

附件 11

《固体废物 有机物的提取 微波萃取法》 (征求意见稿)

编 制 说 明

《固体废物 有机物的提取 微波萃取法》编制组

二〇一五年五月

项目名称：固体废物 有机物的提取 微波萃取法

项目统一编号：1080

承担单位：江苏省环境监测中心

编制组主要成员：丁曦宁、赵永刚、李娟、高丹

标准所技术管理负责人：朱静、王海燕

标准处项目负责人：于勇、雷晶、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 有机污染物的理化性质和环境危害.....	2
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....	2
2.3 小结.....	4
3 国内外相关分析方法研究.....	4
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	4
3.2 国内相关分析方法研究.....	5
3.3 小结.....	6
4 标准制修订的基本原则和技术路线.....	6
4.1 标准制修订的基本原则.....	6
4.2 标准制修订的技术路线.....	6
5 方法研究报告.....	7
5.1 方法研究的目的.....	7
5.2 方法原理.....	8
5.3 试剂和材料.....	8
5.4 仪器和设备.....	8
5.5 样品.....	8
5.6 分析步骤.....	8
5.7 方法的精密度和准确度.....	10
5.8 本标准提取方法与索氏提取方法对比试验.....	12
5.9 质量保证和质量控制.....	22
5.10 注意事项.....	22
6 与开题报告的差异说明.....	222
7 对实施本标准的建议.....	23
8 参考文献.....	23

《固体废物 有机物的提取 微波萃取法》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2008 年 1 月，环保部公布了《关于下达 2008 年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》（环办函[2008]44 号），下达了《固体废物 有机物的提取 微波萃取法》标准制订项目，由江苏省环境监测中心承担该标准的制订工作，项目统一编号 1080。

1.2 工作过程

（1）成立标准编制小组

2008 年 5 月，江苏省环境监测中心接到环保部下发的《关于开展 2008 年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》的任务以后，成立了标准编制小组，由中心分析部从事样品前处理、气相色谱分析的人员承担本课题。

（2）查询国内外相关标准和文献资料

2008 年 5-7 月，根据《国家环保标准制修订工作管理办法》的相关规定，检索、查询和收集国内外相关标准和文献资料。细致研究了美国 EPA 等国外相关的标准检测方法体系，并在文献资料调研的基础上确定了本标准制定拟采用的原则、方法、技术依据和技术路线。

（3）编制开题报告和标准文本初稿

2008 年 9 月至 2009 年 5 月，根据已确定的分析目标化合物及技术路线，完成了“固体废物 有机物的提取 微波萃取法”标准制订项目开题论证报告及标准文本草案的编制。

（4）开题论证，确定标准制订的技术路线

2009 年 6 月 17 日在北京召开了开题论证会。专家认为标准主编单位提供的材料齐全、内容详实完整、格式规范；对国内外相关标准及文献进行了充分调研；标准定位准确，适用范围、主要内容及编制标准的技术路线合理可行。一致同意通过该标准的开题论证，并提出了污染物种类应包括固体废物中有机物测定方法中的所有目标污染物、重点研究不同污染物的萃取条件和样品制备条件、以实验室内部验证为主，验证试验采用有代表性的固体废物样品，并与经典萃取方法比较的修改意见和建议。

（5）开展实验研究工作，进行内部方法验证，编写标准征求意见稿和编制说明

2009 年 7 月-2010 年 11 月，进行了大量的方法研究实验，并与经典萃取方法比较。2010 年 11 月标准编制小组完成了标准征求意见稿和征求意见稿编制说明。

（6）召开征求意见稿研讨会

2014 年 9 月 27 日，环境保护部科技标准司在北京组织召开了该标准征求意见稿的研讨

会。专家委员会听取了标准编制组的汇报，经质询、讨论，形成如下意见：（1）在编制说明中补充完善国内外相关方法标准的调研内容，进一步增加实验室内方法验证的实验数据；（2）在标准文本资料性附录里增加实验室内方法验证数据，并注明实验条件、实际样品类型等信息；（3）按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ168-2010）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ565-2010）进一步规范标准文本和编制说明。

（7）修改标准征求意见稿及征求意见稿编制说明

2014 年 10 月-2015 年 3 月，编制组根据征求意见稿研讨会的意见对标准征求意见稿和征求意见稿编制说明进行了修改完善，报送环境保护部环境标准研究所。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 有机污染物的理化性质和环境危害

有机物是指碳化合物（一氧化碳、二氧化碳、碳酸、碳酸盐、碳酸氢盐、金属碳化物、氰化物、硫氰化物等除外）或碳氢化合物及其衍生物的总称。多数有机化合物主要含有碳、氢两种元素，此外也常含有氧、氮、硫、卤素、磷等。部分有机物来自植物界，但绝大多数是以石油、天然气、煤等作为原料，通过人工合成的方法制得，目前人类已知的有机物达 900 多万种，和无机物相比，有机物数目众多，可达几百万种。有机化合物的碳原子的结合能力非常强，互相可以结合成碳链或碳环。碳原子数量可以是 1、2 个，也可以是几千、几万个，许多有机高分子化合物甚至可以有几十万个碳原子。此外，有机化合物中同分异构现象非常普遍，这也是造成有机化合物众多的原因之一。

有机化合物除少数以外，一般都能燃烧。和无机物相比，它们的热稳定性比较差，电解质受热容易分解。有机物的熔点较低，一般不超过 400℃。有机物的极性很弱，因此大多不溶于水。有机物之间的反应，大多是分子间反应，往往需要一定的活化能，因此反应缓慢，往往需要催化剂等手段。而且有机物的反应比较复杂，在同样条件下，一个化合物往往可以同时进行几个不同的反应，生成不同的产物。地球上所有的生命体中都含有大量有机物，所以有机物对人类的生命、生活、生产有极重要的意义。

但是有机物也给我们带来了许多负面影响，因为一些有机污染物本身有一定的生物积累性、毒性和致癌、致畸、致突变的“三致”作用，而且具有能够导致生物体内分泌紊乱、生殖及免疫机能失调的危害，有些有机物在自然环境中极难降解，并在全球范围内长距离迁移；被生物体摄入后不易分解；容易在脂肪组织中发生生物蓄积，并能通过食物链浓缩放大，对人体危害巨大，已经对人类社会的可持续发展将构成重大威胁。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

随着工业化和城市化进程，世界各国的工业固体废物产生量总体上日益增加，我国的固体废物产生量也逐年增加，因此由固体废物造成的污染事故和损失也很严重。2004 年 12 月 29 日第十届全国人民代表大会常务委员会第十三次会议修订通过《中华人民共和国固体废

物污染防治法》，目的是为了防治固体废物污染环境，维护生态安全，促进经济社会可持续发展。所以固体废物污染控制是我国环保工作的需要，也很有效管理固体废物污染，保障人体健康的需求。

现行的固体废物控制标准很缺乏，其中《含多氯联苯废物污染控制标准》中仅规定了多氯联苯的控制标准，而在《危险废物鉴别标准》中大多数是浸出毒性鉴别，涉及的有机物均以浸出液中危害浓度限值来制定，而没有以全量来分析测定，因此也没有相应的前处理方法。

表 1 部分标准中涉及控制标准

类别	标准名称及编号	有机物名称	控制标准 (mg/kg) 或浸出液中危害成分浓度限值(mg/L)
固体废物污染控制标准	《含多氯联苯废物污染控制标准》 GB 13015-91	多氯联苯	50
		滴滴涕	0.1
		六六六	0.5
		乐果	8
		对硫磷	0.3
		甲基对硫磷	0.2
		马拉硫磷	5
		氯丹	2
		六氯苯	5
		毒杀芬	3
		灭蚁灵	0.05
		硝基苯	20
		二硝基苯	20
		对硝基氯苯	5
		2,4-二硝基氯苯	5
		五氯酚及五氯酚钠	50
		苯酚	3
		2,4-二氯苯酚	6
危险废物鉴别标准	《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》 GB 5085.3-2007	2,4,6-三氯苯酚	6
		苯并(a)芘	0.0003
		邻苯二甲酸二丁酯	2
		邻苯二甲酸二辛酯	3
		多氯联苯	0.002

固体废物的有机物的提取，大致会采用索氏提取、超声波萃取、快速溶剂萃取等前处理方法。索氏提取为经典的前处理方法，但是使用溶剂量大、耗时长、处理样品少，越来越不适合实际工作的要求；超声波萃取易操作、简单，但平行性不稳定，回收效率欠佳，大大影响分析数据的准确性；快速溶剂萃取为最新的萃取技术，普及程度不高，样品提取前需要经过制备使其干燥，减少水份的干扰，操作繁琐、成本高。

