

附件 3

《固体废物 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法》

(征求意见稿)

编制说明

《固体废物 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法》编制组

二〇一五年十月

项目名称：固体废物 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法

项目统一编号：1093

主要起草单位：浙江省环境监测中心

编制组主要成员：刘劲松、叶伟红、孙晓慧、王成、周欣、庞晓露、
巩宏平、朱国华、许行义、潘荷芳、钟光剑、王玲

标准所技术管理负责人：朱静、王海燕

标准处项目管理负责人：张朔

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分析	2
2.1 多氯联苯的理化性质及环境危害	2
2.2 相关环保标准和环保工作的需要	3
2.3 现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题	4
3 国内外相关分析方法研究	5
3.1 国外相关分析方法研究	5
3.2 国内相关分析方法研究	8
3.3 小结.....	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	10
5.1 方法研究的目的	10
5.2 方法原理	11
5.3 试剂和材料	11
5.4 仪器和设备	11
5.5 标准曲线制作	12
5.6 方法性能试验	13
5.7 样品前处理	14
5.8 方法检出限分析	16
5.9 方法精密度及准确度分析	19
5.10 实际样品及标准参考样品分析.....	27
6 方法验证	30
6.1 验证单位概况	30
6.2 方法验证方案	30
6.3 方法验证过程	31
6.4 方法验证结论	31
7 与开题报告的差异说明	36
8 参考文献	36
附件一 方法验证报告.....	37

1 项目背景

1.1 任务来源

2009 年，环境保护部办公厅下发《关于开展 2009 年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》（环办函〔2009〕221 号），下达了《固体废物 多氯联苯单体的测定 气相色谱-质谱法》标准制定项目。项目承担单位为浙江省环境监测中心。项目统一编号为 1093。

1.2 工作过程

（1）成立标准编制小组

2009 年 8 月，在接到编制《固体废物 多氯联苯单体的测定 气相色谱-质谱法》的任务后，当月成立了标准编制小组，成员包括有多年多氯联苯分析工作经验的同志和目前从事该项目分析工作的同志。

（2）查询国内外相关标准和文献资料

由于本课题组已于 1989 年即开始从事环境中多氯联苯类污染物的分析研究，对于国内外相关标准及文献资料较为熟悉，稍作整理后即开始标准的研制工作。

（3）组织专家论证，确定标准制定的技术路线和原则

2010 年 5 月即完成了开题报告的编制，2011 年 11 月 17 日组织专家进行论证，明确本标准修订的技术路线、原则及内容。会上专家认为：应将标准的名称修改成《固体废物 多氯联苯同类物的测定 气相色谱-质谱法》，方法的适用范围包括固体废物与毒性浸出液中多氯联苯同类物的测定，前处理方法主要考虑索氏提取法与加速溶剂萃取法，并按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ/T 168）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。

（4）研究建立标准方法，进行标准方法论证试验

标准编制组按照计划任务书的要求，结合开题论证意见以及制定的标准要求，研究建立标准方法的实验方案，并进行方法前处理条件的选择、仪器条件的确定和方法精密度、准确度及检出限的测定等试验。

（5）方法验证工作

方法的验证工作始于 2012 年初，组织七家单位开展方法验证工作，根据验证结果对方法进一步进行修改，编写完成《固体废物 多氯联苯同类物的测定 气相色谱-质谱法》验证汇总报告。

（6）编写标准征求意见稿和编制说明

2013 年 5 月，标准组开始编写《固体废物 多氯联苯同类物的测定 气相色谱-质谱法》征求意见稿及征求意见稿编制说明。于 2014 年 12 月，完成了该标准的征求意见稿及征求意见稿编制说明。

（7）召开征求意见稿研讨会

2015 年 4 月 17 日，环境保护部科技标准司主持召开了标准征求意见稿研讨会。专家委员会听取了标准主编单位关于征求意见稿的主要技术内容、技术路线和征求意见稿编制说明的汇报，经质询、讨论，形成如下意见：1、标准主编单位提供的材料齐全、内容完整、格

式规范；2、制订的标准具有科学性、适用性和可操作性，能满足固体废物多氯联苯单体的测定需要。专家委员会提出的修改意见和建议如下：1、将标准名称修改为“固体废物 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法”。2、方法文本规范性文件增加 HJ/T 298 和 HJ/T 300，去除 HJ 613，略去术语与定义，规范数据有效数字、单位和标准的引用，按规范要求对附录 C 进行修改。3、编制说明中补充国内相关控制标准和分析方法标准，修改和完善技术路线图，补充说明方法主要技术参数的依据。4、按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010) 和《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ 565-2010)对标准文本进行逻辑性修改。

(8) 修改征求意见稿及编制说明

根据专家研讨会意见，标准编制组对原标准文本进行修改，补充了国内外最新控制标准及分析方法，完善了技术路线图，并根据国家标准制修订技术原则对文本进行了修改补充，在此基础上，完善了标准文本征求意见稿及征求意见稿编制说明。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 多氯联苯的理化性质及环境危害

多氯联苯（PCBs）是一类以联苯为原料在金属催化剂的作用下，高温氯化合成的氯代联苯同系物与商业混合物的混合体系。既有单个的 PCBs，也有多组分的 PCBs。多组分的 PCBs 是商业混合物，其商品名在不同的国家具有不同的称呼，如在美国为 Aroclor 体系，这些商品均由化学性质相似的 PCBs 组成的混合物，按照混合物中含氯百分数来命名，通过用 Aroclor 12××来表示，最后两位数字代表了含氯的百分数（例：Aroclor 1254 中约含有 54% 的氯元素）。

根据氯原子取代数目的不同，PCBs 的存在状态从流动的油性液体至白色结晶固体或非晶性树脂，并具有有机氯的气味。其熔点在 143-144.5 °C 之间，沸点 340-375 °C，比重为 1.4-1.5 (30 °C)，密度 1.44 g/cm³(30 °C)。易溶于非极性有机溶剂和生物油脂，在水中的溶解度极小，25 °C 下的 SW 为 0.01-0.001 µg/L，且 SW 值随着氯化程度的增加而降低。

PCBs 具有良好的化学惰性、抗热性、不可燃性、低蒸汽压和高介电常数等优点，曾被广泛用作热交换剂、润滑剂、变压器和电容器内的绝缘介质、增塑剂、石蜡扩充剂、黏合剂、有机稀释剂、除尘剂、杀虫剂、切割油、压敏复写纸以及阻燃剂等重要的化工产品，并广泛应用于电力工业、塑料加工业、化工和印刷等领域。商业生产始于 1930 年，据 WHO 报道，至 1980 年世界各国生产 PCB 总计近 100 万吨，1977 年后各国陆续停产。我国于 1965 年开始生产多氯联苯，大多数厂于 1974 年底停产，到 80 年代初国内基本已停止生产 PCB，估计历年累计产量近万吨，主要用于油漆生产。

多氯联苯毒性较大，是典型的三致污染物，其急性毒性最低致死剂量为 500 mg/kg（人经口）。慢性毒性会使动物产生腹泻、血泪、运动失调、进行性脱水和中枢神经系统抑制等症状，甚至死亡。如日本米糠油事件中，1 684 名病人为 PCB 中毒患者，其中 30 多人于 1977 年前先后死亡。世界卫生组织根据多氯联苯的毒性，将十二种多氯联苯单体列为二噁英类多氯联苯，并将每个单体的毒性与毒性最强的 2378-TCDD 进行比较得出单体的生物毒性因子（见表 2-1）。正是由于其具有长期毒性，因此在 2001 年 5 月 22 日至 23 日，由联合国环境

署（UNEP）组织，在瑞典通过国际斯德哥尔摩公约，将多氯联苯列为首批 12 类持久性有机污染物之一，在全球范围内进行销毁、处置。

表 2-1 二噁英类多氯联苯毒性当量因子

单体名称	毒性当量因子
Non-ortho PCBs	
3,4,4',5-TeCB(81#)	0.0001
3,3',4,4'-TeCB(77#)	0.0001
3,3',4,4',5-PeCB(126#)	0.1
3,3',4,4',5,5'-HxCB(169#)	0.01
Mono-ortho PCBs	
2',3,4,4',5-PeCB(123#)	0.0001
2,3',4,4',5-PeCB(118#)	0.0001
2,3,3',4,4'-PeCB(105#)	0.0001
2,3,4,4',5-PeCB(114#)	0.0005
2,3',4,4',5,5'-HxCB(167#)	0.00001
2,3,3',4,4',5-HxCB(156#)	0.0005
2,3,3',4,4',5'-HxCB(157#)	0.0005
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(189#)	0.0001

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

多氯联苯作为一种有意生产的持久性有机污染物，主要应用于电力设备中的导热油和绝缘油、油漆添加剂等，虽然在二十世纪八十年代已经禁止生产，部分使用设备已经封存待销毁，但在我国部分电力生产中依然在使用，同时由于封存不规范或其它原因，使多氯联苯流向环境。近年的研究表明，一些地区的农业土壤、河流沉积物、生物、食品、甚至人体血液、母乳等都受不同程度的多氯联苯污染。为此，我国针对不同介质中多氯联苯制定了一些列的环境标准。

《含多氯联苯废物污染控制标准》（GB 13015—1991）中对含多氯联苯废物的收集、贮存、运输、回收、处理和处置等进行了规定，并明确规定含多氯联苯废物污染控制标准值为 50 mg/kg。多氯联苯含量 $\leq 50 \sim \leq 500$ mg/kg 的有害废物允许采用安全土地填埋技术处置，或采用高温焚烧技术处置；多氯联苯含量 >500 mg/kg 的有害废物及废电力电容器中用作浸渍剂的多氯联苯必须采用高温焚烧技术处置。同时在《含多氯联苯废物焚烧处置工程技术规范》（HJ 2037-2013）中对于高温焚烧技术处理效率、焚毁率、废气排放、废渣排放等做了具体规定。另外在《危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别》（GB5085.6-2007）中也规定了大于等于 50 mg/kg 的固废废物为危险废物。

《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》（GB5085.3-2007）中规定了当使用硫酸硝酸法浸出处理后的浸出液中多氯联苯含量大于 0.002 mg/L 的固废废物为危险废物。

在一些地方性的法规或工作指导意见中，也直接或间接规定了多氯联苯固体废物控制值。如根据环境保护部斯德哥尔摩公约履约办公室关于征求“中国多氯联苯管理与处置示范

项目下浙江省封存点污染控制指标”意见的函，多氯联苯污染场地残留 PCBs 土壤总量不得大于 1.5 mg/kg。浙江省地方控制标准《污染场地风险评估导则》(DB 33/T 892-2013) 中规定多氯联苯土壤风险评估关注浓度分别为 0.2 mg/kg (住宅用地) 和 1.0 mg/kg (工业及商业地)。

另外，环境保护部正在征求意见的《建设用地土壤污染风险筛选指导值》(HJ25.5) 表 2 中对于建设用地土壤污染物选测项目风险筛选指导值进行规定。具体值见表 2-2。

表2-2 建设用地土壤污染物选测项目风险筛选指导值（征求意见稿，节选） 单位：mg/kg

序号	污染物项目	住宅类敏感用地	工业类非敏感用地	地下水饮用水源保护地
49	多氯联苯 189	0.12	0.33	-
50	多氯联苯 167	0.11	0.33	-
51	多氯联苯 157	0.11	0.33-	-
52	多氯联苯 156	0.11	0.33	-
53	多氯联苯 169	0.00011 _b	0.00033 _b	-
54	多氯联苯 123	0.11	0.33	-
55	多氯联苯 118	0.11	0.32	-
56	多氯联苯 105	0.11	0.32 -	-
57	多氯联苯 114	0.11	0.33 -	-
58	多氯联苯 126	0.000034 _b	0.000097 _b -	-
59	多氯联苯（高风险）	0.21	0.62	0.043 _b
60	多氯联苯（低风险）	1.07	3.13	-
61	多氯联苯（最低风险）	6.08	17.7	-
62	多氯联苯 77-	0.035 _b	0.10	-
63	多氯联苯 81	0.011 _b	0.032 -	-

2.3 现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题

我国现有的监测分析方法中，基本上是针对某些商业多氯联苯的总量来进行的，由于生物累积、环境降解、迁移转换等因素，环境中的多氯联苯的形态和商业产品差别非常大，按照原方法进行分析结果非常失真，这也是一些不同科研或监测部门对同一地区进行评价时结果大相径庭的原因。另外在多氯联苯中不同的同类物其生物毒性及持久性差异较大，单单计算一个总量根本说明不了什么问题。美国（EPA8082 方法）、加拿大（1/RM/31）、日本（JIS 0312）等国先后出台一些针对二恶英类多氯联苯、共平面多氯联苯或一些持久性多氯联苯指标进行分析的方法，国内部分部门也开始开展了一些单体物质的分析研究，但所建立的方法大都立足于实验室或一个地区，还没有上升到国家标准之中。因此制定多氯联苯单体物质的分析方法，特别是一些毒性相当大的二噁英类或共平面多氯联苯单体分析方法非常重要。

一般来说，多氯联苯单体的分析多采用双柱气相色谱分离、电子捕获检测技术进行分析，如美国 EPA 8082 方法对 19 中多氯联苯同类物进行分析。我国环境部门除在《含多氯联苯废物污染控制标准》(GB13015-1991) 的附录 A 废物中多氯联苯 (PCB) 的测定、《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB5085.3-2007) 的附录 K 中对多氯联苯进行分析以外，未颁布任何有关多氯联苯的分析方法。该类方法均采用气相色谱电子捕获检测器对多氯联苯商品混

合物进行检测。但受 ECD 检测器的假阳性及上文所述的环境变迁或生物质降解等因素限制，国内外新的检测体系多采用 GC/MS 或 HRGC/HRMS 等系统对 209 种多氯联苯同类物进行检测。如卫生系统在《食品中指示性多氯联苯含量的测定》(GB/T 5009.190-2006)中使用 GC/MS 方法对食品中七种指示性多氯联苯进行检测。环保部近年也将陆续推出土壤 (HJ743)、水体 (HJ715) 等环境介质中多氯联苯同类物检测方法。因此，本标准在国内外相关工作的基础上开展《固体废物 多氯联苯同类物的测定 气相色谱-质谱法》的研究，建立了固体废物及浸出液中多氯联苯的气相色谱-质谱分析方法。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 国外相关分析方法研究

国际上有关多氯联苯样品的前处理及分析方法较多，一些发达的国家均有不同介质中多氯联苯分析标准体系。如美国、日本、欧盟、国际 ISO 组织等。

针对固废等介质中多氯联苯分析，美国环保署建立了一套样品提取 (EPA method 3500 系列)、净化处理 (EPA method 3600 系列)、分析 (EPA method 8000 系列) 的完整体系，具体包括 EPA 8270D-2007、EPA 8275A-1996、EPA 8082、EPA-1668 等方法。

在这些方法中，固废多氯联苯样品的提取技术就涵盖了液液萃取技术 (EPA method 3510)、连续液液萃取技术 (EPA method 3520)、固相萃取技术 (EPA method 3535) 等方法对液态样品中多氯联苯进行提取，使用索氏提取 (EPA method 3540 或 3541)、加压流体萃取技术 (EPA method 3545)、微波萃取技术 (EPA method 3546)、超声波萃取技术 (EPA method 3562)、超临界萃取技术 (EPA method 3562) 等萃取技术对固体样品进行提取。这些提取技术几乎涵盖了目前国际上有关固体样品及其浸出液样品中特征污染物的提取方法。

针对固废多氯联苯的基质复杂以及痕量分析的特性，EPA method 3600 系列提出了不同的净化处理技术以满足不同类别基质的处理要求。硅胶柱净化 (EPA method 3630)、佛罗里土层析柱净化 (EPA method 3620)、氧化铝柱净化 (EPA method 3610、EPA method 3611) 等作为常规净化分离技术对于一些极性化合物、脂肪酸、腐殖酸类干扰物的去除效果较好，经常应用在多氯联苯样品的净化处理中，但单纯使用一种净化技术无法达到本底干扰消除效果。在 EPA 1668 方法中增加了强酸磺化净化处理技术、多层酸碱硅胶柱净化处理技术、活性炭净化分离技术以达到较好的净化效果。其中磺化技术对于一些性质很稳定的干扰物去除非常明显，但该法对于多氯联苯有一定的损伤，致使方法的回收率下降，因此需要尽量减少磺化或碱消解次数以保证方法的可靠性，且该法对于低碳链脂肪类化合物的去除效果较差。多层酸碱硅胶净化技术结合了硅胶净化技术与强酸磺化技术，对于多氯联苯的损伤较低，可以用于大部分基质中多氯联苯的分析。活性炭净化分离技术是在多层硅胶技术基础上进一步对基质复杂样品进行净化分离，但该法对于二噁英类多氯联苯的分离效果不明显。凝胶渗透净化技术 (method 3640) 是一种从样品中取出各类脂化合物、聚合物、共聚物、蛋白质、天然树脂和聚合物、细胞组分、病毒、甾族化合物和分散的高分子化合物的有效处理手段，特别是自动凝胶渗透净化处理技术的应用更是丰富了该类净化处理技术。

美国 EPA8082A 方法是用毛细管柱气相色谱-ECD 或 ELCD 法测定固废、土壤或水样

中多氯联苯，其目标化合物有 7 种混合物、19 种单体（见表 3-1）。方法使用单柱或双柱系统来分析检测，灵敏度较高。采用双柱系统能够部分避免假阳性现象，但对于一些低浓度的 PCB 还是存在一定的干扰。另外，该标准的选取针对性不强，未能对毒性较大且环境持久性的多氯联苯进行检测，使其应用受到一定的限制。EPA8270D-2007 和 EPA8275 方法是应用 GC/MS 法测定土壤、固体废物、水样中的半挥发性有机物，其中 8270d 方法主要针对 7 种 Aroclor 系列多氯联苯，8275 a 方法主要针对 19 种多氯联苯同类物单体（见表 3-1）。两种方法的抗干扰性较强，但灵敏度相对于 ECD 方法较弱，且该两种方法对于毒性较大且环境持久性的多氯联苯也未能全部检测。

美国 EPA1668A 方法采用同位素稀释-高分辨气相色谱-高分辨质谱分析固废、土壤、沉积物、水体及生物组织中的多氯联苯单体化合物，特别是十二种二噁英类多氯联苯单体化合物的分析（见表 2-1）。该方法包容性较强，列举了大量的样品提取方法、前处理净化方法，应用范围非常广，且灵敏度非常高，完全满足国内外环境标准控制要求。但受高分辨磁质谱的价格昂贵、环境要求严格等限制，不能广泛得到使用，且对于 7 种指示性多氯联苯未能明确。加拿大 1/RM/31 方法采用类似设备用同位素稀释法测定固体样品等不同介质中 20 种 PCB 单体化合物的分析，其中特别明确七种指示性多氯联苯单体的分析（见表 3-2）。

ISO 10382:2002(E) 方法规定了 7 种 PCB 单体的分析（见表 3-2）。该方法为毛细管柱 GC-ECD 测定土壤中有机氯农药和多氯联苯的标准方法。但该方法未对毒性较强的多氯联苯同类物进行检测。

日本环境省颁布《土壤中二恶英类物质调查测定程序》（2000）中对表 2-1 中 12 种二恶英类多氯联苯进行测定，但该方法同样采用价格昂贵的同位素稀释高分辨气相色谱质谱法。

目前国际上有关多氯联苯的检测还包括酶联免疫法、生物传感器法等生物测定方法，特别是酶联免疫法已经有商业试剂盒出售，在高浓度多氯联苯残留污染检测中具有快速实时优点，但该法检测灵敏度过低（ ≥ 50 mg/kg）、假阳性等缺点限制了它的应用。

表 3-1 EPA 方法所测定的多氯联苯

PCB类化合物	EPA8270D	EPA8275A	EPA8082	EPA1668A
Aroclor 1016	√		√	
Aroclor 1221	√		√	
Aroclor 1232	√		√	
Aroclor 1242	√		√	
Aroclor 1248	√		√	
Aroclor 1254	√		√	
Aroclor 1260	√		√	
PCB-1		√	√	√
PCB-3				√
PCB-4				√
PCB-5			√	
PCB-11		√		
PCB-15				√

PCB-18		√	√	
PCB-19				√
PCB-26		√		
PCB-31		√	√	
PCB-37				√
PCB-44		√	√	
PCB-49		√		
PCB-52		√	√	
PCB-54				√
PCB-66		√	√	
PCB-77				√
PCB-81				√
PCB-87			√	

续表 3-1 EPA 方法所测定的多氯联苯

PCB类化合物	EPA8270D	EPA8275A	EPA8082	EPA1668A
PCB-101		√	√	
PCB-104				√
PCB-105				√
PCB-110			√	
PCB-114				√
PCB-118		√		√
PCB-123				√
PCB-126				√
PCB-128		√		
PCB-138		√	√	
PCB-141			√	
PCB-151			√	
PCB-153			√	
PCB-155				√
PCB-156				√
PCB-157				√
PCB-167				√
PCB-169				√
PCB-170		√	√	
PCB-180		√	√	
PCB-183			√	
PCB-187		√	√	
PCB-188				√
PCB-189				√
PCB-194		√		
PCB-202				√
PCB-205				√

PCB-206		√	√	√
PCB-208				√
PCB-209		√		

表 3-2 ISO 10382:2002 (E) 方法测定的 PCB

化合物	名称	CAS No	IUPAC #
2,4,4'- Trichlorobiphenyl	2,4,4'-三氯联苯	7012-37-5	28
2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl	2,2',5,5'-四氯联苯	35693-99-3	52
2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl	2,2',4,5,5'-五氯联苯	37680-73-2	101
2,3',4,4',5- Pentachlorobiphenyl	2,3',4,4',5-五氯联苯	31508-00-6	118
2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobiphenyl	2,2',3,4,4',5'-六氯联苯	35065-28-2	138
2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl	2,2',4,4',5,5'-六氯联苯	35065-27-1	153
2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl	2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯	35065-29-3	180

3.2 国内相关分析方法研究

在固体废物多氯联苯方面我国有监测方法标准--“《含多氯联苯废物污染控制标准》(GB13015-1991), 附录 A 废物中多氯联苯 (PCB) 的测定”, 该附录中推荐了两种废物中多氯联苯的测定方法, 即气相色谱法和薄层色谱法。气相色谱法方法原理为采用碱(氢氧化钾)破坏有机氯农药六六六, 然后用水蒸气蒸馏—液液萃取、硫酸净化的方法预处理, 用带电子捕获 (ECD) 检测器的气相色谱仪测定, 定量时以三氯联苯 (PCB3) 或四氯联苯及五氯联苯混合标准为定量标准进行样品分析。薄层色谱法采用与气相色谱同样的前处理方法, 然后用吸附薄层和反相薄层色谱相结合的方法与标准品比较, 进行确证实验, 给出的是定性结果。该类方法缺点较多: 一方面方法准确性较差, 采用 Aroclor 混合标准进行多氯联苯混合物定量分析, 定性准确性差、定量计算人为误差大; 采用薄层色谱方法来验证、定性, 分辨率不高, 方法不太能推广普及; 另外该方法采用碱破坏有机氯农药干扰及采用水蒸气蒸馏—液液萃取方法操作较为繁琐。

2015 年环保部先后推出土壤 (HJ 743)、水体 (HJ 715) 中多氯联苯的测定方法, 在该方法中分别对土壤及水质中多氯联苯的提取、净化及分析方法进行了规定。土壤样品使用索氏提取、超声波萃取、微波萃取、加压流体萃取等技术进行提取, 水质样品使用液液萃取、固相萃取等技术进行提取, 提取液分别采用硫酸净化、弗罗里土净化、硅胶柱净化、石墨炭黑净化等进行净化前处理, 再利用气相色谱质谱技术对 18 种多氯联苯同类物进行样品分析。

另外在国家环保总局出版的《水和废水监测分析方法》(第四版) 中亦列出了 PCB 的参照监测方法。该方法适用于地表水、地下水及排放废水中 PCB 的测定, 以四种 Arochlor 系列的混合物: Arochlor1242、1248、1254、1260 为定性用标准溶液, 净化方法采用佛罗里硅土小柱或硅胶小柱来消除干扰, 定量结果为选择离子检测方式下的二氯联苯至八氯联苯这七类物质的分析结果。但该法采用一种混合套标对所有种类的样品进行定量分析, 人为误差较大, 可比性较差。

《土壤和固体监测分析技术》(刘凤枝等, 化学工业出版社, 2007年)中参照 EPA8082 和 EPA8270D 等方法建立了土壤和沉积物中多氯联苯单体的分析方法, 该法采用热萃取(即高温热脱附)将土壤样品中 PCBs 脱附, 直接进入气相色谱进样口富集, 然后解析进行气相色谱/质谱分析。方法在线性较好, 但操作不易, 且灵敏度不高, 不能适用于水体或浸出液中目标物的分析。

但令人遗憾的是, 现有多氯联苯国标检测体系中不论采用 GC-ECD 检测技术, 还是 GC/MS 检测方法, 受设备灵敏度的限制, 均无法满足环境保护部正在征求意见的《建设用地土壤污染风险筛选指导值》(HJ25.5)表 2 中部分多氯联苯同类物风险筛选指导值, 特别是 PCB-126(0.000034mg/kg), 对于该类物质建议采用高分辨磁质谱方法进行定性定量分析。

3.3 小结

为解决固废多氯联苯同类物测定方法的缺失, 本方法在参考 EPA1668A、ISO10382:2002(E)、EPA8082、加拿大 1/RM/31 等方法的基础上, 拟针对不同固废介质进行前处理方法优化, 并利用气相色谱质谱的高灵敏度及高选择性性能建立固体废物及其浸出液中 18 种多氯联苯的测定方法, 以更好地满足环境管理要求。

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订基本原则

本方法制修订过程中严格遵守《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HT 168-2010)。以下为本标准制修订的基本原则:

(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。根据现行标准, 多氯联苯总量至少应满足 0.2 mg/kg, 大部分同类物含量至少大于 0.1 mg/kg, 浸出液中多氯联苯含量大于 0.002 mg/L。

(2) 方法准确可靠, 满足各项方法特性指标的要求。根据比对验证结果, 18种多氯联苯的固废方法检出限需达到1.2 2.3 g/kg; 固体浸出液方法检出限达到0.07 0.1 g/L。固体废物样品加标回收率范围在92.0% ~103%之间, 固体废物浸出液加标样品加标回收率范围在70.2%~75.8%之间。

(3) 方法具有普遍适用性, 易于推广使用。本方法使用的仪器设备均为目前国内环境检测及相关实验室具备的主要分析仪器, 因此本方法具有广泛的可使用性和易推广性。

4.2 标准制订的技术路线

本标准的技术路线图见图 4-1:

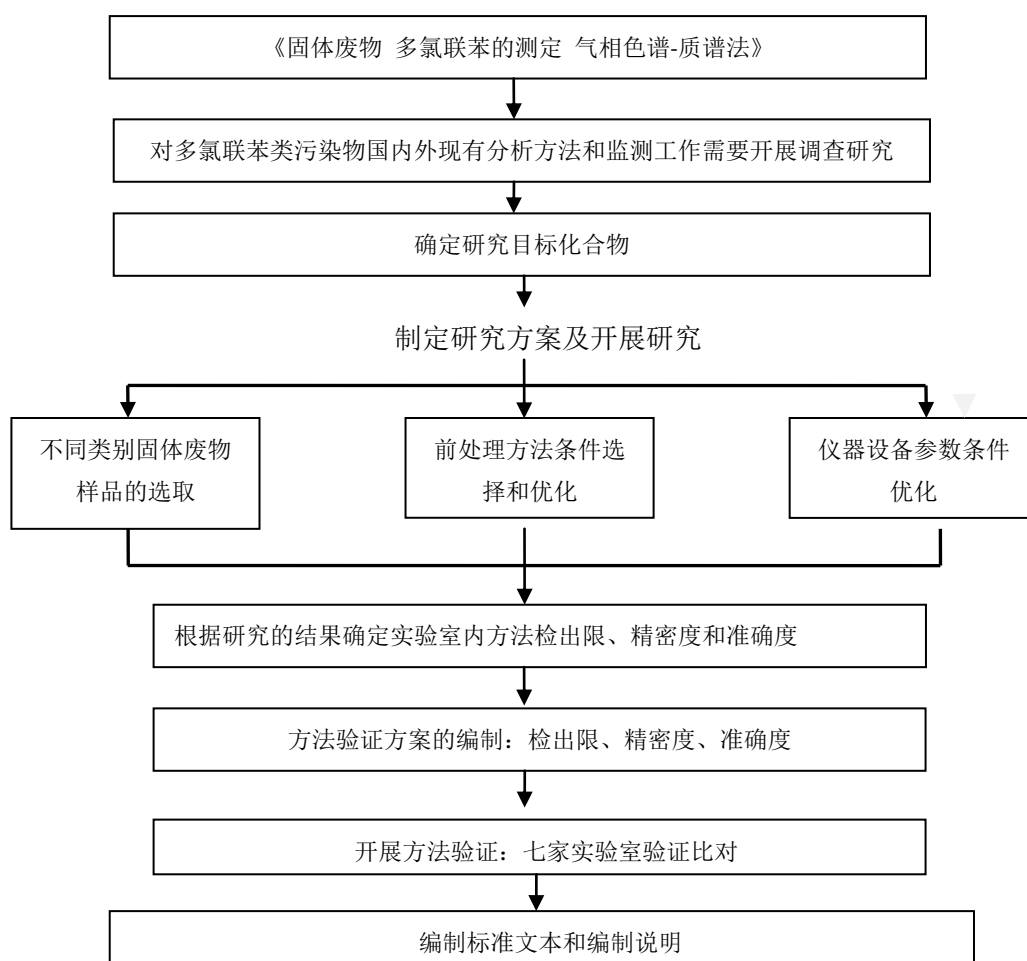


图 4-1 方法编制的技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目的

为解决现行监测体系与国家拟颁布标准的脱节，结合国内外相关标准方法，针对《建设用地土壤污染风险筛选指导值》（HJ25.5）固体废物中的 10 种多氯联苯同类物、以及其它 2 种二噁英类多氯联苯和 6 种多氯联苯指示物，编制相关技术标准，研究一种适合固体废物样品及其浸出液中 18 种多氯联苯的测定方法。建立的标准方法适用于固体废物及其浸出液中 18 种多氯联苯的测定，若通过验证，本标准也适用于其它多氯联苯的测定，但不适用于废油类中多氯联苯的测定。

