

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。



ICS

Z

中华人民共和国国家标准

GB 5085.3—2007

代替GB 5085.3—1996

危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别

Identification standards for hazardous wastes-

Identification for extraction toxicity

(发布稿)

2007-04-25 发布

2007-10-01 实施

国家环境保护总局 发布
国家质量监督检验检疫总局

目 次

前 言	III
1 范围	5
2 规范性引用文件	5
3 鉴别标准	5
4 实验方法	6
5 标准实施	7
附录 A 固体废物 元素的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法	8
附录 B 固体废物 元素的测定 电感耦合等离子体质谱法	1
附录 C 固体废物 金属元素的测定 石墨炉原子吸收光谱法	18
附录 D 固体废物 金属元素的测定 火焰原子吸收光谱法	25
附录 E 固体废物 砷、锑、铋、硒的测定 原子荧光法	32
附录 F 固体废物 氟离子、溴酸根、氯离子、亚硝酸根、氰酸根、溴离子、硝酸根、磷酸根、硫酸根的测定 离子色谱法	35
附录 G 固体废物 氰根离子和硫离子的测定 离子色谱法	40
附录 H 固体废物 有机氯农药的测定 气相色谱法	44
附录 I 固体废物 有机磷化合物的测定 气相色谱法	58
附录 10 固体废物 硝基芳烃和硝基胺的测定 高效液相色谱法	75
附录 K 固体废物 半挥发性有机化合物的测定 气相色谱/质谱法	80
附录 L 固体废物 非挥发性化合物的测定 高效液相色谱/热喷雾/质谱或紫外法	96
附录 M 固体废物 半挥发性有机化合物 (PAHs 和 PCBs) 的测定 热提取气相色谱质谱法	105
附录 N 固体废物 多氯联苯的测定(PCBs) 气相色谱法	116
附录 O 固体废物 挥发性有机化合物的测定 气相色谱/质谱法	135
附录 P 固体废物 芳香族及含卤挥发物的测定 气相色谱法	143
附录 Q 固体废物 挥发性有机物的测定 平衡顶空法	150
附录 R 固体废物 含氯烃类化合物的测定 气相色谱法	156
附录 S 固体废物 金属元素分析的样品前处理 微波辅助酸消解法	167
附录 T 固体废物 六价铬分析的样品前处理 碱消解法	170
附录 U 固体废物 有机物分析的样品前处理 分液漏斗液-液萃取法	174
附录 V 固体废物 有机物分析的样品前处理 索氏提取法	177
附录 W 固体废物 有机物分析的样品前处理 Florisil (硅酸镁载体) 柱净化法	181

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》，防治危险废物造成的环境污染，加强对危险废物的管理，保护环境，保障人体健康，制定本标准。

本标准是国家危险废物鉴别标准的组成部分。国家危险废物鉴别标准规定了固体废物危险特性技术指标，危险特性符合标准规定的技术指标的固体废物属于危险废物，须依法按危险废物进行管理。国家危险废物鉴别标准由以下七个标准组成：

- 1、危险废物鉴别标准 通则
- 2、危险废物鉴别标准 腐蚀性鉴别
- 3、危险废物鉴别标准 急性毒性初筛
- 4、危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别
- 5、危险废物鉴别标准 易燃性鉴别
- 6、危险废物鉴别标准 反应性鉴别
- 7、危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别

本标准对《危险废物鉴别标准—浸出毒性鉴别》（GB 5085.3-1996）进行了修订，主要内容是：

——在原标准 14 个鉴别项目的基础上，增加了 37 个鉴别项目。新增项目主要是有机类毒性物质。

——修改了毒性物质的浸出方法。

——修改了部分鉴别项目的分析方法。

按有关法律规定，本标准具有强制执行的效力。

本标准由国家环境保护总局科技标准司提出。

本标准起草单位：中国环境科学研究院固体废物污染控制技术研究所、环境标准研究所。

本标准国家环境保护总局 2007 年 3 月 27 日批准。

本标准自 2007 年 10 月 1 日起实施，《危险废物鉴别标准—浸出毒性鉴别》（GB

5085.3-1996) 同时废止。

本标准由国家环境保护总局解释。

危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别

1 范围

本标准规定了以浸出毒性为特征的危险废物鉴别标准。

本标准适用于任何生产、生活和其他活动中产生固体废物的浸出毒性鉴别。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过 GB 5085 的本部分的引用而成为本标准的条款。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

HJ/T 299 固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法

HJ/T298 危险废物鉴别技术规范

3 鉴别标准

按照 HJ/T 299 制备的固体废物浸出液中任何一种危害成分含量超过表 1 中所列的浓度限值，则判定该固体废物是具有浸出毒性特征的危险废物。

表 1 浸出毒性鉴别标准值

序号	危害成分项目	浸出液中危害成分浓度限值 (mg/L)	分析方法
无机元素及化合物			
1	铜 (以总铜计)	100	附录 A、B、C、D
2	锌 (以总锌计)	100	附录 A、B、C、D
3	镉 (以总镉计)	1	附录 A、B、C、D
4	铅 (以总铅计)	5	附录 A、B、C、D
5	总铬	15	附录 A、B、C、D
6	铬 (六价)	5	GB/T 15555.4-1995
7	烷基汞	不得检出 ¹	GB/T 14204-93
8	汞 (以总汞计)	0.1	附录 B
9	铍 (以总铍计)	0.02	附录 A、B、C、D
10	钡 (以总钡计)	100	附录 A、B、C、D
11	镍 (以总镍计)	5	附录 A、B、C、D
12	总银	5	附录 A、B、C、D
13	砷 (以总砷计)	5	附录 C、E
14	硒 (以总硒计)	1	附录 B、C、E
15	无机氟化物 (不包括氟化钙)	100	附录 F
16	氰化物 (以 CN ⁻ 计)	5	附录 G
有机农药类			

序号	危害成分项目	浸出液中危害成分浓度限值 (mg/L)	分析方法
17	滴滴涕	0.1	附录 H
18	六六六	0.5	附录 H
19	乐果	8	附录 I
20	对硫磷	0.3	附录 I
21	甲基对硫磷	0.2	附录 I
22	马拉硫磷	5	附录 I
23	氯丹	2	附录 H
24	六氯苯	5	附录 H
25	毒杀芬	3	附录 H
26	灭蚁灵	0.05	附录 H
非挥发性有机化合物			
27	硝基苯	20	附录 J
28	二硝基苯	20	附录 K
29	对硝基氯苯	5	附录 L
30	2,4-二硝基氯苯	5	附录 L
31	五氯酚及五氯酚钠 (以五氯酚计)	50	附录 L
32	苯酚	3	附录 K
33	2,4-二氯苯酚	6	附录 K
34	2,4,6-三氯苯酚	6	附录 K
35	苯并(a)芘	0.0003	附录 K、M
36	邻苯二甲酸二丁酯	2	附录 K
37	邻苯二甲酸二辛酯	3	附录 L
38	多氯联苯	0.002	附录 N
挥发性有机化合物			
39	苯	1	附录 O、P、Q
40	甲苯	1	附录 O、P、Q
41	乙苯	4	附录 P
42	二甲苯	4	附录 O、P
43	氯苯	2	附录 O、P
44	1,2-二氯苯	4	附录 K、O、P、R
45	1,4-二氯苯	4	附录 K、O、P、R
46	丙烯腈	20	附录 O
47	三氯甲烷	3	附录 Q
48	四氯化碳	0.3	附录 Q
49	三氯乙烯	3	附录 Q
50	四氯乙烯	1	附录 Q

注1: “不得检出”指甲基汞<10ng/L, 乙基汞<20ng/L。

4 实验方法

4.1 采样点和采样方法按照 HJ/T298 进行。

4.2 无机元素及其化合物的样品（除六价铬、无机氟化物、氰化物外）的前处理方法参照附录 S；六价铬及其化合物的样品的前处理方法参照附录 T。

4.3 有机样品的前处理方法参照附录 U、V、W。

4.4 各危害成分项目的测定，除执行规定的标准分析方法外，暂按附录中规定的方法执行；待适用于测定特定危害成分项目的国家环境保护标准发布后，按标准的规定执行。

5 标准实施

本标准由县级以上人民政府环境保护行政主管部门负责监督实施。

附录 A 固体废物 元素的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法

**Solid Waste – Determination of Elements
– Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES)**

1 范围

本方法适用于固体废物和固体废物浸出液中银 (Ag)、铝 (Al)、砷 (As)、钡 (Ba)、铍 (Be)、钙 (Ca)、镉 (Cd)、钴 (Co)、铬 (Cr)、铜 (Cu)、铁 (Fe)、钾 (K)、镁 (Mg)、锰 (Mn)、钠 (Na)、镍 (Ni)、铅 (Pb)、铋 (Sb)、锶 (Sr)、钍 (Th)、钛 (Ti)、铊 (Tl)、钒 (V)、锌 (Zn) 等元素的电感耦合等离子体原子发射光谱法测定。

本方法对各种元素的检出限和测定波长见表 1。

表 1 测定元素推荐波长及检出限

测定元素	波长 (nm)	检出限 (mg/L)	测定元素	波长 (nm)	检出限 (mg/L)
Al	308.21	0.1	Cu	327.39	0.01
	396.15	0.09		Fe	238.20
As	193.69	0.1			259.94
Ba	233.53	0.004	K	766.49	0.5
	455.40	0.003		Mg	279.55
Be	313.04	0.0003			285.21
	234.86	0.005	Mn	257.61	0.001
Ca	317.93	0.01			293.31
	393.37	0.002	Na	589.59	0.2
Cd	214.44	0.003	Ni	231.60	0.01
	226.50	0.003	Pb	220.35	0.05
Co	238.89	0.005	Sr	407.77	0.001
	228.62	0.005		Ti	334.94
Cr	205.55	0.01			336.12
	267.72	0.01	V	311.07	0.01
Cu	324.75	0.01	Zn	213.86	0.006

本方法使用时可能存在的主要干扰见表 2。

表 2 元素间干扰

测定元素	测定波长 (nm)	干扰元素	测定元素	测定波长 (nm)	干扰元素
Al	308.21	Mn、V、Na	Cr	202.55	Fe、Mo
	396.15	Ca、Mo		267.72	Mn、V、Mg
As	193.69	Al、P		283.56	Fe、Mo
Be	313.04	Ti、Se	Cu	324.7	Fe、Al、Ti
	234.86	Fe	Mn	257.61	Fe、Al、Mg
Ba	233.53	Fe、V	Ni	231.60	Co
Ca	315.89	Co	Pb	220.35	Al
	317.93	Fe		V	290.88
Cd	214.44	Fe	292.40		Fe、Mo
	226.50	Fe	311.07		Ti、Fe、Mn
	228.80	As	Zn	213.86	Ni、Cu
Co	228.62	Ti	Ti	334.94	Cr、Ca

2 原理

等离子体发射光谱法可以同时测定样品中多元素的含量。当氩气通过等离子体火炬时，经射频发生器所产生的交变电磁场使其电离、加速并与其他氩原子碰撞。这种连锁反应使更多的氩原子电离，形成原子、离子、电子的粒子混合气体，即等离子体。过滤或消解处理过的样品经进样器中的物化器被物化并由氩载气带入等离子体火炬中，气化的样品分子在等离子体火炬的高温下被气化、电离、激发。不同元素的原子在激发或电离时可发射出特征光谱，所以等离子体发射光谱可用于定性测定样品中存在的元素。特征光谱的强弱与样品中原子浓度有关，与标准溶液进行比较，即可定量测定样品中各元素的含量。

3 试剂和材料

3.1 试剂水，为GB/T 6682规定的一级水。

3.2 硝酸（HNO₃）， $\rho=1.42\text{g/ml}$ ，优级纯。

3.3 盐酸（HCl）， $\rho=1.19\text{g/ml}$ ，优级纯。

3.4 (1+1) 硝酸溶液，用硝酸（3.1）配制。

3.5 氩气，钢瓶气，纯度不低于 99.9%。

3.6 标准溶液：

3.6.1 单元标准贮备液的配制：可以从权威商业机构购买或用超高纯化学试剂及金属（>99.99%）配制成 1.00mg/ml 的标准贮备液。市售的金属有板状、线状、粒状、海绵状、或粉末状等。为了称量方便，需将其切屑（粉末状除外），切屑时应防止由于剪切或车床削来的沾污，一般先用稀 HCl 或稀 HNO₃ 迅速洗涤金属以除去表面的氧化物及附着的污物，然后用水洗净。为干燥迅速，可用丙酮等挥发性强的溶剂进一步洗涤，以除去水分，最后用纯氩气或氮气吹干。贮备溶液配制酸度保持在 0.1mol/L 以上（见表 3）。

表 3 单元标准贮备液配制方法

元素	浓度 (mg/ml)	配制方法
Al	1.00	称取 1g 金属铝，用 150mlHCl(1+1)加热溶解，煮沸，冷却后用水定容至 1L
Zn	1.00	称取 1g 金属锌，用 40mlHCl 溶解，煮沸，冷却后用水定容至 1L
Ba	1.00	称取 1.5163g 无水 BaCl ₂ (250℃烘 2h)，用 20ml(1+1)HNO ₃ 溶解，用水定容至 1L
Be	0.1	称取 0.1g 金属铍，用 150mlHCl(1+1)加热溶解，冷却后用水定容至 1L
Ca	1.00	称取 2.4972gCaCO ₃ (110℃干燥 1h)，溶解于 20ml 水中，滴加 HCl 至完全溶解，再加 10mlHCl，煮沸除去 CO ₂ ，冷却后用水定容至 1L
Co	1.00	称取 1g 金属钴，用 50ml(1+1)HNO ₃ 加热溶解，冷却后用水定容至 1L
Cr	1.00	称取 1g 金属铬，加热溶解于 30mlHCl(1+1)中，冷却后用水定容至 1L
Cu	1.00	称取 1g 金属铜，加热溶解于 30mlHNO ₃ (1+1)中，冷却后用水定容至 1L
Fe	1.00	称取 1g 金属铁，用 150mlHCl(1+1)溶解，冷却后用水定容至 1L
K	1.00	称取 1.9067gKCl(在 400~450℃灼烧到无爆裂声)溶于水，用水定容至 1L
Mg	1.00	称取 1g 金属镁，加入 30ml 水，缓慢加入 30mlHCl，待完全溶解后，煮沸，冷却后用水定容至 1L
Na	1.00	称取 2.5421gNaCl(在 400~450℃灼烧到无爆裂声)溶于水，用水定容至 1L
Ni	1.00	称取 1g 金属镍，用 30mlHNO ₃ (1+1)加热溶解，冷却后用水定容至 1L

Pb	1.00	称取 1g 金属铅, 用 30mlHNO ₃ (1+1)加热溶解, 冷却后用水定容至 1L
Sr	1.00	称取 1.6848gSrCO ₃ 用 60mlHCl(1+1)加热溶解, 冷却后用水定容至 1L
Ti	1.00	称取 1g 金属钛, 用 100mlHCl(1+1)加热溶解, 冷却后用水定容至 1L
V	1.00	称取 1g 金属钒, 用 30ml 水加热溶解, 浓缩至近干, 加入 20mlHCl 冷却后用水定容至 1L
Cd	1.00	称取 1g 金属镉, 用 30mlHNO ₃ 溶解, 用水定容至 1L
Mn	1.00	称取 1g 金属锰, 用 30mlHCl(1+1)加热溶解, 冷却后用水定容至 1L
As	1.00	称取 1.3203gAs ₂ O ₃ , 用 20ml10%的 NaOH 溶解 (稍加热), 用水稀释以 HCl 中和至溶液呈弱酸性, 加入 5mlHCl(1+1), 再用水定容至 1L

3.6.2 单元素中间标准溶液的配制: 分取上述单元素标准贮备液, 将 Cu、Cd、V、Cr、Co、Ba、Mn、Ti 及 Ni 等 10 种元素稀释成 0.10mg/ml; 将 Pb、As 及 Fe 稀释成 0.5mg/ml; 将 Be 稀释成 0.01mg/ml 的单元素中间标准溶液。稀释时, 补加一定量相应的酸, 使溶液酸度保持在 0.1ml/L 以上。

3.6.3 多元素混合标准溶液的配制: 为进行多元素同时测定, 简化操作手续, 必须根据元素间相互干扰的情况与标准溶液的性质, 用单元素中间标准溶液, 分组配制成多元素混合标准溶液。由于所用标准溶液的性质及仪器性能以及对样品待测项目的要求不同, 元素分组情况也不尽相同。表 4 列出了本方法条件下的元素分组表参考。混合标准溶液的酸度应尽量保持与待测样品溶液的酸度一致。

表 4 多元素混合标准溶液分组情况

I		II		III	
元素	浓度 (mg/L)	元素	浓度 (mg/L)	元素	浓度 (mg/L)
Ca	50	K	50	Zn	1.0
Mg	50	Na	50	Co	1.0
Fe	10	Al	50	Cd	1.0
		Ti	10	Cr	1.0
				V	1.0
				Sr	1.0
				Ba	1.0
				Be	0.1
				Ni	1.0
				Pb	5.0
				Mn	1.0
				As	5.0

4 仪器、装置及工作条件

4.1 仪器

电感耦合等离子发射光谱仪和一般实验室仪器以及相应的辅助设备。常用的电感耦合等离子发射光谱仪通常分为多道式及顺序扫描式两种。

4.2 工作条件

一般仪器采用通用的气体雾化器时, 同时测定多种元素的工作参数见表 5。

表 5 工作参数折衷值范围

高频功率 (kW)	反射功率 (W)	观测高度 (mm)	载气流量 (L/min)	等离子气流量 (L/min)	进样量 (ml/min)	测定时间 (s)
1.0~1.4	<5	6~16	1.0~1.5	1.0~1.5	1.5~3.0	1~20

5 样品的采集、保存和预处理

5.1 所有的采样容器都应预先用洗涤剂、酸和试剂水洗涤，塑料和玻璃容器均可使用。如果要分析极易挥发的硒、锑和砷化合物，要使用特殊容器（如，用于挥发性有机物分析的容器）。

5.2 水样必须用硝酸酸化至 pH 小于 2。

5.3 非水样品应冷藏保存，并尽快分析。

5.4 当分析样品中可溶性砷时，不要求冷藏，但应避光保存，温度不能超过室温。

5.5 银的标准和样品都应贮于棕色瓶中，并放置在暗处。

6 干扰的消除

ICP-AES 法通常存在的干扰大致可分为两类：一类是光谱干扰，主要包括了连续背景和谱线重叠干扰，另一类是非光谱干扰，主要包括了化学干扰、电离干扰、物理干扰以及去溶剂干扰等，在实际分析过程中各类干扰很难截然分开。在一般情况下，必须予以补偿和校正。

此外，物理干扰一般由样品的粘滞程度及表面张力变化而致；尤其是当样品中含有大量可溶盐或样品酸度过高，都会对测定产生干扰。消除此类干扰的最简单方法是将样品稀释。

6.1 基体元素的干扰

优化试验条件选择出最佳工作参数，无疑可较少 ICP-AES 法的干扰效应，但由于废水成分复杂，大量元素与微量元素间含量差别很大，因此来自大量元素的干扰不容忽视。表 2 列出了待测元素在建议的分析波长下的主要光谱干扰。

6.2 干扰的校正

校正元素间干扰的方法很多，化学富集分离的方法效果明显并可提高元素的检出能力，但操作手续繁冗且易引入试剂空白；基体匹配法（配制与待测样品基体成分相似的标准溶液）效果十分令人满意。此种方法对于测定基体成分固定的样品，是理想的消除干扰的办法，但存在高纯度试剂难于解决的问题，而且废水的基体成分变化莫测，在实际分析中，标准溶液的配制工作将是十分麻烦的；比较简便而且目前常用的方法是背景扣除法（凭试验，确定扣除背景的位置及方式）及干扰系数法，当存在单元素干扰

时，可按公式 $K_i = \frac{Q - Q_i}{Q_i}$ 求得干扰系数。式中 K_i 是干扰系数； Q 是干扰元素加分析元素的含量； Q 是分析元素的含量； Q_i 是干扰元素的含量。通过配制一系列已知干扰元素含量的溶液在分析元素波长的位置测定其 Q_i ，根据上述公式求出 K_i ，然后进行人工扣除或计算机自动扣除。

7 分析步骤

将预处理好的样品及空白溶液（溶液保持 5% 的硝酸酸度），在仪器最佳工作参数条件下，按照仪器使用说明书的有关规定，两点标准化后，做样品及空白测定。扣除背景或以干扰系数法修正干扰。

8 结果计算

8.1 扣除空白值后的元素测定值即为样品中该元素的浓度。

8.2 如果试样在测定之前进行了富集或稀释，应将测定结果除以或乘以一个相应的倍数。

8.3 测定结果最多保留三位有效数字，单位以 mg/L 计。

9 注意事项

9.1 仪器要预热 1h，以防波长漂移。

9.2 测定所使用的所有容器需清洗干净后，用 10%的热硝酸荡涤后，再用自来水冲洗、去离子水反复冲洗，以尽量降低空白背景。

9.3 若所测定样品某些元素含量过高，应立即停止分析，并用 2%硝酸+0.05%Triton X-100 溶液来冲洗进样系统。将样品稀释后，继续分析。

9.4 谱线波长<190nm 的元素，宜采用真空紫外通道测定，可获得较高的灵敏度。

9.5 含量太低的元素，可浓缩后测定。

9.6 成批量测定样品时，每 10 个样品位一组，加测一个待测元素得质控样品，用以检查仪器得漂移程度。当质控样品测定值超出允许范围时，需用标准溶液对仪器重新调整，然后再继续测定。

9.7 铍和砷为剧毒致癌元素，配制标准溶液及测定时，防止与皮肤直接接触并保持室内有良好的排风系统。

附录 B 固体废物 元素的测定 电感耦合等离子体质谱法

**Solid Waste – Determination of Elements
-- Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS)**

1 范围

本方法适用于固体废物和固体废物浸出液中银 (Ag)、铝 (Al)、砷 (As)、钡 (Ba)、铍 (Be)、镉 (Cd)、钴 (Co)、铬 (Cr)、铜 (Cu)、汞 (Hg)、锰 (Mn)、钼 (Mo)、镍 (Ni)、铅 (Pb)、铋 (Sb)、硒 (Se)、钍 (Th)、铊 (Tl)、铀 (U)、钒 (V)、锌 (Zn) 等元素的电感耦合等离子体质谱法测定。

本方法也可用于其他元素的分析，但应给出方法的精确度和精密度。

本方法方法中常见的分子离子干扰见表 1。

表 1 ICP-MS 常见的分子离子干扰

分子离子	质量数	被干扰元素 a
背景形成的分子离子		
NH ⁺	15	
OH ⁺	17	
OH ₂ ⁺	18	
C ₂ ⁺	24	
CN ⁺	26	
CO ⁺	28	
N ₂ ⁺	28	
N ₂ H ⁺	29	
NO ⁺	30	
NOH ⁺	31	
O ₂ ⁺	32	
O ₂ H ⁺	33	
³⁶ ArH ⁺	37	
³⁸ ArH ⁺	39	
⁴⁰ ArH ⁺	41	
CO ₂ ⁺	44	
CO ₂ H ⁺	45	Sc
ArC ⁺ , ArO ⁺	52	Cr
ArN ⁺	54	Cr
ArNH ⁺	55	Mn
ArO ⁺	56	
ArOH ⁺	57	
⁴⁰ Ar ³⁶ Ar ⁺	76	Se
⁴⁰ Ar ³⁸ Ar ⁺	78	Se
⁴⁰ Ar ⁺	80	Se
基体形成的分子离子		
溴化物		
⁸¹ BrH ⁺	82	Se
⁷⁹ BrO ⁺	95	Mo

分子离子	质量数	被干扰元素 a
$^{81}\text{BrO}^+$	97	Mo
$^{81}\text{BrOH}^+$	98	Mo
$^{40}\text{Ar}^{81}\text{Br}^+$	121	Sb
氯化物		
ClO	51	V
ClOH	52	Cr
ClO	53	Cr
ClOH	54	Cr
$\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$	75	As
$\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$	77	Se
硫酸盐		
$^{32}\text{SO}^+$	48	
$^{32}\text{SOH}^+$	49	
$^{34}\text{SO}^+$	50	V, Cr
$^{34}\text{SOH}^+$	51	V
$\text{SO}_2^+, \text{S}_2^+$	64	Zn
Ar^{32}S^+	72	
Ar^{34}S^+	74	
磷酸盐		
PO^+	47	
POH^+	48	
PO_2^+	63	Cu
ArP^+	71	
碱、碱土金属复合离子		
ArNa^+	63	Cu
ArK^+	79	
ArCa^+	80	
基体氧化物*		
TiO	62-66	Ni, Cu, Zn
ZrO	106-112	Ag, Cd
MoO	108-116	Cd

注：a 本方法中被分子离子干扰的测定元素或内标元素；

* 氧化物干扰通常都非常低，当浓度比较高时才会对分析元素造成干扰。所给出的是一些须注意的基体氧化物的例子。

本方法方法对各种元素的检出限见表 2。

表 2 各元素的检出限

	扫描模式 ¹		选择性离子监控模式 ²	
	总可回收测定		总可回收测定直接分析 ³	
	水样	固体	水样	水样
质量数 元素	$\mu\text{g/L}$	mg/kg	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$
^{27}Al	1.0	0.4	1.7	0.04

¹²³ Sb	0.4	0.2	0.04	0.02
⁷⁵ As	1.4	0.6	0.4	0.1
¹³⁷ Ba	0.8	0.4	0.04	0.04
⁹ Be	0.3	0.1	0.02	0.03
¹¹¹ Cd	0.5	0.2	0.03	0.03
⁵² Cr	0.9	0.4	0.08	0.08
⁵⁹ Co	0.09	0.04	0.004	0.003
⁶³ Cu	0.5	0.2	0.02	0.01
^{206,207,208} Pb	0.6	0.3	0.05	0.02
⁵⁵ Mn	0.1	0.05	0.02	0.04
²⁰² Hg	n.a	n.a	n.a	0.2
⁹⁸ Mo	0.3	0.1	0.01	0.01
⁶⁰ Ni	0.5	0.2	0.06	0.03
⁸² Se	7.9	3.2	2.1	0.5
¹⁰⁷ Ag	0.1	0.05	0.005	0.005
²⁰⁵ Tl	0.3	0.1	0.02	0.01
²³² Th	0.1	0.05	0.02	0.01
²³⁸ U	0.1	0.05	0.01	0.01
⁵¹ V	2.5	1.0	0.9	0.05
⁶⁶ Zn	1.8	0.7	0.1	0.2

注：n.a: 不适用，总可回收性消解方法不适于有机汞化合物的测定。

本方法对各种元素估算的仪器检出限见表3。

表3 估算仪器检出限

元素	建议分析质量	扫描方式	选择离子监控方式
Ag	107	0.05	0.004
Al	27	0.05	0.02
As	75	0.9	0.02
Ba	137	0.5	0.03
Be	9	0.1	0.02
Cd	111	0.1	0.02
Co	59	0.03	0.002
Cr	52	0.07	0.04
Cu	63	0.03	0.004
Hg	202	n.a	0.2
Mn	55	0.1	0.007
Mo	98	0.1	0.005
Ni	60	0.2	0.07
Pb	206,207,208	0.08	0.015
Sb	123	0.08	0.008

Se	82	5	1.3
Th	232	0.03	0.005
Tl	205	0.09	0.014
U	238	0.02	0.005
V	51	0.02	0.006
Zn	66	0.2	0.07

2 原理

将样品溶液以气动雾化方式引入射频等离子体，等离子体中的能量传输过程导致去溶、原子化和电离。等离子体产生的离子通过一个差级真空接口系统提取进入四极杆质谱分析器，然后根据其质荷比进行分离，其最小分辨率为 5%峰高处峰宽 1amu。四极杆传输的离子流用电子倍增器或法拉第检测器检测，数据处理系统处理离子信息。要充分认识本技术涉及的干扰并加以校正。校正应包括同量异位素干扰以及等离子气、试剂或样品基体产生的多原子离子干扰。样品基体引起的仪器响应抑制或增强效应以及仪器漂移必须使用内标补偿。

3 试剂和材料

3.1 试剂水，为GB/T 6682规定的一级水。

3.2 硝酸（HNO₃）， $\rho = 1.42\text{g/ml}$ ，优级纯。

3.3 硝酸（1+1），取 500ml 浓硝酸加入到 400ml 试剂级水中，然后稀释至 1L。

3.4 硝酸（1+9），取 100ml 浓硝酸加入到 400ml 试剂级水中，然后稀释至 1L。

3.5 盐酸（HCl）， $\rho = 1.19\text{g/ml}$ ，优级纯。

3.6 盐酸（1+1），取 500ml 浓盐酸加入到 400ml 试剂级水中，然后稀释至 1L。

3.7 盐酸（1+4），取 200ml 浓盐酸加入到 400ml 试剂级水中，然后稀释至 1L。

3.8 浓氨水（NH₄OH）， $\rho = 0.90\text{g/ml}$ ，优级纯。

3.9 酒石酸，优级纯。

3.10 标准储备液，可以从权威商业机构购买或用超高纯化学试剂及金属（99.99%-99.999%的纯度）配制。除非另作说明，所用的盐类必须在 105℃干燥 2 小时。标准储备液建议保存在 FEP 瓶中，如果经逐级稀释制备的多元素储备标准（浓度）经验证有问题的话，需更换储备标准。

注意：许多金属盐类如吸入或吞下，毒性极大。取用之后要认真洗手。

标准储备液的制备过程如下：

有些金属（尤其是那些易形成表面氧化物的）称量前需要先清洗。将金属表面在酸中浸泡可以达到清洗目的。取部分金属（重量超过预计称取量）反复浸泡，再用水清洗，干燥后称量，直到达到所需要的重量为止。

3.10.1 铝标准溶液，1ml=1000 μgAl ：将金属铝在（1+1）的热盐酸中浸泡至准确的 0.100g，溶于 10ml 浓盐酸和 2ml 浓硝酸混合溶液中，加热至充分反应。持续加热至体积为 4ml。冷却，加 4ml 试剂水，加

热至体积减为 2ml。冷却，用试剂水稀释至 100ml。

3.10.2 锑标准溶液，1ml=1000 μ gSb: 准确称取 0.100g 锑粉末，溶于 2ml (1+1) 硝酸和 0.5ml 浓盐酸混合溶液中，加热至充分反应，冷却，加 20ml 试剂水和 0.15g 酒石酸，加热至白色沉淀溶解，冷却，用试剂水稀释至 100ml。

3.10.3 砷标准溶液，1ml=1000 μ gAs: 准确称取 0.1320g As_2O_3 ，溶于 50ml 试剂水和 1ml 浓氨水混合溶液中。缓慢加热至溶解，冷却，用 2ml 硝酸酸化，试剂水稀释至 100ml。

3.10.4 钡标准溶液，1ml=1000 μ gBa: 准确称取 0.1437g $BaCO_3$ ，溶于 10ml 试剂水和 2ml 浓硝酸混合溶液中。加热，搅拌至反应完全，去气。试剂水稀释至 100ml。

3.10.5 铍标准溶液，1ml=1000 μ gBe: 准确称取 1.965g $BeSO_4 \cdot 4H_2O$ (不要烘干)，溶于 50ml 试剂水中。加入 1ml 浓硝酸，试剂水稀释至 100ml。

3.10.6 镉标准溶液，1ml=1000 μ gCd: 将金属镉在 (1+9) 的硝酸中浸泡至准确的 0.100g，溶于 5ml (1+1) 硝酸中，加热至反应完全。冷却，试剂水稀释至 100ml。

3.10.7 铬标准溶液，1ml=1000 μ gCr: 准确称取 0.1923g CrO_3 ，溶于 10ml 试剂水和 1ml 浓硝酸混合溶液中。试剂水稀释至 100ml。

3.10.8 钴标准溶液，1ml=1000 μ gCo: 将金属钴在 (1+9) 的硝酸中浸泡至准确的 0.100g，溶于 5ml (1+1) 硝酸中，加热至反应完全。冷却，试剂水稀释至 100ml。

3.10.9 铜标准溶液，1ml=1000 μ gCu: 将金属铜在 (1+9) 的硝酸中浸泡至准确的 0.100g，溶于 5ml (1+1) 硝酸中，加热至反应完全。冷却，试剂水稀释至 100ml。

3.10.10 铅标准溶液，1ml=1000 μ gPb: 将 0.1599g $PbNO_3$ 溶于 5ml (1+1) 硝酸中，试剂水稀释至 100ml。

3.10.11 锰标准溶液，1ml=1000 μ gMn: 将锰薄片在 (1+9) 的硝酸中浸泡至准确的 0.100g，溶于 5ml (1+1) 硝酸中，加热至反应完全。冷却，试剂水稀释至 100ml。

3.10.12 汞标准溶液，1ml=1000 μ gHg: 不要烘干 (警告: 剧毒元素)。将 0.1354g $HgCl_2$ 溶于试剂水中，加入 5.0ml 浓硝酸，试剂水稀释至 100ml。

3.10.13 钼标准溶液，1ml=1000 μ gMo: 准确称取 0.1500g MoO_3 ，溶于 10ml 试剂水和 1ml 浓氨水的混合溶液中，加热至反应完全。冷却，试剂水稀释至 100ml。

3.10.14 镍标准溶液，1ml=1000 μ gNi: 准确称取 0.1000g 镍粉，溶于 5ml 浓硝酸中，加热至反应完全。冷却，试剂水稀释至 100ml。

3.10.15 硒标准溶液，1ml=1000 μ gSe: 准确称取 0.1405g SeO_2 ，溶于 20ml 试剂水中，稀释至 100ml。

3.10.16 银标准溶液，1ml=1000 μ gAg: 准确称取 0.1000g Ag ，溶于 5ml (1+1) 硝酸中，加热至反应完全。冷却，试剂水稀释至 100ml。保存在黑色不透光容器中。

3.10.17 铊标准溶液，1ml 含 1000 μ gTl: 准确称取 0.1303g $TlNO_3$ ，溶于 10ml 试剂水和 1ml 浓硝酸的混合溶液中，试剂水稀释至 100ml。

3.10.18 钍标准溶液，1ml=1000 μ gTh: 准确称取 0.2380g $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ (不要烘干)，溶于 20ml 试剂水中，试剂级水稀释至 100ml。

3.10.19 铀标准溶液，1ml 含 1000 μ gU: 准确称取 0.2110g $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (不要烘干)，溶于 20ml 试剂水中，稀释至 100ml。

3.10.20 钒标准溶液, 1ml=1000 μ gV: 将钒金属在(1+9)的硝酸中浸泡至准确的0.100g, 溶于5ml(1+1)硝酸中, 加热至反应完全。冷却, 试剂水稀释至100ml。

3.10.21 锌标准溶液, 1ml=1000 μ gZn: 将锌金属在(1+9)的硝酸中浸泡至准确的0.100g, 溶于5ml(1+1)硝酸中, 加热至反应完全。冷却, 试剂水稀释至100ml。

3.10.22 金标准溶液, 1ml=1000 μ gAu: 将0.100g高纯金粒(99.9999%)溶于10ml热硝酸中, 逐滴加入5ml浓HCl, 然后回流加热, 排除氮和氯的氧化物。冷却, 试剂水稀释至100ml。

3.10.23 铋标准溶液, 1ml=1000 μ gBi: 准确称取0.1115gBi₂O₃, 溶于5ml浓硝酸中。加热至反应完全。冷却, 试剂水稀释至100ml。

3.10.24 钇标准溶液, 1ml=1000 μ gY: 准确称取0.1270gY₂O₃, 溶于5ml(1+1)硝酸中, 加热至反应完全。冷却, 试剂水稀释至100ml。

3.10.25 铟标准溶液, 1ml=1000 μ gIn: 将金属铟在(1+9)的硝酸中浸泡至准确的0.100g, 溶于10ml(1+1)硝酸中, 加热至反应完全。冷却, 试剂水稀释至100ml。

3.10.26 钪标准溶液, 1ml含1000 μ gSc: 准确称取0.1534gSc₂O₃, 溶于5ml(1+1)硝酸中, 加热至反应完全。冷却, 试剂水稀释至100ml。

3.10.27 镁标准溶液, 1ml含1000 μ gMg: 准确称取0.1658gMgO, 溶于10ml(1+1)硝酸中, 加热至反应完全。冷却, 试剂水稀释至100ml。

3.10.28 铽标准溶液, 1ml=1000 μ gTb: 准确称取0.1176gTb₄O₇, 溶于5ml浓硝酸中, 加热至反应完全。冷却, 试剂水稀释至100ml。

3.11 多元素储备标准溶液, 制备多元素储备标准溶液时一定要注意元素间的相容性和稳定性。元素的原始标准储备各溶液必须进行检查以避免杂质影响标准的准确度。新配好的标准溶液应转移至经过酸洗的、未用过的FEP瓶中保存, 并定期检查其稳定性。元素可采用表4中的分组:

表4 元素储备标准溶液分类

标准溶液 A	标准溶液 B
Al, Sb, As, Be, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Mn, Hg, Mo, Ni, Se, Th, Tl, U, V, Zn	Ba, Ag

除了Se和Hg, 多元素标准储备液A和B(1ml=10 μ g)可以通过直接分取1ml列表中的单元素标准储备溶液, 用含1%(V/V)硝酸的试剂水稀释至100ml配制而成。对于A溶液中的Hg和Se元素, 分别取各自的标准溶液0.05ml和5.0ml, 用试剂水稀释至100ml(1ml含0.5 μ gHg和50 μ gSe)。如果用质量监控样来核对经逐级稀释制备的多元素储备标准得不到验证的话, 则需要更换。

3.12 校准工作溶液制备, 多元素标准液应每隔两周或根据需要重新配制。根据仪器操作范围, 用1%(V/V)硝酸介质的试剂水将溶液A和B稀释至合适的浓度。标准溶液中的元素浓度要足够高, 以保证好的测定精密度和准确的响应曲线斜率。根据仪器灵敏度, 建议浓度范围为10-200 μ g/L, 但汞的浓度要限制在5 μ g/L以内。需要指出, 硒的浓度一般要比其它元素的浓度高5倍。如果采用直接加入方法, 在校准标准中加入内标并储存在FEP瓶中, 校准标准要先用质量控制样来核对。

3.13 内标储备溶液, 1ml=100 μ g。取10mlSc、Y、In、Tb和Bi标准储备溶液, 试剂水稀释至100ml, 储存在FEP瓶中。直接将该浓度的内标溶液加入到空白、校准标准和样品中。如果用蠕动泵加入, 可用1%(V/V)硝酸稀释至适当浓度。

注: 如果采用“直接分析”步骤测定汞, 在内标溶液中加入适量金标准储备液, 使最终的空白溶液、

校正标准和样品中金浓度达 100 $\mu\text{g/L}$ 。

3.14 空白，本方法需要三种类型的空白溶液。（1）校准空白溶液，用来建立分析校准曲线；（2）实验室试剂空白溶液，用来评价样品制备过程中可能的污染和背景谱干扰；（3）清洗空白溶液，在测定样品过程中用来清洗仪器，以降低记忆效应干扰。

3.14.1 校准空白，1%（V/V）硝酸介质的试剂水。采用直接加入法时，加内标。

3.14.2 实验室试剂空白（LRB），必须与样品处理过程一样加入相同体积的所有试剂。LRB 制备过程必须和样品处理步骤（需要的话，也要进行消解）完全相同，如果采用直接加入法，则样品处理完后加入内标。

3.14.3 清洗空白，含 2%（V/V）硝酸的试剂水。

注：如果采用“直接分析”步骤测定汞，在内标溶液中加入金标准储备液，使清洗空白中金浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 。

3.15 调谐溶液，本溶液用于分析前的仪器调谐和质量校准。通过将 Be、Mn、Co、In 和 Pb 的储备液混合后，用 1%（V/V）硝酸稀释而成，调谐溶液中每种元素浓度均为 100 $\mu\text{g/L}$ 。不需加入内标。（根据仪器灵敏度，可将此溶液稀释 10 倍）。

3.16 质量控制样（QCS），质量控制样制备所需的源溶液应来自本实验室之外，其浓度视仪器灵敏度而定。将合适的溶液用 1%（V/V）硝酸稀释至浓度 $\leq 100\mu\text{g/L}$ 配制而成。由于 Se 的灵敏度较低，稀释至浓度 $\leq 500\mu\text{g/L}$ ，但任何情况下，汞的浓度都要 $\leq 5\mu\text{g/L}$ 。如果采用直接加入法，稀释后加入内标，并储存在 FEP 瓶中。QCS 应视需要进行分析以满足数据质量要求，该溶液应每季或根据需要经常重新配制。

3.17 实验室强化空白（LFB），在等分实验室试剂空白中加入适量多元素标准储备液 A 和 B 配制而成。根据仪器的灵敏度需要，强化空白溶液中每种元素（除 Se 和 Hg）的浓度一般都在 40-100 $\mu\text{g/L}$ 。Se 的浓度范围为 200-500 $\mu\text{g/L}$ ，而汞的浓度要限制在 2-5 $\mu\text{g/L}$ 。LFB 制备过程必须和样品处理步骤（需要的话，也要进行消解）完全相同，如果采用直接加入法，样品处理完后加入内标。

4 仪器、装置及工作条件

4.1 电感耦合等离子体质谱仪

4.1.1 仪器能对 5-250amu 质量范围内进行扫描，最小分辨率为在 5%，峰高处峰宽 1amu。仪器配有常规的或能扩展动态范围的检测系统。

4.1.2 射频发生器，符合 FCC 规范。

4.1.3 氩气源，高纯级（99.99%）。如果使用比较频繁，液氩比传统气瓶压缩氩气更经济，且不需经常更换。

4.1.4 变速蠕动泵，将溶液传输到雾化器。

4.1.5 雾化器气流需要一个质量流控制计。水冷雾室对于降低某些干扰非常有效（如多原子氧化物粒子）。

4.1.6 如果使用电子倍增器，应注意不要暴露在强离子流下，否则会引起仪器响应变化或损坏检测器。对于样品中元素浓度太高，超出仪器的线性范围以及在扫描窗口内下降的同位素，稀释后再进行分析。

4.2 分析天平，精确至 0.1mg，用来称量固体样品，制备标准以及消解液或提取液中可溶性固体的测定。

GB 5085.3—200×

4.3 温控式电热板，温度能够保持在 95℃。

4.4 （可选）可控温电热套（能保持 95℃），配有 250ml 的收缩型消解试管。

4.5 （可选）离心机，有保护套，电子计时和制动闸。

4.6 重力对流干燥烘箱，带有温控系统，能够维持在 180℃±5℃。

4.7 （可选）排气式移液器，能转移 0.1-2500μl 体积范围的溶液，且配有高质量的一次性移液头。

4.8 研钵和杵，陶瓷或其它非金属材料。

4.9 聚丙烯筛，5 目（4mm）。

4.10 实验室器皿，对于痕量元素的测定来讲，污染和损失是首要考虑的问题。潜在的污染源包括实验室所用器皿的不正确清洗以及来自实验室环境的灰尘污染等。微量元素的样品处理必须保证干净的实验室操作环境。在痕量元素测定中，样品容器会通过以下途径给样品测定结果带来正负误差：（1）通过表面解吸附作用或浸析造成污染，（2）通过吸附过程降低元素浓度。所有可重复使用的实验室器皿（玻璃，石英，聚乙烯，PTFE，FEP 等材料）都应该充分清洗直到满足分析要求。采用以下的几个步骤能提供干净的实验室器皿：浸泡过夜，然后用实验室级的清洁剂和水彻底清洗，自来水洗，在 20%（V/V）硝酸或稀的硝酸和盐酸混合酸（1+2+9）中浸泡 4 个小时或更长，最后用试剂水清洗，然后保存在干净的地方。

注：铬酸绝对不能用来清洗玻璃器皿。

4.10.1 玻璃器皿，容量瓶，量筒，漏斗和离心管（玻璃或塑料）。

4.10.2 多种校准过的移液管。

4.10.3 锥形 Phillips 烧杯，250ml，带 50mm 表面皿。

4.10.4 吉芬烧杯，250ml，带 75mm 的表面皿。

4.10.5 （可选）PTFE 和（或）石英烧杯，250ml，带 PTFE 盖子。

4.10.6 蒸发皿或高型坩锅，陶瓷材料，容积 100ml。

4.10.7 窄口储存瓶，FEP（氟化乙丙烯）材料，ETFE（四氟乙烯）螺旋封口，容积 125-250ml。

4.10.8 FEP 洗瓶，螺旋封口，容积 125ml。

4.11 仪器工作条件，建议按照仪器生产商提供的仪器工作条件操作。

5 样品的采集、保存和预处理

5.1 测定银之前应进行样品消解。本方法提供的总可回收样品消解步骤适用于水溶液样品中浓度低于 0.1mg/L 的银测定，对于银含量高的水样分析，应取小体积进行稀释混匀，直至分析溶液中银的浓度小于 0.1mg/L。含银量大于 50mg/kg 的固体样品也要采用类似方法处理。

5.2 在有游离硫酸盐存在的情况下，本方法提供的总可回收样品消解步骤可能使钡产生硫酸钡沉淀。因此，对于样品中含有未知浓度的硫酸盐，样品处理后要尽可能快地分析。

5.3 固体样品分析前不需要处理，只需在 4℃ 保存。没有确定的存放期限。

6 干扰的消除

ICP-MS 测定微量元素时，以下几种干扰将导致测定结果的不准确性：

6.1 同量异位素干扰 (Isobaric elemental interferences)

不同元素的同位素所形成的具有相同标称质荷比的单电荷或双电荷离子，因其质量不能被所用的质谱仪分辨，引起同量异位素干扰。本方法测定的所有元素至少有一个同位素不受同量异位素干扰。本方法推荐使用的分析同位素中（见表 5），只有 Mo-98 (Ru) 和 Se-82 (Kr) 受同量异位素干扰。如果选则其它天然丰度较高的同位素进行分析以获得更高的灵敏度时，就可能产生同量异位素干扰。此种情况下测得的数据要进行干扰校正，通过测定干扰元素的另外一个同位素的信号强度并按一定的比例减去其对待测同位素的干扰。数据报告中应包括这种干扰校正记录。需要指出，这种干扰校正的准确程度取决于用于数据计算的元素方程中同位素比值的准确性。因此，在进行任何校正前应先确定相关的同位素比值。

表 5 推荐的分析同位素和需要同时监测的同位素

同位素	被分析元素
<u>107</u> , 109	Ag
<u>27</u>	Al
<u>75</u>	As
135, <u>137</u>	Ba
<u>9</u>	Be
106, 108, <u>111</u> , 114	Cd
<u>59</u>	Co
<u>52</u> , 53	Cr
<u>63</u> , 65	Cu
83	Kr
<u>55</u>	Mn
95, 97, <u>98</u>	Mo
<u>60</u> , 62	Ni
<u>206</u> , <u>207</u> , <u>208</u>	Pb
105	Pd
99	Ru
121, <u>123</u>	Sb
77, <u>82</u>	Se
118	Sn
<u>232</u>	Th
203, <u>205</u>	Tl
<u>238</u>	U
<u>51</u>	V
<u>66</u> , 67, 68	Zn

注：推荐选用的分析同位素用下划线标出。

6.2 丰度灵敏度 (Abundance sensitivity)

表征一个质量峰的翼与相邻峰的重叠程度。丰度灵敏度受离子能和四极杆操作压力影响，当待测的小离子峰相邻处有一个较大的峰时，就可能产生重叠干扰。要认识到这种潜在的干扰并通过调整质谱分辨率将干扰降至最低。

6.3 同量多原子离子干扰 (Isobaric polyatomic ion interferences)

由两个或多个原子结合成的复合离子,与待分析同位素具有相同的标称质荷比,所用的质谱仪不能将其分辨。这些多原子离子通常来自所用的工作气体或样品组分,形成于等离子体或接口系统。常见的绝大多数干扰都能被识别,干扰及被干扰元素见表 1。当选择的分析同位素无法避免此类干扰时,要充分考虑并采用适当的方法对所测定的数据进行校正。干扰校正公式应该在分析运行程序时确定,因为多原子离子干扰与样品基体和所选定的仪器条件有很大的关系。尤其是,在测定 As 和 Se 时会遇到 ^{82}Kr 的干扰,通过使用高纯不含 Kr 的氩气就能大大降低它的干扰。

6.4 物理干扰 (Physical interferences)

与样品传输到等离子体、在等离子体中进行转换、通过等离子体质谱接口传输等物理过程有关的干扰。此类干扰将导致样品和校准标准的仪器响应不同,可能产生于溶液进入雾化器的传输过程(粘性效应)、气溶胶的形成及进入等离子体过程(表面张力)、在等离子体内的激发和离子化过程。样品中可溶固体含量高将导致物质在采样和截取锥的堆积,从而减小锥孔的有效直径而降低了离子的传输效率。为了减少此类干扰,建议可溶固体总量低于 0.2% (W/V)。采用内标法来补偿这些物理干扰效应也是很有效的,理想的内标元素要与被测元素具有相似的分析行为。

6.5 记忆干扰 (Memory interferences)

由于先测定样品中的元素同位素信号对后面测定样品的影响。记忆效应来自样品在采样锥和截取锥的沉积以及等离子体炬管和雾室中样品的附着。此类记忆效应产生的位置与测定元素有关,可通过进样前用清洗液清洗系统来降低。对每个样品的分析都应该考虑记忆效应干扰并采取适当的清洗次数来降低干扰。在分析前就应该确定特定元素所必须的清洗时间,可采用如下方法:按常规样品的分析时间,连续喷入含待测元素浓度为线性动态范围上限的 10 倍的标准溶液,随后在设定时间间隔测定清洗空白。记下将待测物信号降至 10 倍方法检出限以内的时间长度。记忆干扰也可通过在一个分析运行程序进行至少 3 次重复积分的数据采集来评估。如果测得的积分信号连续下降,就表明可能存在着记忆效应对待测物的干扰。这时就应该检查前一个样品中分析物的浓度是否偏高。如果怀疑有记忆效应干扰,就应该在长时间清洗后重新分析样品。在测定汞时会遇到严重的记忆效应,通过加入 $100\ \mu\text{g/L}$ 金在大约 2 分钟内就能有效地清除 $5\ \mu\text{g/L}$ 汞的记忆效应。浓度越高需要的清洗时间越长。

7 分析步骤

7.1 校准和标准化

7.1.1 操作条件

由于仪器硬件各不相同,在此不提供具体的仪器操作条件。建议按照仪器生产商提供的操作条件去做。应检验仪器配置和操作条件是否满足分析要求,并保存检验仪器性能和分析结果的质量控制数据。

7.1.2 预校准程序

仪器校准前要完成如下的预校准程序,直到具有证明仪器不需每日调谐就能满足如下要求的定期操作性能数据。

7.1.3 仪器和数据系统的最佳操作配置初始化。仪器点燃后至少预热半小时,其间用调谐溶液进行质量校正和分辨率检查。低质量数的分辨率检查选用 Mg 同位素 24, 25, 26, 高质量数选择 Pb 同位素 206, 207, 208。好的工作状态下分辨率要调至 5%峰高处能产生大约 0.75amu 的峰宽。如果漂移超过 0.1amu 就要进行质量校正。

7.1.4 运行调谐溶液至少 5 次，直到所有被分析元素绝对信号的相对标准偏差低于 5%才能证明仪器处于稳定状态。

7.1.5 内标标准化

所有分析都必须用内标标准化来校正仪器漂移和物理干扰。能用来作内标的元素见表 6，至少选择三种内标才能满足所有质量范围的元素测定。本方法具体介绍了实际应用中常用的五种内标：Sc、Y、In、Tb 和 Bi。用它们作内标来满足本方法要求的精密度和回收率。内标在样品、标准溶液和空白中的浓度必须完全相同。可以通过直接在校准标准、空白和样品溶液中加入内标或者在雾化前通过蠕动泵三通和混合线圈在线加入。内标浓度必须足够高，以保证用来校准数据的测定同位素获得好的精密度，如果内标在样品中自然存在，还可使可能的校准偏差降至最低。根据仪器的灵敏度，建议使用 20-200 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围的内标。内标要以相同的方式加入到空白，样品和标准中，这样就可以忽略加入时的稀释影响。

表 6 内标及其应用限制

内标	质量数	可能的限制
Li	6	a
Sc	45	多原子离子干扰
Y	89	a,b
Rh	103	
In	115	Sn 的同量异位素干扰
Tb	159	
Ho	165	
Lu	175	
Bi	209	a

注：a 环境样品中可能存在。

b 有些仪器中 Y 可能形成 YO^+ （质量数 105）和 YOH^+ （质量数 106）。这种情况下，在 Cd 的干扰校正方程中要予以考虑。

7.1.6 校准

开始校准前要建立合适的仪器软件程序用于定量分析。仪器必须要选用 7.1.5 部分（方法 A 或 B）列举的一种内标进行校准。仪器要用校准空白和一种或多种浓度水平的标准 A 和 B 进行校准。数据采集至少需要三个重复积分数据。取 3 次积分数据的平均值作为仪器校准和数据报告。

7.1.7 空白、标准和样品溶液之间转换时要用清洗空白清洗系统，要有充足的清洗时间去除上一样品的记忆效应。数据采集前要有 30 秒的溶液提升时间以保证建立平衡。

7.2 固体样品处理——总可回收分析物

7.2.1 固体样品中总可回收分析物的测定：充分混匀样品，取部分 (>20g) 至称过皮重的盘中，称重并记录湿重 (WW)。如果样品含水率 <35%，20g 称样量即可，含水率 >35% 时，需要 50-100g 称样量。于 60°C 烘干样品至恒重，记录干重 (DW)，计算出固体所占百分比。（样品在 60°C 烘干是为了避免汞和其它易挥发金属化合物的挥发损失，便于过筛和研磨。）

7.2.2 为了保证样品均质，将干燥后的样品用 5-目聚丙烯筛过筛，然后用研钵研磨。（样品更换时要清洗筛子和研钵）。准确称取经干燥研磨好的样品 $1.0 \pm 0.01\text{g}$ ，转移到 250ml Phillips 烧杯中进行酸提取处理。

7.2.3 在烧杯中加入 4ml (1+1) HNO_3 和 10ml (1+4) HCl 。用表面皿盖住，置于电热板上加热，回流提取分析物。电热板放在通风橱里，回流温度控制在 95°C 左右。

注：装有 50ml 水样的敞开的 Griffin 烧杯放在电热板中间，调节电热板的温度使溶液温度保持在 85℃左右，但不超过此温度（如果烧杯用表面皿盖住，水温会上升至大约 95℃）。也可以用能保持 95℃的电热套（配有 250ml 收缩型容量消解管）来代替电热板和烧杯。

7.2.4 缓慢加热回流样品 30 分钟。可能会产生微沸现象，但一定要避免剧烈沸腾，以防 HCl-H₂O 恒沸物损失。会有部分溶液蒸发（3-4ml）。

7.2.5 待样品冷却后，定量转移至 100ml 容量瓶中。用试剂水稀释至刻度，加盖，摇匀。

7.2.6 将样品提取液放置过夜以便不溶物下沉或取部分溶液离心至澄清。如果放置过夜或离心后样品溶液中仍有悬浮物，要在分析前过滤以免堵塞雾化器。但过滤时要小心，避免污染样品。

7.2.7 分析前调整氯化物浓度，吸取 20ml 处理好的溶液至 50ml 容量瓶中，稀释至刻度，混匀。如果溶液中可溶性固体含量>0.2%，要进一步稀释以免采样锥或截取锥堵塞。如果选择直接加入步骤，加入内标，混匀。此样品可供上机分析。因为不同样品基体对稀释后样品稳定性的影响难以表征，所以样品处理完成后要尽快分析。

注：测出样品中的固体百分含量，用于在干质量基础上计算和报出数据。

7.3 样品分析

7.3.1 对于每个新的或特殊基体，最好先用半定量分析法扫描样品，确定其中的高浓度元素。由此获取的信息可以避免样品分析期间对检测器的潜在损害，同时鉴别浓度超过线性范围的元素。基体扫描可以用智能软件完成，或者将样品稀释 500 倍在半定量模式下分析。同时要扫描样品中被选作内标元素的背景值，防止数据计算时产生偏差。

7.3.2 初始化仪器操作条件。针对待测分析物调谐并校准仪器。

7.3.3 建立定量分析的仪器软件运行程序。所有分析样品的数据采集都需要至少三次重复积分。取三次积分的平均值作为报出数据。

7.3.4 分析过程中对所有可能影响到数据质量的质量数都要监控。至少表 5 列举的质量数必须和数据采集所用质量数同时监控，这些数据可用来进行干扰校正。

7.3.5 样品分析时，实验室必须遵守质量控制措施。只有在分析混浊度<1NTU 的饮用水中的可溶性分析物或“直接分析法”才不需要对 LRB，LFB 和 LFM 采取样品消解步骤。

7.3.6 样品之间应穿插清洗空白来清洗系统。要有充足的清洗时间去除上一样品的记忆效应或至少一分钟。数据采集前应有 30 秒的样品提升时间。

7.3.7 样品浓度高于设定的线性动态范围时，应将样品稀释至浓度范围内重新分析。最好先测定样品中的痕量元素，如果需要，通过选择合适的扫描窗口来避免高浓度元素损坏检测器。然后再将样品稀释后测定其它元素。另外，可以通过选择天然丰度低的同位素来调整动态范围，但要保证所选的同位素已建立了质量监控。不能随便改变仪器条件来调节动态范围。

8 结果计算

8.1 数据计算时建议采用的元素方程列于表 7。水溶液样品的数据单位是 $\mu\text{g/L}$ ，固体样品干重的单位是 mg/kg 。元素浓度低于方法检出限（MDL）的不予报出。

表 7 推荐的元素数据计算公式

元素	元素数据计算方程	备注
Ag	$(1.000)^{(107C)}$	
Al	$(1.000)^{(27C)}$	
As	$(1.000)^{(75C)} - (3.127)[(^{77C}) - (0.815)(^{82C})]$	(1)
Ba	$(1.000)^{(137C)}$	
Be	$(1.000)^{(9C)}$	
Cd	$(1.000)^{(111C)} - (1.073)[(^{108C}) - (0.712)(^{106C})]$	(2)
Co	$(1.000)^{(59C)}$	
Cr	$(1.000)^{(52C)}$	(3)
Cu	$(1.000)^{(63C)}$	
Mn	$(1.000)^{(55C)}$	
Mo	$(1.000)^{(98C)} - (0.146)(^{99C})$	(5)
Ni	$(1.000)^{(60C)}$	
Pb	$(1.000)^{(206C)} + (1.000)^{(207C)} + (1.000)^{(208C)}$	(4)
Sb	$(1.000)^{(123C)}$	
Se	$(1.000)^{(82C)}$	(6)
Th	$(1.000)^{(232C)}$	
Tl	$(1.000)^{(205C)}$	
U	$(1.000)^{(238C)}$	
V	$(1.000)^{(51C)} - (3.127)(^{53C}) - (0.113)(^{52C})$	(7)
Zn	$(1.000)^{(66C)}$	
Bi	$(1.000)^{(209C)}$	
In	$(1.000)^{(115C)} - (0.016)(^{118C})$	(8)
Sc	$(1.000)^{(45C)}$	
Tb	$(1.000)^{(159C)}$	
Y	$(1.000)^{(89C)}$	

注：C—特定质量上减去校准空白后的计数；

(1) 用 ^{77}Se 进行氯化物干扰校正。ArCl 75/77 的比值可通过试剂空白测得。同量异位素质量 82 只能是来自 ^{82}Se ，而不可能是 BrH^+ 。

(2) MoO 的干扰校正。同量异位素质量 106 只能是 Cd 而不可能是 ZrO^+ 。如样品中含有 Pd，还需要增加对 Pd 的干扰校正。

(3) 0.4% v/v HCl 介质中，ClOH 的背景干扰一般很小。但试剂空白的贡献需要考虑。同量异位素质量只能是来自 ^{52}Cr ，而不可能是 ArC^+ 。

(4) 考虑到铅同位素的可变性。

(5) Ru 的同量异位素干扰校正。

(6) 有的氙气中含有 Kr 杂质，通过扣除 ^{82}Kr 的干扰来校正 Se。

(7) 通过 ^{53}Cr 校正氯化物干扰。ClO 51/53 的比值可通过试剂空白测得。同量异位素 52 只能是来自 ^{52}Cr 而不可能是 ArC^+ 。

(8) 锡的同量异位素干扰校正。

8.2 报出的元素浓度数据值低于 10，要保留 2 位有效数字。数据值等于或大于 10，保留 3 位有效数字。

8.3 采用总可回收分析物测定步骤的水溶液样品的溶液浓度要乘以稀释倍数 1.25。样品如果另外稀释或

GB 5085.3—200×

采用酸溶方法处理，计算样品浓度时要乘以相应的稀释倍数。

8.4 关于固体样品中总可回收分析物的测定，按照 8.2 的规定对溶液中的分析物浓度（分析溶液中为 $\mu\text{g/L}$ ）进行修约。分析溶液的 $\mu\text{g/L}$ 浓度乘以 0.005 计算 100ml 提取液中的 mg/L 分析物浓度。（如果样品另外稀释，计算提取液中样品浓度时要乘以相应的稀释倍数。）报出换算为干样品浓度（ mg/kg ），保留三位有效数字，除非另有规定。浓度换算公式如下：

$$\text{样品浓度 (mg/kg)} = \frac{C \cdot V}{W}$$

式中：C——提取液中待测物浓度（ mg/L ）；V——提取液体积（L，100ml=0.1L）；W——被提取样品的质量（ $\text{g} \times 0.001 = \text{kg}$ ）。

低于估算的固体方法检出限（MDL）或根据（为完成分析而进行的）稀释而调整的 MDL 的分析结果不予报出。

8.5 固体样品中的固体百分含量用以下公式计算：

$$\text{固体百分含量 (S)} = \frac{DW}{WW} \times 100$$

式中：DW——60℃烘干的样品质量（g）；WW——烘干前的样品质量（g）。

注：如果数据使用者，项目或实验室要求 105℃烘干后测定固体百分比，另取一份样品（>20g）按 7.2 的步骤重新操作，在 103℃-105℃烘干至恒重。

8.6 采用内标法校正由于仪器漂移或样品基体引起的干扰。特征质谱干扰也要进行校正。不管有没有加入盐酸，所有样品都要进行氯化物干扰校正，因为环境样品中氯化物离子是常见组分。

8.7 如果一种待测元素选择了不止一个同位素，不同同位素计算的浓度或同位素比值可以为分析者检查可能的质谱干扰提供有用信息。衡量元素浓度时，主同位素和次同位素都要考虑。有些情况下，次同位素的灵敏度可能比推荐的主同位素低或更容易受到干扰，因此，两种结果的差异并不能说明主同位素的数据计算有问题。

8.8 分析期间的质量监控样（QC）的结果可以为样品数据质量提供参考，应和样品结果一起提供。

9 质量保证和控制

9.1 使用本方法的所有实验室都应执行正式的质量监控程序。程序至少应包括实验室初始能力证明，实验室试剂空白、强化空白和校准溶液的定期分析。要求实验室保存控制数据质量的操作记录。

9.2 能力初始证明（强制执行）

9.2.1 能力初始证明用来描述用本方法进行分析前的仪器性能（线性校准范围测定和质量监控样分析）和实验室性能（方法检出限测定）。

9.2.2 线性校准范围

线性校准范围主要受检测器限制。通过测定三种不同浓度的标准溶液的信号响应建立适合每个元素的线性校准范围上限，其中一份标准的浓度要接近线性范围的上限。此过程应注意避免对检测器造成可能的损坏。用于样品分析的线性校准范围由分析者根据分析结果进行判断。线性范围的上限应该是该浓度下的观测信号不低于通过较低标准外推信号水平的 90%。待测物浓度超过上限的 90%时要稀释后重

新分析。当仪器硬件或操作条件发生变化时，分析者要判断是否应验证线性校准范围，并决定是否需重新分析。

9.2.3 质量监控样（QCS）

使用本方法进行分析时，每个季度或对数据质量有要求时都要通过分析 QCS 来检验校准标准和仪器性能。用来检验校准标准的 QCS 的三次测定平均值必须在其标准值的±10%范围内。如果用来确定可接受的仪器运行状态，浓度为 100 μg/L 的 QCS 的测定误差要小于±10%或在表 8 列举的可接受限（以两值中之高者为判据）之内（如果不在可接受限内，马上对该监控样重新分析，以确认仪器状态）。如果校准标准或仪器性能超出可接受范围，必须查找问题根源并在测定方法检出限或在连续分析之前进行校正。

表 8 QC 监控样的允许限¹（μg/L）

元素	QC 监控样浓度	平均回收率	标准偏差 ² (S _r)	允许限 ³ μg/L
Ag	100	101.1	3.29	91-111 ⁵
Al	100	100.4	5.49	84-117
As	100	101.6	3.66	91-113
Ba	100	99.7	2.64	92-108
Be	100	105.9	4.13	88-112 ⁴
Cd	100	100.8	2.32	94-108
Co	100	97.7	2.66	90-106
Cr	100	102.3	3.91	91-114
Cu	100	100.3	2.11	94-107
Mn	100	98.3	2.71	90-106
Mo	100	101.0	2.21	94-108
Ni	100	100.1	2.10	94-106
Pb	100	104.0	3.42	94-114
Sb	100	99.9	2.4	93-107
Se	100	103.5	5.67	86-121
Th	100	101.4	2.60	94-109
Tl	100	98.5	2.79	90-107
U	100	102.6	2.82	94-111
V	100	100.3	3.26	90-110
Zn	100	105.1	4.57	91-119

注：1、方法性能表征数据由协作研究所得的回归方程计算而得。

2、单个分析者的标准偏差，S_r。

3、允许限按照平均回收值±3 S_r 计算。

4、允许限中值为 100%回收率。

5、48 和 64 μg/L 综合统计的估算值。

9.2.4 方法检出限（MDL）

采用强化试剂空白（浓度为估计检出限（estimated detection limit）的 2-5 倍）来确定所有分析元素的方法检出限。具体步骤为：取 7 等份强化试剂空白溶液进行分析全流程处理，全部按方法规定的公式进行计算，然后报出合适单位的浓度值。计算公式如下：

$$MDL = (t) \times (S)$$

式中：t——99%置信水平时 Students 值；标准偏差按 n-1 自由度计算[n=7 时,t=3.14]；S——重份分析的标准偏差。

注：如果需要进一步验证，可在不连续的两三天重新分析这七份溶液并分别计算检出限，以三次检出限的平均值作为检出限更合理。如果七份溶液测定结果的相对标准偏差<10%，说明用来测定方法检出限的溶液浓度偏高，这将导致所计算出的检出限不切实际地偏低。同样，用试剂水测定的 MDL 也代表一种最理想的状态，不能反映实际样品中可能存在的基体干扰。然而，用实验室强化基体(LFMs)的成功分析能使试剂级水中测得的检出限更具有置信度。

9.3 实验室性能评价（强制执行）

9.3.1 实验室试剂空白（LRB）

分析相同基体的一组样品时，每 20 个或更少样品至少要插入一个实验室试剂空白。LRB 用来评价来自实验室环境的污染和样品处理过程所用试剂带来的背景干扰。试剂空白值高于方法检出限时应怀疑实验室或试剂污染。当空白值大于等于样品待测物浓度的 10%或大于等于方法检出限的 2.2 倍（两值中之高者）时，必须重新制备样品，在修正了污染源并获得可接受的 LRB 值后，重新测定被污染元素。

9.3.2 实验室强化空白（LFB）

每批样品都要分析至少一个实验室强化空白。以百分回收率表示的准确度计算公式如下：

$$R = \frac{LFB-LRB}{s} \times 100$$

式中：R——百分回收率；LFB——实验室强化空白；LRB——实验室试剂空白；S——强化实验室试剂空白所加入的分析元素相当浓度。

如果某元素的回收率落在要求控制限 85-115%之外，说明该元素超出控制范围，就要查明原因，解决后方可继续分析。

9.3.3 实验室必须用实验室强化空白（LFB）分析数据是否超出要求监控限 85-115%来评价实验室操作性能。如果有充足的内部分析性能数据（通常至少分析 20-30 个），可以利用平均回收率（X）和平均回收率的标准偏差（S）建立自选监控限。这些数据可用来确定监控上下限：

$$\text{监控上限} = X + 3S$$

$$\text{监控下限} = X - 3S$$

自选监控限必须等同或优于 85-115%的要求控制限。测定 5-10 个新回收率后即可根据最近的 20-30 个测定数据重新计算新监控限。同时，标准偏差（S）应该用来表征 LFB 浓度水平的样品在测定时的精密度。这些数据要记录在案以便将来查看。

9.3.4 仪器性能

样品测定前必须检查仪器性能并确保仪器经常校准过。为了确认校准的可靠性，每次校准后，每分析 10 个样品及结束一次分析运行程序时，都要回测校准空白和标准。校准标准的回测值可用来判断校准是否有效。标准溶液中的所有待测元素浓度应在±10%偏差范围内。如果回测结果不在规定范围内就要重新校准仪器（校准检查时回测的仪器响应信号可用于重新校准，但必须在继续样品分析前确认）。如果连续校正检验超出±15%偏差范围，其前分析的 10 个样品就要在校正后重测。如果由于样品基体

引起校准漂移，建议将前面测定过的 10 个样品按校准检查之间 5 个样品 1 组重新测定，以避免类似的漂移情况出现。

9.4 样品回收率和数据质量评价

9.4.1 样品均匀性和基体的化学性质将影响待测物的回收率和数据质量。从同一个样品中分取几份进行重份分析或强化分析可以评价此类影响。除非数据使用者、实验室或有关项目有其它的具体规定，否则必须进行以下（9.4.2 部分）实验室强化基体（LFM）步骤。

9.4.2 实验室必须在常规样品分析时对至少 10% 的样品加入已知浓度的分析物。在每种情况下，实验室强化基体（LFM）必须是分析样品的重份，对于总可回收测定应在样品制备之前插入。对于水样，加入的分析物浓度必须等同于实验室强化空白加入的浓度。对固体样品，加入浓度相当于固体中 100mg/kg（分析溶液中为 200 μ g/L），但银要控制在 50mg/kg 之内。如果放置时间长，所有样品都应强化。

9.4.3 计算每个被分析元素的百分回收率，用未强化样品的测定浓度作为背景进行校正，然后将这些数据同规定的实验室强化基体回收率范围 70-130% 进行比较。如果强化时加入的元素浓度低于样品背景浓度的 30% 就不需计算回收率。百分回收率可采用如下的公式计算：

$$R = \frac{C_s - C}{s} \times 100$$

式中：R——百分回收率； C_s ——强化样品浓度； C ——样品背景浓度； S ——样品强化时加入的分析元素相当浓度。

9.4.4 如果元素的回收率落在指定范围之外而实验室工作性能又正常（9.3），强化样品所遇到的回收问题应该是由强化样品的基体造成而非系统问题。同时，告知数据使用者未强化样品的元素分析结果可能由于样品不均匀或未校正基体效应有问题。

