

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 950—2018

固体废物 多环芳烃的测定
气相色谱-质谱法

Solid waste—Determination of polycyclic aromatic hydrocarbon
—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。

2018-07-29 发布

2018-12-01 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.....	3
6 样品.....	4
7 分析步骤.....	7
8 结果计算与表示.....	9
9 精密度和准确度.....	11
10 质量保证和质量控制.....	12
11 注意事项.....	13
12 废物处理.....	13
附录 A (规范性附录) 方法检出限和测定下限.....	14
附录 B (资料性附录) 目标化合物的测定参考参数.....	15
附录 C (资料性附录) 方法的精密度和准确度.....	16

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16种多环芳烃的气相色谱-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。

本标准为首次发布。

本标准由环境监测司、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：新乡市环境保护监测站、河南省环境科学研究院、河南出入境检验检疫局技术中心、中国地质科学院水文地质环境地质研究所、开封市环境监测站和河南省环境监测中心。

本标准生态环境部2018年7月29日批准。

本标准自2018年12月1日起实施。

本标准由生态环境部解释。

固体废物 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法

警告：实验中所用的有机溶剂和标准物质为有毒物质，标准溶液配制及样品前处理过程应在通风橱中进行；操作时应按要求佩戴防护器具，避免直接接触皮肤和衣服。

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气相色谱-质谱法。

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、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,-cd〕芘等 16 种多环芳烃的测定。

当固体废物（灰渣）取样量为 10 g，定容体积为 1.0 ml 时，16 种多环芳烃的方法检出限为 0.05~0.3 mg/kg，测定下限为 0.20~1.2 mg/kg。当固体废物（生化污泥）取样量为 2 g，定容体积为 1.0 ml 时，16 种多环芳烃的方法检出限为 0.3~1 mg/kg，测定下限为 1.2~4 mg/kg。

当固体废物浸出液取样体积为 100 ml，定容体积为 1.0 ml 时，16 种多环芳烃方法检出限为 0.01~0.03 mg/L，测定下限为 0.04~0.12 mg/L。

固体废物及其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。

GB 5085.3 危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别

HJ 765 固体废物 有机物的提取 微波萃取法

HJ 782 固体废物 有机物的提取 加压流体萃取法

HJ 892 固体废物 多环芳烃的测定 高效液相色谱法

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

固体废物和浸出液中的多环芳烃经提取、净化、浓缩、定容后，用气相色谱分离、质谱检测。根据质谱图、保留时间、碎片离子质荷比及其丰度定性，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的分析纯试剂。实验用水为新制备的纯水或

蒸馏水。

4.1 丙酮 (C_3H_6O): 农残级。

4.2 正己烷 (C_6H_{14}): 农残级。

4.3 二氯甲烷 (CH_2Cl_2): 农残级。

4.4 乙酸乙酯 ($C_4H_8O_2$): 农残级。

4.5 戊烷 (C_5H_{12}): 农残级。

4.6 环己烷 (C_6H_{12}): 农残级。

4.7 正己烷-丙酮混合溶剂: 1+1。

用正己烷 (4.2) 和丙酮 (4.1) 按 1:1 体积比混合。

4.8 二氯甲烷-戊烷混合溶剂: 2+3。

用二氯甲烷 (4.3) 和戊烷 (4.5) 按 2:3 体积比混合。

4.9 二氯甲烷-正己烷混合溶剂 I: 1+9。

用二氯甲烷 (4.3) 和正己烷 (4.2) 按 1:9 体积比混合。

4.10 二氯甲烷-正己烷混合溶剂 II: 1+1。

用二氯甲烷 (4.3) 和正己烷 (4.2) 按 1:1 体积比混合。

4.11 凝胶渗透色谱流动相。

用乙酸乙酯 (4.4) 和环己烷 (4.6) 按 1:1 体积比混合, 或按仪器说明书配制其他溶剂体系。

4.12 硝酸: $\rho (HNO_3) = 1.42 \text{ g/ml}$, 优级纯。

4.13 硝酸溶液: 1+1。

用硝酸 (4.12) 和水按 1:1 体积比混合配制。

4.14 多环芳烃标准贮备液: $\rho = 1000 \sim 5000 \text{ mg/L}$ 。可直接购买市售有证标准溶液。

4.15 多环芳烃标准使用液: $\rho = 200 \sim 500 \text{ mg/L}$ 。

用正己烷-丙酮混合溶剂 (4.7) 对多环芳烃标准贮备液 (4.14) 稀释配制, 并混匀。

4.16 内标贮备液: $\rho = 5000 \text{ mg/L}$ 。

选用萘-d₈、苊-d₁₀、菲-d₁₀、䓛-d₁₂ 和芘-d₁₂ 作为内标。可直接购买市售有证标准溶液。

亦可选用其他化合物作内标。

4.17 内标使用液: $\rho = 200 \sim 400 \text{ mg/L}$ 。

用正己烷-丙酮混合溶剂 (4.7) 稀释内标贮备液 (4.16), 并混匀。

4.18 替代物标准贮备液: $\rho = 1000 \sim 5000 \text{ mg/L}$ 。

选用 2-氟联苯和 4,4'-三联苯-d₁₄ 作为替代物。可直接购买市售有证标准溶液。亦可选用氘代标记多环芳烃作替代物。

4.19 替代物标准使用液: $\rho = 500 \text{ mg/L}$ 。

用正己烷-丙酮混合溶剂 (4.7) 稀释替代物标准贮备液 (4.18), 并混匀。

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

可直接购买市售有证标准溶液。其他浓度用二氯甲烷 (4.3) 稀释成 50 mg/L 浓度。

4.21 凝胶渗透色谱校准标准溶液。

含玉米油 (25 mg/ml)、邻苯二甲酸二 (2-乙基己基) 酯 (1 mg/ml)、甲氧滴滴涕 (200

mg/L)、菲(20 mg/L)和硫(80 mg/L)的混合溶液。可直接购买市售有证标准溶液。

4.22 干燥剂：优级纯无水硫酸钠(Na_2SO_4)或粒状硅藻土 $150\sim 250 \mu\text{m}$ (100~60目)。

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

4.23 氯化钠(NaCl)：优级纯。

置于马弗炉中 400°C 烘烤4 h，冷却后装入具塞磨口玻璃瓶中密封，置于干燥器中保存。

4.24 铜(粉)：纯度 $\geq 99.5\%$ 。

使用前用硝酸溶液(4.13)去除铜粉表面的氧化物，用水冲洗除酸，再用丙酮(4.1)清洗，然后用高纯氮气(4.31)吹干待用，每次临用前处理，保持铜粉表面光亮。

4.25 硅胶： $75\sim 150 \mu\text{m}$ (200~100目)。

将硅胶在 $150\sim 160^\circ\text{C}$ 加热数小时进行活化处理，然后加入水，使之含有 $10\%\sim 20\%$ 的水，密封备用。硅胶在使用之前需要再次活化， 130°C 活化至少16 h，取出放入干燥器中冷却、待用。

