

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 922-2017

土壤和沉积物 多氯联苯的测定 气相色谱法

**Soil and sediment—Determination of polychlorinated biphenyls
—Gas chromatography**

(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。

2017-12-28 发布

2018-04-01 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.....	2
5 干扰和消除.....	2
6 试剂和材料.....	2
7 仪器和设备.....	3
8 样品.....	3
9 分析步骤.....	5
10 结果计算与表示.....	6
11 精密度和准确度.....	8
12 质量保证和质量控制.....	8
13 废物处理.....	9
附录 A（规范性附录）方法的检出限和测定下限.....	10
附录 B（资料性附录）方法的精密度和准确度.....	11
附录 C（资料性附录）样品净化方法.....	16

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 18 种多氯联苯的气相色谱法。

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：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 2017 年 12 月 28 日批准。

本标准自 2018 年 4 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 气相色谱法

警告：实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，标准溶液配制及样品前处理过程应在通风橱中进行；操作时应按规定佩戴防护器具，避免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，也可采用本标准测定。

当取样量为 10.0 g 时，多氯联苯的方法检出限为 0.03 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.07 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，测定下限为 0.12 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.28 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。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、贮存与运输

GB 17378.5 海洋监测规范 第 5 部分：沉积物分析

HJ 494 水质 采样技术指导

HJ 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法

HJ 783 土壤和沉积物 有机物的提取 加压流体萃取法

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

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（PCBs）污染状况进行替代监测的多氯联苯，包括 2,4,4'-三氯联苯（PCB28）、2,2',5,5'-四氯联苯（PCB52）、2,2',4,5,5'-五氯联苯（PCB101）、2,3',4,4',5-五氯联苯（PCB118）、2,2',3,4,4',5'-六氯联苯（PCB138）、2,2',4,4',5,5'-六氯联苯（PCB153）、2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯（PCB180）等 7 种化合物。

3.2 共平面多氯联苯 coplanar PCBs

指多氯联苯（PCBs）中非邻位或单邻位取代的多氯联苯，其毒性与二噁英类似，包括 3,3',4,4'-四氯联苯（PCB77）、3,4,4',5-四氯联苯（PCB81）、2,3,3',4,4'-五氯联苯（PCB105）、2,3,4,4',5-五氯联苯（PCB114）、2,3',4,4',5-五氯联苯（PCB118）、2',3,4,4',5-五氯联苯（PCB123）、

3,3',4,4',5-五氯联苯 (PCB126)、2,3,3',4,4',5-六氯联苯 (PCB156)、2,3,3',4,4',5'-六氯联苯 (PCB157)、2,3',4,4',5,5'-六氯联苯 (PCB167)、3,3',4,4',5,5'-六氯联苯 (PCB169)、2,3,3',4,4',5,5'-七氯联苯 (PCB189) 等 12 种化合物。其中 2,3',4,4',5-五氯联苯 (PCB118) 也是指示性多氯联苯。

4 方法原理

土壤或沉积物中的多氯联苯 (PCBs) 经提取、净化、浓缩、定容后, 用具电子捕获检测器的气相色谱检测。根据保留时间定性, 外标法定量。

5 干扰和消除

样品中的其他有机杂质, 干扰多氯联苯的测定, 可选择采用硫酸、硅酸镁柱等合适的净化方法去除。净化后, 仍然会有其他化合物与目标化合物同时出峰, 干扰测定, 可通过另一根极性不同的色谱柱辅助定性。如有需要, 在灵敏度满足要求的前提下, 可使用气相色谱质谱法进行确认。