9.4.5 内标响应

应监控整个样品分析过程中的内标响应以及内标与各分析元素信号响应的比值。这些信息可用来检查以下原因引起的问题：质量漂移、加入内标引起的错误或由于样品中的背景引起个别内标浓度增加。任何一种内标的绝对响应值的偏差都不能超过校准空白中最初响应的 60-125%。如果超过此偏差，要用清洗空白溶液清洗系统，并监测校准空白的响应值。如果清洗后内标响应值达到正常值，重新取一份试样，再稀释 1 倍，加入内标重新分析。如果响应值又超出监控限，中止样品分析并查明漂移原因。漂移可能是由于进样锥局部堵塞或仪器调谐条件发生改变造成的。

10 注意事项

10.1 分析中所用的玻璃器皿均需用（1+1） HNO_3 溶液浸泡 24h，或热 HNO_3 荡洗后，再用去离子水洗净后方可使用。对于新器皿，应作相应的空白检查后才能使用。

10.2 对所用的每一瓶试剂都应作相应的空白实验，特别是盐酸要仔细检查。配制标准溶液与样品应尽可能使用同一瓶试剂。

10.3 所用的标准系列必须每次配制，与样品在相同条件下测定。

附录 C 固体废物 金属元素的测定 石墨炉原子吸收光谱法

**Solid wastes – Determination of metal elements
- Graphite furnace atomic absorption spectrometry**

1 范围

本方法适用于固体废物和固体废物浸出液中银 (Ag)、砷 (As)、钡 (Ba)、铍 (Be)、镉 (Cd)、钴 (Co)、铬 (Cr)、铜 (Cu)、铁 (Fe)、锰 (Mn)、钼 (Mo)、镍 (Ni)、铅 (Pb)、锑 (Sb)、硒 (Se)、铊 (Tl)、钒 (V)、锌 (Zn) 的石墨炉原子吸收光谱测定。

本方法对各种元素的检出限和定量测定范围见表 1，灵敏度值可参考仪器操作手册。

表 1 各元素的检出限和定量测定范围

元素	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	最佳浓度范围	
		波长 (nm)	浓度范围 ($\mu\text{g/L}$)
Ag	0.2	328.1	1~25
As	1 (水样)	193.7	5~100 (水样)
Ba		553.6	
Be	0.2	234.9	1~30
Cd	0.2	228.8	0.5~10
Co	1	240.7	5~100
Cr	1	357.9	5~100
Cu	1	324.7	5~100
Fe	1	248.3	5~100
Mn	0.2	279.5	1~30
Mo(p)	1	313.3	3~60
Ni	1	232.0	5~50
Pb	1	283.3	5~100
Sb	3	217.6	20~300
Se	2	196.0	
Tl	1	276.8	5~100
V(p)	4	318.4	10~200
Zn	0.05	213.9	0.2~4

注：(1) 符号(p)指使用热解石墨管的石墨炉法；

(2) 所列出的值是在20 μl 进样量和使用通常的气体流量，As和Se则是在原子化阶段停气。

2 原理

样品溶液雾化后在石墨炉中经过蒸发被干燥、灰化并原子化，成为基态原子蒸气，对元素空心阴极灯或无极放电灯发射的特征辐射进行选择吸收。在一定浓度范围内，其吸收强度与试液中待测物的含量成正比。

3 试剂和材料

3 试剂和材料

- 3.1 试剂水，为GB/T 6682规定的一级水。
- 3.2 硝酸（HNO₃）， $\rho = 1.42\text{g/ml}$ ，优级纯。
- 3.3 盐酸（HCl）， $\rho = 1.19\text{g/ml}$ ，优级纯。
- 3.4 空气，可由空气压缩机或者压缩空气钢瓶提供。
- 3.5 氩气，高纯。
- 3.6 金属标准储备液，1000mg/L：使用市售的标准溶液；或用水和硝酸溶解高纯金属、氧化物或不吸湿的盐类制备。

各种元素的金属标准储备液配制具体要求见表 2。

表 2 各元素的金属标准储备液配制具体要求

元素	金属标准储备液配制具体要求
Ag	称取 0.7874g 无水硝酸银溶解于含 5ml 浓 HNO ₃ 的试剂水中，定容至 1L
As	称取 1.320g 三氧化二砷溶解于 100ml 含有 4gNaOH 的试剂水中，用 20ml 浓 HNO ₃ 酸化后，定容至 1L
Ba	称取 1.7787g 氯化钡（BaCl ₂ ·2H ₂ O）溶解于试剂水中，定容至 1L
Be	称取 11.6586g 硫酸铍溶解于含 2ml 浓 HNO ₃ 的试剂水中，定容至 1L
Ca	称取 2.500g 碳酸钙（于 180℃干燥 1h 后使用）溶解于含 2ml 稀盐酸的试剂水中，定容至 1L
Cd	称取 1.000g 金属镉溶解于 20ml1:1 的 HNO ₃ 中，用试剂水定容至 1L
Co	称取 1.000g 金属钴溶解于 20ml 1:1 HNO ₃ 溶液中，用试剂水定容至 1L。也可用钴(II)的氯化物或硝酸盐（不含结晶水）配制
Cr	称取 1.923g 三氧化铬（CrO ₃ ）溶解于用重蒸馏的 HNO ₃ 酸化的试剂水中，定容至 1L
Cu	称取 1.000g 电解铜溶解于 5ml 重蒸馏的 HNO ₃ 中，用试剂水定容至 1L
Fe	称取 1.000g 金属铁溶解于 10ml 重蒸馏的 HNO ₃ （为防止钝化应加少量水）中，用试剂水定容至 1L
Mn	称取 1.000g 金属锰溶解于 10ml 重蒸馏的 HNO ₃ 中，用试剂水定容至 1L
Mo	称取 1.840g 钼酸铵(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O 溶解于试剂水中，定容至 1L
Ni	称取 4.953g 硝酸镍 Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 溶解于试剂水中，定容至 1L
Pb	称取 1.599g 硝酸铅溶解于试剂水中，加入 10ml 重蒸馏的 HNO ₃ 酸化，用试剂水定容至 1L
Sb	称取 2.7426g 酒石酸锑钾 K(SbO)C ₄ H ₄ O ₆ ·1/2H ₂ O 溶解于试剂水中，定容至 1L
Se	称取 0.3453g 亚硒酸（H ₂ SeO ₃ 实际含量 94.6%）溶解于试剂水中，定容至 200ml
Tl	称取 1.303g 硝酸铊溶解于试剂水中，加入 10ml 浓 HNO ₃ 酸化，用试剂水定容至 1L
V	称取 1.7854g 五氧化二钒溶解于 10ml 浓 HNO ₃ 中，用试剂水定容至 1L
Zn	称取 1.000g 金属锌溶解于 10ml 浓 HNO ₃ 中，用试剂水定容至 1L

3.7 标准使用液：逐级稀释金属储备液制备标准使用液，配制一个空白和至少 3 个浓度的标准使用液，其浓度由低至高按等比排列，且应落在标准曲线的线性部分。标准使用液中酸的种类和浓度应与处理后试样中的相同（0.5%(V/V)HNO₃）。

有些元素的标准溶液和试样中需加入特定的基体改进剂以消除各种干扰，具体要求见表 3。

表 3 各元素的标准溶液和试样中要求的基体改进剂

元素	
As	校准溶液中应含 1ml 浓 HNO ₃ 、2ml30%H ₂ O ₂ 和 2ml5%的 Ni(NO ₃) ₂ /100ml 溶液 ¹
Cd	校准溶液中应含 2ml40%(NH ₄) ₃ PO ₄ /100ml 溶液 ²

Cr	校准溶液中应含 0.5%(V/V)HNO ₃ 、1ml30%H ₂ O ₂ 和 1mlCa(NO ₃) ₂ /100ml 溶液 ³
Mo	试样和校准溶液中均应含 2mlAl(NO ₃) ₃ /100ml 溶液 ⁴
Sb	校准溶液中应含 0.2%(V/V)HNO ₃ 和 1~2%(V/V)HCl
Se	校准溶液中应含 1ml 浓 HNO ₃ 、2ml30%H ₂ O ₂ 和 2ml5%的 Ni(NO ₃) ₂ /100ml 溶液 ¹

注：1、Ni(NO₃)₂ 溶液（5%）：称取 24.780gNi(NO₃)₂·6H₂O 溶解于试剂水中，定容至 100ml；
 2、(NH₄)₃PO₄（40%）：称取 40g(NH₄)₂HPO₄ 溶解于试剂水中，定容至 100ml；
 3、Ca(NO₃)₂：称取 11.8gCa(NO₃)₂·4H₂O 溶解于试剂水中，定容至 100ml；
 4、Al(NO₃)₃ 溶液：称取 139gAl(NO₃)₃·9H₂O 溶解于 150ml 水中（加热溶解），冷却并定容至 200ml。

4 仪器、装置及工作条件

4.1 仪器及装置

4.1.1 石墨炉原子吸收分光光度计：单道或双道，单光束或双光束仪器具有光栅单色器、光电倍增检测器，可调狭缝，190~800nm 的波长范围，有背景校正装置和数据处理。

4.1.2 单元素空心阴极灯。

4.1.3 各种量程微量移液器。

4.1.4 玻璃仪器：容量瓶、样品瓶、烧杯等。

4.2 工作条件

不同型号的仪器最佳测试条件不同，可根据厂家的使用说明书自行选择。采用的测量条件如下：

4.2.1 进样量为 20 μl 。

4.2.2 各元素测定时使用的工作波长见表 1。

4.2.3 各元素测定时的干燥时间为 30s，温度为 125℃。

4.2.4 各元素测定时的灰化时间和温度见表 4。

4.2.5 各元素测定时的原子化时间和温度见表 4。

表 4 各元素测定的灰化时间和温度

元素	灰化阶段		原子化阶段	
	时间 (s)	温度 (°C)	时间 (s)	温度 (°C)
Ag	30	400	10	2700
Ba	30	1200	10	2800
Be	30	1000	10	2800
Cd	30	500	10	1900
Co	30	900	10	2700
Cr	30	1000	10	2700
Cu	30	900	10	2700
Fe	30	1000	10	2700
Mn	30	1000	10	2700
Mo	30	1400	10	2800
Ni	30	800	10	2700
Pb	30	500	10	2700
Sb	30	800	10	2700
Tl	30	400	10	2400

V	30	1400	10	2800
Zn	30	400		2500

4.2.6 测定时使用的净化气为氩气。

5 样品的采集、保存和预处理

5.1 所有的采样容器都应预先用洗涤剂、酸和试剂水洗涤，塑料和玻璃容器均可使用。如果要分析极易挥发的硒、锑和砷化合物，要使用特殊容器（如，用于挥发性有机物分析的容器）。

5.2 水样必须用硝酸酸化至 pH 小于 2。

5.3 非水样品应冷藏保存，并尽快分析。

5.4 当分析样品中可溶性砷时，不要求冷藏，但应避光保存，温度不能超过室温。

5.5 为了抑制六价铬的化学活性，样品和提取液分析前均应在 4℃ 下贮存，最长的保存时间为 24h。

5.6 银的标准和样品都应贮于棕色瓶中，并放置在暗处。

6 干扰的消除

6.1 由于石墨炉法是在惰性气氛中发生原子化，使形成氧化物的问题大大减少，但该技术仍会遇到化学干扰。在分析中，试样的基体成分也会有很大影响。对于每种不同基体试样的分析，必须确定并考虑到这些干扰影响。为了帮助验证没有基体化学干扰存在，可使用逐次稀释技术（见附录 1），如果表明这些试样中有干扰存在，应该用下述的一种或多种方法进行处理。

(1) 逐次稀释并重复分析试样，以便消除干扰。

(2) 改良试样基体，以消除干扰成分，或稳定被分析物。例如，加入硝酸铵除去碱金属氯化物，加入磷酸铵稳定镉。将氢气和惰性气体混合，也可用于抑制化学干扰，氢能起到还原剂和帮助分子解离的作用。

(3) 用标准加入法分析试样时要谨慎，注意使用标准加入法的局限性（见 9.8 节）。

6.2 在原子化过程中，产生的气体可能会有分子吸收带而覆盖分析波长。当发生这种情况时，可用背景校正或选择次灵敏波长加以解决。背景校正也能补偿非特征宽带吸收干扰。

6.3 连续背景校正不能校正所有的背景干扰。当背景校正不能补偿背景干扰时，可将被分析物进行化学分离，或者使用其他背景校正方法，如塞曼背景校正。

6.4 来自样品基体的烟雾干扰，往往在更高温下延长灰化时间，或者利用在空气中循环灰化加以消除，必须充分注意防止被分析物的损失。

6.5 对于含有大量有机质的试样，在进样之前应进行消解氧化，这样会使宽带吸收减至最小。

6.6 对石墨炉的阴离子干扰研究表明，在非恒温条件下，采用硝酸更为适宜。因此在消解或溶解过程中，常使用硝酸。如果除硝酸外还需使用其它酸，应该加入最小量，尤其是使用盐酸时更是如此，使用硫酸和磷酸时也不能多加。

6.7 石墨炉的化学环境会导致碳化物的生成，钼可是一个例证。当碳化物形成时，金属从形成的金属碳化物中释放很慢，且难以继续原子化。在信号回到基线以前，钼需要 30 秒或更长的原子化时间。用热解涂层石墨管能大大的减少碳化物的形成，并提高灵敏度。在表 1 中，用符号 (P) 标示出了易形成碳

化物的元素。

6.8 由于石墨炉法可以达到极高的灵敏度，所以交叉污染和试样污染是误差的主要来源。制备试样的工作区域应该保持彻底的清洁。所有玻璃仪器应该用 1: 5 的硝酸浸泡，并用自来水和试剂水洗净。应该特别注意在分析过程中和分析结果校正中遇到的试剂空白的影 响。热解石墨管的生产和处理过程也会受到污染，在使用前，需要用高温空烧 5~10 次，以净化石墨管。

部分元素测定过程中消除干扰的特殊要求见表 5。

表 5 测定过程消除干扰的特殊要求

元素	消除干扰的特殊要求
Ag	1、标准溶液应贮于棕色瓶中； 2、应避免使用盐酸； 3、应用高于原子化温度的温度清洁石墨管，以消除记忆效应。
As	1、在样品处理过程中，应通过加标样或相应标准参考物质确定所选择的消解方法是否适宜； 2、应注意在干燥和灰化过程中温度和时间的选择。在分析前，将硝酸镍加入消解液中，可减少干燥和灰化时 As 的挥发损失； 3、用氘灯进行背景校正时，Al 有严重的正干扰，应使用塞曼背景校正或其他有效的背景校正技术； 4、在原子化阶段，如果空烧发现有记忆效应，应在分析过程中定时用满负荷空烧石墨炉以清洁石墨管。
Ba	1、钡在石墨炉中可以形成不易挥发的碳化钡，造成灵敏度降低和记忆效应； 2、被测物在石墨炉光路中长时间的滞留和高的浓度，会导致严重的物理和化学干扰，应对石墨炉参数进行最优化以减小这种影响； 3、不得使用卤酸。
Be	1、应对石墨炉参数进行最优化以减小被测物在石墨炉光路中长时间的滞留和高的浓度导致严重的物理和化学干扰。
Cd	1、过量的氯会使 Cd 提前挥发，应用磷酸铵作基体改进剂以减少这种损失； 2、应使用“无镉型”移液头。
Co	1、应使用标准加入法消除过量氯化物干扰。
Cr	1、低浓度的钙和/或磷酸盐可能引起干扰。当浓度高于 200mg/L 时，钙的影响是不变的，磷酸盐的影响消失，因此，可以加入硝酸钙以保持已知的恒定影响。
Mo	1、钼易形成碳化物，应使用热解涂层石墨管； 2、钼易产生记忆效应，在分析高浓度的样品或标准后，应消除石墨管的记忆效应。
Ni	1、为避免记忆效应，用于 As 和 Se 分析的石墨管和连接环不可再用于 Ni 的分析。
Pb	1、若回收率低，应加入基体改良剂：在石墨炉自动进样杯中，加入 10 μl 磷酸于 1ml 样品中，混合均匀。
Se	1、在样品处理过程中，应通过加标样或相应标准参考物质确定所选择的消解方法是否适宜。 2、应注意在干燥和灰化过程中温度和时间的选择。在分析前，将硝酸镍加入消解液中，可减少干燥和灰化时 Se 的挥发损失； 3、用氘灯进行背景校正时，Fe 有严重的正干扰，应使用塞曼背景校正； 4、在原子化阶段，应在分析过程中定时用满负荷空烧炉子以清洁石墨管，消除记忆效应； 5、氯化物 (>800mg/L) 和硫酸盐 (>200mg/L) 将干扰 Se 的分析，应加入硝酸镍时 (Ni 的浓度达 1%) 以减少干扰。
Sb	1、当高浓度 Pb 存在时，在 217.6nm 共振线处产生光谱干扰，应使用 231.1nm 镉线测定；或用塞曼背景校正。
Tl	1、对于每一种基体的样品，必须用加标样或标准加入法检验铊是否损失；

	2、可使用钼作为基体改良剂。
V	1、在分析前后，应清洗石墨管，以消除记忆效应。

7 分析步骤

- 7.1 配制试液，包括金属标准储备液和标准使用液。
- 7.2 进行干扰的消除和背景校正。
- 7.3 参照仪器说明书设定仪器最佳工作条件。
- 7.4 测定标准使用液的吸光度，用浓度及对应的吸光度值绘制标准曲线。
- 7.5 测定实验样品和质控样品的吸光度或浓度值。

8 结果计算

- 8.1 用本法进行金属浓度测定，可从校准曲线或者仪器的直读系统得到金属浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）值。
- 8.2 如果试样进行稀释，则需要用下式计算：

$$\text{试样中的金属 } (\mu\text{g/L}) = A \times \left(\frac{C+B}{C} \right)$$

式中：A——从校准曲线查出的稀释样份中的金属浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）；B——稀释用的酸空白基体（ml）；C——样份（ml）。

- 8.3 对于固体试样，根据湿样重量并用 $\mu\text{g/kg}$ 报告含量：

$$\text{金属 } (\mu\text{g}) / \text{试样 } (\text{kg}) = \left(\frac{A \times V}{W} \right)$$

式中：A——从校准曲线得到的处理后试样中的金属浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）；V——处理后试样的最终体积（ml）；W——试样重量（g）。

9 质量保证和控制

- 9.1 所有的质控数据应该保留，以便参考或检查。
- 9.2 每天必须最少用一个试剂空白和三个标准制作一条标准曲线，用至少一个试剂空白和一个浓度位于或接近中间范围的验证标准（由参考物质或另一份标准物质配制）进行检验，验证标准的检验结果必须在真值的 10% 以内，该标准曲线才可使用。
- 9.3 每测试 10 个试样后，应做一个校核标准。校核标准可以帮助检查石墨管的寿命和性能。若标准的再现性不好，或者标准信号有重大变化，表明应该更换石墨管。
- 9.4 如果每天分析的样品数多于 10 个，则每做完 10 个试样，要用浓度位于中间范围的标准或验证标准对工作曲线进行验证，检验结果必须在真值的 $\pm 20\%$ 以内，否则要将前 10 个试样重新测定。
- 9.5 在每批测试试样中，至少应该有一个加标样和一个加标双样。
- 9.6 当试样基体十分复杂，以致其粘度、表面张力和成分不能用标准准确地匹配时，应使用 9.7 的方法

判断是否需要使用标准加入法，标准加入法的相关内容见 9.8。

9.7 干扰试验

9.7.1 稀释试验

在试样中选一个有代表性的试样做逐次稀释以确定是否有干扰存在，试样中分析元素的浓度至少为其检出限的 25 倍。测定未稀释试样的浓度，将试样稀释至少 5 倍（1+4）后再进行分析。如果所有试样的浓度均低于检出限的 10 倍，要做下面所述的加标回收分析。若未稀释试样和稀释了 5 倍的试样的测定结果一致（相差在 10% 以内），则表明不存在干扰，不必采用标准加入法分析。

9.7.2 回收率试验

如果稀释试验的结果不一致，则可能存在基体干扰，需要做加标样品分析以确认稀释试验的结论。另取一份试样，加入已知量的被测物使其浓度为原有浓度的 2-5 倍。如果所有样品所含的分析物浓度均低于检出限，按检出限的 20 倍加标。分析加标样品并计算回收率，如果回收率低于 85% 或高于 115%，则所有样品均要用标准加入法测定。

9.8 标准加入法

标准加入法是向一份或多份备好的样品溶液中加入已知量的标准。通过增加待测组分，提高或降低分析信号，使其斜率与校准曲线产生偏差。不应加入干扰组分，这样会造成基线漂移。

9.8.1 标准加入技术的最简单形式是单点加入法。取两份相同的样份，每份体积为 V_X 。在第 1 份（称为 A）加入已知体积为 V_S 浓度为 C_S 的标准溶液，在第 2 份（称为 B）中加入相同体积 V_S 的基体溶剂。测量 A 和 B 的吸收信号，并校正非被测元素的信号，则未知的试样浓度 C_X 计算如下：

$$C_X = \frac{S_B \times V_S \times C_S}{(S_A - S_B) \times V_X}$$

式中 S_A 和 S_B 分别是溶液 A 和 B 在校正空白后的吸收信号。应该选择 V_S 和 C_S ，使 S_A 大约是 S_B 平均信号的 2 倍，以避免试样基体的过度稀释。如果使用了分离或浓缩手段，最好一开始就进行加标，使其能够经过制样的整个过程。

9.8.2 通过使用系列标准加入可使结果得到改善。加入一系列含有不同已知浓度的标准后，为了使试样的体积相同，所有试样都要稀释到相同的体积，例如，1 号加标样的浓度应该大约是样品中待测物所产生的吸收的 50%，2 号和 3 号加标样的浓度应该大约是样品中待测物所产生的吸收的 100% 和 150%。测定每份试样的吸收值，以吸收值为纵坐标，以标准的已知浓度为横坐标作图，将曲线外推至零吸收处，其与横坐标的交点即为试样中待测组分的原有浓度。纵坐标左右两侧的横坐标的刻度值相同，大小相反。

9.8.3 标准加入法是十分有效的，但是必须注意以下的制约条件：（1）标准加入的浓度应该在标准曲线的线性范围内，为了得到最好的结果，标准加入法标准曲线的斜率应该与水标准曲线的斜率大体相同。如果斜率明显不同（大于 20%），使用时应该慎重；（2）干扰影响不应该随分析物浓度和试样基体比的变化而变化，并且加入标准应该与被分析物有同样的响应；（3）在测定中必须没有光谱干扰，并能校正非特征背景干扰。

附录 D 固体废物 金属元素的测定 火焰原子吸收光谱法

Solid wastes – Determination of metal elements – Flame atomic absorption spectrometry

1 范围

本方法适用于固体废物和固体废物浸出液中银 (Ag)、铝 (Al)、钡 (Ba)、铍 (Be)、钙 (Ca)、镉 (Cd)、钴 (Co)、铬 (Cr)、铜 (Cu)、铁 (Fe)、钾 (K)、锂 (Li)、镁 (Mg)、锰 (Mn)、钼 (Mo)、钠 (Na)、镍 (Ni)、锇 (Os)、铅 (Pb)、锑 (Sb)、锡 (Sn)、锶 (Sr)、铊 (Tl)、钒 (V)、锌 (Zn) 的火焰原子吸收光谱测定。

本方法对各种元素的检出限、灵敏度及定量测定范围见表 1。

表 1 各元素的检出限、灵敏度及定量测定范围

元素	检出限 (mg/L)	灵敏度 (mg/L)	最佳浓度范围	
			波长 (nm)	浓度范围 (mg/L)
Ag	0.01	0.06	328.1	
Al	0.1	1	309.3	5~50
Ba	0.1	0.4	553.6	1~20
Be	0.005; 低于 0.02 时建议用石墨炉法	0.025	234.9	0.05~2
Ca	0.01	0.08	422.7	0.2~7
Cd	0.005; 低于 0.02 时建议用石墨炉法	0.025	228.8	0.5~2
Co	0.05; 低于 0.1 时建议用石墨炉法	0.2	240.7	0.5~5
Cr	0.05; 低于 0.2 时建议用石墨炉法	0.25	357.9	0.5~10
Cu	0.02	0.1	324.7	0.2~5
Fe	0.03	0.12	248.3	0.2~5
K	0.01	0.04	766.5	0.1~2
Li	0.002	0.04	670.8	0.1~2
Mg	0.001	0.007	285.2	0.02~0.05
Mn	0.01	0.05	279.5	0.1~3
Mo	0.1; 低于 0.2 时建议用石墨炉法	0.4	313.3	1~40
Na	0.002	0.015	589.6	0.03~1
Ni	0.04	0.15	232.0	0.3~5
Os	0.3	1	290.0	
Pb	0.1; 低于 0.2 时建议用石墨炉法	0.5	283.3	1~20
Sb	0.2; 低于 0.35 时建议用石墨炉法	0.5	217.6	1~40
Sn	0.8	4	286.3	10~300
Sr	0.03	0.15	460.7	0.3~5
Tl	0.1; 低于 0.2 时建议用石墨炉法	0.5	276.8	1~20
V	0.2; 低于 0.5 时建议用石墨炉法	0.8	318.4	2~100
Zn	0.005; 低于 0.01 时建议用石墨炉法	0.02	213.9	0.05~1

2 原理

样品溶液雾化后在火焰原子化器中被原子化，成为基态原子蒸气，对元素空心阴极灯或无极放电灯发射的特征辐射进行选择吸收。在一定浓度范围内，其吸收强度与试液中待测物的含量成正比。

3 试剂和材料

3.1 试剂水，为GB/T 6682规定的一级水。

3.2 硝酸（HNO₃）， $\rho = 1.42\text{g/ml}$ ，优级纯。

3.3 盐酸（HCl）， $\rho = 1.19\text{g/ml}$ ，优级纯。

3.4 乙炔，高纯。

3.5 空气，可由空气压缩机或压缩空气钢瓶提供。

3.6 氧化亚氮，高纯。

3.7 金属标准储备液，1000mg/L：使用市售的标准溶液；或用水和硝酸或盐酸，溶解高纯金属、氧化物或不吸湿的盐类制备。

各种元素标准储备液配制的具体要求见表2。

表2 各元素的金属标准储备液配制具体要求

元素	金属标准储备液配制具体要求
Ag	称取 0.7874g 无水硝酸银溶解于含 5ml 浓 HNO ₃ 的试剂水中，定容至 1L
Al	称取 1.000g 金属 Al 溶解于温热的稀盐酸中，用试剂水定容至 1L
Ba	称取 1.7787g 氯化钡（BaCl ₂ ·2H ₂ O）溶解于试剂水中，定容至 1L
Be	称取 11.6586g 硫酸铍溶解于含 2ml 浓 HNO ₃ 的试剂水中，定容至 1L
Ca	称取 2.500g 碳酸钙（于 180℃ 干燥 1h 后使用）溶解于含 2ml 稀盐酸的试剂水中，定容至 1L
Cd	称取 1.000g 金属镉溶解于 20ml 1:1 的 HNO ₃ 中，用试剂水定容至 1L
Co	称取 1.000g 金属钴溶解于 20ml 1:1 HNO ₃ 溶液中，用试剂水定容至 1L。也可用钴(II)的氯化物或硝酸盐（不含结晶水）配制
Cr	称取 1.923g 三氧化铬（CrO ₃ ）溶解于用重蒸馏的 HNO ₃ 酸化的试剂水中，定容至 1L
Cu	称取 1.000g 电解铜溶解于 5ml 重蒸馏的 HNO ₃ 中，用试剂水定容至 1L
Fe	称取 1.000g 金属铁溶解于 10ml 重蒸馏的 HNO ₃ （为防止钝化应加少量水）中，用试剂水定容至 1L
K	称取 1.907g 氯化钾（于 110℃ 干燥 1h 后使用）溶解于试剂水中，定容至 1L
Li	称取 5.324g 碳酸锂溶于少量的 1:1 盐酸中，用试剂水定容至 1L
Mg	称取 1.000g 金属镁溶解于 20ml 1:1HNO ₃ 中，用试剂水定容至 1L
Mn	称取 1.000g 金属锰溶解于 10ml 重蒸馏的 HNO ₃ 中，用试剂水定容至 1L
Mo	称取 1.840g 钼酸铵(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O 溶解于试剂水中，定容至 1L
Na	称取 2.542g 氯化钠溶解于试剂水中，加入 10ml 重蒸馏的 HNO ₃ 酸化，用试剂水定容至 1L
Ni	称取 1.000g 金属镍或 4.953g 硝酸镍 Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 溶解于 10mlHNO ₃ 中，用试剂水定容至 1L
Os	因 Os 及其化合物具有极高毒性，因此建议购买标准溶液
Pb	称取 1.599g 硝酸铅溶解于试剂水中，加入 10ml 重蒸馏的 HNO ₃ 酸化，用试剂水定容至 1L

Sb	称取 2.7426g 酒石酸锑钾 $K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot 1/2H_2O$ 溶解于试剂水中，定容至 1L
Sn	称取 1.000g 金属锡溶解于 100ml 浓盐酸中，用试剂水定容至 1L
Sr	称取 2.415g 硝酸锶溶解于 10ml 浓盐酸和 700ml 水中，用试剂水定容至 1L
Tl	称取 1.303g 硝酸铊溶解于试剂水中，加入 10ml 浓 HNO_3 酸化，用试剂水定容至 1L
V	称取 1.7854g 五氧化二钒溶解于 10ml 浓 HNO_3 中，用试剂水定容至 1L
Zn	称取 1.000g 金属锌溶解于 10ml 浓 HNO_3 中，用试剂水定容至 1L

3.8 标准使用液：逐级稀释金属储备液制备标准使用液，配制一个空白和至少 3 个浓度的标准使用液，其浓度由低至高按等比排列，且应落在标准曲线的线性部分。标准使用液中酸的种类和浓度应与处理后试样中的相同（0.5%(V/V) HNO_3 ）。

有些元素的标准溶液和试样中需加入特定的基体改进剂以消除各种干扰，具体要求见表 3。

表 3 各元素的标准溶液和试样中要求的基体改进剂

元素	基体改进剂
Al	试样和校准溶液中均应含 2mlKCl/100ml 溶液 ¹
Ba	试样和校准溶液中均应加入电离抑制剂
Ca	试样和校准溶液中均应含 20mlLaCl ₃ /100ml 溶液 ²
Mg	校准溶液中应含 10mlLaCl ₃ /100ml 溶液 ²
Mo	试样和校准溶液中均应含 2mlAl(NO ₃) ₃ /100ml 溶液 ³
Os	校准溶液中应含 1%(V/V) HNO_3 和 1%(V/V) H_2SO_4
Sb	校准溶液中应含 0.2%(V/V) HNO_3 和 1~2%(V/V)HCl
Sr	校准溶液中应含 10mlLaCl ₃ /KCl/100ml 溶液 ⁴
V	试样和校准溶液中均应含 2mlAl(NO ₃) ₃ /100ml 溶液 ³

注：1、KCl 溶液：称取 95g 氯化钾（KCl）溶解于水中并定容至 1L；

2、LaCl₃ 溶液：称取 29g 氧化镧（La₂O₃）溶解于 250ml 浓 HCl（注意：反应激烈），并用试剂水定容至 500ml；

3、Al(NO₃)₃ 溶液：称取 139g 硝酸铝 Al(NO₃)₃·9H₂O 溶解于 150ml 水中（加热溶解），冷却并定容至 200ml；

4、LaCl₃/KCl 溶液：称取 11.73g 氧化镧（La₂O₃）溶解少量的（大约 50ml）浓 HCl 中（注意：反应激烈），加入 1.91g 氯化钾（KCl），将溶液冷却至室温，用试剂水定容至 100ml。

4 仪器、装置及工作条件

4.1 仪器及装置

4.1.1 原子吸收分光光度计：单道或双道，单光束或双光束仪器具有光栅单色器、光电倍增检测器，可调狭缝，190~800nm 的波长范围，有背景校正装置和数据处理。

4.1.2 燃烧器，以氧化亚氮为助燃气的元素测定需使用高温燃烧器。

4.1.3 单元素空心阴极灯。

4.1.4 各种量程的微量移液器。

4.1.5 玻璃仪器：容量瓶、样品瓶、烧杯等。

4.2 工作条件

不同型号的仪器最佳测试条件不同，可根据厂家的使用说明书自行选择。本方法采用的测量条件如下：

4.2.1 各元素测定时使用的空心阴极灯工作波长见表 1。

4.2.2 燃气：乙炔。

4.2.3 各元素测定时使用的助燃气类型见表 4。

表 4 各元素测定时使用的助燃气类型

助燃气类型	元素
空气	Ag、Cd、Co、Cu、Fe、K、Li、Mg、Mn、Na、Ni、Pb、Sb、Sr、Tl、Zn
氧化亚氮	Al、Ba、Be、Ca、Cr、Mo、Os、Sn、V

4.2.4 各元素测定时使用的火焰类型见表 5。

表 5 各元素测定时使用的火焰类型

火焰类型	元素
富燃	Al、Ba、Be、Cr、Mo、Sn、V
贫燃	Ag、Cd、Co、Cu、Fe、K、Li、Mg、Na、Ni、Pb、Os、Sb、Sr、Tl、Zn
按化学计量	Ca、Mn（略贫燃）

4.2.5 测定时要求背景校正的元素包括：Ag、Be、Cd、Co、Cu、Fe、Mg、Mn、Mo、Ni、Os、Pb、Sb、Sn、Tl、V、Zn。

5 样品的采集、保存和预处理

5.1 所有的采样容器都应预先用洗涤剂、酸和试剂水洗涤，塑料和玻璃容器均可使用。如果要分析极易挥发的硒、锑和砷化合物，要使用特殊容器（如，用于挥发性有机物分析的容器）。

5.2 水样必须用硝酸酸化至 pH 小于 2。

5.3 非水样品应冷藏保存，并尽快分析。

5.4 当分析样品中可溶性砷时，不要求冷藏，但应避光保存，温度不能超过室温。

5.5 为了抑制六价铬的化学活性，样品和提取液分析前均应在 4℃ 下贮存，最长的保存时间为 24h。

5.6 银的标准和样品都应贮于棕色瓶中，并放置在暗处。

6 干扰的消除

6.1 当火焰温度不足以使分子解离时，会由于在火焰中原子受到分子的束缚而使吸收减少，如磷酸盐对 Mg 的干扰。或者当解离出的原子立刻被氧化成化合物时，在此火焰温度下将不能再解离。因此在 Mg、Ca 和 Ba 的测定中，加入 La 可以去除磷酸盐的干扰；在 Mn 的测定中加入 Ca 也能消除 Si 的干扰。这种干扰也可以通过从干扰物质中分离出待测金属来消除。此外，还可利用主要用于提高分析灵敏度的络合剂来消除或减少干扰。

6.2 试样中可溶性固体的含量很高时，会产生类似光散射的非原子吸收干扰。当用背景校正仍无效时，应用非吸收波长校正，并应提取出试样所含有的大量固体物质。

6.3 当火焰温度高到足以导致中性原子失去电子而成为带正电荷的离子时，会发生电离干扰。在标准和试样中都加入超过量的易电离元素如 K、Na、Li 或 Cs，可控制这类干扰。

6.4 试样中共存的某种非测定元素的吸收波长位于待测元素吸收线的带宽时，会发生光谱干扰。由于干扰元素的影响，将使原子吸收信号的测定结果异常高，当多元素灯的其他金属或阴极灯中的金属杂质产生的共振辐射恰在选定的狭缝通带的情况下，也会产生光谱干扰。应采用小的狭缝通带以减少这类干扰。

6.5 试样和标准的粘度差异会改变吸入速率，应引起注意。

6.6 在消解试液中各种金属的稳定性不同，尤其是消解液中仅含 HNO₃（不是同时含 HNO₃ 和 HCl）时，消解液应尽快分析，并且优先分析 Sn、Sb、Mo、Ba 和 Ag。

部分元素测定过程中消除干扰的特殊要求见表 6。

表 6 测定过程消除干扰的特殊要求

元素	消除干扰的特殊要求
Ag	1、标准溶液应贮于棕色瓶中； 2、不能使用盐酸； 3、应检测试样和标准的粘度差异。
Ba	1、必须设定高的灯电流和窄的光谱通带。
Be	1、浓度超过 100ppm 的 Al 会抑制 Be 的吸收，加入 0.1% 的氟化物能有效地消除这一干扰。高浓度的 Mg 和 Si 也产生类似的干扰，须用标准加入法加以克服。
Ca	1、由于所有的环境样品中 Ca 的含量很高，应稀释至方法的线性范围； 2、PO ₄ ³⁻ 、SO ₄ ²⁻ 和 Al 会产生干扰，高浓度的 Mg、Na 和 K 也干扰 Ca 的测定。
Co	1、过量的其它过渡金属会轻微抑制 Co 的信号，应使用基体匹配或标准加入法。
Cr	1、如果样品中的碱金属含量比标准高很多，应当在样品和标准中加入电离抑制剂。
Ni	1、高浓度的 Fe、Co 和 Cr 会造成干扰，应配制相同的基体或使用氧化亚氮作为助燃气。 2、对中—高浓度的 Ni，应该对样品进行稀释或使用 352.4nm 线。
Os	1、标准必须当日配制，且样品制备方法对样品基体的适用性必须经过验证； 2、应检测样品和标准的粘度差异。
Sb	1、当 1000mg/LPb 存在时，在 217.6nm 共振线处产生光谱干扰，应使用 231.1nm 铈线测定； 2、高浓度的 Cu、Ni 会造成干扰，应配制相同的基体或使用氧化亚氮作为助燃气。
Tl	1、不能使用盐酸。
V	1、加入 1000mg/LAl 可控制高浓度的 Al 或 Ti，以及 Bi、Cr、Co、Fe、醋酸、磷酸、表面活性剂、洗涤剂或碱金属的存在造成的干扰。
Zn	1、加入锶（1500mg/L）可消除 Cu 和磷酸盐的干扰。

7 分析步骤

7.1 配制试液，包括金属标准储备液和标准使用液。

7.2 进行干扰的消除和背景校正。

7.3 参照仪器说明书设定仪器最佳工作条件。

7.4 测定标准使用液的吸光度，用浓度及对应的吸光度值绘制标准曲线。

7.5 测定实验样品和质控样品的吸光度或浓度值。

8 结果计算

8.1 火焰原子吸收光谱法进行金属浓度测定，可从校准曲线或者仪器的直读系统得到金属浓度（mg/L）值。

8.2 如果试样进行稀释，则需要用下式计算：

$$\text{试样中的金属 (mg/L)} = A \times \left(\frac{C+B}{C} \right)$$

式中：A——从校准曲线查出的稀释样份中的金属浓度（mg/L）；B——稀释用的酸空白基体（ml）；C——样份体积（ml）。

8.3 对于固体试样，根据湿样重量并用 mg/kg 报告浓度：

$$\text{金属 (mg) / 试样 (kg)} = \left(\frac{A \times V}{W} \right)$$

式中：A——从校准曲线得到的处理后试样中的金属浓度（mg/L）；V——处理后试样的最终体积（ml）；W——试样重量（g）。

9 质量保证和控制

9.1 所有的质控数据应该保留，以便参考或检查。

9.2 每天必须最少用一个试剂空白和三个标准制作一条标准曲线，用至少一个试剂空白和一个浓度位于或接近中间范围的验证标准（由参考物质或另一份标准物质配制）进行检验，验证标准的检验结果必须在真值的 10% 以内，该标准曲线才可使用。

9.3 如果每天分析的样品数多于 10 个，则每做完 10 个试样，要用浓度位于中间范围的标准或验证标准对工作曲线进行验证，检验结果必须在真值的 ±20% 以内，否则要将前 10 个试样重新测定。

9.4 在每批测试试样中，至少应该有一个加标样和一个加标双样。

9.5 当试样基体十分复杂，以致其粘度、表面张力和成分不能用标准准确地匹配时，应使用 9.6 的方法判断是否需要使用标准加入法，标准加入法的相关内容见 9.7。

9.6 干扰试验

9.6.1 稀释试验

在试样中选一个有代表性的试样做逐次稀释以确定是否有干扰存在，试样中分析元素的浓度至少为其检出限的 25 倍。测定未稀释试样的浓度，将试样稀释至少 5 倍（1+4）后再进行分析。如果所有试样的浓度均低于检出限的 10 倍，要做下面所述的加标回收分析。若未稀释试样和稀释了 5 倍的试样的测定结果一致（相差在 10% 以内），则表明不存在干扰，不必采用标准加入法分析。

9.6.2 回收率试验

如果稀释试验的结果不一致，则可能存在基体干扰，需要做加标样品分析以确认稀释试验的结论。

另取一份试样，加入已知量的被测物使其浓度为原有浓度的 2-5 倍。如果所有样品所含的分析物浓度均低于检出限，按检出限的 20 倍加标。分析加标样品并计算回收率，如果回收率低于 85% 或高于 115%，则所有样品均要用标准加入法测定。

9.7 标准加入法

标准加入法是向一份或多份备好的样品溶液中加入已知量的标准。通过增加待测组分，提高或降低分析信号，使其斜率与校准曲线产生偏差。不应加入干扰组分，这样会造成基线漂移。

9.7.1 标准加入技术的最简单形式是单点加入法。取两份相同的样份，每份体积为 V_X 。在第 1 份（称为 A）加入已知体积为 V_S 浓度为 C_S 的标准溶液，在第 2 份（称为 B）中加入相同体积 V_S 的基体溶剂。测量 A 和 B 的吸收信号，并校正非被测元素的信号，则未知的试样浓度 C_X 计算如下：

$$C_X = \frac{S_B \times V_S \times C_S}{(S_A - S_B) \times V_X}$$

式中 S_A 和 S_B 分别是溶液 A 和 B 在校正空白后的吸收信号。应该选择 V_S 和 C_S ，使 S_A 大约是 S_B 平均信号的 2 倍，以避免试样基体的过度稀释。如果使用了分离或浓缩手段，最好一开始就进行加标，使其能够经过制样的整个过程。

9.7.2 通过使用系列标准加入可使结果得到改善。加入一系列含有不同已知浓度的标准后，为了使试样的体积相同，所有试样都要稀释到相同的体积，例如，1 号加标样的浓度应该大约是样品中待测物所产生的吸收的 50%，2 号和 3 号加标样的浓度应该大约是样品中待测物所产生的吸收的 100% 和 150%。测定每份试样的吸收值，以吸收值为纵坐标，以标准的已知浓度为横坐标作图，将曲线外推至零吸收处，其与横坐标的交点即为试样中待测组分的原有浓度。纵坐标左右两侧的横坐标的刻度值相同，大小相反。

9.7.3 标准加入法是十分有效的，但是必须注意以下的制约条件：（1）标准加入的浓度应该在标准曲线的线性范围内，为了得到最好的结果，标准加入法标准曲线的斜率应该与水标准曲线的斜率大体相同。如果斜率明显不同（大于 20%），使用时应该慎重；（2）干扰影响不应该随分析物浓度和试样基体比的变化而变化，并且加入标准应该与被分析物有同样的响应；（3）在测定中必须没有光谱干扰，并能校正非特征背景干扰。

附录 E 固体废物 砷、锑、铋、硒的测定 原子荧光法

Solid wastes – Determination of As, Sb, Bi, Se – Atomic Fluorescence Spectrometry

1 范围

本方法适用于固体废物中砷（As）、锑（Sb）、铋（Bi）和硒（Se）的原子荧光法测定。

本方法对 As、Sb、Bi 的检出限为 0.0001-0.0002mg/L；Se 为 0.0002-0.0005mg/L。

本方法存在的主要干扰元素是高含量的 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Ag^+ 、 Hg^{2+} ，以及形成氢化物元素之间的互相影响等。其他常见的阴阳离子无干扰。

2 原理

在消解处理后的水样加入硫脲，把 As、Sb、Bi 还原成三价，Se 还原成四价。

在酸性介质中加入硼氢化钾溶液，三价 As、Sb、Bi 和四价硒 Se 分别形成砷化氢、锑化氢、铋化氢和硒化氢气体，由载气（氩气）直接导入石英管原子化器中，进而在氩氢火焰中原子化。基态原子受特种空心阴极灯光源的激发，产生原子荧光，通过检测原子荧光的相对强度，利用荧光强度与溶液中的 As、Sb、Bi 和 Se 含量呈正比的关系，计算样品溶液中相应成分的含量。

3 试剂和材料

3.1 硝酸，优级纯。

3.2 高氯酸，优级纯。

3.3 盐酸，优级纯。

3.4 氢氧化钾或氢氧化钠，优级纯。

3.5 0.7%硼氢化钾溶液：称取 7g 硼氢化钾于预先加有 2gKOH 的 200ml 去离子水中，用玻璃棒搅拌至溶解后，用脱脂棉过滤，稀释至 1000ml。此溶液现用现配。

3.6 10%硫脲溶液：称取 10g 硫脲微热溶解于 100ml 去离子水中。

3.7 砷标准贮备溶液：称取 0.1320g 经过 105℃干燥 2h 的优级纯 As_2O_3 ，溶于 5ml 1mol/LNaOH 溶液中，用 1mol/LHCl 中和至酚酞红色褪去，稀释至 1000ml。此溶液 1.00ml 含 0.1mg As。

3.8 砷标准工作溶液：移取砷标准贮备溶液 5.00ml 于 500ml 容量瓶中，以 1mol/LHCl 溶液定容，摇匀。此溶液 1.00ml 含 100 μgAs ，再移取此溶液 10ml 于 100ml 容量瓶中，用 1mol/L HCl 定容，摇匀。此溶液 1.00ml 含 0.10 μgAs 。

3.9 锑标准贮备溶液：称取 0.1197g 经过 105℃干燥 2h 的 Sb_2O_3 溶解于 80mlHCl 中，转入 1000ml 容量瓶中，补加 HCl120ml，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液 1ml 含 0.1mgSb。

3.10 锑标准工作溶液：移取锑标准贮备溶液 5.00ml 于 500ml 容量瓶中，以 1mol/LHCl 溶液定容，摇匀。

此溶液 1.00ml 含 $1.00 \mu\text{g Sb}$ ，再移取此溶液 10ml 于 100ml 容量瓶中，用 1mol/L HCl 溶液定容，摇匀。此溶液 1.00ml 含 $0.10 \mu\text{g Sb}$ 。

3.11 铋标准贮备溶液：称取高纯金属铋 0.1000g 于 250ml 烧杯中，加入 20ml (1+1) HCl，于电热板上低温加热溶解，加入 3ml HClO_4 继续加热至冒白烟，取下冷却后转移入 1000ml 容量瓶中，加入浓 HCl 50ml 后，用去离子水定容。此溶液 1.00ml 含 0.1mg Bi。

3.12 铋标准工作溶液：移取铋标准贮备溶液 5.00ml 于 500ml 容量瓶中，以 1mol/L HCl 溶液定容，摇匀。此溶液 1.00ml 含 $1.00 \mu\text{g Bi}$ 。再移取 10ml 于 100ml 容量瓶中，用 1mol/L HCl 定容，摇匀。此溶液 1.00ml 含 $0.10 \mu\text{g Bi}$ 。

3.13 硒标准贮备溶液：称取 0.1000g 光谱纯硒粉于 100ml 烧杯中，加 10ml HNO_3 ，低温加热溶解后，加 3ml HClO_4 蒸至冒白烟时取下，冷却后用去离子水吹洗杯壁并蒸至刚冒白烟，加水溶解，移入 1000ml 容量瓶中，并稀释至刻度，摇匀。此溶液 1ml 含 0.1mg/L Se。

3.14 硒标准工作溶液：用硒的标准贮备溶液逐级稀释至 1ml 含 $10 \mu\text{g}$ ，1ml 含 $1 \mu\text{g}$ ，1ml 含 $0.10 \mu\text{g Se}$ 的标准工作溶液，并保持 4mol/L HCl 浓度。

4 仪器、装置及工作条件

4.1 仪器及装置

4.1.1 砷、锑、铋、硒高强度空心阴极灯。

4.1.2 原子荧光光谱仪。

4.2 工作条件

原子荧光光谱仪的工作条件见表 1。

表 1 测定条件

元素	灯电流(mA)	负高压(V)	氩气(ml/min)	原子化温度(°C)
砷	40~60	240~260	1000	200
锑	60~80	240~260	1000	200
铋	40~60	250~270	1000	300
硒	90~100	260~280	1000	200

5 样品的采集、保存和预处理

5.1 所有的采样容器都应预先用洗涤剂、酸和试剂水洗涤，塑料和玻璃容器均可使用。如果要分析极易挥发的硒、锑和砷化合物，要使用特殊容器（如用于挥发性有机物分析的容器）。

5.2 水样必须用硝酸酸化至 pH 小于 2。

5.3 非水样品应冷藏保存，并尽快分析。

5.4 当分析样品中可溶性砷时，不要求冷藏，但应避光保存，温度不能超过室温。

6 分析步骤

6.1 样品测定

移取 20ml 清洁的水样或经过预处理的水样于 50ml 烧杯中，加入 3ml HCl，10% 硫脲溶液 2ml，混匀。放置 20min 后，用定量加液器注入 5.0ml 于原子荧光仪的氢化物发生器中，加入 4ml 硼氢化钾溶液，进行测定，或通过蠕动泵进样测定（调整进样和进硼氢化钾溶液流速为 0.5ml/s），但须通过设定程序保证进样量的准确性和一致性，记录相应的相对荧光强度值。从校准曲线上查得测定溶液中 As 或 Sb、Bi、Se 的浓度。

6.2 校准曲线的绘制

用含 As、Sb、Bi 和 Se 0.1 μg/ml 的标准工作溶液制备标准系列，在标准系列中各种金属元素的浓度如表 2 所示。

表 2 标准系列各元素的浓度(μg/L)

元素	标准系列						
As	0.0	1.0	2.0	4.0	8.0	12.0	16.0
Sb	0.0	0.5	1.0	2.0	4.0	6.0	8.0
Bi	0.0	0.5	1.0	2.0	4.0	6.0	8.0
Se	0.0	1.0	2.0	4.0	8.0	12.0	16.0

准确移取相应量的标准工作溶液于 100ml 容量瓶中，加入 12ml HCl、8ml 10% 硫脲溶液，用去离子水定容，摇匀后按样品测定步骤进行操作。记录相应的相对荧光强度，绘制校准曲线。

7 结果计算

由校准曲线查得测定溶液中各元素的浓度，再根据水样的预处理稀释体积进行计算。

$$\text{元素浓度} (\mu\text{g/L}) = \frac{V_1 C}{V_2}$$

式中：C——从校准曲线上查得相应测定元素的浓度(μg/L)；V₁——测量时水样的总体积(ml)；V₂——预处理时移取水样的体积(ml)。

8 注意事项

8.1 分析中所用的玻璃器皿均需用 (1+1) HNO₃ 溶液浸泡 24h，或热 HNO₃ 荡洗后，再用去离子水洗净后方可使用。对于新器皿，应作相应的空白检查后才能使用。

8.2 对所用的每一瓶试剂都应作相应的空白实验，特别是盐酸要仔细检查。配制标准溶液与样品应尽可能使用同一瓶试剂。

8.3 所用的标准系列必须每次配制，与样品在相同条件下测定。

附录 F 固体废物 氟离子、溴酸根、氯离子、亚硝酸根、氰酸根、溴离子、硝酸根、磷酸根、硫酸根的测定 离子色谱法

Solid wastes – Determination of Fluoride, Bromate, Chloride, Nitrite, Cyanate, Bromide, Nitrate, Phosphate and Sulfate– Ion Chromatography

1 范围

本方法适用于固体废物中氟离子 (F^-)、溴酸根 (BrO_3^-)、氯离子 (Cl^-)、亚硝酸根 (NO_2^-)、氰酸根 (CN^-)、溴离子 (Br^-)、硝酸根 (NO_3^-)、磷酸根 (PO_4^{3-})、硫酸根 (SO_4^{2-}) 的离子色谱法测定。

本方法对各种阴离子的检出限见表 1。

表 1 各种阴离子的检出限

阴离子	检出限 ($\mu g/L$)	阴离子	检出限 ($\mu g/L$)
F^-	14.8	BrO_3^-	5
Cl^-	10.8	NO_2^-	12.4
CN^-	20	Br^-	24.2
NO_3^-	21.4	PO_4^{3-}	62.2
SO_4^{2-}	28.8		

2 术语与定义

下列定义适用于本方法。

- 2.1 离子色谱：一种液相色谱，通过离子交换分离离子组分，然后用适当的检测方法检测。
- 2.2 分析柱：在保护柱后连接一支或多支分离柱组成一系列用以分离待测离子的分析系统。系列中所有柱子对分析柱的总容量均有贡献。
- 2.3 保护柱：置于分离柱之前的柱子，用于保护分离柱免收颗粒物或不可逆保留物等杂质的污染。
- 2.4 分离柱：根据待测离子保留特性，在检测前将被检测离子分离的交换柱。
- 2.5 抑制器：在分析柱和检测器之间，安装抑制器来降低淋洗液中离子组分的检测响应，增加被测离子的检测响应，进而提高信噪比。
- 2.6 淋洗液：离子流动相，样品通过交换柱的载体。

3 原理

固体废物中的离子用水提取。而后水溶液中的常见阴离子随碳酸盐淋洗液进入阴离子交换分析柱中（由保护柱和分离柱组成），根据分析柱对不同离子的亲和力不同进行分离，已分离的阴离子流经电解膜抑制器转化成具有高电导率的强酸，而淋洗液则转化成低电导率的弱酸，由电导检测器测量各种离子组分的电导率，以相对保留时间定性被测离子的类型，以峰面积或峰高定量被测离子的含量。

4 试剂和材料

除另有说明外，本方法中所用的试剂均为符合国家标准的优级纯试剂；实验用水的电导率应接近 $0.057\mu\text{S}/\text{cm}$ (25°C) 并经过 $0.22\mu\text{m}$ 微孔膜过滤的水。

4.1 淋洗液，根据所用分析柱，选择适合的淋洗液，参见图 1。

4.1.1 碳酸钠贮备液（碳酸根的浓度为 $1.0\text{mol}/\text{L}$ ），称取 10.6000g 无水碳酸钠，溶于水，并定容到 100ml 容量瓶中。置 4°C 冰箱备用，可使用 6 个月。

4.1.2 碳酸氢钠贮备液（碳酸氢根的浓度为 $1.0\text{mol}/\text{L}$ ），称取 8.4000g 碳酸氢钠，溶于水，并定容到 100ml 容量瓶中。置 4°C 冰箱备用，可使用 6 个月。

4.1.3 淋洗液使用液（ $4.5\text{mmol}/\text{L}$ Na_2CO_3 - $0.8\text{mmol}/\text{L}$ NaHCO_3 ），吸取 4.5ml 碳酸钠贮备液和 0.8ml 碳酸氢钠贮备液，用纯水稀释至 1000ml ，每日新配。

4.2 再生液

根据所用抑制器及其使用方式，选择去离子水为再生液，参见图 1。

4.3 标准贮备液

4.3.1 氟离子标准贮备液（ $1000\text{mg}/\text{L}$ ），称取 2.2100g 氟化钠（优级纯， 105°C 烘干 2h）溶于水中，用水稀释至 1L ，贮于聚丙烯或高密度聚乙烯瓶中， 4°C 冷藏存放。

4.3.2 氯离子标准贮备液（ $1000\text{mg}/\text{L}$ ），称取 1.6484g 氯化钠（优级纯， 105°C 烘干 2h）溶于水中，用水稀释至 1L ，贮于聚丙烯或高密度聚乙烯瓶中， 4°C 冷藏存放。

4.3.3 硫酸根离子标准贮备液（ $1000\text{mg}/\text{L}$ ），称取 1.4787g 无水硫酸钠（优级纯， 105°C 烘干 2h）溶于水中，用水稀释至 1L ，贮于聚丙烯或高密度聚乙烯瓶中， 4°C 冷藏存放。

4.3.4 磷酸根离子标准贮备液（ $1000\text{mg}/\text{L}$ ），称取 1.4324g 磷酸二氢钾（优级纯， 105°C 烘干 2h）溶于水中，用水稀释至 1L ，贮于聚丙烯或高密度聚乙烯瓶中， 4°C 冷藏存放。

4.3.5 硝酸根离子标准贮备液（ $1000\text{mg}/\text{L}$ ），称取 1.3708g 硝酸钠（优级纯， 105°C 烘干 2h）溶于水中，用水稀释至 1L ，贮于聚丙烯或高密度聚乙烯瓶中， 4°C 冷藏存放。

4.3.6 亚硝酸根离子贮备液（ $1000\text{mg}/\text{L}$ ），称取 1.4997g 亚硝酸钠（优级纯，干燥器中干燥 24h）溶于水中，用水稀释至 1L ，贮于聚丙烯或高密度聚乙烯瓶中， 4°C 冷藏存放。

4.3.7 溴离子离子贮备液（ $1000\text{mg}/\text{L}$ ），称取 1.2875g 溴化钠（优级纯，干燥器中干燥 24h）溶于水中，用水稀释至 1L ，贮于聚丙烯或高密度聚乙烯瓶中， 4°C 冷藏存放。

4.3.8 氰酸根离子贮备液（ $1000\text{mg}/\text{L}$ ），称取 1.5957g 氰酸钠（优级纯，干燥器中干燥 24h）溶于水中，用水稀释至 1L ，贮于聚丙烯或高密度聚乙烯瓶中， 4°C 冷藏存放。

4.3.9 溴酸根离子贮备液（ $1000\text{mg}/\text{L}$ ），称取 1.3057g 溴酸钾（优级纯， 105°C 烘干 2h）溶于水中，用水稀释至 1L ，贮于聚丙烯或高密度聚乙烯瓶中， 4°C 冷藏存放。

5 仪器

5.1 离子色谱仪

离子色谱仪由下列部件组成：

5.1.1 淋洗液泵，泵接触水的部件应为非金属材料，这样不会对分析柱造成金属污染。

5.1.2 分析柱，能辨认待测阴离子。

5.1.3 抑制器，电解膜抑制器。

5.1.4 电导检测器，可以进行温度补偿和自动调整量程。

5.1.5 数据处理系统，色谱工作站，用于数据的记录，处理和存储等。

5.2 特殊器皿

5.2.1 容量瓶，聚丙烯材质。

5.2.2 烧杯，聚丙烯材质。

5.2.3 样品瓶，聚丙烯或高密度聚乙烯材质。

5.2.4 尼龙滤膜，0.22 μm 。

5.2.5 OnGuard RP 柱（或 C18 柱）和 OnGuard AgH 柱。

6 样品的采集、保存和预处理

6.1 用聚丙烯或高密度聚乙烯瓶取样，盖上盖子。不要使用玻璃瓶取样，否则易导致离子污染。

6.2 固体废物样品 4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏保存并于 1 月内进行分析。

7 分析步骤

7.1 混合标准工作溶液

7.1.1 中间混合标准溶液的配制：根据待测阴离子种类和各种阴离子的检测灵敏度，准确量取适量所需阴离子标准储备液，用水稀释定容，制备成低毫克/升级（如：10.0mg/L 氟离子，1.0mg/L 溴酸根）混合标准溶液，贮于聚丙烯或高密度聚乙烯瓶中，置于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中存放。

7.1.2 标准工作溶液的配制：准备一个空白，至少三个浓度水平含待测阴离子的标准工作溶液，标准工作溶液应当天配制，标准工作溶液的浓度范围包括被测样品中阴离子浓度。通常以配制标准溶液所用的水为空白，标准溶液中各阴离子浓度分别为 50 $\mu\text{g/L}$ ，100 $\mu\text{g/L}$ ，200 $\mu\text{g/L}$ 或更高。

7.2 样品处理

称取 5g（准确至 0.001g）过 180 μm 筛且有代表性的固体废物于 250ml 烧杯中，加入 80ml 水，超声提取 30min。然后将其全部转移到 100ml 容量瓶中，用水定容。摇匀后，取部分溶液于 3000rpm 速度离心 15min，取上清液。依次经过 0.22 μm 尼龙滤膜和 OnGuard RP 柱（或 C18 柱）将提取液中的固体颗粒和有机物除去，而后进样分析。如果用于进样的溶液中氯离子含量超过 50mg/L，则需要过 OnGuard II AgH 柱将绝大部分氯离子去除。OnGuard II RP 柱（2.5cc）使用前依次用 10ml 甲醇、15ml 水通过，活化 30 min。OnGuard II Ag H 柱（2.5cc）用 15ml 水通过，活化 30 min。

准确量取 50ml 浸出液，依次经过 0.22 μm 尼龙滤膜和 OnGuard RP 柱（或 C18 柱）将提取液中的固

体颗粒和有机物除去，而后进样分析。如果用于进样的溶液中氯离子含量超过 50mg/L，则需要过 OnGuard II AgH 柱将绝大部分氯离子去除。

7.3 仪器的准备

7.3.1 按照仪器使用说明书调试准备仪器，平衡系统至基线平稳。选择合适的分析柱，抑制器及相应的工作条件，参见图 1。

7.3.2 根据分析柱的性能，待测水样中阴离子含量等因素，选择使用大样品环或浓缩柱进样，确定进样体积。

7.4 校正

7.4.1 分析阴离子标准工作溶液，记录谱图上的出峰时间，确定各阴离子的保留时间。

7.4.2 分析空白，标准工作溶液（已知进样体积），以峰高或峰面积为纵坐标，以离子浓度为横坐标，选择合适的回归方式，确定标准工作曲线。

7.4.3 如果空白溶液谱图中有与被测离子保留时间相同的可测峰，外推校正曲线至横坐标，在横坐标上的截距代表空白溶液中该阴离子的浓度。将空白溶液中所含阴离子浓度加入标准工作溶液的浓度中，例如：氯离子标准工作溶液浓度为 10.0μg/L，空白离子浓度为 0.2μg/L，则该标准工作溶液浓度修正为 10.2μg/L。以修正后的标准溶液浓度对峰高或峰面积重新做标准工作曲线。

7.5 样品分析

在与分析标准工作溶液相同的测试条件下，对固体废物提取液以及浸出液进行分析测定，根据被测阴离子的峰高或峰面积由相应的标准工作曲线确定各阴离子浓度。

8 结果计算

固体废物中阴离子含量按式（1）计算

$$X = \frac{(c - c_0) \times V \times f}{m \times 1000} \dots\dots\dots(1)$$

式中：X——试样中阴离子的含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；c——测定用试样液中的阴离子浓度（由回归方程计算出），单位为微克每升（μg/L）；c₀——试剂空白液中阴离子的浓度（由回归方程计算出），单位为微克每升（μg/L）；V——试样溶液体积，单位为毫升（ml）；f——试样液稀释倍数；m——试样的质量，单位为克（g）。计算结果表示到小数点后两位。

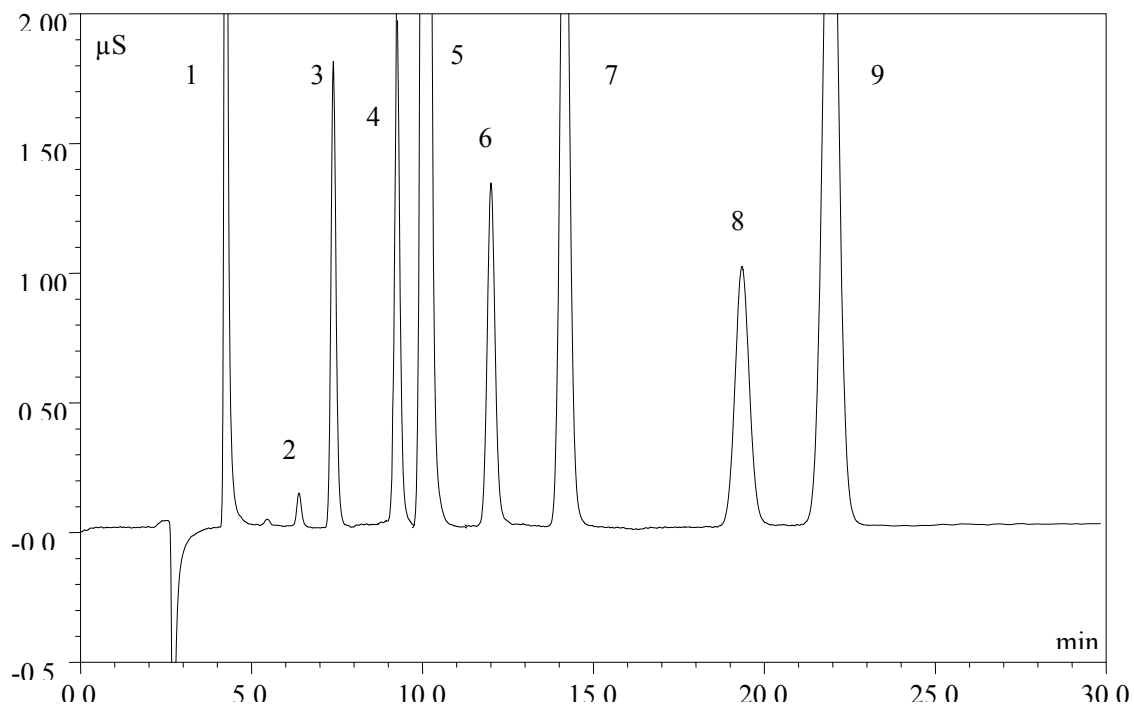


图 1 氟离子等九种阴离子的分离色谱图

1: 氟离子, 2: 溴酸根; 3: 氯离子, 4: 亚硝酸根, 5: 氰酸根; 6: 溴离子, 7: 硝酸根, 8: 磷酸根,
9: 硫酸根

色谱工作条件:

分析柱: IonPac AS23 型分离柱(4mm×250mm)和 IonPac AG23 型保护柱(4mm×50mm)。

淋洗液: 4.5mM Na₂CO₃/0.8mM NaHCO₃ 淋洗液等度淋洗, 流速为 1.0ml/min。

抑制器: Atlas 4mm 阴离子电解膜抑制器或选用性能相当的其他电解膜抑制器, 抑制电流 45mA。

柱箱温度: 30℃。

进样体积: 25 μl。

附录 G 固体废物 氰根离子和硫离子的测定 离子色谱法

Solid wastes – Determination of Cyanide and Sulfide – Ion Chromatography

1 范围

本方法适用于固体废物中氰根离子和硫离子的离子色谱法测定。

本方法对氰根离子和硫离子的检出限为 0.1 $\mu\text{g/L}$ 。

2 术语与定义

下列定义适用于本方法。

- 2.1 离子色谱：一种液相色谱，通过离子交换分离离子组分，然后用适当的检测方法检测。
- 2.2 分析柱：在保护柱后连接一支或多支分离柱组成一系列用以分离待测离子的分析系统。系列中所有柱子对分析柱的总容量均有贡献。
- 2.3 保护柱：置于分离柱之前的柱子，用于保护分离柱免收颗粒物或不可逆保留物等杂质的污染。
- 2.4 分离柱：根据待测离子保留特性，在检测前将被检测离子分离的交换柱。
- 2.5 淋洗液：离子流动相，样品通过交换柱的载体。

3 原理

氰根离子和硫离子在实际样品中一般以络合态存在。加入浓硫酸后，络合的氰根和硫离子会被释放出来，与氢离子结合生成氰化氢和硫化氢。而后二者被强碱性溶液吸收，成为氰化钠和硫化钠。氰化钠和硫化钠进入色谱柱后，和其他阴离子随淋洗液进入阴离子交换分析柱中（由保护柱和分离柱组成），根据分析柱对不同离子的亲和力不同进行分离，具有电化学活性的氰根离子和硫离子被检测，以相对保留时间定性，以峰面积或峰高定量。

4 试剂和材料

除另有说明外，本方法中所用的试剂均为符合国家标准的优级纯试剂；实验用水的电导率应接近 0.057 $\mu\text{S/cm}$ （25 $^{\circ}\text{C}$ ）并经过 0.22 μm 微孔膜过滤的水。

4.1 淋洗液：根据所用分析柱，选择适合的淋洗液，参见图 1。

4.1.1 50% w/w NaOH 浓淋洗液；商品化溶液。

4.1.2 100 mmol/L NaOH/250 mmol/L NaOAc 淋洗液：溶解 20.5g AAA-Direct Certified 无水醋酸钠至 995ml 水中，用 0.2- μm Nylon 过滤器过滤。而后加入 5.24 ml 50% NaOH 于 995ml 醋酸钠溶液中，该溶液配制完毕立即放在 4-5 psi 氮气条件下保存以防止碳酸盐污染。

4.2 氰根离子标准贮备液（10000 mg/L）：称取 0.1885g 氰化钠（优级纯，干燥器中干燥 24h）溶于 10g

250mmol/LNaOH 溶液中，贮于高密度聚乙烯瓶中，4℃冷藏存放。

4.3 硫离子标准贮备液（10000 mg/L）：称取 0.3001g 硫化钠（优级纯，干燥器中干燥 24h）溶于 10g 250mmol/LNaOH 溶液中，贮于高密度聚乙烯瓶中，4℃冷藏存放。

5 仪器

5.1 离子色谱仪

离子色谱仪由下列部件组成：

5.1.1 淋洗液泵，泵接触水的部件应为非金属材料，这样不会对分析柱造成金属污染。

5.1.2 分析柱，能辨认氰根离子和硫离子，并能将氰根离子与硫离子分离。

5.1.3 安培检测器，银工作电极，Ag/AgCl 参比电极，三电位脉冲安培检测。

5.1.4 数据处理系统，色谱工作站，用于数据的记录，处理和存储等。

5.2 特殊器皿

5.2.1 容量瓶，聚丙烯材质。

5.2.2 烧杯，聚丙烯材质。

5.2.3 样品瓶，聚丙烯或高密度聚乙烯材质。

5.2.4 尼龙滤膜，0.2μm。

5.2.5 0.2μm 尼龙滤器。

6 样品的采集、保存和预处理

6.1 用聚丙烯或高密度聚乙烯瓶取样，盖上盖子。不要使用玻璃瓶取样，否则易导致离子污染。

6.2 固体废物样品 4℃冷藏保存并于 1 月内进行分析。

7 分析步骤

7.1 标准工作溶液

7.1.1 中间标准溶液的配制：根据氰根离子/硫离子的检测灵敏度，准确量取适量所需标准储备液，用 250mmol/LNaOH 溶液稀释定容，制备成低毫克/升级标准溶液，贮于聚丙烯或高密度聚乙烯瓶中，置于 4℃冰箱中存放。

7.1.2 标准工作溶液的配制：准备一个空白，至少三个浓度水平氰根离子/硫离子的标准工作溶液，标准工作溶液应当天用 250mmol/LNaOH 溶液配制，标准工作溶液的浓度范围包括被测样品中离子浓度。通常以配制标准溶液所用的 250mmol/LNaOH 溶液为空白，标准溶液中离子浓度分别为 5μg/L，10μg/L，20μg/L 或更高。

7.2 样品处理

称取 5g（准确至 0.001g）过 180μm 筛且有代表性的固体废物于 250ml 烧杯中，加入 80ml 水，超声提取 30min。然后将其全部转移到 100ml 容量瓶中，用水定容。摇匀后，取部分溶液于 3000rpm 速度离心 15min，取上清液。上清液中加入浓硫酸，用蒸馏器进行蒸馏，而后用 1mol/LNaOH 浓碱液吸收。测定溶于水部分的含量。

称取 5g（准确至 0.001g）过 180μm 筛且有代表性的固体废物试样于 250ml 烧瓶中，加入浓硫酸，用蒸馏器进行蒸馏，而后用 1mol/LNaOH 浓碱液吸收。测定固体废物中氰根离子/硫离子的总含量。

