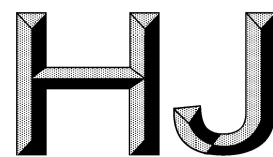


附件 14



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□—201□

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 method

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□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.....	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.....	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
12 注意事项.....	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 和附录 C 为资料性附录。

本标准首次发布。

本标准由环境保护部环境监测司、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、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。

本标准环境保护部 201□年□□月□□日批准。

本标准自 201□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

固体废物 苯系物的测定 顶空/气相色谱-质谱法

警告：试验中所用有机溶剂和标准溶液为易挥发有毒物质，其配制和前处理过程应在通风柜中进行；操作时应按规定佩戴防护器具，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 9 种苯系物的测定。其他苯系物若通过验证，也可适用本标准。

固体废物试样量为 2 g 时，9 种目标化合物的方法检出限为 3~4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，测定下限 12~16 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。固体废物浸出液体积为 10 ml 时，9 种目标化合物的方法检出限为 0.6~0.8 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，测定下限 2.4~3.2 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。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

在一定的温度条件下，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

4.1 实验用水：二次蒸馏水或纯水设备制备的水。使用前需经过空白检验，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，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。

4.3 氯化钠 (NaCl)：优级纯。在马弗炉（或箱式电炉）中 400℃烘烤 4 h，稍适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 冰醋酸 (CH_3COOH)：优级纯。

4.6 氢氧化钠 (NaOH)：优级纯。

4.7 氢氧化钠溶液： $c(\text{NaOH})=1 \text{ mol/L}$ 。

称取40 g氢氧化钠（4.6），加入到烧杯中，再加入少量实验用水（4.1）使其全部溶解，转移至1 L容量瓶中，定容。

4.8 饱和氯化钠溶液。

量取 500 ml 实验用水（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 下保存，可保存 6 个月。

4.9 标准贮备液： $\rho = 1\ 000\ \text{mg/L}$ ，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。

4.10 标准使用液： $\rho = 10\ \text{mg/L}$ 和 $100\ \text{mg/L}$ ，溶剂为甲醇。

标准使用液冷冻避光保存于密实瓶中，保存期为一个月，或参照制造商说明配制。

4.11 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。

4.12 替代物标准溶液： $\rho = 200\ \text{mg/L}$ ，溶剂为甲醇。

选用甲苯- d_8 或 4-溴氟苯作为替代物。可直接购买有证标准溶液。

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：分析纯，0.30 ~ 0.85 mm。

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。

4.15 载气：高纯氦气（ $\geq 99.999\%$ ），经脱氧剂脱氧、分子筛脱水。

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：石英毛细管柱，VF-WAXms 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm （聚乙二醇 20M），或使用其他等效毛细管柱。

5.4 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）。

5.5 往复式振荡器。

5.6 天平：感量为 0.01 g。

5.7 微量注射器：5 μl 、10 μl 、25 μl 、100 μl 、250 μl 、500 μl 、1000 μl 。

5.8 棕色密实瓶：2 ml，具聚四氟乙烯衬垫和实芯螺旋盖。

5.9 一次性巴斯德玻璃吸液管。

5.10 采样瓶：60 ml 或 250 ml，带聚四氟乙烯材质隔垫的螺纹棕色玻璃瓶。

5.11 采样器材：铁铲和不锈钢药勺。

5.12 便携式冷藏箱。

5.13 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（5.11）。每个点位均应至少采集 3 份样品。

6.1.2 用铁铲和不锈钢药勺（5.11）迅速将样品采集到采样瓶（5.10）中，并尽量装满。快速清除掉采样瓶（5.10）螺纹及外表面上粘附的样品，密封采样瓶。置于便携式冷藏箱（5.12）内，于 4℃ 下保存，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℃ 以下密封保存，保存期限不超过 14 d。样品存放区域应无有机物干扰。

注 1：必要时，可在采样现场使用用于苯系物测定的便携式仪器对样品进行浓度高低的初筛。当样品中苯系物浓度大于 1 000 μg/kg 时，视该样品为高含量样品。

注 2：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

实验室内取出采样瓶（5.10），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（4.8）、2.0 μl 内标（4.11）和 1.0 μl 替代物（4.12），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