多氯联苯固体样品的提取、净化处理方法较多，本研究将选取索氏提取、加速溶剂萃取等常用提取手段进行提取研究，浓硫酸净化、多层硅胶柱净化或弗洛里土净化手段、以及凝胶渗透色谱净化技术进行净化研究，其它现行标准或即将颁布的标准中研究的提取或净化体系只要满足本标准要求，同样可以适用于本标准，本标准将不再进行研究。

5.2 方法原理

称取一定量固体废物样品，加入替代物标准，采用合适的提取方法（索氏提取、加压流体萃取等）提取固体废物中多氯联苯。另取一定量固体废物样品进行毒性浸出试验，浸出液中多氯联苯采用液液萃取方法。样品提取液根据基体干扰情况选择合适的净化方法（浓硫酸磺化、硫酸/硅胶柱、多层硅胶柱、弗罗里土层析柱、凝胶渗透色谱法）去除干扰物质，浓缩后加入回收标定容，使用高分辨气相色谱/低分辨质谱法分别测定固体废物及浸出液中 18 种多氯联苯及其它多氯联苯。

5.3 试剂和材料

方法使用的试剂及材料及其要求具体见文本。其中二氯甲烷、正己烷、甲苯、丙酮、甲醇等有机溶剂，建议采用商用农残级别，使用前需浓缩一万倍以上，经仪器分析空白检验，不得对分析结果产生影响。

硅胶、弗罗里土、无水硫酸钠等，市售，使用前按要求进行活化或者按产品指导操作，并按照分析步骤进行多氯联苯空白检验，不得对分析结果产生影响。

浓硫酸、氢氧化钠等优级纯，进行空白检验，不得对分析结果产生影响。

标准溶液，市售，使用前需要进行配置，并检验其准确度。其中替代物标准及内标可以选择 2,2',4,4',5,5'-六溴联苯（PBB-153）或四氯间二甲苯（TCMX）中一种作为代用标或者内标，如分析过程中发现样品存在替代物干扰，也可以使用十氯联苯或者其它氘代多氯联苯为替代物标准。

5.4 仪器和设备

列出了本标准所使用到的仪器设备，其中固体废物采样器，要求使用金属采样器或其它惰性器材进行样品采集。

分析设备采用高分辨气相色谱/低分辨质谱系统。色谱条件（标准文本提供两种色谱柱及其运行模式，以达到最大分离及确认效果，其中 RH-12 色谱柱具体参数见标准文本）：毛细管色谱柱（5 % 苯基 95 % 甲基聚硅氧烷固定液），0.25 mm 内径，长 30 m，0.25 μm 膜厚。程序升温模式，80 °C 保持 1 min，以 10 °C/min 升温至 210 °C，保持 0 min，再以 0.8 °C/min 升温至 226 °C，保留 0 min，以 20 °C/min 升温至 305 °C 保留 3 min。进样口温度，290 °C。载气流量，1.0 ml/min，无分流进样 1 ul。质谱条件：质谱电压，70 eV；离子源温度，250 °C；四极杆温度，150 °C；连接杆温度，290 °C；SIM 模式。时间窗、选择离子及质谱参数设定如表 5-1。

加速溶剂萃取，要求压力能达到 1 500 psi，温度超过 100 °C。

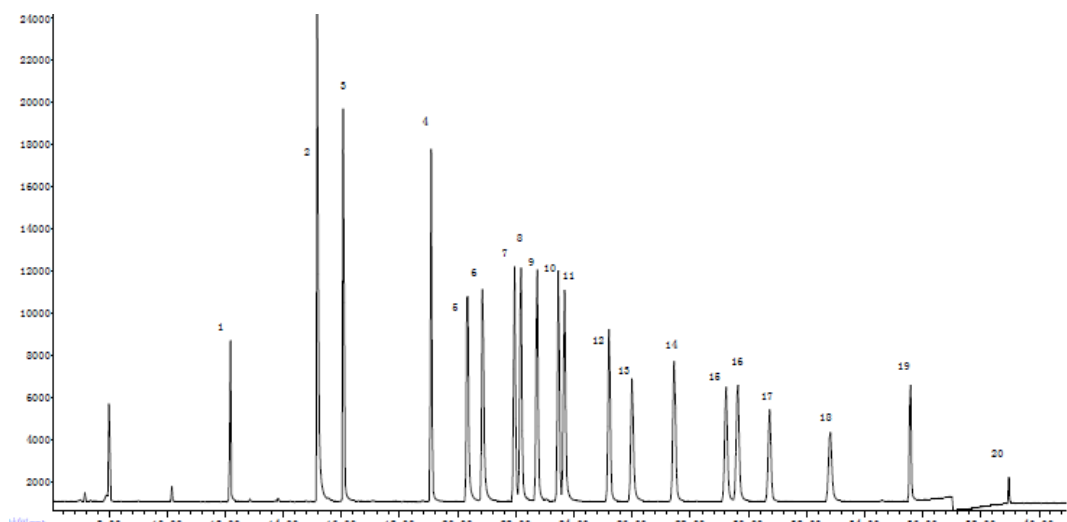
表 5-1 多氯联苯质谱参数设定

序号	分段时间(min)	选择离子(amu)
1	4.0	242,244,246,258,260,290,292
2	18.0	258,260,290,292,326,328,360,362
3	24.8	290,292,326,328,360,362,396,398

4	32.0	326,328,360,362,396,398,426,428,464,462
5	38.0	308,310,468,498,500

5.5 标准曲线制作

由于缺少市售本方法标准系列，需要购买不同的多氯联苯单标或混标混合配置多氯联苯校正标准系列，具体如表 5-2。按照上述 SIM 方法进行测定，得到不同目标物质谱图（图 2 显示在给定的仪器条件下，标准物质目标物的总离子流图）。求出各个标准物质和内标物质的峰面积，将标准物质对应的内标物质的峰面积比和注入的标准物质中标准物质和内标物的浓度比做成标准曲线，计算出平均相对响应因子。



1-四氯间二甲苯（内标）；2-PCB-28；3- PCB-52；4- PCB-101；5- PCB-81；6- PCB-77；7- PCB-123；8- PCB-118；9- PCB-114；10-PCB-153；11- PCB-105；12- PCB-138；13- PCB-126；14- PCB-167；15- PCB-156；16- PCB-157；17- PCB-180；18- PCB-169；19- PCB-189；20- PBB-153（替代标）

图5-1 目标物总离子流图（J&W DB-5MS毛细管色谱柱）

表 5-2 多氯联苯校正标准系列

单位：mg/L

物质	时间 (min)	定量离子	cs1	cs 2	cs 3	cs 4	cs5	cs 6
TCMX（内标）	12.31	244	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
PCB-28	15.39	258	0.05	0.10	0.25	0.50	1.0	2.0
PCB-52	16.17	292	0.05	0.10	0.25	0.50	1.0	2.0
PCB-101	19.21	326	0.05	0.10	0.25	0.50	1.0	2.0
PCB-81	20.58	292	0.05	0.10	0.25	0.50	1.0	2.0
PCB-77	21.14	292	0.05	0.10	0.25	0.50	1.0	2.0
PCB-123	22.14	326	0.05	0.10	0.25	0.50	1.0	2.0
PCB-118	22.37	326	0.05	0.10	0.25	0.50	1.0	2.0
PCB-114	22.92	326	0.05	0.10	0.25	0.50	1.0	2.0

PCB-153	23.62	360	0.05	0.10	0.25	0.50	1.0	2.0
PCB-105	23.9	326	0.05	0.10	0.25	0.50	1.0	2.0
PCB-138	25.39	360	0.05	0.10	0.25	0.50	1.0	2.0
PCB-126	26.35	326	0.05	0.10	0.25	0.50	1.0	2.0
PCB-167	27.69	360	0.05	0.10	0.25	0.50	1.0	2.0
PCB-156	29.5	360	0.05	0.10	0.25	0.50	1.0	2.0
PCB-157	29.89	360	0.05	0.10	0.25	0.50	1.0	2.0
PCB-180	30.92	396	0.05	0.10	0.25	0.50	1.0	2.0
PCB-169	33.22	360	0.05	0.10	0.25	0.50	1.0	2.0
PCB-189	35.68	396	0.05	0.10	0.25	0.50	1.0	2.0
PBB-153 (替代标)	39.04	308	0.2	0.4	1.0	2.0	4.0	8.0

5.6 方法性能试验

根据设定的方法，气相色谱质谱总离子流图如图 5-1。分析性能见表 5-3。

表 5-3 分析性能

序号	化合物	出峰时间 (min)	目标离子 (m/z)	平均校正因子 (RRF)	RSD
1	TCMX-内标	12.19	244	1	0
2	PCB-28	15.30	258	1.8795	0.0522
3	PCB-52	16.11	292	1.4793	0.1043
4	PCB-101	19.07	326	1.0994	0.1146
5	PCB-77	20.46	292	1.1593	0.2012
6	PCB-81	20.98	292	1.0930	0.1478
7	PCB-153	21.39	360	0.8258	0.1496
8	PCB-123	22.15	326	1.0151	0.1913
9	PCB-118	22.15	326	1.4041	0.1672
10	PCB-114	22.71	326	1.2561	0.1686
11	PCB-138	23.37	360	0.9182	0.1673
12	PCB-105	23.66	326	1.2734	0.2290
13	PCB-126	26.06	326	0.8756	0.1951
14	PCB-167	27.35	360	0.8094	0.1767
15	PCB-156	29.13	360	0.6518	0.2069
16	PCB-157	29.52	360	0.8173	0.2032
17	PCB-180	30.55	396	0.4658	0.1601
18	PCB-169	32.77	360	0.5744	0.2169
19	PCB-189	35.51	396	0.4325	0.1686
20	PBB-153-替代物标准	38.94	308	0.0154	0.1675

5.7 样品前处理

固体废物中的多氯联苯由于浓度不清，建议以经典的索氏提取方法为主，其它如加压流体萃取方法、超声波探头萃取方法可以适用。但加压流体方法因密闭循环管路可能存在一定的交叉污染风险，超声波探头萃取方法因样品破碎严重，不易将有机相与固相分离。微波萃取方法也是一种经济快速、环保的提取方法，但该方法对于一些晶格致密的样品中多氯联苯提取效率不够。

5.7.1 固体废物浸出液

按照 HJ/T 299、HJ/T 300 或 HJ 557 的相关规定进行固体废物浸出液的制备，浸出液单独收集于玻璃瓶中保存。

分取 300 ml 的浸出液于分液漏斗中，加入一定量的替代物标准，用 100 ml 左右的二氯甲烷分三次萃取，萃取液经无水硫酸钠脱水后收集于烧瓶中，浓缩至 10 ml 左右加入 3 ml 甲苯继续浓缩，定容至 5 ml。若样品浸出液基质较为干净，干扰较小，可以直接定容仪器分析。

5.7.2 固体废物

5.7.2.1 水性液态固体废物

一般来水，对于含水率大于 90% 的水性液态固体废物，在没有明显颗粒物或者絮状物质的情况下，使用烧杯准确称取 20.0 g 的样品，加入 80 ml 水，加入一定量的替代物标准，混匀后全部转入分液漏斗中，参照固废浸出液样品进行液液萃取。但对于由较多的颗粒物或絮状沉淀物，建议准确称取一定量的液体用定量滤纸过滤，滤液加入一定量的水，然后用液液萃取法进行提取，滤渣（含滤纸）采用索氏提取或其它方法提取，合并二者结果为最终样品浓度。

5.7.2.2 固态和半固态废物

5.7.2.2.1 脱水

准确称取 20.0g 样品，加入适量的无水硫酸钠，研磨均化成流砂状，备用。如使用加压流体萃取，为防止堵塞，可以选用硅藻土脱水。

5.7.2.2.2 提取

可以选择索氏提取、加压流体萃取等对目标物进行提取，其它提取方法经验证可以作为固废样品的提取方法，但微波提取方法不适用于本体系。

(1) 索氏提取法

将干燥后试样全部转移至索氏提取器的提取杯中，在每个样品中加入一定量的替代物标准。用 200~300 ml 的正己烷与丙酮按照 1:1 比例配取溶剂或甲苯溶剂提取 8 小时以上。待冷却后，将提取液浓缩至 1~2 ml，待净化分析。

(2) 加压流体萃取方法

参照“土壤、沉积物 二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-低分辨质谱法(HJ 650-2013)”方法，在小烧杯中称取 20 g 的风干样品，加入一定量的无水硫酸钠，将样品转移至萃取池中，同时加入一定量的替代物标准。设定萃取条件，压力 1 500 psi，温度 120 °C，提取溶剂甲苯溶液，100% 充满萃取池模式，高温高压静置 5 min，循环三次。提取后的样品按浓缩定容至 5 ml 待处理。注意样品的干燥程度，在含水量较高时必须使用无水硫酸钠充分混合干燥。萃取池的选择与萃取池有机溶剂的填充模式可以根据池体的大小进行调整。

5.7.3 净化处理

5.7.3.1 硫的处理

部分固废样品如含大量的硫，将影响后面的分离及样品分析，需要进行脱硫净化。可以采用下述措施进行处理：将样品提取液浓缩至 50 ml 左右，加入一定量的处理后铜珠，充分振荡，过滤，收集滤液浓缩至 1~2 ml，待净化分析。

5.7.3.2 浓硫酸净化及多层硅胶柱净化

试验发现，多氯联苯样品空白试验过程中经常有一定量的 PCB-28、52、101 等物质检出，尤其使用高分辨气相色谱-高分辨磁质谱等灵敏度非常高的仪器进行多氯联苯分析时，如何有效去除干扰对检测结果的准确性非常重要。本研究根据文献“同位素稀释/高分辨气相色谱-质谱联用同时测定空气中二噁英、多氯联苯、多溴联苯醚和溴代二噁英，高丹，刘劲松等，分析化学，2013（12），41,1862-1868”及文献“高分辨气相色谱-质谱法同时测定土壤及沉积物中二噁英、溴代二噁英、多氯联苯和多溴联苯醚，朱国华，刘劲松等，环境化学，2014（1），33,74-80”材料，调整了多层硅胶柱的空白淋洗量，同时调整了洗脱液的接受时间。具体研究参数如下：

（1）若提取液样品颜色非常深，则可能需要采用浓硫酸净化方法。具体操作如下：将浓缩后的样品放入 250 ml 的分液漏斗中，加入 75 ml 正己烷，用 30 ml 浓硫酸振摇约 1 min，静置后弃去水相，重复操作直至硫酸层为无色。浓缩至 1~2 ml，再重复多层硅胶柱净化。

（2）在玻璃层析柱（内径 15mm）底部添加一些玻璃棉，依次称取 3 g 硅胶、5 g 33% 氢氧化钠硅胶、2 g 硅胶、10 g 44% 硫酸硅胶、2 g 硅胶、5 g 10% 硝酸银硅胶和 5 g 无水硫酸钠。填充柱的酸性硅胶使用量可以根据样品的杂质干扰情况进行一定量的调整。

（3）用 100 mL 正己烷淋洗，保持液面在硫酸钠上面。该过程可以最大可能的将试剂中的 PCB 去除，减少实验室试剂空白。

（4）将浓硫酸净化过的浓缩液缓慢注入玻璃柱中，液面保持在柱子填充部分的上端。

（5）用 1 mL 的正己烷洗净提取液的容器，洗液沿着玻璃柱的内壁边洗边注入，洗净操作反复进行 2-3 次。

（6）将 120 mL 正己烷装入分液漏斗置于硅胶柱上方，以 2.5 ml/min（每秒 1 滴）的流速缓慢滴入硅胶柱中进行淋洗。

（7）洗出液用浓缩器浓缩到 5 ml，氮吹浓缩至液体量为 1 ml 以下，加入内标溶液定容至 1 ml，待仪器分析。由于低氯代多氯联苯挥发性较强，氮吹时注意气流量及气流方向，避免大流量直接吹取。

5.7.3.3 弗罗里土层析柱净化

具体参照 HJ715 方法，在玻璃层析柱（内径 10 mm）底部添加一些玻璃棉，填入 10 mm 高无水硫酸钠、5 g 弗罗里土及 10 mm 高的无水硫酸钠，用 40 ml 正己烷冲洗弗罗里硅土层析柱，保留液面在无水硫酸钠层上面。将硫酸净化后的浓缩液全部转移至柱内，用 1~2 ml 的正己烷洗涤样品浓缩液瓶两次，一并转移至层析柱内，弃去流出液。用 100 ml 正己烷与二氯甲烷按照 7:3 比例配制淋洗液洗脱层析柱，洗脱流速控制在 2.5 ml/min，接收全部淋洗液。浓缩定容样品至 1 ml 待分析。

5.7.4 凝胶渗透色谱（GPC）净化方法

凝胶渗透色谱主要用于清除样品中大分子干扰物，使用之前首先用校正液进行校正。由于多氯联苯具有 209 中同类物，分布范围非常宽，在使用 GPC 时，不能单纯依靠校准标准进行时间限定。如存在 209 种同类物，或者具有 GPC 时间窗标准溶液，则可以直接用该标准进行 GPC 标定淋洗液的收集时间窗。一般情况下，在不考虑其它物质干扰的情况下，多氯联苯的净化处理建议按照 EPA1613 方法，使用 GPC 校正液标准进行时间窗标定，收集 5% 玉米油峰之后、单质硫最顶端之间所有的淋洗液作为待测组分。收集淋洗液定容浓缩至 1.0

ml，待仪器分析。

部分 GPC 自动净化设备由于不是 100%收集模式，在使用 GPC 净化后需要注意校正样品定容体积。

5.8 方法检出限分析

5.8.1 固体样品分析

称取 20 g 的固废样品于萃取池中，模拟配置七份 5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (PBB-153, 20.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$) 的固废样品，按照前述前处理模式进行提取净化，提取前加入一定量的替代物标准，净化浓缩后所有样品中均加入 0.25 μg 的内标定容至 1 ml。根据分析结果计算方法的检出限，具体见表 5-4。

5.8.2 浸出液样品分析

移取 300 ml 的浸出液样品，模拟配置七份 0.33 $\mu\text{g}/\text{L}$ (PBB-153, 1.33 $\mu\text{g}/\text{L}$) 的固废浸出液样品，按照前述前处理模式进行提取净化，提取前加入一定量的替代物标准，净化浓缩后所有样品中均加入 0.25 μg 的内标定容至 1 ml。根据分析结果计算方法的检出限，具体见表 5-4。

表 5-4 固废样品及浸出液样品中多氯联苯检出限及测定下限

序号	物质	固体废物			固废浸出液		
		原始数据	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	测定下限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	原始数据	检出限 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	测定下限 ($\mu\text{g}/\text{L}$)
1	PCB-28	4.8	0.6	2.4	0.22	0.05	0.20
		4.2			0.24		
		3.9			0.22		
		3.9			0.22		
		4.3			0.24		
		3.9			0.20		
		4.2			0.21		
2	PCB-52	4.4	0.9	3.8	0.23	0.07	0.28
		4.1			0.25		
		4.3			0.23		
		3.7			0.25		
		4.6			0.26		
		4.2			0.21		
		4.5			0.20		
		4.4			0.23		
3	PCB-101	4.8	0.8	3.4	0.24	0.07	0.28
		4.4			0.25		
		4.6			0.23		
		4.1			0.22		
		4.7			0.26		
		4.8			0.20		
		4.8			0.20		
4	PCB-81	5.7	1.1	4.4	0.23	0.07	0.28
		5.1			0.25		

		5.3			0.22		
		4.6			0.21		
		5.4			0.25		
		5.6			0.20		
		5.4			0.20		
5	PCB-77	5.3	1.0	4.1	0.21	0.05	0.20
		4.7			0.23		
		5.0			0.20		
		4.4			0.20		
		4.9			0.23		
		5.2			0.19		
		5.2			0.19		

续表 5-4 固废样品及浸出液样品中多氯联苯检出限及测定下限

序号	物质	固体废物			固废浸出液		
		原始数据	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	测定下限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	原始数据	检出限 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	测定下限 ($\mu\text{g}/\text{L}$)
6	PCB-123	6.1	1.34	5.6	0.24	0.07	0.28
		5.4			0.25		
		5.7			0.22		
		4.8			0.21		
		5.6			0.27		
		6.0			0.21		
		5.5			0.21		
7	PCB-118	4.7	1.0	4.0	0.23	0.07	0.28
		4.2			0.24		
		4.3			0.22		
		3.9			0.21		
		4.0			0.24		
		4.7			0.19		
		4.6			0.19		
8	PCB-114	5.0	1.0	4.2	0.24	0.09	0.36
		4.4			0.25		
		4.6			0.22		
		4.0			0.20		
		4.6			0.25		
		4.9			0.19		
		4.7			0.19		
9	PCB-153	5.0	0.9	3.8	0.23	0.07	0.28
		4.7			0.24		
		4.6			0.21		
		4.0			0.21		
		4.6			0.24		
		4.8			0.19		
		4.6			0.19		
10	PCB-105	4.8	1.2	4.7	0.22	0.07	0.28

		4.2			0.24		
		4.4			0.21		
		3.8			0.19		
		4.5			0.23		
		4.8			0.18		
		4.6			0.19		
11	PCB-138	5.4	1.0	4.2	0.24	0.08	0.32
		4.6			0.24		
		4.9			0.22		
		4.4			0.21		
		5.1			0.25		
		5.2			0.19		
		5.0			0.18		

续表 5-4 固废样品及浸出液样品中多氯联苯检出限及测定下限

序号	物质	固体废物			固废浸出液		
		原始数据	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	测定下限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	原始数据	检出限 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	测定下限 ($\mu\text{g}/\text{L}$)
12	PCB-126	5.7	1.1	4.6	0.22	0.06	0.24
		5.1			0.24		
		5.2			0.21		
		4.7			0.21		
		5.4			0.22		
		5.7			0.19		
		5.2			0.19		
13	PCB-167	5.6	1.3	5.3	0.24	0.07	0.28
		5.0			0.25		
		5.1			0.22		
		4.4			0.22		
		5.2			0.26		
		5.5			0.20		
		4.8			0.20		
14	PCB-156	6.8	1.8	7.0	0.25	0.09	0.36
		6.1			0.27		
		6.1			0.23		
		5.2			0.23		
		6.4			0.28		
		6.8			0.21		
		5.9			0.21		
15	PCB-157	5.1	1.2	4.6	0.23	0.06	0.24
		4.6			0.24		
		4.5			0.21		
		4.1			0.21		
		4.8			0.24		
		5.1			0.19		

		4.6			0.21		
16	PCB-180	5.5	1.3	5.0	0.23	0.07	0.28
		4.9			0.24		
		5.1			0.20		
		4.3			0.20		
		5.2			0.24		
		5.5			0.19		
		4.9			0.19		
17	PCB-169	6.3	2.0	7.9	0.25	0.08	0.32
		5.8			0.26		
		7.0			0.24		
		5.1			0.21		
		5.9			0.28		
		6.2			0.27		
		5.4			0.23		

续表 5-4 固废样品及浸出液样品中多氯联苯检出限及测定下限

序号	物质	固体废物			固废浸出液		
		原始数据	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	测定下限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	原始数据	检出限 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	测定下限 ($\mu\text{g}/\text{L}$)
18	PCB-189	6.0	1.4	5.4	0.23	0.07	0.28
		5.4			0.24		
		5.7			0.21		
		4.7			0.20		
		5.6			0.25		
		6.0			0.20		
		5.4			0.20		
19	PBB-153	23.8	5.8	23.3	0.84	0.24	0.96
		21.1			0.91		
		22.2			0.78		
		19.2			0.75		
		22.7			0.90		
		25.0			0.73		
		22.5			0.74		

5.9 方法精密度及准确度分析

5.9.1 固体样品分析

准确称取十三份 20 g 的固废样品于萃取池中，其中七份样品中加入 0.1 μg (PBB-153, 0.4 μg) 标准溶液，另外六份样品加入 0.5 μg (PBB-153, 2.0 μg) 标准溶液，按照前述前处理模式进行提取净化，提取前加入一定量的替代物标准，净化浓缩后所有样品中均加入 0.25 μg 的内标定容至 1 ml。根据分析结果计算方法的加标回收率及基体加标精密度，具体见表 5-5。

5.9.2 浸出液样品分析

准确移取十三份 300 ml 的浸出液样品，其中七份样品中加入 0.1 μg 标准溶液，另外六份样品加入 0.4 μg 标准溶液，按照前述前处理模式进行提取净化，提取前加入一定量的替代物标准，净化浓缩后所有样品中均加入 0.25 μg 的内标定容至 1 ml。根据分析结果计算方法的加标回收率及基体加标精密度，具体见表 5-6。

表 5-5 固废样品加标回收率及基体加标精密度试验

序号	物质	固体废物（加标 0.1 μg ）			固体废物（加标 0.5 μg ）		
		回收率	平均回收率	相对标准偏差	回收率	平均回收率	相对标准偏差
1	PCB-28	81.4%	81.3%	4.67%	101%	94.8%	4.99%
		85.0%			88.7%		
		77.4%			98.0%		
		77.4%			93.0%		
		86.2%			90.9%		
		77.8%			96.8%		
		83.8%					
2	PCB-52	87.2%	84.7%	7.04%	97.4%	92.8%	5.96%
		81.8%			86.6%		
		85.4%			97.4%		
		73.4%			89.6%		
		91.6%			87.7%		
		83.8%			98.9%		
		89.4%					
3	PCB-101	95.8%	91.7%	5.85%	101%	90.0%	19.0%
		88.6%			90.0%		
		91.0%			56.7%		
		81.2%			94.6%		
		94.6%			93.0%		
		95.4%			104%		
		95.4%					
4	PCB-81	114%	106%	6.64%	113%	111%	5.18%
		102%			108%		
		107%			115%		
		93.0%			106%		
		107%			105%		
		112%			120%		
		108%					
5	PCB-77	107%	99.3%	6.62%	99.5%	96.4%	5.21%
		94.0%			90.5%		
		100%			99.2%		
		87.8%			93.2%		
		98.8%			92.6%		
		105%			103%		
		103%					

续表 5-5 固废样品加标回收率及基体加标精密度试验

序号	物质	固体废物（加标 0.1 μg）			固体废物（加标 0.5 μg）		
		回收率	平均回收率	相对标准偏差	回收率	平均回收率	相对标准偏差
6	PCB-123	122%	111%	7.97%	128%	129%	6.05%
		107%			133%		
		115%			134%		
		95.0%			120%		
		113%			120%		
		120%			139%		
		109%					
7	PCB-118	94.8%	87.1%	7.27%	92.0%	89.6%	4.12%
		84.6%			85.1%		
		86.8%			91.9%		
		78.4%			88.1%		
		80.4%			86.5%		
		93.2%			94.6%		
		91.2%					
8	PCB-114	99.0%	91.9%	7.28%	98.4%	96.0%	4.92%
		88.0%			89.6%		
		92.6%			98.7%		
		79.6%			93.8%		
		91.4%			92.4%		
		98.6%			102%		
		94.4%					
9	PCB-153	99.6%	92.0%	6.53%	100%	98.4%	5.76%
		89.2%			91.8%		
		92.8%			103%		
		80.6%			95.2%		
		93.0%			94.2%		
		96.4%			107%		
		92.2%					
10	PCB-105	96.8%	88.6%	8.37%	99.2%	95.6%	4.73%
		83.8%			89.0%		
		88.2%			96.6%		
		75.0%			94.5%		
		89.8%			93.5%		
		95.4%			102%		
		91.2%					

