

附件 5

《土壤和沉积物 多氯联苯单体的测定
气相色谱-质谱法》（征求意见稿）

编制说明

《土壤和沉积物 多氯联苯单体的测定 气相色谱-质谱法》

标准编制组

二〇一四年五月

项目名称：土壤 沉积物 多氯联苯单体的测定 气相色谱-质谱法

项目统一编号：1048

承担单位：江苏省环境监测中心

编制组主要成员：李娟 丁曦宁 章勇 刘雯

标准所技术管理负责人：戴天有

标准处项目负责人：张利飞

目 录

1、项目背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2、标准制修订的必要性.....	2
2.1 被测对象（污染物项目）的环境危害行业在我国的发展概况.....	2
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....	3
3、国内外相关分析方法研究.....	4
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	4
3.2 国内相关分析方法研究.....	8
4 标准制修订的基本原则和技术路线.....	9
4.1 标准制修订的基本原则.....	9
4.2 标准制修订的技术路线.....	9
5 方法研究报告.....	11
5.1 方法研究的目的.....	11
5.2 方法原理.....	12
5.3 试剂和材料.....	12
5.4 仪器和设备.....	12
5.5 样品.....	12
5.6 分析步骤.....	13
5.7 方法的检出限和定量下限.....	20
5.8 方法的精密度和准确度.....	22
5.9 方法的适应性.....	24
5.10 结果计算.....	29
5.11 质量保证和质量控制.....	30
6.方法验证.....	31
6.1 方法验证方案.....	31
6.2 方法验证过程.....	33
6.3 方法验证数据的取舍.....	33
7.与开题报告的差异说明.....	33
8.标准的实施建议.....	33
9.参考文献.....	34

附件:

1 原始测试数据.....	36
1.1 实验室基本情况.....	36
1.2 方法检出限、测定下限测试数据.....	37
1.3 方法精密度测试数据.....	40
1.4 方法准确度测试数据.....	45
2 方法验证数据汇总.....	58
2.1 方法检出限、测定下限（补充）、精密度数据汇总.....	58
2.2 方法准确度数据汇总.....	60
2.3 方法特性指标汇总表.....	61
3 方法验证结论.....	63

《土壤和沉积物 多氯联苯单体的测定 气相色谱-质谱法》

编制说明

1、项目背景

1.1 任务来源

(1) “土壤、沉积物 多氯联苯单体的测定 气相色谱-质谱法”标准制订项目已列入国家环境保护部 2008 年度标准制（修）订项目计划，项目统一编号 1048。

(2) “土壤、沉积物 多氯联苯单体的测定 气相色谱-质谱法”标准制（修）订项目承担单位为江苏省环境监测中心。

1.2 工作过程

1.2.1 前期调研工作

江苏省环境监测中心承接了“土壤、沉积物 多氯联苯单体的测定 气相色谱-质谱法”标准制修订任务后，成立了专门的项目研究小组。2008 年 5 月至 8 月，查阅收集了国内外有关土壤和沉积物中多氯联苯单体测定的标准方法及文献资料。我们充分认识到目前国内对土壤和沉积物中多氯联苯单体测定方面还处于监测标准方法空缺、急需建立一套完善的监测方法体系的状况，同时细致研究了美国 EPA 相关的标准检测方法体系（包括 EPA8270^[1]、EPA8080^[2]、EPA8082^[3]等），并在文献资料调研的基础上确定了本标准制定拟采用的原则、方法和技术依据，确定了本标准应该成为适应我国大部分环境监测及相关实验室仪器设备、技术能力的土壤、沉积物中的多氯联苯单体气相色谱-质谱法监测方法标准的目标，并确立研究的相关技术路线。

2008 年 9 月至 5 月，根据已确实的分析目标化合物及技术路线，完成了“土壤、沉积物 多氯联苯单体的测定 气相色谱-质谱法”标准制订项目开题论证报告及标准文本草案的编制。2009 年 6 月至 2009 年 12 月，对编制的课题论证报告进行修改和完善，同时对样品提取方法、样品净化小柱的选择和洗脱方式、色谱柱的选择和分离条件等进行反复细致的摸索和条件优化，编制“土壤、沉积物 多氯联苯单体的测定 气相色谱-质谱法”标准制订项目编制说明及标准文本征求意见稿初稿。2010 年 1 月至 2010 年 6 月，通过应用本方法分析不同性质的土壤空白加标样品、沉积物空白加标样品、沉积物实际样品，以对方法的适用性进行检验，并对征求意见稿初稿进一步进行修改。

2010 年 7 月至 2010 年 12 月，对研究建立的“土壤 沉积物 多氯联苯单体的测定气相

色谱-质谱法”进行 6 家实验室的方法验证工作，并编制“土壤和沉积物 多氯联苯单体的测定 气相色谱-质谱法”方法验证报告，同时对其标准制订项目编制说明及标准文本征求意见稿及验证报告进行完善。

1.2.2 标准开题论证会情况

2009 年 6 月 17 日，“土壤和沉积物 多氯联苯单体的测定 气相色谱-质谱法”承担单位江苏省环境监测中心在北京举行了此标准的开题论证会，标准项目研究小组向论证会提交了本课题的开题论证报告及标准文本草案并在会议上做了相关技术方案及目标的陈述。开题论证会专家组经论证委员经相关质询、讨论，认为主编单位提供的标准开题报告和标准方法文本（草案）材料齐全，内容完整；对目前国内外土壤、沉积物中多氯联苯单体分析进行了较详细完整的调查研究，真实反映了标准涉及的测试方法体系的技术现状；标准定位准确、适用范围能满足标准应用的要求、主要内容能覆盖标准研究的技术方法，编制标准的技术路线合理、可行。因此论证会专家组一致同意通过该标准的开题论证。

2、标准制修订的必要性

2.1 被测对象的环境危害

2.1.1 多氯联苯的基本理化性质

多氯联苯（Polychlorinated biphenyls 或 Polychlorodiphenyls，以下简称 PCBs）指联苯苯环上的氢被氯取代而形成的多氯化合物，又称氯化联苯。PCBs 的联苯苯环上有 10 个可被氢取代的位置，按分子中氯原子数或氯的百分含量不同，共有 209 种不同的 PCBs 单体，以 PCB1、PCB2、PCB3……PCB209 命名。PCBs 是一种无色或浅黄色的油状物质，有稳定的物理化学性质，属半挥发或不挥发物质；具有较强的腐蚀性；难溶于水，易溶于脂肪和其他有机化合物中；具有低电导率，良好的阻燃性、抗热解和抗多种氧化剂能力。

209 种 PCBs 中指示性 PCBs 和共平面 PCBs 这两类 PCBs 一直被重点关注。指示性 PCBs 指联合国 GEMS/FOOD 中规定作为 PCBs 污染状况进行替代监测的指示性单体，包括 PCB28、PCB52、PCB101、CPB118、PCB138、PCB153、PCB180 共 7 种。共平面 PCBs 指毒性与二恶英接近的 PCB 单体，包括 PCB81、PCB77、PCB123、PCB118、PCB114、PCB105、PCB126、PCB167、PCB156、PCB157、PCB169、PCB189 共 12 种。

2.1.2 多氯联苯的环境危害

由于 PCBs 的一些特殊性质，如除高温下外一般不可燃、低电导率以及化学稳定性和难生物降解，PCBs 非常适合用于一些电力设备、液压设备和导热系统中。PCBs 已被用作

绝缘油、阻燃剂、导热剂、液压油、增塑剂以及其它一些用途；也被用于铁路变压器、矿井设备、无碳复写纸、颜料、电磁设备中，作为一种显微衬纸介质和浸没油、光学液体以及天然气管道液体；亦用作纤维素塑料、苯乙烯树脂和氯化橡胶的可塑剂，也用作液压油、阻燃剂、蜡添加物、除尘剂、杀虫剂添加物、滑润剂、切削油、密封剂和堵漏剂。

多氯联苯在使用过程中，可以通过废物排放、储油罐泄露、挥发和干、湿沉降等原因进入土壤及相连的水环境(简称土壤水环境)中，造成土壤水环境的污染。目前人们已经发现植物和水生生物可以吸收多氯联苯，并通过食物链传递和富集。美国、英国等许多国家都已在人乳中检出一定量的多氯联苯。多氯联苯进入人体后，有致毒、致癌性能，可引起肝损伤和白细胞增加症，并通过母体传递给胎儿，使胎儿畸形，因此对人类健康危害极大，目前各国已普遍减少使用或停止生产多氯联苯。但是，多氯联苯已使用近40年的时间，由于它用途极其广泛，理化性质稳定，又对人体健康危害较大，因此各国都把多氯联苯列入必须优先处理的污染物名单中，对已存在于土壤水环境的多氯联苯进行处理已迫在眉睫。

我国 1965 年开始生产多氯联苯， 80 年代初国内基本停止生产 PCBs，估计历年累计产量近万吨。同时从 50 年代至 70 年代，曾由一些发达国家进口部分含有多氯联苯的电力电容器、动力变压器等。目前中国多氯联苯及其污染物现存量仍然很大，对多氯联苯(PCBs)的管理力度不够，有关多氯联苯的技术规范不完善，多氯联苯(PCBs)的处置与保管不当，二次污染和永久性污染问题相当严重。

2.2 相关环保标准和环保工作的需求

2.2.1 环境质量标准与污染物排放（控制）标准的污染物项目监测要求目前国家环境质量标准中涉及土壤沉积物中多氯联苯的有“展览会用地土壤环境质量评价标准”（HJ 350-2007）^[4]，国家污染物排放（控制）标准中涉及多氯联苯的有“含多氯联苯废物污染控制标准”（GB13015-91）^[5]（见表 1）现行的国家环境质量标准和污染物排放（控制）标准与污染物排放（控制）标准中均还没有涉及土壤、沉积物中多氯联苯单体的监测要求。

表 1 多氯联苯的环境质量标准与污染物排放（控制）标准

标准名称	标准号	污染物	控制浓度	测定方法
展览会用地土壤环境质量评价标准	HJ350-2007	PCBs 总量	A 级：0.2mg/kg B 级：1 mg/kg	气相色谱法
含多氯联苯废物污染控制标准	GB13015-91	PCBs 总量	50 mg/kg	气相色谱法

2.2.2 环境保护重点工作涉及的污染物项目监测要求

2006年-2007年国家“土壤环境污染状况专项”调查中，要求对全国特定区域土壤中的多氯联苯（Arochlor系列多氯联苯商业混合物）污染状况进行监测和调查。

3、国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

3.1.1 国外标准分析方法的特点、应用情况

在土壤、沉积物多氯联苯测定方面，美国有EPA8270C方法（GC/MS法测定半挥发性有机物）、EPA8080、EPA 8081、EPA8082等方法；国际标准化组织有ISO 10382-2002(土质.有机氯农药和多氯化联苯的测定.电子俘获探测气相色谱法)^[6]等方法（见表2）。

表2 国外多氯联苯测定的标准方法

标准名称	标准号	前处理方法	分析方法	检出限
气相色谱质谱法测定半挥发性有机物	EPA8270	索氏提取、微波萃取、超声波萃取	气相色谱质谱法	---
气相色谱法测定有机氯农药和多氯联苯	EPA8080	索氏提取、超声波萃取	气相色谱法	---
气相色谱法测定多氯联苯	EPA8082	索氏提取、微波萃取、超声波萃取等	气相色谱法	---
土壤中多氯联苯单体和有机氯农药的测定	ISO 10382:2002	手工或机械摇振法、索氏提取、微波萃取、超声波萃取、压力溶剂萃取	气相色谱法	---

(1) 国际标准化组织方法（ISO）

ISO 10382:2002 土质.有机氯农药和多氯化联苯的测定 电子俘获探测气相色谱法。该方法要求按照ISO10381-1的方法采集样品，按照ISO11465方法测定含水量。还详细规定了样品的保存方法：即将样品置于10℃以下、暗处保存，或置于冰箱中保存。如果样品不均匀，需将样品与无水硫酸钠混合后研磨样品（ISO14507）。

该方法采用手工或机械摇振法（或使用其它提取方式如超声波提取、微波提取或加压溶剂提取等方法，但要求进行适用性验证），提取样品中的土壤中有有机氯农药和多氯联苯。先用 50mL 丙酮摇振 15min，再用 50mL 石油醚摇振 15min 两次，合并提取溶液在分液漏斗中，加入 500mL 水，摇振后去除丙酮。石油醚提取液用无水硫酸钠干燥后进行浓缩。

该方法用氧化铝柱净化，用 TBA 硫酸试剂（含硫酸氢四丁基胺，(C₄H₉)₄NHSO₄）或

焦化铜 (pyrogenic copper) 除硫, 气相色谱 GC-ECD 法测定。

该方法还包含了用硅胶柱来分离多氯联苯、非极性的有机氯农药与极性较大的有机氯农药的预分离方法。即在自行填充的硅胶柱上分别收集两组组分, 第一组含有PCB和非极性的有机氯农药如六氯苯、p,p'-DDT、七氯、艾氏剂, 由己烷淋洗下来; 第二组则含有极性较大的 α -BHC、 β -BHC、 γ -BHC、狄氏剂、异狄氏剂、o,p'-DDD、 α -硫丹, 由己烷/乙醚 (75/25) 淋洗下来。

(2) 美国环境保护局方法 (EPA)

(a) EPA 8270 半挥发性有机物的气相色谱质谱测定法

该方法涉及的多氯联苯为多氯联苯商业混合物Aroclor系列7种, 是美国法规中所重点控制的多氯联苯。前处理方法采样EPA3540^[7] (索氏提取)、EPA3541^[8] (自动索氏提取)、EPA3535^[9] (超声波提取)、EPA3546^[10] (微波萃取), 分析方法为GC-MS。

表3 EPA8270方法中涉及的多氯联苯化合物

化合物	CAS 号
Aroclor1016	12674-11-2
Aroclor1221	11104-28-2
Aroclor1232	11141-16-5
Aroclor1242	53469-21-9
Aroclor1248	12672-29-6
Aroclor1254	11097-69-1
Aroclor1260	11096-82-5

(b) EPA8080 气相色谱法测定有机氯农药和多氯联苯

该方法用填充柱气相色谱-ECD检测器或电解电导检测器 (HECD) 来测定多氯联苯。针对PCBs测定, 推荐用EPA3540 (索氏提取) /3541 (自动索氏提取)、EPA3550 (超声波提取) 提取土样, 样品净化则采用硫酸/高锰酸盐净化方法 (EPA3665), 然后再用硅胶净化 (EPA3630) 或氟罗里硅土净化 (EPA3620)^[8]方法。

由于对多组分Aroclor的定性是采用样品谱图中的峰形状与标准Aroclor谱图相比较的方法, 难免因样品与标准图谱不完全一致而造成定性困难。

表4 EPA8080方法中涉及的多氯联苯化合物

化合物	CAS 号
Aroclor1016	12674-11-2
Aroclor1221	11104-28-2
Aroclor1232	11141-16-5

Aroclor1242	53469-21-9
Aroclor1248	12672-29-6
Aroclor1254	11097-69-1
Aroclor1260	11096-82-5

(c) EPA8082 多氯联苯的气相色谱测定法

该方法是用毛细管柱气相色谱—ECD或ELCD法测定土壤等介质中多氯联苯，其目标化合物有7种混合物、19种单体，允许使用单柱或双柱系统来分析检测。在单柱上的分析结果需要在第二根色谱柱上用EPA8270GC/MS法作确认，所以本方法还规定了用双柱、双ECD法测定PCB，即两根极性不同的色谱柱共用同一个进样口，但最后分别进入两个ECD检测器，实现一次进样、获得两份分析结果。

在样品提取方面，推荐包括土壤在内的固体样品可以用EPA3540（索氏提取法）、EPA3541（自动索氏提取法）、EPA3545（加压溶剂提取法）、EPA3546微波萃取法^[7]、EPA3550（超声波提取法）、EPA3562（超临界流体萃取法）或其它方法提取，溶剂可以是1：1己烷—丙酮或1：1二氯甲烷—丙酮或其它溶剂。

在净化方面，要求用硫酸/高锰酸钾净化方法（EPA3665），指出该方法能除去许多单组分的有机氯或有机磷农药，是针对分析PCB所用的净化方法。在样品制备过程中引入的酞酸酯类是PCB检测面临的主要干扰问题，可以用硫酸/高锰酸钾净化方法（EPA3665）除去。硫(S8)容易从土壤中被一起提取出来，对测定PCB产生干扰，可用EPA 3660方法除去。

由于现实环境中的Aroclors由于长期暴露而降解等原因，很难与标准品的Aroclors完全对上，因此，该方法选择了19种单体作为目标分析物，这19种单体也是Aroclor的主要成分，但它们不代表共平面的PCB或毒性最大的PCB。该方法还提到，对这19种PCB单体的分析方法也可用于分析其它的PCB单体，但在本方法所使用的GC柱及分析条件下并不能将209种单体一一分离开。

该方法的缺点是不能测定浓度极低（低于ppt）的共平面PCB单体。另外，在土壤或底泥样品中，DDT可能会干扰Aroclor 1254的最后出现的色谱峰。

表5 EPA8082方法中涉及的多氯联苯化合物

化合物	CAS 号
Aroclor1016	12674-11-2
Aroclor1221	11104-28-2
Aroclor1232	11141-16-5
Aroclor1242	53469-21-9
Aroclor1248	12672-29-6

Aroclor1254	11097-69-1
Aroclor1260	11096-82-5
2-氯联苯	2051-60-7
2,3-二氯联苯	16605-91-7
2,2',5-三氯联苯	37680-65-2
2,4',5-三氯联苯	16606-02-3
2,2',3,5'-四氯联苯	41464-39-5
2,2',5,5'-四氯联苯	35693-99-3
2,3'44'-四氯联苯	32598-10-0
2,2'345'-五氯联苯	38380-03-9
2,2'455'-五氯联苯	37680-73-2
2,33'4'6-五氯联苯	38380-03-9
2,2'344'5'-六氯联苯	35065-28-2
2,2'3455'-六氯联苯	52712-04-6
2,2'355'6-六氯联苯	52663-63-5
2,2'44'55'-六氯联苯	35065-27-1
2,2'33'44'5-七氯联苯	35065-30-6
2,2'344'55'-七氯联苯	35065-29-3
2,2'344'5'6-七氯联苯	52663-69-1
2,2'34'55'6-七氯联苯	52663-68-0
2,2'33'445'55'6-十氯联苯	40186-72-9

3.1.2 国外相关污染物分析方法的发展趋势

国外土壤、沉积物中多氯联苯单体测定方面，在提取技术上，允许灵活采用多种现有的提取方法，包括传统的手工或机械摇振法、索氏提取法，也包括越来越多的采用耗时少、溶剂耗量小、提取效率高的新技术，如近年来发展并完善起来的超声波萃取、微波萃取、快速溶剂萃取等方法；净化方面较少使用安全性较差的酸洗净化法，而多采用针对不同基质特点的层析柱或固相小柱等方法净化法；分析方法上，一般采用灵敏度更高、选择性更好的气相色谱/质谱联用仪和气相色谱（GC-ECD）分析相辅助的方法。

3.1.3 本方法标准的关系

本标准方法预计样品提取步骤参考 EPA3546 微波萃取法、EPA3550 超声波萃取法；样品提取液净化步骤参考 EPA3620 弗罗里硅土柱净化、EPA3665 硫酸/高锰酸盐净化、EPA3660 硫净化等方法；仪器分析方法及部分质量保证与控制要求参考 EPA8270、EPA8082 等方法。同时适应我国大部分环境监测及相关实验室仪器设备、技术能力，制定采用目前国内使用较多、耗时少、提取效率高的微波萃取等前处理方法提取土壤和沉积物中的多氯联苯单体，研究选择适用于土壤和沉积物的多种净化方法，如不同性质的层析柱和固相小柱净化、沉积物脱硫净化法等，用气相色谱-质谱法测定 7 种指示性多氯联苯单体（PCB28、PCB52、PCB101、CPB118、PCB138、PCB153、PCB180）和 12 种共平面多氯联苯单体（PCB81、

PCB77、PCB123、PCB118、PCB114、PCB105、PCB126、PCB167、PCB156、PCB157、PCB169、PCB189) 的监测方法标准。

3.2 国内相关分析方法研究

3.2.1 国内相关分析方法的特点、应用情况

我国目前暂无针对土壤、沉积物中多氯联苯测定的环境监测方法标准。而在“展览会用地土壤环境质量评价标准(暂行)”(HJ350-2007)附录中,有相关于土壤中多氯联苯测定的监测方法,见HJ350-2007附录D和附录F。

HJ350-2007附录D是“土壤中半挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法(毛细管柱技术)”,目标化合物中包含7种多氯联苯商业混合物(Arochlor)。但在方法的缺陷在于,没有针对多氯联苯的化合物特性在分析方法上做技术细节描述,也未提供多氯联苯分析及质量控制的参考数据。HJ350-2007附录F是“土壤中多氯联苯(PCB)的测定 气相色谱法”,该方法针对7种多氯联苯商业混合物(Arochlor)和19种多氯联苯单体,允许使用索氏提取、快速溶剂萃取等提取技术、硫净化法和硫酸/高锰酸钾净化法进行萃取物净化、单进样口-双气相色谱柱-双ECD检测器进行分析测定,并规定了比较详细的质量控制程序。该方法测定土壤中多氯联苯的方法检出限57-70 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。该方法选用气相色谱ECD检测器,是考虑ECD检测器对氯代物的高灵敏度,但是由于土壤样品本身背景复杂,同时环境介质中可能存在较高浓度的有机氯化物等的干扰,因此如果仅采用气相色谱法对土壤中的多氯联苯进行测定,无法很好应对和消除样品本身带来的干扰。

表6 国内多氯联苯测定的标准方法

标准名称	标准号	前处理方法	分析方法	检出限
土壤中半挥发性有机物的测定 气相色谱/质谱法	HJ350-2007 附录 D	索氏提取、超声波萃取	气相色谱-质谱法	---
土壤中多氯联苯(PCB)的测定 气相色谱法	HJ350-2007 附录 F	索氏提取、快速溶剂萃取等; 硫净化法、硫酸/高锰酸钾净化法	气相色谱法	57-70 $\mu\text{g}/\text{kg}$

3.2.2 与本方法标准的关系

本方法标准的样品提取和净化步骤参考附录 F“土壤中多氯联苯(PCB)的测定 气相色谱法”的样品提取、净化和气相色谱及气相色谱-质谱测定方法,气相色谱质谱仪器分析方法及部分质量控制和保证措施参考“展览会用地土壤环境质量评价标准(暂行)”

(HJ350-2007)附录 D “土壤中半挥发性有机物的测定 气相色谱/质谱法(毛细管柱技术)”, 力争采用普及性高、先进的提取技术、净化技术和分析技术, 建立土壤、沉积物中多氯联苯单体的气相色谱/质谱法分析测定的标准方法。

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

4.1.1 方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求

目前国家环境质量标准中涉及土壤沉积物中多氯联苯的有“展览会用地土壤环境质量评价标准”(HJ350-2007)中规定 A 级控制标准为 0.2mg/kg, B 级为 1mg/kg。

本标准方法的检出限和测定范围预计对于较清洁土壤和沉积物样品, 应至少满足 1.0 μ g/kg 以上样品分析的要求。因此完全确保本标准方法能满足国内相关环保标准和环保工作的要求。

4.1.2 方法准确可靠, 满足各项方法特性指标的要求

6家方法验证实验室对空白石英砂高中低三个浓度加标样品进行测试, 精密度和准确度良好。同时进行单实验室内或6家实验室方法适用性检验实验, 对4种能比较完全代表不同性质土壤样品(砂质土、砂质壤土、粘壤土和沙子)、国内5个不同流域的沉积物样品(长江沉积物、松花江沉积物、滇池沉积物、海河沉积物和太湖沉积物)不同浓度加标样品测试。

4.1.3 方法具有普遍适用性, 易于推广使用

本方法标准拟采用国内使用较多、耗时少、溶剂耗量少、提取效率高的前处理方法对土壤、沉积物中的多氯联苯单体进行提取; 拟采用便捷、净化效果较好的层析柱或商业化净化柱对土壤、沉积物中的多氯联苯单体提取液进行净化处理; 拟采用气相色谱-质谱法定性、定量准确性强、灵敏度高的选择离子扫描和内标法定量的方式, 对多氯联苯单体进行定性、定量分析; 制定出适应我国大部分环境监测及相关实验室仪器设备、技术能力的土壤、沉积物中的多氯联苯单体气相色谱-质谱法监测方法标准。

4.2 标准制修订的技术路线

4.2.1 拟采用的分析测试技术方案

由于多氯联苯属于持久性有机物, 因此土壤沉积物中多氯联苯单体的提取, 目前多种适用于固体样品提取方法均可以选用, 如索氏提取、自动索氏提取、微波萃取、超声波萃取、快速溶剂萃取。各种提取方法的提取效率在国内外标准方法和文献中, 均经验证有良好的提取效率。同时目前国家环境标准方法制定中, 已设立专项标准对土壤沉积物中各种

有机化合物的提取进行研究。

本标准选用微波萃取法、超声波提取法，对土壤沉积物中多氯联苯单体进行提取。本标准的使用，允许使用者经过验证，在各项性能指标符合要求时，也可采用选用索氏提取、自动索氏提取、快速溶剂萃取等提取方法。

土壤沉积物样品分析中对分析灵敏度、定性定量准确性等方面影响较大的是背景干扰。因此本标准在多氯联苯净化方法上做了详细的方法性研究，对酸洗、弗罗里硅土固相小柱、氧化铝固相小柱（酸性、中性、碱性）、石墨碳固相小柱、硅胶固相小柱各种净化方法进行了方法研究。

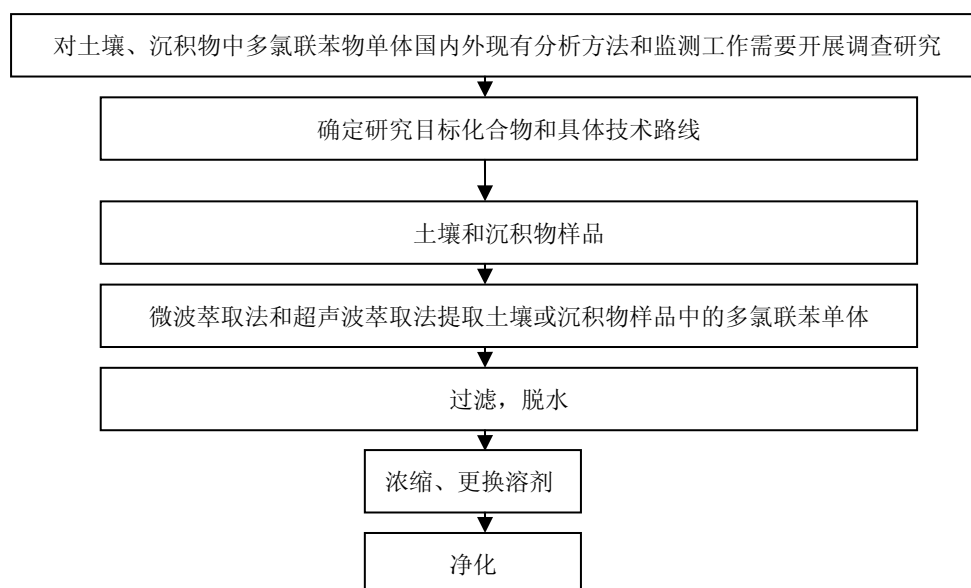
在气相色谱/质谱法对多氯联苯测定的方法中，由于气相色谱-质谱法对多氯联苯化合物本身响应的灵敏度要差于气相色谱 ECD 法，因此如果用质谱全扫描模式在灵敏度上存在一定缺陷。本方法选用气相色谱/质谱选择离子扫描模式，对土壤沉积物中多氯联苯单体进行测定。

