

附件 11

《固体废物 有机质的测定 容量法和燃烧法》

编制说明

（征求意见稿）

《固体废物 有机质的测定 容量法和燃烧法》编制组

二〇一三年七月

项目名称：固体废物 有机质的测定 容量法和燃烧法

项目统一编号：1124

承担单位：大连理工大学，宇星科技发展（深圳）有限公司，中华环保联合会，北京盛邦天业科技有限公司。

编制组主要成员：李爱民，全翠，高宁博，张雷，吴迅海，王富生，梁兴印，王媛媛，李发军，赵大琛。

标准所技术管理承办人：戴天有

标准所技术管理负责人：王宗爽

标准处项目负责人：雷晶

目 录

1	项目背景.....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	标准制（修）订的必要性分析.....	2
2.1	被测对象（污染物项目）的环境危害.....	2
2.2	相关环保标准和环保工作的需要.....	2
2.3	现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题.....	3
3	国内外相关分析方法研究.....	3
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	3
3.2	国内相关分析方法研究.....	3
4	标准制修订的基本原则和技术路线.....	4
4.1	标准制修订的基本原则.....	4
4.2	标准制修订的技术路线.....	5
5	方法研究报告.....	7
5.1	方法研究的目的.....	7
5.2	方法原理.....	7
5.3	试剂和材料.....	7
5.4	仪器和设备.....	8
5.5	样品采集与处理.....	8
5.6	分析步骤.....	8
5.7	结果计算与表示.....	12
5.8	精密度和准确度.....	14
5.9	质量保证和质量控制.....	14
6	方法验证.....	14
6.1	方法验证方案.....	14
6.2	方法验证过程.....	15
7	标准实施的建议.....	19
	附件一 方法验证报告	

《固体废物 有机质的测定 容量法和燃烧法》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2009年，环境保护部科技标准司通过《关于开展2009年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》（环办函[2009]221号），下达了《固体废物 有机质的测定 容量法和燃烧法》标准制修订项目计划，项目统一编号：1124。

项目的承担单位为大连理工大学、宇星科技发展（深圳）有限公司、中华环保联合会、北京盛邦天业科技有限公司。

1.2 工作过程

（1）成立标准编制小组

2009年2月，中华环保联合会接到环境保护部科技标准司下达的环办函[2009]221号《关于开展2009年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》的任务以后，成立了标准编制小组。

（2）查询国内外相关标准和文献资料

在2009年3月至6月期间，根据国家环保标准制修订工作管理办法的相关规定，了解国内外目前有机质相应的测定方法，检索、查询和收集了中国学术期刊网络出版总库、中国重要会议论全文数据库，检索了国际标准化组织、美国等国内外相关标准和文献资料，认真研究国内外相关的标准方法，确立标准制修订的指导思想，明确标准制修订存在的主要问题和关键技术难点，制定标准制修订的技术路线，制定了实验方案，并形成了开题报告和标准草案。

（3）召开开题论证会，明确标准制修订技术路线和原则

2010年7月，由环境保护部科技标准司在北京组织召开了标准开题论证会，与会专家经过质询、讨论，提出了如下修改意见：按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168）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、验证和标准草案的编制工作；明确适用范围为可生物降解的固体废物中有机质的测定；通过实验分别确定容量法和燃烧法的适用范围，并对两种方法进行比较；通过实验确定消煮条件，通过实验或文献调研氧化系数和转化系数；补充必要的样品制备设备；细化质量保证和质量控制措施；选择典型实际样品开展实验室内和多家实验室方法验证。

会后，标准编制组针对专家提出的修改意见，重新调整了实验方案。

（4）研究建立标准方法，进行标准方法论证实验

2010年7月至2010年9月，标准编制组按照计划任务书的要求，结合开题论证意见以及

其它制定标准的要求，研究建立了标准方法的实验方案，并进行了验证实验。

(5) 方法验证工作

2010年9月至2010年12月，组织了6家有资质的实验室进行方法验证，于2010年12月收回了全部验证报告，2011年1月，进行了数据的汇总和数据的数理的分析工作，并编写完成了《固体废物 有机质的测定 容量法和燃烧法》方法验证报告。

(5) 编写标准征求意见稿和编制说明

2011年2月至2011年5月，编写《固体废物 有机质的测定 容量法和燃烧法》的标准征求意见稿和编制说明。

2 标准制（修）订的必要性分析

2.1 被测对象（污染物项目）的环境危害

固体废物来源广泛，种类繁多，组成复杂。从不同的角度出发，可进行不同的分类。我国从固体废物管理的需要出发，通常将固体废物按其来源的不同分为矿业废物、工业废物、城市垃圾、农业废物和放射性废物五类。固体废物中的有机质定义是指固体废物中含有的生物体及其残渣在不同降解阶段的各种产物和合成产物的总称。有机质从化学结构上一般为碳氢化合物及其衍生物。随着我国经济的发展和人们生活水平的提高，固体废物中有机物含量增加，使固体废物在堆放、贮存和运输过程中易腐败产生臭气；另一方面，固体废物中有机质成分的增加意味着人类可以从垃圾中获得更多可利用的生物能，堆肥是一种从固体废物中回收能源的方法，固体废物中有机质含量高低影响堆料温度和通风供氧。有机质含量过低，分解产生的热量不足以促进和维持堆肥中嗜热性细菌的增殖，肥堆难于达到高温阶段，影响堆肥的卫生无害化效果。而且，由于有机质含量低，将影响堆肥产品的肥效和使用价值。有机质含量过高，则需要大量供氧，这会给通风供氧造成实际困难，有可能因供氧不足造成部分厌氧条件；目前，卫生填埋是世界各国普遍采用的城市生活垃圾的最终处置方式，填埋垃圾有机质在降解过程中产生的大量渗滤液和生物气会对人类的生存环境造成危害。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

固体废物有机质含量是评价固体废物可生化降解的重要指标，是选择生物处理技术的关键。建设部、国家环保局、科技部等三部委在《城市生活垃圾处理及污染防治技术政策》中指出，垃圾堆肥适用于可生物降解的有机物含量大于40%的垃圾；《城市生活垃圾堆肥处理厂技术评价指标》(CJ/T3059-1996)中规定城市生活垃圾好氧堆肥处理厂所用原料中有机质含量不少于20%；《城镇垃圾农用控制标准》(GB 8172-87)中规定农田施用城镇垃圾中的有机质（以C计）含量 $\geq 10\%$ ；《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)中规定城镇污水处理厂的污泥进行稳定化处理，采用厌氧消化时有机物降解率 $>40\%$ ，好氧消化时有机物降解率 $>40\%$ ，好氧堆肥时有机物降解率 $>50\%$ 。制定规范的固体废物有机质测定分析方法标准是执行相关环保标准和环保工作的需要，以便于实现固体废物研究和工业应用中有机质含量测定的标准化和统一化。

2.3 现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题

目前我国尚未建立健全的固体废物有机质的监测方法，普遍借鉴土壤的监测方法，但土壤和固体废物的特性不同。国内外已制定的关于有机质测定标准主要集中在土壤和有机-无机复混肥等领域。关于固体废物有机质测定，只在标准 CJ/T96-1999 中涉及，采用的是灼烧法。固体废物有机质含量测定标准的匮乏限制了我国固体废物处理产业的发展。

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

经查阅近年相关文献，包括标准专利网等网站文献资料中，搜索了欧洲标准、ISO 标准、美国国家标准、JIS 日本工业标准、法国标准化协会等现行的国际标准方法，国外已制定的有机质相关标准主要有：

英国标准学会标准《Soil improvers and growing media - Determination of organic matter content and ash》（土壤改良剂和培养基 有机物质含量和灰分测定）（BS EN 13039-2000）

德国标准化学会标准《Soil improvers and growing media - Determination of organic matter content and ash》（土壤改良剂和生长剂 有机物含量和灰分的测定）（DIN EN 13039-2000）

法国标准化协会标准《Organic soil conditioners and organic material for soil improvement. Determination of total organic matter. Calcination method》（土壤改良用有机土壤改良剂和有机物质 总有机物质的测定 煅烧法）（NF U44-160-1985）

BS EN 13039-2000 和 DIN EN 13039-2000 中规定了土壤改良剂和培养基中有机物质含量的测定方法，采用的是灼烧法，将 5g 试样（精确至 0.001g）放在宽 70mm、高 20mm 的坩埚中置于 $450^{\circ}\text{C}\pm 10^{\circ}\text{C}$ 马弗炉中恒温 6h，根据灼烧减重法测定试样中的有机质的含量；NF U44-160-1985 中采用煅烧法测定土壤改良用有机土壤改良剂和有机物质中总有机物质的含量，测定过程中，将在 $105^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 下烘干至恒重的试样置于 $480^{\circ}\text{C}\pm 10^{\circ}\text{C}$ 的马弗炉中灼烧 6h，灼烧失重量即为样品中的有机质含量。

3.2 国内相关分析方法研究

我国已制定的有机质相关标准主要有：

中华人民共和国国家标准《土壤有机质测定法》（GB 9834-88）

中华人民共和国农业行业标准《微生物肥料》（NY 227-94）

中华人民共和国农业行业标准《有机肥料有机物总量的测定》（NY/T 304-1995）

中华人民共和国国家标准《有机-无机复混肥料》（GB 18877-2002）

中华人民共和国农业行业标准《有机肥料》（NY 525-2002）；

中华人民共和国城建行业标准《城市生活垃圾有机质的测定 灼烧法》（CJ/T96-1999）

GB 9834-88中规定用定量的重铬酸钾-硫酸溶液，在电砂浴加热条件下（ $200\sim 230^{\circ}\text{C}$ ），使土壤中的有机碳氧化，剩余的重铬酸钾用硫酸亚铁标准溶液滴定，实验以二氧化硅为空白标定。用重铬酸钾标准溶液滴定硫酸亚铁标准溶液来确定硫酸亚铁标准溶液浓度值，根据滴

定消耗硫酸亚铁标准溶液量换算出有机碳含量。该标准适用于测定土壤有机质含量在15%以下的土壤。规定当土壤有机质含量小于1%时，平行测定结果的相差不超过0.05%；含量为1%~4%时，不得超过0.10%；含量为4%-7%时，不得超过0.30%；含量在10%以上时，不得超过0.05%。测定时，土壤称样量为0.05-0.5g，精确到0.0001g。

NY227-94中在测定有机质时，称取样品10g，置已称重的瓷柑锅中于60°C烘箱中烘4-6h，冷却称重。然后在550-600°C高温电炉中灼烧2h，用坩埚钳取至干燥器中，放冷至室温。根据灼烧减重法测定微生物肥料中有机质的含量。该标准适用于有益微生物制成的，能改善作物营养条件（又有刺激作用）的活体微生物肥料制品。

NY/T 304-1995中规定试料经525°C灼烧，除去有机质，灼烧前后的烧失质量差，即为有机物总量。该标准适用于有机肥料中有机物总量的测定。该标准规定当有机物总量为<50%和≥50%时平行测定结果的绝对差值应分别≤0.5%和≤1%。

GB18877-2002 中规定用定量的重铬酸钾-硫酸溶液，在 100°C 沸水浴中保温 30min（保持水沸腾），使有机-无机复混肥料中的有机碳氧化，剩余的重铬酸钾溶液用硫酸亚铁（或硫酸亚铁铵）标准滴定溶液滴定，同时做空白试验，根据滴定消耗硫酸亚铁标准溶液量换算出有机碳含量。规定平行测定结果的绝对差值不大于 1.0%；不同实验室测定结果的绝对差值不大于 1.5%。测定过程中，称取试样 0.1g-1.0g（精确至 0.0001g）。

