

《固体废物 丙烯醛、丙烯腈和乙腈的测定
顶空-气相色谱法》
(征求意见稿)

编制说明

《固体废物 丙烯醛、丙烯腈和乙腈的测定 顶空-气相色谱法》

编制组

二〇一五年十月

项目名称：固体废物 丙烯醛、丙烯腈和乙腈的测定 顶空-气相色谱法

项目统一编号：1096

承担单位：扬州市环境监测中心站

编制组主要成员：姜燕、陈谊、童桂凤、彭涛、袁静、杨丽莉、易睿、王亚林、冷俊、高娟、鲁宝权

标准所技术管理负责人：朱静、王海燕

标准处项目负责人：张朔

目 录

| | | |
|----------|-----------------------------|-----------|
| 1 | 项目背景..... | 1 |
| 1.1 | 任务来源..... | 1 |
| 1.2 | 工作过程..... | 1 |
| 2 | 标准修订的必要性分析..... | 2 |
| 2.1 | 固体废物中的丙烯醛、丙烯腈和乙腈的环境危害 | 2 |
| 2.2 | 相关环保标准和环保工作的需要 | 3 |
| 3 | 国内外相关分析方法研究..... | 4 |
| 3.1 | 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究 | 4 |
| 3.2 | 国内相关分析方法研究 | 7 |
| 3.3 | 文献方法 | 8 |
| 3.4 | 与本标准的关系 | 8 |
| 4 | 标准制定的基本原则和技术路线..... | 9 |
| 4.1 | 标准制定的基本原则 | 9 |
| 4.2 | 标准制定的技术路线 | 9 |
| 5 | 方法研究报告..... | 9 |
| 5.1 | 方法研究的目标 | 9 |
| 5.2 | 方法原理 | 10 |
| 5.3 | 规范性引用文件 | 10 |
| 5.4 | 试剂和材料 | 10 |
| 5.5 | 仪器和设备 | 11 |
| 5.6 | 样品 | 11 |
| 5.7 | 分析步骤 | 11 |
| 5.8 | 结果计算与表示 | 14 |
| 5.9 | 检出限和测定下限 | 14 |
| 5.10 | 精密度和准确度 | 15 |
| 5.11 | 质量保证和质量控制 | 18 |
| 6 | 方法验证..... | 19 |
| 6.1 | 方法验证方案 | 19 |
| 6.2 | 方法验证过程 | 20 |
| 6.3 | 方法验证数据取舍 | 21 |
| 7 | 与开题报告的差异性说明..... | 21 |
| 8 | 标准实施建议..... | 22 |
| 9 | 参考文献..... | 22 |
| | 方法验证报告..... | 23 |

《固体废物 丙烯醛、丙烯腈和乙腈的测定 顶空-气相色谱法》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2008 年，环境保护部办公厅下发《关于开展 2008 年度国家环境保护标准制订项目工作的通知》（环办函〔2008〕44 号），下达了《固体废物 丙烯醛、丙烯腈和乙腈测定 气相色谱-氢火焰检测器法》标准制修订项目，项目统一编号为 1096。由扬州市环境监测中心站承担该标准的制订工作。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

2008 年，扬州市环境监测中心站接到制订《固体废物 丙烯醛、丙烯腈和乙腈测定 气相色谱-氢火焰检测器法》的任务后，成立了标准编制组，小组成员中包括有从事多年顶空-气相色谱法测定挥发性有机物分析工作的同志，也包括目前从事该项目分析的同事。

1.2.2 查询国内外相关标准和文献资料

2009 年 6 月-2010 年 12 月，根据国家环保标准制修订工作管理办法的相关规定，查阅国内外相关标准规范及文献资料，了解国内外相关分析方法进展、相关质量标准及排放标准。

1.2.3 编制开题报告和标准文本初稿

2011 年 1 月-2013 年 6 月，标准编制组按照计划任务书的要求，按照制定标准的要求，参考相关文献优化方法前处理条件、仪器条件的确定和方法精密度、准确度及检出限的测定等大量的实验研究，确定最佳实验条件。编制了标准开题报告和标准文本草案。

1.2.4 组织专家论证会

2013 年 7 月，在北京组织专家论证，论证委员会通过了该标准的开题论证。提出了具体修改意见和建议：将标准名称改为《固体废物 丙烯醛、丙烯腈和乙腈的测定 顶空-气相色谱法》；注意与《固体废物 挥发性有机物的测定 顶空/气相色谱-质谱法》(HJ643-2013)的衔接；按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)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）的要求开展实验、验证和标准征求意见稿的编制工作。

1.2.5 落实专家论证意见，深入开展方法试验

2013 年 8 月- 2014 年 10 月，结合开题论证意见，进一步优化实验条件，为开展实验室方法验证工作做准备。修改完善《固体废物 丙烯醛、丙烯腈和乙腈的测定 顶空-气相色谱法》标准文本。

1.2.6 方法验证工作

2014 年 11 月-2015 年 4 月，组织了 6 家有资质的实验室进行方法验证，6 家实验室都具备了分析固体废物中丙烯醛、丙烯腈和乙腈的仪器设备和相应的前处理设备。于 2015 年 5 月收回了全部的验证报告，在此基础上进行了数据的汇总和分析整理工作，并编写完成了《固体废物 丙烯醛、丙烯腈和乙腈的测定 顶空-气相色谱法》验证汇总报告。

1.2.7 编写标准征求意见稿和编制说明

2015 年 5 月，编写《固体废物 丙烯醛、丙烯腈和乙腈的测定 顶空-气相色谱法》的征求意见稿及征求意见稿编制说明。

1.2.8 组织征求意见稿研讨会

2015 年 7 月，组织专家在北京召开征求意见稿研讨会，研讨会指出：1、在编制说明中补充国内外相关分析方法的文献、用于方法验证的固体废物样品信息以及含目标化合物实际样品的实验室内验证数据；2、在标准文本中增加引用文件 HJ/T300、基体改性剂和标准溶液的保存时间，增加辅助定性色谱柱，在分析步骤中增加样品定性分析内容，修改完善计算公式，按空白、校准、精密度和准确度顺序修改质量保证与控制内容，并增加空白加标的控制指标；3、按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本进行编辑性修改。

1.2.9 修改完善征求意见稿和编制说明

2015 年 8 月，结合征求意见稿研讨会意见，补充实验数据，修改完善《固体废物 丙烯醛、丙烯腈和乙腈的测定 顶空-气相色谱法》征求意见稿和编制说明。

2 标准修订的必要性分析

2.1 固体废物中的丙烯醛、丙烯腈和乙腈的环境危害

2.1.1 固体废物的概念

2005 年 4 月 1 日实施的《中华人民共和国固体废物污染防治法》中对固体废物的定义为：固体废物，是指在生产建设、日常生活和其他活动中产生的污染环境的固态半固态废弃物。这里所说的生产建设、不是具体的某个建设工程项目建设，而是指国民经济建设而言的生产及建设活动，是一个大范围的概念；这里所说日常生活是指人们衣食住行等一切活动，也包括社会服务与社会保障等活动；这里所说的其他活动，主要是指商业、医院、大专院校、科研单位、文体活动等非生产性的，又不属于日常生活活动范畴的正常活动。固体废弃物一词中“废弃”具有鲜明的时间和空间特征。从时间而言，它仅仅相对于目前的科学技术和经济条件，随着科学技术的发展，矿物资源的日趋枯竭，生物资源之后于人类需求，昨日的废弃物势必又将成为明日的资源。从空间角度而言，废弃物仅仅相对于某一过程或某一方面没有使用价值，而并非在一切过程或一切方面都没有使用价值。

2.1.2 丙烯醛、丙烯腈和乙腈的基本理化性质及环境危害

丙烯醛：无色或淡黄色易挥发不稳定液体，有恶臭；熔点-87.7℃，沸点52.5℃，相对密度0.84（水=1），相对蒸汽密度1.94（空气=1）；分子式C₃H₄O，分子量56.06；易溶于水、乙醇、乙醚、石蜡烃（正己烷、正辛烷、环戊烷）、甲苯、二甲苯、氯仿、甲醇、乙二醚、乙醛、丙酮、乙酸、丙烯酸和乙酸乙酯等多数有机溶剂。丙烯醛用于生产农药杀虫剂吡虫啉、医药抗肿瘤药二溴丙醛、饲料添加剂蛋氨酸、杀菌剂戊二醛等化学品。丙烯醛经氧化可生产丙烯酸，进一步合成丙烯酸酯，可还原成丙醇，是合成甘油、香料及医药烯丙基硫脲、异硫氢酸烯丙酯的重要中间体，为合成树脂工业的重要原料之一，也大量用于有机合成与药物合成。丙烯醛常温下为无色透明液体，具有强烈的刺激性，其蒸汽有强烈的催泪性，吸入会损害呼吸道，出现咽喉炎、胸部压迫感、支气管炎；大量吸入可致肺炎、肺水肿，可致休克、肾炎及心力衰竭，可致死；液体及蒸气损害眼睛，接触皮肤可致灼伤；口服可引起口腔及胃刺激或灼伤。

丙烯腈：常温下无色易燃易挥发液体，有桃仁气味；微溶于水，其低浓度水溶液很不稳定，易溶于多数有机溶剂；密度0.81（水=1），熔点-82℃，沸点77.3℃。丙烯腈的蒸汽与空气可形成爆炸性混合物，遇明火、高热易燃烧，并放出有毒气体；与氧化剂、强酸、强碱、胺类、溴反应剧烈。工业上丙烯腈主要用于腈纶纤维、丁腈橡胶、ABS工程塑料及丙烯酸酯、丙烯酸树脂的制造等。丙烯腈属于高毒类，可由吸入、食入、经皮吸收等途径进入人体，引起急性中毒和慢性中毒。

乙腈：无色易燃液体，有刺激性气味；与水混溶，溶于醇等多数有机溶剂；密度0.79（水=1），熔点-45.7℃，沸点81.1℃。易燃，其蒸汽与空气可形成爆炸性混合物，遇明火、高热或与氧化剂接触，有引起燃烧爆炸的危险。乙腈最主要的用途是作溶剂，如作为抽提丁二烯的溶剂，合成纤维的溶剂和某些特殊涂料的溶剂。在石油工业中用于从石油烃中除去焦油、酚等物质的溶剂。在油脂工业中用作从动植物油中抽提脂肪酸的溶剂，在医药上用于甾族类药物的再结晶的反应介质。乙腈可通过多种方式进入人体产生急性中毒，其主要症状为衰弱、无力、面色灰白、恶心、呕吐、腹痛、腹泻、胸闷、胸痛；严重者呼吸及循环系统紊乱，呼吸浅、慢而不规则，血压下降，脉搏细而慢，体温下降，阵发性抽搐，昏迷，可有尿频、蛋白尿等。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

丙烯醛、丙烯腈和乙腈的环境质量标准与排放标准见表1。

目前我国没有固体废物中丙烯醛、丙烯腈和乙腈的相关监测标准。考虑到丙烯醛、丙烯腈和乙腈的毒性及环境特性，为了更好地满足环境管理发展的需要，有必要制定相应的固体废物中丙烯醛、丙烯腈和乙腈监测方法，开展相关的监测研究。

表 1 丙烯醛、丙烯腈和乙腈的环境质量标准与排放标准一览表

| 化合物 | 标准代号 | 标准名称 | 控制限值 |
|-----|----------------|------------------------|---|
| 丙烯醛 | GBZ 2.1-2007 | 《工作场所有害因素职业接触限值化学有害因素》 | 0.3 mg/m ³ |
| | GB 5048-92 | 《农田灌溉水质标准》 | 0.5 mg/L |
| | GB 3838-2002 | 《地表水环境质量标准》 | 0.1 mg/L |
| | HJ 336-2006 | 《食用农产品产地环境质量评价标准》 | 0.5 mg/L |
| 丙烯腈 | GBZ 2.1-2007 | 《工作场所有害因素职业接触限值化学有害因素》 | 时间加权平均容许浓度 1 mg/m ³ ； 短时间接触容许浓度 2 mg/m ³ |
| | GB 3838-2002 | 《地表水环境质量标准》 | 0.1 mg/L |
| | GB 8978-1996 | 《污水综合排放标准》 | 一级：2.0 mg/L、二级：5.0 mg/L、 三级：5.0 mg/L |
| | GB 5085.3-2007 | 《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》 | 浸出液：20 mg/L |
| 乙腈 | GBZ 2.1-2007 | 《工作场所有害因素职业接触限值化学有害因素》 | 时间加权平均容许浓度 30 mg/m ³ |
| | GB 5085.3-2007 | 《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》 | 浸出液：20 mg/L |

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

ISO 采用吹扫捕集测定土壤、沉积物中的挥发性有机物（ISO15009-2002）；美国环保署 EPA3000、5000 系列中给出了测定有机物的样品前处理方法，并指出了适用范围包括水、土壤或沉积物、固体废物、有机溶剂、空气和含油废物。主要有：溶剂萃取并直接进样（EPA3540、3550、3580）、顶空分析（EPA5021）、吹扫捕集（EPA5030）、密闭系统吹扫捕集（EPA5035）；美国环保署 EPA1311 毒性浸出程序给出了固体废物部分有机物的浸出前处理方法。EPA8000 系列给出了测定方法，其中 EPA8030 为测定丙烯腈、丙烯醛和乙腈的气相色谱法，采用程序升温分离有机化合物，用 FID 检测器检测。

3.1.1 EPA1311 方法主要内容

适用范围：检测液体废物、固体废物和多相废物中有机和无机物的迁移率而设计的方法。对废物进行各种成分总分析，若废物中不含目标化合物，或虽然含有目标化合物但是浓度很低，含量不可能超标，则不需要进行浸出毒性分析。

若分析任意一份毒性特征浸出提取的液体表明，某种受控化合物的浓度是如此之高，即使被提取液中的其他组分稀释了，其浓度仍高于该物质的标准限定浓度，则该废物为危险废物，且该废物的提取也中的其他成分不需要分析。

若分析用瓶提取器提取的液体发现，某种受控挥发性目标化合物的浓度高于该化合物的限定标准，则该废物为危险废物且不需要进行 ZHE 浸提分析。可是瓶提取器提取的液体分析结果不能说明挥发性化合物的浓度低于限定标准值。

方法原理：对于干基质<0.5%的液体废物，用 0.6-0.8 μm 的玻璃纤维滤膜过滤后的废物即定义为 TCLP 提取液。如果废物的初始液相和废物提取液相溶，则将 2 种液体合并一起分析；若不相容，则不同液相单独分析，最终浓度是各相浓度的加权平均浓度。

样品采集和制备：采集的样品应装入有聚四氟乙烯隔膜的加盖小瓶中。样品只能在提取前立即打开。

样品保存：在 4 $^{\circ}\text{C}$ 下保存。做有机分析的提取液或部分提取液不能接触空气（即，零顶空）以防损失。

在提取前需要取至少 100 g 废物进行预评估。预评估的内容包括：确定固相的百分率；确定废物中是否含有可忽略的固体及其过滤后的提取液；确定提取剂。

样品的制备：在零顶空提取容器中加入一定量的样品（<25 g），加入提取液的量等于加入固相重量的 20 倍。废物、初始液相或提取液是不允许过长时间暴露在空气当中的。对这些物质的任何操作都要在低温（4 $^{\circ}\text{C}$ ）下进行以减少挥发物的损失。得到提取液后，立即分析。

EPA1311 方法中规定的样品分析方法：使用 EPA8000 系列的适用方法进行分析。

3.1.2 EPA5021 方法主要内容

适用范围：是平衡顶空的前处理方法，适用于土壤、沉积物和固废中挥发性有机物的气相色谱法或气相色谱-质谱法。此方法不包含丙烯醛、丙烯腈和乙腈三种化合物，但是方法中注明了其他挥发性有机物通过验证也可以使用该方法。

样品采集和制备：方法规定测定样品为鲜样，每个监测点位采集3~4个平行样品，每个样品采样量为2.0 g，另外采集一瓶样品用于水分测定和高浓度样品测定（如果需要）。

样品保存：在 4 $^{\circ}\text{C}$ 下保存。样品必须保存在无有机溶剂蒸汽的地方。所有样品必须在采集样品 14 天之内分析。

基体改性剂不适用于含有机碳成分的样品，会导致回收率降低。基体改性剂的作用是通过调节 pH，减少脱卤化氢反应，消除分析物的生物降解，减少顶空时蒸汽中分析物质的损失。

3.1.3 EPA 5031 方法主要内容

适用范围：该方法规定用共沸蒸馏法测定不可吹扫的水溶性挥发性有机物，如丙烯腈、乙腈等挥发性有机物，但不包含丙烯醛，适用于水样及土壤浸出液。目标化合物可用气质联用法（EPA 8260）测定，也可用气相色谱-火焰离子化检测器法（EPA 8015）测定。

该方法土壤取样量为 5 g，采用 EPA 8260 分析时，丙烯腈的平均回收率在 50% 以下，多次测定的相对标准偏差在 27~42% 之间，乙腈的平均回收率在 44~56% 之间，多次测定的相对标准偏差在 15~35% 之间。

3.1.4 EPA5030 方法主要内容

适用范围：该方法是吹扫捕集的前处理方法，适用于固体、废弃物和土壤或沉积物等样品的制备，方法可用于沸点低于 200 °C，并不溶或者微溶于水的大多数挥发性有机物。

样品采集：每一取样地点至少应采两个样，丙烯醛和丙烯腈的采样用 40 ml 具聚四氟乙烯衬里垫片 VOA 瓶盖的小瓶采集。

样品保存：调节 pH 值在 4~5 之间，4 °C 下保存 14 天。

样品水分的测定：称取 5~10 g 样品至一个称重过的坩埚，在 105 °C 干燥过夜以测定其水分百分率，在称量前令其在干燥器中冷却。

对沉积物、土壤和废弃物样品进行分析之前，要对样品进行筛选，判断样品是否需要稀释，防止污染分析仪器。可以用十六烷萃取样品（EPA3820）并在 GC 上用 FID 或 ECD 分析萃取物。

低含量方法：适用于样品含量 < 1 mg/kg 的单个可吹扫捕集化合物。样品加热后，加入标准、内标和基体加标剂后进行吹扫。

高含量方法：适用于样品含量 > 1 mg/kg 的单个不可吹扫捕集化合物。用甲醇提取样品，根据样品在甲醇中的溶解浓度决定是采用吹扫捕集或先进行稀释。样品加热后，加入标准、内标和基体改性剂后进行吹扫。

EPA5030 方法中规定的样品分析方法：EPA8010、8015、8020、8030 和 8240。

3.1.5 EPA 5032 方法主要内容

适用范围：适用于真空蒸馏、冷阱捕集气质联用法来测定水质、土壤、沉积物等多种介质中的挥发性有机物，如丙烯醛、丙烯腈等沸点在 180 °C 以下，微溶或不溶于水的挥发性有机物。

3.1.6 EPA 5035 方法主要内容

适用范围：适用于吹扫捕集气质联用法分析土壤、沉积物、固体废弃物中挥发性有机物，对于浓度范围在 0.5~200 µg/kg 的样品，该方法直接将样品采集于已加入搅拌子及保存剂的吹扫瓶中，立即密封吹扫瓶，在实验室中加入内标、替代标及不含有机物水，然后进行吹扫捕集 GC/MS 方法分析。对于浓度大于 200 µg/kg 的样品采用甲醇萃取，再进行吹扫捕集气质联用仪分析。

3.1.7 EPA8015 方法主要内容

适用范围：用气相色谱法测定非卤代挥发性有机物和半挥发性有机物。该方法包含丙烯腈、丙烯醛和乙腈三种化合物的测定。该方法认为用吹扫捕集法测定这三种目标化合物，吹扫效率低，检出限较高。直接进样法和共沸蒸馏法检测这三种物质较好。该方法还可用于分析三乙胺和石油类碳氢化合物。

干扰和排除：分析挥发性有机物时，样品可能会被挥发性有机物的扩散而污染。需用试剂水制备一个全程序空白以排除干扰。FID 检测器是非选择性检测器，样品中可能存在非目标化合物干扰分析。

方法检出限：试剂水中丙烯腈、丙烯醛和乙腈的方法检出限分别为（ $\mu\text{g/L}$ ）：8，13 和 15；毒性物质浸出毒性浸出液中三种物质的方法检出限分别为（ $\mu\text{g/L}$ ）：14，7 和 14。

3.1.8 EPA8030 方法主要内容

适用范围：适用于下列 2 种挥发性有机化合物：丙烯醛、丙烯腈。样品可用直接注射或吹扫捕集（EPA5030）方法分析。采用气相色谱程序升温分离有机化合物，FID 检测器检测。

试剂水中的方法检出限（用吹扫捕集前处理方法：EPA5030）：丙烯醛：0.7 $\mu\text{g/L}$ ，丙烯腈：0.5 $\mu\text{g/L}$ 。

内标和替代物：内标可使用氟苯、氯苯- d_5 和 1,4-二氟苯- d_4 ，1,4-二氟苯四种。替代物推荐使用 1,2-二氯乙烷- d_4 、4-溴氟苯和甲苯- d_8 三种，也可使用其他化合物代替。

3.1.9 ISO15009-2002 方法主要内容

采用吹扫捕集测定土壤、沉积物中挥发性有机物。

3.2 国内相关分析方法研究

国内与固体废物中丙烯醛、丙烯腈和乙腈测定相关的分析方法有：

3.2.1 《危险废物鉴别技术规范》（HJ/T 298-2007）中提出：无法确认固体废物是否存在 GB5085 中规定的危险特性或毒性物质时，按照下列顺序进行检测。

反应性、易燃性、腐蚀性检测；

浸出毒性中无机物质项目的检测；

浸出毒性中有机物质项目的检测；

毒性物质含量鉴别项目中无机物质项目的检测；

毒性物质含量鉴别项目中有机物质项目的检测；

急性毒性鉴别项目的检测。

3.2.2 《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》（GB5085.3-2007）中规定：判定固体废物是否具有浸出毒性特征的危险废物，需按照标准 HJ/T 299-2007 制备该固体的固体废物浸出液，看固体废物浸出液中任何一种危害成分含量是否超过该标准表 1 中所列的浓度限值。表 1 中列出了浸出液中丙烯腈的浓度限值为 20 mg/L 。

3.2.3 《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》（GB5085.3-2007）附录 O：固体废物 挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法采用顶空前处理，GC-MS 分析。可用于固体废物中丙烯腈、丙烯醛和乙腈的测定。

3.2.4 《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》（HJ/T299-2007）：适用于固体废物及其再利用产物中有机物和无机物的浸出毒性鉴别。

原理：方法以硝酸-硫酸混合溶液或水为浸提剂，模拟工业废物在不规范填埋处置、堆

存、或经无害化处理后废物的土地利用时，其中的有害组分在酸性降水的影响下，从废物中浸出而进入环境的过程。

浸提剂 2#：试剂水，用于测定氰化物和挥发性有机物的浸出毒性。

实验步骤：样品冷却至 4℃，称取干基质为 40~50 g，转入零顶空提取器中。收集初始液相，冷藏保存。若样品中干固体百分率小于 9%，所得到的初始液相为浸出液。否则根据样品的含水率，按液固比为 10:1 (L/kg) 计算出所需浸提剂的体积，用浸提剂转移装置加入浸提剂 2#，安装好 ZHE，继续浸提，合并浸出液，冷藏保存待分析。

3.2.5 《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》(HJ/T300-2007)：适用于固体废物及其再利用产物中有机物和无机物的浸出毒性鉴别。

原理：方法以醋酸缓冲溶液为浸提剂，模拟工业废物在进入卫生填埋场后，其中的有害组分在填埋场渗滤液的影响下，从废物中浸出的过程。

浸提剂 1#：加 5.7 ml 冰醋酸至 500 ml 试剂水中，加 64.3 ml 1 mol/L 氢氧化钠，稀释至 1 L。配制后溶液的 pH 值应为 4.93 ± 0.05 。

实验步骤：样品冷却至 4℃，称取干基质为 20~25 g，转入零顶空提取器中。收集初始液相，冷藏保存。若样品中干固体百分率小于 5%，所得到的初始液相为浸出液。否则根据样品的含水率，按液固比为 20:1 (L/kg) 计算出所需浸提剂的体积，用浸提剂转移装置加入浸提剂 1#，安装好 ZHE，继续浸提，合并浸出液，冷藏保存待分析。

3.2.6 《土壤和沉积物 丙烯醛、丙烯腈、乙腈的测定 顶空-气相色谱法》(HJ 679-2013)：采用直接顶空进样，毛细管色谱柱气相色谱法分析土壤和沉积物中的三种目标化合物。

3.2.7 《固体废物 挥发性有机物的测定 顶空/气相色谱-质谱法》(HJ643-2013)：采用直接顶空进样测量 37 种挥发性目标化合物，或先用 ZHE 提取，再用顶空法测浸出液中 37 种挥发性目标化合物。

3.3 文献方法

3.3.1 《水和废水监测分析方法》(第四版) 丙烯腈 直接进样气相色谱法

采用直接吸取水样，导入填充柱 GC 中，用 FID 检测器进行测定。适用于废水中丙烯腈的测定，方法检出限为 0.6 mg/L。

3.3.2 《水和废水监测分析方法》(第四版) 丙烯醛和丙烯腈 吹脱捕集气相色谱法

采用吹脱捕集方法分析水中的丙烯醛和丙烯腈，采用气相色谱程序升温法分离有机化合物，用 FID 检测器检测。适用于地表水、地下水和工业废水中丙烯醛和丙烯腈的测定。丙烯醛和丙烯腈的方法检出限分别为 0.7 µg/L 和 0.5 µg/L。

3.4 与本标准的关系

3.4.1 本方法将按照《危险废物鉴别技术规范》(HJ/T 298-2007) 要求，完成以下 2 种检测：毒性物质含量鉴别项目中丙烯醛、丙烯腈和乙腈的检测；浸出毒性中丙烯醛、丙烯腈和乙腈的检测。

3.4.2 本方法将采用 EPA5021、《固体废物 挥发性有机物的测定 顶空/气相色谱-质谱法》(HJ 643-2013)及《土壤和沉积物 丙烯醛、丙烯腈、乙腈的测定 顶空-气相色谱法》(HJ 679-2013)中的技术路线,完成毒性物质含量鉴别项目中丙烯醛、丙烯腈和乙腈的检测。

3.4.3 本方法将按照《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T 299-2007)或《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》(HJ/T 300)制备固体废物浸出液,并采用《固体废物 挥发性有机物的测定 顶空/气相色谱-质谱法》(HJ 643-2013)中的技术路线,完成浸出毒性中丙烯醛、丙烯腈和乙腈的检测。