续表 5-5 固废样品加标回收率及基体加标精密度试验

序号	物质	固体废物（加标 0.1 μg）			固体废物（加标 0.5 μg）		
		回收率	平均回收率	相对标准偏差	回收率	平均回收率	相对标准偏差
11	PCB-138	107%	98.7%	6.76%	111%	110%	5.63%
		92.8%			104%		
		98.8%			115%		
		87.4%			108%		
		102%			105%		
		104%			120%		
		99.6%					
12	PCB-126	114%	106%	6.82%	116%	114%	5.93%
		102%			109%		
		105%			119%		
		94.0%			109%		
		109%			109%		
		115%			125%		
		105%					
13	PCB-167	113%	102%	8.21%	110%	110%	5.36%
		101%			105%		
		103%			117%		
		88.0%			106%		
		104%			106%		
		111%			119%		
		96.2%					
14	PCB-156	135%	123%	9.11%	136%	137%	6.74%
		121%			133%		
		122%			146%		
		103%			129%		
		127%			129%		
		136%			151%		
		117%					
15	PCB-157	102%	93.7%	7.85%	106%	104%	6.00%
		91.6%			95.6%		
		89.8%			109%		
		81.6%			102%		
		95.4%			101%		
		103%			113%		
		92.6%					

续表 5-5 固废样品加标回收率及基体加标精密度试验

序号	物质	固体废物（加标 0.1 μg）			固体废物（加标 0.5 μg）		
		回收率	平均回收率	相对标准偏差	回收率	平均回收率	相对标准偏差
16	PCB-180	109%	101%	7.91%	110%	110%	6.20%
		98.6%			104%		
		102%			115%		
		86.2%			106%		
		104%			103%		
		110%			121%		
		98.6%					
17	PCB-169	126%	119%	10.5%	119%	121%	10.2%
		117%			102%		
		141%			127%		
		103%			119%		
		118%			118%		
		123%			139%		
		108%					
18	PCB-189	119%	111%	7.79%	116%	116%	5.76%
		107%			112%		
		114%			120%		
		94.6%			112%		
		113%			109%		
		120%			127%		
		108%					
19	PBB-153	95.2%	89.4%	8.30%	96.7%	97.2%	6.34%
		84.2%			91.9%		
		88.8%			102%		
		76.9%			95.1%		
		91.0%			91.1%		
		99.9%			107%		
		90.0%					

表 5-6 固废浸出液样品加标回收率及基体加标精密度试验

序号	物质	浸出液（加标 0.1 μg）			浸出液（加标 0.4 μg）		
		回收率	平均回收率	相对标准偏差	回收率	平均回收率	相对标准偏差
1	PCB-28	66.7%	67.1%	6.61%	72.5%	76.7%	11.4%
		72.7%			85.0%		
		66.7%			80.0%		
		66.7%			67.5%		
		72.7%			87.5%		
		60.6%			67.5%		
		63.6%					
2	PCB-52	69.7%	70.6%	9.51%	67.5%	70.8%	10.9%
		75.8%			80.0%		
		69.7%			75.0%		
		75.8%			62.5%		
		78.8%			77.5%		
		63.6%			62.5%		
		60.6%					
3	PCB-101	72.7%	69.3%	10.2%	70.0%	72.5%	9.8%
		75.8%			82.5%		
		69.7%			75.0%		
		66.7%			65.0%		
		78.8%			77.5%		
		60.6%			65.0%		
		60.6%					
4	PCB-81	69.7%	67.5%	9.59%	77.5%	81.3%	8.4%
		75.8%			92.5%		
		66.7%			85.0%		
		63.6%			75.0%		
		75.8%			82.5%		
		60.6%			75.0%		
		60.6%					
5	PCB-77	63.6%	62.8%	8.23%	77.5%	81.3%	8.4%
		69.7%			92.5%		
		60.6%			85.0%		
		60.6%			75.0%		
		69.7%			82.5%		
		57.6%			75.0%		
		57.6%					

续表 5-6 固废浸出液样品加标回收率及基体加标精密度试验

序号	物质	浸出液（加标 0.1 μg）			浸出液（加标 0.4 μg）		
		回收率	平均回收率	相对标准偏差	回收率	平均回收率	相对标准偏差
6	PCB-123	72.7%	69.7%	10.3%	67.5%	75.4%	13.2%
		75.8%			85.0%		
		66.7%			80.0%		
		63.6%			67.5%		
		81.8%			87.5%		
		63.6%			65.0%		
		63.6%					
7	PCB-118	69.7%	65.8%	9.85%	70.0%	75.8%	15.4%
		72.7%			82.5%		
		66.7%			77.5%		
		63.6%			65.0%		
		72.7%			95.0%		
		57.6%			65.0%		
		57.6%					
8	PCB-114	72.7%	66.7%	12.3%	70.0%	74.6%	9.8%
		75.8%			85.0%		
		66.7%			77.5%		
		60.6%			67.5%		
		75.8%			80.0%		
		57.6%			67.5%		
		57.6%					
9	PCB-153	69.7%	65.4%	9.96%	67.5%	74.6%	16.6%
		72.7%			82.5%		
		63.6%			75.0%		
		63.6%			62.5%		
		72.7%			95.0%		
		57.6%			65.0%		
		57.6%					
10	PCB-105	66.7%	63.2%	10.9%	70.0%	77.5%	15.4%
		72.7%			85.0%		
		63.6%			77.5%		
		57.6%			67.5%		
		69.7%			97.5%		
		54.5%			67.5%		
		57.6%					

续表 5-6 固废浸出液样品加标回收率及基体加标精密度试验

序号	物质	浸出液（加标 0.1 μg）			浸出液（加标 0.4 μg）		
		回收率	平均回收率	相对标准偏差	回收率	平均回收率	相对标准偏差
11	PCB-138	72.7%	66.2%	12.2%	70.0%	75.4%	11.0%
		72.7%			85.0%		
		66.7%			77.5%		
		63.6%			67.5%		
		75.8%			85.0%		
		57.6%			67.5%		
		54.5%					
12	PCB-126	66.7%	64.1%	8.38%	80.0%	86.3%	11.1%
		72.7%			95.0%		
		63.6%			87.5%		
		63.6%			77.5%		
		66.7%			100.0%		
		57.6%			77.5%		
		57.6%					
13	PCB-167	72.7%	68.8%	10.4%	72.5%	76.7%	9.1%
		75.8%			87.5%		
		66.7%			80.0%		
		66.7%			70.0%		
		78.8%			80.0%		
		60.6%			70.0%		
		60.6%					
14	PCB-156	75.8%	72.7%	11.5%	77.5%	82.1%	8.9%
		81.8%			92.5%		
		69.7%			87.5%		
		69.7%			75.0%		
		84.8%			85.0%		
		63.6%			75.0%		
		63.6%					
15	PCB-157	69.7%	66.2%	8.53%	72.5%	78.3%	10.8%
		72.7%			87.5%		
		63.6%			82.5%		
		63.6%			70.0%		
		72.7%			87.5%		
		57.6%			70.0%		
		63.6%					

续表 5-6 固废浸出液样品加标回收率及基体加标精密度试验

序号	物质	浸出液（加标 0.1 μg）			浸出液（加标 0.4 μg）		
		回收率	平均回收率	相对标准偏差	回收率	平均回收率	相对标准偏差
16	PCB-180	69.7%	64.5%	10.8%	70.0%	74.2%	11.8%
		72.7%			85.0%		
		60.6%			77.5%		
		60.6%			65.0%		
		72.7%			82.5%		
		57.6%			65.0%		
		57.6%					
17	PCB-169	75.8%	75.3%	9.70%	75.0%	84.6%	14.4%
		78.8%			97.5%		
		72.7%			87.5%		
		63.6%			72.5%		
		84.8%			100.0%		
		81.8%			75.0%		
		69.7%					
18	PCB-189	69.7%	66.2%	9.68%	72.5%	77.5%	10.4%
		72.7%			90.0%		
		63.6%			82.5%		
		60.6%			70.0%		
		75.8%			80.0%		
		60.6%			70.0%		
		60.6%					
19	PBB-153	63.6%	61.1%	9.43%	78.1%	86.0%	12.6%
		68.9%			96.9%		
		59.1%			89.4%		
		56.8%			75.6%		
		68.2%			100.0%		
		55.3%			76.3%		
		56.1%					

5. 10 实际样品及标准参考样品分析

5. 10. 1 不同类型固废样品分析

为研究方法的适用性，对不同类别的固体样品及固废基质标准进行了样品提取、净化及仪器分析。其中固废样品主要包括电子垃圾拆解地区固废焚烧炉飞灰样品、多氯联苯拆解地遗留固废样品、受多氯联苯污染的池塘淤泥样品。固废基质标准主要包括标准参考物质 SRM(Standard Reference Material® 1944)。

实际固体废物样品准确称取 5 g 于萃取池中，加入 0.4 g PBB-153 替代物标准，按照前述提取前处理模式进行提取净化，净化浓缩后所有样品中均加入 0.25 μg 的内标定容至 1 ml。分析结果见表 5-7。

选取 2 份电子垃圾拆解地区固废焚烧炉飞灰样品进行毒性浸出试验。按照 HJ/T 299 方法进行浸出，分别收集浸出液。准确移取每份浸出液样品 300 ml，各加入 1.33 g/L 的 PBB-153 替代物标准，按照前述前处理模式进行提取净化，净化浓缩后所有样品中均加入 0.25 μg 的内标定容至 1 ml。分析结果见表 5-8。

由不同人员各称取 3 份 1.0 g 左右标准参考样品与萃取池中，加入 0.4 g PBB-153 替代物标准，按照前述提取前处理模式进行提取净化，净化浓缩后所有样品中均加入 0.25 μg 的内标定容至 1 ml。分析结果见表 5-9。

表 5-7 实际固废样品检测结果

序号	物质	焚烧炉飞灰样品 (μg/kg)		相对偏差 (%)	拆解固废(μg/kg)		相对偏差 (%)	池塘淤泥(μg/kg)		相对偏差 (%)
		结果一	结果二		结果一	结果二		结果一	结果二	
1	PCB-28	0.80	0.89	-5.3	4.26	4.42	-1.8	140	135	1.8
2	PCB-52	<0.9	<0.9	/	1.00	1.08	-3.8	282	294	-2.1
3	PCB-101	<0.8	<0.8	/	<0.8	<0.8	/	274	262	2.2
4	PCB-81	<1.0	<1.0	/	<1.0	<1.0	/	1.10	1.08	0.9
5	PCB-77	3.08	3.36	-4.3	<1.0	<1.0	/	20.1	18.9	3.1
6	PCB-123	<1.0	<1.0	/	<1.0	<1.0	/	24.5	20.6	8.6
7	PCB-118	1.04	1.17	-5.9	<1.0	<1.0	/	204	198	1.5
8	PCB-114	<1.0	<1.0	/	<1.0	<1.0	/	9.78	10.2	-2.1
9	PCB-153	1.94	2.13	-4.7	<1.0	<1.0	/	264	275	-2.0
10	PCB-105	1.36	1.52	-5.6	<1.0	<1.0	/	93.6	89.6	2.2
11	PCB-138	<1.0	<1.0	/	<1.0	<1.0	/	308	299	1.5
12	PCB-126	2.99	3.17	-2.9	<1.1	<1.1	/	1.35	1.41	-2.2
13	PCB-167	<1.3	<1.3	/	<1.3	<1.3	/	49.4	45.8	3.8
14	PCB-156	3.20	3.52	-4.8	<1.7	<1.7	/	27.8	26.6	2.2
15	PCB-157	<1.1	<1.1	/	<1.1	<1.1	/	7.40	8.10	-4.5
16	PCB-180	1.29	1.51	-7.9	<1.2	<1.2	/	160	149	3.6
17	PCB-169	<2.0	<2.0	/	<2.0	<2.0	/	<2.0	<2.0	/
18	PCB-189	<1.4	<1.4	/	<1.4	<1.4	/	2.86	3.05	-3.2
19	∑ ₁₈ PCB	15.7	17.3	-4.8	5.26	5.50	-2.2	1870	1837	0.9

表 5-8 焚烧炉飞灰样品浸出液检测结果

序号	物质	电子垃圾拆解地区固废焚烧炉飞灰样品(μg/L)		相对偏差 (%)
		结果一	结果二	
1	PCB-28	<0.05	<0.05	/
2	PCB-52	<0.07	<0.07	/
3	PCB-101	<0.07	<0.07	/
4	PCB-81	<0.07	<0.07	/
5	PCB-77	<0.05	<0.05	/
6	PCB-123	<0.07	<0.07	/
7	PCB-118	<0.07	<0.07	/
8	PCB-114	<0.09	<0.09	/
9	PCB-153	<0.07	<0.07	/

10	PCB-105	<0.07	<0.07	/
11	PCB-138	<0.08	<0.08	/
12	PCB-126	<0.06	<0.06	/
13	PCB-167	<0.07	<0.07	/
14	PCB-156	<0.09	<0.09	/
15	PCB-157	<0.06	<0.06	/
16	PCB-180	<0.07	<0.07	/
17	PCB-169	<0.08	<0.08	/
18	PCB-189	<0.07	<0.07	/

表 5-9 标准参考物样品检测结果

序号	物质	标准参考物质 SRM-1944 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)			均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	相对标准 偏差 (%)	标准参考物 质 SRM-1944 参考值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
		结果一	结果二	结果三			
1	PCB-28	68.9	74.2	88.6	77.2	13.2	80.8 \pm 2.7
2	PCB-52	87.2	71.5	83.7	80.8	10.2	79.4 \pm 2.0
3	PCB-101	74.5	68.9	80.5	74.6	7.8	73.4 \pm 2.5
4	PCB-81	8.54	7.05	9.4	8.33	14.3	/
5	PCB-77	0.671	0.684	0.613	0.66	5.8	/
6	PCB-123	5.99	6.45	6.78	6.41	6.2	/
7	PCB-118	49.3	46.2	54.3	49.9	8.2	58.0 \pm 4.3
8	PCB-114	2.79	2.96	2.83	2.86	3.1	/
9	PCB-153	80.5	72.9	76.9	76.8	5.0	74.0 \pm 2.9
10	PCB-105	19.5	22.9	29.4	23.9	21.0	24.5 \pm 1.1
11	PCB-138	68.5	61.6	67.5	65.9	5.7	62.1 \pm 3.0
12	PCB-126	0.334	0.397	0.355	0.36	8.9	/
13	PCB-167	16.5	13.4	18.7	16.2	16.4	/
14	PCB-156	6.14	6.78	6.98	6.63	6.6	6.52 \pm 0.66
15	PCB-157	1.4	1.52	1.39	1.44	5.0	/
16	PCB-180	41.5	48.3	47.6	45.8	8.2	44.3 \pm 1.2
17	PCB-169	0.012	0.015	0.014	0.014	11.2	/
18	PCB-189	0.532	0.598	0.552	0.561	6.0	/

5.10.2 结果讨论

按照 5.10.1 方法对电子垃圾拆解地区固废焚烧炉飞灰样品、多氯联苯拆解地遗留固废样品、受多氯联苯污染的池塘淤泥样品进行多氯联苯同类物分析。电子垃圾拆解地区固废焚烧炉飞灰样品十八种多氯联苯同类物浓度相对偏差变化范围在-7.9%~-2.9%之间，18 种多氯联苯浓度和相对偏差为-4.8%。多氯联苯拆解地遗留固废样品十八种多氯联苯同类物浓度相对偏差变化范围在-1.8%~-3.8%之间，18 种多氯联苯浓度和相对偏差为-2.2%。而受多氯联苯污染的池塘淤泥样品十八种多氯联苯同类物浓度相对偏差变化范围在-4.5%~8.6%之间，18 种多氯联苯浓度和相对偏差为 0.9%。

对电子垃圾拆解地区固废焚烧炉飞灰样品进行固废浸出试验，浸出液中各同类物均未检出。

对固废基质标准主要包括标准参考物质 SRM(Standard Reference Material® 1944)按照研究方法进行检测,除 PCB-118 外,各同类物检出结果基本在标准参考物浓度范围之内。各同类物检出浓度相对偏差变化范围在 3.1%~21.0%之间。

6 方法验证

6.1 验证单位概况

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168)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,本次参与方法验证的单位共七家,分别为江苏省环境监测中心、湖北省环境监测中心、杭州市环境监测中心、宁波市环境监测中心、绍兴市环境监测中心站、嘉兴市环境监测站和浙江省环境监测中心。其中省级监测中心站 3 家,市级环境监测中心站 4 家,均具有环境样品中多氯联苯的分析资质。验证人员具体情况见表 6-1。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、精密度、准确度等。

表 6-1 验证单位及验证人员概况

序号	验证单位	验证人员	
		名单	职务/职称
1	江苏省环境监测中心	王荃	工程师
2	湖北省环境监测中心	李爱民	主任
		郭丽	高级工程师
		廖颖	工程师
		贺小敏	工程师
3	杭州市环境监测中心	唐仿良	教授级高工
		阮东德	助理工程师
4	宁波市环境监测中心	钱飞中	高级工程师
		赵倩	工程师
5	嘉兴市环境监测中心站	胡文凌	工程师
		李莉	工程师
6	绍兴市环境监测中心站	徐峰	工程师
7	浙江省环境监测中心	刘劲松	教授级高工
		叶伟红	工程师
		周欣	助理工程师
		王成	助理工程师

6.2 方法验证方案

6.2.1 方法检出限、测定下限测试

固体样品分析:称取 9 份 20 g 的固废样品于萃取池中,其中两份样品不加入目标物及替代物标准用于样品本底多氯联苯同类物的测定,另外七份固废样品加入 0.1 μg 的目标物及 0.4 μg 的替代物标准,按照建立的方法进行处理,净化浓缩后所有样品中均加入 0.25 g 的内标定容至 1 ml 待分析。

浸出液样品分析:移取 8 份 300 ml 的浸出液样品,其中一份浸出液样品不加入目标物

及替代物标准，其它七份样品加入 0.1 μg 的目标物及 0.4 μg 的替代物标准，按照建立的方法进行前处理，净化浓缩后所有样品加入 0.25 μg 的内标定容至 1 ml。另取 W-1 号前处理后加入 0.25 μg 内标（0.83 $\mu\text{g}/\text{L}$ ）定容至 1 ml 待分析。

6.2.2 方法精密度测试

固体样品分析：称取 14 份 20 g 的固废样品于萃取池中，两份不加入任何目标物及替代物标准，用于样品中多氯联苯同类物本底的测定，六份样品分别加入 0.1 μg 的目标物及 0.4 μg 的替代物标准，另外六份样品分别加入 0.5 μg 的目标物及 2.0 μg 的替代物标准，按照方法进行处理，净化浓缩后所有样品中均加入 0.25 μg 的内标定容至 1 ml 待分析。

浸出液样品分析：移取 13 份 300 ml 的浸出液样品，一份不加入任何目标物及替代物标准，用于样品中多氯联苯同类物本底的测定，六份样品分别加入 0.1 μg 的目标物及 0.4 μg 的替代物标准，另外六份样品分别加入 0.4 μg 的目标物及 1.6 μg 的替代物标准，按照方法进行处理，净化浓缩后所有样品中均加入 0.25 μg 的内标定容至 1 ml 待分析。

6.2.3 方法准确度测试

固体样品分析：称取八份 20 g 的固废样品于萃取池中，两份样品不加入任何目标物及替代物标准，用于样品中多氯联苯同类物本底的测定，另外六份样品分别加入 0.5 μg 的目标物及 2.0 μg 的替代物标准，按照方法进行处理，净化浓缩后所有样品中均加入 0.25 μg 的内标定容至 1 ml。

浸出液样品分析：移取七份 300 ml 的浸出液样品，一份不加入任何目标物及替代物标准，用于样品中多氯联苯同类物本底的测定，另外六份浸出液样品中分别加入 0.4 μg 的目标物及 1.6 μg 的替代物标准，按照方法进行处理，净化浓缩后加入 0.25 μg 的内标定容至 1 ml。

6.3 方法验证过程

6.3.1 首先，通过筛选确定方法验证单位。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，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。

6.3.2 具体的《方法验证报告》见附一。

6.4 方法验证结论

6.4.1 方法的检出限及测定下限

按照 HJ 168 的检出限确定方法，当固体废物取样量为 20 g 及浸出液取样量为 300 ml 时，7 家实验室测定《固体废物 多氯联苯同类物的测定 气相色谱-质谱法》中 18 种多氯联苯的方法检出限和测定下限见表 6-2，其中固废方法检出限为 1.2~2.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，测定下限为 4.9~9.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，浸出液方法检出限为 0.07~0.1 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，测定下限为 0.3~0.4 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

6.4.2 方法精密度

七家实验室分别对 5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 25.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的固体废物样品进行测定，其实验室内相对偏差范围分别为 3.4%~14.9% 和 2.7%~19.0%，实验室间相对偏差范围分别为 10.3%~22.4% 和 3.2%~18.4%，实验室间重复性限分别为 0.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~1.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 0.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~4.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，再现性

限分别为1.5 µg/kg~3.4 µg/kg和1.3 µg/kg~13.7 µg/kg。

七家实验室分别对 0.33 µg/L 和 1.33 µg/L 的固体废物浸出液样品进行测定，其实验室内相对偏差范围分别为 3.8%~17.6%和 7.6%~43.8%，实验室间相对偏差范围分别为 12.5%~29.1%和 4.6%~13.9%，实验室间重复性限分别为 0.05 µg/L~0.06 µg/L 和 0.37 µg/L~0.50 µg/L，再现性限分别为 0.10 µg/L~0.23 µg/L 和 0.38 µg/L~0.58 µg/L。

6.4.3 准确度

七家验证实验室加标回收实验，固废样品加标回收率范围在 92.0% ~103%之间，固废浸出液加标样品加标回收率范围在 70.2%~75.8%之间。

精密度和准确度汇总数据详见表 6-3 至表 6-6。

表 6-2 分析方法检出限和测定下限数据汇总表

序号	CAS No	IUPAC #	固体废物		固体废物浸出液	
			检出限 (µg/kg)	测定下限 (µg/kg)	检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)
1	7012-37-5	PCB-28	1.3	5.1	0.09	0.4
2	35693-99-3	PCB-52	1.3	5.0	0.07	0.3
3	37680-73-2	PCB-101	1.4	5.7	0.09	0.4
4	70362-50-4	PCB-81	1.3	5.0	0.07	0.3
5	32598-13-3	PCB-77	1.3	5.2	0.09	0.4
6	65510-44-3	PCB-123	1.4	5.6	0.09	0.4
7	31508-00-6	PCB-118	1.5	6.2	0.07	0.3
8	74472-37-0	PCB-114	1.2	4.9	0.09	0.4
9	35065-27-1	PCB-153	1.5	6.2	0.09	0.4
10	32598-14-4	PCB-105	1.5	6.0	0.09	0.4
11	35065-28-2	PCB-138	1.5	6.0	0.09	0.4
12	57465-28-8	PCB-126	2.3	9.2	0.09	0.4
13	52663-72-6	PCB-167	1.5	6.0	0.09	0.4
14	38380-08-4	PCB-156	2.0	7.7	0.09	0.4
15	69782-90-7	PCB-157	1.5	6.0	0.09	0.4
16	35065-29-3	PCB-180	1.8	7.0	0.1	0.4
17	32774-16-6	PCB-169	2.1	8.5	0.08	0.4
18	39635-31-9	PCB-189	1.5	6.0	0.09	0.4
19	059080-40-9	PBB-153	8.5	33.8	0.4	1.5
20	877-09-8	TCMX	/	/	/	/

表 6-3 固废样品分析方法精密度汇总表

序号	化合物名称	含量 µg/kg	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 (µg/kg)	再现性限 (µg/kg)
1	PCB-28	5.0	4.6~9.2	13.5	0.8	1.8
		25.0	5.0~6.5	4.9	3.6	4.6
2	PCB-52	5.0	3.8~9.8	10.3	0.8	1.5
		25.0	4.8~6.2	5.3	3.6	4.8
3	PCB-101	5.0	4.4~11.1	11.5	0.9	1.7
		25.0	4.6~19.0	3.2	0.3	1.3
4	PCB-81	5.0	4.9~9.2	15.7	1.0	2.3
		25.0	3.5~5.2	7.2	3.3	5.9
5	PCB-77	5.0	5.0~11.9	18.7	1.1	2.7
		25.0	3.6~7.2	5.3	3.5	4.8
6	PCB-123	5.0	4.6~9.8	18.3	1.0	2.7
		25.0	2.7~6.0	12.8	3.6	9.8
7	PCB-118	5.0	3.8~11.1	16.6	1.0	2.4
		25.0	3.1~5.6	6.0	3.0	4.8
8	PCB-114	5.0	4.5~8.6	15.2	1.0	2.2
		25.0	4.0~6.0	4.7	3.3	4.3
9	PCB-153	5.0	3.4~11.0	13.1	1.0	2.0
		25.0	4.8~6.7	4.4	3.8	4.5
10	PCB-105	5.0	3.7~10.0	15.9	1.0	2.2
		25.0	4.1~6.3	6.1	3.4	5.0
11	PCB-138	5.0	5.5~10.7	14.5	1.1	2.2
		25.0	4.2~6.0	8.0	3.6	6.4
12	PCB-126	5.0	4.8~11.2	18.8	1.3	2.9
		25.0	4.2~5.9	10.4	3.6	7.9
13	PCB-167	5.0	5.1~10.0	17.7	1.1	2.6
		25.0	4.8~6.5	9.1	3.7	7.0
14	PCB-156	5.0	5.0~13.1	22.4	1.3	3.4
		25.0	4.5~6.8	18.4	4.2	13.7
15	PCB-157	5.0	4.8~10.0	19.1	1.0	2.8
		25.0	4.3~6.8	8.2	3.7	6.4
16	PCB-180	5.0	4.2~13.2	14.9	1.2	2.4
		25.0	3.9~6.2	9.6	3.4	7.2
17	PCB-169	5.0	5.3~14.9	17.5	1.5	2.9
		25.0	3.5~15.6	11.3	7.8	10.8
18	PCB-189	5.0	4.8~10.0	17.8	11	2.7
		25.0	3.5~8.2	12.8	3.6	9.5
19	PBB-153	20.0	3.8~12.4	18.9	5.4	12.1
		100	4.2~9.2	16.0	17.5	48.2

表 6-4 浸出液样品分析方法精密度汇总表

序号	化合物名称	含量 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相对标准 偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 ($\mu\text{g/L}$)
1	PCB-28	0.33	4.4~10.4	15.9	0.05	0.13
		1.33	10.4~19.1	8.3	0.44	0.46
2	PCB-52	0.33	4.8~10.6	12.5	0.05	0.10
		1.33	7.6~18.2	6.3	0.41	0.41
3	PCB-101	0.33	5.2~9.3	15.6	0.06	0.12
		1.33	8.5~43.8	10.6	0.49	0.52
4	PCB-81	0.33	6.6~11.2	24.8	0.06	0.19
		1.33	12.7~20.0	10.6	0.43	0.49
5	PCB-77	0.33	5.5~11.2	29.1	0.06	0.23
		1.33	9.0~18.9	10.0	0.38	0.45
6	PCB-123	0.33	5.5~10.4	24.3	0.05	0.19
		1.33	8.4~32.6	7.9	0.50	0.50
7	PCB-118	0.33	4.1~12.8	23.4	0.06	0.18
		1.33	10.8~18.3	5.9	0.38	0.38
8	PCB-114	0.33	4.1~11.5	21.1	0.06	0.17
		1.33	9.6~19.0	7.0	0.38	0.39
9	PCB-153	0.33	5.3~9.1	17.0	0.05	0.13
		1.33	9.5~19.3	4.6	0.37	0.39
10	PCB-105	0.33	4.1~10.9	22.7	0.06	0.17
		1.33	11~20.3	6.2	0.39	0.39
11	PCB-138	0.33	4.1~11.5	21.0	0.06	0.16
		1.33	9.1~19.2	6.4	0.38	0.39
12	PCB-126	0.33	4.6~10.6	28.3	0.06	0.23
		1.33	8.2~16.4	12.6	0.41	0.51
13	PCB-167	0.33	5.5~17.6	25.8	0.06	0.20
		1.33	9.2~19.6	9.1	0.40	0.44
14	PCB-156	0.33	4.7~15.7	28.8	0.06	0.23
		1.33	10.1~21.1	13.3	0.43	0.54
15	PCB-157	0.33	3.8~14.7	26.1	0.06	0.20
		1.33	10.3~19.6	9.4	0.39	0.44
16	PCB-180	0.33	4.7~10.4	19.7	0.06	0.16
		1.33	10.2~20.6	6.8	0.40	0.40
17	PCB-169	0.33	5.5~9.5	24.2	0.06	0.21
		1.33	12.0~22.3	13.9	0.47	0.58
18	PCB-189	0.33	4.3~12.8	21.9	0.06	0.17
		1.33	10.9~21.1	11.9	0.41	0.49
19	PBB-153	1.33	4.6~11.2	32.7	0.23	1.03
		5.33	11.1~21.1	38.0	1.74	4.10

