

《固体废物 可提取石油烃总量的测定  
红外分光光度法（征求意见稿）》  
编制说明

《固体废物 可提取石油烃总量的测定 红外分光光度法》

编制组

二〇二四年四月

# 目录

1. 项目背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	2
2. 标准制订的必要性.....	5
2.1 被检测对象的环境危害.....	5
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....	7
2.3 现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题.....	7
3. 国内外相关分析方法研究.....	9
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	9
3.2 国内相关标准分析方法研究.....	11
3.3 国外相关标准分析方法研究.....	13
3.4 相关标准分析方法比较.....	13
4. 标准制订的基本原则和技术路线.....	14
4.1 标准制订的基本原则.....	14
4.2 标准的适用范围和主要技术内容.....	14
4.3 标准修订的技术路线.....	15
5. 方法研究报告.....	16
5.1 方法研究的目标.....	16
5.2 方法原理.....	16
5.3 试剂和材料.....	17
5.4 仪器和设备.....	20

5.5 样品的采集和保存 .....	21
5.6 样品制备 .....	22
5.7 仪器分析测试.....	24
5.8 试样制备 .....	26
5.9 结果计算和表示.....	39
6. 方法验证.....	39
6.1 参与方法验证的实验室基本情况 .....	40
6.2 方法验证方案 .....	43
6.3 方法验证过程 .....	44
6.4 方法验证结果 .....	44
附件 1: 方法验证报告.....	47
1 原始测试数据 .....	48
2 方法验证数据汇总 .....	75
3 方法验证结论 .....	80

# 1. 项目背景

## 1.1 任务来源

危险废物鉴别是识别固体废物危险特性的重要技术手段，也是危险废物环境管理和污染防治的技术基础和关键依据。近年来，随着危险废物规范化管理的进一步加强，生态环境部已先后发布《危险废物鉴别标准 通则》（GB 5085.7-2019），《危险废物鉴别技术规范》（HJ 298-2019），明确危险废物鉴别的程序和判别规则。固体废物样品采集与检测作为危险废物鉴别工作重要程序之一，应按照科学的，统一的，具可操作性的检测标准开展，为危险废物鉴别结论提供准确性数据支撑。

石油溶剂属于《危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别》（GB 5085.6-2007）中毒性物质的一种，在危险废物鉴别工作中，需要对固体废物中石油溶剂进行准确定量。目前固体废物石油溶剂检测主要依据《危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别（GB 5085.6-2007）附录 0 固体废物 可回收石油烃总量的测定 红外光谱法》，但该标准规定使用萃取溶剂为四氯化碳，根据 1987 年签订的《关于消耗臭氧物质的蒙特利尔议定书》要求，四氯化碳被确定为全球禁止使用的试剂，我国政府也承诺从 2019 年 1 月 1 日起全面禁用四氯化碳。随着检测技术发展，当前已有环境友好型的新检测方法。此外，GB 5085.6-2007 附录 0 方法中未明确质量保证和质量控制措施，在方法运用时不同操作者对质控方式有不同理解，不能有效地保证结果的准确性及可比性。因此，为建立环境友好型的检测标准，同时提高固体

废物可提取石油烃总量检测结果的准确性及可比性，特编制《固体废物 可提取石油烃总量的测定 红外分光光度法》标准。

2022 年 8 月，广东省环境科学学会（以下称“省学会”）组织了专家评审立项论证，且立项公示无异议后，于 2022 年 08 月 19 日正式立项并下达了广东省环境科学学会《固体废物 石油类的测定 红外分光光度法》团体标准的编制任务。2023 年 11 月，中国环境科学学会和广东省环境科学学会组织专家对《固体废物 石油类的测定 红外分光光度法》团体标准再次进行了立项评审，项目通过了论证，正式立项。

本标准由广东省环境科学研究院牵头，中国环境科学研究院、广东省广州市生态环境监测中心站、广东建研环境监测股份有限公司、广东维中检测技术有限公司、广东国信环保技术有限公司、广东实朴检测服务有限公司、中科检测技术服务（广州）股份有限公司参与编制。

## 1.2 工作过程

### 1.2.1 成立标准编制工作小组

2022 年 3 月，广东省环境科学研究院调研了广州市内多家检测机构关于固体废物石油溶剂检测情况，基于调研情况由广东省环境科学研究院牵头组织成立标准编制工作组。标准编制工作组由广东省环境科学研究院、中国环境科学研究院、广东省广州市生态环境监测中心站、广东建研环境监测股份有限公司、广东维中检测技术有限公司、广东国信环保技术有限公司、广东实朴检测服务有限公司组成、中科

检测技术服务（广州）股份有限公司。

编制工作组均具有丰富固体废物检测和危险废物鉴别工作经验，熟悉固体废物样品前处理、仪器操作分析及质量保证和质量控制措施。

### 1.2.2 查询国内外相关标准和文献资料

2022年1月，根据《国家环境保护标准修订工作管理办法》和《环境监测分析方法标准制修订技术导则》的相关规定，标准编制工作组查阅了中国学术期刊网络出版总库、中国重要会议论文全文数据库，检索国际标准化组织、我国排放标准及分析方法标准、美国EPA等国外标准分析方法，在此基础上初步确定标准制订原则和技术路线。

### 1.2.3 开题汇报、确定标准制定技术路线、制定原则

2022年5月至2022年8月，标准编制组在相关标准和文献资料调研基础上，借鉴水质、土壤等环境样品石油类、可萃取性石油烃等相关检测标准的制订情况，确定本标准的具体内容、原则和技术路线等内容，确定本标准涉及的前处理方法、分析方法和干扰等主要内容，完成《固体废物 石油类的测定 红外分光光度法》团体标准立项申报工作。

2022年8月，广东省环境科学学会组织专家对《固体废物 石油类的测定 红外分光光度法》进行立项论证，专家一致同意《固体废物 石油类的测定 红外分光光度法》立项，形成主要意见如下：1. 标准文本中应明确检测对象为“石油类”，并在标准文本中补充“石油类”的定义；2. 细化标准编制意义与必要性；3. 规范标准文本的格式。经立项公示无异议后，2022年8月19日完成《固体废物 石油

类的测定 红外分光光度法》团体标准立项。

2023年11月，中国环境科学学会和广东省环境科学学会组织专家对《固体废物 石油类的测定 红外分光光度法》团体标准立项进行立项评审，专家一致同意《固体废物 石油类的测定 红外分光光度法》立项，形成以下意见：1. 进一步斟酌团体标准名称。2. 优化团体标准草案适用范围、检出限、取样与制样方式、保存方式等技术内容。

#### **1.2.4 实验室内部方法开发**

2022年4月至2022年8月，标准编制工作组经过大量文献调研和基础实验，开展了不同提取方法、净化方法、仪器检测条件等系列方法开发工作，并开展了方法检出限、精密度、正确度、方法适用性等系列验证试验。2023年11月至2023年12月，标准编制工作组根据第二次团体标准立项评审专家意见，增加不同取样与制样方式、不同提取方法、不同净化方法等内容比对试验。

#### **1.2.5 编写标准文本和编制说明**

2022年12月，标准编制工作组汇总前期研究成果，编写《固体废物 石油类的测定 红外分光光度法》的标准文本草案及编制说明。2023年12月，标准编制工作组根据第二次团体标准立项评审专家意见，通过文献调研，结合方法验证数据对《固体废物 石油类的测定 红外分光光度法》的标准文本草案及编制说明进行修改，并将团体标准名称修改为《固体废物 可提取石油烃总量的测定 红外分光光度法》。

#### **1.2.6 方法验证工作**

2023年1月至2023年3月，标准编制工作组确定了外部6家实

实验室进行方法验证，于 2023 年 4 月收回全部的验证报告，2023 年 12 月至 2024 年 5 月，标准编制工作组再次确定 6 家实验室补充开展了检出限方法验证以及补充了超声提取法方法验证。标准编制工作组进行了数据汇总和分析整理工作，并编写完成方法验证汇总报告。

### 1.2.7 编写标准文本（征求意见稿）和编制说明

2024 年 4 月，标准编制工作组编写《固体废物 可提取石油烃总量的测定 红外分光光度法》（征求意见稿）的标准文本及编制说明。

## 2. 标准制订的必要性

### 2.1 被检测对象的环境危害

#### 2.1.1 石油烃的基本性质

石油烃是指原油及通过蒸馏、精炼产生石油制品中含有碳氢化合物的混合物，是一种具有黏性，可燃，密度比水小，难溶于水，可溶于乙醇、正己烷、氯仿等有机溶剂的液态或半固态的物质。

石油烃组成元素主要是碳和氢，其余为硫、氮、氧等元素，是多种烃类（正烷烃、支链烷烃、环烷烃、芳烃）和少量其它有机物（硫化物、氮化物、环烷酸类等）的混合物。

石油烃是一种不同沸点馏分的复杂混合物，根据石油烃的各种化合物具有不同沸点这一特征，可将原油分成不同沸程的若干个馏分，即汽油馏分（ $<170\text{ }^{\circ}\text{C}$ ），煤油馏分（ $170\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 230\text{ }^{\circ}\text{C}$ ），轻柴油馏分（ $230\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 270\text{ }^{\circ}\text{C}$ ），重柴油馏分馏分（ $270\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）和润滑油馏分（ $350\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ），残渣（渣油） $>500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。



## 2.1.2 石油烃的环境危害

### (1) 含石油烃固体废物的主要来源

废矿物油及含矿物油废物一般来源于石油开采、天然气开采、精炼石油产品制造以及其他相关行业，主要包括石油开采和炼制产生的油泥和油脚，石油和煤炼制生产的溶剂油和含油污泥，含油废水处理过程中产生的废油及油泥，橡胶生产过程中产生的废溶剂油，金属轧制和机械加工过程中产生的废油，机械维修和拆解过程中产生的废矿物油，以及废矿物油再生过程中产生的油渣及过滤介质等。

### (2) 含石油烃固体废物对环境的危害

如果随意倾倒含石油烃的固体废物会对大气环境、水环境，以及土壤环境造成严重污染。石油烃中挥发性有机物是导致城市灰霾和光化学烟雾的重要前体物，是大气臭氧污染、PM<sub>2.5</sub>污染的重要影响因素。如果固体废物所含石油烃转移至水环境，会在水体表面形成油膜，破坏水体的复氧过程，从而影响水生动植物生存。如果固体废物所含的石油烃转移至土壤，会使土壤中的新鲜有机碳含量大幅降低，其富含的反应基能与无机氮、磷结合并限制硝化作用和脱磷酸作用，从而使土壤有效磷、氮的含量减少，造成营养供应的缺乏，危害植物生长。

### (3) 含石油烃固体废物对人体的危害

石油烃中一般含有多环芳烃、苯系物等有毒性物质，多环芳烃（尤其是苯并[a]芘）已确认具有较强的致癌作用，如果人体较长时间接触多环芳烃，可能会损害人体的呼吸系统、免疫系统，以及引起肺癌、肝癌、肠癌等。石油烃中的苯、甲苯、二甲苯、酚类等物质是挥发性

的有毒物质，会影响人体的呼吸系统、神经系统、血液系统等，如果人体长时间接触苯系物可能会出现头晕、头疼、心跳加速等症状。

## 2.2 相关环保标准和环保工作的需要

石油溶剂已列入《危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别》GB5085.6 附录 B 的有毒物质。废矿物油及含矿物油废物已被列入《国家危险废物名录》（2021 年版），属于危险废物。

据数据统计，废矿物油（HW08）类废物是产污量较大的危险废物之一，由于废矿物油产生量大，回收利用价值高，因此不少不法分子通过收买产废企业相关人员，冒充合法处置企业人员等手段非法收购废矿物油，并转移至偏远地方非法提炼。近年来，在严厉打击危险废物环境违法犯罪专项行动中屡次发现废矿物油及含矿物油废物非法收集、转移、倾倒、和处置等情况。在开展危险废物环境违法犯罪案件调查中往往需要对涉案固体废物的石油烃总量进行定量检测，并依据石油烃总量的检测结果形成危险废物鉴别结论。

固体废物检测结果的准确性是危险废物鉴别结论准确性的基础，为保证危险废物鉴别结论的科学性、准确性，亟需建立固体废物石油烃总量的检测标准。

## 2.3 现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题

目前，固体废物石油烃的主要检测依据为《危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别》（GB 5085.6-2007）附录 0 固体废物可回收石油烃总量的测定红外光谱法，以及《城市污水处理厂污泥检验方法》（CJ/T 221-2005）。

《危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别》（GB 5085.6-2007）附录 0 固体废物 可回收石油烃总量的测定 红外光谱法》该方法使用四氯化碳作为提取剂，根据 1987 年签订的《关于消耗臭氧物质的蒙特利尔议定书》要求，四氯化碳被确定为全球禁止使用的试剂，我国政府也承诺从 2019 年 1 月 1 日起全面禁用四氯化碳。因四氯化碳的禁用，生态环境部修订了水质、土壤样品石油类的测定方法，用其他溶剂替代四氯化碳作为萃取剂。固体废物石油烃总量测定也应建立新的检测方法，用其他试剂替代四氯化碳作为提取剂。此外，该标准前处理步骤部分不明确，取样量、提取液使用量等未做量化，不同检测机构可能对标准理解不一致，导致不同检测机构对同一样品检测结果存在较大差异。

《城市污水处理厂污泥检验方法》（CJ/T 221-2005）主要适用于城市污水处理厂和城市其他污泥中总油、矿物油和动植物油测定，但固体废物基质类型较多，还有其他与城市污泥基质不同的固体废物，CJ/T 221-2005 石油类的适用范围不能覆盖不同类型的固体废物。此外，《城市污水处理厂污泥检验方法》（CJ/T 221-2005）中提取方法为索氏抽提，废溶剂且耗时长，并且提取溶剂为四氯化碳，同样需更换其他试剂替代四氯化碳作为提取剂。

新疆维吾尔自治区市场监督管理局于 2021 年 6 月 22 日发布《固体废物 石油类的测定 红外分光光度法》（DB 65/T 4372-2021），该方法以四氯乙烯作为提取剂，提取液经硅酸镁净化，使用红外分光光度计测定固体废物石油类物质，该方法的发布表明以四氯乙烯作为

提取剂，红外分光光度法测定固体废物具有可行性，但该方法使用范围仅限于油气田勘探开放过程中产生的钻井固体废物，以及经处理后的含油污泥中石油类测定，不适用于其他途径产生的固体废物，也不适用于液态固体废物、油状固体废物等其他类别固体废物石油烃总量的测定。

综上所述，现行有效用于测定固体废物石油烃总量的标准使用禁用试剂四氯化碳作为提取溶剂，或者适用范围不能涵盖不同类别固体废物石油烃总量的测定，因此，研究新的固体废物石油烃总量测定的方法具有必要性。

### **3. 国内外相关分析方法研究**

#### **3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究**

目前，国内针对固体废物石油烃总量检测方法研究较少，参照土壤中石油烃总量的检测方法，石油烃总量测定提取方法主要使用超声提取法、索氏提取法、振荡法和加速溶剂萃取法，其中，超声提取法萃取效果较优，但稳定性较差；索氏提取法萃取效果及稳定性均较优，但耗时长及溶剂使用量多；振荡法萃取效果及稳定性较优，耗时短，溶剂使用量较少；加速溶剂萃取法萃取效果及稳定性较优，耗时短，溶剂使用量较少，但设备采购费用较贵，设备操作较复杂。

针对石油烃总量测定方法主要有重量法、紫外分光光度法、红外分光光度法、气相色谱法，其中，重量法误差较大，适用于含油量高的样品；紫外分光光度法利用石油中 C=C 结构对紫外光的特征吸收来测定石油烃含量，主要检测石油烃中的芳香分与部分带有芳环的胶质，

但不能检测饱和烃和环烃类物质。红外分光法是通过正十六烷、异辛烷、苯标准溶液三个波数下 C-H 键伸缩振动的吸光度计算校正系数，待测油品的含量由三波数出的吸光度根据校正系数计算得来，红外分光光度法测定结果准确度较高，但可能存在特征峰偏移，如果机械截取特定波数点的吸光度，会造成测试结果偏差。气相色谱法测定是 C<sub>10</sub>~C<sub>40</sub> 石油烃总量，无法测定石油烃中易挥发组分，且抗干扰能力较差。各测定方法比对见表 3.1-1。

表 3.1-1 石油类物质分析方法比较

方法名称	定义	萃取剂	优点	缺点
重量法	用提取剂将石油烃总量从被测样品中萃取出来，采用蒸发等手段使提取剂挥发，然后称量残留组分即可得出样品中石油类的重量。	正己烷或石油醚	设备简单，提取剂毒性小。	在蒸发提取剂的同时，沸点较提取剂低或接近的组分会随溶剂一起被蒸发，使测量值较真实值偏低。
气相色谱法	被正己烷或者正己烷-丙酮混合溶剂萃取且不被硅酸镁吸附、保留时间介于正癸烷和正四十烷之间、能被 FID 检测器检测的所有物质。	正己烷或者正己烷-丙酮	可同时对多个组分进行测定。	难以定量检测石油烃总量，操作繁琐、耗时费事。
红外分光光度法	亚甲基、甲基、及芳香环中 C-H 键的伸缩振动分别在波数 2930cm <sup>-1</sup> 、2960cm <sup>-1</sup> 和 3030cm <sup>-1</sup> 处有特征吸收的物质。	四氯乙烯	灵敏度高，不受油品的影响，准确测得石油类的总含量。	对四氯乙烯纯度要求高，萃取过程中会有少量挥发性的有机物质丢失。
非分散红外光度法	甲基的伸缩振动在波数 2930cm <sup>-1</sup> 处有特征吸收的物质。	S-316、H-997 等	灵敏度较高，不受油品的影响。	测定油品不全面，仅能检测石油烃中直链烷烃或环烷烃，不能检测苯系物。
中红外激光光度法	能够被环己烷萃取且甲基 C-H 键弯曲振动在 1370cm <sup>-1</sup> -1380cm <sup>-1</sup> 谱带处有特征吸收物质。	环己烷	灵敏度较高。	单波长吸收，无法分离石油烃类物质与其他物质。
紫外法	C-C 共轭双键的有机化合物在紫	石油醚	提取溶剂毒	测定石油烃总量不全

方法名称	定义	萃取剂	优点	缺点
	外区有特征吸收，而含有简单的、非共轭双键和具有 n 电子的生色基团有机化合物在紫外区有低强度吸收。	或正己烷	性小。	面，只能测量具有共轭双键成分和具有 n 电子的生色基团有机化合物，而不包括烃类，测量结果不具代表性。
荧光法	石油烃总量中的苯系物具有荧光特性，因而根据荧光强度的大小可定量测定石油烃总量的含量。	石油醚或正己烷	灵敏度较高，选择性好。	测定石油烃总量不全面，只能测量石油烃总量中苯系物的含量，无法测定石油烃总量中的直链烷烃。

