

HJ

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□—201□

环境空气 气相和颗粒物中 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法

Ambient air — Determination of gas and particle-phase polychlorinated
biphenyls—Gas chromatographic/mass spectrometry

(征求意见稿)

201XX—XX—发布

201XX—XX—实施

环 境 保 护 部 发 布

希科检测
www.cirs-ck.com
咨询热线：4006-721-723
邮箱：test@cirs-group.com

希科检测
www.cirs-ck.com
咨询热线：4006-721-723
邮箱：test@cirs-group.com

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 干扰及消除	1
5 试剂和材料	2
6 仪器和设备	4
7 样品	6
8 分析步骤	8
9 结果计算与表示	12
10 精密度和准确度	13
11 质量控制和质量保证	13
12 废物处理	14
附录 A (规范性附录) 方法的检出限和测定下限	15
附录 B (资料性附录) 目标化合物一览表	16
附录 C (资料性附录) 多氯联苯的特征离子和选择离子扫描程序	21
附录 D (资料性附录) 方法的精密度和准确度	23

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范环境空气中多氯联苯的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定环境空气中多氯联苯的气相色谱-质谱法。

本标准为首次发布。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B~附录 D 为资料性附录。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准起草单位：沈阳市环境监测中心站。

本标准验证单位：江苏省环境监测中心、河南省环境监测中心、辽宁省环境监测实验中心、大连市环境监测中心、鞍山市环境监测中心站和沈阳市环境保护局铁西分局环境监测站。

本标准由环境保护部于 201□年□□月□□日批准。

本标准自 201□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

环境空气 气相和颗粒物中多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法

警告：本方法所用的溶剂和试剂均具有一定的毒性，对健康具有潜在的危害，应尽量避免与这些化学品的直接接触。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，避免接触皮肤和衣物。所用试剂及分析后的样品需回收并进行安全处理。

1 适用范围

本标准规定了测定环境空气中二十七种多氯联苯单体的气相色谱-质谱法。

本标准适用于环境空气中气相和颗粒物中二氯联苯、三氯联苯、四氯联苯、五氯联苯、六氯联苯、七氯联苯、八氯联苯、九氯联苯、十氯联苯的气相色谱-质谱法，以及 PCB8、PCB18、PCB28、PCB44、PCB52、PCB66、PCB77、PCB81、PCB101、PCB105、PCB114、PCB118、PCB123、PCB126、PCB128、PCB138、PCB153、PCB156、PCB157、PCB167、PCB169、PCB170、PCB180、PCB187、PCB189、PCB195、PCB206 共二十七种多氯联苯单体的测定。若通过验证，本标准也适用于其他种类的多氯联苯的测定。目标化合物一览表详见附表 B.1。

以 225 L/min 采集环境空气 24h 时，采用选择离子扫描测定方式，方法检出限为 0.02~0.05 ng/m³，测定下限 0.08~0.20 ng/m³。多氯联苯的检出限符合附表 A.1。

2 规范性引用文件

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

- HJ 77.2 环境空气和废气 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 691 环境空气 半挥发性有机物采样技术导则

3 方法原理

环境空气中气相和颗粒物中的多氯联苯分别收集于聚氨酯泡沫（PUF）采样筒与玻璃（或石英）纤维滤膜，采样筒和滤膜用 1+9 (V/V) 乙醚/正己烷的混合溶剂提取，提取液经过浓缩，弗罗里硅土柱、硅胶柱、多层硅胶柱或浓硫酸等方式净化后，进行气相色谱-质谱联机(GC/MS)检测，根据保留时间、特征离子质荷比和离子丰度比定性，内标法定量。

4 干扰及消除

- 4.1 具有相同保留时间的干扰物出峰时，可以通过质谱监测辅助定性离子来加以区别。
4.2 样品中同时采集的其他有机物可能会干扰测定，采用弗罗里硅土固相柱、硅胶固相柱、

多层硅胶层析柱或浓硫酸净化去除其干扰，详见（7.3.3）。

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化学试剂。实验用水为新制备的蒸馏水。

5.1 丙酮 (C_3H_6O)：色谱纯。

5.2 正己烷 (C_6H_{14})：农残级。

5.3 乙醚 ($C_4H_{10}O$)：色谱纯。

5.4 二氯甲烷 (CH_2Cl_2)：农残级。

5.5 无水硫酸钠 (Na_2SO_4)

使用前在马弗炉中于 $450^{\circ}C$ 烘烤 2 h，冷却后，贮于磨口玻璃瓶中密封保存。

5.6 浓硫酸 (H_2SO_4)：优级纯。

5.7 样品提取液：1+9 (V/V) 乙醚/正己烷混合溶液，临用现配。

5.8 硫酸钠溶液： $\rho=20\text{ g/L}$

于烧杯中称取 20.0 g 硫酸钠（5.5），加蒸馏水溶解并转移至 1000 ml 容量瓶中，定容，混匀。

5.9 替代物 1 贮备溶液： $\rho=2000\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

对三联苯-D₁₄ (P-Terphenyl-d₁₄) 或十氯联苯，纯度：98%以上。亦可采用其他氘代物或样品中不含有的类似物。可直接购买市售有证标准溶液。在样品提取前加入，用于跟踪样品前处理、分析过程的回收率。

称取十氯联苯或对三联苯-d₁₄ 约 0.1 g，准确到 0.1 mg，于 50 ml 容量瓶中，用少量二氯甲烷溶解后，用正己烷稀释至刻度。

5.10 替代物 1 中间液： $\rho=40\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

移取 500 μl 替代物 1 贮备溶液（5.9）于 25 ml 容量瓶中，用正己烷稀释至刻度。

5.11 替代物 1 使用溶液： $\rho=2.00\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

移取 100 μl 替代物 1 贮备溶液（5.9.1.1）于 100 ml 容量瓶中，用正己烷稀释至刻度，每个样品中加入 125 μl 。

5.12 替代物 2 贮备溶液： $\rho=2000\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

八氯萘 (OCN)，纯度：98%以上。可直接购买市售有证标准溶液。在采样前加到采样滤膜，用于跟踪包括采样过程的回收率。

分别称取八氯萘 (OCN) 约 0.1 g，准确到 0.1 mg，于 50 ml 容量瓶中，用少量二氯甲烷溶解后，用正己烷稀释至刻度，混匀。

5.13 替代物 2 中间溶液： $\rho=40\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

移取 500 μl 替代物 2 贮备溶液（5.9.2.1）于 25 ml 容量瓶中，用正己烷稀释至刻度，混匀。

5.14 替代物 2 使用溶液： $\rho=2.00\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

移取 100 μl 替代物 2 贮备溶液（5.9.2.1）于 100 ml 容量瓶中，用正己烷稀释至刻度，混匀，每个样品中加入 125 μl 。

5.15 分析内标贮备液: $\rho=750 \mu\text{g}/\text{ml}$ 。

直接购买市售有证标准溶液, 含菲-D₁₀、䓛-D₁₂或其它氘代多环芳烃。

5.16 分析内标中间液: $\rho=75 \mu\text{g}/\text{ml}$ 。

移取 1.00 ml 分析内标贮备液 (5.15) 于 10 ml 容量瓶中, 用正己烷稀释至刻度, 混匀。

5.17 分析内标使用液: $\rho=15 \mu\text{g}/\text{ml}$ 。

移取 2.00 ml 分析内标中间液 (5.16), 于 10 ml 容量瓶中, 用正己烷稀释至刻度, 混匀。

5.18 多氯联苯总量定量用标准贮备溶液: $\rho=10\sim50 \mu\text{g}/\text{ml}$ 。

直接购买市售有证标准溶液, 含 2-氯联苯、2,3-二氯联苯、2,4,5-三氯联苯、2,2',4,6-四氯联苯、3,3',4,4'-四氯联苯、2,2',3,4,5'-五氯联苯、2,2',4,6,6'-五氯联苯、2,2',4,4',5,6'-六氯联苯、2,2',3,4',5,6,6'-七氯联苯、2,2',3,3',4,5',6,6'-八氯联苯、2,2',3,3',4,5,5',6,6'-九氯联苯、十氯联苯, 共计十二种多氯联苯。其中 3,3',4,4'-四氯联苯、2,2',4,6,6'-五氯联苯、2,2',3,3',4,5,5',6,6'-九氯联苯为保留时间窗口标。

