性，内标法定量。

## 4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水为新制备的不含目标物的纯水，使用前需经过空白检验。

4.1 丙酮 ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ): 农残级。

4.2 甲苯 ( $\text{C}_7\text{H}_8$ ): 农残级。

4.3 正己烷 ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ): 农残级。

4.4 甲醇 ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ): 农残级。

4.5 二氯甲烷 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 农残级。

4.6 二甲基亚砷 (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>OS)。

使用前用正己烷 (4.3) 饱和处理。

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

4.8 硫酸:  $\rho$  (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 1.84 g/ml, 优级纯。

4.9 氢氧化钠 (NaOH): 优级纯。

4.10 氢氧化钾 (KOH): 优级纯。

4.11 氯化钠 (NaCl)。

在 450°C 下加热 4 h, 稍冷后置于干燥器中冷却至室温, 密封保存于干净的试剂瓶中。

4.12 无水硫酸钠 (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>): 优级纯。

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

4.13 二氯甲烷-正己烷混合溶剂: 3+7。

二氯甲烷 (4.5) 和正己烷 (4.3) 以 3:7 的体积比混合。

4.14 正己烷-丙酮混合溶剂: 1+1。

正己烷 (4.3) 和丙酮 (4.1) 以 1:1 的体积比混合。

4.15 盐酸溶液: 1+1。

盐酸 (4.7) 和水以 1:1 的体积比混合。

4.16 氢氧化钠溶液:  $\rho$  (NaOH) = 40 mg/L。

称取 4 g 氢氧化钠 (4.9), 用水稀释至 100 ml。

4.17 氢氧化钾溶液:  $\rho$  (KOH) = 112 mg/L。

称取 11.2 g 氢氧化钾 (4.10), 用水稀释至 100 ml。

4.18 氯化钠溶液:  $\rho$  (NaCl) = 50 mg/L。

称取 5 g 氯化钠 (4.11), 用水稀释至 100 ml。

4.19 多氯联苯标准贮备液:  $\rho$  = 100 mg/L。

购买有证标准溶液 (多氯联苯混合标准溶液或单个组分多氯联苯标准溶液), -20°C 以下避光保存, 或者参照标准溶液证书相关说明保存。

4.20 多氯联苯标准使用液:  $\rho$  = 10.0 mg/L (参考浓度)。

用正己烷 (4.3) 或甲醇 (4.4) 稀释多氯联苯标准贮备液 (4.19)。该溶液于 -20°C 以下避光保存, 可保存两个月。

4.21 内标贮备液:  $\rho$  = 100 mg/L。

购买有证标准溶液。选择四氯间二甲苯 (TCMX) 作为内标, 也可以使用十氯联苯、氘代多氯联苯或者同位素标准作为内标, -20°C 以下避光保存, 或者参照标准溶液证书相关说明保存。

4.22 内标使用液:  $\rho$  = 10.0 mg/L (参考浓度)。

用正己烷 (4.3) 或甲醇 (4.4) 稀释内标贮备液 (4.21)。该溶液于 -20°C 以下避光保存, 可保存两个月。

4.23 替代物标准贮备液:  $\rho$  = 500 mg/L。

购买有证标准溶液。选择 2,2',4,4',5,5'-六溴联苯 (PBB-153) 作为替代物标准贮备液,

也可以使用十氯联苯、氘代多氯联苯或者同位素标准作为替代物标准，-20℃以下避光保存，或者参照标准溶液证书相关说明保存。

4.24 替代物标准使用液： $\rho = 40.0 \text{ mg/L}$ （参考浓度）。

用正己烷（4.3）或甲醇（4.4）稀释替代物标准贮备液（4.23）。该溶液于-20℃以下避光保存，可保存两个月。

4.25 十氟三苯基膦（DFTPP）贮备液： $\rho = 1\ 000 \text{ mg/L}$ ，溶剂为甲醇。

购买有证标准溶液，4℃以下避光保存，或者参照标准溶液证书相关说明保存。

4.26 十氟三苯基膦（DFTPP）使用液： $\rho = 50.0 \text{ mg/L}$ 。

用甲醇（4.4）稀释十氟三苯基膦（DFTPP）贮备液（4.25）。使用液于-20℃以下避光保存。

4.27 凝胶渗透色谱校正标准贮备液：玉米油（ $\rho = 300 \text{ mg/ml}$ ）、邻苯二甲酸二乙基己酯（ $\rho = 15 \text{ mg/ml}$ ）、五氯酚（ $\rho = 1.4 \text{ mg/ml}$ ）、萘（ $\rho = 0.1 \text{ mg/ml}$ ）、单质硫（ $\rho = 0.5 \text{ mg/ml}$ ），溶剂为二氯甲烷。

购买有证标准溶液，4℃以下避光保存，或参照标准溶液证书相关说明保存。

4.28 凝胶渗透色谱校正标准使用液：玉米油（ $\rho = 30.0 \text{ mg/ml}$ ）、邻苯二甲酸二乙基己酯（ $\rho = 1.5 \text{ mg/ml}$ ）、五氯酚（ $\rho = 0.14 \text{ mg/ml}$ ）、萘（ $\rho = 0.01 \text{ mg/ml}$ ）、单质硫（ $\rho = 0.05 \text{ mg/ml}$ ）。

用二氯甲烷（4.5）稀释凝胶渗透色谱校正标准贮备液（4.27）。4℃以下避光保存，可保存六个月。

4.29 铜珠（粉）：直径 1.5 mm（250  $\mu\text{m}$ ，60 目）。

使用前用盐酸溶液（4.15）、甲苯（4.2）分别淋洗，放入干燥器中保存。

4.30 硅胶：75~150  $\mu\text{m}$ （200~100 目）。

用二氯甲烷（4.5）洗净，待二氯甲烷全部挥发后，摊放在蒸发皿或烧杯中，厚度小于 10 mm，在 130℃的条件下活化 18 h，放在干燥器中冷却 30 min。装入密闭容器放入干燥器中保存。

4.31 氢氧化钠碱性硅胶。

取活化后硅胶（4.30）67 g，加入氢氧化钠溶液（4.16）33 g，充分搅拌，使之呈流体粉末状。制备完成后装入玻璃试剂瓶中密封，保存在干燥器内。

4.32 硫酸硅胶。

取活化后硅胶（4.30）100 g，加入 78.6 g 硫酸（4.8），充分搅拌，使之成流体粉末状。制备完成后装入试剂瓶中密封，保存在干燥器内。

4.33 10%硝酸银硅胶：市售，避光保存。

4.34 硅酸镁：150~250  $\mu\text{m}$ （100~60 目）。

使用前在 130℃下活化 18 h 以上。置于干燥器中冷却至室温，密封保存于干净的试剂瓶中。使用前制备。

4.35 硅藻土：38~150  $\mu\text{m}$ （400~100 目）。

在 450℃烘烤 4 h，置于干燥器中冷却至室温，转移至磨口玻璃瓶中，于干燥器中保存。

4.36 石英砂：297~840  $\mu\text{m}$ （50~20 目）。

在 450℃烘烤 4 h，置于干燥器中冷却至室温，转移至磨口玻璃瓶中，于干燥器中保存。

#### 4.37 玻璃棉。

使用前用二氯甲烷（4.5）回流提取 24 h，干燥后保存于密闭玻璃容器中。

#### 4.38 高纯氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

#### 4.39 高纯氦气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

### 5 仪器和设备

5.1 气相色谱-质谱联用仪（GC-MS）：配备毛细管分流/不分流进样口，具有恒流或恒压功能；柱温箱可程序升温；具有电子轰击源（EI 源）。

5.2 色谱柱：低流失石英毛细管柱。色谱柱 I：30 m（长） $\times$ 0.25 mm（内径） $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$ （膜厚），固定相为 5%苯基 95%甲基聚硅氧烷。色谱柱 II：60 m（长） $\times$ 0.25 mm（内径），固定相为改性 5%苯基 95%甲基聚硅氧烷。亦可采用其他等效的低流失色谱柱。

