

# 《环境空气 气相和颗粒物中多氯联苯混合物的测定 气相色谱法》

（征求意见稿）

编制说明

《环境空气 气相和颗粒物中多氯联苯混合物的测定 气相色谱法》

标准编制组

二〇一五年九月

项目名称：环境空气 气相和颗粒物中多氯联苯混合物的测定 气相色谱法

项目统一编号：848

承担单位：沈阳市环境监测中心站

编制组主要成员：曲健、郑兴宝、马金波、李晶、王成辉

标准所技术管理负责人：谭玉菲

标准处项目管理负责人：张 朔

# 目 录

<b>1、项目背景</b> .....	<b>354</b>
1.1 任务来源.....	354
1.2 工作过程.....	354
<b>2、标准制修订的必要性分析</b> .....	<b>355</b>
2.1 多氯联苯的环境危害.....	355
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....	360
<b>3、国内外相关分析方法研究</b> .....	<b>360</b>
3.1 多氯联苯的分析方法.....	361
3.2 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	363
3.3 国内相关分析方法研究.....	365
<b>4、标准制修订的基本原则和技术路线</b> .....	<b>365</b>
4.1 标准制订的基本原则.....	365
4.2 标准制修订的技术路线.....	365
<b>5、方法研究报告</b> .....	<b>367</b>
5.1 方法研究目标.....	367
5.2 方法原理.....	368
5.3 试剂和材料.....	368
5.4 仪器和设备.....	370
5.5 样品.....	371
5.6 分析步骤.....	374
5.7 结果计算与表示.....	378
5.8 质量控制指标.....	379
<b>6 方法验证</b> .....	<b>379</b>
6.1 方法验证方案.....	379
6.2 方法验证过程.....	380
<b>7、与开题报告的差异说明</b> .....	<b>381</b>
<b>8、标准实施建议</b> .....	<b>381</b>
<b>9、参考文献</b> .....	<b>381</b>
<b>附一 方法验证报告</b> .....	<b>384</b>

# 《环境空气 气相和颗粒物中多氯联苯混合物的测定 气相色谱法》编制说明

## 1、项目背景

### 1.1 任务来源

2008年1月,国家环境保护总局下发了《关于开展2008年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》(环办函[2008]44号),向沈阳市环境监测中心下达了编制《环境空气 有机氯农药和多氯联苯的测定 大流量PUC采样/气相色谱-电子捕获检测器法》的项目计划,项目统一编号848。

### 1.2 工作过程

#### (1) 成立标准编制组

2008年3月,沈阳市环境监测中心站接到编制《环境空气 有机氯农药和多氯联苯的测定 大流量PUC采样/气相色谱-电子捕获检测器法》的任务以后,成立了标准编制组。

#### (2) 工作调研及资料查询

2008年4-10月,根据国家环保标准修订工作管理办法的相关规定,查阅了中国学术期刊网络出版总库、中国重要会议论文全文数据库,检索了国际标准化组织、美国EPA等标准分析方法,在此基础上初步确定了标准修订原则和技术路线。

#### (3) 实验室内方法研究,形成标准草案和开题报告,组织标准开题专家论证会

2008年11月-2009年6月,课题组进行部分实验,初步形成了标准分析方法草案和开题报告。

2009年9月,环境保护部科技标准司召开开题论证会,提出了以下具体修改意见和建议:

- 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)的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作;
- 将标准名称修改为“环境空气 气相和颗粒物中有机氯农药和多氯联苯的测定 气相色谱法”;
- 提供多种提取、净化方法,以实验室内验证为主;
- 在质量控制部分增加对采样标的要求;
- 验证采用统一的实际样品。

#### (4) 购置实验设备,完善实验方案,补充实验

2009年10月~2010年12月,购置自动索氏提取器、快速溶剂萃取仪、有机物大流量采样器,补充实验。

#### (5) 组织方法验证,编写方法验证报告

2011年1月~2011年12月,准备方法验证统一样品,进行方法验证,统计数据编写报告。

#### (6) 编写标准征求意见稿和编制说明(含方法验证报告)

2012年1月~2012年12月,根据方法验证情况完善方法文本,并编写方法编制说明,形成了《环境空气 气相和颗粒物中有机氯农药和多氯联苯的测定 气相色谱法》文本和编制说明征求意见稿。

#### (7) 征求意见稿专家函审

2013年9月,《环境空气 气相和颗粒物中有机氯农药和多氯联苯的测定 气相色谱法》文本和编制说明征求意见稿进行公开征求意见前的专家函审。专家提出将标准分为有机氯农药和多氯联苯两项标准,考虑到我国标准体系中水质、土壤、固体废物领域中多氯联苯又分为多氯联苯单体和多氯联苯混合物,将原标准分为《环境空气 气相和颗粒物中有机氯农药的测定 气相色谱法》、《环境空气 气相和颗粒物中多氯联苯单体的测定 气相色谱法》和《环境空气 气相和颗粒物中多氯联苯单体的测定 气相色谱法》。2013年12月,完成文本和编制说明修改。

## 2、标准制修订的必要性分析

### 2.1 多氯联苯的环境危害

#### 2.1.1 多氯联苯的使用历史

多氯联苯(PCBs)又称氯化联苯,是联苯苯环上的氢原子为氯所取代而形成的一类人工合成有机物。多氯联苯是德国 H.施米特和 G.舒尔茨于 1881 年首先合成的,美国于 1929 年最先开始生产。60 年代中期,全世界多氯联苯的产量达到高峰,年产约为 10 万吨,据估计,全世界已生产的和应用中的多氯联苯远超过 100 万吨,1973 年以后各国陆续开始减少或停止生产。

我国自1965年开始生产多氯联苯,主要产品包括三氯联苯(Aroclor 1242)和五氯联苯(Aroclor 1254),到1974年大多数工厂已停止生产,20世纪80年代初全部停止生产,在此期间累计生产量约10000吨,其中约9000吨三氯联苯主要用作电力电容器的浸渍剂,约1000吨五氯联苯主要用于油漆添加剂<sup>[1]</sup>。我国多氯联苯原料从未应用到制造电力变压器,目前,含PCBs电力设备大多数已报废下线,而含PCBs油漆则早已在多年前被用完。在20世纪50年代到80年代,我国在未被告知的情况下,还从国外进口过大量装有多氯联苯的电力电容器,目前这些设备多数已经报废。20世纪80年代起全国含多氯联苯设备逐渐被强制下线后进行集中封存。有条件地区和单位进行了山洞集中封存;有些地区用铁箱封存后集中存放于闲置库房或厂区空地。只有极少数地区或单位对含多氯联苯废物进行了非法焚烧或填埋,其中有些封存地点已经被道路或建筑物遮盖,成为潜在的污染隐患。

#### 2.1.2 多氯联苯的种类

联苯苯环上有 10 个氢原子,按氢原子被氯原子取代的数目不同,形成一氯化物、二氯化物……十氯化物,它们各有若干个异构体,详见表 3。依取代氯原子的数目和位置不同,多氯联苯总共有 209 种异构体。为使用方便,国际纯粹化学和化学联合会(IUPAC)对 209 种多氯联苯进行了编号(见表 1)。

表 1 不同氯取代的多氯联苯异构体的编号

同系物	Cl 取代数	多氯联苯同分异构体数	分子量	IUPAC 编号
-----	--------	------------	-----	----------

一氯联苯	1	3	188.65	1~3
二氯联苯	2	12	233.10	4~15
三氯联苯	3	24	257.54	16~39
四氯联苯	4	42	291.99	40~81
五氯联苯	5	46	326.43	82~127
六氯联苯	6	42	360.88	128~169
七氯联苯	7	24	395.32	170~193
八氯联苯	8	12	429.77	194~205
九氯联苯	9	3	464.21	206~208
十氯联苯	10	1	498.66	209

### 2.1.2.1 常见的工业混合物

工业用多氯联苯是各种多氯联苯的混合物，各国使用的商品名称都不一样，日本称为 Kane chlor(KC)，美国称为 Aroclor(AR)，德国称为 Clophen，法国称为 Phenochlor，苏联称为 Sovols 等。各种产品又按所含平均氯原子数分别加以标号，例如，对于以三氯联苯为主要成分的产品，日本称为 KC-300，美国称为 AR-1242；以五氯联苯为主的产品，日本称为 KC-500，美国称为 AR-1254。主要的工业用多氯联苯包括 Aroclor1016、Aroclor1221、Aroclor1232、Aroclor1248、Aroclor1242、Aroclor1254、Aroclor1260，其中后三者最为常见。Aroclor 名字后有四位数字，数字的前二位数是 10 或 12。数字 12 表示正常的 Aroclor，而数字 10 则表示是一种 Aroclor 的蒸馏产品。后二位数字则表示氯在混合物中所占的重量百分比（例如，Aroclor1254 中大约含有 54% 的氯，其联苯架上有 12 个碳原子）。但 Aroclor1016 是一个例外，它的联苯骨架上有 12 个碳原子，平均含氯量为 42%。

### 2.1.2.2 多氯联苯的异构体(Congener)

多氯联苯在理论上共有 209 种不同数目氯取代的异构体，在这 209 种异构体中有 13 种具有二噁英毒性，它们的共同特点是有 4 个或更多的氯原子且不具有邻位取代或仅有一个邻位取代（2，2'，6 或 6' 位）。其中尤以双对位和多于两个侧位被氯取代的多氯联苯毒性大<sup>[2]</sup>，如 PCB77、PCB105、PCB114、PCB118、PCB123、PCB126、PCB156、PCB157、PCB167、PCB169、PCB170、PCB180 和 PCB189。这些物质也被称为共平面多氯联苯，因为没有邻位氯原子的妨碍，两个环可以在同一平面旋转。

环境样品中总计发现 150 余种 PCB，其中 PCB74、PCB77、PCB105、PCB118、PCB126、PCB156 六种多氯联苯占工业用多氯联苯二噁英毒性的 80~99%<sup>[3]</sup>。为了研究和评价环境中多氯联苯的污染程度及环境毒性，全球环境监测系统/食品规划部分（GEMS/Food）中规定了 7 种指示性多氯联苯，包括 PCB28、PCB52、PCB101、PCB118、PCB138、PCB153 和 PCB180。世界卫生组织（WHO）确定的十二种有毒的多氯联苯包括：PCB77、PCB81、PCB105、PCB114、PCB118、PCB123、PCB126、PCB156、PCB157、PCB167、PCB169 和 PCB189。美国国家海洋大气管理局(NOAA)关注的 21 种多氯联苯<sup>[4]</sup>：PCB8、PCB18、PCB28、PCB44、PCB52、PCB66、PCB77、PCB101、PCB105、PCB118、PCB126、PCB128、PCB138、PCB153、PCB169、PCB170、PCB180、PCB187、PCB195、PCB206、PCB209。

相同数目氯原子取代的系列同分异构体多氯联苯，英文名称为“Homologs”，包括“一氯联苯、二氯联苯……十氯联苯”共 10 种。工业用多氯联苯混合物所含各种多氯联苯同系物的比例<sup>[5]</sup>见表 2。

表2 不同批次工业用多氯联苯所含同系物比例

单位：%

多氯联苯种类	A1016	A1242	A1248	A1248	A1254	A1254	A1260
批次	A2	均值	A3.5	G3.5	A4	G4	均值
一氯联苯	0.70	0.75	0.07	0.02	0.02	0.00	0.02
二氯联苯	17.53	15.04	1.55	0.36	0.09	0.24	0.08
三氯联苯	54.67	44.91	21.27	22.02	0.39	1.26	0.21
四氯联苯	22.07	20.16	32.77	31.12	4.86	10.25	0.35
五氯联苯	5.07	18.85	42.92	44.09	71.44	59.12	8.74
六氯联苯	0.00	0.31	1.64	1.97	21.97	26.76	43.35
七氯联苯	0.00	0.00	0.02	0.57	1.36	2.66	38.54
八氯联苯	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	8.27
九氯联苯	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.04	0.70

### 2.1.3 多氯联苯的理化性质

PCB 的物理化学性质极为稳定，高度耐酸碱和抗氧化，它对金属无腐蚀性，具有良好的电绝缘性和很好的耐热性（完全分解需 1000℃至 1400℃），除一氯化物和二氯化物外均为不燃物质。PCB 的纯化合物为结晶态，混合物则为油状液体。低氯化物呈液态，流动性好，随着氯原子数的增加，粘稠度相应增高，呈糖浆状乃至树脂状。多氯联苯极难溶于水而易溶于脂肪和有机溶剂，并且极难分解，因而能够在生物体脂肪中大量富集。常见工业用多氯联苯的物理常数见表 3。

表3 多氯联苯混合体的物理常数<sup>[6]</sup>

美国商品名	日本商品名	近似含氯量	平均氯原子数	近似分子量	密度(20℃)	溶解度 (25℃, μg/L)
Arochlor1232	KC-200	32	2	223	1.26	
Arochlor1242	KC-300	42	3	258	1.38	240
Arochlor1248	KC-400	48	4	292	1.44	52
Arochlor1254	KC-500	54	5	326	1.54	12
Arochlor1260	KC-600	60	6	366	1.62	3

### 2.1.4 多氯联苯的环境危害

多氯联苯结构稳定，自然条件下不易降解。即使是10年前使用过的PCBs，在许多地方依然能够发现残留物。PCBs具有亲脂憎水性，可通过生物富集过程在生物体内聚集。当PCB被食物链底端的生物吸收后，通过食物链逐级放大，一级一级传递，鱼类、猛禽、哺乳动物以及人类等由于处在食物链的顶端，所以会大量吸收PCBs，引起中毒。PCBs具有半挥发性，能够从水体或土壤中以蒸汽形式进入大气环境或被大气颗粒物吸附，通过大气环流远距离迁移。在较冷的地方或者受到海拔高度影响时会重新沉降到地球上。而后在温度升高时，它们会再次挥发进入大气，进行迁移。导致全球范围的污染传播。

多氯联苯的生物毒性体现在以下四个方面：第一，致癌性。国际癌症研究中心已将多氯联苯列为人体致癌物质。第二，生殖毒性。PCB 能使男性精子数量减少、精子畸型的人数增加；女性的不孕现象明显上升；使有些动物生育能力减弱。第三，神经毒性。PCB 能对人体造成脑损伤、抑制脑细胞合成、发育迟缓、降低智商。第四，干扰内分泌系统。

