

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 892-2017

固体废物 多环芳烃的测定 高效液相色谱法

**Solid waste—Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons
—High performance liquid chromatography**
(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。

2017-12-17 发布

2018-02-01 实施

环 境 保 护 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.....	2
5 仪器和设备.....	3
6 样品.....	3
7 分析步骤.....	6
8 结果计算与表示.....	8
9 精密度和准确度.....	9
10 质量保证和质量控制.....	10
11 废物处理.....	10
附录 A (规范性附录) 方法检出限和测定下限.....	11
附录 B (资料性附录) 方法精密度和准确度.....	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》，保护环境，保障人体健康，规范固体废物及其浸出液中多环芳烃的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定固体废物及其浸出液中多环芳烃的高效液相色谱法。

本标准的附录A为规范性附录，附录B为资料性附录。

本标准为首次发布。

本标准由环境保护部环境监测司和科技标准司组织制订。

本标准起草单位：河南省环境监测中心。

本标准验证单位：中国地质科学院水文地质环境地质研究所、河南省环境监测中心、郑州市环境保护监测中心站、开封市环境监测站、洛阳市环境监测站和新乡市环境监测站。

本标准环境保护部2017年12月17日批准。

本标准自2018年2月1日起实施。

本标准由环境保护部解释。

固体废物 多环芳烃的测定 高效液相色谱法

警告：多环芳烃属于致癌物，标准溶液配制及样品前处理操作应在通风橱内进行；操作时按规定佩戴防护器具，避免直接接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定固体废物及其浸出液中多环芳烃的高效液相色谱法。

本标准适用于固体废物及其浸出液中萘、苊烯、苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、䓛、䓛、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、二苯并[a,h]蒽、苯并[g,h,i]芘和茚并[1,2,3-c,d]芘等 16 种多环芳烃的测定。

固体废物（灰渣）取样量为 10.0 g，定容体积为 1.0 ml 时，用紫外检测器测定 16 种多环芳烃的方法检出限为 $3 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 5 \mu\text{g}/\text{kg}$ ，测定下限为 $12 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 20 \mu\text{g}/\text{kg}$ ；用荧光检测器测定 15 种多环芳烃（不包含苊烯）的方法检出限为 $0.3 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 0.5 \mu\text{g}/\text{kg}$ ，测定下限为 $1.2 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 2.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

固体废物（污泥）取样量为 2.00 g，定容体积为 1.0 ml 时，用紫外检测器测定 16 种多环芳烃的方法检出限为 0.02 mg/kg ，测定下限为 0.08 mg/kg ；用荧光检测器测定 15 种多环芳烃（不包含苊烯）的方法检出限为 $0.002 \text{ mg/kg} \sim 0.004 \text{ mg/kg}$ ，测定下限为 $0.008 \text{ mg/kg} \sim 0.016 \text{ mg/kg}$ 。

固体废物浸出液取样量为 100 ml，定容体积为 1.0 ml 时，用紫外检测器测定 16 种多环芳烃的方法检出限为 $0.1 \mu\text{g/L} \sim 2 \mu\text{g/L}$ ，测定下限为 $0.4 \mu\text{g/L} \sim 8 \mu\text{g/L}$ ；用荧光检测器测定 15 种多环芳烃（不包含苊烯）的方法检出限为 $0.01 \mu\text{g/L} \sim 0.1 \mu\text{g/L}$ ，测定下限为 $0.04 \mu\text{g/L} \sim 0.4 \mu\text{g/L}$ 。

固体废物及固体废物浸出液的方法检出限和测定下限详见附录 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 782 固体废物 有机物的提取 加压流体萃取法

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

固体废物或固体废物浸出液中的多环芳烃用有机溶剂提取，提取液经浓缩、净化后用高

效液相色谱分离，紫外/荧光检测器测定，以保留时间定性，外标法定量。

4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂，实验用水为新制备的不含有机物的水。

4.1 乙腈（CH₃CN）：色谱级。

4.2 正己烷（C₆H₁₄）：色谱级。

4.3 二氯甲烷（CH₂Cl₂）：色谱级。

4.4 丙酮（CH₃COCH₃）：色谱级。

4.5 丙酮-正己烷混合溶液：1+1。

用丙酮（4.4）和正己烷（4.2）按1:1的体积比混合。

4.6 二氯甲烷-正己烷混合溶液：2+3。

用二氯甲烷（4.3）和正己烷（4.2）按2:3的体积比混合。

4.7 二氯甲烷-正己烷混合溶液：1+1。

用二氯甲烷（4.3）和正己烷（4.2）按1:1的体积比混合。

4.8 多环芳烃标准贮备液： $\rho=100\text{ mg/L}\sim 2000\text{ mg/L}$ 。

购买市售有证标准溶液，于4℃下冷藏、避光密封保存，或参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。

4.9 多环芳烃标准使用液： $\rho=10.0\text{ mg/L}\sim 200\text{ mg/L}$ 。

移取1.0 ml多环芳烃标准贮备液（4.8）于10 ml棕色容量瓶，用乙腈（4.1）稀释并定容至刻度，摇匀，转移至密实瓶中于4℃下冷藏、避光保存。

4.10 十氟联苯（C₁₂F₁₀）：纯度为99%。

替代物，亦可采用其他类似物。

4.11 十氟联苯贮备液： $\rho=1000\text{ mg/L}$ 。

称取十氟联苯（4.10）0.025 g（精确到0.001 g），用乙腈（4.1）溶解并定容至25 ml棕色容量瓶，摇匀，转移至密实瓶中于4℃下冷藏、避光保存。或购买市售有证标准溶液。

