

附件 2

ICS XXXX

Z XX



中华人民共和国国家标准

GB 5085.3—202□

代替 GB 5085.3—2007

危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别

Identification standards for hazardous wastes

Identification for extraction toxicity

(征求意见稿)

20□□-□□-□□发布

20□□-□□-□□实施

生态环境部
国家市场监督管理总局 发布

目 次

前言..... II

1 适用范围..... 1

2 规范性引用文件..... 1

3 鉴别标准..... 2

4 鉴别方法..... 4

5 实施与监督..... 4

附录 A（资料性附录）固体废物 氟化物的测定 离子色谱法..... 5

附录 B（资料性附录）固体废物 氰化物的测定 分光光度法..... 12

附录 C（资料性附录）固体废物 2,4-滴等 16 种有机化合物的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法..... 21

附录 D（资料性附录）固体废物 百菌清的测定 气相色谱法..... 38

附录 E（资料性附录）固体废物 莠去津的测定 液相色谱法..... 45

附录 F（资料性附录）固体废物 草甘膦的测定 液相色谱法..... 51

附录 G（资料性附录）固体废物 硝基苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法..... 59

附录 H（资料性附录）固体废物 氯苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法..... 76

前 言

为贯彻《中华人民共和国生态环境法典》，防治危险废物造成的环境污染，加强对危险废物的管理，保护生态环境，保障人体健康，制定本标准。

本标准规定了危险废物的浸出毒性鉴别。

本标准附录 A～附录 H 是资料性附录。

本标准首次发布于 1996 年，2007 年第 1 次修订，本次为第 2 次修订。本次修订的主要内容如下：

——删除了烷基汞、毒杀芬，新增了铊、2,4-滴、敌敌畏、毒死蜱、百菌清、莠去津、草甘膦等 7 个危害成分；

——修订了铍、对硫磷、甲基对硫磷、马拉硫磷、苯并[a]芘、多氯联苯、甲苯、四氯化碳等 8 个危害成分的限值；

——更新了表 1 中危害成分的分析方法标准编号；

——修订了附录分析方法。

本标准与以下标准同属危险废物鉴别系列标准：

《危险废物鉴别标准 腐蚀性鉴别》（GB 5085.1）；

《危险废物鉴别标准 急性毒性初筛》（GB 5085.2）；

《危险废物鉴别标准 易燃性鉴别》（GB 5085.4）；

《危险废物鉴别标准 反应性鉴别》（GB 5085.5）；

《危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别》（GB 5085.6）；

《危险废物鉴别标准 通则》（GB 5085.7）。

本标准由生态环境部固体废物与化学品司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：中国环境科学研究院、生态环境部南京环境科学研究所、中国环境监测总站、广东省环境科学研究院、国家生态环境分析测试中心。

本标准由生态环境部 202□年□□月□□日批准。

本标准自 202□年□□月□□日起实施。自本标准实施之日起，《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》（GB 5085.3—2007）废止。

本标准由生态环境部解释。

危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别

1 适用范围

本标准规定了以浸出毒性为特征的危险废物鉴别标准。
本标准适用于生产、生活和其他活动中产生的固体废物的浸出毒性鉴别。
本标准适用于液态废物的鉴别。
本标准不适用于放射性废物的鉴别。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用标准，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用标准，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。其他文件被新文件废止、修改、修订的，新文件适用于本标准。

GB/T 15555.4 固体废物 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法
GB/T 15555.11 固体废物 氟化物的测定 离子选择性电极法
HJ 298 危险废物鉴别技术规范
HJ/T 299 固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法
HJ 643 固体废物 挥发性有机物的测定 顶空/气相色谱-质谱法
HJ 702 固体废物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波消解/原子荧光法
HJ 711 固体废物 酚类化合物的测定 气相色谱法
HJ 713 固体废物 挥发性卤代烃的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法
HJ 714 固体废物 挥发性卤代烃的测定 顶空/气相色谱-质谱法
HJ 749 固体废物 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法
HJ 750 固体废物 总铬的测定 石墨炉原子吸收分光光度法
HJ 751 固体废物 镍和铜的测定 火焰原子吸收分光光度法
HJ 752 固体废物 铍、镍、铜和钼的测定 石墨炉原子吸收分光光度法
HJ 760 固体废物 挥发性有机物的测定 顶空-气相色谱法
HJ 766 固体废物 金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法
HJ 767 固体废物 钡的测定 石墨炉原子吸收分光光度法
HJ 768 固体废物 有机磷农药的测定 气相色谱法
HJ 781 固体废物 22 种金属元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法
HJ 786 固体废物 铅、锌和镉的测定 火焰原子吸收分光光度法
HJ 787 固体废物 铅和镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法
HJ 874 固体废物 丙烯醛、丙烯腈和乙腈的测定 顶空-气相色谱法
HJ 891 固体废物 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法
HJ 892 固体废物 多环芳烃的测定 高效液相色谱法

- HJ 912 固体废物 有机氯农药的测定 气相色谱-质谱法
HJ 951 固体废物 半挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法
HJ 963 固体废物 有机磷类和拟除虫菊酯类等 47 种农药的测定 气相色谱-质谱法
HJ 975 固体废物 苯系物的测定 顶空-气相色谱法
HJ 976 固体废物 苯系物的测定 顶空/气相色谱-质谱法
HJ 1460 固体废物 氰化物的测定 硝酸银滴定法

3 鉴别标准

按照 HJ/T 299 制备的固体废物浸出液中任何一种危害成分浓度超过表 1 中所列的限值，则判定该固体废物是具有浸出毒性的危险废物。

表 1 浸出毒性鉴别标准值

序号	危害成分	浸出液中危害成分 浓度限值 (mg/L)	分析方法标准编号
无机元素及化合物			
1	铜 (以总铜计)	100	HJ 751, HJ 752, HJ 766, HJ 781
2	锌 (以总锌计)	100	HJ 766, HJ 781, HJ 786
3	镉 (以总镉计)	1	HJ 766, HJ 781, HJ 786, HJ 787
4	铅 (以总铅计)	5	HJ 766, HJ 781, HJ 786, HJ 787
5	总铬	15	HJ 749, HJ 750, HJ 766, HJ 781
6	六价铬	5	GB/T 15555.4
7	汞 (以总汞计)	0.1	HJ 702
8	铍 (以总铍计)	0.06	HJ 752, HJ 766, HJ 781
9	钡 (以总钡计)	100	HJ 766, HJ 767, HJ 781
10	镍 (以总镍计)	5	HJ 751, HJ 752, HJ 766, HJ 781
11	银 (以总银计)	5	HJ 766, HJ 781
12	砷 (以总砷计)	5	HJ 702, HJ 766
13	硒 (以总硒计)	1	HJ 702, HJ 766
14	铊 (以总铊计)	0.02	HJ 766, HJ 781
15	氟化物 (以氟计)	100	GB/T 15555.11, 本标准附录 A
16	氰化物 (以氰根计)	5	HJ 1460, 本标准附录 B
有机农药类			
17	滴滴涕	0.1	HJ 912
18	六六六	0.5	HJ 912

续表

序号	危害成分	浸出液中危害成分 浓度限值 (mg/L)	分析方法标准编号
19	乐果	8	HJ 768, HJ 963
20	对硫磷	2	HJ 768, HJ 963
21	甲基对硫磷	2	HJ 768, HJ 963
22	马拉硫磷	10	HJ 768, HJ 963
23	氯丹	2	HJ 912
24	六氯苯	5	HJ 912, HJ 951, 本标准附录 H
25	灭蚁灵	0.05	HJ 912
26	2,4-滴	3	本标准附录 C
27	敌敌畏	0.1	HJ 963
28	毒死蜱	3	HJ 768, HJ 963
29	百菌清	1	本标准附录 D
30	莠去津	30	本标准附录 E
31	草甘膦	70	本标准附录 F
半挥发性有机化合物			
32	硝基苯	20	HJ 951
33	二硝基苯 (总量)	20	本标准附录 G
34	对硝基氯苯	5	本标准附录 H
35	2,4-二硝基氯苯	5	本标准附录 G、H
36	五氯酚及五氯酚钠 (以五氯酚计)	50	HJ 711, HJ 951
37	苯酚	3	HJ 711, HJ 951
38	2,4-二氯苯酚	6	HJ 711, HJ 951
39	2,4,6-三氯苯酚	6	HJ 711, HJ 951
40	苯并[a]芘	0.0005	HJ 892
41	邻苯二甲酸二丁酯	2	HJ 951
42	邻苯二甲酸二 (乙基己基) 酯	3	HJ 951
43	多氯联苯 (总量)	0.01	HJ 891
挥发性有机化合物			
44	苯	1	HJ 643, HJ 760, HJ 975, HJ 976
45	甲苯	2	HJ 643, HJ 760, HJ 975, HJ 976
46	乙苯	4	HJ 643, HJ 760, HJ 975, HJ 976
47	二甲苯 (总量)	4	HJ 643, HJ 760, HJ 975, HJ 976

续表

序号	危害成分	浸出液中危害成分 浓度限值 (mg/L)	分析方法标准编号
48	氯苯	2	HJ 643, HJ 760
49	1,2-二氯苯	4	HJ 643, HJ 760, HJ 951
50	1,4-二氯苯	4	HJ 643, HJ 760, HJ 951
51	丙烯腈	20	HJ 874
52	三氯甲烷	3	HJ 643, HJ 713, HJ 714, HJ 760
53	四氯化碳	0.5	HJ 643, HJ 713, HJ 714, HJ 760
54	三氯乙烯	3	HJ 643, HJ 713, HJ 714, HJ 760
55	四氯乙烯	1	HJ 643, HJ 713, HJ 714, HJ 760

4 鉴别方法

4.1 采样方法、检测过程及检测结果判断按照 HJ 298 进行。

4.2 各危害成分的测定按表 1 规定的方法执行。本标准实施后国务院生态环境主管部门发布的分析方法标准，如适用性满足要求，同样适用于本标准相应危害成分的测定。

5 实施与监督

本标准由生态环境主管部门负责监督实施。

附 录 A

(资料性附录)

固体废物 氟化物的测定 离子色谱法

警告：实验中所使用的标准物质及试剂属于有毒有害物质，试剂配制、样品前处理等实验操作应在通风橱内进行，操作时应按规定佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

A.1 适用范围

本方法规定了测定固体废物及其浸出液中氟化物的离子色谱法。

本方法适用于固体废物及其浸出液中氟化物的测定。

当取样量为 5 g，进样体积为 25 μL 时，固体废物中氟化物的方法检出限为 0.2 mg/kg，测定下限为 0.8 mg/kg；当进样体积为 25 μL 时，固体废物浸出液中氟化物的方法检出限为 0.01 mg/L，测定下限为 0.04 mg/L。

A.2 规范性引用文件

本方法引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用标准，仅注日期的版本适用于本方法。凡是未注日期的引用标准，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本方法。其他文件被新文件废止、修改、修订的，新文件适用于本方法。

HJ/T 20 工业固体废物采样制样技术规范

HJ 298 危险废物鉴别技术规范

HJ/T 299 固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法

A.3 方法原理

固体废物中的氟经提取，提取液或固体废物浸出液中的氟化物经阴离子色谱柱分离，由电导检测器检测，根据保留时间定性，外标法定量。

A.4 干扰和消除

试样中较高浓度的金属离子、氯离子、硫酸根离子或疏水性有机物等会影响柱效，缩短色谱柱使用寿命。可采用以下方法予以处理：水蒸气蒸馏法；使用 Na 型预处理柱消除或降低金属离子的影响；使用 Ag 型预处理柱消除或降低氯离子的影响；使用 Ba 型预处理柱消除或降低硫酸根离子的影响；使用 C_{18} 或同类预处理柱消除或降低疏水性有机物的影响。

A.5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的优级纯试剂，实验用水为不含目标化合物的纯水。

A.5.1 硫酸 (H_2SO_4)： $w \in [95.0\%, 98.0\%]$ 。

A.5.2 硝酸 (HNO_3) : $\rho=1.4 \text{ g/mL}$, $w \in [65.0\%, 68.0\%]$ 。

A.5.3 氢氧化钠 (NaOH) 。

A.5.4 碳酸钠 (Na_2CO_3) 。

使用前在 $105^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 干燥 2 h, 置于干燥器中保存。

A.5.5 碳酸氢钠 (NaHCO_3) 。

使用前应置于干燥器内平衡 24 h。

A.5.6 甲醇 (CH_3OH) : 色谱纯。

A.5.7 氟化钠 (NaF) 。

使用前在 $105^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 干燥 2 h, 置于干燥器中保存。

A.5.8 提取液。

将质量比为 2:1 的硫酸 (A.5.1) 和硝酸 (A.5.2) 混合液加入到纯水中, 调节 pH 至 2.00 ± 0.05 。

A.5.9 氢氧化钠淋洗液贮备液: $c=19.3 \text{ mol/L}$ 。

准确称取 100.0 g 氢氧化钠 (A.5.3), 加入 100 mL 水, 搅拌至完全溶解, 转移至聚乙烯瓶中静置 24 h, 密封可保存 3 个月。

A.5.10 氟标准贮备液: $\rho(\text{F}^-)=1000 \text{ mg/L}$ 。

准确称取 0.2210 g 氟化钠 (A.5.7), 加水溶解后, 转移至 100 mL 容量瓶中, 用水定容至标线, 混匀, 贮存于聚乙烯瓶中, 4°C 以下避光冷藏, 可保存 12 个月。也可购买市售有证标准溶液, 按标准溶液证书要求保存, 使用时应恢复至室温并摇匀。

A.5.11 氟标准使用液: $\rho(\text{F}^-)=50.0 \text{ mg/L}$ 。

准确移取 5.00 mL 氟标准贮备液 (A.5.10) 于 100 mL 容量瓶中, 用水定容至标线, 混匀。 4°C 以下冷藏, 可保存 6 个月。

A.5.12 淋洗液: 根据仪器型号及色谱柱说明书的使用条件配制, 或使用淋洗液在线发生装置自动生成, 下列淋洗液种类和浓度供参考。

A.5.12.1 碳酸盐淋洗液: $c(\text{Na}_2\text{CO}_3)=4.5 \text{ mmol/L}$, $c(\text{NaHCO}_3)=0.8 \text{ mmol/L}$ 。

准确称取 0.9539 g 碳酸钠 (A.5.4) 和 0.1344 g 碳酸氢钠 (A.5.5), 溶于适量水中, 转移至 2000 mL 容量瓶中, 用水定容至标线, 混匀。

A.5.12.2 氢氧根淋洗液: $c=20 \text{ mmol/L}$ 。

准确移取 2.08 mL 氢氧化钠淋洗液贮备液 (A.5.9) 于 2000 mL 容量瓶中, 用水定容至标线, 混匀后立即转移至淋洗液瓶。

A.5.13 针式微孔滤膜过滤器: 孔径 $0.22 \mu\text{m}$, 亲水醋酸纤维、聚四氟乙烯等不干扰目标物测试的材质。

A.5.14 预处理柱: Na 型、Ag 型和 Ba 型, 规格 $1.0 \text{ g} \sim 2.5 \text{ g}$; C_{18} 型或同类预处理柱, 规格 $0.5 \text{ g} \sim 2.0 \text{ g}$ 。

A.5.15 氮气: 纯度 $\geq 99.99\%$ 。

A.6 仪器和设备

A.6.1 离子色谱仪: 由离子色谱主机、抑制器、电导检测器及所需附件组成的分析系统。

A.6.2 色谱柱。

A.6.2.1 阴离子色谱柱 I：填料为聚苯乙烯/二乙烯基苯、聚乙烯醇等高聚物基质，具有季铵盐离子交换基团，配相应阴离子保护柱，或其他等效阴离子色谱柱，适用于碳酸盐淋洗液。

A.6.2.2 阴离子色谱柱 II：填料为聚苯乙烯/二乙烯基苯、聚乙基乙烯基苯/二乙烯基苯，具有季铵盐离子交换基团，配相应阴离子保护柱，或其他等效阴离子色谱柱，适用于氢氧根淋洗液。

A.6.3 水平振荡器。

A.6.4 水蒸气蒸馏装置。

A.6.5 离心机：最高转速不低于 4000 r/min，配聚乙烯/聚丙烯离心管。

A.6.6 提取瓶：聚乙烯或聚丙烯材质，250 mL。

A.6.7 一般实验室常用仪器和设备。

A.7 样品

A.7.1 样品的采集和保存

按照 HJ/T 20、HJ 298 的相关规定采集和保存固体废物样品。样品应于 4℃ 以下冷藏避光密封保存，28 d 内完成分析。

A.7.2 样品的制备

A.7.2.1 固体废物

按照 HJ/T 20 的相关规定进行固体废物样品的制备。

A.7.2.2 固体废物浸出液

按照 HJ/T 299 的相关规定进行固体废物浸出液样品的制备。若不能及时分析，可贮存于聚乙烯或聚丙烯瓶中，于 4℃ 以下冷藏避光密封保存，14 d 内完成分析。

A.7.3 试样的制备

A.7.3.1 固体废物

称取 5 g（精确至 0.01 g）样品（A.7.2.1）于提取瓶（A.6.6）中，加入 100 mL 提取液（A.5.8），摇匀，置于水平振荡器（A.6.3）中以 250 r/min 的频率振荡 30 min，静置数分钟，将上层液体转移至离心管中，于离心机（A.6.5）内离心分离，取上清液，经针式微孔滤膜过滤器（A.5.13）过滤，待测。

A.7.3.2 固体废物浸出液

取适量浸出液样品（A.7.2.2），经针式微孔滤膜过滤器（A.5.13）过滤，待测。

注 1：必要时可使用水蒸气蒸馏法对试样进行预处理。量取 50 mL 试样置于三口圆底烧瓶中，先后加入数粒玻璃珠和 50 mL 硫酸（A.5.1），连接水蒸气蒸馏装置（A.6.4），加热，调节水蒸气流量及加热功率，将温度控制在 $140^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ ，当接收瓶内试样体积接近 100 mL 时，停止蒸馏，取出，定容，待测。

注 2：若试样中存在较高浓度金属离子、氯离子或硫酸根离子，可使用预处理柱（A.5.14）净化去除。使用前先用注射器抽取 10 mL 水，轻推过柱，静置至少 10 min 后，抽取适量试样，轻推过柱，弃去初始滤液，收集流出液过滤后测定。

注 3：若试样中疏水性有机物含量较高，可使用预处理柱（A.5.14）净化去除。使用前先用注射器分别抽取 5 mL 甲醇（A.5.6）和 10 mL 水，依次轻推过柱，静置至少 10 min 后，抽取适量试样，轻推过柱，弃去初始滤液，收集流出液过滤后测定。

注 4：若试样 pH 超出仪器或色谱柱的耐受范围，或影响待测组分的分离效果及峰形，可调节试样 pH 后测定。

A. 7. 4 空白试样的制备

A. 7. 4. 1 固体废物空白试样

不称取样品，按照与固体废物试样的制备（A.7.3.1）相同的步骤进行固体废物空白试样的制备。

A. 7. 4. 2 固体废物浸出液空白试样

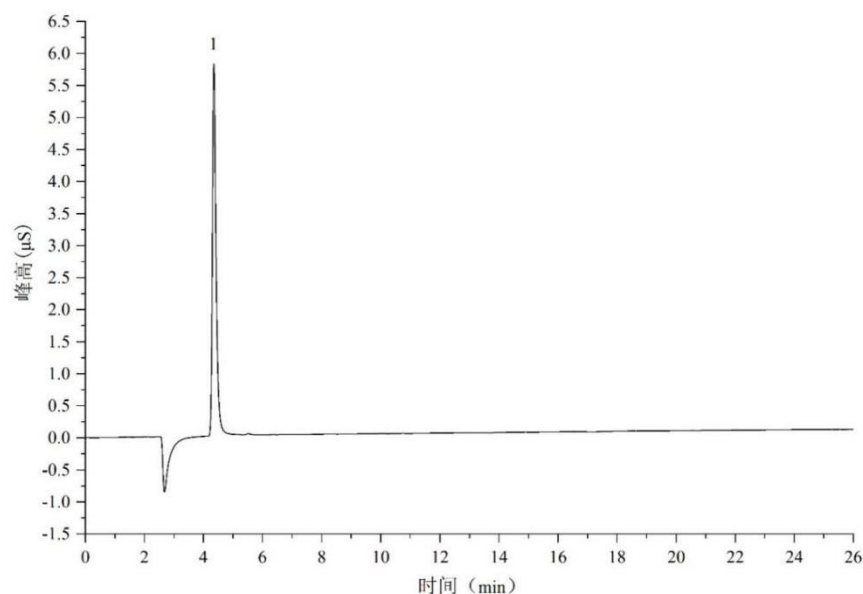
不称取样品，按照与固体废物浸出液试样的制备（A.7.3.2）相同的步骤进行固体废物浸出液空白试样的制备。

A. 8 分析步骤

A. 8. 1 仪器参考条件

A. 8. 1. 1 参考条件1

阴离子色谱柱 I（A.6.2.1）。流速：1.0 mL/min，电导池温度：35℃，柱温：30℃，进样体积：25 μ L，碳酸盐淋洗液（A.5.12.1）。此参考条件下氟离子标准溶液色谱图参见图 A.1。



1——氟离子。

图 A. 1 氟离子标准溶液色谱图（碳酸盐体系）

A. 8. 1. 2 参考条件2

阴离子色谱柱 II（A.6.2.2）。流速：1.0 mL/min，电导池温度：35℃，柱温：30℃，进样体积：25 μ L，氢氧根淋洗液（A.5.12.2）。此参考条件下氟离子标准溶液色谱图参见图 A.2。

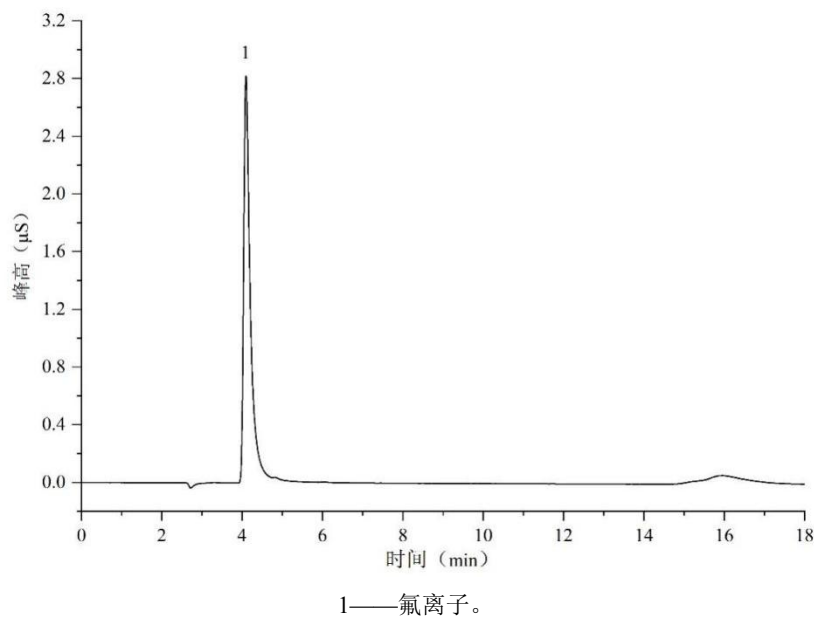


图 A. 2 氟离子标准溶液色谱图（氢氧根体系）

A. 8. 2 标准曲线的建立

准确移取适量氟标准使用液（A.5.11），用水稀释，配制成至少 6 个浓度点的标准系列，氟离子的质量浓度分别为 0 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L（此为参考浓度）。按由低浓度到高浓度顺序依次进样，以氟离子的质量浓度为横坐标，以其对应的峰面积（或峰高）为纵坐标，建立标准曲线。

A. 8. 3 试样的测定

按照与标准曲线的建立（A.8.2）相同的仪器条件进行试样（A.7.3）的测定。若试样测定结果超出标准曲线范围，应稀释后重新测定。

A. 8. 4 空白试样的测定

按照与试样的测定（A.8.3）相同的仪器条件进行空白试样（A.7.4）的测定。

A. 9 结果计算与表示

A. 9. 1 结果计算

A. 9. 1. 1 固体废物

固体废物样品中氟化物的含量，按公式（A.1）计算：

$$w=\frac{\rho_1\times V}{m}\times D \tag{A.1}$$

式中：w——固体废物样品中氟化物的含量，mg/kg；

ρ_1 ——由标准曲线计算所得试样中氟离子的质量浓度，mg/L；

V——提取液的体积，mL；

m——过筛后固体废物试样的质量，g；

D——稀释倍数。

A.9.1.2 固体废物浸出液

固体废物浸出液中氟化物的质量浓度，按公式（A.2）计算：

$$\rho = \rho_1 \times D \quad (\text{A.2})$$

式中： ρ ——固体废物浸出液中氟化物的质量浓度，mg/L；

ρ_1 ——由标准曲线计算所得试样中氟离子的质量浓度，mg/L；

D ——稀释倍数。

A.9.2 结果表示

测定结果小数点后位数与方法检出限一致，最多保留3位有效数字。

A.10 准确度

A.10.1 精密度

8家实验室分别对固体废物中氟化物含量为4.8 mg/kg的污泥和6.2 mg/kg的污染土壤统一样品重复测定6次：实验室内相对标准偏差范围分别为0.99%~7.0%、1.5%~4.6%；实验室间相对标准偏差分别为6.6%、8.0%；重复性限分别为0.6 mg/kg、0.5 mg/kg；再现性限分别为1.0 mg/kg、1.5 mg/kg。

8家实验室分别对浸出液中氟化物浓度为0.49 mg/L的污泥和0.57 mg/L的污染土壤统一样品重复测定6次：实验室内相对标准偏差范围分别为1.2%~7.0%、1.1%~6.1%；实验室间相对标准偏差分别为5.2%、5.5%；重复性限分别为0.05 mg/L、0.05 mg/L；再现性限分别为0.08 mg/L、0.10 mg/L。

A.10.2 正确度

8家实验室分别对固体废物中氟化物加标浓度为5.0 mg/kg和10.0 mg/kg的污泥、加标浓度为6.0 mg/kg和20.0 mg/kg的污染土壤统一样品重复测定6次：加标回收率范围分别为83.0%~108%、81.7%~109%、83.9%~117%、80.8%~107%，加标回收率最终值分别为96.2%±16.4%、95.6%±16.8%、96.8%±21.2%、98.5%±18.0%。

8家实验室分别对浸出液中氟化物加标浓度为0.50 mg/L和1.50 mg/L的污泥、加标浓度为0.20 mg/L和1.00 mg/L的污染土壤统一样品重复测定6次：加标回收率范围分别为88.7%~110%、80.7%~109%、85.0%~113%、87.3%~118%，加标回收率最终值分别为97.5%±13.2%、99.3%±16.6%、97.5%±19.8%、98.4%±18.4%。

A.11 质量保证和质量控制

A.11.1 空白试验

每20个或每批次（<20个）样品应至少分析1个实验室空白，其测定结果应低于方法检出限。

A.11.2 标准曲线

标准曲线应包含至少6个浓度点（含零浓度点），相关系数应 ≥ 0.999 。

每20个或每批次（<20个）样品应至少分析1个标准曲线中间点浓度的标准溶液，其测定结果与标准曲线该点浓度的相对误差应在 $\pm 10\%$ 以内。

A.11.3 平行样

每20个或每批次（<20个）样品应至少测定1个平行样，平行样测定结果的相对偏差应在 $\pm 20\%$

以内。

A.11.4 基体加标

每 20 个或每批次 (<20 个) 样品应至少测定 1 个基体加标样品, 加标回收率应控制在 70%~120% 之间。

附 录 B

(资料性附录)

固体废物 氰化物的测定 分光光度法

警告：实验中所使用的标准物质及试剂属于有毒有害物质，试剂配制、样品前处理等实验操作应在通风橱内进行，操作时应按规定佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

B.1 适用范围

本方法规定了测定固体废物及其浸出液中氰化物的分光光度法。

本方法适用于固体废物及其浸出液中氰化物的测定。

当固体废物取样量为 10 g 时，异烟酸-巴比妥酸分光光度法的检出限为 0.02 mg/kg，测定下限为 0.08 mg/kg；异烟酸-吡唑啉酮分光光度法的检出限为 0.04 mg/kg，测定下限为 0.16 mg/kg。当固体废物浸出液取样量为 200 mL 时，异烟酸-巴比妥酸分光光度法检出限为 0.002 mg/L，测定下限为 0.008 mg/L；异烟酸-吡唑啉酮分光光度法检出限为 0.004 mg/L，测定下限为 0.016 mg/L。

B.2 规范性引用文件

本方法引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用标准，仅注日期的版本适用于本方法。凡是未注日期的引用标准，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本方法。其他文件被新文件废止、修改、修订的，新文件适用于本方法。

HJ/T 20 工业固体废物采样制样技术规范

HJ 298 危险废物鉴别技术规范

HJ/T 299 固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法

B.3 方法原理

B.3.1 氰化物的释放

固体废物及其浸出液中的氰化物，在 $\text{pH} \approx 4$ 、乙酸锌存在的条件下加热蒸馏，以氰化氢的形式被蒸馏出，用氢氧化钠溶液吸收。

B.3.2 异烟酸-巴比妥酸分光光度法

试样中的氰离子在弱酸性条件下与氯胺 T 反应生成氯化氰，然后与异烟酸反应，经水解后生成戊烯二醛，最后与巴比妥酸反应生成紫蓝色化合物，该物质在 600 nm 波长处有最大吸收。

B.3.3 异烟酸-吡唑啉酮分光光度法

试样中的氰离子在中性条件下与氯胺 T 反应生成氯化氰，然后与异烟酸反应，经水解后生成戊烯二醛，最后与吡唑啉酮反应生成蓝色化合物，该物质在 638 nm 波长处有最大吸收。

B.4 干扰和消除

当固体废物浸出液中存在氧化剂时，在蒸馏时氰化物会被分解，使结果偏低。可量取两份体积相同的试样，向其中一份试样投加 1~3 片碘化钾-淀粉试纸（B.5.13），加硫酸溶液（B.5.10）酸化，用亚硫酸钠溶液（B.5.11）滴至碘化钾-淀粉试纸由蓝色变为无色为止，记下用量。另一份样品，不加碘化钾-淀粉试纸，仅加上述用量的亚硫酸钠溶液（B.5.11），然后按 B.7.2.2 操作。

当固体废物或固体废物浸出液中含有硫化物时，对氰化物测定有负干扰，可在蒸馏前加入适量硝酸银溶液（B.5.12）。可用如下方法检验硫化物，在乙酸铅试纸（B.5.14）上滴加 1 滴样品，若试纸变黑色，说明有硫化物存在。

固体废物浸出液中含有少量油类对测定无影响，中性油或酸性油大于 40 mg/L 时干扰比色，可加入正己烷在中性条件下短时间萃取，分离出正己烷后，水相用于蒸馏测定。固体废物样品中油脂类的干扰可在显色前加入十二烷基硫酸钠予以消除。