4 标准制定的基本原则和技术路线

4.1 标准制定的基本原则

4.1.1 方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求。

反复多次试验,确定分析方法的检出限,满足固体废弃物中丙烯醛、丙烯腈和乙腈的分析要求。

4.1.2 方法准确可靠,满足各项方法特性指标的要求。

本标准方法,对固体废物空白样品和三种实际样品进行分析测定,以验证方法对实际样品的适用性;再组织 6 家实验室开展方法验证,对本标准方法进行可行性验证,以确保本标准方法采用的分析技术和规定的各项技术指标准确可靠。

4.1.3 方法具有普遍适用性,易于推广使用。

顶空-气相色谱法方法成熟,仪器价格适中,维护费用少,应用普遍,普及率高。

4.2 标准制定的技术路线

本标准是新制定标准,主要是结合我国仪器设备现状和标准要求,用顶空对固体废物和固体废物浸出液进行前处理,用相对普及的气相色谱-氢火焰检测器检测,选择合适的色谱条件对丙烯醛、丙烯腈和乙腈进行分离测定,建立固体废物中丙烯醛、丙烯腈和乙腈的测定标准方法。

本标准拟参照 EPA5021、HJ 643-2013、HJ 679-2013、HJ/T 299-2007 等标准的基础上制定符合我国固体废物管理需要的丙烯醛、丙烯腈和乙腈分析标准方法。本标准拟采用顶空前处理后直接测定的方式,建立简单易于推广的标准方法。

本标准制订的技术路线图,见图 1。

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

5.1.1 本标准适用于固体废物及固体废物浸出液中丙烯醛、丙烯腈和乙腈的测定。

5.1.2 通过实验和验证确定方法的可行性和适用性。

5.2 方法原理

固体废物和固体废物浸出液中丙烯醛、丙烯腈和乙腈采用顶空前处理方法，用气相色谱法进行检测。

5.3 规范性引用文件

对于样品采集和保存方法，直接引用了《工业固体废物采样制样技术规范》(HJ/T20)和《危险废物鉴别技术规范》(HJ/T298)中的相关规定。固体废物样品浸出液的制备方法引用了《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T 299)或《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》(HJ/T 300)中的相关规定。

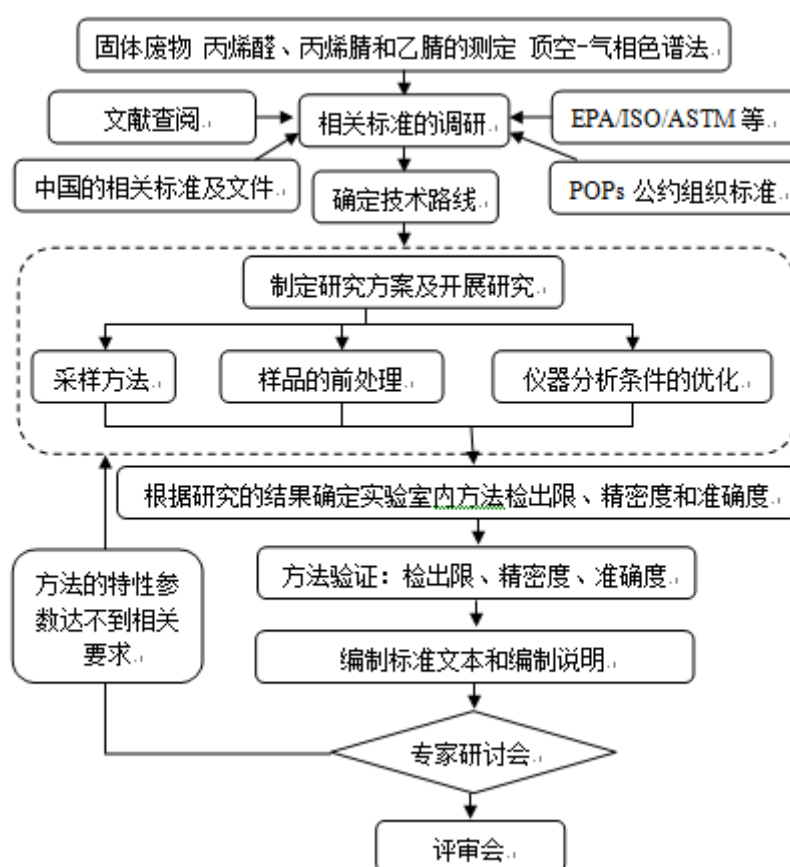


图 1 标准制订技术路线图

5.4 试剂和材料

5.4.1 本方法规定了实验用水的制备方法及其控制指标。

5.4.2 基体改性剂的配制主要借鉴了 EPA5021 的配制方法，主要起样品防腐和增加分析灵敏度的作用。

5.4.3 标准溶液等均为购置市售有证标准物质。在本方法制定中采用定制的 3 种挥发性

有机物标准样品。

5.5 仪器和设备

采样设备参照 HJ/T 20-1998。仪器设备参照 EPA5021、EPA8015、HJ/T 299-2007 和 HJ/T 300-2007 等方法。

5.6 样品

5.6.1 样品采集与保存

按照《工业固体废物采样制样技术规范》(HJ/T20)和《危险废物鉴别技术规范》(HJ/T298)的相关规定进行固体废物样品的采集和保存。

EPA 5021 方法规定了两种采样方法，一是现场加入基体改性剂，二是采集样品回实验室，在实验室加入基体改性剂。因为本方法的目标化合物易挥发和变化，所以规定参考第一种加入基体改性剂方法。

EPA 5021 方法规定样品保存在不含有机试剂的地方，4℃下保存，保存期限为 14 天。《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T 299-2007)和《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》(HJ/T 300-2007)两个标准中规定样品于 4℃下保存，保存期限为 14 天。参照上述方法的规定，本标准确定样品在不含有机溶剂的地方 4℃下保存，保存期限为 14 天。

5.6.2 试样和空白试样的制备

固体废物分析试样和空白试样制备参照 EPA 5021 方法，固体废物浸出液试样和空白试样制备参照 HJ/T 299-2007 或 HJ/T 300-2007 方法。

5.7 分析步骤

5.7.1 顶空进样器条件的确定

(1) 顶空密封垫的选择

用同一种浓度的丙烯醛、丙烯腈和乙腈的混合标准溶液对四种不同材料的顶空瓶密封垫进行选择，分别是 PTFE/丁基橡胶、PTFE/硅氧烷、铝/硅氧烷和丁基橡胶，各种顶空密封垫特性指标见表 2，目标化合物峰面积见图 2。

从图中可以看出，PTFE/硅氧烷和 PTFE/丁基橡胶两种密封垫性能较好。本方法选择 PTFE/硅氧烷密封垫。

表 2 各种顶空密封垫的特性指标

| 密封垫类型 | 最高使用温度 (℃) | 价格 |
|-----------|------------|----|
| PTFE/丁基橡胶 | 100 | 中 |
| PTFE/硅氧烷 | 210 | 中 |
| 铝/硅氧烷 | 200 | 中 |
| 丁基橡胶 | 100 | 低 |

(2) 顶空瓶加热温度的选择

顶空瓶加热温度的目的在于加热样品瓶至恒温，直到达到汽液平衡，这时就可以获得

分配系数 K ， K 受温度的影响较大。一般来说，温度升高，本方法中三种目标化合物的蒸汽压也随之增高，顶空—GC 分析的灵敏度就越好。但是温度的升高，汽相中水蒸汽含量会急剧增加，进入色谱柱中的水分量也增加了，会影响色谱柱的寿命。且温度升高，也增加了危险性。本方法在加热平衡温度分别为 40 °C、50 °C、60 °C、70 °C、80 °C、85 °C 和 90 °C 条件下，测定同一浓度的目标化合物标准溶液，测定结果见图 3。根据试验结果，三种物质的响应都随着温度的升高而增加。考虑到 90 °C 接近于水的沸点，且为了保护色谱柱，确定加热平衡温度为 85 °C。

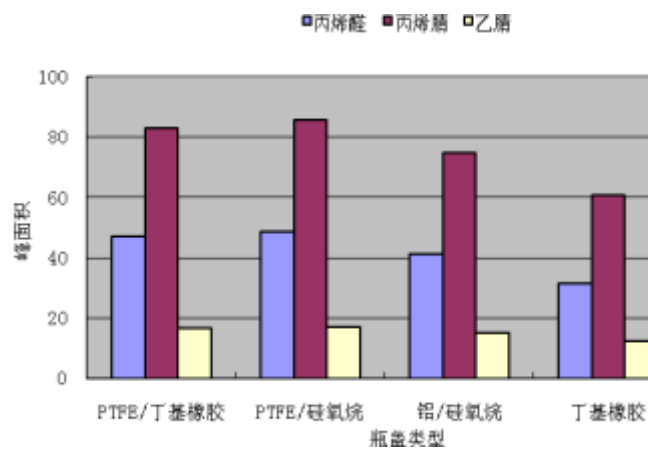


图 2 顶空密封垫对目标化合物峰面积的影响

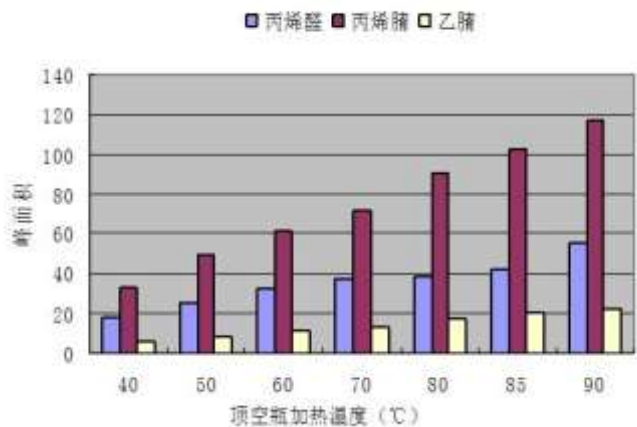


图 3 顶空瓶加热温度对目标化合物峰面积的影响

(3) 顶空瓶加热时间的确定

顶空瓶加热时间取决于目标化合物达到气液两相平衡需要的时间，也就是取决于易挥发的样品组分从样品中扩散以及回到样品的情况。基于样品基体和目标化合物的性质各异，顶空瓶最佳加热时间需要根据试验结果来确定。本方法分别在 10 min、20 min、30 min、40 min 和 50 min 的加热时间下，测定同一浓度的目标化合物标准样品溶液，测定结果见

图 4。加热时间从 10 min 延长到 20 min 时，各目标化合物的峰面积都增加了。继续延长加热时间，峰面积基本保持不变，因此确定加热时间为 20 min。

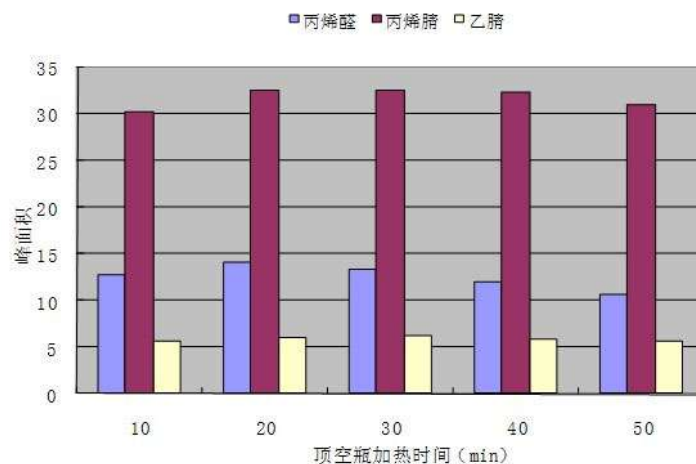


图 4 顶空瓶加热时间对目标化合物峰面积的影响

(4) 取样针和传输线温度的确定

取样针的温度应该设置得足够高以防止样品吸附和冷凝，但不要太高以致于过热的针将隔片烧毁。为了保持最好的重复利用，针的温度可设置为比顶空瓶加热温度(HS 加热炉温度)高 5~10 °C。传输线温度也一样，温度可设置在稍高于 (5~10 °C) 顶空瓶加热的温度，但是不得低于进样口温度。本方法中，取样针温度为 95 °C，传输线温度为 100 °C。传输线类型为经过去活处理，内径为 0.32 mm 的空石英毛细管柱，经试验，在此温度下无待测无残留。

不同厂家的仪器因设计不同，有各自的最佳条件，应先按照仪器说明设置参数。

(5) 压力化平衡时间和进样时间的确定

顶空瓶加热达到平衡后，载气进入顶空瓶，给瓶子加压，直到压力与采样柱头压相等，通常压力化平衡时间为 1~5 min。本方法分别在 1 min、2 min、3 min、4 min 和 5 min 的平衡时间下，对同浓度目标化合物标准样品溶液进行测定，测定结果见图 5。根据实验结果，2 min 时各组分的响应均大于 1 min、4 min 和 5 min，与 3 min 接近，因而确定压力化平衡时间为 2 min。

采用压力平衡进样的顶空进样器，进样时间越长，进入色谱柱的样品量就越多，有助于提高灵敏度，但进样时间过长，会导致峰形扩散，影响分离和定量，本方法通过试验，最终选定 0.1 min 为本方法的进样时间，此时目标化合物的峰形较好，且能保证合适的响应值。

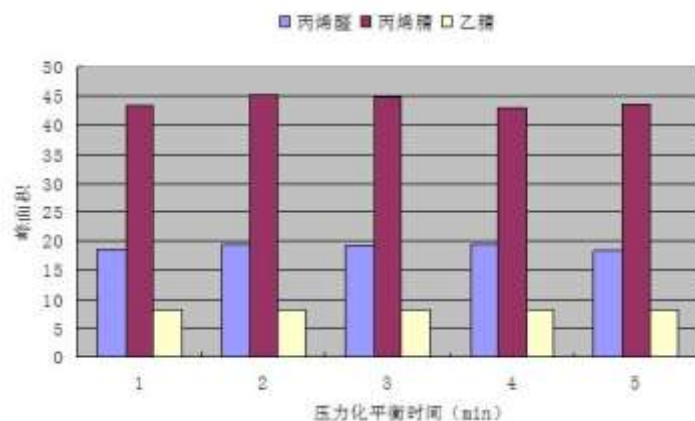


图 5 压力化平衡时间对目标化合物峰面积的影响

5.7.2 气相色谱分析条件的确定

色谱柱的选择：从目标化合物的特性可知，极性色谱柱有更佳的分離能力，且其对水分有良好的耐受性，适合用于顶空进样方式。根据相关文献和日常的使用经验，本方法在实验过程中采用 30 m×0.32 mm×50 μm 的 HP-INNOWAX（聚乙二醇固定液）毛细柱。

温度梯度：本方法的目标化合物的沸点都较低，气相色谱的柱箱采用程序升温方式，先在较低温度下保证目标化合物的分离，然后快速升温，从色谱柱中赶净高沸点杂质。最终确定色谱柱升温程序为：初始温度：40 °C 保持 5 min，然后以 5 °C/min 升至 60 °C，再以 30 °C/min 升至 150 °C，保持 5 min。

5.7.3 标准曲线的制备

可根据分析仪器的性能不同而改变校准曲线范围，但最高浓度点不能使检测器饱和或者系统有残留，即随后分析空白样品不得检出目标化合物。本实验室配制的固体废物中丙烯醛、丙烯腈和乙腈的 6 点校准曲线，校准曲线浓度分别为 0.00、1.00、2.00、5.00、10.0 和 20.0 mg/kg；固体废物浸出液中丙烯醛、丙烯腈和乙腈的 6 点校准曲线，校准曲线浓度分别为 0.00、0.20、0.40、1.00、2.00 和 4.00 mg/L。

5.8 结果计算与表示

按照 HJ 168-2010 规定结果的计算公式和结果表示内容，包括高含量和低含量固体废物及固体废物浸出液的结果计算和表示内容。

5.9 检出限和测定下限

根据 HJ168-2010 中规定，空白试验中未检出目标物质的检出限测定方法，测定含量为 1.00 mg/kg（固体废物）和 0.20 mg/L（固体废物浸出液）的实验室空白加标样品，剔除离群值后将各自的 7 次测定结果计算标准偏差 S，此时检出限 MDL=S×3.143。以 4 倍检出限做为目标化合物的测定下限。需分别计算固体废物中及固体废物浸出液中目标化合物的方法检出限和测定下限。本实验方法检出限和测定下限见表 3。

表 3 方法检出限、测定下限计算结果汇总表

| 平行样品 | | 固体废物（mg/kg） | | | 固体废物浸出液（mg/L） | | |
|-----------------|---|-------------|-------|-------|---------------|-------|-------|
| 编号 | | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 |
| 测试 结果 | 1 | 1.09 | 0.99 | 0.95 | 0.20 | 0.20 | 0.21 |
| | 2 | 1.05 | 0.98 | 1.00 | 0.20 | 0.20 | 0.20 |
| | 3 | 1.13 | 0.92 | 1.06 | 0.20 | 0.19 | 0.21 |
| | 4 | 1.07 | 1.00 | 0.92 | 0.20 | 0.20 | 0.22 |
| | 5 | 1.21 | 0.98 | 1.08 | 0.21 | 0.20 | 0.20 |
| | 6 | 1.11 | 0.97 | 0.97 | 0.21 | 0.21 | 0.21 |
| | 7 | 0.92 | 0.88 | 0.98 | 0.20 | 0.21 | 0.21 |
| 平均值 \bar{x}_i | | 1.08 | 0.96 | 0.99 | 0.20 | 0.20 | 0.21 |
| 标准偏差 S_i | | 0.09 | 0.05 | 0.06 | 0.004 | 0.01 | 0.01 |
| t 值 | | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 |
| 检出限 | | 0.28 | 0.14 | 0.18 | 0.01 | 0.02 | 0.02 |
| 测定下限 | | 1.10 | 0.58 | 0.73 | 0.05 | 0.08 | 0.10 |

5.10 精密度和准确度

5.10.1 测定固体废物精密度

以石英砂为基质进行了固体废物三个含量的空白加标精密密度实验，测定结果见表 4。

选取江苏优士化学有限公司污水处理设施处化工污泥固废（化工污泥）、反应塔下污染土壤固废（污染土壤）和慧通元亨新材料公司废渣固废（化工废渣），进行了基体加标精密密度测定，测定结果见表 5。

表 4 固体废物空白精密密度测试数据

浓度：mg/kg

| 平行号 | | 浓度 1（2.00） | | | 浓度 2（5.00） | | | 浓度 3（10.0） | | |
|----------|---|------------|------|------|------------|------|------|------------|------|------|
| | | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 |
| 测试 结果 | 1 | 1.95 | 2.04 | 2.18 | 4.96 | 5.08 | 4.90 | 10.1 | 10.3 | 10.4 |
| | 2 | 1.91 | 1.98 | 2.06 | 5.02 | 5.05 | 5.01 | 9.51 | 9.49 | 9.74 |
| | 3 | 2.03 | 1.95 | 2.07 | 4.97 | 5.09 | 4.90 | 10.7 | 10.1 | 9.99 |
| | 4 | 1.97 | 1.98 | 2.09 | 5.06 | 5.05 | 4.99 | 9.86 | 9.84 | 10.1 |
| | 5 | 2.02 | 2.05 | 2.17 | 4.92 | 5.06 | 4.95 | 9.88 | 9.75 | 9.60 |
| | 6 | 1.90 | 1.95 | 2.09 | 5.09 | 5.10 | 5.05 | 9.92 | 9.83 | 9.95 |
| 平均值 | | 1.96 | 1.99 | 2.11 | 5.00 | 5.07 | 4.97 | 10.0 | 9.88 | 9.96 |
| S_i | | 0.05 | 0.04 | 0.05 | 0.06 | 0.02 | 0.06 | 0.40 | 0.27 | 0.27 |
| RSD_i | | 2.8 | 2.2 | 2.4 | 1.3 | 0.4 | 1.2 | 4.0 | 2.9 | 2.8 |

表 5 固体废物基体加标精密度测试数据

浓度: mg/kg

| | | 化工污泥 | | | 污染土壤 | | | 化工废渣 | | |
|---------|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 |
| 样品测定值 | | 0 | 0 | 1.20 | 1.08 | 0 | 3.60 | 0 | 2.26 | 0 |
| 加标浓度 1 | | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 |
| 测定结果 | 1 | 5.43 | 5.40 | 7.53 | 5.03 | 4.38 | 8.67 | 4.98 | 7.35 | 5.40 |
| | 2 | 4.61 | 4.67 | 6.13 | 6.19 | 4.75 | 9.88 | 5.00 | 7.50 | 5.00 |
| | 3 | 4.76 | 4.87 | 7.15 | 6.04 | 5.76 | 8.76 | 4.42 | 7.09 | 4.61 |
| | 4 | 4.75 | 4.96 | 6.24 | 6.11 | 5.03 | 8.84 | 4.68 | 7.48 | 5.35 |
| | 5 | 4.29 | 4.42 | 6.77 | 5.18 | 4.57 | 7.27 | 4.40 | 6.67 | 5.03 |
| | 6 | 4.48 | 4.68 | 6.34 | 6.49 | 5.56 | 9.19 | 4.45 | 7.03 | 4.75 |
| 测定均值 1 | | 4.72 | 4.83 | 6.69 | 5.84 | 5.01 | 8.77 | 4.65 | 7.19 | 5.02 |
| S_i | | 0.39 | 0.33 | 0.56 | 0.59 | 0.55 | 0.86 | 0.28 | 0.32 | 0.31 |
| RSD_i | | 8.2 | 6.9 | 8.4 | 10 | 11 | 9.8 | 6.0 | 4.4 | 6.2 |
| 加标浓度 2 | | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 |
| 测定结果 | 1 | 11.7 | 10.3 | 12.2 | 11.5 | 10.1 | 14.8 | 8.71 | 11.9 | 9.74 |
| | 2 | 10.2 | 9.66 | 12.9 | 11.2 | 9.64 | 15.2 | 9.46 | 12.6 | 10.6 |
| | 3 | 11.1 | 10.4 | 11.4 | 10.7 | 10.0 | 13.6 | 9.27 | 13.7 | 11.3 |
| | 4 | 11.5 | 10.8 | 10.3 | 10.1 | 9.86 | 13.8 | 9.67 | 13.5 | 11.9 |
| | 5 | 9.66 | 8.60 | 10.3 | 11.0 | 10.7 | 13.6 | 9.31 | 14.8 | 10.2 |
| | 6 | 11.6 | 10.8 | 11.4 | 11.5 | 10.1 | 14.8 | 11.0 | 14.9 | 12.5 |
| 测定均值 2 | | 11.0 | 10.1 | 11.4 | 10.9 | 9.88 | 14.0 | 9.56 | 13.6 | 11.0 |
| S_i | | 0.82 | 0.84 | 1.04 | 0.55 | 0.56 | 0.68 | 0.76 | 1.19 | 1.07 |
| RSD_i | | 7.5 | 8.3 | 9.1 | 5.0 | 5.7 | 4.9 | 7.9 | 8.8 | 9.7 |

5.10.2 测定固体废物浸出液的精密度

以石英砂为基质进行了固体废物浸出液三个含量的空白加标精密度实验, 测定结果见表 6。

对化工污泥、污染土壤和化工废渣样品进行浸提, 对浸出液进行了基体加标精密度测定, 测定结果见表 7。

表 6 固体废物浸出液空白精密度测试数据

浓度: mg/L

| 平行号 | | 浓度 1 (0.40) | | | 浓度 2 (1.00) | | | 浓度 3 (2.00) | | |
|------------------|---|-------------|------|------|-------------|------|------|-------------|------|------|
| | | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 |
| 测 试 结 果 | 1 | 0.40 | 0.40 | 0.39 | 1.00 | 1.00 | 0.98 | 2.00 | 2.00 | 2.00 |
| | 2 | 0.43 | 0.40 | 0.40 | 1.07 | 0.99 | 1.00 | 1.90 | 2.00 | 2.10 |
| | 3 | 0.40 | 0.40 | 0.40 | 1.00 | 1.01 | 1.00 | 1.90 | 2.20 | 2.10 |
| | 4 | 0.40 | 0.40 | 0.40 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 2.10 | 2.30 | 2.20 |
| | 5 | 0.38 | 0.40 | 0.40 | 0.96 | 1.00 | 1.00 | 1.80 | 1.90 | 1.80 |
| | 6 | 0.38 | 0.39 | 0.39 | 0.94 | 0.96 | 0.98 | 2.00 | 2.10 | 2.00 |
| 平均值 | | 0.40 | 0.40 | 0.40 | 0.99 | 0.99 | 0.99 | 1.95 | 2.08 | 2.03 |
| S_i | | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.04 | 0.02 | 0.01 | 0.10 | 0.15 | 0.14 |
| RSD_i | | 5.0 | 1.7 | 2.5 | 4.5 | 1.7 | 0.9 | 5.4 | 7.1 | 6.7 |

表 7 固体废物浸出液基体加标精密密度测试数据

浓度: mg/L

| | | 化工污泥 | | | 污染土壤 | | | 化工废渣 | | |
|------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 |
| 样品测定值 | | 0 | 0 | 0.24 | 0.22 | 0 | 0.72 | 0 | 0.45 | 0 |
| 加标浓度 1 | | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| 测 定 结 果 | 1 | 0.97 | 1.04 | 1.33 | 1.08 | 1.04 | 1.51 | 0.85 | 1.40 | 0.98 |
| | 2 | 1.01 | 1.05 | 1.32 | 1.28 | 1.03 | 1.78 | 0.81 | 1.46 | 1.05 |
| | 3 | 1.00 | 1.08 | 1.37 | 1.22 | 1.10 | 1.97 | 0.89 | 1.42 | 0.94 |
| | 4 | 0.98 | 1.07 | 1.31 | 1.09 | 1.04 | 1.57 | 1.01 | 1.40 | 0.97 |
| | 5 | 0.98 | 1.05 | 1.31 | 1.29 | 1.05 | 1.88 | 1.02 | 1.49 | 1.19 |
| | 6 | 1.03 | 1.11 | 1.39 | 1.08 | 1.04 | 1.51 | 0.97 | 1.52 | 1.05 |
| 测定均值 1 | | 1.00 | 1.07 | 1.34 | 1.19 | 1.06 | 1.79 | 0.93 | 1.45 | 1.03 |
| S_i | | 0.02 | 0.03 | 0.03 | 0.10 | 0.03 | 0.15 | 0.09 | 0.05 | 0.09 |
| RSD_i | | 2.2 | 2.6 | 2.5 | 8.4 | 2.6 | 8.4 | 9.3 | 3.5 | 8.8 |
| 加标浓度 2 | | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 |
| 测 定 结 果 | 1 | 2.00 | 1.94 | 2.19 | 2.08 | 2.00 | 2.92 | 2.10 | 2.38 | 2.04 |
| | 2 | 2.06 | 2.00 | 2.26 | 2.50 | 2.00 | 2.88 | 2.07 | 2.33 | 2.05 |
| | 3 | 2.04 | 1.97 | 2.21 | 2.38 | 2.01 | 2.39 | 2.10 | 2.40 | 2.05 |
| | 4 | 2.03 | 1.99 | 2.24 | 2.09 | 1.99 | 2.56 | 2.20 | 2.49 | 1.96 |
| | 5 | 2.03 | 1.96 | 2.24 | 2.31 | 1.95 | 3.01 | 2.15 | 2.44 | 2.06 |
| | 6 | 2.07 | 2.02 | 2.24 | 2.08 | 2.00 | 2.92 | 2.11 | 2.43 | 2.13 |
| 测定均值 2 | | 2.04 | 1.98 | 2.23 | 2.27 | 1.98 | 2.75 | 2.12 | 2.41 | 2.05 |

| | | | | | | | | | |
|---------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| S_i | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.18 | 0.02 | 0.26 | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| RSD_i | 1.3 | 1.4 | 1.1 | 8.0 | 1.2 | 9.5 | 2.1 | 2.2 | 2.6 |