4.12 十氟联苯使用液： $\rho=40\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

移取1.0 ml十氟联苯贮备液（4.11）于25 ml棕色容量瓶，用乙腈（4.1）稀释并定容至刻度，摇匀，转移至密实瓶中于4℃下冷藏、避光保存。

4.13 氯化钠（NaCl）。

在400℃烘烤4 h，冷却后置于磨口玻璃瓶中密封保存。

4.14 干燥剂：无水硫酸钠（Na₂SO₄）或粒状硅藻土。

在400℃烘烤4 h，冷却后置于磨口玻璃瓶中密封保存。

4.15 硅胶：层析级，粒径75 μm~150 μm（200目~100目）。

使用前，置于平底托盘中并覆上锡纸，130℃活化至少16 h。

4.16 玻璃层析柱：内径约20 mm，长10 cm~20 cm，带聚四氟乙烯活塞。

4.17 固相萃取柱：硅胶固相萃取柱或硅酸镁固相萃取柱，1000 mg/6 ml。

4.18 石英砂：粒径150 μm~830 μm（100目~20目）。

在 400℃烘烤 4 h，冷却后置于磨口玻璃瓶中密封保存。

4.19 玻璃棉或玻璃纤维滤膜：使用前用二氯甲烷（4.3）浸洗，挥去溶剂，密封保存。

4.20 氮气：纯度≥99.999%。

5 仪器和设备

5.1 高效液相色谱仪：配备紫外检测器或荧光检测器，具有梯度洗脱功能。

5.2 色谱柱：填料为 ODS（十八烷基硅烷键合硅胶）的反相色谱柱或其他性能相近的色谱柱；规格：5 μm×250 mm×4.6 mm。

5.3 提取装置：索氏提取器或其他同等性能的设备。

5.4 浓缩装置：氮吹浓缩仪或其他同等性能的设备。

5.5 固相萃取装置。

5.6 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 样品采集和保存

按照 HJ/T 20 和 HJ/T 298 的相关规定采集和保存固体废物样品。样品应于洁净的棕色磨口玻璃瓶中保存，运输过程中应避光、密封、冷藏。如不能及时分析，应于 4℃以下冷藏、避光、密封保存，保存时间为 7 d。

6.2 试样的制备

6.2.1 固体废物浸出液试样的制备

6.2.1.1 浸出

按照 HJ/T 299 或 HJ/T 300 的相关规定制备固体废物浸出液。

6.2.1.2 萃取

量取 100 ml 浸出液，于 500 ml 的分液漏斗中，依次加入 50.0 μl 十氟联苯使用液（4.12）、适量氯化钠（4.13）和 20 ml 二氯甲烷（4.3）充分振摇、静置分层后，有机相经装有适量无水硫酸钠（4.14）的漏斗除水，收集有机相于浓缩瓶中，按上述步骤重复萃取两次，合并有机相，用少量二氯甲烷（4.3）反复洗涤漏斗和硫酸钠层 2~3 次，合并有机相，待浓缩。

6.2.1.3 浓缩

将盛有提取液的浓缩瓶放入氮吹浓缩仪中，室温下调节氮气流量至溶剂表面有气流波动（避免形成气涡），将提取液浓缩至约 1.5 ml~2 ml，用 3 ml~5 ml 正己烷（4.2）洗涤氮吹过程中已经露出的浓缩器壁，将提取液浓缩至约 1 ml，重复此浓缩过程 2~3 次，将溶剂完全转化为正己烷，再浓缩至约 1 ml，待净化。如不需净化，加入约 3 ml 乙腈（4.1），再浓缩至 1 ml 以下，将溶剂完全转换为乙腈，并准确定容至 1.0 ml，待测。

注：也可采用旋转蒸发或其他方式浓缩。

6.2.1.4 净化

a) 硅胶层析柱净化

硅胶柱制备：在玻璃层析柱（4.16）的底部加入玻璃棉（4.19），加入 10 mm 厚的无水硫酸钠（4.14），用少量二氯甲烷（4.3）进行冲洗。用二氯甲烷（4.3）制备 10 g 活性硅胶（4.15）悬浮液，放入层析柱中，以玻璃棒轻敲层析柱，除去气泡，使硅胶填实。放出二氯甲烷，在层析柱上部加入 10 mm 厚的无水硫酸钠（4.14）。层析柱示意图见图 1。

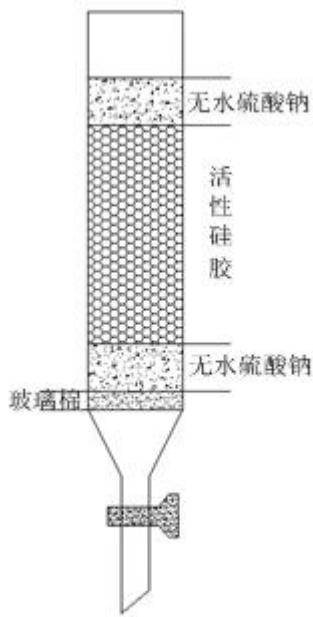


图 1 层析柱示意图

净化：用 40 ml 正己烷（4.2）淋洗层析柱，淋洗速度控制在 2 ml/min，在顶端无水硫酸钠暴露于空气之前，关闭层析柱底端聚四氟乙烯活塞，弃去流出液。将浓缩后的约 1 ml 提取液移入层析柱，用 2 ml 正己烷（4.2）分 3 次洗涤浓缩瓶，洗液全部移入层析柱，在顶端无水硫酸钠暴露于空气之前，加入 25 ml 正己烷（4.2）继续淋洗，弃去流出液。用 25 ml 二氯甲烷-正己烷混合溶液（4.6）洗脱，洗脱液收集于浓缩瓶中，用氮吹浓缩法（或其他浓缩方式）将洗脱液浓缩至约 1 ml，加入约 3 ml 乙腈（4.1），再浓缩至 1 ml 以下，将溶剂完全转换为乙腈，并准确定容至 1.0 ml，待测。