B.5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂，实验用水为不含目标物的纯水。

B.5.1 氢氧化钠（NaOH）。

B.5.2 乙醇（C₂H₅OH）。

B.5.3 硫酸（H₂SO₄）： $w \in [95.0\%, 98.0\%]$ 。

B.5.4 酒石酸（C₄H₆O₆）。

B.5.5 氢氧化钠溶液 I： $\rho=100 \text{ g/L}$ 。

称取 100 g 氢氧化钠（B.5.1）溶于水中，稀释至 1000 mL，摇匀，贮于聚乙烯容器中。

B.5.6 氢氧化钠溶液 II： $\rho=40 \text{ g/L}$ 。

称取 40.0 g 氢氧化钠（B.5.1）溶于水中，稀释至 1000 mL，摇匀，贮于聚乙烯容器中。

B.5.7 氢氧化钠溶液 III： $\rho=15 \text{ g/L}$ 。

称取 15.0 g 氢氧化钠（B.5.1）溶于水中，稀释至 1000 mL，摇匀，贮于聚乙烯容器中。

B.5.8 氢氧化钠溶液 IV： $\rho=10 \text{ g/L}$ 。

称取 10.0 g 氢氧化钠（B.5.1）溶于水中，稀释至 1000 mL，摇匀，贮于聚乙烯容器中。

B.5.9 氢氧化钠溶液 V： $\rho=1 \text{ g/L}$ 。

称取 1.0 g 氢氧化钠（B.5.1）溶于水中，稀释至 1000 mL，摇匀，贮于聚乙烯容器中。

B.5.10 硫酸溶液。

在不断搅拌下，将 10 mL 硫酸（B.5.3）缓慢加入到 50 mL 水中，冷却后贮存于试剂瓶中。

B.5.11 亚硫酸钠溶液： $\rho=12.6 \text{ g/L}$ 。

称取 1.26 g 亚硫酸钠（Na₂SO₃）溶于水中，稀释至 100 mL，摇匀。

B.5.12 硝酸银溶液： $c=0.02 \text{ mol/L}$ 。

称取 3.4 g 硝酸银（AgNO₃）溶于水中，稀释至 1000 mL，摇匀，贮于棕色试剂瓶中。

B.5.13 碘化钾-淀粉试纸。

B.5.14 乙酸铅试纸。

GB 5085.3—202□

B.5.15 乙酸锌溶液： $\rho=100\text{ g/L}$ 。

称取 10.0 g 乙酸锌 $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 溶于水中，稀释至 100 mL，摇匀。

B.5.16 甲基橙指示剂： $\rho=0.5\text{ g/L}$ 。

称取 0.05 g 甲基橙 ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{NaO}_3\text{S}$) 溶于水中，稀释至 100 mL，摇匀。pH 变色范围为 3.2~4.4。

B.5.17 酒石酸溶液： $\rho=150\text{ g/L}$ 。

称取 15.0 g 酒石酸 (B.5.4) 溶于水中，稀释至 100 mL，摇匀。

B.5.18 磷酸二氢钾溶液 (pH=4)。

称取 136.1 g 无水磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) 溶于水中，加入 2.0 mL 冰乙酸 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$)，用水稀释至 1000 mL，摇匀。

B.5.19 氯胺 T 溶液： $\rho=10\text{ g/L}$ 。

称取 1.0 g 氯胺 T ($\text{C}_7\text{H}_7\text{ClNNaO}_2\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 溶于水中，稀释至 100 mL，摇匀，贮存于棕色试剂瓶中，临用现配。

B.5.20 异烟酸-巴比妥酸显色剂。

称取 2.50 g 异烟酸 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$) 和 1.25 g 巴比妥酸 ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$) 溶于 100 mL 氢氧化钠溶液 III (B.5.7) 中，摇匀，临用现配。

B.5.21 磷酸盐缓冲溶液 (pH=7)。

称取 34.0 g 无水磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) 和 35.5 g 无水磷酸氢二钠 (Na_2HPO_4) 溶于水中，稀释至 1000 mL，摇匀。

B.5.22 异烟酸-吡唑啉酮显色剂。

B.5.22.1 异烟酸溶液。

称取 1.5 g 异烟酸 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$) 溶于 12.5 mL 氢氧化钠溶液 II (B.5.6) 中，加水稀释定容至 100 mL。

B.5.22.2 吡唑啉酮溶液。

称取 0.25 g 吡唑啉酮 (3-甲基-1-苯基-5-吡唑啉酮, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ON}_2$) 溶于 20 mL N,N-二甲基甲酰胺 $[\text{HCON}(\text{CH}_3)_2]$ 中。

B.5.22.3 异烟酸-吡唑啉酮溶液。

将吡唑啉酮溶液 (B.5.22.2) 和异烟酸溶液 (B.5.22.1) 按体积比 1:5 混合，临用现配。

注：异烟酸配成溶液后如呈现明显淡黄色，会使空白值增高，可过滤后使用。实验中以选用无色的 N,N-二甲基甲酰胺为宜。

B.5.23 氰化物标准贮备溶液： $\rho(\text{CN}^-)=50.0\text{ mg/L}$ 。

购买市售有证标准溶液，按照标准溶液证书要求保存，使用时应恢复至室温并摇匀。

B.5.24 氰化物标准使用溶液： $\rho(\text{CN}^-)=0.500\text{ mg/L}$ 。

准确移取 10.00 mL 氰化物标准贮备溶液 (B.5.23) 于 1000 mL 棕色容量瓶中，用氢氧化钠溶液 V (B.5.9) 稀释至标线，摇匀，临用现配。

B.6 仪器和设备

B.6.1 天平：分度值为 0.01 g。

B.6.2 分光光度计：具 10 mm 光程比色皿。

B.6.3 恒温水浴装置：控温精度 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 。

B.6.4 蒸馏装置：由 500 mL 蒸馏烧瓶、冷凝管、导管和接收管等组成，或等效的蒸馏装置。

B.6.5 接收管：100 mL 具塞比色管。

B.6.6 具塞比色管：25 mL。

B.6.7 一般实验室常用仪器和设备。

B.7 样品

B.7.1 样品的采集和保存

按照 HJ/T 20 和 HJ 298 的规定进行固体废物样品的采集和保存。样品应在具塞聚乙烯瓶或玻璃瓶内于 4°C 以下冷藏避光密封保存，14 d 内完成分析。

B.7.2 试样的制备

B.7.2.1 固体废物

连接蒸馏装置（B.6.4），打开冷凝水，向接收管（B.6.5）内加入 10 mL 氢氧化钠溶液 IV（B.5.8）作为吸收液。

称取 10 g（精确至 0.01 g）固体废物样品于蒸馏瓶中，加入 200 mL 水、3.0 mL 氢氧化钠溶液 I（B.5.5）、10 mL 乙酸锌溶液（B.5.15），加入数粒玻璃珠，摇匀。再迅速加入 5 mL 酒石酸溶液（B.5.17），立即盖好瓶塞。加热蒸馏，使馏出液速率为 $2\text{ mL/min}\sim 4\text{ mL/min}$ 。待接收管内试样体积接近 100 mL 时，停止蒸馏，用少量水冲洗馏出液导管，取出接收管，用水定容至 100 mL，此为待测试样。

B.7.2.2 固体废物浸出液

按照 HJ/T 299 的相关规定进行固体废物浸出液的制备。浸出液需贮存于洁净干燥的聚乙烯瓶中，并加氢氧化钠（B.5.1）固定，使其 $\text{pH}\geq 12$ 。若不能及时分析，须将浸出液于 4°C 以下冷藏避光密封保存，48 h 内完成分析。

连接预蒸馏装置（B.6.4），打开冷凝水，向接收管（B.6.5）内加入 10 mL 氢氧化钠溶液 IV（B.5.8）作为吸收液。

量取 200 mL 浸出液样品，转移至蒸馏瓶中（若氰化物浓度高，可适当减少取样量，加水稀释至 200 mL），加入数粒玻璃珠。在蒸馏瓶内依次加入 10 mL 乙酸锌溶液（B.5.15）和 7~8 滴甲基橙指示剂（B.5.16），再迅速加入 5 mL 酒石酸溶液（B.5.17），立即盖好瓶塞，使瓶内溶液保持橙红色。加热蒸馏，使馏出液速率为 $2\text{ mL/min}\sim 4\text{ mL/min}$ 。待接收管内试样体积接近 100 mL 时，停止蒸馏，用少量水冲洗馏出液导管，取出接收管，用水定容至 100 mL，此为待测试样。

注 1：如样品中氰化物含量较高，可适当减少取样量或对待测试样稀释后进行测定。

注 2：当试样微粒不能完全在水中均匀分散，而是积聚在试剂-空气表面或试剂-玻璃器壁界面时，将导致准确度和精密度降低，可在蒸馏前加 5 mL 乙醇（B.5.2）以消除影响。

注 3：蒸馏过程中要检查蒸馏装置的气密性，馏出液导管下端要插入吸收液液面下，使氰化氢吸收完全。

B.7.3 空白试样的制备

B.7.3.1 固体废物

不称取样品，按 B.7.2.1 相同的步骤操作，制备固体废物空白试样。

B.7.3.2 固体废物浸出液

不称取样品，按 B.7.2.2 相同的步骤操作，制备固体废物浸出液空白试样。

B.8 分析步骤

B.8.1 标准曲线的建立

B.8.1.1 异烟酸-巴比妥酸分光光度法

取 6 支具塞比色管 (B.6.6)，分别加入 0 mL、0.10 mL、0.50 mL、1.50 mL、4.00 mL 和 10.0 mL 氰化物标准使用溶液 (B.5.24)，再加入氢氧化钠溶液 V (B.5.9) 至 10 mL。标准系列中氰离子的质量浓度分别为 0 mg/L、0.005 mg/L、0.025 mg/L、0.075 mg/L、0.200 mg/L 和 0.500 mg/L (此为参考浓度)。

向各比色管中分别加入 5.0 mL 磷酸二氢钾溶液 (B.5.18)，混匀，迅速加入 0.30 mL 氯胺 T 溶液 (B.5.19)，立即盖塞，混匀，放置 1 min~2 min。然后向各比色管中分别加入 6.0 mL 异烟酸-巴比妥酸显色剂 (B.5.20)，加水稀释至标线，摇匀，于 25℃ 显色 15 min (15℃ 显色 25 min; 30℃ 显色 10 min)。使用 10 mm 光程比色皿，以水为参比，于 600 nm 波长下测定吸光度。以氰离子的质量浓度 (mg/L) 为横坐标，以扣除试剂空白后的吸光度为纵坐标，建立标准曲线。

B.8.1.2 异烟酸-吡啶啉酮分光光度法

取 6 支具塞比色管 (B.6.6)，分别加入 0 mL、0.10 mL、0.50 mL、1.50 mL、4.00 mL 和 10.0 mL 氰化物标准使用溶液 (B.5.24)，再加入氢氧化钠溶液 V (B.5.9) 至 10 mL。标准系列中氰离子的质量浓度分别为 0 mg/L、0.005 mg/L、0.025 mg/L、0.075 mg/L、0.200 mg/L 和 0.500 mg/L (此为参考浓度)。

向各比色管中分别加入 5.0 mL 磷酸盐缓冲溶液 (B.5.21)，混匀，迅速加入 0.20 mL 氯胺 T 溶液 (B.5.19)，立即盖塞，混匀，放置 1 min~2 min。然后向各比色管中分别加入 5.0 mL 异烟酸-吡啶啉酮显色剂 (B.5.22)，加水稀释至标线，摇匀，置于 25℃~35℃ 的恒温水浴装置 (B.6.3) 中显色 40 min。使用 10 mm 光程比色皿，以水为参比，于 638 nm 波长下测定吸光度。以氰离子的质量浓度 (mg/L) 为横坐标，以扣除试剂空白后的吸光度为纵坐标，建立标准曲线。

注：氰化氢易挥发，因此 B.8.1.1 和 B.8.1.2 中每一步骤操作都要迅速，并随时盖紧管塞。

B.8.2 试样的测定

吸取 10.0 mL 待测试样 (B.7.2) 于具塞比色管 (B.6.6) 中，按 B.8.1.1 或 B.8.1.2 进行测定。

B.8.3 空白试样的测定

吸取 10.0 mL 空白试样 (B.7.3) 于具塞比色管 (B.6.6) 中，按 B.8.1.1 或 B.8.1.2 进行测定。

B.9 结果计算与表示

B.9.1 固体废物

固体废物样品中氰化物的含量，以氰离子 (CN⁻) 计，按公式 (B.1) 计算：

$$w = \frac{(A - A_0 - a) \times V_1}{b \times m} \quad (\text{B.1})$$

式中： w ——固体废物样品中氰化物的含量，mg/kg；

A ——试样的吸光度；

A_0 ——空白试样的吸光度；

a ——标准曲线的截距；

b ——标准曲线的斜率；

V_1 ——待测试样的体积，mL；

m ——固体废物样品的质量，g。

B.9.2 固体废物浸出液

固体废物浸出液中氰化物的质量浓度，以氰离子（CN⁻）计，按公式（B.2）计算：

$$\rho = \frac{(A - A_0 - a) \times V_1}{b \times V} \quad (\text{B.2})$$

式中： ρ ——固体废物浸出液中氰化物的质量浓度，mg/L；

A ——试样的吸光度；

A_0 ——空白试样的吸光度；

a ——标准曲线的截距；

b ——标准曲线的斜率；

V ——浸出液的取样体积，mL；

V_1 ——待测试样的体积，mL。

B.9.3 结果表示

测定结果小数位数与方法检出限保持一致，最多保留3位有效数字。

B.10 准确度

B.10.1 精密度

B.10.1.1 固体废物

8家实验室分别对氰化物加标浓度为0.10 mg/kg、1.00 mg/kg、4.00 mg/kg的固体废物统一空白样品重复测定6次。异烟酸-巴比妥酸分光光度法：实验室内相对标准偏差分别为3.1%~15%、1.8%~10%、0.71%~7.1%；实验室间相对标准偏差分别为6.6%、8.9%、10%；重复性限分别为0.02 mg/kg、0.13 mg/kg、0.32 mg/kg；再现性限分别为0.03 mg/kg、0.26 mg/kg、1.12 mg/kg。异烟酸-吡唑啉酮分光光度法：实验室内相对标准偏差分别为3.9%~15%、0.67%~7.8%、1.7%~6.5%；实验室间相对标准偏差分别为11%、7.4%、7.5%；重复性限分别为0.02 mg/kg、0.11 mg/kg、0.36 mg/kg；再现性限分别为0.03 mg/kg、0.22 mg/kg、0.87 mg/kg。

8家实验室分别对氰化物浓度为19.4 mg/kg，加标浓度为10.0 mg/kg、20.0 mg/kg、40.0 mg/kg的浸出渣统一样品重复测定6次。异烟酸-巴比妥酸分光光度法：实验室内相对标准偏差分别为1.1%~8.0%、0.35%~7.1%、0.76%~5.2%、0.37%~6.4%；实验室间相对标准偏差分别为18%、14%、9.8%、5.7%；重复性限分别为2.50 mg/kg、3.07 mg/kg、2.96 mg/kg、4.60 mg/kg；再现性限分别为10.1 mg/kg、11.5 mg/kg、10.6 mg/kg、10.2 mg/kg。异烟酸-吡唑啉酮分光光度法：实验室内相对标准偏差分别为1.6%~9.0%、0.46%~4.9%、1.1%~3.0%、0.69%~8.3%；实验室间相对标准偏差分别为15%、13%、9.6%、6.8%；

重复性限分别为 2.48 mg/kg、2.31 mg/kg、2.31 mg/kg、6.36 mg/kg；再现性限分别为 8.70 mg/kg、10.2 mg/kg、10.3 mg/kg、12.4 mg/kg。

8 家实验室分别对氰化物浓度为未检出，加标浓度为 0.10 mg/kg、1.00 mg/kg、4.00 mg/kg 的污泥统一样品重复测定 6 次。异烟酸-巴比妥酸分光光度法：实验室内相对标准偏差分别为 3.2%~12%、1.4%~5.8%、1.4%~5.6%；实验室间相对标准偏差分别为 26%、8.2%、12%；重复性限分别为 0.03 mg/kg、0.12 mg/kg、0.42 mg/kg；再现性限分别为 0.09 mg/kg、0.25 mg/kg、1.39 mg/kg。异烟酸-吡唑啉酮分光光度法：实验室内相对标准偏差分别为 4.7%~9.2%、2.2%~4.6%、0.95%~4.6%；实验室间相对标准偏差分别为 20%、11%、13%；重复性限分别为 0.02 mg/kg、0.10 mg/kg、0.32 mg/kg；再现性限分别为 0.06 mg/kg、0.33 mg/kg、1.42 mg/kg。

B. 10. 1. 2 固体废物浸出液

8 家实验室分别对氰化物加标浓度为 0.005 mg/L、0.050 mg/L、0.200 mg/L 的固体废物统一空白样品的浸出液重复测定 6 次。异烟酸-巴比妥酸分光光度法：实验室内相对标准偏差分别为 5.9%~18%、0.85%~7.0%、1.1%~5.1%；实验室间相对标准偏差分别为 13%、7.6%、8.0%；重复性限分别为 0.001 mg/L、0.005 mg/L、0.015 mg/L；再现性限分别为 0.002 mg/L、0.011 mg/L、0.044 mg/L。异烟酸-吡唑啉酮分光光度法：实验室内相对标准偏差分别为 3.8%~10%、1.1%~4.6%、1.0%~4.9%；实验室间相对标准偏差分别为 10%、8.5%、7.7%；重复性限分别为 0.001 mg/L、0.004 mg/L、0.012 mg/L；再现性限分别为 0.001 mg/L、0.011 mg/L、0.040 mg/L。

8 家实验室分别对氰化物浓度为 1.49 mg/L，加标浓度为 0.800 mg/L、1.50 mg/L、3.00 mg/L 的浸出渣统一样品的浸出液重复测定 6 次。异烟酸-巴比妥酸分光光度法：实验室内相对标准偏差分别为 0.44%~6.9%、0.54%~6.9%、0.52%~5.9%、0.47%~3.8%；实验室间相对标准偏差分别为 24%、13%、9.7%、5.5%；重复性限分别为 0.172 mg/L、0.213 mg/L、0.254 mg/L、0.324 mg/L；再现性限分别为 1.01 mg/L、0.861 mg/L、0.831 mg/L、0.735 mg/L。异烟酸-吡唑啉酮分光光度法：实验室内相对标准偏差分别为 1.2%~7.9%、0.23%~4.2%、0.45%~3.4%、0.90%~3.1%；实验室间相对标准偏差分别为 26%、16%、10%、6.0%；重复性限分别为 0.159 mg/L、0.145 mg/L、0.198 mg/L、0.275 mg/L；再现性限分别为 1.09 mg/L、0.986 mg/L、0.820 mg/L、0.783 mg/L。

8 家实验室分别对氰化物浓度为未检出，加标浓度为 0.020 mg/L、0.050 mg/L、0.200 mg/L 的污泥统一样品的浸出液重复测定 6 次。异烟酸-巴比妥酸分光光度法：实验室内相对标准偏差分别为 2.5%~10%、1.6%~13%、0.96%~8.3%；实验室间相对标准偏差分别为 8.9%、7.4%、4.1%；重复性限分别为 0.003 mg/L、0.008 mg/L、0.022 mg/L；再现性限分别为 0.006 mg/L、0.012 mg/L、0.029 mg/L。异烟酸-吡唑啉酮分光光度法：实验室内相对标准偏差分别为 0.0%~8.2%、1.1%~13%、1.2%~4.2%；实验室间相对标准偏差分别为 13%、6.3%、2.7%；重复性限分别为 0.003 mg/L、0.007 mg/L、0.015 mg/L；再现性限分别为 0.007 mg/L、0.010 mg/L、0.020 mg/L。

B. 10. 2 正确度

B. 10. 2. 1 固体废物

8 家实验室分别对氰化物加标浓度为 0.10 mg/kg、1.00 mg/kg、4.00 mg/kg 的固体废物统一空白样品重复测定 6 次。异烟酸-巴比妥酸分光光度法：加标回收率范围分别为 84.0%~102%、84.0%~108%、84.2%~116%；加标回收率最终值分别为 93.0%±11.8%、95.5%±17.0%、96.6%±19.6%。异烟酸-吡

唑啉酮分光光度法：加标回收率范围分别为 80.0%~108%、82.0%~103%、84.2%~114%；加标回收率最终值分别为 91.2%±19.6%、92.1%±13.6%、95.5%±17.0%。

8 家实验室分别对氰化物加标浓度为 10.0 mg/kg、20.0 mg/kg、40.0 mg/kg 的浸出渣统一样品重复测定 6 次。异烟酸-巴比妥酸分光光度法：加标回收率范围分别为 75.0%~99.0%、77.0%~105%、87.0%~110%；加标回收率最终值分别为 91.8%±17.6%、92.4%±20.0%、95.8%±15.2%。异烟酸-吡唑啉酮分光光度法：加标回收率范围分别为 70.0%~100%、77.0%~99.0%、84.2%~108%；加标回收率最终值分别为 89.4%±18.4%、91.5%±15.4%、94.4%±14.8%。

8 家实验室分别对氰化物加标浓度为 0.10 mg/kg、1.00 mg/kg、4.00 mg/kg 的污泥统一样品重复测定 6 次。异烟酸-巴比妥酸分光光度法：加标回收率范围分别为 70.0%~100%、86.0%~107%、85.5%~124%；加标回收率最终值分别为 93.8%±22.0%、96.1%±14.2%、97.7%±24.0%。异烟酸-吡唑啉酮分光光度法：加标回收率范围分别为 70.0%~120%、83.0%~119%、87.2%~126%；加标回收率最终值分别为 96.2%±32.0%、98.4%±22.0%、96.8%±24.0%。

B. 10. 2. 2 固体废物浸出液

8 家实验室分别对氰化物加标浓度为 0.005 mg/L、0.050 mg/L、0.200 mg/L 的固体废物统一空白样品的浸出液重复测定 6 次。异烟酸-巴比妥酸分光光度法：加标回收率范围分别为 72.0%~100%、80.0%~104%、82.5%~103%；加标回收率最终值分别为 88.8%±20.0%、93.0%±14.2%、93.7%±15.0%。异烟酸-吡唑啉酮分光光度法：加标回收率范围分别为 80.0%~100%、80.0%~104%、80.0%~97.0%；加标回收率最终值分别为 87.5%±15.4%、91.8%±15.4%、90.4%±14.4%。

8 家实验室分别对氰化物加标浓度为 0.800 mg/L、1.50 mg/L、3.00 mg/L 的浸出渣统一样品的浸出液重复测定 6 次。异烟酸-巴比妥酸分光光度法：加标回收率范围分别为 82.5%~113%、84.0%~101%、86.7%~102%；加标回收率最终值分别为 93.3%±22.0%、93.4%±12.2%、95.0%±10.0%。异烟酸-吡唑啉酮分光光度法：加标回收率范围分别为 83.8%~104%、82.7%~105%、90.0%~104%；加标回收率最终值分别为 92.9%±16.4%、92.7%±14.0%、96.1%±10.6%。

8 家实验室分别对氰化物加标浓度为 0.020 mg/L、0.050 mg/L、0.200 mg/L 的污泥统一样品的浸出液重复测定 6 次。异烟酸-巴比妥酸分光光度法：加标回收率范围分别为 80.0%~105%、84.0%~106%、89.0%~100%；加标回收率最终值分别为 90.6%±18.0%、92.8%±13.4%、92.9%±7.8%。异烟酸-吡唑啉酮分光光度法：加标回收率范围分别为 70.0%~100%、80.0%~98.0%、91.0%~101%；加标回收率最终值分别为 91.2%±20.6%、90.0%±14.2%、94.8%±6.0%。

B. 11 质量保证和质量控制

B. 11. 1 空白试验

每 20 个或每批次（<20 个）样品应至少分析 1 个实验室空白，其测定结果应低于方法检出限。

B. 11. 2 标准曲线

标准曲线应包含至少 6 个浓度点（含零浓度点），相关系数应≥0.999。

B. 11. 3 平行样

每 20 个或每批次（<20 个）样品应至少测定 1 个平行样，平行样测定结果的相对偏差应在±20%

以内。

B. 11.4 基体加标

每 20 个或每批次 (<20 个) 样品应至少测定 1 个基体加标样品, 加标回收率应控制在 60%~130% 之间。

附 录 C

(资料性附录)

固体废物 2,4-滴等 16 种有机化合物的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法

警告：实验中所使用的标准物质及试剂属于有毒有害物质，试剂配制、样品前处理等实验操作应在通风橱内进行，操作时应按规定佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

C.1 适用范围

本方法规定了测定固体废物中 2,4-滴、敌草快、敌百虫、敌草隆、多菌灵、虫螨威、烟碱、百草枯、西维因、克来范、氨基三唑、除虫脲、苯菌灵、毒草胺、萘酚、4-氨基-3-氟苯酚及固体废物浸出液中 2,4-滴的液相色谱-三重四极杆质谱法。

本方法适用于固体废物中 2,4-滴、敌草快、敌百虫、敌草隆、多菌灵、虫螨威、烟碱、百草枯、西维因、克来范、氨基三唑、除虫脲、苯菌灵、毒草胺、萘酚、4-氨基-3-氟苯酚及固体废物浸出液中 2,4-滴的测定。

当取样量为 5 g，定容体积为 10 mL 时，固体废物中 2,4-滴、敌草快、敌百虫、敌草隆、多菌灵、虫螨威、烟碱、百草枯、西维因、克来范、氨基三唑、除虫脲、苯菌灵、毒草胺、萘酚、4-氨基-3-氟苯酚的方法检出限为 0.3 μg/kg~0.5 μg/kg，测定下限为 1.2 μg/kg~2.0 μg/kg（表 C.1）。

当进样量为 5 μL 时，固体废物浸出液中 2,4-滴的方法检出限为 0.3 μg/L，测定下限为 1.2 μg/L。

C.2 规范性引用文件

本方法引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用标准，仅注日期的版本适用于本方法。凡是未注日期的引用标准，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本方法。其他文件被新文件废止、修改、修订的，新文件适用于本方法。

HJ/T 20 工业固体废物采样制样技术规范

HJ 298 危险废物鉴别技术规范

HJ/T 299 固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法

C.3 方法原理

固体废物中 2,4-滴、敌草快、敌百虫、敌草隆、多菌灵、虫螨威、烟碱、百草枯、西维因、克来范、氨基三唑、除虫脲、苯菌灵、毒草胺、萘酚、4-氨基-3-氟苯酚及固体废物浸出液的 2,4-滴，经提取、定容后，用液相色谱-三重四极杆质谱仪分析测定。根据保留时间和特征离子定性，内标法定量。

C.4 干扰和消除

当样品中存在基质效应干扰时，可通过净化样品、优化色谱条件、减少取样量或进样体积等方法降低或消除干扰。

C.5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的优级纯试剂，实验用水为不含目标化合物的纯水。

C.5.1 乙腈 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$)：色谱纯。

C.5.2 甲醇 (CH_3OH)：色谱纯。

C.5.3 甲酸 (HCOOH)：色谱纯。

C.5.4 氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)： $\omega \in [25\%, 28\%]$ 。

C.5.5 磷酸二氢钾 (KH_2PO_4)。

C.5.6 磷酸氢二钾 (K_2HPO_4)。

C.5.7 甲酸铵 (CH_5NO_2)。

C.5.8 甲醇溶液。

移取 80 mL 甲醇 (C.5.2)，用水定容至 100 mL。

C.5.9 甲醇-甲酸混合溶液。

移取 70 mL 甲醇 (C.5.2) 和 0.6 mL 甲酸 (C.5.3)，用水定容至 100 mL。

C.5.10 氨水溶液。

移取 200 mL 氨水 (C.5.4)，用水定容至 1000 mL。

C.5.11 磷酸盐缓冲液。

称取 1.05 g 磷酸二氢钾 (C.5.5) 和 2.14 g 磷酸氢二钾 (C.5.6)，用水溶解后，定容至 1000 mL。

C.5.12 甲酸溶液。

移取 1 mL 甲酸 (C.5.3)，用水定容至 1000 mL。

C.5.13 甲酸铵溶液： $c=30 \text{ mmol/L}$ 。

称取 1.89 g 甲酸铵 (C.5.7)，用水溶解后，定容至 1000 mL。

C.5.14 甲酸-乙腈溶液。

移取 1 mL 甲酸 (C.5.3)，用乙腈 (C.5.1) 定容至 1000 mL。

C.5.15 目标化合物标准贮备液： $\rho=100 \text{ mg/L}$ 。

购买市售有证标准溶液，溶剂为甲醇。按照标准溶液证书要求保存，使用时应恢复至室温并摇匀。

C.5.16 目标化合物标准使用液： $\rho=1.0 \text{ mg/L}$ 。

移取适量目标化合物标准贮备液 (C.5.15)，用甲醇 (C.5.2) 稀释，配制浓度为 1.0 mg/L 的目标化合物标准使用液，于 -18°C 以下避光冷冻保存，保存期为 30 d。

C.5.17 内标标准贮备液： $\rho=100 \text{ mg/L}$ 。

购买市售有证标准溶液，包括烟碱- d_4 、敌草快二溴物- d_4 、 $^{13}\text{C}_6$ -2,4-滴，溶剂为甲醇。按照标准溶液证书要求保存，使用时应恢复至室温并摇匀。

C.5.18 内标标准使用液： $\rho=1.0 \text{ mg/L}$ 。

移取适量内标标准贮备液 (C.5.17)，用甲醇 (C.5.2) 稀释，配制浓度为 1.0 mg/L 的内标标准使用液，于 -18°C 以下避光冷冻保存，保存期为 30 d。

C.5.19 石英砂： $150 \mu\text{m} \sim 850 \mu\text{m}$ (100 目 $\sim$ 20 目)。

在马弗炉内 400°C 灼烧 4 h，冷却后置于具塞磨口玻璃瓶中密封保存。

C.5.20 针式微孔滤膜过滤器：孔径 0.22 μm ，亲水醋酸纤维、聚四氟乙烯等不干扰目标物测试的材质。

C.6 仪器和设备

C.6.1 样品瓶：聚丙烯或聚乙烯材质。

C.6.2 液相色谱-三重四极杆质谱仪：配有电喷雾离子源（ESI），具备梯度洗脱和多反应监测功能。

C.6.3 色谱柱 I：填料粒径为 1.8 μm ，柱长为 150 mm，内径为 2.1 mm 的 C_{18} 色谱柱，或其他性能相近的色谱柱。

C.6.4 色谱柱 II：填料粒径为 1.8 μm ，柱长为 150 mm，内径为 2.1 mm 的 HILIC 色谱柱，或其他性能相近的色谱柱。

C.6.5 天平：分度值为 0.01 g。

C.6.6 超声波提取仪：功率 ≥ 500 W。

C.6.7 水浴锅或其他等效恒温装置。

C.6.8 冷冻离心机：转速 ≥ 5000 r/min。

C.6.9 固相萃取装置：自动或手动（带真空泵），流速可调节。

C.6.10 固相萃取柱 I：填料为二乙烯基苯和 N-乙烯基吡咯烷酮共聚物或十八烷基硅胶的萃取柱，或同等柱效的萃取柱，规格为 500 mg/6 mL。

C.6.11 固相萃取柱 II：弱阳离子交换柱或同等柱效的萃取柱，规格为 500 mg/6 mL。

C.6.12 旋涡混匀器。

C.6.13 一般实验室常用仪器和设备。

C.7 样品

C.7.1 样品的采集和保存

按照 HJ/T 20 和 HJ 298 的相关规定进行固体废物样品的采集和保存。样品应于洁净的样品瓶(C.6.1)中保存，运输过程中应于 4℃ 以下避光冷藏。运至实验室后，若不能及时分析，应于 4℃ 以下冷藏避光密封保存，14 d 内完成分析。

C.7.2 样品的制备

C.7.2.1 固体废物

按照 HJ/T 20 的相关规定进行固体废物样品的制备。

C.7.2.2 固体废物浸出液

按照 HJ/T 299 的相关规定进行固体废物浸出液的制备。浸出液贮存于聚丙烯或聚乙烯瓶中，若不能及时分析，应于 4℃ 以下冷藏避光密封保存，7 d 内完成分析。

C.7.3 试样的制备

C.7.3.1 固态和半固态固体废物

(1) 除敌草快和百草枯外的其他目标化合物

称取 5 g（精确至 0.01 g）样品于 50 mL 离心管中，加入 10 mL 甲醇溶液（C.5.8）混匀，密封后置于旋涡混匀器（C.6.12）上涡旋 3 min 后超声提取 30 min，于冷冻离心机（C.6.8）内以 5000 r/min 的转