4.2.2 技术方案前景分析

目前国内环境监测工作中对土壤沉积物中多氯联苯单体的测定，采用气相色谱/质谱法进行分析，从提取设备、净化方法、气相色谱/质谱仪的仪器配备方面，基本是非常普遍进行配置的。因此本标准在目前国内环境监测工作中的推广和应用，是完全可以普适的。

今后在高分辨气相色谱/质谱仪的配置普遍性越来越高后，可以选用高分辨气相色谱/质谱法进行补充测定，可以对土壤沉积物中低浓度或痕量多氯联苯化合物的更精准地定性定量分析。

4.2.3 技术路线图



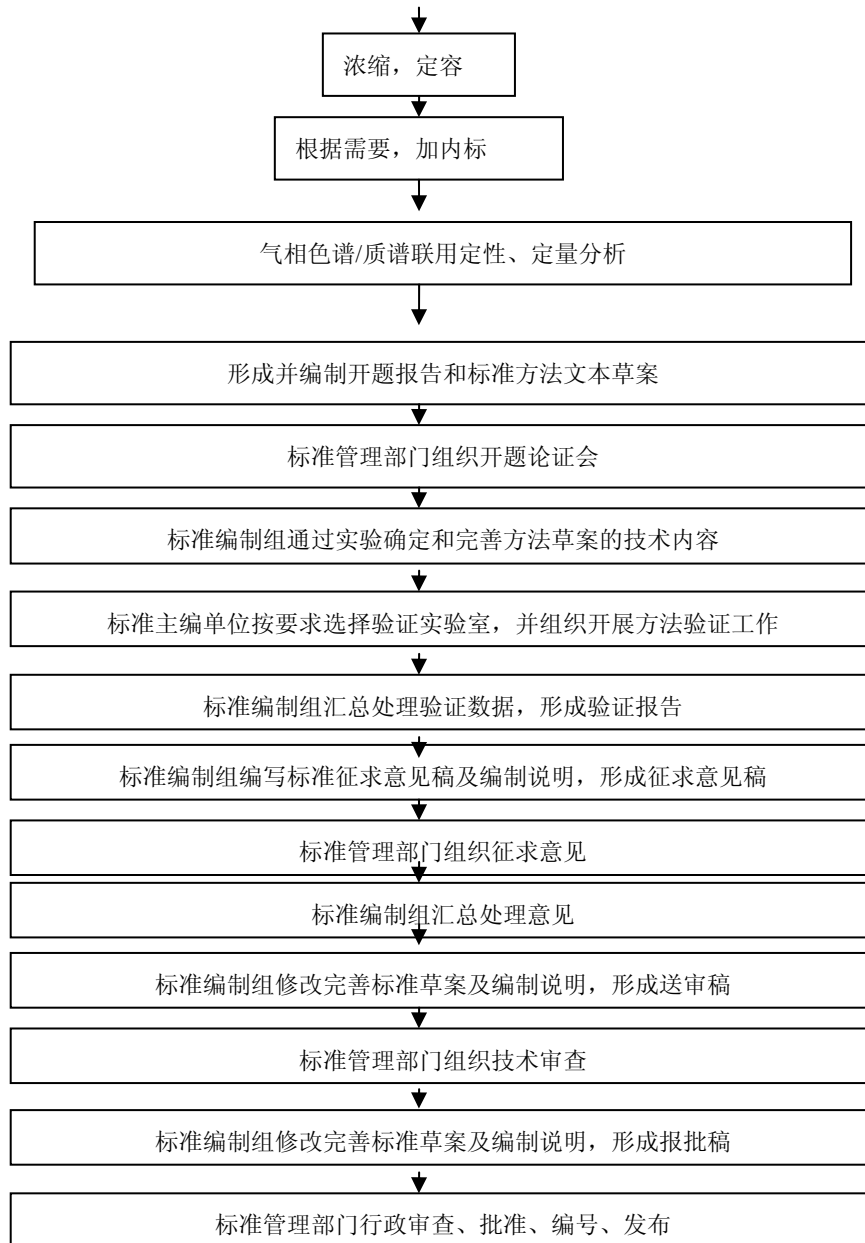


图 1 制订本方法标准的技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目的

5.1.1 方法标准适用的环境要素、被测对象

本方法标准适用于土壤、沉积物中多氯联苯单体的分析测定。

209 种 PCBs 中指示性 PCBs 和共平面 PCBs 这两类 PCBs 一直被重点关注。指示性 PCBs 指联合国 GEMS/FOOD 中规定作为 PCBs 污染状况进行替代监测的指示性单体，包括 PCB28、PCB52、PCB101、CPB118、PCB138、PCB153、PCB180 共 7 种。共平面 PCBs

指毒性与二恶英接近的 PCB 单体，包括 PCB81、PCB77、PCB123、PCB118、PCB114、PCB105、PCB126、PCB167、PCB156、PCB157、PCB169、PCB189 共 12 种。因此本标准选择这两类具有环境代表特性的 PCBs 作为分析测定的目标。

5.1.2 方法标准拟达到的特性指标要求。

本标准的检出限、定量测定范围、精密度、准确度等特性指标见方法验证报告表 2-1。

5.2 方法原理

土壤、沉积物中的多氯联苯单体采用微波萃取法、超声波提取或其它等效萃取方法，根据样品基体干扰情况选择适当的净化方法（如浓硫酸磺化、铜粉脱硫、弗罗里硅土柱、氧化铝等固相净化小柱）去除干扰物，用气相色谱/质谱法（GC/MS）检测。

5.3 试剂和材料

本方法标准中使用的有机溶剂均要求符合国家标准的色谱纯，包括正己烷、丙酮。硝酸、无水硫酸钠为优级纯。铜粉纯度不低于 99.5%。标准溶液可直接购买有证标准溶液，也可用标准物质制备。实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

5.4 仪器和设备

按照 HJ/T166 和 GB 17378.3 的要求，采样工具使用对多氯联苯无吸附作用的不锈钢或铝合金材质器具，5.4.1.2 样品容器使用对多氯联苯无吸附作用的不锈钢或玻璃材质密封器具。

根据本方法标准的分析技术要求，前处理提取装置为微波萃取装置或具有相当功能的提取设备，前处理浓缩装置为氮气浓缩仪或具有相当功能的浓缩设备，分析仪器为气相色谱/质谱仪（EI 源）。

5.5 样品

5.5.1 样品的采集

土壤样品的采集参照 HJ/T166 的相关要求进行，沉积物样品的采集参照 GB17378.3 的相关要求进行。采样工具应保持清洁，采样前应使用水和有机溶剂清洗，避免采集样品间的交叉污染。

5.5.2 样品的保存

按照 HJ/T166 及 GB17378.3 要求，将采集后的土壤和沉积物样品在实验室中风干、破碎、过筛。保存在棕色玻璃瓶中。

5.5.3 样品的预处理

土壤和沉积物样品风干及筛分参照 HJ/T166 及 GB17378.5 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的交叉污染。

5.6 分析步骤

5.6.1 净化小柱条件选择

(1) 氟罗里柱净化条件的选择

氟罗里硅土是多孔的硅酸镁颗粒，其极性强于硅胶。氟罗里净化柱是最常用的分析杀虫剂及多氯联苯的净化手段，可以有效地去除干扰杀虫剂及多氯碳氢化合物分析的极性有机化合物。1.0ml 浓度为 100 μ g/L 替代物四氯间二甲苯及 18 种多氯联苯单体目标化合物在氟罗里柱上进行净化，使用不同体积的正己烷/丙酮溶液（9:1）混合溶剂进行洗脱，淋洗的洗脱回收率见表 7。由表 7 可见，替代物及所有多氯联苯单体目标化合物在洗脱液体积 8-10ml，已达到完全的回收。使用 10ml 混合溶剂淋洗的回收率在 85.7%~108%，仅 PCB157 的淋洗回收率低于 90%。

表 7 氟罗里柱不同体积溶剂淋洗的洗脱回收率

序号	化合物	不同体积溶剂淋洗的洗脱回收率(%)					10ml 溶剂淋洗的洗脱回收率(%)
		2ml	4ml	6ml	8ml	10ml	
1	四氯间二甲苯	71.5	18.6	2.65	1.30	0.64	94.7
2	PCB28	61.3	28.4	2.54	1.22	0.59	94.1
3	PCB52	65.3	23.9	2.90	1.21	0.69	94.0
4	PCB101	77.1	20.3	2.67	1.30	0.67	102
5	PCB81	65.8	35.5	3.45	1.46	0.89	107
6	PCB77	48.3	39.4	2.95	1.15	0.49	92.3
7	PCB123	71.4	22.3	2.49	1.22	0.50	97.9
8	PCB118	66.3	22.0	2.47	1.06	0.66	92.5
9	PCB114	66.1	21.7	2.47	1.13	0.58	92.0
10	PCB153	80.9	16.2	2.61	1.58	0.57	102
11	PCB105	57.1	34.7	3.04	1.28	0.68	96.8
12	PCB138	74.2	28.7	2.98	1.16	0.68	108
13	PCB126	63.3	39.5	3.30	1.27	0.59	108
14	PCB167	75.1	19.8	2.38	1.36	0.60	99.2
15	PCB156	68.2	24.7	2.34	1.06	0.56	96.9
16	PCB157	59.1	23.2	2.12	0.91	0.39	85.7
17	PCB180	74.0	14.2	2.32	1.17	0.47	92.2
18	PCB169	49.8	40.4	3.56	1.64	0.62	96.0
19	PCB189	84.7	18.8	2.53	1.54	0.19	108

(2) 硅胶柱净化条件的选择

硅胶净化柱是有硅酸钠与硫酸反应，经一定工艺支撑的多孔的粒状聚合物的极性固定相。硅胶对有机物的吸附能力随其极性的增加而加强。净化杀虫剂及多氯联苯通常使用含 3.3%水分的硅胶。1.0ml 浓度为 100 μ g/L 替代物四氯间二甲苯及 18 种多氯联苯单体目标化合物在酸性硅胶柱上进行净化，使用不同体积的正己烷溶剂进行洗脱，淋洗的洗脱回收率

见表 8。由表 8 可见，替代物及所有多氯联苯单体目标化合物在洗脱液体积 8-10ml，已达到完全的回收。使用 10ml 混合溶剂淋洗的回收率在 81.2%~107%。

表 8 硅胶柱不同体积溶剂淋洗的洗脱回收率

序号	化合物	不同体积溶剂淋洗的洗脱回收率(%)					10ml 溶剂淋洗的洗脱回收率(%)
		2ml	4ml	6ml	8ml	10ml	
1	四氯间二甲苯	89.0	7.1	2.65	1.30	0.64	101
2	PCB28	10.4	91.7	3.32	1.22	0.46	107
3	PCB52	11.4	83.8	2.60	1.21	0.50	99.5
4	PCB101	26.8	72.4	1.78	1.30	0.37	103
5	PCB81	7.0	91.4	1.34	1.46	0.42	102
6	PCB77	0.5	88.0	1.07	1.15	0.34	91.1
7	PCB123	20.8	70.7	1.18	1.22	0.35	94.3
8	PCB118	19.2	72.8	1.51	1.06	0.33	94.9
9	PCB114	20.8	70.8	1.26	1.13	0.35	94.3
10	PCB153	44.3	47.5	1.37	1.58	0.35	95.1
11	PCB105	1.8	93.3	4.14	1.28	0.30	101
12	PCB138	12.7	82.3	1.18	1.16	0.43	97.8
13	PCB126	4.2	91.6	0.59	1.27	0.39	98.1
14	PCB167	33.0	50.9	0.88	1.36	0.31	86.5
15	PCB156	16.0	66.8	0.67	1.06	0.34	84.9
16	PCB157	5.4	72.5	0.13	2.91	0.26	81.2
17	PCB180	37.6	43.3	1.69	1.17	0.20	84.0
18	PCB169	11.4	76.0	3.27	1.64	0.27	92.6
19	PCB189	35.3	50.5	1.06	1.54	0.30	88.7

(3) 石墨碳柱净化条件的选择

非多孔石墨化碳黑净化柱，对平面结构分子具有很强的吸附性，对色素类干扰物质的有较好的净化效果。1.0ml 浓度为 100 μ g/L 的替代物四氯间二甲苯及 18 种对氯联苯单体目标化合物在石墨碳柱上进行净化，分别使用正己烷/丙酮（9：1）混合溶液和甲苯溶剂进行洗脱，淋洗的洗脱回收率见表 9 和表 10。由表 9 可见，用正己烷/丙酮溶液（9：1）混合溶液进行洗脱，在洗脱液体积达 12ml 时，部分多氯联苯化合物达到一定的回收率 67.7%~90.9%，而有 4 种多氯联苯单体（PCB81、PCB77、PCB126 和 PCB169）无法洗脱，回收率为 0。由表 10 可见，用甲苯溶液进行洗脱，在洗脱液体积达 12ml 时，替代物及所有多氯联苯单体目标化合物已达到完全的回收，回收率在 93.5%~112%。

表 9 石墨碳柱不同体积正己烷溶剂淋洗的洗脱回收率

序号	化合物	不同溶剂溶剂淋洗的洗脱回收率(%)						12ml 溶剂淋洗的洗脱回收率(%)
		2ml	4ml	6ml	8ml	10ml	12ml	
1	四氯间二甲苯	0	0	0	0.31	6.89	20.8	27.9
2	PCB28	0.2	62.6	16.35	3.18	1.89	0.94	85.2
3	PCB52	84.8	4.6	0.48	1.05	0	0	90.9
4	PCB101	84.4	5.1	0.39	0	0	0	89.9
5	PCB81	0	0	0	0	0	0	0
6	PCB77	0	0	0	0	0	0	0
7	PCB123	0	7.5	38.9	16.1	7.89	2.95	73.4
8	PCB118	0	9.4	38.5	13.5	7.15	3.30	71.8
9	PCB14	0	27.7	42.9	6.82	1.80	1.05	80.3
10	PCB153	82.0	4.4	0.30	0	0	0	86.8
11	PCB105	0	3.9	26.7	16.2	10.1	3.67	60.6
12	PCB138	76.1	6.9	0.49	0	0	0	83.5
13	PCB126	0	0	0	0	0	0	0
14	PCB167	0	1.5	23.8	22.9	12.8	6.62	67.6
15	PCB156	0	4.7	37.9	19.2	8.70	2.40	72.9
16	PCB157	0	0.0	10.4	16.2	16.3	7.98	50.9
17	PCB180	64.1	10.6	0.55	0	0	0	75.2
18	PCB169	0	0	0	0	0	0	0
19	PCB189	0.0	0.0	19.0	19.8	14.9	6.16	59.8

表 10 石墨碳柱不同体积甲苯溶剂淋洗的洗脱回收率

序号	化合物	不同溶剂溶剂淋洗的洗脱回收率(%)				12ml 溶剂淋洗的洗脱回收率(%)
		2ml	5ml	10ml	12ml	
1	四氯间二甲苯	0	86.7	15.8	0.51	103
2	PCB28	34.9	37.1	20.6	0.93	93.5
3	PCB52	45.3	28.5	24.2	0.92	98.9
4	PCB101	41.7	33.6	21.7	0.99	98.0
5	PCB81	1.5	92.1	9.1	1.11	104
6	PCB77	2.6	96.3	12.6	0.87	112
7	PCB123	32.4	46.5	21.9	0.93	10

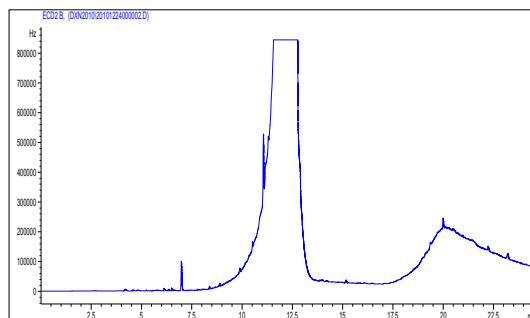
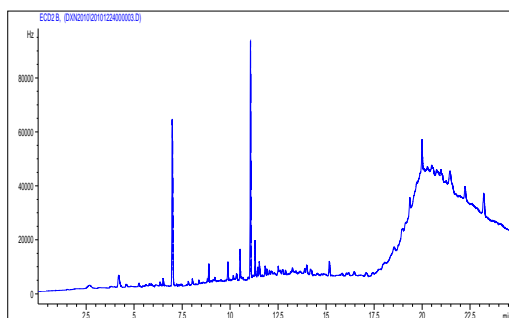
8	PCB118	31.7	49.0	21.0	0.81	102
9	PCB114	24.0	63.5	13.7	0.86	102
10	PCB153	44.8	24.0	34.5	1.20	104
11	PCB105	42.5	33.2	31.5	0.97	108
12	PCB138	47.9	48.6	34.1	0.88	111
13	PCB126	36.2	45.6	39.7	0.97	102
14	PCB167	25.7	60.9	8.6	1.03	96.2
15	PCB156	36.4	46.6	16.5	0.81	100
16	PCB157	0.0	73.7	30.0	2.21	106
17	PCB180	0.0	70.6	33.7	0.89	105
18	PCB169	27.0	60.0	13.7	1.25	102
19	PCB189	34.9	37.1	20.6	0.93	93.5

5.6.2 脱硫铜粉的活化

沉积物样品中常含有大量的以多原子聚合状存在的元素硫，在萃取和净化过程中常因为和多氯联苯有相似的行为而对分析产生强烈干扰。采用铜粉脱硫，应进行有效的活化，保证脱硫的效率。活化后的铜粉应具有鲜亮的色泽。图 2 为有效活性铜粉净化海底沉积物样品 A 后的色谱图，图 3 为同样条件活化后的铜粉与空气接触 5-10 分钟后净化样品 A 的色谱图。由图可见，活化后的铜粉和空气接触，会很快降低铜粉的活性，因此在活化铜粉后应尽量避免与空气接触。

图 2 有效活性铜粉净化海底沉积物样品 A 色谱图

图 3 铜粉与空气接触失活后净化样品 A 的色谱图



5.6.3 气相色谱柱的选择

多氯联苯系列化合物属于非极性化合物，因此一般使用弱极性或非极性色谱柱对其进行分离和分析。目前，常用于多氯联苯分析的色谱柱有 DB-5、DB-XLB、和 DB-1701 等。采用上述三种常用色谱柱对 18 种多氯联苯单体进行测定，经色谱分离条件优化后，18 种多氯联苯单体在三种色谱柱上的色谱峰保留时间见表 11。由表 11 可见，在 DB-1701 柱上，PCB157 和 PCB180 两种化合物色谱峰完全重叠无法分离；在 DB-XLB 柱上，PCB114 和

PCB153 无法完全分离，且分析时间较长，实现 18 种多氯联苯单体分离分析时间为 30 分钟左右；而在 DB-5 柱上，18 种多氯联苯单体能在比较短的时间（19 分钟内）基本实现其所有组分的良好分离。因此，本标准选用 DB-5 色谱柱对目标化合物 18 种多氯联苯单体进行分离分析。

表 11 18 种多氯联苯单体在色谱柱上的色谱峰保留时间

序号	化合物	保留时间 (min)		
		DB-1701 柱	DB-XLB 柱	DB-5 柱
1	PCB 28	11.868	17.752	10.389
2	PCB 52	12.575	18.709	10.735
3	PCB 101	14.812	21.01	11.767
4	PCB81	16.281	22.012	12.192
5	PCB 77	16.961	22.299	12.351
6	PCB 123	17.281	22.642	12.685
7	PCB 118	17.456	22.794	12.748
8	PCB 114	17.807	23.122	12.946
9	PCB 153	17.981	23.195	13.133
10	PCB 105	18.574	23.602	13.241
11	PCB 138	18.997	24.084	13.706
12	PCB 126	19.565	24.852	13.955
13	PCB 167	19.711	25.255	14.392
14	PCB 156	20.382	26.211	15.009
15	PCB 157	20.600	26.381	15.151
16	PCB 180	20.600	26.52	15.480
17	PCB 169	21.715	28.251	16.228
18	PCB 189	22.654	29.88	17.645

5.6.4 标准曲线绘制

将多氯联苯标准使用液进一步稀释，配制浓度系列标准溶液（如标准系列溶液参考浓度依次为 5、10、20、50、100、200、250、500 $\mu\text{g/L}$ ），加入内标四氯间二甲苯使用液(如内标参考浓度为 500 $\mu\text{g/L}$)，以此来考察 18 种多氯联苯单体在气相色谱/质谱仪器上的响应线性范围，结果见表 12。由表 12 可见，18 种多氯联苯单体在两个数量级浓度范围内，相对响应因子的标准偏差在 5.6%~18.8%，可以满足监测分析的要求。

表 12 18 种多氯联苯单体的响应因子

化合物	不同浓度 18 种多氯联苯单体的响应因子（浓度单位： $\mu\text{g/L}$ ）										标准偏差 Cv (%)
	5.0	10.0	20.0	40.0	50.0	100	200	250	500	平均值	
PCB 28	11.3	10.5	9.2	10.1	10.1	9.7	10.2	10.2	10.0	10.2	5.6
PCB 52	9.0	7.8	6.8	7.5	7.5	7.2	7.5	7.4	7.3	7.5	8.3
PCB 101	7.3	6.5	5.8	6.6	6.6	6.5	7.0	7.0	6.9	6.7	6.2

化合物	不同浓度 18 种多氯联苯单体的响应因子 (浓度单位: $\mu\text{g/L}$)										标准偏差 Cv (%)
	5.0	10.0	20.0	40.0	50.0	100	200	250	500	平均值	
PCB81	9.5	8.3	6.8	7.6	7.8	7.5	8.5	8.8	9.0	8.2	10.5
PCB 77	7.2	6.6	6.0	6.6	7.1	7.2	8.2	8.5	8.8	7.3	12.9
PCB 123	8.5	7.1	7.1	7.3	7.5	7.5	8.2	8.5	8.7	7.8	8.5
PCB 118	16.0	13.9	12.6	14.6	15.1	15.3	16.9	17.5	18.2	15.6	11.6
PCB 114	8.9	7.3	6.7	7.5	8.1	7.7	8.8	9.2	9.3	8.2	11.2
PCB 153	6.2	5.5	4.9	5.5	5.7	5.9	6.3	6.3	6.5	5.9	8.6
PCB 105	7.8	6.7	5.6	7.0	7.2	7.1	7.9	8.5	8.9	7.4	13.4
PCB 138	4.5	4.4	3.9	4.7	4.5	4.6	5.0	5.4	5.4	4.7	10.7
PCB 126	5.3	4.9	4.3	5.4	5.0	5.4	6.0	6.8	6.6	5.5	14.7
PCB 167	5.9	5.3	4.7	5.5	5.8	6.2	6.5	6.8	7.3	6.0	13.7
PCB 156	4.5	4.2	3.9	4.6	5.0	5.1	5.7	6.1	6.6	5.1	17.5
PCB 157	4.3	4.0	3.6	4.4	4.7	4.9	5.3	5.8	6.3	4.9	17.8
PCB 180	3.6	3.3	3.1	3.8	3.6	3.8	4.3	4.4	4.5	3.8	13.0
PCB 169	3.3	3.3	4.1	3.4	3.5	3.7	4.4	4.7	5.0	3.9	16.7
PCB189	3.2	3.0	2.9	3.1	3.3	3.4	4.0	4.3	4.9	3.6	18.8

5.6.5 气相色谱/质谱联用分析

(1) 气相色谱/质谱联用分析条件

进样口温度:270℃, 不分流进样 (0.75min 后分流比 60ml/min); 柱流量:1.0ml/min (恒流);
柱温: 40℃ (保持 0min) $\xrightarrow{35^\circ\text{C}/\text{min}}$ 280℃ (5min) (总分析时间 21.00min); 四极杆: 150℃;
离子源: 230℃ Interface: 280℃; 溶剂延迟时间: 5min; 进样量: 1 μl ; 选择离子扫描 (SIM)
模式, 20 种 PCB 的主要选择离子见表 13, 不同时间窗的选择离子扫描见表 14。

表 13 18 种 PCB 的主要选择离子

序号	保留时间	化合物	选择离子(M/Z)
1	10.389	PCB 28(2,4,4'-三氯联苯)	256/258/186/188
2	10.735	PCB 52 (2,2',5,5'-四氯联苯)	292/290/222/220
3	11.767	PCB 101 (2,2',4,5,5'-五氯联苯)	326/328/254/256
4	12.192	PCB81 (3,4,4',5-四氯联苯)	292/290/220/222
5	12.351	PCB 77 (3,3',4,4'-四氯联苯)	292/290/220/222
6	12.685	PCB 123(2',3,4,4',5-五氯联苯)	326/328/254/256
7	12.748	PCB 118 (2,3',4,4',5-五氯联苯)	326/328/254/256
8	12.946	PCB 114(2,3,4,4',5-五氯联苯)	326/328/254/256
9	13.133	PCB 153 (2,2',4,4',5,5'-六氯联苯)	360/362/290/288
10	13.241	PCB 105(2, 3, 3', 4, 4'-五氯联苯)	326/328/254/256
11	13.706	PCB 138 (2,2',3,4,4',5'-六氯联苯)	360/362/290/288
12	13.955	PCB 126(3, 3', 4, 4', 5-五氯联苯)	326/328/254/256
13	14.392	PCB 167(2, 3', 4, 4', 5, 5'-六氯联苯)	360/362/290/288
14	15.009	PCB 156(2, 3, 3', 4, 4', 5-六氯联苯)	360/362/290/288
15	15.151	PCB 157(2, 3, 3', 4, 4', 5'-六氯联苯)	360/362/290/288

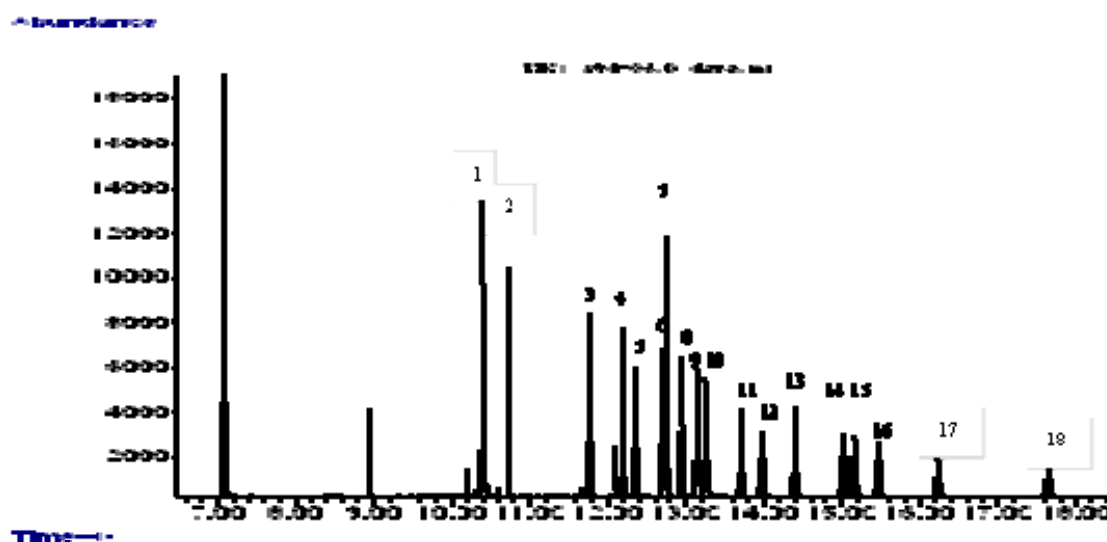
16	15.480	PCB 180 (2,2',3,4,4',5,5' 七氯联苯)	394/396/324/326
17	16.228	PCB 169(3, 3', 4, 4', 5, 5'-六氯联苯)	360/362/290/288
18	17.645	PCB 189(2, 3, 3', 4, 4', 5, 5'-七氯联苯)	394/396/326/324

