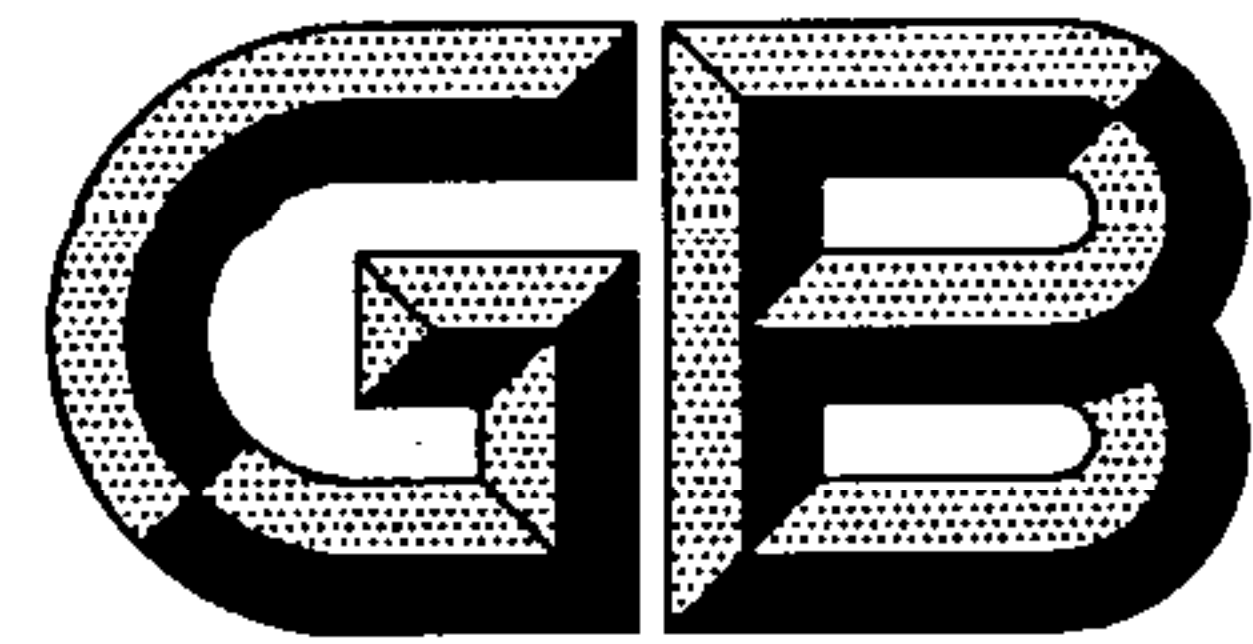


ICS 13.030.50

Z 70



# 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

2007 - 04 - 25 发布

2007 - 10 - 01 实施

---

国家环境保护总局  
国家质量监督检验检疫总局

发布

# 国家环境保护总局 公 告

2007年 第37号

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》，保护环境，保障人体健康，现批准《危险废物鉴别标准 通则》等7项标准为国家固体废物污染环境防治技术标准，并由我局与国家质量监督检验检疫总局联合发布。

标准名称、编号如下：

- 一、危险废物鉴别标准 通则 (GB 5085.7—2007)
- 二、危险废物鉴别标准 腐蚀性鉴别 (GB 5085.1—2007)
- 三、危险废物鉴别标准 急性毒性初筛 (GB 5085.2—2007)
- 四、危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别 (GB 5085.3—2007)
- 五、危险废物鉴别标准 易燃性鉴别 (GB 5085.4—2007)
- 六、危险废物鉴别标准 反应性鉴别 (GB 5085.5—2007)
- 七、危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别 (GB 5085.6—2007)

按有关法律规定，以上标准具有强制执行的效力。

以上标准自2007年10月1日起实施，由中国环境科学出版社出版。标准内容可在国家环保总局网站查询（网址：[www.sepa.gov.cn/tech/hjbz/bzwb](http://www.sepa.gov.cn/tech/hjbz/bzwb)）。

自以上标准实施之日起，下列标准废止：

- 一、危险废物鉴别标准 腐蚀性鉴别 (GB 5085.1—1996)
- 二、危险废物鉴别标准 急性毒性初筛 (GB 5085.2—1996)
- 三、危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别 (GB 5085.3—1996)

特此公告。

2007年4月25日

## 目 次

前言 .....	iv
1 范围 .....	1
2 规范性引用文件 .....	1
3 鉴别标准 .....	1
4 实验方法 .....	3
5 标准实施 .....	3
附录 A(资料性附录) 固体废物 元素的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法 .....	4
附录 B(资料性附录) 固体废物 元素的测定 电感耦合等离子体质谱法 .....	9
附录 C(资料性附录) 固体废物 金属元素的测定 石墨炉原子吸收光谱法 .....	24
附录 D(资料性附录) 固体废物 金属元素的测定 火焰原子吸收光谱法 .....	31
附录 E(资料性附录) 固体废物 砷、锑、铋、硒的测定 原子荧光法 .....	38
附录 F(资料性附录) 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 .....	41
附录 G(资料性附录) 固体废物 氰根离子和硫离子的测定 离子色谱法 .....	45
附录 H(资料性附录) 固体废物 有机氯农药的测定 气相色谱法 .....	48
附录 I(资料性附录) 固体废物 有机磷化合物的测定 气相色谱法 .....	57
附录 J(资料性附录) 固体废物 硝基芳烃和硝基胺的测定 高效液相色谱法 .....	68
附录 K(资料性附录) 固体废物 半挥发性有机化合物的测定 气相色谱/质谱法 .....	72
附录 L(资料性附录) 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 .....	90
附录 M(资料性附录) 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 .....	98
附录 N(资料性附录) 固体废物 多氯联苯的测定(PCBs) 气相色谱法 .....	107
附录 O(资料性附录) 固体废物 挥发性有机化合物的测定 气相色谱/质谱法 .....	120
附录 P(资料性附录) 固体废物 芳香族及含卤挥发物的测定 气相色谱法 .....	136
附录 Q(资料性附录) 固体废物 挥发性有机物的测定 平衡顶空法 .....	140
附录 R(资料性附录) 固体废物 含氯烃类化合物的测定 气相色谱法 .....	145
附录 S(资料性附录) 固体废物 金属元素分析的样品前处理 微波辅助酸消解法 .....	154
附录 T(资料性附录) 固体废物 六价铬分析的样品前处理 碱消解法 .....	156
附录 U(资料性附录) 固体废物 有机物分析的样品前处理 分液漏斗液-液萃取法 .....	159
附录 V(资料性附录) 固体废物 有机物分析的样品前处理 索氏提取法 .....	162
附录 W(资料性附录) 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 .....	165



## 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 7 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 36 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 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/T 298 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 质量浓度限值/(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 <sup>1</sup>	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 <sup>-</sup> 计)	5	附录 G

续表

序号	危害成分项目	浸出液中危害成分 质量浓度限值/(mg/L)	分析方法
有机农药类			
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	0.000 3	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 < 10 ng/L, 乙基汞 < 20 ng/L。			

#### 4 实验方法

4.1 采样点和采样方法按照 HJ/T 298 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、附录 V、附录 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，暂按附录中推荐的方法执行；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

(资料性附录)

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)

## A.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)、锑(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 A.1。

表 A.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	K		259.94
Ba	233.53	0.004		Mg	766.49
	455.40	0.003	Mn		279.55
Be	313.04	0.000 3		Na	285.21
	234.86	0.005	Ni		257.61
Ca	317.93	0.01		Pb	293.31
	393.37	0.002	Sr		589.59
Cd	214.44	0.003		Ti	231.60
	226.50	0.003	V		220.35
Co	238.89	0.005		Zn	407.77
	228.62	0.005	Cr		334.94
Cr	205.55	0.01		Cu	336.12
	267.72	0.01	Zn		311.07
Cu	324.75	0.01		Zn	213.86

本方法使用时可能存在的主要干扰见表 A.2。

表 A.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	Fe、Mo
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

## A.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来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。

## A.3 试剂和材料

A.3.1 试剂水，为 GB/T 6682 规定的一级水。

A.3.2 硝酸， $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42 \text{ g/ml}$ ，优级纯。

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

A.3.4 硝酸(1+1)溶液，用硝酸(A.3.2)配制。

A.3.5 氩气，钢瓶气，纯度不低于 99.9%。

### A.3.6 标准溶液

A.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 1.00 mg/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 HNO<sub>3</sub> 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。贮备溶液配制的



酸度保持在 0.1 mol/L 以上(表 A.3)。

表 A.3 单元素标准贮备液配制方法

元素	质量浓度/ (mg/ml)	配 制 方 法
Al	1.00	称取 1g 金属铝, 用 150 ml HCl(1+1)加热溶解, 煮沸, 冷却后用水定容至 1 L
Zn	1.00	称取 1g 金属锌, 用 40 ml HCl 溶解, 煮沸, 冷却后用水定容至 1 L
Ba	1.00	称取 1.516 3 g 无水 BaCl <sub>2</sub> (250 °C 烘 2 h), 用 20 ml HNO <sub>3</sub> (1+1)溶解, 用水定容至 1 L
Be	0.1	称取 0.1 g 金属铍, 用 150 ml HCl(1+1)加热溶解, 冷却后用水定容至 1 L
Ca	1.00	称取 2.497 2 g CaCO <sub>3</sub> (110 °C 干燥 1 h), 溶解于 20 ml 水中, 滴加 HCl 至完全溶解, 再加 10 ml HCl, 煮沸除去 CO <sub>2</sub> , 冷却后用水定容至 1 L
Co	1.00	称取 1 g 金属钴, 用 50 ml HNO <sub>3</sub> (1+1)加热溶解, 冷却后用水定容至 1 L
Cr	1.00	称取 1 g 金属铬, 加热溶解于 30 ml HCl(1+1)中, 冷却后用水定容至 1 L
Cu	1.00	称取 1 g 金属铜, 加热溶解于 30 ml HNO <sub>3</sub> (1+1)中, 冷却后用水定容至 1 L
Fe	1.00	称取 1 g 金属铁, 用 150 ml HCl(1+1)溶解, 冷却后用水定容至 1 L
K	1.00	称取 1.906 7 g KCl(在 400~450 °C 灼烧到无爆裂声)溶于水, 用水定容至 1 L
Mg	1.00	称取 1 g 金属镁, 加入 30 ml 水, 缓慢加入 30 ml HCl, 待完全溶解后, 煮沸, 冷却后用水定容至 1 L
Na	1.00	称取 2.542 1 g NaCl(在 400~450 °C 灼烧到无爆裂声)溶于水, 用水定容至 1 L
Ni	1.00	称取 1 g 金属镍, 用 30 ml HNO <sub>3</sub> (1+1)加热溶解, 冷却后用水定容至 1 L
Pb	1.00	称取 1 g 金属铅, 用 30 ml HNO <sub>3</sub> (1+1)加热溶解, 冷却后用水定容至 1 L
Sr	1.00	称取 1.684 8 g SrCO <sub>3</sub> 用 60 ml HCl(1+1)加热溶解, 冷却后用水定容至 1 L
Ti	1.00	称取 1 g 金属钛, 用 100 ml HCl(1+1)加热溶解, 冷却后用水定容至 1 L
V	1.00	称取 1 g 金属钒, 用 30 ml 水加热溶解, 浓缩至近干, 加入 20 ml HCl 冷却后用水定容至 1 L
Cd	1.00	称取 1 g 金属镉, 用 30 ml HNO <sub>3</sub> 溶解, 用水定容至 1 L
Mn	1.00	称取 1 g 金属锰, 用 30 ml HCl(1+1)加热溶解, 冷却后用水定容至 1 L
As	1.00	称取 1.320 3 g As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 用 20 ml 10% 的 NaOH 溶解(稍加热), 用水稀释以 HCl 中和至溶液呈弱酸性, 加入 5 ml HCl(1+1), 再用水定容至 1 L

**A.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 0.10 mg/ml; 将 Pb、As 及 Fe 稀释成 0.5 mg/ml; 将 Be 稀释成 0.01 mg/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 0.1 mol/L 以上。

**A.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 A.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 A.4 多元素混合标准溶液分组情况

I		II		III	
元素	质量浓度/ (mg/L)	元素	质量浓度/ (mg/L)	元素	质量浓度/ (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

#### A.4 仪器、装置及工作条件

##### A.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。

##### A.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 A.5。

表 A.5 工作参数范围

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

#### A.5 样品的采集、保存和预处理

A.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、锑和砷的化合物，要使用特殊容器(如用于挥发性有机物分析的容器)。

A.5.2 水样必须用硝酸酸化至 pH 小于 2。

A.5.3 非水样品应冷藏保存，并尽快分析。

A.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。

A.5.5 银的标准和样品都应贮于棕色瓶中，并放置在暗处。

#### A.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黏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。

#### A.6.1 基体元素的干扰

优化试验条件选择出最佳工作参数，无疑可减小 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 A.2 列出了待测元素在建议的分析波长下的主要干扰元素。

#### A.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  $K_i = \frac{Q' - Q}{Q_i}$  求得干扰系数。

式中： $K_i$ ——干扰系数；

$Q'$ ——干扰元素加分析元素的含量；

$Q$ ——分析元素的含量；

$Q_i$ ——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  $Q'$ ，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。

### A.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。

### A.8 结果计算

A.8.1 扣除空白值后的元素测定值即为样品中该元素的质量浓度。

A.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。

A.8.3 测定结果最多保留三位有效数字，单位以 mg/L 计。

### A.9 注意事项

A.9.1 仪器要预热 1 h，以防波长漂移。

A.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。

A.9.3 若所测定样品中某些元素含量过高，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。

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

A.9.5 含量太低的元素，可浓缩后测定。

A.9.6 成批量测定样品时，每 10 个样品为一组，加测一个待测元素得质控样品，用以检查仪器的漂移程度。当质控样品测定值超出允许范围时，须用标准溶液对仪器重新调整，然后再继续测定。

A.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

(资料性附录)

## 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)

## B.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)、锑(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。

本方法中常见的分子离子干扰见表 B.1。

表 B.1 ICP-MS 常见的分子离子干扰

分子离子	相对分子质量	被干扰元素 <sup>a</sup>	分子离子	相对分子质量	被干扰元素 <sup>a</sup>
背景形成的分子离子			$^{40}\text{Ar}^{36}\text{Ar}^+$	76	Se
$\text{NH}^+$	15		$^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+$	78	Se
$\text{OH}^+$	17		$^{40}\text{Ar}^+$	80	Se
$\text{OH}_2^+$	18		基体形成的分子离子		
$\text{C}_2^+$	24		溴化物		
$\text{CN}^+$	26		$^{81}\text{BrH}^+$	82	Se
$\text{CO}^+$	28		$^{79}\text{BrO}^+$	95	Mo
$\text{N}_2^+$	28		$^{81}\text{BrO}^+$	97	Mo
$\text{N}_2\text{H}^+$	29		$^{81}\text{BrOH}^+$	98	Mo
$\text{NO}^+$	30		$^{40}\text{Ar}^{81}\text{Br}^+$	121	Sb
$\text{NOH}^+$	31		氯化物		
$\text{O}_2^+$	32		ClO	51	V
$\text{O}_2\text{H}^+$	33		ClOH	52	Cr
$^{36}\text{ArH}^+$	37		ClO	53	Cr
$^{38}\text{ArH}^+$	39		ClOH	54	Cr
$^{40}\text{ArH}^+$	41		$\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$	75	As
$\text{CO}_2^+$	44		$\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$	77	Se
$\text{CO}_2\text{H}^+$	45	Se	硫酸盐		
$\text{ArC}^+, \text{ArO}^+$	52	Cr	$^{32}\text{SO}^+$	48	
$\text{ArN}^+$	54	Cr	$^{32}\text{SOH}^+$	49	
$\text{ArNH}^+$	55	Mn	$^{34}\text{SO}^+$	50	V, Cr
$\text{ArO}^+$	56		$^{34}\text{SOH}^+$	51	V
$\text{ArOH}^+$	57		$\text{SO}_2^+, \text{S}_2^+$	64	Zn



续表

分子离子	相对分子质量	被干扰元素 <sup>a</sup>	分子离子	相对分子质量	被干扰元素 <sup>a</sup>
硫酸盐			碱、碱土金属复合离子		
Ar <sup>32</sup> S <sup>+</sup>	72		ArNa <sup>+</sup>	63	Cu
Ar <sup>34</sup> S <sup>+</sup>	74		ArK <sup>+</sup>	79	
磷酸盐			ArCa <sup>+</sup>	80	
PO <sup>+</sup>	47		基体氧化物 <sup>b</sup>		
POH <sup>+</sup>	48		TiO	62~66	Ni, Cu, Zn
PO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	63	Cu	ZrO	106~112	Ag, Cd
ArP <sup>+</sup>	71		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；  
b. 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。

本方法对各种元素的检出限见表 B.2。

表 B.2 各元素的检出限

相对分子质量元素	扫描模式		选择性离子监控模式	
	总可回收测定		总可回收测定直接分析	
	水样/ (μg/L)	固体/ (mg/kg)	水样/ (μg/L)	水样/ (μg/L)
<sup>27</sup> Al	1.0	0.4	1.7	0.04
<sup>123</sup> Sb	0.4	0.2	0.04	0.02
<sup>75</sup> As	1.4	0.6	0.4	0.1
<sup>137</sup> Ba	0.8	0.4	0.04	0.04
<sup>9</sup> Be	0.3	0.1	0.02	0.03
<sup>111</sup> Cd	0.5	0.2	0.03	0.03
<sup>52</sup> Cr	0.9	0.4	0.08	0.08
<sup>59</sup> Co	0.09	0.04	0.004	0.003
<sup>63</sup> Cu	0.5	0.2	0.02	0.01
<sup>206,207,208</sup> Pb	0.6	0.3	0.05	0.02
<sup>55</sup> Mn	0.1	0.05	0.02	0.04
<sup>202</sup> Hg	n.a	n.a	n.a	0.2
<sup>98</sup> Mo	0.3	0.1	0.01	0.01
<sup>60</sup> Ni	0.5	0.2	0.06	0.03
<sup>82</sup> Se	7.9	3.2	2.1	0.5
<sup>107</sup> Ag	0.1	0.05	0.005	0.005
<sup>205</sup> Tl	0.3	0.1	0.02	0.01
<sup>232</sup> Th	0.1	0.05	0.02	0.01
<sup>238</sup> U	0.1	0.05	0.01	0.01
<sup>51</sup> V	2.5	1.0	0.9	0.05
<sup>66</sup> Zn	1.8	0.7	0.1	0.2

注：n.a 表示不适用，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 B.3。

表 B.3 估算仪器检出限

元 素	建议分析相对原子质量	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

## B.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 1 u。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。

## B.3 试剂和材料

B.3.1 试剂水，为 GB/T 6682 规定的一级水。

B.3.2 硝酸， $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42 \text{ g/ml}$ ，优级纯。



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

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

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

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

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

B.3.8 浓氨水,  $\rho(\text{NH}_4\text{OH}) = 0.90 \text{ g/ml}$ , 优级纯。

B.3.9 酒石酸, 优级纯。

B.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 °C 干燥 2 h。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, 须更换储备标准。

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)称量前须要先清洗。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。

B.3.10.1 铝标准溶液, 1 ml = 1 000  $\mu\text{g}$  Al: 将金属铝在热盐酸(1+1)中浸泡至准确的 0.100  $\mu\text{g}$ , 溶于 10 ml 浓盐酸和 2 ml 浓硝酸混合溶液中, 加热至充分反应。持续加热至体积为 4 ml。冷却, 加 4 ml 试剂水, 加热至体积减为 2 ml。冷却, 用试剂水稀释至 100 ml。

B.3.10.2 锑标准溶液, 1 ml = 1 000  $\mu\text{g}$  Sb: 准确称取 0.100 g 锑粉末, 溶于 2 ml 硝酸(1+1)和 0.5 ml 浓盐酸混合溶液中, 加热至充分反应, 冷却, 加 20 ml 试剂水和 0.15 g 酒石酸, 加热至白色沉淀溶解, 冷却, 用试剂水稀释至 100 ml。

B.3.10.3 砷标准溶液, 1 ml = 1 000  $\mu\text{g}$  As: 准确称取 0.132 0 g  $\text{As}_2\text{O}_3$ , 溶于 50 ml 试剂水和 1 ml 浓氨水混合溶液中。缓慢加热至溶解, 冷却, 用 2 ml 硝酸酸化, 试剂水稀释至 100 ml。

B.3.10.4 钡标准溶液, 1 ml = 1 000  $\mu\text{g}$  Ba: 准确称取 0.143 7 g  $\text{BaCO}_3$ , 溶于 10 ml 试剂水和 2 ml 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 100 ml。

B.3.10.5 铍标准溶液, 1 ml = 1 000  $\mu\text{g}$  Be: 准确称取 1.965 g  $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (不要烘干), 溶于 50 ml 试剂水中。加入 1 ml 浓硝酸, 试剂水稀释至 100 ml。

B.3.10.6 镉标准溶液, 1 ml = 1 000  $\mu\text{g}$  Cd: 将金属镉在硝酸(1+9)中浸泡至准确的 0.100 g, 溶于 5 ml 硝酸(1+1)中, 加热至反应完全。冷却, 试剂水稀释至 100 ml。

B.3.10.7 铬标准溶液, 1 ml = 1 000  $\mu\text{g}$  Cr: 准确称取 0.192 3 g  $\text{CrO}_3$ , 溶于 10 ml 试剂水和 1 ml 浓硝酸混合溶液中。试剂水稀释至 100 ml。

B.3.10.8 钴标准溶液, 1 ml = 1 000  $\mu\text{g}$  Co: 将金属钴在硝酸(1+9)中浸泡至准确的 0.100 g, 溶于 5 ml 硝酸(1+1)中, 加热至反应完全。冷却, 试剂水稀释至 100 ml。

B.3.10.9 铜标准溶液, 1 ml = 1 000  $\mu\text{g}$  Cu: 将金属铜在硝酸(1+9)中浸泡至准确的 0.100 g, 溶于 5 ml 硝酸(1+1)中, 加热至反应完全。冷却, 试剂水稀释至 100 ml。

B.3.10.10 铅标准溶液, 1 ml = 1 000  $\mu\text{g}$  Pb: 将 0.159 9 g  $\text{PbNO}_3$ 溶于 5 ml 硝酸(1+1)中, 试剂水稀释至 100 ml。

B.3.10.11 锰标准溶液, 1 ml = 1 000  $\mu\text{g}$  Mn: 将锰薄片在硝酸(1+9)中浸泡至准确的 0.100 g, 溶于 5 ml 硝酸(1+1)中, 加热至反应完全。冷却, 试剂水稀释至 100 ml。

B.3.10.12 汞标准溶液, 1 ml = 1 000  $\mu\text{g}$  Hg: 不要烘干(警告: 剧毒元素)。将 0.135 4 g  $\text{HgCl}_2$ 溶于试剂水中, 加入 5.0 ml 浓硝酸, 试剂水稀释至 100 ml。

B.3.10.13 钼标准溶液, 1 ml = 1 000  $\mu\text{g}$  Mo: 准确称取 0.150 0 g  $\text{MoO}_3$ , 溶于 10 ml 试剂水和 1 ml 浓氨水的混合溶液中, 加热至反应完全。冷却, 试剂水稀释至 100 ml。

B.3.10.14 镍标准溶液, 1 ml = 1 000  $\mu\text{g}$  Ni: 准确称取 0.100 0 g 镍粉, 溶于 5 ml 浓硝酸中, 加热至



反应完全。冷却，试剂水稀释至 100 ml。

B.3.10.15 硒标准溶液，1 ml = 1 000  $\mu\text{g}$  Se：准确称取 0.140 5 g  $\text{SeO}_2$ ，溶于 20 ml 试剂水中，稀释至 100 ml。

B.3.10.16 银标准溶液，1 ml = 1 000  $\mu\text{g}$  Ag：准确称取 0.100 0 g Ag，溶于 5 ml 硝酸(1+1)中，加热至反应完全。冷却，试剂水稀释至 100 ml。保存在黑色不透光容器中。

B.3.10.17 铊标准溶液，1 ml 含 1 000  $\mu\text{g}$  Tl：准确称取 0.130 3 g  $\text{TlNO}_3$ ，溶于 10 ml 试剂水和 1 ml 浓硝酸的混合溶液中，试剂水稀释至 100 ml。