5.19 用于多氯联苯总量定量用标准使用液: $\rho=1.0\sim5.0 \mu\text{g}/\text{ml}$ 。

分别移取用于多氯联苯总量定量用标准贮备溶液 (5.18) 1.00 ml 和替代物 1 中间液 (5.10) 250 μl , 于 10 ml 容量瓶中, 用正己烷稀释至刻度, 混匀, 转移至具有聚四氟乙烯衬垫的棕色螺口玻璃瓶内。多氯联苯总量定量用多氯联苯一览表参见附表 B.2。

注 1: 如使用十氯联苯做替代物, 则替代物 1 中间液 (5.10) 不需加入。

5.20 多氯联苯单体定量用标准贮备液: $\rho=10 \mu\text{g}/\text{ml}$

直接购买市售有证标准溶液, 含 IUPAC 编号为 PCB8、PCB18、PCB28、PCB44、PCB52、PCB66、PCB77、PCB81、PCB101、PCB105、PCB114、PCB118、PCB123、PCB126、PCB128、PCB138、PCB153、PCB156、PCB157、PCB167、PCB169、PCB170、PCB180、PCB187、PCB189、PCB195、PCB206、PCB209 的 28 种多氯联苯单体的混合液, 4℃以下、密封、避光保存, 或参考生产商推荐的保存条件。

5.21 多氯联苯单体定量用标准使用液: $\rho=1.0 \mu\text{g}/\text{ml}$

移取 1.00 ml 多氯联苯单体定量用标准贮备液 (5.20), 于 10 ml 容量瓶中, 用正己烷稀释至刻度, 混匀, 转移至具有聚四氟乙烯衬垫的棕色螺口玻璃瓶内保存。

注 2: 必要时, 需将替代物 2 一并配入标准使用液中。

5.22 多氯联苯保留时间窗口标 1: $\rho=1.0 \mu\text{g}/\text{ml}$ 。

直接购买市售有证标准溶液, 包括 2,2',4,6,6'-五氯联苯 (在 5% 苯基甲基硅酮气相色谱柱上五氯联苯中最先出峰组分)、3,3',4,4'-四氯联苯 (在 5% 苯基甲基硅酮气相色谱柱上四氯联苯中最后出峰组分)、2,2',3,3',4,5,5',6,6'-九氯联苯 (在 5% 苯基甲基硅酮气相色谱柱上九氯联苯中最早出峰组分), 用正己烷稀释至 1.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。

5.23 多氯联苯窗口标 2 (选用): $\rho=2.5 \mu\text{g}/\text{ml}$ 。

直接购买市售有证标准溶液, 包括联苯、2-氯联苯、4-氯联苯、2,6-二氯联苯、4,4'-二氯联苯、2,2',6-三氯联苯、3,4,4'-三氯联苯、2,2',6,6'-四氯联苯、3,3',4,4'-四氯联苯、2,2',4,6,6'-五氯联苯、3,3',4,4',5-五氯联苯、2,2',4,4',6,6'-六氯联苯、3,3',4,4',5,5'-六氯联苯、2,2',3,4',5,6,6'-七氯联苯、2,3,3',4,4',5,5'-七氯联苯、2,2',3,3',5,5',6,6'-八氯联苯、2,3,3',4,4',5,5',6-八氯联苯、

2,2',3,3',4,,5,5',6,6'-九氯联苯、2,2',3,3',4,4',5,5',6-九氯联苯、十氯联苯。（注：相同取代氯的同分异构体，前者在5%苯基甲基硅酮气相色谱柱上先出峰，后者后出峰）。

注3：所有溶液（5.9~5.23）均转移至具有聚四氟乙烯衬垫的螺口玻璃瓶内，密封，4℃以下冷藏。

5.24 弗罗里硅土固相柱：1000 mg/6 ml，亦可根据杂质含量选择适宜容量的商业化固相柱。

5.25 硅胶固相柱：1000 mg/6 ml，亦可根据杂质含量选择适宜容量的商业化固相柱。

5.26 复合硅胶柱

直接购买市售复合硅胶柱，或购买市售处理后的硅胶进行填充，亦可参考HJ77.2处理硅胶进行填充。玻璃层析柱（6.7），层析柱底部填充玻璃棉或玻璃纤维滤膜，从下至上分别装填无水硫酸钠4 g，硅胶0.9 g，2%KOH的硅胶3 g，硅胶0.9 g，44%硫酸的硅胶4.5 g，22%硫酸的硅胶6 g，硅胶0.9 g，10%硝酸银的硅胶3 g，最上层是无水硫酸钠6 g。

5.27 超细玻璃纤维滤膜（或石英滤膜）

根据采样流量选择相应规格的滤膜。滤膜对0.3 μm标准粒子的截留效率不低于99.7%，在气流速度为0.45 m/s时，单张滤膜阻力不大于3.5 KPa，在此气流速度下，抽取经高效过滤器净化的空气5 h，每平方厘米的失重不大于0.012 mg。使用前在马弗炉中于400℃加热5 h以上，冷却，用铝箔包好，保存于滤膜盒，保证滤膜在采样前和采样后不受沾污，并在采样前处于平展不受折状态。

5.28 聚氨酯泡沫(PUF)

聚醚型，密度为22~25 mg/cm³，切割成长70 mm，直径为45~65 mm的圆柱形（直径根据玻璃采样筒的规格确定）。首次使用前用蒸馏水清洗，沥干水分，用丙酮（5.1）清洗三次，放入索氏提取器，依次用丙酮回流提取16 h，1+9的乙醚/正己烷混合溶液（5.7）回流提取16 h，更换新鲜的乙醚/正己烷混合溶液（5.7）回流2~3次，每次回流提取16 h然后取出，将溶剂挥干或氮气吹干（亦可采用室温下真空干燥2~3 h）。用铝箔包好放于合适的容器内密封保存。必要时，用丙酮使PUF回型，再挥干溶剂备用。可购买市售经预处理的PUF。

亦可使用加速溶剂萃取（ASE）、自动索氏提取等其他方式提取。

5.29 氮气：纯度≥99.999%。

5.30 玻璃棉

使用前用二氯甲烷回流提取，挥去溶剂，密封保存。

6 仪器和设备

6.1 气相色谱质谱联机：气相色谱具有分流/不分流进样口，具有程序升温功能；质谱仪采用电子轰击电离源。

6.1.1 色谱柱：低流失石英毛细管色谱柱，30 m×0.25 mm×0.25 μm，固定相为5%苯基甲基聚硅氧烷，或其它等效的低流失色谱柱。

6.1.2 氦气：纯度≥99.999%

6.2 采样装置

采样装置由采样头、采样泵和流量计组成。采样装置应满足HJ 691的要求。

6.2.1 大流量采样器：具有自动累计流量，自动定时，断电再启功能。正常采样情况下，大流量采样器负载可以达到 225 L/min 以上，能够将环境空气抽吸到玻璃纤维滤膜（5.27）及其后面的吸附套筒内的吸附材料上，在连续 24 h 期间至少能够采集到 324 m³ 的空气样品。

6.2.2 采样头

采样头由滤膜夹和吸附剂套筒两部分组成，详见图 1。采样头配备不同的切割器可采集 TSP、PM₁₀ 或 PM_{2.5} 颗粒物。

滤膜夹包括滤膜固定架、滤膜、不锈钢筛网组成。滤膜固定架由金属材料制成，并能够通过一个不锈钢筛网支撑架固定玻璃纤维/石英滤膜。

吸附剂套筒外筒由聚四氟乙烯或不锈钢材料制成，内部装有玻璃采样筒，玻璃采样筒底部由玻璃筛板或不锈钢筛网支持，玻璃采样筒内为 PUF（5.28）。玻璃采样筒密封固定在滤膜架和抽气泵之间。采样时吸附剂套筒进气口与滤膜固定架连接，出气口与抽气泵端连接。采样后玻璃采样筒也可直接放入索氏提取器中回流提取。采样前、后将采样筒用铝箔纸包好，放于保存盒内，保证玻璃采样筒及其里面的吸附剂在采样前和采样后不受沾污。

