



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 976-2018

固体废物 苯系物的测定 顶空/气相色谱-质谱法

Solid waste — Determination of benzene and its analogies —

Headspace/gas chromatography-mass spectrometry

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版社出版的正式标准文本为准。

2018-11-13 发布

2019-03-01 实施

生态环境部 发布

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.....	3
7 分析步骤.....	4
8 结果计算与表示.....	7
9 精密度和准确度.....	8
10 质量保证和质量控制.....	9
11 废物处理.....	10
附录 A（规范性附录）目标物检出限和测定下限.....	11
附录 B（资料性附录）目标化合物的测定参考参数.....	12
附录 C（资料性附录）方法的精密度和准确度.....	13

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》，保护生态环境，保障人体健康，规范固体废物及其浸出液中苯系物的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定固体废物及其浸出液中苯系物的顶空/气相色谱-质谱法。

本标准的附录A为规范性附录，附录B～附录C为资料性附录。

本标准首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准起草单位：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、抚顺市环境监测中心站、辽阳市环境监测站和锦州市环境监测中心站。

本标准生态环境部2018年11月13日批准。

本标准自2019年3月1日起实施。

本标准由生态环境部解释。

固体废物 苯系物的测定 顶空/气相色谱-质谱法

警告：实验中使用的有机溶剂和标准溶液为易挥发有毒物质，试剂配制和前处理过程应在通风柜内进行；操作时应按要求佩戴防护器具，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及其浸出液中苯系物的顶空/气相色谱-质谱法。

本标准适用于固体废物及其浸出液中苯、甲苯、乙苯、对-二甲苯、间-二甲苯、异丙苯、邻-二甲苯、正丙苯和苯乙烯等 9 种苯系物的测定。其他苯系物若通过验证，也可用本标准方法测定。

当固体废物取样量为 2 g 时，9 种目标物的方法检出限为 3~ 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，测定下限为 12~ 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。当固体废物浸出液取样体积为 10 ml 时，9 种目标物的方法检出限为 0.6~ 1 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，测定下限为 2.4~ 4 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。详见附录 A。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是不注日期的引用文件，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，顶空瓶内样品中苯系物向液上空间挥发，产生蒸汽压，达到热力学动态平衡。气相中的苯系物经气相色谱分离后，用质谱仪进行检测。通过与标准物质保留时间和标准质谱图相比较进行定性，内标法定量。

4 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。

4.1 实验用水：二次蒸馏水或通过纯水设备制备的水。使用前需经过空白试验，目标物浓度低于方法检出限。

4.2 甲醇（ CH_3OH ）：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 ）。

在马弗炉中 400 $^{\circ}\text{C}$ 烘烤 4 h，冷却后转移至磨口玻璃瓶中，置于干燥器中保存。

4.4 磷酸 (H_3PO_4) : $\rho=1.69 \text{ g/ml}$, 优级纯。

4.5 饱和氯化钠溶液。

量取 500 ml 水 (4.1), 滴加磷酸 (4.4) 调节 $\text{pH}\leq 2$, 加入 180 g 氯化钠 (4.3), 溶解并混匀, 于 4°C 以下保存。

4.6 标准贮备液: $\rho=1000 \text{ mg/L}$, 溶剂为甲醇。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 1: $\rho=10 \text{ mg/L}$, 溶剂为甲醇。

4.8 标准使用液 2: $\rho=100 \text{ mg/L}$, 溶剂为甲醇。

4.9 内标标准溶液: $\rho=250 \text{ mg/L}$, 溶剂为甲醇。

选用氟苯作为内标。可直接购买有证标准溶液。

4.10 替代物标准溶液: $\rho=2000 \text{ mg/L}$, 溶剂为甲醇。

选用甲苯- d_8 或 4-溴氟苯作为替代物。

4.11 替代物使用液 1: $\rho=10 \text{ mg/L}$, 溶剂为甲醇。

4.12 替代物使用液 2: $\rho=100 \text{ mg/L}$, 溶剂为甲醇。

4.13 4-溴氟苯 (BFB) 溶液: $\rho=25 \text{ mg/L}$, 溶剂为甲醇。

可直接购买有证标准溶液, 也可用高浓度标准溶液配制。

4.14 石英砂: $0.30\sim 0.85 \text{ mm}$ (50~20 目)。

在马弗炉中 400°C 灼烧 4 h, 冷却后转移至磨口玻璃瓶中, 密封保存。

4.15 载气: 高纯氦气 (纯度 $\geq 99.999\%$)。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱仪: 具有毛细管分流/不分流进样口, 可程序升温。

5.2 质谱仪: 具 70 eV 的电子轰击 (EI) 电离源, 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。

5.3 色谱柱: 石英毛细管色谱柱, $30 \text{ m}\times 0.25 \text{ mm}\times 0.25 \mu\text{m}$ (聚乙二醇 20M), 也可使用其他等效毛细管色谱柱。

5.4 顶空进样器: 加热炉温度控制范围在室温至 120°C 之间; 温度控制精度为 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。