b) 固相萃取柱（填料为硅胶或硅酸镁）净化

用固相萃取柱（4.17）作为净化柱，将其固定在固相萃取装置（5.5）上。用 4 ml 二氯甲烷（4.3）冲洗净化柱，再用 10 ml 正己烷（4.2）平衡净化柱，待柱充满后关闭流速控制阀浸润 5 min，打开控制阀，弃去流出液。在柱床暴露于空气之前，将浓缩后约 1 ml 提取液移入柱内，用 3 ml 正己烷（4.2）分 3 次洗涤浓缩瓶，洗液全部移入柱内，弃去流出液。用 10 ml 二氯甲烷-正己烷混合溶液（4.7）洗脱，接收洗脱液，待洗脱液浸满净化柱后关闭流速控制阀，浸润 5 min，再打开控制阀，至洗脱液完全流出。用氮吹浓缩法（或其他浓缩方式）将洗脱液浓缩至约 1 ml，加入约 3 ml 乙腈（4.1），再浓缩至 1 ml 以下，将溶剂完全转

换为乙腈，并准确定容至 1.0 ml，待测。

注 1：样品浓度较高（洗脱液颜色较深）时，浓缩体积可适当增加，也可将洗脱液用甲醇或乙腈适当稀释后待测。

注 2：净化后的试样如不能及时分析，应于 4℃下冷藏、避光、密封保存，30 d 内完成分析。

注 3：本标准推荐净化方式为硅胶层析柱净化或固相萃取柱净化，也可采用其他等效净化方式。

6.2.2 固体废物试样的制备

6.2.2.1 水性液态固体废物

称取 10 g（精确到 0.01 g）样品，加入 90 ml 水，混匀后全部转入分液漏斗，其余步骤按照 6.2.1.2 至 6.2.1.4 步骤进行。

6.2.2.2 油状液态固体废物

称取 10 g（精确到 0.01 g）样品，加入 30 ml 二氯甲烷（4.3），混匀后全部转入分液漏斗，加 100 ml 水，其余步骤按照 6.2.1.2 至 6.2.1.4 步骤进行。

6.2.2.3 固态和半固态固体废物

6.2.2.3.1 脱水

称取 10 g（精确到 0.01 g）样品，加入适量无水硫酸钠（4.14），研磨均化成流沙状，备用。如果使用加压流体提取，脱水按照 HJ 782 规定执行。

注：固体废物样品成分复杂，当样品中有机物含量较高时应适当减少取样量。

6.2.2.3.2 提取

将脱水后的样品全部转移至玻璃套管或纸质套管内，加入 50.0 μ l 十氟联苯使用液（4.12），将套管放入索氏提取器中。加入 100 ml 丙酮-正己烷混合溶液（4.5），以每小时不小于 4 次的回流速度提取 16 h~18 h。提取完毕，冷却至室温，取出底瓶，冲洗提取杯接口，将清洗液一并转移至底瓶。加入少许无水硫酸钠（4.14）至硫酸钠颗粒可自由流动，放置 30 min 脱水干燥。

注 1：也可将提取液通过装有适量无水硫酸钠（4.14）的漏斗脱水。

注 2：若通过验证并达到本标准质量控制要求，亦可采用其他提取方式。

注 3：套管规格根据样品量而定。

6.2.2.3.3 浓缩

将脱水后的提取液全部转移至浓缩瓶中，按照 6.2.1.3 步骤进行浓缩。

6.2.2.3.4 净化

按照 6.2.1.4 步骤进行。

6.3 空白试样的制备

6.3.1 固体废物浸出液空白试样的制备

以石英砂（4.18）代替样品，按照 6.2.1 步骤制备固体废物浸出液空白试样。

6.3.2 固体废物空白试样的制备

以石英砂（4.18）代替样品，按照 6.2.2 步骤制备固体废物空白试样。

7 分析步骤

7.1 仪器参考条件

进样量: 10 μl 。

柱温: 35°C。

流速: 1.0 mL/min 。

流动相 A: 乙腈; 流动相 B: 水。梯度洗脱程序见表 1。

表 1 梯度洗脱程序

时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0	60	40
8	60	40
18	100	0
28	100	0
29	60	40
35	60	40

检测波长: 根据目标物的出峰时间、最大吸收波长或最佳激发/发射波长编制波长变换程序, 见表 2。

表 2 目标物对应的紫外检测波长和荧光检测波长

序号	组分名称	紫外检测器		荧光检测器	
		最大吸收波长 (nm)	推荐吸收波长 (nm)	最佳激发波长 λ_{ex} /发射波长 λ_{em}	推荐激发波长 λ_{ex} /发射波长 λ_{em}
1	萘	220	220	280/334	280/324
2	苊烯	229	230	-	-
3	苊	261	254	268/308	280/324
4	芴	229	230	280/324	280/324
5	菲	251	254	292/366	254/350
6	蒽	252	254	253/402	254/400
7	荧蒽	236	230	360/460	290/460
8	芘	240	230	336/376	336/376
9	苯并[a]蒽	287	290	288/390	275/385
10	䓛	267	254	268/383	275/385
11	苯并[b]荧蒽	256	254	300/436	305/430
12	苯并[k]荧蒽	307、240	290	308/414	305/430
13	苯并[a]芘	296	290	296/408	305/430
14	二苯并[a,h]蒽	297	290	297/398	305/430
15	苯并[g,h,i]芘	210	220	300/410	305/430
16	茚并[1,2,3-c,d]芘	250	254	302/506	305/500
17	十氟联苯	228	230	-	-