4.26 层析柱：内径20 mm，长 $10\sim 20\text{ cm}$ ，具聚四氟乙烯活塞，材质为玻璃或其他同等性能材料。

4.27 硅酸镁小柱：1 g/6 ml。

4.28 石英砂： $150\sim 830 \mu\text{m}$ (100~20目)。

置于马弗炉中 400°C 烘烤4 h，冷却后装入具塞磨口玻璃瓶中密封保存。

4.29 玻璃棉或玻璃纤维滤膜。

使用前用二氯甲烷(4.3)浸洗，待二氯甲烷挥发后，贮于具塞磨口玻璃瓶中密封保存。

4.30 玻璃纤维或天然纤维材质套筒。

使用前将玻璃纤维套筒置于马弗炉中 400°C 烘烤4 h，天然纤维材质套筒用和样品提取相同的溶剂经超声或索氏提取处理。

4.31 高纯氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

4.32 高纯氦气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱-质谱仪：具有电子轰击源(EI源)。

5.2 色谱柱：石英毛细管柱， $30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25 \mu\text{m}$ ，固定相为5%苯基-95%甲基聚硅氧烷，或其他等效的毛细管色谱柱。

5.3 提取装置：索氏提取器或加压流体萃取仪等性能相当的设备。

5.4 凝胶渗透色谱仪：具 254 nm 固定波长紫外检测器，填充凝胶填料的净化柱。

5.5 浓缩装置：旋转蒸发仪、氮吹浓缩仪或其他浓缩装置。

5.6 真空冷冻干燥仪：空载真空度达 13 Pa 以下。

5.7 翻转式振荡仪。

5.8 固相萃取装置。

5.9 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。运输过程中应密封、避光、4℃以下冷藏。运至实验室后，若不能及时分析，应于 4℃以下冷藏、避光、密封保存，保存时间不超过 10 d。

6.2 样品的制备

6.2.1 固体废物浸出液的制备

固体废物浸出液的制备按照 HJ/T 299 或 HJ/T 300 的相关规定执行。

6.2.2 固体废物样品的制备

固体废物样品的制备按照 HJ 782 或 HJ 765 的相关规定执行。

6.3 试样的制备

6.3.1 固体废物浸出液试样的制备

6.3.1.1 萃取

取 100 ml 固体废物浸出液（6.2.1）转入合适体积的分液漏斗中，加入 8 μl 替代物标准使用液（4.19）和适量氯化钠（4.23），再加入 20 ml 二氯甲烷（4.3），充分振荡、静置分层后，有机相经装有适量无水硫酸钠（4.22）的漏斗进行脱水，收集有机相于浓缩瓶中，再重复萃取一次，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。

注 1：如果浸出液浓度较高可适当减少取样量。

注 2：萃取过程如出现乳化现象，可通过冷冻和搅拌等方法破乳。

6.3.1.2 浓缩

浓度较低的样品需要浓缩。使用氮吹浓缩仪时应在室温条件下，开启氮气至溶剂表面有气流波动（避免形成气涡），用二氯甲烷（4.3）多次洗涤氮吹过程中已露出的浓缩器壁，将萃取液浓缩到 1 ml 左右，无需净化时，全部转移，加入适量内标使用液（4.17）（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），定容至 1.0 ml，混匀，待测。当选用硅胶层析柱净化方法（6.3.2.3.3）时，浓缩至约 2 ml 时，加入 5 ml 环己烷（4.6）并浓缩至约 1 ml，重复此浓缩过程 2 次，将溶剂完全转化为环己烷，待净化。

亦可使用其他同等效果的浓缩方法。

6.3.1.3 净化

将硅酸镁小柱（4.27）固定在固相萃取装置（5.8）上，用 4 ml 正己烷（4.2）淋洗，再加入约 5 ml 正己烷（4.2），关闭控制阀，浸润 5 min，然后缓慢打开控制阀。继续加入 5 ml

正己烷（4.2）淋洗，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（6.3.1.2）转移至小柱中，用 2 ml 正己烷（4.2）分次洗涤浓缩瓶，洗液全部转入小柱中。缓慢打开控制阀，放出部分液体，在柱填料暴露于空气之前关闭控制阀。再缓慢打开控制阀，用 10 ml 二氯甲烷-正己烷混合溶剂 I（4.9）以 1 ml/min 的速度洗脱，收集全部洗脱液，再浓缩（6.3.1.2）后，加入适量内标使用液（4.17）（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），定容至 1.0 ml，混匀，待测。

亦可使用其他等效净化方法。

6.3.2 固体废物试样的制备

6.3.2.1 水性液态固体废物

称取 10.0 g（精确到 0.01 g）样品，加入 90 ml 水，混匀后全部转入分液漏斗中，其余步骤按照 6.3.1.1 至 6.3.1.3 步骤进行。

6.3.2.2 油状液态固体废物

称取适量或 10.0 g（精确到 0.01 g）样品，加入适量二氯甲烷（4.3）至样品完全溶解，混匀后全部转入分液漏斗中，加 100 ml 水，其余步骤按照 6.3.1.1 至 6.3.1.3 步骤进行。

6.3.2.3 固态和半固态固体废物

6.3.2.3.1 提取

提取方法可选择索氏提取、加压流体萃取、微波萃取或其他等效萃取方法。

a) 索氏提取：将脱水后的固体废物样品（6.2.2）全部转入玻璃纤维或天然纤维材质套筒（4.30）中，加入曲线中间点附近浓度的替代物标准使用液（4.19），将套筒小心置于索氏提取器回流管中，在圆底溶剂瓶中加入 100 ml 正己烷-丙酮混合溶剂（4.7），提取 16~18 h，回流速度控制在 4~6 次/h。提取完毕，取出圆底溶剂瓶，待浓缩。

b) 加压流体萃取：按照 HJ 782 步骤进行提取。

c) 微波萃取：按照 HJ 765 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（4.29），加入约 5 g 无水硫酸钠（4.22），将提取液过滤至浓缩器皿中。再用少量正己烷-丙酮混合溶剂（4.7）洗涤提取容器 3 次，洗涤液并入漏斗中过滤，最后再用少量正己烷-丙酮混合溶剂（4.7）冲洗漏斗，全部收集至浓缩器皿中，待浓缩。