准确量取 10ml 浸出液，加入浓硫酸，用蒸馏器进行蒸馏，而后用 1mol/LNaOH 浓碱液吸收。

7.3 仪器的准备

7.3.1 按照仪器使用说明书调试准备仪器，平衡系统至基线平稳。选择合适的分析柱，抑制器及相应的工作条件，参见图 1。

7.3.2 根据分析柱的性能，待测水样中氰酸根离子/硫离子含量等因素，确定进样体积。

7.4 校正

7.4.1 分析氰根离子/硫离子标准工作溶液，记录谱图上的出峰时间，确定保留时间。

7.4.2 分析空白，标准工作溶液（已知进样体积），以峰高或峰面积为纵坐标，以离子浓度为横坐标，选择合适的回归方式，确定标准工作曲线。

7.4.3 如果空白溶液谱图中有与氰根离子/硫离子保留时间相同的可测峰，外推校正曲线至横坐标，在横坐标上的截距代表空白溶液中该离子的浓度。将空白溶液中所含离子浓度加入标准工作溶液的浓度中，例如：氰根离子标准工作溶液浓度为 10.0μg/L，空白离子浓度为 0.2μg/L，则该标准工作溶液浓度修正为 10.2μg/L。以修正后的标准溶液浓度对峰高或峰面积重新做标准工作曲线。

7.5 样品分析

在与分析标准工作溶液相同的测试条件下，对固体废物提取液进行分析测定，根据氰根离子和硫离子的峰高或峰面积由相应的标准工作曲线确定氰酸根离子和硫离子浓度。

8 结果计算

固体废物中氰根离子/硫离子含量按式（1）计算

$$X = \frac{(c - c_0) \times V \times f}{m \times 1000} \dots\dots\dots(1)$$

式中：X——试样中氰根离子/硫离子的含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；c——测定用试样液中的氰根离子/硫离子浓度（由回归方程计算出），单位为微克每升（μg/L）；c₀——试剂空白液中氰根离子/硫离子的浓度（由回归方程计算出），单位为微克每升（μg/L）；V——试样溶液体积，单位为毫升（ml）；f——试样液稀释倍数；m——试样的质量，单位为克（g）。计算结果表示到小数点后两位。

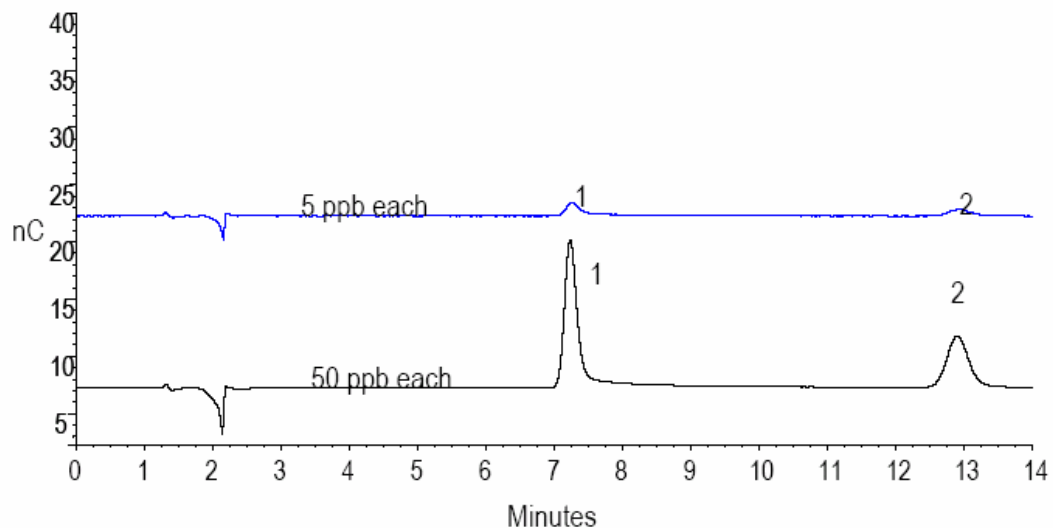


图 1 氰根离子和硫离子分离色谱图

1: 氰根离子; 2: 硫离子

色谱工作条件:

分析柱: IonPac AS7 型分离柱(2mm×250mm)和 IonPac AG7 型保护柱(2mm×50mm)。

淋洗液: 100 mM NaOH/250 mMNaOAc 淋洗液等度淋洗, 流速为 0.25ml/min。

检测器: 安培检测器, 银工作电极 (氧化电位为-0.1V), Ag/AgCl 参比电极, 三电位脉冲安培检测。

柱箱温度: 30℃。

进样体积: 25μl。

附录 H 固体废物 有机氯农药的测定 气相色谱法

Solid wastes – Determination of Organochlorine Pesticides – Gas Chromatography

1 范围

本方法规定了固体和液体基质的提取物中的各种有机氯农药含量的气相色谱(电子捕获检测器)法。适用于此方法的目标物质如下:艾氏剂、 α -六六六、 β -六六六、 γ -六六六、 δ -六六六、乙酯杀螨醇、 α -氯丹、 γ -氯丹、氯丹其他异构体、1,2-二溴-3-氯丙烷、4,4'-DDD、4,4'-DDE、4,4'-DDT、二氯烯丹、狄氏剂、硫丹 I、硫丹 II、硫丹硫酸盐、异狄氏剂、异狄氏醛、异狄氏酮、七氯、环氧七氯、六氯苯、六氯环戊二烯、异艾氏剂、甲氧氯、毒杀芬。

本方法还可以测定下列物质:甲草胺、敌菌丹、地茂散、丙酯杀螨醇、百菌清、氯酞酸二甲酯、二氯萘醌、大克螨、氯唑灵、多氯代萘-1000、多氯代萘-1001、多氯代萘-1013、多氯代萘-1014、多氯代萘-1051、多氯代萘-1099、灭蚁灵、除草醚、五氯硝基苯、氯菊酯、乙滴涕、毒草胺、氯化松节油、反-九氯、氟乐灵。

2 引用标准

下列文件中的条款通过在本方法中被引用而成为本方法的条款,与本方法同效。凡是不注明日期的引用文件,其最新版本适用于本方法。

GB 6682 分析实验室用水规格和实验方法

3 原理

针对特定的基质采用适合的提取技术提取一定体积或者质量的样品(对于液体大概为 1L,对于固体大约为 2-30 g)。然后采用相应的净化技术,净化后的样品使用细内径或大口径熔融石英毛细管柱气相色谱,连接电子捕获检测器(ECD)或者电解电导率检测器(ELCD)每次进样 1 μ l 测定。

4 试剂和材料

- 4.1 除有说明外,本方法中所用的水为 GB/T6682 规定的一级水。
- 4.2 正己烷,色谱纯。
- 4.3 乙醚,色谱纯。
- 4.4 二氯甲烷,色谱纯。
- 4.5 丙酮,色谱纯。
- 4.6 乙酸乙酯,色谱纯。
- 4.7 异辛烷,色谱纯。
- 4.8 甲苯,色谱纯。
- 4.9 标准储备溶液

准确称取 0.0100g 纯的物质配制标准储备溶液。将该样品用异辛烷或者正己烷溶解在 10ml 的容量

瓶中，定容到刻度。 β -六氯环己烷，狄氏剂和其他一些化合物在异辛烷中溶解度不好，可以在溶剂加入少量的丙酮或者甲苯。

4.10 混合标储备溶液

可以用各个标准品的储备溶液配制或者购买经过标定的溶液。

4.11 内标（可选）

对单柱系统，当五氯硝基苯不被认为是样品中的目标成分时，可以用作内标。邻硝基溴苯也可以采用。将其中任何一种配制成 5000mg/L 的溶液，在每 1ml 的样品提取物中添加 10 μ l。

对双柱系统，邻硝基溴苯配制成 5000mg/L 的溶液，在每 1ml 的样品提取物中添加 10 μ l。

5 仪器

5.1 气相色谱仪：配有电子捕获检测器。

5.2 容量瓶：10ml 和 25ml，用于配制标准样品。

6 样品的采集、保存和预处理

6.1 固体基质：250ml 宽口玻璃瓶，有螺纹的 Teflon 盖子，冷却至 4 $^{\circ}$ C 保存。

液体基质：4 个 1 升的琥珀色玻璃瓶，有螺纹的 Teflon 的盖子，在样品中加入 0.75ml 10% 的 NaHSO₄，冷却至 4 $^{\circ}$ C 保存。

6.2 提取物必须保存于 4 $^{\circ}$ C，并于提取 40 天内进行分析。

7 分析步骤

7.1 提取

采用二氯甲烷在 pH 为中性的条件下提取液体样品，可选用附录 U，或者其他合适的技术。固体样品用正己烷-丙酮（1:1）或者二氯甲烷-丙酮（1:1）提取，可选用附录 V（索氏提取）、或者其他合适的提取技术样品处理。

注意：使用正己烷-丙酮（1:1）提取较之二氯甲烷-丙酮（1:1）提取可以减少干扰物的提取量，从而获得较好的信噪比。

一般用基质加标样品测试方法的性能，每一种状态的样品均应当测试目标化合物的回收率和检测限。

7.2 净化

样品净化不是必须的，但是对大多数环境和废物样品均应净化。附录 W（硅酸镁柱净化）可除去脂肪烃、芳香烃和含氮物质。

7.3 气相色谱条件（推荐）

可以使用单柱或者连接到同一进样口的双柱系统。配置单柱时则必须经过另外一根色谱柱，或者另外一种分析方法的分析进行确认。

7.3.1 单柱系统色谱柱：

GB 5085.3—200×

7.3.1.1 小口径色谱柱（应使用两根柱确认化合物，除非采用另外一种确认技术，比如 GC/MS）：

DB-5（30m×0.25 或 0.32mm×1μm）石英毛细管柱或同类产品者。

DB-608 或 SPB-608（30m×0.25mm×1μm）石英毛细管柱或同类产品者。

7.3.1.2 大口径色谱柱（应从下列中挑选两根柱确认化合物，除非采用另外一种确认技术，比如 GC/MS）。

DB-608 或 SPB-608（30m×0.53mm×0.5 或 0.83μm）石英毛细管柱或同类产品者。

DB-1701（30m×0.53mm×1μm）石英毛细管柱或同类产品者。

DB-5 或 SPB-5 或 RTx-5（30m×0.25mm×1.5μm）石英毛细管柱或同类产品者。

如果要求更高的色谱分离度，建议使用小口径柱。小口径柱适合相对比较干净的样品或者已经用本方法建议的净化方法净化了一次或以上的样品。大口径柱（0.53mm ID）适合更加适合基体比较复杂的环境或者废物样品。

7.3.1.3 大口径柱分析土壤和水样基质中目标化合物的平均的保留时间与方法检测限（MDL）；表 2 列出了使用小口径柱分析土壤和水样基质中目标化合物的平均的保留时间与方法检测限。但在实际分析中 MDL 和基质中的干扰有关，因此有可能与表 1、2 中的数据有所差异。

7.3.1.4 用单柱系统时的色谱条件。

7.3.2 双柱系统色谱柱（从下列色谱柱对中挑选其一）

7.3.2.1 A: DB-5, SPB-5, RTx-5（30m×0.25mm×1.5μm）石英毛细管柱或同类产品者。

B: DB-1701（30m×0.53mm×1μm）石英毛细管柱。

7.3.2.2 A: DB-5, SPB-5, RTx-5（30m×0.25mm×0.83μm）石英毛细管柱或同类产品者。

B: DB-1701（30m×0.53mm×1μm）石英毛细管柱或同类产品者。

7.3.2.3 保留时间和与之相对的色谱条件分别参见表 6 和表 7。

7.3.2.4 如毒杀芬或氯化松节油这样的多组分混合物应按照表 7 的色谱条件单个的测定（参见图 4、图 5）。

7.3.2.5 有机氯农药色谱图（参见附图 1、2、3），每个化合物的保留时间参见表 6。

7.3.2.6 对液膜更厚的 DB-5/DB-1701 双柱，色谱条件参见表 8。这样的色谱柱对适于检测多组分混合物的有机氯农药。

7.3.2.7 对液膜更薄的 DB-5/DB-1701 双柱，使用不同的分流器，和较慢的程序升温速率的条件也参见表 7。保留时间参见表 6。在这个条件下大克螨和除草醚的峰形更好。

7.4 样品提取物的气相色谱分析

7.4.1 必须使用建立工作曲线的方法测定样品。

7.4.2 确认样品中各个组分的保留时间均应当落在方法的保留时间窗口中。

7.4.3 进样 2μl，记录进样量到最接近的 0.05μl 记录峰面积。

7.4.4 解谱，将保留时间窗口内的峰尝试性地鉴定为目标化合物。尝试性的鉴定需通过另一根不同固定相的色谱柱，或者另一种不同分析方法，如 GC/MS 确认。

7.4.5 每一个样品分析必须和一条初始工作曲线，一次工作曲线确认（每 12 机时进行一次），以及插入在样品批次中的校准样品点相联系。

7.4.6 校准样品进样后，就可以进样实际样品，最多每隔 20 个样品进样校准标准液（建议每隔 10 个样品进样，以减小因超过质量控制标准以需要重新进样的数量）。分析序列应在样品全部做完，或者质量控制样品不满足质量控制标准时中止。

7.4.7 当信噪比不足 2.5 倍时，定量结果的有效性难以保证。分析人员应参考样品的来源以确认是否需要继续浓缩样品。

7.4.8 GC 系统定性表现的确认：用标准工作曲线样品建立保留时间窗口。

7.4.9 对毒杀芬或者氯化松节油这样的多组分混合物的鉴定是通过和标准品的一系列指纹色谱峰的峰形和保留时间对照进行的。其定量基于样品中峰形和保留时间与标准品一致的特征峰的峰面积，通过外标或者内标法进行。

7.4.10 如果样品的定性定量因为干扰（宽峰，基线隆起或基线不稳）无法进行，可能需要净化样品或者清理色谱柱或者检测器。可以在另一台仪器上平行测定以确认问题归属于样品或者仪器。净化过程参见附录 W。

7.5 多组分混合物（毒杀芬、氯化松节油、氯丹、六氯环己烷和 DDT）的定量

7.5.1 毒杀芬和氯化松节油：毒杀芬是萜烯的氯化产物，氯化松节油是萜烯和蒎烯的氯化产物。对这类化合物的定量时：

7.5.1.1 调整样品体积使毒杀芬的主峰高度为 10-70% 的满标偏转（FSD）。

7.5.1.2 进一个毒杀芬标准品样，其进样量应为实际样品中含量估计值 $\pm 10\text{ng}$ 。

7.5.1.3 使用包含 4-6 个峰的一组毒杀芬的色谱峰进行定量。

7.5.2 对氯丹的定量方法往往和结果数据的用途，以及分析人员对这类化合物的解谱能力有关。下述三种方式：以氯丹原料药计；以总氯丹计和以单个的氯丹组分计。

7.5.2.1 如果气相色谱显示的峰的模式类似于氯丹原料药，可以使用 3-5 个最高峰或者全部峰面积定量。

7.5.2.2 氯丹残余物的气相色谱的峰模式可能不同于氯丹原料药的标准品，因此很难建立起和标准品谱图的对应关系。用和样品出峰大小类似的标准品进样，用总面积和进样量计算校准因子，结果可以用总氯丹的形式给出。

7.5.2.3 第三种方式是用对应标准品分别定量样品中的反-氯丹、顺-氯丹和七氯的含量，给出的结果是每个单独化合物的含量。

7.5.3 六氯环己烷：六氯环己烷原料药是具有特殊气味的黄白色无定型固体，一般由六种异构体和部分七氯和八氯代环己烷组成。样品之间的峰形态可能不同，使用其中四个异构体（ α -、 β -、 γ -、 δ -）分别定量。

7.5.4 DDT：样品应分别使用 4,4'-DDE，4,4'-DDD 和 4,4'-DDT 标准品计算校准因子并定量。

7.6 如果不存在检测限的问题，可以用 GC/MS 方式对单柱或者双柱系统的分析进行确认。

7.6.1 全扫描模式（full scan）要求大约 $10\text{ng}/\mu\text{l}$ 的样品浓度，而选择离子监测（SIM）或者使用离子阱质谱，需要的浓度约为 $1\text{ng}/\mu\text{l}$ 。

7.6.2 GC/MS 用于定量时需使用标准品预先制作工作曲线。

7.6.3 样品中浓度低于 1 ng/μL 的目标化合物不能用 GC/MS 方式确认

7.6.4 GC/MS 确认时，必须使用和 GC-ECD 同一个样品和同一个空白。

7.6.5 如果拟似标准品和内标不被干扰，而且目标物质在提取条件在稳定，可以使用酸性/中性/碱性的提取物和相应的空白用于分析。但是若在酸性/中性/碱性的提取物的分析中没有检测到目标物质，则必须重新分析未经划分的农药提取物。

7.6.6 质量控制样品必须也一并进行 GC/MS 分析，而且必须得到和 GC/ECD 相同的定量结果。

8 计算

使用外标法浓度计算方式如下：

8.1 对溶液样品：

$$\text{浓度} (\mu\text{g/L}) = \frac{(Ax)(Vt)(D)}{(\overline{CF})(Vi)(Vs)}$$

式中：Ax——样品中目标物质峰面积（或者峰高）；Vt——样品浓缩物的总体积（μl）；D——稀释因子，分析前样品或者提取物的稀释倍数，未稀释则为 1，无量纲量； \overline{CF} ——：平均校准因子（Area/ng）；Vi——进样体积（μl）；Vs——被提取的水样体积（ml）；

8.2 对非水溶液的废物样品

$$\text{浓度} (\mu\text{g/kg}) = \frac{(Ax)(Vt)(D)}{(\overline{CF})(Vi)(Ws)}$$

式中：Ax、V、D、 \overline{CF} 、Vi 均与 8.1 中一致。

Ws——被提取的样品质量（g）。

表 1 使用单柱系统大口径柱分析有机氯农药的保留时间

化合物		保留时间(min)	
		DB 608	DB 1701
艾氏剂	Aldrin	11.84	12.50
α-六氯环己烷	α-BHC	8.14	9.46
β-六氯环己烷	β-BHC	9.86	13.58
δ-六氯环己烷	δ-BHC	11.20	14.39
γ-六氯环己烷	γ-BHC (Lindane)	9.52	10.84
α-氯丹	α-Chlordane	15.24	16.48
γ-氯丹	γ-Chlordane	14.63	16.20
4,4'-DDD	4,4'-DDD	18.43	19.56
4,4'-DDE	4,4'-DDE	16.34	16.76
4,4'-DDT	4,4'-DDT	19.48	20.10

狄氏剂	Dieldrin	16.41	17.32
硫丹 I	Endosulfan I	15.25	15.96
硫丹 II	Endosulfan II	18.45	19.72
硫丹硫酸盐	Endosulfan Sulfate	20.21	22.36
异艾氏剂	Endrin	17.80	18.06
异艾氏醛	Endrin aldehyde	19.72	21.18
七氯	Heptachlor	10.66	11.56
环氧七氯	Heptachlor epoxide	13.97	15.03
甲氧氯	Methoxychlor	22.80	22.34
毒杀芬	Toxaphene	MR	MR

MR: 存在多个组分。

GC条件参见表2。

表 2 使用单柱系统, 大口径柱分析有机氯农药的色谱条件

柱1 -DB-608, SPB-608, RTx-35(30m×0.53 mm×0.5或0.83μm)石英毛细管柱或同类产品	
柱2 -DB-1701, (30m×0.53 mm×1μm)石英毛细管柱或同类产品	
柱1和柱2使用相同条件	
载气	氦气
载气流量	5-7ml/min
尾吹气	氩气/甲烷 (P-5或P-10) 或氮气
尾吹气流量	30 ml/min
进样口温度	250°C
检测器温度	290°C
色谱柱温度	150°C保持0.5min, 然后以5°C /min程序升温至270°C保持10min。
柱3 -DB-5(330 m ×0.53 mm×1.5 μm)石英毛细管柱或同类产品。	
载气	氦气
载气流量	6ml/min
尾吹气	氩气/甲烷 (P-5或P-10) 或氮气
尾吹气流量	30ml/min
进样口温度	205°C
检测器温度	290°C
色谱柱温度	140°C保持2min, 然后以10°C/min程序升温至240°C保持5min, 再以5°C/min到265°C, 保持18min。

表 3 使用单柱系统小口径柱分析有机氯农药的保留时间

化合物		保留时间 (min)	
		DB 608	DB 5 _{aa}
艾氏剂	Aldrin	14.51	14.70
α-六氯环己烷	α-BHC	11.43	10.94
β-六氯环己烷	β-BHC	12.59	11.51
δ-六氯环己烷	δ-BHC	13.69	12.20
γ-六氯环己烷	γ-BHC (Lindane)	12.46	11.71
α-氯丹	α-Chlordane	NA	NA

γ-氯丹	γ-Chlordane	17.34	17.02
4,4'-DDD	4,4'-DDD	21.67	20.11
4,4'-DDE	4,4'-DDE	19.09	18.30
4,4'-DDT	4,4'-DDT	23.13	21.84
狄氏剂	Dieldrin	19.67	18.74
硫丹 I	Endosulfan I	18.27	17.62
硫丹 II	Endosulfan II	22.17	20.11
硫丹硫酸盐	Endosulfan sulfate	24.45	21.84
异艾氏剂	Endrin	21.37	19.73
异艾氏醛	Endrin aldehyde	23.78	20.85
七氯	Heptachlor	13.41	13.59
环氧七氯	Heptachlor epoxide	16.62	16.05
甲氧氯	Methoxychlor	28.65	24.43
毒杀芬	Toxaphene	MR	MR

MR: 存在多个组分。

GC条件参见附录4。

表4 使用单柱系统, 小口径柱分析有机氯农药的色谱条件

柱1 - DB-5(30 m×0.25 或0.32mm×1μm)石英毛细管柱或同类产品	
载气	氦气
载气压力	16psi
进样口温度	225°C
检测器温度	300 °C
色谱柱温度	100°C保持 2min, 然后以15°C /min程序升温至160°C, 再以5°C/min升温至270°C。
柱2 - DB-608, SPB-608(30m×0.25 mm×1μm)石英毛细管柱或同类产品	
载气	Nitrogen
载气压力	20 psi
进样口温度	225°C
检测器温度	300°C
色谱柱温度	160°C保持 2min, 然后以5°C/min程序升温至290°C保持1min。

表5 对不同样品定量限估计值(EQL)的比例因子

基质	比例因子
地下水	10
超声提取, 凝胶渗透净化的低浓度土壤样品	670
超声提取, 高浓度土壤或淤泥样品	10,000
非水性混合废物	100,000

可以通过由试剂水为基质的标准添加样品测得的方法检测限(MDL)用下述公式得到实际样品的定量限估计值(EQL)。

定量限估计值(EQL) = 方法检测限(MDL)×比例因子

对非溶液样品以湿重计。

EQL和基质性质非常相关, 因此本表只能作为一个比例因子的说明, 实际样品有可能和预期不符。

表 6 使用双柱系统分析有机氯农药的保留时间

化合物		保留时间 (min)	
		DB-5	DB-1701
1,2-二溴-3-氯丙烷	DBCP	2.14	2.84
六氯环戊二烯	Hexachlorocyclopentadiene	4.49	4.88
氯唑灵	Etridiazole	6.38	8.42
地茂散	Chloroneb	7.46	10.60
六氯苯	Hexachlorobenzene	12.79	14.58
二氯烯丹	Diallate	12.35	15.07
毒草胺	Propachlor	9.96	15.43
氟乐灵	Trifluralin	11.87	16.26
α -六氯环己烷	α -BHC	12.35	17.42
五氯硝基苯	PCNB	14.47	18.20
γ -六氯环己烷(林丹)	γ -BHC (Lindane)	14.14	20.00
七氯	Heptachlor	18.34	21.16
艾氏剂	Aldrin	20.37	22.78
甲草胺	Alachlor	18.58	24.18
百菌清	Chlorothalonil	15.81	24.42
甲草胺	Alachlor	18.58	24.18
β -六氯环己烷	β -BHC	13.80	25.04
异艾氏剂	Isodrin	22.08	25.29
氯酞酸二甲酯	DCPA	21.38	26.11
δ -六氯环己烷	δ -BHC	15.49	26.37
环氧七氯	Heptachlor epoxide	22.83	27.31
硫丹 I	Endosulfan-I	25.00	28.88
γ -氯丹	γ -Chlordane	24.29	29.32
α -氯丹	α -Chlordane	25.25	29.82
反-九氯	<i>trans</i> -Nonachlor	25.58	30.01
	4,4'-DDE	26.80	30.40
狄氏剂	Dieldrin	26.60	31.20
乙滴滴涕	Perthane	28.45	32.18
异艾氏剂	Endrin	27.86	32.44
丙酯杀螨醇	Chloropropylate	28.92	34.14
乙酯杀螨醇	Chlorobenzilate	28.92	34.42
除草醚	Nitrofen	27.86	34.42
	4,4'-DDD	29.32	35.32
硫丹 II	Endosulfan II	28.45	35.51
	4,4'-DDT	31.62	36.30
异艾氏醛	Endrin aldehyde	29.63	38.08
灭蚁灵	Mirex	37.15	38.79
硫丹硫酸盐	Endosulfan sulfate	31.62	40.05
甲氧氯	Methoxychlor	35.33	40.31
敌菌丹	Captafol	32.65	41.42
异艾氏酮	Endrin ketone	33.79	42.26
氯菊酯	Permethrin	41.50	45.81
开蓬	Kepone	31.10	ND
大克螨	Dicofol	35.33	ND
二氯萘醌	Dichlone	15.17	ND

α, α' -二溴间二甲苯	α, α' -Dibromo-m-xylene	9.17	11.51
2-溴代联苯	2-Bromobiphenyl	8.54	12.49

表7 低分离温度，薄液膜的双柱分析系统分析有机氯农药色谱条件

柱1	DB-1701(30m×0.53mm×1.0 μ m)或同类产品
柱2	DB-5(30m×0.53 mm×0.83 μ m)或同类产品
载气	氮气
载气流量	6ml/min
尾吹气	氮气
尾吹气流量	20ml/min
进样口温度	250°C
检测器温度	320°C
色谱柱温度	140°C保持2min，然后以2.8°C/min到270°C，保持1min。

表8 高分离温度，厚液膜的双柱分析系统分析有机氯农药色谱条件

柱1	DB-1701 (30m×0.53mm×1.0 μ m)或同类产品
柱2	DB-5 (30m×0.53mm×1.5 m)或同类产品
载气	氮气
载气流量	6ml/min
尾吹气	氮气
尾吹气流量	20ml/min
进样口温度	250°C
检测器温度	320°C
色谱柱温度	150°C保持0.5min，然后以 12°C /min升温至190°C保持2min，再以4°C/min升温至275°C,保持10min。

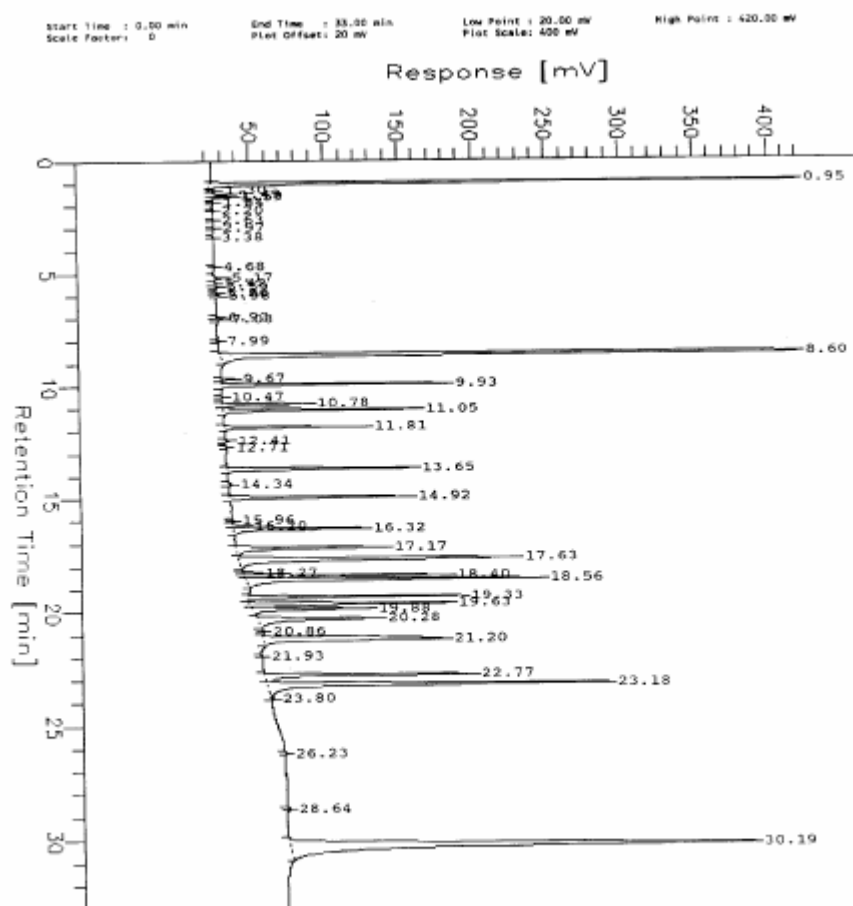


图 1 有机氯农药混标的气相色谱图
 (色谱条件: 参见表 4 柱 1)

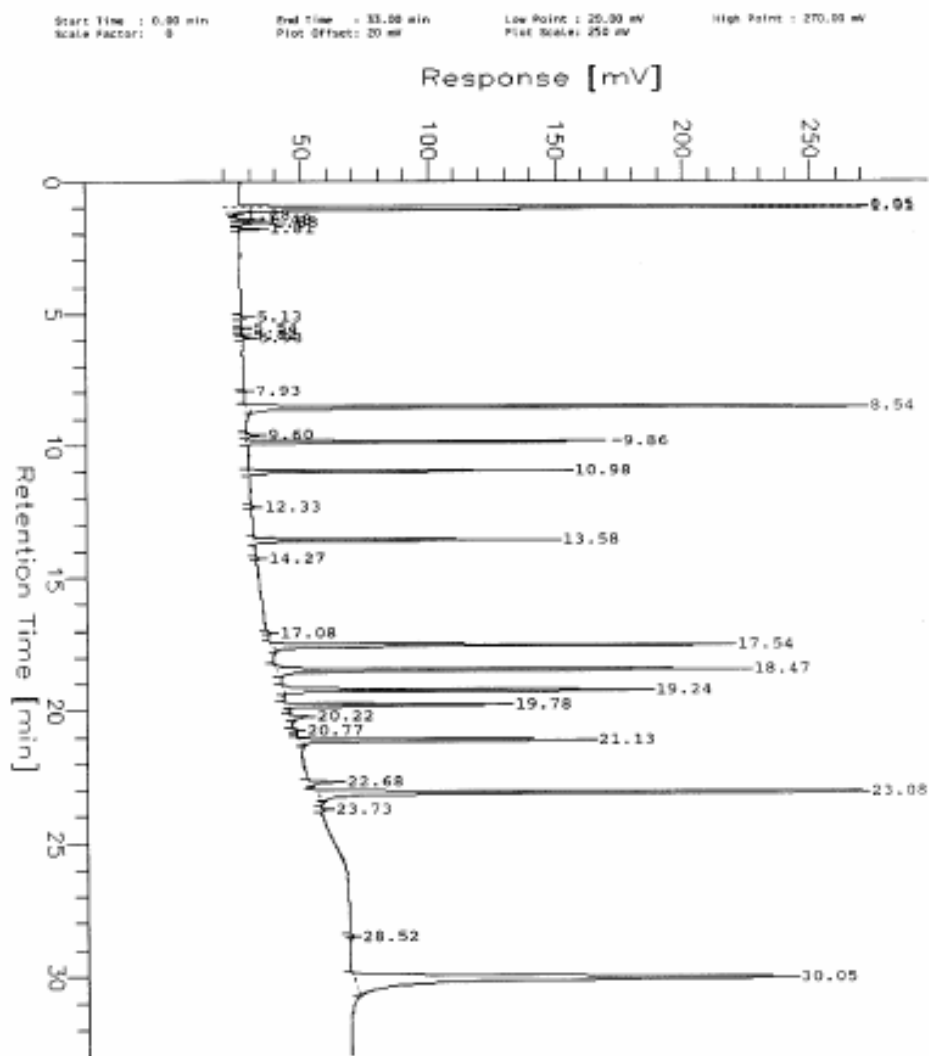


图2 有机氯农药单组分目标物质混合样品A的气相色谱图
(色谱条件: 参见表4柱1)

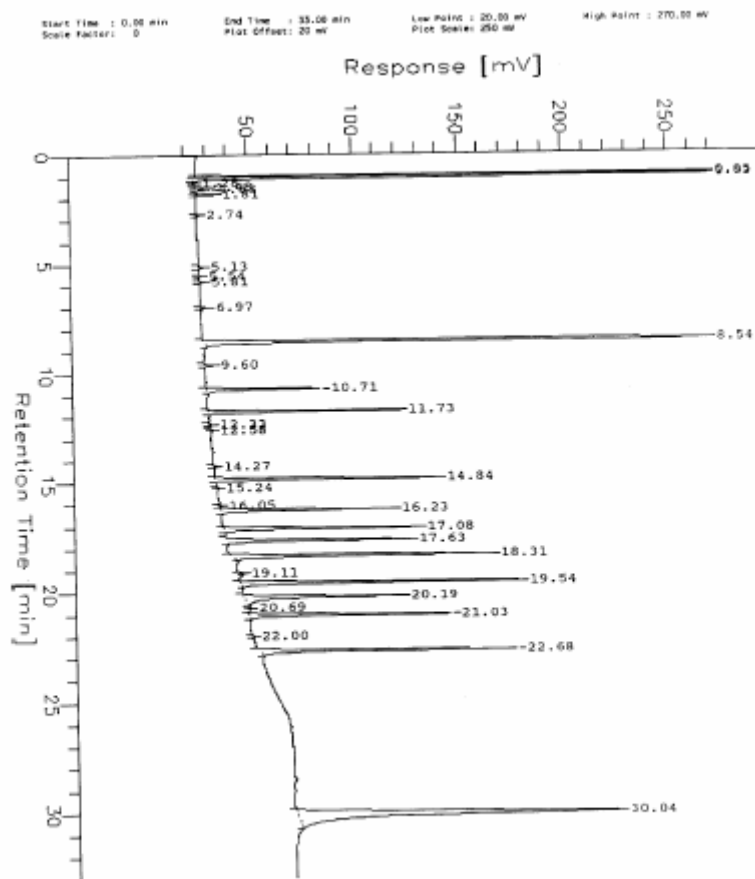


图3 有机氯农药单组分目标物质混合样品B的气相色谱图
 (色谱条件: 参见表4柱1)

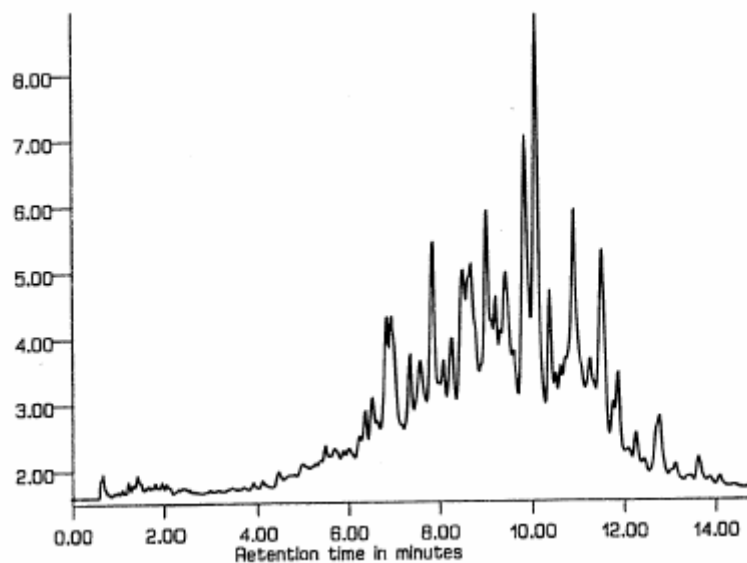


图 4 毒杀芬的气相色谱图

色谱条件:

GC 柱: DB-608, 30 m × 0.53mm 内径

升温程序: 200 °C, 保持 2 分钟, 200 °C 到 290 °C, 6 °C/min

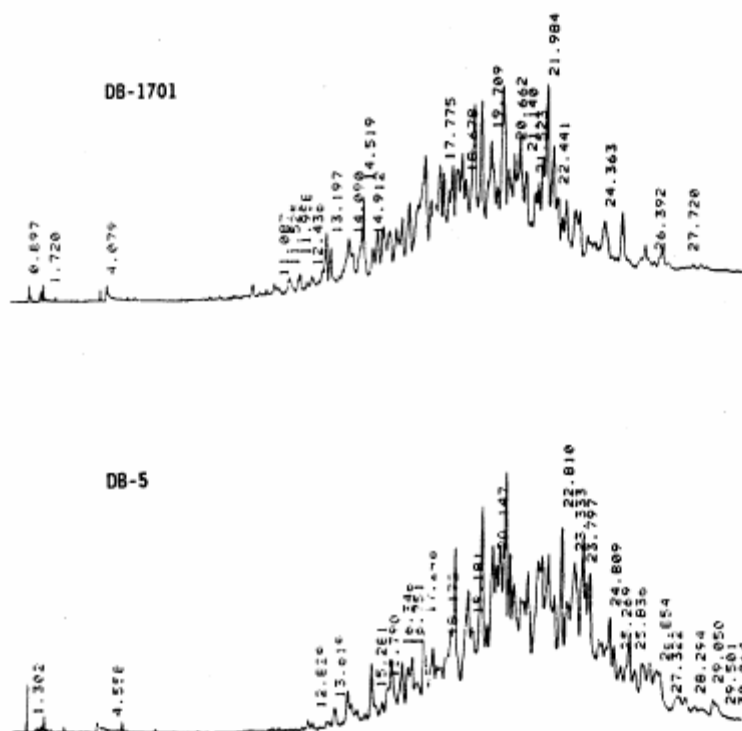


图 5 氯化松节油的气相色谱图

(色谱条件: 参见表 8)

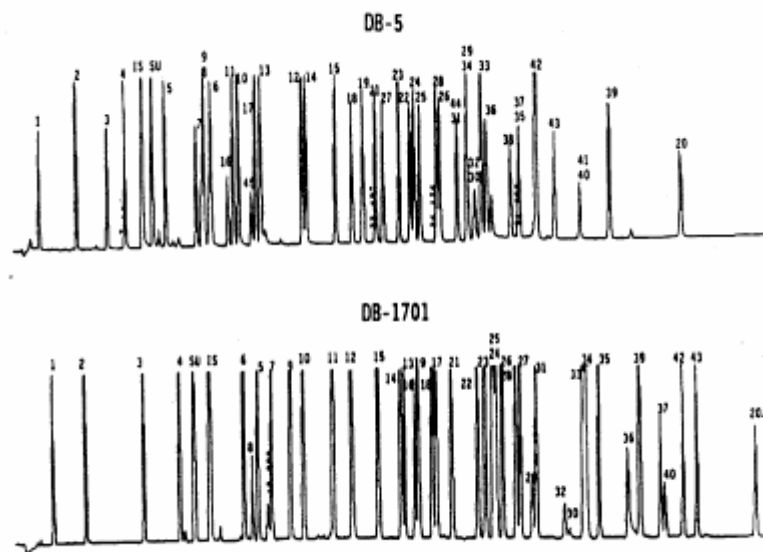


图 6 有机氯农药的气相色谱图

(色谱条件：参见表 7)

附录 I 固体废物 有机磷化合物的测定 气相色谱法

Solid wastes – Determination of Organophosphorus Compounds – Gas Chromatography

1 范围

本方法适用于固体废物中有机磷化合物的气相色谱法测定。采用火焰光度检测器 (FPD)或氮-磷检测器(NPD)的毛细管 GC 可以检测出以下化合物：丙硫特普、甲基谷硫磷、乙基谷硫磷、硫丙磷、三硫磷、毒虫畏、毒死蜱、甲基毒死蜱、蝇毒磷、巴毒磷、内吸磷、S-内吸磷、二嗪农、除线磷、敌敌畏、百治磷、乐果、敌杀磷、乙拌磷、苯硫磷、乙硫磷、灭克磷、伐灭磷、杀螟硫磷、丰索磷、大福松、倍硫磷、对溴磷、马拉硫磷、脱叶亚磷、速灭磷、久效磷、二溴磷、乙基对硫磷、甲基对硫磷、甲拌磷、亚胺硫磷、磷胺、皮蝇磷、乐本松、硫特普、特普、地虫磷、硫磷啉、丙硫磷、三氯磷酸酯、壤虫磷、六甲基磷酰胺、三邻甲苯磷酸酯、阿特拉津、西玛津。

以水和土壤为基质，15-m 柱检测分析物质的方法检出限 (MDLs) 为：0.04~0.8 μg/L(水)，2.0~40.0 mg/kg (土壤)。30-m MDLs 和 EQLs 与 15-m 柱得到类似结果。

15-m 柱体系对于检测乙基-谷硫磷、乙硫磷、亚胺硫磷、特丁磷、伐灭磷、磷胺、毒虫畏、六甲基磷酸三胺、地虫磷、敌杀磷、对溴磷、TOCP 等化合物并不完全有效。使用这个体系，在检测这些或其它的分析物之前，必须确认所有分析物的色谱分辨率：回收率高于 70%，精密度不小于 RSD 的 15%。

2 原理

经过适当的样品制备技术处理样品，用火焰光度计或氮-磷检测器的气相色谱进行多残留程序分析。在酸性和碱性条件下，有机磷酯和硫酯发生水解反应。本方法不适合检测酸或碱分离处理的样品。由于超声提取过程可能破坏分析物质，本方法不适用检测用这种方法处理的样品。

3 试剂和材料

3.1 异辛烷：色谱纯。

3.2 正己烷：色谱纯。

3.3 丙酮：色谱纯。

3.4 四氢呋喃：色谱纯（唯一标准物三嗪）。

3.5 甲基—四—丁基醚：色谱纯（唯一标准物三嗪）。

3.6 标准储备溶液：用纯标准物配制或直接买经过标定的标液。

纯化合物质量精确到 0.0100g。用一定比例的丙酮和正己烷混合液将其溶解并于 10ml 容量瓶稀释定容。西玛津和阿特拉津在正己烷中的溶解度低。如果需要西玛津和阿特拉津的标准液，可以将阿特拉津溶解在甲基-四-丁基醚中，而西玛津可以溶解在丙酮/甲基—四—丁基醚/四氢呋喃（1:3:1）的混合溶液里。

3.7 混合标准储液

这种标准储液可以用单组分储液配制而成。分析人员必须确认单一分析物和通常的氧化产物能溶于色谱体系。对于少于 25 种组分的混合标准储液，分别精确吸取 1000mg/L 的各单组分储液 1ml，加入溶剂，在 25ml 的容量瓶混合定容。

备注：在暗处 4℃ 密封的聚四氟乙烯的容器里储存的标准溶液应该每两个月更换一次或在程序 QC 出现问题时及时更换。对于很容易水解的化学品包括焦磷酸四乙酯、甲基硝基硫磷酯和脱叶亚磷，应该每 30 天进行检查是否还能使用。

3.8 配制至少 5 种不同浓度的校准标准溶液，可以采用异辛烷或正己烷稀释标准储液。其浓度应当与实际样品浓度范围相一致，并在检测器检测范围内呈现线性。有机磷校准标准溶液每一到两个月应该更换一次，或在样品检测或历史数据出现问题时及时更换。实验室希望配制适用于上述易水解标准物的校准标准溶液。

3.9 内标

使用技术分析性好的样品作为内标。内标的使用很复杂，往往收到一些 OP 农药共流出以及检测器对不同化学品不同检测响应值的影响。

3.9.1 当磷原子上接有硫原子时，有机磷化合物 FPD 响应值增加。但硫代磷酸盐作为含不同硫原子的 OP 农药内标物并没有得到确认（例如硫磷酯[P=S]或二硫磷酯[P=S₂]作为[PO₄]的内标）。

3.9.2 如果使用内标，必须选择一种或更多的与待测化合物分析性质相似的内标。必须进一步证实内标的测定不受所用方法或基质的干扰。

3.9.3 当使用 15m 柱时，由于分析物质、方法的干扰以及基质的干扰，内标物可能很难完全溶解。必须进一步证实内标物不受所用方法或基质的干扰。

3.9.4 下面的 NPD 内标物可用于 30m 柱子对。配制 1000mg/L 的 1-溴-2 硝基苯溶液。为了进行掺加，将溶液稀释到 5mg/L。掺加 10μl/ml 的提取剂。所有样品和校准标准物中内标掺加的浓度应该为恒量。由于，1-溴-2-硝基苯不适合作为 FPD 这种小响应值检测器的内标。

4 仪器

4.1 气相色谱仪。

4.2 检测器：

4.2.1 火焰光度检测器（FPD）置于磷检测模式。

4.2.2 氮-磷检测器（NPD）置于磷检测模式时选择性低，但可以用于检测三嗪类除草剂。

4.2.3 卤素检测器(电解传导器或微库仑检测器)：用于毒死蜱，皮蝇磷，蝇毒磷，丙硫磷，壤虫磷，敌敌畏，苯硫磷 二溴磷和乐本松等化合物的检测。

4.2.4 电子捕获检测器：对定量分析不受反相干扰的分析物才能使用 ECD 检测器进行检测。并且这种检测器的灵敏度能够很好的满足其常规限度。

5 样品的采集、保存和预处理

5.1 固体基质：250ml 宽口玻璃瓶，有螺纹的 Teflon 盖子，冷却至 4℃ 保存。

液体基质：4 个 1 升的琥珀色玻璃瓶，有螺纹的 Teflon 的盖子，在样品中加入 0.75ml10%的 NaHSO₄，

GB 5085.3—200×

冷却至 4℃ 保存。

5.2 提取物存放在 4℃ 的冰箱里，并在 40 天内进行分析。

5.3 酸性和碱性条件下，有机磷酸酯会发生水解。用 NaOH 或 H₂SO₄ 将样品调到 pH5-8，收集样品及时进行分析。并记录使用的溶液体积。即使存放于 4℃ 并加入一定量的氯化汞防腐剂，大多数地下水中农药中收集得到的 Ops 的降解周期为 14 天。我们提取收集降解开始 7 天的样品。

6 分析步骤

6.1 提取及清洗：

6.1.1 选择合适的提取过程

一般而言，在 pH 为中性条件下，用二氯甲烷在分液漏斗（附录 U）。固体样品则采用二氯甲烷/丙酮（1:1）使用索氏提取法（附录 V）。而无水和稀释的有机液体样品可以直接进样分析。每种新样品类型用掺杂的样品进行比对确认所选的提取方法。

6.1.2 该方法提取及清洗过程不适于使用 pH 小于 4 或大于 8 的溶液。

6.1.3 如果需要使用上述范围的溶液，样品可以采用硅酸镁载体柱净化（附录 W）。

6.1.4 在进行气相色谱分析前，提取剂可换为正己烷。分析人员要确保提取浓缩物的定量转移。有机磷酸酯最好使用二氯甲烷或正己烷/丙酮混合溶剂转移。

6.1.5 在使用火焰光度检测器或氮-磷检测器时，可以使用二氯甲烷作为进样溶剂。

6.2 气相色谱条件：

6.2.1 用该法检测有机磷酸酯，建议使用四根 0.53-mm ID 毛细管柱。如果有大量有机磷化合物要分析，推荐使用 30m 色谱柱 1（DB-210 或同类型柱子）和色谱柱 2（SPB-608 或同类型柱子）。如果前级色谱分辨率不做要求，也可以使用 15m 柱子。其中它的操作条件列于表 5。而 30m 柱的操作条件则列于表 6。

毛细管柱（0.53mm, 0.32mm, 或 0.25mm ID×15m 或 30m, 依照所要求的分辨率）0.53m ID 柱通常用于大多数环境或废弃物质的分析。双柱、单进样器检测要求柱子等长内径相同。图 1 到图 4 为选择合适长度和直径柱子的相关内容。

色谱柱 1： DB-210 (15m 或 30m× 0.53mm x 1.0μm) 毛细管柱，或同类产品；

色谱柱 2： DB-608, SPB-608, RTx-35(15m 或 30m×0.53mm×0.83μm) 毛细管柱，或同类产品；

色谱柱 3： DB-5, SPB-5, RTx-5(15m 或 30m×0.53mm×1.0μm) 毛细管柱，或同类产品；

色谱柱 4： DB-1, SPB-1, RTx-35(15m 或 30m×0.53mm×1.0μm 或 1.5μm)毛细管柱，或同类产品。

6.2.2 各组色谱柱的保留时间列于表 3 和表 4。

6.3 校准曲线

选择合适的色谱校准曲线方法。采用表 5 和表 6 为分析选用一组色谱柱设置合适的操作参数。

6.4 气相色谱分析

6.4.1 推荐采用 1 μ l 自动进样。如果证实分析物定量精密度 $\leq 10\%$ 的相对标准偏差, 可选大于 2 μ l 的手动进样。如果溶剂量控制在一个极小值, 可采用溶剂冲洗技术。如果使用了内标校正技术, 进样前每毫升样品加入 10 μ l 内标。目标有机磷化合物的色谱谱图见图 1 到图 4。

6.4.2 图 5 和图 6 分别是包含西玛津、阿特拉津、特丁磷及不含这三种物质的色谱谱图 (30m 柱)。

6.5 记录最接近 0.05 μ l 进样量的样品体积及对应峰的大小 (峰面积或峰高)。使用内标校准法或外标校准法, 对于用于校准的化合物, 将色谱中各个物质峰进行定性和定量。

6.5.1 如果色谱峰的检测和鉴定受到干扰, 则需要使用火焰光度检测器或对样品做进一步的净化。在采用任何净化操作之前, 必须处理一系列的校准标准物并建立洗脱方案并检测目标化合物的回收率。经过选择净化程序对试剂空白进行常规处理, 必须证实不存在试剂干扰。

6.5.2 如果响应超出了体系的线性范围, 则稀释提取液并重新进行分析。提取液最好稀释到所有的色谱峰都出现在合适的数值范围内。当色谱峰超出线性范围则峰重叠就不太明显。通过计算机对色谱图谱的再现, 如果确定了线性关系, 操作直到所有的色谱峰都在合适的数值范围内即可。当峰重叠导致峰面积积分出错时, 建议测量色谱峰的峰高。

6.5.3 如果色谱峰的响应信号低于基线噪音信号的 2.5 倍, 则结果的定量分析的有效性就值得怀疑。则需要考虑样品的来源, 确定是否应该对样品进一步浓缩。

6.5.4 如果出现了部分峰重叠或者共流出峰, 需要更换色谱柱或者选用 GC/MS 技术。参见图 1。

表1 以水和土壤为基质使用15-m柱火焰光度检测器的方法检出限

化合物	试剂/水 (3510) ^a (μ g/L)	土壤(3540) ^b (μ g/kg)
甲基谷硫磷 Azinphos-methyl	0.10	5.0
硫丙磷 (硫丙磷) Bolstar (Sulprofos)	0.07	3.5
毒死蜱 Chlorpyrifos	0.07	5.0
蝇毒磷 Coumaphos	0.20	10.0
O-, S-内吸磷 Demeton, -O, -S	0.12	6.0
二嗪农 Diazinon	0.20	10.0
敌敌畏(DDVP) Dichlorvos (DDVP)	0.80	40.0
乐果 Dimethoate	0.26	13.0
乙拌磷 Disulfoton	0.07	3.5
苯硫磷 EPN	0.04	2.0
灭克磷 Ethoprop	0.20	10.0
丰索磷 Fensulfothion	0.08	4.0
倍硫磷 Fenthion	0.08	5.0
马拉硫磷 Malathion	0.11	5.5
脱叶亚磷 Merphos	0.20	10.0
速灭磷 Mevinphos	0.50	25.0
二溴磷 Naled	0.50	25.0
乙基对硫磷 Parathion, ethyl	0.06	3.0
甲基对硫磷 Parathion, methyl	0.12	6.0
甲拌磷 Phorate	0.04	2.0
皮蝇磷 Ronnel	0.07	3.5
硫特普 Sulfotepp	0.07	3.5
特普 TEPPc	0.80	40.0

杀虫畏 Tetrachlorovinphos	0.80	40.0
丙硫磷 Tokuthion (Protothiofos)c	0.07	5.5
壤虫磷 Trichloronatec	0.80	40.0

^a 采用附录 21 的方法提取样品，即分液漏斗液-液分离法。

^b 采用附录22的方法提取样品，即索氏提取法。

^c 这些标准物的纯度并不基于EPA农药和工业化学品库。

表2 不同基质的数量评估限(EQLs)的测定

基质	影响因子
地下水（方法3510）	10 ^b
Soxhlet 和非冲洗的低浓度土壤	10 ^c
非水溶性废弃物	1000 ^c

^a EQL = 方法检出限（见表1）×影响因子（见表2）。对于非水样品，影响因子与湿重有关。样品的EQLs与基质密切相关。因此EQLs的测定可以作为一种参考，但并不是总能得到EQLs值。

^b 增加表1中试剂水MDL的影响因子的倍数。

^c 增加表1中土壤MDL的影响因子的倍数。

表3 采用15-m柱子分析各物质的保留时间

化合物	DB-5	SPB-608	DB-210
特普TEPP	6.44	5.12	10.66
敌敌畏（DDVP）Dichlorvos (DDVP)	9.63	7.91	12.79
速灭磷 Mevinphos	14.18	12.88	18.44
O-, S-内吸磷 Demeton, -O and -S	18.31	15.90	17.24
灭克磷 Ethoprop	18.62	16.48	18.67
二溴磷 Naled	19.01	17.40	19.35
甲拌磷 Phorate	19.94	17.52	18.19
单氯磷 Monochrotophos	20.04	20.11	31.42
硫特普 Sulfotepp	20.11	18.02	19.58
乐果 Dimethoate	20.64	20.18	27.96
乙拌磷 Disulfoton	23.71	19.96	20.66
二嗪农 Diazinon	24.27	20.02	19.68
脱叶亚磷 Merphos	26.82	21.73	32.44
皮蝇磷 Ronnel	29.23	22.98	23.19
毒死蜱 Chlorpyrifos	31.17	26.88	25.18
马拉硫磷 Malathion	31.72	28.78	32.58
甲基对硫磷 Parathion, methyl	31.84	23.71	32.17
乙基对硫磷 Parathion, ethyl	31.85	27.62	33.39
壤虫磷 Trichloronate	32.19	28.41	29.95
杀虫畏 Tetrachlorovinphos	34.65	32.99	33.68
丙硫磷 Tokuthion (Protothiofos)	34.67	24.58	39.91
丰索磷 Fensulfothion	35.85	35.20	36.80
硫丙磷 Bolstar (Sulprofos)	36.34	35.08	37.55
伐灭磷 Famphur*	36.40	36.93	37.86
苯硫磷 EPN	37.80	36.71	36.74
谷硫磷 Azinphos-methyl	38.34	38.04	37.24
倍硫磷 Fenthion	38.83	29.45	28.86

蝇毒磷 Coumaphos	39.83	38.87	39.47
---------------	-------	-------	-------

* 方法对伐灭磷并不完全有效。

初始温度	130℃	50℃	50℃
初始时间	3 分钟	1分钟	1分钟
程序1 速率	5℃/min	5℃/min	5℃/min
程序1 最终温度	180℃	140℃	140℃
程序1 保持时间	10 分钟	10 分钟	10 分钟
程序2 速率	2℃/min	10℃/min	10℃/min
程序2 最终温度	250℃	240℃	240℃
程序2 保持时间	15 分钟	10 分钟	10 分钟

表4 采用30-m柱子分析各物质的保留时间a

化合物	RT (min)			
	DB-5	DB-210	DB-608	DB-1
三甲基磷酸盐 Trimethylphosphate	b	2.36		
敌敌畏 (DDVP) Dichlorvos (DDVP)	7.45	6.99	6.56	10.43
六甲基磷酰胺 Hexamethylphosphoramide	b	7.97		
三氯磷酸酯 Trichlorfon	11.22	11.63	12.69	
特普 TEPP	b	13.82		
硫磷嗪 Thionazin	12.32	24.71		
速灭磷 Mevinphos	12.20	10.82	11.85	14.45
灭克磷 Ethoprop	12.57	15.29	18.69	18.52
二嗪农 Diazinon	13.23	18.60	24.03	21.87
硫特普 Sulfotepp	13.39	16.32	20.04	19.60
特丁磷 Terbufos	13.69	18.23	22.97	
三-邻-甲基磷酸盐 Tri-o-cresyl phosphate	13.69	18.23		
二溴磷 Naled	14.18	15.85	18.92	18.78
甲拌磷 Phorate	12.27	16.57	20.12	19.65
大福松 Fonophos	14.44	18.38		
乙拌磷 Disulfoton	14.74	18.84	23.89	21.73
脱叶亚磷 Merphos	14.89	23.22		26.23
氧化脱叶亚磷 Oxidized Merphos	20.25	24.87	35.16	
除线磷 Dichlorofenthion	15.55	20.09	26.11	
甲基毒死蜱 Chlorpyrifos, methyl	15.94	20.45	26.29	
皮蝇磷 Ronnel	16.30	21.01	27.33	23.67
毒死蜱 Chlorpyrifos	17.06	22.22	29.48	24.85
壤虫磷 Trichloronate	17.29	22.73	30.44	
丙硫特普 Aspon	17.29	21.98		
倍硫磷 Fenthion	17.87	22.11	29.14	24.63
S-内吸磷 Demeton-S	11.10	14.86	21.40	20.18
O-内吸磷 Demeton-O	15.57	17.21	17.70	
久效磷 Monocrotophosc	19.08	15.98	19.62	19.3
乐果 Dimethoate	18.11	17.21	20.59	19.87
丙硫磷 Tokuthion	19.29	24.77	33.30	27.63
马拉硫磷 Malathion	19.83	21.75	28.87	24.57
甲基对硫磷 Parathion, methyl	20.15	20.45	25.98	22.97
杀螟松 Fenithrothion	20.63	21.42		

毒虫畏 Chlorfenvinphos	21.07	23.66	32.05	
乙基对硫磷 Parathion, ethyl	21.38	22.22	29.29	24.82
硫丙磷 Bolstar	22.09	27.57	38.10	29.53
乐本松 Stirophos	22.06	24.63	33.40	26.90
乙硫磷 Ethion	22.55	27.12	37.61	
磷胺 Phosphamidon	22.77	20.09	25.88	
丁烯磷 Crotoxypfos	22.77	23.85	32.65	
对溴磷 Leptophos	24.62	31.32	44.32	
丰索磷 Fensulfothion	27.54	26.76	36.58	28.58
苯硫磷 EPN	27.58	29.99	41.94	31.60
亚胺硫磷 Phosmet	27.89	29.89	41.24	
甲基谷硫磷 Azinphos-methyl	28.70	31.25	43.33	32.33
乙基谷硫磷 Azinphos-ethyl	29.27	32.36	45.55	
伐灭磷 Famphur	29.41	27.79	38.24	
蝇毒磷 Coumaphos	33.22	33.64	48.02	34.82
阿特拉津 Atrazine	13.98	17.63		
西玛津 Simazine	13.85	17.41		
特丁磷 Carbophenothion	22.14	27.92		
敌杀磷 Dioxathion	d	d	22.24	
甲基三硫磷 Trithion methyl			36.62	
百治磷 Dicrotophos			19.33	
内标 Internal Standard				
1-溴-2-硝基苯 1-Bromo-2-nitrobenzene	8.11	9.07		
拟似标准品 Surrogates				
三丁基磷酸盐 Tributyl phosphate			11.1	
三苯基磷酸盐 Triphenyl phosphate			33.4	
4-氯-3-硝基三氟甲苯				
4-Cl-3-nitrobenzotrifluoride	5.73	5.40		

^a GC 工作条件如下:

DB-5和DB-210: 30m x 0.53m, DB-5 (1.50 μ m)和DB-210 (1.0 μ m) 都连接到适压Y-型分离器进口。温度程序: 从120 $^{\circ}$ C (保持3分钟) 以5 $^{\circ}$ C/min 到270 $^{\circ}$ C (保持10分钟); 进样器温度: 250 $^{\circ}$ C; 检测器温度: 300 $^{\circ}$ C; 凹槽温度: 400 $^{\circ}$ C; 电压偏差 4.0; 氢气压力20psi; 氦气流速6 ml/min; 氦气混合气 20ml/min。
DB-608: 30m x 0.53m, DB-608 (1.50 μ m)连接到0.25-in 的填充柱进口。温度程序: 从110 $^{\circ}$ C (保持0.5分钟) 以5 $^{\circ}$ C/min 到250 $^{\circ}$ C (保持4分钟); 进样器温度: 250 $^{\circ}$ C; 氦气流速5 ml/min; 火焰光度检测器。
DB-1: 30m x 0.32m ID柱, DB-1 (0.25 μ m)采用分流/不分流, 其柱头压位10psi, 分离管45sec关闭, 进样器温度: 250 $^{\circ}$ C; 温度程序: 从50 $^{\circ}$ C (保持1分钟) 以6 $^{\circ}$ C/min 到280 $^{\circ}$ C (保持2分钟); 在35-550amu 质量检测器全面扫描。

^b 进样量为20ng时没有检测到信号。

^c 进样量增加保留时间增长 (Hatcher et. al. 观察到漂移超过30秒)。

^d 显示为多峰; 因此, 在混合物中并不包含。

表5 采用分液漏斗提取的27种有机磷的回收率

化合物	回收率		
	低	中	高
甲基谷硫磷 Azinphos methyl	126	143 + 8	101
硫丙磷 Bolstar	134	141 + 8	101
毒死蜱Chlorpyrifos	7	89 + 6	86
蝇毒磷 Coumaphos	103	90 + 6	96
内吸磷Demeton	33	67 + 11	74
二嗪农 Diazinon	136	121 + 9.5	82
敌敌畏Dichlorvos	80	79 + 11	72
乐果Dimethoate	NR	47 + 3	101
乙拌磷Disulfoton	48	92 + 7	84
苯硫磷 EPN	113	125 + 9	97
灭克磷Ethoprop	82	90 + 6	80
丰索磷Fensulfonthon	84	82 + 12	96
倍硫磷Fenthion	NR	48 + 10	89
马拉硫磷Malathion	127	92 + 6	86
脱叶亚磷Merphos	NR	79	81
速灭磷Mevinphos	NR	NR	55
久效磷Monocrotophos	NR	18 + 4	NR
二溴磷Naled	NR	NR	NR
乙基对硫磷Parathion, ethyl	101	94 + 5	86
甲基对硫磷Parathion, methyl	NR	46 + 4	44
甲拌磷Phorate	94	77 + 6	73
皮蝇磷Ronnell	67	97 + 5	87
硫特普Sulfotep	87	85 + 4	83
焦磷酸四乙酯TEPP	96	55 + 72	63
杀虫畏Tetrachlorvinphos	79	90 + 7	80
丙硫磷Tokuthion	NR	45 + 3	90
三氯酯 (Trichloroate) Trichloroate	NR	35	94

NR = 没记录

表6 采用液-液分离方法提取的27种有机磷的回收率

化合物	回收率		
	低	中	高
保棉磷 (Azinphos methyl)	NR	129	122
硫丙磷 Bolstar	NR	126	128
毒死蜱 Chlorpyrifos	13	82 + 4	88
蝇毒磷 Coumaphos	94	79 + 1	89
内吸磷 Demeton	38	23 + 3	41
二嗪农 Diazinon	NR	128 + 37	118
敌敌畏 Dichlorvos	81	32 + 1	74
乐果Dimethoate	NR	10 + 8	102
乙拌磷Disulfoton	94	69 + 5	81
苯硫磷EPN	NR	104 + 18	119
灭克磷Ethoprop	39	76 + 2	83
伐灭磷Famphur	--	63 + 15	--
丰索磷Fensulfonthon	90	67 + 26	90

倍硫磷Fenthion	8	32 + 2	86
马拉硫磷Malathion	105	87 + 4	86
脱叶亚磷Merphos	NR	80	79
速灭磷Mevinphos	NR	87	49
久效磷Monocrotophos	NR	30	1
二溴磷Naled	NR	NR	74
乙基对硫磷Parathion, ethyl	106	81 + 1	87
甲基对硫磷Parathion, methyl	NR	50 + 30	43
甲拌磷Phorate	84	63 + 3	74
皮蝇磷Ronnell	82	83 + 7	89
硫特普Sulfotep	40	77 + 1	85
特普TEPP	39	18 + 7	70
杀虫畏Tetrachlorvinphos	56	70 + 14	83
丙硫磷Tokuthion	132	32 + 14	90
三氯酯 (Trichloroate) Trichloroate	NR	NR	21

NR = 没记录

表7 采用SOXHLET提取法提取的27种有机磷的回收率

化合物	回收率		
	低	中	高
甲基谷硫磷 Azinphos methyl	156	110 + 6	87
硫丙磷 Bolstar	102	103 + 15	79
毒死蜱Chlorpyrifos	NR	66 + 17	79
蝇毒磷Coumaphos	93	89 + 11	90
内吸磷 Demeton	169	64 + 6	75
二嗪农Diazinon	87	96 + 3	75
敌敌畏 Dichlorvos	84	39 + 21	71
乐果Dimethoate	NR	48 + 7	98
乙拌磷Disulfoton	78	78 + 6	76
苯硫磷 EPN	114	93 + 8	82
灭克磷Ethoprop	65	70 + 7	75
丰索磷Fensulfonthion	72	81 + 18	111
倍硫磷Fenthion	NR	43 + 7	89
马拉硫磷Malathion	100	81 + 8	81
脱叶亚磷Merphos	62	53	60
速灭磷Mevinphos	NR	71	63
久效磷Monocrotophos	NR	NR	NR
二溴磷Naled	NR	48	NR
乙基对硫磷Parathion, ethyl	75	80 + 8	80
甲基对硫磷Parathion, methyl	NR	41 + 3	28
甲拌磷Phorate	75	77 + 6	78
皮蝇磷Ronnell	NR	83 + 12	79
硫特普Sulfotep	67	72 + 8	78
特普TEPP	36	34 + 33	63
杀虫畏Tetrachlorvinphos	50	81 + 7	83
丙硫磷三氯酯 (Trichloroate) Tokuthion	NR	40 + 6	89

三氯酯 (Trichloroate) Trichloroate	56	53	53
---------------------------------	----	----	----

NR = 没记录

表8 15-m柱的参考工作条件

色谱柱 1 和 2 (DB-210 和 SPB-608 or 其同类产品)	
载气流速 (He)	5 ml/min
初始温度	50°C, 保持 1分钟
温度程序	50°C 到140°C at 5°C/min, 140°C保持10 分钟, 140°C 到240°C at 10°C/min, 240°C保持 10 分钟(或保证足够时间将最后的化合物冲洗干净)
色谱柱 3 (DB-5 or 同类产品)	
载气流速 (He)	5 ml/min
初始温度	130°C, 保持 3 分钟
温度程序	130°C, 到 180°C at 5°C/min, 180°C保持10 分钟, 180°C到 250°C at 2°C/min, 保持15 分钟 (或保证足够时间将最后的化合物冲洗干净)

表9 30-m柱的参考工作条件

色谱柱1
型号: DB-210
尺寸: 30-m×0.53-mm ID
膜厚 (μm): 1.0
色谱柱2:
型号: DB-5
尺寸: 30-m×0.53-mm ID
膜厚 (μm): 1.5
载气流速 (ml/min): 6 (Helium)
混合气流速 (ml/min): 20 (Helium)
温度程序: 120°C (3保持-min) to 270°C (保持10-min) at 5°C/min
进样器温度: 250°C
检测器温度: 300°C
进样量: 2 μl
溶剂: 正己烷
进样器型号: 火焰气雾器
检测器型号: 双 NPD
极差: 1
衰变: 64
分流器型号: Y型或T型
数据系统: 积分
氢压: 20 psi
凹槽温度: 400 °C
电压偏差: 4

表10 农药的离子质量和特征离子质量

化合物名称	离子质量	特征离子
-------	------	------

甲基谷硫磷 Azinphos-methyl	160	77,132
硫丙磷 Bolstar (Sulprofos)	156	140,143,113,33
毒死蜱 Chlorpyrifos	197	97,199,125,314
蝇毒磷 Coumaphos	109	97,226,362,21
内吸磷-S Demeton-S	88	60,114,170
二嗪农 Diazinon	137	179,152,93,199,304
敌敌畏 (DDVP) Dichlorvos (DDVP)	109	79,185,145
乐果Dimethoate	87	93,125,58,143
乙拌磷Disulfoton	88	89,60,61,97,142
苯硫磷 EPN	157	169,141,63,185
灭克磷 Ethoprop	158	43,97,41,126
丰索磷 Fensulfothion	293	97,125,141,109,308
倍硫磷Fenthion	278	125,109,93,169
马拉硫磷Malathion	173	125,127,93,158
脱叶亚磷 Merphos	209	57,153,41,298
速灭磷 Mevinphos	127	109,67,192
久效磷 Monocrotophos	127	67,97,192,109
二溴磷 Naled	109	145,147,79
乙基对硫磷Parathion, ethy	1291	97,109,139,155
甲基对硫磷Parathion, methyl	109	125,263,79
甲拌磷Phorate	75	121,97,47,260
皮蝇磷 Ronnel	285	125,287,79,109
乐本松 Stirophos	109	329,331,79
硫特普 Sulfotepp	322	97,65,93,121,202
特普TEPP	99	155,127,81,109
丙硫磷Tokuthion	113	43,162,267,309