B.3.10.18 钍标准溶液，1 ml = 1 000  $\mu\text{g}$  Th：准确称取 0.238 0 g  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (不要烘干)，溶于 20 ml 试剂水中，试剂级水稀释至 100 ml。

B.3.10.19 铀标准溶液，1 ml 含 1 000  $\mu\text{g}$  U：准确称取 0.211 0 g  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (不要烘干)，溶于 20 ml 试剂水中，稀释至 100 ml。

B.3.10.20 钒标准溶液，1 ml = 1 000  $\mu\text{g}$  V：将钒金属在硝酸(1+9)中浸泡至准确的 0.100 g，溶于 5 ml 硝酸(1+1)中，加热至反应完全。冷却，试剂水稀释至 100 ml。

B.3.10.21 锌标准溶液，1 ml = 1 000  $\mu\text{g}$  Zn：将锌金属在硝酸(1+9)中浸泡至准确的 0.100 g，溶于 5 ml 硝酸(1+1)中，加热至反应完全。冷却，试剂水稀释至 100 ml。

B.3.10.22 金标准溶液，1 ml = 1 000  $\mu\text{g}$  Au：将 0.100 g 高纯金粒(99.999 9%)溶于 10 ml 热硝酸中，逐滴加入 5 ml 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 100 ml。

B.3.10.23 铋标准溶液，1 ml = 1 000  $\mu\text{g}$  Bi：准确称取 0.111 5 g  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ，溶于 5 ml 浓硝酸中。加热至反应完全。冷却，试剂水稀释至 100 ml。

B.3.10.24 钇标准溶液，1 ml = 1 000  $\mu\text{g}$  Y：准确称取 0.127 0 g  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ，溶于 5 ml 硝酸(1+1)中，加热至反应完全。冷却，试剂水稀释至 100 ml。

B.3.10.25 铟标准溶液，1 ml = 1 000  $\mu\text{g}$  In：将金属铟在硝酸(1+9)中浸泡至准确的 0.100 g，溶于 10 ml 硝酸(1+1)中，加热至反应完全。冷却，试剂水稀释至 100 ml。

B.3.10.26 钪标准溶液，1 ml 含 1 000  $\mu\text{g}$  Sc：准确称取 0.153 4 g  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ，溶于 5 ml 硝酸(1+1)中，加热至反应完全。冷却，试剂水稀释至 100 ml。

B.3.10.27 镁标准溶液，1 ml 含 1 000  $\mu\text{g}$  Mg：准确称取 0.165 8 g  $\text{MgO}$ ，溶于 10 ml 硝酸(1+1)中，加热至反应完全。冷却，试剂水稀释至 100 ml。

B.3.10.28 铽标准溶液，1 ml = 1 000  $\mu\text{g}$  Tb：准确称取 0.117 6 g  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ ，溶于 5 ml 浓硝酸中，加热至反应完全。冷却，试剂水稀释至 100 ml。

B.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 B.4 中的分组。

表 B.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(1 ml = 10  $\mu\text{g}$ )可以通过直接分取 1 ml 列表中的单元素标准储备溶液，用含 1%(体积分数)硝酸的试剂水稀释至 100 ml 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 0.05 ml 和 5.0 ml，用试剂水稀释至 100 ml(1 ml 含 0.5  $\mu\text{g}$  Hg 和 50  $\mu\text{g}$  Se)。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。

B.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%(体积分数)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，建议质量浓度范围为 10 ~



200  $\mu\text{g/L}$ ,但汞的质量浓度要限制在 5  $\mu\text{g/L}$  以内。须要指出, 硒的质量浓度一般要比其他元素的浓度高 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。

**B.3.13** 内标储备溶液, 1 ml = 100  $\mu\text{g}$ 。取 10 ml Sc、Y、In、Tb 和 Bi 标准储备溶液, 试剂水稀释至 100 ml, 储存在 FEP 瓶中。直接将该质量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% (体积分数) 硝酸稀释至适当质量浓度。

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质量浓度达 100  $\mu\text{g/L}$ 。

**B.3.14** 空白。本方法需要 3 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。

**B.3.14.1** 校准空白。1% (体积分数) 硝酸介质的试剂水。采用直接加入法时, 加内标。

**B.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。

**B.3.14.3** 清洗空白。含 2% (体积分数) 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, 使清洗空白中金质量浓度为 100  $\mu\text{g/L}$ 。

**B.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% (体积分数) 硝酸稀释而成, 调谐溶液中每种元素质量浓度均为 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)。

**B.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% (体积分数) 硝酸稀释至质量浓度  $\leq 100 \mu\text{g/L}$  配制而成。由于 Se 的灵敏度较低, 稀释至质量浓度  $\leq 500 \mu\text{g/L}$ , 但任何情况下, 汞的质量浓度都要  $\leq 5 \mu\text{g/L}$ 。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。

**B.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)的质量浓度一般都在 40 ~ 100  $\mu\text{g/L}$ 。Se 的质量浓度范围为 200 ~ 500  $\mu\text{g/L}$ , 而汞的质量浓度要限制在 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。

## B.4 仪器、装置及工作条件

### B.4.1 电感耦合等离子体质谱仪

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

**B.4.1.2** 射频发生器, 符合 FCC 规范。

**B.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。

**B.4.1.4** 变速蠕动泵, 将溶液传输到雾化器。

**B.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)。

**B.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。



B.4.2 分析天平。精确至 0.1 mg，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。

B.4.3 温控式电热板。温度能够保持在 95℃。

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

B.4.5 (可选)离心机。有保护套，电子计时和制动闸。

B.4.6 重力对流干燥烘箱。带有温控系统，能够维持在 180℃±5℃。

B.4.7 (可选)排气式移液器。能转移 0.1~2 500 μl 体积范围的溶液，且配有高质量的一次性移液头。

B.4.8 研钵和杵。陶瓷或其他非金属材料。

B.4.9 聚丙烯筛，5 目(4 mm)。

B.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%(体积分数)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。

B.4.10.1 玻璃器皿。容量瓶，量筒，漏斗和离心管(玻璃或塑料)。

B.4.10.2 多种校准过的移液管。

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

B.4.10.4 吉芬烧杯，250 ml，带 75 mm 的表面皿。

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

B.4.10.6 蒸发皿或高型坩埚，陶瓷材料，容积 100 ml。

B.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 125~250 ml。

B.4.10.8 FEP 洗瓶，螺旋封口，容积 125 ml。

B.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。

## B.5 样品的采集、保存和预处理

B.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质量浓度低于 0.1 mg/L 的银测定，对于银的质量浓度高的水样分析，应取小体积进行稀释混匀，直至分析溶液中银的质量浓度小于 0.1 mg/L。银的质量比大于 50 mg/kg 的固体样品也要采用类似方法处理。

B.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，样品处理后要尽快分析。

B.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。

## B.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。

### B.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(表 B.5)，只有<sup>98</sup>Mo(Ru)和<sup>82</sup>Se(Kr)受同量异位素干扰。如果选则其他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 B.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	同位素	被分析元素
<u>107</u> , 109	Ag	<u>60</u> , 62	Ni
<u>27</u>	Al	<u>206</u> , <u>207</u> , <u>208</u>	Pb
<u>75</u>	As	105	Pd
135, <u>137</u>	Ba	99	Ru
<u>9</u>	Be	121, <u>123</u>	Sb
106, 108, <u>111</u> , 114	Cd	77, <u>82</u>	Se
<u>59</u>	Co	118	Sn
<u>52</u> , 53	Cr	<u>232</u>	Th
<u>63</u> , 65	Cu	203, <u>205</u>	Tl
83	Kr	<u>238</u>	U
<u>55</u>	Mn	<u>51</u>	V
95, 97, <u>98</u>	Mo	<u>66</u> , 67, 68	Zn

注:推荐选用的分析同位素用下划线标出。

#### B.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。

#### B.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 B.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<sup>82</sup>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。

#### B.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(黏性效应)、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%(质量比)。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。

#### B.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需的清洗时间，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 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质量浓度是否偏高。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 min 内就能有效地清除 5  $\mu\text{g/L}$  汞的记忆效应。质量浓度越高需要的清洗时间越长。

## B.7 分析步骤

### B.7.1 校准和标准化

**B.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。

**B.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。

**B.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 0.5 h，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 0.75 u 的峰宽。如果漂移超过 0.1 u 就要进行质量校正。

**B.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。

**B.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 B.6，至少选择 3 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 5 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。内标质量浓度必须足够高，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  $\mu\text{g/L}$  质量浓度范围的内标。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 B.6 内标及其应用限制

内 标	相对原子质量	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  $\text{YO}^+$  (相对原子质量 105) 和  $\text{YOH}^+$  (相对原子质量 106)。这种情况下，在 Cd 的干扰校正方程中要予以考虑。



**B.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 B.7.1.5 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质量浓度水平的标准进行校准。数据采集至少需要 3 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。

**B.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 s 的溶液提升时间以保证建立平衡。

### **B.7.2 固体样品处理——总可回收分析物**

**B.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 (> 20 g) 至称过皮重的盘中，称重并记录湿重 ( $m_{\text{湿}}$ )。如果样品含水率低于 35%，20 g 称样量即可，含水率高于 35% 时，需要 50 ~ 100 g 称样量。于 60 °C 烘干样品至恒重，记录干重 ( $m_{\text{干}}$ )，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他易挥发金属化合物的挥发损失，便于过筛和研磨)。

**B.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 ( $1.0 \pm 0.01$ ) g，转移到 250 ml Phillips 烧杯中进行酸提取处理。

**B.7.2.3 在烧杯中加入 4 ml HNO<sub>3</sub>(1+1) 和 10 ml HCl(1+4)。**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 50 ml 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 °C 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 °C)。也可以用能保持 95 °C 的电热套 (配有 250 ml 收缩型容量消解管) 来代替电热板和烧杯。

**B.7.2.4 缓慢加热回流样品 30 min。**可能会产生微沸现象，但一定要避免剧烈沸腾，以防 HCl - H<sub>2</sub>O 恒沸物损失。会有部分溶液蒸发 (3 ~ 4 ml)。

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

**B.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。

**B.7.2.7 分析前调整氯化物的质量浓度，**吸取 20 ml 处理好的溶液至 50 ml 容量瓶中，稀释至刻度，混匀。如果溶液中可溶性固体含量大于 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：测出样品中的固体质量分数，用于在干质量基础上计算和报出数据。

### **B.7.3 样品分析**

**B.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，确定其中的高质量浓度的元素。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，同时鉴别质量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。

**B.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。

**B.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 3 次重复积分。取 3 次积分的平均值作为报出数据。

**B.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 B.5 列举的相对原子质量必须和数据采集所用相对原子质量同时监控，这些数据可用来进行干扰校正。

**B.7.3.5 样品分析时，**实验室必须遵守质量控制措施。只有在分析混浊度小于 1 NTU 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。

**B.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 1 min。数据采集前应有 30 s 的样品提升时间。

**B.7.3.7 样品质量浓度高于设定的线性动态范围时，**应将样品稀释至质量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质量浓度元素损坏检测



器。然后再将样品稀释后测定其他元素。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。

## B.8 结果计算

B.8.1 数据计算时建议采用的元素方程列于表 B.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  $\text{mg/kg}$ 。元素质量浓度低于方法检出限(MDL)的不予报出。

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

注：C——特定质量上减去校准空白后的计数。

- (1) 用 $^{77}\text{Se}$ 进行氯化物干扰校正。 $\text{ArCl } 75/77$ 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 $^{82}\text{Se}$ ，而不可能是 $\text{BrH}^+$ 。
- (2)  $\text{MoO}$ 的干扰校正。同量异位素质量 106 只能是 Cd 而不可能是 $\text{ZrO}^+$ 。如样品中含有 Pd，还需要增加对 Pd 的干扰校正。
- (3) 0.4% (体积分数) HCl 介质中， $\text{ClOH}$ 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 $^{52}\text{Cr}$ ，而不可能是 $\text{ArC}^+$ 。
- (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 $^{82}\text{Kr}$ 的干扰来校正 Se。
- (7) 通过 $^{53}\text{Cr}$ 校正氯化物干扰。 $\text{ClO } 51/53$ 的比值可通过试剂空白测得。同量异位素 52 只能是来自 $^{52}\text{Cr}$ 而不可能是 $\text{ArC}^+$ 。
- (8) 锡的同量异位素干扰校正。



B.8.2 报出的元素质量浓度数据值低于 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。

B.8.3 采用总可回收分析物测定步骤的水溶液样品的溶液质量浓度要乘以稀释倍数 1.25。样品如果另外稀释或采用酸溶方法处理, 计算样品质量浓度时要乘以相应的稀释倍数。

B.8.4 关于固体样品中总可回收分析物的测定, 按照 B.8.2 的规定对溶液中的分析物质量浓度进行修约。分析溶液质量浓度乘以 0.005 计算 100 ml 提取液中的分析物质量浓度(如果样品另外稀释, 计算提取液中样品质量浓度时要乘以相应的稀释倍数)。报出换算为干样品质量比( $\omega$ ), 保留三位有效数字, 除非另有规定。换算公式如下:

$$\omega = \frac{\rho V}{m}$$

式中:  $\omega$ ——干样品质量比, mg/kg;

$\rho$ ——提取液中待测物质量浓度, mg/L;

$V$ ——提取液体积, L;

$m$ ——被提取样品的质量, 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。

B.8.5 固体样品中的固体质量分数用以下公式计算:

$$\omega_s = \frac{m_{\text{干}}}{m_{\text{湿}}} \times 100$$

式中:  $\omega_s$ ——固体质量分数, %;

$m_{\text{干}}$ ——60 °C 烘干的样品质量, g;

$m_{\text{湿}}$ ——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 °C 烘干后测定固体质量分数, 另取一份样品(> 20 g)按 B.7.2 的步骤重新操作, 在 103~105 °C 烘干至恒重。

B.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。

B.8.7 如果一种待测元素选择了不止一个同位素, 不同同位素计算的质量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。衡量元素质量浓度时, 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。

B.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。

## B.9 质量保证和控制

### B.9.1 基本要求

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。

### B.9.2 能力初始证明

B.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)。

B.9.2.2 线性校准范围: 线性校准范围主要受检测器限制。通过测定三种不同质量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, 其中一份标准的质量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质量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%。待测物质量浓度超过上限的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。

**B.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3次测定平均值必须在其标准值的 $\pm 10\%$ 范围内。如果用来确定可接受的仪器运行状态,质量浓度为 $100 \mu\text{g/L}$ 的QCS的测定误差要小于 $\pm 10\%$ 或在表B.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 B.8 QC 监控样的允许限<sup>1</sup>

元素	QC 监控样质量浓度/ $(\mu\text{g/L})$	平均回收率/%	标准偏差 <sup>2</sup> ( $S_r$ )	允许限 <sup>3</sup> / $(\mu\text{g/L})$
Ag	100	101.1	3.29	91 ~ 111 <sup>5</sup>
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 <sup>4</sup>
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 $\pm 3S_r$ 计算;  
 4. 允许限中值为100%回收率;  
 5. 48和64  $\mu\text{g/L}$ 综合统计的估算值。

**B.9.2.4 方法检出限(MDL):**采用强化试剂空白(质量浓度为估计检出限的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质量浓度值。计算公式如下:

$$\text{MDL} = tS$$



式中： $t$ ——99%置信水平时 *Stduents* 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 7 份溶液并分别计算检出限，以 3 次检出限的平均值作为检出限更合理。如果 7 份溶液测定结果的相对标准偏差小于 10%，说明用来测定方法检出限的溶液质量浓度偏高，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。

### B.9.3 实验室性能评价

**B.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质量浓度的 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。

**B.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：

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

式中： $R$ ——百分回收率，%；

LFB——实验室强化空白的质量浓度；

LRB——实验室试剂空白的质量浓度；

$B$ ——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。

**B.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 质量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。

**B.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质量浓度应在  $\pm 10\%$  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  $\pm 15\%$  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。

### B.9.4 样品回收率和数据质量评价

**B.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他的具体规定，否则必须进行以下(B.9.4.2 部分)实验室强化基体(LFM)步骤。

**B.9.4.2 实验室必须在常规样品分析时对至少 10% 的样品加入已知质量浓度的分析物。**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，加入的分析物质量浓度必须等同于实验室强化空白加入的质量浓度。对固体样品，加入量相当于固体中 100 mg/kg (分析溶液中为 200 μg/L)，但银要控制在 50 mg/kg 之内。如果放置时间长，所有样品都应强化。

**B.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质量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质量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：

$$R = \frac{\rho_s - \rho}{B} \times 100$$

式中： $R$ ——百分回收率，%；

$\rho_s$ ——强化样品质量浓度；

$\rho$ ——样品背景质量浓度；

$B$ ——样品强化时加入的分析元素相当浓度。

**B.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(B.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。

**B.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质量浓度增加。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。

## B.10 注意事项

**B.10.1** 分析中所用的玻璃器皿均需用 HNO<sub>3</sub>(1+1) 溶液浸泡 24 h，或热 HNO<sub>3</sub> 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。

**B.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。

**B.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  
(资料性附录)

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

## C.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 C.1, 灵敏度值可参考仪器操作手册。

表 C.1 各元素的检出限和定量测定范围

元 素	检出限/ ( $\mu\text{g/L}$ )	最佳质量浓度范围	
		波长/nm	质量浓度范围/( $\mu\text{g/L}$ )
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  $\mu\text{l}$  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。

## C.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。在一定质量浓度范围内，其吸收强度与试液中待测物的质量浓度成正比。

### C.3 试剂和材料

C.3.1 试剂水，为 GB/T 6682 规定的一级水。

C.3.2 硝酸， $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42 \text{ g/ml}$ ，优级纯。

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

C.3.4 空气，可由空气压缩机或者压缩空气钢瓶提供。

C.3.5 氩气，高纯。

C.3.6 金属标准储备液，1 000 mg/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 C.2。

表 C.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 0.787 4 g 无水硝酸银溶解于含 5 ml 浓 $\text{HNO}_3$ 的试剂水中，定容至 1 L
As	称取 1.32 0 g 三氧化二砷溶解于 100 ml 含有 4 g NaOH 的试剂水中，用 20 ml 浓 $\text{HNO}_3$ 酸化后，定容至 1 L
Ba	称取 1.778 7 g 氯化钡( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )溶解于试剂水中，定容至 1 L
Be	称取 11.658 6 g 硫酸铍溶解于含 2 ml 浓 $\text{HNO}_3$ 的试剂水中，定容至 1 L
Ca	称取 2.500 g 碳酸钙(于 180 °C 干燥 1 h 后使用)溶解于含 2 ml 稀盐酸的试剂水中，定容至 1 L
Cd	称取 1.000 g 金属镉溶解于 20 ml 1:1 的 $\text{HNO}_3$ 中，用试剂水定容至 1 L
Co	称取 1.000 g 金属钴溶解于 20 ml 1:1 $\text{HNO}_3$ 溶液中，用试剂水定容至 1 L。也可用钴(II)的氯化物或硝酸盐(不含结晶水)配制
Cr	称取 1.923 g 三氧化铬( $\text{CrO}_3$ )溶解于用重蒸馏的 $\text{HNO}_3$ 酸化的试剂水中，定容至 1 L
Cu	称取 1.000 g 电解铜溶解于 5 ml 重蒸馏的 $\text{HNO}_3$ 中，用试剂水定容至 1 L
Fe	称取 1.000 g 金属铁溶解于 10 ml 重蒸馏的 $\text{HNO}_3$ (为防止钝化应加少量水)中，用试剂水定容至 1 L
Mn	称取 1.000 g 金属锰溶解于 10 ml 重蒸馏的 $\text{HNO}_3$ 中，用试剂水定容至 1 L
Mo	称取 1.840 g 钼酸铵( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )溶解于试剂水中，定容至 1 L
Ni	称取 4.953 g 硝酸镍 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于试剂水中，定容至 1 L
Pb	称取 1.599 g 硝酸铅溶解于试剂水中，加入 10 ml 重蒸馏的 $\text{HNO}_3$ 酸化，用试剂水定容至 1 L
Sb	称取 2.742 6 g 酒石酸锑钾 $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 溶解于试剂水中，定容至 1 L
Se	称取 0.345 3 g 亚硒酸( $\text{H}_2\text{SeO}_3$ 实际含量 94.6%)溶解于试剂水中，定容至 200 ml
Tl	称取 1.303 g 硝酸铊溶解于试剂水中，加入 10 ml 浓 $\text{HNO}_3$ 酸化，用试剂水定容至 1 L
V	称取 1.785 4 g 五氧化二钒溶解于 10 ml 浓 $\text{HNO}_3$ 中，用试剂水定容至 1 L
Zn	称取 1.000 g 金属锌溶解于 10 ml 浓 $\text{HNO}_3$ 中，用试剂水定容至 1 L

C.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质量浓度应与处理后试样中的相同[0.5% (体积分数)  $\text{HNO}_3$ ]。

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 C.3。



表 C.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
As	校准溶液中应含 1 ml 浓 HNO <sub>3</sub> 、2 ml 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 和 2 ml 5% 的 Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /100 ml 溶液 <sup>1</sup>
Cd	校准溶液中应含 2 ml 40% (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /100 ml 溶液 <sup>2</sup>
Cr	校准溶液中应含 0.5% (体积分数) HNO <sub>3</sub> 、1 ml 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 和 1 ml Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /100 ml 溶液 <sup>3</sup>
Mo	试样和校准溶液中均应含 2 ml Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /100 ml 溶液 <sup>4</sup>
Sb	校准溶液中应含 0.2% (体积分数) HNO <sub>3</sub> 和 1% ~ 2% (体积分数) HCl
Se	校准溶液中应含 1 ml 浓 HNO <sub>3</sub> 、2 ml 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 和 2 ml 5% 的 Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /100 ml 溶液 <sup>1</sup>
注：1. Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 溶液(5%)：称取 24.780 g Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 溶解于试剂水中，定容至 100 ml； 2. (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (40%)：称取 40 g (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 溶解于试剂水中，定容至 100 ml； 3. Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ：称取 11.8 g Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 溶解于试剂水中，定容至 100 ml； 4. Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 溶液：称取 139 g Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O 溶解于 150 ml 水中(加热溶解)，冷却并定容至 200 ml。	

## C.4 仪器、装置及工作条件

## C.4.1 仪器及装置

C.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。

C.4.1.2 单元素空心阴极灯。

C.4.1.3 各种量程微量移液器。

C.4.1.4 玻璃仪器：容量瓶、样品瓶、烧杯等。

## C.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：

C.4.2.1 进样量为 20 μl。

C.4.2.2 各元素测定时使用的工作波长见表 C.1。

C.4.2.3 各元素测定时的干燥时间为 30 s，温度为 125 ℃。

C.4.2.4 各元素测定时的灰化时间和温度见表 C.4。

C.4.2.5 各元素测定时的原子化时间和温度见表 C.4。

表 C.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/℃	时间/s	温度/℃
Ag	30	400	10	2 700
Ba	30	1 200	10	2 800
Be	30	1 000	10	2 800
Cd	30	500	10	1 900
Co	30	900	10	2 700
Cr	30	1 000	10	2 700
Cu	30	900	10	2 700
Fe	30	1 000	10	2 700
Mn	30	1 000	10	2 700

续表

元 素	灰化阶段		原子化阶段	
	时间/s	温度/℃	时间/s	温度/℃
Mo	30	1 400	10	2 800
Ni	30	800	10	2 700
Pb	30	500	10	2 700
Sb	30	800	10	2 700
Tl	30	400	10	2 400
V	30	1 400	10	2 800
Zn	30	400		2 500

C.4.2.6 测定时使用的净化气为氩气。

### C.5 样品的采集、保存和预处理

C.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)。

C.5.2 水样必须用硝酸酸化至  $\text{pH} < 2$ 。

C.5.3 非水样品应冷藏保存，并尽快分析。

C.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。

C.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  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$  下贮存，最长的保存时间为 24 h。

C.5.6 银的标准和样品都应贮于棕色瓶中，并放置在暗处。

### C.6 干扰的消除

C.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(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(C.9.8)。

C.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。

C.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。

C.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。

C.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。

C.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他酸，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。

**C.6.7** 石墨炉的化学环境会导致碳化物的生成，钼就是一个例证。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 s 或更长的原子化时间。用热解涂层石墨管能大大地减少碳化物的形成，并提高灵敏度。在表 C.1 中，用符号(p)标示出了易形成碳化物的元素。

