

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 768-2015

固体废物 有机磷农药的测定 气相色谱法

Solid Waste-Determination of Organic Phosphorous Pesticides-

Gas Chromatography

(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。

2015-11-20 发布

2015-12-15 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 干扰和消除	1
5 试剂和材料	1
6 仪器和设备	2
7 样品	3
8 分析步骤	4
9 结果计算与表示	6
10 精密度和准确度	6
11 质量保证和质量控制	7
12 废物处理	7
附录 A (规范性附录) 方法检出限和测定下限	8
附录 B (规范性附录) 样品的净化	9
附录 C (资料性附录) 辅助定性色谱柱参考条件	11
附录 D (资料性附录) 方法精密度和准确度	1 2

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有机磷农药的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定固体废物及其浸出液中有机磷农药的气相色谱法。

本标准为首次发布。

本标准的附录A、附录B为规范性附录，附录C、附录D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：上海市环境监测中心。

本标准验证单位：苏州市环境监测中心站、上海市黄浦区环境监测站、上海纺织节能环保中心、上海市普陀区环境监测站、上海市青浦区环境监测站、上海市松江区环境监测站。

本标准环境保护部2015年11月20日批准。

本标准自2015年12月15日起实施。

本标准由环境保护部解释。

固体废物 有机磷农药的测定 气相色谱法

警告：试验中所用的有机溶剂、标准物质均为有毒物质，其溶液配制、前处理过程均应在通风橱中进行操作；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及其浸出液中有机磷农药的气相色谱法。

本标准适用于固体废物及其浸出液中12种有机磷农药的测定，包括丙溴磷、甲拌磷、乐果、二嗪农、乙拌磷、异稻瘟净、甲基对硫磷、马拉硫磷、毒死蜱、对硫磷、稻丰散和乙硫磷。若通过验证，本标准也可适用于其他有机磷农药的测定。

测定固体废物，当取样量为10.0 g时，12种有机磷农药的方法检出限为0.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~1.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，测定下限为2.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~4.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。测定固体废物浸出液，当取样体积为100 ml时，12种有机磷农药的方法检出限为0.2 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~0.3 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，测定下限为0.8 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~1.2 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。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

固体废物或固体废物浸出液中的有机磷农药经有机溶剂萃取，萃取液经浓缩定容后用气相色谱分离，火焰光度检测器测定，以保留时间定性，外标法定量。

4 干扰和消除

当萃取液中含有干扰物时，可通过合适的净化方法去除干扰物，推荐净化方法见附录B。也可采用辅助色谱柱或气相色谱-质谱（GC/MS）进一步定性，辅助定性柱的特征和色谱参考条件见附录C。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合相关标准的分析纯试剂，实验用水为不含目标物的新制备的去离子水。

5.1 正己烷 (C_6H_{14}) : 色谱纯。

5.2 丙酮 (CH_3COCH_3) : 色谱纯。

5.3 二氯甲烷 (CH_2Cl_2) : 色谱纯。

5.4 氯化钠 ($NaCl$) 。

5.5 正己烷—丙酮混合溶剂: 9+1 (v/v) 。

用正己烷 (5.1) 和丙酮 (5.2) 按9: 1的体积比混合。

5.6 标准贮备液: $\rho=200\text{ mg/L}$ 。

可直接购买市售有证标准溶液; 也可用标准物质配制, 配制溶剂为正己烷 (5.1)。包括丙溴磷、甲拌磷、乐果、二嗪农、乙拌磷、异稻瘟净、甲基对硫磷、马拉硫磷、毒死蜱、对硫磷、稻丰散和乙硫磷。

5.7 标准使用液: $\rho=5.00\text{ mg/L}$ 。

在4 ml棕色瓶中加入3 900 μl 正己烷 (5.1), 再加入100 μl 标准贮备液 (5.6), 混匀。

5.8 无水硫酸钠 (Na_2SO_4) : 在400 $^{\circ}\text{C}$ 下烘烤4 h, 置于干燥器中冷却至室温, 转移至磨口玻璃瓶中, 于干燥器中保存。