NY 525-2002 中规定用定量的重铬酸钾-硫酸溶液，在 100°C 沸水浴中保温 30min（保持水沸腾），使有机肥料中的有机碳氧化，多余的重铬酸钾用硫酸亚铁溶液滴定，同时以二氧化硅为添加物作空白试验，根据氧化前后氧化剂消耗量换算出有机质含量。该标准适用于以畜禽粪便、动植物残体等富含有机质的副产品资源为主要原料，经发酵腐熟后制成的有机肥料，不适用于绿肥、农家肥和其他农民自积自造的有机粪肥。规定当有机质含量在<30%、30~45%和>45%时，同一实验室内平行测定结果的绝对差值分别为 0.6%、0.8%和 1.0%，不同实验室测定结果的绝对差值分别为 1.0%、1.5%和 2.0%。测定中，称取的试样量为 0.3g~0.5g（精确至 0.0001g）。

CJ/T96-1999 认为垃圾中的有机质可视为 600°C 高温灼烧失重。测定时，称取 2.0g 试样，精确至 0.0001g，置于已恒重的瓷坩埚中（坩埚空烧 2h）。将坩埚放入马弗炉中升温至 600 °C，恒温 6~8h 后取出坩埚移入干燥器中，冷却后称重，再将坩埚重新放入马弗炉中同样温度下灼烧 10min，同样冷却称重，直到恒重。本标准适用于城市生活垃圾中有机质的测定。

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

- (1) 引用国外相关标准分析方法中的先进内容，结合国情，确保标准的适用性；
- (2) 满足相关环保标准和环保工作的要求；
- (3) 确保标准的科学性：方法的准确度、精密度和灵敏度达到国外同类方法的同等水平；

(4) 确保标准的可操作性：建立的标准分析方法符合我国目前检测设备仪器和试剂、材料的供应条件；

(5) 确保标准的普遍实用性：建立的标准分析方法符合监测行业人员的技术水平，能被国内主要的环境分析实验室所使用并达到所规定的要求。

4.2 标准制修订的技术路线

容量法原理是用已知浓度的过量氧化剂，氧化有机质中的碳，用已知浓度的还原剂回滴剩下的氧化剂，根据氧化剂的消耗量计算出有机碳的含量。

燃烧法是测定有机质含量的另一种方法，该法是测定固体废物有机质中的碳经灼烧后造成的固体废物失重，其中灼烧温度是影响测定结果的重要因素。

由于固体废物来源广泛、种类繁多，组成复杂，如果规定一个统一的有机质与有机碳之间的校正系数，那肯定是不合理的（详见第 5.6.3 节：固体废物组分中有机质与有机碳的校正系数）。因此根据容量法和灼烧法各自测定的特点，结合我国环保标准和环保工作的需要，本标准中规定采用容量法测定固体废物中的有机碳含量，采用燃烧法测定固体废物中的有机质含量。

本标准的制修订是在国内外相关文献的基础上，编制标准草案，进行试验的准备、开展实验及对实验结果进行分析，通过标准验证试验，完成标准征求意见稿的意见征求、汇总、修订，完成标准送审稿的编制，通过在标准送审稿的会议评审，完成标准报批稿的编制。具体编制技术路线图见图4.1。

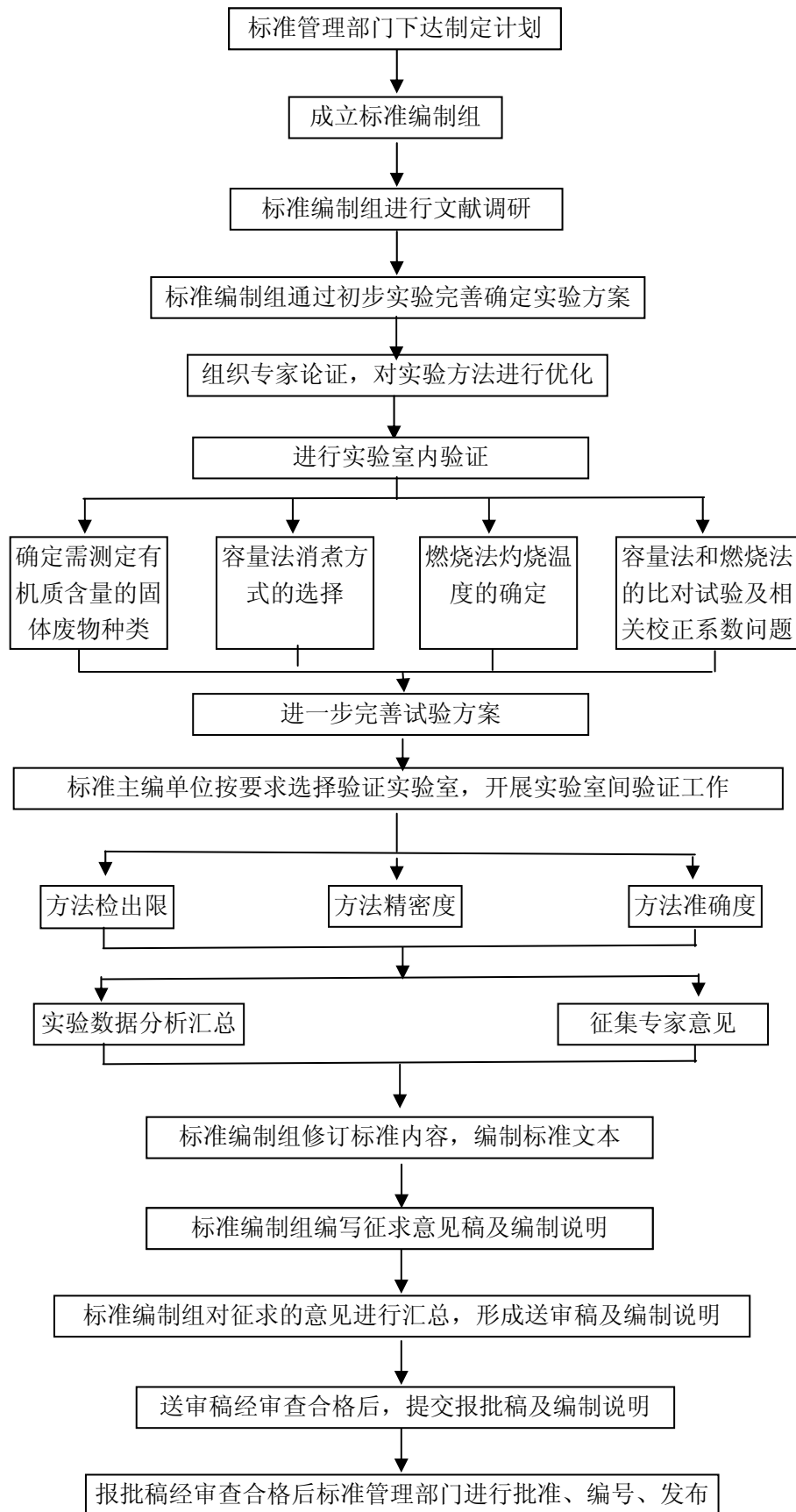


图4.1 本标准制定的技术路线

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目的

本标准适用于测定固体废物中的生物体及其残渣如农业废弃物、粪便、厨余、清扫垃圾、污泥等中有机质的含量。

本标准规定了用容量法和燃烧法测定固体废物中有机质含量的方法。

5.2 方法原理

5.2.2 容量法测定原理

用一定量的重铬酸钾-硫酸溶液在外加热的条件下，使固体废物中的有机碳氧化，剩余的重铬酸钾用硫酸亚铁铵（或硫酸亚铁）标准溶液滴定，并以二氧化硅为添加物做试剂空白标定，根据氧化前后氧化剂消耗量，计算出固体废物中有机质的含量（以碳计）。

5.2.3 燃烧法测定原理

将在105°C下除去吸湿水的样品称重后置于已恒重的带盖瓷坩埚中，放入预先加热到600°C的高温马弗炉中灼烧30min至恒重后取出坩埚移入干燥器中。两次称重之差即是固体废物中有机质的重量。

5.3.3 术语和定义

固体废物中的有机质是指固体废物中含有的生物体及其残渣在不同降解阶段的各种产物和合成产物的总称，其中的碳即为固体废物有机碳。

有机物是指含有碳元素的化合物(碳的氧化物、碳酸、碳酸盐等除外)。

5.3 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯化学试剂，实验用水为新制备的二次蒸馏水（第一次加入高锰酸钾进行蒸馏）。

5.3.1 硫酸：（密度1.84g/mL）

5.3.2 硫酸溶液：1+1

5.3.3 重铬酸钾-硫酸溶液： $c(1/6K_2Cr_2O_7)=0.4mol/L$

称取重铬酸钾39.23g溶于600~900 mL水中，加水稀释至1 L。将溶液移入3L大烧杯中。另取1L比重为1.84的浓硫酸慢慢地倒入重铬酸钾水溶液内，不断搅动，为避免溶液急剧升温，每加约100mL硫酸后稍停片刻，并把大烧杯放在盛有冷水的盆内冷却，待溶液的温度降到不烫手时再加另一份硫酸，直到全部加完为止。

5.3.4 重铬酸钾基准溶液： $c(1/6K_2Cr_2O_7)=0.25mol/L$

称取经120°C干燥4h的基准重铬酸钾12.2577g，先用少量水溶解，然后转移入1L容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

5.3.5 硫酸亚铁铵（或硫酸亚铁）标准滴定溶液： $c(Fe^{2+})=0.25mol/L$

称取硫酸亚铁铵 $[(NH_4)_2SO_4] \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$ 100g或硫酸亚铁 $(FeSO_4 \cdot 7H_2O)$ 70g，溶于900mL水中，加入硫酸20mL，用水稀释至1L，摇匀后贮于棕色瓶中。此溶液易被空气氧

化，故每次使用时必须用重铬酸钾基准溶液标定。

硫酸亚铁铵（或硫酸亚铁）标准溶液的标定：准确吸取25.0mL重铬酸钾基准溶液于250 mL三角瓶中，加50~60mL水、10mL硫酸溶液和邻菲罗啉指示剂3~5滴，用硫酸亚铁铵（或硫酸亚铁）标准滴定溶液滴定，被滴定溶液由橙色转为亮绿色，最后变为砖红色为终点。根据硫酸亚铁铵（或硫酸亚铁）标准滴定溶液的消耗量，按式(1)计算其准确浓度 c_2 ：

$$c_2 = (c_1 \times V_1) / V_2 \quad (1)$$

式中， c_1 —重铬酸钾基准溶液的浓度，mol/L；

V_1 —吸取重铬酸钾基准溶液的体积，mL；

V_2 —滴定消耗硫酸亚铁铵（或硫酸亚铁）标准滴定溶液的体积，mL。

5.3.6 邻菲罗啉指示剂溶液：

称取邻菲罗啉1.490g溶于含有1.0g硫酸亚铁铵(或0.700g硫酸亚铁)的100mL水中。此指示剂易变质，应密闭保存于棕色瓶中备用。

5.3.7 二氧化硅：

筛取粒径小于0.25mm的二氧化硅，在600°C马弗炉中活化4h，取出稍冷，移入干燥器中冷却后装入磨口瓶中，置于干燥器中保存备用。

5.4 仪器和设备

5.4.1 分析天平，感量0.0001g

5.4.2 容量瓶：1L

5.4.3 移液管：15.00mL、25.00mL

5.4.4 水浴锅：能控制温度100°C±5°C

5.4.5 瓷坩埚：容积30mL，具盖

5.4.6 高温马弗炉：带有能保持600°C±20°C的调温装置，附有热电偶和高温表。

5.4.7 干燥器：内装干燥剂（未潮解的块状氯化钙或硅胶）

5.4.8 鼓风干燥箱：带有自动控温装置，能保持温度在105°C±5°C范围内

5.5 样品采集与处理

并不是所有的固体废物组分均需测定有机质含量，一些适用于生物处理的固体废物需要测定其有机质含量，如农业废弃物、粪便、厨余、清扫垃圾、污泥等。由于目前我国固体废物实行的是混合收集，因此在固体废物采样后有机质测定前，需要剔除样品中的塑料、石块等非活性组分。