5.5 往复振荡器: 振荡频次 50~250 次/分, 振荡幅度 20 mm。

5.6 天平: 感量为 0.01 g。

5.7 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。

5.8 采样器材: 铁铲和不锈钢药勺。

5.9 便携式冷藏箱。

5.10 微量注射器: $5 \mu\text{l}$ 、 $10 \mu\text{l}$ 、 $25 \mu\text{l}$ 、 $100 \mu\text{l}$ 、 $250 \mu\text{l}$ 、 $500 \mu\text{l}$ 、 $1000 \mu\text{l}$ 。

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

5.13 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 样品采集和保存

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。用铁铲和不锈钢药勺（5.8）迅速将样品采集到采样瓶（5.7）中，并尽量装满。快速清除掉采样瓶螺纹及外表面上粘附的样品，立即密封采样瓶。置于便携式冷藏箱（5.9）内，于 4℃ 以下保存，带回实验室。

6.1.2 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，保存期限不超过 14 d。样品存放区域应无目标物干扰。

注：样品采集时切勿过度搅动固体废物，以免造成样品中苯系物的挥发。

6.2 试样的制备

6.2.1 固体废物试样的制备

6.2.1.1 低含量试样

称取 2 g（精确至 0.01 g）样品置于顶空瓶（5.12）中，迅速向顶空瓶中加入 10.0 ml 饱和氯化钠溶液（4.5）、2 μl 内标标准溶液（4.9）和 20 μl 替代物使用液 1（4.11），立即密封，在往复式振荡器（5.5）上以 150 次/min 的频率振荡 10 min，待测。

6.2.1.2 高含量试样

如果目标物含量大于 1000 μg/kg 时应视为高含量试样。高含量试样制备如下：取出采样瓶（5.7），称取 2 g（精确至 0.01 g）样品置于顶空瓶（5.12）中，迅速向顶空瓶中加入 10.0 ml 甲醇（4.2），立即密封，在往复式振荡器（5.5）上以 150 次/min 的频率振荡 10 min。静置沉降后，移取约 1 ml 甲醇提取液至 2 ml 棕色密实瓶（5.11）中。该提取液可置于冷藏箱内 4℃ 以下保存，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（5.12）中加入 2 g（精确至 0.01 g）石英砂（4.14）、10.0 ml 饱和氯化钠溶液（4.5）、10~100 μl 甲醇提取液、2 μl 内标标准溶液（4.9）和 20 μl 替代物使用液 1（4.11），立即密封，在往复式振荡器（5.5）上以 150 次/min 的频率振荡 10 min，待测。

注 1：若甲醇提取液中苯系物浓度较高，可用甲醇适当稀释。

注 2：若采用高含量方法测定含量值过低或未检出，应采用低含量方法重新分析样品。

6.2.2 固体废物浸出液试样的制备

按照 HJ/T 299 方法制备固体废物水浸出液试样；按照 HJ/T 300 方法制备固体废物醋酸浸出液试样。移取 10.0 ml 浸出液至顶空瓶（5.12）中，加入 2 μl 内标标准溶液（4.9）和 20 μl 替代物使用液 1（4.11），立即密封，待测。

6.3 空白试样的制备

6.3.1 全程序空白试样

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 (4.14) 放入顶空瓶 (5.12) 中, 加入 2 μ l 内标标准溶液 (4.9) 密封, 将其带到采样现场后开封, 再密封, 之后随样品运回实验室, 在往复式振荡器 (5.5) 上以 150 次/min 的频率振荡 10 min, 待测。

6.3.2 实验室空白试样

6.3.2.1 固体废物低含量空白试样

称取 2 g (精确至 0.01 g) 石英砂 (4.14) 代替低含量样品, 按照 6.2.1.1 步骤制备低含量空白试样。

6.3.2.2 固体废物高含量空白试样

称取 2 g (精确至 0.01 g) 石英砂 (4.14) 代替高含量样品, 按照 6.2.1.2 步骤制备高含量空白试样。

6.3.2.3 固体废物浸出液空白试样

按照与固体废物浸出液制备 (6.2.2) 相同的步骤制备浸出液空白试样。

7 分析步骤

7.1 顶空进样器参考条件

加热平衡温度 85 $^{\circ}$ C; 加热平衡时间 50 min; 取样针温度 100 $^{\circ}$ C; 传输线温度 110 $^{\circ}$ C; 压力平衡时间 1 min; 进样时间 0.2 min; 拨针时间 0.4 min。

7.2 气相色谱仪参考条件

程序升温: 40 $^{\circ}$ C 保持 6 min, 以 5 $^{\circ}$ C/min 的升温速率升至 110 $^{\circ}$ C, 保持 1 min, 再以 6 $^{\circ}$ C/min 的升温速率升至 200 $^{\circ}$ C, 保持 3 min; 进样口温度: 250 $^{\circ}$ C; 接口温度: 230 $^{\circ}$ C; 载气: 氦气; 进样方式: 分流进样, 分流比: 5: 1; 柱流量: 1.0 ml/min。

7.3 质谱仪参考条件

扫描范围: 35 amu~300 amu; 每个色谱峰至少扫描 5 次; 离子化能量: 70 eV; 离子源温度: 230 $^{\circ}$ C; 四级杆温度: 150 $^{\circ}$ C; 扫描方式: 选择离子扫描 (SIM)。

