

附件 4

ICS XXXX

Z XX



中华人民共和国国家标准

GB 5085. 6—202□

代替 GB 5085. 6—2007

危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别

Identification standards for hazardous wastes

Identification for toxic substance content

(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 术语和定义..... 2

4 鉴别标准..... 3

5 鉴别方法..... 3

6 实施与监督..... 3

附录 A（规范性附录）剧毒物质名录..... 4

附录 B（规范性附录）有毒物质名录..... 5

附录 C（规范性附录）致癌性物质名录..... 7

附录 D（规范性附录）致突变性物质名录..... 9

附录 E（规范性附录）生殖毒性物质名录..... 10

附录 F（规范性附录）持久性有机污染物名录..... 11

附录 G（资料性附录）固体废物 醇类、酮类等 16 种挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法..... 12

附录 H（资料性附录）固体废物 苯胺类和联苯胺类化合物的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法..... 29

附录 I（资料性附录）固体废物 甲苯二异氰酸酯和乙二醇甲醚的测定 气相色谱法..... 47

附录 J（资料性附录）固体废物 5 种有机农药和 6 种半挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法..... 53

附录 K（资料性附录）固体废物 丙烯酸的测定 离子色谱法..... 69

附录 L（资料性附录）固体废物 甲醇的测定 顶空/气相色谱法..... 74

附录 M（资料性附录）固体废物 有机磷酸酯类化合物的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法..... 79

附录 N（资料性附录）固体废物 可提取石油烃总量的测定 红外分光光度法..... 92

附录 O（资料性附录）固体废物 钛、锡和碲的测定 电感耦合等离子体质谱法..... 99

附录 P（资料性附录）固体废物 甲醛和乙醛的测定 液相色谱法..... 110

附录 Q（资料性附录）固体废物 硫酸二甲酯和硫酸二乙酯的测定 气相色谱-质谱法..... 116

附录 R（资料性附录）固体废物 氯甲基甲醚和二氯甲基醚的测定 气相色谱法..... 123

附录 S（资料性附录）固体废物 丙烯酰胺的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法..... 129

附录 T（资料性附录）固体废物 环氧乙烷的测定 顶空/气相色谱-质谱法..... 136

附录 U（资料性附录）固体废物 N,N-二甲基甲酰胺的测定 顶空/气相色谱-质谱法..... 141

附录 V（资料性附录）固体废物 六溴环十二烷的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法..... 148

附录 W（资料性附录）固体废物 全氟辛基磺酸、全氟辛酸和全氟己基磺酸的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法..... 156

附录 X（资料性附录）固体废物 多溴二苯醚和多溴联苯的测定 气相色谱-质谱法..... 164

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，保护环境，保障人体健康，制定本标准。

本标准规定了危险废物的毒性物质含量鉴别。

本标准附录 A～附录 F 为规范性附录，附录 G～附录 X 为资料性附录。

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

——修订了术语和定义。

——修订了附录毒性物质名录和分析方法。

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 浸出毒性鉴别》（GB 5085.3）；

《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 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。

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

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 毒性物质含量鉴别》（GB 5085.6—2007）废止。

本标准由生态环境部解释。

危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别

1 适用范围

本标准规定了含有剧毒、有毒、致癌性、致突变性、生殖毒性物质和持久性有机污染物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毒性物质含量鉴别。

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 5085.3 危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别

GB 30000.18 化学品分类和标签规范 第 18 部分：急性毒性

GB 30000.22 化学品分类和标签规范 第 22 部分：生殖细胞致突变性

GB 30000.23 化学品分类和标签规范 第 23 部分：致癌性

GB 30000.24 化学品分类和标签规范 第 24 部分：生殖毒性

HJ 298 危险废物鉴别技术规范

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 687 固体废物 六价铬的测定 碱消解/火焰原子吸收分光光度法

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 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 950	固体废物	多环芳烃的测定	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 999	固体废物	氟的测定	碱熔-离子选择电极法
HJ 1025	固体废物	氨基甲酸酯类农药的测定	柱后衍生-高效液相色谱法
HJ 1026	固体废物	氨基甲酸酯类农药的测定	高效液相色谱-三重四极杆质谱法
HJ 1211	固体废物	无机元素的测定	波长色散 X 射线荧光光谱法
HJ 1460	固体废物	氰化物的测定	硝酸银滴定法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

剧毒物质 acutely toxic substance

具有非常强烈毒性危害，符合 GB 30000.18 中类别 1 或需要按照剧毒化学品管理的物质。

3.2

有毒物质 toxic substance

经吞食、吸入或皮肤接触后可能造成死亡或严重健康损害，符合 GB 30000.18 中类别 2、类别 3 或有充分依据表明可以分类为类别 2、类别 3 的物质。

3.3

致癌性物质 carcinogenic substance

可导致癌症或增加癌症发病率，符合 GB 30000.23 中类别 1A、类别 1B 的物质。

3.4

致突变性物质 mutagenic substance

可引起人类的生殖细胞突变并能遗传给后代，符合 GB 30000.22 中类别 1A、类别 1B 的物质。

3.5

生殖毒性物质 reproductive toxic substance

对成年男性或女性性功能和生育能力以及后代的发育具有有害影响，符合 GB 30000.24 中类别 1A、类别 1B 的物质。

3.6

持久性有机污染物 persistent organic pollutants

具有毒性、难降解和生物蓄积等特性，可以通过空气、水和迁徙物种长距离迁移并沉积，在沉积地的陆地生态系统和水域生态系统中蓄积的有机化学物质。

4 鉴别标准

符合下列条件之一的固体废物是危险废物。

- a) 含有本标准附录 A 中一种或一种以上剧毒物质的总含量≥0.1%。
- b) 含有本标准附录 B 中一种或一种以上有毒物质的总含量≥3%。
- c) 含有本标准附录 C 中一种或一种以上致癌性物质的总含量≥0.1%。
- d) 含有本标准附录 D 中一种或一种以上致突变性物质的总含量≥0.1%。
- e) 含有本标准附录 E 中一种或一种以上生殖毒性物质的总含量≥0.5%。
- f) 含有本标准附录 A 至附录 E 中两种及以上不同毒性物质，如果符合下式，按照危险废物管理：

$$\sum [(\frac{P_{T^+}}{L_{T^+}} + \frac{P_T}{L_T} + \frac{P_{Carc}}{L_{Carc}} + \frac{P_{Muta}}{L_{Muta}} + \frac{P_{Tera}}{L_{Tera}})] \geq 1 \tag{1}$$

式中： P_{T^+} ——固体废物中剧毒物质的含量；

P_T ——固体废物中有毒物质的含量；

P_{Carc} ——固体废物中致癌性物质的含量；

P_{Muta} ——固体废物中致突变性物质的含量；

P_{Tera} ——固体废物中生殖毒性物质的含量；

L_{T^+} 、 L_T 、 L_{Carc} 、 L_{Muta} 、 L_{Tera} ——分别为各种毒性物质在 a) ～e) 中规定的限值。

g) 含有本标准附录 F 中的任何一种持久性有机污染物（除多氯二苯并对二噁英、多氯二苯并呋喃外）的含量≥50 mg/kg；

h) 含有多氯二苯并对二噁英和多氯二苯并呋喃的含量≥15 μg TEQ/kg。

5 鉴别方法

5.1 采样方法、检测过程及检测结果判断按照 HJ 298 进行。

5.2 各毒性物质的测定按附录 A 至附录 F 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。

6 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
(规范性附录)
剧毒物质名录

表 A.1 剧毒物质名录

序号	中文名称	CAS 号	分析方法
1	百草枯及其盐类和酯类（以百草枯计）	/	GB 5085.3 附录 C
2	丙酮氰醇	75-86-5	本标准附录 G
3	丙烯醛	107-02-8	HJ 874
4	虫螨威	1563-66-2	GB 5085.3 附录 C
5	敌敌畏	62-73-7	HJ 963
6	1,2-二硝基苯	528-29-0	GB 5085.3 附录 G
7	1,3-二硝基苯	99-65-0	GB 5085.3 附录 G
8	1,4-二硝基苯	100-25-4	GB 5085.3 附录 G
9	2,4-二硝基苯胺	97-02-9	本标准附录 H
10	2,6-二硝基苯胺	606-22-4	本标准附录 H
11	二硝基邻甲酚	534-52-1	HJ 711, HJ 951
12	汞及其化合物 ^a	/	HJ 702
13	甲拌磷	298-02-2	HJ 768, HJ 963
14	2,4-甲苯二异氰酸酯	584-84-9	本标准附录 I
15	2,6-甲苯二异氰酸酯	91-08-7	本标准附录 I
16	4-甲氧基苯胺	104-94-9	本标准附录 H
17	磷胺	13171-21-6	本标准附录 J
18	硫丹及其异构体	115-29-7 959-98-8 33213-65-9 1031-07-8	HJ 912
19	六氯丁二烯	87-68-3	HJ 643, HJ 713, HJ 714, HJ 760
20	六氯环戊二烯	77-47-4	HJ 951
21	2-氯乙醇	107-07-3	本标准附录 G
22	灭多威	16752-77-5	HJ 1025, HJ 1026
23	氰化物 ^b	/	HJ 1460, GB 5085.3 附录 B
24	1,1,2,2-四氯乙烷	79-34-5	HJ 643, HJ 713, HJ 714, HJ 760
25	四乙基铅	78-00-2	HJ 766, HJ 781, HJ 786, HJ 787, HJ 1211
26	铊及其化合物 ^c	/	HJ 766, HJ 781
27	碳氯灵	297-78-9	本标准附录 J
28	羰基镍	13463-39-3	HJ 751, HJ 752, HJ 766, HJ 781, HJ 1211
29	涕灭威	116-06-3	HJ 1025, HJ 1026
30	五氯苯酚及其盐类和酯类（以五氯苯酚计）	/	HJ 711, HJ 951
31	溴丙酮	598-31-2	本标准附录 G
32	烟碱	54-11-5	GB 5085.3 附录 C

^a 包括汞、氰化汞、氯化汞、碘化亚汞、硝酸亚汞、溴化亚汞、氟化汞、硫化汞、氧化汞。当不能确定具体物质类型时，以汞元素含量的 1.63 倍计。

^b 包括氰化钡、氰化钙、氰化钾、氰化汞、氰化钠、氰化锌、氰化亚铜、氰化亚铜钠、氰化银。当不能确定具体物质类型时，以氰根含量的 6.39 倍计。

^c 包括铊、三碘化铊、碘化亚铊、氯化亚铊、溴化亚铊、磷酸亚铊、硫酸亚铊、氧化铊、氧化亚铊、氢氧化铊。当不能确定具体物质类型时，以铊元素含量的 1.62 倍计。

附 录 B
(规范性附录)
有毒物质名录

表 B.1 有毒物质名录

序号	中文名称	CAS 号	分析方法
1	氨基三唑	61-82-5	GB 5085.3 附录 C
2	百菌清	1897-45-6	GB 5085.3 附录 D
3	钡化合物 ^a	/	HJ 766, HJ 767, HJ 781, HJ 1211
4	倍硫磷	55-38-9	HJ 963
5	苯胺	62-53-3	本标准附录 H
6	1,4-苯二胺	106-50-3	本标准附录 H
7	1,4-苯二酚	123-31-9	本标准附录 J
8	苯乙烯	100-42-5	HJ 643, HJ 760, HJ 975, HJ 976
9	丙烯酸	79-10-7	本标准附录 K
10	草甘膦	1071-83-6	GB 5085.3 附录 F
11	2,4-滴	94-75-7	GB 5085.3 附录 C
12	敌百虫	52-68-6	GB 5085.3 附录 C
13	敌草快	85-00-7	GB 5085.3 附录 C
14	毒死蜱	2921-88-2	HJ 768, HJ 963
15	正丁醇	71-36-3	本标准附录 G
16	叔丁醇	75-65-0	本标准附录 G
17	毒草胺	1918-16-7	GB 5085.3 附录 C
18	2,4-二氨基甲苯	95-80-7	本标准附录 H
19	2,5-二氨基甲苯	95-70-5	本标准附录 H
20	2,6-二氨基甲苯	823-40-5	本标准附录 H
21	3,4-二氨基甲苯	496-72-0	本标准附录 H
22	1,2:3,4-二环氧丁烷	1464-53-5	本标准附录 G
23	N,N-二甲基苯胺	121-69-7	本标准附录 H
24	二甲基苯酚(总量)	/	HJ 951
25	1,2-二氯苯	95-50-1	HJ 643, HJ 760, HJ 951
26	1,3-二氯苯	541-73-1	HJ 643, HJ 760, HJ 951
27	2,4-二氯苯胺	554-00-7	本标准附录 H
28	2,5-二氯苯胺	95-82-9	本标准附录 H
29	2,6-二氯苯胺	608-31-1	本标准附录 H
30	3,4-二氯苯胺	95-76-1	本标准附录 H
31	3,5-二氯苯胺	626-43-7	本标准附录 H
32	3,4-二氯甲苯	95-75-0	GB 5085.3 附录 H
33	1,3-二氯-2-丙醇	96-23-1	本标准附录 G
34	1,2-二氯乙烷	107-06-2	HJ 643, HJ 713, HJ 714
35	1,1-二氯乙烯	75-35-4	HJ 713, HJ 714, HJ 643, HJ 760
36	二嗪农	333-41-5	HJ 768, HJ 963
37	2,4-二硝基甲苯	121-14-2	HJ 951
38	2,5-二硝基甲苯	619-15-8	GB 5085.3 附录 G
39	2,6-二硝基甲苯	606-20-2	HJ 951
40	钒	7440-62-2	HJ 766, HJ 781, HJ 1211
41	氟化物 ^b	7681-49-4	HJ 999, GB 5085.3 附录 A
42	甲醇	67-56-1	本标准附录 L
43	3-甲基苯胺	108-44-1	本标准附录 H
44	4-甲基苯胺	106-49-0	本标准附录 H
45	2-甲基苯酚	95-48-7	HJ 711, HJ 951
46	3-甲基苯酚	108-39-4	HJ 711

续表

序号	中文名称	CAS 号	分析方法
47	4-甲基苯酚	106-44-5	HJ 711, HJ 951
48	甲基溴	74-83-9	HJ 713, HJ 714
49	克来范	4234-79-1	GB 5085.3 附录 C
50	磷酸三丁酯	126-73-8	本标准附录 M
51	六六六（总量）	/	HJ 912
52	2-氯-4-硝基苯胺	121-87-9	本标准附录 H
53	2-氯苯胺	95-51-2	本标准附录 H
54	3-氯苯胺	108-42-9	本标准附录 H
55	4-氯苯胺	106-47-8	本标准附录 H
56	2-氯苯酚	95-57-8	HJ 711, HJ 951
57	3-氯苯酚	108-43-0	本标准附录 J
58	1-萘胺	134-32-7	本标准附录 H
59	1,2,4-三氯苯	120-82-1	GB 5085.3 附录 H
60	2,4,5-三氯苯胺	636-30-6	本标准附录 H
61	2,4,6-三氯苯胺	634-93-5	本标准附录 H
62	三氯甲烷	67-66-3	HJ 643, HJ 713, HJ 714, HJ 760
63	1,1,1-三氯乙烷	71-55-6	HJ 643, HJ 713, HJ 714, HJ 760
64	1,1,2-三氯乙烷	79-00-5	HJ 643, HJ 713, HJ 714, HJ 760
65	杀螟硫磷	122-14-5	本标准附录 J
66	石油溶剂（可提取石油烃）	/	本标准附录 N
67	1,2,4,5-四氯苯	95-94-3	GB 5085.3 附录 H
68	2,3,4,6-四氯苯酚	58-90-2	HJ 711
69	四氯硝基苯	117-18-0	GB 5085.3 附录 G
70	铈化合物 ^c	/	HJ 702, HJ 766, HJ 781
71	西维因	63-25-2	GB 5085.3 附录 C
72	锡及有机锡化合物（以锡计）	/	本标准附录 O
73	硒化合物 ^d	/	HJ 702, HJ 766
74	2-硝基苯胺	88-74-4	HJ 951
75	3-硝基苯胺	99-09-2	HJ 951
76	4-硝基苯胺	100-01-6	HJ 951
77	2-硝基苯酚	88-75-5	HJ 951
78	3-硝基苯酚	554-84-7	本标准附录 J
79	4-硝基苯酚	100-02-7	HJ 951
80	2-硝基丙烷	79-46-9	本标准附录 G
81	3-硝基甲苯	99-08-1	GB 5085.3 附录 G
82	4-硝基甲苯	99-99-0	GB 5085.3 附录 G
83	4-溴苯胺	106-40-1	本标准附录 H
84	亚碲酸钠	10102-20-2	本标准附录 O
85	乙腈	75-05-8	HJ 874
86	异佛尔酮	78-59-1	HJ 951

^a 包括氟化钡、氯化钡、碳酸钡。当不能确定具体物质类型时，以钡元素含量的 1.52 倍计。

^b 包括氟化铵、氟化钡、氟化钾、氟化锂、氟化钠、氟化锌。当不能确定具体物质类型时，以氟元素含量的 3.06 倍计。

^c 包括三硫化二铈、三氧化二铈、五氧化二铈。当不能确定具体物质类型时，以铈元素含量的 1.40 倍计。

^d 包括二氧化硒、氯化硒。当不能确定具体物质类型时，以硒元素含量的 1.45 倍计。

附 录 C
(规范性附录)
致癌性物质名录

表 C.1 致癌性物质名录

序号	中文名称	CAS 号	分析方法
1	4-氨基联苯	92-67-1	本标准附录 H
2	4-氨基偶氮苯	60-09-3	本标准附录 H
3	苯	71-43-2	HJ 643, HJ 760, HJ 975, HJ 976
4	苯并[a]蒽	56-55-3	HJ 892, HJ 950, HJ 951
5	苯并[b]荧蒽	205-99-2	HJ 892, HJ 950, HJ 951
6	苯并[j]荧蒽	205-82-3	本标准附录 J
7	苯并[k]荧蒽	207-08-9	HJ 892, HJ 950, HJ 951
8	丙烯腈	107-13-1	HJ 874
9	除草醚	1836-75-5	本标准附录 J
10	敌草隆	330-54-1	GB 5085.3 附录 C
11	二苯并[a, h]蒽	53-70-3	HJ 892, HJ 950, HJ 951
12	二甲基亚硝胺	62-75-9	HJ 951
13	1,2-二氯丙烷	78-87-5	HJ 643, HJ 713, HJ 714, HJ 760
14	α, α -二氯甲苯	98-87-3	GB 5085.3 附录 H
15	二氯甲烷	75-09-2	HJ 643, HJ 713, HJ 714, HJ 760
16	1,2-二溴乙烷	106-93-4	HJ 643, HJ 713, HJ 714, HJ 760
17	镉和镉化合物 ^a	/	HJ 766, HJ 781, HJ 786, HJ 787
18	钴化合物 ^b	/	HJ 766, HJ 781, HJ 1211
19	环氧氯丙烷	106-89-8	本标准附录 G
20	2-甲基苯胺	95-53-4	本标准附录 H
21	甲醛	50-00-0	本标准附录 P
22	2-甲氧基苯胺	90-04-0	本标准附录 H
23	联苯胺及其盐(以联苯胺计)	/	本标准附录 H
24	磷酸二(2,3-二溴丙基)酯	5412-25-9	本标准附录 M
25	磷酸三(2,3-二溴丙基)酯	126-72-7	本标准附录 M
26	六价铬化合物 ^c	/	HJ 687
27	硫酸二甲酯	77-78-1	本标准附录 Q
28	α -氯甲苯	100-44-7	GB 5085.3 附录 H
29	氯甲基甲醚	107-30-2	本标准附录 R
30	氯甲基醚	542-88-1	本标准附录 R
31	氯乙烯	75-01-4	HJ 643, HJ 713, HJ 714, HJ 760
32	2-萘胺	91-59-8	本标准附录 H
33	镍化合物 ^d	/	HJ 751, HJ 752, HJ 766, HJ 781, HJ 1211
34	铍和铍化合物 ^e	/	HJ 752, HJ 766, HJ 781
35	1,2,3-三氯丙烷	96-18-4	HJ 643, HJ 713, HJ 714, HJ 760
36	α, α, α -三氯甲苯	98-07-7	GB 5085.3 附录 H
37	三氯乙烯	79-01-6	HJ 643, HJ 713, HJ 714, HJ 760
38	四氯乙烯	127-18-4	HJ 643, HJ 713, HJ 714, HJ 760
39	砷和无机砷化合物 ^f	/	HJ 702, HJ 766, HJ 1211
40	无机铅化合物 ^g	/	HJ 766, HJ 781, HJ 786, HJ 787, HJ 1211
41	乙醛	75-07-0	本标准附录 P

^a 包括镉、碘酸镉、氟化镉、氟硼酸镉、硫化镉、硫酸镉、氯化镉、氰化镉、硝酸镉、溴酸镉、氧化镉。当不能确定具体物质类型时，以镉元素含量的 1.29 倍计。

^b 包括硫酸钴、氯化钴、硝酸钴，不包括镍钴锰酸锂。当不能确定具体物质类型时，以钴元素含量的 3.10 倍计。

^c 包括铬酸钾、铬酸钠、铬酸铍、铬酸铅、铬酸、三氧化铬、氧氯化铬、重铬酸铵、重铬酸钡、重铬酸钾、重铬酸锂、重铬酸铝、重铬酸钠、重铬酸锌。当不能确定具体物质类型时，以六价铬含量的 3.73 倍计。

续表

序号	中文名称	CAS 号	分析方法
	^d 包括硫酸镍、氯化镍、氰化镍、硝酸镍、亚硝酸镍、氧化镍、硫化镍、氢氧化镍、醋酸镍，不包括镍钴锰酸锂。当不能确定具体物质类型时，以镍元素含量的 3.11 倍计。 ^e 包括铍、铬酸铍、硫酸铍、硫酸铍钾、氯化铍、氢氧化铍、碳酸铍、硝酸铍、氧化铍。当不能确定具体物质类型时，以铍元素含量的 4.78 倍计。 ^f 包括砷、三氧化二砷、五氧化二砷、焦砷酸、偏砷酸、偏砷酸钠、三氟化砷、三氯化砷、三溴化砷、砷化汞、砷化镓、砷化氢、砷化锌、砷酸、砷酸铵、砷酸钡、砷酸二氢钾、砷酸二氢钠、砷酸钙、砷酸汞、砷酸钾、砷酸镁、砷酸钠、砷酸铅、砷酸氢二铵、砷酸氢二钠、砷酸锑、砷酸铁、砷酸铜、砷酸锌、砷酸亚铁、亚砷酸钡、亚砷酸钙、亚砷酸钾、亚砷酸钠、亚砷酸铅、亚砷酸锶、亚砷酸铁、亚砷酸铜、亚砷酸锌。当不能确定具体物质类型时，以砷元素含量的 4.20 倍计。 ^g 包括一氧化铅、二氧化铅、四氧化三铅、氧化铅、氟化铅、四氟化铅、四氯化铅、铬酸铅、硅酸铅、硫酸铅、砷酸铅、硝酸铅、溴酸铅、磷酸铅、六氟硅酸铅。当不能确定具体物质类型时，以铅元素含量的 2.23 倍计。		

附 录 D
(规范性附录)
致突变性物质名录

表 D.1 致突变性物质名录

序号	中文名称	CAS 号	分析方法
1	苯并[a]芘	50-32-8	HJ 892, HJ 950, HJ 951
2	苯菌灵	17804-35-2	GB 5085.3 附录 C
3	丙烯酰胺	79-06-1	本标准附录 S
4	1,2-二溴-3-氯丙烷	96-12-8	HJ 713, HJ 714
5	六甲基磷酰三胺	680-31-9	本标准附录 J
6	硫酸二乙酯	64-67-5	本标准附录 Q
7	2-硝基甲苯	88-72-2	GB 5085.3 附录 G
8	环氧丙烷	75-56-9	本标准附录 G
9	环氧乙烷	75-21-8	本标准附录 T

附 录 E
(规范性附录)
生殖毒性物质名录

表 E.1 生殖毒性物质名录

序号	中文名称	CAS 号	分析方法
1	醋酸铅	301-04-2	HJ 766, HJ 781, HJ 786, HJ 787, HJ 1211
2	叠氮化铅	13424-46-9	HJ 766, HJ 781, HJ 786, HJ 787, HJ 1211
3	N,N-二甲基甲酰胺	68-12-2	本标准附录 U
4	甲基磺酸铅(II)	17570-76-2	HJ 766, HJ 781, HJ 786, HJ 787, HJ 1211
5	邻苯二甲酸二丁酯	84-74-2	HJ 951
6	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	117-81-7	HJ 951
7	磷酸三甲苯酯	1330-78-5	本标准附录 M
8	六溴环十二烷(总量)	/	本标准附录 V
9	全氟辛基磺酸及其盐类和全氟辛基磺酰氟 (PFOS 类, 以全氟辛基磺酸计)	/	本标准附录 W
10	全氟辛酸及其盐类和相关化合物(PFOA 类, 以 全氟辛酸计)	/	本标准附录 W
11	十溴二苯醚	1163-19-5	本标准附录 X
12	收敛酸铅	15245-44-0	HJ 766, HJ 781, HJ 786, HJ 787, HJ 1211
13	四甲基铅	75-74-1	HJ 766, HJ 781, HJ 786, HJ 787, HJ 1211
14	乙二醇甲醚	109-86-4	本标准附录 G、I
15	乙二醇乙醚	110-80-5	本标准附录 G

附 录 F
(规范性附录)
持久性有机污染物名录

表 F.1 持久性有机污染物名录

序号	中文名称	CAS 号	分析方法
1	多氯联苯（总量）	/	HJ 891
2	氯丹	57-74-9	HJ 912
3	滴滴涕	50-29-3	HJ 912
4	六氯苯	118-74-1	HJ 912, HJ 951
5	灭蚁灵	2385-85-5	HJ 912
6	艾氏剂	309-00-2	HJ 912
7	狄氏剂	60-57-1	HJ 912
8	异狄氏剂	72-20-8	HJ 912
9	七氯	76-44-8	HJ 912
10	多氯二苯并对二噁英和多氯二苯并呋喃（总量）	/	HJ 77.3

附 录 G
(资料性附录)

固体废物 醇类、酮类等 16 种挥发性有机物的测定 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醇类、酮类等 16 种挥发性有机物的气相色谱-质谱法。

本方法适用于固体废物中醇类、酮类等 16 种挥发性有机化合物的测定。

当取样量为 5 g，定容体积为 10 mL 时，目标化合物的方法检出限为 0.0005 g/kg~0.05 g/kg，测定下限为 0.0020 g/kg~0.20 g/kg（表 G.1）。

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

G.3 方法原理

样品中的目标化合物经提取液提取后，采用直接进样或吹扫捕集方式进入气相色谱系统分离，用质谱仪检测。通过保留时间和特征离子丰度比进行定性，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 甲醇（CH₃OH）：色谱纯。

G.5.2 乙腈（C₂H₃N）：色谱纯。

G.5.3 标准贮备液 I： $\rho=10000$ mg/L。

可购买市售以甲醇为溶剂的环氧丙烷、叔丁醇、1-丁醇、2-硝基丙烷、表氯醇、溴丙酮、丙酮、2-丁醇、异丁醇、五氯乙烷的有证标准溶液。也可用标准物质配制，溶剂为甲醇。按标准溶液证书要求保

存。

G.5.4 标准使用液 I: $\rho=100\text{ mg/L}$ 。

移取适量标准贮备液 (G.5.3)，用甲醇 (G.5.1) 稀释，配制浓度为 100 mg/L 的标准使用液。 4°C 以下避光保存，保存期为 1 个月。

G.5.5 标准贮备液 II: $\rho=1000\text{ mg/L}$ 。

可购买市售以乙腈为溶剂的乙二醇甲醚、乙二醇乙醚、1,2:3,4-二环氧丁烷、2-氯乙醇、1,3-二氯-2-丙醇、丙酮氰醇的有证标准溶液。也可用标准物质配制，溶剂为乙腈。按标准溶液证书要求保存。

G.5.6 标准使用液 II: $\rho=100\text{ mg/L}$ 。

移取适量标准贮备液 (G.5.5)，用乙腈 (G.5.2) 稀释，配制浓度为 100 mg/L 的标准使用液。临用现配。

G.5.7 内标贮备液 I: $\rho=2000\text{ mg/L}$ 。

选用氟苯作为内标，也可使用同位素取代的其他目标化合物作为内标。可购买市售有证标准溶液，按标准溶液证书要求保存。

G.5.8 内标使用液 I: $\rho=20.0\text{ mg/L}$ 。

移取适量内标贮备液 (G.5.7)，用甲醇 (G.5.1) 稀释，配制浓度为 20.0 mg/L 的内标使用液， 4°C 以下避光保存。

G.5.9 内标贮备液 II: $\rho=2000\text{ mg/L}$ 。

选用氯苯- d_5 作为内标，也可使用同位素取代的其他目标化合物作为内标。可购买市售有证标准溶液，按标准溶液证书要求保存。

G.5.10 内标使用液 II: $\rho=20.0\text{ mg/L}$ 。

移取适量内标贮备液 (G.5.9)，用乙腈 (G.5.2) 稀释，配制浓度为 20.0 mg/L 的内标使用液， 4°C 以下避光保存。

G.5.11 4-溴氟苯 (BFB) 贮备液: $\rho=2000\text{ mg/L}$ 。

可购买市售有证标准溶液，按标准溶液证书要求保存。

G.5.12 4-溴氟苯 (BFB) 使用液: $\rho=25.0\text{ mg/L}$ 。

移取适量 4-溴氟苯贮备液 (G.5.11)，用甲醇 (G.5.1) 稀释，配制浓度为 25.0 mg/L 的 4-溴氟苯使用液， 4°C 以下避光保存。

G.5.13 石英砂: $150\text{ }\mu\text{m}\sim 850\text{ }\mu\text{m}$ (100 目 $\sim$ 20 目)。

在马弗炉中 400°C 灼烧 4 h，使用前需要通过检验，确认无目标物或目标物低于方法检出限。

G.5.14 无水硫酸钠 (Na_2SO_4)。

在马弗炉中 400°C 灼烧 4 h，冷却后装入具塞磨口玻璃瓶中密封保存。

G.5.15 针式微孔滤膜过滤器: 孔径 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ ，亲水醋酸纤维、聚四氟乙烯等不干扰目标物测试的材质。

G.5.16 氦气: 纯度 $\geq 99.99\%$ 。

G.5.17 氮气: 纯度 $\geq 99.99\%$ 。

G.6 仪器和设备

G.6.1 采样瓶：棕色玻璃瓶，具有聚四氟乙烯衬垫螺旋盖。

G.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。

G.6.3 吹扫捕集装置：吹扫装置能直接连接到色谱部分，并能自动启动色谱，应带有 5 mL 或 25 mL 的吹扫管。捕集管中的吸附剂为 1/3 聚 2,6-二苯基对苯醚、1/3 硅胶、1/3 活性炭混合吸附剂，或其他等效吸附剂。

G.6.4 色谱柱 I：60 m（柱长）×0.25 mm（内径）×1.4 μm（膜厚），固定相为 6%氰丙基苯基-94%二甲基聚硅氧烷，或其他等效毛细管柱。

G.6.5 色谱柱 II：30 m（柱长）×0.25 mm（内径）×0.25 μm（膜厚），固定相为硝基对苯二甲酸改性的聚乙二醇（PEG）强极性色谱柱，或其他等效毛细管柱。

G.6.6 天平：分度值为 0.01 g。

G.6.7 往复式振荡器：振荡频率 150 次/min，可固定样品瓶。

G.6.8 玻璃离心瓶：50 mL 棕色玻璃瓶，具有聚四氟乙烯衬垫螺旋盖。

G.6.9 便携式冷藏箱：温度可达 4℃ 以下。

G.6.10 VOA 瓶：40 mL 棕色玻璃瓶，具有聚四氟乙烯衬垫螺旋盖。

G.6.11 一般实验室常用仪器和设备。

G.7 样品

G.7.1 样品的采集与保存

G.7.1.1 样品的采集

按照 HJ/T20 和 HJ 298 的相关规定进行固体废物样品的采集和保存。样品采集时勿搅动固体废物，以免造成目标化合物的挥发。用金属或木质工具将样品尽快采集至采样瓶中，并尽量填满。快速清除样品瓶螺纹及外表面上黏附的样品，密封样品瓶，置于冷藏箱（G.6.9）内 4℃ 以下冷藏、避光运输。

G.7.1.2 样品的保存

样品应于 4℃ 以下冷藏避光保存，10 d 内完成分析。

G.7.2 试样的制备

（1）目标化合物 I 的制备

取出采样瓶，待恢复至室温后，称取 5 g（精确至 0.01 g）样品置于玻璃离心瓶（G.6.8）中，迅速加入 10 mL 甲醇（G.5.1），密封，在往复式振荡器（G.6.7）上以 150 次/min 的频率振荡 15 min，静置沉降，必要时，提取液可进行离心分离。另取干净的 VOA 瓶（G.6.10），加入 5 mL 实验用水，再加入 100 μL 提取液、10 μL 内标使用液 I（G.5.8），待测。

（2）目标化合物 II 的制备

取出采样瓶，待恢复至室温后，称取 5 g（精确至 0.01 g）样品置于玻璃离心瓶（G.6.8）中，迅速加入 10 mL 乙腈（G.5.2），密封，在往复式振荡器（G.6.7）上以 150 次/min 的频率振荡 15 min，静置沉降后，必要时，提取液可进行离心分离。取 3 mL 上清液于离心管中，加入 1 g 无水硫酸钠（G.5.14），

旋涡分散，静置沉降后用滤膜（G.5.15）过滤，移取 1 mL 滤液于色谱瓶中，加入 10 μ L 内标使用液 II（G.5.10），待测。

注 1：目标化合物 I 包括环氧丙烷、叔丁醇、1-丁醇、2-硝基丙烷、表氯醇、溴丙酮、丙酮、2-丁醇、异丁醇、五氯乙烷；目标化合物 II 包括乙二醇甲醚、乙二醇乙醚、1,2:3,4-二环氧丁烷、2-氯乙醇、1,3-二氯-2-丙醇、丙酮氰醇。

注 2：可根据样品浓度适当增加或减少取样量。

注 3：若提取液中目标物浓度较高，可加入适量提取液进行稀释。

注 4：若样品为液态，振荡提取后，将提取液全部转移至 25 mL 容量瓶中，用提取试剂定容。

G.7.3 空白试样的制备

用石英砂（G.5.13）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（G.7.2）相同的步骤制备实验室空白试样。

G.8 分析步骤

G.8.1 目标化合物 I 仪器参考条件

G.8.1.1 吹扫捕集装置参考条件

吹扫流量：40 mL/min；吹扫温度：20℃；吹扫时间：11 min；干吹时间：2 min；预脱附温度：180℃；脱附温度：190℃；脱附时间：2 min；烘烤温度：260℃；烘烤时间：5 min；传输线温度：170℃。

G.8.1.2 气相色谱参考条件

使用色谱柱 I（G.6.4）。进样口温度：200℃；载气：氦气；进样模式：分流进样（分流比 30:1）；柱流量（恒流模式）：1.5 mL/min；升温程序：35℃保持 2 min，以 5℃/min 升至 120℃，再以 10℃/min 升至 200℃，保持 3 min。

G.8.1.3 质谱参考条件

离子源：电子轰击离子源（EI）；离子化能量：70 eV；离子源温度：230℃；传输线温度：230℃；扫描方式：全扫描（Full Scan）或选择离子扫描（SIM）；质量扫描范围：35 amu~300 amu。

目标化合物定量、定性离子参考表 G.1。

G.8.2 目标化合物 II 仪器参考条件

G.8.2.1 气相色谱参考条件

使用色谱柱 II（G.6.5）。进样口温度：200℃；载气：氦气；进样模式：分流进样（分流比 3:1）；柱流量（恒流模式）：1.0 mL/min；升温程序：50℃保持 2 min，以 5℃/min 升至 120℃，再以 10℃/min 升至 200℃，保持 3 min。

G.8.2.2 质谱参考条件

离子源：电子轰击离子源（EI）；离子化能量：70 eV；离子源温度：230℃；传输线温度：200℃；扫描方式：全扫描（Full Scan）或选择离子扫描（SIM）；扫描范围：35 amu~300 amu。

目标化合物定量、定性离子参考表 G.2。

G.8.3 质谱性能检查

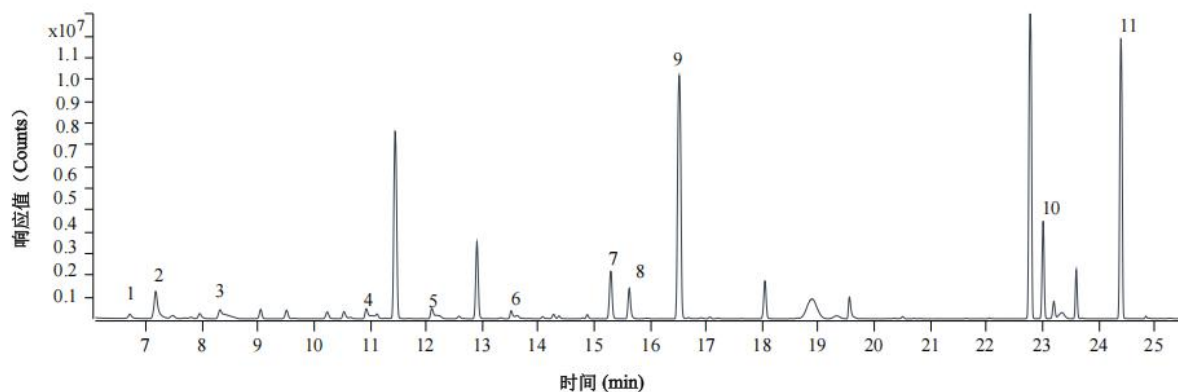
样品分析前，用 BFB 使用液（G.5.12）对气相色谱-质谱系统进行性能检查，进样口直接进样 1.0 μ L，

得到的 BFB 关键离子丰度应满足表 G.3 要求。

G.8.4 标准曲线的建立

G.8.4.1 目标化合物 I 标准曲线

移取适量目标化合物的标准使用液 I (G.5.4) 至盛有 5 mL 实验用水的 VOA 瓶 (G.6.10) 中, 配制参考质量浓度分别为 0.2 mg/L、0.4 mg/L、1.0 mg/L、1.5 mg/L、2.0 mg/L、4.0 mg/L 的标准系列, 并分别加入 10 μ L 内标使用液 (G.5.8), 立即密封。按照仪器参考条件 (G.8.1), 从低浓度到高浓度依次测定, 以目标化合物的质量浓度为横坐标, 峰面积和对应内标质量浓度乘积与对应内标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 I 的总离子流色谱图参见图 G.1。

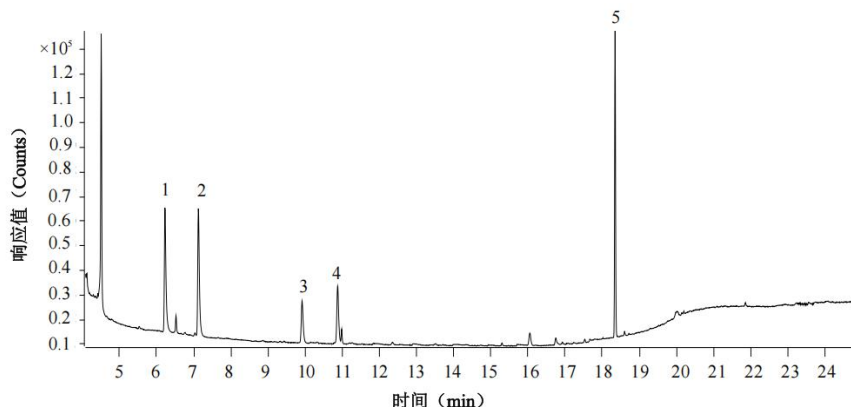


1——环氧丙烷; 2——丙酮; 3——叔丁醇; 4——2-丁醇; 5——异丁醇; 6——1-丁醇; 7——2-硝基丙烷; 8——环氧氯丙烷; 9——溴丙烷; 10——五氯乙烷。

图 G.1 目标化合物 I 总离子流色谱图

G.8.4.2 目标化合物 II 标准曲线

移取适量的目标化合物的标准使用液 II (G.5.6) 于 5 mL 容量瓶, 并加入 20.0 μ L 内标标准使用液 II (G.5.10), 用乙腈定容, 配制成不少于 5 个 (不含零浓度点) 标准系列, 目标化合物的参考质量浓度见表 G.4。按照仪器参考条件 (G.8.2), 从低浓度到高浓度依次测定, 以目标化合物的质量浓度为横坐标, 峰面积和对应内标质量浓度乘积与对应内标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 II 的总离子流色谱图参见图 G.2 和图 G.3。



1——乙二醇甲醚; 2——乙二醇乙醚; 3——1,2,3,4-二环氧丁烷; 4——2-氯乙醇; 5——1,3-二氯-2-丙醇。

图 G.2 目标化合物 II 总离子流色谱图

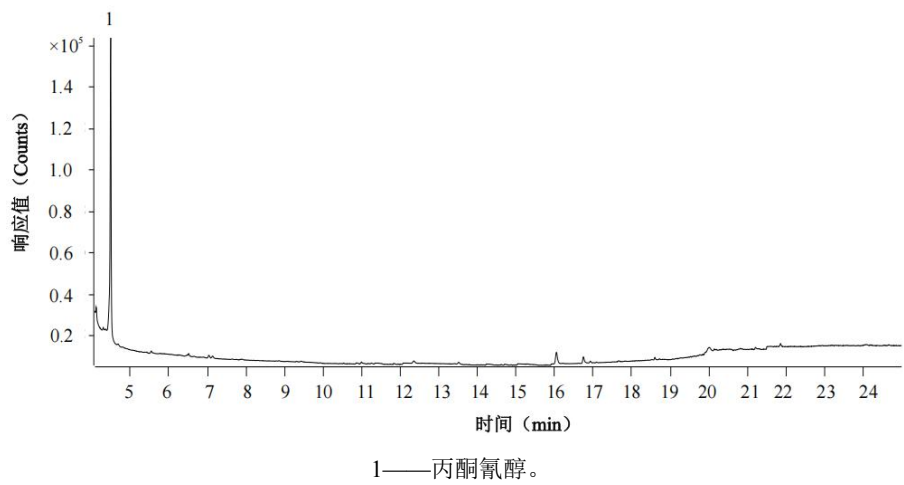


图 G. 3 丙酮氰醇的总离子流色谱图

G. 8. 5 试样的测定

按照与标准曲线的建立（G.8.4）相同的仪器条件进行试样（G.7.2）的测定。

G. 8. 6 空白试验

按照与试样测定相同的仪器条件进行空白试样（G.7.3）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应控制在±0.3 min 或相对偏差±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±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。

G. 9. 2 定量分析

根据定量离子的响应值，采用内标法进行定量。当样品中目标化合物的定量离子有干扰时，可使用辅助离子定量。

G. 9. 2. 1 平均相对响应因子法计算

标准系列第 i 点中目标化合物 j 的相对响应因子，按公式（G.1）进行计算。

$$RRF_{ij} = \frac{A_{ij}}{A_{IS,ij}} \times \frac{\rho_{IS,ij}}{\rho_{ij}} \tag{G.1}$$

式中： RRF_{ij} ——标准系列中第 i 点目标化合物 j 的相对响应因子；

A_{ij} ——标准系列中第 i 点目标化合物 j 定量离子的响应值；

$A_{IS,ij}$ ——标准系列中第 i 点与目标化合物 j 相对应内标定量离子的响应值；

$\rho_{IS,ij}$ ——标准系列中目标化合物 j 相对应内标物的质量浓度，mg/L；

ρ_{ij} ——标准系列中第 i 点目标化合物 j 的质量浓度, mg/L。

目标化合物 j 的平均相对响应因子, 按公式 (G.2) 进行计算。

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

式中: $\overline{RRF}_j$ ——目标化合物 j 的平均相对响应因子;

RRF_{ij} ——标准系列中第 i 点目标化合物 j 的相对响应因子;

n ——标准系列点数。

试样中目标化合物的质量浓度, 按公式 (G.3) 进行计算。

$$\rho_j = \frac{A_x \times \rho_{is}}{A_{is} \times \overline{RRF}_j} \quad (\text{G.3})$$

式中: ρ_j ——试样中目标化合物 j 的质量浓度, mg/L;

A_x ——试样中目标化合物定量离子的响应值;

ρ_{is} ——试样中内标物的质量浓度, mg/L;

A_{is} ——试样中内标定量离子的响应值;

$\overline{RRF}_j$ ——目标化合物 j 的平均相对响应因子。

G.9.2.2 标准曲线法计算

试样中目标化合物质量浓度通过相应的标准曲线计算。

G.9.3 结果计算

G.9.3.1 目标化合物I结果计算

样品中目标化合物 I 的含量, 按公式 (G.4) 计算。

$$w_j = \frac{\rho_j \times V_c \times 5}{V_s \times m} \times \frac{1}{1000} \quad (\text{G.4})$$

式中: w_j ——样品中目标化合物 j 的含量, g/kg;

ρ_j ——试样中目标化合物 j 的质量浓度, mg/L;

V_c ——提取液体积, mL;

V_s ——用于吹扫的提取液体积, mL;

m ——样品质量, g。

G.9.3.2 目标化合物II结果计算

样品中目标化合物 II 的含量, 按公式 (G.5) 计算。

$$w_j = \frac{\rho_j \times V_c}{m} \times \frac{1}{1000} \quad (\text{G.5})$$

式中: w_j ——样品中目标化合物 j 的含量, g/kg;

ρ_j ——试样中目标化合物 j 的质量浓度, mg/L;

V_c ——提取液体积, mL;

m ——样品质量, g。

G.9.4 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。

G.10 准确度

G.10.1 精密度

6家实验室分别对目标化合物I加标浓度为0.050 g/kg、0.250 g/kg、0.500 g/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1.7%~23%、2.2%~21%、1.4%~16%；实验室间相对标准偏差分别为9.0%~21%、5.2%~23%、7.2%~22%；重复性限分别为0.007 g/kg~0.017 g/kg、0.041 g/kg~0.085 g/kg、0.062 g/kg~0.105 g/kg；再现性限分别为0.016 g/kg~0.027 g/kg、0.048 g/kg~0.147 g/kg、0.118 g/kg~0.265 g/kg。

6家实验室分别对目标化合物I加标浓度为0.050 g/kg、0.250 g/kg、0.500 g/kg的废有机溶剂统一样品重复测定6次：实验室内相对标准偏差分别为1.0%~29%、0.7%~23%、2.7%~17%；实验室间相对标准偏差分别为12%~19%、8.4%~21%、6.5%~20%；重复性限分别为0.007 g/kg~0.018 g/kg、0.027 g/kg~0.061 g/kg、0.080 g/kg~0.14 g/kg；再现性限分别为0.018 g/kg~0.028 g/kg、0.061 g/kg~0.127 g/kg、0.122 g/kg~0.274 g/kg。

6家实验室分别对丙酮氰醇加标浓度为0.0050 g/kg、0.0250 g/kg、0.0500 g/kg，以及目标化合物II的其他目标化合物加标浓度为0.0010 g/kg、0.0050 g/kg、0.0500 g/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1.1%~20%、1.0%~16%、1.5%~21%；实验室间相对标准偏差分别为15%~25%、14%~19%、13%~20%；重复性限分别为0.0002 g/kg~0.0009 g/kg、0.0009 g/kg~0.0045 g/kg、0.0059 g/kg~0.0379 g/kg；再现性限分别为0.0004 g/kg~0.0016 g/kg、0.0016 g/kg~0.0087 g/kg、0.0164 g/kg~0.102 g/kg。

6家实验室分别对丙酮氰醇加标浓度为0.0050 g/kg、0.0250 g/kg、0.0500 g/kg，以及目标化合物II的其他目标化合物加标浓度为0.0010 g/kg、0.0050 g/kg、0.0500 g/kg的废有机溶剂统一样品重复测定6次：实验室内相对标准偏差分别为1.2%~20%、1.2%~16%、1.6%~18%；实验室间相对标准偏差分别为13%~26%、12%~22%、16%~28%；重复性限分别为0.0001 g/kg~0.0009 g/kg、0.0006 g/kg~0.0041 g/kg、0.0070 g/kg~0.0405 g/kg；再现性限分别为0.0003 g/kg~0.0021 g/kg、0.0013 g/kg~0.0105 g/kg、0.0175 g/kg~0.0914 g/kg。

精密度数据参见表G.5。

G.10.2 正确度

6家实验室分别对目标化合物I加标浓度为0.050 g/kg、0.250 g/kg、0.500 g/kg的废盐统一样品重复测定6次：加标回收率范围分别为93.2%~106%、92.5%~107%、92.9%~102%，加标回收率最终值分别为93.2%±14.8%~106%±33.0%、92.5%±21.8%~107%±29.0%、92.9%±24.6%~102%±31.4%。

6家实验室分别对目标化合物I加标浓度为0.050 g/kg、0.250 g/kg、0.500 g/kg的废有机溶剂统一样品重复测定6次：加标回收率范围分别为94.6%~105%、93.7%~101%、93.2%~100%，加标回收率最终值分别为94.6%±26.2%~105%±34.4%、93.7%±29.0%~101%±32.0%、93.2%±24.2%~100%±36.2%。