5.9 硅藻土: 100目~400目, 在400 $^{\circ}\text{C}$ 下烘烤4 h, 置于干燥器中冷却至室温, 转移至磨口玻璃瓶中, 于干燥器中保存。

5.10 石英砂: 20目~50目, 在400 $^{\circ}\text{C}$ 下烘烤4 h, 置于干燥器中冷却至室温, 转移至磨口玻璃瓶中, 于干燥器中保存。

5.11 滤纸: 中速定性滤纸。

5.12 纸质套筒: 与索氏提取装置配套。

5.13 氮气 (N_2) : 纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.14 氢气 (H_2) : 纯度 $\geq 99.999\%$ 。

6 仪器和设备

6.1 气相色谱仪: 具有分流/不分流进样口, 配有火焰光度检测器 (FPD) 。

6.2 色谱柱: 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm , 超低流失 (5%苯基)-甲基聚硅氧烷毛细管柱; 或30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μm , (14%氰基-苯基)-甲基聚硅氧烷毛细管柱, 或其他等效毛细管柱。

6.3 提取设备: 索氏提取器或加压流体萃取仪。

6.4 浓缩装置: 氮吹浓缩仪或其他浓缩装置。

6.5 分液漏斗：具聚四氟乙烯（PTFE）活塞。

6.6 微量注射器：10 μl、25 μl、100 μl、250 μl、500 μl和1 000 μl。

6.7 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品的采集和保存

按照HJ/T 20和HJ/T 298的相关规定进行样品的采集和保存。

样品采集后，必须密封储存于预先洗净烘干的棕色玻璃瓶中，尽快分析。若不能立即分析，应在4 ℃以下冷藏避光保存，保存期限不超过7 d。样品提取液避光冷藏保存，保存期限不超过40 d。

注1：样品采集时尽量避免搅动，以免造成固体废物中有机磷农药的降解或挥发。

7.2 试样的制备

7.2.1 固体废物浸出液试样的制备

7.2.1.1 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试样。

7.2.1.2 萃取

取固体废物浸出液（7.2.1.1）100 ml于分液漏斗（6.5）中，加入适量氯化钠（5.4）摇匀，加20 ml二氯甲烷（5.3）充分振荡、静置，有机相经过装有适量无水硫酸钠（5.8）的漏斗除水，用二氯甲烷（5.3）充分洗涤硫酸钠，收集有机相。按上述步骤重复萃取二次，合并有机相，收集于浓缩管中，待浓缩。

注2：可根据有机污染物含量适当减少浸出液的取样量，浸出液应立即萃取。

注3：萃取液出现乳化现象可采用机械技术分离或离心方法进行破乳。

7.2.1.3 浓缩和净化

7.2.1.3.1 浓缩

使用氮吹仪浓缩时，水浴温度为35 ℃。浓缩至10 ml，加入10 ml正己烷（5.1），继续浓缩至1.0 ml。亦可使用K-D浓缩、旋转蒸发浓缩等其他合适的浓缩方法。

7.2.1.3.2 净化

若样品中存在基体干扰，可采用硅胶层析柱和硅胶固相萃取小柱进行净化，详见附录B。若通过验证，亦可采用其他合适的净化方法。

7.2.2 固体废物试样的制备

7.2.2.1 水性液态固体废物

称取10.0 g（精确到0.1 g）样品，加入90 ml水，混匀后全部转入分液漏斗（6.5）中，其余按7.2.1.2和7.2.1.3步骤进行。

7.2.2.2 油状液态固体废物

称取10.0 g（精确到0.1 g）样品，加入30 ml二氯甲烷（5.3），混匀后全部转入分液漏斗（6.5）中，加100 ml水，其余按7.2.1.2和7.2.1.3步骤进行。

7.2.2.3 固态和半固态废物

7.2.2.3.1 脱水

称取10.0 g（精确至0.1 g）样品，加入适量无水硫酸钠（5.8），将样品干燥拌匀至流砂状，备用。若使用加压流体萃取仪，则用硅藻土（5.9）脱水。

注4：试样制备后应立即进行萃取，以减少有机磷农药的降解损失。不适宜采用风干、研磨、破碎等方式制备样品。对于无法搅拌，只能采取破碎等方式处理的坚硬的固体废物样品，应考虑到有机磷农药的降解。