注：定量离子均为上表选择离子中的第一个离子

表 14 不同时间窗内 20 种 PCB 的选择离子

时间窗 (min)	扫描离子
6.00-7.50	155/157/201/203
7.50-10.00	246/266/136/171
10.00-10.60	256/258/156/186
10.60-11.40	290/292/220/222
11.40-12.00	326/328/254/256
12.00-12.50	290/292/220/222
12.50-13.04	326/328/254/256
13.04-13.50	326/328/360/362/288/290/254/256
13.50-13.84	360/362/290/288
13.84-14.20	326/328/254/256
14.20-15.35	360/362/288/290
15.35-16.00	394/396/324/326
16.00-17.00	360/362/288/290
17.00-21.00	394/396/324/326

(2) 气相色谱/质谱图



1- 2,4,4'-三氯联苯; 2- 2,2',5,5'-四氯联苯; 3- 2,2',4,5,5'-五氯联苯; 4- 3,4,4',5-四氯联苯;
5- 3,3',4,4'-四氯联苯; 6- 2', 3, 4, 4', 5-五氯联苯; 7- 2,3',4,4',5-五氯联苯; 8- 2,3,4,4',5-五氯联苯; 9-
2,2',4,4',5,5' 六氯联苯; 10- 2,3,3',4,4'-五氯联苯; 11-2,2',3,4,4',5'-六氯联苯; 12- 3,3',4,4',5-五氯联苯; 13-
2,3',4,4',5,5'-六氯联苯; 14- 2,3,3',4,4',5-六氯联苯; 15- 2,3,3',4,4',5'-六氯联苯; 16- 2,2',3,4,4',5,5' 七氯联

苯：17- 3,3',4,4',5,5'-六氯联苯；18- 2,3,3',4,4',5,5'-七氯联苯

图 4 100 $\mu\text{g/L}$ 的 18 种多氯联苯单体的气相色谱/质谱图

5.7 方法的检出限和定量下限

按 HJ168 的规定，连续分析 7 个接近于检出限浓度的实验室空白加标样品，计算其标准偏差 S 。 $t_{(n-1, 0.99)}$ （如果连续分析 7 个样品，在 99% 的置信区间，七个值均是一样的，此时 $t_{6,0.99}=3.143$ ，其中： $t_{(n-1,0.99)}$ 为置信度为 99%、自由度为 $n-1$ 时的 t 值， n 为重复分析的样品数，相当于是 3.143 倍低浓度样品 7 次测定的标准偏差，即方法检出限 $\text{MDL}=3.143S$ ，测定下限为检出限的 4 倍。

本实验以 2.0 $\mu\text{g/kg}$ 作为检测限测定的浓度，实验及计算结果见表 15 和表 16。由表 15 可以看出，18 种多氯联苯单体的检出限为 0.3~0.6 $\mu\text{g/kg}$ 。其中 88.9% 的多氯联苯单体加标浓度满足在 3~5 倍计算出的方法检出限范围内，100% 的多氯联苯单体加标浓度满足在 1~10 倍计算出的方法检出限范围内，因此采用 2.0 $\mu\text{g/kg}$ 加标浓度计算最小检出限符合 HJ168 对确定方法最小检测限的规定。

表 15 方法检测限和测定下限（取样量 5g）

序号	化合物名称	检出限($\mu\text{g/kg}$)	定量下限($\mu\text{g/kg}$)
1	PCB 28	0.4	1.6
2	PCB 52	0.3	1.2
3	PCB 101	0.4	1.6
4	PCB81	0.3	1.2
5	PCB 77	0.4	1.6
6	PCB 123	0.6	2.3
7	PCB 118	0.3	1.2
8	PCB 114	0.5	2.0
9	PCB 153	0.5	2.0
10	PCB 105	0.4	1.5
11	PCB 138	0.5	2.0
12	PCB 126	0.4	1.5
13	PCB 167	0.4	1.6
14	PCB 156	0.4	1.6
15	PCB 157	0.4	1.6
16	PCB 180	0.4	1.6
17	PCB 169	0.3	1.2
18	PCB189	0.5	2.0

表 16 添加浓度(2.0 $\mu\text{g/kg}$)—空白基体测定精密度（单位： $\mu\text{g/kg}$ ）

化合物名称	1	2	3	4	5	6	7	标准偏差	变异系数 CV(%)
PCB 28	1.15	0.98	0.99	0.97	0.86	1.02	0.87	0.083	4.9
PCB 52	1.62	1.65	1.47	1.54	1.64	1.54	1.44	0.100	4.2
PCB 101	2.03	1.95	1.91	1.94	2.08	2.09	1.81	0.078	5.0
PCB81	1.81	1.78	1.68	1.77	1.84	1.82	1.63	0.121	3.9
PCB 77	2.27	2.05	2.09	2.09	2.28	2.25	1.98	0.186	6.1
PCB 123	2.01	1.8	2.03	2.24	2.12	2.15	1.73	0.066	9.3
PCB 118	2.22	2.11	2.14	2.23	2.17	2.18	2.04	0.143	3.3
PCB 114	2.34	2.13	2.06	2.05	2.4	2.19	2.06	0.133	7.2
PCB 153	1.98	1.83	1.79	1.92	2.12	1.93	1.72	0.116	6.7
PCB 105	1.93	1.81	1.78	1.75	1.94	1.79	2.07	0.156	5.8
PCB 138	2.25	2.22	2.14	2.34	2.56	2.15	2.11	0.121	7.8
PCB 126	1.76	1.92	1.99	1.77	1.99	1.77	1.70	0.111	6.1
PCB 167	2.14	2.06	2.01	2.07	2.19	1.96	1.86	0.116	5.6
PCB 156	1.95	1.76	1.94	1.97	2.06	1.87	1.74	0.100	5.8
PCB 157	2.20	2.09	2.14	2.11	2.24	2.17	1.93	0.131	5.0
PCB 180	2.05	2.04	1.78	1.87	2.01	1.78	1.76	0.091	6.5
PCB 169	1.95	2.03	1.97	2.00	1.84	1.85	1.79	0.130	4.6
PCB189	2.2	2.18	2.04	2.24	2.36	2.25	2.02	0.137	6.5

表 17 添加浓度(20.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$)—空白基体测定精密单位: ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

化合物名称	1	2	3	4	5	6	7	标准偏差	变异系数 CV(%)
PCB 28	15.3	15.5	14.8	14.7	16.3	16.0	11.9	0.64	3.2
PCB 52	17.9	17.5	17.1	17.3	17.8	18.4	14.8	0.71	3.6
PCB 101	17.5	17.8	18.1	17.6	17.9	18.2	16.2	0.57	2.9
PCB81	17.5	18.0	19.1	18.9	18.3	18.5	16.5	0.59	3.0
PCB 77	17.6	18.0	19.1	18.3	18.4	17.9	17.7	0.58	2.9
PCB 123	16.9	18.0	19.5	19.4	18.4	19.3	17.3	0.95	4.7
PCB 118	18.4	19.1	18.7	20.0	18.4	19.3	18.3	0.61	3.1
PCB 114	18.4	19.4	19.9	20.1	19.4	19.2	18.3	0.61	3.0
PCB 153	19.5	19.9	20.6	20.4	19.3	19.4	18.7	0.67	3.3
PCB 105	19.2	18.8	20.6	20.9	20.2	20.1	18.7	0.85	4.3
PCB 138	18.8	19.7	20.2	20	19.2	19.2	18.9	0.67	3.3
PCB 126	17.2	17.2	19.5	18.6	17.8	18.0	18.4	0.88	4.4
PCB 167	18.1	18.6	19.5	20.1	18.7	19.1	17.1	0.76	3.8
PCB 156	18.6	19.3	20.1	20.8	19.8	19.9	18.0	0.86	4.3
PCB 157	20.4	20.5	21.7	21.2	20.5	20.6	18.3	0.54	2.7

PCB 180	14.0	14.2	15.2	15.3	14.9	15.1	20.3	0.54	2.7
PCB 169	18.1	19.7	19.6	19.4	18.6	18.2	14.8	0.80	4.0
PCB189	18.2	18.9	19.0	19.2	18.2	18.4	17.7	0.42	2.1

表 18 添加浓度(80.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$)—空白基体测定精密度 (单位: $\mu\text{g}/\text{kg}$)

化合物名称	1	2	3	4	5	6	7	标准偏差	变异系数 CV(%)
PCB 28	57.4	46.4	51.4	49.8	47.9	51.8	50.8	6.9	8.9
PCB 52	66.0	51.7	61.2	55.5	55.7	58.9	58.2	5.9	8.6
PCB 101	79.4	62.2	75.6	64.8	71.2	72.8	71.0	7.6	9.0
PCB81	88.7	71.3	86.5	77.4	82.3	86.4	82.1	8.8	9.6
PCB 77	79.4	63.9	80.0	70.7	75.1	79.3	74.7	7.4	8.1
PCB 123	82.7	66.2	82.3	73.1	79.0	84.9	78.0	8.9	10.2
PCB 118	68.9	54.3	67.6	58.5	63.5	66.3	63.2	6.5	8.3
PCB 114	66.9	55.0	67.7	61.7	63.6	69.8	64.1	6.1	7.5
PCB 153	73.7	58.0	68.7	60.0	67.5	66.4	65.7	6.8	8.7
PCB 105	79.4	64.4	73.9	66.0	72.9	73.9	71.8	6.7	8.0
PCB 138	83.7	66.1	78.0	70.3	76.0	77.1	75.2	8.2	9.9
PCB 126	85.8	71.1	84.3	79.2	81.1	85.6	81.2	7.2	7.8
PCB 167	85.5	68.8	81.5	74.8	81.0	83.6	79.2	8.6	9.9
PCB 156	84.5	66.1	81.6	76.1	80.8	83.1	78.7	8.0	8.7
PCB 157	67.6	52.2	59.3	57.0	65.4	63.6	60.8	6.9	9.8
PCB 180	73.6	54.6	67.6	60.3	66.8	63.3	64.4	7.7	10.2
PCB 169	73.8	62.5	69.0	67.1	70.5	73.2	69.4	4.8	5.5
PCB189	87.8	67.8	81.7	72.2	81.0	83.6	79.0	8.7	9.3

5.8 方法的精密度和准确度

5.8.1 方法的精密度

本实验采用空白石英砂对 2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、20.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、80.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 三个浓度进行了精密度测试 (见表 16、表 17 和表 18), 从表中可以看出, 不同浓度的多氯联苯单体, 测试的相对标准偏差为 2.7%~10.7%, 说明方法的精密度良好。

5.8.2 方法的准确度

采用空白石英砂对三个浓度水平分别为 2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、20.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、80.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 进行准确度测定, 重复测定 7 次, 其加标回收率及准确度分析结果见表 19、表 20 和表 21。从表中看出,

平均加标回收率在 69.8%~113%之间, 从 2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~80.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 浓度范围内的准确度差异不大。

表 19 空白样品低浓度加标回收率

		添加浓度: 2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$						
化合物名称	1	2	3	4	5	6	7	平均值
PCB 28	80.9	82.4	73.4	76.9	82.1	76.8	71.8	77.8
PCB 52	102	97.4	95.6	97.1	104	104	90.1	98.6
PCB 101	90.3	88.9	84.1	88.3	91.9	91.1	81.6	88.0
PCB81	114	102	105	105	114	112	98.8	107
PCB 77	100	89.8	101.6	112	106	108	86.7	101
PCB 123	111	106	107	112	109	108	102	108
PCB 118	117	107	103	102	120	109	103	109
PCB 114	99.0	91.3	89.7	96.1	106	96.3	86.2	94.9
PCB 153	96.3	89.8	88.8	87.7	97.2	89.4	104	93.3
PCB 105	113	111	107	117	128	108	106	113
PCB 138	88.1	95.8	99.7	88.6	99.4	88.4	84.9	92.1
PCB 126	107	103	100	103	109	98.2	92.8	102
PCB 167	97.6	88.1	96.8	98.7	103	93.4	87.2	95.0
PCB 156	110	104	107	106	112	109	96.6	106
PCB 157	102	102	89.1	98.3	101	89.2	88.2	95.7
PCB 180	97.5	102	98.6	99.9	91.8	92.0	89.7	95.9
PCB 169	110	109	102	112	118	112	99.8	109
PCB189	106	101	98.5	113	111	108	94.4	105

表 20 空白样品中浓度加标回收率

		添加浓度: 20.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$						
化合物名称	1	2	3	4	5	6	7	平均值
PCB 28	76.6	77.4	74.0	73.5	81.4	80.2	73.8	76.7
PCB 52	89.7	87.6	85.5	86.3	89.0	92.0	80.9	87.3
PCB 101	87.5	89.2	90.7	87.9	89.7	91.0	82.6	88.4
PCB81	87.4	90.2	95.5	94.5	91.3	92.7	88.7	91.5
PCB 77	88.1	89.8	95.5	91.3	92.0	89.7	86.5	90.4
PCB 123	84.5	89.8	97.6	97.0	91.8	96.5	91.7	92.7
PCB 118	92.1	95.6	93.7	100	92.0	96.3	91.5	94.5
PCB 114	92.2	97.0	99.6	101	97.2	96.0	93.4	96.6
PCB 153	97.5	99.7	103	102	96.4	97.0	93.3	98.4
PCB 105	95.8	93.8	103	105	101	100	94.7	99.0

化合物名称	1	2	3	4	5	6	7	平均值
PCB 138	94.2	98.7	101	100	96.0	96.1	91.8	96.9
PCB 126	85.8	86.2	97.6	92.8	88.9	90.1	85.7	89.6
PCB 167	90.5	93.2	97.5	101	93.5	95.5	89.9	94.4
PCB 156	92.9	96.3	101	104	99.0	99.4	91.5	97.6
PCB 157	102	102	109	106	103	103	101	104
PCB 180	69.9	70.1	76.1	76.6	74.9	74.9	73.8	73.8
PCB 169	90.7	98.4	98.0	96.9	93.0	90.9	88.5	93.8
PCB189	91.0	94.3	94.9	95.8	91.2	92.1	90.7	92.9

表 21 空白样品高浓度加标回收率

添加浓度：80.0 μ g/kg

化合物名称	1	2	3	4	5	6	7	平均值
PCB 28	71.8	68.0	64.2	62.3	79.9	64.8	77.8	69.8
PCB 52	82.5	64.6	76.5	69.4	69.7	73.6	68.9	72.2
PCB 101	99.3	77.7	94.5	81.0	89.0	91.0	84.3	88.1
PCB81	111	89.1	108	96.8	103	108	91.1	101
PCB 77	99.3	79.8	101	88.4	93.9	99.2	90.9	93.1
PCB 123	103	82.7	103	91.4	98.7	106	87.7	96.1
PCB 118	86.1	67.8	84.5	73.1	79.4	82.9	78.8	78.9
PCB 114	83.6	68.7	84.7	77.1	79.5	87.2	81.6	80.3
PCB 153	92.1	72.5	85.9	75.0	84.4	82.9	78.3	81.6
PCB 105	99.3	80.5	92.4	82.5	91.1	92.4	84.2	88.9
PCB 138	105	82.6	97.6	87.8	95.0	96.4	82.8	92.4
PCB 126	107	88.8	105	99.0	101	107	92.4	100
PCB 167	107	86.0	102	93.5	101	104	86.4	97.2
PCB 156	106	82.7	102	95.1	101	104	92.7	97.6
PCB 157	84.5	65.2	74.1	71.2	81.7	79.5	70.4	75.2
PCB 180	92.0	68.3	84.5	75.4	83.5	79.2	75.5	79.8
PCB 169	92.2	78.1	86.3	83.9	88.2	91.5	88.6	87.0
PCB189	110	84.8	102	90.3	101	104	94.1	98.1

5.9 方法的适应性

5.9.1 不同性质土壤的方法适用性检验

土壤的质地大致可以分为砂土、壤土和粘土，其中砂土中粘土成分为 20%，粘壤土中粘土成分为 60%。因此我们选用了四种能比较完全代表不同性质土壤的空白土壤样品，见表 22。

表 22 不同类型空白土壤

序号	空白土壤名称	编号	特征含量
1	砂质土	clean soil NO1: clean sandy soil	粘土成分为 20%
2	砂质壤土	clean soil NO2: clean clay loam	粘土成分为 40%
3	粘壤土	clean soil NO3: clean sandy loam	粘土成分为 60%
4	沙子	clean soil NO4: clean sandy	二氧化硅为主要成分

用上述四种不同类型空白土壤作为基体，应用本标准方法进行不同浓度的加标实验，进行适用性检验。结果见表 23~表 26。分别对其进行三种不同浓度的基体加标检验，由下表可见，沙子加标 2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~80.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 平均加标回收率在 63.5%~107%，精密度在 2.2%~10.2% 之间；砂土加标 2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~80.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 平均加标回收率在 65.0%~121%，精密度在 2.2%~14.5% 之间；砂质壤土加标 2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~80.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 平均加标回收率在 64.4%~117%，精密度在 4.6%~10.7% 之间；粘壤土加标 2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~80.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 平均加标回收率在 67.1%~119%，精密度在 2.3%~13.6% 之间。

从分析结果可见，四种不同性质土壤基体加标 2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~80.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 平均加标回收率在 64.4%~121%，变异系数在 2.2%~13.6% 之间。由此可见，本方法对不同性质样品适用性均良好。

表 23 沙子空白基体加标回收率、标准偏差及变异系数

化合物名称	2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 空白加标			20.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 空白加标			80.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 空白加标		
	回收率	标准偏差	变异系数 (%)	回收率	标准偏差	变异系数 (%)	回收率	标准偏差	变异系数 (%)
PCB 28	73.4	3.6	4.6	77.2	3.2	4.1	63.5	4.8	7.6
PCB 52	95.6	3.8	3.8	88.4	2.4	2.7	72.7	6.3	8.6
PCB 101	84.1	2.8	3.1	89.3	1.4	1.6	88.7	8.1	9.2
PCB81	105	5.2	4.8	91.9	3.0	3.2	103	8.3	8.1
PCB 77	102	7.7	7.4	91.1	2.6	2.8	93.4	8.0	8.6
PCB 123	107	2.3	2.2	92.9	5.2	5.6	97.5	8.9	9.1
PCB 118	103	7.1	6.5	95.0	3.0	3.2	86.1	7.2	9.1
PCB 114	89.7	5.9	6.1	97.1	3.0	3.1	80.1	6.7	8.3
PCB 153	88.8	4.1	4.5	99.2	2.7	2.7	82.1	7.3	8.8
PCB 105	107	7.9	6.9	99.7	4.2	4.2	89.7	7.0	7.8
PCB 138	99.7	5.6	6.0	97.7	2.7	2.8	94.0	7.7	8.2
PCB 126	100	4.2	4.1	90.2	4.5	4.9	102	7.0	6.9

PCB 167	96.8	5.1	5.3	95.1	3.5	3.7	99.0	7.8	7.9
PCB 156	107	2.8	2.6	98.6	3.7	3.7	98.4	8.5	8.6
PCB 157	89.1	6.2	6.4	104	2.7	2.6	76.0	7.2	9.5
PCB 180	98.6	4.1	4.3	73.8	3.0	4.0	80.5	8.2	10.2
PCB 169	102	5.1	4.6	94.7	3.6	3.8	86.7	5.2	6.0
PCB189	98.5	5.5	5.2	93.2	2.0	2.2	98.8	9.4	9.5

表 24 砂土空白基体加标回收率、标准偏差及变异系数

化合物名称	2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 空白加标			20.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 空白加标			80.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 空白加标		
	回收率	标准偏差	变异系数 (%)	回收率	标准偏差	变异系数 (%)	回收率	标准偏差	变异系数 (%)
PCB 28	83.2	2.7	2.9	85.1	3.0	3.6	65.0	2.8	3.8
PCB 52	109	3.2	2.9	101	4.3	4.3	74.1	4.6	5.7
PCB 101	89.6	5.0	5.6	90.1	3.3	3.7	92.3	2.5	3.2
PCB81	98.5	5.5	5.6	96.9	3.4	3.5	104	2.2	2.7
PCB 77	91.6	2.6	2.8	94.9	3.6	3.8	94.2	3.3	4.2
PCB 123	91.7	3.4	3.7	99.1	3.7	3.7	98.4	2.8	3.4
PCB 118	93.9	3.3	3.5	89.9	3.7	4.1	82.3	2.7	3.6
PCB 114	106	5.0	4.7	98.2	3.6	3.7	84.2	2.5	3.2
PCB 153	94.3	4.6	4.9	91.5	3.6	3.9	86.1	1.8	2.2
PCB 105	119	3.3	2.7	95.2	3.7	3.9	90.9	3.0	3.8
PCB 138	105	8.7	8.3	88.6	4.3	4.8	92.8	1.9	2.4
PCB 126	90.5	4.0	4.5	82.9	2.8	3.4	84.2	2.5	3.3
PCB 167	87.8	4.3	4.9	87.8	3.5	3.9	81.3	2.7	3.5
PCB 156	110	6.6	6.0	91.9	3.2	3.5	89.6	3.0	3.9
PCB 157	87.0	4.6	5.3	91.9	2.9	3.1	75.5	4.1	5.8
PCB 180	121	5.7	4.7	83.5	12.1	14.5	83.9	3.6	5.0
PCB 169	105	8.9	8.4	85.2	2.9	3.4	81.8	1.7	2.4
PCB189	112	6.5	5.8	94.8	6.4	6.8	102	4.6	5.4

表 25 砂质壤土空白基体加标回收率、标准偏差及变异系数

化合物名称	2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 空白加标			20.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 空白加标			80.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 空白加标		
	回收率	标准偏差	变异系数 (%)	回收率	标准偏差	变异系数 (%)	回收率	标准偏差	变异系数 (%)
PCB 28	65.5	5.0	6.9	70.2	5.5	7.6	64.4	5.4	10.0
PCB 52	86.6	5.8	5.9	85.1	6.4	6.5	73.9	5.5	8.6
PCB 101	85.3	4.6	5.2	85.6	5.1	5.7	82.2	7.0	8.5

PCB81	107	7.2	6.4	94.5	8.0	7.1	93.1	7.4	8.0
PCB 77	102	6.8	6.3	91.3	7.5	7.0	84.5	6.4	7.6
PCB 123	110	6.6	5.9	93.5	7.3	6.5	90.4	6.7	7.4
PCB 118	103	5.2	4.8	85.8	5.8	5.3	73.2	6.9	9.4
PCB 114	89.0	6.9	7.3	95.4	7.6	8.0	74.2	6.7	9.0
PCB 153	83.8	8.0	8.7	86.5	8.9	9.6	75.8	7.7	10.2
PCB 105	111	4.9	4.2	91.7	5.4	4.6	82.2	6.5	7.9
PCB 138	96.8	4.5	4.8	82.8	5.0	5.3	85.9	6.8	7.9
PCB 126	101	7.9	7.1	78.5	8.7	7.9	93.9	6.3	6.7
PCB 167	96.9	7.2	7.1	81.7	8.0	7.9	89.8	8.0	8.9
PCB 156	104	6.7	6.2	87.0	7.4	6.8	88.8	7.4	8.3
PCB 157	89.3	5.1	5.2	88.9	5.6	5.7	67.3	4.9	7.3
PCB 180	92.0	4.7	5.0	68.7	5.2	5.6	73.8	6.5	8.8
PCB 169	117	8.5	7.0	79.8	9.4	7.7	75.7	5.2	6.9
PCB189	108	8.3	7.9	97.8	9.2	8.7	87.0	9.3	10.7

表 26 粘壤土空白基体加标回收率、标准偏差及变异系数

化合物名称	2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 空白加标			20.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 空白加标			80.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 空白加标		
	回收率	标准偏差	变异系数 (%)	回收率	标准偏差	变异系数 (%)	回收率	标准偏差	变异系数 (%)
PCB 28	67.1	4.5	4.4	67.9	5.3	7.0	72.5	2.8	3.8
PCB 52	94.1	10.0	10.5	85.6	6.0	6.4	87.7	4.6	5.7
PCB 101	82.1	5.5	5.3	81.1	5.9	6.7	74.8	2.5	3.2
PCB81	106.0	2.3	2.3	87.1	6.4	6.7	78.1	2.2	2.7
PCB 77	100.3	5.1	4.8	82.2	7.7	8.3	73.8	3.3	4.2
PCB 123	104.1	6.5	7.1	88.7	6.7	6.9	76.7	2.8	3.4
PCB 118	84.1	8.7	8.2	79.2	8.0	8.9	70.2	2.7	3.6
PCB 114	95.6	9.2	8.8	87.1	6.6	6.9	77.8	2.5	3.2
PCB 153	101.2	5.4	5.0	84.0	5.3	5.8	77.4	1.8	2.2
PCB 105	105.0	6.2	5.4	85.5	8.1	8.4	73.8	3.0	3.8
PCB 138	117.4	4.7	5.1	83.0	5.6	6.2	77.7	1.9	2.4
PCB 126	93.5	2.7	2.9	72.5	5.6	6.9	76.5	2.5	3.3
PCB 167	90.6	4.0	4.3	80.8	7.5	8.4	72.0	2.7	3.5
PCB 156	90.4	5.2	5.7	84.7	6.2	6.6	74.1	3.0	3.9
PCB 157	89.9	7.4	6.4	87.6	4.3	4.6	68.7	4.1	5.8
PCB 180	119.0	11.3	13.6	67.0	4.8	6.9	68.1	3.6	5.0
PCB 169	69.5	4.7	4.9	83.7	7.3	8.1	66.7	1.7	2.4
PCB189	92.7	4.5	4.4	74.0	6.4	7.8	86.1	4.6	5.4

5.9.2 不同类型沉积物的方法适用性检验

选用国内 5 个不同流域的沉积物样品，包括长江沉积物、松花江沉积物、滇池沉积物、海河沉积物和太湖沉积物，应用本标准方法进行 20.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 浓度的加标实验，进行适用性检验。结果见表 15。

在表 27 的测定结果中，5 个不同流域的沉积物样品中多氯联苯单体分别检出 4 种，浓度水平在 0.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~4.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；分别对其进行浓度为 20.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的样品加标测定，平均回收率 61.2%~122%。由此可见，本方法对不同流域沉积物样品适用性均良好。

表 27 不同流域的沉积物样品及其 20.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 浓度加标样品测定结果