6.2.3 流量计

可设定不低于 225 L/min 流量，流量计在采样泵正常使用状态下按照标准流量计进行校准。

6.3 索氏提取器：500 ml、1000 ml、2000 ml。亦可采用其他性能相当的提取装置。

6.4 恒温水浴：控制温度精度在±5 °C。

6.5 旋转蒸发装置，也可使用 K-D 浓缩器、有机样品浓缩仪等性能相当的设备。

6.6 固相萃取净化装置。

6.7 玻璃层析柱：长 350 mm，内径 20 mm，底部具 PTFE 活塞的玻璃柱。

6.8 微量注射器：10 μl、50 μl、100 μl、250 μl。

6.9 气密注射器：500 μl、1000 μl。

6.10 容量瓶：A 级，10 ml、25 ml、50 ml、100 ml。

6.11 其他实验室常用仪器设备。

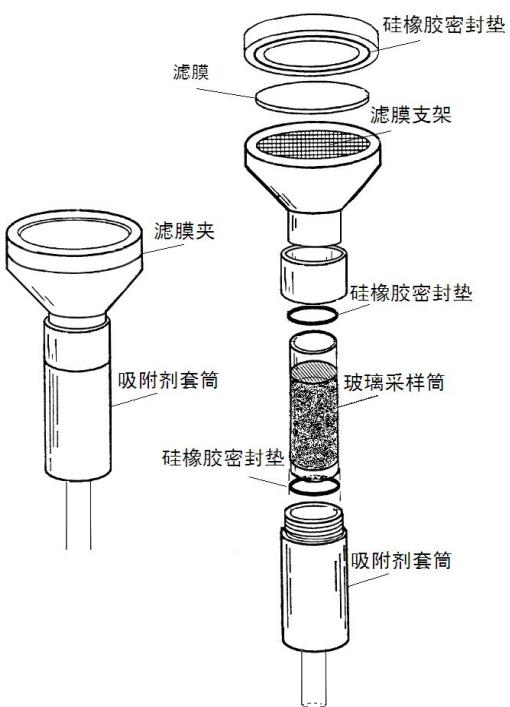


图 1 采样头示意图

7 样品

7.1 样品的采集

现场采样前要对采样器的流量进行校正，依次安装好滤膜夹、吸附剂套筒，连接于采样器，调节采样流量，开始采样。采样结束后打开采样头上的滤膜夹，用镊子轻轻取下滤膜，采样面向里对折，从吸附剂套筒中取出采样筒，与对折的滤膜一同用铝箔纸包好，放入原来的盒中密封。采样后进行流量校正。

如果采样超过体积 350 m^3 ，采集样品前需加入采样替代物 2(5.14)。样品采集应符合 HJ 691 的要求。

7.2 样品的保存

样品采集后避光常温保存， 24 h 内进行提取；否则应避光于 4°C 以下冷藏， 7 日内提取完毕。

7.3 试样的制备

7.3.1 样品提取

将滤膜和玻璃采样筒放在索氏提取器中（如果玻璃采样筒内的 PUF 转移到索氏提取器中，用一定量乙醚/正己烷提取液（5.7）冲洗玻璃采样筒，冲洗液转移到底瓶内），在 PUF 上加上 $250 \mu\text{l}$ 替代物 1 使用液（5.11），加入适量乙醚/正己烷提取液（5.7）回流提取 16 h 以上，每小时回流 $3\sim4$ 次。提取完毕，冷却至室温，取出底瓶，冲洗提取器及接口处，将清洗液一并转移入底瓶。加入少许无水硫酸钠（5.5）至硫酸钠颗粒可自由流动，放置 30 min 脱水干燥。

注4：只要能达到本标准规定质量控制要求，亦可采用其他样品提取方式。自动索氏提取采用上述提取液(5.7)回流提取40个循环；加速溶剂萃取参考条件：温度100℃，压力1500~2000Psi，静态萃取时间5min，淋洗体积60%池体积，氮气吹扫60s，静态萃取次数2次。

7.3.2 样品浓缩

提取液转移入浓缩瓶中，放入浓缩装置中，温度控制在45℃以下浓缩至5.0ml以下，加入5~10ml正己烷，继续浓缩，将溶剂完全转为正己烷，浓缩至1.0ml以下，如不需净化，加入10.0μl内标(5.17)，定容至1.0ml，装瓶以备分析。

7.3.3 样品的净化

7.3.3.1 弗罗里硅土固相柱净化

取1g弗罗里硅土固相萃取柱(5.24)，依次用10ml丙酮(5.1)、10ml正己烷(5.2)冲洗柱床，待柱内充满正己烷后关闭流速控制阀浸润5min，打开控制阀，弃去流出液。待正己烷液面高于吸附床1mm时关闭控制阀。将浓缩后的样品提取溶液(7.3.2)转移到柱内，打开控制阀，接收流出液于浓缩瓶中。用约1ml的正己烷洗涤装样品的浓缩瓶两次，将洗涤液转移至固相柱，并用5ml正己烷继续洗脱，待淋洗液流过柱床后关闭流速控制阀，浸润1min，再打开控制阀，继续接收流出液至完全流出。流出液按(7.3.2)进行浓缩、装瓶。

7.3.3.2 硅胶固相柱净化

取1g硅胶固相柱(5.25)，加入5ml正己烷(5.2)冲洗柱床，待柱内充满正己烷后关闭流速控制阀浸润5min，打开控制阀，弃去流出液。待正己烷液面高于吸附床1mm时关闭控制阀。将浓缩后的样品提取溶液(7.3.2)转移到柱内，打开控制阀，接收流出液于浓缩瓶中。控制流速小于2ml/min，吸附柱床不能流干，将1ml的正己烷洗涤浓缩瓶的洗涤液转移至固相柱，用5ml正己烷(5.2)洗脱，待淋洗液流过柱床后关闭流速控制阀，浸润1min，再打开控制阀，继续接收流出液至完全流出。流出液按(7.3.2)进行浓缩、装瓶。

注5：受固相柱和层析柱规格、填充物用量的影响，洗脱剂的用量不同，各实验室在使用前需要进行条件实验。

7.3.3.3 复合硅胶柱净化

复合硅胶柱(5.26)首先用100ml正己烷淋洗，待正己烷流出后关闭旋塞，平衡5min打开旋塞，控制流速2ml/min左右，待正己烷液面接近硫酸钠层时关闭旋塞，将浓缩至1.0ml的样品提取液全部转移至层析柱，用1.0ml正己烷冲洗样品瓶，一并转移，打开旋塞，液面接近硫酸钠层时，加入200ml正己烷洗脱，接收流出液。流出液按7.3.2进行浓缩、装瓶。

7.3.3.4 浓硫酸净化

样品提取液浓缩至2.0ml~5.0ml，转移到10ml浓缩瓶中，加入1.0~2.0ml浓硫酸(5.6)，充分混合均匀，静置，相分离后，硫酸层转移、弃去，再加入浓硫酸净化至硫酸层无色。

将有机层转移至另一个干净浓缩瓶中，瓶内的硫酸层加入1.0~2.0ml正己烷，充分混合均匀，静置，将正己烷与先前正己烷合并。

正己烷净化液加入硫酸钠水溶液(5.8)5.0ml，混合均匀，静置，弃去水层，有机层加

入少许无水硫酸钠，转移至另外的浓缩瓶中，按7.3.2进行浓缩、装瓶。

注6：只要能达到本标准规定质量控制要求，亦可采用其他样品净化方式。净化过程中固相柱内液体不能流干。

7.4 空白试样的制备

7.4.1 运输空白

每采集一批样品，至少保证一个运输空白。将采样筒和滤膜带到采样现场后，不打开包装，之后随样品返回实验室，按照7.3相同的操作步骤制备空白试样。

7.4.2 实验室空白

同批采样筒和滤膜按照7.3相同的步骤制备实验室空白试样。

8 分析步骤

8.1 仪器条件

8.1.1 气相色谱参考条件

进样口温度：250 °C；进样方式：不分流进样，在时间0.75 min分流，分流比60:1。程序升温： $50^{\circ}\text{C}(1\text{min}) \xrightarrow{25^{\circ}\text{C}/\text{min}} 180^{\circ}\text{C}(2\text{min}) \xrightarrow{5^{\circ}\text{C}/\text{min}} 280^{\circ}\text{C}(5\text{min})$ ；载气：氦气（6.1.2），流量：1.0 ml/min。进样量：2.0 μl 。