**C.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 C.5。

表 C.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	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 标准溶液应贮于棕色瓶中；</li> <li>2. 应避免使用盐酸；</li> <li>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</li> </ol>
As	<ol style="list-style-type: none"> <li>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；</li> <li>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；</li> <li>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；</li> <li>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</li> </ol>
Ba	<ol style="list-style-type: none"> <li>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；</li> <li>2. 被测物在石墨炉光路中长时间的滞留和高的质量浓度，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；</li> <li>3. 不得使用卤酸</li> </ol>
Be	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质量浓度导致严重的物理和化学干扰
Cd	<ol style="list-style-type: none"> <li>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；</li> <li>2. 应使用“无镉型”移液头</li> </ol>
Co	应使用标准加入法消除过量氯化物干扰
Cr	低质量浓度的钙和(或)磷酸盐可能引起干扰。当质量浓度高于 200 mg/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	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 钼易形成碳化物，应使用热解涂层石墨管；</li> <li>2. 钼易产生记忆效应，在分析高质量浓度的样品或标准后，应消除石墨管的记忆效应</li> </ol>
Ni	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	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 $\mu$ l 磷酸于 1ml 样品中，混合均匀
Se	<ol style="list-style-type: none"> <li>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；</li> <li>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；</li> <li>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；</li> <li>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；</li> <li>5. 氯化物 (&gt; 800 mg/L) 和硫酸盐 (&gt; 200 mg/L) 将干扰 Se 的分析，应加入硝酸镍(Ni 的质量分数 1%) 以减少干扰</li> </ol>



续表

元素	消除干扰的特殊要求
Sb	当高质量浓度 Pb 存在时, 在 217.6 nm 共振线处产生光谱干扰, 应使用 231.1 nm 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	在分析前后, 应清洗石墨管, 以消除记忆效应

### C.7 分析步骤

C.7.1 配制试液, 包括金属标准储备液和标准使用液。

C.7.2 进行干扰的消除和背景校正。

C.7.3 参照仪器说明书设定仪器最佳工作条件。

C.7.4 测定标准使用液的吸光度, 用质量浓度及对应的吸光度值绘制标准曲线。

C.7.5 测定实验样品和质控样品的吸光度或质量浓度值。

### C.8 结果计算

C.8.1 用本法进行金属质量浓度测定, 可从校准曲线或者仪器的直读系统得到金属质量浓度( $\mu\text{g/L}$ )值。

C.8.2 如果试样进行稀释, 则试样中金属的质量浓度需要用下式计算:

$$\rho(\mu\text{g/L}) = A \times \left( \frac{C+B}{C} \right)$$

式中:  $A$ ——从校准曲线查出的稀释样份中的金属质量浓度,  $\mu\text{g/L}$ ;

$B$ ——稀释用的酸空白基体体积, ml;

$C$ ——样份体积, ml。

C.8.3 对于固体试样, 根据试样质量并用 $\mu\text{g/kg}$ 报告含量:

$$w_{\text{湿}}(\mu\text{g/kg}) = \left( \frac{A \times V}{m} \right)$$

式中:  $A$ ——从校准曲线得到的处理后试样中的金属质量浓度,  $\mu\text{g/L}$ ;

$V$ ——处理后试样的最终体积, ml;

$m$ ——试样质量, g。

### C.9 质量保证和控制

C.9.1 所有的质控数据应该保留, 以便参考或检查。

C.9.2 每天必须至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质量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。

C.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。

C.9.4 如果每天分析的样品数多于 10 个, 则每做完 10 个试样, 要用质量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。



C.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。

C.9.6 当试样基体十分复杂，以致其黏度、表面张力和成分不能用标准准确地匹配时，应使用 C.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 C.9.8。

#### C.9.7 干扰试验

C.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，试样中分析元素的质量浓度至少为其检出限的 25 倍。测定未稀释试样的质量浓度，将试样稀释至少 5 倍(1+4)后再进行分析。如果所有试样的质量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。

C.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质量浓度为原有质量浓度的 2~5 倍。如果所有样品所含的分析物质量浓度均低于检出限，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。

C.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。

C.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  $V_S$ 、质量浓度为  $\rho_S$  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  $\rho_X$  计算如下：

$$\rho_X = \frac{S_B \times V_S \times \rho_S}{(S_A - S_B) \times V_X}$$

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  $\rho_S$ ，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。

C.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 号加标样的质量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 号加标样的质量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，以标准的已知质量浓度为横坐标作图，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质量浓度。纵坐标左右两侧的横坐标的刻度值相同，大小相反。

C.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)标准加入的质量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质量浓度和试样基体比的改变而变化，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

(资料性附录)

## 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

## D.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 D.1。

表 D.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	质量浓度范围/(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



## D.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。在一定质量浓度范围内，其吸收强度与试液中待测物的质量浓度成正比。

## D.3 试剂和材料

D.3.1 试剂水，为 GB/T 6682 规定的一级水。

D.3.2 硝酸， $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42 \text{ g/ml}$ ，优级纯。

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

D.3.4 乙炔，高纯。

D.3.5 空气，可由空气压缩机或压缩空气钢瓶提供。

D.3.6 氧化亚氮，高纯。

D.3.7 金属标准储备液，1 000 mg/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 D.2。

表 D.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 0.787 4 g 无水硝酸银溶解于含 5 ml 浓 $\text{HNO}_3$ 的试剂水中，定容至 1 L
Al	称取 1.000 g 金属 Al 溶解于温热的稀盐酸中，用试剂水定容至 1 L
Ba	称取 1.778 7 g 氯化钡( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )溶解于试剂水中，定容至 1 L
Be	称取 11.658 6 g 硫酸铍溶解于含 2 ml 浓 $\text{HNO}_3$ 的试剂水中，定容至 1 L
Ca	称取 2.500 g 碳酸钙(于 180 °C 干燥 1 h 后使用)溶解于含 2 ml 稀盐酸的试剂水中，定容至 1 L
Cd	称取 1.000 g 金属镉溶解于 20 ml 1:1 的 $\text{HNO}_3$ 中，用试剂水定容至 1 L
Co	称取 1.000 g 金属钴溶解于 20 ml 1:1 $\text{HNO}_3$ 溶液中，用试剂水定容至 1 L。也可用钴(II)的氯化物或硝酸盐(不含结晶水)配制
Cr	称取 1.923 g 三氧化铬( $\text{CrO}_3$ )溶解于用重蒸馏的 $\text{HNO}_3$ 酸化的试剂水中，定容至 1 L
Cu	称取 1.000 g 电解铜溶解于 5 ml 重蒸馏的 $\text{HNO}_3$ 中，用试剂水定容至 1 L
Fe	称取 1.000 g 金属铁溶解于 10 ml 重蒸馏的 $\text{HNO}_3$ (为防止钝化应加少量水)中，用试剂水定容至 1 L
K	称取 1.907 g 氯化钾(于 110 °C 干燥 1 h 后使用)溶解于试剂水中，定容至 1 L
Li	称取 5.324 g 碳酸锂溶于少量的 1:1 盐酸中，用试剂水定容至 1 L
Mg	称取 1.000 g 金属镁溶解于 20 ml 1:1 $\text{HNO}_3$ 中，用试剂水定容至 1 L
Mn	称取 1.000 g 金属锰溶解于 10 ml 重蒸馏的 $\text{HNO}_3$ 中，用试剂水定容至 1 L
Mo	称取 1.840 g 钼酸铵( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )溶解于试剂水中，定容至 1 L
Na	称取 2.542 g 氯化钠溶解于试剂水中，加入 10 ml 重蒸馏的 $\text{HNO}_3$ 酸化，用试剂水定容至 1 L
Ni	称取 1.000 g 金属镍或 4.953 g 硝酸镍 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 10 ml $\text{HNO}_3$ 中，用试剂水定容至 1 L
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 1.599 g 硝酸铅溶解于试剂水中，加入 10 ml 重蒸馏的 $\text{HNO}_3$ 酸化，用试剂水定容至 1 L
Sb	称取 2.742 6 g 酒石酸锑钾 $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 溶解于试剂水中，定容至 1 L
Sn	称取 1.000 g 金属锡溶解于 100 ml 浓盐酸中，用试剂水定容至 1 L
Sr	称取 2.415 g 硝酸锶溶解于 10 ml 浓盐酸和 700 ml 水中，用试剂水定容至 1 L
Tl	称取 1.303 g 硝酸铊溶解于试剂水中，加入 10 ml 浓 $\text{HNO}_3$ 酸化，用试剂水定容至 1 L
V	称取 1.785 4 g 五氧化二钒溶解于 10 ml 浓 $\text{HNO}_3$ 中，用试剂水定容至 1 L
Zn	称取 1.000 g 金属锌溶解于 10 ml 浓 $\text{HNO}_3$ 中，用试剂水定容至 1 L

D.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个质量浓度的标准使用液，其质量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质量浓度应与处理后试样中的相同[0.5% (体积分数)HNO<sub>3</sub>]。

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

表 D.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 2 ml KCl/100 ml 溶液 <sup>1</sup>
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 20 ml LaCl <sub>3</sub> /100 ml 溶液 <sup>2</sup>
Mg	校准溶液中应含 10 ml LaCl <sub>3</sub> /100 ml 溶液 <sup>2</sup>
Mo	试样和校准溶液中均应含 2 ml Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /100 ml 溶液 <sup>3</sup>
Os	校准溶液中应含 1% (体积分数)HNO <sub>3</sub> 和 1% (体积分数)H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Sb	校准溶液中应含 0.2% (体积分数)HNO <sub>3</sub> 和 1% ~ 2% (体积分数)HCl
Sr	校准溶液中应含 10 ml LaCl <sub>3</sub> /KCl/100 ml 溶液 <sup>4</sup>
V	试样和校准溶液中均应含 2 ml Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /100 ml 溶液 <sup>3</sup>

注：1. KCl 溶液：称取 95 g 氯化钾(KCl)溶解于水中并定容至 1 L；  
 2. LaCl<sub>3</sub>溶液：称取 29 g 氧化镧(La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)溶解于 250 ml 浓 HCl(注意：反应激烈)，并用试剂水定容至 500 ml；  
 3. Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>溶液：称取 139 g 硝酸铝 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 溶解于 150 ml 水中(加热溶解)，冷却并定容至 200 ml；  
 4. LaCl<sub>3</sub>/KCl 溶液：称取 11.73 g 氧化镧(La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)溶解少量的(大约 50 ml)浓 HCl 中(注意：反应激烈)，加入 1.91 g 氯化钾(KCl)，将溶液冷却至室温，用试剂水定容至 100 ml。

#### D.4 仪器、装置及工作条件

##### D.4.1 仪器及装置

D.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 ~ 800 nm 的波长范围，有背景校正装置和数据处理。

D.4.1.2 燃烧器，以氧化亚氮为助燃气的元素测定须使用高温燃烧器。

D.4.1.3 单元素空心阴极灯。

D.4.1.4 各种量程的微量移液器。

D.4.1.5 玻璃仪器：容量瓶、样品瓶、烧杯等。

##### D.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：

D.4.2.1 各元素测定时使用的空心阴极灯工作波长见表 D.1。

D.4.2.2 燃气：乙炔。

D.4.2.3 各元素测定时使用的助燃气类型见表 D.4。



表 D.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

D.4.2.4 各元素测定时使用的火焰类型见表 D.5。

表 D.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
略贫燃	Ca、Mn
注：测定 Ca 时，乙炔量按 Ca 的化学计量调整。	

D.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。

## D.5 样品的采集、保存和预处理

D.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)。

D.5.2 水样必须用硝酸酸化至 pH 小于 2。

D.5.3 非水样品应冷藏保存，并尽快分析。

D.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。

D.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 24 h。

D.5.6 银的标准和样品都应贮于棕色瓶中，并放置在暗处。

## D.6 干扰的消除

D.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。

D.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。

D.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过量的易电离元素如 K、Na、Li 或 Cs，可控制这类干扰。

D.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。

D.6.5 试样和标准的黏度差异会改变吸入速率，应引起注意。

D.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 HNO<sub>3</sub>(不是同时含 HNO<sub>3</sub>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 D.6。

表 D.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黏度差异
Ba	必须设定高的灯电流和窄的光谱通带
Be	质量浓度超过 100 mg/L 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。高质量浓度的 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. $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 Al 会产生干扰，高质量浓度的 Mg、Na 和 K 也干扰 Ca 的测定
Co	过量的其他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	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. 高质量浓度的 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. 对中至高质量浓度的 Ni，应该对样品进行稀释或使用 352.4 nm
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黏度差异
Sb	1. 当 1 000 mg/L Pb 存在时，在 217.6 nm 共振线处产生光谱干扰，应使用 231.1 nm 铈线测定； 2. 高质量浓度的 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	不能使用盐酸
V	加入 1 000 mg/L Al 可控制高质量浓度的 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	加入镉(1 500 mg/L)可消除 Cu 和磷酸盐的干扰

## D.7 分析步骤

D.7.1 配制试液，包括金属标准储备液和标准使用液。

D.7.2 进行干扰的消除和背景校正。

D.7.3 参照仪器说明书设定仪器最佳工作条件。

D.7.4 测定标准使用液的吸光度，用质量浓度及对应的吸光度值绘制标准曲线。

D.7.5 测定实验样品和质控样品的吸光度或质量浓度值。

## D.8 结果计算

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

D.8.2 如果试样进行稀释，则试样中金属的质量浓度需要用下式计算：

$$\rho(\text{mg/L}) = \rho \times \left( \frac{V+B}{V} \right)$$

式中： $\rho$ ——从校准曲线查出的稀释样份中的金属质量浓度，mg/L；



$B$ ——稀释用的酸空白基体体积, ml;

$V$ ——样份体积, ml。

D.8.3 对于固体试样, 根据试样质量并用 mg/kg 报告:

$$\omega(\text{mg/kg}) = \left( \frac{\rho \times V}{m} \right)$$

式中:  $\rho$ ——从校准曲线得到的处理后试样中的金属质量浓度, mg/L;

$V$ ——处理后试样的最终体积, ml;

$m$ ——试样质量, g。

## D.9 质量保证和控制

D.9.1 所有的质控数据应该保留, 以便参考或检查。

D.9.2 每天必须至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质量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。

D.9.3 如果每天分析的样品数多于 10 个, 则每做完 10 个试样, 要用质量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。

D.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。

D.9.5 当试样基体十分复杂, 以致其黏度、表面张力和成分不能用标准准确地匹配时, 应使用 D.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 D.9.7。

### D.9.6 干扰试验

D.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, 试样中分析元素的质量浓度至少为其检出限的 25 倍。测定未稀释试样的质量浓度, 将试样稀释至少 5 倍(1+4)后再进行分析。如果所有试样的质量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。

D.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质量浓度为原有质量浓度的 2~5 倍。如果所有样品所含的分析物质量浓度均低于检出限, 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。

### D.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。

D.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  $V_S$ 、质量浓度为  $\rho_S$  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, 则未知的试样质量浓度  $\rho_X$  计算如下:

$$\rho_X = \frac{S_B \times V_S \times \rho_S}{(S_A - S_B) \times V_X}$$

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  $\rho_S$ , 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。

D.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质量浓度的标准后,

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号加标样的质量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号加标样的质量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，以标准的已知质量浓度为横坐标作图，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质量浓度。纵坐标左右两侧的横坐标的刻度值相同，大小相反。

**D.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)标准加入的质量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质量浓度和试样基体比的改变而变化，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

(资料性附录)

### 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

#### E.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 0.000 1~0.000 2 mg/L; Se 为 0.000 2~0.000 5 mg/L。

本方法存在的主要干扰元素是高含量的  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ ，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。

#### E.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。

#### E.3 试剂和材料

E.3.1 硝酸，优级纯。

E.3.2 高氯酸，优级纯。

E.3.3 盐酸，优级纯。

E.3.4 氢氧化钾或氢氧化钠，优级纯。

E.3.5 0.7% 硼氢化钾溶液：称取 7 g 硼氢化钾于预先加有 2 g KOH 的 200 ml 去离子水中，用玻璃棒搅拌至溶解后，用脱脂棉过滤，稀释至 1 000 ml。此溶液现用现配。

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

E.3.7 砷标准储备溶液：称取 0.132 0 g 经过 105 °C 干燥 2 h 的优级纯  $\text{As}_2\text{O}_3$ ，溶于 5 ml 1 mol/L NaOH 溶液中，用 1 mol/L HCl 中和至酚酞红色褪去，稀释至 1 000 ml。此溶液 1.00 ml 含 0.1 mg As。

E.3.8 砷标准工作溶液：移取砷标准储备溶液 5.00 ml 于 500 ml 容量瓶中，以 1 mol/L HCl 溶液定容，摇匀。此溶液 1.00 ml 含 100  $\mu\text{g}$  As，再移取此溶液 10 ml 于 100 ml 容量瓶中，用 1 mol/L HCl 定容，摇匀。此溶液 1.00 ml 含 0.10  $\mu\text{g}$  As。

E.3.9 锑标准储备溶液：称取 0.119 7 g 经过 105 °C 干燥 2 h 的  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  溶解于 80 ml HCl 中，转入 1 000 ml 容量瓶中，补加 HCl 120 ml，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液 1 ml 含 0.1 mg Sb。

E.3.10 锑标准工作溶液：移取锑标准储备溶液 5.00 ml 于 500 ml 容量瓶中，以 1 mol/L HCl 溶液定容，摇匀。此溶液 1.00 ml 含 1.00  $\mu\text{g}$  Sb，再移取此溶液 10 ml 于 100 ml 容量瓶中，用 1 mol/L HCl 溶液定容，摇匀。此溶液 1.00 ml 含 0.10  $\mu\text{g}$  Sb。

E.3.11 铋标准储备溶液：称取高纯金属铋 0.100 0 g 于 250 ml 烧杯中，加入 20 ml HCl(1+1)，于电热板上低温加热溶解，加入 3 ml  $\text{HClO}_4$  继续加热至冒白烟，取下冷却后转移入 1 000 ml 容量瓶中，加入浓 HCl 50 ml 后，用去离子水定容。此溶液 1.00 ml 含 0.1 mg Bi。

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

匀。此溶液 1.00 ml 含 0.10  $\mu\text{g}$  Bi。

E.3.13 硒标准储备溶液：称取 0.100 0 g 光谱纯硒粉于 100 ml 烧杯中，加 10 ml  $\text{HNO}_3$ ，低温加热溶解后，加 3 ml  $\text{HClO}_4$  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 1 000 ml 容量瓶中，并稀释至刻度，摇匀。此溶液 1 ml 含 0.1 mg/L Se。

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

#### E.4 仪器、装置及工作条件

##### E.4.1 仪器及装置

E.4.1.1 砷、锑、铋、硒高强度空心阴极灯。

E.4.1.2 原子荧光光谱仪。

##### E.4.2 工作条件

原子荧光光谱仪的工作条件见表 E.1。

表 E.1 测定条件

元素	灯电流/mA	负高压/V	氩气/(ml/min)	原子化温度/℃
砷	40 ~ 60	240 ~ 260	1 000	200
锑	60 ~ 80	240 ~ 260	1 000	200
铋	40 ~ 60	250 ~ 270	1 000	300
硒	90 ~ 100	260 ~ 280	1 000	200

#### E.5 样品的采集、保存和预处理

E.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)。

E.5.2 水样必须用硝酸酸化至 pH 小于 2。

E.5.3 非水样品应冷藏保存，并尽快分析。

E.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。

#### E.6 分析步骤

##### E.6.1 样品测定

移取 20 ml 清洁的水样或经过预处理的水样于 50 ml 烧杯中，加入 3 ml HCl，10% 硫脲溶液 2 ml，混匀。放置 20 min 后，用定量加液器注入 5.0 ml 于原子荧光仪的氢化物发生器中，加入 4 ml 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 0.5 ml/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 的质量浓度。

##### E.6.2 校准曲线的绘制

用含 As、Sb、Bi 和 Se 0.1  $\mu\text{g}/\text{ml}$  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质量浓度见表 E.2。

表 E.2 标准系列各元素的质量浓度

$\mu\text{g}/\text{L}$

元素	标准系列						
	0.0	1.0	2.0	4.0	8.0	12.0	16.0
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 100 ml 容量瓶中，加入 12 ml HCl、8 ml 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。

### E.7 结果计算

由校准曲线查得测定溶液中各元素的质量浓度，再根据水样的预处理稀释体积进行计算。

$$\rho = \frac{V_1 \rho'}{V_2}$$

式中： $\rho$ ——样品中元素的实际质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$\rho'$ ——从校准曲线上查得相应测定元素的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$V_1$ ——测量时水样的总体积，ml；

$V_2$ ——预处理时移取水样的体积，ml。

### E.8 注意事项

E.8.1 分析中所用的玻璃器皿均需用  $\text{HNO}_3(1+1)$  溶液浸泡 24 h，或热  $\text{HNO}_3$  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。

E.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。

E.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  
(资料性附录)

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

### F.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 F.1。

表 F.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		

### F.2 术语与定义

下列定义适用于本方法。

**F.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。

**F.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。

**F.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。

**F.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。

**F.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。

**F.2.6 淋洗液：**离子流动相，样品通过交换柱的载体。

### F.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。

### F.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  $0.057 \mu\text{S}/\text{cm}$  ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 并经过  $0.22 \mu\text{m}$  微孔膜过滤的水。

F.4.1 淋洗液, 根据所用分析柱, 选择适合的淋洗液, 见图 F.1。

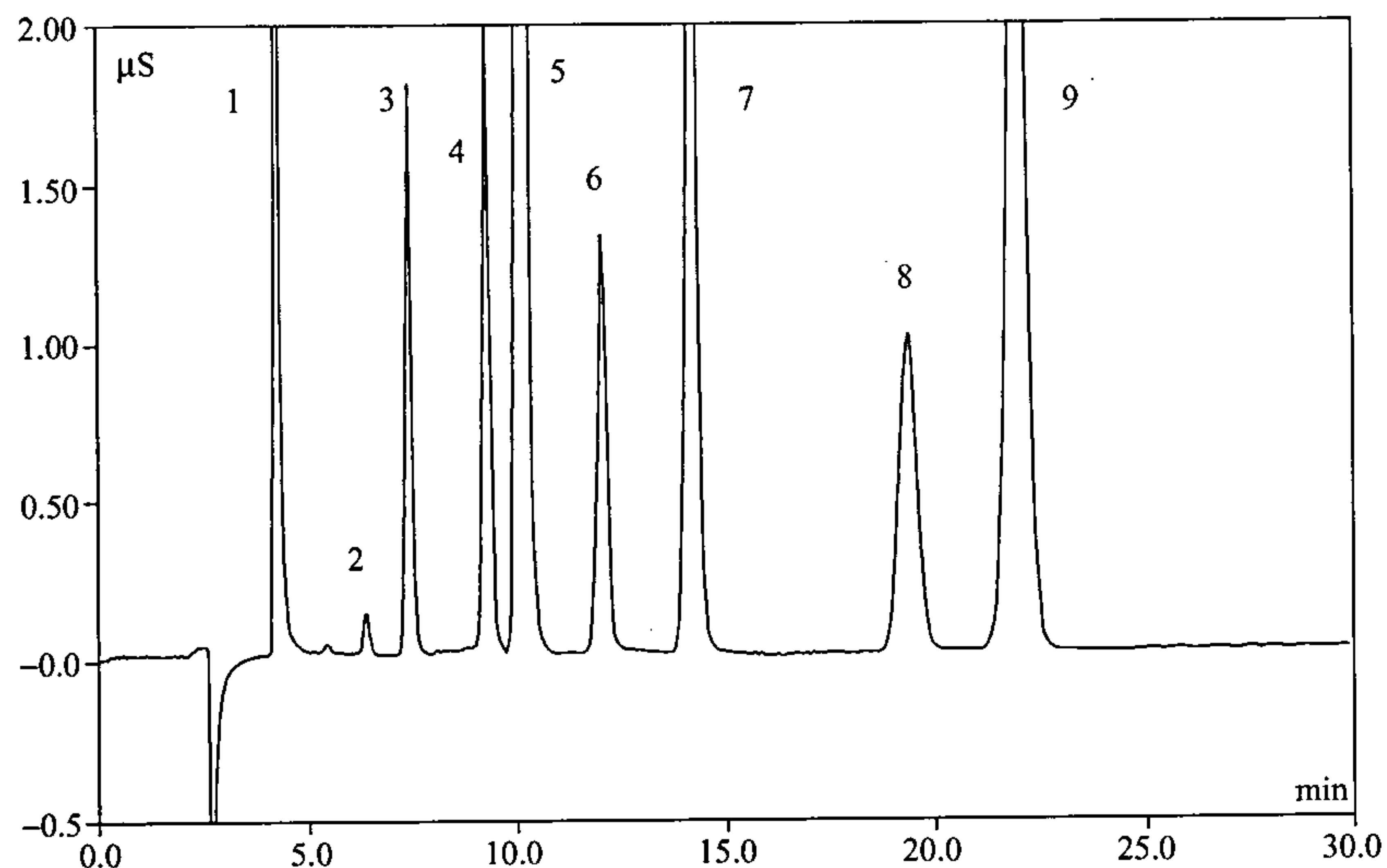


图 F.1 氟离子等九种阴离子的分离色谱图

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 ( $4 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$ ) 和 IonPac AG23 型保护柱 ( $4 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ )。