如果现场初步筛选苯系物含量测定结果大于 1 000 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（5.10），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（5.5）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管（5.9）移取约 1 ml 提取液至 2 ml 棕色密实瓶（5.8）中。该提取液可置于冷藏箱内 4℃ 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（4.14）、10.0 ml 饱和氯化钠溶液（4.8）和 10~100 μl 甲醇提取液。加入 2.0 μl 内标（4.11）和 1.0 μl 替代物（4.12），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 3：若甲醇提取液中苯系物浓度较高，可通过加入甲醇进行适当稀释。

注 4：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。

6.2.2 固体废物浸出液试样的制备

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，加入 2.0 μl 内标使用液（4.11）和 1.0 μl 替代物（4.12），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 (4.8) 和 2 g (精确至 0.01 g) 石英砂 (4.14) 放入顶空瓶 (22 ml) 中, 加入 2.0 μ l 内标使用液 (4.11) 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 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, 加入 2.0 μ l 内标使用液 (4.11), 立即密封, 待测。

7 分析步骤

7.1 仪器参考条件

不同型号顶空制备仪、气相色谱仪和质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 $^{\circ}$ 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, 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; 拨针时间 0.4 min。

7.1.2 气相色谱仪参考条件

程序升温: 40 $^{\circ}$ C (保持 6 min) $\xrightarrow{5^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 110 $^{\circ}$ C (保持 1 min) $\xrightarrow{6^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 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。

7.1.3 质谱仪参考条件

扫描范围: 35 amu~300 amu; 每个色谱峰至少有 5 次扫描; 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: 全扫描 (SCAN) 或选择离子扫描 (SIM)。

7.2 校准

7.2.1 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 2 μ l 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%		

7.2.2 工作曲线的绘制

7.2.2.1 固体废物工作曲线绘制

向 5 支顶空瓶中依次加入 2 g (精确至 0.01 g) 石英砂 (4.14)、10.0 ml 饱和氯化钠溶液 (4.8), 再向各瓶中分别加入一定量的标准使用液 (4.10) 和替代物 (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 的工作曲线系列, 并各加入 2.0 μl 内标使用液 (4.11), 立即密封。将配制好的工作曲线系列样品在往复式振荡器 (5.5) 上以 150 次/min 的频率振荡 10 min, 由低浓度到高浓度依次进样分析, 建立工作曲线或计算平均响应因子。图 1 为在本标准规定的条件下 9 种苯系物的色谱图。

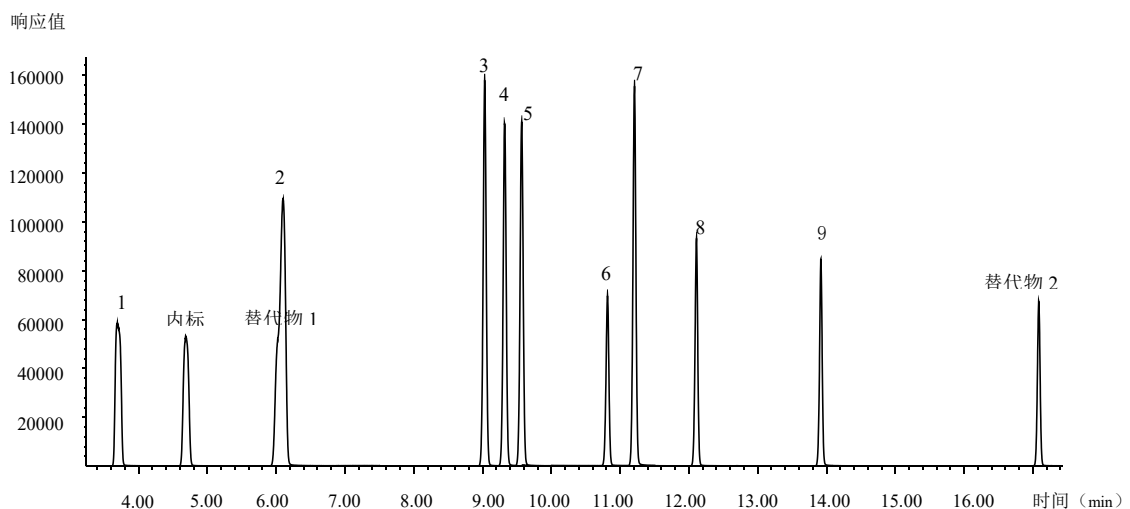


图 1 9 种苯系物标准色谱图

1—苯; 内标—氟苯; 替代物 1—甲苯- d_8 ; 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。