6 试剂和材料

除非另有说明, 分析时均使用符合国家标准分析纯试剂。实验用水为新制备的纯水或蒸馏水。

6.1 正己烷 (C₆H₁₄): 色谱纯。

6.2 丙酮 (CH₃COCH₃): 色谱纯。

6.3 无水硫酸钠 (Na₂SO₄): 优级纯。

在马弗炉中 450℃ 烘烤 4 h, 冷却后置于具磨口塞的玻璃瓶中, 并放干燥器内保存。

6.4 碳酸钾 (K₂CO₃): 优级纯。

6.5 硫酸: ρ (H₂SO₄) = 1.84 g/ml。

6.6 丙酮-正己烷混合溶剂 I: 1+1。

用丙酮 (6.2) 和正己烷 (6.1) 按 1:1 的体积比混合。

6.7 丙酮-正己烷混合溶剂 II: 1+9。

用丙酮 (6.2) 和正己烷 (6.1) 按 1:9 体积比混合。

6.8 碳酸钾溶液: ρ = 0.1 g/ml。

称取 100 g 碳酸钾 (6.4) 溶于水中, 定容至 1000 ml。

6.9 多氯联苯标准贮备液: ρ = 10.0 mg/L ~ 100 mg/L。

购买市售有证标准溶液, 在 4℃ 下避光密闭冷藏保存, 或参照标准溶液证书进行保存。使用时应恢复至室温并摇匀。

6.10 多氯联苯标准使用液: ρ = 1.0 mg/L (参考浓度)。

用正己烷 (6.1) 稀释多氯联苯标准贮备液 (6.9)。在 4℃ 下避光密闭冷藏, 保存期为半年。

6.11 硅酸镁固相萃取柱: 市售, 1000 mg/6 ml。或可根据杂质含量选择其他容量的硅酸镁固

相萃取柱。

6.12 石英砂：270 μm ~830 μm （50 目~20 目）。

在马弗炉中 450 $^{\circ}\text{C}$ 烘烤 4 h，冷却后置于具磨口塞的玻璃瓶中，并放干燥器内保存。

6.13 硅藻土：37 μm ~150 μm （400 目~100 目）。

在马弗炉中 450 $^{\circ}\text{C}$ 烘烤 4 h，冷却后置于具磨口塞的玻璃瓶中，并放干燥器内保存。

6.14 玻璃棉或玻璃纤维滤膜。

在马弗炉中 400 $^{\circ}\text{C}$ 烘烤 1 h，冷却后置于具磨口塞的玻璃瓶中密封保存。

6.15 高纯氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

7 仪器和设备

7.1 气相色谱仪：具有电子捕获检测器（ECD），具分流/不分流进样口，可程序升温。

7.2 色谱柱

7.2.1 色谱柱 1：柱长 30 m，内径 0.32 mm，膜厚 0.25 μm ，固定相为 5%聚二苯基硅氧烷和 95%聚二甲基硅氧烷，或其他等效的色谱柱。

7.2.2 色谱柱 2：柱长 30 m，内径 0.32 mm，膜厚 0.25 μm ，固定相为 14%聚苯基氰丙基硅氧烷和 86%聚二甲基硅氧烷，或其他等效的色谱柱。

7.3 提取装置：微波萃取装置、索氏提取装置、加压流体萃取装置或具有相当功能的设备，所有接口处严禁使用油脂润滑剂。

7.4 浓缩装置：氮吹仪、旋转蒸发仪、K-D 浓缩仪或具有相当功能的设备。

7.5 采样瓶：广口棕色玻璃瓶或聚四氟乙烯衬垫螺口玻璃瓶。

7.6 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

8.1 样品采集与保存

土壤样品按照 HJ/T 166 的相关要求采集和保存，海洋沉积物样品按照 GB 17378.3 的相关要求采集和保存，地表水沉积样品按照 HJ/T 91 和 HJ 494 的相关要求采集。样品保存在预先清洗洁净的采样瓶（7.5）中，尽快运回实验室分析，运输过程中应密封避光。如暂不能分析，应在 4 $^{\circ}\text{C}$ 以下冷藏保存，保存时间为 14 d。样品提取液（8.4.1）4 $^{\circ}\text{C}$ 以下避光冷藏保存，保存时间为 40 d。

8.2 样品的制备

除去样品中的异物（石子、叶片等），称取两份约 10 g（精确到 0.01 g）的样品。土壤样品一份用于测定干物质含量；另一份加入适量无水硫酸钠（6.3），研磨均化成流砂状脱水；如果使用加压流体萃取法提取，则用硅藻土（6.13）脱水。沉积物样品一份用于测定含水率，另一份参照土壤样品脱水。

8.3 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。

8.4 试样的制备

8.4.1 提取

8.4.1.1 微波萃取

将样品（8.2）全部转移至萃取罐中，加入 30 ml 丙酮-正己烷混合溶剂 I（6.6）。设置萃取温度为 110℃，微波萃取 10 min。离心或过滤后收集提取液。

8.4.1.2 索氏提取

将样品（8.2）全部转移至索氏提取器纸质套筒中，加入 100 ml 丙酮-正己烷混合溶剂 I（6.6），提取 16 h~18 h，回流速度约 3 次/h~4 次/h。离心或过滤后收集提取液。

8.4.1.3 加压流体萃取

按照 HJ 783 的要求进行萃取。

注：若经过验证也可使用其他等效提取方法。

8.4.2 脱水

在玻璃漏斗上垫一层玻璃棉或玻璃纤维滤膜（6.14），铺加约 5 g 无水硫酸钠（6.3），然后将提取液（8.4.1）经漏斗直接过滤到浓缩装置（7.4）中，再用 5 ml~10 ml 丙酮-正己烷混合溶剂 I（6.6）充分洗涤盛装提取液的容器，经漏斗过滤到上述浓缩装置中。

8.4.3 浓缩

在 45℃ 以下将脱水后的提取液（8.4.2）浓缩到 1 ml，待净化。

如需更换溶剂体系，则将提取液浓缩至 1.5 ml~2.0 ml 后，用 5 ml~10 ml 正己烷（6.1）置换，再将提取液浓缩到 1 ml，待净化。

8.4.4 净化

8.4.4.1 硫酸净化

如提取液颜色较深，可首先采用硫酸净化，去除大部分含氧有机化合物和部分有机氯农药。将置换溶剂为正己烷的提取液（8.4.3）转移至 150 ml 分液漏斗中，缓慢加入 5 ml~10 ml 的硫酸（6.5），轻轻混匀，振摇 1 min。静置分层，弃去硫酸层。按上述步骤重复数次，至硫酸层无色。

