

HJ

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 760-2015

固体废物 挥发性有机物的测定 顶空-气相色谱法

Solid waste—Determination of volatile organic compounds

— Headspace-gas chromatography method

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2015-10-22 发布

2015-12-01 实施

环 境 保 护 部

发布

希科检测
www.cirs-ck.com
咨询热线：4006-721-723
邮箱：test@cirs-group.com

目 次

前 言	II
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 方法原理	1
4 试剂和材料	1
5 仪器和设备	2
6 样品	2
7 分析步骤	4
8 结果计算与表示	4
9 精密度和准确度	6
10 质量保证和质量控制	7
11 废物处理	7
12 注意事项	7
附录 A (规范性附录) 方法的检出限和测定下限	9
附录 B (资料性附录) 方法的精密度和准确度	11

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》，保护环境，保障人体健康，规范固体废物中挥发性有机物的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定固体废物中挥发性有机物的顶空-气相色谱法。

本标准为首次发布。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B 为资料性附录。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：鞍山市环境监测中心站。

本标准验证单位：辽宁省环境监测实验中心、沈阳市环境监测中心站、大连市环境监测中心、哈尔滨市环境监测中心站、抚顺市环境监测中心站和辽阳市环境监测站。

本标准环境保护部 2015 年 10 月 22 日批准。

本标准自 2015 年 12 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

固体废物 挥发性有机物的测定 顶空—气相色谱法

警告：试验中所使用的试剂和标准溶液为易挥发的有毒化合物，配制过程应在通风柜中进行操作；应按规定要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定固体废物中挥发性有机物的顶空—气相色谱法。

本标准适用于固体废物和固体废物浸出液中 37 种挥发性有机物的测定。其它挥发性有机物如果通过验证也适用于本标准。

固体废物样品量为 2 g 时，37 种目标物的方法检出限为 0.003 mg/kg ~0.04 mg/kg，测定下限为 0.02 mg/kg ~0.2 mg/kg。固体废物浸出液体积为 10 ml 时，37 种目标物的方法检出限为 0.6 μ g/L ~10.2 μ g/L，测定下限为 2.4 μ g/L ~40.8 μ g/L。详见附录 A。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

HJ/T 20	工业固体废物采样制样技术规范
HJ/T 298	危险废物鉴别技术规范
HJ/T 299	固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法
HJ/T 300	固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法

3 方法原理

在一定的温度下，顶空瓶内样品中挥发性有机物向液上空间挥发，产生蒸汽压，在气液固三相达到热力学动态平衡后，气相中的挥发性有机物经气相色谱分离，用火焰离子化检测器检测。以保留时间定性，外标法定量。

4 试剂和材料

4.1 实验用水：二次蒸馏水或通过超纯水仪制备的水。使用前需经过空白试验，确认在目标物的保留时间区间内无干扰色谱峰出现。

4.2 甲醇 (CH₃OH)：农残级或相当级别。通过空白试验，确认在目标物的保留时间区间内无干扰色谱峰出现。

4.3 氯化钠 (NaCl)：优级纯。

在马弗炉（或箱式电炉）中 400 °C 灼烧 4 h，置于干燥器中冷却至室温，转移至磨口玻璃瓶中保存。

4.4 磷酸 (H₃PO₄)：优级纯。

4.5 饱和氯化钠溶液

量取 500 ml 实验用水（4.1），滴加几滴磷酸（4.4）调节 pH≤2，加入 180 g 氯化钠（4.3），溶解并混匀。于 4 °C 下保存，可保存 6 个月。

4.6 标准贮备液： $\rho=1\ 000\ mg/L\sim5\ 000\ mg/L$ 。

可直接购买有证标准溶液，也可用标准物质配制。

4.7 标准使用液： $\rho=10 \text{ mg/L} \sim 100 \text{ mg/L}$ 。

目标物的标准使用液保存于密实瓶中，保存期为一个月，或参照制造商说明配制。

4.8 石英砂：分析纯。20 目~50 目。

使用前需通过检验，确认无目标化合物或目标化合物浓度低于方法检出限。

4.9 载气：高纯氮气（ $\geq 99.999\%$ ），经脱氧剂脱氧、分子筛脱水。

4.10 燃气：高纯氢气（ $\geq 99.999\%$ ），经分子筛脱水。

4.11 助燃气：空气，经硅胶脱水、活性炭脱有机物。

注 1：以上所有标准溶液均以甲醇为溶剂，配制或开封后的标准溶液应置于密实瓶中，4 °C 以下避光保存，保存期一般为 30 d。使用前应恢复至室温、混匀。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱仪：具有毛细柱分流/不分流进样口，可程序升温，具火焰离子化检测器(FID)。

5.2 色谱柱：石英毛细管柱，柱 1：60 m × 0.25 mm，膜厚 1.4 μm (6%腈丙基、94%二甲基聚硅氧烷固定液)，也可使用其它等效毛细柱。柱 2：30 m × 0.32 mm，膜厚 0.25 μm (聚乙二醇 20 M)，也可使用其它等效毛细柱。

5.3 自动顶空进样器：顶空瓶 (22 ml)、密封垫 (聚四氟乙烯/硅氧烷)、瓶盖 (螺旋盖或一次使用的压盖)。

5.4 往复式振荡器：振荡频率 150 次/min，可固定顶空瓶。

5.5 天平：精度为 0.01 g。

5.6 采样瓶：具聚四氟乙烯-硅胶衬垫螺旋盖的 60 ml 或 200 ml 的螺纹棕色广口玻璃瓶。

5.7 采样器材：铁铲和不锈钢药勺。

5.8 便携式冷藏箱：容积 20 L，温度 4 °C 以下。

5.9 一次性巴斯德玻璃吸液管。

5.10 微量注射器：5 μl 、10 μl 、25 μl 、100 μl 、500 μl 、1000 μl 。

5.11 棕色密实瓶：2 ml，具聚四氟乙烯衬垫和实芯螺旋盖。

5.12 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 样品的采集与保存

6.1.1 按照 HJ/T 20 和 HJ/T 298 的相关规定进行固体废物样品的采集和保存。采集样品的工具应用铁铲和不锈钢药勺 (5.7)。所有样品均应至少采集 3 份代表性样品。

6.1.2 用铁铲和不锈钢药勺 (5.7) 将样品尽快采集到采样瓶 (5.6) 中，并尽量填满。快速清除掉采样瓶 (5.6) 螺纹及外表面上粘附的样品，密封采样瓶 (5.6)。置于便携式冷藏箱 (5.8) 内，带回实验室。