7.2.2.2 固体废物浸出液工作曲线绘制

分别向 5 支顶空瓶中加入 10.0 ml 浸提剂, 再向各瓶中分别加入一定量的标准使用液 (4.10) 和替代物 (4.12), 配制苯系物和替代物浓度分别为 5.00、10.0、20.0、50.0、100 $\mu\text{g/L}$ 的工作曲线系列, 并分别加入 2.0 μl 内标使用液 (4.11), 立即密封。按照仪器参考条件 (7.1), 由低浓度到高浓度依次进样分析, 建立工作曲线或计算平均响应因子。9 种苯系物的色谱图

见图 1。

7.2.2.3 用平均相对响应因子建立工作曲线

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。

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

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；

ρ_{ISi} ——标准系列中内标的含量， μg ；

ρ_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。

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

式中：

\overline{RRF} ——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。

RRF 的标准偏差，按照公式（3）进行计算：

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (RRF_i - \overline{RRF})^2}{n-1}} \quad (3)$$

RRF 的相对标准偏差，按照公式（4）进行计算。

$$RSD = \frac{SD}{\overline{RRF}} \times 100\% \quad (4)$$

标准系列目标物（或替代物）相对响应因子（ RRF ）的相对标准偏差（ RSD ）应小于等于 20%。

7.2.2.4 用最小二乘法绘制校准曲线

以目标化合物和相对应内标的响应值比为纵坐标，浓度比为横坐标，用最小二乘法建立工作曲线，标准曲线的相关系数 ≥ 0.990 。

7.3 测定

将制备好的试样（6.2）置于顶空进样器上，按照与绘制工作曲线相同的仪器条件进行测定。

7.4 空白试验

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

8 结果计算与表示

8.1 定性分析

以全扫描方式采集数据，以样品中目标化合物相对保留时间（RRT）、辅助定性离子和定量离子丰度比（Q）与标准溶液中的变化范围来定性。样品中目标化合物的相对保留时间与工作曲线中该目标化合物的相对保留时间的差值应在±0.06 以内。样品中目标化合物的辅助定性离子和定量离子丰度比（ $Q_{\text{样品}}$ ）与工作曲线中该目标化合物的辅助定性离子和定量离子丰度比（ $Q_{\text{标准}}$ ）相对偏差在±30%以内。

按公式（5）计算相对保留时间（RRT）。

$$RRT = \frac{RT_x}{RT_{IS}} \quad (5)$$

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。

按公式（6）计算辅助定性离子和定量离子丰度比（Q）。

$$Q = \frac{A_Q}{A_t} \quad (6)$$

式中：

Q——辅助定性离子和定量离子丰度比；

A_Q ——定量离子丰度；

A_t ——辅助离子丰度。

8.2 定量分析

8.2.1 根据目标物和内标第一特征离子的响应值进行计算。当样品中目标物的第一特征离子有干扰时，可以使用第二特征离子定量，具体见附录 B。

8.2.2 目标物（或替代物）含量 m_1 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 m_1 按公式（7）进行计算。

