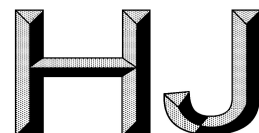


(发布稿)



中华人民共和国国家环境保护 标 准

HJ 743-2015

土壤和沉积物 多氯联苯的 测定 气相色谱-质谱法

Soil and sediment — Determination of
polychlorinated biphenyls (PCBs) — Gas
chromatography mass spectrometry

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。

2015-05-04 发布

2015-07-01 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 术语和定义.....	1
4 方法原理.....	1
5 试剂和材料.....	1
6 仪器和设备.....	3
7 样品.....	3
8 分析步骤.....	6
9 结果计算与表示.....	7
10 精密度和准确度.....	9
11 质量保证和质量控制.....	10
12 废物处理.....	10
附录 A（规范性附录）方法的检出限和测定下限.....	11
附录 B（资料性附录）目标物的测定参考参数.....	13
附录 C（资料性附录）方法的精密度和准确度.....	13

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护环境，保障人体健康，规范土壤和沉积物中多氯联苯的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定土壤和沉积物中多氯联苯的气相色谱-质谱法。

本标准首次发布。

本标准附录 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：江苏省环境监测中心。

本标准验证单位：泰州市环境监测中心站、河南省环境监测中心、南京市环境监测中心站、大连市环境监测中心、环境保护部南京环境保护科学研究所和南京市出入境检验检疫局电子电器产品实验室。

本标准环境保护部 2015 年 5 月 4 日批准。

本标准自 2015 年 7 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

土壤和沉积物 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法

警告：试验中所使用的溶剂和试剂均有一定的毒性，部分多氯联苯属于强致癌物，样品前处理过程应在通风橱中进行，操作时应按规定要求佩带防护器具，避免溶剂和试剂直接接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定土壤和沉积物中多氯联苯的气相色谱-质谱法。

本标准适用于土壤和沉积物中 7 种指示性多氯联苯和 12 种共平面多氯联苯的测定。其他多氯联苯如果通过验证也可用本方法测定。

当取样量为 10.0 g、采用选择的离子扫描模式时，多氯联苯的方法检出限为 0.4~0.6 $\mu\text{g/kg}$ ，测定下限为 1.6~2.4 $\mu\text{g/kg}$ ，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。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB 17378.3 海洋监测规范 第 3 部分 样品采集储存与运输

GB 17378.5 海洋监测规范 第 5 部分 沉积物分析

HJ 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

3 术语和定义

3.1

指示性多氯联苯 indicator PCBs

指作为多氯联苯污染状况进行替代监测的多氯联苯。

3.2

共平面多氯联苯 coplanar PCBs

指多氯联苯中非邻位或单邻位取代的多氯联苯，与二噁英有类似的毒性。

4 方法原理

采用合适的萃取方法（微波萃取、超声波萃取等）提取土壤或沉积物中的多氯联苯，根据样品基体干扰情况选择合适的净化方法（浓硫酸磺化、铜粉脱硫、弗罗里硅土柱、硅胶柱等凝胶渗透净化小柱），对提取液净化、浓缩、定容后，用气相色谱—质谱仪分离、检测，内标法定量。

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分析纯试剂和实验用水。

5.1 甲苯 (C_7H_8): 色谱纯

5.2 正己烷(C_6H_{14}): 色谱纯。

5.3 丙酮(CH_3COCH_3): 色谱纯。

5.4 无水硫酸钠(Na_2SO_4): 优级纯。

在马弗炉中 $450^{\circ}C$ 烘烤 4 小时后冷却，置于干燥器内玻璃瓶中备用。

5.5 碳酸钾(K_2CO_3) : 优级纯。

5.6 硝酸: $\rho(HNO_3) = 1.42\text{ g/ml}$ 。

5.7 硝酸溶液: 1+9。

5.8 硫酸: $\rho(H_2SO_4) = 1.84\text{ g/ml}$ 。

5.9 正己烷-丙酮混合溶剂: 1+1。

用正己烷（5.2）和丙酮（5.3）按 1:1 的体积比混合。

5.10 正己烷-丙酮混合溶剂: 9+1。

用正己烷（5.2）和丙酮（5.3）按 9:1 的体积比混合。

5.11 碳酸钾溶液: $\rho=0.1\text{ g/ml}$ 。

称取 1.0g 碳酸钾（5.5）溶于水中，定容至 10.0 ml。

5.12 铜粉 (Cu): 99.5%。

使用前用硝酸溶液（5.7）去除铜粉表面的氧化物，用蒸馏水洗去残留酸，再用丙酮清洗，并在氮气流下干燥铜粉，使铜粉具光亮的表面。临用前处理。

5.13 多氯联苯标准贮备液： $\rho=10\sim100\text{ mg/L}$ 。

用正己烷稀释纯标准物质制备，该标准溶液在 4°C 下避光密闭冷藏，可保存半年。也可直接购买有证标准溶液（多氯联苯混合标准溶液或单个组分多氯联苯标准溶液），保存时间参见标准溶液证书的相关说明。