表 6-5 固体废物样品分析方法准确度汇总表

序号	化合物	加标量 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	$\overline{P(\%)}$	$S_{\overline{P}}$	$\overline{P\%} \pm 2S_{\overline{P}}$
1	PCB-28	25.0	93.1	4.6	93.1 \pm 9.2
2	PCB-52	25.0	92.0	4.9	92.0 \pm 9.8
3	PCB-101	25.0	94.3	3.0	94.3 \pm 6.0
4	PCB-81	25.0	100	7.2	100 \pm 14
5	PCB-77	25.0	95.9	5.1	95.9 \pm 10
6	PCB-123	25.0	103	13.2	103 \pm 26
7	PCB-118	25.0	92.9	5.5	92.9 \pm 11
8	PCB-114	25.0	94.5	4.4	94.5 \pm 8.8
9	PCB-153	25.0	94.3	4.2	94.3 \pm 8.4
10	PCB-105	25.0	92.6	5.7	92.6 \pm 11
11	PCB-138	25.0	97.5	7.8	97.5 \pm 15
12	PCB-126	25.0	98.7	10.3	98.7 \pm 20
13	PCB-167	25.0	96.9	8.8	96.9 \pm 17
14	PCB-156	25.0	102	18.7	102 \pm 37
15	PCB-157	25.0	95.1	7.8	95.1 \pm 15
16	PCB-180	25.0	96.2	9.3	96.2 \pm 18
17	PCB-169	25.0	102	11.6	102 \pm 23
18	PCB-189	25.0	99.2	12.7	99.2 \pm 25
19	PBB-153	100	102	16.3	102 \pm 32

表 6-6 固体浸出液样品分析方法准确度汇总表

序号	化合物	加标量 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	$\overline{P(\%)}$	$S_{\overline{P}}$	$\overline{P\%} \pm 2S_{\overline{P}}$
1	PCB-28	1.33	73.8	6.1	73.8 \pm 12
2	PCB-52	1.33	73.5	4.6	73.5 \pm 9.2
3	PCB-101	1.33	70.2	7.5	70.2 \pm 15
4	PCB-81	1.33	75.5	8.0	75.5 \pm 16
5	PCB-77	1.33	74.2	7.5	74.2 \pm 15
6	PCB-123	1.33	73.3	6.6	73.3 \pm 13
7	PCB-118	1.33	71.8	4.2	71.8 \pm 8.4
8	PCB-114	1.33	72.5	5.1	72.5 \pm 10
9	PCB-153	1.33	71.8	3.3	71.8 \pm 6.6
10	PCB-105	1.33	72.0	4.5	72.0 \pm 9.0
11	PCB-138	1.33	72.3	4.6	72.3 \pm 9.2
12	PCB-126	1.33	74.9	9.4	74.9 \pm 19
13	PCB-167	1.33	72.6	6.6	72.6 \pm 13
14	PCB-156	1.33	74.9	9.9	74.9 \pm 19
15	PCB-157	1.33	72.7	6.9	72.7 \pm 14
16	PCB-180	1.33	71.5	4.8	71.5 \pm 9.6
17	PCB-169	1.33	75.8	10.5	75.8 \pm 21

18	PCB-189	1.33	71.9	8.6	71.9±17
19	PBB-153	5.33	73.2	12.6	73.2±25

7 与开题报告的差异说明

本方法任务下达时名称为《固体废物 多氯联苯单体的测定 气相色谱质-质谱法》。2011年11月，本方法在北京召开了开题论证会议，专家建议将标准名称改为《固体废物 多氯联苯同类物的测定 气相色谱质-质谱法》。2015年4月，本方法在北京召开了征求意见稿研讨会，专家建议将标准名称改为《固体废物 多氯联苯的测定 气相色谱质-质谱法》。

8 参考文献

- [1] 持久性有机污染物—新的全球性环境问题，余刚等，科学出版社，2005年
- [2] 空气和土壤中持久性有机污染物监测分析方法，李国刚等，环境科学出版社，2008年。
- [3] 同位素稀释/高分辨气相色谱-质谱联用同时测定空气中二噁英、多氯联苯、多溴联苯醚和溴代二噁英，高丹，刘劲松等，分析化学，2013（12），41,1862-1868
- [4] 高分辨气相色谱-质谱法同时测定土壤及沉积物中二噁英、溴代二噁英、多氯联苯和多溴联苯醚，朱国华，刘劲松等，环境化学，2014（1），33,74-80
- [5] Nadine Lambert, Titan S Fanb, Jean-FranCo. Analysis of PCBs in a waste oil by enzyme immunoassay [J]. The Science of Environment, 1997, 196(6): 57-61
- [6] Bruno Danisa, Stanislas Goriely, Philippe Dubois. Contrastin effects of coplanar sersus non-coplanar PCB congeners on immunomodulation and CYPIA levels (determined using and adapted ELISA method) in the common sea star *Asterias rubens* L [J]. Aquatic Toxicology, 2004, 69(4): 371-383

附件一

方法验证报告

方法名称：固体废物 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法

项目主编单位：浙江省环境监测中心

验证单位：江苏省环境监测中心、湖北省环境监测中心、杭州市环境监测中心、
宁波市环境监测中心、嘉兴市环境监测中心站、绍兴市环境监测中心站

项目负责人及职称：刘劲松 教授级高工

通讯地址及电话：杭州市杭行路 208 号 0571-88910307

报告编写人及职称：刘劲松 教授级高工

报告日期：2014 年 02 月 20 日

1 原始测试数据

本方法的7家验证实验室依次为：1—江苏省环境监测中心、2—湖北省环境监测中心、3-杭州市环境监测中心、4-宁波市环境监测中心、5-嘉兴市环境监测中心站、6-绍兴市环境监测中心站、7-浙江省环境监测中心。对《固体废物 多氯联苯的测定 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。

1.1 实验室基本情况

附表 1-1 参加验证的人员情况登记表

序号	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份	单位
1	王荃	女	35	工程师	环境化学	2003年	江苏省环境监测中心
2	李爱民	男	34	主任	分析化学	2006年	湖北省环境监测中心
	郭丽	女	32	高级工程师	环境科学	2008年	
	廖颖	女	30	工程师	分析化学	2007年	
	贺小敏	女	30	工程师	分析化学	2008年	
3	唐仿良	男	48	教授级高工	环境科学	1982年	杭州市环境监测中心
	阮东德	男	27	助理工程师	应用化学	2006年	
4	钱飞中	男	36	高级工程师	环境化学	1997年	宁波市环境监测中心
	赵倩	女	30	工程师	化学	2006年	
5	胡文凌	女	31	工程师	分析化学	2006年	嘉兴市环境监测中心站
	李莉	女	32	工程师	分析化学	2006年	
6	徐峰	男	32	工程师	环境科学	2006年	绍兴市环境监测中心站
7	刘劲松	男	42	教授级高工	环境科学	1998年	浙江省环境监测中心
	叶伟红	女	33	工程师	环境科学	2003年	
	周欣	男	26	助理工程师	环境科学	2011年	
	王成	男	26	助理工程师	环境科学	2011年	

附表 1-2 使用仪器情况登记表

单位	仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况
江苏省环境监测中心	气相色谱质谱仪	Agilent 7890GC/5975MS	/	正常
	加速溶剂萃取	戴安 ASE300	/	正常
湖北省环境监测中心	气相色谱质谱仪	Agilent 7890GC/5975MS	/	正常
	加速溶剂萃取	戴安 ASE300	/	正常
杭州市环境监测中心	气相色谱-质谱仪	GC6890 ⁺ MS5973N	US00041131+ US10360362	良好
	加速溶剂萃取	戴安 ASE300	/	正常
宁波市环境监测中心	气相色谱-质谱仪	Agilent 7890A GC/5975C MS	CN10937013- US92033460	正常
	加速溶剂萃取	戴安 ASE300	/	正常
嘉兴市环境监测中心	气相色谱质谱仪	Agilent GC/MS	CN10271074/U	正常

站		7890A/5975C	S10302623	
	加速溶剂萃取	戴安 ASE150	11040290	正常
绍兴市环境监测中心 站	气相色谱-质谱 仪	GC6890+MS5973N	US00041131+ US10360362	良好
	加速溶剂萃取	戴安 ASE300	/	正常
浙江省环境监测中心	气相色谱质谱仪	Agilent 7890GC/5975MS	/	正常
	加速溶剂萃取	戴安 ASE300	/	正常

附表 1-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	厂家、规格	纯化处理方法	备注
甲苯	天地，农残级	/	/
二氯甲烷	天地，农残级	/	/
正己烷	JTBaker，农残级	/	/
丙酮	JTBaker，农残级	/	/
浓硫酸	JTBaker，农残级	/	/
硅胶	默克，色谱纯	/	/
无水硫酸钠	上海四有，分析纯	高温焙烧	/
超纯水	Millipore 纯水机出水	/	/

1.2 方法检出限（MDL）、测定下限（RQL）测试数据

按照HJ 168 的检出限确定方法，7 家实验室测定《固体废物 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法》中目标化合物的检出限数据汇总，见附表1-4和附表1-5。

附表 1-4 固废中多氯联苯同类物方法检出限、测定下限测试数据表汇总

单位: $\mu\text{g}/\text{kg}$

序号	物质名称	实验室 编号	测定值($\mu\text{g}/\text{kg}$)							均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	方法检出限 (MDL, $\mu\text{g}/\text{kg}$)	方法测定下限 (RQL, $\mu\text{g}/\text{kg}$)
			第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次				
1	PCB-28	1	4.00	4.00	4.00	3.50	4.50	4.00	4.50	4.07	0.35	1.1	4.3
		2	5.02	4.89	4.98	4.54	5.23	4.97	5.4	5.01	0.271	0.8	3.4
		3	4.50	4.00	4.00	3.50	4.50	4.00	4.50	4.14	0.38	1.2	4.8
		4	5.50	5.50	5.50	5.00	6.00	5.50	6.00	5.57	0.35	1.1	4.3
		5	4.41	4.2	4.47	3.94	4.71	4.47	4.36	4.37	0.24	0.8	3.0
		6	4.08	3.90	4.00	3.30	4.30	3.95	4.60	4.02	0.40	1.3	5.0
		7	4.07	4.25	3.87	3.87	4.31	3.89	4.19	4.06	0.19	0.6	2.4
2	PCB-52	1	4.00	4.00	4.50	3.50	4.50	4.00	4.50	4.14	0.38	1.2	4.8
		2	4.66	4.49	4.59	4.15	4.7	4.53	4.79	4.56	0.209	0.7	2.6
		3	4.50	4.50	4.50	3.50	4.50	4.00	4.50	4.29	0.39	1.2	5.0
		4	5.50	5.50	5.50	5.00	5.50	5.50	5.50	5.43	0.19	0.6	2.4
		5	4.68	4.17	4.57	4.12	4.7	4.45	4.85	4.51	0.28	0.9	3.5
		6	4.39	4.20	4.25	3.60	4.40	4.20	4.70	4.25	0.33	1.0	4.2
		7	4.36	4.09	4.27	3.67	4.58	4.19	4.47	4.23	0.30	0.9	3.8
3	PCB-101	1	4.50	4.00	4.50	4.00	4.50	4.50	4.50	4.36	0.24	0.8	3.1
		2	4.62	4.29	4.5	3.93	4.49	4.51	4.52	4.41	0.232	0.7	2.9
		3	5.00	4.50	4.50	3.50	4.50	4.50	4.50	4.43	0.45	1.4	5.7
		4	6.00	5.50	6.00	5.50	6.00	6.00	6.00	5.86	0.24	0.8	3.1
		5	4.61	4.1	4.72	4.02	4.35	4.76	4.27	4.40	0.30	0.9	3.7
		6	4.80	4.45	4.60	3.85	4.65	4.65	4.80	4.54	0.33	1.0	4.1
		7	4.79	4.43	4.55	4.06	4.73	4.77	4.77	4.59	0.27	0.8	3.4

4	PCB-81	1	4.50	4.00	4.50	3.50	4.00	4.00	4.50	4.14	0.38	1.2	4.8
		2	5.12	4.78	5.03	4.54	5.01	5.18	5.18	4.98	0.236	0.7	3.0
		3	5.50	5.50	5.00	4.50	5.00	5.00	5.00	5.07	0.35	1.1	4.3
		4	6.50	6.00	6.00	5.50	6.50	6.50	6.50	6.21	0.39	1.2	5.0
		5	4.02	3.89	4.09	3.52	4.42	4.03	4.48	4.06	0.32	1.0	4.1
		6	4.92	4.40	4.50	3.75	4.45	4.60	4.85	4.50	0.38	1.2	4.8
		7	5.72	5.11	5.33	4.65	5.36	5.61	5.41	5.31	0.35	1.1	4.4
5	PCB-77	1	4.00	3.50	4.00	3.50	4.00	4.00	4.00	3.86	0.24	0.8	3.1
		2	4.82	4.47	4.76	4.29	4.77	4.88	4.86	4.69	0.224	0.7	2.8
		3	6.50	6.00	5.50	4.50	5.50	5.50	5.50	5.57	0.61	1.9	7.6
		4	6.50	6.00	6.50	6.00	6.50	7.00	7.00	6.50	0.41	1.3	5.1
		5	4.46	4.01	3.43	4.08	3.91	4.1	4.01	4.00	0.31	1.0	3.8
		6	4.92	4.45	4.55	3.80	4.50	4.70	4.90	4.55	0.38	1.2	4.8
		7	5.33	4.7	4.98	4.39	4.94	5.23	5.17	4.96	0.33	1.0	4.1
6	PCB-123	1	4.50	4.00	4.50	3.50	4.00	4.50	4.50	4.21	0.39	1.2	5.0
		2	5.08	4.82	4.94	4.48	4.92	5.08	5	4.9	0.206	0.6	2.6
		3	6.00	5.50	5.50	5.00	5.50	5.50	5.50	5.50	0.29	0.9	3.6
		4	6.50	6.00	6.50	5.50	6.50	6.50	6.50	6.29	0.39	1.2	5.0
		5	3.53	3.3	3.94	3.77	3.81	3.4	3.18	3.56	0.29	0.9	3.6
		6	4.87	4.55	4.90	3.80	4.50	4.75	4.90	4.61	0.39	1.2	5.0
		7	6.08	5.37	5.73	4.75	5.63	5.98	5.46	5.57	0.44	1.4	5.6
7	PCB-118	1	4.50	3.50	4.00	3.50	4.00	4.00	4.00	3.93	0.35	1.1	4.3
		2	5.52	5.29	5.41	5.01	5.42	5.57	5.5	5.39	0.19	0.6	24
		3	5.50	5.00	4.50	4.00	4.50	4.50	5.00	4.71	0.49	1.5	6.1
		4	6.50	6.00	6.00	5.50	6.50	6.50	6.50	6.21	0.39	1.2	5.0

		5	4.47	3.76	4.14	3.9	4.26	4.29	4.45	4.18	0.27	0.8	3.4
		6	4.95	4.50	4.55	3.85	4.55	4.80	4.85	4.58	0.36	1.2	4.6
		7	4.74	4.23	4.34	3.92	4.02	4.66	4.56	4.35	0.32	1.0	4.0
8	PCB-114	1	4.00	4.00	4.50	3.50	4.00	4.00	4.00	4.00	0.29	0.9	3.6
		2	5.16	4.91	5.06	4.59	5.04	5.22	5.1	5.01	0.209	0.7	2.6
		3	5.50	5.50	5.00	4.50	5.00	5.00	5.00	5.07	0.35	1.1	4.3
		4	6.50	6.00	6.00	5.50	6.00	6.50	6.50	6.14	0.38	1.2	4.8
		5	4.1	3.42	4.17	4.11	4.09	4.17	4.29	4.05	0.29	0.9	3.6
		6	4.99	4.60	4.60	3.85	4.55	4.85	4.95	4.63	0.39	1.2	4.9
		7	4.95	4.4	4.63	3.98	4.57	4.93	4.72	4.60	0.33	1.0	4.2
9	PCB-153	1	4.50	4.00	4.50	4.00	4.00	4.50	4.50	4.29	0.27	0.8	3.4
		2	5.44	5.19	5.31	4.82	5.29	5.43	5.28	5.25	0.208	0.6	2.6
		3	5.50	5.00	4.50	4.00	4.50	5.00	5.00	4.79	0.49	1.5	6.1
		4	6.00	6.00	6.00	5.50	6.00	6.00	6.00	5.93	0.19	0.6	2.4
		5	4.13	3.98	4.21	3.41	4.34	4.39	4.08	4.08	0.33	1.0	4.1
		6	5.02	4.60	4.65	4.00	4.55	4.85	4.90	4.65	0.34	1.0	4.2
		7	4.98	4.46	4.64	4.03	4.65	4.82	4.61	4.60	0.30	0.9	3.8
10	PCB-105	1	4.00	3.50	4.00	3.50	4.00	4.00	4.00	3.86	0.24	0.8	3.1
		2	4.62	4.31	4.47	4.2	4.51	4.6	4.6	4.47	0.163	0.5	2.0
		3	6.00	5.50	5.00	4.50	5.00	5.00	5.00	5.14	0.48	1.5	6.0
		4	6.00	6.00	6.00	5.50	6.00	6.50	6.50	6.07	0.35	1.1	4.3
		5	4.4	3.73	3.55	4.35	4.22	3.9	4.2	4.05	0.33	1.0	4.1
		6	4.98	4.55	4.60	3.85	4.55	4.80	4.90	4.60	0.37	1.2	4.7
		7	4.84	4.19	4.41	3.75	4.49	4.77	4.56	4.43	0.37	1.2	4.7
11	PCB-138	1	4.50	4.00	4.50	4.00	4.00	5.00	4.00	4.29	0.39	1.2	5.0

		2	4.77	4.56	4.74	4.15	4.73	4.84	4.66	4.64	0.232	0.7	2.9
		3	5.50	5.00	5.00	4.00	4.50	5.00	5.00	4.86	0.48	1.5	6.0
		4	6.50	6.00	6.50	5.50	6.50	6.50	6.50	6.29	0.39	1.2	5.0
		5	4.06	3.89	4.27	4.31	3.4	4.42	3.46	3.97	0.41	1.3	5.2
		6	5.10	4.65	4.70	3.90	4.70	4.95	4.90	4.70	0.39	1.2	4.9
		7	5.35	4.64	4.94	4.37	5.1	5.18	4.98	4.94	0.33	1.0	4.2
		12	PCB-126	1	4.00	4.00	4.50	3.50	3.50	4.50	4.50	4.07	0.45
2	5.4			5.15	5.5	4.96	5.46	5.68	5.54	5.38	0.246	0.8	3.1
3	6.50			6.50	5.50	4.50	5.00	5.50	5.50	5.57	0.73	2.3	9.2
4	6.50			6.50	6.50	6.00	6.50	7.00	7.00	6.57	0.35	1.1	4.3
5	4.28			3.61	3.7	3.65	4.28	3.81	4.15	3.93	0.30	0.9	3.8
6	4.97			4.50	4.50	3.70	4.40	4.70	4.75	4.50	0.40	1.3	5.0
7	5.71			5.1	5.25	4.7	5.45	5.74	5.25	5.31	0.36	1.1	4.6
13	PCB-167	1	4.50	3.50	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	0.29	0.9	3.6
		2	5	4.85	4.99	4.45	5.01	5.19	4.97	4.92	0.232	0.7	2.9
		3	6.00	5.50	5.00	4.50	5.00	5.00	5.00	5.14	0.48	1.5	6.0
		4	6.50	6.50	6.50	5.50	6.50	7.00	6.50	6.43	0.45	1.4	5.7
		5	3.96	3.74	3.94	3.35	3.84	4.11	3.5	3.78	0.27	0.8	3.4
		6	5.10	4.65	4.65	3.80	4.60	4.90	4.85	4.65	0.41	1.3	5.2
		7	5.63	5.04	5.14	4.4	5.21	5.53	4.81	5.11	0.42	1.3	5.3
14	PCB-156	1	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.50	4.00	4.07	0.19	0.6	2.4
		2	4.97	4.76	4.98	4.35	5	5.22	4.94	4.89	0.273	0.9	3.4
		3	6.00	5.50	5.00	4.00	5.00	5.00	5.00	5.07	0.61	1.9	7.6
		4	7.50	7.00	7.00	6.50	7.00	8.00	7.00	7.14	0.48	1.5	6.0
		5	4.36	3.62	3.91	3.59	4.38	4.08	3.97	3.99	0.32	1.0	4.0

		6	5.15	4.65	4.65	3.90	4.55	4.95	4.95	4.69	0.41	1.3	5.1
		7	6.75	6.07	6.1	5.17	6.35	6.81	5.86	6.16	0.56	1.8	7.0
15	PCB-157	1	4.00	4.00	4.00	3.50	4.00	4.00	4.00	3.93	0.19	0.6	2.4
		2	5.03	4.89	5.07	4.55	5.1	5.25	5.03	4.99	0.219	0.7	2.8
		3	6.00	5.50	5.00	4.50	5.00	5.00	5.00	5.14	0.48	1.5	6.0
		4	7.00	6.50	6.50	6.00	6.50	7.00	7.00	6.64	0.38	1.2	4.8
		5	4.35	3.26	3.87	3.59	4	3.95	3.96	3.85	0.34	1.08	4.3
		6	5.10	4.65	4.65	3.85	4.60	4.90	4.85	4.66	0.40	1.2	5.0
		7	5.12	4.58	4.49	4.08	4.77	5.13	4.63	4.69	0.37	1.2	4.6
16	PCB-180	1	4.50	4.50	5.00	3.50	4.00	5.00	4.00	4.36	0.56	1.8	7.0
		2	5.6	5.5	5.6	5.09	5.61	5.76	5.56	5.53	0.209	0.7	2.6
		3	5.50	5.00	4.50	4.00	4.50	5.00	4.50	4.71	0.49	1.5	6.1
		4	6.50	6.00	6.50	5.50	6.50	6.50	6.50	6.29	0.39	1.2	5.0
		5	4.08	3.96	4.17	3.49	4.4	3.77	4	3.98	0.29	0.9	3.7
		6	5.35	4.85	4.80	4.00	4.95	5.05	5.15	4.88	0.43	1.4	5.4
		7	5.46	4.93	5.12	4.31	5.19	5.49	4.93	5.06	0.40	1.3	5.0
17	PCB-169	1	4.00	3.50	5.00	3.50	3.50	4.00	4.00	3.93	0.53	1.7	6.7
		2	5.13	4.98	6.3	4.74	5.31	5.46	5.27	5.31	0.497	1.6	6.2
		3	6.50	6.50	7.00	5.00	6.00	5.50	6.00	6.07	0.67	2.1	8.5
		4	6.00	6.00	6.50	5.50	6.00	6.00	6.00	6.00	0.29	0.9	3.6
		5	4.71	3.97	4.56	4	4.54	4.19	3.9	4.27	0.33	1.0	4.2
		6	5.05	4.70	4.90	3.70	4.45	4.85	4.85	4.64	0.46	1.4	5.7
		7	6.31	5.85	7.05	5.13	5.88	6.15	5.41	5.97	0.63	2.0	7.9
18	PCB-189	1	4.00	4.00	4.00	3.50	4.00	4.00	4.00	3.93	0.19	0.6	2.4
		2	5.21	5.16	5.47	4.82	5.37	5.49	5.27	5.26	0.229	0.7	2.9

		3	6.00	5.50	5.00	4.50	5.00	5.00	5.00	5.14	0.48	1.5	6.0
		4	6.50	6.50	6.50	6.00	6.50	7.00	7.00	6.57	0.35	1.1	4.3
		5	4.58	4.12	3.95	3.57	4.22	3.87	4.64	4.14	0.38	1.2	4.8
		6	5.15	4.65	4.75	3.90	4.80	5.00	4.90	4.74	0.40	1.3	5.1
		7	5.95	5.36	5.69	4.73	5.65	5.99	5.39	5.54	0.43	1.4	5.4
19	PBB-153	1	18.00	14.00	14.00	14.00	14.00	16.00	14.00	14.86	1.57	5.0	19.8
		2	21.8	22.3	23.8	20	23.7	24.5	24.2	22.9	1.635	5.1	20.6
		3	28.00	26.00	24.00	20.00	22.00	22.00	24.00	23.7	2.69	8.5	33.8
		4	26.5	26.0	26.5	24.5	26.0	27.5	28.0	26.4	1.13	3.6	14.3
		5	19.5	20.1	18.8	15.8	17.6	19.5	18.5	18.5	1.46	4.6	18.3
		6	19.5	18.1	18.0	14.0	16.6	18.3	17.8	17.4	1.73	5.4	21.8
		7	23.8	21.1	22.2	19.2	22.7	25.0	22.5	22.4	1.86	5.8	23.3

附表 1-5 固废浸出液中多氯联苯同类物方法检出限、测定下限测试数据表汇总

单位: $\mu\text{g/L}$

序号	物质名称	实验室 编号	测定值($\mu\text{g/L}$)							均值 ($\mu\text{g/kg}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/kg}$)	方法检出限 (MDL, $\mu\text{g/L}$)	方法测定下限 (RQL, $\mu\text{g/L}$)
			第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次				
1	PCB-28	1	0.233	0.267	0.233	0.233	0.267	0.200	0.233	0.238	0.023	0.07	0.29
		2	0.3	0.32	0.3	0.3	0.31	0.28	0.32	0.3	0.02	0.05	0.21
		3	0.233	0.267	0.267	0.267	0.267	0.233	0.300	0.262	0.023	0.07	0.29
		4	0.330	0.370	0.330	0.330	0.370	0.300	0.300	0.333	0.029	0.09	0.36
		5	0.25	0.28	0.25	0.24	0.26	0.23	0.23	0.249	0.018	0.06	0.22
		6	0.227	0.253	0.23	0.233	0.253	0.203	0.203	0.229	0.021	0.06	0.26
		7	0.22	0.24	0.22	0.22	0.24	0.20	0.21	0.221	0.015	0.05	0.18
2	PCB-52	1	0.233	0.233	0.233	0.233	0.267	0.200	0.267	0.238	0.023	0.07	0.29
		2	0.27	0.28	0.26	0.26	0.28	0.24	0.29	0.27	0.02	0.05	0.20
		3	0.233	0.267	0.233	0.233	0.267	0.200	0.300	0.248	0.033	0.10	0.41
		4	0.300	0.330	0.330	0.330	0.330	0.300	0.300	0.317	0.016	0.05	0.20
		5	0.24	0.27	0.25	0.23	0.26	0.21	0.21	0.239	0.023	0.07	0.29
		6	0.237	0.26	0.237	0.237	0.257	0.207	0.207	0.235	0.021	0.07	0.27
		7	0.23	0.25	0.23	0.25	0.26	0.21	0.20	0.233	0.022	0.07	0.28
3	PCB-101	1	0.267	0.267	0.233	0.233	0.267	0.200	0.267	0.248	0.026	0.08	0.33
		2	0.24	0.25	0.22	0.22	0.24	0.21	0.26	0.23	0.02	0.06	0.25
		3	0.233	0.267	0.233	0.233	0.233	0.200	0.300	0.243	0.032	0.10	0.40
		4	0.330	0.370	0.330	0.330	0.370	0.300	0.300	0.333	0.029	0.09	0.36
		5	0.24	0.22	0.23	0.22	0.25	0.2	0.2	0.223	0.019	0.06	0.24
		6	0.233	0.26	0.23	0.23	0.257	0.207	0.21	0.232	0.021	0.06	0.26
		7	0.24	0.25	0.23	0.22	0.26	0.20	0.20	0.229	0.023	0.07	0.29