### 3.2 国内相关标准分析方法研究

国内测定石油类相关标准有《水质 石油类的测定 紫外分光光度法》（试行）（HJ 970-2018）、《水质 石油类和动植物油类的测定 分光光度法》（HJ 637-2018）、《水质 可萃取性石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）的测定 气相色谱法》（HJ 894-2017）、《土壤 石油类的测定 红外光度法》（HJ 1051-2019）、《土壤和沉积物 石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）的测定 气相色谱法》（HJ 1021-2019）、《城市污泥 矿物油的测定 红外分光光度法》（CJ/T 221-2005（11））、《城市污泥 矿物油的测定 紫外分光光度法》（CJ/T 221-2005（12））、《危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别》（GB 5085.6-2007）附录 0 固体废物可回收石油烃总量的测定红外光谱法，以及新疆维吾尔自治区市场监督管理局发布的《固体废物 石油类的测定 红外分光光度法》（DB 65/T 4372-2021）等标准。国内相关标准情况见表 3.2-1。

表 3.2-1 国内测定石油类标准主要内容

标准名称	石油类的定义	萃取剂	分析方法	萃取过程
《水质 石油类的测定 紫外分光光度法》(试行)(HJ 970-2018)	能够被正己烷萃取且不被硅酸镁吸附的物质。	正己烷	紫外分光光度计	水样转入分液漏斗,加入正己烷后振荡,将上层有机相转移至加入无水硫酸钠的锥形瓶中,振荡后静置,向萃取液加入硅酸镁,振荡20min,过滤,测定石油类浓度。
《水质 石油类和动植物油类的测定 分光光度法》(HJ 637-2018)	能够被四氯乙烯萃取且不被硅酸镁吸附的物质。	四氯乙烯	红外分光光度法	水样转入分液漏斗,加入四氯化碳后振荡,将下层有机相转移至加入无水硫酸钠的锥形瓶中,振荡后静置,向萃取液加入硅酸镁,振荡20min,过滤,测定石油类浓度,也可采用硅酸镁吸附柱除去动植物油。
《水质 可萃取性石油烃(C <sub>10</sub> -C <sub>40</sub> )的测定 气相色谱法》(HJ 894-2017)	能够被二氯甲烷萃取且不被硅酸镁吸附的物质,在气相色谱图上保留时间介于n-C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> (包含)与n-C <sub>40</sub> H <sub>82</sub> (包含)之间的物质。	二氯甲烷	气相色谱法	水样转入分液漏斗,加入二氯甲烷振荡萃取,经无水硫酸钠脱水后,浓缩液经硅酸镁柱净化,测定。
《土壤 石油类的测定 红外光度法》(HJ 1051-2019)	能够被四氯乙烯萃取且不被硅酸镁吸附的物质,在波数2930cm <sup>-1</sup> 、2960cm <sup>-1</sup> 、3030cm <sup>-1</sup> 全部或部分谱带处有特征吸收的物质。	四氯乙烯	红外分光光度法	取定量样品中加入无水硫酸钠研磨至流沙状,加入定量四氯乙烯提取液,振荡提取,提取液过滤后用硅酸镁柱净化,测定石油类含量。
《土壤和沉积物 石油烃(C <sub>10</sub> -C <sub>40</sub> )的测定 气相色谱法》(HJ 1021-2019)	能够被正己烷(正己烷-丙酮)萃取且不被硅酸镁吸附的物质,在气相色谱图上保留时间介于正癸烷(包含)与正四十烷(包含)之间的有机化合物。	正己烷或正己烷-丙酮	气相色谱法	样品制备后采用加压流体萃取方法进行提取,提取剂为正己烷,提取液经硅酸镁柱净化,浓缩,测定石油类含量。
《城市污泥 矿物	能够被四氯化碳萃	四氯	红外分光	取定量样品,加入一水合硫

标准名称	石油类的定义	萃取剂	分析方法	萃取过程
油的测定 红外分光光度法》(CJ/T 221-2005)	取且不被硅酸镁吸附的物质, 在波数 2930 $\text{cm}^{-1}$ 、2960 $\text{cm}^{-1}$ 、3030 $\text{cm}^{-1}$ 全部或部分谱带处有特征吸收的物质。	化碳	光度法	酸镁研磨至糊状物, 采用索氏提取 4 小时, 提取液为四氯化碳, 提取液一份直接测定总油, 一份经硅酸镁净化后测定矿物油。
《城市污泥 矿物油的测定 紫外分光光度法》(CJ/T 221-2005)	在紫外光驱有特征吸收, 带有苯环的芳香族化合物。	石油醚	紫外分光光度法	取定量样品, 加入一水合硫酸镁研磨至糊状物, 采用索氏提取 6.5 小时, 提取液为石油醚, 测定石油类含量。
《危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别》(GB 5085.6-2007) 附录 0	由超临界色谱法可提取的石油烃总量。	四氯化碳	红外光谱法	采用超临界萃取, 使用液-液萃取或正向固相萃取方法制备样品, 提取液经含硅胶填料的固相萃取小柱净化, 测定石油类含量。
《固体废物 石油类的测定 红外分光光度法》(DB 65/T 4372-2021)	能够被四氯乙烯萃取且不被硅酸镁吸附的物质, 在波数 2930 $\text{cm}^{-1}$ 、2960 $\text{cm}^{-1}$ 、3030 $\text{cm}^{-1}$ 全部或部分谱带处有特征吸收的物质。	四氯乙烯	红外分光光度法	取定量样品, 加入适量无硫酸钠, 研磨均匀化至流沙状, 采用四氯乙烯提取, 提取液经硅酸镁吸附柱净化, 测定石油类物质含量。

### 3.3 国外相关标准分析方法研究

目前, 国外石油烃总量相关检测标准有 TOTAL RECOVERABLE PETROLEUM HYDROCARBONS BY INFRARED SPECTROPHOTOMETRY (EPA 8440), 采用临界萃取提取样品, 提取液经硅胶填料净化, 使用红外分光光度计进行检测, 加拿大、新加坡等国家建议使用气相色谱法测定土壤中石油烃各馏分的含量。

### 3.4 相关标准分析方法比较

目前, 国内固体废物中石油烃总量检测标准主要为《危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别》(GB 5085.6-2007) 附录 0, 该检测方法主要使用超临界固相萃取, 以四氯化碳为萃取剂进行萃取, 其仪器



定量波长为  $2950\text{ cm}^{-1}$  附近的最大波束。

本标准与 GB 5085.6-2007 附录 0 不同之处分别为：（1）萃取方法不同，GB 5085.6-2007 附录 0 采用是超临界萃取，本标准采用平行振荡萃取、超声萃取等方法；（2）采用的萃取剂不同，GB 5085.6-2007 附录 0 采用是四氯化碳作为萃取剂，本标准采用四氯乙烯作为萃取剂；（3）仪器检测波长不同，GB 5085.6-2007 附录 0 检测波长为  $2950\text{ cm}^{-1}$  附近的最大波束，本标准检测波长为  $2930\text{ cm}^{-1}$ 、 $2960\text{ cm}^{-1}$ 、 $3030\text{ cm}^{-1}$ ；（4）本标准细化样品取样量，溶液加入量等信息，以及质量控制方式，更具操作性。

## 4. 标准制订的基本原则和技术路线

### 4.1 标准制订的基本原则

标准编制过程中满足以下几个原则：

（1）依据《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》《国家环境保护标准修订工作管理办法》和《环境监测分析方法标准制修订技术导则》的要求，以文献调研为基础，参考国内外最新的标准、方法和技术，确保方法标准的科学性，先进性和可操作性。

（2）方法检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求。

（3）方法具有普遍适用性，可操作性强，易于推广使用。

（4）协调性，与国家、行业、地方、团体标准相协调。

### 4.2 标准的适用范围和主要技术内容

《固体废物 可提取石油烃总量的测定 红外分光光度法》适用于固体废物中可由四氯乙烯提取的石油烃总量的测定，不适用于挥发性组分的测定，测定原理为固体废物中的石油烃以四氯乙烯为提取剂提取，经硅酸镁净化，采用红外分光光度计测定。确立应用红外分光光度计测定固体废物可提取石油烃总量的方法可行性、检出限、精密度、正确度及质量控制要求。

(1) 四氯乙烯品质检验：已干燥 40 mm 空石英比色皿为参比，在波数  $2930\text{ cm}^{-1}$ 、 $2960\text{ cm}^{-1}$  和  $3030\text{ cm}^{-1}$  处吸光度应分别不超过 0.34、0.07 和 0.00。

(2) 方法检出限：固态或半固态固体废物、液态固体废物检出限应满足环境分析要求。

(3) 精密度、正确度达到对固体废样品中可提取石油烃总量测定的要求。

### 4.3 标准修订的技术路线

本标准修订技术路线图见图 4.3-1。

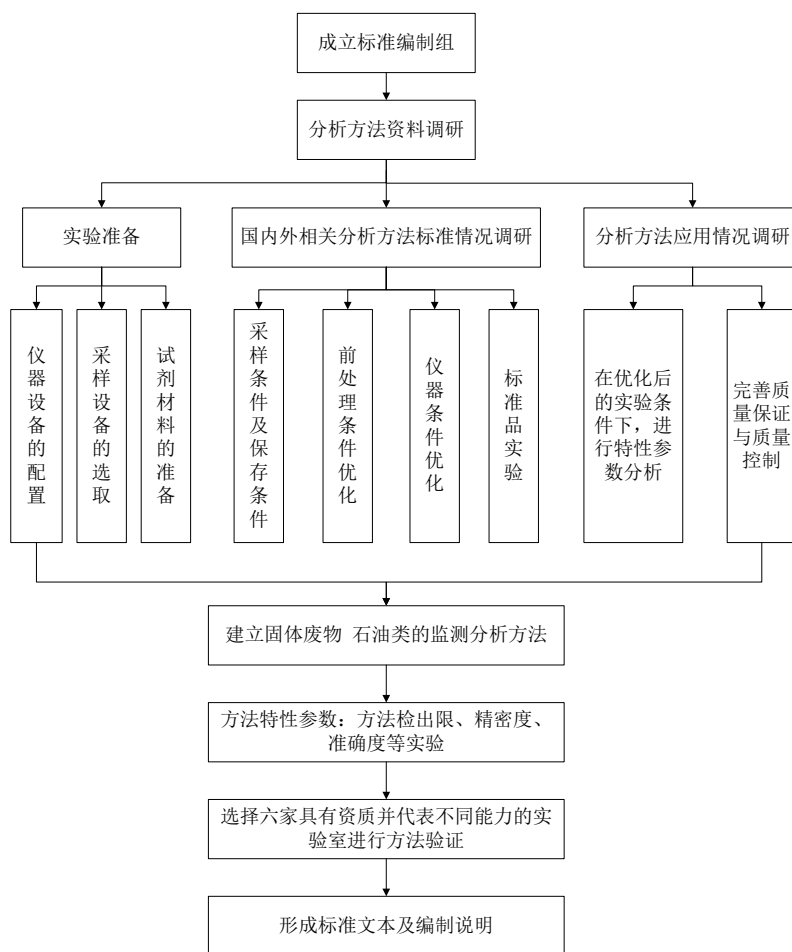


图 4.3-1 本标准制定过程的技术路线图

## 5. 方法研究报告

### 5.1 方法研究的目标

制定固体废物可提取石油烃总量测定的团体标准，建立的标准检测方法将适用于固态、液态、半固态等固体废物中石油烃的检测，规范固体废物中可提取石油烃的检测操作，提高固体废物可提取石油烃总量检测结果的准确性，为危废鉴别提供科学的数据基础，为固体废物环境管理提供技术支撑。

### 5.2 方法原理

用四氯乙烯作为提取液，采用振荡萃取、超声萃取或液液萃取方法提取固体废物中可提取性石油烃，提取液经硅酸镁吸附，除去动植

物油等极性物质后，采用红外分光光度计在波数为  $2930\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$  基团中 C-H 键的伸缩振动)、 $2960\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3$  基团中 C-H 键的伸缩振动)、 $3030\text{ cm}^{-1}$  (芳香环中 C-H 键的伸缩振动) 处测定吸光度，采用校正系数或校正曲线计算可提取石油烃总量。

### 5.3 试剂和材料

#### 5.3.1 实验用水

实验用水为蒸馏水或同等纯度的水。本实验室采用空白水进行测试的结果表明，仪器未见明显吸收峰。

#### 5.3.2 试剂

(1) 四氯乙烯 ( $\text{C}_2\text{Cl}_4$ )：以干燥 40 mm 空石英比色皿为参比，在波数  $2930\text{ cm}^{-1}$ 、 $2960\text{ cm}^{-1}$  和  $3030\text{ cm}^{-1}$  处吸光度应分别不超过 0.34、0.07 和 0。

(2) 正十六烷 ( $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ )：色谱纯。

(3) 异辛烷 ( $\text{C}_8\text{H}_{18}$ )：色谱纯。

(4) 苯 ( $\text{C}_6\text{H}_6$ )：色谱纯。

(5) 盐酸： $\rho(\text{HCl}) = 1.19\text{ g/mL}$ ，优级纯。

(6) 盐酸溶液：1+1。

按盐酸 (5.5)：纯水体积比  $V:V=1:1$ ，配制盐酸溶液。

(7) 无水硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )。

置于马弗炉内  $450^\circ\text{C}$  加热 4 h，稍冷后置于磨口玻璃瓶中，置于干燥器内贮存。

(8) 硅酸镁： $150\ \mu\text{m} \sim 250\ \mu\text{m}$  (100 目  $\sim$  60 目)。

取硅酸镁于瓷蒸发皿中，置于马弗炉内 550 °C 加热 4 h，稍冷后移入干燥器中冷却至室温，置于磨口玻璃瓶中保存。使用时，称取适量的硅酸镁于磨口玻璃瓶中，根据硅酸镁的质量，按 6% (m/m) 比例加入适量的蒸馏水，密塞并充分振荡，放置 12 h 后使用。

(9) 石英砂：270 μm~830 μm (50 目~20 目)。

置于马弗炉内 450 °C 加热 4 h，稍冷后置于磨口玻璃瓶中，置于干燥器内贮存。

(10) 正十六烷标准贮备液： $\rho=10000$  mg/L。

称取 1.0 g (精确至 0.1 mg) 正十六烷 (2) 于 100 mL 容量瓶中，用四氯乙烯 (1) 稀释定容至标线，摇匀。0 °C~4 °C 冷藏、避光可保存 1 年。或购买市售有证标准物质。

(11) 正十六烷标准使用液： $\rho=1000$  mg/L。

将正十六烷标准贮备液 (10) 用四氯乙烯 (1) 定容于 100 mL 容量瓶中。临用现配。

(12) 异辛烷标准贮备液： $\rho=10000$  mg/L。

称取 1.0 g (精确至 0.1 mg) 异辛烷 (3) 于 100 mL 容量瓶中，用四氯乙烯 (1) 稀释定容至标线，摇匀。0 °C~4 °C 冷藏、避光可保存 1 年。或购买市售有证标准物质。

(13) 异辛烷标准使用液： $\rho=1000$  mg/L。

将异辛烷标准贮备液 (12) 用四氯乙烯 (1) 定容于 100 mL 容量瓶中。临用现配。

(14) 苯标准贮备液： $\rho=10000$  mg/L。

称取 1.0 g (精确至 0.1 mg) 苯 (4) 于 100 mL 容量瓶中, 用四氯乙烯 (1) 稀释定容至标线, 摇匀。0 °C ~ 4 °C 冷藏、避光可保存 1 年。或购买市售有证标准物质。

(15) 苯标准使用液:  $\rho=1000$  mg/L。

将苯标准贮备液 (14) 用四氯乙烯 (1) 定容于 100 mL 容量瓶中。临用现配。

(16) 石油烃标准贮备液:  $\rho=10000$  mg/L。

按 65:25:10 (V:V:V) 的比例, 量取正十六烷 (2)、异辛烷 (3) 和苯 (4) 配制混合物。称取 1.0 g (精确至 0.1 mg) 混合物于 100 mL 容量瓶中, 用四氯乙烯 (1) 稀释定容至标线, 摇匀。0 °C ~ 4 °C 冷藏、避光可保存 1 年。或购买市售有证标准物质。

(17) 石油烃标准使用液:  $\rho=1000$  mg/L。

将石油烃标准贮备液 (16) 用四氯乙烯 (1) 定容于 100 mL 容量瓶中。临用现配。

(18) 玻璃棉: 直径 5~10  $\mu$ m。

使用前, 将玻璃棉用四氯乙烯 (1) 浸泡洗涤, 晾干备用。

(19) 玻璃纤维滤膜: 直径 100 mm。

置于马弗炉内 450 °C 加热 4 h, 稍冷后置于磨口玻璃瓶中, 置于干燥器内贮存。

(20) 硅酸镁层析柱: 内径 10 mm、长度 300 mm 的玻璃或聚四氟乙烯柱, 底部带粗孔玻璃砂芯。

称取适量的硅酸镁吸附剂 (8) 于玻璃烧杯中, 加入适量四氯乙

烯（1），将硅酸镁吸附剂制备成悬浮液，在净化柱的出口处填塞少量玻璃棉（18），然后将悬浮液倒入净化柱中，轻敲净化柱以填实吸附剂，硅酸镁吸附剂填充高度不少于 80 mm。

（21）硅酸镁固相萃取小柱。1000 mg/6 mL 硅酸镁玻璃柱。

#### 5.4 仪器和设备

（1）红外测油仪或红外分光光度计：能在  $2930\text{ cm}^{-1}$ 、 $2960\text{ cm}^{-1}$ 、 $3030\text{ cm}^{-1}$  处测量吸光度，并配有 10 mm 和 40 mm 带盖石英比色皿。

（2）水平振荡器：振荡频次为（150~250）次/min。

（3）马弗炉。

（4）天平：感量为 0.01 g 和 0.0001 g。

（5）具塞锥形瓶：100 mL。

（6）玻璃漏斗：直径为 60 mm。

（7）分液漏斗：250 mL。

（8）比色管：10mL、25mL、50 mL

（9）采样瓶：500 mL，广口棕色玻璃瓶，内具四氟乙烯衬垫。

（10）超声清洗器。

（11）冻干干燥设备。

（12）采样工具：采样探子、采样钻、气动和真空探针、不锈钢取样铲、采样勺、玻璃采样管、搅拌器等工具。

（13）制样工具：颚式破碎机、圆盘粉碎机、玛瑙研磨机、药碾、玛瑙研钵或玻璃研钵、标准套筛、十字分样板、分样铲、分样器等制样工具。

(14) 固相萃取装置。

(15) 一般实验室常用器皿和设备。

## 5.5 样品的采集和保存

### (1) 样品采集

样品采集按照《工业固体废物采样制样技术规范》HJ/T 20 和《危险废物鉴别技术规范》HJ/T 298 的相关规定进行。

### (2) 样品保存期

编制组对样品有效期进行试验验证，具体情况如下：

(1) 将浓度为 70 mg/L 标准溶液密封避光存放在 0 °C~4 °C 的冰箱中，分别于 1、3、5、7、10 天对标液进行测试，试验结果显示在 0 °C~4 °C 且避光条件下，提取液可保存 7 天。