6.3.2.3.2 浓缩

需要浓缩时，推荐使用以下两种浓缩方法。其他方法经验证满足要求也可使用。

a) 氮吹

按照 6.3.1.2 中氮吹浓缩的操作步骤执行。

b) 旋转蒸发

加热温度根据溶剂沸点设置在 30~60℃，将提取液（6.3.2.3.1）浓缩至约 10 ml，停止浓

缩。用一次性滴管将浓缩液转移至具刻度浓缩器皿中，并用少量正己烷-丙酮混合溶剂（4.7）将旋转蒸发瓶底部冲洗2次，合并全部浓缩液。再用氮吹浓缩（6.3.1.2）后，加入适量内标使用液（4.17）（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1.0 ml（亦可定容至10.0 ml），待测。

使用液如需净化，用氮吹浓缩（6.3.1.2）至1~2 ml；当选用硅胶层析柱净化方法时，再加入约5 ml环己烷（4.6）浓缩至约1 ml，重复此浓缩过程2次，将溶剂完全转化为环己烷，再浓缩至约1 ml，待净化。

注：当后续净化步骤选用凝胶渗透色谱法净化时，将提取液浓缩至5 ml以下，加入约10 ml凝胶渗透色谱流动相（4.11），浓缩至1~2 ml，待净化。

6.3.2.3.3 净化

需要净化时，浓缩后提取液（6.3.2.3.2）可采用硅胶层析柱、硅酸镁小柱或凝胶渗透色谱三种方式净化。其他方法经验证满足要求也可使用。

a) 硅胶层析柱净化

1) 硅胶柱制备

在层析柱（4.26）底部填入玻璃棉（4.29），依次加入1~2 cm厚的无水硫酸钠（4.22）和10~20 g硅胶（4.25），轻敲层析柱壁，使硅胶填实。在上部装入1~2 cm厚无水硫酸钠（4.22），如需脱硫，在柱上端加入约2 g铜粉（4.24）。用30~60 ml二氯甲烷（4.3）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30~60 ml正己烷（4.2），当上端无水硫酸钠层暴露于空气之前，关闭活塞，待用。

2) 净化

用40 ml戊烷（4.5）淋洗制备好的硅胶层析柱，淋洗速度控制在2 ml/min，在淋洗液即流过无水硫酸钠（4.22）层且保持未暴露在空气中时，关闭活塞，弃去戊烷淋洗液，将转换成环己烷的萃取液（6.3.2.3.2）全部转移至硅胶层析柱，并用2 ml环己烷（4.6）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戊烷（4.5）洗脱，再次弃去戊烷淋洗液。再用25 ml二氯甲烷-戊烷混合溶剂（4.8）洗脱，并全部收集洗脱液。经浓缩（6.3.2.3.2）后，加入适量内标使用液（4.17）（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1.0 ml（亦可定容至10.0 ml），待测。

b) 硅酸镁小柱净化

按照6.3.1.3中硅酸镁小柱净化的步骤进行。

c) 凝胶渗透色谱净化

1) 凝胶渗透色谱柱的校准

按照仪器说明书使用凝胶渗透色谱校准标准溶液（4.21）对凝胶渗透色谱柱进行校准，得到的色谱峰应满足以下条件：所有峰形均匀对称；玉米油和邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯的色谱峰之间分辨率大于85%；邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯和甲氧滴滴涕的色谱峰之间分辨率大于85%；甲氧滴滴涕和花的色谱峰之间分辨率大于85%；菲和硫的色谱峰不能

重叠，基线分离大于 90%。

2) 确定收集时间

多环芳烃的初步收集时间限定在玉米油出峰后至硫出峰前，花生脱出以后，立即停止收集。然后用多环芳烃标准使用液（4.15）直接进样获得标准谱图，根据标准谱图确定起始和停止收集时间，测定其回收率。确定的收集时间应保证目标物回收率 $\geq 90\%$ 。

3) 上机净化

按照确定后的收集时间将浓缩后提取液依次放置好，编程后开启仪器自动净化、收集流出液，再次浓缩（6.3.2.3.2）后，加入适量内标使用液（4.17）（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），定容至 1.0 ml（亦可定容至 10.0 ml），待测。

6.4 空白试样的制备

6.4.1 固体废物浸出液空白试样

用石英砂（4.28）代替实际样品，按照与固体废物浸出液样品制备（6.2.1）和固体废物浸出液试样制备（6.3.1）的相同步骤制备空白试样。

6.4.2 固体废物空白试样

用石英砂（4.28）代替实际样品，按照与固体废物试样制备（6.3.2）的相同步骤制备空白试样。

7 分析步骤

7.1 仪器参考条件

7.1.1 气相色谱参考条件

进样口：温度 280°C，不分流，或分流进样。

进样量：1 μl。

柱流量：1.0 ml/min（恒流）。

柱温：80°C 保持 2 min，以 20°C/min 速率升至 180°C，保持 5 min；再以 10°C/min 速率升至 290°C，保持 5 min。

7.1.2 质谱参考条件

电子轰击源：EI；

离子源温度：230°C；

离子化能量：70 eV；

接口温度：280°C；

四级杆温度：150°C；

质量扫描范围：45~450 amu；

溶剂延迟时间：5 min。

数据采集方式：全扫描模式（SCAN）或选择离子扫描模式（SIM）。

7.2 校准

7.2.1 质谱性能检查

每次分析前，先进行质谱自动调谐，再将气相色谱和质谱仪设定到分析方法要求的仪器条件，并处于待机状态，通过气相色谱进样口直接注入 1.0 μl 十氟三苯基膦（DFTPP）标准溶液（4.20），得到十氟三苯基膦质谱图，其质量碎片的离子丰度应全部符合表 1 的要求，否则需清洗质谱仪离子源。