注: 荧光检测器不适用于苊烯和十氟联苯的测定。

7.2 校准曲线的建立

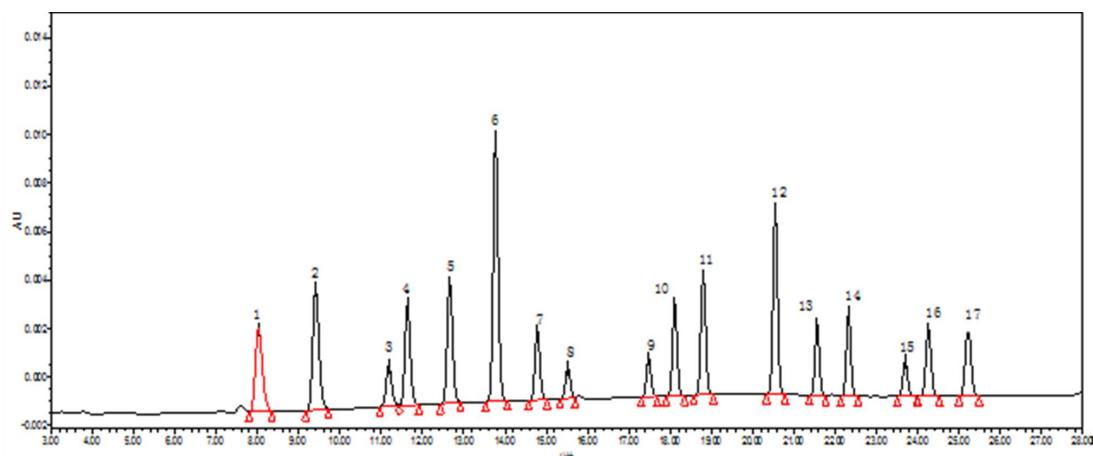
7.2.1 校准曲线的建立

分别量取适量的多环芳烃标准使用液（4.9）和 50.0 μl 十氟联苯使用液（4.12），用乙腈（4.1）稀释，制备至少 5 个浓度点的标准系列，多环芳烃的质量浓度分别为 0.05 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、0.10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、0.50 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、2.00 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 和 5.00 $\mu\text{g}/\text{ml}$ （此为参考浓度），十氟联苯的质量浓度为 2.00 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ，贮存于棕色进样瓶中，待测。

由低浓度到高浓度依次将标准系列溶液注入液相色谱仪，按照仪器参考条件（7.1）分离检测，记录色谱峰的出峰时间和峰高或峰面积。以标准系列溶液中目标组分浓度为横坐标，以其对应的峰高或峰面积为纵坐标，建立标准曲线。

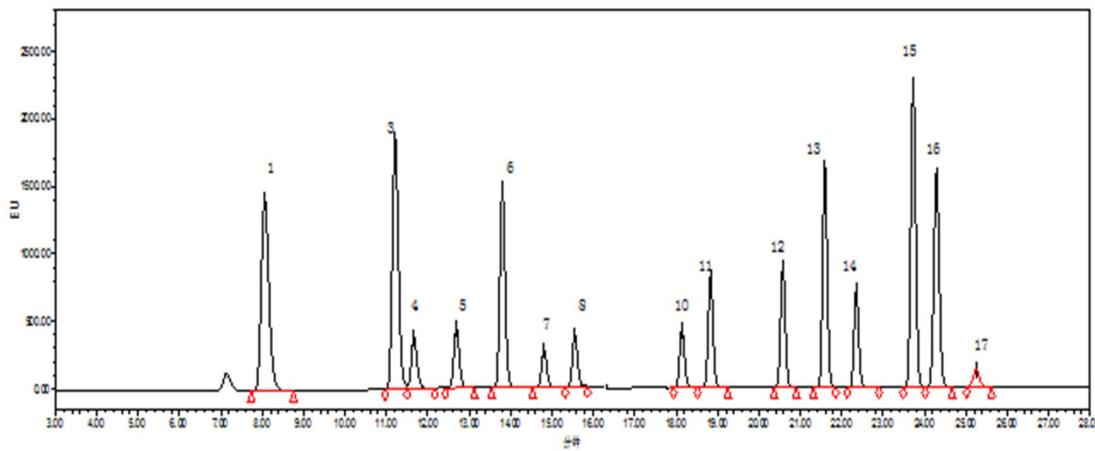
7.2.2 标准样品的色谱图

图 2 和图 3 分别为在本标准推荐的仪器条件下，16 种多环芳烃紫外色谱图和荧光色谱图。



1-萘；2-苊烯；3-苊；4-芴；5-苊；6-蒽；7-苝；8-芘；9-十氟联苯（替代物）；10-苯并[a]蒽；11-䓛；12-苯并[b]苊蒽；13-苯并[k]苊蒽；14-苯并[a]芘；15-二苯并[a,h]蒽；16-苯并[g,h,i]芘；17-茚并[1,2,3-c,d]芘。

图 2 16 种多环芳烃紫外色谱图



1-萘；2-苊烯（不出峰）；3-苊；4-芴；5-菲；6-蒽；7-荧蒽；8-芘；9-十氟联苯（替代物，不出峰）；10-苯并[a]蒽；11-䓛；12-苯并[b]荧蒽；13-苯并[k]荧蒽；14-苯并[a]芘；15-二苯并[a,h]蒽；16-苯并[g,h,i]芘；17-茚并[1,2,3-c,d]芘。