$$m_1 = \frac{A_x \times m_{IS}}{A_{IS} \times RRF} \quad (7)$$

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 用线性工作曲线计算

当目标物采用线性工作曲线进行校准时，目标物含量 m_1 通过相应的工作曲线计算。

8.2.3 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（8）进行计算。

$$w = \frac{m_1 \times 10^3}{m} \quad (8)$$

式中：

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

m_1 ——根据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 。

8.2.4 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（9）进行计算。

$$w = \frac{m_1 \times V_c \times K \times 10^3}{m \times V_s} \quad (9)$$

式中：

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

m_1 ——根据响应因子或工作曲线计算出目标化合物的含量， μg ；

V_c ——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 ；

K ——萃取液的稀释比。

8.2.5 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

六家实验室分别对浓度水平为 $25.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $100 \mu\text{g}/\text{kg}$ 和 $500 \mu\text{g}/\text{kg}$ 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 $4.0\% \sim 19\%$ 、 $2.0\% \sim 15\%$ 和 $1.2\% \sim 8.9\%$ ；实验室间相对标准偏差范围分别 $3.9\% \sim 9.4\%$ 、 $3.3\% \sim 15\%$ 和 $1.6\% \sim 5.2\%$ ；重复性限范围分别为 $3 \sim 13 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $8 \sim 21 \mu\text{g}/\text{kg}$ 和 $60 \sim 81 \mu\text{g}/\text{kg}$ ；再现性限范围分别为 $3 \sim 16 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $13 \sim 39 \mu\text{g}/\text{kg}$ 和 $65 \sim 102 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

六家实验室分别对浓度水平为 $5.00 \mu\text{g}/\text{L}$ 、 $20.0 \mu\text{g}/\text{L}$ 和 $100 \mu\text{g}/\text{L}$ 的固体废物水浸出液进行了精密度测定，实验室内相对标准偏差范围分别为： $2.6\% \sim 12\%$ 、 $1.6\% \sim 8.6\%$ 和 $1.8\% \sim 7.5\%$ ；

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 µg/L、2~3 µg/L 和 10~14 µg/L；再现性限范围分别为：0.9~3 µg/L、2~4 µg/L 和 10~16 µg/L。

六家实验室分别对浓度水平为 5.00 µg/L、20.0 µg/L 和 100 µg/L 的固体废物醋酸浸出液进行了精密度测定，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：0.6~1 µg/L、3~4 µg/L 和 13~16 µg/L；再现性限范围分别为：0.7~2 µg/L、3~5 µg/L 和 13~17 µg/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 25.0 µg/kg，对应 9 种目标化合物的加标回收率范围为 55.1%~84.6%，加标回收率最终值范围 60.0±7.2~71.9±5.6%；样品加标含量为 100 µg/kg，对应 9 种目标化合物的加标回收率范围为 64.5%~107%，加标回收率最终值范围 76.8±14~97.1±10%；样品加标含量为 500 µg/kg，对应 9 种目标化合物的加标回收率范围为 91.7%~107%，加标回收率最终值范围 96.9±11~103±3.2%。

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，样品加标含量为 5.00 µg/L，对应 9 种目标物的加标回收率范围为 64.7%~93.5%，加标回收率最终值范围 75.3±12~86.9±8.7%；样品加标含量为 20.0 µg/L，对应 9 种目标物的加标回收率范围为 70.9%~107%，加标回收率最终值范围 83.6±14~101±4.3%；样品加标含量为 100 µg/L，对应 9 种目标物的加标回收率范围为 93.0%~106%，加标回收率最终值范围 95.3±2.3~103±4.3%。

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，样品加标含量为 5.00 µg/L，对应 9 种目标物的加标回收率范围为 68.8%~103%，加标回收率最终值范围 79.0±15~93.7±11%；样品加标含量为 20.0 µg/L，对应 9 种目标物的加标回收率范围为 78.7%~106%，加标回收率最终值范围 84.7±11~102±7.1%；样品加标含量为 100 µg/L，对应 9 种目标物的加标回收率范围为 96.6%~107%，加标回收率最终值范围 98.8±3.3~105±3.6%。

精密度和准确度汇总数据详见附录 C。

10 质量保证和质量控制

10.1 仪器性能检查

每批样品分析之前或每 24 h 之内，需进行仪器性能检查，得到的 BFB 质谱图离子丰度必须全部符合表 1 中的要求。

10.2 工作曲线

工作曲线中目标物 RRF 的 RSD 应小于等于 20%，或者线性工作曲线相关系数大于 0.990，否则应重新绘制工作曲线。

每批样品分析前或 24 h 之内，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初始值的比值范围应在 80%~120%，否则，应重新绘制工作曲线。