5.14 多氯联苯标准使用液： $\rho=1.0\text{ mg/L}$ （参考浓度）。

用正己烷（5.2）稀释多氯联苯标准贮备液（5.13）。

5.15 内标贮备液： $\rho=1000\sim5000\text{ mg/L}$ 。

选择 2,2',4,4',5,5'-六溴联苯或邻硝基溴苯作为内标；当十氯联苯为非待测化合物时，也可选用十氯联苯作为内标。也可直接购买有证标准溶液。

5.16 内标使用液： $\rho=10\text{ mg/L}$ （参考浓度）。

用正己烷（5.2）稀释内标贮备液（5.15）。

5.17 替代物贮备液： $\rho=1000\sim5000\text{ mg/L}$ 。

选择 2,2',4,4',5,5'-六溴联苯或四氯间二甲苯作为替代物，当十氯联苯为非待测化合物时，也可选用十氯联苯作为替代物。也可直接购买有证标准溶液。

5.18 替代物使用液： $\rho=5.0\text{ mg/L}$ （参考浓度）。

用丙酮（5.3）稀释替代物贮备液（5.17）。

5.19 十氟三苯基磷（DFTPP）溶液： $\rho=1000\text{ mg/L}$ ，溶剂为甲醇

5.20 十氟三苯基磷使用液： $\rho=50.0\text{ mg/L}$

移取 $500\text{ }\mu\text{l}$ 十氟三苯基磷（DFTPP）溶液（5.19）至 10 ml 容量瓶中，用正己烷（5.2）定容至标线，混匀。

5.21 弗罗里硅土柱： 1000 mg ， 6 ml 。

5.22 硅胶柱： 1000 mg ， 6 ml 。

5.23 石墨碳柱： 1000 mg ， 6 ml 。

5.24 石英砂： $20\sim50$ 目

在马弗炉中 450°C 烘烤 4 小时后冷却，置于玻璃瓶中干燥器内保存。

5.25 硅藻土（ $100\sim400$ 目）

在马弗炉中 450°C 烘烤 4 小时后冷却，置于玻璃瓶中干燥器内保存。

6 仪器和设备

6.1 气相色谱-质谱仪：具毛细管分流/不分流进样口，具有恒流或恒压功能；柱温箱可程序升温；具 EI 源。

6.2 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%-苯基-甲基聚硅氧烷，或等效的色谱柱。

6.3 提取装置：微波萃取装置、索氏提取装置、探头式超声提取装置或具有相当功能的设备。需在临用前及使用中进行空白试验，所有接口处严禁使用油脂润滑剂。

6.4 浓缩装置：氮吹浓缩仪、旋转蒸发仪、K-D 浓缩仪或具有相当功能的设备。

6.5 采样瓶：广口棕色玻璃瓶或聚四氟乙烯衬垫螺口玻璃瓶。

6.6 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品的采集与保存

土壤样品按照 HJ/T 166 的相关要求采集和保存，沉积物样品按照 GB 17378.3 的相关要求采集和保存。样品保存在事先清洗洁净的广口棕色玻璃瓶或聚四氟乙烯衬垫螺口玻璃瓶中，运输过程中应密封避光，尽快运回实验室分析。如暂不能分析，应在 4℃ 以下冷藏保存，保存时间为 14 d，样品提取溶液 4℃ 以下避光冷藏保存时间为 40 d。

7.2 试样的制备

去除样品中的异物（石子、叶片等），称取约 10 g（精确到 0.01 g）样品双份，土壤样品一份按照 HJ 613 测定干物质含量，另一份加入适量无水硫酸钠（5.4），研磨均化成流砂状，如使用加压流体萃取，则用硅藻土（5.23）脱水。沉积物样品一份按照 GB 17378.5 测定含水率，另一份参照土壤样品脱水。

制备风干土壤及沉积物样品，可分别参照 HJ 166 和 GB 17378.3 相关部分进行操作。采集样品风干及筛分时应避免日光直接照射及样品间的交叉污染。

7.3 水分的测定

土壤样品干物质含量的测定按照 HJ 613 执行，沉积物样品含水率的测定按照 GB 17378.5 执行。

7.4 试样的预处理

7.4.1 提取

采用微波萃取或超声萃取，也可采用索氏提取、加压流体萃取。如需用替代物指示试样全程回收效率，则可在称取好待萃取的试样中加入一定量的替代物使用液（5.18），使替代物

浓度在标准曲线中间浓度点附近。

7.4.1.1 微波萃取

称取试样 10.0 g (可根据试样中待测化合物浓度适当增加或减少取样量) 于萃取罐中, 加入 30 ml 正己烷-丙酮混合溶剂 (5.9)。萃取温度为 110℃, 微波萃取时间 10 min。收集提取溶液。

7.4.1.2 超声波萃取

称取 5.0~15.0 g 试样 (可根据试样中待测化合物浓度适当增加或减少取样量), 置于玻璃烧杯中, 加入 30 ml 正己烷-丙酮混合溶剂 (5.9), 用探头式超声波萃取仪, 连续超声萃取 5 min, 收集萃取溶液。上述萃取过程重复三次, 合并提取溶液。

7.4.1.3 索氏提取

用纸质套筒称取制备好的试样约 10.0 g (可根据试样中待测化合物浓度适当增加或减少取样量), 加入 100 ml 正己烷-丙酮混合溶剂 (5.9), 提取 16-18 h, 回流速度约 10 次/h。收集提取溶液。

7.4.1.4 加压流体萃取

称取 5.0~15.0 g 试样 (可根据试样中待测化合物浓度适当增加或减少取样量), 根据试样量选择体积合适的萃取池, 装入试样, 以正己烷-丙酮混合溶剂 (5.9) 为提取溶液, 按以下参考条件进行萃取: 萃取温度 100℃, 萃取压力 1500 psi, 静态萃取时间 5 min, 淋洗为 60% 池体积, 氮气吹扫时间 60 s, 萃取循环次数 2 次。收集提取溶液。