6.1.3 样品送入实验室后应尽快分析。若不能立即分析，在 4 °C 以下密封避光保存，保存期限不超过 14 d。样品存放区域应无有机物干扰。

注 2：当样品中挥发性有机物浓度大于 1 000 $\mu\text{g/kg}$ 时，视该样品为高含量样品。

注 3：样品采集时切勿搅动固体废物，以免造成固体废物中有机物的挥发。

注 4：必要时，可在采样现场使用用于挥发性有机物测定的便携式仪器对样品进行浓度高低的初筛。

6.2 试样的制备

6.2.1 固体废物低含量试样

实验室内取出采样瓶（5.6），待恢复至室温后，称取 2 g（精确至 0.01 g）样品置于顶空瓶（22 ml）中，迅速向顶空瓶（22 ml）中加入 10.0 ml 饱和氯化钠溶液（4.5），立即密封，在往复式振荡器（5.4）上以 150 次/ min 的频率振荡 10 min，待测。

6.2.2 固体废物高含量试样

如果现场初步筛选挥发性有机物为高含量或低含量测定结果大于 1 000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时，应视为高含量试样。高含量试样制备如下：取出采样瓶（5.6），待恢复至室温后，称取 2 g（精确至 0.01 g）样品置于顶空瓶（22 ml）中，迅速向顶空瓶（22 ml）中加入 10.0 ml 甲醇（4.2），立即密封，在往复式振荡器（5.4）上以 150 次/ min 的频率振荡 10 min。静置沉降后，用一次性巴斯德玻璃吸液管（5.9）移取约 1 ml 提取液至 2 ml 棕色密实瓶（5.11）中。该提取液可置于冷藏箱内 4 °C 下保存，保存期为 14 d。

在分析之前将提取液恢复到室温后，向空的顶空瓶（22 ml）中加入 2 g（精确至 0.01 g）石英砂（4.8）、10.0 ml 饱和氯化钠溶液（4.5）和 0.010~0.100 ml 甲醇提取液。立即密封，在往复式振荡器（5.4）上以 150 次/ min 的频率振荡 10 min，待测。

注 5：若甲醇提取液中挥发性有机物浓度较高，可通过加入甲醇进行适当稀释。

注 6：若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。

6.2.3 固体废物浸出液试样

称取干基质量为 40~50 g 固体废物样品，按照 HJ/T 299 方法制备固体废物水浸出液试样，称取干基质量为 20~25 g 固体废物样品，按照 HJ/T 300 方法制备固体废物醋酸浸出液试样。取 10.0 ml 浸出液移入顶空瓶（22 ml）中，立即密封，待测。

6.3 空白试样的制备

6.3.1 固体废物运输空白试样

采样前在实验室将 10.0 ml 饱和氯化钠溶液（4.5）和 2 g（精确至 0.01 g）石英砂（4.8）放入顶空瓶（22 ml）中密封，将其带到采样现场。采样时不开封，之后随样品运回实验室，在往复式振荡器（5.4）上以 150 次/ min 的频率振荡 10 min，待测。

6.3.2 固体废物低含量空白试样

称取 2 g（精确至 0.01 g）石英砂（4.8）代替低含量样品，按照 6.2.1 步骤制备低含量空白试样。

6.3.3 固体废物高含量空白试样

称取 2 g（精确至 0.01 g）石英砂（4.8）代替高含量样品，按照 6.2.2 步骤制备高含量空白试样。

6.3.4 固体废物浸出液空白试样

按照 HJ/T 299 或 HJ/T 300 的浸提方法，取 10.0 ml 浸提剂置于顶空瓶中，立即密封，待测。

7 分析步骤

7.1 仪器参考条件

不同型号顶空进样器和气相色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。本标准推荐仪器参考条件如下:

7.1.1 顶空进样器参考条件

加热平衡温度 85 °C; 加热平衡时间 50 min; 取样针温度 100 °C; 传输线温度 110 °C; 传输线为经过去活处理, 内径 0.32 mm 的石英毛细管柱; 压力化平衡时间 1 min; 进样时间 0.2 min; 拔针时间 0.4 min。

注 7: 也可以采用其它进样方式。

7.1.2 气相色谱仪参考条件

程序升温: 40 °C (保持 5 min) $\xrightarrow{8\text{ °C/min}}$ 100 °C (保持 5 min) $\xrightarrow{6\text{ °C/min}}$ 200 °C (保持 10 min); 进样口温度: 220 °C; 检测器温度: 240 °C; 载气: 氮气; 柱流量: 1.0 ml/min; 氢气流量: 45 ml/min; 空气流量: 450 ml/min; 进样方式: 分流进样; 分流比: 10: 1。

7.2 校准曲线绘制

7.2.1 固体废物的校准曲线绘制

分别向 5 支顶空瓶 (22 ml) 中依次加入 2 g (精确至 0.01 g) 石英砂 (4.8)、10.0 ml 饱和氯化钠溶液 (4.5), 再向各瓶中加入一定量的标准使用液 (4.7), 立即密封, 配置目标化合物质量分别为 0.10 μg、0.20 μg、0.50 μg、1.00 μg 和 2.00 μg 的 5 点校准曲线系列。将配置好的校准曲线系列样品在往复式振荡器 (5.4) 上以 150 次/ min 的频率振荡 10 min, 按照仪器参考条件 (7.1) 依次进样分析, 以峰面积或峰高为纵坐标, 质量 (μg) 为横坐标, 绘制校准曲线。

7.2.2 固体废物浸出液的校准曲线绘制

分别向 5 支顶空瓶 (22 ml) 中加入 10.0 ml 浸提剂, 再向各瓶中加入一定量的标准使用液 (4.7), 立即密封, 配置目标化合物分别为 10.0 μg/L、20.0 μg/L、50.0 μg/L、100 μg/L 和 200 μg/L 的 5 点校准曲线系列。按照仪器参考条件 (7.1) 依次进样分析, 以峰面积或峰高为纵坐标, 浓度 (μg/L) 为横坐标, 绘制校准曲线。