注5：取样量可根据样品类型、污染物含量、萃取方法进行调整。对于有机污染物含量高的样品，可适当减少取样量。

7.2.2.3.2 萃取

将7.2.2.3.1的固体废物试样全部转移至纸质套筒（5.12）中，加入100 ml正己烷—丙酮混合溶剂（5.5），提取16 h ~18 h，回流速率控制在6 次/h左右。提取液收集于浓缩管中，待浓缩。若通过验证，亦可使用其他适合的萃取方法。

注6：超声波萃取不适合本方法。

7.2.2.3.3 浓缩和净化

7.2.2.3.3.1 浓缩

使用氮吹仪浓缩时，水浴温度为35 °C。将提取液浓缩至1.0 ml，待测。亦可使用K-D浓缩、旋转蒸发浓缩等其他合适的浓缩方法。

注7：氮吹浓缩时，萃取液浓缩到1.0 ml左右即停止。若继续浓缩，随着萃取液体积的减少，应考虑有机磷农药的损失。

注8：有机污染物含量高的样品，可适当增大浓缩定容体积。

7.2.2.3.3.2 净化

同7.2.1.3.2的净化步骤。

8 分析步骤

8.1 气相色谱参考条件

柱箱升温程序：60 ℃保持 0.5 min，以 70 ℃/min 升温到 100 ℃，以 45 ℃/min 升温到 180 ℃，以 20 ℃/min 升温到 200 ℃并保持 6.5 min，以 45 ℃/min 升温到 280 ℃并保持 10 min；进样口温度：200 ℃；进样方式：不分流进样；FPD 检测器温度：250 ℃。气体流量：氮气 1.5 ml/min、氢气 75 ml/min、空气 300 ml/min。

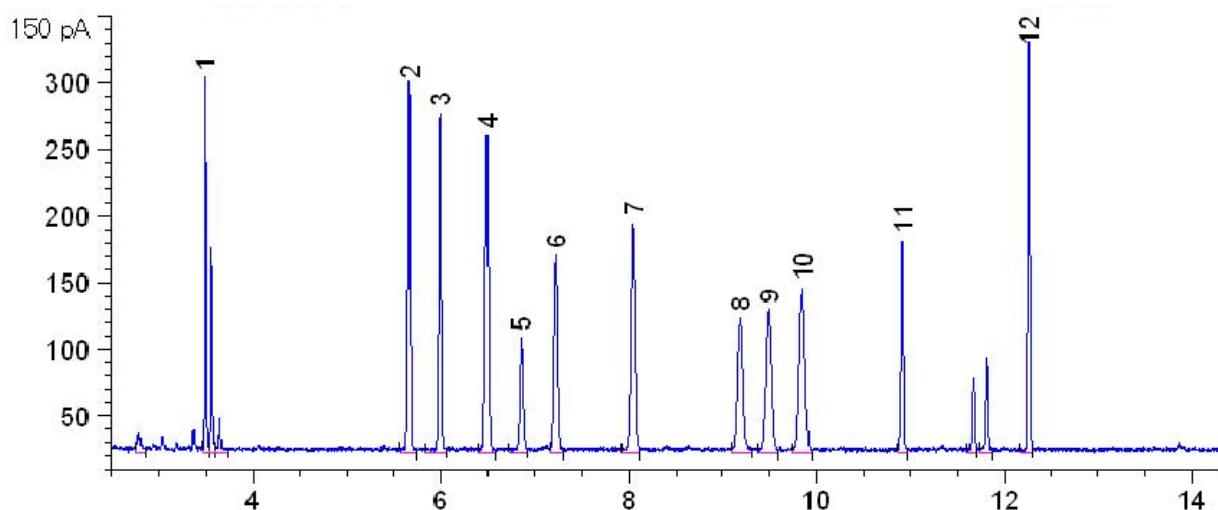
8.2 校准

分别取一定量的标准使用液（5.7），用正己烷（5.1）稀释定容使目标化合物浓度分别为 0.00 μg/L、20 μg/L、100 μg/L、250 μg/L、500 μg/L、1 000 μg/L 和 2 000 μg/L。在推荐色谱条件（8.1）下进行测定，以各组分的质量浓度为横坐标，以该组分的峰面积（或峰高）为纵坐标绘制校准曲线。

