

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 715-2014

水质 多氯联苯的测定
气相色谱-质谱法

Water quality — Determination of polychlorinated biphenyls
(PCBs) — Gas chromatography mass spectrometry

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2014-11-27 发布

2015-01-01 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 干扰和消除.....	1
5 试剂和材料.....	1
6 仪器和设备.....	3
7 样品.....	3
8 分析步骤.....	4
9 结果计算与表示.....	6
10 精密度和准确度.....	7
11 质量保证和质量控制.....	7
12 废物处理.....	8
附录 A（规范性附录）目标化合物的名称及检出限和测定下限.....	9
附录 B（资料性附录）目标化合物的测定参考参数.....	10
附录 C（资料性附录）方法的精密度和准确度.....	11

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范水中多氯联苯的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定水中 18 种多氯联苯的气相色谱-质谱法。

本标准首次发布。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B 和附录 C 为资料性附录。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：哈尔滨市环境监测中心站。

本标准验证单位：黑龙江省环境监测中心站、大连市环境监测中心、长春市环境监测中心站、鞍山市环境监测中心站、齐齐哈尔市环境监测中心站和大庆市环境监测中心站。

本标准环境保护部 2014 年 11 月 27 日批准。

本标准自 2015 年 1 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法

警告：多氯联苯有毒，具有致癌，致畸，致突变效应，避免入口和接触皮肤。分析过程中使用到的正己烷等有机溶剂对人体有毒害，分析人员应佩戴手套和具有活性炭层的防毒口罩，并在通风橱中操作，尽量避免与减少呼吸接触和皮肤接触。

1 适用范围

本标准规定了测定水中 18 种多氯联苯的气相色谱-质谱法。

本标准适用于地表水、地下水、工业废水和生活污水中 18 种多氯联苯的测定。

当取样量为 1L 时，本方法的检出限为 1.4~2.2 ng/L，测定下限为 5.6~8.8 ng/L。详见附录 A。

2 规范性引用文件

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

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

3 方法原理

采用液液萃取法或固相萃取法萃取样品中的多氯联苯，萃取液经脱水、浓缩、净化和定容后经气相色谱-质谱法分离和测定。根据保留时间、碎片离子质荷比及不同离子丰度比定性，内标法定量。

4 干扰和消除

样品中共存的其它多氯联苯同类物的色谱峰会对目标化合物产生干扰，可选用聚 50% 正辛基/50%甲基硅氧烷色谱柱或其它等效色谱柱进行确认或选用更长的毛细管色谱柱。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的优级纯化学试剂，实验用水为新制备的蒸馏水。

5.1 正己烷 (C₆H₁₄): 农残级。

5.2 甲醇 (CH₄O): 农残级。

5.3 乙酸乙酯 (C₄H₈O₂): 农残级。

5.4 乙醚 (C₂H₆O): 农残级。

5.5 丙酮 (C₃H₆O): 农残级。

5.6 正己烷/乙酸乙酯溶液: 1+1。

5.7 氯化钠 (NaCl): 在 450℃ 下加热 4 h，置于干燥器中冷却至室温，密封保存于干净的试

剂瓶中。

5.8 无水硫酸钠 (Na_2SO_4): 在 450°C 下加热 4 h, 置于干燥器中冷却至室温, 密封保存于干净的试剂瓶中。

5.9 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)。

5.10 盐酸: $\rho(\text{HCl}) = 1.18 \text{ g/ml}$ 。

5.11 盐酸溶液: 1+1。

5.12 硫酸: $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.84 \text{ g/ml}$ 。

5.13 氢氧化钠溶液: $\rho(\text{NaOH}) = 0.4 \text{ g/ml}$ 。

称取 40g 氢氧化钠, 用水稀释至 100 ml, 混匀。

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

称取 5g 氯化钠 (NaCl), 用水稀释至 100 ml, 混匀。

5.15 淋洗液 1: 6+94 乙醚/正己烷混合溶液。

5.16 淋洗液 2: 1+9 丙酮/正己烷混合溶液。

5.17 标准贮备液: $\rho = 1.0 \mu\text{g/ml}$, 溶剂为正己烷。

可直接购买市售有证标准溶液。包括 PCB28、PCB52、PCB101、PCB81、PCB77、PCB123、PCB118、PCB114、PCB138、PCB105、PCB153、PCB126、PCB167、PCB156、PCB157、PCB180、PCB169、PCB189。 4°C 以下密封避光保存, 或参考生产商推荐的保存条件。

5.18 内标贮备液 (IS): PCB77- d_6 , PCB156-2',6,6'- d_3 , $\rho = 100.0 \mu\text{g/ml}$ 。