本标准的样品采集与处理如下。参照HJ/T 20和CJ/T3039等相关标准采集有代表性的固体废物样品。参照CJ/T3039中方法测定样品含水量。在制备有机质分析试样时，用镊子挑除风干试样中的塑料、石块等非活性物质，将试样在105°C的烘箱中烘干至恒重后磨细，全部通过0.25mm孔径筛后，装入磨口瓶中于常温保存备用。

5.6 分析步骤

5.6.1 容量法测定固体废物有机质的消解方法的确定。

容量法根据外加热方式的不同，可分为油浴法、电砂浴法、沸水浴法、稀释热法（水合热法）等。油浴加热法是测定有机质的经典方法。国标 GB7857-87^[1]规定用油浴控制锅内油浴温度在 170-180°C，使溶液保持沸腾 5min。此方法温度不易控制，油浴污染大，试管等器皿不易清洗；国标 GB9834-88^[2]规定用电砂浴 200-230°C 并在三角瓶上加一支空气冷凝管，此方法太麻烦，电砂浴温度不均，从第一滴冷凝液滴下的时间开始计时，各个样品瓶都不可能一致，计时麻烦，不宜大批量实验的进行；稀释热法是利用浓硫酸和重铬酸钾迅速混合时所产生的热来氧化有机质，以代替外加热法中的油浴加热，操作更加方便。由于产生的热，温度较低，对有机质氧化程度较低。GB18877-2002^[3]和 NY525-2002^[4]规定将试样置于 100°C 沸水浴中，保温 30min（保持水沸腾）。也有人用甘油浴 180°C±5°C^[5]，110°C 干燥箱^[6]；另外，还有磷酸浴，远红外直接加热等。在这些外加热方法中，沸水浴法可避免油浴法存在的环保和安全问题，而且是实验室通用仪器，通过分析各方法的利弊，本标准中拟采用沸水浴法作为固体废物有机质测定的消解方法。

5.6.2 燃烧法测定固体废物有机质的灼烧温度的确定。

燃烧法是测定有机质含量的另一种方法，该法是测定固体废物有机质中的碳经灼烧后造成的固体废物失重，其中灼烧温度是影响测定结果的重要因素。NY227-1994 中规定试样在 550-600°C 高温电炉中灼烧 2h 的减重量为微生物肥料中的有机质含量；NY/T304-1995 中认为有机肥料在 525±10°C 灼烧 6h 后的烧失质量差，即为有机物总量。DIN EN 13039-2000 中规定试样在 550±10°C 下的灼烧失重量为样品有机质含量。CJ/T96-1999 认为垃圾中的有机质可视为 600°C 高温灼烧失重。

为确定固体废物中有机质灼烧的最佳温度，保证有机质的完全灼烧。标准编制组综合考虑了厨余类、生物质类（农业废弃物）、污泥、清扫垃圾等固体废物的几种类型，选取了落叶、植物性厨余、污泥、杂草、玉米秆、纸张、米饭七种固体废物中典型有机质组分进行热天平实验，其中落叶、杂草、纸张为清扫垃圾中的主要组分，植物性厨余、米饭为餐厨垃圾的主要组分，玉米秆典型的农业废弃物。样品在 105°C 烘箱中烘干至恒重，以便消除水分蒸发对热分析的影响。热天平实验在北京光学仪器厂生产的 WCT-1C 型微分差热天平上进行。实验前，用研磨仪将烘干试样研磨成粉末，全部通过 0.25mm 孔径筛。每次实验，称取样品 5.0-6.0mg，采用氮气作为载气，在载气流速为 40mL/min 时，以恒定 20°C/min 的升温速率从室温加热到 800°C，保持 5min。各组分的热重（TG）曲线和微商热重（DTG）曲线如图 5.1 所示。

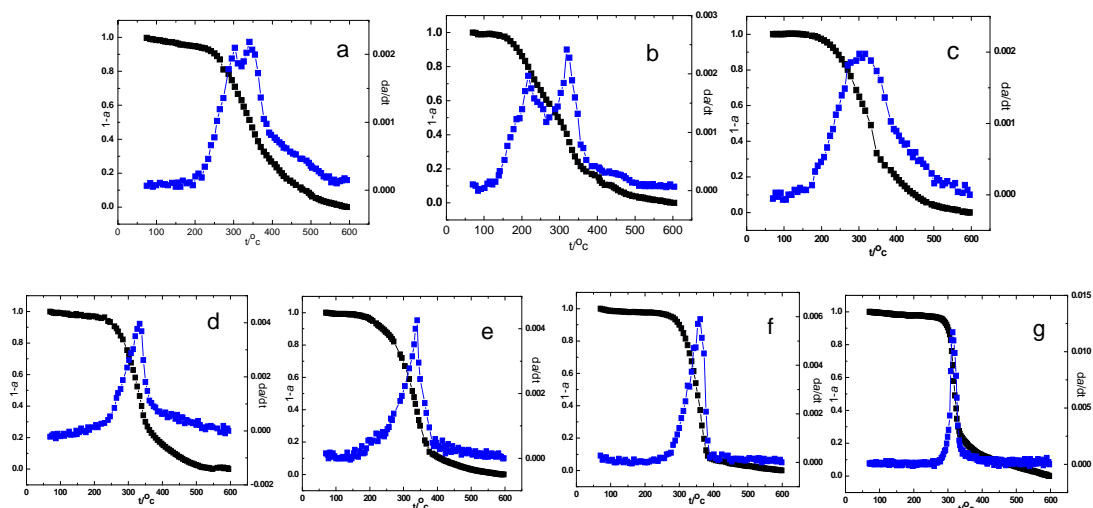


图 5.1 各组分热解 TG 和 DTG 曲线

a 落叶 b 植物性厨余 c 污泥 d 杂草 e 玉米秆 f 纸张 g 米饭

表 5.1 列出了各组分的反应起始温度 T_s 、失重率最大时的温度 T_{max} 和反应结束温度 T_e 。从表中可以看出，各组分反应的起始温度大约在 150°C 到 300°C 之间，其中米饭的反应起始温度最高，达到 284°C；植物性厨余的反应起始温度最低，为 149°C。各组分最大失重率对应的温度波动较小，在 314°C 到 358°C 之间。各组分反应终止时的温度大约在 330°C 到 580°C 之间，其中米饭的反应终止温度最低，为 336°C，落叶的反应终止温度最高，达到 576°C。

表 5.1 各组分热解过程中的特征温度

组分	$T_s/^\circ\text{C}$	$T_{max}/^\circ\text{C}$	$T_e/^\circ\text{C}$
落叶	238	341	576
植物性厨余	149	325	480
污泥	195	315	503
杂草	217	332	393
玉米秆	191	340	385
纸张	259	358	396
米饭	284	314	336

固体废物，种类繁多，组成复杂，为保证固体废物中各种有机质组分的完全灼烧，根据热重分析结果，可以认为 600°C 是一个较为理想的测定有机质含量的灼烧温度。

5.6.3 固体废物组分中有机质与有机碳的校正系数。

在已公布的土壤和有机-无机复混肥中有机质的测定方法以及某些文献中所采用的碳系数 ($\times 1.724$, 相当于 $\div 0.58$), 完全是从 20 世纪 50 年代分析土壤有机质的丘林(Tyurin)法^[14]中照搬来的。丘林法取这个数值, 是根据不同地区、不同种类的土壤有机质中碳含量(实验值)平均 58% 而来的, 而且还假定土壤中没有尿素和其它非天然有机物(土壤中一般很少, 可以忽略), 用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 氧化的全部是土壤本身的有机质碳。可以想象, 用该系数计算得出的土壤有机质含量只能是近似值, 连土壤学家^[15]都认为“这个系数并不可靠, 因为不同种类的土壤有机质碳含量差别很大”, 但苦于没有更好的方法替代, 故土壤学界仍继续“违心

地”采用丘林法和原来的碳系数。然而，如果把 1.724 照搬到固体废物有机质分析中来，就没有任何道理了。由于固体废物来源广泛、种类繁多，组成复杂。不同固体废物组分中有机质碳含量可能不同，因此必须通过实验手段，测定不同固体废物组分中有机质与有机碳的校正系数。

标准编制组综合考虑了厨余类、生物质类（农业废弃物）、污泥、清扫垃圾等固体废物的几种类型，选取了落叶、植物性厨余、污泥、杂草、玉米秆、纸张、米饭七种固体废物中典型有机质组分，分别采用容量法测定了这几种有机质组分中的有机碳含量，同时采用灼烧法测定了相应组分中的有机质含量，获得了灼烧法测定的有机质和容量法测定的有机碳含量之间的校正系数，结果见图 5.2 所示。从图中可以看出，固体废物中不同有机质组分中的灼烧法测定的有机质和容量法测定的有机碳含量之间的校正系数存在差异。除污泥的有机质和有机碳之间的校正系数（1.77）与土壤中较接近外，其余组分的有机质与有机碳之间的校正系数均大于土壤中的。

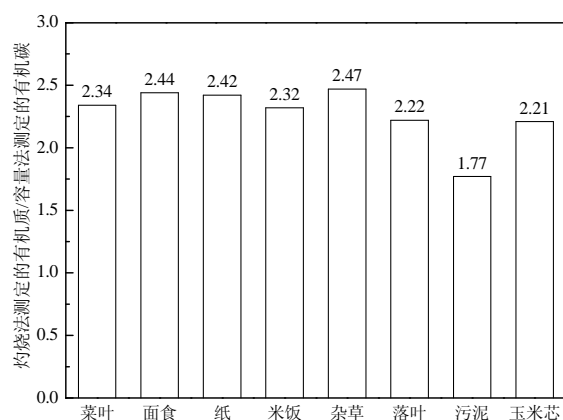


图 5.2 灼烧法测定的有机质与容量法测定的有机碳之间的校正系数

哈尔滨工业大学邹德勋等人^[16]开展了生物质废弃物种有机质和有机碳的关系及其测定方法的研究，选取了8中常见的典型生物质废物，包括餐厨垃圾、菌糠、混合木屑、玉米秸秆、稻壳、麦麸、牛粪和腐熟堆肥。他们发现所研究的样品中的总有机碳占有有机质的比例 50.49%-54.63%（平均52.58%，相当于校正系数为1.91）。Jimenez等^[17]对城市废物和堆肥分析后认为有机质=1.803×总有机碳+1.135是合适的换算公式，而Navarro等^[18]对38种有机废物的有机质和总有机碳含量分析表明，有机质=1.96×总有机碳-0.94是较为理想的转化公式。这些研究结论与标准编制组开展的预测性实验所得研究结论一致。也就是说，现有土壤中有机质与有机碳之间的换算系数1.724对于固体废物来说是很低的。