4	PCB-81	1	0.267	0.233	0.200	0.233	0.233	0.200	0.233	0.229	0.023	0.07	0.29
		2	0.29	0.3	0.27	0.27	0.29	0.25	0.3	0.28	0.02	0.06	0.24
		3	0.267	0.300	0.267	0.267	0.300	0.233	0.333	0.281	0.032	0.10	0.41
		4	0.400	0.430	0.400	0.400	0.430	0.400	0.400	0.409	0.015	0.05	0.18
		5	0.24	0.25	0.22	0.22	0.23	0.24	0.19	0.227	0.020	0.06	0.25
		6	0.23	0.25	0.223	0.227	0.257	0.203	0.207	0.228	0.020	0.06	0.25
		7	0.23	0.25	0.22	0.21	0.25	0.20	0.20	0.223	0.021	0.07	0.27
5	PCB-77	1	0.233	0.233	0.200	0.200	0.233	0.200	0.267	0.224	0.025	0.08	0.32
		2	0.28	0.29	0.26	0.26	0.28	0.24	0.28	0.27	0.02	0.05	0.22
		3	0.300	0.333	0.300	0.300	0.333	0.300	0.367	0.319	0.026	0.08	0.33
		4	0.430	0.470	0.400	0.430	0.470	0.400	0.430	0.433	0.029	0.09	0.36
		5	0.23	0.22	0.27	0.2	0.21	0.21	0.22	0.223	0.023	0.07	0.29
		6	0.227	0.247	0.22	0.223	0.257	0.207	0.207	0.227	0.019	0.06	0.24
		7	0.21	0.23	0.20	0.20	0.23	0.19	0.19	0.207	0.017	0.05	0.21
6	PCB-123	1	0.233	0.267	0.233	0.233	0.233	0.200	0.233	0.233	0.019	0.06	0.24
		2	0.28	0.3	0.26	0.26	0.28	0.26	0.29	0.28	0.02	0.05	0.20
		3	0.300	0.333	0.300	0.300	0.333	0.300	0.367	0.319	0.026	0.08	0.33
		4	0.400	0.400	0.370	0.400	0.430	0.370	0.400	0.396	0.021	0.06	0.26
		5	0.21	0.23	0.22	0.19	0.19	0.18	0.15	0.196	0.027	0.08	0.34
		6	0.23	0.253	0.22	0.22	0.253	0.207	0.21	0.228	0.019	0.06	0.24
		7	0.24	0.25	0.22	0.21	0.27	0.21	0.21	0.230	0.024	0.08	0.30
7	PCB-118	1	0.233	0.233	0.233	0.200	0.233	0.200	0.267	0.229	0.023	0.07	0.29
		2	0.32	0.33	0.3	0.3	0.33	0.3	0.33	0.32	0.01	0.05	0.19
		3	0.267	0.233	0.200	0.233	0.267	0.200	0.300	0.243	0.037	0.12	0.47
		4	0.370	0.400	0.370	0.370	0.400	0.370	0.370	0.379	0.015	0.05	0.18

		5	0.24	0.21	0.23	0.22	0.22	0.2	0.19	0.216	0.017	0.05	0.22
		6	0.227	0.253	0.217	0.227	0.257	0.203	0.21	0.228	0.021	0.06	0.26
		7	0.23	0.24	0.22	0.21	0.24	0.19	0.19	0.217	0.021	0.07	0.27
8	PCB-114	1	0.233	0.267	0.233	0.200	0.233	0.200	0.233	0.229	0.023	0.07	0.29
		2	0.3	0.31	0.28	0.28	0.3	0.27	0.3	0.29	0.02	0.05	0.20
		3	0.267	0.300	0.267	0.267	0.300	0.233	0.333	0.281	0.032	0.10	0.41
		4	0.370	0.400	0.370	0.370	0.400	0.370	0.370	0.379	0.015	0.05	0.18
		5	0.24	0.24	0.24	0.23	0.24	0.19	0.19	0.224	0.024	0.08	0.30
		6	0.227	0.253	0.227	0.223	0.257	0.203	0.21	0.229	0.020	0.06	0.25
		7	0.24	0.25	0.22	0.20	0.25	0.19	0.19	0.220	0.027	0.08	0.34
9	PCB-153	1	0.267	0.267	0.233	0.233	0.267	0.233	0.267	0.252	0.018	0.06	0.22
		2	0.3	0.31	0.28	0.28	0.3	0.27	0.31	0.29	0.02	0.05	0.21
		3	0.267	0.267	0.233	0.233	0.267	0.233	0.300	0.257	0.025	0.08	0.32
		4	0.330	0.370	0.330	0.330	0.370	0.300	0.300	0.333	0.029	0.09	0.36
		5	0.22	0.23	0.22	0.2	0.21	0.19	0.18	0.207	0.018	0.06	0.23
		6	0.24	0.26	0.23	0.223	0.26	0.21	0.213	0.234	0.021	0.06	0.26
		7	0.23	0.24	0.21	0.21	0.24	0.19	0.19	0.216	0.021	0.07	0.27
10	PCB-105	1	0.233	0.267	0.200	0.233	0.233	0.200	0.267	0.233	0.027	0.09	0.34
		2	0.27	0.28	0.25	0.25	0.27	0.24	0.28	0.26	0.02	0.05	0.20
		3	0.300	0.300	0.267	0.267	0.300	0.267	0.333	0.291	0.025	0.08	0.31
		4	0.370	0.400	0.370	0.370	0.400	0.370	0.370	0.379	0.015	0.05	0.18
		5	0.23	0.22	0.22	0.19	0.23	0.19	0.22	0.214	0.017	0.05	0.22
		6	0.223	0.253	0.22	0.223	0.257	0.207	0.207	0.227	0.020	0.06	0.25
		7	0.22	0.24	0.21	0.19	0.23	0.18	0.19	0.209	0.023	0.07	0.28
11	PCB-138	1	0.233	0.267	0.200	0.233	0.267	0.233	0.267	0.243	0.025	0.08	0.32

		2	0.26	0.27	0.24	0.24	0.26	0.23	0.27	0.25	0.02	0.06	0.23
		3	0.233	0.267	0.233	0.267	0.267	0.233	0.300	0.257	0.025	0.08	0.32
		4	0.370	0.400	0.370	0.370	0.400	0.370	0.370	0.379	0.015	0.05	0.18
		5	0.22	0.25	0.24	0.2	0.25	0.19	0.19	0.220	0.027	0.08	0.34
		6	0.233	0.257	0.237	0.223	0.26	0.22	0.22	0.236	0.017	0.05	0.21
		7	0.24	0.24	0.22	0.21	0.25	0.19	0.18	0.219	0.027	0.08	0.34
		12	PCB-126	1	0.267	0.233	0.200	0.233	0.233	0.200	0.267	0.233	0.027
2	0.34			0.34	0.31	0.31	0.33	0.3	0.33	0.32	0.02	0.05	0.22
3	0.300			0.300	0.300	0.300	0.300	0.267	0.333	0.300	0.019	0.06	0.24
4	0.430			0.470	0.430	0.430	0.470	0.400	0.430	0.437	0.025	0.08	0.31
5	0.24			0.26	0.24	0.22	0.26	0.22	0.24	0.240	0.016	0.05	0.20
6	0.217			0.237	0.213	0.213	0.247	0.197	0.2	0.218	0.018	0.06	0.23
7	0.22			0.24	0.21	0.21	0.22	0.19	0.19	0.211	0.018	0.06	0.22
13	PCB-167	1	0.267	0.267	0.233	0.233	0.267	0.200	0.233	0.243	0.025	0.08	0.32
		2	0.29	0.3	0.27	0.27	0.29	0.26	0.29	0.28	0.02	0.05	0.22
		3	0.267	0.300	0.267	0.267	0.267	0.233	0.333	0.276	0.032	0.10	0.40
		4	0.400	0.430	0.400	0.400	0.430	0.370	0.370	0.400	0.024	0.08	0.31
		5	0.18	0.24	0.22	0.15	0.18	0.17	0.17	0.187	0.031	0.10	0.40
		6	0.227	0.243	0.23	0.227	0.253	0.207	0.21	0.228	0.016	0.05	0.21
		7	0.24	0.25	0.22	0.22	0.26	0.20	0.20	0.227	0.024	0.07	0.30
14	PCB-156	1	0.267	0.267	0.233	0.233	0.267	0.233	0.233	0.248	0.018	0.06	0.22
		2	0.29	0.3	0.26	0.26	0.28	0.25	0.29	0.28	0.02	0.06	0.22
		3	0.267	0.300	0.267	0.267	0.267	0.233	0.333	0.276	0.032	0.10	0.40
		4	0.430	0.470	0.430	0.430	0.470	0.430	0.430	0.441	0.020	0.06	0.24
		5	0.19	0.24	0.25	0.17	0.19	0.19	0.22	0.207	0.030	0.09	0.38

		6	0.227	0.247	0.227	0.217	0.25	0.2	0.21	0.225	0.018	0.06	0.23
		7	0.25	0.27	0.23	0.23	0.28	0.21	0.21	0.240	0.028	0.09	0.35
15	PCB-157	1	0.233	0.233	0.267	0.200	0.233	0.233	0.233	0.233	0.019	0.06	0.24
		2	0.31	0.31	0.28	0.28	0.3	0.27	0.31	0.29	0.02	0.05	0.19
		3	0.267	0.300	0.267	0.267	0.300	0.267	0.333	0.286	0.026	0.08	0.33
		4	0.400	0.430	0.400	0.400	0.430	0.400	0.400	0.409	0.015	0.05	0.18
		5	0.23	0.25	0.23	0.18	0.17	0.21	0.21	0.211	0.029	0.09	0.36
		6	0.223	0.25	0.22	0.22	0.247	0.2	0.207	0.224	0.019	0.06	0.24
		7	0.23	0.24	0.21	0.21	0.24	0.19	0.21	0.219	0.019	0.06	0.23
16	PCB-180	1	0.267	0.267	0.267	0.200	0.300	0.233	0.267	0.257	0.032	0.10	0.40
		2	0.34	0.34	0.31	0.31	0.33	0.31	0.34	0.33	0.01	0.04	0.18
		3	0.233	0.267	0.233	0.233	0.267	0.233	0.300	0.252	0.026	0.08	0.33
		4	0.370	0.370	0.330	0.330	0.370	0.330	0.330	0.347	0.021	0.07	0.27
		5	0.23	0.24	0.23	0.2	0.22	0.18	0.21	0.216	0.021	0.06	0.26
		6	0.237	0.26	0.233	0.23	0.267	0.217	0.223	0.238	0.019	0.06	0.23
		7	0.23	0.24	0.20	0.20	0.24	0.19	0.19	0.213	0.023	0.07	0.29
17	PCB-169	1	0.217	0.220	0.250	0.240	0.223	0.243	0.247	0.234	0.014	0.04	0.17
		2	0.34	0.35	0.31	0.31	0.37	0.35	0.34	0.34	0.02	0.08	0.31
		3	0.300	0.333	0.300	0.300	0.333	0.300	0.400	0.324	0.037	0.12	0.47
		4	0.400	0.430	0.400	0.400	0.470	0.430	0.430	0.423	0.026	0.08	0.32
		5	0.26	0.27	0.28	0.25	0.29	0.22	0.27	0.263	0.023	0.07	0.29
		6	0.213	0.237	0.217	0.22	0.253	0.21	0.207	0.222	0.017	0.05	0.21
		7	0.25	0.26	0.24	0.21	0.28	0.27	0.23	0.249	0.024	0.08	0.30
18	PCB-189	1	0.267	0.233	0.233	0.233	0.233	0.233	0.267	0.243	0.016	0.05	0.20
		2	0.33	0.33	0.3	0.3	0.32	0.3	0.32	0.31	0.01	0.04	0.15

		3	0.267	0.300	0.267	0.267	0.300	0.267	0.333	0.286	0.026	0.08	0.33
		4	0.400	0.400	0.370	0.370	0.400	0.370	0.370	0.383	0.016	0.05	0.20
		5	0.23	0.27	0.29	0.24	0.24	0.2	0.22	0.241	0.030	0.10	0.38
		6	0.217	0.237	0.203	0.213	0.247	0.2	0.207	0.218	0.018	0.06	0.22
		7	0.23	0.24	0.21	0.20	0.25	0.20	0.20	0.219	0.021	0.07	0.27
19	PBB-153	1	1.067	1.067	1.067	0.800	0.933	0.800	0.933	0.952	0.120	0.38	1.51
		2	1.55	1.48	1.34	1.32	1.41	1.33	1.44	1.41	0.09	0.28	1.11
		3	1.200	1.330	1.330	1.330	1.330	1.200	1.470	1.31	0.093	0.29	1.16
		4	1.700	1.800	1.670	1.630	1.770	1.600	1.630	1.69	0.075	0.24	0.95
		5	0.73	0.94	0.78	0.84	0.76	0.77	0.7	0.79	0.080	0.25	1.00
		6	0.757	0.78	0.703	0.72	0.847	0.707	0.75	0.75	0.050	0.16	0.63
		7	0.84	0.91	0.78	0.75	0.90	0.73	0.74	0.81	0.076	0.24	0.96

由附表 1-4 和附表 1-5 可知，当固体废物取样量为 20 g 及浸出液取样量为 300 ml 时，18 种多氯联苯同类物的固废全量方法检出限为 1.2~2.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，测定下限为 4.9~9.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，浸出液方法检出限为 0.07~0.1 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，测定下限为 0.3~0.4 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

1.3 精密度测试结果

1.3.1 样品制备

称取固废样品20 g，分别添加0.1 μg 和0.5 μg 目标物，进行基体加标精密度测定，7家验证实验室原始测试数据及汇总结果见附表1-6。

移取浸出液300 ml，分别添加0.1 μg 和0.4 μg 目标物，进行基体加标精密度测定，7家验证实验室原始测试数据及汇总结果见附表1-7。

1.3.2 精密度测试结论

七家实验室分别对5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和25.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的固体废物样品进行测定，其实验室内相对偏差范围分别为3.4%~14.9%和2.7%~19.0%，实验室间相对偏差范围分别为10.3%~22.4%和3.2%~18.4%，实验室间重复性限分别为0.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~1.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和0.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~4.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，再现性限分别为1.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~3.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和1.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~13.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

七家实验室分别对0.33 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和1.33 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的固体废物浸出液样品进行测定，其实验室内相对偏差范围分别为3.8%~17.6%和7.6%~43.8%，实验室间相对偏差范围分别为12.5%~29.1%和4.6%~13.9%，实验室间重复性限分别为0.05 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~0.06 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和0.37 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~0.50 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，再现性限分别为0.10 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~0.23 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和0.38 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~0.58 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

附表 1-6 7 家实验室固废样品基体加标的精密度测试数据汇总

序号	物质名称	浓度值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	实验室 编号	测定值($\mu\text{g}/\text{kg}$)						平均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	标准偏 差 S ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	相对标 准偏差 (%)	总平均 值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	总标准 偏差 S ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	总相对 标准偏 差 (%)	重复性 限 r ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	再现 性限 R ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
				第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次								
1	PCB -28	5.0	1	4.00	4.00	4.00	3.50	4.50	4.00	4.00	0.32	7.91	4.41	0.59	13.5	0.83	1.83
			2	5.02	4.89	4.98	4.54	5.23	4.97	4.94	0.23	4.58					
			3	4.50	4.00	4.00	3.50	4.50	4.00	4.08	0.38	9.22					
			4	5.50	5.50	5.50	5.00	6.00	5.50	5.50	0.32	5.75					
			5	4.41	4.20	4.47	3.94	4.71	4.47	4.37	0.26	6.07					
			6	4.08	3.90	4.00	3.30	4.30	3.95	3.92	0.34	8.55					
			7	4.07	4.25	3.87	3.87	4.31	3.89	4.04	0.20	4.92					
		25.0	1	23.5	22.0	24.5	22.0	22.0	25.5	23.25	1.51	6.49	23.29	1.15	4.94	3.63	4.63
			2	22.68	20.25	21.93	20.97	20.40	22.69	21.49	1.10	5.12					
			3	23.5	20.5	24.5	22.0	22.0	23.5	22.67	1.44	6.34					
			4	25.5	23.0	25.0	23.0	22.5	25.0	24.00	1.30	5.43					
			5	25.7	23.9	26.6	24.6	23.7	26.3	25.13	1.24	4.94					
			6	24.0	21.1	24.0	21.8	22.1	23.7	22.78	1.27	5.58					
			7	25.3	22.2	24.5	23.2	22.7	24.2	23.68	1.18	4.98					
2	PCB -52	5.0	1	4.00	4.00	4.50	3.50	4.50	4.00	4.08	0.38	9.22	4.44	0.46	10.3	0.85	1.50
			2	4.66	4.49	4.59	4.15	4.70	4.53	4.52	0.20	4.37					
			3	4.50	4.50	4.50	3.50	4.50	4.00	4.25	0.42	9.84					
			4	5.50	5.50	5.50	5.00	5.50	5.50	5.42	0.20	3.77					

			5	4.68	4.17	4.57	4.12	4.70	4.45	4.45	0.25	5.66							
			6	4.39	4.20	4.25	3.60	4.40	4.20	4.17	0.29	7.06							
			7	4.36	4.09	4.27	3.67	4.58	4.19	4.19	0.31	7.29							
		25.0	1	24.0	22.0	25.0	22.5	22.5	25.5	23.58	1.46	6.21	23.00	1.22	5.32	3.63	4.77		
			2	21.96	19.57	21.36	20.41	20.00	21.88	20.86	1.01	4.84							
			3	23.5	20.5	24.0	21.5	22.0	24.0	22.58	1.46	6.48							
			4	24.0	21.0	23.5	22.0	21.5	23.5	22.58	1.24	5.50							
			5	25.9	23.4	26.4	24.2	24.0	25.5	24.90	1.20	4.81							
			6	24.5	21.3	24.5	22.6	22.8	24.0	23.28	1.27	5.47							
			7	24.3	21.7	24.3	22.4	21.9	24.7	23.22	1.36	5.86							
		3	PCB -101	5.0	1	4.50	4.00	4.50	4.00	4.50	4.50	4.33	0.26	5.96	4.64	0.53	11.5	0.91	1.71
					2	4.62	4.29	4.50	3.93	4.49	4.51	4.39	0.25	5.68					
					3	5.00	4.50	4.50	3.50	4.50	4.50	4.42	0.49	11.13					
4	6.00				5.50	6.00	5.50	6.00	6.00	5.83	0.26	4.43							
5	4.61				4.1	4.72	4.02	4.35	4.76	4.43	0.32	7.21							
6	4.80				4.45	4.60	3.85	4.65	4.65	4.50	0.34	7.50							
7	4.79				4.43	4.55	4.06	4.73	4.77	4.56	0.28	6.15							
25.0	1			23.5	22.0	25.0	22.5	23.0	25.5	23.58	1.39	5.91	23.82	0.61	2.57	0.31	1.33		
	2			24.45	21.57	23.61	22.95	22.42	24.33	23.22	1.13	4.85							
	3			23.5	20.5	24.5	22.5	23.0	23.5	22.92	1.36	5.92							
	4			25.5	22.5	25.0	23.5	23.5	25.5	24.25	1.25	5.18							
	5			24.8	22.8	26.1	24.2	24.5	25.5	24.65	1.14	4.62							
	6			25.1	21.4	25.1	23.4	24.2	24.4	23.93	1.39	5.82							
	7	25.3	22.5	24.2	23.7	23.3	26.1	24.18	1.32	5.48									
4	PCB	5.0	1	4.50	4.00	4.50	3.50	4.00	4.00	4.08	0.38	9.22	4.86	0.76	15.7	1.00	2.32		

5	-81		2	5.12	4.78	5.03	4.54	5.01	5.18	4.94	0.24	4.86					
			3	5.50	5.50	5.00	4.50	5.00	5.00	5.08	0.38	7.40					
			4	6.50	6.00	6.00	5.50	6.50	6.50	6.17	0.41	6.62					
			5	4.02	3.89	4.09	3.52	4.42	4.03	4.00	0.29	7.32					
			6	4.92	4.40	4.50	3.75	4.45	4.60	4.44	0.38	8.66					
			7	5.72	5.11	5.33	4.65	5.36	5.61	5.30	0.38	7.24					
			1	24.5	22.5	24.5	22.5	22.0	24.5	23.42	1.20	5.13					
		2	25.31	23.03	24.53	24.15	23.69	25.73	24.41	1.01	4.12						
		3	23.0	21.0	24.0	22.5	23.5	23.5	22.92	1.07	4.66						
		4	27.5	26.0	27.5	26.0	26.0	28.0	26.83	0.93	3.47						
		5	24.9	25.6	27.4	24.4	25.7	27.5	25.92	1.28	4.94						
		6	25.3	22.2	25.5	23.5	24.7	25.0	24.37	1.27	5.23						
		7	28.2	27.0	28.8	26.5	26.3	29.9	27.78	1.42	5.13						
		5	PCB -77	5.0	1	4.00	3.50	4.00	3.50	4.00	4.00	3.83	0.26	6.74	4.84	0.91	18.7
2	4.82				4.47	4.76	4.29	4.77	4.88	4.67	0.23	4.97					
3	6.50				6.00	5.50	4.50	5.50	5.50	5.58	0.66	11.90					
4	6.50				6.00	6.50	6.00	6.50	7.00	6.42	0.38	5.87					
5	4.46				4.01	3.43	4.08	3.91	4.1	4.00	0.33	8.38					
6	4.92				4.45	4.55	3.80	4.50	4.70	4.49	0.38	8.40					
7	5.33				4.7	4.98	4.39	4.94	5.23	4.93	0.35	7.01					
25.0	1			22.0	22.0	25.5	21.0	22.5	24.0	22.83	1.63	7.15	23.99	1.28	5.35	3.48	4.79
	2			23.99	21.71	23.19	22.72	22.38	24.62	23.10	1.07	4.62					
	3			23.5	21.5	24.5	22.5	24.5	24.0	23.42	1.20	5.13					
	4			27.0	26.5	27.0	25.5	25.5	28.0	26.58	0.97	3.65					
	5			24.3	22.1	24.4	22.0	23.1	24.2	23.35	1.11	4.76					

			6	25.7	22.3	25.6	23.5	24.9	25.0	24.50	1.33	5.45					
			7	24.9	22.6	24.8	23.3	23.2	25.9	24.12	1.27	5.27					
6	PCB -123	5.0	1	4.50	4.00	4.50	3.50	4.00	4.50	4.17	0.41	9.80	4.94	0.91	18.3	1.03	2.71
			2	5.08	4.82	4.94	4.48	4.92	5.08	4.89	0.22	4.56					
			3	6.00	5.50	5.50	5.00	5.50	5.50	5.50	0.32	5.75					
			4	6.50	6.00	6.50	5.50	6.50	6.50	6.25	0.42	6.69					
			5	3.53	3.3	3.94	3.77	3.81	3.4	3.63	0.25	6.98					
			6	4.87	4.55	4.90	3.80	4.50	4.75	4.56	0.41	8.93					
			7	6.08	5.37	5.73	4.75	5.63	5.98	5.59	0.48	8.64					
		25.0	1	23.5	24.5	24.5	22.0	22.5	25.0	23.67	1.21	5.12	25.64	3.29	12.8	3.62	9.79
			2	23.93	23.64	23.29	22.85	22.53	24.14	23.40	0.63	2.67					
			3	27.5	24.0	28.5	26.5	27.5	27.5	26.92	1.56	5.81					
			4	26.5	27.0	27.0	25.0	25.0	26.5	26.17	0.93	3.56					
			5	21.7	22.6	24.0	21.9	21.7	23.8	22.62	1.05	4.64					
			6	25.6	22.2	25.4	23.8	24.9	24.9	24.47	1.27	5.21					
			7	32.1	33.1	33.5	30.0	30.0	34.8	32.25	1.95	6.03					
7	PCB -118	5.0	1	4.50	3.50	4.00	3.50	4.00	4.00	3.92	0.38	9.61	4.73	0.79	16.6	1.02	2.39
			2	5.52	5.29	5.41	5.01	5.42	5.57	5.37	0.20	3.75					
			3	5.50	5.00	4.50	4.00	4.50	4.50	4.67	0.52	11.07					
			4	6.50	6.00	6.00	5.50	6.50	6.50	6.17	0.41	6.62					
			5	4.47	3.76	4.14	3.9	4.26	4.29	4.14	0.26	6.38					
			6	4.95	4.50	4.55	3.85	4.55	4.80	4.53	0.38	8.33					
			7	4.74	4.23	4.34	3.92	4.02	4.66	4.32	0.33	7.68					
		25.0	1	24.0	24.0	24.0	21.0	22.5	24.0	23.25	1.25	5.40	23.22	1.39	5.98	3.05	4.78
			2	21.83	20.10	21.15	20.58	20.38	21.98	21.00	0.78	3.71					

			3	23	20	23.5	22	23	22.5	22.33	1.25	5.60					
			4	25.0	23.5	24.5	23.5	23.5	25.0	24.17	0.75	3.11					
			5	24.5	23.2	25.9	24.1	24.6	26.3	24.77	1.15	4.65					
			6	25.7	22.2	25.6	24.0	25.2	25.0	24.62	1.33	5.40					
			7	23.0	21.3	23.0	22.0	21.6	23.7	22.43	0.94	4.19					
8	PCB -114	5.0	1	4.00	4.00	4.50	3.50	4.00	4.00	4.00	0.32	7.91	4.76	0.72	15.2	0.95	2.20
			2	5.16	4.91	5.06	4.59	5.04	5.22	5.00	0.23	4.52					
			3	5.50	5.50	5.00	4.50	5.00	5.00	5.08	0.38	7.40					
			4	6.50	6.00	6.00	5.50	6.00	6.50	6.08	0.38	6.19					
			5	4.1	3.42	4.17	4.11	4.09	4.17	4.01	0.29	7.26					
			6	4.99	4.60	4.60	3.85	4.55	4.85	4.57	0.39	8.61					
			7	4.95	4.4	4.63	3.98	4.57	4.93	4.58	0.36	7.90					
		25.0	1	22.0	22.0	24.5	21.5	22.0	24.5	22.75	1.37	6.02	23.62	1.12	4.73	3.28	4.33
			2	22.83	20.92	22.30	21.71	21.54	23.28	22.10	0.87	3.96					
			3	22.5	20.5	24.0	22.5	23.0	23.0	22.58	1.16	5.13					
			4	25.5	23.5	25.5	24.0	24.0	26.0	24.75	1.04	4.19					
			5	24.1	23.4	25.0	23.4	24.7	26.5	24.52	1.17	4.78					
			6	25.7	22.3	25.6	24.0	25.3	25.2	24.68	1.32	5.33					
			7	24.6	22.4	24.7	23.4	23.1	25.6	23.97	1.19	4.98					
9	PCB -153	5.0	1	4.50	4.00	4.50	4.00	4.00	4.50	4.25	0.27	6.44	4.78	0.63	13.1	0.95	1.95
			2	5.44	5.19	5.31	4.82	5.29	5.43	5.25	0.23	4.36					
			3	5.50	5.00	4.50	4.00	4.50	5.00	4.75	0.52	11.04					
			4	6.00	6.00	6.00	5.50	6.00	6.00	5.92	0.20	3.45					
			5	4.13	3.98	4.21	3.41	4.34	4.39	4.08	0.36	8.79					
			6	5.02	4.60	4.65	4.00	4.55	4.85	4.61	0.35	7.53					

			7	4.98	4.46	4.64	4.03	4.65	4.82	4.60	0.33	7.16					
		25.0	1	25.0	22.5	25.5	23.0	22.0	25.5	23.92	1.59	6.67	23.57	1.04	4.43	3.81	4.54
			2	22.95	20.38	22.42	21.70	21.50	23.21	22.03	1.05	4.76					
			3	23.0	20.0	24.0	22.5	23.5	23.0	22.67	1.40	6.19					
			4	25.0	22.0	25.5	24.0	23.5	25.5	24.25	1.37	5.65					
			5	22.2	22.5	24.9	21.7	22.5	23.4	22.87	1.14	4.98					
			6	25.8	22.0	25.8	24.0	25.2	25.2	24.67	1.46	5.93					
			7	25.1	22.9	25.7	23.8	23.5	26.6	24.60	1.43	5.81					
10	PCB -105	5.0	1	4.00	3.50	4.00	3.50	4.00	4.00	3.83	0.26	6.74	4.63	0.74	15.9	1.00	2.25
			2	4.62	4.31	4.47	4.20	4.51	4.60	4.45	0.17	3.72					
			3	6.00	5.50	5.00	4.50	5.00	5.00	5.17	0.52	9.99					
			4	6.00	6.00	6.00	5.50	6.00	6.50	6.00	0.32	5.27					
			5	4.4	3.73	3.55	4.35	4.22	3.9	4.03	0.35	8.70					
			6	4.98	4.55	4.60	3.85	4.55	4.80	4.56	0.38	8.44					
			7	4.84	4.19	4.41	3.75	4.49	4.77	4.41	0.40	9.10					
		25.0	1	22.5	22.5	25.0	21.0	22.0	24.0	22.83	1.44	6.30	23.17	1.42	6.13	3.37	5.03
			2	21.14	19.18	20.95	20.13	20.03	22.27	20.62	1.07	5.21					
			3	22.5	20.0	23.5	22.0	23.0	23.0	22.33	1.25	5.60					
			4	25.0	23.0	25.0	23.5	23.5	25.5	24.25	1.04	4.28					
			5	22.5	22.9	24.7	22.1	23.7	23.8	23.28	0.96	4.12					
			6	26.0	22.4	26.0	24.0	25.5	25.5	24.90	1.43	5.74					
			7	24.8	22.2	24.2	23.6	23.4	25.5	23.95	1.16	4.82					
11	PCB -138	5.0	1	4.50	4.00	4.50	4.00	4.00	5.00	4.33	0.41	9.42	4.81	0.70	14.5	1.12	2.21
			2	4.77	4.56	4.74	4.15	4.73	4.84	4.63	0.25	5.47					
			3	5.50	5.00	5.00	4.00	4.50	5.00	4.83	0.52	10.68					