7.4.2 过滤和脱水

如萃取液未能完全和固体样品分离, 可采取离心后倾出上清液或过滤等方式分离。

如萃取液存在明显水分, 需进行脱水。在玻璃漏斗上垫一层玻璃棉或玻璃纤维滤膜, 铺加约 5 g 无水硫酸钠 (5.4), 将萃取液经上述漏斗直接过滤到浓缩器皿中, 用约 5~10 ml 正己烷-丙酮混合溶剂 (5.9) 充分洗涤萃取容器, 将洗涤液也经漏斗过滤到浓缩器皿中。最后再用少许上述混合溶剂冲洗无水硫酸钠。

7.4.3 浓缩和更换溶剂

采用氮吹浓缩法, 也可采用旋转蒸发浓缩、K-D 浓缩等其它浓缩方法。

氮吹浓缩仪设置温度 30℃, 小流量氮气将提取液浓缩到所需体积。如需更换溶剂体系, 则将提取液浓缩至 1.5~2.0 ml, 用约 5~10 ml 溶剂洗涤浓缩器管壁, 再用小流量氮气浓缩至所需体积。

7.4.4 净化

如提取液颜色较深, 可首先采用浓硫酸净化, 可去除大部分有机化合物包括部分有机氯农药。样品提取液中存在杀虫剂及多氯碳氢化合物干扰时, 可采用氟罗里硅土柱或硅胶柱净化; 存在明显色素干扰时, 可用石墨碳柱净化。沉积物样品含有大量元素硫的干扰时, 可采用活化铜粉去除。

7.4.4.1 浓硫酸净化

浓硫酸净化前，须将萃取液的溶剂更换为正己烷。按 7.4.3 步骤，将萃取液的溶剂更换为正己烷，并浓缩至 10~50 ml。将上述溶液置于 150 ml 分液漏斗中，加入约十分之一萃取液体积的硫酸（5.8），振摇 1 min，静置分层，弃去硫酸层。按上述步骤重复数次，至两相层界面清晰并均呈无色透明为止。在上述正己烷萃取液中加入相当于其一半体积的碳酸钾溶液（5.11），振摇后，静置分层，弃去水相。可重复上述步骤 2~4 次直至水相呈中性，再按 7.4.2 步骤对正己烷萃取液进行脱水。

注 1：在浓硫酸净化过程中，须防止发热爆炸，加浓硫酸后先慢慢振摇，不断放气，再稍剧烈振摇。

7.4.4.2 脱硫

将萃取液体积预浓缩至 10~50 ml。若浓缩时产生硫结晶，可用离心方式使晶体沉降在玻璃容器底部，再用滴管小心转移出全部溶液。在上述萃取浓缩液中加入大约 2 g 活化后的铜粉（5.12），振荡混合至少 1~2 min，将溶液吸出使其与铜粉分离，转移至干净的玻璃容器内，待进一步净化或浓缩。

7.4.4.3 氟罗里柱净化

氟罗里柱用约 8 ml 正己烷洗涤，保持柱吸附剂表面浸润。萃取液按照 7.4.3 步骤预浓缩至约 1.5~2 ml，用吸管将其转移到氟罗里柱上停留 1 min 后，让溶液流出小柱并弃去，保持柱吸附剂表面浸润。加入约 2 ml 正己烷-丙酮混合溶剂（5.10）并停留 1 min，用 10 ml 小型浓缩管接收洗脱液，继续用正己烷/丙酮溶液（5.10）洗涤小柱，至接收的洗脱液体积到 10 ml 为止。

7.4.4.4 硅胶柱净化

用约 10 ml 正己烷洗涤硅胶柱。萃取液浓缩并替换至正己烷，用硅胶柱对其进行净化，具体步骤参见 7.4.4.3。

7.4.4.5 石墨碳柱净化

用约 10 ml 正己烷洗涤石墨碳柱。萃取液浓缩并替换至正己烷，分析多氯联苯时，用甲苯溶剂为洗脱溶液，具体洗脱步骤参见 7.4.4.3，收集甲苯洗脱液体积为 12 ml；分析除 PCB81、PCB77、PCB126 和 PCB169 以外的多氯联苯时，也可采用正己烷-丙酮混合溶液（5.10）为洗脱溶液，具体步骤参见 7.4.4.3，收集的洗脱液体积为 12 ml。

注 2：每批次新购买的弗罗里硅土柱、硅胶柱、石墨碳柱等净化柱，均需做空白检验确定其不含影响测定的杂质干扰时，方可使用。

7.4.5 浓缩定容和加内标

净化后的洗脱液按 7.4.3 的步骤浓缩并定容至 1.0 ml。取 20 μ l 内标使用液，加入浓缩定容后的试样中，混匀后转移至 2 ml 样品瓶中，待分析。

7.5 空白试样制备

用石英砂（5.24）代替实际样品，按与试样的预处理（7.4）相同步骤制备空白试样。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 气相色谱条件

进样口温度：270℃，不分流进样；柱流量：1.0 ml/min；柱箱温度：40℃，以 20℃/min 升温至 280℃，保持 5 min；进样量：1.0 µl。

8.1.2 质谱分析条件

四极杆温度：150℃；离子源温度：230℃；传输线温度：280℃；扫描模式：选择离子扫描（SIM），多氯联苯的主要选择离子参见附录 B；溶剂延迟时间：5 min。

8.2 校准

8.2.1 仪器性能检查

样品分析前，用 1 µl 十氟三苯基膦（DFTPP）溶液（5.20）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%