多氯联苯类 (PCBs) 具有亲脂性、难降解性和高富集性的特征, 一旦进生物体后很难排出体外, 在生物体中富集到一定的浓度时就会对生物产生毒性。对生物体的急性毒性主要表现有眼皮肿胀, 黑色皮疹, 恶心呕吐, 肝功能下降, 急性肝坏死, 肝昏迷乃至死亡。多氯联苯对生物体的影响更多的表现为亚急性和慢性毒害作用。主要表现为化学致癌、致畸、致突变性、生殖毒性、对内分泌系统的干扰性、赤潮及藻毒素效应<sup>[7]</sup>。研究表明皮吉特海峡地区的英国蝶鱼因受到 PCBs 污染, 而导致产卵率下降。对健康和患乳腺癌的女性的血液样本进行检测发现乳腺癌患者血液中的多氯联苯浓度要远远高于健康女性, 分别为  $41 \pm 5.2$  和  $31 \pm 2.5$  ng/g。同时由于“生物浓缩”效应, 环境中低浓度的 PCBs 会通过食物链的生物放大作用达到中毒浓度。实验证明鱼体肌肉中 PCBs 的浓度是环境水体中浓度的 7000 多倍<sup>[8]</sup>, 而水鸟体内浓度可达环境水体浓度的 500~1000 万倍<sup>[9]</sup>。人类处于食物链的最高级, 所受危害之深就可想而知了。

由于多氯联苯的广泛性、残留的持久性, 以及生物链富集对人体潜在的危害性, 已经被《斯德哥尔摩公约》列入首批公布的持久性有机物名单当中。

#### 2.1.5 多氯联苯的主要来源

多氯联苯 (PCBs) 是一种工业产品, 由于其具有良好的化学稳定性、高绝缘性、不可燃性和高介电常数等特点, 曾被广泛应用于电力工业、塑料加工业、化工和印刷等领域。在工业上曾作为绝缘油、热载体和润滑油等被广泛使用, 还曾作为许多种工业产品 (如各种树脂、橡胶、结合剂、涂料、复写纸、陶釉、防火剂、农药延效剂、染料分散剂等) 的添加剂。据估计, 全世界已生产的和应用中的多氯联苯远超过 100 万吨, 其中已有 1/4 至 1/3 进入人类环境, 造成环境危害。

环境中多氯联苯主要来源包括:

- (1) 使用过程中, 通过废物排放、储油罐泄露、挥发, 进入环境;
- (2) 含多氯联苯电力电容器封存过程中污染环境, 我国部分电力电容器封存时间达到 20 多年, 外泄已经造成封存地点附近的环境污染;
- (3) 含多氯联苯废物处置过程中进入环境;
- (4) 大气中的多氯联苯远距离传输造成污染。多氯联苯已造成全球性环境污染问题, 世界著名的多氯联苯污染事件包括: 1968 年和 1978 年发生在日本福冈和我国台湾的“米糠油中毒”事件, 1986 年发生在加拿大的 PCBs 泄漏事件。由于 1973 年以后各国陆续开始减少或停止生产 PCBs, 空气中的 PCBs 主要来源于含 PCBs 产品的不适当处理、运输过程中的泄露、挥发以及远距离扩散。另外城市固体废物和垃圾焚烧、钢铁工业熔炉以及化石燃料的燃烧过程也会产生一定量的 PCBs。Choi 等<sup>[10]</sup>对韩国南部钢铁厂及其周边地区空气中的 PCBs 研究发现, 厂区内大气中  $\sum 12\text{PCBs}$  的平均浓度为  $26.2\text{pg}/\text{m}^3$  ( $6.1 \sim 61.8\text{pg}/\text{m}^3$ ) 高于周边地区, 表明钢铁厂是此地区 PCBs 的主要污染源。Cetin<sup>[11]</sup>等的研究表明钢铁厂及其附近污染的土壤是土耳其西部港市 Izmir 地区大气中多氯联苯颗粒态 PCBs 的重要来源。

#### 2.1.6 多氯联苯的污染水平

PCBs 在大气中以吸附态和气态两种形式存在, 参与气团运动, 扩大污染范围, 全球大气中 PCBs 累积量达 100t~1000t。1966 年研究人员第一次在环境介质中检出 PCBs, 之后各国学者对此做了大量的研究工作, 主要包括城市空气、湖泊上空、特定场所 (如垃圾焚烧装置附近和变压器堆积场所) 空气

中 PCBs 污染研究, 逐渐揭示了这种污染物的环境污染状况。

南极洲乔治王岛多氯联苯低于  $100 \text{ pg/m}^3$ , 美国、瑞典、德国等国家主要城市多氯联苯的含量在一百至数千  $\text{pg/m}^3$ , 污染区通常在  $\text{ng/m}^3$  数量级, 最高可以到达几百  $\mu\text{g/m}^3$ 。结果显示, 我国大气多氯联苯污染与欧美地区污染程度相当。我国区北京、广州、深圳、青岛、厦门等非污染区大气中多氯联苯为几个至一千多  $\text{pg/m}^3$ , 浙江温台污染区大气中多氯联苯为几百  $\text{ng/m}^3$ 。详见表 4。2005 年 Haward<sup>[12]</sup>等用被动采样技术研究显示, 亚洲中国、日本、新加坡、韩国大气中多氯联苯污染水平为  $5\sim 340 \text{ pg/m}^3$ , 而中国的多氯联苯污染浓度为  $20\sim 340 \text{ pg/m}^3$ , 高于其他三个国家。

表 4 世界各地大气中多氯联苯的浓度水平

国家或地区	采样地点	采样时间	PCBs 浓度	备注	参考文献	
美国	填埋场附近污染区		$0.04\sim 193 \mu\text{g/m}^3$		[13]	
	芝加哥城区	1996-2003	$100\sim 9500 \text{ pg/m}^3$			
瑞典	湖泊沉积物污染区	1993-1994	$1.85\sim 22.24 \text{ ng/m}^3$		[14]	
	湖泊沉积物污染填埋过程	1993-1995	$0.09\sim 8.66 \text{ ng/m}^3$			
	斯德哥尔摩		$0.06\sim 0.7 \text{ ng/m}^3$			
德国	鲁尔工业区		$3.3 \text{ ng/m}^3$		[15]	
	基尔		$75.1\sim 827 \text{ pg/m}^3$	气相	[16]	
			$7.6\sim 10.9 \text{ pg/m}^3$	颗粒物		
法国	巴黎		$5\sim 19 \text{ ng/m}^3$		[17]	
日本	神户		$0.16\sim 1.5 \text{ ng/m}^3$			
巴西	里约热内卢		$17\sim 314 \text{ ng/m}^3$	降尘		
意大利	罗马		$0.553 \text{ ng/m}^3$			
新加坡			$27 \text{ pg/m}^3$			
智利			$0.7\sim 27 \text{ pg/m}^3$			
韩国	南部城市		$6.56 \text{ pg/m}^3$	气相		
			$62.59 \text{ pg/m}^3$	颗粒物		
南极洲	乔治王岛	1995-1996	$12.1\sim 92.6 \text{ pg/m}^3$			[18]
希腊	雅典城区	2000	$348.6 \text{ pg/m}^3$			[19]
英国	伦敦、曼切斯特、加的夫	1991-1992	$112\sim 2850 \text{ pg/m}^3$		[20]	
中国	浙江温台污染区	1999 年	$191\sim 641 \text{ ng/m}^3$	气相	[21]	
			$28.15\sim 183 \text{ ng/m}^3$	颗粒物		
	深圳城区	2001	$319.51\pm 20.44 \text{ pg/m}^3$	气相	[18]	
			$133.67\pm 15.85 \text{ pg/m}^3$	颗粒物		
	珠江三角洲背景区	2001 年	$123.2\sim 183.4 \text{ pg/m}^3$	气相	[22]	
			$33.52\sim 53.23 \text{ pg/m}^3$	颗粒物		
	广州城、郊	2004	$435.6\sim 2720 \text{ pg/m}^3$		[23]	
	青岛城区	2005	$5.22\sim 8.58 \text{ pg/m}^3$		[24]	
	北京石景山郊区	2007-2008	$972.8\sim 371.2 \text{ pg/m}^3$		[25]	
	厦门城区、郊区、工业区、背景区	2008-2009	$66.95\sim 689.59 \text{ pg/m}^3$		[26]	
印度	孟买、班加罗尔、加尔各答	20 世纪 90 年代	$0.5\sim 4.5 \text{ pg/m}^3$		[17]	
台湾		20 世纪 90 年代	$2.2\sim 6.9 \text{ pg/m}^3$			
朝鲜		20 世纪 90 年代	$6.13\sim 71.9 \text{ pg/m}^3$			
泰国	废旧电容器堆边		$820 \text{ ng/m}^3$			

国家或地区	采样地点	采样时间	PCBs 浓度	备注	参考文献
	下风向 5 米		570 ng/m <sup>3</sup>		

Duinder 等人<sup>[27]</sup>对德国大气样品中 PCBs 的分析表明，大气颗粒物中的多氯联苯以四氯和六氯代联苯为主，三氯和四氯联苯在气态样品中占主要比例。孟庆昱等<sup>[21]</sup>对我国多氯联苯典型污染区浙江万台地区气相和颗粒物中的多氯联苯研究结果表明，该地区气相中以四氯联苯占绝对优势，颗粒物中没有检出高氯代多氯联苯。李春雷等<sup>[22]</sup>测定珠江三角洲区域背景空气中的多氯联苯表明，区域夏季空气中多氯联苯以三氯联苯和四氯联苯为主二者占总贡献的 86.41%，气相中多氯联苯是颗粒物中的 5.47 倍；冬季以二氯至四氯联苯为主，气相中多氯联苯是颗粒物中的 2.31 倍；与夏季相比，冬季二氯、三氯联苯的贡献较低，而五氯、六氯联苯贡献增加。李春雷<sup>[28]</sup>等分析深圳市大气中多氯联苯结果显示：颗粒物中多氯联苯以四氯联苯为主，气相中则以三氯联苯为主，而三氯联苯和四氯联苯的贡献率占 81.93%。分析其原因认为，国内用于电容器的介质油主要是三氯联苯，相对于国外常用的高氯代 Aroclor1254 和 Aroclor1260 而言，其低氯取代的 PCBs 所占比例较大；由远距离迁移而至的多氯联苯，也以低氯取代多氯联苯为主。监测结果表明大气中多氯联苯以低氯取代为主，气相中的多氯联苯高于颗粒物中的多氯联苯，夏季多氯联苯浓度高于冬季。

## 2.2 相关环保标准和环保工作的需要

我国对环境中多氯联苯的控制主要集中在水中多氯联苯的控制，相关的标准包括《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006)、《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)。我国《工作场所有害因素职业接触限值》(GBZ 2-2002)中规定了多氯联苯的限值，时间加权(8h)平均容许浓度限值为 0.5 mg/m<sup>3</sup>，短时接触浓度限值为 1.5 mg/m<sup>3</sup>。日本<sup>[29]</sup>职业空气中多氯联苯劳动安全卫生标准为 0.1 mg/m<sup>3</sup> (皮肤吸收)，原苏联为 1.0 mg/m<sup>3</sup>，瑞典时间加权平均值为 0.01 mg/m<sup>3</sup> (皮肤吸收)，短期接触限值 0.03 mg/m<sup>3</sup>；联邦德国 1982 年 6 月颁布的法规，规定多氯联苯的一、二、三级最高排放浓度限值分别为 20 mg/m<sup>3</sup>、150 mg/m<sup>3</sup> 和 300mg/m<sup>3</sup>。

美国职业卫生管理部门也规定了多氯联苯的职业卫生标准，详见表 5。

中国做为《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》的履约国家，有机氯农药和多氯联苯做为持久性有机物需要大量的基础数据，环境空气介质中的持久性有机物含量也是履约成效的反映，我国需要相关配套的分析方法。

表 5 美国相关多氯联苯的标准

化合物名称	mg/m <sup>3</sup>				
	NIOSH* 推荐性接触限值 (REL-TWA)	OSHA* 容许接触限值 (PEL-TWA)	ACGIH* 时间加权平均阈限值 (TLV-TWA)	EPA 有害废物 管理标准危险 剂量	各州可接受环境空气 浓度
Aroclor 1242	0.001mg/m <sup>3</sup>	1mg/m <sup>3</sup>	1 mg/m <sup>3</sup>	—	—
Aroclor 1254	0.001 mg/m <sup>3</sup>	0.5mg/m <sup>3</sup>	0.5 mg/m <sup>3</sup>	—	—

源自 Toxicological Profile, ATSDR[EB/OL].http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/,2012-05-24/2012-06-24

\*NIOSH 美国职业安全卫生研究所；OSHA 美国劳工部职业安全卫生管理局；ACGIH 美国政府职业卫生工作者协会；OEL 职业接触水平；ASIL 可接受的源排放水平。

## 3、国内外相关分析方法研究

### 3.1 多氯联苯的分析方法

#### 3.1.1 多氯联苯的采样方法

环境空气采样方法主要有两种方式，一种是主动采样，另外一种是被动采样。

主动采样一般利用大流量采样器进行样品采集，大气颗粒物采集于玻璃纤维滤膜上，气相中的有机物采集于聚氨酯泡沫，或上下用聚氨酯泡沫支撑和覆盖的 XAD-2 树脂中，采集时间为 1 天至几天。但是大流量有机物采样器价格昂贵、体积大、需要电力驱动，对操作人员要求高，加之野外条件苛刻，在 POPs 观测中受到限制。被动采样技术由于不需要动力，可以长时间采样，无需特别维护，近年来已成为大流量采样器的补充手段，特别适用于较广区域范围内大气 POPs 同步观测和与人体暴露有关的微环境观测。但是聚氨酯泡沫被动采样的采样速率一般是通过大流量采样器获得的大气中污染物的浓度数据来对其进行校准<sup>[30]</sup>。