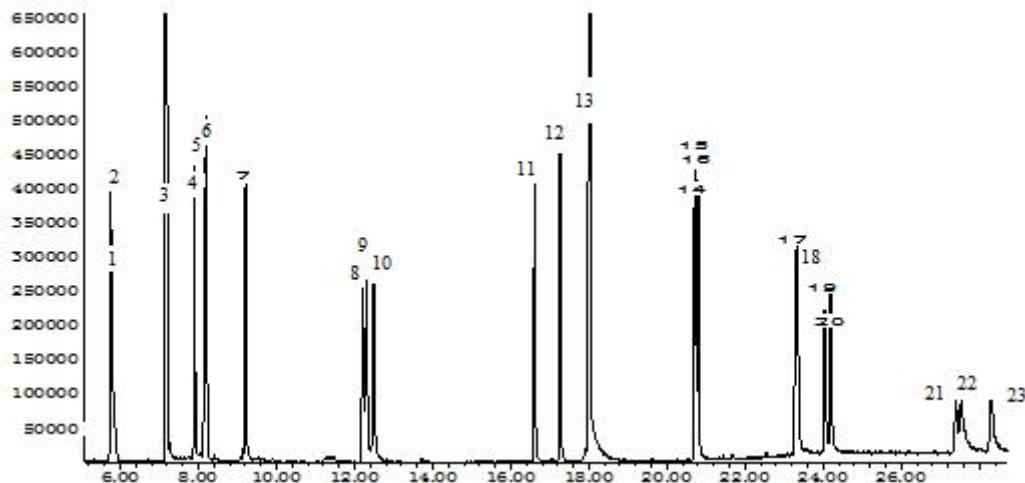
表 1 十氟三苯基膦（DFTPP）关键离子及离子丰度评价

质荷比 (m/z)	相对丰度规范	质荷比 (m/z)	相对丰度规范
51	198 峰（基峰）的 30%~60%	199	198 峰的 5%~9%
68	小于 69 峰的 2%	275	基峰的 10%~30%
70	小于 69 峰的 2%	365	大于基峰的 1%
127	基峰的 40%~60%	441	存在且小于 443 峰
197	小于 198 峰的 1%	442	基峰或大于 198 峰的 40%
198	基峰，丰度 100%	443	442 峰的 17%~23%

7.2.2 校准曲线的建立

取 5 个 5 ml 容量瓶，预先加入 2 ml 正己烷-丙酮混合溶剂（4.7），分别量取适量的多环芳烃标准使用液（4.15）、替代物标准使用液（4.19）和内标使用液（4.17），用正己烷-丙酮混合溶剂（4.7）定容后混匀，配制成 5 个质量浓度点的标准系列，目标物及替代物的质量浓度依次为 2.00 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、5.00 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、10.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、20.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、40.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ，内标质量浓度均为 40.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。按照仪器参考条件（7.1），从低浓度到高浓度依次进样分析。以目标化合物质量浓度为横坐标；以目标化合物与内标化合物定量离子响应值的比值和内标化合物质量浓度的乘积为纵坐标，建立校准曲线。

在本标准推荐的仪器参考条件下，目标物的总离子流色谱图见图 1。



1.萘-d₈（内标1）；2.萘；3.2-氟联苯（替代物）；4.苊烯；5.苊-d₁₀（内标2）；6.苊；7.芴；8.菲-d₁₀（内标3）；9.菲；10.蒽；11.荧蒽；12.芘；13.4,4'-三联苯-d₁₄（替代物）；14.苯并[a]蒽；15.䓛-d₁₂（内标4）；16.䓛；17.苯并[b]荧蒽；18.苯并[k]荧蒽；19.苯并[a]芘；20.芘-d₁₂（内标5）；21.茚并[1,2,3-cd]芘；22.二苯并[a,h]蒽；23.苯并[g,h,i]芘。

图1 目标物的总离子流色谱图

7.3 试样测定

按照与校准曲线的建立（7.2.2）相同的仪器分析条件进行试样（6.3）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（6.4）的测定。

8 结果计算与表示

8.1 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要在±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。

8.2 定量分析

在对目标物定性判断的基础上，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、辅助离子参见附录B。

8.3 结果计算与表示

8.3.1 平均相对响应因子 (\overline{RRF}) 的计算方法

校准曲线系列第 i 点中目标化合物的相对响应因子 (RRF_i)，按照式（1）进行计算。

$$RRF_i = \frac{A_i}{A_{ISi}} \times \frac{\rho_{ISi}}{\rho_i} \quad (1)$$

式中： RRF_i ——校准曲线系列中第 i 点目标化合物的相对响应因子；

A_i ——校准曲线系列中第 i 点目标化合物定量离子的响应值；

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

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

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

校准曲线系列中目标化合物的平均相对响应因子 \overline{RRF} ，按照式（2）进行计算。

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

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

RRF_i ——校准曲线系列中第 i 点目标化合物的相对响应因子；

n ——校准曲线系列点数。

8.3.2 固体废物浸出液结果计算

固体废物浸出液中的目标化合物质量浓度 ρ ($\mu\text{g}/\text{L}$)，按照式（3）进行计算。

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

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

A_x ——试样中目标化合物定量离子的峰面积；

A_{is} ——试样中内标化合物定量离子的峰面积；

ρ_{Is} ——试样中内标的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{ml}$ ；

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

V_i ——试样定容体积， ml ；

V_x ——浸出液取样体积， L 。

8.3.3 固体废物结果计算

固体废物中的目标化合物含量 w (mg/kg)，按照式（4）进行计算。

$$w = \frac{A_x \times \rho_{Is} \times V_x}{A_{is} \times \overline{RRF} \times m} \quad (4)$$

式中： w ——固体废物中的目标化合物含量，mg/kg；
 A_x ——试样中目标化合物定量离子的峰面积；
 A_{IS} ——试样中内标化合物定量离子的峰面积；
 ρ_{IS} ——试样中内标的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{ml}$ ；
 RRF ——校准曲线系列中目标化合物的平均相对响应因子；
 V_x ——试样的定容体积，ml；
 m ——样品的称取量（湿重），g。

8.4 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留3位有效数字。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