10.3 样品

10.3.1 每批样品至少测定一个全程序空白样品和一个实验室空白样品，目标物浓度应小于方法检出限。如有目标物检出，需查找原因，排除干扰后重新采集样品分析。

10.3.2 每一批样品（最多 20 个）应选择一个样品进行平行分析，平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 20\%$ 。

10.3.3 每一批样品（最多 20 个）至少做一次加标回收率测定，样品中替代物加标回收率均应在 70%~120%之间，否则应重复分析该样品。若重复测定替代物回收率仍不合格，说明样品存在基体效应。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%之间。

11 废物处理

实验产生的含苯系物的废物应集中保管，委托有资质的单位进行处理。

12 注意事项

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

附录 A
(规范性附录)

目标物检出限和测定下限

附表A中给出了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。

附表 A 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	3	12	0.7	2.8
2	甲苯	Toluene	3	12	0.8	3.2
3	乙苯	Ethylbenzene	3	12	0.6	2.4
4	对-二甲苯	p-Xylene	3	12	0.8	3.2
5	间-二甲苯	m-Xylene	3	12	0.8	3.2
6	异丙苯	Isopropylbenzene	3	12	0.7	2.8
7	邻-二甲苯	o-Xylene	4	16	0.8	3.2
8	正丙苯	n-Propylbenzene	3	12	0.8	3.2
9	苯乙烯	Styrene	4	16	0.8	3.2

附录 B
(资料性附录)

目标化合物的测定参考参数

附表 B 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。

附表 B 目标化合物的测定参考参数

序号	化合物名称	英文名	CAS 号	类型	定量离子	辅助离子	保留时间 (min)
1	苯	Benzene	71-43-2	目标化合物	78	-	3.69
2	氟苯	Fluorobenzene	462-06-6	内标	96	-	4.66
3	甲苯-d ₈	Toluene-d ₈	2037-26-5	替代物 1	98	-	6.02
4	甲苯	Toluene	108-88-3	目标化合物	92	91	6.10
5	乙苯	Ethylbenzene	100-41-4	目标化合物	91	106	9.03
6	对-二甲苯	p-Xylene	106-42-3	目标化合物	106	91	9.32
7	间-二甲苯	m-Xylene	108-38-3	目标化合物	106	91	9.56
8	异丙苯	Isopropylbenzene	98-82-8	目标化合物	105	120	10.81
9	邻-二甲苯	o-Xylene	95-47-6	目标化合物	106	91	11.21
10	正丙苯	n-Propylbenzene	103-65-1	目标化合物	91	120	12.10
11	苯乙烯	Styrene	100-42-5	目标化合物	104	78	13.91
12	4-溴氟苯	4-Bromofluorobenzene	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

附表C.1~C.6中分别给出了固体废物方法和固体废物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	18.0	6.3~13	3.9	5	5
		97.1	2.4~9.5	5.4	21	24
		508	3.6~6.3	2.8	69	74
2	甲苯-d ₈	19.1	4.0~5.9	5.6	3	4
		98.0	2.0~5.1	3.8	8	13
		509	1.2~5.5	2.7	64	70
3	甲苯	60.0	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	17.0	7.8~18	9.4	7	8
		89.3	3.5~12	7.7	19	26
		504	1.6~6.0	4.4	60	83
5	对-二甲苯	16.4	7.9~18	4.8	7	7
		87.8	2.3~13	8.4	20	27
		506	2.7~7.2	2.8	70	75
6	间-二甲苯	16.2	7.6~17	4.9	6	6
		85.8	3.1~14	10	19	30
		510	3.6~8.9	3.2	81	87
7	异丙苯	16.2	6.0~19	4.6	6	7
		83.3	3.3~15	9.4	18	27
		502	3.6~5.7	2.3	61	65
8	邻-二甲苯	16.8	9.4~18	4.0	6	6
		85.0	4.1~13	12	20	34
		513	3.2~6.6	1.6	72	74
9	正丙苯	16.6	7.8~15	8.1	6	6
		84.3	3.3~14	14	18	37