6家实验室分别对丙酮氰醇加标浓度为0.0050 g/kg、0.0250 g/kg、0.0500 g/kg，以及目标化合物II的其他目标化合物加标浓度为0.0010 g/kg、0.0050 g/kg、0.0500 g/kg的废盐统一样品重复测定6次：加标回收率范围分别为71.1%~85.8%、73.5%~83.5%、69.8%~83.8%，加标回收率最终值分别为71.1%

±20.2%~85.8%±35.6%、73.5%±21.8%~83.5%±31.6%、69.8%±27.6%~83.8%±21.4%。

6家实验室分别对丙酮氰醇加标浓度为0.0050 g/kg、0.0250 g/kg、0.0500 g/kg，以及目标化合物Ⅱ的其他目标化合物加标浓度为0.0010 g/kg、0.0050 g/kg、0.0500 g/kg的废有机溶剂统一样品重复测定6次：加标回收率范围分别为69.4%~85.8%、70.4%~79.9%、68.9%~81.9%，加标回收率最终值分别为69.4%±27.0%~85.8%±37.4%、70.4%±28.0%~79.9%±31.2%、68.9%±23.8%~81.9%±45.8%。

正确度数据参见表G.6。

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6个浓度点(含零浓度点)，目标化合物相对响应因子的相对标准偏差应≤20%，标准曲线相关系数应≥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±20%以内。

G.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。

G.11.4 基质加标

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

表 G.1 目标化合物的检出限和测定下限

序号	化合物名称	检出限 (g/kg)	测定下限 (g/kg)
1	环氧丙烷	0.009	0.036
2	1-丁醇	0.009	0.036
3	2-丁醇	0.009	0.036
4	2-硝基丙烷	0.008	0.032
5	丙酮	0.009	0.036
6	表氯醇	0.009	0.036
7	叔丁醇	0.009	0.036
8	五氯乙烷	0.009	0.036
9	溴丙酮	0.05	0.20
10	异丁醇	0.009	0.036
11	乙二醇甲醚	0.0008	0.0032
12	乙二醇乙醚	0.0005	0.0020
13	1,2:3,4-二环氧丁烷	0.001	0.004
14	2-氯乙醇	0.0008	0.0032
15	1,3-二氯-2-丙醇	0.0008	0.0032
16	丙酮氰醇	0.009	0.036

表 G.2 目标化合物的定量、定性离子

序号	化合物名称	CAS 号	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	环氧丙烷	75-56-9	43	28, 58
2	叔丁醇	75-65-0	59	57, 41
3	1-丁醇	71-36-3	56	41, 31
4	2-硝基丙烷	79-46-9	51	43, 41, 39
5	表氯醇	106-89-8	57	49, 62
6	溴丙酮	598-31-2	93	43, 136
7	丙酮	67-64-1	58	43, 42
8	2-丁醇	78-92-2	45	59, 31
9	异丁醇	78-83-1	43	74, 41
10	五氯乙烷	76-01-7	167	117, 119, 130
11	乙二醇甲醚	109-86-4	45	76, 47
12	乙二醇乙醚	110-80-5	59	45, 72
13	1,2:3,4-二环氧丁烷	1464-53-5	55	29, 31
14	2-氯乙醇	107-07-3	31	44, 49
15	丙酮氰醇	75-86-5	70	43, 58
16	1,3-二氯-2-丙醇	96-23-1	79	81, 43

表 G.3 BFB 关键离子丰度评价标准

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
50	基峰的 15%~40%	174	大于基峰的 50%
75	基峰的 30%~60%	175	174 峰的 5%~9%
95	基峰, 100%相对丰度	176	174 峰的 95%~101%
96	基峰的 5%~9%	177	176 峰的 5%~9%
173	小于 174 峰的 2%	——	——

表 G.4 目标化合物 II 线性配制浓度 (单位: mg/L)

化合物名称	STD 1	STD 2	STD 3	STD 4	STD 5
乙二醇甲醚	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0
乙二醇乙醚	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0
1,2:3,4-二环氧丁烷	0.2	0.4	1.0	2.0	5.0
2-氯乙醇	0.2	0.4	1.0	2.0	5.0
丙酮氰醇	0.5	1.0	2.0	5.0	10.0
1,3-二氯-2-丙醇	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0

表 G.5 方法精密度汇总表

目标化合物	样品类型	加标水平 (g/kg)	实验室内相对偏差范围 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (g/kg)	再现性限 (g/kg)
1-丁醇	废盐	0.050	2.2~20	9.0	0.013	0.016
		0.250	3.3~11	5.2	0.016	0.021
		0.500	2.6~9.7	8.6	0.041	0.048
	废有机溶剂	0.050	2.8~25	15	0.061	0.073
		0.250	2.2~18	8.4	0.074	0.119
		0.500	3.8~8.6	8.7	0.082	0.126
2-丁醇	废盐	0.050	1.9~9.4	14	0.012	0.018
		0.250	3.0~15	7.6	0.008	0.018
		0.500	2.6~16	12	0.053	0.065
	废有机溶剂	0.050	3.8~15	12	0.047	0.067
		0.250	4.6~11	8.9	0.093	0.153
		0.500	3.5~16	12	0.091	0.153
2-硝基丙烷	废盐	0.050	2.1~13	17	0.007	0.019
		0.250	3.1~9.7	17	0.007	0.021
		0.500	2.3~9.2	18	0.032	0.088
	废有机溶剂	0.050	1.7~8.3	16	0.041	0.101
		0.250	2.8~7.4	15	0.069	0.220
		0.500	2.9~11	12	0.083	0.158
表氯醇	废盐	0.050	1.7~23	15	0.009	0.024
		0.250	3.0~21	18	0.012	0.021
		0.500	1.4~9.4	13	0.053	0.109
	废有机溶剂	0.050	1.9~14	19	0.054	0.113
		0.250	2.8~23	18	0.063	0.155
		0.500	3.5~12	12	0.080	0.153
丙酮	废盐	0.050	3.3~8.1	19	0.009	0.024
		0.250	2.2~11	16	0.012	0.026
		0.500	2.9~12	17	0.045	0.092
	废有机溶剂	0.050	1.2~18	19	0.042	0.107
		0.250	2.6~12	14	0.097	0.177
		0.500	2.8~8.5	13	0.093	0.224
环氧丙烷	废盐	0.050	5.3~15	19	0.009	0.018
		0.250	3.4~15	23	0.014	0.026
		0.500	3.2~8.1	22	0.056	0.147
	废有机溶剂	0.050	1.0~8.1	13	0.038	0.127
		0.250	1.2~7.5	21	0.083	0.265
		0.500	3.6~10	18	0.092	0.227
叔丁醇	废盐	0.050	3.9~15	17	0.017	0.025
		0.250	3.1~14	18	0.014	0.021
		0.500	2.7~16	14	0.065	0.119
	废有机溶剂	0.050	3.7~17	14	0.061	0.089
		0.250	4.6~18	12	0.105	0.184
		0.500	2.7~12	9.4	0.090	0.140

续表

目标化合物	样品类型	加标水平 (g/kg)	实验室内相对偏差范围 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (g/kg)	再现性限 (g/kg)
五氯乙烷	废盐	0.050	4.3~17	21	0.012	0.027
		0.250	4.3~18	17	0.018	0.028
		0.500	2.6~8.3	20	0.085	0.123
	废有机溶剂	0.050	4.1~29	19	0.027	0.115
		0.250	0.7~6.4	19	0.076	0.238
		0.500	2.7~17	20	0.138	0.274
溴丙酮	废盐	0.050	2.8~19	18	0.013	0.023
		0.250	2.2~16	17	0.009	0.020
		0.500	2.8~5.4	19	0.056	0.077
	废有机溶剂	0.050	2.5~9.8	16	0.062	0.115
		0.250	4.3~14	10	0.062	0.238
		0.500	3.6~9.3	12	0.087	0.158
异丁醇	废盐	0.050	2.4~16	14	0.014	0.021
		0.250	3.4~16	8.2	0.010	0.020
		0.500	3.0~12	7.2	0.048	0.064
	废有机溶剂	0.050	3.1~14	16	0.041	0.061
		0.250	3.5~11	8.4	0.088	0.118
		0.500	3.2~14	6.5	0.103	0.122
1,2,3,4-二环氧丁烷	废盐	0.0010	1.5~20	21	0.0002	0.0005
		0.0050	1.0~16	14	0.0010	0.0018
		0.0500	1.5~12	13	0.0071	0.0164
	废有机溶剂	0.0010	1.8~20	19	0.0002	0.0004
		0.0050	1.5~14	12	0.0006	0.0013
		0.0500	1.7~12	21	0.0073	0.0242
1,3-二氯-2-丙醇	废盐	0.0010	1.5~18	16	0.0002	0.0004
		0.0050	1.7~16	14	0.0011	0.0018
		0.0500	3.0~21	16	0.0100	0.0194
	废有机溶剂	0.0010	1.5~18	22	0.0002	0.0006
		0.0050	1.4~15	18	0.0008	0.0020
		0.0500	1.7~11	28	0.0070	0.0326
乙二醇甲醚	废盐	0.0010	2.7~12	16	0.0002	0.0004
		0.0050	1.5~14	15	0.0009	0.0018
		0.0500	2.2~12	20	0.0077	0.0230
	废有机溶剂	0.0010	1.2~13	24	0.0001	0.0005
		0.0050	1.8~13	20	0.0006	0.0021
		0.0500	2.4~11	19	0.0076	0.0209
2-氯乙醇	废盐	0.0010	1.8~20	25	0.0002	0.0006
		0.0050	1.4~14	19	0.0010	0.0024
		0.0500	2.2~7.9	15	0.0059	0.0176
	废有机溶剂	0.0010	2.2~19	26	0.0002	0.0006
		0.0050	1.4~16	20	0.0008	0.0023
		0.0500	1.6~18	22	0.0076	0.0253

续表

目标化合物	样品类型	加标水平（g/kg）	实验室内相对偏差范围（%）	实验室间相对标准偏差（%）	重复性限（g/kg）	再现性限（g/kg）
乙二醇乙醚	废盐	0.0010	2.5~17	17	0.0002	0.0004
		0.0050	1.3~14	14	0.0010	0.0016
		0.0500	1.6~14	18	0.0075	0.0192
	废有机溶剂	0.0010	2.0~17	13	0.0002	0.0003
		0.0050	2.3~14	22	0.0008	0.0024
		0.0500	1.7~16	16	0.0081	0.0175
丙酮氰醇	废盐	0.0050	1.1~17	15	0.0009	0.0016
		0.0250	1.2~12	15	0.0045	0.0087
		0.2500	1.9~11	20	0.0379	0.1023
	废有机溶剂	0.0050	1.5~17	20	0.0009	0.0021
		0.0250	1.2~12	20	0.0041	0.0105
		0.2500	2.0~13	18	0.0405	0.0914

表 G.6 方法正确度汇总表

目标化合物	样品类型	加标浓度 (g/kg)	加标回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
1-丁醇	废盐	0.050	83.5~101	93.2	7.4	93.2±14.8
		0.250	90.7~102	95.1	4.2	95.1±8.4
		0.500	79.8~103	94.2	9.1	94.2±18.2
	废有机溶剂	0.050	83.0~106	94.8	9.8	94.8±19.6
		0.250	86.4~103	94.9	6.8	94.9±13.6
		0.500	77.7~104	95.1	9.8	95.1±19.6
2-丁醇	废盐	0.050	79.8~107	96.1	11.0	96.1±22.0
		0.250	89.2~106	95.0	6.1	95.0 ±12.2
		0.500	72.5~104	94.6	11.8	94.6±23.6
	废有机溶剂	0.050	78.8~104	94.6	9.7	94.6±19.4
		0.250	88.8~108	95.6	7.3	95.6±14.6
		0.500	74.1~108	94.4	11.6	94.4±23.2
2-硝基丙烷	废盐	0.050	73.6~111	96.4	13.9	96.4±27.8
		0.250	75.4~110	96.7	13.4	96.7±26.8
		0.500	74.0~122	97.5	16.9	97.5±33.8
	废有机溶剂	0.050	79.5~110	95.0	12.8	95.0±25.6
		0.250	78~107.7	95.3	11.8	95.3±23.6
		0.500	81.7~109	98.1	11.8	98.1±23.6
表氯醇	废盐	0.050	84.2~112	98.1	12.3	98.1±24.6
		0.250	73.6~111	94.9	14.0	94.9±28.0
		0.500	75.1~103	92.9	12.3	92.9±24.6
	废有机溶剂	0.050	83.3~128	102	16.5	102±33.0
		0.250	73.6~110	93.7	14.5	93.7±29.0
		0.500	71.6~105	93.2	12.1	93.2±24.2
丙酮	废盐	0.050	83.4~126	103	16.2	103±32.4
		0.250	89.2~124	107	14.5	107±29.0
		0.500	81.6~125	102	15.7	102±31.4
	废有机溶剂	0.050	81.6~131	105	17.2	105±34.4
		0.250	81.6~116	98.6	11.6	98.6±23.2
		0.500	86.1~119	100	12.5	100±25.0
环氧丙烷	废盐	0.050	85.6~125	106	16.5	106±33.0
		0.250	76.4~130	102	19.6	102±39.2
		0.500	74.2~127	98.7	19.5	98.7±39.0
	废有机溶剂	0.050	86.2~117	103	11.2	103±22.4
		0.250	70.4~118	100	17.4	100±34.8
		0.500	75.0~120	96.0	16.4	96.0±32.8
叔丁醇	废盐	0.050	82.4~126	102	14.5	102±29.0
		0.250	83.6~125	100	14.7	100±29.4
		0.500	81.8~115	99.1	12.1	99.1±24.2
	废有机溶剂	0.050	79.0~111	100	11.5	100±23.0
		0.250	78.8~106	97.8	9.9	97.8±19.8
		0.500	86.6~111	98.7	9.3	98.7±18.6

续表

目标化合物	样品类型	加标浓度 (g/kg)	加标回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
五氯乙烷	废盐	0.050	75.4~129	99.4	17.8	99.4±35.6
		0.250	80.0~122	97.8	13.7	97.8±27.4
		0.500	77.6~127	97.3	17.5	97.3±35.0
	废有机溶剂	0.050	84.2~129	101	16.6	101±33.2
		0.250	79.6~129	101	16.0	101±32.0
		0.500	74.6~119	100	18.1	100±36.2
溴丙酮	废盐	0.050	73.2~112	94.8	14.0	94.8±28.0
		0.250	77.7~104	92.5	10.9	92.5±21.8
		0.500	78.8~130	102	16.5	102±33.0
	废有机溶剂	0.050	75.6~111	94.6	13.1	94.6±26.2
		0.250	86.4~110	100	8.3	100±16.6
		0.500	81.2~107	97.7	8.9	97.7±17.8
异丁醇	废盐	0.050	81.6~111	95.1	11.6	95.1±23.2
		0.250	83.0~103	94.2	6.7	94.2±13.4
		0.500	87.6~105	97.3	6.9	97.3±13.8
	废有机溶剂	0.050	80.2~111	97.1	12.6	97.1±25.2
		0.250	84.0~103	95.1	6.9	95.1±13.8
		0.500	90.8~110	98.2	6.7	98.2±13.4
1,2:3,4-二环氧丁烷	废盐	0.0010	64.3~109	85.8	17.8	85.8±35.6
		0.0050	63.9~95.4	80.7	10.7	80.7±21.4
		0.0500	64.1~93.5	83.8	10.7	83.8±21.4
	废有机溶剂	0.0010	60.1~105	78.4	14.8	78.4±29.6
		0.0050	60.4~84.9	74.5	8.3	74.5±16.6
		0.0500	54.8~101	80.1	16.6	80.1±33.2
1,3-二氯-2-丙醇	废盐	0.0010	60.6~99.1	82.7	12.9	82.7±25.8
		0.0050	62.2~91.6	81.4	10.6	81.4±21.2
		0.0500	62.8~93.8	80.7	12.3	80.7±24.6
	废有机溶剂	0.0010	61.1~114	85.8	18.7	85.8±37.4
		0.0050	60.3~97.9	76.4	13.3	76.4±26.6
		0.0500	57.8~113.8	81.9	22.9	81.9±45.8
乙二醇甲醚	废盐	0.0010	71.1~101	84.7	13.3	84.7±26.6
		0.0050	63.3~99.2	82.7	11.9	82.7±23.8
		0.0500	61.2~101	78.2	15.6	78.2±31.2
	废有机溶剂	0.0010	63.1~107	80.5	18.9	80.5±37.8
		0.0050	55.6~96.6	75.5	14.8	75.5±29.6
		0.0500	57.6~94.3	77.2	14.0	77.2±28.0
2-氯乙醇	废盐	0.0010	63.4~116	82.3	20.2	82.3±40.4
		0.0050	61.9~104	83.5	15.8	83.5±31.6
		0.0500	70.4~100	81.2	12.0	81.2±24.0
	废有机溶剂	0.0010	66.4~121	83.2	21.6	83.2±43.2
		0.0050	62.9~102	79.9	15.6	79.9±31.2
		0.0500	60.9~103	81.9	17.4	81.9±34.8

续表

目标化合物	样品类型	加标浓度 (g/kg)	加标回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
乙二醇乙醚	废盐	0.0010	66.6~104	80.6	13.0	80.6±26.0
		0.0050	64.5~90.8	76.1	9.9	76.1±19.8
		0.0500	58.0~91.0	73.6	12.8	73.6±25.6
	废有机溶剂	0.0010	59.9~82.6	73.6	9.1	73.6±18.2
		0.0050	56.1~100	76.7	16.2	76.7±32.4
		0.0500	61.1~93.5	73.8	11.4	73.8±22.8
丙酮氰醇	废盐	0.0050	54.3~84.2	71.1	10.1	71.1±20.2
		0.0250	61.3~92.2	73.5	10.9	73.5±21.8
		0.2500	55.9~94.8	69.8	13.8	69.8±27.6
	废有机溶剂	0.0050	53.0~88.8	69.4	13.5	69.4±27.0
		0.0250	57.2~92.3	70.4	14.0	70.4±28.0
		0.2500	55.1~82.4	68.9	11.9	68.9±23.8

附 录 H

（资料性附录）

固体废物 苯胺类和联苯胺类化合物的测定 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。

H.1 适用范围

本方法规定了测定固体废物中苯胺类和联苯胺类化合物的液相色谱-三重四极杆质谱法。

本方法适用于固体废物中苯胺类和联苯胺类化合物的测定。

当取样量为 5 g，定容体积为 25 mL 时，目标化合物的方法检出限为 0.003 mg/kg~0.06 mg/kg，测定下限为 0.012 mg/kg~0.24 mg/kg（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

H.3 方法原理

固体废物中苯胺类和联苯胺类目标化合物，经提取、净化、浓缩、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丰度比定性，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 甲醇（CH₃OH）：色谱纯。

H.5.2 正己烷（C₆H₁₄）：农残级。

H.5.3 丙酮（C₃H₆O）：农残级。

H.5.4 二氯甲烷（CH₂Cl₂）：农残级。

H.5.5 甲酸（HCOOH）：色谱纯。

H.5.6 盐酸 (HCl) : $\rho=1.18\text{ g/mL}$, $w\in[36.0\%, 38.0\%]$ 。

H.5.7 氨水 ($\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$) : $\rho=0.92\text{ g/mL}$, 色谱纯。

H.5.8 五水硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 。

H.5.9 盐酸溶液。

用盐酸 (H.5.6) 和纯水按 1:1 体积比混合。

H.5.10 正己烷-丙酮溶液。

用正己烷 (H.5.2) 和丙酮 (H.5.3) 按 1:1 的体积比混合。

H.5.11 甲酸水溶液。

准确移取 0.5 mL 甲酸 (H.5.5), 用纯水定容至 1 L。

H.5.12 苯胺类和联苯胺类化合物标准贮备液: $\rho=100\text{ mg/L}$ 。

可用标准物质配制, 标准物质纯度大于 99%, 用甲醇 (H.5.1) 溶解, 于 -18°C 以下冷冻、密封、避光保存, 保存期为 3 个月。可购买市售有证标准溶液, 按标准溶液证书要求保存。

H.5.13 苯胺类和联苯胺类化合物标准使用液: $\rho=1.00\text{ mg/L}$ 。

用甲醇 (H.5.1) 稀释苯胺类和联苯胺类化合物标准贮备液 (H.5.12), 于 -18°C 以下冷冻、密封、避光保存。

H.5.14 苯胺类和联苯胺类化合物内标贮备液: $\rho=100\text{ mg/L}$ 。

选用联苯胺- d_8 、苯胺- d_5 、3,3'-二氯联苯胺- d_6 、N-亚硝基二苯胺- d_6 , 也可使用同位素取代的其他目标化合物作为内标。可购买市售有证标准溶液, 按标准溶液证书要求保存。

H.5.15 苯胺类和联苯胺类化合物内标使用液: $\rho=1.00\text{ mg/L}$ 。

移取适量内标贮备液 (H.5.14), 用甲醇 (H.5.1) 稀释, 于 -18°C 以下冷冻、密封、避光保存。

H.5.16 苯胺类和联苯胺类化合物替代物贮备液: $\rho=100\text{ mg/L}$ 。

选用 N,N-二甲基苯胺- d_6 、3,4-二氯苯胺- d_2 、4-甲基苯胺- d_9 、2-甲氧基苯胺- d_3 、3-氯苯胺- d_3 、2,4,5-三氯苯胺- d_4 、2-萘胺- d_7 , 也可使用同位素取代的其他目标化合物作为替代物。可购买市售有证标准溶液, 按标准溶液证书要求保存。

H.5.17 苯胺类和联苯胺类化合物替代物使用液: $\rho=10.0\text{ mg/L}$ 。

移取适量替代物贮备液 (H.5.16), 用甲醇 (H.5.1) 稀释, 于 -18°C 以下冷冻、密封、避光保存。

H.5.18 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, 冷却后置于磨口玻璃瓶中密封保存。

H.5.19 固相萃取柱: 填料为 C_{18} , $1\text{ g}/6\text{ mL}$, 或其他等效固相萃取柱。

H.5.20 针式微孔滤膜过滤器: 孔径 $0.22\text{ }\mu\text{m}$, 亲水醋酸纤维、聚四氟乙烯等不干扰目标物测试的材质。

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, 具有聚四氟乙烯衬垫螺旋盖。

H.6.2 液相色谱-三重四极杆质谱仪: 配有离子源, 具备梯度洗脱和多反应监测功能。

H.6.3 色谱柱: 填料粒径为 $3\text{ }\mu\text{m}$, 柱长 150 mm , 内径 2.0 mm 的 C_{18} 反相液相色谱柱或其他性能相近

的色谱柱。

H.6.4 天平：分度值为 0.01 g。

H.6.5 超声波清洗器：40 kHz，功率 $\geq$ 100 W。

H.6.6 离心机。

H.6.7 浓缩装置：氮吹浓缩仪，或其他等效装置。

H.6.8 冷冻干燥仪。

H.6.9 固相萃取装置。

H.6.10 一般实验室常用器皿和设备。

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。样品应于洁净的采样瓶(H.6.1)中保存。运输过程中应密封、避光、4℃以下冷藏。若不能及时分析，应于-18℃以下冷冻、避光、密封保存，7 d 内完成分析；提取液在-18℃以下冷冻、避光保存，14 d 内完成分析。

H.7.2 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.7.3 试样的制备

H.7.3.1 提取

称取 5 g（精确至 0.01 g）样品至具塞离心管中，加入 1.00 g 五水硫代硫酸钠（H.5.8），依次加入 50 μ L 替代物使用液（H.5.17）、100 μ L 氨水溶液（H.5.7）和 10.0 mL 正己烷-丙酮混合溶剂（H.5.10），密封后用旋涡混匀器混匀，在低于 20℃条件下超声提取 30 min 后，以 3000 r/min 的转速离心 10 min，收集上层提取液于浓缩管中，重复提取一次，合并有机相，用少量正己烷-丙酮混合溶剂（H.5.10）洗涤容器，并将有机相定容至 25.0 mL。

注 1：目标化合物含量较高的固体废物样品可适当减少取样量。

注 2：若样品 pH 值不在 7~10 之间，用甲酸（H.5.5）或氨水（H.5.7）调节 pH 至 10，再进行提取。

H.7.3.2 净化

将 C₁₈ 固相萃取柱（H.5.19）固定在固相萃取装置（H.6.9）上。用 5 mL 二氯甲烷（H.5.4）冲洗萃取柱，再用 5 mL 甲醇（H.5.1）平衡萃取柱，待萃取柱充满后关闭流速控制阀，浸润 5 min，缓慢打开控制阀，弃去流出液。在溶剂流干之前，移取 5.00 mL 样品提取液转入柱内，弃去流出液。在溶剂流干之前，关闭控制阀，加入 5 mL 甲醇（H.5.1），5 min 后缓慢打开控制阀，接收洗脱液至完全流出。室温下，开启氮气至溶剂表面有细微波动，将净化后的洗脱液氮吹浓缩至小于 1 mL，用甲醇（H.5.1）定容至 1.00 mL。

H.7.3.3 测试液的制备

移取 250 μ L 浓缩后的净化洗脱液，加入 20.0 μ L 内标使用液（H.5.15），用水定容至 1.00 mL，混匀，用针式过滤器（H.5.20）过滤后转入 2 mL 棕色样品瓶，待测。

注：若样品中目标化合物浓度超出标准曲线最高点，可减少取样量，重新进行测试液的制备。

H. 7. 4 空白试样的制备

用石英砂（H.5.18）代替实际样品，按照与固体废物试样制备（H.7.3）的相同步骤制备空白试样。

H. 8 分析步骤

H. 8. 1 仪器参考条件

H. 8. 1. 1 液相色谱参考条件

流动相 A：甲酸水溶液（H.5.11），流动相 B：甲醇溶液（H.5.1），梯度洗脱程序见表 H.2；流速：0.4 mL/min；柱温：40℃；进样量：5 μ L。

H. 8. 1. 2 质谱

（1）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）。具体条件见表 H.3。

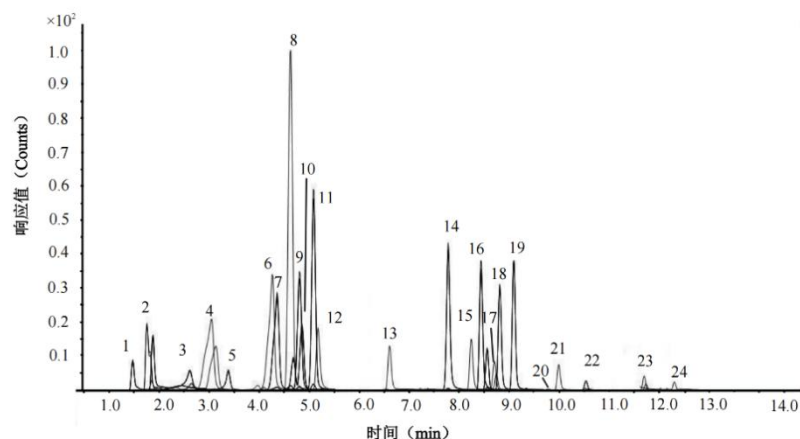
（2）质谱性能检查

使用生产商提供的方法程序调谐仪器，达到相应指标要求后测试样品。

H. 8. 2 校准

H. 8. 2. 1 标准曲线的建立

取适量苯胺类和联苯胺类化合物标准使用液（H.5.13）和替代物使用液（H.5.17），加入 20.0 μ L 内标使用液（H.5.15），用甲醇稀释，配制参考质量浓度分别为 5 μ g/L、10 μ g/L、20 μ g/L、50 μ g/L、100 μ g/L、200 μ g/L 的标准系列。按照仪器参考条件（H.8.1），从低浓度到高浓度依次测定，以目标化合物的质量浓度为横坐标，目标化合物的峰面积和对应内标质量浓度乘积与内标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，目标化合物的总离子流色谱图参见图 H.1。



- 1——1,4-苯二胺；2——2,4-二氨基甲苯，2,6-二氨基甲苯；3——2,5-二氨基甲苯；4——苯胺；5——3,4-二氨基甲苯；6——联苯胺；7——2-甲基苯胺；8——2-甲氧基苯胺；9——4-甲基苯胺；10——4-甲氧基苯胺；11——3-甲基苯胺；12——N,N-二甲基苯胺；13——邻联甲苯胺；14——2-氯苯胺，3-氯苯胺；15——2-萘胺；16——4-溴苯胺；17——4-氯苯胺；18——1-萘胺；19——2,4-二硝基苯胺，2,6-二硝基苯胺；20——2-氯-4-硝基苯胺；21——4-氨基联苯；22——2,4-二氯苯胺，2,5-二氯苯胺，2,6-二氯苯胺，3,4-二氯苯胺，3,5-二氯苯胺；23——4-氨基偶氮苯；24——2,4,5-三氯苯，2,4,6-三氯苯胺。

图 H. 1 目标化合物的总离子流色谱图

H. 8. 2. 2 平均相对响应因子计算

目标物的相对响应因子，按公式（H.1）计算。

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

式中： RRF_i ——标准溶液中第 i 点目标物的相对响应因子；

ρ_{IS} ——标准溶液中第 i 点内标物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_i ——标准溶液中第 i 点目标物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

A_{IS} ——标准溶液中第 i 点内标物定量离子的峰面积；

A_i ——标准溶液中第 i 点目标物定量离子的峰面积。

目标物的平均相对响应因子，按公式（H.2）计算。

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

式中： $\overline{RRF}$ ——目标物的平均相对响应因子；

RRF_i ——标准溶液中第 i 点目标物的相对响应因子；

n ——标准系列点数。

H. 8. 3 试样的测定

按照与标准曲线的建立（H.8.2.1）相同的仪器条件进行试样（H.7.3）的测定。

H. 8. 4 空白试验

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

H. 9 结果计算与表示

H. 9. 1 定性分析

根据保留时间与离子丰度比例定性分析。在相同的实验条件下，样品中目标化合物保留时间和标准溶液中目标化合物保留时间比较，相差 $\pm 0.3 \text{ min}$ 以内。样品中各目标化合物定性离子的相对丰度（ $K_{\text{sam},i}$ ）与浓度接近的标准溶液中对定性离子的相对丰度（ $K_{\text{std},i}$ ）进行比较，所得偏差在表 H.4 规定的最大允许偏差范围内，则可判定样品中存在该目标化合物。 $K_{\text{sam},i}$ 和 $K_{\text{std},i}$ 分别按公式（H.3）和（H.4）计算。

$$K_{\text{sam},i} = \frac{A_{\text{sam}2,i}}{A_{\text{sam}1,i}} \times 100\% \quad (\text{H.3})$$

式中： $K_{\text{sam},i}$ ——试样中目标化合物 i 定性离子的相对丰度，%；

$A_{\text{sam}2,i}$ ——试样中目标化合物 i 定性离子的峰面积；

$A_{\text{sam}1,i}$ ——试样中目标化合物 i 定量离子的峰面积。

$$K_{\text{std},i} = \frac{A_{\text{std}2,i}}{A_{\text{std}1,i}} \times 100\% \quad (\text{H.4})$$

式中： $K_{\text{std},i}$ ——标准溶液中目标化合物 i 定性离子的相对丰度，%；

$A_{\text{std}2,i}$ ——标准溶液中目标化合物 i 定性离子的峰面积；

$A_{\text{std}1,i}$ ——标准溶液中目标化合物 i 定量离子的峰面积。

H. 9.2 结果计算

H. 9.2.1 试样中目标化合物质量浓度的计算

试样中目标物的质量浓度，按公式（H.5）计算。

$$\rho_i = \frac{A_i}{A_{IS}} \times \frac{\rho_{IS}}{\overline{RRF}} \quad (\text{H.5})$$

式中： ρ_i ——试样中目标物 i 的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

A_i ——试样中目标物 i 定量离子的峰面积；

A_{IS} ——试样中内标物定量离子的峰面积；

ρ_{IS} ——试样中内标物添加的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$\overline{RRF}$ ——目标物的平均相对响应因子，无量纲。

H. 9.2.2 样品中目标化合物质量浓度的计算

样品中目标化合物的含量，按公式（H.6）计算。

$$w_i = \frac{\rho_i \times V_1 \times V_3}{m \times V_2} \times \frac{1}{1000} \quad (\text{H.6})$$

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

ρ_i ——由标准曲线得到的试样中目标化合物 i （或替代物）的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

V_1 ——测试溶液的定容体积， mL ；

V_2 ——净化时所用提取液体积， mL ；

V_3 ——提取液体积， mL ；

m ——固体废物样品的称取量， g 。

H. 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。

H. 10 准确度

H. 10.1 精密度

6 家实验室分别对加标浓度为 0.50 mg/kg 、1.00 mg/kg 、5.00 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 1.5%~29%、1.5%~33%、2.8%~33%；实验室间相对标准偏差分别为 18%~39%、12%~39%、14%~41%；重复性限分别为 0.08 mg/kg ~0.63 mg/kg 、0.17 mg/kg ~1.24 mg/kg 、0.55 mg/kg ~4.23 mg/kg ；再现性限分别为 0.20 mg/kg ~1.36 mg/kg 、0.32 mg/kg ~2.84 mg/kg 、1.73 mg/kg ~11.8 mg/kg 。

6 家实验室分别对加标浓度为 0.50 mg/kg 、1.00 mg/kg 、5.00 mg/kg 的污泥统一样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 1.7%~34%、1.8%~27%、1.7%~42%；实验室间相对标准偏差分别为 17%~41%、11%~39%、13%~34%；重复性限分别为 0.08 mg/kg ~0.50 mg/kg 、0.18 mg/kg ~0.98 mg/kg 、0.79 mg/kg ~3.92 mg/kg ；再现性限分别为 0.19 mg/kg ~1.38 mg/kg 、0.30 mg/kg ~1.84 mg/kg 、1.51 mg/kg ~11.9 mg/kg 。

精密度数据参见表 H.5。

H. 10.2 正确度

6 家实验室分别对加标浓度为 0.50 mg/kg、1.00 mg/kg、5.00 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 59.7%~72.8%、55.3%~83.5%、59.5%~75.0%，加标回收率最终值分别为 59.7%±41.8%~72.8%±47.1%、55.3%±35.8%~83.5%±47.8%、59.5%±36.4%~75.0%±35.6%。

6 家实验室分别对加标浓度为 0.50 mg/kg、1.00 mg/kg、5.00 mg/kg 的污泥统一样品重复测定 6 次。加标回收率范围分别为 57.4%~73.9%、56.4%~83.1%、54.5%~75.8%，加标回收率最终值分别为 57.4%±36.8%~73.9%±31.4%、56.4%±39.4%~83.1%±17.0%、54.5%±33.6%~75.8%±18.2%。

正确度数据参见表 H.6。

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）样品应至少分析 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 6 个浓度点（含零浓度点），目标化合物相对响应因子的相对标准偏差应≤20%，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±40%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 30%~120%。

表 H.1 目标化合物的检出限和测定下限

序号	化合物名称	检出限 (mg/kg)	测定下限 (mg/kg)
1	苯胺	0.003	0.012
2	1,4-苯二胺	0.06	0.24
3	1-萘胺	0.004	0.016
4	2,4,5-三氯苯胺+2,4,6-三氯苯胺	0.005	0.02
5	3,4-二氯苯胺+2,4-二氯苯胺+2,5-二氯苯胺 +2,6-二氯苯胺+3,5-二氯苯胺	0.03	0.12
6	2,4-二硝基苯胺+2,6-二硝基苯胺	0.02	0.08
7	2,5-二氨基甲苯	0.006	0.024
8	2,6-二氨基甲苯+2,4-二氨基甲苯	0.02	0.08
9	2-甲基苯胺	0.005	0.02
10	2-甲氧基苯胺	0.01	0.04
11	2-氯-4-硝基苯胺	0.007	0.028
12	2-氯苯胺+3-氯苯胺	0.009	0.036
13	2-萘胺	0.004	0.016
14	3,4-二氨基甲苯	0.009	0.036
15	3-甲基苯胺+4-甲基苯胺	0.04	0.16
16	4-氨基联苯	0.006	0.024
17	4-氨基偶氮苯	0.02	0.08
18	4-甲氧基苯胺	0.02	0.08
19	4-氯苯胺	0.007	0.028
20	4-溴苯胺	0.009	0.036
21	N,N-二甲基苯胺	0.03	0.12
22	联苯胺	0.01	0.04
23	邻联甲苯胺	0.02	0.08

表 H.2 梯度洗脱程序

时间 (min)	A (%)	B (%)
0.5	95	5
10.0	20	80
11.0	5	95
15.0	95	5
注：后运行 3 min		

表 H.3 目标化合物的质谱参数

化合物名称	CAS 号	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	锥孔电压 (V)	碰撞电压 (V)	扫描模式
苯胺	62-53-3	94	77*、51	40	36、20	正模式
N,N-二甲基苯胺	121-69-7	122	107*、79	95	16、24	正模式
2,4-二氯苯胺	554-00-7	162	127*、74	100	24、70	正模式
2,5-二氯苯胺	95-82-9	162	127*、74	100	24、70	正模式
2,6-二氯苯胺	608-31-1	162	127*、74	100	24、70	正模式
3,4-二氯苯胺	95-76-1	162	127*、74	100	24、70	正模式
3,5-二氯苯胺	626-43-7	162	127*、74	100	24、70	正模式
2,4-二硝基苯胺	97-02-9	182	152*、122	115	14、18	负模式
2,6-二硝基苯胺	606-22-4	182	152*、122	115	14、18	负模式
3-甲基苯胺	108-44-1	108	91*、65	105	20、32	正模式
4-甲基苯胺	106-49-0	108	91*、65	105	20、32	正模式
2-甲氧基苯胺	90-04-0	124	109*、92	85	20、20	正模式
4-甲氧基苯胺	104-94-9	124	109*、92	85	20、20	正模式
2-氯-4-硝基苯胺	121-87-9	171	135*、105	105	18、22	负模式
2-氯苯胺	95-51-2	128	111*、93	100	24、20	正模式
3-氯苯胺	108-42-9	128	111*、93	100	24、20	正模式
4-氯苯胺	106-47-8	128	111*、93	100	24、20	正模式
2,4,5-三氯苯胺	636-30-6	196	160*、158	115	22、44	正模式
2,4,6-三氯苯胺	634-93-5	196	160*、158	115	22、44	正模式
4-溴苯胺	106-40-1	172	93*、76	115	22、44	正模式
2,4-二氨基甲苯	95-80-7	123	108*、77	95	18、32	正模式
联苯胺	119-93-7	185	167*、141	85	32、28	正模式
2-甲基苯胺	95-53-4	108	91*、65	105	20、32	正模式
邻联甲苯胺	119-93-7	213	198*、181	145	22、28	正模式
4-氨基联苯	92-67-1	170	152*、127	120	36、42	正模式
1-萘胺	134-32-7	144	127*、77	90	24、44	正模式
2-萘胺	91-59-8	144	127*、77	90	24、44	正模式
1,4-苯二胺	106-50-3	109	92*、65	100	16、26	正模式
4-氨基偶氮苯	60-09-3	198	105*、77	80	19、24	正模式
2,6-二氨基甲苯	823-40-5	123	108*、77	95	18、32	正模式
2,5-二氨基甲苯	95-70-5	123	108*、77	95	18、32	正模式
3,4-二氨基甲苯	496-72-0	123	108*、77	95	18、32	正模式
注：带*为定量离子。						

表 H. 4 相对离子丰度的最大允许偏差

K_{std}	K_{sam} 最大允许偏差
$K_{\text{std},i} > 50\%$	$\pm 20\%$
$20\% < K_{\text{std},i} \leq 50\%$	$\pm 25\%$
$10\% < K_{\text{std},i} \leq 20\%$	$\pm 30\%$
$K_{\text{std},i} \leq 10\%$	$\pm 50\%$

表 H.5 方法精密度汇总表

目标化合物	样品类型	加标水平 (mg/kg)	实验室内相对 偏差范围 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 (mg/kg)	再现性限 (mg/kg)
1,4-苯二胺	废盐	0.50	3.2~15	22	0.08	0.21
		1.00	2.9~33	28	0.21	0.50
		5.00	3.7~33	41	1.06	3.87
	污泥	0.50	3.3~26	32	0.10	0.28
		1.00	5.7~19	39	0.22	0.67
		5.00	2.6~14	29	0.94	2.62
1-萘胺	废盐	0.50	5.3~27	25	0.15	0.26
		1.00	3.8~23	38	0.21	0.76
		5.00	5.2~22	30	1.22	2.82
	污泥	0.50	4.0~18	30	0.10	0.27
		1.00	3.3~24	15	0.28	0.39
		5.00	2.6~25	32	0.88	2.94
2,4,5-三氯苯胺 +2,4,6-三氯苯 胺	废盐	1.00	3.1~23	27	0.22	0.56
		2.00	2.0~23	31	0.61	1.48
		10.0	3.1~21	33	1.91	5.99
	污泥	1.00	8.3~14	32	0.17	0.54
		2.00	1.8~16	31	0.41	1.16
		10.0	6.5~42	26	3.19	5.82
2,4-二硝基苯 胺+2,6-二硝基 苯胺	废盐	1.00	1.5~19	31	0.25	0.64
		2.00	6.3~18	29	0.42	1.34
		10.0	3.8~16	28	2.15	5.48
	污泥	1.00	4.6~16	25	0.19	0.51
		2.00	3.8~15	17	0.48	0.84
		10.0	4.0~15	24	1.71	4.91
2,5-二氨基甲 苯	废盐	0.50	5.2~29	25	0.11	0.24
		1.00	3.6~21	26	0.17	0.44
		5.00	3.3~21	26	1.33	2.90
	污泥	0.50	2.7~23	29	0.17	0.31
		1.00	4.5~23	36	0.18	0.62
		5.00	4.3~20	26	0.89	2.52
2,6-二氨基甲 苯+2,4-二氨基 甲苯	废盐	1.00	1.5~16	24	0.15	0.43
		2.00	3.3~26	33	0.35	1.26
		10.0	2.9~22	30	3.02	6.74
	污泥	1.00	1.9~18	31	0.23	0.60
		2.00	1.9~13	20	0.31	0.83
		10.0	2.5~17	25	1.57	4.52
2-甲氧基苯胺	废盐	0.50	5.0~16	33	0.10	0.34
		1.00	4.0~30	33	0.26	0.71
		5.00	3.9~12	24	0.78	2.46
	污泥	0.50	4.2~26	39	0.15	0.36
		1.00	5.8~27	25	0.28	0.57
		5.00	5.2~38	34	1.19	3.37

续表

目标化合物	样品类型	加标水平 (mg/kg)	实验室内相对 偏差范围 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 (mg/kg)	再现性限 (mg/kg)
2-氯-4-硝基苯 胺	废盐	0.50	3.7~15	32	0.10	0.33
		1.00	2.2~20	29	0.20	0.69
		5.00	3.0~16	20	1.04	2.03
	污泥	0.50	3.5~20	25	0.11	0.26
		1.00	6.1~18	15	0.26	0.39
		5.00	1.8~15	19	0.94	2.05
2-氯苯胺+3-氯 苯胺	废盐	1.00	2.3~15	19	0.17	0.38
		2.00	3.2~20	30	0.44	1.19
		10.0	3.1~28	15	2.60	3.64
	污泥	1.00	3.5~34	26	0.26	0.52
		2.00	3.1~15	13	0.43	0.65
		10.0	1.7~11	13	1.59	2.77
2-萘胺	废盐	0.50	3.8~23	29	0.12	0.29
		1.00	2.2~23	33	0.20	0.64
		5.00	6.4~26	28	1.01	2.63
	污泥	0.50	5.1~17	32	0.09	0.30
		1.00	3.9~20	18	0.26	0.41
		5.00	2.1~29	32	1.06	3.11
3,4-二氨基甲 苯	废盐	0.50	2.9~29	30	0.15	0.29
		1.00	5.2~26	33	0.20	0.53
		5.00	3.9~26	24	1.61	2.89
	污泥	0.50	2.4~19	46	0.15	0.50
		1.00	5.5~26	36	0.18	0.61
		5.00	4.6~21	34	1.05	3.20
3,4-二氯苯胺 +2,4-二氯苯胺 +2,5-二氯苯胺 +2,6-二氯苯胺 +3,5-二氯苯胺	废盐	2.50	2.4~17	26	0.63	1.36
		5.00	3.6~15	24	1.24	2.84
		25.0	3.3~16	25	4.23	11.8
	污泥	2.50	1.7~22	27	0.50	1.38
		5.00	4.5~18	15	0.98	1.84
		25.0	2.6~13	24	3.92	11.9
4-氨基联苯	废盐	0.50	2.4~24	38	0.11	0.40
		1.00	2.0~19	20	0.24	0.44
		5.00	4.2~18	25	1.17	2.61
	污泥	0.50	3.2~14	22	0.10	0.24
		1.00	3.4~16	18	0.24	0.43
		5.00	3.0~11	25	0.79	2.63
4-氨基偶氮苯	废盐	0.50	3.1~15	34	0.11	0.36
		1.00	2.1~15	41	0.22	1.09
		5.00	2.8~21	30	1.25	3.50
	污泥	0.50	5.8~13	28	0.10	0.33
		1.00	3.7~16	11	0.20	0.30
		5.00	2.5~13	13	1.01	1.57

续表

目标化合物	样品类型	加标水平 (mg/kg)	实验室内相对 偏差范围 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 (mg/kg)	再现性限 (mg/kg)
4-甲基苯胺+3-甲基苯胺	废盐	1.00	2.7~12	31	0.13	0.57
		2.00	1.5~22	27	0.48	1.14
		10.0	4.5~14	28	1.78	5.81
	污泥	1.00	1.8~26	32	0.28	0.62
		2.00	5.2~15	22	0.39	0.91
		10.0	2.3~19	27	1.91	5.33
4-甲氧基苯胺	废盐	0.50	4.1~16	34	0.10	0.32
		1.00	2.3~18	24	0.23	0.50
		5.00	3.6~18	24	1.19	2.52
	污泥	0.50	3.4~17	32	0.11	0.29
		1.00	2.5~16	29	0.20	0.61
		5.00	5.9~15	28	1.09	3.01
4-氯苯胺	废盐	0.50	3.5~21	26	0.14	0.28
		1.00	4.7~20	20	0.26	0.48
		5.00	4.3~12	21	0.71	2.02
	污泥	0.50	4.4~29	29	0.13	0.29
		1.00	4.0~16	16	0.23	0.38
		5.00	3.2~12	17	0.91	1.86
4-溴苯胺	废盐	0.50	3.5~18	18	0.13	0.20
		1.00	2.9~18	14	0.23	0.36
		5.00	5.9~21	14	1.28	1.73
	污泥	0.50	3.7~31	21	0.13	0.23
		1.00	3.2~16	15	0.25	0.38
		5.00	3.3~12	13	0.87	1.51
N,N-二甲基苯胺	废盐	0.50	5.9~21	39	0.11	0.36
		1.00	2.2~24	39	0.22	0.81
		5.00	2.9~22	31	1.10	2.76
	污泥	0.50	3.1~14	39	0.11	0.35
		1.00	3.6~20	33	0.22	0.60
		5.00	6.4~19	31	0.86	2.48
苯胺	废盐	0.50	2.7~16	36	0.09	0.31
		1.00	3.5~22	24	0.23	0.50
		5.00	8.0~20	26	1.20	2.55
	污泥	0.50	3.0~29	40	0.13	0.36
		1.00	6.5~16	25	0.22	0.52
		5.00	5.3~16	24	1.09	2.46
联苯胺	废盐	0.50	2.5~14	27	0.09	0.25
		1.00	3.6~27	28	0.27	0.57
		5.00	3.3~11	31	0.55	2.72
	污泥	0.50	8.0~16	40	0.08	0.32
		1.00	7.5~16	35	0.18	0.58
		5.00	7.2~30	28	0.98	2.65

续表

目标化合物	样品类型	加标水平 (mg/kg)	实验室内相对 偏差范围 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 (mg/kg)	再现性限 (mg/kg)
2-甲基苯胺	废盐	0.50	4.7~13	36	0.09	0.30
		1.00	1.8~26	30	0.25	0.58
		5.00	4.9~13	34	0.82	3.05
	污泥	0.50	1.7~25	33	0.12	0.29
		1.00	3.5~22	16	0.22	0.35
		5.00	5.8~21	29	1.34	2.95
邻联甲苯胺	废盐	0.50	3.6~20	34	0.11	0.32
		1.00	3.6~21	35	0.19	0.59
		5.00	3.9~21	29	0.92	2.62
	污泥	0.50	6.4~12	41	0.08	0.36
		1.00	3.4~12	29	0.18	0.54
		5.00	5.5~28	24	1.13	2.40