8.2.2 标准曲线的绘制

用多氯联苯标准使用液（5.14）配制标准系列，如样品分析时采用了替代物指示全程回收效率则同步加入替代物标准使用液（5.18），多氯联苯目标化合物及替代物标准系列浓度为：10.0 µg/L、20.0 µg/L、50.0 µg/L、100 µg/L、200 µg/L、500 µg/L；分别加入内标使用液（5.16），使其浓度均为 200 µg/L。

8.2.3 标准曲线的绘制

按照仪器参考条件（8.1）进行分析，得到不同浓度各目标化合物的质谱图，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（或峰高）。

8.3 测定

取待测试样（7.3），按照与绘制标准曲线相同的分析步骤进行测定。

8.4 空白试验

取空白试样（7.4），按照与绘制标准曲线相同的分析步骤进行测定。

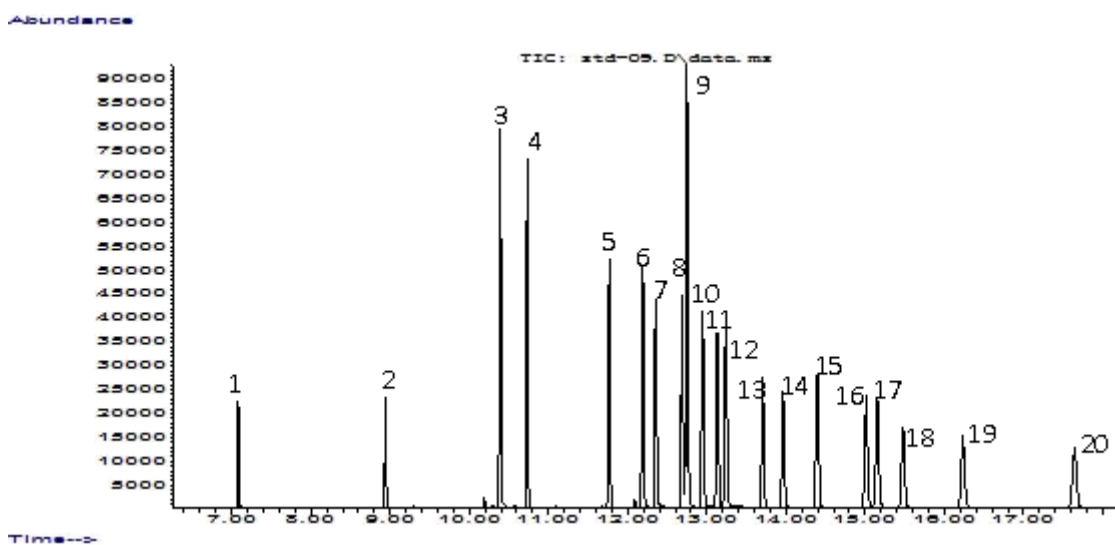
9 结果计算与表示

9.1 定性分析

以样品中目标物的保留时间（RRT）、辅助定性离子和目标离子峰面积比（Q）与标准样品比较来定性。多氯联苯化合物的特征离子，见附录 B。

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相对保留时间）的相对标准偏差应控制在±3%以内；样品中目标化合物的辅助定性离子和目标离子峰面积比与期望 Q 值（即标准曲线中间点辅助定性离子和目标离子的峰面积比）的相对偏差应控制在±30%。

多氯联苯化合物标准物质的选择离子扫描总离子流图，见图 1。



1-邻硝基溴苯（内标）；2-四溴间二甲苯（替代物）；3-2,4,4'-三氯联苯；4-2,2',5,5'-四氯联苯；5-2,2',4,5,5'-五氯联苯；6-3,4,4',5-四氯联苯；7-3,3',4,4'-四氯联苯；8-2',3,4,4',5-五氯联苯；9-2,3',4,4',5-五氯联苯；10-2,3,4,4',5-五氯联苯；11-2,2',4,4',5,5'-六氯联苯；12-2,3,3',4,4'-五氯联苯；13-2,2',3,4,4',5'-六氯联苯；14-3,3',4,4',5-五氯联苯；15-2,3',4,4',5,5'-六氯联苯；16-2,3,3',4,4',5-六氯联苯；17-2,3,3',4,4',5'-六氯联苯；18-2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯；19-3,3',4,4',5,5'-六氯联苯；20-2,3,3',4,4',5,5'-七氯联苯

图 1 多氯联苯选择离子扫描总离子流图

9.2 定量分析

以选择离子扫描方式采集数据，内标法定量。

9.3 计算结果

9.3.1 平均相对响应因子结果计算

平均相对响应因子 RF，按照公式（1）进行计算。

$$RF = \frac{A_X}{A_{IS}} \times \frac{\rho_{IS}}{\rho_X} \quad (1)$$

式中： A_x ——目标化合物定量离子峰面积；

A_{IS} ——内标化合物特征离子峰面积；

ρ_{IS} ——内标化合物的质量浓度，mg/L；

ρ_x ——目标化合物的质量浓度，mg/L。

9.3.2 土壤样品的结果计算

土壤中的目标化合物含量 ω_1 (μg/kg)，按照公式 (2) 进行计算。

$$\omega_1 = \frac{A_x \times \rho_{IS} \times V_x}{A_{IS} \times RF \times m \times W_{dm}} \times 1000 \quad (2)$$