速离心 10 min，取上清液，待净化。

活化固相萃取柱 I（C.6.10），在活化过程中应保持萃取柱填料表面不露出液面。移取 5.0 mL 上清液，以约 4 mL/min 的速度通过萃取柱，在填料即将暴露于空气之前，用 5 mL 水淋洗，弃去流出液。氮气吹干 25 min 后，用 5 mL 甲醇溶液（C.5.8）以约 4 mL/min 的速度洗脱萃取柱，收集洗脱液于接收管中，用甲醇溶液（C.5.8）定容至 5.0 mL。经针式微孔滤膜过滤器（C.5.20）过滤后，移取 1.0 mL 滤液，加入 50 μ L 内标标准使用液（C.5.18），待测。

（2）敌草快和百草枯

称取 5 g（精确至 0.01 g）样品于 50 mL 离心管中，加入 10 mL 甲醇-甲酸混合溶液（C.5.9）混匀，密封后置于旋涡混匀器（C.6.12）上涡旋 3 min。在 80℃ 水浴锅（C.6.7）中加热 15 min，再次涡旋 3 min，冷却后于冷冻离心机（C.6.8）内以 5000 r/min 的转速离心 10 min，取上清液，待净化。

活化固相萃取柱 II（C.6.11），在活化过程中应保持萃取柱填料表面不露出液面。移取 5.0 mL 上清液，用氨水溶液（C.5.10）调节 pH 至 7，以约 4 mL/min 的速度通过萃取柱，在柱填料即将暴露于空气之前，依次用 3 mL 磷酸盐缓冲液（C.5.11）和 3 mL 甲醇（C.5.2）淋洗，弃去流出液。氮气吹干 25 min 后用 5 mL 甲醇-甲酸溶液（C.5.9）以约 4 mL/min 的速度洗脱固相萃取柱，收集洗脱液于接收管中，用甲醇-甲酸溶液（C.5.9）定容至 5.0 mL。经针式微孔滤膜过滤器（C.5.20）过滤后，移取 1.0 mL 滤液，加入 50 μ L 内标标准使用液（C.5.18），待测。

C.7.3.2 水性液态废物

称取 5 g（精确至 0.01 g）样品，用甲醇（C.5.2）定容至 10 mL，混匀，其余步骤按照 C.7.3.4 进行。

C.7.3.3 油性液态废物

称取 5 g（精确至 0.01 g）样品，用乙腈（C.5.1）定容至 10 mL，涡旋 2 min，其余步骤按照 C.7.3.4 进行。

C.7.3.4 固体废物浸出液

样品经针式微孔滤膜过滤器（C.5.20）过滤，弃去至少 1 mL 初始滤液后，移取 1.0 mL 滤液，加入 50 μ L 内标标准使用液（C.5.18），待测。

C.7.4 空白试样的制备

C.7.4.1 固体废物空白试样

用石英砂（C.5.19）作为固态固体废物空白样品，实验用水作为液态固体废物空白样品，按照与固体废物试样的制备（C.7.3.1～C.7.3.3）相同的步骤制备固体废物空白试样。

C.7.4.2 固体废物浸出液空白试样

不称取样品，按照与固体废物浸出液试样的制备（C.7.3.4）相同的步骤制备固体废物浸出液空白试样。

C.8 分析步骤

C.8.1 仪器参考条件

C.8.1.1 液相色谱参考条件

（1）A 组目标化合物

色谱柱 I (C.6.3)。流动相 A: 甲酸溶液 (C.5.12)；流动相 B: 乙腈 (C.5.1)；梯度洗脱程序见表 C.2；流速: 0.3 mL/min；柱温: 35℃；进样量: 5 μL。

(2) B 组目标化合物

色谱柱 II (C.6.4)。流动相 A: 甲酸铵溶液 (C.5.13)；流动相 B: 甲酸-乙腈溶液 (C.5.14)；梯度洗脱程序见表 C.3；流速: 0.3 mL/min；柱温: 45℃；进样量: 5 μL。

C. 8. 1. 2 质谱参考条件

离子源: 电喷雾离子源 (ESI)；监测方式: 多反应监测 (MRM)。

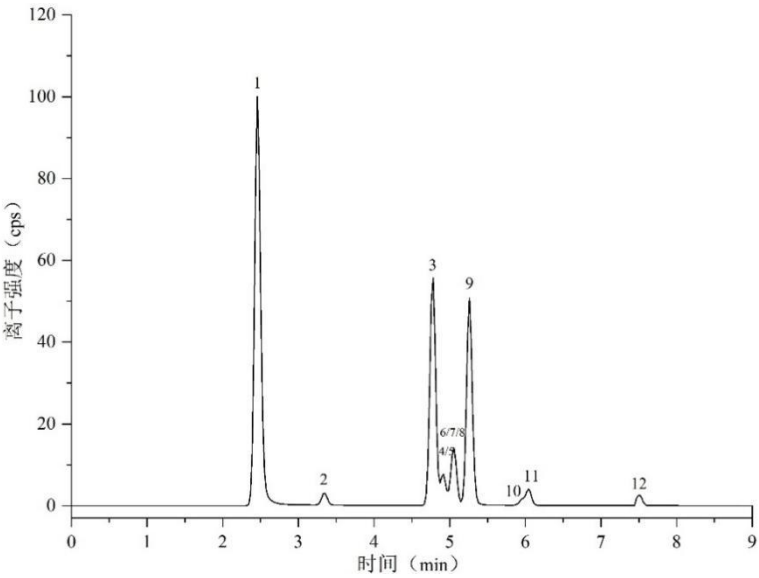
质谱参数见表 C.4。

C. 8. 1. 3 仪器调谐

按照仪器使用说明书在规定时间和频次内对质谱仪进行质量数和分辨率的校正, 以确保仪器处于最佳测试状态。

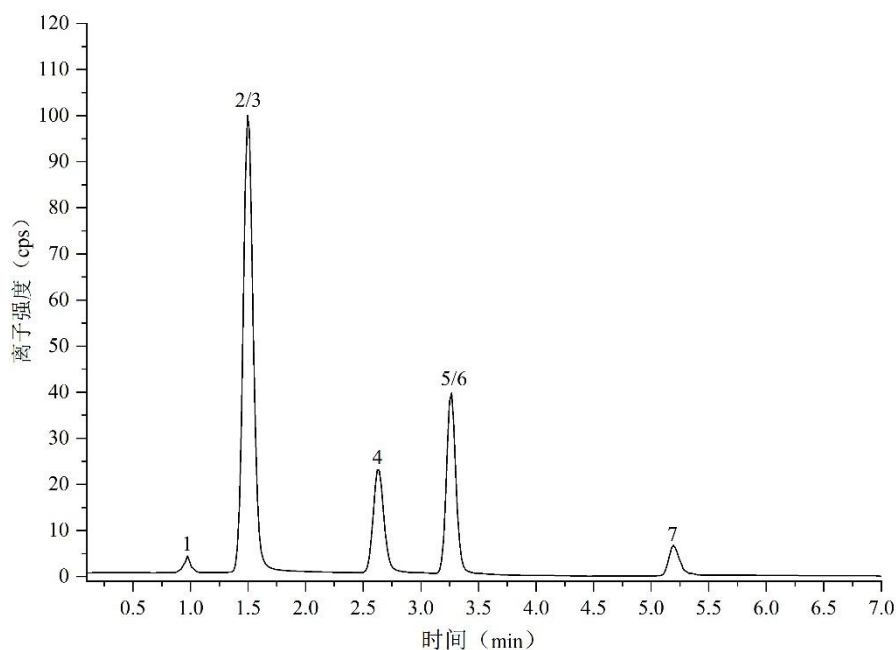
C. 8. 2 标准曲线的建立

移取适量的目标化合物标准使用液 (C.5.16) 和内标标准使用液 (C.5.18), 用甲醇溶液 (C.5.8) 稀释, 配制参考质量浓度为 1.0 μg/L、2.0 μg/L、5.0 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、50.0 μg/L、100 μg/L 的标准系列, 内标化合物参考质量浓度为 50.0 μg/L。按照仪器参考条件 (C.8.1), 由低浓度到高浓度依次测定, 以目标化合物的浓度为横坐标, 目标化合物的峰面积和对应内标物浓度乘积与对应内标物峰面积的比值为纵坐标, 建立标准曲线。在推荐的仪器条件下, 目标化合物总离子流色谱图参见图 C.1、图 C.2。



1——多菌灵；2——敌百虫；3——虫螨威；4——萘酚；5——西维因；6——2,4-滴；7——¹³C₆-2,4-滴；8——敌草隆；
9——毒草胺；10——除虫脲；11——苯菌灵；12——克来范。

图 C. 1 A 组目标化合物总离子流色谱图



1——4-氨基-3-氟苯酚；2——敌草快；3——敌草快二溴物-d₄；4——氨基三唑；5——烟碱；
6——烟碱-d₄；7——百草枯。

图 C.2 B 组目标化合物总离子流色谱图

C.8.3 试样的测定

按照与标准曲线的建立 (C.8.2) 相同的仪器条件进行试样 (C.7.3) 的测定。若试样测定结果超出标准曲线范围，应稀释后重新测定。

C.8.4 空白试样的测定

按照与试样的测定 (C.8.3) 相同的仪器条件进行空白试样 (C.7.4) 的测定。

C.9 结果计算与表示

C.9.1 定性分析

选择 1 个母离子和 2 个子离子对目标化合物进行监测。在相同的实验条件下，试样中目标化合物的保留时间与标准样品中该目标化合物的保留时间相对偏差应在 ±2.5% 以内；且试样中目标化合物定性离子的相对丰度 (K_{sam}) 与浓度接近的标准溶液中对应的定性离子的相对丰度 (K_{std}) 进行比较，偏差不超过表 C.5 规定的范围，则可判定样品中存在对应的目标化合物。

$$K_{sam} = \frac{A_2}{A_1} \times 100\% \quad (C.1)$$

式中： K_{sam} ——样品中目标化合物定性离子的相对丰度，%；

A_2 ——样品中目标化合物二级质谱定性离子的响应值；

A_1 ——样品中目标化合物二级质谱定量离子的响应值。

$$K_{std} = \frac{A_{std2}}{A_{std1}} \times 100\% \quad (C.2)$$

式中： K_{std} ——标准样品中目标化合物定性离子的相对丰度，%；

A_{std2} ——标准样品中目标化合物二级质谱定性离子的响应值；

A_{std1} ——标准样品中目标化合物二级质谱定量离子的响应值。

C.9.2 结果计算

C.9.2.1 固体废物

固体废物样品中目标化合物的含量，按公式（C.3）计算：

$$w = \frac{\rho_1 \times V}{m} \times D \quad (\text{C.3})$$

式中： w ——固体废物样品中目标化合物的含量， $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；

ρ_1 ——由标准曲线计算所得试样中目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{L}$ ；

V ——测试溶液定容体积， mL ；

m ——固体废物样品的质量， g ；

D ——稀释倍数。

C.9.2.2 固体废物浸出液

固体废物浸出液中目标化合物的质量浓度，按公式（C.4）计算：

$$\rho = \rho_1 \times D \quad (\text{C.4})$$

式中： ρ ——固体废物浸出液中目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{L}$ ；

ρ_1 ——由标准曲线计算所得试样中目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{L}$ ；

D ——稀释倍数。

C.9.3 结果表示

测定结果小数点后位数与方法检出限一致，最多保留 3 位有效数字。

C.10 准确度

C.10.1 精密度

C.10.1.1 固体废物

6 家实验室分别对 2,4-滴等 16 种有机化合物加标浓度为 0.1 mg/kg 、0.4 mg/kg 、1.0 mg/kg 的固体废物统一空白样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差范围分别为 1.2%~18%、0.0%~28%、0.0%~25%，实验室间相对标准偏差范围分别为 8.4%~29%、5.3%~18%、13%~28%，重复性限范围分别为 $1.2 \times 10^{-2} \text{ mg}/\text{kg}$ ~ $2.3 \times 10^{-2} \text{ mg}/\text{kg}$ 、 $5.1 \times 10^{-2} \text{ mg}/\text{kg}$ ~ $9.3 \times 10^{-2} \text{ mg}/\text{kg}$ 、0.1 mg/kg ~0.2 mg/kg ，再现性限范围分别为 $2.8 \times 10^{-2} \text{ mg}/\text{kg}$ ~ $7.5 \times 10^{-2} \text{ mg}/\text{kg}$ 、 $8.2 \times 10^{-2} \text{ mg}/\text{kg}$ ~ $1.9 \times 10^{-1} \text{ mg}/\text{kg}$ 、0.3 mg/kg ~0.7 mg/kg 。

6 家实验室分别对 2,4-滴等 16 种有机化合物加标浓度为 1.0 mg/kg 、5.0 mg/kg 、10.0 mg/kg 的污染土壤统一样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差范围分别为 0.0%~12%、0.6%~27%、0.5%~15%，实验室间相对标准偏差范围分别为 16%~33%、14%~29%、14%~28%，重复性限范围分别为 0.1 mg/kg ~0.3 mg/kg 、0.4 mg/kg ~1.1 mg/kg 、0.7 mg/kg ~1.7 mg/kg ，再现性限范围分别为 0.3 mg/kg ~0.7 mg/kg 、1.4 mg/kg ~3.3 mg/kg 、3.2 mg/kg ~7.0 mg/kg 。

6 家实验室对 2,4-滴等 16 种有机化合物加标浓度为 1.0 mg/kg 、5.0 mg/kg 、10.0 mg/kg 的废盐统一样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差范围分别为 2.0%~23%、0.0%~21%、0.0%~22%，实验室间相对标准偏差范围分别为 9.1%~28%、6.7%~25%、8.7%~23%，重复性限范围分别为 0.1 mg/kg ~

0.3 mg/kg、0.5 mg/kg~0.9 mg/kg、0.7 mg/kg~1.7 mg/kg，再现性限范围分别为 0.2 mg/kg~0.7 mg/kg、0.8 mg/kg~2.7 mg/kg、2.3 mg/kg~4.9 mg/kg。

C. 10. 1. 2 固体废物浸出液

6 家实验室分别对 2,4-滴加标浓度为 20.0 μg/L、50.0 μg/L、200 μg/L 的固体废物统一空白样品的浸出液重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差范围分别为 1.3%~6.1%、2.2%~7.8%、2.1%~4.7%，实验室间相对标准偏差分别为 8.6%、6.1%、3.5%，重复性限分别为 2.1 μg/L、5.6 μg/L、16.6 μg/L，再现性限分别为 4.8 μg/L、9.3 μg/L、23.6 μg/L。

6 家实验室分别对 2,4-滴加标浓度为 100 μg/L、200 μg/L、500 μg/L 的污染土壤统一样品的浸出液重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差范围分别为 1.3%~5.4%、1.4%~10%、0.3%~6.6%，实验室间相对标准偏差分别为 11%、5.6%、4.3%，重复性限分别为 6.9 μg/L、23.0 μg/L、46.7 μg/L，再现性限分别为 27.2 μg/L、34.9 μg/L、70.1 μg/L。

6 家实验室分别对 2,4-滴加标浓度为 100 μg/L、200 μg/L、500 μg/L 的废盐统一样品的浸出液重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差范围分别为 2.0%~7.7%、3.1%~12%、0.9%~9.7%，实验室间相对标准偏差分别为 10%、7.6%、5.3%，重复性限分别为 12.6 μg/L、28.8 μg/L、53.1 μg/L，再现性限分别为 17.1 μg/L、46.9 μg/L、82.7 μg/L。

精密度数据参见表 C.6。

C. 10. 2 正确度

C. 10. 2. 1 固体废物

6 家实验室分别对 2,4-滴等 16 种有机化合物加标浓度为 0.1 mg/kg、0.4 mg/kg、1.0 mg/kg 的固体废物统一空白样品重复测定 6 次：加标回收率范围分别为 41.0%~140%、50.0%~115%、46.0%~140%，加标回收率最终值分别为 72.8%±36.2%~93.3%±38.6%、78.7%±30.0%~92.5%±25.8%、83.5%±28.0%~96.4%±48.6%。

6 家实验室分别对 2,4-滴等 16 种有机化合物加标浓度为 1.0 mg/kg、5.0 mg/kg、10.0 mg/kg 的污染土壤统一样品重复测定 6 次：加标回收率范围分别为 41.0%~132%、41.0%~100%、42.0%~100%，加标回收率最终值分别为 67.8%±29.0%~89.9%±47.0%、68.9%±22.4%~82.9%±18.0%、69.0%±23.4%~82.6%±23.4%。

6 家实验室分别对 2,4-滴等 16 种有机化合物加标浓度为 1.0 mg/kg、5.0 mg/kg、10.0 mg/kg 的废盐统一样品重复测定 6 次：加标回收率范围分别为 42.0%~115%、44.0%~117%、43.0%~119%，加标回收率最终值分别为 58.9%±25.0%~76.3%±41.0%、58.2%±18.8%~82.0%±42.0%、59.2%±23.2%~79.6%±43.6%。

C. 10. 2. 2 固体废物浸出液

6 家实验室分别对 2,4-滴加标浓度为 20.0 μg/L、50.0 μg/L、200 μg/L 的固体废物统一空白样品的浸出液重复测定 6 次：加标回收率范围分别为 78.0%~98.0%、82.0%~96.0%、87.0%~96.0%，加标回收率最终值分别为 90.7%±16.0%、91.3%±11.2%、92.3%±6.6%。

6 家实验室分别对 2,4-滴加标浓度为 100 μg/L、200 μg/L、500 μg/L 的污染土壤统一样品的浸出液重复测定 6 次：加标回收率范围分别为 69.0%~96.0%、81.0%~96.0%、88.0%~98.0%，加标回收率最终值分别为 87.7%±19.0%、90.0%±9.8%、92.2%±7.6%。

6家实验室分别对2,4-滴加标浓度分别为100 μg/L、200 μg/L、500 μg/L的废盐统一样品的浸出液重复测定6次：加标回收率范围分别为70.0%~93.0%、83.0%~100%、84.0%~96.0%，加标回收率最终值分别为87.2%±17.4%、91.0%±13.4%、90.8%±10.0%。

正确度数据参见表C.7。

C.11 质量保证和质量控制

C.11.1 空白试验

每20个或每批次(<20个)样品应至少分析1个实验室空白，其测定结果应低于方法检出限。

C.11.2 标准曲线

标准曲线应包含至少6个浓度点(含零浓度点)，相关系数应 ≥ 0.990 。

每20个或每批次(<20个)样品应至少分析1个标准曲线中间点浓度的标准溶液，其测定结果与标准曲线该点浓度的相对误差应在 $\pm 20\%$ 以内。

C.11.3 平行样

每20个或每批次(<20个)样品应至少分析1个平行样，平行样测定结果的相对偏差应在 $\pm 35\%$ 以内。

C.11.4 基体加标

每20个或每批次(<20个)样品应至少分析1个基体加标样品，固体废物的加标回收率应控制在30%~150%之间，固体废物浸出液的加标回收率应控制在60%~120%之间。

表 C.1 方法检出限和测定下限

目标化合物	固体废物 (μg/kg)		固体废物浸出液 (μg/L)	
	检出限	测定下限	检出限	测定下限
2,4-滴	0.4	1.6	0.3	1.2
敌草快	0.3	1.2	/	/
敌百虫	0.3	1.2	/	/
敌草隆	0.3	1.2	/	/
多菌灵	0.3	1.2	/	/
虫螨威	0.3	1.2	/	/
烟碱	0.3	1.2	/	/
百草枯	0.4	1.6	/	/
西维因	0.3	1.2	/	/
克来范	0.4	1.6	/	/
氨基三唑	0.4	1.6	/	/
除虫脲	0.3	1.2	/	/
苯菌灵	0.3	1.2	/	/
毒草胺	0.3	1.2	/	/
萘酚	0.3	1.2	/	/
4-氨基-3-氟苯酚	0.5	2.0	/	/

表 C.2 梯度洗脱程序 I

时间 (min)	流动相A (%)	流动相B (%)
0	95	5
1.0	95	5
4.0	70	30
9.0	5	95
12.0	5	95
注：后运行：3 min。		

表 C.3 梯度洗脱程序 II

时间 (min)	流动相A (%)	流动相B (%)
0	5	95
0.5	5	95
1.5	10	90
4.0	40	60
8.5	70	30
注：后运行：3 min		

表 C.4 化合物的 CAS 号、离子信息、分组

化合物名称	CAS号	母离子（m/z）	子离子（m/z）	碰撞电压（V）	离子源模式	定量内标	分组
2,4-滴	94-75-7	219.0	160.8*	12	负离子	¹³ C ₆ -2,4-滴	A
			125.0	24			
苯菌灵	17804-35-2	292.0	192.0*	11	正离子	¹³ C ₆ -2,4-滴	A
			160.0	35			
虫螨威	1563-66-2	222.1	165.1*	8	正离子	¹³ C ₆ -2,4-滴	A
			123.0	20			
除虫脲	35367-38-5	311.0	158.0*	9	正离子	¹³ C ₆ -2,4-滴	A
			141.0	25			
敌百虫	52-68-6	256.9	221.0*	4	正离子	¹³ C ₆ -2,4-滴	A
			109.0	15			
敌草隆	330-54-1	232.8	159.8*	30	正离子	¹³ C ₆ -2,4-滴	A
			72.1	20			
			46.1	11			
毒草胺	1918-16-7	212.1	160.1*	13	正离子	¹³ C ₆ -2,4-滴	B
			94.2	30			
多菌灵	10605-21-7	192.1	160.0*	18	正离子	¹³ C ₆ -2,4-滴	B
			132.0	33			
克来范	4234-79-1	634.8	586.6*	25	负离子	¹³ C ₆ -2,4-滴	A
			426.6	31			
萘酚	1321-67-1	145.0	126.9*	30	正离子	¹³ C ₆ -2,4-滴	A
			116.5	30			
西维因	63-25-2	202.4	145.2*	6	正离子	¹³ C ₆ -2,4-滴	A
			127.1	27			
4-氨基-3-氟苯酚	399-95-1	128.1	108.0*	13	正离子	敌草快二溴物-d ₄	A
			81.1	25			
氨基三唑	61-82-5	85.0	43.0*	30	正离子	敌草快二溴物-d ₄	A
			30.0	15			
百草枯	1910-42-5	186.1	161.0*	22	正离子	敌草快二溴物-d ₄	A
			155.0	45			
敌草快	85-00-7	183.1	156.9*	25	正离子	敌草快二溴物-d ₄	A
			129.9	38			
烟碱	54-11-5	163.0	130.0*	20	正离子	烟碱-d ₄	B
			80.0	20			
注：带*为定量离子。							

表 C.5 定性分析时相对离子丰度的最大允许偏差

K_{std} (%)	K_{sam} 允许的偏差 (%)
$K_{std} > 50$	±20
$20 < K_{std} \leq 50$	±25
$10 < K_{std} \leq 20$	±30
$K_{std} \leq 10$	±50

表 C.6 方法精密度汇总表

加标浓度 (mg/kg)	目标化合物	实验室内相对标准 偏差 (%)	实验室间相对标准 偏差 (%)	重复性限 (mg/kg)	再现性限 (mg/kg)
空白					
0.1	2,4-滴	2.3~16	20	1.2×10^{-2}	4.5×10^{-2}
	敌草快	2.7~17	16	2.1×10^{-2}	4.0×10^{-2}
	敌百虫	2.4~16	16	1.5×10^{-2}	4.2×10^{-2}
	敌草隆	2.9~8.8	26	1.4×10^{-2}	6.3×10^{-2}
	多菌灵	2.0~12	20	1.3×10^{-2}	5.1×10^{-2}
	虫螨威	2.4~10	18	1.4×10^{-2}	4.7×10^{-2}
	烟碱	2.3~9.2	16	1.2×10^{-2}	3.9×10^{-2}
	百草枯	2.4~18	8.4	2.3×10^{-2}	2.8×10^{-2}
	西维因	3.4~8.2	27	1.6×10^{-2}	7.1×10^{-2}
	克来范	2.3~15	22	1.8×10^{-2}	5.5×10^{-2}
	氨基三唑	1.6~7.5	8.8	1.2×10^{-2}	2.3×10^{-2}
	除虫脲	1.2~8.4	21	1.2×10^{-2}	5.2×10^{-2}
	苯菌灵	1.2~15	25	1.4×10^{-2}	5.2×10^{-2}
	毒草胺	2.3~8.9	21	1.4×10^{-2}	5.6×10^{-2}
	萘酚	2.3~16	29	1.9×10^{-2}	7.5×10^{-2}
	4-氨基-3-氟苯酚	2.8~10	18	1.6×10^{-2}	4.5×10^{-2}
0.4	2,4-滴	5.6~10	17	7.3×10^{-2}	1.7×10^{-1}
	敌草快	2.8~16	10	9.2×10^{-2}	1.3×10^{-1}
	敌百虫	6.2~11	11	8.5×10^{-2}	1.3×10^{-1}
	敌草隆	3.2~9.9	14	8.1×10^{-2}	1.5×10^{-1}
	多菌灵	2.0~9.1	12	5.1×10^{-2}	1.3×10^{-1}
	虫螨威	3.6~10	9.5	6.4×10^{-2}	1.1×10^{-1}
	烟碱	4.0~11	7.2	7.3×10^{-2}	9.5×10^{-2}
	百草枯	3.4~11	12	8.4×10^{-2}	1.4×10^{-1}
	西维因	5.5~12	14	9.3×10^{-2}	1.6×10^{-1}
	克来范	3.5~12	18	8.8×10^{-2}	1.9×10^{-1}
	氨基三唑	2.4~12	5.3	7.0×10^{-2}	8.2×10^{-2}
	除虫脲	5.4~12	12	8.3×10^{-2}	1.4×10^{-1}
	苯菌灵	2.7~23	18	9.3×10^{-2}	1.8×10^{-1}
	毒草胺	3.6~10	13	7.7×10^{-2}	1.5×10^{-1}
	萘酚	4.3~10	16	8.5×10^{-2}	1.8×10^{-1}
	4-氨基-3-氟苯酚	4.2~11	12	7.6×10^{-2}	1.3×10^{-1}
1.0	2,4-滴	5.2~9.3	18	0.2	0.5
	敌草快	4.1~12	16	0.2	0.4
	敌百虫	4.1~5.8	15	0.1	0.4
	敌草隆	0.0~6.9	21	0.1	0.6
	多菌灵	2.9~8.9	13	0.1	0.3
	虫螨威	4.5~7.3	20	0.2	0.5
	烟碱	2.9~7.4	14	0.1	0.4
	百草枯	4.5~11	18	0.2	0.4
	西维因	5.7~9.3	28	0.2	0.7

续表

加标浓度 (mg/kg)	目标化合物	实验室内相对标准 偏差 (%)	实验室间相对标准 偏差 (%)	重复性限 (mg/kg)	再现性限 (mg/kg)
1.0	克来范	4.0~9.0	22	0.2	0.6
	氨基三唑	4.1~12	15	0.2	0.4
	除虫脲	3.7~7.4	21	0.1	0.6
	苯菌灵	4.1~10	23	0.1	0.5
	毒草胺	4.5~6.7	21	0.1	0.6
	萘酚	4.4~9.0	25	0.2	0.7
	4-氨基-3-氟苯酚	4.1~9.4	12	0.2	0.3
污染土壤					
1.0	2,4-滴	5.8~13	19	0.1	0.4
	敌草快	4.6~12	33	0.2	0.6
	敌百虫	2.6~9.2	20	0.2	0.5
	敌草隆	1.9~7.8	16	0.2	0.3
	多菌灵	5.1~23	17	0.2	0.4
	虫螨威	3.0~7.4	19	0.2	0.4
	烟碱	5.9~14	20	0.2	0.4
	百草枯	5.9~17	24	0.2	0.4
	西维因	4.9~9.8	17	0.3	0.4
	克来范	0.0~14	22	0.2	0.4
	氨基三唑	5.3~12	26	0.2	0.6
	除虫脲	2.1~11	18	0.2	0.4
	苯菌灵	4.6~25	19	0.2	0.4
	毒草胺	1.8~12	17	0.2	0.4
	萘酚	3.2~11	17	0.3	0.4
	4-氨基-3-氟苯酚	1.0~13	33	0.3	0.7
5.0	2,4-滴	1.5~12	22	0.4	2.2
	敌草快	1.3~14	28	0.9	2.7
	敌百虫	1.4~9.6	24	0.7	2.5
	敌草隆	0.0~7.7	22	0.6	2.1
	多菌灵	1.0~21	22	0.8	2.1
	虫螨威	1.4~6.6	23	0.7	2.4
	烟碱	0.0~12	16	0.5	1.7
	百草枯	1.3~7.3	16	0.7	1.4
	西维因	1.5~9.9	23	0.7	2.2
	克来范	1.4~9.1	22	0.7	2.1
	氨基三唑	1.3~8.7	27	1.1	3.1
	除虫脲	1.1~11	19	0.5	2.0
	苯菌灵	1.7~22	20	0.7	1.9
	毒草胺	1.2~8.7	15	0.8	1.8
	萘酚	0.0~11	14	0.7	1.5
	4-氨基-3-氟苯酚	2.4~16	29	0.7	3.3
10.0	2,4-滴	0.8~9.6	25	0.7	5.0
	敌草快	0.5~15	27	1.2	4.8

续表

加标浓度 (mg/kg)	目标化合物	实验室内相对标准 偏差 (%)	实验室间相对标准 偏差 (%)	重复性限 (mg/kg)	再现性限 (mg/kg)
10.0	敌百虫	0.7~11	26	1.0	4.9
	敌草隆	1.0~11	18	1.5	3.7
	多菌灵	0.7~8.9	22	1.2	4.5
	虫螨威	0.6~4.6	22	1.0	4.7
	烟碱	0.9~7.7	21	0.8	4.6
	百草枯	0.8~10	20	1.0	3.4
	西维因	0.8~9.4	26	1.5	5.2
	克来范	0.7~12	22	1.6	4.4
	氨基三唑	0.7~10	32	1.4	7.0
	除虫脲	0.6~11	23	0.9	4.9
	苯菌灵	0.6~9.4	19	1.7	3.7
	毒草胺	0.7~9.5	14	1.1	3.2
	萘酚	0.5~11	18	1.2	3.8
	4-氨基-3-氟苯酚	1.2~6.6	28	1.6	6.3
废盐					
1.0	2,4-滴	4.0~11	18	0.2	0.4
	敌草快	7.0~11	23	0.2	0.5
	敌百虫	0.0~17	14	0.2	0.4
	敌草隆	5.0~15	20	0.1	0.5
	多菌灵	3.9~21	16	0.3	0.5
	虫螨威	2.2~15	19	0.1	0.4
	烟碱	3.8~12	12	0.2	0.3
	百草枯	5.9~18	20	0.2	0.4
	西维因	6.8~22	9.1	0.2	0.2
	克来范	6.8~13	28	0.2	0.7
	氨基三唑	6.8~12	27	0.2	0.6
	除虫脲	4.6~17	18	0.2	0.4
	苯菌灵	0.0~23	17	0.3	0.5
	毒草胺	5.1~15	21	0.2	0.5
	萘酚	5.9~28	16	0.2	0.4
	4-氨基-3-氟苯酚	7.4~16	23	0.2	0.5
5.0	2,4-滴	1.3~5.6	23	0.6	2.4
	敌草快	1.3~15	20	0.9	2.3
	敌百虫	2.3~14	11	0.6	1.4
	敌草隆	1.6~12	6.7	0.5	0.8
	多菌灵	0.0~18	22	0.9	2.3
	虫螨威	1.7~18	13	0.5	1.5
	烟碱	1.1~14	20	0.6	2.3
	百草枯	1.3~13	16	0.5	1.6
	西维因	1.8~16	13	0.6	1.5
	克来范	1.4~12	19	0.5	2.2
	氨基三唑	1.6~12	25	0.6	2.7