表 H.6 方法正确度汇总表

目标化合物	样品类型	加标浓度 (mg/kg)	加标回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
1,4-苯二胺	废盐	0.50	48.8~83.5	63.9	13.8	63.9±27.6
		1.00	42.9~81.6	59.9	16.6	59.9±33.2
		5.00	32.9~104	66.2	26.7	66.2±53.4
	污泥	0.50	34.1~83.5	60.8	18.9	60.8±37.8
		1.00	36.9~87.1	58.7	22.8	58.7±45.6
		5.00	38.7~88.0	61.9	17.7	61.9±35.4
1-萘胺	废盐	0.50	48.0~90.3	67.2	16.1	67.2±32.2
		1.00	37.3~111	70.7	26.4	70.7±52.8
		5.00	37.9~78.4	62.8	18.5	62.8±37.0
	污泥	0.50	43.8~90.0	62.7	18.4	62.7±36.8
		1.00	57.1~81.9	70.0	10.5	70.0±21.0
		5.00	35.6~81.4	64.5	20.2	64.5±40.4
2,4,5-三氯苯胺 +2,4,6-三氯苯胺	废盐	1.00	44.2~87.3	69.9	18.7	69.9±37.4
		2.00	50.9~119	79.7	24.5	79.7±49.0
		10.0	42.4~87.3	63.3	20.5	63.3±41.0
	污泥	1.00	34.5~83.8	57.7	18.4	57.7±36.8
		2.00	41.7~84.3	64.8	19.5	64.8±39.0
		10.0	46.2~91.2	71.1	18.0	71.1±36.0
2,4-二硝基苯胺 +2,6-二硝基苯胺	废盐	1.00	44.3~97.4	70.9	21.4	70.9±42.8
		2.00	53.3~103	81.4	22.9	81.4±45.8
		10.0	40.5~84.8	65.7	18.3	65.7±36.6
	污泥	1.00	54.9~95.8	69.9	17.0	69.9±34.0
		2.00	65.3~95.0	76.8	12.7	76.8±25.4
		10.0	52.6~95.9	72.2	16.6	72.2±33.2
2,5-二氨基甲苯	废盐	0.50	45.4~81.1	63.0	15.5	63.0±31.0
		1.00	39.9~77.9	57.7	14.8	57.7±29.6
		5.00	40.5~93.8	73.6	18.8	73.6±37.6
	污泥	0.50	42.2~89.1	68.7	19.4	68.7±38.8
		1.00	35.1~83.4	60.4	21.4	60.4±42.8
		5.00	41.8~86.8	66.6	17.1	66.6±34.2
2,6-二氨基甲苯 +2,4-二氨基甲苯	废盐	1.00	39.2~81.4	63.6	15.3	63.6±30.6
		2.00	47.7~84.1	62.4	14.7	62.4±29.4
		10.0	39.3~96.4	66.6	21.8	66.6±43.6
	污泥	1.00	44.6~108.9	73.7	22.0	73.7±44.0
		2.00	38.9~91.0	66.8	20.2	66.8±40.4
		10.0	47.7~87.0	70.2	13.9	70.2±27.8
2-甲氧基苯胺	废盐	0.50	41.3~100.7	72.8	23.5	72.8±47.0
		1.00	47.9~97.6	73.5	24.0	73.5±48.0
		5.00	44.0~85.7	71.2	16.8	71.2±33.6
	污泥	0.50	37.7~99.6	63.0	24.0	63.0±48.0
		1.00	52.6~103.8	73.5	18.2	73.5±36.4
		5.00	42.0~94.2	68.0	22.7	68.0±45.4

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-氯-4-硝基苯胺	废盐	0.50	50.0~99.1	71.7	22.6	71.7±45.2
		1.00	55.4~115	83.5	23.9	83.5±47.8
		5.00	48.2~82.5	67.4	12.8	67.4±25.6
	污泥	0.50	54.0~95.6	71.5	17.4	71.5±34.8
		1.00	62.0~92.1	78.3	11.1	78.3±22.2
		5.00	54.7~90.8	70.2	13.3	70.2±26.6
2-氯苯胺+3-氯苯胺	废盐	1.00	53.4~86.0	65.8	12.2	65.8±24.4
		2.00	52.1~88.0	74.7	13.3	74.7±26.6
		10.0	52.7~80.0	66.2	9.8	66.2±19.6
	污泥	1.00	49.3~91.8	65.8	16.5	65.8±33.0
		2.00	64.3~86.2	73.5	9.3	73.5±18.6
		10.0	55.2~77.8	67.5	8.4	67.5±16.8
2-萘胺	废盐	0.50	40.8~86.7	67.4	18.9	67.4±37.8
		1.00	41.6~93.1	67.3	22.0	67.3±44.0
		5.00	40.9~85.6	64.5	17.6	64.5±35.2
	污泥	0.50	45.4~93.4	65.6	20.7	65.6±41.4
		1.00	50.1~79.9	68.0	11.6	68.0±23.2
		5.00	38.6~82.9	66.9	21.1	66.9±42.2
3,4-二氨基甲苯	废盐	0.50	30.2~90.8	64.9	21.8	64.9±43.6
		1.00	38.9~89.6	63.7	18.5	63.7±37.0
		5.00	31.4~76.3	55.3	17.9	55.3±35.8
	污泥	0.50	50.6~95.6	75.0	17.8	75.0±35.6
		1.00	36.5~88.0	63.7	25.9	63.7±51.8
		5.00	32.4~82.8	59.0	20.9	59.0±41.8
3,4-二氯苯胺 +2,4-二氯苯胺 +2,5-二氯苯胺 +2,6-二氯苯胺 +3,5-二氯苯胺	废盐	2.50	52.1~93.3	68.7	17.6	68.7±35.2
		5.00	54.4~106	80.5	18.6	80.5±37.2
		25.0	46.8~84.4	66.0	16.0	66.0±32.0
	污泥	2.50	49.5~94.5	70.0	18.7	70.0±37.4
		5.00	60.4~88.0	76.6	11.5	76.6±23.0
		25.0	49.8~85.5	69.4	16.2	69.4±32.4
4-氨基联苯	废盐	0.50	42.8~118	72.3	27.4	72.3±54.8
		1.00	46.8~82.9	69.8	13.5	69.8±27.0
		5.00	44.6~93.1	70.3	17.0	70.3±34.0
	污泥	0.50	49.5~95.3	73.9	15.7	73.9±31.4
		1.00	58.5~93.8	75.1	13.3	75.1±26.6
		5.00	47.7~101	73.1	18.1	73.1±36.2
4-氨基偶氮苯	废盐	0.50	56.7~89.6	66.7	12.3	66.7±24.6
		1.00	62.3~85.8	79.5	8.9	79.5±17.8
		5.00	55.0~96.1	71.2	14.8	71.2±29.6
	污泥	0.50	61.4~94.8	72.2	11.8	72.2±23.6
		1.00	73.1~96.4	83.1	8.5	83.1±17.0
		5.00	63.9~88.0	75.8	9.1	75.8±18.2

续表

目标化合物	样品类型	加标浓度 (mg/kg)	加标回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
4-甲基苯胺+3-甲基苯胺	废盐	1.00	44.8~93.8	65.9	19.9	65.9±39.8
		2.00	50.8~94.8	71.1	18.8	71.1±37.6
		10.0	47.0~91.5	71.5	19.9	71.5±39.8
	污泥	1.00	40.8~94.4	64.9	20.2	64.9±40.4
		2.00	53.1~91.1	69.8	15.0	69.8±30.0
		10.0	45.1~90.6	67.6	18.0	67.6±36.0
4-甲氧基苯胺	废盐	0.50	46.7~102	66.4	22.0	66.4±44.0
		1.00	51.5~91.2	71.0	16.4	71.0±32.8
		5.00	43.8~87.6	68.5	16.2	68.5±32.4
	污泥	0.50	46.4~98.6	62.8	19.8	62.8±39.6
		1.00	54.1~111	73.4	20.9	73.4±41.8
		5.00	44.7~92.0	73.1	20.3	73.1±40.6
4-氯苯胺	废盐	0.50	52.2~97.5	70.7	18.0	70.7±36.0
		1.00	57.1~102	76.9	15.1	76.9±30.2
		5.00	53.3~88.2	68.3	13.7	68.3±27.4
	污泥	0.50	47.6~91.1	67.0	19.2	67.0±38.4
		1.00	59.6~94.1	75.5	11.5	75.5±23.0
		5.00	57.1~87.5	70.9	11.9	70.9±23.8
4-溴苯胺	废盐	0.50	55.3~86.0	68.3	11.8	68.3±23.6
		1.00	60.6~87.8	76.3	10.1	76.3±20.2
		5.00	53.4~80.9	67.0	9.1	67.0±18.2
	污泥	0.50	56.5~94.1	68.1	14.3	68.1±28.6
		1.00	64.4~91.9	77.6	11.0	77.6±22.0
		5.00	56.5~84.3	70.7	9.2	70.7±18.4
N,N-二甲基苯胺	废盐	0.50	45.6~101	64.5	24.9	64.5±49.8
		1.00	34.8~108	72.9	27.9	72.9±55.8
		5.00	41.7~88.0	59.5	18.3	59.5±36.6
	污泥	0.50	37.7~105	62.5	24.0	62.5±48.0
		1.00	37.8~88.2	62.0	20.1	62.0±40.2
		5.00	30.7~76.4	54.5	16.8	54.5±33.6
苯胺	废盐	0.50	38.0~86.4	60.0	21.4	60.0±42.8
		1.00	48.8~84.8	69.1	16.0	69.1±32.0
		5.00	49.4~91.9	65.4	16.5	65.4±33.0
	污泥	0.50	41.7~97.7	62.2	24.5	62.2±49.0
		1.00	40.8~85.6	68.8	16.9	68.8±33.8
		5.00	58.2~94.5	69.2	16.1	69.2±32.2
联苯胺	废盐	0.50	44.6~87.4	63.4	17.1	63.4±34.2
		1.00	39.0~90.3	67.2	18.4	67.2±36.8
		5.00	39.6~84.2	62.3	19.1	62.3±38.2
	污泥	0.50	35.9~86.3	57.4	22.5	57.4±45.0
		1.00	37.8~82.4	56.4	19.7	56.4±39.4
		5.00	41.0~83.6	65.7	17.8	65.7±35.6

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-甲基苯胺	废盐	0.50	38.6~94.9	59.7	20.9	59.7±41.8
		1.00	45.2~96.5	65.0	19.1	65.0±38.2
		5.00	40.4~93.5	63.2	21.1	63.2±42.2
	污泥	0.50	40.2~90.0	58.7	19.1	58.7±38.2
		1.00	54.0~83.1	65.1	10.1	65.1±20.2
		5.00	45.9~90.1	66.6	19.2	66.6±38.4
邻联甲苯胺	废盐	0.50	41.0~98.4	65.6	21.9	65.6±43.8
		1.00	34.6~90.4	57.8	20.1	57.8±40.2
		5.00	41.3~86.5	61.2	17.7	61.2±35.4
	污泥	0.50	34.2~104	61.9	24.9	61.9±49.8
		1.00	41.4~86.6	65.3	18.4	65.3±36.8
		5.00	50.4~89.7	66.6	15.5	66.6±31.0

附 录 I

(资料性附录)

固体废物 甲苯二异氰酸酯和乙二醇甲醚的测定 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。

I.1 适用范围

本方法规定了测定固体废物中甲苯二异氰酸酯和乙二醇甲醚的气相色谱法。

本方法适用于固体废物中甲苯二异氰酸酯和乙二醇甲醚的测定。

当取样量为 2 g，定容体积为 5 mL 时，固体废物中甲苯二异氰酸酯的方法检出限为 2 mg/kg，测定下限为 8 mg/kg；乙二醇甲醚的方法检出限为 4 mg/kg，测定下限为 16 mg/kg。

I.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

I.3 方法原理

固体废物中的甲苯二异氰酸酯和乙二醇甲醚经乙酸乙酯超声提取后，进入气相色谱分离，用氢火焰离子化检测器（FID）检测。通过保留时间定性，外标法定量。

I.4 干扰和消除

在推荐的仪器条件下，如有干扰物存在，必要时可采用双柱定性。

I.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。

I.5.1 乙酸乙酯（ $C_4H_8O_2$ ）：色谱纯。

I.5.2 2,4-甲苯二异氰酸酯标准贮备液： $\rho=1000$ mg/L。

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。或以乙酸乙酯（I.5.1）为溶剂，采用纯度 $\geq 99.0\%$ 的标准品自行配制，于 4℃ 下避光冷藏保存，保存期为 7 d。

I.5.3 2,6-甲苯二异氰酸酯标准贮备液： $\rho=1000$ mg/L。

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。或以乙酸乙酯

(I.5.1) 为溶剂，采用纯度 $\geq 99.0\%$ 的标准品自行配制，于 4℃ 下避光冷藏保存，保存期为 7 d。

I.5.4 甲苯二异氰酸酯标准使用液： $\rho=100\text{ mg/L}$ 。

移取适量的 2,4-甲苯二异氰酸酯标准贮备液 (I.5.2) 和 2,6-甲苯二异氰酸酯标准贮备液 (I.5.3)，用乙酸乙酯 (I.5.1) 稀释，临用现配。

I.5.5 乙二醇甲醚标准贮备液： $\rho=1000\text{ mg/L}$ 。

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。或以乙酸乙酯 (I.5.1) 为溶剂，采用纯度 $\geq 99.0\%$ 的标准品自行配制，于 4℃ 下避光冷藏保存，保存期为 1 个月。

I.5.6 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。

I.5.7 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。

I.5.8 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。

I.5.9 氮气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

I.5.10 氢气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

I.5.11 空气：经变色硅胶除湿和脱烃管除烃，或经分子筛净化的无油压缩空气。

I.6 仪器和设备

I.6.1 气相色谱仪：具分流/不分流进样口，可程序升温，具氢火焰离子化检测器 (FID)。

I.6.2 色谱柱 I：石英毛细管柱，30 m (柱长) $\times$ 0.32 mm (内径) $\times$ 0.25 μm (膜厚)，固定相为 5% 苯基-95% 甲基聚硅氧烷，或其他等效色谱柱。

I.6.3 色谱柱 II：石英毛细管柱，30 m (柱长) $\times$ 0.32 mm (内径) $\times$ 0.5 μm (膜厚)，固定相为聚乙二醇，或其他等效管色谱柱。

I.6.4 天平：分度值为 0.01 g。

I.6.5 一般实验室常用仪器和设备。

I.7 样品

I.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。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℃ 以下避光冷藏。测定甲苯二异氰酸酯的样品应在 7 d 内完成提取，2 d 内完成分析；测定乙二醇甲醚的样品应在 14 d 内完成提取，4 d 内完成分析。

I.7.2 试样的制备

样品恢复至室温后，称取 2 g (精确至 0.01 g) 样品，加入适量无水硫酸钠 (I.5.6) 混匀，转移至离心管中，加入 5 mL 乙酸乙酯 (I.5.1)，涡旋振荡 2 min 后超声提取 15 min，于 6000 r/min 下离心 3 min。取上清液，经针式微孔滤膜过滤器 (I.5.8) 过滤，立即上机测定。

1.7.3 空白试样的制备

用石英砂（I.5.7）代替样品，按照与试样的制备（I.7.2）相同的步骤进行空白试样的制备。

1.8 分析步骤

1.8.1 仪器参考条件

1.8.1.1 测定甲苯二异氰酸酯

色谱柱 I（I.6.2）；进样口温度：220℃；升温程序：初始温度 80℃，保持 2 min，以 10℃/min 升至 220℃，再以 25℃/min 升至 280℃，保持 5 min。

载气：氮气（I.5.9），流量 4.0 mL/min，恒流，后运行 3.0 mL/min。

进样量：1 μL，不分流模式，到分流出口的吹扫流量 15 mL/min，时间 0.75 min。

FID 检测器温度：280℃；助燃气：空气（I.5.11），流量 300 mL/min；氢气（I.5.10），流量 30 mL/min；尾吹气：氮气（I.5.9），流量 25 mL/min。

1.8.1.2 测定乙二醇甲醚

色谱柱 II（I.6.3）；进样口温度：230℃；隔垫吹扫流量：3 mL/min；升温程序：初始温度 70℃，以 12℃/min 升至 160℃，保持 8.5 min。

载气：氮气（I.5.9），流量 1.5 mL/min，恒流。

进样量：1 μL，不分流模式，到分流出口的吹扫流量 15 mL/min，时间 0.75 min。

FID 检测器温度：280℃；助燃气：空气（I.5.11），流量 400 mL/min；氢气（I.5.10），流量 30 mL/min；尾吹气：氮气（I.5.9），流量 25 mL/min。

1.8.2 标准曲线的建立

移取适量的甲苯二异氰酸酯标准使用液（I.5.4），用乙酸乙酯（I.5.1）稀释，配制成甲苯二异氰酸酯参考质量浓度分别为 1.0 mg/L、2.5 mg/L、5.0 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L 的标准系列。移取适量的乙二醇甲醚标准使用液（I.5.5），用乙酸乙酯（I.5.1）稀释，配制成乙二醇甲醚参考质量浓度分别为 5.0 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L、50.0 mg/L、100 mg/L 的标准系列。按照仪器参考条件（I.8.1），由低浓度至高浓度依次进样，以目标化合物质量浓度为横坐标，以其对应的峰面积为纵坐标，建立标准曲线。在推荐的仪器条件下，甲苯二异氰酸酯总离子流色谱图参见图 I.1，乙二醇甲醚总离子流色谱图参见图 I.2。

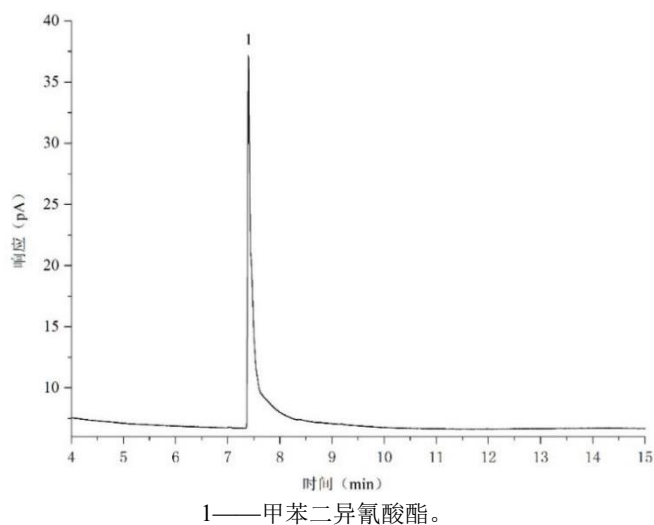


图 I.1 甲苯二异氰酸酯标准色谱图

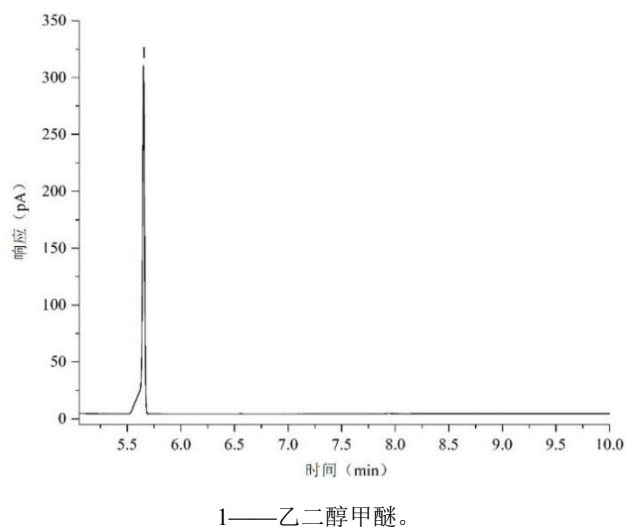


图 I.2 乙二醇甲醚标准色谱图

I.8.3 试样的测定

按照与标准曲线的建立 (I.8.2) 相同的仪器条件进行试样 (I.7.2) 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。

I.8.4 空白试样的测定

按照与试样的测定 (I.8.3) 相同的仪器条件进行空白试样 (I.7.3) 的测定。

I.9 结果计算与表示

I.9.1 定性分析

根据标准色谱图各组分的保留时间定性。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 $\pm 20\%$ 以内。

1.9.2 结果计算

固体废物样品中甲苯二异氰酸酯和乙二醇甲醚的含量，按公式（I.1）计算：

$$w = \frac{\rho \times V}{m} \quad (\text{I.1})$$

式中：w——固体废物样品中目标化合物的含量，mg/kg；

ρ ——由标准曲线计算所得试样中目标化合物的质量浓度，mg/L；

V——提取液的体积，mL；

m——固体废物样品的质量，g。

1.9.3 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。

1.10 准确度

1.10.1 精密度

6家实验室分别对甲苯二异氰酸酯加标浓度为6 mg/kg、12 mg/kg、25 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0.63%~7.5%、0.63%~13%、0.32%~7.3%，实验室间相对标准偏差分别为9.4%、14%、16%，重复性限分别为1 mg/kg、2 mg/kg、2 mg/kg，再现性限分别为2 mg/kg、4 mg/kg、9 mg/kg；6家实验室分别对乙二醇甲醚加标浓度为12 mg/kg、50 mg/kg、125 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1.3%~8.7%、1.2%~6.2%、0.77%~8.7%，实验室间相对标准偏差分别为13%、19%、11%，重复性限分别为1 mg/kg、4 mg/kg、14 mg/kg，再现性限分别为4 mg/kg、25 mg/kg、36 mg/kg。

6家实验室分别对甲苯二异氰酸酯加标浓度为6 mg/kg、12 mg/kg、25 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0.61%~7.1%、1.1%~5.6%、0.22%~6.1%，实验室间相对标准偏差分别为25%、24%、22%，重复性限分别为1 mg/kg、1 mg/kg、2 mg/kg，再现性限分别为3 mg/kg、7 mg/kg、13 mg/kg；6家实验室分别对乙二醇甲醚加标浓度为12 mg/kg、50 mg/kg、125 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0.75%~14%、1.2%~11%、0.85%~6.3%，实验室间相对标准偏差分别为11%、10%、12%，重复性限分别为2 mg/kg、6 mg/kg、12 mg/kg，再现性限分别为4 mg/kg、14 mg/kg、38 mg/kg。

6家实验室分别对甲苯二异氰酸酯加标浓度为6 mg/kg、12 mg/kg、25 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1.6%~20%、0.55%~6.8%、1.5%~6.5%，实验室间相对标准偏差分别为26%、23%、22%，重复性限分别为1 mg/kg、1 mg/kg、2 mg/kg，再现性限分别为3 mg/kg、7 mg/kg、12 mg/kg；6家实验室分别对乙二醇甲醚加标浓度为12 mg/kg、50 mg/kg、125 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1.4%~13%、1.4%~5.9%、1.3%~6.8%，实验室间相对标准偏差分别为13%、18%、10%，重复性限分别为3 mg/kg、5 mg/kg、12 mg/kg，再现性限分别为5 mg/kg、25 mg/kg、32 mg/kg。

1.10.2 正确度

6家实验室分别对甲苯二异氰酸酯加标浓度为6 mg/kg、12 mg/kg、25 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80.3%~103%、68.8%~95.7%、63.6%~93.5%，加标回收

率最终值分别为 64.6%±33.7%、79.1%±37.1%、77.7%±34.6%；6 家实验室分别对乙二醇甲醚加标浓度为 12 mg/kg、50 mg/kg、125 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 74.9%~100%、76.0%~123%、76.1%~100%，加标回收率最终值分别为 88.2%±22.2%、91.0%±34.8%、88.1%±19.1%。

6 家实验室分别对甲苯二异氰酸酯加标浓度为 6 mg/kg、12 mg/kg、25 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 54.3%~95.2%、55.7%~97.1%、56.7%~99.0%，加标回收率最终值分别为 70.7%±33.0%、77.1%±36.3%、77.1%±34.5%；6 家实验室分别对乙二醇甲醚加标浓度为 12 mg/kg、50 mg/kg、125 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 75.4%~104%、77.5%~100%、73.9%~99.6%，加标回收率最终值分别为 91.4%±23.4%、89.3%±20.9%、85.7%±22.5%。

6 家实验室分别对甲苯二异氰酸酯加标浓度为 6 mg/kg、12 mg/kg、25 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 44.9%~90.4%、56.3%~101%、51.1%~100%，加标回收率最终值分别为 64.6%±33.7%、79.1%±37.1%、65.9%±34.6%；6 家实验室分别对乙二醇甲醚加标浓度为 12 mg/kg、50 mg/kg、125 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 76.6%~99.9%、80.5%~128%、78.1%~99.1%，加标回收率最终值分别为 89.0%±17.5%、94.4%±34.9%、89.1%±17.9%。

1.11 质量保证和质量控制

1.11.1 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。

1.11.2 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。

1.11.3 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 $\pm 25\%$ 以内。

1.11.4 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 30%~130% 之间。

附 录 J

(资料性附录)

固体废物 5 种有机农药和 6 种半挥发性有机物的测定 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。

J.1 适用范围

本方法规定了测定固体废物中除草醚、杀螟硫磷、磷胺、碳氯灵、六甲基磷酰三胺、1,4-苯二酚、1,3-苯二酚、3-氯苯酚、3-硝基苯酚、2,3,4,6-四氯苯酚、苯并[j]荧蒽等 11 种有机化合物的气相色谱-质谱法。

本方法适用于固体废物中除草醚、杀螟硫磷、磷胺、碳氯灵、六甲基磷酰三胺、1,4-苯二酚、1,3-苯二酚、3-氯苯酚、3-硝基苯酚、2,3,4,6-四氯苯酚、苯并[j]荧蒽等 11 种有机化合物的测定。

当取样量为 10 g，定容体积为 1 mL 时，11 种化合物的方法检出限为 0.03 mg/kg~0.06 mg/kg，测定下限为 0.12 mg/kg~0.24 mg/kg（表 J.1）。

J.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 782 固体废物 有机物的提取 加压流体萃取法

J.3 方法原理

固体废物及浸出液中的目标化合物经提取、净化、浓缩、定容后，用气相色谱分离，质谱检测。根据保留时间、碎片离子质荷比及丰度比定性，内标法定量。

J.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。

J.5 试剂与材料

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。

J.5.1 丙酮（C₃H₆O）：色谱纯。

J.5.2 二氯甲烷 (CH_2Cl_2)：色谱纯。

J.5.3 正己烷 (C_6H_{14})：色谱纯。

J.5.4 二氯甲烷-丙酮溶液。

丙酮 (J.5.1) 和二氯甲烷 (J.5.2) 按体积比 1:1 混合。

J.5.5 二氯甲烷-正己烷溶液。

二氯甲烷 (J.5.2) 和正己烷 (J.5.3) 按体积比 1:1 混合。

J.5.6 硝酸 (HNO_3)： $\rho=1.4\text{ g/mL}$ ， $w\in[65.0\%, 68.0\%]$ 。

J.5.7 硝酸溶液。

硝酸 (J.5.6) 和水按体积比 1:1 混合。

J.5.8 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。

J.5.9 除草醚标准贮备液： $\rho=1000\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

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。或以丙酮 (J.5.1) 为溶剂，采用纯度 $\geq 95.0\%$ 的标准品自行配制，于 -18°C 下冷冻保存，保存期为 6 个月。

J.5.10 杀螟硫磷标准贮备液： $\rho=1000\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

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。或以丙酮 (J.5.1) 为溶剂，采用纯度 $\geq 95.0\%$ 的标准品自行配制，于 -18°C 下冷冻保存，保存期为 6 个月。

J.5.11 磷胺标准贮备液： $\rho=1000\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

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。或以丙酮 (J.5.1) 为溶剂，采用纯度 $\geq 95.0\%$ 的标准品自行配制，于 -18°C 下冷冻保存，保存期为 6 个月。

J.5.12 1,4-苯二酚标准贮备液： $\rho=1000\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

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。或以丙酮 (J.5.1) 为溶剂，采用纯度 $\geq 95.0\%$ 的标准品自行配制，于 -18°C 下冷冻保存，保存期为 6 个月。

J.5.13 1,3-苯二酚标准贮备液： $\rho=1000\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

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。或以丙酮 (J.5.1) 为溶剂，采用纯度 $\geq 95.0\%$ 的标准品自行配制，于 -18°C 下冷冻保存，保存期为 6 个月。

J.5.14 3-氯苯酚标准贮备液： $\rho=1000\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

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。或以丙酮 (J.5.1) 为溶剂，采用纯度 $\geq 95.0\%$ 的标准品自行配制，于 -18°C 下冷冻保存，保存期为 6 个月。

J.5.15 3-硝基苯酚标准贮备液： $\rho=1000\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

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。或以丙酮 (J.5.1) 为溶剂，采用纯度 $\geq 95.0\%$ 的标准品自行配制，于 -18°C 下冷冻保存，保存期为 6 个月。

J.5.16 碳氯灵标准贮备液： $\rho=1000\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

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。或以丙酮 (J.5.1) 为溶剂，采用纯度 $\geq 95.0\%$ 的标准品自行配制，于 -18°C 下冷冻保存，保存期为 6 个月。

J.5.17 2,3,4,6-四氯苯酚标准贮备液： $\rho=1000\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

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。或以丙酮 (J.5.1)

为溶剂，采用纯度 $\geq 95.0\%$ 的标准品自行配制，于 -18°C 下冷冻保存，保存期为6个月。

J.5.18 六甲基磷酰三胺标准贮备液： $\rho=1000\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

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。或以丙酮（J.5.1）为溶剂，采用纯度 $\geq 95.0\%$ 的标准品自行配制，于 -18°C 下冷冻保存，保存期为6个月。

J.5.19 苯并[j]荧蒽标准贮备液： $\rho=1000\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

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。或以丙酮（J.5.1）为溶剂，采用纯度 $\geq 95.0\%$ 的标准品自行配制，于 -18°C 下冷冻保存，保存期为6个月。

J.5.20 目标化合物标准使用液： $\rho=100.0\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

移取适量目标化合物标准贮备液（J.5.9~J.5.18），用丙酮（J.5.1）稀释，配制浓度为 100.0 mg/L 的10种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30d。移取适量目标化合物标准贮备液（J.5.19），用丙酮（J.5.1）稀释，配制浓度为 100.0 mg/L 的苯并[j]荧蒽标准使用液，于 -18°C 以下避光冷冻保存，保存期为3个月。

J.5.21 内标标准贮备液： $\rho=1000\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

宜选用范-d₁₀、菲-d₁₀和蒽-d₁₂作为内标。可购买市售有证标准溶液，按照标准溶液证书说明书要求保存，使用时应恢复至室温并摇匀。

J.5.22 内标标准使用液： $\rho=100.0\text{ mg/L}$ 。

移取适量内标标准贮备液（J.5.21），用丙酮（J.5.1）稀释，配制浓度为 100.0 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60d。

J.5.23 铜粉（Cu）：纯度为99.5%。

使用前用硝酸溶液（J.5.7）去除铜粉表面的氧化物，用实验用水冲洗除酸，并用丙酮（J.5.1）清洗后，再用高纯氮气缓缓吹干待用，每次临用前处理，保持铜粉表面光亮。

J.5.24 硅胶：75 μm ~150 μm （200目~100目）。

使用前需在 130°C 活化16h。

J.5.25 无水硫酸钠（Na₂SO₄）：优级纯。

在马弗炉内 400°C 灼烧4h，冷却后置于具塞磨口玻璃瓶中密封保存。

J.5.26 石英砂：150 μm ~850 μm （100目~20目）。

在马弗炉内 400°C 灼烧4h，冷却后置于具塞磨口玻璃瓶中密封保存。

J.5.27 粒状硅藻土：150 μm ~250 μm （100目~60目）。

在马弗炉内 400°C 灼烧4h，冷却后置于具塞磨口玻璃瓶中密封保存。

J.5.28 氦气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

J.5.29 氮气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

J.6 仪器和设备

J.6.1 气相色谱-质谱仪：配备电子轰击（EI）离子源。

J.6.2 色谱柱：石英毛细管柱，30m（柱长） $\times$ 0.25mm（内径） $\times$ 0.25 μm （膜厚），固定相为14%氰丙基苯基-86%甲基聚硅氧烷，或其他等效色谱柱。

J.6.3 提取装置：加压流体萃取仪或其他性能相当的设备。

J.6.4 浓缩装置：氮吹仪、旋转蒸发仪、K-D 浓缩器或其他性能相当的设备。

J.6.5 天平：分度值为 0.01 g。

J.6.6 研钵：由玻璃、玛瑙或其他无干扰物的材质制成。

J.6.7 玻璃层析柱：内径 20 mm，长 10 cm~20 cm，具聚四氟乙烯活塞。

J.6.8 一般实验室常用仪器和设备。

J.7 样品

J.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℃ 以下避光冷藏保存，10 d 内完成分析。

J.7.2 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。

J.7.3 试样的制备

J.7.3.1 脱水

称取约 10 g（精确到 0.01 g）样品于研钵（J.6.6）中，加入适量无水硫酸钠（J.5.25），研磨均化成流砂状，如使用加压流体萃取，则用硅藻土（J.5.27）脱水。

J.7.3.2 萃取

固体废物的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。萃取溶剂为二氯甲烷-丙酮溶液（J.5.4）。

a) 索氏提取：将脱水后的固体废物样品全部转入玻璃纤维或天然纤维材质套筒中，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 二氯甲烷-丙酮溶液（J.5.4），提取 16 h~18 h，回流速度控制在 4 次/h~6 次/h。提取完毕，取出圆底溶剂瓶，待浓缩。

b) 加压流体萃取：按照 HJ 782 的相关步骤进行提取。

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，加入约 5 g 无水硫酸钠（J.5.25），将提取液过滤至浓缩器皿中，再用少量二氯甲烷-丙酮溶液（J.5.4）润洗接收瓶，一并过滤至浓缩器皿中。

J.7.3.3 浓缩

萃取液经无水硫酸钠（J.5.25）脱水后收集于浓缩瓶中，浓缩至约 1 mL，再用 3 mL~5 mL 二氯甲烷-丙酮溶液（J.5.4）荡洗浓缩瓶，继续浓缩至萃取液体积小于 0.5 mL，加入适量内标标准使用液（J.5.22）（加入量应使定容后内标浓度和标准曲线中内标浓度一致），用二氯甲烷-丙酮溶液（J.5.4）定容至 1 mL，待测。

J.7.3.4 净化

若萃取液颜色较深，应对萃取液进行净化。

用 40 mL 正己烷 (J.5.3) 淋洗制备好的硅胶层析柱, 淋洗速度控制在 2 mL/min, 在淋洗液即将流过无水硫酸钠 (J.5.25) 层且保持未暴露在空气中时, 关闭活塞, 弃去正己烷 (J.5.3) 淋洗液, 将转换成萃取液全部转移至硅胶层析柱, 并用 2 mL 正己烷 (J.5.3) 清洗浓缩器壁, 全部移入层析柱, 打开活塞, 在无水硫酸钠层暴露在空气中之前, 缓缓加入 25 mL 正己烷 (J.5.3) 洗脱, 再次弃去正己烷淋洗液。再用 25 mL 二氯甲烷-正己烷混合溶剂 (J.5.5) 洗脱, 并全部收集洗脱液。经浓缩 (J.7.3.3) 后, 加入适量内标准使用液 (J.5.22) (加入量应使定容后内标浓度和校准曲线中内标浓度保持一致) 混匀, 定容至 1 mL, 待测。

注 1: 在层析柱 (J.6.7) 底部填入玻璃棉, 依次加入 1 cm~2 cm 厚的无水硫酸钠 (J.5.25) 和 10 g~20 g 活化后硅胶 (J.5.24), 轻敲层析柱壁, 使硅胶填实。在上部装入 1 cm~2 cm 厚无水硫酸钠 (J.5.25), 如需脱硫, 在柱上端加入约 2 g 铜粉 (J.5.23)。用 30 mL~60 mL 二氯甲烷 (J.5.2) 淋洗, 轻敲层析柱壁, 避免填料中存在明显的空气。当溶剂通过柱子开始流出后关闭活塞, 浸泡填料至少 10 min, 然后打开柱阀放出二氯甲烷, 继续加入 30 mL~60 mL 正己烷 (J.5.3), 当上端无水硫酸钠 (J.5.25) 层暴露于空气之前, 关闭活塞, 待用。

注 2: 若待测目标物含酚类化合物, 可先将样品提取液浓缩至 1 mL, 并将原溶剂转换为正己烷, 并用丙酮稀释至 4 mL。然后将提取液的丙酮溶液全部转移到带有刻度和磨塞口的浓缩管中, 加入 5% 五氟苯基溴 (PFBBBr) 丙酮溶液 1 mL, 并补加 4 mL 丙酮。盖好塞子, 并轻轻摇晃, 放置 60℃ 水浴中加热 1 h。反应结束后, 用氮吹将衍生液浓缩至 1 mL, 再加入 3 mL 正己烷进行溶剂转换, 并浓缩至 1 mL, 待净化 (用于校准的酚类标准物质应进行同样的衍生化)。

采用上述 (J.7.3.4) 步骤活化和淋洗, 再用如下溶液依次淋洗净化柱: 10 mL 含 15% 甲苯的正己烷溶液; 10 mL 含 40% 甲苯的正己烷溶液; 10 mL 含 75% 甲苯的正己烷溶液; 10 mL 含 15% 异丙醇的甲苯溶液。所有的淋洗液溶剂以体积比配制, 收集全部洗脱液。

注 3: 目标物中六甲基磷酰三胺在净化过程中易损失, 可省略净化步骤。

J. 7. 4 空白试样的制备

用石英砂 (J.5.26) 代替样品, 按照与固体废物试样的制备 (J.7.3) 相同的步骤制备空白试样。

J. 8 分析步骤

J. 8. 1 仪器参考条件

J. 8. 1. 1 气相色谱参考条件

进样口: 温度 280℃, 不分流; 柱流量: 1.0 mL/min; 进样量: 1.0 μL。

升温程序: 35℃ 开始保持 5 min, 以 15℃/min 升温至 150℃, 保持 5 min, 以 10℃/min 升温至 300℃, 保持 5 min。

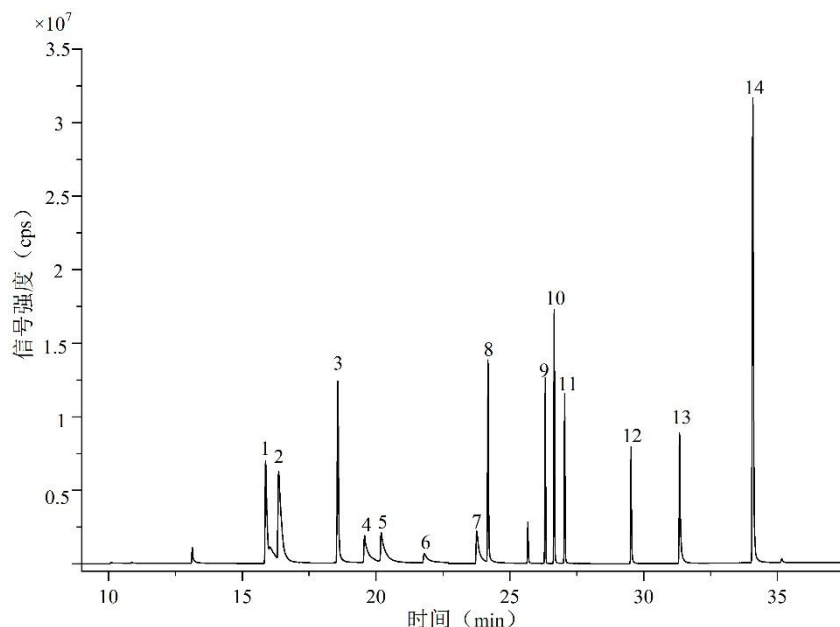
J. 8. 1. 2 质谱参考条件

电子轰击源: EI; 离子源温度: 230℃; 离子化能量: 70 eV; 接口温度: 280℃; 四级杆温度: 150℃; 溶剂延迟时间: 10 min; 数据采集方式: 选择离子扫描模式 (SIM)。

J. 8. 2 标准曲线的建立

移取适量标准使用液 (J.5.20), 用丙酮 (J.5.1) 稀释, 配制目标化合物参考质量浓度为 0.8 mg/L、1.0 mg/L、5.0 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L、50.0 mg/L 的标准系列, 内标化合物参考质量浓度为 10.0 mg/L。

按照仪器参考条件 (J.8.1)，从低浓度到高浓度依次测定，以目标化合物的质量浓度为横坐标，以目标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，建立标准曲线。在推荐的仪器条件下，目标化合物的总离子流色谱图 (SIM 模式) 参见图 J.1。



1——3-氯苯酚；2——六甲基磷酰三胺；3——萘- d_{10} ；4——1,4-苯二酚（对苯二酚）；
5——1,3-苯二酚（间苯二酚）；6——2,3,4,6-四氯苯酚；7——3-硝基苯酚；8——菲- d_{10} ；
9——碳氯灵；10——磷胺；11——杀螟硫磷；12——除草醚；13——蒎- d_{12} ；14——苯并[j]荧蒹。

图 J.1 目标化合物的总离子流色谱图

J.8.3 试样的测定

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

J.8.4 空白试验

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

J.9 结果计算与表示

J.9.1 定性分析

通过样品中目标物与标准系列中目标物的保留时间、质谱图、碎片离子质荷比及其丰度等信息比较，对目标物进行定性。应多次分析标准溶液得到目标物的保留时间均值，以平均保留时间 ± 3 倍的标准偏差为保留时间窗口，样品中目标物的保留时间应在其范围内。

目标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 $\pm 30\%$ 之内。分子离子峰，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。

J.9.2 定量分析

根据定量离子的峰面积或峰高，采用内标法进行定量。当样品中目标化合物的定量离子有干扰时，

可使用辅助离子定量。定量离子、辅助离子参见表 J.2。

J.9.3 计算结果

固体废物样品中目标化合物的含量，按公式（J.1）进行计算：

$$w = \frac{\rho \times V}{m} \quad (\text{J.1})$$

式中：w——固体废物样品中目标化合物的含量，mg/kg；

ρ ——由标准曲线计算所得试样中目标化合物的质量浓度，mg/L；

V——试样的定容体积，mL；

m——固体废物样品的质量，g。

J.9.4 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。

J.10 准确度

J.10.1 精密度

6 家实验室分别对目标化合物加标浓度为 0.2 mg/kg、2.0 mg/kg、4.0 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 1.7%~29%、1.4%~32%、0.83%~25%，实验室间相对标准偏差范围分别为 13%~33%、8.7%~35%、10%~29%，重复性限分别为 0.04 mg/kg~0.06 mg/kg、0.47 mg/kg~0.88 mg/kg、0.64 mg/kg~1.74 mg/kg，再现性限分别为 0.06 mg/kg~0.18 mg/kg、0.60 mg/kg~1.64 mg/kg、1.17 mg/kg~2.95 mg/kg。

6 家实验室分别对目标化合物加标浓度为 0.2 mg/kg、2.0 mg/kg、4.0 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 1.3%~30%、0.38%~28%、0.67%~29%，实验室间相对标准偏差范围分别为 7.5%~35%、6.2%~37%、7.4%~34%，重复性限分别为 0.05 mg/kg~0.09 mg/kg、0.29 mg/kg~0.87 mg/kg、0.60 mg/kg~1.8 mg/kg，再现性限分别为 0.07 mg/kg~0.21 mg/kg、0.41 mg/kg~1.67 mg/kg、1.34 mg/kg~3.41 mg/kg。

6 家实验室分别对目标化合物加标浓度为 0.2 mg/kg、2.0 mg/kg、4.0 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 2.9%~32%、1.9%~32%、0.43%~19%，实验室间相对标准偏差范围分别为 9.7%~36%、17%~36%、16%~35%，重复性限分别为 0.04 mg/kg~0.09 mg/kg、0.52 mg/kg~0.79 mg/kg、0.54 mg/kg~0.92 mg/kg，再现性限分别为 0.07 mg/kg~0.20 mg/kg、1.06 mg/kg~1.61 mg/kg、1.7 mg/kg~3.55 mg/kg。

6 家实验室分别对苯并[j]荧蒽加标浓度为 0.08 mg/kg、0.5 mg/kg、4.0 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 2.3%~29%、1.6%~12%、0.75%~8.7%，实验室间相对标准偏差范围分别为 31%、22%、18%，重复性限分别为 0.02 mg/kg、0.09 mg/kg、0.41 mg/kg，再现性限分别为 0.06 mg/kg、0.27 mg/kg、1.81 mg/kg。

6 家实验室分别对苯并[j]荧蒽加标浓度为 0.1 mg/kg、0.5 mg/kg、4.0 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 5.8%~26%、1.6%~24%、1.2%~20%，实验室间相对标准偏差范围分别为 34%、16%、11%，重复性限分别为 0.04 mg/kg、0.15 mg/kg、0.97 mg/kg，再现性限分别为 0.11 mg/kg、0.24 mg/kg、1.36 mg/kg。

6 家实验室分别对苯并[j]荧蒽加标浓度为 0.1 mg/kg、0.5 mg/kg、4.0 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 5.2%~37%、1.5%~16%、1.5%~14%，实验室间相对标准偏差范围分别为 24%、20%、21%，重复性限分别为 0.04 mg/kg、0.13 mg/kg、0.82 mg/kg，再现性限分别为 0.07 mg/kg、0.28 mg/kg、2.46 mg/kg。

精密度数据参见表 J.3、表 J.4、表 J.5。

J.10.2 正确度

6 家实验室分别对目标化合物加标浓度为 0.2 mg/kg、2.0 mg/kg、4.0 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 45.0%~135%、33.5%~137%、42.5%~129%，加标回收率最终值分别为 57.5%±16.4%~100%±33.4%、62.8%±32.4%~97.5%±34.6%、67.0%±26.6%~103%±50.2%。

6 家实验室分别对目标化合物加标浓度为 0.2 mg/kg、2.0 mg/kg、4.0 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 45.0%~145%、46.0%~132%、51.0%~145%，加标回收率最终值分别为 62.5%±26.6%~98.3%±68.4%、71.6%±44.6%~102%±42.4%、76.0%±26.2%~117%±51.0%。

6 家实验室分别对目标化合物加标浓度为 0.2 mg/kg、2.0 mg/kg、4.0 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 50.0%~145%、45.0%~131%、49.5%~148%，加标回收率最终值分别为 65.0%±21.6%~93.3%±56.0%、75.1%±43.6%~99.9%±40.4%、74.2%±34.2%~106%±61.4%。

6 家实验室分别对苯并[j]荧蒽加标浓度为 0.08 mg/kg、0.5 mg/kg 及 4.0 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 62.5%~125%、64.0%~114%、75.3%~119%，加标回收率最终值分别为 83.3%±51.6%、83.0%±36.6%、88.4%±31.6%。

6 家实验室分别对苯并[j]荧蒽加标浓度为 0.1 mg/kg、0.5 mg/kg 及 4.0 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 50.0%~150%、62.0%~104%、70.0%~93.3%，加标回收率最终值分别为 107%±72.2%、85.7%±28.0%、83.7%±18.2%。

6 家实验室分别对苯并[j]荧蒽加标浓度为 0.1 mg/kg、0.5 mg/kg 及 4.0 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 60.0%~120%、66.0%~131%、72.8%~128%，加标回收率最终值分别为 91.7%±44.6%、91.0%±36.6%、98.4%±42.0%。

正确度数据参见表 J.6、表 J.7、表 J.8。

J.11 质量保证和质量控制

J.11.1 空白试验

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

J.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），标准曲线的相关系数应 ≥ 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 $\pm 30\%$ 以内。

J.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 $\pm 40\%$

以内。

J. 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 30%~160% 之间。

表 J.1 方法检出限与测定下限

序号	目标化合物	固体废物 (mg/kg)	
		方法检出限	测定下限
1	3-氯苯酚	0.04	0.16
2	1,4-苯二酚	0.03	0.12
3	1,3-苯二酚	0.04	0.16
4	六甲基磷酰三胺	0.03	0.12
5	3-硝基苯酚	0.05	0.20
6	2,3,4,6-四氯苯酚	0.05	0.20
7	磷胺	0.06	0.24
8	杀螟硫磷	0.05	0.20
9	碳氯灵	0.04	0.16
10	除草醚	0.04	0.16
11	苯并[j]荧蒽	0.06	0.24

表 J.2 目标化合物和内标的测定参数

序号	化合物名称	CAS 号	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)	参考内标
1	蒎-d ₁₀	15067-26-2	164	162、160	/
2	3-氯苯酚	108-43-0	128	65	蒎-d ₁₀
3	六甲基磷酰三胺	680-31-9	135	44	蒎-d ₁₀
4	1,4-苯二酚 (对苯二酚)	123-31-9	110	81	蒎-d ₁₀
5	1,3-苯二酚 (间苯二酚)	108-46-3	110	82	蒎-d ₁₀
6	2,3,4,6-四氯苯酚	58-90-2	232	131	蒎-d ₁₀
7	菲-d ₁₀	1517-22-2	188	80	/
8	3-硝基苯酚	554-84-7	139	65	菲-d ₁₀
9	碳氯灵	297-78-9	103	311	菲-d ₁₀
10	磷胺	13171-21-6	127	264、72	菲-d ₁₀
11	杀螟硫磷	122-14-5	277	260、109	菲-d ₁₀
12	蒎-d ₁₂	1719-03-5	240	236、241	/
13	除草醚	1836-75-5	283	139、202	蒎-d ₁₂
14	苯并[j]荧蒽	205-82-3	252	126	蒎-d ₁₂