注9：根据样品实际情况适当调整校正曲线范围。

8.3 参考色谱图

按照气相色谱参考条件（8.1）分析，12 种有机磷农药在超低流失（5%苯基）-甲基聚硅氧烷色谱柱上的参考色谱图见图 1。



出峰顺序：1-丙溴磷；2-甲拌磷；3-乐果；4-二嗪农；5-乙拌磷；6-异稻瘟净；7-甲基对硫磷；8-马拉硫磷；9-毒死蜱；10-对硫磷；11-稻丰散；12-乙硫磷。

图 1 12 种有机磷农药参考色谱图

8.4 测定

将制备好的试样（7.2）按照气相色谱参考条件（8.1）进行测定。

8.5 空白试验

固体废物浸出液空白：称取 100.0 g 石英砂（5.10），按照 7.2.1 步骤制备试样，按照气相色谱参考条件（8.1）进行测定。

固体废物空白：称取 10.0 g 石英砂（5.10），按照 7.2.2 步骤制备试样，按照气相色谱参考条件（8.1）进行测定。

9 结果计算与表示

9.1 目标化合物定性

根据标准物质各组分的保留时间进行定性。如对结果有疑问，可采用第二根色谱柱或气相色谱-质谱（GC/MS）进一步定性确认，辅助定性柱上12种有机磷农药的色谱图见附录C。

9.2 结果计算

9.2.1 固体废物浸出液中组分浓度计算

目标化合物用外标法定量，固体废物浸出液中的目标化合物浓度 ρ ($\mu\text{g}/\text{L}$) 按照公式(1)进行计算。

$$\rho = \rho_x \times \frac{V_x}{V_i} \quad (1)$$

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

ρ_x —— 由校准曲线计算得到的目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{L}$ ；

V_x —— 萃取液浓缩定容体积， ml；

V_i —— 浸出液取样体积， ml。

9.2.2 固体废物中组分含量计算

目标化合物用外标法定量，固体废物中的目标化合物含量 ω ($\mu\text{g}/\text{kg}$) 按公式(2)进行计算。

$$\omega = \rho_x \times \frac{V_x}{m_x} \quad (2)$$

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

ρ_x —— 由校准曲线计算得到的目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{L}$ ；

V_x —— 萃取液浓缩定容体积， ml；

m_x —— 固体废物样品质量（湿重）， g。

9.3 结果表示

9.3.1 测定固体废物浸出液，当测定结果小于100 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，保留小数点后一位；当测定结果大于或等于100 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，保留三位有效数字。

9.3.2 测定固体废物，当测定结果小于100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，保留小数点后一位；当测定结果大于或等于100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

六家实验室分别对有机磷农药浓度为 $2.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $10.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 和 $25.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 的石英砂（5.10）加标样品进行测定。实验室内相对标准偏差范围分别为 $0.55\% \sim 24\%$ 、 $0.84\% \sim 23\%$ 和 $1.7\% \sim 21\%$ ；实验室间相对标准偏差范围分别为 $9.0\% \sim 15\%$ 、 $5.0\% \sim 23\%$ 和 $3.8\% \sim 14\%$ ；重复性限范围分别为 $0.4 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 0.7 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $2.0 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 3.4 \mu\text{g}/\text{kg}$ 和 $4.6 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 7.1 \mu\text{g}/\text{kg}$ ；再现性限范围分别为 $0.7 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 1.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $2.7 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 7.2 \mu\text{g}/\text{kg}$ 和 $4.9 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 13.7 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

标准主编单位对有机磷农药浓度为 $0.5 \mu\text{g}/\text{L}$ 、 $2.0 \mu\text{g}/\text{L}$ 和 $10.0 \mu\text{g}/\text{L}$ 的固体废物浸出液进行了测定。实验室内相对标准偏差范围分别为 $11\% \sim 18\%$ 、 $6.8\% \sim 16\%$ 和 $11\% \sim 16\%$ 。