续表

加标浓度 (mg/kg)	目标化合物	实验室内相对标准 偏差 (%)	实验室间相对标准 偏差 (%)	重复性限 (mg/kg)	再现性限 (mg/kg)
5.0	除虫脲	1.3~13	9.5	0.7	1.3
	苯菌灵	1.2~21	23	0.7	2.5
	毒草胺	2.0~15	13	0.6	1.5
	萘酚	1.4~14	8.1	0.6	1.1
	4-氨基-3-氟苯酚	1.7~13	24	0.9	2.5
10.0	2,4-滴	1.0~5.6	18	0.9	3.9
	敌草快	0.8~11	23	1.7	4.9
	敌百虫	1.0~11	13	1.3	3.2
	敌草隆	0.7~13	12	1.1	2.8
	多菌灵	0.8~8.9	20	0.9	4.2
	虫螨威	0.6~8.3	15	0.7	3.4
	烟碱	0.7~10	14	1.1	3.3
	百草枯	0.8~11	15	1.0	3.1
	西维因	1.2~12	8.7	1.2	2.3
	克来范	0.8~17	16	1.2	3.7
	氨基三唑	0.7~11	23	1.2	4.9
	除虫脲	1.1~11	14	1.3	3.4
	苯菌灵	1.0~27	19	0.9	4.0
	毒草胺	0.6~9.2	15	1.0	3.4
	萘酚	0.7~11	9.5	1.3	2.4
	4-氨基-3-氟苯酚	0.8~15	22	0.8	4.6

表 C.7 方法正确度汇总表

目标化合物	低浓度		中浓度		高浓度	
	加标回收率 范围 (%)	加标回收率 最终值 (%)	加标回收率 范围 (%)	加标回收率 最终值 (%)	加标回收率 范围 (%)	加标回收率 最终值 (%)
空白 (低浓度为 0.1 mg/kg, 中浓度为 0.4 mg/kg, 高浓度为 1.0 mg/kg)						
2,4-滴	50.0~97.0	78.6±31.4	58.3~95.8	82.1±29.0	55.0~100	86.2±34.8
敌草快	63.0~97.2	80.1±25.2	75.0~95.8	85.6±14.8	68.3~100	84.6±27.6
敌百虫	73.7~110	88.6±27.2	78.0~105	89.0±19.6	71.7~110	93.1±26.6
敌草隆	69.0~130	86.0±44.8	75.0~110	87.8±24.6	70.0~130	94.7±39.6
多菌灵	67.2~120	89.6±35.6	75.0~102	86.6±19.6	71.7~100	86.7±21.8
虫螨威	73.0~120	90.3±32.2	78.0~100	88.0±19.8	75.0~130	91.7±39.4
烟碱	70.8~110	84.6±26.8	75.0~95.8	84.6±14.2	70.0~100	84.7±23.4
百草枯	66.8~84.2	73.7±13.6	75.0~105	88.8±21.4	68.3~106	83.5±28.0
西维因	73.5~140	92.6±49.8	75.0~112	90.0±25.0	70.0~140	91.1±51.4
克来范	64.7~120	86.5±38.2	58.3~108	85.9±32.4	63.3~120	88.6±37.0
氨基三唑	72.5~90.0	80.6±13.0	75.0~100	87.2±14.0	70.0~100	88.1±27.2
除虫脲	69.0~120	86.0±36.8	50.0~105	85.5±22.8	70.0~120	91.4±38.4
苯菌灵	41.0~91.2	72.8±36.2	62.5~100	77.6±26.6	46.0~100	79.3±37.0
毒草胺	74.8~130	93.3±38.6	78.0~110	90.8±23.8	71.7~130	93.1±38.8
萘酚	69.7~140	89.9±52.4	75.0~115	89.4±27.2	70.0~140	96.4±48.6
4-氨基-3-氟苯酚	68.8~100	81.0±22.8	75.0~108	87.5±23.2	78.3~107	91.9±20.4
污染土壤 (低浓度为 1.0 mg/kg, 中浓度为 5.0 mg/kg, 高浓度为 10.0 mg/kg)						
2,4-滴	50.0~90.0	71.9±27.0	49.0~98.0	70.8±32.6	60.3~98.0	74.9±26.6
敌草快	42.0~90.0	73.8±35.4	48.0~92.0	74.5±30.6	42.0~88.0	72.3±34.4
敌百虫	73.3~100	86.5±24.0	74.0~98.0	82.9±18.0	70.3~97.0	82.4±22.6
敌草隆	70.0~115	86.1±33.6	74.0~88.0	79.3±10.6	68.3~94.0	79.6±19.2
多菌灵	65.0~103	83.5±28.2	45.0~90.0	71.2±31.8	49.0~91.0	71.6±28.4
虫螨威	70.0~108	83.9±29.2	69.3~98.0	79.7±20.8	68.5~98.0	80.9±22.6
烟碱	70.0~90.0	78.9±16.2	54.0~100	78.5±31.2	69.0~100	79.9±23.6
百草枯	43.0~80.0	67.8±29.0	50.0~84.0	68.9±22.4	49.0~81.0	69.0±23.4
西维因	73.3~93.0	81.8±12.8	65.0~94.0	79.2±19.8	70.8~93.0	80.8±15.0
克来范	63.3~132	89.9±47.0	58.3~98.0	80.1±30.4	64.3~98.0	81.1±24.8
氨基三唑	43.0~100	75.5±41.8	42.0~98.0	73.2±37.6	45.0~94.0	73.1±34.4
除虫脲	71.7~111	85.9±29.6	73.7~96.0	82.8±15.8	72.0~98.0	82.6±23.4
苯菌灵	63.3~96.0	81.3±26.2	43.0~86.3	71.0±34.4	48.0~86.0	72.0±27.0
毒草胺	71.7~121	87.6±36.2	68.3~94.0	79.5±20.4	68.0~99.0	78.5±23.8
萘酚	75.0~115	88.5±29.8	69.0~90.0	80.4±13.8	69.0~93.0	80.7±15.4
4-氨基-3-氟苯酚	41.0~90.0	69.2±33.0	41.0~92.0	70.8±34.4	48.0~99.0	74.9±34.2
废盐 (低浓度为 1.0 mg/kg, 中浓度为 5.0 mg/kg, 高浓度为 10.0 mg/kg)						
2,4-滴	46.7~86.0	69.1±27.8	56.3~98.0	71.2±31.2	56.0~100	72.5±35.2
敌草快	42.0~90.0	68.7±37.6	56.3~98.0	65.6±35.4	56.0~100	62.7±32.2
敌百虫	45.0~90.0	70.7±32.2	50.0~90.0	71.8±34.6	43.0~83.0	65.8±34.4
敌草隆	48.3~80.0	66.0±21.2	53.0~100	70.2±29.4	43.0~92.0	67.4±24.6
多菌灵	45.0~80.0	68.5±26.8	55.0~96.0	67.4±29.2	52.5~89.0	71.1±31.2

续表

目标化合物	低浓度		中浓度		高浓度	
	加标回收率 范围（%）	加标回收率 最终值（%）	加标回收率 范围（%）	加标回收率 最终值（%）	加标回收率 范围（%）	加标回收率 最终值（%）
虫螨威	48.3~87.0	69.8±26.8	48.0~90.0	74.5±34.0	55.7~96.0	74.3±32.6
烟碱	46.7~93.0	73.6±31.4	53.3~100	74.9±23.8	55.3~98.0	77.0±32.4
百草枯	43.3~70.0	58.9±25.0	58.0~86.0	58.2±18.8	55.0~96.0	59.2±23.2
西维因	55.0~90.0	70.0±26.0	46.0~70.0	66.8±30.2	44.0~77.0	68.5±36.0
克来范	43.3~80.0	66.7±26.0	47.0~90.0	66.5±28.6	43.0~97.0	67.3±29.4
氨基三唑	48.3~103	73.8±39.4	49.0~92.0	82.0±42.0	51.0~94.0	80.6±48.8
除虫脲	45.0~88.0	70.8±29.0	62.7~114	73.8±28.4	61.0~119	75.5±34.0
苯菌灵	45.0~80.0	64.3±27.8	57.3~98.0	62.8±25.4	55.3~103	62.9±23.6
毒草胺	51.7~84.0	71.2±22.4	44.0~78.0	74.5±22.6	45.0~75.0	74.5±21.6
萘酚	46.7~83.0	71.3±26.8	60.0~94.0	69.3±20.0	60.5~92.0	70.8±25.8
4-氨基-3-氟苯酚	55.8~115	76.3±41.0	53.0~82.0	81.3±46.2	54.7~91.0	79.6±43.6

附 录 D

（资料性附录）

固体废物 百菌清的测定 气相色谱法

警告：实验中所使用的标准物质及试剂属于有毒有害物质，试剂配制、样品前处理等实验操作应在通风橱内进行，操作时应按规定佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

D.1 适用范围

本方法规定了测定固体废物及其浸出液中百菌清的气相色谱法。

本方法适用于固体废物及其浸出液中百菌清的测定。

当取样量为 10 g，定容体积为 1.0 mL 时，固体废物中百菌清的方法检出限为 0.5 μg/kg，测定下限为 2.0 μg/kg；当取样体积为 100 mL，定容体积为 1.0 mL 时，固体废物浸出液中百菌清的方法检出限为 0.06 μg/L，测定下限为 0.24 μg/L。

D.2 规范性引用文件

本方法引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用标准，仅注日期的版本适用于本方法。凡是未注日期的引用标准，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本方法。其他文件被新文件废止、修改、修订的，新文件适用于本方法。

HJ/T 20 工业固体废物采样制样技术规范

HJ 298 危险废物鉴别技术规范

HJ/T 299 固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法

HJ 782 固体废物 有机物的提取 加压流体萃取法

D.3 方法原理

固体废物和浸出液中的百菌清经提取、脱水、浓缩、定容后，进入气相色谱分离，用电子捕获检测器（ECD）检测，根据保留时间定性，外标法定量。

D.4 干扰和消除

在推荐的方法条件下，如有干扰物存在，必要时可将固体废物或其浸出液的提取液用浓硫酸、硫酸钠溶液洗涤，以降低干扰。

D.5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂，实验用水为不含目标化合物的纯水。

D.5.1 正己烷（C₆H₁₄）：色谱纯。

D.5.2 二氯甲烷（CH₂Cl₂）：色谱纯。

D.5.3 丙酮 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)：色谱纯。

D.5.4 无水硫酸钠 (Na_2SO_4)。

在马弗炉内 400℃灼烧 4 h，冷却后置于具塞磨口玻璃瓶中密封保存。

D.5.5 氯化钠 (NaCl)。

在马弗炉内 400℃灼烧 4 h，冷却后置于具塞磨口玻璃瓶中密封保存。

D.5.6 硫酸钠溶液： $c=1.0\text{ mol/L}$ 。

称取 142 g 无水硫酸钠 (D.5.4) 溶于少量水中，定容至 1000 mL。

D.5.7 正己烷-丙酮混合溶剂。

用正己烷 (D.5.1) 和丙酮 (D.5.3) 按 1:1 体积比混合。

D.5.8 百菌清标准贮备液： $\rho=1000\text{ mg/L}$ 。

购买市售有证标准溶液，按照标准溶液证书要求保存，使用时应恢复至室温并摇匀。

D.5.9 百菌清标准使用液： $\rho=10.0\text{ mg/L}$ 。

移取 1.00 mL 百菌清标准贮备液 (D.5.8) 到 100 mL 容量瓶，并用正己烷 (D.5.1) 定容。于 4℃ 以下避光冷藏，保存期为 60 d。

D.5.10 石英砂：150 μm ~850 μm (100 目~20 目)。

在马弗炉内 400℃灼烧 4 h，冷却后置于具塞磨口玻璃瓶中密封保存。

D.5.11 玻璃棉或玻璃纤维滤膜。

使用前用正己烷-丙酮混合溶剂 (D.5.7) 浸洗，待溶剂挥发后，于具塞磨口玻璃瓶中密封保存。

D.5.12 玻璃纤维或天然纤维材质套筒。

玻璃纤维套筒在马弗炉内 400℃灼烧 4 h，天然纤维材质套筒用和样品提取相同的溶剂处理。

D.5.13 氮气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

D.6 仪器和设备

D.6.1 气相色谱仪：可程序升温，具电子捕获检测器 (ECD)。

D.6.2 色谱柱：石英毛细管柱，柱长 30 m，内径 0.25 mm，膜厚 0.25 μm ，固定相为 5% 苯基-95% 甲基聚硅氧烷，或其他等效色谱柱。

D.6.3 浓缩装置：旋转蒸发仪，氮吹浓缩仪，K-D 浓缩器或其他同等性能的设备。

D.6.4 水浴锅或其他等效恒温装置。

D.6.5 提取装置：索氏提取器或加压流体萃取仪等性能相当的设备。

D.6.6 一般实验室常用仪器和设备。

D.7 样品

D.7.1 样品的采集和保存

按照 HJ/T 20 和 HJ 298 的相关规定进行固体废物样品的采集和保存。样品应于洁净的具塞磨口棕色玻璃瓶中保存。运输过程中应于 4℃ 以下避光冷藏。运至实验室后，若不能及时分析，应于 4℃ 以下冷藏避光密封保存，14 d 内完成分析。

D.7.2 样品的制备

D.7.2.1 固体废物浸出液

按照 HJ/T 299 的相关规定进行固体废物浸出液的制备。

D.7.2.2 固体废物

按照 HJ/T 20 的相关规定进行固体废物样品的制备。

D.7.3 试样的制备

D.7.3.1 固体废物浸出液试样的制备

量取 100 mL 固体废物浸出液样品于 250 mL 分液漏斗中，加入 10 g 氯化钠 (D.5.5)，完全溶解后，加入 10.0 mL 正己烷 (D.5.1)，振摇放气后置于振荡器上剧烈振荡 5 min，静置 10 min 分层。再重复萃取一次，合并萃取液，将有机相通过玻璃层析柱脱水，置于浓缩装置中 (D.6.3) 浓缩，定容至 1.0 mL，待测。

D.7.3.2 固体废物试样制备

D.7.3.2.1 水性液态固体废物

称取 10 g (精确到 0.01 g) 样品，加入 90 mL 水，混匀后全部转入分液漏斗中，其余步骤按照 D.7.3.1 进行。

D.7.3.2.2 油性液态固体废物

称取 10 g (精确到 0.01 g) 样品，加入适量二氯甲烷 (D.5.2) 至样品溶解，混匀后全部转入分液漏斗中，加 100 mL 水，其余步骤按照 D.7.3.1 进行。

D.7.3.2.3 固态和半固态固体废物

提取方法可选择索氏提取、加压流体萃取或其他等效萃取方法，萃取溶剂为正己烷-丙酮混合溶剂 (D.5.7)。

a) 加压流体萃取：称取 10 g (精确到 0.01 g) 样品，按照 HJ 782 步骤进行加压流体萃取。

b) 索氏提取：称取 10 g (精确到 0.01 g) 样品，全部转入玻璃纤维或天然纤维材质套筒 (D.5.12) 中，将套筒小心置于索氏提取器回流管中，在圆底溶剂瓶中加入 100 mL 正己烷-丙酮混合溶剂 (D.5.7)，提取 16~18 h，回流速度控制在 4~6 次/h。提取完毕，取出底瓶，待浓缩。

注 1：有机物含量较高的固体废物样品可适当减少取样量。

注 2：如果提取液存在明显水分，需要进一步过滤和脱水。在玻璃漏斗上垫一层玻璃棉或玻璃纤维滤膜 (D.5.11)，加入约 5 g 无水硫酸钠 (D.5.4)，将提取液过滤至浓缩器皿中。再用少量正己烷 (D.5.1) 洗涤提取容器 3 次，洗涤液并入漏斗中过滤，最后用少量正己烷 (D.5.1) 冲洗漏斗，全部收集至浓缩器皿中，待浓缩。

注 3：如果萃取过程中乳化现象严重，需要采用机械手段完成两相分离，包括搅动、离心、用玻璃棉过滤等方法破乳，也可采用冷冻的方法破乳。

注 4：如果样品出现干扰，可向萃取液中加入 5 mL 浓硫酸，振荡放气，静置 1 min 分层，弃去硫酸层。多次清洗至硫酸层为无色，弃去硫酸层。再用适量硫酸钠溶液 (D.5.6) 洗涤正己烷，重复洗至水相呈中性，弃去水相。

D.7.4 空白试样的制备

D.7.4.1 固体废物空白试样

用石英砂 (D.5.10) 代替样品，按照与固体废物试样的制备 (D.7.3.2) 相同的步骤进行固体废物空

白试样的制备。

D. 7. 4. 2 固体废物浸出液空白试样

不称取样品，按照与固体废物浸出液试样的制备（D.7.3.1）相同的步骤进行固体废物浸出液空白试样的制备。

D. 8 分析步骤

D. 8. 1 仪器参考条件

进样口温度：250℃；进样方式：分流进样，分流比 5:1；进样量：1.0 μL；流速：1.0 mL/min；检测器温度：320℃。

升温程序：50℃保持 1 min；以 30℃/min 升至 200℃，保持 8 min；再以 30℃/min 升至 290℃，保持 10 min。

D. 8. 2 标准曲线的建立

移取适量百菌清标准使用液（D.5.9），用正己烷（D.5.1）稀释，配制成至少 6 个浓度点的标准系列，百菌清质量浓度为 0 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、50.0 μg/L、100 μg/L、200 μg/L（此为参考浓度）。按照仪器参考条件（D.8.1），由低浓度到高浓度依次测定，以百菌清的质量浓度为横坐标，以其对应的峰面积为纵坐标，建立标准曲线。在推荐的仪器参考条件下，百菌清的总离子流色谱图参见图 D.1。

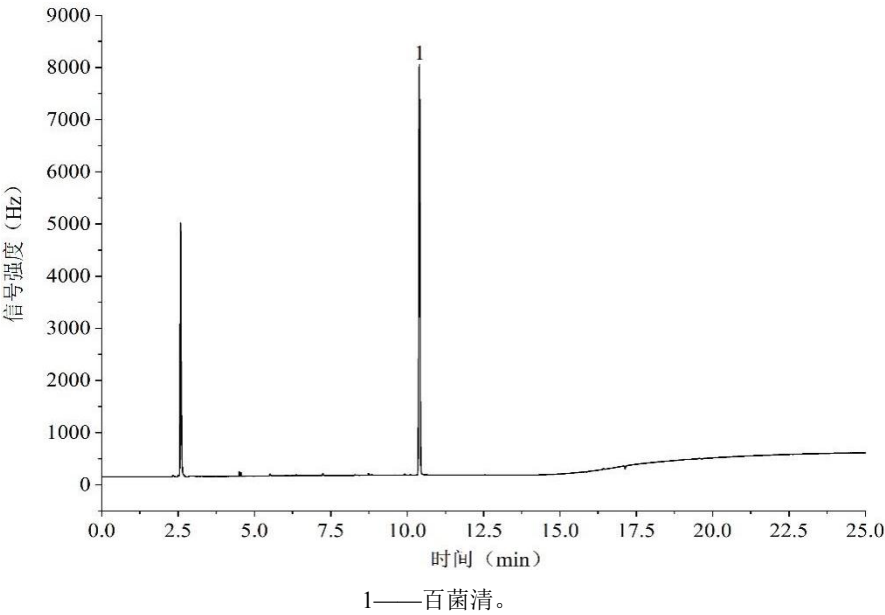


图 D. 1 百菌清总离子流色谱图

D. 8. 3 试样的测定

按照与标准曲线的建立（D.8.2）相同的仪器条件进行试样（D.7.3）的测定。若试样测定结果超出标准曲线范围，应稀释后重新测定。

D. 8. 4 空白试样的测定

按照与试样的测定（D.8.3）相同的仪器条件进行空白试样（D.7.4）的测定。

D.9 结果计算与表示

D.9.1 定性分析

根据百菌清的保留时间定性。必要时可采用标准加入法等方法辅助定性。样品中目标化合物的保留时间与期望保留时间（即标准溶液中的平均相对保留时间）的相对偏差应控制在±5%以内。

D.9.2 结果计算

固体废物样品中百菌清的含量，按公式（D.1）计算：

$$w = \frac{\rho_1 \times V_1}{m} \times D \quad (\text{D.1})$$

式中： w ——固体废物样品中百菌清的含量， $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；

ρ_1 ——由标准曲线计算所得试样中百菌清的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{L}$ ；

V_1 ——萃取液浓缩定容体积， mL ；

m ——固体废物样品的质量， g ；

D ——稀释倍数。

固体废物浸出液中百菌清的质量浓度，按公式（D.2）计算：

$$\rho = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \times D \quad (\text{D.2})$$

式中： ρ ——固体废物浸出液中百菌清的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{L}$ ；

ρ_1 ——由标准曲线计算所得试样中百菌清的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{L}$ ；

V_1 ——萃取液浓缩定容体积， mL 。

V ——浸出液的取样体积， mL ；

D ——稀释倍数。

D.9.3 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留3位有效数字。

D.10 准确度

D.10.1 精密度

D.10.1.1 固体废物

6家实验室分别对百菌清加标浓度为2.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的固体废物统一空白样品重复测定6次：实验室内相对标准偏差范围分别为2.3%~11%、0.7%~15%、2.7%~9.4%，实验室间相对标准偏差分别为20%、21%、23%，重复性限分别为0.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、1.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、14.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，再现性限分别为1.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、5.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、60.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

6家实验室分别对百菌清加标浓度为2.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的废盐统一样品重复测定6次：实验室内相对标准偏差范围分别为3.1%~12%、3.9%~14%、1.7%~14%，实验室间相对标准偏差分别为21%、28%、26%，重复性限分别为0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、2.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、17.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，再现性限分别为1.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、7.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、65.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

6家实验室分别对百菌清加标浓度为2.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的污染土壤统一样品重复测定6次：实验室内相对标准偏差范围分别为4.9%~10%、0.9%~15%、2.8%~19%，实验室间相对标准偏差分别为26%、25%、23%，重复性限分别为0.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、1.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、20.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，再现性限分别为1.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、

7.0 µg/kg、66.8 µg/kg。

D. 10. 1. 2 固体废物浸出液

6家实验室分别对百菌清加标浓度为0.25 µg/L、1.00 µg/L、10.0 µg/L的固体废物统一空白样品的浸出液重复测定6次：实验室内相对标准偏差范围分别为5.8%~11%、1.1%~7.7%、1.5%~18%，实验室间相对标准偏差分别为7.8%、14%、15%，重复性限分别为0.05 µg/L、0.15 µg/L、2.01 µg/L，再现性限分别为0.07 µg/L、0.39 µg/L、4.42 µg/L。

6家实验室分别对百菌清加标浓度为0.25 µg/L、1.00 µg/L、10.0 µg/L的废盐统一样品的浸出液重复测定6次：实验室内相对标准偏差范围分别为3.6%~18%、4.3%~15%、1.5%~14%，实验室间相对标准偏差分别为21%、20%、23%，重复性限分别为0.05 µg/L、0.23 µg/L、19.7 µg/L，再现性限分别为0.14 µg/L、0.54 µg/L、5.86 µg/L。

D. 10. 2 正确度

D. 10. 2. 1 固体废物

6家实验室分别对百菌清加标浓度为2.5 µg/kg、10.0 µg/kg、100 µg/kg的固体废物统一空白样品重复测定6次：加标回收率范围分别为48.0%~90.0%、65.3%~114%、64.2%~115%，加标回收率最终值分别为77.6%±30.3%、91.4%±37.3%、91.4%±42.0%。

6家实验室分别对百菌清加标浓度为2.5 µg/kg、10.0 µg/kg、100 µg/kg的废盐统一样品重复测定6次：加标回收率范围分别为58.4%~109%、65.5%~125%、64.1%~121%，加标回收率最终值分别为85.7%±36.9%、89.2%±49.6%、88.4%±45.6%。

6家实验室分别对百菌清加标浓度为2.5 µg/kg、10.0 µg/kg、100 µg/kg的污染土壤统一样品重复测定6次：加标回收率范围分别为54.4%~110%、65.4%~125%、69.1%~128%，加标回收率最终值分别为79.3%±40.3%、95.8%±48.0%、99.9%±46.1%。

D. 10. 2. 2 固体废物浸出液

6家实验室分别对百菌清加标浓度为0.25 µg/L、1.00 µg/L、10.0 µg/L的固体废物统一空白样品的浸出液重复测定6次：加标回收率范围分别为80.7%~101%、77.2%~111%、77.5%~115%，加标回收率最终值分别为89.0%±13.8%、94.8%±26.0%、96.6%±28.7%。

6家实验室分别对百菌清加标浓度为0.25 µg/L、1.00 µg/L、10.0 µg/L的废盐统一样品的浸出液重复测定6次：加标回收率范围分别为69.2%~126%、66.0%~111%、62.9%~115%，加标回收率最终值分别为91.6%±38.0%、88.8%±35.7%、87.7%±39.8%。

D. 11 质量保证和质量控制

D. 11. 1 空白试验

每20个或每批次(<20个)样品应至少分析1个实验室空白，其测定结果应低于方法检出限。

D. 11. 2 标准曲线

标准曲线应包含至少6个浓度点(含零浓度点)，相关系数应≥0.995。

每20个或每批次(<20个)样品应至少分析1个标准曲线中间点浓度的标准溶液，其测定结果与标准曲线该点浓度的相对误差应在±20%以内。

D. 11.3 平行样

每 20 个或每批次（<20 个）样品应至少分析 1 个平行样，平行样测定结果的相对偏差应在 $\pm 30\%$ 以内。

D. 11.4 基体加标

每 20 个或每批次（<20 个）样品应至少分析 1 个基体加标样品，固体废物的加标回收率应控制在 35%~150%之间，固体废物浸出液的加标回收率应控制在 40%~140%之间。

附 录 E

(资料性附录)

固体废物 莠去津的测定 液相色谱法

警告：实验中所使用的标准物质及试剂属于有毒有害物质，试剂配制、样品前处理等实验操作应在通风橱内进行，操作时应按规定佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

E.1 适用范围

本方法规定了测定固体废物浸出液中莠去津的液相色谱法。

本方法适用于固体废物浸出液中莠去津的测定。

当取样体积为 100 mL，定容体积为 1.0 mL 时，固体废物浸出液中莠去津的方法检出限为 0.07 μg/L，测定下限为 0.28 μg/L。

E.2 规范性引用文件

本方法引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用标准，仅注日期的版本适用于本方法。凡是未注日期的引用标准，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本方法。其他文件被新文件废止、修改、修订的，新文件适用于本方法。

HJ/T 20 工业固体废物采样制样技术规范

HJ 298 危险废物鉴别技术规范

HJ/T 299 固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法

E.3 方法原理

固体废物浸出液中的莠去津，经提取、净化、浓缩、定容后，用具有紫外检测器的液相色谱仪分析。根据保留时间定性，外标法定量。

E.4 干扰和消除

当样品中存在相近保留时间的物质对测定产生干扰时，可通过改变色谱条件或采用固相萃取净化样品等方法降低或消除干扰，或选择二极管阵列检测器定性确认。

E.5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂，实验用水为不含目标化合物的纯水。

E.5.1 甲醇（CH₃OH）：色谱纯。

E.5.2 二氯甲烷（CH₂Cl₂）：农残级。

E.5.3 乙腈（C₂H₃N）：色谱纯。

E.5.4 丙酮（C₃H₆O）：色谱纯。

GB 5085.3—202□

E.5.5 正己烷 (C₆H₁₄)：色谱纯。

E.5.6 丙酮-正己烷溶液。

丙酮 (E.5.4) 和正己烷 (E.5.5) 按体积比 1:9 混合。

E.5.7 无水硫酸钠 (Na₂SO₄)。

在马弗炉内 400℃ 灼烧 4 h，冷却后置于具塞磨口玻璃瓶中密封保存。

E.5.8 氯化钠 (NaCl)。

在马弗炉内 400℃ 灼烧 4 h，冷却后置于具塞磨口玻璃瓶中密封保存。

E.5.9 莠去津标准贮备液：ρ=100 mg/L。

购买市售有证标准溶液，按照标准溶液证书要求保存，使用时应恢复至室温并摇匀。

E.5.10 莠去津标准使用液：ρ=10.0 mg/L。

移取 1.00 mL 莠去津标准贮备液 (E.5.9) 于 10 mL 容量瓶中，用乙腈 (E.5.3) 定容，混匀。4℃ 以下冷藏，保存期为 6 个月。

E.5.11 石英砂：150 μm~850 μm (100 目~20 目)。

在马弗炉内 400℃ 灼烧 4 h，冷却后置于具塞磨口玻璃瓶中密封保存。

E.5.12 氮气：纯度≥99.99%。

E.6 仪器和设备

E.6.1 液相色谱仪：具备梯度洗脱功能，柱温箱温度可控，配备紫外检测器或二极管阵列检测器。

E.6.2 色谱柱：填料粒径为 5.0 μm，柱长为 200 mm，内径为 4.6 mm 的 C₁₈ 色谱柱，或其他性能相近的色谱柱。

E.6.3 浓缩装置：旋转蒸发仪、氮吹浓缩仪或其他性能相当的设备。

E.6.4 固相萃取柱：硅酸镁固相萃取柱，1000 mg/6 mL 或更大容量规格。

E.6.5 固相萃取装置：自动或手动（带真空泵），流速可调节。

E.6.6 一般实验室常用仪器和设备。

E.7 样品

E.7.1 样品的采集和保存

按照 HJ/T 20 和 HJ 298 的相关规定进行固体废物样品的采集和保存。样品应于洁净的具塞磨口棕色玻璃瓶中保存。运输过程中应于 4℃ 以下冷藏，密封、避光。运至实验室后，若不能及时分析，应于 4℃ 以下冷藏避光密封保存，14 d 内完成分析。

E.7.2 样品的制备

按照 HJ/T 299 的相关规定进行固体废物浸出液的制备。

E.7.3 试样的制备

E.7.3.1 萃取

量取 100 mL 固体废物浸出液于 250 mL 分液漏斗中，加入 5 g 氯化钠 (E.5.8) 摇匀。再加入 10 mL 二氯甲烷 (E.5.2) 萃取，充分振摇 5 min，静置分层后收集有机相，水相再重复萃取一次，合并萃取液

并经装填适量无水硫酸钠（E.5.7）的干燥柱进行脱水，用少量二氯甲烷（E.5.2）淋洗干燥柱 2~3 次，收集萃取液和淋洗液，待浓缩。

E. 7. 3. 2 浓缩

用浓缩装置（E.6.3）将萃取液浓缩至 0.5 mL，加入约 5 mL 正己烷（E.5.5）并浓缩至约 1 mL，将溶剂完全转换为正己烷，待净化。

E. 7. 3. 3 净化

将固相萃取柱（E.6.4）固定在固相萃取装置（E.6.5）上。依次用 5 mL 丙酮（E.5.4）和 10 mL 正己烷（E.5.5）活化萃取柱，保持柱头浸润。在溶剂流干之前，将浓缩后的提取液转入柱内，开始收集流出液，用 3 mL 正己烷（E.5.5）分 3 次洗涤浓缩容器，洗液全部转入柱内，用 10 mL 丙酮-正己烷溶液（E.5.6）进行洗脱，收集全部洗脱液。