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 / ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
		501	3.1~6.5	5.0	70	95
10	苯乙烯	16.3	7.8~18	6.9	7	7
		81.4	4.8~11	15	18	39
		504	2.2~6.7	2.4	74	76
11	4-溴氟苯	18.5	4.0~7.3	4.0	3	3
		99.3	2.4~4.9	3.3	10	13
		515	4.2~7.3	2.0	78	79

附表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 的均值 (%)	加标回收率的 标准偏差	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终 值/ (%) $\bar{P} \pm 2 S_{\bar{P}}$
1	苯	18.0	71.9	2.80	68.6~76.0	71.9 \pm 5.6
		97.1	97.1	5.25	91.3~107	97.1 \pm 10
		508	102	2.81	97.7~105	102 \pm 5.6
2	甲苯-d ₈	19.1	76.4	4.27	73.4~84.6	76.4 \pm 8.5
		98.0	98.0	3.70	92.6~102	98.0 \pm 7.4
		509	102	2.77	98.7~107	102 \pm 5.5
3	甲苯	60.0	60.0	5.12	55.1~65.9	60.0 \pm 7.2
		122	76.8	7.03	65.7~84.7	76.8 \pm 14
		530	96.9	6.03	91.7~105	96.9 \pm 11
4	乙苯	17.0	67.9	6.37	60.5~77.5	67.9 \pm 13
		89.3	89.3	6.90	82.7~100	89.3 \pm 14
		504	101	4.40	92.9~105	101 \pm 8.8
5	对-二甲苯	16.4	65.8	3.19	59.9~69.2	65.8 \pm 6.4
		87.8	87.8	7.40	78.6~95.7	87.8 \pm 15
		506	101	2.81	97.6~106	101 \pm 5.6
6	间-二甲苯	16.2	64.9	3.17	60.7~68.7	64.9 \pm 6.3
		85.8	85.8	8.65	82.3~97.3	85.8 \pm 17
		510	102	3.28	97.9~107	102 \pm 6.6
7	异丙苯	16.2	64.8	2.95	61.0~67.6	64.8 \pm 5.9
		83.3	83.3	7.84	73.4~93.2	83.3 \pm 16
		502	100	2.33	97.9~104	100 \pm 4.7
8	邻-二甲苯	16.8	67.1	2.68	63.8~71.0	67.1 \pm 5.4
		85.0	85.0	10.2	72.2~97.2	85.0 \pm 20
		513	103	1.62	101~106	103 \pm 3.2
9	正丙苯	16.6	66.6	5.40	60.3~74.1	66.6 \pm 11
		84.3	84.3	11.6	68.0~97.9	84.3 \pm 23
		501	100	5.02	92.5~106	100 \pm 10
10	苯乙烯	16.3	65.2	4.51	58.2~71.5	65.2 \pm 9.0
		81.4	81.4	12.5	64.5~96.0	81.4 \pm 25
		504	101	2.45	97.0~104	101 \pm 4.9

序号	化合物名称	含量/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	加标回收率 的均值 (%)	加标回收率的 标准偏差	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终 值/ (%) $\bar{P} \pm 2 S_{\bar{P}}$
11	4-溴氟苯	18.5	74.1	3.00	70.5~78.6	74.1 \pm 6.0
		99.3	99.3	3.27	94.8~105	99.3 \pm 6.5
		515	103	2.04	99.4~106	103 \pm 4.1

附表C.3 固体废物水浸出液方法的精密度

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 / ($\mu\text{g/L}$)
1	苯	4.34	3.8~11	5.0	0.9	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	4.40	3.8~7.4	5.1	0.8	0.9
		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	4.21	5.5~8.8	5.9	0.8	1
		19.7	2.0~3.8	2.9	2	2
		102	2.3~7.5	2.7	14	15
5	对-二甲苯	4.18	6.7~9.4	4.1	1	1
		20.0	2.0~7.0	4.3	3	3
		102	1.8~5.1	1.9	11	11
6	间-二甲苯	4.25	5.2~9.1	5.1	0.9	1
		19.1	1.9~8.6	5.1	2	3
		103	3.2~4.9	1.4	12	12
7	异丙苯	4.16	4.4~11	4.9	0.9	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	4.26	4.5~12	5.4	1	1
		19.5	2.3~8.4	3.9	2	3
		103	2.9~5.0	2.1	12	12
9	正丙苯	4.24	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	4.19	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	4.37	4.0~10	3.7	1	1