8.1.2 质谱参考条件

离子源：EI源；离子源温度：230 °C；离子化能量：70 eV；电子倍增电压：与调谐电压一致；传输线温度：280 °C；其余参数参照仪器使用说明书进行设定；扫描方式：选择离子扫描（SIM）或全扫描。

8.1.3 选择离子扫描（SIM）程序

移取（5.22）或（5.23）1.0 ml，加入10 μl 内标（5.16），按（8.1）仪器条件，用全扫描方式分析多氯联苯窗口标。根据窗口标的保留时间确定选择离子程序，详见附表C.2，

表1 多氯联苯总量定量用标准系列

化合物名称	使用液浓度 (mg/L)	标准曲线(μg/L)					
		1	2	3	4	5	6
对三联苯-d ₁₄ （替代物）	1.0	25	50	100	200	300	500
2-氯联苯	1.0	25	50	100	200	300	500
2,3-二氯联苯	1.0	25	50	100	200	300	500
2,4,5-三氯联苯	1.0	25	50	100	200	300	500
2,2',4,6-四氯联苯	2.0	50	100	200	400	600	1000
3,3',4,4'-四氯联苯 (保留时间窗口标)	2.0	50	100	200	400	600	1000
2,2',4,6,6'-五氯联苯	2.0	50	100	200	400	600	1000

化合物名称	使用液浓度 (mg/L)	标准曲线 (μg/L)					
		1	2	3	4	5	6
(保留时间窗口标)							
2,2',3,4,5-五氯联苯	2.0	50	100	200	400	600	1000
2,2',4,4',5,6'-六氯联苯	2.0	50	100	200	400	600	1000
2,2',3,4',5,6,6'-七氯联苯	3.0	75	150	300	600	900	1500
2,2',3,3',4,5',6,6'-八氯联苯	3.0	75	150	300	600	900	1500
2,2',3,3',4,5,5',6,6'-九氯联苯	4.0	100	200	400	800	1200	2000
(保留时间窗口标)							
十氯联苯(替代物)	5.0	125	250	500	1000	1500	2500
内 标							
菲-D ₁₀	15	150	150	150	150	150	150
䓛-D ₁₂	15	150	150	150	150	150	150

8.2 校准

8.2.1 标准系列的配制

移取一定量多氯联苯总量定量用标准使用液(5.19)或多氯联苯单体标准使用液(5.21),用正己烷稀释配制标准系列,每1.0 ml标准溶液准确加入10μl内标使用液(5.17)。多氯联苯同分异构体定量用标准溶液的浓度见表1,多氯联苯单体的标准系列为25、50、100、200、300、500 μg/L。

8.2.2 平均相对响应因子的计算方法

按(8.1)的色谱条件和选择离子程序进行分析,得到不同浓度的标准溶液的质量色谱图,按公式(1)、公式(2)计算不同浓度的待测物定量离子的相对响应因子及平均相对响应因子,并计算相对标准偏差,如果各浓度化合物相对响应因子的相对标准偏差不大于30%。

相对响应因子(RRF_i)按式(1)计算:

$$RRF_i = \frac{A_s \rho_{is}}{A_{is} \rho_s} \quad (1)$$

平均相对响应因子(\overline{RRF})按式(2)计算:

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

式中: RRF_i —— 相对响应因子;

\overline{RRF}_i —— 平均相对响应因子;

A_s —— 标准溶液中待测化合物的定量离子的峰面积;

A_{is} —— 内标化合物定量离子的峰面积;

ρ_s —— 标准溶液中目标化合物的浓度(ng/ml);

ρ_{is} ——内标化合物的浓度 (ng/ml)。

8.2.3 标准曲线的建立

以 $(\frac{A_s \rho_{is}}{A_{is}})$ 为纵坐标, 标准溶液浓度 (ρ_s) 为横坐标, 用最小二乘法建立标准曲线,

标准曲线的相关系数 ≥ 0.990 。若标准曲线的相关系数 < 0.990 , 也可采用非线性拟合曲线进行校准, 但是应至少采用6个浓度点。

8.3 样品的测定

将处理好的并放至室温的样品注入气相色谱-质谱仪, 按照仪器参考条件 (8.1) 进行样品测定。记录色谱峰保留时间和峰面积。

当样品浓度超出标准曲线的线性范围时, 将样品稀释至校准曲线线性范围内, 适当补加内标量保持与标准曲线一致, 再进行测定。

8.3.1 定性分析

8.3.1.1 单体化合物的定性

以选择离子或全扫描方式采集数据, 以样品中相对保留时间 (RRT) 和辅助定性离子和定量离子峰面积比 (Q) 来定性。样品中目标化合物的相对保留时间变化范围控制在 ± 0.03 个单位以内。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 (3) 计算相对保留时间 RRT

$$RRT = \frac{RT_c}{RT_{is}} \quad (3)$$

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 (4) 计算辅助定性离子和定量离子峰面积比 (Q)

$$Q = \frac{A_q}{A_t} \quad (4)$$

式中: A_t ——定量离子峰面积

A_q ——辅助定性离子峰面积

8.3.1.2 多氯联苯同分异构体的定性

时间窗口标 2 (5.23) 准确地指示相同含氯量的多氯联苯保留时间窗口, 利用该窗口标对同氯取代多氯联苯进行定性。确定保留时间窗, 窗口内多氯联苯的辅助定性离子和定量离子的峰面积比 Q 满足 (8.3.1.1) 的要求, Q 值异常时检查是否存在高氯取代多氯联苯的影响。

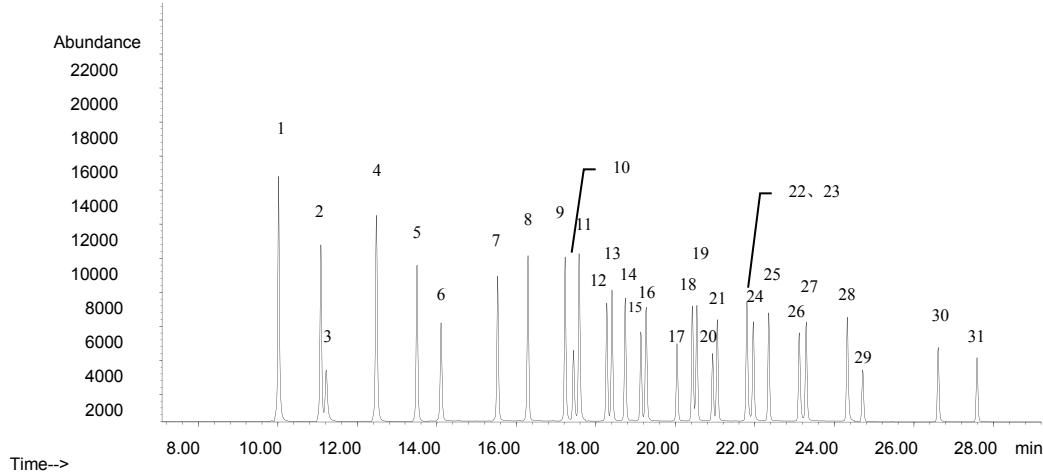
注 7: 高氯取代多氯联苯的脱氯碎片 ($m/z-35$) 和 ($m/z-70$) 干扰低氯取代多氯联苯, 对定性、定量结果造成影响。例如, 八氯联苯脱去碎片离子 ($M-70$), 产生 $m/z 360$ 碎片, 刚好和六氯联苯的定量碎片相同, 六氯联苯和八氯联苯大约有 1min 的时间窗口发生重叠, 该区域内的六氯联苯结果有受到八氯联苯碎片影响, 详