6家实验室分别对10 g灰渣添加液态标准物质制成浓度含量为0.50 mg/kg、1.00 mg/kg和2.00 mg/kg的固体废物样品进行了6次重复测定，实验室内相对标准偏差范围分别为5.2%~21%、3.6%~16%和2.3%~14%；实验室间相对标准偏差范围分别为8.0%~19%、4.0%~17%和4.0%~11%；重复性限范围分别为0.10~0.16 mg/kg, 0.12~0.22 mg/kg, 0.24~0.41 mg/kg；再现性限范围分别为0.15~0.27 mg/kg, 0.15~0.35 mg/kg, 0.28~0.57 mg/kg。

6家实验室分别对2 g生化污泥添加液态标准物质制成浓度含量为2.50 mg/kg、5.00 mg/kg和10.0 mg/kg的固体废物样品进行了6次重复测定，实验室内相对标准偏差范围分别为4.9%~19%、3.7%~20%和3.4%~16%；实验室间相对标准偏差范围分别为8.0%~22%、8.0%~24%和9.0%~18%；重复性限范围分别为0.3~1.0 mg/kg, 1.0~1.3 mg/kg, 1.7~2.9 mg/kg；再现性限范围分别为0.6~1.5 mg/kg, 1.2~2.2 mg/kg, 2.5~4 mg/kg。

1家实验室对含量为0.50 mg/L和2.00 mg/L的生化污泥浸出液进行了6次重复测定，实验室内相对标准偏差范围分别为3.3%~25%和1.7%~8.1%。

9.2 准确度

6家实验室对10 g灰渣添加液态标准物质制成浓度含量为1.0 mg/kg的样品进行了6次重复测定，加标回收率范围为52.0%~124%，加标回收率最终值为 $62.0\%\pm18\% \sim 100\%\pm34\%$ 。

6家实验室对2 g生化污泥添加液态标准物质制成浓度含量为5.0 mg/kg的样品进行了6次重复测定，加标回收率范围为48.0%~122%，加标回收率最终值为 $58.0\%\pm12\% \sim 91\%\pm38\%$ 。

1家实验室分别对加标浓度为0.50 mg/L和2.00 mg/L的生化污泥浸出液进行6次重复测定，加标回收率范围分别为42.0%~102%和69.0%~98.0%。

精密度和准确度数据参见附录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 个样品/批）须做一个空白试验，测定结果中目标物浓度应不超过方法检出限。

10.2 校准

校准曲线中目标化合物相对响应因子的相对标准偏差应≤20%。

连续分析时，每 24 h 分析一次校准曲线中间浓度点，其测定结果与理论浓度值相对误差应在±20%内。否则，须重新绘制校准曲线。

10.3 平行样品

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应分析一个平行样，平行样测定结果相对偏差应小于 30%。

10.4 基体加标

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应分析一个基体加标样品。固体废物加标样品回收率控制范围为 45%～130%。浸出液加标样品回收率控制范围为 40%～110%。

10.5 替代物的回收率

实验室应建立替代物加标回收控制图，按同一批样品（20 至 30 个样品）进行统计，剔除离群值，计算替代物的平均回收率 p 及相对标准偏差 s ，则该实验室该方法替代物回收率应控制在 $p \pm 3s$ 内。

10.6 仪器性能检查

10.6.1 用 2 ml 试剂瓶装入未经浓缩的二氯甲烷（4.3），按照样品分析的仪器条件做一个空白，TIC 谱图中应没有干扰物。干扰较多或浓度较高的样品分析后也应做一个这样的空白检查，如果出现较多的干扰峰或高温区出现干扰峰或流失过多，应检查污染来源，必要时采取更换衬管、清洗离子源或保养、更换色谱柱等措施。

10.6.2 进样口惰性检查：滴滴涕（DDT）到滴滴伊（DDE）和滴滴滴（DDD）的降解率或异狄氏剂的降解率应不超过 15%。如果 DDT 衰减过多或出现较差的色谱峰，则需要清洗或更换进样口，同时还要截取毛细管前端的 5 cm，重新校准。

DDT 和异狄氏剂的降解率，按照式（5）、式（6）进行计算：

$$\text{滴滴涕的降解率\%} = \frac{(DDE + DDD) \text{ 的检出量 (ng)}}{(DDT + DDE + DDD) \text{ 的检出量 (ng)}} \times 100\% \quad (5)$$

$$\text{异狄氏剂的降解率\%} = \frac{(\text{异狄氏剂醛} + \text{异狄氏剂酮}) \text{ 的检出量 (ng)}}{(\text{异狄氏剂} + \text{异狄氏醛} + \text{异狄氏酮}) \text{ 的检出量 (ng)}} \times 100\% \quad (6)$$

11 注意事项

11.1 彻底清洗所用的玻璃器皿，以消除干扰物质。先用热水加清洁剂清洗，再用实验用水淋洗，在130℃烘2~3 h。

11.2 本方法用于固体废物浸出液的测定时，苯并[a]芘全扫描方法检出限不能达到《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》（GB 5085.3-2007）中0.0003 mg/L的限值要求。苯并[a]芘在全扫描分析基础上再采用选择离子扫描方法最低检出限可达0.0002 mg/L。分析前，实验室应配制0.02 mg/l、0.50 mg/l、1.00 mg/l、5.00 mg/l、10.0 mg/l等标准系列，检查0.02 mg/l标准溶液信号强度是否符合仪器信噪比的要求。亦可采用现有标准《固体废物 多环芳烃的测定 高效液相色谱法》（HJ 892）对苯并[a]芘进行测定。

12 废物处理

实验中产生的废物应分类收集，并送具有资质的单位集中处理。

附录 A
(规范性附录)
方法检出限和测定下限

表 A.1 和表 A.2 给出了目标化合物的出峰顺序、方法检出限和测定下限。

表 A.1 典型固体废物的方法检出限和测定下限

出峰顺序	名称	灰渣 (10 g)		生化污泥 (2 g)	
		检出限/ (mg/kg)	测定下限/ (mg/kg)	检出限/ (mg/kg)	测定下限/ (mg/kg)
1	萘	0.05	0.20	0.4	1.6
2	苊烯	0.05	0.20	0.5	2.0
3	苊	0.08	0.32	0.3	1.2
4	芴	0.06	0.24	0.5	2.0
5	菲	0.06	0.24	0.6	2.4
6	蒽	0.06	0.24	0.5	2.0
7	荧蒽	0.08	0.32	0.7	2.8
8	芘	0.06	0.24	0.7	2.8
9	苯并 [a] 蒽	0.2	0.8	0.9	3.6
10	䓛	0.1	0.4	0.8	3.2
11	苯并 [b] 荧蒽	0.2	0.8	0.9	3.6
12	苯并 [k] 荧蒽	0.3	1.2	0.8	3.2
13	苯并 [a] 芘	0.2	0.8	1	4
14	茚并 [1,2,3-cd] 芘	0.3	1.2	1	4
15	二苯并 [a,h] 蒽	0.2	0.8	1	4
16	苯并 [g,h,i] 菲	0.2	0.8	0.9	3.6