式中： ω_1 ——样品中的目标物含量，μg/kg；

A_x ——测试试样中目标化合物定量离子的峰面积；

A_{IS} ——测试试样中内标化合物定量离子的峰面积；

ρ_{IS} ——测试液中内标化合物的质量浓度，mg/L；

RF——校准曲线的平均相对响应因子；

V_x ——样品提取液的定容体积，ml；

W_{dm} ——样品的干物质含量，%；

m ——称取样品的质量，g。

9.3.3 沉积物样品的结果计算

沉积物中目标化合物含量 ω_2 (μg/kg)，按照公式 (3) 进行计算。

$$\omega_2 = \frac{A_x \times \rho_{IS} \times V_x}{A_{IS} \times RF \times m \times (1 - w)} \times 1000 \quad (3)$$

式中： ω_2 ——样品中的目标物含量，μg/kg；

A_x ——测试试样中目标化合物定量离子的峰面积；

A_{IS} ——测试试样中内标化合物定量离子的峰面积；

ρ_{IS} ——测试液中内标化合物的质量浓度，mg/L；

RF——校准曲线的平均相对响应因子；

V_x ——样品提取液的定容体积，ml；

w ——样品的含水率，%；

m ——称取样品的质量，g。

9.4 结果表示

测定结果小于 100 μg/kg 时，结果保留小数点后一位；测定结果大于等于 100 μg/kg 时，结果保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

六家实验室对加标浓度分别为 2.0 μg/kg、20.0 μg/kg、80.0 μg/kg 的空白石英砂进行测定，

实验室内相偏差范围分别为3.3%~9.4%、2.0%~10.1%、2.0%~7.9%，实验室间相对偏差范围分别为1.8%~7.8%、1.1%~12.4%、1.5%~6.0%，实验室间重复性限分别为0.3 µg/kg~0.5 µg/kg、1.8 µg/kg~3.2 µg/kg、5.8 µg/kg~16.7 µg/kg，再现性限分别为0.3 µg/kg~0.5 µg/kg、2.2 µg/kg~5.8 µg/kg、8.3 µg/kg~21.1 µg/kg。

六家实验室对加标浓度为20.0 µg/kg的砂质壤土进行测定，相对偏差范围为2.2%~6.7%；对加标浓度为20.0 µg/kg太湖沉积物测定，相对偏差范围为2.1%~6.0%。

10.2 准确度

六家实验室对加标浓度分别为2.0 µg/kg、20.0 µg/kg、80.0 µg/kg的空白石英砂进行测定，加标回收率最终值范围分别为79.9%±12.4%~105%±4.2%、79.9%±19.8%~99.3%±6.5%、78.3%±9.4%~99.7%±5.0%。

六家实验室分别对加标浓度为20.0 µg/kg的砂质壤土进行测试，加标回收率最终值范围67.9%±6.5%~90.9%±4.8%；6家实验室分别对加标浓度为5 mg/kg的土壤标准样品加标测试，加标回收率最终值范围85.8%±3.3%~113%±8.0%。六家实验室对加标浓度为20.0 µg/kg的太湖沉积物样品进行测试，加标回收率最终值范围63.2%±5.4%~116%±13.8%。

具体的方法精密度和准确度数据参见附录C。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白实验

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，否则应查找原因，至实验室空白检验合格后，才能继续进行样品分析。

11.2 校准曲线

每批样品应绘制校准曲线。内标法定量时，内标峰面积应不低于标准曲线内标峰面积的±50%，各目标化合物平均响应因子的相对标准偏差≤15%，否则应重新绘制校准曲线。

每20个样品或每批次（少于20个样品/批）应分析一个曲线中间浓度点标准溶液，其测定结果与初始曲线在该点测定浓度的相对偏差应≤20%，否则应查找原因，重新绘制校准曲线。

11.3 平行样品的测定

每20个样品或每批次（少于20个样品/批）分析一个平行样，单次平行样品测定结果相对偏差一般不超过30%。

11.4 空白加标样品的测定

每20个样品或每批次（少于20个样品/批）分析一个空白加标样品，回收率应在60%~130%之间，否则应查明原因，直至回收率满足质控要求后，才能继续进行样品分析。

11.5 样品加标的测定

每20个样品或每批次（少于20个样品/批）分析一个加标样品，土壤样品加标回收率应在60%~130%之间，沉积物加标样品的回收率应在55%~135%。

11.6 替代物的回收率

如需采取加入替代物指示全程样品回收效率，可抽取同批次25~30个样品的替代物加标回收率，计算其平均加标回收率 $\bar{p}$ 及相对标准偏差 s ，则替代物的回收率须控制在 $\bar{p} \pm 3s$ 内。

12 废物处理

实验室产生含有机试剂的废物应集中保管，送具有资质的单位统一处理。

附录 A
(规范性附录)
方法的检出限和测定下限

表 A.1 方法检出限和测定下限

序号	目标物中文名称	目标物简称	检出限 ($\mu\text{g/kg}$)	测定下限 ($\mu\text{g/kg}$)
1	2,4,4'-三氯联苯 *	PCB 28	0.4	1.6
2	2,2',5,5'-四氯联苯 *	PCB 52	0.4	1.6
3	2,2',4,5,5'-五氯联苯 *	PCB 101	0.6	2.4
4	3,4,4',5-四氯联苯	PCB81	0.5	2.0
5	3,3',4,4'-四氯联苯	PCB 77	0.5	2.0
6	2',3,4,4',5-五氯联苯	PCB 123	0.5	2.0
7	2,3',4,4',5-五氯联苯 * *	PCB 118	0.6	2.4
8	2,3,4,4',5-五氯联苯	PCB 114	0.5	2.0
9	2,2',4,4',5,5'-六氯联苯 *	PCB 153	0.6	2.4
10	2,3,3',4,4'-五氯联苯	PCB 105	0.4	1.6
11	2,2',3,4,4',5'-六氯联苯 *	PCB 138	0.4	1.6
12	3,3',4,4',5-五氯联苯	PCB 126	0.5	2.0
13	2,3',4,4',5,5'-六氯联苯	PCB 167	0.4	1.6
14	2,3,3',4,4',5'-六氯联苯	PCB 156	0.4	1.6
15	2,3,3',4,4',5'-六氯联苯	PCB 157	0.4	1.6
16	2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯 *	PCB 180	0.6	2.4
17	3,3',4,4',5,5'-六氯联苯	PCB 169	0.5	2.0
18	2,3,3',4,4',5,5'-七氯联苯	PCB 189	0.4	1.6