7.3 测定

将制备好的试样 (6.2) 置于自动顶空进样器 (5.3) 上, 按照仪器参考条件 (7.1) 进行测定。

7.4 空白试验

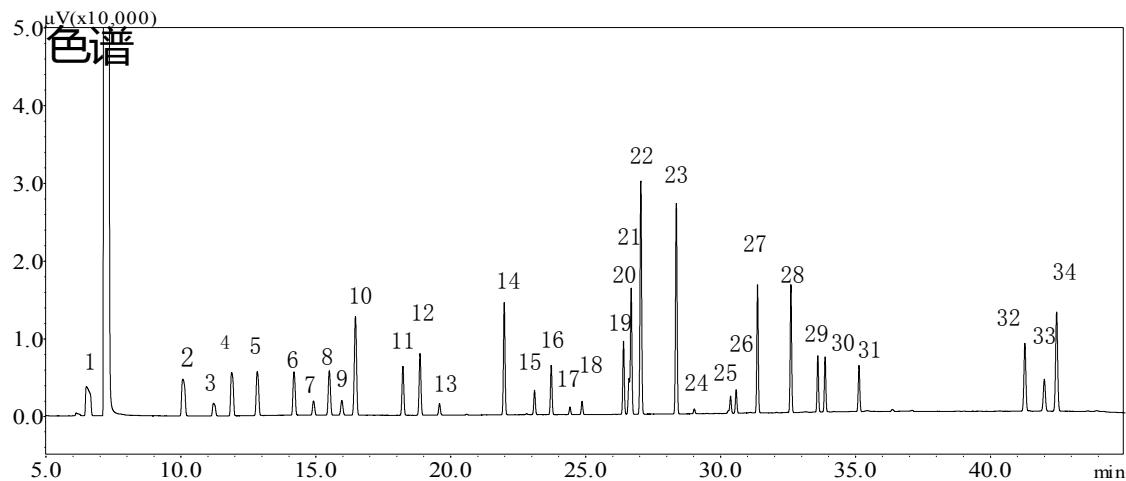
将制备好的空白试样 (6.3) 置于自动顶空进样器 (5.3) 上, 按照仪器参考条件 (7.1) 进行测定。

8 结果计算与表示

8.1 定性分析

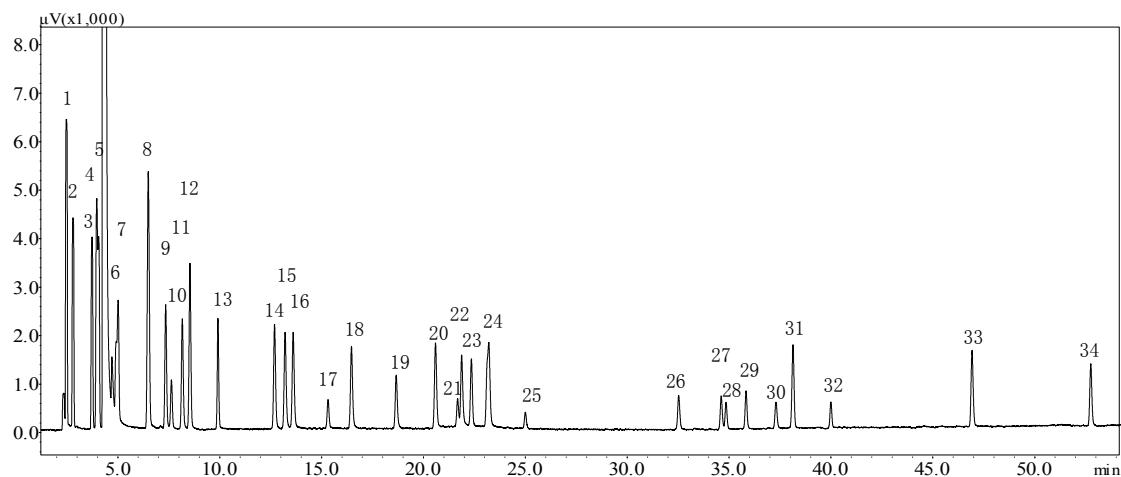
配制目标物浓度为 0.200 mg/L 的标准溶液, 使用色谱柱 1 进行分离, 按照自动顶空进样器和气相色谱仪参考条件进行测定, 以保留时间定性。色谱柱 1 分析挥发性有机物的标准色谱图见图 1, 色谱柱 2 分析挥发性有机物的标准色谱图见图 2。当使用本方法无法定性时,

可以采用色谱柱 2 或 GC/MS 进行辅助定性。



1-氯乙烯; 2-1,1-二氯乙烯; 3-二氯甲烷; 4-反-1,2-二氯乙烯; 5-1,1-二氯乙烷; 6-顺-1,2-二氯乙烯; 7-氯仿; 8-1,1,1-三氯乙烷; 9-四氯化碳; 10-1,2-二氯乙烷+苯; 11-三氯乙烯; 12-1,2-二氯丙烷; 13-溴二氯甲烷; 14-甲苯; 15-1,1,2-三氯乙烷; 16-四氯乙烯; 17-二溴一氯甲烷; 18-1,2-二溴乙烷; 19-氯苯; 20-1,1,1,2-四氯乙烷; 21-乙苯; 22- 间-二甲苯+对-二甲苯; 23-邻-二甲苯+苯乙烯; 24-溴仿; 25-1,1,2,2-四氯乙烷; 26-1,2,3-三氯丙烷; 27-1,3,5-三甲基苯; 28-1,2,4-三甲基苯; 29-1,3-二氯苯; 30-1,4-二氯苯; 31-1,2-二氯苯; 32-1,2,4-三氯苯; 33-六氯丁二烯; 34-萘

图 1 柱 1 分析 37 种挥发性有机物标准色谱图



1-氯乙烯; 2-顺-1,2-二氯乙烯+1,1-二氯乙烯; 3-反-1,2-二氯乙烯; 4-四氯化碳+1,1,1-三氯乙烷; 5-1,1-二氯乙烷; 6-二氯甲烷; 7-苯; 8-三氯乙烯; 9-四氯乙烯; 10-氯仿; 11-甲苯; 12-1,2-二氯丙烷; 13-1,2-二氯乙烷; 14-乙苯; 15-对-二甲苯; 16- 间-二甲苯; 17-溴二氯甲烷; 18-邻-二甲苯; 19-氯苯; 20-1,3,5-三甲基苯; 21-1,2-二溴乙烷; 22-苯乙烯; 23-1,1,1,2-四氯乙烷; 24-1,2,4-三甲基苯+1,1,2-三氯乙烷; 25-二溴一氯甲烷; 26-1,3-二氯苯; 27-1,4-二氯苯; 28-溴仿; 29-1,2,3-三氯丙烷; 30-1,2-二氯苯; 31-六氯丁二烯; 32-1,1,2,2-四氯乙烷; 33-1,2,4-三氯苯; 34-萘