(2) 编制组采取基质加标的方式配置 3 个浓度分别为 50 mg/kg，500 mg/kg，5000 mg/kg 的含石油烃固态样品，并将该批样品密封避光保存在常温（20 °C~25 °C）环境中，分别于 1、3、5、7、10 天对该样品进行测试分析，试验结果显示在常温（20 °C~25 °C）且避光条件下，固态样品可保存 7 天。

(3) 编制组采取基质加标的方式配置 3 个浓度分别为 50 mg/kg，100 mg/kg，500 mg/kg 的含石油烃液态样品，并将该批样品密封避光保存在常温（20 °C~25 °C）环境中，分别于 1、3、5、7、10 天对该样品进行测试分析，试验结果显示在常温（20 °C~25 °C）且避光条件下，液态样品可保存期少于 3 天，且低浓度样品有效期保存时间更短。为延长液态样品保存有效期，编制组将 50 mg/kg 的含石油



烃液态样品密封避光保存在(0℃~4℃)冰箱中,分别于1、3、5、7、10天对样品进行测试,试验结果显示在0℃~4℃且避光条件下,液态固体废物可保存7天。

根据样品保存有效期试验结果,编制组确定固体废物石油烃总量样品保存方式及有效期为固态和半固态固体废物样品在常温(20℃~25℃)密封且避光条件下,应在7天内完成提取净化;液态固体废物在0℃~4℃密封且避光条件下,应在7天内完成提取净化;提取液在0℃~4℃密封且避光条件下,应在7天内完成测试。

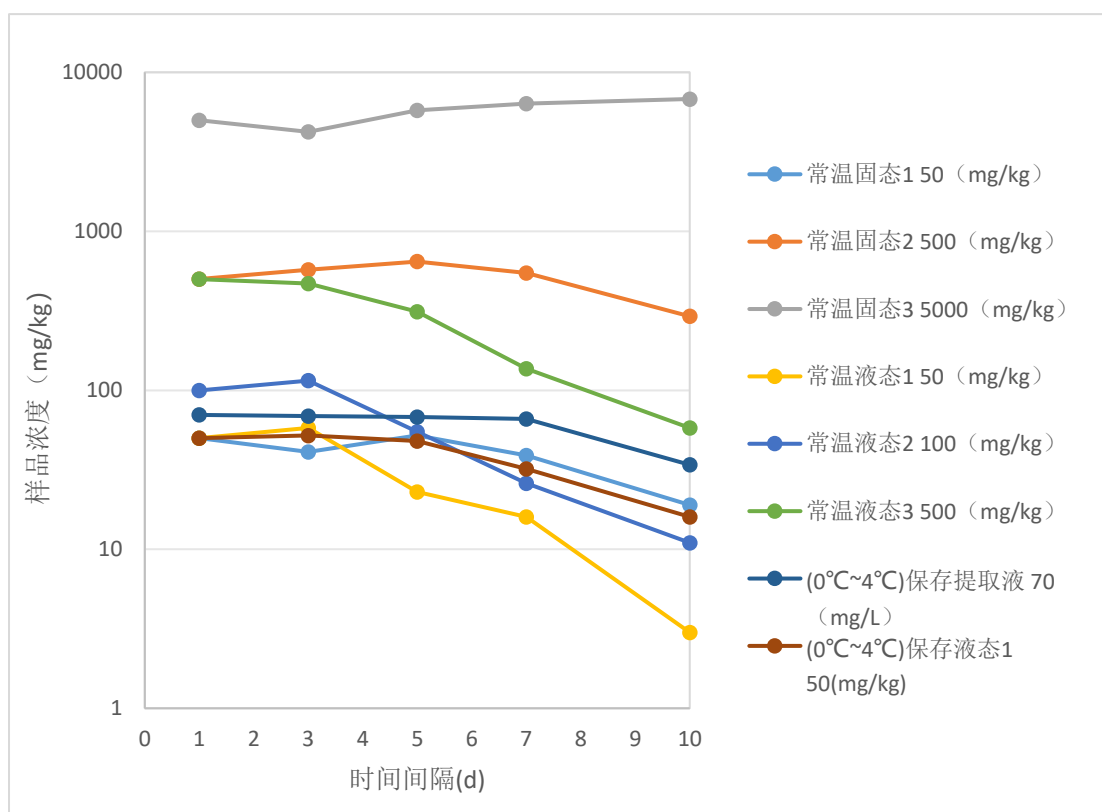


图 5.5-1 不同保存条件样品有效期试验结果图

## 5.6 样品制备

样品制备主要按照HJ/T 20，固态样品制备主要包括粉碎、筛分、混合、缩分四项操作，液态样品制备主要包括混匀、缩分。

(1) 固态和半固态固体废物

编制组采用一个混杂生活垃圾、工业垃圾的固态样品开展不同制样方法下精密度测试，若将该样品破碎至10 mm-20 mm后混匀缩分，测定6次相对偏差为100%；若将该样品破碎，过9.8 mm孔径筛，混合，缩分，测定6次相对偏差为26%；若将样品破碎，过1 mm孔径筛，破碎后的样品难以全部通过1 mm筛，采用1 mm筛后样品进行测试，发现检测结果低于其他两种方式的制样结果。实验结果见表5.6-1。

经实验比对，编制组确认固态样品制样应按照 HJ/T 20，固态样品需用机械方法或人工方法破碎和研磨，使样品达到相应排料的最大粒度（最大粒度指筛余量约 5%的筛孔尺寸），根据粉碎阶段的最大粒度，选择相应的不锈钢筛，筛出一定粒度范围的样品，再将过筛的一定粒度范围的样品充分混合，进行缩分。

表 5.6-1 制样方式比对数据汇总

制样方式	测定结果 (mg/kg)						平均值 (mg/kg)	相对偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6		
剪碎，混合	70	219	156	135	136	706	237	100
剪碎，过 9.8 mm 孔径筛，混合，缩分	194	277	318	203	197	168	226	26
剪碎，过 1 mm 孔径筛，混合，缩分	135	180	169	159	140	202	164	16

## (2) 液态固体废物

液态样品制备按照 HJ/T20，通过手动摇晃、倒置、滚动、手工搅拌，或机械搅拌等方式将样品混匀，样品混匀后，采用二分法，每次减量一半，直至试验分析用量的 10 倍为止。

### 5.7 仪器分析测试

编制组调研市场可用于测试石油烃含量的傅里叶红外光谱仪、红外测油仪等设备，石油烃定量主要包括校正系数法及标准曲线绘制法，因此，编制组开展校正系数法及标准曲线绘制法定量比对试验。

#### 5.7.1 仪器分析条件

编制组采用浓度为 30 mg/L、70 mg/L、400 mg/L 三个不同浓度标液进行仪器测试比对试验，使用傅里叶红外光谱仪、红外测油仪两套设备在波数为  $2930\text{ cm}^{-1}$ 、 $2960\text{ cm}^{-1}$  及混合波数  $2930\text{ cm}^{-1}$ 、 $2960\text{ cm}^{-1}$ 、 $3030\text{ cm}^{-1}$  进行测试，测试结果见表 5.7-1。从测试结果可看出两套设备在混合波数  $2930\text{ cm}^{-1}$ 、 $2960\text{ cm}^{-1}$ 、 $3030\text{ cm}^{-1}$  中条件下的相对误差最小，说明使用混合波数  $2930\text{ cm}^{-1}$ 、 $2960\text{ cm}^{-1}$ 、 $3030\text{ cm}^{-1}$  测试结果准确性较高，结合《土壤 石油类的测定 红外分光光度法》（HJ 1051-2019），确定本标准仪器测试条件采用混合波数  $2930\text{ cm}^{-1}$ 、 $2960\text{ cm}^{-1}$ 、 $3030\text{ cm}^{-1}$  开展测试分析。

表 5.7-1 仪器比对测试结果相对误差 (%)

标准溶液 浓度	相对误差 (%)		
	单独波数 $2960\text{ cm}^{-1}$	单独波数 $2930\text{ cm}^{-1}$	混合波数

(mg/L)	红外测油仪	红外光谱仪	红外测油仪	红外光谱仪	红外测油仪	红外光谱仪
30	2.6	17	0.5	25	0.1	4.6
70	0.3	14	1.0	11	2.9	2.1
400	25	22	4.2	24	1.1	1.8

### 5.7.2 标准曲线绘制方法

由于固体废物中样品较复杂，样品浓度差异性较大，为提高定量准确性，编制组验证高、低不同浓度范围标准曲线线性关系，具体情况如下：

低浓度标准曲线的配制方法：吸取5.00 mL 石油烃储备液（10000 mg/L）于50 mL 容量瓶中，用四氯乙烯稀释至刻度线，制得1000 mg/L 石油类标准溶液；再吸取10.00 mL石油烃标准溶液（1000 mg/L）于100 mL容量瓶中，用四氯乙烯稀释至刻度线，制得100 mg/L石油烃标准溶液。分别吸取0.00、1.00、2.00、3.00、4.00、6.00、8.00、10.00 mL石油类标准溶液（100 mg/L）至10 mL比色管，用四氯乙烯稀释至刻度线，浓度标准系列为0.00、10.0、20.0、30.0、40.0、60.0、80.0、100 mg/L，用40 mm石英比色皿，以四氯乙烯为参比，在波数2930  $\text{cm}^{-1}$ 、2960  $\text{cm}^{-1}$ 、3030  $\text{cm}^{-1}$ 测量其吸光度 $A_{2930}$ 、 $A_{2960}$ 、 $A_{3030}$ 。以石油烃浓度为横坐标，仪器自动校正后的吸收值为纵坐标绘制校正曲线。

高浓度标准曲线的配制：吸取5.00 mL 四氯乙烯中石油类标准储备液（10000 mg/L）于50 mL容量瓶中，用四氯乙烯稀释至刻度，制得1000 mg/L石油类标准溶液；分别吸取0.00、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 mL石油类标准溶液（1000 mg/L）至10 mL比色管，用四氯乙烯稀释至刻度线，浓度标准系列为0.00、50.0、100、200、

300、400、500 mg/L，用10 mm石英比色皿，以四氯乙烯为参比，在波数2930  $\text{cm}^{-1}$ 、2960  $\text{cm}^{-1}$ 、3030  $\text{cm}^{-1}$ 测量其吸光度 $A_{2930}$ 、 $A_{2960}$ 、 $A_{3030}$ 。以石油烃浓度为横坐标，仪器自动校正后的吸收值为纵坐标绘制校正曲线。试验结果显示两种浓度范围的标准曲线均具有线性，标准曲线相关系数见表5.7-2。

表 5.7-2 标准曲线

序号	浓度范围 (mg/L)	标准曲线	相关系数 R
1	0-100	$y=1.0077x+0.3548$	0.9998
2	0-500	$y=1.0222x-0.329$	0.9998

### 5.7.3 定量方法分析

编制组采用浓度为 30 mg/L、70 mg/L、400 mg/L 标准溶液比对仪器校正系数法和标准曲线法对测定结果的影响，试验结果见表 5.7-3。从测试结果可看出两种定量方法测得标准溶液值相对误差范围均在 10%内，使用校正系数法和标准曲线法定量均能够准确定量。

表 5.7-3 两种定量方法比对测定结果相对误差 (%)

标准溶液浓度 (mg/L)	相对误差 (%)			
	校正系数法		标准曲线法	
	红外测油仪	红外光谱仪	红外测油仪	红外光谱仪
30	1.6	6.9	0.1	4.6
70	1.5	2.4	2.9	2.1
400	5.0	2.3	1.1	1.8

## 5.8 试样制备

### 5.8.1 提取方法的选择

通过文献调研，目前常用于石油烃提取的前处理方法有振荡萃取法、超声萃取法、快速溶剂萃取法等提取方法，编制组采用三组不同

浓度样品按相关文献推荐条件进行不同提取方法的比对试验。

试验结果表明：1. 振荡萃取法、超声萃取法两种方法空白试验均为未检出，精密度范围为 1.3%~14%，加标回收率为 92.9%~125%，振荡提取法及超声提取法可作为石油烃提取方法。2. 快速溶剂萃取法空白试验结果为 41.2mg/kg，精密度范围 4%~29%，加标回收率范围 98%~126%，快速溶剂萃取法空白试验结果不符合要求。快速溶剂萃取法空白试验结果有检出是因为快速溶剂萃取仪常用二氯甲烷、正己烷等试剂提取土壤中的有机物，管道残留的二氯甲烷、正己烷在红外分光光度计中有吸收峰。此外，由于快速溶剂萃取仪设备采购成本较高，实验室较难将快速溶剂萃取仪仅用于固体废物石油溶剂提取，因此，编制组未采纳快速溶剂萃取法作为固体废物石油烃的提取方法。

### 5.8.2 振荡萃取法提取条件优化

#### (1) 试剂用量

编制组分别用 50 mL 四氯乙烯和 100 mL 四氯乙烯对加标后石油烃总量浓度约为 700 mg/kg 的固态样品进行振荡提取试验，试验结果表明两种试剂加入量石油烃总量的加标回收率均达到 95%以上，为节约试剂用量，确定后续用 50 mL 四氯乙烯进行萃取。此外，试验过程中需确保四氯乙烯可将待测样品完全浸泡，若四氯乙烯无法将样品完全浸泡，需增加四氯乙烯的使用量。

#### (2) 振荡频率和时间

编制组对不同振荡频率及振荡时间进行验证，比对振荡频率 150、200、250 次/min，振荡时间为 10、20、30、40、50 min 等条件下石

油烃总量的提取回收率，测试结果见图 5.8-1。从图可看出，当振荡频率大于等于 200 次/min，振荡时间大于等于 30 min 时，测定结果无显著变化，因此，确定本方法振荡提取条件：振荡频率为 200 次/min，振荡时间为 30 min。

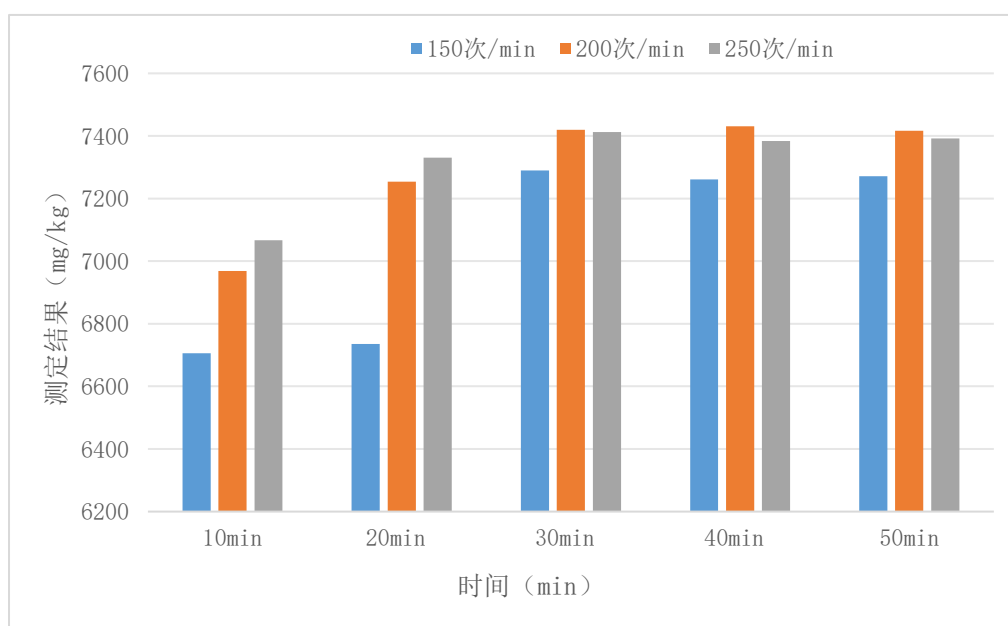


图 5.8-1 振荡萃取条件比对试验结果图

### 5.8.3 超声萃取法提取条件优化

编制组对不同超声温度及超声时间进行试验验证，比对超声温度在 15 °C 和 20 °C，超声时间 10、20、30、40、50 min 不同条件下石油烃总量的提取回收率，确定本方法超声提取实验条件：超声温度为 20 °C 以下，超声时间为 30 min，试验结果见图 5.8-2。

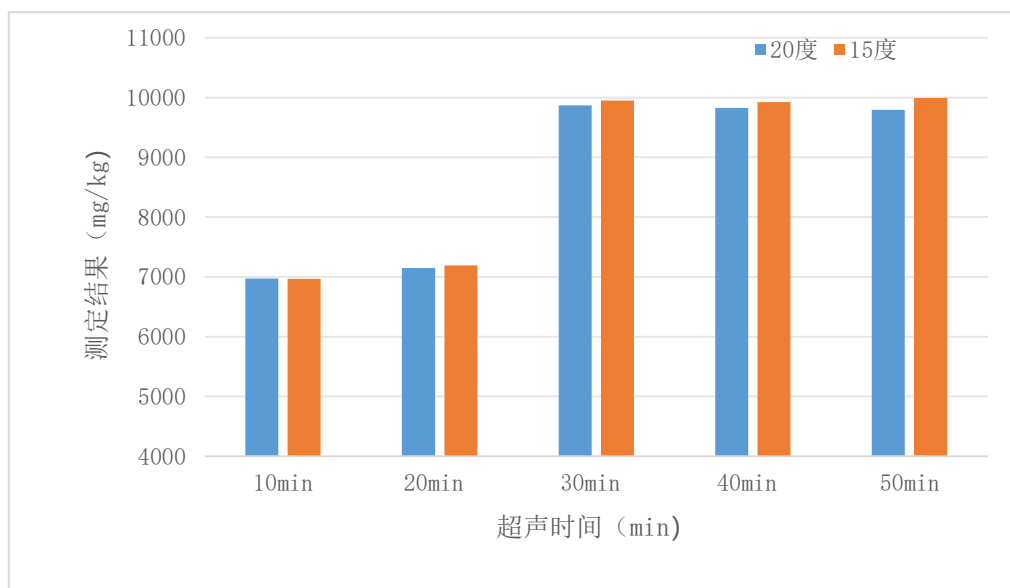


图 5.8-2 超声萃取条件比对试验结果图

#### 5.8.4 不同提取方法检测结果的可比性试验

编制组采用振荡萃取法和超声萃取法分别对 7 个固态和半固态固体废物进行提取比对试验,采用配对样品  $t$  检验判定两种方法的测试结果是否有显著差异,测试结果见表 5.8-1。