表 J.3 空白样品加标测定的精密度汇总表

序号	化合物名称	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	3-氯苯酚	0.2	2.1~27	33	0.04	0.17
		2.0	1.8~26	8.7	0.48	0.60
		4.0	2.7~18	19	0.64	1.79
2	1,4-苯二酚	0.2	4.6~26	14	0.05	0.06
		2.0	1.4~24	19	0.48	0.79
		4.0	2.5~18	20	0.89	1.69
3	1,3-苯二酚	0.2	6.0~24	28	0.05	0.12
		2.0	2.3~32	13	0.59	0.76
		4.0	3.1~23	10	0.91	1.17
4	六甲基磷酰三胺	0.2	2.9~17	13	0.04	0.07
		2.0	3.4~25	27	0.68	1.41
		4.0	0.89~23	24	1.06	2.55
5	3-硝基苯酚	0.2	3.5~18	21	0.04	0.09
		2.0	2.8~27	22	0.47	1.02
		4.0	5.0~18	12	0.82	1.23
6	2,3,4,6-四氯苯酚	0.2	5.5~29	21	0.06	0.09
		2.0	2.0~23	35	0.47	1.64
		4.0	1.1~20	28	0.97	2.60
7	磷胺	0.2	6.3~25	25	0.06	0.12
		2.0	7.1~20	22	0.75	1.32
		4.0	7.8~25	26	1.74	2.87
8	杀螟硫磷	0.2	4.8~21	27	0.06	0.14
		2.0	2.6~27	13	0.88	1.03
		4.0	0.83~23	18	1.39	2.15
9	碳氯灵	0.2	2.1~9.0	16	0.04	0.10
		2.0	1.4~22	24	0.65	1.41
		4.0	0.88~18	24	1.14	2.54
10	除草醚	0.2	1.7~16	33	0.05	0.18
		2.0	1.9~22	18	0.68	1.15
		4.0	1.4~15	25	1.09	3.02
11	苯并[j]荧蒽	0.08	2.3~29	31	0.02	0.06
		0.5	1.6~12	22	0.09	0.27
		4.0	0.75~8.7	18	0.41	1.81

表 J. 4 污染土壤加标测定的精密度汇总表

序号	化合物名称	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	3-氯苯酚	0.2	3.7~19	31	0.07	0.16
		2.0	1.3~26	12	0.60	0.79
		4.0	1.2~12	15	0.63	1.46
2	1,4-苯二酚	0.2	4.7~24	21	0.05	0.09
		2.0	1.3~17	37	0.29	1.67
		4.0	4.9~26	34	1.80	3.41
3	1,3-苯二酚	0.2	6.8~23	27	0.06	0.12
		2.0	0.66~19	31	0.35	1.29
		4.0	6.9~12	21	0.93	2.04
4	六甲基磷酰三胺	0.2	2.6~15	22	0.05	0.13
		2.0	1.9~12	6.2	0.33	0.41
		4.0	0.72~13	17	0.60	1.57
5	3-硝基苯酚	0.2	4.5~22	19	0.07	0.11
		2.0	0.96~19	24	0.48	1.25
		4.0	0.67~14	29	0.77	2.88
6	2,3,4,6-四氯苯酚	0.2	3.4~21	29	0.06	0.16
		2.0	1.7~25	24	0.56	1.31
		4.0	3.3~14	17	1.01	1.88
7	磷胺	0.2	10~26	35	0.09	0.21
		2.0	3.6~28	27	0.87	1.65
		4.0	4.5~29	23	1.52	3.03
8	杀螟硫磷	0.2	1.3~28	22	0.08	0.14
		2.0	3.5~27	25	0.74	1.34
		4.0	4.5~29	14	1.56	1.91
9	碳氯灵	0.2	2.2~20	7.5	0.06	0.07
		2.0	0.7~16	20	0.52	1.16
		4.0	1.7~23	7.4	1.25	1.34
10	除草醚	0.2	3.5~30	34	0.07	0.19
		2.0	0.38~22	21	0.54	1.28
		4.0	0.77~26	22	1.50	3.17
11	苯并[j]荧蒽	0.1	5.8~26	34	0.04	0.11
		0.5	1.6~24	16	0.15	0.24
		4.0	1.2~20	11	0.97	1.36

表 J. 5 废盐加标测定的精密度汇总表

序号	化合物名称	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	3-氯苯酚	0.2	2.9~20	26	0.05	0.13
		2.0	2.4~28	22	0.54	1.15
		4.0	1.5~16	16	0.76	1.70
2	1,4-苯二酚	0.2	3.4~16	19	0.04	0.08
		2.0	4.3~23	36	0.62	1.61
		4.0	3.5~15	21	0.77	1.88
3	1,3-苯二酚	0.2	4.5~14	16	0.11	0.12
		2.0	4.6~32	29	0.60	1.34
		4.0	1.0~19	35	0.74	3.21
4	六甲基磷酰三胺	0.2	5.2~22	37	0.12	0.22
		2.0	3.6~26	26	0.62	1.44
		4.0	4.7~15	19	0.77	1.82
5	3-硝基苯酚	0.2	5.3~32	9.7	0.08	0.08
		2.0	5.2~26	31	0.61	1.55
		4.0	0.75~11	33	0.76	3.48
6	2,3,4,6-四氯苯酚	0.2	5.3~14	19	0.04	0.08
		2.0	2.9~28	34	0.52	1.61
		4.0	1.3~18	33	0.72	3.52
7	磷胺	0.2	6.3~27	20	0.09	0.12
		2.0	6.2~28	20	0.74	1.32
		4.0	0.44~16	29	0.92	3.56
8	杀螟硫磷	0.2	3.7~21	18	0.10	0.12
		2.0	4.8~28	20	0.57	1.06
		4.0	1.7~16	17	0.75	1.71
9	碳氯灵	0.2	3.1~26	29	0.07	0.17
		2.0	1.9~25	17	0.71	1.11
		4.0	0.43~17	23	0.63	2.49
10	除草醚	0.2	3.9~24	19	0.08	0.12
		2.0	4.2~28	24	0.79	1.50
		4.0	1.9~12	31	0.67	3.53
11	苯并[j]荧蒽	0.1	5.2~37	24	0.04	0.07
		0.5	1.5~16	20	0.13	0.28
		4.0	1.5~14	21	0.82	2.46

表 J. 6 空白样品加标测定的正确度汇总表

序号	化合物名称	加标浓度 (mg/kg)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
1	3-氯苯酚	0.2	55.0~130	87.5±58.2
		2.0	70.5~92.0	84.3±14.6
		4.0	53.3~93.5	78.6±30.2
2	1,4-苯二酚	0.2	45.0~70.0	57.5±16.4
		2.0	48.5~78.0	62.8±23.4
		4.0	44.0~82.8	67.0±26.6
3	1,3-苯二酚	0.2	45.0~100	67.5±38.4
		2.0	58.0~86.5	73.9±19.0
		4.0	64.0~82.5	74.0±14.8
4	六甲基磷酰三胺	0.2	65.0~90.0	76.2±17.6
		2.0	60.0~127	83.4±45.4
		4.0	67.5~120	87.2±42.0
5	3-硝基苯酚	0.2	55.0~100	75.8±31.2
		2.0	57.5~103	74.7±33.0
		4.0	62.8~84.0	77.2±34.0
6	2,3,4,6-四氯苯酚	0.2	50.0~80.0	74.2±51.6
		2.0	33.5~119	81.1±56.6
		4.0	42.5~104	80.0±45.8
7	磷胺	0.2	55.0~105	79.2±39.2
		2.0	59.5~111	91.7±40.0
		4.0	58.0~107	82.8±42.8
8	杀螟硫磷	0.2	55.0~115	86.7±46.8
		2.0	71.0~103	88.3±23.0
		4.0	58.0~105	90.8±36.2
9	碳氯灵	0.2	80.0~125	100±33.4
		2.0	72.5~137	95.0±45.8
		4.0	45.5~101	85.2±41.4
10	除草醚	0.2	60.0~135	95.8±62.4
		2.0	73.0~123	97.4±34.6
		4.0	59.5~129	103±50.2
11	苯并[j]荧蒽	0.08	62.5~125	83.3±51.6
		0.5	64.0~114	83.0±36.6
		4.0	75.3~119	88.4±31.6

表 J.7 污染土壤加标测定的正确度汇总表

序号	化合物名称	加标浓度 (mg/kg)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
1	3-氯苯酚	0.2	55.0~130	85.8±54.2
		2.0	77.0~101	88.4±20.6
		4.0	64.0~93.0	81.7±24.0
2	1,4-苯二酚	0.2	45.0~85.0	62.5±26.6
		2.0	46.0~130	73.2±62.4
		4.0	51.0~124	77.9±53.6
3	1,3-苯二酚	0.2	50.0~100	69.2±37.2
		2.0	53.5~113	71.6±44.6
		4.0	61.5~108	78.1±36.4
4	六甲基磷酰三胺	0.2	60.0~115	92.5±41.4
		2.0	74.0~87.5	80.0±10.0
		4.0	58.0~93.3	76.0±26.2
5	3-硝基苯酚	0.2	55.0~95.0	79.2±30.6
		2.0	65.5~120	88.3±41.8
		4.0	60.0~128	90.1±52.8
6	2,3,4,6-四氯苯酚	0.2	60.0~135	90.0±52.2
		2.0	57.0~112	88.8±43.0
		4.0	70.3~106	87.7±31.6
7	磷胺	0.2	60.0~145	98.3±68.4
		2.0	67.0~132	96.4±50.8
		4.0	71.0~139	105±48.0
8	杀螟硫磷	0.2	65.0~130	98.3±42.8
		2.0	49.5~107	83.8±41.4
		4.0	69.3~104	83.5±22.8
9	碳氯灵	0.2	80.0~100	93.3±13.6
		2.0	72.0~122	96.2±37.6
		4.0	78.0~94.3	88.6±22.8
10	除草醚	0.2	55.0~145	95.8±64.4
		2.0	83.5~132	102±42.4
		4.0	84.8~145	117±51.0
11	苯并[j]荧蒽	0.1	50.0~150	107±72.2
		0.5	62.0~104	85.7±28.0
		4.0	70.0~93.3	83.7±18.2

表 J. 8 废盐加标测定的正确度汇总表

序号	化合物名称	加标浓度 (mg/kg)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
1	3-氯苯酚	0.2	60.0~110	82.5±40.8
		2.0	56.0~113	86.5±37.4
		4.0	65.5~99.0	84.5±27.4
2	1,4-苯二酚	0.2	55.0~85.8	65.0±22.0
		2.0	56.5~129	77.5±62.6
		4.0	60.0~102	74.2±34.2
3	1,3-苯二酚	0.2	50.0~80.0	67.5±21.6
		2.0	55.0~116	75.1±43.6
		4.0	54.8~134	79.9±56.2
4	六甲基磷酰三胺	0.2	51.7~145	90.8±66.4
		2.0	64.5~128	89.3±47.2
		4.0	62.8~95.5	80.1±29.8
5	3-硝基苯酚	0.2	65.0~85.0	75.8±16.0
		2.0	57.5~126	82.9±51.6
		4.0	49.5~140	92.1±62.2
6	2,3,4,6-四氯苯酚	0.2	50.8~85.0	70.0±26.0
		2.0	45.0~127	80.3±55.0
		4.0	68.8~146	93.6±61.8
7	磷胺	0.2	60.0~100	82.5±32.8
		2.0	74.5~129	99.9±40.4
		4.0	72.5~148	106±61.4
8	杀螟硫磷	0.2	55.0~95.0	81.7±29.4
		2.0	64.0~109	83.7±33.0
		4.0	65.3~101	84.6±28.0
9	碳氯灵	0.2	54.2~130	93.3±56.0
		2.0	80.0~120	96.8±32.2
		4.0	63.0~122	93.1±43.4
10	除草醚	0.2	70.0~115	85.8±30.0
		2.0	67.5~131	97.1±46.8
		4.0	59.3~137	99.1±62.2
11	苯并[]荧蒽	0.1	60.0~120	91.7±44.6
		0.5	66.0~110	91.0±36.6
		4.0	72.8~128	98.4±42.0

附 录 K

(资料性附录)

固体废物 丙烯酸的测定 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。

K.1 适用范围

本方法规定了测定固体废物中丙烯酸的离子色谱法。

本方法适用于固体废物中丙烯酸的测定。

当取样量为 5 g，定容体积为 100 mL 时，丙烯酸的方法检出限为 1 mg/kg，测定下限为 4 mg/kg。

K.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

K.3 方法原理

固体废物中的丙烯酸经提取、净化后，提取液中的丙烯酸随淋洗液进入离子色谱分离柱分离，经抑制性电导检测器检测，根据保留时间定性，峰高或峰面积定量。

K.4 干扰和消除

样品中的某些疏水性化合物可能会影响色谱分离效果及色谱柱的使用寿命，可采用 RP 柱或 C₁₈ 柱处理消除或减少其影响。

样品中的重金属和过渡金属会影响色谱柱的使用寿命，可采用 H 柱或 Na 柱处理减少其影响。

氟离子、甲酸根、乙酸根和甲磺酸根等保留时间与丙烯酸根接近的离子可能干扰丙烯酸的测定。若发生色谱峰重叠，可通过降低淋洗液浓度、降低流速、调整柱温或采用梯度淋洗液方式实现有效分离。

硫酸根、硝酸根、三氯乙酸根和乙二酸根等阴离子保留时间较长，若在单次分析周期内不能将其洗脱，残留组分可能与下一针样品的丙烯酸根发生色谱峰重叠，可通过提高淋洗液浓度、增大流速、调整柱温、延长分析时间或采用梯度淋洗方式消除干扰。

K.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。

K.5.1 丙烯酸 ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$) : $w \geq 99.0\%$ 。

K.5.2 氢氧化钠 (NaOH) 贮备液: $w=50\%$, 色谱纯。

可购买市售有证溶液, 按溶液证书要求保存。也可使用标准试剂配制, 于聚乙烯瓶中 4°C 以下冷藏避光密封保存, 保存期为 12 个月。

K.5.3 甲醇 (CH_3OH) : 色谱纯。

K.5.4 丙烯酸标准贮备液: $\rho=1000 \text{ mg/L}$ 。

可购买市售有证标准溶液, 按标准溶液证书要求保存。也可用丙烯酸 (K.5.1) 自行配制, 于 4°C 以下冷藏避光密封保存, 保存期为 3 个月。

K.5.5 丙烯酸标准使用液: $\rho=50.0 \text{ mg/L}$ 。

移取 5.00 mL 丙烯酸标准贮备液 (K.5.4) 于 100 mL 容量瓶中, 用水定容至标线, 混匀, 于 4°C 以下冷藏、避光、密封, 保存期为 1 个月。

K.5.6 氢氧根淋洗液: $c=50 \text{ mmol/L}$ 。

移取适量氢氧化钠贮备液 (K.5.2) 于容量瓶中, 用水定容至标线, 混匀后立即转移至淋洗液瓶中, 可加氮气 (K.5.11) 保护, 以缓解碱性淋洗液吸收空气中的 CO_2 而失效。

上述淋洗液条件供参考, 应根据仪器型号及色谱柱使用说明书配制, 或由仪器自动在线生成。

注: 根据仪器型号也可选择碳酸根体系淋洗液。

K.5.7 疏水性有机物净化柱: 聚苯乙烯-二乙烯基苯为基质的 RP 柱, 硅胶为基质键合 C_{18} 柱, 或其他等效净化柱。

K.5.8 离子净化柱: H 型强酸性阳离子交换柱, Na 型强酸性阳离子交换柱, Ag 型阳离子交换柱, 或其他等效净化柱。

K.5.9 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。

K.5.10 氩气: 纯度 $\geq 99.99\%$ 。

K.5.11 氮气: 纯度 $\geq 99.99\%$ 。

K.5.12 石英砂: $150 \mu\text{m} \sim 850 \mu\text{m}$ (100 目 $\sim$ 20 目)。

K.6 仪器和设备

K.6.1 采样瓶: 棕色玻璃瓶, 具有聚四氟乙烯衬垫螺旋盖。

K.6.2 离子色谱仪: 由离子色谱仪、操作软件及配有阴离子抑制器、电导检测器等所需附件组成的分析系统。

K.6.3 阴离子色谱柱: 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。

K.6.4 天平: 分度值为 0.01 g 。

K.6.5 离心管: 100 mL, 玻璃材质, 具有聚四氟乙烯衬垫螺旋盖。

K.6.6 超声波清洗器: 40 kHz , 功率 $\geq 100 \text{ W}$ 。

K.6.7 一般实验室常用仪器和设备。

K.7 样品

K.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。采集的样品保存在洁净、不存在干扰的采样瓶（K.6.1）内。运输过程中应密封、避光、4℃以下冷藏。若不能及时分析，应于 4℃以下冷藏、避光、密封保存，10 d 内完成分析；提取液应于 4℃以下冷藏、避光保存，14 d 内完成分析。

K.7.2 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。

K.7.3 试样的制备

K.7.3.1 提取

称取 5 g（准确至 0.01g）样品于离心管（K.6.5）中，加入 40 mL 纯水，超声提取 30 min，于 3000 r/min 离心 10 min，收集水相溶液为提取液。重复提取 1 次，合并两次提取液，用纯水定容至 100 mL。

注：提取液过滤可选择用针式过滤（K.5.9）或者抽滤的方法。

K.7.3.2 净化

移取适量提取液（K.7.3.1），依次经过 0.22 μm 滤膜（K.5.9）、RP 柱（K.5.7）和 Na 柱（K.5.8）。RP 柱使用前依次用 10 mL 甲醇（K.5.3）、15 mL 纯水进行活化，Na 柱使用前用 15 mL 纯水活化，控制流速在 4 mL/min 以下，接收流出液，待测。

注 1：如果提取液中氯离子含量超过 50 mg/L，则需用 Ag 柱（K.5.8）去除氯离子。

注 2：可用其他等效净化柱替换 RP 柱或 Na 柱。

K.7.4 空白试样的制备

用石英砂（K.5.12）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（K.7.3）相同的步骤制备实验室空白试样。

K.8 分析步骤

K.8.1 仪器参考条件

阴离子色谱柱（K.6.3），流速：1.0 mL/min，电导池温度：35℃，柱温：40℃，进样体积：50 μL，氢氧根淋洗液（K.5.6）。

氢氧根梯度淋洗条件（使用淋洗液在线发生装置）：0 min~5 min 保持 3 mmol/L；5 min~10 min 从 3 mmol/L 升至 50 mmol/L；10 min~15 min 保持 50 mmol/L；15 min~20 min 从 50 mmol/L 降至 3 mmol/L。

K.8.2 标准曲线的建立

分别取适量丙烯酸标准使用液（K.5.5），用水稀释，标准系列浓度分别为 5 μg/L、10 μg/L、20 μg/L、50 μg/L、100 μg/L、200 μg/L（此为参考浓度）。按照仪器参考条件（K.8.1），从低浓度到高浓度依次测定，以丙烯酸的质量浓度为横坐标，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，丙烯酸的标准色谱图参见图 K.1。

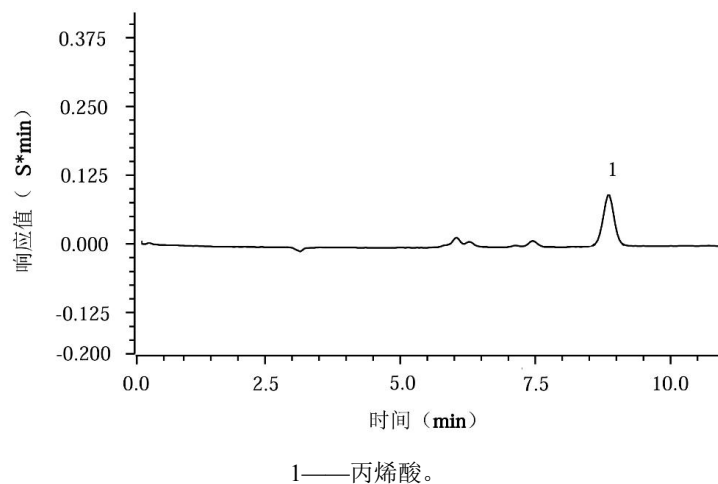


图 K.1 丙烯酸标准色谱图

K.8.3 试样的测定

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

K.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 (K.7.4) 的测定。

K.9 结果计算与表示

K.9.1 结果计算

样品中丙烯酸的含量, 按公式 (K.1) 计算。

$$w = \frac{\rho \times V}{m} \quad (\text{K.1})$$

式中: w ——样品中丙烯酸的含量, mg/kg;

ρ ——由标准曲线计算所得试样中丙烯酸的浓度, $\mu\text{g/L}$;

V ——提取液体积, L;

m ——样品的称取质量, g。

K.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。

K.10 准确度

K.10.1 精密度

6 家实验室分别对平均测定浓度为 24 mg/kg、102 mg/kg、250 mg/kg 的废盐样品重复测定 6 次: 实验室内相对标准偏差分别为 2.7%~16%、3.7%~12%、0.9%~13%; 实验室间相对标准偏差分别为 8.0%、8.3%、8.8%; 重复性限分别为 7 mg/kg、21 mg/kg、57 mg/kg; 再现性限分别为 9 mg/kg、30 mg/kg、81 mg/kg。

6 家实验室分别对平均测定浓度为 4 mg/kg、24 mg/kg、242 mg/kg 的污染土壤样品重复测定 6 次:

实验室内相对标准偏差分别为 1.6%~13%、1.8%~10%、1.3%~12%；实验室间相对标准偏差分别为 7.0%、13%、9.1%；重复性限分别为 1 mg/kg、4 mg/kg、44 mg/kg；再现性限分别为 1 mg/kg、9 mg/kg、73 mg/kg。

K. 10.2 正确度

6 家实验室分别对加标浓度为 25 mg/kg、100 mg/kg、250 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 69.3%~111%、89.2%~102%、75.9%~105%，加标回收率最终值分别为 95.0%±32.6%、95.0%±11.8%、93.6%±21.6%。

6 家实验室分别对加标浓度为 4 mg/kg、25 mg/kg、250 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 70.0%~101%、83.7%~122%、69.8%~114%，加标回收率最终值分别为 89.2%±22.0%、99.1%±26.4%、92.7%±29.0%。

K. 11 质量保证和质量控制

K. 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。

K. 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。

K. 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。

K. 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%~120% 之间。

附 录 L

（资料性附录）

固体废物 甲醇的测定 顶空/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。

L.1 适用范围

本方法规定了固体废物中甲醇的顶空/气相色谱法。

本方法适用于固体废物中甲醇的测定。

当取样量为 2 g 时，甲醇的方法检出限为 4 mg/kg，测定下限为 16 mg/kg。

L.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

L.3 方法原理

一定温度密封条件下，顶空瓶内样品中的甲醇向液上空间挥发，在气液固三相达到热力学动态平衡后，气相中的甲醇经色谱柱分离，用氢火焰离子化检测器进行检测。以保留时间定性，外标法定量。

L.4 干扰和消除

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

L.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。

L.5.1 甲醇标准贮备液： $\rho=1000$ mg/L。

可购买市售有证标准溶液，按标准溶液证书要求保存。

L.5.2 甲醇标准使用液： $\rho=10.0$ mg/L。

移取适量标准贮备液（L.5.1），用纯水稀释，配制浓度为 10.0 mg/L 的标准使用液。4℃以下避光保存。

L.5.3 氯化钠（NaCl）。

在马弗炉内 400℃灼烧 4 h，冷却后密封保存在磨口玻璃瓶中。

L.5.4 饱和氯化钠溶液。

用氯化钠（L.5.3）配制成饱和溶液。

L.5.5 石英砂：150 μm～850 μm（100 目～20 目）。

在马弗炉内 400℃灼烧 4 h，使用前需要通过检验，确认无目标物或目标物低于方法检出限。

L.5.6 氮气：纯度≥99.99%。

L.5.7 氢气：纯度≥99.99%。

L.5.8 空气：无油压缩空气。

L.6 仪器和设备

L.6.1 顶空瓶：22 mL 压盖顶空瓶，密封盖具有聚四氟乙烯衬垫。

L.6.2 采样瓶：棕色玻璃瓶，具硅橡胶-聚四氟乙烯衬垫螺旋盖。

L.6.3 气相色谱仪：色谱部分具分流/不分流进样口，柱温箱可程序升温，具氢火焰离子化检测器（FID）。

L.6.4 自动顶空进样器：温度控制范围在室温至 80℃可调，传输线温度范围在室温至 250℃可调。

L.6.5 色谱柱：30 m（柱长）×0.25 mm（内径）×1.4 μm（膜厚），固定相为 6%氰丙基苯基-94%二甲基聚硅氧烷，或其他等效毛细管柱。

L.6.6 天平：分度值为 0.01 g。

L.6.7 往复式振荡器：可固定顶空瓶。

L.6.8 一般实验室常用仪器和设备。

L.7 样品

L.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。样品采集时勿搅动固体废物，以免造成固体废物中目标化合物的挥发。用金属或木质工具将样品尽快采集至采样瓶中（L.6.2），并填满。快速清除样品瓶螺纹及外表面上黏附的样品，密封样品瓶，冷藏、避光运输。采集后的样品应于 4℃以下冷藏、避光保存，10 d 内完成分析。

L.7.2 试样的制备

称取 2 g（精确至 0.01 g）样品于预先洗净、烘干的顶空瓶中（L.6.1），并加入 10 mL 饱和氯化钠溶液（L.5.4），立即密封，在往复式振荡器（L.6.7）上以 150 次/min 的频率振荡 10 min，待测。

注：样品中甲醇含量较高时可适当减少样品量，必要时可用纯水超声提取后，取适量提取液至顶空瓶中，记录稀释倍数。

L.7.3 空白试样的制备

用石英砂（L.5.5）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，装入采样瓶（L.6.2）中，带至采样现场，与盛装样品的采样瓶同时开盖和密封，随样品一起运回实验室，制备全程序空白样品。

用石英砂（L.5.5）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（L.7.2）相同的步骤制备实验室空白试样。

L.8 分析步骤

L.8.1 仪器参考条件

L.8.1.1 自动顶空进样器参考条件

加热平衡时间：30 min；加热平衡温度：80℃；传输线温度：110℃；进样时间：0.04 min。其他参数根据顶空进样器说明书设定。

L.8.1.2 气相色谱参考条件

进样口温度：180℃；载气：氮气；进样模式：分流进样（分流比 10:1）；柱流量：1.2 mL/min（恒流模式）；升温程序：50℃保持 6 min，以 5℃/min 升至 100℃，再以 10℃/min 升至 200℃，保持 2 min。检测器温度：280℃；燃气：氢气，流量 30 mL/min；助燃气：空气，流量 300 mL/min。

L.8.2 标准曲线的建立

向顶空瓶中加入 10 mL 饱和氯化钠溶液（L.5.4），再加入适量甲醇标准使用液（L.5.2），配制成参考质量浓度分别为 5.0 mg/L，10 mg/L，15 mg/L，30 mg/L，45 mg/L 的校准系列。按照仪器参考条件（L.8.1）从低浓度到高浓度依次进样分析，以目标化合物的峰面积（或峰高）为纵坐标，目标物含量为横坐标，建立标准曲线。在推荐的仪器条件下，甲醇的总离子流色谱图参见图 L.1。

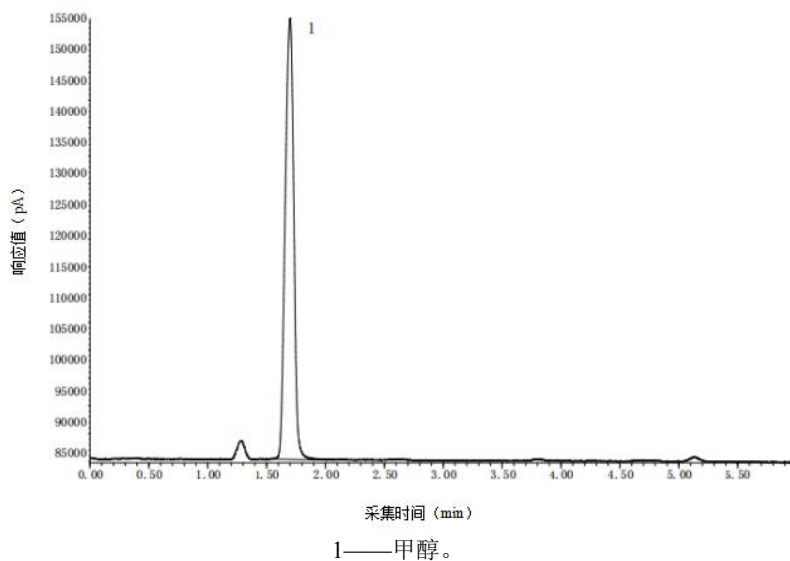


图 L.1 甲醇的标准色谱图

L.8.3 试样的测定

按照与标准曲线的建立（L.8.2）相同的仪器条件进行试样（L.7.2）的测定。

L.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（L.7.3）的测定。

L.9 结果计算与表示

L.9.1 定性分析

通过样品中甲醇与标准系列中甲醇的保留时间进行定性。必要时，可采用气相色谱-质谱法进行定性结果的确认。

L.9.2 定量分析

固体废物样品中甲醇的含量，按公式（L.1）进行计算。

$$w = \frac{\rho \times 10}{m} \times D \quad (\text{L.1})$$

式中：w——样品中甲醇的含量，mg/kg；

ρ ——由标准曲线计算得试样中甲醇的质量浓度，mg/L；

m ——样品称样量，g；

D ——稀释倍数。

L.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。

L.10 准确度

L.10.1 精密度

6家实验室分别对含有甲醇平均测定浓度为26 mg/kg、141 mg/kg、460 mg/kg的废有机溶剂统一样品重复测定6次：实验室内相对标准偏差分别为2.2%~3.9%、1.8%~4.0%、0.84%~4.3%；实验室间相对标准偏差分别为12%、13%、17%；重复性限分别为3 mg/kg、12 mg/kg、40 mg/kg；再现性限分别为9 mg/kg、51 mg/kg、212 mg/kg。

6家实验室分别对加标浓度为20 mg/kg、100 mg/kg、500 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2.5%~7.1%、1.7%~5.4%、0.29%~5.5%；实验室间相对标准偏差分别为12%、7%、6%；重复性限分别为3 mg/kg、9 mg/kg、41 mg/kg；再现性限分别为7 mg/kg、19 mg/kg、83 mg/kg。

L.10.2 正确度

6家实验室分别对含有甲醇平均测定浓度为26 mg/kg、141 mg/kg、460 mg/kg的废有机溶剂统一样品进行加标并重复测定6次：加标回收率范围分别为73.0%~96.6%、79.0%~133%、77.7%~124%，加标回收率最终值分别为80.8%±16.8%、98.4%±37.8%、97.5%±34.6%。

6家实验室分别对加标浓度为20 mg/kg、100 mg/kg、500 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77.8%~112%、90.1%~105%、92.9%~105%，加标回收率最终值分别为80.8%±22.8%、98.4%±11.0%、97.5%±7.8%。

L. 11 质量保证和质量控制

L. 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。

L. 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。

L. 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。

L. 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%~140% 之间。

附录 M

（资料性附录）

固体废物 有机磷酸酯类化合物的测定 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。

M.1 适用范围

本方法规定了固体废物中有机磷酸酯类化合物的液相色谱-三重四极杆质谱法。

本方法适用于固体废物中有机磷酸酯类化合物的测定。

当取样量为 5 g，定容体积为 1 mL 时，目标物的方法检出限为 2 µg/kg～7 µg/kg，测定下限为 8 µg/kg～28 µg/kg（表 M.1）。

M.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

M.3 方法原理

固体废物中的有机磷酸酯经提取、净化、浓缩、定容后，采用液相色谱-三重四极杆质谱仪进行分析，根据保留时间、特征离子对及其丰度比定性分析，内标法定量。

M.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。

M.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。

M.5.1 甲醇（CH₃OH）：色谱纯。

M.5.2 乙腈（C₂H₃N）：色谱纯。

M.5.3 乙酸乙酯（C₄H₈O₂）：农残级。

M.5.4 乙腈-乙酸乙酯溶液 I。

分别量取乙腈（M.5.2）和乙酸乙酯（M.5.3），按体积比 7:3 配制乙腈-乙酸乙酯溶液。

M.5.5 乙腈-乙酸乙酯溶液 II。

分别量取乙腈 (M.5.2) 和乙酸乙酯 (M.5.3)，按体积比 3:7 配制乙腈-乙酸乙酯溶液。

M.5.6 甲酸 (HCOOH)：色谱纯。

M.5.7 甲酸水溶液。

移取 1.00 mL 甲酸 (M.5.6) 加入纯水中，用纯水定容至 1 L。

M.5.8 氨水 (NH₃·H₂O)： $\rho=0.92$ g/mL，色谱纯。

M.5.9 有机磷酸酯类化合物标准贮备液： $\rho=100$ mg/L~1000 mg/L。

可购买市售有证标准溶液，溶剂为甲醇，按标准溶液证书要求保存。

M.5.10 有机磷酸酯类化合物标准使用液： $\rho=1$ mg/L~10 mg/L。

取 20 μ L 有机磷酸酯类化合物标准贮备液 (M.5.9) 于 2 mL 容量瓶，用甲醇 (M.5.1) 定容，混匀。标准使用液贮存于 -18℃ 以下冷冻、密封、避光保存，保存期为 60 d。

M.5.11 内标标准贮备液： $\rho=100$ mg/L。

推荐内标物为磷酸三丁氧乙酯-d₂₇、磷酸三丙酯-d₂₁、磷酸三(2-乙基己基)酯-d₅₁、磷酸三乙酯-d₁₅、磷酸三甲酯-d₉、磷酸三丁酯-d₂₇，也可使用同位素取代的其他有机磷酸酯类化合物。可购买市售有证标准溶液，溶剂为甲醇，按标准溶液证书要求保存。

M.5.12 内标标准使用液： $\rho=1.00$ mg/L。

取 20 μ L 有机磷酸酯内标标准贮备液 (M.5.11) 于 2 mL 容量瓶，用甲醇 (M.5.1) 定容，混匀。

M.5.13 替代物标准贮备液： $\rho=100$ mg/L。

推荐替代物为磷酸三(2-氯乙基)酯-d₁₂、磷酸三(1,3-二氯-2-丙基)酯-d₁₅，也可使用同位素取代的其他有机磷酸酯类化合物。可购买市售有证标准溶液，溶剂为甲醇，按标准溶液证书要求保存。

M.5.14 替代物标准使用液： $\rho=1.00$ mg/L。

取 20 μ L 有机磷酸酯替代物标准贮备液 (M.5.13) 于 2 mL 容量瓶，用甲醇 (M.5.1) 定容，混匀。

M.5.15 固相萃取柱：聚苯乙烯-二乙烯基苯共聚物固相小柱，500 mg/6 mL，或其他等效柱子。

M.5.16 针式过滤器：0.22 μ m，疏水性聚四氟乙烯或其他等效材质过滤器。

M.5.17 石英砂：150 μ m~850 μ m (100 目~20 目)。

在马弗炉中 400℃ 灼烧 4 h，冷却后置于磨口玻璃瓶中密封保存。

M.5.18 氮气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

M.6 仪器和设备

M.6.1 采样瓶：棕色玻璃瓶，具有聚四氟乙烯衬垫螺旋盖。

M.6.2 液相色谱-三重四极杆质谱仪：液相色谱仪具备梯度洗脱功能，三重四极杆质谱仪配有电喷雾离子源 (ESI)，具备多反应监测 (MRM) 功能。

M.6.3 色谱柱：填料粒径 1.8 μ m，柱长 150 mm，内径 2.1 mm 的 C₁₈ 色谱柱，或其他性能相近色谱柱。

M.6.4 天平：分度值为 0.01 g。

M.6.5 超声清洗器：40 kHz，功率 ≥ 100 W。

M.6.6 离心机。

M.6.7 浓缩装置：氮吹仪、旋转蒸发仪或其他性能相当的设备。

M.6.8 固相萃取装置：手动或自动，流速可调节。

M.6.9 一般实验室常用仪器和设备。

M.7 样品

M.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。样品应于洁净的采样瓶(M.6.1)中保存。运输过程中应密封、避光、4℃以下冷藏。若不能及时分析，应于-18℃以下冷冻、避光、密封保存，14 d 内完成分析；提取液在-18℃以下冷冻、避光保存，14 d 内完成分析。

M.7.2 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。

M.7.3 试样的制备

M.7.3.1 提取

称取 5 g（精确到 0.01 g）样品（M.7.2）于离心管中，加入 10 μL 替代物标准使用液（M.5.14）和 15 mL 乙腈-乙酸乙酯溶液 I（M.5.4），常温下超声 30 min，于离心机（M.6.6）内以 3000 r/min 的转速离心 10 min，取上清液为提取液。重复提取 1 次，合并两次提取液。用浓缩装置（M.6.7）将提取液浓缩至近 1 mL，加入 10 mL 纯水，混匀，待净化。

注：目标化合物含量较高的固体废物样品可适当减少取样量。

M.7.3.2 净化

将固相萃取小柱（M.5.15）固定在固相萃取装置（M.6.8）上，依次用 5 mL 乙腈（M.5.2）和 5 mL 纯水活化固相萃取小柱，将提取液转移至柱中，控制流速在 4 mL/min 以下，上样结束后加入 10 mL 纯水淋洗，在氮气保护下抽至近干，分别使用 5 mL 乙腈-乙酸乙酯溶液 II（M.5.5）洗脱两次，收集合并两次洗脱液。

M.7.3.3 浓缩

室温下，开启氮气至溶剂表面有细微波动，将洗脱液氮吹至近干，加入 10.0 μL 内标标准使用液（M.5.12），用乙腈（M.5.2）定容至 1.0 mL，混匀，用针式过滤器（M.5.16）过滤，待测。

注：TEP、TiPP、TPrP、TiBP、TnBP 等化合物具有一定挥发性，注意控制氮吹流速。

M.7.4 空白试样的制备

用石英砂（M.5.17）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（M.7.3）相同的步骤制备实验室空白试样。

M.8 分析步骤

M.8.1 仪器参考条件

M.8.1.1 色谱参考条件

流动相 A：甲酸水溶液（M.5.7）；流动相 B：甲醇（M.5.1）；流速：0.3 mL/min；梯度洗脱程序见表 M.2；进样体积：2.0 μL；柱温：40℃。

M.8.1.2 质谱参考条件

电喷雾离子源（ESI）：正离子模式；监测方式：多反应监测（MRM）。具体条件见表 M.3。

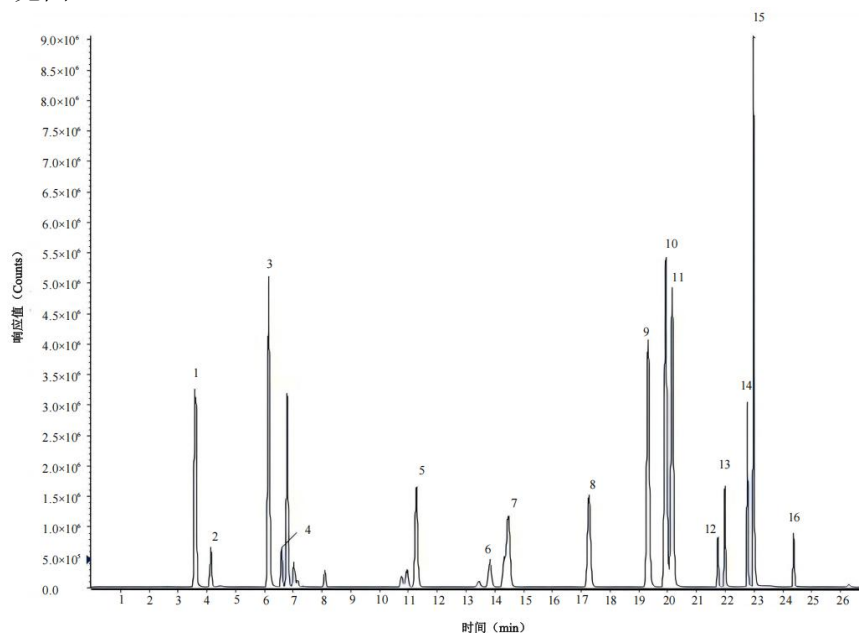
M.8.1.3 质谱仪调谐

实验前应按照仪器说明书进行仪器调谐并确认仪器性能，仪器性能正常后进行样品测试。

M.8.2 校准

M.8.2.1 标准曲线的建立

移取适量的目标化合物标准使用液（M.5.10）和替代物标准使用液（M.5.14）于 2 mL 容量瓶，并加入 20.0 μL 内标标准使用液（M.5.12），用乙腈（M.5.2）定容，配制参考质量浓度分别为 5.00 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、50.0 μg/L、100 μg/L、200 μg/L 的标准系列。按照仪器参考条件（M.8.1），从低浓度到高浓度依次进行分析。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，目标化合物的总离子流色谱图参见图 M.1。



1——磷酸三乙酯；2——磷酸三(2-氯乙基)酯；3——磷酸三丙酯，磷酸三异丙酯；4——三苯基氧化膦；5——磷酸三辛酯；6——磷酸三(1,3-二氯-2-丙基)酯；7——磷酸三苯酯；8——三(2,3-二溴丙基)磷酸酯；9——磷酸三异丁酯，磷酸三丁酯；10——磷酸三丁氧乙酯；11——磷酸三间甲苯酯；12——磷酸三邻甲苯酯，磷酸三对甲苯酯；13——2-乙基己基二苯基磷酸酯；14——磷酸三戊酯；15——双酚 A 双(磷酸二苯酯)；16——三(2-异丙基苯基)磷酸。

图 M.1 目标化合物总离子流色谱图

M.8.2.2 平均相对响应因子计算

目标物的相对响应因子，按公式（M.1）计算。

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

式中：RRF_i——标准溶液中第 *i* 点目标物的相对响应因子；

ρ_{IS} ——标准溶液中第 *i* 点内标物的质量浓度，μg/L；

ρ_i ——标准溶液中第 *i* 点目标物的质量浓度，μg/L；

A_{IS} ——标准溶液中第 i 点内标物定量离子的峰面积；

A_i ——标准溶液中第 i 点目标物定量离子的峰面积。

目标物的平均相对响应因子，按公式 (M.2) 计算。

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

式中： $\overline{RRF}$ ——目标物的平均相对响应因子；

RRF_i ——标准溶液中第 i 点目标物的相对响应因子；

n ——标准系列点数。

M. 8.3 试样的测定

按照与标准曲线的建立 (M.8.2.1) 相同的仪器条件进行试样 (M.7.3) 的测定。

M. 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 (M.7.4) 的测定。

M. 9 结果计算与表示

M. 9.1 定性分析

根据目标化合物的保留时间和特征离子的丰度比进行定性。待测试样品中目标化合物的保留时间与标准溶液中目标化合物的保留时间相对偏差应在 $\pm 20\%$ 以内；样品特征离子的相对丰度与浓度相当标准溶液的相对丰度一致，相对丰度偏差不超过表 M.4 的规定。

样品中某目标化合物定性离子的相对丰度，按公式 (M.3) 计算：

$$K_{sam} = \frac{A_{sam2}}{A_{sam1}} \times 100\% \quad (\text{M.3})$$

式中： K_{sam} ——试样中某目标化合物定性离子的相对丰度，%；

A_{sam2} ——试样中某目标化合物定性离子的峰面积；

A_{sam1} ——试样中某目标化合物定量离子的峰面积。

标准溶液中某目标化合物定性离子的相对丰度，按公式 (M.4) 计算：

$$K_{std} = \frac{A_{std2}}{A_{std1}} \times 100\% \quad (\text{M.4})$$

式中： K_{std} ——标准溶液中某目标化合物定性离子的相对丰度，%；

A_{std2} ——标准溶液中某目标化合物定性离子的峰面积；

A_{std1} ——标准溶液中某目标化合物定量离子的峰面积。

M. 9.2 结果计算

M. 9.2.1 试样中目标化合物质量浓度的计算

试样中目标化合物的质量浓度，按公式 (M.5) 计算。

$$\rho_i = \frac{A_i}{A_{IS}} \times \frac{\rho_{IS}}{\overline{RRF}} \quad (\text{M.5})$$

式中： ρ_i ——试样中目标化合物 i 的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

A_i ——试样中目标化合物 i 定量离子的峰面积；

A_{IS} ——试样中内标物定量离子的峰面积；

ρ_{IS} ——试样中内标物添加的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

$\overline{RRF}$ ——目标化合物的平均相对响应因子, 无量纲。

M.9.2.2 样品中目标化合物质量浓度的计算

固体废物样品中目标化合物的含量, 按公式 (M.6) 计算。

$$w_i = \frac{\rho_i \times V}{m} \quad (\text{M.6})$$

式中: w_i ——样品中目标化合物 i (或替代物) 的含量, $\mu\text{g/kg}$;

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

V ——定容体积, mL ;

m ——固体废物样品的称取量, g 。

M.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。

M.10 准确度

M.10.1 精密度

6 家实验室分别对加标浓度为 $5 \mu\text{g/kg}$ 、 $50 \mu\text{g/kg}$ 、 $500 \mu\text{g/kg}$ 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 $1.3\% \sim 41\%$ 、 $1.0\% \sim 31\%$ 、 $0.7\% \sim 29\%$; 实验室间相对标准偏差分别为 $13\% \sim 40\%$ 、 $19\% \sim 36\%$ 、 $12\% \sim 33\%$; 重复性限分别为 $1 \mu\text{g/kg} \sim 4 \mu\text{g/kg}$ 、 $7 \mu\text{g/kg} \sim 29 \mu\text{g/kg}$ 、 $53 \mu\text{g/kg} \sim 255 \mu\text{g/kg}$; 再现性限分别为 $2 \mu\text{g/kg} \sim 10 \mu\text{g/kg}$ 、 $21 \mu\text{g/kg} \sim 77 \mu\text{g/kg}$ 、 $150 \mu\text{g/kg} \sim 699 \mu\text{g/kg}$ 。

方法精密度参见表 M.5。

M.10.2 正确度

6 家实验室分别对加标浓度为 $50 \mu\text{g/kg}$ 、 $250 \mu\text{g/kg}$ 、 $500 \mu\text{g/kg}$ 的废盐统一样品重复测定 6 次: 加标回收率范围分别为 $50.7\% \sim 82.8\%$ 、 $50.4\% \sim 94.6\%$ 、 $49.4\% \sim 89.6\%$, 加标回收率最终值分别为 $50.7\% \pm 39.2\% \sim 82.8\% \pm 27.8\%$ 、 $50.4\% \pm 37.6\% \sim 94.6\% \pm 57.6\%$ 、 $49.4\% \pm 32.4\% \sim 89.6\% \pm 55.0\%$ 。

方法正确度参见表 M.6。

M.11 质量保证和质量控制

M.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。

M.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), 目标化合物相对响应因子的相对标准偏差应 $\leq 20\%$, 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 $\pm 20\%$ 以内。

M.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 $\pm 40\%$

以内。

M.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 30%~150% 之间。

表 M.1 目标化合物的检出限和测定下限

序号	化合物名称	检出限 (μg/kg)	测定下限 (μg/kg)
1	双酚 A 双(磷酸二苯酯)	7	28
2	三(2-异丙基苯基)磷酸	3	12
3	磷酸三邻甲苯酯+磷酸三间甲苯酯+磷酸三对甲苯酯	7	28
4	磷酸三丁氧乙酯	4	16
5	磷酸三(2-氯乙基)酯	4	16
6	三(2,3-二溴丙基)磷酸酯	6	24
7	磷酸三(1,3-二氯-2-丙基)酯	3	12
8	磷酸三辛酯	3	12
9	磷酸三乙酯	3	12
10	磷酸三异丁酯+磷酸三丁酯	3	12
11	磷酸三丙酯+磷酸三异丙酯	4	16
12	2-乙基己基二苯基磷酸酯	7	28
13	磷酸三戊酯	2	8
14	磷酸三苯酯	3	12
15	三苯基氧化膦	5	20

表 M.2 流动相梯度洗脱程序

时间 (min)	流动相 A 体积分数 (%)	流动相 B 体积分数 (%)
0.50	90.00	10.00
2.00	50.00	50.00
6.00	40.00	60.00
14.00	35.00	65.00
20.00	25.00	75.00
22.00	5.00	95.00
25.00	5.00	95.00
26.00	90.00	10.00
注：后运行 3 min。		

表 M.3 目标化合物的质谱参数

化合物名称	CAS 号	缩写	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	锥孔电压 (V)	碰撞电压 (V)
双酚 A 双(磷酸二苯酯)	5945-33-5	BADP	693.1	367*、327	225	38、34
2-乙基己基二苯基磷酸酯	1241-94-7	EHDPP	362.4	251*、77	50	6、50
磷酸三间甲苯酯	563-04-2	m-TCP	369.1	165*、91	175	50、42
磷酸三邻甲苯酯	78-30-8	o-TCP	369.1	165*、91	175	50、42
磷酸三对甲苯酯	78-32-0	p-TCP	369.1	165*、91	175	50、42
磷酸三丁氧乙酯	78-51-3	TBEP	399.1	299*、199	110	9、12
磷酸三(2-氯乙基)酯	115-96-8	TCEP	285.1	99*、63	95	26、28
三(2,3-二溴丙基)磷酸酯	126-72-7	TDBPP	696.5	299*、99	125	16、34
磷酸三(1,3-二氯-2-丙基)酯	13674-84-5	TDGP	431.0	209*、99	115	16、32
磷酸三辛酯	78-42-2	TEHP	435.1	323*、211	115	4、4
磷酸三乙酯	78-40-0	TEP	183.1	99*、81	60	18、42
磷酸三异丁酯	126-71-6	TiBP	267.1	211*、99	55	2、14
磷酸三异丙酯	513-02-0	TiPP	225.1	183*、99	65	2、14
三(2-异丙基苯基)磷酸	64532-95-2	TiPPP	453.1	369*、327	155	22、34
磷酸三丁酯	126-73-8	TnBP	267.1	211*、99	55	2、14
磷酸三戊酯	2528-38-3	TPeP	309.1	239*、99	85	6、18
磷酸三苯酯	115-86-6	TPP	327.1	152*、77	150	46、50
三苯基氧化膦	791-28-6	TPPO	279.1	201*、77	160	26、50
磷酸三丙酯	513-08-6	TPrP	225.1	183*、99	65	2、14
注：带*为定量离子。						