7.4 选择离子扫描 (SIM) 程序

分别取 5 μ l 替代物使用液 2 (4.12)、5 μ l 标准使用液 2 (4.8) 和 2 μ l 内标标准溶液 (4.9) 置于装有 10.0 ml 饱和氯化钠溶液的顶空瓶 (5.12), 立即密封。按照仪器参考条件 (7.1、7.2 和 7.3) 进行全扫描 (SCAN) 分析, 根据保留时间确定选择离子程序, 参见附录 B。

7.5 校准

7.5.1 仪器性能检查

分析样品前应对气相色谱-质谱仪进行性能检查。取 1 μl 的 4-溴氟苯 (BFB) 溶液 (4.13) 直接进气相色谱分析, 得到的 BFB 质谱图应符合表 1 中规定的要求或参照制造商的说明。

表 1 4-溴氟苯离子丰度标准

质量	离子丰度标准	质量	离子丰度标准
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%		

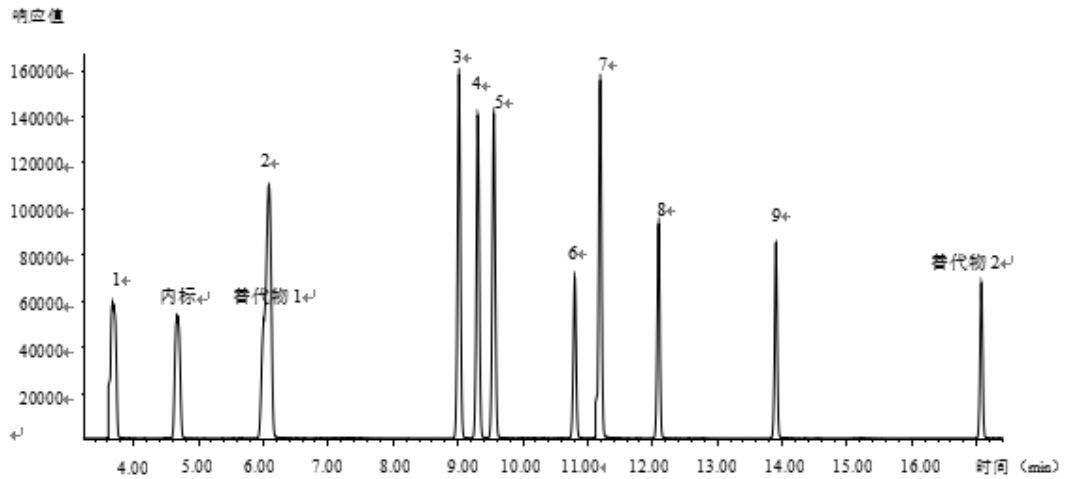
7.5.2 工作曲线的建立

7.5.2.1 固体废物的工作曲线的建立

向顶空瓶 (5.12) 中依次加入 2 g (精确至 0.01 g) 石英砂 (4.14)、10.0 ml 饱和氯化钠溶液 (4.5), 再向各瓶中分别加入 5 μl 、10 μl 、20 μl 标准使用液 1 (4.7) 和替代物使用液 1 (4.11), 5 μl 、10 μl 、20 μl 标准使用液 2 (4.8) 和替代物使用液 2 (4.12), 配制苯系物和替代物质量分别为 0.05、0.10、0.20、0.50、1.00 μg 和 2.00 μg 的标准系列, 再各加入 2.0 μl 内标标准溶液 (4.9), 立即密封。将配制好的标准系列在往复振荡器 (5.5) 上以 150 次/min 的频率振荡 10 min, 按仪器参考条件 (7.1、7.2 和 7.3) 依次进行分析, 以目标化合物的含量为横坐标, 以其对应的响应值与内标物的比值与内标物含量的乘积为纵坐标, 建立工作曲线。图 1 为在本标准规定的条件下 9 种苯系物选择离子扫描总离子流图。

7.5.2.2 固体废物浸出液的工作曲线的建立

向顶空瓶 (5.12) 中分别加入 10.0 ml 浸提剂, 再向各瓶中依次加入 5 μl 、10 μl 、20 μl 的标准使用液 1 (4.7) 和替代物使用液 1 (4.11), 5 μl 、10 μl 、20 μl 的标准使用液 2 (4.8) 和替代物使用液 2 (4.12), 配制苯系物和替代物浓度分别为 5.0、10.0、20.0、50.0、100 和 200 $\mu\text{g/L}$ 的标准系列, 再分别加入 2.0 μl 内标标准溶液 (4.9), 立即密封。按照仪器参考条件 (7.1、7.2 和 7.3) 依次进行分析, 以目标化合物的浓度为横坐标, 以其对应的响应值与内标物的比值与内标物浓度的乘积为纵坐标, 建立工作曲线。9 种苯系物选择离子扫描总离子流图见图 1。



1—苯；内标—氟苯；替代物 1—甲苯-d₈；2—甲苯；3—乙苯；4—对-二甲苯；5—间-二甲苯；6—异丙苯；7—邻-二甲苯；8—正丙苯；9—苯乙烯；替代物 2—4-溴氟苯。