10.2 准确度

六家实验室分别对灰渣和污泥固体废物样品进行基体加标测定。加标量为 $10.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ ，目标化合物的加标回收率范围为 $67.3\% \sim 93.0\%$ ；目标化合物的加标回收最终值为 $67.3\% \pm 12\% \sim 93.0\% \pm 25\%$ 。

标准主编单位对灰渣浸出液进行基体加标测定，加标量为 $5.0 \mu\text{g}/\text{L}$ ，目标化合物的加标回收率范围为 $43.5\% \sim 86.8\%$ 。

精密度和准确度汇总数据详见附录D。

11 质量保证和质量控制

11.1 校准曲线

用线性拟合曲线进行校准，其相关系数应大于或等于 0.999 ，否则应重新绘制校准曲线。

11.2 校准核查

每批样品（最多 20 个样品）分析前用校准曲线中间点浓度进行校准曲线核查，其测定结果相对偏差应控制在 30% 以内，否则应重新绘制校准曲线。

11.3 空白

每批样品（最多 20 个样品）应做一个实验室空白，空白结果中目标化合物浓度应小于方法检出限。

11.4 平行样测定

每批样品（最多 20 个样品）应至少进行 1 次平行测定，平行样品测定结果相对偏差应在 30% 以内。

11.5 实际样品加标和加标平行

每批样品（最多 20 个样品）应至少进行 1 次实际样品加标和 1 次加标平行。实际样品加标回收率应在 $50\% \sim 140\%$ 之间，加标平行样的测定结果相对偏差应在 30% 以内。若加标回收率达不到要求，而加标平行符合要求，则说明样品存在基体效应，需在结果中注明。

12 废物处理

试验中产生的所有废物应按有关规定集中管理，并做好相应标识，委托有资质的单位进行处理。

附录 A
(规范性附录)
方法检出限和测定下限

附表 A 方法检出限和测定下限

序号	化合物	固体废物		固体废物浸出液	
		检出限 (μg/kg)	测定下限(μg/kg)	检出限 (μg/L)	测定下限(μg/L)
1	丙溴磷	0.8	3.2	0.3	1.2
2	甲拌磷	0.8	3.2	0.2	0.8
3	乐果	1.2	4.8	0.3	1.2
4	二嗪农	0.7	2.8	0.2	0.8
5	乙拌磷	1.2	4.8	0.2	0.8
6	异稻瘟净	1.2	4.8	0.2	0.8
7	甲基对硫磷	1.2	4.8	0.3	1.2
8	马拉硫磷	0.7	2.8	0.2	0.8
9	毒死蜱	0.6	2.4	0.3	1.2
10	对硫磷	1.1	4.4	0.3	1.2
11	稻丰散	0.7	2.8	0.3	1.2
12	乙硫磷	0.8	3.2	0.2	0.8

附录 B
(规范性附录)
样品的净化

B.1 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合相关标准的分析纯试剂。

B.1.1 正己烷 (C_6H_{14})：色谱纯。

B.1.2 乙酸乙酯 ($CH_3COOC_2H_5$)：色谱纯。

B.1.3 二氯甲烷 (CH_2Cl_2)：色谱纯。

B.1.4 甲醇 (CH_3OH)：色谱纯。

B.1.5 无水硫酸钠 (Na_2SO_4)：分析纯，在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烘烤4 h，置于干燥器中冷却至室温，转移至磨口玻璃瓶中，于干燥器中保存。

B.1.6 硅胶吸附剂：100 目~200 目。用甲醇 (B.1.4) 将硅胶吸附剂洗净，待甲醇挥发完全后，将硅胶吸附剂在蒸发皿中摊开，厚度小于 10 mm， $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下活化至少 16 h。活化后放入干燥器冷却 30 min，装入磨口玻璃瓶中，于干燥器中保存。