表 M.4 定性测定时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度 K_{std}	最大允许偏差
$K_{\text{std}} > 50\%$	$\pm 20\%$
$50\% \geq K_{\text{std}} > 20\%$	$\pm 25\%$
$20\% \geq K_{\text{std}} > 10\%$	$\pm 30\%$
$K_{\text{std}} \leq 10\%$	$\pm 50\%$

表 M.5 方法精密度汇总表

目标化合物	样品类型	加标水平 ($\mu\text{g/kg}$)	实验室内相对偏差范围 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g/kg}$)	再现性限 ($\mu\text{g/kg}$)
2-乙基己基二苯基磷酸酯	废盐	5	12~41	34	2	3
		50	2.5~20	31	12	25
		500	2.7~29	28	122	238
磷酸三邻甲苯酯+磷酸三间甲苯酯+磷酸三对甲苯酯	废盐	15	7.3~30	40	4	10
		150	4.2~22	33	29	77
		1500	1.3~19	30	255	699
磷酸三(1,3-二氯-2-丙基)酯	废盐	5	4.7~19	32	1	3
		50	3.3~22	24	12	28
		500	0.9~26	29	105	313
磷酸三(2-氯乙基)酯	废盐	5	1.9~30	17	2	2
		50	2.0~11	36	9	46
		500	0.8~15	33	115	415
磷酸三苯酯	废盐	5	2.6~23	36	1	3
		50	1.7~19	24	12	28
		500	0.7~20	22	99	223
磷酸三丁氧乙酯	废盐	5	3.8~18	33	1	3
		50	4.3~10	19	7	21
		500	0.8~12	20	53	203
磷酸三戊酯	废盐	5	7.0~31	33	1	3
		50	6.5~27	34	12	30
		500	7.1~20	22	91	198
磷酸三辛酯	废盐	5	6.8~26	31	2	4
		50	7.2~28	24	21	31
		500	2.1~17	28	81	278
磷酸三乙酯	废盐	5	1.3~26	35	1	3
		50	1.0~25	24	13	21
		500	2.9~29	30	147	305
磷酸三异丙酯+磷酸三丙酯	废盐	10	3.3~26	13	2	3
		100	4.6~18	20	22	43
		1000	1.8~24	25	233	518
磷酸三异丁酯+磷酸三丁酯	废盐	10	3.0~13	32	2	6
		100	2.7~8.0	30	15	70
		1000	1.4~15	16	191	346
三(2,3-二溴丙基)磷酸酯	废盐	5	2.7~24	30	1	3
		50	5.9~25	25	14	27
		500	1.5~20	26	103	252
三(2-异丙基苯基)磷酸	废盐	5	6.2~38	39	1	3
		50	5.9~31	30	9	21
		500	5.4~20	33	82	236
三苯基氧化膦	废盐	5	12~41	19	1	2
		50	2.5~20	24	9	29
		500	0.7~18	12	90	150

续表

目标化合物	样品 类型	加标水平 (μg/kg)	实验室内相对偏 差范围 (%)	实验室间相对标准 偏差 (%)	重复性限 (μg/kg)	再现性限 (μg/kg)
双酚 A 双(磷酸二苯 酯)	废盐	5	5.0~37	33	2	4
		50	5.3~30	25	14	22
		500	2.0~30	19	108	159

表 M.6 方法正确度汇总表

目标化合物	加标量 (μg/kg)	加标回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
2-乙基己基二苯基磷酸酯	5	33.3~74.0	55.0	18.3	55.0±36.6
	50	31.3~77.7	56.3	18.6	56.3±37.2
	500	39.0~79.7	55.7	16.3	55.7±32.6
磷酸三邻甲苯酯+磷酸三间甲苯酯+磷酸三对甲苯酯	15	31.1~75.2	54.4	21.3	54.4±42.6
	150	30.5~86.7	57.3	21.9	57.3±43.8
	1500	39.0~76.8	55.5	17.5	55.5±35.0
磷酸三(1,3-二氯-2-丙基)酯	5	45.8~110	71.6	22.5	71.6±45.0
	50	58.9~101	78.7	16.0	78.7±32.0
	500	57.1~110	74.8	20.9	74.8±41.8
磷酸三(2-氯乙基)酯	5	68.7~105	82.8	13.9	82.8±27.8
	50	57.1~141	94.6	28.8	94.6±57.6
	500	62.8~139	89.6	27.5	89.6±55.0
磷酸三苯酯	5	45.1~103	67.2	23.6	67.2±47.2
	50	56.7~106	78.8	17.9	78.8±35.8
	500	47.7~92.0	68.2	15.0	68.2±30.0
磷酸三丁氧乙酯	5	41.3~98.9	68.0	21.9	68.0±43.8
	50	65.0~101	80.0	14.8	80.0±29.6
	500	56.5~94.6	69.0	15.2	69.0±30.4
磷酸三戊酯	5	37.4~80.5	59.0	18.9	59.0±37.8
	50	31.2~90.8	65.7	23.0	65.7±46.0
	500	34.9~78.0	61.4	15.1	61.4±30.2
磷酸三辛酯	5	51.9~121	76.7	23.6	76.7±47.2
	50	58.6~107	76.4	17.2	76.4±34.4
	500	45.7~103	69.5	19.2	69.5±38.4
磷酸三乙酯	5	32.6~97.8	65.4	22.4	65.4±44.8
	50	30.5~83.1	57.2	17.6	57.2±35.2
	500	48.4~103	65.6	19.5	65.6±39.0
磷酸三异丙酯+磷酸三丙酯	10	56.6~75.3	67.4	8.3	67.4±16.6
	100	52.9~90.7	74.6	13.8	74.6±27.6
	1000	51.3~100	71.1	16.9	71.1±33.8
磷酸三异丁酯+磷酸三丁酯	10	38.0~95.1	71.8	22.4	71.8±44.8
	100	63.7~128	87.0	22.9	87.0±45.8
	1000	58.6~90.2	69.3	11.8	69.3±23.6
三(2,3-二溴丙基)磷酸酯	5	44.8~96.9	64.6	19.0	64.6±38.0
	50	47.9~91.5	71.4	16.5	71.4±33.0
	500	42.6~92.7	66.1	17.2	66.1±34.4
三(2-异丙基苯基)磷酸	5	30.3~78.3	50.7	19.6	50.7±39.2
	50	35.0~81.1	50.4	18.8	50.4±37.6
	500	32.0~70.3	49.9	16.2	49.9±32.4
三苯基氧化膦	5	60.1~102	80.6	14.7	80.6±29.4
	50	65.1~118	85.1	18.1	85.1±36.2
	500	61.3~85.7	74.6	9.8	74.6±19.7

续表

目标化合物	加标量 (μg/kg)	加标回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
双酚 A 双(磷酸二苯酯)	5	43.4~95.8	61.6	20.1	61.6±40.2
	50	31.6~80.0	55.3	17.5	55.3±35.0
	500	33.6~75.2	51.8	13.8	51.8±27.6

附 录 N

（资料性附录）

固体废物 可提取石油烃总量的测定 红外分光光度法

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。

N.1 适用范围

本方法规定了测定固体废物中可提取石油烃总量的红外分光光度法。

本方法适用于固体废物中可由四氯乙烯提取的石油烃总量的测定。

当取样量为 10 g，提取液体积为 50 mL 时，固态和半固态固体废物方法检出限为 5 mg/kg，测定下限为 20 mg/kg。

当取样量为 10 g，提取液体积为 50 mL 时，液态固体废物方法检出限为 4 mg/kg，测定下限为 16 mg/kg。

N.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 1051—2019 土壤 石油类的测定 红外分光光度法

N.3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

N.3.1 可提取石油烃总量

在本方法规定的条件下，能够被四氯乙烯提取且不被硅酸镁吸附，在波数为 2930 cm^{-1} 、2960 cm^{-1} 、3030 cm^{-1} 全部或部分谱带处有特征吸收的物质。

N.4 方法原理

固体废物中的石油烃经四氯乙烯提取，提取液经硅酸镁对动植物油、阴离子表面活性剂等物质进行吸附净化，用红外分光光度计或红外测油仪测定提取液中石油烃总量。石油烃总量通过测定波数 2930 cm^{-1} （ CH_2 基团中 C-H 键的伸缩振动）、2960 cm^{-1} （ CH_3 基团中 C-H 键的伸缩振动）、3030 cm^{-1} （芳香环中 C-H 键的伸缩振动）处的吸光度 A_{2930} 、 A_{2960} 和 A_{3030} ，根据校正系数或标准曲线进行计算。

N.5 干扰和消除

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

N.6 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。

N.6.1 四氯乙烯 (C_2Cl_4)：以干燥的 4 cm 空石英比色皿为参比，在波数 2930 cm^{-1} 、 2960 cm^{-1} 和 3030 cm^{-1} 处吸光度应分别不超过 0.34、0.07 和 0。

N.6.2 正十六烷 ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$)：色谱纯。

N.6.3 异辛烷 (C_8H_{18})：色谱纯。

N.6.4 苯 (C_6H_6)：色谱纯。

N.6.5 无水硫酸钠 (Na_2SO_4)。

使用前在 450°C 下灼烧 4 h，冷却后，于磨口玻璃瓶中密封保存。

N.6.6 硅酸镁吸附剂： $150\text{ }\mu\text{m}\sim 250\text{ }\mu\text{m}$ （100 目 $\sim$ 60 目），层析级。

参照 HJ 1051—2019 中 5.6 规定的方法，使用前，将硅酸镁置于马弗炉内 450°C 灼烧 4 h，冷却至室温，根据硅酸镁的质量，按照质量比 6% 的比例加入蒸馏水，充分振荡，置于干燥器内放置 12 h 后使用。

N.6.7 石英砂： $270\text{ }\mu\text{m}\sim 850\text{ }\mu\text{m}$ （50 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。

N.6.8 正十六烷标准贮备液： $\rho=10000\text{ mg/L}$ 。

参照 HJ 1051—2019 中 5.9 规定的方法，采用正十六烷 (N.6.2) 进行配制。也可购买有证标准溶液。按标准溶液证书保存。

N.6.9 正十六烷标准使用液： $\rho=1000\text{ mg/L}$ 。

准确移取 10.00 mL 正十六烷标准贮备液 (N.6.8) 至 100 mL 容量瓶中，用四氯乙烯 (N.6.1) 定容至刻度线。临用现配。

N.6.10 异辛烷标准贮备液： $\rho=10000\text{ mg/L}$ 。

参照 HJ 1051—2019 中 5.11 规定的方法，采用异辛烷 (N.6.3) 进行配制。也可购买有证标准溶液。按标准溶液证书保存。

N.6.11 异辛烷标准使用液： $\rho=1000\text{ mg/L}$ 。

准确移取 10.00 mL 异辛烷标准贮备液 (N.6.10) 于 100 mL 容量瓶中，用四氯乙烯 (N.6.1) 定容至刻度线。临用现配。

N.6.12 苯标准贮备液： $\rho=10000\text{ mg/L}$ 。

参照 HJ 1051—2019 中 5.13 规定的方法，采用苯 (N.6.4) 进行配制。也可购买有证标准溶液。按标准溶液证书保存。

N.6.13 苯标准使用液： $\rho=1000\text{ mg/L}$ 。

准确移取 10.00 mL 苯标准贮备液 (N.6.12) 于 100 mL 容量瓶中，用四氯乙烯 (N.6.1) 定容。临用现配。

N.6.14 石油烃标准贮备液： $\rho=10000\text{ mg/L}$ 。

参照 HJ 1051—2019 中 5.15 规定的方法,采用正十六烷(N.6.2)、异辛烷(N.6.3)和苯(N.6.4)进行配制。也可购买有证标准溶液。按标准溶液证书保存。

N.6.15 石油烃标准使用液: $\rho=1000\text{ mg/L}$ 。

准确移取 10.00 mL 石油烃标准贮备液(N.6.14)于 100 mL 容量瓶中,用四氯乙烯(N.6.1)定容至刻度线。临用现配。

N.6.16 玻璃棉: 直径 $5\text{ }\mu\text{m}\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 。

使用前,用四氯乙烯(N.6.1)浸泡 12 h,晾干备用。

N.6.17 玻璃纤维滤膜: 直径 100 mm, 孔径 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 。

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。

N.6.18 硅酸镁层析柱: 内径 10 mm、长度 300 mm 的玻璃或聚四氟乙烯柱, 底部带粗孔玻璃砂芯。

称取适量硅酸镁吸附剂(N.6.6)于玻璃烧杯中, 加入适量四氯乙烯(N.6.1), 制备硅酸镁吸附剂悬浮液, 然后将悬浮液转移至净化柱中, 轻敲净化柱以填实吸附剂, 硅酸镁吸附剂填充高度 $>80\text{ mm}$ 。

N.6.19 固相萃取小柱: $1000\text{ mg}/6\text{ mL}$ 硅酸镁玻璃柱或其他等效柱子。

N.7 仪器和设备

N.7.1 采样瓶: 广口棕色玻璃瓶, 内具聚四氟乙烯衬垫。

N.7.2 红外分光光度计或红外测油仪: 能在 2930 cm^{-1} 、 2960 cm^{-1} 、 3030 cm^{-1} 处测量吸光度, 并配有 1 cm 和 4 cm 带盖石英比色皿。

N.7.3 天平: 分度值为 0.01 g。

N.7.4 马弗炉: 室温至 1200°C 。

N.7.5 冷冻干燥设备。

N.7.6 超声清洗器。

N.7.7 固相萃取装置。

N.7.8 水平振荡器: 振荡频次为 $150\text{ 次}/\text{min}\sim 250\text{ 次}/\text{min}$ 。

N.7.9 一般实验室常用仪器和设备。

N.8 样品

N.8.1 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。样品应于洁净的采样瓶(N.7.1)中保存。运输过程中应密封、避光、 4°C 以下冷藏。若不能及时分析, 应于 -18°C 以下冷冻、避光、密封保存, 10 d 内完成分析; 提取液在 -18°C 以下冷冻、避光保存, 14 d 内完成分析。

N.8.2 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。

N.8.3 试样的制备

N.8.3.1 固态和半固态样品的提取

(1) 振荡萃取法

称取 10 g (精确至 0.01 g) 样品 (若样品浓度过高时, 可适当减少取样量) 至研钵中, 加入适量无水硫酸钠 (N.6.5), 研磨均化成流沙状, 转移至具塞平底烧瓶中。向具塞平底烧瓶中加入 20.0 mL 四氯乙烯 (N.6.1), 密封, 置于振荡器 (N.7.8) 中, 振荡频次调节为 200 次/min, 振荡提取 30 min。静置 10 min 后, 通过带有玻璃纤维滤膜 (N.6.17) 的玻璃漏斗将提取液过滤至 50 mL 比色管中, 再加入 20.0 mL 四氯乙烯 (N.6.1) 重复提取一次, 将提取液和样品全部转移过滤, 合并提取液。用适量四氯乙烯 (N.6.1) 润洗玻璃漏斗和样品, 润洗液合并至提取液中, 定容, 待净化。

(2) 超声萃取法

称取 10 g (精确至 0.01 g) 样品 (若样品浓度过高时, 可适当减少取样量) 至研钵中, 加入适量无水硫酸钠 (N.6.5), 研磨均化成流沙状, 将样品转移至具塞平底烧瓶中。向具塞平底烧瓶中加入 20.0 mL 四氯乙烯 (N.6.1), 密封, 置于超声清洗器 (N.7.6) 中, 在低于 20℃ 温度下超声提取 30 min。静置 10 min 后, 通过带有玻璃纤维滤膜 (N.6.17) 的玻璃漏斗将提取液过滤至 50 mL 比色管中, 再加入 20.0 mL 四氯乙烯 (N.6.1) 重复提取一次, 将提取液和样品全部转移过滤, 合并提取液。用适量四氯乙烯 (N.6.1) 润洗玻璃漏斗和样品, 润洗液合并至提取液中, 定容, 待净化。

注 1: 固体和半固态样品中石油烃的提取可选用振荡法或超声萃取法。

注 2: 若加入四氯乙烯无法完全浸泡样品, 宜增加四氯乙烯, 使加入四氯乙烯液面高于样品 1 cm。

N. 8. 3. 2 液态样品的提取

称取 10 g (精确至 0.01 g) 样品 (样品浓度过高时, 可适当减少取样量) 至分液漏斗中, 加入 90 mL 蒸馏水, 混匀, 再加入 20.0 mL 四氯乙烯 (N.6.1), 充分振荡 5 min, 并经常开启旋塞排气, 静置分层。提取液经装有适量无水硫酸钠的漏斗进行脱水, 收集至 50 mL 比色管中, 再重复提取一次, 合并提取液, 过滤, 用适量四氯乙烯 (N.6.1) 润洗玻璃漏斗, 润洗液合并至提取液中, 定容, 待净化。

N. 8. 3. 3 净化

(1) 层析柱法

用 5.0 mL 四氯乙烯 (N.6.1) 浸润硅酸镁层析柱 (N.6.18), 待柱上四氯乙烯近干时, 移取 25.00 mL 提取液 (N.8.3.1 或 N.8.3.2) 转移至净化柱中, 弃去前 5 mL 流出液, 用 25 mL 比色管收集剩余流出液, 提取液全部转移后用适量四氯乙烯 (N.6.1) 润洗提取液收集装置, 润洗液转移至净化柱, 收集润洗液, 与流出液合并, 定容, 待测。

(2) 固相萃取法

将固相萃取小柱 (N.6.19) 固定在固相萃取装置 (N.7.7) 上, 用 5.0 mL 四氯乙烯 (N.6.1) 冲洗固相萃取小柱, 待溶剂冲洗完毕, 关闭流速控制阀, 再加入 5.0 mL 四氯乙烯 (N.6.1) 浸润固相萃取小柱 5 min, 打开控制阀, 待柱上四氯乙烯近干时, 移取 10.00 mL 提取液 (N.8.3.1 或 N.8.3.2) 转移至小柱中, 控制流速在 4 mL/min 以下, 用 10 mL 比色管收集流出液, 提取液全部转移后用适量四氯乙烯 (N.6.1) 润洗提取液收集装置, 润洗液转移至净化柱, 收集润洗液, 与流出液合并, 定容, 待测。

注 1: 提取液的净化方法可选用层析柱法或固相萃取法。

注 2: 若提取液中石油烃总量浓度过高, 宜将提取液稀释后再净化。

注 3: 若提取液中动植物油、阴离子表面活性剂等极性物质含量过高, 可重复净化步骤 1~2 次。

N. 8. 3. 4 空白试样的制备

以石英砂 (N.6.7) 替代固态或半固态样品, 实验用水替代液态样品, 按与试样的制备 (N.8.3.1 至

N.8.3.3) 相同的步骤进行空白试样的制备。

N.9 分析步骤

N.9.1 校准

N.9.1.1 校正系数法

校准步骤参照 HJ 1051—2019 中第 8 章的规定进行。

N.9.1.2 标准曲线法

低浓度标准曲线绘制: 分别吸取适量石油烃标准使用液(N.6.15)至 10 mL 比色管, 用四氯乙烯(N.6.1)稀释至刻度线, 配制参考质量浓度为 0 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L、40.0 mg/L、60.0 mg/L、80.0 mg/L、100 mg/L 的标准系列, 用 4 cm 石英比色皿, 以四氯乙烯(N.6.1)为参比, 在波数 2930 cm⁻¹、2960 cm⁻¹、3030 cm⁻¹ 测量其吸光度 A_{2930} 、 A_{2960} 、 A_{3030} 。以仪器自动校正后的吸收值为纵坐标, 石油烃浓度为横坐标绘制标准曲线。

高浓度标准曲线绘制: 分别吸取适量石油烃标准使用液(N.6.15)至 10 mL 比色管, 用四氯乙烯(N.6.1)稀释至刻度线, 配制参考质量浓度为 0 mg/L、50.0 mg/L、100 mg/L、200 mg/L、300 mg/L、400 mg/L、500 mg/L 的标准系列, 用 1 cm 石英比色皿, 以四氯乙烯(N.6.1)为参比, 在波数 2930 cm⁻¹、2960 cm⁻¹、3030 cm⁻¹ 测量其吸光度 A_{2930} 、 A_{2960} 、 A_{3030} 。以仪器自动校正后的吸收值为纵坐标, 石油烃浓度为横坐标绘制标准曲线。

注: 可根据红外分光光度计或红外测油仪性能选用校正系数法或标准曲线法。

N.9.2 试样的测定

将试样(N.8.3.3)按照与校准(N.9.1)相同的仪器条件进行试样的测定, 计算测试样中石油烃总量的浓度。

N.9.3 空白试验

按与试样的测定(N.9.2)相同的步骤, 进行空白试样(N.8.3.4)的测定。

N.10 结果计算与表示

N.10.1 结果计算

样品中可提取石油烃的含量, 按公式(N.1)进行计算。

$$w = \frac{\rho \times V_1 \times V_3}{m \times V_2} \quad (\text{N.1})$$

式中: w ——样品中可提取石油烃的含量, mg/kg;

ρ ——试样中石油烃的质量浓度, mg/L;

V_1 ——提取液体积, mL;

V_3 ——测试溶液的定容体积, mL;

m ——样品质量, g;

V_2 ——净化时所用提取液体积, mL。

N.10.2 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。

N.11 准确度

N.11.1 精密度

6家实验室分别对浓度范围194 mg/kg~ 1.40×10^4 mg/kg的3个污泥统一样品重复测定6次：实验室内相对标准偏差分别为1.8%~14%、1.7%~12%、0.8%~21%；实验室间相对标准偏差分别为7.6%、11%、16%；重复性限分别为33 mg/kg、471 mg/kg、 3.04×10^3 mg/kg；再现性限分别为56 mg/kg、809 mg/kg、 5.61×10^3 mg/kg。

6家实验室分别对浓度范围234 mg/kg~ 4.82×10^4 mg/kg的3个废有机溶剂统一样品重复测定6次：实验室内相对标准偏差分别为0.7%~5.2%、2.8%~7.0%、2.1%~8.2%；实验室间相对标准偏差分别为16%、9.0%、8.6%；重复性限分别为24 mg/kg、411 mg/kg、 6.43×10^3 mg/kg；再现性限分别为106 mg/kg、903 mg/kg、 1.19×10^4 mg/kg。

N.11.2 正确度

6家实验室分别对浓度范围194 mg/kg~ 1.40×10^4 mg/kg的3个污泥统一样品进行加标试验，重复测定6次。加标回收率范围分别为76.0%~104%、74.5%~105%、78.7%~103%，加标回收率最终值分别为 $88.5\% \pm 21.8\%$ 、 $87.8\% \pm 23.8\%$ 、 $90.1\% \pm 15.6\%$ 。

6家实验室分别对浓度范围234 mg/kg~ 4.82×10^4 mg/kg的3个废有机溶剂统一样品进行加标试验，重复测定6次。加标回收率范围分别为76.5%~110%、81.0%~104%、75.8%~99.0%，加标回收率最终值分别为 $93.5\% \pm 25.0\%$ 、 $89.9\% \pm 21.5\%$ 、 $88.3\% \pm 19.8\%$ 。

N.12 质量保证和质量控制

N.12.1 四氯乙烯品质检验

四氯乙烯使用前应按照N.6.1进行品质检验和判定，确认符合要求后方可使用。

N.12.2 空白试验

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

N.12.3 校准

N.12.3.1 校正系数

每20个或每批次(<20个)样品应进行校正系数的检验，石油烃标准溶液测定值与标准值的相对误差应在±10%以内。

N.12.3.2 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±10%以内。

N.12.4 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。

N. 12. 5 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 O

(资料性附录)

固体废物 钛、锡和碲的测定 电感耦合等离子体质谱法

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。

0.1 适用范围

本方法规定了测定固体废物中钛 (Ti)、锡 (Sn)、碲 (Te) 的电感耦合等离子体质谱法。

本方法适用于固体废物中钛、锡、碲的测定。

当取样量为 0.1 g，消解后定容体积为 50 mL 时，钛的方法检出限为 2 mg/kg，测定下限为 8 mg/kg；锡的方法检出限为 0.3 mg/kg，测定下限为 1.2 mg/kg；碲的方法检出限为 0.3 mg/kg，测定下限为 1.2 mg/kg。

0.2 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

0.3 方法原理

固体废物样品经消解后，采用电感耦合等离子体质谱法检测，根据元素的质谱图或特征离子定性，内标法定量。试样由载气带入雾化系统雾化后，以气溶胶形式进入等离子体的轴向通道，在高温和惰性气体中被充分蒸发、解离、原子化和电离，转化成带正电荷离子经离子采集系统进入质谱仪，质谱仪根据离子的质荷比进行分离并定性、定量分析。在一定浓度范围内，离子的质荷比所对应的信号响应值与其浓度成正比。

0.4 干扰和消除

0.4.1 质谱型干扰

质谱型干扰主要包括同量异位素干扰、多原子离子干扰、氧化物和双电荷干扰等。同量异位素干扰可以使用干扰校正方程进行校正，或在分析前对样品进行化学分离等方法进行消除。

多原子离子干扰是电感耦合等离子体质谱法最主要的干扰来源，可以利用干扰校正方程、仪器优化以及碰撞反应池技术进行消除。

氧化物干扰和双电荷干扰可通过调节仪器参数降低干扰程度。

0.4.2 非质谱型干扰

非质谱型干扰主要包括基体抑制干扰、空间电荷效应干扰、物理效应干扰等。非质谱型干扰程度与样品基体性质有关，可通过内标法、仪器条件优化或标准加入法等措施消除。

0.5 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物的纯水。

O.5.1 盐酸（HCl）： $\rho=1.18\text{ g/mL}$ ， $w\in[36.0\%, 38.0\%]$ 。

O.5.2 硝酸（HNO₃）： $\rho=1.4\text{ g/mL}$ ， $w\in[65.0\%, 68.0\%]$ 。

O.5.3 氢氟酸（HF）： $w\geq 40.0\%$ 。

O.5.4 高氯酸（HClO₄）： $w\in[70.0\%, 72.0\%]$ 。

O.5.5 双氧水（H₂O₂）： $w=30\%$ 。

O.5.6 王水。

将盐酸（O.5.1）和硝酸（O.5.2）以体积比 3:1 混合。

O.5.7 硝酸溶液 I。

将硝酸（O.5.2）和纯水以体积比 2:98 混合。

O.5.8 硝酸溶液 II。

将硝酸（O.5.2）和纯水以体积比 5:95 混合。

O.5.9 单元素标准贮备液： $\rho=1000\text{ mg/L}$ 。

可用基准或高纯级的金属、金属氧化物或金属盐类物质配制成 1000 mg/L 含硝酸溶液 I（O.5.7）的单元素标准贮备液。4℃以下冷藏，保存期为 2 a。亦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。

O.5.10 多元素标准贮备液： $\rho=100\text{ mg/L}$ 。

用硝酸溶液 I（O.5.7）稀释单元素标准贮备液（O.5.9），配制成浓度为 100 mg/L 的多元素标准贮备液。4℃以下冷藏，保存期为 2 a。亦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。

O.5.11 多元素标准使用液： $\rho=1.00\text{ mg/L}$ 。

用硝酸溶液 I（O.5.7）稀释标准贮备液（O.5.9 或 O.5.10），配制成浓度为 1.00 mg/L 的多元素标准使用液。4℃以下冷藏，保存期为 1 a。亦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。

O.5.12 内标标准贮备液： $\rho=10.0\text{ mg/L}$ 。

宜选用 ⁴⁵Sc、⁷⁴Ge、¹⁰³Rh、¹¹⁵In、¹⁸⁵Re 为内标元素。可购买市售有证标准溶液进行配制，介质为硝酸溶液 I（O.5.7）。4℃以下冷藏，保存期为 2 a。

O.5.13 质谱仪调谐溶液： $\rho=10.0\text{ }\mu\text{g/L}$ 。

宜选用含有 Li、Y、Be、Mg、Co、In、Tl、Pb 和 Bi 等元素的溶液作为质谱仪调谐溶液。可购买市售有证标准溶液进行配制。4℃以下冷藏，保存期为 6 个月。

O.5.14 滤膜：孔径 0.45 μm ，亲水醋酸纤维、聚乙烯等材质。

O.5.15 氩气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

注：所有元素的标准贮备液和使用液配制后均应在密封的聚乙烯或聚丙烯瓶中保存。

0.6 仪器和设备

O.6.1 电感耦合等离子体质谱仪：能够扫描的质量范围为 6 amu~240 amu，在 10%峰高处的峰宽应介于 0.6 amu~0.8 amu。

O.6.2 微波消解装置：具备程式化功率设定功能，微波消解仪功率在 1200 W 以上，配有聚四氟乙烯或同等材质的微波消解罐。

O.6.3 温控电热板：控制精度 $\pm 2.5^{\circ}\text{C}$ 。

O.6.4 天平：分度值为 0.01 g 和 0.1 mg。

O.6.5 赶酸仪：温度 $\geq 150^{\circ}\text{C}$ 。

O.6.6 一般实验室常用仪器和设备。

0.7 样品

0.7.1 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，28 d 内完成分析。

0.7.2 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。

0.7.3 试样的制备

0.7.3.1 微波消解法

称取 0.2 g（精确至 0.0001 g）样品（含量高或含油固体废物可适量少取）。将样品置于消解罐中，加入 1 mL 盐酸（O.5.1）、4 mL 硝酸（O.5.2）、1 mL 氢氟酸（O.5.3）和 1 mL 双氧水（O.5.5），将消解罐放入微波消解装置（O.6.2）中进行消解，10 min 升高到 175 $^{\circ}\text{C}$ ，并在 175 $^{\circ}\text{C}$ 保持 20 min。消解后冷却至室温，小心打开消解罐的盖子，然后将消解罐放在赶酸仪（O.6.5）中，于 150 $^{\circ}\text{C}$ 敞口赶酸，至内容物近干，加入 1 mL 王水（O.5.6）溶解内容物，冷却后转移至 50 mL 容量瓶中，用纯水定容。测定前使用滤膜（O.5.14）过滤或取上清液进行测定。

注 1：对于特殊基体样品，若使用上述消解液消解不完全，可适当增加酸用量。

注 2：有机质含量较高的样品，需提前加入 4 mL 硝酸（O.5.2）浸泡过夜。

注 3：向消解罐加入酸溶液时应观察罐内的反应情况，若有剧烈的化学反应，待反应结束后再将消解罐密封。

0.7.3.2 电热板消解法

称取 0.2 g（精确至 0.0001 g）样品（含量高或含油固体废物可适量少取）。将样品置于聚四氟乙烯坩埚中，加入 1 mL 纯水湿润样品，加入 5 mL 盐酸（O.5.1），于通风橱内置于温控电热板（O.6.3）上于 180 $^{\circ}\text{C}$ ~200 $^{\circ}\text{C}$ 加热至近干，取下稍冷。加入 5 mL 硝酸（O.5.2）、5 mL 氢氟酸（O.5.3）、3 mL 高氯酸（O.5.4），加盖后于温控电热板（O.6.3）上于 180 $^{\circ}\text{C}$ 加热至余液为 2 mL，继续加热，并摇动坩埚。当加热至冒浓白烟时，加盖使黑色有机碳化物分解。待坩埚壁上的黑色有机物消失后，开盖，驱赶白烟并蒸至内容物呈黏稠状。视消解情况，可补加 3 mL 硝酸（O.5.2）、3 mL 氢氟酸（O.5.3）、1 mL 高氯

酸（O.5.4），重复上述消解过程。取下坩埚稍冷，加入 1 mL 王水（O.5.6）溶解内容物，冷却后转移至 50 mL 容量瓶中，用纯水定容。测定前使用滤膜（O.5.14）过滤或取上清液进行测定。

注：有机质含量较高样品，需提前加入 4 mL 浓硝酸（O.5.2）浸泡过夜。

0.7.4 空白试样的制备

不称取样品，按照与试样的制备（O.7.3）相同的步骤进行空白试样的制备。

0.8 分析步骤

0.8.1 仪器参考条件

不同型号仪器的最佳工作条件不同，标准模式和反应池模式应按照仪器使用说明书进行操作。仪器参考条件见表 O.1，质量数和内标元素的选取见表 O.2。

0.8.2 仪器调谐

点燃等离子体后，仪器预热稳定 30 min。用质谱仪调谐溶液（O.5.13）对仪器的灵敏度、氧化物和双电荷进行调谐，在仪器的灵敏度、氧化物、双电荷满足要求的条件下，质谱仪给出的调谐溶液中所含元素信号强度的相对标准偏差 $\leq 5\%$ 。在涵盖待测元素的质量数范围内进行质量校正和分辨率校验，如果质量校正结果与真实值差别超过 ± 0.1 amu 或调谐元素信号的分辨率在 10%峰高处所对应的峰宽超过 0.6 amu $\sim$ 0.8 amu 的范围，应按照仪器使用说明书的要求将质量校正到正确值。

0.8.3 标准曲线的建立

分别移取一定体积的多元素标准使用液（O.5.11）和内标标准贮备液（O.5.12）于容量瓶中，用硝酸溶液 I（O.5.7）稀释，配制成待测元素浓度分别为 0 $\mu\text{g/L}$ 、0.50 $\mu\text{g/L}$ 、1.00 $\mu\text{g/L}$ 、5.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、500 $\mu\text{g/L}$ 的标准系列。内标可以直接加入标准系列溶液中，也可在样品雾化之前通过蠕动泵在线加入。所选内标的浓度应远高于样品自身所含内标元素的浓度，常用的内标浓度范围为 50.0 $\mu\text{g/L}$ $\sim$ 1000 $\mu\text{g/L}$ 。

按照浓度由低到高的顺序依次测定标准系列，以待测元素的质量浓度为横坐标，以响应值和内标响应值的比值为纵坐标，建立标准曲线。标准曲线的浓度范围可根据被测样品实际浓度进行调整。

0.8.4 试样的测定

测定前，用硝酸溶液 II（O.5.8）冲洗系统直到信号降至最低，待分析信号稳定后才可开始测定。在试样（O.7.3）中加入与标准曲线相同量的内标标准贮备液（O.5.12），按照与标准曲线的建立（O.8.3）相同的仪器条件和操作步骤进行试样（O.7.3）的测定。若样品中待测元素浓度超出标准曲线范围，用硝酸溶液 I（O.5.7）适当稀释后重新测定。

注：如果内标发生漂移，应查找原因后重新分析。如果是基体干扰，需要进行稀释后测定；如果是由于样品中含有内标元素，需要更换内标或提高内标元素浓度。

0.8.5 空白试样的测定

按照与试样的测定（O.8.4）相同的仪器条件和操作步骤进行空白试样（O.7.4）的测定。

0.9 结果计算与表示

0.9.1 结果计算

固体废物样品中待测元素的含量，按公式（O.1）进行计算：

$$w = \frac{(\rho_i - \rho_0) \times V}{m} \times 10^{-3} \quad (\text{O.1})$$

式中：w——固体废物样品中待测元素的含量，mg/kg；

ρ_i ——由标准曲线计算所得试样中待测元素的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_0 ——由标准曲线计算所得空白试样中待测元素的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

V——消解后试样的定容体积，mL；

m——固体废物样品的质量，g。

0.9.2 结果表示

测定结果小数点后位数与方法检出限保持一致，最多保留3位有效数字。

0.10 准确度

0.10.1 精密度

7家实验室分别采用微波消解法对钛、锡、碲加标浓度为 $3 \times 10^3 \text{ mg/kg}$ ~ $5 \times 10^3 \text{ mg/kg}$ 、 2.0 mg/kg ~ 6.0 mg/kg 、 5.0 mg/kg ~ 20.0 mg/kg 的污泥统一样品重复测定6次：实验室内相对标准偏差范围分别为1.0%~5.3%、0.0%~7.4%、1.0%~11%；实验室间相对标准偏差范围分别为3.3%~5.3%、6.3%~8.0%、4.6%~8.5%；重复性限分别为 616 mg/kg ~ 827 mg/kg 、 0.4 mg/kg ~ 1.2 mg/kg 、 1.0 mg/kg ~ 2.4 mg/kg ；再现性限分别为 57 mg/kg ~ 60 mg/kg 、 1.7 mg/kg ~ 2.6 mg/kg 、 2.0 mg/kg ~ 3.0 mg/kg 。

6家实验室分别采用电热板消解法对钛、锡、碲加标浓度为 $3 \times 10^3 \text{ mg/kg}$ ~ $5 \times 10^3 \text{ mg/kg}$ 、 2.0 mg/kg ~ 6.0 mg/kg 、 5.0 mg/kg ~ 20.0 mg/kg 的污泥统一样品重复测定6次：实验室内相对标准偏差范围分别为0.89%~4.2%、1.4%~8.8%、1.0%~11%；实验室间相对标准偏差范围分别为1.5%~4.8%、4.2%~6.8%、7.4%~11%；重复性限分别为 572 mg/kg ~ 673 mg/kg 、 0.8 mg/kg ~ 1.2 mg/kg 、 0.9 mg/kg ~ 2.9 mg/kg ；再现性限分别为 43 mg/kg ~ 59 mg/kg 、 1.7 mg/kg ~ 2.1 mg/kg 、 2.2 mg/kg ~ 3.8 mg/kg 。

7家实验室分别采用微波消解法对钛、锡、碲加标浓度为 $1 \times 10^3 \text{ mg/kg}$ ~ $3 \times 10^3 \text{ mg/kg}$ 、 100 mg/kg ~ 300 mg/kg 、 5.0 mg/kg ~ 20.0 mg/kg 的飞灰统一样品重复测定6次：实验室内相对标准偏差范围分别为1.1%~6.3%、1.0%~9.5%、2.0%~11%；实验室间相对标准偏差范围分别为4.4%~8.5%、4.9%~8.0%、2.0%~11%；重复性限分别为 274 mg/kg ~ 484 mg/kg 、 26.6 mg/kg ~ 67.9 mg/kg 、 0.7 mg/kg ~ 2.5 mg/kg ；再现性限分别为 42 mg/kg ~ 49 mg/kg 、 11.0 mg/kg ~ 18.3 mg/kg 、 2.1 mg/kg ~ 3.5 mg/kg 。

6家实验室分别采用电热板消解法对钛、锡、碲加标浓度为 $1 \times 10^3 \text{ mg/kg}$ ~ $3 \times 10^3 \text{ mg/kg}$ 、 100 mg/kg ~ 300 mg/kg 、 5.0 mg/kg ~ 20.0 mg/kg 的飞灰统一样品重复测定6次：实验室内相对标准偏差范围分别为1.4%~6.8%、1.8%~11%、1.1%~12%；实验室间相对标准偏差范围分别为5.1%~7.2%、4.9%~7.4%、5.9%~9.5%；重复性限分别为 222 mg/kg ~ 407 mg/kg 、 31.8 mg/kg ~ 66.1 mg/kg 、 0.9 mg/kg ~ 2.7 mg/kg ；再现性限分别为 34 mg/kg ~ 48 mg/kg 、 11.3 mg/kg ~ 17.6 mg/kg 、 1.9 mg/kg ~ 3.3 mg/kg 。

精密度数据参见表O.3、表O.4。

0.10.2 正确度

7 家实验室分别采用微波消解法对钛、锡、碲加标浓度为 3×10^3 mg/kg $\sim 5 \times 10^3$ mg/kg、2.0 mg/kg ~ 6.0 mg/kg、5.0 mg/kg ~ 20.0 mg/kg 的污泥统一样品重复测定 6 次：加标回收率范围分别为 83.4% $\sim 107\%$ 、80.0% $\sim 115\%$ 、88.0% $\sim 110\%$ ；加标回收率最终值分别为 $95.5\% \pm 10.7\% \sim 96.9\% \pm 13.7\%$ 、 $95.5\% \pm 18.7\% \sim 97.9\% \pm 19.9\%$ 、 $96.9\% \pm 8.9\% \sim 97.1\% \pm 16.5\%$ 。

6 家实验室分别采用电热板消解法对钛、锡、碲加标浓度为 3×10^3 mg/kg $\sim 5 \times 10^3$ mg/kg、2.0 mg/kg ~ 6.0 mg/kg、5.0 mg/kg ~ 20.0 mg/kg 的污泥统一样品重复测定 6 次：加标回收率范围分别为 82.4% $\sim 109\%$ 、80.0% $\sim 105\%$ 、82.0% $\sim 110\%$ ；加标回收率最终值分别为 $98.3\% \pm 16.5\% \sim 100\% \pm 15.1\%$ 、 $92.5\% \pm 17.6\% \sim 95.8\% \pm 14.7\%$ 、 $93.7\% \pm 21.1\% \sim 97.5\% \pm 14.4\%$ 。

7 家实验室分别采用微波消解法对钛、锡、碲加标浓度为 1×10^3 mg/kg $\sim 3 \times 10^3$ mg/kg、100 mg/kg ~ 300 mg/kg、5.0 mg/kg ~ 20.0 mg/kg 的飞灰统一样品重复测定 6 次：加标回收率范围分别为 81.1% $\sim 108\%$ 、84.5% $\sim 107\%$ 、82.0% $\sim 108\%$ ；加标回收率最终值分别为 $95.3\% \pm 20.9\% \sim 98.0\% \pm 11.4\%$ 、 $94.1\% \pm 11.5\% \sim 96.8\% \pm 17.8\%$ 、 $94.0\% \pm 19.3\% \sim 95.4\% \pm 12.3\%$ 。

6 家实验室分别采用电热板消解法对钛、锡、碲加标浓度为 1×10^3 mg/kg $\sim 3 \times 10^3$ mg/kg、100 mg/kg ~ 300 mg/kg、5.0 mg/kg ~ 20.0 mg/kg 的飞灰统一样品重复测定 6 次：加标回收率范围分别为 81.7% $\sim 107\%$ 、82.0% $\sim 107\%$ 、78.3% $\sim 109\%$ ；加标回收率最终值分别为 $93.7\% \pm 9.4\% \sim 96.4\% \pm 18.5\%$ 、 $90.5\% \pm 6.9\% \sim 95.0\% \pm 16.7\%$ 、 $85.3\% \pm 11.5\% \sim 96.3\% \pm 17.6\%$ 。

正确度数据参见表 O.5、表 O.6。

0.11 质量保证和质量控制

0.11.1 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测定下限。

0.11.2 标准曲线

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

0.11.3 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 $\pm 25\%$ 以内。

0.11.4 有证标准物质或基体加标

每 20 个或每批次（<20 个）样品应至少测定 1 个有证标准物质或 1 个基体加标样品，有证标准物质测定结果与标准值的相对误差应在 $\pm 25\%$ 以内，加标回收率应控制在 70% $\sim 130\%$ 之间。

0.11.5 内标回收

在每次分析时，试样中内标的响应值应介于标准曲线响应值的 70% $\sim 130\%$ 。

0.12 注意事项

O.12.1 分析所用器皿均需用（1+1）硝酸溶液浸泡 24 h 后，用纯净水洗净后方可使用。

O.12.2 对于疑似高含量的固体废物，首先用半定量分析法扫描样品，确定待测元素浓度的高低，避免高浓度样品污染仪器。

表 O.1 仪器参考条件

功率 (W)	采样锥和截取锥材质	载气流速 (L/min)	冷却气流速 (L/min)	检测方式
1550	Pt 或 Ni	1.00	15	跳峰, 自动测定 3 次

表 O.2 各元素推荐质量数与内标元素

元素	质量数	内标元素
钛 (Ti)	48	Ge
锡 (Sn)	118、120	Rh
碲 (Te)	128、130	Rh

表 O.3 方法的精密度汇总表 (微波消解法)

序号	元素	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	钛 (Ti)	污泥	3×10^3	1.1~5.3	5.3	616	58
			4×10^3	1.0~3.7	5.0	640	60
			5×10^3	1.1~4.9	3.3	827	57
		飞灰	1×10^3	1.1~5.4	8.2	274	42
			2×10^3	1.4~4.3	8.5	291	49
			3×10^3	1.9~6.3	4.4	484	44
2	锡 (Sn)	污泥	2.0	0.0~3.8	6.3	0.4	1.7
			4.0	1.4~6.4	7.3	0.7	2.1
			6.0	2.0~7.4	8.0	1.2	2.6
		飞灰	100	1.0~5.3	4.9	26.6	11.0
			200	1.2~7.9	7.5	52.4	15.8
			300	1.6~9.5	8.0	67.9	18.3
3	碲 (Te)	污泥	5.0	3.8~11	8.5	1.0	2.0
			10.0	1.0~8.4	6.0	1.6	2.5
			20.0	2.5~6.2	4.6	2.4	3.0
		飞灰	5.0	2.0~8.2	10	0.7	2.1
			10.0	3.0~11	6.9	1.8	2.6
			20.0	2.1~8.6	6.7	2.5	3.5

表 O.4 方法的精密度汇总表（电热板消解法）

序号	元素	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	钛 (Ti)	污泥	3×10^3	1.1~4.2	3.8	673	53
			4×10^3	1.3~3.2	4.8	628	59
			5×10^3	0.89~3.1	1.5	572	43
		飞灰	1×10^3	1.5~4.3	5.1	222	34
			2×10^3	1.7~6.8	7.2	407	47
			3×10^3	1.4~3.5	6.0	350	48
2	锡 (Sn)	污泥	2.0	1.8~8.8	4.8	0.8	1.7
			4.0	1.4~6.3	6.8	0.8	2.1
			6.0	2.3~7.6	4.2	1.2	2.1
		飞灰	100	2.4~6.6	4.9	31.8	11.3
			200	3.4~11	5.1	58.1	14.3
			300	1.8~9.4	7.4	66.1	17.6
3	碲 (Te)	污泥	5.0	4.0~11	11	0.9	2.2
			10.0	2.1~6.6	7.4	1.3	2.6
			20.0	1.0~9.5	7.9	2.9	3.8
		飞灰	5.0	2.0~12	7.8	0.9	1.9
			10.0	3.0~12	9.5	1.8	2.9
			20.0	1.1~8.5	5.9	2.7	3.3

表 O.5 方法的正确度汇总表（微波消解法）

序号	元素	样品类型	加标浓度 (mg/kg)	加标回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
1	钛 (Ti)	污泥	3×10^3	90.4~106	95.5	95.5 ± 10.7
			4×10^3	86.4~107	96.9	96.9 ± 13.7
			5×10^3	83.4~103	96.3	96.3 ± 12.0
		飞灰	1×10^3	90.6~105	98.0	98.0 ± 11.4
			2×10^3	81.1~108	95.3	95.3 ± 20.9
			3×10^3	84.8~105	95.8	95.8 ± 14.3
2	锡 (Sn)	污泥	2.0	85.0~115	97.9	97.9 ± 19.9
			4.0	80.0~113	95.7	95.7 ± 20.8
			6.0	80.0~110	95.5	95.5 ± 18.7
		飞灰	100	87.0~102	94.1	94.1 ± 11.5
			200	84.5~105	96.0	96.0 ± 16.7
			300	85.7~107	96.8	96.8 ± 17.8
3	碲 (Te)	污泥	5.0	88.0~110	97.1	97.1 ± 16.5
			10.0	89.0~107	96.9	96.9 ± 11.6
			20.0	90.5~103	96.6	96.6 ± 8.9
		飞灰	5.0	82.0~108	94.0	94.0 ± 19.3
			10.0	90.0~106	95.0	95.0 ± 11.5
			20.0	90.5~108	95.4	95.4 ± 12.3

表 O. 6 方法的正确度汇总表（电热板消解法）

序号	元素	样品类型	加标浓度 (mg/kg)	加标回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
1	钛 (Ti)	污泥	3×10^3	88.7~109	100	100 ± 15.1
			4×10^3	82.4~105	98.3	98.3 ± 16.5
			5×10^3	94.7~106	98.4	98.4 ± 8.2
		飞灰	1×10^3	85.2~98.8	93.7	93.7 ± 9.4
			2×10^3	81.7~104	95.7	95.7 ± 15.5
			3×10^3	83.8~107	96.4	96.4 ± 18.5
2	锡 (Sn)	污泥	2.0	85.0~105	95.8	95.8 ± 14.7
			4.0	80.0~103	92.5	92.5 ± 17.6
			6.0	86.7~103	93.7	93.7 ± 13.4
		飞灰	100	85.0~95.0	90.5	90.5 ± 6.9
			200	82.0~98.0	92.8	92.8 ± 11.7
			300	87.7~107	95.0	95.0 ± 16.7
3	碲 (Te)	污泥	5.0	82.0~110	93.7	93.7 ± 21.1
			10.0	91.0~107	97.5	97.5 ± 14.4
			20.0	84.5~107	97.3	97.3 ± 15.4
		飞灰	5.0	78.0~94.0	85.3	85.3 ± 11.5
			10.0	85.0~109	96.3	96.3 ± 17.6
			20.0	88.0~102	93.8	93.8 ± 10.4