图 1 9 种苯系物选择离子扫描总离子流图

7.5.3 平均相对响应因子的计算

标准系列第 i 点中目标物（或替代物）的相对响应因子（ RRF_i ），按照公式（1）进行计算。

$$RRF_i = \frac{A_i}{A_{ISi}} \times \frac{m_{ISi}}{m_i} \quad (1)$$

式中：

RRF_i ——标准系列中第 i 点目标物（或替代物）的相对响应因子；

A_i ——标准系列中第 i 点目标物（或替代物）定量离子的响应值；

A_{ISi} ——标准系列中第 i 点与目标物（或替代物）相对应内标定量离子的响应值；

m_{ISi} ——标准系列中内标的含量， μg ；

m_i ——标准系列中第 i 点目标物（或替代物）的含量， μg 。

目标物（或替代物）的平均相对响应因子 \overline{RRF} ，按照公式（2）进行计算。

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

式中：

\overline{RRF}_i ——目标物（或替代物）的平均相对响应因子；

RRF_i ——标准系列中第 i 点目标物（或替代物）的相对响应因子；

n ——标准系列点数。

7.6 试样测定

将制备好的试样（6.2）置于顶空进样器（5.4）上，按照与工作曲线的建立相同的仪器

条件进行试样的测定。

7.7 空白试验

将制备好的空白试样（6.3）置于顶空进样器（5.4）上，按照与试样测定相同的仪器条件进行空白试样的测定。

8 结果计算与表示

8.1 定性分析

以样品中目标化合物相对保留时间（RRT）、辅助离子和定量离子丰度比（Q）来定性。

样品中目标化合物的相对保留时间与工作曲线中间点该目标化合物相对保留时间的偏差应在±0.06 以内。样品中目标化合物的特征离子相对丰度在工作曲线中间点该目标化合物的特征离子相对丰度的±30%以内。

按公式（3）计算相对保留时间（RRT）。

$$RRT = \frac{RT_x}{RT_{IS}} \quad (3)$$

式中：

RRT ——相对保留时间；

RT_x ——目标物的保留时间，min；

RT_{IS} ——内标物的保留时间，min。

8.2 结果计算

8.2.1 根据目标物和内标定量离子的响应值进行计算。当样品中目标物的定量离子有干扰时，可以使用辅助离子定量，参见附录 B。

8.2.2 目标物（或替代物）含量的计算

8.2.2.1 用平均相对响应因子计算

当目标物（或替代物）采用平均相对响应因子进行校准时，目标物的含量按公式（4）进行计算。

$$m_1 = \frac{A_x \times m_{IS}}{A_{IS} \times RRF} \quad (4)$$

式中：

m_1 ——目标物（或替代物）的含量， μg ；

A_x ——目标物（或替代物）定量离子的响应值；

A_{IS} ——与目标物（或替代物）相对应内标定量离子的响应值；

m_{IS} ——内标物的含量， μg ；
 \overline{RRF} ——目标物（或替代物）的平均相对响应因子。

8.2.2.2 用工作曲线计算

当目标物采用工作曲线进行校准时，目标物含量通过相应的工作曲线计算。

8.2.2.3 低含量固体废物中目标物的结果计算

低含量固体废物中苯系物的含量（ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ），按照公式（5）进行计算。

$$w = \frac{m_1 \times 10^3}{m} \quad (5)$$

式中：

w ——目标化合物的含量， $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；

m_1 ——根据平均相对响应因子或工作曲线计算出目标化合物的含量， μg ；

m ——样品量（湿重）， g 。

8.2.2.4 高含量固体废物中目标物的结果计算

高含量固体废物中苯系物的含量（ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ），按照公式（6）进行计算。

$$w = \frac{m_1 \times V_c \times f \times 10^3}{m \times V_s} \quad (6)$$

式中：

w ——目标化合物的含量， $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；

m_1 ——根据平均相对响应因子或工作曲线计算出目标化合物的含量， μg ；

V_c ——甲醇提取液体积， ml ；

m ——样品量（湿重）， g ；

V_s ——用于顶空测定的甲醇提取液体积， ml ；

f ——提取液的稀释倍数。

8.2.2.5 固体废物浸出液的结果计算

测定固体废物浸出液时，苯系物的浓度直接从工作曲线查得，以 $\mu\text{g}/\text{L}$ 表示。

8.3 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

六家实验室分别对含量水平为 $25 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $100 \mu\text{g}/\text{kg}$ 和 $500 \mu\text{g}/\text{kg}$ 的污水处理厂废弃底泥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 $4.0\% \sim 19\%$ 、 $2.0\% \sim 15\%$ 和

1.2%~8.9%；实验室间相对标准偏差范围分别为 3.9%~9.4%、3.3%~15%和 1.6%~5.2%；重复性限范围分别为 3~13 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、8~21 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 60~81 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；再现性限范围分别为 3~16 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、13~39 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 65~102 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