可直接购买有证标准溶液, 也可用标准物质制备, 用正己烷稀释。 4°C 以下、密封、避光保存, 或参考生产商推荐的保存条件。也可使用其它同位素标记内标。

5.19 内标使用液: $\rho = 20.0 \mu\text{g/ml}$ 。

用正己烷稀释内标贮备液 (5.18)。

5.20 替代物标准贮备液: PCB28-2',3',5',6'- d_4 , PCB114-2',3',5',6'- d_4 , $\rho = 100.0 \mu\text{g/ml}$ 。

可直接购买有证标准溶液, 也可用标准物质制备, 用正己烷稀释。 4°C 以下密封避光保存, 或参考生产商推荐的保存条件。也可使用其它同位素标记替代物。

5.21 替代物标准使用液: $\rho = 1.0 \mu\text{g/ml}$ 。

用正己烷稀释替代物标准贮备液 (5.20)。

5.22 十氟三苯基膦 (DFTPP) 贮备液: $\rho = 1000.0 \text{ mg/ml}$, 溶剂为正己烷。

可直接购买有证标准溶液, 也可用标准物质制备, 用正己烷稀释。

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

用正己烷稀释十氟三苯基膦 (DFTPP) 贮备液 (5.22)。

5.24 石英玻璃棉。

用正己烷浸洗, 真空干燥后密封保存。

5.25 弗罗里硅土: 60~100 目。

在 130°C 下加热 24 h, 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。

5.26 弗罗里硅土固相柱: 市售 1000mg, 6ml, 亦可根据样品中杂质含量选择适宜容量的商业化弗罗里硅土固相柱。

5.27 固相萃取膜：材质：十八烷基键和硅胶；直径 47 mm，在满足方法要求下也可使用其它规格固相萃取膜。

5.28 氮气： 99.999%，用于样品浓缩。

5.29 氦气： 99.999% 。

6 仪器和设备

6.1 样品瓶：1L、2L 或 10L 棕色具磨口塞玻璃瓶。

6.2 气相色谱-质谱联用仪： EI 电离源。

6.3 色谱柱：石英毛细管柱，长30 m，内径0.25 mm，膜厚0.25 μm ，固定相为5%二苯基/95% 二甲基聚硅氧烷。

6.4 固相萃取装置：装置适用于直径 47 mm 萃取膜，由固相萃取圆盘、抽滤装置、泵、接收管组成。

6.5 玻璃层析柱：长 250 mm，内径 20 mm，具聚四氟乙烯活塞。

6.6 弗罗里硅土层析柱：玻璃层析柱（6.4）先填入石英玻璃棉（5.24）后，以正己烷为溶剂湿法装填 10g 活化弗罗里硅土（5.25），最后装填 1~2 cm 高无水硫酸钠（5.8）。

6.7 干燥柱：长 250 mm，内径 10 mm，具聚四氟乙烯活塞的玻璃柱。在柱的下端，放入少量玻璃棉，加入 10g 无水硫酸钠（5.8）。

6.8 分液漏斗：60 ml、2000 ml，具聚四氟乙烯活塞。

6.9 微量注射器：10 μl 、50 μl 、100 μl 和500 μl 。

6.10 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 采集与保存

按照 HJ/T 91 和 HJ/T164 的相关规定采集样品。样品应收集在棕色玻璃样品瓶(6.1)中，水样充满样品瓶。在 4℃ 下避光保存，7d 内完成萃取。

7.2 试样的制备

7.2.1 萃取

7.2.1.1 固相萃取法

本法仅适用于清洁水样。

摇匀并准确量取水样（7.1）1L~10L，加入100 μl 替代物标准使用液（5.21），混匀，用盐酸溶液(5.11)或氢氧化钠溶液(5.13)调节水样的pH值至5~9，每升样品加入5 ml甲醇(5.2)，混匀。将固相萃取装置安装好，依次用5 ml正己烷/乙酸乙酯溶液（5.6）、5 ml甲醇（5.2）和5 ml实验用水活化固相萃取圆盘，活化后使水样以50~200 ml/min的流速匀速通过固相萃取圆盘，上样完毕后用10 ml实验用水冲洗固相萃取圆盘，继续抽取30min使圆盘干燥。依次用5 ml乙酸乙酯（5.3）、5 ml正己烷（5.1）和6 ml正己烷/乙酸乙酯溶液（5.6）洗脱固相萃取圆盘并全部收集洗脱液，将洗脱液过干燥柱（6.7）后，用6 ml正己烷/乙酸乙酯溶液（5.6）淋洗干燥柱，合并洗脱液。将洗脱液浓缩至1 ml，加入正己烷至10 ml。