附 录 P

（资料性附录）

固体废物 甲醛和乙醛的测定 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。

P.1 适用范围

本方法规定了测定固体废物中甲醛和乙醛的液相色谱法。

本方法适用于固体废物中甲醛和乙醛的测定。

当取样量为 5 g，定容体积为 10 mL 时，甲醛的方法检出限为 0.3 mg/kg，测定下限为 1.2 mg/kg；乙醛的方法检出限为 0.2 mg/kg，测定下限为 0.8 mg/kg。

P.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

P.3 方法原理

在酸性条件下，提取液中甲醛和乙醛与 2,4-二硝基苯肼（DNPH）发生衍生化反应，生成稳定的腙类化合物，经萃取浓缩后，用高效液相色谱分离，紫外或二极管阵列检测器检测，根据保留时间定性，外标法定量。

P.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。

P.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。

P.5.1 乙腈（CH₃CN）：色谱纯。

P.5.2 二氯甲烷（CH₂Cl₂）：农残级。

P.5.3 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。

P.5.4 饱和氯化钠溶液。

称取 37.0 g 氯化钠 (P.5.3)，用空白试剂水溶解并定容至 100 mL。

P.5.5 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。

P.5.6 醋酸钠 (CH_3COONa)。

P.5.7 冰醋酸 (CH_3COOH)：含量 $\geq 98\%$ 。

P.5.8 氢氧化钠 (NaOH)。

P.5.9 氢氧化钠溶液： $c=1.0 \text{ mol/L}$ 。

称取 4.0 g 氢氧化钠 (P.5.8)，用水溶解，冷却后用水定容至 100 mL。

P.5.10 提取剂：醋酸-醋酸钠溶液。

称取 5.3 g 醋酸钠 (P.5.6)，用水溶解后加入 2.0 mL 冰醋酸 (P.5.7)，用水稀释定容至 1 L。

P.5.11 柠檬酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)。

P.5.12 柠檬酸溶液： $c=1.0 \text{ mol/L}$ 。

称取 84.04 g 柠檬酸 (P.5.11)，用水溶解并定容至 400 mL。

P.5.13 柠檬酸钠 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。

P.5.14 柠檬酸钠溶液： $c=1.0 \text{ mol/L}$ 。

称取 29.4 g 柠檬酸钠 (P.5.13)，用水溶解并定容至 100 mL。

P.5.15 盐酸 (HCl)： $\rho=1.18 \text{ g/mL}$ ， $w \in [36.0\%, 38.0\%]$ 。

P.5.16 盐酸溶液。

量取 50.0 mL 盐酸 (P.5.15) 加入适量水中，冷却后定容至 100 mL。

P.5.17 柠檬酸盐缓冲溶液。

向 20 mL 柠檬酸钠溶液 (P.5.14) 中加入 80 mL 柠檬酸溶液 (P.5.12)，混匀。用氢氧化钠溶液 (P.5.9) 或盐酸溶液 (P.5.16) 调节 pH 值至 3.0，于 4℃ 以下冷藏。

P.5.18 2,4-二硝基苯肼 [$\text{NH}_2\text{NHC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$, DNPH]：纯度 $\geq 99\%$ 。

P.5.19 衍生剂。

称取 3.00 g 2,4-二硝基苯肼 (P.5.18) 于乙腈 (P.5.1) 中，用乙腈溶解定容至 1 L。

P.5.20 甲醛-DNPH、乙醛-DNPH 标准溶液： $\rho=100 \mu\text{g/mL}$ 。

购买市售有证醛类-DNPH 衍生物标准溶液，溶剂为乙腈，按标准溶液证书要求保存。

P.5.21 甲醛-DNPH、乙醛-DNPH 衍生物标准使用液： $\rho=10.0 \mu\text{g/mL}$ （以醛、酮类化合物计）。

分别移取 1.00 mL 醛类-DNPH 衍生物标准贮备液 (P.5.20) 于 10 mL 容量瓶中，用乙腈 (P.5.1) 稀释并定容至标线，混匀。4℃ 以下避光保存 1 个月。

P.5.22 甲醛、乙醛标准贮备液： $\rho=1000 \mu\text{g/mL}$ 。

购买市售有证醛类标准溶液，溶剂为乙腈。参考标准溶液证书要求保存，开封后 4℃ 以下冷藏、密封、避光。

P.5.23 甲醛、乙醛标准使用液： $\rho=100 \mu\text{g/mL}$ 。

移取 1.00 mL 甲醛、乙醛标准贮备液 (P.5.22) 于 10 mL 容量瓶中，用乙腈 (P.5.1) 稀释定容。4℃ 以下避光保存 1 个月。

P.5.24 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。

P.5.25 玻璃纤维滤膜：0.45 μm 。

P.5.26 固相萃取柱：C₁₈ 柱或其他等效固相萃取柱，规格为 1000 mg/6 mL 或更大容量规格。

P.5.27 氮气：纯度 $\geq$ 99.99%。

P. 6 仪器和设备

P.6.1 采样瓶：棕色玻璃瓶，具聚四氟乙烯衬垫螺旋盖。

P.6.2 高效液相色谱仪：具有紫外检测器或二极管阵列检测器和梯度洗脱功能。

P.6.3 色谱柱：C₁₈ 柱，填料粒径 5.0 μm ，柱长 250 mm，内径 4.60 mm，或其他等效色谱柱。

P.6.4 天平：分度值为 0.01 g。

P.6.5 振荡器：水平振荡器。

P.6.6 恒温振荡器：温度精度为 $\pm 2^\circ\text{C}$ 。

P.6.7 萃取设备：固相萃取装置或液液萃取装置。

P.6.8 浓缩设备：旋转蒸发仪、氮吹仪，或其他性能相当的设备。

P.6.9 分液漏斗：250 mL，聚四氟乙烯活塞或不涂润滑油的玻璃活塞。

P.6.10 提取瓶：200 mL，具聚四氟乙烯-硅胶衬垫螺旋盖的玻璃瓶。

P.6.11 平底烧瓶：200 mL，具塞平底玻璃烧瓶。

P.6.12 一般实验室常用仪器和设备。

P. 7 样品

P. 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（P.6.1）中保存。运输过程中应密封、避光、4℃以下冷藏。若不能及时分析，应于 4℃以下冷藏、避光、密封保存，10 d 内完成分析；提取液在-18℃以下冷冻、避光保存，14 d 内完成分析。

P. 7.2 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。

P. 7.3 试样的制备

P. 7.3.1 提取

称取适量样品 5 g（精确到 0.01 g），加入 200 mL 提取剂（P.5.10），密封，在水平振荡器（P.6.5）中振荡 18 h，用玻璃纤维滤膜（P.5.25）过滤，收集提取液，待衍生。

P. 7.3.2 衍生化

量取 100 mL 提取液于平底烧瓶（P.6.11）中，加入 4.0 mL 缓冲溶液（P.5.17），用盐酸溶液（P.5.16）或氢氧化钠溶液（P.5.9）调节 pH 值至 3.0 ± 0.1 ，再加入 6.0 mL 衍生剂（P.5.19），置于恒温振荡器（P.6.6）中，40℃振荡 1 h。

注：可使用可控温超声清洗器或者超声萃取代替恒温振荡器，超声时间 >30 min，超声温度不超过 $40^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 。

P. 7. 3. 3 衍生物的提取

(1) 液液萃取

将衍生化反应液转移至 250 mL 分液漏斗 (P.6.9) 中，依次加入 1.5 g 氯化钠 (P.5.3) 和 10 mL 二氯甲烷 (P.5.2)，振荡 5 min，静置分层，下层有机相用适量无水硫酸钠 (P.5.5) 脱水，收集于浓缩瓶中。重复操作一次，合并有机相。脱水后的提取液用浓缩装置 (P.6.8) 于 45℃ 以下浓缩至近干，用乙腈 (P.5.1) 定容至 10.0 mL，混匀后经滤膜 (P.5.25) 过滤至样品瓶中待测。

(2) 固相萃取

将固相萃取柱 (P.5.26) 固定在固相萃取设备 (P.6.7) 上，分别用 10 mL 乙腈 (P.5.1) 和 10 mL 纯水活化萃取柱。向衍生后的溶液中加入 10 mL 氯化钠溶液 (P.5.4)，并转移至萃取柱，上样速度为 3 mL/min~5 mL/min，再用 10 mL 水冲洗容器和管路，完成后继续抽吸 1 min。用 9 mL 乙腈 (P.5.1) 以 3 mL/min~5 mL/min 的流速洗脱萃取柱，收集洗脱液至 10 mL 容量瓶中，用乙腈 (P.5.1) 稀释至标线，混匀后经滤膜过滤至样品瓶中待测。

注：可选用 (1) 或 (2) 进行衍生物的提取。

P. 7. 4 空白试样的制备

用石英砂 (P.5.24) 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，按照与试样的制备 (P.7.3) 相同的步骤制备实验室空白试样。

P. 8 分析步骤

P. 8. 1 仪器参考条件

流动相：60%乙腈+40%水，等梯度洗脱，保持 30 min；流动相流速：1.0 mL/min。

检测波长：360 nm；柱温：35℃；进样量：10 μL。

P. 8. 2 标准曲线的建立

分别移取适量的甲醛-DNPH、乙醛-DNPH 标准溶液 (P.5.20)，用乙腈 (P.5.1) 稀释，配制成质量浓度为 0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L 和 4.00 mg/L 的标准系列溶液。由低浓度至高浓度依次测定，按照参考条件 (P.8.1) 进行分析。以目标化合物浓度为横坐标，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，甲醛和乙醛的总离子流色谱图参见图 P.1。

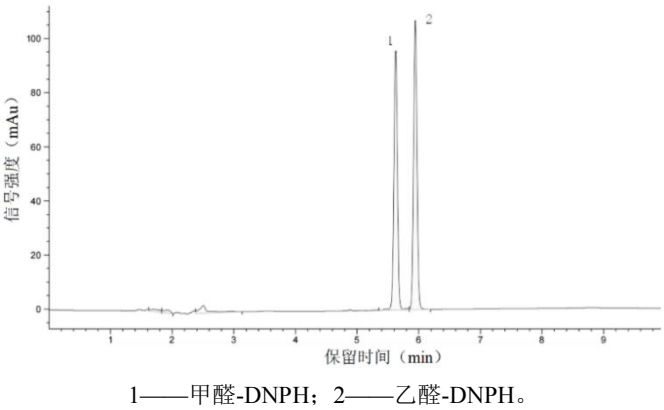


图 P. 1 目标化合物的总离子流色谱图

P. 8.3 试样的测定

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

P. 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（P.7.4）的测定。

P. 9 结果计算与表示

P. 9.1 定性分析

根据目标化合物的保留时间定性。必要时采用标准加入法、不同波长下的吸收比、紫外谱图扫描等方法进行辅助定性。

P. 9.2 结果计算

固体废物中目标化合物的含量，按公式（P.1）计算。

$$w = \frac{\rho \times V_1 \times V_2}{V_3 \times m} \quad (\text{P.1})$$

式中：w——固体废物中目标化合物的含量，mg/kg；

ρ ——由标准曲线计算所得试样中目标化合物的质量浓度，mg/L；

V_1 ——试样定容体积，mL；

V_2 ——提取剂体积，mL；

V_3 ——提取液取样体积，mL；

m ——样品量，g。

P. 9.3 结果表示

测定结果小数点后位数与方法检出限一致，且最多保留3位有效数字。

P. 10 准确度

P. 10.1 精密度

6家实验室分别对加标浓度为1.0 mg/kg、5.0 mg/kg、25.0 mg/kg的废有机溶剂统一样品重复测定6次：甲醛的实验室内相对标准偏差分别为2.8%~13%、4.4%~12%、1.0%~13%；实验室间相对标准偏差分别为21%、17%、22%；重复性限分别为0.2 mg/kg、0.8 mg/kg、3.3 mg/kg；再现性限分别为0.5 mg/kg、2.0 mg/kg、11.8 mg/kg。乙醛的实验室内相对标准偏差分别为4.1%~13%、4.1%~12%、2.1%~9.5%；实验室间相对标准偏差分别为30%、20%、17%；重复性限分别为0.2 mg/kg、0.7 mg/kg、3.2 mg/kg；再现性限分别为0.7 mg/kg、2.0 mg/kg、9.0 mg/kg。

6家实验室分别对加标浓度为1.0 mg/kg、5.0 mg/kg、25.0 mg/kg的漆渣统一样品重复测定6次：甲醛的实验室内相对标准偏差分别为1.8%~19%、4.8%~13%、3.8%~12%；实验室间相对标准偏差分别为22%、20%、21%；重复性限分别为0.2 mg/kg、0.8 mg/kg、4.3 mg/kg；再现性限分别为0.4 mg/kg、2.0 mg/kg、11.4 mg/kg。乙醛的实验室内相对标准偏差分别为1.9%~11%、4.5%~12%、4.3%~13%；实验室间相对标准偏差分别为28%、25%、25%；重复性限分别为0.1 mg/kg、0.8 mg/kg、4.3 mg/kg；再现性限分别为0.5 mg/kg、2.4 mg/kg、13.1 mg/kg。

P. 10.2 正确度

6家实验室分别对加标浓度为 1.0 mg/kg、5.0 mg/kg、25.0 mg/kg 的废有机溶剂统一样品重复测定 6 次：甲醛的加标回收率范围分别为 45.5%~94.2%、65.3%~99.4%、56.7%~105%，加标回收率最终值分别为 $76.2\% \pm 35.8\%$ 、 $78.2\% \pm 25.8\%$ 、 $77.1\% \pm 32.4\%$ 。乙醛的加标回收率范围分别为 52.4%~119%、44.6%~82.4%、60.2%~93.0%，加标回收率最终值分别为 $78.3\% \pm 46.8\%$ 、 $69.5\% \pm 26.8\%$ 、 $73.5\% \pm 24.4\%$ 。

6家实验室分别对加标浓度为 1.0 mg/kg、5.0 mg/kg、25.0 mg/kg 的漆渣统一样品重复测定 6 次：甲醛的加标回收率范围分别为 48.6%~89.7%、55.3%~90.9%、53.8%~91.5%，加标回收率最终值分别为 $69.6\% \pm 29.6\%$ 、 $69.4\% \pm 26.4\%$ 、 $73.1\% \pm 30.4\%$ 。乙醛的加标回收率范围分别为 45.5%~74.1%、58.6%~88.9%、52.1%~91.3%，加标回收率最终值分别为 $61.3\% \pm 20.8\%$ 、 $72.8\% \pm 19.4\%$ 、 $73.8\% \pm 32.2\%$ 。

P. 11 质量保证和质量控制

P. 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。

P. 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。

P. 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 $\pm 25\%$ 以内。

P. 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 40%~130% 之间。

附 录 Q

（资料性附录）

固体废物 硫酸二甲酯和硫酸二乙酯的测定 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。

Q.1 适用范围

本方法规定了测定固体废物中硫酸二甲酯和硫酸二乙酯的气相色谱-质谱法。

本方法适用于固体废物中硫酸二甲酯和硫酸二乙酯的测定。

当取样量为 2 g，定容体积为 5 mL 时，硫酸二甲酯和硫酸二乙酯的方法检出限均为 0.6 mg/kg，测定下限均为 2.4 mg/kg。

Q.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

Q.3 方法原理

固体废物中的硫酸二甲酯和硫酸二乙酯经乙酸乙酯超声提取后，用气相色谱分离，质谱检测。通过保留时间和特征离子定性，内标法定量。

Q.4 干扰和消除

在推荐的仪器条件下，如干扰物具有相同保留时间，可通过质谱检测辅助定性离子或全扫描质谱图与 NIST 谱库比对来加以区别定性，其他共流出峰，通常可以经质谱对离子丰度分析，排除干扰峰，通过选取不同定量离子来准确定量。

Q.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。

Q.5.1 乙酸乙酯（C₄H₈O₂）：色谱纯。

Q.5.2 目标化合物标准贮备液： $\rho=1000$ mg/L。

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。或以乙酸乙酯（Q.5.1）为溶剂，采用纯度 $\geq 99.0\%$ 的标准品自行配制，于 4℃ 下避光冷藏保存，保存期为 7 d。

Q.5.3 目标化合物标准使用液： $\rho=100\text{ mg/L}$ 。

移取适量目标化合物标准贮备液（Q.5.2），用乙酸乙酯（Q.5.1）稀释，临用现配。

Q.5.4 内标标准贮备液： $\rho=1000\text{ mg/L}$ 。

选择 1,4-二氯苯- d_4 作为内标。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。

Q.5.5 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。

Q.5.6 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。

Q.5.7 针式微孔滤膜过滤器：孔径 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ ，亲水醋酸纤维、聚四氟乙烯等不干扰目标物测试的材质。

Q.5.8 氦气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

Q.6 仪器和设备

Q.6.1 气相色谱-质谱仪：色谱部分具分流/不分流进样口，可程序升温。质谱部分具 70 eV 的电子轰击（EI）电离源，每个色谱峰至少有 6 次扫描。具 NIST 质谱图库、手动/自动调谐、数据采集、定量分析及谱库检索等功能。

Q.6.2 色谱柱：石英毛细管柱， 30 m （柱长） $\times 0.25\text{ mm}$ （内径） $\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ （膜厚），固定相为 5%苯基-95%甲基聚硅氧烷，或其他等效色谱柱。

Q.6.3 天平：分度值为 0.01 g 。

Q.6.4 一般实验室常用仪器和设备。

Q.7 样品

Q.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。采集的样品保存在洁净的具塞棕色玻璃瓶内。运输过程中应密封避光，途中避免干扰引入或样品的破坏，尽快运回实验室分析。若不能及时分析，应于 4°C 以下避光冷藏保存，7 d 内完成分析。

Q.7.2 试样的制备

样品恢复至室温后，称取 2 g （精确至 0.01 g ）样品，加入适量无水硫酸钠（Q.5.5）研磨混匀，转移至离心管中，加入 5.0 mL 乙酸乙酯（Q.5.1），涡旋振荡 2 min 后超声提取 15 min，于 8000 r/min 下离心 3 min。取上清液，经针式微孔滤膜过滤器（Q.5.7）过滤，取 1.0 mL 滤液加入 $5\text{ }\mu\text{L}$ 内标标准贮备液（Q.5.4），使试样中内标化合物的浓度为 5.0 mg/L ，混匀后立即上机测定。

Q.7.3 空白试样的制备

用石英砂（Q.5.6）代替样品，按照与试样的制备（Q.7.2）相同的步骤进行空白试样的制备。

Q.8 分析步骤

Q.8.1 仪器参考条件

Q.8.1.1 气相色谱参考条件

升温程序：初始温度 60℃，保持 2 min，以 10℃/min 升至 130℃，再以 40℃/min 升至 280℃，保持 1 min。

进样口温度：250℃；传输线温度：280℃；流量：1.0 mL/min，恒流；进样量：1 μL；不分流。

Q.8.1.2 质谱参考条件

质谱扫描范围：35 amu~450 amu；离子化能量：70 eV；溶剂延迟：2.60 min；扫描方式：选择离子（SIM）扫描（表 Q.1）。

Q.8.2 校准

Q.8.2.1 标准曲线的建立

分别移取适量的目标化合物标准使用液（Q.5.3），用乙酸乙酯（Q.5.1）稀释，配制成目标化合物质量浓度分别为 0.25 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.50 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L 的标准系列（此为参考浓度），内标化合物浓度为 5.0 mg/L。按照仪器参考条件（Q.8.1），由低浓度至高浓度依次测定，以目标化合物的质量浓度为横坐标，以其对应的定量离子响应值为纵坐标，建立标准曲线。在推荐的仪器参考条件下，目标化合物的总离子流色谱图（SIM 模式）参见图 Q.1。

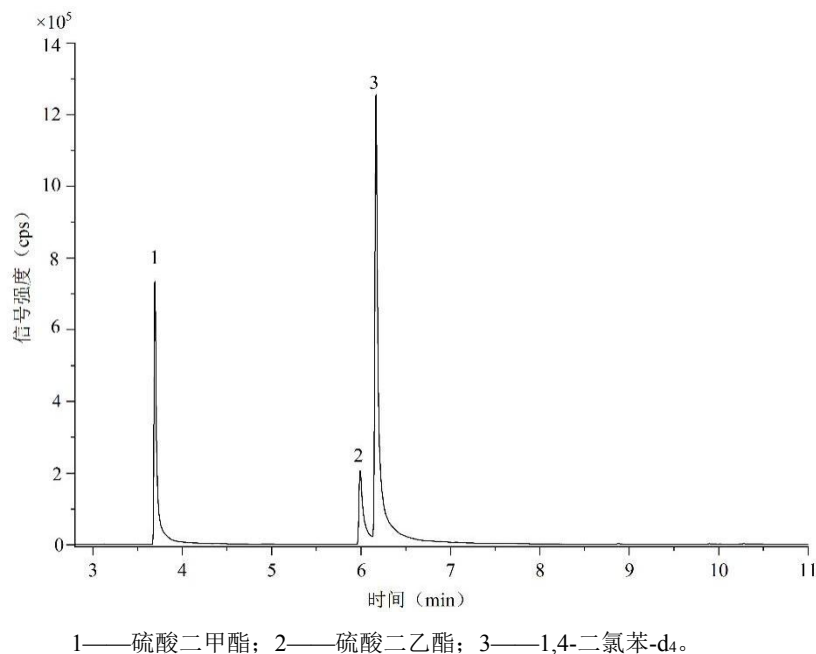


图 Q.1 目标化合物的总离子流色谱图

Q.8.2.2 平均相对响应因子的计算

校准系列第 i 点目标化合物的相对响应因子，按公式（Q.1）进行计算：

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

式中：RRF_{*i*}——校准系列第 i 点目标化合物的相对响应因子；

- A_i ——校准系列第 i 点目标化合物定量离子的响应值；
- A_{Isi} ——校准系列第 i 点内标化合物定量离子的响应值；
- ρ_{Isi} ——校准系列第 i 点内标化合物的质量浓度， $\mu\text{g/mL}$ ；
- ρ_i ——校准系列第 i 点目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g/mL}$ 。

目标化合物的平均相对响应因子，按公式 (Q.2) 进行计算：

$$\overline{RRF} = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_i}{n} \tag{Q.2}$$

- 式中： $\overline{RRF}$ ——目标化合物的平均相对响应因子；
 RRF_i ——校准系列第 i 点目标化合物的相对响应因子；
 n ——校准系列点数。

Q. 8. 3 试样的测定

按照与标准曲线的建立 (Q.8.2) 相同的仪器条件进行试样 (Q.7.2) 的测定。

Q. 8. 4 空白试样的测定

按照与试样的测定 (Q.8.3) 相同的仪器条件进行空白试样 (Q.7.3) 的测定。

Q. 9 结果计算与表示

Q. 9. 1 定性分析

通过样品目标化合物与校准系列中的目标化合物的保留时间、碎片离子质荷比及其相对丰度等信息比较，对目标化合物进行定性分析。

Q. 9. 2 结果计算

固体废物样品中硫酸二甲酯和硫酸二乙酯的含量，按公式 (Q.3) 计算：

$$w = \frac{\rho \times V}{m} \tag{Q.3}$$

- 式中： w ——固体废物样品中目标化合物的含量， mg/kg ；
 ρ ——由标准曲线计算所得试样中目标化合物的质量浓度， mg/L ；
 V ——提取液的体积， mL ；
 m ——固体废物样品的质量， g 。

Q. 9. 3 结果表示

测定结果小数点后位数与检出限一致，最多保留 3 位有效数字。

Q. 10 准确度

Q. 10. 1 精密度

6 家实验室分别对硫酸二甲酯加标浓度为 0.6 mg/kg 、2.5 mg/kg 、12.5 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%~9.8%、1.4%~12%、2.4%~11%，实验室间相对标准偏差分别为 5.5%、8.3%、9.9%，重复性限分别为 0.1 mg/kg 、0.4 mg/kg 、2.5 mg/kg ，再现性限分别为 0.1 mg/kg 、0.7 mg/kg 、4.0 mg/kg 。6 家实验室分别对硫酸二乙酯加标浓度为 0.6 mg/kg 、2.5 mg/kg 、12.5 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 2.1%~10%、

2.7%~11%、3.4%~16%，实验室间相对标准偏差分别为 8.2%、15%、13%，重复性限分别为 0.1 mg/kg、0.4 mg/kg、3.1 mg/kg，再现性限分别为 0.2 mg/kg、1.1 mg/kg、5.2 mg/kg。

6 家实验室分别对硫酸二甲酯加标浓度为 0.6 mg/kg、2.5 mg/kg、12.5 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 2.2%~7.4%、3.2%~20%、2.8%~16%，实验室间相对标准偏差分别为 18%、17%、23%，重复性限分别为 0.1 mg/kg、0.7 mg/kg、2.4 mg/kg，再现性限分别为 0.3 mg/kg、1.3 mg/kg、8.2 mg/kg。6 家实验室分别对硫酸二乙酯加标浓度为 0.6 mg/kg、2.5 mg/kg、12.5 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 2.9%~10%、3.3%~13%、2.7%~7.2%，实验室间相对标准偏差分别为 24%、28%、22%，重复性限分别为 0.1 mg/kg、0.5 mg/kg、1.7 mg/kg，再现性限分别为 0.4 mg/kg、2.1 mg/kg、8.1 mg/kg。

6 家实验室分别对硫酸二甲酯加标浓度为 0.6 mg/kg、2.5 mg/kg、12.5 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 2.9%~13%、3.6%~17%、4.4%~17%，实验室间相对标准偏差分别为 13%、7.0%、16%，重复性限分别为 0.1 mg/kg、0.6 mg/kg、2.6 mg/kg，再现性限分别为 0.2 mg/kg、0.6 mg/kg、5.2 mg/kg。6 家实验室分别对硫酸二乙酯加标浓度为 0.6 mg/kg、2.5 mg/kg、12.5 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 1.7%~16%、3.3%~13%、2.6%~8.9%，实验室间相对标准偏差分别为 25%、21%、13%，重复性限分别为 0.1 mg/kg、0.4 mg/kg、2.0 mg/kg，再现性限分别为 0.4 mg/kg、1.3 mg/kg、4.8 mg/kg。

精密度数据参见表 Q.2。

Q.10.2 正确度

6 家实验室分别对硫酸二甲酯加标浓度为 0.6 mg/kg、2.5 mg/kg、12.5 mg/kg 的固体废物空白统一样品重复测定 6 次：加标回收率范围分别为 85.9%~101%、86.8%~107%、80.0%~105%，加标回收率最终值分别为 94.8%±10.6%、95.3%±16.6%、94.5%±19.1%。6 家实验室分别对硫酸二乙酯加标浓度为 0.6 mg/kg、2.5 mg/kg、12.5 mg/kg 的固体废物空白统一样品重复测定 6 次：加标回收率范围分别为 88.0%~110%、88.4%~115%、80.0%~115%，加标回收率最终值分别为 98.6%±16.8%、100%±22.0%、99.5%±23.4%。

6 家实验室分别对硫酸二甲酯加标浓度为 0.6 mg/kg、2.5 mg/kg、12.5 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 74.9%~127%、68.6%~108%、58.1%~126%，加标回收率最终值分别为 93.8%±36.8%、92.2%±26.5%、92.4%±45.0%。6 家实验室分别对硫酸二乙酯加标浓度为 0.6 mg/kg、2.5 mg/kg、12.5 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 72.8%~141%、62.6%~127%、75.9%~141%，加标回收率最终值分别为 98.9%±49.1%、96.4%±51.3%、101%±46.1%。

6 家实验室分别对硫酸二甲酯加标浓度为 0.6 mg/kg、2.5 mg/kg、12.5 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 72.3%~100%、67.3%~83.1%、60.3%~99.0%，加标回收率最终值分别为 83.3%±21.7%、77.2%±10.7%、80.9%±26.6%。6 家实验室分别对硫酸二乙酯加标浓度为 0.6 mg/kg、2.5 mg/kg、12.5 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 49.6%~104%、58.9%~104%、75.7%~101%，加标回收率最终值分别为 85.4%±42.0%、84.7%±36.9%、95.6%±26.6%。

正确度数据参见表 Q.3。

Q. 11 质量保证和质量控制**Q. 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。

Q. 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 $\pm 10\%$ 以内。

Q. 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 $\pm 25\%$ 以内。

Q. 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 $40\% \sim 150\%$ 之间。

Q. 11.5 内标

样品中内标化合物的保留时间与当天中间浓度点校准或者最近绘制的校准曲线中内标化合物保留时间偏差应不超过 30 s, 定量离子峰面积变化应在 $-50\% \sim 100\%$ 之间。

表 Q.1 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	硫酸二甲酯	77-78-1	95	96、97	1,4-二氯苯-d ₄
2	硫酸二乙酯	64-67-5	139	99、125	1,4-二氯苯-d ₄
3	1,4-二氯苯-d ₄	3855-82-1	152	115、150	/

表 Q.2 方法的精密度汇总表

序号	目标化合物	样品类型	加标水平 (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	硫酸二甲酯	废盐	0.6	2.9~13	13	0.1	0.2
			2.5	3.6~17	7.0	0.6	0.6
			12.5	4.4~17	16	2.6	5.2
		污染土壤	0.6	2.2~7.4	18	0.1	0.3
			2.5	3.2~20	17	0.7	1.3
			12.5	2.8~16	23	2.3	8.2
2	硫酸二乙酯	废盐	0.6	1.7~16	25	0.1	0.4
			2.5	3.3~13	21	0.4	1.3
			12.5	2.6~8.9	13	2.0	4.8
		污染土壤	0.6	2.9~10	24	0.1	0.4
			2.5	3.3~13	28	0.5	2.1
			12.5	2.7~7.2	22	1.7	8.1

表 Q.3 方法的正确度汇总表

序号	目标化合物	样品类型	加标水平 (mg/kg)	加标回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
1	硫酸二甲酯	废盐	0.6	72.3~100	83.3	10.8	83.3±21.7
			2.5	67.3~83.1	77.2	5.4	77.2±10.7
			12.5	60.3~99.0	80.9	13.3	80.9±26.6
		污染土壤	0.6	74.9~127	93.8	18.4	93.8±36.8
			2.5	68.6~108	92.2	13.2	92.2±26.5
			12.5	58.1~126	92.4	22.5	92.4±45.0
2	硫酸二乙酯	废盐	0.6	49.6~104	85.4	21.0	85.4±42.0
			2.5	58.9~104	84.7	18.4	84.7±36.9
			12.5	75.7~101	95.6	13.3	95.6±26.6
		污染土壤	0.6	72.8~141	98.9	24.6	98.9±49.1
			2.5	62.6~127	96.4	25.6	96.4±51.3
			12.5	75.9~141	101	23.1	101±46.1

附 录 R

(资料性附录)

固体废物 氯甲基甲醚和二氯甲基醚的测定 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。

R.1 适用范围

本方法规定了测定固体废物中氯甲基甲醚和二氯甲基醚的气相色谱法。

本方法适用于固体废物中氯甲基甲醚和二氯甲基醚的测定。

当取样量为 5 g，定容体积为 1 mL 时，氯甲基甲醚和二氯甲基醚的方法检出限均为 0.02 mg/kg，测定下限均为 0.08 mg/kg。

R.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

R.3 方法原理

固体废物中的氯甲基甲醚和二氯甲基醚与衍生剂中的 2,4,6-三氯苯酚和乙醇钠发生衍生化反应，生成 2,4,6-三氯苯甲醚类化合物，在碱性条件下用正己烷萃取，浓缩后，经气相色谱分离，电子捕获检测器检测，根据保留时间定性，外标法定量。

R.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。

R.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。

R.5.1 正己烷 (C₆H₁₄)：农残级。

R.5.2 乙醇 (C₂H₅OH)：色谱纯。

R.5.3 丙酮 (C₃H₆O)：农残级。

R.5.4 正己烷-丙酮混合液。

用正己烷 (R.5.1) 和丙酮 (R.5.3) 按 9:1 体积比混合。

R.5.5 2,4,6-三氯苯酚 ($\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O}$)：纯度 $\geq 97.5\%$ 。

R.5.6 乙醇钠 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$)：优级纯。

R.5.7 氢氧化钠 (NaOH)：优级纯。

R.5.8 无水硫酸钠 (Na_2SO_4)。

在马弗炉内 400°C 灼烧 4 h，冷却后密封贮存于磨口玻璃瓶中。

R.5.9 衍生剂 I。

称取 15.8 g 2,4,6-三氯苯酚 (R.5.5) 和 5.40 g 乙醇钠 (R.5.6) 溶于 1 L 乙醇 (R.5.2)，混匀，贮存于棕色螺口玻璃瓶中， 4°C 以下密封避光冷藏，保存期为 30 d。

R.5.10 衍生剂 II。

称取 31.6 g 2,4,6-三氯苯酚 (R.5.5) 和 10.8 g 乙醇钠 (R.5.6) 溶于 1 L 乙醇 (R.5.2)，混匀，贮存于棕色螺口玻璃瓶中， 4°C 以下密封避光冷藏，保存期为 30 d。

R.5.11 氢氧化钠溶液： $\rho=80.0\text{ g/L}$ 。

称取 80 g 氢氧化钠 (R.5.7)，溶于 1 L 水中，混匀，贮存于螺口聚四氟乙烯瓶中保存。

R.5.12 目标化合物标准贮备液： $\rho=2000\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

购买市售有证标准溶液，溶剂为正己烷，参考说明书进行保存。

R.5.13 目标化合物标准使用液： $\rho=20.0\text{ mg/L}$ 。

取适量标准贮备液 (R.5.12)，用正己烷 (R.5.1) 稀释，临用现配。

R.5.14 硅酸镁固相萃取柱：1000 mg/6 mL，或其他等效效果规格。

R.5.15 石英砂：150 μm ~850 μm (100 目~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。

R.5.16 无水硫酸钠：分析纯。

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。

R.5.17 氮气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

R. 6 仪器和设备

R.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。

R.6.2 气相色谱仪：具分流/不分流进样口和电子捕获检测器 (ECD)。

R.6.3 色谱柱：石英毛细管柱，30 m (柱长) $\times$ 0.25 mm (内径) $\times$ 0.25 μm (膜厚)，固定相为 5% 苯基-95% 二甲基聚硅氧烷。或其他等效色谱柱。

R.6.4 天平：分度值为 0.01 g。

R.6.5 恒温振荡器：控温精度 $\pm 2^\circ\text{C}$ 。

R.6.6 离心机。

R.6.7 浓缩装置：氮吹浓缩仪、旋转蒸发仪或其他浓缩装置。

R.6.8 固相萃取装置。

R.6.9 分液漏斗：250 mL，具聚四氟乙烯活塞。

R.6.10 一般实验室常用仪器和设备。

R.7 样品

R.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中保存，样品应满瓶采集。运输过程中应密封、避光、4℃以下冷藏。若不能及时分析，应于 4℃以下冷藏、避光、密封保存，10 d 内完成分析；提取液在-18℃以下冷冻、避光保存，14 d 内完成分析。

R.7.2 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。

R.7.3 试样的制备

R.7.3.1 提取

称取 5.00 g（精确到 0.01 g）样品（R.7.2）于玻璃离心管中，加入 25 mL 乙醇（R.5.2），将玻璃离心管置于振荡器（R.6.5）中，振荡 1 h，取出玻璃离心管，置于离心机（R.6.6），3000 r/min 离心 10 min，收集提取液于 100 mL 比色管中。再用少量乙醇润洗离心管，合并提取液。

R.7.3.2 衍生化

加入 25 mL 衍生剂 II（R.5.10）于提取液中，将装有提取液的具塞比色管玻璃塞旋松，置于 80℃ 电热恒温装置中加热，装置内加热水面高度应高于具塞比色管中样品的液面，加热 5 min 后取出，冷却至室温。

R.7.3.3 萃取

将衍生后的样品全部转移至分液漏斗中，加入 50 mL 氢氧化钠溶液（R.5.11），混合均匀，再加入 10 mL 正己烷（R.5.1），振荡萃取 2 min，充分静置分层，上层有机相溶液经装有适量无水硫酸钠（R.5.16）的漏斗进行脱水后，收集至浓缩瓶中，重复萃取下层溶液一次，合并有机相溶液，用少量正己烷（R.5.1）润洗玻璃漏斗，将润洗液合并至有机相溶液中。将萃取后收集的有机相溶液置于浓缩装置（R.6.7）中，浓缩体积约至 2 mL，待净化。

注：目标化合物含量较高的固体废物样品可适当减少取样量。

R.7.3.4 净化

将硅酸镁固相萃取柱（R.5.14）固定在固相萃取装置（R.6.8）上，用 5 mL 正己烷（R.5.1）淋洗，再加入 5 mL 正己烷（R.5.1），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（R.5.1），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（R.5.1）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（R.5.4）以 1 mL/min 的速度洗脱，收集全部洗脱液，浓缩至约 0.8 mL，用正己烷（R.5.1）定容至 1.0 mL，待测。

R.7.4 空白试样的制备

用石英砂（R.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（R.7.3）相同的步骤制备实验室空白试样。

R.8 分析步骤

R.8.1 仪器参考条件

进样口温度：260℃；进样方式：分流进样，分流比 10:1；进样量：1.0 μL；柱温：120℃保持 2 min，以 10℃/min 升温至 270℃保持 10 min；载气：氮气，流速 1.2 mL/min；检测器温度：300℃；尾吹气：氮气，流速 30 mL/min。

R.8.2 标准曲线的建立

向 50 mL 衍生剂 I (R.5.9) 中加入适量的氯甲基甲醚和二氯甲基醚标准使用液 (R.5.13)，混合均匀后，按照试样的制备 (R.7.3) 衍生和萃取相同步骤制备至少 5 个浓度点的标准系列，标准系列参考质量浓度分别为 0.2 mg/L、0.5 mg/L、1.0 mg/L、2.0 mg/L、5.0 mg/L、10.0 mg/L。按照仪器参考条件 (R.8.1)，从低浓度到高浓度依次进行分析，以目标化合物质量浓度为横坐标，以对应的目标化合物峰面积为纵坐标，建立工作曲线。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 R.1。

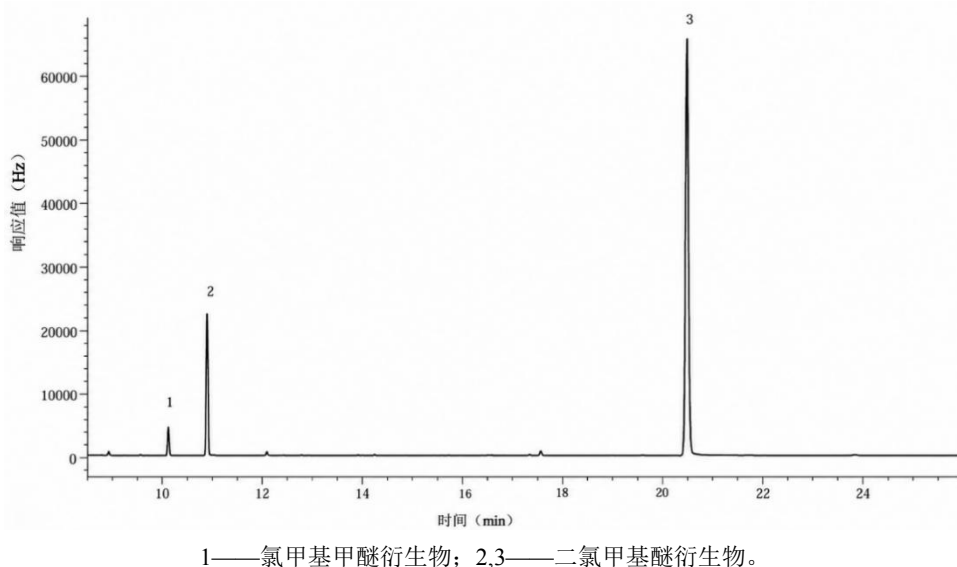


图 R.1 目标化合物的总离子流色谱图

R.8.3 试样的测定

按照与工作曲线 (R.8.2) 相同的仪器条件进行试样 (R.7.3) 的测定。

R.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 (R.7.4) 的测定。

R.9 结果计算与表示

R.9.1 定性分析

根据目标化合物的保留时间定性。

R.9.2 结果计算

固体废物样品中目标化合物的含量，按公式 (R.1) 计算。

$$w = \frac{\rho \times V}{m} \quad (\text{R.1})$$

式中：w——样品中目标化合物的含量，mg/kg；

ρ ——试样中目标化合物的浓度，mg/L；

V——定容体积，mL；

m——固体废物样品的质量，g。

R. 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。

R. 10 准确度

R. 10.1 精密度

6 家实验室分别对氯甲基甲醚和二氯甲基醚加标浓度为 0.20 mg/kg、0.50 mg/kg、5.00 mg/kg 的废盐统一样品重复测定 6 次：氯甲基甲醚实验室内相对标准偏差分别为 4.3%~21%、2.1%~14%、2.6%~20%，实验室间相对标准偏差分别为 8.5%、11%、18%，重复性限分别为 0.06 mg/kg、0.13 mg/kg、1.27 mg/kg，再现性限分别为 0.07 mg/kg、0.18 mg/kg、2.48 mg/kg；二氯甲基醚实验室内相对标准偏差分别为 3.9%~25%、2.9%~15%、2.5%~21%，实验室间相对标准偏差分别为 18%、17%、13%，重复性限分别为 0.06 mg/kg、0.13 mg/kg、1.16 mg/kg，再现性限分别为 0.10 mg/kg、0.24 mg/kg、1.78 mg/kg。

6 家实验室分别对氯甲基甲醚和二氯甲基醚加标浓度为 0.20 mg/kg、0.50 mg/kg、5.00 mg/kg 的废有机溶剂统一样品重复测定 6 次：氯甲基甲醚实验室内相对标准偏差分别为 3.1%~24%、2.5%~18%、1.3%~23%，实验室间相对标准偏差分别为 13%、12%、14%，重复性限分别为 0.07 mg/kg、0.12 mg/kg、1.47 mg/kg，再现性限分别为 0.09 mg/kg、0.19 mg/kg、2.25 mg/kg；二氯甲基醚实验室内相对标准偏差分别为 5.4%~24%、2.2%~11%、2.3%~19%，实验室间相对标准偏差分别为 15%、12%、15%，重复性限分别为 0.06 mg/kg、0.08 mg/kg、0.94 mg/kg，再现性限分别为 0.09 mg/kg、0.16 mg/kg、1.92 mg/kg。

R. 10.2 正确度

6 家实验室分别对氯甲基甲醚和二氯甲基醚加标浓度为 0.20 mg/kg、0.50 mg/kg、5.00 mg/kg 的废盐统一样品重复测定 6 次：氯甲基甲醚加标回收率范围分别为 80.0%~100%、76.0%~106%、69.0%~108%，加标回收率最终值分别为 89.2%±16.0%、93.3%±19.8%、90.8%±31.0%；二氯甲基醚加标回收率范围分别为 65.0%~105%、70.0%~110%、67.6%~92.6%，加标回收率最终值分别为 85.8%±30.0%、92.3%±28.6%、83.4%±20.6%。

6 家实验室分别对氯甲基甲醚和二氯甲基醚加标浓度为 0.20 mg/kg、0.50 mg/kg、5.00 mg/kg 的废有机溶剂统一样品重复测定 6 次：氯甲基甲醚加标回收率范围分别为 85.0%~115%、82.0%~112%、82.4%~114%，加标回收率最终值分别为 94.2%±22.2%、95.3%±21.6%、91.7%±24.6%；二氯甲基醚加标回收率范围分别为 70.0%~110%、78.0%~104%、75.6%~104%，加标回收率最终值分别为 88.3%±27.4%、90.0%±20.8%、85.9%±24.8%。

R. 11 质量保证和质量控制

R. 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。

R. 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。

R. 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。

R. 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 55%~120%。

附 录 S

(资料性附录)

固体废物 丙烯酰胺的测定 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。

S.1 适用范围

本方法规定了测定固体废物中丙烯酰胺的液相色谱-三重四极杆质谱法。

本方法适用于固体废物中丙烯酰胺的测定。

当取样量为 10 g，定容体积为 100 mL 时，丙烯酰胺的方法检出限为 0.003 mg/kg，测定下限为 0.012 mg/kg。

S.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

S.3 方法原理

固体废物中的丙烯酰胺经提取、净化、浓缩、定容后，采用液相色谱-三重四极杆质谱仪进行分析，根据保留时间、特征离子对其丰度比定性分析，内标法定量。

S.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。

S.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。

S.5.1 甲醇（CH₃OH）：色谱纯。

S.5.2 甲酸（HCOOH）：色谱纯。

S.5.3 正己烷（C₆H₁₄）：农残级。

S.5.4 甲酸水溶液。

移取 1.00 mL 甲酸（S.5.2），用纯水定容至 1 L。

S.5.5 丙烯酰胺标准贮备液： $\rho=100\text{ mg/L}$ 。

可购买市售有证标准溶液，溶剂为甲醇，按标准溶液证书要求保存。

S.5.6 丙烯酰胺标准使用液： $\rho=1.00\text{ mg/L}$ 。

移取 $100\text{ }\mu\text{L}$ 丙烯酰胺标准贮备液 (S.5.5) 于 10 mL 容量瓶中，用甲醇 (S.5.1) 定容，混匀，于 -18°C 以下冷冻、避光、密封，保存期为 2 个月。

S.5.7 丙烯酰胺内标标准贮备液： $\rho=100\text{ mg/L}$ 。

可购买市售有证标准溶液，溶剂为甲醇，按标准溶液证书要求保存。

S.5.8 丙烯酰胺内标标准使用液： $\rho=1.00\text{ mg/L}$ 。

移取 $100\text{ }\mu\text{L}$ 内标标准贮备液 (S.5.7) 于 10 mL 容量瓶中，用甲醇 (S.5.1) 定容，混匀，于 -18°C 以下冷冻、避光密封，保存期为 2 个月。

S.5.9 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 烘烤 4 h，使用前需要通过检验，确认无目标物或目标物低于方法检出限。

S.5.10 针头式过滤器：孔径 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ ，材质为亲水聚四氟乙烯、尼龙膜或玻璃纤维膜。

S.5.11 氢型阳离子交换柱： 1.0 mL ，填料为磺化交联的苯乙烯二乙烯基苯共聚物或其他等效柱子。

S.5.12 氮气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

S.6 仪器和设备

S.6.1 采样瓶：棕色玻璃瓶，具有聚四氟乙烯衬垫螺旋盖。

S.6.2 液相色谱-三重四极杆质谱仪：液相色谱仪具备梯度洗脱功能，三重四极杆质谱仪配有电喷雾离子源 (ESI)，具备多反应监测 (MRM) 功能。

S.6.3 色谱柱：填料粒径 $1.7\text{ }\mu\text{m}$ ，柱长 100 mm ，内径 2.1 mm 的 C_{18} 色谱柱，或其他性能相近色谱柱。

S.6.4 天平：分度值为 0.01 g 。

S.6.5 超声清洗器。

S.6.6 浓缩装置：氮吹仪、旋转蒸发仪或其他浓缩装置。

S.6.7 固相萃取装置。

S.6.8 一般实验室常用仪器和设备。

S.7 样品

S.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。样品应尽量满瓶采集，于洁净的采样瓶 (S.6.1) 中保存。运输过程中应密封、避光、 4°C 以下冷藏。若不能及时分析，应于 4°C 以下冷藏、避光、密封保存，10 d 内完成分析。

S.7.2 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。

S.7.3 试样的制备

S.7.3.1 固态和半固态废物

(1) 提取

称取 10 g（精确到 0.01 g）样品（S.7.2）于离心管中，加入 50 mL 纯水，在 40℃ 条件下超声提取 30 min 后，以 3000 r/min 离心 10 min，取上清液，重复上述操作 1 次，合并两次提取液并用纯水定容至 100 mL。将提取液转移至分液漏斗中，加入 10 mL 正己烷（S.5.3），振荡萃取 10 min，注意放气，静置分层后弃去有机相，再用 10 mL 正己烷（S.5.3）重复一次，弃去有机相，水相待净化。

注 1：目标化合物含量较高的固体废物样品可适当减少取样量。

(2) 净化

将氢型阳离子交换柱（S.5.11）固定于固相萃取装置（S.6.7）上，依次用 3 mL 甲醇（S.5.1）、3 mL 纯水活化交换柱，移取 10.0 mL 水相溶液上样，控制流速不大于 4 mL/min，收集全部流出液。

注 2：基质较为洁净的样品可不净化。

(3) 过滤

采用针式过滤器（S.5.10）过滤，准确移取 1.0 mL 过滤后的净化液至色谱小瓶中，加入 10.0 μL 内标标准使用液（S.5.8），混匀待测。

S.7.3.2 液态废物

称取 10 g（精确到 0.01 g）样品（S.7.2）于分液漏斗中，加入 90 mL 纯水，再加入 10 mL 正己烷（S.5.3），振荡萃取 10 min，注意放气，静置分层后弃去有机相；再用 10 mL 正己烷（S.5.3）重复一次，弃去有机相，水相溶液用纯水定容至 100 mL。净化及过滤按照 S.7.3.1 步骤进行。