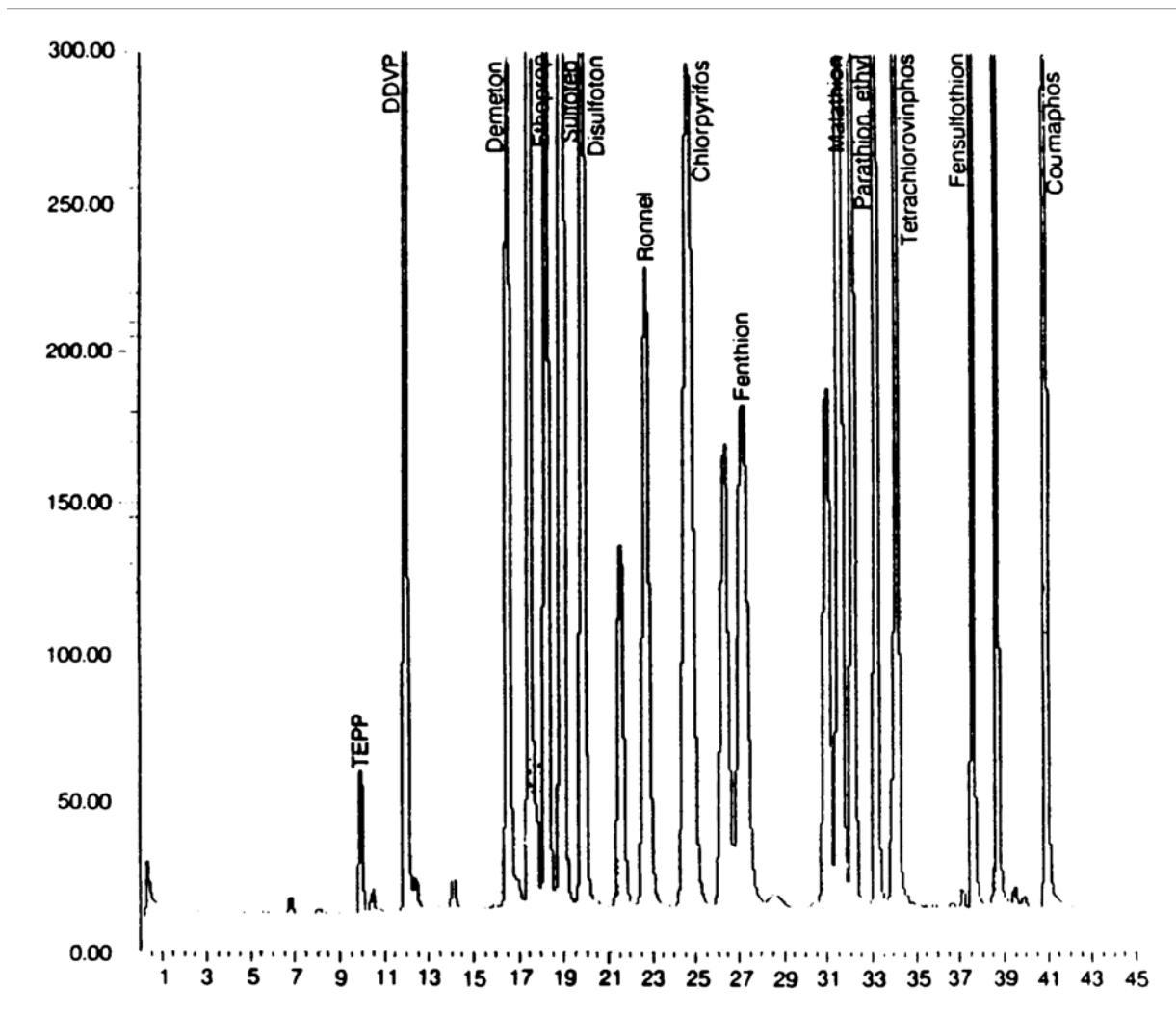


图1 用15-mDB-210火焰光度检测的目标有机磷化合物的色谱谱图

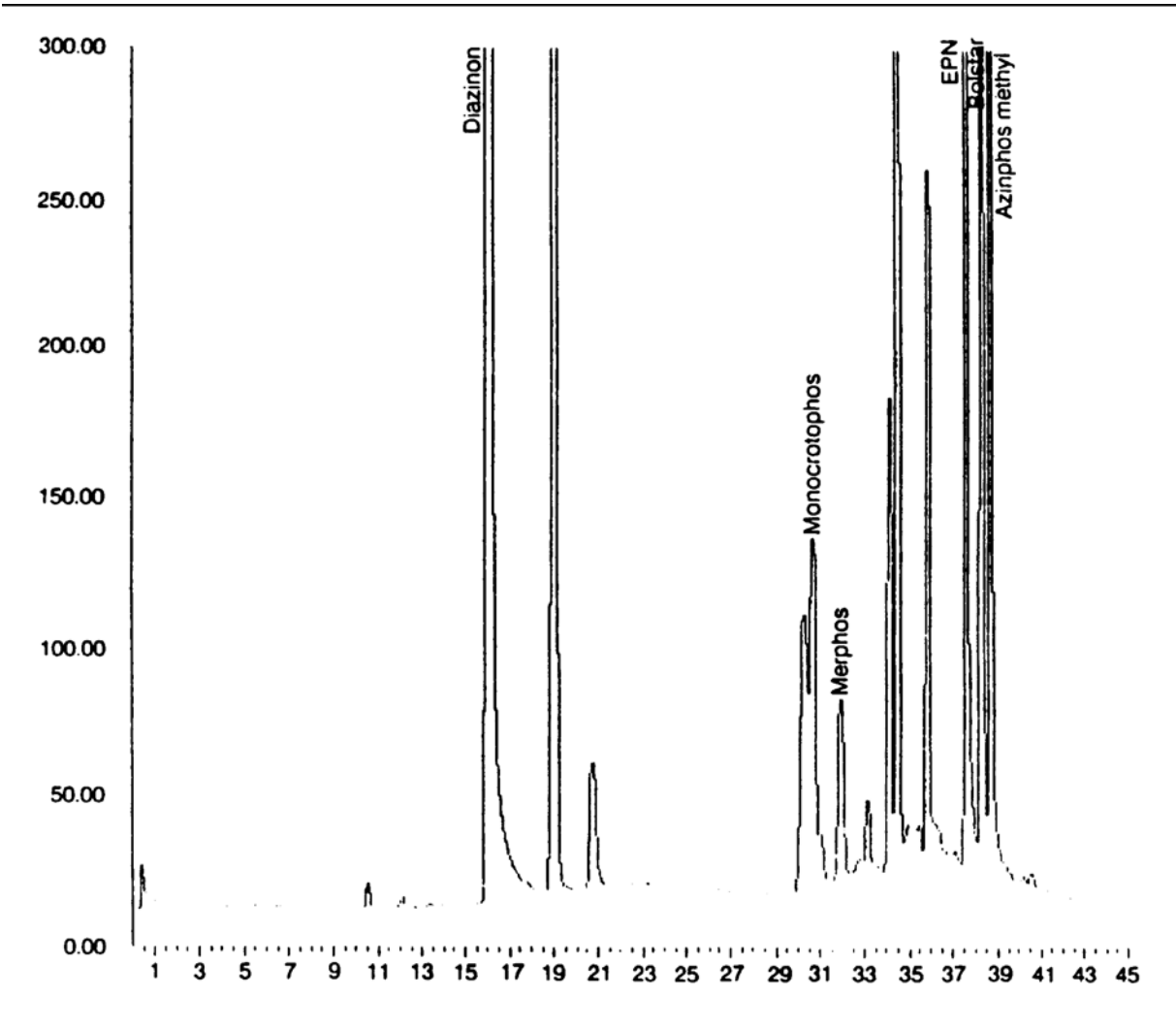


图2 用15-mDB-210火焰光度检测的目标有机磷化合物的色谱谱图

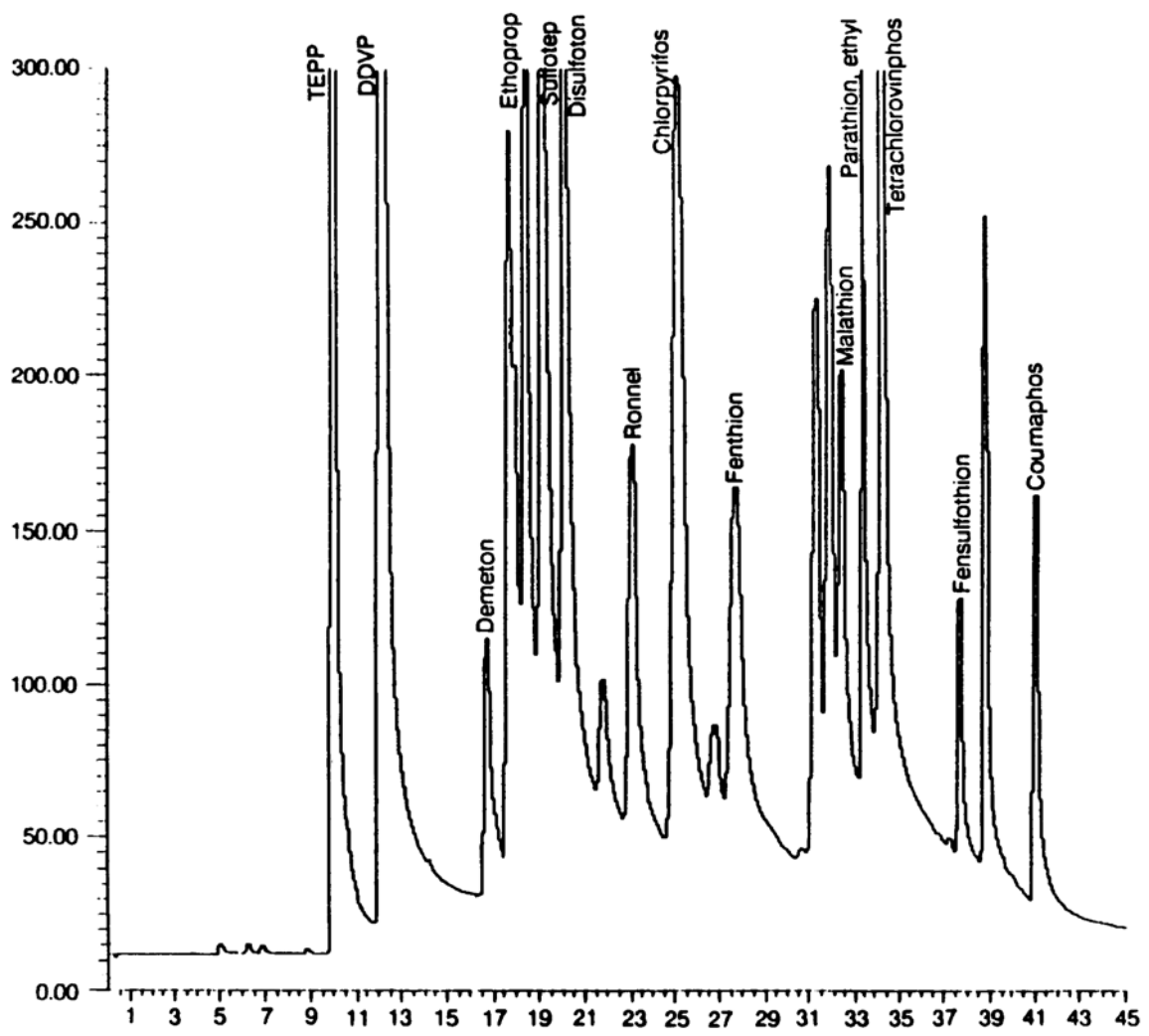


图 3 用 15-mDB-210 火焰光度检测的目标有机磷化合物的色谱谱图

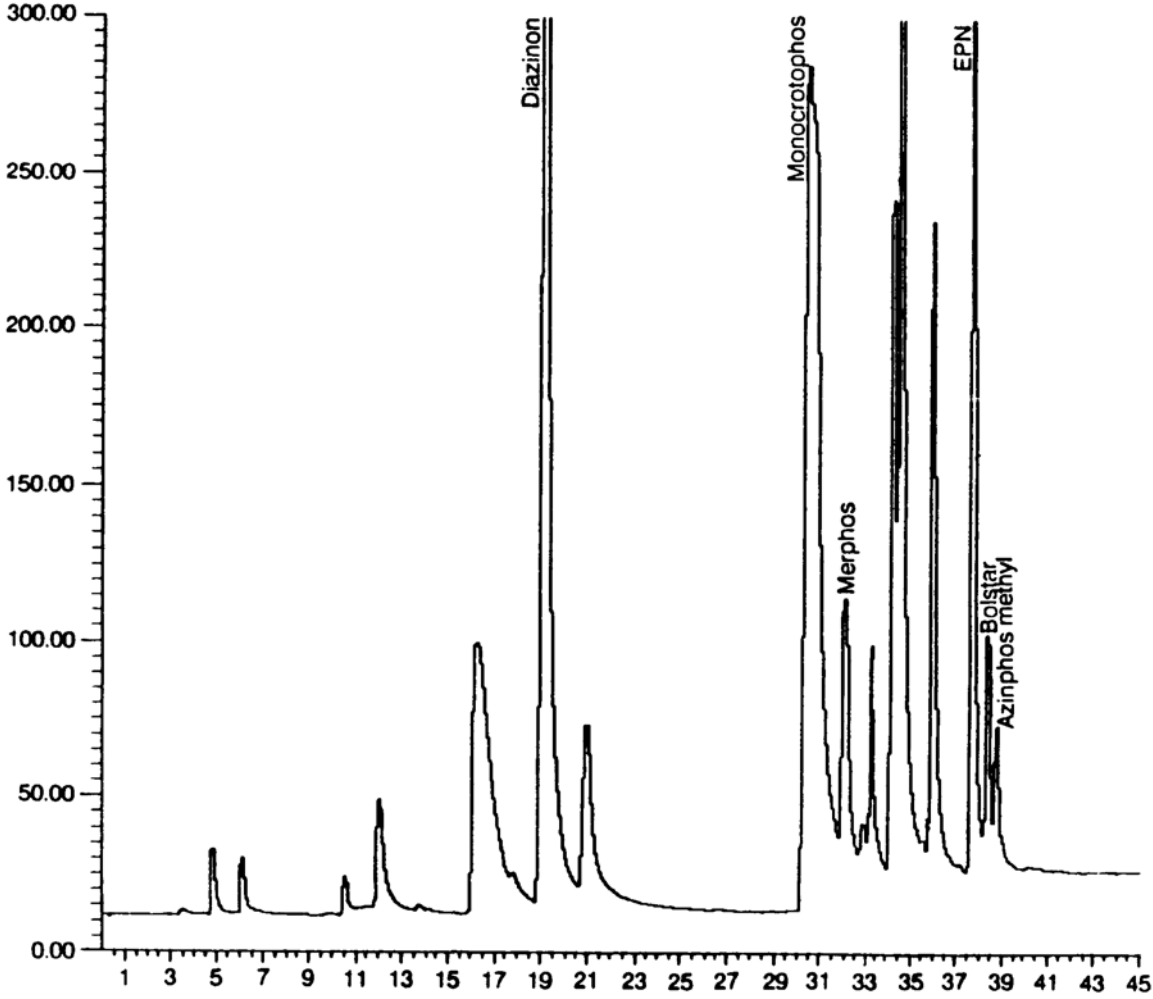


图4 用15-mDB-210NPD检测的目标有机磷化合物的色谱谱图

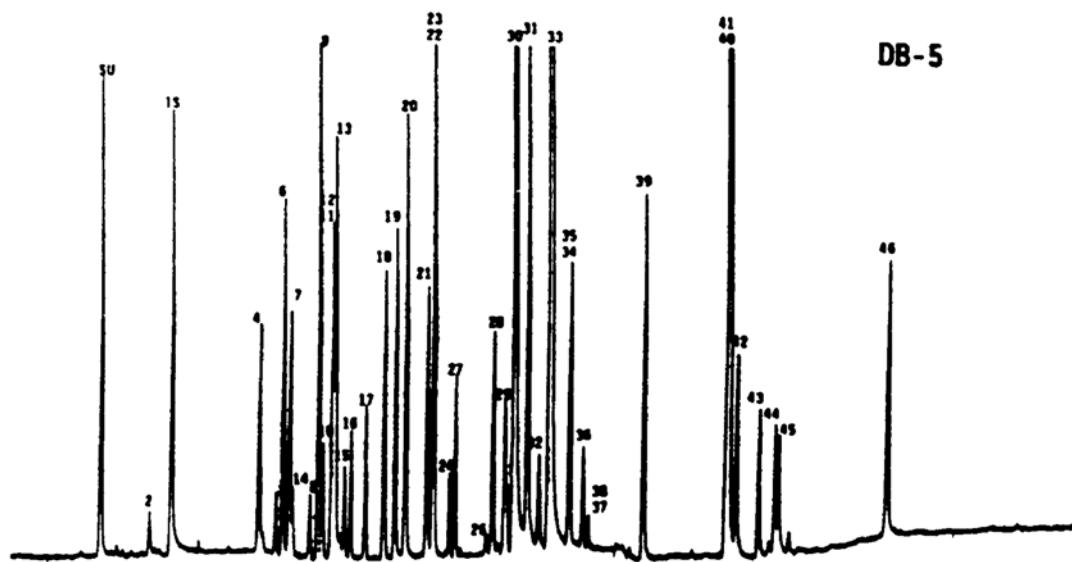
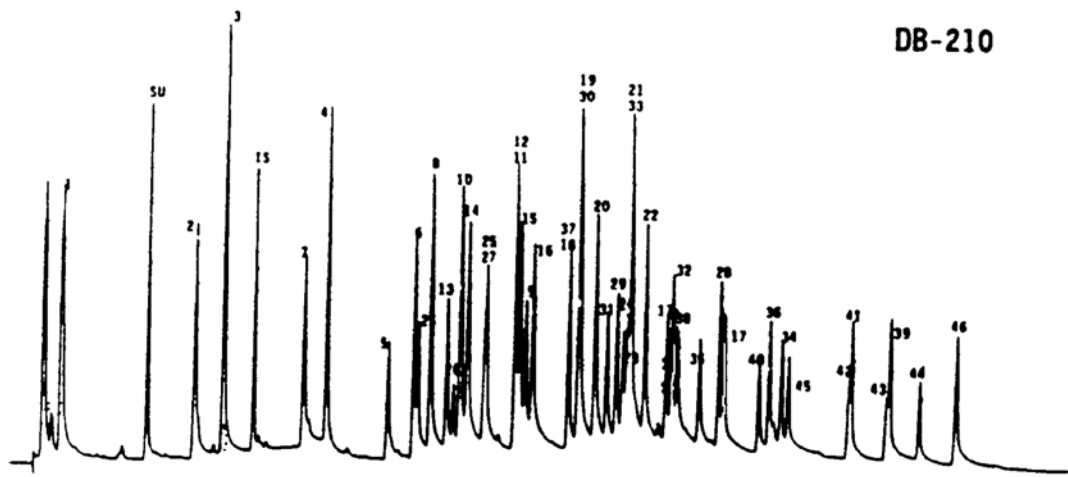


图5. 用30-mDB-5/DB-210NPD柱子对检测的除西玛津、阿特拉津和特丁磷以外的目标有机磷化合物的色谱谱图

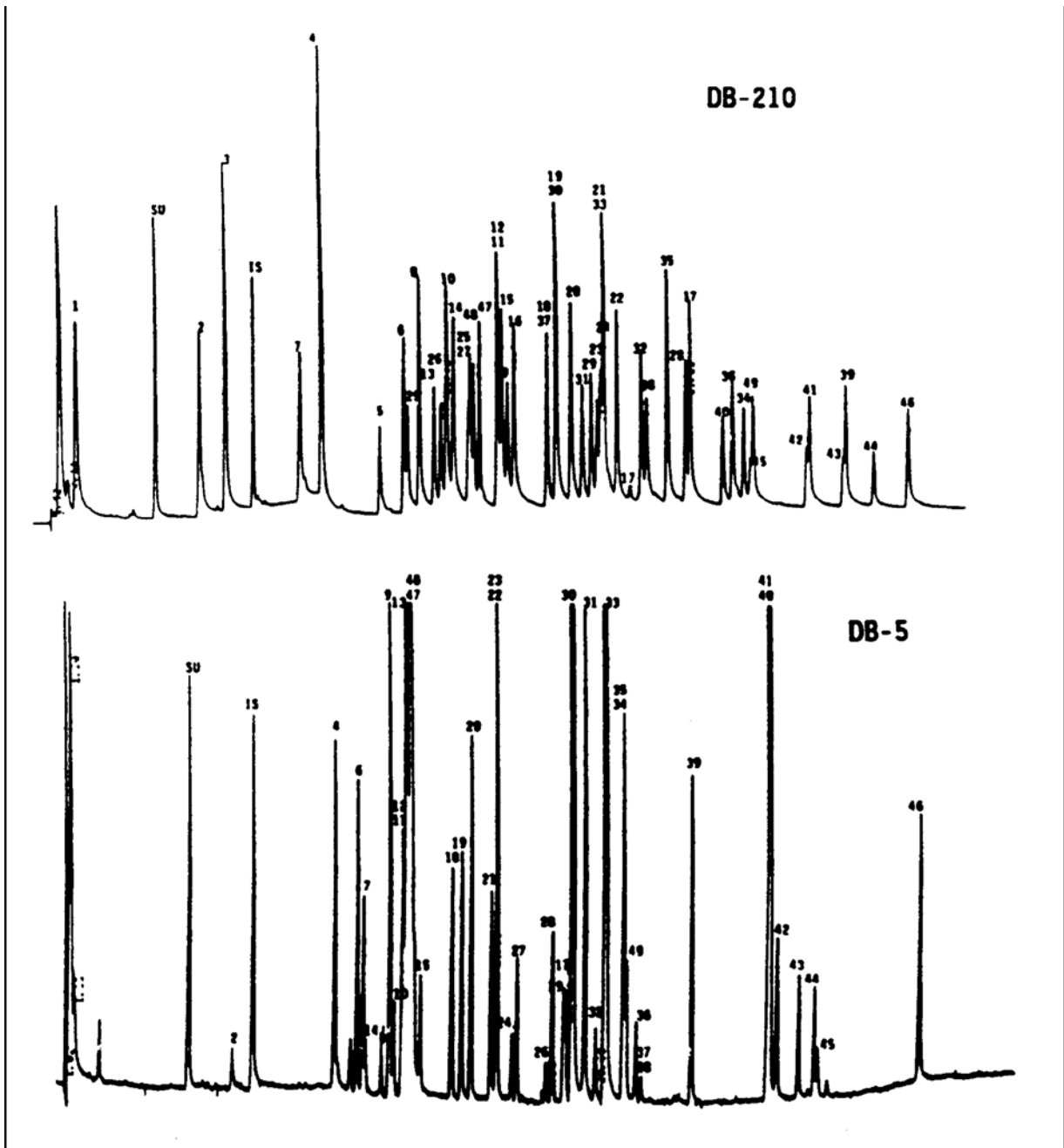


图 6 用 30-mDB-5/DB-210NPD 柱子对检测的西玛津、阿特拉津和特丁磷的色谱谱图

附录 10 固体废物 硝基芳烃和硝基胺的测定 高效液相色谱法

Solid wastes – Determination of Nitro-aromatics and Nitrosamines - High Performance Liquid Chromatography

1 范围

本方法适用于固体废物中 14 种硝基芳烃和硝基胺，包括八氢-1,3,5,7-四硝基-1,3,5,7-双偶氮辛因 (HMX)、六氢-1,3,5-三硝基-1,3,5-三嗪 (RDX)、1,3,5-三硝基苯 (1,3,5-TNB)、1,3-二硝基苯 (1,3-DNB)、甲基-2,4,6-三硝基苯基硝基胺 (Tetryl)、硝基苯 (NB)、2,4,6-三硝基甲苯 (2,4,6 TNT)、4-氨基-2,6-二硝基甲苯 (4-Am-DNT)、2-氨基-4,6-二硝基甲苯 (2-Am-DNT)、2,4-二硝基甲苯 (2,4- DNT)、2,6-二硝基甲苯 (2,6- DNT)、2-三硝基甲苯 (2- NT)、3-三硝基甲苯 (3- NT)、4-三硝基甲苯 (4- NT) 的高效液相色谱测定方法。

本方法对上述 14 种硝基芳烃和硝基胺物质在水和土壤中的定量限见表 1。

表 1 各物质的定量限

化合物	水 ($\mu\text{g/L}$)		土壤 ($\mu\text{g/L}$)
	低浓度	高浓度	
HMX	-	13.0	2.2
RDX	0.84	14.0	1.0
1,3,5-TNB	0.26	7.3	0.25
1,3-DNB	0.1	4.0	0.65
Tetryl	-	4.0	0.26
NB	-	6.4	0.25
2,4,6 TNT	0.11	6.9	0.25-
4-Am-DNT	0.060	-	-
2-Am-DNT	0.035	-	-
2,4- DNT	0.31	9.4	0.26
2,6- DNT	0.020	5.7	0.25
2- NT	-	12.0	0.25
3- NT	-	8.5	0.25
4- NT	-	7.9	

2 原理

液态样品用乙腈和氯化钠盐析萃取操作法进行萃取和反萃取（高浓度的水体样品可直接稀释后过滤；土壤和沉积物样品可用乙腈在超声浴中萃取后过滤），用高效液相色谱检测，经 C18 反相色谱柱分离，紫外检测器检测。

3 试剂和材料

GB 5085.3—200×

3.1 水试剂水，纯水，其中不含任何超过检出限的目标待测物，或超过检出限之三分之一的干扰物质。

3.2 乙腈，HPLC 级。

3.3 甲醇，HPLC 级。

3.4 氯化钙，分析纯，配制成 5g/L 水溶液。

3.5 氯化钠，分析纯。

3.6 标准溶液

3.6.1 标准储备溶液

在暗处干燥真空干燥器内的固体分析物标样至恒重，将约将 0.100g（称重至 0.0001g）一种分析物放入 100ml 容量瓶中用乙腈稀释至定容。存放于 4℃ 冰箱中的避光处。由实际称出的重量计算标准储备溶液的浓度（表观浓度为 1,000 mg/L），标准储备溶液可在一年内使用。

3.6.2 标准溶液

如果 2,4 DNT 和 2,6 DNT 均要测定，则分别配制二种标准工作溶液：（1）HMX, RDX, 1,3,5-TNB, 1,3-DNB, NB, 2,4,6 TNT 和 2,4 DNT，和（2）Tetryl, 2,6 DNT, 2-NT, 3-NT, 4-NT。标准工作溶液应配制成 1000mg/L，分析土壤样品时标准液中溶剂为乙腈，分析水体样品时标准液中溶剂为甲醇。

用合适的溶剂稀释两种浓的间接标准液至浓度范围从 2.5-1000 μ g/L，这些溶液在配制时应冷藏，可以使用 30 天。

作为测定低浓度的方法，必须测定检测限，并设计一系列与要求范围相适应的稀释液。低浓度方法所需的标准液必须在使用前即时配制。

3.6.3 标准工作溶液

校正用标准液至少要配制 5 个不同的浓度，用 5g/L 氯化钙溶液（3.4 项）按 50%（v/v）将标准溶液稀释，这些稀释液必须冷藏于阴暗处，并于校正的当天新鲜配制。

3.7 替代物配制液

应检查萃取和分析系统的性能以及方法对不同样品基质的效率。每种样品基质加入每种样品，标样和含一种或两种替代物（即样品中不存在的分析物）的空白试剂水。

3.8 基体配制液

基体配制液用甲醇，样品浓度应是其实测定量限（表 1）的 5 倍。所有目标分析物均应包括在内。

4 仪器、装置

4.1 高效液相色谱仪，带有紫外检测器。

4.2 天平， ± 0.0001 g。

4.3 Vortex 混合器。

4.4 带温度控制的超声水浴。

- 4.5 带搅拌子的磁搅拌器。
- 4.6 电炉，鼓风式，不加热。
- 4.7 高压注射针筒，500 μ l。
- 4.8 一次性滤芯式过滤器，0.45 μ m，Teflon 过滤器。
- 4.9 玻璃移液管，A 级。
- 4.10 Pasteur 移液管。
- 4.11 玻璃闪烁瓶，20ml。
- 4.12 玻璃样品瓶，带 Teflon 衬里的盖，15ml。
- 4.13 玻璃样品瓶，带 Teflon 衬里的盖，40ml。
- 4.14 一次性注射器，Plastipak，3 ml 和 10 ml 或同类产品。
- 4.15 带磨口塞容量瓶 A 级 适当规格

备注：作磁搅拌器萃取用的 100 ml 和 1 L 容量瓶必需是圆形。

- 4.16 真空干燥器，玻璃。
- 4.17 研钵和捣捶，钢制。
- 4.18 筛子，30 目。

5 分析步骤

5.1 样品制备

5.1.1 水质样品，工业流程废水样品先用高浓度方法筛选来决定是否需用低浓度方法（1-50 μ g/L）处理。

5.1.1.1 低浓度处理法（盐析萃取）

5.1.1.1.1 加 251.3g 氯化钠至 1L 容量瓶（圆形）中，量出 770ml 水样（用 1 升带刻度量筒）倒入含盐的容量瓶内，加入搅拌子在磁搅拌器上用最高转速混合容量瓶内物质直至盐全部溶解为止。

5.1.1.1.2 在溶液搅拌时加 164ml 乙腈（用 250ml 带刻度量筒量出），并继续搅拌 15min，关闭搅拌器，静止约 10min，使相分离。

5.1.1.1.3 用 Pasteur 移液管将上层乙腈（约 8ml）吸出转入 100ml 容量瓶（圆形）中，加 10ml 新鲜乙腈到含水样的 1L 容量瓶中，再搅拌 15min，静止 10min，使相分离。将第二部分乙腈与第一部分合并，此时即使含几滴盐水无关紧要。

5.1.1.1.4 将 84ml 盐水（每 1000ml 试剂水含 325g NaCl）加到 100ml 容量瓶中的乙腈萃取液中，加入搅拌子放在磁搅拌器上搅拌溶液 15min，再静止 10min，使相分离。用 Pasteur 移液管小心转移乙腈相至一个 10ml 带刻度量筒内。此时随乙腈转移的水量必须降至最低，因为水含有高浓度的 NaCl，会在色谱图的起始部分产生一个大峰，干扰 HMX 的测定。

5.1.1.1.5 再加 1.0ml 乙腈至 100ml 容量瓶中，再次搅拌 15min，静止 10min，使相分离。把第二部分乙腈合并在第一部分乙腈萃取物的 10ml 量筒内（如果体积超过 5ml 需转移至 25ml 有刻度的量筒内）记下

GB 5085.3—200×

乙腈萃取液的总体积数至最接近的 0.1ml（用此数为萃取液体积（Vt）），分析前将生成的萃取液约 5-6ml 用无有机物的试剂水按 1: 1 稀释（如 Tetryl 也要分析，必须 pH<3）。

5.1.1.1.6 如果稀释的萃取液混浊，用一次性针筒将溶液通过 0.45m Teflon 过滤器，进行过滤。丢弃最初的 0.5ml，其余部分保留在带 Teflon 衬里瓶盖的样品瓶中备 RP-HPLC 分析用。

5.1.1.2 高浓度处理法

样品过滤：取每种水样一份 5ml 加到闪烁管内，再加 5ml 乙腈充分摇动。用一次性注射器将溶液通过 0.45 μ m Teflon 过滤器过滤，弃去前 3ml 滤液，其余保留在带 Teflon 衬里瓶盖的样品瓶中备 RP-HPLC 分析用。用甲醇替代乙腈进行稀释再过滤可以改善 HMX 的定量测定。

5.1.2 土壤和沉积物样品

5.1.2.1 样品均相化

土壤样品在空气中于室温或较冷的温度下干燥至恒重，小心防止样品受阳光直射。在乙腈淋洗过的研钵中充分磨碎和混匀样品，过 30 目筛。

5.1.2.2 样品萃取

5.1.2.2.1 每种土壤样品取 2.0g 一份放入一个 15ml 的玻璃样品瓶内加 10.0ml 乙腈用含 Teflon 衬里的瓶盖盖好，涡流振荡 1min，再放入冷的超声浴中 18h。

5.1.2.2.2 超声完成后，让样品静止 30min，取出 5.0ml 上清液与 20ml 样品瓶内 5.0ml 氯化钙溶液混合，摇匀后静止 15min。

5.1.2.2.3 用一次性注射器抽取上清液通过 0.45 μ m Teflon 过滤器过滤，弃去前 3ml，其余保留在带 Teflon 衬里瓶盖的样品瓶中备 RP-HPLC 分析用。

5.2 色谱条件（推荐用）

5.2.1 色谱柱：

首选色谱柱：C18 反相色谱柱 25 cm×4.6 mm (5 μ m)；

确证色谱柱：CN 反相色谱柱 25 cm×4.6 mm (5 μ m)。

5.2.2 流动相：50/50 (v/v) 甲醇/水。

5.2.3 流速：1.5ml/min。

5.2.4 进样体积：100 μ L。

5.2.5 UV 检测器波长：254 nm。

5.3 HPLC 分析

5.3.1 分析样品用的色谱条件列于 6.2 项，所有在 C18 色谱柱上测得的阳性结果必须要在 CN 柱上进样得到证实。

5.3.2 用峰高或峰面积记录生成的峰的大小，建议对低浓度样品采用峰高可提高重复性。

EXPLOSIVES ON A C18 COLUMN

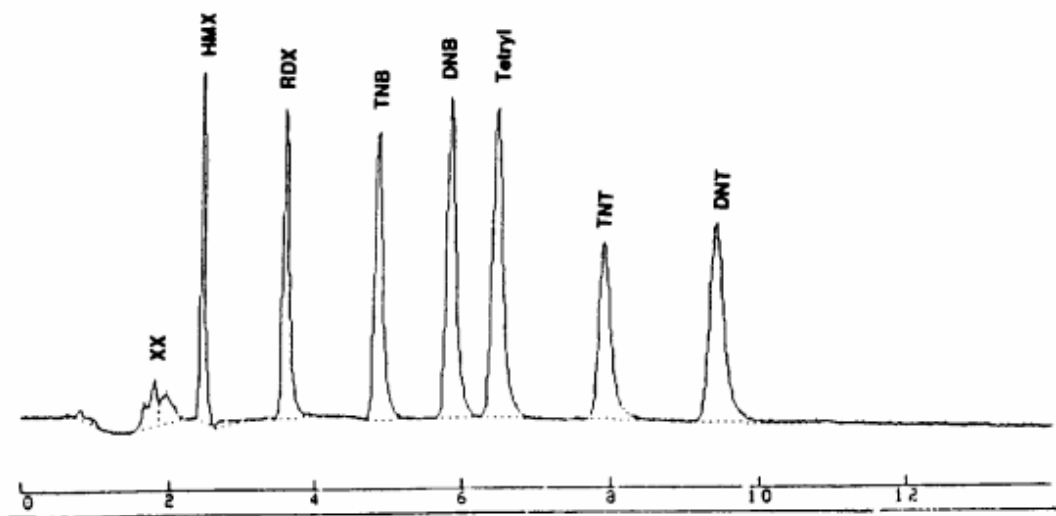


图1 C18 柱分析结果

EXPLOSIVES ON A CN COLUMN

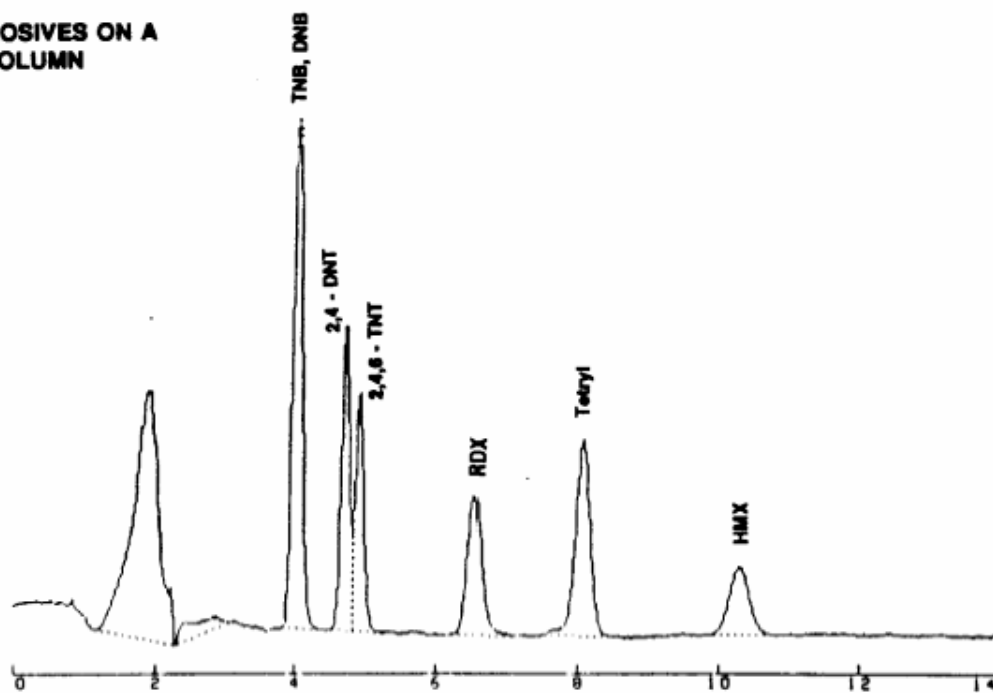


图2 确证柱分析结果

附录 K 固体废物 半挥发性有机化合物的测定 气相色谱/质谱法

Solid wastes – Determination of SVOCs– Gas Chromatography/ Mass Spectrometry(GC/MS)

1 范围

本方法规定了固体废物、土壤和地下水中半挥发性有机化合物含量气相色谱-质谱的测定方法。可分析的化合物包括：萘、烯、苯乙酮、2-乙酰氨基苄、1-乙酰-2-硫脲、氯甲桥萘、2-氨基蒽醌、氨基偶氮苯、4-氨基联苯、3-氨基-9-乙基咪唑、杀菌灵、苯胺、*o*-氨基苯甲醚、蒽、杀螨特、多氯联苯 1016、多氯联苯 1221、多氯联苯 1232、多氯联苯 1242、多氯联苯 1248、多氯联苯 1254、多氯联苯 1260、谷硫磷、芒（Barban）、安息香酸、苯并蒽、苯并(b)荧蒽、苯并(k)荧蒽、苯并(g,h,i)二萘嵌苯、苯并(a)芘、对苯醌、苯甲醇、 α -BHC、 β -BHC、 δ -BHC、(γ -BHC(林丹)、双(2-氯环氧)甲烷、双(2-氯乙基)醚、双(2-氯异丙基)醚、双(2-乙基己基)邻苯二甲酸酯、4-溴苯基苯基醚、溴苯腈、邻苯二甲酸丁苄酯、敌菌丹、克菌丹、胺甲萘、克百威、三硫磷、氯丹、毒虫畏、4-氯苯胺、二氯二苯乙醇酸乙酯、5-氯-2-甲苯胺、4-氯-3-甲基苯酚、3-氯吡啶盐酸盐、1-氯萘、2-氯萘、2-氯苯酚、4-氯-1,2-苯二胺、4-氯-1,3-苯二胺、4-氯苯基苯基醚、屈（Chrysene）、蝇毒磷、3-氨基对甲苯甲醚、巴毒磷、2-环己基-4,6-二硝基酚、4,4'-DDD、4,4'-DDE、4,4'-DDT、内息磷-O、内息磷-S、燕麦敌(顺式或者反式)、2,4-二氨基甲苯、二苯并(a,j)吡啶、二苯并(a,h)蒽、二苯并呋喃、二苯并(a,e)芘、1,2-二溴-3-氯丙烷、二-正丁基邻苯二甲酸酯、二氯萘醌、1,2-二氯苯、1,3-二氯苯、1,4-二氯苯、3,3'-二氯对氨基联苯、2,4-二氯芬、2,6-二氯芬、敌敌畏、百治磷、氧桥氯甲桥萘、二乙基邻苯二甲酸酯、二乙基己烯雄酚、二乙基硫酸酯、二水合黄樟脑、乐果、3,3'-二甲氧基对氨基联苯、二乙基氨基偶氮苯、7,12-二甲基苯蒽、3,3'-二甲基联苯胺、a,a'-二甲基苯乙胺、2,4-二甲苯酚、二甲基邻苯二甲酸酯、1,2-二硝基苯、1,3-二硝基苯、1,4-二硝基苯、4,6-二硝基-2-甲基苯酚、2,4-二硝基苯酚、2,4-二硝基苯、2,6-二硝基苯、敌螨普、2-(1-甲基-正丙基)-4,6-二硝基苯酚、敌杀磷、二苯胺、5,5-苯妥英、1,2-二甲基苯肼、二正辛基邻苯尔甲酸酯、乙拌磷、硫丹 I、硫丹 II、硫丹硫酸酯、异狄试剂、异狄氏醛、异狄氏酮、乙硫磷、乙基氨基甲酸盐、伐灭磷、丰索磷、倍硫磷、氟灭草、荧蒽、苄、2-氟联苯、2-氟苯酚、七氯、七氯环氧化物、六氯苯、六氯丁二烯、六氯环戊二烯、六氯乙烷、六氯酚、六氯丙烯、六甲基磷酰胺、对苯二酚、茚并、异艾氏剂、异氟乐酮、异黄樟油精、十氯酮、对溴磷、马拉硫磷、顺丁烯二酸酐、炔雌醇甲醚、噻吡二胺、甲氧滴滴涕、3-甲(基)胆蒽、4,4'-亚甲双(2-氯苯胺)、4,4'-亚甲双(N,N-二甲基氯苯胺)、甲基甲磺酸、2-甲基萘、甲基对硫磷、2-甲基苯酚、3-甲基苯酚、4-甲基苯酚、速灭磷、兹克威、灭灵蚁、久效磷、二溴磷、萘、1,4-萘醌、1-萘胺、2-萘胺、烟碱、5-硝基萘、2-硝基苯胺、3-硝基苯胺、4-硝基苯胺、5-硝基-邻-氨基苯甲醚、硝基苯、4-硝基联苯、除草醚、2-硝基苯酚、4-硝基苯酚、5-硝基-邻-甲苯胺、硝基萘啉-1-氧化物、N-亚硝基二正丁基胺、N-亚硝基二乙胺、N-亚硝基二甲基胺、N-亚硝基甲基乙基胺、N-亚硝基二丙基胺、N-亚硝基吗啉、N-亚硝基哌啶、N-亚硝基吡咯烷、八甲基焦磷酸酯、4,4'-氨基联苯醚、硝苯硫酸酯、五氯苯、五氯硝基苯、五氯苯酚、乙酰对胺苯乙醚、菲、苯巴比妥、苯酚、1,4-苯乙胺、甲拌磷、裕必松、亚胺硫磷、磷胺、邻苯二甲酸酐、2-甲基吡啶、胡椒碱、戊炔草胺、丙基硫脲嘧啶、芘、嘧啶、间苯二酚、黄樟油精、番木鳖碱、菜草畏、托福松、1,2,4,5-四氯苯、2,3,4,6-四氯苯酚、杀虫畏、四乙基二硫焦磷酸酯、四乙基焦磷酸酯、硫酸嗪、硫酸酚、甲苯二异氰酸酯、邻甲苯胺、Toxaphene、1,2,4-三氯苯、2,4,5-三氯酚、2,4,6-三氯苯酚、氟乐灵、2,4,5-三甲基苯胺、三甲基磷酸酯、1,3,5-三硝基苯、三(2,3-二溴丙基)磷酸酯、三对甲苯基磷酸酯、硫代磷酸三甲酯。

本方法可用于大多数中性、酸性和碱性有机化合物的定量，这些化合物能溶解在二氯甲烷内，易被洗脱，无需衍生化便可在 GC 上出现尖锐的峰，该 GC 柱是涂有少母极性硅酮的熔融石英毛细管柱。这类

化合物包括有：多环芳烃类、氯代烃类、农药、邻苯二甲酸酯类、有机磷酸酯类、亚硝胺类、卤醚类、醛类、醚类、酮类、苯胺类、吡啶类、喹啉类、硝基芳香化合物、酚类包括硝基酚。

表 1 列出了这些化合物名称以及在特定 GC-MS 系统中作出的评价的特征离子。

多数情况下，本方法不适合定量分析多组分混合物。比如说，多氯联苯，毒杀芬，氯丹等等，因为本方法对这些分析物的灵敏度有限。如果这些分析物已经被其他技术鉴别出来，那么当提取物浓度足够的时候可以使用本方法确证分析物的存在。参考附录 H 和附录 N 关于多氯联苯，毒杀芬，氯丹等多组分分析物校准定量的指引。

下列化合物在使用本方法测定时，先需经过特别处理，联苯胺在溶剂浓缩时会发生氧化而损失，其色谱图以比较差， α -BHC、 γ -BHC、硫丹 I 和 II，以及异狄氏剂在碱性条件下捣取时将会发生分解，如果希望分析这些化合物的话，则应在中性条件下提取。六氯环戊二烯在 GC 入口处会发生热分解，在丙酮溶液中发生化学反应以及光化学分解。在所述 GC 条件下，N-二甲基亚硝胺难于从溶剂中分离出来，它在 GC 入口处以发生热分解，且和二苯胺不易分离。五氯苯酚、2, 4-二硝基苯酚、4-硝基苯酚、4, 6-二硝基-2-甲萘苯酚、4-氯-3-甲基苯酚、苯甲酸、2-硝基苯胺、3-硝基苯胺、4-氯苯胺和苯甲醇都会有不规则的色谱行为，特别是当 GC 系统被高沸点物质污染后更是如此。在本方法列举的 GC 进样口温度下，吡啶的检测性能可能会很差。降低进样口的温度可以降低样品降解的量。分析人员如果要改变进样口温度，要注意其他样品的检测效果可能会受到影响。

甲苯二异氰酸酯在水中会快速水解（半衰期小于 30 分钟）。因此对它在水基质的回收率有所期望。而且，在固体基质中，甲苯二异氰酸酯常常会和醇、胺等反应产生氨基甲酸乙酯、尿素等，所以它往往不能和醇、胺等物质在溶剂中一起存在。

在测定单个化合物时方法的估计的定量限(EQL)对于土壤/沉淀物大约是 660mg/kg(湿重)、对于废弃物大约是 1-200mg/kg (取决于基质和制备方法)、对于地下水样品大约是 10 μ g/L(参见表 2)。当提取物需要预先稀释以避免使检测器达饱和值时，EQL 将成比例地提高。

2 引用标准

下列文件中的条款通过在本方法中被引用而成为本方法的条款，与本方法同效。凡是不注明日期的引用文件，其最新版本适用于本方法。

GB 6682 分析实验室用水规格和实验方法

3 原理

样品先要用适当的方法制备（参考附录 U 或 V）和净化（参考附录 W）然后才能作为色谱分析用的样品。这些半挥发性化合物由注射样品提取物引入气相色谱并在细孔硅胶柱上进行分析。柱子通过程序升温来进行物质的分离，接着它们通过气相色谱（GC）接口进入质谱（MS）进行检测。目标物质的鉴定是通过将它们的质谱图与标准物的电子轰击（或类似电子轰击）的谱图相比较。定量分析则是通过应用五点校准曲线比较一个主要（定量）离子与内标物质离子的相应来完成的。

4 试剂和材料

4.1 除有说明外，本方法中所用的水为 GB/T 6682 规定的一级水。

4.2 标准贮备溶液，该标准溶液可由纯标准物质来制备。

准确地称量大约 0.0100g 纯物质溶解在一定量的丙酮或其他适当的溶剂中，再移至 10ml 容量瓶内稀释至刻度。转移贮备标准溶液到有聚四氟乙烯垫的瓶内，在 4℃ 时避光保存。贮备标准溶液要经常检查是否有降解或者挥发。贮备标准溶液在存放一年以后一定要更换，或者在质量控制检验中发现有问题时则立即更换。推荐将亚硝胺类化合物置于分别校正混合物中，且不要其他校正混合物联用。

4.3 内标溶液：推荐使用 1, 4-二氯苯-d4、萘-d8、蒽-d10、菲-d12 和芘-d12 作为内标物质。

4.3.1 将每种化合物各 200mg 溶解在小量的二硫化碳中，然后转移到 50ml 容量瓶内，用二氯甲烷稀释到最后溶液中二硫化碳大约占总体积的 20% 时为止。除了芘-d12 外，大多数的化合物也能溶解在小量的甲醇、丙酮或甲苯中，这样，最后溶液中所含有内标物的浓度各为：4000ng/μl。在做分析时，每 1ml 提取物内，应加入 10μl 上述内标溶液，这时样品内每个内标物的浓度为 40ng/μl。当该内标溶液不使用时应贮存在 -10℃ 或更低温度下。

4.3.2 如果质谱仪的灵敏度足够高可达到更低的检测水平，内标溶液需要进一步被稀释。在中点校准分析中，内标物质的峰面积应该在目标物质峰面积的 50-200%。

4.4 校准标准溶液

至少要配制 5 种不同浓度的校准标准溶液，其中一种浓度是接近又稍高于该方法的检测限，其他四种应与实际样品的浓度范围一致，但又不超过 GC-MS 系统的工作范围。每一种校准标准溶液内都包含有用该方法检测的每个待测物。在进行分析之前，每 1ml 标准溶液分别加入 10μl 内标溶液。

4.5 丙酮，色谱纯。

4.6 己烷，色谱纯。

4.7 二氯甲烷，色谱纯。

4.8 异辛烷，色谱纯。

4.9 二氯化碳，色谱纯。

4.10 甲苯，色谱纯。

5 仪器

5.1 气相色谱-质谱系统。

5.1.1 气相色谱仪。

5.1.2 质谱仪，配有电子轰击源（EI）。

5.2 注射器，10μl。

5.3 容量瓶，合适体积，带有磨口玻璃塞。

5.4 分析天平，感量 0.0001g。

5.5 带有聚四氟乙烯（PTFE）纹线螺帽或卷盖的玻璃瓶。

6 样品的采集、保存和预处理

6.1 固体基质：250ml 宽口玻璃瓶，有螺纹的 Teflon 盖子，冷却至 4℃ 保存。

液体基质：4 个 1 升的琥珀色玻璃瓶，有螺纹的 Teflon 的盖子，在样品中加入 0.75ml10%的 NaHSO₄，冷却至 4℃ 保存。

6.2 保存样品提取物在-10℃，避光，且存放于密闭的容器中（如带螺帽的小瓶或卷盖小瓶）。

7 分析步骤

7.1 样品的制备.

7.1.1 在进行 GC-MS 分析之前，土壤/沉积物/废弃物基质的样品需先按附录 V 进行预处理，水基质的样品需先按附录 U 进行预处理。

7.1.2 直接进样

这种应用极其有限，通常用 10μl 注射器把样品直接注入 GC-MS 系统中是适宜的。该检测限很高(约为 100000μg/L)，因此，这只有当样品的浓度超过 10000μg/L 时才能采用，该系统还需用直接注入法来校准。

7.2 提取物的净化-在进行 GC-MS 分析之前，提取物需先按附录 W 来净化。

7.3 推荐的 GC-MS 操作条件是：

质量范围：35-500amu；

扫描时间：1s/每次扫描；

柱温程序：初始温度 40℃，保持 4min，然后以 10℃/min 升温至 270℃保持到苯并（ghi）芘被洗脱出来为止；

注射室温度：250-300℃；

传输线温度：250-300℃；

离子源温度：按制作商的操作说明书；

进样口：不分流（若质谱仪的灵敏度足够好可以采用分流进样）；

样品体积：1-2μl；

载气：氢气，流速 50cm/s；氦气，流速 30cm/s。

7.4 样品的 GC/MS 分析

7.4.1 色谱柱：DB-5（30m×0.25mm 或 0.32mm×1μm）石英毛细管柱或相当者。

7.4.2 样品需要进行预测以尽量降低计划外的高浓度有机物对 GC/MS 系统的污染。

7.4.3 所有的样品及标准溶液在分析前必须升温到室温。在分析前，要在 1ml 浓缩提取准备的样品溶液中加入 10μl 内标物溶液。

7.4.4 采用 7.4.1 的石英毛细管柱在 GC-MS 系统内对这 1ml 的提取物做分析。所推荐的 GC-MS 系统的

操作条件可参考 7.3。

7.4.5 若定量离子的响应超过了 GC-MS 系统的初始校准曲线的范围，则需将提取物进行稀释之后，再加内标物到稀提取液中，以保持每种内标物在稀提取液中有 $40\mu\text{g}/\mu\text{l}$ 的含量。然后再对稀提取液重作分析。

注意：在所有的样品，基质溶液，空白和标准溶液中监控内标物的保留时间和相应信号（峰面积）是很好的工具来诊断方法性能的漂移、低效的注射操作以及预见系统故障检查。

7.4.6 当检出限低于 EI 谱图的一般范围时可以采用选择离子模式（SIM）。但是，SIM 模式对于化合物鉴定存在一些弱点除非每个化合物中都存在大多数离子。

7.5 定性分析

7.5.1 用该方法对每个化合物进行定性分析时是基于保留时间以及扣除空白后将样品的质谱图与参考质谱图中的特征离子进行比较。参考质谱图必须在同一条件下有实验室获得。参考质谱图中的特征离子来自最高强度的三个离子，或者在没有这样离子的情况下任一超过 30% 相对强度的离子。满足以下标准后，化合物可以被定性。

7.5.1.1 在同样的扫描或每一次扫描时，化合物的特征离子强度都是最大化。由数据系统目标化合物搜索程序选择含有目标化合物的特征离子的峰与色谱中该化合物保留时间一致时，该标准被认为满足。

7.5.1.2 样品成分的相对保留时间在标准化合物的保留时间的 ± 0.06 单位内。

7.5.1.3 特征离子的相对强度在参考谱图中这些离子的相对强度的 30% 以内。

7.5.1.4 当样品的成分没有被色谱有效分离，使得产生的质谱中包含有不同分析物产生的离子，定性分析就出现了问题。当气相色谱峰明显的包括有一个以上的样品成分时（如一个宽峰带有肩峰，或两个或更多最高峰之间出现谷峰），如何选择分析物谱图和背景谱图是很重要的。

7.5.1.5 提取适当的离子流谱图可以帮助选择谱图以及对化合物进行定性分析。当分析物共流出时，每个组分的谱图会包含其特征离子，来定性。

7.5.2 当校正溶液中不包含样品中的某些成分时，数据库搜索可部分的帮助定性。定性需要时可以采用这种化合物定性方式。

7.6 定量分析

7.6.1 当化合物被定性后，其定量依据的是一级特征离子的积分强度。所选用的内标物应该与待测分析物有最相近的保留时间。

7.6.2 结果报告中的浓度应该包括：（1）浓度值是一个评估值，以及（2）哪一个内标化合物被用于定量分析。应该应用无干扰的最相近的内标化合物。

7.6.3 多组分化合物（如毒杀芬，芳氯物）的定量分析已经超出了本方法的应用方法。但是，样品提取物浓缩后的浓度要达到 $10\text{ng}/\mu\text{L}$ 时，本方法可用来对这些化合物进行定量分析。

7.6.4 结构异构体如果有非常相似的质谱图但是在 GC 上的保留时间有明显差别则被认为是不同的异构体。若两个异构体峰之间的峰谷高度小于两个峰的峰高之和的 25%，则认为这两个异构体已被 GC 有效分离。否则，结构异构体鉴定为一对异构体。非对映异构体（如杀螨特和异黄樟脑）可能被 GC 分离的话也要作为峰面积总和记录两个化合物。

表1 半挥发性物质的特征离子

化合物	保留时间(min)	主要离子	次要离子
2-甲基吡啶 2-Picoline	3.75	93	66,92
苯胺 Aniline	5.68	93	66,65
苯酚 Phenol	5.77	94	65,66
Bis(2-chloroethyl) ether	5.82	93	63,95
2-氯苯 2-Chlorophenol	5.97	128	64,130
1,3-二氯苯 1,3-Dichlorobenzene	6.27	146	148,111
1,4-二氯苯-d (IS) 4 1,4-Dichlorobenzene-d (IS) 4	6.35	152	150,115
1,4-二氯苯 1,4-Dichlorobenzene	6.40	146	148,111
苯甲醇	6.78	108	79,77
1,2-二氯代苯 1,2-Dichlorobenzene	6.85	146	148,111
N-亚硝基甲基乙胺 N-Nitrosomethylethylamine	6.97	88	42,43,56
双(2-氯代异丙基)醚 Bis(2-chloroisopropyl) ether	7.22	45	77,121
氨基甲酸乙酯 Ethyl carbamate	7.27	62	44,45,74
苯硫酚 Thiophenol (Benzenethiol)	7.42	110	66,109,84
甲基甲磺酸 Methyl methanesulfonate	7.48	80	79,65,95
N-丙基胺亚硝基钠 N-Nitrosodi-n-propylamine	7.55	70	42,101,130
六氯乙烷 Hexachloroethane	7.65	117	201,199
顺丁烯二酸酐 Maleic anhydride	7.65	54	98,53,44
硝基苯 Nitrobenzene	7.87	77	123,65
异佛尔酮 Isophorone	8.53	82	95,138
N-亚硝基二乙胺 N-Nitrosodiethylamine	8.70	102	42,57,44,56
2-硝基酚 2-Nitrophenol	8.75	139	109,65
2,4-二甲苯酚 2,4-Dimethylphenol	9.03	122	107,121
p-苯醌 Benzoquinone	9.13	108	54,82,80
双-(2-氯乙氧基)甲烷 (2-Bis(2-chloroethoxy)methane	9.23	93	95,123
安息香酸 Benzoic acid	9.38	122	105,77
2,4-二氯苯酚 2,4-Dichlorophenol	9.48	162	164,98
磷酸三甲酯 Trimethyl phosphate	9.53	110	79,95,109,140
乙基甲磺酸 Ethyl methanesulfonate	9.62	79	109,97,45,65
1,2,4-三氯苯 1,2,4-Trichlorobenzene	9.67	180	182,145
萘 Naphthalene-d (IS) 8	9.75	136	68
萘 Naphthalene	9.82	128	129,127
六氯丁二烯 Hexachlorobutadiene	10.43	225	223,227
四乙基焦磷酸酯 Tetraethyl pyrophosphate	11.07	99	155,127,81,109
硫酸二乙酯 Diethyl sulfate	11.37	139	45,59,99,111,125
4-氯-3-甲基苯酚 4-Chloro-3-methylphenol	11.68	107	144,142
2-甲基萘 2-Methylnaphthalene	11.87	142	141
2-甲苯酚 2-Methylphenol	12.40	107	108,77,79,90
六氯丙烯 Hexachloropropene	12.45	213	211,215,117,106,141
六氯环戊二烯 Hexachlorocyclopentadiene	12.60	237	235,272

N-亚硝基吡咯烷N-Nitrosopyrrolidine	12.65	100	41,42,68,69
苯乙酮Acetophenone	12.67	105	71,51,120
4-甲基苯酚4-Methylphenol	12.82	107	108,77,79,90
2,4,6-三氯苯酚2,4,6-Trichlorophenol	12.85	196	198,200
邻甲基苯胺o-Toluidine	12.87	106	107,77,51,79
3-甲基苯酚3-Methylphenol	12.93	107	108,77,79,90
2-氯萘2-Chloronaphthalene	13.30	162	127,164
N-亚硝基哌啶N-Nitrosopiperidine	13.55	114	42,55,56,41
1,4-苯二胺1,4-Phenylenediamine	13.62	108	80,53,54,52
1-氯萘1-Chloronaphthalene	13.65a	162	127,164
2-硝基苯胺 2-Nitroaniline	13.75	65	92,138
5-氯-2-甲基苯胺5-Chloro-2-methylaniline	14.28	106	141,140,77,89
邻苯二甲酸二甲酯 Dimethyl phthalate	14.48	163	194,164
茚Acenaphthylene	14.57	152	151,153
2,6-二硝基甲苯,6-Dinitrotoluene	14.62	165	63,89
邻苯二甲酸酐Phthalic anhydride	14.62	104	76,50,148
邻甲氧基苯胺o-Anisidine	15.00	108	80,123,52
3-硝基苯胺3-Nitroaniline	15.02	138	108,92
茚-d(1S)10Acenaphthene-d (IS)10	15.05	164	162,160
茚Acenaphthene	15.13	154	153,152
2,4-二硝基酚2,4-Dinitrophenol	15.35	184	63,154
2,6-二硝基酚2,6-Dinitrophenol	15.47	162	164,126,98,63
4-氯苯胺4-Chloroaniline	15.50	127	129,65,92
异黄樟油素Isosafrole	15.60	162	131,104,77,51
氧芴Dibenzofuran	15.63	168	139
2,4-二氨基甲苯2,4-Diaminotoluene	15.78	121	122,94,77,104
2,4-二硝基甲苯2,4-Dinitrotoluene	15.80	165	63,89
4-硝基苯酚4-Nitrophenol	15.80	139	109,65
2-萘胺2-Naphthylamine	16.00a	143	115,116
1,4-萘醌1,4-Naphthoquinone	16.23	158	104,102,76,50,130
3-氨基对甲苯甲醚p-Cresidine	16.45	122	94,137,77,93
敌敌畏Dichlorovos	16.48	109	185,79,145
邻苯二甲酸二以酯Diethyl phthalate	16.70	149	177,150
芴Fluorene	16.70	166	165,167
2,4,5-三甲苯胺2,4,5-Trimethylaniline	16.70	120	135,134,91,77
N-亚硝基正丁胺N-Nitrosodi-n-butylamine	16.73	84	57,41,116,158
4-氯二苯醚 4-Chlorophenyl phenyl ether	16.78	204	206,141
对苯二酚Hydroquinone	16.93	110	81,53,55
4,6-二硝基-2-甲基苯酚 4,6-Dinitro-2-methylphenol	17.05	198	51,105
间苯二酚Resorcinol	17.13	110	81,82,53,69
N-亚硝基二苯胺N-Nitrosodiphenylamine	17.17	169	168,167
黄樟油精Safrole	17.23	162	104,77,103,135
六甲基磷酰胺 Hexamethyl phosphoramidate	17.33	135	44,179,92,42
3-氯甲基盐酸吡啶	17.50	92	127,129,65,39

3-(Chloromethyl)pyridine hydrochloride			
二苯胺Diphenylamine	17.54a	169	168,167
1, 2, 4, 5-四氯苯 1,2,4,5-Tetrachlorobenzene	17.97	216	214,179,108,143,218
1-萘胺1-Naphthylamine	18.20	143	115,89,63
1-乙酰基-2-硫脲1-Acetyl-2-thiourea	18.22	118	43,42,76
4-溴苯基-苯基醚 4-Bromophenyl phenyl ether	18.27	248	250,141
甲苯二异氰酸盐Toluene diisocyanate	18.42	174	145,173,146,132,91
2, 4, 5-三氯苯酚2,4,5-Trichlorophenol	18.47	196	198,97,132,99
六氯苯Hexachlorobenzene	18.65	284	142,249
尼古丁Nicotine	18.70	84	133,161,162
五氯苯酚Pentachlorophenol	19.25	266	264,268
5-硝基邻甲苯胺5-Nitro-o-toluidine	19.27	152	77,79,106,94
硫磷嗪 Thionazine	19.35	107	96,97,143,79,68
4-硝基苯胺4-Nitroaniline	19.37	138	65,108,92,80,39
菲Phenanthrene-d (IS)10	19.55	188	94,80
菲Phenanthrene	19.62	178	179,176
蒽Anthracene	19.77	178	176,179
1, 4-二硝基苯1,4-Dinitrobenzene	19.83	168	75,50,76,92,122
速灭磷Mevinphos	19.90	127	192,109,67,164
二溴磷Naled	20.03	109	145,147,301,79,189
1, 3-二硝基苯1,3-Dinitrobenzene	20.18	168	76,50,75,92,122
燕麦敌(顺式或反式)Diallate (cis or trans)	20.57	86	234,43,70
1, 2-二硝基苯1,2-Dinitrobenzene	20.58	168	50,63,74
燕麦敌(顺式或反式) Diallate (trans or cis)	20.78	86	234,43,70
五氯苯Pentachlorobenzene	21.35	250	252,108,248,215,254
5-硝基-2-甲氧基苯胺5-Nitro-o-anisidine	21.50	168	79,52,138,153,77
五氯硝基苯Pentachloronitrobenzene	21.72	237	142,214,249,295,265
4-硝基喹啉氧化物 4-Nitroquinoline-1-oxide	21.73	174	101,128,75,116
邻苯二甲酸二丁酯Di-n-butyl phthalate	21.78	149	150,104
2, 3, 4, 6-四氯苯酚 2,3,4,6-Tetrachlorophenol	21.88	232	131,230,166,234,168
二氢苏枳椇 Dihydrosaffrole	22.42	135	64,77
内吸磷Demeton-O	22.72	88	89,60,61,115,171
荧蒽Fluoranthene	23.33	202	101,203
1, 3, 5-三硝基苯1,3,5-Trinitrobenzene	23.68	75	74,213,120,91,63
百治磷Dicrotophos	23.82	127	67,72,109,193,237
对二氨基联苯Benzidine	23.87	184	92,185
氟乐灵Trifluralin	23.88	306	43,264,41,290
溴苯腈Bromoxynil	23.90	277	279,88,275,168
芘Pyrene	24.02	202	200,203
久效磷Monocrotophos	24.08	127	192,67,97,109
甲拌磷Phorate	24.10	75	121,97,93,260
菜草畏Sulfallate	24.23	188	88,72,60,44
内吸磷Demeton-S	24.30	88	60,81,89,114,115
非那西丁Phenacetin	24.33	108	180,179,109,137,80
乐果Dimethoate	24.70	87	93,125,143,229
苯巴比妥Phenobarbital	24.70	204	117,232,146,161

克百威Carbofuran	24.90	164	149,131,122
八甲基焦磷酉先安 Octamethyl pyrophosphoramide	24.95	135	44,199,286,153,243
4-氨基联苯4-Aminobiphenyl	25.08	169	168,170,115
二恶磷Dioxathion	25.25	97	125,270,153
特丁硫磷Terbufos	25.35	231	57,97,153,103
二甲基苯胺Dimethylphenylamine	25.43	58	91,65,134,42
丙氨酸苄酯对甲苯磺酸盐Pronamide	25.48	173	175,145,109,147
氨基偶氮苯Aminoazobenzene	25.72	197	92,120,65,77
二氯萘醌Dichlone	25.77	191	163,226,228,135,193
地乐酯Dinoseb	25.83	211	163,147,117,240
乙拌磷Disulfoton	25.83	88	97,89,142,186
氟消草Fluchloralin	25.88	306	63,326,328,264,65
治克威Mexacarbate	26.02	165	150,134,164,222
4,4'-Oxydianiline	26.08	200	108,171,80,65
邻苯二甲酸丁卞酯 Butyl benzyl phthalate	26.43	149	91,206
对硝基联苯4-Nitrobiphenyl	26.55	199	152,141,169,151
磷胺Phosphamidon	26.85	127	264,72,109,138
2-环己烷-4,6-二硝基酚 2-Cyclohexyl-4,6-Dinitrophenol	26.87	231	185,41,193,266
甲基对硫磷 Methyl parathion	27.03	109	125,263,79,93
胺甲萘 Carbaryl	27.17	144	115,116,201
二甲基苯胺imethylaminoazobenzene	27.50	225	120,77,105,148,42
丙基硫尿嘧啶Propylthiouracil	27.68	170	142,114,83
苯并(a)蒽Benz(a)anthracene	27.83	228	229,226
屈Chrysene-d (IS)12	27.88	240	120,236
3,3'-二氯联苯胺3,3'-Dichlorobenzidine	27.88	252	254,126
屈Chrysene	27.97	228	226,229
马拉硫磷Malathion	28.08	173	125,127,93,158
十氯酮Kepone	28.18	272	274,237,178,143,270
倍硫磷Fenthion	28.37	278	125,109,169,153
对硫磷Parathion	28.40	109	97,291,139,155
敌菌灵Anilazine	28.47	239	241,143,178,89
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 Bis(2-ethylhexyl) phthalate	28.47	149	167,279
3,3'-二甲基联苯胺3,3'-Dimethylbenzidine	28.55	212	106,196,180
三硫磷Carbophenothion	28.58	157	97,121,342,159,199
硝酸钡5-Nitroacenaphthene	28.73	199	152,169,141,115
美沙吡林Methapyrilene	28.77	97	50,191,71
异艾氏剂Isodrin	28.95	193	66,195,263,265,147
克菌丹Captan	29.47	79	149,77,119,117
毒虫畏Chlorfenvinphos	29.53	267	269,323,325,295
巴毒磷Crotoxyphos	29.73	127	105,193,166
亚胺硫磷Phosmet	30.03	160	77,93,317,76
苯硫磷EPN	30.11	157	169,185,141,323
杀虫畏Tetrachlorvinphos	30.27	329	109,331,79,333
二-正辛基邻苯二甲酸酯 Di-n-octyl phthalate	30.48	149	167,43

2-氨基蒽醌2-Aminoanthraquinone	30.63	223	167,195
燕麦灵Barban	30.83	222	51,87,224,257,153
杀螨特Aramite	30.92	185	191,319,334,197,321
苯并(b) 荧蒽Benzo(b)fluoranthene	31.45	252	253,125
除草醚Nitrofen	31.48	283	285,202,139,253
苯并(k) 荧蒽Benzo(k)fluoranthene	31.55	252	253,125
杀螨酯Chlorobenzilate	31.77	251	139,253,111,141
丰索磷Fensulfothion	31.87	293	97,308,125,292
乙硫磷Ethion	32.08	231	97,153,125,121
二乙基乙烯雌酚Diethylstilbestrol	32.15	268	145,107,239,121,159
伐灭磷Famphur	32.67	218	125,93,109,217
三-对甲基苯磷酸 Tri-p-tolyl phosphate	32.75	368	367,107,165,198
苯并[a]芘Benzo(a)pyrene	32.80	252	253,125
二萘嵌苯Perylene-d (IS)12	33.05	264	260,265
7, 12-二甲基苯并(a) 蒽 7,12-Dimethylbenz(a)anthracene	33.25	256	241,239,120
5, 5-苯妥英5,5-Diphenylhydantoin	33.40	180	104,252,223,209
敌菌丹Captafol	33.47	79	77,80,107
敌螨普Dinocap	33.47	69	41,39
甲氧氯Methoxychlor	33.55	227	228,152,114,274,212
2-乙酰氨基苊2-Acetylaminofluorene	33.58	181	180,223,152
莫卡,4'-Methylenebis(2-chloroaniline)	34.38	231	266,268,140,195
3, 3'-二甲氧基对二氨基联苯 3,3'-Dimethoxybenzidine	34.47	244	201,229
3-甲胆蒽3-Methylcholanthrene	35.07	268	252,253,126,134,113
伏杀硫磷Phosalone	35.23	182	184,367,121,379
谷硫磷Azinphos-methyl	35.25	160	132,93,104,105
对溴磷Leptophos	35.28	171	377,375,77,155,379
灭蚁灵Mirex	35.43	272	237,274,270,239,235
三(2, 3-二溴苯) 磷酸 Tris(2,3-dibromopropyl) phosphate	35.68	201	137,119,217,219,199
二苯(a, j) 氮蒽Dibenz(a,j)acridine	36.40	279	280,277,250
炔雌醇甲醚Mestranol	36.48	277	310,174,147,242
香豆磷Coumaphos	37.08	362	226,210,364,97,109
茛苊(1,2,3-cd) 芘Indeno(1,2,3-cd)pyrene	39.52	276	138,227
二苯(a, h) 蒽Dibenz(a,h)anthracene	39.82	278	139,279
苯并(g, h, i) 二萘嵌苯 Benzo(g,h,i)perylene	41.43	276	138,277
1, 2, 4, 5-二苯并茛1,2,4,5-Dibenzopyrene	41.60	302	151,150,300
士的宁Strychnine	45.15	334	334,335,333
胡椒亚砜 Piperonyl sulfoxide	46.43	162	135,105,77
六氯酚Hexachlorophene	47.98	196	198,209,211,406,408
氯甲桥萘ldrin	--	66	263,220
多氯联苯 1016	--	222	260,292
多氯联苯 1221	--	190	224,260
多氯联苯 1232	--	190	224,260
多氯联苯 1242	--	222	256,292
多氯联苯 1248	--	292	362,326
多氯联苯 1254	--	292	362,326

多氯联苯 1260	--	360	362,394
α -BHC	--	183	181,109
β -BHC	--	181	183,109
δ -BHC	--	183	181,109
γ -BHC (林丹)	--	183	181,109
4,4'-DDD	--	235	237,165
4,4'-DDE	--	246	248,176
4,4'-DDT	--	235	237,165
氧桥氯甲桥萘Dieldrin	--	79	263,279
1,2-联苯肼1,2-Diphenylhydrazine	--	77	105,182
硫丹I Endosulfan I	--	195	339,341
硫丹II Endosulfan II	--	337	339,341
硫丹硫酸酯Endosulfan sulfate	--	272	387,422
异狄试剂 Endrin	--	263	82,81
异狄氏醛 Endrin aldehyde	--	67	345,250
异狄氏酮Endrin ketone	--	317	67,319
七氯 Heptachlor	--	100	272,274
七氯环氧化物Heptachlor epoxide	--	353	355,351
N-亚硝基二甲胺N-Nitrosodimethylamine	--	42	74,44
八氯萘烯 Toxaphene	--	159	231,233
IS = 内标			
a 推测保留时间			