5.10.3 测定固体废物的准确度

分别对化工污泥、污染土壤和化工废渣三种固体废物样品进行了基体加标回收率测定，测定结果见表 8。

表 8 固体废物基体加标回收率测试数据 浓度：mg/kg

| | | 样品测定值 | 加标浓度 1 | 测定均值 1 | 加标回收率 (%) | 加标浓度 2 | 测定值均 2 | 加标回收率 (%) |
|------|-----|-------|--------|--------|-----------|--------|--------|-----------|
| 化工污泥 | 丙烯醛 | 0 | 5.00 | 4.72 | 94.4 | 10.0 | 11.0 | 110 |
| | 丙烯腈 | 0 | 5.00 | 4.83 | 96.7 | 10.0 | 10.1 | 101 |
| | 乙腈 | 1.20 | 5.00 | 6.69 | 110 | 10.0 | 11.4 | 102 |
| 污染土壤 | 丙烯醛 | 1.08 | 5.00 | 5.84 | 95.2 | 10.0 | 10.9 | 98.1 |
| | 丙烯腈 | 0 | 5.00 | 5.01 | 100 | 10.0 | 9.88 | 98.8 |
| | 乙腈 | 3.60 | 5.00 | 8.77 | 103 | 10.0 | 14.0 | 104 |
| 化工废渣 | 丙烯醛 | 0 | 5.00 | 4.65 | 93.1 | 10.0 | 9.56 | 95.6 |
| | 丙烯腈 | 2.26 | 5.00 | 7.19 | 98.5 | 10.0 | 13.6 | 113 |
| | 乙腈 | 0 | 5.00 | 5.02 | 100 | 10.0 | 11.0 | 110 |

5.10.4 测定固体废物浸出液的准确度

分别对化工污泥、污染土壤和化工废渣三种固体废物样品进行浸提，对浸出液进行了基体加标回收率测定，测定结果见表 9。

表 9 固体废物浸出液基体加标回收率测试数据 浓度：mg/L

| | | 样品测定值 | 加标浓度 1 | 测定均值 1 | 加标回收率 (%) | 加标浓度 2 | 测定值均 2 | 加标回收率 (%) |
|------|-----|-------|--------|--------|-----------|--------|--------|-----------|
| 化工污泥 | 丙烯醛 | 0 | 1.00 | 1.00 | 99.7 | 2.00 | 2.04 | 102 |
| | 丙烯腈 | 0 | 1.00 | 1.07 | 107 | 2.00 | 1.98 | 99.0 |
| | 乙腈 | 0.24 | 1.00 | 1.34 | 110 | 2.00 | 2.23 | 99.5 |
| 污染土壤 | 丙烯醛 | 0.22 | 1.00 | 1.19 | 97.3 | 2.00 | 2.27 | 103 |
| | 丙烯腈 | 0 | 1.00 | 1.06 | 106 | 2.00 | 1.98 | 99.2 |
| | 乙腈 | 0.72 | 1.00 | 1.79 | 107 | 2.00 | 2.75 | 101 |
| 化工废渣 | 丙烯醛 | 0 | 1.00 | 0.93 | 92.6 | 2.00 | 2.12 | 106 |
| | 丙烯腈 | 0.45 | 1.00 | 1.45 | 100 | 2.00 | 2.41 | 98.0 |
| | 乙腈 | 0 | 1.00 | 1.03 | 103 | 2.00 | 2.05 | 101.5 |

5.11 质量保证和质量控制

本标准参照美国 EPA METHOD 8000C、5021 和 HJ168 中的部分规定，并结合方法验

证结果，从校准曲线及检查、定性、空白试验、平行样测定、加标回收率分析等方面制定质量保证和质量控制的建议和要求，具体给出以下质控措施和规定。

5.11.1 校准

样品测试前需绘制含不少于 5 个浓度点的校准曲线，相关系数应 ≥ 0.995 ，若不能满足要求，需重新绘制校准曲线。

5.11.2 空白试验

每批样品应至少测定一个运输空白和一个全程序空白样品。若怀疑样品受到污染，则需分析该空白样品，其测定结果不应有目标化合物的检出，否则需查找原因，采取措施排除污染后重新采集样品分析。样品分析时应同步测定一个实验室空白，也不得有目标化合物检出。

5.11.3 平行样测定

每批样品（最多 20 个）应选择一个样品进行平行分析。若样品中含有目标化合物，则平行样品测定值的相对偏差应在 25 % 以内。

5.11.4 加标回收率

每批样品（最多 20 个）至少分析 1 个实际样品加标，加标样品中目标化合物的回收率应在 70 % ~ 130 % 之间。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

有六家单位参加了方法验证工作，验证人员基本情况见表 10。

表 10 方法验证单位及验证人员相关信息表

| 姓名 | 性别 | 年龄 | 职务或职称 | 所学专业 | 从事相关分析 工作年限 | 所在单位名称 |
|-----|----|----|-------|---------|----------------|--------------|
| 黎莉 | 女 | 37 | 工程师 | 药物分析 | 7 年 | 镇江市环境监测中心站 |
| 戴玄吏 | 男 | 38 | 高级工程师 | 环境科学 | 11 年 | 江苏新锐环境监测有限公司 |
| 章霖之 | 男 | 32 | 工程师 | 环境工程 | 7 年 | 常州市环境监测中心站 |
| 颜慧 | 女 | 32 | 工程师 | 应用化学 | 7 年 | 江阴市环境监测中心站 |
| 朱培瑜 | 女 | 36 | 工程师 | 化学工程与工艺 | 13 年 | 无锡市环境监测中心站 |
| 朱小梅 | 女 | 28 | 助理工程师 | 环境工程 | 2 年 | 泰州市环境监测中心站 |

6.1.2 方法验证方案

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2011）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，组织六家有资质的实验室进行验证。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求，编制方法验证报告，验证数据主要包括检出限、精密度以及准确度等。

（1）方法检出限、测定下限：

标准编制组提供丙烯醛、丙烯腈和乙腈的混合标准溶液，各实验室以石英砂为空白样品，按照样品分析的全部步骤，配制成含目标化合物浓度值为 1.00 mg/kg（固体废物）的空白加标样品，平行测定 7 份空白加标样品。计算 7 次平行测定的标准偏差 S ，则检出限 $MDL=S \times 3.143$ 。以 4 倍检出限做为目标化合物的测定下限。

标准编制组提供丙烯醛、丙烯腈和乙腈的混合标准溶液，各实验室以石英砂为空白样品，按照样品分析的全部步骤，配制成含目标化合物浓度值为 0.20 mg/L（固体废物浸出液）的空白加标样品，平行测定 7 份空白加标样品。计算 7 次平行测定的标准偏差 S ，则检出限 $MDL=S \times 3.143$ 。以 4 倍检出限做为目标化合物的测定下限。

（2）方法精密度：

实际固体废物样品由于保存期限短，需验证单位自行采集。验证样品为以丙烯腈、丙烯醛或乙腈为原料、中间体、产品的化工厂内污泥样品（化工污泥）、反应塔下污染土壤（污染土壤）和化工废渣样品（化工废渣）。

镇江市环境监测中心站的实际固体废物样品采集于江苏索普化学有限公司；江苏新锐环境监测有限公司的实际固体废物样品采集于江苏飞翔化工股份有限公司；常州市环境监测中心站的实际固体废物样品采集于常州药明康德新药开发有限公司；江阴市环境监测中心站的实际固体废物样品采集于江阴双渡塑化厂；无锡市环境监测中心站的实际固体废物样品采集于锡山区中国石油润脂股份有限公司；泰州市环境监测中心站的实际固体废物样品采集于泰州建业化工有限公司。

选取 1 个实际固体废物（化工污泥、污染土壤或化工废渣）样品，按照样品分析步骤，分别对浓度为 5.00 mg/kg 和 10.0 mg/kg 的基体加标样品进行 6 次平行测定，计算上述测定结果的平均值、标准偏差、相对标准偏差。

选取 1 个实际固体废物（化工污泥、污染土壤或化工废渣）样品，按照《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》（HJ/T 299-2007）或《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》（HJ/T 300-2007）进行浸提，取浸出液配制目标化合物含量为 1.00 mg/L 和 2.00 mg/L 浸出液样品进行 6 次平行测定，计算上述测定结果的平均值、标准偏差、相对标准偏差。

（3）方法准确度：

选取 1 个实际固体废物（化工污泥、污染土壤或化工废渣）样品，每一个样品平行测定 6 次取其平均值，再对其进行加标，加标量分别为 5.00 mg/kg 和 10.0 mg/kg，对加标样品进行 6 次平行测定，计算上述测定结果的平均值、加标回收率及加标回收率的标准偏差等。

选取 1 个实际固体废物（化工污泥、污染土壤或化工废渣）样品，按照《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》（HJ/T 299-2007）或《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》（HJ/T 300-2007）进行 6 次浸提，6 份浸出液各取一份平行测定取其平均值；另用浸出液配制目标化合物含量分别为 1.00 mg/L 和 2.00 mg/L 的加标样品进行 6 次平行测定，计算上述测定结果的平均值、加标回收率及加标回收率的标准偏差等。

6.2 方法验证过程

首先,通过筛选确定有资质和相关能力的方法验证单位,准备验证样品、标准物质等,确定验证时间。在验证单位开始方法验证前,通过各种交流形式让参加验证的操作人员熟悉方法原理、操作步骤及流程。验证过程中所用的仪器、设备、试剂应符合方法的要求。

《方法验证报告》见附件一。

6.3 方法验证数据取舍

(1) 检出限:本标准验证方案浓度为 1.00 mg/kg (固体废物) 和 0.20 mg/L (固体废物浸出液) 的实验室空白加标样品计算方法检出限。按照 HJ 168-2010 的要求,对于针对多组分的分析方法,一般要求至少有 50% 的被分析物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限的范围内,同时,至少 90% 的被分析物样品浓度在 1~10 倍计算出的方法检出限的范围内,其余不多于 10% 的被分析物样品浓度不应超过 20 倍计算出的方法检出限。本方法按照上述条件进行检出限的测定,6 家验证实验室测定结果中的最大值,定为该化合物的检出限。

(2) 本课题组在进行数据统计时,所有验证数据全部采用。

(3) 方法精密度和准确度统计结果能满足方法特性指标要求。

6.4 方法验证结论

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2010)的要求,7 家实验室测定结果表明:

1、检出限:固体废物中,当固体废物样品量为 2.0 g 时,丙烯醛的方法检出限为 0.26 mg/kg,测定下限为 1.05 mg/kg;丙烯腈的方法检出限为 0.29 mg/kg,测定下限为 1.15 mg/kg;乙腈的方法检出限为 0.34 mg/kg,测定下限为 1.35 mg/kg。固体废物浸出液中,当固体废物浸出液体积为 10 ml 时,丙烯醛的方法检出限为 0.05 mg/L,测定下限为 0.19 mg/L;丙烯腈的方法检出限为 0.05 mg/L,测定下限为 0.20 mg/L;乙腈的方法检出限为 0.05 mg/L,测定下限为 0.19 mg/L。

2、精密度:固体废物基体加标低浓度样品测定的实验室内相对标准偏差在 0.3 %~9.4 % 之间,实验室间相对标准偏差在 4.0 %~8.1 % 之间。固体废物基体加标高浓度样品测定的实验室内相对标准偏差在 0.1 %~7.0 % 之间,实验室间相对标准偏差在 2.7 %~7.0 % 之间。固体废物浸出液基体加标低浓度样品测定的实验室内相对标准偏差在 1.6 %~9.9 % 之间,实验室间相对标准偏差在 5.8 %~13 % 之间。固体废物浸出液基体加标高浓度样品测定的实验室内相对标准偏差在 0.7 %~9.7 % 之间,实验室间相对标准偏差在 4.6 %~12 % 之间。

3、准确度:固体废物低浓度基体加标回收率在 80.0 %~108 % 之间,固体废物高浓度基体加标回收率在 88.4 %~106 % 之间;固体废物浸出液低浓度基体加标回收率在 82.5 %~106 % 之间,固体废物浸出液高浓度基体加标回收率在 89.7 %~113 % 之间。

7 与开题报告的差异性说明

开题报告中,本标准的名称为《固体废物 丙烯醛、丙烯腈、乙腈的测定 气相色谱-氢火焰检测器法》,根据开题论证会专家意见,将标准名称改为《固体废物 丙烯醛、丙烯腈和乙腈的测定 顶空-气相色谱法》。

8 标准实施建议

国内现行的标准中,没有固体废物中丙烯醛、丙烯腈和乙腈的控制标准,建议国家制订固体废物控制标准,把固体废物中丙烯醛、丙烯腈和乙腈的限值纳入标准中。

9 参考文献

- [1] 李学恒.固体废物化学[M].北京:高等教育出版社,2001
- [2] 王绍文.固体废物资源化技术与应用[M].北京:冶金工业出版社,2003
- [3] 徐惠忠.固体废物资源化技术[M].北京:冶金工业出版社,2003
- [4] 常叶明,王春霞,金龙珠[M].21世纪的环境化学.北京:科学出版社,2003
- [5] 夏立江.环境化学[M].北京:中国环境科学出版社,2001
- [6] 赵睿新.环境污染化学[M].北京:化学工业出版社,2004
- [7] 刘兆荣,陈忠明,赵广英.环境化学教程[M].北京:化学工业出版社,2003
- [8]Yoshikawa S, Yamada K, Nagata M, et al.Analysis of low boiling pointed ornganic chlorinated compounds in soil and sediment by hexane extract and GC menthod[J].Jpn J Water Pollut Res, 1987, 10: 193-200
- [9]Hiatt M H, Youngman D R, Donnelly J R.Separation and isolation of volatile organic compounds using vacuum distillation with GC/MS detection[J].Anal Chem, 1994, 66: 905-908
- [10]Levy J M, Rosselli A C.Quantitave supercritical fluid extraction couple to capillary gas chromatography[J].Chromatographia, 1989, 28: 613-616
- [11]Dermietzel J, Streng G.Determination of VOC contamination in borehole sediments by headspace-SPME-GC analysis[J].Fresenius J Anal Chem, 1999, 364: 645-647
- [12]Kawata K, Tanabe A, Saitio S, et al.Screening of volatile organic compounds in river sediment[J].Bull Environ Contam Toxicol, 1997, 58: 893-900
- [13]Charles M J, Simmons M S.Recovery studies of volatile organics in sediments using purge/trap menthod[J].Anal Chem, 1987, 59: 1217-1221
- [14] Method 5030, 5031, 5032, 5035, 1311, 8030, 5021, US Environmental Protection Agency[S].
- [15]《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB5085.3-2007)
- [16]《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》(HJ/T300-2007)
- [17]《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T299-2007)
- [18]《危险废物鉴别技术规范》(HJ/T 298-2007)

附一：

方法验证报告

方法名称：固体废物 丙烯醛、丙烯腈和乙腈的测定 顶空-气相色谱法

项目主编单位：扬州市环境监测中心站

验证单位：镇江市环境监测中心站、江苏新锐环境监测有限公司、常州市环境监测中心、江阴市环境监测站、无锡市环境监测中心站、泰州市环境监测中心站

项目负责人及职称：姜燕 工程师

通讯地址：江苏扬州扬子江北路446号 电话：0514-80988577

报告编写人及职称：姜燕 工程师

报告日期：2015 年 4 月 10 日

本方法的 6 家验证实验室依次为：（1）镇江市环境监测中心站、（2）江苏新锐环境监测有限公司、（3）常州市环境监测中心、（4）江阴市环境监测站、（5）无锡市环境监测中心站、（6）泰州市环境监测中心站。编制组对《固体废物 丙烯醛、丙烯腈和乙腈的测定 顶空-气相色谱法》进行方法验证的结果进行汇总及统计分析，得出验证结论。

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

附表 1-1 方法验证单位及验证人员相关信息

| 姓名 | 性别 | 年龄 | 职务或职称 | 所学专业 | 从事相关分析 工作年限 | 所在单位名称 |
|-----|----|----|-------|---------|----------------|--------------|
| 黎莉 | 女 | 37 | 工程师 | 药物分析 | 7 年 | 镇江市环境监测中心站 |
| 戴玄吏 | 男 | 38 | 高级工程师 | 环境科学 | 11 年 | 江苏新锐环境监测有限公司 |
| 章霖之 | 男 | 32 | 工程师 | 环境工程 | 7 年 | 常州市环境监测中心站 |
| 颜慧 | 女 | 32 | 工程师 | 应用化学 | 7 年 | 江阴市环境监测中心站 |
| 朱培瑜 | 女 | 36 | 工程师 | 化学工程与工艺 | 13 年 | 无锡市环境监测中心站 |
| 朱小梅 | 女 | 28 | 助理工程师 | 环境工程 | 2 年 | 泰州市环境监测中心站 |

附表 1-2 参加验证单位仪器情况登记表

| 仪器名称 | 规格型号 | 仪器出厂编号 | 性能状况 | 验证单位 |
|--------------|---------------------|--------------|------|--------------|
| 气相色谱 | 岛津 GC-2010 | C11314405920 | 良好 | 镇江市环境监测中心站 |
| 顶空进样器 | DANi HSS-8650 | 306040457 | 良好 | |
| 翻转振荡器 | 3740-6-BRE | 2235 | 良好 | |
| 零顶空提取器 | B12-01-199 | | 良好 | |
| 恒温振荡器 | THZ-95 | 990208 | 良好 | |
| 气相色谱仪 | 安捷伦 7890A | CN13101037 | 良好 | 江苏新锐环境监测有限公司 |
| 顶空进样器 | 安捷伦 7697A | CN13110001 | 良好 | |
| 调速多用振荡器 | HY-4 | 67807 | 良好 | |
| 翻转式振荡器（含零顶空） | TCLP-08 | 2014071701 | 良好 | |
| 顶空仪 | CTC | CH00129085 | 良好 | 常州市环境监测中心站 |
| 气相色谱仪 | Agilent 7890A | US10802014 | 良好 | |
| 翻转式振荡器 | ADM | | 良好 | |
| 零顶空提取器 | ADM | | 良好 | |
| 往复式振荡器 | 上海浦东物理光学仪器厂 HY-4 | 121501 | 良好 | |
| 气相色谱仪 | Agilent 6890N | US10438045 | 良好 | 江阴市环境监测中心站 |
| 自动顶空进样器 | Agilent 7694E | IT40401559 | 良好 | |

| | | | | |
|--------|-----------------------|--------------|----|------------|
| 零顶空提取仪 | AMD 3745-ZHE | QA111401 | 良好 | 无锡市环境监测中心站 |
| 顶空仪 | Perkinelmer HS40 | TH40L1110206 | 良好 | |
| 气相色谱仪 | 安捷伦 7890B | CN14163157 | 良好 | |
| 翻转式振荡器 | MILLIPORE | 0455LPLA0003 | 良好 | |
| 往复式振荡器 | 江苏太仓实验设备厂 | ZP-200 | 良好 | |
| 零顶空提取器 | MILLIPORE | | 良好 | 泰州市环境监测中心站 |
| 气相色谱仪 | Agilent 6890N | US1013590 | 良好 | |
| 顶空进样器 | Agilent G1888 | IT00725009 | 良好 | |
| 翻转式振荡器 | Millipore 34R4BFC2-Z2 | 0455PZNE0009 | 良好 | |
| 零顶空提取器 | Millipore | | 良好 | |
| 往复式振荡器 | 吉林欧伊尔环保科技有限公司 | CQZ1010 | 良好 | |

附表 1-3 参加验证单位试剂及溶剂情况登记表

| 名称 | 生产厂家、规格 | 纯化处理方法 | 验证单位 |
|----------------|------------------------|--------------|--------------|
| 丙烯醛、丙烯腈和乙腈标液 | 百灵威 2 ml | 无 | 镇江市环境监测中心站 |
| 氯化钠 | 国药集团化学试剂有限公司 优级纯 | 在 400℃下纯化 4h | |
| 磷酸 | 南京化学试剂有限公司 分析纯 | 无 | |
| 石英砂 | 上海凌峰化学试剂有限公司 分析纯 | 无 | |
| 丙烯醛、丙烯腈和乙腈标液 | 百灵威 2 ml | 无 | 江苏新锐环境监测有限公司 |
| 氯化钠 | 国药集团化学试剂有限公司 GR 500 g | 在 400℃下纯化 4h | |
| 磷酸 | 上海展云化工有限公司 AR 500 ml | 无 | |
| 石英砂 | 永华化学科技（江苏）有限公司 AR 500g | 无 | |
| 丙烯醛、丙烯腈和乙腈标准溶液 | 百灵威 2 ml | 无 | 常州市环境监测中心站 |
| 氯化钠 | 国药集团化学试剂有限公司, 优级纯 | 在 400℃下纯化 4h | |
| 磷酸 | 中国医药集团上海化学试剂公司, 分析纯 | 无 | |
| 石英砂 | 上海凌峰化学试剂有限公司, 分析纯 | 无 | |
| 丙烯醛、丙烯腈和乙腈标液 | 百灵威 2 ml | 无 | 江阴市环境监测中心站 |
| 氯化钠 | 国药集团化学试剂有限公司, 优级纯 | 在 400℃下纯化 4h | |
| 磷酸 | 天津市科密欧化学试剂有限公司, 优级纯 | 无 | |
| 石英砂 | 国药集团化学试剂有限公司, 分析纯 | 无 | |
| 丙烯醛、丙烯腈和乙腈标液 | 百灵威 2 ml | 无 | 无锡市环境监测中心 |

| | | | |
|--------------|--------------------------|---------------------|----------------|
| 氯化钠 | 上海国药集团化学试剂有限公司 沪试 分析纯 | 在 400 °C 下纯 化 4h | 站 |
| 磷酸 | 上海国药集团化学试剂有限公司 沪试 优级纯 | 无 | |
| 石英砂 | 上海凌峰化学试剂有限公司 分析纯 | 无 | |
| 丙烯醛、丙烯腈和乙腈标液 | 百灵威 2 ml | 无 | 泰州市环境监测中心 站 |
| 氯化钠 | 无锡市亚盛化工有限公司 分析纯 | 在 400 °C 下纯 化 4h | |
| 磷酸 | 国药集团化学试剂有限公司 分析纯 | 无 | |
| 石英砂 | 上海凌峰化学试剂有限公司 分析纯 | 无 | |

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

标准编制组提供丙烯醛、丙烯腈和乙腈的混合标准溶液，各实验室以石英砂为空白样品，按照样品分析的全部步骤，配制成含目标化合物浓度值为 1.00 mg/kg（固体废物）的空白加标样品，平行测定 7 份空白加标样品。计算 7 次平行测定的标准偏差 S ，则检出限 $MDL=S \times 3.143$ 。以 4 倍检出限做为目标化合物的测定下限。

标准编制组提供丙烯醛、丙烯腈和乙腈的混合标准溶液，各实验室以石英砂为空白样品，按照样品分析的全部步骤，配制成含目标化合物浓度值为 0.20 mg/L（固体废物浸出液）的空白加标样品，平行测定 7 份空白加标样品。计算 7 次平行测定的标准偏差 S ，则检出限 $MDL=S \times 3.143$ 。以 4 倍检出限做为目标化合物的测定下限。

附表 1-4-1 镇江市方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：镇江市环境监测中心站

测试日期：2014.1.15

| 平行样品 编号 | | 固体废物（1.00 mg/kg） | | | 固体废物浸出液（0.20 mg/L） | | |
|------------------|---|------------------|-------|-------|--------------------|-------|-------|
| | | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 |
| 测 试 结 果 | 1 | 1.37 | 1.37 | 1.25 | 0.25 | 0.24 | 0.24 |
| | 2 | 1.41 | 1.37 | 1.24 | 0.22 | 0.20 | 0.23 |
| | 3 | 1.42 | 1.34 | 1.28 | 0.25 | 0.23 | 0.25 |
| | 4 | 1.31 | 1.21 | 1.19 | 0.22 | 0.22 | 0.23 |
| | 5 | 1.27 | 1.25 | 1.10 | 0.22 | 0.20 | 0.24 |
| | 6 | 1.37 | 1.39 | 1.39 | 0.23 | 0.22 | 0.23 |
| | 7 | 1.21 | 1.21 | 1.20 | 0.25 | 0.24 | 0.24 |
| 平均值 \bar{x}_i | | 1.33 | 1.30 | 1.23 | 0.24 | 0.22 | 0.24 |
| 标准偏差 S_i | | 0.08 | 0.08 | 0.09 | 0.01 | 0.02 | 0.02 |
| t 值 | | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 |

| | | | | | | |
|------|------|------|------|------|------|------|
| 检出限 | 0.24 | 0.24 | 0.28 | 0.04 | 0.05 | 0.02 |
| 测定下限 | 0.96 | 0.98 | 1.12 | 0.16 | 0.20 | 0.09 |