淋洗液:  $4.5 \text{ mmol/L Na}_2\text{CO}_3/0.8 \text{ mmol/L NaHCO}_3$  淋洗液等度淋洗, 流速为  $1.0 \text{ ml/min}$ 。

抑制器: Atlas  $4 \text{ mm}$  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  $45 \text{ mA}$ 。

柱箱温度:  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

进样体积:  $25 \mu\text{l}$ 。

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

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

F.4.1.3 淋洗液使用液( $4.5 \text{ mmol/L Na}_2\text{CO}_3 \sim 0.8 \text{ mmol/L NaHCO}_3$ ), 吸取  $4.5 \text{ ml}$  碳酸钠储备液和  $0.8 \text{ ml}$  碳酸氢钠储备液, 用纯水稀释至  $1000 \text{ ml}$ , 每日新配。

F.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, 见图 F.1。

F.4.3 标准储备液

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

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

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

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

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

F.4.3.6 亚硝酸根离子储备液( $1000 \text{ mg/L}$ ), 称取  $1.4997 \text{ g}$  亚硝酸钠(优级纯, 干燥器中干燥  $24 \text{ h}$ )

溶于水中，用水稀释至 1 L，储于聚丙烯或高密度聚乙烯瓶中，4 ℃冷藏存放。

F.4.3.7 溴离子离子储备液(1 000 mg/L)，称取 1.287 5 g 溴化钠(优级纯，干燥器中干燥 24 h)溶于水中，用水稀释至 1 L，储于聚丙烯或高密度聚乙烯瓶中，4 ℃冷藏存放。

F.4.3.8 氰酸根离子储备液(1 000 mg/L)，称取 1.595 7 g 氰酸钠(优级纯，干燥器中干燥 24 h)溶于水中，用水稀释至 1 L，储于聚丙烯或高密度聚乙烯瓶中，4 ℃冷藏存放。

F.4.3.9 溴酸根离子储备液(1 000 mg/L)，称取 1.305 7 g 溴酸钾(优级纯，105 ℃烘干 2 h)溶于水中，用水稀释至 1 L，储于聚丙烯或高密度聚乙烯瓶中，4 ℃冷藏存放。

## F.5 仪器

### F.5.1 离子色谱仪

离子色谱仪由下列部件组成：

F.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。

F.5.1.2 分析柱，能辨认待测阴离子。

F.5.1.3 抑制器，电解膜抑制器。

F.5.1.4 电导检测器，可以进行温度补偿和自动调整量程。

F.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。

### F.5.2 特殊器皿

F.5.2.1 容量瓶，聚丙烯材质。

F.5.2.2 烧杯，聚丙烯材质。

F.5.2.3 样品瓶，聚丙烯或高密度聚乙烯材质。

F.5.2.4 尼龙滤膜，0.22 μm。

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

## F.6 样品的采集、保存和预处理

F.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。

F.6.2 固体废物样品 4℃冷藏保存并于 1 个月内进行分析。

## F.7 分析步骤

### F.7.1 混合标准工作溶液

F.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 mg/L 级(如：10.0 mg/L 氟离子，1.0 mg/L 溴酸根)混合标准溶液，储于聚丙烯或高密度聚乙烯瓶中，置于 4 ℃冰箱中存放。

F.7.1.2 标准工作溶液的配制：准备一个空白，至少三个质量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，标准工作溶液的质量浓度范围包括被测样品中阴离子质量浓度。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质量浓度分别为 50 μg/L，100 μg/L，200 μg/L 或更高。

### F.7.2 样品处理

称取 5 g(准确至 0.001 g)过 180 μm 筛且有代表性的固体废物于 250 ml 烧杯中，加入 80 ml 水，超声提取 30 min。然后将其全部转移到 100 ml 容量瓶中，用水定容。摇匀后，取部分溶液于 3 000 r/min 速度离心 15 min，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质量浓度超过 50 mg/L，则需要过 OnGuard II AgH 柱将绝大部分氯离子去除。OnGuard II RP 柱(2.5 cc)使用前依次用 10 ml 甲醇、15 ml 水通过，活化 30 min。OnGuard II AgH 柱(2.5 cc)用 15 ml 水通过，活化 30 min。



准确量取 50 ml 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质量浓度超过 50 mg/L，则需要过 OnGuard II AgH 柱将绝大部分氯离子去除。

### F.7.3 仪器的准备

F.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，见图 F.1。

F.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。

### F.7.4 校正

F.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。

F.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，以离子质量浓度为横坐标，选择合适的回归方式，确定标准工作曲线。

F.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质量浓度。将空白溶液中所含阴离子质量浓度加入标准工作溶液的质量浓度中，例如：氯离子标准工作溶液质量浓度为 10.0 μg/L，空白离子质量浓度为 0.2 μg/L，则该标准工作溶液质量浓度修正为 10.2 μg/L。以修正后的标准溶液质量浓度对峰高或峰面积重新做标准工作曲线。

### F.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质量浓度。

## F.8 结果计算

固体废物中阴离子质量比按下式计算：

$$\omega = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times f}{m \times 1000}$$

式中：ω——试样中阴离子的质量比，mg/kg；

ρ——测定用试样液中的阴离子质量浓度(由回归方程计算出)，mg/L；

ρ<sub>0</sub>——试剂空白液中阴离子的质量浓度(由回归方程计算出)，mg/L；

V——试样溶液体积，ml；

f——试样液稀释倍数；

m——试样的质量，g。

计算结果表示到小数点后两位。

## 附录 G (资料性附录)

### 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

#### G.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  $\mu\text{g/L}$ 。

#### G.2 术语与定义

下列定义适用于本方法。

**G.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。

**G.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。

**G.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。

**G.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。

**G.2.5 淋洗液：**离子流动相，样品通过交换柱的载体。

#### G.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。而后两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，具有电活性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。

#### G.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  $\mu\text{m}$  微孔膜过滤的水。

**G.4.1 淋洗液：**根据所用分析柱，选择适合的淋洗液。

**G.4.1.1 50%(质量分数)NaOH 浓淋洗液；**商品化溶液。

**G.4.1.2 100 mmol/L NaOH/250 mmol/L NaOAc 淋洗液：**溶解 20.5 g AAA-Direct Certified 无水醋酸钠至 995 ml 水中，用 0.2  $\mu\text{m}$  Nylon 过滤器过滤。而后加入 5.24 ml 50% NaOH 于 995 ml 醋酸钠溶液中，该溶液配制完毕立即放在 27.6 ~ 34.5 kPa(4 ~ 5 lb/in<sup>2</sup>)氮气条件下保存，以防止碳酸盐污染。

**G.4.2 氰根离子标准储备液(10 000 mg/L)：**称取 0.188 5 g 氰化钠(优级纯，干燥器中干燥 24 h)溶于 10 g 250 mmol/L NaOH 溶液中，贮于高密度聚乙烯瓶中，4  $^{\circ}\text{C}$  冷藏存放。

**G.4.3 硫离子标准储备液(10 000 mg/L)：**称取 0.300 1 g 硫化钠(优级纯，干燥器中干燥 24 h)溶于 10 g 250 mmol/L NaOH 溶液中，贮于高密度聚乙烯瓶中，4  $^{\circ}\text{C}$  冷藏存放。

#### G.5 仪器

##### G.5.1 离子色谱仪



离子色谱仪由下列部件组成：

G.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。

G.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。

G.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。

G.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。

G.5.2 特殊器皿

G.5.2.1 容量瓶，聚丙烯材质。

G.5.2.2 烧杯，聚丙烯材质。

G.5.2.3 样品瓶，聚丙烯或高密度聚乙烯材质。

G.5.2.4 尼龙滤膜，0.2  $\mu\text{m}$ 。

G.5.2.5 0.2  $\mu\text{m}$  尼龙滤器。

G.6 样品的采集、保存和预处理

G.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。

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

G.7 分析步骤

G.7.1 标准工作溶液

G.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 250 mmol/L NaOH 溶液稀释定容，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。

G.7.1.2 标准工作溶液的配制：准备一个空白，至少三个质量浓度水平氰根离子/硫离子的标准工作溶液，标准工作溶液应当天用 250 mmol/L NaOH 溶液配制，标准工作溶液的质量浓度范围包括被测样品中离子质量浓度。通常以配制标准溶液所用的 250 mmol/L NaOH 溶液为空白，标准溶液中离子质量浓度分别为 5  $\mu\text{g/L}$ ，10  $\mu\text{g/L}$ ，20  $\mu\text{g/L}$  或更高。

G.7.2 样品处理

称取 5 g(准确至 0.001 g)过 180  $\mu\text{m}$  筛且有代表性的固体废物于 250 ml 烧杯中，加入 80 ml 水，超声提取 30 min。然后将其全部转移到 100 ml 容量瓶中，用水定容。摇匀后，取部分溶液于 3 000 r/min 速度离心 15 min，取上清液。上清液中加入浓硫酸，用蒸馏器进行蒸馏，而后用 1 mol/L NaOH 浓碱液吸收。测定溶于水部分的含量。

称取 5 g(准确至 0.001 g)过 180  $\mu\text{m}$  筛且有代表性的固体废物试样于 250 ml 烧瓶中，加入浓硫酸，用蒸馏器进行蒸馏，而后用 1 mol/L NaOH 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 10 ml 浸出液，加入浓硫酸，用蒸馏器进行蒸馏，而后用 1 mol/L NaOH 浓碱液吸收。

G.7.3 仪器的准备

G.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，见图 G.1。

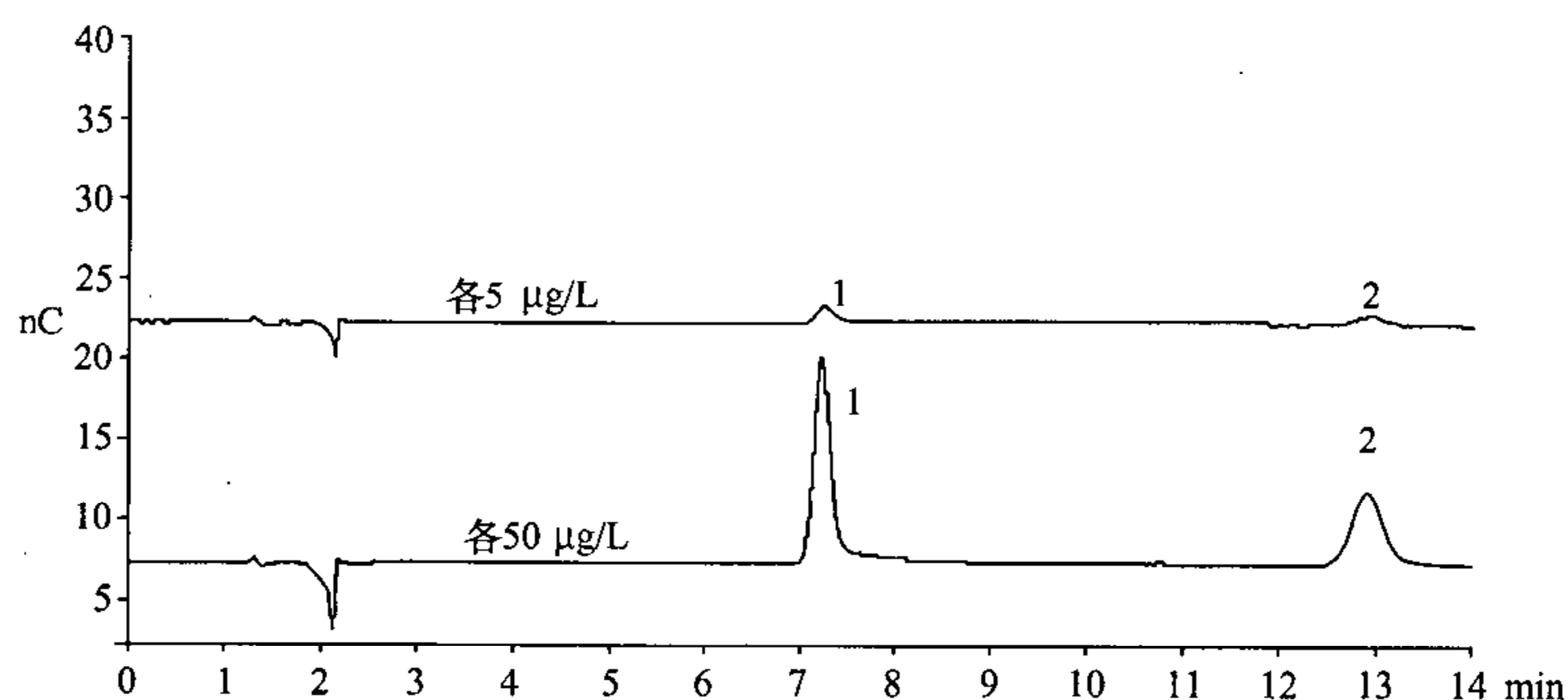
G.7.3.2 根据分析柱的性能，待测水样中氰酸根离子/硫离子含量等因素，确定进样体积。

G.7.4 校正

G.7.4.1 分析氰根离子/硫离子标准工作溶液，记录图谱上的出峰时间，确定保留时间。

G.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，以离子质量浓度为横坐标，选择合适的回归方式，确定标准工作曲线。

G.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质量浓度。将空白溶液中所含离子质量浓度加入标准工作溶液的质量浓度中，例如：氰根离子标准工作溶液质量浓度为 10.0  $\mu\text{g/L}$ ，空白离子质量浓度



1—氰根离子；2—硫离子

图 G.1 氰根离子和硫离子分离色谱图

色谱工作条件：

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

淋洗液：100 mmol/L NaOH/250 mmol/L NaOAc 淋洗液等度淋洗，流速为 0.25 ml/min。

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

柱箱温度：30 ℃。

进样体积：25 µl。

为 0.2 µg/L，则该标准工作溶液质量浓度修正为 10.2 µg/L。以修正后的标准溶液质量浓度对峰高或峰面积重新做标准工作曲线。

#### G.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质量浓度。

#### G.8 结果计算

固体废物中氰根离子/硫离子质量比按下式计算：

$$\omega = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times f}{m \times 1000}$$

式中： $\omega$ ——试样中氰根离子/硫离子的质量比，mg/kg；

$\rho$ ——测定用试样液中的氰根离子/硫离子质量浓度(由回归方程计算出)，mg/L；

$\rho_0$ ——试剂空白液中氰根离子/硫离子的质量浓度(由回归方程计算出)，mg/L；

$V$ ——试样溶液体积，ml；

$f$ ——试样液稀释倍数；

$m$ ——试样的质量，g。

计算结果表示到小数点后两位。



## 附录 H

### (资料性附录)

#### 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

### H.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、 $\alpha$ -六六六、 $\beta$ -六六六、 $\gamma$ -六六六、 $\delta$ -六六六、乙酯杀螨醇、 $\alpha$ -氯丹、 $\gamma$ -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。

### H.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/T 6682 分析实验室用水规格和实验方法

### H.3 原理

对不同的基质采用适合的提取技术,取一定体积或者质量的样品(对于液体大约为 1 L,对于固体为 2~30 g),然后采用相应的净化技术,净化后的样品使用具有电子捕获检测器(ECD)或者电解电导率检测器(ELCD)的石英毛细柱气相色谱测定,每次进样 1  $\mu$ L。

### H.4 试剂和材料

H.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。

H.4.2 正己烷,色谱纯。

H.4.3 乙醚,色谱纯。

H.4.4 二氯甲烷,色谱纯。

H.4.5 丙酮,色谱纯。

H.4.6 乙酸乙酯,色谱纯。

H.4.7 异辛烷,色谱纯。

H.4.8 甲苯,色谱纯。

H.4.9 标准储备溶液:准确称取 0.010 0 g 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 10 ml 的容量瓶中,定容到刻度。 $\beta$ -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。

H.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。

H.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

以用作内标。将其中任何一种配制成 5 000 mg/L 的溶液，在每 1 ml 的样品提取物中添加 10  $\mu$ l。

对双柱系统，邻硝基溴苯配制成 5 000 mg/L 的溶液，在每 1 ml 的样品提取物中添加 10  $\mu$ l。

## H.5 仪器

H.5.1 气相色谱仪：配有电子捕获检测器。

H.5.2 容量瓶：10 ml 和 25 ml，用于配制标准样品。

## H.6 样品的采集、保存和预处理

H.6.1 固体基质：250 ml 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 L 的琥珀色玻璃瓶，有螺纹的 Teflon 的盖子，在样品中加入 0.75 ml 10% 的 NaHSO<sub>4</sub>，冷却至 4  $^{\circ}$ C 保存。

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

## H.7 分析步骤

### H.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 (索氏提取法) 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。

### H.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 (硅酸镁柱净化法) 可除去脂肪烃、芳香烃和含氮物质。

### H.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。使用单柱系统时，需进行二次分析以确认分析结果；或者使用 GC/MS 方法进行进一步确认。

#### H.7.3.1 单柱系统色谱柱：

##### H.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，如 GC/MS)：

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

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

##### H.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，如 GC/MS)。

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

DB-1701 (30 m  $\times$  0.53 mm  $\times$  1  $\mu$ m) 石英毛细管柱或同类产品者。

DB-5 或 SPB-5 或 RTx-5 (30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  1.5  $\mu$ m) 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。

H.7.3.1.3 表 H.1 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 H.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 H.1、H.2 中的数据有所差异。

##### H.7.3.1.4 用单柱系统时的色谱条件。



H.7.3.2 双柱系统色谱柱（从下列色谱柱对中挑选其一）：

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

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

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

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

H.7.3.2.3 保留时间和与之相对的色谱条件分别见表 H.6 和表 H.7。

H.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 H.7 的色谱条件单个的测定。

H.7.3.2.5 有机氯农药的保留时间见表 H.6。

H.7.3.2.6 对液膜更厚的 DB-5/DB-1701 双柱，色谱条件见表 H.8。这样的色谱柱适用于检测多组分混合物的有机氯农药。

H.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见表 H.7。保留时间见表 H.6。在这个条件下大克螨和除草醚的峰形更好。

#### H.7.4 样品提取物的气相色谱分析

H.7.4.1 必须使用建立工作曲线的方法测定样品。

H.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。

H.7.4.3 进样 2 μl，记录进样量到最接近的 0.05 μl 记录峰面积。

H.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。尝试性的鉴定须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。

H.7.4.5 每个样品的分析应在相同的条件下进行：在可接受的初始校准的基础上，每 12 h 进行校准标样的分析，或者将校准标样穿插在样品序列中进行分析。

H.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。

H.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。

H.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。

H.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，通过外标法或者内标法进行。

H.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。净化过程见附录 W。

#### H.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

H.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：

H.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)。

H.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 ± 10 ng。

H.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。

H.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。

H.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。

H.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。

H.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。

H.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（ $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -、 $\delta$ -）分别定量。

H.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。

H.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

H.7.6.1 全扫描模式（full scan）要求大约10 ng/ $\mu$ l的样品质量浓度，而选择离子监测（SIM）或者使用离子阱质谱，需要的质量浓度约为1 ng/ $\mu$ l。

H.7.6.2 GC/MS用于定量时需使用标准品预先制作工作曲线。

H.7.6.3 样品中质量浓度低于1 ng/ $\mu$ l的目标化合物不能用GC/MS方式确认。

H.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。

H.7.6.5 如果替代物和内标不被干扰，而且目标物质在提取条件下稳定，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。

H.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。

## H.8 计算

使用外标法质量浓度计算方式如下：

H.8.1 对溶液样品，其质量浓度为

$$\rho(\mu\text{g/L}) = \frac{A_x V_t D}{\overline{CF} V_i V_s}$$

式中： $\rho$ ——质量浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）；

$A_x$ ——样品中目标物质峰面积（或者峰高）；

$V_t$ ——样品浓缩物的总体积， $\mu\text{l}$ ；

$D$ ——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，即每纳克目标物质的峰面积（或峰高）；

$V_i$ ——进样体积， $\mu\text{l}$ ；

$V_s$ ——被提取的水样体积，ml。

H.8.2 对非水溶液的废物样品，其质量比为

$$\omega = \frac{A_x V_t D}{\overline{CF} V_i m_s}$$

式中： $\omega$ ——质量比， $\mu\text{g/kg}$ ；

$m_s$ ——被提取的样品质量，g；

$A_x$ 、 $V_t$ 、 $D$ 、 $\overline{CF}$ 、 $V_i$ 均与H.8.1中一致。

表 H.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
$\alpha$ -六氯环己烷	$\alpha$ -BHC	8.14	9.46



续表

化合物		保留时间/min	
		DB 608	DB 1701
$\beta$ -六氯环己烷	$\beta$ -BHC	9.86	13.58
$\delta$ -六氯环己烷	$\delta$ -BHC	11.20	14.39
$\gamma$ -六氯环己烷	$\gamma$ -BHC(Lindane)	9.52	10.84
$\alpha$ -氯丹	$\alpha$ -Chlordane	15.24	16.48
$\gamma$ -氯丹	$\gamma$ -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

注：MR：存在多个组分。  
GC 条件见表 2。

表 H.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 (30 m×0.53 mm×0.5 $\mu$ m 或 0.83 $\mu$ m) 石英毛细管柱或同类产品	
柱 2- DB-1701, (30 m×0.53 mm×1 $\mu$ m) 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	5~7 ml/min
尾吹气	氦气/甲烷 (P-5 或 P-10) 或氮气
尾吹气流量	30 ml/min
进样口温度	250 $^{\circ}$ C
检测器温度	290 $^{\circ}$ C
色谱柱温度	150 $^{\circ}$ C 保持 0.5 min, 然后以 5 $^{\circ}$ C/min 程序升温至 270 $^{\circ}$ C 保持 10 min
柱 3 - DB-5 (330 m × 0.53 mm × 1.5 $\mu$ m) 石英毛细管柱或同类产品	
载气	氦气
载气流量	6 ml/min
尾吹气	氦气/甲烷 (P-5 或 P-10) 或氮气

续表

尾吹气流量	30 ml/min
进样口温度	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 程序升温至 240 °C保持 5 min, 再以 5 °C/min 到 265 °C, 保持 18 min

表 H.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 <sub>aa</sub>
艾氏剂	Aldrin	14.51	14.70
$\alpha$ -六氯环己烷	$\alpha$ -BHC	11.43	10.94
$\beta$ -六氯环己烷	$\beta$ -BHC	12.59	11.51
$\delta$ -六氯环己烷	$\delta$ -BHC	13.69	12.20
$\gamma$ -六氯环己烷	$\gamma$ -BHC(Lindane)	12.46	11.71
$\alpha$ -氯丹	$\alpha$ -Chlordane	NA	NA
$\gamma$ -氯丹	$\gamma$ -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

注: MR: 存在多个组分。  
GC 条件见附录 4。

表 H.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 mm 或 0.32 mm×1 $\mu$ m) 石英毛细管柱或同类产品	
载气	氮气
载气压力	110.3 kPa (16 lb/in <sup>2</sup> )
进样口温度	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 程序升温至 160 °C, 再以 5 °C/min 升温至 270 °C



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	氮气
载气压力	137.9 kPa (20 lb/in <sup>2</sup> )
进样口温度	225 ℃
检测器温度	300 ℃
色谱柱温度	160 ℃保持 2 min, 然后以 5 ℃/min 程序升温至 290 ℃保持 1 min

表 H.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

注: 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 H.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