图 2 柱 2 分析 37 种挥发性有机物标准色谱图

8.2 定量分析

目标化合物使用火焰离子化检测器检测，外标法定量。样品中挥发性有机物含量按公式（1）和公式（2）进行计算。

8.3 固体废物中挥发性有机物含量的结果计算

8.3.1 低含量固体废物中挥发性有机物的含量（mg/kg），按照公式（1）进行计算。

$$\omega = \frac{m_0}{m_1} \quad (1)$$

式中： ω ——样品中目标化合物的含量，mg/kg；

m_0 ——根据校准曲线计算出目标化合物的质量， μg ；

m_1 ——样品量（湿重），g。

8.3.2 高含量固体废物中挥发性有机物的含量（mg/kg），按照公式（2）进行计算。

$$\omega = \frac{m_0 \times 10.0 \times f}{m_1 \times V_s} \quad (2)$$

式中： ω ——样品中目标化合物的含量，mg/kg；

m_0 ——根据校准曲线计算出目标化合物的质量， μg ；

10.0——提取液体积，ml；

m_1 ——样品量（湿重），g；

V_s ——用于顶空测定的甲醇提取液体积，ml；

f ——萃取液的稀释倍数。

8.3.3 固体废物浸出液中挥发性有机物含量的结果计算

测定固体废物浸出液样品时，挥发性有机物的浓度直接从校准曲线查得，以 $\mu\text{g/L}$ 表示。

8.4 结果表示

测定结果小数位数和方法检出限保持一致，最多保留三位有效数字。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

六家实验室分别对浓度水平为 0.25 mg/kg（0.1 mg/kg）和 1.0 mg/kg（0.5 mg/kg）的固体废物样品进行了精密度测定，实验室内相对标准偏差范围分别为：1.5%~38.9%、1.1%~32.2%；实验室间相对标准偏差范围分别为：5.1%~26.8%、1.5%~29.8%；重复性限范围分别为：0.008 mg/kg~0.05 mg/kg、0.06 mg/kg~0.3 mg/kg；再现性限范围分别为：0.008 mg/kg~0.1 mg/kg、0.06 mg/kg~0.4 mg/kg。

六家实验室分别对浓度水平为 50 $\mu\text{g/L}$ （20 $\mu\text{g/L}$ ）和 200 $\mu\text{g/L}$ （100 $\mu\text{g/L}$ ）的固体废物水浸出液样品进行了精密度测定，实验室内相对标准偏差范围分别为：1.0%~9.9%、0.7%~9.2%；实验室间相对标准偏差范围分别为：0.3%~15.1%、0.1%~9.1%；重复性限范围分别为：1.2 $\mu\text{g/L}$ ~6.5 $\mu\text{g/L}$ 、4.1 $\mu\text{g/L}$ ~22.6 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限范围分别为：27.6 $\mu\text{g/L}$ ~104 $\mu\text{g/L}$ 、146 $\mu\text{g/L}$ ~447 $\mu\text{g/L}$ 。

六家实验室分别对浓度水平为 50 $\mu\text{g/L}$ （20 $\mu\text{g/L}$ ）和 200 $\mu\text{g/L}$ （100 $\mu\text{g/L}$ ）的固体废物

醋酸浸出液样品进行了精密度测定, 实验室内相对标准偏差范围分别为: 1.1%~9.8%、0.5%~9.7%; 实验室间相对标准偏差范围分别为: 0.02%~13.5%、0.8%~20.7%; 重复性限范围分别为: 1.5 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~7.3 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、2.8 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~24.7 $\mu\text{g}/\text{L}$; 再现性限范围分别为: 28.7 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~105 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、138 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~428 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

9.2 准确度

六家实验室对固体废物基体加标样品进行了测定, 样品加标含量为 0.25 mg/kg (0.10 mg/kg), 对应 37 种目标物的加标回收率范围为 13.0%~116%; 样品加标含量为 1.0 mg/kg (0.5 mg/kg), 对应 37 种目标物的加标回收率范围为 13.0%~106%。

六家实验室对固体废物水浸出液基体加标样品进行了测定, 样品加标含量 50 $\mu\text{g}/\text{L}$ (20 $\mu\text{g}/\text{L}$), 对应 37 种目标物的加标回收率范围为 90.7%~108%; 样品加标含量 200 $\mu\text{g}/\text{L}$ (100 $\mu\text{g}/\text{L}$), 对应 37 种目标物的加标回收率范围为 98.5%~108%。

六家实验室对固体废物醋酸浸出液基体加标样品进行了测定, 样品加标含量 50 $\mu\text{g}/\text{L}$ (20 $\mu\text{g}/\text{L}$), 对应 37 种目标物的加标回收率范围为 93.1%~110%; 样品加标含量 200 $\mu\text{g}/\text{L}$ (100 $\mu\text{g}/\text{L}$), 对应 37 种目标物的加标回收率范围为 89.2%~105%。

精密度和准确度汇总数据详见附录 B。

10 质量保证和质量控制

10.1 校准曲线

根据目标物的浓度和响应值绘制校准曲线, 其相关系数应大于 0.99, 若不能满足要求, 需更换色谱柱或采取其他措施, 然后重新绘制校准曲线。

10.2 校准确认

每批样品分析前或 24 h 之内, 利用标准曲线中间浓度点进行校准确认, 目标化合物的测定值与标准值间的相对偏差应≤20 %, 否则, 应重新绘制校准曲线。

10.3 样品

10.3.1 实验室空白试验分析结果中所有待测目标化合物浓度均应低于方法检出限。否则, 应查明原因, 及时消除, 至实验室空白测定结果合格后, 才能继续进行样品分析。

10.3.2 每批样品至少应采集一个运输空白样品。其分析结果应满足空白试验的控制指标 (10.3.1), 否则需查找原因, 排除干扰后重新采集样品分析。

10.3.3 每一批样品 (最多 20 个) 应测定一个空白加标样品、基体加标样品和基体加标平行样品, 实验室空白加标回收率在 80.0%~120% 之间, 浸出液样品的加标回收率在 70.0%~120% 之间。若固体废物样品回收率较低, 说明样品存在基体效应, 但平行加标样品回收率相对偏差不得超过 25%。