六家实验室分别对浓度水平为 5.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、20.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的污水处理厂废弃底泥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：2.6%~12%、1.6%~8.6%和 1.8%~7.5%；实验室间相对标准偏差范围分别为：3.7%~7.1%、2.1%~5.1%和 1.2%~4.3%；重复性限范围分别为：0.8~2 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、1.6~2.6 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和 10~14.1 $\mu\text{g}/\text{L}$ ；再现性限范围分别为：1~3 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、2~4 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和 10~16 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

六家实验室分别对浓度水平为 5.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、20.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的污水处理厂废弃底泥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：2.5%~12%、1.3%~9.8%和 1.8%~7.8%；实验室间相对标准偏差范围分别为：2.6%~5.6%、1.8%~5.8%和 0.7%~3.5%；重复性限范围分别为：0.7~1 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、3~4 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和 12.9~15.8 $\mu\text{g}/\text{L}$ ；再现性限范围分别为：0.9~2 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、3~5 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和 13~17 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

精密度汇总数据参见附录 C。

9.2 准确度

六家实验室分别对加标含量为 25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的污水处理厂废弃底泥样品进行了加标分析测定：加标回收率范围分别为 55.1%~84.6%、64.5%~107%和 91.7%~107%；加标回收率最终值分别为 60.0% \pm 7.2%~71.9% \pm 5.6%、76.8% \pm 14%~97.1% \pm 10%和 96.9% \pm 11%~103% \pm 3.2%。

六家实验室分别对加标浓度为 5.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、20.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的污水处理厂废弃底泥水浸出液样品进行了加标分析测定：加标回收率范围分别为 64.7%~93.5%、70.9%~107%和 93.0%~106%；加标回收率最终值分别为 75.3% \pm 12%~86.9% \pm 8.7%、83.6% \pm 14%~101% \pm 4.3%和 95.3% \pm 2.3%~103% \pm 4.3%。

六家实验室分别对加标浓度为 5.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、20.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的污水处理厂废弃底泥醋酸浸出液样品进行了加标分析测定：加标回收率范围分别为 68.8%~103%、78.7%~106%和 96.6%~107%；加标回收率最终值分别为 79.0% \pm 15%~93.7% \pm 11%、84.7% \pm 11%~102% \pm 7.1%和 98.8% \pm 3.3%~105% \pm 3.6%。

准确度汇总数据参见附录 C。

10 质量保证和质量控制

10.1 空白试验

每 20 个样品或每批次（少于 20 个/批）应分析一个全程序空白样品和一个实验室空白样品，测定结果中目标化合物含量应低于方法检出限。

10.2 校准

10.2.1 初始校准

采用 7.5.3 的平均相对响应因子进行校准时，标准系列各点相对响应因子的相对标准偏差应 $\leq 20\%$ ；利用 7.5.2 建立工作曲线的相关系数应 ≥ 0.995 ，否则应重新进行校准。

10.2.2 连续校准

每 20 个样品或每 24 h，利用工作曲线中间点进行校准确认，目标化合物的测定值与标准值间的相对误差在 $\pm 20\%$ ，否则，应重新绘制工作曲线。

10.3 平行样

每 20 个样品或每批次（少于 20 个/批）应分析一个平行样，平行双样测定结果的相对偏差 $\leq 20\%$ 。

10.4 基体加标

每 20 个样品或每批次（少于 20 个/批）应分析一个基体加标样品，样品中目标物的加标回收率应在 50%~110%，样品中替代物加标回收率应在 70%~110%，否则应重新分析样品。若重复测定替代物回收率仍不合格，此时应分析一个空白加标样品，其中的目标物回收率应在 70%~120%。

11 废物处理

实验产生的废物应分类存放，集中保管，委托有资质的单位进行处理。

附录 A
 (规范性附录)
 目标物检出限和测定下限

表A.1给出了2 g固体废物和10 ml固体废物浸出液的方法检出限和测定下限。

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 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	测定下限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	测定下限 ($\mu\text{g}/\text{L}$)
1	苯	benzene	4	16	1	4
2	甲苯	toluene	4	16	1	4
3	乙苯	ethylbenzene	3	12	0.6	2.4
4	对-二甲苯	p-xylene	4	16	0.8	3.2
5	间-二甲苯	m-xylene	5	20	1	4
6	异丙苯	isopropylbenzene	3	12	1	4
7	邻-二甲苯	o-xylene	4	16	0.9	3.6
8	正丙苯	n-propylbenzene	5	20	1	4
9	苯乙烯	styrene	4	16	1	4