化合物名称	长江沉积物		松花江沉积物		滇池沉积物		海河沉积物		太湖沉积物	
	测定值	加标回收率	测定值	加标回收率	测定值	加标回收率	测定值	加标回收率	测定值	加标回收率
PCB 28	ND	61.2%	ND	64.8%	2.9	65.1%	ND	78.9%	0.6	67.9%
PCB 52	2.5	76.3%	2.8	80.3%	2.4	87.3%	3.4	101%	0.6	79.3%
PCB 101	ND	73.7%	ND	108 %	2.8	82.8%	ND	89.6%	ND	122%
PCB81	ND	98.8%	ND	73.2%	ND	87.1%	ND	96.1%	ND	82.5%
PCB 77	ND	81.9%	ND	90.2%	ND	78.8%	ND	66.4%	ND	118%
PCB 123	ND	81.8%	ND	101 %	ND	80.6%	ND	73.8%	ND	78.6%
PCB 118	ND	83.2%	ND	79.7%	ND	79.2%	ND	77.2%	ND	99.9%
PCB 114	1.0	80.0%	1.1	81.1%	4.9	98.1%	0.7	84.5%	0.9	101%
PCB 153	ND	81.6%	ND	80.4%	ND	114%	ND	73.1%	ND	86.2%
PCB 105	ND	79.5%	ND	76.6%	ND	60.6%	ND	83.5%	ND	87.2%
PCB 138	ND	75.8%	ND	83.3%	ND	76.8%	ND	74.4%	ND	98.0%
PCB 126	ND	88.0%	ND	85.4%	ND	88.4%	ND	71.5%	ND	94.9%
PCB 167	ND	74.0%	ND	79.0%	ND	65.4%	ND	68.6%	ND	90.3%
PCB 156	ND	81.7%	ND	93.0%	ND	78.4%	ND	69.3%	ND	114%
PCB 157	ND	87.4%	ND	83.7%	ND	72.6%	ND	72.5%	ND	93.9%
PCB 180	ND	80.1%	ND	90.2%	ND	67.8%	ND	78.9%	ND	93.9%
PCB 169	ND	77.9%	ND	78.6%	ND	65.2%	ND	104%	ND	92.7%
PCB189	ND	72.0%	ND	91.6%	ND	72.5%	ND	89.6%	ND	93.4%

5.9.3 标准样品的方法适用性检验

应用本标准方法对河流多氯联苯沉积物有证标准样品进行测定，结果见表 28。由测定结果可见，该沉积物多氯联苯有证标准样品中含有 12 种本标准方法中的目标多氯联苯单体目标化合物，测定浓度值均能符合控制浓度范围的要求。

表 28 河流沉积物标准样品测定结果

单位: $\mu\text{g}/\text{kg}$

	样品测定浓度			样品测定浓度平均值	标准浓度值	控制浓度下限	控制浓度上限
	1	2	3				
PCB 28	7980	7990	7995	7995	8380	7925	8835
PCB 52	18132	18273	18218	18218	18455	18115	18795
PCB 101	2395	2440	2435	2435	2380	2170	2590
PCB81	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PCB 77	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PCB 123	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PCB 118	1772	1760	1730	1730	1925	1410	2440
PCB 114	106	80	92	92	91.5	70.5	112.5
PCB 153	775	926	864	864	865	630	1100
PCB 105	1413	1374	1479	1422	1785	1325	2245
PCB 138	744	863	814	814	950	690	1210
PCB 126	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PCB 167	89.1	96.4	93.7	93.4	89.5	79.5	99.5
PCB 156	220	199	203	203	203.5	181.5	225.5
PCB 157	54	43	49	49	50	40	60
PCB 180	819	753	806	793	800	745	855
PCB 169	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PCB189	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

5.10 结果计算

$$\text{土壤中化合物浓度} (\mu\text{g}/\text{kg}) = \frac{(A_x / A_{is}) \times C_{is}}{RF} \times \frac{V_{ex}}{V_{inj}} / W_0$$

- 式中: A_x = 目标化合物特征离子峰面积;
 A_{is} = 内标化合物特征离子峰面积;
 C_{is} = 内标化合物浓度 ng;
 V_{ex} = 样品提取液的体积 ml;
 V_{inj} = 样品浓缩后、进样前的定容体积;
 W_0 = 被提取土壤、沉积物样品的重量 g;
 RF = 被测物响应因子。

$$RF = \frac{A_x}{A_{is}} \times \frac{C_{is}}{C_x}$$

式中: A_x = 目标化合物特征离子峰面积;

A_{is} = 内标化合物特征离子峰面积;

C_{is} = 内标化合物浓度 ng;

C_x = 目标化合物的浓度 ng。

5.11 质量保证和质量控制

5.11.1 初始校准曲线的容许标准

每个化合物和替代物 RF 的相对标准偏差 (%RSD) 要不大于 20%，这时可用 5 个浓度 RF 值的均值即平均响应因子(\overline{RF})来作定量。

5.11.2 连续校准

连续校准用校准曲线的一个浓度点，其目的是评价仪器的灵敏度和线性。连续校准(CC) 每 12 小时分析 1 次。如果 CC 符合初始校准曲线的允许标准(百分漂移值 $\leq 30\%$)，就可以分析样品。

5.11.3 空白要求

每批样品测定时须分析 1 个实验室空白样品，实验室空白样品中每个目标化合物的浓度不得超过方法的检出限。

实验室空白中每个内标特征离子的峰面积要在同批 CC 中内标特征离子的峰面积的-50%~100%，保留时间与在 CC 中相应内标保留时间偏差要求在 ± 0.50 分钟以内。

实验室空白样品分析中上述指标超出允许标准时，需要查找原因消除影响，直至实验室空白样品分析指标合格后才能重新进行实际样品分析。

5.11.4 基体加标

每批样品须做 1 个基体加标 (Matrix spike)，加标浓度为原样品浓度的 1~5 倍。基体加标样品与原始样品相同的测试条件下进行分析，基体加标回收率及基体加标平行样相对偏差都有相应规定。土壤加标样品的回收率应在 60%~130%之间，沉积物加标样品的回收率应在 55%~135%。

如果加标样品的回收率超过允许标准，则应进行加标样品平行样的测定。如测定结果与前一次样品加标测定结果吻合，则表明因为存在样品的基体干扰，上述分析数据可正常使用。如样品加标平行的测定结果与前一次样品加标测定结果不吻合，则应重新进行样品加标分析，直至样品加标的回收满足实验室的质量控制要求，才能继续进行样品分析。

5.11.5 替代物回收率允许标准

替代物回收率允许标准也有相应规定，对于样品，如果 1 个或多个替代物回收率超过允许标准，样品需重新分析。如果重新分析样品的替代物回收率合格，则报告重新分析的

样品结果。如果重新分析样品的回收率和第一个样品一样，则两个结果都需报出，说明是基体效应。

5.11.6 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 CC 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 CC 中相应内标保留时间偏差在± 0.50min 以内。

6.方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

有六家单位参加了方法验证工作，具体参加人员名单、仪器、试剂如下表

参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份	验证单位
王玲玲	女	43	高工	分析化学		河南省环境监测中心站
轩月兰	女	26	工程师	环境工程		河南省环境监测中心站
李江	男	30	工程师	化学	2004年9月	泰州市环境监测中心站
陈军	男	45	高级工程师	环境监测	1989年8月	泰州市环境监测中心站
孔德洋	男	34	副研究员	环境科学		环境保护部南京环境科学研究所
宋宁慧	女	30	助理研究员	环境化学		环境保护部南京环境科学研究所
许静	女	30	助理研究员	环境科学		环境保护部南京环境科学研究所
胡恩宇	女	34	工程师	工业分析	1998年	南京市环境监测中心站
王美飞	女	31	工程师	分析化学	2007年	南京市环境监测中心站
张理扬	男	34	工程师	医学	2006年	大连市环境监测中心
洪颖	女	31	副科长、工程师	应用化学	2005年1月	南京出入境检验检疫局 电子电气产品实验室
徐培培	女	29		化学分析技术	2005年5月	南京出入境检验检疫局 电子电气产品实验室
丁军	男	30		化学分析技术	2006年4月	南京出入境检验检疫局 电子电气产品实验室
王金陵	女	28		工业分析	2005年5月	南京出入境检验检疫局 电子电气产品实验室

参加验证单位仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况	验证单位
气相色谱质谱仪	5975B		良好	河南省环境监测中心站
快速定量浓缩仪	BUCHI		良好	河南省环境监测中心站
快速溶剂萃取仪	ASE200		良好	河南省环境监测中心站
气相色谱质谱仪	Agilent7890-5	CN10729032-	正常	泰州市环境监测中心站

仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况	验证单位
	975	US73236893		
微波萃取仪	CEM 公司 MARS240/50	MD9654	正常	泰州市环境监测中心站
气相色谱质谱仪	Agilent7890-5 975		良好	环境保护部南京环境科学研究所
气相色谱质谱仪	Agilent7890-5 975		良好	南京市环境监测中心站
微波萃取仪			良好	南京市环境监测中心站
气相色谱质谱仪	Agilent6890-5 973		良好	大连市环境监测中心
微波仪	Mars	NJCIQ050002		南京出入境检验检疫局电子电气产品实验室
气质联用	Clarus 500	NJCIQ050058		南京出入境检验检疫局电子电气产品实验室

参加验证单位试剂及溶剂情况登记表

名称	厂家、规格	纯化处理方法	备注	验证单位
二氯甲烷	美国天地、农残级	无		河南省环境监测中心站
环己烷	美国天地、农残级	无		河南省环境监测中心站
丙酮	美国天地、农残级	无		河南省环境监测中心站
正己烷	天地公司	无		泰州市环境监测中心站
丙酮	天地公司	无		泰州市环境监测中心站
正己烷	MERCK/4L、农残级	无		环境保护部南京环境科学研究所
环己烷	天地、农残级	无		南京市环境监测中心站
正己烷	MERCK/4L、农残级	无		大连市环境监测中心
正己烷	默克公司、农残级	无		南京出入境检验检疫局电子电气产品实验室

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ/T168)和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》(环科函[2009]10 号)的要求,组织6家有资质的实验室进行验证。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求,编制方法验证报告,验证数据主要包括检出限、测定下限、精密度、标准物质准确度、以及实际样品加标回收率等。

6.1.2 方法验证的方案

方法检出限:分别测定多氯联苯单体浓度分别为2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的空白石英砂加标样品,剔除离群值后将各自的7次测定结果计算其标准偏差S,此时检出限 $\text{MDL}=\text{S}\times 3.143$ 。

方法的测定下限:参照HJ168,以4倍方法检出限确定为本方法目标物的测定下限。

方法精密度准确度:6家实验室测定多氯联苯单体浓度为2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、20.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、80.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的空白加标样品,对上述3种不同浓度加标样品测定结果剔除离群值后将各平行测定6次的结果计算平均值,标准偏差,相对标准偏差等。

方法准确度：6家实验室对三个浓度水平为2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、20.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、80.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 空白加标样品进行测定，重复测定6次，计算其加标回收率及准确度分析结果。

从实验室内对四种不同性质类型土壤样品及5个不同流域的沉积物样品作为基体应用本标准方法进行高、中、低三个不同浓度的加标实验的实验数据看，适用性均良好。本方法对不同类型土壤样品和5种不同流域沉积物添加高、中、低3种不同浓度，样品试验结果无明显差异，因此实验室间方法验证在4种土壤样品中选取中度粘土成分含量的砂质土壤样品、在5种沉积物样品中选取太湖沉积物样品，加标浓度选取中浓度20.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，进行实验室间方法验证。因砂质土壤样品未检出目标多氯联苯化合物，又选取土壤多氯联苯有证标准样品进行6家实验室间方法验证。

6.2 方法验证过程

(1) 通过筛选确定有资质方法验证单位。按照方法验证方案准备实验用品，与验证单位确定验证时间。在方法验证前，确保参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。

(2) 《方法验证报告》见附件一。

6.3 方法验证数据的取舍

(1) 检出限：考虑到实验室间差异，检出限选取6家实验室测定的结果中的最大值。

(2) 以本方法确定的4倍检出限为目标物的测定下限。

(3) 本课题组在进行方法验证报告数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。

(4) 方法精密度和准确度统计结果能满足方法特性指标要求。

7.与开题报告的差异说明

本标准方法基本按照开题报告的要求进行方法研究及论证，满足开题报告的要求。

8.标准的实施建议

建议尽快建立土壤沉积物中多氯联苯的国家控制标准。

9.参考文献

- [1]EPA8270 Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry(GC/MS) 气相色谱-质谱法测定半挥发性有机物
- [2]EPA8080 Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls by gas chromatography 气相色谱法测定有机氯农药和多氯联苯
- [3]EPA8082 Polychlorinated biphenyls(PCB) by gas chromatography 气相色谱法测定多氯联苯
- [4] HJ350-2007 展览会用地土壤环境质量评价标准
- [5] GB13015-91 含多氯联苯废物污染控制标准
- [6] ISO 10382-2002 2002(土质.有机氯农药和多氯化联苯的测定.电子俘获探测气相色谱法
- [7] EPA3540 Soxhlet Extraction 索氏提取
- [8]EPA3541 Automatic Soxhlet Extraction 自动索氏提取
- [9] EPA3550 Ultrasonic Extraction 超声波萃取
- [10]EPA3546 Microwave Extration 微波萃取
- [11] EPA3665 Sulfuric Acid/Permanganate Cleanup 硫酸/高锰酸盐净化方法
- [12] EPA3630 Silica Cleanup 硅胶净化
- [13]EPA3620. Florisil cleanup 氟罗里硅土净化

方法验证报告

方法名称：土壤 沉积物 多氯联苯单体的测定气相色谱-质谱法

项目主编单位：江苏省环境监测中心

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

项目负责人及职称：李娟（高工）

通讯地址：江苏省南京市凤凰西街 241 号

电话：025-86575235

报告编写人及职称：丁曦宁（工程师） 章勇（工程师）

报告日期 2011 年 1 月 18 日

1 原始测试数据

本方法的 6 家验证实验室依次为：1-泰州市环境监测中心站、2-河南省环境监测中心站、3-南京市环境监测中心站、4-大连市环境监测中心、5-国家环境保护部环境科学研究所、6-南京市出入境检验检疫局电子电器产品实验室。对《土壤 沉积物 多氯联苯单体的测定 气相色谱-质谱法》进行方法验证的结果进行汇总及统计分析，其结果如下：

1.1 实验室基本情况

表1-1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份	验证单位
王玲玲	女	43	高工	分析化学		河南省环境监测中心站
轩月兰	女	26	工程师	环境工程		河南省环境监测中心站
李江	男	30	工程师	化学	2004年9月	泰州市环境监测中心站
陈军	男	45	高级工程师	环境监测	1989年8月	泰州市环境监测中心站
孔德洋	男	34	副研究员	环境科学		环境保护部南京环境科学研究所
宋宁慧	女	30	助理研究员	环境化学		环境保护部南京环境科学研究所
许静	女	30	助理研究员	环境科学		环境保护部南京环境科学研究所
胡恩宇	女	34	工程师	工业分析	1998年	南京市环境监测中心站
王美飞	女	31	工程师	分析化学	2007年	南京市环境监测中心站
张理扬	男	34	工程师	医学	2006年	大连市环境监测中心
洪颖	女	31	副科长、工程师	应用化学	2005年1月	南京出入境检验检疫局电子电气产品实验室
徐培培	女	29		化学分析技术	2005年5月	南京出入境检验检疫局电子电气产品实验室
丁军	男	30		化学分析技术	2006年4月	南京出入境检验检疫局电子电气产品实验室
王金陵	女	28		工业分析	2005年5月	南京出入境检验检疫局电子电气产品实验室

表1-2 参加验证单位仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况	验证单位
气相色谱质谱仪	5975B		良好	河南省环境监测中心站
快速定量浓缩仪	BUCHI		良好	河南省环境监测中心站
快速溶剂萃取仪	ASE200		良好	河南省环境监测中心站
气相色谱质谱仪	Agilent7890-5975	CN10729032-US73236893	正常	泰州市环境监测中心站
微波萃取仪	CEM 公司	MD9654	正常	泰州市环境监测中心站

仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况	验证单位
	MARS240/50			
气相色谱质谱仪	Agilent7890-5975		良好	环境保护部南京环境科学研究所
气相色谱质谱仪	Agilent7890-5975		良好	南京市环境监测中心站
微波萃取仪	CEM	MAXS	良好	南京市环境监测中心站
气相色谱质谱仪	Agilent6890-5973		良好	大连市环境监测中心
微波仪	Mars	NJCIQ050002	良好	南京出入境检验检疫局电子电气产品实验室
气质联用	Clarus 500	NJCIQ050058	良好	南京出入境检验检疫局电子电气产品实验室

表1-3 参加验证单位试剂及溶剂情况登记表

名称	厂家、规格	纯化处理方法	备注	验证单位
二氯甲烷	美国天地、农残级	无		河南省环境监测中心站
环己烷	美国天地、农残级	无		河南省环境监测中心站
丙酮	美国天地、农残级	无		河南省环境监测中心站
正己烷	天地公司	无		泰州市环境监测中心站
丙酮	天地公司	无		泰州市环境监测中心站
正己烷	MERCK/4L、农残级	无		环境保护部南京环境科学研究所
环己烷	天地、农残级	无		南京市环境监测中心站
正己烷	MERCK/4L、农残级	无		大连市环境监测中心
正己烷	默克公司、农残级	无		南京出入境检验检疫局电子电气产品实验室

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

表 1-4 为 6 家实验室对《土壤和沉积物 多氯联苯单体的测定 气相色谱法/质谱法》中目标化合物检出限的原始测试数据。

表 1-4 方法检出限的测试数据表

化合物名称	实验室号	测定值 (µg/kg)							平均值 (µg/kg)	标准偏差 (µg/kg)	t 值	检出限 (µg/kg)	测定下限 (µg/kg)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次					
PCB28	1	1.65	1.45	1.39	1.58	1.44	1.45	1.54	1.50	0.09	3.143	0.29	1.16
	2	1.78	1.60	1.39	1.48	1.64	1.47	1.61	1.57	0.13	3.143	0.41	1.64
	3	1.57	1.50	1.74	1.49	1.66	1.45	1.48	1.56	0.11	3.143	0.34	1.36
	4	1.69	1.42	1.49	1.57	1.64	1.72	1.43	1.57	0.12	3.143	0.39	1.56
	5	1.52	1.73	1.67	1.55	1.49	1.55	1.42	1.56	0.11	3.143	0.33	1.32
	6	1.46	1.51	1.63	1.48	1.71	1.52	1.39	1.53	0.11	3.143	0.34	1.36
PCB52	1	1.78	1.86	1.68	2.04	1.96	1.82	1.74	1.84	0.13	3.143	0.39	1.56
	2	1.83	2.03	1.75	1.97	2.07	1.88	1.91	1.92	0.11	3.143	0.35	1.40
	3	1.67	1.93	2.05	1.77	1.62	1.94	1.70	1.81	0.16	3.143	0.51	2.04
	4	1.73	1.81	1.95	1.75	1.63	1.74	1.66	1.75	0.11	3.143	0.33	1.32
	5	2.05	1.79	1.68	1.70	1.89	1.66	1.81	1.80	0.14	3.143	0.43	1.72
	6	1.94	1.73	1.63	2.08	1.74	1.69	1.93	1.82	0.16	3.143	0.52	2.08
PCB101	1	1.72	1.90	1.63	1.74	1.90	1.78	1.62	1.76	0.11	3.143	0.36	1.44
	2	1.64	1.89	1.67	1.70	1.85	1.63	1.81	1.74	0.11	3.143	0.33	1.32
	3	1.57	1.67	1.75	1.62	1.77	1.60	1.84	1.69	0.10	3.143	0.32	1.28
	4	1.84	1.95	1.65	1.59	1.70	1.74	1.89	1.77	0.13	3.143	0.41	1.64
	5	1.77	1.93	1.58	1.79	1.65	1.75	2.02	1.78	0.15	3.143	0.48	1.92
	6	2.07	1.84	1.73	1.62	1.76	1.61	1.98	1.80	0.17	3.143	0.55	2.20
PCB81	1	1.73	1.97	1.65	2.18	1.84	1.79	2.06	1.89	0.19	3.143	0.60	2.40
	2	1.82	2.13	1.95	1.74	2.07	1.74	2.06	1.93	0.16	3.143	0.52	2.08
	3	1.77	1.64	1.95	1.71	1.89	2.12	1.69	1.82	0.17	3.143	0.54	2.16
	4	1.84	1.63	1.90	2.15	1.76	1.88	1.72	1.84	0.17	3.143	0.52	2.08
	5	1.73	1.92	1.68	1.73	1.95	1.82	1.61	1.78	0.13	3.143	0.39	1.56
	6	2.02	1.86	2.05	1.79	1.85	1.70	1.78	1.89	0.12	3.143	0.36	1.44
PCB77	1	1.83	2.15	1.77	1.68	2.07	1.82	2.01	1.90	0.17	3.143	0.54	2.16
	2	1.72	1.93	1.65	1.85	1.63	1.94	1.72	1.78	0.13	3.143	0.40	1.60
	3	2.05	1.84	1.72	1.95	2.11	1.87	1.73	1.90	0.15	3.143	0.47	1.88
	4	1.66	1.70	1.86	1.73	1.82	1.93	2.08	1.83	0.15	3.143	0.46	1.84
	5	1.82	1.91	1.80	1.64	1.85	1.71	1.97	1.81	0.11	3.143	0.35	1.40
	6	1.76	1.87	2.13	1.70	1.89	1.69	1.68	1.82	0.16	3.143	0.51	2.04
PCB123	1	1.85	2.18	2.05	1.85	2.11	1.97	2.01	2.00	0.12	3.143	0.39	1.56
	2	2.01	2.21	1.96	2.06	1.84	2.07	2.15	2.04	0.12	3.143	0.38	1.52
	3	1.83	2.07	1.76	2.13	1.85	1.76	2.04	1.92	0.16	3.143	0.49	1.96
	4	1.74	1.92	2.08	1.83	1.67	1.86	1.97	1.87	0.14	3.143	0.44	1.76
	5	1.77	1.82	1.75	2.08	1.92	2.15	1.86	1.91	0.15	3.143	0.48	1.92
	6	1.86	2.13	1.72	1.80	1.77	2.02	1.71	1.86	0.16	3.143	0.50	2.00
PCB118	1	2.06	2.28	2.16	2.31	1.94	2.05	2.16	2.14	0.13	3.143	0.41	1.64
	2	2.13	2.11	1.85	2.09	2.26	2.03	2.17	2.09	0.13	3.143	0.40	1.60
	3	2.03	2.27	1.86	2.08	2.17	1.96	2.21	2.08	0.15	3.143	0.46	1.84
	4	1.83	2.25	2.06	2.14	2.05	2.30	2.19	2.02	0.16	3.143	0.49	1.96
	5	1.74	2.13	1.88	2.06	2.12	2.25	2.06	2.02	0.17	3.143	0.54	2.16
	6	2.17	2.04	1.94	2.12	2.05	2.17	2.09	2.02	0.08	3.143	0.26	1.04
PCB114	1	1.95	2.18	2.21	2.05	1.89	2.08	1.93	2.04	0.12	3.143	0.39	1.56
	2	2.13	1.87	2.06	2.19	1.93	2.23	2.08	2.07	0.13	3.143	0.41	1.64
	3	2.04	1.76	2.17	2.06	1.92	2.11	1.85	1.99	0.15	3.143	0.47	1.88
	4	1.75	2.06	2.18	1.93	1.84	2.05	1.78	1.94	0.16	3.143	0.51	2.04

	5	2.06	2.14	1.81	2.08	1.92	1.86	1.82	1.96	0.14	3.143	0.43	1.72
	6	2.16	2.06	1.94	2.22	2.07	2.11	1.84	2.06	0.13	3.143	0.41	1.64
PCB15 3	1	1.73	1.92	2.04	1.68	1.84	2.07	1.82	1.87	0.15	3.143	0.46	1.84
	2	1.95	1.73	2.08	1.64	1.82	1.96	1.68	1.84	0.16	3.143	0.52	2.08
	3	1.82	1.75	1.64	1.86	2.09	2.13	1.88	1.88	0.18	3.143	0.55	2.20
	4	1.74	1.80	1.86	1.96	1.72	1.80	2.04	1.85	0.12	3.143	0.37	1.48
	5	1.88	2.06	2.12	1.73	1.84	1.91	1.76	1.90	0.15	3.143	0.46	1.84
	6	1.63	1.82	1.92	1.75	1.69	1.90	1.81	1.79	0.11	3.143	0.33	1.32
PCB10 5	1	2.16	2.08	2.35	2.03	2.21	2.17	1.93	2.13	0.14	3.143	0.43	1.72
	2	2.06	2.28	2.09	1.96	2.34	2.21	2.18	2.16	0.13	3.143	0.41	1.64
	3	2.11	2.37	2.04	2.26	2.18	2.20	2.05	2.17	0.12	3.143	0.37	1.48
	4	1.86	1.93	2.14	2.23	2.09	1.88	2.18	2.04	0.15	3.143	0.48	1.92
	5	2.28	2.03	2.11	2.06	1.92	2.10	2.04	2.08	0.11	3.143	0.34	1.36
	6	2.15	2.31	2.17	2.05	2.14	2.08	2.14	2.15	0.08	3.143	0.26	1.04
PCB13 8	1	1.75	1.98	1.86	1.63	1.88	2.03	1.75	1.84	0.14	3.143	0.44	1.76
	2	1.69	1.57	1.83	1.89	1.65	1.77	1.90	1.76	0.13	3.143	0.39	1.56
	3	1.92	1.70	1.76	1.82	1.81	1.94	1.86	1.83	0.09	3.143	0.27	1.08
	4	1.82	1.65	1.73	1.97	1.65	1.86	1.70	1.77	0.12	3.143	0.38	1.52
	5	1.74	1.82	1.69	1.71	1.92	1.82	1.97	1.81	0.11	3.143	0.33	1.32
	6	1.91	1.83	1.62	1.77	1.73	1.95	1.81	1.80	0.11	3.143	0.35	1.40
PCB12 6	1	2.06	1.87	1.79	2.01	1.74	2.08	1.82	1.91	0.14	3.143	0.43	1.72
	2	1.67	1.83	1.86	1.98	1.63	2.06	1.88	1.84	0.15	3.143	0.49	1.96
	3	1.78	1.91	2.03	1.83	1.73	1.85	1.93	1.87	0.10	3.143	0.32	1.28
	4	1.86	1.69	1.90	1.74	1.82	1.77	1.89	1.81	0.08	3.143	0.25	1.00
		1.95	1.72	1.88	2.04	1.64	1.86	2.10	1.88	0.16	3.143	0.52	2.08
		1.71	1.94	1.80	2.01	1.64	1.74	1.81	1.81	0.13	3.143	0.41	1.64
PCB16 7	1	1.79	1.90	2.08	1.66	1.71	1.84	1.62	1.80	0.16	3.143	0.50	2.00
	2	1.87	1.92	1.75	1.69	1.80	1.69	1.81	1.79	0.09	3.143	0.27	1.08
	3	1.93	1.74	1.88	1.73	1.86	1.70	1.91	1.82	0.10	3.143	0.30	1.20
	4	2.05	1.77	1.83	1.96	1.89	1.66	1.83	1.86	0.13	3.143	0.40	1.60
	5	1.71	1.93	1.85	1.60	1.88	2.07	1.94	1.85	0.16	3.143	0.49	1.96
	6	1.84	1.65	1.95	1.85	1.60	1.84	1.79	1.79	0.12	3.143	0.38	1.52
PCB15 6	1	2.12	1.94	2.08	2.17	2.10	1.84	2.20	2.06	0.13	3.143	0.41	1.64
	2	1.85	2.04	2.14	2.05	2.19	2.03	2.18	2.07	0.12	3.143	0.37	1.48
	3	2.09	2.18	1.95	2.03	1.85	2.17	2.07	2.05	0.12	3.143	0.37	1.48
	4	2.17	1.93	2.03	2.16	2.10	2.21	2.03	2.09	0.10	3.143	0.31	1.24
	5	2.11	2.04	1.93	1.85	2.06	2.21	1.82	2.00	0.14	3.143	0.45	1.80
	6	2.05	2.13	1.86	1.73	2.14	2.07	2.12	2.01	0.16	3.143	0.50	2.00
PCB15 7	1	1.97	1.73	1.84	2.08	1.79	1.88	1.69	1.85	0.14	3.143	0.43	1.72
	2	1.85	1.75	2.09	1.87	1.84	1.64	1.72	1.82	0.14	3.143	0.45	1.80
	3	1.72	1.66	1.94	1.75	1.92	1.82	1.71	1.79	0.11	3.143	0.34	1.36
	4	1.88	2.10	1.75	1.89	1.94	2.03	1.64	1.89	0.16	3.143	0.49	1.96
	5	1.75	1.88	1.90	1.62	1.75	1.80	1.74	1.78	0.09	3.143	0.30	1.20
	6	1.88	1.74	1.90	1.63	1.74	1.72	2.07	1.81	0.15	3.143	0.46	1.84
PCB18 0	1	1.85	1.73	1.70	1.93	1.58	1.76	1.84	1.77	0.12	3.143	0.36	1.44
	2	2.04	1.85	1.70	1.81	2.11	1.79	1.88	1.88	0.14	3.143	0.45	1.80
	3	1.85	1.92	1.74	1.80	2.01	1.76	1.96	1.86	0.10	3.143	0.32	1.28
	4	1.72	1.89	1.93	1.65	1.80	1.72	1.82	1.79	0.10	3.143	0.31	1.24
	5	1.85	2.08	1.57	1.77	1.67	1.80	2.04	1.83	0.18	3.143	0.58	2.32
	6	1.70	1.75	1.80	1.74	2.08	1.69	1.90	1.81	0.14	3.143	0.44	1.76
PCB16 9	1	2.11	1.99	1.89	2.01	1.68	1.95	1.82	1.92	0.14	3.143	0.44	1.76
	2	1.95	2.20	1.92	1.90	2.14	2.04	1.90	2.01	0.12	3.143	0.38	1.52