微波萃取技术也是国内预处理技术中目前较为普遍采用的技术，具有省时、快速、安全、环保、回收率高、重现性好的特点，受到环境分析工作者的高度重视，也被运用到环境、食品、化工、农业等领域中。所以要有相应规范的标准，来满足实际工作的需要。

我国在固体废物有机污染物的提取缺乏国家标准，有必要建立《固体废物 有机物的提取 微波萃取法》满足当前固体废物测手段的日益先进化、监测方法的多样化的要求。

2.3 小结

本标准是一种固体废物中有机物提取的标准方法,其制订的目的是为满足我国在固体废物提取前处理技术上的需求,以适应国内实验室的需求。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

美国有关固体废物监测方法的体系比较完整,SW-846系列中3500为样品的前处理制备方法,包括EPA3546微波萃取、EPA3545加速溶剂提取、EPA3541自动索氏提取、EPA3540索氏提取、EPA3550超声波萃取、EPA3561超临界流体萃取等。(表2)

表2 EPA分析方法配套的前处理及分析方法

标准号	标准名称	适用化合物	分析方法
EPA3546	微波萃取	半挥发性有机物、 有机氯农药、多氯 联苯、有机磷农药、 多环芳烃、酞酸酯 类等	气相色谱色谱法、气相色谱质谱法、高效 液相色谱法
EPA3545	加速溶剂提取		
EPA3541	自动索氏提取		
EPA3540	索氏提取		
EPA3550	超声波萃取		
EPA3561	超临界流体萃取		

EPA3546 微波萃取法的适用范围: 有机磷杀虫剂、有机氯杀虫剂、氯代除草剂、苯酸类除草剂、苯酚类、PCBs、PCDDs、PCDFs; 此方法适用于非挥发性、非极性的有机物, 样品称重范围: 2~20 g; 萃取剂(淋洗液): 己烷: 丙酮(1: 1)。微波萃取条件: 温度范围: 100~115 °C, 压力范围: 50~150 psi, 时间 10 min。

EPA3545 加速溶剂提取的适用范围: 半挥发性有机物、有机氯、有机磷、含氯除草剂、PCBs、PCDDs 和 PCDFs、DRO; 此方法样品称重 1~30 g; 萃取剂: 正己烷、丙酮等。萃取条件: 炉温: 100~175 °C, 压力范围: 1500~2000 psi, 时间 5~10 min。

EPA3541 和 EPA3540 均为索氏提取法, 适用范围: 挥发性和半挥发性物质; 方法样品称重: 10 g; 萃取剂: 丙酮/己烷(1:1) 或者二氯甲烷/丙酮(1: 1)。萃取条件: 萃取时间: 16~24 小时, 温度: 随萃取溶剂设定, 压力范围: 常压。

EPA3550 超声波萃取法的适用范围: 半挥发性物质、有机氯农药、PCBs; 方法样品称重: 2~30 g; 萃取剂: 丙酮/己烷(1:1) 或者二氯甲烷/丙酮(1: 1)。萃取条件: 萃取功率: 大于 300 W, 温度: 随萃取溶剂设定, 压力范围: 常压。EPA3561 超临界流体萃取法的适用范围: 土壤、沉积物、飞灰和固体废物中的半挥发石油烃。方法样品称重: 2~3 g, 压力: 1750 PSI(120bar); 密度: 0.30 g/mL; 萃取液温度: 80 °C; 提取液成分: CO₂; 静态平衡时间: 10 min; 动态提取时间: 10 min; 提取液流量: 2.0 mL/min。

EPA3561 超临界流体萃取法的适用范围: 土壤、沉积物、飞灰和固体废物中的半挥发石油烃。

微波萃取技术与其他萃取技术如索氏提取、自动索氏抽提、ASE、SFE 和传统分液漏斗振摇等方法相比，萃取效率高，回收率高，安全性好，使用方便。表 3 为 10 克样品利用微波快速溶剂萃取与其他的萃取方法的比较，可以看出微波萃取有很大的优势，具备了大批量、大样品量处理的能力，回收率也优于其他技术。

表3 萃取10克样品微波快速溶剂萃取与其他的萃取技术比较

技术方法	溶剂使用量 (mL)	萃取时间 (min)	温压	每次批处理量	回收率
索氏提取	200~500	240~48 h	沸点常压	1个样	中
自动索氏提取	50~100	60~240	沸点常压	6个样	中
超声萃取	150~200	30~60	沸点常压	10个样左右	低
ASE溶剂萃取	15~30	12~30	高温高压	24个样	较高
MAE萃取	10~35	5~20	高温高压	14个样	高

微波快速溶剂萃取技术已经广泛应用于农产品、食品、环境土壤监测、烟草、化妆品、造纸、中药材、石化等领域。此项技术被美国环保总局认定为标准方法EPA3546，应用于挥发性有机物和半挥发性有机物的萃取。与ASE快速溶剂萃取技术并行采用，同时微波技术也符合ASTM D5765和ASTM D6010。加拿大环保总局和美国CEM共同开发了MARX快速微波溶剂萃取系统。本标准主要参考和EPA3546方法，重点参照其中的萃取条件，结合本标准中拟选用的化合物物质，制定了相应的详细方法。

3.2 国内相关分析方法研究

我国目前暂无针对固体废物 有机物的提取 微波萃取法而制定的环境监测方法标准。只是在关于《土壤环境质量评价标准（暂行）》（HJ350-2007）附录中，对于土壤的有机物监测指标中规定了索氏提取法和超声溶剂萃取法，前者提取时间较长，其分析速度慢，后者提取效率较低，均无法满足当前环境监测工作的需要。微波萃取作为预处理的新技术，起步时间不长，但在已研究成果中足以显示其种种优越性，它突破了传统萃取方法的瓶颈，适用于从多种固体、半固体、试样中提取有机物，逐步成为国内分析工作者普遍采用的一项预处理技术。相对于之前的传统萃取方法，明显发现微波萃取法的优势，在方法的研制上，可以和经典的萃取方法比较，表明分析结果更准确精准。

我国已经开始制定各种前处理的处理方法，其中河南省环境监测中心和上海市环境监测中心站分别制修订《土壤和沉积物 有机物的提取 加压流体萃取法》（征求意见稿）和《土壤和沉积物 有机物的提取 超声波提取法》。这两种方法均参照了EPA的相应的方法，本方法在编制的过程中也结合两种方法中使用的溶剂，来进行方法条件的实验，从而得到萃取条件更好的试剂。

河南省环境监测中心制订的《土壤和沉积物 有机物的提取 加压流体萃取法》（征求意见稿）主要原理是将土壤或沉积物样品加入密闭容器中，仪器自动通过泵加入合适的有机溶剂，并在加压、加热条件下对样品中的有机物进行萃取，然后将萃取液自动压至接收瓶中，

待测。根据目标化合物不同，使用不同的提取溶剂：一般为丙酮/正己烷（1：1）或者丙酮/二氯甲烷（1:1）。萃取条件为：载气压力0.8 MPa；加热温度：100℃；压力1200~2000 psi；预加热平衡：5 min；静态萃取时间：5 min；淋洗体积：60%池体积；氮气吹扫时间：60 s；静态萃取次数：1~2次。

上海市环境监测中心制订的《土壤和沉积物 有机物的提取 超声波提取法》（征求意见稿）主要原理是超声波产生的巨大压力对土壤和沉积物进行反复冲击，破坏了土壤和沉积物与有机物污染物的表面吸附，其产生的微波与辐射力也起到了一种搅拌作用，使得土壤和沉积物不断与提取溶剂充分接触，从而加速有机污染物在有机相中的溶解。提取溶剂选用二氯甲烷、正己烷、丙酮/二氯甲烷(1:1, V/V)，也可以采用其他溶剂，只要能有效地从样品提取出待测组分。超声3分钟以上。

3.3 小结

本标准方法参考 EPA3546 微波萃取法，参考标准中的方法条件，研究不同的萃取溶剂、不同的萃取时间、不同的萃取温度下的实验效果，最终确立适应我国大部分环境监测及相关实验室仪器设备、技术能力的标准方法。方法主要适用范围：多环芳烃、酞酸酯类、有机氯农药、有机磷农药、多氯联苯、半挥发性或不挥发性有机物。