见附表 B.3。

8.3.2 定量分析

8.3.2.1 多氯联苯单体的定量

按(8.1)确定的色谱条件和选择离子扫描程序进行分析,得到多氯联苯单体的选择离子质量色谱图,见图2,根据定量离子的峰面积,采用内标法定量。



1—2,4'-二氯联苯; 2—2,2',5-三氯联苯; 3—菲-d₁₀(内标); 4—2,4,4'-三氯联苯; 5—2,2',5,5'-四氯联苯;
6—2,2',3,5'-四氯联苯; 7—2,3',4,4'-四氯联苯; 8—2,2',4,5,5'-五氯联苯; 9—3,4,4',5-四氯联苯; 10—
对三联苯-D₁₄(替代物); 11—3,3',4,4'-四氯联苯; 12—2',3,4,4',5—五氯联苯; 13—2,3',4,4',5-五
氯联苯; 14—2,3,4,4',5-五氯联苯; 15—2,2',4,4',5,5'-六氯联苯; 16—2,3,3',4,4'-五氯联苯;
17—2,2',3,4,4',5'-六氯联苯; 18—3,3',4,4',5-五氯联苯; 19—2,2',3,4',5,5',6-七氯联苯;
20—2,2',3,3',4,4'-六氯联苯; 21—2,3',4,4',5'-六氯联苯; 22—屈-d₁₂(内标); 23—2,3,3',4,4'5-六
氯联苯; 24—2,3,3',4,4'5'-六氯联苯; 25—2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯; 26—3,3',4,4',5,5'-六氯联苯;
27—2,2',3,3',4,4',5-七氯联苯; 28—2,3,3',4,4',5,5'-七氯联苯; 29—2,2',3,3',4,4',5,6-八氯联苯;
30—2,2',3,3',4,4',5,5',6-九氯联苯; 31—十氯联苯(替代物)

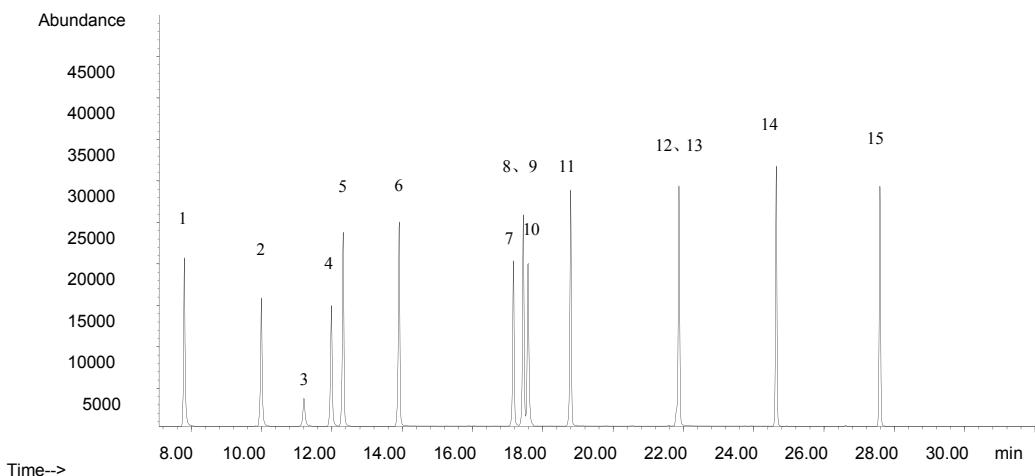
图2 多氯联苯单体标准谱图(SIM)

8.3.2.2 多氯联苯同分异构体的定量

根据(8.3.1.2)对窗口标2确定的窗口标时间内的多氯联苯进行定性后,记录窗口标时间窗内的定量峰峰面积,用内标法计算结果(ρ_i),窗口标时间窗内的结果和为该取代多氯联苯的结果。例如,全部的三氯联苯均使用2,4,5-三氯联苯进行定量。图3为同分异构体定量用多氯联苯标准选择离子色谱图。

8.4 空白试验

空白试样(7.4)按照(8.1)的色谱条件进行测定。



1—2-氯联苯； 2—2,3-二氯联苯； 3—菲-D₁₀（内标）； 4—2,4,5-三氯联苯； 5—2,2',4,6-四氯联苯； 6—2,2',4,6,6'-五氯联苯（保留时间窗口标）； 7—2,2',3,4,5-五氯联苯； 8—对三联苯-d₁₄（替代物）； 9—2,2',4,4',5,6'-六氯联苯； 10—3,3',4,4'-四氯联苯（保留时间窗口标）； 11—2,2',3,4',5,6,6'-七氯联苯； 12—屈-D₁₂（内标）； 13—2,2',3,3',4,5',6,6'-八氯联苯； 14—2,2',3,3',4,5,5',6,6'-九氯联苯（保留时间窗口标）； 15—十氯联苯（替代物）

图3 同分异构体定量用多氯联苯标准选择离子色谱图（SIM）

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

9.1.1 样品中多氯联苯单体的结果计算

样品中多氯联苯单体的质量浓度（ ρ ）按式（5）计算。

$$\rho = \frac{\rho_i \times V \times F}{V_s} \quad (5)$$

$$\rho_i = \frac{\rho_{is} \times A_i}{RRF_i \times A_{is}} \quad (6)$$

式中： ρ ——样品中目标化合物的质量浓度， ng/m³；

ρ_i ——从平均相对响应因子或标准曲线得到目标化合物的质量浓度， ng/ml；

A_i ——目标化合物的定量离子峰面积；

V ——样品的浓缩体积， ml；

V_s ——标准状况下的采样总体积， m³；

F ——稀释因子（如果目标化合物的浓度超出曲线，进行稀释）。

9.1.2 样品中多氯联苯总量的结果计算

多氯联苯同分异构体的质量浓度（ ρ ）按照式（7）计算。

$$\rho = \frac{\sum \rho_i \times V \times F}{V_s} \quad (7)$$

式中: ρ ——样品中同氯取代多氯联苯的浓度, ng/m³;

ρ_i ——从平均相对响应因子或标准曲线得到同氯取代多氯联苯的质量浓度, ng/ml。

9.2 结果表示

当环境空气样品大于等于 1.00 ng/m³ 时, 结果保留三位有效数字; 小于 1.00 ng/m³ 时, 结果保留至小数点后两位。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

六家实验室分别测定空白加标 100 ng 和 300 ng 的样品, 实验室内相对标准偏差为 1.0%~16.1%、0.6%~15.0%, 实验室间相对标准偏差为 3.0%~8.3%、3.1%~5.3%; 重复性限分别为 6.0~11.1ng、23.1~47.4 ng, 再现性限分别为 10.0~30.9 ng、31.1~49.8 ng。详细结果参见附表 D.1。

10.2 准确度

经过六家实验室验证, 实际样品加标 100 ng 和 300 ng 的多氯联苯, 加标回收率分别为 61.0%~112% 和 56.7%~106%, 加标回收率的最终值参见附表 D.2。

11 质量控制和质量保证

11.1 采样过程替代物

使用替代物2 (6.10.2) 作为采样过程替代物。当采样体积超过 350 m³, 采集样品前向滤膜表面逐滴均匀定量加入采样替代物2溶液 (6.10.2.3) (加入量以不超过曲线上限为宜), 避光放置 1 h, 启动采样泵开始采样。样品分析的同时测定采样过程回收率指示物的含量, 采样过程回收率指示物的回收率为 50%~150%。

11.2 空白

11.2.1 采样筒空白检查: 每批大约 20 个采样筒和玻璃纤维滤膜测定一个空白, 空白值不得大于方法的检出浓度。

11.2.2 每次采样至少带一个运输空白, 空白要求同 11.2.1。

11.2.3 每批样品至少带一个实验室空白, 空白要求同 11.2.1。

11.3 标准曲线核查

每个工作日至少测定 1 次曲线中间浓度的标准溶液, 按公式 (8) 计算目标化合物的测定结果 (RRF_c 或 ρ_i) 与标准曲线 (\overline{RRF}_i 或 ρ_s) 间的相对偏差 (RD):

$$RD = \frac{RRF_c - \overline{RRF}_i}{\overline{RRF}_i} \times 100\% \quad (8)$$