附表 1-4-2 新锐公司方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 江苏新锐环境监测有限公司

测试日期: 2014.1.15

| 平行样品 编号 | | 固体废物 (1.00 mg/kg) | | | 固体废物浸出液 (0.20 mg/L) | | |
|-----------------|---|-------------------|-------|-------|---------------------|-------|-------|
| | | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 |
| 测试 结果 | 1 | 0.69 | 0.82 | 0.64 | 0.15 | 0.15 | 0.15 |
| | 2 | 0.77 | 0.77 | 0.56 | 0.14 | 0.14 | 0.16 |
| | 3 | 0.84 | 0.59 | 0.62 | 0.15 | 0.15 | 0.15 |
| | 4 | 0.64 | 0.65 | 0.69 | 0.14 | 0.16 | 0.14 |
| | 5 | 0.59 | 0.72 | 0.62 | 0.14 | 0.16 | 0.14 |
| | 6 | 0.73 | 0.59 | 0.75 | 0.15 | 0.14 | 0.16 |
| | 7 | 0.66 | 0.63 | 0.75 | 0.13 | 0.16 | 0.15 |
| 平均值 \bar{x}_i | | 0.70 | 0.68 | 0.66 | 0.14 | 0.15 | 0.15 |
| 标准偏差 S_i | | 0.08 | 0.09 | 0.07 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| t 值 | | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 |
| 检出限 | | 0.26 | 0.28 | 0.23 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| 测定下限 | | 1.05 | 1.12 | 0.92 | 0.08 | 0.10 | 0.09 |

附表 1-4-3 常州市方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 常州市环境监测中心

测试日期: 2014.1.15

| 平行样品 编号 | | 固体废物 (1.00 mg/kg) | | | 固体废物浸出液 (0.20 mg/L) | | |
|-----------------|---|-------------------|------|------|---------------------|------|------|
| | | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 |
| 测试 结果 | 1 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 0.17 | 0.19 | 0.16 |
| | 2 | 1.09 | 1.03 | 1.00 | 0.20 | 0.21 | 0.16 |
| | 3 | 1.12 | 0.91 | 0.94 | 0.17 | 0.21 | 0.19 |
| | 4 | 0.91 | 1.00 | 1.06 | 0.18 | 0.19 | 0.20 |
| | 5 | 1.06 | 1.09 | 1.15 | 0.18 | 0.22 | 0.18 |
| | 6 | 1.09 | 1.20 | 1.15 | 0.19 | 0.20 | 0.18 |
| | 7 | 1.09 | 0.97 | 1.25 | 0.16 | 0.21 | 0.18 |
| 平均值 \bar{x}_i | | 1.05 | 1.03 | 1.08 | 0.18 | 0.21 | 0.18 |
| 标准偏差 S_i | | 0.07 | 0.09 | 0.11 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |

| | | | | | | |
|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| t值 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 |
| 检出限 | 0.23 | 0.29 | 0.34 | 0.05 | 0.04 | 0.05 |
| 测定下限 | 0.92 | 1.17 | 1.37 | 0.19 | 0.17 | 0.19 |

附表 1-4-4 江阴市方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：江阴市环境监测站

测试日期：2014.1.15

| 平行样品 | | 固体废物（1.00mg/kg） | | | 固体废物浸出液（0.20mg/L） | | |
|-----------------|---|-----------------|-------|-------|-------------------|-------|-------|
| 编号 | | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 |
| 测试 结果 | 1 | 1.01 | 0.93 | 1.02 | 0.18 | 0.22 | 0.19 |
| | 2 | 0.97 | 1.07 | 0.95 | 0.19 | 0.20 | 0.19 |
| | 3 | 0.94 | 0.95 | 0.82 | 0.21 | 0.19 | 0.20 |
| | 4 | 0.95 | 1.07 | 0.84 | 0.21 | 0.18 | 0.21 |
| | 5 | 0.95 | 0.88 | 0.91 | 0.20 | 0.19 | 0.20 |
| | 6 | 0.82 | 0.89 | 0.95 | 0.19 | 0.19 | 0.20 |
| | 7 | 1.04 | 1.02 | 1.06 | 0.19 | 0.20 | 0.21 |
| 平均值 \bar{x}_i | | 0.96 | 0.97 | 0.93 | 0.20 | 0.19 | 0.20 |
| 标准偏差 S_i | | 0.07 | 0.08 | 0.09 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| t值 | | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 |
| 检出限 | | 0.22 | 0.26 | 0.28 | 0.04 | 0.04 | 0.03 |
| 测定下限 | | 0.86 | 1.02 | 1.12 | 0.15 | 0.17 | 0.12 |

附表 1-4-5 无锡市方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：无锡市环境监测中心站

测试日期：2014.1.15

| 平行样品 | | 固体废物（1.00mg/kg） | | | 固体废物浸出液（0.20mg/L） | | |
|-----------------|---|-----------------|------|------|-------------------|------|------|
| 编号 | | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 |
| 测试 结果 | 1 | 0.97 | 1.18 | 0.81 | 0.22 | 0.21 | 0.22 |
| | 2 | 0.93 | 1.03 | 0.90 | 0.20 | 0.20 | 0.20 |
| | 3 | 0.92 | 1.20 | 0.75 | 0.21 | 0.20 | 0.22 |
| | 4 | 1.00 | 1.20 | 0.88 | 0.23 | 0.21 | 0.22 |
| | 5 | 0.96 | 1.18 | 1.02 | 0.23 | 0.21 | 0.22 |
| | 6 | 0.87 | 1.08 | 0.79 | 0.22 | 0.20 | 0.20 |
| | 7 | 0.98 | 0.99 | 0.81 | 0.23 | 0.20 | 0.22 |
| 平均值 \bar{x}_i | | 0.94 | 1.12 | 0.85 | 0.22 | 0.20 | 0.21 |

| | | | | | | |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 标准偏差 S_i | 0.04 | 0.09 | 0.09 | 0.01 | 0.00 | 0.01 |
| t值 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 |
| 检出限 | 0.12 | 0.28 | 0.28 | 0.04 | 0.01 | 0.04 |
| 测定下限 | 0.47 | 1.11 | 1.13 | 0.14 | 0.06 | 0.14 |

附表 1-4-6 泰州市方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：泰州市环境监测中心站

测试日期：2014.1.15

| 平行样品 | | 固体废物（1.00mg/kg） | | | 固体废物浸出液（0.20mg/L） | | |
|-----------------|---|-----------------|-------|-------|-------------------|-------|-------|
| 编号 | | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 |
| 测试 结果 | 1 | 1.07 | 1.09 | 0.97 | 0.19 | 0.18 | 0.21 |
| | 2 | 0.97 | 0.95 | 0.82 | 0.18 | 0.17 | 0.20 |
| | 3 | 0.98 | 1.10 | 1.00 | 0.20 | 0.19 | 0.20 |
| | 4 | 1.18 | 1.01 | 1.01 | 0.18 | 0.19 | 0.19 |
| | 5 | 0.98 | 1.17 | 0.96 | 0.19 | 0.18 | 0.19 |
| | 6 | 0.98 | 1.04 | 0.86 | 0.21 | 0.20 | 0.20 |
| | 7 | 1.08 | 1.12 | 0.81 | 0.20 | 0.17 | 0.18 |
| 平均值 \bar{x}_i | | 1.03 | 1.07 | 0.92 | 0.19 | 0.18 | 0.19 |
| 标准偏差 S_i | | 0.08 | 0.07 | 0.09 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| t值 | | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 |
| 检出限 | | 0.25 | 0.23 | 0.27 | 0.03 | 0.04 | 0.04 |
| 测定下限 | | 0.99 | 0.93 | 1.09 | 0.12 | 0.15 | 0.14 |

1.3 方法精密度测试数据

实际固体废物样品由于保存期限短，需验证单位自行采集。验证样品为以丙烯腈、丙烯醛或乙腈为原料、中间体、产品的化工厂内污泥样品(化工污泥)、反应塔下污染土壤（污染土壤）和化工废渣样品（化工废渣）。

镇江市环境监测中心站的实际固体废物样品采集于江苏索普化学有限公司；江苏新锐环境监测有限公司的实际固体废物样品采集于江苏飞翔化工股份有限公司；常州市环境监测中心站的实际固体废物样品采集于常州药明康德新药开发有限公司；江阴市环境监测中心站的实际固体废物样品采集于江阴双渡塑化厂；无锡市环境监测中心站的实际固体废物样品采集于锡山区中国石油润脂股份有限公司；泰州市环境监测中心站的实际固体废物样品采集于泰州建业化工有限公司。

选取 1 个实际固体废物（化工污泥、污染土壤或化工废渣）样品，按照样品分析步骤，分别对浓度为 5.00 mg/kg 和 10.0 mg/kg 的基体加标样品进行 6 次平行测定，计算上述测定结果的平均值、标准偏差、相对标准偏差。

选取 1 个实际固体废物（化工污泥、污染土壤或化工废渣）样品，按照《固体废物浸出毒性浸出方法硫酸硝酸法》（HJ/T 299-2007）或《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》（HJ/T 300-2007）进行浸提，取浸出液配制 6 个目标化合物含量为 1.00 mg/L 和 2.00 mg/L 浸出液样品进行 6 次平行测定，计算上述测定结果的平均值、标准偏差、相对标准偏差。

附表 1-5-1 固体废物化工污泥精密度测试数据表

单位：mg/kg

| 化合物名称 | | 实验室号 | 测试结果 | | | | | | 平均值 \bar{x}_i | 标准偏差 S_i | 相对标准偏差 RSD_i |
|-------|-------------|------|------|------|------|------|------|------|--------------------|---------------|-------------------|
| | | | 测定次数 | | | | | | | | |
| | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | | |
| 丙烯醛 | 加标量 5.00 | 1 | 4.58 | 4.76 | 4.93 | 4.88 | 4.66 | 5.40 | 4.86 | 0.27 | 5.5 |
| | | 2 | 5.32 | 4.93 | 5.09 | 4.68 | 4.36 | 5.27 | 4.94 | 0.37 | 7.5 |
| | | 3 | 4.21 | 4.74 | 4.47 | 4.74 | 5.26 | 5.00 | 4.74 | 0.37 | 7.9 |
| | | 4 | 4.21 | 4.43 | 4.78 | 4.49 | 4.16 | 4.54 | 4.44 | 0.23 | 5.1 |
| | | 5 | 5.74 | 4.83 | 4.61 | 4.70 | 5.16 | 4.80 | 4.97 | 0.42 | 8.4 |
| | | 6 | 4.35 | 4.94 | 4.77 | 5.05 | 4.68 | 4.59 | 4.73 | 0.25 | 5.3 |
| 丙烯腈 | | 1 | 4.55 | 4.50 | 4.68 | 4.55 | 4.88 | 5.29 | 4.74 | 0.27 | 5.8 |
| | | 2 | 5.29 | 4.86 | 5.13 | 5.29 | 4.98 | 5.87 | 5.24 | 0.35 | 6.8 |
| | | 3 | 5.39 | 4.56 | 4.66 | 4.90 | 5.08 | 4.97 | 4.93 | 0.30 | 6.0 |
| | | 4 | 4.57 | 4.49 | 4.01 | 4.81 | 4.24 | 4.63 | 4.46 | 0.29 | 6.5 |
| | | 5 | 5.21 | 4.99 | 5.00 | 4.76 | 6.10 | 5.06 | 5.19 | 0.47 | 9.1 |
| | | 6 | 4.58 | 4.72 | 4.35 | 5.06 | 5.19 | 4.83 | 4.79 | 0.31 | 6.5 |
| 乙腈 | | 1 | 4.63 | 4.63 | 4.93 | 4.99 | 4.78 | 5.40 | 4.89 | 0.27 | 5.4 |
| | | 2 | 5.62 | 5.34 | 4.85 | 5.39 | 4.88 | 5.64 | 5.29 | 0.35 | 6.6 |
| | | 3 | 4.84 | 4.69 | 5.31 | 4.53 | 4.84 | 5.00 | 4.87 | 0.27 | 5.5 |
| | | 4 | 4.36 | 3.99 | 4.76 | 3.64 | 4.27 | 4.23 | 4.21 | 0.38 | 8.9 |
| | | 5 | 5.21 | 5.85 | 5.19 | 5.00 | 5.55 | 4.91 | 5.29 | 0.35 | 6.7 |
| | | 6 | 5.20 | 4.95 | 5.10 | 4.99 | 5.07 | 5.13 | 5.07 | 0.09 | 1.8 |
| 丙烯醛 | 加标量 10.0 | 1 | 9.50 | 9.63 | 9.44 | 9.38 | 9.19 | 10.9 | 9.66 | 0.56 | 5.8 |
| | | 2 | 10.3 | 10.4 | 10.6 | 10.3 | 10.5 | 10.4 | 10.4 | 0.12 | 1.1 |
| | | 3 | 10.0 | 10.3 | 9.43 | 9.14 | 9.14 | 9.71 | 9.62 | 0.47 | 4.9 |
| | | 4 | 9.47 | 9.58 | 9.04 | 9.68 | 9.73 | 8.99 | 9.41 | 0.32 | 3.4 |
| | | 5 | 9.93 | 8.86 | 9.82 | 10.0 | 9.22 | 9.19 | 9.51 | 0.48 | 5.0 |
| | | 6 | 9.47 | 9.92 | 9.28 | 9.50 | 9.59 | 9.73 | 9.58 | 0.22 | 2.3 |
| 丙烯腈 | | 1 | 9.25 | 9.31 | 9.63 | 10.1 | 10.7 | 10.8 | 9.98 | 0.62 | 6.2 |
| | | 2 | 10.6 | 10.4 | 10.7 | 10.5 | 10.6 | 10.4 | 10.5 | 0.12 | 1.2 |
| | | 3 | 10.3 | 9.58 | 10.3 | 10.2 | 9.98 | 10.2 | 10.1 | 0.27 | 2.7 |
| | | 4 | 9.45 | 9.23 | 8.57 | 9.55 | 9.88 | 8.75 | 9.24 | 0.50 | 5.4 |

| | | | | | | | | | | | |
|----|--|---|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|
| 乙腈 | | 5 | 9.77 | 10.2 | 9.42 | 10.0 | 10.8 | 8.83 | 9.84 | 0.69 | 7.0 |
| | | 6 | 9.96 | 9.69 | 9.28 | 9.83 | 10.2 | 9.79 | 9.79 | 0.31 | 3.1 |
| | | 1 | 9.81 | 9.75 | 9.63 | 8.88 | 9.44 | 10.5 | 9.66 | 0.48 | 5.0 |
| | | 2 | 10.5 | 10.2 | 10.4 | 10.3 | 10.5 | 10.2 | 10.4 | 0.14 | 1.3 |
| | | 3 | 10.2 | 9.69 | 10.6 | 9.69 | 10.8 | 10.9 | 10.3 | 0.54 | 5.3 |
| | | 4 | 9.01 | 8.95 | 8.73 | 8.62 | 9.07 | 9.09 | 8.91 | 0.19 | 2.2 |
| | | 5 | 9.65 | 10.3 | 10.0 | 10.8 | 10.1 | 10.1 | 10.1 | 0.37 | 3.6 |
| | | 6 | 10.5 | 10.9 | 10.0 | 10.2 | 10.8 | 9.92 | 10.4 | 0.42 | 4.1 |

附表 1-5-2 固体废物污染土壤精密度测试数据表

单位: mg/kg

| 化合物名称 | | 实验室号 | 测试结果 | | | | | | 平均值 \bar{x}_i | 标准偏差 S_i | 相对标准偏差 RSD_i |
|-------|-------------|------|------|------|------|------|------|------|--------------------|---------------|-------------------|
| | | | 测定次数 | | | | | | | | |
| | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | | |
| 丙烯醛 | 加标量 1.00 | 1 | 5.14 | 4.81 | 5.26 | 4.58 | 4.91 | 4.59 | 4.88 | 0.28 | 5.8 |
| | | 2 | 5.43 | 4.81 | 5.24 | 4.73 | 4.95 | 5.36 | 5.09 | 0.30 | 5.8 |
| | | 3 | 5.26 | 4.74 | 4.74 | 5.00 | 5.00 | 5.53 | 5.04 | 0.31 | 6.1 |
| | | 4 | 5.01 | 5.07 | 4.85 | 4.52 | 5.06 | 5.11 | 4.94 | 0.22 | 4.5 |
| | | 5 | 5.14 | 6.29 | 5.00 | 5.11 | 5.10 | 5.03 | 5.28 | 0.50 | 9.4 |
| | | 6 | 4.64 | 4.42 | 4.85 | 4.70 | 4.48 | 5.09 | 4.70 | 0.25 | 5.3 |
| 丙烯腈 | | 1 | 5.11 | 4.80 | 5.20 | 4.78 | 4.55 | 4.49 | 4.82 | 0.29 | 6.0 |
| | | 2 | 5.19 | 4.83 | 4.82 | 4.67 | 4.98 | 4.68 | 4.86 | 0.20 | 4.1 |
| | | 3 | 4.79 | 5.10 | 4.74 | 5.16 | 4.64 | 4.82 | 4.87 | 0.21 | 4.3 |
| | | 4 | 4.75 | 4.37 | 4.41 | 4.55 | 4.53 | 4.22 | 4.47 | 0.18 | 4.0 |
| | | 5 | 4.54 | 5.43 | 5.43 | 5.41 | 5.80 | 5.00 | 5.27 | 0.44 | 8.3 |
| | | 6 | 4.83 | 4.97 | 5.10 | 4.57 | 4.69 | 4.52 | 4.78 | 0.23 | 4.8 |
| 乙腈 | | 1 | 4.91 | 4.91 | 5.18 | 4.74 | 5.25 | 4.56 | 4.93 | 0.26 | 5.3 |
| | | 2 | 4.68 | 4.89 | 5.17 | 4.78 | 4.92 | 4.67 | 4.85 | 0.19 | 3.9 |
| | | 3 | 5.16 | 5.47 | 5.78 | 5.00 | 4.84 | 5.31 | 5.26 | 0.34 | 6.4 |
| | | 4 | 4.92 | 5.18 | 5.07 | 5.09 | 4.91 | 4.82 | 4.94 | 0.14 | 2.7 |
| | | 5 | 5.07 | 5.44 | 5.38 | 5.65 | 6.01 | 5.00 | 5.42 | 0.37 | 6.9 |
| | | 6 | 4.59 | 5.15 | 4.80 | 4.93 | 5.07 | 5.14 | 4.95 | 0.22 | 4.5 |
| 丙烯醛 | 加标量 10.0 | 1 | 9.50 | 9.56 | 9.94 | 9.44 | 9.44 | 9.44 | 9.55 | 0.20 | 2.0 |
| | | 2 | 10.3 | 10.6 | 10.4 | 10.7 | 10.4 | 10.5 | 10.5 | 0.15 | 1.4 |
| | | 3 | 10.6 | 9.14 | 10.3 | 9.43 | 9.43 | 10.0 | 9.81 | 0.56 | 5.7 |
| | | 4 | 9.71 | 9.75 | 9.42 | 8.79 | 9.92 | 9.85 | 9.57 | 0.42 | 3.2 |
| | | 5 | 9.32 | 9.54 | 10.0 | 9.97 | 9.58 | 9.72 | 9.69 | 0.26 | 2.7 |
| | | 6 | 9.37 | 10.5 | 9.40 | 9.62 | 10.1 | 9.45 | 9.74 | 0.46 | 4.7 |
| 丙烯腈 | | 1 | 9.38 | 9.81 | 10.1 | 9.31 | 9.25 | 9.31 | 9.52 | 0.35 | 3.5 |
| | | 2 | 10.5 | 10.3 | 10.4 | 10.6 | 10.5 | 10.3 | 10.40 | 0.12 | 1.2 |
| | | 3 | 9.78 | 10.1 | 9.65 | 10.3 | 9.75 | 9.45 | 9.84 | 0.31 | 3.2 |
| | | 4 | 9.77 | 9.41 | 9.55 | 9.13 | 9.86 | 9.94 | 9.61 | 0.31 | 3.2 |
| | | 5 | 10.0 | 10.9 | 10.9 | 10.4 | 10.9 | 9.56 | 10.40 | 0.55 | 5.3 |

| | | | | | | | | | | | |
|----|--|---|------|------|------|------|------|------|-------|------|-----|
| | | 6 | 10.2 | 9.58 | 9.42 | 9.58 | 9.44 | 9.69 | 9.65 | 0.29 | 3.0 |
| 乙腈 | | 1 | 9.69 | 9.94 | 10.6 | 9.63 | 10.4 | 10.0 | 10.10 | 0.40 | 4.0 |
| | | 2 | 10.6 | 10.3 | 10.5 | 10.4 | 10.6 | 10.3 | 10.50 | 0.14 | 1.3 |
| | | 3 | 10.6 | 9.38 | 9.85 | 9.69 | 10.0 | 9.85 | 9.90 | 0.41 | 4.1 |
| | | 4 | 9.31 | 9.29 | 8.46 | 8.81 | 8.75 | 9.08 | 8.95 | 0.34 | 3.7 |
| | | 5 | 10.0 | 10.4 | 10.3 | 10.1 | 10.5 | 10.3 | 10.30 | 0.18 | 1.7 |
| | | 6 | 10.8 | 10.5 | 9.87 | 9.95 | 10.6 | 10.1 | 10.30 | 0.38 | 3.7 |

附表 1-5-3 固体废物化工废渣精密度测试数据表

单位: mg/kg

| 化合物名称 | | 实验室号 | 测试结果 | | | | | | 平均值 \bar{x}_i | 标准偏差 S_i | 相对标准偏差 RSD_i |
|-------|-------------|------|------|------|------|------|------|------|--------------------|---------------|-------------------|
| | | | 测定次数 | | | | | | | | |
| | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | | |
| 丙烯醛 | 加标量 5.00 | 1 | 4.93 | 4.76 | 4.76 | 4.86 | 4.64 | 4.47 | 4.74 | 0.16 | 3.5 |
| | | 2 | 4.83 | 4.92 | 4.86 | 4.79 | 4.85 | 4.83 | 4.85 | 0.04 | 0.9 |
| | | 3 | 5.26 | 4.47 | 5.00 | 5.53 | 5.00 | 4.74 | 5.00 | 0.37 | 7.4 |
| | | 4 | 4.69 | 4.78 | 4.61 | 4.42 | 4.34 | 3.88 | 4.45 | 0.33 | 7.3 |
| | | 5 | 5.86 | 4.47 | 5.53 | 5.34 | 5.00 | 5.62 | 5.30 | 0.50 | 9.4 |
| | | 6 | 4.94 | 4.57 | 5.00 | 4.57 | 4.60 | 4.74 | 4.74 | 0.19 | 4.1 |
| 丙烯腈 | | 1 | 4.66 | 4.50 | 4.75 | 5.10 | 4.48 | 4.40 | 4.65 | 0.26 | 5.5 |
| | | 2 | 4.79 | 4.85 | 4.82 | 4.84 | 4.81 | 4.83 | 4.82 | 0.02 | 0.4 |
| | | 3 | 5.39 | 4.48 | 4.64 | 4.97 | 4.90 | 5.05 | 4.91 | 0.32 | 6.5 |
| | | 4 | 4.75 | 4.51 | 4.89 | 4.95 | 5.01 | 5.03 | 4.86 | 0.20 | 4.1 |
| | | 5 | 5.28 | 4.96 | 5.46 | 5.00 | 5.63 | 5.33 | 5.28 | 0.26 | 5.0 |
| | | 6 | 5.05 | 4.91 | 5.10 | 5.09 | 5.12 | 4.99 | 5.04 | 0.08 | 1.6 |
| 乙腈 | | 1 | 5.45 | 4.83 | 5.34 | 5.10 | 4.85 | 4.94 | 5.08 | 0.26 | 5.1 |
| | | 2 | 4.83 | 4.85 | 4.82 | 4.84 | 4.83 | 4.85 | 4.84 | 0.01 | 0.3 |
| | | 3 | 4.84 | 5.31 | 5.63 | 5.00 | 4.53 | 5.16 | 5.08 | 0.38 | 7.5 |
| | | 4 | 4.65 | 4.82 | 4.88 | 4.74 | 4.83 | 4.91 | 4.81 | 0.10 | 2.0 |
| | | 5 | 5.59 | 5.13 | 5.68 | 4.61 | 5.00 | 5.71 | 5.29 | 0.45 | 8.4 |
| | | 6 | 4.75 | 4.62 | 4.83 | 4.39 | 4.62 | 5.05 | 4.71 | 0.22 | 4.7 |
| 丙烯醛 | 加标量 10.0 | 1 | 9.70 | 9.70 | 9.71 | 9.39 | 9.53 | 9.53 | 9.59 | 0.13 | 1.4 |
| | | 2 | 9.85 | 9.82 | 9.83 | 9.85 | 9.84 | 9.87 | 9.84 | 0.02 | 0.2 |
| | | 3 | 9.43 | 9.43 | 10.6 | 10.9 | 10.3 | 11.1 | 10.3 | 0.72 | 7.0 |
| | | 4 | 9.55 | 9.47 | 9.76 | 9.83 | 9.81 | 9.63 | 9.68 | 0.15 | 1.5 |
| | | 5 | 10.5 | 10.3 | 9.94 | 10.0 | 10.3 | 9.25 | 10.1 | 0.45 | 4.5 |
| | | 6 | 10.9 | 9.92 | 9.95 | 9.48 | 9.37 | 9.48 | 9.85 | 0.57 | 5.8 |
| 丙烯腈 | | 1 | 9.46 | 8.81 | 8.96 | 8.55 | 8.68 | 8.55 | 8.84 | 0.35 | 3.9 |
| | | 2 | 10.3 | 10.5 | 10.4 | 10.2 | 10.5 | 10.3 | 10.4 | 0.12 | 1.2 |
| | | 3 | 11.0 | 11.3 | 11.2 | 10.1 | 9.90 | 10.3 | 10.6 | 0.59 | 5.6 |
| | | 4 | 9.85 | 9.75 | 9.32 | 9.47 | 9.48 | 9.38 | 9.54 | 0.21 | 2.2 |
| | | 5 | 10.5 | 10.2 | 9.59 | 10.7 | 10.0 | 9.75 | 10.1 | 0.44 | 4.3 |
| | | 6 | 11.1 | 10.4 | 9.99 | 10.9 | 10.5 | 11.0 | 10.6 | 0.43 | 4.0 |
| 乙腈 | | 1 | 9.73 | 9.18 | 9.61 | 9.65 | 9.53 | 10.3 | 9.67 | 0.37 | 3.9 |

| | | | | | | | | | | | |
|--|--|---|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|
| | | 2 | 9.79 | 9.76 | 9.78 | 9.77 | 9.79 | 9.76 | 9.78 | 0.01 | 0.1 |
| | | 3 | 10.6 | 10.2 | 9.38 | 10.0 | 9.69 | 10.5 | 10.1 | 0.46 | 4.6 |
| | | 4 | 9.32 | 9.41 | 9.55 | 9.77 | 9.94 | 9.55 | 9.59 | 0.23 | 2.4 |
| | | 5 | 9.82 | 10.5 | 10.1 | 9.92 | 10.1 | 10.0 | 10.1 | 0.23 | 2.2 |
| | | 6 | 10.5 | 11.2 | 10.4 | 9.72 | 10.0 | 10.4 | 10.4 | 0.50 | 4.9 |