当自由度为 6 时,双侧检验  $P$  为 2.447(显著水平=0.05),根据  $t$  检验判断方法,结合测试结果可看出,两种方法测定结果没有显著差异。

表 5.8-1 前处理方法比对测试结果 (mg/kg)

分析项目	测试结果 (mg/kg)						
	1	2	3	4	5	6	7
振荡萃取法	74	82	174	283	359	140	173
超声萃取法	105	64	186	274	354	144	146
配对差值 $d$	-31	18	-12	9	5	-4	27
$\bar{d}$	1.71						
标准差 $S_d$	19.4						
$t = \frac{\bar{d}}{S_d / \sqrt{n}}$	0.234						



### 5.8.5 净化方法

石油烃测定的主要干扰物为动植物油及其他极性物质，据文献报道，测定石油烃常用的净化方法有硅酸镁层析柱净化法及硅酸镁固相萃取小柱净化法，编制组针对两种净化方法开展系列优化试验，具体情况如下：

#### 1. 硅酸镁层析柱净化

##### (1) 硅酸镁吸附剂的选择及填充高度

编制组采用动植物油浓度为 500 mg/L 的溶液对活化硅酸镁吸附剂及普通硅酸镁吸附剂的吸附率进行比对试验，试验结果显示，普通硅酸镁对动植物油吸附效率为 58.8%，活化后硅酸镁吸附剂对动植物油吸附率为 100%。根据试验结果，编制组确定石油烃净化试验前需将硅酸镁吸附剂置于马弗炉内 550 °C 加热 4 h，稍冷后移入干燥器中冷却至室温，称取适量的硅酸镁于磨口玻璃瓶中，根据硅酸镁的质量，按 6% (m/m) 比例加入蒸馏水，密塞并充分振荡，放置 12 h 后使用。

编制组采用动植物油浓度为 500 mg/L 的溶液对活化硅酸镁吸附剂填充高度进行优化试验，试验结果结果见图 5.8-3。从试验结果可看出，硅酸镁吸附剂填充高度在 80 mm 时，动植物油吸附效率达 100%，编制组确认本标准硅酸镁层析柱填充高度不少于 80 mm。

硅酸镁层析柱的填充方法为称取适量的经活化的硅酸镁吸附剂于玻璃烧杯中，加入适量四氯乙烯，将硅酸镁吸附剂制备成悬浮液，然后将悬浮液倒入净化柱中，轻敲净化柱以填实吸附剂，硅酸镁吸附剂填充高度不少于 80 mm。

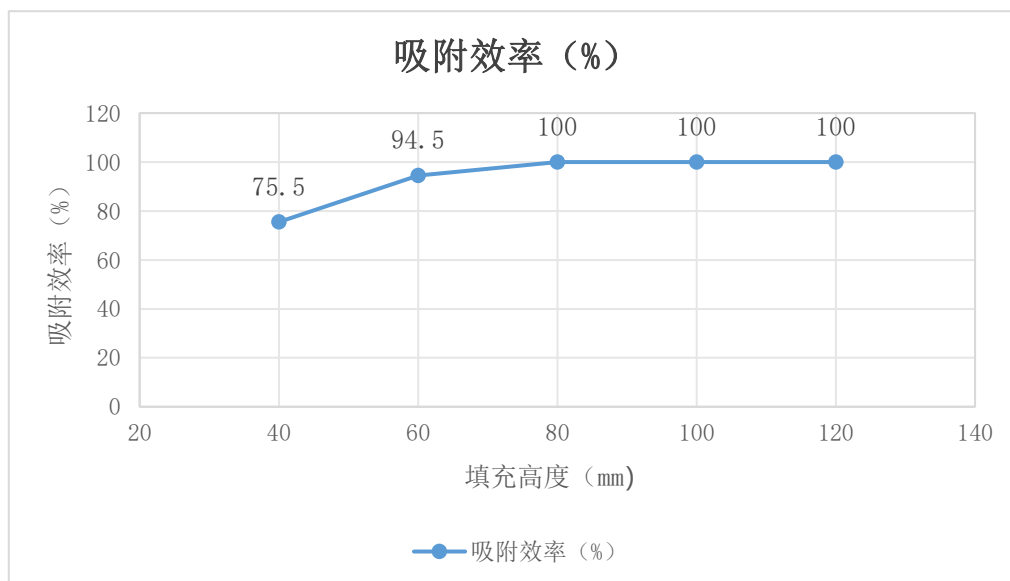


图 5.8-3 硅酸镁吸附剂填充高度试验结果

### (2) 硅酸镁层析柱对动植物油吸附量

标准编制组采用动植物油浓度为 5000 mg/L、2000 mg/L、1000 mg/L 三个溶液分别用 80 mm 硅酸镁层析柱进行净化，测定净化后溶液石油烃的浓度，根据净化后浓度测定值计算层析柱吸附效率，试验结果见表 5.8-2。试验结果显示，当动植物油浓度为 1000 mg/L 时，层析柱对动植物油吸附效率可达到 100%，当动植物油浓度为 2000 mg/L 时，层析柱吸附效率为 84.3%，因此，编制组建议若样品石油烃总量浓度较高或基质较复杂时，可将提取液稀释后再净化或将提取液重复净化步骤 1-2 次。

表 5.8-2 层析柱吸附效率测定结果

净化前浓度 (mg/L)	5000	2000	1000
净化后浓度 (mg/L)	1220	314	0
吸附效率 (%)	75.6	84.3	100

### (3) 硅酸镁层析柱净化后流出液优化试验

为确定层析柱净化后弃去流出液体积，编制组配制石油烃浓度为

70 mg/L 标准溶液,用 80 mm 硅酸镁层析柱进行净化,分别收集前 3 mL、4 mL、5 mL、6 mL 流出液,测定溶液中石油烃含量,通过试验结果确定弃去前 5 mL 后再收集层析柱净化后流出液。

#### (4) 硅酸镁层析柱对极性物质吸附效率

标准编制组用四氯乙烯配置含丙酮、乙酸乙酯、异丙醇等极性物质(200 mg/L)溶液用硅酸镁层析柱进行净化试验,从试验结果可看出,硅酸镁层析柱对丙酮、乙酸乙酯、异丙醇等极性物质的吸附效率在 95%以上,硅酸镁层析柱可有效净化提取液中丙酮、乙酸乙酯、异丙醇等极性物质。

此外,据文献报道,阴离子表面活性剂是红外分光光度计测定石油烃干扰因素之一,硅酸镁吸附剂可吸附阴离子表面活性剂干扰。编制组配置阴离子表面活性剂浓度分别为 10mg/L、100mg/L、1000mg/L 的石油烃标准溶液(15 mg/L)进行测试,测试结果见表 5.8-3。从测试结果可看出,硅酸镁层析柱可去除阴离子表面活性剂对石油烃测试干扰。

表 5.8-3 阴离子表面活性剂对石油类浓度影响

LAS 浓度 (mg/L)	10	100	1000
净化前石油烃浓度(mg/L)	18.3	50.0	268
净化后石油烃浓度(mg/L)	14.2	15.3	15.6

综合上述验证试验结果,确定硅酸镁层析柱净化步骤为用 5 mL 四氯乙烯浸润硅酸镁层析柱,待柱上四氯乙烯近干时,将提取液转移至净化柱中,弃去前 5 mL 流出液,用 25 mL 比色管收集剩余流出液,提取液全部转移后约 2 mL 四氯乙烯洗涤提取液收集装置,转移至

净化柱，再用 5 mL 四氯乙烯淋洗净化柱，收集淋洗液，与流出液合并，定容至 25 mL，待测。

## 2. 弗罗里硅土固相萃取小柱净化

选择市面上不同填料、规格、材质的固相萃取小柱进行净化试验，试验结果见图 5.8-4。从试验结果可看出，1 g/6 mL 玻璃材质的弗罗里硅土固相萃取小柱净化效果最佳，对动植物油及极性物质吸附效率均达到 95%以上，且对石油烃吸附率低于 5%。

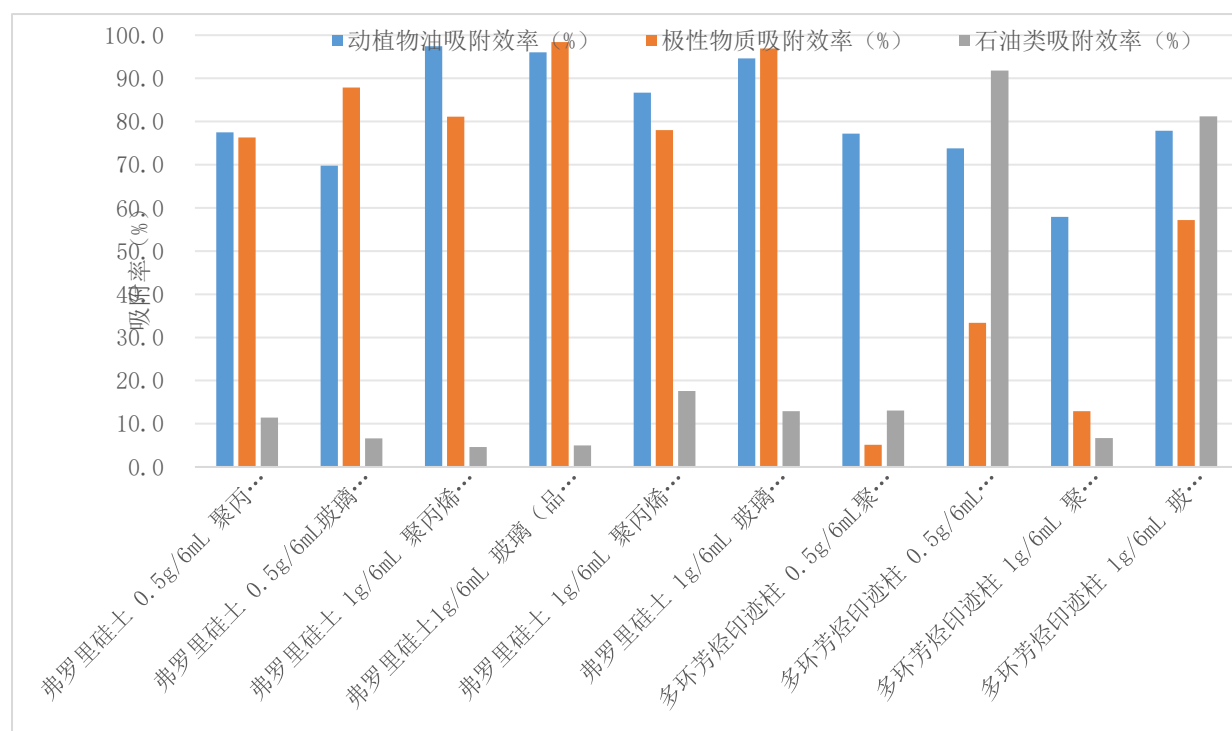


图 5.8-4 不同固相萃取小柱净化效果比对图

根据系列试验结果，编制组确定弗罗里硅土固相萃取柱固定在固相萃取装置上，用 5 mL 四氯乙烯冲洗固相萃取小柱，待溶剂冲洗完毕，关闭流速控制阀，再加入 5 mL 四氯乙烯溶剂浸润固相萃取小柱 5 min，打开控制阀，待柱上四氯乙烯近干时，移取 10 mL 提取液转移至小柱中，控制流速在 4 mL/min 以下，用 10 mL 比色管收集流出液，提取液

全部转移后用约2~5 mL四氯乙烯洗涤提取液收集装置，转移至净化柱，收集淋洗液，与流出液合并，定容至10 mL，待测。

### 5.8.6 实验室验证结果

#### 5.8.6.1 方法检出限和测定下限

平行测定 7 次空白加标试验将各测定结果换算为样品中的含量，计算 7 次平行测定的标准偏差，按公式（2）计算方法检出限，测定下限为 4 倍方法检出限。

$$MDL = t_{(n-1, 99\%)} \times S \quad (2)$$

式中， $n$ —样品的平行测定次数；

$t$ —自由度为  $n-1$ ，置信度为 99% 时的  $t$  分布（单侧）；

$s$ — $n$  次平行测定的标准偏差。其中，当  $n$  为 7，自由度为 6，置信度为 99% 时的  $t$  值，取 3.143。

经测试，空白加标试验液态样品和固态样品方法检出限均为 4 mg/kg，测定下限为 16 mg/kg，方法检出限和测定下限见表 5.8-4。

表 5.8-4 空白加标样品试验 方法检出限和测定下限 (n=7)

样品类型	检出浓度 (mg/kg)							标准偏差 S (mg/kg)	方法检 出限 (mg/kg)	测定 下限 (mg/kg)
	1	2	3	4	5	6	7			
液态样品	2.75	4.50	5.06	6.05	5.27	6.28	5.36	1.17	4	16
固态样品	11.5	8.69	10.8	12.2	10.5	10.1	9.74	1.15	4	16

根据第二次立项评审会专家意见，编制组平行测定 7 次低浓度样品将各测定结果换算为样品中的含量，计算 7 次平行测定的标准偏差，按公式（2）计算方法检出限，测定下限为 4 倍方法检出限。

经测试，低浓度液态样品检出限为 30 mg/kg，测定下限为 120 mg/kg，固态样品振荡萃取法检出限为 6 mg/kg，测定下限为 24 mg/kg，超声萃取法检出限为 10 mg/kg，测定下限为 40 mg/kg，低浓度样品方法检出限和测定下限见表 5.8-5。

表 5.8-5 低浓度实际样品试验 方法检出限和测定下限 (n=7)

制样方法	检出浓度 (mg/kg)							标准偏差 S (mg/kg)	方法检出限 (mg/kg)	测定下限 (mg/kg)
	1	2	3	4	5	6	7			
液液萃取法 液态样品	49	25	36	38	40	54	43	9.38	30	120
振荡萃取法 固态样品	19	18	15	18	21	19	17	1.86	6	24
超声萃取法 固态样品	19	26	20	27	26	25	24	3.13	10	40

#### 5.8.6.2 空白实验

称取 10.0 g 石英砂替代固态或半固态废物，称取 10.0 g 蒸馏水替代液态固体废物，按与样品制备相同的步骤进行空白试样的制备。空白实验检测结果均低于方法检出限。

#### 5.8.6.3 方法精密度

分别采集三个不同浓度级别样品，按样品处理和测定程序进行精密度测定，分别平行测定 6 次，计算样品浓度平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数。

经测试，液液萃取法测定液态样品相对偏差范围在 5%~20%，振荡萃取法测定固态样品相对偏差范围在 7%~12%，超声萃取法测定固态样品相对偏差范围 8%~23%，实验室精密度见表 5.8-6。

表 5.8-6 精密度验证：实际样品的测定结果（单位：mg/kg）

制样方法	测定值 (mg/kg)						平均值	标准偏差	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
液液萃取法液态样品	226	156	140	141	155	167	164	32.0	20
	513	517	480	512	493	465	497	21.0	5
	1.06×10 <sup>3</sup>	1.04×10 <sup>3</sup>	1.20×10 <sup>3</sup>	1.09×10 <sup>3</sup>	1.15×10 <sup>3</sup>	836	1.06×10 <sup>3</sup>	126	12
振荡萃取法固态样品	58.4	63.2	61.6	59.6	65.9	54.1	60.5	4.09	7
	186	214	194	232	217	203	208	16.7	9
	989	1.15×10 <sup>3</sup>	1.29×10 <sup>3</sup>	1.20×10 <sup>3</sup>	1.02×10 <sup>3</sup>	986	1.11×10 <sup>3</sup>	127	12
超声萃取法固态样品	105	108	100	171	147	131	127	28.0	23
	3.60×10 <sup>3</sup>	5.67×10 <sup>3</sup>	4.42×10 <sup>3</sup>	3.82×10 <sup>3</sup>	3.84×10 <sup>3</sup>	3.46×10 <sup>3</sup>	4.14×10 <sup>3</sup>	820	20
	8.47×10 <sup>4</sup>	9.62×10 <sup>4</sup>	8.23×10 <sup>4</sup>	8.45×10 <sup>4</sup>	9.82×10 <sup>4</sup>	9.31×10 <sup>4</sup>	8.98×10 <sup>4</sup>	682	8

#### 5.8.6.4 方法正确度

分别对三个不同浓度样品进行加标实验，按样品处理和测定程序进行测定，每个加标样品平行测定 6 次，分别计算不同浓度的加标回收率。

经测试，液液萃取法测定三个不同浓度液态样品加标回收率分别为 71.4%~103%，80.8%~106%，74.4%~87.7%；振荡萃取法测定三个不同浓度固态样品加标回收率分别为 76.4%~96.2%，73.3%~93.2%，71.3%~104%；超声萃取法测定三个不同浓度固态样品加标回收率分别为 92.9%~125%，76.8%~119%，75.1%~97.6%；结果见表 5.8-7。

表 5.8-7 正确度验证：实际样品的测定结果（单位：mg/kg）

制样方法	加标量 (mg/kg)	基质浓度 (mg/kg)	加标后测定浓度 (mg/kg)	加标回收率 (%)
液液萃取法液态样品	147	164	276	76.2
			316	103

制样方法	加标量 (mg/kg)	基质浓度 (mg/kg)	加标后测定浓度 (mg/kg)	加标回收率 (%)	
			272	73.5	
			269	71.4	
			275	75.5	
			269	71.4	
	494	497	896	80.8	
			$1.02 \times 10^3$	106	
			898	81.2	
			908	83.2	
			938	89.3	
			918	85.2	
	981	$1.06 \times 10^3$	$1.92 \times 10^3$	87.7	
			$1.85 \times 10^3$	80.5	
			$1.83 \times 10^3$	78.4	
			$1.79 \times 10^3$	74.4	
			$1.79 \times 10^3$	74.4	
			$1.88 \times 10^3$	83.6	
	振荡萃取法 固态样品	54.8	60.5	110	90.3
				112	93.1
113				96.2	
112				94.0	
110				90.5	
102				76.4	
191		208	364	81.7	
			386	93.2	
			359	79.1	
			348	73.3	
			364	81.7	
			369	84.3	