E. 7. 3. 4 浓缩定容

将净化后的洗脱液浓缩至近干，用乙腈（E.5.3）定容至 1.0 mL，待测。

注：样品在浓缩过程中，萃取液浓缩至近干时，应立即定容，否则莠去津会有较大损失。

E. 7. 4 空白试样的制备

不称取样品，按照与试样的制备（E.7.3）相同的步骤制备空白试样。

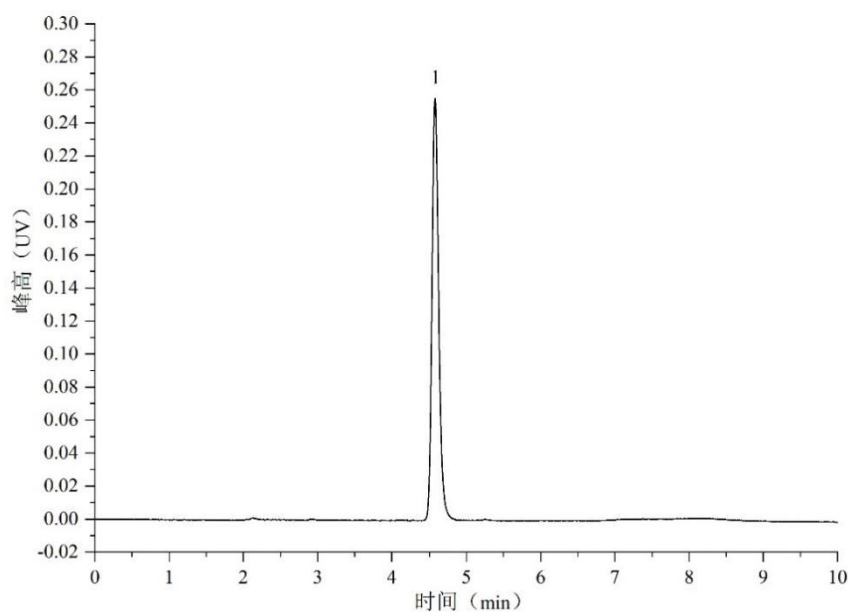
E. 8 分析步骤

E. 8. 1 液相色谱参考条件

色谱柱（E.6.2）；流动相：乙腈:水=70:30（V/V）；流速：0.8 mL/min；紫外检测波长：222 nm；柱温：40℃；进样量：10.0 μL。

E. 8. 2 标准曲线的建立

移取适量莠去津标准使用液（E.5.10），用乙腈（E.5.3）稀释，配制成质量浓度为 0 μg/L、30 μg/L、50 μg/L、100 μg/L、500 μg/L、 1.00×10^3 μg/L 的标准系列（此为参考浓度）。按照仪器参考条件（E.8.1），由低浓度到高浓度依次进样分析。以莠去津的质量浓度为横坐标，以其对应的峰面积为纵坐标，建立标准曲线。在推荐的仪器参考条件下，莠去津的总离子流色谱图参见图 E.1。



1——莠去津。

图 E.1 莠去津总离子流色谱图

E.8.3 试样的测定

按照与标准曲线的建立 (E.8.2) 相同的仪器条件进行试样 (E.7.3) 的测定。若试样测定结果超出标准曲线范围, 应稀释后重新测定。

E.8.4 空白试样的测定

按照与试样的测定 (E.8.3) 相同的仪器条件进行空白试样 (E.7.4) 的测定。

E.9 结果计算与表示

E.9.1 定性分析

以样品的保留时间和标准溶液的保留时间相比来定性。用作定性的保留时间窗口宽度以当天测定标准溶液的实际保留时间变化为基准。

E.9.2 结果计算

固体废物浸出液中莠去津的质量浓度, 按公式 (E.1) 计算:

$$\rho = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \times D \quad (\text{E.1})$$

式中: ρ ——固体废物浸出液中莠去津的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

ρ_1 ——由标准曲线计算所得试样中莠去津的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

V_1 ——萃取液的定容体积, mL ;

V ——浸出液的取样体积, mL ;

D ——稀释倍数。

E.9.3 结果表示

测定结果小数点后位数与方法检出限一致, 最多保留 3 位有效数字。

E.10 准确度

E.10.1 精密度

6家实验室分别对莠去津加标浓度为 1.00 μg/L、5.00 μg/L、8.00 μg/L 的固体废物统一空白样品的浸出液重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差范围分别为 1.0%~8.6%、1.6%~5.6%、1.9%~9.5%；实验室间相对标准偏差分别为 8.0%、6.1%、9.3%；重复性限分别为 0.10 μg/L、0.50 μg/L、0.90 μg/L，再现性限分别为 0.20 μg/L、0.90 μg/L、2.00 μg/L。

6家实验室分别对莠去津加标浓度为 1.00 μg/L、5.00 μg/L、8.00 μg/L 的污染土壤统一样品的浸出液重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差范围分别为 1.2%~11%、0.73%~10%、0.31%~7.4%；实验室间相对标准偏差分别为 24%、9.3%、8.3%；重复性限分别为 0.20 μg/L、0.80 μg/L、0.90 μg/L，再现性限分别为 0.90 μg/L、1.50 μg/L、1.90 μg/L。

6家实验室分别对莠去津加标浓度为 500 μg/L、 1.00×10^3 μg/L、 3.00×10^3 μg/L 的废盐统一样品的浸出液重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差范围分别为 1.2%~2.6%、0.35%~6.7%、0.45%~6.4%；实验室间相对标准偏差分别为 12%、12%、11%；重复性限分别为 70.6 μg/L、230 μg/L、405 μg/L，再现性限分别为 480 μg/L、679 μg/L、 1.14×10^3 μg/L。

E.10.2 正确度

6家实验室分别对莠去津加标浓度为 1.00 μg/L、5.00 μg/L、8.00 μg/L 的固体废物统一空白样品的浸出液重复测定 6 次：加标回收率范围分别为 75.0%~96.0%、82.8%~96.2%、73.8%~95.2%，加标回收率最终值分别为 $86.3\% \pm 13.8\%$ 、 $88.9\% \pm 10.8\%$ 、 $87.0\% \pm 16.0\%$ 。

6家实验室分别对莠去津加标浓度为 1.00 μg/L、5.00 μg/L、8.00 μg/L 的污染土壤统一样品的浸出液重复测定 6 次：加标回收率范围分别为 72.0%~103%、81.6%~99.0%、79.9%~93.6%，加标回收率最终值分别为 $88.7\% \pm 22.2\%$ 、 $88.4\% \pm 13.8\%$ 、 $85.3\% \pm 10.6\%$ 。

6家实验室分别对莠去津加标浓度为 500 μg/L、 1.00×10^3 μg/L、 3.00×10^3 μg/L 的废盐统一样品的浸出液重复测定 6 次：加标回收率范围分别为 78.4%~92.0%、71.8%~98.0%、71.4%~91.3%，加标回收率最终值分别为 $86.7\% \pm 9.6\%$ 、 $87.0\% \pm 17.8\%$ 、 $82.6\% \pm 17.0\%$ 。

E.11 质量保证和质量控制

E.11.1 空白试验

每 20 个或每批次（<20 个）样品应至少分析 1 个实验室空白，其测定结果应低于方法检出限。

E.11.2 标准曲线

标准曲线应包含至少 6 个浓度点（含零浓度点），相关系数应 ≥ 0.995 。

每 20 个或每批次（<20 个）样品应至少分析 1 个标准曲线中间点浓度的标准溶液，其测定结果与标准曲线该点浓度的相对误差应在 $\pm 15\%$ 以内。

E.11.3 平行样

每 20 个或每批次（<20 个）样品应至少分析 1 个平行样，平行样测定结果的相对偏差应在 $\pm 30\%$ 以内。

E. 11.4 基体加标

每 20 个或每批次 (<20 个) 样品应至少分析 1 个基体加标样品, 加标回收率应控制在 60%~120% 之间。

附 录 F

(资料性附录)

固体废物 草甘膦的测定 液相色谱法

警告：实验中所使用的标准物质及试剂属于有毒有害物质，试剂配制、样品前处理等实验操作应在通风橱内进行，操作时应按规定佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

F.1 适用范围

本方法规定了测定固体废物及其浸出液中草甘膦的液相色谱法。

本方法适用于固体废物及其浸出液中草甘膦的测定。

当固体废物取样量为 5 g，定容体积为 1.0 mL 时，固体废物中草甘膦的方法检出限为 3 $\mu\text{g/kg}$ ，测定下限为 12 $\mu\text{g/kg}$ 。

当进样体积为 20 μL 时，固体废物浸出液中草甘膦的方法检出限为 0.4 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 1.6 $\mu\text{g/L}$ 。

F.2 规范性引用文件

本方法引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用标准，仅注日期的版本适用于本方法。凡是未注日期的引用标准，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本方法。其他文件被新文件废止、修改、修订的，新文件适用于本方法。

HJ/T 20 工业固体废物采样制样技术规范

HJ 298 危险废物鉴别技术规范

HJ/T 299 固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法

F.3 方法原理

固体废物中的草甘膦用磷酸钠和柠檬酸钠混合水溶液提取，提取液或浸出液经固相萃取柱净化后进行衍生化，衍生化的样品经二氯甲烷净化后，用具荧光检测器的液相色谱仪分离检测草甘膦的衍生物，以保留时间定性，外标法定量。

F.4 干扰和消除

样品中的金属离子会与草甘膦形成稳定的络合物从而干扰草甘膦的测定，可通过加入二水合柠檬酸三钠消除干扰。

当样品中存在基质效应干扰时，可通过净化样品、优化色谱条件、减少取样量或进样体积等方法降低或消除干扰。

F.5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂，实验用水为不含目标化合物的纯水。

GB 5085.3—202□

F.5.1 乙腈 (CH_3CN)：色谱纯。

F.5.2 甲醇 (CH_3OH)：色谱纯。

F.5.3 二氯甲烷 (CH_2Cl_2)：色谱纯。

F.5.4 盐酸 (HCl)： $\rho=1.18\text{ g/mL}$ ， $w\in[36.0\%, 38.0\%]$ 。

F.5.5 磷酸 (H_3PO_4)： $\rho=1.69\text{ g/mL}$ ， $w\in[83.0\%, 98.0\%]$ 。

F.5.6 氢氧化钠 (NaOH)。

F.5.7 盐酸溶液。

量取 50 mL 盐酸 (F.5.4)，缓慢加入到 50 mL 水中。

F.5.8 氢氧化钠溶液： $c=0.1\text{ mol/L}$ 。

称取 0.4 g 氢氧化钠 (F.5.6) 溶于少量水中，定容至 100 mL。

F.5.9 磷酸溶液。

取 2.0 mL 磷酸 (F.5.5) 于 1000 mL 容量瓶中，用水稀释定容至标线，混匀。

F.5.10 二水合柠檬酸三钠 ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。

F.5.11 十二水合磷酸钠 ($\text{Na}_3\text{PO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$)。

F.5.12 磷酸钠和柠檬酸钠混合提取液： $c(\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\cdot 2\text{H}_2\text{O})=0.01\text{ mol/L}$ ， $c(\text{Na}_3\text{PO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O})=0.03\text{ mol/L}$ 。

称取 2.94 g 二水合柠檬酸三钠 (F.5.10) 和 11.4 g 十二水合磷酸钠 (F.5.11)，用水溶解并定容至 1000 mL 容量瓶中。

F.5.13 十水合四硼酸钠 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$)。

F.5.14 四硼酸钠溶液： $c=0.05\text{ mol/L}$ 。

称取 1.91 g 十水合四硼酸钠 (F.5.13) 溶于少量水中，定容至 100 mL。

F.5.15 9-苄甲基氯甲酸酯 ($\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{ClO}_2$) 标准品： $w\geq 99.0\%$ ，按照标准品证书要求保存。

F.5.16 9-苄甲基氯甲酸酯乙腈溶液： $\rho=1000\text{ mg/L}$ 。

称取 50 mg 9-苄甲基氯甲酸酯标准品 (F.5.15)，用少量乙腈 (F.5.1) 溶解，转移至 50 mL 容量瓶中，用乙腈 (F.5.1) 稀释定容至标线，混匀。4℃ 以下避光冷藏，可保存 3 个月。

F.5.17 草甘膦 ($\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_5\text{P}$) 标准品： $w\geq 99.0\%$ ，按照标准品证书要求保存。

F.5.18 草甘膦标准贮备液： $\rho=1000\text{ mg/L}$ 。

可使用草甘膦标准品 (F.5.17) 进行配制，4℃ 以下避光冷藏，可保存 6 个月。也可购买市售有证标准溶液，按照标准溶液证书要求保存。使用时应恢复至室温并摇匀。

F.5.19 草甘膦标准使用液： $\rho=10.0\text{ mg/L}$ 。

移取适量草甘膦标准贮备液 (F.5.18)，用水稀释，配制浓度为 10.0 mg/L 的草甘膦标准使用液。4℃ 以下避光冷藏，可保存 2 个月。

F.5.20 滤膜：孔径 0.45 μm ，亲水性聚丙烯、玻璃纤维、亲水性聚四氟乙烯或其他等效材质。

F.5.21 石英砂：150 $\mu\text{m}\sim 850\text{ }\mu\text{m}$ (100 目 $\sim$ 20 目)。

在马弗炉内 400℃ 灼烧 4 h，冷却后置于具塞磨口玻璃瓶中密封保存。

F.6 仪器和设备

F.6.1 液相色谱仪（HPLC）：具荧光检测器。

F.6.2 色谱柱：填料粒径为5 μm，柱长为250 mm，内径为4.6 mm的十八烷基键合硅胶（C₁₈）反相色谱柱，或其他性能相近的色谱柱。

F.6.3 固相萃取柱：填料为二乙烯基苯和N-乙烯基吡咯烷酮共聚物或十八烷基硅胶键合的萃取柱，或其他等效的萃取柱，规格为500 mg/6 mL。

F.6.4 聚乙烯塑料（PE）管：10 mL、50 mL。

F.6.5 水平振荡器。

F.6.6 涡旋振荡器。

F.6.7 高速离心机。

F.6.8 超声波清洗器。

F.6.9 一般实验室常用仪器和设备。

F.7 样品

F.7.1 样品采集和保存

按照 HJ/T 20 和 HJ 298 的相关规定进行固体废物样品的采集和保存。样品应于洁净的具塞磨口棕色玻璃瓶中保存。运输过程中应于 4℃ 以下冷藏，密封、避光。运至实验室后，若不能及时分析，应于 4℃ 以下冷藏避光密封保存，14 d 内完成分析。

F.7.2 样品的制备

F.7.2.1 固体废物浸出液

按照 HJ/T 299 的相关规定进行固体废物浸出液的制备。

F.7.2.2 固体废物

按照 HJ/T 20 的相关规定进行固体废物样品的制备。

F.7.3 试样的制备

F.7.3.1 固体废物浸出液

（1）固相萃取净化

浸出液先用盐酸溶液（F.5.7）或氢氧化钠溶液（F.5.8）调节 pH 至 4~9。

依次用 6 mL 甲醇（F.5.2）和 6 mL 水活化固相萃取柱（F.6.3），保证小柱柱头浸润。量取 10 mL 浸出液，加入 29.3 mg 二水合柠檬酸三钠（F.5.10），混匀后以约 3 mL/min 的流速通过固相萃取柱，收集净化后的样品，待衍生。

注 1：对于清洁度较好的，对目标化合物测定没有明显干扰的样品，可加入二水合柠檬酸三钠（F.5.10）后直接经滤膜（F.5.20）过滤，待衍生。

注 2：若样品浓度较高，先将样品稀释后加入二水合柠檬酸三钠（F.5.10）再进行固相萃取净化，待衍生。

（2）衍生化反应

取 2.00 mL 净化后的样品于 10 mL 聚乙烯塑料（PE）管（F.6.4）中，加入 0.50 mL 四硼酸钠溶液（F.5.14）和 1.00 mL 9-芴甲基氯甲酸酯乙腈溶液（F.5.16），充分混匀后置于水平振荡器（F.6.5）上，

40℃下衍生 1 h。

(3) 液液萃取净化

在衍生后的样品中加入 5 mL 二氯甲烷 (F.5.3)，置于涡旋振荡器 (F.6.6) 上涡旋萃取 2 min，取水相层，经滤膜 (F.5.20) 过滤，待测。

F. 7. 3. 2 水性液态废物

称取 5 g (精确到 0.01 g) 样品于 10 mL 容量瓶中，加入纯水并定容至 10 mL，混匀，其余步骤按照 F.7.3.1 进行。

F. 7. 3. 3 油性液态废物

称取 5 g (精确到 0.01 g) 样品，加入 5 mL 二氯甲烷 (F.5.3)，混匀后加入 10 mL 纯水，置于涡旋振荡器 (F.6.6) 上涡旋萃取 2 min，收集水相，其余步骤按照 F.7.3.1 进行。

F. 7. 3. 4 固态和半固态废物

(1) 提取

称取 5 g (精确到 0.01 g) 样品，转移至 50 mL 离心管中，加入 25 mL 磷酸钠和柠檬酸钠混合提取液 (F.5.12)，超声提取 30 min，用高速离心机 (F.6.7) 离心 2 min，取上清液用滤纸过滤，待净化。

(2) 净化

提取液先用盐酸溶液 (F.5.7) 或氢氧化钠溶液 (F.5.8) 调节 pH 至 4~9。

依次用 6 mL 甲醇 (F.5.2) 和 6 mL 水活化固相萃取柱 (F.6.3)，保证小柱柱头浸润。量取 10 mL 提取液，以约 3 mL/min 的流速通过固相萃取柱，收集净化后的样品，待衍生。

注：对于清洁度较好的，对目标化合物测定没有明显干扰的样品，调节 pH 后可直接进行衍生。

(3) 衍生和液液萃取净化

按照 F.7.3.1 的 (2) 和 (3) 进行。

F. 7. 4 空白试样的制备

F. 7. 4. 1 固体废物浸出液空白试样

不称取样品，按照与固体废物浸出液试样的制备 (F.7.3.1) 相同的步骤制备固体废物浸出液空白试样。

F. 7. 4. 2 固体废物空白试样

用实验用水作为液态固体废物空白样品，石英砂 (F.5.21) 作为固态固体废物空白样品，按照与试样的制备 (F.7.3.2 或 F.7.3.4) 相同的步骤制备实验室空白试样。

F. 8 分析步骤

F. 8. 1 液相色谱参考条件

流动相 A：乙腈 (F.5.1)；流动相 B：磷酸溶液 (F.5.9)；流速：1.0 mL/min；柱温：30℃；进样量：20 μL；激发波长：254 nm；发射波长：以 302 nm 作为检测波长，以 315 nm 作为辅助定性波长。梯度洗脱程序见表 F.1。

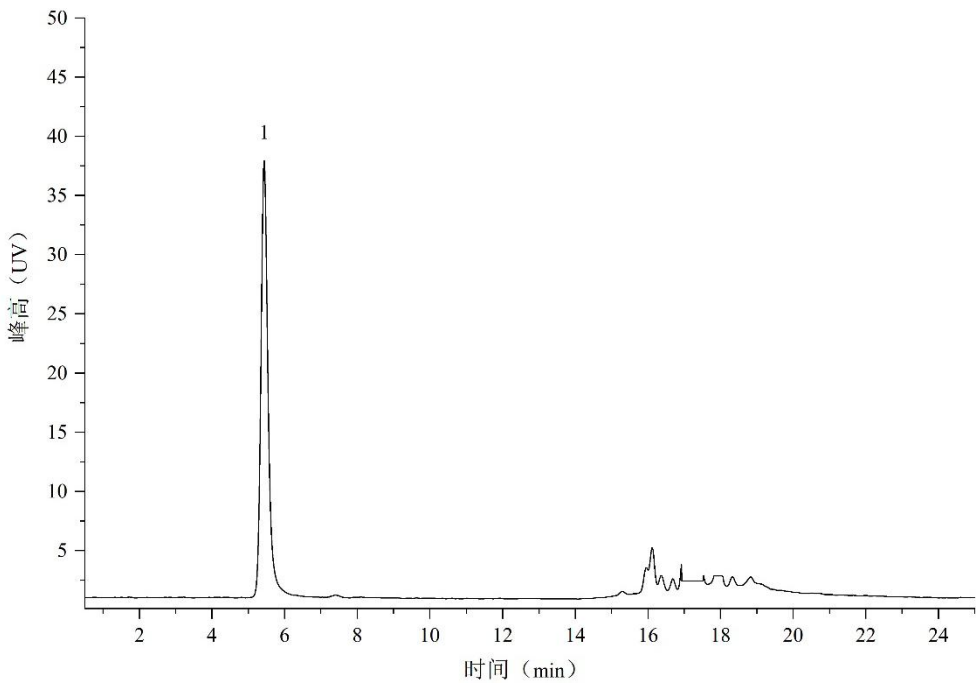
表 F.1 梯度洗脱程序

时间 (min)	流动相A (%)	流动相B (%)
0	35	65
10	25	75
15	80	20
20	35	65
25	35	65

注：15 min~20 min用于清洗色谱柱，清洗时间可根据实际样品的复杂程度进行调整。20 min~25 min为色谱柱的平衡时间。

F.8.2 标准曲线的建立

分别取适量的草甘膦标准使用液（F.5.19），用水稀释，配制成至少 6 个浓度点的标准系列，草甘膦的质量浓度分别为 0 μg/L、2.0 μg/L、10.0 μg/L、50.0 μg/L、100 μg/L、500 μg/L（此为参考浓度）。按 F.7.3.1 进行衍生化反应和液液萃取净化，然后按仪器参考条件（F.8.1），由低浓度到高浓度依次对标准系列溶液进样，以草甘膦的质量浓度为横坐标，以其对应的峰面积（或峰高）为纵坐标，建立标准曲线。在推荐的仪器条件下，草甘膦衍生物的总离子流色谱图参见图 F.1。



1——草甘膦衍生物。

图 F.1 草甘膦衍生物总离子流色谱图

F.8.3 试样的测定

按照与标准曲线的建立（F.8.2）相同的仪器条件进行试样（F.7.3）的测定。若试样测定结果超出标准曲线范围，应稀释后重新测定。

F.8.4 空白试样的测定

按照与试样的测定（F.8.3）相同的仪器条件进行空白试样（F.7.4）的测定。

F.9 结果计算与表示

F.9.1 定性分析

根据样品中目标化合物的保留时间定性，必要时可采用标准加入法、不同波长下的荧光强度比值等方法辅助定性。

F.9.2 结果计算

F.9.2.1 固体废物浸出液

固体废物浸出液中草甘膦的质量浓度，按公式（F.1）计算：

$$\rho = \rho_1 \times D \quad (\text{F.1})$$

式中： ρ ——固体废物浸出液中草甘膦的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_1 ——由标准曲线计算所得试样中草甘膦的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

D ——稀释倍数。

F.9.2.2 固体废物

固体废物样品中草甘膦的含量，按公式（F.2）计算：

$$w = \frac{\rho_1 \times V}{m} \times D \quad (\text{F.2})$$

式中： w ——固体废物样品中草甘膦的含量， $\mu\text{g/kg}$ ；

ρ_1 ——由标准曲线计算所得试样中草甘膦的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

V ——定容体积， mL ；

m ——固体废物样品的质量， g ；

D ——稀释倍数。

F.9.3 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留3位有效数字。

F.10 准确度

F.10.1 精密度

F.10.1.1 固体废物

6家实验室分别对草甘膦加标浓度为 $10\mu\text{g/kg}$ 、 $50\mu\text{g/kg}$ 、 $250\mu\text{g/kg}$ 的固体废物统一空白样品重复测定6次：实验室内相对标准偏差范围分别为 $3.9\%\sim 17\%$ 、 $2.4\%\sim 11\%$ 、 $1.0\%\sim 7.7\%$ ，实验室间相对标准偏差分别为 13% 、 12% 、 11% ，重复性限分别为 $3\mu\text{g/kg}$ 、 $8\mu\text{g/kg}$ 、 $28\mu\text{g/kg}$ ，再现性限分别为 $3\mu\text{g/kg}$ 、 $7\mu\text{g/kg}$ 、 $14\mu\text{g/kg}$ 。

6家实验室分别对草甘膦加标浓度为 $50\mu\text{g/kg}$ 、 $500\mu\text{g/kg}$ 、 $2.00\times 10^3\mu\text{g/kg}$ 的污染土壤统一样品重复测定6次：实验室内相对标准偏差范围分别为 $1.2\%\sim 18\%$ 、 $1.1\%\sim 20\%$ 、 $0.8\%\sim 20\%$ ，实验室间相对标准偏差分别为 15% 、 23% 、 21% ，重复性限分别为 $14\mu\text{g/kg}$ 、 $137\mu\text{g/kg}$ 、 $533\mu\text{g/kg}$ ，再现性限分别为 $8\mu\text{g/kg}$ 、 $29\mu\text{g/kg}$ 、 $57\mu\text{g/kg}$ 。

6家实验室分别对草甘膦浓度为 29mg/kg ，加标浓度为 15mg/kg 、 30mg/kg 、 90mg/kg 的废盐统一样品重复测定6次：实验室内相对标准偏差范围分别为 $0.4\%\sim 10\%$ 、 $1.2\%\sim 6.8\%$ 、 $1.4\%\sim 9.5\%$ 、 $1.6\%\sim 8.1\%$ ，实验室间相对标准偏差分别为 9.8% 、 11% 、 11% 、 10% ，重复性限分别为 5mg/kg 、 5mg/kg 、 8mg/kg 、

14 mg/kg, 再现性限分别为 5 mg/kg、6 mg/kg、7 mg/kg、10 mg/kg。

F. 10. 1. 2 固体废物浸出液

6 家实验室分别对草甘膦加标浓度为 2.5 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 的固体废物统一空白样品的浸出液重复测定 6 次: 实验室内相对标准偏差范围分别为 3.9%~17%、2.4%~11%、1.0%~7.7%, 实验室间相对标准偏差分别为 13%、12%、11%, 重复性限分别为 0.5 $\mu\text{g/L}$ 、0.9 $\mu\text{g/L}$ 、5.4 $\mu\text{g/L}$, 再现性限分别为 2.1 $\mu\text{g/L}$ 、2.9 $\mu\text{g/L}$ 、7.2 $\mu\text{g/L}$ 。

6 家实验室分别对草甘膦加标浓度为 10.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、400 $\mu\text{g/L}$ 的污染土壤统一样品的浸出液重复测定 6 次: 实验室内相对标准偏差范围分别为 1.1%~8.4%、1.2%~10%、0.9%~8.3%, 实验室间相对标准偏差分别为 13%、15%、12%, 重复性限分别为 2.8 $\mu\text{g/L}$ 、13.0 $\mu\text{g/L}$ 、44.8 $\mu\text{g/L}$, 再现性限分别为 3.5 $\mu\text{g/L}$ 、11.0 $\mu\text{g/L}$ 、19.8 $\mu\text{g/L}$ 。

6 家实验室分别对草甘膦浓度为 3.0 mg/L, 加标浓度为 1.5 mg/L、3.0 mg/L、9.0 mg/L 的废盐统一样品的浸出液重复测定 6 次: 实验室内相对标准偏差范围分别为 0.8%~11%、1.4%~6.1%、1.7%~7.0%、0.7%~7.9%, 实验室间相对标准偏差分别为 9.4%、5.9%、6.9%、9.0%, 重复性限分别为 0.5 mg/L、0.5 mg/L、0.8 mg/L、1.6 mg/L, 再现性限分别为 1.6 mg/L、1.5 mg/L、2.0 mg/L、3.0 mg/L。

F. 10. 2 正确度

F. 10. 2. 1 固体废物

6 家实验室分别对草甘膦加标浓度为 10 $\mu\text{g/kg}$ 、50 $\mu\text{g/kg}$ 、250 $\mu\text{g/kg}$ 的固体废物统一空白样品重复测定 6 次: 加标回收率范围分别为 81.8%~113%、69.6%~93.4%、73.2%~104%, 加标回收率最终值分别为 $91.3\% \pm 25.5\%$ 、 $83.2\% \pm 18.8\%$ 、 $89.5\% \pm 22.2\%$ 。

6 家实验室分别对草甘膦加标浓度为 50 $\mu\text{g/kg}$ 、500 $\mu\text{g/kg}$ 、 $2.00 \times 10^3 \mu\text{g/kg}$ 的污染土壤统一样品重复测定 6 次: 加标回收率范围分别为 68.2%~103%、55.6%~110%、61.8%~116%, 加标回收率最终值分别为 $89.1\% \pm 29.0\%$ 、 $86.7\% \pm 43.7\%$ 、 $89.2\% \pm 41.5\%$ 。

6 家实验室分别对草甘膦加标浓度为 15 mg/kg、30 mg/kg、90 mg/kg 的废盐统一样品重复测定 6 次: 加标回收率范围分别为 65.3%~105%、71.7%~111%、74.7%~104%, 加标回收率最终值分别为 $82.1\% \pm 31.4\%$ 、 $90.5\% \pm 29.9\%$ 、 $87.0\% \pm 14.6\%$ 。

F. 10. 2. 2 固体废物浸出液

6 家实验室分别对草甘膦加标浓度为 2.5 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 的固体废物统一空白样品的浸出液重复测定 6 次: 加标回收率范围分别为 79.6%~132%、79.7%~105%、70.8%~110%, 加标回收率最终值分别为 $96.3\% \pm 42.1\%$ 、 $92.9\% \pm 22.6\%$ 、 $91.7\% \pm 28.4\%$ 。

6 家实验室分别对草甘膦加标浓度为 10.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、400 $\mu\text{g/L}$ 的污染土壤统一样品的浸出液重复测定 6 次: 加标回收率范围分别为 79.8%~115%、96.9%~121%、86.5%~115%, 加标回收率最终值分别为 $94.8\% \pm 27.9\%$ 、 $96.9\% \pm 32.4\%$ 、 $99.3\% \pm 24.2\%$ 。

6 家实验室分别对草甘膦加标浓度为 1.5 mg/L、3.0 mg/L、9.0 mg/L 的废盐统一样品的浸出液重复测定 6 次: 加标回收率范围分别为 54.0%~115%、82.7%~115%、85.2%~112%, 加标回收率最终值分别为 $91.2\% \pm 41.8\%$ 、 $103\% \pm 28\%$ 、 $97.3\% \pm 20.3\%$ 。

F.11 质量保证和质量控制

F.11.1 空白试验

每 20 个或每批次（<20 个）样品应至少分析 1 个实验室空白，其测定结果应低于方法检出限。

F.11.2 标准曲线

标准曲线应包含至少 6 个浓度点（含零浓度点），相关系数应 ≥ 0.995 。

每 20 个或每批次（<20 个）样品应至少分析 1 个标准曲线中间点浓度的标准溶液，其测定结果与标准曲线该点浓度的相对误差应在 $\pm 20\%$ 以内。

F.11.3 平行样

每 20 个或每批次（<20 个）样品应至少测定 1 个平行样，平行样测定结果的相对偏差应在 $\pm 30\%$ 以内。

F.11.4 基体加标

每 20 个或每批次（<20 个）样品应至少测定 1 个基体加标样品，固体废物的加标回收率应控制在 $40\% \sim 130\%$ 之间，固体废物浸出液的加标回收率应控制在 $40\% \sim 140\%$ 之间。

附 录 G

(资料性附录)

固体废物 硝基苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法

警告：实验中所使用的标准物质及试剂属于有毒有害物质，试剂配制、样品前处理等实验操作应在通风橱内进行，操作时应按规定佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

G.1 适用范围

本方法规定了测定固体废物中 4-硝基甲苯、3-硝基甲苯、2-硝基甲苯、2,5-二硝基甲苯、四氯硝基苯、五氯硝基苯、4-硝基联苯等 7 种硝基苯类化合物及固体废物浸出液中 1,2-二硝基苯、1,3-二硝基苯、1,4-二硝基苯等 3 种硝基苯类化合物的气相色谱-质谱法。

本方法适用于固体废物中 4-硝基甲苯、3-硝基甲苯、2-硝基甲苯、2,5-二硝基甲苯、四氯硝基苯、五氯硝基苯、4-硝基联苯等 7 种硝基苯类化合物及固体废物浸出液中 1,2-二硝基苯、1,3-二硝基苯、1,4-二硝基苯等 3 种硝基苯类化合物的测定。

当取样量为 10 g，定容体积为 1.0 mL 时，固体废物中 7 种硝基苯类化合物的方法检出限为 4 $\mu\text{g/kg}$ ~5 $\mu\text{g/kg}$ ，测定下限为 16 $\mu\text{g/kg}$ ~20 $\mu\text{g/kg}$ （表 G.1）。当取样体积为 100 mL，定容体积为 1.0 mL 时，固体废物浸出液中 3 种硝基苯类化合物的方法检出限为 0.3 $\mu\text{g/L}$ ~0.5 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 1.2 $\mu\text{g/L}$ ~2.0 $\mu\text{g/L}$ （表 G.2）。