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

4.1.1 方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作

根据目前涉及的固体废物的相关控制标准，本标准方法可以满足固体废物样品的前处理分析要求，完全确保满足相关环保标准和环保工作。

4.1.2 方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求

实验室内对空白石英砂高中低三个浓度加标样品进行测试，精密度和准确度良好。选取了有代表性的固体废物样品，和索氏提取结果对比，并对实际样品进行了加标样品测试。

4.1.3 方法具有普遍适用性，易于推广使用

本方法标准耗时少、溶剂耗量少、提取效率高，目前国内使用普遍，和传统的经典的提取方法相比，有更多的优势和可操作性。

4.2 标准制修订的技术路线

本标准制定的技术路线图，见图 1。

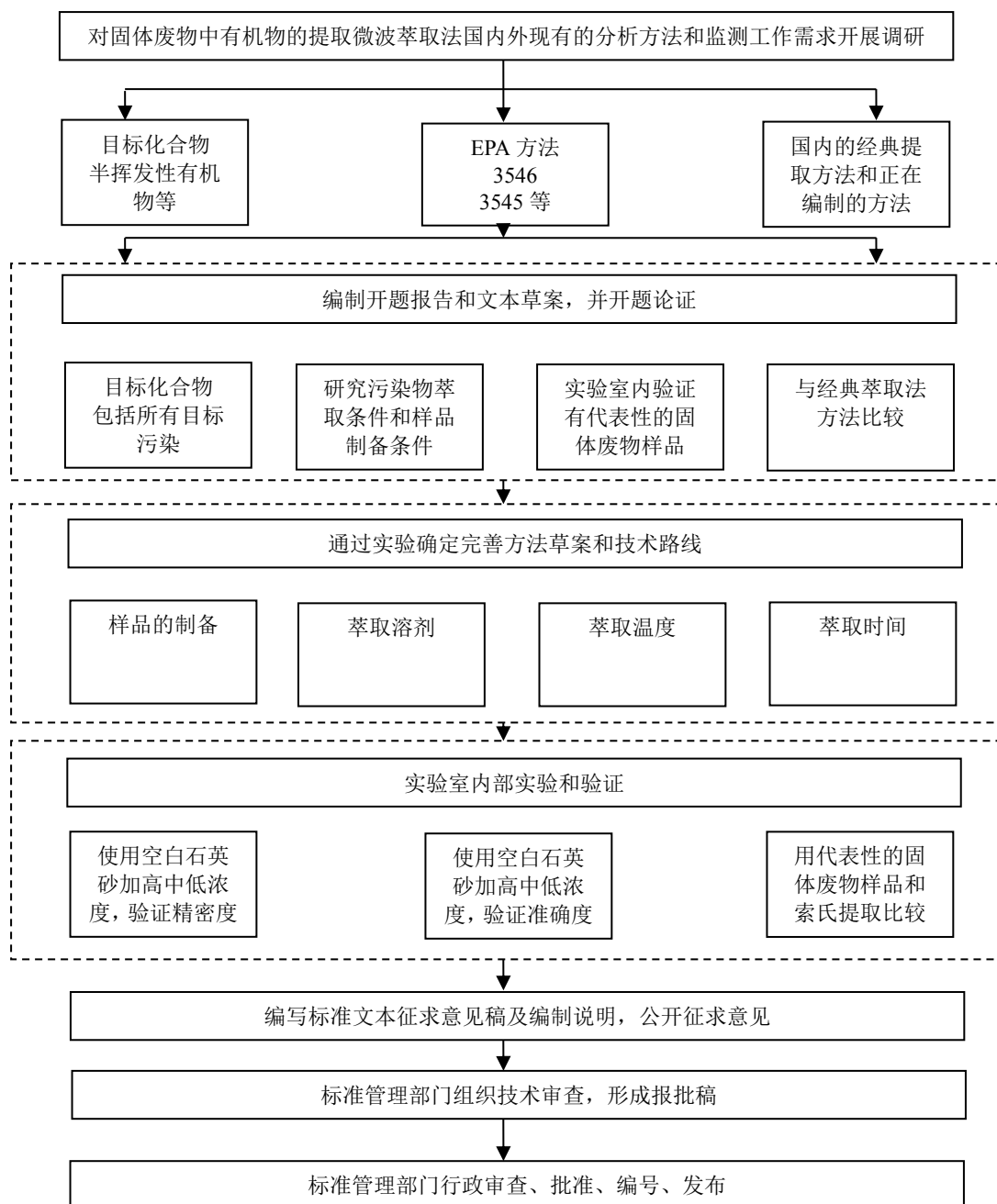


图 1 本标准制定的技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目的

5.1.1 说明方法标准适用的环境要素、被测对象

该方法是适用范围较广的前处理方法,适用范围主要参考美国 EPA3546,包括多环芳烃、酞酸酯类化合物、有机氯农药、有机磷农药以及多氯联苯等半挥发性或不挥发性有机物等。其他物质经过方法验证,各项性能指标符合要求,也可采用本方法的测定。

5.1.2 说明方法标准拟达到的特性指标要求

本方法通过实验室内实验数据说明方法的精密度、准确度、回收率等特性指标。

5.2 方法原理

微波射线自由透过透明的萃取介质，深入样品基体内部，由于不同物质的 $\tan \delta$ 值不同，对微波能的吸收程度也不同，微波可以对体系不同组分进行选择性的加热，从而使被萃取物质从基体或体系中分离出来，进入萃取溶剂中。

5.3 试剂和材料

本方法标准中使用的有机溶剂均要求符合国家标准的色谱纯，包括正己烷、丙酮。

无水硫酸钠 (NaSO_4) 为优级纯。无水硫酸钠用于样品预处理过程中除水，要求无水硫酸钠中不含干扰目标测定化合物测定的杂质，无水硫酸钠应在 500 °C 加热至少 4 小时后冷却，置于干燥器内备用。

标准溶液可直接购买有证标准溶液，也可用标准物质制备。

5.4 仪器和设备

按照 HJ/T 20 的要求，采样工具使用尖头钢锹、钢锤、取样铲等器具，样品容器使用对目标测定化合物无吸附作用的密封器具。

5.4.1 分析天平：用于固体废弃物的称量。

5.4.2 微波萃取装置：用于样品有机物的提取。

5.4.3 浓缩仪：氮吹浓缩仪、旋转蒸发仪、K-D 浓缩仪或具有相当功能的设备。

其中氮吹浓缩仪需有氮气流量调节功能，以保证在小流量氮气调节下目标化合物浓缩有良好的回收率。

5.5 样品

5.5.1 采集与保存

按照《工业固体废物采样制样技术规范》(HJ/T 20) 中有关要求采集有代表性的样品，保存在事先清洗洁净，并用有机溶剂处理不存在干扰物的广口棕色瓶中，密封避光、4 °C 以下冷藏保存，尽快运回实验室，途中避免干扰引入或样品的破坏。用于测定性质稳定的有机物的固废样品保存时间为 30 d (参照 HJ/T 20)，其它半挥发性有机物保存时间 10 d (参照 HJ/T166)。

5.5.2 试样的制备

《工业固体废物采样制样技术规范》(HJ/T 20) 指出固态和半固态均应干燥后再制备，但必须考虑到所测的目标物的性质，要选择不同的方法去除水分。提供了几种干燥方法，同时也符合 EPA3564 中对样品的制备要求。

5.6 分析步骤

5.6.1 萃取溶剂

参考 EPA3546，用正己烷：丙酮作为萃取溶剂，浓度为 500 $\mu\text{g/kg}$ 的目标化合物样品，

选择不同配比或不同溶剂进行了验证。结果表明微波萃取溶剂应具有极性，因为极性分子可迅速吸收微波能量快速加热具有极性的溶剂，如乙醇、甲醇、丙酮或水等。而非极性溶剂不吸收微波能，一般在非极性溶剂中加入一定比例的极性溶剂作为混合萃取溶剂。表 4 列出了不同溶剂和不同配比的溶剂萃取有机物的效果比较。

表 4 萃取溶剂对萃取效果的影响比较

分析对象	不同目标组分在不同萃取溶剂下回收率%			
	丙酮：正己烷	丙酮：正己烷	正己烷	环己烷
	(1: 1)	(1: 9)		
多环芳烃	62.2~96.5	50.1~75.3	42.4~46.2	19.2~22.3
酞酸酯类	80.3~105	35.5~79.2	21.2~45.9	25.1~31.4
有机氯农药	75.9~113	45.6~80.3	39.0~58.5	15.9~29.2
有机磷农药	74.5~94.6	32.4~65.9	45.2~57.4	22.5~31.2
多氯联苯	95.3~108	24.5~82.8	43.9~49.2	26.2~32.6
其他有机物	70.9~103	21.1~74.6	33.4~60.5	19.5~40.4

5.6.2 溶剂的用量

根据微波萃取仪测操作要求，以及萃取容器的规格，选用 30mL 最为合适。

5.6.3 萃取温度

微波提取固体废物中的有机物要注意控制溶剂温度使其不沸腾或在使用温度下不分解待测物，根据 EPA3546 推荐的温度，我们使用 50~150 °C 的温度范围，用正己烷：丙酮（1：1）作为萃取溶剂，浓度为 500 µg/kg 的目标化合物样品，验证有机化合物的回收率变化。表 5 列出了有机物随温度变化回收率的情况。