	3	2.07	1.90	2.10	2.21	2.12	1.89	2.04	2.05	0.12	3.143	0.37	1.48
	4	2.03	1.85	2.11	2.20	1.93	2.09	2.08	2.04	0.12	3.143	0.37	1.48
	5	2.18	1.87	1.82	1.99	2.25	1.94	1.87	1.99	0.17	3.143	0.52	2.08
	6	1.73	1.79	2.04	1.86	1.76	1.67	1.63	1.78	0.14	3.143	0.43	1.72
PCB18 9	1	2.08	1.86	2.23	2.19	2.04	2.15	2.19	2.11	0.13	3.143	0.40	1.60
	2	1.94	2.10	2.18	2.03	2.18	1.94	2.09	2.07	0.10	3.143	0.32	1.28
	3	2.04	2.17	2.25	2.15	2.04	2.11	1.89	2.09	0.12	3.143	0.37	1.48
	4	1.96	2.14	2.19	2.19	2.21	1.92	2.07	2.10	0.12	3.143	0.37	1.48
	5	2.08	2.03	2.17	2.05	1.96	2.19	2.06	2.08	0.08	3.143	0.25	1.00
	6	2.26	2.18	2.05	2.10	2.03	2.21	2.04	2.12	0.09	3.143	0.29	1.16

1.3 方法精密度测试数据

表 1-5 为 6 家实验室对《土壤 沉积物 多氯联苯单体的测定 气相色谱法/质谱法》中低浓度标准溶液加标空白石英砂样品测定的精密度原始测试数据。

表 1-5 低浓度空白加标样品的精密度测试数据

化合物名称	实验室号	测定值 (µg/kg)						平均值 (µg/kg)	标准偏差 Si	相对标准偏差 (%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
PCB28	1	1.45	1.39	1.58	1.44	1.45	1.54	1.48	0.07	4.8
	2	1.60	1.39	1.48	1.64	1.47	1.61	1.53	0.10	6.5
	3	1.50	1.74	1.49	1.66	1.45	1.48	1.55	0.12	7.6
	4	1.42	1.49	1.57	1.64	1.72	1.43	1.55	0.12	7.8
	5	1.73	1.67	1.55	1.49	1.55	1.42	1.57	0.11	7.3
	6	1.51	1.63	1.48	1.71	1.52	1.39	1.54	0.11	7.4
PCB52	1	1.86	1.68	2.04	1.96	1.82	1.74	1.85	0.13	7.3
	2	2.03	1.75	1.97	2.07	1.88	1.91	1.94	0.12	6.0
	3	1.93	2.05	1.77	1.62	1.94	1.70	1.84	0.16	9.0
	4	1.81	1.95	1.75	1.63	1.74	1.66	1.76	0.11	6.5
	5	1.79	1.68	1.70	1.89	1.66	1.81	1.75	0.09	5.1
	6	1.73	1.63	2.08	1.74	1.69	1.93	1.80	0.17	9.5
PCB101	1	1.90	1.63	1.74	1.90	1.78	1.62	1.76	0.12	7.0
	2	1.89	1.67	1.70	1.85	1.63	1.81	1.76	0.11	6.0
	3	1.67	1.75	1.62	1.77	1.60	1.84	1.71	0.09	5.5
	4	1.95	1.65	1.59	1.70	1.74	1.89	1.75	0.14	8.0
	5	1.93	1.58	1.79	1.65	1.75	2.02	1.79	0.17	9.3
	6	1.84	1.73	1.62	1.76	1.61	1.98	1.76	0.14	8.0
PCB81	1	1.97	1.65	2.18	1.84	1.79	2.06	1.92	0.19	10.1
	2	2.13	1.95	1.74	2.07	1.74	2.06	1.95	0.17	8.8
	3	1.64	1.95	1.71	1.89	2.12	1.69	1.83	0.19	10.1
	4	1.63	1.90	2.15	1.76	1.88	1.72	1.84	0.18	9.9
	5	1.92	1.68	1.73	1.95	1.82	1.61	1.79	0.14	7.6
	6	1.86	2.05	1.79	1.85	1.70	1.78	1.84	0.12	6.4
PCB77	1	2.15	1.77	1.68	2.07	1.82	2.01	1.92	0.19	9.7
	2	1.93	1.65	1.85	1.63	1.94	1.72	1.79	0.14	7.7
	3	1.84	1.72	1.95	2.11	1.87	1.73	1.87	0.15	7.8
	4	1.70	1.86	1.73	1.82	1.93	2.08	1.85	0.14	7.5
	5	1.91	1.80	1.64	1.85	1.71	1.97	1.81	0.12	6.8
	6	1.87	2.13	1.70	1.89	1.69	1.68	1.83	0.18	9.6
PCB123	1	2.18	2.05	1.85	2.11	1.97	2.01	2.03	0.11	5.7
	2	2.21	1.96	2.06	1.84	2.07	2.15	2.05	0.13	6.5
	3	2.07	1.76	2.13	1.85	1.76	2.04	1.94	0.16	8.5
	4	1.92	2.08	1.83	1.67	1.86	1.97	1.89	0.14	7.3
	5	1.82	1.75	2.08	1.92	2.15	1.86	1.93	0.16	8.0
	6	2.13	1.72	1.80	1.77	2.02	1.71	1.86	0.17	9.4
PCB118	1	2.28	2.16	2.31	1.94	2.05	2.16	2.15	0.14	6.5
	2	2.11	1.85	2.09	2.26	2.03	2.17	2.09	0.14	6.7
	3	2.27	1.86	2.08	2.17	1.96	2.21	2.09	0.16	7.5
	4	2.25	2.06	2.14	2.05	2.30	2.19	2.17	0.10	4.7

化合物名称	实验室号	测定值 (µg/kg)						平均值 (µg/kg)	标准偏差 Si	相对标准偏差 (%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
	5	2.13	1.88	2.06	2.12	2.25	2.06	2.08	0.12	5.8
	6	2.04	1.94	2.12	2.05	2.17	2.09	2.07	0.08	3.8
PCB114	1	2.18	2.21	2.05	1.89	2.08	1.93	2.06	0.13	6.3
	2	1.87	2.06	2.19	1.93	2.23	2.08	2.06	0.14	6.8
	3	1.76	2.17	2.06	1.92	2.11	1.85	1.98	0.16	8.1
	4	2.06	2.18	1.93	1.84	2.05	1.78	1.97	0.15	7.6
	5	2.14	1.81	2.08	1.92	1.86	1.82	1.94	0.14	7.2
	6	2.06	1.94	2.22	2.07	2.11	1.84	2.04	0.13	6.5
PCB153	1	1.92	2.04	1.68	1.84	2.07	1.82	1.90	0.15	7.7
	2	1.73	2.08	1.64	1.82	1.96	1.68	1.82	0.17	9.4
	3	1.75	1.64	1.86	2.09	2.13	1.88	1.89	0.19	10.0
	4	1.80	1.86	1.96	1.72	1.80	2.04	1.86	0.12	6.3
	5	2.06	2.12	1.73	1.84	1.91	1.76	1.90	0.16	8.3
	6	1.82	1.92	1.75	1.69	1.90	1.81	1.82	0.09	4.8
PCB105	1	2.08	2.35	2.03	2.21	2.17	1.93	2.13	0.15	6.9
	2	2.28	2.09	1.96	2.34	2.21	2.18	2.18	0.14	6.3
	3	2.37	2.04	2.26	2.18	2.20	2.05	2.18	0.13	5.8
	4	1.93	2.14	2.23	2.09	1.88	2.18	2.08	0.14	6.8
	5	2.03	2.11	2.06	1.92	2.10	2.04	2.04	0.07	3.3
	6	2.31	2.17	2.05	2.14	2.08	2.14	2.15	0.09	4.2
PCB138	1	1.98	1.86	1.63	1.88	2.03	1.75	1.86	0.15	7.9
	2	1.57	1.83	1.89	1.65	1.77	1.90	1.77	0.13	7.6
	3	1.70	1.76	1.82	1.81	1.94	1.86	1.82	0.08	4.5
	4	1.65	1.73	1.97	1.65	1.86	1.70	1.76	0.13	7.3
	5	1.82	1.69	1.71	1.92	1.82	1.97	1.82	0.11	6.1
	6	1.83	1.62	1.77	1.73	1.95	1.81	1.79	0.11	6.2
PCB126	1	1.87	1.79	2.01	1.74	2.08	1.82	1.89	0.13	7.0
	2	1.83	1.86	1.98	1.63	2.06	1.88	1.87	0.15	7.8
	3	1.91	2.03	1.83	1.73	1.85	1.93	1.88	0.10	5.4
	4	1.69	1.90	1.74	1.82	1.77	1.89	1.80	0.08	4.6
	5	1.72	1.88	2.04	1.64	1.86	2.10	1.87	0.18	9.5
	6	1.94	1.80	2.01	1.64	1.74	1.81	1.82	0.13	7.3
PCB167	1	1.90	2.08	1.66	1.71	1.84	1.62	1.80	0.17	9.6
	2	1.92	1.75	1.69	1.80	1.69	1.81	1.78	0.09	4.9
	3	1.74	1.88	1.73	1.86	1.70	1.91	1.80	0.09	5.0
	4	1.77	1.83	1.96	1.89	1.66	1.83	1.82	0.10	5.6
	5	1.93	1.85	1.60	1.88	2.07	1.94	1.88	0.16	8.3
	6	1.65	1.95	1.85	1.60	1.84	1.79	1.78	0.13	7.4
PCB156	1	1.94	2.08	2.17	2.10	1.84	2.20	2.06	0.14	6.8
	2	2.04	2.14	2.05	2.19	2.03	2.18	2.11	0.07	3.5
	3	2.18	1.95	2.03	1.85	2.17	2.07	2.04	0.13	6.3
	4	1.93	2.03	2.16	2.10	2.21	2.03	2.08	0.10	4.9
	5	2.04	1.93	1.85	2.06	2.21	1.82	1.99	0.15	7.4
	6	2.13	1.86	1.73	2.14	2.07	2.12	2.01	0.17	8.6
PCB157	1	1.73	1.84	2.08	1.79	1.88	1.69	1.84	0.14	7.6
	2	1.75	2.09	1.87	1.84	1.64	1.72	1.82	0.16	8.6
	3	1.66	1.94	1.75	1.92	1.82	1.71	1.80	0.11	6.3
	4	2.10	1.75	1.89	1.94	2.03	1.64	1.89	0.17	9.1
	5	1.88	1.90	1.62	1.75	1.80	1.74	1.78	0.10	5.8
	6	1.74	1.90	1.63	1.74	1.72	2.07	1.80	0.16	8.8
PCB180	1	1.73	1.70	1.93	1.58	1.76	1.84	1.76	0.12	6.8
	2	1.85	1.70	1.81	2.11	1.79	1.88	1.86	0.14	7.5
	3	1.92	1.74	1.80	2.01	1.76	1.96	1.87	0.11	6.1
	4	1.89	1.93	1.65	1.80	1.72	1.82	1.80	0.10	5.8
	5	2.08	1.57	1.77	1.67	1.80	2.04	1.82	0.20	11.1
	6	1.75	1.80	1.74	2.08	1.69	1.90	1.83	0.14	7.8
PCB169	1	1.99	1.89	2.01	1.68	1.95	1.82	1.89	0.12	6.6
	2	2.20	1.92	1.90	2.14	2.04	1.90	2.02	0.13	6.5
	3	1.90	2.10	2.21	2.12	1.89	2.04	2.04	0.13	6.2

化合物名称	实验室号	测定值 (µg/kg)						平均值 (µg/kg)	标准偏差 Si	相对标准偏差 (%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
	4	1.85	2.11	2.20	1.93	2.09	2.08	2.04	0.13	6.3
	5	1.87	1.82	1.99	2.25	1.94	1.87	1.96	0.16	8.0
	6	1.79	2.04	1.86	1.76	1.67	1.63	1.79	0.15	8.2
	1	1.86	2.23	2.19	2.04	2.15	2.19	2.11	0.14	6.6
	2	2.10	2.18	2.03	2.18	1.94	2.09	2.09	0.09	4.4
	3	2.17	2.25	2.15	2.04	2.11	1.89	2.10	0.12	5.9
PCB189	4	2.14	2.19	2.19	2.21	1.92	2.07	2.12	0.11	5.2
	5	2.03	2.17	2.05	1.96	2.19	2.06	2.08	0.09	4.2
	6	2.18	2.05	2.10	2.03	2.21	2.04	2.10	0.08	3.7

表 1-6 为 6 家实验室对《土壤 沉积物 多氯联苯单体的测定 气相色谱法/质谱法》中中等浓度标准溶液加标空白石英砂样品测定的精密度原始测试数据。

表 1-6 中等浓度空白加标样品的精密度测试数据

化合物名称	实验室号	测定值 (µg/kg)						平均值 (µg/kg)	标准偏差 Si	相对标准偏差 (%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
PCB28	1	14.9	16.8	15.3	15.4	14.1	16.2	15.5	0.95	6.2
	2	15.8	14.6	14.7	16.8	17.6	15.2	15.8	1.20	7.6
	3	17.3	14.3	14.4	15.3	14.7	16.8	15.5	1.28	8.3
	4	15.6	16.1	15.4	17.1	16.7	15.0	16.0	0.80	5.0
	5	14.7	13.8	17.7	16.9	15.3	14.2	15.4	1.55	10.1
	6	17.3	15.4	16.5	16.7	15.1	17.6	16.4	1.00	6.1
PCB52	1	17.4	18.6	16.4	17.6	18.4	16.2	17.4	0.99	5.7
	2	18.1	16.7	17.0	18.3	16.4	18.5	17.5	0.91	5.2
	3	15.9	16.8	17.4	16.3	18.3	16.9	16.9	0.85	5.0
	4	16.5	17.3	16.9	16.7	15.4	17.2	16.7	0.69	4.1
	5	17.4	15.1	15.9	17.4	16.3	16.8	16.5	0.90	5.5
	6	16.1	17.8	17.5	16.6	17.4	18.1	17.3	0.76	4.4
PCB101	1	17.5	16.8	15.6	17.3	16.6	17.9	17.0	0.81	4.8
	2	16.5	17.7	16.1	18.5	16.7	14.9	16.7	1.25	7.5
	3	16.1	17.3	15.4	16.9	17.2	15.2	16.4	0.92	5.6
	4	17.9	15.5	16.7	15.8	16.5	14.2	16.1	1.25	7.8
	5	16.0	17.5	15.4	16.8	15.7	17.4	16.5	0.89	5.4
	6	17.3	16.7	17.8	18.4	17.2	16.4	17.3	0.73	4.2
PCB81	1	18.4	17.6	19.1	16.5	17.7	18.1	17.9	0.87	4.9
	2	17.4	16.3	18.4	16.8	18.9	17.1	17.5	0.99	5.6
	3	17.1	15.7	18.3	17.4	16.8	19.3	17.4	1.25	7.1
	4	18.0	16.3	18.5	17.2	16.5	17.3	17.3	0.85	4.9
	5	16.7	18.2	17.4	17.8	16.2	15.7	17.0	0.97	5.7
	6	17.3	16.3	17.5	16.9	15.7	16.2	16.7	0.70	4.2
PCB77	1	17.3	16.8	18.6	17.6	18.2	16.4	17.5	0.83	4.8
	2	16.5	17.3	15.4	17.1	16.9	16.1	16.6	0.71	4.3
	3	16.8	18.5	17.3	16.2	17.0	16.4	17.0	0.82	4.8
	4	15.7	16.7	17.3	16.6	17.7	16.5	16.8	0.69	4.1
	5	18.2	16.4	17.8	16.3	17.6	19.1	17.6	1.07	6.1
	6	17.3	16.4	16.8	17.1	18.7	16.3	17.1	0.87	5.1
PCB123	1	17.8	18.5	17.6	19.2	17.4	18.6	18.1	0.69	3.8
	2	18.2	17.4	19.2	17.8	16.9	17.2	17.8	0.83	4.7
	3	18.7	17.6	17.3	18.0	16.8	17.3	17.6	0.66	3.8
	4	19.2	16.6	18.5	17.6	18.8	18.7	18.2	0.96	5.3
	5	17.6	18.7	16.5	17.9	18.2	17.8	17.8	0.74	4.1
	6	18.8	19.3	17.3	16.8	17.5	18.0	18.0	0.95	5.3
PCB118	1	18.3	19.1	17.6	18.7	18.0	17.5	18.2	0.63	3.4
	2	18.7	17.6	19.5	18.3	17.9	17.7	18.3	0.72	4.0
	3	17.8	18.0	18.9	17.3	18.6	17.3	18.0	0.66	3.7
	4	18.1	18.6	17.7	18.3	16.5	17.4	17.8	0.75	4.2
	5	17.6	18.4	19.5	17.0	18.2	17.0	18.0	0.96	5.3

	6	18.9	17.4	19.1	18.8	18.1	18.4	18.5	0.63	3.4
PCB114	1	18.2	19.4	20.1	18.4	19.7	18.0	19.0	0.88	4.6
	2	18.6	17.9	19.6	18.7	17.6	18.1	18.4	0.71	3.9
	3	18.2	19.0	19.2	20.3	18.6	19.2	19.1	0.71	3.7
	4	17.6	19.1	18.6	18.4	17.8	19.4	18.5	0.71	3.8
	5	19.3	19.0	18.6	20.1	18.4	19.3	19.1	0.60	3.2
	6	18.8	17.6	18.4	19.4	20.3	18.4	18.8	0.93	5.0
PCB153	1	17.6	19.2	18.5	19.7	17.0	18.8	18.5	1.01	5.5
	2	18.3	19.7	17.6	18.0	18.2	17.3	18.2	0.83	4.6
	3	19.3	18.5	19.5	20.1	18.6	19.1	19.2	0.59	3.1
	4	18.6	17.5	18.9	19.4	17.8	18.8	18.5	0.72	3.9
	5	19.0	18.4	17.6	18.1	17.2	19.3	18.3	0.80	4.4
	6	17.5	18.3	18.7	19.6	18.7	17.6	18.4	0.78	4.3
PCB105	1	19.4	18.3	18.1	17.5	19.4	18.6	18.6	0.75	4.0
	2	20.4	18.7	18.2	19.2	18.6	19.7	19.1	0.81	4.2
	3	18.8	19.4	18.2	19.6	18.5	17.4	18.7	0.81	4.3
	4	18.5	17.6	18.9	19.0	17.6	18.8	18.4	0.64	3.5
	5	19.2	18.3	17.6	18.9	19.3	18.2	18.6	0.66	3.6
	6	18.7	17.4	18.0	19.1	19.4	19.4	18.7	0.81	4.4
PCB138	1	19.3	18.4	18.6	20.1	18.8	18.2	18.9	0.70	3.7
	2	18.6	19.2	18.2	17.6	20.2	18.7	18.8	0.89	4.7
	3	18.3	18.7	19.6	18.3	17.3	19.0	18.5	0.78	4.2
	4	17.8	18.6	19.4	18.7	18.4	19.0	18.7	0.54	2.9
	5	18.0	20.3	19.2	18.7	19.4	18.1	19.0	0.87	4.6
	6	17.3	18.6	18.9	19.7	17.6	18.8	18.5	0.89	4.8
PCB126	1	17.8	18.2	17.9	17.3	17.1	18.8	17.9	0.62	3.4
	2	18.3	16.7	18.7	17.9	16.9	18.2	17.8	0.81	4.5
	3	18.8	17.1	16.4	16.3	17.5	18.6	17.5	1.07	6.1
	4	18.6	19.4	17.5	18.8	17.3	18.5	18.4	0.80	4.4
	5	19.1	17.5	18.4	16.3	18.0	17.2	17.8	0.98	5.5
PCB167	1	17.4	16.5	18.8	17.4	16.9	18.2	17.5	0.84	4.8
	2	18.3	18.7	17.7	18.1	19.3	17.0	18.2	0.80	4.4
	3	17.6	18.5	17.6	18.2	19.0	17.5	18.1	0.61	3.4
	4	18.0	19.2	17.4	18.8	17.6	18.2	18.2	0.69	3.8
	5	19.3	18.1	17.6	18.1	17.0	18.4	18.1	0.77	4.3
	6	17.4	18.6	16.8	17.9	18.8	17.1	17.8	0.81	4.6
PCB156	1	18.2	17.6	17.9	18.9	16.6	16.5	17.6	0.93	5.3
	2	18.7	17.5	18.3	19.2	17.6	18.1	18.2	0.65	3.6
	3	17.6	18.8	17.8	18.2	18.6	17.3	18.1	0.59	3.2
	4	18.4	17.6	16.5	18.2	18.4	16.5	17.6	0.90	5.1
	5	17.3	18.3	18.4	17.6	17.9	18.9	18.1	0.58	3.2
	6	18.9	17.2	17.6	19.6	18.2	18.3	18.3	0.87	4.7
PCB157	1	17.7	18.5	17.6	18.9	20.1	19.1	18.7	0.94	5.0
	2	21.3	20.4	19.6	19.3	20.4	20.4	20.2	0.71	3.5
	3	19.4	18.6	19.8	20.3	19.7	19.6	19.6	0.56	2.9
	4	20.8	20.8	19.8	19.8	20.4	20.9	20.4	0.51	2.5
	5	18.6	20.4	19.9	20.6	21.5	20.8	20.3	0.98	4.8
	6	19.6	21.2	20.6	18.9	19.3	19.2	19.8	0.90	4.6
PCB180	1	20.1	20.1	19.3	20.6	19.5	20.5	20.0	0.52	2.6
	2	15.2	14.8	15.0	14.9	16.5	14.9	15.2	0.64	4.2
	3	14.9	16.2	15.5	14.3	15.3	16.0	15.4	0.70	4.6
	4	14.8	15.8	14.4	16.2	15.7	15.1	15.3	0.68	4.4
	5	16.2	15.8	14.9	14.2	15.0	14.6	15.1	0.75	5.0
	6	15.6	14.9	15.1	13.8	15.4	14.6	14.9	0.64	4.3
PCB169	1	14.0	15.9	13.6	14.7	16.2	13.9	14.7	1.10	7.5
	2	18.5	19.1	17.6	18.0	18.4	17.2	18.1	0.68	3.8
	3	17.6	18.3	16.8	17.5	18.2	16.6	17.5	0.70	4.0
	4	16.8	17.3	17.9	16.5	18.9	17.0	17.4	0.88	5.0
	5	18.2	17.4	17.6	18.0	17.3	17.9	17.7	0.36	2.0
	6	17.1	18.6	17.4	16.9	18.7	18.2	17.8	0.78	4.4
PCB189	1	16.8	17.8	16.6	17.5	16.8	17.7	17.2	0.53	3.1
	2	18.4	17.6	17.9	17.4	18.9	16.9	17.9	0.72	4.0
	3	19.1	18.3	17.4	18.3	17.0	18.5	18.1	0.77	4.2
	4	18.6	19.4	18.9	18.3	17.9	19.5	18.8	0.63	3.3

	5	18.3	17.6	19.4	18.6	18.8	19.6	18.7	0.73	3.9
	6	17.7	18.7	19.3	18.0	17.4	18.8	18.3	0.73	4.0