图3 16种多环芳烃荧光色谱图

7.3 试样测定

按照与校准曲线的建立（7.2）相同的仪器分析条件进行试样的测定。

7.4 空白试验

按照与试样测定（7.3）相同的仪器分析条件进行空白试样（6.3）的测定。

8 结果计算与表示

8.1 目标化合物的定性分析

以目标化合物的保留时间定性，必要时可采用标准样品添加法、不同波长下的吸收比、紫外光谱图扫描等方法辅助定性。

8.2 结果计算

8.2.1 固体废物浸出液

固体废物浸出液中多环芳烃的含量（ $\mu\text{g/L}$ ），按照式（1）进行计算。

$$\rho = \frac{\rho_i \times V_1}{V_2} \quad (1)$$

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

ρ_i ——由校准曲线计算所得目标物的质量浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

V_1 ——试样定容体积，ml；

V_2 ——浸出液的取样体积，L。

8.2.2 固体废物

固体废物中多环芳烃的含量（mg/kg），按照式（2）进行计算。

$$w_i = \frac{\rho_i \times V}{m} \quad (2)$$

式中: w_i ——固体废物样品中组分 i 的含量, mg/kg;

ρ_i ——由校准曲线计算所得试样中组分 i 的质量浓度, $\mu\text{g}/\text{ml}$;

V ——试样定容体积, ml;

m ——称取固体废物样品的质量(湿重), g。

8.3 结果表示

测定结果最多保留三位有效数字, 小数点后最多保留位数与方法检出限一致。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

6家实验室分别对目标物加标浓度水平为 $1.0 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 20.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $5.0 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 100 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $10.0 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 200 \mu\text{g}/\text{kg}$ 的空白灰渣样品进行6次重复测定, 实验室内相对标准偏差分别为 $3.4\% \sim 16\%$ 、 $2.0\% \sim 14\%$ 、 $3.4\% \sim 14\%$; 实验室间相对标准偏差分别为 $4.1\% \sim 9.3\%$ 、 $3.6\% \sim 12\%$ 、 $3.5\% \sim 14\%$; 重复性限范围分别为 $0.2 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 4.2 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $1.1 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 24 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $2.1 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 48 \mu\text{g}/\text{kg}$; 再现性限范围分别为 $0.3 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 4.8 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $1.2 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 26 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $2.6 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 59 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

6家实验室分别对目标物加标浓度水平为 $5 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 100 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $25 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 500 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $50 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 1000 \mu\text{g}/\text{kg}$ 的空白污泥加标样品进行6次重复测定, 实验室内相对标准偏差分别为 $3.3\% \sim 16\%$ 、 $3.8\% \sim 16\%$ 、 $3.9\% \sim 14\%$; 实验室间相对标准偏差分别为 $3.0\% \sim 6.8\%$ 、 $3.2\% \sim 8.3\%$ 、 $3.3\% \sim 9.7\%$; 重复性限范围分别为 $1 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 21 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $5 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 104 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $12 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 215 \mu\text{g}/\text{kg}$; 再现性限范围分别为 $1 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 24 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $7 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 110 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $13 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 225 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

1家实验室对目标物质量浓度为 $0.05 \mu\text{g}/\text{L} \sim 1.00 \mu\text{g}/\text{L}$ 、 $0.25 \mu\text{g}/\text{L} \sim 5.00 \mu\text{g}/\text{L}$ 、 $0.50 \mu\text{g}/\text{L} \sim 10.0 \mu\text{g}/\text{L}$ 的垃圾浸出液和灰渣浸出液进行6次重复测定, 实验室内相对标准偏差分别为 $4.6\% \sim 12\%$ 、 $4.8\% \sim 10\%$ 、 $4.2\% \sim 11\%$ 和 $4.3\% \sim 11\%$ 、 $5.3\% \sim 10\%$ 、 $5.1\% \sim 11\%$ 。

9.2 准确度

6家实验室分别以灰渣和污泥为基质进行了加标回收率测定, 加标浓度为 $10.0 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 200 \mu\text{g}/\text{kg}$, 灰渣和污泥的加标回收率分别为 $53.2\% \sim 97.2\%$ 和 $56.7\% \sim 97.9\%$, 加标回收率最终值分别为 $67.5\% \pm 23.2\% \sim 88.1\% \pm 14.4\%$ 和 $65.4\% \pm 11.9\% \sim 88.8\% \pm 17.3\%$ 。替代物十氟联苯的回收率范围分别为 $76.8\% \sim 92.6\%$ 和 $71.1\% \sim 91.7\%$, 加标回收率最终值分别为 $88.1\% \pm 14.4\%$ 和 $83.6\% \pm 14.2\%$ 。

1家实验室对灰渣浸出液和垃圾浸出液进行基体加标测定, 加标浓度水平为 $0.50 \mu\text{g}/\text{L} \sim 10.0 \mu\text{g}/\text{L}$, 加标回收率分别为 $64.2\% \sim 99.3\%$ 和 $84.5\% \sim 98.3\%$ 。

精密度和准确度结果统计参见附录B。

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 个样品/批）至少做一个实验室空白，空白结果应小于方法检出限。

10.2 校准

每批样品应建立校准曲线，校准曲线相关系数应 ≥ 0.995 。否则应查找原因，重新建立校准曲线。

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应测定一次校准曲线的中间浓度标准溶液。测定结果与标准值间的相对误差的绝对值应 $\leq 10\%$ ，否则应查找原因，或重新绘制校准曲线。

10.3 平行样测定

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）须分析一个平行样。平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 30\%$ 。

10.4 基体加标

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）须做 1 个基体加标样，各组分的回收率在 50%~120% 之间。十氟联苯回收率在 60%~120% 之间。

