



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 782-2016

固体废物 有机物的提取 加压流体萃取法

Waste solid-- Extraction of organic compounds --
Pressurized fluid extraction (PFE)

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2016-02-01发布

2016-03-01实施

环 境 保 护 部 发 布

目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 试剂和材料.....	1
5 仪器和设备.....	2
6 样品.....	2
7 试样的萃取.....	3
8 注意事项.....	4
9 废物处置.....	5
附录 A（资料性附录）加压流体萃取法提取有机物参考名单.....	6

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》，保护环境，保障人体健康，规范固体废物中有机物的提取方法，制定本标准。

本标准规定了固体废物中有机物的加压流体萃取法。

本标准首次发布。

本标准的附录 A 为资料性附录。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：河南省环境监测中心。

本标准环境保护部 2016 年 2 月 1 日批准。

本标准自 2016 年 3 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

固体废物 有机物的提取 加压流体萃取法

警告：实验中所使用的有机溶剂及标准物质均含有毒化合物，使用过程应在通风橱中进行，操作时应按规定要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了提取固态固体废物中有机物的加压流体萃取法。

本标准适用于固态固体废物中有机磷农药、有机氯农药、氯代除草剂、多环芳烃、邻苯二甲酸酯、多氯联苯等半挥发性有机物和不挥发性有机物的提取，详见附录 A。若通过验证，本标准也可适用于固态固体废物中其他有机物的提取。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

HJ/T 20 工业固体废物采样制样技术规范

3 方法原理

将经过处理的固体废物样品加入密闭容器中，选择合适的有机溶剂，在加压、加热条件下，处于液态的有机溶剂和样品充分接触，将固体废物中的有机物提取到有机溶剂中。

4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的优级纯试剂。实验用水为新制备的不含有有机物的超纯水或蒸馏水。

4.1 二氯甲烷 (CH_2Cl_2): 农残级。

4.2 正己烷 (C_6H_{14}): 农残级。

4.3 丙酮 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$): 农残级。

4.4 丙酮-二氯甲烷混合溶液: 1+1。

用丙酮 (4.3) 和二氯甲烷 (4.1) 按 1:1 的体积比混合。

4.5 丙酮-正己烷混合溶液: 1+1。

用丙酮 (4.3) 和正己烷 (4.2) 按 1:1 的体积比混合。

4.6 磷酸: $\rho(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1.69 \text{ g/ml}$, 优级纯。

4.7 磷酸溶液: 1+1。

用磷酸 (4.6) 和实验用水按 1:1 的体积比混合。

4.8 丙酮-二氯甲烷-磷酸溶液的混合溶液: 250+125+15。

用丙酮 (4.3)、二氯甲烷 (4.1) 和磷酸溶液 (4.7) 按 250:125:15 的体积比混合。

4.9 干燥剂: 粒状硅藻土或其他等效干燥剂, 20 目~100 目。

使用前应对干燥剂进行净化处理, 具体方法: 于 400 °C 烘 4 h, 或用有机溶剂 (4.1 或 4.2 或 4.3) 浸洗, 去除干扰物。

4.10 石英砂：20目~30目。

使用前须进行净化处理，具体方法同干燥剂的净化处理（4.9）。

4.11 氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5 仪器和设备

5.1 加压流体萃取装置：加热温度范围为 $100^{\circ}\text{C}\sim 180^{\circ}\text{C}$ ；压力可达2000 psi（约合13.8 MPa）。配备40 ml、60 ml或其他规格的玻璃接收瓶（螺纹瓶盖，涂有硅树脂的PTFE密封垫）；金属材质专用漏斗；专用的玻璃纤维滤膜等。

5.2 萃取池：11 ml、22 ml、34 ml、66 ml或其它规格。不锈钢材质，或可耐2000 psi（约合13.8 MPa）压力的其它材料，萃取池内部经过特殊抛光处理；上、下两端分别配有螺旋纹密封盖和不锈钢砂芯。

5.3 筛：孔径1 mm，金属网。

5.4 研钵：玛瑙、玻璃或陶瓷等材质制成。

5.5 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 采集与保存

按照HJ/T 20的相关规定进行固体废物样品的采集和保存。

将固体废物样品放入清洁、无干扰具塞棕色玻璃瓶中，加盖，密封。运输过程中应避光、冷藏保存，尽快运回实验室进行分析，途中避免干扰引入或样品被破坏。如不能及时分析，应于 4°C 以下冷藏、避光和密封保存，测定半挥发性有机物的样品保存时间为10天，不挥发性有机物为14天，易变质的样品应尽快分析。