7.2.1.2 液液萃取法

摇匀并准确量取水样（7.1）1L至2L分液漏斗中，加入100 μ l替代物标准使用液（5.21），混匀，用盐酸溶液（5.11）或氢氧化钠溶液（5.13）调节水样的pH值至5~9，加入20 g氯化钠（5.7），完全溶解后加入60 ml正己烷（5.1），用手振摇30 s排气，振荡5 min后静置分层。重复萃取两次，合并三次的萃取液经干燥柱（6.7）脱水后，用6 ml正己烷淋洗干燥柱，合并萃取液和淋洗液，浓缩至10 ml。

注1：排气应在通风橱中进行以防止交叉污染。

注2：在萃取过程中出现乳化现象时，可采用搅动、离心、用玻璃棉过滤等方法破乳，也可采用冷冻的方法破乳。

7.2.2 净化

7.2.2.1 硫酸净化

将10ml浓缩液（7.2.1）转入60 ml分液漏斗中，加入10 ml硫酸（5.12），轻轻振摇，注意放气，然后振摇1 min，静置分层后弃去下层硫酸。如果硫酸层中仍有颜色则重复上述操作至硫酸层无色为止。向分液漏斗加入30 ml氯化钠溶液（5.14）洗涤有机相，静置分层后弃去水相，有机相经干燥柱（6.7）脱水后，浓缩至1 ml。视其水体性质可以继续行弗罗里硅土净化。

7.2.2.2 弗罗里硅土层析柱净化

用40 ml正己烷（5.1）冲洗弗罗里硅土层析柱（6.6），关闭活塞。把硫酸净化后的浓缩液（7.2.2.1）转入层析柱内，用1~2 ml正己烷（5.1）清洗浓缩液瓶两次，一并转移到层析柱内，弃去流出液。用200 ml淋洗液1（5.15）洗脱层析柱，洗脱流速控制在2~5ml/min（以上步骤始终保持无水硫酸钠上方留有液面），接收全部淋洗液。

将淋洗液浓缩，至1.0 ml以下，加入5.0 μ l内标使用液（5.19），再加入正己烷（5.1）定容至1.0 ml，转移到样品瓶中待分析。制备的样品在4℃以下冷藏保存，30 d内完成分析。

注3：乙醚为低沸点溶剂，操作时注意防护。

7.2.2.3 弗罗里硅土固相萃取柱净化

用4 ml正己烷（5.1）冲洗固相萃取柱（5.26），并浸润5 min后，弃去流出液，流速控制在2 ml/min。把硫酸净化后的浓缩液（7.2.2.1）全部转移至柱内，用2~3 ml正己烷（5.1）洗涤样品浓缩液瓶两次，一并转移到固相萃取柱上，用10 ml淋洗液2（5.16）洗脱固相萃取柱，接收淋洗液（以上步骤应始终保持柱填料上方留有液面）。

将淋洗液浓缩，至1.0 ml以下，加入5.0 μ l内标使用液（5.19），再加入正己烷（5.1）定容至1.0 ml，转移到样品瓶中待分析。制备的样品在4℃以下冷藏保存，30 d内完成分析。

7.3 空白试样的制备

用实验用水（5.1）代替样品，按照试样制备（7.2）相同的操作步骤，制备空白试样。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 气相色谱参考条件

程序升温： 120℃(1min) $\xrightarrow{20^\circ\text{C}/\text{min}}$ 180℃ $\xrightarrow{5^\circ\text{C}/\text{min}}$ 280℃ (20min)

进样方式：不分流进样 1 min；

进样量：1.0 μl ；

进样口温度：270 $^{\circ}\text{C}$ ；

传输线温度：270 $^{\circ}\text{C}$ ；

柱流量：1.2 ml/min。

8.1.2 质谱参考条件

离子源温度：250 $^{\circ}\text{C}$ ；

离子化能量：70 eV；

全扫描（Scan）质量范围：45-450 amu；

选择离子（SIM）扫描：分为两段，第一段：扫描时间为 9~15min，扫描离子为：256、264、292、326、300、334、360；第二段：扫描时间为 15~23min，扫描离子为：360、365、394。选择离子参见附录 B。

8.2 校准

8.2.1 仪器性能检查

仪器使用前用全氟三丁胺对质谱仪进行调谐。样品分析前以及每运行 12 h，将 1.0 μl 十氟三苯基膦（DFTPP）使用液（5.23）注入色谱，对仪器系统进行检查，所得质量离子丰度应全部符合表 1 中的要求或参照制造商的说明。