如果 $RD \leq \pm 20\%$, 则初始标准曲线仍能继续使用。如果 $RD > \pm 20\%$, 重新配制曲线中间浓

度进行测定或进行系统维护后再测定；否则，就要绘制新的标准曲线。

11.4 分析内标

标准曲线核查的内标与曲线中间点的内标比较，样品的内标与同批标准曲线核查的内标比较，保留时间变化不超过 10 s，峰面积变化-50%~100%；

11.5 分析替代物的控制范围

经过提取、净化、浓缩、分析过程，对三联苯-d₁₄和十氯联苯的回收率控制范围为 70%~130%。

11.6 空白加标

空白加标的回收率一般控制在 70%~130%（二氯联苯、三氯联苯除外），但不得超出 50%~150% 范围。

12 废物处理

实验室应遵守各级管理部門的废物管理法律规定，避免废物排放对周边环境的污染。含多氯联苯的废液统一收集，送交有资质单位进行处理。

附录A
(规范性附录)
方法的检出限和测定下限

附表A.1是环境空气以225 L/min采集环境空气24 h计，采用选择离子扫描方式测得的方法检出限和测定下限。

附表 A.1 多氯联苯分析方法检出限和测定下限

序号	化合物名称	氯取代数	方法检出量 (ng)	方法测定量 下限(ng)	方法检出限 (ng/m ³)	方法测定下 限(ng/m ³)
1	PCB8(2)	二氯联苯	7.6	30.4	0.02	0.08
2	PCB18(3)	三氯联苯	9.7	39.0	0.03	0.12
3	PCB28(3)	三氯联苯	9.3	37.2	0.03	0.12
4	PCB52(4)	四氯联苯	8.7	34.6	0.03	0.12
5	PCB44(4)	四氯联苯	8.5	34.2	0.03	0.12
6	PCB66(4)	四氯联苯	7.9	31.8	0.02	0.08
7	PCB101(5)	五氯联苯	7.7	30.7	0.02	0.08
8	PCB81(4)	四氯联苯	7.4	29.5	0.02	0.08
9	PCB77(4)	四氯联苯	7.7	30.7	0.02	0.08
10	PCB123(5)	五氯联苯	6.9	27.5	0.02	0.08
11	PCB118(5)	五氯联苯	7.1	28.3	0.02	0.08
12	PCB114(5)	五氯联苯	6.5	25.9	0.02	0.08
13	PCB153(6)	六氯联苯	6.6	26.3	0.02	0.08
14	PCB105(5)	五氯联苯	6.1	24.3	0.02	0.08
15	PCB138(6)	六氯联苯	9.5	38.0	0.03	0.12
16	PCB126(5)	五氯联苯	6.8	27.3	0.02	0.08
17	PCB187(7)	七氯联苯	7.1	28.5	0.02	0.08
18	PCB128(6)	六氯联苯	8.2	32.9	0.03	0.12
19	PCB167(6)	六氯联苯	6.5	26.2	0.02	0.08
20	PCB156(6)	六氯联苯	7.6	30.2	0.02	0.08
21	PCB157(6)	六氯联苯	6.4	25.8	0.02	0.08
22	PCB180(7)	七氯联苯	6.1	24.5	0.02	0.08
23	PCB169(6)	六氯联苯	6.1	24.3	0.02	0.08
24	PCB170(7)	七氯联苯	7.4	29.4	0.02	0.08
25	PCB189(7)	七氯联苯	6.5	25.9	0.02	0.08
26	PCB195(8)	八氯联苯	11.6	46.6	0.04	0.16
27	PCB206(9)	九氯联苯	14.8	59.1	0.05	0.20

附录B
(资料性附录)
目标化合物一览表

附表 B.1 目标化合物一览表

化合物名称	英文名称	化学登记号	分子式	分子量
替代物				
对三联苯-D ₁₄	P-Terphenyl-d ₁₄	1718-51-0	C ₁₈ D ₁₄	244.39
十氯联苯	Decachlorobiphenyl	2051-24-3	C ₁₂ Cl ₁₀	498.66
八氯萘	Octachloronaphthalene	2234-13-1	C ₁₀ C ₁₈	403.73
内标				
菲-d ₁₀	Phenanthrene-d ₁₀	1517-22-2	C ₁₄ D ₁₀	188.29
屈-d ₁₂	Chrysene- d ₁₂	1719-03-5	C ₁₈ D ₁₂	240.36
多氯联苯单体				
化合物名称	IUPAC No.	化学登记号	分子式	分子量
2,4'-二氯联苯	PCB8	34883-73-7	C ₁₂ H ₈ Cl ₂	223.10
2,2',5-三氯联苯	PCB18	37680-65-2	C ₁₂ H ₇ Cl ₃	257.54
2,2',5,5'-四氯联苯	PCB52	35693-99-3	C ₁₂ H ₆ Cl ₄	291.99
2,2',3,5'-四氯联苯	PCB44	41464-39-5	C ₁₂ H ₆ Cl ₄	291.99
2,3',4,4'-四氯联苯	PCB66	32598-10-0	C ₁₂ H ₆ Cl ₄	291.99
2,2',4,5,5'-五氯联苯	PCB101	37680-73-2	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	326.42
2,2',3,3',4,4'-六氯联苯	PCB128	38380-07-3	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	376.88
2,2',3,4,4',5'-六氯联苯	PCB138	35065-28-2	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	376.88
2,2',4,4',5,5'-六氯联苯	PCB153	35065-27-1	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	376.88
3,3',4,4',5,5'-六氯联苯	PCB169	32774-16-6	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	376.88
2,2',3,3',4,4',5-七氯联苯	PCB170	35065-30-6	C ₁₂ H ₃ Cl ₇	395.32
2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯	PCB180	35065-29-3	C ₁₂ H ₃ Cl ₇	395.32
2,2',3,4',5,5',6-七氯联苯	PCB187	52663-68-0	C ₁₂ H ₃ Cl ₇	395.32
2,2',3,3',4,4',5,6-八氯联苯	PCB195	52663-78-2	C ₁₂ H ₂ Cl ₈	429.77
2,2',3,3',4,4',5,5',6-九氯联苯	PCB206	40186-72-9	C ₁₂ HCl ₉	464.21
2,4,4'-三氯联苯	PCB28	7012-37-5	C ₁₂ H ₇ Cl ₃	257.54
3,3',4,4'-四氯联苯	PCB77	32598-14-4	C ₁₂ H ₆ Cl ₄	291.99
3,4,4',5-四氯联苯	PCB81	70362-50-4	C ₁₂ H ₆ Cl ₄	291.99
化合物名称	IUPAC No.	化学登记号	分子式	分子量
2,3,3',4,4'-五氯联苯	PCB105	32598-14-4	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	326.42

2,3,4,4',5-五氯联苯	PCB114	74472-37-0	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	326.42
2,3',4,4',5-五氯联苯	PCB118	31508-00-6	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	326.42
2',3,4,4',5—五氯联苯	PCB123	65510-44-3	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	326.42
3,3',4,4',5-五氯联苯	PCB126	57465-28-8	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	326.42
2,3,3',4,4'5-六氯联苯	PCB156	32380-08-4	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	376.88
2,3,3',4,4'5'-六氯联苯	PCB157	69782-90-7	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	376.88
2,3',4,4',5'-六氯联苯	PCB167	52663-72-6	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	376.88
2,3,3',4,4',5,5'-七氯联苯	PCB189	39635-31-9	C ₁₂ H ₃ Cl ₇	395.32
多氯联苯总量				
一氯联苯	—	—	C ₁₂ H ₉ Cl	188.65
二氯联苯	—	—	C ₁₂ H ₈ Cl ₂	233.10
三氯联苯	—	—	C ₁₂ H ₇ Cl ₃	257.54
四氯联苯	—	—	C ₁₂ H ₆ Cl ₄	291.99
五氯联苯	—	—	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	326.43
六氯联苯	—	—	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	360.88
七氯联苯	—	—	C ₁₂ H ₃ Cl ₇	395.32
八氯联苯	—	—	C ₁₂ H ₂ Cl ₈	429.77
九氯联苯	—	—	C ₁₂ HCl ₉	464.21