6.2 试样的制备

样品提取前应进行干燥、粉碎、均化和筛分成细小颗粒。对于灰渣等干燥的固体废物，可直接进行研磨均化（6.2.2）。大体积的干燥固体废物应先粉碎，再研磨均化、筛分（6.2.2）。其他固态固体废物按6.2.1、6.2.2的步骤进行制备。

6.2.1 干燥脱水

将样品放在搪瓷盘或不锈钢盘上，混匀，除去枝棒、叶片、石子、玻璃、废金属等异物。样品的干燥可依据目标物的性质选择以下不同的方式。

方法一：不挥发性有机物（如多氯联苯等）的新鲜样品在室温条件下避光、风干。

方法二：需要测定新鲜样品时，使用冻干法进行干燥脱水。

方法三：需要测定新鲜样品时，也可采用干燥剂脱水方法。称取适量含有少量水分的颗粒态固体废物样品，加入一定量的硅藻土（4.9）充分混匀、脱水，在研钵（5.4）中反复研磨呈散粒状（约1 mm），全部转入萃取池（5.2）中进行萃取。

注1：所有样品均不能使用烘箱干燥脱水。

注2：如果固体废物样品存在明显的水相，应先进行离心分离水相，再选择上述合适的方式进行干燥处理。本方法测定结果仅为固相中含量，水相中污染物不计算在内。

6.2.2 均化筛分

将风干（方法一）或冻干脱水后（方法二）的样品按照HJ/T 20进行缩分、研磨、过筛（5.3）均化处理成约1 mm的细小颗粒。

注3：对于粘性样品或油腻的样品可采用方法三进行干燥脱水、研磨。纤维态固体废物样品应先切碎、绞碎呈尽可能小，称取一定量样品后掺入硅藻土（4.9）或石英砂（4.10）研磨成约1 mm的颗粒态。

6.3 含水率的测定

将干燥皿依次用洗涤液、自来水、丙酮（4.3）和实验用水清洗干净，于105℃±2℃烘干至恒重，置于干燥器中冷却至室温（至少45 min），取出后立即称重（ m_0 ，准确至0.01 g）。称取约10 g固体废物样品置于干燥皿中称重（ m_1 ，准确至0.01 g）。将盛有固体废物样品的干燥皿于105℃±2℃烘干至恒重，置于干燥器中冷却至室温（至少45 min），取出后立即称重（ m_2 ，准确至0.01 g）。按照公式（1）计算含水率。

$$w = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中：

w —— 样品含水率，%；

m_0 —— 干燥皿烘干后的质量，g；

m_1 —— 盛有固体废物样品的干燥皿在烘干前的质量，g；

m_2 —— 盛有固体废物样品的干燥皿在烘干后的质量，g。

7 试样的萃取

7.1 萃取池选择

一般情况下，11 ml的萃取池（5.2）可装10 g试样，22 ml萃取池（5.2）可装20 g试样，34 ml萃取池（5.2）可装30 g试样（萃取池的具体规格参见仪器说明书）。萃取池的选择，应考虑称取固体废物试样的重量、体积及需要掺入干燥剂的量等因素。

注4：称取试样量取决于样品性质及使用分析方法的灵敏度、分析目的和样品的污染程度，含有机碳较多的固体废物应适当减少取样量；例如污水处理场的污泥，应控制在2 g~5 g范围内。

7.2 试样的装填

将洗净的萃取池（5.2）拧紧底盖，垂直放在水平台面上。将专用的玻璃纤维滤膜放置于其底部，顶部放置专用漏斗。用小烧杯称取适量试样（6.2），如需加入替代物或同位素内标，应一并加入试样中，轻微晃动小烧杯使其混入试样。按编号将试样依次通过专用漏斗小心转移至萃取池（5.2），移去漏斗，拧紧顶盖（应避免试样粘在萃取池螺纹上或洒落）。竖直平稳拿起萃取池（5.2），再次拧紧两端盖子，将其竖直平稳放入加压流体萃取装置（5.1）样品盘中。