表 1 十氟三苯基膦（DFTPP）关键离子及丰度标准

质荷比 (m/z)	丰度标准	质量离子 (m/z)	丰度标准
51	基峰的 30%~60%	199	基峰的 5%~9%
68	小于 69 峰的 2%	275	基峰的 10%~30%
70	小于 69 峰的 2%	365	大于基峰的 1%
127	基峰的 40%~60%	441	存在且小于 443 峰
197	小于基峰的 1%	442	大于基峰的 40%
198	基峰，丰度为 100%	443	442 峰的 17%~23%

8.2.2 校准曲线的绘制

分别吸取不同体积的标准贮备液（5.17）和替代物标准使用液（5.21），配制成浓度为 20.0、50.0、100、200、500 $\mu\text{g/L}$ 的标准系列，并同时加入 5.0 μl 内标使用液（5.19），用正己烷稀释至 1.0 ml，密封，混匀。按照仪器参考条件（8.1）进行分析，得到不同目标化合物质谱图。以目标化合物浓度与内标化合物浓度的比值为横坐标，以目标化合物定量离子的响应值与内标化合物定量离子的响应值的比值为纵坐标，绘制校准曲线。

8.3 样品测定

取待测试样（7.2），按照与绘制校准曲线相同的仪器分析条件进行测定。

8.4 实验室空白试验

在分析样品的同时，将空白试样（7.3）按照与绘制校准曲线相同的仪器分析条件进行测定。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

以全扫描方式 (Scan) 采集数据, 以样品中目标化合物相对保留时间 (RRT)、辅助定性离子和目标离子丰度比 (Q) 与标准溶液中的变化范围来定性。样品中目标化合物的相对保留时间与校准曲线该化合物的平均相对保留时间的差值应在 ± 0.06 内。样品中目标化合物的辅助定性离子和定量离子峰面积比 ($Q_{\text{样品}}$) 与标准曲线目标化合物的辅助定性离子和定量离子峰面积比 ($Q_{\text{标准}}$) 相对偏差控制在 $\pm 30\%$ 以内。

按公式 (1) 计算相对保留时间 RRT

$$RRT = \frac{RT_c}{RT_{is}} \dots \dots \dots (1)$$

式中: RT_c —目标化合物的保留时间, min;

RT_{is} —内标物的保留时间, min。

平均相对保留时间 (\overline{RRT}): 标准系列中同一目标化合物的相对保留时间平均值

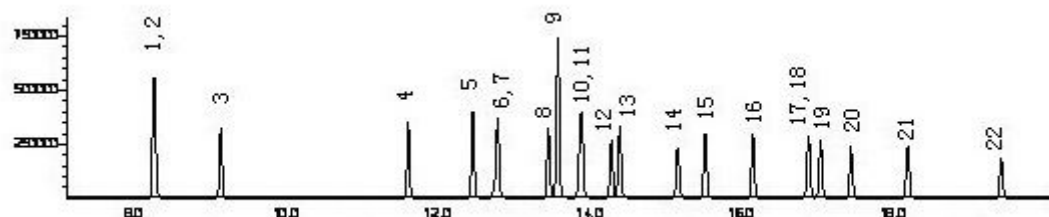
按公式(2)计算辅助定性离子和定量离子峰面积比 (Q)

$$Q = \frac{A_q}{A_t} \dots \dots \dots (2)$$

式中: A_t —定量离子峰面积;

A_q —辅助定性离子峰面积。

多氯联苯标准物质的选择离子扫描总离子流图, 见图1。



图中化合物按保留时间排列依次为: 1-PCB28-2',3',5',6'-d₄; 2-PCB28; 3-PCB52; 4-PCB101; 5-PCB81; 6-PCB77; 7-PCB77-d₆; 8-PCB123; 9-PCB118; 10-PCB114; 11-PCB114-2',3',5',6'-d₄; 12-PCB138; 13-PCB105; 14-PCB153; 15-PCB126; 16-PCB167; 17-PCB156; 18-PCB156-2',6,6'-d₃; 19-PCB157; 20-PCB180; 21-PCB169; 22-PCB189

图1 多氯联苯总离子流图

9.2 定量分析

以选择离子扫描方式 (SIM) 采集数据, 内标法定量。样品中目标物的质量浓度 ρ_i (ng/L) 按照公式 (3) 进行计算。

$$\rho_i = \frac{\rho_{is} \times V}{V_s} \times 1000 \dots \dots \dots (3)$$

式中： ρ_i —样品中多氯联苯化合物或替代物的浓度，ng/L；
 ρ_{is} —根据标准曲线查得多氯联苯化合物或替代物的浓度，ug/L；
 v —试样体积，ml；
 v_s —水样体积，ml。

9.3 结果表示

当测定结果 ≥ 100 ng/L时，数据应保留三位有效数字；当测定结果 < 100 ng/L时，数据应保留至小数点后一位。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