注：“*”为指示性多氯联苯；未标识为共平面多氯联苯；“* *”既为指示性多氯联苯，又为共平面多氯联苯。

附录 B
(资料性附录)

目标物的测定参考参数

表 B.1 给出了目标物的化学文摘登记号、特征离子测定参考参数

表 B.1 目标物的测定参考参数

序号	目标物中文名称	CAS No.	特征离子 (m/z)
1	2,4,4'-三氯联苯 *	7012-37-5	256/258/186/188
2	2,2',5,5'-四氯联苯 *	35693-99-3	292/290/222/220
3	2,2',4,5,5'-五氯联苯 *	37680-73-2	326/328/254/256
4	3,4,4',5-四氯联苯	70362-50-4	292/290/220/222
5	3,3',4,4'-四氯联苯	32598-13-3	292/290/220/222
6	2',3,4,4',5-五氯联苯	65510-44-3	326/328/254/256
7	2,3',4,4',5-五氯联苯 * *	31508-00-6	326/328/254/256
8	2,3,4,4',5-五氯联苯	74472-37-0	326/328/254/256
9	2,2',4,4',5,5'-六氯联苯 *	35065-27-1	360/362/290/288
10	2,3,3',4,4'-五氯联苯	32598-14-4	326/328/254/256
11	2,2',3,4,4',5'-六氯联苯 *	35065-28-2	360/362/290/288
12	3,3',4,4',5-五氯联苯	57465-28-8	326/328/254/256
13	2,3',4,4',5,5'-六氯联苯	52663-72-6	360/362/290/288
14	2,3,3',4,4',5'-六氯联苯	38380-08-4	360/362/290/288
15	2,3,3',4,4',5'-六氯联苯	69782-90-7	360/362/290/288
16	2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯 *	35065-29-3	394/396/324/326
17	3,3',4,4',5,5'-六氯联苯	32774-16-6	360/362/290/288
18	2,3,3',4,4',5,5'-七氯联苯	39635-31-9	394/396/326/324

注：“*”为指示性多氯联苯；未标识为共平面多氯联苯；“* *”既为指示性多氯联苯，又为共平面多氯联苯。

附录 C
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

表 C.1 方法的精密度汇总表

化合物 名称	测定次数	含量 /μg/kg	实验室内相 对标准偏差 /%	实验室间相 对标准偏差 /%	重复性限 r/μg/kg	再现性限 R/μg/kg
PCB28	6	2.0	6.5~7.8	7.8	0.3	0.5
	6	20.0	5.0~10.1	4.6	3.2	3.6
	6	80.0	5.1~7.9	6.0	10.7	14.3
PCB52	6	2.0	5.1~9.5	3.9	0.4	0.4
	6	20.0	4.1~5.5	2.2	2.3	2.4
	6	80.0	4.5~6.5	2.3	9.7	9.8
PCB101	6	2.0	5.5~10.1	4.0	0.4	0.4
	6	20.0	4.2~7.8	4.0	2.8	3.2
	6	80.0	4.4~8.5	4.8	12.2	14.1
PCB81	6	2.0	6.4~10.1	3.2	0.5	0.5
	6	20.0	4.2~7.1	1.9	2.6	2.7
	6	80.0	5.0~8.4	1.7	13.5	14.3
PCB77	6	2.0	5.7~9.6	4.6	0.4	0.4
	6	20.0	3.8~6.1	3.2	2.3	2.6
	6	80.0	2.2~10.4	3.9	16.7	16.9
PCB123	6	2.0	6.5~9.4	5.6	0.4	0.5
	6	20.0	3.4~5.3	1.4	2.3	2.3
	6	80.0	2.0~3.9	5.5	5.8	11.7
PCB118	6	2.0	3.8~7.5	1.8	0.4	0.4
	6	20.0	3.4~5.3	2.4	2.2	2.3
	6	80.0	2.6~6.2	1.5	8.3	8.5
PCB114	6	2.0	6.5~8.1	3.1	0.4	0.4
	6	20.0	3.2~5.5	2.7	2.2	2.2
	6	80.0	2.6~6.3	2.2	8.5	8.9
PCB153	6	2.0	4.8~10	6.1	0.4	0.5
	6	20.0	3.1~4.6	1.9	2.1	2.2
	6	80.0	2.7~4.9	2.0	7.8	8.3
PCB105	6	2.0	3.3~7.9	6.0	0.4	0.5
	6	20.0	3.5~5.5	4.4	2.2	3.0
	6	80.0	2.6~5.1	2.7	8.1	9.3
PCB138	6	2.0	4.5~7.6	2.5	0.3	0.3
	6	20.0	2.9~4.8	1.1	2.2	2.3
	6	80.0	2.7~6.0	2.5	8.8	9.5
PCB126	6	2.0	4.6~9.6	2.0	0.4	0.4
	6	20.0	3.4~6.1	4.0	2.4	2.9
	6	80.0	4.1~5.8	2.4	10.0	9.5