11 废物处理

实验中产生的废液和废物应分类收集，委托有资质的单位进行处置。

附录 A
(规范性附录)
方法检出限和测定下限

表 A.1 测定固体废物（灰渣）的检出限、测定下限

出峰顺序	化合物名称	紫外检测器		荧光检测器	
		检出限 (μg/kg)	测定下限 (μg/kg)	检出限 (μg/kg)	测定下限 (μg/kg)
1	萘	3	12	0.3	1.2
2	苊烯	3	12	-	-
3	苊	4	16	0.5	2.0
4	芴	5	20	0.5	2.0
5	菲	5	20	0.4	1.6
6	蒽	4	16	0.3	1.2
7	荧蒽	5	20	0.5	2.0
8	芘	4	16	0.3	1.2
9	苯并[a]蒽苯	4	16	0.3	1.2
10	䓛	4	16	0.3	1.2
11	苯并[b]荧蒽	5	20	0.5	2.0
12	苯并[k]荧蒽	5	20	0.4	1.6
13	苯并[a]芘	5	20	0.4	1.6
14	二苯并[a,h]蒽	5	20	0.5	2.0
15	苯并[g,h,i]芘	5	20	0.5	2.0
16	茚并[1,2,3-c,d]芘	4	16	0.3	1.2

注：样品量为 10.0 g，采用索氏提取和硅胶固相萃取柱净化，定容体积为 1.0 ml。

表 A.2 测定固体废物（污泥）的检出限、测定下限

出峰顺序	化合物名称	紫外检测器		荧光检测器	
		检出限 (mg/kg)	测定下限 (mg/kg)	检出限 (μg/kg)	测定下限 (μg/kg)
1	萘	0.02	0.08	2	8
2	苊烯	0.02	0.08	-	-
3	苊	0.02	0.08	3	12
4	芴	0.02	0.08	3	12
5	菲	0.02	0.08	3	12
6	蒽	0.02	0.08	4	16
7	荧蒽	0.02	0.08	4	16
8	芘	0.02	0.08	2	8
9	苯并[a]蒽苯	0.02	0.08	2	8
10	䓛	0.02	0.08	2	8
11	苯并[b]荧蒽	0.02	0.08	3	12
12	苯并[k]荧蒽	0.02	0.08	3	12
13	苯并[a]芘	0.02	0.08	3	12

续表

出峰 顺序	化合物名称	紫外检测器		荧光检测器	
		检出限 (mg/kg)	测定下限 (mg/kg)	检出限 (μg/kg)	测定下限 (μg/kg)
14	二苯并[a,h]蒽	0.02	0.08	2	8
15	苯并[g,h,i]芘	0.02	0.08	2	8
16	茚并[1,2,3-c,d]芘	0.02	0.08	2	8

注：样品量为 2.00 g，采用索氏提取和硅胶固相萃取柱净化，定容体积为 1.0 ml。

表 A.3 测定固体废物浸出液的检出限、测定下限

出峰 顺序	化合物名称	紫外检测器		荧光检测器	
		检出限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)	检出限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)
1	萘	0.8	3.2	0.1	0.4
2	苊烯	2	8	-	-
3	苊	1	4	0.1	0.4
4	芴	0.2	0.8	0.03	0.12
5	菲	0.1	0.4	0.01	0.04
6	蒽	0.1	0.4	0.01	0.04
7	荧蒽	0.2	0.8	0.03	0.12
8	芘	0.1	0.4	0.01	0.04
9	苯并[a]蒽苯	0.1	0.4	0.03	0.12
10	䓛	0.1	0.4	0.02	0.08
11	苯并[b]荧蒽	0.2	0.8	0.03	0.12
12	苯并[k]荧蒽	0.1	0.4	0.01	0.04
13	苯并[a]芘	0.1	0.4	0.02	0.08
14	二苯并[a,h]蒽	0.2	0.8	0.03	0.12
15	苯并[g,h,i]芘	0.2	0.8	0.02	0.08
16	茚并[1,2,3-c,d]芘	0.1	0.4	0.02	0.08

注：样品量为 100 ml，采用液液萃取和硅胶固相萃取柱净化，定容体积为 1.0 ml。

附录 B
(资料性附录)
方法精密度和准确度

采用索氏提取和固相萃取柱净化,对3种不同含量的空白灰渣和空白污泥加标样品进行精密度测定,以灰渣和污泥为基质进行了实际样品加标测定。表B.1~表B.4分别给出了测定灰渣和污泥时方法的重复性限、再现性限和加标回收率等精密度和准确度指标。

以3种不同含量的锅炉灰渣浸出液和垃圾浸出液加标样品进行实验室精密度测定,平行测定6次,计算相对标准偏差。准确度采用加标回收率测定进行确定,以浸出液锅炉灰渣和垃圾浸出液为基质进行加标回收率测定。表B.5和表B.6给出了固体废物浸出液方法的精密度和准确度。

表B.1 测定固体废物(灰渣)的精密度

序号	化合物名称	浓度/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	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	萘	10.0	6.3~11	6.5	2.3	2.8
		50.0	4.6~10	4.4	10	11
		100	4.5~10	3.5	23	24
2	苊烯	20	4.3~9.3	5.4	4.2	4.8
		100	2.3~12	4.4	24	26
		200	5.9~11	7.1	48	59
3	苊	10.0	3.4~15	4.1	2.6	2.6
		50.0	3.3~13	6.4	12	14
		100	3.4~14	5.9	29	31
4	芴	2.0	4.0~12	4.7	0.4	0.5
		10.0	6.5~12	9.3	2.9	3.8
		20.0	5.8~11	7.0	4.5	5.6
5	菲	1.0	5.2~9.9	5.7	0.2	0.3
		5.0	7.1~13	7.2	1.4	1.7
		10.0	7.5~11	5.9	2.7	3.1
6	蒽	1.0	4.2~12	9.3	0.2	0.3
		5.0	3.7~12	4.5	1.1	1.2
		10.0	3.7~12	7.0	2.3	2.9
7	荧蒽	2.0	4.5~11	5.1	0.4	0.5
		10.0	2.0~14	7.2	2.7	3.2
		20.0	5.6~11	5.2	4.9	5.3
8	芘	1.0	8.3~13	8.2	0.3	0.4
		5.0	7.2~12	4.9	1.4	1.5
		10.0	5.1~9.5	11	2.3	4.0
9	苯并[a]蒽	1.0	7.2~13	7.1	0.3	0.3
		5.0	5.5~12	7.1	1.1	1.4
		10.0	5.0~11	14	2.1	4.5
10	䓛	1.0	7.5~14	4.2	0.3	0.3
		5.0	5.5~12	6.2	1.3	1.5
		10.0	5.5~11	6.1	2.3	2.6