G.2 规范性引用文件

本方法引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用标准，仅注日期的版本适用于本方法。凡是未注日期的引用标准，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本方法。其他文件被新文件废止、修改、修订的，新文件适用于本方法。

HJ/T 20 工业固体废物采样制样技术规范

HJ 298 危险废物鉴别技术规范

HJ/T 299 固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法

HJ 765 固体废物 有机物的提取 微波萃取法

HJ 782 固体废物 有机物的提取 加压流体萃取法

G.3 方法原理

固体废物及其浸出液中的硝基苯类化合物，经提取、浓缩、净化、定容后，用气相色谱分离、质谱检测。根据保留时间、碎片离子质荷比及其丰度定性，内标法定量。

G.4 干扰和消除

当样品中存在基质效应干扰时，可通过净化样品、优化色谱条件、减少取样量或进样体积等方法降

低或消除干扰。

G.5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水为不含目标化合物的纯水。

G.5.1 正己烷 (C_6H_{14})：色谱纯。

G.5.2 二氯甲烷 (CH_2Cl_2)：色谱纯。

G.5.3 丙酮 (CH_3COCH_3)：色谱纯。

G.5.4 盐酸 (HCl)： $\rho=1.18\text{ g/mL}$ ， $w\in[36.0\%, 38.0\%]$ ，优级纯。

G.5.5 氢氧化钠 (NaOH)。

G.5.6 氯化钠 (NaCl)。

在马弗炉内 400°C 灼烧 4 h，冷却后置于具塞磨口玻璃瓶中密封保存。

G.5.7 石英砂： $150\text{ }\mu\text{m}\sim 850\text{ }\mu\text{m}$ （100 目 $\sim$ 20 目）。

在马弗炉内 400°C 灼烧 4 h，冷却后置于具塞磨口玻璃瓶中密封保存。

G.5.8 无水硫酸钠 (Na_2SO_4)。

在马弗炉内 400°C 灼烧 4 h，冷却后置于具塞磨口玻璃瓶中密封保存。

G.5.9 玻璃纤维或玻璃纤维滤膜。

使用前用二氯甲烷 (G.5.2) 浸洗，待二氯甲烷挥发后，贮于具塞磨口玻璃瓶中密封保存。

G.5.10 二氯甲烷-丙酮溶液。

二氯甲烷 (G.5.2) 和丙酮 (G.5.3) 按体积比 1:1 混合。

G.5.11 正己烷-二氯甲烷溶液。

正己烷 (G.5.1) 和二氯甲烷 (G.5.2) 按体积比 1:9 混合。

G.5.12 硝基苯类化合物标准贮备液： $\rho=1000\text{ mg/L}$ 。

可以二氯甲烷 (G.5.2) 为溶剂，用纯度 $>99.0\%$ 的标准品自行配制，在 -10°C 以下冷冻、避光保存。也可直接购买市售有证标准溶液，按照标准溶液证书要求保存。使用时应恢复至室温并摇匀。

G.5.13 硝基苯类化合物标准使用液： $\rho=10.0\text{ mg/L}$ 。

移取适量硝基苯类化合物标准贮备液 (G.5.12)，用二氯甲烷 (G.5.2) 稀释，在 -10°C 以下冷冻、避光保存，保存期为 1 个月。

G.5.14 内标标准贮备液： $\rho=1000\text{ mg/L}$ 。

内标物为 1-溴-2-硝基苯。可以二氯甲烷 (G.5.2) 为溶剂，用纯度 $>99.0\%$ 的标准品自行配制，在 -10°C 以下冷冻、避光保存。也可直接购买市售有证标准溶液，按照标准溶液证书要求保存。使用时应恢复至室温并摇匀。

G.5.15 内标标准使用液： $\rho=100\text{ mg/L}$ 。

用二氯甲烷 (G.5.2) 稀释内标标准贮备液 (G.5.14)，配制成浓度为 100 mg/L 的内标标准使用液。在 -10°C 以下冷冻、避光保存，保存期为 1 个月。

G.5.16 弗罗里硅土柱： 1000 mg/6 mL ，粒径 $40\text{ }\mu\text{m}$ ，市售。

G.5.17 干燥剂：粒状硅藻土， $150\text{ }\mu\text{m}\sim 250\text{ }\mu\text{m}$ （100 目 $\sim$ 60 目）。

在马弗炉内 400℃灼烧 4 h，冷却后置于具塞磨口玻璃瓶中密封保存。

G.5.18 载气：氦气，纯度≥99.99%。

G.6 仪器和设备

G.6.1 样品瓶：磨口或带聚四氟乙烯内衬垫瓶盖的棕色玻璃瓶。

G.6.2 气相色谱-质谱仪：具电子轰击（EI）电离源。

G.6.3 色谱柱：石英毛细管柱，柱长 30 m，内径 0.25 mm，膜厚 0.25 μm，固定相为 5%苯基-95%甲基聚硅氧烷，或其他等效色谱柱。

G.6.4 提取装置：加压流体萃取仪等性能相当的设备。

G.6.5 浓缩装置：旋转蒸发仪、氮吹浓缩仪、K-D 浓缩器或其它同等性能的设备。

G.6.6 固相萃取装置：自动或手动（带真空泵），流速可调节。

G.6.7 天平：分度值为 0.01 g。

G.6.8 一般实验室常用仪器和设备。

G.7 样品

G.7.1 样品的采集和保存

按照 HJ/T 20 和 HJ 298 的相关规定进行固体废物样品的采集和保存。样品应于洁净的具塞磨口棕色玻璃瓶中保存。运输过程中应于 4℃以下避光冷藏。运至实验室后，若不能及时分析，应于 4℃以下冷藏避光密封保存，14 d 内完成分析。

G.7.2 样品的制备

G.7.2.1 固体废物

按照 HJ/T 20 的相关规定进行固体废物样品的制备。

G.7.2.2 固体废物浸出液

按照 HJ/T 299 的相关规定进行固体废物浸出液样品的制备。浸出液贮存于聚丙烯或聚乙烯瓶中，若不能及时分析，应于 4℃以下冷藏避光密封保存，7 d 内完成分析。

G.7.3 试样的制备

G.7.3.1 固体废物浸出液

（1）提取

量取 100 mL 固体废物浸出液（G.7.2.2）转入分液漏斗中，加入适量氯化钠（G.5.6），再加入 20 mL 二氯甲烷（G.5.2），充分振荡、静置分层后收集有机相，重复萃取一次水相，合并有机相并经装填适量无水硫酸钠（G.5.8）的干燥柱进行脱水，用少量二氯甲烷（G.5.2）淋洗干燥柱 2~3 次，收集萃取液和淋洗液，待浓缩。

注 1：如果浸出液浓度较高可适当减少取样量。

注 2：萃取过程如出现乳化现象，可通过冷冻和搅拌等方法破乳。

（2）浓缩

需要浓缩时，可使用以下两种浓缩方法。其他方法经验证满足要求的也可使用。

(a) 氮吹

氮吹过程中需要关闭加热装置，保持室温氮吹，同时保证氮气流速较小，并随时调整氮气出口距离液面的高度，始终使气流在液面上形成细小波纹即可，浓缩至约 0.5 mL 后加入 5 mL 正己烷（G.5.1）溶液继续浓缩至 1.0 mL 以下。无需净化时，加入适量内标标准使用液（G.5.15）（加入量应使定容后内标浓度和标准曲线中内标浓度一致），准确定容至 1.0 mL，待测。

(b) 旋转蒸发

加热温度设置在 35℃ 左右，将提取液浓缩至约 1.0 mL，加入 5 mL 正己烷（G.5.1）溶液继续浓缩至 1.0 mL 以下。无需净化时，加入适量内标标准使用液（G.5.15）（加入量应使定容后内标浓度和标准曲线中内标浓度一致），准确定容至 1.0 mL，待测。

(3) 净化

需要净化时，用 12 mL 正己烷-二氯甲烷（G.5.11）冲洗弗罗里硅土柱（G.5.16），在液面消失前，将浓缩的萃取液转移至净化柱中，用 12 mL 正己烷（G.5.1）洗涤浓缩管，洗涤液一并转移至弗罗里硅土柱，弃去流出液，用 12 mL 正己烷-二氯甲烷溶液（G.5.11）洗脱样品，收集于接收管中。氮吹浓缩至近干，正己烷（G.5.1）复溶，加入适量内标标准使用液（G.5.15）（加入量应使定容后内标浓度和标准曲线中内标浓度一致）混匀，准确定容至 1.0 mL，待测。

注 3：上样后将流速阀关闭，使样品与吸附材料充分接触，保持 1 min~2 min 后打开阀门，进行洗脱。洗脱速度控制在 20 滴/min，不宜太快。

G.7.3.2 水性液态废物

准确称取 10 g（精确至 0.01 g）样品，加入 90 mL 水，用盐酸（G.5.4）或氢氧化钠（G.5.5）调节 pH 为 7~8，混匀后全部转入分液漏斗中，其余步骤按照 G.7.3.1 步骤进行。

G.7.3.3 油性液态废物

准确称取 10 g（精确至 0.01 g）样品，加入适量二氯甲烷（G.5.2）至样品溶解，混匀后全部转入分液漏斗中，加入 100 mL 水，其余步骤按照 G.7.3.1 步骤进行。

G.7.3.4 固态和半固态废物

(1) 脱水

称取 10 g（精确到 0.01 g）样品，加入适量硅藻土（G.5.17），研磨均化成流沙状，备用。

注 1：有机物含量较高的固体废物样品可适量减少取样量。

注 2：如果提取液存在明显水分，需要进一步过滤和脱水。在玻璃漏斗上垫一层玻璃棉或玻璃纤维滤膜（G.5.9），加入无水硫酸钠（G.5.8），将提取液过滤至浓缩器皿中。再用少量二氯甲烷-丙酮溶液（G.5.10）洗涤提取容器 3 次，洗涤液并入漏斗中过滤，最后用少量二氯甲烷-丙酮溶液（G.5.10）冲洗漏斗，全部收集至浓缩器皿中，待浓缩。

(2) 提取

按照 HJ 765 或 HJ 782 的规定执行。其他方法经验证满足要求的也可使用。

(3) 浓缩

按照 G.7.3.1 (2) 的操作步骤执行。

(4) 净化

按照 G.7.3.1 (3) 的操作步骤执行。

G. 7. 4 空白试样的制备

G. 7. 4. 1 固体废物浸出液空白试样

不称取样品，按照与固体废物浸出液试样的制备（G.7.3.1）相同的步骤制备固体废物浸出液空白试样。

G. 7. 4. 2 固体废物空白试样

用实验用水作为液态固体废物空白样品，石英砂（G.5.7）作为固态固体废物空白样品，按照与固体废物试样的制备（G.7.3.2 或 G.7.3.4）相同的步骤制备固体废物空白试样。

G. 8 分析步骤

G. 8. 1 仪器参考条件

G. 8. 1. 1 气相色谱参考条件

进样口：250℃；进样方式：不分流进样；柱流量：1.0 mL/min；进样量：1.0 μL。

升温程序：35℃保持 2 min，以 15℃/min 升至 200℃，再以 25℃/min 升至 300℃，并保持 5 min。

G. 8. 1. 2 质谱参考条件

扫描方式：选择离子扫描（SIM）；离子源温度：300℃；传输线温度：280℃；离子化能量：70 eV。

G. 8. 2 标准曲线的建立

取适量的硝基苯类化合物标准使用液（G.5.13），用正己烷（G.5.1）稀释，配制参考质量浓度为 0.1 mg/L、0.2 mg/L、0.5 mg/L、1.0 mg/L、2.0 mg/L 和 5.0 mg/L 的标准系列，内标化合物参考质量浓度为 2.0 mg/L，贮存在棕色样品瓶中，待测。

按照仪器参考条件（G.8.1），由低浓度到高浓度依次测定，以标准系列溶液中目标化合物的质量浓度为横坐标，目标化合物的峰面积（或峰高）与对应内标物峰面积（或峰高）的比值和内标物浓度的乘积为纵坐标，建立标准曲线。在推荐的仪器条件下，目标物的总离子流色谱图参见图 G.1、图 G.2。

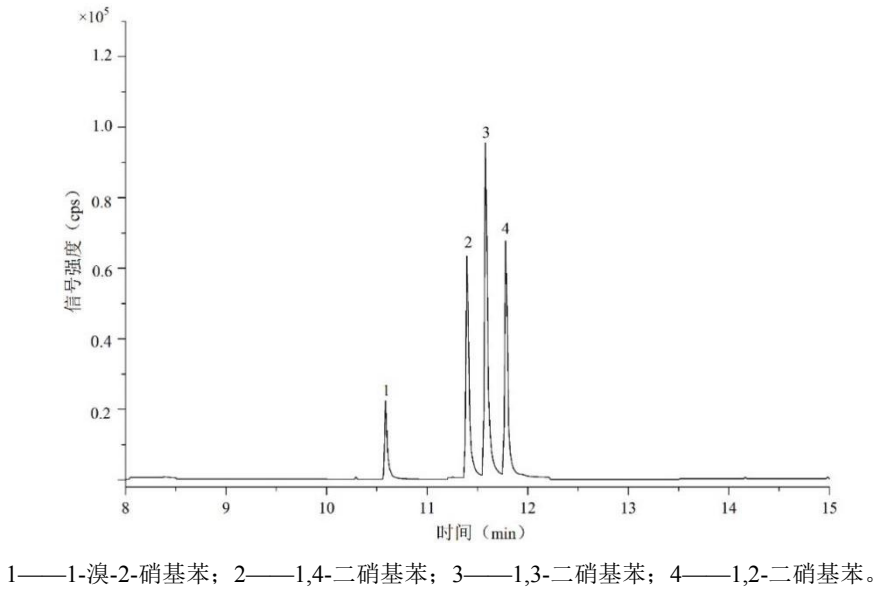
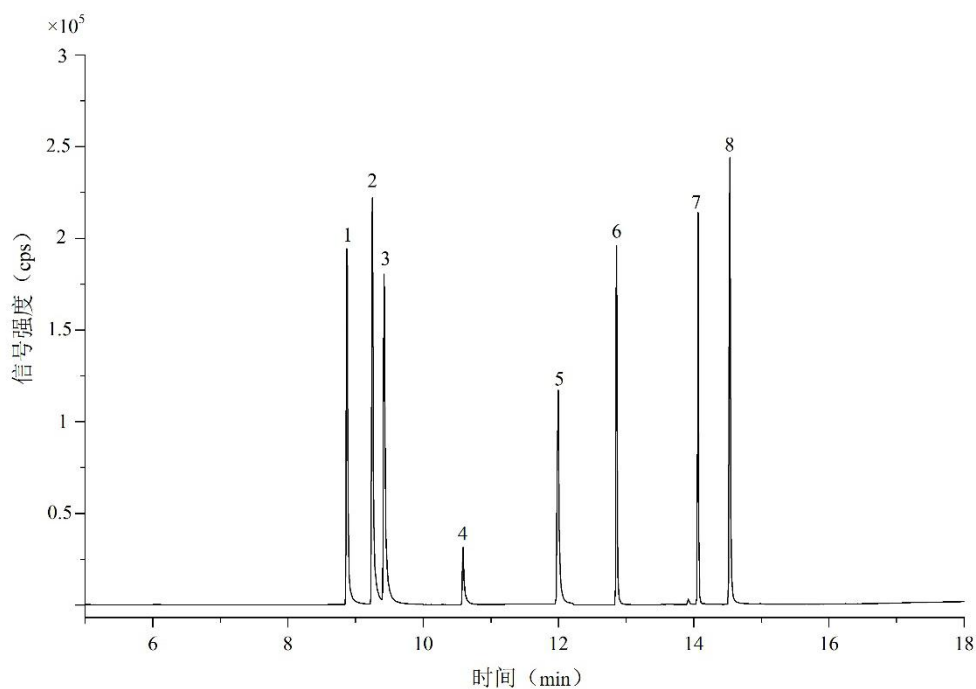


图 G. 1 硝基苯类化合物总离子流色谱图 1



1——2-硝基甲苯；2——3-硝基甲苯；3——4-硝基甲苯；4——1-溴-2-硝基苯；
5——2,5-二硝基甲苯；6——四氯硝基苯；7——五氯硝基苯；8——4-硝基联苯。

图 G.2 硝基苯类化合物总离子流色谱图 2

G.8.3 试样的测定

按照与标准曲线的建立 (G.8.2) 相同的仪器条件进行试样 (G.7.3) 的测定。

G.8.4 空白试样的测定

按照与试样的测定 (G.8.3) 相同的仪器条件进行空白试样 (G.7.4) 的测定。

G.9 结果计算与表示

G.9.1 定性分析

根据样品中目标化合物的出峰顺序、碎片离子质荷比以及不同离子丰度比定性。硝基苯类化合物的特征离子见表 G.3。

样品中目标化合物的保留时间与期望保留时间 (即标准溶液中的平均相对保留时间) 的相对偏差应控制在 $\pm 3\%$ 以内, 样品中目标化合物的不同碎片离子丰度比与期望值 (即标准溶液中碎片离子的平均离子丰度比) 的相对偏差应控制在 $\pm 30\%$ 以内。

G.9.2 定量分析

以选择离子扫描模式采集数据, 以内标法定量。

G.9.3 结果计算

G.9.3.1 平均相对响应因子的计算

标准系列第 i 点中目标化合物的相对响应因子, 按公式 (G.1) 计算:

$$RRF_i = \frac{A_i}{A_{ISI}} \times \frac{\rho_{ISI}}{\rho_i} \quad (\text{G.1})$$

式中： RRF_i ——标准曲线系列中第 i 点目标化合物的相对响应因子；

A_i ——标准曲线系列中第 i 点目标化合物定量离子的响应值；

A_{Isi} ——标准曲线系列中第 i 点目标化合物相对应内标定量离子的响应值；

ρ_{Isi} ——标准曲线系列中内标物的质量浓度， $\mu\text{g/mL}$ ；

ρ_i ——标准曲线系列中第 i 点目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g/mL}$ 。

标准系列中目标化合物的平均相对响应因子，按公式 (G.2) 计算：

$$\overline{RRF} = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_i}{n} \quad (\text{G.2})$$

式中： $\overline{RRF}$ ——标准曲线系列中目标化合物的平均相对响应因子；

RRF_i ——标准曲线系列中第 i 点目标化合物的相对响应因子；

n ——标准曲线系列点数。

G.9.3.2 固体废物浸出液

固体废物浸出液中目标化合物的质量浓度，按公式 (G.3) 计算：

$$\rho = \frac{A_x \times \rho_{Is} \times V_i}{A_{Is} \times \overline{RRF} \times V_x} \quad (\text{G.3})$$

式中： ρ ——固体废物浸出液中目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

A_x ——试样中目标化合物定量离子的峰面积（或峰高）；

A_{Is} ——试样中内标化合物定量离子的峰面积（或峰高）；

ρ_{Is} ——试样中内标的质量浓度， mg/L ；

$\overline{RRF}$ ——标准曲线系列中目标化合物的平均相对响应因子；

V_i ——试样定容体积， mL ；

V_x ——浸出液的取样体积， L 。

G.9.3.3 固体废物

固体废物样品中目标化合物的含量，按公式 (G.4) 计算：

$$w = \frac{A_x \times \rho_{Is} \times V_i}{A_{Is} \times \overline{RRF} \times m} \quad (\text{G.4})$$

式中： w ——固体废物样品中目标化合物的含量， mg/kg ；

A_x ——试样中目标化合物定量离子的峰面积（或峰高）；

A_{Is} ——试样中内标化合物定量离子的峰面积（或峰高）；

ρ_{Is} ——试样中内标的质量浓度， mg/L ；

$\overline{RRF}$ ——标准曲线系列中目标化合物的平均相对响应因子；

V_i ——试样定容体积， mL ；

m ——固体废物样品的称样量， g 。

G.9.4 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留 3 位有效数字。

G.10 准确度

G.10.1 精密度

G.10.1.1 固体废物

6家实验室分别对硝基苯类化合物加标浓度为20 μg/kg、100 μg/kg、300 μg/kg的固体废物统一空白样品重复测定6次：实验室内相对标准偏差范围分别为0.5%~20%、0.3%~15%、0.1%~15%，实验室间相对标准偏差范围分别为7.7%~22%、8.5%~25%、7.2%~20%，重复性限分别为3.7 μg/kg~5.2 μg/kg、11 μg/kg~17 μg/kg、38 μg/kg~49 μg/kg，再现性限分别为5.2 μg/kg~9.6 μg/kg、24 μg/kg~59 μg/kg、67 μg/kg~153 μg/kg。

6家实验室分别对硝基苯类化合物加标浓度为20 μg/kg、100 μg/kg、300 μg/kg的废盐统一样品重复测定6次：实验室内相对标准偏差范围分别为0.3%~24%、0.3%~15%、0.4%~16%，实验室间相对标准偏差范围分别为21%~26%、11%~22%、17%~24%，重复性限分别为3.3 μg/kg~5.8 μg/kg、15 μg/kg~20 μg/kg、30 μg/kg~48 μg/kg，再现性限分别为11 μg/kg~12 μg/kg、30 μg/kg~55 μg/kg、132 μg/kg~179 μg/kg。

6家实验室分别对硝基苯类化合物加标浓度为20 μg/kg、100 μg/kg、300 μg/kg的污染土壤统一样品重复测定6次：实验室内相对标准偏差范围分别为0.4%~19%、0.2%~18%、0.3%~13%，实验室间相对标准偏差范围分别为18%~29%、15%~26%、19%~27%，重复性限分别为5.2 μg/kg~7.0 μg/kg、16 μg/kg~24 μg/kg、44 μg/kg~69 μg/kg，再现性限分别为11 μg/kg~16 μg/kg、49 μg/kg~74 μg/kg、174 μg/kg~232 μg/kg。

固体废物精密度数据参见表 G.4、表 G.5。

G.10.1.2 固体废物浸出液

6家实验室分别对硝基苯类化合物加标浓度为2.0 μg/L、10 μg/L、30 μg/L的固体废物统一空白样品的浸出液重复测定6次：实验室内相对标准偏差范围分别为1.4%~22%、1.0%~15%、1.7%~18%，实验室间相对标准偏差范围分别为14%~22%、5.7%~13%、8.4%~15%，重复性限分别为0.4 μg/L~0.5 μg/L、1.5 μg/L~2.1 μg/L、6.2 μg/L~6.5 μg/L，再现性限分别为0.8 μg/L~1.2 μg/L、1.9 μg/L~3.7 μg/L、8.3 μg/L~12 μg/L。

6家实验室分别对硝基苯类化合物加标浓度为2.0 μg/L、10 μg/L、30 μg/L的废盐统一样品的浸出液重复测定6次：实验室内相对标准偏差范围分别为2.9%~27%、1.6%~19%、0.5%~14%，实验室间相对标准偏差范围分别为24%~27%、11%~13%、15%~22%，重复性限分别为0.5 μg/L~0.6 μg/L、1.5 μg/L~2.5 μg/L、4.6 μg/L~6.6 μg/L，再现性限分别为1.2 μg/L~1.3 μg/L、3.0 μg/L~3.9 μg/L、12 μg/L~16 μg/L。

6家实验室分别对硝基苯类化合物加标浓度为2.0 μg/L、10 μg/L、30 μg/L的污染土壤统一样品的浸出液重复测定6次：实验室内相对标准偏差范围分别为1.8%~26%、1.9%~22%、0.5%~14%，实验室间相对标准偏差范围分别为22%~24%、7.5%~21%、15%~20%，重复性限分别为0.4 μg/L~0.7 μg/L、1.8 μg/L~2.8 μg/L、5.1 μg/L~6.0 μg/L，再现性限分别为1.1 μg/L~1.2 μg/L、3.1 μg/L~5.0 μg/L、12 μg/L~15 μg/L。

固体废物浸出液精密度数据参见表 G.6、表 G.7。

G.10.2 正确度

G.10.2.1 固体废物

6家实验室分别对硝基苯类化合物加标浓度为20 μg/kg、100 μg/kg、300 μg/kg的固体废物统一空白样品重复测定6次：加标回收率范围分别为42.2%~99.7%、51.6%~109%、62.4%~115%，加标回收率最终值分别为73.4%±32.4%~85.5%±22.5%、76.6%±32.8%~83.5%±14.2%、84.6%±16.3%~89.5%±25.7%。

6家实验室分别对硝基苯类化合物加标浓度为20 μg/kg、100 μg/kg、300 μg/kg的废盐统一样品重复测定6次：加标回收率范围分别为57.8%~121%、60.1%~119%、52.5%~118%，加标回收率最终值分别为79.4%±41.4%~88.0%±36.5%、81.4%±35.8%~87.3%±23.1%、82.1%±31.8%~88.6%±40.7%。

6家实验室分别对硝基苯类化合物加标浓度为20 μg/kg、100 μg/kg、300 μg/kg的污染土壤统一样品重复测定6次：加标回收率范围分别为57.8%~115%、57.9%~122%、52.7%~116%，加标回收率最终值分别为73.4%±42.1%~85.0%±42.7%、78.7%±41.2%~86.3%±36.7%、78.4%±40.9%~85.4%±31.0%。

固体废物正确度数据参见表G.8、表G.9。

G.10.2.2 固体废物浸出液

6家实验室分别对硝基苯类化合物加标浓度为2.0 μg/L、10 μg/L、30 μg/L的固体废物统一空白样品的浸出液重复测定6次：加标回收率范围分别为69.2%~118%、78.2%~107%、70.6%~111%，加标回收率最终值分别为83.5%±21.7%~85.8%±38.1%、86.3%±9.7%~88.6%±22.7%、85.9%±14.4%~87.6%±25.6%。

6家实验室分别对硝基苯类化合物加标浓度为2.0 μg/L、10 μg/L、30 μg/L的废盐统一样品的浸出液重复测定6次：加标回收率范围分别为55.0%~122%、71.8%~110%、53.6%~112%，加标回收率最终值分别为80.7%±38.1%~81.8%±40.9%、84.3%±18.6%~87.5%±23.4%、78.8%±34.6%~86.6%±28.2%。

6家实验室分别对硝基苯类化合物加标浓度为2.0 μg/L、10 μg/L、30 μg/L的污染土壤统一样品的浸出液重复测定6次：加标回收率范围分别为50.9%~120%、50.7%~100%、56.6%~115%，加标回收率最终值分别为81.5%±38.5%~83.0%±33.7%、78.1%±33.8%~83.3%±27.8%、85.4%±34.4%~91.5%±29.0%。

固体废物浸出液正确度数据参见表G.10、表G.11。

G.11 质量保证和质量控制

G.11.1 空白试验

每20个或每批次(<20个)样品应至少分析1个实验室空白，其测定结果应低于方法检出限。

G.11.2 标准曲线

标准曲线应包含至少5个浓度点(不含零浓度点)，其相关系数应 ≥ 0.995 。

每20个或每批次(<20个)样品应至少分析1个标准曲线中间点浓度的标准溶液，其测定结果与标准曲线该点浓度的相对误差应在 $\pm 20\%$ 以内。

G. 11.3 平行样

每 20 个或每批次（<20 个）样品应至少分析 1 个平行样，平行样测定结果的相对偏差应在 $\pm 30\%$ 以内。

G. 11.4 基体加标

每 20 个或每批次（<20 个）样品应至少分析 1 个基体加标样品，加标回收率应控制在 $30\% \sim 130\%$ 之间。

表 G.1 固体废物含量的检出限和测定下限

目标化合物	固体废物 (μg/kg)	
	检出限	测定下限
2-硝基甲苯	4	16
3-硝基甲苯	5	20
4-硝基甲苯	4	16
2,5-二硝基甲苯	4	16
四氯硝基苯	4	16
五氯硝基苯	4	16
4-硝基联苯	4	16

表 G.2 固体废物浸出液的方法检出限和测定下限

目标化合物	固体废物浸出液 (μg/L)	
	检出限	测定下限
1,4-二硝基苯	0.3	1.2
1,3-二硝基苯	0.4	1.6
1,2-二硝基苯	0.5	2.0

表 G.3 目标化合物的测定参数

序号	目标化合物	CAS号	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)	定量内标
1	1,4-二硝基苯	100-25-4	168	75、50、122	1-溴-2-硝基苯
2	1,3-二硝基苯	99-65-0	168	76、50、92	1-溴-2-硝基苯
3	1,2-二硝基苯	528-29-0	168	50、63、76	1-溴-2-硝基苯
4	2-硝基甲苯	88-72-2	120	65、91	1-溴-2-硝基苯
5	3-硝基甲苯	99-08-1	91	65、137	1-溴-2-硝基苯
6	4-硝基甲苯	99-99-0	137	65、91	1-溴-2-硝基苯
7	1-溴-2-硝基苯 (IS)	577-19-5	75	50、155	/
8	2,5-二硝基甲苯	619-15-8	165	89、119、63	1-溴-2-硝基苯
9	四氯硝基苯	117-18-0	203	201、215	1-溴-2-硝基苯
10	五氯硝基苯	82-68-8	237	295、249、214	1-溴-2-硝基苯
11	4-硝基联苯	92-93-3	152	169、199	1-溴-2-硝基苯

表 G.4 空白样品加标测定的精密度汇总表

序号	组分名称	加标浓度 ($\mu\text{g/kg}$)	实验室内相对标 准偏差 (%)	实验室间相对标 准偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g/kg}$)	再现性限 ($\mu\text{g/kg}$)
1	2-硝基甲苯	20	0.6~14	8.8	3.7	5.2
		100	0.7~13	8.7	15	24
		300	0.2~13	7.2	46	67
2	3-硝基甲苯	20	0.5~20	13	5.2	7.9
		100	0.3~12	8.5	15	24
		300	0.2~9.5	9.7	39	77
3	4-硝基甲苯	20	0.6~15	14	4.3	7.3
		100	0.5~8.5	21	11	47
		300	0.1~15	11	49	92
4	2,5-二硝基甲苯	20	2.0~15	9.4	4.2	5.6
		100	0.7~14	25	17	59
		300	0.9~13	20	42	153
5	四氯硝基苯	20	2.0~18	7.7	4.6	5.4
		100	0.6~9.0	20	11	46
		300	1.3~11	16	38	122
6	五氯硝基苯	20	4.5~19	20	4.4	9.1
		100	1.1~11	21	13	48
		300	1.9~10	17	41	127
7	4-硝基联苯	20	3.7~12	22	3.7	9.6
		100	0.6~7.9	17	11	40
		300	1.8~8.6	14	40	112

表 G.5 实际样品加标测定的精密度汇总表

序号	组分名称	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/kg}$)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对标 准偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g/kg}$)	再现性限 ($\mu\text{g/kg}$)
1	2-硝基甲苯	废盐	20	1.0~14	26	4.6	12
		污染土壤	20	0.6~14	29	5.6	16
		废盐	100	0.4~9.9	21	17	52
		污染土壤	100	0.3~10	24	16	68
		废盐	300	0.4~6.8	24	30	175
		污染土壤	300	1.6~13	27	52	225
2	3-硝基甲苯	废盐	20	0.7~18	22	4.6	11
		污染土壤	20	0.9~18	20	5.8	12
		废盐	100	0.5~15	20	18	49
		污染土壤	100	0.3~13	21	18	60
		废盐	300	0.6~11	23	36	171
		污染土壤	300	1.2~9.4	19	48	174
3	4-硝基甲苯	废盐	20	0.6~14	21	4.2	11
		污染土壤	20	0.7~15	19	6.2	12
		废盐	100	0.6~9.9	22	16	55
		污染土壤	100	0.2~18	26	24	74
		废盐	300	0.4~16	23	45	179
		污染土壤	300	1.0~12	26	55	232
4	2,5-二硝基甲苯	废盐	20	0.9~13	21	4.2	11
		污染土壤	20	0.7~14	18	5.4	11
		废盐	100	1.5~14	16	18	43
		污染土壤	100	1.1~14	17	16	51
		废盐	300	1.1~7.9	21	34	156
		污染土壤	300	1.3~12	23	69	211
5	四氯硝基苯	废盐	20	0.3~10	22	3.3	11
		污染土壤	20	0.6~16	22	6.5	14
		废盐	100	0.3~15	21	20	55
		污染土壤	100	0.4~14	22	21	68
		废盐	300	0.7~8.6	20	35	151
		污染土壤	300	0.3~10	23	44	206
6	五氯硝基苯	废盐	20	0.5~17	22	4.7	12
		污染土壤	20	0.4~17	25	7.0	16
		废盐	100	1.6~8.7	11	15	30
		污染土壤	100	1.5~9.8	16	18	50
		废盐	300	2.1~9.8	19	40	140
		污染土壤	300	0.8~13	19	56	175
7	4-硝基联苯	废盐	20	0.4~24	23	5.8	12
		污染土壤	20	3.0~17	18	5.2	11
		废盐	100	2.1~12	13	16	36
		污染土壤	100	1.4~10	15	24	49
		废盐	300	2.2~14	17	48	132
		污染土壤	300	0.7~8.4	23	45	211