续表

化合物		保留时间/min	
		DB-5	DB-1701
百菌清	Chlorothalonil	15.81	24.42
$\beta$ -六氯环己烷	$\beta$ -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
$\delta$ -六氯环己烷	$\delta$ -BHC	15.49	26.37
环氧七氯	Heptachlor epoxide	22.83	27.31
硫丹 I	Endosulfan- I	25.00	28.88
$\gamma$ -氯丹	$\gamma$ -Chlordane	24.29	29.32
$\alpha$ -氯丹	$\alpha$ -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
$\alpha, \alpha'$ -二溴间二甲苯	$\alpha, \alpha'$ -Dibromo-m-xylene	9.17	11.51
2-溴代联苯	2-Bromobiphenyl	8.54	12.49



表 H.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 (30 m×0.53 mm×1.0 μm) 或同类产品
柱 2	DB-5 (30 m×0.53 mm×0.83 μm) 或同类产品
载气	氮气
载气流量	6 ml/min
尾吹气	氮气
尾吹气流量	20 ml/min
进样口温度	250 ℃
检测器温度	320 ℃
色谱柱温度	140 ℃保持 2 min, 然后以 2.8 ℃/min 升温到 270 ℃, 保持 1 min

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

## 附录 I

(资料性附录)

## 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

## 1.1 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、硫磷嗪、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  $\mu\text{g/L}$  (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, 在检测这些或其他的分析物之前, 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%。

## 1.2 原理

经过适当的样品制备技术处理样品, 用火焰光度检测器或氮-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, 本方法不适用检测这种方法处理的样品。

## 1.3 试剂和材料

1.3.1 异辛烷: 色谱纯。

1.3.2 正己烷: 色谱纯。

1.3.3 丙酮: 色谱纯。

1.3.4 四氢呋喃: 色谱纯 (唯一标准物三嗪)。

1.3.5 甲基-4-丁基醚: 色谱纯 (唯一标准物三嗪)。

1.3.6 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 0.010 0 g。用一定比例的丙酮和正己烷混合液将其溶解并于 10 ml 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-4-丁基醚中, 而西玛津可以溶解在丙酮/甲基-4-丁基醚/四氢呋喃 (1:3:1) 的混合溶液里。

1.3.7 混合标准储液: 可以用单组分储液配制而成。每种分析物及其氧化产物必须能溶于色谱体系。对于少于 25 种组分的混合标准储液, 分别精确吸取 1 000 mg/L 的各单组分储液 1 ml, 加入溶剂, 在 25 ml 的容量瓶混合定容。

注意: 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。



1.3.8 配制至少 5 种不同质量浓度的校准标准溶液，可以采用异辛烷或正己烷稀释标准贮液。其质量浓度应当与实际样品质量浓度范围相一致，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 2 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。

1.3.9 内标：使用分析性好的样品作为内标。内标的使用很复杂，往往受到一些有机磷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。

1.3.9.1 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有机磷农药内标物并没有得到确认（例如：硫磷酯  $[P = S]$  或二硫磷酯  $[P = S_2]$  作为  $[PO_4]$  的内标）。

1.3.9.2 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。

1.3.9.3 当使用 15-m 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。

1.3.9.4 下面的 NPD 内标物可用于 30-m 柱子：配制 1 000 mg/L 的 1-溴-2-硝基苯溶液，稀释到 5 mg/L，在每毫升样品和校准标准液中加入 10  $\mu$ l。1-溴-2-硝基苯不适合作为 FPD 这种小响应值检测器的内标，且没有适用于 FPD 的内标。

## 1.4 仪器

1.4.1 气相色谱仪。

1.4.2 检测器。

1.4.2.1 火焰光度检测器 (FPD) 置于磷检测模式。

1.4.2.2 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。

1.4.2.3 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。

1.4.2.4 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地满足其常规限度。

## 1.5 样品的采集、保存和预处理

1.5.1 固体基质：250 ml 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 L 的琥珀色玻璃瓶，有螺纹的 Teflon 的盖子，在样品中加入 0.75 ml 10% 的  $NaHSO_4$ ，冷却至 4  $^{\circ}$ C 保存。

1.5.2 提取物存放在 4  $^{\circ}$ C 的冰箱里，并在 40 d 内进行分析。

1.5.3 酸性或碱性条件下，有机磷酯会发生水解。样品采集后立即用 NaOH 或  $H_2SO_4$  将样品调到 pH = 5~8，并记录使用的溶液体积。即使存放于 4  $^{\circ}$ C 并加入一定量的氯化汞防腐剂，大多数地下水中有有机磷农药的降解周期仅为 14 d，应在采样后 7 d 内开始样品提取工作。

## 1.6 分析步骤

1.6.1 提取及净化

1.6.1.1 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进行提取（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。

1.6.1.2 该方法提取及净化过程不适于使用 pH < 4 或 pH > 8 的溶液。

1.6.1.3 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）。



1.6.1.4 在进行气相色谱分析前，提取液可换为正己烷。要定量转移提取物使其质量浓度不改变。有机磷酯最好使用二氯甲烷或正己烷/丙酮混合溶剂转移。

1.6.1.5 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。

## 1.6.2 气相色谱条件

1.6.2.1 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 30-m 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 15-m 柱子，其操作条件列于表 I.8。而 30-m 柱的操作条件则列于表 I.9。

毛细管柱 (0.53 mm, 0.32 mm, 或 0.25 mm ID × 15m 或 30 m, 依照所要求的分辨率) 0.53 mm 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。

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

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

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

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

1.6.2.2 各组色谱柱的保留时间列于表 I.3 和表 I.4。

## 1.6.3 校准曲线

选择合适的色谱校准曲线方法。采用表 I.8 和表 I.9 为分析选用一组色谱柱设置合适的操作参数。

## 1.6.4 气相色谱分析

推荐采用 1 μl 自动进样。如果证实分析物定量精密度小于 (等于) 10% 的相对标准偏差, 可选大于 2 μl 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 μl 内标。

## 1.6.5 记录最接近 0.05 μl 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时, 对于用于校准的化合物, 将色谱图中各个物质峰进行定性和定量。

1.6.5.1 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, 且检测目标化合物的回收率。使用净化程序对试剂空白进行常规处理, 必须保证不存在试剂干扰。

1.6.5.2 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, 峰重叠就不太明显。通过计算机对色谱图谱的再现, 如果确保为线性关系, 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。

1.6.5.3 如果色谱峰的响应信号低于基线噪音信号的 2.5 倍, 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。

1.6.5.4 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。

表 I.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	水 <sup>a</sup> / (μg/L)	土壤 <sup>b</sup> / (μg/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



续表

化 合 物	水 <sup>a</sup> / (μg/L)	土壤 <sup>b</sup> / (μg/kg)
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 TEPP <sup>c</sup>	0.80	40.0
杀虫畏 Tetrachlorovinphos	0.80	40.0
丙硫磷 Tokuthion (Protothiofos) <sup>c</sup>	0.07	5.5
壤虫磷 Trichloronatec	0.80	40.0

注：a. 采用附录 U 的方法提取样品，即分液漏斗液-液分离法。  
b. 采用附录 V 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 1.2 不同基质的数量评估限 (EQL<sup>a</sup>s) 的测定

基 质	影响因子
地下水	10 <sup>b</sup>
Soxhlet 和非冲洗的低浓度土壤	10 <sup>c</sup>
非水溶性废弃物	1 000 <sup>c</sup>

注：a. EQL = 方法检出限 (表 I.1) × 影响因子 (表 I.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 I.1 中试剂水 MDL 的影响因子的倍数。  
c. 增加表 I.1 中土壤 MDL 的影响因子的倍数。

表 1.3 采用 15-m 柱子分析各物质的保留时间 (min)

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
注: * 方法对伐灭磷并不完全有效。			
初始温度	130℃	50℃	50℃
初始时间	3 min	1 min	1 min
程序 1 速率	5 °C/min	5 °C/min	5 °C/min
程序 1 最终温度	180 °C	140 °C	140 °C
程序 1 保持时间	10 min	10 min	10 min
程序 2 速率	2 °C/min	10 °C/min	10 °C/min
程序 2 最终温度	250 °C	240 °C	240 °C
程序 2 保持时间	15 min	10 min	10 min



表 1.4 采用 30-m 柱子分析各物质的保留时间<sup>a</sup>

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-甲苯基磷酸盐 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 <sup>c</sup> Monocrotophos	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

续表

化 合 物	RT/min			
	DB-5	DB-210 DB-608	DB-1	
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 Crotoxyphos	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		

注：a. GC 工作条件如下：  
 DB-5 和 DB-210：30 m × 0.53 m，DB-5 (1.50 μm) 和 DB-210 (1.0 μm) 都连接到适压 Y-型分离器进口。温度程序：从 120 °C (保持 3 min) 以 5 °C/min 到 270 °C (保持 10 min)；进样器温度：250 °C；检测器温度：300 °C；凹槽温度：400 °C；电压偏差 4.0；氢气压力 137.9 kPa (20 lb/in<sup>2</sup>)；氮气流速 6 ml/min；氮气混合气 20 ml/min。  
 DB-608：30 m × 0.53 m，DB-608 (1.50 μm) 连接到 0.25-in 的填充柱进口。温度程序：从 110 °C (保持 0.5 min) 以 5 °C/min 到 250 °C (保持 4 min)；进样器温度：250 °C；氮气流速 5 ml/min；火焰光度检测器。  
 DB-1：30 m × 0.32 m ID 柱，DB-1 (0.25 μm) 采用分流/不分流，其柱头压位 68.9 kPa (10 lb/in<sup>2</sup>)，分离管 45 s 关闭，进样器温度：250 °C；温度程序：从 50 °C (保持 1 min) 以 6 °C/min 到 280 °C (保持 2 min)；在 35 ~ 550 u 质量检测器全面扫描。  
 b. 进样量为 20 ng 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 s)。  
 d. 显示为多峰；因此，在混合物中并不包含。



表 1.5 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 Fensulfonthion	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 Ronnel	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	NR	35	94
注：NR = 没记录。			

表 1.6 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

续表

化 合 物	回收率/%		
	低	中	高
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 Fensulfonthion	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 Ronnel	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	NR	NR	21
注：NR = 没记录。			

表 1.7 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



化 合 物	回收率/%		
	低	中	高
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 Ronnel	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 Tokuthion	NR	40 + 6	89
三氯酯 Trichloroate	56	53	53

注：NR = 没记录。

表 1.8 15-m 柱的参考工作条件

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

表 1.9 30-m 柱的参考工作条件

色谱柱 1	检测器温度: 300 °C
型号: DB-210	进样量: 2 $\mu$ l
尺寸: 30 m $\times$ 0.53 mm ID	溶剂: 正己烷
膜厚 ( $\mu$ m): 1.0	进样器型号: 火焰气雾器
色谱柱 2	检测器型号: 双 NPD
型号: DB-5	极差: 1
尺寸: 30 m $\times$ 0.53 mm ID	衰变: 64
膜厚 ( $\mu$ m): 1.5	分流器型号: Y 型或 T 型
载气流速 (ml/min): 6 (氮气)	数据系统: 积分
混合气流速 (ml/min): 20 (氮气)	氢压: 137.9 kPa (20 lb/in <sup>2</sup> )
温度程序: 120 °C (保持 3 min) 到 270 °C (保持 10 min), 5 °C/min	凹槽温度: 400 °C
	电压偏差: 4
进样器温度: 250 °C	

表 1.10 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 Fensulfotion	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	291	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



附 录 J  
(资料性附录)

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

### J.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 J.1。

表 J.1 各物质的定量限

化合物	水/ ( $\mu\text{g/L}$ )		土壤/ ( $\text{mg/kg}$ )
	低浓度	高浓度	
八氢-1,3,5,7-四硝基-1,3,5,7-双偶氮辛因 HMX	—	13.0	2.2
六氢-1,3,5-三硝基-1,3,5-三嗪 RDX	0.84	14.0	1.0
1,3,5-三硝基苯 1,3,5-TNB	0.26	7.3	0.25
1,3-二硝基苯 1,3-DNB	0.1	4.0	0.65
甲基-2,4,6-三硝基苯基硝基胺 Tetryl	—	4.0	0.26
硝基苯 NB	—	6.4	0.25
2,4,6-三硝基甲苯 2,4,6 TNT	0.11	6.9	0.25—
4-氨基-2,6-二硝基甲苯 4-Am-DNT	0.060	—	—
2-氨基-4,6-二硝基甲苯 2-Am-DNT	0.035	—	—
2,4-二硝基甲苯 2,4-DNT	0.31	9.4	0.26
2,6-二硝基甲苯 2,6-DNT	0.020	5.7	0.25
2-三硝基甲苯 2-NT	—	12.0	0.25
3-三硝基甲苯 3-NT	—	8.5	0.25
4-三硝基甲苯 4-NT	—	7.9	

### J.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 (高质量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。

### J.3 试剂和材料

J.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 1/3 的干扰物质。

J.3.2 乙腈，HPLC 级。

J.3.3 甲醇，HPLC 级。

J.3.4 氯化钙，分析纯，配制成 5 g/L 水溶液。

J.3.5 氯化钠，分析纯。

J.3.6 标准溶液

J.3.6.1 标准储备溶液：将固体分析物标样放入避光真空干燥器内至恒重，取分析物 0.100 g（称重至 0.000 1 g）用乙腈稀释，定容至 100 ml。存放于 4 °C 冰箱中的避光保存。由实际称出的重量计算标准储备溶液的浓度（表观质量浓度为 1 000 mg/L），标准储备溶液可在 1 年内使用。

J.3.6.2 标准溶液：如果 2,4-DNT 和 2,6-DNT 均要测定，则分别配制两种标准工作溶液：（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 1 000 mg/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。

将上述两种标准液，用合适的溶剂稀释至质量浓度 2.5 ~ 1 000 µg/L，这些溶液在配制后应冷藏，保质期为 30 d。

若用此方法检测低质量浓度样品，必须测定检测限，并准备一系列与要求范围相适应的稀释后的标准溶液。低质量浓度样品分析所需的标准液必须在使用前即时配制。

J.3.6.3 标准工作溶液：校正用标准液至少要配制 5 个不同的质量浓度，用 5 g/L 氯化钙溶液（J.3.4）按 50%（体积分数）将标准溶液稀释，这些稀释液必须冷藏于阴暗处，并于校正的当天配制。

J.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回收率。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。

J.3.8 基体配制液：基体配制液用甲醇，样品质量浓度应是其实测定量限（表 J.1）的 5 倍。所有目标分析物均应包括在内。

### J.4 仪器、装置

J.4.1 高效液相色谱仪，带有紫外检测器。

J.4.2 天平，±0.000 1 g。

J.4.3 Vortex 混合器。

J.4.4 带温度控制的超声水浴。

J.4.5 带搅拌子的磁搅拌器。

J.4.6 电炉，鼓风式，不加热。

J.4.7 高压注射针筒，500 µl。

J.4.8 一次性滤芯式过滤器，0.45 µm，Teflon 过滤器。

J.4.9 玻璃移液管，A 级。

J.4.10 Pasteur 移液管。

J.4.11 玻璃闪烁瓶，20 ml。

J.4.12 玻璃样品瓶，带 Teflon 衬里的盖，15 ml。

J.4.13 玻璃样品瓶，带 Teflon 衬里的盖，40 ml。

J.4.14 一次性注射器，Plastipak，3 ml 和 10 ml 或同类产品。

J.4.15 容量瓶，适当规格。



备注：作磁搅拌器萃取用的 100 ml 和 1 L 容量瓶必须是圆形。

J.4.16 真空干燥器，玻璃。

J.4.17 研钵和捣捶，钢制。

J.4.18 筛子，30 目。

## J.5 分析步骤

### J.5.1 样品制备

#### J.5.1.1 水质样品

工业流程废水样品先用高质量浓度方法筛选来决定是否需用低质量浓度方法（1~50 μg/L）处理。

##### J.5.1.1.1 低质量浓度处理法（盐析萃取）

J.5.1.1.1.1 加 251.3 g 氯化钠至 1 L 容量瓶（圆形）中，量出 770 ml 水样（用 1 L 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。

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

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

J.5.1.1.1.4 将 84 ml 盐水（每 1 000 ml 试剂水含 325 g NaCl）加到 100 ml 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 15 min，再静止 10 min，使相分离。用 Pasteur 移液管小心转移乙腈相至一个 10 ml 带刻度量筒内。此时随乙腈转移的水量必须降至最低，因为水含有高质量浓度的 NaCl，会在色谱图的起始部分产生一个大峰，干扰 HMX 的测定。

J.5.1.1.1.5 再加 1.0 ml 乙腈至 100 ml 容量瓶中，再次搅拌 15 min，静止 10 min，使相分离。把第二部分乙腈合并并在第一次乙腈萃取物的 10 ml 量筒内（如果体积超过 5 ml 须转移至 25 ml 有刻度的量筒内）记下乙腈萃取液的总体积数至最接近的 0.1 ml [用此数为萃取液体积（ $V_1$ ）]，分析前将 5~6 ml 萃取液用无有机物的试剂水按 1:1 稀释（如 Tetra 也要分析，必须 pH < 3）。

J.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 0.45 μm Teflon 过滤器，进行过滤。丢弃最初的 0.5 ml，其余部分保留在带 Teflon 衬里瓶盖的样品瓶中备 HPLC 分析用。

##### J.5.1.1.2 高质量浓度处理法

样品过滤：取每种水样一份 5 ml 加到闪烁瓶内，再加 5 ml 乙腈充分摇动。用一次性注射器将溶液通过 0.45 μm Teflon 过滤器过滤，弃去前 3 ml 滤液，其余保留在带 Teflon 衬里瓶盖的样品瓶中备 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。

#### J.5.1.2 土壤和沉积物样品

##### J.5.1.2.1 样品均相化

在室温或低于室温的温度条件下，将土壤样品在空气中干燥至恒重，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。

##### J.5.1.2.2 样品萃取

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

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

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

### J.5.2 色谱条件（推荐用）

#### J.5.2.1 色谱柱：

色谱柱 1: C18 反相色谱柱 25 cm×4.6 mm (5 μm);

色谱柱 2: CN 反相色谱柱 25 cm×4.6 mm (5 μm)。

J.5.2.2 流动相: 甲醇/水 (体积分数) 50/50。

J.5.2.3 流速: 1.5 ml/min。

J.5.2.4 进样体积: 100 μl。

J.5.2.5 UV 检测器波长: 254 nm。

### J.5.3 HPLC 分析

J.5.3.1 分析样品用的色谱条件列于 J.6.2, 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。

J.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。

表 J.2 LC-C18 和 LC-CN 色谱柱子上保留时间和容量因子

化 合 物	保留时间/min		容量因子/k*	
	LC-18	LC-CN	LC-18	LC-CN
八氢-1,3,5,7-四硝基-1,3,5,7-双偶氮辛因 HMX	2.44	8.35	0.49	2.52
六氢-1,3,5-三硝基-1,3,5-三嗪 RDX	3.73	6.15	1.27	1.59
1,3,5-三硝基苯 1,3,5-TNB	5.11	4.05	2.12	0.71
1,3-二硝基苯 1,3-DNB	6.16	4.18	2.76	0.76
甲基-2,4,6-三硝基苯基硝基胺 Tetryl	6.93	7.36	3.23	2.11
硝基苯 NB	7.23	3.81	3.41	0.61
2,4,6-三硝基甲苯 2,4,6-TNT	8.42	5.00	4.13	1.11
4-氨基-2,6-二硝基甲苯 4-Am-DNT	8.88	5.10	4.41	1.15
2-氨基-4,6-二硝基甲苯 2-Am-DNT	9.12	5.65	4.56	1.38
2,4-二硝基甲苯 2,4-DNT	9.82	4.61	4.99	0.95
2,6-二硝基甲苯 2,6-DNT	10.05	4.87	5.13	1.05
2-三硝基甲苯 2-NT	12.26	4.37	6.48	0.84
3-三硝基甲苯 3-NT	13.26	4.41	7.09	0.86
4-三硝基甲苯 4-NT	14.23	4.45	7.68	0.88

注: \* 容量因子以硝酸盐的不保留峰作为基准, 基在 LC-18 柱上为 1.64 min, 在 LC-CN 柱上为 2.37 min。



## 附录 K

(资料性附录)

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)

## K.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。可分析的化合物及其特征离子见表 K.1。

表 K.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 <sup>a</sup>	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-氯酚 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

续表

化 合 物	保留时间/ min	主要离子	次要离子
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-d (IS) 8 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	13.65 <sup>a</sup>	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



续表

化 合 物	保留时间/ min	主要离子	次要离子
茈 Acenaphthylene	14.57	152	151,153
2,6-二硝基甲苯 2,6-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
茈-d (IS) 10 Acenaphthene-d (IS) 10	15.05	164	162,160
茈 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	16.00 <sup>a</sup>	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
邻苯二乙酸二乙酯 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 3-(Chloromethyl) pyridine hydrochloride	17.50	92	127,129,65,39

续表

化 合 物	保留时间/ min	主要离子	次要离子
二苯胺 Diphenylamine	17.54 <sup>a</sup>	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-d (IS) 10 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) Diallylate (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) Diallylate (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
Dihydrosaffrole	22.42	135	64,77



续表

化 合 物	保留时间/ min	主要离子	次要离子
内吸磷-O Demeton-O	22.72	88	89,60,61,115,171
茚 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-S 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
二噁磷 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

续表

化 合 物	保留时间/ min	主要离子	次要离子
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
蒽-d(IS)12 Chrysene-d (IS)12	27.88	240	120,236
3,3'-二氯联苯胺 3,3'-Dichlorobenzidine	27.88	252	254,126
蒽 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
硝酸铈铵 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



续表

化 合 物	保留时间/ min	主要离子	次要离子
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 phosphateb	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-乙酰氨基芴 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
灭蚊灵 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
茛苳 (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
1,2,4,5-二苯并芘 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

续表

化 合 物	保留时间/ min	主要离子	次要离子
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
$\alpha$ -BHC	—	183	181,109
$\beta$ -BHC	—	181	183,109
$\delta$ -BHC	—	183	181,109
$\gamma$ -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
异狄氏剂 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
注: IS: 内标。 a. 推测保留时间。			

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 柱是涂有少量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。

多数情况下, 本方法不适合定量分析多成分化合物。例如: 多氯联苯, 毒杀芬, 氯丹等, 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用其他方法分析出来，那么当提取质量物浓度足够高的时候可以使用本方法确证分析物的存在。

下列化合物在使用本方法测定时，先须经过特别处理，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， $\alpha$ -BHC、 $\gamma$ -BHC、硫丹 I 和硫丹 II，以及异狄氏剂在碱性条件下会发生分解，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。在本方法所述的 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稳定的色谱特性，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，嘧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。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 min），因此在水基质的回收率很低。而且，在固体基质中，甲苯二异氰酸酯常常会与醇、胺等反应产生氨基甲酸乙酯、尿素等。

在测定单个化合物时，此方法估计的定量限（EQL）对于土壤/沉淀物大约是 660 mg/kg（湿重）、对于废物是 1~200 mg/kg（取决于基质和制备方法）、对于地下水样品大约是 10  $\mu$ g/L（表 K.2）。当提取物需要预先稀释以避免超出检测范围时，EQL 将成比例地提高。

表 K.2 半挥发性有机物的定量限（EQLs）

化 合 物	估计的定量限 <sup>a</sup>	
	地下水/ ( $\mu$ g/L)	低土/沉淀物 <sup>b</sup> / ( $\mu$ g/kg)
萘 Acenaphthene	10	660
萘烯 Acenaphthylene	10	660
苯乙酮 Acetophenone	10	ND
2-乙酰氨基苄 2-Acetylaminofluorene	20	ND
1-乙酰-2-硫脲 1-Acetyl-2-thiourea	1 000	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
苯并蒽 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	3 300
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

续表

化 合 物	估计的定量限 <sup>a</sup>	
	地下水/ ( $\mu\text{g/L}$ )	低土/沉淀物 <sup>b</sup> / ( $\mu\text{g/kg}$ )
苯甲醇 Benzyl alcohol	20	1 300
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	1 300
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	1 300
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-氯苯基苯醚 4-Chlorophenyl phenyl ether	10	660
蒽 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) Diallylate (cis or trans)	10	ND
燕麦敌(反式或者顺式) Diallylate (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



续表

化 合 物	估计的定量限 <sup>a</sup>	
	地下水/ ( $\mu\text{g/L}$ )	低土/沉淀物 <sup>b</sup> / ( $\mu\text{g/kg}$ )
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	1 300
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	3 300
2,4-二硝基苯酚 2,4-Dinitrophenol	50	3 300
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