六家实验室对地表水加标进行精密度测试，液液萃取法加标浓度为 20.0 ng/L、100 ng/L 和 180ng/L，实验室内相对标准偏差分别为：1.4%~11%，1.1%~8.7%，1.2%~11%；实验室间相对标准偏差分别为：3.5%~15%，2.6%~5.8%，4.2%~17%；重复性限范围分别为：3.0ng/L~4.7ng/L，10.8ng/L~19.0 ng/L，20.4ng/L~39.7ng/L；再现性限范围分别为：3.6ng/L~23.0ng/L，12.8ng/L~24.9ng/L，28.3ng/L~83.2ng/L。固相萃取法加标浓度为 20.0ng/L 和 200ng/L，实验室内相对标准偏差分别为：3.4%~13%，4.4%~17%；实验室间相对标准偏差分别为：2.4%~11%，6.4%~15%；重复性限范围分别为：2.0ng/L~3.8ng/L，18.7ng/L~30.3ng/L；再现性限范围分别为：2.7ng/L~7.6ng/L，29.1ng/L~69.7ng/L。

10.2 准确度

六家实验室对地下水加标进行准确度测试，加标量分别为 20 ng/L 和 200 ng/L 液液萃取法的平均回收率分别为：77.1%~110%，80.1%~106%；固相萃取法的平均回收率分别为：73.7%~80.3%，75.9%~84.7%。

精密度和准确度结果见附录 C。

11 质量保证和质量控制

11.1 仪器性能检查

每24 h需进行仪器性能检查，得到的DFTPP的关键离子和丰度必须全部满足表1的要求。

11.2 校准

校准曲线至少需5个浓度系列，目标化合物相对响应因子的RSD应小于等于20%。或者校准曲线的相关系数大于等于0.990，否则应查找原因或重新建立校准曲线。

每12小时分析1次校准曲线中间浓度点，中间浓度点测定值与校准曲线相应点浓度的相对偏差不超过30%。

11.2.3 内标响应和保留时间

样品中每个内标特征离子的峰面积要在同批连续校准中内标特征离子的峰面积的-50%~100%；样品中每个内标的保留时间与在连续校准中相应内标保留时间偏差在 ± 0.50 min 以内。

11.3 空白

每批样品应至少做一个空白试验，也即全程序空白试验，如果目标化合物有检出，应查

明原因。

11.4 平行样测定

每批样品至少测定10%的平行双样，样品数量少于10个时，应至少测定一个平行双样。当测定结果为10倍检出限以内（包括10倍检出限），平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 50\%$ ，当测定结果大于10倍检出限，平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 20\%$ 。

11.5 样品加标回收率测定

每批样品至少做一次加标回收率测定，实际样品的加标平均回收率应在70%~130%。

11.6 替代物回收率测定

所有样品和空白中都需加入替代物，按与样品相同的步骤分析，每种替代物的平均回收率应在70%~130%。

12 废物处理

分析过程中产生的废液和废物应置于密闭容器中保存，委托有资质的单位进行处理。

附录 A
(规范性附录)

目标化合物的名称及检出限和测定下限

表 A 给出了当取样量为 1L 时，固相萃取和液相萃取的检出限和测定下限。

表 A 目标化合物的名称及检出限和测定下限 单位：ng/L

物质 名称	IUPAC 编号	CAS 号	固相萃取法		液液萃取法	
			检出限	测定下限	检出限	测定下限
2,4,4'-三氯联苯	PCB 28	7012-37-5	1.6	6.4	1.8	7.2
2,2',5,5'-四氯联苯	PCB 52	35693-99-3	1.6	6.4	1.7	6.8
2,2',4,5,5'-五氯联苯	PCB 101	37680-73-2	1.6	6.4	1.8	7.2
3,4,4',5-四氯联苯	PCB 81	70362-50-4	1.6	6.4	2.2	8.8
3,3',4,4'-四氯联苯	PCB 77	32598-13-3	1.9	7.6	2.2	8.8
2',3,4,4',5-五氯联苯	PCB 123	65510-44-3	1.6	6.4	2.0	8.0
2,3',4,4',5-五氯联苯	PCB 118	31508-00-6	1.6	6.4	2.1	8.4
2,3,4,4',5-五氯联苯	PCB 114	74472-37-0	1.6	6.4	2.2	8.8
2,2',3,4,4',5'-六氯联苯	PCB 138	35065-28-2	1.6	6.4	2.1	8.4
2,3,3',4,4'-五氯联苯	PCB 105	32598-14-4	1.6	6.4	2.1	8.4
2,2',4,4',5,5'-六氯联苯	PCB 153	35065-27-1	1.9	7.6	2.1	8.4
3,3',4,4',5-五氯联苯	PCB 126	57465-28-8	2.2	8.8	2.2	8.8
2,3',4,4',5,5'-六氯联苯	PCB 167	52663-72-6	1.6	6.4	2.2	8.8
2,3,3',4,4',5-六氯联苯	PCB 156	38380-08-4	1.9	7.6	1.4	5.6
2,3,3',4,4',6-六氯联苯	PCB 157	69782-90-7	1.9	7.6	2.2	8.8
2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯	PCB 180	35065-29-3	1.6	6.4	2.1	8.4
3,3',4,4',5,5'-六氯联苯	PCB 169	32774-16-6	1.6	6.4	2.2	8.8
2,3,3',4,4',5,5'-七氯联苯	PCB 189	39635-31-9	1.6	6.4	2.2	8.8