表2 半挥发性有机物的定量限 (EQLs)

化合物	估计的定量限 ^a	
	地下水 $\mu\text{g/L}$	低土/沉淀物 ^b $\mu\text{g/kg}$
芘Acenaphthene	10	660
芘烯Acenaphthylene	10	660
苯乙酮Acetophenone	10	ND
2-乙酰氨基芴2-Acetylaminofluorene	20	ND
1-乙酰-2-硫脲1-Acetyl-2-thiourea	1000	ND
2-氨基蒽醌 2-Aminoanthraquinone	20	ND
氨基偶氮苯 Aminoazobenzene	10	ND
4-氨基联苯4-Aminobiphenyl	20	ND
敌菌灵Anilazine	100	ND
o-氨基苯甲醚o-Anisidine	10	ND
蒽 Anthracene	10	660
杀螨特Aramite	20	ND
谷硫磷Azinphos-methyl	100	ND
芒 Barban	200	ND
苯并芘Benz(a)anthracene	10	660
苯并(b)荧蒽Benzo(b)fluoranthene	10	660
苯并(k)荧蒽Benzo(k)fluoranthene	10	660
安息香酸Benzoic acid	50	3300
苯并(g,h,i) 二萘嵌苯Benzo(g,h,i)perylene	10	660

苯并(a)芘Benzo(a)pyrene	10	660
对苯醌p-Benzoquinone	10	ND
苯甲醇Benzyl alcohol	20	1300
双(2-氯环氧)甲烷Bis(2-chloroethoxy)methane	10	660
双(2-氯乙基)醚Bis(2-chloroethyl) ether	10	660
双(2-氯异丙基)醚Bis(2-chloroisopropyl) ether	10	660
4-溴苯基苯基醚(4-Bromophenyl phenyl ether)	10	660
溴苯腈 Bromoxynil	10	ND
邻苯二甲酸丁苄酯Butyl benzyl phthalate	10	660
敌菌丹Captafol	20	ND
克菌丹Captan	50	ND
胺甲萘Carbaryl	10	ND
克百威Carbofuran	10	ND
三硫磷Carbophenothion	10	ND
毒虫畏Chlorfenvinphos	20	ND
4-氯苯胺4-Chloroaniline	20	1300
二氯二苯乙醇酸乙酯Chlorobenzilate	10	ND
5-氯-2-甲苯胺 5-Chloro-2-methylaniline	10	ND
4-氯-3-甲基苯酚4-Chloro-3-methylphenol	20	1300
3-氯吡啶盐酸盐3-(Chloromethyl)pyridine hydrochloride	100	ND
2-氯萘2-Chloronaphthalene	10	660
2-氯酚2-Chlorophenol	10	660
4-氯苯基苯基醚4-Chlorophenyl phenyl ether	10	660
屈Chrysene	10	660
蝇毒磷Coumaphos	40	ND
3-氨基对甲苯甲醚p-Cresidine	10	ND
巴毒磷 Crotoxyphos	20	ND
2-环己基-4,6-二硝基酚2-Cyclohexyl-4,6-dinitrophenol	100	ND
内息磷-O Demeton-O	10	ND
内息磷-S Demeton-S	10	ND
燕麦敌(顺式或者反式)Diallate (cis or trans)	10	ND
燕麦敌(反式或者顺式)Diallate (trans or cis)	10	ND
2,4-二氨基甲苯2,4-Diaminotoluene	20	ND
二苯并(a,j)吡啶Dibenz(a,j)acridine	10	ND
二苯并(a,h)蒽Dibenz(a,h)anthracene	10	660
二苯并呋喃Dibenzofuran	10	660
二苯并(a,e)芘Dibenzo(a,e)pyrene	10	ND
二-正丁基邻苯二甲酸酯Di-n-butyl phthalate	10	ND
二氯萘醌Dichlone	NA	ND
1,2-二氯苯 1,2-Dichlorobenzene	10	660
1,3-二氯苯1,3-Dichlorobenzene	10	660
1,4-二氯苯1,4-Dichlorobenzene	10	660
3,3'-二氯对氨基联苯3,3'-Dichlorobenzidine	20	1300
2,4-二氯芬2,4-Dichlorophenol	10	660
2,6-二氯芬2,6-Dichlorophenol	10	ND
敌敌畏Dichlorovos	10	ND
百治磷 Dicrotophos	10	ND
二乙基邻苯二甲酸酯Diethyl phthalate	10	660
二乙基己烯雌酚Diethylstilbestrol	20	ND
二乙基硫酸酯Diethyl sulfate	100	ND

乐果 Dimethoate	20	ND
3,3'-二甲氧基对氨基联苯3,3'-Dimethoxybenzidine	100	ND
二乙基氨基偶氮苯Dimethylaminoazobenzene	10	ND
7,12-二甲基苯蒽7,12-Dimethylbenz(a)anthracene	10	ND
3,3'-二甲基联苯胺3,3'-Dimethylbenzidine	10	ND
a,a-二甲基苯乙胺a,a-Dimethylphenethylamine	ND	ND
2,4-二甲苯酚 2,4-Dimethylphenol	10	660
二甲基邻苯二甲酸酯Dimethyl phthalate	10	660
1,2-二硝基苯1,2-Dinitrobenzene	40	ND
1,3-二硝基苯1,3-Dinitrobenzene	20	ND
1,4-二硝基苯1,4-Dinitrobenzene	40	ND
4,6-二硝基-2-甲基苯酚4,6-Dinitro-2-methylphenol	50	3300
2,4-二硝基苯酚2,4-Dinitrophenol	50	3300
2,4-二硝基苯2,4-Dinitrotoluene	10	660
2,6-二硝基苯2,6-Dinitrotoluene	10	660
敌螨普Dinocap	100	ND
2-(1-甲基-正丙基)-4,6-二硝基苯酚Dinoseb	20	ND
5,5-苯妥英5,5-Diphenylhydantoin	20	ND
二正辛基邻苯二甲酸酯Di-n-octyl phthalate	10	660
乙拌磷Disulfoton	10	ND
EPN	10	ND
乙硫磷Ethion	10	ND
乙基氨基甲酸盐Ethyl carbamate	50	ND
双(2-乙基己基)邻苯二甲酸酯Bis(2-ethylhexyl) phthalate	10	660
乙基甲磺酸Ethyl methanesulfonate	20	ND
伐灭磷Famphur	20	ND
丰索磷Fensulfothion	40	ND
倍硫磷Fenthion	10	ND
氟灭草Fluchloralin	20	ND
荧蒽Fluoranthene	10	660
芴Fluorene	10	660
六氯苯Hexachlorobenzene	10	660
六氯丁二烯Hexachlorobutadiene	10	660
六氯环戊二烯Hexachlorocyclopentadiene	10	660
六氯乙烷Hexachloroethane	10	660
六氯酚Hexachlorophene	50	ND
六氯丙烯Hexachloropropene	10	ND
六甲基磷酰胺Hexamethylphosphoramide	20	ND
对苯二酚Hydroquinone	ND	ND
茚并Indeno(1,2,3-cd)pyrene	10	660
异艾氏剂Isodrin	20	ND
异氟乐酮Isophorone	10	660
异黄樟油精Isosafrole	10	ND
十氯酮Kepone	20	ND
对溴磷Leptophos	10	ND
马拉硫磷Malathion	50	ND
顺丁烯二酸酐Maleic anhydride	NA	ND
炔雌醇甲醚Mestranol	20	ND
噻吡二胺Methapyrilene	100	ND

甲氧滴滴涕Methoxychlor	10	ND
3-甲(基)胆蒎3-Methylcholanthrene	10	ND
4,4'-亚甲双(2-氯苯胺)4,4'-Methylenebis(2-chloroaniline)	NA	ND
甲基甲磺酸Methyl methanesulfonate	10	ND
2-甲基萘2-Methylnaphthalene	10	660
甲基硝苯硫酸酯Methyl parathion	10	ND
2-甲基苯酚2-Methylphenol	10	660
3-甲基苯酚3-Methylphenol	10	ND
4-甲基苯酚4-Methylphenol	10	660
速灭磷Mevinphos	10	ND
兹克威 Mexacarbate	20	ND
灭灵蚁Mirex	10	ND
久效磷Monocrotophos	40	ND
二溴磷Naled	20	ND
萘Naphthalene	10	660
1,4-萘醌1,4-Naphthoquinone	10	ND
1-萘胺1-Naphthylamine	10	ND
2-萘胺2-Naphthylamine	10	ND
盐碱Nicotine	20	ND
5-硝基萘5-Nitroacenaphthene	10	ND
2-硝基苯胺2-Nitroaniline	50	3300
3-硝基苯胺3-Nitroaniline	50	3300
4-硝基苯胺4-Nitroaniline	20	ND
5-硝基-邻-氨基苯甲醚5-Nitro-o-anisidine	10	ND
硝基苯Nitrobenzene	10	660
4-硝基联苯4-Nitrobiphenyl	10	ND
除草醚Nitrofen	20	ND
2-硝基苯酚2-Nitrophenol	10	660
4-硝基苯酚4-Nitrophenol	50	3300
5-硝基-邻-甲苯胺 5-Nitro-o-toluidine	10	ND
4-硝基喹啉-1-氧化物4-Nitroquinoline-1-oxide	40	ND
N-亚硝基二正丁基胺N-Nitrosodi-n-butylamine	10	ND
N-硝基二乙胺N-Nitrosodiethylamine	20	ND
N-亚硝基二苯胺N-Nitrosodiphenylamine	10	660
N-亚硝基-对正丙胺N-Nitroso-di-n-propylamine	10	660
N-硝基哌啶N-Nitrosopiperidine	20	ND
N-硝基吡咯烷N-Nitrosopyrrolidine	40	ND
八甲基焦磷酸酰胺Octamethyl pyrophosphoramidate	200	ND
4,4'-氨基联苯醚4,4'-Oxydianiline	20	ND
硝苯硫酸酯Parathion	10	ND
五氯苯Pentachlorobenzene	10	ND
五氯硝基苯Pentachloronitrobenzene	20	ND
五氯苯酚Pentachlorophenol	50	3300
乙酰对胺苯乙醚Phenacetin	20	ND
菲Phenanthrene	10	660
苯巴比妥Phenobarbital	10	ND
苯酚Phenol	10	660
1,4-苯乙胺1,4-Phenylenediamine	10	ND
甲拌磷Phorate	10	ND
裕必松 Phosalone	100	ND

亚胺硫磷Phosmet	40	ND
磷胺Phosphamidon	100	ND
邻苯二甲酸酐Phthalic anhydride	100	ND
2-甲基吡啶2-Picoline	ND	ND
胡椒碱Piperonyl sulfoxide	100	ND
戊炔草胺Pronamide	10	ND
丙基硫脲嘧啶Propylthiouracil	100	ND
芘Pyrene	10	660
嘧啶Pyridine	ND	ND
间苯二酚Resorcinol	100	ND
黄樟油精Safrole	10	ND
番木鳖碱 Strychnine	40	ND
菜草畏Sulfallate	10	ND
托福松Terbufos	20	ND
1,2,4,5-四氯苯1,2,4,5-Tetrachlorobenzene	10	ND
2,3,4,6-四氯苯酚2,3,4,6-Tetrachlorophenol	10	ND
杀虫畏Tetrachlorvinphos	20	ND
四乙基焦磷酸酯Tetraethyl pyrophosphate	40	ND
硫酸嗪Thionazine	20	ND
硫酸酚Thiophenol (Benzenethiol)	20	ND
邻甲苯胺o-Toluidine	10	ND
1,2,4-三氯苯1,2,4-Trichlorobenzene	10	660
2,4,5-三氯酚2,4,5-Trichlorophenol	10	660
2,4,6-三氯苯酚2,4,6-Trichlorophenol	10	660
氟乐灵Trifluralin	10	ND
2,4,5-三甲基苯胺2,4,5-Trimethylaniline	10	ND
三甲基磷酸酯Trimethyl phosphate	10	ND
1,3,5-三硝基苯1,3,5-Trinitrobenzene	10	ND
三(2,3-二溴丙基)磷酸酯Tris(2,3-dibromopropyl) phosphate	200	ND
三对甲苯基磷酸酯(h)Tri-p-tolyl phosphate(h)	10	ND
硫代磷酸三甲酯O,O,O-Triethyl phosphorothioate	NT	ND
a 样品的定量限高度依赖于基质； b 列举的定量限可以提供指导但不是总是正确的。土/沉淀的定量限是基于湿重的。通常，数据是在干重为基础报告的，因此，如果是基于干重的话，每个样品的定量限会较高。这些定量限是基于30-g样品和凝胶色谱清洗的。 ND= 没有测定 NA = 不适用 NT= 没有测定		

其他基质	影响因子
用超声提取高浓度土壤和淤泥	7.5
无水易混合废物.	75

^c 定量限= (低土/淤泥定量限) × (影响因子)

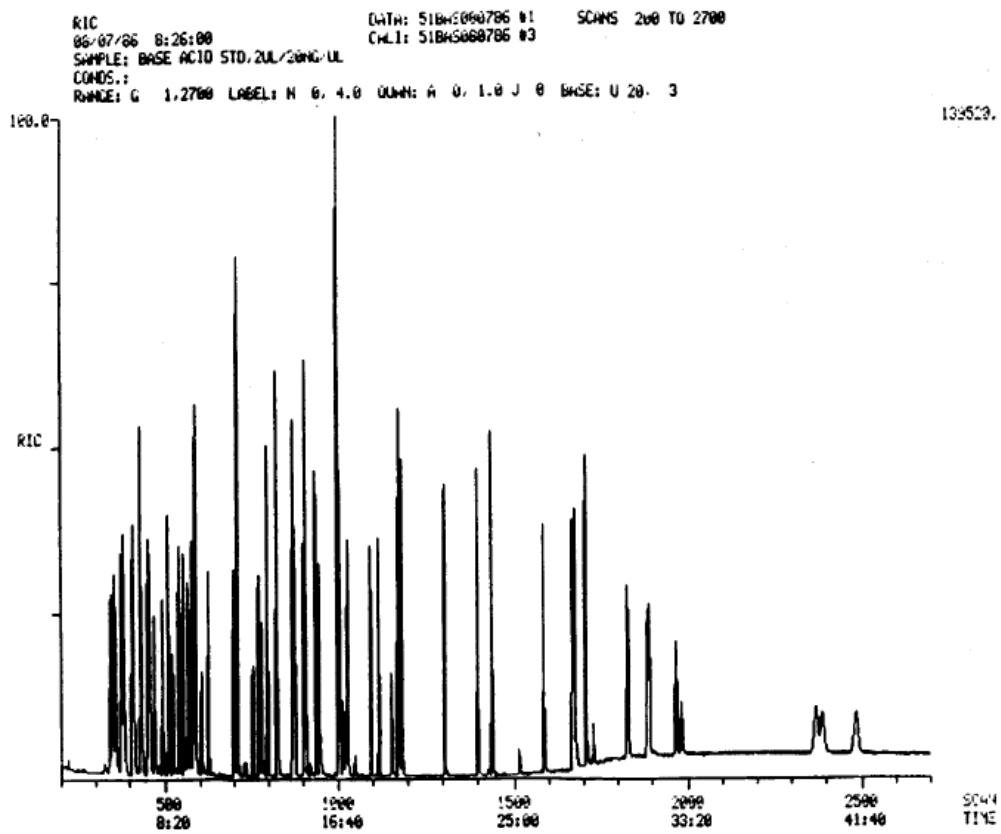


图 1 碱性/中性和酸性校准标准物的色谱图

附录 L 固体废物 非挥发性化合物的测定 高效液相色谱/热喷雾/质谱或紫外法

**Solid wastes – Determination of nonvolatility compounds
- HPLC/TS/MS or UV detector**

1 范围

本方法适用于固体废物中分散红 1、分散红 5、分散红 13、分散黄 5、分散橙 3、分散橙 30、分散棕 1、溶剂红 3、溶剂红 23 等 9 种偶氮染料；分散蓝 3、分散蓝 14、分散红 60、香豆素染料等 4 种蒽醌染料；荧光增白剂 61、荧光增白剂 236 等 2 种荧光增白剂；咖啡因、土的宁等 2 种生物碱；灭多威、久效威、伐灭磷、磺草灵、敌敌畏、乐果、乙拌磷、丰索磷、脱叶亚磷、甲基对硫磷、久效磷、二溴磷、甲拌磷、敌百虫、三(2,3-二溴丙基)磷酸酯等 15 种有机磷化合物；毛草枯、麦草畏、2,4-滴、2 甲 4 氯、2 甲四氯丙酸、2,4-滴丙酸、2,4,5-涕、2,4,5-涕丙酸、地乐酚、2,4-滴丁酸、2,4-滴丁氧基乙醇酯、2,4-滴乙基己基酯、2,4,5-涕丁酯、2,4,5-涕丁氧基乙醇酯等 14 种氯苯氧基化合物；涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒、灭害威、燕麦灵、苯菌灵、除草定、恶虫威、甲萘威、多菌灵、3-羟基克百威、克百威、枯草隆、氯苯胺灵、敌草隆、非草隆、伏草隆、利谷隆、灭虫威、灭多威、兹克威、灭草隆、草不隆、杀线威、毒鞍、苯胺灵、残杀威、环草隆、丁唑隆等 29 种氨基甲酸酯化合物（共 75 种化合物）的高效液相色谱/热喷雾/质谱或紫外法测定方法。

可用热喷雾质谱法分析的化合物为分散偶氮染料、次甲基染料、芳甲基染料、香豆素染料、蒽醌染料、氧杂蒽染料、阻燃剂、氨基甲酸酯、生物碱、芳香脲、酰胺、胺、氨基酸、有机磷化合物、氯苯氧基化合物。

2 原理

样品经过萃取等前处理之后利用反相高效液相色谱（RP-HPLC）和热喷雾（TS）质谱（MS）及/或紫外(UV)测定目标分析物。定量分析用 TS/MS，可用外标或内标的方式。样品萃取物可以直接进入热喷雾或进入液相色谱热喷雾界面进行分析。色谱仪内用梯度洗脱程序分离化合物，单一四极杆质谱既可用负电离（放电电极）也可用正电离方式进行检测。因为本方法依据的是 HPLC 技术，常规样品分析选用紫外 (UV)检测。本方法还提供一种自选的热喷雾-质谱/质谱 (TS/MS/MS) 确认法，用 MS/MS 碰撞活化解离 (CAD) 或金属丝-排斥 CAD 加以确认。

3 试剂和材料

3.1 试剂水，无有机物的试剂级水。

3.2 硫酸钠（无水，颗粒状），化时可在浅盘内，加热 400℃达 4h 或用二氯甲烷预先清洗硫酸钠。

3.3 乙酸钠溶液，0.1M，通过 0.45μm 膜过滤器过滤。

3.4 乙酸，分析纯。

3.5 硫酸溶液

3.5.1 (1: 1 v/v)，缓慢将 50mlH₂SO₄（比重 1.84）加到 50ml 水中。

3.5.2 (1: 3 v/v) , 缓慢将 25mlH₂SO₄ (比重 1.84) 加到 75ml 水中。

3.6 氟气, 纯度>99%。

3.7 二氯甲烷, 农残级或同类级别。

3.8 甲苯, 农残级或同类级别。

3.9 丙酮, 农残级或同类级别。

3.10 乙醚, 农残级或同类级别。必须用试纸 (EM Quant 或同类品) 检验无过氧化物。清除后每升乙醚中必须加 20ml 乙醇保护剂。

3.11 甲醇, HPLC 级或同类级别。

3.12 乙腈, HPLC 级或同类级别。

3.13 乙酸乙酯, 农残级或同类级别。

3.14 标准物质, 指纯的标准物质或每种目标分析物的标定溶液。分散偶氮染料必须在使用前按 3.15 项加以纯化。

3.15 分散偶氮染料的纯化

用甲苯把染料进行索式萃取 24h, 再将萃取液用旋转蒸发器蒸发至干。固体物质再从甲苯中重结晶, 并于约 100℃的炉中干燥。若此步的纯度仍达不到要求, 应采用柱色谱, 将固体加在一根 3×8 英寸的硅胶柱上。用乙醚淋洗, 杂质经色谱分离后, 收集主要的染料馏份。

3.16 库存标准溶液

准确称量 0.0100g 纯物质, 溶于甲醇或其他合适的溶剂 (例如配制 Tris-BP 用乙酸乙酯) 并在容量瓶中稀释至已知体积。转移库存标准液至带 PTFE 衬里螺纹瓶盖或宽边瓶塞的玻璃样品瓶内。储存在 4℃ 避光处。库存标准液应经常检查, 尤其在配校正标样前是否有降解或蒸发的迹象。

备注: 由于含氯除草剂的反应性强, 标准液必须在乙腈中配制, 如在甲醇中配制会出现甲基化。如果化合物的纯度经确认在 96%或更高, 那么可以不必校正用重量直接计算库存标准液的浓度。商品化的库存标准液如果经制造商或由其他独立机构验证, 就可在任何浓度下使用。

3.17 校正标准液

用甲醇 (或其他合适的溶剂) 稀释库存标准液, 对每个感兴趣的参数最少要配制五个不同浓度, 其中应该有一个接近或高于 MDL。而其余的浓度应与实际样品中出现的浓度范围相适应或规定一个 HPLC-UV/VIS 或 HPLC-TS/MS 的工作范围, 校正标样必须每个月或两个月更换一次, 如果与核对的标样比较出现问题则应立即更换。

3.18 替代物标样

通过一种或两种替代物 (例如样品中不存在的有机磷或氯代苯氧酸化合物) 加入每种样品、标样及空白样中, 测出萃取、清洗 (如使用) 和分析系统的性能, 以及使用每种样品基体的方法效率。

3.19 HPLC/MS 调试标样

推荐用聚乙二醇 400 (PEG-400), PEG-600 或 PEG-800 作调试标样, 如果使用一种 PEG 溶液, 要在甲醇中稀释到 10% (v/v)。使用哪种 PEG 将取决于分析物的分子量范围。m.w.<500, 用 PEG-400; m.w.>500, 用 PEG-600 或 PEG-800。

GB 5085.3—200×

3.20 内标物，采用内标校正方式时，最好使用相同化学品的稳定同位素标记化合物（例如分析氨基甲酸酯时可用 $^{13}\text{C}_6$ 作为内标物）。

4 仪器

4.1 高效液相色谱仪（HPLC），带紫外检测器。

4.2 色谱柱

4.2.1 保护柱，C18 反相保护柱，10mm×2.6mm，内径 0.5 μm 滤片或同类产品。

4.2.2 分析柱，C18 反相柱，100mm×2mm 内径，粒径 5 μm 的 ODS-Hypersil；或 C8 反相柱，100mm×2mm 内径，粒径 3 μm 的 MOS2-Hypersil，或同类产品。

4.3 质谱系统，一个单一四极杆质谱仪，能从 1 扫描到 1000 amu，质谱仪也能用 70 V（表观）电子能量以正或负离子轰击方式在小于或 1.5 秒内从 150 扫描到 450 amu。此外，质谱仪必须能得到 PEG400，600，或 800 或其他作校正用的化合物的校正质谱图。

4.4 自选的三级四极杆质谱仪，能用一种碰撞气体在二级四极杆产生子离子谱图，以一级四极杆方式运行。

4.5 偶氮染料标样的纯化设备

4.5.1 （Soxhlet）索式萃取仪。

4.5.2 硅胶柱，3×8 英寸，填充硅胶（60 型，EM 试剂 70/230 目）。

4.6 氯代苯氧酸化合物萃取仪

4.6.1 锥形瓶，500ml 广口 Pyrex®，500ml Pyrex®带 24/40 标准磨口玻璃接头，1000ml Pyrex®。

4.6.2 分液漏斗，2000ml。

4.6.3 有刻度的量筒，1000ml。

4.6.4 漏斗，直径 75mm。

4.6.5 手提式振荡器，Burrell 75 型或同类产品。

4.6.6 pH 计

4.7 Kuderna-Danish (K-D) 仪。

4.8 旋转蒸发仪，配备 1000ml 接收瓶。

4.9 分析天平，0.0001g，最大负载 0.01g。

5 分析步骤

5.1 样品制备

分散偶氮染料和有机磷化合物的样品在做 HPLC/MS 分析前必须进行预处理，Tris（2,3-二溴丙基）磷酸酯废水，在做 HPLC/MS 分析前样品必须按 5.1.1 项进行制备，分析氯代苯氧酸化合物及其酯类的

样品在做 HPLC/MS 分析前必须按 5.1.2 项进行制备。

5.1.1 微量萃取 Tris-BP

5.1.1.1 固体样品

5.1.1.1.1 在一个量杯内称量一份 1g 样品。如果样品显潮，加入等量无水硫酸钠并充分混合。加 100 μ l Tris-BP（近似浓度 1000mg/L）到选为添加的样品中，加入的量应使 1ml 萃取液中的最终浓度为 100ng/ μ l。

5.1.1.1.2 从一次性血清吸管中除去玻璃棉塞，插入 1cm 用清洁硅烷处理过的玻璃棉至吸管底部（窄的一端）。在玻璃棉顶部填充 2cm 无水硫酸钠，用 3-5ml 甲醇清洗吸管及填充物。

5.1.1.1.3 把样品放入按 5.1.1.1.2 项制备好的吸管内，如果填料干了，先用醇润洗，再把样品放入吸管内。

5.1.1.1.4 先用 3ml 甲醇，再用 4ml 50%（v/v）甲醇/二氯甲烷萃取样品（加入含样品的吸管前，每份萃取剂先洗样品杯）收集萃取后溶液于 15ml 具刻度的玻璃管中。

5.1.1.1.5 用氮吹法（5.1.1.1.6 项）蒸发萃取后溶液至 1ml，记下体积，某些污泥样品不可能蒸发至一个合适的浓度。

5.1.1.1.6 氮吹技术

5.1.1.1.6.1 将浓缩管放在温水浴（约 35 $^{\circ}$ C）内，用一股缓慢的干燥清洁的 N₂（经活性炭柱过滤）蒸发溶剂，使其体积至所需的刻度。

5.1.1.1.6.2 操作过程中管的内壁要用二氯甲烷往下淋洗几次。蒸发过程中管内溶剂的液面必须到位以免水气凝入样品（也即溶剂液面必须浸于水溶液面以下）。在正常操作条件下，萃取物不能变干，按 5.1.1.1.7 继续操作。

5.1.1.1.7 将萃取物转移至带 PTFE 衬里瓶盖或宽边瓶塞的玻璃样品瓶内，在 4 $^{\circ}$ C 冷藏。以备 HPLC 分析用。

5.1.1.1.8 测定干重的百分含量—在某些情况下，样品结果要求以干重为基准。当希望或要求这些数据时，在称出一份样品作分析测定的同时还应称出一份作干重测定。

注意：干燥炉应放在通风橱或排空至室外，干燥一个污染严重的有害废弃物样品可能会对实验室产生显著的污染。

5.1.1.1.9 称出萃取用的样品后，再称 5-10g 样品至一个恒重的坩埚内，于 105 $^{\circ}$ C 干燥过夜，在干燥器内冷却后称重。

5.1.1.2 水体样品

5.1.1.2.1 用一个 100ml 具刻度的量筒，量出 100ml 样品倒入 250ml 分液漏斗。加 200 μ l Tris-BP（近似浓度 1000mg/L）至要加标的样品中，加入的量应使其在 1ml 萃取物中的最终浓度为 200ng/ μ l。

5.1.1.2.2 加 10ml 二氯甲烷至分液漏斗内，加盖后摇动分液漏斗 3 次，每次约 30 秒，并定时释放漏斗内的过量压力。

备注：二氯甲烷会很快产生过量压力，因此在加盖一摇后，马上要先放空，二氯甲烷是一种可能的致癌物，使用时必要的安全性需特别注意。

5.1.1.2.3 静止至少 10min 让有机相与水相分离如果两相之间混浊的界面超过溶剂层的 1/3，必须用机械方法完成相分离。

5.1.1.2.4 将萃取物收集在一个 15ml 具刻度的玻璃管内，按 5.1.1.1.5 项继续操作。

5.1.2 萃取含氯苯氧酸化合物—制备土壤、沉积物和其他固体样品必须按附录 GB5085.6 的附录 14，不同的是没有水解或酯化（但是若想把所有含氯苯氧酸基团的化合物均作酸来测定，可能要水解）。

5.1.2.1 固体样品的萃取

5.1.2.1.1 加 50g 土壤/沉积物样品至一个 500ml 的大口锥形瓶（Erlenmeyer）中，如果需要，再加入加标溶液，混合均匀后静止 15min。加入 50ml 无有机物的试剂水并搅拌 30min。用玻璃电极和 pH 计在样品溶液搅拌时测其 pH 值。用冷 H₂SO₄（1:1）调节 pH 为 2，并在搅拌中检测 pH 值 15min，如必要可再加 H₂SO₄ 直至 pH 2 保持不变。

5.1.2.1.2 烧瓶内加 20ml 丙酮，用手提振荡器混合瓶内物质 20min，加 80ml 乙醚再振荡 20min，倒出萃取物并测量溶剂回收的体积。

5.1.2.1.3 再用 20ml 丙酮，80ml 醚萃取样品 2 次，每次溶剂加入后混合物用手提振荡器搅拌 10 min，倒出丙酮-乙醚萃取物。

5.1.2.1.4 第三次萃取完成后萃取物回收的体积应至少为加入溶剂体积的 75%，如果情况不是如此，可能还要萃取。将萃取物合并入一个含 5% 酸化硫酸钠 250ml 的 2000ml 分液漏斗内。如果生成乳浊液，缓慢加入 5g 酸化硫酸钠（无水）直至溶剂与水混合物分离。如果需要可以加入与样品量相等的酸化硫酸钠。

5.1.2.1.5 核查萃取物的 pH，如果不是或低于 2，加入较浓的 HCl 使萃取物稳定在所需的 pH 值。轻轻混合分液漏斗内物质 1min，再静止分层。将水相收集在干净烧杯中，萃取相（上层）倒入 500ml 玻璃磨口的锥形烧瓶中。将水相倒回分液漏斗中并用 25ml 乙醚再萃取。两层分离后弃去水层，将乙醚萃取液合并入 500ml 锥形瓶中。

5.1.2.1.6 加 45-50g 酸化的无水硫酸钠到合并的乙醚萃取物中，萃取物与硫酸钠保持接触约 2 h。

备注：干燥步骤十分关键，乙醚中保留一点水份就会降低回收率如果摇动烧瓶时可以见到一些自由滚动的晶体，硫酸钠的用量是合适的，如果全部硫酸钠结块成饼状，需再加几克酸化的硫酸钠，并再次摇动测试。干燥时间至少要 2h，但是萃取物也可以与硫酸钠一起过夜。

5.1.2.1.7 将乙醚萃取液通过塞入酸洗玻璃棉的漏斗，转移至一个 500ml K-D 烧瓶，配有 10ml 的浓缩管，转移时可用玻璃棒打碎饼状的硫酸钠。用 20-30ml 乙醚淋洗锥形瓶和柱子以达到定量转移的目的。用微量 K-D 技术缩小萃取物的体积。

5.1.2.1.8 加 1 或 2 块干净的泡沸石于烧瓶内并装上三球微量--Snyder 分馏柱。按制造厂的说明书将溶剂蒸汽回收的玻璃设备（冷凝管和收集容器）接到 K-D 仪的 Snyder 分馏柱上。在顶部加入 1ml 乙醚预先润湿 Snyder 分馏柱。将仪器放入热水浴（60-65℃）使浓缩管部分浸入热水中并且烧瓶整个下半部的圆面处于蒸汽浴中。若需要可调节仪器的垂直位置和水温使浓缩在 15-20min 内完成。适合的蒸馏速率使分馏柱的球会频繁地抖动，但腔体不会溢出。当液体表观体积达到 5ml 时，将 K-D 仪从水浴上撤出，排空并冷却至少 10min。

5.1.2.1.9 用乙腈定量转移萃取物至氮吹仪中可将萃取物溶剂交换成乙腈。加入 5ml 乙腈，浓缩萃取物体积并调节最终体积为 1ml。

5.1.2.2 制备水体样品

5.1.2.2.1 用 1000ml 带刻度的量筒量出 1L 水样（表观体积）记录水样体积精确至 5ml，并转入分液漏斗。

如果浓度很高，体积可少取一些，再用无有机物的试剂水稀释至 1L。用 1:1 H₂SO₄ 调节 pH 小于 2。

5.1.2.2.2 加 150ml 乙醚到样品瓶中，加盖，摇动 30 秒淋洗瓶壁。把溶剂洗涤液倒入分液漏斗并摇动 2min，定时放空分液漏斗内的过量压力。静止至少 10min，让有机层与水层分离。如果二层之间乳浊液界面超过溶剂层的 1/3，分析人员必须用机械方法完成相分离，最佳方法与不同样品有关，可以用搅拌乳浊液滤过玻璃棉，离心或其他物理方法。水相放入一个 1000ml 的锥形瓶中。

5.1.2.2.3 用 100ml 乙醚再重复萃取 2 次，合并萃取物于一个 500ml 的锥形瓶中（每次加 1 份萃取溶剂淋洗 1000ml 的烧瓶以得到定量地转移）。

5.1.2.2.4 按 5.1.2.1.6 项继续操作（干燥，K-D 浓缩，溶剂转换及调节最终的体积）

5.1.3 萃取氨基甲酸酯——制备土壤、沉积物和其他的固体样品必须按合适的样品前处理方法进行。

5.1.3.1 用二氯甲烷萃取 40 g 样品量。

5.1.3.2 用旋转蒸发器或 K-D 浓缩器进行浓缩步骤至体积为 5-10ml。

5.1.3.3 最终浓度及溶剂转换为 1ml 甲醇，最好用旋转蒸发器上的连接管完成。如果没有连接管，也可以在通风橱用缓慢的 N₂ 流浓缩到最终的浓度。

5.1.4 萃取氨基甲酸酯--制备水体样品必须按合适的样品前处理方法进行。

5.1.4.1 用二氯甲烷萃取 1L 的水量。

5.1.4.2 最终浓度和转换为甲醇与 5.1.3.2 和 5.1.3.3 项中所用的相同。

5.2 作 HPLC 分析前，萃取溶剂必须转换成甲醇或乙腈，转换可以用列在所用萃取方法中的 K-D 操作进行。

5.3 HPLC 色谱条件：

5.3.1 特殊分析物的色谱条件见表 1。

表 1 HPLC 色谱条件

流动相 (%)	起始时间 (min)	最终梯度 (线性) (min)	最终流动相 (%)	时间 (min)
<u>有机磷化合物</u>				
50/50(水/甲醇)	0	10	100(甲醇)	5
<u>偶氮染料(例如 Disperse Red 1)</u>				
50/50(水/乙腈)	0	5	100(乙腈)	5
<u>Tris(2,3-dibromopropyl)phosphate</u>				
50/50(水/甲醇)	0	10	100(甲醇)	5
<u>氯苯氧基化合物</u>				
75/25(A/甲醇)	2	15	40/60(A/甲醇)	75/25
40/60(A/甲醇)	3	5	75/25(A/甲醇)	10
A = 0.1 M 乙酸铵(1% 乙酸)				
<u>氨基甲酸酯</u>				
选择 A:				
	Time (min)	Mobile phase A (percent)	Mobile phase B (percent)	

0	95	5
30	20	80
35	0	100
40	95	5
45	95	5
A = 5 mM 乙酸铵溶液加入 0.1 M 乙酸		
B = 甲醇		
选择性的柱后添加 0.5 M 乙酸铵		
选择 B:		
Time (min)	Mobile phase A (percent)	Mobile phase B (percent)
0	95	5
30	0	100
35	0	100
40	95	5
45	95	5
A = 加入 0.1 M 乙酸铵和 1% 乙酸的水溶液		
B = 加入 0.1 M 乙酸铵和 1% 乙酸的甲醇		
选择性的柱后添加 0.1 M 乙酸铵		

特殊分析物的色谱条件如下:

流速: 0.4ml/min;

后柱流动相: 0.1M 乙酸铵 (1% 甲醇) (苯氧酸化合物为 0.1M 乙酸铵);

后柱流速: 0.8ml/min。

5.3.2 分析分散偶氮染料, 有机磷化合物和三 (2,3-二溴丙基) 磷酸酯时若化合物的保留在色谱上有问题, 有必要可加 2% 恒流的二氯甲烷。二氯甲烷 / 含水甲醇溶液用作 HPLC 淋洗剂时必须小心。另一种流动相改性剂乙酸 (1%) 可用于带酸性官能团的化合物。

5.3.3 维持热喷雾电离需要的总流量为 1.0 到 1.5ml/min。

5.4 推荐 HPLC/热喷雾/质谱的操作条件: 在分析样品前应评定目标化合物对每种电离模式的相对灵敏度, 以决定那种模式在分析时能提供更好的灵敏度。这种评估可以根据分析物的分子结构式或每种电离模式中导入的分析。

5.4.1 正电离模式

排斥器 (金属丝或板, 自选): 170 到 250 V (灵敏度优化);

放电电极: 关;

灯丝电极: 开或关 (自选与分析物有关);

质量范围: 150-450amu (与分析物有关, 希望比化合物分子量高 1-18amu);

扫描时间: 1.50 秒/扫描。

5.4.2 负电离模式

放电电极: 开;

灯丝电极: 关;

质量范围：135-450amu；

扫描时间：1.50 秒/扫描。

5.4.3 热喷雾温度

汽化室控制温度：110-130℃；

汽化室尖端温度：200-215℃；

喷雾室尖端温度：210-220℃；

离子源体：230-265℃（某些化合物可能在高温的离子源体内会分解。必须用化学性质的知识估计合适的离子源体温度）。

5.4.4 样品的进样体积通常用 20-100 μ l。用手动进样时，至少要用 2 倍进样环体积（例如用 20 μ l 样品充满一个 10 μ l 进样环使其溢出）充满进样环使液体溢出。如果萃取液中有固体，必须让其沉降或离心萃取液，再从清透的液层中抽取进样的体积。

5.5 校正

5.5.1 热喷雾/质谱系统一必须是在四级杆 1（和四级杆 3 对三级四级杆而言）硬件调节正确的质量分布，灵敏度和分辨率。推荐用聚乙二醇（PEG）400，600 或 800 卡完成此项工作。其平均分子量分别为 400，600 或 800。如果用 PEG，希望尽量接近分析时常用的质量范围。分析含氯苯氧酸化合物是用 PEG 400，PEG 通过热喷雾界面导入，越过 HPLC。

5.5.1.1 质量校正参数如下：

PEG 400 和 600

PEG 800

质量范围：15-765 amu

质量范围：15-900 amu

扫描时间：0.5-5.0 秒/扫描

扫描时间：0.5-5.0 秒/扫描

进样 2-3 次应该扫描约 100 次。最接近正确质量表的扫描应该用作校正表，如果不采用 PEG 而用其他校正物，质量范围应该从 15 amu 到比校正用的最高质量数还要高约 20 amu。扫描时间应该选择为越过校正物的峰时至少可扫描 6 次。

5.5.1.2 从 15-100amu 低质量范围包括了由热喷雾过程中应用的乙酸铵缓冲液生成的一些离子。 NH^{4+} (18amu), $\text{NH}^{4+}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (36), $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{NH}^{4+}$ (50) 或 $\text{CH}_3\text{CN}\cdot\text{NH}^{4+}$ (59) 和 $\text{CH}_3\text{COOH}\cdot\text{NH}^{4+}$ (78)（乙酸）。出现 m/z 50 还是 59 离子取决于用甲醇还是乙腈作有机改性剂。高端质量范围包括各种乙二醇氨离子的加合物（例如 $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ ），当 $n = 4$ 时在 m/z 212 处为 $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{OH}\cdot\text{NH}^{4+}$ 离子。

5.5.2 液相色谱

5.5.2.1 制备校正标样

5.5.2.2 选择合适电离条件，用表 1 列出的色谱条件将每个校正标样注入 HPLC。含氯苯氧酸分析物用的相关指数 (r^2) 至少应该是 0.97。多数情况下 (M^+H^+) 和 (M^+NH^{4+}) 加合离子是仅有丰度显著的离子。

5.5.2.2.1 在要求检测限低于全谱分析正常范围的情况下，可以选用选择离子检测 (SIM) 但是 SIM 未作化合物多重离子检测时鉴别化合物的可信度较低。

5.5.2.2.2 使用三级四级杆 MS/MS 时也可以用选择反应检测 (SRM) 并需要提高灵敏度。

5.5.2.3 如果还用 HPLC-UV 检测，先校正仪器。用表 1 中列出的色谱条件注射每个校正标样到 HPLC 中。积分每种浓度下全部色谱峰的面积。如果已知样品无干扰和（或）无同流出的分析物，HPLC-UV 定量是最佳选择。

5.5.2.4 对 5.5.2.2 和 5.5.2.3 项阐述的方法，色谱峰的保留时间是鉴别分析物的重要参数，因此样品分析物和标样分析物的保留时间比应该在 1.0-0.1。

5.5.2.5 用 5.5.2.2 和 5.5.2.3 项中测得的校正曲线可以测定样品分析物的浓度。这些校正曲线必须在分析每个样品的同一天测得。浓度超过标样校正范围的样品，应加以稀释至校正范围内。

5.5.2.6 使用 MS 或 MS/MS 时，以及适合被测化合物和课题任务时，每种样品萃取物可以既做正离子分析物测定也可作负离子分析物测定。但是有些目标化合物只有正离子或负离子才有更高的灵敏度，因此只做一种分析更实际（如氨基甲酸酯通常正电离模式更灵敏，而苯氧酸通常负电离模式更灵敏）。样品分析前分析人员应评估目标化合物对每种电离模式的相对灵敏度，这种评估可以根据化合物的结构或把分析物导入每种电离模式作比较得到。

5.6 样品分析

系统校正后按上述步骤分析样品。

5.7 自选的热喷雾/HPLC/MS 确认法

MS/MS 实验中，第一四级杆应设置为目标分析物的质子化分子或与氨结合的加合物，第三四级杆应安排扫描从 30 amu 到刚好高于质子化分子的质量区为止。碰撞气压 (Ar) 应设为约 1.0 Torr，而碰撞能量在 20 eV。如果这些参数无法形成显著的碎裂，可以提高这些设定以引起更多更强的碰撞。

分析测定时，碰撞谱图的基峰应取作定量用的离子。为格外专一起见，应选第二离子作为候补的定量用的离子。

5.8 自选的金属丝排斥器 CAD 确认

一旦金属丝排斥器插入热喷雾流，电压可以增加至约 500-700 V，要得到碎片离子必需有足够的电压，但不必多得出现断路。

6 计算

6.1 用外标和内标校正步骤测定样品生成的离子色谱图中每个色谱峰的性质和含量，该色谱图相应于校正过程中用的化合物。

6.2 色谱峰的保留时间是鉴别分析物的重要参数，但是由于基体干扰可以改变色谱柱的状态，保留时间就没有意义，因此质谱图确证是鉴别分析物的重要依据。

附录 M 固体废物 半挥发性有机化合物 (PAHs 和 PCBs) 的测定 热提取气相色谱质谱法

Solid wastes – Determination of Semivolatile Organic Compounds (PAHs and PCBs) – Thermal Extraction/Gas Chromatography/Mass Spectrometry (TE/GC/MS)

1 范围

本方法适用于固体废物中萘、萘烯、蒽、苯并(a)蒽、苯并(a)芘、苯并(b)荧蒽、苯并(g,h,i)二苯并(a)芘、苯并(k)荧蒽、4-溴苯基-苯基醚、1-氯代苯、屈、氧芴、二苯并(a,h)蒽、硫芴、荧蒽、芴、六氯苯、茚苯(1,2,3-cd)芘、蔡、菲、芘、1,2,4-三氯代苯、2-氯联苯、3,3'-二氯联苯胺、2,2',5-三氯联苯、2,3',5-三氯联苯、2,4',5-三氯联苯、2,2',5,5'-四氯联苯、2,2',4,5'-四氯联苯、2,2',3,5'-四氯联苯、2,3',4,4'-四氯联苯、2,2',4,5,5'-五氯联苯、2,3',4,4',5-五氯联苯、2,2',3,4,4',5'-六氯联苯、2,2',3,4',5,5',6-七氯联苯、2,2',3,3',4,4'-六氯联苯、2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯、2,2',3,3',4,4',5-七氯联苯、2,2',3,3',4,4',5,5'-八氯联苯、2,2',3,3',4,4',5,5',6-九氯联苯、2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-十氯联苯等多氯联苯 (PCBs) 和多环芳烃 (PAHs) 化合物的热提取气相色谱质谱法测定。

在土壤和沉淀物中方法的评估定量限 (EQL) 对于 PAH 化合物来说为 1.0mg/kg (干重) (对于 PCB 化合物来说为 0.2mg/kg)；而在潮湿的底泥和其他固体垃圾中 EQL 为 75mg/kg (取决于水和溶质)。然而通过调整校准线或者在样品干扰因素较小的情况下引入大尺寸样品可以使 EQL 降低，随着本方法的发展，可探测到上述化合物界限含量为 0.01-0.5mg/kg (干燥样品)。

2 引用标准

下列文件中的条款通过在本方法中被引用而成为本方法的条款，与本方法同效。凡是不注明日期的引用文件，其最新版本适用于本方法。

GB 6682 分析实验室用水规格和实验方法

3 原理

将少量样品称量至一个样品坩锅中，将坩锅放入一个热提取 (TE) 室中，升高温度至 340℃，并且保温 3 分钟。从一个分流的进样口将经过热提取后的化合物注入 GC 实验装置中 (低浓度样品分流比设置为 35:1、高浓度样品设置为 400:1)，随后样品会集中在 GC 装置的顶部，热解吸附过程持续 13 分钟。GC 柱温箱的温度程序设定取决于分析物的特性，然后将分析物放入质谱仪中进行定性和定量测定。

4 试剂和材料

4.1 除有说明外，本方法中所用的水为 GB6682 规定的一级水。

4.2 标准溶液储备液：标准溶液可以采用纯的原料进行配置或者购买已鉴定溶液。

4.2.1 精确测量 0.0100g 原材料用来配备标准溶液储备液。将原料溶解在二氯甲烷中或者其他相配的溶液 (某些 PAHs 可能需要预先在较少容量的甲苯或者二硫化碳中进行分解) 在 10ml 容量瓶中进行稀释，需要时分析者也可采用大容量稀释。如果化合物的纯度在 96% 或更高，则质量计算时可以不进行纯度

GB 5085.3—200×

修正。

4.2.2 将配置好的标准溶液储备液转移至带有聚四氟乙烯衬里螺纹盖的玻璃瓶中，在-10℃~-20℃下避光储存。标准溶液应该经常进行检测以防止蒸发或者降解，尤其是在要用于校准标准的时候。

4.2.3 标准溶液储备液必须在一年后或者发现问题时进行更换。

4.3 中间标准溶液

中间标准溶液必须包含所有目标分析物做为校准标准溶液（PAHs 和 PCBs 溶液分离）或者包含所有内标物做为内标溶液。推荐的溶液浓度为 100 mg/L。

4.4 配制校准标准土壤和内标土壤所用到的空白土壤按下列步骤得到。

4.4.1 首先获取一份干净的（不含目标分析物和干扰因素的）沉积土壤，然后将其烘干并在研钵中研碎。之后用 100 目筛网进行过筛，选取几个 50mg 样品采用 TE/GC/MS 方法进行分析来测定其中是否含有可以干扰表 1 和表 2 中目标化合物的物质。

4.4.2 如果没有发现任何干扰因素，再选取 300-500g 经过过筛后的干燥土壤放入一个带有聚四氟乙烯衬里盖的玻璃瓶中，放入摇床之类装置摇动两天，确保在向土壤中加入分析物时其同次性。

4.5 内标土壤

内标土壤是在空白土壤的基础上准备的，需要包含所有表 3 内标化合物，每种化合物的浓度为 50mg/kg。同样商业购买经过鉴定后的土壤可以进行使用。

4.6 校准标准土壤

校准标准土壤也是在空白土壤的基础上准备的，校准标准土壤必须包含所有要报道的目标化合物，在 PAHs 和 PCBs 中浓度分别为 35mg/kg 和 10mg/kg。PCBs 的浓度要低因为期望的土壤浓度会更低，如果愿意的话，可以将 PAHs 和 PCBs 配制成同样的浓度。商业购买的标准土壤同样可以使用。

4.7 在空白土壤上准备内标和校准标准土壤

4.7.1 50 mg/kg 的内标土壤、35mg/kg 的 PAH 校准土壤以及 10mg/kg 的 PCB 校准土壤采用相同的工艺配制而成。内标溶液或者商业购买鉴定溶液用来给一个称量好空白土壤定量给料。称取 20.0g 空白土壤至一个 100ml 的玻璃容器中，然后向其中加入水（5%质量比）以便分析物进行很好的混合和分散。内标溶液每种化合物的浓度为 100mg/L，向潮湿的空白土壤中加入 10ml 做为内标土壤；加入 7.0ml 做为 PAH 校准标准土壤；加入 2ml 做为 PCB 校准标准土壤。另外需加入附加的二氯甲烷可是使得溶液在土壤上面显示出轻微的分层，可以使标准化合物均匀的分散到土壤当中。

4.7.2 溶剂和水在室温下进行蒸发（通常需要一整夜），装土壤的容器需要用聚四氟乙烯衬里盖子拧紧并放置在一个摇床上缓慢旋转混合，为了保持同次性至少需要旋转 5 天。

4.7.3 内标土壤和校准标准土壤应该采用黄色的配有 PTFE 衬里盖子的玻璃瓶储藏，储藏温度为-10℃--20℃，并且应在避光和干燥的地方储藏。这些土壤标准在该条件下可以稳定储存 90 天。内标和校准标准应该经常进行检测以防止降解，检测的方法是采用同样浓度的未降解校准标准溶液放入样品坩锅中进行热提取，进行比对。

4.7.4 内标和校准标准土壤如果发现降解现象需要立即更换

注意：PAHs 和 PCBs 中的挥发物含量越多，降解后的校准溶液可能会比校准溶液表现出更高的浓度，原因可能是因为蒸发作用造成的损失。

4.8 二氯甲烷、甲醇、二硫化碳、甲苯和其他适当溶剂需采用最高纯度。

5 仪器

5.1 TE/GC/MS 实验系统

5.1.1 质谱仪，每秒可以扫描 35-500amu，在电子碰撞离子化模式下采用的电子能量为 70 伏特。

5.1.2 数据系统，将一个电脑连接在质谱仪上，并且能够保证在色谱分析程序过程中可以连续获得数据并将大量光谱数据存储在易读的媒介上。

5.1.3 GC/MS 界面，任何 GC-MS 界面都应该能够提供需求浓度范围的合理校准点。

5.1.4 气相色谱

必须配备一个可加热的分流毛细管柱入口、柱温箱、低温冷却（可选）。柱温箱的温度范围应该至少从室温到 450°C，升温过程从 1°C/min—70°C/min 可程序控制。

5.1.5 推荐毛细管色谱柱

推荐熔融石英管表层涂以极性固定相（5% 苯基甲基硅氧烷）材料，长度为 25-50m，内径 0.25-0.32mm，膜厚为 0.1-1.0 微米（OV-5 或者等价物），最终这些参数取决于分析物的挥发性以及分离需求。

5.1.6 热提取器

在热提取和向 GC 进样口转移的过程中，TE 单元必须保证样品以及所有提取的化合物只和熔融石英表面相接触。还必须保证在样品转移的所有路线区域温度最小值为 315°C。单元还需在热提取室中能够进行 650°C 以上的烘干操作，在界面区域温度能够达到 450°C，还需注意的一点就是所有的成分、坩锅、药勺和工具都必须抗氧化。

5.2 石英药勺。

5.3 马弗炉盘，在清洗处理过程中可以用来支持坩锅。

5.4 不锈钢镊子，用来进行样品坩锅操作。

5.5 培养皿，用来储藏样品坩锅。

5.6 样品盘。

5.7 多孔熔融石英坩锅。

5.8 多孔熔融石英坩锅盖。

5.9 马弗炉，用来净化坩锅，最高加热温度 800°C。

5.10 冷却架，耐高温、陶瓷或者石英材料。

5.11 分析天平，感量 0.01mg。

5.12 研钵和槌。

5.13 网筛，100 和 60 目。

5.14 样品瓶，玻璃制品，具备聚四氟乙烯衬里盖（PTFE）。

6 样品的采集、保存和预处理

固体样品保存在有螺纹的 Teflon 盖子的 50ml 宽口玻璃瓶中，冷却至 4℃ 保存。

7 分析步骤

7.1 坩锅处理

打开马弗炉升温至 800℃，保温 30 分钟来净化坩锅，清洗坩锅，预先将样品坩锅和盖子放入马弗炉盘然后放进炉箱。15 分钟后取出炉盘放在冷却架上（放置 15-20 分钟），之后将其转入预装干净坩锅的培养皿中。

注意：使用不锈钢镊子夹取坩锅和坩锅盖。所有的坩锅都应进行清洗然后放入培养皿。准备足够多的坩锅和盖子来做五点校准曲线或者依照样品分析物的数量来定。

7.2 TE/GC/MS 系统的初始校准

7.2.1 将 TE/GC/MS 系统按如下推荐操作条件进行烘干。

在线烘干操作：必须在每次校准之前进行此项操作，如果使用自动进样器，那么此项操作会在自动进样之后进行。

注意：坩锅必须在进行烘干过程前从热提取单元中取出，虽然在方法空白的时候需要 GC/MS 数据来监控系统污染物，但是在烘干过程中是不需要获得 MS 数据的。

GC 色谱柱温度程序：35℃ 保持 4 分钟，然后以 20℃/min 升温至 325℃，保持 10min，4min 内冷却至 35℃。

GC 进样口温度：335℃，整个过程中采用分流模式；

MS 传输管温度：290-300℃；

GC 载气量：氮气，30cm/s；

TE 传输管温度：310℃；

TE 界面柱温箱温度：335℃；

TE 氮气流量速率：40 ml/min；

TE 样品室加热参数：60℃ 保温 2 分钟，12 分钟内升温至 650℃，保温 2 分钟，冷却至 60℃。

7.2.2 假定为 30m 的毛细管柱进行校准和样品分析，TE/GC/MS 系统设置如下：

光谱范围：45-450 amu；

MS 扫描时间：1.0-1.4 次/s；

GC 色谱柱温度程序：35℃ 保持 12min，然后在 8min 内升温至 315℃ 保持 2min，再在 4min 内到 35℃；

GC 进样类型：分流毛细管，35：1 分流比例；

GC 进样口温度：325℃；

GC 进样口设置：关闭 30 s，之后整个操作过程一直分流；

MS 传输管温度：290-300℃；

MS 源温度：依照制造商说明；

MS 溶剂延迟时间：15 分钟；

MS 数据获得：关机后 49 分钟；

载气量：氮气，30cm/s；

TE 传输管温度：310℃；

TE 界面柱温箱温度：335℃；

TE 氮气流量速率：40ml/min。

TE 样品加热参数：60℃保温 2 分钟，8 分钟内升温至 340℃保温 3 分钟，4 分钟内冷却至 60℃。

7.2.3 方法空白

在线烘干后进行空白测试，获得 MS 数据并且确保系统中不含有目标分析物和干扰因素，如果观察到污染则需采取适当的修订（例子：烘干、改变 GC 柱、改变 TE 样品室或者传输管）。

7.2.4 GC/MS 系统必须硬件调谐。

7.2.5 初始校准曲线

必须操作至少五种以上的不同浓度进行初始校准，因为任何的系统维护都有可能影响系统性能。如果曲线与初始校准曲线和校准确认存在 20%的偏移的话还应该做校准程序，除非系统维护更正了这个错误。由于接下来的校准标准土壤浓度将调整进样口分流比为 35：1，将来任何关于分流比的修改都需要进行新的初始校准曲线测定。

7.2.5.1 利用镊子将样品坩锅从干净的培养皿中移出然后放在分析天平上，精确测量质量到 0.1mg 后将其放置在清洁的表面上。

7.2.5.2 称量 10mg（±3%）的内标土壤放入样品坩锅。然后将坩锅放回天平重新称重，记录下现在的重量。

7.2.5.3 在坩锅中称量校准标准土壤并且记录质量，将其放入热提取单元或者自动进样器，将所有的分析信息数据以及条件记录在样品日志上。

PAH 标准：50mg(±3%)的 35mg/kg PAH 校准标准土壤。

重复过程分别称取 40、20、10 和 5mg(±3%)的 PAH 校准标准土壤，然后和 10mg 的 50 mg/kg 的内标土壤放入不同的坩锅。

分别得到每个目标分析物在校准标准下 50、40、20、10、5ng 中含量的结果。

PCB 标准：50mg(±3%)的 10mg/kg PCB 校准标准土壤。

重复过程分别称取 40、20、10 和 5mg(±3%)的 PCB 校准标准土壤，然后和 10mg 的 50mg/kg 的内

标土壤放入不同的坩锅。

分别得到每个目标分析物在校准标准下 10、8、4、2、1ng 中含量的结果。

注意：GC/MS 系统的敏感度可能要求对上述标准质量（校准或者内标）进行调整。

7.2.5.4 高浓度的样品推荐使用 300: 1 或者 400: 1 的分流比。当采用一个适当浓度的目标分析物在高分流比速率下需要进行新的校准曲线测定。大约为原来浓度的 10 倍。

7.2.6 分析过程

在方法开始之前，样品被预装入熔融石英样品室。样品室升温至 340℃ 并且保温 3 分钟，氦气为载气/吹扫气以 40ml/min 的速率从样品室中流过，热提取化合物被吹扫通过去活的熔融石英衬管达到 GC 毛细进样口，随后以一定的分流比（35: 1 或者 400: 1）进入 GC 柱，最后集中在 GC 柱的顶端并在 35℃ 下进行保温。一旦热提取过程完成（13min），样品室将会冷却。GC 柱温箱就会以 10℃/min 的速率加热至 315℃，精确的热提取参数依靠各种不同的需求进行调整。

7.2.7 为每个分析物计算响应因子（RFs）（采用表 4 中的内标分配），并且评估出校准的线性关系。

7.3 TE/GC/MS 系统的校准确认

7.3.1 在分析样品之前先要对 DFTPP 调谐液进行分析。

7.3.2 在每 12 个小时轮换开始之前，要采用 7.2.2 的条件进行方法空白。

7.3.3 每经过 6 小时操作以后，需要进行方法空白分析确认系统是否清洁。

7.4 样品准备、称量和载样

7.4.1 样品准备：轻轻倒出沉积物样品上的水相，并且剔除外来杂质例如玻璃、木屑等。样品准备需要均一化的潮湿或者干燥样品，另外尽可能的选择具有代表型的分析部分。非常潮湿的样品会 MS 系统造成过多的压力。

7.4.2 测定样品干重百分比

在某种情况下，样品会包括土壤和其他一些沉积物，样品重量的测量需要基于干重。如果需要这样的数据，则可以选取一部分样品进行称重同时选取另一部分样品进行分析测定。同时，对于任何看起来比较潮湿的样品都应该计算其湿重百分比来决定是否在研磨之前对该样品进行烘干。

注意：干燥烘箱应该包含出气孔，严重的实验室污染可能就源于大量有害的废物样品。

称取 5-10g 的样品至坩锅中，然后在 105℃ 下进行干燥，然后通过失重来计算干重百分比，在称重前应放入干燥室冷却。计算干重百分比的公式如下：

$$\text{干重百分比} = (\text{干燥后重量} / \text{样品总重}) \times 100\%$$

7.4.3 潮湿样品（湿重百分比超过 20%）

7.4.3.1 以萘（naphthalenes）为目标分析物的样品

尽可能的使样品最小的暴露在空气中，因为空气中的湿度会造成萘（naphthalenes）的损失。称量坩锅质量，然后称量 10mg 内标土壤，之后再加入 10-20mg 典型的潮湿样品，记录下样品的重量并且将坩锅放入 TE 进样系统。

7.4.3.2 不以萘（naphthalenes）做为目标分析物的潮湿样品

在一个干净的浅的容器上铺开 3-5g 的典型样品薄层,然后在室温条件(25℃)下覆盖进行干燥 30-40 分钟。

7.4.3.2.1 如果是黏土型沉积物的厚层则需要较长的干燥时间。

7.4.3.2.2 当样品干燥以后,将其从容器壁上刮掉然后研磨成统一的粒径大小,并且保证材质的均匀,后经过 60 目筛网过筛后存储在样品瓶中。

7.4.4 干燥的样品(湿重百分比小于 20%)

称量 5-10g 的干燥样品进行研磨使其均一化,经过 60 目筛过筛后储备在样品瓶中。

7.4.5 内标称重

7.4.5.1 用镊子将样品坩锅从干净的培养皿中取出放置在分析天平上,称重精确到 0.1mg 后放在干净的表面上。

7.4.5.2 称取 10mg ($\pm 3\%$)内标土壤后采用熔融石英药勺混合放入样品坩锅中,用分析天平称量坩锅重量,记录下当时的重量。

7.4.6 样品称重

采用干净的熔融石英药勺量取 3-250g 样品放入样品坩锅中,之后进行称重。装入热提取坩锅中的样品质量由下面决定:

7.4.6.1 如果是低级别的(0.02-5.0mg/kg 和低的总有机含量),则需 100-250mg 干燥样品(假定分流比为 35: 1)。

注意:此种方法的评估定量限为 1mg/kg,任何测定低于 1mg/kg 的浓度将被认为是估测浓度(非精确)。

7.4.6.2 如果是高级别的(500-1500mg/kg 和高的总有机含量),则需要 3-5mg 的干燥样品(假定分流比为 35: 1)。

7.4.6.3 如果是中间级别的话则相应调节样品的质量

7.4.6.4 如果预期的浓度超过 1500mg/kg,则需采用较高的分流比,推荐分流比为 300-400。当然对应于新的分流比还需要新的初始校准曲线。

7.4.6.5 对于未知浓度或者总有机含量的样品,初始操作样品质量应小于 20mg。

注意:推荐在对未知浓度的样品进行 TE/GC/MS 分析之前进行筛选,可以防止重新分析样品以及保护系统以免过载造成停工。筛选可以选用随机附带的 FID 装备(自选)或者选用二氯甲烷和向 GC/FID 注射半定量提取方法来测定相关浓度。

7.4.6.6 选择一个样品做基质加标分析测定。称取一到二部分含有内标土壤的样品至坩锅中,然后直接向样品添加 5.0 μ l 添加标液,立刻盖上盖子并转移到热提取单元或者自动进样器中。

7.4.7 装载样品

对样品浓度进行评估,然后称量样品加入含有称量过的内标土壤的坩锅中。记录样品质量(精确到 0.1mg),盖上盖子放入热提取单元或者自动进样器中。如果样品是潮湿的或者目标化合物的挥发性比正十二烷(n-dodecane)要强,自动进样器应设为 10-15℃。

7.4.8 分析

样品装载入热提取单元中的熔融石英样品室。

7.4.8.1 对于那些极低浓度、信噪比小于 3: 1 的样品, 再重复 7.4.5 之后增大进样量可以适当提高检测响应

7.4.8.2 如果提取得到过量的样本并且 GC 柱的过载已经很明显的情况下, 烘干系统并且做一个空白分析来决定是否需要清理系统。重复 7.4.5 后选用少量的样品 (按要求降低进样量)。

7.5 维护烘干操作

7.5.1 系统烘干条件

对非在线条件 (非自动进样) 依照过载系统程序, 日常则需进行清洗维护。

注意: 在烘干程序开始前必须将样品坩锅移出热提取单元。在烘干程序开始前, TE 界面柱温箱首先应进行冷却来移除熔融石英传输管毛细管。在烘干之后应安装新的传输管毛细管。

GC 初始柱温度和保温时间: 335°C, 保温 20 分钟;

GC 进样口温度: 335°C, 设置为分流模式;

MS 传输管温度: 295-305°C;

GC 载气量: 氮气 30 cm/s;

TE 传输管温度: 不工作, 直到新的毛细管装载;

TE 界面柱温箱温度: 400°C;

TE 气体流量速率: 高, 大约 60ml/min;

TE 样品室加热参数: 至 750°C, 保温 3 分钟, 然后冷却至 60°C。

7.6 定性分析

依照附录 J 中的定性方法来确定目标化合物。

8 结果计算

通过内标法利用定量离子的响应强度对化合物进行定量分析。使用的内标依照表 4 进行分配, 由下式计算每种确定分析物的浓度:

$$C_x = \frac{(A_x)(C_{is})(W_{is})}{(RF)(A_{is})(W_x)(D)}$$

式中: C_x ——化合物的浓度 (mg/kg); A_x ——样品中的定量离子的峰面积; C_{is} ——内标土壤浓度 (mg/kg); W_{is} ——内标土壤质量 (kg); \overline{RF} ——化合物从初始校准曲线测量得到的平均响应因数; A_{is} ——内标特征离子的峰面积; D ——样品干燥度 $[(100 - \text{湿重百分比})/100]$ 。

表 1 PAH/半挥发性校准标准土壤和定量离子

化合物名称	定量离子
-------	------

1,2,4 三氯代苯 (1,2,4-Trichlorobenzene ¹)	180
萘 (Naphthalene)	128
芴 (Acenaphthylene)	152
二氢芴 (Acenaphthene)	153
氧芴 (Dibenzofuran)	168
芴 (Fluorene)	166
4-溴苯基-苯基醚 (4-Bromophenyl phenyl ether ¹)	248
六氯苯 (Hexachlorobenzene ¹)	284
菲 (Phenanthrene)	178
蒽 (Anthracene)	178
荧蒽 (Fluoranthene)	202
芘 (Pyrene)	202
苯并 (a) 蒽 (Benzo[a]anthracene)	228
屈 (Chrysene)	228
苯并 (b) 荧蒽 (Benzo(b)fluoranthene)	252
苯并 (k) 荧蒽 (Benzo(k)fluoranthene)	252
苯并 (a) 芘 (Benzo(a)pyrene)	252
茛苳 (1,2,3-cd) 芘 (Indeno(1,2,3-cd)pyrene)	276
二苯并 (a, h) 蒽 (Dibenzo(a,h)anthracene)	278
苯并 (g,h,i) 二萘嵌苯 (Benzo(g,h,i)perylene)	276

¹ 如果目标分析物只是 PAHs 的话此项分析物可以删除；
所有化合物浓度为 35 mg/kg。

表 2 PCB 校准标准土壤

IUPAC 序号	CAS 序号	化合物名称	定量离子
1	2051-60-7	2-氯联苯 (2-Chlorobiphenyl)	188
11	2050-67-1	3,3'-二氯联苯胺 (3,3'-Dichlorobiphenyl)	222
18	37680-65-2	2,2',5-三氯联苯 2,2',5-Trichlorobiphenyl	258
26	3844-81-4	2,3',5-三氯联苯 2,3',5-Trichlorobiphenyl	258
31	16606-02-3	2,4',5-三氯联苯 2,4',5-Trichlorobiphenyl	258
52	35693-99-3	2,2',5,5'-四氯联苯 2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl	292
49	41464-40-8	2,2',4,5'-四氯联苯 2,2',4,5'-Tetrachlorobiphenyl	292
44	41464-39-5	2,2',3,5'-四氯联苯 2,2',3,5'-Tetrachlorobiphenyl	292
66	32598-10-0	2,3',4,4'-四氯联苯 2,3',4,4'-Tetrachlorobiphenyl	292
101	37680-73-2	2,2',4,5,5'-五氯联苯 2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl	326

118	31508-00-6	2,3',4,4',5-五氯联苯 2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl	326
138	35065-28-2	2,2',3,4,4',5'-六氯联苯 2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobiphenyl	360
187	52663-68-0	2,2',3,4',5,5',6-七氯联苯 2,2',3,4',5,5',6-Heptachlorobiphenyl	394
128	38380-07-3	2,2',3,3',4,4'-六氯联苯 2,2',3,3',4,4'-Hexachlorobiphenyl	360
180	35065-29-3	2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯 2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl	394
170	35065-30-6	2,2',3,3',4,4',5-七氯联苯 2,2',3,3',4,4',5-Heptachlorobiphenyl	394
194	35694-08-7	2,2',3,3',4,4',5,5'-八氯联苯 2,2',3,3',4,4',5,5'-Octachlorobiphenyl	430
206	40186-72-9	2,2',3,3',4,4',5,5',6-九氯联苯 2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nonachlorobiphenyl	392
209	2051-24-3	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-十氯联苯 2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-Decachlorobiphenyl	426

所有化合物的浓度为 10.0 mg/kg。

表 3 内标土壤

化合物名称	定量离子
2-氟联苯 (2-Fluorobiphenyl)	172
氘代菲-d ₁₀ (Phenanthrene-d ₁₀ ¹)	188
苯并(g,h,i)二萘嵌苯(¹³ C ₁₂) Benzo[g,h,i]perylene (¹³ C ₁₂)	288

¹ 此项内标容易受到土壤微生物降解的影响，建议使用带有 ¹³C₁₂ 标记的菲。

表 4 内标和相应需要定量的 PAH 分析物

内标	2-氟联苯 (2-Fluorobiphenyl)。PAH 分析物：萘 (Naphthalene)、苊 (Acenaphthylene)、二氢苊 (Acenaphthene)、芴 (Fluorene) 等所有表 2 内的 PCB 同类物质
	氘代菲-d ₁₀ (Phenanthrene-d ₁₀)。PAH 分析物：菲 (Phenanthrene)、蒽 (Anthracene)、荧蒽 (Fluoranthene)、芘 (Pyrene)
	苯并(g,h,i)二萘嵌苯(¹³ C ₁₂) (Benzo(g,h,i)perylene(¹³ C ₁₂))
PAH 分析物	苯并(a)蒽 (Benzo(a)anthracene)、屈 (Chrysene)、苯并(b)荧蒽 (Benzo (b) fluoranthene)、苯并(k)荧蒽 (Benzo (k) fluoranthene)、苯并(a)芘 (Benzo (a) pyrene)、茚并(1,2,3-cd)芘 (Indeno (1,2,3-cd) pyrene)、二苯并(a,h)蒽 (Dibenzo (a,h) anthracene)、苯并(g,h,i)二萘嵌苯 (Benzo (g,h,i) perylene)