表 1-7 为 6 家实验室对《土壤和沉积物 多氯联苯单体的测定 气相色谱法/质谱法》中高浓度标准溶液加标空白石英砂样品测定的精密度原始测试数据。

表 1-7 高浓度空白加标样品的精密度测试数据

化合物名称	实验室号	测定值 (µg/kg)						平均值 (µg/kg)	标准偏差 Si	相对标准偏差 (%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
PCB28	1	63.4	57.9	60.1	62.4	65.9	57.6	61.2	3.27	5.3
	2	56.7	64.8	67.1	59.3	56.5	59.4	60.6	4.36	7.2
	3	55.7	57.9	59.4	66.2	60.3	61.8	60.2	3.60	6.0
	4	65.9	62.6	60.7	56.7	59.7	63.1	61.5	3.16	5.1
	5	60.7	69.3	57.3	55.6	61.4	58.8	60.5	4.80	7.9
	6	63.1	59.1	67.2	62.8	57.7	61.1	61.8	3.36	5.4
PCB52	1	61.7	63.4	69.5	60.8	57.6	64.3	62.9	3.99	6.3
	2	62.7	61.9	68.3	61.5	63.7	67.4	64.3	2.90	4.5
	3	65.5	60.2	56.7	65.3	62.5	60.8	61.8	3.35	5.4
	4	61.8	62.7	68.8	62.7	59.7	63.5	63.2	3.04	4.8
	5	68.7	71.4	60.3	66.6	61.6	67.4	66.0	4.26	6.5
	6	62.6	61.3	68.3	59.7	61.6	62.9	62.7	2.95	4.7
PCB101	1	63.4	61.8	65.3	70.6	62.4	64.8	64.7	3.18	4.9
	2	74.7	70.5	63.8	61.5	60.2	65.1	66.0	5.58	8.5
	3	65.2	64.3	65.7	65.9	64.7	72.1	66.3	2.90	4.4
	4	61.8	62.8	70.6	62.4	70.7	68.5	66.1	4.25	6.4
	5	59.7	68.1	61.9	69.7	62.6	73.4	65.9	5.31	8.1
	6	71.1	62.3	69.7	65.5	71.5	62.4	58.4	4.24	7.3
PCB81	1	72.6	64.8	73.7	66.8	64.5	58.7	66.9	5.59	8.4
	2	63.8	62.0	74.4	65.7	70.5	72.3	68.1	4.99	7.3
	3	68.7	70.7	65.4	64.8	62.2	63.2	65.8	3.26	5.0
	4	65.9	74.2	62.1	73.6	66.5	64.7	67.8	4.94	7.3
	5	70.8	62.1	71.7	60.5	62.2	64.6	65.3	4.79	7.3
	6	64.5	62.3	71.5	60.8	73.5	65.9	66.4	5.07	7.6
PCB77	1	62.5	65.7	65.7	74.3	78.5	66.3	68.8	6.16	8.9
	2	60.5	61.7	62.5	68.7	70.8	75.4	66.6	5.96	8.9
	3	65.7	66.4	74.8	63.9	80.2	65.2	69.4	6.58	9.5
	4	71.3	63.5	76.2	63.5	74.5	60.8	68.3	6.51	9.5
	5	72.0	81.3	61.7	66.8	72.5	63.4	69.6	7.21	10.4
	6	63.2	60.6	62.9	64.5	61.8	63.3	62.7	1.35	2.2
PCB123	1	67.8	64.3	65.5	63.9	64.4	66.7	65.4	1.54	2.4
	2	63.1	65.3	64.2	66.8	61.8	65.1	64.4	1.76	2.7
	3	67.2	64.6	65.3	63.9	67.0	66.2	65.7	1.33	2.0
	4	70.2	67.5	65.9	64.3	69.7	67.5	67.5	2.23	3.3
	5	71.2	70.6	72.3	65.2	67.6	72.3	73.8	2.87	3.9
	6	72.6	68.7	70.9	68.8	74.6	72.4	71.3	2.32	3.3
PCB118	1	75.4	72.6	67.3	74.9	73.6	74.4	73.0	2.98	4.1
	2	73.6	68.5	78.4	65.9	73.7	74.0	72.4	4.45	6.2
	3	76.9	77.8	74.6	69.5	74.6	75.3	74.8	2.89	3.9
	4	75.5	70.6	73.9	74.5	73.4	69.8	73.0	2.26	3.1
	5	69.7	71.6	74.6	73.4	77.5	73.6	73.4	2.65	3.6
	6	72.1	76.4	77.6	75.1	73.6	75.5	75.1	1.97	2.6
PCB114	1	71.9	78.6	75.6	74.9	70.3	76.5	74.6	3.05	4.1
	2	72.6	70.6	71.1	74.3	75.5	69.9	72.3	2.21	3.1
	3	69.8	71.4	68.7	72.8	66.9	70.2	70.0	2.06	2.9
	4	71.2	75.3	69.9	74.8	64.5	76.8	72.1	4.54	6.3
	5	74.6	74.4	71.1	75.7	73.0	71.2	73.3	1.90	2.6
	6	76.8	69.3	72.5	73.4	70.9	66.6	71.6	3.52	4.9
PCB153	1	73.6	77.2	72.4	70.5	79.6	72.8	74.4	3.38	4.6
	2	74.9	71.3	75.9	73.3	70.7	76.1	73.7	2.32	3.2
	3	78.0	72.7	70.5	72.3	75.2	67.8	72.8	3.56	4.9
	4	72.4	70.6	68.8	71.6	74.5	69.6	71.3	2.06	2.9

	5	68.4	73.3	69.2	70.8	72.7	70.7	70.9	1.91	2.7
	6	74.2	77.7	76.8	69.4	74.4	71.8	74.1	3.09	4.2
PCB105	1	78.4	74.6	73.3	78.1	75.6	70.9	75.2	2.87	3.8
	2	73.5	68.7	72.5	78.6	75.5	78.5	74.6	3.81	5.1
	3	76.3	80.2	77.3	78.6	81.2	76.2	78.3	2.07	2.6
	4	74.6	78.4	79.0	69.8	75.0	76.5	75.6	3.32	4.4
	5	71.4	74.3	76.1	70.5	71.5	69.6	72.2	2.47	3.4
	6	69.8	76.3	76.8	73.2	72.9	74.3	73.9	2.55	3.5
PCB138	1	73.7	66.5	73.7	70.8	67.2	74.4	71.1	3.49	4.9
	2	78.4	74.8	79.3	74.5	76.5	71.7	75.9	2.79	3.7
	3	75.2	70.8	74.8	78.3	71.1	73.5	74.0	2.81	3.8
	4	71.6	68.5	72.3	70.9	69.7	73.9	71.2	1.91	2.7
	5	75.7	78.4	72.2	68.1	74.4	67.4	72.7	4.33	6.0
	6	74.3	77.1	70.6	68.5	72.7	74.7	73.0	3.08	4.2
PCB126	1	71.5	65.5	72.3	68.8	73.6	63.6	69.2	3.99	5.8
	2	74.4	67.9	66.3	71.3	68.4	69.1	69.6	2.88	4.1
	3	73.8	66.1	67.3	72.5	74.3	74.8	71.5	3.79	5.3
	4	68.6	74.1	76.9	69.5	76.3	71.6	72.8	3.48	4.8
	5	73.5	76.8	74.4	65.8	74.7	75.5	73.5	3.91	5.3
	6	70.3	74.1	65.5	72.2	68.4	72.4	70.5	3.13	4.4
PCB167	1	75.5	72.8	76.6	67.2	63.9	72.8	71.5	4.93	6.9
	2	78.3	80.2	74.9	78.1	79.5	71.8	77.1	3.19	4.1
	3	73.2	76.0	67.5	73.3	72.0	66.6	71.4	3.65	5.1
	4	67.7	74.6	72.8	75.6	77.1	65.5	72.2	4.62	6.4
	5	70.8	75.7	76.2	68.8	73.6	77.1	73.7	3.29	4.5
	6	75.8	69.3	78.4	72.2	67.5	74.6	73.0	4.10	5.6
PCB156	1	74.5	79.6	77.5	71.4	68.2	78.8	75.0	4.50	6.0
	2	71.2	78.3	74.0	69.6	78.9	71.3	73.9	3.92	5.3
	3	78.6	73.6	77.1	75.4	78.5	71.6	75.8	2.81	3.7
	4	73.6	74.8	70.4	76.8	67.3	73.3	72.7	3.37	4.6
	5	72.6	69.5	77.1	74.8	70.6	75.5	73.4	2.96	4.0
	6	78.5	74.2	70.5	76.9	74.7	71.5	74.4	3.06	4.1
PCB157	1	78.6	81.3	85.2	79.4	76.6	77.9	79.8	3.06	3.8
	2	82.6	75.4	81.0	80.8	78.7	82.3	80.1	2.70	3.4
	3	84.3	76.6	81.7	85.5	79.1	78.3	80.9	3.52	4.3
	4	82.1	83.6	78.8	81.1	85.6	82.4	82.3	2.29	2.8
	5	76.4	79.3	81.2	83.5	77.5	76.8	79.1	2.79	3.5
	6	77.7	76.2	68.5	78.9	81.3	76.0	76.4	4.35	5.7
PCB180	1	75.2	69.3	77.9	78.5	80.4	79.6	76.8	4.09	5.3
	2	73.1	66.4	78.8	70.6	75.5	65.3	71.6	5.24	7.3
	3	75.2	78.1	81.3	77.4	73.6	75.9	76.9	2.68	3.5
	4	71.5	75.7	76.3	80.5	72.2	78.8	75.8	3.54	4.7
	5	73.4	76.8	77.9	75.3	70.5	78.6	75.4	3.05	4.0
	6	71.6	76.2	78.5	75.4	73.9	68.2	74.0	3.65	4.9
PCB169	1	69.3	68.1	77.4	74.9	70.2	76.5	72.7	4.01	5.5
	2	73.3	78.6	79.3	80.6	78.4	73.4	77.3	3.13	4.1
	3	76.5	74.0	68.5	76.3	70.9	79.4	74.3	4.00	5.4
	4	80.1	78.6	73.5	76.7	70.3	78.5	76.3	3.70	4.9
	5	78.3	74.1	67.6	69.9	71.7	73.6	72.5	3.71	5.1
	6	78.5	75.3	77.0	69.6	78.8	73.4	75.4	3.50	4.6
PCB189	1	71.2	76.6	79.7	72.5	68.8	74.2	73.8	3.91	5.3
	2	70.6	72.9	74.9	68.2	65.8	76.9	71.6	4.17	5.8
	3	72.6	78.5	67.4	74.5	72.3	69.4	72.5	3.89	5.4
	4	74.5	70.7	78.2	80.3	72.4	71.8	74.7	3.83	5.1
	5	68.5	71.3	75.4	72.8	67.5	68.9	70.7	3.01	4.2
	6	78.9	80.3	82.4	75.6	78.8	71.5	77.9	3.85	4.9

1.4 方法准确度测试数据

表 1-8 为 6 家实验室对《土壤和沉积物 多氯联苯单体的测定 气相色谱法/质谱法》中低浓度标准溶液加标空白石英砂样品测定的准确度原始测试数据。

表 1-8 低浓度空白加标样品的准确度测试数据

化合物名称	实验室号	测定值 (µg/kg)						平均值 (µg/kg)	标准物质浓度 (µg/kg)	相对误差 (RE _i)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
PCB28	1	1.45	1.39	1.58	1.44	1.45	1.54	1.48	2.00	-26.2
	2	1.60	1.39	1.48	1.64	1.47	1.61	1.53	2.00	-23.4
	3	1.50	1.74	1.49	1.66	1.45	1.48	1.55	2.00	-22.3
	4	1.42	1.49	1.57	1.64	1.72	1.43	1.55	2.00	-22.8
	5	1.73	1.67	1.55	1.49	1.55	1.42	1.57	2.00	-21.6
	6	1.51	1.63	1.48	1.71	1.52	1.39	1.54	2.00	-23.0
PCB52	1	1.86	1.68	2.04	1.96	1.82	1.74	1.85	2.00	-7.5
	2	2.03	1.75	1.97	2.07	1.88	1.91	1.94	2.00	-3.3
	3	1.93	2.05	1.77	1.62	1.94	1.70	1.84	2.00	-8.3
	4	1.81	1.95	1.75	1.63	1.74	1.66	1.76	2.00	-12.2
	5	1.79	1.68	1.70	1.89	1.66	1.81	1.75	2.00	-12.3
	6	1.73	1.63	2.08	1.74	1.69	1.93	1.80	2.00	-10.0
PCB101	1	1.90	1.63	1.74	1.90	1.78	1.62	1.76	2.00	-11.9
	2	1.89	1.67	1.70	1.85	1.63	1.81	1.76	2.00	-12.1
	3	1.67	1.75	1.62	1.77	1.60	1.84	1.71	2.00	-14.6
	4	1.95	1.65	1.59	1.70	1.74	1.89	1.75	2.00	-12.3
	5	1.93	1.58	1.79	1.65	1.75	2.02	1.79	2.00	-10.7
	6	1.84	1.73	1.62	1.76	1.61	1.98	1.76	2.00	-12.2
PCB81	1	1.97	1.65	2.18	1.84	1.79	2.06	1.92	2.00	-4.3
	2	2.13	1.95	1.74	2.07	1.74	2.06	1.95	2.00	-2.6
	3	1.64	1.95	1.71	1.89	2.12	1.69	1.83	2.00	-8.3
	4	1.63	1.90	2.15	1.76	1.88	1.72	1.84	2.00	-8.0
	5	1.92	1.68	1.73	1.95	1.82	1.61	1.79	2.00	-10.8
	6	1.86	2.05	1.79	1.85	1.70	1.78	1.84	2.00	-8.1
PCB77	1	2.15	1.77	1.68	2.07	1.82	2.01	1.92	2.00	-4.2
	2	1.93	1.65	1.85	1.63	1.94	1.72	1.79	2.00	-10.7
	3	1.84	1.72	1.95	2.11	1.87	1.73	1.87	2.00	-6.5
	4	1.70	1.86	1.73	1.82	1.93	2.08	1.85	2.00	-7.3
	5	1.91	1.80	1.64	1.85	1.71	1.97	1.81	2.00	-9.3
	6	1.87	2.13	1.70	1.89	1.69	1.68	1.83	2.00	-8.7
PCB123	1	2.18	2.05	1.85	2.11	1.97	2.01	2.03	2.00	1.4
	2	2.21	1.96	2.06	1.84	2.07	2.15	2.05	2.00	2.4
	3	2.07	1.76	2.13	1.85	1.76	2.04	1.94	2.00	-3.3
	4	1.92	2.08	1.83	1.67	1.86	1.97	1.89	2.00	-5.6
	5	1.82	1.75	2.08	1.92	2.15	1.86	1.93	2.00	-3.5
	6	2.13	1.72	1.80	1.77	2.02	1.71	1.86	2.00	-7.1
PCB118	1	2.28	2.16	2.31	1.94	2.05	2.16	2.15	2.00	7.5
	2	2.11	1.85	2.09	2.26	2.03	2.17	2.09	2.00	4.2
	3	2.27	1.86	2.08	2.17	1.96	2.21	2.09	2.00	4.6
	4	2.25	2.06	2.14	2.05	2.30	2.19	2.17	2.00	8.3
	5	2.13	1.88	2.06	2.12	2.25	2.06	2.08	2.00	4.2
	6	2.04	1.94	2.12	2.05	2.17	2.09	2.07	2.00	3.4
PCB114	1	2.18	2.21	2.05	1.89	2.08	1.93	2.06	2.00	2.8
	2	1.87	2.06	2.19	1.93	2.23	2.08	2.06	2.00	3.0
	3	1.76	2.17	2.06	1.92	2.11	1.85	1.98	2.00	-1.1
	4	2.06	2.18	1.93	1.84	2.05	1.78	1.97	2.00	-1.3
	5	2.14	1.81	2.08	1.92	1.86	1.82	1.94	2.00	-3.1
	6	2.06	1.94	2.22	2.07	2.11	1.84	2.04	2.00	2.0
PCB153	1	1.92	2.04	1.68	1.84	2.07	1.82	1.90	2.00	-5.3
	2	1.73	2.08	1.64	1.82	1.96	1.68	1.82	2.00	-9.1
	3	1.75	1.64	1.86	2.09	2.13	1.88	1.89	2.00	-5.4
	4	1.80	1.86	1.96	1.72	1.80	2.04	1.86	2.00	-6.8
	5	2.06	2.12	1.73	1.84	1.91	1.76	1.90	2.00	-4.8
	6	1.82	1.92	1.75	1.69	1.90	1.81	1.82	2.00	-9.2
PCB105	1	2.08	2.35	2.03	2.21	2.17	1.93	2.13	2.00	6.4
	2	2.28	2.09	1.96	2.34	2.21	2.18	2.18	2.00	8.8
	3	2.37	2.04	2.26	2.18	2.20	2.05	2.18	2.00	9.2
	4	1.93	2.14	2.23	2.09	1.88	2.18	2.08	2.00	3.7

	5	2.03	2.11	2.06	1.92	2.10	2.04	2.04	2.00	2.2
	6	2.31	2.17	2.05	2.14	2.08	2.14	2.15	2.00	7.4
PCB138	1	1.98	1.86	1.63	1.88	2.03	1.75	1.86	2.00	-7.3
	2	1.57	1.83	1.89	1.65	1.77	1.90	1.77	2.00	-11.6
	3	1.70	1.76	1.82	1.81	1.94	1.86	1.82	2.00	-9.3
	4	1.65	1.73	1.97	1.65	1.86	1.70	1.76	2.00	-12.0
	5	1.82	1.69	1.71	1.92	1.82	1.97	1.82	2.00	-8.9
	6	1.83	1.62	1.77	1.73	1.95	1.81	1.79	2.00	-10.8
PCB126	1	1.87	1.79	2.01	1.74	2.08	1.82	1.89	2.00	-5.8
	2	1.83	1.86	1.98	1.63	2.06	1.88	1.87	2.00	-6.3
	3	1.91	2.03	1.83	1.73	1.85	1.93	1.88	2.00	-6.0
	4	1.69	1.90	1.74	1.82	1.77	1.89	1.80	2.00	-9.9
	5	1.72	1.88	2.04	1.64	1.86	2.10	1.87	2.00	-6.3
	6	1.94	1.80	2.01	1.64	1.74	1.81	1.82	2.00	-8.8
PCB167	1	1.90	2.08	1.66	1.71	1.84	1.62	1.80	2.00	-9.9
	2	1.92	1.75	1.69	1.80	1.69	1.81	1.78	2.00	-11.2
	3	1.74	1.88	1.73	1.86	1.70	1.91	1.80	2.00	-9.8
	4	1.77	1.83	1.96	1.89	1.66	1.83	1.82	2.00	-8.8
	5	1.93	1.85	1.60	1.88	2.07	1.94	1.88	2.00	-6.1
	6	1.65	1.95	1.85	1.60	1.84	1.79	1.78	2.00	-11.0
PCB156	1	1.94	2.08	2.17	2.10	1.84	2.20	2.06	2.00	2.7
	2	2.04	2.14	2.05	2.19	2.03	2.18	2.11	2.00	5.3
	3	2.18	1.95	2.03	1.85	2.17	2.07	2.04	2.00	2.1
	4	1.93	2.03	2.16	2.10	2.21	2.03	2.08	2.00	3.8
	5	2.04	1.93	1.85	2.06	2.21	1.82	1.99	2.00	-0.7
PCB157	1	2.13	1.86	1.73	2.14	2.07	2.12	2.01	2.00	0.4
	2	1.73	1.84	2.08	1.79	1.88	1.69	1.84	2.00	-8.3
	3	1.75	2.09	1.87	1.84	1.64	1.72	1.82	2.00	-9.1
	4	1.66	1.94	1.75	1.92	1.82	1.71	1.80	2.00	-10.0
	5	2.10	1.75	1.89	1.94	2.03	1.64	1.89	2.00	-5.4
	6	1.88	1.90	1.62	1.75	1.80	1.74	1.78	2.00	-10.9
PCB180	1	1.74	1.90	1.63	1.74	1.72	2.07	1.80	2.00	-10.0
	2	1.73	1.70	1.93	1.58	1.76	1.84	1.76	2.00	-12.2
	3	1.85	1.70	1.81	2.11	1.79	1.88	1.86	2.00	-7.2
	4	1.92	1.74	1.80	2.01	1.76	1.96	1.87	2.00	-6.7
	5	1.89	1.93	1.65	1.80	1.72	1.82	1.80	2.00	-9.9
	6	2.08	1.57	1.77	1.67	1.80	2.04	1.82	2.00	-8.9
PCB169	1	1.75	1.80	1.74	2.08	1.69	1.90	1.83	2.00	-8.7
	2	1.99	1.89	2.01	1.68	1.95	1.82	1.89	2.00	-5.5
	3	2.20	1.92	1.90	2.14	2.04	1.90	2.02	2.00	0.8
	4	1.90	2.10	2.21	2.12	1.89	2.04	2.04	2.00	2.2
	5	1.85	2.11	2.20	1.93	2.09	2.08	2.04	2.00	2.2
	6	1.87	1.82	1.99	2.25	1.94	1.87	1.96	2.00	-2.2
PCB189	1	1.79	2.04	1.86	1.76	1.67	1.63	1.79	2.00	-10.4
	2	1.86	2.23	2.19	2.04	2.15	2.19	2.11	2.00	5.5
	3	2.10	2.18	2.03	2.18	1.94	2.09	2.09	2.00	4.3
	4	2.17	2.25	2.15	2.04	2.11	1.89	2.10	2.00	5.1
	5	2.14	2.19	2.19	2.21	1.92	2.07	2.12	2.00	6.0
	6	2.03	2.17	2.05	1.96	2.19	2.06	2.08	2.00	3.8

表 1-9 为 6 家实验室对《土壤 沉积物 多氯联苯单体的测定 气相色谱法/质谱法》中中等浓度标准溶液加标空白石英砂样品目标化合物测定的准确度原始测试数据。

表 1-9 中等浓度空白加标样品的准确度测试数据

化合物名称	实验室号	测定值 (µg/kg)						平均值 (µg/kg)	标准物质浓度 (µg/kg)	相对误差 RE_i (%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
PCB28	1	14.9	16.8	15.3	15.4	14.1	16.2	15.45	20.00	-22.8
	2	15.8	14.6	14.7	16.8	17.6	15.2	15.78	20.00	-21.1
	3	17.3	14.3	14.4	15.3	14.7	16.8	15.47	20.00	-22.7
	4	15.6	16.1	15.4	17.1	16.7	15.0	15.98	20.00	-20.1
	5	14.7	13.8	17.7	16.9	15.3	14.2	15.43	20.00	-22.8

	6	17.3	15.4	16.5	16.7	15.1	17.6	16.43	20.00	-17.8
PCB52	1	17.4	18.6	16.4	17.6	18.4	16.2	17.43	20.00	-12.8
	2	18.1	16.7	17.0	18.3	16.4	18.5	17.50	20.00	-12.5
	3	15.9	16.8	17.4	16.3	18.3	16.9	16.93	20.00	-15.3
	4	16.5	17.3	16.9	16.7	15.4	17.2	16.67	20.00	-16.7
	5	17.4	15.1	15.9	17.4	16.3	16.8	16.48	20.00	-17.6
	6	16.1	17.8	17.5	16.6	17.4	18.1	17.25	20.00	-13.8
PCB101	1	17.5	16.8	15.6	17.3	16.6	17.9	16.95	20.00	-15.3
	2	16.5	17.7	16.1	18.5	16.7	14.9	16.73	20.00	-16.3
	3	16.1	17.3	15.4	16.9	17.2	15.2	16.35	20.00	-18.3
	4	17.9	15.5	16.7	15.8	16.5	14.2	16.10	20.00	-19.5
	5	16.0	17.5	15.4	16.8	15.7	17.4	16.47	20.00	-17.7
	6	17.3	16.7	17.8	18.4	17.2	16.4	17.30	20.00	-13.5
PCB81	1	18.4	17.6	19.1	16.5	17.7	18.1	17.90	20.00	-10.5
	2	17.4	16.3	18.4	16.8	18.9	17.1	17.48	20.00	-12.6
	3	17.1	15.7	18.3	17.4	16.8	19.3	17.43	20.00	-12.8
	4	18.0	16.3	18.5	17.2	16.5	17.3	17.30	20.00	-13.5
	5	16.7	18.2	17.4	17.8	16.2	15.7	17.00	20.00	-15.0
	6	17.3	16.3	17.5	16.9	15.7	16.2	16.65	20.00	-16.8
PCB77	1	17.3	16.8	18.6	17.6	18.2	16.4	17.48	20.00	-12.6
	2	16.5	17.3	15.4	17.1	16.9	16.1	16.55	20.00	-17.3
	3	16.8	18.5	17.3	16.2	17.0	16.4	17.03	20.00	-14.8
	4	15.7	16.7	17.3	16.6	17.7	16.5	16.75	20.00	-16.3
	5	18.2	16.4	17.8	16.3	17.6	19.1	17.57	20.00	-12.2
	6	17.3	16.4	16.8	17.1	18.7	16.3	17.10	20.00	-14.5
PCB123	1	17.8	18.5	17.6	19.2	17.4	18.6	18.18	20.00	-9.1
	2	18.2	17.4	19.2	17.8	16.9	17.2	17.78	20.00	-11.1
	3	18.7	17.6	17.3	18.0	16.8	17.3	17.62	20.00	-11.9
	4	19.2	16.6	18.5	17.6	18.8	18.7	18.23	20.00	-8.8
	5	17.6	18.7	16.5	17.9	18.2	17.8	17.78	20.00	-11.1
	6	18.8	19.3	17.3	16.8	17.5	18.0	17.95	20.00	-10.3
PCB118	1	18.3	19.1	17.6	18.7	18.0	17.5	18.20	20.00	-9.0
	2	18.7	17.6	19.5	18.3	17.9	17.7	18.28	20.00	-8.6
	3	17.8	18.0	18.9	17.3	18.6	17.3	17.98	20.00	-10.1
	4	18.1	18.6	17.7	18.3	16.5	17.4	17.77	20.00	-11.2
	5	17.6	18.4	19.5	17.0	18.2	17.0	17.95	20.00	-10.3
	6	18.9	17.4	19.1	18.8	18.1	18.4	18.45	20.00	-7.7
PCB114	1	18.2	19.4	20.1	18.4	19.7	18.0	18.97	20.00	-5.2
	2	18.6	17.9	19.6	18.7	17.6	18.1	18.42	20.00	-7.9
	3	18.2	19.0	19.2	20.3	18.6	19.2	19.08	20.00	-4.6
	4	17.6	19.1	18.6	18.4	17.8	19.4	18.48	20.00	-7.6
	5	19.3	19.0	18.6	20.1	18.4	19.3	19.12	20.00	-4.4
	6	18.8	17.6	18.4	19.4	20.3	18.4	18.82	20.00	-5.9
PCB153	1	17.6	19.2	18.5	19.7	17.0	18.8	18.47	20.00	-7.7
	2	18.3	19.7	17.6	18.0	18.2	17.3	18.18	20.00	-9.1
	3	19.3	18.5	19.5	20.1	18.6	19.1	19.18	20.00	-4.1
	4	18.6	17.5	18.9	19.4	17.8	18.8	18.50	20.00	-7.5
	5	19.0	18.4	17.6	18.1	17.2	19.3	18.27	20.00	-8.7
	6	17.5	18.3	18.7	19.6	18.7	17.6	18.40	20.00	-8.0
PCB105	1	19.4	18.3	18.1	17.5	19.4	18.6	18.55	20.00	-7.3
	2	20.4	18.7	18.2	19.2	18.6	19.7	19.13	20.00	-4.3
	3	18.8	19.4	18.2	19.6	18.5	17.4	18.65	20.00	-6.7
	4	18.5	17.6	18.9	19.0	17.6	18.8	18.40	20.00	-8.0
	5	19.2	18.3	17.6	18.9	19.3	18.2	18.58	20.00	-7.1
	6	18.7	17.4	18.0	19.1	19.4	19.4	18.67	20.00	-6.7
PCB138	1	19.3	18.4	18.6	20.1	18.8	18.2	18.90	20.00	-5.5
	2	18.6	19.2	18.2	17.6	20.2	18.7	18.75	20.00	-6.3
	3	18.3	18.7	19.6	18.3	17.3	19.0	18.53	20.00	-7.3
	4	17.8	18.6	19.4	18.7	18.4	19.0	18.65	20.00	-6.7
	5	18.0	20.3	19.2	18.7	19.4	18.1	18.95	20.00	-5.3
	6	17.3	18.6	18.9	19.7	17.6	18.8	18.48	20.00	-7.6
PCB126	1	17.8	18.2	17.9	17.3	17.1	18.8	17.85	20.00	-10.8
	2	18.3	16.7	18.7	17.9	16.9	18.2	17.78	20.00	-11.1
	3	18.8	17.1	16.4	16.3	17.5	18.6	17.45	20.00	-12.8