注：为保证对所关注的氯取代多氯联苯异构体都能很好地分离，在有干扰时可选择不同性能的毛细管柱进行校核。

5.3 冷冻干燥设备。

5.4 提取装置

5.4.1 索氏提取器或具有相当功能的设备。

5.4.2 加压流体萃取仪：配 40 ml 左右的萃取池，萃取压力 1 500 psi 以上，萃取温度需要大于 120 $^{\circ}\text{C}$ 。

5.5 净化装置

5.5.1 层析柱：内径 8~15 mm，长 200~300 mm 的玻璃层析柱。

5.5.2 自动凝胶渗透色谱仪：配有紫外检测器（波长 254 nm）及长度 600 mm、直径 25 mm 的凝胶柱，装填约 70 g 多孔聚苯乙烯二乙烯基苯生物活性微球体填料，5~10 ml 样品定量环。

5.6 浓缩装置：旋转蒸发浓缩器、氮吹仪或功能相当的其他浓缩装置。

5.7 金属筛：840  $\mu\text{m}$ （20 目）。

5.8 一般实验室常用仪器和设备。

### 6 样品

#### 6.1 样品采集和保存

按照 HJ/T 20 和 HJ/T 298 的相关要求进行固体废物样品的采集及制备。样品采集后于 4 $^{\circ}\text{C}$  下避光保存，14 d 内完成萃取，40 d 内完成萃取液的分析。

#### 6.2 样品制备

##### 6.2.1 固体废物

称取 20.0 g 样品，加入适量的无水硫酸钠（4.12），将样品干燥拌匀呈流砂状，备用。如使用加压流体萃取，则用硅藻土（4.35）脱水。或者直接选用研磨过筛后的样品提取。

注1：对于无法搅拌、只能采取破碎等方式处理的大颗粒或坚硬的固体废物样品或其他适宜风干或者冻干的样品，可采用冷冻干燥设备（5.3）或其他方式进行脱水，研磨过金属筛（5.7），但应考虑到低氯代多氯联苯的损失。

注2：取样量可根据样品类型、干扰程度、污染物含量、萃取方法进行调整，对于有机污染物含量高的样品，可适当减少取样量，或者取部分提取液进行净化分析。

## 6.2.2 固体废物浸出液

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

## 6.3 试样制备

### 6.3.1 提取

#### 6.3.1.1 固体废物

##### 6.3.1.1.1 水溶性及油性液态固体废物

称取 20.0 g 样品，加入 80 ml 水及 50  $\mu$ l 替代物标准使用液（4.24），混匀后全部转入分液漏斗中，用 100 ml 的二氯甲烷（4.5）分三次萃取，萃取液经无水硫酸钠（4.12）脱水后收集于浓缩瓶中。

注：若萃取液中含有大量的油脂，可以参照 HJ 77.3 使用二甲基亚砷萃取法去除碳氢化合物等低极性有机物后，再进行 6.3.3 净化处理。具体措施如下：将萃取液溶剂转换成正己烷，浓缩到 3 ml 左右，添加到 25 ml 用正己烷饱和的二甲基亚砷（4.6）中，用正己烷（4.3）清洗浓缩瓶三次，同样转移到二甲基亚砷溶液中，用分液漏斗振荡萃取四次，收集约 100 ml 二甲基亚砷溶液；在收集的 100 ml 二甲基亚砷溶液中加入 40 ml 正己烷（4.3）振荡萃取，弃去正己烷；再向二甲基亚砷溶液中加入 75 ml 正己烷（4.3）和 100 ml 水，振荡萃取，静置后收集正己烷层，重复操作三次，合并正己烷收集液；向正己烷收集液中加入氢氧化钾溶液（4.17）10 ml，振荡洗涤，弃去水层，再加入 25 ml 水洗涤，静置分层，正己烷萃取液经无水硫酸钠（4.12）脱水后收集于浓缩瓶中。

##### 6.3.1.1.2 固态和半固态废物

###### a) 索氏提取法

将脱水后的样品（6.2.1）全部转移至索氏提取器（5.4.1）的提取杯中，在每个样品中加入 50  $\mu$ l 替代物标准使用液（4.24）。用 200~300 ml 的正己烷-丙酮混合溶剂（4.14）或甲苯（4.2）溶剂提取 8 h 以上，回流速度控制在 4~6 次/h，收集提取液。

###### b) 加压流体萃取法

参照 HJ 782 将脱水后的样品（6.2.1）全部转移至合适的萃取池中，同时加入 50  $\mu$ l 替代物标准使用液（4.24）。设定萃取条件，压力为 1 500 psi，温度为 120℃，提取溶剂为正己烷-丙酮混合溶剂（4.14）或者甲苯（4.2）溶液，100%充满萃取池模式，高温高压静置 5 min，循环三次，收集提取液。

注：在满足本方法质量控制要求的前提下，经验证后可使用其他提取溶剂。

##### 6.3.1.2 固体废物浸出液



取固体废物浸出液(6.2.2) 300 ml 于分液漏斗中, 加入 40  $\mu$ l 替代物标准使用液(4.24), 按照 6.3.1.1.1 步骤进行萃取, 收集萃取液。

### 6.3.2 提取液(萃取液) 浓缩

将样品提取液或萃取液(6.3.1) 转移至浓缩装置中, 浓缩至 1~2 ml, 待净化。如提取液为二氯甲烷, 浓缩至 10 ml 左右加入 3 ml 正己烷(4.3) 转换溶剂, 继续浓缩至 1~2 ml, 待净化分析。

### 6.3.3 净化及分离

#### 6.3.3.1 硫的净化

如样品含大量的硫, 需要首先进行脱硫净化。

在浓缩后的提取液(6.3.2) 中添加 50 ml 左右的正己烷(4.3), 再加入 15 g 处理后铜珠(粉)(4.29), 充分振荡, 过滤, 收集滤液浓缩至 1~2 ml, 按 6.3.3.3 方法净化处理。

#### 6.3.3.2 硫酸净化

如提取液颜色较深, 可先用硫酸净化方法进行初步净化处理。

将浓缩后的提取液或萃取液(6.3.2) 转移至 125 ml 的分液漏斗中, 加入 75 ml 正己烷(4.3), 用 5~10 ml 硫酸(4.8) 振摇约 1 min, 静置后弃去水相, 重复操作直至硫酸层为无色。向分液漏斗中加入 30 ml 氯化钠溶液(4.18) 洗涤有机相, 静置分层后弃去水相, 有机相经无水硫酸钠(4.12) 干燥脱水后, 浓缩至 1~2 ml, 再按 6.3.3.3 或 6.3.3.4 方法净化。

#### 6.3.3.3 多层硅胶柱净化

在玻璃层析柱(内径 12~15 mm) 底部添加一些玻璃棉(4.37), 由下而上依次添加 3 g 硅胶(4.30)、5 g 氢氧化钠碱性硅胶(4.31)、2 g 硅胶(4.30)、10 g 硫酸硅胶(4.32)、2 g 硅胶(4.30)、5 g 10%硝酸银硅胶(4.33, 可选, 少量硫干扰时添加) 和 5 g 无水硫酸钠(4.12)。填充后多层硅胶柱用 100 ml 正己烷(4.3) 淋洗, 保持液面在无水硫酸钠层。