12	PCB -126		4	6.50	6.00	6.50	5.50	6.50	6.50	6.25	0.42	6.69	24.38	1.94	7.97	3.59	6.35		
			5	4.06	3.89	4.27	4.31	3.4	4.42	4.06	0.37	9.22							
			6	5.10	4.65	4.70	3.90	4.70	4.95	4.67	0.41	8.88							
			7	5.35	4.64	4.94	4.37	5.1	5.18	4.93	0.36	7.40							
		25.0	1	23.5	22.0	25.0	21.5	22.0	24.0	23.00	1.38	5.99	24.38	1.94	7.97	3.59	6.35		
			2	23.53	21.65	23.04	22.34	21.94	24.08	22.76	0.95	4.17							
			3	23.0	20.0	23.5	22.0	23.0	22.5	22.33	1.25	5.60							
			4	26.5	24.5	27.0	25.5	25.0	27.5	26.00	1.18	4.55							
			5	23.2	22.6	25.2	24.0	23.1	25.2	23.88	1.11	4.67							
			6	26.2	22.5	26.1	24.2	25.6	25.8	25.07	1.45	5.78							
			7	27.8	25.9	28.8	26.9	26.4	30.0	27.63	1.55	5.62							
		12	PCB -126	5.0	1	4.00	4.00	4.50	3.50	3.50	4.50	4.00	0.45	11.18	5.02	0.94	18.8	1.27	2.89
					2	5.40	5.15	5.50	4.96	5.46	5.68	5.36	0.26	4.85					
					3	6.50	6.50	5.50	4.50	5.00	5.50	5.58	0.80	14.35					
4	6.50				6.50	6.50	6.00	6.50	7.00	6.50	0.32	4.87							
5	4.28				3.61	3.70	3.65	4.28	3.81	3.89	0.31	7.99							
6	4.97				4.50	4.50	3.70	4.40	4.70	4.46	0.42	9.52							
7	5.71				5.10	5.25	4.70	5.45	5.74	5.33	0.40	7.43							
25.0	1			22.5	22.0	23.5	21.5	21.0	23.5	22.33	1.03	4.62	24.68	2.57	10.4	3.61	7.91		
	2			24.71	23.11	24.39	23.88	23.60	26.00	24.28	1.01	4.18							
	3			23.0	20.5	24.0	22.0	24.0	22.5	22.67	1.33	5.86							
	4			28.5	26.0	29.0	27.0	27.0	29.5	27.83	1.37	4.91							
	5			21.9	22.5	24.3	21.7	22.0	23.7	22.68	1.07	4.72							
	6			25.4	22.0	25.4	23.3	24.9	24.8	24.30	1.37	5.62							
	7			28.9	27.3	29.9	27.3	27.2	31.3	28.65	1.70	5.92							

13	PCB -167	5.0	1	4.50	3.50	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	0.32	7.91	4.87	0.86	17.7	1.12	2.63
			2	5.00	4.85	4.99	4.45	5.01	5.19	4.92	0.25	5.13					
			3	6.00	5.50	5.00	4.50	5.00	5.00	5.17	0.52	9.99					
			4	6.50	6.50	6.50	5.50	6.50	7.00	6.42	0.49	7.66					
			5	3.96	3.74	3.94	3.35	3.84	4.11	3.82	0.26	6.88					
			6	5.1	4.65	4.65	3.8	4.6	4.9	4.62	0.44	9.61					
			7	5.63	5.04	5.14	4.4	5.21	5.53	5.16	0.44	8.46					
		25.0	1	21.5	20.5	24.5	21.5	21.5	23.0	22.08	1.43	6.47	24.23	2.20	9.09	3.73	7.05
			2	23.99	21.64	23.66	23.04	22.69	24.88	23.32	1.12	4.81					
			3	22.0	19.5	23.5	21.5	23.0	22.0	21.92	1.39	6.36					
			4	27.0	24.5	27.5	26.0	26.0	28.0	26.50	1.26	4.77					
			5	22.3	22.6	24.2	22.6	22.3	24.8	23.13	1.08	4.69					
			6	26.1	22.5	26.2	24.0	25.9	25.8	25.08	1.50	6.00					
			7	27.6	26.2	29.1	26.6	26.4	29.6	27.58	1.46	5.29					
14	PCB -156	5.0	1	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.50	4.08	0.20	5.00	5.15	1.16	22.4	1.30	3.44
			2	4.97	4.76	4.98	4.35	5.00	5.22	4.88	0.30	6.10					
			3	6.00	5.50	5.00	4.00	5.00	5.00	5.08	0.66	13.07					
			4	7.50	7.00	7.00	6.50	7.00	8.00	7.17	0.52	7.21					
			5	4.36	3.62	3.91	3.59	4.38	4.08	3.99	0.35	8.68					
			6	5.15	4.65	4.65	3.9	4.55	4.95	4.64	0.43	9.20					
			7	6.75	6.07	6.1	5.17	6.35	6.81	6.21	0.60	9.62					
		25.0	1	21.5	20.5	23.5	20.0	20.5	22.0	21.33	1.29	6.05	25.51	4.69	18.4	4.16	13.7
			2	24.81	22.53	24.75	23.87	23.51	26.03	24.25	1.22	5.01					
			3	21.5	19.5	22.5	21.5	23.0	21.5	21.58	1.20	5.56					
			4	29.5	26.5	30.5	28.5	28.5	30.5	29.00	1.52	5.23					

			5	21.7	22.2	23.6	22.3	22.9	24.5	22.87	1.03	4.52					
			6	26.0	22.8	26.4	24.0	26.0	26.1	25.22	1.46	5.81					
			7	34.0	33.3	36.4	32.3	32.2	37.9	34.35	2.32	6.75					
15	PCB -157	5.0	1	4.00	4.00	4.00	3.50	4.00	4.00	3.92	0.20	5.21	4.83	0.92	19.1	1.05	2.75
			2	5.03	4.89	5.07	4.55	5.10	5.25	4.98	0.24	4.84					
			3	6.00	5.50	5.00	4.50	5.00	5.00	5.17	0.52	9.99					
			4	7.00	6.50	6.50	6.00	6.50	7.00	6.58	0.38	5.72					
			5	4.35	3.26	3.87	3.59	4.00	3.95	3.84	0.37	9.74					
			6	5.10	4.65	4.65	3.85	4.60	4.90	4.63	0.43	9.19					
			7	5.12	4.58	4.49	4.08	4.77	5.13	4.70	0.40	8.57					
		25.0	1	23.0	21.0	23.5	21.5	21.5	22.5	22.17	0.98	4.44	23.77	1.94	8.18	3.72	6.42
			2	23.04	21.09	22.78	22.04	21.90	23.83	22.45	0.97	4.31					
			3	22.0	19.0	23.0	21.5	23.0	22.0	21.75	1.47	6.78					
			4	27.0	23.0	27.5	26.0	26.0	26.5	26.00	1.58	6.08					
			5	23.5	23.7	23.0	21.0	21.9	22.5	22.60	1.02	4.53					
			6	26.4	22.8	26.5	24.1	26.1	26.1	25.33	1.52	6.02					
			7	26.5	23.9	27.2	25.6	25.2	28.3	26.12	1.56	5.96					
16	PCB -180	5.0	1	4.50	4.50	5.00	3.50	4.00	5.00	4.42	0.58	13.23	4.98	0.74	14.9	1.22	2.36
			2	5.60	5.50	5.60	5.09	5.61	5.76	5.53	0.23	4.15					
			3	5.50	5.00	4.50	4.00	4.50	5.00	4.75	0.52	11.04					
			4	6.50	6.00	6.50	5.50	6.50	6.50	6.25	0.42	6.69					
			5	4.08	3.96	4.17	3.49	4.40	3.77	3.98	0.32	8.00					
			6	5.35	4.85	4.80	4.00	4.95	5.05	4.83	0.45	9.36					
			7	5.46	4.93	5.12	4.31	5.19	5.49	5.08	0.43	8.54					
		25.0	1	22.5	22.0	24.0	21.5	20.5	23.5	22.33	1.29	5.78	24.06	2.32	9.64	3.37	7.19

			2	23.52	21.90	23.38	22.34	22.32	24.26	22.95	0.91	3.94					
			3	22.0	19.5	22.5	21.0	22.5	22.0	21.58	1.16	5.37					
			4	26.5	24.5	27.0	25.5	25.5	27.5	26.08	1.11	4.27					
			5	21.6	22.4	23.7	21.4	21.2	23.1	22.23	1.01	4.54					
			6	26.6	24.2	26.6	24.6	26.4	26.2	25.77	1.08	4.18					
			7	27.5	26.0	28.7	26.5	25.9	30.2	27.47	1.70	6.21					
17	PCB -169	5.0	1	4.00	3.50	5.00	3.50	3.50	4.00	3.92	0.58	14.92	5.19	0.91	17.5	1.50	2.89
			2	5.13	4.98	6.30	4.74	5.31	5.46	5.32	0.54	10.19					
			3	6.50	6.50	7.00	5.00	6.00	5.50	6.08	0.74	12.10					
			4	6.00	6.00	6.50	5.50	6.00	6.00	6.00	0.32	5.27					
			5	4.71	3.97	4.56	4.00	4.54	4.19	4.33	0.32	7.30					
			6	5.05	4.70	4.90	3.70	4.45	4.85	4.61	0.49	10.62					
			7	6.31	5.85	7.05	5.13	5.88	6.15	6.06	0.63	10.41					
		25.0	1	21.0	23.5	22.0	20.0	20.0	22.0	21.42	1.36	6.34	25.60	2.89	11.3	7.79	10.8
			2	25.48	34.83	25.87	24.72	24.70	27.77	27.23	3.89	14.29					
			3	23.0	32.0	24.5	22.0	24.5	21.5	24.58	3.84	15.62					
			4	28.5	20.5	28.5	27.5	27.0	30.0	27.00	3.35	12.39					
			5	22.2	24.2	23.8	22.0	22.7	24.1	23.17	0.99	4.25					
			6	26.1	24.8	26.4	24.2	26.1	26.1	25.62	0.89	3.49					
			7	29.8	25.5	31.7	29.7	29.5	34.9	30.18	3.08	10.19					
18	PCB -189	5.0	1	4.00	4.00	4.00	3.50	4.00	4.00	3.92	0.20	5.21	5.02	0.90	17.8	1.06	2.69
			2	5.21	5.16	5.47	4.82	5.37	5.49	5.25	0.25	4.78					
			3	6.00	5.50	5.00	4.50	5.00	5.00	5.17	0.52	9.99					
			4	6.50	6.50	6.50	6.00	6.50	7.00	6.50	0.32	4.87					
			5	4.58	4.12	3.95	3.57	4.22	3.87	4.05	0.34	8.46					

19	PBB -153		6	5.15	4.65	4.75	3.90	4.80	5.00	4.71	0.44	9.24	24.81	3.16	12.8	3.65	9.47
			7	5.95	5.36	5.69	4.73	5.65	5.99	5.56	0.47	8.40					
		25.0	1	20.5	23.0	23.0	19.5	20.0	23.5	21.58	1.77	8.21					
			2	25.94	26.80	26.01	25.02	24.74	27.48	26.00	1.04	3.99					
			3	21.0	20.0	22.0	20.5	22.5	21.0	21.17	0.93	4.40					
			4	28.5	27.0	29.0	27.5	27.5	29.5	28.17	0.98	3.49					
			5	21.5	22.7	21.7	23.8	22.9	21.7	22.38	0.90	4.04					
			6	26.3	22.8	26.3	24.2	26.3	26.2	25.35	1.50	5.92					
			7	29.1	27.9	29.9	28.0	27.3	31.8	29.00	1.66	5.72					
		20.0	1	18.00	14.00	14.00	14.00	14.00	16.00	15.00	1.67	11.16					
			2	21.8	22.3	23.8	20.0	23.7	24.5	22.68	1.66	7.30					
			3	28.0	26.0	24.0	20.0	22.0	22.0	23.67	2.94	12.44					
			4	26.5	26.0	26.5	24.5	26.0	27.5	26.17	0.98	3.76					
			5	19.5	20.1	18.8	15.8	17.6	19.5	18.55	1.60	8.60					
			6	19.5	18.1	18.0	14.0	16.6	18.3	17.42	1.91	10.97					
7	23.8		21.1	22.2	19.2	22.7	25.0	22.33	2.04	9.12							
80.0	1	86.0	74.0	98.0	82.0	86.0	88.0	85.67	7.84	9.15							
	2	119.0	115.1	124.2	117.6	120.2	134.0	121.68	6.74	5.54							
	3	84.0	76.0	88.0	86.0	92.0	84.0	85.00	5.33	6.27							
	4	117.5	108.5	119.5	116.5	117	124.5	117.25	5.19	4.43							
	5	92.5	85.6	84.2	90.0	92.7	86.2	88.53	3.69	4.17							
	6	103.7	89.0	104.9	92.5	102.4	98.4	98.48	6.47	6.57							
	7	116.0	110.3	122.1	114.1	109.3	128.6	116.73	7.40	6.34							

附表 1-7 7 家实验室固废浸出液样品基体加标的精密度测试数据汇总

序号	物质名称	浓度值 (µg/L)	实验室编号	测定值(µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 S (µg/L)	相对标准偏差 (%)	总平均值 (µg/L)	总标准偏差 S (µg/L)	总相对标准偏差 (%)	重复性限 r (µg/L)	再现性限 R (µg/L)
				第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次								
1	PCB-28	0.33	1	0.233	0.267	0.233	0.233	0.267	0.233	0.24	0.02	7.19	0.26	0.04	15.9	0.05	0.13
			2	0.300	0.320	0.300	0.300	0.310	0.280	0.30	0.01	4.41					
			3	0.233	0.267	0.267	0.267	0.267	0.233	0.26	0.02	6.87					
			4	0.33	0.37	0.33	0.33	0.37	0.3	0.34	0.03	8.02					
			5	0.24	0.27	0.25	0.23	0.26	0.21	0.24	0.02	8.88					
			6	0.227	0.253	0.23	0.233	0.253	0.203	0.23	0.02	8.01					
			7	0.22	0.24	0.22	0.22	0.24	0.2	0.22	0.02	6.74					
	1.33	1	0.833	1.000	0.867	0.733	0.900	0.933	0.88	0.09	10.39	0.98	0.08	8.32	0.44	0.46	
		2	0.910	1.030	0.970	0.850	1.230	1.050	1.01	0.13	13.14						
		3	0.867	1.033	0.933	0.800	1.200	0.733	0.93	0.17	18.24						
		4	0.970	1.130	1.070	0.900	1.370	0.900	1.06	0.18	16.95						
		5	0.920	1.030	1.000	0.890	1.310	1.340	1.08	0.20	18.07						
		6	0.800	0.893	1.040	0.963	0.827	0.830	0.89	0.09	10.45						
		7	0.870	1.010	0.940	0.810	1.260	1.270	1.03	0.20	19.13						
2	PCB-52	0.33	1	0.233	0.233	0.233	0.233	0.267	0.267	0.24	0.02	7.19	0.25	0.03	12.5	0.05	0.10
			2	0.270	0.280	0.260	0.260	0.280	0.240	0.27	0.02	5.72					
			3	0.233	0.267	0.233	0.233	0.267	0.2	0.24	0.03	10.59					
			4	0.3	0.33	0.33	0.33	0.33	0.3	0.32	0.02	4.84					
			5	0.24	0.22	0.23	0.22	0.25	0.2	0.23	0.02	7.73					

			6	0.237	0.26	0.237	0.237	0.257	0.207	0.24	0.02	7.94	0.98	0.06	6.32	0.41	0.41							
			7	0.23	0.25	0.23	0.25	0.26	0.21	0.24	0.02	7.70												
		1.33	1	0.867	1.000	0.933	0.800	0.933	0.933	0.91	0.07	7.55												
			2	0.890	1.010	0.950	0.820	1.170	1.040	0.98	0.12	12.51												
			3	0.867	1.033	0.933	0.800	1.200	0.800	0.94	0.16	16.56												
			4	0.900	1.070	1.000	0.830	1.270	0.830	0.98	0.17	17.25												
			5	0.990	1.040	0.990	0.870	1.250	1.280	1.07	0.16	15.08												
			6	0.817	0.910	1.083	1.003	0.833	0.837	0.91	0.11	11.83												
			7	0.890	1.070	0.950	0.820	1.270	1.260	1.04	0.19	18.24												
		3	PCB -101	0.33	1	0.267	0.267	0.233	0.233	0.267	0.267	0.26						0.02	6.87	0.25	0.04	15.6	0.06	0.12
					2	0.240	0.250	0.220	0.220	0.240	0.210	0.23						0.02	6.74					
					3	0.233	0.267	0.233	0.233	0.233	0.2	0.23						0.02	9.09					
					4	0.33	0.37	0.33	0.33	0.37	0.3	0.34						0.03	8.02					
					5	0.24	0.25	0.22	0.22	0.23	0.24	0.23						0.01	5.19					
					6	0.233	0.26	0.23	0.23	0.257	0.207	0.24						0.02	8.34					
7	0.24				0.25	0.23	0.22	0.26	0.2	0.23	0.02	9.26												
1.33	1			0.833	1.000	0.967	0.800	0.900	0.933	0.91	0.08	8.54	0.93	0.10	10.6	0.49	0.52							
	2			0.930	1.090	1.000	0.850	1.230	1.130	1.04	0.14	13.38												
	3			0.833	1.033	0.900	0.733	1.133	0.933	0.93	0.14	15.32												
	4			0.930	1.100	1.000	0.870	1.270	0.870	1.01	0.16	15.47												
	5			0.920	0.990	0.940	0.860	1.170	1.200	1.01	0.14	13.78												
	6			0.777	0.890	1.093	1.003	0.820	0.817	0.90	0.12	13.73												
	7			0.860	1.060	0.940	0.810	0.690	0.130	0.75	0.33	43.75												
4	PCB -81			0.33	1	0.267	0.233	0.200	0.233	0.233	0.233	0.23						0.02	9.09					
		2	0.290		0.300	0.270	0.270	0.290	0.250	0.28	0.02	6.59												

5	PCB -77		3	0.267	0.3	0.267	0.267	0.3	0.233	0.27	0.03	9.24	1.00	0.11	10.6	0.43	0.49		
			4	0.4	0.43	0.4	0.4	0.43	0.4	0.41	0.02	3.78							
			5	0.23	0.22	0.27	0.2	0.21	0.21	0.22	0.03	11.21							
			6	0.23	0.25	0.223	0.227	0.257	0.203	0.23	0.02	8.41							
			7	0.23	0.25	0.22	0.21	0.25	0.2	0.23	0.02	9.11							
		1.33	1	0.800	1.000	0.900	0.700	0.867	0.967	0.87	0.11	12.66	1.00	0.11	10.6	0.43	0.49		
		2	0.990	1.170	1.070	0.930	1.320	1.170	1.11	0.14	12.74								
		3	0.833	1.000	0.933	0.733	1.100	0.900	0.92	0.13	13.96								
		4	1.030	1.230	1.130	1.000	1.430	1.000	1.14	0.17	14.91								
		5	0.940	0.990	0.930	0.870	1.220	1.270	1.04	0.17	16.07								
		6	0.767	0.893	1.073	1.007	0.827	0.830	0.90	0.12	13.09								
		7	0.870	1.110	0.930	0.830	1.300	1.300	1.06	0.21	20.01								
		5	PCB -77	0.33	1	0.233	0.233	0.200	0.200	0.233	0.267	0.23	0.03	11.05	0.27	0.08	29.1	0.06	0.23
					2	0.280	0.290	0.260	0.260	0.280	0.240	0.27	0.02	6.84					
3	0.3				0.333	0.3	0.3	0.333	0.3	0.31	0.02	5.48							
4	0.43				0.47	0.4	0.43	0.47	0.4	0.43	0.03	7.25							
5	0.23				0.22	0.27	0.2	0.21	0.21	0.22	0.03	11.21							
6	0.227				0.247	0.22	0.223	0.257	0.207	0.23	0.02	8.02							
7	0.21				0.23	0.2	0.2	0.23	0.19	0.21	0.02	7.97							
1.33	1			0.767	0.967	0.833	0.733	0.833	0.933	0.84	0.09	10.80	0.99	0.10	10.0	0.38	0.45		
2	0.960			1.130	1.030	0.900	1.270	1.110	1.07	0.13	12.42								
3	0.833			1.033	0.967	0.767	1.133	0.967	0.95	0.13	13.98								
4	1.030			1.230	1.130	1.000	1.430	1.000	1.14	0.17	14.91								
5	0.940			1.000	0.940	0.910	1.130	1.090	1.00	0.09	8.96								
6	0.760			0.890	1.073	1.003	0.840	0.830	0.90	0.12	13.04								

			7	0.850	1.050	0.910	0.800	1.230	1.240	1.01	0.19	18.86					
6	PCB -123	0.33	1	0.233	0.267	0.233	0.233	0.233	0.233	0.24	0.01	5.82	0.27	0.07	24.3	0.05	0.19
			2	0.280	0.300	0.260	0.260	0.280	0.260	0.27	0.02	5.97					
			3	0.3	0.333	0.3	0.3	0.333	0.3	0.31	0.02	5.48					
			4	0.4	0.4	0.37	0.4	0.43	0.37	0.40	0.02	5.72					
			5	0.21	0.23	0.22	0.19	0.19	0.18	0.20	0.02	9.67					
			6	0.23	0.253	0.22	0.22	0.253	0.207	0.23	0.02	8.20					
			7	0.24	0.25	0.22	0.21	0.27	0.21	0.23	0.02	10.38					
		1.33	1	0.800	0.967	0.867	0.767	0.833	0.900	0.86	0.07	8.42	0.97	0.08	7.92	0.50	0.50
			2	0.930	1.090	1.000	0.880	1.220	1.110	1.04	0.13	12.11					
			3	0.800	0.967	0.900	0.733	1.067	1.167	0.94	0.16	17.33					
			4	0.900	1.130	1.070	0.900	1.300	0.870	1.03	0.17	16.50					
			5	0.860	1.050	0.880	0.890	1.040	1.080	0.97	0.10	10.34					
			6	0.760	0.880	1.080	1.003	0.813	0.820	0.89	0.12	13.87					
			7	0.510	1.200	0.960	0.870	1.390	1.400	1.06	0.34	32.63					
7	PCB -118	0.33	1	0.233	0.233	0.233	0.200	0.233	0.267	0.23	0.02	9.09	0.26	0.06	23.4	0.06	0.18
			2	0.320	0.330	0.300	0.300	0.330	0.300	0.31	0.02	4.80					
			3	0.267	0.233	0.2	0.233	0.267	0.2	0.23	0.03	12.84					
			4	0.37	0.4	0.37	0.37	0.4	0.37	0.38	0.02	4.08					
			5	0.24	0.21	0.23	0.22	0.22	0.2	0.22	0.01	6.43					
			6	0.227	0.253	0.217	0.227	0.257	0.203	0.23	0.02	9.03					
			7	0.23	0.24	0.22	0.21	0.24	0.19	0.22	0.02	8.76					
		1.33	1	0.767	1.000	0.867	0.700	0.833	0.967	0.86	0.11	13.42	0.95	0.06	5.87	0.38	0.38
			2	0.890	1.040	0.960	0.840	1.150	1.050	0.99	0.11	11.54					
			3	0.867	1.033	0.933	0.733	1.133	0.933	0.94	0.14	14.62					

			4	0.930	1.100	1.030	0.870	1.270	0.870	1.01	0.16	15.42					
			5	0.960	1.010	0.940	0.860	1.130	1.130	1.01	0.11	10.77					
			6	0.790	0.897	1.113	1.020	0.830	0.837	0.91	0.13	13.79					
			7	0.820	1.010	0.870	0.770	1.170	1.180	0.97	0.18	18.34					
8	PCB -114	0.33	1	0.233	0.267	0.233	0.200	0.233	0.233	0.23	0.02	9.09	0.27	0.06	21.1	0.06	0.17
			2	0.300	0.310	0.280	0.280	0.300	0.270	0.29	0.02	5.34					
			3	0.267	0.3	0.267	0.267	0.3	0.233	0.27	0.03	9.24					
			4	0.37	0.4	0.37	0.37	0.4	0.37	0.38	0.02	4.08					
			5	0.24	0.24	0.24	0.23	0.24	0.19	0.23	0.02	8.70					
			6	0.227	0.253	0.227	0.223	0.257	0.203	0.23	0.02	8.71					
			7	0.24	0.25	0.22	0.2	0.25	0.19	0.23	0.03	11.50					
		1.33	1	0.800	0.967	0.900	0.733	0.867	0.900	0.86	0.08	9.63	0.96	0.07	7.03	0.38	0.39
			2	0.910	1.060	0.990	0.860	1.190	1.080	1.02	0.12	11.87					
			3	0.833	1.000	0.967	0.767	1.100	0.933	0.93	0.12	12.78					
			4	0.930	1.130	1.030	0.900	1.300	0.900	1.03	0.16	15.43					
			5	1.060	0.970	0.940	0.860	1.120	1.180	1.02	0.12	11.72					
			6	0.760	0.887	1.080	1.013	0.813	0.820	0.90	0.13	14.02					
			7	0.830	1.040	0.890	0.780	1.210	1.210	0.99	0.19	19.04					
9	PCB -153	0.33	1	0.267	0.267	0.233	0.233	0.267	0.267	0.26	0.02	6.87	0.26	0.04	17.0	0.05	0.13
			2	0.300	0.310	0.280	0.280	0.300	0.270	0.29	0.02	5.34					
			3	0.267	0.267	0.233	0.233	0.267	0.233	0.25	0.02	7.45					
			4	0.33	0.37	0.33	0.33	0.37	0.3	0.34	0.03	8.02					
			5	0.22	0.23	0.22	0.2	0.21	0.19	0.21	0.01	6.95					
			6	0.24	0.26	0.23	0.223	0.26	0.21	0.24	0.02	8.52					
			7	0.23	0.24	0.21	0.21	0.24	0.19	0.22	0.02	9.09					

		1.33	1	0.867	1.033	0.900	0.767	0.900	0.933	0.90	0.09	9.63	0.95	0.04	4.65	0.37	0.39	
			2	0.870	1.020	0.950	0.830	1.150	1.060	0.98	0.12	12.28						
			3	0.833	1.000	0.933	0.767	1.100	0.967	0.93	0.12	12.78						
			4	0.900	1.100	1.000	0.830	1.270	0.870	1.00	0.17	16.73						
			5	0.930	0.950	0.920	0.870	1.090	1.090	0.98	0.09	9.53						
			6	0.767	0.887	1.087	1.007	0.813	0.820	0.90	0.13	13.94						
			7	0.830	1.050	0.900	0.790	1.220	1.230	1.00	0.19	19.26						
10	PCB -105	0.33	1	0.233	0.267	0.200	0.233	0.233	0.267	0.24	0.03	10.59	0.26	0.06	22.7	0.06	0.17	
			2	0.270	0.280	0.250	0.250	0.270	0.240	0.26	0.02	5.96						
			3	0.3	0.3	0.267	0.267	0.3	0.267	0.28	0.02	6.38						
			4	0.37	0.4	0.37	0.37	0.4	0.37	0.38	0.02	4.08						
			5	0.23	0.22	0.22	0.19	0.23	0.19	0.21	0.02	8.73						
			6	0.223	0.253	0.22	0.223	0.257	0.207	0.23	0.02	8.64						
			7	0.22	0.24	0.21	0.19	0.23	0.18	0.21	0.02	10.94						
			1.33	1	0.800	0.967	0.900	0.733	0.867	0.967	0.87	0.09	10.68	0.96	0.06	6.24	0.39	0.39
				2	0.890	1.040	0.950	0.840	1.170	1.040	0.99	0.12	12.10					
				3	0.833	1.000	0.933	0.733	1.100	0.933	0.92	0.13	13.86					
				4	0.930	1.130	1.030	0.900	1.300	0.900	1.03	0.16	15.43					
				5	1.010	1.010	0.910	0.860	1.120	1.140	1.01	0.11	11.00					
				6	0.770	0.883	1.093	1.013	0.820	0.823	0.90	0.13	14.01					
				7	0.800	1.050	0.870	0.760	1.210	1.200	0.98	0.20	20.33					
11	PCB -138	0.33	1	0.233	0.267	0.200	0.233	0.267	0.267	0.24	0.03	11.22	0.26	0.05	21.0	0.06	0.16	
			2	0.260	0.270	0.240	0.240	0.260	0.230	0.25	0.02	6.20						
			3	0.233	0.267	0.233	0.267	0.267	0.233	0.25	0.02	7.45						
			4	0.37	0.4	0.37	0.37	0.4	0.37	0.38	0.02	4.08						