附表 1-5-4 固体废物化工污泥浸出液精密度测试数据表

单位: mg/L

| 化合物名称 | | 实验室号 | 测试结果 | | | | | | 平均值 \bar{x}_i | 标准偏差 S_i | 相对标准偏差 RSD_i |
|-------|-------------|------|------|------|------|------|------|------|--------------------|---------------|-------------------|
| | | | 测定次数 | | | | | | | | |
| | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | | |
| 丙烯醛 | 加标量 1.00 | 1 | 0.98 | 0.86 | 0.91 | 0.90 | 0.94 | 1.01 | 0.93 | 0.05 | 5.8 |
| | | 2 | 1.26 | 1.24 | 1.19 | 1.31 | 1.26 | 1.16 | 1.24 | 0.05 | 4.4 |
| | | 3 | 0.87 | 0.87 | 0.84 | 0.91 | 0.92 | 0.90 | 0.89 | 0.03 | 3.4 |
| | | 4 | 0.98 | 0.98 | 0.99 | 0.98 | 1.12 | 0.98 | 1.01 | 0.06 | 5.5 |
| | | 5 | 0.95 | 1.00 | 0.98 | 0.94 | 0.93 | 0.99 | 0.96 | 0.03 | 3.1 |
| | | 6 | 0.92 | 0.94 | 0.92 | 0.95 | 0.96 | 0.92 | 0.93 | 0.02 | 1.8 |
| 丙烯腈 | | 1 | 0.99 | 0.89 | 0.81 | 0.98 | 0.99 | 0.96 | 0.94 | 0.07 | 7.6 |
| | | 2 | 1.15 | 1.22 | 1.18 | 1.27 | 1.24 | 1.19 | 1.21 | 0.04 | 3.6 |
| | | 3 | 1.06 | 0.99 | 0.95 | 1.02 | 0.92 | 0.93 | 0.98 | 0.05 | 5.5 |
| | | 4 | 1.04 | 0.95 | 0.97 | 0.98 | 1.11 | 0.97 | 0.92 | 0.06 | 6.7 |
| | | 5 | 1.00 | 1.05 | 1.02 | 0.97 | 1.02 | 0.99 | 1.01 | 0.03 | 2.6 |
| | | 6 | 0.92 | 0.96 | 1.00 | 0.96 | 0.94 | 0.96 | 0.96 | 0.03 | 2.8 |
| 乙腈 | | 1 | 1.08 | 1.05 | 0.95 | 1.03 | 1.06 | 0.99 | 1.03 | 0.05 | 4.7 |
| | | 2 | 1.18 | 1.21 | 1.32 | 1.28 | 1.24 | 1.18 | 1.24 | 0.06 | 4.6 |
| | | 3 | 1.06 | 0.94 | 1.00 | 0.94 | 1.00 | 1.06 | 1.00 | 0.05 | 5.3 |
| | | 4 | 0.98 | 0.95 | 0.93 | 0.99 | 1.00 | 0.98 | 0.97 | 0.03 | 2.6 |
| | | 5 | 0.91 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.05 | 0.94 | 0.99 | 0.05 | 5.0 |
| | | 6 | 0.98 | 0.91 | 0.90 | 0.93 | 0.91 | 0.87 | 0.92 | 0.03 | 3.7 |
| 丙烯醛 | 加标量 2.00 | 1 | 1.79 | 1.80 | 1.91 | 1.93 | 1.95 | 2.03 | 1.90 | 0.09 | 4.8 |
| | | 2 | 2.22 | 2.31 | 2.26 | 2.14 | 2.19 | 2.37 | 2.25 | 0.08 | 3.7 |
| | | 3 | 1.67 | 1.78 | 1.89 | 2.00 | 1.78 | 1.67 | 1.80 | 0.13 | 7.2 |
| | | 4 | 1.99 | 1.84 | 1.92 | 1.98 | 2.07 | 2.02 | 1.97 | 0.08 | 4.1 |
| | | 5 | 2.00 | 1.88 | 2.08 | 1.88 | 1.96 | 2.08 | 1.98 | 0.09 | 4.5 |
| | | 6 | 1.74 | 1.92 | 1.83 | 1.89 | 1.83 | 1.90 | 1.85 | 0.07 | 3.6 |
| 丙烯腈 | | 1 | 1.90 | 1.89 | 1.80 | 1.81 | 1.98 | 1.94 | 1.88 | 0.08 | 4.0 |
| | | 2 | 2.17 | 2.19 | 2.15 | 2.25 | 2.08 | 2.13 | 2.16 | 0.06 | 2.7 |
| | | 3 | 1.91 | 2.01 | 2.08 | 1.97 | 1.91 | 1.94 | 1.97 | 0.07 | 3.4 |
| | | 4 | 1.98 | 1.94 | 2.28 | 1.96 | 2.17 | 1.89 | 2.04 | 0.15 | 7.5 |
| | | 5 | 2.09 | 2.00 | 2.08 | 1.88 | 1.96 | 2.08 | 1.98 | 0.04 | 2.0 |
| | | 6 | 2.01 | 1.79 | 1.97 | 1.80 | 1.90 | 1.80 | 1.88 | 0.10 | 5.1 |
| 乙腈 | | 1 | 2.01 | 2.10 | 2.11 | 2.06 | 2.08 | 2.04 | 2.07 | 0.04 | 1.8 |
| | | 2 | 2.19 | 2.23 | 2.08 | 2.16 | 2.11 | 2.18 | 2.16 | 0.06 | 2.5 |

| | | | | | | | | | | | |
|--|--|---|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|
| | | 3 | 2.25 | 2.06 | 2.19 | 1.88 | 1.94 | 2.25 | 2.09 | 0.16 | 7.7 |
| | | 4 | 1.84 | 1.95 | 1.92 | 2.08 | 2.05 | 1.94 | 1.96 | 0.09 | 4.5 |
| | | 5 | 1.92 | 2.00 | 2.01 | 2.07 | 2.17 | 1.99 | 2.03 | 0.09 | 4.2 |
| | | 6 | 2.00 | 2.01 | 1.79 | 1.94 | 1.88 | 1.74 | 1.89 | 0.11 | 5.9 |

附表 1-5-5 固体废物污染土壤浸出液精密度测试数据表

单位: mg/L

| 化合物名称 | | 实验室号 | 测试结果 | | | | | | 平均值 \bar{x}_i | 标准偏差 S_i | 相对标准偏差 RSD_i |
|-------|-------------|------|------|------|------|------|------|------|--------------------|---------------|-------------------|
| | | | 测定次数 | | | | | | | | |
| | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | | |
| 丙烯醛 | 加标量 1.00 | 1 | 0.98 | 0.96 | 0.95 | 0.91 | 0.90 | 0.91 | 0.94 | 0.03 | 3.3 |
| | | 2 | 1.18 | 1.03 | 1.31 | 1.19 | 1.28 | 1.24 | 1.21 | 0.10 | 8.2 |
| | | 3 | 0.95 | 1.10 | 0.85 | 0.97 | 0.92 | 0.90 | 0.95 | 0.09 | 9.0 |
| | | 4 | 0.94 | 0.94 | 0.95 | 1.08 | 0.99 | 0.95 | 0.98 | 0.06 | 5.6 |
| | | 5 | 1.00 | 0.92 | 0.93 | 0.99 | 1.01 | 1.05 | 0.98 | 0.05 | 4.8 |
| | | 6 | 1.04 | 1.09 | 0.99 | 1.04 | 0.99 | 0.97 | 1.02 | 0.05 | 4.4 |
| 丙烯腈 | | 1 | 0.88 | 0.91 | 0.93 | 0.83 | 0.88 | 0.84 | 0.88 | 0.04 | 4.5 |
| | | 2 | 1.25 | 1.16 | 1.28 | 1.08 | 1.14 | 1.29 | 1.20 | 0.09 | 7.1 |
| | | 3 | 1.02 | 1.05 | 1.00 | 0.94 | 0.97 | 0.98 | 0.99 | 0.04 | 3.9 |
| | | 4 | 0.92 | 0.93 | 0.95 | 0.97 | 0.88 | 1.00 | 0.94 | 0.04 | 4.3 |
| | | 5 | 1.00 | 1.01 | 1.01 | 1.01 | 1.04 | 1.00 | 1.01 | 0.02 | 1.6 |
| | | 6 | 1.05 | 0.93 | 0.94 | 0.93 | 0.96 | 0.94 | 0.96 | 0.05 | 4.9 |
| 乙腈 | | 1 | 1.06 | 1.00 | 1.03 | 0.85 | 1.00 | 1.08 | 1.00 | 0.08 | 8.1 |
| | | 2 | 1.21 | 1.16 | 1.27 | 1.13 | 1.08 | 1.14 | 1.17 | 0.07 | 5.7 |
| | | 3 | 1.00 | 0.88 | 0.94 | 1.06 | 1.00 | 1.06 | 0.99 | 0.07 | 6.9 |
| | | 4 | 0.93 | 0.92 | 0.95 | 0.98 | 0.99 | 0.93 | 0.95 | 0.03 | 2.8 |
| | | 5 | 1.00 | 0.81 | 0.84 | 0.83 | 0.84 | 0.91 | 0.87 | 0.07 | 8.2 |
| | | 6 | 0.99 | 1.02 | 1.10 | 0.97 | 1.02 | 1.08 | 1.03 | 0.05 | 4.8 |
| 丙烯醛 | 加标量 2.00 | 1 | 1.79 | 1.80 | 1.78 | 1.80 | 1.81 | 1.79 | 1.79 | 0.01 | 0.7 |
| | | 2 | 2.13 | 2.21 | 2.06 | 2.15 | 2.11 | 2.02 | 2.11 | 0.07 | 3.2 |
| | | 3 | 2.11 | 2.00 | 1.67 | 2.22 | 1.89 | 2.00 | 1.98 | 0.19 | 9.7 |
| | | 4 | 1.95 | 2.02 | 1.89 | 2.07 | 1.91 | 2.12 | 1.99 | 0.09 | 4.6 |
| | | 5 | 1.95 | 2.06 | 1.86 | 1.83 | 1.90 | 2.00 | 1.93 | 0.09 | 4.5 |
| | | 6 | 2.00 | 1.80 | 1.79 | 1.92 | 1.81 | 1.90 | 1.87 | 0.08 | 4.5 |
| 丙烯腈 | | 1 | 1.90 | 1.89 | 1.90 | 1.75 | 2.03 | 1.86 | 1.88 | 0.09 | 4.7 |
| | | 2 | 2.04 | 2.26 | 2.17 | 2.05 | 2.12 | 2.14 | 2.13 | 0.08 | 3.8 |
| | | 3 | 2.17 | 1.97 | 2.05 | 2.11 | 2.18 | 2.08 | 2.09 | 0.08 | 3.9 |
| | | 4 | 2.05 | 1.95 | 1.84 | 1.77 | 1.92 | 1.99 | 1.92 | 0.10 | 5.3 |
| | | 5 | 2.00 | 2.02 | 1.98 | 2.01 | 2.03 | 1.93 | 2.00 | 0.03 | 1.7 |
| | | 6 | 1.70 | 1.99 | 1.80 | 1.73 | 1.96 | 1.80 | 1.83 | 0.12 | 6.5 |
| 乙腈 | | 1 | 2.01 | 2.10 | 2.11 | 1.93 | 2.14 | 2.01 | 2.05 | 0.08 | 3.9 |
| | | 2 | 2.09 | 2.18 | 2.13 | 2.05 | 2.08 | 2.22 | 2.13 | 0.07 | 3.1 |
| | | 3 | 1.94 | 1.81 | 1.88 | 2.06 | 1.88 | 2.00 | 1.93 | 0.09 | 4.8 |

| | | | | | | | | | | | |
|--|--|---|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|
| | | 4 | 1.99 | 2.01 | 1.75 | 1.83 | 1.89 | 1.87 | 1.90 | 0.10 | 5.5 |
| | | 5 | 2.09 | 1.78 | 1.82 | 1.84 | 1.95 | 2.00 | 1.91 | 0.12 | 6.2 |
| | | 6 | 1.97 | 2.00 | 1.95 | 2.00 | 2.01 | 1.82 | 1.96 | 0.07 | 3.6 |

附表 1-5-6 固体废物化工废渣浸出液精密度测试数据表

单位: mg/L

| 化合物名称 | | 实验室号 | 测试结果 | | | | | | 平均值 \bar{x}_i | 标准偏差 S_i | 相对标准偏差 RSD_i |
|-------|-------------|------|------|------|------|------|------|------|--------------------|---------------|-------------------|
| | | | 测定次数 | | | | | | | | |
| | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | | |
| 丙烯醛 | 加标量 1.00 | 1 | 0.95 | 0.95 | 0.89 | 0.88 | 1.04 | 0.98 | 0.95 | 0.06 | 6.3 |
| | | 2 | 1.16 | 1.28 | 1.21 | 1.04 | 1.13 | 1.07 | 1.15 | 0.09 | 7.7 |
| | | 3 | 1.00 | 0.91 | 1.05 | 0.92 | 0.89 | 0.93 | 0.95 | 0.06 | 6.5 |
| | | 4 | 0.99 | 0.98 | 0.98 | 0.98 | 0.98 | 1.05 | 1.00 | 0.03 | 2.8 |
| | | 5 | 0.86 | 0.85 | 0.97 | 1.00 | 0.91 | 0.89 | 0.91 | 0.06 | 6.7 |
| | | 6 | 0.93 | 0.97 | 0.93 | 0.89 | 0.93 | 0.98 | 0.94 | 0.03 | 3.5 |
| 丙烯腈 | | 1 | 0.89 | 0.96 | 0.88 | 0.84 | 1.03 | 0.96 | 0.93 | 0.07 | 7.6 |
| | | 2 | 1.28 | 1.12 | 1.23 | 1.31 | 1.08 | 1.16 | 1.20 | 0.09 | 7.6 |
| | | 3 | 1.01 | 0.95 | 1.02 | 0.94 | 0.91 | 0.92 | 0.96 | 0.05 | 5.0 |
| | | 4 | 0.98 | 0.99 | 0.99 | 0.99 | 1.09 | 0.97 | 1.00 | 0.04 | 4.3 |
| | | 5 | 1.07 | 1.00 | 0.94 | 1.03 | 1.03 | 1.05 | 1.02 | 0.05 | 4.4 |
| | | 6 | 0.99 | 0.97 | 0.93 | 1.01 | 0.94 | 0.98 | 0.97 | 0.03 | 3.3 |
| 乙腈 | | 1 | 1.06 | 0.98 | 0.86 | 0.96 | 1.05 | 1.05 | 0.99 | 0.08 | 7.7 |
| | | 2 | 1.18 | 1.06 | 1.23 | 1.12 | 1.05 | 1.13 | 1.13 | 0.07 | 6.1 |
| | | 3 | 1.18 | 1.06 | 0.94 | 1.12 | 1.00 | 1.06 | 1.06 | 0.08 | 7.9 |
| | | 4 | 0.99 | 0.98 | 0.94 | 0.94 | 0.98 | 1.00 | 0.97 | 0.03 | 2.6 |
| | | 5 | 0.91 | 1.15 | 1.01 | 1.00 | 1.01 | 0.86 | 0.99 | 0.10 | 9.9 |
| | | 6 | 1.05 | 1.01 | 0.99 | 1.02 | 1.01 | 1.09 | 1.03 | 0.04 | 3.6 |
| 丙烯醛 | 加标量 2.00 | 1 | 2.26 | 1.73 | 1.85 | 1.96 | 1.99 | 1.99 | 1.96 | 0.18 | 9.1 |
| | | 2 | 2.75 | 2.52 | 2.31 | 2.46 | 2.51 | 2.63 | 2.53 | 0.15 | 5.9 |
| | | 3 | 2.11 | 2.22 | 1.89 | 1.78 | 2.11 | 2.11 | 2.04 | 0.17 | 8.2 |
| | | 4 | 1.99 | 2.15 | 1.94 | 1.90 | 1.93 | 1.97 | 1.98 | 0.09 | 4.5 |
| | | 5 | 2.07 | 2.00 | 2.05 | 2.04 | 2.10 | 2.03 | 2.05 | 0.03 | 1.6 |
| | | 6 | 1.82 | 1.94 | 1.85 | 1.85 | 1.79 | 1.85 | 1.85 | 0.05 | 2.7 |
| 丙烯腈 | | 1 | 2.31 | 1.86 | 1.90 | 1.96 | 1.99 | 1.99 | 1.99 | 0.17 | 8.4 |
| | | 2 | 2.54 | 2.61 | 2.39 | 2.43 | 2.56 | 2.68 | 2.54 | 0.11 | 4.3 |
| | | 3 | 1.86 | 2.11 | 2.03 | 1.74 | 2.13 | 2.25 | 2.02 | 0.19 | 9.3 |
| | | 4 | 1.95 | 2.13 | 1.91 | 1.94 | 1.93 | 1.85 | 1.95 | 0.09 | 4.8 |
| | | 5 | 2.11 | 2.15 | 2.00 | 2.00 | 2.21 | 2.17 | 2.11 | 0.09 | 4.1 |
| | | 6 | 2.08 | 2.01 | 1.85 | 2.08 | 1.99 | 1.85 | 1.98 | 0.11 | 5.3 |
| 乙腈 | | 1 | 2.19 | 2.01 | 2.06 | 2.05 | 2.16 | 2.04 | 2.09 | 0.07 | 3.4 |
| | | 2 | 2.63 | 2.38 | 2.49 | 2.55 | 2.42 | 2.66 | 2.52 | 0.11 | 4.5 |
| | | 3 | 2.06 | 2.00 | 2.19 | 1.81 | 1.94 | 1.88 | 1.98 | 0.14 | 6.8 |
| | | 4 | 2.01 | 2.06 | 1.94 | 1.94 | 1.78 | 1.88 | 1.94 | 0.10 | 5.1 |

| | | | | | | | | | | |
|--|---|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|
| | 5 | 2.21 | 2.09 | 2.00 | 2.20 | 2.21 | 2.17 | 2.15 | 0.09 | 4.0 |
| | 6 | 1.95 | 1.92 | 1.79 | 2.02 | 1.94 | 1.79 | 1.90 | 0.09 | 4.9 |

1.4 方法准确度测试数据

选取 1 个实际固体废物（化工污泥、污染土壤或化工废渣）样品，每一个样品平行测定 6 次取其平均值，再对其进行加标，加标量分别为 5.00mg/kg 和 10.0mg/kg，对加标样品进行 6 次平行测定，计算上述测定结果的平均值、加标回收率及加标回收率的标准偏差等。

选取 1 个实际固体废物（化工污泥、污染土壤或化工废渣）样品，按照《固体废物浸出毒性浸出方法硫酸硝酸法》（HJ/T299-2007）或《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》（HJ/T 300-2007）进行 6 次浸提，6 份浸出液各取一份平行测定取其平均值；另用浸出液配制 6 个目标化合物含量分别为 1.00mg/L 和 2.00mg/L 的加标样品进行平行测定，计算上述测定结果的平均值、加标回收率及加标回收率的标准偏差等。

附表 1-6-1 镇江站固体废物加标回收测试数据表

单位：mg/kg

| 样品类别 | 测定次数 | 样品测定值 | | | 加标样品 1 (5.00) | | | 加标样品 2 (10.0) | | |
|------------------------|------|-------|-----|----|---------------|------|------|---------------|------|------|
| | | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 |
| 化工污泥 | 1 | 0 | 0 | 0 | 4.58 | 4.55 | 4.63 | 9.50 | 9.25 | 9.81 |
| | 2 | 0 | 0 | 0 | 4.76 | 4.50 | 4.63 | 9.63 | 9.31 | 9.75 |
| | 3 | 0 | 0 | 0 | 4.93 | 4.68 | 4.93 | 9.44 | 9.63 | 9.63 |
| | 4 | 0 | 0 | 0 | 4.88 | 4.55 | 4.99 | 9.38 | 10.1 | 8.88 |
| | 5 | 0 | 0 | 0 | 4.66 | 4.88 | 4.78 | 9.19 | 10.7 | 9.44 |
| | 6 | 0 | 0 | 0 | 5.40 | 5.29 | 5.40 | 10.9 | 10.8 | 10.5 |
| \bar{x}_i, \bar{y}_i | | 0 | 0 | 0 | 4.86 | 4.74 | 4.89 | 9.66 | 9.98 | 9.66 |
| 加标量 | | — | — | — | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 10.0 | 10.0 | 10.0 |
| 回收率 P_i (%) | | — | — | — | 97.3 | 94.8 | 97.8 | 96.7 | 99.7 | 96.7 |
| 污染土壤 | 1 | 0 | 0 | 0 | 5.14 | 5.11 | 4.91 | 9.50 | 9.38 | 9.69 |
| | 2 | 0 | 0 | 0 | 4.81 | 4.80 | 4.91 | 9.56 | 9.81 | 9.94 |
| | 3 | 0 | 0 | 0 | 5.26 | 5.20 | 5.18 | 9.94 | 10.1 | 10.6 |
| | 4 | 0 | 0 | 0 | 4.58 | 4.78 | 4.74 | 9.44 | 9.31 | 9.63 |
| | 5 | 0 | 0 | 0 | 4.91 | 4.55 | 5.25 | 9.44 | 9.25 | 10.4 |
| | 6 | 0 | 0 | 0 | 4.59 | 4.49 | 4.56 | 9.44 | 9.31 | 10.0 |
| \bar{x}_i, \bar{y}_i | | 0 | 0 | 0 | 4.88 | 4.82 | 4.93 | 9.55 | 9.52 | 10.1 |
| 加标量 | | — | — | — | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 10.0 | 10.0 | 10.0 |
| 回收率 P_i (%) | | — | — | — | 97.6 | 96.4 | 98.5 | 95.5 | 95.2 | 101 |
| 化工废渣 | 1 | 0 | 0 | 0 | 4.93 | 4.66 | 5.45 | 9.70 | 9.46 | 9.73 |
| | 2 | 0 | 0 | 0 | 4.76 | 4.50 | 4.83 | 9.70 | 8.81 | 9.18 |
| | 3 | 0 | 0 | 0 | 4.76 | 4.75 | 5.34 | 9.71 | 8.96 | 9.61 |
| | 4 | 0 | 0 | 0 | 4.86 | 5.10 | 5.10 | 9.39 | 8.55 | 9.65 |
| | 5 | 0 | 0 | 0 | 4.64 | 4.48 | 4.85 | 9.53 | 8.68 | 9.53 |
| | 6 | 0 | 0 | 0 | 4.47 | 4.40 | 4.94 | 9.53 | 8.55 | 10.3 |

| | | | | | | | | | |
|------------------------|----|----|----|------|------|------|------|------|------|
| \bar{x}_i, \bar{y}_i | 0 | 0 | 0 | 4.74 | 4.65 | 5.08 | 9.59 | 8.84 | 9.67 |
| 加标量 | —— | —— | —— | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 10.0 | 10.0 | 10.0 |
| 回收率 P_i (%) | —— | —— | —— | 94.7 | 93.0 | 102 | 95.9 | 88.4 | 96.7 |

附表 1-6-2 新锐公司固体废物加标回收测试数据表 单位: mg/kg

| 样品类别 | 测定次数 | 样品测定值 | | | 加标样品 1 (5.00) | | | 加标样品 2 (10.0) | | |
|------------------------|------|-------|------|------|---------------|------|------|---------------|------|------|
| | | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 |
| 化工污泥 | 1 | 0.91 | 0.88 | 0.83 | 5.32 | 5.29 | 5.62 | 10.3 | 10.6 | 10.5 |
| | 2 | 0.84 | 0.88 | 0.85 | 4.93 | 4.86 | 5.34 | 10.4 | 10.4 | 10.2 |
| | 3 | 0.90 | 0.79 | 0.79 | 5.09 | 5.13 | 4.85 | 10.6 | 10.7 | 10.4 |
| | 4 | 0.87 | 0.82 | 0.84 | 4.68 | 5.29 | 5.39 | 10.3 | 10.5 | 10.3 |
| | 5 | 0.82 | 0.83 | 0.86 | 4.36 | 4.98 | 4.88 | 10.5 | 10.6 | 10.5 |
| | 6 | 0.87 | 0.86 | 0.83 | 5.27 | 5.87 | 5.64 | 10.4 | 10.4 | 10.2 |
| \bar{x}_i, \bar{y}_i | | 0.87 | 0.84 | 0.83 | 4.94 | 5.24 | 5.29 | 10.4 | 10.5 | 10.4 |
| 加标量 | | —— | —— | —— | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 10.0 | 10.0 | 10.0 |
| 回收率 P_i (%) | | —— | —— | —— | 81.5 | 87.9 | 89.1 | 95.5 | 96.9 | 95.2 |
| 土壤样品 | 1 | 0.91 | 0.80 | 0.86 | 5.43 | 5.19 | 4.68 | 10.3 | 10.5 | 10.6 |
| | 2 | 0.86 | 0.84 | 0.83 | 4.81 | 4.83 | 4.89 | 10.6 | 10.3 | 10.3 |
| | 3 | 0.84 | 0.82 | 0.87 | 5.24 | 4.82 | 5.17 | 10.4 | 10.4 | 10.5 |
| | 4 | 0.88 | 0.85 | 0.79 | 4.73 | 4.67 | 4.78 | 10.7 | 10.6 | 10.4 |
| | 5 | 0.80 | 0.90 | 0.86 | 4.95 | 4.98 | 4.92 | 10.4 | 10.5 | 10.6 |
| | 6 | 0.92 | 0.83 | 0.92 | 5.36 | 4.68 | 4.67 | 10.5 | 10.3 | 10.3 |
| \bar{x}_i, \bar{y}_i | | 0.87 | 0.84 | 0.85 | 5.09 | 4.86 | 4.85 | 10.5 | 10.4 | 10.5 |
| 加标量 | | —— | —— | —— | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 10.0 | 10.0 | 10.0 |
| 回收率 P_i (%) | | —— | —— | —— | 84.4 | 80.5 | 80.0 | 96.2 | 95.9 | 96.0 |
| 化工废渣 | 1 | 0.84 | 0.82 | 0.84 | 4.83 | 4.79 | 4.83 | 9.85 | 10.3 | 9.79 |
| | 2 | 0.89 | 0.78 | 0.79 | 4.92 | 4.85 | 4.85 | 9.82 | 10.5 | 9.76 |
| | 3 | 0.83 | 0.83 | 0.88 | 4.86 | 4.82 | 4.82 | 9.83 | 10.4 | 9.78 |
| | 4 | 0.77 | 0.85 | 0.82 | 4.79 | 4.84 | 4.84 | 9.85 | 10.2 | 9.77 |
| | 5 | 0.88 | 0.84 | 0.84 | 4.85 | 4.81 | 4.83 | 9.84 | 10.5 | 9.79 |
| | 6 | 0.86 | 0.81 | 0.79 | 4.83 | 4.83 | 4.85 | 9.87 | 10.3 | 9.76 |
| \bar{x}_i, \bar{y}_i | | 0.85 | 0.82 | 0.83 | 4.85 | 4.82 | 4.84 | 9.84 | 10.4 | 9.78 |
| 加标量 | | —— | —— | —— | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 10.0 | 10.0 | 10.0 |
| 回收率 P_i (%) | | —— | —— | —— | 80.0 | 80.0 | 80.2 | 90.0 | 95.4 | 89.5 |