转移浓缩后的提取液或萃取液(6.3.2), 或者 6.3.3.1、6.3.3.2 净化后的浓缩液至净化柱中, 用 1~2 ml 的正己烷(4.3) 冲净提取液的容器壁, 反复进行 2~3 次。用 120 ml 正己烷(4.3) 以 2.5 ml/min (每秒 1 滴) 的流速洗脱, 收集洗脱液。用浓缩器浓缩至 1~2 ml, 按照 6.3.3.4 步骤进一步净化处理, 或者直接浓缩至 1 ml 以下, 加入 25  $\mu$ l 内标使用液(4.22) 定容至 1.0 ml, 待测。

#### 6.3.3.4 硅酸镁层析柱净化

当样品存在有机氯农药或其他小分子物质干扰时, 需要对 6.3.3.2 硫酸净化或 6.3.3.3 多层硅胶柱净化后的样品使用硅酸镁层析柱进一步净化分离。

在玻璃层析柱(内径 8~10 mm) 底部添加一些玻璃棉(4.37), 由下而上分别填入 5 g 无水硫酸钠(4.12)、5 g 硅酸镁(4.34) 及 5 g 无水硫酸钠(4.12), 用 40 ml 正己烷(4.3) 冲洗硅酸镁层析柱, 保持液面在无水硫酸钠层。将 6.3.3.2 硫酸净化或 6.3.3.3 多层硅胶柱净化后的浓缩液全部转移至柱内, 用 1~2 ml 的正己烷(4.3) 冲洗样品浓缩瓶三次, 一并转移

至层析柱内，当液面到达硫酸钠层时，弃去淋洗液。再加入 100 ml 二氯甲烷-正己烷混合溶剂（4.13）洗脱层析柱，洗脱流速控制在 2.5 ml/min（每秒 1 滴）左右，接收全部洗脱液。用浓缩器浓缩至 1 ml 以下，加入 25  $\mu$ l 内标使用液（4.22）定容至 1.0 ml，待测。

#### 6.3.3.5 自动凝胶渗透色谱（GPC）净化

当样品存在大分子干扰时，可选择自动凝胶渗透色谱对浓缩后提取液或者萃取液（6.3.2）进行净化处理，再使用 6.3.3.3 或 6.3.3.4 方法进一步净化分离，也可以直接浓缩定容分析。

使用二氯甲烷（4.5）淋洗自动凝胶渗透色谱系统，弃去淋洗液。注入 5 ml 凝胶渗透色谱校正标准使用液（4.28）于样品定量环中，使用二氯甲烷（4.5）自动洗脱校正标准溶液，记录紫外检测器响应信号。正常色谱流出峰顺序依次为玉米油、邻苯二甲酸二乙基己酯、五氯酚、萘和硫，参见附录 B。

设置多氯联苯收集时间段。以 85% 以上玉米油信号峰流出、且 85% 以上邻苯二甲酸二乙基己酯能被收集的时间点为样品开始收集时间，萘和硫信号之间最小信号峰时间点为样品结束收集时间。

将浓缩后的提取液或萃取液（6.3.2）用二氯甲烷（4.5）定容至 10 ml，准确移取 5 ml 样品于定量环中，使用二氯甲烷（4.5）洗脱，收集多氯联苯时间段内的洗脱液。浓缩洗脱液至 10 ml 加入 3 ml 正己烷（4.3），继续浓缩至 1~2 ml，再按 6.3.3.3 或 6.3.3.4 方法进一步分离净化，或者继续浓缩至 1 ml 以下，加入 25  $\mu$ l 内标使用液（4.22）定容至 1.0 ml，待测。

注 1：自动凝胶渗透色谱净化过程中，每处理 20 个样品后需要进行凝胶渗透色谱校正标准混合溶液确认，如五氯酚的回收率高于 85%，则认为净化有效，如五氯酚回收率低于 85%，则需对前面处理的 1 个批次样品重新提取净化。

注 2：在满足本方法质量控制要求的前提下，经验证后可使用其他自动或手动提取、净化方法。

### 6.4 空白试样制备

用石英砂（4.36）代替实际样品，按与试样制备（6.3）相同的步骤分别制备固体废物空白试样和固体废物浸出液空白试样。

## 7 分析步骤

### 7.1 仪器参考条件

#### 7.1.1 气相色谱仪

色谱柱 I：程序升温模式，起始温度 80 $^{\circ}$ C 保留 1 min，10 $^{\circ}$ C/min 升温至 210 $^{\circ}$ C，再以 3 $^{\circ}$ C/min 升温至 226 $^{\circ}$ C，最后以 20 $^{\circ}$ C/min 升温至 305 $^{\circ}$ C 保持 20 min。载气：高纯氦气（4.39）；流量：1.0 ml/min。

色谱柱 II：程序升温模式，起始温度 130 $^{\circ}$ C 保持 1 min，15 $^{\circ}$ C/min 升温至 210 $^{\circ}$ C，再以 3 $^{\circ}$ C/min 升温至 310 $^{\circ}$ C 保持 20 min。载气：高纯氦气（4.39）；流量：1.2 ml/min。

进样方式：不分流进样，0.75 min 后开始分流，分流比 20:1。进样量：1.0  $\mu$ l。进样口温度：280 $^{\circ}$ C。传输线温度：280 $^{\circ}$ C。

## 7.1.2 质谱仪

离子源温度：250℃；离子源电子能量：70 eV；四极杆温度：150℃；数据采集方式：全扫描方式（SCAN 法）或选择离子方式（SIM 法）。溶剂延迟时间：4 min。其余参数参照仪器使用说明书进行设定。

不同数目氯取代的多氯联苯（包括内标物和替代物）的定量离子和辅助离子，及其离子丰度比参见附录 C。

## 7.2 校准

### 7.2.1 仪器性能检查

样品分析前，取 1 μl 十氟三苯基膦（DFTPP）使用液（4.26）直接进样，对气相色谱-质谱系统进行仪器性能检查，所得质量离子的丰度应满足表 1 的要求。

表1 DFTPP关键离子及离子丰度评价表

| 质量离子 $m/z$ | 丰度评价             | 质量离子 $m/z$ | 丰度评价             |
|------------|------------------|------------|------------------|
| 51         | 强度为198碎片的30%~60% | 199        | 强度为198碎片的5%~9%   |
| 68         | 强度小于69碎片的2%      | 275        | 强度为198碎片的10%~30% |
| 70         | 强度小于69碎片的2%      | 365        | 强度大于198碎片的1%     |
| 127        | 强度为198碎片的40%~60% | 441        | 存在但不超过443碎片的强度   |
| 197        | 强度小于198碎片的1%     | 442        | 强度大于198碎片的40%    |
| 198        | 基峰，相对强度100%      | 443        | 强度为442碎片的17%~23% |

### 7.2.2 标准曲线的配制和测定

用多氯联苯标准使用液（4.20）、替代物标准使用液（4.24）和内标使用液（4.22）以甲醇（4.4）或正己烷（4.3）为溶剂配制标准系列溶液，其中目标化合物系列浓度为：0.050 μg/ml、0.100 μg/ml、0.250 μg/ml、0.500 μg/ml、1.00 μg/ml 和 2.00 μg/ml；对应的替代物标准系列浓度为：0.200 μg/ml、0.400 μg/ml、1.00 μg/ml、2.00 μg/ml、4.00 μg/ml 和 8.00 μg/ml；内标使用液浓度均为 0.250 μg/ml。

按照仪器参考条件（7.1）进行分析，得到不同浓度各目标化合物的质谱总离子流图，记录各目标化合物的保留时间和定量离子质谱峰的峰面积。多氯联苯化合物标准物质总离子流图见图 1。