化合物 名称	测定次数	含量 /μg/kg	实验室内相 对标准偏差 /%	实验室间相 对标准偏差 /%	重复性限 r/μg/kg	再现性限 R/μg/kg
PCB167	6	2.0	4.9~8.3	5.7	0.3	0.4
	6	20.0	3.4~4.8	1.5	2.1	2.2
	6	80.0	4.1~6.9	2.9	11.2	11.9
PCB156	6	2.0	3.5~8.6	4.8	0.4	0.4
	6	20.0	3.2~5.3	1.7	2.2	2.2
	6	80.0	3.7~6.0	2.9	10.3	11.1
PCB157	6	2.0	5.8~9.1	2.5	0.4	0.4
	6	20.0	2.5~5.0	3.2	2.2	2.7
	6	80.0	2.8~5.7	2.5	8.9	8.9
PCB180	6	2.0	5.8~11.1	1.8	0.4	0.4
	6	20.0	2.6~5.0	12.4	1.8	5.8
	6	80.0	3.5~7.3	2.7	10.6	11.2
PCB169	6	2.0	6.2~8.2	5.5	0.4	0.5
	6	20.0	2.0~7.5	7.3	2.2	4.0
	6	80.0	4.1~5.5	2.6	10.3	10.9
PCB189	6	2.0	3.7~5.9	4.7	0.3	0.4
	6	20.0	3.1~4.2	3.2	1.9	2.4
	6	80.0	4.2~5.8	3.5	10.6	21.1

表 C.2 方法的准确度汇总表

化合物名称	样品类型	加标水平 ($\mu\text{g/kg}$)	$\overline{\overline{P\%}}$	$S_{\overline{p}}$	$\overline{\overline{p\%}} \pm 2S_{\overline{p}}$
PCB28	空白石英砂	2.0	79.9	6.2	79.9 $\pm$ 12.4
		20.0	80.4	3.7	80.4 $\pm$ 7.4
		80.0	78.3	4.7	78.3 $\pm$ 9.4
	砂质壤土	20.0	67.9	3.2	67.9 $\pm$ 6.5
	太湖沉积物	20.0	63.2	2.7	63.2 $\pm$ 5.4
	土壤标准样品	5000	85.8	1.7	85.8 $\pm$ 3.3
PCB52	空白石英砂	2.0	90.5	3.6	90.5 $\pm$ 7.1
		20.0	84.9	1.9	84.9 $\pm$ 3.7
		80.0	79.4	1.8	79.4 $\pm$ 3.7
	砂质壤土	20.0	77.7	3.9	77.7 $\pm$ 7.8
	太湖沉积物	20.0	72.0	3.4	72.0 $\pm$ 6.9
	土壤标准样品	5000	86.8	1.4	86.8 $\pm$ 2.8
PCB101	空白石英砂	2.0	89.1	3.6	89.1 $\pm$ 7.3
		20.0	84.1	3.3	84.1 $\pm$ 6.6
		80.0	80.7	3.8	80.7 $\pm$ 7.7
	砂质壤土	20.0	81.2	2.1	81.2 $\pm$ 4.2
	太湖沉积物	20.0	115.9	6.9	116 $\pm$ 13.8
	土壤标准样品	5000	94.2	2.5	99.5 $\pm$ 4.9
PCB81	空白石英砂	2.0	93.1	3.0	93.1 $\pm$ 6.0
		20.0	86.2	1.6	86.2 $\pm$ 3.2
		80.0	83.4	1.4	83.4 $\pm$ 2.8
	砂质壤土	20.0	86.8	3.5	86.8 $\pm$ 7.0
	太湖沉积物	20.0	78.8	4.7	78.8 $\pm$ 9.4
	土壤标准样品	5000	95.9	2.7	95.9 $\pm$ 5.9
PCB77	空白石英砂	2.0	93.3	4.5	93.3 $\pm$ 9.0
		20.0	86.0	2.8	86.0 $\pm$ 5.5
		80.0	84.5	3.3	84.5 $\pm$ 6.5
	砂质壤土	20.0	88.7	3.5	88.7 $\pm$ 7.0
	太湖沉积物	20.0	104.7	5.4	105 $\pm$ 10.7
	土壤标准样品	5000	96.1	3.9	96.1 $\pm$ 7.9
PCB123	空白石英砂	2.0	98.7	5.7	98.7 $\pm$ 11.4
		20.0	89.7	1.2	89.7 $\pm$ 2.4
		80.0	85.0	4.7	85.0 $\pm$ 9.4
	砂质壤土	20.0	89.2	2.7	89.2 $\pm$ 5.5
	太湖沉积物	20.0	77.2	2.9	77.2 $\pm$ 5.8
	土壤标准样品	5000	99.9	4.1	99.9 $\pm$ 8.2