由于固体废物来源广泛、种类繁多，组成复杂，如果规定一个统一的有机质与有机碳之间的校正系数，那肯定是不合理的。因此根据容量法和灼烧法各自测定的特点，结合我国环保标准和环保工作的需要，本标准中规定采用容量法测定固体废物中的有机碳含量，采用燃烧法测定固体废物中的有机质含量。

5.6.4 容量法测定步骤

通过查阅现有标准及相关文献，结合标准编制组开展的预测性实验，确定了如下的实验步骤。

(1) 称样：称取试样0.01-0.5g（精确至0.0001g），置于250mL三角瓶中，准确加入重铬酸钾-硫酸溶液15mL摇匀，并于三角瓶口加一弯颈小漏斗。

(2) 消煮：将盛有试样的三角瓶置于沸水中保温30min，取下冷却。如煮沸后的溶液呈绿色，表示重铬酸钾用量不足，应再称取较少的试样重做。

(3) 滴定：用水冲洗三角瓶，瓶中溶液总体积应控制在75~100mL，加3~5滴邻菲罗啉指示剂，用硫酸亚铁铵（或硫酸亚铁）标准滴定溶液滴定，被滴定溶液由橙色转为亮绿色，最后变成砖红色为滴定终点。记录硫酸亚铁铵（或硫酸亚铁）标准滴定溶液用量（V）。为了保证有机碳氧化完全，如样品测定时所用硫酸亚铁铵（或硫酸亚铁）溶液体积小于空白标定时所消耗硫酸亚铁铵（或硫酸亚铁）溶液体积的三分之一时，需减少称样量重做。

(4) 空白试验：每批分析时，必须做2~3个空白标定；空白标定不加试样，但加入与称取试样重量一致的二氧化硅0.01-0.5g，其它步骤与测定试样时完全相同，记录硫酸亚铁铵（或硫酸亚铁）标准滴定容量用量（ V_0 ）。

5.6.5 燃烧法测定步骤

(1) 在已于600°C下灼烧至质量恒定的带盖瓷坩埚中称取烘干试样0.5g（精确至0.0001g），将坩埚盖好，轻轻振动以便试样铺平。

(2) 将坩埚放入预先加热到600°C的高温马弗炉中灼烧30min后，取出坩埚移入干燥器中，冷却后称重。

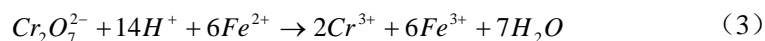
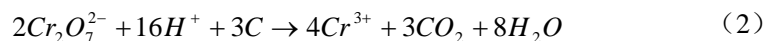
5.6.6 容量法与燃烧法的比对试验

为了进行容量法与燃烧法的比对，标准编制组选取了固体废物中菜叶、面食、纸、米饭、杂草、落叶、污泥、玉米芯等几种典型有机质组分，分别采用容量法和燃烧法测定了这几种组分中有机碳和有机质的含量，结果表明，菜叶、面食、纸、米饭、杂草、落叶、污泥、玉米芯这几种组分通过灼烧法测定的有机质含量和通过容量法测定的有机碳含量之间的比值分别为2.34、2.44、2.42、2.32、2.47、2.23、1.77、2.21，固体废物不同组分中有机质与有机碳之间的比值关系，即校正系数存在差异。通常在土壤有机质测定过程中，有机碳和有机质之间的校正系数选取1.728，这个数值是根据不同地区、不同种类的土壤有机质中碳含量（实验值）平均58%而来的，而且还假定土壤中没有尿素和其它非天然有机物（土壤中一般很少，可以忽略），用 $K_2Cr_2O_7$ 氧化的全部是土壤本身的有机质碳。由于固体废物来源广泛、种类繁多，组成复杂，规定一个通用的有机质与有机碳之间的校正系数，那肯定是不合理的。因此根据容量法和灼烧法各自测定的特点及专家在开题会上的建议，结合我国环保标准和环保工作的需要，本标准中规定采用容量法测定固体废物中的有机碳含量，采用燃烧法测定固体废物中的有机质含量。

5.7 结果计算与表示

5.7.1 容量法分析结果的表示

容量法是利用重铬酸钾-硫酸溶液在外加热的条件下，使固体废物中的有机碳被氧化成二氧化碳，而重铬酸离子被还原成三价铬离子，剩余的重铬酸钾用二价铁的标准溶液滴定。在氧化滴定过程中发生的化学反应如下：



由式(2)和式(3)可推出，试样中有机碳含量与试样滴定消耗的硫酸亚铁铵（或硫酸亚铁）之间的关系为： $C \sim 4Fe^{2+}$ ，由此可推出，与1.00mL的浓度为1.000mol/L硫酸亚铁铵（或硫酸亚铁）标准滴定溶液相当的碳质量为0.003g/mol。根据试样滴定和空白滴定消耗的硫酸亚铁铵（或硫酸亚铁）标准滴定溶液用量 V 和 V_0 值，可知试样氧化过程中实际消耗的硫酸亚铁铵（或硫酸亚铁）标准滴定溶液的量 $c_2(V_0 - V)$ mol。由此可推断出试样中有机碳的质量为： $(V_0 - V)c_2 \times 0.003$ g。

因此，容量法测定固体废物有机质（以碳计）含量，由式(4)计算：

$$\omega = [(V_0 - V)c_2 \times 0.003 \times 1000] / m \quad (4)$$

式中： ω —干基有机质(以碳计)含量，mg/g；

V_0 —空白滴定时消耗硫酸亚铁铵（或硫酸亚铁）标准溶液的体积，mL；

V —测定试样时消耗硫酸亚铁铵（或硫酸亚铁）标准溶液的体积，mL；

c_2 —硫酸亚铁铵（或硫酸亚铁）标准溶液的浓度，mol/L；

0.003—与1.00mL的浓度为1.00mol/L硫酸亚铁铵（或硫酸亚铁）标准滴定溶液相当的碳质量，g/mol；

m —烘干试样质量，g；

1000—单位折算倍数。

5.7.2 燃烧法分析结果的表示

燃烧法测定固体废物有机质含量 χ ，由式(5)计算：

$$\chi = (m_0 - m_1) / m \times 1000 \quad (5)$$

式中： χ —干基有机质含量，mg/g；

m_0 —坩埚加烘干样品重，g；

m_1 —坩埚加灼烧后样品重，g；

m —烘干样品重，g；

1000—单位折算倍数。

5.8 精密度和准确度

5.8.1 精密度

6个实验室分别对3个含量（mg/g）水平45.21、107.65、220.03的实际样品以容量法进行了测定：

实验室内相对标注偏差（%）分别为：3.59~5.48, 1.70~5.50, 2.46~4.32；

实验室间相对标准偏差（%）分别为：3.31, 1.70, 2.00；

重复性限（mg/g）为：5.71, 11.52, 20.39；

再现性限（mg/g）为：5.85, 11.91, 11.30。

6个实验室分别对3个含量水平（mg/g）为126.26, 333.14, 583.15的实际样品以燃烧法进行了测定：

实验室内相对标注偏差（%）分别为：3.11~4.98, 1.13~2.69, 1.02~2.85；

实验室间相对标准偏差（%）分别为：4.14, 1.35, 0.77；

重复性限（mg/g）为：14.71, 17.80, 34.66；

再现性限（mg/g）为：15.12, 20.10, 38.31。

5.8.2 准确度

6个实验室对含量水平（mg/g）为61.34的实际样品以容量法进行加标测定，加标水平为20mg/g和50mg/g，单个实验加标回收率在83.88%~98.67%，实验室间加标回收率最终值分别为91.47%±1.08%，90.83%±0.39%。

6个实验室对含量水平（mg/g）为333.14的实际样品以燃烧法进行加标测定，加标水平为50mg/g和100mg/g，单个实验加标回收率在85.57%~108.00%，实验室间加标回收率最终值分别为95.77%±1.41%，94.44%±1.19%。

5.9 质量保证和质量控制

每个样品至少测定3个平行样，要求容量法平行测定结果的相对标准偏差不大于6.0%，灼烧法平行测定结果的相对标准偏差不大于5.0%；

容量法测定有机碳做空白标定时，不加试样，但加入与称取试样重量一致的0.01-0.5g二氧化硅，其它步骤与测定试样时完全相同，记录硫酸亚铁铵（或硫酸亚铁）标准滴定容量用量，要求空白标定平行测定结果的相对标准偏差不大于0.05%。如样品测定时所用硫酸亚铁铵（或硫酸亚铁）溶液体积小于空白标定时所消耗硫酸亚铁铵（或硫酸亚铁）溶液体积的三分之一时，需减少称样量重做。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 验证单位及验证人员情况

有六家单位参加了方法验证：营口市环境监测中心站、沈阳市环境监测中心站、鞍山

市环境监测中心站、辽阳市环境监测中心站、盘锦市环境监测中心站、本溪市环境监测中心站。具体参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况，见表6.1。

表6.1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析 工作年份
营口市环境监测 中心站	王军	男	42	主任	环境工程	1990
沈阳市环境监测 中心站	郭丹	女	30	工程师	环境工程	2005
鞍山市环境监测 中心站	于亮	男	29	工程师	工业化学	2008
辽阳市环境监测 中心站	孙壮	男	27	助理工程师	环境工程	2008
盘锦市环境监测 中心站	张绍冰	男	38	实验室主任	环境保护	1996
本溪市环境监测 中心站	周瑞岩	男	37	助理工程师	环境工程	1998

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)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6家有资质的实验室进行验证，包括营口市环境监测中心站、沈阳市环境监测中心站、鞍山市环境监测中心站、辽阳市环境监测中心站、盘锦市环境监测中心站、本溪市环境监测中心站。标准编制组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、准确度等。具体的验证方案的内容为：各验证实验室对采自大连周边地区的3个含量水平的实际固体废物样品进行分析测试，按全程序每个样品平行测定6次，分别计算不同样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。通过对统一实际样品进行加标测定确定方法准确度，标准编制组对各验证实验室的数据进行汇总统计分析，计算实验室间相对标准偏差、重复性限 r 和再现性限 R 等参数。

6.2 方法验证过程

首先，通过筛选确定方法验证单位。按照方法验证方案准备实验用品，与验证单位确定验证时间。在方法验证前，参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。下列表中实验室1为营口市环境监测中心站，实验室2为沈阳市环境监测中心站，实验室3为鞍山市环境监测中心站，实验室4为辽阳市环境监测中心站，实验室5为盘锦市环境监测中心站，实验室6为本溪市环境监测中心站。

6.2.1 方法检出限和测定下限

根据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)要求,按照样品分析的全部步骤,对浓度或含量为估计方法检出限 2~5 倍的样品进行 7 次平行测定,将各测定结果换算为样品中的浓度,计算 7 次平行测定的标准偏差,按照公式(6)计算方法检出限。

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S \quad (6)$$

式中:MDL——方法检出限;

n——样品平行测定的次数;

t——自由度为 n-1,置信度为 99%时的 t 分布(单侧);