在每个萃取池对应位置上放置干净的接收瓶，记录每个样品对应的萃取池（5.2）和接收瓶的编号。对应接收瓶体积，一般为萃取池体积的0.5倍至1.4倍，不同仪器会有所不同。

注 5: 装入试样后的萃取池上端, 应保证留有 0.5 cm ~1.0 cm 高的空间; 若萃取池上端空间大于 1.0 cm, 应加入适量石英砂 (4.10)。

7.3 溶剂的选择

根据目标物推荐使用以下溶剂或混合溶剂:

7.3.1 有机磷农药

二氯甲烷 (4.1); 或丙酮-二氯甲烷混合溶液 (4.4)。

7.3.2 有机氯农药

丙酮-二氯甲烷混合溶液 (4.4); 或丙酮-正己烷混合溶液 (4.5)。

7.3.3 氯代除草剂

丙酮-二氯甲烷-磷酸溶液的混合溶液 (4.8)。

7.3.4 多环芳烃

丙酮-正己烷混合溶液 (4.5)。

7.3.5 多氯联苯

正己烷 (4.2); 或丙酮-二氯甲烷混合溶液 (4.4); 或丙酮-正己烷混合溶液 (4.5)。

7.3.6 其它半挥发性有机物

丙酮-二氯甲烷混合溶液 (4.4); 或丙酮-正己烷混合溶液 (4.5)。

7.4 萃取条件

载气压力: 0.8 MPa;

加热温度: 100 °C (有机磷农药也可选择 80 °C, 多氯联苯可选择 120 °C);

萃取池压力: 1200 psi ~ 2000 psi (约合 8.3 MPa ~13.8 MPa);

预加热平衡: 5 min;

静态萃取时间: 5 min;

溶剂淋洗体积: 60%池体积;

氮气 (4.11) 吹扫时间: 60 s (可根据萃取池体积适当增加吹扫时间, 以便彻底淋洗样品);

静态萃取次数: 1 次~2 次。

上述参数为本方法优化参考条件, 也可根据目标化合物或不同仪器选择其他参考条件。
高浓度固体废物样品 (有机质含量高) 至少须进行 2 次静态萃取。

7.5 试样的自动萃取

条件设置后, 启动程序, 仪器自动完成萃取。

萃取结束后, 依次取下接收瓶, 按分析方法要求进行萃取液浓缩、净化等后续处理和分
析。

7.6 空白试验

取相同质量的石英砂 (4.10) 替代试样, 按照与试样的萃取 (7.1~7.5) 相同步骤进行操作。

8 注意事项

8.1 萃取过程应在通风条件下进行。

8.2 萃取过程中不可使用自燃点在 40 °C~200 °C 范围内的萃取溶剂 (如二硫化碳、乙醚和 1,4-
二氧杂环己烷等)。

8.3 有机溶剂在使用前应进行脱气处理。有机溶剂传感器的错误提示须进行故障排查，一般是由于溶剂泄漏引起，应仔细检查是否密封好萃取池，或密封垫是否失效。有时也会因照射在接收瓶附近的光线太强而报警。

8.4 当转移萃取池中的试样或清洗萃取池时，应避免萃取池内壁出现划痕影响萃取效果。

8.5 在萃取氯代除草剂时使用了丙酮-二氯甲烷-磷酸溶液的混合溶液（4.8），应用丙酮（4.3）将仪器的所用管线冲洗干净。

8.6 使用过的萃取池应进行彻底清洗，以免造成样品交叉污染和残留样品堵塞萃取池内不锈钢砂过滤垫。具体清洗方法：将萃取池全部拆开，用热水、有机溶剂（4.1 或 4.2 或 4.3）和实验用水分别在超声波清洗器中依次清洗。

8.7 所有玻璃器皿应用洗涤液、自来水依次清洗后，用铬酸洗液浸泡过夜，再用自来水、实验用水依次清洗，烘干，备用，以防有机物残留。

8.8 当溶剂、温度和压力等萃取条件改变时，应重新验证萃取回收率。

9 废物处置

实验中产生的有机废液等有害废物应分类存放，集中保管，送有资质的单位处理。

附录 A
(资料性附录)