制样方法	加标量 (mg/kg)	基质浓度 (mg/kg)	加标后测定浓度 (mg/kg)	加标回收率 (%)
	603	$1.11 \times 10^3$	$1.74 \times 10^3$	104
			$1.62 \times 10^3$	84.6
			$1.54 \times 10^3$	71.3
			$1.66 \times 10^3$	91.2
			$1.67 \times 10^3$	92.9
			$1.68 \times 10^3$	94.5
超声萃取法 固态样品	94.7	126	214	92.9
			245	125
			216	95.4
			241	122
			234	114
			224	103
	$3.81 \times 10^3$	$4.14 \times 10^3$	$7.14 \times 10^3$	78.7
			$8.18 \times 10^3$	106
			$8.67 \times 10^3$	119
			$7.24 \times 10^3$	81.2
			$7.07 \times 10^3$	76.8
			$8.15 \times 10^3$	105
	$9.88 \times 10^4$	$8.98 \times 10^4$	$1.72 \times 10^5$	83.2
			$1.69 \times 10^5$	80.0
			$1.67 \times 10^5$	77.7
			$1.64 \times 10^5$	75.1
			$1.86 \times 10^5$	97.6
			$1.85 \times 10^5$	96.3

## 5.9 结果计算和表示

### 5.9.1 结果计算

固体废物中可提取石油烃总量的含量  $w$  (mg/kg)，按照公式 (6) 进行计算：

$$w = \frac{\rho \times V_1 \times V_3}{m \times V_2} \times f \quad (6)$$

式中： $w$ ——固体废物中可提取石油烃总量的含量，mg/kg；

$\rho$ ——测试液中石油烃的浓度，mg/L；

$V_1$ ——提取液体积，mL；

$V_2$ ——净化时所用提取液体积，mL；

$V_3$ ——测试溶液的定容体积，mL；

$m$ ——固体废物样品质量，g；

$f$ ——制备测试溶液时产生的稀释倍数。

### 5.9.2 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。

## 6. 方法验证

编制组于 2023 年 01 月至 2023 年 04 月组织广东恒睿环境检测股份有限公司、广东建研环境监测股份有限公司、安徽实朴检测技术服务有限公司、实朴检测技术（上海）股份有限公司、广东国信环保技术有限公司、中科广化检测技术服务（深圳）有限公司等 6 家具有 CMA 资质的实验室开展方法验证工作。

编制组于 2023 年 12 月至 2024 年 5 月，标准编制工作组次组织

广东恒睿环境检测股份有限公司、广东建研环境监测股份有限公司、广东国信环保技术有限公司、广东维中检测技术有限公司、广东天鉴检测技术服务有限公司、中科广化检测技术服务（深圳）有限公司等 6 家具有 CMA 资质的实验室补充检出限及超声提取法方法验证工作。

详细方法验证报告见附件 1。

## 6.1 参与方法验证的实验室基本情况

本标准编制组按照《环境监测分析方法标准修订技术导则》（HJ/T168 - 2020）和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》（环科函[2009]10 号）的要求，通过筛选，最终选定 6 家有资质的实验室对本标准进行验证。参与本次标准验证的人员、仪器及主要试剂情况分别见表 6.1-1、6.1-2、6.1-3。

6.1-1 参加验证的人员情况

姓名	性别	年龄	职称或职务	所学专业	从事分析工作年限	所在单位名称	实验室编号
方浩然	男	25	分析师	环境工程	3	安徽实朴检测技术服务有限公司	1
汪云乐	女	29	分析师	环境工程	3		
方浩然	男	25	分析师	环境工程	3		
梅珊珊	女	30	无机主管	应用化学	6	实朴检测技术（上海）股份有限公司	2
樊振华	男	37	工程师	化学制药	12		
郁振华	男	37	工程师	环境工程	15		
乔妹玲	女	34	工程师	环境工程	9		
彭喜玲	女	40	工程师	环境工程	14		
李宝儿	女	22	理化分析员	环境监测	2	广东恒睿环境检测股份有限公司	3
马杜娟	女	36	高级工程师	环境工程	10	广东建研环境监测股份有限	4
黄纯琳	女	33	工程师	环境工程	11		

姓名	性别	年龄	职称或职务	所学专业	从事分析工作年限	所在单位名称	实验室编号
陈刁丽	女	30	助理工程师	应用化学	5	公司	
卓晓婵	女	30	助理工程师	应用化学	4		
刘伟华	男	31	工程师	化学	8		
谢超	男	27	助理工程师	化学工程与工艺	5	广东国信环保技术有限公司	5
吴德栋	男	28	理化主管	应用化工技术	5		
符庆波	男	29	有机主管	应用化学	7		
黄鹏杰	男	27	助理工程师	应用化工技术	5		
谭金水	男	30	分析员	化学教育	7		
吴丽薇	女	27	分析员	环境工程技术	3		
黄耀锋	男	24	理化检测工程师	化学	2		
郭梁	男	32	理化检测主管	应用化学	7		
林润楷	男	23	实验室分析员	食品质量与安全	/	广东维中检测技术有限公司	7
谢张飞洋	男	23	实验室分析员	环境科学与工程	2	广东天鉴检测有限公司	8

6.1-2 参与验证实验室使用仪器情况

单位名称	仪器厂家/仪器名称	规格型号
安徽实朴检测技术服务有限公司	北京华夏科创仪器股份有限公司/红外测油仪	OIL 480
实朴检测技术（上海）股份有限公司	北京华夏科创仪器股份有限公司/红外测油仪	OIL480
广东恒睿环境检测股份有限公司	聚创集团红外测油仪	JC-OIL-6
广东建研环境监测股份有限公司	吉林市吉光科技有限责任公司/红外分光测油仪	JLBG-126U
广东国信环保技术有限公司	北京华夏科创仪器股份有限公司/红外测油仪	OIL460
中科广化检测技术服务（深圳）有限公司	北京华夏科创仪器股份有限公司/红外测油仪	OIL480 型
广东维中检测技术有限公司	北京华夏科创仪器股份有限公司/红外测油仪	OIL480 型
广东天鉴检测有限公司	北京三合永道科技有限公司/红外测油仪	SYT-700

## 6.1-3 参与验证实验室使用试剂情况

单位名称	名称	生产厂家、规格	纯化处理方法
安徽实朴检测技术服务有限公司	硅酸镁	国药、AR、500g/瓶	550℃加热4 h
	无水硫酸钠	国药、AR、500g/瓶	450℃加热4 h
	四氯乙烯	南京化学试剂、500mL/瓶（红外光谱检测用）	/
	石油类标准物质	生态环境部标准样品研究所 1000μg/mL	/
	石油类标准物质	坛墨质检 10000μg/mL	/
实朴检测技术（上海）股份有限公司	硅酸镁	国药、AR、500g/瓶	550℃加热4 h
	无水硫酸钠	国药、AR、500g/瓶	450℃加热4 h
	四氯乙烯	天津傲然精细化工研究所、 GR、500mL/瓶	/
	石油类标准物质	生态环境部标准样品研究所 1000μg/mL	/
	石油类标准物质	坛墨质检 10000μg/mL	/
广东恒睿环境检测股份有限公司	硅酸镁	科密欧、AR、500g/瓶	/
	无水硫酸钠	科密欧、GR、500g/瓶	/
	四氯乙烯	科密欧、GR、500mL/瓶	/
	石油类标准物质	生态环境部环境发展中心/四氯乙烯中石油类（1000 μg/mL）、四氯乙烯中石油类（10000 μg/mL）	/
广东建研环境监测股份有限公司	硅酸镁	天津市科密欧化学试剂有限公司/AR、250g/瓶	550℃加热4 h
	无水硫酸钠	广州化学试剂厂、AR、500g/瓶	450℃加热4 h
	四氯乙烯	天津市科密欧化学试剂有限公司、IR、500mL/瓶	/
	石油类标准物质	坛墨质检-标准物质中心/四氯乙烯中石油类（1000 μg/mL）、四氯乙烯中石油类（10000 μg/mL）	/
广东国信环保技术有限公司	硅酸镁	天津市科密欧化学试剂有限公司、AR、500g/瓶	550℃加热4h
	无水硫酸钠	天津市科密欧化学试剂有限公司、GR、500g/瓶	450℃加热4h
	四氯乙烯	天津市科密欧化学试剂有限公司、IR、500mL/瓶	/
	石油类标准物质	坛墨质检-标准物质中心/四氯乙烯中石油类（1000 μ	/

单位名称	名称	生产厂家、规格	纯化处理方法
		g/mL)、四氯乙烯中石油类 (10000 μg/mL)	
中科广化检测技术服务(深圳)有限公司	硅酸镁	阿拉丁、AR、500g/瓶	550℃加热4 h
	无水硫酸钠	西陇科学、AR、500g/瓶	450℃加热4 h
	四氯乙烯	天津傲然精细化工研究所、 500mL/瓶	/
	石油类标准物质	坛墨质检-标准物质中心/四 氯乙烯中石油类(1000 μ g/mL)、四氯乙烯中石油类 (10000 μg/mL)	/
广东维中检测技术有限公司	硅酸镁	阿拉丁、AR、500g/瓶	550℃加热4h
	无水硫酸钠	广州化学试剂厂、AR、500g/ 瓶	450℃加热4h
	四氯乙烯	天津傲然、GR、500mL/瓶	/
广东天鉴检测技术服务有限公司	硅酸镁	天津科密欧、AR、500g/瓶	550℃加热4h
	无水硫酸钠	天津科密欧、AR、500g/瓶	450℃加热4h
	四氯乙烯	科密欧、GR、500mL/瓶	/
广东省环境科学研究院	硅酸镁	国药、AR、500g/瓶	550℃加热4h
	无水硫酸钠	广州化学试剂厂、AR、500g/ 瓶	450℃加热4h
	四氯乙烯	科密欧、GR、500mL/瓶	/

## 6.2 方法验证方案

(1) 检出限：采用低浓度实际样品，按标准操作步骤重复测定7次，将7个测定结果计算其标准偏差  $S$ ，此时方法检出限  $LOD = S \times 3.143$ 。测定下限  $LOQ = LOD \times 4$ ，即以4倍方法检出限确定为目标物的测定下限。

(2) 精密度：采集干化污泥、油漆渣、反应釜釜渣、废水处理污泥、生活垃圾及含油污泥等6种类型不同浓度固态样品，采集3个不同浓度废有机溶剂样品开展精密度实验，精密度实验室按标准操作步骤对每个样品至少平行测定6次，计算各类型样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差。

(3) 正确度：固态样品、液态样品各选择 3 个浓度的样品按样品检出浓度 0.5~3 倍开展加标验证实验，各验证实验室按标准操作步骤对每个加标样品至少平行测定 6 次，计算各类型样品的加标回收率。

### 6.3 方法验证过程

在方法验证前，确保参加验证的操作人员熟悉和掌握仪器原理、操作步骤，上机所用的试剂和溶剂应符合方法相关要求。各参与验证单位采用标准物质对仪器进行方法调试，确定方法后，将准备好的样品按步骤上机，并进行数据分析。

### 6.4 方法验证结果

#### 6.4.1 检出限验证

6 家实验室取低浓度样品，按标准操作步骤重复测定 7 次，计算各验证实验室检出限及测定下限。6 家实验室固态样品检出限 $\leq 10$  mg/kg，测定下限 $\leq 40$  mg/kg；液态样品检出限范围 $\leq 30$  mg/kg，测定下限范围 $\leq 120$  mg/kg。

#### 6.4.2 精密度验证

6 家实验室对不同浓度的固态样品、液态样品按标准操作步骤重复测定 6 次，计算所得振荡萃取法固态样品实验室内相对偏差 $\leq 12\%$ ，实验室间相对标准偏差 $\leq 12\%$ ；超声萃取法固态样品实验室内相对偏差 $\leq 13\%$ ，实验室间相对标准偏差 $\leq 17\%$ ；液态样品实验室内相对偏差 $\leq 15\%$ ，实验室间相对标准偏差 $\leq 18\%$ 。

表 6.4-1 方法精密度汇总表

前处理方法	样品类型	样品浓度平均值 (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 r (mg/kg)	再现性 R (mg/kg)
振荡萃取法	干化污泥	45.2	4~11	12	9.4	17.2
	废油漆渣	$3.56 \times 10^3$	1.0~12	8	631	893
	反应釜渣	$1.76 \times 10^4$	1.8~9	7	$2.54 \times 10^3$	$3.86 \times 10^3$
超声萃取法	废水处理污泥	71.5	7~13	17	17.0	37.0
	生活垃圾	311	4~9	6	55.3	78.2
	含油污泥	$9.22 \times 10^4$	2.4~13	17	$1.65 \times 10^4$	$4.65 \times 10^4$
液液萃取法	废有机溶剂	202	2.0~15	10	50.3	70.6
		$1.04 \times 10^3$	2.3~8	18	125	541
		$4.78 \times 10^3$	1.0~6	18	389	$2.42 \times 10^3$

### 6.4.3 正确度验证

固态样品、液态样品各选择 3 个浓度的样品按样品检出浓度 0.5~3 倍开展加标验证实验，各验证实验室按标准操作步骤对每个加标样品至少平行测定 6 次，计算各类型样品的加标回收率。振荡萃取法固体废物低、中、高浓度样品回收率分别为 80.5%~107%，80.2%~102%，82.3%~96.2%；超声萃取法固体废物低、中、高浓度样品回收率分别为 85.7%~120%，73.5%~114%，81.2%~114%；液态样品低、中、高浓度样品回收率分别为 86.3%~105%，83.3%~102%，91.4%~99.2%。

表 6.4-2 方法正确度汇总表

前处理方法	样品类型	样品平均浓度 (mg/kg)	加标浓度 (mg/kg)	加标回收率范围 (%)	加标回收率 $\bar{P}$ (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
振荡提取法	干化污泥	45.2	50.0	80.5~107	93.8	$93.8 \pm 18.0$
	废油漆渣	$3.56 \times 10^3$	$1.67 \times 10^3$	80.2~102	90.1	$90.2 \pm 16.8$



前处理方法	样品类型	样品平均浓度 (mg/kg)	加标浓度 (mg/kg)	加标回收率范围(%)	加标回收率 $\bar{P}$ (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
	反应釜渣	$1.76 \times 10^4$	$1.00 \times 10^4$	82.3~96.2	88.9	$89.0 \pm 11.4$
超声提取法	废水处理污泥	71.5	50	85.7~120	96.9	$96.9 \pm 25.0$
	生活垃圾	311	400	73.5~114	92.6	$92.6 \pm 27.0$
	含油污泥	$9.22 \times 10^4$	$1.00 \times 10^5$	81.2~117	103	$103 \pm 25.2$
液液萃取法	废有机溶剂	202	200	86.3~105	95.9	$95.9 \pm 13.6$
		$1.04 \times 10^3$	$1.00 \times 10^3$	83.3~102	92.3	$92.3 \pm 14.0$
		$4.78 \times 10^3$	$3.33 \times 10^3$	91.4~99.2	95.7	$95.7 \pm 6.4$

附件 1：方法验证报告

# 方法验证报告

方法名称：《固体废物 可提取石油烃总量的测定 红外分光光度法》

---

项目主编单位：广东省环境科学研究院

---

广东恒睿环境检测股份有限公司、广东建研环境监测股份有限  
公司、安徽实朴检测技术服务有限公司、实朴检测技术（上海）

验证单位：股份有限公司、广东国信环保技术有限公司、中科广化检测技  
术服务（深圳）有限公司、广东维中检测技术有限公司、广东

天鉴检测技术服务有限公司

---

报告日期：2024 年 4 月 30 日

---

广东恒睿环境检测股份有限公司、广东建研环境监测股份有限公司、安徽实朴检测技术服务有限公司、实朴检测技术（上海）股份有限公司、广东国信环保技术有限公司、中科广化检测技术服务（深圳）有限公司、广东维中检测技术有限公司、广东天鉴检测技术服务有限公司按照《固体废物 可提取石油烃总量的测定 红外分光光度法》（草案）进行方法验证实验，广东省环境科学研究院对检测结果进行汇总及统计分析。

## 1 原始测试数据

### 1.1 实验室基本情况

表1.1-1 参加验证的人员登记表

姓名	性别	年龄	职称或职务	所学专业	从事分析 工作年限	所在单位名称	实验室 编号
方浩然	男	25	分析师	环境工程	3	安徽实朴检测 技术服务有限公司	1
汪云乐	女	29	分析师	环境工程	3		
方浩然	男	25	分析师	环境工程	3		
梅珊珊	女	30	无机主管	应用化学	6	实朴检测技术 （上海）股份 有限公司	2
樊振华	男	37	工程师	化学制药	12		
郁振华	男	37	工程师	环境工程	15		
乔妹玲	女	34	工程师	环境工程	9		
彭喜玲	女	40	工程师	环境工程	14		
李宝儿	女	22	理化分析员	环境监测	2	广东恒睿环境 检测股份有限公司	3
马杜娟	女	36	高级工程师	环境工程	10	广东建研环境 监测股份有限 公司	4
黄纯琳	女	33	工程师	环境工程	11		
陈刁丽	女	30	助理工程师	应用化学	5		
卓晓婵	女	30	助理工程师	应用化学	4		
刘伟华	男	31	工程师	化学	8		

姓名	性别	年龄	职称或职务	所学专业	从事分析工作年限	所在单位名称	实验室编号
谢超	男	27	助理工程师	化学工程与工艺	5	广东国信环保技术有限公司	5
吴德栋	男	28	理化主管	应用化工技术	5		
符庆波	男	29	有机主管	应用化学	7		
黄鹏杰	男	27	助理工程师	应用化工技术	5		
谭金水	男	30	分析员	化学教育	7		
吴丽薇	女	27	分析员	环境工程技术	3		
黄耀锋	男	24	理化检测工程师	化学	2	中科广化检测技术服务（深圳）有限公司	6
郭梁	男	32	理化检测主管	应用化学	7		
林润楷	男	23	实验室分析员	食品质量与安全	/	广东维中检测技术有限公司	7
谢张飞洋	男	23	实验室分析员	环境科学与工程	2	广东天鉴检测有限公司	8

表1.1-2 使用仪器登记情况

单位名称	仪器厂家/仪器名称	规格型号
安徽实朴检测技术服务有限公司	北京华夏科创仪器股份有限公司/红外测油仪	OIL 480
实朴检测技术（上海）股份有限公司	北京华夏科创仪器股份有限公司/红外测油仪	OIL480
广东恒睿环境检测股份有限公司	聚创集团红外测油仪	JC-OIL-6
广东建研环境监测股份有限公司	吉林市吉光科技有限责任公司/红外分光测油仪	JLBG-126U
广东国信环保技术有限公司	北京华夏科创仪器股份有限公司/红外测油仪	OIL460
中科广化检测技术服务（深圳）有限公司	北京华夏科创仪器股份有限公司/红外测油仪	OIL480 型
广东维中检测技术有限公司	北京华夏科创仪器股份有限公司/红外测油仪	OIL480 型
广东天鉴检测有限公司	北京三合永道科技有限公司/红外测油仪	SYT-700