			5	0.22	0.25	0.24	0.2	0.25	0.19	0.23	0.03	11.50	0.96	0.06	6.41	0.38	0.39							
			6	0.233	0.257	0.237	0.223	0.26	0.22	0.24	0.02	7.07												
			7	0.24	0.24	0.22	0.21	0.25	0.19	0.23	0.02	10.04												
		1.33	1	0.867	1.000	0.900	0.733	0.833	0.967	0.88	0.10	10.89												
			2	0.870	1.030	0.950	0.820	1.150	1.050	0.98	0.12	12.51												
			3	0.833	1.000	0.933	0.733	1.100	0.967	0.93	0.13	13.92												
			4	0.930	1.130	1.030	0.900	1.330	0.900	1.04	0.17	16.34												
			5	0.980	0.970	0.900	0.900	1.090	1.110	0.99	0.09	9.14												
			6	0.747	0.877	1.077	1.003	0.813	0.817	0.89	0.13	14.19												
			7	0.850	1.070	0.900	0.810	1.250	1.240	1.02	0.20	19.17												
		12	PCB -126	0.33	1	0.267	0.233	0.200	0.233	0.233	0.267	0.24						0.03	10.59	0.28	0.08	28.3	0.06	0.23
					2	0.340	0.340	0.310	0.310	0.330	0.300	0.32						0.02	5.35					
					3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.267	0.29						0.01	4.57					
4	0.43				0.47	0.43	0.43	0.47	0.4	0.44	0.03	6.19												
5	0.24				0.26	0.24	0.22	0.26	0.22	0.24	0.02	7.45												
6	0.217				0.237	0.213	0.213	0.247	0.197	0.22	0.02	8.24												
7	0.22				0.24	0.21	0.21	0.22	0.19	0.22	0.02	7.64												
1.33	1			0.767	0.967	0.867	0.733	0.800	0.933	0.84	0.09	11.08	1.00	0.13	12.6	0.41	0.51							
	2			0.980	1.150	1.060	0.920	1.290	1.130	1.09	0.13	12.13												
	3			0.800	0.967	0.967	0.733	1.067	0.933	0.91	0.12	13.45												
	4			1.070	1.270	1.170	1.030	1.530	1.030	1.18	0.19	16.37												
	5			1.070	1.060	0.990	0.910	1.110	1.150	1.05	0.09	8.24												
	6			0.723	0.857	1.050	0.990	0.790	0.793	0.87	0.13	14.66												
	7	0.850	1.130	0.890	0.800	1.270	1.270	1.04	0.21	20.72														
13	PCB	0.33	1	0.267	0.267	0.233	0.233	0.267	0.233	0.25	0.02	7.45	0.26	0.07	25.8	0.06	0.20							

	-167		2	0.290	0.300	0.270	0.270	0.290	0.260	0.28	0.02	5.53					
			3	0.267	0.3	0.267	0.267	0.267	0.233	0.27	0.02	7.94					
			4	0.4	0.43	0.4	0.4	0.43	0.37	0.41	0.02	5.58					
			5	0.18	0.24	0.22	0.15	0.18	0.17	0.19	0.03	17.61					
			6	0.227	0.243	0.23	0.227	0.253	0.207	0.23	0.02	6.80					
			7	0.24	0.25	0.22	0.22	0.26	0.2	0.23	0.02	9.62					
			1.33	1	0.767	1.000	0.867	0.733	0.867	0.967	0.87	0.11					
		2		0.890	1.050	0.970	0.840	1.190	1.070	1.00	0.13	12.79					
		3		0.800	0.967	0.933	0.733	1.067	0.900	0.90	0.12	13.27					
		4		0.970	1.170	1.070	0.930	1.400	0.930	1.08	0.18	16.98					
		5		0.970	0.970	0.890	0.910	1.110	1.090	0.99	0.09	9.21					
		6		0.720	0.853	1.043	0.983	0.793	0.797	0.86	0.12	14.31					
		14	PCB -156	0.33	1	0.267	0.267	0.233	0.233	0.267	0.233	0.25	0.02	7.45	0.27	0.08	28.8
2	0.290				0.300	0.260	0.260	0.280	0.250	0.27	0.02	7.19					
3	0.267				0.3	0.267	0.267	0.267	0.233	0.27	0.02	7.94					
4	0.43				0.47	0.43	0.43	0.47	0.43	0.44	0.02	4.66					
5	0.19				0.24	0.25	0.17	0.19	0.19	0.21	0.03	15.66					
6	0.227				0.247	0.227	0.217	0.25	0.2	0.23	0.02	8.21					
7	0.25				0.27	0.23	0.23	0.28	0.21	0.25	0.03	10.88					
1.33	1			0.833	1.000	0.900	0.767	0.800	0.933	0.87	0.09	10.08	1.00	0.13	13.3	0.43	0.54
	2			0.900	1.070	0.990	0.860	1.220	1.090	1.02	0.13	13.01					
	3			0.800	0.933	0.900	0.700	1.033	0.933	0.88	0.12	13.22					
	4			1.030	1.230	1.170	1.000	1.470	1.000	1.15	0.18	15.97					
	5			0.970	1.030	0.950	0.850	1.140	1.170	1.02	0.12	11.89					

			6	0.710	0.840	1.027	0.973	0.783	0.787	0.85	0.12	14.31					
			7	0.950	1.270	1.000	0.920	1.440	1.460	1.17	0.25	21.11					
15	PCB -157	0.33	1	0.233	0.233	0.267	0.200	0.233	0.233	0.23	0.02	9.09	0.27	0.07	26.1	0.06	0.20
			2	0.310	0.310	0.280	0.280	0.300	0.270	0.29	0.02	5.91					
			3	0.267	0.3	0.267	0.267	0.3	0.267	0.28	0.02	6.13					
			4	0.4	0.43	0.4	0.4	0.43	0.4	0.41	0.02	3.78					
			5	0.23	0.25	0.23	0.18	0.17	0.21	0.21	0.03	14.76					
			6	0.223	0.25	0.22	0.22	0.247	0.2	0.23	0.02	8.30					
			7	0.23	0.24	0.21	0.21	0.24	0.19	0.22	0.02	9.09					
		1.33	1	0.800	1.000	0.933	0.733	0.867	0.933	0.88	0.10	11.18	0.97	0.09	9.43	0.39	0.44
			2	0.930	1.090	1.010	0.880	1.220	1.100	1.04	0.12	11.96					
			3	0.767	0.967	0.900	0.733	1.033	0.900	0.88	0.11	13.02					
			4	0.970	1.170	1.100	0.930	1.370	0.930	1.08	0.17	16.05					
			5	1.000	0.990	0.890	0.890	1.120	1.120	1.00	0.10	10.29					
			6	0.713	0.843	1.033	0.980	0.787	0.793	0.86	0.12	14.37					
			7	0.870	1.070	0.910	0.810	1.260	1.280	1.03	0.20	19.61					
16	PCB -180	0.33	1	0.267	0.267	0.267	0.200	0.300	0.267	0.26	0.03	12.56	0.26	0.05	19.7	0.06	0.16
			2	0.340	0.340	0.310	0.310	0.330	0.310	0.32	0.02	4.66					
			3	0.233	0.267	0.233	0.233	0.267	0.233	0.24	0.02	7.19					
			4	0.37	0.37	0.33	0.33	0.37	0.33	0.35	0.02	6.26					
			5	0.23	0.24	0.23	0.2	0.22	0.18	0.22	0.02	10.39					
			6	0.237	0.26	0.233	0.23	0.267	0.217	0.24	0.02	7.91					
			7	0.23	0.24	0.2	0.2	0.24	0.19	0.22	0.02	10.39					
		1.33	1	0.833	1.067	0.933	0.733	0.867	0.933	0.89	0.11	12.59	0.95	0.06	6.75	0.40	0.40
			2	0.860	1.020	0.950	0.820	1.160	1.060	0.98	0.13	13.03					

			3	0.800	0.967	0.900	0.700	1.033	0.900	0.88	0.12	13.44					
			4	0.930	1.130	1.030	0.870	1.300	0.870	1.02	0.17	16.59					
			5	1.010	0.940	0.910	0.860	1.090	1.110	0.99	0.10	10.19					
			6	0.740	0.867	1.050	0.990	0.800	0.803	0.88	0.12	13.80					
			7	0.850	1.070	0.870	0.790	1.240	1.270	1.02	0.21	20.55					
17	PCB -169	0.33	1	0.217	0.220	0.250	0.240	0.223	0.247	0.23	0.01	6.25	0.29	0.07	24.2	0.06	0.21
			2	0.340	0.350	0.310	0.310	0.370	0.350	0.34	0.02	7.10					
			3	0.3	0.333	0.3	0.3	0.333	0.3	0.31	0.02	5.48					
			4	0.4	0.43	0.4	0.4	0.47	0.43	0.42	0.03	6.61					
			5	0.26	0.27	0.28	0.25	0.29	0.22	0.26	0.02	9.49					
			6	0.213	0.237	0.217	0.22	0.253	0.21	0.23	0.02	7.40					
			7	0.25	0.26	0.24	0.21	0.28	0.27	0.25	0.02	9.87					
		1.33	1	0.733	0.933	0.833	0.700	0.867	0.967	0.84	0.11	12.68	1.01	0.14	13.9	0.47	0.58
			2	0.900	1.190	1.020	0.850	1.290	1.190	1.07	0.18	16.51					
			3	0.833	1.000	0.967	0.733	1.067	0.933	0.92	0.12	13.09					
			4	1.000	1.300	1.170	0.970	1.500	1.000	1.16	0.21	18.24					
			5	1.060	1.120	1.040	0.930	1.320	1.170	1.11	0.13	11.96					
			6	0.683	0.817	1.003	0.947	0.770	0.760	0.83	0.12	14.65					
			7	0.890	1.280	0.950	0.860	1.390	1.380	1.13	0.25	22.32					
18	PCB -189	0.33	1	0.267	0.233	0.233	0.233	0.233	0.267	0.24	0.02	7.19	0.27	0.06	21.9	0.06	0.17
			2	0.330	0.330	0.300	0.300	0.320	0.300	0.31	0.02	4.80					
			3	0.267	0.3	0.267	0.267	0.3	0.267	0.28	0.02	6.13					
			4	0.4	0.4	0.37	0.37	0.4	0.37	0.39	0.02	4.27					
			5	0.23	0.27	0.29	0.24	0.24	0.2	0.25	0.03	12.84					
			6	0.217	0.237	0.203	0.213	0.247	0.2	0.22	0.02	8.56					

			7	0.23	0.24	0.21	0.2	0.25	0.2	0.22	0.02	9.64					
		1.33	1	0.800	0.967	0.833	0.700	0.767	0.933	0.83	0.10	12.13	0.96	0.11	11.9	0.41	0.49
			2	0.880	1.080	0.980	0.840	1.200	1.100	1.01	0.14	13.66					
			3	0.800	0.900	0.900	0.700	0.967	0.867	0.86	0.09	10.94					
			4	0.970	1.200	1.100	0.930	1.400	0.930	1.09	0.19	17.13					
			5	1.040	1.000	0.960	0.950	1.250	1.160	1.06	0.12	11.34					
			6	0.677	0.813	0.990	0.950	0.757	0.757	0.82	0.12	14.78					
			7	0.840	1.080	0.870	0.790	1.260	1.270	1.02	0.22	21.13					
19	PBB -153	1.33	1	1.067	1.067	1.067	0.800	0.933	0.933	0.98	0.11	11.16	1.11	0.36	32.7	0.23	1.03
			2	1.550	1.480	1.340	1.320	1.410	1.330	1.41	0.09	6.66					
			3	1.2	1.33	1.33	1.33	1.33	1.2	1.29	0.07	5.22					
			4	1.7	1.8	1.67	1.63	1.77	1.6	1.70	0.08	4.61					
			5	0.73	0.94	0.78	0.84	0.76	0.77	0.80	0.08	9.47					
			6	0.757	0.78	0.703	0.72	0.847	0.707	0.75	0.06	7.35					
			7	0.84	0.91	0.78	0.75	0.9	0.73	0.82	0.08	9.38					
		5.33	1	0.733	0.967	0.800	0.667	0.800	0.900	0.81	0.11	13.43	3.55	1.35	38.0	1.74	4.10
			2	3.800	4.600	4.400	3.630	5.270	4.630	4.39	0.60	13.68					
			3	3.200	3.730	3.730	2.930	4.000	3.600	3.53	0.39	11.15					
			4	4.170	5.170	4.770	4.030	6.000	4.070	4.70	0.78	16.59					
			5	3.730	4.260	4.140	4.150	6.170	4.710	4.53	0.86	19.08					
			6	2.903	2.900	3.427	3.357	2.647	2.617	2.98	0.35	11.61					
			7	3.270	4.090	3.400	3.020	4.910	4.890	3.93	0.83	21.14					

1.4 准确度测试原始结果

1.4.1 样品准备

固废加标样品分析：称取8份20 g的固废样品于萃取池中，在其中六份样品加入0.5 μg 的目标物及2.0 μg 的替代物标准，按照方法进行处理，净化浓缩后所有样品中均加入0.25 μg 的内标，定容至1 ml，按照方法进行分析。

浸出液样品分析：移取7份300 ml的浸出液样品，在其中六份样品加入0.4 μg 的目标物及1.6 μg 的替代物标准，按照方法进行处理，净化浓缩后加入0.25 μg 的内标，定容至1 ml，按照方法进行分析。固废加标样品准确度及浸出液加标样品准确度计算见附表1-8和附表1-9。

1.4.2 准确度测试结论

七家验证实验室加标回收实验，固废样品加标回收率范围在92.0% ~103%之间，固废浸出液加标样品加标回收率范围在70.2%~75.8%之间。

附表 1-8 固废加标样品准确度测试原始数据

序号	物质名称	实验室编号	原始样品		测定值(μg/kg)						平均值 (μg/kg)	标准偏差 S (μg/kg)	相对标准偏差 (%)	加标量 (μg)	回收率 $\bar{p} \pm 2S_{\bar{p}}$ (%)
			(μg/kg)		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次					
1	PCB-28	1	ND	ND	23.50	22.00	24.50	22.00	22.00	25.50	23.25	1.51	6.49	0.50	93.1 ±9.2
		2	ND	ND	22.68	20.25	21.93	20.97	20.4	22.69	21.49	1.10	5.12		
		3	ND	ND	23.5	20.5	24.5	22.0	22.0	23.5	22.67	1.44	6.34		
		4	ND	ND	25.5	23.0	25.0	23.0	22.5	25.0	24.00	1.30	5.43		
		5	ND	ND	23.95	21.05	24.00	21.75	22.10	23.70	22.76	1.28	5.63		
		6	ND	ND	25.65	23.87	26.58	24.62	23.69	26.29	25.12	1.24	4.92		
		7	ND	ND	25.32	22.17	24.50	23.24	22.73	24.19	23.69	1.18	4.99		
2	PCB-52	1	ND	ND	24.00	22.00	25.00	22.50	22.50	25.50	23.58	1.46	6.21	0.50	92.0 ±9.8
		2	ND	ND	21.96	19.57	21.36	20.41	20.0	21.88	20.86	1.01	4.84		
		3	ND	ND	23.5	20.5	24.0	21.5	22.0	24.0	22.58	1.46	6.48		
		4	ND	ND	24.0	21.0	23.5	22.0	21.5	23.5	22.58	1.24	5.50		
		5	ND	ND	24.50	21.25	24.45	22.55	22.80	23.95	23.25	1.28	5.50		
		6	ND	ND	25.89	23.39	26.44	24.22	23.98	25.54	24.91	1.21	4.87		
		7	ND	ND	24.34	21.66	24.34	22.39	21.92	24.72	23.23	1.38	5.96		
3	PCB-10 1	1	ND	ND	23.50	22.00	25.00	22.50	23.00	25.50	23.58	1.39	5.91	0.50	94.3 ±6.0
		2	ND	ND	24.45	21.57	23.61	22.95	22.42	24.33	23.22	1.13	4.85		
		3	ND	ND	23.5	20.5	24.5	22.5	23.0	23.5	22.92	1.36	5.92		
		4	ND	ND	25.5	22.5	25.0	23.5	23.5	25.5	24.25	1.25	5.18		
		5	ND	ND	25.05	21.40	25.10	23.40	24.15	24.40	23.92	1.38	5.79		
		6	ND	ND	24.8	22.77	26.11	24.23	24.54	25.49	24.66	1.15	4.65		

		7	ND	ND	25.31	22.50	14.18	23.65	23.26	26.06	22.49	4.28	19.04		
4	PCB-81	1	ND	ND	24.50	22.50	24.50	22.50	22.00	24.50	23.42	1.20	5.13	0.50	100 ±14
		2	ND	ND	25.31	23.03	24.53	24.15	23.69	25.73	24.41	1.01	4.12		
		3	ND	ND	23.0	21.0	24.0	22.5	23.5	23.5	22.92	1.07	4.66		
		4	ND	ND	27.5	26.0	27.5	26.0	26.0	28.0	26.83	0.93	3.47		
		5	ND	ND	25.30	22.20	25.45	23.50	24.65	25.00	24.35	1.26	5.18		
		6	ND	ND	24.93	25.57	27.42	24.35	25.72	27.47	25.91	1.29	4.96		
		7	ND	ND	28.24	26.95	28.84	26.53	26.25	29.88	27.78	1.44	5.18		
5	PCB-77	1	ND	ND	22.00	22.00	25.50	21.00	22.50	24.00	22.83	1.63	7.15	0.50	95.9 ±10
		2	ND	ND	23.99	21.71	23.19	22.72	22.38	24.62	23.10	1.07	4.62		
		3	ND	ND	23.5	21.5	24.5	22.5	24.5	24.0	23.42	1.20	5.13		
		4	ND	ND	27.0	26.5	27.0	25.5	25.5	28.0	26.58	0.97	3.65		
		5	ND	ND	25.70	22.30	25.55	23.50	24.85	25.00	24.48	1.32	5.40		
		6	ND	ND	24.31	22.08	24.42	22.01	23.07	24.2	23.35	1.12	4.80		
		7	ND	ND	24.87	22.62	24.79	23.29	23.15	25.85	24.10	1.26	5.21		
6	PCB-123	1	ND	ND	23.50	24.50	24.50	22.00	22.50	25.00	23.67	1.21	5.12	0.50	103 ±26
		2	ND	ND	23.93	23.64	23.29	22.85	22.53	24.14	23.40	0.63	2.67		
		3	ND	ND	27.5	24.0	28.5	26.5	27.5	27.5	26.92	1.56	5.81		
		4	ND	ND	26.5	27.0	27.0	25.0	25.0	26.5	26.17	0.93	3.56		
		5	ND	ND	25.60	22.15	25.35	23.75	24.90	24.90	24.44	1.29	5.28		
		6	ND	ND	21.73	22.6	24.03	21.89	21.73	23.81	22.63	1.05	4.64		
		7	ND	ND	32.09	33.13	33.46	30.04	29.97	34.84	32.26	1.95	6.05		
7	PCB-118	1	ND	ND	24.00	24.00	24.00	21.00	22.50	24.00	23.25	1.25	5.40	0.50	92.9 ±11
		2	ND	ND	21.83	20.1	21.15	20.58	20.38	21.98	21.00	0.78	3.71		

		3	ND	ND	23.0	20.0	23.5	22.0	23.0	22.5	22.33	1.25	5.60		
		4	ND	ND	25.0	23.5	24.5	23.5	23.5	25.0	24.17	0.75	3.11		
		5	ND	ND	25.65	22.15	25.60	23.95	25.15	25.00	24.58	1.34	5.45		
		6	ND	ND	24.54	23.16	25.94	24.14	24.58	26.34	24.78	1.18	4.74		
		7	ND	ND	23.01	21.27	22.97	22.03	21.63	23.65	22.43	0.92	4.12		
8	PCB-114	1	ND	ND	22.00	22.00	24.50	21.50	22.00	24.50	22.75	1.37	6.02	0.50	94.5 ±8.8
		2	ND	ND	22.83	20.92	22.3	21.71	21.54	23.28	22.10	0.87	3.96		
		3	ND	ND	22.5	20.5	24.0	22.5	23.0	23.0	22.58	1.16	5.13		
		4	ND	ND	25.5	23.5	25.5	24.0	24.0	26.0	24.75	1.04	4.19		
		5	ND	ND	25.70	22.25	25.60	23.95	25.25	25.15	24.65	1.33	5.40		
		6	ND	ND	24.07	23.44	24.95	23.41	24.69	26.53	24.52	1.17	4.78		
		7	ND	ND	24.61	22.40	24.67	23.44	23.10	25.57	23.97	1.18	4.92		
9	PCB-153	1	ND	ND	25.00	22.50	25.50	23.00	22.00	25.50	23.92	1.59	6.67	0.50	94.3 ±8.4
		2	ND	ND	22.95	20.38	22.42	21.7	21.5	23.21	22.03	1.05	4.76		
		3	ND	ND	23.0	20.0	24.0	22.5	23.5	23.0	22.67	1.40	6.19		
		4	ND	ND	25.0	22.0	25.5	24.0	23.5	25.5	24.25	1.37	5.65		
		5	ND	ND	25.80	22.00	25.75	24.00	25.20	25.20	24.66	1.45	5.90		
		6	ND	ND	22.17	22.48	24.85	21.67	22.53	23.37	22.85	1.13	4.94		
		7	ND	ND	25.08	22.94	25.70	23.81	23.54	26.63	24.62	1.42	5.76		
10	PCB-105	1	ND	ND	22.50	22.50	25.00	21.00	22.00	24.00	22.83	1.44	6.30	0.50	92.6 ±11
		2	ND	ND	21.14	19.18	20.95	20.13	20.03	22.27	20.62	1.07	5.21		
		3	ND	ND	22.5	20.0	23.5	22.0	23.0	23.0	22.33	1.25	5.60		
		4	ND	ND	25.0	23.0	25.0	23.5	23.5	25.5	24.25	1.04	4.28		
		5	ND	ND	26.00	22.35	26.00	24.00	25.45	25.45	24.88	1.44	5.78		

		6	ND	ND	22.54	22.91	24.73	22.06	23.65	23.8	23.28	0.97	4.16		
		7	ND	ND	24.80	22.24	24.15	23.63	23.37	25.46	23.94	1.13	4.73		
11	PCB-138	1	ND	ND	23.50	22.00	25.00	21.50	22.00	24.00	23.00	1.38	5.99	0.50	97.5 ±15
		2	ND	ND	23.53	21.65	23.04	22.34	21.94	24.08	22.76	0.95	4.17		
		3	ND	ND	23.0	20.0	23.5	22.0	23.0	22.5	22.33	1.25	5.60		
		4	ND	ND	26.5	24.5	27.0	25.5	25.0	27.5	26.00	1.18	4.55		
		5	ND	ND	26.20	22.50	26.10	24.20	25.60	25.75	25.06	1.45	5.77		
		6	ND	ND	23.19	22.59	25.21	23.99	23.05	25.22	23.88	1.13	4.74		
		7	ND	ND	27.82	25.92	28.75	26.93	26.35	30.03	27.63	1.56	5.63		
12	PCB-126	1	ND	ND	22.50	22.00	23.50	21.50	21.00	23.50	22.33	1.03	4.62	0.50	98.7 ±20
		2	ND	ND	24.71	23.11	24.39	23.88	23.6	26	24.28	1.01	4.18		
		3	ND	ND	23.0	20.5	24.0	22.0	24.0	22.5	22.67	1.33	5.86		
		4	ND	ND	28.5	26.0	29.0	27.0	27.0	29.5	27.83	1.37	4.91		
		5	ND	ND	25.40	22.00	25.40	23.30	24.85	24.80	24.29	1.36	5.60		
		6	ND	ND	21.88	22.49	24.31	21.67	22.01	23.67	22.67	1.08	4.74		
		7	ND	ND	28.93	27.25	29.85	27.29	27.20	31.29	28.64	1.70	5.93		
13	PCB-167	1	ND	ND	21.50	20.50	24.50	21.50	21.50	23.00	22.08	1.43	6.47	0.50	96.9 ±17
		2	ND	ND	23.99	21.64	23.66	23.04	22.69	24.88	23.32	1.12	4.81		
		3	ND	ND	22.0	19.5	23.5	21.5	23.0	22.0	21.92	1.39	6.36		
		4	ND	ND	27.0	24.5	27.5	26.0	26.0	28.0	26.50	1.26	4.77		
		5	ND	ND	26.05	22.50	26.15	24.00	25.85	25.80	25.06	1.48	5.92		
		6	ND	ND	22.3	22.64	24.18	22.63	22.25	24.8	23.13	1.08	4.67		
		7	ND	ND	27.58	26.21	29.14	26.56	26.40	29.63	27.59	1.48	5.36		
14	PCB-	1	ND	ND	21.50	20.50	23.50	20.00	20.50	22.00	21.33	1.29	6.05	0.50	102 ±37

	156	2	ND	ND	24.81	22.53	24.75	23.87	23.51	26.03	24.25	1.22	5.01		
		3	ND	ND	21.5	19.5	22.5	21.5	23.0	21.5	21.58	1.20	5.56		
		4	ND	ND	29.5	26.5	30.5	28.5	28.5	30.5	29.00	1.52	5.23		
		5	ND	ND	26.00	22.75	26.35	24.00	25.95	26.10	25.19	1.47	5.83		
		6	ND	ND	21.68	22.16	23.59	22.33	22.91	24.49	22.86	1.03	4.53		
		7	ND	ND	33.98	33.29	36.38	32.29	32.16	37.86	34.33	2.31	6.74		
		15	PCB-157	1	ND	ND	23.00	21.00	23.50	21.50	21.50	22.50	22.17		
2	ND			ND	23.04	21.09	22.78	22.04	21.9	23.83	22.45	0.97	4.31		
3	ND			ND	22.0	19.0	23.0	21.5	23.0	22.0	21.75	1.47	6.78		
4	ND			ND	27.0	23.0	27.5	26.0	26.0	26.5	26.00	1.58	6.08		
5	ND			ND	26.35	22.80	26.45	24.10	26.10	26.05	25.31	1.50	5.94		
6	ND			ND	23.45	23.65	22.99	20.99	21.91	22.48	22.58	1.01	4.45		
7	ND			ND	26.48	23.91	27.21	25.59	25.19	28.34	26.12	1.57	6.00		
16	PCB-180	1	ND	ND	22.50	22.00	24.00	21.50	20.50	23.50	22.33	1.29	5.78	0.50	96.2 ±18
		2	ND	ND	23.52	21.9	23.38	22.34	22.32	24.26	22.95	0.91	3.94		
		3	ND	ND	22.0	19.5	22.5	21.0	22.5	22.0	21.58	1.16	5.37		
		4	ND	ND	26.5	24.5	27.0	25.5	25.5	27.5	26.08	1.11	4.27		
		5	ND	ND	26.60	24.20	26.60	24.60	26.40	26.20	25.77	1.08	4.18		
		6	ND	ND	21.57	22.39	23.71	21.41	21.24	23.07	22.23	1.00	4.50		
		7	ND	ND	27.51	26.00	28.67	26.51	25.87	30.19	27.46	1.70	6.20		
17	PCB-169	1	ND	ND	21.00	23.50	22.00	20.00	20.00	22.00	21.42	1.36	6.34	0.50	102 ±23
		2	ND	ND	25.48	34.83	25.87	24.72	24.7	27.77	27.23	3.89	14.29		
		3	ND	ND	23.0	32.0	24.5	22.0	24.5	21.5	24.58	3.84	15.62		
		4	ND	ND	28.5	20.5	28.5	27.5	27.0	30.0	27.00	3.35	12.39		