续表

化 合 物	估计的定量限 <sup>a</sup>	
	地下水/ ( $\mu\text{g/L}$ )	低土/沉淀物 <sup>b</sup> / ( $\mu\text{g/kg}$ )
乙基氨基甲酸酯 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)胆蒽 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



续表

化 合 物	估计的定量限 <sup>a</sup>	
	地下水/ ( $\mu\text{g/L}$ )	低土/沉淀物 <sup>b</sup> / ( $\mu\text{g/kg}$ )
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	3 300
3-硝基苯胺 3-Nitroaniline	50	3 300
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	3 300
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

续表

化 合 物	估计的定量限 <sup>a</sup>	
	地下水/ ( $\mu\text{g/L}$ )	低土/沉淀物 <sup>b</sup> / ( $\mu\text{g/kg}$ )
五氯苯 Pentachlorobenzene	10	ND
五氯硝基苯 Pentachloronitrobenzene	20	ND
五氯苯酚 Pentachlorophenol	50	3 300
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
莱草畏 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



续表

化 合 物	估计的定量限 <sup>a</sup>	
	地下水/ ( $\mu\text{g/L}$ )	低土/沉淀物 <sup>b</sup> / ( $\mu\text{g/kg}$ )
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

注：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一個指导但不总是正确的。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)

## K.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/T 6682 分析实验室用水规格和实验方法

## K.3 原理

样品先要用适当的方法制备（参考附录 U 或附录 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。目标物质的定性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来完成的。

## K.4 试剂和材料

K.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。

K.4.2 标准储备溶液，该标准溶液可由纯标准物质来制备。

准确地称量大约 0.010 0 g 纯物质溶解在一定量的丙酮或其他适当的溶剂中，再移至 10 ml 容量瓶内稀释至刻度。转移标准储备溶液到有聚四氟乙烯垫的瓶内，在 4 °C 时避光保存。储备标准溶液要经常检查是否有降解或者挥发。储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单独校正液中，且不要与其他校正液混合。

K.4.3 内标溶液：推荐使用1,4-二氯苯-d<sub>4</sub>、萘-d<sub>8</sub>、苊-d<sub>10</sub>、菲-d<sub>12</sub>和芘-d<sub>12</sub>作为内标物质。

K.4.3.1 将每种化合物各 200 mg 溶解在小量的二硫化碳中，然后转移到 50 ml 容量瓶内，用二氯甲烷稀释至溶液中二硫化碳大约占总体积的 20%。除了芘-d<sub>12</sub>外，大多数的化合物也能溶解在小量的甲醇、丙酮或甲苯中，溶液中所含有内标物的质量浓度各为 4 000 ng/μl。在做分析时，每 1 ml 提取物内，应加入 10 μl 上述内标溶液，这时样品内每个内标物的质量浓度为 40 ng/μl。内标溶液应贮存在 -10 ℃或更低温度下。

K.4.3.2 如果质谱仪的灵敏度很高，检出限很低，需要稀释内标溶液。在中点校准分析中，内标物质的峰面积应该为目标物质峰面积的 50% ~ 200%。

K.4.4 校准标准溶液：至少要配制 5 种不同质量浓度的校准标准溶液，其中 1 种质量浓度是接近又稍高于该方法的检测限，其他 4 种应与实际样品的质量浓度范围一致，但又不超过 GC/MS 系统的检测范围。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 1 ml 标准溶液分别加入 10 μl 内标溶液。

K.4.5 丙酮，色谱纯。

K.4.6 己烷，色谱纯。

K.4.7 二氯甲烷，色谱纯。

K.4.8 异辛烷，色谱纯。

K.4.9 二氯化碳，色谱纯。

K.4.10 甲苯，色谱纯。

## K.5 仪器

K.5.1 气相色谱/质谱联用系统。

K.5.1.1 气相色谱仪。

K.5.1.2 质谱仪，配有电子轰击源 (EI)。

K.5.2 注射器，10 μl。

K.5.3 容量瓶，合适体积，带有磨口玻璃塞。

K.5.4 分析天平，感量 0.000 1 g。

K.5.5 带有聚四氟乙烯 (PTFE) 纹线螺帽或卷盖的玻璃瓶。

## K.6 样品的采集、保存和预处理

K.6.1 固体基质：250 ml 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 L 的琥珀色玻璃瓶，有螺纹的 Teflon 的盖子，在样品中加入 0.75 ml 10% 的 NaHSO<sub>4</sub>，冷却至 4 ℃保存。

K.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）。

## K.7 分析步骤

### K.7.1 样品的制备

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

K.7.1.2 直接进样：这种应用极少，用 10 μl 注射器把样品直接注入 GC/MS 系统中。该检测限很高（约为 100 000 μg/L），因此，这只有当样品的质量浓度超过 10 000 μg/L 时才能采用，该系统还须用直接注入法来校准。

K.7.2 提取物的净化：在进行 GC/MS 分析之前，提取物须先按附录 W 来净化。



**K.7.3 推荐的 GC/MS 操作条件是：**

质量范围：35 ~ 500 u

扫描时间：1 s/次；

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

进样口温度：250 ~ 300 °C；

色谱/质谱接口温度：250 ~ 300 °C；

离子源温度：按制作商的操作说明书；

进样口：不分流（若质谱仪的灵敏度很高可以采用分流进样）；

样品体积：1 ~ 2  $\mu$ l；

载气：氢气，流速 50 cm/s；氦气，流速 30 cm/s。

**K.7.4 样品的 GC/MS 分析**

**K.7.4.1 色谱柱：**DB-5 (30 m  $\times$  0.25 mm 或 0.32 mm  $\times$  1  $\mu$ m) 石英毛细管柱或相当者。

**K.7.4.2 需要对样品质量浓度进行预计，以降低高质量浓度有机物对 GC/MS 系统的污染。建议先使用相同类型的色谱柱先在 GC/FID 上对样品提取液进行筛选。**

**K.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 1 ml 浓缩提取准备的样品溶液中加入 10  $\mu$ l 内标物溶液。**

**K.7.4.4 采用 7.4.1 的石英毛细管柱在 GC/MS 系统内对这 1 ml 的提取物进行分析。所推荐的 GC/MS 系统的操作条件可参考 K.7.3。**

**K.7.4.5 若定量离子的响应值超过了 GC/MS 系统的初始校准曲线的范围，则须将提取物进行稀释之后，再加内标物到稀释后的提取液中，以保持每种内标物在稀提取液中有 40  $\mu$ g/ $\mu$ l 的含量，然后再对稀释后的提取液重新分析。**

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），可很好地诊断方法性能的漂移、效率以及预见系统故障检查。

**K.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，除非每个化合物有多个离子被检测，否则 SIM 模式对于化合物鉴定误测较高。**

**K.7.5 定性分析**

**K.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由实验室获得。参考质谱图中的特征离子是最高强度的三个离子，如果参考质谱图中这样的离子少于三种，则特征离子是任何相对强度大于 30% 的离子。满足以下标准后，化合物可以被定性。**

**K.7.5.1.1 在同样的全扫描或每一次全扫描时，化合物的特征离子强度都是最大。数据处理系统选择化合物谱峰进行目标化合物检索的做法与通常做法是一致的：在化合物的特定保留时间处，如果谱峰的质谱图碎片与目标化合物的特征离子的碎片一致，就可以对化合物定性。**

**K.7.5.1.2 样品成分的相对保留时间在标准化化合物的保留时间的  $\pm 0.06$  单位范围内。**

**K.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。**

**K.7.5.1.4 当样品的成分没有被色谱有效分离，且产生的质谱图中包含一种以上分析物产生的离子，就无法进行有效地定性分析。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。**

**K.7.5.1.5 分析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，可有效地定性。**

**K.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。需要时可以采用这种化合物定性方式。**

### K.7.6 定量分析

K.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。

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

K.7.6.3 多成分化合物（如毒杀芬，芳氯物）的定量分析已经超出了本方法的应用。但是，样品提取物浓缩后的质量浓度达到 10 ng/ $\mu$ l 时，本方法可用来对这些化合物进行定量分析。

K.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，结构异构体作为异构体对来定量。非对映异构体（如杀螨特和异黄樟脑）如可被 GC 分离，则应被作为两种化合物来进行总计和报告。



## 附 录 L (资料性附录)

### 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

#### L.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 239 种偶氮染料；分散蓝 3、分散蓝 14、分散红 60、香豆素染料 4 种蒽醌染料；荧光增白剂 61、荧光增白剂 2 362 种荧光增白剂；咖啡因、土的宁 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 15 种有机磷化合物；毛草枯、麦草畏、2,4-滴、二甲四氯、二甲四氯丙酸、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 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 29 种氨基甲酸酯化合物(共 75 种化合物)的测定。

可用热喷雾/质谱法分析的化合物有分散偶氮染料、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、有机磷化合物和氯苯氧基化合物。

#### L.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)、热喷雾(TS)、质谱(MS)和(或)紫外(UV)测定目标分析物。定量分析用 TS/MS, 可用外标或内标的定量方式。样品萃取物可以直接进入热喷雾或进入高效液相色谱热喷雾界面进行分析。在色谱仪内用梯度洗脱程序分离化合物, 单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。本方法依据的是 HPLC 技术, 常规样品分析选用紫外(UV)检测。还可以用热喷雾/质谱/质谱(TS/MS/MS)方法进行确认。用 MS/MS 碰撞解离(CAD)或金属丝-排斥 CAD 加以确认。

#### L.3 试剂和材料

L.3.1 试剂水, 不含有机物的试剂级水。

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

L.3.3 乙酸铵溶液, 0.1 mol/L, 通过 0.45 μm 膜过滤器过滤。

L.3.4 乙酸, 分析纯。

L.3.5 硫酸溶液

1:1 的硫酸溶液(体积分数), 缓慢将 50 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ρ = 1.84) 加到 50 ml 水中。

1:3 的硫酸溶液(体积分数), 缓慢将 25 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ρ = 1.84) 加到 75 ml 水中。

L.3.6 氙气, 纯度 > 99%。

L.3.7 二氯甲烷, 农残级或同类级别。



- L.3.8 甲苯，农残级或同类级别。
- L.3.9 丙酮，农残级或同类级别。
- L.3.10 乙醚，农残级或同类级别。必须用试纸（EM Quant 或同类品）检验无过氧化物存在。清除后每升乙醚中必须加入 20 ml 乙醇保护剂。
- L.3.11 甲醇，HPLC 级或同类级别。
- L.3.12 乙腈，HPLC 级或同类级别。
- L.3.13 乙酸乙酯，农残级或同类级别。
- L.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 L.3.15 加以纯化。
- L.3.15 分散偶氮染料的纯化：用甲苯把染料进行索式萃取 24 h，再将萃取液用旋转蒸发器蒸发至干，被测物质再从甲苯中重结晶，并于约 100 °C 的干燥炉中干燥。若纯度仍达不到要求，应采用硅酸镁载体柱进行纯化，将重结晶的固体加在一根 (3 × 8) 英寸的硅胶柱上。用乙醚淋洗，杂质经色谱分离后，收集主要的染料馏分。
- L.3.16 储备标准溶液：准确称量 0.010 0 g 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需要的体积。转移储备标准液至带 PTFE 衬里螺纹瓶盖或宽边瓶塞的玻璃样品瓶内。在 4 °C 下避光储存。储备标准液应经常检查，尤其在配校正标样前要检查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储备标准液的质量浓度。商品化的储备标准液如果经制造商或由其他独立机构验证，均可使用。
- L.3.17 校正标准液：用甲醇（或其他合适的溶剂）稀释储备标准液，对每个需分析的化合物最少要配制 5 个不同质量浓度，其中应该有一个接近或高于最低检测限。而其余的质量浓度应与实际样品的质量浓度范围相近或在 HPLC-UV/VIS 或 HPLC-TS/MS 的检测范围之内，校正标样必须每个月或每两个月更换一次，如果与核对的标样比较出现问题则应立即更换。
- L.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）加入每个样品、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。
- L.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，要用甲醇稀释到 10%（体积分数）。使用哪种 PEG 取决于分析物的分子量范围。分子量小于 500，用 PEG-400；分子量大于 500，用 PEG-600 或 PEG-800。
- L.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）。

#### L.4 仪器

- L.4.1 高效液相色谱仪 (HPLC)，带紫外检测器。
- L.4.2 色谱柱
- L.4.2.1 保护柱， $\text{C}_{18}$  反相保护柱，10 mm × 2.6 mm。
- L.4.2.2 分析柱， $\text{C}_{18}$  或  $\text{C}_8$  反相柱，100 mm × 2 mm。
- L.4.3 质谱系统，一个单四极杆质谱仪，能从 1 u 扫描到 1 000 u，质谱仪在 70 V（表观）电子能量以正离子或负离子轰击方式下在 1.5 s 内从 150 u 扫描到 450 u。此外，质谱仪必须能得到 PEG-400，PEG-600，PEG-800 或其他作校正用的化合物的校正质谱图。
- L.4.4 可选的三重四极杆质谱仪，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。
- L.4.5 偶氮染料标样的纯化设备



L.4.5.1 (Soxhlet) 索式萃取仪。

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

L.4.6 氯代苯氧酸化合物萃取仪

L.4.6.1 锥形瓶, 500 ml 广口 Pyrex® , 500 ml Pyrex® 带 24/40 标准磨口玻璃接头, 1 000 ml Pyrex® 。

L.4.6.2 分液漏斗, 2 000 ml。

L.4.6.3 有刻度的量筒, 1 000 ml。

L.4.6.4 漏斗, 直径 75 mm。

L.4.6.5 手提式振荡器, Burrell 75 型或同类产品。

L.4.6.6 pH 计。

L.4.7 K-D 浓缩仪。

L.4.8 旋转蒸发仪, 配备 1 000 ml 接收瓶。

L.4.9 分析天平, 0.000 1 g, 最大负载 0.01 g。

## L.5 分析步骤

### L.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, 三 (2,3-二溴丙基) 磷酸酯废水在做 HPLC/MS 分析前样品必须按 L.5.1.1 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 L.5.1.2 进行制备。

#### L.5.1.1 微量萃取三 (2,3-二溴丙基) 磷酸酯 (Tris-BP)

##### L.5.1.1.1 固体样品

L.5.1.1.1.1 在量杯内放入称量好的 1 g 样品。如果样品潮湿, 加入等量无水硫酸钠并充分混合。加 100  $\mu$ l Tris-BP (近似质量浓度 1 000 mg/L) 到样品中, 加入的量应使 1 ml 萃取液中的最终质量浓度为 100 ng/ $\mu$ l。

L.5.1.1.1.2 除去一次性血清吸管中玻璃棉塞, 插入 1 cm 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 2 cm 无水硫酸钠, 用 3~5 ml 甲醇清洗吸管及填充物。

L.5.1.1.1.3 把样品放入按 L.5.1.1.1.2 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。

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

L.5.1.1.1.5 用氮吹法 (L.5.1.1.1.6) 蒸发萃取后溶液至 1 ml, 记下体积。

##### L.5.1.1.1.6 氮吹技术

L.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  $N_2$  (经活性炭柱过滤) 蒸发溶剂, 使其体积至所需的刻度。

L.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。蒸发过程中浓缩管内溶剂的液面必须浸于水溶液面以下, 以免水汽凝入样品浓缩。在正常操作条件下, 萃取物不能变干, 按 L.5.1.1.1.7 继续操作。

L.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。

L.5.1.1.1.8 测定干重的质量比——在某些情况下, 样品结果要求以干重为基准, 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, 否则可能会污染实验室。

L.5.1.1.1.9 称出萃取用的样品后, 再称 5~10 g 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。

### L.5.1.1.2 水溶液样品

L.5.1.1.2.1 用量筒量出 100 ml 样品倒入 250 ml 分液漏斗。加 200  $\mu\text{l}$  Tris-BP (近似质量浓度 1 000 mg/L)至要加标的样品中,加入的量应使其在 1 ml 萃取物中的最终质量浓度为 200 ng/ $\mu\text{l}$ 。

L.5.1.1.2.2 加 10 ml 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 s,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,二氯甲烷是一种致癌物,使用时要特别注意安全。

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

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

L.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 GB 5085.6 的附录 N 进行制备,不同的是没有水解或酯化(若想把所有含氯苯氧酸基团的化合物作酸来测定,可能要进行水解)。

### L.5.1.2.1 固体样品的萃取

L.5.1.2.1.1 加 50 g 土壤/沉积物样品至一个 500 ml 的大口锥形瓶中,如果需要,再加入加标溶液,混合均匀后静止 15 min。加入 50 ml 无有机物的试剂水并搅拌 30 min。用 pH 计在样品溶液搅拌时测其 pH 值。用冷  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) 调节 pH 为 2,并在搅拌中检测 pH 值 15 min,如必要可再加  $\text{H}_2\text{SO}_4$  直至 pH 为 2 保持不变。

L.5.1.2.1.2 向容器中加入 20 ml 丙酮,用振荡器混合瓶内物质 20 min,加 80 ml 乙醚再振荡 20 min,倒出萃取物并测量溶剂回收的体积。

L.5.1.2.1.3 再用 20 ml 丙酮,80 ml 醚萃取样品 2 次,每次溶剂加入后混合物用振荡器振荡 10 min,倒出丙酮-乙醚萃取物。

L.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%,如果达不到,要再提取一些。将萃取物合并倒入一个有 250 ml 5% 酸化硫酸钠的 2 000 ml 分液漏斗内。如果生成乳浊液,缓慢加入 5 g 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代硫酸钠。

L.5.1.2.1.5 检查萃取物的 pH,如果大于 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 1 min,再静止分层。将水相收集在干净烧杯中,萃取相(上层)倒入 500 ml 磨口锥形瓶中。将水相倒回分液漏斗中并用 25 ml 乙醚再萃取。两层分离后弃去水层,将乙醚萃取液合并入 500 ml 锥形瓶中。

L.5.1.2.1.6 加 45~50 g 酸化的无水硫酸钠到合并的乙醚萃取物中,萃取物与硫酸钠混合约 2 h。

注意:干燥步骤十分关键,乙醚中保留一点水分就会降低回收率,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,萃取物也可以与硫酸钠一起过夜。

L.5.1.2.1.7 将乙醚萃取液通过塞入酸洗玻璃棉的漏斗,转移至一个配有 10 ml 浓缩管的 500 ml K-D 烧瓶中,转移时可用玻璃棒打碎饼状的硫酸钠。用 20~30 ml 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 技术浓缩萃取物。

L.5.1.2.1.8 加 1 或 2 块干净的沸石于烧瓶内并装上三球微量 Snyder 分馏柱。将冷凝管和收集容器接到 K-D 仪的 Snyder 分馏柱上,在顶部加入 1 ml 乙醚预先润湿。将仪器放入热水浴(60~65  $^{\circ}\text{C}$ )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,调节仪器的垂直位置和水温使浓缩在 15~20 min 内完成。当液体表观体积达到 5 ml 时,将 K-D 仪从水浴上撤出,排空并冷却至少 10 min。

L.5.1.2.1.9 用乙腈将萃取物定量地转移至氮吹仪中,共加入 5 ml 乙腈,浓缩萃取物体积并调节最终体积为 1 ml。



L.5.1.2.2 制备水溶液样品

L.5.1.2.2.1 用量筒量出 1 L 水样(表观体积), 记录水样体积精确至 5 ml, 转入分液漏斗。如果质量浓度很高, 可少取一些, 再用不含有机物的试剂水稀释至 1 L。用 1:1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>调节 pH 小于 2。

L.5.1.2.2.2 加 150 ml 乙醚到样品瓶中, 加盖, 摇动 30 s 淋洗瓶壁, 倒入分液漏斗并摇动 2 min, 定时放空分液漏斗内的过量压力。静止至少 10 min, 让有机层与水层分离。如果两层之间乳浊液界面超过溶剂层的 1/3, 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、玻璃棉过滤、离心或其他物理方法。水相放入一个 1 000 ml 的锥形瓶中。

L.5.1.2.2.3 用 100 ml 乙醚再重复萃取 2 次, 合并萃取物于一个 500 ml 的锥形瓶中。

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

L.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。

L.5.1.3.1 用二氯甲烷萃取 40 g 样品。

L.5.1.3.2 用旋转蒸发器或 K-D 浓缩器进行浓缩至体积为 5 ~ 10 ml。

L.5.1.3.3 最终质量浓度及溶剂转换为 1 ml 甲醇, 最好用旋转蒸发器上的接收管完成。如果没有接收管, 也可以在通风橱中用缓慢的 N<sub>2</sub>流浓缩到最终的质量浓度。

L.5.1.4 萃取氨基甲酸酯——制备水溶液样品必须按合适的样品前处理方法进行。

L.5.1.4.1 用二氯甲烷萃取 1 L 的水溶液。

L.5.1.4.2 最终质量浓度和转换溶剂与 L.5.1.3.2 和 L.5.1.3.3 中所用的相同。

L.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 K-D 浓缩仪进行。

L.5.3 HPLC 色谱条件

L.5.3.1 特殊分析物的色谱条件见表 L.1。

表 L.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 mol/L 乙酸铵(1% 乙酸)				
<u>氨基甲酸酯</u>				

续表

选择 A:			
时间 (min)	流动相 A (%)	流动相 B (%)	
0	95	5	
30	20	80	
35	0	100	
40	95	5	
45	95	5	
A = 5 mmol/L 乙酸铵溶液加入 0.1 mol/L 乙酸			
B = 甲醇			
选择性的柱后添加 0.5 mol/L 乙酸铵			
选择 B:			
时间 (min)	流动相 A (%)	流动相 B (%)	
0	95	5	
30	0	100	
35	0	100	
40	95	5	
45	95	5	
A = 加入 0.1 mol/L 乙酸铵和 1% 乙酸的水溶液			
B = 加入 0.1 mol/L 乙酸铵和 1% 乙酸的甲醇			
选择性的柱后添加 0.1 mol/L 乙酸铵			

非特殊分析物的色谱条件如下:

流速: 0.4 ml/min;

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

后柱流速: 0.8 ml/min。

L.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,若化合物的保留导致出现色谱问题,则需要用连续的 2% 二氯甲烷洗涤。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。

L.5.3.3 维持热喷雾电离需要的总流速为 1.0~1.5 ml/min。

L.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,以决定哪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以及对两种电离模式的比较。

#### L.5.4.1 正电离模式

排斥极(金属丝或板,自选): 170~250 V(灵敏度优化);

放电电极: 关;

灯丝: 开或关(自选,与分析物有关);

质量范围: 150~450 u(与分析物有关,高于化合物分子量 1~18 u);

扫描时间: 1.50 s/次。

#### L.5.4.2 负电离模式

放电电极: 开;

灯丝: 关;



质量范围：135 ~ 450 u；

扫描时间：1.50 s/次。

#### L.5.4.3 热喷雾温度

汽化室：110 ~ 130 °C；

顶端：200 ~ 215 °C；

喷口：210 ~ 220 °C；

离子源体：230 ~ 265 °C(某些化合物可能在高温的离子源体内分解。必须根据化学性质估计合适的离子源体温度)。

L.5.4.4 样品的进样体积通常用 20 ~ 100  $\mu\text{l}$ 。用手动进样时，至少要用 2 倍进样环体积的样品(例如用 20  $\mu\text{l}$  样品充满一个 10  $\mu\text{l}$  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，再从清透的液层中抽取进样。

#### L.5.5 校正

L.5.5.1 热喷雾/质谱系统——必须是在四级杆 1(和四级杆 3, 对三级四级杆而言)调节质量分布、灵敏度和分辨率。推荐使用聚乙二醇(PEG)400, 600 或 800, 其平均相对分子质量分别为 400, 600 或 800。选用的 PEG 应尽量接近分析时常用的质量范围。分析含氯苯氧酸化合物时用 PEG 400。PEG 直接进样, 绕过 HPLC。

##### L.5.5.1.1 质量校正参数如下:

PEG 400 和 600

PEG 800

质量范围：15 ~ 765 u

质量范围：15 ~ 900 u

扫描时间：0.5 ~ 5.0 s/次

扫描时间：0.5 ~ 5.0 s/次

进样 2 ~ 3 次应该扫描约 100 次。如果用其他校正物, 质量范围应该从 15 u 到比校正用的最高质量数还要高约 20 u。扫描时间应该选择为越过校正物的峰时至少可扫描 6 次。