S.7.4 空白试样的制备

用石英砂（S.5.9）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，按照与试样的制备（S.7.3）相同的步骤制备空白试样。

S.8 分析步骤

S.8.1 仪器参考条件

S.8.1.1 色谱参考条件

流动相 A：甲酸水溶液（S.5.4）；流动相 B：甲醇（S.5.1）；流速：0.3 mL/min；梯度洗脱程序见表 S.1；进样体积：10.0 μL；柱温：40℃。

表 S.1 流动相梯度洗脱程序

时间（min）	流动相 A（%）	流动相 B（%）
0	98	2
1.5	98	2
2.0	5	95
3.0	5	95
4.0	98	2
6.0	98	2

S. 8. 1. 2 质谱参考条件

离子源：电喷雾离子源（ESI），正离子模式。检测方式：多反应监测（MRM）。多反应监测参考条件见表 S.2。对于不同型号设备根据仪器说明书进行优化。

表 S. 2 多反应监测参考条件

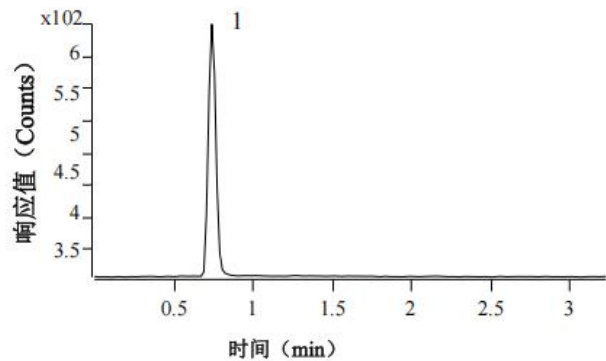
化合物名称	母离子（m/z）	子离子（m/z）	锥孔电压（V）	碰撞电压（V）
丙烯酰胺	72.0	55.1*、40.0	30	10、30
丙烯酰胺-d ₃	75.1	58.0*、44.0	30	10、30
注：带*为定量离子。				

S. 8. 1. 3 质谱仪调谐

按照仪器使用说明书在规定时间和频次内校正质谱仪质量数和分辨率，以确保仪器处于最佳测试状态。

S. 8. 1. 4 标准曲线的建立

移取适量的丙烯酰胺标准使用液（S.5.6）于 2 mL 容量瓶，并加入 20.0 μL 内标标准使用液（S.5.8），用纯水定容至标线，标准系列质量浓度分别为 5.00 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、50.0 μg/L、100 μg/L（此为参考浓度）。按照仪器参考条件（S.8.1.1 和 S.8.1.2），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浓度的乘积为纵坐标，建立标准曲线。在推荐的仪器条件下，丙烯酰胺的总离子流色谱图参见图 S.1。



1——丙烯酰胺。

图 S. 1 丙烯酰胺总离子流色谱图

S. 8. 1. 5 计算平均相对响应因子

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

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

式中： RRF_i ——标准系列中第 *i* 点目标化合物的相对响应因子；
 A_i ——标准系列中第 *i* 点目标化合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，μg/L；

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

标准系列中目标化合物的平均相对响应因子，按公式（S.2）进行计算。

$$\overline{RRF} = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_i}{n} \tag{S.2}$$

式中： $\overline{RRF}$ ——目标化合物的平均相对响应因子；

RRF_i ——标准系列中第 i 点目标化合物的相对响应因子；

n ——标准系列点数。

S. 8. 2 试样的测定

按照与标准曲线的建立（S.8.1.4）相同的仪器条件进行试样（S.7.3）的测定。

S. 8. 3 空白试验的测定

按照与试样的测定（S.8.2）相同的仪器条件进行空白试样（S.7.4）的测定。

S. 9 结果计算与表示

S. 9. 1 定性分析

根据目标化合物的保留时间和特征离子的丰度比进行定性。待测试样品中目标化合物的保留时间与标准溶液中目标化合物的保留时间相对偏差应在 $\pm 20\%$ 以内；样品特征离子的相对丰度（ $K_{\text{sam},i}$ ）与浓度相当标准溶液的相对丰度（ $K_{\text{std},i}$ ）一致，相对丰度偏差不超过表 S.3 的规定。 $K_{\text{sam},i}$ 和 $K_{\text{std},i}$ 分别按公式（S.3）和公式（S.4）计算。

$$K_{\text{sam},i} = \frac{A_{\text{sam}2,i}}{A_{\text{sam}1,i}} \times 100\% \tag{S.3}$$

式中： $K_{\text{sam},i}$ ——试样中目标化合物 i 定性离子的相对丰度，%；

$A_{\text{sam}2,i}$ ——试样中目标化合物 i 定性离子的峰面积；

$A_{\text{sam}1,i}$ ——试样中目标化合物 i 定量离子的峰面积。

$$K_{\text{std},i} = \frac{A_{\text{std}2,i}}{A_{\text{std}1,i}} \times 100\% \tag{S.4}$$

式中： $K_{\text{std},i}$ ——标准溶液中目标化合物 i 定性离子的相对丰度，%；

$A_{\text{std}2,i}$ ——标准溶液中目标化合物 i 定性离子的峰面积；

$A_{\text{std}1,i}$ ——标准溶液中目标化合物 i 定量离子的峰面积。

表 S. 3 定性测定时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度 K_{std}	最大允许偏差
$K_{\text{std}} > 50\%$	$\pm 20\%$
$50\% \geq K_{\text{std}} > 20\%$	$\pm 25\%$
$20\% \geq K_{\text{std}} > 10\%$	$\pm 30\%$
$K_{\text{std}} \leq 10\%$	$\pm 50\%$

S. 9. 2 定量分析

S. 9. 2. 1 试样中目标化合物质量浓度计算

目标化合物经定性鉴别后，根据定量离子的峰面积或峰高，采用内标法定量。当样品中目标化合物

的定量离子有干扰时，可使用辅助离子定量。

试样中目标化合物的含量，按公式（S.5）进行计算。

$$\rho = \frac{A_x \times \rho_{is}}{A_{is} \times \overline{RRF}} \quad (\text{S.5})$$

式中： ρ ——试样中丙烯酰胺的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

A_x ——试样中丙烯酰胺定量离子的响应值；

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；

$\overline{RRF}$ ——目标化合物的平均相对响应因子。

S.9.2.2 样品中结果计算

样品中目标化合物的含量，按公式（S.6）计算。

$$w = \frac{\rho \times V}{m} \times \frac{1}{1000} \quad (\text{S.6})$$

式中： w ——样品中目标化合物的含量， mg/kg ；

ρ ——试样中目标化合物的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

V ——提取液定容体积， mL ；

m ——样品称取质量， g 。

S.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。

S.10 准确度

S.10.1 精密度

6家实验室分别对加标浓度为0.025 mg/kg、0.125 mg/kg、1.25 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3.4%~9.6%、3.7%~12%、2.1%~13%；实验室间相对标准偏差分别为23%、22%、16%；重复性限分别为0.003 mg/kg、0.022 mg/kg、0.224 mg/kg；再现性限分别为0.014 mg/kg、0.070 mg/kg、0.533 mg/kg。

6家实验室分别对加标浓度为0.025 mg/kg、0.125 mg/kg、1.25 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3.2%~9.3%、1.5%~8.4%、1.8%~16%；实验室间相对标准偏差分别为14%、17%、14%；重复性限分别为0.004 mg/kg、0.020 mg/kg、0.280 mg/kg；再现性限分别为0.009 mg/kg、0.050 mg/kg、0.483 mg/kg。

S.10.2 正确度

6家实验室分别对加标浓度为0.025 mg/kg、0.125 mg/kg、1.25 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57.7%~104%、42.2%~123%、56.0%~124%，加标回收率最终值分别为83.0%±34.2%、90.3%±61.4%、105%±50.4%。

6家实验室分别对加标浓度为0.025 mg/kg、0.125 mg/kg、1.25 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66.7%~107%、82.0%~138%、97.0%~131%，加标回收率最终值分别为88.0%±33.2%、104%±40.8%、106%±25.6%。

S. 11 质量保证和质量控制

S. 11.1 空白试验

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

S. 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。

S. 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。

S. 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 $50\% \sim 130\%$ 之间。

附录 T

（资料性附录）

固体废物 环氧乙烷的测定 顶空/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。

T.1 适用范围

本方法规定了测定固体废物中环氧乙烷的顶空/气相色谱-质谱法。

本方法适用于固体废物中环氧乙烷的测定。

当取样量为 2 g 时，环氧乙烷的方法检出限为 0.08 mg/kg，测定下限为 0.32 mg/kg。

T.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

T.3 方法原理

固体废物中的环氧乙烷经 N,N-二甲基乙酰胺（DMAC）提取，采用顶空进样，采用气相色谱-质谱仪进行分析，根据保留时间、特征离子对及其丰度比定性分析，外标法定量。

T.4 干扰和消除

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

T.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。

T.5.1 N,N-二甲基乙酰胺（DMAC， C_4H_9NO ）：色谱纯。

T.5.2 甲醇（ CH_3OH ）：色谱纯。

T.5.3 环氧乙烷标准贮备液： $\rho=1000\text{ mg/L}$ 。

可购买市售有证标准溶液，按标准溶液证书要求保存。

T.5.4 环氧乙烷标准使用液： $\rho=20.0\text{ mg/L}$ 。

移取适量标准贮备液（T.5.3），用 DMAC（T.5.1）稀释，配制浓度为 20.0 mg/L 的标准使用液。临

用现配。

T.5.5 4-溴氟苯（BFB）标准贮备液： $\rho=2000\text{ mg/L}$ 。

可购买市售有证标准溶液，按标准溶液证书要求保存。

T.5.6 4-溴氟苯（BFB）标准使用液： $\rho=25.0\text{ mg/L}$ 。

移取适量 4-溴氟苯贮备液（T.5.5），用甲醇（T.5.2）稀释，配制浓度为 25.0 mg/L 的 4-溴氟苯使用液， 4°C 以下避光保存。

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

使用前需要通过检验，确认无目标物或目标物低于方法检出限。

T.5.8 氦气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

T.5.9 氮气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

T. 6 仪器和设备

T.6.1 采样瓶：棕色玻璃瓶，具有聚四氟乙烯衬垫螺旋盖。

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

T.6.3 自动顶空进样器：温度控制范围在室温至 80°C 可调，传输线温度范围在室温至 100°C 可调。

T.6.4 色谱柱： 30 m （柱长） $\times 0.25\text{ mm}$ （内径） $\times 1.4\text{ }\mu\text{m}$ （膜厚），固定相为 6% 腈丙苯基-94% 二甲基聚硅氧烷，或其他等效毛细管柱。

T.6.5 天平：分度值为 0.01 g 。

T.6.6 往复式振荡器：振荡频率 150 次/min ，可固定样品瓶。

T.6.7 顶空瓶： 22 mL 压口顶空瓶，密封盖具有聚四氟乙烯衬垫。

T.6.8 一般实验室常用仪器和设备。

T. 7 样品

T. 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。样品采集时勿搅动固体废物，以免造成固体废物中目标化合物的挥发。用不锈钢或木质工具将样品尽快采集至样品瓶中（T.6.1），尽量填满。快速清除样品瓶螺纹及外表面上黏附的样品，密封样品瓶，冷藏、避光运输。若不能及时分析，应于 4°C 以下冷藏、避光、密封保存，10 d 内完成分析。

T. 7.2 试样的制备

取出采样瓶，立即称取 2 g （精确至 0.01 g ）样品于顶空瓶（T.6.7）中，加入 5.0 mL DMAC（T.5.1），密封，在往复式振荡器（T.6.6）上以 150 次/min 的频率振荡 10 min ，待测。

注：样品中目标化合物浓度较高时，可适当减少取样量，或用 DMAC 稀释后进行测定。

T. 7.3 空白试样的制备

用石英砂（T.5.7）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，装入采样瓶（T.6.1）中，带至采样现场，与盛装样品的采样瓶同时开盖和密封，随样品一起运回实验室，制备全程序空白样品。

用石英砂（T.5.7）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（T.7.2）相同的步骤制备实验室空白试样。

T. 8 分析步骤

T. 8.1 仪器参考条件

T. 8.1.1 顶空进样器参考条件

加热平衡时间：30 min；顶空平衡温度：80℃；传输线温度：90℃；进样时间：0.04 min。其他参数根据顶空进样器说明书设定。

T. 8.1.2 气相色谱参考条件

进样口温度：150℃；载气：氦气；进样模式：分流进样（分流比 10:1）；柱流量（恒流模式）：1.2 mL/min；升温程序：30℃保持 2 min，以 10℃/min 升至 150℃，保持 3 min。

T. 8.1.3 质谱参考条件

离子源：电子轰击离子源（EI）；离子化能量：70 eV；离子源温度：200℃；传输线温度：230℃；扫描方式：全扫描（Full Scan）或选择离子扫描（SIM）；扫描范围：15 amu～200 amu；环氧乙烷的特征离子为 15、29、43 和 44，其中 44 为定量离子。

T. 8.1.4 质谱性能检查

样品分析前，使用 BFB 标准使用液（T.5.6）对气相色谱-质谱系统进行性能检查。移取 10 μL 4-溴氟苯使用液（T.5.6）直接通过气相色谱仪进样口进样，得到的 BFB 关键离子丰度应满足表 T.1 要求。

表 T.1 BFB 关键离子丰度评价标准

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
50	基峰的 8%～40%	174	大于基峰的 50%
75	基峰的 30%～60%	175	174 峰的 5%～9%
95	基峰，100%相对丰度	176	174 峰的 95%～101%
96	基峰的 5%～9%	177	176 峰的 5%～9%
173	小于 174 峰的 2%	——	——

T. 8.2 标准曲线的建立

移取适量环氧乙烷标准使用液（T.5.4）于顶空瓶中，加入 5 mL N,N-二甲基乙酰胺（T.5.1），密封，配制参考质量浓度分别为 50.0 μg/L、100 μg/L、200 μg/L、500 μg/L、1000 μg/L 的标准系列，临用现配，必要时进行冰浴。按照仪器参考条件（T.8.1），从低浓度到高浓度依次测定。以环氧乙烷质量浓度为横坐标，以其对应定量离子峰面积为纵坐标，建立标准曲线。在推荐的仪器条件下，环氧乙烷的总离子流色谱图参见图 T.1。

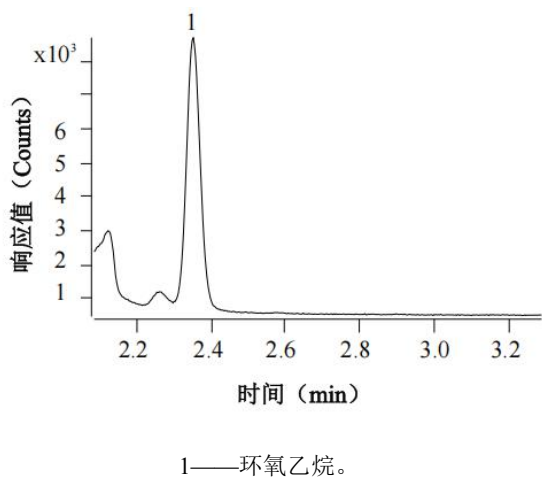


图 T.1 环氧乙烷的总离子流色谱图

T.8.3 试样的测定

将试样（T.7.2）置于自动顶空进样器，按照与标准曲线的建立（T.8.2）相同的仪器条件进行试样的测定。

T.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（T.7.3）的测定。

T.9 结果计算与表示

T.9.1 定性分析

根据样品中环氧乙烷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±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±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。

T.9.2 定量分析

根据定量离子的响应值，采用外标法进行定量。当样品中目标化合物的定量离子有干扰时，可使用辅助离子定量。

T.9.3 结果计算

样品中环氧乙烷的含量，按公式（T.1）计算。

$$w=\frac{\rho\times V}{m} \tag{T.1}$$

式中：w——样品中环氧乙烷的含量，μg/kg；

ρ——由标准曲线计算所得试样中环氧乙烷的质量浓度，μg/L；

V——提取溶液体积，mL；

m——样品量，g。

T. 9.4 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。

T. 10 准确度

T. 10.1 精密度

6 家实验室分别对环氧乙烷加标浓度为 0.25 mg/kg、1.00 mg/kg、5.00 mg/kg 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 3.3%~11%、0.61%~5.0%、0.31%~3.9%；实验室间相对标准偏差分别为 18%、16%、14%；重复性限分别为 0.05 mg/kg、0.07 mg/kg、0.31 mg/kg；再现性限分别为 0.13 mg/kg、0.41 mg/kg、1.68 mg/kg。

6 家实验室分别对环氧乙烷加标浓度为 0.25 mg/kg、1.00 mg/kg、5.00 mg/kg 废有机溶剂统一样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 1.1%~13%、0.50%~6.9%、0.14%~4.6%；实验室间相对标准偏差分别为 16%、22%、20%；重复性限分别为 0.05 mg/kg、0.09 mg/kg、0.51 mg/kg；再现性限分别为 0.12 mg/kg、0.63 mg/kg、2.97 mg/kg。

T. 10.2 正确度

6 家实验室分别对环氧乙烷加标浓度为 0.25 mg/kg、1.00 mg/kg、5.00 mg/kg 废盐统一样品重复测定 6 次：加标回收率范围分别为 84.4%~131%、74.9%~116%、68.9%~103%，加标回收率最终值分别为 98.2%±33.8%、91.5%±28.8%、89.2%±23.8%。

6 家实验室分别对环氧乙烷加标浓度为 0.25 mg/kg、1.00 mg/kg、5.00 mg/kg 废有机溶剂统一样品重复测定 6 次：加标回收率范围分别为 92.0%~135%、79.6%~144%、81.6%~142%，加标回收率最终值分别为 107%±31.8%、103%±45.0%、108%±41.8%。

T. 11 质量保证和质量控制

T. 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。

T. 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。

T. 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 $\pm 25\%$ 以内。

T. 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%~150% 之间。

附 录 U
(资料性附录)

固体废物 N,N-二甲基甲酰胺的测定 顶空/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。

U.1 适用范围

本方法规定了测定固体废物中 N,N-二甲基甲酰胺的顶空/气相色谱-质谱法。

本方法适用于固体废物中 N,N-二甲基甲酰胺的测定。

当取样量为 2 g，定容体积为 10 mL 时，N,N-二甲基甲酰胺的方法检出限为 2 mg/kg，测定下限为 8 mg/kg。

U.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

U.3 方法原理

在一定温度下，顶空瓶内样品中的 N,N-二甲基甲酰胺向液上空间挥发，产生蒸汽压，达到热力学动态平衡，气相中的 N,N-二甲基甲酰胺经气相色谱分离后，用质谱仪进行检测，根据保留时间、碎片离子质荷比及丰度比定性，外标法定量。

U.4 干扰和消除

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

U.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。

- U.5.1 磷酸（H₃PO₄）： $\rho=1.69\text{ g/mL}$ ， $w\in[83.0\%, 98.0\%]$ 。
- U.5.2 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。

- U.5.3 N,N-二甲基甲酰胺（C₃H₇NO，DMF）：纯度不低于 99.0%，参照制造商的产品说明书保存。

U.5.4 二甲基亚砷 ($\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$, DMSO) : 色谱纯。

U.5.5 基体改性剂。

量取 500 mL 实验用水, 滴加几滴磷酸 (U.5.1) 至 $\text{pH} \leq 2$, 加入 180 g 氯化钠 (U.5.2), 溶解并混匀, 于 4°C 下保存, 可保存 6 个月。

U.5.6 N,N-二甲基甲酰胺标准贮备液: $\rho=10000 \text{ mg/L}$ 。

可购买市售以二甲基亚砷为溶剂的有证标准溶液, 参照标准溶液证书要求保存。也可使用 N,N-二甲基甲酰胺试剂 (U.5.3), 以二甲基亚砷 (U.5.4) 为溶剂配制, 常温避光保存, 可保存 6 个月。

U.5.7 N,N-二甲基甲酰胺标准使用液: $\rho=100 \text{ mg/L} \sim 1000 \text{ mg/L}$ 。

移取适量 N,N-二甲基甲酰胺标准贮备液 (U.5.6), 用二甲基亚砷 (U.5.4) 稀释, 常温避光保存, 可保存 1 个月。

U.5.8 4-溴氟苯 (BFB) 溶液: $\rho=25 \text{ mg/L}$ 。

购买市售有证标准溶液, 参照标准溶液证书要求保存。

U.5.9 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。

U.5.10 氦气: 纯度 $\geq 99.99\%$ 。

U. 6 仪器和设备

U.6.1 样品瓶: 带聚四氟乙烯材质隔垫的螺纹棕色玻璃瓶。

U.6.2 气相色谱-质谱仪: 色谱部分具有分流/不分流进样口、程序升温功能, 质谱部分具有 70 eV 电子轰击离子源 (EI)。

U.6.3 色谱柱: 石英毛细管柱, 60 m (柱长) $\times 0.25 \text{ mm}$ (内径) $\times 1.4 \mu\text{m}$ (膜厚), 固定相为 6% 腈丙苯基-94% 二甲基聚硅氧烷, 或其他等效色谱柱。

U.6.4 自动顶空进样器: 温度控制范围在室温至 80°C 可调, 传输线温度范围在室温至 120°C 可调。

U.6.5 天平: 分度值为 0.01 g 。

U.6.6 顶空瓶: 22 mL , 配有密封圈 (聚四氟乙烯/硅氧烷) 和瓶盖 (螺旋盖或一次使用的压盖)。

U.6.7 往复振荡器: 可固定顶空瓶 (U.6.6)。

U.6.8 棕色密实瓶: 2 mL , 具聚四氟乙烯衬垫和实芯螺旋盖。

U.6.9 采样器材: 铁铲和不锈钢药勺。

U.6.10 便携式冷藏箱: 容积 20 L , 温度 4°C 以下。

U.6.11 一般实验室常用仪器和设备。

U. 7 样品

U. 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。用采样器材 (U.6.9) 将样品尽快采集到样品瓶 (U.6.1) 中, 并尽量填满。快速清除掉样品瓶螺纹及外表面上粘附的样品, 密封样品瓶 (U.6.1), 置于便携式冷藏箱 (U.6.10) 内, 带回实验室。所有样品应至少采集 3 份代表性样品,

并另外采集一份样品，作为高含量样品。

样品送入实验室后应尽快分析。若不能立即分析，应在 4℃ 以下密封保存，14 d 内完成分析。

注：当样品中目标化合物浓度大于 250 mg/kg 时，视该样品为高含量样品。

U. 7. 2 试样的制备

U. 7. 2. 1 低含量试样的制备

取出样品瓶（U.6.1），恢复至室温，称取 2 g（精确至 0.01 g）样品置于顶空瓶（U.6.6）中，迅速加入 10 mL 基体改性剂（U.5.5），立即密封，置于往复式振荡器（U.6.7）上以 150 次/min 的频率振荡 10 min，待测。

U. 7. 2. 2 高含量试样的制备

取出用于高含量样品测试的样品瓶（U.6.1），恢复至室温，称取 2 g（精确至 0.01 g）样品置于顶空瓶（U.6.6）中，迅速加入 10 mL 二甲基亚砷（U.5.4）密封，置于往复式振荡器（U.6.7）上以 150 次/min 的频率振荡 10 min。静置沉降后，移取约 1 mL 提取液至棕色密实瓶（U.6.8）中。该提取液于 4℃ 以下冷藏，可保存 14 d。

在分析前将提取液恢复到室温后，向顶空瓶（U.6.6）中加入 2 g 石英砂（U.5.9）、10 mL 基体改性剂（U.5.5），根据样品浓度加入 10 μL~100 μL 提取液，立即密封，混匀，待测。

注 1：若提取液中目标化合物浓度较高，可用二甲基亚砷（U.5.4）进行适当稀释。

注 2：若采用高含量方法分析浓度值过低或未检出，应采用低含量方法重新分析样品。

U. 7. 3 空白试样的制备

U. 7. 3. 1 全程序空白试样

将装有 10 mL 基体改性剂（U.5.5）和 2 g 石英砂（U.5.9）的顶空瓶（U.6.6）带到采样现场后开封，再密封，之后随样品运回实验室，置于往复式振荡器（U.6.7）上以 150 次/min 的频率振荡 10 min，待测。

U. 7. 3. 2 低含量空白试样

用石英砂（U.5.9）代替样品，按照 U.7.2.1 步骤制备低含量空白试样。

U. 7. 3. 3 高含量空白试样

用石英砂（U.5.9）代替样品，按照 U.7.2.2 步骤制备高含量空白试样。

U. 8 分析步骤

U. 8. 1 仪器参考条件

不同型号顶空制备仪、气相色谱仪和质谱仪的最佳工作条件不同，应按照仪器使用说明书进行操作。

U. 8. 1. 1 顶空进样器参考条件

加热平衡温度：80℃；加热平衡时间：30 min；取样针温度：100℃；传输线温度：110℃；加压平衡时间：0.25 min。

U. 8. 1. 2 气相色谱参考条件

升温程序：40℃保持 4 min；以 10℃/min 升温至 160℃，保持 10 min；再以 30℃/min 升温至 250℃，保持 3 min。

进样方式：分流进样，分流比 5:1；进样口温度：250℃；传输线温度：250℃；载气：氦气；流量：1 mL/min。

U. 8. 1. 3 质谱参考条件

扫描范围：35 amu~100 amu；扫描速度：1 s/scan；离子化能量：70 eV；离子源温度：230℃；四级杆温度：150℃；扫描方式：选择离子（SIM）扫描；目标化合物的定量离子为 73，辅助离子为 42、44。

U. 8. 2 校准

U. 8. 2. 1 仪器性能检查

样品分析前，使用 4-溴氟苯（BFB）溶液（U.5.8）对气相色谱-质谱仪进行性能检查。进样口直接进样 1.0 μL，得到的 BFB 关键离子丰度应符合表 U.1 中的要求或参照制造商的说明书。

表 U. 1 4-溴氟苯关键离子丰度标准

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
50	质量 95 的 15%~40%	174	大于质量 95 的 50%
75	质量 95 的 30%~60%	175	质量 174 的 5%~9%
95	基峰，100%相对丰度	176	质量 174 的 95%~101%
96	质量 95 的 5%~9%	177	质量 176 的 5%~9%
173	小于质量 174 的 2%		

U. 8. 2. 2 标准曲线的建立

向 6 支顶空瓶（U.6.6）中依次加入 2 g 石英砂（U.5.9）、10 mL 基体改性剂（U.5.5），再向各瓶中分别加入一定量的 N,N-二甲基甲酰胺标准使用液（U.5.7），立即密封，配制成 N,N-二甲基甲酰胺质量浓度分别为 0 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L 和 20.0 mg/L 的标准系列（此为参考浓度）。按照仪器参考条件（U.8.1），由低到高浓度顺序依次进样，以 N,N-二甲基甲酰胺的质量浓度为横坐标，以其对应的定量离子响应值为纵坐标，建立标准曲线。在推荐的仪器条件下，N,N-二甲基甲酰胺的总离子流色谱图（SIM 模式）参见图 U.1。

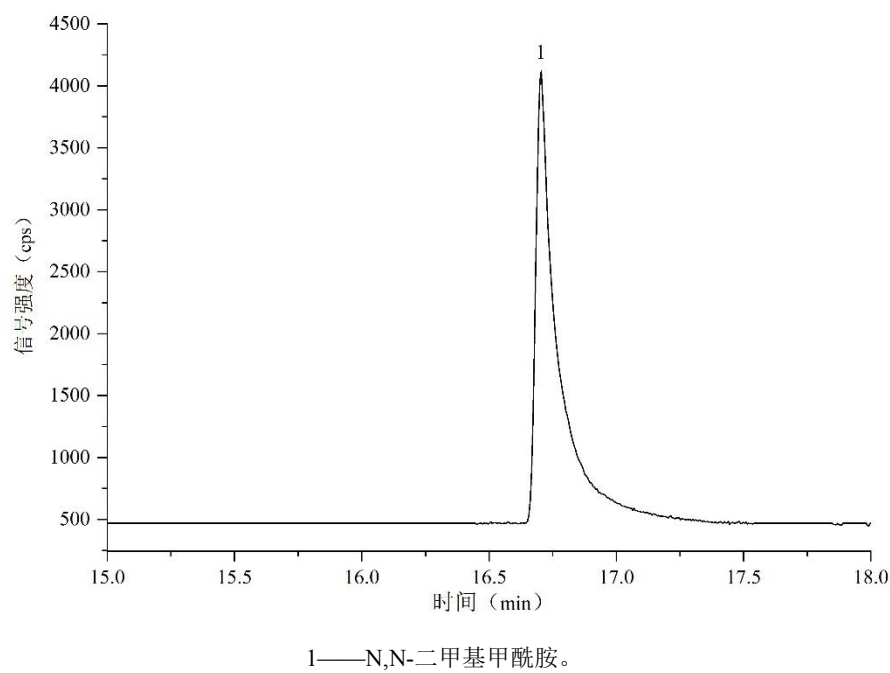


图 U. 1 N, N-二甲基甲酰胺的总离子流色谱图

U. 8. 3 试样的测定

将试样 (U.7.2) 置于自动顶空进样器 (U.6.4) 上, 按照与标准曲线的建立 (U.8.2.2) 相同的仪器条件 (U.8.1) 进行测定。

U. 8. 4 空白试样的测定

将空白试样 (U.7.3) 置于自动顶空进样器 (U.6.4) 上, 按照与标准曲线的建立 (U.8.2.2) 相同的仪器条件 (U.8.1) 进行测定。

U. 9 结果计算与表示

U. 9. 1 定性分析

根据样品中 N,N-二甲基甲酰胺与标准系列中 N,N-二甲基甲酰胺的保留时间 (RT)、辅助离子和定量离子丰度比 (Q) 来定性。

样品中 N,N-二甲基甲酰胺的保留时间与标准溶液中 N,N-二甲基甲酰胺物的保留时间控制在 ±0.3 min 或相对偏差 ±3% 以内。N,N-二甲基甲酰胺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 ±30% 以内。

U. 9. 2 定量分析

根据 N,N-二甲基甲酰胺定量离子的响应值进行计算。当样品中 N,N-二甲基甲酰胺定量离子有干扰时, 可以使用辅助离子定量。

U. 9. 2. 1 低含量固体废物样品

固体废物样品中 N,N-二甲基甲酰胺的含量, 按公式 (U.1) 计算:

$$w = \frac{\rho \times V}{m} \tag{U.1}$$

式中: w——固体废物样品中 N,N-二甲基甲酰胺的含量, mg/kg;

ρ ——由标准曲线计算所得试样中 N,N-二甲基甲酰胺的质量浓度, mg/L;

V ——基体改性剂的体积, mL;

m ——固体废物样品的质量, g。

U.9.2.2 高含量固体废物样品

固体废物样品中 N,N-二甲基甲酰胺的含量, 按公式 (U.2) 计算:

$$w = \frac{\rho \times V \times V_c}{m \times V_s} \quad (\text{U.2})$$

式中: w ——固体废物样品中 N,N-二甲基甲酰胺的含量, mg/kg;

ρ ——由标准曲线计算所得试样中 N,N-二甲基甲酰胺的质量浓度, mg/L;

V ——基体改性剂的体积, mL;

V_c ——提取液的体积, mL;

m ——固体废物样品的质量, g;

V_s ——用于顶空测定的提取液体积, mL。

U.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。

U.10 准确度

U.10.1 精密度

6 家实验室分别对 N,N-二甲基甲酰胺加标浓度为 5 mg/kg、50 mg/kg、200 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分别为 0.56%~6.4%、0.86%~4.7%、1.2%~7.1%, 实验室间相对标准偏差分别为 14%、15%、6.7%, 重复性限分别为 1 mg/kg、4 mg/kg、20 mg/kg, 再现性限分别为 2 mg/kg、20 mg/kg、39 mg/kg。

6 家实验室分别对 N,N-二甲基甲酰胺加标浓度为 5 mg/kg、50 mg/kg、200 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 2.1%~7.2%、1.4%~5.7%、1.2%~9.7%、实验室间相对标准偏差分别为 13%、13%、17%, 重复性限分别为 1 mg/kg、5 mg/kg、34 mg/kg, 再现性限分别为 2 mg/kg、18 mg/kg、98 mg/kg。

6 家实验室分别对 N,N-二甲基甲酰胺加标浓度为 5 mg/kg、50 mg/kg、200 mg/kg 的污泥统一样品重复测定 6 次: 实验室内相对标准偏差分别为 1.5%~10%、1.4%~8.5%、1.9%~9.3%、实验室间相对标准偏差分别为 9.1%、12%、5.2%, 重复性限分别为 1 mg/kg、6 mg/kg、25 mg/kg, 再现性限分别为 1 mg/kg、16 mg/kg、35 mg/kg。

U.10.2 正确度

6 家实验室分别对 N,N-二甲基甲酰胺加标浓度为 5 mg/kg、50 mg/kg、200 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 71.6%~104%、86.6%~123%、84.0%~103%, 加标回收率最终值分别为 83.9%±23.4%、94.9%±28.0%、92.3%±12.4%。

6 家实验室分别对 N,N-二甲基甲酰胺加标浓度为 5 mg/kg、50 mg/kg、200 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 71.2%~101%、80.8%~117%、81.0%~128%, 加标回收率最终值分别为 83.8%±22.2%、95.1%±24.8%、97.2%±32.8%。

6 家实验室分别对 N,N-二甲基甲酰胺加标浓度为 5 mg/kg、50 mg/kg、200 mg/kg 的污泥统一样品重复测定 6 次：加标回收率范围分别为 70.6%~89.6%、77.0%~108%、86.5%~101%，加标回收率最终值分别为 $81.7\% \pm 14.8\%$ 、 $91.1\% \pm 21.2\%$ 、 $93.6\% \pm 9.8\%$ 。

U.11 质量保证和质量控制

U.11.1 空白试验

每 20 个或每批次（<20 个）样品应至少分析 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。

U.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 $\pm 30\%$ 以内。

U.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。

U.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%~140% 之间。

附 录 V

（资料性附录）

固体废物 六溴环十二烷的测定 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。

V.1 适用范围

本方法规定了测定固体废物中六溴环十二烷的液相色谱-三重四极杆质谱法。

本方法适用于固体废物中六溴环十二烷的测定。

当取样量为 5 g，试样定容体积为 1 mL，进样体积为 5 μ L 时， α -六溴环十二烷（ α -HBCD）、 β -六溴环十二烷（ β -HBCD）、 γ -六溴环十二烷（ γ -HBCD）的方法检出限分别为 0.04 mg/kg、0.05 mg/kg、0.05 mg/kg，测定下限分别为 0.16 mg/kg、0.20 mg/kg、0.20 mg/kg。

V.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 783 固体废物 有机物的提取 加压流体萃取法

V.3 方法原理

固体废物中的六溴环十二烷经加压流体提取，固相萃取柱或复合硅胶填充柱净化，用液相色谱-三重四极杆质谱测定，根据保留时间、特征离子丰度比定性，内标法定量。

V.4 干扰和消除

样品中的基质可能干扰测定，可选择复合硅胶填充柱的净化方法去除干扰。

V.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。

V.5.1 丙酮（ CH_3COCH_3 ）：色谱纯。

V.5.2 正己烷（ C_6H_{14} ）：色谱纯。

V.5.3 二氯甲烷（ CH_2Cl_2 ）：色谱纯。

V.5.4 甲醇（ CH_3OH ）：色谱纯。

V.5.5 乙腈 (CH_3CN)：色谱纯。

V.5.6 硫酸 (H_2SO_4)： $w \in [95.0\%, 98.0\%]$ ，优级纯。

V.5.7 无水硫酸钠 (Na_2SO_4)：优级纯。

在马弗炉内 450°C 灼烧 4 h，置于干燥器中冷却至室温后，放入试剂瓶中密封保存。

V.5.8 丙酮-正己烷混合溶剂。

用丙酮 (V.5.1) 和正己烷 (V.5.2) 按 1:1 的体积比混合，临用现配。

V.5.9 二氯甲烷-正己烷混合溶剂 I。

用二氯甲烷 (V.5.3) 和正己烷 (V.5.2) 按 1:1 的体积比混合，临用现配。

V.5.10 二氯甲烷-正己烷混合溶剂 II。

用二氯甲烷 (V.5.3) 和正己烷 (V.5.2) 按 2:1 的体积比混合，临用现配。

V.5.11 六溴环十二烷标准贮备液： $\rho=50.0 \mu\text{g/mL}$ 。

可购买市售有证标准溶液，目标化合物包括 α -HBCD、 β -HBCD 和 γ -HBCD，按标准溶液证书要求保存。也可用市售有证标准物质制备，制备的标准贮备液于 4°C 以下冷藏、密封、避光保存，保存期为 6 个月。使用前应恢复至室温并摇匀。

V.5.12 六溴环十二烷标准使用液： $\rho=1.00 \mu\text{g/mL}$ 。

用甲醇 (V.5.4) 稀释六溴环十二烷标准贮备液 (V.5.11)，配制成浓度为 $1.00 \mu\text{g/mL}$ 的标准使用液。标准使用液于 4°C 以下冷藏、密封、避光保存，保存期为 6 个月。

V.5.13 进样内标标准贮备液： $\rho=50.0 \mu\text{g/mL}$ 。

可购买市售有证标准溶液，组分为氘同位素标记的 α -六溴环十二烷 (α -HBCD- d_{18})，按标准溶液证书要求保存。

V.5.14 进样内标标准使用液： $\rho=1.00 \mu\text{g/mL}$ 。

用甲醇 (V.5.4) 稀释进样内标贮备液 (V.5.13)，配制成浓度为 $1.00 \mu\text{g/mL}$ 的标准使用液。进样内标标准使用液于 4°C 以下冷藏、密封、避光保存，保存期为 6 个月。

V.5.15 硅胶柱：1 g/6 mL，或其他等效净化柱。

V.5.16 中性硅胶：粒径 $75 \mu\text{m} \sim 180 \mu\text{m}$ (200 目 $\sim$ 80 目)。

V.5.17 酸性硅胶：44%硫酸硅胶。

取中性硅胶 (V.5.16) 56 g，加入硫酸 (V.5.6) 44 g，充分振荡后呈粉末状，密封保存在干燥器中。

V.5.18 复合硅胶柱。

依次填入 1 g 无水硫酸钠 (V.5.7)、1 g 中性硅胶 (V.5.16)、10 g 酸性硅胶 (V.5.17) 和 1 g 无水硫酸钠 (V.5.7)，也可使用性能相当的商品化复合硅胶柱。

V.5.19 石英砂：粒径 $150 \mu\text{m} \sim 850 \mu\text{m}$ (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。

V.5.20 针头式过滤器：孔径 $0.22 \mu\text{m}$ ，疏水性聚四氟乙烯或其他等效材质过滤器。

V.6 仪器和设备

V.6.1 采样瓶：具塞棕色广口玻璃瓶。

V.6.2 液相色谱-三重四极杆质谱仪：液相色谱仪具备梯度洗脱功能，三重四极杆质谱仪配有电喷雾离子源（ESI），具备多反应监测（MRM）功能。

V.6.3 色谱柱：填料为十八烷基硅氧烷键合硅胶，填料粒径 1.8 μm ，柱长为 100 mm，内径为 2.1 mm。或其他性能相近的色谱柱。

V.6.4 冷冻干燥仪。

V.6.5 加压流体提取仪。

V.6.6 浓缩装置：氮吹仪、旋转蒸发仪或其他性能相当的设备。

V.6.7 固相萃取装置：手动或自动，流速可调节。

V.7 样品

V.7.1 样品采集和保存

按照 HJ/T 20 和 HJ 298 的相关要求采集和保存固体废物样品。样品采集后，置于采样瓶（V.6.1）中，4℃ 以下冷藏避光密封保存，28 d 内完成分析。

V.7.2 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。

V.7.3 试样的制备

V.7.3.1 提取

（1）固态样品和不溶于水的油性液态样品的提取

准确称取 5 g（精确到 0.01 g）样品装入加压流体提取仪（V.6.5）合适的萃取池中上机提取。提取溶剂为二氯甲烷-正己烷混合溶剂 I（V.5.9）；参考提取条件为加热温度 100℃，静态提取时间 5 min，提取压力 1.03×10^7 Pa（1500 psi），提取循环次数 2 次。

注：对于复杂样品，可以选择丙酮-正己烷混合溶剂（V.5.8）作为提取溶剂。

（2）溶于水的液态样品的提取

称取 5 g（精确到 0.01 g）样品于盛有 80 mL 水的烧杯中，调节 pH 至 6~8，用 20 mL 正己烷（V.5.2）萃取，重复一次，合并萃取液，待浓缩。

V.7.3.2 浓缩

将提取液转移至收集瓶，用浓缩装置（V.6.6）浓缩并转溶剂至正己烷（需要时），定容 10.0 mL，分取 1.00 mL，待净化处理。

注：高浓度水溶性液态固体废物样品不宜直接减少取样量，可浓缩定容后减小分取体积。

V.7.3.3 净化

（1）硅胶柱的净化

对于基质简单的样品，采用硅胶柱（V.5.15）净化。

依次使用 10 mL 二氯甲烷-正己烷混合溶剂 II（V.5.10）和正己烷（V.5.2）活化硅胶柱（V.5.15），将样品浓缩液（V.7.3.2）全部上柱，使用 2 mL 正己烷（V.5.2）清洗样品浓缩瓶 2 次，洗脱液一并转移至固相萃取柱，使用 10 mL 二氯甲烷-正己烷混合溶剂 II（V.5.10）洗脱。

（2）复合硅胶柱的净化

对于基质复杂的样品，建议采用复合硅胶柱的净化方式。

用 50 mL 二氯甲烷（V.5.3）和 20 mL 正己烷溶剂（V.5.2）依次淋洗填充柱，保持液面稍高于柱床，将样品浓缩液转移至复合硅胶柱（V.5.18），用 1 mL 正己烷（V.5.2）洗涤样品浓缩瓶 2 次，一并转移至填充柱内。用 50 mL 正己烷（V.5.2）淋洗玻璃填充柱，弃去。用 100 mL 二氯甲烷-正己烷混合溶剂 I（V.5.9）洗脱填充柱，接收洗脱液。

V. 7. 3. 4 转溶、加标

用浓缩装置（V.6.6）将洗脱液（V.7.3.3）浓缩至 2 mL 左右，加入 10 mL 甲醇（V.5.4）荡洗浓缩瓶，继续浓缩至约 2 mL，重复该步骤 2 次后，将洗脱液浓缩至近干，加入 1 mL 甲醇（V.5.4）和 20 μL 进样内标标准使用液（V.5.14），混匀后经针头式过滤器过滤，待测。

V. 7. 4 空白试样的制备

以石英砂（V.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，按照与试样的制备（V.7.3）相同的步骤，制备空白试样。

V. 8 分析步骤

V. 8. 1 仪器参考条件

V. 8. 1. 1 液相色谱参考条件

流动相 A：水；流动相 B：乙腈（V.5.5），梯度洗脱程序见表 V.1。流速：0.3 mL/min。柱温：35℃。进样体积：5.0 μL。

表 V. 1 梯度洗脱程序

时间（min）	流速（mL/min）	流动相 A（%）	流动相 B（%）
0	0.3	70	30
2	0.3	30	70
3	0.3	20	80
5	0.3	20	80
8	0.3	15	85
9	0.3	70	30
14	0.3	70	30

注：乙腈有利于β-HBCD 和γ-HBCD 的分离，甲醇有利于α-HBCD 和β-HBCD 的分离，实验室可根据实际情况，选择乙腈或甲醇/乙腈（V/V，1:1）作为流动相 B。

V. 8. 1. 2 质谱参数参考条件

电喷雾离子源（ESI）：负离子模式。监测方式：多反应监测（MRM），具体条件见表 V.2。干燥气温度：280℃。干燥气流速：6 L/min。喷雾器压力：2.4×10⁵ Pa。鞘气温度：340℃。鞘气流速：11 L/min。毛细管电压：1500 V。

表 V. 2 多反应监测参考条件

序号	化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	锥孔电压 (V)	碰撞电压 (V)
1	α -HBCD	640.6	79*、81	80	17、10
2	β -HBCD	640.6	79*、81	80	17、10
3	γ -HBCD	640.6	79*、81	80	17、10
4	α -HBCD-d ₁₈	657.7	79*、81	80	17、10

注：*为定量离子。

V. 8. 1. 3 质谱仪的调谐

使用生产商提供的方法程序调谐仪器，达到相应指标要求后测试样品。

V. 8. 2 校准

V. 8. 2. 1 标准系列的配制

移取适量六溴环十二烷标准使用液（V.5.12）于 5 mL 容量瓶，加入 100 μ L 进样内标标准使用液（V.5.14），用甲醇（V.5.4）逐级稀释，配制至少 5 个浓度点的标准系列，标准系列浓度分别为 2.00 μ g/L、5.00 μ g/L、20.0 μ g/L、50.0 μ g/L、100 μ g/L（此为参考浓度），进样内标的浓度均为 20.0 μ g/L。

V. 8. 2. 2 标准曲线的建立

按照测量参考条件（V.8.1），由低浓度到高浓度依次对标准系列溶液进样分析。以目标化合物浓度为横坐标，目标化合物的峰面积（或峰高）与对应进样内标的峰面积（或峰高）比值和对应进样内标浓度的乘积为纵坐标，建立标准曲线。在推荐的仪器条件下，六溴环十二烷总离子流色谱图参见图 V.1。

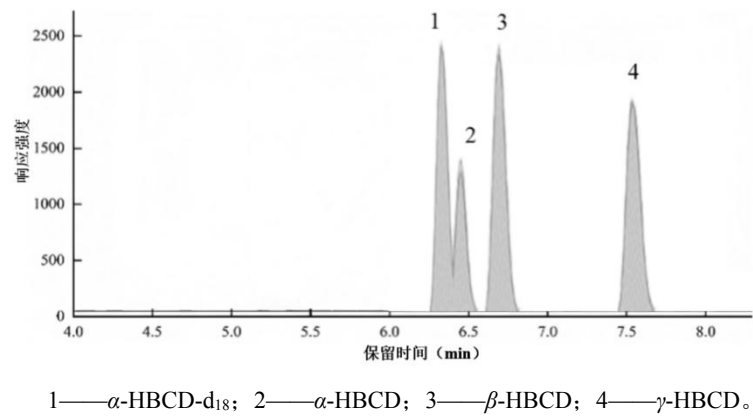


图 V. 1 六溴环十二烷的总离子流色谱图

V. 8. 3 平均相对响应因子计算

各浓度点目标化合物 i 的相对响应因子，按公式（V.1）计算。

$$RRF_{s,ij} = \frac{m_{es,ij}}{m_{s,ij}} \times \frac{A_{s,ij}}{A_{es,ij}} \tag{V.1}$$

式中： $RRF_{s,ij}$ ——标准系列中第 j 点目标化合物 i 的相对响应因子；

$m_{s,ij}$ ——标准系列中第 j 点目标化合物 i 的绝对量， μ g；

$m_{es,ij}$ ——标准系列中第 j 点目标化合物 i 对应进样内标的绝对量， μ g；

$A_{s,ij}$ ——标准系列中第 j 点目标化合物 i 的定量离子对峰面积；

$A_{es,ij}$ ——标准系列中第 j 点目标化合物 i 对应进样内标的定量离子对峰面积。

目标化合物 i 的平均相对响应因子，按公式（V.2）计算。

$$\overline{RRF}_{s,i} = \frac{\sum_{j=1}^n RRF_{s,ij}}{n} \quad (\text{V.2})$$

式中： $\overline{RRF}_{s,i}$ ——目标化合物 i 相对进样内标的平均相对响应因子；

$RRF_{s,ij}$ ——标准系列中第 j 点目标化合物 i 对应进样内标的相对响应因子；

n ——标准系列点数。

V.8.4 试样测定

按照与标准系列的配制 (V.8.2) 相同的步骤测定试样 (V.7.3)。

V.8.5 空白试验

按照与试样测定 (V.8.3) 相同的步骤测定空白试样 (V.7.4)。

V.9 结果计算与表示

V.9.1 定性分析

根据样品中目标化合物的保留时间、碎片离子对质荷比以及丰度比定性。在相同的实验条件下，试样中目标化合物保留时间和标准溶液中目标化合物保留时间比较，偏差应 ≤ 0.3 min。

比较试样中某目标化合物定性离子对的相对丰度 $K_{sam,i}$ 与浓度接近的标准溶液中定性离子对相对丰度 $K_{std,i}$ ，偏差 $\leq 30\%$ 时，即可判定为样品中存在目标化合物。

样品中某目标化合物 i 定性离子对的相对丰度，按公式 (V.3) 计算。

$$K_{sam,i} = \frac{A_{2,i}}{A_{1,i}} \times 100\% \quad (\text{V.3})$$

式中： $K_{sam,i}$ ——试样中某目标化合物 i 的定性离子对的相对丰度，%；

$A_{2,i}$ ——试样中某目标化合物 i 的定性离子对的峰面积；

$A_{1,i}$ ——试样中某目标化合物 i 的定量离子对的峰面积。

标准溶液中某目标化合物 i 的定性离子对的相对丰度，按公式 (V.4) 计算。

$$K_{std,i} = \frac{A_{std2,i}}{A_{std1,i}} \times 100\% \quad (\text{V.4})$$

式中： $K_{std,i}$ ——标准溶液中某目标化合物 i 的定性离子对的相对丰度，%；

$A_{std2,i}$ ——标准溶液中某目标化合物 i 的定性离子对的峰面积；

$A_{std1,i}$ ——标准溶液中某目标化合物 i 的定量离子对的峰面积。

V.9.2 结果计算

V.9.2.1 试样中目标化合物的计算

试样中目标化合物的量，按公式 (V.5) 计算。

$$m_i = \frac{A_i}{A_{es,i}} \times \frac{m_{es,i}}{\overline{RRF}_{s,i}} \quad (\text{V.5})$$