在上述正己烷提取液中加入适量体积的碳酸钾溶液（6.8），振摇后，静置分层，弃去水相。重复该步骤直至水相中性，再按 8.4.2 同样步骤对正己烷提取液进行脱水。

注：在硫酸净化过程中，须防止发热爆炸，加硫酸后先轻轻混匀，不断放气，再稍剧烈振摇。

8.4.4.2 硅酸镁固相萃取柱净化

用约 8 ml 正己烷 (6.1) 洗涤硅酸镁固相萃取柱 (6.11), 保持硅酸镁固相萃取柱内吸附剂表面浸润。用吸管将浓缩后的提取液 (8.4.3) 转移到硅酸镁固相萃取柱上停留 1 min 后, 弃去流出液。加入 2 ml 丙酮-正己烷混合溶剂 II (6.7) 并停留 1 min, 用 10 ml 小型浓缩管接收洗脱液, 继续用丙酮-正己烷混合溶剂 II (6.7) 洗涤小柱, 至接收的洗脱液体积到 10 ml 为止。

注: 若经过验证也可使用其他等效方法净化。详见附录 C。

8.4.5 浓缩定容

将净化后的洗脱液 (8.4.4) 按 8.4.3 的步骤浓缩并定容至 1.0 ml, 再转移至 2 ml 样品瓶中, 待分析。

8.5 空白试样制备

用石英砂 (6.12) 代替实际样品, 按与试样制备 (8.4) 的相同步骤制备空白试样。

9 分析步骤

9.1 气相色谱参考仪器条件

进样口温度: 250°C;

进样方式: 不分流进样至 0.75 min 后打开分流, 分流出口流量为 60 ml/min;

载气流量: 高纯氮气 (6.15), 2.0 ml/min, 恒流;

尾吹气: 高纯氮气 (6.15), 20 ml/min;

柱温升温程序: 初始温度 100°C, 以 15°C/min 升温至 220°C, 保持 5 min, 以 15°C/min 升温至 260°C, 保持 20 min;

检测器温度: 280°C;

进样体积: 1.0 μ l。

9.2 校准

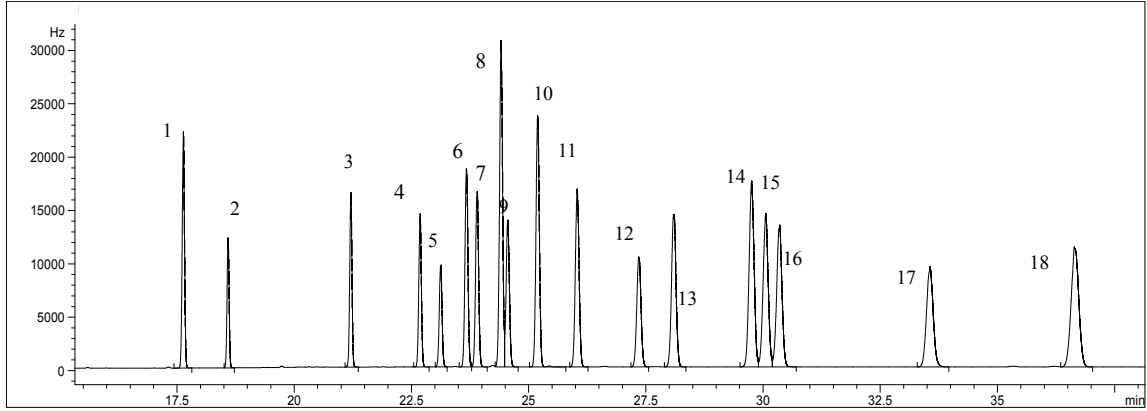
9.2.1 校准曲线的建立

分别量取适量的多氯联苯标准使用液 (6.10), 用正己烷 (6.1) 稀释, 配制标准系列, 多氯联苯的质量浓度分别为 5.0 μ g/L、10.0 μ g/L、20.0 μ g/L、50.0 μ g/L、100 μ g/L、200 μ g/L 和 500 μ g/L (此为参考浓度)。

按仪器条件 (9.1) 由低浓度到高浓度依次对标准系列溶液进行进样、检测, 记录目标物的保留时间、峰高或峰面积。以标准系列溶液中目标物浓度为横坐标, 以其对应的峰高或峰面积为纵坐标, 建立标准曲线。