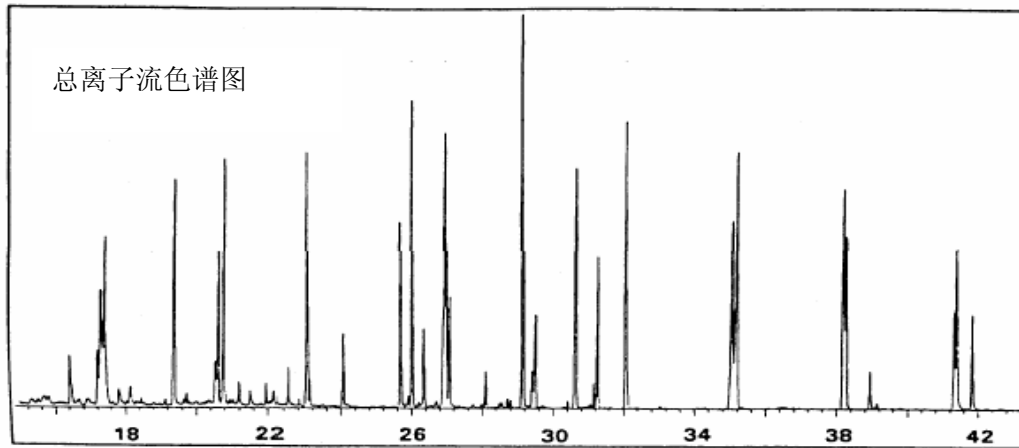


图 1 由 TE/GC/MS 测定的典型 PAH 校准土壤标准色谱图

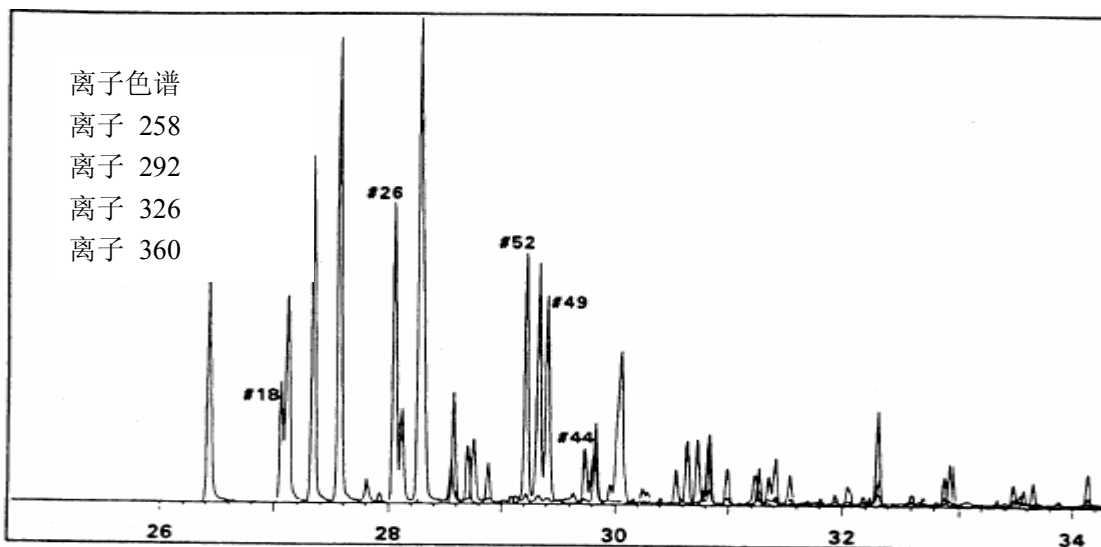


图 2 采用 TE/GC/MS 测定在河底沉积物中的 NIST SRM#1939 与 PCB 同类物质的色谱图

附录 N 固体废物 多氯联苯的测定(PCBs) 气相色谱法

Solid wastes – Determination of Polychlorinated Biphenyls(PCBs)
– Gas Chromatography

1 范围

本方法规定了固体或者液体基质中多氯联苯的气相色谱的测定方法。下面列举的目标化合物可以采用单一或者双柱系统进行测定。下面列举的 PCB 同类物已经采用上述方法进行了测定, 该方法也可能适合其他同类物的检测: 多氯联苯 1016、多氯联苯 1221、多氯联苯 1232、多氯联苯 1242、多氯联苯 1248、多氯联苯 1254、多氯联苯 1260、2-氯联苯、2,3-二氯联苯、2,2',5-三氯联苯、2,4',5-三氯联苯、2,2',3,5'-四氯联苯、2,2',5,5'-四氯联苯、2,3',4,4'-T 四氯联苯、2,2',3,4,5'-五氯联苯、2,2',4,5,5'-五氯联苯、2,3,3',4',6-五氯联苯、2,2',3,4,4',5'-六氯联苯、2,2',3,4,5,5'-六氯联苯、2,2',3,5,5',6-六氯联苯、2,2',4,4',5,5'-六氯联苯、2,2',3,3',4,4',5-七氯联苯、2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯、2,2',3,4,4',5',6-七氯联苯、2,2',3,4',5,5',6-七氯联苯、2,2',3,3',4,4',5,5',6-九氯联苯。

水中多氯联苯的方法检测限为 0.054-0.90 $\mu\text{g/L}$, 泥土中的方法检测限为 57-70 $\mu\text{g/kg}$ 。定量检测限可以由表 1 的数据估算。

2 引用标准

下列文件中的条款通过在本方法中被引用而成为本方法的条款, 与本方法同效。凡是不注明日期的引用文件, 其最新版本适用于本方法。

GB 6682 分析实验室用水规格和实验方法

3 原理

针对特定的基质采用适合的提取技术提取一定体积或者质量的样品(对于液体大概为 1L, 对于固体大约为 2-30g)。采用二氯甲烷在 pH 为中性的条件下提取液体样品, 可选用分液漏斗或连续液-液萃取或者其他合适的技术。固体样品用己烷-丙酮(1:1)或者二氯甲烷-丙酮(1:1)提取, 可选用方法索氏提取或者自动索氏提取或者其他合适的提取技术。最后由用小口径或者大口径石英毛细管柱结合电子捕获检测器(GC/ECD)检测。

4 试剂和材料

4.1 除另有说明外, 本方法中所用的水为 GB6682 规定的一级水。

4.2 正己烷, 色谱纯。

4.3 异辛烷, 色谱纯。

4.4 丙酮, 色谱纯。

4.5 甲苯, 色谱纯。

4.6 标准储备溶液

可以用纯的标准物质配制或者购买经过鉴定的溶液。准确称取 0.0100g 纯的物质配制标准储备液。将该样品用异辛烷或者正己烷溶解在 10ml 的容量瓶中，定容到刻度。如果样品的纯度有 96% 或者更高，那么标准储备液的浓度就不需要经过校正。

4.7 多氯联苯的标准校正

用 5 份不同浓度的多氯联苯 1016 和 1260 的混合物做多点初始校正就足够显示仪器响应的线性，用异辛烷或者己烷稀释标准储备液，配制至少五份含有相同浓度的多氯联苯 1016 和多氯联苯 1260 的标准校正液。浓度范围必须和现实样品中估计的浓度范围以及检测器的线性范围相匹配。

需要借助其他五种多氯联苯 s 的单独标准液识别图谱。假设 4.6 中描述的多氯联苯 1016/1260 标准液已用于显示检测器的线性，剩余的五种多氯联苯单独标准液也用于确定其他校准因子。为其他多氯联苯各配制一种标准液。浓度须和监测器线性范围的重点相匹配。

4.8 PCB 同类物的标准校正

如果需要测定单独的 PCB 同类物，那么就on须准备纯的同类物的标准液。方法适用于范围 1 中列举的 19 种 PCB 同类物，也适用于其他同类物的测定。

标准储备液可以按照多氯联苯 标准储备液的方法配置，或者可以购买商业上已经准备好的溶液。用异辛烷或者己烷稀释储备液，配成至少五种不同浓度的液体。这些液体的浓度必须和实际样品的浓度以及检测器的线性范围相匹配。

4.9 内标

如果需要测定 PCB 的同类物，强烈建议使用内标。十氯联苯（Decachlorobiphenyl）可以作为内标，在分析前加入样品提取液中，以及加入初始校正标准液中。

5 仪器

5.1 气相色谱仪，电子捕获检测器。

5.2 容量瓶，10ml 和 25ml，用于制备标准样品。

6 样品的采集、保存和预处理

6.1 固体基质：250ml 宽口玻璃瓶，有螺纹的 Teflon 盖子，冷却至 4℃ 保存。

液体基质：4 个 1 升的琥珀色玻璃瓶，有螺纹的 Teflon 的盖子，在样品中加入 0.75ml 10% 的 NaHSO₄，冷却至 4℃ 保存。

6.2 提取物必须放在冰箱里避光保存，并且在 40 天内进行分析。

7 分析步骤

7.1 提取

7.1.1 参考附录 U、附录 V 选择合适的提取方法。通常来说，水样用二氯甲烷在中性 pH 下用分液漏斗（附录 U）或者其他合适的方法提取。固体样品用己烷-丙酮（1：1）或者二氯甲烷-丙酮（1：1）提

取，采用索氏提取（附录 V）或者其他合适的方法提取。

注意：正己烷-丙酮通常可以降低提取过程中的干扰物质的含量和提高信噪比。

7.1.2 必须用参照物，土壤污染样品或基质加标检验所选的提取方法是否适用于新的样品。这些样品必须含有或者添加目标化合物，以确定该化合物的百分回收率和检测限。如果没有其他物质而又需要用到加标样品，就需要加入目标分析物，特定的多氯联苯或者 PCB 同类物都可以。如果没有特定的多氯联苯，那么多氯联苯 1016/1260 混合物也许是合适的添加物。

7.2 提取物净化

参考附录 W。

7.3 GC 条件

7.3.1 单柱分析色谱柱

7.3.1.1 小口径柱（使用两根柱确认化合物，除非采用另外一种确认技术，比如 GC/MS）。

DB-5（30m×0.25 或 0.32mm×1μm）石英毛细管柱或同类产品。

DB-608, SPB-608（30m×0.25mm×1μm）石英毛细管柱或同类产品。

7.3.1.2 大口径柱（使用两根柱确认化合物，除非采用另外一种确认技术，比如 GC/MS）。

DB-608, SPB-608, RTx035,（30m×0.53mm×0.5 或 0.83μm）石英毛细管柱或同类产品。

DB-1701（30m×0.53mm×1μm）石英毛细管柱或同类产品。

DB-5, SPB-5, RTx-5（30m×0.53mm×1.5μm）石英毛细管柱或同类产品。

如果要求更高的色谱分辨率，建议使用小口径柱。小口径柱适合相对比较干净的样品或者已经清洗了一次或以上的样品。大口径柱适合更加适合基质比较复杂的环境或者废物样品。

7.3.2 双柱分析色谱柱（从下列色谱柱对中挑选其一）

7.3.2.1 A: DB-5, SPB-5, RTx-5（30m×0.25mm×1.5μm）石英毛细管柱或同类产品。

B: DB-1701（30 m×0.53 mm ×1 μm）石英毛细管柱。

7.3.2.2 A: DB-5, SPB-5, RTx-5（30m×0.25mm ×0.83μm ）石英毛细管柱或同类产品。

B: DB-1701（30m×0.53mm ×1μm ）石英毛细管柱或同类产品。

7.3.3 GC 温度程序以及流速

表 2 列举了 GC 单柱法用于分析以多氯联苯形式测定的 PCBs 的运行条件，可以选用小口径或者大口径柱。表 3 列举了双柱分析法的 GC 运行条件。参考这些表中的条件确定适合分析目标物的温度程序和流速。

7.4 校准

7.4.1 配制校正标准液。如果以同类物的形式测定 PCBs，强烈建议使用内标校准。因此，校准标准液中必须含有和样品提取液相同浓度的内标。如果以多氯联苯的形式测定 PCBs，那么需要使用外标校准。

7.4.2 如果以同类物的形式测定 PCBs，初始的五点校准必须包括所有目标分析物（同类物）的标准物。

7.4.3 如果以多氯联苯的形式测定 PCBs，那么初始校准包括以下两部分。

7.4.3.1 初始的五点校准使用 4.7 中的多氯联苯 1016 和多氯联苯 1260 混合物。

7.4.3.2 在图谱识别中需要使用其他五种多氯联苯的标准品。

7.4.3.3 对于某些项目，只有一些多氯联苯是感兴趣的，可以对感兴趣的多氯联苯采用五点初始校准。

7.4.4 建立适合配置的色谱运行条件（单柱或者双柱，见 7.3）。优化仪器的条件以提高目标化合物的分辨率和灵敏度。最后温度也许需要到 240-270℃ 以洗脱十氯联苯。采用进样器压力程序可以改善色谱的峰洗出延迟。

7.4.5 建议每次校准标准液时进样 2μl。如果分析员可以证明目标化合物有合适的灵敏度，其它进样体积也可以选用。

7.4.6 记录每种同类物或者每种特定多氯联苯的峰面积（或者峰高），用于定量计算。

7.4.6.1 每种多氯联苯必须最少选择 3 个峰，建议选择五个峰。每个峰都须是目标多氯联苯有特征性的。在多氯联苯标准中选择的峰的高度必须至少有最高的峰的 25%。对于每种多氯联苯，所选的 3 到 5 个峰中必须最少有一个峰是其特有的。选用多氯联苯 1016/1260 混合物中最少五个峰，其中任何一个都不能在其他多氯联苯找到。

7.4.6.2 迟流出的多氯联苯峰一般来说是环境中最稳定的。表 5 列举了各种多氯联苯的诊断峰，包括它们在两种单柱法色谱柱上的保留时间。表 7 列举了在多氯联苯混合物中发现的 13 种特定的 PCB 同类物。表 8 列举了 PCB 的同类物以及它们在 DB-5 大口径 GC 柱上相应的保留时间。使用这些作为指引选择合适的峰。

7.4.7 如果用内标法测定 PCB 的同类物，采用下面的式子计算每种同类物的响应因子（RF），这个响应因子在校准标准中和内标十氯联苯 decachlorobiphenyl 相关。

$$RF = \frac{A_s \times C_{is}}{A_{is} \times C_s}$$

式中：A_s ——分析物或者拟似标准品的峰面积（或峰高）；A_{is} ——内标的峰面积（或峰高）；C_s ——分析物或者拟似标准品的浓度，以 μg/L 为单位；C_{is} ——内标的浓度，以 μg/L 为单位。

7.4.8 如果用外标法以多氯联苯的形式测定 PCBs，用下式计算每次初始校正标准中每个特征多氯联苯峰的校正因子（CF）。

$$CF = \frac{\text{标准品的峰高或峰面积}}{\text{标准品进样的总质量 (ng)}}$$

从多氯联苯 1016/1260 混合物中可以得到五套校准因子，每套包括从混合物选择的五个（或以上）峰的校准因子。其他多氯联苯（的单标可以产生至少三个校准因子，每个所选的峰各一个）。

7.4.9 使用从初始校准中得到的响应因子或者校准因子来估计初始校准的线性范围。这包括计算每个同类物或者多氯联苯峰的响应或者校准因子的平均值，标准偏差以及相对标准偏差（RSD）。

7.5 保留时间窗口

保留时间窗口对于识别目标化合物来说是至关重要的。以多氯联苯形式识别 PCBs 时使用绝对保留时间。如果采用内标法以同类物的形式测定 PCBs，绝对保留时间可以和相对保留时间（和内标相对）一起使用。

7.6 提取样品的气相色谱分析

7.6.1 样品分析采用的 GC 运行条件必须和初始校准中使用的相同。

7.6.2 每隔 12 个小时在样品分析前进样校准验证标准液以校准系统。每隔 20 个样品进样校准标准液(建议每隔 10 个样品进样,以减小当质量控制超过标准以需要重新进样的数量),在每个分析序列结束时也要进样校准标准液。对于多氯联苯分析,校准验证标准液应该时多氯联苯 1016 和多氯联苯 1260 的混合物。校准验证过程不需要分析其他用于图谱识别的多氯联苯标准,但是在分析序列中,当用多氯联苯 1016/1260 混合物校准后也建议分析其他多氯联苯中的一种标准液。

7.6.3 进样 2 μ l 浓缩的样品提取液。记录进样接近 0.05 μ l 时的体积以及所得到的峰面积(或峰高)。

7.6.4 通过检查样品的色谱图定性识别目标分析物。

7.6.5 对于用内标或者外标校准的程序,可以采用 7.8 和 7.9 的方法对每个已经识别的峰进行处理,得到定量结果。如果样品的色谱响应超过了校准的范围,把样品稀释后再进行分析。如果峰重叠造成积分错误时,建议使用峰高而不是峰面积进行计算。

7.6.6 所有的样品分析都必须在一个可接受的初始校准,校准验证标准(每隔 12 小时)或者散点标准校准的前提下进行。如果校准验证不能够满足质量控制的需求,所有在上一个可以满足质量控制要求的校准验证后做的样品都必须重新进样。

建议使用多水平标准物(混合物或者多组分分析物)以保证检测器对于所有的分析物的响应都在校准范围内。

7.6.7 当校准验证标准和散点标准检测结果符合质量控制的要求时,可以连续进样。建议每隔 10 个样品分析一次标准(要求每隔 20 个以及在每批样品后)以减少因为不能满足要求而重新进样的样品数。当整套样品已进样或者已经超过定性定量质量控制标准后,序列测定结束。

7.6.8 如果峰的响应少于基线噪音水平的两倍,定量结果的有效性可能有疑问。分析员应该咨询样品的来源以确定是否能够提高样品的浓度。

7.6.9 在序列分析过程中分析校准标准物以评价保留时间的稳定性。如果任何一个标准物的检测结果不在日常时间窗口之内,那么系统就不在控制中。确定造成问题的原因并把它纠正。

7.6.10 如果因为干扰的原因不能进行化合物的识别或者定量测定(例如,出现峰展宽,基线鼓包或者基线不稳),就需要洗涤提取物或者更换毛细管柱或者监测器。在另外一台仪器上重新分析样品以确定问题的原因是否在于分析仪器硬件还是样品基质。

7.7 定性识别

以多氯联苯或者同类物的形式鉴定 PCBs 是基于样品色谱图中峰的保留时间和目标分析物的标准物的保留时间窗口一致的前提。

如果提取样中的色谱峰不在特定目标分析物的保留时间窗口中,可以进行假设性识别。每个假设性识别都必须得到证实:采用另外一根不同固定相的 GC 柱(如双柱分析),基于一个清楚识别的多氯联苯图谱,或者选用其他技术例如 GC/MS。

7.7.1 如果在一次进样同时分析(GC 双柱结构),指定一根分析柱作样品分析而另外一根确认柱作样品确认是不实际的。因为校准标准是在两根柱子上分析的,两根柱子都必须符合可以接受的校正标准。

7.7.2 单柱/单次进样分析的结果可以用另外一根不同的 GC 柱子确认。

7.7.3 当已知分析物来源中含有特定的多氯联苯,从单柱分析得到的结果就可能根据清楚认知的多氯联苯图谱进行确证。这种方法不应用于确证未知或者不熟悉来源的样品或者似乎含有多氯联苯混合物的样

品。为了使用这种方法，分析员必须记录：比较样品和多氯联苯标准物色谱图时所用到的作评价用的峰；缺失的代表任何一种多氯联苯的主要的峰；能够指示多氯联苯存在于样品中的关于来源的特征信息（例如，历史数据，采样人的知识等等）。

7.7.4 GC/MS 的确证。

7.8 以同类物的形式定量测定 PCBs

7.8.1 以同类物的形式定量测定 PCBs，通过比较样品的色谱图和 PCB 同类物标准物的色谱图，用内标法得到定量结果。计算每种同类物的浓度。

7.8.2 根据项目的要求，PCB 同类物的测定结果可以以同类物或者以 PCBs 总量的形式出报告。分析人员需要注意用同类物方法定量而日常要求是基于以同类物的形式定量测定多氯联苯浓度的情况。

7.9 以多氯联苯的形式定量分析 PCBs

通过将样品的色谱图和最相近多氯联苯标准物的色谱图进行比较，以多氯联苯的形式定量测定 PCBs 的残基。必须决定哪种多氯联苯和残基最相象以及该标准物是否真的能代表样品中的 PCBs。

7.9.1 采用独立多氯联苯标准物（不是 1016/1260 混合物）来确定多氯联苯 1221, 1232, 1242, 1248 和 1254 的峰的图谱。多氯联苯 1016 和 1260 的图谱可以作为混合校正标的证据。

7.9.2 一旦鉴别出多氯联苯 的图谱，比较多氯联苯单点校正标准物中 3 到 5 个主要峰和样品提取液的响应。多氯联苯的量用 3 到 5 个特征峰的独立的校准因子计算，计算模型（线性或者非线性）由 1016/1260 混合物的多电校准确定。浓度由各个特征峰确定，然后再取这 3 到 5 个峰的平均值来确定多氯联苯的浓度。

7.9.3 PCBs 在化境中的侵蚀或者在废物处理过程中的变化可能会使 PCBs 变到图谱不能再用某种特定的多氯联苯识别。样品中含有超过一种多氯联苯也有同样问题。如果分析的目的不在于对多氯联苯的日常监控，更适合采用分析 PCB 同类物的方法。如果需要多氯联苯的结果，那么可以通过计算 PCB 图谱的总的峰面积以及计算和样品最相象的多氯联苯标准来定量测定多氯联苯。任何一个根据保留时间不能识别为 PCBs 的峰都必须从总面积中减去。当用这种方法定量时，必须向数据使用者作充分说明，而且分析员使用的特定的方法都必须详细记录。

7.10 如果浓度足够 GC/MS 的测定，GC/MS 确认可以和单柱或者双柱法结合起来使用。

7.10.1 通常全扫描四级杆 GC/MS 比全扫描离子阱或者选择离子检测技术需要更高的目标分析物浓度。需要的样品浓度由仪器确定，全扫描四级杆 GC/MS 需要 10 ng/μl 的浓度，但是离子阱或者 SIM 只需要 1ng/μl。

7.10.2 对于特定的目标分析物 GC/MS 必须经过校正。当使用 SIM 技术时，离子以及保留时间都必须是代测多氯联苯中具有特征性的。

7.10.3 GC/MS 确证和 GC/ECD 都必须分析同一份提取物以及相应的空白。

7.10.4 只要是拟似标准品和内标物不影响，碱性/中性/酸性的提取物以及相应的空白都可以用作 GC/MS 确证。但是，如果样品不是在碱性/中性/酸性提取液中检测出来的，那么必须进行 GC/MS 对于农药提取物的分析。

7.10.5 一份包含化合物的质量控制参考样品也必须用 GC/MS 进行分析。质量控制参考样品的浓度必须证明能够被 GC/ECE 识别的都能被 GC/MS 识别。

表1 测定定量评估限 (EQLs) 的因素 (针对不同的基质)

基质	比例因子
地表水	10
低浓度土壤, 用GPC超声洗涤过	670
高浓度土壤, 用超声波法处理过 (slug)	10,000
非水的易混溶的废料	100,000

^aEQL = [水样的MDL (见1节范围)] × [比例因子]

对于非水样品, 这些数字是基于一个湿重的基础。样品的EQLs是高度基质依赖性的。用这些数据确定的EQLs可以作为一个指引而不是任何情况下都有用。

表2 PCBs作为多氯联苯的GC运行条件 单柱分析

小口径柱	
小口径柱1 : DB-5 (30 m × 0.25 或 0.32 mm × 1 μm) 石英毛细管柱或同类产品	
载气(He)	16 psi
进样温度	225°C
检测器温度	300°C
色谱柱温度	100°C保持2 min, 然后以15°C/min升温至160°C, 再以5°C/min升温至270°C。
小口径柱2 : DB-608, SPB-608 (30 m × 0.25 mm × 1 μm) 石英毛细管柱或同类产品。	
载气(He)	20 psi
进样温度	225°C
检测器温度	300°C
起始温度	160°C保持2 min, 然后以5°C/min升温至290°C保持1min。

大口径柱	
大口径柱1: DB-608, SPB-608, RTx035, (30 m × 0.53 mm × 0.5 或 0.83 μm) 石英毛细管柱或同类产品	
大口径柱2: DB-1701 (30 m × 0.53 mm × 1 μm) 石英毛细管柱或同类产品。	
载气(He)	5-7 ml/min
补充气 (氩气/甲烷[P-5 or P-10] 或氮气)	30 ml/min
进样温度	250°C
检测器温度	290°C
色谱柱温度	150°C保持0.5 min, 然后以5°C/min升温至270°C, 保持10min。

大口径柱	
DB-5, SPB-5, RTx-5 (30 m × 0.53 mm × 1.5 μm) 石英毛细管柱或同类产品。	
载气(He)	6 ml/min
补充气 (氩气/甲烷[P-5 or P-10] 或氮气)	30 ml/min
进样温度	205 °C
检测器温度	290°C
色谱柱温度	140°C保持2 min, 然后以10°C/min升温至240°C, 保持5min, 再以5°C/min升温至265°C, 保持18min。

表3 PCBs作为多氯联苯的GC运行条件 (双柱分析法 高温, 厚涂层)

柱1: DB-1701 (30m×0.53mm×1.0μm) 或同类产品

柱2：DB-5（30m×0.53mm×1.5μm）或同类产品	
载气(He) 流速	6 ml/min
补充气(N ₂) 流速	20 ml/min
色谱柱温度	150℃保持0.5min，然后以12℃/min升温至190℃，保持2min，再以4℃/min升温至275℃，保持10min。
进样温度	250℃
检测器温度	320℃
进样体积	2μl
溶剂	正己烷
进样类型	闪蒸
双ECD检测器	
范围	10
Attenuation 64 (DB-1701)/64 (DB-5)	
分流器种类	J&W Scientific 压配Y-型分流进样器

表4 DB-5柱上多氯联苯保留时间，双柱检测

峰序号	多氯联苯 1016	多氯联苯 1221	多氯联苯 1232	多氯联苯 1242	多氯联苯 1248	多氯联苯 1254	多氯联苯 1260
1		5.85	5.85				
2		7.63	7.64	7.57			
3	8.41	8.43	8.43	8.37			
4	8.77	8.77	8.78	8.73			
5	8.98	8.99	9.00	8.94	8.95		
6	9.71			9.66			
7	10.49	10.50	10.50	10.44	10.45		
8	10.58	10.59	10.59	10.53			
9	10.90		10.91	10.86	10.85		
10	11.23	11.24	11.24	11.18	11.18		
11	11.88		11.90	11.84	11.85		
12	11.99		12.00	11.95			
13	12.27	12.29	12.29	12.24	12.24		
14	12.66	12.68	12.69	12.64	12.64		
15	12.98	12.99	13.00	12.95	12.95		
16	13.18		13.19	13.14	13.15		
17	13.61		13.63	13.58	13.58	13.59	13.59
18	13.80		13.82	13.77	13.77	13.78	
19	13.96		13.97	13.93	13.93	13.90	
20	14.48		14.50	14.46	14.45	14.46	
21	14.63		14.64	14.60	14.60		
22	14.99		15.02	14.98	14.97	14.98	
23	15.35		15.36	15.32	15.31	15.32	
24	16.01			15.96			
25			16.14	16.08	16.08	16.10	
26	16.27		16.29	16.26	16.24	16.25	16.26
27						16.53	
28			17.04		16.99	16.96	16.97
29			17.22	17.19	17.19	17.19	17.21
30			17.46	17.43	17.43	17.44	
31					17.69	17.69	

32				17.92	17.91	17.91	
33				18.16	18.14	18.14	
34			18.41	18.37	18.36	18.36	18.37
35			18.58	18.56	18.55	18.55	
36							18.68
37			18.83	18.80	18.78	18.78	18.79
38			19.33	19.30	19.29	19.29	19.29
39						19.48	19.48
40						19.81	19.80
41			20.03	19.97	19.92	19.92	
42						20.28	20.28
43					20.46	20.45	
44						20.57	20.57
45				20.85	20.83	20.83	20.83
46			21.18	21.14	21.12	20.98	
47					21.36	21.38	21.38
48						21.78	21.78
49				22.08	22.05	22.04	22.03
50						22.38	22.37
51						22.74	22.73
52						22.96	22.95
53						23.23	23.23
54							23.42
55						23.75	23.73
56						23.99	23.97
57							24.16
58						24.27	
59							24.45
60						24.61	24.62
61						24.93	24.91
62							25.44
63						26.22	26.19
64							26.52
65							26.75
66							27.41
67							28.07
68							28.35
69							29.00

^a GC的运行条件在表3给出。所有的保留时间都是以分钟为单位。

^b 表中列举的峰按流出顺序确定序号，和异构体序号没关。

表5 DB-1701柱上多氯联苯保留时间，双柱检测

峰 序号	多氯联苯 1016	多氯联苯 1221	多氯联苯 1232	多氯联苯 1242	多氯联苯 1248	多氯联苯 1254
1		4.45	4.45			
2		5.38				
3		5.78				
4		5.86	5.86			

5	6.33	6.34	6.34 6.28			
6	6.78	6.78	6.79 6.72			
7	6.96	6.96	6.96 6.90	6.91		
8	7.64		7.59			
9	8.23	8.23	8.23 8.15	8.16		
10	8.62	8.63	8.63 8.57			
11	8.88		8.89 8.83	8.83		
12	9.05	9.06	9.06 8.99	8.99		
13	9.46		9.47 9.40	9.41		
14	9.77	9.79	9.78 9.71	9.71		
15	10.27	10.29	10.29 10.21	10.21		
16	10.64	10.65	10.66 10.59	10.59		
17			10.96	10.95	10.95	
18	11.01		11.02 11.02	11.03		
19	11.09		11.10			
20	11.98		11.99 11.94	11.93	11.93	
21	12.39		12.39 12.33	12.33	12.33	
22			12.77 12.71	12.69		
23	12.92		12.94	12.93		
24	12.99		13.00 13.09	13.09	13.10	
25	13.14		13.16			
26					13.24	
27	13.49		13.49 13.44	13.44		
28	13.58		13.61 13.54	13.54	13.51	13.52
29			13.67		13.68	
30			14.08 14.03	14.03	14.03	14.02
31			14.30 14.26	14.24	14.24	14.25
32				14.39	14.36	
33			14.49 14.46	14.46		
34					14.56	14.56
35				15.10	15.10	
36			15.38 15.33	15.32	15.32	
37			15.65 15.62	15.62	15.61	16.61
38			15.78 15.74	15.74	15.74	15.79
39			16.13 16.10	16.10	16.08	
40						16.19
41					16.34	16.34
42					16.44	16.45
43					16.55	
44			16.77 16.73	16.74	16.77	16.77
45			17.13 17.09	17.07	17.07	17.08
46					17.29	17.31
47			17.46	17.44	17.43	17.43
48			17.69	17.69	17.68	17.68
49				18.19	18.17	18.18
50			18.48	18.49	18.42	18.40
51					18.59	
52					18.86	18.86
53			19.13	19.13	19.10	19.09
54					19.42	19.43

55						19.55	19.59
56						20.20	20.21
57						20.34	
58							20.43
59					20.57	20.55	
60						20.62	20.66
61						20.88	20.87
62							21.03
63						21.53	21.53
64						21.83	21.81
65						23.31	23.27
66							23.85
67							24.11
68							24.46
69							24.59
70							24.87
71							25.85
72							27.05
73							27.72

^a GC的运行条件在表3给出。所有的保留时间都是以分钟为单位。

^b 表中列举的峰按流出顺序确定序号，和异构体序号没关。

表6 PCBs在0.53mm ID柱上的峰诊断，单柱分析

峰 序号	化合物名称 多氯联苯 ^c	保留时间 DB-608b	保留时间 DB-1701b
I	1221	4.90	4.66
II	1221, 1232, 1248	7.15	6.96
III	1061, 1221, 1232, 1242,	7.89	7.65
IV	1016, 1232, 1242, 1248,	9.38	9.00
V	1016, 1232, 1242,	10.69	10.54
VI	1248, 1254	14.24	14.12
VII	1254	14.81	14.77
VIII	1254	16.71	16.38
IX	1254, 1260	19.27	18.95
X	1260	21.22	21.23
XI	1260	22.89	22.46

^a 峰按流出顺序确定序号，和异构体序号没关。

- b 温度程序: $T_i = 150^\circ\text{C}$, 保持30秒; 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升高到 275°C 。
 c 在图谱中多氯联苯的最大峰用下划线标明。

表7 多氯联苯中特定的PCB同类物

同类物	IUPAC 序号	1016	1221	1232	1242	1248	1254	1260
联苯	--		X					
2-CB	1	X	X	X	X			
23-DCB	5	X	X	X	X	X		
34-DCB	12	X		X	X	X		
244'-TCB	28*	X		X	X	X	X	
22'35'-TCB	44			X	X	X	X	X
23'44'-TCB	66*					X	X	X
233'4'6-PCB	110						X	
23'44'5-PCB	118*						X	X
22'44'55'-HCB	153							X
22'344'5'-HCB	138							X
22'344'55'-HpCB	180							X
22'33'44'5'-HpCB	170							X

* 明显的共流出: 28和31 (2,4',5-三氯联苯) ;
 66和95 (2,2',3,5',6-五氯联苯) ;
 118和149 (2,2',3,4',5',6-六氯联苯) 。

表8 PCB同类物在柱DB-5大口径柱的保留时间

IUPAC #	保留时间 (min)	
1	6.52	
5	10.07	
18	11.62	
31	13.43	
52	14.75	
44	15.51	
66	17.20	
101	18.08	
87	19.11	
110	19.45	
151	19.87	
153	21.30	
138	21.79	
141	22.34	
187	22.89	
183	23.09	
180	24.87	
170	25.93	
206	30.70	
209	32.63	(内标)

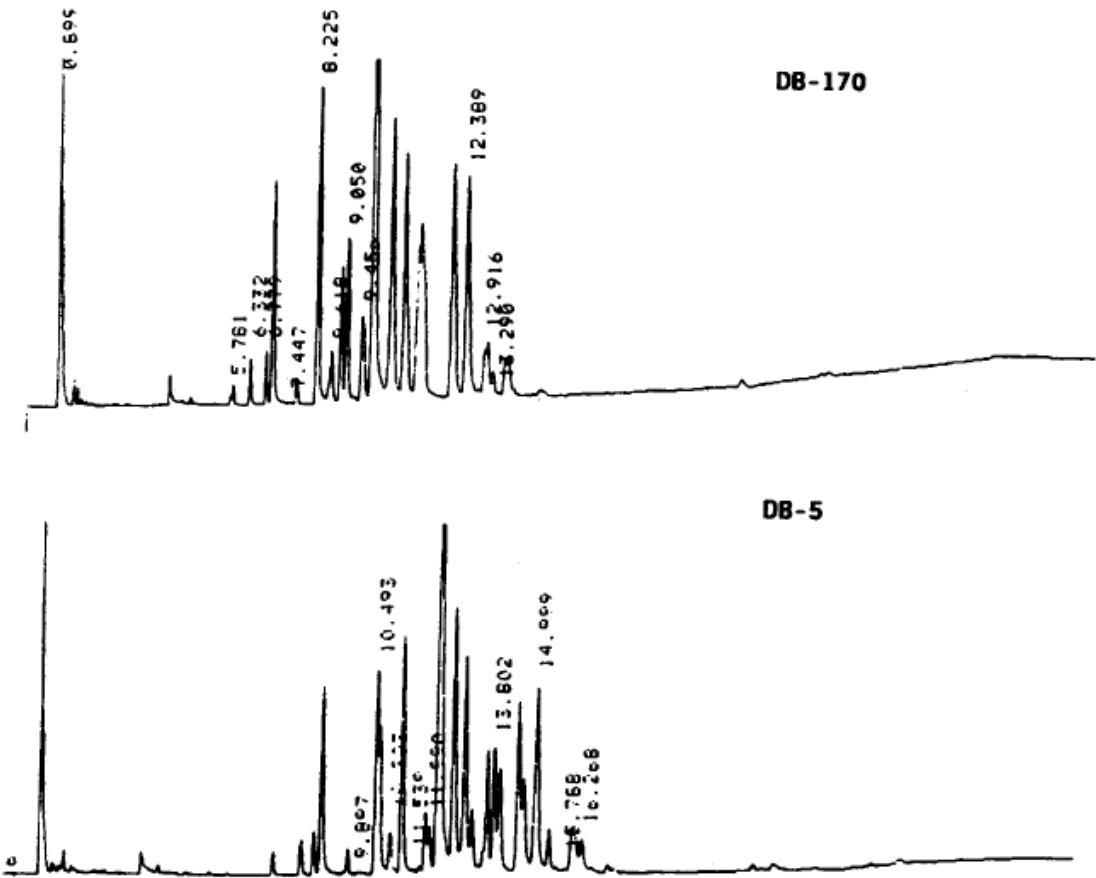


图1 多氯联苯1016的GC/ECD图谱
(色谱条件参见表3)

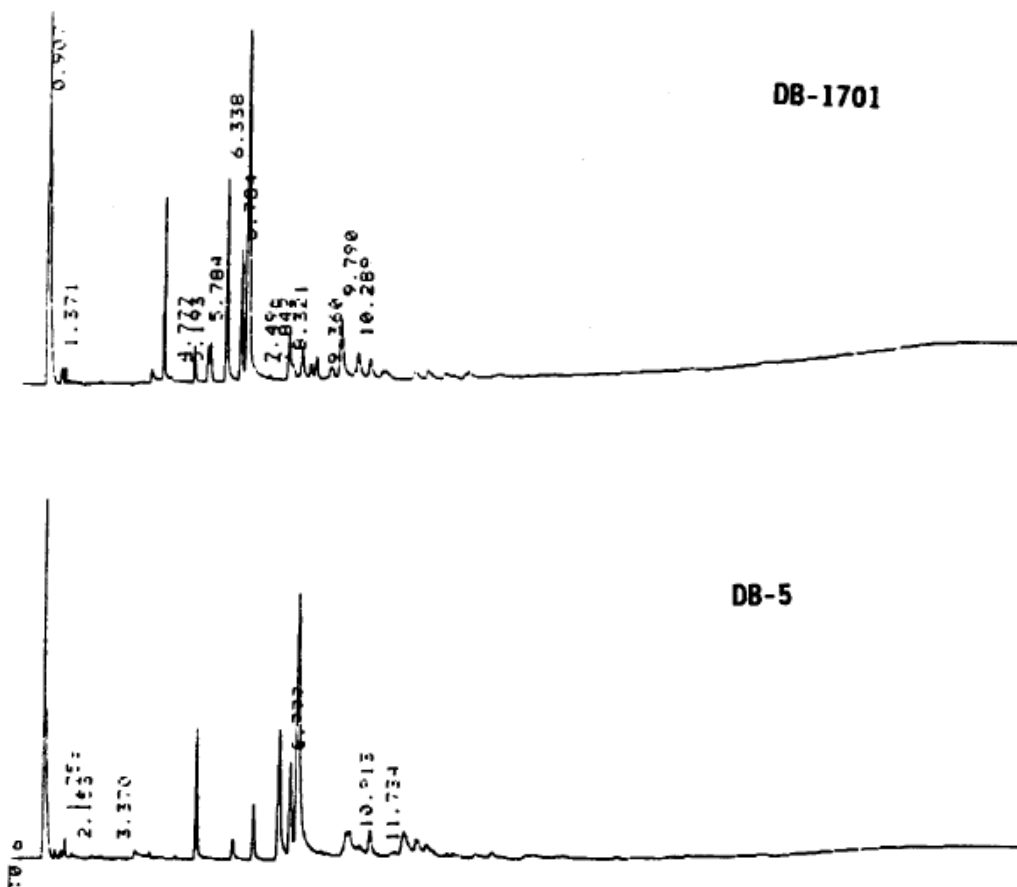


图2 多氯联苯1221的GC/ECD图谱
(色谱条件参见表3)

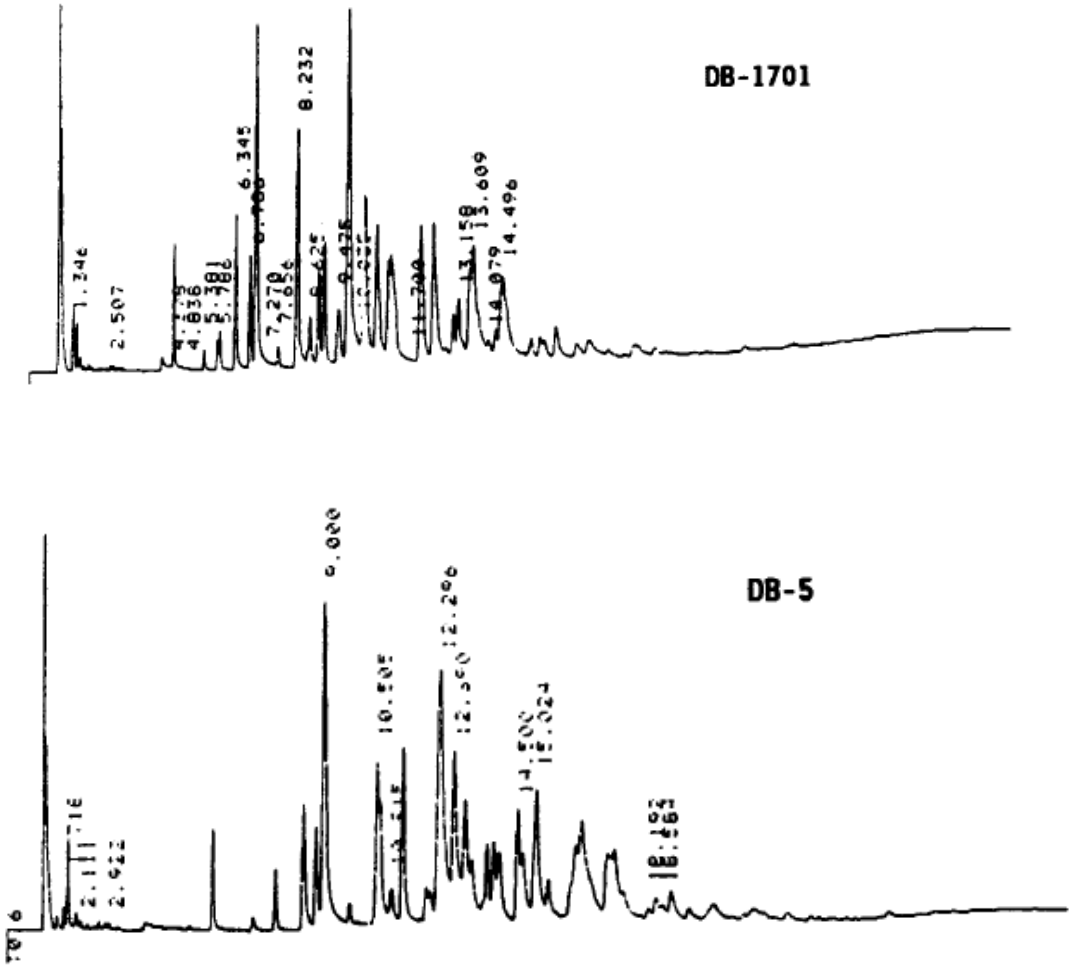


图3 多氯联苯1232的GC/ECD图谱
(色谱条件参见表3)

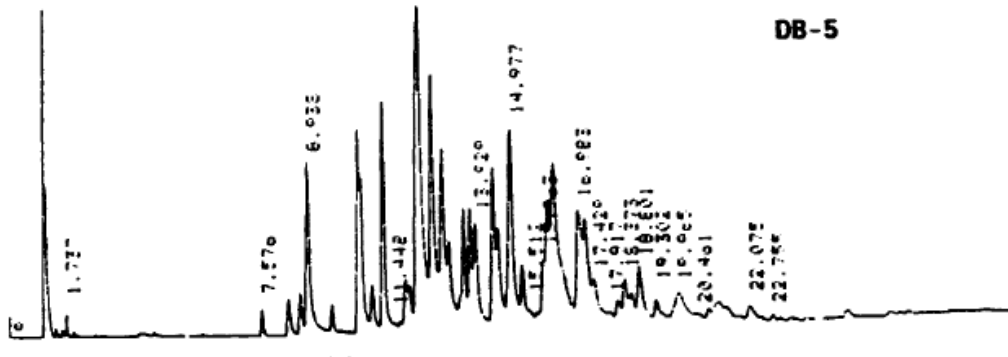
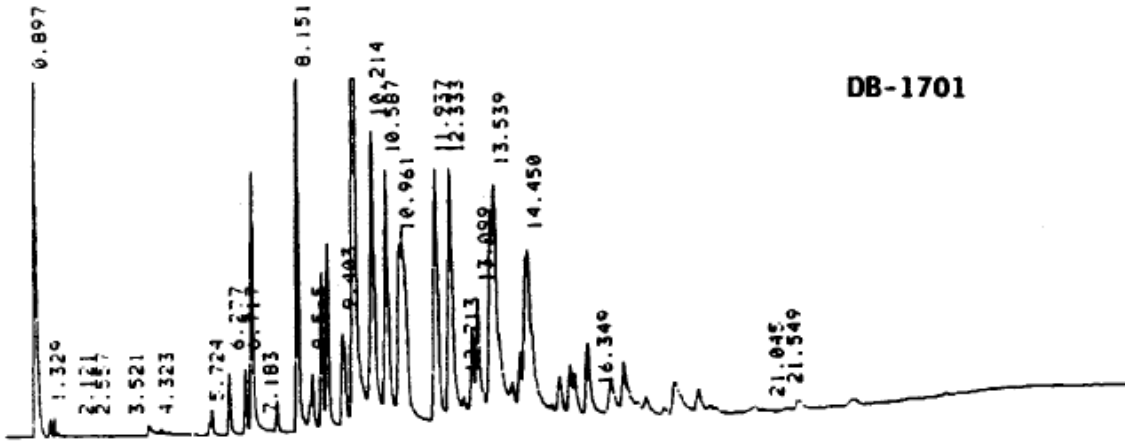


图4 多氯联苯1242的GC/ECD图谱
(色谱条件参见表3)

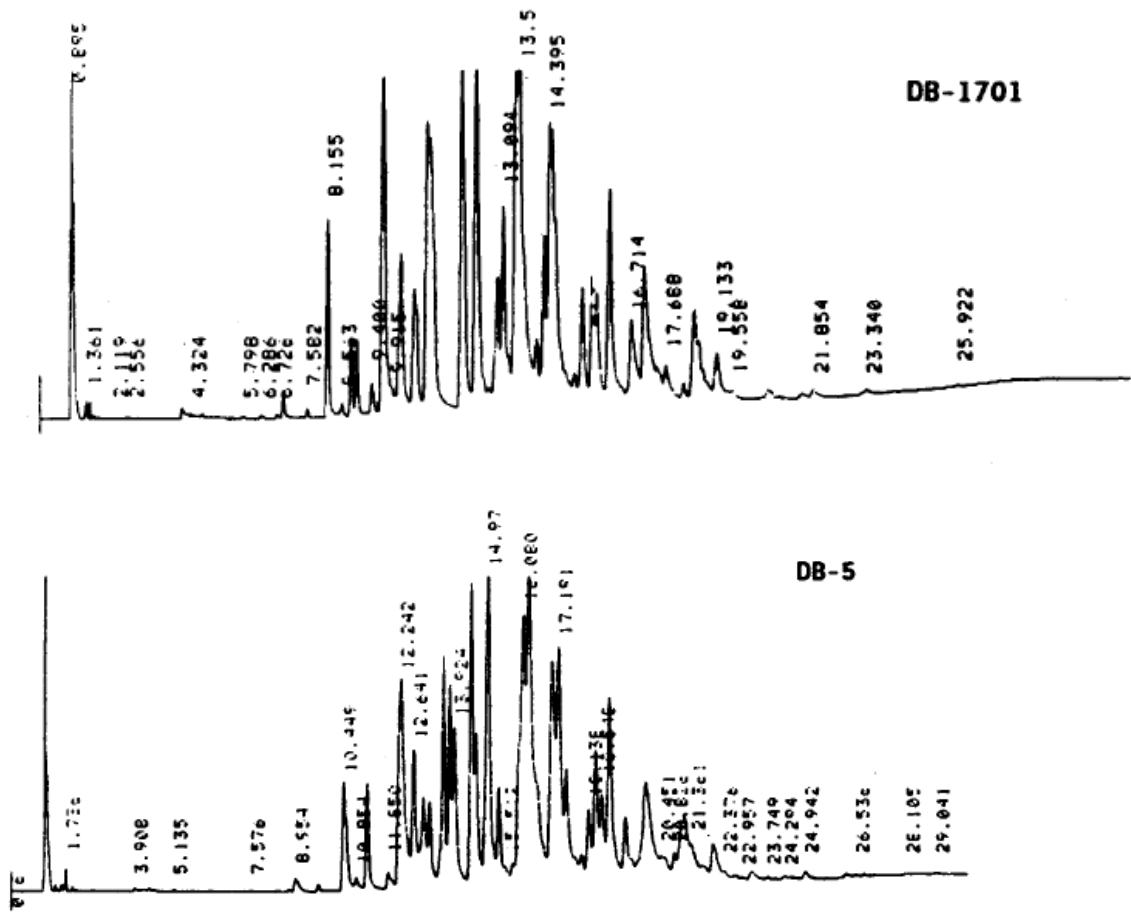


图5 多氯联苯1248的GC/ECD图谱
(色谱条件参见表3)

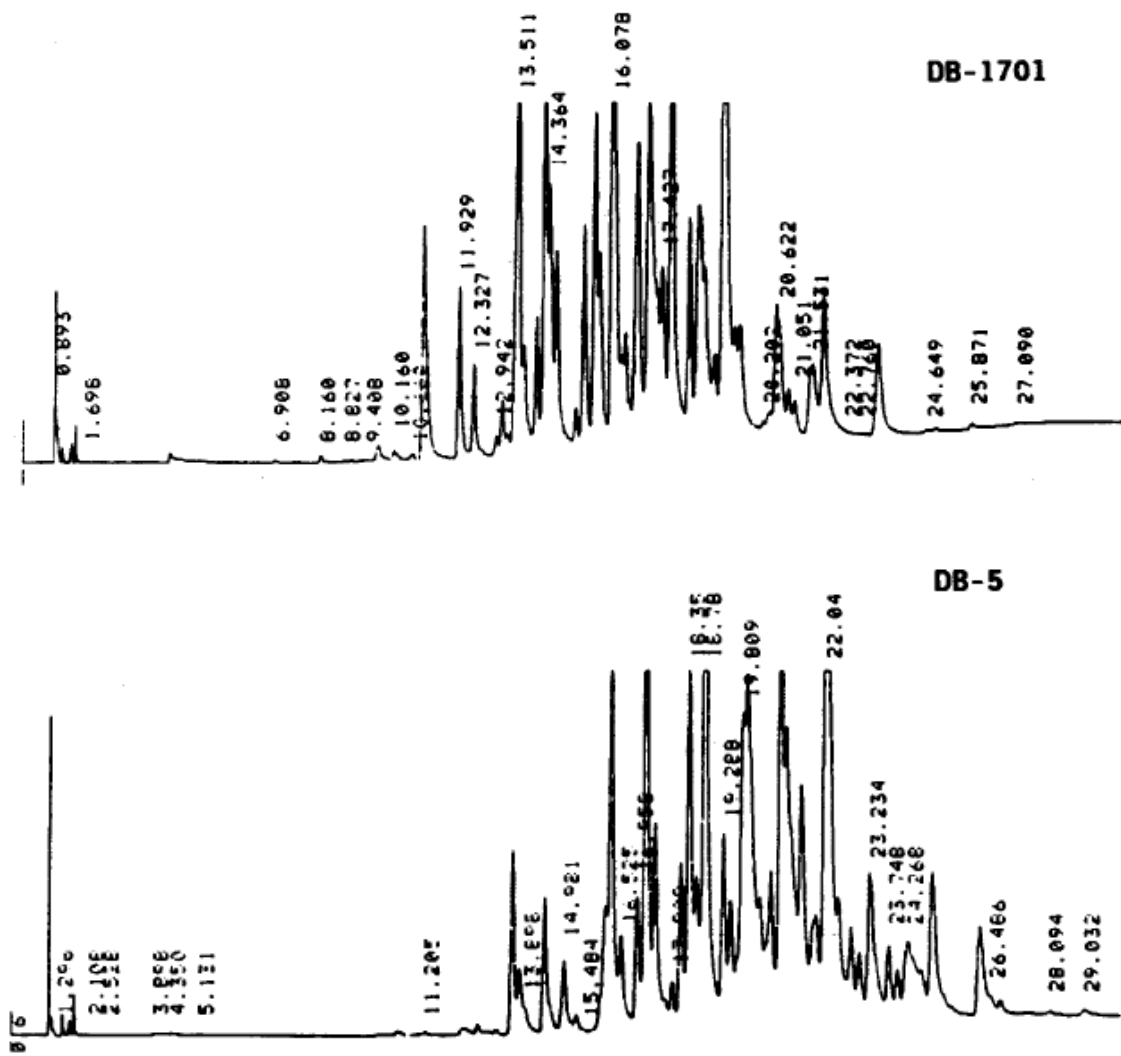


图6 多氯联苯1254的GC/ECD图谱
(色谱条件参见表3)

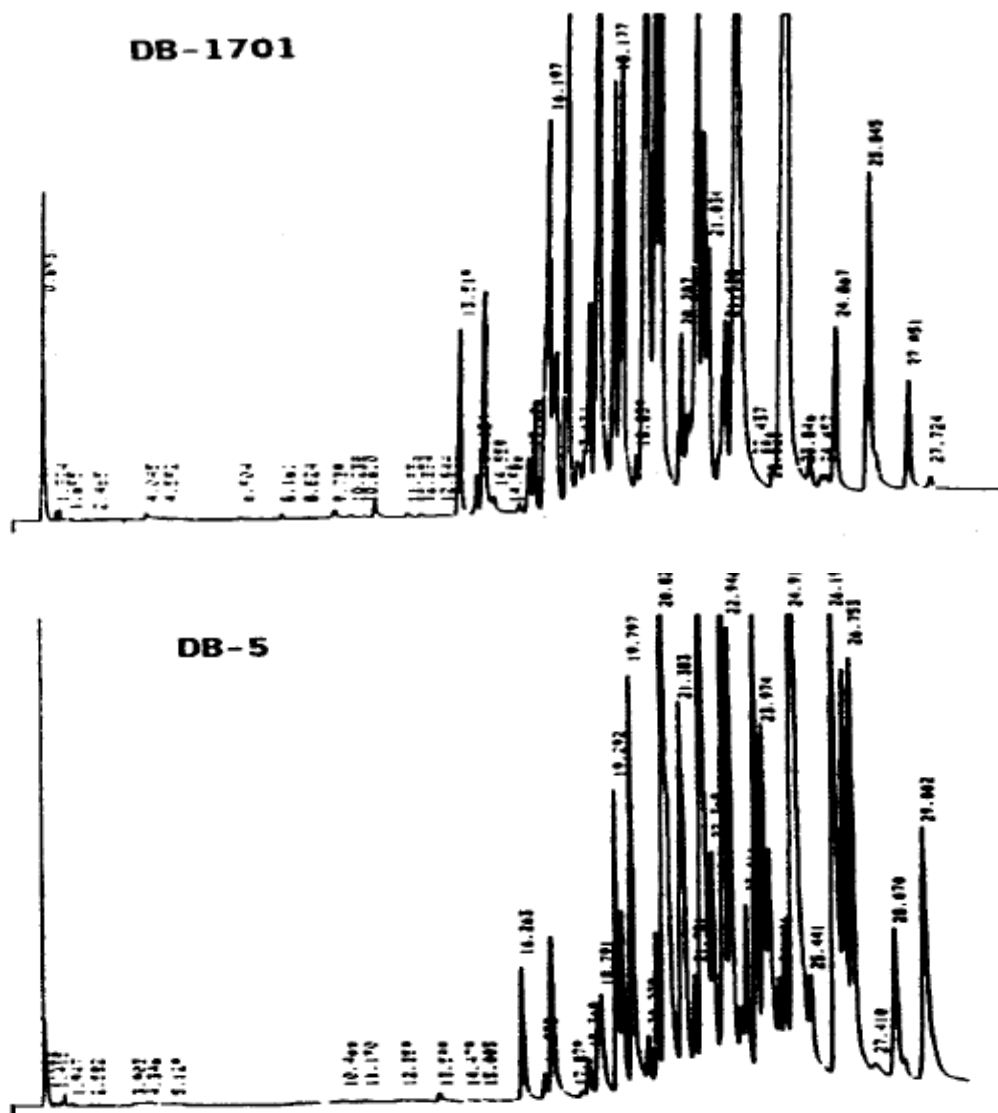


图7 多氯联苯1260的GC/ECD图谱
(色谱条件参见表3)

附录 O 固体废物 挥发性有机化合物的测定 气相色谱/质谱法

Solid wastes – Determination of VOCs – Gas Chromatography/ Mass Spectrometry (GC/MS)

1 范围

本方法适用于固体废物中挥发性有机化合物的气相色谱/质谱的测定方法。本方法几乎可以应用于所有种类的样品测试中,无需考虑水份含量,包括各种气体捕集基质,地中及地表水,软泥,腐蚀性液体,酸性液体,废弃溶剂,油性废弃物,奶油制品,焦油,纤维废弃物,聚合乳液,过滤性物质,废弃碳化合物,废弃催化剂,土壤及沉积物。下列物质可由该方法进行测定:丙酮、乙腈、丙烯醛、丙烯腈、丙烯醇、烯丙基氯、苯、氯苯、双(2-氯乙基)硫醚(芥子气)、溴丙酮、溴氯甲烷、二氯溴甲烷、4-溴氟苯、溴仿、溴化甲烷、正丁醇、2-丁酮、叔-丁醇、二硫化碳、四氯化碳、水合氯醛、二溴氯代甲烷、氯代乙烷、2-氯乙醇、2-氯乙基-乙烯基醚、氯仿、氯甲烷、氯丁二烯、3-氯丙腈、巴豆醛、1,2-二溴-3-氯丙烷、1,2-二溴乙烷、二溴乙烷、1,2-二氯苯、1,3-二氯苯、1,4-二氯苯、氘代 1,4-二氯苯、顺式-1,4-二氯-2-丁烯、反式-1,4-二氯-2-丁烯、二氯二氟甲烷、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、氘代 1,2-二氯乙烷、1,1-二氯乙烯、反式-1,2-二氯乙烯、1,2-二氯丙烷、1,3-二氯-2-丙醇、顺式-1,3-二氯丙烯、反式-1,3-二氯丙烯、1,2,3,4-二环氧丁烷、二乙醚、1,4-二氟苯、1,4-二氧杂环乙烷、表氯醇、乙醇、乙酸乙酯、乙基苯、乙撑氧、甲基丙烯酸乙酯、氟苯、六氯丁二烯、六氯乙烷、2-己酮、2-羟基丙腈、碘代甲烷、异丁醇、异丙基苯、丙二腈、甲基丙烯腈、甲醇、二氯甲烷、甲基丙烯酸甲酯、4-甲基-2-戊酮、萘、硝基苯、2-硝基丙烷、N-亚硝基-二-正丁基胺、三聚乙醛、五氯乙烷、2-戊酮、2-甲基吡啶、1-丙醇、2-丙醇、烯丙醇、 β -丙基丙酮、丙基腈、正丙基胺、吡啶、苯乙烯、1,1,1,2-四氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、四氯乙烯、甲苯、氘代甲苯、邻甲苯胺、1,2,4-三氯苯、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、三氯乙烯、三氯氟代甲烷、1,2,3-三氯丙烷、乙酸乙酯、氯乙烯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯。

许多技术可以将这些物质转入到 GC/MS 系统中进行分析。分析固体样品和液体样品时,应用静态顶空技术。

本方法应用于定量分析大多数沸点低于 200℃ 的挥发性有机化合物。应用静态顶空技术可分析挥发性及水溶性的化合物。这类化合物主要包括一些低分子量卤代碳氢化合物,芳香化合物,酮类,腈类,酯类,丙酸盐类,丙烯酸盐类,酯类及硫化物。

下列物质同样可以应用此方法进行分析:溴苯 1,3-二氯丙烷、正丁基苯 2,2-二氯丙烷、sec 丁基苯、1,1-二氯丙烷、t-丁基苯、p-异丙醇甲苯、氯代乙腈、甲基丙烯酸酯、1-氯丁烷、甲基 t 丁基醚、1-氯己烷、五氟苯、2-氯甲苯、正丙基苯、4-氯甲苯、1, 2, 3-三氯苯、二溴氟代甲烷、1, 2, 4-三甲苯、顺式-1, 2-二氯乙烯、1, 3, 5-三甲苯。

本方法对于某一特定物质的定量检出限(EQL)在一定程度上依赖于仪器及样品预处理/样品导入方法的选择。对于标准的四极杆仪器及自动静态顶空技术,土壤/沉积物样品的检出限应该为约 5 μ g/kg(净重),废弃物的为 0.5 mg/kg(净重),地下水为 5 μ g/L。如果应用离子阱质谱仪或其他改良的仪器,检出限可能更低。但是不管使用何种仪器,对于样品提取物和那些需要稀释的样品或为避免检测器的信号饱和而不得不减少样品体积,EQL 都会成比例的增加。

2 引用标准

下列文件中的条款通过在本方法中被引用而成为本方法的条款,与本方法同效。凡是不注明日期的

引用文件，其最新版本适用于本方法。

GB 6682 分析实验室用水规格和实验方法

3 原理

挥发性化合物由静态顶空技术或其他方法引入气相色谱。在这些物质被瞬间挥发进入到细孔毛细管之前，它们将被直接引入到大口径毛细管柱或在一根毛细管预柱上富集。柱子通过程序升温来进行物质的分离，接着它们通过气相色谱（GC）接口进入质谱（MS）进行检测。从毛细管柱中流出的组分通过一个分流器或直接的连接器进入到质谱仪中。（大口径毛细管柱通常需要一个分流器，而细孔毛细管柱可与离子源直接相连）。目标物质的鉴定是通过将它们的质谱图与标准物的电子轰击（或类似电子轰击）的谱图相比较。定量分析则是通过应用五点校准曲线比较一个主要（定量）离子与内标物质离子的相应来完成的。

4 试剂和材料

4.1 除有说明外，本方法中所用的水为 GB/T6682 规定的一级水。

4.2 甲醇，色谱纯。

4.3 十六烷试剂，分析纯。十六烷的纯度要求在待测物的方法检出限中没有干扰物质的存在。十六烷纯度的鉴定通过直接注射空白样品进入 GC/MS。空白样品的分析结果应该表示所有干扰的挥发性物质已从十六烷中完全移除。

4.4 聚乙烯，分析纯，在目标分析物的检出限中无干扰物质。

4.5 盐酸：水（1：1 v/v），小心地将浓 HCl 加入到相同体积的水中。

4.6 储备液，应该由纯的基准物质配制或通过购买已鉴定的溶液。

转移 9.8ml 甲醇于 10ml 带有磨口玻璃塞的容量瓶中。瓶身直立，不盖瓶塞，等待约 10 分钟后或等到所有甲醇湿润过的地方风干后，准确称量容量瓶到 0.0001g。加入已验证过的标准物质，操作如下：

4.6.1 液体

使用 100 μ l 注射器，快速加入两滴或更多的标准物质于容量瓶中，再次称重。液体必须直接滴入甲醇中避免沾到瓶颈处。

4.6.2 再次称重，稀释至容量瓶体积，盖好塞子，然后倒置容量瓶数次以充分混匀。从称量的净重以毫克每升（mg/L）为单位计算浓度。如果化合物的纯度以达到 96%或更高，则称重不需要再进行校准可直接计算储备液浓度。

4.6.3 将储备液转移到带有 PTFE 衬垫螺帽的瓶中。储存时，使其保持尽量少的顶部空间，避光，保存于-10℃或更低。

4.6.4 标准溶液制备频率

非气体物质的标准溶液必须随时与初始校正曲线对比以监控。如果产生了 20%的漂移，则需配制新的标准溶液。非气体物质的标准溶液一般在六个月内需要重新配制或依照厂商要求，除非标准溶液具有可用的文件说明。化学活性高的化合物，如 2-氯乙基乙烯醚和苯乙烯需要更加频繁的配备。

4.7 二级稀释标准溶液

应用储备标准溶液制备二级稀释标准溶液于甲醇中，其中包含目标化合物，单一的或混合的。二级稀释标准溶液制备时必须有很少的顶空空间，并需要时常监测其降解或挥发程度，尤其是在从它们制备校准标准溶液之前。储存在没有顶空空间的瓶子里。隔一周就要更换一次。气体的二级标准溶液在一周内需要重新配制，除非标准溶液具有可用的文件说明。

4.8 内标

氟苯，氘代氯苯，氘代 1, 4-二氯苯。其他的化合物，只要它们的保留时间与 GC/MS 待测的化合物相似也可以作为内标物质。二级稀释标准溶液必须控制每一个内标物质的浓度为 25mg/L。往 5ml 校准标准溶液中加入 10 μ l 内标液使得其浓度为 50 μ g/L。如果质谱仪的灵敏度足够高可达到更低的检测水平，内标溶液需要进一步被稀释。在中点校准分析中，内标物质的峰面积应该在目标物质峰面积的 50-200%。

4.9 校准溶液

对于该方法存在两种校准溶液：初始校准溶液和校准确认溶液。当使用预先混合好的标准溶液时，将它们按照厂商的文件说明储存时间及温度进行保存。

4.9.1 最初的校准溶液必须从储备液的二级稀释液制备最少五种不同浓度（4.6 和 4.7），或直接从预先混合好的校正溶液中制备。必须应用无有机物水进行这些溶液的配制。为了测试结果数据质量的公证性，校准溶液中至少要包含一种浓度以与样品相当或低于样品浓度。其他校准溶液浓度范围应该包含典型的样品浓度但又不能超出 GC/MS 系统的测试范围。当制作一条最初的工作曲线时，必须保证初始校准溶液是由新鲜储备液和二次稀释液混合而成。

4.9.2 校准确认标准溶液的浓度应该在初始校准溶液浓度范围的中间左右，初始校准溶液来自储备液二级稀释液或预先混合好的校正溶液。用无有机物水制备该溶液。

4.9.3 初始校准液和校准确认溶液中必须包含一个特定分析中所有待分析的目标化合物。而这些目标化合物不一定是已论证方法中所分析的所有物质。但是，任何实验室不可以报导一个不包含在校准溶液中目标化合物的定量分析结果。

4.9.4 校准溶液也必须包含分析方法中已选择的内标化合物。

4.9.5 如果质谱仪的灵敏度可以达到更低的检出限，基质加标样品浓度可以被稀释。

4.10 必须关注的一点是保持所有标准溶液的完整浓度。推荐所有在甲醇中制备的标准溶液都由带有 PTFE 螺帽的棕黄色瓶保存在 10 $^{\circ}$ C 或更低温度。

5 仪器

5.1 针对固体样品和液体样品的静态顶空装置。

5.2 进样器隔垫，进行改进的或直接的进样分析时需放置一个 1cm 的玻璃毛衬管，其中约 50-60mm 的长度升入到柱温箱中。

5.3 气相色谱-质谱仪

5.3.1 气相色谱仪

5.3.1.1 GC 需配备各种连续微分流速控制器以便保持在解吸和程序升温过程时毛细管柱中气体流速恒

GB 5085.3—200×

定。

5.3.1.2 低于环境温度的柱温箱控制器。

5.3.1.3 毛细管预柱接口

这个装置是在样品导入装置和气相色谱毛细管柱间的一个接口，当进行低温冷却时它是必须存在的。这个接口浓缩了吸附的样品成分并将它们聚焦在无硅胶涂层毛细管预柱上一段窄的谱带中。当接口被瞬间加热时，样品被传送到分析毛细管柱。

5.3.1.4 在冷富集过程中，接口中硅胶的温度在氮气气流中维持在-150℃。在吸附过程之后，接口必须可以在 15 秒或更短的时间内快速加温到 250℃以保证分析物质的完全转移。

5.3.2 质谱仪，配有电子轰击源（EI）。

5.4 微量进样器，10，25，100，250，500，及 1000μl。

5.5 进样针，5，10，或 25 ml，拥有不漏气的关闭阀门。

5.6 分析天平，感量 0.0001g。

5.7 气体密闭装置，20 ml，带有 PTFE 衬垫螺帽或玻璃管路带有 PTFE 衬垫螺帽。

5.8 小瓶，2 ml，用于 GC 自动进样器。

5.9 容量瓶，10ml 和 100ml，带有磨口玻璃塞。

6 样品的采集、保存和预处理

6.1 固体基质：250ml 宽口玻璃瓶，有螺纹的 Teflon 盖子，冷却至 4℃ 保存。

6.2 液体基质：4 个 1 升的琥珀色玻璃瓶，有螺纹的 Teflon 的盖子，在样品中加入 0.75ml 10%的 NaHSO₄，冷却至 4℃ 保存。

7 分析步骤

7.1 样品引入可由多种不同的方法完成。所有的内标物，必须在进入 GC/MS 系统前加入到样品中。加入这些标准物的操作方法请参考样品引入方法。

7.2 色谱条件（推荐）

7.2.1 色谱柱：

色谱柱 1：VOCOL(60m×0.75mm×1.5μm)毛细管柱或同类产品；

色谱柱 2：DB-624，Rt -502.2，或 VOCOL (30-75m×0.53mm×3μm)毛细管柱，或同类产品；

色谱柱 3：DB-5, Rt -5, SPB-5(30m×0.25-0.32mm ×1μm)毛细管柱或同类产品；

色谱柱 4：DB-624(60m×0.32mm×1.8μm)毛细管柱，或同类产品。

7.2.2 常规条件：进样温度：200-225℃；传输线温度：250-300℃。

7.2.3 可低温冷却的柱 1 和柱 2（色谱图见图 1）：

载气（氦气）流速：15ml/min；初始温度：10℃保持 5 分钟，然后以 6℃/min 升温至 70℃，再以 15℃/min 升温至 145℃，保持该温度直到所有目标化合物全部流出。

7.2.4 直接进样柱 32：载气流速：4ml/min；柱：DB-624, 70m×0.53mm；初始温度：40℃保持 3 分钟然后以 8℃/min 升温至 260℃，保持该温度直到所有目标化合物全部流出。柱烘干：75 分钟；注射器温度：200-225℃；传输线温度：250-300℃。

7.2.5 直接分流接口柱 4：载气（氦气）流速：1.5 ml/min；初始温度：35℃保持 2 分钟，然后以 4℃/min 升温至 50℃，再以 10℃/min 升温至 220℃，保持该温度直到所有目标化合物全部流出；分流比：100:1；注射器温度：125℃。

7.3 样品的 GC/MS 分析

7.3.1 样品需要进行预测以尽量降低计划外的高浓度有机物对 GC/MS 系统的污染。

7.3.2 所有的样品及标准溶液在分析前必须升温到室温。按照所选方法中的要求建立好导入装置。

7.3.3 从水样中提取一小部分样品，将破坏余下体积的准确性，从而影响将来的分析。因此，当一份 VOA 样品提供到实验室时，分析人员应该一次准备两份分析溶液以保证样品的准确性。第二份样品要保存好直到分析人员已确定第一份样品已被分析准确。对于液体样品，一支 20ml 注射器可用来保存两份 5ml 样品。如果第二份样品将从注射器中去除，它必须在 24 小时内进行分析。期间必须小心不要让空气渗透进入注射器。

7.3.4 从 5ml 的注射器中取出活塞然后加上一个关闭的注射器阀。打开样品或标准溶液的瓶子，使它们达到室温的状态，然后小心的将样品推入到注射器中直到几乎充满。重新放好活塞并且压缩样品。打开注射器阀门后排出剩余的空气调整样品体积到 5.0ml。如果需要达到更低的检出限，则要使用 25ml 注射器并调整最后的体积到 25.0ml。