实验证明标化合物样品在 90~110 °C 范围内回收率较好，而温度达到 150°C 反而降低化合物回收率。

表 5 萃取温度对萃取效果的影响比较

分析对象	不同目标组分在不同萃取温度下回收率%				
	50 °C	70 °C	90 °C	110 °C	150 °C
多环芳烃	22.2~50.3	35.3~62.2	62.2~97.2	51.3~80.3	10.9~20.2
酞酸酯类	15.6~42.2	33.5~53.6	55.6~79.5	79.3~98.4	35.2~39.2
有机氯农药	20.3~26.2	29.2~57.2	51.5~91.2	85.2~118	39.2~45.3
有机磷农药	33.2~52.3	36.9~61.9	80.5~95.4	65.2~82.1	21.4~45.3
多氯联苯	10.5~31.2	29.3~55.2	82.5~91.5	89.2~107	36.2~49.6
其他有机物	19.3~29.3	26.5~50.9	64.9~86.9	75.4~101	39.4~45.2

5.6.4 萃取时间

微波萃取一般加热开始 5 min 内既可达到所要的萃取温度，萃取回收率随萃取时间延长而有所增长，但更长时间的萃取不会明显提高回收率，因为在高温条件下，有机物分子扩散迅速，在很短时间内即可达到分配平衡。我们使用 90~110 °C 的温度范围，用正己烷：丙酮（1：1）作为萃取溶剂，浓度为 500 µg/kg 的目标化合物样品，验证有机化合物的回收率变

化。表 6 列出了有机物随温度变化回收率的情况。

实验证明标化合物样品在 10~15 min 范围内回收率较好。

表 6 萃取时间对萃取效果的影响比较

分析对象	不同目标组分在不同萃取时间下回收率%			
	5 min	10 min	15 min	30 min
多环芳烃	15.4~50.2	65.9~98.9	55.9~72.3	30.2~32.9
酞酸酯类	20.2~45.3	72.9~101	62.3~82.2	20.5~25.2
有机氯农药	35.6~42.3	85.3~113	53.6~90.2	15.5~43.3
有机磷农药	10.2~38.9	69.4~95.4	42.8~51.9	20.5~32.6
多氯联苯	40.2~46.2	85.9~119	66.9~89.3	42.6~61.2
其他有机物	10.3~32.3	45.4~89.3	72.3~117	25.6~70.9

5.7 方法的精密度和准确度

5.7.1 方法的精密度

本实验采用空白石英砂为实验基体，加入浓度为 100 µg/kg、500 µg/kg、1000 µg/kg 的目标化合物，使用 GC/MS 分析，进行精密度测试（见表 7、表 8、表 9），从表中可以看出，不同种类的有机物得到的平均浓度，相对标准偏差为 3.9%~5.7%、1.7%~2.4%、0.4%~0.8%，说明方法的精密度良好。

表 7 添加浓度（100 µg/kg）—空白基体测定精密度

单位：µg/kg

	1	2	3	4	5	6	平均值	标准偏	相对标
								差	准偏差
								Si	RSD(%)
多环芳烃	82.6	83.6	84.5	87.2	89.2	95.2	87.1	4.7	5.4
酞酸酯类	96.3	89.2	92.3	85.6	85.3	86.4	89.2	4.4	4.9
有机氯农药	95.4	96.9	98.2	96.3	97.4	106	98.4	3.9	3.9
有机磷农药	85.3	82.2	81.6	87.6	80.6	93.4	85.1	4.8	5.7
多氯联苯	97.5	105	95.6	98.6	98.9	92.3	98.0	4.2	4.3
其他有机物	95.5	87.9	92.3	99.5	90.2	92.3	93.0	4.1	4.4

表 8 添加浓度（500 µg/kg）—空白基体测定精密度

单位：µg/kg

	1	2	3	4	5	6	平均值	标准偏	相对标
								差	准偏差
								Si	RSD(%)
多环芳烃	482	472	487	471	488	465	478	9.5	2.0
酞酸酯类	475	473	452	477	462	482	470	11.1	2.4
有机氯农药	491	475	479	485	492	470	482	8.9	1.8
有机磷农药	465	466	478	479	468	493	475	10.8	2.3

多氯联苯	494	471	488	492	493	485	487	8.6	1.8
其他有机物	482	479	485	492	477	498	486	8.1	1.7

表 9 添加浓度（1000 µg/kg）—空白基体测定精密度

单位：µg/kg

	1	2	3	4	5	6	平均值	标准偏差 Si	相对标准偏差 RSD(%)
多环芳烃	973	977	979	981	988	995	982	8.0	0.8
酞酸酯类	982	984	985	993	971	984	983	7.1	0.7
有机氯农药	994	991	989	997	988	995	992	3.6	0.4
有机磷农药	963	973	969	972	966	965	968	4.0	0.4
多氯联苯	995	996	987	996	994	984	992	5.2	0.5
其他有机物	982	987	992	983	995	985	987	5.2	0.5

5.7.2 方法的准确度

本实验采用空白石英砂为实验基体，加入浓度为 100 µg/kg、500 µg/kg、1000 µg/kg 的目标化合物，使用 GC/MS 分析，进行了准确度测试，其加标回收率计准确度分析结果（见表 10、表 11、表 12），从表中可以看出，平均加标回收率在之间 85.1%~98.4%、94.0%~97.4%、96.8%~99.2%。

表 10 空白样品低浓度加标回收率

添加浓度：100 µg/kg

	1	2	3	4	5	6	平均值	加标浓度	加标回收率 (%)
多环芳烃	82.6	83.6	84.5	87.2	89.2	95.2	87.1	100	87.1
酞酸酯类	96.3	89.2	92.3	85.6	85.3	86.4	89.2	100	89.2
有机氯农药	95.4	96.9	98.2	96.3	97.4	106	98.4	100	98.4
有机磷农药	85.3	82.2	81.6	87.6	80.6	93.4	85.1	100	85.1
多氯联苯	97.5	105	95.6	98.6	98.9	92.3	98.0	100	98.0
其他有机物	95.5	87.9	92.3	99.5	90.2	92.3	93.0	100	93.0

表 11 空白样品中等浓度加标回收率

添加浓度：500 µg/kg

	1	2	3	4	5	6	平均值	加标浓度	加标回收率 (%)
多环芳烃	482	472	487	471	488	465	478	500	95.6%
酞酸酯类	475	473	452	477	462	482	470	500	94.0%
有机氯农药	491	475	479	485	492	470	482	500	96.4%
有机磷农药	465	466	478	479	468	493	475	500	95.0%
多氯联苯	494	471	488	492	493	485	487	500	97.4%
其他有机物	482	479	485	492	477	498	486	500	97.2%

表 12 空白样品高浓度加标回收率

添加浓度：1000 µg/kg

	1	2	3	4	5	6	平均值	加标浓度	加标回收率 (%)
多环芳烃	973	977	979	981	988	995	982	1000	98.2%
酞酸酯类	982	984	985	993	971	984	983	1000	98.3%
有机氯农药	994	991	989	997	988	995	992	1000	99.2%
有机磷农药	963	973	969	972	966	965	968	1000	96.8%
多氯联苯	995	996	987	996	994	984	992	1000	99.2%
其他有机物	982	987	992	983	995	985	987	1000	98.7%

5.8 本标准提取方法与索氏提取方法对比试验

采用江苏省某企业的污泥样品作为有代表性的固体废物样品，与经典萃取方法（索氏提取方法）比较，如果能达到或优于索氏提取效果，即认为该提取方法是可以接受的。为减少过多环节带来的不确定因素，故采用添加100 µg/kg标准物质，采用气相色谱-质谱分析，色谱柱：DB-5MS（30 m×0.25 mm×0.25 µm）或等效质谱分析专用色谱柱；气相色谱条件：进样口温度：270 ℃；不分流进样（0.75 min后打开分流，分流流量60 ml/min）；柱流量：1.0 ml/min；柱箱温度：40 ℃，以20 ℃/min升温至280 ℃，保持30 min；进样量：1.0 µl。质谱分析条件：四极杆：150 ℃；离子源：230 ℃；传输线温度：280 ℃；全扫描（SCAN）模式；溶剂延迟时间：3 min。每个样品分析6次，重点比较其提取效果加标回收率和回收率的相对标准偏差。