S——n 次平行测定的标准偏差。

表 6.2 容量法检出限、测定下限测试数据表

实验室号	标准偏差 S_i (mg/g)	t 值	检出限 (mg/g)	测定下限 (mg/g)
1	0.08	3.143	0.26	1.05
2	0.12	3.143	0.38	1.51
3	0.10	3.143	0.33	1.32
4	0.12	3.143	0.39	1.55
5	0.08	3.143	0.24	0.96
6	0.10	3.143	0.31	1.26

表 6.3 燃烧法检出限、测定下限测试数据表

实验室号	标准偏差 S_i (mg/g)	t 值	检出限 (mg/g)	测定下限 (mg/g)
1	0.09	3.143	0.29	1.16
2	0.10	3.143	0.31	1.23
3	0.10	3.143	0.30	1.21
4	0.09	3.143	0.29	1.17
5	0.07	3.143	0.23	0.90
6	0.10	3.143	0.30	1.20

6.2.2 精密度

6家实验室分别对3个含量水平的实际样品进行分析测试,按全程序每个样品平行测定6次,分别计算不同样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。

表6.4 容量法精密度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (含量) 1			浓度 (含量) 2			浓度 (含量) 3		
	\bar{x}_i (mg/g)	S_i (mg/g)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/g)	S_i (mg/g)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/g)	S_i (mg/g)	RSD_i (%)
1	43.72	1.95	4.45	107.01	3.99	3.73	224.41	7.79	3.47
2	46.37	2.31	4.99	105.43	3.78	3.58	219.11	5.76	2.63
3	44.19	1.69	3.82	106.34	1.81	1.70	220.36	5.43	2.46
4	44.38	1.60	3.59	109.97	4.45	4.05	219.80	9.50	4.32
5	44.94	1.90	4.23	107.41	3.44	3.20	212.31	7.96	3.74
6	47.63	2.61	5.48	109.75	6.04	5.50	224.22	6.42	2.86
\bar{x} (mg/g)	45.21			107.65			220.03		
S' (mg/g)	1.50			1.84			4.41		
RSD' (%)	3.31			1.70			2.00		
重复性限 r (mg/g)	5.71			11.52			20.39		
再现性限 R (mg/g)	5.85			11.91			11.30		

表6.5 燃烧法精密度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (含量) 1			浓度 (含量) 2			浓度 (含量) 3		
	\bar{x}_i (mg/g)	S_i (mg/g)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/g)	S_i (mg/g)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/g)	S_i (mg/g)	RSD_i (%)
1	124.66	4.69	3.77	330.53	6.01	1.81	585.37	7.72	1.31
2	120.26	4.72	3.92	338.18	9.12	2.69	582.89	5.98	1.02
3	128.65	4.78	3.71	326.35	3.71	1.13	579.24	12.93	2.23
4	132.16	6.75	5.10	332.27	5.82	1.75	590.49	15.24	2.58
5	131.28	4.09	3.11	337.87	6.56	1.94	582.99	16.67	2.85
6	120.54	6.01	4.98	333.62	5.71	1.71	577.92	12.12	2.09
\bar{x} (mg/g)	126.26			333.14			583.15		
S' (mg/g)	5.23			4.51			4.51		
RSD' (%)	4.14			1.35			0.77		
重复性限 r (mg/g)	14.71			17.80			34.66		
再现性限 R (mg/g)	15.12			20.10			38.31		

6.2.3 准确度

6家实验室对统一实际样品、样品加标,其中容量法采用葡萄糖为加标物,加标水平为20mg/g和50mg/g,燃烧法采用二氧化硅为加标物,即采用二氧化硅稀释法进行反向加标,加标水平为50mg/g和100mg/g,每种水平平行6次测定,结果计算平均值,标准偏差,相

对标准偏差，回收率等。相应计算公式如下：

$$P_i = \frac{\bar{y}_i - \bar{x}_i}{\mu} \times 100\% \quad (7)$$

$$\bar{P} = \frac{\sum_{i=1}^l P_i}{l} \quad (8)$$

$$S_{\bar{P}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^l (P_i - \bar{P})^2}{l-1}} \quad (9)$$

加标回收率最终值： $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$

式中： \bar{x}_i ——第*i*个实验室对某一浓度或含量水平样品测试的平均值；

\bar{y}_i ——第*i*个实验室对加标样品测试的平均值；

μ ——加标量；

P_i ——第*i*个实验室的加标回收率；

\bar{P} ——*l*个验证实验室加标回收率的均值；

$S_{\bar{P}}$ ——*l*个验证实验室加标回收率的标准偏差。

表6.6 容量法实际样品加标测试数据汇总表

实验室号	加标样品 1	加标样品 2
	P_i	P_i
1	91.29	90.99
2	91.60	90.99
3	92.09	90.12
4	91.13	91.06
5	89.73	90.72
6	92.98	91.14
\bar{P}	91.47	90.83
$S_{\bar{P}}$	1.08	0.39

表6.7 燃烧法实际样品加标测试数据汇总表

实验室号	加标样品 1	加标样品 2
	P_i	P_i
1	95.84	93.72

2	97.01	95.54
3	93.46	94.48
4	95.46	96.18
5	97.45	93.55
6	95.37	93.19
\bar{P}	95.77	94.44
S_P	1.41	1.19

6.3 方法验证结论

以容量法测定固体废物中有机质（以碳计）的检出限为0.39mg/g，检测下限为1.55mg/g。以燃烧法测定固体废物中有机质的检出限为0.31mg/g，检测下限为1.23mg/g。

6个实验室分别对3个含量水平（mg/g）为45.21、107.65、220.03的实际样品以容量法进行了测定，实验室内相对标准偏差（%）分别为：3.59~5.48, 1.70~5.50, 2.46~4.32；实验室间相对标准偏差（%）分别为：3.31, 1.70, 2.00；重复性限（mg/g）为：5.71, 11.52, 20.39；再现性限（mg/g）为：5.85, 11.91, 11.30。

6个实验室分别对3个含量水平（mg/g）为126.26, 333.14, 583.15的实际样品以燃烧法进行了测定，实验室内相对标准偏差（%）分别为：3.11~4.98, 1.13~2.69, 1.02~2.85；实验室间相对标准偏差（%）分别为：4.14, 1.35, 0.77；重复性限（mg/g）为：14.71, 17.80, 34.66；再现性限（mg/g）为：15.12, 20.10, 38.31。

6个实验室对含量水平（mg/g）为61.34的实际样品以容量法进行加标测定，加标水平为20mg/g和50mg/g，单个实验加标回收率在83.88%~98.67%，实验室间加标回收率最终值分别为91.47%±1.08%，90.83%±0.39%。

6个实验室对含量水平（mg/g）为333.14的实际样品以燃烧法进行加标测定，加标水平为50mg/g和100mg/g，单个实验加标回收率在85.57%~108.00%，实验室间加标回收率最终值分别为95.77%±1.41%，94.44%±1.19%。

7 标准实施的建议

由于固体废物种类繁多，组成成分非常复杂，不同组分中的有机质含量千差万别。由于容量法和燃烧法测定原理不同，两者测定结果必然存在差异。容量法用 $K_2Cr_2O_7$ 氧化的全部是固体废物本身的有机质碳，然后需乘以有机质与有机碳之间的校正系数，才能换算出固体废物中的有机质含量；燃烧法直接测定结果便为固体废物中的有机质含量。由于固体废物来源广泛、种类繁多，组成复杂，如果规定一个统一的有机质与有机碳之间的校正系数，那肯定是不合理的。因此根据容量法和燃烧法各自测定的特定，结合我国环保标准和环保工作的需要，建议采用容量法测定固体废物中的有机碳，采用燃烧法测定固体废物中的有机质。

参考文献:

- [1] GB7857-87, 森林土壤有机质的测定及碳氮比的计算.
- [2] GB9834-88, 土壤有机质测定法.

- [3] GB18877-2002, 有机无机复混肥料.
- [4] NY525-2002, 有机肥料.
- [5] 赵梦霞, 姜俊玲, 慕兰, 刘戈. 测定土壤有机质氧化条件的研究. 土壤肥料, 1999 (2): 45-47.
- [6] 李晶. 用摄氏 110℃ 加热法测定土壤有机质. 土壤肥料, 1989 (2): 48-49.
- [7] 张太生, 吴忠祥, 陈超五. 微波消解法在生物样品分析中的应用. 中国环境监测, 1996, 12 (3): 20-21.
- [8] 刘华. 微波消解技术在分析食品中微量元素方面的应用. 中国卫生检验杂志, 2001, 11 (4): 406-408.
- [9] 鲁丹, 姜建民. 同时测定保健食品中微量铅和汞的方法研究. 中国卫生检验杂志, 2003, 13 (1): 36-37.
- [10] 田宝珍, 曹福苍, 雷鹏举, 曲久辉. 微波消解制样技术用于生物样品微量分析的研究. 食品与发酵工业, 1999, 26(3): 15-20.
- [11] 霍建中, 陈宏, 王振英. 微波消解 ICP-AES 法测定苦瓜中常量及微量元素. 食品与发酵工业, 2004, 30 (2): 126-128.
- [12] 牟仁祥, 陈铭学, 应兴华, 朱智伟, 陈能. 微波消解-氢化物发生-原子荧光光谱法测定大米中硒. 中国粮油学报, 2003, 18 (5): 80-81.
- [13] 林培喜, 李德豪, 周锡堂. 微波消解法快速测定土壤中有机质的含量. 水土保持研究, 2003, 10(2): 135-136.
- [14] 杜登学, 刘耘, 周磊. 环境样品的微波消解. 山东轻工业学院学报, 2001, 15 (3): 51-54.
- [14] GB9834-1998, 土壤有机质测定法.
- [15] 文启孝主编. 土壤有机质研究法. 北京: 农业出版社, 1984.
- [16] 邹德勋, 潘斯量, 汪群慧. 生物质废物中有机质和有机碳的关系及其测定方法研究. 中国环境科学学会学术年会论文及, 2010: 540-543.
- [17] Navarro A F, Cegarra J, Roig A, et al. Relationships between organic matter and carbon contents of organic wastes. Bioresource Technology, 1993, 44(3): 203-207.
- [18] Jimenez E I, Garcia V P. Relationships between organic carbon and total organic matter in municipal solid wastes and city refuse composts. 1992, 41(3): 265-272.