被动采样技术基于气体分子扩散和渗透原理，利用吸附剂捕集空气中气态有机污染物，有机物在吸附剂和空气间传输，随着采样时间的延长，污染物从吸附剂上的逸失速率逐渐增加，当捕集速率和逸失速率相等时，即达到动态平衡，目前的研究基本在逸失速率逐渐增加前停止采样。被动采样所用的吸附材料包括半透膜、聚氨酯泡沫、XAD-2 树脂等，不同吸附材料的采样时间有差别，一般半透膜和 XAD-2 树脂的连续采样时间可以达到数月至数年，聚氨酯泡沫的采样时间是数周至数月。由于聚氨酯泡沫被动采样装置便于运输、操作简便、吸附材质的净化简单，得到日益广泛的应用，并在应用中逐渐完善。

#### 3.1.2 样品预处理方法

环境空气中的多氯联苯一般采集于聚氨酯泡沫上，可以采用经典索氏提取器、快速溶剂萃取、自动索氏提取等方式进行提取。美国 EPA 将经典索式提取方法作为标准方法之一，将快速溶剂萃取 (ASE) 做为推荐的标准方法。ASE 以其快速、高效、节省溶剂的特点，越来越得到广泛应用。文献报道的提取试剂包括二氯甲烷<sup>[31]</sup>、二氯甲烷/丙酮(1/1)混合溶液<sup>[32]</sup>，美国 EPA 方法 TO-4A 采用乙醚/正己烷(10/90)提取，提取效率未见详细报道。

样品的净化方法包括佛罗里硅土、氧化铝、硅胶柱净化，以及凝胶渗透色谱净化 (GPC)、浓硫酸磺化等，可以使用柱层析，也可以采用商品柱。GPC 净化利用组分分子大小不同从凝胶柱洗脱的顺序不同来分离目标化合物，大分子杂质可先被淋洗下来，这种净化方法对于土壤、生物样品的净化效果十分明显。层析柱的柱容量较高，适用于样品中干扰物较多的情况。

#### 3.1.3 多氯联苯的分析方法

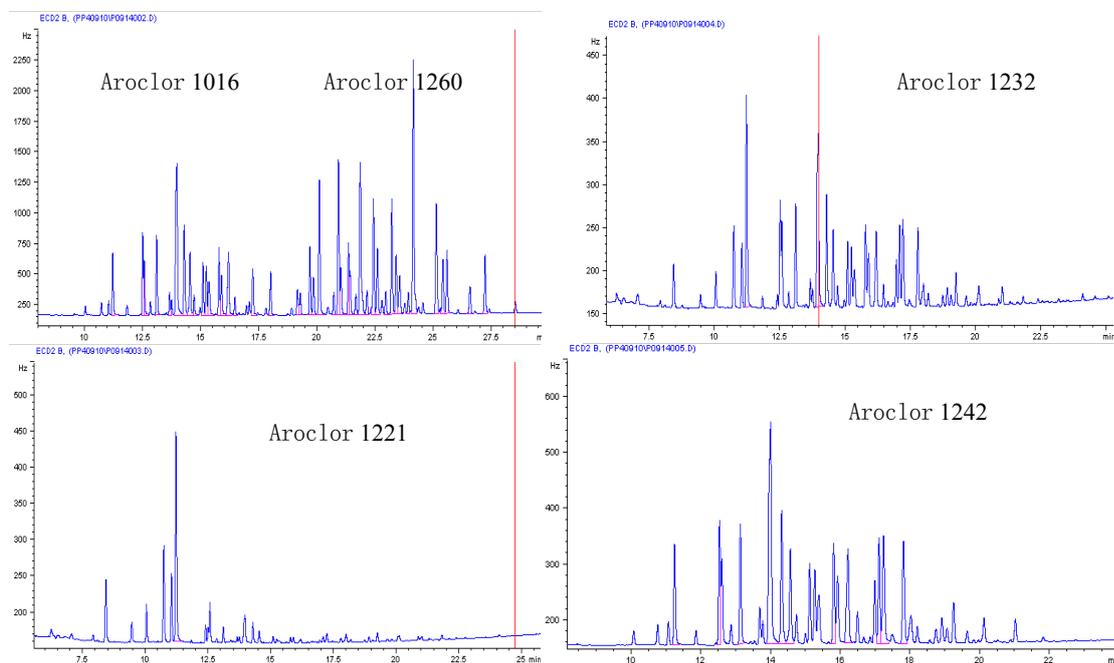
多氯联苯的分析方法包括高分辨气相色谱/高分辨质谱联机法 (HRGC/HRMS)、气相色谱/质谱联机法(GC/MS)、气相色谱法(GC)、免疫分析法。高分辨气相色谱/高分辨质谱联机法

(HRGC/H-\*/RMS) 用于准确定量多氯联苯异构体，尤其适合于类二恶英类多氯联苯的分析，该方法定性准确度最高，但仪器设备昂贵，标准品繁多，操作过程复杂，使得该方法的推广应用受到限制，我国只有专门的二噁英实验室才具备实验条件。气相色谱/质谱联机法(GC/MS)可用于各种形式多氯联苯的分析，尤其是等氯取代多氯联苯同分异构体的分析，通过选择定量离子，可以准确对相同氯取代的同分异构体进行定量，这是气相色谱不能取代的方法。气相色谱法(GC)采用双柱双检测器法或单柱(要

求定性确认)法,灵敏度高于气相色谱质谱法,定性准确率逊色于气相色谱质谱法,尤其适用于多氯联苯工业混合物的分析。

免疫分析方法<sup>[33]</sup>是以抗原与抗体的特异性反应为基础的一种分析技术,具有方便快捷、检测成本低、灵敏度高优点,可以满足简单、快速、灵敏检测环境中多氯联苯的要求。国外在上世纪90年代就已经开始用免疫的方法来检测环境中毒性较大的共平面多氯联苯。酶联免疫法测定多氯联苯是当今研究最为广泛的一种多氯联苯免疫检测法。酶联免疫法的检测原理是在抗体抗原结合物上用过氧化物酶进行标记,然后加入酶反应的底物,底物被酶催化变为有色产物,根据颜色反应的深浅对测定物进行定量分析。现在已经有商业试剂盒出售。近年来,国内在多氯联苯的酶联免疫测定方面也已经开展研究。另外,可根据特定的半抗原制备抗体,然后建立酶联检测方法。采用的抗体不同,检测限和灵敏度也有一定差别。

多氯联苯的定量方法有三种方式。第一种,以混合物Aroclor的形式进行定量。首先将样品的峰形与标准品Aroclor1221、1232、1242、1248、1254、1016、1260的峰形及特征峰进行比较,以最佳匹配的作为定性的依据,然后选择每一种混合物中3~5个峰(一般为最高峰)作为定量峰,将每一个定量峰的浓度加和取平均值作为样品中PCB的浓度值。由于多氯联苯在环境中已存在几十年,随着时间的推移,其工业混合物的组成可能会因退化和气候而改变;样品中可能会存在掩盖特征色谱峰的干扰物质;样品中可能会含有多种工业用多氯联苯的混合物,以致样品的色谱峰型很难与某种Aroclor的标准色谱图相匹配,对于这类样品就不适合以混合物的方式定量。



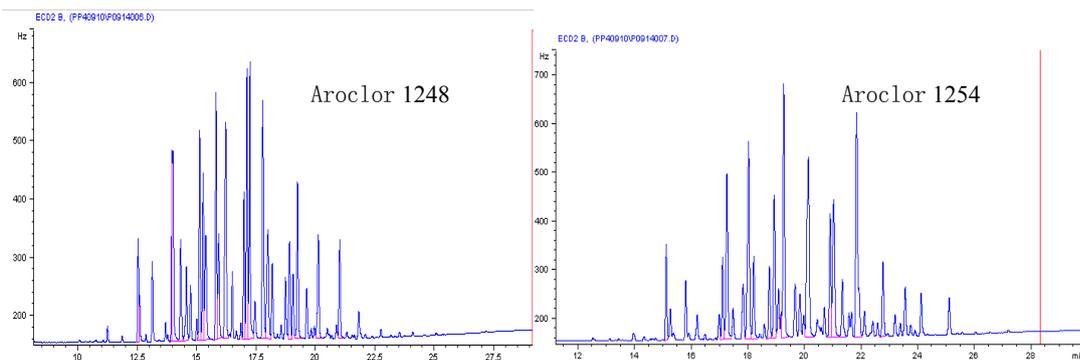


图1 多氯联苯混合物色谱指纹图

第二种，利用气质联机法测定等氯多氯联苯同系物的含量。利用气质联机注入多氯联苯保留时间窗口标，计算各采集时间段内不同取代的多氯联苯总量。例如，三氯联苯窗口标PCB19和PCB37分别是三氯联苯在DB-5色谱柱上出峰时间最早和最晚的同分异构体，在此出峰时间段内采集三氯联苯的特征离子，其定量结果总和即为三氯联苯的含量。

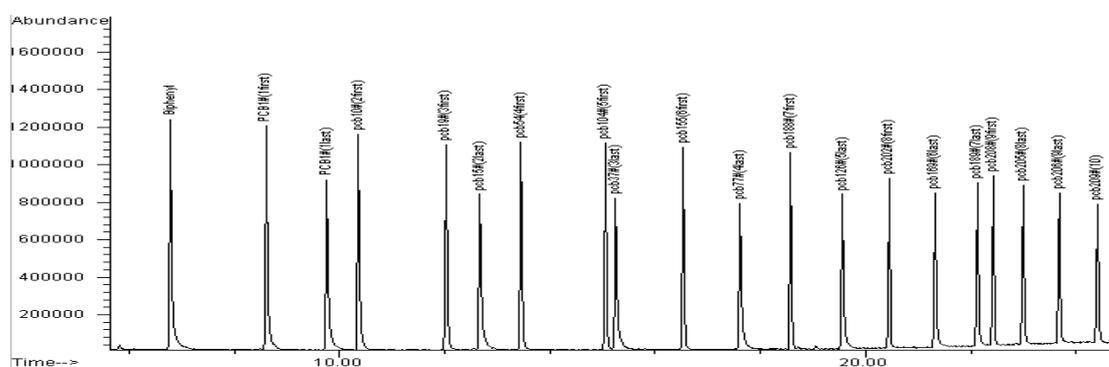


图2 多氯联苯保留时间窗口标

第三种，用部分多氯联苯异构体的含量代表环境或生物体受 PCBs 的污染程度。如部分国家用七种多氯联苯 (PCB 28、52、101、118、153、138 和 180) 的含量表征海洋受污染的程度，将 PCB153、PCB138 作为多氯联苯污染指示物，也有的国家和地区根据多氯联苯出现的几率及毒性大小选择分析多氯联苯的异构体，例如分析具有与二噁英相似毒性的共平面多氯联苯(PCB28、77、81、105、114、118、123、126、156、157、167、189)；全球大气环境监测系统 GEMS 将 PCB28、52、101、138、153、180、206 做为持久性指标。以单个多氯联苯的形式进行分析，通常采用双柱双 ECD 检测器方法，也可以采用气相色谱质谱法测定，二噁英相似毒性的共平面多氯联苯的准确定量通常采用高分辨气相色谱质谱联机。

### 3.2 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

#### 3.2.1 国际材料试验协会 (ASTM) D4861-11 方法

该方法全称为空气中农药和多氯联苯的采集和分析技术选择的标准规程，方法以 1~5L/min 流速将空气样品采集于玻璃纤维滤膜 (或石英纤维滤膜) 与 PUF 采样筒 (或 PUF 和其他吸附剂组成的混合采样筒) 串联的采样装置，本方法是美国环保局 TO-10A 的基础。样品采用乙醚/正己烷 (5/95, %) 提取，根据不同化合物特性，采用气相色谱 ECD/NPD/FPD/MS 进行分析。方法主要用于居住区、公共建筑和办公室的非职业暴露监测，并可以用于室外空气中农药和多氯联苯的监测和个人呼吸暴露监测，此外农

药也经常在内室外施用、用于公共建筑和商业建筑杀虫，PCB 等其他半挥发性有机物和会存在于室内空气，本方法也适用于此类监测。样品采集 4~24h，可以检测 0.001~50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  农药和多氯联苯。

### 3.2.2 美国环保局 TO-4A 方法

美国环保局《空气中有毒有机化合物测定方法汇编》第二版（epa/625/r-96/010b）中的汇编方法 TO-4A 方法，即大容量 PUF 采样气相色谱/多检测器法测定环境空气中的农药和多氯联苯。该方法为 TO-4 和美国 ASTM 方法 D4861-94 结合的补充修订版。环境样品以 225L/min 流速采集于玻璃纤维滤膜（或石英纤维滤膜）与 PUF 采样筒串联的采样装置，采样时间达 24 小时，采样体积可以达到 350 $\text{m}^3$ ，滤膜和树脂上吸附的有机氯农药和多氯联苯用 1+9 的乙醚/正己烷回流提取。必要时采用氧化铝、酸性硅胶、弗罗里硅土柱色谱净化有机磷农药、氨基甲酸酯农药、多氯联苯和有机氯农药中的干扰物，浓缩定容后采用气相色谱/ECD/NPD/FPD/MS 进行分析。

方法中规定用 GC/ECD 方法测定环境空气中的有机氯农药和 Aroclor1242、1254、1260，采用 GC/MS-SIM(气质联机-选择离子扫描法)测定有机氯农药和 Aroclor1242、1254、1260。

### 3.2.3 美国环保局 TO-10A 方法

美国环保局《空气中有毒有机化合物测定方法汇编》第二版中（epa/625/r-96/010b）的汇编方法 TO-10A 方法，即小容量 PUF 采样气相色谱/多检测器法测定环境空气中的农药和多氯联苯。该方法为 TO-10 与美国 ASTM 方法 D4861-94 结合的补充修订版。样品以 1~5L/min 流速采集于玻璃纤维滤膜（或石英纤维滤膜）与 PUF 采样筒串联的采样装置，滤膜和 PUF 上吸附的农药和多氯联苯用乙醚/正己烷（5/95）回流提取。分析过程与 TO-4A 类似。