表 G.6 空白样品浸出液加标测定的精密度汇总表

序号	组分名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	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	1,4-二硝基苯	2.0	2.2~22	22	0.5	1.2
		10	1.9~12	6.0	1.7	2.1
		30	2.1~18	11	6.5	9.8
2	1,3-二硝基苯	2.0	1.4~17	21	0.4	1.1
		10	1.0~11	5.7	1.5	1.9
		30	1.9~15	8.4	6.2	8.3
3	1,2-二硝基苯	2.0	1.7~22	14	0.5	0.8
		10	1.3~15	13	2.1	3.7
		30	1.7~15	15	6.2	12

表 G.7 实际样品浸出液加标测定的精密度汇总表

序号	组分名称	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	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	1,4-二硝基苯	废盐	2.0	3.2~27	24	0.6	1.2
		污染土壤	2.0	1.8~26	22	0.7	1.2
		废盐	10	1.8~11	11	1.5	3.0
		污染土壤	10	2.0~21	7.5	2.8	3.1
		废盐	30	0.5~8.5	15	4.6	12
		污染土壤	30	0.5~14	15	5.8	12
2	1,3-二硝基苯	废盐	2.0	2.9~27	25	0.6	1.2
		污染土壤	2.0	2.6~16	24	0.4	1.2
		废盐	10	1.6~19	13	2.5	3.9
		污染土壤	10	1.9~22	21	1.9	5.0
		废盐	30	1.2~16	20	6.6	16
		污染土壤	30	1.2~13	15	6.0	13
3	1,2-二硝基苯	废盐	2.0	3.8~22	27	0.5	1.3
		污染土壤	2.0	2.4~22	20	0.6	1.1
		废盐	10	1.7~12	12	2.0	3.3
		污染土壤	10	2.4~18	17	1.8	4.3
		废盐	30	0.8~14	22	5.8	16
		污染土壤	30	1.2~11	20	5.1	15

表 G.8 空白样品加标测定的正确度汇总表

序号	组分名称	加标浓度 (μg/kg)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
1	2-硝基甲苯	20	70.0~88.3	79.4±14.0
		100	74.7~91.3	80.5±14.1
		300	76.1~91.7	85.5±12.4
2	3-硝基甲苯	20	67.6~99.7	85.5±22.5
		100	70.1~91.7	83.5±14.2
		300	69.1~92.2	84.6±16.3
3	4-硝基甲苯	20	57.8~87.5	77.1±22.2
		100	51.6~95.5	76.6±32.8
		300	71.5~95.2	85.5±19.2
4	2,5-二硝基甲苯	20	74.2~93.5	79.3±14.8
		100	54.2~109	79.8±40.7
		300	62.4~115	86.4±35.3
5	四氯硝基苯	20	70.9~89.2	78.6±12.3
		100	62.7~101	81.1±32.6
		300	67.6~100	86.7±27.9
6	五氯硝基苯	20	45.6~85.0	73.6±29.1
		100	53.5~103	80.6±34.0
		300	63.2~104	86.4±29.0
7	4-硝基联苯	20	42.2~89.0	73.4±32.4
		100	65.2~98.2	83.1±28.2
		300	68.2~106	89.5±25.7

表 G.9 实际样品加标测定的正确度汇总表

序号	组分名称	样品类型	加标浓度 (μg/kg)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
1	2-硝基甲苯	废盐	20	60.5~116	79.4±41.4
		污染土壤	20	57.8~115	73.4±42.1
		废盐	100	60.5~110	81.4±35.8
		污染土壤	100	58.7~112	78.7±37.3
		废盐	300	52.5~113	84.1±40.7
		污染土壤	300	52.7~108	78.4±40.9
2	3-硝基甲苯	废盐	20	57.8~107	79.8±34.9
		污染土壤	20	63.4~105	75.3±30.9
		废盐	100	60.1~105	81.7±32.6
		污染土壤	100	61.2~109	78.9±33.8
		废盐	300	53.9~109	83.4±39.1
		污染土壤	300	59.9~105	82.5±31.7
3	4-硝基甲苯	废盐	20	63.2~111	80.8±34.7
		污染土壤	20	68.2~108	78.4±29.9
		废盐	100	62.7~114	85.0±37.3
		污染土壤	100	57.9~117	78.7±41.2
		废盐	300	56.6~118	88.6±40.7
		污染土壤	300	64.0~116	81.3±42.3
4	2,5-二硝基甲苯	废盐	20	66.1~113	83.9±34.9
		污染土壤	20	67.9~107	79.2±28.9
		废盐	100	70.6~107	83.8±27.8
		污染土壤	100	64.7~105	80.2±27.3
		废盐	300	68.9~118	84.8±36.4
		污染土壤	300	62.2~116	85.0±36.8
5	四氯硝基苯	废盐	20	63.8~114	81.8±36.4
		污染土壤	20	62.2~107	81.2±35.3
		废盐	100	65.5~119	86.7±37.8
		污染土壤	100	71.0~122	86.3±36.7
		废盐	300	70.4~116	84.8±35.2
		污染土壤	300	61.8~116	85.3±37.8
6	五氯硝基苯	废盐	20	72.7~121	88.0±36.5
		污染土壤	20	63.1~115	85.0±42.7
		废盐	100	75.4~103	84.7±19.7
		污染土壤	100	70.6~103	81.7±25.4
		废盐	300	66.5~110	82.1±31.8
		污染土壤	300	69.0~106	85.4±31.0
7	4-硝基联苯	废盐	20	67.6~121	84.5±41.0
		污染土壤	20	65.6~109	80.9±30.1
		废盐	100	75.9~108	87.3±23.1
		污染土壤	100	69.3~106	82.3±26.2
		废盐	300	68.5~111	86.8±29.5
		污染土壤	300	61.8~112	84.1±37.3

表 G.10 空白样品浸出液加标测定的正确度汇总表

序号	组分名称	加标浓度 (μg/L)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
1	1,4-二硝基苯	2.0	70.4~118	85.8±38.1
		10	78.7~92.8	87.6±10.5
		30	70.6~94.7	86.3±18.5
2	1,3-二硝基苯	2.0	70.8~114	85.1±35.3
		10	78.7~91.8	86.3±9.7
		30	77.4~96.7	85.9±14.4
3	1,2-二硝基苯	2.0	69.2~99.2	83.5±21.7
		10	78.2~107	88.6±22.7
		30	76.8~111	87.6±25.6

表 G.11 实际样品浸出液加标测定的正确度汇总表

序号	组分名称	样品类型	加标浓度 (μg/L)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
1	1,4-二硝基苯	废盐	2.0	69.1~122	81.8±40.9
		污染土壤	2.0	71.7~120	82.7±37.0
		废盐	10	77.2~102	84.3±18.6
		污染土壤	10	72.7~87.0	79.7±12.7
		废盐	30	69.9~112	86.6±28.2
		污染土壤	30	74.3~112	86.9±26.7
2	1,3-二硝基苯	废盐	2.0	57.5~118	80.7±38.1
		污染土壤	2.0	50.9~110	81.5±38.5
		废盐	10	78.4~110	87.5±23.4
		污染土壤	10	50.7~96.0	78.1±33.8
		废盐	30	62.5~112	83.2±33.9
		污染土壤	30	73.6~115	91.5±29.0
3	1,2-二硝基苯	废盐	2.0	47.5~121	80.8±43.3
		污染土壤	2.0	66.0~115	83.0±33.7
		废盐	10	71.8~102	85.3±19.5
		污染土壤	10	59.2~100	83.3±27.8
		废盐	30	55.0~105	78.8±34.6
		污染土壤	30	56.6~108	85.4±34.4

附 录 H

（资料性附录）

固体废物 氯苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法

警告：实验中所使用的标准物质及试剂属于有毒有害物质，试剂配制、样品前处理等实验操作应在通风橱内进行，操作时应按规定佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

H.1 适用范围

本方法规定了测定固体废物及其浸出液中 16 种氯苯类化合物的气相色谱-质谱法。

本方法适用于固体废物及其浸出液中 16 种氯苯类化合物的测定。

当固体废物取样量为 10 g，定容体积为 10 mL 时，16 种氯苯类化合物的方法检出限为 0.1 mg/kg～0.2 mg/kg，测定下限为 0.4 mg/kg～0.8 mg/kg。当浸出液取样量为 100 mL，定容体积为 10.0 mL 时，16 种氯苯类化合物的方法检出限为 2 μg/L～3 μg/L，测定下限为 8 μg/L～12 μg/L（表 H.1）。

H.2 规范性引用文件

本方法引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用标准，仅注日期的版本适用于本方法。凡是未注日期的引用标准，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本方法。其他文件被新文件废止、修改、修订的，新文件适用于本方法。

HJ/T 20 工业固体废物采样制样技术规范

HJ 298 危险废物鉴别技术规范

HJ/T 299 固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法

HJ/T 300 固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法

HJ 782 固体废物 有机物的提取 加压流体萃取法

H.3 方法原理

固体废物和浸出液中的氯苯类化合物经提取、净化、浓缩、定容后，用气相色谱分离、质谱检测。根据保留时间、碎片离子质荷比及其丰度定性，内标法定量。

H.4 干扰和消除

当样品中存在基质效应干扰时，可通过净化样品、优化色谱条件、减少取样量或进样体积等方法降低或消除干扰。

H.5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂，实验用水为不含目标化合物的纯水。

H.5.1 丙酮（C₃H₆O）：农残级。

H.5.2 二氯甲烷 (CH_2Cl_2)：农残级。

H.5.3 正己烷 (C_6H_{14})：农残级。

H.5.4 正己烷-丙酮混合溶剂 I。

用正己烷 (H.5.3) 和丙酮 (H.5.1) 按 1:1 体积比混合。

H.5.5 正己烷-丙酮混合溶剂 II。

用正己烷 (H.5.3) 和丙酮 (H.5.1) 按 9:1 体积比混合。

H.5.6 氯苯类化合物标准贮备液： $\rho=100\text{ mg/L}$ 。

可直接购买市售有证标准溶液，按照标准溶液证书要求保存。

H.5.7 氯苯类化合物标准使用液： $\rho=10\text{ mg/L}$ 。

用正己烷-丙酮混合溶剂 I (H.5.4) 对氯苯类化合物标准贮备液 (H.5.6) 稀释配制，并混匀。4℃ 以下避光冷藏，可保存 1 个月。

H.5.8 氯苯类化合物内标贮备液： $\rho=2000\text{ mg/L}$ 。

选用 1,4-二氯苯- d_4 作为内标或其他等效化合物。可直接购买市售有证标准溶液，按照标准溶液证书要求保存。

H.5.9 氯苯类化合物内标使用液： $\rho=50\text{ mg/L}$ 。

用正己烷-丙酮混合溶剂 I (H.5.4) 稀释内标贮备液 (H.5.8)，并混匀。

H.5.10 氯苯类化合物替代物标准贮备液： $\rho=2000\text{ mg/L}$ 。

选用十氯联苯或 2,4,5,6-四氯间二甲苯或其他等效化合物作为替代物。可直接购买市售有证标准溶液，按照标准溶液证书要求保存。

H.5.11 氯苯类化合物替代物标准使用液： $\rho=50\text{ mg/L}$ 。

用正己烷-丙酮混合溶剂 I (H.5.4) 稀释替代物标准贮备液 (H.5.10)，并混匀。

H.5.12 十氟三苯基膦 (DFTPP) 标准溶液： $\rho=50\text{ mg/L}$ 。

可直接购买市售有证标准溶液。其他浓度用二氯甲烷 (H.5.2) 稀释成 50 mg/L 浓度。

H.5.13 无水硫酸钠 (Na_2SO_4)。

在马弗炉中 400℃ 灼烧 4 h，冷却后装入具塞磨口玻璃瓶中密封，于干燥器中保存。

H.5.14 硅藻土：粒状硅藻土，150 μm ~250 μm (100 目~60 目)。

在马弗炉中 400℃ 灼烧 4 h，冷却后装入具塞磨口玻璃瓶中密封，于干燥器中保存。

H.5.15 石英砂：150 μm ~850 μm (100 目~20 目)。

在马弗炉中 400℃ 灼烧 4 h，冷却后装入具塞磨口玻璃瓶中密封，于干燥器中保存。

H.5.16 氯化钠 (NaCl)。

在马弗炉中 400℃ 灼烧 4 h，冷却后装入具塞磨口玻璃瓶中密封，于干燥器中保存。

H.5.17 玻璃棉或玻璃纤维滤膜。

使用前用二氯甲烷 (H.5.2) 浸洗，待二氯甲烷挥发后，贮于具塞磨口玻璃瓶中密封保存。

H.5.18 玻璃纤维或天然纤维材质套筒。

玻璃纤维套筒在马弗炉中 400℃ 灼烧 4 h，天然纤维套筒用与样品提取相同的溶剂经超声或索氏提取处理。

H.5.19 硅酸镁固相萃取柱：1000 mg/6 mL，或其他等同效果规格。

H.5.20 氦气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

H.5.21 氮气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

H.6 仪器和设备

H.6.1 采样瓶：棕色玻璃瓶，具有硅橡胶-聚四氟乙烯衬垫螺旋盖。

H.6.2 气相色谱-质谱仪：色谱部分具分流/不分流进样口，质谱部分具 70 eV 电子轰击离子（EI）源。

H.6.3 色谱柱：30 m（柱长） $\times$ 0.25 mm（内径） $\times$ 0.25 μ m（膜厚），固定相为 5%苯基-95%甲基聚硅氧烷，或其他等效毛细管色谱柱。

H.6.4 天平：分度值为 0.01 g。

H.6.5 提取装置：索氏提取器或加压流体萃取仪等性能相当的设备。

H.6.6 浓缩装置：氮吹仪、旋转蒸发仪或其他性能相当的设备。

H.6.7 真空冷冻干燥仪。

H.6.8 固相萃取装置。

H.6.9 一般实验室常用仪器和设备。

H.7 样品

H.7.1 样品的采集与保存

按照 HJ/T 20 和 HJ 298 的相关规定进行固体废物样品的采集和保存。样品应于洁净的棕色玻璃瓶（H.6.1）中密封保存。运输过程中应 4℃ 以下冷藏。运至实验室后，若不能及时分析，应于 4℃ 以下冷藏避光密封保存，7 d 内完成分析；提取液在 -20℃ 以下冷冻避光密封保存，14 d 内完成分析。

H.7.2 样品的制备

H.7.2.1 固体废物样品的制备

按照 HJ/T 20 的相关规定进行固体废物样品的制备。

H.7.2.2 固体废物浸出液的制备

固体废物浸出液制备过程按照 HJ/T 299 或 HJ/T 300 的相关规定执行。

H.7.3 试样的制备

H.7.3.1 固态和半固态固体废物的制备

（1）提取

称取 10 g（精确到 0.01 g）样品至研钵中，加入适量硅藻土（H.5.14）或无水硫酸钠（H.5.13），研磨均化成流沙状，加入 0.1 mL 替代物标准使用液（H.5.11）。

提取方法可选择索氏提取、加压流体萃取或其他等效萃取方法。萃取溶剂为正己烷-丙酮混合溶剂 I（H.5.4）。

（a）索氏提取：将脱水后的样品全部转入玻璃纤维或天然纤维材质套筒（H.5.18）中，将套筒小心置于索氏提取器回流管中，在圆底溶剂瓶中加入 100 mL 萃取溶剂，提取 16~18 h，回流速度控制在 4~6 次/h。提取完毕，取出圆底溶剂瓶。

（b）加压流体萃取：按照 HJ 782 进行提取。

萃取结束后,在玻璃漏斗上垫一层玻璃棉或玻璃纤维滤膜(H.5.17),加入适量无水硫酸钠(H.5.13),将提取液过滤至浓缩器皿中。再用正己烷-丙酮混合溶剂 I (H.5.4) 洗涤提取容器 3 次,洗涤液并入漏斗中过滤,最后再用少量萃取溶剂冲洗漏斗,全部收集至浓缩器皿中,待浓缩。

注:有机物含量较高的固体废物样品可适当减少取样量。

(2) 浓缩

浓缩方法可选择氮吹、旋转蒸发或其他等效方法。

(a) 氮吹:使用氮吹浓缩仪时应在室温条件下,开启氮气至溶剂表面有气流波动(避免形成气涡),用正己烷(H.5.3)多次洗涤氮吹过程中已露出的浓缩器壁,将萃取液浓缩到 5 mL 左右。无需净化时,全部转移,加入 0.1 mL 内标使用液(H.5.9),用正己烷(H.5.3)定容至 10.0 mL,混匀,待测。如需净化,继续浓缩至 1 mL,待净化。

(b) 旋转蒸发:加热温度根据溶剂沸点设置在 30℃~60℃,用正己烷(H.5.3)多次洗涤浓缩过程中已露出的浓缩器壁,将萃取液浓缩到 5 mL 左右,无需净化时,全部转移,加入 0.1 mL 内标使用液(H.5.9),用正己烷(H.5.3)定容至 10.0 mL,混匀,待测。如需净化,继续浓缩至 1 mL,待净化。

(3) 净化

当提取液颜色较深需要净化时,可选用硅酸镁固相萃取法或其他等效方法进行净化。

将硅酸镁固相萃取柱(H.5.19)固定在固相萃取装置(H.6.8)上,用 5 mL 正己烷(H.5.3)淋洗,再加入 5 mL 正己烷(H.5.3),关闭控制阀,浸润 5 min,然后缓缓打开控制阀。继续加入 5 mL 正己烷(H.5.3),在柱填料暴露于空气之前,关闭控制阀,弃去流出液。将浓缩后的萃取液转移至硅酸镁固相萃取柱中,用 2 mL 正己烷(H.5.3)洗涤浓缩瓶,洗液全部转入硅酸镁固相萃取柱中。缓慢打开控制阀,在填料柱暴露于空气之前关闭控制阀。缓慢打开控制阀,用 10 mL 正己烷-丙酮混合液 II (H.5.5) 以 1 mL/min 的速度洗脱,收集全部洗脱液,将溶剂置换为正己烷,加入 0.1 mL 内标使用液,用正己烷(H.5.3)定容至 10.0 mL,混匀,待测。

H. 7. 3. 2 液态固体废物

(1) 提取

称取 10 g(精确到 0.01 g)样品至分液漏斗中,加入 90 mL 水,加入适量替代物标准使用液(H.5.11)和氯化钠(H.5.16),再加入 20 mL 正己烷(H.5.3),充分振荡、静置分层后收集有机相,重复萃取一次水相,合并有机相并经装有适量无水硫酸钠(H.5.13)的漏斗进行脱水,用少量正己烷(H.5.3)反复洗涤漏斗和硫酸钠层 2~3 次,合并有机相,待浓缩。

注 1:如果浸出液浓度较高可适当减少取样量。

注 2:萃取过程如出现乳化现象,可通过冷冻和搅拌等方法破乳。

(2) 浓缩

浓缩步骤按照 H.7.3.1 的操作步骤执行。

(3) 净化

净化步骤按照 H.7.3.1 的操作步骤执行。

H. 7. 3. 3 固体废物浸出液

(1) 提取

量取 100 mL 浸出液至分液漏斗中,加入适量替代物标准使用液(H.5.11)和适量氯化钠(H.5.16),

再加入 20 mL 正己烷 (H.5.3)，充分振荡、静置分层后收集有机相，重复萃取一次水相，合并有机相并经装有适量无水硫酸钠 (H.5.13) 的漏斗进行脱水，用少量正己烷 (H.5.3) 反复洗涤漏斗和硫酸钠层 2~3 次，合并有机相，待浓缩。

(2) 浓缩

浓缩步骤按照 H.7.3.1 的操作步骤执行。

(3) 净化

净化步骤按照 H.7.3.1 的操作步骤执行。

H. 7. 3. 4 空白试样的制备

(1) 固体废物空白试样

用石英砂 (H.5.15) 作为固态和半固态固体废物空白样品，实验用水作为液态固体废物空白样品，按照与试样的制备 (H.7.3.1 或 H.7.3.2) 相同的步骤制备固体废物空白试样。

(2) 固体废物浸出液空白试样

不称取样品，按照与固体废物浸出液样品的制备 (H.7.2.2) 和试样的制备 (H.7.3.3) 相同的步骤制备固体废物浸出液空白试样。

H. 8 分析步骤

H. 8. 1 仪器参考条件

H. 8. 1. 1 气相色谱参考条件

进样口温度：280℃；进样量：1 μL；进样模式：分流进样（分流比 20:1）；柱流量（恒流模式）：1.5 mL/min；升温程序：35℃保持 2 min，以 15℃/min 升温至 150℃，保持 5 min；以 30℃/min 升温至 290℃，保持 2 min。

H. 8. 1. 2 质谱

(1) 质谱参考条件

离子源：电子轰击离子 (EI) 源；离子化能量：70 eV；离子源温度：230℃；传输线温度：280℃；数据采集方式：选择离子扫描 (SIM)，目标化合物定量、定性离子参考表 H.2。

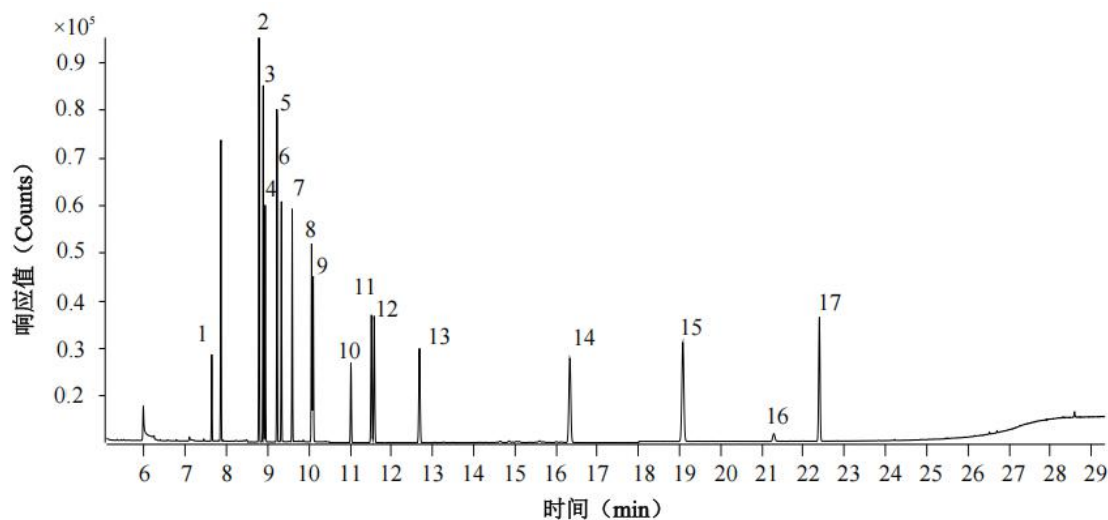
注：气相色谱-质谱联用仪的最佳工作条件不同，应按照仪器使用说明书进行操作及设置测试条件。

(2) 质谱性能检查

每批样品分析前，通过气相色谱进样口直接注入 1.0 μL 十氟三苯基膦 (DFTPP) 标准溶液 (H.5.12)，得到十氟三苯基膦质谱图，其质量碎片的离子丰度应全部符合表 H.3 中的要求。

H. 8. 2 标准曲线的建立

取 5 个 5 mL 容量瓶，预先加入 2 mL 正己烷 (H.5.3)，分别量取适量的氯苯类标准使用液 (H.5.7)、替代物标准使用液 (H.5.11) 和内标使用液 (H.5.9)，用正己烷 (H.5.3) 定容，配制参考质量浓度为 50 μg/L、100 μg/L、200 μg/L、500 μg/L、1000 μg/L 的标准系列，内标参考质量浓度均为 500 μg/L。按照仪器参考条件 (H.8.1)，从低浓度到高浓度依次进样分析。以目标化合物质量浓度为横坐标，以目标化合物与内标化合物定量离子响应值的比值和内标化合物质量浓度的乘积为纵坐标，建立校准曲线。在推荐的仪器条件下，目标化合物的总离子流色谱图参见图 H.1。



1—— α -氯甲苯；2——2,4-二氯甲苯；3——2,5-二氯甲苯；4——1,3,5-三氯苯；5——3,4-二氯甲苯；6——亚苄基二氯；7——1,2,4-三氯苯；8——1,2,3-三氯苯；9—— α,α,α -三氯甲苯；10——4-硝基氯苯；11——1,2,3,5-四氯苯；12——1,2,4,5-四氯苯；13——1,2,3,4-四氯苯；14——五氯苯；15——2,4,5,6-四氯间二甲苯（替代物）；16——2,4-二硝基氯苯；17——六氯苯。

图 H.1 目标化合物总离子流色谱图

H. 8. 3 试样的测定

按照与标准曲线的建立（H.8.2）相同的仪器条件进行试样（H.7.3.1、H.7.3.2 和 H.7.3.3）的测定。

H. 8. 4 空白试验

按照与试样测定相同的仪器条件进行空白试样（H.7.3.4）的测定。

H. 9 结果计算与表示

H. 9. 1 定性分析

根据样品中目标化合物与标准系列中目标化合物的保留时间、碎片离子质荷比及其丰度等信息比较，对目标化合物进行定性。样品中目标化合物的保留时间与标准溶液中该化合物的保留时间控制在 ± 0.3 min 或相对偏差 $\pm 3\%$ 以内。

目标化合物标准质谱图中相对丰度高于 30%的所有离子应在样品质谱图中存在，样品质谱图和标准质谱图中上述特征离子的相对丰度偏差应在 $\pm 30\%$ 以内。一些特征离子（如分子离子），即使其相对丰度低于 30%，也应该作为判别化合物的依据。如果实际样品存在明显的背景干扰，应扣除背景影响。

H. 9. 2 定量分析

H. 9. 2. 1 用平均相对响应因子法计算

标准系列中第 i 点目标化合物（或替代物）的相对响应因子，按公式（H.1）进行计算。

$$RRF_i = \frac{A_i}{A_{IS}} \times \frac{\rho_{IS}}{\rho_i} \tag{H.1}$$

式中： RRF_i ——标准系列中第 i 点目标化合物（或替代物）的相对响应因子；

A_i ——标准系列中第 i 点目标化合物（或替代物）定量离子的响应值；

A_{IS} ——标准系列中内标物定量离子的响应值；

ρ_{IS} ——标准系列中内标物的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_i ——标准系列中第 i 点目标化合物（或替代物）的浓度， $\mu\text{g/L}$ 。

标准系列中目标化合物（或替代物）的平均相对响应因子，按公式（H.2）进行计算。

$$\overline{RRF} = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_i}{n} \quad (\text{H.2})$$

式中： $\overline{RRF}$ ——目标化合物（或替代物）的平均相对响应因子；

RRF_i ——标准系列中第 i 点目标化合物（或替代物）的相对响应因子；

n ——标准系列点数。

试样中目标化合物（或替代物）的含量，按公式（H.3）进行计算。

$$\rho_x = \frac{A_x \times \rho_{IS}}{A_{IS} \times \overline{RRF}} \quad (\text{H.3})$$

式中： ρ_x ——试样中目标化合物（或替代物）的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

A_x ——试样中目标化合物（或替代物）定量离子的响应值；

ρ_{IS} ——试样中内标物的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

A_{IS} ——试样中内标定量离子的响应值；

$\overline{RRF}$ ——目标化合物（或替代物）的平均相对响应因子。

H. 9. 2. 2 用校准曲线法计算

以目标化合物（或替代物）含量为横坐标，以目标化合物（或替代物）与内标定量离子响应值的比值和内标含量的乘积为纵坐标，用最小二乘法建立标准曲线。

H. 9. 3 结果计算

固体废物样品中目标化合物的含量，按公式（H.4）计算。

$$w_x = \frac{\rho_x \times V_1}{m} \times \frac{1}{1000} \quad (\text{H.4})$$

式中： w_x ——样品中目标化合物 x （或替代物）的含量， mg/kg ；

ρ_x ——试样中目标化合物（或替代物）的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

V_1 ——浓缩体积， mL ；

m ——样品量， g 。

固体废物浸出液中目标化合物的含量，按公式（H.5）计算。

$$\rho_i = \frac{\rho_x \times V_1}{V_2} \quad (\text{H.5})$$

式中： ρ_i ——浸出液中目标化合物（或替代物）的含量， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_x ——试样中目标化合物（或替代物）的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

V_1 ——定容体积， mL ；

V_2 ——固体废物浸出液体积， mL 。

H. 9. 4 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留 3 位有效数字。

H.10 准确度

H.10.1 精密度

H.10.1.1 固体废物

6家实验室分别对加标浓度为0.5 mg/kg、2.5 mg/kg、5.0 mg/kg的废盐统一样品重复测定6次：实验室内相对标准偏差分别为0.7%~19%、2.0%~14%、1.4%~16%；实验室间相对标准偏差分别为8.6%~28%、9.4%~30%、13%~21%；重复性限分别为0.1 mg/kg、0.3 mg/kg~0.4 mg/kg、0.6 mg/kg~1.0 mg/kg；再现性限分别为0.1 mg/kg~0.3 mg/kg、0.6 mg/kg~1.6 mg/kg、1.7 mg/kg~2.5 mg/kg。

6家实验室分别对加标浓度为0.5 mg/kg、2.5 mg/kg、5.0 mg/kg的污染土壤统一样品重复测定6次：实验室内相对标准偏差分别为1.1%~18%、0.7%~16%、1.5%~14%；实验室间相对标准偏差分别为7.7%~30%、12%~30%、9.7%~22%；重复性限分别为0.1 mg/kg、0.3 mg/kg~0.5 mg/kg、0.6 mg/kg~0.9 mg/kg；再现性限分别为0.1 mg/kg~0.3 mg/kg、0.7 mg/kg~1.5 mg/kg、1.3 mg/kg~2.5 mg/kg。

固体废物精密度数据参见表H.4。

H.10.1.2 固体废物浸出液

6家实验室分别对加标浓度为50 μg/L、250 μg/L、500 μg/L的废盐浸出液统一样品重复测定6次：实验室内相对标准偏差分别为1.2%~13%、1.4%~22%、1.0%~14%；实验室间相对标准偏差分别为6.9%~41%、9.2%~35%和11%~28%；重复性限分别为6 μg/L~14 μg/L、25 μg/L~56 μg/L、32 μg/L~88 μg/L；再现性限分别为11 μg/L~40 μg/L、58 μg/L~185 μg/L、129 μg/L~305 μg/L。

6家实验室分别对加标浓度为50 μg/L、250 μg/L、500 μg/L的污染土壤统一样品的浸出液重复测定6次：实验室内相对标准偏差分别为1.0%~19%、1.5%~26%、0.4%~24%；实验室间相对标准偏差分别为11%~41%、9.4%~33%、7.4%~25%；重复性限分别为8 μg/L~22 μg/L、28 μg/L~56 μg/L、39 μg/L~92 μg/L；再现性限分别为15 μg/L~42 μg/L、62 μg/L~167 μg/L、97 μg/L~271 μg/L。