### 7.2.3 平均相对响应因子的计算

按式（1）、式（2）计算标准系列目标化合物定量离子的相对响应因子及平均相对响应因子，并计算相对响应因子的相对标准偏差。

相对响应因子（ $RRF_i$ ）按式（1）计算。

$$RRF_i = \frac{A_i \rho_{IS}}{A_{IS} \rho_i} \quad (1)$$

式中：

$RRF_i$  ——相对响应因子；

$A_i$  ——标准溶液中目标化合物的定量离子峰面积；

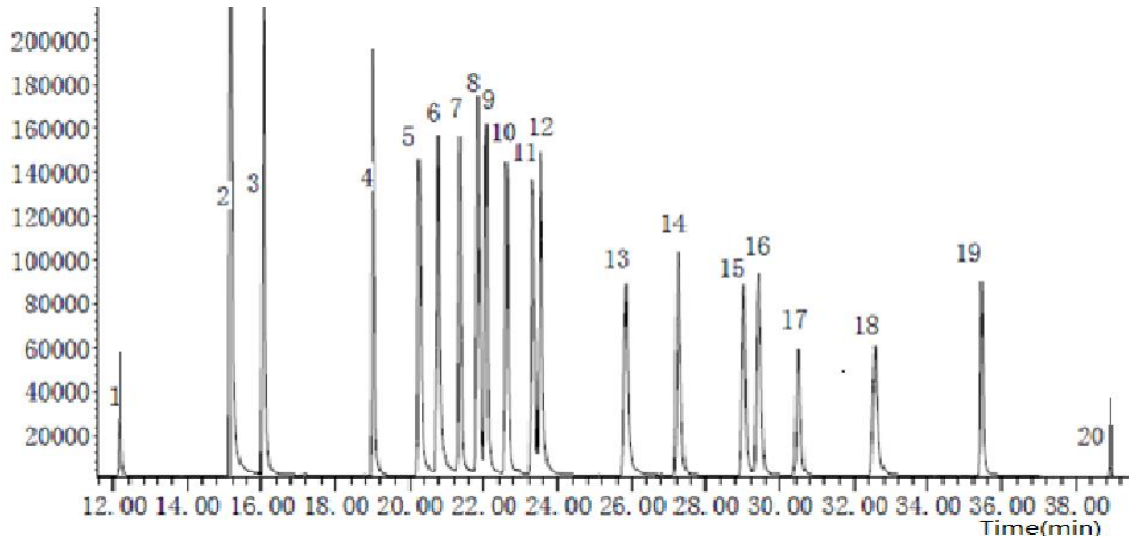
$\rho_{IS}$  ——内标的浓度,  $\mu\text{g/ml}$ ;  
 $A_{IS}$  ——内标定量离子的峰面积;  
 $\rho_i$  ——标准溶液中目标化合物的浓度,  $\mu\text{g/ml}$ 。

平均相对响应因子 ( $\overline{RRF}_i$ ) 按式 (2) 计算。

$$\overline{RRF}_i = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_i}{n} \quad (2)$$

式中:

$\overline{RRF}_i$  ——平均相对响应因子;  
 $RRF_i$  ——相对响应因子;  
 $n$  ——校准系列浓度点数量。



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

图1 多氯联苯总离子流图 (色谱柱I)

#### 7.2.4 标准曲线的建立

以目标化合物浓度与内标物浓度的比值为横坐标, 目标化合物和内标物定量离子峰面积的比值为纵坐标, 用最小二乘法建立标准曲线。也可采用非线性拟合曲线进行校准, 但至少应有 6 个浓度水平。

#### 7.3 测定

取待测试样 (6.3), 按照与绘制标准曲线相同的仪器条件 (7.2) 进行试样的测定。若试样中待测物质浓度超出标准曲线范围, 应稀释后重新测定。

注: 试样稀释时, 应当添加内标物。

## 7.4 空白试验

取空白试样（6.4），按照与试样测定（7.3）相同的仪器条件进行空白试样的测定。

## 8 结果计算与表示

### 8.1 定性分析

以样品中目标物的保留时间（RRT）、辅助离子和目标离子丰度比与标准样品比较来定性。

样品中目标化合物的保留时间与期望保留时间（即标准样品中的平均保留时间）的相对偏差应控制在±3%以内。

样品中目标化合物的辅助定性离子和目标离子丰度比应满足附录 C 要求，即丰度比应在±15%以内（浓度在测定下限时应在±25%以内）。

被定性的其他氯取代多氯联苯同类物不同离子在色谱图上的峰面积比应满足附录 C 要求，且不同色谱峰呈现一定规律进行分布，可以定性为其他多氯联苯同类物。

### 8.2 定量分析

根据定量离子的峰面积，采用内标法定量。

### 8.3 计算结果

#### 8.3.1 固体废物样品中的多氯联苯计算结果

固体废物样品中的多氯联苯的含量 $\omega_i$  按照式（3）进行计算。

$$\omega_i = \frac{A_i}{A_{IS}} \times \frac{\rho_{IS}}{RRF_i} \times \frac{V_1}{m} \times D \quad (3)$$

式中：

$\omega_i$ ——样品中目标物的含量， $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；

$A_i$ ——试样中目标化合物定量离子的峰面积；

$A_{IS}$ ——试样中内标化合物定量离子的峰面积；

$\rho_{IS}$ ——试样中内标化合物的浓度， $\mu\text{g}/\text{ml}$ ；

$RRF_i$ ——目标化合物平均相对响应因子；

$V_1$ ——试样定容体积， $\text{ml}$ ；

$m$ ——取样量， $\text{kg}$ ；

$D$ ——稀释倍数。

#### 8.3.2 固体废物浸出液样品中的多氯联苯计算结果

固体废物浸出液中多氯联苯的浓度 $\rho_i$  按照式（4）进行计算。

$$\rho_i = \frac{A_i}{A_{IS}} \times \frac{\rho_{IS}}{RRF_i} \times \frac{V_1}{V} \times D \quad (4)$$

式中：

$\rho_i$ ——样品中目标物的含量， $\mu\text{g/L}$ ；  
 $A_i$ ——试样中目标化合物定量离子的峰面积；  
 $A_{\text{IS}}$ ——试样中内标化合物定量离子的峰面积；  
 $\rho_{\text{IS}}$ ——试样中内标化合物的浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；  
 $\overline{RRF}_i$ ——目标化合物平均相对响应因子；  
 $V_1$ ——试样定容体积， $\text{ml}$ ；  
 $V$ ——取样体积， $\text{L}$ ；  
 $D$ ——稀释倍数。

## 8.4 结果表示

固体废物测定结果小于  $100 \mu\text{g/kg}$  时，保留至整数位；测定结果大于等于  $100 \mu\text{g/kg}$  时，保留三位有效数字。

固体废物浸出液测定结果最多保留三位有效数字，小数点后有效位数的保留与方法检出限一致。

## 9 精密度和准确度

### 9.1 精密度

七家实验室分别对含  $5.0 \mu\text{g/kg}$  和  $25.0 \mu\text{g/kg}$  的多氯联苯飞灰类固体废物加标样品进行 6 次重复测定，其实验室内相对标准偏差范围分别为  $3.4\% \sim 15\%$  和  $2.7\% \sim 16\%$ ，实验室间相对标准偏差范围分别为  $10\% \sim 22\%$  和  $3.2\% \sim 18\%$ ，重复性限分别为  $1 \sim 2 \mu\text{g/kg}$  和  $1 \sim 8 \mu\text{g/kg}$ ，再现性限分别为  $2 \sim 4 \mu\text{g/kg}$  和  $2 \sim 14 \mu\text{g/kg}$ 。一家实验室对含  $100 \mu\text{g/kg}$  的多氯联苯固体废物加标样品进行 6 次重复测定，相对标准偏差范围为  $3.6\% \sim 11\%$ 。