B.1.7 玻璃层析柱：内径20 mm，长10 cm~20 cm，带聚四氟乙烯阀门，下端具筛板。

B.1.8 石英玻璃棉： $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烘烤 1 h。

B.1.9 固相萃取柱：1 g，硅胶填料。

B.2 净化步骤

当样品需净化时，推荐使用硅胶层析柱和硅胶固相萃取小柱两种净化方式。亦可使用其他适合的净化方法。

B.2.1 硅胶层析柱净化

B.2.1.1 硅胶层析柱的制备

将石英玻璃棉 (B.1.8) 填入玻璃层析柱 (B.1.7) 底部，加入 10 mm 厚的无水硫酸钠 (B.1.5)，加入 10 g 硅胶吸附剂 (B.1.6)，轻敲层析柱壁，使硅胶吸附剂填实，再加入 10 mm 厚无水硫酸钠，最后加入二氯甲烷 (B.1.3) 直至充满层析柱，轻敲层析柱壁，避免填料中存在明显的气泡，放出二氯甲烷。待用。

B.2.1.2 硅胶层析柱净化

用 40 ml 正己烷 (B.1.1) 淋洗硅胶层析柱 (B.2.1.1)，淋洗速度控制在 2.0 ml/min，在无水硫酸钠层暴露于空气之前，关闭层析柱底端聚四氟乙烯阀门，弃去流出液。将浓缩后的萃取液移入层析柱，用 1.0 ml 正己烷清洗浓缩管，洗液全部移入层析柱，弃去流出液。用 25.0 ml 正己烷淋洗层析柱，弃去流出液。用 25.0 ml 乙酸乙酯 (B.1.2) 洗脱，收集洗脱液，浓缩定容至 1.0 ml，待测定。

B.2.2 硅胶固相萃取小柱净化

用 15.0 ml 正己烷 (B.1.1) 活化固相萃取柱 (B.1.9)，弃去流出液。在硅胶填料暴露于空气之前，将浓缩后的萃取液移入固相萃取柱，用 1.0 ml 正己烷清洗浓缩管，洗液全部移入固相萃取柱，弃去流出液。用 2.0 ml 正己烷淋洗固相萃取柱，弃去流出液。用 15.0 ml 乙酸乙酯 (B.1.2) 洗脱，收集洗脱液，浓缩定容至 1.0 ml，待测定。

注1：有机污染较重的样品建议用硅胶层析柱净化，有机污染较轻的样品建议用硅胶固相萃取小柱净化。

注2：硅胶层析柱临用前制备。

注3：净化过程中，需保证净化柱的填料不暴露于空气中，防止填料变干。

注4：不同产地、不同公司、不同批次的硅胶固相萃取小柱的净化效果可能存在差异，建议在使用商品固相萃取柱前进行性能验证后方可使用。

附录 C
(资料性附录)
辅助定性色谱柱参考条件

C.1 色谱柱

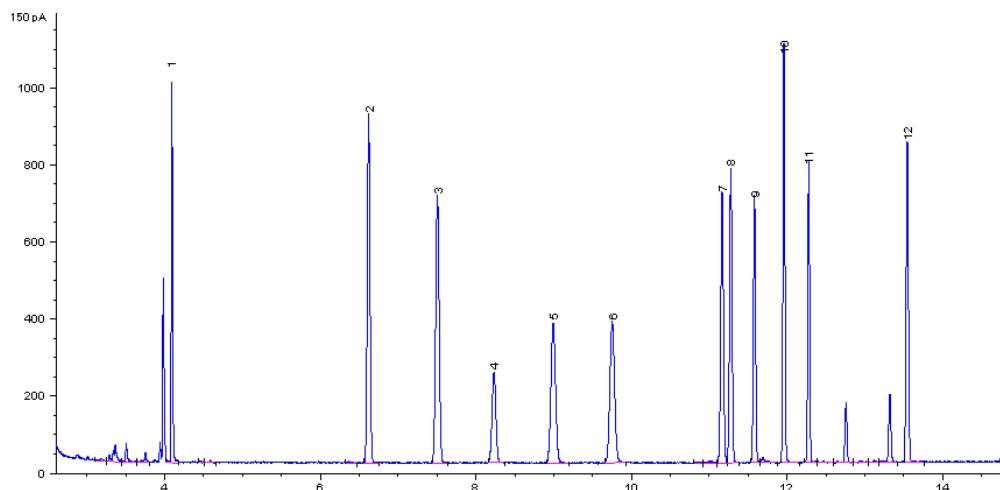
色谱柱: 30 m×0.32 mm×0.25 μm, (14%氰基-苯基) -甲基聚硅氧烷毛细管柱, 或性能相似的色谱柱。