	4	18.6	19.4	17.5	18.8	17.3	18.5	18.35	20.00	-8.3
	5	19.1	17.5	18.4	16.3	18.0	17.2	17.75	20.00	-11.3
	6	17.4	16.5	18.8	17.4	16.9	18.2	17.53	20.00	-12.3
PCB167	1	18.3	18.7	17.7	18.1	19.3	17.0	18.18	20.00	-9.1
	2	17.6	18.5	17.6	18.2	19.0	17.5	18.07	20.00	-9.7
	3	18.0	19.2	17.4	18.8	17.6	18.2	18.20	20.00	-9.0
	4	19.3	18.1	17.6	18.1	17.0	18.4	18.08	20.00	-9.6
	5	17.4	18.6	16.8	17.9	18.8	17.1	17.77	20.00	-11.2
	6	18.2	17.6	17.9	18.9	16.6	16.5	17.62	20.00	-11.9
PCB156	1	18.7	17.5	18.3	19.2	17.6	18.1	18.23	20.00	-8.8
	2	17.6	18.8	17.8	18.2	18.6	17.3	18.05	20.00	-9.8
	3	18.4	17.6	16.5	18.2	18.4	16.5	17.60	20.00	-12.0
	4	17.3	18.3	18.4	17.6	17.9	18.9	18.07	20.00	-9.7
	5	18.9	17.2	17.6	19.6	18.2	18.3	18.30	20.00	-8.5
	6	17.7	18.5	17.6	18.9	20.1	19.1	18.65	20.00	-6.7
PCB157	1	21.3	20.4	19.6	19.3	20.4	20.4	20.23	20.00	1.2
	2	19.4	18.6	19.8	20.3	19.7	19.6	19.57	20.00	-2.2
	3	20.8	20.8	19.8	19.8	20.4	20.9	20.42	20.00	2.1
	4	18.6	20.4	19.9	20.6	21.5	20.8	20.30	20.00	1.5
	5	19.6	21.2	20.6	18.9	19.3	19.2	19.80	20.00	-1.0
	6	20.1	20.1	19.3	20.6	19.5	20.5	20.02	20.00	0.1
PCB180	1	15.2	14.8	15.0	14.9	16.5	14.9	15.22	20.00	-23.9
	2	14.9	16.2	15.5	14.3	15.3	16.0	15.37	20.00	-23.2
	3	14.8	15.8	14.4	16.2	15.7	15.1	15.33	20.00	-23.3
	4	16.2	15.8	14.9	14.2	15.0	14.6	15.12	20.00	-24.4
	5	15.6	14.9	15.1	13.8	15.4	14.6	14.90	20.00	-25.5
	6	14.0	15.9	13.6	14.7	16.2	13.9	14.72	20.00	-26.4
PCB169	1	18.5	19.1	17.6	18.0	18.4	17.2	18.13	20.00	-9.3
	2	17.6	18.3	16.8	17.5	18.2	16.6	17.50	20.00	-12.5
	3	16.8	17.3	17.9	16.5	18.9	17.0	17.40	20.00	-13.0
	4	18.2	17.4	17.6	18.0	17.3	17.9	17.73	20.00	-11.3
	5	17.1	18.6	17.4	16.9	18.7	18.2	17.82	20.00	-10.9
	6	16.8	17.8	16.6	17.5	16.8	17.7	17.20	20.00	-14.0
PCB189	1	18.4	17.6	17.9	17.4	18.9	16.9	17.85	20.00	-10.8
	2	19.1	18.3	17.4	18.3	17.0	18.5	18.10	20.00	-9.5
	3	18.6	19.4	18.9	18.3	17.9	19.5	18.77	20.00	-6.2
	4	18.3	17.6	19.4	18.6	18.8	19.6	18.72	20.00	-6.4
	5	17.7	18.7	19.3	18.0	17.4	18.8	18.32	20.00	-8.4
	6	19.2	18.2	17.6	18.7	19.4	18.3	18.57	20.00	-7.2

表 1-10 为 6 家实验室对《土壤 沉积物 多氯联苯单体的测定 气相色谱法/质谱法》中高浓度标准溶液空白石英砂加标样品目标化合物测定的准确度原始测试数据。

表 1-10 高浓度空白加标样品的准确度测试数据

化合物名称	实验室号	测定值 (µg/kg)						平均值 (µg/kg)	标准物质浓度 (µg/kg)	相对误差 RE_i (%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
PCB28	1	63.4	57.9	60.1	62.4	65.9	57.6	61.2	80.00	5.3
	2	56.7	64.8	67.1	59.3	56.5	59.4	60.6	80.00	7.2
	3	55.7	57.9	59.4	66.2	60.3	61.8	60.2	80.00	6.0
	4	65.9	62.6	60.7	56.7	59.7	63.1	61.5	80.00	5.1
	5	60.7	69.3	57.3	55.6	61.4	58.8	60.5	80.00	7.9
	6	63.1	59.1	67.2	62.8	57.7	61.1	61.8	80.00	5.4
PCB52	1	61.7	63.4	69.5	60.8	57.6	64.3	62.9	80.00	6.3
	2	62.7	61.9	68.3	61.5	63.7	67.4	64.3	80.00	4.5
	3	65.5	60.2	56.7	65.3	62.5	60.8	61.8	80.00	5.4
	4	61.8	62.7	68.8	62.7	59.7	63.5	63.2	80.00	4.8
	5	68.7	71.4	60.3	66.6	61.6	67.4	66.0	80.00	6.5
	6	62.6	61.3	68.3	59.7	61.6	62.9	62.7	80.00	4.7
PCB101	1	63.4	61.8	65.3	70.6	62.4	64.8	64.7	80.00	4.9
	2	74.7	70.5	63.8	61.5	60.2	65.1	66.0	80.00	8.5
	3	65.2	64.3	65.7	65.9	64.7	72.1	66.3	80.00	4.4

	4	61.8	62.8	70.6	62.4	70.7	68.5	66.1	80.00	6.4
	5	59.7	68.1	61.9	69.7	62.6	73.4	65.9	80.00	8.1
	6	71.1	62.3	69.7	65.5	71.5	62.4	58.4	80.00	7.3
PCB81	1	72.6	64.8	73.7	66.8	64.5	58.7	66.9	80.00	8.4
	2	63.8	62.0	74.4	65.7	70.5	72.3	68.1	80.00	7.3
	3	68.7	70.7	65.4	64.8	62.2	63.2	65.8	80.00	5.0
	4	65.9	74.2	62.1	73.6	66.5	64.7	67.8	80.00	7.3
	5	70.8	62.1	71.7	60.5	62.2	64.6	65.3	80.00	7.3
	6	64.5	62.3	71.5	60.8	73.5	65.9	66.4	80.00	7.6
PCB77	1	62.5	65.7	65.7	74.3	78.5	66.3	68.8	80.00	8.9
	2	60.5	61.7	62.5	68.7	70.8	75.4	66.6	80.00	8.9
	3	65.7	66.4	74.8	63.9	80.2	65.2	69.4	80.00	9.5
	4	71.3	63.5	76.2	63.5	74.5	60.8	68.3	80.00	9.5
	5	72.0	81.3	61.7	66.8	72.5	63.4	69.6	80.00	10.4
	6	63.2	60.6	62.9	64.5	61.8	63.3	62.7	80.00	2.2
PCB123	1	67.8	64.3	65.5	63.9	64.4	66.7	65.4	80.00	2.4
	2	63.1	65.3	64.2	66.8	61.8	65.1	64.4	80.00	2.7
	3	67.2	64.6	65.3	63.9	67.0	66.2	65.7	80.00	2.0
	4	70.2	67.5	65.9	64.3	69.7	67.5	67.5	80.00	3.3
	5	71.2	70.6	72.3	65.2	67.6	72.3	73.8	80.00	3.9
	6	72.6	68.7	70.9	68.8	74.6	72.4	71.3	80.00	3.3
PCB118	1	75.4	72.6	67.3	74.9	73.6	74.4	73.0	80.00	4.1
	2	73.6	68.5	78.4	65.9	73.7	74.0	72.4	80.00	6.2
	3	76.9	77.8	74.6	69.5	74.6	75.3	74.8	80.00	3.9
	4	75.5	70.6	73.9	74.5	73.4	69.8	73.0	80.00	3.1
	5	69.7	71.6	74.6	73.4	77.5	73.6	73.4	80.00	3.6
	6	72.1	76.4	77.6	75.1	73.6	75.5	75.1	80.00	2.6
PCB114	1	71.9	78.6	75.6	74.9	70.3	76.5	74.6	80.00	4.1
	2	72.6	70.6	71.1	74.3	75.5	69.9	72.3	80.00	3.1
	3	69.8	71.4	68.7	72.8	66.9	70.2	70.0	80.00	2.9
	4	71.2	75.3	69.9	74.8	64.5	76.8	72.1	80.00	6.3
	5	74.6	74.4	71.1	75.7	73.0	71.2	73.3	80.00	2.6
	6	76.8	69.3	72.5	73.4	70.9	66.6	71.6	80.00	4.9
PCB153	1	73.6	77.2	72.4	70.5	79.6	72.8	74.4	80.00	4.6
	2	74.9	71.3	75.9	73.3	70.7	76.1	73.7	80.00	3.2
	3	78.0	72.7	70.5	72.3	75.2	67.8	72.8	80.00	4.9
	4	72.4	70.6	68.8	71.6	74.5	69.6	71.3	80.00	2.9
	5	68.4	73.3	69.2	70.8	72.7	70.7	70.9	80.00	2.7
	6	74.2	77.7	76.8	69.4	74.4	71.8	74.1	80.00	4.2
PCB105	1	78.4	74.6	73.3	78.1	75.6	70.9	75.2	80.00	3.8
	2	73.5	68.7	72.5	78.6	75.5	78.5	74.6	80.00	5.1
	3	76.3	80.2	77.3	78.6	81.2	76.2	78.3	80.00	2.6
	4	74.6	78.4	79.0	69.8	75.0	76.5	75.6	80.00	4.4
	5	71.4	74.3	76.1	70.5	71.5	69.6	72.2	80.00	3.4
	6	69.8	76.3	76.8	73.2	72.9	74.3	73.9	80.00	3.5
PCB138	1	73.7	66.5	73.7	70.8	67.2	74.4	71.1	80.00	4.9
	2	78.4	74.8	79.3	74.5	76.5	71.7	75.9	80.00	3.7
	3	75.2	70.8	74.8	78.3	71.1	73.5	74.0	80.00	3.8
	4	71.6	68.5	72.3	70.9	69.7	73.9	71.2	80.00	2.7
	5	75.7	78.4	72.2	68.1	74.4	67.4	72.7	80.00	6.0
	6	74.3	77.1	70.6	68.5	72.7	74.7	73.0	80.00	4.2
PCB126	1	71.5	65.5	72.3	68.8	73.6	63.6	69.2	80.00	5.8
	2	74.4	67.9	66.3	71.3	68.4	69.1	69.6	80.00	4.1
	3	73.8	66.1	67.3	72.5	74.3	74.8	71.5	80.00	5.3
	4	68.6	74.1	76.9	69.5	76.3	71.6	72.8	80.00	4.8
	5	73.5	76.8	74.4	65.8	74.7	75.5	73.5	80.00	5.3
	6	70.3	74.1	65.5	72.2	68.4	72.4	70.5	80.00	4.4
PCB167	1	75.5	72.8	76.6	67.2	63.9	72.8	71.5	80.00	6.9
	2	78.3	80.2	74.9	78.1	79.5	71.8	77.1	80.00	4.1
	3	73.2	76.0	67.5	73.3	72.0	66.6	71.4	80.00	5.1
	4	67.7	74.6	72.8	75.6	77.1	65.5	72.2	80.00	6.4
	5	70.8	75.7	76.2	68.8	73.6	77.1	73.7	80.00	4.5
	6	75.8	69.3	78.4	72.2	67.5	74.6	73.0	80.00	5.6
PCB156	1	74.5	79.6	77.5	71.4	68.2	78.8	75.0	80.00	6.0

	2	71.2	78.3	74.0	69.6	78.9	71.3	73.9	80.00	5.3
	3	78.6	73.6	77.1	75.4	78.5	71.6	75.8	80.00	3.7
	4	73.6	74.8	70.4	76.8	67.3	73.3	72.7	80.00	4.6
	5	72.6	69.5	77.1	74.8	70.6	75.5	73.4	80.00	4.0
	6	78.5	74.2	70.5	76.9	74.7	71.5	74.4	80.00	4.1
	PCB157	1	78.6	81.3	85.2	79.4	76.6	77.9	79.8	80.00
2		82.6	75.4	81.0	80.8	78.7	82.3	80.1	80.00	3.4
3		84.3	76.6	81.7	85.5	79.1	78.3	80.9	80.00	4.3
4		82.1	83.6	78.8	81.1	85.6	82.4	82.3	80.00	2.8
5		76.4	79.3	81.2	83.5	77.5	76.8	79.1	80.00	3.5
6		77.7	76.2	68.5	78.9	81.3	76.0	76.4	80.00	5.7
PCB180	1	75.2	69.3	77.9	78.5	80.4	79.6	76.8	80.00	5.3
	2	73.1	66.4	78.8	70.6	75.5	65.3	71.6	80.00	7.3
	3	75.2	78.1	81.3	77.4	73.6	75.9	76.9	80.00	3.5
	4	71.5	75.7	76.3	80.5	72.2	78.8	75.8	80.00	4.7
	5	73.4	76.8	77.9	75.3	70.5	78.6	75.4	80.00	4.0
	6	71.6	76.2	78.5	75.4	73.9	68.2	74.0	80.00	4.9
PCB169	1	69.3	68.1	77.4	74.9	70.2	76.5	72.7	80.00	5.5
	2	73.3	78.6	79.3	80.6	78.4	73.4	77.3	80.00	4.1
	3	76.5	74.0	68.5	76.3	70.9	79.4	74.3	80.00	5.4
	4	80.1	78.6	73.5	76.7	70.3	78.5	76.3	80.00	4.9
	5	78.3	74.1	67.6	69.9	71.7	73.6	72.5	80.00	5.1
	6	78.5	75.3	77.0	69.6	78.8	73.4	75.4	80.00	4.6
PCB189	1	71.2	76.6	79.7	72.5	68.8	74.2	73.8	80.00	5.3
	2	70.6	72.9	74.9	68.2	65.8	76.9	71.6	80.00	5.8
	3	72.6	78.5	67.4	74.5	72.3	69.4	72.5	80.00	5.4
	4	74.5	70.7	78.2	80.3	72.4	71.8	74.7	80.00	5.1
	5	68.5	71.3	75.4	72.8	67.5	68.9	70.7	80.00	4.2
	6	78.9	80.3	82.4	75.6	78.8	71.5	77.9	80.00	4.9

表 1-11 为 6 家实验室对《土壤和沉积物 多氯联苯单体的测定 气相色谱法/质谱法》中砂质壤土空白样品加标测定的原始测试数据，加标回收率为 65.9%-94.1%。

表 1-11 砂质土壤空白样品加标测定的原始测试数据

化合物名称	实验室号	测定值 (µg/kg)						平均值 (µg/kg)	加标量 (µg/kg)	加标回收率
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
PCB28	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	P_i
		14.5	13.6	15.4	14.9	12.9	15.6	14.5	20.0	72.4
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		12.2	13.4	12.8	14.8	13.6	12.3	13.2	20.0	65.9
	3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		13.4	12.8	14.0	12.6	13.8	14.9	13.6	20.0	67.9
	4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		12.0	13.5	11.8	13.9	12.2	12.4	12.6	20.0	63.2
	5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		13.2	14.6	13.3	13.5	12.7	14.0	13.6	20.0	67.8
	6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		13.4	14.3	13.5	15.7	13.4	14.1	13.4	20.0	70.3
PCB52	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		15.2	14.8	13.6	14.9	13.3	14.1	14.3	20.0	71.6
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		14.8	16.4	15.3	14.2	13.2	16.7	15.1	20.0	75.5
	3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		15.3	16.6	17.4	16.2	15.1	16.3	16.2	20.0	80.8
	4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		13.6	14.8	16.4	13.9	16.7	16.9	15.4	20.0	76.9
	5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		14.4	16.3	17.5	14.5	16.2	15.5	15.7	20.0	78.7
	6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		16.2	16.7	15.4	17.7	16.1	17.0	16.5	20.0	82.6

PCB101	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		15.8	17.9	18.5	17.2	16.1	15.3	16.8	16.8	20.0	84.0
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		14.7	16.5	17.6	14.3	17.0	15.5	15.9	15.9	20.0	79.7
	3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		17.3	16.4	15.2	17.7	16.0	14.8	16.2	16.2	20.0	81.2
	4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		15.3	17.3	16.1	17.8	16.5	16.7	16.6	16.6	20.0	83.1
	5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		14.6	16.3	14.9	15.2	17.6	15.5	15.7	15.7	20.0	78.4
	6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		14.2	16.9	17.5	16.0	17.1	15.3	16.2	16.2	20.0	80.8
PCB81	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		16.4	17.8	18.6	17.2	16.2	18.5	17.5	17.5	20.0	87.3
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		18.4	16.5	17.3	18.9	16.3	18.5	17.7	17.7	20.0	88.3
	3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		19.8	16.5	18.4	19.1	17.7	18.6	18.4	18.4	20.0	91.8
	4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		18.4	17.4	16.9	16.5	18.4	16.8	17.4	17.4	20.0	87.0
	5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		17.4	16.2	18.3	17.7	16.4	16.8	17.1	17.1	20.0	85.7
	6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		15.8	16.3	17.1	16.2	15.0	16.8	16.2	16.2	20.0	81.0
PCB77	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		16.8	18.6	15.3	16.7	16.2	17.4	16.8	16.8	20.0	84.2
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		17.5	16.0	18.9	15.6	19.3	18.4	17.6	17.6	20.0	88.1
	3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		17.1	18.2	17.9	16.0	17.3	16.6	17.2	17.2	20.0	85.9
	4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		18.5	17.3	19.2	18.4	18.1	17.2	18.1	18.1	20.0	90.6
	5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		19.3	17.4	18.5	19.6	18.7	19.3	18.8	18.8	20.0	94.0
	6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		17.2	18.8	18.4	19.1	17.5	16.6	17.9	17.9	20.0	89.7
PCB123	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		18.4	19.0	17.5	18.9	20.3	17.3	18.6	18.6	20.0	92.8
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		18.7	16.5	18.4	19.2	17.8	18.6	18.2	18.2	20.0	91.0
	3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		17.3	15.8	19.6	15.2	16.8	18.3	17.2	17.2	20.0	85.8
	4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		18.1	17.7	16.5	18.4	17.0	21.2	18.2	18.2	20.0	90.8
	5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		18.3	16.6	18.2	16.9	18.5	17.5	17.7	17.7	20.0	88.3
	6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		18.5	17.2	16.5	15.3	17.9	18.6	17.3	17.3	20.0	86.7
PCB118	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		17.5	16.8	18.5	16.2	18.9	16.7	17.4	17.4	20.0	87.2
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		18.8	17.6	19.1	16.5	18.5	17.7	18.0	18.0	20.0	90.2
	3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		17.0	19.5	20.4	17.1	16.8	19.3	18.4	18.4	20.0	91.8
	4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		18.5	19.7	20.6	17.5	16.1	18.6	18.5	18.5	20.0	92.5
	5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		19.1	18.5	17.0	18.3	16.5	18.4	18.0	18.0	20.0	89.8
	6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		20.4	19.7	16.2	18.8	19.5	18.3	18.8	18.8	20.0	94.1
PCB114	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		17.3	16.4	18.7	17.3	18.3	17.9	17.7	17.7	20.0	88.3
2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—	
	18.5	19.0	16.7	18.5	21.2	17.1	18.5	18.5	20.0	92.5	

	3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		16.8	19.4	20.5	18.2	19.6	18.4	18.8	20.0	94.1
	4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		17.5	16.2	17.7	18.5	18.3	19.6	18.0	20.0	89.8
	5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		18.6	18.9	17.4	15.5	19.4	16.4	17.7	20.0	88.5
6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—	
	17.7	15.3	18.0	17.5	16.5	15.4	16.7	20.0	83.7	
PCB153	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		17.5	18.9	20.5	16.8	19.7	17.3	18.5	20.0	92.3
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		18.2	17.8	19.4	20.1	17.2	17.6	18.4	20.0	91.9
	3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		16.6	18.6	16.0	17.6	18.1	16.8	17.3	20.0	86.4
	4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		17.0	19.7	18.2	19.1	20.3	18.3	18.8	20.0	93.8
	5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		18.6	17.4	18.2	18.1	16.6	18.6	17.9	20.0	89.6
	6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		17.2	16.0	18.2	18.8	17.2	18.3	17.6	20.0	88.1
PCB105	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		18.6	16.8	19.7	17.6	19.5	15.3	17.9	20.0	89.6
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		17.7	16.2	17.5	18.0	17.3	18.7	17.6	20.0	87.8
	3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		16.7	18.6	19.2	18.6	20.3	18.4	18.6	20.0	93.2
	4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		17.0	15.8	18.3	18.9	16.5	17.4	17.3	20.0	86.6
	5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		19.3	17.3	18.7	17.7	19.6	18.5	18.5	20.0	92.6
	6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		17.5	18.7	18.4	19.8	16.2	18.3	18.2	20.0	90.8
PCB138	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		16.5	17.8	15.9	17.2	16.5	15.0	16.5	20.0	82.4
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		17.7	19.3	20.5	16.4	16.0	15.7	17.6	20.0	88.0
	3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		18.9	15.5	17.8	18.3	19.7	18.4	18.1	20.0	90.5
	4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		16.3	18.6	18.0	16.2	17.3	16.4	17.1	20.0	85.7
	5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		16.7	18.4	16.2	18.1	18.7	17.4	17.6	20.0	87.9
	6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		17.1	16.6	16.4	18.5	17.7	15.2	16.9	20.0	84.6
PCB126	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		16.5	15.6	17.3	18.8	16.4	18.2	17.1	20.0	85.7
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		17.6	17.9	16.3	20.4	18.4	19.4	18.3	20.0	91.7
	3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		18.3	16.1	17.3	20.5	17.3	15.8	17.6	20.0	87.8
	4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		18.4	20.1	16.9	19.5	16.3	19.7	18.5	20.0	92.4
	5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		17.7	16.8	17.4	15.8	16.7	18.3	17.1	20.0	85.6
	6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		16.3	17.1	18.5	17.2	18.4	17.4	17.5	20.0	87.4
PCB167	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		15.7	18.2	16.6	17.2	16.4	18.6	17.1	20.0	85.6
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		16.8	14.7	18.3	17.6	16.3	17.5	16.9	20.0	84.3
	3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		18.2	16.0	17.9	19.3	19.4	17.2	18.0	20.0	90.0
	4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		17.7	14.6	18.5	15.6	17.1	15.5	16.5	20.0	82.5

	5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		19.8	15.7	16.2	18.8	18.4	17.3	17.7	20.0	88.5
	6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		15.8	18.7	18.4	16.5	17.5	17.8	17.5	20.0	87.3
PCB156	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		18.3	19.6	17.4	16.7	18.2	18.8	18.2	20.0	90.8
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		15.8	18.3	16.0	17.6	18.9	15.7	17.1	20.0	85.3
	3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		18.7	16.6	17.1	15.4	18.2	18.9	17.5	20.0	87.4
	4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		17.5	16.8	20.4	16.3	17.4	18.6	17.8	20.0	89.2
	5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		16.3	19.5	17.2	16.2	19.5	16.4	17.5	20.0	87.6
	6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		16.1	17.2	15.5	16.9	16.7	16.3	16.5	20.0	82.3
PCB157	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		17.6	15.3	15.2	18.4	16.6	17.2	16.7	20.0	83.6
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		18.6	15.7	19.1	15.9	18.4	16.3	17.3	20.0	86.7
	3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		14.3	16.6	17.2	15.5	19.5	18.7	17.0	20.0	84.8
	4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		16.4	18.8	16.1	16.4	17.6	16.0	16.9	20.0	84.4
	5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		18.7	19.3	20.4	18.6	17.7	16.5	18.5	20.0	92.7
	6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		17.5	16.2	18.1	18.9	16.4	17.0	17.4	20.0	86.8
PCB180	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		15.2	19.5	17.4	18.1	17.0	19.7	17.8	20.0	89.1
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		14.7	18.3	16.4	19.0	15.5	15.3	16.5	20.0	82.7
	3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		15.2	18.1	14.7	16.5	17.3	15.9	16.3	20.0	81.4
	4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		15.7	14.8	16.3	15.0	17.2	16.1	15.9	20.0	79.3
	5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		14.8	15.0	14.9	17.1	15.4	14.4	15.3	20.0	76.3
	6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		17.2	14.9	15.4	16.8	15.4	14.5	15.7	20.0	78.5
PCB169	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		15.3	16.8	14.4	15.6	16.0	15.1	15.5	20.0	77.7
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		16.3	18.4	16.6	17.5	15.0	17.7	16.9	20.0	84.6
	3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		17.2	14.3	15.1	16.9	15.6	15.8	15.8	20.0	79.1
	4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		16.4	14.4	15.2	14.7	15.2	14.9	15.1	20.0	75.7
	5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		15.3	17.6	14.2	15.7	16.0	14.4	15.5	20.0	77.7
	6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		16.7	14.0	15.6	14.7	14.6	15.3	15.2	20.0	75.8
PCB189	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		18.2	16.7	17.3	19.3	18.2	16.5	17.7	20.0	88.5
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		18.7	16.9	16.6	18.7	17.3	19.4	17.9	20.0	89.7
	3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		17.2	16.3	18.0	17.5	16.1	17.0	17.0	20.0	85.1
	4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		18.7	17.6	19.0	18.7	17.4	19.5	18.5	20.0	92.4
	5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		18.4	16.5	17.1	16.2	17.7	18.9	17.5	20.0	87.3
	6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		18.9	19.3	17.3	18.2	17.7	18.0	18.2	20.0	91.2

注 1: 每家实验室六次测定值有两行, 上面一行为原样品测定值, 下面一行为加标后样品测定值。

表 1-12 为 6 家实验室应用本标准方法测定对土壤中多氯联苯单体有证标准样品的原始测试数据, 从结果看测定浓度值均能符合控制浓度范围的要求。

表 1-13 为 6 家实验室对《土壤和沉积物 多氯联苯单体的测定 气相色谱法/质谱法》中太湖沉积物样品加标测定的原始测试数据, 回收率范围 61.0%-124%。