表 13 微波萃取江苏省某企业的污泥样品回收率原始数据

		1	2	3	4	5	6	平均值	相对标准偏差
1	萘	75.2	82.1	71.3	73.6	70.7	77.6	75.1	5.7%
2	苊烯	71.2	78.1	70.7	73.0	70.1	73.6	72.8	4.0%
3	苊	76.2	83.1	77.1	79.7	76.6	78.6	78.5	3.3%
4	芴	83.2	90.1	81.7	84.5	81.2	85.6	84.4	3.8%
5	菲	88.2	95.1	85.4	88.4	85.0	90.6	88.8	4.2%
6	蒽	85.6	92.5	86.4	89.5	86.0	88.0	88.0	3.0%
7	荧蒽	89.2	96.1	85.4	88.4	85.0	91.6	89.3	4.7%
8	芘	89.2	96.1	89.4	92.6	89.0	91.6	91.3	3.0%
9	苯并（a）蒽	86.6	93.5	81.7	84.5	81.2	89.0	86.1	5.4%
10	1,2-苯并菲	85.2	92.1	85.8	88.8	85.4	87.6	87.5	3.1%
11	苯并（b）荧蒽	89.2	96.1	90.1	93.3	89.7	91.6	91.7	2.9%
12	苯并（k）荧蒽	88.2	95.1	90.6	93.9	90.2	90.6	91.4	2.8%
13	苯并（a）芘	86.2	93.1	86.3	89.4	85.9	88.6	88.2	3.1%

14	二苯并(a,h) 蒽	84.6	91.5	88.5	91.7	88.1	87.0	88.6	3.1%
15	1,12-苯并花 茛并	89.2	96.1	90.1	93.3	89.7	91.6	91.7	2.9%
16	(1,2,3-cd) 芘	90.1	97.0	91.4	94.7	91.0	92.5	92.8	2.8%
17	双(2-乙基 己基)酞酸 酯	87.8	94.7	76.6	79.2	76.1	90.2	84.1	9.3%
18	丁基苯基酞 酸酯	72.6	79.5	80.4	83.2	79.9	75.0	78.4	5.0%
19	酞酸二正丁 酯	80.1	87.0	89.8	93.0	89.4	82.5	87.0	5.6%
20	酞酸二乙酯	89.2	96.1	85.4	88.4	85.0	91.6	89.3	4.7%
21	酞酸二甲酯	90.1	97.0	90.8	94.1	90.4	92.5	92.5	2.9%
22	酞酸二正辛 基酯	89.2	96.1	86.8	89.9	86.4	91.6	90.0	4.0%
23	α -666	60.5	67.4	55.4	56.9	54.7	62.9	59.6	8.3%
24	γ -666	63.5	70.4	62.9	64.8	62.3	65.9	64.9	4.6%
25	β -666	75.1	82.0	77.2	79.8	76.7	77.5	78.0	3.2%
26	δ -666	82.2	89.1	81.4	84.2	80.9	84.6	83.7	3.6%
27	艾氏剂	65.5	72.4	62.6	64.5	62.0	67.9	65.8	5.9%
28	七氯	70.2	77.1	63.2	65.1	62.6	72.6	68.5	8.5%
29	氯丹	80.2	87.1	76.3	78.9	75.8	82.6	80.1	5.3%
30	α -硫丹	81.2	88.1	80.2	83.0	79.7	83.6	82.6	3.7%
31	PP'-DDE	87.2	94.1	81.8	84.6	81.3	89.6	86.4	5.7%
32	狄氏剂	83.2	90.1	82.8	85.7	82.3	85.6	84.9	3.4%
33	异狄氏剂	99.8	106.7	101.0	114.0	107.0	102.2	105	5.0%
34	β -硫丹	79.2	86.1	81.7	84.5	81.2	81.6	82.4	3.0%
35	PP'-DDD	82.2	89.1	80.9	83.7	80.4	84.6	83.5	3.8%
36	OP'-DDT	84.3	91.2	84.3	87.3	83.8	86.7	86.3	3.2%
37	PP'-DDT	82.4	89.3	86.4	89.5	86.0	84.8	86.4	3.1%
38	灭蚁灵	82.1	89.0	84.0	86.9	83.5	84.5	85.0	3.0%
39	敌敌畏	56.2	63.1	53.8	55.2	53.1	58.6	56.7	6.5%
40	内吸磷	62.6	69.5	62.6	64.5	62.0	65.0	64.3	4.3%
41	乐果	54.2	61.1	53.1	54.5	52.4	56.6	55.3	5.7%
42	马拉硫磷	72.5	79.4	70.1	72.3	69.5	74.9	73.1	4.9%
43	对硫磷	75.3	82.2	76.1	78.6	75.6	77.7	77.6	3.4%
44	甲基对硫磷	86.2	93.1	85.4	88.4	85.0	88.6	87.8	3.4%
45	速灭磷	86.2	93.1	86.5	89.6	86.1	88.6	88.3	3.1%

46	甲拌磷	84.2	91.1	85.3	88.3	84.9	86.6	86.7	3.0%
47	杀螟硫磷	75.9	82.8	78.1	80.7	77.6	78.3	78.9	3.1%
48	水胺硫磷	72.2	79.1	72.4	74.8	71.8	74.6	74.1	3.7%
49	杀扑磷	79.2	86.1	78.1	80.7	77.6	81.6	80.5	3.9%
50	PCB 8	62.5	69.4	57.1	58.7	56.4	64.9	61.5	8.2%
51	PCB 18	65.2	72.1	62.6	64.5	62.0	67.6	65.6	5.7%
52	PCB 28	66.4	73.3	63.6	65.5	63.0	68.8	66.8	5.7%
53	PCB 44	72.3	79.2	76.3	78.9	75.8	74.7	76.2	3.4%
54	PCB 52	78.3	85.2	75.0	77.5	74.5	80.7	78.5	5.1%
55	PCB 66	84.2	91.1	85.3	88.3	84.9	86.6	86.7	3.0%
56	PCB 77	89.2	96.1	89.0	92.2	88.6	91.6	91.1	3.1%
58	PCB 101	90.2	97.1	89.1	92.3	88.7	92.6	91.7	3.4%
58	PCB 105	98.2	105.1	88.1	91.2	87.7	100.6	95.1	7.6%
59	PCB 118	92.4	99.3	91.8	95.1	91.4	94.8	94.1	3.1%
60	PCB 126	92.3	99.2	91.0	94.3	90.6	94.7	93.7	3.4%
61	PCB 128	89.4	96.3	92.6	96.0	92.2	91.8	93.0	2.8%
62	PCB 138	93.4	100.3	93.3	96.7	92.9	95.8	95.4	3.0%
63	PCB 153	92.4	99.3	91.9	95.2	91.5	94.8	94.2	3.1%
64	PCB 170	91.6	98.5	93.8	97.2	93.4	94.0	94.8	2.7%
65	PCB 180	95.5	102	94.8	98.3	94.4	97.9	97.2	3.1%
66	PCB 187	95.7	103	96.6	100.2	96.3	98.1	98.2	2.7%
67	PCB 195	99.2	106	96.3	99.9	96.0	101.6	99.8	3.8%
68	PCB 206	94.2	101	97.5	97.2	97.2	96.6	97.3	2.3%
69	PCB 209	95.2	102	98.5	99.7	100.3	97.6	98.9	2.4%
70	N-亚硝基二甲胺	50.2	52.3	43.7	44.6	42.9	47.8	46.9	8.1%
71	N-亚硝基二正丙胺	82.3	89.2	81.7	84.5	81.2	84.7	83.9	3.5%
72	苯 酚	52.1	56.3	46.8	47.9	46.0	51.8	50.1	7.9%
73	2-氯苯酚	83.2	90.1	82.4	85.3	81.9	85.6	84.7	3.6%
74	2-甲基苯酚	79.2	86.1	75.4	77.9	74.9	81.6	79.2	5.3%
75	4-甲基苯酚	84.2	91.1	82.4	85.3	81.9	86.6	85.2	3.9%
76	2-硝基苯酚	52.3	59.2	50.7	52.0	49.9	54.7	53.1	6.4%
77	2,4-二甲苯酚	66.3	73.2	63.4	65.3	62.8	68.7	66.6	5.8%
78	2,4-二氯苯酚	72.2	79.1	74.7	77.2	74.2	74.6	75.3	3.2%
79	4-氯-3-甲基苯酚	63.4	70.3	62.4	64.3	64.6	65.8	65.1	4.3%
80	2,4,6-三氯苯酚	75.2	82.1	71.3	73.6	74.0	77.6	75.6	5.0%
81	4-硝基苯酚	85.3	92.2	86.4	89.5	89.9	87.7	88.5	2.9%