附表 B.2 多氯联苯总量定量用多氯联苯一览表

待测物	分子式	定量用化合物	IUPAC No.	贮备液浓度 (mg/L)	备注
一氯联苯	C ₁₂ H ₉ Cl	2-氯联苯	1	10	
二氯联苯	C ₁₂ H ₈ Cl ₂	2,3-二氯联苯	5	10	
三氯联苯	C ₁₂ H ₇ Cl ₃	2,4,5-三氯联苯	29	10	
四氯联苯	C ₁₂ H ₆ Cl ₄	2,2',4,6-四氯联苯	50	20	
		3,3',4,4'-四氯联苯	77'	20	保留时间窗口标, 最晚出峰的四氯联苯
五氯联苯	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	2,2',3,4,5' -五氯联苯	87	20	
		2,2',4,6,6'-五氯联苯	104	20	保留时间窗口标, 最先出峰的五氯联苯
六氯联苯	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	2,2',4,4',5,6'-六氯联苯	154	20	
七氯联苯	C ₁₂ H ₃ Cl ₇	2,2',3,4',5,6,6'-七氯联苯	188	30	保留时间窗口标, 最先出峰的七氯联苯
八氯联苯	C ₁₂ H ₂ Cl ₈	2,2',3,3',4,5',6,6'-八氯联苯	200	30	
九氯联苯	C ₁₂ HCl ₉	2,2',3,3',4,5,5',6,6'-九氯联苯	208	40	保留时间窗口标, 最先出峰的九氯联苯

待测物	分子式	定量用化合物	IUPAC No.	贮备液浓度 (mg/L)	备注
十氯联苯	C ₁₂ Cl ₁₀	十氯联苯	209	50	

注：IUPAC为国际理论和应用化学联合会

附表 B.3 多氯联苯时间窗口标 2

名称	氯取代数 量	同分异构体数 量	时间窗顺序	化合物名称	IUPAC No.	出峰顺 序	特征离子	有无可能被干扰		主要干扰窗口
								来自 M ⁺ +35 离子从	来自 M ⁺ +70 离子从	
联苯	0			联苯		1	154	×	×	
一氯联苯	1	3	开始	2-氯联苯	PCB1	2	188,190,152	×	×	
			结束	4-氯联苯	PCB3	3				
二氯联苯	2	12	开始	2,6-二氯联苯	PCB10	4	222,224,152	√	×	窗口 1：三氯联苯和二氯联苯重叠区域
			结束	4,4'-二氯联苯	PCB15	6				
三氯联苯	3	24	开始	2,2',6-三氯联苯	PCB19	5	256,258,186	√	√	窗口 1、2：四氯联苯和三氯联苯重叠区域 窗口 2：五氯联苯和三氯联苯重叠区域
			结束	3,4,4'-三氯联苯	PCB37	9				
四氯联苯	4	42	开始	2,2',6,6'-四氯联苯	PCB54	7	292,290,222	√	√	窗口 2：五氯联苯和四氯联苯重叠区域 窗口 2：六氯联苯和四氯联苯重叠区域
			结束	3,3',4,4'-四氯联苯	PCB77	11				
五氯联苯	5	46	开始	2,2',4,6,6'-五氯联苯	PCB104	8	326,324,256	√	√	窗口 2、3：六氯联苯和五氯联苯重叠区域 窗口 3：七氯联苯和五氯联苯重叠区域
			结束	3,3',4,4',5-五氯联苯	PCB126	13				
六氯联苯	6	42	开始	2,2',4,4',6,6'-六氯联苯	PCB155	10	360,358,290	√	√	窗口 3：七氯联苯和六氯联苯重叠区域 窗口 3：八氯联苯和六氯联苯重叠区域
			结束	3,3',4,4',5,5'-六氯联苯	PCB169	15				
七氯联苯	7	24	开始	2,2',3,4',5,6,6'-七氯联苯	PCB188	12	394,396,324	√	×	窗口 3：八氯联苯和七氯联苯重叠区域
			结束	2,3,3',4,4',5,5'-七氯联苯	PCB189	16				
八氯联苯	8	12	开始	2,2',3,3',5,5',6,6'-八氯联苯	PCB202	14	430,428,360	√	×	窗口 4：九氯联苯和八氯联苯重叠区域
			结束	2,3,3',4,4',5,5',6-八氯联苯	PCB205	18				
九氯联苯	9	3	开始	2,2',3,3',4,4,5,5',6,6'-九氯联苯	PCB208	17	464,462,394	×	×	

名称	氯取代数 量	同分 异构 体数 量	时间 窗顺 序	化合物名称	IUPAC No.	出峰顺 序	特征离子	有无可能被干扰		主要干扰窗口
								来自 M ⁺ +35 离子从	来自 M ⁺ +70 离子从	
			结束	2,2',3,3',4,4',5,5',6-九氯联苯	PCB206	19				
十氯联苯	10	1		十氯联苯	PCB209	20	498,496,428	×	×	

附录C
(资料性附录)
多氯联苯的特征离子和选择离子扫描程序

采用 5%苯基-甲基聚硅氧烷色谱柱测定多氯联苯的特征离子及选择离子扫描程序见附表 C.1 和附表 C.2。

附表 C.1 多氯联苯单体的特征离子

峰序	化合物名称	IUPAC No.	保留时间	定量离子	辅助离子
1	2,4'-二氯联苯	PCB8	10.02	222	224、152
2	2,2',5-三氯联苯	PCB18	11.08	256	258、186
3	菲-d ₁₀ (内标)		11.21	188	
4	2,4,4'-三氯联苯	PCB28	12.48	256	258、186
5	2,2',5,5'-四氯联苯	PCB52	13.50	292	290、222
6	2,2',3,5'-四氯联苯	PCB44	14.10	292	290、222
7	2,3',4,4'-四氯联苯	PCB66	15.53	292	290、222
8	2,2',4,5,5'-五氯联苯	PCB101	16.29	326	324、256
9	3,4,4',5-四氯联苯	PCB81	17.22	292	290、222
10	对三联苯-D ₁₄ (替代物)		17.44	244	
11	3,3',4,4'-四氯联苯	PCB77	17.58	292	290、222
12	2',3,4,4',5-五氯联苯	PCB123	18.27	326	324、256
13	2,3',4,4',5-五氯联苯	PCB118	18.41	326	324、256
14	2,3,4,4',5-五氯联苯	PCB114	18.74	326	324、256
15	2,2',4,4',5,5'-六氯联苯	PCB153	19.13	360	358、290
16	2,3,3',4,4'-五氯联苯	PCB105	19.27	326	324、256
17	2,2',3,4,4',5'-六氯联苯	PCB138	20.04	360	358、290
18	3,3',4,4',5-五氯联苯	PCB126	20.43	326	324、256
19	2,2',3,4',5,5',6-七氯联苯	PCB187	20.54	394	392、324
20	2,2',3,3',4,4'-六氯联苯	PCB128	20.93	360	358、290
21	2,3',4,4',5'-六氯联苯	PCB167	21.05	360	358、290
22	屈-d ₁₂ (内标)		21.79	240	
23	2,3,3',4,4',5-六氯联苯	PCB156	21.80	360	358、290
24	2,3,3',4,4',5'-六氯联苯	PCB157	21.96	360	358、290
25	2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯	PCB180	22.35	394	392、324
26	3,3',4,4',5,5'-六氯联苯	PCB169	23.17	360	358、290
27	2,2',3,3',4,4',5-七氯联苯	PCB170	23.29	394	392、324
28	2,3,3',4,4',5,5'-七氯联苯	PCB189	24.33	394	392、324
29	2,2',3,3',4,4',5,6-八氯联苯	PCB195	24.71	430	428、360
30	2,2',3,3',4,4',5,5',6-九氯联苯	PCB206	26.61	464	462、394
31	十氯联苯 (替代物)	PCB209	27.59	498	496、428

附表 C.2 多氯联苯选择离子扫描程序

时间窗	开始时间	化合物名称	定量离子	辅助离子
窗口 1	7.00min (一氯联苯出峰之前)	菲-D ₁₀ (内标)	188	
		一氯联苯	188	190
		二氯联苯	222	224、152
		三氯联苯	256	258、186
		四氯联苯	292	290、222
窗口 2	13.80min (2,2',4,6,6'-五氯联苯出峰之前)	对三联苯-d ₁₄ (替代物)	244	
		三氯联苯	256	258、186
		四氯联苯	292	290、222
		五氯联苯	326	324、256
		六氯联苯	360	358、290
窗口 3	17.73min (3,3',4,4'-四氯联苯出峰之后)	五氯联苯	326	324、256
		六氯联苯	360	358、290
		七氯联苯	394	392、324
		八氯联苯	430	428、360
窗口 4	24.50min (2,2',3,3',4,5,5',6,6'-九氯联苯出峰之前)	屈-D ₁₂ (内标)	240	
		七氯联苯	394	392、324
		八氯联苯	430	428、360
		九氯联苯	464	462、394
		十氯联苯 (替代物)	498	496、428