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/ ($\mu\text{g/L}$)
		19.8	1.6~8.2	4.1	2	3
		102	3.1~4.9	1.7	11	11

附表C.4 固体废物水浸出液方法准确度

序号	化合物名称	含量/ ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率的 均值 (%)	加标回收率的 标准偏差	加标回收率范 围 (%)	加标回收率最终 值/ (%) $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$
1	苯	4.34	86.9	4.37	83.1~93.2	86.9 \pm 8.7
		20.2	101	2.15	98.1~105	101 \pm 4.3
		102	102	1.99	99.4~105	102 \pm 4.0
2	甲苯-d ₈	4.40	87.9	4.44	81.6~93.5	87.9 \pm 8.9
		20.2	101	4.86	96.3~107	101 \pm 9.7
		102	102	1.68	100~104	102 \pm 3.4
3	甲苯	10.4	75.3	6.29	64.7~82.8	75.3 \pm 12
		23.4	83.6	3.92	70.9~89.7	83.6 \pm 14
		102	95.3	1.63	93.5~96.5	95.3 \pm 2.3
4	乙苯	4.21	84.2	4.99	80.1~93.0	84.2 \pm 10
		19.7	98.5	2.86	93.7~102	98.5 \pm 5.7
		102	102	2.79	98.1~106	102 \pm 5.6
5	对-二甲苯	4.18	83.7	3.45	81.2~90.4	83.7 \pm 6.9
		20.0	100	4.28	92.4~105	100 \pm 8.6
		102	102	1.91	100~105	102 \pm 3.8
6	间-二甲苯	4.25	85.1	4.31	79.6~91.7	85.1 \pm 8.6
		19.1	95.7	4.85	89.8~104	95.7 \pm 9.7
		103	103	1.41	101~104	103 \pm 2.8
7	异丙苯	4.16	83.2	4.10	79.9~91.0	83.2 \pm 8.2
		19.3	96.7	2.24	93.8~99.4	96.7 \pm 4.5
		101	101	2.25	99.1~104	101 \pm 4.5
8	邻-二甲苯	4.26	85.1	4.61	80.0~92.0	85.1 \pm 9.2
		19.5	97.7	3.85	94.0~104	97.7 \pm 7.7
		103	103	2.14	100~106	103 \pm 4.3
9	正丙苯	4.24	84.8	3.12	80.9~89.2	84.8 \pm 6.2
		19.4	97.1	3.73	93.3~104	97.1 \pm 7.5
		99.8	99.8	4.25	93.0~105	99.8 \pm 8.5
10	苯乙烯	4.19	83.8	3.11	79.3~88.1	83.8 \pm 6.2
		19.5	97.5	3.08	94.8~102	97.5 \pm 6.2
		101	101	1.21	100~103	101 \pm 2.4

序号	化合物名称	含量/ ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率的 均值 (%)	加标回收率的 标准偏差	加标回收率范 围 (%)	加标回收率最终 值 (%) $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$
11	4-溴氟苯	4.37	87.3	3.22	84.6~93.3	87.3 \pm 6.4
		19.8	98.8	4.03	91.4~102	98.8 \pm 8.1
		102	102	1.78	99.4~105	102 \pm 3.6