7.3.5 下面的操作可用于稀释分析挥发性物质的液体样品。所有的步骤必须连续进行直到稀释了样品进入到密闭的注射器中。

7.3.5.1 稀释必须在容量瓶中进行（10 到 100ml）。按照稀释的要求来选择合适的容量瓶，对于需要大量的稀释溶液可以进行多次的稀释。

7.3.5.2 计算要加入容量瓶的无有机物水的合适体积，然后加入比此体积稍少的无有机物水到容量瓶中。

7.3.5.3 从注射器中注射合适体积的有机物样品进入到容量瓶中。少于 1ml 的样品体积是不合适的。用无有机物水稀释样品到容量瓶的刻度线。盖上瓶盖，倒置，摇匀三次。若需要更多的稀释，重复以上的步骤。

7.3.5.4 将稀释了的样品装在 5ml 注射器中。

7.3.6 GC/MS 分析前混合液体样品

7.3.6.1 往 25ml 玻璃注射器中加入每份样品 5ml（低于 5ml 的样品都是可接受的）。需要注意的是此间必须保持注射器的顶空零点不变。某些少量样品可能需要用到大体积，必须保证每份样品的体积都是一致的。

7.3.6.2 在此操作期间必须保证样品冷却到 4℃或更低以减少蒸发流失，样品瓶可以放在一个装着冰块的箱子中。

7.3.6.3 混匀每个瓶子后用 25ml 注射器抽取 5ml。

7.3.6.4 所有小体积样品混合在注射器后，倒置注射器数次以将样品混匀。使用已选择的方法将混好的样品导入仪器。

7.3.6.5 如果用于混合的样品少于 5 个，则可以相应的选择小一点的注射器，除非要求吹扫 25ml 样品体积。

7.3.7 手动或自动加入 10 μ l 内标物溶液到每个样品。若质谱仪的灵敏度足够达到更低的检出限，则内标物溶液浓度可以再稀释。

7.3.8 按照已选方法的指示进行样品分析。

7.3.8.1 直接进样时注射 1-2 μ l 样品进入 GC/MS。进样体积取决与所选择的色谱柱以及 GC/MS 系统对水的灵敏性（如果分析的是液体样品）。

7.3.8.2 往样品中加入的内标物，浓度需要调节，从而使得进入 GC/MS 的 1-2 μ l 样品的浓度与吹扫 5ml 样品体积的浓度是一致的。

注意：在所有的样品，空白和标准溶液中监控内标物的保留时间和相应信号（峰面积）是很好的工具来诊断方法性能的漂移，低效的注射操作以及预见系统故障检查。

7.3.9 若初始的样品或已稀释的样品分析中发现有分析物的浓度已超过初始校正浓度范围，则样品需要进一步稀释后再重新分析。只有当一级离子定量出现干扰时可以利用二级离子来定量。

7.3.9.1 当样品中某个化合物的离子将检测器信号饱和了，则之后必须进行一次无有机物水空白的测试。如果空白测试中出现干扰，则系统一定被污染了。只有在空白测试保证干扰消除后才能继续进行样品分析。

7.3.9.2 所有的稀释后溶液分析要保证主要成分（先前饱和的峰）的相应曲线线性范围的中端。

7.3.10 当检出限被要求低于 EI 谱图的一般范围时可以采用选择离子模式（SIM）。但是，SIM 模式对于化合物鉴定存在一些弱点除非每个化合物中都存在大多数离子。

7.4 定性分析

7.4.1 用该方法对每个化合物进行定性分析时是基于保留时间以及扣除空白后将样品的质谱图与参考质谱图中的特征离子进行比较。参考质谱图必须在同一条件下有实验室获得。参考质谱图中的特征离子来自最高强度的三个离子，或者在没有这样离子的情况下任一超过 30% 相对强度的离子。满足以下标准后，化合物可以被定性。

7.4.1.1 保留时间一致

7.4.1.2 样品成分的相对保留时间（RRT）在标准化合物 RRT 的 $\pm 0.06RRT$ 单位内。

7.4.1.3 特征离子的相对强度与参考谱图中这些离子的相对强度的 30% 相当。（比如：在参考谱图中，一个离子的丰度为 50%，样品谱图中相应的丰度范围在 20% 和 80%）。

7.4.1.4 结构异构体如果有非常相似的质谱图但是在 GC 上的保留时间有明显差别则被认为是不同的异构体。若两个异构体峰之间的峰谷高度小于两个峰的峰高之和的 25%，则认为这两个异构体已被 GC 有效分离。否则，结构异构体鉴定为一对异构体。

7.4.1.5 当样品的成分没有被色谱有效分离，使得产生的质谱中包含有不同分析物产生的离子，定性分析就出现了问题。

7.4.1.6 提取适当的离子流谱图可以帮助选择谱图以及对化合物进行定性分析。当分析物共流出时，每个组分的谱图会包含其特征离子，因此定性的标准就满足了。

7.4.2 当校正溶液中不包含样品中的某些成分时，数据检索可部分的帮助定性。定性需要时可以采用这种化合物定性方式。数据系统数据库检索程序不能使用归一化程序，因为这将误导数据库或产生未知的谱图。

7.5 定量分析

7.5.1 当化合物被定性后，其定量依据的是一级特征离子 EICP 的积分丰度。所选用的内标物应该与待测分析物有最相近的保留时间。

7.5.2 需要时，样品中任何非目标化合物的浓度也必须评估。可以应用以下修饰后的方程进行计算：峰面积 A_x 和 A_{is} 应该来自于总离子流色谱，而化合物的 RF 假设为 1。

7.5.3 结果报道中的浓度应该包括：（1）浓度值是一个评估值，以及（2）哪一个内标化合物被用于定量分析。应该应用无干扰的最相近的内标化合物。

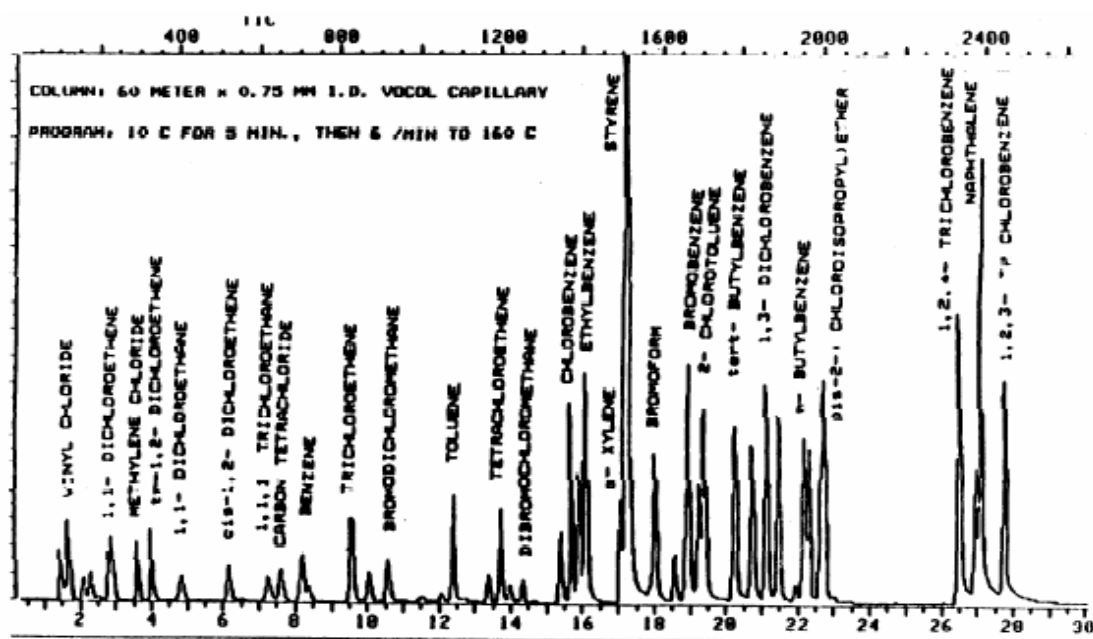


图 1 挥发性有机物的气相色谱图（1）

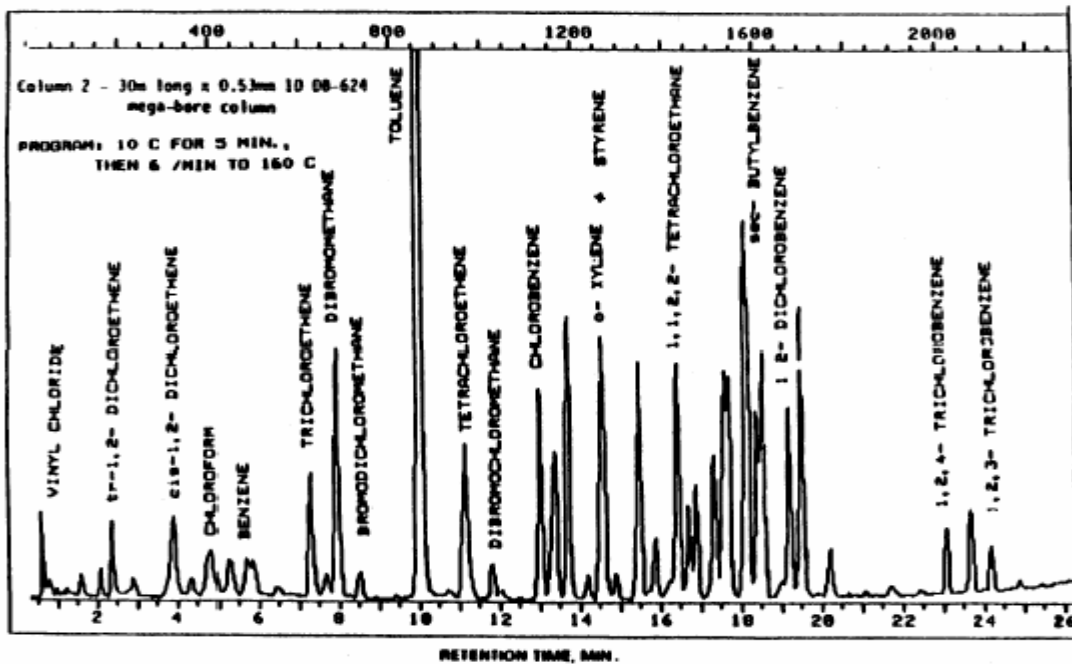


图 1 挥发性有机物的气相色谱图 (2)

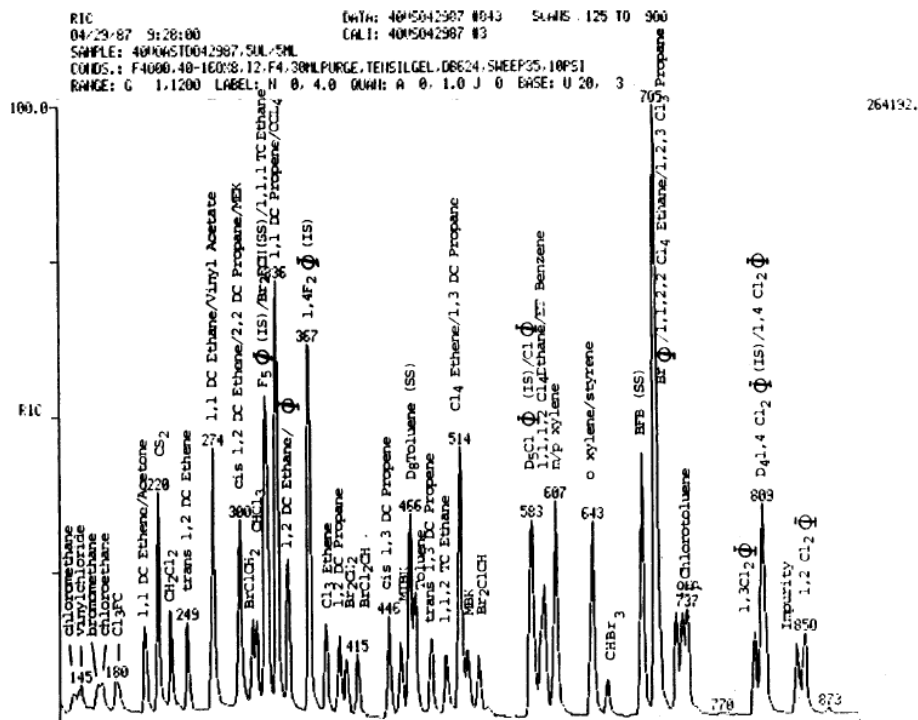


图 1 挥发性有机物的气相色谱图 (3)

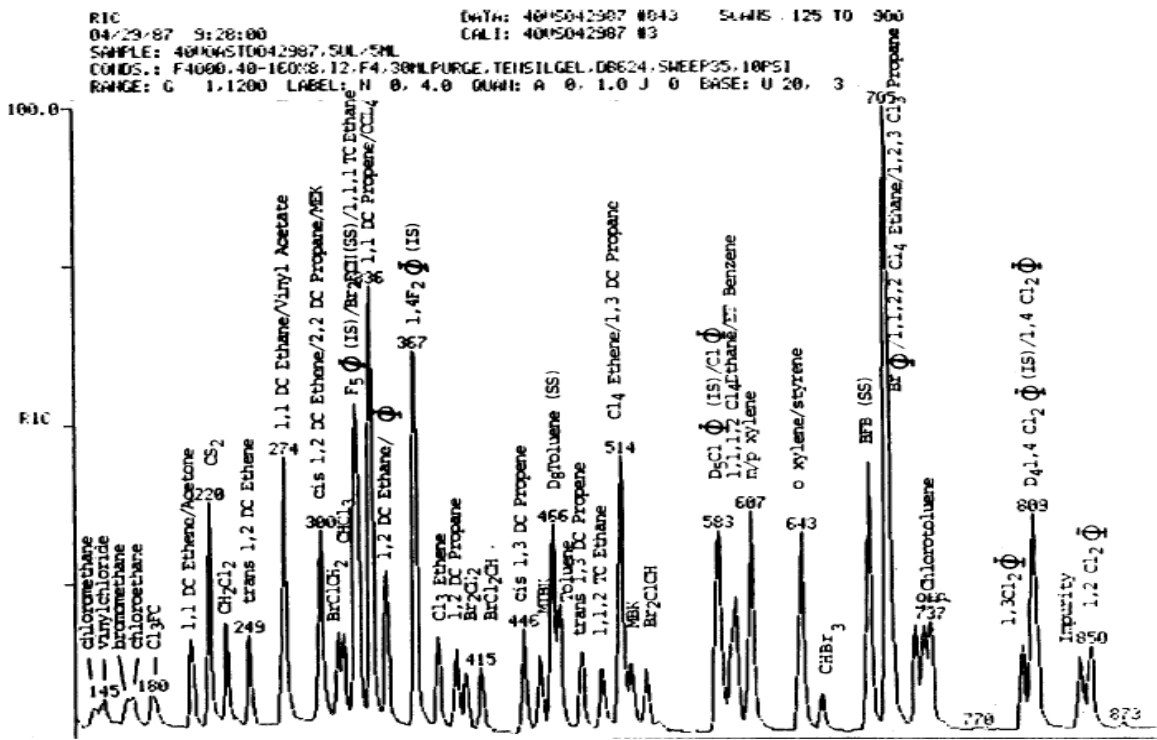


图 1 挥发性有机物的气相色谱图 (4)

附录 P 固体废物 芳香族及含卤挥发物的测定 气相色谱法

Solid wastes – Determination of Aromatic and Halogenated Volatiles – Gas

Chromatography

1 范围

本方法适用于固体废物中芳香族及含卤挥发物含量的气相色谱的测定。

本方法可应用于几乎所有种类的样品，对于不同含水量的样品均适用，包括：地下水，含水淤泥，腐蚀性液体，酸液，废水溶液，废油，多泡液体，焦油（沥青，柏油），含纤维的废弃物，聚合物乳液，滤饼，废活性炭，废催化剂，土壤以及沉积物。下列化合物可以用本方法检测：烯丙基氯、苯、苜基氯、二(2-氯异丙基)醚、溴丙酮、溴苯、溴氯甲烷、一溴二氯甲烷、三溴甲烷、甲基溴（一溴甲烷）、四氯化碳、氯苯、一氯二溴甲烷、氯代乙烷、2-氯乙醇、2-氯乙基乙烯醚、氯仿、氯甲基甲醚、氯丁二烯、甲基氯（氯代甲烷）、4-氯甲苯、1,2-二溴-3-氯丙烷、1,2-二溴乙烷、二溴甲烷、1,2-二氯苯、1,3-二氯苯、1,4-二氯苯、二氯二氟甲烷、1,2-二溴-3-氯丙烷、1,2-二溴乙烷、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、1,1-二氯乙烯、顺-1,2-二氯乙烯、反-1,2-二氯乙烯、1,2-二氯丙烷、1, 3-二氯-2-丙醇、顺-1,3-二氯丙烯、反-1,3-二氯丙烯、表氯醇、乙苯、六氯丁二烯、二氯甲烷、萘、苯乙烯、1,1,1,2-四氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、四氯乙烯、甲苯、1,2,4-三氯苯、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、三氯乙烯三氯氟甲烷、1,2,3-三氯丙烷、氯乙烯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯。

本方法对各种物质的检测限(MDLs)见表1。实际应用时，该方法适用的浓度范围大致为0.1至200 μg/L。对单个化合物，本方法的定量极限评估值(EQLs)大致如下：对固体废物，为0.1 mg/kg（湿重）；对土壤或沉积物样品，为1 μg/kg（湿重）；地下水的EQLs见表2。对于萃取后的样品和需要稀释以防超出检测器检测上限的样品，EQLs将相应的成比例增大。

本方法也可用于检测下列化合物：正丁基苯、异丁基苯、叔丁基苯、2-氯甲苯、1,3-二氯丙烷、2,2-二氯丙烷、1,1-二氯丙稀、异丙基苯、对-异丙基甲苯、正-丙基苯、1,2,3-三氯代苯、1,2,4-三甲基苯、1,3,5-三甲基苯。

2 引用标准

下列文件中的条款通过在本方法中被引用而成为本方法的条款，与本方法同效。凡是不注明日期的引用文件，其最新版本适用于本方法。

GB 6682 分析实验室用水规格和实验方法

3 原理

样品分析可采用顶空法、直接进样法。用气相色谱仪（配有光电离或电导检测器）检测。

4 试剂和材料

4.1 除另有说明外，水为GB/T 6682规定的一级水。

4.2 甲醇：色谱纯。

4.3 氯乙烯：纯度99%。

4.4 标准储备溶液

将约 9.8ml 甲醇加入一个 10ml 带磨口玻璃塞的容量瓶，将容量瓶开口静置约 10 分钟，直至被醇润湿的表面全干，将容量瓶称重准确至 0.1mg。用 100 μ l 注射器快速将几滴标准品加入瓶内，然后称重。液滴必须直接落入甲醇中，不能沾到瓶颈上。再次称重，稀释至刻度，盖上塞子，倒转容量瓶数次以混匀溶液。从净重的增加值以毫克每升(mg/L)为单位计算溶液浓度。当化合物纯度大于等于 96%时，计算储备液浓度时可以不用校正重量。在带有聚四氟乙烯螺纹盖或压盖瓶内，-10°C 到-20°C 避光储存。

注意：若采用直接进样法，标准品和样品的溶剂体系应匹配。采用直接进样法时不必要配制高浓度的标准品水溶液。

4.5 可根据需要，从标准储备溶液以甲醇稀释来制备含有感兴趣的成分（单一或混合化合物）的二级稀释标准液。

4.6 校正标准溶液

根据需要用水稀释标准储备液或者二级稀释标准液。为了制备出准确浓度的标准水溶液，应该注意下列事项：配制校正溶液时，应根据浓度直接将所需要量的被分析物注射加入水中；请勿在 100ml 水中加入超过 20 μ l 的醇标准液；将甲醇标准液快速注射到装有液体的容量瓶中，注射完后尽快移去针头。

4.7 内标

使用氟苯和 2-溴-1-氯丙烷的甲醇溶液。也可以使用外标进行定量。

5 仪器

5.1 气相色谱仪，配有低温柱温箱控制器，光电离和电导检测器。

5.2 分析天平，感量 0.1mg。

6 分析步骤

6.1 挥发性化合物的气相色谱进样可以采用直接进样法（用于油性基质），顶空法。附录 Q 可直接用于地下水样品，污染的土壤或沉积物。

6.2 气相色谱条件（推荐）

6.2.1 色谱柱：

分析柱：VOCOL 大口径毛细管柱（60 m \times 0.75 mm \times 1.5 μ m）或相当者。用该色谱柱得到的样本色谱图见附录 D。

确证柱：SPB-624 大口径毛细管柱（60 m \times 0.53 mm \times 1.3 μ m）或相当者。

6.2.2 色谱柱温度：10°C 保持 8 分钟，然后以 4°C/min 程序升温至 180°C，保持至所有化合物洗脱。

6.2.3 载气：氦气，流速为 6ml/min。在进入光电离检测器之前，载气流速应增加 24ml/min。为保证两个检测器都有最佳响应，必须采用尾吹气。

6.2.4 检测器操作条件：

反应管：镍，1/16 外径；

GB 5085.3—200×

反应温度：810°C；

反应器底部温度：250°C；

电解液：100% 正丙醇；

电解液流速：0.8 ml/min；

反应气：氢气，40 ml/min；

载气以及尾吹气：氦气，30 ml/min。

6.3 气相色谱分析

6.3.1 挥发性化合物的进样方法参见附录 17 或直接进样法。如果内标定量，在吹扫前向样品中加入 10μl 内标溶液。

在非常有限的应用范围内（例如废水），可用 10μl 注射器将样品直接注入 GC 系统。检测限很高（约 10,000μg/L），因此，只有在估计浓度超过 10,000μg/L 时，或对于不被吹扫的水溶性化合物方可使用。

6.3.2 表 1 中列出了使用本方法时，2 个检测器上数种有机化合物的估计保留时间。

6.3.3 确证

使用确证柱进行化合物鉴定的确证，也可采用其他可对目标化合物提供合适分辨率的色谱柱进行确证，或采用 GC/MS 确证。

表 1 挥发性有机物用光电离检测器（PID）和电导检测器（HECD）得到的色谱保留时间和方法检测限（MDL）

可测定的化合物	PID	HECD	PID	HECD
	保留时间 ^a min	保留时间 min	MDL μg/L	MDL μg/L
二氯二氟甲烷 Dichlorodifluoromethane	- ^b	8.47		0.05
氯甲烷 Chloromethane	-	9.47		0.03
氯乙烯 Vinyl Chloride	9.88	9.93	0.02	0.04
溴甲烷 Bromomethane	-	11.95		1.1
氯乙烷 Chloroethane	-	12.37		0.1
三氯一氟甲烷 Trichlorofluoromethane	-	13.49		0.03
1,1-二氯乙烯 1,1-Dichloroethene	16.14	16.18	ND ^c	0.07
二氯甲烷 Methylene Chloride	-	18.39		0.02
反-1,2-二氯乙烯 trans-1,2-Dichloroethene	19.3	19.33	0.05	0.06
1,1-二氯乙烷 1,1-Dichloroethane	-	20.99		0.07
2,2-二氯丙烷 2,2-Dichloropropane	-	22.88		0.05
顺-1,2-二氯乙烷 cis-1,2-Dichloroethane	23.11	23.14	0.02	0.01
氯仿 Chloroform	-	23.64		0.02
溴氯甲烷 Bromochloromethane	-	24.16		0.01
1,1,1-三氯乙烷 1,1,1-Trichloroethane	-	24.77		0.03
1,1-二氯丙稀 1,1-Dichloropropene	25.21	25.24	0.02	0.02

四氯化碳 Carbon Tetrachloride	-	25.47		0.01
苯 Benzene	26.1	-	0.009	
1,2-二氯乙烷 1,2-Dichloroethane	-	26.27		0.03
三氯乙烯 Trichloroethene	27.99	28.02	0.02	0.01
1,2-二氯丙烷 1,2-Dichloropropane	-	28.66		0.006
一溴二氯甲烷 Bromodichloromethane	-	29.43		0.02
二溴甲烷 Dibromomethane	-	29.59		2.2
甲苯 Toluene	31.95	-	0.01	
1,1,2-三氯乙烷 1,1,2-Trichloroethane	-	33.21		ND
四氯乙烯 Tetrachloroethene	33.88	33.9	0.05	0.04
1,3-二氯丙烷 1,3-Dichloropropane	-	34		0.03
二溴一氯甲烷 Dibromochloromethane	-	34.73		0.03
1,2-二溴乙烷 1,2-Dibromoethane	-	35.34		0.8
氯苯 Chlorobenzene	36.56	36.59	0.003	0.01
乙苯 Ethylbenzene	36.72	-	0.005	
1,1,1,2-四氯乙烷 1,1,1,2-Tetrachloroethane	-	36.8		0.005
间-二甲苯 m-Xylene	36.98	-	0.01	
对-二甲苯 p-Xylene	36.98	-	0.01	
邻-二甲苯 o-Xylene	38.39	-	0.02	
苯乙烯 Styrene	38.57	-	0.01	
异丙苯 Isopropylbenzene	39.58	-	0.05	
三溴甲烷 Bromoform	-	39.75		1.6
1,1,1,2,2-五氯乙烷 1,1,1,2,2-Pentachloroethane	-	40.35		0.01
1,2,3-三氯丙烷 1,2,3-Trichloropropane	-	40.81		0.4
正丙基苯 n-Propylbenzene	40.87	-	0.004	
溴苯 Bromobenzene	40.99	41.03	0.006	0.03
1,3,5-三甲基苯 1,3,5-Trimethylbenzene	41.41	-	0.004	
2-氯甲苯 2-Chlorotoluene	41.41	41.45	ND	0.01
4-氯甲苯 4-Chlorotoluene	41.6	41.63	0.02	0.01
叔丁基苯 tert-Butylbenzene	42.92	-	0.06	
1,2,4-三甲基苯 1,2,4-Trimethylbenzene	42.71	-	0.05	
仲丁基苯 sec-Butylbenzene	43.31	-	0.02	
对-异丙基甲苯 p-Isopropyltoluene	43.81	-	0.01	
1,3-二氯苯 1,3-Dichlorobenzene	44.08	44.11	0.02	0.02
1,4-二氯苯 1,4-Dichlorobenzene	44.43	44.47	0.007	0.01
正丁基苯 n-Butylbenzene	45.2	-	0.02	
1,2-二氯苯 1,2-Dichlorobenzene	45.71	45.74	0.05	0.02
1,2-二溴-3-氯丙烷 1,2-Dibromo-3-Chloropropane		48.57		3.0
1,2,4-三氯苯 1,2,4-Trichlorobenzene	51.43	51.46	0.02	0.03
六氯丁二烯 Hexachlorobutadiene	51.92	51.96	0.06	0.02
萘 Naphthalene	52.38	-	0.06	
1,2,3-三氯苯 1,2,3-Trichlorobenzene	53.34	53.37	ND	0.03
内标 Internal Standards				
氟代苯 Fluorobenzene	26.84	-		
2-溴-1-氯丙烷 2-Bromo-1-chloropropane	-	33.08		

A 保留时间是用一根60 m × 0.75 mm × 1.5 μm的VOCOL的毛细管柱测定的

B 短横(-)表示检测器不响应.

c ND =未确证

表2 各种基质检测的定量极限评估值(EQL)^a

基质	系数
地下水	10
低浓度污染的土壤	10
水溶性废液	500
高浓度污染的土壤和淤泥	1250
非水溶性废液	1250

a样品的EQL和基质有很大关系.这里列出的EQL值仅供参考,实际中会有差别.

b EQL = [方法检测限 (表1)] × [系数 (表1)]. 对非水样品,该系数为湿重情况系数.

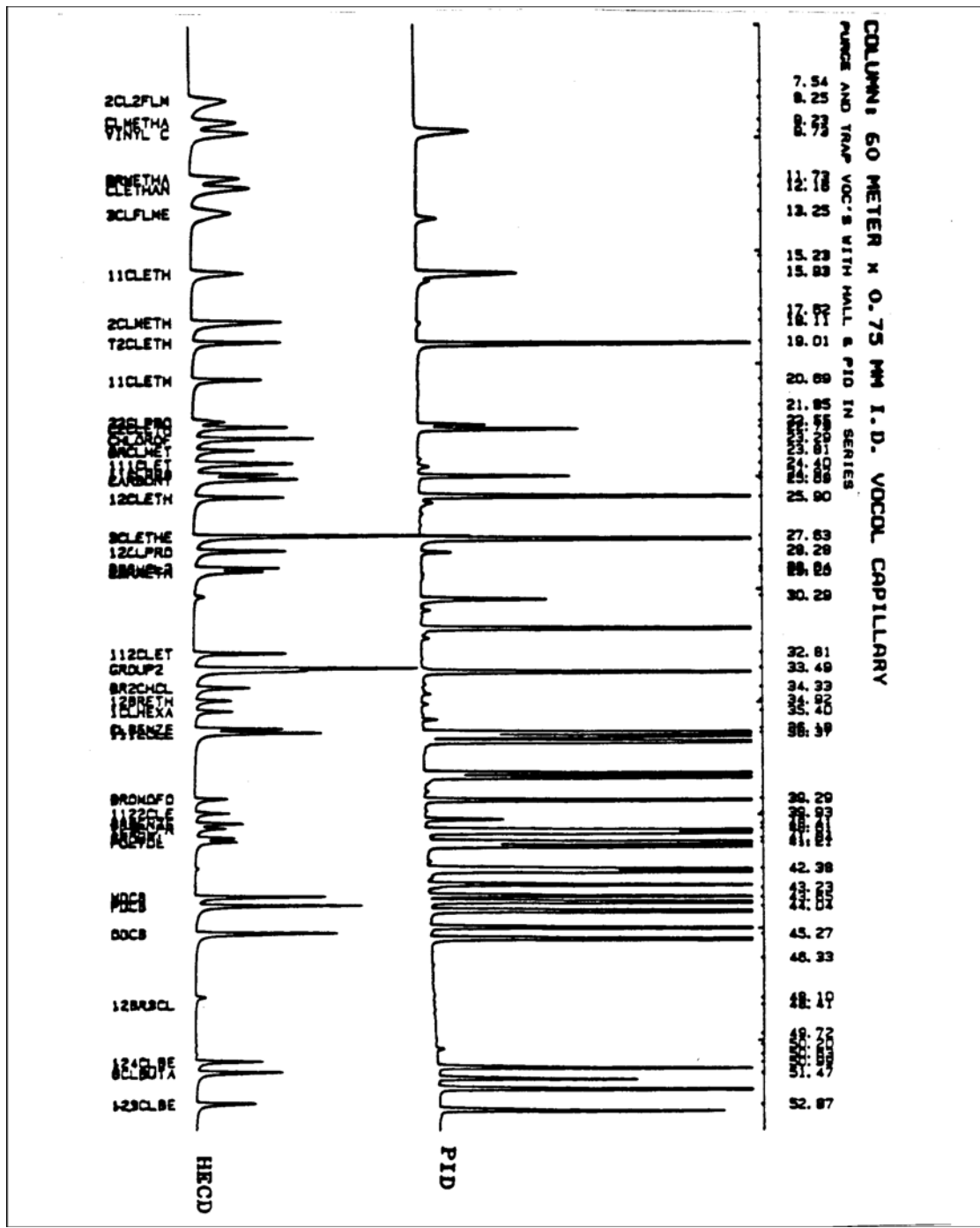


图1 挥发性有机化合物的色谱图

附录 Q 固体废物 挥发性有机物的测定 平衡顶空法

Solid wastes –Determination of Volatile Organic Compounds – Equilibrium Headspace Analysis

1 范围

本方法适用于固体废物中挥发性有机物 (VOCs) 的气相色谱 (GC) 或气相色谱-质谱联用 (GC/MS) 检测。

此方法适用于具有足够的挥发性, 可以使用平衡顶空法有效的从土壤样品中分离出来的有机物。包括: 苯、一溴一氯甲烷、一溴二氯甲烷、三溴甲烷、甲基溴、四氯化碳、氯苯、一氯乙烷、三氯甲烷、甲基氯、二溴一氯甲烷、1,2-二溴-3-氯丙烷、1,2-二溴乙烷、二溴甲烷、1,2-二氯苯、1,3-二氯苯、1,4-二氯苯、二氯二氟甲烷、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、1,1-二氯乙烯、反-1,2-二氯乙烯、1,2-二氯丙烷、乙苯、六氯丁二烯、二氯甲烷、萘、苯乙烯、1,1,1,2-四氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、四氯乙烯、甲苯、1,2,4-三氯苯、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、三氯乙烯、三氯一氟甲烷、1,2,3-三氯丙烷、氯乙烯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯。

本方法的检测浓度范围为 10-200 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

下列化合物也可用本方法进行分析: 溴苯、正丁基苯、仲丁基苯、叔丁基苯、2-氯甲苯、4-氯甲苯、顺-1,2-二氯乙烯、1,3-二氯丙烷、2,2-二氯丙烷、1,1-二氯丙烷、异丙基苯、4-异丙基甲苯、正丙基苯、1,2,3-三氯苯、1,2,4-三甲基苯、1,3,5-三甲基苯。

本方法也可用作一个自动进样装置, 作为筛分含有易挥发性有机物样品的手段。

本方法也可用于在此方法条件下可以有效地从土壤基质中分离出来的其他化合物。此法也可用于其他基质中列出以及未列出的目标被测物。对于土壤中含量超过 1% 的有机物或者具有高辛醇/水分配系数的化合物, 平衡顶空法测得的结果可能会略低于动态吹扫或者先甲醇提取再动态吹扫法得到的结果。

2 引用标准

下列文件中的条款通过在本方法中被引用而成为本方法的条款, 与本方法同效。凡是不注明日期的引用文件, 其最新版本适用于本方法。

GB 6682 分析实验室用水规格和实验方法

3 原理

取样时, 至少需要 2g 的土壤样品, 置于具有钳口盖或螺纹盖的玻璃顶空瓶中。每个土壤样品中须加入基质改性剂作为化学防腐剂。同时, 每个样须加入内标。加入可以在野外进行, 也可在收到样品时进行。在一个 VOA 瓶中收集附加样, 用于干重测定或根据样品浓度需要进行高浓度测定。在实验室中, 须对样品瓶进行离心, 以使内标在基质内扩散分布均匀。将样品瓶置入顶空分析仪器的自动进样器转盘内并于室温保存。大约在分析前一小时, 将独立的样品瓶移至加热区域并平衡。然后样品由机械振摇混

合均匀，并保持加热温度。然后自动进样装置向瓶中通入氦气加压，迫使一部分顶空气体混合物通过加热的线路进入气相色谱柱。使用合适的 GC 或 GC/MS 方法进行分析。

4 试剂和材料

4.1 除另有说明外，本方法中所使用的水为 GB6682 规定的一级水。

4.2 甲醇，色谱纯。

4.3 校正标准液，内标溶液的制备

4.3.1 校正标准液

制作五份以甲醇为溶剂并包含所有目标分析物的标准溶液。校正溶液的浓度需要满足以下要求：当每个 22ml 的瓶加入 1.0 μ l 校正溶液时，所达到的量应在检测器的检测范围内。内标可以单独以 1.0 μ l 量加入，或以 20mg/L 配于校正配制液中。浓度可根据 GC/MS 系统或其他使用的检测方法的灵敏度改变。

4.3.2 内标溶液

参考检测方法的建议选择合适的内标。配制以甲醇为溶剂浓度为 20mg/L 的包含内标的溶液作为加标溶液。如果使用 GC 检测，更适合使用外标而不用内标。浓度可根据 GC/MS 系统或其他使用的检测方法的灵敏度改变。

4.4 空白样制备

向一个样品瓶中加入 10.0ml 的基质改性剂。加入指定量的内标并封口。将其置于自动进样器中，采用与未知样同样的方法进行分析。使用此法分析空白样可以监视自动进样器和顶空装置可能存在的问题。

4.5 校正标准液的制备

使用制备好的配制液根据与制备空白样相同的方法制备校正标准液。

4.6 基质改性剂

以 pH 计为指示，向 500ml 不含有机物的试剂水中加入浓磷酸(H_3PO_4)至 pH 等于 2。加入 180gNaCl 至全部溶解并混合均匀。每批取出 10ml 进行分析，以确保溶液没有受到污染。在密封瓶中保存，置于远离有机物的地方。

注意：基质改性剂可能不适用于含有有机碳成分的土壤样品。

5 仪器、装置

5.1 样品容器

使用与分析系统配套的，干净的 22ml 玻璃质土壤样品瓶。瓶子需要可以在野外密封（钳口盖或螺纹盖）并用聚四氟乙烯衬垫，且在高温下也能保持密封。理想情况下，瓶子和密封薄膜应具有同样的皮重。在使用之前，用清洁剂洗涤瓶子和密封薄膜，然后依次用水和蒸馏水冲洗。将瓶子和密封薄膜置于 105 $^{\circ}$ C 恒温炉中烘干一小时，然后取出冷却。置于没有有机溶剂的地方保存。其他规格的瓶也可使用，只要保证可以在野外密封并可用合适衬垫。

5.2 顶空系统

此方式是基于一个全自动的平衡顶空分析仪器开发的。使用的系统必须达到以下标准：

5.2.1 系统必须能将样品保持在需要的温度，对多种类型的样品建立起样品和顶空之间的可重现的平衡。

5.2.2 系统必须能将分析所需进样体积的顶空通过合适的毛细管注入气相色谱。此过程不对色谱和检测系统造成不利影响。

5.3 野外样品采集仪器

5.3.1 土壤取样器，至少需要能采集 2g 土壤。

5.3.2 经校准的自动进样器或者顶空进样器，需要能将 10.0ml 基质改性剂注入。

5.3.3 经校准的自动进样器，需要能将内标注入。

5.3.4 取样器配套的卷边工具。如果使用螺纹盖瓶子，则不需要。

5.4 VOA 瓶，40 或 60ml 的具有钳口盖或螺纹盖并可用聚四氟乙烯膜封口 VOA 瓶。这些瓶子用来作样品筛分，高浓度分析（如果需要）和干重测定。

6 样品的采集、保存和预处理

6.1 不加基质改性剂和标准液时的取样

6.1.1 使用标准的具有钳口盖或螺纹盖并用聚四氟乙烯衬垫的 22ml 玻璃质顶空样品瓶。

6.1.2 用吹扫捕集土壤取样器，将 2-3cm（大约 2g）土壤样品加入到称过皮重的 22ml 顶空瓶中，迅速用衬垫，聚四氟乙烯一面朝向样品。样品应轻轻的放入样品瓶中，防止易挥发性有机物挥发。

6.2 加入基质改性剂和标准液时的取样

6.2.1 用标准的具有钳口盖或螺纹盖并用聚四氟乙烯衬垫的 22ml 玻璃质顶空样品瓶。

6.2.2 在取样前预先向瓶中注入 10.0ml 基质改性剂。

6.2.3 用吹扫捕集土壤取样器，将 2-3cm（大约 2g）土壤样品加入到称过皮重的 22ml 顶空瓶中。样品应轻轻的放入样品瓶中，防止易挥发性有机物挥发。然后立刻用衬垫，聚四氟乙烯一面朝向样品。

6.2.4 使用合适规格的注射器小心的刺破衬垫，加入分析方法所需量的内标和拟似标准品标准溶液。

注意：前面已指出含有超过 1%有机碳的土壤样品如果加入基质改性剂有可能导致低回收率。对于这些样使用基质改性剂可能不合适。

6.3 第三种可选择的方法是将土壤样品加入含有 10.0ml 水的样品瓶。水可以在野外加入瓶中，也可在实验室中预先加入再将瓶子带到野外。

6.3.1 用标准的具有钳口盖或螺纹盖并用聚四氟乙烯衬垫的 22ml 玻璃质顶空样品瓶（其它瓶子也可使用，如节 3.1 中所述）。

6.3.2 用吹扫捕集土壤取样器（节 3.3.1），将 2-3cm（大约 2g）土壤样品加入到称过皮重的含有 10ml 试剂水的 22ml 顶空瓶中。样品应轻轻的放入样品瓶中，防止易挥发性有机物挥发。然后立刻用衬垫，聚四氟乙烯一面朝向样品。

6.4 无论采用哪种方法采集土壤样品，均须制作野外空白。如果基质改性剂不是在野外加入，那么向一个干净的样品瓶中加入 10.0ml 水然后立刻封口作为野外空白。如果基质改性剂和标准液是在野外加入，那么向一个干净的样品瓶中加入 10.0ml 基质改性剂再加入内标溶液作为野外空白。

6.5 在每个采样点采集土壤放入 40 或 60ml 的 VOA 瓶，用来作干重测定、样品筛分及高浓度分析（如果需要）。样品筛分并不是必要的，因为不存在高浓度样品残留物会污染顶空装置的危险。

6.6 样品保存

分析前保持 4℃低温保存。储存地点应不含有机溶剂蒸汽。所有样品应在采集后 14 天内分析。如果分析不在此期间进行，应告知分析数据的使用者，结果作为最低含量参考。

7 分析步骤

7.1 样品筛分

本方法（使用低浓度法）与附录 P(GC/PID/ELCD)连用时，可用作使用 GC/MS 方法进样前的样品筛分，用以帮助分析者测定样品中易挥发性有机物的大概浓度。这在使用吹扫捕集方法分析易挥发性有机物的方法时很有效，用于防止高浓度的样品造成系统污染。在使用顶空法时也很有效，可以帮助决定使用低浓度方法还是高浓度方法。高浓度的有机物不会对顶空装置造成污染。但是，在 GC 或 GC/MS 系统中可能会造成污染问题。无论此方法是否是用于样品筛分，只需使用最小限度的校正和质量控制。在大部分情况下，一个试剂空白和一个单一校正标准就足够了。

7.2 样品干重百分比测定

当需要得到基于干重的样品数据时，需要从 40 或 60ml 的 VOA 管中称出一部分样品用于干重测定。

注意：干燥炉需置于通风橱中或具有排气口。具有重度有毒物质的废弃物样可能会造成实验室污染。

取出所需样品后，称量 5-10g 样品置入称量过皮重的坩埚中。105℃环境中干燥过夜来测定干重百分比。在干燥器中冷却后称重。用以下公式计算样品干重百分比。

$$\text{样品干重百分比} = \frac{\text{烘干后样品质量 (g)}}{\text{烘干前样品质量 (g)}} \times 100\%$$

7.3 使用顶空技术的低浓度方法见 7.4，高浓度方法的样品处理方法见 7.5。高浓度方法推荐用于明显含有油类物质或有机泥状废弃物的样品。分析汽油时，将使用 GC/PID 分析 BTEX 的方法 8021 和使用 GC/PID 分析碳氢化合物的方法串联使用。如果用 GC/MS 分析汽油中的 BTEX，参考附录 O。

7.4 用于分析土壤/沉积物和固体废弃物的低浓度方法适用于平衡顶空法。浓度范围为 0.5 到 200µg/kg，浓度范围由分析方法及分析物的灵敏度决定。

7.4.1 校正

在将此进样技术用于任何 GC 或 GC/MS 方法前，首先须对系统进行校正。一般，在 GC 方法中使用外标校正，因为内标校正可能会造成干扰。如果根据历史数据不存在干扰的问题，也可使用内标校正。GC/MS 方法中一般使用内标校正。GC/MS 方法在校正前须先对仪器进行调试。

7.4.1.1 GC/MS 调试

如果使用 GC/MS 检测方法，准备一个含有试剂水和方法所需量 BFB 的 22ml 瓶子。

7.4.1.2 初始校正

准备 5 个 22ml 瓶子和一个试剂空白。然后根据 7.4.2 及所选择分析方法进行操作。因为没有土壤样品，所以混合步骤可以省略。

7.4.1.3 校正检查

准备一个 22ml 瓶子，加入中间浓度的校正标准液。根据 7.4.2.4（从将瓶子放入自动进样器开始）及所选择分析方法进行操作。如果使用 GC/MS 检测方法，准备水和方法所需量 BFB 的 22ml 瓶子。

7.4.2 顶空操作条件

7.4.2.1 此方法设计样品量为 2g。在野外将大约 2g 土壤样品加入到具有钳口盖或螺纹盖的玻璃质 22ml 顶空瓶中。

7.4.2.2 在分析之前称量称过皮重的瓶子和样品的总重量，精确至 0.01g。如果制样时加入了基质改性剂（7.2），皮重不包括 10ml 的基质改性剂。因此，称量野外空白样以获得野外空白样中基质改性剂的重量，并将此作为样品中基质改性剂的重量。尽管本方法可能会对分析结果造成误差，此误差将远远小于未加入改良溶液的样品送到实验室过程中发生变化所产生的误差。

7.4.2.3 如果制样时未加入基质改性剂，打开样品瓶，迅速加入 10ml 基质改性剂和分析方法所需量的内标溶液，然后立刻重新密封样品瓶。

注意：每次仅打开和处理一个样品瓶以减少挥发损失。

7.4.2.4 将样品至少混合 2 分钟（在离心机或摇床上进行）。将样品瓶置于室温下的自动进样器圆盘上。将每个取样管加热至 85℃，平衡 50 分钟。在平衡过程中至少机械振摇 10 分钟。每个取样管均用氦载气加压至至少 10 磅/平方英尺。

7.4.2.5 根据仪器说明书，将加压的顶空中一份具有代表性的可重现的样品通过加热的传输管路进样入气相色谱柱中。

7.4.2.6 根据每个选择的检测方法进行分析操作。

7.5 高浓度方法

7.5.1 如果样品根据 6.1 中描述的方法收集，样品瓶没有加入基质改性剂和水，那么将样品称重精确至 0.01g。向 22ml 称过皮重的样品瓶中的样品加入 10.0ml 的乙醇，然后迅速密封样品瓶。每次只打开和处理一个样品瓶以减少易挥发性有机物的损失。

7.5.2 如果使用 6.2 或 6.3 中的方法采集样品，样品瓶中加入了基质改性剂和不含有有机物的试剂水，那么用于高浓度方法测定的样品需要从 40 或 60ml 的 VOA 瓶中取得。将约 2g 的样品从 40 或 60ml 的 VOA 瓶中取出加入到一个 22ml 称过皮重的取样管中。向 22ml 的样品瓶中的样品加入 10.0ml 的乙醇，然后迅速密封样品瓶和 VOA 瓶。每次只打开和处理一个样品瓶以减少易挥发性有机物的损失。

7.5.3 将样品在室温下至少振摇混合 10 分钟。将 2ml 甲醇移至一个具有螺纹盖和聚四氟乙烯衬垫的瓶中，密封。根据表 2 吸取 10 μ l 或适当量的提取液，注入一个含有 10ml 基质改性剂和内标（如果需要）的 22ml 样品瓶中。将样品瓶置于自动进样器中进行顶空分析。

表 1 可与本方法方法连用的检测方法

方法编号	方法名称
8021	GC与多种检测器联用检测芳香性及含卤有机物
8260	GC/MS检测易挥发性有机物

表 2 高浓度土壤/沉积物分析时甲醇提取物加样量^a

浓度范围	甲醇提取物体积
500-10,000 µg/kg	100 µL
1,000-20,000 µg/kg	50 µL
5,000-100,000 µg/kg	10 µL
25,000-500,000 µg/kg	100 µL of 1/50 稀释 ^b

超出表中所列浓度范围时以适当倍数稀释

- a. 加入5ml水中的甲醇量应保持不变。因此无论需要向5 ml注射器中加入多少甲醇提取物，须保持加入总体积为100µl甲醇不变。
- b. 稀释一定量甲醇提取物，取100µl分析。

附录 R 固体废物 含氯烃类化合物的测定 气相色谱法

Solid wastes – Determination of Chlorinated Hydrocarbons – Gas Chromatography

1 范围

本方法规定了环境样品和 RCRA 废物的提取液中含氯烃类化合物含量的气相色谱测定方法，可以使用单柱/单检测器或多柱/多检测器。该方法适用于以下化合物：亚苜基二氯、三氯甲苯、苜基氯、2-氯萘、1,2-二氯苯、1,3-二氯苯、1,4-二氯苯、六氯苯、六氯丁二烯、 α -六氯环己烷、 β -六氯环己烷、 γ -六氯环己烷、 δ -六氯环己烷、六氯环戊二烯、六氯乙烷、五氯苯、1,2,3,4-四氯苯、1,2,4,5-四氯苯、1,2,3,5-四氯苯、1,2,4-三氯苯、1,2,3-三氯苯、1,3,5-三氯苯。

表 1 列出了对于无有机污染的水基质中各种化合物的方法检测限（MDL）。由于样品基质中存在干扰，因而特殊样品中化合物的检测限可能不同于表 1。表 2 列出了对于其它基质的定量限评估值（EQL）。

2 引用标准

下列文件中的条款通过在本方法中被引用而成为本方法的条款，与本方法同效。凡是不注明日期的引用文件，其最新版本适用于本方法。

GB 6682 分析实验室用水规格和实验方法

3 原理

对环境样品采用适当的样品提取技术，未经稀释或稀释过的有机液均可以通过直接进样进行分析。对于新样品，应使用标准加入样品验证对其选用的提取技术的适用性。分析通过气相色谱法完成，采用了大口径毛细管柱和单重或双重电子捕获检测器。

4 试剂和材料

4.1 除有说明外，本方法中所用的水为 GB/T6682 规定的一级水。

4.2 正己烷，色谱纯。

4.3 丙酮，色谱纯。

4.4 异辛烷，色谱纯。

4.5 标准储备液（1000 mg/L）

可使用纯标准材料配制或购买经鉴定的溶液。标准储备液的配制需准确称取约 0.0100g 纯化合物，将其溶解于异辛烷或正己烷中并定容至 10ml 容量瓶中。对于不能充分溶解于正己烷或异辛烷中的化合物，可使用丙酮和正己烷混合溶剂。

4.6 混合储备液

可由单独的储备液配制。对于含有少于 25 种组分的混合储备液，精确量取浓度均为 1000mg/L 的单个样品储备液 1ml，加入溶剂并将其混合定容至 25ml 容量瓶中。

4.7 校正曲线至少应包含五个浓度，可利用异辛烷或正己烷稀释混合储备液的方法配制。这些浓度应当与实际样品中预期的浓度范围相当并且包含于检测器线性范围之内。

4.8 推荐内标

配制 1000 mg/L 的 1,3,5-三溴苯溶液。（当基质干扰严重时建议使用另外两种内标，2,5-二溴苯和 α,α -二溴间二甲苯）。对于加入法，将该溶液稀释至 50ng/ μ l。加入体积为 10 μ l 每 ml(μ l/ml)提取液。内标加入浓度对所有样品和校正标准液应保持恒定。内标标准加入溶液应置于聚四氟乙烯密封容器中于 4℃ 避光保存。

5 仪器

5.1 气相色谱仪，配有两个电子捕获检测器。

5.2 微量注射器，100 μ l，50 μ l，10 μ l 和 50 μ l（钝化）。

5.3 分析天平，感量 0.0001g。

5.4 容量瓶，10ml 至 1000ml。

6 样品的采集、保存和预处理

6.1 固体基质：250ml 宽口玻璃瓶，有螺纹的 Teflon 盖子，冷却至 4℃ 保存。

液体基质：4 个 1 升的琥珀色玻璃瓶，有螺纹的 Teflon 的盖子，在样品中加入 0.75ml 10%的 NaHSO₄，冷却至 4℃ 保存。

6.2 提取物必须保存于 4℃，并于提取 40 天内进行分析。

7 分析步骤

7.1 提取和纯化

7.1.1 一般而言，对于水样，依据附录 U 以二氯甲烷在中性或不改变其 pH 值条件下进行提取。固体样品依据附录 V 以二氯甲烷/丙酮（1:1）作为提取溶剂。

7.1.2 如需要，样品可以按照附录 W 进行纯化。

7.1.3 进行气相色谱分析之前，提取溶剂必须通过建立于提取方法中的 Kudern-Danish 浓缩梯度而替换为正己烷。残留于提取物中的二氯甲烷将会引起相当宽的溶剂峰。

7.2 色谱柱

7.2.1 单柱分析：

色谱柱 1：DB-210(30m×0.53mm 内径，熔融石英毛细管柱，甲基三氟丙基-甲基聚硅氧烷键合固定相)或同类产品。

色谱柱 2: DB-WAX (30m×0.53mm 内径, 熔融石英毛细管柱, 聚乙二醇键合固定相)或同类产品。

7.2.2 双柱分析:

色谱柱 1: DB-5, RTx-5, SPB-5(30m×0.53mm×0.83μm 或 1.5μm)石英毛细管柱, 或同类产品)。

色谱柱 2: DB-1701, RTx-1701(30 m × 0.53 mm × 1.0 μm)石英毛细管柱, 或同类产品。

7.3 每种被分析物的保留时间列于表 3 和表 4。推荐的气相色谱 (GC) 工作条件列于表 5 和表 6。图 1、图 2 和图 3 为依据表 5 和表 6 列出的工作条件, 采用单柱或双柱系统所得到的对于该方法适用的被分析物的典型色谱图。

7.4 校正曲线

7.4.1 制备校正曲线标准液。可采用内标或外标法。

7.5 气相色谱分析:

7.5.1 推荐 1μl 自动进样。如果分析者要求定量精度相对标准偏差 < 10%, 则可以采用不多于 2 μL 手动进样。若溶剂量保持在最低值, 则应采用溶剂冲洗技术。如果采用内标校准方法, 在进样前于每 ml 样品提取液中加入 10μl 内标。

7.5.2 当样品提取液中某一个峰超出了其常规的保留时间窗口时需要采用假设性鉴定。

7.5.3 气相色谱定性性能的认证: 使用中等浓度的标准物质溶液散布于分析序列中以评估这一标准。如果任何标准物质超出了其日常保留时间窗口, 则系统存在问题。找出问题的原因并将其修正。

7.5.4 记录进样体积至最接近的 0.05μl 及其相应峰的大小, 以峰高或峰面积计。使用内标或外标法, 确定样品色谱图中每一个与校正曲线上化合物相应的组分峰的归属和量。

7.5.6 如果响应超出了系统的线性范围, 将提取液稀释并再次分析。推荐使用峰高测量优于峰面积积分, 因为面积积分时峰重叠会引起误差。

7.5.7 如果存在部分重叠峰或共流出峰, 改变色谱柱或采用 GC/MS 技术。影响样品定性和/或定量的干扰物应使用上面所述纯化技术予以除去。

7.5.8 如果峰响应低于基线噪音的 2.5 倍, 则定量结果的合理性是可疑的。分析者需要和样品来源进行协商以确定是否需要进一步浓缩。

表 1 对含氯烃类化合物单柱分析的方法检测限 (MDL)

化合物名称	MDL ^a (ng/L)
亚苄基二氯 (Benzal chloride)	2-5 ^b
三氯甲苯 (Benzotrifluoride)	6.0
苄基氯 (Benzyl chloride)	180
2-氯萘 (2-Chloronaphthalene)	1,300
1,2-二氯苯 (1,2-Dichlorobenzene)	270
1,3-二氯苯 (1,3-Dichlorobenzene)	250
1,4-二氯苯 (1,4-Dichlorobenzene)	890
六氯苯 (Hexachlorobenzene)	5.6
六氯丁二烯 (Hexachlorobutadiene)	1.4
α-六氯环己烷 (α-Hexachlorocyclohexane α-BHC)	11

β-六氯环己烷 (β-Hexachlorocyclohexane β-BHC)	31
γ-六氯环己烷 (γ-Hexachlorocyclohexane γ-BHC)	23
δ-六氯环己烷 (δ-Hexachlorocyclohexane δ-BHC)	20
六氯环戊二烯 (Hexachlorocyclopentadiene)	240
六氯乙烷 (Hexachloroethane)	1.6
五氯苯 (Pentachlorobenzene)	38
1,2,3,4-四氯苯 (1,2,3,4-Tetrachlorobenzene)	11
1,2,4,5-四氯苯 (1,2,4,5-Tetrachlorobenzene)	9.5
1,2,3,5-四氯苯 (1,2,3,5-Tetrachlorobenzene)	8.1
1,2,4-三氯苯 (1,2,4-Trichlorobenzene)	130
1,2,3-三氯苯 (1,2,3-Trichlorobenzene)	39
1,3,5-三氯苯 (1,3,5-Trichlorobenzene)	12

^a MDL 是对无有机污染的水的方法检测限。MDL 由使用同样的完整分析方法（包括提取，Florisil 萃取柱纯化，以及 GC/ECD 分析）分析 8 个等组分样品得到。

其中 $t(n-1,0.99)$ 是适用于置信区间为 99%，标准偏差具有 $n-1$ 个自由度的 s 值，SD 是八次重复测定的标准偏差。

^b 由仪器检测限评估得到。

表 2 对不同基质的定量极限评估值 (EQL) 因子^a

基质	因子
地下水	10
超声提取、凝胶渗透色谱 (GPC) 纯化的低倍浓缩土壤	670
超声提取的高倍浓缩土壤和淤泥	10,000
不溶于水的废弃物	100,000

^a = [方法检测限 (参见表1)] × [本表列出的因子]。对于非水样品，该因子是基于净重原则。样品的 EQL 值极大取决于基质。此处列出的 EQL 值仅作为指导参考，并非始终能达到。

表 3 对含氯烃类化合物单柱分析的色谱保留时间

化合物名称	保留时间 (min)	
	DB-210 ^a	DB-WAX ^b
亚苄基二氯 (Benzal chloride)	6.86	15.91
三氯甲苯 (Benzotrichloride)	7.85	15.44
苄基氯 (Benzyl chloride)	4.59	10.37
2-氯萘 (2-Chloronaphthale)	13.45	23.75
1,2-二氯苯 (1,2-Dichlorobenzene)	4.44	9.58
1,3-二氯苯 (1,3-Dichlorobenzene)	3.66	7.73
1,4-二氯苯 (1,4-Dichlorobenzene)	3.80	8.49
六氯苯 (Hexachlorobenzene)	19.23	29.16
六氯丁二烯 (Hexachlorobutadiene)	5.77	9.98
α-六氯环己烷 (α-Hexachlorocyclohexane α-BHC)	25.54	33.84
γ-六氯环己烷 (γ-Hexachlorocyclohexane γ-BHC)	24.07	54.30

δ-六氯环己烷 (δ-Hexachlorocyclohexane δ-BHC)	26.16	33.79
六氯环戊二烯 (Hexachlorocyclopentadiene)	8.86	c
六氯乙烷 (Hexachloroethane)	3.35	8.13
五氯苯 (Pentachlorobenzene)	14.86	23.75
1,2,3,4-四氯苯 (1,2,3,4-Tetrachlorobenzene)	11.90	21.17
1,2,4,5-四氯苯 (1,2,4,5-Tetrachlorobenzene)	10.18	17.81
1,2,3,5-四氯苯 (1,2,3,5-Tetrachlorobenzene)	10.18	17.50
1,2,4-三氯苯 (1,2,4-Trichlorobenzene)	6.86	13.74
1,2,3-三氯苯 (1,2,3-Trichlorobenzene)	8.14	16.00
1,3,5-三氯苯 (1,3,5-Trichlorobenzene)	5.45	10.37
内标		
2,5-二溴甲苯 (2,5-Dibromotoluene)	9.55	18.55
1,3,5-三溴苯 (1,3,5-Tribromobenzene)	11.68	22.60
α,α'-二溴间二甲苯 (α,α'-Dibromo-meta-xylene)	18.43	35.94
拟似标准品		
α,2,6-三氯甲苯 (α,2,6-Trichlorotoluene)	12.96	22.53
1,4-二氯萘 (1,4-Dichloronaphthalene)	17.43	26.83
2,3,4,5,6-五氯甲苯 (2,3,4,5,6-Pentachlorotoluene)	18.96	27.91

^a GC工作条件: DB-210(30 m×0.53 mm×1μm)石英毛细管柱或同类产品;以10 ml/min氮气为载气;40 ml/min氮气为尾吹气;程序升温以4°C/min速度从65°C至175°C(保持20min);进样温度为220°C;检测温度为250°C。

^b GC工作条件: DB-WAX(30 m×0.53 mm×1μm)石英毛细管柱或同类产品;以10 ml/min氮气为载气;40 ml/min氮气为尾吹气;程序升温以4°C/min速度从60°C至170°C(保持30min);进样温度为200°C;检测温度为230°C。

^c 化合物在柱上分解。

表4 对含氯烃类化合物双柱分析的色谱保留时间^a

化合物	DB-5	DB-1701
	RT(min)	RT(min)
1,3-二氯苯 (1,3-Dichlorobenzene)	5.82	7.22
1,4-二氯苯 (1,4-Dichlorobenzene)	6.00	7.53
苄基氯 (Benzyl chloride)	6.00	8.47
1,2-二氯苯 (1,2-Dichlorobenzene)	6.64	8.58
六氯乙烷 (Hexachloroethane)	7.91	8.58
1,3,5-三氯苯 (1,3,5-Trichlorobenzene)	10.07	11.55
亚苄基二氯 (Benzal chloride)	10.27	14.41
1,2,4-三氯苯 (1,2,4-Trichlorobenzene)	11.97	14.54
1,2,3-三氯苯 (1,2,3-Trichlorobenzene)	13.58	16.93
六氯丁二烯 (Hexachlorobutadiene)	13.88	14.41
三氯甲苯 (Benzotrichloride)	14.09	17.12
1,2,3,4-四氯苯 (1,2,3,4-Tetrachlorobenzene)	19.35	21.85
1,2,4,5-四氯苯 (1,2,4,5-Tetrachlorobenzene)	19.35	22.07
六氯环戊二烯 (Hexachlorocyclopentadiene)	19.85	21.17
1,2,3,4-四氯苯 (1,2,3,4-Tetrachlorobenzene)	21.97	25.71

2-氯萘 (2-Chloronaphthale)	21.77	26.60
五氯苯 (Pentachlorobenzene)	29.02	31.05
α -六氯环己烷 (α -BHC)	34.64	38.79
六氯苯 (Hexachlorobenzene)	34.98	36.52
β -六氯环己烷 (β -BHC)	35.99	43.77
γ -六氯环己烷 (γ -BHC)	36.25	40.59
δ -六氯环己烷 (δ -BHC)	37.39	44.62
内标		
1,3,5-三溴苯 (1,3,5-Tribromobenzene)	11.83	13.34
拟似标准品		
1,4-二氯萘 (1,4-Dichloronaphthalene)	15.42	17.71

^a GC工作条件如下：DB-5柱(30 m×0.53 mm×0.83 μ m)或同类产品或DB-1701(30 m×0.53 mm×1.0 μ m)或同类产品连接至三通进样器(Supelco Inc.)。程序升温以2 $^{\circ}$ C/min速度从80 $^{\circ}$ C(保持1.5 min)升至125 $^{\circ}$ C(保持1 min)，再以5 $^{\circ}$ C/min速度升至240 $^{\circ}$ C(保持2 min)；进样温度为250 $^{\circ}$ C；检测温度为320 $^{\circ}$ C；氮载气流速为6 ml/min；氮尾气流速为20 ml/min。

表 5 含氯烃类化合物单柱分析方法的气相色谱工作条件

色谱柱 1: DB-210(30m ×0.53mm 内径, 熔融石英毛细管柱, 甲基三氟丙基-甲基聚硅氧烷键合固定相)	
载气(氮, He)	10 ml/min
柱温	
起始温度	65 $^{\circ}$ C
升温程序	4 $^{\circ}$ C/min 速度从 65 $^{\circ}$ C 升至 175 $^{\circ}$ C
最后温度	175 $^{\circ}$ C, 保持 20 min
进样温度	220 $^{\circ}$ C
检测温度	250 $^{\circ}$ C
进样体积	1-2 μ l

色谱柱 2: DB-WAX 30m ×0.53mm 内径 熔融石英毛细管柱, 聚乙二醇键合固定相	
载气(氮, He)	10 ml/min
柱温	
起始温度	65 $^{\circ}$ C
升温程序	4 $^{\circ}$ C/min 速度从 60 $^{\circ}$ C 升至 170 $^{\circ}$ C
最后温度	170 $^{\circ}$ C, 保持 30 min
进样温度	200 $^{\circ}$ C
检测温度	230 $^{\circ}$ C
进样体积	1-2 μ l

表 6 含氯烃类化合物双柱分析方法的气相色谱工作条件

色谱柱 1: DB-1701(30 m× 0.53 mm× 1.0 μ m) 或同类产品	
色谱柱 2: DB-5(30 m× 0.53 mm×0.83 μ m)或同类产品	
载气流量 (ml/min)	6 (氮气)
尾气流量 (ml/min)	20 (氮气)
升温程序	以 2 $^{\circ}$ C/min 从 80 $^{\circ}$ C(保持 1.5 min)升至 125 $^{\circ}$ C (保持 1 min)，再以 5 $^{\circ}$ C/min 升至 240 $^{\circ}$ C (保持 2 min)

进样温度	250℃
检测温度	320℃
进样体积	2 μl
溶剂	正己烷
进样类型	闪蒸
检测器类型	双重电子捕获检测器 (ECD)
范围	10
衰减	32 (DB-1701) /32 (DB-5)
分流器类型	Supelco 三通进样器

表 7 校准溶液推荐浓度^a

浓度 (ng/μl)					
亚苄基二氯 (Benzal chloride)	0.1	0.2	0.5	0.8	1.0
三氯甲苯 (Benzotrichloride)	0.1	0.2	0.5	0.8	1.0
苄基氯 (Benzyl chloride)	0.1	0.2	0.5	0.8	1.0
2-氯萘 (2-Chloronaphthalene)	2.0	4.0	10	16	20
1,2-二氯苯 (1,2-Dichlorobenzene)	1.0	2.0	5.0	8.0	10
1,3-二氯苯 (1,3-Dichlorobenzene)	1.0	2.0	5.0	8.0	10
1,4-二氯苯 (1,4-Dichlorobenzene)	1.0	2.0	5.0	8.0	10
六氯苯 (Hexachlorobenzene)	0.01	0.02	0.05	0.08	0.1
六氯丁二烯 (Hexachlorobutadiene)	0.01	0.02	0.05	0.08	0.1
α-六氯环己烷 (α-BHC)	0.1	0.2	0.5	0.8	1.0
β-六氯环己烷 (β-BHC)	0.1	0.2	0.5	0.8	1.0
γ-六氯环己烷 (γ-BHC)	0.1	0.2	0.5	0.8	1.0
δ-六氯环己烷 (δ-BHC)	0.1	0.2	0.5	0.8	1.0
六氯环戊二烯 (Hexachlorocyclopentadiene)	0.01	0.02	0.05	0.08	0.1
六氯乙烷 (Hexachloroethane)	0.01	0.02	0.05	0.08	0.1
五氯苯 (Pentachlorobenzene)	0.01	0.02	0.05	0.08	0.1
1,2,3,4-四氯苯 (1,2,3,4-Tetrachlorobenzene)	0.1	0.2	0.5	0.8	1.0
1,2,4,5-四氯苯 (1,2,4,5-Tetrachlorobenzene)	0.1	0.2	0.5	0.8	1.0
1,2,3,5-四氯苯 (1,2,3,5-Tetrachlorobenzene)	0.1	0.2	0.5	0.8	1.0
1,2,4-三氯苯 (1,2,4-Trichlorobenzene)	0.1	0.2	0.5	0.8	1.0
1,2,3-三氯苯 (1,2,3-Trichlorobenzene)	0.1	0.2	0.5	0.8	1.0
1,3,5-三氯苯 (1,3,5-Trichlorobenzene)	0.1	0.2	0.5	0.8	1.0
拟似标准品					
α,2,6-三氯甲苯 (α,2,6-Trichlorotoluene)	0.02	0.05	0.1	0.15	0.2
1,4-二氯萘 (1,4-Dichloronaphthalene)	0.2	0.5	1.0	1.5	2.0
2,3,4,5,6-五氯甲苯 (2,3,4,5,6-Pentachlorotoluene)	0.02	0.05	0.1	0.15	0.2

^a 校准溶液进行GC/ECD分析之前应在其中加入一种或多种内标。加入内标浓度应对所有的校准溶液保持恒定。

表 8 分别以石油醚 (1 部分) 和 1:1 石油醚/乙醚 (2 部分) 为洗脱剂时含氯烃类化合物从 Florisil 柱上的洗

脱状况

化合物名称	数量(μg)	回收率 (%) ^a	
		1部分 ^b	2部分 ^c
亚苄基二氯 ^d (Benzal chloride)	10	0	0
三氯甲苯 (Benzotrichloride)	10	0	0
苄基氯 (Benzyl chloride)	100	82	16
2-氯萘 (2-Chloronaphthalene)	200	115	
1,2-二氯苯 (1,2-Dichlorobenzene)	100	102	
1,3-二氯苯 (1,3-Dichlorobenzene)	100	103	
1,4-二氯苯 (1,4-Dichlorobenzene)	100	104	
六氯苯 (Hexachlorobenzene)	1.0	116	
六氯丁二烯 (Hexachlorobutadiene)	1.0	101	
α-六氯环己烷 (α-BHC)	10		5
β-六氯环己烷 (β-BHC)	10		08
γ-六氯环己烷 (γ-BHC)	10		05
δ-六氯环己烷 (δ-BHC)	10		1
六氯环戊二烯 (Hexachlorocyclopentadiene)	1.0	93	
六氯乙烷 (Hexachloroethane)	1.0	100	
五氯苯 (Pentachlorobenzene)	1.0	129	
1,2,3,4-四氯苯 (1,2,3,4-Tetrachlorobenzene)	10	104	
1,2,4,5-四氯苯 ^e (1,2,4,5-Tetrachlorobenzene)	10	102	
1,2,3,5-四氯苯 ^e (1,2,3,5-Tetrachlorobenzene)	10	102	
1,2,4-三氯苯 (1,2,4-Trichlorobenzene)	10	59	
1,2,3-三氯苯 (1,2,3-Trichlorobenzene)	10	96	
1,3,5-三氯苯 (1,3,5-Trichlorobenzene)	10	102	