式中： m_i ——试样中目标化合物 i 的质量， μg ；

A_i ——试样中目标化合物 i 的定量离子对峰面积；

$A_{es,i}$ ——试样中对应进样内标的定量离子对峰面积；

$m_{es,i}$ ——试样中进样内标的添加量， μg ；

$\overline{RRF}_{s,i}$ ——目标化合物 i 的平均相对响应因子。

V.9.2.2 样品中目标化合物质量浓度的计算

固态固体废物样品中目标化合物的质量浓度，按公式 (V.6) 计算。

$$w_i = \frac{m_i}{m} \quad (\text{V.6})$$

式中： w_i ——固体废物样品中目标化合物 i 的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；

m_i ——试样中目标化合物 i 的质量， μg ；

m ——固体废物样品的称取量， kg 。

液态固体废物样品中目标化合物的质量浓度，按公式（V.7）计算。

$$w_i = \frac{\rho_i \times V}{V_i} \quad (\text{V.7})$$

式中： w_i ——液态固体废物样品中目标化合物 i 的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{L}$ ；

ρ_i ——试样中目标化合物 i 的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{L}$ ；

V ——试样定容体积， mL ；

V_i ——液态固体废物样品的取样量， mL 。

V.9.3 结果表示

测定结果小数点位数与方法检出限保持一致，最多保留 3 位有效数字。

V.10 准确度

V.10.1 精密度

6 家实验室分别对 α -HBCD、 β -HBCD、 γ -HBCD 浓度水平为 1.33 mg/kg、2.29 mg/kg、0.21 mg/kg 的固体废物统一样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 2.4%~6.6%、2.7%~4.9%、1.8%~8.9%；实验室间相对标准偏差分别为 11.7%、7.2%、13.7%；重复性限分别为 0.19 mg/kg、0.22 mg/kg、0.03 mg/kg；再现性限分别为 0.32 mg/kg、0.34 mg/kg、0.06 mg/kg。

V.10.2 正确度

6 家实验室分别对加标浓度为 0.50 mg/kg 的固体废物统一样品重复测定 6 次：样品中 α -HBCD、 β -HBCD、 γ -HBCD 的实验室间相对标准偏差分别为 8.6%、11.1%、12.3%；加标回收率最终值分别为 94.3%±17.2%、100%±22.2%、86.6%±24.6%。

6 家实验室分别对加标浓度为 5.00 mg/kg 的固体废物统一样品进行 6 次平行测定：样品中 α -HBCD、 β -HBCD、 γ -HBCD 的实验室间相对标准偏差分别为 9.1%、11.6%、15.3%；加标回收率最终值分别为 92.5%±18.2%、89.5%±23.2%、87.9%±30.6%。

V.11 质量保证和质量控制

V.11.1 空白试验

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

V.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 。使用平均相对响应因子校准时，相对响应因子的相对标准偏差应 $\leq 20\%$ 。

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。

V. 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。

V. 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 $70\% \sim 130\%$ 之间。

附 录 W

（资料性附录）

固体废物 全氟辛基磺酸、全氟辛酸和全氟己基磺酸的测定 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。

W.1 范围

本方法规定了测定固体废物中全氟辛基磺酸、全氟辛酸和全氟己基磺酸及其盐类和相关化合物的液相色谱-三重四极杆质谱法。

本方法适用于固体废物中全氟辛基磺酸及其盐类和全氟辛基磺酰氟（PFOS）、全氟辛酸及其盐类和相关化合物（PFOA）、全氟己基磺酸及其盐类和相关化合物（PFHxS）的测定。

当取样量为 2 g，提取液体积 100 mL，分取 10 mL，试样最终定容体积为 1 mL 时，PFOS（以全氟辛基磺酸计）的方法检出限为 0.05 mg/kg，测定下限为 0.20 mg/kg；PFOA（以全氟辛酸计）的方法检出限为 0.05 mg/kg，测定下限为 0.20 mg/kg；PFHxS（以全氟己基磺酸计）的方法检出限为 0.05 mg/kg，测定下限为 0.20 mg/kg。

W.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

W.3 方法原理

固体废物中的 PFOS、PFOA 和 PFHxS 经氨水-甲醇混合溶液提取，固相萃取柱净化，浓缩、定容后，用液相色谱-三重四极杆质谱测定，根据保留时间、特征离子丰度比定性，内标法定量。

W.4 干扰和消除

分析过程中含氟聚合物（如聚四氟乙烯）的使用可能对测定产生干扰，样品采集和前处理过程中应避免使用含氟聚合物材质的器皿。

支链异构体可能对测定产生干扰，应优化色谱条件以有效分离直链与支链异构体。

液相色谱系统可能含有 PFOA，可通过使用捕集柱分离样品中 PFOA 减小仪器背景干扰；也可将液相色谱系统中聚四氟乙烯材质配件更换为聚醚醚酮或不锈钢材质。

W.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。

W.5.1 甲醇 (CH_3OH)：色谱纯。

W.5.2 乙酸 (CH_3COOH)：色谱纯。

W.5.3 乙酸铵 ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$)：优级纯。

W.5.4 氨水 ($\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$)： $\rho=0.92\text{ g/mL}$ ， $w\in[25\%, 28\%]$ ，优级纯。

W.5.5 甲醇-水混合溶液。

用甲醇 (W.5.1) 和水按 1:1 的体积比混合，临用现配。

W.5.6 氨水-甲醇混合溶液。

用氨水 (W.5.4) 和甲醇 (W.5.1) 按 2:98 的体积比混合，临用现配。

W.5.7 乙酸铵水溶液： $c=2\text{ mmol/L}$ 。

称取 154 mg 乙酸铵 (W.5.3)，加入 1000 mL 水，混匀，临用现配。

W.5.8 乙酸铵缓冲液： $\text{pH}\approx 4$ 。

称取 387 mg 乙酸铵 (W.5.3)，加入 1.143 mL 乙酸 (W.5.2)、1000 mL 水，混匀。

W.5.9 PFOS 标准贮备液： $\rho=50.0\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

市售有证标准溶液（溶剂为甲醇），按照标准溶液证书要求进行保存，使用时应恢复至室温并摇匀。

W.5.10 PFOS 标准使用液： $\rho=1.00\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

移取适量 PFOS 标准贮备液 (W.5.9)，用甲醇 (W.5.1) 稀释，配制成浓度为 $1.00\text{ }\mu\text{g/mL}$ 的标准使用液， 4°C 以下冷藏、密封、避光，可保存 60 d。

W.5.11 PFOA 标准贮备液， $\rho=50.0\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

市售有证标准溶液（溶剂为甲醇），按照标准溶液证书要求进行保存，使用时应恢复至室温并摇匀。

W.5.12 PFOA 标准使用液： $\rho=1.00\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

移取适量 PFOA 标准贮备液 (W.5.11)，用甲醇 (W.5.1) 稀释，配制成浓度为 $1.00\text{ }\mu\text{g/mL}$ 的标准使用液， 4°C 以下冷藏、密封、避光，可保存 60 d。

W.5.13 PFHxS 标准贮备液， $\rho=50.0\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

市售有证标准溶液（溶剂为甲醇），按照标准溶液证书要求进行保存，使用时应恢复至室温并摇匀。

W.5.14 PFHxS 标准使用液： $\rho=1.00\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

用甲醇 (W.5.1) 稀释 PFHxS 标准贮备液 (W.5.13)，配制成浓度为 $1.00\text{ }\mu\text{g/mL}$ 的标准使用液， 4°C 以下冷藏、密封、避光，可保存 60 d。

W.5.15 碳同位素标记全氟辛基磺酸 ($^{13}\text{C}_4\text{-PFOS}$) 内标标准贮备液： $\rho=2.00\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

市售有证标准溶液（溶剂为甲醇），按照标准溶液证书要求进行保存，使用时应恢复至室温并摇匀。

W.5.16 碳同位素标记全氟辛基磺酸 ($^{13}\text{C}_4\text{-PFOS}$) 内标标准使用液： $\rho=0.20\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

用甲醇 (W.5.1) 稀释 $^{13}\text{C}_4\text{-PFOS}$ 内标标准贮备液 (W.5.15)，配制成浓度为 $0.20\text{ }\mu\text{g/mL}$ 的内标标准使用液， 4°C 以下冷藏、密封、避光，可保存 60 d。

W.5.17 石英砂：粒径 $150\text{ }\mu\text{m}\sim 850\text{ }\mu\text{m}$ (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。

W.5.18 亲水亲油平衡固相萃取柱 I：填料为 N-乙烯基吡咯烷酮-二乙烯基苯共聚物，500 mg/6 mL，或其他等效固相萃取柱。

W.5.19 弱阴离子交换（WAX）固相萃取柱 II：填料为键合哌嗪的 N-乙烯基吡咯烷酮-二乙烯基苯共聚物，500 mg/6 mL，或其他等效固相萃取柱。

W.5.20 针头式过滤器：0.22 μm、0.45 μm，材质聚丙烯或尼龙膜。

W. 6 仪器和设备

W.6.1 采样瓶：聚丙烯或高密度聚乙烯材质。

W.6.2 液相色谱-三重四极杆质谱仪：液相色谱仪具备梯度洗脱功能，三重四极杆质谱仪配有电喷雾离子源（ESI），具备多反应监测（MRM）功能。

W.6.3 色谱柱：C₁₈（填料为十八烷基硅烷键合硅胶），填料粒径为 1.8 μm，柱长为 100 mm，内径为 2.1 mm。也可使用满足分析要求的其他性能相近的色谱柱。

W.6.4 捕集柱：C₁₈（填料为十八烷基硅烷键合硅胶），填料粒径为 1.8 μm，柱长为 50 mm，内径为 2.1 mm。也可使用满足捕集要求的其他性能相近的色谱柱。

W.6.5 冷冻干燥仪。

W.6.6 提取装置：水平振荡仪或其他性能相当的设备。

W.6.7 浓缩装置：氮吹仪、旋转蒸发仪或其他性能相当的设备。

W.6.8 天平：分度值为 0.01 g。

W.6.9 离心机。

W.6.10 涡旋振荡混匀器。

W.6.11 固相萃取装置：富集管路和固相萃取柱适配器均为聚丙烯或聚醚醚酮材质。

W.6.12 烧杯：聚丙烯或高密度聚乙烯材质。

W.6.13 量筒：聚丙烯或高密度聚乙烯材质。

W.6.14 容量瓶：聚丙烯或高密度聚乙烯材质。

W.6.15 注射器：聚丙烯或高密度聚乙烯材质。

W.6.16 进样瓶：聚丙烯材质，2 mL。

W.6.17 样品筛：不锈钢材质，0.25 mm（60 目）。

W.6.18 一般实验室常用仪器和设备。

W. 7 样品

W. 7.1 样品采集和保存

按照 HJ/T 20 和 HJ 298 的相关要求采集和保存固体废物样品。样品采集后，置于采样瓶（W.6.1）中，4℃ 以下冷藏避光密封保存，28 d 内完成分析。

W. 7.2 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。

W.7.3 试样的制备

W.7.3.1 提取与稀释

(1) 固态样品和不溶于水的油性液态样品的提取

称取 2 g (精确至 0.01 g) 制备好的样品 (W.7.2) 至 50 mL 聚丙烯离心管中, 加入 10 mL 氨水-甲醇混合溶液 (W.5.6)。用涡旋振荡混匀器 (W.6.10) 混合 1 min, 水平振荡仪 (W.6.6) 300 r/min 振荡 2 h, 用离心机 (W.6.9) 以 3000 r/min 离心 10 min, 转移上清液于另一离心管中。重复上述操作 1 次, 合并两次提取液。提取液经 0.45 μm 针头式过滤器 (W.5.20) 过滤后加入 80 mL 水, 使用乙酸 (W.5.2) 或氨水 (W.5.4) 调节 pH 为 6~8, 用水定容至 100 mL, 分取 10.0 mL, 待净化。

注 1: 高浓度固态和油性液态样品不宜直接减少取样量, 可定容提取液后减小分取体积后再进行净化。

(2) 溶于水的液态样品的提取

称取 2 g (精确至 0.01 g) 样品于盛有 80 mL 水的烧杯 (W.6.12) 中, 用乙酸 (W.5.2) 或氨水 (W.5.4) 调节 pH 至 6~8, 转移至 100 mL 容量瓶 (W.6.14), 用水定容, 分取 10.0 mL, 待净化。

注 2: 高浓度水溶性液态样品不宜直接减少取样量, 可定容后减小分取体积再进行净化。

W.7.3.2 净化

依次用 6 mL 氨水-甲醇混合溶液 (W.5.6)、6 mL 甲醇 (W.5.1) 和 6 mL 水活化固相萃取柱 I (W.5.18), 在活化过程中, 确保固相萃取柱 I (W.5.18) 中填料不暴露于空气中。提取液 (W.7.3.1) 以 3 mL/min~5 mL/min 的流速通过固相萃取柱。上样结束后, 依次使用 6 mL 水和 6 mL 乙酸铵缓冲液 (W.5.8) 淋洗固相萃取柱, 弃去淋洗液。用氮气吹扫或用固相萃取装置的真空泵干燥萃取柱 10 min, 去除萃取柱中的残留水分。使用 8 mL 甲醇 (W.5.1) 以 1 mL/min~3 mL/min 的流速淋洗固相萃取柱, 弃去淋洗液。使用 6 mL 氨水-甲醇混合溶液 (W.5.6) 以 1 mL/min~3 mL/min 的流速淋洗固相萃取柱, 收集洗脱液。

注: 高浓度或基体复杂的样品可使用弱阴离子交换固相萃取柱 II (W.5.19) 以防止填料穿透。

W.7.3.3 浓缩

用浓缩装置 (W.6.7) 将洗脱液 (W.7.3.2) 浓缩至近干, 加入 50.0 μL 内标标准使用液 (W.5.16), 用甲醇 (W.5.1) 定容至 1.0 mL, 混匀后经 0.22 μm 针头式过滤器 (W.5.20) 过滤至进样瓶中 (W.6.16), 密封、避光, 4℃ 以下冷藏保存, 28 d 内完成分析。

W.7.4 空白试样的制备

用石英砂 (W.5.17) 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, 按照与试样的制备 (W.7.3) 相同的步骤制备实验室空白试样。

W.8 分析步骤

W.8.1 仪器参考条件

W.8.1.1 液相色谱参考条件

使用甲醇 (W.5.1) 和乙酸铵水溶液 (W.5.7) 作为流动相。柱温: 35℃; 进样体积: 5.0 μL ; 流速: 0.3 mL/min; 梯度洗脱程序见表 W.1。

表 W.1 梯度洗脱程序

时间 (min)	甲醇 (%)	乙酸铵水溶液 (%)
0	30	70
7	60	40
13	95	5
16	95	5
16.1	30	70
20	30	70

W.8.1.2 质谱参考条件

电喷雾离子源 (ESI)：负离子模式；监测方式：多反应监测；毛细管电压：2500 V；真空接口温度：200℃；去溶剂气温度：350℃；雾化气流量：1.0 L/min；去溶剂气流量：15 L/min；反吹气流量：1.5 L/min；碰撞气流量：0.25 mL/min。多反应监测条件参见表 W.2。

表 W.2 目标物多反应监测参考条件

编号	化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	锥孔电压 (V)	碰撞电压 (V)
1	PFOS	499	99	150	60
			80*	150	55
2	¹³ C ₄ -PFOS (内标物)	503	99	150	60
			80*	150	55
3	PFOA	413	369*	90	20
			169	90	20
4	PFHxS	399	80*	160	54
			98.9	160	40

注：带*为定量离子。

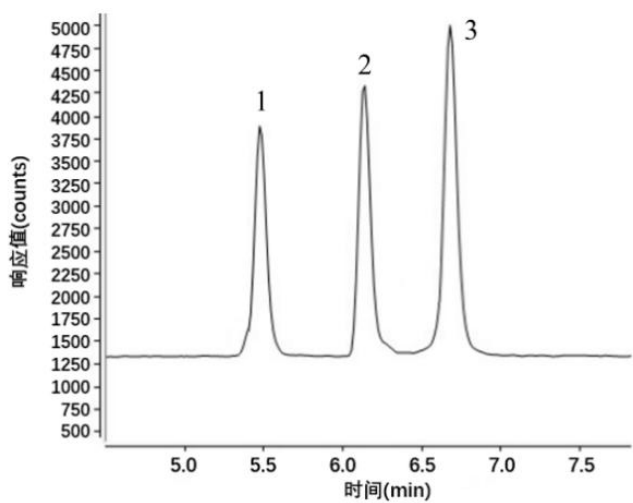
W.8.1.3 质谱仪的调谐

实验前应按照仪器说明书进行仪器调谐并确认仪器性能，仪器性能正常后进行样品测试。

W.8.2 校准

W.8.2.1 标准系列的配制与测定

移取适量 PFOS 标准使用液 (W.5.10)、PFOA 标准使用液 (W.5.12) 和 PFHxS 标准使用液 (W.5.14) 于 5 mL 容量瓶 (W.6.14) 中，用甲醇 (W.5.1) 定容，配制成浓度分别为 2.0 ng/mL、5.0 ng/mL、10.0 ng/mL、20.0 ng/mL、50.0 ng/mL、100.0 ng/mL 的标准系列 (此为参考浓度)，加入 250 μL 内标标准使用液 (W.5.16)。按照仪器参考条件 (W.8.1)，由低浓度到高浓度依次进样。记录各目标化合物、内标物的保留时间和定量离子峰面积。在推荐的仪器条件下，PFOS、PFOA 和 PFHxS 的总离子流色谱图参见图 W.1。



1——PFHxS; 2——PFOA; 3——PFOS、¹³C₄-PFOS (内标物)

图 W.1 PFOS、PFOA 和 PFHxS 总离子流色谱图 (ρ=10.0 ng/mL)

W. 8. 2. 2 平均相对响应因子计算

目标物的相对响应因子，按公式 (W.1) 计算。

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

式中：RRFi——标准溶液中第 i 点目标物的相对响应因子；

ρ_{IS} ——标准溶液中第 i 点内标物的质量浓度，ng/mL；

ρ_i ——标准溶液中第 i 点目标物的质量浓度，ng/mL；

A_{IS} ——标准溶液中第 i 点内标物定量离子的峰面积；

A_i ——标准溶液中第 i 点目标物定量离子的峰面积。

目标物的平均相对响应因子，按公式 (W.2) 计算。

$$\overline{RRF} = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_i}{n} \tag{W.2}$$

式中： $\overline{RRF}$ ——目标物的平均相对响应因子；

RRFi——标准溶液中第 i 点目标物的相对响应因子；

n ——标准系列点数。

W. 8. 3 试样测定

按照与标准系列的配制与测定 (W.8.2.1) 相同的仪器条件测定试样 (W.7.3)。

W. 8. 4 空白试验

按照与试样测定 (W.8.3) 相同的仪器条件测定空白试样 (W.7.4)。

W.9 结果计算与表示

W.9.1 定性分析

根据保留时间与离子丰度比进行定性分析,目标化合物保留时间应与样品中对应提取内标保留时间一致。比较样品中目标化合物*i*定性离子的相对丰度 K_{sam} 与浓度接近的标准溶液中定性离子相对丰度 K_{std} ,偏差 $\leq 30\%$ 时,即可判定为样品中存在目标物。

样品中某目标物定性离子的相对丰度,按公式(W.3)计算:

$$K_{sam} = \frac{A_{sam2}}{A_{sam1}} \times 100\% \quad (W.3)$$

式中: K_{sam} ——试样中某目标物定性离子的相对丰度, %;

A_{sam2} ——试样中某目标物定性离子的峰面积;

A_{sam1} ——试样中某目标物定量离子的峰面积。

标准溶液中某目标物定性离子的相对丰度,按公式(W.4)计算:

$$K_{std} = \frac{A_{std2}}{A_{std1}} \times 100\% \quad (W.4)$$

式中: K_{std} ——标准溶液中某目标物定性离子的相对丰度, %;

A_{std2} ——标准溶液中某目标物定性离子的峰面积;

A_{std1} ——标准溶液中某目标物定量离子的峰面积。

W.9.2 结果计算

W.9.2.1 试样中目标化合物质量浓度的计算

试样中目标物的质量浓度,按公式(W.5)计算。

$$\rho_i = \frac{A_i}{A_{IS}} \times \frac{\rho_{IS}}{\overline{RRF}} \quad (W.5)$$

式中: ρ_i ——试样中目标物*i*的质量浓度, ng/mL;

A_i ——试样中目标物*i*定量离子的峰面积;

A_{IS} ——试样中内标物定量离子的峰面积;

ρ_{IS} ——试样中内标物添加的质量浓度, ng/mL;

$\overline{RRF}$ ——目标物的平均相对响应因子,无量纲。

W.9.2.2 样品中目标化合物含量的计算

固体废物样品中目标物的含量,按公式(W.6)计算。

$$w_i = \frac{\rho_i \times V}{m} \times D \quad (W.6)$$

式中: w_i ——固体废物样品中目标物*i*的含量, $\mu\text{g/kg}$;

ρ_i ——试样中目标物*i*的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

V ——试样的定容体积, mL;

m ——固体废物样品的称取量, g;

D ——稀释倍数。

W. 9.3 结果表示

测定结果最多保留 3 位有效数字，小数点后位数与方法检出限保持一致。

W. 10 准确度

W. 10.1 精密度

6 家实验室分别对污染土壤统一样品重复测定 6 次：PFOS、PFOA 和 PFHxS 的浓度水平分别为 2.54 mg/kg、0.21 mg/kg 和 1.43 mg/kg；实验室内相对标准偏差分别为 1.4%~4.9%、1.6%~8.9%和 1.8%~6.6%；实验室间相对标准偏差分别为 15.8%、13.1%和 12.5%；重复性限分别为 0.23 mg/kg、0.03 mg/kg 和 0.18 mg/kg；再现性限分别为 0.39 mg/kg、0.05 mg/kg 和 0.32 mg/kg。

W. 10.2 正确度

6 家实验室分别对加标浓度为 0.50 mg/kg 的污染土壤统一样品重复测定 6 次：PFOA、PFOS 和 PFHxS 的实验室内相对标准偏差分别为 12.5%、9.8%和 10.9%；加标回收率最终值分别为 84.8%±25.0%、100.7%±19.6%和 91.0%±21.8%。

6 家实验室分别对加标浓度为 5.00 mg/kg 的污染土壤统一样品重复测定 6 次：PFOA、PFOS 和 PFHxS 的实验室内相对标准偏差分别为 11.6%、15.4%和 16.5%；加标回收率最终值分别为 89.4%±23.2%、99.0%±30.8%和 93.9%±33.0%。

W. 11 质量保证和质量控制

W. 11.1 空白试验

每 20 个或每批次样品（<20 个）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。

W. 11.2 校准

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 。使用平均相对响应因子校准时，相对响应因子的相对标准偏差应 $\leq 20\%$ 。

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。

W. 11.3 平行样

每 20 个或每批次样品（<20 个）应至少测定 1 个平行样品，平行样测定结果的相对偏差应在 $\pm 50\%$ 以内。

W. 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%~140%之间。

W. 12 注意事项

玻璃容器可能吸附目标化合物，采样和分析过程中应避免使用玻璃材质器皿。

附 录 X

（资料性附录）

固体废物 多溴二苯醚和多溴联苯的测定 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。

X.1 适用范围

本方法规定了测定固体废物中多溴二苯醚和多溴联苯的气相色谱-质谱法。

本方法适用于固体废物中多溴二苯醚和多溴联苯的测定。

当取样量为 5 g，定容体积为 1 mL 时，十溴二苯醚的方法检出限为 0.4 mg/kg，测定下限为 1.6 mg/kg；六溴联苯的方法检出限为 0.02 mg/kg，测定下限为 0.08 mg/kg。

X.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 782 固体废物 有机物的提取 加压流体萃取法

X.3 方法原理

采用加压流体萃取或索氏抽提方式提取固体废物中的多溴二苯醚和多溴联苯，萃取液经净化、浓缩、定容后，用气相色谱分离，质谱检测。根据保留时间、碎片离子质荷比及丰度比定性，使用选择离子检测，内标法定量。

X.4 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

X.4.1 二氯甲烷（CH₂Cl₂）：农残级。

X.4.2 正己烷（C₆H₁₄）：农残级。

X.4.3 甲醇（CH₃OH）：农残级。

X.4.4 丙酮（CH₃COCH₃）：农残级。

X.4.5 氢氧化钠（NaOH）：优级纯。

X.4.6 硫酸（H₂SO₄）： $w \in [95.0\%, 98.0\%]$ ，优级纯。

X.4.7 硝酸（HNO₃）： $\rho = 1.4 \text{ g/mL}$ ， $w \in [65.0\%, 68.0\%]$ ，优级纯。

X.4.8 无水硫酸钠 (Na_2SO_4)：优级纯。

在马弗炉中 450°C 下灼烧 4 h，冷却至室温后装入磨口玻璃瓶中，置于干燥器中保存。

X.4.9 硝酸溶液。

硝酸 (X.4.7) 和实验用水按 1:9 的体积比混合。

X.4.10 氢氧化钠溶液。

取 50 g 氢氧化钠 (X.4.5) 溶于少量水中，用水稀释至 1 L。

X.4.11 多溴二苯醚和六溴联苯标准贮备液：BDE-28、BDE-47、BDE-99、BDE-100、BDE-153、PBB-153、BDE-154 和 BDE-183 的浓度为 20.0 mg/L，BDE-209 的浓度为 200 mg/L。

以壬烷为溶剂，用标准物质配制。也可直接购买市售有证标准溶液，按标准溶液证书要求保存。

X.4.12 多溴二苯醚和多溴联苯使用液：BDE-28、BDE-47、BDE-99、BDE-100、BDE-153、PBB-153、BDE-154 和 BDE-183 的浓度为 2.0 mg/L，BDE-209 的浓度为 20.0 mg/L。

移取 100 μL 多溴二苯醚和多溴联苯标准贮备液 (X.4.11) 至 1.5 mL 进样小瓶中，加入 900 μL 正己烷 (X.4.2)，混匀。临用现配。

X.4.13 碳同位素标记 PCB-209 进样内标标准储备液： $\rho=50.0$ mg/L。

可购买市售有证标准溶液，组分为碳同位素标记的 PCB-209 ($^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-209)，按标准溶液证书要求保存。

X.4.14 碳同位素标记 PCB-209 进样内标使用液： $\rho=5.00$ mg/L。

移取 1.00 mL 的 $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-209 标准贮备液 (X.4.13) 至 10 mL 容量瓶中，用正己烷 (X.4.2) 定容至标线，混匀。 4°C 以下密封，可保存 3 个月。

X.4.15 4,4'-滴滴涕 (p,p' -DDT) 标准贮备液： $\rho=100$ mg/L。

可购买市售有证标准溶液，溶剂为甲醇，按标准溶液证书要求保存。

X.4.16 4,4'-滴滴涕标准使用液： $\rho=5.00$ mg/L。

移取 50 μL 的 p,p' -DDT 标准贮备液 (X.4.15) 至 1.5 mL 进样瓶中，加入 950 μL 正己烷 (X.4.2)，混匀。临用现配。

X.4.17 十氟三苯基膦 (DFTPP) 标准储备溶液： $\rho=1000$ mg/L。

可购买市售有证标准溶液，溶剂为甲醇，按标准溶液证书要求保存。

X.4.18 十氟三苯基膦 (DFTPP) 标准使用液： $\rho=50.0$ mg/L。

移取 50 μL 十氟三苯基膦标准溶液 (X.4.17) 至 1.5 mL 进样瓶中，加入 950 μL 正己烷 (X.4.2)，混匀。临用现配。

X.4.19 硅胶：75 μm ~180 μm (200 目~80 目)。

一定量的硅胶置于烧杯中，加入适量甲醇 (X.4.3) 使其液面高于硅胶层 1 cm~2 cm，玻璃棒搅拌 1 min~2 min 后弃去甲醇。重复该清洗步骤 2 次，使用二氯甲烷 (X.4.1) 继续清洗 2 次，弃去二氯甲烷。硅胶在蒸发皿中摊开，厚度小于 10 mm。待二氯甲烷挥发完全后，硅胶在 130°C 下干燥 16 h，在干燥器中冷却 30 min，装入试剂瓶中密封，保存在干燥器中。

X.4.20 硅藻土：850 μm ~1200 μm (20 目~15 目)。

在马弗炉中 450°C 下灼烧 4 h，冷却至室温后装入磨口玻璃瓶中，置于干燥器中保存。

X.4.21 佛罗里硅土：75 μm ~180 μm (200 目~80 目)。

在马弗炉中 450℃ 下灼烧 4 h，冷却至室温后装入磨口玻璃瓶中，置于干燥器中保存。

X.4.22 氢氧化钠硅胶。

取硅胶（X.4.19）98 g 至玻璃分液漏斗中，逐滴加入氢氧化钠溶液（X.4.10）40 mL，充分振摇后通过减压旋转蒸发，真空干燥等方式除去碱性硅胶中的大部分水分，使硅胶变成粉末状。将所制成的硅胶装入试剂瓶密封，保存在干燥器中。

X.4.23 硫酸硅胶。

取硅胶（X.4.19）56 g 至玻璃分液漏斗中，逐滴加入硫酸（X.4.6）44 g，充分振摇使硅胶变成粉末状。将所制成的硅胶装入试剂瓶密封，保存在干燥器中。

X.4.24 铜粉（Cu）：99.5%。

使用前浸泡于硝酸溶液（X.4.9）中 10 min 去除表面氧化层，用蒸馏水洗涤至中性后再依次用甲醇（X.4.3）和正己烷（X.4.2）洗涤 3 次，加正己烷（X.4.2）密封保存。

X.4.25 石英丝或石英棉。

在马弗炉内 450℃ 灼烧 4 h，冷却至室温后密封保存。

X.4.26 石英砂：粒径 150 μm～850 μm（100 目～20 目）。

450℃ 下灼烧 4 h，冷却后置于具塞磨口瓶中密封保存。

X.4.27 二氯甲烷-正己烷混合溶剂 I。

用二氯甲烷（X.4.1）和正己烷（X.4.2）按 1:4 的体积比混合。

X.4.28 二氯甲烷-正己烷混合溶剂 II。

用二氯甲烷（X.4.1）和正己烷（X.4.2）按 1:1 的体积比混合。

X.4.29 丙酮-正己烷混合溶剂。

用丙酮（X.4.4）和正己烷（X.4.2）按 1:1 的体积比混合。

X.4.30 高纯氦气：纯度≥99.999%。

X.4.31 氮气：纯度≥99.99%。

X.5 仪器和设备

X.5.1 采样瓶：广口棕色玻璃瓶或带聚四氟乙烯衬垫瓶盖的螺口棕色玻璃瓶。

X.5.2 气相色谱-质谱仪：进样口具分流/不分流和脉冲/高压进样功能。

X.5.3 色谱柱 I：15 m（柱长）×0.25 mm（内径）×0.1 μm（膜厚），固定相为 5% 苯基-甲基聚硅氧烷的熔融石英毛细管柱，或选用其他等效的色谱柱，用于十溴二苯醚的分析。

X.5.4 色谱柱 II：30 m（柱长）×0.25 mm（内径）×0.1 μm（膜厚），固定相为 5% 苯基-甲基聚硅氧烷的熔融石英毛细管柱，或选用其他等效的色谱柱，用于除十溴二苯醚外其他目标化合物的分析。

X.5.5 提取装置：加压流体萃取仪（备多规格萃取池）或索氏提取器（备石英滤筒，使用前在马弗炉中 450℃ 下灼烧 4 h）。

X.5.6 浓缩装置：氮吹仪、旋转蒸发仪或其他性能相当的设备。

X.5.7 玻璃层析柱管：内径 8 mm，长 200 mm 的玻璃填充柱管。

X.5.8 收集瓶：茄形瓶或梨形瓶（抛光标准口）。

X.5.9 滴液漏斗：配套层析柱用，滴液接口为抛光玻璃口。

X.5.10 样品筛：不锈钢材质，0.25 mm（60 目）。

X.5.11 一般实验室常用仪器和设备。

X.6 样品

X.6.1 样品采集和保存

按照 HJ/T 20 和 HJ 298 的相关要求采集和保存固体废物样品。样品采集后，置于采样瓶（X.5.1）中，4℃ 以下冷藏避光密封保存，28 d 内完成分析。

X.6.2 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。

X.6.3 试样的制备

X.6.3.1 提取

（1）固态样品和不溶于水的油性液态样品的提取

加压流体萃取：称取 5 g（精确至 0.01 g）固体废物样品（X.6.2）装入加压流体萃取仪合适的萃取池中。按以下参考条件进行萃取：加热温度 100℃；静态萃取时间为 10 min；萃取压力为 1.034×10^7 Pa（1500 psi）；萃取循环次数 2~3 次。萃取溶剂为二氯甲烷-正己烷混合溶剂 II（X.4.28）。

索氏提取：称取 5 g（精确至 0.01 g）固体废物样品（X.6.2）装入石英滤筒进行索氏提取，萃取溶剂为二氯甲烷-正己烷混合溶剂 II（X.4.28），萃取时间 18 h~24 h，每小时 4~6 个循环。

（2）溶于水的液态样品的制备

称取 5 g（精确至 0.01 g）样品于盛有 80 mL 水的分液漏斗中，调节 pH 至 6~8，用 20 mL 正己烷萃取，重复一次，合并萃取液，待浓缩。

注：高浓度水溶性液态固体废物样品不宜直接减少取样量，可定容萃取液后适分取后再进行浓缩。

X.6.3.2 浓缩与脱水

萃取液完全转移至收集瓶（X.5.8）中，用浓缩装置（X.5.6）浓缩至约 2 mL，加入 10 mL 正己烷（X.4.2）继续浓缩至约 2 mL，该步骤重复 1~2 次，直至萃取液完全转化为正己烷。如果萃取液中存在明显水分需要进行脱水。在玻璃漏斗中垫一块石英棉（X.4.25），铺加约 5 g 左右的无水硫酸钠（X.4.18），萃取溶液完全转移至玻璃漏斗中脱水，使用 10 mL 正己烷依次淋洗漏斗两次，萃取液和淋洗液合并至收集瓶（X.5.8）中。

X.6.3.3 净化

（1）除硫

若萃取液中含有硫单质，加入 1 g~2 g 铜粉（X.4.24），轻轻振摇后静置，用玻璃滴管吸取萃取液并转移至新的收集瓶中；用 1 mL~2 mL 正己烷（X.4.2）清洗收集瓶及铜粉 2 次，清洗液转移合并萃取液。

（2）硫酸净化

如果萃取液颜色较深，应使用硫酸净化。将萃取液完全转移至 100 mL 分液漏斗中，加入 10 mL~20 mL 硫酸（X.4.6），振荡后静置 10 min，保留有机相。根据硫酸层颜色的深浅重复操作 2~4 次，直

到硫酸层的颜色变浅或无色为止。有机相中加入 50 mL 的蒸馏水振摇、静置 10 min，弃去水相。重复上述步骤 2~4 次至水相呈中性。有机相经装有石英丝或石英棉 (X.4.25) 和无水硫酸钠 (X.4.18) 的锥形漏斗脱水，收集至收集瓶 (X.5.8) 中，用浓缩装置 (X.5.6) 浓缩至约 5 mL。

注：在硫酸净化过程中，须防止发热爆炸，加硫酸后先慢慢轻摇，不断放气，再稍剧烈振摇。

(3) 复合硅胶柱净化

在玻璃层析柱管 (X.5.7) 底部垫一小团石英棉或石英丝 (X.4.25)，加入适量正己烷 (X.4.2)。依次装填无水硫酸钠 (X.4.18) 1 g，硅胶 (X.4.19) 1 g，弗罗里硅土 (X.4.21) 2 g，硅胶 (X.4.19) 1 g，氢氧化钠硅胶 (X.4.22) 3 g，硅胶 (X.4.19) 1 g，硫酸硅胶 (X.4.23) 8 g，硅胶 (X.4.19) 1 g，无水硫酸钠 (X.4.18) 1 g，复合硅胶柱装填示意图见图 X.1。流出正己烷溶液，使正己烷液面刚好与硅胶柱上层无水硫酸钠齐平。将萃取液完全转移到复合硅胶柱上，并将滴液漏斗 (X.5.9) 与该柱连接，用 120 mL 二氯甲烷-正己烷混合溶剂 I (X.4.27) 淋洗，调节淋洗速度约为 2.5 mL/min (大约 1 滴/s)，使用收集瓶 (X.5.8) 收集淋洗液。

注：市售成品复合硅胶柱可以用于样品净化，净化前需要通过实验室验证。

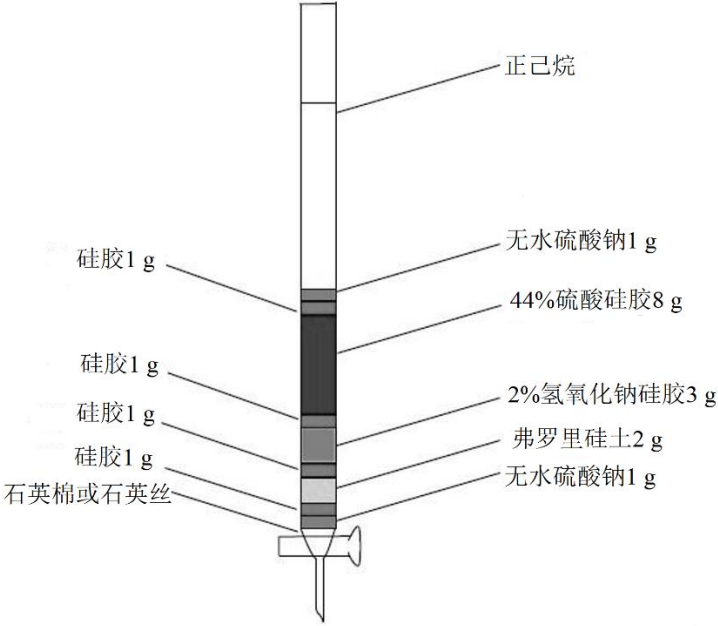


图 X.1 复合硅胶柱的装填示意图

X. 6. 3. 4 浓缩

用浓缩装置 (X.5.6) 将淋洗液浓缩至约 2 mL，加入 10 mL 正己烷 (X.4.2) 继续浓缩至约 2 mL，该步骤重复两次。将浓缩液完全转移至刻度试管中，使用浓缩装置 (X.5.6) 继续浓缩至低于 1 mL，加入碳同位素标记 PCB-209 标准使用液 (X.4.14) 20.0 μL，转移至进样瓶中定容至 1.0 mL，待测。

注：萃取液如果不能及时进行分析，应在 4℃ 下避光保存，30 d 内完成分析。

X. 6. 4 空白试样的制备

以石英砂 (X.4.26) 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，按照与试样的制备 (X.6.3) 相同的步骤制备空白试样。

X.7 分析步骤

X.7.1 仪器参考条件

X.7.1.1 气相色谱参考条件

进样口温度：270℃，脉冲或高压（120 kPa，1 min）不分流进样；载气流速：2.0 mL/min；进样体积：1.0 μL；柱箱温度：60℃（保持 1 min），以 30℃/min 升至 200℃（保持 1 min），以 10℃/min 升至 260℃，再以 30℃/min 升至 320℃保持 3 min。

X.7.1.2 质谱参考条件

离子源温度：230℃；传输线温度：300℃；离子化能量：70 eV。数据采集方式：选择离子检测。多溴二苯醚和多溴联苯的定量和定性离子基于全扫描获取的质谱图确定（参见表 X.1）。

表 X.1 化合物的定量和定性离子

序号	化合物	定量和定性离子（m/z）		
		定量离子	定性离子 1	定性离子 2
1	BDE-28	408	406	404
2	BDE-47	486	484	488
3	BDE-100	566	564	562
4	BDE-99	566	564	562
5	¹³ C ₁₂ -PCB-209（进样内标）	510	512	508
6	PBB-153	390	468	470
7	BDE-154	644	642	646
8	BDE-153	644	642	646
9	BDE-183	721.6	719.6	563.6
10	BDE-209	799	797	795

X.7.1.3 质谱系统调谐

仪器使用前，应进行质谱自动调谐，样品分析前及每运行 24 h 注入 1.0 μL DFTPP（X.4.18）对仪器整个系统进行检查。DFTPP 的关键离子丰度应符合表 X.2 要求。

表 X.2 DFTPP 关键离子丰度评价标准

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	基峰的 10%~80%	199	198 峰的 5%~9%
68	小于 69 峰的 2%	275	基峰的 10%~60%
70	小于 69 峰的 2%	365	大于 198 峰的 1%
127	基峰的 10%~80%	441	存在且小于 442 峰 24%
197	小于 198 峰的 2%	442	基峰，或大于 198 峰的 50%
198	基峰，或大于 442 峰的 50%	443	442 峰的 15%~24%

X.7.2 校准

X.7.2.1 标准系列的配制

取 6 个 1.5 mL 棕色进样小瓶，分别加入适量正己烷（X.4.2）、20.0 μL 碳同位素标记 PCB-209 使用液（X.4.14），各瓶再分别加入多溴二苯醚和多溴联苯使用液（X.4.12）1.0 μL 、2.5 μL 、10.0 μL 、25.0 μL 、50.0 μL 、100 μL ，总体积为 1 mL，配制参考质量浓度为 2.00 $\mu\text{g/L}$ 、5.00 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ 的标准系列。

X.7.2.2 校准曲线的建立

按照仪器参考分析条件（X.7.1），标准系列由低浓度到高浓度依次进行 GC-MS 测定。以目标化合物浓度为横坐标，以目标化合物与内标/提取内标定量离子响应值的比值与内标/提取内标浓度的乘积为纵坐标，建立校正曲线。在推荐的仪器条件下，多溴二苯醚和多溴联苯的总离子流色谱图参见图 X.2。

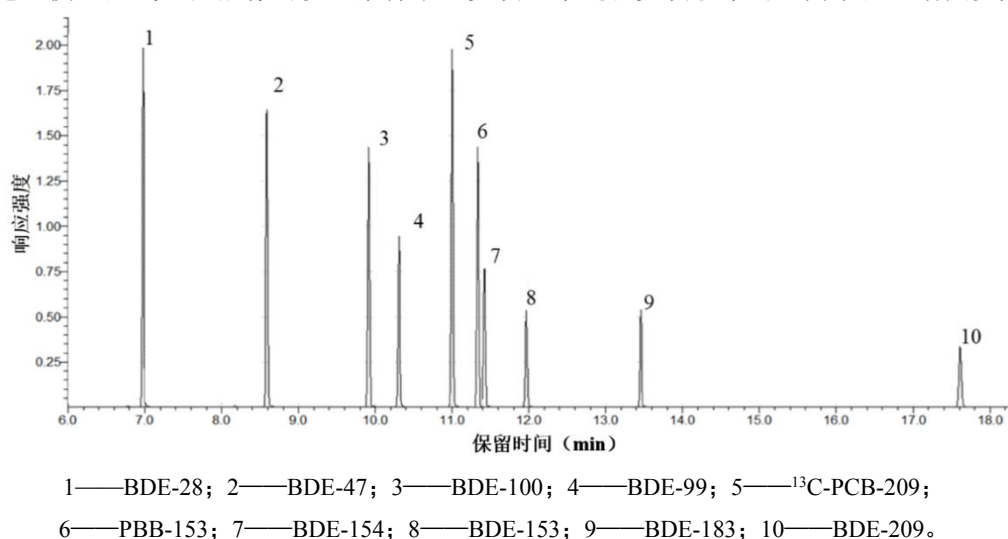


图 X.2 目标化合物的总离子流色谱图

X.7.3 试样测定

按照与校准曲线的建立（X.7.2）相同的仪器条件进行试样（X.6.3）的测定。

X.7.4 空白试验

按照与试样测定（X.7.3）相同的步骤进行空白试样（X.6.4）的测定。

X.8 结果计算与表示

X.8.1 定性分析

根据多溴二苯醚和多溴联苯与其碳同位素标记同类物的保留时间、碎片离子质荷比及其丰度比定性。试样中目标物定性离子和定量离子的相对丰度比与最近获得标准样品的相对丰度比较，相对偏差应小于 20%。

X.8.2 结果计算

X.8.2.1 相对响应因子的计算

目标物的相对响应因子，按公式（X.1）计算。

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

式中： RRF_i ——标准溶液中第 i 点目标物的相对响应因子；
 ρ_{IS} ——标准溶液中第 i 点内标物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；
 ρ_i ——标准溶液中第 i 点目标物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；
 A_{IS} ——标准溶液中第 i 点内标物定量离子的峰面积；
 A_i ——标准溶液中第 i 点目标物定量离子的峰面积。
目标物的平均相对响应因子，按公式（X.2）计算。

$$\overline{RRF} = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_i}{n} \tag{X.2}$$

式中： $\overline{RRF}$ ——目标物的平均相对响应因子；
 RRF_i ——标准溶液中第 i 点目标物的相对响应因子；
 n ——标准系列点数。

X. 8. 2. 2 目标化合物的计算

试样中目标物的质量浓度，按公式（X.3）计算。

$$\rho_i = \frac{A_i}{A_{IS}} \times \frac{\rho_{IS}}{\overline{RRF}} \tag{X.3}$$

式中： ρ_i ——试样中目标物 i 的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；
 A_i ——试样中目标物 i 定量离子的峰面积；
 A_{IS} ——试样中内标物定量离子的峰面积；
 ρ_{IS} ——试样中内标物添加的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；
 $\overline{RRF}$ ——目标物的平均相对响应因子，无量纲。

X. 8. 2. 3 样品中目标化合物含量的计算

固体废物样品中目标化合物的含量，按公式（X.4）计算。

$$w_i = \frac{\rho_i \times V}{m} \times D \tag{X.4}$$

式中： w_i ——固体废物样品中目标物 i 的含量， $\mu\text{g/kg}$ ；
 ρ_i ——试样中目标物 i 的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；
 V ——试样的定容体积， mL ；
 m ——固体废物样品的称取量， g ；
 D ——稀释倍数。

X. 8. 3 结果表示

测定结果小数点位数与方法检出限保持一致，最多保留 3 位有效数字。

X. 9 准确度

X. 9. 1 精密度

6 家实验室分别对加标浓度为 0.50 mg/kg 、5.00 mg/kg 的固体废物统一样品重复测定 6 次：六溴联

苯和十溴二苯醚实验室内相对标准偏差分别为 4.0%~10.1%、3.3%~11.6%，实验室间相对标准偏差分别为 6.8%~16.8%、13.8%~23.9%，重复性限分别为 0.08 mg/kg~0.89 mg/kg、0.10 mg/kg~1.24 mg/kg，再现性限分别为 0.14 mg/kg~1.78 mg/kg、0.17 mg/kg~1.98 mg/kg。

X.9.2 正确度

6 家实验室分别对加标浓度为 0.50 mg/kg、5.00 mg/kg 的固体废物统一样品重复测定 6 次：六溴联苯回收率范围分别为 88.8%~127%、84.0%~97.0%，加标回收率最终值分别为 95.1%±32%、90.6%±12.4%；十溴二苯醚加标回收率范围分别为 68.4%~123%、75.0%~104%，加标回收率最终值分别为 85.2%±40.3%、89.7%±24.8%。

X.10 质量保证和质量控制

X.10.1 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。

X.10.2 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 $\pm 30\%$ 以内。

X.10.3 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 $\pm 50\%$ 以内。

X.10.4 基体加标

每 20 个或每批次（<20 个）样品应至少分析测定 1 个基体加标样品，加标回收率应在 60%~130%。

X.10.5 性能检查

样品分析前以及每运行 24 h，应对气相色谱系统进行检查，注入 1.0 μL p,p'-DDT 标准使用液(X.4.16)，使用全扫描方式测定，按公式 (X.5) 计算其降解率。若 p,p'-DDT 的降解率 $\geq 20\%$ ，应对进样口和色谱柱进行维护。更换气相系统的衬管和进样隔垫，并截除色谱柱进样口端 10 cm~30 cm 后重新检查气相色谱系统，当 p,p'-DDT 的降解率 $< 20\%$ 时方可继续测定。

$$\text{p,p'-DDT 降解率}\% = \frac{(\text{p,p' DDD} + \text{p,p' DDE})\text{的峰面积}}{(\text{p,p' DDT} + \text{p,p' DDD} + \text{p,p' DDE})\text{的峰面积}} \times 100 \quad (\text{X.5})$$

X.11 注意事项

BDE-209 在气相系统的进样口和色谱柱中容易发生降解，必须选用柱长 $\leq 15\text{ m}$ 、膜厚为 0.1 μm 的毛细管色谱柱，进样方式必须采用脉冲或高压进样方式。