附件一

方法验证报告

方法名称： 固体废物 有机质的测定 容量法和燃烧法

项目主编单位： 大连理工大学，宇星科技发展（深圳）有限公司，中华环保联合会，北京盛邦天业科技有限公司。

验证单位： 营口市环境监测中心站、沈阳市环境监测中心站、鞍山市环境监测中心站、辽阳市环境监测中心站、盘锦市环境监测中心站、本溪市环境监测中心站

项目负责人及职称： 李爱民 教授

通讯地址： 大连市甘井子区凌工路 2 号 电话： 0411-84707448

报告编写人及职称： 李爱民教授，全翠讲师，高宁博讲师，张雷讲师

报告日期： 2011 年 1 月 30 日

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168)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 6 家有资质的实验室进行验证。其中实验室 1 为营口市环境监测中心站,实验室 2 为沈阳市环境监测中心站,实验室 3 为鞍山市环境监测中心站,实验室 4 为辽阳市环境监测中心站,实验室 5 为盘锦市环境监测中心站,实验室 6 为本溪市环境监测中心站。

1. 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

表 1-1 参加验证的人员情况登记表

单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份
营口市环境监测中心站	王军	男	42	主任	环境	1990
沈阳市环境监测中心站	郭丹	女	30	工程师	环境	2005
鞍山市环境监测中心站	于亮	男	29	工程师	工业化学	2008
辽阳市环境监测中心站	孙壮	男	27	助工	环境工程	2008
盘锦市环境监测中心站	张绍冰	男	38	实验室主任	环境保护	1996
本溪市环境监测中心站	周瑞岩	男	37	助理工程师	环境工程	1998

表 1-2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	方法验证单位名称
电子天平	BSA224S-CW	京制 00000246 号	良好	营口市环境监测中心站
恒温水浴	DK-98-1	110	良好	
马弗炉	SX ₂ -5-12	167	良好	
电子天平	CPA224S	24091650	良好	沈阳市环境监测中心站
恒温水浴	DK-S22	07107	良好	
马弗炉	SX ₂ -4-10	01208	良好	
电子天平	AB204-S	040501	良好	鞍山市环境监测中心站
恒温水浴	H2S-H	062101	良好	
马弗炉	KSMF-2000	KS2NMF200308049	良好	
电子天平	FA2004A	52578	良好	辽阳市环境监测中心站
恒温水浴	DZKW-S-8	C33257	良好	
马弗炉	P330	808019	良好	
电子天平	BS224S	40860005	良好	盘锦市环境监测中心站

恒温水浴	DK-98-1	0105	良好	本溪市环境监测中心站
马弗炉	SX-8-10	0576	良好	
电子天平	LA230S	11736459	良好	
恒温水浴	HH-S21·Cr6	61205	良好	
马弗炉	SX2-5-12	1006	良好	

表 1-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	方法验证单位名称
浓硫酸	葫芦岛市渤海化学试剂厂	优级纯	营口市环境监测中心站
重铬酸钾	天津科密欧化学试剂开发中心	优级纯	
硫酸亚铁（铵）	沈阳市 试剂二厂	分析纯	
邻菲罗啉	天津市科密欧化学试剂有限公司	分析纯	
浓硫酸	天津市风船化学试剂公司	优级纯	沈阳市环境监测中心站
重铬酸钾	国家标准物质研究中心	优级纯	
硫酸亚铁（铵）	国药集团化学试剂有限公司	分析纯	
邻菲罗啉	沈阳市 试剂三厂	分析纯	
浓硫酸	北京化学试剂研究所	MOS 级	鞍山市环境监测中心站
重铬酸钾	天津市化学试剂研究所	基准试剂	
硫酸亚铁（铵）	国药集团化学试剂有限公司	分析纯	
邻菲罗啉	天津市科密欧化学试剂有限公司	分析纯	
浓硫酸	沈阳技术开发区试剂厂	分析纯	辽阳市环境监测中心站
重铬酸钾	天津市光复精细化工研究所	优级纯	
硫酸亚铁（铵）	沈阳市试剂三厂	分析纯	
邻菲罗啉	天津市科密欧化学试剂有限公司	分析纯	
浓硫酸	沈阳技术开发区试剂厂	分析纯	盘锦市环境监测中心站
重铬酸钾	国药集团化学试剂有限公司	优级纯	
硫酸亚铁（铵）	国药集团化学试剂有限公司	分析纯	
邻菲罗啉	天津市科密欧化学试剂有限公司	分析纯	

浓硫酸	沈阳经济技术开发区试剂厂	优级纯	本溪市环境监测中心 站
重铬酸钾	沈阳市试剂一厂	基准试剂	
硫酸亚铁（铵）	北京化工厂	分析纯	
邻菲啰啉	沈阳市试剂三厂	分析纯	

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

1.2.1 固体废物有机质的测定 容量法检出限、测定下限测试数据表

表 2-1-1 容量法检出限、测定下限测试数据表

验证单位： 营口市环境监测中心站 测试日期： 2010年10月25日

平行样品编号		试样
测定结果 (mg/g)	1	0.61
	2	0.77
	3	0.78
	4	0.61
	5	0.62
	6	0.77
	7	0.76
平均值 \bar{x}_i (mg/g)		0.70
标准偏差 S_i (mg/g)		0.08
t 值		3.143
检出限 (mg/g)		0.26
测定下限 (mg/g)		1.05

表 2-1-2 容量法检出限、测定下限测试数据表

验证单位： 沈阳市环境监测中心站 测试日期： 2010年10月27日

平行样品编号		试样
测定结果 (mg/g)	1	0.46
	2	0.61
	3	0.76
	4	0.45
	5	0.45
	6	0.61
	7	0.46
平均值 \bar{x}_i (mg/g)		0.54
标准偏差 S_i (mg/g)		0.12
t 值		3.143
检出限 (mg/g)		0.38
测定下限 (mg/g)		1.51

表 2-1-3 容量法检出限、测定下限测试数据表

验证单位： 鞍山市环境监测中心站 测试日期： 2010年11月1日

平行样品编号		试样
测定结果	1	0.58

	2	0.45
	3	0.76
	4	0.60
	5	0.46
	6	0.59
	7	0.58
平均值 \bar{x}_i (mg/g)		0.58
标准偏差 S_i (mg/g)		0.10
t 值		3.143
检出限 (mg/g)		0.33
测定下限 (mg/g)		1.32

表 2-1-4 容量法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：辽阳市环境监测中心站 测试日期：2010 年 11 月 3 日

平行样品编号		试样
测定结果 (mg/g)	1	0.61
	2	0.75
	3	0.45
	4	0.60
	5	0.62
	6	0.76
	7	0.45
平均值 \bar{x}_i (mg/g)		0.61
标准偏差 S_i (mg/g)		0.12
t 值		3.143
检出限 (mg/g)		0.39
测定下限 (mg/g)		1.55

表 2-1-5 容量法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：盘锦市环境监测中心站 测试日期：2010 年 11 月 25 日

平行样品编号		试样
测定结果 (mg/g)	1	0.45
	2	0.61
	3	0.45
	4	0.46
	5	0.46
	6	0.61
	7	0.45
平均值 \bar{x}_i (mg/g)		0.50
标准偏差 S_i (mg/g)		0.08
t 值		3.143
检出限 (mg/g)		0.24
测定下限 (mg/g)		0.96

表 2-1-6 容量法检出限、测定下限测试数据表

验证单位： 本溪市环境监测中心站

测试日期： 2010 年 12 月 3 日

平行样品编号		试样
测定结果 (mg/g)	1	0.43
	2	0.61
	3	0.43
	4	0.57
	5	0.57
	6	0.58
	7	0.71
平均值 \bar{x}_i (mg/g)		0.56
标准偏差 S_i (mg/g)		0.10
t 值		3.143
检出限 (mg/g)		0.31
测定下限 (mg/g)		1.26

1.2.2 固体废物有机质的测定 燃烧法检出限、测定下限测试数据表

表 2-2-1 燃烧法检出限、测定下限测试数据表

验证单位： 营口市环境监测中心站

测试日期： 2010 年 10 月 25 日

平行样品编号		试样
测定结果 (mg/g)	1	0.80
	2	0.60
	3	0.60
	4	0.60
	5	0.61
	6	0.67
	7	0.80
平均值 \bar{x}_i (mg/g)		0.67
标准偏差 S_i (mg/g)		0.09
t 值		3.143
检出限 (mg/g)		0.29
测定下限 (mg/g)		1.16

表 2-2-2 燃烧法检出限、测定下限测试数据表

验证单位： 沈阳市环境监测中心站

测试日期： 2010 年 10 月 27 日

平行样品编号		试样
测定结果 (mg/g)	1	0.60
	2	0.60
	3	0.80
	4	0.79
	5	0.80
	6	0.80
	7	0.80

平均值 \bar{x}_i (mg/g)	0.74
标准偏差 S_i (mg/g)	0.10
t 值	3.143
检出限 (mg/g)	0.31
测定下限 (mg/g)	1.23

表 2-2-3 燃烧法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：鞍山市环境监测中心站 测试日期：2010 年 11 月 1 日

平行样品编号		试样
测定结果 (mg/g)	1	0.59
	2	0.61
	3	0.77
	4	0.80
	5	0.84
	6	0.74
	7	0.64
平均值 \bar{x}_i (mg/g)		0.71
标准偏差 S_i (mg/g)		0.10
t 值		3.143
检出限 (mg/g)		0.30
测定下限 (mg/g)		1.21

表 2-2-4 燃烧法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：辽阳市环境监测中心站 测试日期：2010 年 11 月 3 日

平行样品编号		试样
测定结果 (mg/g)	1	0.60
	2	0.61
	3	0.81
	4	0.78
	5	0.80
	6	0.79
	7	0.78
平均值 \bar{x}_i (mg/g)		0.74
标准偏差 S_i (mg/g)		0.09
t 值		3.143
检出限 (mg/g)		0.29
测定下限 (mg/g)		1.17

表 2-2-5 燃烧法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：盘锦市环境监测中心站 测试日期：2010 年 11 月 25 日

平行样品编号		试样
测定结果	1	0.81

	2	0.79
	3	0.80
	4	0.79
	5	0.79
	6	0.80
	7	0.61
平均值 \bar{x}_i (mg/g)		0.77
标准偏差 S_i (mg/g)		0.07
t 值		3.143
检出限 (mg/g)		0.23
测定下限 (mg/g)		0.90

表 2-2-6 燃烧法检出限、测定下限测试数据表

验证单位： 本溪市环境监测中心站

测试日期： 2010 年 12 月 3 日

平行样品编号		试样
测定结果 (mg/g)	1	0.60
	2	0.80
	3	0.80
	4	0.79
	5	0.80
	6	0.78
	7	0.60
平均值 \bar{x}_i (mg/g)		0.74
标准偏差 S_i (mg/g)		0.10
t 值		3.14
检出限 (mg/g)		0.30
测定下限 (mg/g)		1.20

1.3 方法精密度测试数据

1.3.1 固体废物 有机质的测定 容量法精密度测试数据

表 3-1-1 容量法精密度测试数据

验证单位： 营口市环境监测中心站

测试日期： 2010 年 10 月 25 日

平行号	浓度 (含量) 1	浓度 (含量) 2	浓度 (含量) 3	
测定结果 (mg/g)	1	41.49	106.32	228.25
	2	46.62	114.54	213.19
	3	42.42	103.78	216.40
	4	43.30	108.08	229.63
	5	42.96	104.75	232.61
	6	45.50	104.61	226.40
平均值 \bar{x}_i (mg/g)		43.72	107.01	224.41
标准偏差 S_i (mg/g)		1.95	3.99	7.79
相对标准偏差 RSD_i (%)		4.45	3.73	3.47
注： i 为平行样品编号。				

表 3-1-2 容量法精密度测试数据

验证单位： 沈阳市环境监测中心站 测试日期： 2010 年 10 月 27 日

平行号	浓度 (含量) 1	浓度 (含量) 2	浓度 (含量) 3	
测定结果 (mg/g)	1	47.12	109.66	221.12
	2	42.61	108.83	228.48
	3	46.48	106.41	213.50
	4	49.32	100.55	221.50
	5	47.66	101.31	213.70
	6	45.07	105.84	216.33
平均值 \bar{x}_i (mg/g)	46.37	105.43	219.11	
标准偏差 S_i (mg/g)	2.31	3.78	5.76	
相对标准偏差 RSD_i (%)	4.99	3.58	2.63	
注： i 为平行样品编号。				