附录 B
(资料性附录)
目标化合物的测定参考参数

表 B.1 给出了目标化合物的 CAS 号、定量离子、辅助离子、保留时间等测定参考参数。

表 B.1 目标化合物的测定参考参数

组别	化合物名称	分子式	扫描开始时间 (min)	CAS 号	类型	定量 离子	辅助 离子	保留时间 (min)
第一组	苯	C ₆ H ₆	3.00	71-43-2	目标化合物	78	77, 52	3.69
第二组	氟苯	C ₆ H ₅ F	4.00	462-06-6	内标	96	-	4.66
第三组	甲苯-d ₈	C ₇ D ₈	5.50	2037-26-5	替代物 1	98	-	6.02
	甲苯	C ₇ H ₈		108-88-3	目标化合物	92	91	6.10
第四组	乙苯	C ₈ H ₁₀	8.50	100-41-4	目标化合物	91	106	9.03
	对-二甲苯	C ₈ H ₁₀		106-42-3	目标化合物	106	91	9.32
	间-二甲苯	C ₈ H ₁₀		108-38-3	目标化合物	106	91	9.56
第五组	异丙苯	C ₉ H ₁₂	10.00	98-82-8	目标化合物	105	120	10.81
	邻-二甲苯	C ₈ H ₁₀		95-47-6	目标化合物	106	91	11.21
第六组	正丙苯	C ₉ H ₁₂	11.70	103-65-1	目标化合物	91	120	12.10
第七组	苯乙烯	C ₈ H ₈	13.00	100-42-5	目标化合物	104	78	13.91
第八组	4-溴氟苯	C ₆ H ₄ BrF	16.00	460-00-4	替代物 2	95	174,176	17.09

附录 C
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

表C.1~C.6分别给出了固体废物、固体废物水浸出液和固体废物醋酸浸出液方法的精密度和准确度指标。

表C.1 固体废物方法的精密度

序号	化合物名称	含量 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限r/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	再现性限R/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
1	苯	18	6.3~13	3.9	5	5
		97	2.4~9.5	5.4	21	24
		508	3.6~6.3	2.8	69	74
2	甲苯-d ₈	19	4.0~5.9	5.6	3	4
		98	2.0~5.1	3.8	8	13
		509	1.2~5.5	2.7	64	70
3	甲苯	60	6.8~10	6.3	13	16
		122	3.6~5.6	6.9	15	27
		530	2.1~6.3	5.2	74	102
4	乙苯	17	7.8~18	9.4	7	8
		89	3.5~12	7.7	19	26
		504	1.6~6.0	4.4	60	83
5	对-二甲苯	16	7.9~18	4.8	7	7
		88	2.3~13	8.4	20	27
		506	2.7~7.2	2.8	70	75
6	间-二甲苯	16	7.6~17	4.9	6	6
		86	3.1~14	10	19	30
		510	3.6~8.9	3.2	81	87
7	异丙苯	16	6.0~19	4.6	6	7
		83	3.3~15	9.4	18	27
		502	3.6~5.7	2.3	61	65
8	邻-二甲苯	17	9.4~18	4.0	6	6
		85	4.1~13	12	20	34
		513	3.2~6.6	1.6	72	74
9	正丙苯	17	7.8~15	8.1	6	6
		84	3.3~14	14	18	37
		501	3.1~6.5	5.0	70	95
10	苯乙烯	16	7.8~18	6.9	7	7
		81	4.8~11	15	18	39
		504	2.2~6.7	2.4	74	76

序号	化合物名称	含量 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限r/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	再现性限R/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
11	4-溴氟苯	19	4.0~7.3	4.0	3	3
		99	2.4~4.9	3.3	10	13
		515	4.2~7.3	2.0	78	79

表C.2 固体废物方法的准确度

序号	化合物名称	含量/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	加标回收率 范围 (%)	加标回收率 均值 (%)	加标回收率标 准偏差 (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}} / (\%)$
1	苯	18	68.6~76.0	71.9	2.8	71.9 \pm 5.6
		97	91.3~107	97.1	5.3	97.1 \pm 10
		508	97.7~105	102	2.8	102 \pm 5.6
2	甲苯-d ₈	19	73.4~84.6	76.4	4.3	76.4 \pm 8.6
		98	92.6~102	98.0	3.7	98.0 \pm 7.4
		509	98.7~107	102	2.8	102 \pm 5.6
3	甲苯	60	55.1~65.9	60.0	5.1	60.0 \pm 10
		122	65.7~84.7	76.8	7.0	76.8 \pm 14
		530	91.7~105	96.9	6.0	96.9 \pm 12
4	乙苯	17	60.5~77.5	67.9	6.4	67.9 \pm 13
		89	82.7~100	89.3	6.9	89.3 \pm 14
		504	92.9~105	101	4.4	101 \pm 8.8
5	对-二甲苯	16	59.9~69.2	65.8	3.2	65.8 \pm 6.4
		88	78.6~95.7	87.8	7.4	87.8 \pm 15
		506	97.6~106	101	2.8	101 \pm 5.6
6	间-二甲苯	16	60.7~68.7	64.9	3.2	64.9 \pm 6.4
		86	82.3~97.3	85.8	8.7	85.8 \pm 17
		510	97.9~107	102	3.3	102 \pm 6.6
7	异丙苯	16	61.0~67.6	64.8	3.0	64.8 \pm 6.0
		83	73.4~93.2	83.3	7.8	83.3 \pm 16
		502	97.9~104	100	2.3	100 \pm 4.6
8	邻-二甲苯	17	63.8~71.0	67.1	2.7	67.1 \pm 5.4
		85	72.2~97.2	85.0	10	85.0 \pm 20
		513	101~106	103	1.6	103 \pm 3.2
9	正丙苯	17	60.3~74.1	66.6	5.4	66.6 \pm 11
		84	68.0~97.9	84.3	12	84.3 \pm 24
		501	92.5~106	100	5.0	100 \pm 10
10	苯乙烯	16	58.2~71.5	65.2	4.5	65.2 \pm 9.0
		81	64.5~96.0	81.4	13	81.4 \pm 26
		504	97.0~104	101	2.5	101 \pm 5.0
11	4-溴氟苯	19	70.5~78.6	74.1	3.0	74.1 \pm 6.0
		99	94.8~105	99.3	3.3	99.3 \pm 6.6
		515	99.4~106	103	2.0	103 \pm 4.0