### 3.2.4 ISO 16000-14:2009 室内空气 二噁英类多氯联苯和多氯二苯并二噁英/二苯并呋喃(PCDDs/PCDFs)的提取、净化和高分辨气相色谱质谱联机(HRGC/HRMS)测定

该方法使用 ISO 16000-13:2008 的采样方法，用超细纤维滤膜与聚氨酯泡沫（PUF）串联的采样装置采集室内空气样品，利用 HRGC/HRMS 进行分析，该方法准确定量四氯至十氯 PCB 及 PCDDs/PCDFs，采集 360  $\text{m}^3$  或以上样品时，检测限低至 0.22  $\text{pg}/\text{m}^3$  以下，方法精密度低于 $\pm 25\%$ ，单体不确定度小于 $\pm 50\%$ 。

### 3.2.4 其他测定多氯联苯的方法

EPA 680 采用气相色谱质谱联机法测定水、土壤/底泥中的有机氯农药和多氯联苯，质谱的扫描方式既可以采用全扫描方式（SCAN），也可以采用选择离子扫描方式（SIM）；方法采用  $^{13}\text{C}_{12}$ -DDT、 $^{13}\text{C}_{12}$ -BHC 做为回收率指示物，屈- $\text{D}_{12}$ 、菲- $\text{D}_{10}$  做为内标，方法给出了仪器的测定限，全扫描测定有机氯农药为 2~4 $\text{ng}/\mu\text{l}$ ，选择离子法低 5 倍。还利用  $^{13}\text{C}_{12}$ -DDT、2,2',4,6,6'-五氯联苯、3,3',4,4'-四氯联苯、2,2',3,3',4,5,5',6,6'-九氯联苯作为时间窗口标确定 SIM 程序，通过测定不同氯取代的多氯联苯同系物浓度，以各种同系物之和做为多氯联苯总量；同时，方法还对不同氯取代的干扰进行了详细介绍，该方法是气相色谱质谱联机法测定有机氯农药和多氯联苯非常好的借鉴方法。方法指出检出限（99%置信水平）测定过程中，由于良好的精密度，不能真实反应仪器的测定水平。所以，方法给出了仪器的测定限，全扫描测定一氯联苯为 1 $\text{ng}/\mu\text{l}$ ，选择离子法可以低 3 倍，而十氯联苯的测定限比一氯联苯高 5~10 倍，且随着氯取代数的增加，测定限升高。

EPA 8082A(2007) 采用气相色谱法测定 7 种多氯联苯混合体和 19 种常见的多氯联苯单体, 该方法样品的提取和净化分别参考美国 EPA3500 系列和 3600 系列; 方法采用双柱进行分析, 给出了双柱的色谱条件; 方法指出基于单柱分析鉴定的结果需要使用另一根色谱柱或其他定性分析技术加以确认。

美国环保局 Method 1668C (2010 年, EPA-820-R-10-005) 采用高分辨气相色谱/高分辨质谱联机测定环境样品中的多氯联苯, 该方法利用同位素稀释测定 209 种多氯联苯, 该方法对样品的预处理, 固体、液体、组织样品的提取净化都做出了规定; 方法的质控措施完善, 样品在提取、净化、进样前分别加入同位素标记的多氯联苯, 结果经过这些过程的回收率校正; 方法的定性准确度高, 方法的灵敏度高, 提取液的检出限低至 1~2.5pg/μl, 尤其适用于对共平面 PCB 化合物进行准确测定, 是目前最先进的多氯联苯测定方法。

### 3.3 国内相关分析方法研究

国内还没有相关的标准分析方法分析环境空气中的多氯联苯, 上述方法对于我国环境空气中有机氯农药的监测分析方法标准化具有借鉴作用。

## 4、标准制修订的基本原则和技术路线

### 4.1 标准制订的基本原则

- (1) 环境监测分析方法标准的制定符合《国家环境保护标准制修订工作管理办法》和《环境检测分析方法标准制定技术导则》(HJ/T168) 的要求。
- (2) 方法的检出限和测定范围必须满足相关环保标准和环保工作的要求。
- (3) 制定的方法必须准确可靠, 能够满足各项方法特性指标的要求。
- (4) 制定的方法具有普遍适用性、可操作型, 易于推广使用。

### 4.2 标准制修订的技术路线

#### 4.2.1 标准的技术方案

通过查阅中国学术期刊网络出版总库、中国重要会议论文全文数据库, 检索了国际标准化组织、美国等标准分析方法, 确定我国环境空气中有机氯农药和多氯联苯标准分析方法的总体思路。

(1) 查阅国外标准——美国方法 环境空气中有机氯农药和多氯联苯的测定方法标准 (TO-4A), 查阅国内期刊及学术论文。

(2) 确定方法框架:

- 采样方式——采样装置由装有玻璃纤维滤膜 (或石英纤维滤膜) 的采样夹、PUF 采样筒和采样器组成, 大流量连续采样。
- 样品提取——提取溶剂、提取时间、提取效率
- 样品净化——浓硫酸净化、florisil 净化、硅胶柱、复合硅胶柱净化

- 仪器分析——气相色谱法

多氯联苯混合体：以 Aroclor1221、Aroclor1232、Aroclor1242、Aroclor1248、Aroclor1254、Aroclor1016/1260 混合物定量

(3) 编写开题报告，形成标准草案，组织专家论证。

(4) 按方法框架要求进行条件试验，修改完善标准文本草案，进行方法验证，形成标准征求意见稿。

#### 4.2.2 标准的应用前景

有机氯农药和多氯联苯由于半衰期长、在环境中稳定性高、易积累于生物体内，广泛存在于环境中。一些有机氯农药和多氯联苯已被确认为对哺乳动物具有致癌性作用和对人体健康有危害。多氯联苯属于《斯德哥尔摩公约》中规定的持久性有机物，部分储存和处置多氯联苯的场所附近也存在多氯联苯污染，因此测定大气中多氯联苯对保护人体健康具有重要的意义。另外，随着近年来国家对环境保护工作的重视，多数市级以上监测机构都具有较强的监测能力，只需再采购采样设备就可以开展分析。因此，本标准方法将会在环境监测工作中有非常好的发展前景。

#### 4.2.3 技术路线

技术路线详见图 4。

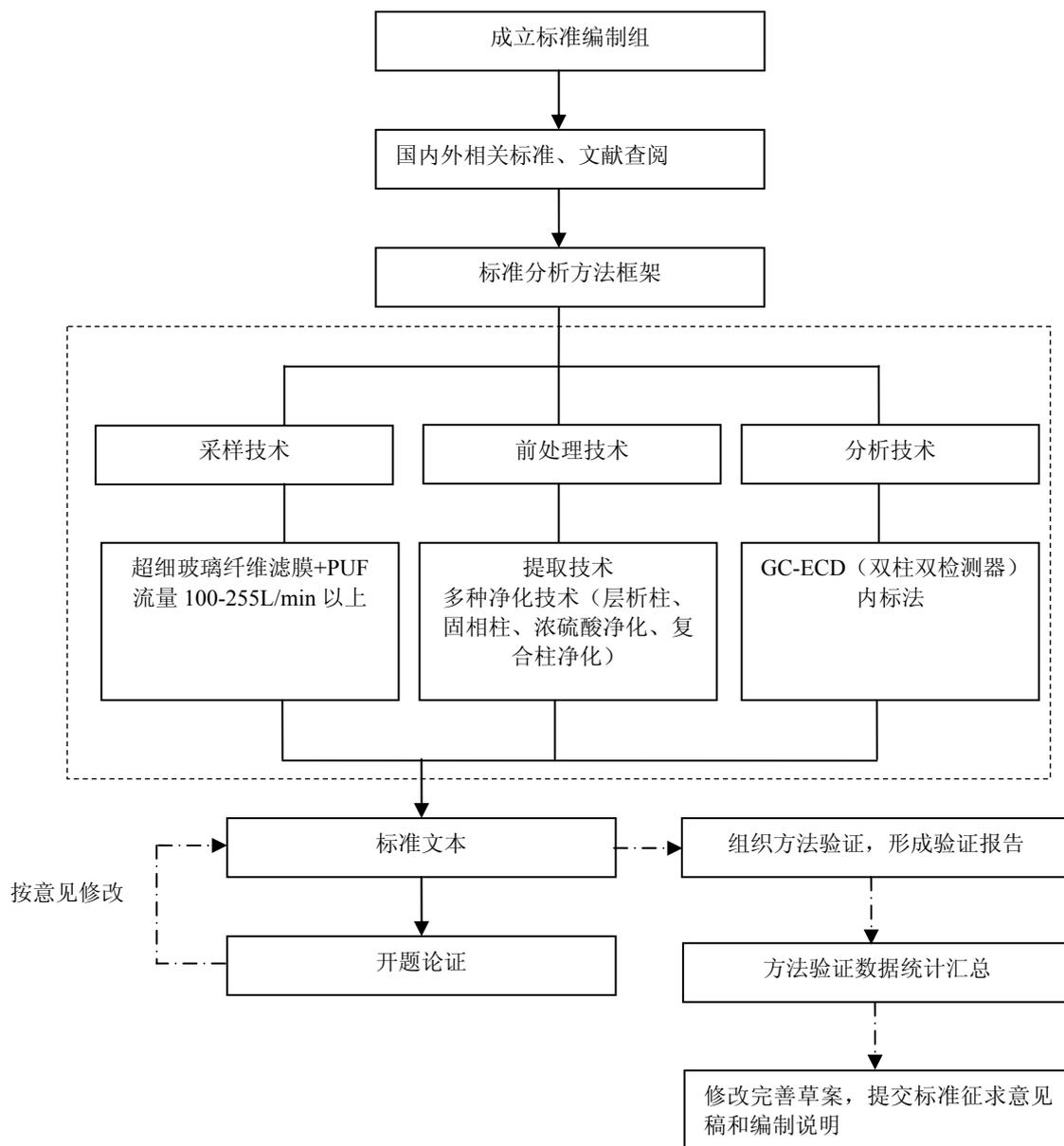


图4 技术路线图

## 5、方法研究报告

### 5.1 方法研究目标

#### 5.1.1 方法的适用范围

本标准规定了环境空气气相和颗粒物中 PCB1221、PCB1232、PCB1242、PCB1248、PCB1254、PCB1016、PCB1260 的气相色谱分析方法。

标准的内容包括适用范围、方法原理、干扰和消除、实验材料和试剂、仪器和设备、样品采集和保

存、样品预处理与分析、结果的表示、质量控制和质量保证等几方面的内容，研究的主要目的在于建立既适应当前环境保护工作的需要，又满足当前实验室仪器设备要求的标准分析方法。

**表6 目标化合物一览表**

化合物名称	英文名称	化学登记号	分子式	分子量
替代物				
2,4,5,6-四氯间二甲苯	2,4,5,6-Tetrachloro-m-xylene	877-09-8	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub>	243.95
十氯联苯	Decachlorobiphenyl	2051-24-3	C <sub>12</sub> Cl <sub>10</sub>	498.66
内标				
1-溴-4-硝基苯	1-Bromo-4-nitrobenzene	586-78-7	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> BrNO <sub>2</sub>	202.01
多氯联苯混合体				
多氯联苯 1016	PCB 1016	12674-11-2		
多氯联苯 1221	PCB 1221	11104-28-2		
多氯联苯 1232	PCB 1232	11141-16-5		
多氯联苯 1242	PCB 1242	53469-21-9		
多氯联苯 1248	PCB 1248	12672-29-6		
多氯联苯 1254	PCB 1254	11097-69-1		
多氯联苯 1260	PCB 1260	11096-82-5		

### 5.1.2 方法拟达到的性能指标

文献报道显示，环境空气中多氯联苯的含量通常为  $\text{pg}/\text{m}^3$  以上，一般为几百  $\text{pg}/\text{m}^3$ ，方法的检出限要求能够达到此要求。

方法的实验室间和实验室内相对标准偏差小于 20%，加标回收率 60%~130%，不超出 50%~150%。

## 5.2 方法原理

环境空气中气相和颗粒物中的有机氯农药和多氯联苯分别收集于聚氨酯泡沫（PUF）采样筒与玻璃（或石英）纤维滤膜，采样筒和滤膜用1+9（V/V）乙醚/正己烷的混合溶剂提取，提取液经过浓缩，佛罗里硅土柱、硅胶柱、复合硅胶柱和浓硫酸等方式净化后，进行气相色谱电子捕获检测器检测，内标法定量。

## 5.3 试剂和材料

5.3.1 有机试剂：丙酮(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)、正己烷(C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>)、乙醚(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O)、二氯甲烷(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)均为农残级或色谱纯试剂，防止带来干扰。

5.3.2 无水硫酸钠(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)，分析纯或优级纯。如有干扰物，在马福炉中于 450℃烘烤 2h，稍冷，贮于磨口玻璃瓶中密封保存。

5.3.3 浓硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)：优级纯，用于样品净化。

5.3.4 样品提取液：1+9 (V/V) 乙醚/正己烷混合溶液，临用现配。

5.3.5 硫酸钠溶液： $\rho=20\text{g/L}$

于烧杯中称取 20.0g 硫酸钠，加蒸馏水溶解并转移至 1000ml 容量瓶中。此溶液用于浓硫酸净化后有机层清洗至中性。

5.3.6 替代物

直接购买市售有证标准溶液，含四氯间甲苯 (TCX) 和十氯联苯 (DCBP) 混合液或单标溶液，浓度  $\rho=500\mu\text{g/ml}$ 。

取 1.0ml 上述溶液于 10ml 容量瓶中，用正己烷稀释至刻度，配制替代物中间溶液 ( $\rho=50\mu\text{g/ml}$ )。

取 0.10ml 替代物中间溶液于 50ml 容量瓶中，用正己烷稀释至刻度，配制替代物使用溶液 ( $\rho=1.00\text{mg/L}$ )。每个样品前处理之前加入 0.200ml。

5.3.7 内标溶液

直接购买市售有证标准溶液，含 1-溴-2-硝基苯，浓度  $\rho=1000\text{mg/L}$ 。

取上述 1.00ml，用正己烷稀释至 10.00ml，配制分析内标中间液 ( $\rho=100\text{mg/L}$ )。

取分析内标中间液 71.00ml，用正己烷稀释至 10ml，配制分析内标使用液 ( $\rho=10\text{mg/L}$ )。每个样品浓缩至 1.0ml 加入分析内标使用液 10 $\mu\text{L}$ 。