		5	ND	ND	26.10	24.75	26.35	24.20	26.10	26.10	25.60	0.89	3.49		
		6	ND	ND	22.16	24.18	23.78	21.96	22.67	24.13	23.15	1.00	4.34		
		7	ND	ND	29.79	25.47	31.73	29.73	29.53	34.86	30.19	3.07	10.19		
18	PCB-189	1	ND	ND	20.50	23.00	23.00	19.50	20.00	23.50	21.58	1.77	8.21	0.50	99.2 ±25
		2	ND	ND	25.94	26.8	26.01	25.02	24.74	27.48	26.00	1.04	3.99		
		3	ND	ND	21.0	20.0	22.0	20.5	22.5	21.0	21.17	0.93	4.40		
		4	ND	ND	28.5	27.0	29.0	27.5	27.5	29.5	28.17	0.98	3.49		
		5	ND	ND	26.30	22.80	26.30	24.20	26.25	26.20	25.34	1.49	5.90		
		6	ND	ND	21.48	22.65	21.66	23.79	22.89	21.7	22.36	0.91	4.05		
		7	ND	ND	29.08	27.94	29.88	27.97	27.27	31.83	29.00	1.67	5.76		
19	PBB-153	1	ND	ND	86.00	74.00	98.00	82.00	86.00	88.00	85.67	7.84	9.15	2.00	102 ±32
		2	ND	ND	119	115.1	124.2	117.6	120.2	134	121.68	6.74	5.54		
		3	ND	ND	84.0	76.0	88.0	86.0	92.0	84.0	85.00	5.33	6.27		
		4	ND	ND	117.5	108.5	119.5	116.5	117.0	124.5	117.25	5.19	4.43		
		5	ND	ND	103.70	89.00	104.85	92.45	102.40	98.35	98.46	6.47	6.57		
		6	ND	ND	92.52	85.57	84.24	89.96	92.66	86.16	88.52	3.68	4.16		
		7	ND	ND	116	110	122	114	109	129	116.73	7.40	6.34		

附表 1-9 浸出液加标样品准确度测试原始数据

序号	物质名称	实验室编号	原始样品	测定值(μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 S (μg/L)	相对标准偏差 (%)	加标量 (μg)	回收率 $\bar{p} \pm 2S_p$ (%)
			(μg/L)	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次					
1	PCB-28	1	ND	0.833	1.000	0.867	0.733	0.900	0.933	0.88	0.09	10.38	0.40	73.8 ±12
		2	ND	0.91	1.03	0.97	0.85	1.23	1.05	1.01	0.13	13.14		
		3	ND	0.867	1.033	0.933	0.800	1.200	0.733	0.93	0.17	18.24		
		4	ND	0.970	1.130	1.070	0.900	1.370	0.900	1.06	0.18	16.95		
		5	ND	0.800	0.893	1.040	0.963	0.827	0.830	0.89	0.09	10.45		
		6	ND	0.920	1.030	1.000	0.890	1.310	1.340	1.08	0.20	18.07		
		7	ND	0.870	1.010	0.940	0.810	1.260	1.270	1.03	0.20	19.13		
2	PCB-52	1	ND	0.867	1.000	0.933	0.800	0.933	0.933	0.91	0.07	7.56	0.40	73.3 ±9.2
		2	ND	0.89	1.01	0.95	0.82	1.17	1.04	0.98	0.12	12.51		
		3	ND	0.867	1.033	0.933	0.800	1.200	0.800	0.94	0.16	16.56		
		4	ND	0.900	1.070	1.000	0.830	1.270	0.830	0.98	0.17	17.25		
		5	ND	0.817	0.910	1.083	1.003	0.833	0.837	0.91	0.11	11.83		
		6	ND	0.990	1.040	0.990	0.870	1.250	1.280	1.07	0.16	15.08		
		7	ND	0.890	1.070	0.950	0.820	1.270	1.260	1.04	0.19	18.24		
3	PCB-101	1	ND	0.833	1.000	0.967	0.800	0.900	0.933	0.91	0.08	8.53	0.40	70.2 ±15
		2	ND	0.93	1.09	1	0.85	1.23	1.13	1.04	0.14	13.38		
		3	ND	0.833	1.033	0.900	0.733	1.133	0.933	0.93	0.14	15.32		
		4	ND	0.930	1.100	1.000	0.870	1.270	0.870	1.01	0.16	15.47		
		5	ND	0.777	0.890	1.093	1.003	0.820	0.817	0.90	0.12	13.73		

		6	ND	0.920	0.990	0.940	0.860	1.170	1.200	1.01	0.14	13.78		
		7	ND	0.860	1.060	0.940	0.810	0.690	0.130	0.75	0.33	43.75		
4	PCB-81	1	ND	0.800	1.000	0.900	0.700	0.867	0.967	0.87	0.11	12.66	0.40	75.5 ±16
		2	ND	0.99	1.17	1.07	0.93	1.32	1.17	1.11	0.14	12.74		
		3	ND	0.833	1.000	0.933	0.733	1.100	0.900	0.92	0.13	13.96		
		4	ND	1.030	1.230	1.130	1.000	1.430	1.000	1.14	0.17	14.91		
		5	ND	0.767	0.893	1.073	1.007	0.827	0.830	0.90	0.12	13.09		
		6	ND	0.940	0.990	0.930	0.870	1.220	1.270	1.04	0.17	16.07		
		7	ND	0.870	1.110	0.930	0.830	1.300	1.300	1.06	0.21	20.01		
5	PCB-77	1	ND	0.767	0.967	0.833	0.733	0.833	0.933	0.84	0.09	10.79	0.40	74.2±15
		2	ND	0.96	1.13	1.03	0.9	1.27	1.11	1.07	0.13	12.42		
		3	ND	0.833	1.033	0.967	0.767	1.133	0.967	0.95	0.13	13.98		
		4	ND	1.030	1.230	1.130	1.000	1.430	1.000	1.14	0.17	14.91		
		5	ND	0.760	0.890	1.073	1.003	0.840	0.830	0.90	0.12	13.04		
		6	ND	0.940	1.000	0.940	0.910	1.130	1.090	1.00	0.09	8.96		
		7	ND	0.850	1.050	0.910	0.800	1.230	1.240	1.01	0.19	18.86		
6	PCB-123	1	ND	0.800	0.967	0.867	0.767	0.833	0.900	0.86	0.07	8.42	0.40	73.3 ±13
		2	ND	0.93	1.09	1	0.88	1.22	1.11	1.04	0.13	12.11		
		3	ND	0.800	0.967	0.900	0.733	1.067	1.167	0.94	0.16	17.33		
		4	ND	0.900	1.130	1.070	0.900	1.300	0.870	1.03	0.17	16.50		
		5	ND	0.760	0.880	1.080	1.003	0.813	0.820	0.89	0.12	13.87		
		6	ND	0.860	1.050	0.880	0.890	1.040	1.080	0.97	0.10	10.34		
		7	ND	0.810	1.200	0.960	0.870	1.390	1.400	1.11	0.26	23.62		
7	PCB-118	1	ND	0.767	1.000	0.867	0.700	0.833	0.967	0.86	0.11	13.42	0.40	71.8 ±8.4

		2	ND	0.89	1.04	0.96	0.84	1.15	1.05	0.99	0.11	11.54		
		3	ND	0.867	1.033	0.933	0.733	1.133	0.933	0.94	0.14	14.62		
		4	ND	0.930	1.100	1.030	0.870	1.270	0.870	1.01	0.16	15.42		
		5	ND	0.790	0.897	1.113	1.020	0.830	0.837	0.91	0.13	13.79		
		6	ND	0.96	1.01	0.94	0.86	1.13	1.13	1.01	0.11	10.77		
		7	ND	0.820	1.010	0.870	0.770	1.170	1.180	0.97	0.18	18.34		
8	PCB-114	1	ND	0.800	0.967	0.900	0.733	0.867	0.900	0.86	0.08	9.61	0.40	72.5 ±10
		2	ND	0.91	1.06	0.99	0.86	1.19	1.08	1.02	0.12	11.87		
		3	ND	0.833	1.000	0.967	0.767	1.100	0.933	0.93	0.12	12.78		
		4	ND	0.930	1.130	1.030	0.900	1.300	0.900	1.03	0.16	15.43		
		5	ND	0.760	0.887	1.080	1.013	0.813	0.820	0.90	0.13	14.02		
		6	ND	1.06	0.97	0.94	0.86	1.12	1.18	1.02	0.12	11.72		
		7	ND	0.830	1.040	0.890	0.780	1.210	1.210	0.99	0.19	19.04		
9	PCB-153	1	ND	0.867	1.033	0.900	0.767	0.900	0.933	0.90	0.09	9.66	0.40	71.8 ±6.6
		2	ND	0.87	1.02	0.95	0.83	1.15	1.06	0.98	0.12	12.28		
		3	ND	0.833	1.000	0.933	0.767	1.100	0.967	0.93	0.12	12.78		
		4	ND	0.900	1.100	1.000	0.830	1.270	0.870	1.00	0.17	16.73		
		5	ND	0.767	0.887	1.087	1.007	0.813	0.820	0.90	0.13	13.94		
		6	ND	0.93	0.95	0.92	0.87	1.09	1.09	0.98	0.09	9.53		
		7	ND	0.830	1.050	0.900	0.790	1.220	1.230	1.00	0.19	19.26		
10	PCB-105	1	ND	0.800	0.967	0.900	0.733	0.867	0.967	0.87	0.09	10.65	0.40	72.0 ±9.0
		2	ND	0.89	1.04	0.95	0.84	1.17	1.04	0.99	0.12	12.10		
		3	ND	0.833	1.000	0.933	0.733	1.100	0.933	0.92	0.13	13.86		
		4	ND	0.930	1.130	1.030	0.900	1.300	0.900	1.03	0.16	15.43		

		5	ND	0.770	0.883	1.093	1.013	0.820	0.823	0.90	0.13	14.01		
		6	ND	1.01	1.01	0.91	0.86	1.12	1.14	1.01	0.11	11.00		
		7	ND	0.800	1.050	0.870	0.760	1.210	1.200	0.98	0.20	20.33		
11	PCB-138	1	ND	0.867	1.000	0.900	0.733	0.833	0.967	0.88	0.10	10.87	0.40	72.3 ±9.2
		2	ND	0.87	1.03	0.95	0.82	1.15	1.05	0.98	0.12	12.51		
		3	ND	0.833	1.000	0.933	0.733	1.100	0.967	0.93	0.13	13.92		
		4	ND	0.930	1.130	1.030	0.900	1.330	0.900	1.04	0.17	16.34		
		5	ND	0.747	0.877	1.077	1.003	0.813	0.817	0.89	0.13	14.19		
		6	ND	0.98	0.97	0.9	0.9	1.09	1.11	0.99	0.09	9.14		
		7	ND	0.850	1.070	0.900	0.810	1.250	1.240	1.02	0.20	19.17		
12	PCB-126	1	ND	0.767	0.967	0.867	0.733	0.800	0.933	0.84	0.09	11.07	0.40	74.9 ±19
		2	ND	0.98	1.15	1.06	0.92	1.29	1.13	1.09	0.13	12.13		
		3	ND	0.800	0.967	0.967	0.733	1.067	0.933	0.91	0.12	13.45		
		4	ND	1.070	1.270	1.170	1.030	1.530	1.030	1.18	0.19	16.37		
		5	ND	0.723	0.857	1.050	0.990	0.790	0.793	0.87	0.13	14.66		
		6	ND	1.07	1.06	0.99	0.91	1.11	1.15	1.05	0.09	8.24		
		7	ND	0.850	1.130	0.890	0.800	1.270	1.270	1.04	0.21	20.72		
13	PCB-167	1	ND	0.767	1.000	0.867	0.733	0.867	0.967	0.87	0.11	12.16	0.40	72.6 ±13
		2	ND	0.89	1.05	0.97	0.84	1.19	1.07	1.00	0.13	12.79		
		3	ND	0.800	0.967	0.933	0.733	1.067	0.900	0.90	0.12	13.27		
		4	ND	0.970	1.170	1.070	0.930	1.400	0.930	1.08	0.18	16.98		
		5	ND	0.720	0.853	1.043	0.983	0.793	0.797	0.86	0.12	14.31		
		6	ND	0.970	0.970	0.890	0.910	1.110	1.090	0.99	0.09	9.21		
		7	ND	0.860	1.110	0.920	0.850	1.280	1.300	1.05	0.21	19.55		

14	PCB-156	1	ND	0.833	1.000	0.900	0.767	0.800	0.933	0.87	0.09	10.09	0.40	74.9 ±19
		2	ND	0.9	1.07	0.99	0.86	1.22	1.09	1.02	0.13	13.01		
		3	ND	0.800	0.933	0.900	0.700	1.033	0.933	0.88	0.12	13.22		
		4	ND	1.030	1.230	1.170	1.000	1.470	1.000	1.15	0.18	15.97		
		5	ND	0.710	0.840	1.027	0.973	0.783	0.787	0.85	0.12	14.31		
		6	ND	0.970	1.030	0.950	0.850	1.140	1.170	1.02	0.12	11.89		
		7	ND	0.950	1.270	1.000	0.920	1.440	1.460	1.17	0.25	21.11		
15	PCB-157	1	ND	0.800	1.000	0.933	0.733	0.867	0.933	0.88	0.10	11.18	0.40	72.7 ±14
		2	ND	0.93	1.09	1.01	0.88	1.22	1.1	1.04	0.12	11.96		
		3	ND	0.767	0.967	0.900	0.733	1.033	0.900	0.88	0.11	13.02		
		4	ND	0.970	1.170	1.100	0.930	1.370	0.930	1.08	0.17	16.05		
		5	ND	0.713	0.843	1.033	0.980	0.787	0.793	0.86	0.12	14.37		
		6	ND	1.000	0.990	0.890	0.890	1.120	1.120	1.00	0.10	10.29		
		7	ND	0.870	1.070	0.910	0.810	1.260	1.280	1.03	0.20	19.61		
16	PCB-180	1	ND	0.833	1.067	0.933	0.733	0.867	0.933	0.89	0.11	12.56	0.40	71.5 ±9.6
		2	ND	0.86	1.02	0.95	0.82	1.16	1.06	0.98	0.13	13.03		
		3	ND	0.800	0.967	0.900	0.700	1.033	0.900	0.88	0.12	13.44		
		4	ND	0.930	1.130	1.030	0.870	1.300	0.870	1.02	0.17	16.59		
		5	ND	0.740	0.867	1.050	0.990	0.800	0.803	0.88	0.12	13.80		
		6	ND	1.010	0.940	0.910	0.860	1.090	1.110	0.99	0.10	10.19		
		7	ND	0.850	1.070	0.870	0.790	1.240	1.270	1.02	0.21	20.55		
17	PCB-169	1	ND	0.733	0.933	0.833	0.700	0.867	0.967	0.84	0.11	12.67	0.40	75.8 ±21
		2	ND	0.9	1.19	1.02	0.85	1.29	1.19	1.07	0.18	16.51		
		3	ND	0.833	1.000	0.967	0.733	1.067	0.933	0.92	0.12	13.09		

		4	ND	1.000	1.300	1.170	0.970	1.500	1.000	1.16	0.21	18.24		
		5	ND	0.683	0.817	1.003	0.947	0.770	0.760	0.83	0.12	14.65		
		6	ND	1.060	1.120	1.040	0.930	1.320	1.170	1.11	0.13	11.96		
		7	ND	0.890	1.280	0.950	0.860	1.390	1.380	1.13	0.25	22.32		
18	PCB-189	1	ND	0.800	0.967	0.833	0.700	0.767	0.933	0.83	0.10	12.13	0.40	71.9 ±17
		2	ND	0.88	1.08	0.98	0.84	1.2	1.1	1.01	0.14	13.66		
		3	ND	0.800	0.900	0.900	0.700	0.967	0.867	0.86	0.09	10.94		
		4	ND	0.970	1.200	1.100	0.930	1.400	0.930	1.09	0.19	17.13		
		5	ND	0.677	0.813	0.990	0.950	0.757	0.757	0.82	0.12	14.78		
		6	ND	1.040	1.000	0.960	0.950	1.250	1.160	1.06	0.12	11.34		
		7	ND	0.840	1.080	0.870	0.790	1.260	1.270	1.02	0.22	21.13		
19	PBB-153	1	ND	2.933	3.867	3.200	2.667	3.200	3.600	3.24	0.44	13.42	1.60	73.2 ±25
		2	ND	3.8	4.6	4.4	3.63	5.27	4.63	4.39	0.60	13.68		
		3	ND	3.200	3.733	3.733	2.933	4.000	3.600	3.53	0.39	11.13		
		4	ND	4.170	5.170	4.770	4.030	6.000	4.070	4.70	0.78	16.59		
		5	ND	2.903	2.900	3.427	3.357	2.647	2.617	2.98	0.35	11.61		
		6	ND	3.730	4.260	4.140	4.150	6.170	4.710	4.53	0.86	19.08		
		7	ND	3.270	4.090	3.400	3.020	4.910	4.890	3.93	0.83	21.14		

2 方法试验汇总

对 7 家实验室方法验证结果的检出限及测定下限进行统计分析, 固体废物及其浸出液中 18 种多氯联苯同类物结果见附表 2-1。对 7 家实验室方法验证结果中的实际固废样品及其浸出液样品的重复性限、再现性限及加标回收率进行统计分析, 其结果分别见附表 2-2、附表 2-3、附表 2-4 和附表 2-5。

附表 2-1 方法检出限和测定下限

序号	CAS No	IUPAC #	固体废物		浸出液	
			检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	测定下限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	测定下限 ($\mu\text{g}/\text{L}$)
1	7012-37-5	PCB-28	1.3	5.1	0.09	0.4
2	35693-99-3	PCB-52	1.3	5.0	0.07	0.3
3	37680-73-2	PCB-101	1.4	5.7	0.09	0.4
4	70362-50-4	PCB-81	1.3	5.0	0.07	0.3
5	32598-13-3	PCB-77	1.3	5.2	0.09	0.4
6	65510-44-3	PCB-123	1.4	5.6	0.09	0.4
7	31508-00-6	PCB-118	1.5	6.2	0.07	0.3
8	74472-37-0	PCB-114	1.2	4.9	0.09	0.4
9	35065-27-1	PCB-153	1.5	6.2	0.09	0.4
10	32598-14-4	PCB-105	1.5	6.0	0.09	0.4
11	35065-28-2	PCB-138	1.5	6.0	0.09	0.4
12	57465-28-8	PCB-126	2.3	9.2	0.09	0.4
13	52663-72-6	PCB-167	1.5	6.0	0.09	0.4
14	38380-08-4	PCB-156	2.0	7.7	0.09	0.4
15	69782-90-7	PCB-157	1.5	6.0	0.09	0.4
16	35065-29-3	PCB-180	1.8	7.0	0.1	0.4
17	32774-16-6	PCB-169	2.1	8.5	0.08	0.4
18	39635-31-9	PCB-189	1.5	6.0	0.09	0.4
19	059080-40-9	PBB-153	8.5	33.8	0.4	1.5
20	877-09-8	TCMX	/	/	/	/

附表 2-2 固废样品分析方法精密度汇总表

序号	化合物名称	含量 $\mu\text{g}/\text{kg}$	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	再现性限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
1	PCB-28	5.0	4.6~9.2	13.5	0.8	1.8
		25.0	5.0~6.5	4.9	3.6	4.6
2	PCB-52	5.0	3.8~9.8	10.3	0.8	1.5
		25.0	4.8~6.2	5.3	3.6	4.8
3	PCB-101	5.0	4.4~11.1	11.5	0.9	1.7
		25.0	4.6~19.0	3.2	0.3	1.3

4	PCB-81	5.0	4.9~9.2	15.7	1.0	2.3
		25.0	3.5~5.2	7.2	3.3	5.9
5	PCB-77	5.0	5.0~11.9	18.7	1.1	2.7
		25.0	3.6~7.2	5.3	3.5	4.8
6	PCB-123	5.0	4.6~9.8	18.3	1.0	2.7
		25.0	2.7~6.0	12.8	3.6	9.8
7	PCB-118	5.0	3.8~11.1	16.6	1.0	2.4
		25.0	3.1~5.6	6.0	3.0	4.8
8	PCB-114	5.0	4.5~8.6	15.2	1.0	2.2
		25.0	4.0~6.0	4.7	3.3	4.3
9	PCB-153	5.0	3.4~11.0	13.1	1.0	2.0
		25.0	4.8~6.7	4.4	3.8	4.5
10	PCB-105	5.0	3.7~10.0	15.9	1.0	2.2
		25.0	4.1~6.3	6.1	3.4	5.0
11	PCB-138	5.0	5.5~10.7	14.5	1.1	2.2
		25.0	4.2~6.0	8.0	3.6	6.4
12	PCB-126	5.0	4.8~11.2	18.8	1.3	2.9
		25.0	4.2~5.9	10.4	3.6	7.9
13	PCB-167	5.0	5.1~10.0	17.7	1.1	2.6
		25.0	4.8~6.5	9.1	3.7	7.0
14	PCB-156	5.0	5.0~13.1	22.4	1.3	3.4
		25.0	4.5~6.8	18.4	4.2	13.7
15	PCB-157	5.0	4.8~10.0	19.1	1.0	2.8
		25.0	4.3~6.8	8.2	3.7	6.4
16	PCB-180	5.0	4.2~13.2	14.9	1.2	2.4
		25.0	3.9~6.2	9.6	3.4	7.2
17	PCB-169	5.0	5.3~14.9	17.5	1.5	2.9
		25.0	3.5~15.6	11.3	7.8	10.8
18	PCB-189	5.0	4.8~10.0	17.8	11	2.7
		25.0	3.5~8.2	12.8	3.6	9.5
19	PBB-153	20.0	3.8~12.4	18.9	5.4	12.1
		100	4.2~9.2	16.0	17.5	48.2

附表 2-3 浸出液样品分析方法精密度汇总表

序号	化合物名称	含量 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 ($\mu\text{g/L}$)
1	PCB-28	0.33	4.4~10.4	15.9	0.05	0.13
		1.33	10.4~19.1	8.3	0.44	0.46
2	PCB-52	0.33	4.8~10.6	12.5	0.05	0.10
		1.33	7.6~18.2	6.3	0.41	0.41
3	PCB-101	0.33	5.2~9.3	15.6	0.06	0.12
		1.33	8.5~43.8	10.6	0.49	0.52
4	PCB-81	0.33	6.6~11.2	24.8	0.06	0.19
		1.33	12.7~20.0	10.6	0.43	0.49
5	PCB-77	0.33	5.5~11.2	29.1	0.06	0.23

		1.33	9.0~18.9	10.0	0.38	0.45
6	PCB-123	0.33	5.5~10.4	24.3	0.05	0.19
		1.33	8.4~32.6	7.9	0.50	0.50
7	PCB-118	0.33	4.1~12.8	23.4	0.06	0.18
		1.33	10.8~18.3	5.9	0.38	0.38
8	PCB-114	0.33	4.1~11.5	21.1	0.06	0.17
		1.33	9.6~19.0	7.0	0.38	0.39
9	PCB-153	0.33	5.3~9.1	17.0	0.05	0.13
		1.33	9.5~19.3	4.6	0.37	0.39
10	PCB-105	0.33	4.1~10.9	22.7	0.06	0.17
		1.33	11~20.3	6.2	0.39	0.39
11	PCB-138	0.33	4.1~11.5	21.0	0.06	0.16
		1.33	9.1~19.2	6.4	0.38	0.39
12	PCB-126	0.33	4.6~10.6	28.3	0.06	0.23
		1.33	8.2~16.4	12.6	0.41	0.51
13	PCB-167	0.33	5.5~17.6	25.8	0.06	0.20
		1.33	9.2~19.6	9.1	0.40	0.44
14	PCB-156	0.33	4.7~15.7	28.8	0.06	0.23
		1.33	10.1~21.1	13.3	0.43	0.54
15	PCB-157	0.33	3.8~14.7	26.1	0.06	0.20
		1.33	10.3~19.6	9.4	0.39	0.44
16	PCB-180	0.33	4.7~10.4	19.7	0.06	0.16
		1.33	10.2~20.6	6.8	0.40	0.40
17	PCB-169	0.33	5.5~9.5	24.2	0.06	0.21
		1.33	12.0~22.3	13.9	0.47	0.58
18	PCB-189	0.33	4.3~12.8	21.9	0.06	0.17
		1.33	10.9~21.1	11.9	0.41	0.49
19	PBB-153	1.33	4.6~11.2	32.7	0.23	1.03
		5.33	11.1~21.1	38.0	1.74	4.10

附表 2-4 固体废物样品分析方法准确度汇总表

序号	化合物	加标量 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	$\overline{P(\%)}$	$S_{\overline{P}}$	$\overline{P\%} \pm 2S_{\overline{P}}$
1	PCB-28	25.0	93.1	4.6	93.1 \pm 9.2
2	PCB-52	25.0	92.0	4.9	92.0 \pm 9.8
3	PCB-101	25.0	94.3	3.0	94.3 \pm 6.0
4	PCB-81	25.0	100	7.2	100 \pm 14
5	PCB-77	25.0	95.9	5.1	95.9 \pm 10
6	PCB-123	25.0	103	13.2	103 \pm 26
7	PCB-118	25.0	92.9	5.5	92.9 \pm 11
8	PCB-114	25.0	94.5	4.4	94.5 \pm 8.8
9	PCB-153	25.0	94.3	4.2	94.3 \pm 8.4
10	PCB-105	25.0	92.6	5.7	92.6 \pm 11
11	PCB-138	25.0	97.5	7.8	97.5 \pm 15

12	PCB-126	25.0	98.7	10.3	98.7±20
13	PCB-167	25.0	96.9	8.8	96.9±17
14	PCB-156	25.0	102	18.7	102±37
15	PCB-157	25.0	95.1	7.8	95.1±15
16	PCB-180	25.0	96.2	9.3	96.2±18
17	PCB-169	25.0	102	11.6	102±23
18	PCB-189	25.0	99.2	12.7	99.2±25
19	PBB-153	100	102	16.3	102±32

附表 2-5 固体浸出液样品分析方法准确度汇总表

序号	化合物	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	$\overline{P(\%)}$	$S_{\overline{P}}$	$\overline{P\%} \pm 2S_{\overline{P}}$
1	PCB-28	1.33	73.8	6.1	73.8±12
2	PCB-52	1.33	73.5	4.6	73.5±9.2
3	PCB-101	1.33	70.2	7.5	70.2±15
4	PCB-81	1.33	75.5	8.0	75.5±16
5	PCB-77	1.33	74.2	7.5	74.2±15
6	PCB-123	1.33	73.3	6.6	73.3±13
7	PCB-118	1.33	71.8	4.2	71.8±8.4
8	PCB-114	1.33	72.5	5.1	72.5±10
9	PCB-153	1.33	71.8	3.3	71.8±6.6
10	PCB-105	1.33	72.0	4.5	72.0±9.0
11	PCB-138	1.33	72.3	4.6	72.3±9.2
12	PCB-126	1.33	74.9	9.4	74.9±19
13	PCB-167	1.33	72.6	6.6	72.6±13
14	PCB-156	1.33	74.9	9.9	74.9±19
15	PCB-157	1.33	72.7	6.9	72.7±14
16	PCB-180	1.33	71.5	4.8	71.5±9.6
17	PCB-169	1.33	75.8	10.5	75.8±21
18	PCB-189	1.33	71.9	8.6	71.9±17
19	PBB-153	5.33	73.2	12.6	73.2±25

3 方法验证结论

3.1 方法的检出限及测定下限

按照 HJ 168 的检出限确定方法，固体废物取样量为 20 g 时，7 家实验室测定《固体废物 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法》中 18 种多氯联苯的方法检出限为 1.2~2.3 $\mu\text{g/kg}$ ，测定下限为 4.9~9.2 $\mu\text{g/kg}$ ；固体废物浸出液体积为 300 ml 时，18 种多氯联苯方法检出限为 0.07~0.1 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.3~0.4 $\mu\text{g/L}$ 。

3.2 方法精密度

七家实验室分别对 5.0 $\mu\text{g/kg}$ 和 25.0 $\mu\text{g/kg}$ 的固体废物样品进行测定，其实验室内相对偏差范围分别为 3.4%~14.9% 和 2.7%~19.0%，实验室间相对偏差范围分别为 10.3%~22.4% 和

3.2%~18.4%，实验室间重复性限分别为0.8 μg/kg~1.5 μg/kg和0.3 μg/kg~4.2 μg/kg，再现性限分别为1.5 μg/kg~3.4 μg/kg和1.3 μg/kg~13.7 μg/kg。

七家实验室分别对 0.33 μg/L 和 1.33 μg/L 的固体废物浸出液样品进行测定，其实验室内相对偏差范围分别为 3.8%~17.6% 和 7.6%~43.8%，实验室间相对偏差范围分别为 12.5%~29.1% 和 4.6%~13.9%，实验室间重复性限分别为 0.05 μg/L~0.06 μg/L 和 0.37 μg/L~0.50 μg/L，再现性限分别为 0.10 μg/L~0.23 μg/L 和 0.38 μg/L~0.58 μg/L。

3.3 方法的准确度

七家验证实验室加标回收实验，固体废物样品加标回收率范围在 92.0%~103%之间，固体废物浸出液加标样品加标回收率范围在 70.2%~75.8%之间。