C.2 辅助定性参考条件

柱箱升温程序: 60 °C保持0.5 min, 以70 °C/min升温到100 °C, 以45 °C/min升温到180 °C, 以20 °C/min升温到200 °C并保持6.5 min, 以45 °C/min升温到280 °C并保持10 min; 进样口温度: 200 °C; 进样方式: 不分流进样; FPD检测器温度: 250 °C。气体流量: 氮气1.5 ml/min、氢气75 ml/min、空气300 ml/min。

C.3 标准色谱图

12种有机磷农药在C.1色谱柱上, 以C.2色谱条件进行分析的参考色谱图如附图C.1。



出峰顺序: 1-丙溴磷; 2-甲拌磷; 3-二嗪农; 4-乙拌磷; 5-异稻瘟净; 6-乐果; 7-毒死蜱; 8-甲基对硫磷; 9-马拉硫磷; 10-对硫磷; 11-稻丰散; 12-乙硫磷。

附图C.1 12种有机磷农药参考色谱图(辅助定性)

附录 D
(资料性附录)
方法精密度和准确度

D.1 方法精密度

附表 D.1.1 给出了六家验证实验室内固体废物中 12 种有机磷农药测定的方法精密度。附表 D.1.2 给出了标准主编单位实验室内固体废物浸出液中 12 种有机磷农药测定的方法精密度。

附表 D. 1. 1 固体废物方法精密度

序号	化合物	浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	平均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	实验室内相对 标准偏差(%)	实验室间相对标 准偏差(%)	重现性 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	再现性 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
1	丙溴磷	2.0	2.3	4.0~12	15	0.4	1.0
		10.0	10.5	3.2~16	10	2.7	3.9
		25.0	24.3	3.4~12	10	4.8	8.2
2	甲拌磷	2.0	1.7	2.7~14	14	0.4	0.8
		10.0	8.7	5.3~23	6.3	3.3	3.3
		25.0	20.8	2.4~21	7.2	7.1	7.7
3	乐果	2.0	2.2	5.2~15	9.0	0.6	0.8
		10.0	11.1	5.5~14	17	2.7	5.8
		25.0	25.9	2.5~14	17	6.6	13.7
4	二嗪农	2.0	2.1	3.5~10	9.6	0.5	0.7
		10.0	9.7	5.5~11	6.7	2.1	2.7
		25.0	23.6	1.8~12	3.8	4.6	4.9
5	乙拌磷	2.0	1.7	2.7~24	10	0.7	0.8
		10.0	8.5	4.3~22	7.2	3.4	3.5
		25.0	19.9	1.9~14	11	5.8	8.1
6	异稻瘟净	2.0	2.2	5.2~20	12	0.6	0.9
		10.0	10.6	6.3~13	23	2.8	7.2
		25.0	24.6	3.2~12	11	5.4	9.3
7	甲基对硫磷	2.0	1.9	1.8~18	12	0.6	0.9
		10.0	9.2	3.3~11	9.0	2.1	3.0
		25.0	22.1	2.1~14	11	5.1	8.1
8	马拉硫磷	2.0	2.2	1.8~10	12	0.4	0.9
		10.0	10.1	2.2~11	7.4	2.3	3.0
		25.0	24.3	2.0~12	6.4	4.8	6.2
9	毒死蜱	2.0	2.1	2.6~9.5	11	0.4	0.7
		10.0	9.8	2.5~11	7.4	2.0	2.8
		25.0	22.4	2.3~12	12	4.6	8.6
10	对硫磷	2.0	2.0	0.55~11	11	0.5	0.8
		10.0	9.5	3.1~19	5.0	2.9	3.0
		25.0	22.5	2.1~15	7.6	5.5	7.0

11	稻丰散	2.0	1.7	3.3~13	11	0.5	0.7
		10.0	9.5	3.5~14	12	2.4	3.9
		25.0	23.7	1.9~13	9.0	5.4	7.8
12	乙硫磷	2.0	2.0	1.8~15	11	0.6	0.8
		10.0	8.9	0.84~15	14	2.5	4.2
		25.0	22.0	2.0~18	14	6.4	10.2