表C.3 固体废物水浸出液方法的精密度

序号	化合物名称	浓度 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限r/ ($\mu\text{g/L}$)	再现性限R/ ($\mu\text{g/L}$)
1	苯	4.3	3.8~11	5.0	1	1
		20.2	2.2~3.6	2.1	2	2
		102	1.8~5.3	2.0	12	12
2	甲苯-d ₈	4.4	3.8~7.4	5.1	1	1
		20.2	2.1~3.3	4.8	2	3
		102	1.9~5.7	1.6	11	11
3	甲苯	10.4	2.6~9.5	7.1	2	3
		23.4	1.6~6.4	4.4	2	4
		102	2.9~4.9	1.4	10	10
4	乙苯	4.2	5.5~8.8	5.9	0.8	1.0
		19.7	2.0~3.8	2.9	1.6	2.1
		102	2.3~7.5	2.7	14.1	15.1
5	对-二甲苯	4.2	6.7~9.4	4.1	1.0	1.0
		20.0	2.0~7.0	4.3	2.6	3.4
		102	1.8~5.1	1.9	11.0	11.4
6	间-二甲苯	4.3	5.2~9.1	5.1	1	1
		19.1	1.9~8.6	5.1	2	3
		103	3.2~4.9	1.4	12	12
7	异丙苯	4.2	4.4~11	4.9	1	1
		19.3	1.8~7.8	2.3	2	3
		101	2.6~6.8	2.2	14	14
8	邻-二甲苯	4.3	4.5~12	5.4	1.0	1.1
		19.5	2.3~8.4	3.9	2.3	3.0
		103	2.9~5.0	2.1	11.8	12.3
9	正丙苯	4.2	5.0~12	3.7	1	1
		19.4	2.1~8.2	3.8	2	3
		99.8	2.4~4.8	4.3	11	16
10	苯乙烯	4.2	6.2~10	3.7	1	1
		19.5	1.6~8.4	3.2	2	3
		101	3.7~4.6	1.2	12	12
11	4-溴氟苯	4.4	4.0~10	3.7	1	1
		19.8	1.6~8.2	4.1	2	3
		102	3.1~4.9	1.7	11	11

表C.4 固体废物水浸出液方法准确度

序号	化合物名称	浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 范围 (%)	加标回收率 均值 (%)	加标回收率标 准偏差 (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_P / (\%)$
1	苯	4.3	83.1~93.2	86.9	4.4	86.9 \pm 8.8
		20.2	98.1~105	101	2.2	101 \pm 4.4
		102	99.4~105	102	2.0	102 \pm 4.0
2	甲苯-d ₈	4.4	81.6~93.5	87.9	4.4	87.9 \pm 8.8
		20.2	96.3~107	101	4.9	101 \pm 9.8
		102	100~104	102	1.7	102 \pm 3.4
3	甲苯	10.4	64.7~82.8	75.3	6.3	75.3 \pm 12
		23.4	70.9~89.7	83.6	3.9	83.6 \pm 7.8
		102	93.5~96.5	95.3	1.2	95.3 \pm 2.4
4	乙苯	4.2	80.1~93.0	84.2	5.0	84.2 \pm 10
		19.7	93.7~102	98.5	2.9	98.5 \pm 5.8
		102	98.1~106	102	2.8	102 \pm 5.6
5	对-二甲苯	4.2	81.2~90.4	83.7	3.5	83.7 \pm 7.0
		20.0	92.4~105	100	4.3	100 \pm 8.6
		102	100~105	102	1.9	102 \pm 3.8
6	间-二甲苯	4.3	79.6~91.7	85.1	4.3	85.1 \pm 8.6
		19.1	89.8~104	95.7	4.9	95.7 \pm 9.8
		103	101~104	103	1.4	103 \pm 2.8
7	异丙苯	4.2	79.9~91.0	83.2	4.1	83.2 \pm 8.2
		19.3	93.8~99.4	96.7	2.2	96.7 \pm 4.4
		101	99.1~104	101	2.3	101 \pm 4.6
8	邻-二甲苯	4.3	80.0~92.0	85.1	4.6	85.1 \pm 9.2
		19.5	94.0~104	97.7	3.9	97.7 \pm 7.8
		103	100~106	103	2.1	103 \pm 4.2
9	正丙苯	4.2	80.9~89.2	84.8	3.1	84.8 \pm 6.2
		19.4	93.3~104	97.1	3.7	97.1 \pm 7.4
		99.8	93.0~105	99.8	4.3	99.8 \pm 8.6
10	苯乙烯	4.2	79.3~88.1	83.8	3.1	83.8 \pm 6.2
		19.5	94.8~102	97.5	3.1	97.5 \pm 6.2
		101	100~103	101	1.2	101 \pm 2.4
11	4-溴氟苯	4.4	84.6~93.3	87.3	3.2	87.3 \pm 6.4
		19.8	91.4~102	98.8	4.0	98.8 \pm 8.0
		102	99.4~105	102	1.8	102 \pm 3.6