L.5.5.1.2 从 15 ~ 100 u 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。 $\text{NH}_4^+$  (18),  $\text{NH}_4^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$  (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)。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  $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH} \cdot \text{NH}_4^+$  离子]。

#### L.5.5.2 液相色谱

##### L.5.5.2.1 制备校正标准。

L.5.5.2.2 选择合适电离条件, 用表 L.1 列出的色谱条件将每个校正标样注入 HPLC。含氯苯氧酸分析物的相关系数( $r^2$ )至少应该是 0.97。多数情况下只有  $(\text{M}^+ \text{H})^+$  和  $(\text{M}^+ \text{NH}_4)^+$  加合离子是丰度显著的离子。

L.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), 但是未作化合物多重离子检测时, SIM 鉴别化合物的可信度较低。

L.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。

L.5.5.2.3 如果用 HPLC/UV 检测, 先校正仪器。用表 L.1 中列出的色谱条件把每个校正标样注射到 HPLC 中, 积分每种质量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。

L.5.5.2.4 对 L.5.5.2.2 和 L.5.5.2.3 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 0.1 ~ 1.0。

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

L.5.5.2.6 使用 MS 或 MS/MS 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。

#### L.5.6 样品分析

系统校正后按上述步骤分析样品。

#### L.5.7 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，第三四级杆应扫描从 30 u 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 mTorr(0.13 Pa)，而碰撞能量在 20 eV。如果这些参数无法使分析物解离，可以提高这些设定以形成更好的碰撞。

分析测定时，碰撞谱图的基峰应取作定量用的离子峰。选第二离子作为候补的定量用的离子。

#### L.5.8 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 500 ~ 700 V，要得到碎片离子必须有足够的电压，但不得出现断路。

### L.6 计算

L.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，该色谱图对应于校正过程中用的化合物。

L.6.2 色谱峰的保留时间是鉴别分析物的重要参数，但是由于基体干扰而改变色谱柱的状态，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  
(资料性附录)

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)

### M.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]二萘嵌苯、苯并(k)荧蒽、4-溴苯基-苯基醚、1-氯代苯、蒾、氧芴、二苯并[a, h]蒽、硫芴、荧蒽、芴、六氯苯、茛苳[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',5,5'-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 1.0 mg/kg(干重)(对于 PCB 化合物来说为 0.2 mg/kg);而在潮湿的底泥和其他固体垃圾中 EQL 为 75 mg/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 0.01~0.5 mg/kg(干燥样品)。

### M.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/T 6682 分析实验室用水规格和实验方法

### M.3 原理

将少量样品称量至样品坩埚中,将坩埚放入一个热提取(TE)室中,升高温度至 340 °C,并且保温 3 min。从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(含量低的样品分流比设置为 35:1、含量高的样品设置为 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 min。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。

### M.4 试剂和材料

M.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。

M.4.2 标准溶液储备液(1 000 mg/L):标准溶液可以采用纯的原料进行配置或者购买已鉴定的标准溶液。

M.4.2.1 精确称量 0.010 0 g 纯物质用来配备标准溶液储备液,将其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初溶)在 10 ml 容量瓶中进行稀释,如果化合物的纯度高于 96%,则质量计算时可以不进行纯度修正。

M.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  $-20 \sim -10$  °C 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。

M.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。

M.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作为校准标准溶液 (PAHs 和 PCBs 溶液分别制备) 或者包含所有内标物作为内标溶液。推荐的溶液质量浓度为 100 mg/L。

M.4.4 GC/MS 调谐标准：配制含 50 mg/L 调谐物 (DFTPP) 的二氯甲烷溶液，储存温度为  $-20 \sim -10$  °C。

M.4.5 基体加标溶液：用甲醇配制基体加标溶液，该溶液中含有至少 5 种固体样品的目标化合物，质量浓度为 100 mg/L，且所选的化合物应能代表目标化合物的沸点范围。

M.4.6 用于配制校准标准土壤和内标土壤的空白土壤按下列步骤得到。

M.4.6.1 首先取一份干净的 (不含目标分析物和干扰因素的) 沉积土壤，将其烘干并在研钵中研碎。用 100 目筛网进行过筛，选取几个 50 mg 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 M.1 和表 M.2 中目标化合物的物质。

M.4.6.2 如果没有发现任何干扰因素，则选取 300 ~ 500 g 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，放入摇床装置摇动 2 d，确保在向土壤中加入分析物前该空白土壤的均匀性。

M.4.7 内标土壤：内标土壤是在空白土壤的基础上准备的，须包含表 M.3 中所有内标化合物，每种化合物的质量分数为 50 mg/kg。同样商业购买经过鉴定后的土壤可以进行使用。

M.4.8 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待测目标化合物，PAHs 和 PCBs 质量分数分别为 35 mg/kg 和 10 mg/kg。商业购买的标准土壤同样可以使用。

M.4.9 用空白土壤准备内标和校准标准土壤

M.4.9.1 50 mg/kg 的内标土壤、35 mg/kg 的 PAH 校准土壤以及 10 mg/kg 的 PCB 校准土壤采用相同的方法配制而成。内标溶液或者商业标准溶液用来给一个称量好的空白土壤定量给料。称取 20.0 g 空白土壤至一个 100 ml 的玻璃容器中，加入水 (5%，质量分数) 以便分析物很好的混合和分散。内标溶液每种化合物的浓度为 100 mg/L，向潮湿的空白土壤中加入 10 ml 作为内标土壤；加入 7.0 ml 作为 PAHs 校准标准土壤；加入 2 ml 作为 PCBs 校准标准土壤。加入更多的二氯甲烷可是使得溶液在土壤上面出现轻微的分层，可以使标准物质均匀的分散到土壤当中。

M.4.9.2 溶剂和水在室温下进行蒸发直至土壤变干 (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摇床上缓慢旋转混合，为了保持同次性至少需要旋转 5 d。

M.4.9.3 内标土壤和校准标准土壤应该用黄色的配有 PTFE 衬里盖子的玻璃瓶储藏，在  $-10 \sim -20$  °C，避光、干燥储藏。在该条件下可以稳定储存 90 d。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质量浓度的未降解校准标准溶液放入样品坩埚中进行热提取，然后比对结果。

M.4.9.4 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：在校准标准土壤中挥发性的 PAHs 和 PCBs 含量越多，越可能导致其质量浓度高于标准溶液的质量浓度，原因是在坩埚中蒸发作用造成的损失。

M.4.10 二氯甲烷、甲醇、二硫化碳、甲苯和其他适当溶剂须采用农残级或同等级别的纯度。

## M.5 仪器

### M.5.1 TE/GC/MS 实验系统

M.5.1.1 质谱仪，每秒可以扫描 35 ~ 500 u，在电子碰撞离子化模式下采用的电子能量为 70 V。

M.5.1.2 数据系统，将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。



M.5.1.3 GC/MS 界面, 任何 GC/MS 界面都应该能够提供在需求质量浓度范围内合理的校准点。

M.5.1.4 气相色谱。必须配备一个可加热的分流/不分流毛细管进样口、柱温箱、低温冷却(可选)设备。柱温箱的温度范围应该至少从室温到 450 °C, 升温速率从 1~70 °C/min 可程序控制。

M.5.1.5 推荐毛细管色谱柱。推荐使用熔融石英管, 表层涂以非极性固定相(5% 苯基甲基硅氧烷), 长度为 25~50 m, 内径 0.25~0.32 mm, 膜厚为 0.1~1.0 μm(OV-5 或者等价物), 这些参数最终取决于分析物的挥发性以及分离需求。

M.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。在热提取室中应能够进行 650 °C 以上的烘干操作, 在连接区域温度能够达到 450 °C, 还须注意的一点就是所有与样品接触的部分、坩埚、药勺和工具都必须由熔融石英制成, 以便使所有残留物得到氧化。

M.5.2 石英药勺。

M.5.3 马弗炉盘, 在清洗处理过程中可以用来支持坩埚。

M.5.4 不锈钢镊子, 用来进行样品坩埚操作。

M.5.5 培养皿, 用来储藏样品坩埚。

M.5.6 样品盘。

M.5.7 多孔熔融石英坩埚。

M.5.8 多孔熔融石英坩埚盖。

M.5.9 马弗炉, 用来净化坩埚, 最高加热温度 800 °C。

M.5.10 冷却架, 耐高温、陶瓷或者石英材料。

M.5.11 分析天平, 最小 2 g 量程, 灵敏度 0.01 mg。

M.5.12 研钵和槌。

M.5.13 网筛, 100 目和 60 目。

M.5.14 样品瓶, 玻璃制品, 有聚四氟乙烯(PTFE)做内衬的旋盖。

## M.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 50 ml 宽口玻璃瓶中, 冷却至 4 °C 保存。

## M.7 分析步骤

### M.7.1 坩埚处理

将马弗炉升温至 800 °C, 保温 30 min, 将样品坩埚和盖子放入马弗炉盘然后放进炉箱。15 min 后取出炉盘放在冷却架上(放置 15~20 min), 之后将其转入干净的培养皿中。

注意: 使用不锈钢镊子夹取坩埚和坩埚盖。所有的坩埚都应进行清洗然后放入培养皿。准备足够多的坩埚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。

### M.7.2 TE/GC/MS 系统的初始校准

#### M.7.2.1 将 TE/GC/MS 系统按如下推荐操作条件设定并进行烘干:

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程序中完成。

注意: 坩埚必须在进行烘干操作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, 但是在烘干过程中不需要获得 MS 数据。

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

GC 进样口温度: 335 °C, 整个过程中采用不分流模式;

MS 传输管温度: 290~300 °C;

GC 载气量：氮气，30 cm/s；

TE 传输管温度：310 ℃；

TE 柱温箱接口温度：335 ℃；

TE 氮气流速：40 ml/min；

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

M.7.2.2 假定为 30 m 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 u；

MS 扫描时间：1.0 ~ 1.4 次/s；

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

GC 进样类型：分流/不分流毛细管，35:1 分流比例；

GC 进样口温度：325 ℃；

GC 进样口设置：不分流 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：依照产品说明；

MS 溶剂延迟时间：15 min；

MS 数据获得：49 min 后停止采集；

载气：氮气，30 cm/s；

TE 传输管温度：310 ℃；

TE 柱温箱接口温度：335 ℃；

TE 氮气吹扫流速：40 ml/min。

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

M.7.2.3 方法空白。在线烘干后进行空白测试，获得 MS 数据并且确保在测定方法检出限(MDL)的过程中系统不含有目标分析物和干扰因素，如果观察到污染则须采取适当的修改(例如：烘干、更换 GC 柱、更换 TE 样品室或者传输管)。

M.7.2.4 GC/MS 系统必须硬件调谐。

M.7.2.5 初始校准曲线。必须用至少 5 种以上的不同质量浓度进行初始校准和系统维护后的校准。如果曲线与初始校准曲线和校准校核存在 20% 的偏移，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分析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。

M.7.2.5.1 利用镊子将样品坩埚从干净的培养皿中移出放在分析天平上，精确测量到 0.1 mg 后将其放置在清洁的表面上。

M.7.2.5.2 称量 10 mg(±3%)的内标土壤放入样品坩埚。然后将坩埚放回天平重新称重，记录重量。

M.7.2.5.3 在坩埚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，记录所有的分析信息数据以及条件。

PAH 标准：分别称取 50、40、20、10 和 5 mg(±3%)的 35 mg/kg PAH 校准标准土壤，然后将其与 10 mg 50 mg/kg 的内标土壤放入不同的坩埚。

分别得到在校准标准中每个目标分析物为 50、40、20、10、5 ng 时的分析结果。

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

分别得到在校准标准中每个目标分析物为 10、8、4、2、1 ng 时的分析结果。

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。

M.7.2.5.4 含量高的样品推荐使用 300:1 或者 400:1 的分流比。当采用一个适当质量浓度的目标分析物在高分流比下需要进行新的校准曲线测定，大约为原来质量浓度的 10 倍。



M.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 °C 并且保温 3 min，氦气为载气/吹扫气，以 40 ml/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 毛细管进样口，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 °C 下进行保温。一旦热提取过程完成(13 min)，样品室将会冷却。GC 柱温箱就会以 10 °C/min 的速率加热至 315 °C，精确的热提取参数依靠各种不同的需求进行调整。

M.7.2.7 计算每个分析物的响应因子(RFs)(采用表 M.4 中的内标物)，并且评估出校准的线性关系。

### 7.3 TE/GC/MS 系统的校准确认

M.7.3.1 在分析样品之前先要对 DFIPP 调谐液进行分析。

M.7.3.2 每经过 6 h 操作以后，需要进行方法空白分析确认系统是否清洁。

### M.7.4 样品准备、称量和载样

#### M.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，并尽可能地选择具有代表性的分析试样。非常潮湿的样品会对 MS 系统造成过多的压力。

#### M.7.4.2 测定样品干重百分比

有些土壤和沉积物样品的测量需要基于干重，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 5~10 g 的样品至坩埚中，在 105 °C 下进行干燥，通过失重来计算干重百分比，在称重前应放入干燥室冷却。计算干重质量分数的公式如下：

$$w = (\text{干燥后质量} / \text{样品总质量}) \times 100\%$$

#### M.7.4.3 潮湿样品(湿重质量分数超过 20%)

##### M.7.4.3.1 以萘为目标分析物的样品

尽可能使样品少暴露在空气中，因为空气中的湿度会造成萘的损失。称量坩埚质量，然后称量 10 mg 内标土壤，再加入 10~20 mg 有代表性的潮湿样品，记录下样品的质量并将坩埚放入 TE 进样系统。

##### M.7.4.3.2 不以萘为目标分析物的潮湿样品

在一个干净的浅的容器上铺开 3~5 g 有代表性的样品薄层，然后在室温条件(25 °C)下覆盖进行干燥 30~40 min。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，并且保证其均匀性，经过 60 目筛网过筛后存储在样品瓶中。

#### M.7.4.4 干燥的样品(湿重质量分数小于 20%)

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

#### M.7.4.5 内标称重

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

M.7.4.5.2 称取 10 mg(±3%)内标土壤放入样品坩埚中用熔融石英药勺混合，用分析天平称量坩埚质量，记录下当时的质量。

#### M.7.4.6 样品称重

用干净的熔融石英药勺量取 3~250 g 样品放入样品坩埚中，称重。装入热提取坩埚中的样品质量按下述情况确定：

M.7.4.6.1 如果含量低(0.02~5.0 mg/kg 和低的总有机含量)，则需 100~250 mg 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 1 mg/kg，任何测定低于 1 mg/kg 的质量分数将被认为是估测质量分数(非精确)。

M.7.4.6.2 如果含量高(500~1 500 mg/kg 和高的总有机含量)，则需要 3~5 mg 的干燥样品(假定分

流比为 35:1)。

M.7.4.6.3 如果含量在两者之间,则相应调节样品的质量。

M.7.4.6.4 如果预期的含量超过 1 500 mg/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。

M.7.4.6.5 对于含量未知的样品,初次测定时样品质量应小于 20 mg。

注意:推荐在对含量未知的样品进行 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 FID 装备(自选)或者用二氯甲烷半定量提取后用 GC/FID 测定相关质量浓度。

M.7.4.6.6 选择一个样品做基体加标分析测定。称取一到二份含有内标土壤的样品至坩埚中,然后直接向样品添加 5.0 μl 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。

M.7.4.7 装载样品

对样品含量进行评估,然后称量样品加入装有称量过的内标土壤的坩埚中。记录样品质量(精确到 0.1 mg),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 °C。

M.7.4.8 分析:样品装载入热提取单元中的熔融石英样品室。

M.7.4.8.1 对于那些含量极低、信噪比小于 3:1 的样品,重复 M.7.4.5 后增大进样量可以适当提高检测响应。

M.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 M.7.4.5 后选用少量的样品(按要求降低进样量)。

M.7.5 维护烘干操作

M.7.5.1 系统烘干条件:对非在线条件(非自动进样)依照极端过载系统程序,进行日常清洗维护。

注意:在烘干程序开始前必须将样品坩埚移出热提取单元。在烘干程序开始前,TE 柱温箱接口首先应冷却以卸去熔融石英传输管。在烘干之后应安装新的传输管。

GC 初始柱温度和保温时间:335 °C,保温 20 min;

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:氦气 30 cm/s;

TE 传输管温度:关闭,直到安装新的毛细管;

TE 柱温箱接口温度:400 °C;

TE 气体流速:最高大约为 60 ml/min;

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

M.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。

M.8 结果计算

通过内标法利用第一特征离子的 EICP 的积分丰度对化合物进行定量。使用的内标依照表 M.4,由下式计算每种确定分析物的质量分数

$$w_x = \frac{A_x \cdot w_{is} \cdot m_{is}}{\overline{RF} \cdot A_{is} \cdot m_x \cdot D}$$

式中:  $w_x$ ——化合物的质量分数, mg/kg;

$A_x$ ——样品中被测化合物的特征离子的峰面积;

$w_{is}$ ——内标土壤质量分数, mg/kg;

$m_{is}$ ——内标土壤质量, kg;

$m_x$ ——样品质量, 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 $[(100 - \text{湿样质量分数})/100]$ 。

表 M.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 <sup>1</sup> )	180
萘(Naphthalene)	128
茚(Acenaphthylene)	152
二氢茚(Acenaphthene)	153
氧芴(Dibenzofuran)	168
芴(Fluorene)	166
4-溴苯基-苯基醚 (4-Bromophenyl phenyl ether <sup>1</sup> )	248
六氯苯(Hexachlorobenzene <sup>1</sup> )	284
菲(Phenanthrene)	178
蒽(Anthracene)	178
荧蒽(Fluoranthene)	202
芘(Pyrene)	202
苯并[a]蒽(Benzo(a)anthracene)	228
蒾(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
茛苯[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

注：<sup>1</sup>如果目标分析物只是 PAHs，此项分析物可以删除；  
所有化合物质量分数为 35 mg/kg。

表 M.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

续表

IUPAC 序号	CAS 序号	化合物名称	定量离子
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

注：所有化合物的浓度为 10.0 mg/kg。

表 M.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 <sub>10</sub> (Phenanthrene-d <sub>10</sub> <sup>1</sup> )	188
苯并[g,h,i]二萘嵌苯( <sup>13</sup> C <sub>12</sub> ) Benzo[g,h,i]perylene ( <sup>13</sup> C <sub>12</sub> )	288

注：<sup>1</sup>此内标容易受到土壤微生物降解的影响，建议使用带有<sup>13</sup>C<sub>12</sub>标记的菲。



表 M.4 内标及对应的可定量的 PAH 分析物

内 标	PAH 分析物
2-氟联苯(2-Fluorobiphenyl)	萘(Naphthalene)、苊(Acenaphthylene)、二氢苊(Acenaphthene)、芴(Fluorene)等所有表 M.2 内的 PCB 同类物质
氘代菲-d <sub>10</sub> (Phenanthrene-d <sub>10</sub> )	菲(Phenanthrene)、蒽(Anthracene)、荧蒽(Fluoranthene)、芘(Pyrene)
苯并[g,h,i]二萘嵌苯( <sup>13</sup> C <sub>12</sub> ) (Benzo(g,h,i)perylene( <sup>13</sup> C <sub>12</sub> ))	苯并[a]蒽(Benzo(a)anthracene)、蒽(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)

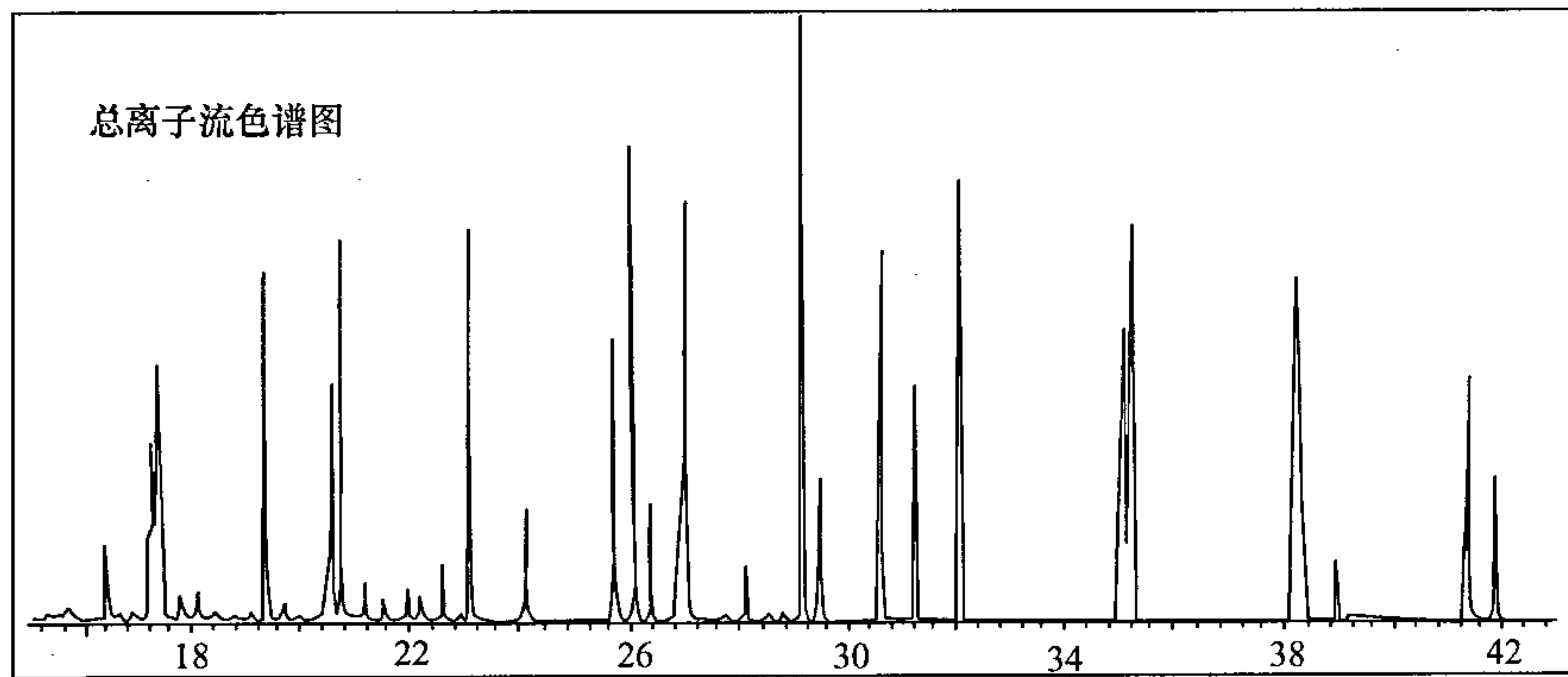


图 M.1 由 TE/GC/MS 测定的典型 PAH 校准土壤标准色谱图

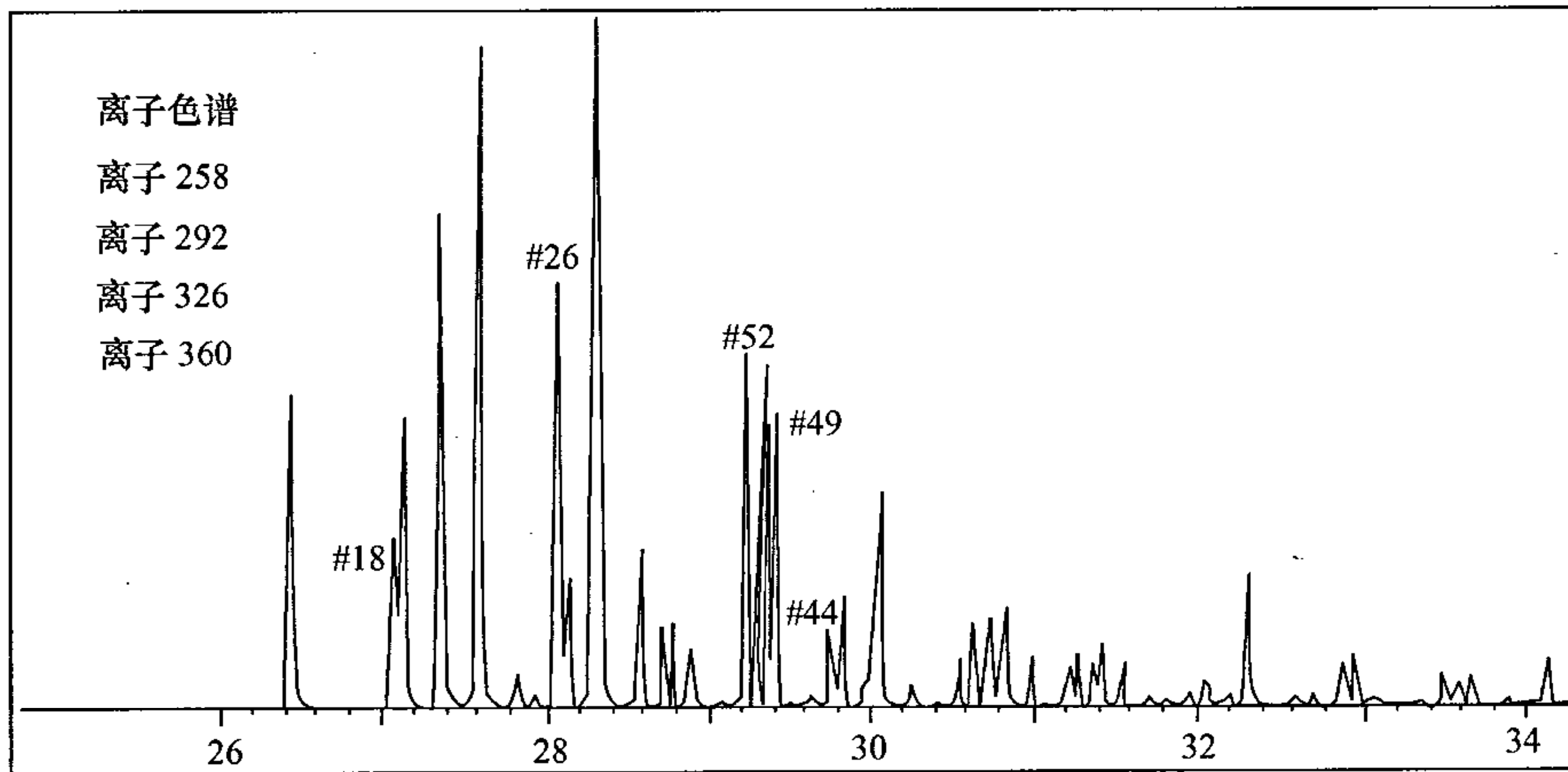


图 M.2 用 TE/GC/MS 测定在河底沉积物中 NIST SRM 1939 与 PCB 同类物质的色谱图

## 附录 N (资料性附录)

### 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

#### N.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柱或双柱系统进行测定：Aroclor 1016、Aroclor 1221、Aroclor 1232、Aroclor 1242、Aroclor 1248、Aroclor 1254、Aroclor 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。该方法也可能适合其他同类物的检测。