附录 B
(资料性附录)

目标化合物的测定参考参数

表 B 给出了 18 种多氯联苯的 IUPAC 编号、CAS 号、定量离子和定性离子等测定参考参数。

表 B 目标化合物的测定参考参数

物质名称	出峰顺序	类别	定量内标	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
PCB 28	1	目标物	内标 1	256	258, 260
PCB28-2',3',5',6'-d ₄	1	替代物 1	内标 1	264	266
PCB 52	2	目标物	内标 1	292	290, 294
PCB 101	3	目标物	内标 1	326	328, 324
PCB 81	4	目标物	内标 1	292	290, 294
PCB 77	5	目标物	内标 1	292	290, 294
PCB 77-d ₆	5	内标 1	—	300	302
PCB 123	6	目标物	内标 1	326	328, 324
PCB 118	7	目标物	内标 1	326	328, 324
PCB 114	8	目标物	内标 1	326	328, 324
PCB114-2',3',5',6'-d ₄	8	替代物 2	内标 1	334	336
PCB 138	9	目标物	内标 1	360	362, 364
PCB 105	10	目标物	内标 1	326	328, 324
PCB 153	11	目标物	内标 2	360	362, 364
PCB 126	12	目标物	内标 2	326	328, 324
PCB 167	13	目标物	内标 2	360	362, 364
PCB 156	14	目标物	内标 2	360	362, 364
PCB156-2',6,6'-d ₃	14	内标 2	—	365	363
PCB 157	15	目标物	内标 2	360	362, 364
PCB 180	16	目标物	内标 2	394	396, 398
PCB 169	17	目标物	内标 2	360	362, 364
PCB 189	18	目标物	内标 2	394	396, 398

附录 C
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

表 C.1~C.4 给出了固相萃取和液液萃取不同前处理方式的精密度、重复性限、再现性限、加标回收率等指标。

表 C.1 液液萃取法精密度测试数据表

物质名称	20 ng/L				100 ng/L			
	室内相对标准偏差 (%)	室间相对标准偏差 (%)	重复性限	再现性限	室内相对标准偏差 (%)	室间相对标准偏差 (%)	重复性限	再现性限
PCB28	5.9~9.0	5.3	3.4	3.6	3.5~8.6	3.9	11.0	12.8
PCB52	5.7~8.1	6.0	3.1	3.7	4.2~8.4	4.0	12.4	14.0
PCB101	5.8~9.3	8.7	3.2	5.7	3.9~8.7	5.4	14.5	18.2
PCB81	5.7~11	13	4.7	15.6	2.1~4.8	2.9	10.8	12.9
PCB77	4.3~11	16	3.8	23.0	2.8~5.4	4.6	12.7	17.9
PCB123	5.4~11	11	4.4	11.4	2.4~5.5	4.2	13.0	16.9
PCB118	7.1~9.5	11	4.7	11.9	1.1~5.7	2.8	11.9	13.4
PCB114	2.5~11	8.0	4.6	8.1	3.6~5.8	2.6	13.6	14.4
PCB138	1.4~9.6	15	3.0	21.2	3.6~7.6	2.9	14.8	15.5
PCB105	4.5~11	3.5	4.5	4.5	2.0~7.2	4.5	14.6	19.0
PCB153	5.2~11	13	4.5	17.5	3.7~7.9	5.4	15.2	20.5
PCB126	3.3~9.8	6.5	4.1	6.6	1.5~5.4	3.6	13.6	17.0
PCB167	3.6~9.2	9.4	4.5	11.8	4.3~5.8	3.5	16.0	18.4
PCB156	4.6~11	5.1	4.5	5.2	3.5~8.2	3.6	17.6	19.7
PCB157	3.0~9.4	4.9	4.3	4.9	1.6~8.7	3.3	17.2	19.2
PCB180	4.5~8.4	4.6	4.3	4.8	1.9~8.5	5.8	19.0	24.9
PCB169	3.3~9.0	3.6	4.2	4.3	2.4~6.2	5.7	15.5	23.0
PCB189	3.9~9.4	7.3	4.3	8.1	4.2~7.5	4.1	18.2	21.2
PCB28-2',3',5',6'-d ₄	4.1~9.0	15	3.9	8.3	4.0~5.7	7.8	12.8	23.9
PCB114-2',3',5',6'-d ₄	5.4~10	6.6	4.6	5.6	1.1~5.3	3.6	11.6	14.7