加压流体萃取法提取有机物参考名单

附表 A 给出了加压流体萃取法提取固体废物中部分有机化合物的参考名单。

附表 A 加压流体萃取法提取的部分有机物参考名单

序号	名称	英文名	CAS No.	序号	名称	英文名	CAS No.
有机氯农药				有机氯农药			
1	α -六六六	α -BHC	319-84-6	17	硫丹硫酸酯	Endosulfan sulfate	1031-07-8
2	γ -六六六	γ -BHC	58-89-9	18	4、4' -滴滴涕	4、4' -DDT	50-29-3
3	β -六六六	β -BHC	319-85-7	19	异狄氏剂酮	Endrin ketone	53494-70-5
4	δ -六六六	δ -BHC	319-86-8	20	甲氧滴滴涕	Methoxychlor	72-43-5
5	七氯	Heptachlor	76-44-8	21	灭蚊灵	Mirex	2385-85-5
6	艾氏剂	Aldrin	309-00-2	有机磷农药			
7	环氧七氯	Heptachlor epoxide	1024-57-3	22	乐果	Dimethoate	60-51-5
8	γ -氯丹	Gamma chlordane	5103-74-2	23	乙拌磷	Disulfoton	298-04-4
9	α -硫丹	α -Endosulfan I	1031-07-8	24	速灭磷	Mevinphos	7786-34-7
10	α -氯丹	α -Chlordane	5103-71-9	25	二嗪磷	Diazinon	333-41-5
11	狄氏剂	Dieldrin	60-57-1	26	丙硫磷	Tokuthion	34643-46-4
12	4、4' -滴滴异	4、4' -DDE	72-55-9	27	硫丙磷	Bolstar	35400-43-2
13	异狄氏剂	Endrin	72-20-8	28	皮蝇磷	Ronnel	299-84-3
14	β -硫丹	Beta- endosulfan II	33213-65-9	29	伐灭磷	Famphur	52-85-7
15	4、4' -滴滴滴	4、4' -DDD	72-54-8	30	甲基对硫磷	Methyl parathion	298-00-0
16	异狄氏剂醛	Endrin aldehyde	7421-93-4	31	甲拌磷	Phorate	298-02-2

序号	名称	英文名	CAS No.	序号	名称	英文名	CAS No.
有机磷农药				53	茚并(1,2,3-cd)芘	Indeno(1,2,3-cd)pyrene	193-39-5
32	治螟磷	Sulfotep	3689-24-5	54	二苯并(a, h) 蒽	Dibenzo(a,h)anthracene	53-70-3
33	治线磷	Thionazin	297-97-2	55	苯并(ghi)芘	Benzo(ghi)perylene	191-24-2
34	毒死蜱	Thlorpyrifos	2921-88-2	多氯联苯			
氯代除草剂				56	2, 4, 4'-三氯联苯	PCB28	7012-37-5
35	2, 4-D	2,4-Dichlorophenoxyacetic acid	94-75-7	57	2, 2', 5, 5'-四氯联苯	PCB52	35693-99-3
36	2,4-滴丁酸甲酯	2,4 DB-2-ethylhexyl ester	18625-12-2	58	2, 2', 3, 4, 4', 5'-六氯联苯	PCB138	35065-28-2
37	2,4,5-三氯苯氧乙酸	(2,4,5-richlorophenoxy)acetic acid	93-76-5	59	2,2',4,5,5'-五氯联苯	PCB101	37680-73-2
38	2,4,5-涕丙酸甲酯	2,4,5-TP methyl ester	4841-20-7	60	2,2',4,4',5,5'-六氯联苯	PCB153	35065-27-1
多环芳烃				61	2, 2', 3, 4, 4', 5, 5'-七氯联苯	PCB180	35065-29-3
39	萘	Naphthalene	91-20-3	62	2,3',4,4,5'-五氯联苯	PCB118	31508-00-6
40	2-甲基萘	2-Methylnaphthalene	91-57-6	其他半挥发性有机物			
41	茕	Acenaphthylene	83-32-9	63	N-亚硝基二甲胺	N-Nitrosodimethylamine	621-64-7
42	茕烯	Acenaphthene	208-96-8	64	N-亚硝基二正丙胺	N-Nitrosodi-n-propylamine	621-64-7
43	芴	Fuorene	86-73-7	65	苯 酚	Phenol	108-95-2
44	菲	Phenanthrene	85-01-8	66	2-氯苯酚	2-Chlorophenol	95-57-8
45	蒽	Anthracene	120-12-7	67	2-甲基苯酚	2-Methyl-Phenol	95-48-7
46	荧蒽	Fluoranthene	206-44-0	68	4-甲基苯酚	4-Methylphenol	106-44-5
47	芘	Pyrene	129-00-0	69	2-硝基苯酚	2-Nitrophenol	88-75-5
48	苯并(b) 荧蒽	Benzo(b)fluoranthene	205-99-2	70	2,4-二甲苯酚	2,4-Dimethylphenol	105-67-9
49	蒽	Chrysene	218-01-9	71	2,4-二氯苯酚	2,4-Dichloro-phenol	120-83-2
50	苯并(k) 荧蒽	Benzo(k)fluoranthene	207-08-9	72	4-氯-3-甲基酚	4-Chloro-3-methyl-phenol	59-50-7
51	苯并(a)芘	Benzo(a)pyrene	50-32-8	73	2,4,6-三氯苯酚	2,4,6-Trichloro-phenol	1988-6-2
52	苯并(a) 蒽	Benzo(a) anthracene	56-55-3	74	4-硝基苯酚	4-Nitrophenol	100-02-7