表1.1-3 使用试剂及溶剂登记表

单位名称	名称	生产厂家、规格	纯化处理方法
安徽实朴检测技术服务有限公司	硅胶镁	国药、AR、500g/瓶	550℃加热4 h
	无水硫酸钠	国药、AR、500g/瓶	450℃加热4 h
	四氯乙烯	南京化学试剂、500mL/瓶（红外光谱检测用）	/
	石油类标准物质	生态环境部标准样品研究所 1000μg/mL	/
	石油类标准物质	坛墨质检 10000μg/mL	/
实朴检测技术（上海）股份有限公司	硅胶镁	国药、AR、500g/瓶	550℃加热4 h
	无水硫酸钠	国药、AR、500g/瓶	450℃加热4 h
	四氯乙烯	天津傲然精细化工研究所、 GR、500mL/瓶	/
	石油类标准物质	生态环境部标准样品研究所 1000μg/mL	/
	石油类标准物质	坛墨质检 10000μg/mL	/
广东恒睿环境检测股份有限公司	硅胶镁	科密欧、AR、500g/瓶	/
	无水硫酸钠	科密欧、GR、500g/瓶	/
	四氯乙烯	科密欧、GR、500mL/瓶	/
	石油类标准物质	生态环境部环境发展中心/四氯乙烯中石油类（1000 μg/mL）、四氯乙烯中石油类（10000 μg/mL）	/
广东建研环境监测股份有限公司	硅胶镁	天津市科密欧化学试剂有限公司/AR、250g/瓶	550℃加热4 h
	无水硫酸钠	广州化学试剂厂、AR、500g/瓶	450℃加热4 h
	四氯乙烯	天津市科密欧化学试剂有限公司、IR、500mL/瓶	/
	石油类标准物质	坛墨质检-标准物质中心/四氯乙烯中石油类（1000 μg/mL）、四氯乙烯中石油类（10000 μg/mL）	/
广东国信环保技术有限公司	硅胶镁	天津市科密欧化学试剂有限公司、AR、500g/瓶	550℃加热4h
	无水硫酸钠	天津市科密欧化学试剂有限公司、GR、500g/瓶	450℃加热4h
	四氯乙烯	天津市科密欧化学试剂有限公司、IR、500mL/瓶	/
	石油类标准物质	坛墨质检-标准物质中心/四氯乙烯中石油类（1000 μ	/

单位名称	名称	生产厂家、规格	纯化处理方法
		g/mL)、四氯乙烯中石油类 (10000 μg/mL)	
中科广化检测技术服务(深圳)有限公司	硅酸镁	阿拉丁、AR、500g/瓶	550℃加热4 h
	无水硫酸钠	西陇科学、AR、500g/瓶	450℃加热4 h
	四氯乙烯	天津傲然精细化工研究所、 500mL/瓶	/
	石油类标准物质	坛墨质检-标准物质中心/四 氯乙烯中石油类(1000 μ g/mL)、四氯乙烯中石油类 (10000 μg/mL)	/
广东维中检测技术有限公司	硅酸镁	阿拉丁、AR、500g/瓶	550℃加热4h
	无水硫酸钠	广州化学试剂厂、AR、500g/ 瓶	450℃加热4h
	四氯乙烯	天津傲然、GR、500mL/瓶	/
广东天鉴检测技术服务有限公司	硅酸镁	天津科密欧、AR、500g/瓶	550℃加热4h
	无水硫酸钠	天津科密欧、AR、500g/瓶	450℃加热4h
	四氯乙烯	科密欧、GR、500mL/瓶	/

## 1.2 方法检出限、测定下限测试数据

表1.2-1 空白加标实验方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：安徽实朴检测技术服务有限公司

平行样品编号	固态试样	液态试样	
测定结果 (mg/kg)	1	17.6	17.4
	2	16.5	16.3
	3	16.5	16.7
	4	15.9	16.4
	5	15.2	15.4
	6	15.7	14.8
	7	14.0	13.9
平均值 (mg/kg)	15.9	15.8	
标准偏差 (mg/kg)	1.14	1.20	
t 值	3.143	3.143	
检出限 (mg/kg)	4	4	
测定下限 (mg/kg)	16	16	

表1.2-2 空白加标实验方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：实朴检测技术（上海）股份有限公司

平行样品编号		固态试样	液态试样
测定结果 (mg/kg)	1	16.2	15.8
	2	15.1	15.6
	3	18.9	15.9
	4	17.0	17.6
	5	16.3	16.5
	6	15.8	16.9
	7	16.4	13.7
平均值 (mg/kg)		16.5	16.0
标准偏差 (mg/kg)		1.20	1.23
t 值		3.143	3.143
检出限 (mg/kg)		4	4
测定下限 (mg/kg)		16	16

表1.2-3 空白加标实验方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：广东恒睿环境检测股份有限公司

平行样品编号		固态试样	液态试样
测定结果 (mg/kg)	1	9.1	8.3
	2	10.3	9.8
	3	8.6	7.8
	4	9.1	9.0
	5	10.4	8.9
	6	8.2	8.5
	7	8.4	7.3
平均值 (mg/kg)		9.2	8.5
标准偏差 (mg/kg)		0.881	0.823
t 值		3.143	3.143
检出限 (mg/kg)		3	3
测定下限 (mg/kg)		12	12

表1.2-4 空白加标实验方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：广东建研环境监测股份有限公司

平行样品编号		固态试样	液态试样
测定结果 (mg/kg)	1	10.6	9.23
	2	8.85	9.20
	3	9.19	8.61
	4	8.95	8.85
	5	9.23	8.57
	6	10.7	9.53
	7	9.50	10.8
平均值 (mg/kg)		9.57	9.26
标准偏差 (mg/kg)		0.764	0.765
t 值		3.143	3.143
检出限 (mg/kg)		2	2
测定下限 (mg/kg)		8	8

表1.2-5 空白加标实验方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：广东国信环保技术有限公司

平行样品编号		固态试样	液态试样
测定结果 (mg/kg)	1	9.27	5.28
	2	8.39	5.12
	3	8.16	5.00
	4	9.33	4.28
	5	10.3	4.09
	6	9.26	4.80
	7	9.73	4.93
平均值 (mg/kg)		9.21	4.79
标准偏差 (mg/kg)		0.74	0.44
t 值		3.143	3.143
检出限 (mg/kg)		2	1
测定下限 (mg/kg)		8	4



表1.2-6 空白加标实验方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：中科广化检测技术服务（深圳）有限公司

平行样品编号		固态试样	液态试样
测定结果 (mg/kg)	1	10.00	5.89
	2	8.95	4.03
	3	8.06	5.20
	4	9.33	5.58
	5	9.56	5.64
	6	9.16	5.18
	7	9.65	4.08
平均值 (mg/kg)		9.24	5.09
标准偏差 (mg/kg)		0.624	0.747
t 值		3.143	3.143
检出限 (mg/kg)		2	2
测定下限 (mg/kg)		8	8

表1.2-7 低浓度样品实验方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：广东恒睿环境检测股份有限公司

平行样品编号		振荡法固态样品	超声法固态样品	液态样品
测定结果 (mg/kg)	1	24	29	34
	2	28	24	37
	3	23	28	37
	4	24	25	37
	5	27	28	37
	6	28	25	33
	7	23	28	37
平均值 (mg/kg)		25	27	36
标准偏差 (mg/kg)		2.29	1.97	1.73
t 值		3.143	3.143	3.143
检出限 (mg/kg)		7	6	5
测定下限 (mg/kg)		28	24	20

表1.2-8 低浓度样品方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：广东建研环境监测股份有限公司

平行样品编号		振荡法固态样品	超声法固态样品	液态样品
测定结果 (mg/kg)	1	11	9	13
	2	15	11	12
	3	14	12	15
	4	13	10	14
	5	12	12	12
	6	16	13	16
	7	17	13	13
平均值 (mg/kg)		14	11	14
标准偏差 (mg/kg)		2.16	1.51	1.51
t 值		3.143	3.143	3.143
检出限 (mg/kg)		7	5	5
测定下限 (mg/kg)		28	20	20

表1.2.9 低浓度样品实验方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：广东国信环保技术有限公司

平行样品编号		振荡法固态样品	超声法固态样品	液态样品
测定结果 (mg/kg)	1	20	16	6
	2	13	13	7
	3	17	13	8
	4	14	15	9
	5	15	17	10
	6	13	16	7
	7	16	17	6
平均值 (mg/kg)		15	15	8
标准偏差 (mg/kg)		2.50	1.70	1.51
t 值		3.143	3.143	3.143
检出限 (mg/kg)		8	5	5
测定下限 (mg/kg)		32	20	20

表1.2.10 低浓度样品实验方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：广东维中检测技术有限公司

平行样品编号		振荡法固态样品	超声法固态样品	液态样品
测定结果 (mg/kg)	1	11	11	15
	2	11	10	12
	3	9	10	12
	4	18	12	10
	5	12	11	9
	6	12	11	10
	7	13	13	12
平均值 (mg/kg)		12	11	11
标准偏差 (mg/kg)		2.81	1.07	1.99
t 值		3.143	3.143	3.143
检出限 (mg/kg)		9	3	6
测定下限 (mg/kg)		36	12	24

表1.2.11 低浓度样品实验方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：广东天鉴检测技术服务有限公司

平行样品编号		振荡法固态样品	超声法固态样品	液态样品
测定结果 (mg/kg)	1	31	32	37
	2	34	34	37
	3	32	32	37
	4	33	31	38
	5	32	31	39
	6	34	29	38
	7	31	32	41
平均值 (mg/kg)		32	32	38
标准偏差 (mg/kg)		1.27	1.51	1.46
t 值		3.143	3.143	3.143
检出限 (mg/kg)		4	5	5
测定下限 (mg/kg)		16	20	20

表1.2.12 低浓度样品实验方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：中科广化检测技术服务（深圳）有限公司

平行样品编号		振荡法固态样品	超声法固态样品	液态样品
测定结果 (mg/kg)	1	3	3	3
	2	4	2	4
	3	3	1	3
	4	4	2	3
	5	4	3	2
	6	4	2	3
	7	3	2	4
平均值 (mg/kg)		4	2	3
标准偏差 (mg/kg)		0.535	0.690	0.690
t 值		3.143	3.143	3.143
检出限 (mg/kg)		2	2	2
测定下限 (mg/kg)		8	8	8

1.3 方法精密度测试数据

表1.3-1 振荡萃取法精密度测试数据

验证单位：安徽实朴检测技术服务有限公司

平行样品编号		固态和半固态样品			液态样品		
		试样 1	试样 2	试样 3	试样 1	试样 2	试样 3
测定结果 (mg/kg)	1	52.7	$3.94 \times 10^3$	$1.91 \times 10^4$	212	$1.19 \times 10^3$	$5.63 \times 10^3$
	2	51.9	$3.92 \times 10^3$	$1.91 \times 10^4$	206	$1.19 \times 10^3$	$5.47 \times 10^3$
	3	49.1	$3.80 \times 10^3$	$1.83 \times 10^4$	201	$1.21 \times 10^3$	$5.68 \times 10^3$
	4	52.0	$3.80 \times 10^3$	$1.86 \times 10^4$	204	$1.20 \times 10^3$	$5.58 \times 10^3$
	5	49.0	$3.81 \times 10^3$	$1.87 \times 10^4$	206	$1.20 \times 10^3$	$5.59 \times 10^3$
	6	51.3	$3.79 \times 10^3$	$1.92 \times 10^4$	199	$1.11 \times 10^3$	$5.63 \times 10^3$
平均值 (mg/kg)		51.0	$3.84 \times 10^3$	$1.88 \times 10^4$	205	$1.18 \times 10^3$	$5.60 \times 10^3$
标准偏差 (mg/kg)		1.58	67.7	356	4.54	36.7	71.5
相对标准偏差		4	1.8	1.9	2.3	4	1.3

表1.3-2 振荡萃取法精密度测试数据

验证单位：实朴检测技术（上海）股份有限公司

平行样品编号		固态和半固态样品			液态样品		
		试样 1	试样 2	试样 3	试样 1	试样 2	试样 3
测定结果 (mg/kg)	1	40.2	$3.24 \times 10^3$	$1.56 \times 10^4$	208	$1.14 \times 10^3$	$5.53 \times 10^3$
	2	37.7	$3.17 \times 10^3$	$1.58 \times 10^4$	210	$1.17 \times 10^3$	$5.55 \times 10^3$
	3	37.0	$3.46 \times 10^3$	$1.58 \times 10^4$	203	$1.21 \times 10^3$	$5.56 \times 10^3$
	4	38.9	$3.36 \times 10^3$	$1.66 \times 10^4$	203	$1.20 \times 10^3$	$5.49 \times 10^3$
	5	37.6	$3.37 \times 10^3$	$1.62 \times 10^4$	203	$1.19 \times 10^3$	$5.62 \times 10^3$
	6	36.4	$3.31 \times 10^3$	$1.62 \times 10^4$	212	$1.20 \times 10^3$	$5.62 \times 10^3$
平均值 (mg/kg)		38.0	$3.32 \times 10^3$	$1.60 \times 10^4$	206	$1.18 \times 10^3$	$5.56 \times 10^3$
标准偏差 (mg/kg)		1.38	103	367	4.04	25.9	51.2
相对标准偏差		4	4	2.3	2.0	2.2	1.0

表1.3-3 振荡萃取法精密度测试数据

验证单位：广东恒睿环境检测股份有限公司

平行样品编号		固态和半固态样品			液态样品		
		试样 1	试样 2	试样 3	试样 1	试样 2	试样 3
测定结果 (mg/kg)	1	46.7	$3.42 \times 10^3$	$1.79 \times 10^4$	207	731	$3.66 \times 10^3$
	2	47.7	$3.56 \times 10^3$	$1.62 \times 10^4$	192	687	$3.45 \times 10^3$
	3	48.2	$4.01 \times 10^3$	$1.56 \times 10^4$	175	687	$3.91 \times 10^3$
	4	48.3	$3.46 \times 10^3$	$1.66 \times 10^4$	213	761	$3.64 \times 10^3$
	5	42.3	$4.08 \times 10^3$	$1.63 \times 10^4$	203	646	$3.47 \times 10^3$
	6	57.5	$3.92 \times 10^3$	$1.95 \times 10^4$	195	803	$3.38 \times 10^3$
平均值 (mg/kg)		48.5	$3.74 \times 10^3$	$1.70 \times 10^4$	198	719	$3.58 \times 10^3$
标准偏差 (mg/kg)		4.97	295	$1.44 \times 10^3$	13.4	57.2	194
相对标准偏差		10	8	9	7	8	6

表1.3-4 振荡萃取法精密度测试数据

验证单位：广东建研环境监测股份有限公司

平行样品编号		固态和半固态样品			液态样品		
		试样 1	试样 2	试样 3	试样 1	试样 2	试样 3
测定结果 (mg/kg)	1	42	$3.56 \times 10^3$	$1.99 \times 10^4$	209	$1.15 \times 10^3$	$4.26 \times 10^3$
	2	43	$3.33 \times 10^3$	$1.78 \times 10^4$	202	$1.14 \times 10^3$	$4.43 \times 10^3$
	3	44	$3.27 \times 10^3$	$1.76 \times 10^4$	244	$1.17 \times 10^3$	$4.43 \times 10^3$
	4	45	$3.38 \times 10^3$	$2.04 \times 10^4$	202	$1.17 \times 10^3$	$4.41 \times 10^3$
	5	41	$3.10 \times 10^3$	$1.76 \times 10^4$	194	$1.09 \times 10^3$	$4.44 \times 10^3$
	6	48	$3.20 \times 10^3$	$1.94 \times 10^4$	281	$1.16 \times 10^3$	$4.45 \times 10^3$
平均值 (mg/kg)		44	$3.30 \times 10^3$	$1.88 \times 10^4$	222	$1.15 \times 10^3$	$4.40 \times 10^3$
标准偏差 (mg/kg)		2.48	158	1266	33.8	30.1	71.5
相对标准偏差 (%)		6	5	7	15	2.6	1.6

表1.3-5 振荡萃取法精密度测试数据

验证单位：广东国信环保技术有限公司

平行样品编号		固态和半固态样品			液态样品		
		试样 1	试样 2	试样 3	试样 1	试样 2	试样 3
测定结果 (mg/kg)	1	49.3	$3.74 \times 10^3$	$1.80 \times 10^4$	221	$1.13 \times 10^3$	$5.47 \times 10^3$
	2	48.3	$3.72 \times 10^3$	$1.78 \times 10^4$	218	$1.02 \times 10^3$	$5.22 \times 10^3$
	3	48.2	$3.79 \times 10^3$	$1.84 \times 10^4$	221	$1.09 \times 10^3$	$5.30 \times 10^3$
	4	53.9	$3.82 \times 10^3$	$1.84 \times 10^4$	193	$1.09 \times 10^3$	$5.53 \times 10^3$
	5	52.7	$3.79 \times 10^3$	$1.81 \times 10^4$	210	$1.15 \times 10^3$	$5.40 \times 10^3$
	6	43.8	$3.76 \times 10^3$	$1.87 \times 10^4$	225	$1.19 \times 10^3$	$5.55 \times 10^3$
平均值 (mg/kg)		49.4	$3.77 \times 10^3$	$1.82 \times 10^4$	215	$1.11 \times 10^3$	$5.41 \times 10^3$
标准偏差 (mg/kg)		3.61	36.9	327	11.7	58.8	131.
相对标准偏差 (%)		8	1.0	1.8	6	6	2.4

表1.3-6 振荡萃取法精密度测试数据

验证单位：中科广化检测技术服务（深圳）有限公司

平行样品编号		固态和半固态样品			液态样品		
		试样 1	试样 2	试样 3	试样 1	试样 2	试样 3
测定结果 (mg/kg)	1	32.1	$3.03 \times 10^3$	$1.73 \times 10^4$	190	879	$4.13 \times 10^3$
	2	38.3	$3.92 \times 10^3$	$1.63 \times 10^4$	165	831	$4.00 \times 10^3$
	3	42.8	$3.34 \times 10^3$	$1.72 \times 10^4$	176	935	$3.86 \times 10^3$
	4	42.5	$3.12 \times 10^3$	$1.81 \times 10^4$	168	921	$4.19 \times 10^3$
	5	44.1	$3.01 \times 10^3$	$1.91 \times 10^4$	175	962	$4.34 \times 10^3$
	6	40.8	$3.89 \times 10^3$	$1.76 \times 10^4$	128	870	$4.46 \times 10^3$
平均值 (mg/kg)		40.1	$3.38 \times 10^3$	$1.76 \times 10^4$	167	900	$4.16 \times 10^3$
标准偏差 (mg/kg)		4.40	420	942	21.0	48.2	219
相对标准偏差 (%)		11	12	6	13	6	6