附表 1-6-3 常州站固体废物加标回收测试数据表 单位: mg/kg

| 样品类别 | 测定次数 | 样品测定值 | | | 加标样品 1 (5.00) | | | 加标样品 2 (10.0) | | |
|------|------|-------|-----|----|---------------|-----|----|---------------|-----|----|
| | | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 |

| | | | | | | | | | | |
|------------------------|---|----|----|----|------|------|------|------|------|------|
| 化工污泥 | 1 | 0 | 0 | 0 | 4.21 | 5.39 | 4.84 | 10.0 | 10.3 | 10.2 |
| | 2 | 0 | 0 | 0 | 4.74 | 4.56 | 4.69 | 10.3 | 9.58 | 9.69 |
| | 3 | 0 | 0 | 0 | 4.47 | 4.66 | 5.31 | 9.43 | 10.3 | 10.6 |
| | 4 | 0 | 0 | 0 | 4.74 | 4.90 | 4.53 | 9.14 | 10.2 | 9.69 |
| | 5 | 0 | 0 | 0 | 5.26 | 5.08 | 4.84 | 9.14 | 9.98 | 10.8 |
| | 6 | 0 | 0 | 0 | 5.00 | 4.97 | 5.00 | 9.71 | 10.2 | 10.9 |
| \bar{x}_i, \bar{y}_i | | 0 | 0 | 0 | 4.74 | 4.93 | 4.87 | 9.62 | 10.1 | 10.3 |
| 加标量 | | —— | —— | —— | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 10.0 | 10.0 | 10.0 |
| 回收率 P_i (%) | | —— | —— | —— | 94.7 | 98.5 | 97.4 | 96.2 | 101 | 103 |
| 污染土壤 | 1 | 0 | 0 | 0 | 5.26 | 4.79 | 5.16 | 10.6 | 9.78 | 10.6 |
| | 2 | 0 | 0 | 0 | 4.74 | 5.10 | 5.47 | 9.14 | 10.1 | 9.38 |
| | 3 | 0 | 0 | 0 | 4.74 | 4.74 | 5.78 | 10.3 | 9.65 | 9.85 |
| | 4 | 0 | 0 | 0 | 5.00 | 5.16 | 5.00 | 9.43 | 10.3 | 9.69 |
| | 5 | 0 | 0 | 0 | 5.00 | 4.64 | 4.84 | 9.43 | 9.75 | 10.0 |
| | 6 | 0 | 0 | 0 | 5.53 | 4.82 | 5.31 | 10.0 | 9.45 | 9.85 |
| \bar{x}_i, \bar{y}_i | | 0 | 0 | 0 | 5.04 | 4.87 | 5.26 | 9.81 | 9.84 | 9.90 |
| 加标量 | | —— | —— | —— | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 10.0 | 10.0 | 10.0 |
| 回收率 P_i (%) | | —— | —— | —— | 101 | 97.5 | 105 | 98.1 | 98.4 | 99.0 |
| 化工废渣 | 1 | 0 | 0 | 0 | 5.26 | 5.39 | 4.84 | 9.43 | 11.0 | 10.6 |
| | 2 | 0 | 0 | 0 | 4.47 | 4.48 | 5.31 | 9.43 | 11.3 | 10.2 |
| | 3 | 0 | 0 | 0 | 5.00 | 4.64 | 5.63 | 10.6 | 11.2 | 9.38 |
| | 4 | 0 | 0 | 0 | 5.53 | 4.97 | 5.00 | 10.9 | 10.1 | 10.0 |
| | 5 | 0 | 0 | 0 | 5.00 | 4.90 | 4.53 | 10.3 | 9.90 | 9.69 |
| | 6 | 0 | 0 | 0 | 4.74 | 5.05 | 5.16 | 11.1 | 10.3 | 10.5 |
| \bar{x}_i, \bar{y}_i | | 0 | 0 | 0 | 5.00 | 4.91 | 5.08 | 10.3 | 10.6 | 10.1 |
| 加标量 | | —— | —— | —— | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 10.0 | 10.0 | 10.0 |
| 回收率 P_i (%) | | —— | —— | —— | 100 | 98.1 | 102 | 103 | 106 | 101 |

附表 1-6-4 江阴站固体废物加标回收测试数据表

单位: mg/kg

| 样品类别 | 测定次数 | 样品测定值 | | | 加标样品 1 (5.00) | | | 加标样品 2 (10.0) | | |
|------------------------|------|-------|-----|----|---------------|------|------|---------------|------|------|
| | | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 |
| 化工污泥 | 1 | 0 | 0 | 0 | 4.21 | 4.57 | 4.36 | 9.47 | 9.45 | 9.01 |
| | 2 | 0 | 0 | 0 | 4.43 | 4.49 | 3.99 | 9.58 | 9.23 | 8.95 |
| | 3 | 0 | 0 | 0 | 4.78 | 4.01 | 4.76 | 9.04 | 8.57 | 8.73 |
| | 4 | 0 | 0 | 0 | 4.49 | 4.81 | 3.64 | 9.68 | 9.55 | 8.62 |
| | 5 | 0 | 0 | 0 | 4.16 | 4.24 | 4.27 | 9.73 | 9.88 | 9.07 |
| | 6 | 0 | 0 | 0 | 4.54 | 4.63 | 4.23 | 8.99 | 8.75 | 9.09 |
| \bar{x}_i, \bar{y}_i | | 0 | 0 | 0 | 4.44 | 4.46 | 4.21 | 9.41 | 9.24 | 8.91 |
| 加标量 | | —— | —— | —— | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 10.0 | 10.0 | 10.0 |

| | | | | | | | | | | |
|------------------------|---|----|----|----|------|------|------|------|------|------|
| 回收率 P_i (%) | | —— | —— | —— | 88.8 | 89.2 | 84.2 | 94.1 | 92.4 | 89.1 |
| 污染土壤 | 1 | 0 | 0 | 0 | 5.01 | 4.75 | 4.92 | 9.71 | 9.77 | 9.31 |
| | 2 | 0 | 0 | 0 | 5.07 | 4.37 | 5.18 | 9.75 | 9.41 | 9.29 |
| | 3 | 0 | 0 | 0 | 4.85 | 4.41 | 5.07 | 9.42 | 9.55 | 8.46 |
| | 4 | 0 | 0 | 0 | 4.52 | 4.55 | 5.09 | 8.79 | 9.13 | 8.81 |
| | 5 | 0 | 0 | 0 | 5.06 | 4.53 | 4.91 | 9.92 | 9.86 | 8.75 |
| | 6 | 0 | 0 | 0 | 5.11 | 4.22 | 4.82 | 9.85 | 9.94 | 9.08 |
| \bar{x}_i, \bar{y}_i | | 0 | 0 | 0 | 4.94 | 4.47 | 5.00 | 9.57 | 9.61 | 8.95 |
| 加标量 | | —— | —— | —— | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 10.0 | 10.0 | 10.0 |
| 回收率 P_i (%) | | —— | —— | —— | 98.7 | 89.4 | 100 | 95.7 | 96.1 | 89.5 |
| 化工废渣 | 1 | 0 | 0 | 0 | 4.69 | 4.75 | 4.65 | 9.55 | 9.85 | 9.32 |
| | 2 | 0 | 0 | 0 | 4.78 | 4.51 | 4.82 | 9.47 | 9.75 | 9.41 |
| | 3 | 0 | 0 | 0 | 4.61 | 4.89 | 4.88 | 9.76 | 9.32 | 9.55 |
| | 4 | 0 | 0 | 0 | 4.42 | 4.95 | 4.74 | 9.83 | 9.47 | 9.77 |
| | 5 | 0 | 0 | 0 | 4.34 | 5.01 | 4.83 | 9.81 | 9.48 | 9.94 |
| | 6 | 0 | 0 | 0 | 3.88 | 5.03 | 4.91 | 9.63 | 9.38 | 9.55 |
| \bar{x}_i, \bar{y}_i | | 0 | 0 | 0 | 4.45 | 4.86 | 4.81 | 9.68 | 9.54 | 9.59 |
| 加标量 | | —— | —— | —— | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 10.0 | 10.0 | 10.0 |
| 回收率 P_i (%) | | —— | —— | —— | 89.0 | 97.2 | 96.2 | 96.8 | 95.4 | 95.9 |

附表 1-6-5 无锡站固体废物加标回收测试数据表

单位: mg/kg

| 样品类别 | 测定次数 | 样品测定值 | | | 加标样品 1 (5.00) | | | 加标样品 2 (10.0) | | |
|------------------------|------|-------|-----|----|---------------|------|------|---------------|------|------|
| | | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 |
| 化工污泥 | 1 | 0 | 0 | 0 | 5.74 | 5.21 | 5.21 | 9.93 | 9.77 | 9.65 |
| | 2 | 0 | 0 | 0 | 4.83 | 4.99 | 5.85 | 8.86 | 10.2 | 10.3 |
| | 3 | 0 | 0 | 0 | 4.61 | 5.00 | 5.19 | 9.82 | 9.42 | 10.0 |
| | 4 | 0 | 0 | 0 | 4.70 | 4.76 | 5.00 | 10.0 | 10.0 | 10.8 |
| | 5 | 0 | 0 | 0 | 5.16 | 6.10 | 5.55 | 9.22 | 10.8 | 10.1 |
| | 6 | 0 | 0 | 0 | 4.80 | 5.06 | 4.91 | 9.19 | 8.83 | 10.1 |
| \bar{x}_i, \bar{y}_i | | 0 | 0 | 0 | 4.97 | 5.19 | 5.29 | 9.51 | 9.84 | 10.1 |
| 加标量 | | —— | —— | —— | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 10.0 | 10.0 | 10.0 |
| 回收率 P_i (%) | | —— | —— | —— | 99.5 | 104 | 106 | 95.1 | 98.4 | 101 |
| 污染土壤 | 1 | 0 | 0 | 0 | 5.14 | 4.54 | 5.07 | 9.32 | 10.0 | 10.0 |
| | 2 | 0 | 0 | 0 | 6.29 | 5.43 | 5.44 | 9.54 | 10.9 | 10.4 |
| | 3 | 0 | 0 | 0 | 5.00 | 5.43 | 5.38 | 10.0 | 10.9 | 10.3 |
| | 4 | 0 | 0 | 0 | 5.11 | 5.41 | 5.65 | 9.97 | 10.4 | 10.1 |
| | 5 | 0 | 0 | 0 | 5.10 | 5.80 | 6.01 | 9.58 | 10.9 | 10.5 |
| | 6 | 0 | 0 | 0 | 5.03 | 5.00 | 5.00 | 9.72 | 9.56 | 10.3 |
| \bar{x}_i, \bar{y}_i | | 0 | 0 | 0 | 5.28 | 5.27 | 5.42 | 9.69 | 10.4 | 10.3 |

| | | | | | | | | | | |
|------------------------|---|----|----|----|------|------|------|------|------|------|
| 加标量 | | —— | —— | —— | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 10.0 | 10.0 | 10.0 |
| 回收率 P_i (%) | | —— | —— | —— | 106 | 105 | 108 | 96.9 | 104 | 103 |
| 化工废渣 | 1 | 0 | 0 | 0 | 5.86 | 5.28 | 5.59 | 10.5 | 10.5 | 9.82 |
| | 2 | 0 | 0 | 0 | 4.47 | 4.96 | 5.13 | 10.3 | 10.2 | 10.5 |
| | 3 | 0 | 0 | 0 | 5.53 | 5.46 | 5.68 | 9.94 | 9.59 | 10.1 |
| | 4 | 0 | 0 | 0 | 5.34 | 5.00 | 4.61 | 10.0 | 10.7 | 9.92 |
| | 5 | 0 | 0 | 0 | 5.00 | 5.63 | 5.00 | 10.3 | 10.0 | 10.1 |
| | 6 | 0 | 0 | 0 | 5.62 | 5.33 | 5.71 | 9.25 | 9.75 | 10.0 |
| \bar{x}_i, \bar{y}_i | | 0 | 0 | 0 | 5.30 | 5.28 | 5.29 | 10.1 | 10.1 | 10.1 |
| 加标量 | | —— | —— | —— | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 10.0 | 10.0 | 10.0 |
| 回收率 P_i (%) | | —— | —— | —— | 106 | 106 | 106 | 101 | 101 | 101 |

附表 1-6-6 泰州站固体废物加标回收测试数据表 单位: mg/kg

| 样品类别 | 测定次数 | 样品测定值 | | | 加标样品 1（5.00） | | | 加标样品 2（10.0） | | |
|------------------------|------|-------|-----|----|--------------|------|------|--------------|------|------|
| | | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 |
| 化工污泥 | 1 | 0 | 0 | 0 | 4.35 | 4.58 | 5.20 | 9.47 | 9.96 | 10.5 |
| | 2 | 0 | 0 | 0 | 4.94 | 4.72 | 4.95 | 9.92 | 9.69 | 10.9 |
| | 3 | 0 | 0 | 0 | 4.77 | 4.35 | 5.10 | 9.28 | 9.28 | 9.95 |
| | 4 | 0 | 0 | 0 | 5.05 | 5.06 | 4.99 | 9.50 | 9.83 | 10.2 |
| | 5 | 0 | 0 | 0 | 4.68 | 5.19 | 5.07 | 9.59 | 10.2 | 10.8 |
| | 6 | 0 | 0 | 0 | 4.59 | 4.83 | 5.13 | 9.73 | 9.79 | 9.92 |
| \bar{x}_i, \bar{y}_i | | 0 | 0 | 0 | 4.73 | 4.79 | 5.07 | 9.58 | 9.79 | 10.4 |
| 加标量 | | —— | —— | —— | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 10.0 | 10.0 | 10.0 |
| 回收率 P_i （%） | | —— | —— | —— | 94.6 | 95.8 | 101 | 95.8 | 97.9 | 104 |
| 污染土壤 | 1 | 0 | 0 | 0 | 4.64 | 4.83 | 4.59 | 9.37 | 10.2 | 10.8 |
| | 2 | 0 | 0 | 0 | 4.42 | 4.97 | 5.15 | 10.5 | 9.58 | 10.5 |
| | 3 | 0 | 0 | 0 | 4.85 | 5.10 | 4.80 | 9.40 | 9.42 | 9.87 |
| | 4 | 0 | 0 | 0 | 4.70 | 4.57 | 4.93 | 9.62 | 9.58 | 9.95 |
| | 5 | 0 | 0 | 0 | 4.48 | 4.69 | 5.07 | 10.1 | 9.44 | 10.6 |
| | 6 | 0 | 0 | 0 | 5.09 | 4.52 | 5.14 | 9.45 | 9.69 | 10.1 |
| \bar{x}_i, \bar{y}_i | | 0 | 0 | 0 | 4.70 | 4.78 | 4.95 | 9.74 | 9.65 | 10.3 |
| 加标量 | | —— | —— | —— | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 10.0 | 10.0 | 10.0 |
| 回收率 P_i （%） | | —— | —— | —— | 94.0 | 95.6 | 99.0 | 97.4 | 96.5 | 103 |
| 化工废渣 | 1 | 0 | 0 | 0 | 4.94 | 5.05 | 4.75 | 10.9 | 11.1 | 10.5 |
| | 2 | 0 | 0 | 0 | 4.57 | 4.91 | 4.62 | 9.92 | 10.4 | 11.2 |
| | 3 | 0 | 0 | 0 | 5.00 | 5.10 | 4.83 | 9.95 | 9.99 | 10.4 |
| | 4 | 0 | 0 | 0 | 4.57 | 5.09 | 4.39 | 9.48 | 10.9 | 9.72 |
| | 5 | 0 | 0 | 0 | 4.60 | 5.12 | 4.62 | 9.37 | 10.5 | 10.0 |
| | 6 | 0 | 0 | 0 | 4.74 | 4.99 | 5.05 | 9.48 | 11.0 | 10.4 |

| | | | | | | | | | |
|------------------------|----|----|----|------|------|------|------|------|------|
| \bar{x}_i, \bar{y}_i | 0 | 0 | 0 | 4.74 | 5.04 | 4.71 | 9.85 | 10.6 | 10.4 |
| 加标量 | —— | —— | —— | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 10.0 | 10.0 | 10.0 |
| 回收率 P_i (%) | —— | —— | —— | 94.7 | 101 | 94.2 | 98.5 | 106 | 104 |

附表 1-6-7 镇江站固体废物浸出液加标回收测试数据表 单位: mg/L

| 样品类别 | 测定次数 | 样品测定值 | | | 加标样品 1 (1.00) | | | 加标样品 2 (2.00) | | |
|------------------------|------|-------|-----|----|---------------|------|------|---------------|------|------|
| | | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 |
| 化工污泥 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0.98 | 0.99 | 1.08 | 1.79 | 1.90 | 2.01 |
| | 2 | 0 | 0 | 0 | 0.86 | 0.89 | 1.05 | 1.80 | 1.89 | 2.10 |
| | 3 | 0 | 0 | 0 | 0.91 | 0.81 | 0.95 | 1.91 | 1.80 | 2.11 |
| | 4 | 0 | 0 | 0 | 0.90 | 0.98 | 1.03 | 1.93 | 1.81 | 2.06 |
| | 5 | 0 | 0 | 0 | 0.94 | 0.99 | 1.06 | 1.95 | 1.98 | 2.08 |
| | 6 | 0 | 0 | 0 | 1.01 | 0.96 | 0.99 | 2.03 | 1.94 | 2.04 |
| \bar{x}_i, \bar{y}_i | | 0 | 0 | 0 | 0.93 | 0.94 | 1.03 | 1.90 | 1.87 | 2.07 |
| 加标量 | | —— | —— | —— | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 |
| 回收率 P_i (%) | | —— | —— | —— | 93.3 | 93.7 | 103 | 95.0 | 94.3 | 103 |
| 污染土壤 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0.98 | 0.88 | 1.06 | 1.79 | 1.90 | 2.01 |
| | 2 | 0 | 0 | 0 | 0.96 | 0.91 | 1.00 | 1.80 | 1.89 | 2.10 |
| | 3 | 0 | 0 | 0 | 0.95 | 0.93 | 1.03 | 1.78 | 1.90 | 2.11 |
| | 4 | 0 | 0 | 0 | 0.91 | 0.83 | 0.85 | 1.80 | 1.75 | 1.93 |
| | 5 | 0 | 0 | 0 | 0.90 | 0.88 | 1.00 | 1.81 | 2.03 | 2.14 |
| | 6 | 0 | 0 | 0 | 0.91 | 0.84 | 1.08 | 1.79 | 1.86 | 2.01 |
| \bar{x}_i, \bar{y}_i | | 0 | 0 | 0 | 0.94 | 0.88 | 1.00 | 1.79 | 1.89 | 2.05 |
| 加标量 | | —— | —— | —— | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 |
| 回收率 P_i (%) | | —— | —— | —— | 93.5 | 87.8 | 100 | 89.8 | 94.4 | 103 |
| 化工废渣 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0.95 | 0.89 | 1.06 | 2.26 | 2.31 | 2.19 |
| | 2 | 0 | 0 | 0 | 0.95 | 0.96 | 0.98 | 1.73 | 1.86 | 2.01 |
| | 3 | 0 | 0 | 0 | 0.89 | 0.88 | 0.86 | 1.85 | 1.90 | 2.06 |
| | 4 | 0 | 0 | 0 | 0.88 | 0.84 | 0.96 | 1.96 | 1.96 | 2.05 |
| | 5 | 0 | 0 | 0 | 1.04 | 1.03 | 1.05 | 1.99 | 1.99 | 2.16 |
| | 6 | 0 | 0 | 0 | 0.98 | 0.96 | 1.05 | 1.99 | 1.99 | 2.04 |
| \bar{x}_i, \bar{y}_i | | 0 | 0 | 0 | 0.95 | 0.92 | 0.99 | 1.96 | 2.00 | 2.08 |
| 加标量 | | —— | —— | —— | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 |
| 回收率 P_i (%) | | —— | —— | —— | 94.6 | 92.5 | 99.4 | 98.1 | 100 | 104 |

附表 1-6-8 新锐公司固体废物浸出液加标回收测试数据表 单位: mg/L

| 样品类别 | 测定次数 | 样品测定值 | | | 加标样品 1 (1.00) | | | 加标样品 2 (2.00) | | |
|------|------|-------|------|------|---------------|------|------|---------------|------|------|
| | | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 |
| 化工污泥 | 1 | 0.32 | 0.37 | 0.37 | 1.26 | 1.15 | 1.18 | 2.22 | 2.17 | 2.19 |

| | | | | | | | | | | |
|------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 2 | 0.36 | 0.35 | 0.33 | 1.24 | 1.22 | 1.21 | 2.31 | 2.19 | 2.23 |
| | 3 | 0.35 | 0.32 | 0.35 | 1.19 | 1.18 | 1.32 | 2.26 | 2.15 | 2.08 |
| | 4 | 0.39 | 0.38 | 0.38 | 1.31 | 1.27 | 1.28 | 2.14 | 2.25 | 2.16 |
| | 5 | 0.32 | 0.38 | 0.33 | 1.26 | 1.24 | 1.24 | 2.19 | 2.08 | 2.11 |
| | 6 | 0.33 | 0.36 | 0.35 | 1.16 | 1.19 | 1.18 | 2.37 | 2.13 | 2.18 |
| \bar{x}_i, \bar{y}_i | | 0.34 | 0.36 | 0.35 | 1.24 | 1.21 | 1.24 | 2.25 | 2.16 | 2.16 |
| 加标量 | | —— | —— | —— | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 |
| 回收率 P_i (%) | | —— | —— | —— | 89.3 | 84.9 | 88.4 | 95.2 | 90.1 | 90.4 |
| 污染土壤 | 1 | 0.33 | 0.31 | 0.32 | 1.18 | 1.25 | 1.21 | 2.13 | 2.04 | 2.09 |
| | 2 | 0.29 | 0.33 | 0.30 | 1.03 | 1.16 | 1.16 | 2.21 | 2.26 | 2.18 |
| | 3 | 0.34 | 0.34 | 0.31 | 1.31 | 1.28 | 1.27 | 2.06 | 2.17 | 2.13 |
| | 4 | 0.28 | 0.32 | 0.28 | 1.19 | 1.08 | 1.13 | 2.15 | 2.05 | 2.05 |
| | 5 | 0.31 | 0.30 | 0.28 | 1.28 | 1.14 | 1.08 | 2.11 | 2.12 | 2.08 |
| | 6 | 0.33 | 0.29 | 0.29 | 1.24 | 1.29 | 1.14 | 2.02 | 2.14 | 2.22 |
| \bar{x}_i, \bar{y}_i | | 0.31 | 0.31 | 0.30 | 1.21 | 1.20 | 1.17 | 2.11 | 2.13 | 2.13 |
| 加标量 | | —— | —— | —— | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 |
| 回收率 P_i (%) | | —— | —— | —— | 89.5 | 88.7 | 87.1 | 90.2 | 90.9 | 91.5 |
| 化工废渣 | 1 | 0.23 | 0.33 | 0.30 | 1.16 | 1.28 | 1.18 | 2.75 | 2.54 | 2.63 |
| | 2 | 0.34 | 0.31 | 0.28 | 1.28 | 1.12 | 1.06 | 2.52 | 2.61 | 2.38 |
| | 3 | 0.23 | 0.26 | 0.32 | 1.21 | 1.23 | 1.23 | 2.31 | 2.39 | 2.49 |
| | 4 | 0.28 | 0.29 | 0.27 | 1.04 | 1.31 | 1.12 | 2.46 | 2.43 | 2.55 |
| | 5 | 0.31 | 0.32 | 0.32 | 1.13 | 1.08 | 1.05 | 2.51 | 2.56 | 2.42 |
| | 6 | 0.27 | 0.37 | 0.34 | 1.07 | 1.16 | 1.13 | 2.63 | 2.68 | 2.66 |
| \bar{x}_i, \bar{y}_i | | 0.28 | 0.31 | 0.30 | 1.15 | 1.20 | 1.13 | 2.53 | 2.54 | 2.52 |
| 加标量 | | —— | —— | —— | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 |
| 回收率 P_i (%) | | —— | —— | —— | 87.2 | 88.5 | 82.5 | 113 | 111 | 111 |