表 3-1-3 容量法精密度测试数据

验证单位： 鞍山市环境监测中心站 测试日期： 2010 年 11 月 1 日

平行号	浓度 (含量) 1	浓度 (含量) 2	浓度 (含量) 3	
测定结果 (mg/g)	1	47.01	105.18	219.89
	2	44.98	104.27	222.61
	3	42.29	109.58	213.85
	4	42.74	105.99	225.47
	5	43.97	106.29	214.09
	6	44.18	106.76	226.23
平均值 \bar{x}_i (mg/g)	44.19	106.34	220.36	
标准偏差 S_i (mg/g)	1.69	1.81	5.43	
相对标准偏差 RSD_i (%)	3.82	1.70	2.46	
注： i 为平行样品编号。				

表 3-1-4 容量法精密度测试数据

验证单位： 辽阳市环境监测中心站 测试日期： 2010 年 11 月 3 日

平行号	浓度 (含量) 1	浓度 (含量) 2	浓度 (含量) 3	
测定结果 (mg/g)	1	46.75	103.91	231.98
	2	43.81	109.65	224.20
	3	45.09	110.54	209.12
	4	41.96	110.71	217.19
	5	44.80	117.44	209.28
	6	43.87	107.57	227.02
平均值 \bar{x}_i (mg/g)	44.38	109.97	219.80	
标准偏差 S_i (mg/g)	1.60	4.45	9.50	
相对标准偏差 RSD_i (%)	3.59	4.05	4.32	
注： i 为平行样品编号。				

表 3-1-5 容量法精密度测试数据

验证单位： 盘锦市环境监测中心站 测试日期： 2010 年 11 月 25 日

平行号	浓度 (含量) 1	浓度 (含量) 2	浓度 (含量) 3	
测定结果 (mg/g)	1	45.93	109.57	202.40
	2	44.80	104.55	203.91
	3	44.98	112.51	219.92
	4	44.87	103.01	210.01
	5	41.63	106.66	218.79
	6	47.42	108.17	218.84
平均值 \bar{x}_i (mg/g)	44.94	107.41	212.31	
标准偏差 S_i (mg/g)	1.90	3.44	7.96	
相对标准偏差 RSD_i (%)	4.23	3.20	3.74	
注： i 为平行样品编号。				

表 3-1-6 容量法精密度测试数据

验证单位： 本溪市环境监测中心站 测试日期： 2010 年 12 月 3 日

平行号	浓度 (含量) 1	浓度 (含量) 2	浓度 (含量) 3	
测定结果 (mg/g)	1	47.15	101.76	228.31
	2	47.96	107.18	222.52
	3	49.74	105.06	231.21
	4	49.74	114.59	223.52
	5	48.48	117.41	212.82
	6	42.72	112.51	226.93
平均值 \bar{x}_i (mg/g)	47.63	109.75	224.22	
标准偏差 S_i (mg/g)	2.61	6.04	6.42	
相对标准偏差 RSD_i (%)	5.48	5.50	2.86	
注： i 为平行样品编号。				

1.3.2 固体废物 有机质的测定 燃烧法精密度测试数据

表 3-2-1 燃烧法精密度测试数据

验证单位： 营口市环境监测中心 测试日期： 2010 年 10 月 25 日

平行号	浓度 (含量) 1	浓度 (含量) 2	浓度 (含量) 3	
测定结果 (mg/g)	1	124.17	332.19	590.95
	2	128.49	334.15	578.11
	3	132.12	336.10	575.11
	4	121.38	330.78	584.29
	5	120.38	331.00	595.22
	6	121.40	318.98	588.58
平均值 \bar{x}_i (mg/g)	124.66	330.53	585.37	
标准偏差 S_i (mg/g)	4.69	6.01	7.72	
相对标准偏差 RSD_i (%)	3.76	1.81	1.31	

注： i 为平行样品编号。

表 3-2-2 燃烧法精密度测试数据

验证单位：沈阳市环境监测中心站 测试日期：2010年10月27日

平行号	浓度（含量）1	浓度（含量）2	浓度（含量）3	
测定结果 (mg/g)	1	116.06	330.82	583.96
	2	117.90	347.90	589.88
	3	118.38	336.94	574.14
	4	117.46	341.45	585.82
	5	123.28	347.05	586.31
	6	128.50	324.90	577.22
平均值 \bar{x}_i (mg/g)	120.26	338.18	582.89	
标准偏差 S_i (mg/g)	4.72	9.12	5.98	
相对标准偏差 RSD_i (%)	3.92	2.69	1.02	

注： i 为平行样品编号。

表 3-2-3 燃烧法精密度测试数据

验证单位：鞍山市环境监测中心站 测试日期：2010年11月1日

平行号	浓度（含量）1	浓度（含量）2	浓度（含量）3	
测定结果 (mg/g)	1	121.78	331.19	575.63
	2	129.47	321.49	579.68
	3	130.51	329.68	555.62
	4	123.89	325.22	592.08
	5	132.83	327.16	587.50
	6	133.42	323.39	584.91
平均值 \bar{x}_i (mg/g)	128.65	326.35	579.24	
标准偏差 S_i (mg/g)	4.78	3.71	12.93	
相对标准偏差 RSD_i (%)	3.71	1.13	2.23	

注： i 为平行样品编号。

表 3-2-4 燃烧法精密度测试数据

验证单位：辽阳市环境监测中心站 测试日期：2010年11月3日

平行号	浓度（含量）1	浓度（含量）2	浓度（含量）3	
测定结果 (mg/g)	1	138.26	322.04	584.75
	2	126.63	333.80	586.04
	3	138.22	332.02	580.25
	4	137.61	330.90	611.44
	5	122.90	335.55	573.43
	6	129.36	339.31	607.03
平均值 \bar{x}_i (mg/g)	132.16	332.27	590.49	
标准偏差 S_i (mg/g)	6.75	5.82	15.24	
相对标准偏差 RSD_i (%)	5.10	1.75	2.58	

注： i 为平行样品编号。

表 3-2-5 燃烧法精密度测试数据

验证单位：盘锦市环境监测中心站 测试日期：2010 年 11 月 25 日

平行号	浓度 (含量) 1	浓度 (含量) 2	浓度 (含量) 3	
测定结果 (mg/g)	1	137.90	330.55	550.47
	2	131.49	339.39	580.98
	3	132.68	334.34	589.71
	4	129.47	349.77	592.73
	5	130.70	335.63	595.50
	6	125.43	337.54	588.53
平均值 \bar{x}_i (mg/g)	131.28	337.87	582.99	
标准偏差 S_i (mg/g)	4.09	6.56	16.67	
相对标准偏差 RSD_i (%)	3.11	1.94	2.85	
注：i 为平行样品编号。				

表 3-2-6 燃烧法精密度测试数据

验证单位：本溪市环境监测中心站 测试日期：2010 年 12 月 3 日

平行号	浓度 (含量) 1	浓度 (含量) 2	浓度 (含量) 3	
测定结果 (mg/g)	1	113.29	336.07	576.04
	2	121.16	324.68	586.67
	3	125.45	333.87	554.58
	4	120.19	333.47	586.83
	5	114.46	331.48	580.72
	6	128.69	342.14	582.68
平均值 \bar{x}_i (mg/g)	120.54	333.62	577.92	
标准偏差 S_i (mg/g)	6.01	5.71	12.12	
相对标准偏差 RSD_i (%)	4.98	1.71	2.09	
注：i 为平行样品编号。				

1.4 方法准确度测试数据

1.4.1 固体废物 有机质的测定 容量法 准确度测试数据

表 4-1-1 容量法实际样品加标测试数据

验证单位：营口市环境监测中心站 测试日期：2010 年 10 月 25 日

平行号	样品	加标样品 1	加标样品 2	
测定结果 (mg/g)	1	63.10	82.20	109.64
	2	64.35	82.31	108.56
	3	64.27	83.46	110.48
	4	63.81	82.51	109.93
	5	63.00	80.70	109.99
	6	64.69	81.59	107.58
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/g)	63.87	82.13	109.36	
加标量 μ (mg/g)	/	20	50	

加标回收率 P_i	/	91.29	90.99
注 1: \bar{x}_i 为实验室样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。			
注 2: i 为平行样品编号。			

表 4-1-2 容量法实际样品加标测试数据

验证单位: 沈阳市环境监测中心站 测试日期: 2010 年 10 月 27 日

平行号	样品	加标样品 1	加标样品 2
测定结果 (mg/g)	1	62.64	79.96
	2	63.09	81.89
	3	61.96	81.01
	4	62.69	80.90
	5	61.14	78.98
	6	62.74	81.44
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/g)		62.38	80.70
加标量 μ (mg/g)		/	20
加标回收率 P_i		/	91.60
加标回收率 P_i		/	91.60
加标回收率 P_i		/	91.60
注 1: \bar{x}_i 为实验室样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。			
注 2: i 为平行样品编号。			

表 4-1-3 容量法实际样品加标测试数据

验证单位: 鞍山市环境监测中心站 测试日期: 2010 年 11 月 1 日

平行号	样品	加标样品 1	加标样品 2
测定结果 (mg/g)	1	62.57	81.75
	2	60.57	77.77
	3	59.47	76.95
	4	59.76	78.95
	5	60.73	79.81
	6	59.62	78.01
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/g)		60.45	78.87
加标量 μ (mg/g)		/	20
加标回收率 P_i		/	92.09
加标回收率 P_i		/	92.09
加标回收率 P_i		/	92.09
注 1: \bar{x}_i 为实验室样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。			
注 2: i 为平行样品编号。			

表 4-1-4 容量法实际样品加标测试数据

验证单位: 辽阳市环境监测中心站 测试日期: 2010 年 11 月 3 日

平行号	样品	加标样品 1	加标样品 2
测定结果 (mg/g)	1	60.53	78.32
	2	59.57	77.91
	3	60.44	79.63
	4	60.74	79.57
	5	58.71	76.61
	6	58.27	75.57
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/g)		59.71	77.94
加标量 μ (mg/g)		/	20
加标回收率 P_i		/	92.09
加标回收率 P_i		/	92.09
加标回收率 P_i		/	92.09
注 1: \bar{x}_i 为实验室样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。			
注 2: i 为平行样品编号。			

加标量 μ (mg/g)	/	20	50
加标回收率 P_i	/	91.13	91.06
注 1: \bar{x}_i 为实验室样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。			
注 2: i 为平行样品编号。			

表 4-1-5 容量法实际样品加标测试数据

验证单位: 盘锦市环境监测中心站 测试日期: 2010 年 11 月 25 日

平行号	样品	加标样品 1	加标样品 2
测定结果 (mg/g)	1	59.57	77.50
	2	60.44	77.21
	3	59.59	78.91
	4	63.00	80.83
	5	60.77	79.62
	6	64.14	81.11
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/g)	61.25	79.20	106.61
加标量 μ (mg/g)	/	20	50
加标回收率 P_i	/	89.73	90.72
注 1: \bar{x}_i 为实验室样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。			
注 2: i 为平行样品编号。			