续表 C.1 液液萃取法精密度测试数据表

物质名称	180 ng/L				物质名称	180 ng/L			
	室内相对标准偏差 (%)	室间相对标准偏差 (%)	重复性限	再现性限		室内相对标准偏差 (%)	室间相对标准偏差 (%)	重复性限	再现性限
PCB28	2.7~9.4	7.1	20.4	32.1	PCB105	1.2~9.4	16	26.4	83.2
PCB52	3.5~11	11	27.0	45.5	PCB153	3.3~10	13	33.2	74.0
PCB101	2.4~11	8.9	27.2	42.7	PCB126	3.5~10	11	34.5	64.3
PCB81	3.6~8.4	4.4	24.2	28.3	PCB167	1.3~11	4.2	33.5	36.6
PCB77	3.5~6.1	7.5	22.4	38.2	PCB156	3.1~11	13	35.3	75.7
PCB123	3.2~8.4	7.8	25.9	41.0	PCB157	4.4~9.6	11	39.7	70.1
PCB118	3.6~8.5	18	29.9	82.3	PCB180	3.8~6.9	6.1	27.2	42.7
PCB114	3.7~9.7	11	35.8	59.3	PCB169	3.3~8.8	7.3	34.8	51.5
PCB138	4.0~9.9	11	29.3	51.9	PCB189	2.8~8.6	8.7	30.0	51.2
PCB28-2',3',5',6'-d ₄	3.1~7.1	3.3	22.3	24.9	PCB114-2',3',5',6'-d ₄	3.5~7.9	14	23.6	66.8

表 C.2 固相萃取法精密度测试数据表

物质名称	20 ng/L				200 ng/L			
	室内相对标准偏差 (%)	室间相对标准偏差 (%)	重复性限	再现性限	室内相对标准偏差 (%)	室间相对标准偏差 (%)	重复性限	再现性限
PCB28	4.5~9.7	13	2.9	5.0	4.0~8.3	13	20.1	51.2
PCB52	5.5~10	8.6	2.9	4.0	5.0~7.9	6.9	25.6	36.0
PCB101	5.6~9.1	8.4	2.9	4.1	3.6~7.3	7.8	24.4	38.2
PCB81	4.9~13	11	3.7	5.3	3.7~8.3	11	23.9	49.3
PCB77	3.4~8.4	15	2.1	6.3	3.5~9.0	11	31.8	52.6
PCB123	4.8~9.0	7.5	2.9	4.0	4.2~8.0	9.0	25.6	45.5
PCB118	5.4~6.4	9.9	2.4	4.6	3.9~9.9	7.9	26.9	41.1
PCB114	5.5~9.0	7.6	2.6	3.8	4.5~7.6	12	22.3	51.4
PCB138	3.4~6.7	7.2	2.0	3.2	4.0~8.4	8.4	23.8	39.6
PCB105	3.7~8.4	15	2.3	6.1	3.4~9.8	9.0	27.1	45.1
PCB153	5.0~6.7	8.9	2.2	4.0	4.9~8.1	11	24.4	48.3
PCB126	4.0~9.0	13	2.4	5.5	4.4~7.7	11	25.9	51.2
PCB167	3.4~8.9	14	2.3	5.7	2.8~6.7	6.0	21.4	31.0
PCB156	4.7~9.1	17	2.8	7.2	5.7~8.8	5.0	24.0	29.0
PCB157	4.5~11	15	3.2	6.8	3.4~11	6.4	28.8	38.0
PCB180	3.4~9.1	13	2.8	5.8	3.7~9.8	8.3	22.6	38.4
PCB169	4.1~11	18	2.7	7.6	3.6~7.5	7.9	20.4	37.5
PCB189	4.5~13	15	3.1	6.6	3.7~8.3	8.3	23.5	39.1
PCB28-2',3',5',6'-d ₄	5.3~8.6	15	2.9	6.4	4.2~8.7	15	26.6	69.7
PCB114-2',3',5',6'-d ₄	4.8~9.4	14	2.7	5.8	2.4~7.8	8.4	20.8	41.4