5.3.8 多氯联苯混合物标准溶液

直接购买市售有证标准溶液，PCB1221、PCB 1232、PCB 1242、PCB 1248、PCB 1254单标和PCB 1016、1260混标，浓度 $\rho=1000\text{mg/L}$ 。

取上述 1.00ml，用正己烷稀释至 10.00ml，配制标准中间液 ( $\rho=100\text{mg/L}$ )。

取上述 1.00ml 和替代物中间液 200 $\mu\text{l}$ ，用正己烷稀释至 10.00ml，混匀，多氯联苯混合物标准使用液 ( $\rho=10.0\text{mg/L}$ )。

5.3.9 净化柱

5.3.9.1 罗里硅土：层析用 60-100 目，农残级

弗罗里硅土主要用于填充层析柱，在极性干扰物含量较高时使用。弗罗里硅土使用前需要进行活化处理，具体过程如下：

取适量弗罗里硅土，放在干净蒸发皿中，用铝箔覆盖，于 130 $^{\circ}\text{C}$  加热过夜，取出放在干燥器中冷却备用。

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

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

5.3.9.4 复合硅胶柱：

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

5.3.10 采样材料

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

聚氨酯泡沫(PUF)：聚醚型，密度为 22~25  $\text{mg}/\text{cm}^3$ ，切割成长 70mm，直径为 45~65mm 的圆柱形（直径根据玻璃采样筒的规格确定）。首次使用前用蒸馏水清洗，沥干水分，用丙酮（6.1）清洗三次，放入索氏提取器，依次用丙酮回流提取 16h，1+9 的乙醚/正己烷混合溶液（5.3.4）回流提取 16h，更换新鲜的乙醚/正己烷混合溶液（5.3.4）回流 2~3 次，每次回流提取 16h 然后取出，将溶剂挥干或氮气吹干（亦可采用室温下真空干燥 2~3h）。用铝箔包好放于合适的容器内密封保存。必要时，用丙酮使 PUF 回型，再挥干溶剂备用。可购买市售经预处理的 PUF。

亦可使用快速溶剂萃取（ASE）、自动索氏提取等其他方式提取。

## 5.4 仪器和设备

### 5.4.1 分析设备

气相色谱仪：气相色谱具有分流/不分流进样口，具有程序升温功能，具有双 $\text{Ni}^{63}$ 电子捕获检测器。

色谱柱：石英毛细管色谱柱，30m（长） $\times$ 0.25mm（内径） $\times$ 0.25 $\mu\text{m}$ （膜厚），固定相为（5%-苯基）甲基聚硅氧烷与（14%氰丙基-苯基）甲基聚硅氧烷，或其它等效色谱柱。

### 5.4.2 采样装置

采样装置由采样头、采样泵和流量计组成。

5.4.2.1 大流量采样器：具有自动累计流量，自动定时，断电再启功能。正常采样情况下，大流量采样器负载可以达到 225L/min 以上，能够将环境空气抽吸到玻璃纤维滤膜（或石英滤膜）及其后面的吸附套筒内的吸附材料上，在连续 24h 期间至少能够采集到 324 $\text{m}^3$  的空气样品。

#### 5.4.2.2 采样头

采样头由滤膜夹和吸附剂套筒两部分组成，详见图 1。采样头配备不同的切割器可采集 TSP、 $\text{PM}_{10}$  或  $\text{PM}_{2.5}$  颗粒物。

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

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

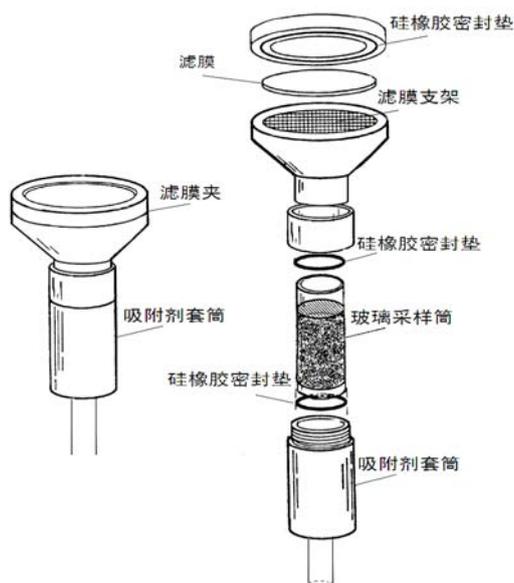


图 5 采样头示意图

#### 5.4.2.3 流量计

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

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

5.4.4 恒温水浴：控制温度精度在 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 。

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

5.4.6 固相萃取净化装置。

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

5.4.8 微量注射器：10 $\mu\text{l}$ 、50 $\mu\text{l}$ 、100 $\mu\text{l}$ 、250 $\mu\text{l}$ 。

5.4.9 气密注射器：500 $\mu\text{l}$ 、1000 $\mu\text{l}$ 。

5.4.10 容量瓶：A 级， 10ml、25ml、50ml、100ml。

5.4.11 其他实验室常用仪器设备。

## 5.5 样品

### 5.5.1 样品的采集

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

实验室采用气相色谱-质谱联用法对采样过程加标回收率进行了测定，在一定空间同时放置四台环境空气采样装置，其中一台采集环境空气本底，另外三台在玻璃纤维滤膜上滴加多氯联苯和有机氯农药标准溶液，加标量为 250ng，放置 1h，待溶剂挥发后，启动采样泵。连续采集环境空气 18 小时(243m<sup>3</sup>)，共采集 2 个批次。分别测定颗粒物和 PUF 中多氯联苯的含量，计算回收率。测定结果表明：不同数目

氯取代的多氯联苯的回收率均超过 75%，平均回收率 85.6%。

### 5.5.2 样品的保存

美国 EPA 方法 TO-4A 中规定样品采集后避光常温保存，24h 内进行提取；或 4℃ 以下冷藏，采样 7 日内完成提取；制备完毕的样品 4℃ 以下冷藏保存，提取后 40 日内完成气质联机分析。

本方法参考上述标准，规定样品采集后避光常温保存，24h 内进行提取；否则应避光于 4℃ 以下冷藏，7 日内提取完毕。制备完毕的样品 4℃ 以下冷藏保存，30 日内完成气质联机分析。

### 5.5.3 试样的制备

#### 5.5.3.1 样品提取方法

将玻璃纤维滤膜和玻璃采样筒放在索氏提取器中（如果玻璃采样筒内的 PUF 转移到索氏提取器中，用一定量乙醚/正己烷提取液（1+9）冲洗玻璃采样筒，冲洗液转移到底瓶内），在 PUF 上加上 250 $\mu$ l 替代物使用液（0.2 $\mu$ g），加入适量乙醚/正己烷提取液回流提取 16h 以上，每小时回流 3~4 次。提取完毕，冷却至室温，取出底瓶，提取器及接口处，将清洗液一并转移入底瓶。加入少许无水硫酸钠至硫酸钠颗粒可自由流动，放置 30min 脱水干燥。

提取溶剂最好不选择二氯甲烷，主要由于二氯甲烷对各种有机物均有较高的提取效率，会带来更多的基质干扰；另外二氯甲烷对环境危害也较大。同时美国 EPA 在 2000 年对 TO-13A 的解释中也提到不能用二氯甲烷提取 PUF。

只要能达到本标准规定质量控制要求，亦可采用其他样品提取方式。自动索氏提取采用上述提取液回流提取 40 个循环即可达到满意的结果。快速溶剂萃取提取的参考条件：温度 100℃，压力 1500~2000Psi，静态萃取时间 5min，淋洗体积 60%池体积，氮气吹扫 60s，静态萃取次数 2 次。

#### 5.5.3.2 样品浓缩方法

提取液转移入浓缩瓶中，温度控制在 45℃ 以下、氮气流下浓缩至 5.0ml 以下，加入 5-10ml 正己烷，继续浓缩，将溶剂完全转为正己烷，浓缩至 1.0ml 以下，如不需净化，加入 10.0 $\mu$ l 内标，定容至 1.0ml，装瓶以备分析。浓缩时温度超过 50℃ 或者氮气流过大都会导致相对低沸点的化合物挥发损失。

#### 5.5.3.3 样品的净化方法

##### (1) 弗罗里硅土固相柱净化

取 1g 弗罗里硅土固相萃取柱，依次用 10ml 丙酮、10ml 正己烷冲洗柱床，待柱内充满正己烷后关闭流速控制阀浸润 5min，打开控制阀，弃去流出液。在溶剂流干之前，关闭控制阀。将浓缩后的样品提取溶液加入到柱内，打开控制阀，接收流出液于浓缩瓶中。用约 1ml 的正己烷洗涤装样品的浓缩瓶两次，将洗涤液转移至固相柱，用 3~5ml 正己烷淋洗。多氯联苯的净化效率为 90% 以上，详见表 7。

表 7 多氯联苯不同净化方法的回收率

序号	化合物名称	加标量 (ng)	弗罗里硅土固相柱净化回收率 (n=6)		浓硫酸净化回收率 (n=6)	
			净化回收率(%)	CV%	净化回收率(%)	CV%
1	Aroclor1016	2500	90.9	4.7	93.1	3.0
2	Aroclor1260	2500	91.7	4.6	95.1	3.4

## (2) 硅胶固相柱净化

取1g硅胶固相柱，加入5ml正己烷冲洗柱床，待柱内充满正己烷后关闭流速控制阀浸润5min，打开控制阀，弃去流出液。待正己烷液面高于吸附床1mm时关闭控制阀。将浓缩后的样品提取溶液转移到柱内，打开控制阀，接收流出液于浓缩瓶中。控制流速小于2ml/min，吸附柱床不能流干，将1ml的正己烷洗涤浓缩瓶的洗涤液转移至固相柱，用5ml正己烷洗脱，待淋洗液流过柱床后关闭流速控制阀，浸润1min，再打开控制阀，继续接收流出液至完全。硅胶固相柱净化回收率结果详见表8。

## (3) 弗罗里硅土层析柱净化

玻璃层析柱底部填充玻璃棉或玻璃纤维滤膜，以正己烷湿法将活化的20g弗罗里硅土装入层析柱内，上部加入1~2cm高无水硫酸钠。柱子填好后首先用60ml正己烷淋洗，正己烷流出后关闭旋塞，平衡5min，再将正己烷全部放掉（控制流速2ml/min左右），待正己烷液面接近硫酸钠层时关闭旋塞，将浓缩至1.0ml的样品提取液全部转移至层析柱，用1ml正己烷冲洗样品瓶，一并转移，打开旋塞，接收流出液，液面接近硫酸钠层时，加入200ml 6+94（V/V）乙醚/正己烷淋洗液。

加标300ng多氯联苯单体的弗罗里硅土层析柱平均净化效率为89%，但由于本净化方法消耗的试剂量较大，国内外弗罗里硅土结果差异较大，且有机氯农药和多氯联苯没有明显的分离效果，因此未将此方法写入标准，各实验室可根据自身情况确定条件再使用。

表8 硅胶固相柱净化的回收率

序号	化合物名称	硅胶柱固相净化回收率 (n=6)		
		加标量 (μg)	回收率 (%)	CV (%)
1	PCB 1016	10	94.3	4.7
2	PCB 1260	10	110	3.9
3	PCB 1221	10	90.5	5.2
4	PCB 1232	10	101	3.5
5	PCB 1242	10	100	2.9
6	PCB 1248	10	112	3.4
7	PCB 1254	10	108	2.2

## (4) 浓硫酸净化

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

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

正己烷净化液加入硫酸钠水溶液5.0ml，混合均匀，静置，弃去水层，有机层加入少许无水硫酸钠，转移至另外的浓缩瓶中，浓缩至1.0ml备用。

浓硫酸净化能够很好改善样品的基质干扰，加标300ng多氯联苯的浓硫酸净化方法平均回收率达到86.2%，分析多氯联苯时，浓硫酸净化方法是十分理想的选择。浓硫酸净化回收率的结果详见表7。

### (5) 复合硅胶柱净化（多氯联苯样品净化）

复合硅胶柱净化常用于多氯联苯和二噁英项目分析，首先用 100ml 正己烷淋洗，待正己烷流出后关闭旋塞，平衡 5min 打开旋塞，控制流速 2ml/min 左右，待正己烷液面接近硫酸钠层时关闭旋塞，将浓缩至 1.0ml 的样品提取液全部转移至层析柱，用 1.0ml 正己烷冲洗样品瓶，一并转移，打开旋塞，液面接近硫酸钠层时，加入 200ml 正己烷洗脱，接收流出液。流出液在氮气流下浓缩至 1.0ml 以下，加入 10.0μl 内标，定容至 1.0ml，装瓶以备分析。

实验室采用 28 种多氯联苯单体加标 300ng 于复合硅胶柱上进行净化效率测试，结果表明：不同取代多氯联苯回收率均在 85%以上。多氯联苯混合物由不同取代多氯联苯单体构成，所以该结果同样能代表多氯联苯混合体的净化效率。

## 5.6 分析步骤

### 5.6.1 参考色谱条件

选用（7.1）中的两根不同极性的色谱柱

进样口温度：250℃；进样方式：不分流进样，在时间 0.75min 分流，分流比 60:1。程序升温：50℃(1min)  $\xrightarrow{25^\circ\text{C}/\text{min}}$  180℃(2min)  $\xrightarrow{5^\circ\text{C}/\text{min}}$  280℃(5min)。载气：氮气，流量：1.0ml/min。进样量：2.0μl。电子捕获检测器（ECD）温度，300℃

### 5.6.2 校准

#### 5.6.2.1 标准系列的配制

在 5 个 2ml 棕色样品瓶中，依次加入 995μl、990μl、950μl、900μl、750μl 正己烷，再依次加入 5μl、100μl、50μl、100μl、250μL PCB1016 和 1260 混合标准使用液（10μg/ml），每个瓶中准确加入 10μl 内标使用液，配制浓度分别为 50、100、500、1000、2500μg/L（替代物浓度依次为 5.0、10.0、50.0、100、250μg/L）。其他五种多氯联苯只配制 500μg/L 标准溶液。