注：上述数据为空白灰渣和生化污泥样品加标，经加压流体萃取，旋转蒸发和氮吹浓缩，凝胶渗透色谱净化，萃取定容体积为 1.0 ml 时，全扫描检测方法获得。

表 A.2 典型固体废物浸出液的方法检出限和测定下限

出峰顺序	名称	检出限/ (mg/L)	测定下限/ (mg/L)	出峰顺序	名称	检出限/ (mg/L)	测定下限/ (mg/L)
1	萘	0.02	0.08	9	苯并 [a] 蒽	0.03	0.12
2	苊烯	0.01	0.04	10	䓛	0.01	0.04
3	苊	0.02	0.08	11	苯并 [b] 荧蒽	0.02	0.08
4	芴	0.01	0.04	12	苯并 [k] 荧蒽	0.02	0.08
5	菲	0.02	0.08	13	苯并 [a] 芘	0.02	0.08
6	蒽	0.01	0.04	14	茚并 [1,2,3-cd] 芘	0.03	0.12
7	荧蒽	0.01	0.04	15	二苯并 [a,h] 蒽	0.02	0.08
8	芘	0.01	0.04	16	苯并 [g,h,i] 菲	0.02	0.08

注：上述数据为取 100 ml 浸出液，经萃取，浓缩定容体积为 1.0 ml 时，全扫描检测方法获得。

附录 B
 (资料性附录)
 目标化合物的测定参考参数

表 B.1 按出峰顺序给出了目标化合物、内标、替代物的 CAS 号、定量离子和辅助离子等测定参考参数。

表 B.1 目标化合物的测定参考参数

序号	名称	CAS 号	定量离子	辅助离子
1	萘-d ₈ (内标 1)	1146-65-2	136	108、154
2	萘	91-20-3	128	127、129
3	2-氟联苯 (替代物)	321-60-8	172	171、170
4	苊烯	208-96-8	152	151、153
5	苊-d ₁₀ (内标 2)	15067-26-2	164	162、160
6	苊	83-32-9	154	153、152
7	芴	86-73-7	166	165、167
8	菲-d ₁₀ (内标 3)	1517-22-2	188	189、160
9	菲	85-01-8	178	179、176
10	蒽	120-12-7	178	179、176
11	荧蒽	206-44-0	202	200、203、101、100
12	芘	129-00-0	202	200、203、101、100
13	4,4'-三联苯-d ₁₄ (替代物)	1718-51-0	244	245、243
14	苯并 [a] 蒽	56-55-3	228	226、229、114、113
15	苊-d ₁₂ (内标4)	1719-03-5	240	236、241
16	苊	218-01-9	228	226、229、114、113
17	苯并 [b] 荧蒽	205-99-2	252	253、250
18	苯并 [k] 荧蒽	207-08-9	252	253、250
19	苯并 [a] 芘	50-32-8	252	253、250
20	苊-d ₁₂ (内标5)	1520-96-3	264	260、263
21	茚并 [1,2,3-cd] 芘	193-39-5	276	277
22	二苯并 [a,h] 蒽	53-70-3	278	279
23	苯并 [g,h,i] 芘	191-24-2	276	274

附录 C
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

表 C.1、表 C.2 和表 C.3 给出了方法的精密度汇总数据；表 C.4、表 C.5 和表 C.6 给出了方法的准确度汇总数据。

表 C.1 固体废物方法精密度（灰渣）

序号	组分名称	加标浓度 (mg/kg)	实验室相对标准偏差/%	实验室间相对标准偏差/%	重复性限 r / (mg/kg)	再现性限 R /(mg/kg)
1	萘	0.50	6.6~16	19	0.11	0.21
		1.00	5.5~12	11	0.15	0.23
		2.00	5.4~7.7	4.0	0.26	0.28
2	2-氟联苯(替代物)	0.50	10~16	16	0.13	0.21
		1.00	5.1~11	9.0	0.15	0.22
		2.00	3.2~10	8.0	0.31	0.41
3	苊烯	0.50	7.0~16	14	0.10	0.16
		1.00	5.1~10	7.0	0.14	0.19
		2.00	4.1~9.8	7.0	0.30	0.38
4	苊	0.50	7.7~14	16	0.11	0.20
		1.00	5.1~12	9.0	0.16	0.23
		2.00	4.7~9.4	8.0	0.34	0.43
5	芴	0.50	6.9~20	15	0.12	0.19
		1.00	4.2~13	7.0	0.19	0.22
		2.00	4.5~9.9	8.0	0.33	0.44
6	菲	0.50	5.2~14	10	0.13	0.17
		1.00	4.7~15	7.0	0.22	0.24
		2.00	3.0~12	9.0	0.35	0.50
7	蒽	0.50	5.9~15	8.0	0.13	0.15
		1.00	3.6~8.7	6.0	0.12	0.15
		2.00	3.4~11	5.0	0.31	0.36
8	荧蒽	0.50	6.3~18	12	0.13	0.19
		1.00	4.9~16	5.0	0.22	0.23
		2.00	2.3~11	8.0	0.30	0.45
9	芘	0.50	6.0~13	14	0.12	0.19
		1.00	5.3~13	5.0	0.19	0.20
		2.00	2.5~8.5	8.0	0.31	0.46
10	4,4'-三联苯 -d ₁₄ (替代物)	0.50	5.5~14	12	0.13	0.19
		1.00	6.0~13	7.0	0.21	0.23
		2.00	5.5~8.8	8.0	0.27	0.43
11	苯并[a]蒽	0.50	11~14	11	0.14	0.16
		1.00	5.4~14	6.0	0.20	0.22
		2.00	3.9~9.2	8.0	0.30	0.45
12	䓛	0.50	8.2~17	16	0.13	0.21
		1.00	5.1~13	4.0	0.20	0.20
		2.00	3.1~7.6	6.0	0.30	0.39
13	苯并[b]荧蒽	0.50	6.3~14	18	0.15	0.25
		1.00	5.7~13	10	0.21	0.28
		2.00	3.5~9.5	9.0	0.34	0.55
14	苯并[k]荧蒽	0.50	6.6~14	18	0.16	0.27
		1.00	4.7~11	7.0	0.17	0.21
		2.00	3.9~10	10	0.36	0.57
15	苯并[a]芘	0.50	8.0~16	16	0.13	0.21