七家实验室分别对  $0.33 \mu\text{g/L}$  和  $1.33 \mu\text{g/L}$  的飞灰类固体废物浸出液加标样品进行 6 次重复测定，其实验室内相对标准偏差范围分别为  $3.8\% \sim 18\%$  和  $7.6\% \sim 44\%$ ，实验室间相对标准偏差范围分别为  $12\% \sim 29\%$  和  $4.6\% \sim 14\%$ ，重复性限分别为  $0.05 \sim 0.06 \mu\text{g/L}$  和  $0.4 \sim 0.5 \mu\text{g/L}$ ，再现性限分别为  $0.1 \sim 0.3 \mu\text{g/L}$  和  $0.4 \sim 0.6 \mu\text{g/L}$ 。

### 9.2 准确度

七家实验室分别对加标量为  $25.0 \mu\text{g/kg}$  的飞灰类固体废物进行 6 次重复测定，加标回收率范围为  $82.5\% \sim 137\%$ ，加标回收率最终值为  $92.0\% \pm 9.8\% \sim 103\% \pm 26\%$ 。一家实验室对加标量为  $100 \mu\text{g/kg}$  的飞灰类固体废物样品进行 6 次重复测定，加标回收率范围为  $79.0\% \sim 121\%$ 。

七家实验室分别对加标量为  $1.33 \mu\text{g/L}$  的飞灰类固体废物浸出液进行 6 次重复测定，加标回收率范围为  $56.1\% \sim 88.8\%$ ，加标回收率最终值为  $70.2\% \pm 15\% \sim 75.8\% \pm 21\%$ 。

精密度和准确度汇总数据参见附录 D 和附录 E。

## 10 质量保证和质量控制

### 10.1 空白试验

每批次样品（不超过 20 个样品）至少应做一个实验室空白，空白中目标化合物浓度均应低于方法检出限。

### 10.2 初始校准

采用 7.2.3 的平均相对响应因子进行校准时，标准系列各点相对响应因子的相对标准偏差 $\leq 20\%$ ；利用 7.2.4 建立的标准曲线的相关系数 $\geq 0.995$ 。否则应重新校准。

### 10.3 连续校准

每测定 20 个样品或每 24 h 至少测定一个校准曲线中间点浓度的标准溶液，目标化合物的测定结果与标准值间的相对误差在 $\pm 20\%$ 以内。

### 10.4 内标

样品内标、连续校准的内标与曲线中间点的内标比较，保留时间变化不超过 10 s，峰面积变化应在 $-50\% \sim 100\%$ 以内。

### 10.5 平行样的测定

每批次样品（不超过 20 个样品）应至少选择一个样品进行平行双样测试，固体样品平行测定结果的相对偏差 $\leq 25\%$ ，固体废物浸出液样品平行测定结果的相对偏差 $\leq 45\%$ 。

### 10.6 基体加标样品的测定

每批次样品（不超过 20 个样品）应至少选择一个样品进行基体加标测试，固体样品加标回收率应在 $60\% \sim 140\%$ 之间，固体废物浸出液加标回收率应在 $50\% \sim 120\%$ 之间。

### 10.7 替代物的回收率

固体废物替代物的回收率在 $65\% \sim 140\%$ 之间，固体废物浸出液替代物的回收率在 $45\% \sim 120\%$ 之间。

## 11 废物处理

实验室产生的废物应分类存放，集中保管，委托有资质单位进行处置。

附录 A  
(规范性附录)  
方法检出限和测定下限

当固体废物取样量为 20.0 g，固体废物浸出液取样体积为 300 ml，固体废物采用加压流体萃取，浸出液采用液液萃取，提取液用多层硅胶柱净化处理，浓缩定容体积为 1.0 ml 时，固体废物和固体废物浸出液中 18 种多氯联苯的方法检出限和测定下限见表 A.1。

表 A.1 方法检出限和测定下限

| 序号 | 化合物名称                 | 化学登记号      | IUPAC*<br>编号 | 固体废物                                |                                      | 固体废物浸出液                            |                                     |
|----|-----------------------|------------|--------------|-------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
|    |                       |            |              | 检出限/<br>( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) | 测定下限/<br>( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) | 检出限/<br>( $\mu\text{g}/\text{L}$ ) | 测定下限/<br>( $\mu\text{g}/\text{L}$ ) |
| 1  | 2,4,4'-三氯联苯           | 7012-37-5  | PCB-28       | 2                                   | 8                                    | 0.09                               | 0.36                                |
| 2  | 2,2',5,5'-四氯联苯        | 35693-99-3 | PCB-52       | 2                                   | 8                                    | 0.1                                | 0.4                                 |
| 3  | 2,2',4,5,5'-五氯联苯      | 37680-73-2 | PCB-101      | 2                                   | 8                                    | 0.1                                | 0.4                                 |
| 4  | 3,4,4',5-四氯联苯         | 70362-50-4 | PCB-81       | 2                                   | 8                                    | 0.1                                | 0.4                                 |
| 5  | 3,3,4,4'-四氯联苯         | 32598-13-3 | PCB-77       | 2                                   | 8                                    | 0.09                               | 0.36                                |
| 6  | 2',3,4,4',5-五氯联苯      | 65510-44-3 | PCB-123      | 2                                   | 8                                    | 0.08                               | 0.32                                |
| 7  | 2,3',4,4',5-五氯联苯      | 31508-00-6 | PCB-118      | 2                                   | 8                                    | 0.2                                | 0.8                                 |
| 8  | 2,3,4,4',5-五氯联苯       | 74472-37-0 | PCB-114      | 2                                   | 8                                    | 0.1                                | 0.4                                 |
| 9  | 2,2',4,4',5,5'-六氯联苯   | 35065-27-1 | PCB-153      | 2                                   | 8                                    | 0.09                               | 0.36                                |
| 10 | 2,3,3',4,4'-五氯联苯      | 32598-14-4 | PCB-105      | 2                                   | 8                                    | 0.09                               | 0.36                                |
| 11 | 2,2',3,4,4',5'-六氯联苯   | 35065-28-2 | PCB-138      | 2                                   | 8                                    | 0.08                               | 0.32                                |
| 12 | 3,3',4,4',5-五氯联苯      | 57465-28-8 | PCB-126      | 3                                   | 12                                   | 0.09                               | 0.36                                |
| 13 | 2,3',4,4',5,5'-六氯联苯   | 52663-72-6 | PCB-167      | 2                                   | 8                                    | 0.1                                | 0.4                                 |
| 14 | 2,3,3',4,4',5-六氯联苯    | 38380-08-4 | PCB-156      | 2                                   | 8                                    | 0.1                                | 0.4                                 |
| 15 | 2,3,3',4,4',5'-六氯联苯   | 69782-90-7 | PCB-157      | 2                                   | 8                                    | 0.09                               | 0.36                                |
| 16 | 2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯 | 35065-29-3 | PCB-180      | 2                                   | 8                                    | 0.1                                | 0.4                                 |
| 17 | 3,3',4,4',5,5'-六氯联苯   | 32774-16-6 | PCB-169      | 2                                   | 8                                    | 0.2                                | 0.8                                 |
| 18 | 2,3,3',4,4',5,5'-七氯联苯 | 39635-31-9 | PCB-189      | 2                                   | 8                                    | 0.1                                | 0.4                                 |