附表 D. 1. 2 固体废物浸出液方法精密度

序号	化合物	0.5(μg/L)			2.0(μg/L)			10.0(μg/L)		
		平均值 (μg/L)	标准偏 差 (μg/L)	相对标准 偏差(%)	平均值 (μg/L)	标准偏 差 (μg/L)	相对标准 偏差(%)	平均值 (μg/L)	标准偏 差 (μg/L)	相对标准 偏差(%)
1	丙溴磷	0.5	0.07	15	2.0	0.3	13	8.6	1.0	11
2	甲拌磷	0.4	0.05	14	1.8	0.2	9.7	7.4	0.8	11
3	乐果	0.5	0.09	18	2.2	0.2	9.0	8.8	1.4	15
4	二嗪农	0.4	0.07	15	1.9	0.2	11	8.3	1.1	13
5	乙拌磷	0.4	0.05	13	1.8	0.3	16	8.1	1.3	15
6	异稻瘟净	0.5	0.06	11	2.8	0.2	6.8	11.3	1.6	14
7	甲基对硫磷	0.4	0.08	17	1.9	0.2	10	8.0	1.0	13
8	马拉硫磷	0.5	0.06	13	2.0	0.2	9.5	8.3	1.1	14
9	毒死蜱	0.5	0.07	16	2.0	0.2	9.0	8.0	0.9	12
10	对硫磷	0.5	0.07	15	2.0	0.2	9.4	8.0	1.0	13
11	稻丰散	0.5	0.08	18	2.0	0.2	8.7	7.5	1.2	16
12	乙硫磷	0.4	0.07	16	2.0	0.2	9.2	7.8	1.0	12

D.2 方法准确度

附表 D.2.1 给出了六家验证实验室内固体废物中 12 种有机磷农药测定的方法准确度。附表 D.2.2 给出了标准主编单位实验室内固体废物浸出液中 12 种有机磷农药测定的方法准确度。

附表 D.2.1 固体废物方法准确度

序号	化合物	样品	平均加标回收率(%)	标准偏差 (%)	加标回收率最终值(%)
1	丙溴磷	灰渣	89.7	12.2	89.7±24
		污泥	90.0	5.8	90.0±12
2	甲拌磷	灰渣	74.1	14.0	74.1±28
		污泥	71.8	12.4	71.8±25
3	乐果	灰渣	87.6	23.7	87.6±47
		污泥	85.6	20.3	85.6±41
4	二嗪农	灰渣	82.0	9.4	82.0±19
		污泥	84.4	7.9	84.4±16

5	乙拌磷	灰渣	69.3	6.1	69.3±12
		污泥	67.3	6.0	67.3±12
6	异稻瘟净	灰渣	78.8	23.3	78.8±47
		污泥	91.6	22.9	91.6±46
7	甲基对硫磷	灰渣	83.2	4.1	83.2±8.2
		污泥	80.8	11.5	80.8±23
8	马拉硫磷	灰渣	93.0	12.5	93.0±25
		污泥	88.4	8.6	88.4±17
9	毒死蜱	灰渣	91.0	3.9	91.0±7.8
		污泥	84.0	7.4	84.0±15
10	对硫磷	灰渣	84.1	7.0	84.1±14
		污泥	81.6	12.2	81.6±24
11	稻丰散	灰渣	79.2	9.9	79.2±20
		污泥	77.2	6.7	77.2±13
12	乙硫磷	灰渣	78.0	4.2	78.0±8.4
		污泥	74.9	9.9	74.9±20

附表D. 2. 2 固体废物浸出液方法准确度

序号	化合物	加标回收率(%)	序号	化合物	加标回收率(%)
1	丙溴磷	66.3	7	甲基对硫磷	65.8
2	甲拌磷	49.4	8	马拉硫磷	65.9
3	乐果	71.5	9	毒死蜱	68.0
4	二嗪农	86.8	10	对硫磷	68.6
5	乙拌磷	43.5	11	稻丰散	70.4
6	异稻瘟净	84.5	12	乙硫磷	72.1