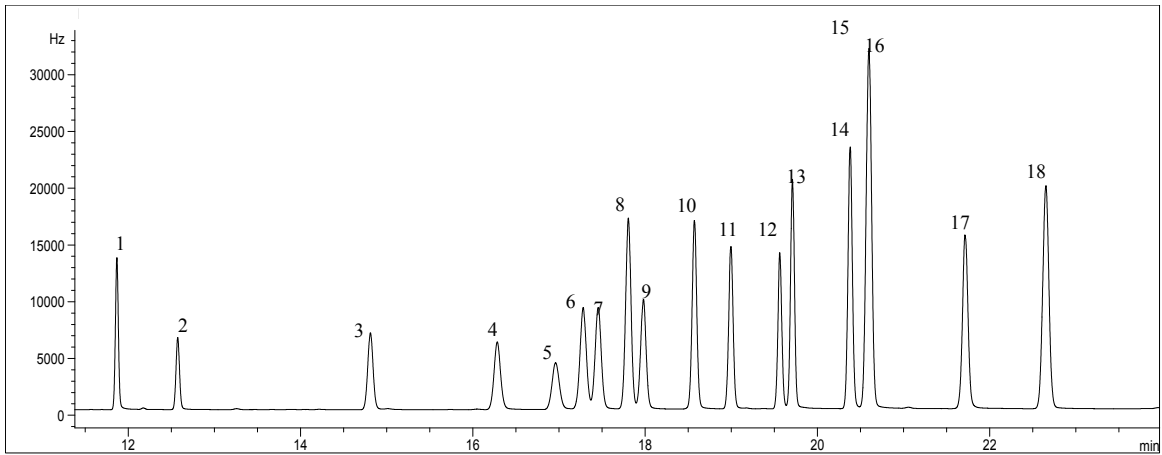
9.2.2 标准样品的色谱图

在推荐的仪器参考条件下, 目标物在色谱柱 1 和色谱柱 2 的色谱图分别见图 1、图 2。



1. PCB28; 2. PCB52; 3. PCB101; 4. PCB81; 5. PCB77; 6. PCB123; 7. PCB118; 8. PCB114; 9. PCB153; 10. PCB105; 11. PCB138; 12. PCB126; 13. PCB167; 14. PCB156; 15. PCB157; 16. PCB180; 17. PCB169; 18. PCB189。

图 1 18 种多氯联苯标准样品参考气相色谱图 (色谱柱 1, $\rho=100 \mu\text{g/L}$)



1. PCB28; 2. PCB52; 3. PCB101; 4. PCB81; 5. PCB77; 6. PCB123; 7. PCB118; 8. PCB114; 9. PCB153; 10. PCB105; 11. PCB138; 12. PCB126; 13. PCB167; 14. PCB156; 15. PCB157; 16. PCB180; 17. PCB169; 18. PCB189。

图 2 18 种多氯联苯标准样品参考气相色谱图 (色谱柱 2, $\rho=100 \mu\text{g/L}$)

9.3 试样测定

按照与标准曲线建立 (9.2.1) 相同的仪器分析条件进行试样 (8.4) 的测定。

9.3.2 空白试验

按照与试样测定 (9.3) 相同的仪器分析条件进行空白试样 (8.5) 的测定。

10 结果计算与表示

10.1 定性分析

根据目标物的保留时间定性。样品分析前, 应建立保留时间窗口 $t \pm 3S$, t 为标准系列溶液

中某目标物在 72 h 之内保留时间的平均值，S 为标准系列溶液中某目标物保留时间平均值的标准偏差。当分析样品时，目标物保留时间应在保留时间窗口内。

当分析色谱柱上有目标物检出时，须用另一根极性不同的色谱柱辅助定性。目标物在双柱上均检出时，视为检出，否则视为未检出。

10.2 定量分析

根据建立的标准曲线（9.2.1），按照目标物的峰面积或峰高，采用外标法定量。

10.3 结果计算

10.3.1 土壤样品的结果计算

土壤中的目标物含量 ω_1 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)，按照公式（1）进行计算。

$$\omega_1 = \frac{\rho \times V}{m \times w_{dm}} \quad (1)$$

式中： ω_1 ——土壤样品中的目标物含量， $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；

ρ ——由标准曲线计算所得试样中目标物的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{L}$ ；

V ——试样的定容体积，ml；

m ——称取样品的质量，g；

w_{dm} ——样品的干物质含量，%。

10.3.2 沉积物样品中的结果计算

沉积物中目标物含量 ω_2 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)，按照公式（2）进行计算。

$$\omega_2 = \frac{\rho \times V}{m \times (1 - w_{H_2O})} \quad (2)$$

式中： ω_2 ——沉积物样品中的目标物含量， $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；

ρ ——由标准曲线计算所得试样中目标物的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{L}$ ；

V ——试样的定容体积，ml；

m ——称取样品的质量，g；

w_{H_2O} ——样品的含水率，%。

10.4 结果表示

测定结果小于 1.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时，结果保留小数点后二位；测定结果大于等于 1.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时，结果保留三位有效数字。