附录D
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

附表 D.1 给出测定多氯联苯方法重复性、再现性的精密度指标。

四台大气采样器平行采集 4 个样品，采集二天为一组，供 1 家实验室验证使用，每天选用其中 1 个样品为本底，另外 3 个在样品提取前加标。附表 D.2 给出测定多氯联苯方法加标回收率的准确度指标，加标回收率的测定不包括采样过程。

附表 D.1 方法的精密度

化合物名称	测定结果平均值 (ng)	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 / ng	再现性现 R / ng
PCB8(2)	69.7	2.0 ~ 7.5	7.4	9.1	16.6
	206	3.5 ~ 8.6	4.7	30.9	39.3
PCB18(3)	70.8	2.1 ~ 8.5	7.4	9.3	16.9
	205	3.0 ~ 10.1	4.0	29.8	35.5
PCB28(3)	72.2	1.8 ~ 5.5	5.8	8.0	13.9
	208	2.3 ~ 5.2	3.7	24.8	31.1
PCB52(4)	74.0	1.8 ~ 4.8	5.3	6.0	12.2
	212	2.7 ~ 9.2	3.4	26.4	31.4
PCB44(4)	73.5	2.0 ~ 6.3	3.8	9.0	11.3
	210	2.5 ~ 7.4	4.4	25.4	34.6
PCB66(4)	82.1	1.8 ~ 5.5	5.7	7.5	14.7
	223	2.3 ~ 7.4	3.7	23.1	31.4
PCB101((5))	82.1	1.5 ~ 5.2	4.8	8.0	13.2
	233	2.1 ~ 7.9	4.8	24.5	38.6
PCB81(4)	83.9	1.3 ~ 5.2	3.0	7.8	10.0
	239	1.4 ~ 8.3	3.7	24.7	33.5
PCB77(4)	87.2	1.1 ~ 4.7	6.3	8.6	17.4
	239	1.2 ~ 9.4	3.5	26.9	33.9
PCB123(5)	85.7	1.3 ~ 4.7	3.2	7.6	10.4
	247	0.7 ~ 9.0	4.6	25.7	39.6
PCB118(5)	86.1	1.0 ~ 4.6	4.6	6.9	12.7
	248	1.5 ~ 9.0	4.8	28.8	42.7
PCB114(5)	91.7	1.2 ~ 7.3	7.0	9.0	19.8
	249	1.4 ~ 7.9	4.7	25.9	40.4
PCB153(6)	90.1	1.3 ~ 4.0	5.0	6.5	13.9
	255	1.4 ~ 9.8	5.3	27.9	45.7
PCB105(5)	90.9	1.2 ~ 5.8	3.2	8.0	10.9

化合物名称	测定结果平均值 (ng)	实验室 相对标准偏差 (%)	实验室间 相对标准偏差 (%)	重复性限 r / ng	再现性现 R / ng
	260	1.1 ~ 8.7	4.8	30.0	44.7
PCB138(6)	93.4	1.6 ~ 5.5	4.7	9.5	15.0
	261	1.4 ~ 9.1	3.7	28.1	37.1
PCB126(5)	99.3	1.2 ~ 5.9	4.2	7.8	13.6
	268	1.2 ~ 8.1	3.9	27.9	39.0
PCB187(7)	89.6	1.5 ~ 4.8	4.5	8.0	13.3
	257	0.6 ~ 8.7	4.4	25.5	39.7
PCB128(6)	98.4	1.2 ~ 8.1	5.0	9.2	16.1
	266	1.2 ~ 10.7	4.4	28.8	42.3
PCB167(6)	94.3	1.4 ~ 4.2	3.6	7.9	11.8
	265	1.6 ~ 9.9	4.5	29.9	42.9
PCB156(6)	96.1	1.5 ~ 6.2	5.8	9.0	17.5
	265	1.5 ~ 8.8	4.2	29.4	41.3
PCB157(6)	94.4	1.5 ~ 5.7	4.2	8.5	13.6
	270	1.7 ~ 9.6	4.9	31.1	46.5
PCB180(7)	99.1	1.5 ~ 4.9	4.2	8.8	14.1
	269	1.7 ~ 9.0	3.7	34.3	41.9
PCB169(6)	108	1.4 ~ 3.4	5.9	7.5	19.2
	279	2.1 ~ 9.3	4.6	34.0	47.4
PCB170(7)	100	1.4 ~ 7.0	4.8	10.2	16.4
	272	1.9 ~ 9.1	3.9	31.1	40.9
PCB189(7)	108	1.5 ~ 5.6	5.0	11.1	18.3
	279	2.0 ~ 9.0	3.5	33.0	40.7
PCB195(8)	102	1.6 ~ 6.2	5.0	10.2	17.1
	281	1.9 ~ 9.2	4.7	36.2	49.8
PCB206(9)	106	1.2 ~ 16.1	8.3	20.5	30.9
	274	2.2 ~ 15.0	3.1	47.4	49.4

注：括弧中为氯取代数

附表 D.2 测定多氯联苯方法的准确度指标

化合物名称 (IUPAC 编号)	加标量 100ng		加标量 300ng	
	回收率范围 (%)	回收率最终结果 (%)	回收率范围 (%)	回收率最终结果 (%)
PCB8(2)	61.0~69.6	65.1±7.0	56.7~75.9	63.3±14.2
PCB18(3)	64.6~79.7	71.8±12.3	59.9~78.9	67.4±14.1
PCB28(3)	72.2~85.4	79.1±10.7	65.0~85.3	72.9±13.5
PCB52(4)	70.0~84.7	76.4±10.6	65.3~87.9	73.4±15.8
PCB44(4)	74.6~81.5	78.0±5.1	70.3~92.8	76.6±16.3

化合物名称 (IUPAC 编号)	加标量 100ng		加标量 300ng	
	回收率范围 (%)	回收率最终结果 (%)	回收率范围 (%)	回收率最终结果 (%)
PCB66(4)	82.9~90.9	87.4±5.4	74.8~98.3	84.8±16.7
PCB101((5)	77.1~90.1	83.6±9.1	70.2~94.2	80.4±16.7
PCB81(4)	79.9~95.5	87.5±11.2	71.6~97.6	83.6±16.6
PCB77(4)	87.9~95.9	91.3±6.0	76.9~92.0	84.0±9.7
PCB123(5)	81.7~91.4	87.6±7.3	73.3~97.0	85.6±15.1
PCB118(5)	79.8~92.9	86.2±9.1	69.6~96.6	82.6±17.5
PCB114(5)	81.2~95.1	89.4±9.4	71.2~98.6	85.7±17.6
PCB153(6)	81.8~94.9	88.9±9.3	70.1~98.8	85.6±19.7
PCB105(5)	81.5~102	90.2±15.9	78.5~92.7	86.8±13.1
PCB138(6)	83.0~94.8	91.6±9.0	70.6~102	87.2±20.2
PCB126(5)	86.9~101	96.0±9.9	74.3~105	92.0±20.3
PCB187(7)	82.7~91.2	87.1±5.9	70.3~94.8	84.1±17.3
PCB128(6)	87.0~96.5	92.5±7.3	73.0~99.4	88.6±17.1
PCB167(6)	84.1~93.4	90.5±6.8	70.6~96.5	85.8±17.0
PCB156(6)	80.3~94.2	89.2±10.7	73.5~94.9	87.2±14.5
PCB157(6)	76.5~94.3	86.6±14.1	71.4~94.1	84.9±16.7
PCB180(7)	81.5~97.7	90.5±12.5	72.8~97.8	87.4±17.1
PCB169(6)	85.5~107	94.6±18.1	73.9~107	93.7±23.7
PCB170(7)	78.5~97.1	89.6±13.6	72.5~99.2	88.8±18.4
PCB189(7)	84.0~104	92.8±15.8	72.9~106	91.3±24.3
PCB195(8)	81.1~112	95.8±23.5	72.9~99.7	91.2±22.1
PCB206(9)	85.8~108	98.2±19.2	76.6~105	94.9±23.4