表 4-1-6 容量法实际样品加标测试数据

验证单位: 本溪市环境监测中心站 测试日期: 2010 年 12 月 3 日

平行号	样品	加标样品 1	加标样品 2
测定结果 (mg/g)	1	59.57	77.52
	2	61.59	79.67
	3	62.42	80.33
	4	59.44	79.17
	5	59.27	78.61
	6	60.11	78.66
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/g)	60.40	78.99	105.97
加标量 μ (mg/g)	/	20	50
加标回收率 P_i	/	92.98	91.14
注 1: \bar{x}_i 为实验室样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。			
注 2: i 为平行样品编号。			

1.4.2 固体废物 有机质的测定 燃烧法 准确度测试数据

表 4-2-1 燃烧法实际样品加标测试数据

验证单位: 营口市环境监测中心站 测试日期: 2010 年 10 月 25 日

平行号	样品	加标样品 1	加标样品 2
测定结果 (mg/g)	1	332.19	280.90
	2	334.15	290.80
	3	336.10	287.61
	4	330.78	286.71
	5	331.00	280.56

	6	318.98	269.11	233.41
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/g)		330.53	282.61	236.81
加标量 μ (mg/g)		/	50	100
加标回收率 P_i		/	95.84	93.72
注 1: \bar{x}_i 为实验室样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。 注 2: i 为平行样品编号。				

表 4-2-2 燃烧法实际样品加标测试数据

验证单位: 沈阳市环境监测中心站 测试日期: 2010 年 10 月 27 日

平行号	样品	加标样品 1	加标样品 2
测定结果 (mg/g)	1	330.82	278.85
	2	347.90	295.37
	3	336.94	290.65
	4	341.45	293.90
	5	347.05	298.96
	6	324.90	280.30
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/g)		338.18	289.67
加标量 μ (mg/g)		/	50
加标回收率 P_i		/	97.01
注 1: \bar{x}_i 为实验室样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。 注 2: i 为平行样品编号。			

表 4-2-3 燃烧法实际样品加标测试数据

验证单位: 鞍山市环境监测中心站 测试日期: 2010 年 11 月 1 日

平行号	样品	加标样品 1	加标样品 2
测定结果 (mg/g)	1	331.19	284.48
	2	321.49	273.41
	3	329.68	284.61
	4	325.22	280.54
	5	327.16	279.06
	6	323.39	275.64
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/g)		326.35	279.62
加标量 μ (mg/g)		/	50
加标回收率 P_i		/	93.46
注 1: \bar{x}_i 为实验室样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。 注 2: i 为平行样品编号。			

表 4-2-4 燃烧法实际样品加标测试数据

验证单位: 辽阳市环境监测中心站 测试日期: 2010 年 11 月 3 日

平行号	样品	加标样品 1	加标样品 2
测定结果	1	322.04	275.91
	2	333.80	279.80
	3	332.02	285.04
	4	330.90	283.23

(mg/g)	5	335.55	292.54	240.10
	6	339.31	290.71	243.50
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/g)		332.27	284.54	236.10
加标量 μ (mg/g)		/	50	100
加标回收率 P_i		/	95.46	96.18
注 1: \bar{x}_i 为实验室样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。				
注 2: i 为平行样品编号。				

表 4-2-5 燃烧法实际样品加标测试数据

验证单位: 盘锦市环境监测中心站 测试日期: 2010 年 11 月 25 日

平行号	样品	加标样品 1	加标样品 2
测定结果 (mg/g)	1	330.55	285.67
	2	339.39	287.97
	3	334.34	285.65
	4	349.77	300.86
	5	335.63	289.05
	6	337.54	285.68
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/g)		337.87	289.15
加标量 μ (mg/g)		/	50
加标回收率 P_i		/	97.45
加标回收率 P_i		/	93.55
注 1: \bar{x}_i 为实验室样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。			
注 2: i 为平行样品编号。			

表 4-2-6 燃烧法实际样品加标测试数据

验证单位: 本溪市环境监测中心站 测试日期: 2010 年 12 月 3 日

平行号	样品	加标样品 1	加标样品 2
测定结果 (mg/g)	1	336.07	284.55
	2	324.68	280.95
	3	333.87	285.46
	4	333.47	286.52
	5	331.48	283.53
	6	342.14	294.60
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/g)		333.62	285.93
加标量 μ (mg/g)		/	50
加标回收率 P_i		/	95.37
加标回收率 P_i		/	93.19
注 1: \bar{x}_i 为实验室样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。			
注 2: i 为平行样品编号。			

2. 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限数据汇总

表 5-1-1 容量法检出限、测定下限汇总表

实验室号	试样
------	----

	检出限 (mg/g)	测定下限 (mg/g)
1	0.26	1.05
2	0.38	1.51
3	0.33	1.32
4	0.39	1.55
5	0.24	0.96
6	0.31	1.26

表 5-1-2 燃烧法检出限、测定下限汇总表

实验室号	试样	
	检出限 (mg/g)	测定下限 (mg/g)
1	0.29	1.16
2	0.31	1.23
3	0.30	1.21
4	0.29	1.17
5	0.23	0.90
6	0.30	1.20

结论：以容量法测定固体废物中有机质（以碳计）的检出限为0.39mg/g，检测下限为1.55mg/g。以燃烧法测定固体废物中有机质的检出限为0.31mg/g，检测下限为1.23mg/g。

2.2方法精密度数据汇总

表6-1-1 容量法精密度测试数据汇总表

实验室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	\bar{x}_i (mg/g)	S_i (mg/g)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/g)	S_i (mg/g)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/g)	S_i (mg/g)	RSD_i (%)
1	43.72	1.95	4.457	107.01	3.99	3.730	224.41	7.79	3.471
2	46.37	2.31	4.990	105.43	3.78	3.585	219.11	5.76	2.631
3	44.19	1.69	3.827	106.34	1.81	1.705	220.36	5.43	2.466
4	44.38	1.60	3.596	109.97	4.45	4.050	219.80	9.50	4.323
5	44.94	1.90	4.233	107.41	3.44	3.206	212.31	7.96	3.748
6	47.63	2.61	5.480	109.75	6.04	5.501	224.22	6.42	2.864
\bar{x} (mg/g)	45.21			107.65			220.03		
S' (mg/g)	1.50			1.84			4.41		
RSD' (%)	3.31			1.70			2.00		
重复性限 r (mg/g)	5.71			11.52			20.39		
再现性限 R (mg/g)	5.85			11.91			11.30		

表6-1-2 燃烧法精密度测试数据汇总表

实验室号	浓度（含量）1	浓度（含量）2	浓度（含量）3
------	---------	---------	---------

	\bar{x}_i (mg/g)	S_i (mg/g)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/g)	S_i (mg/g)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/g)	S_i (mg/g)	RSD_i (%)
1	124.66	4.69	3.776	330.53	6.01	1.818	585.37	7.72	1.318
2	120.26	4.72	3.929	338.18	9.12	2.698	582.89	5.98	1.026
3	128.65	4.78	3.715	326.35	3.71	1.136	579.24	12.93	2.233
4	132.16	6.75	5.108	332.27	5.82	1.750	590.49	15.24	2.581
5	131.28	4.09	3.117	337.87	6.56	1.941	582.99	16.67	2.859
6	120.54	6.01	4.984	333.62	5.71	1.713	577.92	12.12	2.097
\bar{x} (mg/g)	126.26			333.14			583.15		
S' (mg/g)	5.23			4.51			4.51		
RSD' (%)	4.14			1.35			0.77		
重复性限 r (mg/g)	14.71			17.80			34.66		
再现性限 R (mg/g)	15.12			20.10			38.31		

结论：6个实验室分别对3个含量水平（mg/g）为45.21、107.65、220.03的实际样品以容量法进行了测定，实验室内相对标准偏差（%）分别为：3.59~5.48, 1.70~5.50, 2.46~4.32；实验室内间相对标准偏差（%）分别为：3.31, 1.70, 2.00；重复性限（mg/g）为：5.71, 11.52, 20.39；再现性限（mg/g）为：5.85, 11.91, 11.30。

6个实验室分别对3个含量水平（mg/g）为126.26, 333.14, 583.15的实际样品以燃烧法进行了测定，实验室内相对标准偏差（%）分别为：3.11~4.98, 1.13~2.69, 1.02~2.85；实验室内间相对标准偏差（%）分别为：4.14, 1.35, 0.77；重复性限（mg/g）为：14.71, 17.80, 34.66；再现性限（mg/g）为：15.12, 20.10, 38.31。

2.3 方法准确度数据汇总

表7-1-1 容量法实际样品加标测试数据汇总表

实验室号	加标样品 1	加标样品 2
	P_i	P_i
1	91.29	90.99
2	91.60	90.99
3	92.09	90.12
4	91.13	91.06
5	89.73	90.72
6	92.98	91.14
\bar{P}	91.47	90.83
$S_{\bar{P}}$	1.08	0.39

表 7-1-2 燃烧法实际样品加标测试数据汇总表

实验室号	加标样品 1	加标样品 2
	P_i	P_i
1	95.84	93.72

2	97.01	95.54
3	93.46	94.48
4	95.46	96.18
5	97.45	93.55
6	95.37	93.19
\bar{P}	95.77	94.44
$S_{\bar{P}}$	1.41	1.19

结论：6个实验室对含量水平（mg/g）为61.34的实际样品以容量法进行加标测定，加标水平为20mg/g和50mg/g，单个实验加标回收率在83.88%~98.67%，实验室间加标回收率最终值分别为91.47%±1.08%，90.83%±0.39%。

6个实验室对含量水平（mg/g）为333.14的实际样品以燃烧法进行加标测定，加标水平为50mg/g和100mg/g，单个实验加标回收率在85.57%~108.00%，实验室间加标回收率最终值分别为95.77%±1.41%，94.44%±1.19%。

3. 方法验证结论

3.1 检出限及测定下限

以容量法测定固体废物中有机质（以碳计）的检出限为0.39mg/g，检测下限为1.55mg/g。以燃烧法测定固体废物中有机质的检出限为0.31mg/g，检测下限为1.23mg/g。

3.2 精密度

6个实验室分别对3个含量水平（mg/g）为45.21、107.65、220.03的实际样品以容量法进行了测定，实验室内相对标准偏差（%）分别为：3.59~5.48, 1.70~5.50, 2.46~4.32；实验室间相对标准偏差（%）分别为：3.31, 1.70, 2.00；重复性限（mg/g）为：5.71, 11.52, 20.39；再现性限（mg/g）为：5.85, 11.91, 11.30。

6个实验室分别对3个含量水平（mg/g）为126.26, 333.14, 583.15的实际样品以燃烧法进行了测定，实验室内相对标准偏差（%）分别为：3.11~4.98, 1.13~2.69, 1.02~2.85；实验室间相对标准偏差（%）分别为：4.14, 1.35, 0.77；重复性限（mg/g）为：14.71, 17.80, 34.66；再现性限（mg/g）为：15.12, 20.10, 38.31。

3.3 准确度

6个实验室对含量水平（mg/g）为61.34的实际样品以容量法进行加标测定，加标水平为20mg/g和50mg/g，单个实验加标回收率在83.88%~98.67%，实验室间加标回收率最终值分别为91.47%±1.08%，90.83%±0.39%。

6个实验室对含量水平（mg/g）为333.14的实际样品以燃烧法进行加标测定，加标水平为50mg/g和100mg/g，单个实验加标回收率在85.57%~108.00%，实验室间加标回收率最终值分别为95.77%±1.41%，94.44%±1.19%。