11 精密度和准确度

11.1 精密度

六家实验室分别对加标浓度为 2.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、20.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 80.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的石英砂样品进行了 6 次重复测定, 实验室内相对标准偏差范围分别为 2.1%~11%、1.5%~7.8%、0.49%~6.2%; 实验室间相对标准偏差范围分别为 2.3%~14%、1.3%~8.5%、1.0%~3.6%; 重复性限分别为 0.26 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.44 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、1.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~2.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、3.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~8.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 再现性限分别为 0.29 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.78 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~4.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、4.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~9.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。参见附录 B。

11.2 准确度

六家实验室分别对加标浓度水平为 2.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、20.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 80.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的石英砂样品测定, 加标回收率范围分别为 77.0%~115%、73.6%~104%、98.1%~102%, 加标回收率最终值分别为 86.9% \pm 15.2%~105% \pm 15.2%、77.5% \pm 13.1%~96.4% \pm 11.1%、93.6% \pm 1.8%~100% \pm 2.5%。加标浓度为 20.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的砂质土壤、太湖沉积物样品及加标浓度为 5000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的土壤标准样品进行了 6 次重复测定, 加标回收率范围分别为: 63.2%~94.1%、59.7%~124%、80.1%~115%。加标回收率最终值分别为 67.9% \pm 6.5%~90.9% \pm 4.8%、63.2% \pm 5.4%~116% \pm 13.8%、85.8% \pm 3.3%~113% \pm 8.0%。参见附录 B。

12 质量保证和质量控制

12.1 空白实验

每 20 个样品或每批次 (少于 20 个样品/批) 至少分析一个实验室空白, 其目标物的测定值应低于方法的检出限。

12.2 标准曲线

标准曲线的相关系数 ≥ 0.995 。

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 $\leq 20\%$, 否则应重新绘制标准曲线。

12.3 平行样品的测定

每 20 个样品或每批次 (少于 20 个样品/批) 至少分析一个平行样, 单次平行样品测定结果的相对偏差应在 20%以内。

12.4 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) 至少分析一个空白加标样品, 回收率应在 65%~120%之间。

12.5 基体加标的测定

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）至少分析一个加标样品，加标浓度为原样品浓度的 1~5 倍，土壤、沉积物加标样品的回收率应在 60%~120%之间。

13 废物处理

实验中产生的废物应集中收集，统一保管，送具有资质的单位统一处置。

附录 A
(规范性附录)
方法的检出限和测定下限

表 A.1 给出了目标物的方法检出限和测定下限。

表 A.1 方法的检出限和测定下限

序号	化合物名称	简称	CAS 号	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	测定下限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
1	2,4,4'-三氯联苯	PCB28	7012-37-5	0.04	0.16
2	2,2',5,5'-四氯联苯	PCB52	35693-99-3	0.05	0.20
3	2,2',4,5,5'-五氯联苯	PCB101	37680-73-2	0.04	0.16
4	3,4,4',5-四氯联苯	PCB81	70362-50-4	0.05	0.20
5	3,3',4,4'-四氯联苯	PCB77	32598-13-3	0.05	0.20
6	2',3,4,4',5-五氯联苯	PCB123	65510-44-3	0.04	0.16
7	2,3',4,4',5-五氯联苯	PCB118	31508-00-6	0.04	0.16
8	2,3,4,4',5-五氯联苯	PCB114	74472-37-0	0.06	0.24
9	2,2',4,4',5,5'-六氯联苯	PCB153	36065-27-1	0.07	0.28
10	2,3,3',4,4'-五氯联苯	PCB105	32598-14-4	0.04	0.16
11	2,2',3,4,4',5'-六氯联苯	PCB138	35065-28-2	0.04	0.16
12	3,3',4,4',5-五氯联苯	PCB126	57465-28-8	0.04	0.16
13	2,3',4,4',5,5'-六氯联苯	PCB167	52663-72-6	0.04	0.16
14	2,3,3',4,4',5-六氯联苯	PCB156	38380-08-4	0.04	0.16
15	2,3,3',4,4',5'-六氯联苯	PCB157	69782-90-7	0.04	0.16
16	2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯	PCB180	35065-29-3	0.04	0.16
17	3,3',4,4',5,5'-六氯联苯	PCB169	32774-16-6	0.04	0.16
18	2,3,3',4,4',5,5'-七氯联苯	PCB189	39635-31-9	0.03	0.12