11 废物处理

实验产生的含挥发性有机物的危险废物应集中保管, 委托有资质的单位进行处理。

12 注意事项

12.1 为了防止通过采样工具污染, 采样工具在使用前要用甲醇、纯净水充分洗净。在采集其他样品时, 要注意更换采样工具和清洗采样工具, 以防止交叉污染。

12.2 样品的保存和运输过程中,要避免沾污,样品应放在密闭、避光的便携式冷藏箱(5.8)中冷藏贮存。

12.3 在分析过程中必要的器具、材料、药品等事先分析,确认其是否含有对分析测定有干扰目标物测定的物质。器具、材料可采用甲醇清洗,通过空白检验是否有干扰物质。

附录 A
(规范性附录)
方法的检出限和测定下限

当固体废物取样量为2 g时, 分析37种目标物的方法检出限和测定下限见附表A.1; 当固体废物样品浸出液为10 ml时, 分析37种目标物方法检出限和测定下限见附表A.1。

附表A.1 方法的检出限和测定下限

序号	化合物名称	英文名称	固体废物		固体废物浸出液	
			检出限 (mg/kg)	测定下限 (mg/kg)	检出限 (μ g/L)	测定下限 (μ g/L)
1	氯乙烯	vinyl chloride	0.02	0.08	2.8	11.2
2	1,1-二氯乙烯	1,1-dichloroethene	0.008	0.04	2.3	9.2
3	二氯甲烷	methylene chloride	0.04	0.2	3.0	12.0
4	反-1,2-二氯乙烯	trans-1,2-dichloroethene	0.007	0.03	3.1	12.4
5	1,1-二氯乙烷	1,1-dichloroethane	0.009	0.04	3.1	12.4
6	顺-1,2-二氯乙烯	cis-1,2-dichloroethene	0.009	0.04	2.8	11.2
7	氯仿	chloroform	0.02	0.08	2.9	11.6
8	1,1,1-三氯乙烷	1,1,1-trichloroethane	0.008	0.04	2.2	8.8
9	四氯化碳	carbon tetrachloride	0.03	0.2	4.5	18.0
10	1,2-二氯乙烷+苯	1,2-dichloroethane+benzene	0.02	0.08	3.5	14.0
11	三氯乙烯	trichloroethylene	0.02	0.08	2.2	8.8
12	1,2-二氯丙烷	1,2-dichloropropane	0.008	0.032	2.0	8.0
13	溴二氯甲烷	bromodichloromethane	0.03	0.2	5.2	20.8
14	甲苯	toluene	0.003	0.02	0.7	2.8
15	1,1,2-三氯乙烷	1,1,2-trichloroethane	0.02	0.08	3.3	13.2
16	四氯乙烯	tetrachloroethylene	0.01	0.04	2.8	11.2
17	二溴一氯甲烷	dibromochloromethane	0.03	0.2	10.2	40.8
18	1,2-二溴乙烷	1,2-dibromoethane	0.02	0.08	4.1	16.4
19	氯苯	chlorobenzene	0.003	0.02	0.8	3.2
20	1,1,1,2-四氯乙烷	1,1,1,2-tetrachloroethane	0.02	0.08	3.3	13.2
21	乙苯	ethylbenzene	0.003	0.02	0.7	2.8
22	间-二甲苯+对-二甲苯	m-xylene+p-xylene	0.004	0.02	1.0	4.0
23	邻-二甲苯+苯乙烯	o-xylene+ styrene	0.004	0.02	0.8	3.2
24	溴仿	bromoform	0.04	0.2	7.6	30.4
25	1,1,2,2-四氯乙烷	1,1,2,2-tetrachloroethane	0.02	0.08	4.7	18.8
26	1,2,3-三氯丙烷	1,2,3-trichloropropane	0.02	0.08	3.2	12.8
27	1,3,5-三甲基苯	1,3,5-trimethylbenzene	0.003	0.02	0.6	2.4
28	1,2,4-三甲基苯	1,2,4-trimethylbenzene	0.003	0.02	0.6	2.4

序号	化合物名称	英文名称	固体废物		固体废物浸出液	
			检出限 (mg/kg)	测定下限 (mg/kg)	检出限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)
29	1,3-二氯苯	1,3-dichlorobenzene	0.003	0.02	0.7	2.8
30	1,4-二氯苯	1,4-dichlorobenzene	0.003	0.02	0.7	2.8
31	1,2-二氯苯	1,2-dichlorobenzene	0.004	0.02	0.8	3.2
32	1,2,4-三氯苯	1,2,4-trichlorobenzene	0.005	0.02	1.4	5.6
33	六氯丁二烯	hexachlorobutadiene	0.02	0.08	3.1	12.4
34	萘	naphthalene	0.02	0.08	2.4	9.6

附录 B
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

附表B.1中给出了固体废物方法的重复性限、再现性限和加标回收率等精密度和准确度指标，附表B.2中给出了固体废物实验用水浸出液方法的重复性限、再现性限和加标回收率等精密度和准确度指标，附表B.3中给出了固体废物醋酸浸出液方法的重复性限、再现性限和加标回收率等精密度和准确度指标。