82	2,4,5-三氯 苯酚	79.8	86.7	80.8	83.6	84.0	82.2	82.8	3.0%
83	五氯苯酚	81.2	88.1	76.3	78.9	79.2	83.6	81.2	5.1%
84	4, 6-二硝基 -2-甲酚	62.2	69.1	58.1	59.7	60.0	64.6	62.3	6.4%
85	2,4-二硝基 苯酚	70.5	77.4	69.6	71.8	72.2	72.9	72.4	3.8%
86	2,4-二硝基 甲苯	90.2	97.1	86.4	89.5	89.9	92.6	90.9	4.0%
87	硝基苯	84.3	91.2	81.4	84.2	84.6	86.7	85.4	3.9%
88	2,6-二硝基 甲苯	84.9	91.8	80.7	83.5	83.9	87.3	85.3	4.5%
89	2-硝基苯胺	82.2	89.1	80.8	83.6	84.0	84.6	84.0	3.4%
90	3-硝基苯胺	83.3	90.2	86.4	89.5	89.9	85.7	87.5	3.2%
91	4-硝基苯胺	84.5	91.4	85.4	88.4	88.9	86.9	87.6	2.9%
92	4-氯苯胺	75.2	82.1	70.4	72.7	73.0	77.6	75.2	5.6%
93	1,3-二氯苯	70.2	77.1	66.4	68.5	68.8	72.6	70.6	5.4%
94	1,4-二氯苯	83.4	90.3	81.4	84.2	84.6	85.8	84.9	3.5%
95	1,2-二氯苯	82.3	89.2	78.1	80.7	81.1	84.7	82.7	4.6%
96	1,2,4-三氯 苯	85.5	92.4	89.4	92.6	93.1	87.9	90.1	3.4%
97	吡啶	62.2	69.1	53.3	54.7	55.0	64.6	59.8	10.7%
98	六氯苯	83.1	90.0	82.7	85.6	86.0	85.5	85.5	3.1%
99	六氯丁二烯	81.2	88.1	80.8	83.6	84.0	83.6	83.5	3.1%
100	六氯乙烷	85.2	92.1	83.7	86.6	87.1	87.6	87.0	3.3%
101	六氯环戊二 烯	87.2	94.1	86.6	89.7	90.1	89.6	89.5	3.0%
102	双(2-氯乙氧 基) 甲烷	70.5	77.4	63.5	65.4	65.7	72.9	69.2	7.7%
103	偶氮苯	95.2	102	107	103	104	97.6	101	4.2%
104	4-溴二苯基 醚	84.2	91.1	82.4	85.3	85.7	86.6	85.9	3.4%
105	双(2-氯乙 基)醚	85.2	92.1	84.4	87.4	87.8	87.6	87.4	3.1%
106	4-氯苯基苯 基醚	84.1	91.0	85.4	88.4	88.9	86.5	87.4	2.9%
107	双(2-氯异丙 基)醚	79.5	86.4	78.1	80.7	81.1	81.9	81.3	3.5%
108	异佛尔酮	62.3	69.2	53.8	55.2	55.5	64.7	60.1	10.3%

109	二苯并呋喃	75.2	82.1	81.4	84.2	84.6	77.6	80.8	4.6%
110	2-氯萘	81.9	88.8	80.7	83.5	83.9	84.3	83.8	3.3%

表14 索氏萃取江苏省某企业的污泥样品回收率原始数据

		1	2	3	4	5	6	平均值	相对标准偏差
1	萘	72.3	71.6	64.0	72.5	64.2	78.6	70.5	7.9%
2	蒽	78.2	72.9	65.1	78.4	65.3	84.9	74.1	10.7%
3	菲	62.3	65.1	58.2	62.5	58.4	67.9	62.4	6.1%
4	芘	65.2	67.4	60.2	65.4	60.4	71.0	64.9	6.4%
5	苊	61.2	71.6	64.0	61.4	64.2	66.7	64.8	6.0%
6	荧蒽	85.2	80.2	71.7	85.5	71.9	92.4	81.1	10.1%
7	苯并(a)蒽	79.5	77.4	69.2	79.7	69.4	86.3	76.9	8.6%
8	苯并(b)荧蒽	75.2	86.1	76.9	75.4	77.1	81.7	78.7	5.5%
9	苯并(k)荧蒽	81.2	81.8	73.1	81.4	73.3	88.1	79.8	7.2%
10	1,2-苯并菲	82.2	88.4	79.0	82.4	79.2	89.2	83.4	5.3%
11	1,12-苯并茈萘并	71.3	84.7	75.7	71.5	75.9	77.5	76.1	6.5%
12	(1,2,3-cd) 芘	89.2	74.2	66.3	89.5	66.5	96.7	80.4	16.3%
13	双(2-乙基己基)酞酸酯	80.1	88.9	79.4	80.3	79.6	86.9	82.5	5.1%
14	二苯并(a,h)蒽	79.2	87.8	78.4	79.4	78.6	86.0	81.6	5.1%
15	1,12-苯并茈萘并	85.2	90.0	80.4	85.5	80.6	92.4	85.7	5.7%
16	(1,2,3-cd) 芘	80.6	93.9	83.9	80.8	84.1	87.5	85.1	5.9%
17	双(2-乙基己基)酞酸酯	65.6	74.9	66.9	65.8	67.1	71.4	68.6	5.4%
18	丁基苯基酞酸酯	62.5	81.0	72.4	62.7	72.6	68.1	69.9	10.1%
19	酞酸二正丁酯	95.6	81.6	72.9	95.9	73.1	103.5	87.1	15.0%
20	酞酸二乙酯	79.2	88.9	79.4	79.4	79.6	86.0	82.1	5.2%
21	酞酸二甲酯	62.2	84.6	75.6	62.4	75.8	67.8	71.4	12.4%
22	酞酸二正辛基酯	82.2	80.4	71.8	82.4	72.0	89.2	79.7	8.5%
23	α -666	79.5	66.0	59.0	79.7	59.2	86.3	71.6	16.4%
24	γ -666	75.2	67.5	60.3	75.4	60.5	81.7	70.1	12.5%

25	β-666	71.2	62.1	55.5	71.4	55.7	77.4	65.6	13.9%
26	δ-666	62.2	71.6	64.0	62.4	72.1	67.8	66.7	6.8%
27	艾氏剂	63.9	66.8	59.7	64.1	67.3	69.6	65.2	5.3%
28	七氯	72.3	65.5	58.5	72.5	65.9	78.6	68.9	10.2%
29	氯丹	60.2	69.0	61.7	60.4	69.5	65.7	64.4	6.6%
30	α-硫丹	72.2	66.7	59.6	72.4	67.2	78.5	69.4	9.3%
31	PP'-DDE	71.3	82.5	73.7	71.5	83.1	77.5	76.6	6.9%
32	狄氏剂	80.6	77.7	69.4	80.8	78.2	87.5	79.0	7.5%
33	异狄氏剂	82.3	87.6	78.3	82.5	88.3	83.5	83.7	4.4%
34	β-硫丹	85.1	76.3	68.2	85.4	76.9	85.5	79.6	8.8%
35	PP'-DDD	81.2	74.2	66.3	81.4	74.7	81.6	76.6	8.0%
36	OP'-DDT	83.3	79.8	71.3	83.5	80.4	83.7	80.3	5.9%
37	PP'-DDT	84.2	76.9	68.7	84.5	77.4	84.6	79.4	8.0%
38	灭蚊灵	75.3	81.6	72.9	75.5	82.2	75.7	77.2	4.9%
39	敌敌畏	76.2	68.4	61.1	76.4	68.9	76.6	71.2	8.8%
40	内吸磷	79.3	67.9	60.7	79.5	68.4	79.7	72.6	11.1%
41	乐果	82.2	69.7	62.3	82.4	70.2	82.6	74.9	11.6%
42	马拉硫磷	83.1	77.2	69.0	83.3	77.8	83.5	79.0	7.2%
43	对硫磷	73.2	73.3	65.5	73.4	73.8	73.6	72.1	4.5%
44	甲基对硫磷	82.1	84.3	75.3	82.3	84.9	82.5	81.9	4.2%
45	速灭磷	84.2	83.3	74.4	84.5	83.9	84.6	82.5	4.9%
46	甲拌磷	90.2	89.5	80.0	90.5	90.2	90.7	88.5	4.8%
47	杀螟硫磷	87.2	87.5	78.2	87.5	88.1	87.6	86.0	4.5%
48	水胺硫磷	70.2	71.6	64.0	70.4	72.1	70.6	69.8	4.3%
49	杀扑磷	65.5	82.5	73.7	65.7	83.1	65.8	72.7	11.5%
50	PCB 8	55.9	61.5	55.0	56.1	62.0	56.2	57.8	5.4%
51	PCB 18	75.5	61.1	54.6	75.7	61.5	75.9	67.4	14.0%
52	PCB 28	65.2	66.0	59.0	65.4	66.5	65.5	64.6	4.3%
53	PCB 44	72.2	67.5	60.3	72.4	68.0	72.6	68.8	6.9%
54	PCB 52	79.2	75.8	67.7	79.4	76.3	79.6	76.3	6.0%
55	PCB 66	75.2	74.1	66.2	75.4	74.6	75.6	73.5	5.0%
56	PCB 77	79.2	77.6	69.3	79.4	78.1	79.6	77.2	5.1%
58	PCB 101	84.6	83.3	74.4	84.9	83.9	85.0	82.7	5.0%
58	PCB 105	87.2	84.6	75.6	87.5	85.2	87.6	84.6	5.5%
59	PCB 118	90.2	88.4	79.0	90.5	89.0	90.7	88.0	5.1%
60	PCB 126	82.2	83.8	74.9	77.2	84.4	82.6	80.8	4.8%
61	PCB 128	80.2	77.7	69.4	71.7	78.2	80.6	76.3	6.1%
62	PCB 138	85.3	83.3	74.4	76.7	83.9	85.7	81.5	5.9%
63	PCB 153	86.7	85.4	76.3	78.6	86.0	87.1	83.3	5.6%
64	PCB 170	90.1	88.8	79.3	81.6	89.4	90.6	86.6	5.6%
65	PCB 180	85.2	91.1	81.4	83.7	91.7	85.6	86.4	4.8%
66	PCB 187	89.2	95.5	85.3	87.6	96.1	89.6	90.5	4.8%