附录 B
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

表 B.1 和表 B.2 中给出了方法的重复性限、再现性限和加标回收率等精密度和准确度指标。

表 B.1 方法的精密度汇总表

序号	化合物	含量 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	实验室内相对标准 偏差范围 (%)	实验室间相对标准 偏差 (%)	重复性限 r ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	再现性限 R ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
1	PCB28	2.00	4.5~10	5.9	0.39	0.46
		20.0	2.6~6.4	1.9	2.6	2.7
		80.0	1.0~3.6	1.0	4.9	4.9
2	PCB52	2.00	3.9~8.3	6.9	0.36	0.51
		20.0	1.5~6.2	5.7	2.2	3.3
		80.0	0.49~2.6	1.7	6.2	6.3
3	PCB101	2.00	3.1~9.0	6.4	0.29	0.29
		20.0	3.2~7.8	4.9	1.9	2.7
		80.0	0.84~2.0	1.0	4.9	5.2
4	PCB81	2.00	4.9~9.5	14	0.38	0.39
		20.0	2.9~6.1	3.5	2.2	3.0
		80.0	0.86~2.6	1.8	5.7	5.9
5	PCB77	2.00	3.3~7.9	8.2	0.40	0.58
		20.0	3.2~5.5	1.7	2.0	2.2
		80.0	0.75~3.6	1.8	4.3	7.0
6	PCB123	2.00	2.1~10	6.6	0.38	0.51
		20.0	3.5~5.3	2.3	2.4	2.5
		80.0	0.50~3.5	2.7	5.6	6.4
7	PCB118	2.00	5.7~9.6	8.3	0.33	0.54
		20.0	3.1~5.3	4.3	2.2	2.6
		80.0	0.82~4.4	1.3	4.4	5.6
8	PCB114	2.00	4.9~8.6	2.3	0.35	0.78
		20.0	2.8~4.2	3.8	2.8	3.4
		80.0	0.70~3.8	1.2	3.7	4.0
9	PCB153	2.00	4.4~7.0	2.3	0.32	0.43
		20.0	3.2~5.3	4.9	2.3	3.6
		80.0	0.53~5.9	1.1	4.3	5.3
10	PCB105	2.00	3.3~7.9	7.2	0.36	0.53
		20.0	2.0~5.0	4.7	1.8	2.9
		80.0	3.1~5.6	1.7	8.7	8.8
11	PCB138	2.00	6.0~10	2.5	0.44	0.46
		20.0	3.4~4.9	1.4	2.2	2.2
		80.0	3.0~4.5	2.0	8.1	8.6

序号	化合物	含量 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	实验室内相对标准 偏差范围 (%)	实验室间相对标准 偏差 (%)	重复性限 r ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	再现性限 R ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
12	PCB126	2.00	3.8~8.1	2.6	0.35	0.35
		20.0	3.4~6.1	3.6	2.4	2.8
		80.0	1.2~6.2	1.9	6.7	7.4
13	PCB167	2.00	5.0~9.6	3.0	0.37	0.38
		20.0	3.4~5.3	3.9	2.2	2.9
		80.0	2.1~4.2	1.3	7.4	7.5
14	PCB156	2.00	2.6~11	8.9	0.36	0.38
		20.0	2.5~5.0	5.8	2.0	3.6
		80.0	1.8~5.2	2.5	7.9	9.1
15	PCB157	2.00	5.9~8.2	6.0	0.39	0.49
		20.0	3.7~7.5	8.5	2.1	4.1
		80.0	0.74~3.8	3.6	6.0	9.5
16	PCB180	2.00	3.7~6.1	5.9	0.26	0.40
		20.0	3.1~4.4	1.9	2.0	2.1
		80.0	0.73~5.7	2.1	5.9	7.2
17	PCB169	2.00	4.8~9.1	9.3	0.38	0.60
		20.0	2.3~4.4	1.3	2.0	2.0
		80.0	1.4~4.0	1.2	5.5	5.7
18	PCB189	2.00	5.5~9.4	6.6	0.42	0.53
		20.0	2.3~5.5	4.2	2.1	2.9
		80.0	0.81~4.2	1.0	4.8	4.9