\*: 国际理论与应用化学联合会。



附录 B  
(资料性附录)  
凝胶渗透色谱校正标准溶液色谱峰

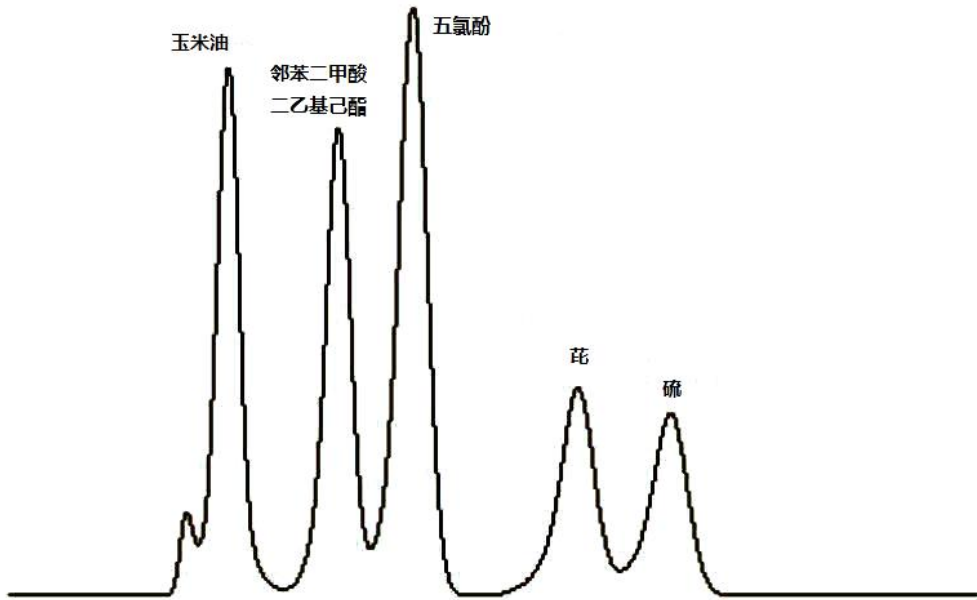


图 B. 1 凝胶渗透色谱校正标准溶液色谱峰

附录 C  
(资料性附录)  
定量离子、辅助离子及其离子丰度比

表 C.1 目标物、内标物和替代物的定量离子、辅助离子及其离子丰度比

|     | 氯代物              | M <sup>+</sup> | (M+2) <sup>+</sup> | (M+4) <sup>+</sup> | (M+6) <sup>+</sup> | 离子丰度比/ %  |
|-----|------------------|----------------|--------------------|--------------------|--------------------|-----------|
| 目标物 | 一氯联苯             | 188            | 190*               | /                  | /                  | 3.13±0.47 |
|     | 二氯联苯             | 222            | 224*               | /                  | /                  | 1.56±0.23 |
|     | 三氯联苯             | 256            | 258*               | /                  | /                  | 1.04±0.16 |
|     | 四氯联苯             | 290            | 292*               | /                  | /                  | 0.77±0.12 |
|     | 五氯联苯             | /              | 326*               | 328                | /                  | 1.55±0.23 |
|     | 六氯联苯             | /              | 360*               | 362                | /                  | 1.24±0.19 |
|     | 七氯联苯             | /              | 394                | 396*               | /                  | 1.05±0.16 |
|     | 八氯联苯             | /              | 428                | 430*               | /                  | 0.89±0.13 |
|     | 九氯联苯             | /              | 462                | 464*               |                    | 0.77±0.12 |
|     | 十氯联苯             | /              | /                  | 498*               | 500                | 1.16±0.17 |
| 替代物 | PBB-153          | 308*, 310, 468 |                    |                    |                    | /         |
| 内标物 | 四氯间二甲苯<br>(TCMX) | 242, 244*, 246 |                    |                    |                    |           |

\*: 定量离子

附录 D  
(资料性附录)  
方法的精密度

当飞灰类固体废物取样量为 20.0 g，飞灰类固体废物浸出液取样体积为 300 ml，固体废物采用加压流体萃取，浸出液采用液液萃取，提取液用多层硅胶柱净化处理，浓缩定容体积为 1.0 ml 时，测定固体废物样品的方法精密度 ( $n=6$ ) 见表 D.1，测定固体废物浸出液样品的方法精密度 ( $n=6$ ) 见表 D.2。

表 D.1 固体废物样品分析方法精密度汇总表

| 序号 | 化合物名称   | 总平均值/<br>( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) | 实验室内相对标准偏差/% | 实验室间相对标准偏差/% | 重复性限/<br>( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) | 再现性限/<br>( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) |
|----|---------|--------------------------------------|--------------|--------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| 1  | PCB-28  | 4.41                                 | 4.6~9.2      | 14           | 1                                    | 2                                    |
|    |         | 23.3                                 | 5.0~6.5      | 4.9          | 4                                    | 5                                    |
|    |         | 90.9                                 | 5.5          | /            | /                                    | /                                    |
| 2  | PCB-52  | 4.44                                 | 3.8~9.8      | 10           | 1                                    | 2                                    |
|    |         | 23.0                                 | 4.8~6.5      | 5.3          | 4                                    | 5                                    |
|    |         | 90.8                                 | 4.1          | /            | /                                    | /                                    |
| 3  | PCB-101 | 4.64                                 | 4.4~11       | 12           | 1                                    | 2                                    |
|    |         | 23.8                                 | 4.6~5.9      | 3.2          | 1                                    | 2                                    |
|    |         | 89.2                                 | 6.4          | /            | /                                    | /                                    |
| 4  | PCB-81  | 4.86                                 | 4.9~9.2      | 16           | 1                                    | 3                                    |
|    |         | 25.1                                 | 3.5~5.2      | 7.2          | 4                                    | 6                                    |
|    |         | 98.7                                 | 8.7          | /            | /                                    | /                                    |
| 5  | PCB-77  | 4.84                                 | 5.0~12       | 19           | 2                                    | 3                                    |
|    |         | 24.0                                 | 3.6~7.2      | 5.3          | 4                                    | 5                                    |
|    |         | 92.9                                 | 5.7          | /            | /                                    | /                                    |
| 6  | PCB-123 | 4.94                                 | 4.6~9.8      | 18           | 1                                    | 3                                    |
|    |         | 25.6                                 | 2.7~6.0      | 13           | 4                                    | 10                                   |
|    |         | 91.8                                 | 4.9          | /            | /                                    | /                                    |
| 7  | PCB-118 | 4.73                                 | 3.8~11       | 17           | 1                                    | 3                                    |
|    |         | 23.2                                 | 3.1~5.6      | 6.0          | 3                                    | 5                                    |
|    |         | 92.0                                 | 7.5          | /            | /                                    | /                                    |
| 8  | PCB-114 | 4.76                                 | 4.5~8.6      | 15           | 1                                    | 3                                    |
|    |         | 23.6                                 | 4.0~6.0      | 4.7          | 4                                    | 5                                    |
|    |         | 88.6                                 | 6.7          | /            | /                                    | /                                    |
| 9  | PCB-153 | 4.78                                 | 3.4~11       | 13           | 1                                    | 2                                    |
|    |         | 23.6                                 | 4.8~6.7      | 4.4          | 4                                    | 5                                    |
|    |         | 103                                  | 6.2          | /            | /                                    | /                                    |
| 10 | PCB-105 | 4.63                                 | 3.7~10       | 16           | 1                                    | 3                                    |
|    |         | 23.2                                 | 4.1~6.3      | 6.1          | 4                                    | 5                                    |
|    |         | 108                                  | 8.9          | /            | /                                    | /                                    |