#### 5.6.2.2 平均相对响应因子的计算方法

按方法的色谱条件进行分析，得到不同浓度的标准溶液的色谱图，选择 3-5 个多氯联苯混合物特征峰（参考附录 C），按公式（1）、公式（2）计算不同浓度的待测物的相对响应因子及平均相对响应因子，并计算相对标准偏差，各浓度化合物相对响应因子的相对标准偏差应不大于 20%。

相对响应因子（ $RRF_i$ ）按式（1）计算：

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

平均相对响应因子（ $\overline{RRF}$ ）按式（2）计算：

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

式中：

$RRF_i$ ——相对响应因子

$\overline{RRF}_i$ ——平均相对响应因子

$A_s$ ——标准溶液中待测化合物的峰面积

$A_{is}$ ——内标化合物的峰面积

$\rho_s$ ——标准溶液中目标化合物的浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )

$\rho_{is}$ ——内标化合物的浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )

### 5.6.2.3 标准曲线的建立

以 ( $\frac{A_s \rho_{is}}{A_{is}}$ ) 为纵坐标, 标准溶液浓度 ( $\rho_s$ ) 为横坐标, 用最小二乘法建立标准曲线, 标准曲线的相关系数 $\geq 0.995$ 。若标准曲线的相关系数小于 0.995。

### 5.6.3 定性方法

依据绝对保留时间和峰型进行定性, 特征峰的绝对保留时间与当日标准溶液保留时间相比变化不超过 $\pm 0.05\text{min}$ , 样品的色谱峰与多氯联苯混合物标准溶液的色谱谱进行对照, 如果峰型和保留时间一致, 则确认含有相应的多氯联苯。

当样品的峰型不是很特征时, 必须进行双柱分析, 在两根色谱柱均检出才能确认含有多氯联苯。

### 5.6.4 定量方法

选择多氯联苯混合物的 3-5 个特征峰, 根据峰面积, 利用内标法计算。PCB 1016 和 1260 的混合标准系列 (8.2.1) 满足线性要求时, 其他五种多氯联苯分别测定浓度为  $500\mu\text{g/L}$  的标准溶液, 获得定量用单点校准因子。通过定性确认了 PCB 的种类后, PCB1016、1260 利用标准曲线定量, 其他五种多氯联苯单点定量。

当样品中内标峰受到干扰, 峰面积异常时, 使用外标法定量。

如果双柱的定量结果的相对偏差 (RPD) 小于 40%, 报告双柱结果的平均值。如果双柱的定量结果的相对偏差大于 40%, 报告双柱结果中的低值。

多氯联苯混合物的特征峰参见表 9 及标准谱图参见图 6。

表 9 PCB 的特征峰的保留时间

PCB 种类	柱 1 (14%氰丙基-苯基) 甲基聚硅氧烷固定液		柱 2 (5%-苯基) 甲基聚硅氧烷固定液	
	峰序号	保留时间	峰序号	保留时间
1221	1	9.850	1	8.934
1221、1231	2	12.117	2	10.963
1221、1232	3	12.631	3	11.238
1221、1232、1242、1016	4	12.836	4	11.402
1232、1242、1248、1016	5	14.104	5	12.597
1232、1242、1248、1016	6	15.683	6	14.017
1232、1242、1248、1016	7	16.134	7	14.325
1232、1242、1248、1016	8	16.502	8	14.569
1232、1242、1248、1254	9	17.706	9	15.770
1232、1242、1248、1254	10	18.035	10	16.184
1232、1242、1248 (柱 1)	11	19.097	11	17.066
1232、1242、1248 (柱 2)	12	19.178	12	17.202
1242、1248、1254、1260	13	21.311	13	19.233

1242、1248、1254	14	22.187	14	20.120
1254、1260	15	22.615	15	20.881
1242、1248、1254	16	23.398	16	21.034
1254、1260	17	23.852	17	21.830
<u>1260</u>	18	26.059	18	24.145
1260	19	27.296	19	25.149
1260	20	29.449	20	27.284