表C.5 固体废物醋酸浸出液方法的精密度

序号	化合物名称	浓度 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限r/ ($\mu\text{g/L}$)	再现性限R/ ($\mu\text{g/L}$)
1	苯	4.7	3.7~12	5.6	1	1
		19.6	4.2~9.4	3.8	4	4
		102	3.1~7.1	3.1	15	17
2	甲苯-d ₈	4.9	3.4~8.3	4.0	1	1
		19.7	4.4~9.8	5.8	4	5
		104	4.1~5.7	0.7	14	15
3	甲苯	8.4	3.3~9.4	3.8	1	2
		21.9	2.6~5.3	4.4	3	4
		103	4.0~5.6	1.6	14	14
4	乙苯	4.5	4.4~11	2.6	0.9	0.9
		20.3	4.1~9.4	3.5	3.6	3.9
		102	2.6~7.8	2.8	15.8	16.5
5	对-二甲苯	4.4	3.1~8.3	4.6	0.7	0.9
		20.0	4.3~6.2	4.3	3.1	3.7
		102	3.1~6.7	1.9	14.1	14.2
6	间-二甲苯	4.4	4.0~10	4.1	1	1
		20.2	4.2~8.1	2.3	3	4
		104	3.0~6.1	2.2	14	14
7	异丙苯	4.4	2.5~12	4.2	1	1
		20.2	4.5~7.4	2.7	3	3
		104	2.9~5.6	1.3	13	13
8	邻-二甲苯	4.4	3.5~11	4.0	1.0	1.1
		20.0	4.4~8.7	4.0	3.5	3.9
		105	3.8~4.9	1.7	12.9	13.0
9	正丙苯	4.3	2.8~11	5.2	1	1
		19.8	5.0~9.7	1.8	4	4
		101	3.6~5.9	3.5	14	16
10	苯乙烯	4.3	5.0~8.9	4.9	1	1
		19.6	5.4~9.3	3.2	4	4
		101	2.3~7.1	2.5	14	14
11	4-溴氟苯	4.9	3.3~5.4	2.9	1	1
		19.9	1.3~9.7	4.1	3	4
		102	1.8~7.4	2.9	15	16

表C.6 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	浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 范围 (%)	加标回收率均 值 (%)	加标回收率标 准偏差 (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}} / (\%)$
1	苯	4.7	85.6~99.1	93.7	5.3	93.7 \pm 11
		19.6	95.6~105	98.0	3.7	98.0 \pm 7.4
		102	97.8~106	102	3.2	102 \pm 6.4
2	甲苯-d ₈	4.9	91.8~102	97.1	3.9	97.1 \pm 7.8
		19.7	88.8~104	98.3	5.8	98.3 \pm 12
		104	103~105	104	0.72	104 \pm 1.4
3	甲苯	8.4	68.8~87.6	79.0	7.3	79.0 \pm 15
		21.9	78.7~93.1	87.4	5.6	87.4 \pm 11
		103	97.3~101	98.8	1.6	98.8 \pm 3.2
4	乙苯	4.5	85.1~91.8	89.2	2.4	89.2 \pm 4.8
		20.3	95.6~106	102	3.6	102 \pm 7.2
		102	98.3~106	102	2.9	102 \pm 5.8
5	对-二甲苯	4.4	83.8~94.6	88.7	4.1	88.7 \pm 8.2
		20.0	92.9~106	100	4.3	100 \pm 8.6
		102	100~104	102	1.9	102 \pm 3.8
6	间-二甲苯	4.4	83.6~91.9	87.2	3.6	87.2 \pm 7.2
		20.2	98.6~105	101	2.3	101 \pm 4.6
		104	101~106	104	2.3	104 \pm 4.6
7	异丙苯	4.4	83.4~93.3	88.8	3.7	88.8 \pm 7.4
		20.2	97.1~104	101	2.8	101 \pm 5.6
		104	102~106	104	1.3	104 \pm 2.6
8	邻-二甲苯	4.4	83.4~90.8	88.0	3.5	88.0 \pm 7.0
		20.0	94.4~104	100	4.1	100 \pm 8.2
		105	101~107	105	1.8	105 \pm 3.6
9	正丙苯	4.3	78.7~89.9	85.0	4.4	85.0 \pm 8.8
		19.8	97.2~102	99.1	1.7	99.1 \pm 3.4
		101	96.6~105	101	3.5	101 \pm 7.0
10	苯乙烯	4.3	80.9~91.1	86.8	4.3	86.8 \pm 8.6
		19.6	94.0~102	98.2	3.2	98.2 \pm 6.4
		101	98.2~104	102	2.6	102 \pm 5.2
11	4-溴氟苯	4.9	94.5~103	98.3	2.9	98.3 \pm 5.8
		19.9	94.7~105	99.4	4.1	99.4 \pm 8.2
		102	96.8~105	102	3.0	102 \pm 6.0