		1.00	7.4~14	8.0	0.22	0.25
		2.00	3.6~8.7	11	0.24	0.49
16	茚并 [1,2,3- <i>cd</i>]芘	0.50	14~21	15	0.16	0.19
		1.00	3.9~14	10	0.15	0.22
		2.00	7.2~14	5.0	0.41	0.43
17	二苯并 [<i>a,h</i>] 葱	0.50	8.7~19	12	0.15	0.17
		1.00	6.1~13	17	0.20	0.35
		2.00	3.7~14	10	0.33	0.46
18	苯并 [<i>g,h,i</i>] 菲	0.50	12~21	12	0.16	0.18
		1.00	6.2~12	12	0.21	0.32
		2.00	4.6~7.4	6.0	0.26	0.33

注：上述数据为 10 g 灰渣空白样品加入液态标准物质，经加压流体萃取，氮吹浓缩前处理步骤后，气相色谱-质谱分析获得。

表 C. 2 固体废物方法精密度（生化污泥）

序号	组分名称	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 <i>r</i> / (mg/kg)	再现性限 <i>R</i> / (mg/kg)
1	萘	2.5	5.4~15	10	0.5	0.7
		5.0	7.4~16	24	1.1	2.2
		10.0	8.2~16	13	2.0	2.8
2	2-氟联苯（替代物）	2.5	6.6~14	9.0	0.5	0.6
		5.0	4.6~14	5.0	1.0	1.0
		10.0	7.3~17	11	1.9	2.6
3	苊烯	2.5	5.0~9.8	14	0.4	0.8
		5.0	6.8~20	10	1.3	1.5
		10.0	5.7~15	9.0	1.9	2.5
4	苊	2.5	4.9~19	14	0.6	0.8
		5.0	4.9~15	8.0	1.1	1.2
		10.0	5.0~13	12	1.7	2.7
5	芴	2.5	4.9~14	11	0.5	0.7
		5.0	5.2~15	15	1.2	1.9
		10.0	3.4~15	11	2.1	2.9
6	菲	2.5	6.9~15	15	0.7	1.0
		5.0	6.3~16	11	1.2	1.7
		10.0	3.4~14	13	1.8	3.3
7	蒽	2.5	7.4~15	13	0.6	0.9
		5.0	5.0~17	12	1.3	1.7
		10.0	3.9~13	11	2.1	3.0
8	荧蒽	2.5	9.2~15	11	0.6	0.8
		5.0	5.6~17	11	1.2	1.6
		10.0	5.5~9.9	15	1.8	3.7
9	芘	2.5	5.9~17	13	0.6	0.9
		5.0	4.8~12	10	1.0	1.4
		10.0	8.3~15	11	2.9	3.7
10	4,4'-三联苯 -d ₁₄ (替代物)	2.5	8.4~14	9.0	0.7	0.8
		5.0	5.3~14	8.0	1.2	1.4
		10.0	5.2~15	10	2.3	3.1
11	苯并 [<i>a</i>] 葱	2.5	8.5~17	22	0.8	1.5
		5.0	5.9~19	17	1.3	2.2
		10.0	5.9~13	10	2.1	3.0
12	苊	2.5	8.0~14	14	0.6	0.8
		5.0	7.0~14	16	1.1	1.9
		10.0	5.6~13	11	2.1	3.0

13	苯并 [b] 荧 蒽	2.5	5.7~14	11	0.5	0.7
		5.0	5.5~15	14	1.0	1.6
		10.0	6.1~12	12	1.9	3.2
14	苯并 [k] 荧 蒽	2.5	7.5~15	10	0.6	0.7
		5.0	5.2~18	12	1.1	1.5
		10.0	5.6~15	12	2.3	3.3
15	苯并 [a] 芘	2.5	9.1~13	8.0	1	1
		5.0	3.7~15	15	1	2
		10.0	4.0~12	18	2	4
16	茚并 [1,2,3-cd]芘	2.5	6.7~12	12	1	1
		5.0	7.4~17	11	1	2
		10.0	7.7~14	13	2	3
17	二苯并 [a,h] 蒽	2.5	8.1~13	16	1	1
		5.0	5.8~17	12	1	2
		10.0	6.7~15	9.0	2	3
18	苯并 [g,h,i] 芘	2.5	5.3~10	10	0.3	0.6
		5.0	8.1~14	14	1.0	1.6
		10.0	8.0~15	12	2.2	3.1

注：上述数据为 2 g 生化污泥空白样品加入液态标准物质，经加压流体萃取，氮吹浓缩，凝胶渗透色谱净化，旋转蒸发和氮吹浓缩前处理步骤后，气相色谱-质谱分析获得。

表 C.3 固体废物浸出液方法精密度（生化污泥）

序号	化合物名称	加标水平 / (mg/L)	实验室内相对标准偏差/%	序号	化合物名称	加标水平 / (mg/L)	实验室内相对标准偏差 / %
1	萘	0.50	13	9	苯并 [a] 萘	0.50	4.3
		2.00	1.7			2.00	2.2
2	苊烯	0.50	11	10	苊	0.50	3.3
		2.00	8.0			2.00	3.2
3	苊	0.50	11	11	苯并 [b] 荧蒽	0.50	7.6
		2.00	5.6			2.00	7.0
4	芴	0.50	3.4	12	苯并 [k] 荧蒽	0.50	7.9
		2.00	7.4			2.00	7.8
5	菲	0.50	4.1	13	苯并 [a] 芘	0.50	7.9
		2.00	3.8			2.00	7.3
6	蒽	0.50	4.1	14	茚并 [1,2,3-cd] 芘	0.50	7.6
		2.00	2.8			2.00	4.7
7	荧蒽	0.50	25	15	二苯并 [a,h] 蒽	0.50	7.9
		2.00	5.6			2.00	8.1
8	芘	0.50	20	16	苯并 [g,h,i] 芘	0.50	7.9
		2.00	7.8			2.00	5.0