注：表中带下划线的 PCB，为该种多氯联苯的最高峰

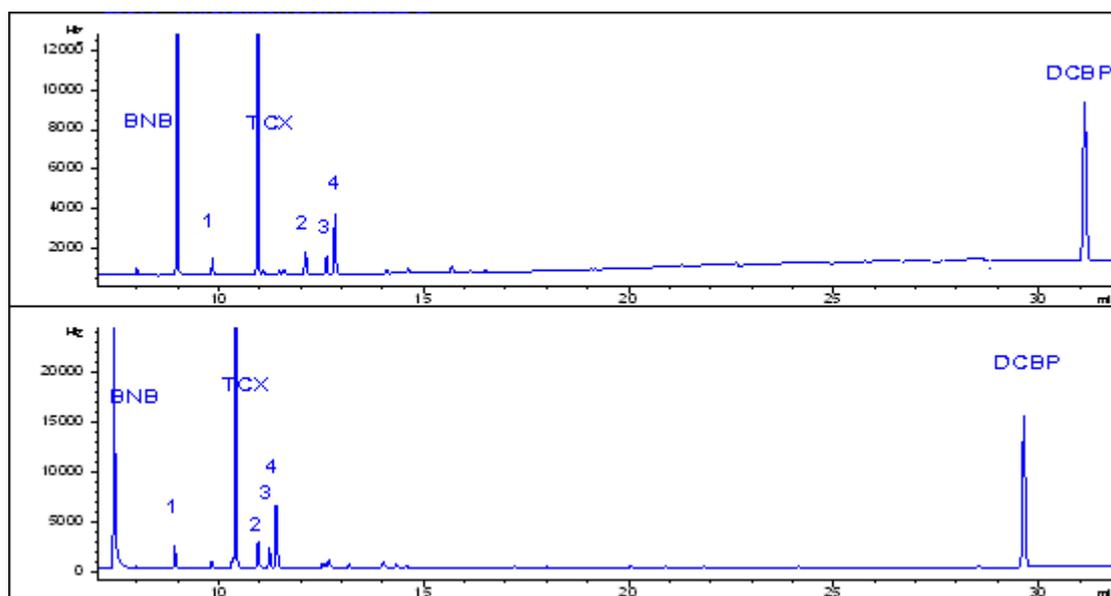


图 6-1 PCB 1221 标准色谱图

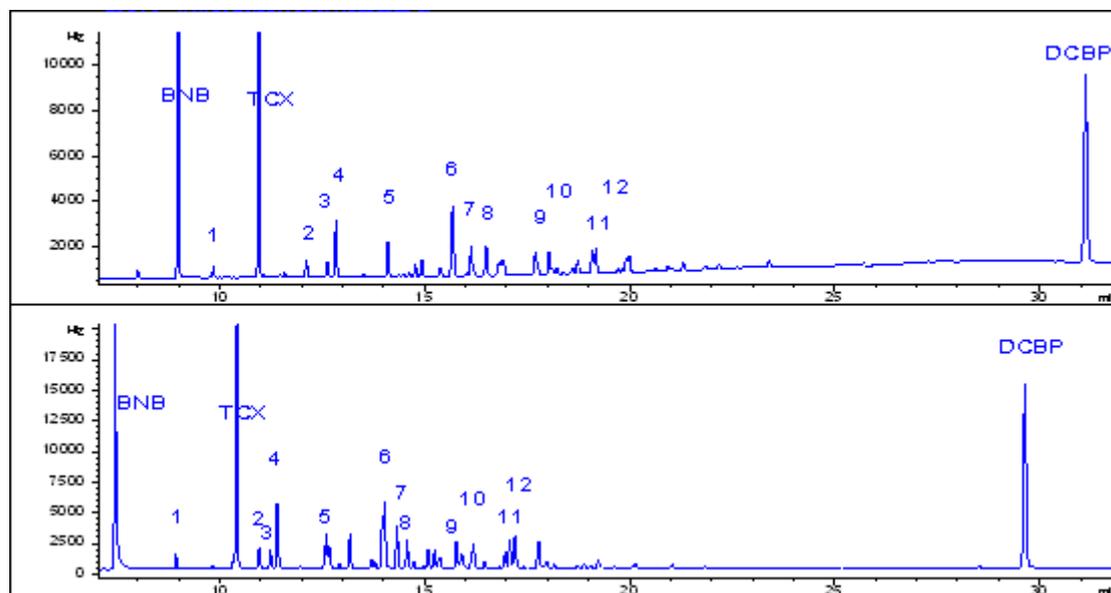


图 6-2 PCB 1232 标准色谱图

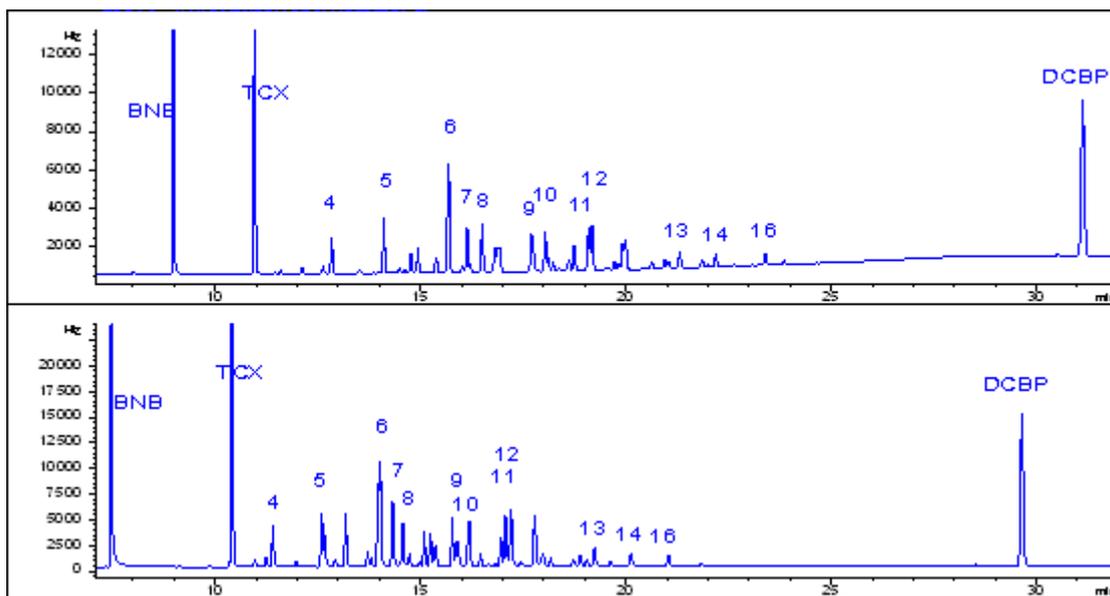


图 6-3 PCB 1242 标准色谱图

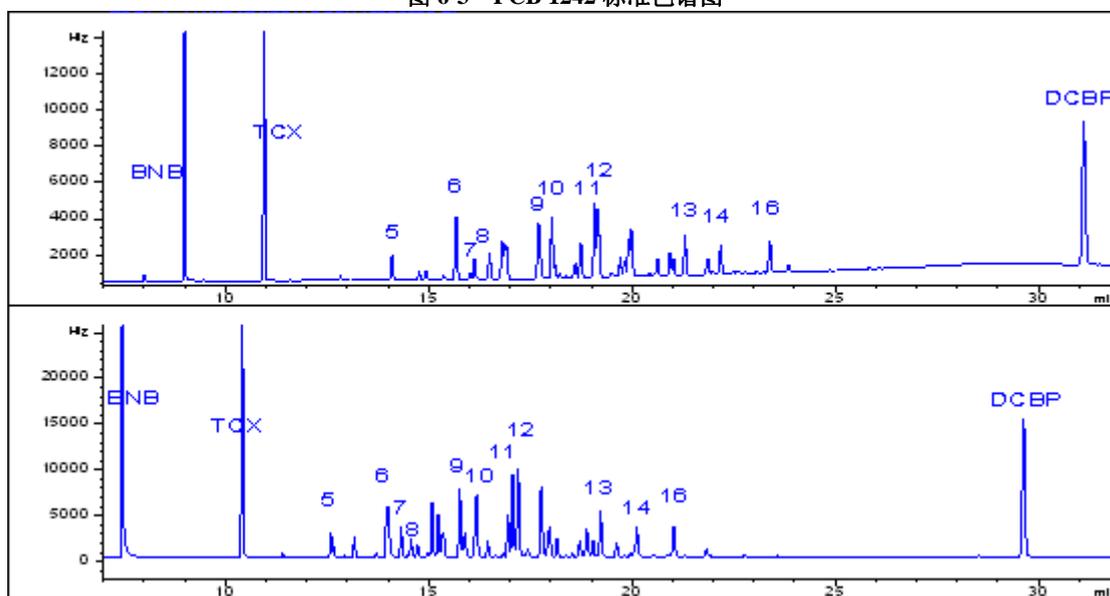


图 6-4 PCB 1248 标准色谱图

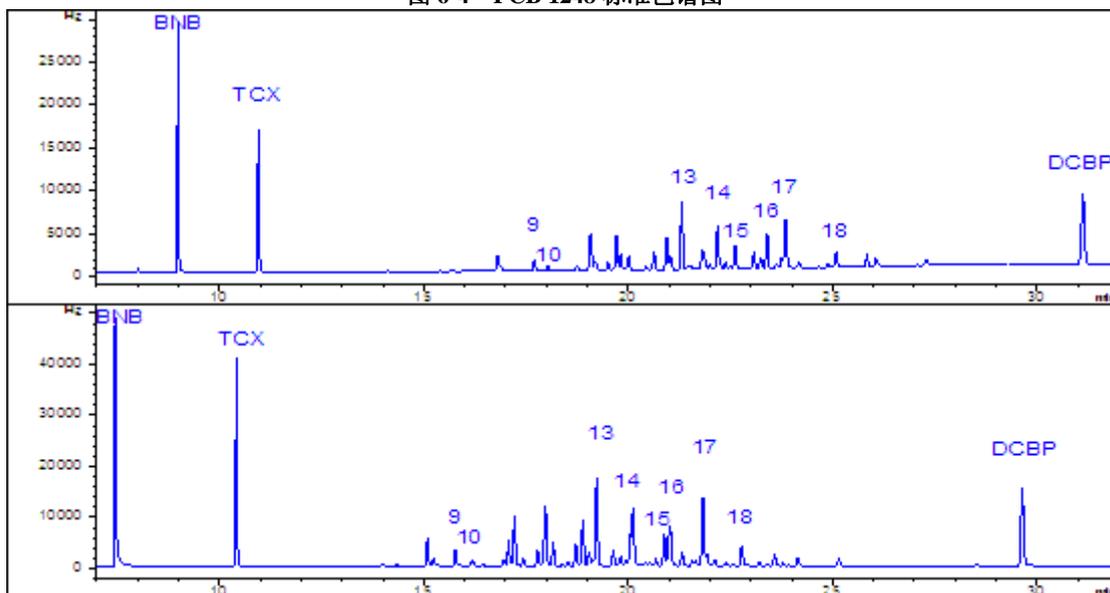


图 6-5 PCB 1254 标准谱图

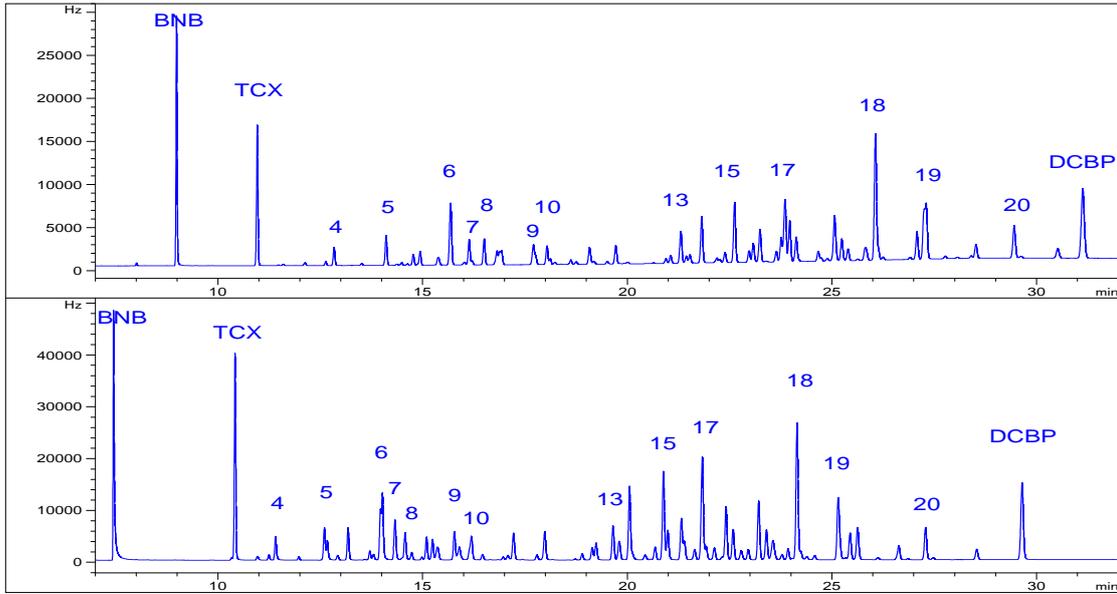


图 6-6 PCB 1016 和 1260 标准谱图

图 6 多氯联苯混合物标准谱图（图中上图为（14% 氰丙基-苯基）甲基聚硅氧烷色谱柱，下图为（5%-苯基）甲基聚硅氧烷色谱柱）

## 5.7 结果计算

### 5.7.1 结果计算

多氯联苯混合物的质量浓度（ $\rho$ ）按照式（3）计算，多氯联苯混合物 3-5 个特征峰的质量浓度（ $\rho_i$ ）按照式（4）计算。

$$\rho = \frac{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \rho_i \times V \times F}{V_s} \dots\dots\dots (3)$$

$$\rho_i = \frac{\rho_{is} \times A_i}{RRF_i \times A_{is}} \dots\dots\dots (4)$$

式中：

$\rho$ ——样品中多氯联苯的质量浓度， $\text{ng}/\text{m}^3$ ；

$\rho_i$ ——从平均相对响应因子（或相对响应因子）或标准曲线得到目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{L}$ ；

$A_i$ ——特征峰的峰面积；

$V$ ——样品的浓缩体积， $\text{ml}$ ；

$V_s$ ——标准状况下的采样总体积， $\text{m}^3$ ；

$F$ ——稀释因子（如果目标化合物的浓度超出曲线，进行稀释）。

$n$ ——多氯联苯混合物特征峰的个数；

### 5.7.2 结果表示

当环境空气样品大于等于  $1.00\text{ng}/\text{m}^3$  时，结果保留三位有效数字；小于  $1.00\text{ng}/\text{m}^3$  时，结果保留至

小数点后二位。

## 5.8 质量控制指标

### 5.8.1 空白

每批样品至少测定一个运输空白和实验室空白试样，空白值不得高于检出限。

### 5.8.2 标准曲线核查

每个工作日至少测定 1 次曲线中间浓度的标准溶液，其测定结果与实际浓度值相对偏差应 $\leq\pm 20\%$ ，则初始标准曲线仍能继续使用，否则，应查找原因或重新绘制新的标准曲线。

### 5.8.3 分析内标

标准曲线核查的内标与曲线中间点的内标比较，样品的内标与同批标准曲线核查的内标比较，峰面积变化-50%~100%。

### 5.8.4 分析替代物的控制范围

实验室验证结果显示，四氯间二甲苯平均回收率大于 60%，十氯联苯的回收率大于 80%。本标准规定四氯间二甲苯和十氯联苯回收率控制范围应在 50%~110%和 70%~130%，也可以采用其他适宜的化合物做替代物，控制标准参照执行，不得低于 50%。

### 5.8.5 空白加标

实验室验证结果显示，空白加标的平均回收率为 70%以上范围内。本标准规定空白加标的回收率一般控制在 70%~130%，但不得超出 50%~150%范围。

## 6 方法验证

### 6.1 方法验证方案

参加验证的实验室及验证人员情况见表 10。

表 10 参加验证单位及验证人员一览表

单位名称	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事分析工作年限
江苏省环境监测中心	章勇	男	33	工程师	化学	10
河南省环境监测中心	王伟	男				
辽宁省环境监测中心	朱广钦	女	30	工程师	分析化学	4
大连市环境监测中心	张吉喆	男	29	工程师	环境科学	8
鞍山市环境监测中心站	田靖	男	37	总工程师	应用化学	14
沈阳市环保局铁西分局 环境监测站	付丹丹	女	33	工程师	环境监测	10

按照 HJ/T168—2010《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》的规定，组织 6 家实验室进行验

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，编制方法验证方案，确定样品类型、含量水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测试次数等，验证单位按要求完成方法验证报告。验证内容包括：

- 检出限：空白采样套筒加标 10ng 多氯联苯，按照样品前处理所述方法进行提取、弗罗里硅土小柱净化和上机分析，七次测定结果的标准偏差与 99%置信水平的  $t_f$  值之积为方法检出限。
- 精密度：空白采样套筒加标 500ng、2000ng PCB1016 和 PCB1260，按照样品前处理所述方法进行提取、弗罗里硅土小柱净化和上机分析，每个实验室平行测定 6 次。
- 准确度：将四台大气半挥发性有机物采样器放置在同一地点，采集排放源附近的环境空气，连续采集数日，将采集的样品提取浓缩后合并、混合均匀，分发至每个实验室，每个样品取 1.0ml 加到 PUF 进行回流提取，其中 6 个作为本底统一样品进行前处理和分析，另外 6 个在提取前加入 Aroclor1242 标准溶液 1000ng。

## 6.2 方法验证过程

### 6.2.1 验证工作过程

组织验证实验室开会，详细介绍方法过程，以及方法验证方案的主要内容，对个别实验室人员进行培训；发放验证统一样品，开展协作验证；汇总实验数据，给出验证结论。

### 6.2.2 结论

#### 6.2.2.1 检出限和测定下限

当以 225L/min 采集环境空气 24h 时，多氯联苯混合物的检出限为 0.03~0.10ng/m<sup>3</sup>，测定下限 0.12~0.40ng/m<sup>3</sup>。多氯联苯的检出限详见表 11。

表 11 方法检出限和测定下限

序号	化合物名称	方法检出量 (ng)	方法测定量下限 (ng)	方法检出限 (ng/m <sup>3</sup> )	方法测定下限 (ng/m <sup>3</sup> )
1	Aroclor 1016	30.7	123	0.10	0.40
2	Aroclor 1260	9.1	36.4	0.03	0.12
3	Aroclor 1221	29.0	116	0.09	0.36
4	Aroclor 1232	16.2	64.8	0.05	0.20
5	Aroclor 1242	14.7	58.8	0.05	0.20
6	Aroclor 1248	8.6	34.4	0.03	0.12
7	Aroclor 1254	11.3	45.2	0.04	0.16

#### 6.2.2.2 精密度和准确度

六家实验室分别测定空白加标 500ng、2000ng 的 PCB1016 和 PCB1260 实验室内相对标准偏差分别为 1.7%~11.7%和 2.0%~10.6%，实验室间相对标准偏差为 3.8%~6.9%和 3.1%~5.4%；重复性限分别为 58.9~66.4ng 和 260~266ng；再现性限分别为 77.0~86.5ng 和 286~340ng。测定含 PCB1242 的统一样品，实验室内相对标准偏差分别为 2.2%~4.1%，实验室间相对标准偏差为 4.9%；重复性限分别为 228ng；再现性限 411ng。详细结果参见表 12。

### 6.2.2.3 准确度

六家实验室的实际样品加标 1000ng PCB1242, 回收率范围为 69.2%~96.5%, 实际样品加标回收率最终值为 80.2%±23.4%。

表 12 方法精密度

化合物名称	加标量 (ng)	测定结果均值 (ng)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (ng)	再现性限 (ng)
PCB 1016	500	351	2.8~11.7	6.9	58.9	86.5
	2000	1568	3.0~10.3	5.4	266	340
PCB 1260	500	443	1.7~11.1	3.8	66.4	77.0
	2000	1857	2.0~10.6	3.1	260	286
PCB 1242	—	2577	2.2~4.1	4.9	228	411

6.2.3 《方法验证总结报告》见附件。

## 7、与开题报告的差异说明

7.1 原标准分为《环境空气 气相和颗粒物中有机氯农药的测定 气相色谱法》、《环境空气 气相和颗粒物中多氯联苯单体的测定 气相色谱法》和《环境空气 气相和颗粒物中多氯联苯单体的测定 气相色谱法》三项标准。

7.2 净化方法中增加了硅胶柱和复合硅胶柱净化方法。

7.3 未对采样标进行要求, 原因是本标准测定组分较多, 氘代多氯联苯无法分离, 且《环境空气 半挥发性有机物采样技术导则》已经发布, 对采样效率提出明确控制方法。

## 8、标准实施建议

无

## 9、参考文献

1. 李国刚等, 持久性有机污染物在中国的环境监测现状[J].中国环境监测, 2004, 20(4):53~60
2. 李灵军, 蒋可.国产多氯联苯及其焚烧烟灰中类二噁英多氯联苯测定[J].环境科学. 1995, 16(6)
3. B. Larsen, S. B0wadt, S. Facchetti, Separation of toxic congeners from PCBmixtures on two series coupled narrow-bore column(50m Sil-8 and 25m HT-5).Int. J. Environ. Anal.Chem.199247(3).147~166
4. 解天民.环境样品中多氯联苯的分析.北京: 中国环境科学出版社, 2013
5. G.M. Frame, J.W. Cochran and S.S. Bowadt, Complete PCB Congener Distributions for 17 Aroclor Mixtures Determined by 3 HRGC Systems Optimized for Comprehensive, Quantitative, Congener-Specific Analysis, J. High Resol. Chromatogr., 19 (1996)
6. 魏复盛等.水和废水监测分析方法指南.北京: 中国环境科学出版社, 1997
7. 孙剑辉等.自然水体中主要有毒有机物的研究进展[J]. 环境污染与防治. 2006,28(10):776-779

8. 储少岗, 徐晓白, 童逸平. 多氯联苯在典型污染地区环境中的分布及其环境行为[J]. 环境科学学报. 1995, 15(04): 423~432
9. 聂湘平. 多氯联苯的环境毒理研究动态[J]. 生态科学. 2003, 22(02): 171~176
10. Choi S D, Baek S Y, Chang Y S. Atmospheric levels and distribution of dioxin-like polychlorinated biphenyls(PCBs) and polybrominated diphenyl ethers(PBDEs) in the vicinity of an iron and steel making plant. *Atmospheric Environment*. 2008, 42, 2479-2488.
11. Cetin B, Yatkin S, Bayram A et al. Ambient concentrations and source apportionment of PCBs and trace elements around an industrial area in Izmir, Turkey. *Chemosphere* 69, 1267-1277.
12. Jaward F M, Zhang G, Nam J J, et al. Passive air sampling of polychlorinated biphenyls, organochlorine compounds, and polybrominated diphenyl ethers across Asia[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(22): 8638-8645.
13. Sun P, Basu I, Hites R A. Temporal trends of polychlorinated biphenyls in precipitation and air at Chicago[J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40(4): 1178-1183.
14. M. Salapasidou, C. Samara, et al. Endocrine disrupting compounds in the atmosphere of the urban area of Thessaloniki, Greece[J]. *Atmospheric Environment*. 2011, 45(22): 3720-3729.
15. World Health Organization, Polychlorinated Biphenyls and Terphenyls(second edition), WHO, 1993, Geneva.
16. Simcik M F, Basu I, Sweet C W, et al . Temperature Dependence and Temporal of Polychlorinated Biphenyl Congeners in the Great Lakes Atmosphere[J]. *Environ. Sci. Technol*, 1999, 33: 1991~1995.
17. 韩刚, 王静. 多氯联苯在多介质环境中的污染状况[J]. 能源环境保护. 2005, 19 (3): 9-12
18. 李春雷等, 深圳市空气中多氯联苯污染的初步研究[J]. 环境科学研究, 2004, 17(5): 6-9.
19. P.Wang, S.L.Wang, et al. Atmospheric distribution of particulate-and gas-phase phthalic esters(PAEs) in a metropolitan City, Nanjing, East China[J]. *Chemosphere*. 2008, 72 (10): 1567-1572.
20. Halsall C J, Lee R G M, Coleman P J, et al. PCBs in U.K. urban air[J]. *Environmental Science and Technology*, 1995, 29(9): 2368-2376.
21. 孟庆昱, 毕新慧, 储少岗, 等. 污染区大气中多氯联苯的表征与分布研究初探[J]. 环境化学. 2000, 9(06): 501~506
22. 李春雷, 麦碧娴, 郝永梅, 等. 珠江三角洲空气中多氯联苯污染的区域背景研究[J]. 中国环境科学. 2004, 24(4): 501~504
23. 陈来国, 麦碧娴, 许振成, 等. 广州市夏季大气中多氯联苯和多溴联苯醚的含量及组成对比 [J]. 环境科学学报, 2008, 28(1): 150-159.
24. 耿存珍, 李明伦, 楼迎华等. 青岛市大气颗粒物中多氯联苯的污染特征研究[J]. 环境保护科学[J]. 2009, 35(4): 1-4.
25. 李淑珍, 徐殿斗, 许国飞等. 北京石景山区大气中多氯联苯的研究[J]. 安徽理工大学学报(自然科学版) 2009, 29 (2): 9-12
26. 赵金平, 张福旺, 陈进生, 等. 滨海城市大气中多氯联苯的污染特征[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(7): 59-65.