表 1-13 太湖沉积物样品加标测定的准确度原始测试数据

化合物名称	实验室号	测定值 (µg/kg)						平均值 (µg/kg)	加标量 (µg/kg)	加标回收率 P_j
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
PCB28	1	0.36	0.57	0.26	0.34	0.24	0.63	0.40	-	-
		14.1	13.4	13.6	14.3	14.0	13.8	13.9	20.0	67.3
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
		13.5	12.7	11.9	13.2	12.7	11.6	12.6	20.0	63.0
	3	0.61	0.47	0.72	0.44	0.68	0.52	0.57	-	-
		12.7	11.5	13.1	12.2	13.7	11.9	12.5	20.0	59.7
	4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
		12.7	11.6	13.4	11.8	12.5	11.3	12.2	20.0	61.1
	5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
		11.9	13.4	12.5	13.3	13.3	11.7	12.7	20.0	63.4
	6	0.48	0.62	0.33	0.71	0.47	0.55	0.53	-	-
		13.3	12.8	14.3	12.0	13.8	14.7	13.5	20.0	64.8
PCB52	1	0.42	0.63	0.78	0.49	0.57	0.45	0.56	-	-
		15.8	14.3	16.5	14.9	13.8	15.0	15.1	20.0	72.5
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
		14.2	16.3	16.5	17.4	13.8	14.5	15.5	20.0	77.3
	3	0.55	0.47	0.60	0.59	0.72	0.50	0.57	-	-
		15.8	14.4	16.4	14.1	13.5	15.2	14.9	20.0	71.6
	4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
		12.6	12.8	13.4	15.6	14.7	13.8	13.8	20.0	69.1
	5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
		13.8	14.6	13.6	12.7	12.9	13.5	13.5	20.0	67.6
	6	0.72	0.63	0.44	0.58	0.39	0.50	0.54	-	-
		14.3	17.1	14.9	15.2	14.7	15.5	15.3	20.0	73.7
PCB101	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
		20.8	21.9	19.7	22.6	22.7	19.2	21.2	20.0	106
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
		20.7	22.8	23.4	21.0	22.5	21.7	22.0	20.0	110
	3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
		23.4	24.3	22.6	20.7	24.3	22.9	23.0	20.0	115
	4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
		24.3	24.8	23.6	25.6	24.5	25.6	24.7	20.0	124
	5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
		23.5	24.8	25.9	23.1	24.2	23.8	24.2	20.0	121
	6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
		22.4	24.7	25.6	23.8	22.7	24.1	23.9	20.0	119
PCB81	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
		18.5	16.4	17.7	16.2	17.4	16.6	17.1	20.0	85.7
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
		16.4	15.2	17.9	14.4	17.2	16.1	16.2	20.0	81.0
	3	0.28	0.32	0.29	0.30	0.31	0.28	0.30	-	-
		15.6	17.1	14.3	15.0	14.8	14.6	15.2	20.0	76.2
	4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
		14.6	15.7	15.2	15.4	14.3	14.1	14.9	20.0	74.4
	5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-

	6	15.4	14.4	16.0	14.7	13.9	14.1	14.8	20.0	73.8	
		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
		15.8	16.3	17.1	16.2	15.0	17.4	16.3	20.0	81.5	
PCB77	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
		18.7	19.6	22.4	21.7	23.5	23.8	21.6	20.0	108	
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
		22.8	24.3	20.6	23.3	22.1	20.9	22.3	20.0	112	
	3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
		19.7	21.6	20.5	23.5	22.4	21.1	21.5	20.0	107	
	4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
		18.4	20.8	21.0	19.3	18.7	22.7	20.2	20.0	101	
	5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
		18.7	16.5	19.4	20.2	21.7	19.9	19.4	20.0	97.0	
	6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
		21.2	22.5	18.8	19.5	21.6	20.2	20.6	20.0	103	
PCB123	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
		14.6	16.2	15.5	14.8	15.0	17.1	15.5	20.0	77.7	
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
		15.1	14.5	16.3	14.4	15.7	15.0	15.2	20.0	75.8	
	3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
		16.8	18.6	17.3	14.9	15.4	16.2	16.5	20.0	82.7	
	4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
		15.0	14.3	14.7	16.8	14.0	17.1	15.3	20.0	76.6	
	5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
		14.3	14.8	16.0	15.4	15.5	14.4	15.1	20.0	75.3	
	6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
		13.5	14.1	14.6	16.5	14.7	16.4	15.0	20.0	74.8	
PCB118	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
		18.3	17.8	15.4	16.1	18.2	19.1	17.5	20.0	87.4	
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
		19.4	21.4	17.4	15.9	17.8	17.1	18.2	20.0	90.8	
	3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
		20.4	18.3	17.6	19.3	18.6	17.0	18.5	20.0	92.7	
	4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
		16.2	17.8	15.3	18.8	16.7	18.6	17.2	20.0	86.2	
	5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
		18.6	20.3	17.6	15.9	16.4	18.9	18.0	20.0	89.8	
	6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
		18.5	20.5	17.8	21.3	18.3	16.5	18.8	20.0	94.1	
PCB114	1	0.4	0.6	0.8	0.9	0.6	0.7	0.7	-	-	
		19.6	17.5	17.4	18.2	16.5	18.8	18.0	20.0	86.7	
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
		20.3	18.3	19.4	17.5	18.7	17.9	18.7	20.0	93.4	
	3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
		18.7	16.2	17.6	19.2	18.5	20.4	18.4	20.0	92.2	
	4	0.8	0.5	0.6	0.6	0.7	0.5	0.6	-	-	
		21.6	19.7	21.2	19.8	20.6	18.7	20.3	20.0	98.8	
	5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
		17.7	19.2	18.2	17.0	18.6	19.1	18.3	20.0	91.5	
	6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
		19.8	18.7	18.3	19.8	17.2	18.3	18.7	20.0	93.4	
PCB153	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
		16.4	17.6	15.7	16.2	17.3	18.0	17.8	20.0	89.0	
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
		15.4	16.3	15.5	17.2	18.4	15.9	17.3	20.0	86.5	
	3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
		14.9	16.5	18.2	16.7	15.9	14.8	16.2	20.0	80.8	
	4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
		17.4	16.9	17.4	18.8	17.6	15.1	17.2	20.0	86.0	
	5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
		15.2	16.3	14.6	17.5	15.0	16.2	15.8	20.0	79.0	
	6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
		16.7	16.1	17.6	14.5	18.2	16.1	16.5	20.0	82.7	
PCB105	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	

	2	17.5	16.4	15.5	17.2	15.9	16.4	16.5	20.0	82.4	
		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
	3	15.8	16.4	15.0	14.7	18.0	14.3	15.7	20.0	78.5	
		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
	4	15.5	17.8	16.4	15.0	16.4	17.2	16.4	20.0	81.9	
		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
	5	16.8	16.3	14.7	15.3	16.1	16.7	16.0	20.0	79.9	
		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
	6	17.6	18.2	16.4	15.8	16.2	14.3	16.4	20.0	82.1	
		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
	PCB138	1	16.8	15.4	17.3	16.2	17.0	16.9	16.6	20.0	83.0
			0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
2		19.0	17.6	18.2	17.8	18.8	15.9	17.9	20.0	89.4	
		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
3		20.4	18.7	19.6	18.2	21.3	18.4	19.4	20.0	97.2	
		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
4		18.5	16.7	17.3	16.5	18.4	16.8	17.4	20.0	86.8	
		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
5		19.3	17.2	19.6	18.4	17.3	18.0	18.3	20.0	91.5	
		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
6		18.3	19.7	17.5	18.2	17.1	16.3	17.9	20.0	89.3	
		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
PCB126	1	19.4	18.5	20.3	18.5	21.2	17.5	19.2	20.0	96.2	
		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
	2	17.4	18.3	18.7	18.2	17.6	19.3	18.3	20.0	91.3	
		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
	3	19.6	17.3	18.1	19.3	18.7	20.9	19.0	20.0	94.9	
		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
	4	17.4	16.5	18.8	17.3	19.2	18.2	17.9	20.0	89.5	
		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
	5	16.8	17.3	19.4	18.7	16.7	19.2	18.0	20.0	90.1	
		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
	6	17.8	19.4	18.8	20.3	19.2	17.3	18.8	20.0	94.0	
		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
PCB167	1	18.2	19.7	18.5	17.2	18.4	17.4	18.2	20.0	91.2	
		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
	2	18.6	16.4	17.9	18.3	20.6	19.7	18.6	20.0	92.9	
		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
	3	16.5	17.1	16.2	18.8	20.4	16.5	17.6	20.0	87.9	
		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
	4	16.0	17.3	18.1	17.4	16.9	17.2	17.2	20.0	85.8	
		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
	5	15.2	16.5	15.9	18.4	17.7	16.7	16.7	20.0	83.7	
		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
	6	18.4	21.3	17.2	17.9	18.6	19.2	18.8	20.0	93.8	
		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
PCB156	1	15.7	17.3	16.6	15.4	18.5	17.5	16.8	20.0	84.2	
		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
	2	19.2	20.3	22.4	21.6	20.8	19.6	20.7	20.0	103	
		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
	3	20.4	22.8	21.7	19.4	21.3	22.0	21.3	20.0	106	
		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
	4	18.6	21.4	20.1	22.5	20.7	21.6	20.8	20.0	104	
		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
	5	22.8	20.4	21.8	22.9	23.4	19.5	21.8	20.0	109	
		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
	6	23.5	24.1	22.9	20.7	24.3	23.4	23.2	20.0	116	
		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
PCB157	1	20.5	19.7	22.5	20.8	19.2	18.8	20.3	20.0	101	
		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
	2	18.8	20.5	19.6	18.7	21.4	17.3	19.4	20.0	96.9	
		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
	3	20.4	19.5	20.4	20.9	21.6	18.5	20.2	20.0	101	
		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	

	4	18.3	17.4	15.9	18.6	19.7	18.2	18.0	20.0	90.1	
		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
	5	19.1	18.8	17.6	19.5	20.6	18.3	19.0	20.0	94.9	
		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
	6	20.4	18.7	19.5	17.7	18.5	17.1	18.7	20.0	93.3	
		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
PCB180	1	18.6	19.4	17.5	19.6	18.3	19.4	18.8	20.0	94.0	
		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
	2	17.8	16.5	19.4	18.2	19.7	18.3	18.3	20.0	91.6	
		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
	3	18.1	19.3	20.5	17.8	16.5	18.8	18.5	20.0	92.5	
		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
	4	17.6	16.8	18.0	17.3	19.1	17.3	17.7	20.0	88.4	
		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
	5	18.5	19.7	17.6	19.2	17.0	16.3	18.1	20.0	90.3	
		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
	6	17.2	19.0	18.5	16.2	17.7	19.1	18.0	20.0	89.8	
		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
	PCB169	1	18.3	19.4	16.7	15.9	16.6	18.2	17.5	20.0	87.6
			0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
		2	16.8	19.2	18.4	17.1	18.5	16.9	17.8	20.0	89.1
			0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
		3	17.6	18.3	19.1	17.2	18.8	18.5	18.3	20.0	91.3
			0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
4		18.3	20.6	17.5	18.8	18.7	17.1	18.5	20.0	92.5	
		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
5		18.0	17.3	18.9	19.0	21.3	18.5	18.8	20.0	94.2	
		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
6		17.3	18.9	19.6	16.2	17.3	18.2	17.9	20.0	89.6	
		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
PCB189		1	18.8	19.3	20.4	17.3	16.8	19.0	18.6	20.0	93.0
			0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
		2	17.7	19.1	20.7	17.5	18.6	16.8	18.4	20.0	92.0
			0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
		3	16.6	17.3	18.4	16.3	15.9	18.8	17.2	20.0	86.1
			0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
	4	18.6	17.3	19.2	16.4	17.0	18.2	17.8	20.0	88.9	
		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
	5	19.7	20.6	18.4	16.7	18.3	17.1	16.3	20.0	81.5	
		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
	6	18.4	16.5	17.1	16.2	17.7	18.9	17.5	20.0	87.3	
		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
			17.3	17.5	20.4	18.3	19.1	16.2	18.1	20.0	90.7
			0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-

注 2: 每家实验室六次测定值有两行, 上面一行为原样品测定值, 下面一行为加标后样品测定值。

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限 (补充)、精密度数据汇总

表 2-1 为对 6 家实验室方法验证结果中检出限、测定下限及精密度的统计分析, 其结果如下:

表 2-1 检出限、测定下限和精密度测试数据汇总表

化合物名称	检出限		精密度统计结果
-------	-----	--	---------

	($\mu\text{g}/\text{kg}$)	测定下限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	加标水平	总均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	实验室内 相对标准 偏差 (%)	实验室间 相对标准 偏差 (%)	重复性限 r ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	再现性 限 R ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
PCB28	0.41	1.64	1	1.54	4.8-7.8	2.1	0.30	0.31
			2	15.8	5.0-10.1	2.5	3.25	3.32
			3	61.0	5.1-7.9	1.0	10.7	11.4
PCB52	0.52	2.08	1	1.82	5.1-9.5	3.7	0.38	0.39
			2	17.0	4.1-5.7	2.4	2.39	2.48
			3	63.5	4.5-6.5	2.3	9.67	9.73
PCB101	0.55	2.20	1	1.75	5.5-9.3	1.5	0.36	0.39
			2	16.7	4.2-7.8	2.6	2.79	2.82
			3	64.6	4.4-8.5	4.8	12.2	14.1
PCB81	0.60	2.40	1	1.86	6.4-10.1	3.2	0.47	0.48
			2	17.3	4.2-7.1	2.5	2.66	2.71
			3	66.7	5.0-8.4	1.6	13.5	14.3
PCB77	0.54	2.16	1	1.84	6.8-9.7	2.5	0.43	0.44
			2	17.1	4.1-6.1	2.3	2.36	2.43
			3	67.6	2.2-10.4	3.9	16.7	16.9
PCB123	0.50	2.00	1	1.95	5.7-9.4	3.9	0.41	0.43
			2	17.9	3.8-5.3	1.3	2.28	2.38
			3	68.0	2.0-3.9	5.5	5.81	11.7
PCB118	0.54	2.16	1	2.11	3.8-7.5	1.9	0.35	0.36
			2	18.1	3.4-5.3	1.4	2.06	2.11
			3	73.6	2.6-6.2	1.5	8.33	8.47
PCB114	0.51	2.04	1	2.01	6.3-8.1	2.5	0.40	0.41
			2	18.8	3.2-5.0	1.6	2.15	2.16
			3	72.3	2.6-6.3	2.2	8.48	8.92
PCB153	0.55	2.20	1	1.86	4.8-10.0	2.1	0.42	0.44
			2	18.5	3.1-5.5	1.9	2.24	2.27
			3	72.8	2.7-4.9	2.0	7.83	8.26
PCB105	0.48	1.92	1	2.13	3.3-6.9	2.6	0.34	0.35
			2	18.7	3.5-4.4	1.3	2.10	2.16
			3	74.9	2.6-5.1	2.7	8.14	9.33
PCB138	0.44	1.76	1	1.80	4.5-7.9	2.0	0.34	0.35
			2	18.7	2.9-4.8	1.0	2.21	2.32
			3	73.0	2.7-6.0	2.5	8.84	9.53
PCB126	0.52	2.08	1	1.86	4.6-9.5	1.9	0.37	0.39
			2	17.8	3.4-6.1	1.8	2.42	2.46
			3	71.2	4.1-5.8	2.4	9.95	10.3
PCB167	0.50	2.00	1	1.81	4.9-9.6	2.1	0.36	0.37
			2	18.0	3.4-5.3	1.3	2.17	2.25
			3	73.2	4.1-6.9	2.9	11.2	11.9
PCB156	0.50	2.00	1	2.05	3.5-8.6	2.1	0.37	0.38
			2	18.2	3.2-5.1	1.9	2.15	2.19
			3	74.2	3.7-6.0	1.5	9.77	10.1
PCB157	0.49	1.96	1	1.82	5.8-9.1	2.1	0.40	0.42
			2	20.1	2.5-4.8	1.6	2.02	2.06
			3	79.8	2.8-5.7	2.5	8.93	9.83
PCB180	0.58	2.32	1	1.82	5.8-11.1	2.2	0.39	0.41
			2	15.1	4.2-7.5	1.7	2.16	2.22
			3	75.1	3.5-7.3	2.7	10.6	11.2
PCB169	0.52	2.08	1	1.96	6.2-8.2	5.1	0.38	0.45
			2	17.6	2.0-5.0	1.9	1.89	1.96
			3	74.8	4.1-5.5	2.6	10.3	10.8
PCB189	0.40	1.60	1	2.10	3.7-6.6	0.7	0.30	0.32
			2	18.4	3.3-4.2	2.0	1.99	2.08
			3	73.5	4.2-5.8	3.5	10.6	12.1

2.2 方法准确度数据汇总

表 2-2 为对 6 家实验室方法验证结果中的加标样品测定的准确度进行统计分析，其结果如下：

表 2-2 加标样品准确度测试数据汇总表

化合物名称	标准物质 浓度范围($\mu\text{g}/\text{kg}$)	加标 水平	$\overline{RE\%}$	S_{RE}	$\overline{RE\%} \pm 2S_{RE}$
PCB28	2.00-80.0	4	-23.2	1.6	-23.2 \pm 3.2
		4	-21.2	2.0	-21.2 \pm 4.0
		4	-23.8	0.8	-23.8 \pm 1.6
PCB52	2.00-80.0	4	-8.9	3.4	-8.9 \pm 6.8
		4	-14.8	2.1	-14.8 \pm 4.2
		4	-20.6	1.8	-20.6 \pm 3.6
PCB101	2.00-80.0	4	-12.3	1.3	-12.3 \pm 2.5
		4	-16.8	2.2	-16.8 \pm 4.3
		4	-17.5	1.0	-17.5 \pm 1.9
PCB81	2.00-80.0	4	-7.0	3.0	-7.0 \pm 6.0
		4	-13.5	2.1	-13.5 \pm 4.3
		4	-16.6	1.4	-16.6 \pm 2.8
PCB77	2.00-80.0	4	-7.8	2.3	-7.8 \pm 4.6
		4	-14.6	2.0	-14.6 \pm 4.0
		4	-15.5	3.3	-15.5 \pm 6.5
PCB123	2.00-80.0	4	-2.6	3.8	-2.6 \pm 7.6
		4	-10.4	1.2	-10.4 \pm 2.4
		4	-15.8	3.4	-15.8 \pm 6.8
PCB118	2.00-80.0	4	5.4	2.0	5.4 \pm 4.0
		4	-9.5	1.3	-9.5 \pm 2.5
		4	-8.0	1.4	-8.0 \pm 2.7
PCB114	2.00-80.0	4	0.4	2.6	0.4 \pm 5.1
		4	-5.9	1.5	-5.9 \pm 3.0
		4	-9.6	2.0	-9.6 \pm 4.0
PCB153	2.00-80.0	4	-6.8	2.0	-6.8 \pm 3.9
		4	-7.5	1.8	-7.5 \pm 3.6
		4	-9.0	1.9	-9.0 \pm 3.7
PCB105	2.00-80.0	4	6.3	2.8	6.3 \pm 5.6
		4	-6.7	1.2	-6.7 \pm 2.5
		4	-6.3	2.5	-6.3 \pm 5.0
PCB138	2.00-80.0	4	-10.0	1.8	-10.0 \pm 3.6
		4	-6.4	1.0	-6.4 \pm 1.9
		4	-8.8	2.3	-8.8 \pm 4.5
PCB126	2.00-80.0	4	-7.2	1.7	-7.2 \pm 3.5
		4	-11.1	1.6	-11.1 \pm 3.2
		4	-11.0	2.2	-11.0 \pm 4.3
PCB167	2.00-80.0	4	-9.5	1.9	-9.5 \pm 3.7
		4	-10.1	1.2	-10.1 \pm 2.4
		4	-8.6	2.7	-8.6 \pm 5.3
PCB156	2.00-80.0	4	2.3	2.2	2.3 \pm 4.4
		4	-9.3	1.7	-9.3 \pm 3.5
		4	-7.3	1.4	-7.3 \pm 2.8
PCB157	2.00-80.0	4	-8.9	2.0	-8.9 \pm 3.9
		4	0.3	1.6	0.3 \pm 3.2
		4	-0.3	2.5	-0.3 \pm 4.9
PCB180	2.00-80.0	4	-8.9	2.0	-8.9 \pm 3.9
		4	-24.5	1.3	-24.5 \pm 2.6
		4	-6.1	2.5	-6.1 \pm 5.0
PCB169	2.00-80.0	4	-2.2	5.0	-2.2 \pm 10.0
		4	-11.8	1.7	-11.8 \pm 3.3
		4	-6.6	2.4	-6.6 \pm 4.8

PCB189	2.00-80.0	4	5.0	0.8	5.0±1.6
		4	-8.1	1.8	-8.1±3.6
		4	-8.1	3.2	-8.1±6.5

表 2-3 为对 6 家实验室方法验证结果中的两种实际样品加标回收率进行统计分析，其结果如下：

表 2-3 实际样品加标准确度测试数据汇总表

化合物名称	样品类型	加标水平	$\overline{P\%}$	S_p	$\overline{p\%} \pm 2S_p$
PCB28	砂质土壤	4	67.9	3.2	67.9±6.5
	太湖沉积物	4	63.2	2.7	63.2±5.4
PCB52	砂质土壤	4	77.7	3.9	77.7±7.8
	太湖沉积物	4	72.0	3.4	72.0±6.9
PCB101	砂质土壤	4	81.2	2.1	81.2±4.2
	太湖沉积物	4	115.9	6.9	115.9±13.8
PCB81	砂质土壤	4	86.8	3.5	86.8±7.0
	太湖沉积物	4	78.8	4.7	78.8±9.4
PCB77	砂质土壤	4	88.7	3.5	88.7±7.0
	太湖沉积物	4	104.7	5.4	104.7±10.7
PCB123	砂质土壤	4	89.2	2.7	89.2±5.5
	太湖沉积物	4	77.2	2.9	77.2±5.8
PCB118	砂质土壤	4	90.9	2.4	90.9±4.8
	太湖沉积物	4	92.9	4.6	92.9±9.3
PCB114	砂质土壤	4	89.5	3.7	89.5±7.3
	太湖沉积物	4	90.5	5.4	90.5±10.8
PCB153	砂质土壤	4	90.3	2.8	90.3±5.6
	太湖沉积物	4	84.0	3.8	84.0±7.6
PCB105	砂质土壤	4	90.1	2.6	90.1±5.2
	太湖沉积物	4	81.3	1.7	81.3±3.5
PCB138	砂质土壤	4	86.5	2.9	86.5±5.7
	太湖沉积物	4	91.7	4.1	91.7±8.2
PCB126	砂质土壤	4	83.5	2.6	83.5±5.2
	太湖沉积物	4	91.8	2.2	91.8±4.3
PCB167	砂质土壤	4	86.4	2.8	86.4±5.5
	太湖沉积物	4	88.0	4.4	88.0±8.8
PCB156	砂质土壤	4	87.1	3.0	87.1±6.0
	太湖沉积物	4	107.2	5.1	107.2±10.1
PCB157	砂质土壤	4	86.5	3.3	86.5±6.6
	太湖沉积物	4	95.0	3.7	95.0±7.4
PCB180	砂质土壤	4	81.2	4.5	81.2±8.9
	太湖沉积物	4	90.0	1.9	90.0±3.7
PCB169	砂质土壤	4	78.4	3.3	78.4±6.6
	太湖沉积物	4	91.6	2.0	91.6±4.0
PCB189	砂质土壤	4	89.0	2.7	89.0±5.3
	太湖沉积物	4	87.8	3.7	87.8±7.5

2.3 方法特性指标汇总表

表 2-4 为对 6 家实验室方法验证结果的方法特性指标，其结果如下：

表 2-4 方法特性指标汇总表

化合物名称	检出限(μg/kg)	加标水平	重复性限 r	再现性限 R	砂质土壤加标回收率	太湖沉积物加标回收率
-------	------------	------	--------	--------	-----------	------------

PCB28	0.41	1	0.30	0.31	—	—
		2	3.25	3.32	—	—
		3	10.7	11.4	—	—
		4	—	—	67.9±6.5	63.2±5.4
PCB52	0.52	1	0.38	0.39	—	—
		2	2.39	2.48	—	—
		3	9.67	9.73	—	—
		4	—	—	77.7±7.8	72.0±6.9
PCB101	0.55	1	0.36	0.39	—	—
		2	2.79	2.82	—	—
		3	12.2	14.1	—	—
		4	—	—	81.2±4.2	115.9±13.8
PCB81	0.60	1	0.47	0.48	—	—
		2	2.66	2.71	—	—
		3	13.5	14.3	—	—
		4	—	—	86.8±7.0	78.8±9.4
PCB77	0.54	1	0.43	0.44	—	—
		2	2.36	2.43	—	—
		3	16.7	16.9	—	—
		4	—	—	88.7±7.0	104.7±10.7
PCB123	0.50	1	0.41	0.43	—	—
		2	2.28	2.38	—	—
		3	5.81	11.7	—	—
		4	—	—	89.2±5.5	77.2±5.8
PCB118	0.54	1	0.35	0.36	—	—
		2	2.06	2.11	—	—
		3	8.33	8.47	—	—
		4	—	—	90.9±4.8	92.9±9.3
PCB114	0.51	1	0.40	0.41	—	—
		2	2.15	2.16	—	—
		3	8.48	8.92	—	—
		4	—	—	89.5±7.3	90.5±10.8
PCB153	0.55	1	0.42	0.44	—	—
		2	2.24	2.27	—	—
		3	7.83	8.26	—	—
		4	—	—	90.3±5.6	84.0±7.6
PCB105	0.48	1	0.34	0.35	—	—
		2	2.10	2.16	—	—
		3	8.14	9.33	—	—
		4	—	—	90.1±5.2	81.3±3.5
PCB138	0.44	1	0.34	0.35	—	—
		2	2.21	2.32	—	—
		3	8.84	9.53	—	—
		4	—	—	86.5±5.7	91.7±8.2
PCB126	0.52	1	0.37	0.39	—	—
		2	2.42	2.46	—	—
		3	9.95	10.3	—	—
		4	—	—	83.5±5.2	91.8±4.3
PCB167	0.50	1	0.36	0.37	—	—
		2	2.17	2.25	—	—
		3	11.2	11.9	—	—
		4	—	—	86.4±5.5	88.0±8.8
PCB156	0.50	1	0.37	0.38	—	—
		2	2.15	2.19	—	—
		3	9.77	10.1	—	—
		4	—	—	87.1±6.0	107.2±10.1
PCB157	0.49	1	0.40	0.42	—	—
		2	2.02	2.06	—	—
		3	8.93	9.83	—	—
		4	—	—	86.5±6.6	95.0±7.4
PCB180	0.58	1	0.39	0.41	—	—
		2	2.16	2.22	—	—
		3	10.6	11.2	—	—
		4	—	—	81.2±8.9	90.0±3.7

PCB169	0.52	1	0.38	0.45	—	—
		2	1.89	1.96	—	—
		3	10.3	10.8	—	—
		4	—	—	78.4±6.6	91.6±4.0
PCB189	0.40	1	0.30	0.32	—	—
		2	1.99	2.08	—	—
		3	10.6	12.1	—	—
		4	—	—	89.0±5.3	87.8±7.5

3 方法验证结论

(1) 本课题组在进行方法验证报告数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。

(2) 6家实验室验证结果表明，目标化合物的方法检出限为 $0.40\mu\text{g}/\text{kg}\sim 0.60\mu\text{g}/\text{kg}$ ，测定下限为 $1.60\sim 2.40\mu\text{g}/\text{L}$ 。方法具有较好的重复性和再现性，实验室间重复性限为： $0.30\mu\text{g}/\text{kg}\sim 16.7\mu\text{g}/\text{kg}$ ；再现性限为： $0.31\mu\text{g}/\text{kg}\sim 16.9\mu\text{g}/\text{kg}$ 。对不同浓度试样进行准确度测定，相对误差最终值 $0.3\pm 3.2\sim -24.5\pm 2.6$ ，其实际样品加标回收率最终值为 $63.2\%\pm 5.4\sim 115.9\%\pm 13.8$ 。

(3) 从方法验证结果可以看出，本方法所涉及的目标化合物中检出限最大值为 $0.60\mu\text{g}/\text{kg}$ ，而目前国家环境质量标准中涉及土壤沉积物中多氯联苯的有“展览会用地土壤环境质量评价标准”（HJ350-2007）中规定 A 级控制标准为 $0.2\text{mg}/\text{kg}$ ，B 级为 $1\text{mg}/\text{kg}$ 。所以本方法检出限满足其环保标准的要求，方法各项特性指标能达到预期要求。