| 序号 | 化合物名称   | 总平均值/<br>( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) | 实验室内相对标<br>准偏差/% | 实验室间相对标<br>准偏差/% | 重复性限/<br>( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) | 再现性限/<br>( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) |
|----|---------|--------------------------------------|------------------|------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| 11 | PCB-138 | 4.38                                 | 5.5~11           | 14               | 2                                    | 3                                    |
|    |         | 24.4                                 | 4.2~6.0          | 8.0              | 4                                    | 7                                    |
|    |         | 95.1                                 | 6.9              | /                | /                                    | /                                    |
| 12 | PCB-126 | 5.02                                 | 4.8~14           | 19               | 2                                    | 3                                    |
|    |         | 24.7                                 | 4.2~5.9          | 10               | 4                                    | 8                                    |
|    |         | 104                                  | 11               | /                | /                                    | /                                    |
| 13 | PCB-167 | 4.87                                 | 5.1~10           | 18               | 2                                    | 3                                    |
|    |         | 24.2                                 | 4.8~6.5          | 9.1              | 4                                    | 7                                    |
|    |         | 102                                  | 11               | /                | /                                    | /                                    |
| 14 | PCB-156 | 5.15                                 | 5.0~13           | 22               | 2                                    | 4                                    |
|    |         | 25.5                                 | 4.5~6.8          | 18               | 5                                    | 14                                   |
|    |         | 107                                  | 6.1              | /                | /                                    | /                                    |
| 15 | PCB-157 | 4.83                                 | 4.8~10           | 19               | 1                                    | 3                                    |
|    |         | 23.8                                 | 4.3~6.8          | 8.2              | 4                                    | 7                                    |
|    |         | 88.6                                 | 4.6              | /                | /                                    | /                                    |
| 16 | PCB-180 | 4.98                                 | 4.2~13           | 15               | 2                                    | 3                                    |
|    |         | 24.1                                 | 3.9~6.2          | 9.6              | 4                                    | 8                                    |
|    |         | 98.0                                 | 7.0              | /                | /                                    | /                                    |
| 17 | PCB-169 | 5.19                                 | 5.3~15           | 18               | 2                                    | 3                                    |
|    |         | 25.6                                 | 3.5~16           | 11               | 8                                    | 11                                   |
|    |         | 91.9                                 | 4.2              | /                | /                                    | /                                    |
| 18 | PCB-189 | 5.02                                 | 4.8~10           | 18               | 1                                    | 3                                    |
|    |         | 24.8                                 | 3.5~8.2          | 13               | 4                                    | 10                                   |
|    |         | 92.6                                 | 3.6              | /                | /                                    | /                                    |
| 19 | PBB-153 | 20.8                                 | 3.8~12           | 19               | 6                                    | 12                                   |
|    |         | 102                                  | 4.2~9.2          | 16               | 18                                   | 48                                   |
|    |         | 101                                  | 4.1              | /                | /                                    | /                                    |

表 D.2 固体废物浸出液样品分析方法精密度汇总表

| 序号 | 化合物名称   | 总平均值/<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 实验室内相对标<br>准偏差/% | 实验室间相对标<br>准偏差/% | 重复性限/<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 再现性限/<br>( $\mu\text{g/L}$ ) |
|----|---------|------------------------------|------------------|------------------|------------------------------|------------------------------|
| 1  | PCB-28  | 0.26                         | 4.4~8.9          | 16               | 0.05                         | 0.2                          |
|    |         | 0.98                         | 10~19            | 8.3              | 0.5                          | 0.5                          |
| 2  | PCB-52  | 0.25                         | 4.8~11           | 12               | 0.05                         | 0.1                          |
|    |         | 0.98                         | 7.6~18           | 6.3              | 0.5                          | 0.5                          |
| 3  | PCB-101 | 0.25                         | 5.2~9.3          | 16               | 0.06                         | 0.2                          |
|    |         | 0.93                         | 8.5~44           | 11               | 0.5                          | 0.6                          |
| 4  | PCB-81  | 0.27                         | 3.8~11           | 25               | 0.06                         | 0.2                          |
|    |         | 1.00                         | 13~20            | 11               | 0.5                          | 0.5                          |
| 5  | PCB-77  | 0.27                         | 5.5~11           | 29               | 0.06                         | 0.3                          |
|    |         | 0.99                         | 9.0~19           | 10               | 0.4                          | 0.5                          |
| 6  | PCB-123 | 0.27                         | 5.5~10           | 24               | 0.05                         | 0.2                          |
|    |         | 0.97                         | 8.4~33           | 7.9              | 0.5                          | 0.5                          |
| 7  | PCB-118 | 0.26                         | 4.1~13           | 23               | 0.06                         | 0.2                          |
|    |         | 0.95                         | 11~18            | 5.9              | 0.4                          | 0.4                          |
| 8  | PCB-114 | 0.27                         | 4.1~12           | 21               | 0.06                         | 0.2                          |
|    |         | 0.96                         | 9.6~19           | 7.0              | 0.4                          | 0.4                          |
| 9  | PCB-153 | 0.26                         | 5.3~9.1          | 17               | 0.05                         | 0.2                          |
|    |         | 0.95                         | 9.5~19           | 4.6              | 0.4                          | 0.4                          |
| 10 | PCB-105 | 0.26                         | 4.1~11           | 23               | 0.06                         | 0.2                          |
|    |         | 0.96                         | 11~20            | 6.2              | 0.4                          | 0.4                          |
| 11 | PCB-138 | 0.26                         | 4.1~12           | 21               | 0.06                         | 0.2                          |
|    |         | 0.96                         | 9.1~19           | 6.4              | 0.4                          | 0.4                          |
| 12 | PCB-126 | 0.28                         | 4.6~11           | 28               | 0.06                         | 0.3                          |
|    |         | 1.00                         | 8.2~21           | 13               | 0.5                          | 0.6                          |
| 13 | PCB-167 | 0.29                         | 5.5~18           | 26               | 0.06                         | 0.2                          |
|    |         | 0.97                         | 9.2~20           | 9.1              | 0.4                          | 0.5                          |
| 14 | PCB-156 | 0.27                         | 4.7~16           | 29               | 0.06                         | 0.3                          |
|    |         | 1.00                         | 10~21            | 13               | 0.5                          | 0.6                          |
| 15 | PCB-157 | 0.27                         | 3.8~15           | 26               | 0.06                         | 0.2                          |
|    |         | 0.97                         | 10~20            | 9.4              | 0.4                          | 0.5                          |
| 16 | PCB-180 | 0.26                         | 4.7~12           | 20               | 0.06                         | 0.2                          |
|    |         | 0.95                         | 10~21            | 6.8              | 0.4                          | 0.4                          |
| 17 | PCB-169 | 0.29                         | 5.5~9.9          | 24               | 0.06                         | 0.3                          |
|    |         | 1.01                         | 12~22            | 14               | 0.5                          | 0.6                          |
| 18 | PCB-189 | 0.27                         | 4.3~13           | 22               | 0.06                         | 0.2                          |
|    |         | 0.96                         | 11~21            | 12               | 0.5                          | 0.5                          |
| 19 | PBB-153 | 1.11                         | 4.6~11           | 33               | 0.3                          | 2                            |
|    |         | 3.55                         | 11~21            | 38               | 2                            | 5                            |

附录 E  
(资料性附录)  
方法的准确度

当飞灰类固体废物取样量为 20.0 g，飞灰类固体废物浸出液取样体积为 300 ml，固体废物采用加压流体萃取，浸出液采用液液萃取，提取液用多层硅胶柱净化处理，浓缩定容体积为 1.0 ml 时，固体废物样品的加标回收率等准确度指标见表 E.1，固体废物浸出液样品的加标回收率等准确度指标见表 E.2。