表 C.3 固相萃取法和液液萃取法准确度测试数据表

物质名称	固相萃取法 (加标量为 20 ng)			液液萃取法 (加标量为 20 ng)		
	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$
PCB28	73.9	2.1	73.9 ± 4.2	77.1	8.7	77.1 ± 17.4
PCB52	75.0	3.4	75.0 ± 6.8	81.4	9.6	81.4 ± 19.2
PCB101	74.7	2.0	74.7 ± 4.0	82.0	11.6	82.0 ± 23.6
PCB81	78.1	2.4	78.1 ± 4.8	84.7	15.3	84.7 ± 30.6
PCB77	77.6	5.7	77.6 ± 11.4	79.5	13.0	79.5 ± 26.0
PCB123	75.5	5.6	75.5 ± 11.2	90.8	11.5	90.8 ± 23.0
PCB118	76.0	4.3	76.0 ± 8.6	91.1	13.2	91.1 ± 26.4
PCB114	74.2	1.3	74.2 ± 2.6	90.6	10.5	90.6 ± 21.0
PCB138	74.8	2.3	74.8 ± 4.6	94.3	11.3	94.3 ± 22.6
PCB105	78.0	6.1	78.0 ± 12.2	97.5	8.9	97.5 ± 17.8
PCB153	78.3	3.4	78.3 ± 6.8	96.8	9.3	96.8 ± 18.6
PCB126	74.4	7.3	74.4 ± 14.6	92.5	12.0	92.5 ± 24.0
PCB167	76.3	3.6	76.3 ± 7.2	102	7.5	102 ± 15.0
PCB156	75.9	2.8	75.9 ± 5.6	103	7.8	103 ± 15.6
PCB157	79.2	6.0	79.2 ± 12.0	106	5.6	106 ± 11.2
PCB180	76.1	4.0	76.1 ± 8.0	110	4.9	110 ± 9.8
PCB169	80.3	5.3	80.3 ± 10.6	104	6.8	104 ± 13.6
PCB189	77.0	3.1	77.0 ± 6.2	99.7	8.4	99.7 ± 16.8
PCB28- 2',3',5',6'- d ₄	74.8	2.7	74.8 ± 5.4	84.4	13.1	84.4 ± 26.2
PCB114- 2',3',5',6'- d ₄	79.0	6.7	79.0 ± 13.4	88.5	12.8	88.5 ± 25.6

表 C.4 固相萃取法和液液萃取法准确度测试数据表

物质名称	固相萃取法 (加标量为 200 ng)			液液萃取法 (加标量为 200 ng)		
	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$
PCB28	76.8	3.9	76.8 ± 7.8	81.3	12.4	81.3 ± 24.8
PCB52	75.9	1.7	75.9 ± 3.4	80.1	5.9	80.1 ± 11.8
PCB101	75.9	1.9	75.9 ± 3.8	85.9	10.7	85.9 ± 21.4
PCB81	81.2	4.7	81.2 ± 9.4	89.2	12.9	89.2 ± 25.8
PCB77	82.9	5.2	82.9 ± 10.4	87.3	9.7	87.3 ± 19.4
PCB123	81.0	4.6	81.0 ± 9.2	90.7	11.7	90.7 ± 23.4
PCB118	82.6	5.0	82.6 ± 10.0	85.4	11.5	85.4 ± 23.0
PCB114	80.2	3.9	80.2 ± 7.8	88.0	9.6	88.0 ± 19.2
PCB138	79.2	3.6	79.2 ± 7.2	88.4	13.4	88.4 ± 26.8
PCB105	81.9	9.3	81.9 ± 18.6	100	9.7	100 ± 19.4
PCB153	81.4	3.6	81.4 ± 7.2	91.6	12.7	91.6 ± 25.4
PCB126	80.9	5.8	80.9 ± 11.6	89.5	13.6	89.5 ± 27.2
PCB167	80.4	7.0	80.4 ± 14.0	93.6	11.7	93.6 ± 23.4
PCB156	81.2	5.1	81.2 ± 10.2	106	6.9	106 ± 13.8
PCB157	84.2	4.9	84.2 ± 9.8	96.6	11.0	96.6 ± 22.0
PCB180	84.7	2.9	84.7 ± 5.8	104	7.3	104 ± 14.6
PCB169	83.5	5.8	83.5 ± 11.6	105	7.3	105 ± 14.6
PCB189	81.2	6.3	81.2 ± 12.6	105	5.7	105 ± 11.4
PCB28- 2',3',5',6'- d ₄	78.1	3.2	78.1 ± 6.4	94.2	7.5	94.2 ± 15.0
PCB114- 2',3',5',6'- d ₄	82.3	5.5	82.3 ± 11.0	93.5	11.5	93.5 ± 23.0