表 B.2 方法的准确度汇总表

序号	化合物	样品类型	原样品浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	加标 水平 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	加标回收率范围 (%)	$\overline{p\%} \pm 2S_p$
1	PCB28	空白石英砂	0	2.00	79.8~95.8	87.6 \pm 10.4
			0	20.0	88.3~92.8	90.7 \pm 3.5
			0	80.0	92.0~94.4	93.6 \pm 1.8
		砂质土壤	0	20.0	63.2~72.4	67.9 \pm 6.5
		太湖沉积物	0	20.0	59.7~67.3	63.2 \pm 5.4
		土壤标准样品	0	5000	83.9~88.2	85.8 \pm 3.3
2	PCB52	空白石英砂	0	2.00	90.8~109	101 \pm 13.9
			0	20.0	82.4~97.9	90.6 \pm 10.4
			0	80.0	94.7~99.1	96.1 \pm 3.2
		砂质土壤	0	20.0	71.6~82.6	77.7 \pm 7.8
		太湖沉积物	0	20.0	67.6~77.3	72.0 \pm 6.9
		土壤标准样品	0	5000	84.9~88.4	86.8 \pm 2.8
3	PCB101	空白石英砂	0	2.00	77.0~92.5	87.8 \pm 11.3
			0	20.0	80.5~91.9	84.2 \pm 8.2
			0	80.0	96.1~98.6	97.5 \pm 1.9
		砂质土壤	0	20.0	78.4~84.0	81.2 \pm 4.2
		太湖沉积物	0	20.0	106~124	116 \pm 13.8
		土壤标准样品	36900	5000	90.4~108	99.5 \pm 4.9
4	PCB81	空白石英砂	0	2.00	77.3~110	86.9 \pm 15.2
			0	20.0	82.8~91.1	86.3 \pm 6.1
			0	80.0	94.5~99.7	96.7 \pm 3.5
		砂质土壤	0	20.0	85.7~91.8	86.8 \pm 7.0
		太湖沉积物	0	20.0	73.8~85.7	78.8 \pm 9.4
		土壤标准样品	0	5000	92.7~98.9	95.9 \pm 5.9
5	PCB77	空白石英砂	0	2.00	88.0~107	97.5 \pm 16.1
			0	20.0	90.9~95.6	93.0 \pm 3.2
			0	80.0	95.1~99.2	96.9 \pm 1.8
		砂质土壤	0	20.0	84.2~94.0	88.7 \pm 7.0
		太湖沉积物	0	20.0	97.0~112	105 \pm 10.7
		土壤标准样品	0	5000	90.7~102	96.1 \pm 7.9
6	PCB123	空白石英砂	0	2.00	93.0~110	98.6 \pm 13.0
			0	20.0	88.9~94.9	91.0 \pm 4.3
			0	80.0	92.6~100	96.6 \pm 5.2
		砂质土壤	0	20.0	85.8~92.8	89.2 \pm 5.5
		太湖沉积物	0	20.0	75.3~82.7	77.2 \pm 5.8
		土壤标准样品	0	5000	96.7~105	99.9 \pm 8.2

序号	化合物	样品类型	原样品浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	加标 水平 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	加标回收率范围 (%)	$\overline{p\%} \pm 2S_p$
7	PCB118	空白石英砂	0	2.00	90.7~111	96.8 \pm 16.0
			0	20.0	85.5~97.0	90.3 \pm 7.8
			0	80.0	93.9~96.8	95.2 \pm 2.4
		砂质土壤	0	20.0	87.2~94.1	90.9 \pm 4.8
		太湖沉积物	0	20.0	86.2~94.1	92.9 \pm 9.3
		土壤标准样品	9200	5000	87.9~108	97.0 \pm 11.8
8	PCB114	空白石英砂	0	2.00	97.5~104	101 \pm 4.7
			0	20.0	89.3~99.3	93.0 \pm 7.1
			0	80.0	94.2~97.2	96.1 \pm 2.2
		砂质土壤	0	20.0	88.3~94.1	89.5 \pm 7.3
		太湖沉积物	0	20.0	86.7~98.8	90.5 \pm 10.8
		土壤标准样品	0	5000	94.0~106	99.5 \pm 9.2
9	PCB153	空白石英砂	0	2.00	89.3~94.3	91.9 \pm 4.1
			0	20.0	88.0~99.8	91.0 \pm 9.0
			0	80.0	97.7~101	99.3 \pm 2.2
		砂质土壤	0	20.0	86.4~93.8	90.3 \pm 5.6
		太湖沉积物	0	20.0	79.0~89.0	84.0 \pm 7.6
		土壤标准样品	133000	5000	80.1~89.9	102 \pm 12.5
10	PCB105	空白石英砂	0	2.00	92.8~115	105 \pm 15.2
			0	20.0	86.0~97.6	89.3 \pm 8.4
			0	80.0	95.2~98.8	96.9 \pm 3.3
		砂质土壤	0	20.0	86.6~93.2	90.1 \pm 5.2
		太湖沉积物	0	20.0	78.5~83.0	81.3 \pm 3.5
		土壤标准样品	0	5000	95.1~101	99.3 \pm 6.9
11	PCB138	空白石英砂	0	2.00	89.3~95.8	92.5 \pm 4.6
			0	20.0	87.7~91.0	90.1 \pm 2.5
			0	80.0	95.1~100	97.7 \pm 4.0
		砂质土壤	0	20.0	82.4~90.5	86.5 \pm 5.7
		太湖沉积物	0	20.0	86.8~97.2	91.7 \pm 8.2
		土壤标准样品	0	5000	99.5~102	101 \pm 2.1
12	PCB126	空白石英砂	0	2.00	98.7~105	102 \pm 5.3
			0	20.0	87.3~95.1	91.3 \pm 6.6
			0	80.0	94.2~100	97.2 \pm 3.8
		砂质土壤	0	20.0	85.6~92.4	83.5 \pm 5.2
		太湖沉积物	0	20.0	89.5~94.9	91.8 \pm 4.3
		土壤标准样品	0	5000	97.8~102	99.6 \pm 4.2