表 E.1 固体废物样品分析方法准确度汇总表

| 序号 | 化合物名称   | 加标量/<br>( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) | 加标回收率<br>范围/% | $\bar{P}/\%$ | $S_{\bar{P}}/\%$ | $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}/\%$ |
|----|---------|-------------------------------------|---------------|--------------|------------------|-------------------------------|
| 1  | PCB-28  | 25.0                                | 85.9~100      | 93.1         | 4.6              | 93.1 $\pm$ 9.2                |
|    |         | 100                                 | 84.6~98.4     | /            | /                | /                             |
| 2  | PCB-52  | 25.0                                | 83.5~99.6     | 92.0         | 4.9              | 92.0 $\pm$ 9.8                |
|    |         | 100                                 | 84.6~95.7     | /            | /                | /                             |
| 3  | PCB-101 | 25.0                                | 90.0~98.6     | 94.3         | 3.0              | 94.3 $\pm$ 6.0                |
|    |         | 100                                 | 80.9~97.6     | /            | /                | /                             |
| 4  | PCB-81  | 25.0                                | 91.7~111      | 100          | 7.2              | 100 $\pm$ 14                  |
|    |         | 100                                 | 87.9~111      | /            | /                | /                             |
| 5  | PCB-77  | 25.0                                | 91.3~106      | 95.9         | 5.1              | 95.9 $\pm$ 10                 |
|    |         | 100                                 | 87.6~102      | /            | /                | /                             |
| 6  | PCB-123 | 25.0                                | 90.5~129      | 103          | 13.2             | 103 $\pm$ 26                  |
|    |         | 100                                 | 87.0~99.0     | /            | /                | /                             |
| 7  | PCB-118 | 25.0                                | 84.0~99.1     | 92.9         | 5.5              | 92.9 $\pm$ 11                 |
|    |         | 100                                 | 81.6~99.6     | /            | /                | /                             |
| 8  | PCB-114 | 25.0                                | 88.4~99.0     | 94.5         | 4.4              | 94.5 $\pm$ 8.8                |
|    |         | 100                                 | 79.0~95.5     | /            | /                | /                             |
| 9  | PCB-153 | 25.0                                | 88.1~98.6     | 94.3         | 4.2              | 94.3 $\pm$ 8.4                |
|    |         | 100                                 | 94.8~112      | /            | /                | /                             |
| 10 | PCB-105 | 25.0                                | 82.5~99.5     | 92.6         | 5.7              | 92.6 $\pm$ 11                 |
|    |         | 100                                 | 96.7~121      | /            | /                | /                             |
| 11 | PCB-138 | 25.0                                | 89.3~110      | 97.5         | 7.8              | 97.5 $\pm$ 15                 |
|    |         | 100                                 | 88.7~107      | /            | /                | /                             |
| 12 | PCB-126 | 25.0                                | 89.3~114      | 98.7         | 10.3             | 98.7 $\pm$ 20                 |
|    |         | 100                                 | 91.5~121      | /            | /                | /                             |
| 13 | PCB-167 | 25.0                                | 87.7~110      | 96.9         | 8.8              | 96.9 $\pm$ 17                 |
|    |         | 100                                 | 89.9~116      | /            | /                | /                             |

| 序号 | 化合物名称   | 加标量/<br>( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) | 加标回收率<br>范围/% | $\bar{P}$ /% | $S_{\bar{P}}$ /% | $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ /% |
|----|---------|-------------------------------------|---------------|--------------|------------------|-------------------------------|
| 14 | PCB-156 | 25.0                                | 85.3~137      | 102          | 18.7             | 102 $\pm$ 37                  |
|    |         | 100                                 | 98.7~117      | /            | /                | /                             |
| 15 | PCB-157 | 25.0                                | 88.7~104      | 95.1         | 7.8              | 95.1 $\pm$ 15                 |
|    |         | 100                                 | 82.7~94.8     | /            | /                | /                             |
| 16 | PCB-180 | 25.0                                | 86.3~110      | 96.2         | 9.3              | 96.2 $\pm$ 18                 |
|    |         | 100                                 | 89.9~108      | /            | /                | /                             |
| 17 | PCB-169 | 25.0                                | 85.7~121      | 102          | 11.6             | 102 $\pm$ 23                  |
|    |         | 100                                 | 86.2~96.4     | /            | /                | /                             |
| 18 | PCB-189 | 25.0                                | 86.3~116      | 99.2         | 12.7             | 99.2 $\pm$ 25                 |
|    |         | 100                                 | 88.7~97.4     | /            | /                | /                             |
| 19 | PBB-153 | 100                                 | 85.0~122      | 102          | 16.3             | 102 $\pm$ 32                  |
|    |         | 400                                 | 96.0~108      | /            | /                | /                             |

表 E. 2 飞灰类固体废物浸出液样品分析方法准确度汇总表

| 序号 | 化合物名称   | 加标量/<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 加标回收率范围<br>/% | $\bar{P}$ /% | $S_P$ /% | $\bar{P} \pm 2S_P$ /% |
|----|---------|-----------------------------|---------------|--------------|----------|-----------------------|
| 1  | PCB-28  | 1.33                        | 65.8~81.1     | 73.8         | 6.1      | 73.8 $\pm$ 12         |
| 2  | PCB-52  | 1.33                        | 68.3~80.3     | 73.5         | 4.6      | 73.5 $\pm$ 9.2        |
| 3  | PCB-101 | 1.33                        | 56.1~77.9     | 70.2         | 7.5      | 70.2 $\pm$ 15         |
| 4  | PCB-81  | 1.33                        | 65.4~85.3     | 75.5         | 8.0      | 75.5 $\pm$ 16         |
| 5  | PCB-77  | 1.33                        | 63.3~85.3     | 74.2         | 7.5      | 74.2 $\pm$ 15         |
| 6  | PCB-123 | 1.33                        | 64.2~82.9     | 73.3         | 6.6      | 73.3 $\pm$ 13         |
| 7  | PCB-118 | 1.33                        | 64.2~75.9     | 71.8         | 4.2      | 71.8 $\pm$ 8.4        |
| 8  | PCB-114 | 1.33                        | 64.6~77.4     | 72.5         | 5.1      | 72.5 $\pm$ 10         |
| 9  | PCB-153 | 1.33                        | 67.3~75.3     | 71.8         | 3.3      | 71.8 $\pm$ 6.6        |
| 10 | PCB-105 | 1.33                        | 65.4~77.4     | 72.0         | 4.5      | 72.0 $\pm$ 9.0        |
| 11 | PCB-138 | 1.33                        | 66.3~77.8     | 72.3         | 4.6      | 72.3 $\pm$ 9.2        |
| 12 | PCB-126 | 1.33                        | 63.3~88.8     | 74.9         | 9.4      | 74.9 $\pm$ 19         |
| 13 | PCB-167 | 1.33                        | 64.9~80.9     | 72.6         | 6.6      | 72.6 $\pm$ 13         |
| 14 | PCB-156 | 1.33                        | 64.0~88.0     | 74.9         | 9.9      | 74.9 $\pm$ 19         |
| 15 | PCB-157 | 1.33                        | 64.4~80.9     | 72.7         | 6.9      | 72.7 $\pm$ 14         |
| 16 | PCB-180 | 1.33                        | 65.6~76.6     | 71.5         | 4.8      | 71.5 $\pm$ 9.6        |
| 17 | PCB-169 | 1.33                        | 62.3~86.8     | 75.8         | 10.5     | 75.8 $\pm$ 21         |
| 18 | PCB-189 | 1.33                        | 61.8~81.6     | 71.9         | 8.6      | 71.9 $\pm$ 17         |
| 19 | PBB-153 | 5.33                        | 55.8~88.2     | 73.2         | 12.6     | 73.2 $\pm$ 25         |