表1.3-7 超声萃取法精密度测试数据

验证单位：中科广化检测技术服务（深圳）有限公司

平行样品编号		固态和半固态样品		
		试样 1	试样 2	试样 3
测定结果 (mg/kg)	1	307	68	$9.02 \times 10^4$
	2	286	65	$9.80 \times 10^4$
	3	310	76	$8.17 \times 10^4$
	4	290	64	$9.19 \times 10^4$
	5	289	53	$8.37 \times 10^4$
	6	321	60	$8.82 \times 10^4$
平均值 (mg/kg)		300	64	$8.90 \times 10^4$
标准偏差 (mg/kg)		14.2	7.71	$5.88 \times 10^3$
相对标准偏差 (%)		5	12	7

表1.3-8 超声萃取法精密度测试数据

验证单位：广东维中检测技术有限公司

平行样品编号		固态和半固态样品		
		试样 1	试样 2	试样 3
测定结果 (mg/kg)	1	315	96	$9.64 \times 10^4$
	2	283	91.2	$9.75 \times 10^4$
	3	331	87.1	$1.01 \times 10^5$
	4	356	102	$1.08 \times 10^5$
	5	330	86.6	$9.76 \times 10^4$
	6	328	95.7	$1.10 \times 10^5$
平均值 (mg/kg)		324	93.1	$1.02 \times 10^5$
标准偏差 (mg/kg)		24.0	5.94	5858
相对标准偏差 (%)		8	7	6

表1.3-9 超声萃取法精密度测试数据

验证单位：广东建研环境监测股份有限公司

平行样品编号		固态和半固态样品		
		试样 1	试样 2	试样 3
测定结果 (mg/kg)	1	288	61	$8.10 \times 10^4$
	2	265	59	$8.27 \times 10^4$
	3	279	60	$8.37 \times 10^4$
	4	289	71	$8.47 \times 10^4$
	5	296	67	$7.92 \times 10^4$
	6	278	60	$8.08 \times 10^4$
平均值 (mg/kg)		282	63	$8.20 \times 10^4$
标准偏差 (mg/kg)		10.9	4.86	$2.05 \times 10^3$
相对标准偏差 (%)		4	8	2.5



表1.3-10 超声萃取法精密度测试数据

验证单位：广东国信环保技术有限公司

平行样品编号		固态和半固态样品		
		试样 1	试样 2	试样 3
测定结果 (mg/kg)	1	308	76	$7.03 \times 10^4$
	2	312	68	$9.20 \times 10^4$
	3	284	68	$9.62 \times 10^4$
	4	308	72	$8.05 \times 10^4$
	5	261	82	$9.91 \times 10^4$
	6	331	71	$8.79 \times 10^4$
平均值 (mg/kg)		301	73	$8.77 \times 10^4$
标准偏差 (mg/kg)		24.5	5.38	$1.07 \times 10^4$
相对标准偏差 (%)		9	8	13

表1.3-11 超声萃取法精密度测试数据

验证单位：广东恒睿环境检测股份有限公司

平行样品编号		固态和半固态样品		
		试样 1	试样 2	试样 3
测定结果 (mg/kg)	1	360	76	$7.04 \times 10^4$
	2	312	58	$8.04 \times 10^4$
	3	313	60	$7.48 \times 10^4$
	4	375	55	$7.60 \times 10^4$
	5	334	59	$7.25 \times 10^4$
	6	326	57	$7.34 \times 10^4$
平均值 (mg/kg)		337	61	$7.46 \times 10^4$
标准偏差 (mg/kg)		25.7	7.63	$3.44 \times 10^3$
相对标准偏差 (%)		8	13	5

表1.3-12 超声萃取法精密度测试数据

验证单位: 广东天鉴检测技术服务有限公司

平行样品编号		固态和半固态样品		
		试样 1	试样 2	试样 3
测定结果 (mg/kg)	1	298	73.2	$1.17 \times 10^5$
	2	313	76.1	$1.20 \times 10^5$
	3	313	69.7	$1.17 \times 10^5$
	4	325	75.8	$1.18 \times 10^5$
	5	331	72.3	$1.21 \times 10^5$
	6	334	81.0	$1.13 \times 10^5$
平均值 (mg/kg)		319	74.7	$1.18 \times 10^5$
标准偏差 (mg/kg)		13.5	3.9	2805
相对标准偏差 (%)		5	6	2.4

1.4 方法正确度测试数据

表1.4-1 振荡萃取法正确度测试数据

验证单位: 安徽实朴检测技术服务有限公司

平行样品编号		原样浓度 (mg/kg)	加标量 (mg/kg)	加标后测定浓度 (mg/kg)	回收率 (%)
低浓度 固态样 品	1	51.0	50.0	101	100
	2			101	99.4
	3			99.0	96.1
	4			99.2	96.5
	5			99.6	97.3
	6			97.4	92.8
中浓度 固态样 品	1	$3.84 \times 10^3$	$1.67 \times 10^3$	$5.26 \times 10^3$	85.0
	2			$5.23 \times 10^3$	83.2
	3			$5.26 \times 10^3$	85.0
	4			$5.30 \times 10^3$	87.4
	5			$5.40 \times 10^3$	93.4
	6			$5.07 \times 10^3$	73.7

平行样品编号		原样浓度 (mg/kg)	加标量 (mg/kg)	加标后测定浓度 (mg/kg)	回收率 (%)
高浓度 固态样 品	1	$1.88 \times 10^4$	$1.00 \times 10^4$	$2.90 \times 10^4$	102
	2			$2.86 \times 10^4$	98.0
	3			$2.87 \times 10^4$	99.0
	4			$2.82 \times 10^4$	94.0
	5			$2.75 \times 10^4$	87.0
	6			$2.73 \times 10^4$	85.0
低浓度 液态样 品	1	205	200	401	97.8
	2			399	97.2
	3			394	94.5
	4			392	93.6
	5			390	92.7
	6			395	94.8
中浓度 液态样 品	1	$1.18 \times 10^3$	$1.00 \times 10^3$	$2.13 \times 10^3$	95.0
	2			$2.12 \times 10^3$	94.0
	3			$2.12 \times 10^3$	94.0
	4			$2.07 \times 10^3$	89.0
	5			$2.06 \times 10^3$	88.0
	6			$2.05 \times 10^3$	87.0
高浓度 液态样 品	1	$5.60 \times 10^3$	$3.33 \times 10^3$	$8.95 \times 10^3$	102
	2			$8.91 \times 10^3$	100
	3			$8.70 \times 10^3$	93.9
	4			$8.67 \times 10^3$	93.0
	5			$8.67 \times 10^3$	93.0
	6			$8.50 \times 10^3$	87.9

表1.4-2 振荡萃取法正确度测试数据

验证单位：实朴检测技术（上海）股份有限公司

平行样品编号		原样浓度 (mg/kg)	加标量 (mg/kg)	加标后测定浓度 (mg/kg)	回收率 (%)
低浓度固 态样品	1	38.0	50.0	76.9	77.9
	2			80.4	84.9
	3			80.9	85.9
	4			78.2	80.5

平行样品编号		原样浓度 (mg/kg)	加标量 (mg/kg)	加标后测定浓度 (mg/kg)	回收率 (%)
	5			76.1	76.3
	6			76.8	77.7
中浓度固 态样品	1	$3.32 \times 10^3$	$1.67 \times 10^3$	$4.83 \times 10^3$	90.4
	2			$4.84 \times 10^3$	91.0
	3			$4.97 \times 10^3$	98.8
	4			$4.90 \times 10^3$	94.6
	5			$4.86 \times 10^3$	92.2
	6			$4.73 \times 10^3$	84.4
高浓度固 态样品	1	$1.60 \times 10^4$	$1.00 \times 10^4$	$2.51 \times 10^4$	91.0
	2			$2.56 \times 10^4$	96.0
	3			$2.50 \times 10^4$	90.0
	4			$2.55 \times 10^4$	95.0
	5			$2.46 \times 10^4$	86.0
	6			$2.50 \times 10^4$	90.0
低浓度液 态样品	1	206	200	404	99.2
	2			404	98.9
	3			404	99.1
	4			399	96.7
	5			400	97.0
	6			394	94.2
中浓度液 态样品	1	$1.18 \times 10^3$	$1.00 \times 10^3$	$2.10 \times 10^3$	92.0
	2			$2.12 \times 10^3$	94.0
	3			$2.12 \times 10^3$	94.0
	4			$2.12 \times 10^3$	94.0
	5			$2.15 \times 10^3$	97.0
	6			$2.15 \times 10^3$	97.0
高浓度液 态样品	1	$5.56 \times 10^3$	$3.33 \times 10^3$	$8.94 \times 10^3$	102
	2			$8.91 \times 10^3$	101
	3			$8.73 \times 10^3$	95.2
	4			$8.76 \times 10^3$	96.1
	5			$8.80 \times 10^3$	97.3
	6			$8.84 \times 10^3$	98.5

表1.4-3 振荡萃取法正确度测试数据

验证单位: 广东恒睿环境检测股份有限公司

平行样品编号		原样浓度 (mg/kg)	加标量 (mg/kg)	加标后测定浓度 (mg/kg)	回收率 (%)
低浓度 固态样 品	1	48.5	50.0	107	117
	2			104	111
	3			98.7	100
	4			101	106
	5			99.3	102
	6			101	104
中浓度 固态样 品	1	$3.74 \times 10^3$	$1.67 \times 10^3$	$5.25 \times 10^3$	90.4
	2			$5.24 \times 10^3$	89.8
	3			$5.44 \times 10^3$	102
	4			$5.44 \times 10^3$	102
	5			$5.13 \times 10^3$	83.2
	6			$5.67 \times 10^3$	116
高浓度 固态样 品	1	$1.70 \times 10^4$	$1.00 \times 10^4$	$2.59 \times 10^4$	89.0
	2			$2.36 \times 10^4$	66.0
	3			$2.59 \times 10^4$	89.0
	4			$2.63 \times 10^4$	93.0
	5			$2.38 \times 10^4$	68.0
	6			$2.72 \times 10^4$	102
低浓度 液态样 品	1	198	200	431	117
	2			416	109
	3			434	118
	4			417	109
	5			350	76.0
	6			353	77.5
中浓度 液态样 品	1	719	$1.00 \times 10^3$	$1.58 \times 10^3$	86.1
	2			$1.60 \times 10^3$	88.1
	3			$1.96 \times 10^3$	124
	4			$1.83 \times 10^3$	111
	5			$1.52 \times 10^3$	80.1
	6			$1.62 \times 10^3$	90.1

平行样品编号		原样浓度 (mg/kg)	加标量 (mg/kg)	加标后测定浓度 (mg/kg)	回收率 (%)
高浓度 液态样 品	1	$3.58 \times 10^3$	$3.33 \times 10^3$	$7.36 \times 10^3$	114
	2			$6.53 \times 10^3$	88.6
	3			$5.75 \times 10^3$	65.2
	4			$6.73 \times 10^3$	94.6
	5			$7.20 \times 10^3$	109
	6			$6.41 \times 10^3$	85.0

表1.4-4 振荡萃取法正确度测试数据

验证单位：广东建研环境监测股份有限公司

平行样品编号		原样浓度 (mg/kg)	加标量 (mg/kg)	加标后测定浓度 (mg/kg)	回收率 (%)
低浓度 固态样 品	1	44.0	50.0	96	104
	2			92	96.0
	3			95	102
	4			96	104
	5			85	82.0
	6			95	102
中浓度 固态样 品	1	$3.30 \times 10^3$	$1.67 \times 10^3$	$4.94 \times 10^3$	98.2
	2			$5.07 \times 10^3$	106
	3			$4.89 \times 10^3$	95.2
	4			$4.87 \times 10^3$	94.0
	5			$5.21 \times 10^3$	114
	6			$5.02 \times 10^3$	103
高浓度 固态样 品	1	$1.88 \times 10^4$	$1.00 \times 10^4$	$2.71 \times 10^4$	83.0
	2			$2.90 \times 10^4$	102
	3			$2.87 \times 10^4$	99.0
	4			$2.93 \times 10^4$	105
	5			$2.73 \times 10^4$	85.0
	6			$2.91 \times 10^4$	103
低浓度 液态样 品	1	222	200	424	101
	2			427	103
	3			410	94.0
	4			437	108

平行样品编号		原样浓度 (mg/kg)	加标量 (mg/kg)	加标后测定浓度 (mg/kg)	回收率 (%)
	5			461	120
	6			430	104
中浓度 液态样 品	1	$1.15 \times 10^3$	$1.00 \times 10^3$	$2.05 \times 10^3$	90.0
	2			$2.21 \times 10^3$	106
	3			$2.08 \times 10^3$	93.0
	4			$2.21 \times 10^3$	106
	5			$2.31 \times 10^3$	116
	6			$2.19 \times 10^3$	104
高浓度 液态样 品	1	$4.40 \times 10^3$	$3.33 \times 10^3$	$7.85 \times 10^3$	104
	2			$7.73 \times 10^3$	100
	3			$7.81 \times 10^3$	102
	4			$7.78 \times 10^3$	102
	5			$7.38 \times 10^3$	89.5
	6			$7.65 \times 10^3$	97.6

表1.4-5 振荡萃取法正确度测试数据

验证单位：广东国信环保技术有限公

司

平行样品编号		原样浓度 (mg/kg)	加标量 (mg/kg)	加标后测定浓度 (mg/kg)	回收率 (%)
低浓度 固态样 品	1	49.3	50.0	96.7	94.8
	2			97.5	96.4
	3			87.8	77.0
	4			89.0	79.4
	5			103.2	108
	6			92.1	85.6
中浓度 固态样 品	1	$3.74 \times 10^3$	$1.67 \times 10^3$	$5.36 \times 10^3$	97.0
	2			$5.35 \times 10^3$	96.4
	3			$5.14 \times 10^3$	83.8
	4			$5.19 \times 10^3$	86.8
	5			$4.94 \times 10^3$	71.9
	6			$4.98 \times 10^3$	74.3
高浓度	1	$1.80 \times 10^4$	$1.00 \times 10^4$	$2.76 \times 10^4$	96.0

平行样品编号		原样浓度 (mg/kg)	加标量 (mg/kg)	加标后测定浓度 (mg/kg)	回收率 (%)
固态样品	2			$2.61 \times 10^4$	81.0
	3			$2.58 \times 10^4$	78.0
	4			$2.51 \times 10^4$	71.0
	5			$2.54 \times 10^4$	74.0
	6			$2.74 \times 10^4$	94.0
低浓度液态样品	1	221	200	412	95.5
	2			401	90.0
	3			394	86.5
	4			383	81.0
	5			420	99.5
	6			402	90.5
中浓度液态样品	1	$1.13 \times 10^3$	$1.00 \times 10^3$	$2.00 \times 10^3$	87.0
	2			$1.95 \times 10^3$	82.0
	3			$1.94 \times 10^3$	81.0
	4			$1.92 \times 10^3$	79.0
	5			$2.00 \times 10^3$	87.0
	6			$1.97 \times 10^3$	84.0
高浓度液态样品	1	$5.47 \times 10^3$	$3.33 \times 10^3$	$9.32 \times 10^3$	116
	2			$9.02 \times 10^3$	107
	3			$8.63 \times 10^3$	94.9
	4			$8.57 \times 10^3$	93.1
	5			$7.86 \times 10^3$	71.8
	6			$8.89 \times 10^3$	103

表1.4-6 振荡萃取法正确度测试数据

验证单位：中科广化检测技术服务（深圳）有限公司

平行样品编号		原样浓度 (mg/kg)	加标量 (mg/kg)	加标后测定浓度 (mg/kg)	回收率 (%)
低浓度固态样品	1	40.1	50.0	81.0	81.8
	2			89.1	98.0
	3			85.6	91.0
	4			77.3	74.4
	5			91.1	102



平行样品 编号		原样浓度 (mg/kg)	加标量 (mg/kg)	加标后测定浓度 (mg/kg)	回收率 (%)
	6			86.8	93.4
中浓度 固态样 品	1	$3.38 \times 10^3$	$1.80 \times 10^3$	$4.87 \times 10^3$	82.8
	2			$4.69 \times 10^3$	72.8
	3			$4.76 \times 10^3$	76.7
	4			$4.67 \times 10^3$	71.7
	5			$5.18 \times 10^3$	100
	6			$4.77 \times 10^3$	77.2
高浓度 固态样 品	1	$1.76 \times 10^4$	$1.00 \times 10^4$	$2.57 \times 10^4$	81.0
	2			$2.48 \times 10^4$	72.0
	3			$2.48 \times 10^4$	72.0
	4			$2.81 \times 10^4$	105
	5			$2.62 \times 10^4$	86.0
	6			$2.71 \times 10^4$	95.0
低浓度 液态样 品	1	167	100	412	88.0
	2			401	72.0
	3			394	91.0
	4			383	87.0
	5			420	97.0
	6			402	83.0
中浓度 液态样 品	1	900	600	$1.48 \times 10^3$	96.7
	2			$1.50 \times 10^3$	100
	3			$1.36 \times 10^3$	76.7
	4			$1.37 \times 10^3$	78.3
	5			$1.39 \times 10^3$	81.7
	6			$1.39 \times 10^3$	81.7
高浓度 液态样 品	1	$4.17 \times 10^3$	$2.40 \times 10^3$	$6.08 \times 10^3$	79.6
	2			$6.84 \times 10^3$	111
	3			$6.72 \times 10^3$	106
	4			$6.21 \times 10^3$	85.0
	5			$6.43 \times 10^3$	94.2
	6			$5.92 \times 10^3$	72.9

表1.4-7 超声萃取法正确度测试数据

验证单位：中科广化检测技术服务（深圳）有限公司

平行样品 编号		原样浓度 (mg/kg)	加标量 ( $\mu\text{g}$ )	加标后测定浓度 (mg/kg)	回收率 (%)
低浓度 固态样 品	1	64	500	100	72.1
	2			116	105
	3			116	104
	4			112	96.9
	5			110	92.4
	6			104	80.5
中浓度 固态样 品	1	301	2000	753	113
	2			595	74.1
	3			663	91.8
	4			724	107
	5			660	90.3
	6			611	78.3
高浓度 固态样 品	1	$8.90 \times 10^4$	20000	$2.01 \times 10^5$	118
	2			$2.11 \times 10^5$	122
	3			$1.88 \times 10^5$	99.0
	4			$1.79 \times 10^5$	94.5
	5			$1.95 \times 10^5$	106
	6			$1.77 \times 10^5$	88.0

表1.4-8 超声萃取法正确度测试数据

验证单位：广东维中检测技术有限公司

平行样品 编号		原样浓度 (mg/kg)	加标量 ( $\mu\text{g}$ )	加标后测定浓度 (mg/kg)	回收率 (%)
低浓度 固态样 品	1	93.1	500	153	121
	2			162	118
	3			153	122
	4			150	116
	5			158	130
	6			158	110