序号	化合物	样品类型	原样品浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	加标 水平 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	加标回收率范围 (%)	$\overline{p\%} \pm 2S_p$
13	PCB167	空白石英砂	0	2.00	90.1~97.3	92.3 \pm 5.5
			0	20.0	88.8~98.8	92.8 \pm 7.2
			0	80.0	94.9~98.1	96.8 \pm 2.5
		砂质土壤	0	20.0	82.5~90.0	86.4 \pm 5.5
		太湖沉积物	0	20.0	83.7~93.8	88.0 \pm 8.8
		土壤标准样品	0	5000	100~101	101 \pm 1.1
14	PCB156	空白石英砂	0	2.00	86.7~109	95.7 \pm 17.1
			0	20.0	90.3~104	96.4 \pm 11.1
			0	80.0	93.5~100	97.0 \pm 4.8
		砂质土壤	0	20.0	85.3~90.8	87.1 \pm 6.0
		太湖沉积物	0	20.0	103~116	107 \pm 10.1
		土壤标准样品	6800	5000	97.1~98.1	97.5 \pm 4.6
15	PCB157	空白石英砂	0	2.00	89.6~106	99.5 \pm 12.0
			0	20.0	73.6~90.7	77.5 \pm 13.1
			0	80.0	92.2~100	95.7 \pm 7.0
		砂质土壤	0	20.0	83.6~92.7	86.5 \pm 6.6
		太湖沉积物	0	20.0	90.1~101	95.0 \pm 7.4
		土壤标准样品	0	5000	98.8~101	99.8 \pm 2.4
16	PCB180	空白石英砂	0	2.00	93.3~106	99.9 \pm 11.7
			0	20.0	91.3~95.9	93.2 \pm 3.5
			0	80.0	95.0~101	99.0 \pm 4.2
		砂质土壤	0	20.0	76.3~89.1	81.2 \pm 8.9
		太湖沉积物	0	20.0	88.4~92.5	90.0 \pm 3.7
		土壤标准样品	128000	5000	83.8~100	102 \pm 8.1
17	PCB169	空白石英砂	0	2.00	89.1~112	94.6 \pm 17.5
			0	20.0	92.0~95.7	93.4 \pm 2.4
			0	80.0	98.1~102	99.9 \pm 2.5
		砂质土壤	0	20.0	75.7~84.6	78.4 \pm 6.6
		太湖沉积物	0	20.0	89.1~94.2	91.6 \pm 4.0
		土壤标准样品	0	5000	107~115	111 \pm 5.7
18	PCB189	空白石英砂	0	2.00	92.9~108	99.3 \pm 13.1
			0	20.0	84.2~94.5	91.9 \pm 7.7
			0	80.0	97.7~100	99.0 \pm 2.5
		砂质土壤	0	20.0	85.1~92.4	89.0 \pm 5.3
		太湖沉积物	0	20.0	81.5~92.0	87.8 \pm 7.5
		土壤标准样品	0	5000	107~109	113 \pm 8.0

附录 C
(资料性附录)
样品净化方法

C.1 脱硫净化

沉积物样品含有大量单质硫时，可采用铜粉去除。将脱水后的样品提取液体积浓缩至 10 ml~50 ml。若浓缩时产生硫结晶，可以采用离心使晶体沉降在浓缩器皿底部，再用吸管小心转移出全部溶液。在上述浓缩后的提取液中加入约 2 g 铜粉，振荡混合 1 min~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定容。

C.2 硅胶柱净化

样品提取液中存在杀虫剂及多氯碳氢化合物时，可采用硅胶柱净化。用约 10 ml 正己烷洗涤硅胶柱，保持硅胶柱内吸附剂表面浸润。利用浓缩装置将脱水后的样品提取液浓缩至 1.5 ml~2 ml，溶剂置换为正己烷。用吸管将上述浓缩液转移到硅胶柱上，停留 1 min 后，让溶液流出小柱。加入约 2 ml 丙酮-正己烷混合溶剂 (1+9) 并停留 1 min，用 10 ml 小型浓缩管接收洗脱液，继续用丙酮-正己烷混合溶剂 (1+9) 洗涤小柱，至接收的洗脱液体积到 10 ml 为止，待浓缩定容。

C.3 石墨碳柱净化

样品提取液颜色较深时，可用石墨碳柱净化。用约 10 ml 正己烷洗涤石墨碳柱，保持柱内吸附剂表面浸润。利用浓缩装置将脱水后的样品提取液浓缩至 1.5 ml~2 ml，溶剂置换为正己烷。用吸管将上述浓缩液转移到石墨碳柱上，停留 1 min 后，让溶液流出小柱并弃去。采用甲苯为洗脱溶剂，加入约 2 ml 甲苯并停留 1 min，用小型浓缩管接收洗脱液，继续用甲苯洗涤小柱，至接收的洗脱液体积到 12 ml 为止，待浓缩定容。

注：除 PCB81、PCB77、PCB126 和 PCB169 等 4 种多氯联苯外，其余多氯联苯也可采用丙酮-正己烷混合溶剂 (1+9) 作为洗脱溶剂。