续表

序号	化合物名称	浓度/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	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	苯并[b]荧蒽	2.0	4.5~12	6.1	0.4	0.5
		10.0	6.8~11	5.7	2.4	2.7
		20.0	5.7~11	6.6	4.8	5.7
12	苯并[k]荧蒽	1.0	7.0~14	7.1	0.3	0.3
		5.0	5.4~9.2	12	1.1	2.0
		10.0	5.1~11	6.2	2.4	2.8
13	苯并[a]芘	1.0	3.9~16	5.0	0.3	0.3
		5.00	5.0~11	8.8	1.2	1.7
		10.0	4.6~9.5	5.3	2.4	2.6
14	二苯并[a,h]蒽	2.00	4.0~7.8	7.0	0.4	0.5
		10.0	6.8~11	4.3	2.6	2.7
		20.0	5.7~9.6	5.9	4.5	5.3
15	苯并[g,h,i]芘	2.0	5.2~10	6.7	0.4	0.5
		10.0	5.0~8.7	3.6	2.1	2.2
		20.0	5.0~9.2	5.4	4.2	4.9
16	茚并[1,2,3-c,d]芘	1.0	7.9~12	7.9	0.3	0.3
		5.0	4.7~9.2	9.8	1.1	1.8
		10.0	5.3~11	4.3	2.3	2.4

表 B.2 测定固体废物（污泥）的精密度

序号	化合物名称	浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	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	萘	50	4.8~12	4.9	12	13
		250	5.5~9.9	3.4	55	56
		500	6.2~10	3.3	113	113
2	苊烯	100	5.4~9.1	5.2	21	24
		500	5.7~9.2	3.9	104	110
		1000	3.9~9.2	3.9	215	225
3	苊	50	6.8~12	4.8	14	14
		250	5.6~13	4.5	66	68
		500	9.1~13	4.7	155	156
4	芴	10	4.0~8.4	5.0	2	2
		50	6.1~8.0	3.2	10	10
		100	6.5~9.0	4.6	21	23
5	菲	5	5.2~11	4.9	1	1
		25	6.7~9.1	8.3	6	8
		50	6.6~10	7.7	12	15
6	蒽	5	3.6~11	6.7	1	1
		25	4.4~9.3	7.7	5	7
		50	6.0~11	9.7	12	17
7	荧蒽	10	4.2~11	4.6	2	2
		50	4.5~11	6.7	11	14
		100	5.1~11	5.7	24	28

续表

序号	化合物名称	浓度($\mu\text{g}/\text{kg}$)	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 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
8	芘	5	6.6~12	4.0	1	1
		25	6.4~13	6.1	7	8
		50	4.7~13	7.3	14	16
9	苯并[a]蒽	5	3.3~14	4.7	1.3	1.3
		25	6.5~13	6.5	6	7
		50	5.9~13	4.7	13	14
10	䓛	5	8.7~14	6.8	2	2
		25	8.1~14	5.6	8	8
		50	4.3~14	6.6	15	17
11	苯并[b]荧蒽	10	5.2~13	4.3	2	2
		50	6.3~12	5.5	12	13
		100	6.3~9.4	6.2	23	27
12	苯并[k]荧蒽	5	7.5~16	6.4	2	2
		25	6.7~15	5.8	7	8
		50	6.1~12	5.9	14	16
13	苯并[a]芘	5	4.2~12	3.0	1.2	1.3
		25	3.8~16	4.7	7	8
		50	6.1~12	5.4	12	13
14	二苯并[a,h]蒽	10	4.7~7.8	4.3	2	2
		50	6.1~9.3	7.4	11	14
		100	4.2~11	5.7	20	24
15	苯并[g,h,i]芘	10	4.2~7.6	5.2	2	2
		50	4.5~8.4	6.6	9	12
		100	6.2~11	7.3	23	29
16	茚并[1,2,3-c,d]芘	5	7.9~12	5.6	1	1
		25	6.6~9.8	4.9	6	7
		50	7.0~12	9.0	14	18

表 B.3 测定固体废物(灰渣)的准确度

序号	化合物名称	加标浓度($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回收率范围(%)	平均加标回收率(%)	标准偏差(%)	加标回收率最终值(%)
1	萘	100	53.2~83.5	67.5	11.6	67.5±23.2
2	苊烯	200	69.3~86.0	79.1	7.37	79.1±14.7
3	苊	100	56.7~96.2	74.8	14.4	74.8±28.8
4	芴	20.0	60.2~87.6	75.4	10.1	75.4±20.2
5	菲	10.0	71.4~90.0	84.2	7.09	84.2±14.2
6	蒽	10.0	73.5~96.4	83.1	8.40	83.1±16.8
7	荧蒽	20.0	59.4~93.7	74.6	12.2	74.6±24.4
8	芘	10.0	55.4~81.6	72.0	9.80	72.0±19.6
9	苯并[a]蒽	10.0	71.8~97.2	80.8	5.39	80.8±10.8
10	䓛	10.0	68.6~96.8	81.2	12.0	81.2±24.0
11	苯并[b]荧蒽	20.0	54.3~82.8	71.2	11.6	71.2±23.1
12	苯并[k]荧蒽	10.0	64.6~90.9	81.7	11.6	81.7±23.2