附表B.1 固体废物方法的精密度和准确度

序号	化合物名称	含量 (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)	加标回收 率 (%)	加标回收率最 终值 (%)
1	氯乙烯	0.249	1.5~7.5	8.3	0.04	0.07	93.3~116	99.6±16.5
		0.996	1.1~4.1	4.1	0.09	0.2	94.6~106	99.6±8.25
2	1,1-二氯乙 烯	0.233	1.9~7.8	6.6	0.03	0.05	88.3~104	93.2±12.3
		0.868	1.6~8.6	5.9	0.2	0.2	80.7~94.3	86.8±10.2
3	二氯甲烷	0.184	2.9~5.8	6.4	0.03	0.04	69.4~81.7	73.7±9.41
		0.762	1.9~6.5	2.0	0.1	0.1	74.9~78.8	76.2±2.98
4	反-1,2-二氯 乙烯	0.190	2.8~4.8	7.5	0.02	0.05	70.6~86.8	75.8±11.4
		0.745	3.2~6.5	4.3	0.1	0.2	71.3~78.5	74.5±6.47
5	1,1-二氯乙 烷	0.221	1.6~4.5	7.0	0.02	0.05	84.5~101	88.3±12.3
		0.758	2.7~5.9	2.2	0.1	0.1	73.7~78.6	75.8±3.37
6	顺-1,2-二氯 乙烯	0.161	2.6~4.9	7.2	0.02	0.04	60.0~73.1	64.3±9.32
		0.644	2.4~6.4	1.5	0.06	0.06	63.2~66.0	64.4±1.94
7	氯仿	0.162	2.6~5.6	7.1	0.02	0.04	60.9~73.5	64.7±9.21
		0.637	2.4~6.4	1.5	0.07	0.07	62.4~65.4	63.7±1.90
8	1,1,1-三氯乙 烷	0.193	4.1~7.7	6.4	0.03	0.05	71.2~84.9	77.1±9.94
		0.723	2.5~12.3	9.4	0.2	0.3	66.2~82.2	72.3±13.6
9	四氯化碳	0.198	5.4~10.1	7.7	0.05	0.06	72.0~86.2	79.1±12.3
		0.718	2.9~14.8	11.4	0.2	0.3	64.7~83.7	71.8±16.3
10	1,2-二氯乙 烷+苯	0.215	2.8~5.6	6.4	0.03	0.05	58.4~68.9	61.3±7.89
		0.918	3.9~8.0	3.9	0.2	0.2	58.8~65.1	61.2±4.82
11	三氯乙烯	0.154	4.2~6.6	7.2	0.03	0.04	57.1~69.7	61.6±8.82
		0.589	4.0~12.2	9.7	0.2	0.3	54.6~66.6	58.9±11.4
12	1,2-二氯丙 烷	0.137	3.0~5.4	7.4	0.02	0.04	51.9~62.5	54.7±8.12
		0.566	3.6~7.8	3.0	0.09	0.1	54.4~58.5	56.6±3.38
13	溴二氯甲烷	0.124	3.7~9.2	6.8	0.03	0.04	46.5~55.8	49.5±6.71
		0.513	3.1~7.4	5.3	0.08	0.1	47.2~54.0	51.3±5.43
14	甲苯	0.053	2.4~9.3	7.9	0.02	0.02	48.3~60.2	52.6±8.32
		0.258	6.1~14.4	5.9	0.07	0.08	47.2~55.7	51.7±6.08
15	1,1,2-三氯乙	0.110	3.1~12.6	6.0	0.03	0.03	42.1~48.9	44.0±5.27

序号	化合物名称	含量 (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)	加标回收率 (%)	加标回收率最终值 (%)
	烷	0.488	3.9~8.3	8.7	0.1	0.2	43.4~53.5	48.8±8.52
16	四氯乙烯	0.153	4.8~8.6	8.3	0.04	0.05	54.3~67.8	61.3±10.1
		0.549	7.4~18.4	19.4	0.3	0.4	46.8~69.1	54.9±21.3
		0.101	5.7~12.7	6.6	0.03	0.04	37.1~44.7	40.2±5.32
17	二溴一氯甲烷	0.426	6.4~8.6	9.1	0.09	0.2	37.4~46.8	42.6±7.74
		0.110	4.2~9.3	6.2	0.02	0.03	42.0~49.3	44.1±5.44
18	1,2-二溴乙烷	0.467	4.2~9.7	7.9	0.1	0.2	41.4~51.1	46.7±7.40
		0.035	4.3~15.6	7.7	0.01	0.02	33.3~40.3	35.4±5.44
19	氯苯	0.183	7.9~19.6	5.3	0.06	0.06	33.6~39.2	36.5±3.84
		0.076	8.6~17.9	11.8	0.03	0.04	24.7~34.8	30.2±7.15
20	1,1,1,2-四氯乙烷	0.339	6.4~21.9	8.1	0.2	0.2	30.1~37.7	33.9±5.52
		0.051	1.6~9.1	8.2	0.02	0.02	46.0~57.3	51.3±8.36
21	乙苯	0.254	5.7~18.2	17.9	0.09	0.2	43.3~63.4	50.7±18.2
		0.100	2.0~10.1	8.8	0.03	0.04	44.8~55.8	50.0±8.79
22	间-二甲苯+对-二甲苯	0.478	5.3~18.3	15.0	0.2	0.3	40.6~57.5	47.8±14.3
		0.073	3.4~14.0	11.2	0.03	0.04	32.1~43.5	36.7±8.26
23	邻-二甲苯+苯乙烯	0.364	6.9~23.2	9.2	0.2	0.2	31.3~40.4	36.4±6.68
		0.086	13.7~22.9	10.5	0.05	0.05	27.8~37.9	34.3±7.22
24	溴仿	0.362	6.8~13.8	12.1	0.2	0.2	30.2~40.0	36.2±8.72
		0.068	9.9~16.3	8.4	0.03	0.03	23.7~29.5	27.2±4.60
25	1,1,2,2-四氯乙烷	0.308	9.3~15.8	21.1	0.2	0.3	21.4~37.5	30.8±13.0
		0.085	5.3~19.7	5.1	0.03	0.03	31.8~36.9	34.1±3.49
26	1,2,3-三氯丙烷	0.391	6.6~10.9	14.2	0.1	0.2	32.1~45.3	39.1±11.1
		0.051	7.2~9.9	12.8	0.02	0.03	43.5~61.2	50.8±13.0
27	1,3,5-三甲基苯	0.235	5.2~19.6	24.5	0.09	0.2	37.7~62.2	46.9±23.0
		0.045	5.4~14.2	14.0	0.02	0.03	37.6~53.6	44.5±12.4
28	1,2,4-三甲基苯	0.205	4.5~21.6	22.6	0.08	0.2	32.6~53.4	41.0±18.6
		0.025	7.5~22.4	9.3	0.02	0.02	21.9~28.6	25.1±4.67
29	1,3-二氯苯	0.130	8.3~26.0	8.7	0.07	0.07	22.2~28.8	26.1±4.52
		0.022	6.9~23.8	7.5	0.009	0.009	19.7~24.5	22.0±3.32
30	1,4-二氯苯	0.120	10.1~27.4	7.7	0.07	0.07	20.9~26.3	24.0±3.69
		0.021	8.0~18.5	6.9	0.008	0.008	18.8~22.7	20.5±2.84
31	1,2-二氯苯	0.104	11.9~26.7	11.5	0.06	0.07	18.1~24.2	20.8±4.78
		0.038	8.1~38.9	26.8	0.02	0.04	13.7~18.5	16.7±3.56
32	1,2,4-三氯苯	0.167	15.8~26.3	12.6	0.09	0.1	15.0~20.1	16.7±4.22
		0.118	5.9~26.3	24.4	0.05	0.1	33.8~67.7	47.2±23.1
33	六氯丁二烯	0.329	8.8~14.3	29.8	0.1	0.3	25.4~45.9	32.9±19.6
		0.036	12.6~26.0	14.0	0.02	0.02	13.0~17.2	14.4±3.22
34	萘	0.164	17.5~32.2	29.1	0.2	0.2	13.0~18.9	16.4±4.60