67	PCB 195	84.2	93.2	83.3	85.6	93.9	84.6	87.5	5.5%
68	PCB 206	91.5	91.1	81.4	83.7	91.7	92.0	88.6	5.4%
69	PCB 209	95.3	94.5	84.4	86.7	95.1	95.8	91.9	5.5%
70	N-亚硝基二甲胺	45.5	39.9	35.7	38.0	40.2	45.7	40.8	9.9%
71	N-亚硝基二正丙胺	64.1	61.2	54.7	57.0	61.6	64.4	60.5	6.5%
72	苯 酚	56.2	45.1	40.3	42.6	45.4	56.5	47.7	14.6%
73	2-氯苯酚	85.2	96.7	86.4	88.7	97.4	85.6	90.0	6.2%
74	2-甲基苯酚	72.2	68.4	61.1	63.4	68.9	72.6	67.7	6.9%
75	4-甲基苯酚	75.2	77.1	68.9	71.2	77.7	75.6	74.3	4.7%
76	2-硝基苯酚	76.3	76.3	68.2	70.5	76.9	76.7	74.1	5.1%
77	2,4-二甲苯酚	53.6	50.7	45.3	47.6	51.0	53.9	50.3	6.7%
78	2,4-二氯苯酚	60.5	65.6	58.6	60.9	66.0	60.8	62.1	4.9%
79	4-氯-3-甲基苯酚	72.1	69.4	62.0	64.3	69.9	72.5	68.3	6.3%
80	2,4,6-三氯苯酚	73.4	71.6	64.0	66.3	72.1	73.8	70.2	5.8%
81	4-硝基苯酚	82.4	85.1	76.0	78.3	85.7	82.8	81.7	4.7%
82	2,4,5-三氯苯酚	65.1	62.3	55.7	58.0	62.8	65.4	61.5	6.4%
83	五氯苯酚	79.3	81.6	72.9	75.2	82.2	79.7	78.5	4.7%
84	4, 6-二硝基-2-甲酚	65.5	71.6	64.0	66.3	72.1	65.8	67.5	5.1%
85	2,4-二硝基苯酚	60.5	66.0	59.0	61.3	66.5	60.8	62.3	5.0%
86	2,4-二硝基甲苯	83.5	82.8	74.0	76.3	83.4	83.9	80.6	5.4%
87	硝基苯	80.2	81.0	72.4	74.7	81.6	80.6	78.4	5.0%
88	2,6-二硝基甲苯	69.5	71.7	64.1	66.4	72.2	69.8	69.0	4.6%
89	2-硝基苯胺	69.2	83.9	75.0	77.3	84.5	69.5	76.6	8.8%
90	3-硝基苯胺	75.2	85.2	76.1	78.4	85.8	75.6	79.4	6.1%
91	4-硝基苯胺	82.3	90.0	80.4	82.7	90.6	82.7	84.8	5.2%
92	4-氯苯胺	81.2	81.0	72.4	74.7	81.6	81.6	78.7	5.2%
93	1,3-二氯苯	63.2	77.2	69.0	71.3	77.8	63.5	70.3	9.1%
94	1,4-二氯苯	60.4	82.8	74.0	76.3	83.4	60.7	72.9	14.1%
95	1,2-二氯苯	61.2	71.6	64.0	66.3	72.1	81.5	69.4	10.5%

96	1,2,4-三氯 苯	62.3	84.1	75.1	77.4	84.6	57.0	73.4	15.6%
97	呋唑	75.3	83.3	74.4	76.7	83.9	70.0	77.2	7.0%
98	六氯苯	76.3	88.4	79.0	81.3	89.0	71.0	80.8	8.7%
99	六氯丁二烯	70.2	70.2	62.7	65.0	70.7	64.9	67.3	5.2%
100	六氯乙烷	65.9	68.6	61.3	63.6	69.1	60.6	64.8	5.6%
101	六氯环戊二 烯	71.2	84.7	75.7	78.0	85.3	65.9	76.8	9.9%
102	双(2-氯乙氧 基) 甲烷	73.3	79.8	71.3	73.6	80.4	68.0	74.4	6.5%
103	偶氮苯	85.9	99.6	89.0	91.3	100.3	80.6	91.1	8.5%
104	4-溴二苯基 醚	82.2	101	90.0	92.3	101.4	76.9	90.6	10.8%
105	双(2-氯乙 基)醚	81.2	88.8	79.3	81.6	89.4	75.9	82.7	6.5%
106	4-氯苯基苯 基醚	82.3	93.0	83.1	85.4	93.7	77.0	85.7	7.6%
107	双(2-氯异丙 基)醚	79.3	94.5	84.4	86.7	95.1	74.0	85.6	9.7%
108	异佛尔酮	62.3	71.7	64.1	66.4	72.2	57.0	65.6	8.9%
109	二苯并呋喃	68.9	68.6	61.3	63.6	69.1	63.6	65.8	5.2%
110	2-氯萘	60.2	74.1	66.2	68.5	74.6	54.9	66.4	11.7%

根据上述原始数据显示，采用微波萃取对固体废物中有机污染物的提取，大部分有机物精密度优于索氏提取，能达到要求。

表 15 两种提取方法的加标回收率比较结果

序号	化合物名称	微波萃取		索氏萃取	
		回收率 (%)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)	相对标准偏差 (%)
1	萘	75.1	5.7%	70.5	7.9%
2	蒎烯	72.8	4.0%	74.1	10.7%
3	蒎	78.5	3.3%	62.4	6.1%
4	芴	84.4	3.8%	64.9	6.4%
5	菲	88.8	4.2%	64.8	6.0%
6	蒽	88.0	3.0%	81.1	10.1%
7	荧蒽	89.3	4.7%	76.9	8.6%
8	芘	91.3	3.0%	78.7	5.5%
9	苯并(a)蒽	86.1	5.4%	79.8	7.2%
10	1,2-苯并菲	87.5	3.1%	83.4	5.3%