附表C.5 固体废物醋酸浸出液方法的精密度

序号	化合物名称	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 / ($\mu\text{g/L}$)
1	苯	4.68	3.7~12	5.6	0.9	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	4.86	3.4~8.3	4.0	0.8	0.9
		19.7	4.4~9.8	5.8	4	5
		104	4.1~5.7	0.7	14	15
3	甲苯	8.41	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	4.46	4.4~11	2.6	0.9	0.9
		20.3	4.1~9.4	3.5	4	4
		102	2.6~7.8	2.8	16	17
5	对-二甲苯	4.44	3.1~8.3	4.6	0.7	0.9
		20.0	4.3~6.2	4.3	3	4
		102	3.1~6.7	1.9	14	14
6	间-二甲苯	4.36	4.0~10	4.1	0.9	1
		20.2	4.2~8.1	2.3	3	4
		104	3.0~6.1	2.2	14	14
7	异丙苯	4.44	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	4.40	3.5~11	4.0	1	1
		20.0	4.4~8.7	4.0	4	4
		105	3.8~4.9	1.7	13	13
9	正丙苯	4.25	2.8~11	5.2	0.9	1
		19.8	5.0~9.7	1.8	4	4
		101	3.6~5.9	3.5	14	16
10	苯乙烯	4.34	5.0~8.9	4.9	0.8	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	4.92	3.3~5.4	2.9	0.6	0.7

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 / ($\mu\text{g/L}$)
		19.9	1.3~9.7	4.1	3	4
		102	1.8~7.4	2.9	15	16

附表C.6 固体废物醋酸浸出液方法的准确度

序号	化合物名称	含量/ ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率的 均值 (%)	加标回收率的 标准偏差	加标回收率范 围 (%)	加标回收率最终 值/ (%) $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$
1	苯	4.68	93.7	5.28	85.6~99.1	93.7 \pm 11
		19.6	98.0	3.69	95.6~105	98.0 \pm 7.4
		102	102	3.20	97.8~106	102 \pm 6.4
2	甲苯-d ₈	4.86	97.1	3.86	91.8~102	97.1 \pm 7.7
		19.7	98.3	5.75	88.8~104	98.3 \pm 11
		104	104	0.72	103~105	104 \pm 1.4
3	甲苯	8.41	79.0	7.29	68.8~87.6	79.0 \pm 15
		21.9	87.4	5.61	78.7~93.1	87.4 \pm 11
		103	98.8	1.64	97.3~101	98.8 \pm 3.3
4	乙苯	4.46	89.2	2.35	85.1~91.8	89.2 \pm 4.7
		20.3	102	3.55	95.6~106	102 \pm 7.1
		102	102	2.86	98.3~106	102 \pm 5.7
5	对-二甲苯	4.44	88.7	4.12	83.8~94.6	88.7 \pm 8.2
		20.0	100	4.34	92.9~106	100 \pm 8.7
		102	102	1.94	100~104	102 \pm 3.9
6	间-二甲苯	4.36	87.2	3.59	83.6~91.9	87.2 \pm 7.2
		20.2	101	2.28	98.6~105	101 \pm 4.6
		104	104	2.27	101~106	104 \pm 4.5
7	异丙苯	4.44	88.8	3.73	83.4~93.3	88.8 \pm 7.5
		20.2	101	2.75	97.1~104	101 \pm 5.5
		104	104	1.33	102~106	104 \pm 2.7
8	邻-二甲苯	4.40	88.0	3.54	83.4~90.8	88.0 \pm 7.1
		20.0	100	4.05	94.4~104	100 \pm 8.1
		105	105	1.81	101~107	105 \pm 3.6
9	正丙苯	4.25	85.0	4.43	78.7~89.9	85.0 \pm 8.9
		19.8	99.1	1.74	97.2~102	99.1 \pm 3.5
		101	101	3.52	96.6~105	101 \pm 7.0
10	苯乙烯	4.34	86.8	4.25	80.9~91.1	86.8 \pm 8.5
		19.6	98.2	3.18	94.0~102	98.2 \pm 6.4
		101	102	2.55	98.2~104	102 \pm 5.1
11	4-溴氟苯	4.92	98.3	2.90	94.5~103	98.3 \pm 5.8

序号	化合物名称	含量/ ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率的 均值 (%)	加标回收率的 标准偏差	加标回收率范 围 (%)	加标回收率最终 值/ (%) $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$
		19.9	99.4	4.05	94.7~105	99.4 \pm 8.1
		102	102	2.95	96.8~105	102 \pm 5.9