附表 1-6-9 常州站固体废物浸出液加标回收测试数据表

单位: mg/L

| 样品类别 | 测定次数 | 样品测定值 | | | 加标样品 1 (1.00) | | | 加标样品 2 (2.00) | | |
|------------------------|------|-------|-----|----|---------------|------|------|---------------|------|------|
| | | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 |
| 化工污泥 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0.87 | 1.06 | 1.06 | 1.67 | 1.91 | 2.25 |
| | 2 | 0 | 0 | 0 | 0.87 | 0.99 | 0.94 | 1.78 | 2.01 | 2.06 |
| | 3 | 0 | 0 | 0 | 0.84 | 0.95 | 1.00 | 1.89 | 2.08 | 2.19 |
| | 4 | 0 | 0 | 0 | 0.91 | 1.02 | 0.94 | 2.00 | 1.97 | 1.88 |
| | 5 | 0 | 0 | 0 | 0.92 | 0.92 | 1.00 | 1.78 | 1.91 | 1.94 |
| | 6 | 0 | 0 | 0 | 0.90 | 0.93 | 1.06 | 1.67 | 1.94 | 2.25 |
| \bar{x}_i, \bar{y}_i | | 0 | 0 | 0 | 0.88 | 0.98 | 1.00 | 1.80 | 1.97 | 2.09 |
| 加标量 | | —— | —— | —— | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 |

| | | | | | | | | | | |
|------------------------|---|----|----|----|------|------|-------|------|------|------|
| 回收率 P_i (%) | | —— | —— | —— | 88.5 | 98.0 | 100 | 89.8 | 98.5 | 105 |
| 污染土壤 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0.95 | 1.02 | 1.00 | 2.11 | 2.17 | 1.94 |
| | 2 | 0 | 0 | 0 | 1.10 | 1.05 | 0.88 | 2.00 | 1.97 | 1.81 |
| | 3 | 0 | 0 | 0 | 0.85 | 1.00 | 0.940 | 1.67 | 2.05 | 1.88 |
| | 4 | 0 | 0 | 0 | 0.97 | 0.94 | 1.06 | 2.22 | 2.11 | 2.06 |
| | 5 | 0 | 0 | 0 | 0.92 | 0.97 | 1.00 | 1.89 | 2.18 | 1.88 |
| | 6 | 0 | 0 | 0 | 0.90 | 0.98 | 1.06 | 2.00 | 2.08 | 2.00 |
| \bar{x}_i, \bar{y}_i | | 0 | 0 | 0 | 0.95 | 0.99 | 0.99 | 1.98 | 2.09 | 1.93 |
| 加标量 | | —— | —— | —— | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 |
| 回收率 P_i (%) | | —— | —— | —— | 94.8 | 99.2 | 99.0 | 99.1 | 105 | 96.4 |
| 化工废渣 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1.00 | 1.01 | 1.18 | 2.11 | 1.86 | 2.06 |
| | 2 | 0 | 0 | 0 | 0.91 | 0.95 | 1.06 | 2.22 | 2.11 | 2.00 |
| | 3 | 0 | 0 | 0 | 1.05 | 1.02 | 0.94 | 1.89 | 2.03 | 2.19 |
| | 4 | 0 | 0 | 0 | 0.92 | 0.94 | 1.12 | 1.78 | 1.74 | 1.81 |
| | 5 | 0 | 0 | 0 | 0.89 | 0.91 | 1.00 | 2.11 | 2.13 | 1.94 |
| | 6 | 0 | 0 | 0 | 0.93 | 0.92 | 1.06 | 2.11 | 2.25 | 1.88 |
| \bar{x}_i, \bar{y}_i | | 0 | 0 | 0 | 0.95 | 0.96 | 1.06 | 2.04 | 2.02 | 1.98 |
| 加标量 | | —— | —— | —— | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 |
| 回收率 P_i (%) | | —— | —— | —— | 95.0 | 96.0 | 106 | 102 | 101 | 99.0 |

附表 1-6-10 江阴站固体废物浸出液加标回收测试数据表

单位: mg/L

| 样品类别 | 测定次数 | 样品测定值 | | | 加标样品 1 (1.00) | | | 加标样品 2 (2.00) | | |
|------------------------|------|-------|-----|----|---------------|------|------|---------------|------|------|
| | | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 |
| 化工污泥 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0.98 | 1.04 | 0.98 | 1.99 | 1.98 | 1.84 |
| | 2 | 0 | 0 | 0 | 0.98 | 0.95 | 0.95 | 1.84 | 1.94 | 1.95 |
| | 3 | 0 | 0 | 0 | 0.99 | 0.97 | 0.93 | 1.92 | 2.28 | 1.92 |
| | 4 | 0 | 0 | 0 | 0.98 | 0.98 | 0.99 | 1.98 | 1.96 | 2.08 |
| | 5 | 0 | 0 | 0 | 1.12 | 1.11 | 1.00 | 2.07 | 2.17 | 2.05 |
| | 6 | 0 | 0 | 0 | 0.98 | 0.97 | 0.98 | 2.02 | 1.89 | 1.94 |
| \bar{x}_i, \bar{y}_i | | 0 | 0 | 0 | 1.01 | 0.92 | 0.97 | 1.97 | 2.04 | 1.96 |
| 加标量 | | —— | —— | —— | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 |
| 回收率 P_i (%) | | —— | —— | —— | 101 | 91.6 | 97.1 | 98.5 | 102 | 98.0 |
| 污染土壤 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0.94 | 0.92 | 0.93 | 1.95 | 2.05 | 1.99 |
| | 2 | 0 | 0 | 0 | 0.94 | 0.93 | 0.92 | 2.02 | 1.95 | 2.01 |
| | 3 | 0 | 0 | 0 | 0.95 | 0.95 | 0.95 | 1.89 | 1.84 | 1.75 |
| | 4 | 0 | 0 | 0 | 1.08 | 0.97 | 0.98 | 2.07 | 1.77 | 1.83 |
| | 5 | 0 | 0 | 0 | 0.99 | 0.88 | 0.99 | 1.91 | 1.92 | 1.89 |
| | 6 | 0 | 0 | 0 | 0.95 | 1.00 | 0.93 | 2.12 | 1.99 | 1.87 |

| | | | | | | | | | | |
|------------------------|---|----|----|----|------|------|------|------|------|------|
| \bar{x}_i, \bar{y}_i | | | | | 0.98 | 0.94 | 0.95 | 1.99 | 1.92 | 1.90 |
| 加标量 | | —— | —— | —— | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 |
| 回收率 P_i (%) | | —— | —— | —— | 97.5 | 94.0 | 94.9 | 99.5 | 96.0 | 95.0 |
| 化工废渣 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0.99 | 0.98 | 0.99 | 1.99 | 1.95 | 2.01 |
| | 2 | 0 | 0 | 0 | 0.98 | 0.99 | 0.98 | 2.15 | 2.13 | 2.06 |
| | 3 | 0 | 0 | 0 | 0.98 | 0.99 | 0.94 | 1.94 | 1.91 | 1.94 |
| | 4 | 0 | 0 | 0 | 0.98 | 0.99 | 0.94 | 1.90 | 1.94 | 1.94 |
| | 5 | 0 | 0 | 0 | 0.98 | 1.09 | 0.98 | 1.93 | 1.93 | 1.78 |
| | 6 | 0 | 0 | 0 | 1.05 | 0.97 | 1.00 | 1.97 | 1.85 | 1.88 |
| \bar{x}_i, \bar{y}_i | | 0 | 0 | 0 | 1.00 | 1.00 | 0.97 | 1.98 | 1.95 | 1.94 |
| 加标量 | | —— | —— | —— | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 |
| 回收率 P_i (%) | | —— | —— | —— | 99.5 | 100 | 97.0 | 99.0 | 97.5 | 97.0 |

附表 1-6-11 无锡站固体废物浸出液加标回收测试数据表

单位: mg/L

| 样品类别 | 测定次数 | 样品测定值 | | | 加标样品 1（1.00） | | | 加标样品 2（2.00） | | |
|------------------------|------|-------|-----|----|--------------|------|------|--------------|------|------|
| | | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 |
| 化工污泥 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0.95 | 1.00 | 0.91 | 2.00 | 2.09 | 1.92 |
| | 2 | 0 | 0 | 0 | 1.00 | 1.05 | 1.00 | 1.88 | 2.00 | 2.00 |
| | 3 | 0 | 0 | 0 | 0.98 | 1.02 | 1.00 | 2.08 | 2.08 | 2.01 |
| | 4 | 0 | 0 | 0 | 0.94 | 0.97 | 1.00 | 1.88 | 1.88 | 2.07 |
| | 5 | 0 | 0 | 0 | 0.93 | 1.02 | 1.05 | 1.96 | 1.96 | 2.17 |
| | 6 | 0 | 0 | 0 | 0.99 | 0.99 | 0.94 | 2.08 | 2.08 | 1.99 |
| \bar{x}_i, \bar{y}_i | | 0 | 0 | 0 | 1.00 | 1.00 | 0.97 | 1.98 | 2.02 | 2.03 |
| 加标量 | | —— | —— | —— | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 |
| 回收率 P_i （%） | | —— | —— | —— | 96.4 | 101 | 98.5 | 99.0 | 101 | 101 |
| 污染土壤 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.95 | 2.00 | 2.09 |
| | 2 | 0 | 0 | 0 | 0.92 | 1.01 | 0.81 | 2.06 | 2.02 | 1.78 |
| | 3 | 0 | 0 | 0 | 0.93 | 1.01 | 0.84 | 1.86 | 1.98 | 1.82 |
| | 4 | 0 | 0 | 0 | 0.99 | 1.01 | 0.83 | 1.83 | 2.01 | 1.84 |
| | 5 | 0 | 0 | 0 | 1.01 | 1.04 | 0.84 | 1.90 | 2.03 | 1.95 |
| | 6 | 0 | 0 | 0 | 1.05 | 1.00 | 0.91 | 2.00 | 1.93 | 2.00 |
| \bar{x}_i, \bar{y}_i | | 0 | 0 | 0 | 0.98 | 1.01 | 0.87 | 1.93 | 2.00 | 1.91 |
| 加标量 | | —— | —— | —— | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 |
| 回收率 P_i （%） | | —— | —— | —— | 98.3 | 101 | 87.1 | 96.7 | 99.9 | 95.7 |
| 化工废渣 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0.86 | 1.07 | 0.91 | 2.07 | 2.11 | 2.21 |
| | 2 | 0 | 0 | 0 | 0.85 | 1.00 | 1.15 | 2.00 | 2.15 | 2.09 |
| | 3 | 0 | 0 | 0 | 0.97 | 0.94 | 1.01 | 2.05 | 2.00 | 2.00 |
| | 4 | 0 | 0 | 0 | 1.00 | 1.03 | 1.00 | 2.04 | 2.00 | 2.20 |

| | | | | | | | | | | |
|------------------------|---|----|----|----|------|------|------|------|------|------|
| | 5 | 0 | 0 | 0 | 0.91 | 1.03 | 1.01 | 2.10 | 2.21 | 2.21 |
| | 6 | 0 | 0 | 0 | 0.89 | 1.05 | 0.86 | 2.03 | 2.17 | 2.17 |
| \bar{x}_i, \bar{y}_i | | 0 | 0 | 0 | 0.91 | 1.02 | 0.99 | 2.05 | 2.11 | 2.15 |
| 加标量 | | —— | —— | —— | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 |
| 回收率 P_i (%) | | —— | —— | —— | 91.3 | 102 | 99.1 | 102 | 105 | 107 |

附表 1-6-12 泰州站固体废物浸出液加标回收测试数据表 单位: mg/L

| 样品类别 | 测定次数 | 样品测定值 | | | 加标样品 1 (1.00) | | | 加标样品 2 (2.00) | | |
|------------------------|------|-------|-----|----|---------------|------|------|---------------|------|------|
| | | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 | 丙烯醛 | 丙烯腈 | 乙腈 |
| 化工污泥 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0.92 | 0.92 | 0.98 | 1.74 | 2.01 | 2.00 |
| | 2 | 0 | 0 | 0 | 0.94 | 0.96 | 0.91 | 1.92 | 1.79 | 2.01 |
| | 3 | 0 | 0 | 0 | 0.92 | 1.00 | 0.90 | 1.83 | 1.97 | 1.79 |
| | 4 | 0 | 0 | 0 | 0.95 | 0.96 | 0.93 | 1.89 | 1.80 | 1.94 |
| | 5 | 0 | 0 | 0 | 0.96 | 0.94 | 0.91 | 1.83 | 1.90 | 1.88 |
| | 6 | 0 | 0 | 0 | 0.92 | 0.96 | 0.87 | 1.90 | 1.80 | 1.74 |
| \bar{x}_i, \bar{y}_i | | 0 | 0 | 0 | 0.93 | 0.96 | 0.92 | 1.85 | 1.88 | 1.89 |
| 加标量 | | —— | —— | —— | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 |
| 回收率 P_i (%) | | —— | —— | —— | 93.2 | 95.6 | 91.6 | 92.6 | 93.9 | 94.7 |
| 污染土壤 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1.04 | 1.05 | 0.99 | 2.00 | 1.70 | 1.97 |
| | 2 | 0 | 0 | 0 | 1.09 | 0.93 | 1.02 | 1.80 | 1.99 | 2.00 |
| | 3 | 0 | 0 | 0 | 0.99 | 0.94 | 1.10 | 1.79 | 1.80 | 1.95 |
| | 4 | 0 | 0 | 0 | 1.04 | 0.93 | 0.97 | 1.92 | 1.73 | 2.00 |
| | 5 | 0 | 0 | 0 | 0.99 | 0.96 | 1.02 | 1.81 | 1.96 | 2.01 |
| | 6 | 0 | 0 | 0 | 0.97 | 0.94 | 1.08 | 1.90 | 1.80 | 1.82 |
| \bar{x}_i, \bar{y}_i | | 0 | 0 | 0 | 1.02 | 0.96 | 1.03 | 1.87 | 1.83 | 1.96 |
| 加标量 | | —— | —— | —— | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 |
| 回收率 P_i (%) | | —— | —— | —— | 102 | 95.6 | 103 | 93.5 | 91.5 | 97.9 |
| 化工废渣 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0.93 | 0.99 | 1.05 | 1.82 | 2.08 | 1.95 |
| | 2 | 0 | 0 | 0 | 0.97 | 0.97 | 1.01 | 1.94 | 2.01 | 1.92 |
| | 3 | 0 | 0 | 0 | 0.93 | 0.93 | 0.99 | 1.85 | 1.85 | 1.79 |
| | 4 | 0 | 0 | 0 | 0.89 | 1.01 | 1.02 | 1.85 | 2.08 | 2.02 |
| | 5 | 0 | 0 | 0 | 0.93 | 0.94 | 1.01 | 1.79 | 1.99 | 1.94 |
| | 6 | 0 | 0 | 0 | 0.98 | 0.98 | 1.09 | 1.85 | 1.85 | 1.79 |
| \bar{x}_i, \bar{y}_i | | 0 | 0 | 0 | 0.94 | 0.97 | 1.03 | 1.85 | 1.98 | 1.90 |
| 加标量 | | —— | —— | —— | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 |
| 回收率 P_i (%) | | —— | —— | —— | 93.7 | 97.0 | 103 | 92.5 | 98.8 | 95.1 |

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

对 6 家验证实验室的检出限及测定下限数据进行汇总，其结果见附表 2-1 和附表 2-2。

附表 2-1 固体废物方法检出限、测定下限测试数据汇总表 单位：mg/kg

| | | 实验室号 | | | | | | 最大值 |
|-----|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | |
| 丙烯醛 | 平均值 | 1.33 | 0.70 | 1.05 | 0.96 | 0.94 | 1.03 | 1.33 |
| | 标准偏差 | 0.08 | 0.08 | 0.07 | 0.07 | 0.04 | 0.08 | 0.08 |
| | t 值 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 |
| | 检出限 | 0.24 | 0.26 | 0.23 | 0.22 | 0.12 | 0.25 | 0.26 |
| | 测定下限 | 0.96 | 1.05 | 0.90 | 0.86 | 0.47 | 0.99 | 1.05 |
| 丙烯腈 | 平均值 | 1.30 | 0.68 | 1.03 | 0.97 | 1.12 | 1.07 | 1.30 |
| | 标准偏差 | 0.08 | 0.09 | 0.09 | 0.08 | 0.09 | 0.07 | 0.09 |
| | t 值 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 |
| | 检出限 | 0.24 | 0.28 | 0.29 | 0.26 | 0.28 | 0.23 | 0.29 |
| | 测定下限 | 0.98 | 1.12 | 1.15 | 1.02 | 1.11 | 0.93 | 1.15 |
| 乙腈 | 平均值 | 1.23 | 0.66 | 1.08 | 0.93 | 0.85 | 0.92 | 1.23 |
| | 标准偏差 | 0.09 | 0.07 | 0.11 | 0.09 | 0.09 | 0.09 | 0.11 |
| | t 值 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 |
| | 检出限 | 0.28 | 0.23 | 0.34 | 0.28 | 0.28 | 0.27 | 0.34 |
| | 测定下限 | 1.12 | 0.92 | 1.35 | 1.12 | 1.13 | 1.09 | 1.35 |

附表 2-2 固体废物浸出液方法检出限、测定下限测试数据表 单位：mg/L

| | | 实验室号 | | | | | | 最大值 |
|-----|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | |
| 丙烯醛 | 平均值 | 0.24 | 0.14 | 0.18 | 0.20 | 0.22 | 0.19 | 0.24 |
| | 标准偏差 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.02 |
| | t 值 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 |
| | 检出限 | 0.04 | 0.02 | 0.05 | 0.04 | 0.04 | 0.03 | 0.05 |
| | 测定下限 | 0.16 | 0.08 | 0.19 | 0.15 | 0.14 | 0.12 | 0.19 |
| 丙烯腈 | 平均值 | 0.22 | 0.15 | 0.21 | 0.19 | 0.20 | 0.18 | 0.22 |
| | 标准偏差 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.02 |
| | t 值 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 |
| | 检出限 | 0.05 | 0.02 | 0.04 | 0.04 | 0.01 | 0.04 | 0.05 |
| | 测定下限 | 0.20 | 0.10 | 0.17 | 0.17 | 0.06 | 0.15 | 0.20 |
| 乙腈 | 平均值 | 0.24 | 0.15 | 0.18 | 0.20 | 0.21 | 0.19 | 0.24 |
| | 标准偏差 | 0.02 | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.02 |
| | t 值 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 |
| | 检出限 | 0.02 | 0.02 | 0.05 | 0.03 | 0.04 | 0.04 | 0.05 |
| | 测定下限 | 0.09 | 0.09 | 0.19 | 0.12 | 0.14 | 0.14 | 0.19 |

结论：取 6 家方法验证实验室的最大值作为方法的检出限和测定下限。固体废物样品量为 2.0 g 时，丙烯醛的方法检出限为 0.26 mg/kg，测定下限为 1.05 mg/kg；丙烯腈的方法检出限为 0.29 mg/kg，测定下限为 1.15 mg/kg；乙腈的方法检出限为 0.34 mg/kg，测定下限为 1.35 mg/kg。固体废物浸出液体积为 10 ml 时，丙烯醛的方法检出限为 0.05 mg/L，测定下限为 0.19 mg/L；丙烯腈的方法检出限为 0.05 mg/L，测定下限为 0.20 mg/L；乙腈的方法检出限为 0.05 mg/L，测定下限为 0.19 mg/L。

2.2 方法精密度测试数据汇总

2.2.1 固体废物方法精密度测试数据汇总

附表 2-3 为 6 家实验室对浓度为 5.00 mg/kg 的化工污泥固体废物基体加标样品中目标化合物进行精密度测定的数据汇总。

附表 2-3 化工污泥固体废物低浓度基体加标精密度测试结果汇总表 单位:mg/kg

| | 丙烯醛 | | | 丙烯腈 | | | 乙腈 | | |
|-------------------|-------------|-------|-------------|-------------|-------|-------------|-------------|-------|-------------|
| 实验室号 | \bar{x}_i | S_i | $RSD_i(\%)$ | \bar{x}_i | S_i | $RSD_i(\%)$ | \bar{x}_i | S_i | $RSD_i(\%)$ |
| 1 | 4.86 | 0.27 | 5.5 | 4.74 | 0.27 | 5.8 | 4.89 | 0.27 | 5.4 |
| 2 | 4.94 | 0.37 | 7.5 | 5.24 | 0.35 | 6.8 | 5.29 | 0.35 | 6.6 |
| 3 | 4.74 | 0.37 | 7.9 | 4.93 | 0.30 | 6.0 | 4.87 | 0.27 | 5.5 |
| 4 | 4.44 | 0.23 | 5.1 | 4.46 | 0.29 | 6.5 | 4.21 | 0.38 | 8.9 |
| 5 | 4.97 | 0.42 | 8.4 | 5.19 | 0.47 | 9.1 | 5.29 | 0.35 | 6.7 |
| 6 | 4.73 | 0.25 | 5.3 | 4.79 | 0.31 | 6.5 | 5.07 | 0.09 | 1.8 |
| $\bar{\bar{x}}_i$ | 4.78 | | | 4.89 | | | 4.94 | | |
| S'' | 0.19 | | | 0.29 | | | 0.40 | | |
| $RSD'(\%)$ | 4.1 | | | 6.0 | | | 8.1 | | |
| r | 0.91 | | | 0.95 | | | 0.84 | | |
| R | 0.99 | | | 1.19 | | | 1.36 | | |

附表 2-4 为 6 家实验室对浓度为 10.0mg/kg 的化工污泥固体废物基体加标样品中目标化合物进行精密度测定的数据汇总。

附表 2-4 化工污泥固体废物高浓度基体加标精密度测试结果汇总表 单位:mg/kg

| | 丙烯醛 | | | 丙烯腈 | | | 乙腈 | | |
|------|-------------|-------|-------------|-------------|-------|-------------|-------------|-------|-------------|
| 实验室号 | \bar{x}_i | S_i | $RSD_i(\%)$ | \bar{x}_i | S_i | $RSD_i(\%)$ | \bar{x}_i | S_i | $RSD_i(\%)$ |
| 1 | 9.66 | 0.56 | 5.8 | 9.98 | 0.62 | 6.2 | 9.66 | 0.48 | 5.0 |
| 2 | 10.4 | 0.12 | 1.1 | 10.5 | 0.12 | 1.2 | 10.4 | 0.14 | 1.3 |
| 3 | 9.62 | 0.47 | 4.9 | 10.1 | 0.27 | 2.7 | 10.3 | 0.54 | 5.3 |
| 4 | 9.41 | 0.32 | 3.4 | 9.24 | 0.50 | 5.4 | 8.91 | 0.19 | 2.2 |

| | | | | | | | | | |
|-------------|------|------|-----|------|------|-----|------|------|-----|
| 5 | 9.51 | 0.48 | 5.0 | 9.84 | 0.69 | 7.0 | 10.1 | 0.37 | 3.6 |
| 6 | 9.58 | 0.22 | 2.3 | 9.79 | 0.31 | 3.1 | 10.4 | 0.42 | 4.1 |
| \bar{x}_i | 9.70 | | | 9.91 | | | 9.96 | | |
| S'' | 0.36 | | | 0.41 | | | 0.59 | | |
| $RSD'(\%)$ | 3.7 | | | 4.2 | | | 5.9 | | |
| r | 1.10 | | | 1.30 | | | 1.08 | | |
| R | 1.41 | | | 1.66 | | | 1.91 | | |

附表 2-5 为 6 家实验室对浓度为 5.00mg/kg 的污染土壤固体废物基体加标样品中目标化合物进行精密度测定的数据汇总。

附表 2-5 污染土壤固体废物低浓度基体加标精密度测试结果汇总表 单位:mg/kg

| | 丙烯醛 | | | 丙烯腈 | | | 乙腈 | | |
|-------------|-------------|-------|-------------|-------------|-------|-------------|-------------|-------|-------------|
| 实验室号 | \bar{x}_i | S_i | $RSD_i(\%)$ | \bar{x}_i | S_i | $RSD_i(\%)$ | \bar{x}_i | S_i | $RSD_i(\%)$ |
| 1 | 4.88 | 0.28 | 5.8 | 4.82 | 0.29 | 6.0 | 4.93 | 0.26 | 5.3 |
| 2 | 5.09 | 0.30 | 5.8 | 4.86 | 0.20 | 4.1 | 4.85 | 0.19 | 3.9 |
| 3 | 5.04 | 0.31 | 6.1 | 4.87 | 0.21 | 4.3 | 5.26 | 0.34 | 6.4 |
| 4 | 4.94 | 0.22 | 4.5 | 4.47 | 0.18 | 4.0 | 4.94 | 0.14 | 2.7 |
| 5 | 5.28 | 0.50 | 9.4 | 5.27 | 0.44 | 8.3 | 5.42 | 0.37 | 6.9 |
| 6 | 4.7 | 0.25 | 5.3 | 4.78 | 0.23 | 4.8 | 4.95 | 0.22 | 4.5 |
| \bar{x}_i | 4.99 | | | 4.85 | | | 5.06 | | |
| S'' | 0.20 | | | 0.26 | | | 0.23 | | |
| $RSD'(\%)$ | 4.0 | | | 5.3 | | | 4.5 | | |
| r | 0.90 | | | 0.76 | | | 0.74 | | |
| R | 0.99 | | | 1.00 | | | 0.93 | | |

附表 2-6 为 6 家实验室对浓度为 10.0mg/kg 的污染土壤固体废物基体加标样品中目标化合物进行精密度测定的数据汇总。

附表 2-6 污染土壤固体废物高浓度基体加标精密度测试结果汇总表 单位:mg/kg

| | 丙烯醛 | | | 丙烯腈 | | | 乙腈 | | |
|------|-------------|-------|-------------|-------------|-------|-------------|-------------|-------|-------------|
| 实验室号 | \bar{x}_i | S_i | $RSD_i(\%)$ | \bar{x}_i | S_i | $RSD_i(\%)$ | \bar{x}_i | S_i | $RSD_i(\%)$ |
| 1 | 9.55 | 0.20 | 2.0 | 9.52 | 0.35 | 3.5 | 10.1 | 0.40 | 4.0 |
| 2 | 10.5 | 0.15 | 1.4 | 10.4 | 0.12 | 1.2 | 10.5 | 0.14 | 1.3 |
| 3 | 9.81 | 0.56 | 5.7 | 9.84 | 0.31 | 3.2 | 9.90 | 0.41 | 4.1 |
| 4 | 9.57 | 0.42 | 3.2 | 9.61 | 0.31 | 3.2 | 8.95 | 0.34 | 3.7 |
| 5 | 9.69 | 0.26 | 2.7 | 10.4 | 0.55 | 5.3 | 10.3 | 0.18 | 1.7 |
| 6 | 9.74 | 0.46 | 4.7 | 9.65 | 0.29 | 3.0 | 10.3 | 0.38 | 3.7 |

| | | | |
|-------------|------|------|------|
| \bar{x}_i | 9.81 | 9.90 | 10.0 |
| S'' | 0.35 | 0.40 | 0.56 |
| RSD_i (%) | 3.6 | 4.0 | 5.6 |
| r | 1.04 | 0.97 | 0.91 |
| R | 1.37 | 1.42 | 1.77 |

附表 2-7 为 6 家实验室对浓度为 5.00mg/kg 的化工废渣固体废物基体加标样品中目标化合物进行精密度测定的数据汇总。

附表 2-7 化工废渣固体废物低浓度基体加标精密度测试结果汇总表 单位:mg/kg

| | 丙烯醛 | | | 丙烯腈 | | | 乙腈 | | |
|-------------|-------------|-------|-------------|-------------|-------|-------------|-------------|-------|-------------|
| 实验室号 | \bar{x}_i | S_i | RSD_i (%) | \bar{x}_i | S_i | RSD_i (%) | \bar{x}_i | S_i | RSD_i (%) |
| 1 | 4.74 | 0.16 | 3.5 | 4.65 | 0.26 | 5.5 | 5.08 | 0.26 | 5.1 |
| 2 | 4.85 | 0.04 | 0.9 | 4.82 | 0.02 | 0.4 | 4.84 | 0.01 | 0.3 |
| 3 | 5.00 | 0.37 | 7.4 | 4.91 | 0.32 | 6.5 | 5.08 | 0.38 | 7.5 |
| 4 | 4.45 | 0.33 | 7.3 | 4.86 | 0.20 | 4.1 | 4.81 | 0.10 | 2.0 |
| 5 | 5.30 | 0.50 | 9.4 | 5.28 | 0.26 | 5.0 | 5.29 | 0.45 | 8.4 |
| 6 | 4.74 | 0.19 | 4.1 | 5.04 | 0.08 | 1.6 | 4.71 | 0.22 | 4.7 |
| \bar{x}_i | 4.85 | | | 4.93 | | | 4.97 | | |
| S'' | 0.29 | | | 0.21 | | | 0.22 | | |
| RSD_i (%) | 5.9 | | | 4.4 | | | 4.4 | | |
| r | 0.85 | | | 0.61 | | | 0.78 | | |
| R | 1.12 | | | 0.82 | | | 0.94 | | |