附表B.2 固体废物实验用水浸出液方法的精密度和准确度

序号	化合物名称	含量 (μg/L)	实验室间相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限r (μg/L)	再现性限R (μg/L)	加标回收率最终值 (%) $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$
1	氯乙烯	48.8	1.3~9.1	8.0	2.5	70.7	100±10.1
		210	2.5~4.0	3.3	9.9	304	107±6.70
2	1,1-二氯乙烯	53.8	1.6~6.1	4.3	4.0	77.9	108±5.86
		208	1.8~4.0	3.3	11.8	302	106±8.19
3	二氯甲烷	54.2	1.9~5.7	8.9	4.2	78.7	106±12.8
		202	1.3~3.2	1.3	10.1	292	102±3.84
4	反-1,2-二氯乙烯	53.4	2.3~4.0	3.6	3.1	77.3	107±5.63
		203	1.3~3.5	3.1	11.0	294	103±6.06
5	1,1-二氯乙烷	51.5	1.9~2.9	4.0	2.0	74.6	103±5.02
		201	0.7~2.2	2.7	7.0	292	102±4.86
6	顺-1,2-二氯乙烯	51.1	2.7~4.5	0.9	3.0	73.9	102±2.04
		203	0.9~1.8	2.4	4.6	295	102±3.71
7	氯仿	51.3	3.6~6.9	5.0	3.4	74.3	102±6.09
		200	1.6~2.4	6.0	6.3	290	102±8.38
8	1,1,1-三氯乙烷	54.3	1.3~3.2	3.7	2.3	78.6	107±6.23
		206	1.4~2.6	3.9	8.4	299	105±7.41
9	四氯化碳	54.5	2.1~3.9	3.3	2.5	78.9	106±10.1
		212	2.3~5.0	5.2	11.1	307	108±8.90
10	1,2-二氯乙烷+苯	71.3	3.2~4.4	3.2	4.9	104	99.0±7.42
		308	2.7~3.9	2.3	16.4	447	103±3.23
11	三氯乙烯	54.6	1.1~2.1	3.1	1.6	79.0	108±7.64
		202	1.2~2.6	4.6	8.5	293	103±7.88
12	1,2-二氯丙烷	50.1	1.0~2.3	2.8	1.2	72.4	101±3.08
		202	0.8~2.6	2.0	7.4	292	102±3.56
13	一溴二氯甲烷	51.8	5.5~7.6	5.4	5.4	75.2	107±12.0
		200	2.3~5.6	0.3	11.0	290	100±3.70
14	甲苯	20.6	3.3~4.7	4.8	1.5	29.8	100±9.71
		103	3.2~4.3	2.5	6.5	149	103±3.84
15	1,1,2-三氯乙烷	44.9	2.7~6.0	4.2	3.1	65.0	93.9±6.65
		203	1.1~3.8	1.9	10.5	295	103±3.71
16	四氯乙烯	55.3	1.3~3.1	4.9	1.9	80.0	108±9.01
		203	1.3~3.7	3.7	10.6	295	104±3.93
17	二溴氯甲烷	48.0	6.0~9.7	13	5.1	69.9	90.7±16.1
		211	2.3~8.1	3.3	22.6	306	104±4.91
18	1,2-二溴乙烷	47.4	3.9~6.2	6.3	4.4	68.8	95.7±8.62

序号	化合物名称	含量 (μg/L)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限r (μg/L)	再现性限R (μg/L)	加标回收率最终值 (%)
		205	2.4~9.2	2.6	9.6	297	104±4.99
19	氯苯	19.9	2.7~7.1	1.6	1.9	28.9	96.7±6.61
		101	2.4~3.5	2.8	5.2	147	102±3.69
20	1,1,1,2-四氯乙烷	49.6	3.4~4.6	8.9	3.0	72.0	99.3±9.96
		195	2.0~3.6	4.1	8.1	282	99.2±5.74
21	乙苯	20.6	3.7~5.6	5.7	1.9	29.9	101±8.75
		102	2.9~4.6	3.1	6.8	149	103±4.38
22	间-二甲苯+对-二甲苯	41.7	4.3~5.7	5.0	3.6	60.5	101±9.73
		204	3.0~4.4	3.5	13.4	296	103±5.03
23	邻-二甲苯+苯乙烯	40.0	3.5~4.6	2.6	2.8	58.0	98.0±5.50
		202	2.6~3.9	2.4	10.6	293	101±3.20
24	溴仿	50.3	5.9~9.3	9.6	6.5	73.2	95.2±14.5
		194	4.1~7.8	2.6	21.0	282	98.5±9.78
25	1,1,2,2-四氯乙烷	47.2	7.6~9.9	15.1	6.2	69.1	91.7±20.2
		207	2.4~6.4	1.5	12.5	300	105±7.67
26	1,2,3-三氯丙烷	48.8	3.3~6.7	0.5	4.4	70.6	94.7±5.36
		204	3.0~8.9	9.1	22.1	297	103±12.4
27	1,3,5-三甲基苯	21.2	3.5~5.5	3.4	1.7	30.8	102±9.26
		102	3.2~4.5	3.3	6.7	148	103±2.70
28	1,2,4-三甲基苯	20.7	3.9~5.4	2.6	1.8	30.0	101±6.57
		102	2.7~3.9	3.1	5.8	147	102±4.48
29	1,3-二氯苯	19.3	4.2~5.5	0.5	1.6	27.9	96.6±4.80
		100	2.1~3.4	1.8	5.3	146	100±3.76
30	1,4-二氯苯	19.4	3.1~7.5	0.9	1.4	28.1	96.7±3.72
		101	2.1~4.8	0.3	6.5	147	101±2.54
31	1,2-二氯苯	19.0	4.9~7.9	1.2	2.3	27.6	95.7±11.0
		103	1.5~3.4	0.8	4.1	150	103±3.03
32	1,2,4-三氯苯	48.4	1.6~2.5	1.8	1.9	70.0	99.3±5.94
		203	1.7~2.8	0.1	8.1	293	102±2.77
33	六氯丁二烯	54.1	1.8~4.0	0.3	2.8	78.2	107±6.35
		203	2.4~3.6	4.8	11.7	295	104±8.50
34	萘	50.8	1.6~4.6	0.7	2.4	73.6	101±3.03
		207	0.9~4.0	1.7	6.1	300	104±2.67