固体废物浸出液精密度数据参见表H.5。

H.10.2 正确度

H.10.2.1 固体废物

6家实验室分别对加标浓度为0.5 mg/kg、2.5 mg/kg、5.0 mg/kg的废盐统一样品重复测定6次：加标回收率范围分别为72.0%~93.7%、73.4%~88.6%、81.4%~95.1%，加标回收率最终值分别为72.0%±21.6%~93.7%±27.6%、73.4%±22.0%~88.6%±26.4%、81.4%±31.0%~95.1%±28.6%。

6家实验室分别对加标浓度为0.5 mg/kg、2.5 mg/kg、5.0 mg/kg的污染土壤统一样品重复测定6次：加标回收率范围分别为74.8%~92.0%、71.5%~91.9%、74.5%~94.6%，加标回收率最终值分别为74.8%±43.6%~92.0%±13.8%、71.5%±41.8%~91.9%±28.0%、74.5%±17.0%~94.6%±23.8%。

固体废物正确度数据参见表H.6。

H.10.2.2 固体废物浸出液

6家实验室分别对加标浓度为50 μg/L、250 μg/L、500 μg/L的废盐浸出液统一样品重复测定6次：加标回收率范围分别为68.2%~88.2%、69.6%~93.1%、76.8%~95.2%，加标回收率最终值分别为68.5%±55.4%~88.2%±30.8%、69.6%±37.2%~93.1%±30.8%、76.8%±16.0%~95.3%±30.2%。

6家实验室分别对加标浓度为50 μg/L、250 μg/L、500 μg/L的污染土壤统一样品的浸出液重复测定

6 次：加标回收率范围分别为 70.7%~90.9%、71.1%~91.7%、74.5%~93.2%，加标回收率最终值分别为 70.7%±57.8%~90.9%±36.9%、71.1%±31.8%~91.8%±28.4%、74.5%±22.4%~93.2%±25.4%。

固体废物浸出液正确度数据参见表 H.7。

H.11 质量保证和质量控制

H.11.1 空白试验

每 20 个或每批次（<20 个）样品应至少测定 1 个全程序空白和 1 个实验室空白，其测定结果应低于方法检出限。

H.11.2 标准曲线

标准曲线应包含至少 5 个浓度点（不含零浓度点），目标物相对响应因子的相对标准偏差应≤20%，或者标准曲线的相关系数应≥0.995。

每 20 个或每批次（<20 个）样品应至少分析 1 个标准曲线中间点浓度的标准溶液，其测定结果与标准曲线该点浓度的相对误差应在±20%以内。

H.11.3 平行样

每 20 个或每批次（<20 个）样品应至少测定 1 个平行样，平行样测定结果的相对偏差应在±30%以内。

H.11.4 基体加标

每 20 个或每批次（<20 个）样品应至少测定 1 个基体加标样品，加标回收率应控制在 50%~130%。

表 H.1 目标化合物的检出限和测定下限

序号	化合物名称	固体废物		浸出液	
		检出限 (mg/kg)	测定下限 (mg/kg)	检出限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)
1	α-氯甲苯	0.2	0.8	3	12
2	2,4-二氯甲苯	0.2	0.8	2	8
3	2,5-二氯甲苯	0.2	0.8	3	12
4	1,3,5-三氯苯	0.2	0.8	2	8
5	亚苄基二氯	0.1	0.4	2	8
6	3,4-二氯甲苯	0.2	0.8	2	8
7	1,2,4-三氯苯	0.2	0.8	2	8
8	1,2,3-三氯苯	0.2	0.8	2	8
9	α,α,α-三氯甲苯	0.1	0.4	3	12
10	4-硝基氯苯	0.1	0.4	3	12
11	1,2,3,5-四氯苯	0.2	0.8	2	8
12	1,2,4,5-四氯苯	0.2	0.8	2	8
13	1,2,3,4-四氯苯	0.2	0.8	2	8
14	五氯苯	0.2	0.8	2	8
15	2,4-二硝基氯苯	0.2	0.8	3	12
16	六氯苯	0.2	0.8	3	12

表 H.2 目标化合物定量、定性离子

序号	化合物名称	类型	CAS 号	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	α -氯甲苯	目标化合物	100-44-7	91	126, 65, 39
2	2,4-二氯甲苯	目标化合物	95-73-8	125	160
3	2,5-二氯甲苯	目标化合物	19398-61-9	125	160
4	1,3,5-三氯苯	目标化合物	108-70-3	180	74, 145
5	亚苯基二氯	目标化合物	98-87-3	125	127, 89
6	3,4-二氯甲苯	目标化合物	95-75-0	125	160
7	1,2,4-三氯苯	目标化合物	120-82-1	180	145, 109
8	1,2,3-三氯苯	目标化合物	87-61-6	180	145, 109
9	α,α,α -三氯甲苯	目标化合物	98-07-7	159	161, 89, 63
10	4-硝基氯苯	目标化合物	100-00-5	75	111,157
11	1,2,3,5-四氯苯	目标化合物	634-90-2	216	179, 108
12	1,2,4,5-四氯苯	目标化合物	95-94-3	79	214,218
13	1,2,3,4-四氯苯	目标化合物	634-66-2	216	179
14	五氯苯	目标化合物	608-93-5	250	108
15	2,4-二硝基氯苯	目标化合物	97-00-7	202	110,75
16	六氯苯	目标化合物	118-74-1	284	142, 107

表 H.3 十氟三苯基膦 (DFTPP) 关键离子评价标准

关键离子 (m/z)	离子丰度评价标准	关键离子 (m/z)	离子丰度评价标准
51	198 峰 (基峰) 的 30%~60%	199	198 峰的 5%~9%
68	小于 69 峰的 2%	275	基峰的 10%~30%
70	小于 69 峰的 2%	365	大于基峰的 1%
127	基峰的 40%~60%	441	存在且小于 443 峰
197	小于 198 峰的 1%	442	基峰或大于 198 峰的 40%
198	基峰, 丰度 100%	443	442 峰的 17%~23%

表 H.4 固体废物的方法精密度汇总

目标化合物	样品类型	加标浓度 (mg/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 (mg/kg)	再现性限 (mg/kg)
1,2,3,4-四氯苯	废盐	0.5	0.7~15	11	0.1	0.2
		2.5	2.4~14	17	0.4	1.1
		5.0	1.9~11	16	0.7	2.1
	污染土壤	0.5	1.5~15	17	0.1	0.2
		2.5	2.0~13	17	0.4	1.1
		5.0	1.9~8.6	15	0.6	1.9
1,2,3,5-四氯苯	废盐	0.5	1.2~17	9.7	0.1	0.2
		2.5	2.0~8.7	14	0.3	0.9
		5.0	1.4~12	14	0.8	1.9
	污染土壤	0.5	1.6~16	19	0.1	0.2
		2.5	2.0~15	18	0.5	1.1
		5.0	1.7~7.6	15	0.7	1.9
1,2,3-三氯苯	废盐	0.5	1.0~18	11	0.1	0.1
		2.5	2.3~10	10	0.3	0.6
		5.0	1.6~11	16	0.7	2.0
	污染土壤	0.5	1.5~9.3	14	0.1	0.2
		2.5	1.9~12	15	0.3	0.9
		5.0	1.7~12	13	0.7	1.6
1,2,4,5-四氯苯	废盐	0.5	1.1~17	15	0.1	0.2
		2.5	2.3~9.0	19	0.3	1.2
		5.0	1.7~12	13	0.7	1.8
	污染土壤	0.5	1.4~14	16	0.1	0.2
		2.5	2.0~16	17	0.5	1.1
		5.0	1.6~7.8	9.7	0.6	1.3
1,2,4-三氯苯	废盐	0.5	1.0~19	8.6	0.1	0.1
		2.5	2.0~8.6	9.4	0.3	0.6
		5.0	1.8~9.2	15	0.6	1.8
	污染土壤	0.5	1.2~13	14	0.1	0.2
		2.5	1.8~13	14	0.4	0.8
		5.0	1.7~12	12	0.8	1.6
1,3,5-三氯苯	废盐	0.5	1.0~19	9.6	0.1	0.1
		2.5	2.2~9.8	11	0.3	0.7
		5.0	1.8~11	14	0.7	1.7
	污染土壤	0.5	1.3~10	15	0.1	0.2
		2.5	1.7~13	12	0.3	0.7
		5.0	1.5~13	11	0.7	1.4
2,4-二硝基氯苯	废盐	0.5	3.8~13	16	0.1	0.2
		2.5	4.4~11	16	0.4	0.8
		5.0	2.1~14	16	0.9	1.9
	污染土壤	0.5	2.6~13	18	0.1	0.2
		2.5	2.8~15	19	0.5	1.1
		5.0	3.0~14	12	0.9	1.4
2,4-二氯甲苯	废盐	0.5	1.6~19	11	0.1	0.2
		2.5	2.4~11	12	0.4	0.7

续表

目标化合物	样品类型	加标浓度 (mg/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 (mg/kg)	再现性限 (mg/kg)
2,4-二氯 甲苯	废盐	5.0	1.8~12	17	0.6	2.1
	污染 土壤	0.5	1.5~14	19	0.1	0.2
		2.5	2.0~15	16	0.4	0.9
		5.0	1.7~13	16	0.9	2.0
2,5-二氯 甲苯	废盐	0.5	1.3~19	10	0.1	0.1
		2.5	2.5~9.8	11	0.3	0.6
		5.0	1.7~13	14	0.9	1.7
	污染 土壤	0.5	1.8~11	16	0.1	0.2
		2.5	1.9~13	17	0.4	0.9
		5.0	1.6~11	14	0.8	1.8
3,4-二氯 甲苯	废盐	0.5	1.3~18	12	0.1	0.2
		2.5	2.7~7.4	12	0.3	0.7
		5.0	1.7~13	17	0.7	2.1
	污染 土壤	0.5	1.6~15	22	0.1	0.3
		2.5	1.6~13	20	0.4	1.2
		5.0	1.6~13	15	0.8	1.9
4-硝基氯 苯	废盐	0.5	3.0~18	28	0.1	0.3
		2.5	3.6~13	30	0.3	1.6
		5.0	2.1~13	19	0.6	2.2
	污染 土壤	0.5	2.2~18	30	0.1	0.3
		2.5	1.9~9.6	30	0.3	1.5
		5.0	1.9~7.4	21	0.6	2.5
α,α,α -三氯 甲苯	废盐	0.5	3.5~18	12	0.1	0.1
		2.5	2.7~8.7	11	0.3	0.6
		5.0	1.9~11	19	0.7	2.2
	污染 土壤	0.5	2.7~9.0	15	0.1	0.2
		2.5	2.2~9.3	20	0.3	1.0
		5.0	2.5~14	13	0.7	1.5
α -氯甲苯	废盐	0.5	1.4~19	13	0.1	0.2
		2.5	2.6~13	14	0.3	0.8
		5.0	1.8~12	21	0.6	2.5
	污染 土壤	0.5	1.4~15	19	0.1	0.2
		2.5	1.9~15	18	0.4	0.9
		5.0	3.2~11	21	0.8	2.4
五氯苯	废盐	0.5	1.0~14	14	0.1	0.2
		2.5	2.6~11	17	0.3	1.1
		5.0	1.5~16	18	1.0	2.4
	污染 土壤	0.5	1.1~16	11	0.1	0.2
		2.5	1.7~14	18	0.3	1.1
		5.0	1.8~11	18	0.7	2.3
亚苄基二 氯	废盐	0.5	3.6~16	25	0.1	0.3
		2.5	2.4~11	24	0.3	1.4
		5.0	1.9~12	18	0.6	2.2
		0.5	1.8~13	20	0.1	0.2

续表

目标化合物	样品类型	加标浓度 (mg/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 (mg/kg)	再现性限 (mg/kg)
亚苄基二氯	污染土壤	2.5	2.1~8.4	28	0.3	1.5
		5.0	3.5~7.3	22	0.6	2.5
六氯苯	废盐	0.5	1.0~14	15	0.1	0.2
		2.5	2.4~13	15	0.4	1.0
		5.0	1.7~11	16	0.7	2.1
	污染土壤	0.5	1.1~16	7.7	0.1	0.1
		2.5	0.7~10	16	0.4	1.0
		5.0	1.9~9.2	13	0.7	1.8

表 H. 5 固体废物浸出液方法精密度汇总

目标化合物	样品类型	加标浓度 (μg/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 (μg/L)	再现性限 (μg/L)
1,2,3,4-四氯苯	污染土壤	50	1.2~8.2	20	9	26
		250	2.3~16	18	43	116
		500	1.2~4.1	14	39	180
	废盐	50	4.7~9.5	20	11	26
		250	1.8~14	22	48	142
		500	2.0~6.5	18	45	226
1,2,3,5-四氯苯	污染土壤	50	1.2~8.1	21	8	27
		250	1.8~14	16	41	106
		500	1.3~5.0	14	48	183
	废盐	50	4.6~11	18	14	25
		250	2.7~15	21	49	142
		500	1.9~7.3	16	55	211
1,2,3-三氯苯	污染土壤	50	1.0~7.3	16	9	21
		250	1.7~14	12	43	77
		500	1.1~9.5	11	65	137
	废盐	50	4.4~11	12	10	16
		250	2.2~14	19	48	117
		500	2.0~6.7	15	44	188
1,2,4,5-四氯苯	污染土壤	50	1.5~19	23	22	34
		250	2.2~21	18	44	118
		500	1.5~13	8.6	78	127
	废盐	50	2.9~7.0	25	10	30
		250	2.7~22	24	53	155
		500	1.6~8.2	16	65	209
1,2,4-三氯苯	污染土壤	50	1.1~7.1	14	9	18
		250	1.7~13	11	41	74
		500	1.2~10	11	72	138
	废盐	50	4.4~9.9	11	9	15
		250	3.2~14	19	49	117
		500	2.0~7.3	15	48	187

续表

目标化合物	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	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 ($\mu\text{g/L}$)
1,3,5-三氯苯	污染土壤	50	1.4~6.8	14	9	18
		250	1.5~14	11	45	77
		500	1.3~11	9.8	81	139
	废盐	50	4.3~9.6	12	9	15
		250	3.4~14	20	50	123
		500	1.8~8.7	15	56	180
2,4-二硝基氯苯	污染土壤	50	4.4~6.7	28	10	29
		250	2.7~24	23	52	121
		500	0.4~24	16	48	163
	废盐	50	1.2~8.9	25	6	24
		250	3.5~7.4	27	25	132
		500	1.7~13	11	70	129
2,4-二氯甲苯	污染土壤	50	1.7~8.9	17	11	21
		250	1.5~26	13	56	90
		500	1.2~14	13	92	170
	废盐	50	4.7~12	14	11	18
		250	3.6~15	22	56	132
		500	2.1~8.4	19	51	224
2,5-二氯甲苯	污染土壤	50	1.8~6.5	12	9	15
		250	1.5~17	9.8	51	74
		500	1.2~12	11	71	134
	废盐	50	4.4~13	7.4	10	12
		250	3.7~13	15	53	99
		500	2.0~14	15	88	185
3,4-二氯甲苯	污染土壤	50	1.6~12	17	15	24
		250	1.5~16	14	41	87
		500	1.5~9.6	14	76	173
	废盐	50	4.6~11	13	11	17
		250	3.2~14	18	51	116
		500	1.2~8.0	18	53	227
4-硝基氯苯	污染土壤	50	2.1~9.0	41	11	42
		250	1.7~16	33	28	167
		500	1.3~15	25	59	271
	废盐	50	3.2~9.2	41	12	40
		250	3.5~13	35	32	185
		500	1.4~12	28	51	305
α,α,α -三氯甲苯	污染土壤	50	1.5~13	11	12	16
		250	1.9~20	9.4	40	62
		500	1.5~12	12	56	138
	废盐	50	2.9~7.3	6.9	9	11
		250	3.0~13	9.2	41	58
		500	1.5~13	20	63	228
α -氯甲苯	污染土壤	50	1.4~7.7	17	10	19
		250	1.5~17	15	39	83

续表

目标化合物	样品类型	加标浓度(μg/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(μg/L)	再现性限(μg/L)
α-氯甲苯	污染土壤	500	1.2~12	19	73	213
	废盐	50	4.8~9.1	15	9	17
		250	3.2~14	20	45	115
		500	1.5~4.8	23	32	263
五氯苯	污染土壤	50	1.5~12	17	12	23
		250	2.3~13	17	32	109
		500	1.1~5.6	9.4	47	126
	废盐	50	4.5~11	17	11	22
		250	1.4~14	17	41	114
		500	1.0~5.2	20	36	256
亚苄基二氯	污染土壤	50	1.7~8.6	24	11	26
		250	1.5~21	22	47	123
		500	1.5~9.7	13	58	146
	废盐	50	3.8~8.1	32	8	33
		250	2.6~9.7	27	32	143
		500	3.1~5.5	23	53	266
六氯苯	污染土壤	50	1.8~15	12	13	18
		250	1.6~11	16	41	102
		500	0.8~5.9	7.4	39	97
	废盐	50	2.6~9.6	18	10	23
		250	2.2~14	14	46	96
		500	1.2~8.7	13	63	180

表 H.6 固体废物正确度数据汇总

目标化合物	样品类型	加标浓度 (mg/kg)	加标回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
1,2,3,4-四氯苯	废盐	0.5	76.9~106	88.5	9.7	88.5±19.4
		2.5	78.7~116	88.1	14.3	88.1±28.6
		5.0	80.2~116	93.4	14.4	93.4±28.8
	污染土壤	0.5	71.8~115	88.5	14.7	88.5±29.4
		2.5	71.0~112	85.6	14.1	85.6±28.2
		5.0	82.4~118	91.2	13.3	91.2±26.6
1,2,3,5-四氯苯	废盐	0.5	77.1~102	87.6	8.4	87.6±16.8
		2.5	79.3~112	88.0	12.2	88.0±24.4
		5.0	80.1~114	93.3	13.1	93.3±26.2
	污染土壤	0.5	68.9~113	86.5	15.7	86.5±31.4
		2.5	67.9~112	85.3	14.5	85.3±29.0
		5.0	82.7~117	91.4	13.0	91.4±26.0
1,2,3-三氯苯	废盐	0.5	67.7~90.8	84.1	8.5	84.1±17.0
		2.5	67.5~88.5	82.9	8.2	82.9±16.4
		5.0	68.5~107	89.1	13.8	89.1±27.6
	污染土壤	0.5	66.0~91.3	82.8	11.3	82.8±22.6
		2.5	67.6~94.2	81.5	11.5	81.5±23.0
		5.0	68.6~101	87.4	10.6	87.4±21.2
1,2,4,5-四氯苯	废盐	0.5	76.0~111	87.0	12.5	87.0±25.0
		2.5	73.9~118	86.2	16.1	86.2±32.2
		5.0	79.9~111	92.2	11.7	92.2±23.4
	污染土壤	0.5	68.0~105	83.4	13.0	83.4±26.0
		2.5	67.1~108	82.5	13.6	82.5±27.2
		5.0	83.2~106	89.1	8.5	89.1±17.0
1,2,4-三氯苯	废盐	0.5	69.6~89.8	83.3	7.1	83.3±14.2
		2.5	68.4~90.3	81.8	7.6	81.8±15.2
		5.0	69.7~104	87.7	12.4	87.7±24.8
	污染土壤	0.5	66.4~91.8	81.5	11.0	81.5±22.0
		2.5	67.9~94.3	80.5	10.5	80.5±21.0
		5.0	69.8~98.0	85.3	10.1	85.3±20.2
1,3,5-三氯苯	废盐	0.5	70.8~91.2	83.2	7.9	83.2±15.8
		2.5	68.6~91.1	81.9	8.3	81.9±16.6
		5.0	69.6~97.8	87.1	11.5	87.1±23.0
	污染土壤	0.5	64.8~91.9	80.6	12.0	80.6±24.0
		2.5	65.6~89.1	78.2	8.8	78.2±17.6
		5.0	69.4~93.2	85.2	8.8	85.2±17.6
2,4-二氯甲苯	废盐	0.5	66.1~90.4	82.9	9.1	82.9±18.2
		2.5	65.1~92.6	81.4	9.2	81.4±18.4
		5.0	66.4~109	86.7	14.4	86.7±28.8
	污染土壤	0.5	57.1~94.2	78.7	14.7	78.7±29.4
		2.5	62.1~91.3	78.1	12.1	78.1±24.2
		5.0	67.0~107	86.4	13.3	86.4±26.6

续表

目标化合物	样品类型	加标浓度 (mg/kg)	加标回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
2,4-二硝基氯苯	废盐	0.5	60.0~85.6	72.0	10.8	72.0±21.6
		2.5	60.5~86.9	73.4	11.0	73.4±22.0
		5.0	64.7~102	83.8	12.7	83.8±25.4
	污染土壤	0.5	58.4~97.4	75.4	12.9	75.4±25.8
		2.5	60.9~101	75.5	14.4	75.5±28.8
		5.0	63.1~85.9	74.5	8.5	74.5±17.0
2,5-二氯甲苯	废盐	0.5	66.2~90.6	81.5	8.1	81.5±16.2
		2.5	66.1~90.0	80.0	8.0	80.0±16.0
		5.0	66.4~96.7	83.8	11.0	83.8±22.0
	污染土壤	0.5	61.7~89.6	78.5	12.2	78.5±24.4
		2.5	62.5~92.6	78.6	12.6	78.6±25.2
		5.0	67.6~103	84.0	11.6	84.0±23.2
3,4-二氯甲苯	废盐	0.5	67.3~93.8	83.1	9.2	83.1±18.4
		2.5	65.8~92.3	81.8	9.2	81.8±18.4
		5.0	67.8~111	87.8	14.5	87.8±29.0
	污染土壤	0.5	53.9~99.2	81.5	17.8	81.5±35.6
		2.5	64.1~106	82.4	15.8	82.4±31.6
		5.0	67.2~105	86.3	12.5	86.3±25.0
4-硝基氯苯	废盐	0.5	54.5~113	73.9	20.6	73.9±41.2
		2.5	53.5~117	75.8	22.0	75.8±44.0
		5.0	67.2~111	81.4	15.5	81.4±31.0
	污染土壤	0.5	56.8~113	74.8	21.8	74.8±43.6
		2.5	53.3~110	71.5	20.9	71.5±41.8
		5.0	70.3~115	83.4	17.1	83.4±34.2
α,α,α -三氯甲苯	废盐	0.5	67.0~91.2	76.1	8.4	76.1±16.8
		2.5	68.9~88.6	75.1	7.9	75.1±15.8
		5.0	70.5~109	84.9	15.4	84.9±30.8
	污染土壤	0.5	65.3~91.5	76.8	10.9	76.8±21.8
		2.5	51.5~85.9	71.7	13.7	71.7±27.4
		5.0	64.0~92.3	75.8	9.4	75.8±18.8
α -氯甲苯	废盐	0.5	61.3~87.0	78.1	9.6	78.1±19.2
		2.5	60.9~90.3	77.0	10.3	77.0±20.6
		5.0	59.9~112	83.1	17.3	83.1±34.6
	污染土壤	0.5	56.1~87.2	75.3	13.7	75.3±27.4
		2.5	57.7~88.5	72.8	12.6	72.8±25.2
		5.0	59.8~109	82.5	16.7	82.5±33.4
六氯苯	废盐	0.5	83.2~119	93.7	13.8	93.7±27.6
		2.5	76.7~112	88.6	13.2	88.6±26.4
		5.0	78.1~112	95.1	14.3	95.1±28.6
	污染土壤	0.5	84.8~103	92.0	6.9	92.0±13.8
		2.5	77.7~114	91.9	14.0	91.9±28.0
		5.0	82.0~109	94.6	11.9	94.6±23.8

续表

目标化合物	样品类型	加标浓度 (mg/kg)	加标回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
五氯苯	废盐	0.5	84.5~116	92.0	12.1	92.0±24.2
		2.5	77.9~117	87.7	14.6	87.7±29.2
		5.0	79.2~114	94.3	13.9	94.3±27.8
	污染土壤	0.5	77.4~106	88.4	9.5	88.4±19.0
		2.5	76.0~117	87.3	15.1	87.3±30.2
		5.0	82.7~119	92.5	13.2	92.5±26.4
亚苄基二氯	废盐	0.5	66.7~119	82.3	19.9	82.3±39.8
		2.5	66.2~119	82.9	19.4	82.9±38.8
		5.0	67.9~114	86.6	15.3	86.6±30.6
	污染土壤	0.5	53.5~94.8	76.5	15.0	76.5±30.0
		2.5	56.8~117	78.7	21.3	78.7±42.6
		5.0	67.5~115	82.9	17.5	82.9±35.0

表 H.7 固体废物浸出液正确度数据汇总

目标化合物	样品类型	加标浓度 (μg/L)	加标回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
1,2,3,4-四氯苯	污染土壤	50	70.3~119	88.0	17.3	88.0±34.6
		250	75.6~118	90.3	15.6	90.3±31.2
		500	79.6~114	90.9	12.6	90.9±25.2
	废盐	50	69.3~119	87.8	17.1	87.8±34.2
		250	70.6~122	90.3	19.3	90.3±38.6
		500	77.2~120	92.6	15.9	92.6±31.8
1,2,3,5-四氯苯	污染土壤	50	75.3~125	90.9	18.8	90.9±37.6
		250	76.3~116	91.7	14.2	91.7±28.4
		500	79.5~115	93.2	12.7	93.2±25.4
	废盐	50	69.0~114	88.2	15.4	88.2±30.8
		250	73.9~121	91.6	19.2	91.6±38.4
		500	79.8~121	95.2	14.6	95.2±29.2
1,2,3-三氯苯	污染土壤	50	68.1~105	84.7	13.5	84.7±27.0
		250	69.0~95.5	85.3	9.5	85.3±19.0
		500	71.0~97.4	86.3	8.9	86.3±17.8
	废盐	50	74.3~96.3	82.8	9.3	82.8±18.6
		250	71.5~110	84.8	15.5	84.8±31.0
		500	74.1~109	88.2	13.1	88.2±26.2
1,2,4,5-四氯苯	污染土壤	50	69.3~123	86.8	19.1	86.8±38.2
		250	76.7~121	90.4	15.9	90.4±31.8
		500	79.6~101	88.4	7.5	88.4±15.0
	废盐	50	60.0~121	85.2	20.5	85.2±41.0
		250	63.3~121	88.1	21.1	88.1±42.2
		500	76.8~117	90.8	14.3	90.8±28.6
1,2,4-三氯苯	污染土壤	50	72.2~98.3	84.6	11.4	84.6±22.8
		250	71.0~93.7	85.2	9.1	85.2±18.2
		500	71.3~94.8	86.3	8.7	86.3±17.4
	废盐	50	73.0~97.0	82.9	9.1	82.9±18.2
		250	71.0~111	84.7	15.5	84.7±31.0
		500	73.7~106	88.0	13.0	88.0±26.0
1,3,5-三氯苯	污染土壤	50	71.7~96.2	83.3	11.6	83.3±23.2
		250	71.1~94.5	84.1	9.2	84.1±18.4
		500	72.4~94.2	85.8	8.4	85.8±16.8
	废盐	50	72.0~98.0	82.6	9.1	82.6±18.2
		250	69.3~114	83.6	16.3	83.6±32.6
		500	73.6~99.7	86.5	12.3	86.5±24.6
2,4-二氯甲苯	污染土壤	50	70.3~119	88.0	17.3	88.0±34.6
		250	75.6~118	90.3	15.6	90.3±31.2
		500	79.6~114	90.9	12.6	90.9±25.2
	废盐	50	69.3~119	87.8	17.1	87.8±34.2
		250	70.6~122	90.3	19.3	90.3±38.6
		500	77.2~120	92.6	15.9	92.6±31.8

续表

目标化合物	样品类型	加标浓度 (μg/L)	加标回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
2,4-二硝基氯苯	废盐	50	44.3~100	71.9	19.9	71.9±39.8
		250	52.2~91.2	71.1	15.9	71.1±31.8
		500	55.7~87.5	74.5	11.2	74.5±22.4
	污染土壤	50	43.3~82.1	68.8	16.5	68.8±33.0
		250	44.6~91.8	69.6	18.6	69.6±37.2
		500	62.2~83.6	76.8	8.0	76.8±16.0
2,5-二氯甲苯	废盐	50	64.7~96.7	79.2	12.8	79.2±25.6
		250	66.7~91.9	81.2	10.6	81.2±21.2
		500	68.5~98.3	83.9	10.6	83.9±21.2
	污染土壤	50	66.3~93.0	80.1	10.5	80.1±21.0
		250	66.0~110	82.1	17.4	82.1±34.8
		500	72.3~112	86.2	15.6	86.2±31.2
3,4-二氯甲苯	废盐	50	67.6~91.6	80.2	9.5	80.2±19.0
		250	67.4~90.7	83.1	8.1	83.1±16.2
		500	68.2~89.3	82.1	8.4	82.1±16.8
	污染土壤	50	74.4~89.7	81.1	6.0	81.1±12.0
		250	70.4~102	82.1	12.3	82.1±24.6
		500	71.4~98.4	84.4	11.9	84.4±23.8
对硝基氯苯	废盐	50	68.3~105	84.1	14.1	84.1±28.2
		250	68.5~98.1	85.6	11.2	85.6±22.4
		500	69.1~102	85.3	11.3	85.3±22.6
	污染土壤	50	72.7~95.3	81.2	9.9	81.2±19.8
		250	71.9~108	85.3	15.1	85.3±30.2
		500	72.4~112	88.5	15.8	88.5±31.6
α,α,α -三氯甲苯	废盐	50	47.7~124	70.7	28.9	70.7±57.8
		250	52.5~114	72.2	23.5	72.2±47.0
		500	59.9~110	76.5	19.0	76.5±38.0
	污染土壤	50	45.3~119	68.2	27.7	68.2±55.4
		250	48.3~121	75.0	26.2	75.0±52.4
		500	63.3~120	79.8	21.6	79.8±43.2
α -氯甲苯	废盐	50	68.1~88.0	74.3	7.6	74.3±15.2
		250	68.9~88.1	76.6	7.1	76.6±14.2
		500	68.1~92.9	79.3	9.2	79.3±18.4
	污染土壤	50	66.3~78.3	71.1	4.9	71.1±9.8
		250	63.1~80.0	70.6	6.4	70.6±12.8
		500	65.6~110	82.7	15.8	82.7±31.6
六氯苯	废盐	50	60.0~89.7	72.8	11.9	72.8±23.8
		250	60.3~87.0	75.0	10.7	75.0±21.4
		500	61.8~101	78.0	14.5	78.0±29.0
	污染土壤	50	61.7~86.3	73.1	10.6	73.1±21.2
		250	61.7~100	77.6	15.3	77.6±30.6
		500	63.7~114	82.1	18.6	82.1±37.2

续表

目标化合物	样品类型	加标浓度（μg/L）	加标回收率范围（%）	$\bar{P}$ （%）	$S_{\bar{P}}$ （%）	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ （%）
五氯苯	废盐	50	75.3~115	87.6	14.3	87.6±28.6
		250	79.9~119	91.2	15.0	91.2±30.0
		500	82.0~104	90.4	8.5	90.4±17.0
	污染土壤	50	75.3~115	87.4	14.4	87.4±28.8
		250	76.1~121	93.1	15.4	93.1±30.8
		500	81.4~122	95.2	15.1	95.2±30.2
亚苄基二氯	废盐	50	56.7~103	71.2	16.8	71.2±33.6
		250	63.2~108	76.7	16.5	76.7±33.0
		500	68.5~94.5	76.5	9.7	76.5±19.4
	污染土壤	50	56.1~119	73.1	23.0	73.1±46.0
		250	62.5~116	76.0	20.0	76.0±40.0
		500	70.3~119	82.1	18.7	82.1±37.4