11	苯并（b）荧蒽	91.7	2.9%	76.1	6.5%
12	苯并（k）荧蒽	91.4	2.8%	80.4	16.3%
13	苯并（a）芘	88.2	3.1%	82.5	5.1%
14	二苯并（a,h）蒽	88.6	3.1%	81.6	5.1%
15	1,12-苯并花	91.7	2.9%	85.7	5.7%
16	茚并（1,2,3-cd）芘	92.8	2.8%	85.1	5.9%
17	双（2-乙基己基）酞酸酯	84.1	9.3%	68.6	5.4%
18	丁基苯基酞酸酯	78.4	5.0%	69.9	10.1%
19	酞酸二正丁酯	87.0	5.6%	87.1	15.0%
20	酞酸二乙酯	89.3	4.7%	82.1	5.2%
21	酞酸二甲酯	92.5	2.9%	71.4	12.4%
22	酞酸二正辛基酯	90.0	4.0%	79.7	8.5%
23	α -666	59.6	8.3%	71.6	16.4%
24	γ -666	64.9	4.6%	70.1	12.5%
25	β -666	78.0	3.2%	65.6	13.9%
26	δ -666	83.7	3.6%	66.7	6.8%
27	艾氏剂	65.8	5.9%	65.2	5.3%
28	七氯	68.5	8.5%	68.9	10.2%
29	氯丹	80.1	5.3%	64.4	6.6%
30	α -硫丹	82.6	3.7%	69.4	9.3%
31	PP'-DDE	86.4	5.7%	76.6	6.9%
32	狄氏剂	84.9	3.4%	79.0	7.5%
33	异狄氏剂	105	5.0%	83.7	4.4%
34	β -硫丹	82.4	3.0%	79.6	8.8%
35	PP'-DDD	83.5	3.8%	76.6	8.0%
36	OP'-DDT	86.3	3.2%	80.3	5.9%
37	PP'-DDT	86.4	3.1%	79.4	8.0%
38	灭蚁灵	85.0	3.0%	77.2	4.9%
39	敌敌畏	56.7	6.5%	71.2	8.8%
40	内吸磷	64.3	4.3%	72.6	11.1%
41	乐果	55.3	5.7%	74.9	11.6%
42	马拉硫磷	73.1	4.9%	79.0	7.2%
43	对硫磷	77.6	3.4%	72.1	4.5%
44	甲基对硫磷	87.8	3.4%	81.9	4.2%
45	速灭磷	88.3	3.1%	82.5	4.9%
46	甲拌磷	86.7	3.0%	88.5	4.8%
47	杀螟硫磷	78.9	3.1%	86.0	4.5%
48	水胺硫磷	74.1	3.7%	69.8	4.3%
49	杀扑磷	80.5	3.9%	72.7	11.5%

50	PCB 8	61.5	8.2%	57.8	5.4%
51	PCB 18	65.6	5.7%	67.4	14.0%
52	PCB 28	66.8	5.7%	64.6	4.3%
53	PCB 44	76.2	3.4%	68.8	6.9%
54	PCB 52	78.5	5.1%	76.3	6.0%
55	PCB 66	86.7	3.0%	73.5	5.0%
56	PCB 77	91.1	3.1%	77.2	5.1%
58	PCB 101	91.7	3.4%	82.7	5.0%
58	PCB 105	95.1	7.6%	84.6	5.5%
59	PCB 118	94.1	3.1%	88.0	5.1%
60	PCB 126	93.7	3.4%	80.8	4.8%
61	PCB 128	93.0	2.8%	76.3	6.1%
62	PCB 138	95.4	3.0%	81.5	5.9%
63	PCB 153	94.2	3.1%	83.3	5.6%
64	PCB 170	94.8	2.7%	86.6	5.6%
65	PCB 180	97.2	3.1%	86.4	4.8%
66	PCB 187	98.2	2.7%	90.5	4.8%
67	PCB 195	99.8	3.8%	87.5	5.5%
68	PCB 206	97.3	2.3%	88.6	5.4%
69	PCB 209	98.9	2.4%	91.9	5.5%
70	N-亚硝基二甲胺	46.9	8.1%	40.8	9.9%
71	N-亚硝基二正丙胺	83.9	3.5%	60.5	6.5%
72	苯 酚	50.1	7.9%	47.7	14.6%
73	2-氯苯酚	84.7	3.6%	90.0	6.2%
74	2-甲基苯酚	79.2	5.3%	67.7	6.9%
75	4-甲基苯酚	85.2	3.9%	74.3	4.7%
76	2-硝基苯酚	53.1	6.4%	74.1	5.1%
77	2,4-二甲苯酚	66.6	5.8%	50.3	6.7%
78	2,4-二氯苯酚	75.3	3.2%	62.1	4.9%
79	4-氯-3-甲基酚	65.1	4.3%	68.3	6.3%
80	2,4,6-三氯苯酚	75.6	5.0%	70.2	5.8%
81	4-硝基苯酚	88.5	2.9%	81.7	4.7%
82	2,4,5-三氯苯酚	82.8	3.0%	61.5	6.4%
83	五氯苯酚	81.2	5.1%	78.5	4.7%
84	4, 6-二硝基-2-甲酚	62.3	6.4%	67.5	5.1%
85	2,4-二硝基苯酚	72.4	3.8%	62.3	5.0%
86	2,4-二硝基甲苯	90.9	4.0%	80.6	5.4%
87	硝基苯	85.4	3.9%	78.4	5.0%
88	2,6-二硝基甲苯	85.3	4.5%	69.0	4.6%
89	2-硝基苯胺	84.0	3.4%	76.6	8.8%

90	3-硝基苯胺	87.5	3.2%	79.4	6.1%
91	4-硝基苯胺	87.6	2.9%	84.8	5.2%
92	4-氯苯胺	75.2	5.6%	78.7	5.2%
93	1,3-二氯苯	70.6	5.4%	70.3	9.1%
94	1,4-二氯苯	84.9	3.5%	72.9	14.1%
95	1,2-二氯苯	82.7	4.6%	69.4	10.5%
96	1,2,4-三氯苯	90.1	3.4%	73.4	15.6%
97	呋唑	59.8	10.7%	77.2	7.0%
98	六氯苯	85.5	3.1%	80.8	8.7%
99	六氯丁二烯	83.5	3.1%	67.3	5.2%
100	六氯乙烷	87.0	3.3%	64.8	5.6%
101	六氯环戊二烯	89.5	3.0%	76.8	9.9%
102	双(2-氯乙氧基) 甲烷	69.2	7.7%	74.4	6.5%
103	偶氮苯	101	4.2%	91.1	8.5%
104	4-溴二苯基醚	85.9	3.4%	90.6	10.8%
105	双(2-氯乙基)醚	87.4	3.1%	82.7	6.5%
106	4-氯苯基苯基醚	87.4	2.9%	85.7	7.6%
107	双(2-氯异丙基)醚	81.3	3.5%	85.6	9.7%
108	异佛尔酮	60.1	10.3%	65.6	8.9%
109	二苯并呋喃	80.8	4.6%	65.8	5.2%
110	2-氯萘	83.8	3.3%	66.4	11.7%

5.9 质量保证和质量控制

样品萃取前应确认所有使用的器皿和试剂均不存在干扰物。每批（20 个）样品应分析一个全程序空白。全程序空白样品可用石英砂。每批（20 个）样品应至少分析两个样品加标。每批（20 个）样品应至少分析两个样品平行。

5.10 注意事项

当分析目标化合物为有机氯农药时，自然风干脱水方法会造成部分组份挥发，所以要采用其他风干的方式。对于粘性样品、纤维或油腻的样品，应该切碎、绞碎或采取其它方法将样品处理成较小体积，可加入硅藻土研磨成颗粒状。对于干燥的固体废物，可以直接粉碎研磨均化。

在萃取过程中要注意制样杯的密封，防止有机溶剂的泄漏；样品萃取后,一定要等到制样罐冷却至室温后，降低制样杯内的有机溶剂的压力，方可取出打开制样杯。

6 与开题报告的差异说明

本标准研究主要技术内容和验证试验与开题报告中设想基本相同。研究编制方法文本、以实验室内验证为主，验证试验采用有代表性的固体废物样品，并与经典萃取方法比较。

7 对实施本标准的建议

本标准在操作时，应遵照仪器使用规定说明操作，其他在本标准未提及的目标化合物，要进行验证试验。

8 参考文献

- [1] U. S. EPA 3546, MICROWAVE EXTRACTION
- [2] U. S. EPA 3540C, SOXHLET EXTRACTION.
- [3] U. S. EPA 3630C, SILICA GEL CLEANUP.
- [4] 《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》（GB5085.3-2007）.
- [5] 《含多氯联苯废物污染控制标准》（GB 13015-91）.
- [6] 《危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别》（GB 5085.6-2007）.
- [7] 包志成，三氯苯生产废渣中的有机氯化物氯苯、多氯联苯及多氯联苯醚的分析.
- [8] 荆治严，张丽君，王凤芹等.焚烧炉排气测试技术的研究与应用[J]环境污染治理技术与设备，1991（03）.
- [9] 张雪莲.电子垃圾拆解区污染土壤中多氯联苯含量分布及植物修复研究[D]南京林业大学.
- [10] 王玲玲，王潇磊等. 土壤介质中酞酸酯类污染物分析方法研究，中国环境监测，2009,4.
- [11] 王潇磊，王玲玲，土壤中多环芳烃的ASE前处理方法研究，环境科学导报，2009.5.
- [12] 王玲玲，王潇磊等， ASE提取土壤中有机氯农药的方法研究，中国环境监测，2006,5.
- [13] 王玲玲，王潇磊等，加速溶剂萃取（ASE）提取土壤中半挥发性有机物的方法研究，第十届中国科协年会环境保护与生态文明建设论坛论文集，2008 年.
- [14] 樊苑牧等，快速溶剂萃取法提取测定出口纺织品中邻苯基苯酚，纺织学报，2008，29卷7期。