平行样品 编号		原样浓度 (mg/kg)	加标量 ( $\mu$ g)	加标后测定浓度 (mg/kg)	回收率 (%)
中浓度 固态样 品	1	324	2000	770	112
	2			738	104
	3			781	115
	4			795	117
	5			789	120
	6			795	118
高浓度 固态样 品	1	$1.02 \times 10^5$	20000	$1.90 \times 10^5$	96.8
	2			$2.25 \times 10^5$	123
	3			$2.10 \times 10^5$	113
	4			$2.38 \times 10^5$	125
	5			$2.39 \times 10^5$	110
	6			$2.13 \times 10^5$	111

表1.4-9 超声萃取法正确度测试数据

验证单位: 广东建研环境监测股份有限公司

平行样品 编号		原样浓度 (mg/kg)	加标量 ( $\mu$ g)	加标后测定浓度 (mg/kg)	回收率 (%)
低浓度 固态样 品	1	63	500	104	82
	2			107	87
	3			105	84
	4			109	91
	5			116	106
	6			100	74
中浓度 固态样 品	1	282	2000	703	106
	2			616	84
	3			629	87
	4			725	111
	5			700	104
	6			678	100

平行样品 编号		原样浓度 (mg/kg)	加标量 ( $\mu\text{g}$ )	加标后测定浓度 (mg/kg)	回收率 (%)
高浓度 固态样 品	1	$8.20 \times 10^4$	20000	$1.20 \times 10^5$	89
	2			$1.12 \times 10^5$	76
	3			$1.15 \times 10^5$	81
	4			$1.16 \times 10^5$	85
	5			$1.12 \times 10^5$	75
	6			$1.15 \times 10^5$	81

表1.4-10 超声萃取法正确度测试数据

验证单位：广东国信环保技术有限公司

平行样品 编号		原样浓度 (mg/kg)	加标量 ( $\mu\text{g}$ )	加标后测定浓度 (mg/kg)	回收率 (%)
低浓度 固态样 品	1	73	500	115	78
	2			135	117
	3			113	73
	4			129	105
	5			136	120
	6			123	94
中浓度 固态样 品	1	301	2000	620	78
	2			556	62
	3			752	111
	4			692	96
	5			644	84
	6			772	116
高浓度 固态样 品	1	$8.77 \times 10^4$	20000	$1.82 \times 10^5$	112
	2			$1.91 \times 10^5$	121
	3			$1.71 \times 10^5$	101
	4			$1.94 \times 10^5$	124
	5			$1.44 \times 10^5$	74
	6			$1.34 \times 10^5$	64

表1.4-11 超声萃取法正确度测试数据

验证单位: 广东恒睿环境检测股份有限公司

平行样品 编号		原样浓度 (mg/kg)	加标量 ( $\mu\text{g}$ )	加标后测定浓度 (mg/kg)	回收率 (%)
低浓度 固态样 品	1	61.0	500	171	116.
	2			197	124
	3			181	116
	4			121	65.4
	5			145	86.9
	6			148	83.9
中浓度 固态样 品	1	337	2000	697	77.9
	2			587	65.5
	3			560	63.3
	4			635	68.4
	5			641	70.1
	6			806	95.9
高浓度 固态样 品	1	$7.46 \times 10^4$	20000	$1.12 \times 10^5$	89.8
	2			$1.22 \times 10^5$	119
	3			$1.11 \times 10^5$	92.8
	4			$1.35 \times 10^5$	139
	5			$1.03 \times 10^5$	76.7
	6			$1.20 \times 10^5$	120

表1.4-12 超声萃取法正确度测试数据

验证单位: 广东天鉴检测技术服务有限公司

平行样品 编号		原样浓度 (mg/kg)	加标量 ( $\mu\text{g}$ )	加标后测定浓度 (mg/kg)	回收率 (%)
低浓度 固态样 品	1	74.7	500	124	103
	2			115	77.9
	3			121	103
	4			113	74.3
	5			117	89.7
	6			114	66.5

平行样品 编号		原样浓度 (mg/kg)	加标量 ( $\mu\text{g}$ )	加标后测定浓度 (mg/kg)	回收率 (%)
中浓度 固态样 品	1	319	2000	680	96.2
	2			667	89.5
	3			650	84.7
	4			667	85.8
	5			636	76.9
	6			656	81.8
高浓度 固态样 品	1	$1.18 \times 10^5$	20000	$2.25 \times 10^5$	114
	2			$2.46 \times 10^5$	126
	3			$2.19 \times 10^5$	113
	4			$2.32 \times 10^5$	120
	5			$2.37 \times 10^5$	116
	6			$2.14 \times 10^5$	111

## 2 方法验证数据汇总

### 2.1 方法检出限和测定下限数据汇总

六家实验室测定的《固体废物 可提取性石油烃总量的测定 红外分光光度法》检出限数据汇总结果见表 2.1-1、表 2.1-2 和表 2.1-3。

表2.1-1 空白加标实验方法检出限、测定下限汇总表

单位名称	固态和半固态试样		液态试样	
	检出限 (mg/kg)	测定下限 (mg/kg)	检出限 (mg/kg)	测定下限 (mg/kg)
安徽实朴检测技术服务有 限公司	4	16	4	16
实朴检测技术(上海)股份 有限公司	4	16	4	16
广东恒睿环境检测股份有 限公司	3	12	3	12
广东建研环境监测股份有 限公司	2	8	2	8
广东国信环保技术有限公 司	2	8	1	4
中科广化检测技术服务(深 圳)有限公司	2	8	2	8

结论：当固态和半固态样品量为 10 g，提取液定容体积为 50 mL 时，六家实验室测定的方法检出限在 2 mg/kg~4 mg/kg 之间，测定下限在 8 mg/kg~

16mg/kg 之间。当液态样品量为 10 g，提取液定容体积为 50 mL 时，六家实验室测定的方法检出限在 1 mg/kg~4 mg/kg 之间，测定下限在 4 mg/kg~16mg/kg 之间。

表2.1-3 低浓度固态样品方法检出限和测定下限汇总

单位名称	振荡法固态样品		超声法固态样品	
	检出限 (mg/kg)	测定下限 (mg/kg)	检出限 (mg/kg)	测定下限 (mg/kg)
广东恒睿环境检测股份有限公司	7	28	6	24
广东建研环境监测股份有限公司	7	28	5	20
广东国信环保技术有限公司	8	32	5	20
广东维中检测技术有限公司	9	36	3	12
广东天鉴检测技术服务有限公司	4	16	5	20
中科广化检测技术服务（深圳）有限公司	2	8	2	8

结论：当固态和半固态样品量为 10 g，提取液定容体积为 50 mL 时，六家实验室测定的方法检出限在 2 mg/kg~9 mg/kg 之间，测定下限在 8mg/kg~36mg/kg 之间，均低于主编单位检出限方法验证数据，因此，本方法确定固态和半固态类型试样检出限为 10mg/kg，测定下限为 40 mg/kg。

表 2.1-3 低浓度液态样品方法检出限和测定下限汇总

单位名称	液态样品	
	检出限 (mg/kg)	测定下限 (mg/kg)
广东恒睿环境检测股份有限公司	5	20
广东建研环境监测股份有限公司	5	20
广东国信环保技术有限公司	5	20
广东维中检测技术有限公司	6	24
广东天鉴检测技术服务有限公司	4	16
中科广化检测技术服务（深圳）有限公司	2	8

结论：当液态样品量为 10 g，提取液定容体积为 50 mL 时，六家实验室测定的方法检出限在 2 mg/kg~6 mg/kg 之间，测定下限在 8 mg/kg~24mg/kg 之间，均低主编单位检出限方法验证数据，因此，本方法确定液态类型试样检出限为 29 mg/kg，测定下限为 116 mg/kg。

## 2.2 方法精密度数据汇总

六家实验室测定的《固体废物 可提取石油烃总量的测定 红外分光光度法》精密度数据汇总结果见表 2.2-1 和表 2.2-2。

表 2.2-1 振荡萃取法固态和半固态样品精密度测试数据汇总表

实验室 编号	试样 1			试样 2			试样 3		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$
1	51.0	1.58	4	$3.84 \times 10^3$	67.7	1.8	$1.88 \times 10^4$	356	1.9
2	38.0	1.38	4	$3.32 \times 10^3$	103	4	$1.60 \times 10^4$	367	2.3
3	48.5	4.97	10	$3.74 \times 10^3$	295	8	$1.70 \times 10^4$	1440	9
4	44.0	2.48	6	$3.30 \times 10^3$	158	5	$1.88 \times 10^4$	1266	7
5	49.4	3.61	8	$3.77 \times 10^3$	36.9	1.0	$1.82 \times 10^4$	327	1.8
6	40.1	4.40	11	$3.38 \times 10^3$	420	12	$1.76 \times 10^4$	942	6
$\bar{x}$	45.2			$3.56 \times 10^3$			$1.77 \times 10^4$		
$S'$	5.32			250			1100		
$RSD'$	12			8			7		
重复性限 $r$ (mg/kg)	9.4			631			$2.54 \times 10^3$		
再现性限 $R$ (mg/kg)	17.2			893			$3.86 \times 10^3$		

结论：六家实验室对振荡萃取法固态和半固态 3 个含量水平的统一固体废物样品进行测定，实验室内相对标准偏差 4%~11%、1.0%~12%和 1.8%~9%；实验室内相对标准偏差分别为 12%、8%和 7%；重复性限  $r$  分别为 9.4 mg/kg、631 mg/kg 和  $2.54 \times 10^3$  mg/kg；再现性限  $R$  分别为 17.2 mg/kg、893mg/kg 和  $3.86 \times 10^3$  mg/kg。

表 2.2-2 超声萃取法固态和半固态样品精密度测试数据汇总表

实验室 编号	试样 1			试样 2			试样 3		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$
6	300	14.2	5	64.0	7.71	12	$8.90 \times 10^4$	5880	7
7	324	24.0	8	93.1	5.94	7	$1.02 \times 10^5$	5858	6



实验室 编号	试样 1			试样 2			试样 3		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$
4	282	10.9	4	63.0	4.86	8	$8.20 \times 10^4$	2050	2.5
5	301	24.5	9	73.0	5.38	8	$8.77 \times 10^4$	10700	13
3	337	25.7	8	61.0	7.63	13	$7.46 \times 10^4$	3440	5
8	319	13.5	5	74.7	3.9	6	$1.18 \times 10^5$	2805	2.4
$\bar{x}$	311			71.5			$9.22 \times 10^4$		
$S'$	19.8			12.0			$1.55 \times 10^4$		
$RSD'$	6			17			17		
重复性限 $r$ (mg/kg)	55.3			17.0			$1.65 \times 10^4$		
再现性限 $R$ (mg/kg)	78.2			37.0			$4.65 \times 10^4$		

结论：六家实验室对超声萃取法固态和半固态 3 个含量水平的统一固体废物样品进行测定，实验室内相对标准偏差 4%~9%、7%~13%和 2.4%~13%；实验室间相对标准偏差分别为 6%、17%和 17%；重复性限  $r$  分别为 55.3 mg/kg、17.0 mg/kg 和  $1.65 \times 10^4$  mg/kg；再现性限  $R$  分别为 78.2 mg/kg、37.0 mg/kg 和  $4.65 \times 10^4$  mg/kg。

表 2.2-3 液态样品精密度测试数据汇总表

实验室 编号	试样 1			试样 2			试样 3		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$
1	205	4.54	2.2	$1.18 \times 10^3$	36.7	4	$5.60 \times 10^3$	71.5	1.3
2	206	4.04	2.0	$1.18 \times 10^3$	25.9	2.3	$5.56 \times 10^3$	51.2	1.0
3	198	13.4	7	719	57.2	8	$3.58 \times 10^3$	194	6
4	222	33.8	15	$1.15 \times 10^3$	30.1	2.6	$4.40 \times 10^3$	71.5	1.6
5	215	11.7	6	$1.11 \times 10^3$	58.8	6	$5.41 \times 10^3$	131	2.4
6	167	21.0	13	900	48.2	6	$4.16 \times 10^3$	219	6
$\bar{x}$	202			$1.04 \times 10^3$			$4.78 \times 10^3$		

$S'$	19.2	189	854
$RSD'$	10	18	18
重复性限 $r$ (mg/kg)	50.3	125	389
再现性限 $R$ (mg/kg)	70.6	541	$2.42 \times 10^3$

结论：六家实验室对液态 3 个含量水平统一的固体废物样品进行测定，实验室内相对标准偏差 2.0%~15%、2.3%~8%和 1.0%~6%；实验室间相对标准偏差分别为 10%、18%和 18%；重复性限  $r$  分别为 50.3 mg/kg、125 mg/kg 和 389 mg/kg；再现性限  $R$  分别为 70.6 mg/kg、541 mg/kg 和  $2.42 \times 10^3$  mg/kg。

### 2.3 方法正确度数据汇总

六家实验室测定的《固体废物 可提取石油烃总量的测定 红外分光光度法》正确度数据汇总结果见表 2.3-1。

表 2.3-1 实际样品加标测试数据汇总表

实验室编号	振荡萃取法固态和半固态样品			液态样品		
	试样 1	试样 2	试样 3	试样 1	试样 2	试样 3
	$P_i$ (%)	$P_i$ (%)	$P_i$ (%)	$P_i$ (%)	$P_i$ (%)	$P_i$ (%)
1	97.0	84.6	94.2	95.1	91.2	95.0
2	80.5	91.9	91.3	97.5	94.7	98.4
3	107	97.2	84.5	101	96.6	92.7
4	98.3	102	96.2	105	102	99.2
5	90.2	85.0	82.3	90.5	83.3	97.6
6	90.1	80.2	85.2	86.3	85.8	91.4
平均值 $\bar{P}$ (%)	93.8	90.2	89.0	95.9	92.3	95.7
标准偏差 $S_{\bar{P}}$ (%)	9.0	8.4	5.7	6.8	7.0	3.2
$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$	93.8 $\pm$ 18.0	90.2 $\pm$ 16.8	89.0 $\pm$ 11.4	95.9 $\pm$ 13.6	92.3 $\pm$ 14.0	95.7 $\pm$ 6.4

结论 1：六家实验室分别对振荡萃取法固态和半固态 3 个含量水平统一的固体废物样品进行加标测定，加标回收率范围分别为：80.5%~107%、80.2%~102%和 82.3%~96.2%；加标回收率最终值分别为：(93.8 $\pm$ 18.0)%、(90.2 $\pm$ 16.8)%和 (89.0 $\pm$ 11.4)%。

结论 2：六家实验室分别对液态 3 个含量水平统一的固体废物样品进行加标测定，加标回收率范围分别为：86.3%~105%、83.3%~102%和 91.4%~99.2%；加标回收率最终值分别为：(95.9±13.6)%、(92.3±14.0)%和(95.7±6.4)%。

表 2.3-2 超声萃取法实际样品加标测试数据汇总表

实验室编号	超声萃取法固态和半固态样品		
	试样 1	试样 2	试样 3
	$P_i$ (%)	$P_i$ (%)	$P_i$ (%)
6	92.4	91.8	104
7	114	120	113
4	98.7	87.3	81.2
5	91.2	97.8	99.3
3	73.5	98.7	106
8	85.8	85.7	117
平均值 $\bar{P}$ (%)	92.6	96.9	103
标准偏差 $S_{\bar{P}}$ (%)	13.5	12.5	12.6
$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$	92.6±27.0	96.9±25.0	103±25.2

结论：六家实验室分别对超声萃取法固态和半固态 3 个含量水平统一的固体废物样品进行加标测定，加标回收率范围分别为：73.5%~114%、85.7%~120%和 81.2%~113%；加标回收率最终值分别为：(92.6±27.0)%、(96.9±25.0)%和(103±25.2)%。

### 3 方法验证结论

(1) 本标准在进行数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。

(2) 当固态和半固态样品量为 10.0g，提取液定容体积为 50 mL 时，空白加标实验方法检出限为 4 mg/kg，测定下限为 16 mg/kg。低浓度样品实验方法检出限为 10 mg/kg，测定下限为 40 mg/kg。当液态样品量为 10.0 g，提取液定容体积为 50 mL 时，空白加标实验方法检出限为 4 mg/kg，测定下限为 16 mg/kg。低浓度样品实验方法检出限为 29 mg/kg，测定下限为 116mg/kg。

(3) 六家实验室对振荡萃取法固态和半固态 3 个含量水平的统一固体废物样品进行测定，实验室内相对标准偏差 4%~11%、1.0%~12%和 1.8%~9%；实验室间相对

标准偏差分别为 12%、8%和 7%；重复性限  $r$  分别为 9.4 mg/kg、631 mg/kg 和  $2.54 \times 10^3$  mg/kg；再现性限  $R$  分别为 17.2 mg/kg、893 mg/kg 和  $3.86 \times 10^3$  mg/kg。

(4) 六家实验室对超声萃取法固态和半固态 3 个含量水平的统一固体废物样品进行测定，实验室内相对标准偏差 4%~9%、7%~13%和 2.4%~13%；实验室间相对标准偏差分别为 6%、17%和 17%；重复性限  $r$  分别为 55.3 mg/kg、17.0 mg/kg 和  $1.65 \times 10^4$  mg/kg；再现性限  $R$  分别为 78.2 mg/kg、37.0 mg/kg 和  $4.65 \times 10^4$  mg/kg。

(5) 六家实验室对液态 3 个含量水平统一的固体废物样品进行测定，实验室内相对标准偏差 2.0%~15%、2.3%~8%和 1.0%~6%；实验室间相对标准偏差分别为 10%、18%和 18%；重复性限  $r$  分别为 50.3 mg/kg、125 mg/kg 和 389 mg/kg；再现性限  $R$  分别为 70.6 mg/kg、541 mg/kg 和  $2.42 \times 10^3$  mg/kg。

(6) 六家实验室分别对振荡萃取法固态和半固态 3 个含量水平统一的固体废物样品进行加标测定，加标回收率范围分别为：80.5%~107%、80.2%~102%和 82.3%~96.2%；加标回收率最终值分别为：(93.8±18.0)%、(90.2±16.8)%和 (89.0±11.4)%。

(7) 六家实验室分别对超声萃取法固态和半固态 3 个含量水平统一的固体废物样品进行加标测定，加标回收率范围分别为：73.5%~114%、85.7%~120%和 81.2%~113%；加标回收率最终值分别为：(92.6±27.0)%、(96.9±25.0)%和 (103±25.2)%。

(8) 六家实验室分别对液态 3 个含量水平统一的固体废物样品进行加标测定，加标回收率范围分别为：86.3%~105%、83.3%~102%和 91.4%~99.2%；加标回收率最终值分别为：(95.9±13.6)%、(92.3±14.0)%和 (95.7±6.4)%。

(9) 该方法具有较好的重复性和再现性，方法各项特性指标达到预期要求。