注：上述数据为取 100 ml 澄清的生化污泥浸出液，液液萃取-氮吹浓缩，萃取液未经净化前处理步骤后，浓缩至 1.0 ml，经气相色谱-质谱分析获得。

表 C. 4 固体废物方法准确度(灰渣)

序号	组分名称	加标浓度/(mg/kg)	回收率范围/%	回收率均值/%	$S_{\bar{P}}/\%$	$(\bar{p} \pm 2S_{\bar{P}})/\%$
1	萘	1.00	63.0~75.0	70.0	5.0	70±10
2	2-氟联苯(替代物)	1.00	74.0~80.0	78.0	3.0	78±6
3	苊烯	1.00	65.0~91.0	83.0	9.0	83±18
4	苊	1.00	68.0~87.0	75.0	6.0	75±12
5	芴	1.00	84.0~98.0	90.0	6.0	90±12
6	菲	1.00	81.0~100	89.0	7.0	89±14
7	蒽	1.00	79.0~104	87.0	9.0	87±18
8	荧蒽	1.00	81.0~124	100	17	100±34
9	芘	1.00	79.0~118	99.0	15	99±30
10	4,4'-三联苯-d ₁₄ (替代物)	1.00	79.0~119	94.0	14	94±28
11	苯并[a]蒽	1.00	75.0~100	83.0	9.0	83±18
12	䓛	1.00	75.0~96.0	82.0	7.0	82±14
13	苯并[b]荧蒽	1.00	70.0~83.0	79.0	5.0	79±10
14	苯并[k]荧蒽	1.00	72.0~83.0	79.0	4.0	79±8
15	苯并[a]芘	1.00	66.0~74.0	70.0	3.0	70±6
16	茚并[1,2,3-cd]芘	1.00	52.0~76.0	64.0	10	64±20
17	二苯并[a,h]蒽	1.00	54.0~76.0	64.0	8.0	64±16
18	苯并[g,h,i]菲	1.00	52.0~74.0	62.0	9.0	62±18
注: 上述数据为 10 g 灰渣实际样品加标 10.0 μg, 经加压流体萃取, 氮吹浓缩前处理步骤后, 气相色谱-质谱分析获得。						

表 C. 5 固体废物方法准确度(生化污泥)

序号	组分名称	加标浓度/(mg/kg)	回收率范围/%	回收率均值/%	$S_{\bar{P}}/\%$	$(\bar{p} \pm 2S_{\bar{P}})/\%$
1	萘	5.0	73.0~86.0	79.0	6.0	79±12
2	2-氟联苯(替代物)	5.0	67.0~88.0	75.0	8.0	75±16
3	苊烯	5.0	62.0~81.0	70.0	6.0	70±12
4	苊	5.0	59.0~89.0	70.0	11	76±22
5	芴	5.0	74.0~109	90.0	17	90±34
6	菲	5.0	73.0~90.0	81.0	7.0	81±14
7	蒽	5.0	71.0~108	87.0	13	87±26
8	荧蒽	5.0	75.0~112	91.0	12	91±24
9	芘	5.0	69.0~122	91.0	19	91±38
10	4,4'-三联苯-d ₁₄ (替代物)	5.0	74.0~107	89.0	15	89±30
11	苯并[a]蒽	5.0	70.0~95.0	80.0	9.0	80±18
12	䓛	5.0	70.0~87.0	77.0	7.0	77±14
13	苯并[b]荧蒽	5.0	70.0~99.0	84.0	11	84±22
14	苯并[k]荧蒽	5.0	69.0~106	85.0	14	85±28
15	苯并[a]芘	5.0	59.0~91.0	70.0	11	70±22
16	茚并[1,2,3-cd]芘	5.0	51.0~80.0	63.0	10	63±20
17	二苯并[a,h]蒽	5.0	52.0~63.0	60.0	4.0	60±8
18	苯并[g,h,i]菲	5.0	48.0~64.0	58.0	6.0	58±12
注: 上述数据为 2 g 生化污泥实际样品加标 10.0 μg, 经加压流体萃取, 氮吹浓缩, 凝胶渗透色谱净化, 旋转蒸发和氮吹浓缩前处理步骤后, 气相色谱-质谱分析获得。						

表 C. 6 固体废物浸出液方法准确度

序号	化合物名称	加标水平/(mg/L)	回收率范围/%	回收率均值/%	序号	化合物名称	加标水平/(mg/L)	回收率范围/%	回收率均值/%
1	萘	0.50	59.0~82.0	75.8	9	苯并 [a] 萘	0.50	92.0~102	95.8
		2.00	70.0~80.0	80.2			2.00	83.0~96.0	94.1
2	苊烯	0.50	68.0~90.0	78.1	10	苊	0.50	86.0~90.0	89.3
		2.00	75.0~90.0	80.5			2.00	76.0~92.5	89.1
3	苊	0.50	66.0~88.0	78.8	11	苯并 [b] 荧蒽	0.50	80.0~98.0	92.2
		2.00	77.0~89.0	82.4			2.00	82.0~96.0	90.8
4	芴	0.50	66.0~74.0	72.0	12	苯并 [k] 荧蒽	0.50	80.0~98.0	92.6
		2.00	69.0~89.0	79.5			2.00	80.2~98.0	91.9
5	菲	0.50	86.0~96.0	89.4	13	苯并 [a] 菲	0.50	80.0~96.0	91.3
		2.00	85.5~96.0	89.9			2.00	79.0~95.5	90.0
6	蒽	0.50	90.0~100	93.6	14	茚并 [1,2,3-cd] 菲	0.50	80.0~98.0	92.2
		2.00	89.0~95.0	93.6			2.00	85.0~95.0	88.8
7	荧蒽	0.50	42.0~94.0	70.8	15	二苯并 [a,h] 蒽	0.50	80.0~98.0	92.6
		2.00	86.5~94.5	90.0			2.00	79.0~96.0	89.8
8	芘	0.50	44.0~94.0	80.7	16	苯并 [g,h,i] 芘	0.50	80.0~96.0	91.3
		2.00	75.0~94.5	83.5			2.00	82.0~94.0	88.6

注：上述数据为取 100 ml 澄清的生化污泥浸出液，加入 50 μg 和 200 μg 标准物质，经液液萃取-氮吹浓缩后，定容至 1.0 ml，气相色谱-质谱分析获得。