附表 2-8 为 6 家实验室对浓度为 10.0mg/kg 的化工废渣固体废物基体加标样品中目标化合物进行精密度测定的数据汇总。

附表 2-8 化工废渣固体废物高浓度基体加标精密度测试结果汇总表 单位: mg/kg

| | 丙烯醛 | | | 丙烯腈 | | | 乙腈 | | |
|-------------|-------------|-------|-------------|-------------|-------|-------------|-------------|-------|-------------|
| 实验室号 | \bar{x}_i | S_i | RSD_i (%) | \bar{x}_i | S_i | RSD_i (%) | \bar{x}_i | S_i | RSD_i (%) |
| 1 | 9.59 | 0.13 | 1.4 | 8.84 | 0.35 | 3.9 | 9.67 | 0.37 | 3.9 |
| 2 | 9.84 | 0.02 | 0.2 | 10.4 | 0.12 | 1.2 | 9.78 | 0.01 | 0.1 |
| 3 | 10.3 | 0.72 | 7.0 | 10.6 | 0.59 | 5.6 | 10.1 | 0.46 | 4.6 |
| 4 | 9.68 | 0.15 | 1.5 | 9.54 | 0.21 | 2.2 | 9.59 | 0.23 | 2.4 |
| 5 | 10.1 | 0.45 | 4.5 | 10.1 | 0.44 | 4.3 | 10.1 | 0.23 | 2.2 |
| 6 | 9.85 | 0.57 | 5.8 | 10.6 | 0.43 | 4.0 | 10.4 | 0.50 | 4.9 |
| \bar{x}_i | 9.89 | | | 10.0 | | | 9.94 | | |
| S'' | 0.26 | | | 0.70 | | | 0.31 | | |

| | | | |
|-------------|------|------|------|
| RSD^* (%) | 2.7 | 7.0 | 3.1 |
| r | 1.19 | 1.09 | 0.96 |
| R | 1.32 | 2.20 | 1.24 |

2.2.2 固体废物浸出液方法精密度测试数据汇总

附表 2-9 为 6 家实验室对浓度为 1.00mg/L 的化工污泥固体废物浸出液基体加标样品中目标化合物进行精密度测定的数据汇总。

附表 2-9 化工污泥固体废物浸出液低浓度基体加标精密度测试结果汇总表 单位: mg/L

| | 丙烯醛 | | | 丙烯腈 | | | 乙腈 | | |
|-------------------|-------------|-------|-------------|-------------|-------|-------------|-------------|-------|-------------|
| 实验室号 | \bar{x}_i | S_i | RSD_i (%) | \bar{x}_i | S_i | RSD_i (%) | \bar{x}_i | S_i | RSD_i (%) |
| 1 | 0.93 | 0.05 | 5.8 | 0.94 | 0.07 | 7.6 | 1.03 | 0.05 | 4.7 |
| 2 | 1.24 | 0.05 | 4.4 | 1.21 | 0.04 | 3.6 | 1.24 | 0.06 | 4.6 |
| 3 | 0.89 | 0.03 | 3.4 | 0.98 | 0.05 | 5.5 | 1.00 | 0.05 | 5.3 |
| 4 | 1.01 | 0.06 | 5.5 | 0.92 | 0.06 | 6.7 | 0.97 | 0.03 | 2.6 |
| 5 | 0.96 | 0.03 | 3.1 | 1.01 | 0.03 | 2.6 | 0.99 | 0.05 | 5.0 |
| 6 | 0.93 | 0.02 | 1.8 | 0.96 | 0.03 | 2.8 | 0.92 | 0.03 | 3.7 |
| $\bar{\bar{x}}_i$ | 0.99 | | | 1.00 | | | 1.02 | | |
| S^* | 0.13 | | | 0.11 | | | 0.11 | | |
| RSD^* (%) | 13 | | | 11 | | | 11 | | |
| r | 0.12 | | | 0.14 | | | 0.13 | | |
| R | 0.37 | | | 0.33 | | | 0.34 | | |

附表 2-10 为 6 家实验室对浓度为 2.00mg/L 的化工污泥固体废物浸出液基体加标样品中目标化合物进行精密度测定的数据汇总。

附表 2-10 化工污泥固体废物浸出液高浓度基体加标精密度测试结果汇总表 单位: mg/L

| | 丙烯醛 | | | 丙烯腈 | | | 乙腈 | | |
|-------------------|-------------|-------|-------------|-------------|-------|-------------|-------------|-------|-------------|
| 实验室号 | \bar{x}_i | S_i | RSD_i (%) | \bar{x}_i | S_i | RSD_i (%) | \bar{x}_i | S_i | RSD_i (%) |
| 1 | 1.90 | 0.09 | 4.8 | 1.88 | 0.08 | 4.0 | 2.07 | 0.04 | 1.8 |
| 2 | 2.25 | 0.08 | 3.7 | 2.16 | 0.06 | 2.7 | 2.16 | 0.06 | 2.5 |
| 3 | 1.80 | 0.13 | 7.2 | 1.97 | 0.07 | 3.4 | 2.09 | 0.16 | 7.7 |
| 4 | 1.97 | 0.08 | 4.1 | 2.04 | 0.15 | 7.5 | 1.96 | 0.09 | 4.5 |
| 5 | 1.98 | 0.09 | 4.5 | 1.98 | 0.04 | 2.0 | 2.03 | 0.09 | 4.2 |
| 6 | 1.85 | 0.07 | 3.6 | 1.88 | 0.10 | 5.1 | 1.89 | 0.11 | 5.9 |
| $\bar{\bar{x}}_i$ | 1.96 | | | 1.99 | | | 2.03 | | |
| S^* | 0.16 | | | 0.11 | | | 0.10 | | |
| RSD^* (%) | 8.1 | | | 5.3 | | | 4.7 | | |

| | | | |
|---|------|------|------|
| r | 0.26 | 0.25 | 0.28 |
| R | 0.50 | 0.37 | 0.37 |

附表 2-11 为 6 家实验室对浓度为 1.00mg/L 的污染土壤固体废物浸出液基体加标样品中目标化合物进行精密度测定的数据汇总。

附表 2-11 污染土壤固体废物浸出液低浓度基体加标精密度测试结果汇总表 单位: mg/L

| | 丙烯醛 | | | 丙烯腈 | | | 乙腈 | | |
|-------------------|-------------|-------|-------------|-------------|-------|-------------|-------------|-------|-------------|
| 实验室号 | \bar{x}_i | S_i | RSD_i (%) | \bar{x}_i | S_i | RSD_i (%) | \bar{x}_i | S_i | RSD_i (%) |
| 1 | 0.94 | 0.03 | 3.3 | 0.88 | 0.04 | 4.5 | 1.00 | 0.08 | 8.1 |
| 2 | 1.21 | 0.10 | 8.2 | 1.20 | 0.09 | 7.1 | 1.17 | 0.07 | 5.7 |
| 3 | 0.95 | 0.09 | 9.0 | 0.99 | 0.04 | 3.9 | 0.99 | 0.07 | 6.9 |
| 4 | 0.98 | 0.06 | 5.6 | 0.94 | 0.04 | 4.3 | 0.95 | 0.03 | 2.8 |
| 5 | 0.98 | 0.05 | 4.8 | 1.01 | 0.02 | 1.6 | 0.87 | 0.07 | 8.2 |
| 6 | 1.02 | 0.05 | 4.4 | 0.96 | 0.05 | 4.9 | 1.03 | 0.05 | 4.8 |
| $\bar{\bar{x}}_i$ | 1.01 | | | 1.00 | | | 1.00 | | |
| S'' | 0.10 | | | 0.11 | | | 0.10 | | |
| RSD' (%) | 9.9 | | | 11 | | | 9.9 | | |
| r | 0.18 | | | 0.14 | | | 0.18 | | |
| R | 0.33 | | | 0.33 | | | 0.32 | | |

附表 2-12 为 6 家实验室对浓度为 2.00 mg/L 的污染土壤固体废物浸出液基体加标样品中目标化合物进行精密度测定的数据汇总。

附表 2-12 污染土壤固体废物浸出液高浓度基体加标精密度测试结果汇总表 单位: mg/L

| | 丙烯醛 | | | 丙烯腈 | | | 乙腈 | | |
|-------------------|-------------|-------|-------------|-------------|-------|-------------|-------------|-------|-------------|
| 实验室号 | \bar{x}_i | S_i | RSD_i (%) | \bar{x}_i | S_i | RSD_i (%) | \bar{x}_i | S_i | RSD_i (%) |
| 1 | 1.79 | 0.01 | 0.7 | 1.88 | 0.09 | 4.7 | 2.05 | 0.08 | 3.9 |
| 2 | 2.11 | 0.07 | 3.2 | 2.13 | 0.08 | 3.8 | 2.13 | 0.07 | 3.1 |
| 3 | 1.98 | 0.19 | 9.7 | 2.09 | 0.08 | 3.9 | 1.93 | 0.09 | 4.8 |
| 4 | 1.99 | 0.09 | 4.6 | 1.92 | 0.10 | 5.3 | 1.90 | 0.10 | 5.5 |
| 5 | 1.93 | 0.09 | 4.5 | 2.00 | 0.03 | 1.7 | 1.91 | 0.12 | 6.2 |
| 6 | 1.87 | 0.08 | 4.5 | 1.83 | 0.12 | 6.5 | 1.96 | 0.07 | 3.6 |
| $\bar{\bar{x}}_i$ | 1.95 | | | 1.98 | | | 1.98 | | |
| S'' | 0.11 | | | 0.12 | | | 0.09 | | |
| RSD' (%) | 5.5 | | | 6.0 | | | 4.6 | | |
| r | 0.29 | | | 0.25 | | | 0.25 | | |
| R | 0.41 | | | 0.40 | | | 0.34 | | |

附表 2-13 为 6 家实验室对浓度为 1.00 mg/L 的化工废渣固体废物浸出液基体加标样品中目标化合物进行精密度测定的数据汇总。

附表 2-13 固体废渣固体废物浸出液低浓度基体加标精密度测试结果汇总表 单位: mg/L

| | 丙烯醛 | | | 丙烯腈 | | | 乙腈 | | |
|------------|-------------|-------|-------------|-------------|-------|-------------|-------------|-------|-------------|
| 实验室号 | \bar{x}_i | S_i | RSD_i (%) | \bar{x}_i | S_i | RSD_i (%) | \bar{x}_i | S_i | RSD_i (%) |
| 1 | 0.95 | 0.06 | 6.3 | 0.93 | 0.07 | 7.6 | 0.99 | 0.08 | 7.7 |
| 2 | 1.15 | 0.09 | 7.7 | 1.20 | 0.09 | 7.6 | 1.13 | 0.07 | 6.1 |
| 3 | 0.95 | 0.06 | 6.5 | 0.96 | 0.05 | 5.0 | 1.06 | 0.08 | 7.9 |
| 4 | 1.00 | 0.03 | 2.8 | 1.00 | 0.04 | 4.3 | 0.97 | 0.03 | 2.6 |
| 5 | 0.91 | 0.06 | 6.7 | 1.02 | 0.05 | 4.4 | 0.99 | 0.10 | 9.9 |
| 6 | 0.94 | 0.03 | 3.5 | 0.97 | 0.03 | 3.3 | 1.03 | 0.04 | 3.6 |
| \bar{x} | 0.98 | | | 1.01 | | | 1.03 | | |
| S'' | 0.09 | | | 0.10 | | | 0.06 | | |
| RSD' (%) | 8.8 | | | 9.5 | | | 5.8 | | |
| r | 0.17 | | | 0.16 | | | 0.20 | | |
| R | 0.28 | | | 0.31 | | | 0.24 | | |

附表 2-14 为 6 家实验室对浓度为 2.00 mg/L 的化工废渣固体废物浸出液基体加标样品中目标化合物进行精密度测定的数据汇总。

附表 2-14 化工废渣固体废物浸出液高浓度基体加标精密度测试结果汇总表 单位: mg/L

| | 丙烯醛 | | | 丙烯腈 | | | 乙腈 | | |
|------------|-------------|-------|-------------|-------------|-------|-------------|-------------|-------|-------------|
| 实验室号 | \bar{x}_i | S_i | RSD_i (%) | \bar{x}_i | S_i | RSD_i (%) | \bar{x}_i | S_i | RSD_i (%) |
| 1 | 1.96 | 0.18 | 9.1 | 1.99 | 0.17 | 8.4 | 2.09 | 0.07 | 1.96 |
| 2 | 2.53 | 0.15 | 5.9 | 2.54 | 0.11 | 4.3 | 2.52 | 0.11 | 2.53 |
| 3 | 2.04 | 0.17 | 8.2 | 2.02 | 0.19 | 9.3 | 1.98 | 0.14 | 2.04 |
| 4 | 1.98 | 0.09 | 4.5 | 1.95 | 0.09 | 4.8 | 1.94 | 0.10 | 1.98 |
| 5 | 2.05 | 0.03 | 1.6 | 2.11 | 0.09 | 4.1 | 2.15 | 0.09 | 2.05 |
| 6 | 1.85 | 0.05 | 2.7 | 1.98 | 0.11 | 5.3 | 1.90 | 0.09 | 1.85 |
| \bar{x} | 2.07 | | | 2.10 | | | 2.10 | | |
| S'' | 0.24 | | | 0.22 | | | 0.23 | | |
| RSD' (%) | 12 | | | 11 | | | 11 | | |
| r | 0.35 | | | 0.37 | | | 0.28 | | |
| R | 0.74 | | | 0.71 | | | 0.69 | | |

结论: 固体废物基体加标低浓度样品测定的实验室内相对标准偏差在 0.3 %~9.4 %之间, 实验室间相对标准偏差在 4.0 %~8.1 %之间, 重复性限在 0.61 mg/kg~0.95 mg/kg 之间, 再现性限在 0.82 mg/kg~1.36 mg/kg 之间。固体废物基体加标高浓度样品测定的实验室内相对标准偏差在 0.1 %~7.0 %之间, 实验室间相对标准偏差在 2.7 %~7.0 %之间, 重

复性限在 0.91 mg/kg~1.30 mg/kg 之间，再现性限在 1.24 mg/kg~2.20 mg/kg 之间。

固体废物浸出液基体加标低浓度样品测定的实验室内相对标准偏差在 1.6 %~9.9 % 之间，实验室间相对标准偏差在 5.8 %~13 % 之间，重复性限在 0.12 mg/L~0.20 mg/L 之间，再现性限在 0.24 mg/L~0.37 mg/L 之间。固体废物浸出液基体加标高浓度样品测定的实验室内相对标准偏差在 0.7 %~9.7 % 之间，实验室间相对标准偏差在 4.6 %~12 % 之间，重复性限在 0.25 mg/L~0.37 mg/L 之间，再现性限在 0.34 mg/L~0.74 mg/L 之间。

2.3 方法准确度测试数据汇总

2.3.1 固体废物方法准确度测试数据汇总

附表 2-15 为 6 家实验室对浓度为 5.00 mg/kg 的固体废物基体加标样品中目标化合物进行准确度测定结果的统计分析。

附表 2-15 固体废物低浓度加标样品准确度测试数据汇总表

| 实验室号 | 丙烯醛 | | | 丙烯腈 | | | 乙腈 | | |
|-----------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | 化工污泥 | 污染土壤 | 化工废渣 | 化工污泥 | 污染土壤 | 化工废渣 | 化工污泥 | 污染土壤 | 化工废渣 |
| 1 | 97.3 | 97.5 | 94.7 | 94.8 | 96.2 | 93.0 | 97.8 | 98.5 | 102 |
| 2 | 81.5 | 84.4 | 80.0 | 87.9 | 80.5 | 80.0 | 89.1 | 80.0 | 80.2 |
| 3 | 94.7 | 101 | 100 | 98.5 | 97.5 | 98.1 | 97.4 | 105 | 102 |
| 4 | 88.8 | 98.7 | 89.0 | 89.2 | 89.4 | 97.2 | 84.2 | 100 | 96.2 |
| 5 | 99.5 | 106 | 106 | 104 | 105 | 106 | 106 | 108 | 106 |
| 6 | 94.6 | 94.0 | 94.7 | 95.8 | 95.6 | 101 | 101 | 99.0 | 94.2 |
| \bar{P} | 92.7 | 96.9 | 94.1 | 95.0 | 94.0 | 95.9 | 95.9 | 98.4 | 96.8 |
| $S_{\bar{P}}$ | 6.6 | 7.3 | 9.0 | 6.0 | 8.3 | 8.9 | 8.0 | 9.8 | 9.2 |
| $\bar{P} \pm 2 S_{\bar{P}}$ | 92.7 ± 13 | 96.9 ± 15 | 94.1 ± 18 | 95.0 ± 12 | 94.0 ± 17 | 95.9 ± 18 | 95.9 ± 16 | 98.4 ± 20 | 96.8 ± 18 |

附表 2-16 为 6 家实验室对浓度为 10.0 mg/kg 的固体废物基体加标样品中目标化合物进行准确度测定结果的统计分析。

附表 2-16 固体废物高浓度加标样品准确度测试数据汇总表

| 实验室号 | 丙烯醛 | | | 丙烯腈 | | | 乙腈 | | |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 化工污泥 | 污染土壤 | 化工废渣 | 化工污泥 | 污染土壤 | 化工废渣 | 化工污泥 | 污染土壤 | 化工废渣 |
| 1 | 96.7 | 95.5 | 95.9 | 99.7 | 95.2 | 88.4 | 96.7 | 101 | 96.7 |
| 2 | 95.5 | 96.2 | 90.0 | 96.9 | 95.9 | 95.4 | 95.2 | 96.0 | 89.5 |
| 3 | 96.2 | 98.1 | 103 | 101 | 98.4 | 106 | 103 | 99.0 | 101 |
| 4 | 94.1 | 95.7 | 96.8 | 92.4 | 96.1 | 95.4 | 89.1 | 89.5 | 95.9 |
| 5 | 95.1 | 96.9 | 101 | 98.4 | 104 | 101 | 101 | 103 | 101 |
| 6 | 95.8 | 97.4 | 98.5 | 97.9 | 96.5 | 106 | 104 | 103 | 104 |
| \bar{P} | 95.6 | 96.6 | 97.5 | 97.7 | 97.7 | 98.7 | 98.2 | 98.6 | 98.0 |
| $S_{\bar{P}}$ | 0.9 | 1.0 | 4.5 | 3.0 | 3.3 | 6.9 | 5.6 | 5.2 | 5.1 |

| | | | | | | | | | |
|---------------------|----------|----------|----------|----------|----------|---------|---------|---------|---------|
| $\bar{P} \pm 2 S_p$ | 95.6±1.8 | 96.6±2.0 | 97.5±9.0 | 97.7±6.0 | 97.7±6.6 | 98.7±14 | 98.2±11 | 98.6±10 | 98.0±10 |
|---------------------|----------|----------|----------|----------|----------|---------|---------|---------|---------|

附表 2-17 为 6 家实验室对浓度为 1.00 mg/L 的固体废物浸出液基体加标样品中目标化合物进行准确度测定结果的统计分析。

附表 2-17 固体废物浸出液低浓度加标样品准确度测试数据汇总表

| 实验室号 | 丙烯醛 | | | 丙烯腈 | | | 乙腈 | | |
|---------------------|----------|----------|----------|---------|---------|----------|---------|---------|---------|
| | 化工污泥 | 污染土壤 | 化工废渣 | 化工污泥 | 污染土壤 | 化工废渣 | 化工污泥 | 污染土壤 | 化工废渣 |
| 1 | 93.3 | 93.5 | 94.6 | 93.5 | 87.5 | 92.5 | 103 | 100 | 99.4 |
| 2 | 89.3 | 89.5 | 87.2 | 84.9 | 88.7 | 88.5 | 88.4 | 87.1 | 82.5 |
| 3 | 88.5 | 94.8 | 95.0 | 97.9 | 99.2 | 96.0 | 100 | 99.0 | 106 |
| 4 | 101 | 97.5 | 99.5 | 91.6 | 94.0 | 100 | 97.1 | 94.9 | 97.0 |
| 5 | 96.4 | 98.3 | 91.3 | 101 | 101 | 102 | 98.5 | 87.1 | 99.1 |
| 6 | 93.2 | 102 | 93.7 | 95.6 | 95.6 | 97.0 | 91.6 | 103 | 103 |
| \bar{P} | 93.6 | 95.9 | 93.6 | 94.1 | 94.3 | 96.0 | 96.4 | 95.2 | 97.8 |
| S_p | 4.6 | 4.3 | 4.1 | 5.6 | 5.4 | 4.9 | 5.4 | 6.8 | 8.2 |
| $\bar{P} \pm 2 S_p$ | 93.6±9.2 | 95.9±8.6 | 93.6±8.2 | 94.1±11 | 94.3±11 | 96.0±9.8 | 96.4±11 | 95.2±14 | 97.8±16 |

附表 2-18 为 6 家实验室对浓度为 2.00 mg/L 的固体废物浸出液基体加标样品中目标化合物进行准确度测定结果的统计分析。

附表2-18 固体废物浸出液高浓度加标样品准确度测试数据汇总表

| 实验室号 | 丙烯醛 | | | 丙烯腈 | | | 乙腈 | | |
|---------------------|----------|----------|--------|----------|---------|--------|---------|----------|--------|
| | 化工污泥 | 污染土壤 | 化工废渣 | 化工污泥 | 污染土壤 | 化工废渣 | 化工污泥 | 污染土壤 | 化工废渣 |
| 1 | 95.0 | 89.7 | 98.1 | 94.1 | 94.1 | 99.7 | 103 | 103 | 104 |
| 2 | 95.2 | 90.2 | 113 | 90.1 | 90.9 | 111 | 90.4 | 91.5 | 111 |
| 3 | 89.8 | 99.1 | 102 | 98.5 | 105 | 101 | 105 | 96.4 | 99.0 |
| 4 | 98.5 | 99.5 | 99.0 | 102 | 96.0 | 97.5 | 98.0 | 95.0 | 97.0 |
| 5 | 99.0 | 93.2 | 102 | 102 | 99.2 | 105 | 101 | 90.8 | 107 |
| 6 | 92.6 | 93.5 | 92.5 | 93.9 | 91.5 | 98.8 | 94.7 | 97.9 | 95.1 |
| \bar{P} | 95.0 | 94.2 | 101 | 96.8 | 96.1 | 102 | 98.7 | 95.8 | 102 |
| S_p | 3.5 | 4.2 | 6.8 | 4.8 | 5.3 | 5.0 | 5.5 | 4.5 | 6.2 |
| $\bar{P} \pm 2 S_p$ | 95.0±7.0 | 94.2±8.4 | 101±14 | 96.8±9.6 | 96.1±11 | 102±10 | 98.7±11 | 95.8±9.0 | 102±12 |

结论：6 家实验室的方法验证数据中，固体废物低浓度基体加标回收率在 80.0 %～108 % 之间，固体废物高浓度基体加标回收率在 88.4 %～106 % 之间；固体废物浸出液低浓度基体加标回收率在 82.5 %～106 % 之间，固体废物高浓度基体加标回收率在 89.7 %～113 % 之间。

3 方法验证结论

(1) 本课题组在进行方法验证报告数据统计时, 所有原始数据全部采用, 未进行取舍。

(2) 6 家实验室方法验证结果表明, 固体废物中, 当固体废物样品量为 2.0 g 时, 丙烯醛的方法检出限为 0.26 mg/kg, 测定下限为 1.05 mg/kg; 丙烯腈的方法检出限为 0.29 mg/kg, 测定下限为 1.15 mg/kg; 乙腈的方法检出限为 0.34 mg/kg, 测定下限为 1.35 mg/kg。固体废物浸出液中, 当固体废物浸出液体积为 10 ml 时, 丙烯醛的方法检出限为 0.05 mg/L, 测定下限为 0.19 mg/L; 丙烯腈的方法检出限为 0.05 mg/L, 测定下限为 0.20 mg/L; 乙腈的方法检出限为 0.05 mg/L, 测定下限为 0.19 mg/L。

固体废物基体加标低浓度样品测定的实验室内相对标准偏差在 0.3 %~9.4 % 之间, 实验室间相对标准偏差在 4.0 %~8.1 % 之间, 重复性限在 0.61 mg/kg~0.95 mg/kg 之间, 再现性限在 0.82 mg/kg~1.36 mg/kg 之间。固体废物基体加标高浓度样品测定的实验室内相对标准偏差在 0.1 %~7.0 % 之间, 实验室间相对标准偏差在 2.7 %~7.0 % 之间, 重复性限在 0.91 mg/kg~1.30 mg/kg 之间, 再现性限在 1.24 mg/kg~2.20 mg/kg 之间。

固体废物浸出液基体加标低浓度样品测定的实验室内相对标准偏差在 1.6 %~9.9 % 之间, 实验室间相对标准偏差在 5.8 %~13 % 之间, 重复性限在 0.12 mg/L~0.20 mg/L 之间, 再现性限在 0.24 mg/L~0.37 mg/L 之间。固体废物浸出液基体加标高浓度样品测定的实验室内相对标准偏差在 0.7 %~9.7 % 之间, 实验室间相对标准偏差在 4.6 %~12 % 之间, 重复性限在 0.25 mg/L~0.37 mg/L 之间, 再现性限在 0.34 mg/L~0.74 mg/L 之间。

6 家实验室的方法验证数据中, 固体废物低浓度基体加标回收率在 80.0 %~108 % 之间, 固体废物高浓度基体加标回收率在 88.4 %~106 % 之间; 固体废物浸出液低浓度基体加标回收率在 82.5 %~106 % 之间, 固体废物浸出液高浓度基体加标回收率在 89.7 %~113 % 之间。

(3) 方法精密度和准确度统计结果能满足方法特性指标要求。