^a 给出值为数次重复实验的平均值。

^b 1 部分以 200 ml 石油醚洗脱。

^c 2 部分以 200 ml 石油醚/乙醚混合液 (1:1) 洗脱。

^d 这一化合物与 1,2,4-三氯苯共流出；用亚苄基二氯进行了独立实验以验证两种洗脱模式均不能使该化合物通过 Florisi 柱被洗脱。

^e 这两种化合物不能通过 DB-210 熔融石英毛细管柱分开。

表 9 使用方法 3541 提取加标粘土样品中含氯烃类化合物的单次测定精度数据 (自动索氏提取)^a

化合物名称	加标量 μg/kg	% 回收率	
		DB-5	DB-1701
1,3-二氯苯 (1,3-Dichlorobenzene)	5000	b	39
1,2-二氯苯 (1,2-Dichlorobenzene)	5000	94	77
亚苄基二氯 (Benzal chloride)	500	61	66
三氯甲苯 (Benzotrichloride)	500	48	53
六氯环戊二烯 (Hexachlorocyclopentadiene)	500	30	32
五氯苯 (Pentachlorobenzene)	500	76	73
α-六氯环己烷 (α-BHC)	500	89	94
δ-六氯环己烷 (δ-BHC)	500	86	b
六氯苯 (Hexachlorobenzene)	500	84	88

a 自动索氏提取工作条件如下：浸泡时间45 min；提取时间45 min；样品量为10 g粘土；提取溶剂为1:1丙酮/正己烷混合液。加标后无需平衡。

b 由于干扰而无法测定。

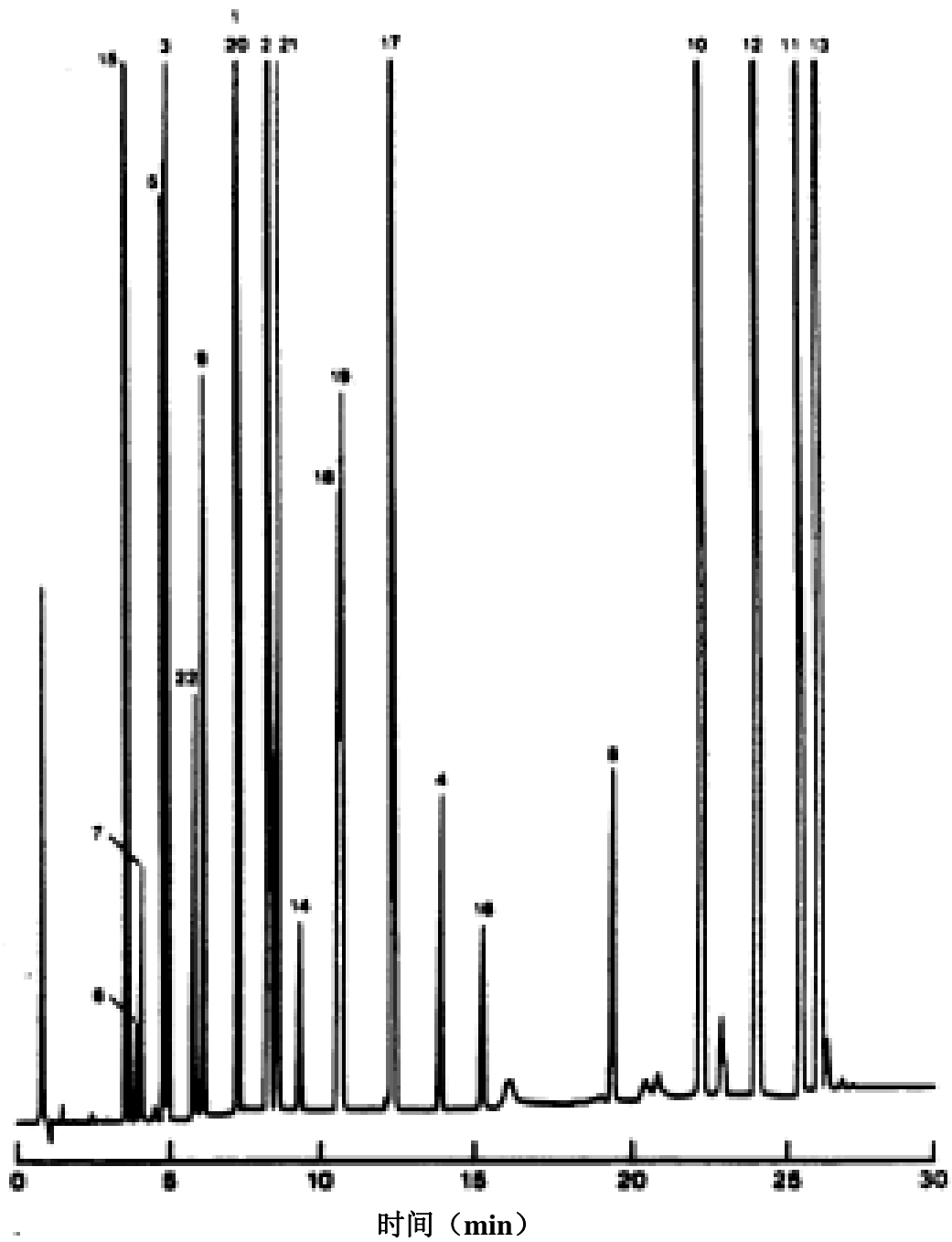


图1 使用 30 m×0.53 mm 内径，DB-210 熔融石英毛细管柱对标准混合溶液进行分析所得 GC/ECD 色谱图
 (气相色谱工作条件依据6.5部分。化合物鉴别参见表3。)

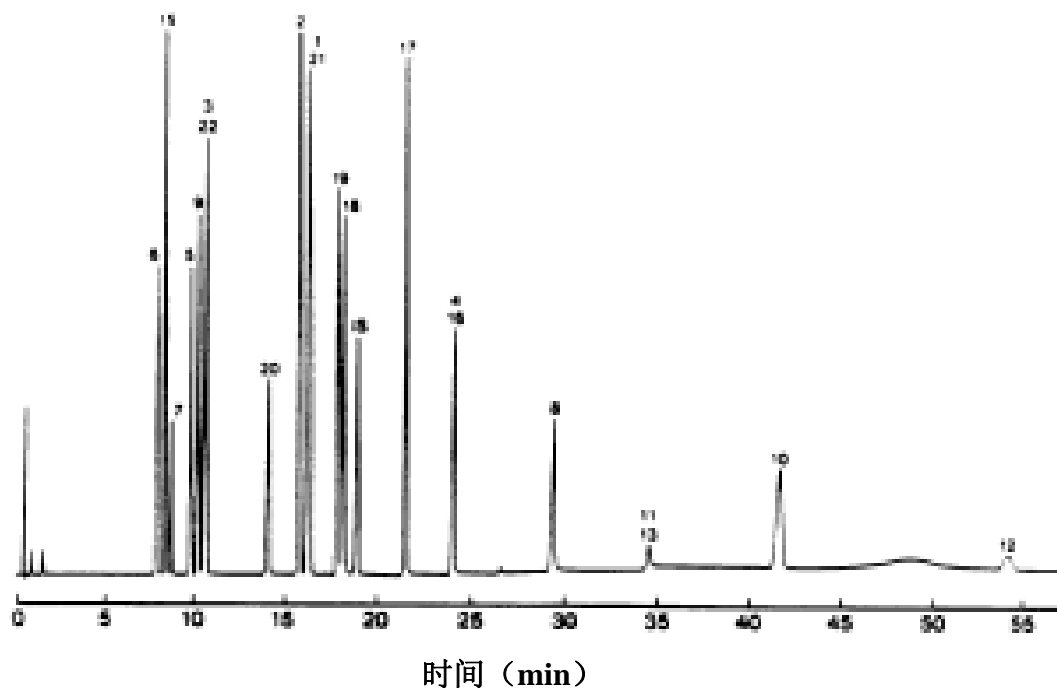


图2 使用 30 m×0.53 mm 内径, DB-WAX 熔融石英毛细管柱对标准混合溶液进行分析所得 GC/ECD 色谱图
(气相色谱工作条件依据6.5部分。化合物鉴别参见表3。)

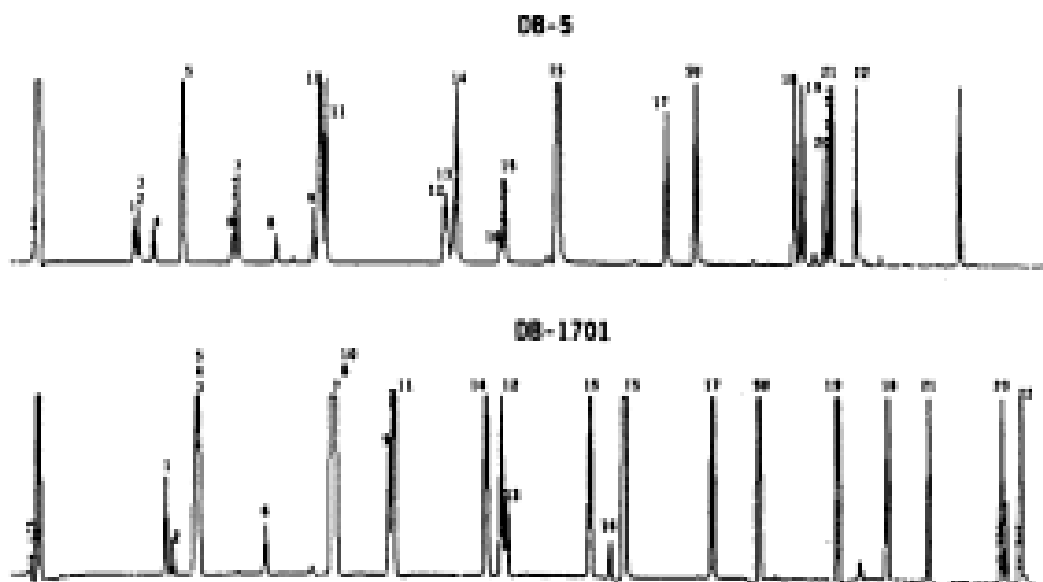


图3 使用 DB-5/DB-1701 熔融石英开管柱对检测含氯烃类化合物的 GC/ECD 色谱图
气相色谱工作条件如下: 30 m×0.53 mm内径 DB-5柱(膜厚0.83 μm)和30 m×0.53 mm内径 DB-1701柱(膜厚1.0 μm)连接至三通进样器(Supelco Inc.)。升温程序: 以2℃/min速度从80℃(保持1.5 min)升温至125℃(保持1 min), 再以5℃/min速度升温至240℃(保持2 min)。

附录 S 固体废物 金属元素分析的样品前处理 微波辅助酸消解法

Solid wastes – Sample Preparation for Analyze of Metal Elements – Microwave Assisted Acid Degestion

1 范围

本方法为微波辅助酸消解方法，适用于两类样品基体：一类是沉积物、污泥、土壤和油，一类是废水和固体废物的浸出液。消解后的产物可用于对以下元素的分析：铝、镉、铁、钨、钠、铈、钙、铅、镍、锑、砷、铬、镁、钾、铊、硼、钴、锰、硒、钒、钡、铜、汞、银、锌、铍。

本方法消解后的产物适合用火焰原子吸收光谱(FLAA)、石墨炉原子吸收光谱(GFAA)、电感耦合等离子体发射光谱(ICP-ES)、或者电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)分析。

2 引用标准

下列文件中的条款通过在本方法中被引用而成为本方法的条款，与本方法同效。凡是不注明日期的引用文件，其最新版本适用于本方法。

GB 6682 分析实验室用水规格和实验方法

3 原理

将样品和浓硝酸定量地加入密封消解罐中，在设定的时间和温度下微波加热。利用微波对极性物质的“内加热作用”和“电磁效应”，对样品迅速加热，提高样品的消化速度和效果。消解后经过滤或离心后按一定的体积稀释，可选择适当的分析方法进行测试。

4 试剂和材料

4.1 除另有说明外，水为 GB/T 6682 规定的一级水。

4.2 硝酸 (HNO₃)， $\rho = 1.42\text{g/ml}$ ，优级纯。

5 仪器

5.1 微波消解仪，输出功率为 1000-1600W。具有可编程控制功能，可对温度、压力和时间（升温时间和保持时间）进行全程监控；具有安全防护机制。

5.2 消解罐，由碳氟化合物（可溶性聚四氟乙烯 PFA 或改性聚四氟乙烯 TFM）制成的封闭罐体，可抗压（170-200psi）、耐酸和耐腐蚀，具有泄压功能。用于水样消解的消解罐最好带有刻度。

5.3 量筒，体积 50 或 100ml。

5.4 定量滤纸。

5.5 玻璃漏斗。

5.6 分析天平，量程 300g，精确度 $\pm 0.01\text{g}$ 。

GB 5085.3—200×

5.7 离心管，30ml，玻璃或塑料材质。

6 样品采集，保存和处理

6.1 样品容器必须提前用洗涤剂、酸和水清洗干净。选用塑料和玻璃容器均可。

6.2 收集到的样品必须冷藏存放，并尽早分析。

7 操作步骤

7.1 消解前的准备：所使用的消解罐和玻璃容器先用稀酸（约 10%V/V）浸泡，然后用自来水和试剂水依次冲洗干净，放在干净的环境中晾干。对于新使用的或怀疑受污染的容器，应用热盐酸（1: 1）浸泡（温度高于 80℃，但低于沸腾温度）至少 2 小时，再用热硝酸浸泡至少 2 小时，然后用试剂水洗干净，放在干净的环境中晾干。

7.2 样品的消解

7.2.1 使用前，称量碳氟化合物（PFA 或 TFM）消解容器、阀门和盖子的质量，精确到 0.01g。

7.2.2 取样

7.2.2.1 沉积物、污泥、土壤和油类样品：称量（精确到 0.001g）一份混合均匀的样品，加入到消解罐中。土壤、沉积物和污泥的称样量少于 0.500g，油则少于 0.250g。

7.2.2.2 废水和固体废物的浸出液样品：用量筒量取 45ml 样品倒入带刻度的消解罐中。

7.2.3 加酸

7.2.3.1 沉积物、污泥、土壤和油类样品：在通风橱中，向样品中加入 10 ± 0.1 ml 浓硝酸。如果反应剧烈，在反应停止前不要给容器盖盖。按产品说明书的要求盖紧消解罐。称量带盖的消解罐，精确到 0.001g。将消解罐放到微波炉转盘上。

7.2.3.2 废水和固体废物的浸出液样品：向样品中加入 5ml 浓硝酸。按产品说明书的要求盖紧消解罐。称量带盖的消解罐，精确到 0.01g。将消解罐放到微波炉转盘上。

注意 1：某些样品可能产生有毒的氮氧化物气体，因此所有的操作必须在通风条件下进行。分析人员也必须注意该剧烈实验的危险性。如果有剧烈反应，要等其冷却后才能盖上消解罐。

注意 2：当消解的固体样品含有挥发性或容易氧化的有机化合物，最初称重不能少于 0.10g，如果反应剧烈，在加盖前必须终止反应。如果反应不，样品量称取 0.25g。

注意 3：固体样品中如果已知或疑似含有多于 5-10%的有机物质，必须预消解至少 15 分钟。

7.2.4 按说明书装好旋转盘，设定微波消解仪的工作程序。启动微波消解仪。

7.2.4.1 对于沉积物、污泥、土壤和油类样品：每一组样品微波辐射 10min。每个样品的温度在 5min 内升到 175℃，在 10min 的辐射时间内平衡到 170-180℃。如果一批消解的样品量大，可以采用更大的功率，只要能按上述要求在相同的时间达到相同的温度。

7.2.4.2 对于废水和固体废物的浸出液样品：选定的程序应可将样品在 10min 内升高到 $160^\circ\text{C} \pm 4^\circ\text{C}$ ，同

时也允许在第二个 10min 略微升高到 165-170℃。

7.2.5 消解程序结束后，在消解罐取出之前应在微波炉内冷却至少五分钟。消解罐冷却到室温后，称重，记录下每个罐的重量。如果样品加酸的重量减少超过 10%，舍弃该样品。查找原因，重新消解该样品。

7.2.6 在通风橱中小心打开消解罐的盖子，释放其中的气体。将样品进行离心或过滤。

7.2.6.1 离心：转速 2000-3000rpm，离心 10 分钟。

7.2.6.2 过滤：过滤装置用 10% (V/V) 的硝酸润洗。

7.2.7 将消解产物稀释到已知体积，并使样品和标准物质基体匹配，选择适当的分析方法进行检测。

8 计算

在原始样品的实际重量（或体积）基础上确定其浓度。

9 质量控制

9.1 所有质量控制的数据都要保留。

9.2 每批或每 20 个样品做一个平行双样，对每种新的基体都必须做平行双样。

9.3 每批或每 20 个样品做一个加标样品，对每种新的基体都必须加标样品。

附录 T 固体废物 六价铬分析的样品前处理 碱消解法

Solid wastes – Sample Preparation for Analyze of Cr (VI) – Alkaline Degestion

1 范围

本方法适用于提取土壤、污泥、沉积物或类似的废物中各种可溶的、可被吸附的或沉淀的各种含铬化合物中的六价铬的碱消解实验方法。

本方法适用于大部分类型的固体基质样品。

对于被消解的样品基体，可以通过样品的各种理化参数pH、亚铁离子、硫化物、氧化还原电势（ORP）、总有机碳（TOC）、化学需氧量（COD）、生物需氧量（BOD）等来分析其中Cr(VI)的还原趋势。对Cr(VI)的分析有干扰的物质见相关的分析方法。

2 原理

在规定的温度和时间，将样品在Na₂CO₃/NaOH溶液中进行消解。在碱性提取环境中，Cr(VI)的还原和Cr(III)的氧化的可能性都被降到最小。含Mg²⁺的磷酸缓冲溶液的加入也可以抑制氧化作用。

3 试剂和材料

3.1 硝酸，HNO₃，5.0mol/L，于20-25℃暗处存放。不能用带有淡黄色的浓硝酸来稀释，因为其中有由NO₃⁻通过光致还原形成的NO₂，对Cr(VI)具有还原性。

3.2 无水碳酸钠，Na₂CO₃，分析纯。储存在20-25℃的密封容器中。

3.3 氢氧化钠，NaOH，分析纯。储存在20-25℃的密封容器中。

3.4 无水氯化镁，MgCl₂，分析纯。400mg MgCl₂约含100mg Mg²⁺。储存在20-25℃的密封容器中。

3.5 磷酸盐缓冲溶液：

3.5.1 K₂HPO₄，分析纯。

3.5.2 KH₂PO₄，分析纯。

3.5.3 0.5mol/L K₂HPO₄/0.5mol/L KH₂PO₄缓冲溶液，pH=7，将87.09g K₂HPO₄和68.04g KH₂PO₄溶于700ml试剂水中，转移至1L的容量瓶中定容。

3.6 铬酸铅，PbCrO₄，分析纯。将10-20mg PbCrO₄加入一份试样中作为不可溶的加标物。在20-25℃的干燥环境下，储存在密封容器中。

3.7 消解溶液，将20.0±0.05g NaOH与30.0±0.05g Na₂CO₃溶于试剂水中，并定容于1L的容量瓶中。于20-25℃储存在密封聚乙烯瓶中，并保持每月新制。使用前必须测量其pH值，若小于11.5须重新配制。

3.8 重铬酸钾标准溶液，K₂Cr₂O₇，1000mg/L Cr(VI)，将2.829g于105℃干燥过的K₂Cr₂O₇溶于试剂水中，于1L容量瓶中定容。也可使用1000mg/L的标定过的商品Cr(VI)标准溶液。于20-25℃储存在密封容器中，

最多可使用6个月。

3.9 基体加标液，100mg/LCr(VI)，将10ml1000mg/L的K₂Cr₂O₇标准溶液（3.8）加入100ml容量瓶中，用试剂水定容，混匀。

3.10 试剂水，本方法中所使用的试剂水应满足相关的Cr(VI)分析方法的要求。

4 仪器、装置

4.1 消解容器，250ml，硅酸盐玻璃或石英材质。

4.2 量筒，100ml。

4.3 容量瓶，1000ml和100ml，具塞，玻璃。

4.4 真空过滤器

4.5 滤膜（0.45 μ m），纤维质或聚碳酸酯滤膜。

4.6 加热装置，可以将消解液保持在90-95℃，并可持续自动搅拌。

4.7 玻璃移液管，多种规格。

4.8 pH计，已校准。

4.9 天平，已校准。

4.10 测温装置（具有NIST刻度），可测至100℃，如温度计，热敏电阻，红外传感器等。

5 样品采集，保存与处理

5.1 样品应使用塑料或玻璃的装置和容器采集并保存，不得使用不锈钢制品。样品在检测前须在4±2℃下保存，并保持野外潮湿状态。

5.2 在野外潮湿土壤样品中，收集30天后六价铬仍可以保持含量的稳定。在碱性消解液中六价铬在168小时内是稳定的。

5.3 实验中产生的六价铬溶液或废料应当用适当方法处理，如用维生素C或其他还原性试剂处理，将其中的Cr(VI)还原为Cr(III)。

6 分析步骤

6.1 通过对试剂空白（一个装有50ml消解液的250ml容器）的温度监测，调节所有碱消解加热装置的温度设定。使消解液可以保持在90-95℃下加热。

6.2 将2.5±0.10g混合均匀的野外潮湿样品加入250ml消解容器中。需要加标时，将加标物须直接加入该样品中。

6.3 用量筒向每一份样品中加入50±1ml 消解液，然后加入大约400mg MgCl₂和0.5ml 1.0mol/L磷酸缓冲溶液。将所有样品用表面皿盖上。

GB 5085.3—200×

6.4 用搅拌装置将样品持续搅拌至少5分钟（不加热）。

6.5 将样品加热至90-95℃，然后在持续搅拌下保持至少60分钟。

6.6 在持续搅拌下将每份样品逐渐冷却至室温。将反应物全部转移至过滤装置，用试剂水将消解容器冲洗3次，洗涤液也转移至过滤装置，用0.45 μ m的滤膜过滤。将滤液和洗涤液转移至250ml的烧杯中。

6.7 在搅拌器的搅拌下，向装有消解液的烧杯中逐滴缓慢加入5.0 mol/L的硝酸，调节溶液的pH值至7.5±0.5。如果消解液的pH值超出了需要的范围，必须将其弃去并重新消解。如果有絮状沉淀产生，样品要用0.45 μ m滤膜过滤。

注意：CO₂会干扰此过程，此操作应在通风橱内完成。

6.8 取出搅拌器并清洗，洗涤液收入烧杯中。将样品完全转入100ml容量瓶中，用试剂水定容。混合均匀待分析。

7 计算

7.1 样品浓度

$$\text{浓度} = \frac{A \times D \times E}{B \times C}$$

式中：A——消解液中测得的浓度（μ g/ml）；B——最初湿样品的质量（g）；C——%固体/100；D——稀释倍数；E——最终消解液体积（ml）。

7.2 相对偏差

$$RPD = \frac{(S - D)}{[(S + D)/2]}$$

式中：RPD——平行样品的相对偏差；S——第一份样品检测结果；D——平行样品检测结果。

7.3 加标回收率

$$\text{回收率} = \frac{SSR - SR}{SA} * 100\%$$

式中：SSR——加标样品检测结果；SR——未加标样品检测结果；SA——加标量。

8 质量控制

8.1 必须对每一批消解样品进行质控分析，在每批样品消解中必须制备一个空白样品，其所测得的Cr(VI)浓度必须低于方法的检测限或Cr(VI)标准限值的十分之一，否则整批样品都必须重新进行消解。

8.2 实验室控制样品（LCS）

作为方法性能的附加检测，将基体加标液或固体基体加标物加入50ml消解液中。LCS的回收率应在80%-120%的范围内，否则整批样品必须重新检测。

8.4 对每一批样品都必须有平行样品的检测，且要求RPD≤20%。

8.5 对每一批 ≤ 20 个样品来说,都要做可溶性和非可溶性的基体加标测定。可溶性基体加标是加入1.0ml加标溶液(相当于40mgCr(VI)/kg)。非可溶性基体加标是向样品中加入10-20mg的 PbCrO_4 。消解后基体加标的回收率应该达到75-115%。否则,应对样品重新进行混匀、消解和检测。

附录 U 固体废物 有机物分析的样品前处理 分液漏斗液-液萃取法

Solid wastes – Sample Preparation for Analyze of Organic Compounds – Separatory Funnel Liquid-Liquid Extraction

1 范围

本方法规定了从水溶液样中分离有机化合物的分液漏斗液-液萃取法。后续使用色谱分析方法时，本方法可应用于水不溶和水微溶的有机物的分离和浓缩。

2 引用标准

下列文件中的条款通过在本方法中被引用而成为本方法的条款，与本方法同效。凡是不注明日期的引用文件，其最新版本适用于本方法。

GB 6682 分析实验室用水规格和实验方法

3 原理

取量好体积的样品，通常为 1L，在规定的 pH，在分液漏斗中用二氯甲烷进行逐次提取，提取物干燥、浓缩后，必要时，更换为与用于净化或测定步骤相一致的溶剂。

4 试剂和材料

除另有说明外，本方法中所用的水为 GB6682 规定的一级水。

4.1 硫酸钠（无水，粒状），需要置于浅碟 400℃烧灼 4 小时或使用二氯甲烷预洗以净化。

4.2 提取前调节 pH 值的溶液。

4.2.1 硫酸溶液（1:1，v/v），缓慢添加 50ml 浓硫酸到 50ml 无有机物的试剂级水中。

4.2.2 氢氧化钠溶液（10mol/L），溶解 40 g 氢氧化钠于无有机物的试剂级水中并定容到 100ml。

4.3 二氯甲烷，色谱纯。

4.4 正己烷，色谱纯。

4.5 乙腈，色谱纯。

4.6 异丙醇，色谱纯。

4.7 环己烷，色谱纯。

5 仪器

5.1 分液漏斗。2L，具聚四氟乙烯活塞。

5.2 干燥柱。20mm 内径，硬质玻璃色谱柱在底部带有硬质玻璃棉和聚四氟乙烯活塞(注意：烧结玻璃筛板在高度污染的提取物通过之后很难去除。可购买无烧结筛板的柱子)。用一个小的硬质玻璃棉垫保持吸附剂。在用吸附剂装柱之前，用 50ml 丙酮预先洗玻璃小垫，继用 50ml 的洗提溶液洗净。

5.3 Kuderna-Danish (K-D) 装置

5.3.1 浓缩管：10 ml，带刻度。具玻璃塞以防止在短时间放置时样品挥发。

5.3.2 蒸发瓶：500 ml。使用弹簧或者夹子与蒸发器连接。

5.3.3 斯奈德管：三球，大量。

5.3.4 斯奈德管：二球，微量（可选）。

5.3.5 弹簧：1/2 英寸。

注意！推荐的玻璃装置用于浓缩步骤中的溶剂回收，需要使用 K-D 蒸发器。地方法规有可能要求对向大气释放的挥发性有机物使用此装置回收。污染物回收是降低污染物排放和防止污染的手段，因此 EPA 推荐与回收装置结合使用以贯彻污染物减排的目标。

5.4 溶剂蒸发回收装置。

5.5 沸石：10/40 目（碳化硅，或同等装置）。

5.6 水浴：加热精度 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ ，具有同心环状盖板，使用时必须盖住盖板。

5.7 氮吹仪：12 或 24 位（可选）。

5.8 玻璃样品瓶：2 ml 或 10 ml，具有聚四氟乙烯旋盖或压盖以存放样品。

5.9 pH 试纸：广泛试纸。

5.10 真空系统：可达到 8.8MPa 真空度。

5.11 量筒。

6 操作步骤

6.1 用 1L 量筒，量取 1L 样品并移入分液漏斗中。

6.2 用广泛 pH 试纸检查样品的 pH，初始提取 $\text{pH} > 11$ ，必要时，将 pH 值用不超过 1ml 的酸或碱调至提取方法所需的 pH。

6.3 将样品转移到分液漏斗，用量筒加入 60ml 二氯甲烷洗涤，将其并入分液漏斗。

6.4 密闭分液漏斗，用力振摇 1-2min，并间歇地排气以放出过大的压力。

注意：二氯甲烷很快地产生过大的压力；因此初次排气应在分液漏斗密闭并摇动一次后立即进行。排气应在通风橱中进行以防交叉污染。

6.5 让有机层从水相分离至少需 10min，若两层间的乳浊液界面大于溶剂层的 1/3，分析者须采机械技术来完成相分离。最佳技术依样品而定，可能包括搅拌、通过玻璃棉过滤乳浊液、离心或其它物理方法。收集溶剂提取物至锥形烧瓶中。

6.6 用一份新的溶剂再重复萃取二次(见步骤 6.3 至 6.5)，合并 3 次的提取液。

6.7 进一步调节 pH 并提取，将水相的 pH 调节至 <2。如 6.3 节至 6.5 节所述，用二氯甲烷连续提取 3 次，收集并合并提取液，并适当地标明合并的提取液。

6.8 若进行 GC-MS 分析(附录 K)，酸性及碱或中性提取物可在浓缩之前合并。但在某些情况下，分别浓缩和分析酸性及碱或中性提取物更为可取(例如，若为法规要求，必须测定低浓度的特殊酸性或碱或中性化合物的存在与否，用分别萃取分析可能是正确的)。

6.9 K-D 浓缩技术

6.9.1 组装一个包括 10ml 浓缩管和 500ml 蒸发瓶的 K-D 浓缩装置。

6.9.2 合并各步的洗脱液，流过一个含有 10g 无水硫酸钠的干燥管。将干燥后的洗脱液收集到 K-D 浓缩装置。如果被分析物是酸性物质须使用酸化的硫酸钠(参见 GB5085.6 附录 K)。

6.9.3 使用 20 ml 溶剂洗涤收集管和干燥管，将其合并到 K-D 浓缩装置蒸发瓶中，以保证转移的完全。

6.9.4 在蒸发瓶中加入 1-2 片沸石，安装一个 3 球的常量斯奈德管。按生产商给出的指示装上玻璃制的回收装置。用 1ml 二氯甲烷润湿斯奈德管的顶端。将 K-D 装置放置在热水浴(温度设置在溶剂沸点以上 15-20℃)上，使浓缩管下端部分地浸入热水中，整个管的下表面被蒸汽加热。调整装置的垂直位置和水浴温度，使浓缩过程在 10-20 分钟之内完成。在正常的加热速率下，只在管的球状部分可以观察到液体沸腾。当剩余的溶剂小于 1ml 时，将 K-D 装置从水浴上取下，至少放置 10 分钟以冷却。移去斯奈德管，用 1-2ml 溶剂洗涤浓缩管的下端。用二氯甲烷调节最终的萃取物体积到 1ml，或者使用上述流程进一步浓缩。

6.10 如需进一步的浓缩，可使用微量斯奈德管或者氮吹浓缩。

6.10.1 微量斯奈德管浓缩技术

6.10.1.1 在浓缩管重新加入干净的沸石，安装一个 2 球的微量斯奈德管。装上玻璃制的微量回收装置。用 0.5ml 二氯甲烷润湿斯奈德管的顶端。将 K-D 装置放置在热水浴上，使浓缩管下端部分地浸入热水中，整个管的下表面被蒸汽加热。调整装置的垂直位置和水浴温度，使浓缩过程在 5-10 分钟之内完成。在正常的加热速率下，只在管的球状部分可以观察到液体沸腾。

6.10.1.2 当剩余的溶剂约 0.5 ml 时，将 K-D 装置从水浴上取下，至少放置 10 分钟以冷却。移去斯奈德管，用 0.2 ml 溶剂洗涤浓缩管的下端，调节最终的萃取物体积到 1 ml。

6.10.2 氮吹技术

6.10.2.1 将浓缩管放在温水浴(~30℃)中，使用经过活性炭柱净化的干燥、洁净的适当流量的氮气流，吹干至约 1 ml。

注意！不要在活性炭柱后使用新的塑料管，否则有可能给样品带来邻苯二甲酸酯污染。

6.10.2.2 在氮吹过程中用溶剂润洗几次浓缩管内壁；注意不要将水溅到管中；一般来说不要把样品吹到干燥。

注意！当溶剂体积剩余不足 1 ml 时，如甲酚等半挥发性被分析物会损失。

6.11 萃取物可以用于下一步的净化流程，或是用适当方法对目标物质进行分析。如果不是立即进行下一步操作，可以塞住浓缩管冷藏保存。当储藏时间超过两天时，须使用聚四氟乙烯旋盖的样品瓶并做好标记。在任何情况下都不推荐超过样品保存时间。

附录 V 固体废物 有机物分析的样品前处理 索氏提取法

Solid wastes – Sample Preparation for Analyze of Organic Compounds – Soxhlet Extraction

1 范围

本方法适用于对固体废物、沉积物、淤泥以及土壤的索氏提取法。索氏提取保证了样品和提取溶剂之间快速而密切的接触。在制备各种色谱方法中测定的样品时，本法可用于分离和浓缩水不溶性和水微溶性有机物。

2 引用标准

下列文件中的条款通过在本方法中被引用而成为本方法的条款，与本方法同效。凡是不注明日期的引用文件，其最新版本适用于本方法。

GB 6682 分析实验室用水规格和实验方法

3 原理

固体样品与无水硫酸钠混合，置于提取套筒或 2 个玻璃棉塞之间，在索氏提取器中用适当的溶剂提取，提取液干燥后浓缩，必要时，置换溶剂使与净化或测定步骤所用的相一致。

4 试剂和材料

4.1 除另有说明外，本方法中所用的水为 GB6682 规定的一级水。

4.2 硫酸钠（无水，粒状），需要置于浅碟 400℃烧灼 4 小时或使用二氯甲烷预洗以净化。如果使用二氯甲烷预洗净化，必须测试试剂空白以证明没有由无水硫酸钠带来的干扰。

4.3 丙酮，色谱纯。

4.4 正己烷，色谱纯。

4.5 二氯甲烷，色谱纯。

4.6 异丙醇，色谱纯。

4.7 环己烷，色谱纯。

4.8 乙腈，色谱纯。

4.9 甲醇，色谱纯。

4.10 提取溶剂

4.10.1 土壤或沉积物和水性污泥样品：丙酮/正己烷（1:1，v/v）或丙酮/二氯甲烷（1:1，v/v）。

4.10.2 其它样品：二氯甲烷或甲苯/甲醇，（10:1，v/v）。

5 仪器

- 5.1 索氏提取器，40mm 内径，带 500ml 圆底烧瓶。
- 5.2 Kuderna-Danish (K-D) 装置
 - 5.2.1 浓缩管：10 ml，带刻度。具玻璃塞以防止在短时间放置时样品挥发。
 - 5.2.2 蒸发瓶：500 ml。使用弹簧或者夹子与蒸发器连接。
 - 5.2.3 斯奈德管：三球，大量。
 - 5.2.4 斯奈德管：二球，微量（可选）。
 - 5.2.5 弹簧：1/2 英寸。
- 5.3 溶剂蒸发回收装置。
- 5.4 沸石：10/40 目（碳化硅，或同等装置）。
- 5.5 水浴：加热精度 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ ，具有同心环状盖板，使用时必须盖住盖板。
- 5.6 氮吹仪：12 或 24 位（可选）。
- 5.7 玻璃样品瓶：2 ml 或 10 ml，具有聚四氟乙烯旋盖或压盖以存放样品。
- 5.8 玻璃或纸套筒或玻璃棉，无污染物质。
- 5.9 加热套，变阻器。
- 5.10 一次性玻璃吸管。
- 5.11 测定干重百分率的仪器
 - 5.11.1 烘干箱，可达到 105°C 。
 - 5.11.2 干燥器。
 - 5.11.3 瓷坩锅。
- 5.12 分析天平，感量 0.0001g。
- 5.13 研磨仪器。

6 操作步骤

6.1 样品处理

6.1.1 废物样品

样品若包含多相，应在萃取前按相分离方法进行制备。本操作步骤只用于固体。

6.1.2 适合于研磨的干燥废物样品

研磨或再细分废物，使其能通过 1mm 筛目或能通过一个 1mm 孔流出。将足够样品倒入研磨器中，

使经研磨后至少能得到 10g 样品。

6.2 样品干重百分比的测定

在某些情况下，希望样品以干重计。在这时应测定样品干重在总重量中的比例，并在实际分析中按比例折算被测样品的干重值。

注意：烘箱必须放在通风橱中或向室外排空，否则一个高浓度的样品将造成显著的实验室污染。

称取提取用样品，立即称取 5-10g 样品于配衡坩锅中，105℃放置过夜干燥，于保干器内冷却后称重。

$\% \text{干重} = \text{样品干重} / \text{样品总重} \times 100\%$

6.3 将 10g 固体样品和 10g 无水硫酸钠混合，放于提取套筒中。在提取过程中套筒须自由地沥干。在索氏提取器中，可在样品的上下两端放上玻璃棉塞以代替提取套筒。添加 1.0ml 甲醇到各个样品和空白中。

6.4 在含有 1-2 粒干净沸石的 500ml 圆底烧瓶中加入 300ml 提取溶剂（见 4.10），将烧瓶连接在提取器上，提取样品 16-24h。

6.5 在提取完成后让提取液冷却。

6.6 组装一个包括 10 ml 浓缩管和 500 ml 蒸发瓶的 K-D 浓缩装置。

6.7 装上玻璃制的回收装置（冷凝与收集装置）。

6.8 将洗脱液流过一个含有 10 cm 无水硫酸钠的干燥管。将干燥后的洗脱液收集到 K-D 浓缩装置。利用 100-125ml 提取溶剂洗涤容器和干燥管，保证完全转移。

6.9 在蒸发瓶中加入 1-2 片沸石，安装一个 3 球的常量斯奈德管。用 1 ml 二氯甲烷润湿斯奈德管的顶端。将 K-D 装置放置在热水浴（温度设置在溶剂沸点以上 15-20℃）上，使浓缩管下端部分地浸入热水中，整个管的下表面被蒸汽加热。调整装置的垂直位置和水浴温度，使浓缩过程在 10-20 分钟之内完成。在正常的加热速率下，只在管的球状部分可以观察到液体沸腾。当剩余的溶剂约 1-2 ml 时，将 K-D 装置从水浴上取下，至少放置 10 分钟以冷却。

6.10 如需要置换溶剂（参见表 1），则取下斯奈德管，加入 50 ml 置换用溶剂和一片新的沸石。按 6.9 浓缩提取液，如必要则使用水浴加热，当剩余的溶剂约 1-2 ml 时，将 K-D 装置从水浴上取下，至少放置 10 分钟以冷却。

6.11 移去斯奈德管，用 1-2 ml 二氯甲烷或置换用溶剂洗涤浓缩管的下端。用最后使用的溶剂调节最终的萃取物体积到 10 ml，或者使用 6.12 的流程进一步浓缩。

6.12 如需进一步的浓缩，可使用微量斯奈德管或者氮吹。

6.12.1 微量斯奈德管浓缩技术

6.12.1.1 在浓缩管重新加入干净的沸石，安装一个 2 球的微量斯奈德管。按生产商给出的指示装上玻璃制的微量回收装置。用 0.5 ml 二氯甲烷润湿斯奈德管的顶端。将 K-D 装置放置在热水浴上，使浓缩管下端部分地浸入热水中，整个管的下表面被蒸汽加热。调整装置的垂直位置和水浴温度，使浓缩过程在 5-10 分钟之内完成。在正常的加热速率下，只在管的球状部分可以观察到液体沸腾。

6.12.1.2 当剩余的溶剂约 0.5 ml 时，将 K-D 装置从水浴上取下，至少放置 10 分钟以冷却。移去斯奈德管，用 0.2 ml 溶剂洗涤浓缩管的下端，调节最终的萃取物体积到 1-2 ml。

6.12.2 氮吹技术

6.12.2.1 将浓缩管放在温水浴 (~30℃) 中, 使用经过活性炭柱净化的干燥、洁净的适当流量的氮气流, 吹干至约 0.5 ml。

注意: 不要在活性炭柱后使用新的塑料管, 否则有可能给样品带来邻苯二甲酸酯污染。

6.12.2.2 在氮吹过程中用溶剂润洗几次浓缩管内壁; 注意不要将水溅到管中; 一般来说不要把样品吹到干燥。

注意: 当溶剂体积剩余不足 1 ml 时, 如甲酚等半挥发性被分析物会损失。

6.13 萃取物可以用于下一步的净化流程, 或是用适当方法对目标物质进行分析。如果不是立即进行下一步操作, 可以塞住浓缩管冷藏保存。当储藏时间超过两天时, 须使用聚四氟乙烯旋盖的样品瓶并做好标记。在任何情况下都不推荐保存时间超过两天。

表 1 各个测定方法的溶剂置换

分析方法	提取pH值	分析时置换溶剂	净化时置换溶剂	用于净化的溶液体积 (ml)	用于分析的最终体积 (ml) ^a
8081	不调节	正己烷	正己烷	10.0	10.0
8082	不调节	正己烷	正己烷	10.0	10.0
8100	不调节	不置换	环己烷	2.0	1.0
8121	不调节	正己烷	正己烷	2.0	1.0
8141	不调节	正己烷	正己烷	10.0	10.0
8270 _b	不调节	不置换	-	-	1.0
8321	不调节	甲醇	-	-	1.0

a. 对建议定容体积 10.0 ml 的方法, 可以将提取物浓缩到 1.0 ml 以获得更低的检测限。

b. GC/MS 无需样品净化。

附录 W 固体废物 有机物分析的样品前处理 Florisil (硅酸镁载体) 柱净化法

Solid wastes – Sample Preparation for Analyze of Organic – Florisil Cleanup

1 范围

本方法适用于气相色谱样品在进行分析之前, 使用 Florisil (硅酸镁载体) 进行柱色谱净化。本方法可以使用柱色谱或者装填 Florisil 的固相萃取柱。

本方法涉及了含有下列物质的提取物的净化: 邻苯二甲酸酯类、氯代烃、亚硝胺、有机氯农药、硝基芳香化合物、有机磷酸酯、卤代醚、有机磷农药、苯胺及其衍生物, 多氯联苯。

2 原理

本方法中净化柱装填 Florisil 后, 上面附加一层干燥剂。上样后用适当溶剂洗脱, 将干扰物留在 Florisil 柱上。将洗脱液浓缩, 备作后续的分析。也可使用装填 40 μ m (孔径 6 nm) Florisil 的固相萃取柱, 上样前用溶剂活化。上样后用适当溶剂洗脱, 将干扰物留在 Florisil 柱上。为了保证结果, 应在固相萃取装置 (真空缸) 上完成。将洗脱液浓缩, 备作后续的分析。

3 试剂和材料

3.1 除有说明外, 本方法中所用的水为无有机物的试剂水。

3.2 Florisil

本方法中涉及两种类型的 Florisil, Florisil PR 经过 675 $^{\circ}$ C 活化, 一般用于净化杀虫剂样品, 而 Florisil A 经过 650 $^{\circ}$ C 活化, 一般用于净化其他样品。待用的 Florisil 必须贮存于带磨口玻璃塞或螺盖有内衬的玻璃容器中。

3.3 月桂酸, 用于标定 Florisil 的活性, 将 10.00g 月桂酸用正己烷定容到 500ml 待用。

3.4 酚酞指示剂, 1% 乙醇溶液。

3.5 氢氧化钠, 称量 20g 氢氧化钠定容到 500ml, 得到 1mol/L 的溶液, 稀释 20 倍得到 0.05mol/L 的溶液后用月桂酸溶液标定; 称准 100-200mg 月桂酸, 锥形瓶中加入 50ml 乙醇, 溶解月桂酸, 加 3 滴酚酞指示剂, 用 0.05mol/L 的氢氧化钠溶液滴定, 将每毫升氢氧化钠溶液能中和的月桂酸克数作为“溶液强度”标记在 0.05mol/L 的氢氧化钠溶液瓶上。

3.6 Florisil 的活化和去活化

3.6.1 去活化, 用于邻苯二甲酸酯净化

使用之前, 盛放在一个大口烧杯中, 140 $^{\circ}$ C 加热至少 16h。在加热后, 转入 500ml 试剂瓶中, 密封并冷却至室温。加 3.3% 试剂水, 充分混合, 放置至少 2h。密封保存。

3.6.2 活化, 用于邻苯二甲酸酯净化以外的所有过程

无论是 Florisil PR 或者 Florisil A, 使用之前, 盛放在一个浅玻璃盘中, 用金属箔松松地覆盖, 130 $^{\circ}$ C 加热过夜, 密封保存。

GB 5085.3—200×

3.6.3 不同的批料或不同来源的 Florisil, 其吸附能力可能不同。建议使用月桂酸值标定 Florisil 的吸附容量。

3.6.3.1 称取 2.000g Florisil 盛放在一个 25ml 锥形瓶中, 用金属箔松松地覆盖, 130℃ 加热过夜。冷却至室温。

3.6.3.2 加 20.0ml 月桂酸正己烷溶液, 塞上, 振荡 15 分钟。

3.6.3.3 静置沉淀, 吸取 10.0ml 的液体到 125ml 锥形瓶, 不要引入固体。

3.6.3.4 加 60ml 乙醇, 3 滴酚酞指示剂。

3.6.3.5 用标定过的 0.05mol/L 的氢氧化钠溶液滴定。

3.6.3.6 计算月桂酸值: 月桂酸值 = 200 - 滴定体积 × 溶液强度

3.6.3.7 装填柱色谱需要的 Florisil 的克数是: 月桂酸值 / 110 × 20g。

3.7 硫酸钠 (无水, 粒状), 需要置于浅碟 400℃ 烧灼 4 小时或使用二氯甲烷预洗以净化。使用二氯甲烷洗涤处理的无水硫酸钠必须测定试剂空白。

3.8 装填 40μm (孔径 6 nm) Florisil 的固相萃取柱。Florisil 固相萃取柱: 装填 40μm (孔径 6nm) Florisil, 用于净化邻苯二甲酸酯。1g 氧化铝装填于 6ml 血清学级质量的聚丙烯注射器针筒内, 加有 20μm 孔径筛板。0.5 和 2g 规格的也可以使用, 但其净化效果需要确认。

3.9 提取溶剂, 所有试剂均为色谱纯级或同等质量。

3.9.1 二氯甲烷、正己烷、异丙醇、甲苯、石油醚 (沸程 30-60℃)、正戊烷、丙酮。

3.9.2 乙醚, C₂H₅OC₂H₅, 必须不含过氧化物, 请用相应的试纸测试。除去过氧化物的乙醚应当加入 20ml/L 的乙醇以保存。

3.10 有机酚性能评价标准: 0.1mg/L 2,4,5-三氯苯酚的丙酮溶液

3.11 农药测试标液: 正己烷为溶剂, 标准物加入量为 α-六氯环己烷、γ-六氯环己烷、七氯、硫丹 I, 5mg/L, 狄氏剂、艾氏剂、4,4'-DDT、4,4'-DDT, 10mg/L, 四氯间二甲苯、十氯联苯, 20mg/L, 甲氧氯, 50mg/L。

3.12 氯代酚酸除草剂标液: 2,4,5-T 甲酯 100mg/L, 五氯苯酚甲酯 50mg/L, 毒莠定 200mg/L。

4 仪器、装置

4.1 色谱柱, 300mm, 10mm 内径, 具聚四氟乙烯阀门。

4.2 烧杯。

4.3 试剂瓶。

4.4 马弗炉, 至少可达 400℃。

4.5 玻璃样品瓶, 2, 5, 25ml, 具有聚四氟乙烯旋盖或压盖以存放样品。

4.6 固相萃取装置, Empore™ 装置 (真空多支管) 带有 3-90 mm 或 6-47 mm 标准滤过装置, 或者其同类装置。若具有良好的提取性能并可满足所有质量控制条件, 可以使用为固相萃取设计的自动装置。

4.7 天平，精度 0.01g。

5 样品的采集、保存和预处理

5.1 固体基质：250ml 宽口玻璃瓶，有螺纹的 Teflon 盖子，冷却至 4℃ 保存。

液体基质：4 个 1 升的琥珀色玻璃瓶，有螺纹的 Teflon 的盖子，在样品中加入 0.75ml10%的 NaHSO₄，冷却至 4℃ 保存。

5.2 保存样品提取物在-10℃，避光，且存放于密闭的容器中（如带螺帽的小瓶或卷盖小瓶）。

6 干扰的消除

6.1 实验试剂需要进一步的纯化。

6.2 必须测定溶剂空白，证实纯化方法带来的干扰低于后续分析方法的检测限时，纯化方法方可应用于实际样品。但是实验证明经过固相萃取小柱进行净化后，每个小柱会给空白样品中带来约 400ng 的邻苯二甲酸酯干扰。这一部分由固相萃取小柱带来的干扰是无法去除的。

7 操作步骤

7.1 固相萃取柱的准备和活化

7.1.1 将萃取柱装在真空萃取装置上。

7.1.2 抽真空到 250 毫米汞柱。从萃取柱流出的流量可以通过阀门调节。

7.1.3 加 4ml 正己烷到柱上，打开阀门，使溶剂流出几滴后关闭，浸润萃取柱柱床 5 分钟。期间真空不要关闭。

7.1.4 打开阀门，使溶剂流出到柱床上的液面只剩下 1mm 时关闭，不可抽干。若柱床上的液面被抽干，必须重复活化。

7.2 样品处理

在大多数净化过程之前，必须将萃取液浓缩。上样体积会影响净化过程的性能，对固相萃取柱尤其是这样，过大的上样体积会导致差的性能表现。本节述及了溶剂浓缩和溶剂置换的内容。

7.2.1 将下列样品浓缩到 2ml：邻苯二甲酸酯类、氯代烃、亚硝胺、氯代酚酸除草剂（以上溶剂均为正己烷）、硝基芳香化合物和异佛尔酮（溶剂为二氯甲烷）、苯胺及其衍生物（溶剂为二氯甲烷）。

7.2.2 将下列样品浓缩到 10ml：有机氯农药、有机磷酸酯、卤代醚、有机磷农药和多氯联苯，溶剂均为正己烷。在净化流程中只需要用其中 1ml。

7.2.3 冷藏样品放置到室温。检查样品是否沉淀，分层，或者溶剂蒸发损失。

7.3 柱色谱净化邻苯二甲酸酯

7.3.1 将 10g 去活化的 Florisil 放入 10mm 内径色谱柱中装实，在顶部加 1cm 的无水硫酸钠。

7.3.2 用 40ml 己烷预先冲洗柱。所有的洗脱速度应约为 2ml/min，弃去洗脱液，并在硫酸钠层刚要暴露于空气之前，定量地转移 2ml 样品提取液至柱上。使用另外的 2ml 己烷使样品全部转移。

7.3.3 在硫酸钠层刚好暴露于空气之前，加 40ml 的己烷继续洗脱。弃去此洗脱液。

7.3.4 用 100ml 20:80(v/v)乙醚/正己烷溶液洗脱，收集洗脱液。此流程的流出物包括：邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯，邻苯二甲酸二甲酯，邻苯二甲酸二乙酯，邻苯二甲酸苯基丁基酯，邻苯二甲酸二正丁酯，邻苯二甲酸二正辛酯。

7.4 固相萃取柱净化邻苯二甲酸酯。

7.4.1 按照 7.1 预处理含有 1g Florisil 填料的萃取柱。

7.4.2 上样 1ml，打开阀门，使液体以 2ml/min 速度流出。

7.4.3 在样品流出到填料上层将抽干时，用 0.5ml 溶剂洗涤样品瓶，上样。

7.4.4 在填料上层将抽干之前，关上阀门。

7.4.5 将 5ml 的样品瓶或锥形瓶放在出液口准备接收液体。

7.4.6 如果样品中可能存在有机氯农药，加入 10ml 20:80(v/v)二氯甲烷/正己烷溶液，抽真空到 250 毫米汞柱。洗脱液刚从萃取柱流出时关闭阀门，浸润 1 分钟。缓慢打开阀门使洗脱液流出到接收瓶，弃去。

7.4.7 加入 10ml 10:90(v/v)丙酮/正己烷溶液，缓慢打开阀门使洗脱液流出到接收瓶，此馏份包含邻苯二甲酸二酯，可用于后续分析。

7.5 柱色谱净化亚硝胺

7.5.1 将 22g 标定过的活化的 Florisil 放入 20mm 内径色谱柱中装实，在顶部加 5mm 的无水硫酸钠。

7.5.2 用 40ml 15:85(v/v)乙醚/正戊烷预先冲洗柱。所有的洗脱速度应约为 2ml/min，弃去洗脱液，并在硫酸钠层刚要暴露于空气之前，定量地转移 2ml 样品提取液至柱上。使用另外的 2ml 正戊烷使样品全部转移。

7.5.3 在硫酸钠层刚好暴露于空气之前，加 90ml 15:85(v/v)乙醚/正戊烷继续洗脱。弃去此洗脱液。

7.5.4 用 100ml 95:5(v/v)乙醚/丙酮洗脱，收集洗脱液。此流程的流出物包括列表中所有亚硝胺。

7.6 柱色谱净化有机氯农药、卤代醚类和有机磷农药（洗脱顺序参见表 2）

7.6.1 将 20g 标定过的活化的 Florisil 放入 20mm 内径色谱柱中装实，在顶部加 1-2cm 的无水硫酸钠。

7.6.2 用 60ml 己烷预先冲洗柱。所有的洗脱速度应约为 5ml/min，弃去洗脱液，并在硫酸钠层刚要暴露于空气之前，定量地转移 10ml 样品提取液至柱上。使用另外的 2ml 己烷使样品全部转移。

7.6.3 在硫酸钠层刚好暴露于空气之前，加 200ml 6:94(v/v)乙醚/正己烷继续洗脱，得到馏份 1，其中包含卤代醚。

7.6.4 加 200ml 15:85(v/v)乙醚/正己烷继续洗脱，得到馏份 2。

7.6.5 加 200ml 50:50(v/v)乙醚/正己烷继续洗脱，得到馏份 3。

7.6.6 加 200ml 乙醚继续洗脱，得到馏份 4。

7.7 固相萃取柱净化有机氯农药和 PCBs

7.7.1 按照 7.1 预处理含有 1g Florisil 填料的萃取柱。

7.7.2 上样 1ml，打开阀门，使液体以 2ml/min 速度流出。

7.7.3 在样品流出到填料上层将抽干时，用 0.5ml 溶剂洗涤样品瓶，上样。

7.7.4 在填料上层将抽干之前，关上阀门。

7.7.5 将 10ml 的样品瓶或锥形瓶放在出液口准备接收液体。

7.7.6 如果不需要分开有机氯农药和 PCBs，加入 9ml 10:90(v/v)丙酮/正己烷溶液，抽真空到 250 毫米汞柱。洗脱液刚从萃取柱流出时关闭阀门，浸润 1 分钟。缓慢打开阀门使洗脱液流出到接收瓶，馏份包含有机氯农药和 PCBs，参阅 3500 系列中相关方法浓缩到适当体积并需置换溶剂。

7.7.7 加入 3ml 正己烷，抽真空到 250 毫米汞柱。洗脱液刚从萃取柱流出时关闭阀门，浸润 1 分钟。得到馏份 1，其中包含 PCBs 和少数几种有机氯农药。

7.7.8 加 5ml 26:74(v/v)二氯甲烷/正己烷继续洗脱，得到馏份 2，含大多数有机氯农药。

7.7.9 加 5ml 10:90(v/v)丙酮/正己烷溶液继续洗脱，得到馏份 3，含剩余的有机氯农药。

7.8 柱色谱净化硝基芳香化合物和异佛尔酮

7.8.1 将 10g 标定过的活化的 Florisil 放入 10mm 内径色谱柱中装实，在顶部加 1cm 的无水硫酸钠。

7.8.2 用 10:90(v/v)二氯甲烷/正己烷溶液预先冲洗柱。所有的洗脱速度应约为 2ml/min，弃去洗脱液，并在硫酸钠层刚要暴露于空气之前，定量地转移 2ml 样品提取液至柱上。使用另外的 2ml 正己烷使样品全部转移。

7.8.3 在硫酸钠层刚好暴露于空气之前，加 30ml 10:90(v/v)二氯甲烷/正己烷溶液继续洗脱。弃去此洗脱液。

7.8.4 用 90ml 15:85(v/v)乙醚/正戊烷洗脱，弃去此洗脱液（洗脱二苯胺）。

7.8.5 加 100ml 5:95(v/v)丙酮/乙醚继续洗脱，得到馏份 1，含有硝基芳香化合物。

7.8.6 加入 15ml 甲醇后，浓缩到适当体积。

7.8.7 加 30ml 10:90(v/v)丙酮/二氯甲烷继续洗脱，得到馏份 2，含所有的硝基芳香化合物。

7.8.8 将洗脱液浓缩到适当体积后，将溶剂置换为己烷。馏份包含：2,4-二硝基甲苯，2,6-二硝基甲苯，异佛尔酮，硝基苯。

7.9 柱色谱净化氯代烃

7.9.1 将 12g 去活化的 Florisil 放入 10mm 内径色谱柱中装实，在顶部加 1-2cm 的无水硫酸钠。

7.9.2 用 100ml 石油醚预先冲洗柱。弃去洗脱液，并在硫酸钠层刚要暴露于空气之前，定量地转移样品提取液至柱上。

7.9.3 用 200ml 2 石油醚洗脱，收集洗脱液。此流程的流出物包括：2-氯萘、1,2-二氯苯、1,3-二氯苯、1,4-二氯苯、1,2,4-三氯苯、六氯联苯、六氯丁二烯、六氯环戊二烯、六氯乙烷。

7.10 固相萃取柱净化氯代烃

7.10.1 按照 7.1 预处理含有 1g Florisil 填料的萃取柱。

GB 5085.3—200×

7.10.2 上样，打开阀门，使液体以 2ml/min 速度流出。

7.10.3 在样品流出到填料上层将抽干时，用 0.5ml10:90(v/v)丙酮/正己烷洗涤样品瓶，上样。

7.10.4 在填料上层将抽干之前，关上阀门。

7.10.5 将 5ml 的样品瓶或锥形瓶放在出液口准备接收液体。

7.10.6 加入 10ml 10:90(v/v)丙酮/正己烷溶液，抽真空到 250 毫米汞柱。洗脱液刚从萃取柱流出时关闭阀门，浸润 1 分钟。缓慢打开阀门使洗脱液流出到接收瓶。

7.11 柱色谱净化苯胺及其衍生物（参见表 4）

8.11.1 将适量标定过的活化的 Florisil 放入 20mm 内径色谱柱中装实，。

7.11.2 用 100ml5:95(v/v)异丙醇/二氯甲烷，100ml50:50(v/v)正己烷/二氯甲烷溶液，100ml 正己烷依次冲洗柱。弃去洗脱液，并在剩余 5 cm 高度的正己烷时，关闭阀门。

7.11.3 定量地转移 2ml 样品提取液到盛有 2g 活化的 Florisil 的烧杯，氮气吹干。

7.11.4 将这部分 Florisil 上样，并用 75ml 正己烷洗净烧杯，淋洗色谱柱。在硫酸钠层刚好暴露于空气之前，关闭阀门，弃去正己烷洗脱液。

7.11.5 用 50ml50:50(v/v)正己烷/二氯甲烷以 5ml/min 速度洗脱，收集馏份 1。

7.11.6 用 50ml5:95(v/v)异丙醇/二氯甲烷洗脱，收集馏份 2。

7.11.7 用 50ml5:95(v/v)甲醇/二氯甲烷洗脱，收集馏份 3。一般而言三个馏份被混合测定。但也可单独测定。

7.12 柱色谱净化有机磷酸酯化合物

7.12.1 将适量标定过的活化的 Florisil 放入 20mm 内径色谱柱中装实，在顶部加 1-2cm 的无水硫酸钠。

7.12.2 用 50-60ml 正己烷预先冲洗柱。所有的洗脱速度应约为 2ml/min，弃去洗脱液，并在硫酸钠层刚要暴露于空气之前，定量地转移 10ml 样品提取液至柱上。使用另外的少量正己烷使样品全部转移。

7.12.3 在硫酸钠层刚好暴露于空气之前，加 100ml 10:90(v/v)二氯甲烷/正己烷继续洗脱。弃去此洗脱液。

7.12.4 用 200ml 30:70(v/v)乙醚/正己烷洗脱，收集洗脱液。其中包括除了三（2,3-二溴丙基）磷酸酯之外的有机磷化合物。

7.12.5 用 200ml 40:60(v/v)乙醚/正己烷洗脱三（2,3-二溴丙基）磷酸酯。

7.13 柱色谱净化氯代苯酚除草剂

7.13.1 将 4g 标定过的活化的 Florisil 放入 20mm 内径色谱柱中装实，在顶部加 5mm 的无水硫酸钠。

7.13.2 用 15ml 正己烷预先冲洗柱。所有的洗脱速度应约为 2ml/min，弃去洗脱液，并在硫酸钠层刚要暴露于空气之前，定量地转移 2ml 样品提取液至柱上。使用另外的 2ml 正己烷使样品全部转移。

7.13.3 在硫酸钠层刚好暴露于空气之前，加 35ml 20:80(v/v)二氯甲烷/正己烷继续洗脱。收集馏份 1，其中含有五氯苯酚甲酯。

7.13.4 用 60ml 50:0.035:49.65(v/v/v)二氯甲烷/乙腈/正己烷洗脱，收集馏份 2。

7.13.5 需要测定毒莠定时，用二氯甲烷洗脱，得到馏份 3。三个馏份被混合测定。但也可单独测定。

8 质量控制

8.1 固相萃取柱的性能必须测试，每一个批次的固相萃取柱以及同样填料的每 300 根萃取柱必须测试一次。

8.2 对有机氯农药，可以如下测试净化回收率。将前述的 0.5ml 2,4,5-三氯苯酚标液与 1.0ml 有机氯农药标准溶液及 0.5ml 正己烷混合，使用对应的净化方法洗脱。如果各个有机氯农药的回收率在 80-110% 之间，且 2,4,5-三氯苯酚回收率低于 5%，并且不存在基线干扰，则证明该批号 Florisil 可用。

8.3 对氯代苯酚除草剂，可以如下测试净化回收率。将前述的氯代苯酚除草剂标液，使用对应的净化方法处理。如果各个氯代苯酚除草剂的被定量回收，且三氯苯酚回收率低于 5%，并且不存在基线干扰，则证明该批号 Florisil 可用。

8.4 对于应用此法进行净化的样品提取液，有关的质量控制样品也必须通过此净化方法进行处理。

表 1 使用 Florisil 对邻苯二甲酸酯的柱色谱净化回收率

化合物		平均%回收率
邻苯二甲酸二甲酯	Dimethyl phthalate	89
邻苯二甲酸二乙酯	Diethyl phthalate	97
邻苯二甲酸二异丁酯	Diisobutyl phthalate	92
邻苯二甲酸二正丁酯	Di-n-butyl phthalate	102
邻苯二甲酸双 4-甲基-2-戊基酯	Bis(4-methyl-2-pentyl) phthalate	105
邻苯二甲酸双 2-甲基氧乙基酯	Bis(2-methoxyethyl) phthalate	78
邻苯二甲酸二戊酯	Diamyl phthalate	94
邻苯二甲酸双 2-乙基氧乙基酯	Bis(2-ethoxyethyl) phthalate	94
邻苯二甲酸己基 2-乙基己基酯	Hexyl 2-ethylhexyl phthalate	96
邻苯二甲酸二己酯	Dihexyl phthalate	97
邻苯二甲酸苯基丁基酯	Benzyl butyl phthalate	99
邻苯二甲酸双 2-正丁基氧乙基酯	Bis(2-n-butoxyethyl) phthalate	92
邻苯二甲酸双 2-乙基己基酯	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	98
邻苯二甲酸二环己基酯	Dicyclohexyl phthalate	90
邻苯二甲酸二正辛酯	Di-n-octyl phthalate	97
邻苯二甲酸二正癸酯	Dinonyl phthalate	105

注：两次测定平均值。

表 2 使用 Florisil 固相萃取柱对邻苯二甲酸酯净化回收率

化合物		平均%回收率
邻苯二甲酸二甲酯	Dimethyl phthalate	89
邻苯二甲酸二乙酯	Diethyl phthalate	97
邻苯二甲酸二异丁酯	Diisobutyl phthalate	92
邻苯二甲酸二正丁酯	Di-n-butyl phthalate	102
邻苯二甲酸双 4-甲基-2-戊基酯	Bis(4-methyl-2-pentyl) phthalate	105
邻苯二甲酸双 2-甲基氧乙基酯	Bis(2-methoxyethyl) phthalate	78
邻苯二甲酸二戊酯	Diamyl phthalate	94
邻苯二甲酸双 2-乙基氧乙基酯	Bis(2-ethoxyethyl) phthalate	94
邻苯二甲酸己基 2-乙基己基酯	Hexyl 2-ethylhexyl phthalate	96
邻苯二甲酸二己酯	Dihexyl phthalate	97
邻苯二甲酸苯基丁基酯	Benzyl butyl phthalate	99
邻苯二甲酸双 2-正丁基氧乙基酯	Bis(2-n-butoxyethyl) phthalate	92
邻苯二甲酸双 2-乙基己基酯	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	98
邻苯二甲酸二环己基酯	Dicyclohexyl phthalate	90
邻苯二甲酸二正辛酯	Di-n-octyl phthalate	97
邻苯二甲酸二正癸酯	Dinonyl phthalate	105

注：两次测定平均值。

表 3 使用 Florisil 对有机氯农药和 PCBs 的柱色谱净化各馏份回收率

化合物		百分回收率		
		馏份1	馏份2	馏份3
艾氏剂	Aldrin	100		
α -六氯环己烷	α -BHC	100		
β -六氯环己烷	β -BHC			
γ -六氯环己烷	γ -BHC	98		
δ -六氯环己烷	δ -BHC	100		
氯丹	Chlordane	100		
	4,4'-DDD	99		
	4,4'-DDE	98		
	4,4'-DDT	100		
狄氏剂	Dieldrin	0	100	
硫丹 I	Endosulfan I	37	64	
硫丹 II	Endosulfan II	0	7	91
硫丹硫酸盐	Endosulfan sulfate	0	0	106

异狄氏剂	Endrin	4	96	
异狄氏醛	Endrin aldehyde	0	68	26
七氯	Heptachlor	100		
环氧七氯	Heptachlor epoxide	100		
毒杀芬	Toxaphene	96		
	Aroclor 1016	97		
	Aroclor 1221	97		
	Aroclor 1232	95	4	
	Aroclor 1242	97		
	Aroclor 1248	103		
	Aroclor 1254	90		
	Aroclor 1260	95		

注：各馏份的洗脱剂参看相应部分。

表 4 使用 Florisil 固相萃取柱对 PCBs 的净化回收率

Compound	Average % Recovery
Aroclor 1016	105
Aroclor 1221	76
Aroclor 1232	90
Aroclor 1242	94
Aroclor 1248	97
Aroclor 1254	95
Aroclor 1260	90

表 5 使用 Florisil 对有机氯农药和 PCBs 的柱色谱净化各馏份回收率

化合物		馏份 1		馏份 2		馏份 3	
		Rec.	RSD	Rec.	RSD	Rec.	RSD
α -六氯环己烷	α -BHC	-	-	111	8.3	-	-
β -六氯环己烷	β -BHC	-	-	109	7.8	-	-
γ -六氯环己烷	γ -BHC	-	-	110	8.5	-	-
δ -六氯环己烷	δ -BHC	-	-	106	9.3	-	-
氯丹	Heptachlor	98	11	-	-	-	-
	Aldrin	97	10	-	-	-	-
	Heptachlor epoxide	-	-	109	7.9	-	-
	Chlordane	-	-	105	3.5	-	-
狄氏剂	Endosulfan I	-	-	111	6.2	-	-
硫丹 I	4,4'-DDE	104	5.7	-	-	-	-

硫丹 II	Dieldrin	-	-	110	7.8	-	-
硫丹硫酸盐	4,4'-DDD	-	-	111	6.2	-	-
异狄氏剂	Endosulfan II	-	-	-	-	111	2.3
异狄氏醛	Endrin aldehyde	-	-	49	14	48	12
七氯	4,4'-DDT _b	40	2.6	17	24	63	3.2
环氧七氯	Endosulfan sulfate _b	-	-	-	-	-	-
毒杀芬	Methoxychlor	-	-	85	2.2	37	29

注：使用0.5μg的标品进行标准添加。

各馏份洗脱液参见相关部分。

表 6 使用 Florisil 对有机磷农药的柱色谱净化各馏份回收率

化合物		各馏份中的回收率			
		1	2	3	4
甲基谷硫磷	Azinphos methyl			20	80
硫丙磷	Bolstar (Sulprofos)	ND	ND	ND	ND
毒死蜱	Chlorpyrifos	>80			
蝇毒磷	Coumaphos	NR	NR	NR	
内吸磷	Demeton	100			
二嗪农	Diazinon		100		
敌敌畏	Dichlorvos	NR	NR	NR	
乐果	Dimethoate	ND	ND	ND	ND
乙拌磷	Disulfoton	25-40			
苯硫磷	EPN		>80		
灭克磷	Ethoprop	V	V	V	
杀螟硫磷	Fensulfothion	ND	ND	ND	ND
倍硫磷	Fenthion	R	R		
马拉硫磷	Malathion		5	95	
脱叶亚磷	Merphos	V	V	V	
速灭磷	Mevinphos	ND	ND	ND	ND
久效磷	Monochrotophos	ND	ND	ND	ND
二溴磷	Naled	NR	NR	NR	
对硫磷	Parathion		100		
甲基对硫磷	Parathion methyl		100		
甲拌磷	Phorate	0-62			
皮蝇磷	Ronnel	>80			
乐本松	Stirophos (Tetrachlorvinphos)	ND	ND	ND	ND
硫特普	Sulfotepp	V	V		
特普	TEPP	ND	ND	ND	ND

丙硫磷	Tokuthion (Prothiofos)	>80			
三氯磷酸酯	Trichloronate	>80			

注：各馏份洗脱液参见相关部分。

表 7 使用 Florisil 固相萃取柱对氯代烃净化回收率

化合物		馏份 2	
		平均百分回收率	百分 RSD
六氯乙烷	Hexachloroethane	95	2.0
1,3-二氯苯	1,3-Dichlorobenzene	101	2.3
1,4-二氯苯	1,4-Dichlorobenzene	100	2.3
1,2-二氯苯	1,2-Dichlorobenzene	102	1.6
氯苯	Benzyl chloride	101	1.5
1,3,5-三氯苯	1,3,5-Trichlorobenzene	98	2.2
六氯丁二烯	Hexachlorobutadiene	95	2.0
苯叉二氯	Benzal chloride	99	0.8
1,2,4-三氯苯	1,2,4-Trichlorobenzene	99	0.8
苯川三氯	Benzotrichloride	90	6.5
1,2,3-三氯苯	1,2,3-Trichlorobenzene	97	2.0
六氯环戊二烯	Hexachlorocyclopentadiene	103	3.3
1,2,4,5-四氯苯	1,2,4,5-Tetrachlorobenzene	98	2.3
1,2,3,5-四氯苯	1,2,3,5-Tetrachlorobenzene	98	2.3
1,2,3,4-四氯苯	1,2,3,4-Tetrachlorobenzene	99	1.3
2-氯萘	2-Chloronaphthalene	95	1.4
五氯苯	Pentachlorobenzene	104	1.5
六氯联苯	Hexachlorobenzene	78	1.1
α -六氯环己烷	alpha-BHC	100	0.4
β -六氯环己烷	gamma-BHC	99	0.7
γ -六氯环己烷	beta-BHC	95	1.8
δ -六氯环己烷	delta-BHC	97	2.7

表 8 使用 Florisil 对苯胺类化合物的柱色谱净化各馏份回收率

化合物		Percent Recovery by Fraction		
		1	2	3
苯胺	Aniline		41	52
2-氯代苯胺	2-Chloroaniline		71	10
3-氯代苯胺	3-Chloroaniline		78	4
4-氯代苯胺	4-Chloroaniline	7	56	13

4-溴代苯胺	4-Bromoaniline		71	10
3,4-二氯苯胺	3,4-Dichloroaniline		83	1
2,4,6-三氯苯胺	2,4,6-Trichloroaniline	70	14	
2,4,5-三氯苯胺	2,4,5-Trichloroaniline	35	53	
2-硝基苯胺	2-Nitroaniline		91	9
3-硝基苯胺	3-Nitroaniline		89	11
4-硝基苯胺	4-Nitroaniline		67	30
2,4-二硝基苯胺	2,4-Dinitroaniline			75
4-氯-2-硝基苯胺	4-Chloro-2-nitroaniline		84	
2-氯-4-硝基苯胺	2-Chloro-4-nitroaniline		71	10
2,6-二氯-4-硝基苯胺	2,6-Dichloro-4-nitroaniline		89	9
2,6-二溴-4-硝基苯胺	2,6-Dibromo-4-nitroaniline		89	9
2-溴-6-氯-4-硝基苯胺	2-Bromo-6-chloro-4-nitroaniline		88	16
2-氯-4,6-二硝基苯胺	2-Chloro-4,6-dinitroaniline			76
2-溴-4,6-二硝基苯胺	2-Bromo-4,6-dinitroaniline			100

注：各馏份洗脱液参见相关部分。