续表

序号	化合物名称	加标浓度(μg/kg)	回收率范围(%)	平均加标回收率(%)	标准偏差(%)	加标回收率最终值(%)
13	苯并[a]芘	10.0	58.5~81.7	72.9	8.33	72.9±16.7
14	二苯并[a,h]蒽	20.0	71.1~90.0	83.2	13.1	83.2±26.2
15	苯并[g,h,i]芘	20.0	65.1~88.7	75.2	10.0	75.2±20.0
16	茚并[1,2,3-c,d]芘	10.0	70.8~93.9	81.4	8.27	81.4±16.5
17	十氟联苯	200	76.8~92.6	88.1	7.18	88.1±14.4

表 B.4 测定固体废物（污泥）的准确度

序号	化合物名称	加标浓度(μg/kg)	回收率范围(%)	平均加标回收率(%)	标准偏差(%)	加标回收率最终值(%)
1	萘	100	56.7~74.9	65.4	5.96	65.4±11.9
2	苊烯	200	63.8~77.4	68.4	5.22	68.4±10.4
3	苊	100	62.9~74.2	68.2	4.94	68.2±9.88
4	芴	20.0	58.8~84.3	73.0	8.54	73.0±17.1
5	菲	110	72.4~97.9	88.2	8.67	88.2±17.3
6	蒽	10	71.8~88.6	81.2	5.97	81.2±11.9
7	荧蒽	20	59.2~96.4	82.4	15.0	82.4±30.0
8	芘	10	61.0~93.5	78.6	13.3	78.6±26.6
9	苯并[a]蒽苯	10	71.8~86.4	80.5	5.96	80.5±11.9
10	䓛	10	73.4~95.7	88.8	8.67	88.8±17.3
11	苯并[b]荧蒽	20	63.0~95.6	82.4	12.0	82.4±24.0
12	苯并[k]荧蒽	10	64.5~93.9	83.3	11.1	83.3±22.2
13	苯并[a]芘	10	63.7~89.7	77.6	10.6	77.6±21.2
14	二苯并[a,h]蒽	20	69.0~84.1	78.0	5.34	78.0±10.7
15	苯并[g,h,i]芘	20	64.9~92.4	79.6	11.4	79.6±22.8
16	茚并[1,2,3-c,d]芘	10	67.5~91.3	82.4	9.54	82.4±19.1
17	十氟联苯	200	71.1~91.7	83.6	7.10	83.6±14.2

表 B.5 测定固体废物浸出液的精密度

序号	化合物名称	加标浓度(μg/L)	实验室室内相对标准偏差/%		序号	化合物名称	加标浓度(μg/L)	实验室室内相对标准偏差/%	
			灰渣 浸出液	垃圾 浸出液				灰渣 浸出液	垃圾 浸出液
1	萘	0.5	9.2	5.2	9	苯并[a]蒽	0.05	9.3	8.3
		2.5	5.3	5.3			0.25	0.25	5.5
		5.0	5.8	6.0			0.50	0.50	7.8
2	苊烯	1	4.3	8.2	10	䓛	0.05	9.5	11
		5	6.5	6.4			0.25	8.8	8.8
		10	6.9	4.2			0.50	7.3	4.5
3	苊	0.5	7.5	9.8	11	苯并[b]荧蒽	0.10	6.9	7.4
		2.5	6.1	6.1			0.50	8.8	8.8
		5.0	9.2	8.3			1.00	5.7	5.7

续表

序号	化合物名称	加标浓度(μg/L)	实验室内相对标准偏差/%		序号	化合物名称	加标浓度(μg/L)	实验室内相对标准偏差/%	
			灰渣 浸出液	垃圾 浸出液				灰渣 浸出液	垃圾 浸出液
4	芴	0.10	6.5	12	12	苯并[k]荧蒽	0.05	9.0	8.8
		0.50	8.3	8.3			0.25	7.2	7.3
		1.00	6.3	4.7			0.50	11	11
5	菲	0.05	11	5.2	13	苯并[a]芘	0.05	9.0	9.0
		0.25	8.7	8.6			0.25	8.3	10
		0.50	7.6	11			0.50	8.1	8.1
6	蒽	0.05	8.1	4.6	14	二苯并[a,h]蒽	0.10	11	11
		0.25	5.7	5.5			0.50	10	10
		0.50	7.5	8.9			1.00	6.4	4.3
7	荧蒽	0.10	9.2	5.6	15	苯并[g,h,i]芘	0.10	5.2	7.7
		0.50	9.3	9.3			0.50	5.9	4.8
		1.00	9.9	5.5			1.00	5.5	5.6
8	芘	0.05	11	11	16	茚并[1,2,3-c,d]芘	0.05	8.1	7.9
		0.25	9.1	7.5			0.25	4.6	7.0
		0.50	5.1	5.1			0.50	9.4	6.9

表 B.6 测定固体废物浸出液的准确度

序号	化合物名称	加标浓度(μg/L)	回收率(%)		序号	化合物名称	加标浓度(μg/L)	回收率(%)	
			灰渣 浸出液	垃圾 浸出液				灰渣 浸出液	垃圾 浸出液
1	萘	5.0	85.1	85.2	9	苯并[a]蒽	0.50	83.1	96.5
2	苊烯	10	64.2	84.5	10	䓛	0.50	99.3	87.9
3	苊	5.0	71.0	89.1	11	苯并[b]荧蒽	0.50	87.8	94.5
4	芴	1.00	93.3	91.5	12	苯并[k]荧蒽	0.50	91.5	89.2
5	菲	0.50	98.9	95.2	13	苯并[a]芘	0.50	82.1	85.0
6	蒽	0.50	91.8	98.3	14	二苯并[a,h]蒽	1.00	88.2	91.6
7	荧蒽	1.00	92.0	97.4	15	苯并[g,h,i]芘	1.00	85.8	87.5
8	芘	0.50	93.1	98.3	16	茚并[1,2,3-c,d]芘	0.50	87.5	80.6