附表B.3 固体废物醋酸浸出液方法的精密度和准确度

序号	化合物名称	含量 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相对 标准偏差(%)	实验室间相 对标准偏差 (%)	重复性限r ($\mu\text{g/L}$)	再现性限R ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 最终值(%) $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$
1	氯乙烯	48.5	2.3~7.6	1.9	4.6	70.3	97.8±4.38
		199	1.3~4.5	6.5	9.7	289	98.1±7.48
2	1,1-二氯乙烯	50.8	1.3~4.2	0.6	2.6	73.5	102±4.08
		200	0.8~3.9	6.8	7.7	291	98.5±7.81
3	二氯甲烷	54.1	1.4~5.7	13.5	4.4	78.8	107±17.1
		186	1.2~2.6	7.9	4.7	270	94.3±9.18
4	反-1,2-二氯乙 烯	50.4	1.3~4.1	2.8	2.6	72.9	101±4.72
		195	0.8~2.5	8.0	5.7	283	97.0±8.30
5	1,1-二氯乙烷	50.6	1.7~2.7	2.5	1.5	73.2	103±4.25
		200	1.6~3.3	4.6	8.3	290	98.9±5.10
6	顺-1,2-二氯乙 烯	50.1	1.4~4.6	1.9	2.3	72.5	100±4.02
		200	1.1~4.0	2.9	9.4	290	98.9±3.65
7	氯仿	48.1	3.5~7.1	6.5	4.7	69.8	100±9.42
		203	1.7~4.6	7.0	12.2	294	99.0±8.24
8	1,1,1-三氯乙烷	50.3	1.9~3.2	4.6	1.8	72.8	102±6.58
		199	0.9~3.1	6.0	7.6	289	97.3±8.31
9	四氯化碳	48.0	1.8~5.8	2.3	1.5	69.5	97.7±3.99
		198	1.2~3.8	5.4	10.1	288	94.3±5.88
10	1,2-二氯乙烷+ 苯	72.0	5.4~6.4	2.2	7.1	105	110±30.7
		295	2.0~4.1	2.2	16.2	428	92.6±15.6
11	三氯乙烯	50.4	1.3~6.2	3.8	3.7	73.0	102±7.56
		198	0.7~2.7	4.8	6.5	286	95.8±9.08
12	1,2-二氯丙烷	50.9	1.6~3.0	1.0	1.6	73.6	102±2.08
		197	0.6~2.3	2.9	6.0	285	96.0±7.41
13	一溴二氯甲烷	43.9	6.9~9.6	7.5	5.4	63.8	93.1±12.8
		200	2.3~3.7	1.5	10.8	289	96.5±10.7
14	甲苯	19.8	2.2~6.2	3.2	1.6	28.7	100±4.77
		97.2	1.8~2.5	5.6	2.8	141	97.2±5.50
15	1,1,2-三氯乙烷	51.2	2.9~8.1	4.1	3.9	74.1	104±10.7
		198	1.7~2.2	2.2	6.8	287	98.4±3.10
16	四氯乙烯	51.1	1.3~3.2	2.9	1.8	73.9	103±5.49
		203	0.5~3.0	7.2	6.6	294	98.4±10.4
17	二溴氯甲烷	47.7	7.7~9.7	8.0	6.4	69.4	97.5±10.6
		203	5.3~8.9	8.0	23.6	296	101±9.01
18	1,2-二溴乙烷	51.2	3.4~8.9	9.8	6.8	74.5	104±10.7

序号	化合物名称	含量 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相对 标准偏差(%)	实验室间相 对标准偏差 (%)	重复性限r ($\mu\text{g/L}$)	再现性限R ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 最终值(%)
		201	2.1~5.7	0.8	17.7	292	97.4±9.31
19	氯苯	20.3	1.9~6.1	5.6	1.7	29.5	102±6.48
		95.2	1.5~2.6	1.6	2.8	138	95.6±2.42
20	1,1,1,2-四氯乙 烷	52.5	1.8~3.5	1.7	2.5	75.9	102±5.45
		202	2.7~5.0	2.0	11.4	292	97.9±7.17
21	乙苯	20.0	1.4~8.2	4.2	2.0	29.0	102±5.37
		97.5	1.9~2.9	7.4	3.3	142	97.4±7.38
22	间-二甲苯+对- 二甲苯	40.6	1.7~8.6	6.7	4.1	58.9	103±7.54
		195	1.8~2.7	6.4	6.4	283	97.2±6.35
23	邻-二甲苯+苯 乙烯	39.8	1.7~5.7	4.4	2.9	57.7	101±5.92
		194	1.6~2.2	4.5	5.4	281	97.4±4.83
24	溴仿	48.1	6.8~9.3	8.4	6.0	69.9	93.3±11.3
		205	3.8~6.1	20.7	18.9	303	99.2±28.7
25	1,1,2,2-四氯乙 烷	46.5	3.9~9.0	6.0	5.0	67.6	95.9±15.9
		192	3.6~6.2	4.7	17.3	279	97.1±5.49
26	1,2,3-三氯丙烷	52.8	2.6~9.8	1.0	7.3	76.6	106±10.1
		217	2.3~9.7	4.2	24.7	315	105±14.2
27	1,3,5-三甲基苯	20.1	2.4~9.8	0.4	2.3	29.2	103±8.24
		97.1	1.6~2.7	6.9	3.2	141	97.1±6.74
28	1,2,4-三甲基苯	20.0	1.5~8.6	4.0	2.1	29.0	102±6.34
		97.7	1.9~2.3	4.8	3.2	142	97.4±4.65
29	1,3-二氯苯	19.9	2.4~6.7	1.3	1.6	28.8	99.2±4.25
		95.7	1.6~2.2	4.2	2.8	139	96.1±4.29
30	1,4-二氯苯	19.9	2.8~8.2	3.0	2.1	28.9	99.2±5.61
		96.4	1.1~3.1	4.0	3.8	140	96.1±3.97
31	1,2-二氯苯	20.4	3.3~7.3	5.5	1.5	29.5	105±7.67
		98.8	1.1~5.5	1.0	6.3	143	97.8±3.95
32	1,2,4-三氯苯	49.3	1.5~5.0	0.8	3.1	71.4	96.3±5.41
		184	1.2~1.5	4.1	3.9	267	92.6±4.30
33	六氯丁二烯	45.4	1.9~7.2	4.9	1.7	65.7	93.3±7.08
		181	1.5~3.5	9.9	6.4	263	89.2±10.3
34	萘	50.9	1.1~4.7	0.02	1.5	73.6	101±3.06
		189	0.8~1.6	2.2	3.8	274	95.6±4.03