27. DUINKER J C,BOUCHERTALL F. On the Distribution of Atmospheric Polychlorinated Biphenyl Congeners between Vapor Phase, Aerosols,and Rain[J]. Environmental Science and Technology ,1989,23:57-62.

28. Atmospheric concentrations of organochlorine pesticides, polybrominated diphenyl ethers and polychloronaphthalenes in Nuuk, South-West Greenland Atmospheric Environment, Volume 42, Issue 31, October 2008, Pages 7293-7303. Rossana Bossi, Henrik Skov, Katrin Vorkamp, Jesper Christensen, Suresh C. Rastogi, Axel Egeløv, Dorthe Petersen

29. Variations of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in atmosphere of the Tibetan Plateau: Role of the monsoon system Atmospheric Environment, Volume 44, Issues 21-22, July 2010, Pages 2518-2523. Ping Gong, Xiaoping Wang, Jiujiang Sheng, Tandong Yao

30. 张干等.大气持久性有机污染物 (POPs) 被动采样[J]. 环境化学,2009,21 (2/3) :297~306

31. 王俊等.珠江三角洲地区大气中有机氯农药的被动采样观测[J]. 环境化学,2007,26(3):395~398

32. 李娟等. GC /M S 法测定环境空气中痕量 POPs 类有机氯农药及降解产物[J]. 环境管理与技术,2008,20(6):33~36

33. 陈寒玉等.环境样品中多氯联苯的生物检测方法研究进展[J].环境化学,2011,30(5):953-956.

# 方法验证报告

方法名称：环境空气 气相和颗粒物中多氯联苯混合物的测定  
气相色谱法

---

项目主编单位： 沈阳市环境监测中心站

项目负责人及职称： 曲健 教授级高级工程师

通讯地址： 沈阳市沈河区长青街 68 号 电话： 024-23935012

报告编写人及职称： 曲健 教授级高级工程师

报告日期： 2013 年 9 月 10 日

按照HJ 168-2010《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》的规定，组织6家有资质的实验室进行验证。参加验证的实验室包括：（1）江苏省环境监测中心（2）河南省环境监测中心（3）辽宁省环境监测实验中心（4）大连市环境监测中心（5）鞍山市环境监测中心站（6）沈阳市环保局铁西分局环境监测站。

## 1. 实验室基本情况

附表1 参加验证单位及验证人员一览表

单位名称	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事分析工作年限
江苏省环境监测中心	章勇	男	33	工程师	化学	10
河南省环境监测中心	王伟	男				
辽宁省环境监测中心	朱广钦	女	30	工程师	分析化学	4
大连市环境监测中心	张吉喆	男	29	工程师	环境科学	8
鞍山市环境监测中心站	田靖	男	37	总工程师	应用化学	14
沈阳市环保局铁西分局 环境监测站	付丹丹	女	33	工程师	环境监测	10

附表2 仪器使用情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况	备注
气相色谱仪	Aglient 7689	US10810024	良好	
气相色谱仪	Agilent 6890N	US10319005	良好	
气相色谱仪	GC2000	20022137	良好	
气相色谱仪	Aglient 6890N	US10412022	良好	
气相色谱仪	GC-2010	C113242330546	良好	
气相色谱仪	Agilent 6890N	US10320100	良好	

附表3 使用试剂登记表

名称	规格	纯化处理	备注
二氯甲烷	进口色谱纯、农残级	无	
丙酮	进口色谱纯	无	
乙醚	国产色谱纯	无	
正己烷	进口色谱纯、农残级	无	
浓硫酸	优级纯		

## 2.方法检出限、测定下限汇总

附表4 多氯联苯方法检出限测定下限汇总表

名称	实验室 编号	各实验室测定结果(ng)		方法最终结果 (ng)		方法检出限 (ng/m <sup>3</sup> )	方法测定下 限 (ng/m <sup>3</sup> )
		检出量	测定量下限	检出量	测定量下限		
Aroclor 1016	1	26.2	105	30.7	123	0.10	0.40
	2	18.1	72.5				
	3	30.7	123				
	4	21.3	85.1				
	5	18.5	73.8				
	6	24.9	99.5				
Aroclor 1260	1	9.0	36.0	9.1	36.4	0.03	0.12
	2	8.2	32.7				
	3	8.1	32.3				
	4	9.1	36.2				
	5	7.2	28.8				
	6	8.8	35.2				
Aroclor1221	1	26.9	108	29.0	116.0	0.09	0.36
	2	21.3	85.2				
	3	29.0	116				
	4	23.6	94.5				
	5	23.0	92.1				
	6	24.3	97.1				
Aroclor 1232	1	15.0	60.2	16.2	64.8	0.05	0.20
	2	11.9	47.6				
	3	13.1	52.3				
	4	16.2	64.7				
	5	12.1	48.2				
	6	12.5	50.2				
Aroclor 1242	1	14.0	56.1	14.7	58.8	0.05	0.20
	2	13.8	55.1				
	3	14.7	58.8				
	4	13.1	52.6				
	5	10.6	42.4				
	6	13.9	55.5				
Aroclor 1248	1	7.4	29.4	8.6	34.4	0.03	0.12
	2	7.8	31.1				
	3	7.6	30.3				
	4	7.4	29.6				
	5	8.6	34.5				
	6	8.0	32.0				
Arovlor 1254	1	9.6	38.2	11.3	45.2	0.04	0.20
	2	9.0	35.9				
	3	9.3	37.0				
	4	9.4	37.6				
	5	11.3	45.2				
	6	9.4	37.5				

附表 5 多氯联苯方法检出限测定下限结果表

序号	化合物名称	方法检出量 (ng)	方法测定量下限 (ng)	方法检出限 (ng/m <sup>3</sup> )	方法测定下限 (ng/m <sup>3</sup> )
1	Aroclor 1016	30.7	123	0.10	0.40
2	Aroclor 1260	9.1	36.4	0.03	0.12
3	Aroclor 1221	29.0	116	0.09	0.36
4	Aroclor 1232	16.2	64.8	0.05	0.20
5	Aroclor 1242	14.7	58.8	0.05	0.20
6	Aroclor 1248	8.6	34.4	0.03	0.12
7	Aroclor 1254	11.3	45.2	0.04	0.16

注：环境空气以 225L/min 采集 18h，样品浓缩至 1.0ml，计算环境空气样品中多氯联苯的检出限和测定下限。

结论：将 10ng 多氯联苯单体或 50ng Aroclor 加于采样用 PUF，按照样品前处理所述方法进行提取、净化、分析，计算七次 (n) 平行测定的标准偏差 (S)，按公式 (1) 计算方法检出量 (MDL)，当采样体积 324m<sup>3</sup> 时，计算方法的检出限和测定下限。

$$MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times S \dots \dots \dots (1)$$

式中：t——自由度为 n-1，置信度为 0.99 时的 t 分布 (单侧)。当 n=7 时，t<sub>(n-1, 0.99)</sub> 为 3.143。

气相色谱质谱法测定环境空气中的 Aroclor 的检出量为 8.6~30.7ng/1ml。当以 225L/min 采集环境空气 24h 时，检出限为 0.03~0.10ng/m<sup>3</sup>，测定下限为 0.12~0.40ng/m<sup>3</sup>。

### 3. 方法精密度数据汇总

附表 6 多氯联苯方法精密度数据汇总表

PCB 1016

实验室号	空白加标 500ng 结果 (ng)			空白加标 2000ng 结果 (ng)		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSDi%	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSDi%
1	325.3	11.4	3.5	1480	74.7	5.0
2	323.2	34.7	10.7	1598	72.4	4.5
3	369.5	10.2	2.8	1587	142	9.0
4	362.8	12.5	3.4	1575	47.6	3.0
5	345.5	40.3	11.7	1467	56.9	3.9
6	382.3	17.0	4.4	1698	176	10.3
$\bar{x}(ng)$	351.4			1568		
$S'(ng)$	24.2			84.9		
RSD(%)	6.9			5.4		
重复性限 r(ng)	58.9			266		
再现性限 R(ng)	86.5			340		

## PCB 1260

实验室号	空白加标 500ng 结果 (ng)			空白加标 2000ng 结果 (ng)		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i\%$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i\%$
1	440.0	7.3	1.7	1773	58.3	3.3
2	418.5	43.2	10.3	1923	72.2	3.8
3	445.0	18.2	4.1	1826	194	10.6
4	466.2	9.4	2.0	1875	43.0	2.3
5	433.6	48.0	11.1	1835	152	8.3
6	456.9	16.2	3.5	1912	37.4	2.0
$\bar{x}(ng)$	443.4			1857		
$S'(ng)$	16.9			56.9		
$RSD'(\%)$	3.8			3.1		
重复性限 $r(ng)$	66.4			260		
再现性限 $R(ng)$	77.0			286		

## PCB 1242

实验室号	统一实际样品结果 (ng)		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i\%$
1	2766	61.2	2.2
2	2694	89.0	3.3
3	2568	104.1	4.1
4	2508	59.7	2.4
5	2466	82.8	3.4
6	2462	92.3	3.7
$\bar{x}(ng)$	2577		
$S'(ng)$	127		
$RSD'(\%)$	4.9		
重复性限 $r(ng)$	228		
再现性限 $R(ng)$	411		

附表 7 方法精密度结果表

化合物名称 (IUPAC)	浓度水平	结果均值 (ng)	实验室内 RSD (%)	实验室间 RSD (%)	重复性限 $r$ (ng)	再现性限 $R$ (ng)
PCB 1016	1	351	2.8~11.7	6.9	58.9	86.5
	2	1568	3.0~10.3	5.4	266	340
PCB 1260	1	443	1.7~11.1	3.8	27.5	77.0
	2	1857	2.0~10.6	3.1	102	286
PCB 1242	1	2577	2.2~4.1	4.9	228	411

结论：六个实验室测定空白加标PCB1016、PCB1260 分别为500ng、2000ng的样品和统一含PCB1242的实际样品。各实验室每个水平按照样品分析全过程平行测定6次，计算方法精密度。

验证结果表明，空白加标 PCB1016、1260 为 500ng、2000ng 的样品和统一含 PCB1242 的实际样品实验室内相对标准偏差为 1.7~11.7%、2.0~10.6%、2.2~4.1%，实验室间相对标准偏差为 3.8~6.9%、3.1~5.4%、4.9%；重复性限为 58.9~66.4ng、260~266ng、228ng，再现性限为 77.0~86.5ng、286~340ng、411ng。

## 4.方法准确度数据汇总

附表 8 方法准确度验证数据汇总

化合物名称	实验室编号	样品 1		
		样品含量 (ng)	加标量 (ng)	平均回收率 Pi (%)
Aroclor 1242	1	2794	1000	69.2
	2	2756	1000	70.0
	3	2657	1000	76.1
	4	2617	1000	76.4
	5	2554	1000	96.5
	6	2562	1000	92.8
	$\bar{p} (ng)$	80.2		
	$S_{\bar{p}}(ng)$	11.7		

结论：将四台大气半挥发性有机物采样器放置在同一地点，采集排放源附近的环境空气，连续采集数日，将采集的样品提取浓缩后合并、混合均匀，分发至每个实验室，每个样品取 1.0ml 加到 PUF 进行回流提取，其中 6 个作为本底统一样品进行前处理和分析，另外 6 个在提取前加入 Aroclor1242 标准溶液 1000ng。六家实验室的回收率范围为 69.2%~96.5%，实际样品加标回收率最终值为 80.2%±23.4%。加标回收率的测定不包括采样过程。

## 5.方法验证结论

方法《环境空气 气相和颗粒物中有机氯农药和多氯联苯的测定 气相色谱法》——多氯联苯部分，方法的检出限、精密度和准确度是评价方法水平的主要技术指标，经方法验证，结果如下：

(1) 共6家单位参加了方法验证工作，所得数据均能满足方法要求，没有异常情况。

(2) 方法检出限和测定下限：气相色谱质谱法测定环境空气中的多氯联苯混合物的检出量为8.6~30.7ng/1ml。当以225L/min采集环境空气24h时，检出限为0.03~0.10ng/m<sup>3</sup>，测定下限为0.12~0.40ng/m<sup>3</sup>。详见附表5。

(3) 方法精密度：空白加标PCB1016、1260为500ng、2000ng的样品和统一含PCB1242的实际样品实验室内相对标准偏差为1.7~11.7%、2.0~10.6%、2.2~4.1%，实验室间相对标准偏差为3.8~6.9%、3.1~5.4%、4.9%；重复性限为58.9~66.4ng、260~266ng、228ng，再现性限为77.0~86.5ng、286~340ng、411ng。。详见附表7。

(4) 方法准确度：六家实验室实际样品加标 1000ng PCB1242 的回收率范围为 69.2%~96.5%，实际样品加标回收率最终值为 80.2%±23.4%。