化合物名称	样品类型	加标水平 ($\mu\text{g/kg}$)	$\overline{\overline{P\%}}$	S_p^-	$\overline{\overline{p\%}} \pm 2S_p^-$
PCB118	空白石英砂	2.0	105	2.1	105 $\pm$ 4.2
		20.0	91.3	2.2	91.3 $\pm$ 4.4
		80.0	92.1	1.4	92.1 $\pm$ 2.7
	砂质壤土	20.0	90.9	2.4	90.9 $\pm$ 4.8
	太湖沉积物	20.0	92.9	4.6	92.9 $\pm$ 9.3
	土壤标准样品	5000	97.0	5.9	97.0 $\pm$ 11.8
PCB114	空白石英砂	2.0	99.1	3.0	99.1 $\pm$ 6.0
		20.0	93.7	1.6	97.3 $\pm$ 3.1
		80.0	90.4	2.0	90.4 $\pm$ 3.9
	砂质壤土	20.0	89.5	3.7	89.5 $\pm$ 7.3
	太湖沉积物	20.0	90.5	5.4	90.5 $\pm$ 10.8
	土壤标准样品	5000	99.5	4.6	99.5 $\pm$ 9.2
PCB153	空白石英砂	2.0	95.3	6.0	95.3 $\pm$ 12.0
		20.0	92.7	1.8	92.7 $\pm$ 3.6
		80.0	91.1	1.9	91.1 $\pm$ 3.7
	砂质壤土	20.0	90.3	2.8	90.3 $\pm$ 5.6
	太湖沉积物	20.0	84.0	3.8	84.0 $\pm$ 7.6
	土壤标准样品	5000	102	6.2	102 $\pm$ 12.5
PCB105	空白石英砂	2.0	104	6.2	104 $\pm$ 12.4
		20.0	91.9	4.0	91.9 $\pm$ 8.0
		80.0	93.7	2.5	93.7 $\pm$ 5.0
	砂质壤土	20.0	90.1	2.6	90.1 $\pm$ 5.2
	太湖沉积物	20.0	81.3	1.7	81.3 $\pm$ 3.5
	土壤标准样品	5000	99.3	3.5	99.3 $\pm$ 6.9
PCB138	空白石英砂	2.0	90.4	2.4	90.4 $\pm$ 4.7
		20.0	93.7	1.0	93.7 $\pm$ 2.1
		80.0	91.3	2.3	91.3 $\pm$ 4.5
	砂质壤土	20.0	86.5	2.9	86.5 $\pm$ 5.7
	太湖沉积物	20.0	91.7	4.1	91.7 $\pm$ 8.2
	土壤标准样品	5000	101	1.0	101 $\pm$ 2.1
PCB126	空白石英砂	2.0	92.0	1.9	92.0 $\pm$ 3.7
		20.0	88.1	3.5	88.1 $\pm$ 7.1
		80.0	89.0	2.2	89.0 $\pm$ 4.3
	砂质壤土	20.0	83.5	2.6	83.5 $\pm$ 5.2
	太湖沉积物	20.0	91.8	2.2	91.8 $\pm$ 4.3
	土壤标准样品	5000	99.6	2.1	99.6 $\pm$ 4.2
PCB167	空白石英砂	2.0	92.7	5.4	92.7 $\pm$ 10.8
		20.0	89.9	1.4	89.9 $\pm$ 2.8
		80.0	91.5	2.6	91.5 $\pm$ 5.3
	砂质壤土	20.0	86.4	2.8	86.4 $\pm$ 5.5
	太湖沉积物	20.0	88.0	4.4	88.0 $\pm$ 8.8
	土壤标准样品	5000	101	0.6	101 $\pm$ 1.1

化合物名称	样品类型	加标水平 ($\mu\text{g/kg}$)	$\overline{\overline{P\%}}$	S_p^-	$\overline{\overline{p\%}} \pm 2S_p^-$
PCB156	空白石英砂	2.0	101	4.9	101 $\pm$ 9.7
		20.0	89.9	1.5	89.9 $\pm$ 3.1
		80.0	93.7	2.7	93.7 $\pm$ 5.4
	砂质壤土	20.0	87.1	3.0	87.1 $\pm$ 6.0
	太湖沉积物	20.0	107.2	5.1	107 $\pm$ 10.1
	土壤标准样品	5000	97.5	2.3	97.5 $\pm$ 4.6
PCB157	空白石英砂	2.0	90.4	2.2	90.4 $\pm$ 4.5
		20.0	99.3	3.3	99.3 $\pm$ 6.5
		80.0	99.7	2.5	99.7 $\pm$ 5.0
	砂质壤土	20.0	86.5	3.3	86.5 $\pm$ 6.6
	太湖沉积物	20.0	95.0	3.7	95.0 $\pm$ 7.4
	土壤标准样品	5000	99.8	1.2	99.8 $\pm$ 2.4
PCB180	空白石英砂	2.0	92.3	1.7	92.3 $\pm$ 3.4
		20.0	79.9	9.9	79.9 $\pm$ 19.8
		80.0	93.9	2.5	93.9 $\pm$ 5.0
	砂质壤土	20.0	81.2	4.5	81.2 $\pm$ 8.9
	太湖沉积物	20.0	90.0	1.9	90.0 $\pm$ 3.7
	土壤标准样品	5000	102	4.0	102 $\pm$ 8.1
PCB169	空白石英砂	2.0	99.8	5.6	99.8 $\pm$ 11.3
		20.0	86.0	6.2	86.0 $\pm$ 12.5
		80.0	93.5	2.4	93.5 $\pm$ 4.8
	砂质壤土	20.0	78.4	3.3	78.4 $\pm$ 6.6
	太湖沉积物	20.0	91.6	2.0	91.6 $\pm$ 4.0
	土壤标准样品	5000	111	2.9	111 $\pm$ 5.7
PCB189	空白石英砂	2.0	103	4.7	103 $\pm$ 9.5
		20.0	96.8	2.9	90.8 $\pm$ 5.9
		80.0	91.9	3.2	91.9 $\pm$ 6.5
	砂质壤土	20.0	89.0	2.7	89.0 $\pm$ 5.3
	太湖沉积物	20.0	87.8	3.7	87.8 $\pm$ 7.5
	土壤标准样品	5000	113	4.0	113 $\pm$ 8.0