序号	名称	英文名	CAS No.	序号	名称	英文名	CAS No.
75	六氯环戊二烯	1,3-Cyclopentadiene, 1,2,3,4,5,5-Hexachloro-	77-47-4	93	六氯丁二烯	1,3-Butadiene, 1,1,2,3,4,4-hexachloro-	87-68-3
76	2,4,5-三氯苯酚	2,4,5-Trochlorophenol	95-95-4	94	六氯乙烷	Hexachloroethane	118-74-1
77	五氯苯酚	Pentachlorophenol	87-86-5	95	双(2-氯乙氧基) 甲烷	Methane, bis(2-chloroethoxy)-	111-91-1
78	4, 6-二硝基-2-甲酚	4,6-Dinitro-2-methylphenol	534-52-1	96	偶氮苯	Azobenzene	103-33-3
79	2,4-二硝基苯酚	2,4-Dinitrophenol	51-28-5	97	4-溴二苯基醚	4-Bromophenyl phenyl ether	101-55-3
80	2,4-二硝基甲苯	2,4-Dinitrotoluene	121-14-2	98	双(2-氯乙基)醚	Bis(2-chloroethyl) ether	111-44-4
81	硝基苯	Benzene, nitro-	98-95-3	99	4-氯苯基苯基醚	4-Chlorophenyl phenyl ether	7005-72-3
82	2,6-二硝基甲苯	2,6-Dinitrotoluene	606-20-2	100	双(2-氯异丙基)醚	Bis(2-chloroisopropyl)ther	108-60-1
83	2-硝基苯胺	2-Nitroaniline	88-74-4	101	异佛尔酮	Isophorone	78-59-1
84	3-硝基苯胺	3-Nitroaniline	99-09-2	102	二苯并呋喃	Dibenzofuran	132-64-9
85	4-硝基苯胺	4-Nitroaniline	100-01-6	103	邻苯二甲酸二正丁酯	Dibutyl phthalate	84-74-2
86	4-氯苯胺	4-Chloroaniline	106-47-8	104	双(2-乙基己基) 邻苯二甲酸酯	Bis(2-ethylhexyl)phthalate	117-81-7
87	1,3-二氯苯	Benzene, 1,3-dichloro-	541-73-1	105	邻苯二甲酸二甲酯	Dimethyl phthalate	131-11-3
88	1,4-二氯苯	Benzene, 1,4-dichloro-	106-46-7	106	邻苯二甲酸二乙酯	Diethyl Phthalate	84-66-2
89	1,2-二氯苯	Benzene, 1,2-dichloro-	95-50-1	107	丁基苄基邻苯二甲酸酯	Benzyl butyl phthalate	85-68-7
90	1,2,4-三氯苯	Benzene, 1,2,4-trichloro-	120-82-1	108	邻苯二甲酸二正辛酯	Di-n-octyl phthalate	117-84-0
91	六氯苯	Hexachlorobenzene	118-74-1	109	2-氯萘	Naphthalene, 2-chloro-	91-58-7
92	咔唑	Carbazole	86-74-8	/	/	/	/