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 N.1 的数据估算。

#### N.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/T 6682 分析实验室用水规格和实验方法

#### N.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 1 L，对于固体为 2 ~ 30 g)。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，可选用索氏提取、自动索氏提取或者其他合适的提取技术。萃取液采用硫酸/高锰酸钾溶液净化后，用小口径或大口径石英毛细管柱结合电子捕获检测器(GC/ECD)检测。

#### N.4 试剂和材料

N.4.1 除另有说明外，本方法中所用的水为 GB/T 6682 规定的一级水。

N.4.2 正己烷，色谱纯。

N.4.3 异辛烷，色谱纯。

N.4.4 丙酮，色谱纯。

N.4.5 甲苯，色谱纯。

N.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标准溶液。准确称取 0.010 0 g 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 10 ml 的容量瓶中，定容到刻度。如果样品的纯度高于 96%，那么标准储备液的质量浓度就不需要经过校正。

N.4.7 Aroclor 的校准标准

N.4.7.1 用 5 份不同质量浓度的 Aroclor 1016 和 Aroclor 1260 的混合物做多点初始校正就足够显示仪



器响应的线性，用异辛烷或正己烷稀释标准储备液，配制至少 5 份含有相同质量浓度的 Aroclor 1016 和 Aroclor 1260 的标准校正液。质量浓度范围必须和现实样品中估计的质量浓度范围以及检测器的线性范围相匹配。

N.4.7.2 需要借助其他 5 种 Aroclor 的单独标准液识别图谱。假设 N.4.7.1 中描述的 Aroclor 1016/1260 标准液已用于显示检测器的线性，剩余的 5 种 Aroclor 单标则用于确定其他校准因子。为其他 Aroclor 各配制 1 种标准液，质量浓度须和监测器线性范围的中点相匹配。

#### N.4.8 PCB 同类物的标准校正

N.4.8.1 如果需要测定单独的 PCB 同类物，则必须准备纯的同类物的标准液。

N.4.8.2 标准储备液可以按照 Aroclor 标准液的方法配制，或者可以购买商业的溶液。用异辛烷或者己烷稀释储备液，配成至少 5 种不同质量浓度的液体。这些液体的质量浓度必须和实际样品的质量浓度以及检测器的线性范围相匹配。

#### N.4.9 内标

N.4.9.1 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，并加入初始校正标准液中。

N.4.9.2 当测定 Aroclor 时，不使用内标，十氯联苯作为替代物。

#### N.4.10 替代物

N.4.10.1 当测定 Aroclor 时，十氯联苯作为替代物，在萃取前加入每份样品中。配制 5 mg/L 十氯联苯的丙酮溶液。

N.4.10.2 当测定 PCB 同类物时，以四氯乙烯间二甲苯(tetrachloro-meta-xylene)作为替代物。配制 5 mg/L 四氯乙烯间二甲苯的丙酮溶液。

### N.5 仪器

N.5.1 气相色谱仪，电子捕获检测器。

N.5.2 容量瓶，10 ml、25 ml，用于制备标准样品。

### N.6 样品的采集、保存和预处理

N.6.1 固体基质：250 ml 宽口玻璃瓶，有螺纹的 Teflon 盖子，冷却至 4 °C 保存。液体基质：4 个 1 L 的琥珀色玻璃瓶，有螺纹的 Teflon 盖子，在样品中加入 0.75 ml 10% 的 NaHSO<sub>4</sub>，冷却至 4 °C 保存。

N.6.2 提取物必须放在冰箱里避光保存，并且在 40 d 内进行分析。

### N.7 分析步骤

#### N.7.1 提取

N.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。固体样品用正己烷-丙酮(1:1)或者二氯甲烷-丙酮(1:1)提取，采用索氏提取法(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。

N.7.1.2 必须用参照物、土壤污染样品或基质加标样品检验所选的提取方法是否适用于新的样品类型。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。如果要加入目标分析物，特定的 Aroclor 或者 PCB 同类物都可以。如果没有特定的 Aroclor，那么 Aroclor 1016/1260 混合物也许是合适的加标物。

#### N.7.2 提取物净化

参考附录 W。

#### N.7.3 GC 条件

##### N.7.3.1 单柱分析色谱柱



N.7.3.1.1 小口径柱(使用两根柱确认化合物,除非采用其他确认技术,例如 GC/MS)。

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

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

N.7.3.1.2 大口径柱(使用两根柱确认化合物,除非采用其他确认技术,例如 GC/MS)。

DB-608, SPB-608, RTx-5, (30 m×0.53 mm×0.5 μm 或 0.83 μm)石英毛细管柱或同类产品。

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

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。

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1次或以上的样品。大口径柱更加适合基质比较复杂的环境或者废物样品。

N.7.3.2 双柱分析色谱柱(从下列色谱柱对中挑选其一)

N.7.3.2.1 A: DB-5, SPB-5, RTx-5 (30 m×0.25 mm×1.5 μm)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。

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

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

N.7.3.3 GC 温度程序以及流速

表 N.2 列举了 GC 单柱法用于分析以 Aroclors 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 N.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。

N.7.4 校准

N.7.4.1 配制校准标准液。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质量浓度的内标。如果以 Aroclor 的形式测定 PCBs,那么需要使用外标校准。

N.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。

N.7.4.3 如果以 Aroclors 的形式测定 PCBs,那么初始校准包括以下两部分。

N.7.4.3.1 初始的五点校准使用 N.4.7 中的 Aroclor 1016 和 Aroclor 1260 混合物。

N.7.4.3.2 在图谱识别中需要使用其他 5 种 Aroclors 的标准品。

N.7.4.3.3 对于某些项目,只有一些 Aroclors 是感兴趣的,可以对感兴趣的 Aroclors 采用五点初始校准。

N.7.4.4 建立适合配置的色谱运行条件(单柱或者双柱,见 N.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 °C 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。

N.7.4.5 建议每次校准标准液时进样 2 μl。如果可以证明目标化合物有合适的灵敏度,其他进样体积也可以选用。

N.7.4.6 记录每种同类物或者每种特定 Aroclor 的峰面积(或者峰高),用于定量计算。

N.7.4.6.1 每种 Aroclor 必须最少选择 3 个峰,建议选择 5 个峰。每个峰都须是目标 Aroclor 有特征性的。在 Aroclor 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 Aroclor,所选的 3~5 个峰中必须最少有 1 个峰是其特有的。选用 Aroclor 1016/1260 混合物中最少 5 个峰,其中任何一个都不能在其他 Aroclor 找到。

N.7.4.6.2 迟流出的 Aroclor 峰一般来说是环境中最稳定的。表 N.5 列举了各种 Aroclor 的诊断峰,包括它们在两种单柱法色谱柱上的保留时间。表 N.7 列举了在 Aroclors 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。使用这些作为指导选择合适的峰。



N.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。

$$RF = \frac{A_s \times \rho_s}{A_{is} \times \rho_{is}}$$

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);

$\rho_s$ ——分析物或者拟似标准品的质量浓度,  $\mu\text{g/L}$ ;

$\rho_{is}$ ——内标的质量浓度,  $\mu\text{g/L}$ 。

N.7.4.8 如果用外标法以 Aroclors 的形式测定 PCBs,用下式计算每次初始校正标准中每个特征 Aroclors 峰的校正因子( $CF$ )。

$$CF = \frac{\text{标准品的峰高或峰面积}}{\text{标准品进样的总质量}(\text{ng})}$$

从 Aroclor 1016/1260 混合物中可以得到 5 套校准因子,每套包括从混合物选择的 5 个(或以上)峰的校准因子。其他 Aroclor 的单标可以产生至少 3 个校准因子,每个所选的峰各 1 个。

N.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 Aroclors 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( $RSD$ )。

#### N.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 Aroclors 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。

#### N.7.6 提取样品的气相色谱分析

N.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。

N.7.6.2 每隔 12 h 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),在检测结束时也要进样校准标准液。对于 Aroclor 分析,校准验证标准液应该是 Aroclor 1016 和 Aroclor 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 Aroclor 标准,但是在分析序列中,当用 Aroclor 1016/1260 混合物校准后也建议分析其他 Aroclor 中的一种标准液。

N.7.6.3 进样 2  $\mu\text{l}$  浓缩的样品提取液。记录进样接近 0.05  $\mu\text{l}$  时的体积以及所得到的峰面积(或峰高)。

N.7.6.4 通过检查样品的色谱图定性识别目标分析物。

N.7.6.5 对于用内标或者外标校准的程序,可以采用 N.7.8 和 N.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。

N.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 h)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。

建议使用混合标准或者多组分标准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。

N.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。

N.7.6.8 如果峰的响应低于基线噪音水平的 2 倍,定量结果的有效性可能有疑问。应根据样品的来源以确定是否能够提高样品的质量浓度。

N.7.6.9 在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,那么系统就存在问题。



N.7.6.10 如果因为干扰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在分析仪器硬件还是样品基质。

#### N.7.7 定性识别

以 Aroclors 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是否一致。

如果提取样中的色谱峰在特定目标分析物的保留时间窗口内,可以进行初步确认。每个初步确认都必须得到证实:采用另外一根不同固定相的 GC 柱(如双柱分析),基于一个能够明确识别的 Aroclor 峰,或者选用其他技术,例如 GC/MS。

N.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柱作样品确认是不实际的。因为校准标准是在 2 根柱子上分析的,2 根柱子都必须符合可以接受的校正标准。

N.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 柱确认。

N.7.7.3 当已知分析物来源中含有特定的 Aroclor,从单柱分析得到的结果就可能根据清楚认定的 Aroclor 峰进行确证。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 Aroclors 混合物的样品。为了使用这种方法,必须记录:比较样品和 Aroclors 标准物色谱图时所用到的峰;缺失的代表任何一种 Aroclors 的主要的峰;能够指示 Aroclors 存在于样品中的关于来源的信息。

N.7.7.4 GC/MS 的确证。

#### N.7.8 以同类物的形式定量测定 PCBs

N.7.8.1 以同类物的形式定量测定 PCBs,通过比较样品和 PCB 同类物标准物的色谱图,用内标法得到定量结果。计算每种同类物的质量浓度。

N.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 总量的形式报告。

#### N.7.9 以 Aroclors 的形式定量分析 PCBs

通过将样品的色谱图和最相近 Aroclors 标准物的色谱图进行比较,以 Aroclors 的形式定量测定 PCBs 的残留。必须决定哪种 Aroclors 和残留最相像以及该标准物是否真的能代表样品中的 PCBs。

N.7.9.1 采用独立 Aroclors 标准物(不是 Aroclor 1016/1260 混合物)来确定 Aroclor 1221, 1232, 1242, 1248 和 1254 的峰的图谱。Aroclor 1016 和 1260 的图谱可以作为混合校正标准的证据。

N.7.9.2 一旦鉴别出 Aroclor 的图谱,比较 Aroclor 单点校正标准物中 3~5 个主要峰和样品提取液的响应。Aroclor 的量用 3~5 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 Aroclors 1016/1260 混合物的多点校准确定。质量浓度由各个特征峰确定,然后再取这 3~5 个峰的平均值来确定 Aroclor 的质量浓度。

N.7.9.3 PCBs 在环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 Aroclor 识别。样品中含有超过一种 Aroclor 也有同样问题。如果分析的目的不在于对 Aroclors 的日常监控,更适合采用分析 PCB 同类物的方法。如果需要 Aroclor 的结果,可以通过计算 PCB 图谱的总的峰面积以及计算和样品最相像的 Aroclor 标准来定量测定 Aroclor。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。

#### N.7.10 GC/MS 确认

如果质量浓度足够 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。

N.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质量浓度。需要的样品质量浓度取决于仪器,全扫描四级杆 GC/MS 需要 10 ng/ $\mu$ l 的质量浓度,但是离子阱或者 SIM 只需要 1 ng/ $\mu$ l。

N.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。



N.7.10.3 GC/MS 确证时必须和 GC/ECD 使用同一份提取物及空白。

N.7.10.4 只要替代物和内标物不影响,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,如果在碱性/中性/酸性提取液中没有检测出目标物,就必须对农药提取物进行 GC/MS 分析。

N.7.10.5 必须用 GC/MS 分析一份质量控制参考样品。质量控制参考样品的浓度必须证明能够被 GC/ECE 所确认的 PCBs 都能被 GC/MS 确认。

表 N.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	670
高浓度土壤和污泥,用超声波法处理	10 000
非水的易混溶的废料	100 000

注: \*EQL = 水样的 MDL × 比例因子  
对于非水样品,这些数字是基于湿重的。样品的 EQLs 是高度依赖基质的。用这些数据确定的 EQLs 可以作为一个指导而不是任何情况下都有用。

表 N.2 PCBs 作为 Aroclors 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 mm 或 0.32 mm × 1 μm) 石英毛细管柱或同类产品	
载气(He)	110 kPa(16 lb/in <sup>2</sup> )
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)	138 kPa(20 lb/in <sup>2</sup> )
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 1 min
大口径柱	
大口径柱 1: DB-608, SPB-608, RTx-5, (30 m × 0.53 mm × 0.5 μm 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 或 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 10 min
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 或 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 5 min, 再以 5 °C/min 升温至 265 °C, 保持 18 min

表 N.3 PCBs 作为 Aroclors 的 GC 运行条件(双柱分析法 高温, 厚涂层)

柱 1: DB-1701(30 m×0.53 mm×1.0 μm)或同类产品	
柱 2: DB-5(30 m×0.53 mm×1.5 μm)或同类产品	
载气(He) 流速	6 ml/min
补充气(N <sub>2</sub> ) 流速	20 ml/min
色谱柱温度	150 ℃保持 0.5 min, 然后以 12 ℃/min 升温至 190 ℃, 保持 2 min, 再以 4 ℃/min 升温至 275 ℃, 保持 10 min
进样温度	250 ℃
检测器温度	320 ℃
进样体积	2 μl
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 N.4 DB-5 柱上 Aroclors 的保留时间, 双柱检测

峰 序号	Aroclor 1016	Aroclor 1221	Aroclor 1232	Aroclor 1242	Aroclor 1248	Aroclor 1254	Aroclor 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	



续表

峰 序号	Aroclor 1016	Aroclor 1221	Aroclor 1232	Aroclor 1242	Aroclor 1248	Aroclor 1254	Aroclor 1260
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

续表

峰 序号	Aroclor 1016	Aroclor 1221	Aroclor 1232	Aroclor 1242	Aroclor 1248	Aroclor 1254	Aroclor 1260
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

注：a. GC的运行条件在表 N.3 给出。所有的保留时间都是以分钟(min)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 N.5 DB-1701 柱上 Aroclors 的保留时间，双柱检测

峰 序号	Aroclor 1016	Aroclor 1221	Aroclor 1232	Aroclor 1242	Aroclor 1248	Aroclor 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		



续表

峰 序号	Aroclor 1016	Aroclor 1221	Aroclor 1232		Aroclor 1242	Aroclor 1248	Aroclor 1254
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

续表

峰 序号	Aroclor 1016	Aroclor 1221	Aroclor 1232		Aroclor 1242	Aroclor 1248	Aroclor 1254
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

注：a. GC的运行条件在表 N.3 给出。所有的保留时间都是以 min 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 N.6 PCBs 在 0.53 mm ID 柱上的峰诊断，单柱分析

峰 序号 <sup>a</sup>	化合物名称 Aroclor <sup>c</sup>	保留时间 DB-608 <sup>b</sup>	保留时间 DB-1701 <sup>b</sup>
I	1221	4.90	4.66
II	1221, 1232, 1248	7.15	6.96
III	1061, 1221, 1232, 1242	7.89	7.65



续表

峰	化合物名称	保留时间	保留时间
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

注：a. 峰按流出顺序确定序号，和异构体序号没关。  
 b. 温度程序： $t_i = 150\text{ }^\circ\text{C}$ ，保持 30 s；以  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的速度升高到  $275\text{ }^\circ\text{C}$ 。  
 c. 在图谱中 Aroclor 的最大峰用下划线标明。

表 N.7 Aroclor 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

注：\* 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 N.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

续表

IUPAC #	保留时间/min	
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)



## 附录 O

(资料性附录)

## 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)

## O.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,无需考虑水分含量,包括各种气体捕集基质,地下水及地表水,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,聚合乳状液,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、炔丙醇、 $\beta$ -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,应用静态顶空和吹扫捕集技术。

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、1,2,4-三甲基苯、顺式-1,2-二氯乙烯、1,3,5-三甲基苯。

本方法应用于定量分析大多数沸点低于 200 °C 的挥发性有机化合物。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吹扫捕集技术,土壤/沉积物样品的检出限应该为约 5  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (净重),废物的为 0.5  $\text{mg}/\text{kg}$  (净重),地下水为 5  $\mu\text{g}/\text{L}$ 。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体积的样品,EQL 都会成比例地增加。

## O.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/T 6682 分析实验室用水规格和实验方法

## O.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。这些物质在被瞬间挥发进入到细孔毛细管之前，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。通过柱子程序升温来进行物质的分离，再通过气相色谱（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响应来完成的。

## O.4 试剂和材料

O.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。

O.4.2 甲醇，色谱纯。

O.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明所有干扰的挥发性物质已从十六烷中完全去除。

O.4.4 聚乙烯乙二醇，分析纯，在目标分析物的检出限中无干扰物质。

O.4.5 盐酸（1:1，体积分数），小心地将浓 HCl 加入到相同体积的水中。

O.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 9.8 ml 甲醇于 10 ml 带有磨口玻璃塞的容量瓶中。瓶身直立，不盖瓶塞，等待约 10 min 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 0.000 1 g。加入已验证过的标准物质，操作如下：

O.4.6.1 液体：使用 100  $\mu$ l 注射器，快速加入 2 滴或更多的标准物质于容量瓶中，称重。液体必须直接滴入甲醇中避免沾到瓶颈处。

气体：配制沸点低于 30  $^{\circ}$ C 的标准溶液（如溴代乙烷，氯代乙烷，氯代甲烷或氯乙烯）时，用 5 ml 带阀门的密闭注射器取参照标准至 5 ml 刻度。将针头置于甲醇液面上方 5 mm 处，缓慢将参照标准放入液面上方，重的气体将很快溶于甲醇中。

O.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。按称量的净重以毫克每升（mg/L）为单位计算质量浓度。如果化合物的纯度已达到或高于 96%，不需要再校准称重，可直接计算储备液质量浓度。

O.4.6.3 将储备液转移到带有 PTFE 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  $^{\circ}$ C 或更低。

O.4.6.4 标准溶液制备频率：标准溶液必须随时与初始校正曲线对比以进行监控，如果产生了 20% 的漂移，则需配制新的标准溶液。气体标准溶液一般 1 周后就要重新配制，非气体物质的标准溶液一般在 6 个月内需要重新配制。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。

O.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，其中包含单一的或混合的目标化合物。二级稀释标准溶液储备时顶空空间越少越好，并需要时常监测其降解或挥发程度，尤其是在用其制备校准标准溶液之前。储存在没有顶空空间的瓶子里，每周更换一次。

O.4.8 替代物：建议使用氘代甲苯、4-溴代氟苯、氘代 1,2-二氯乙烷，及二溴氟代甲烷。分析要求其他化合物也可作为替代物。储存在甲醇中的替代物标准储备溶液必须按照储备溶液的配制方法来配制，替代物的稀释溶液由质量浓度为 50 ~ 250  $\mu$ g/10 ml 的储备液来配制。样品在进行 GC/MS 分析



前要先进行 10  $\mu\text{l}$  替代物的分析。

O.4.9 内标：建议使用氟苯、氘代氯苯、氘代 1,4-二氯苯。其他化合物只要其保留时间与 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质量浓度为 25 mg/L。往 5ml 校准标准溶液中加入 10  $\mu\text{l}$  内标液使得其质量浓度为 50  $\mu\text{g/L}$ 。如果质谱仪的灵敏度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%。

O.4.10 4-溴代氟苯 (BFB) 标准溶液：在甲醇中配制质量浓度为 25 ng/ $\mu\text{l}$  BFB 标准溶液。如果使用灵敏度更高的质谱仪，则需要进一步稀释 BFB 标准液。

O.4.11 校准溶液：该方法存在 2 种校准溶液：初始校准溶液和校准确认溶液。

O.4.11.1 初始校准溶液必须从储备液的二级稀释液制备最少 5 种不同质量浓度 (O.4.6 和 O.4.7)，或直接从预先混合好的校正溶液中制备。至少应有一种校准标准液的质量浓度与样品质量浓度吻合，其他校准溶液质量浓度范围应该包含典型的样品质量浓度但又不能超出 GC/MS 系统的测试范围。当制作一条初始工作曲线时，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。

O.4.11.2 校准确认标准溶液的质量浓度应该在初始校准溶液质量浓度范围的中间，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。

O.4.11.3 初始校准液和校准确认溶液中应该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，实验室不应报告一个未包含在校准溶液中目标化合物的定量分析结果。

O.4.11.4 校准溶液也必须包含分析方法中已选择的内标化合物。

O.4.12 基体加标样品和实验室控制样品 (LCS) 标准液：基体加标标准液必须由典型的挥发性有机化合物配制，且应包括可能在待测样品中发现的目标化合物。基体加标样品至少应包括：1,1-二氯乙烯、三氯乙烯、氯苯、甲苯和苯。

O.4.12.1 某些基体加标样品中可能要求含有特殊目标化合物，尤其是当含有待测的极性化合物时，因为上述基质加标样品对极性化合物并不具备代表性。基体加标样品由甲醇配制，每种化合物质量浓度控制在 250  $\mu\text{g}/10\text{ ml}$ 。

O.4.12.2 基体加标样品不能用与校准标准液相同的标准溶液配制。由基体加标样品配制的相同标准液可用于实验室控制样品 (LCS)。

O.4.12.3 如果为达到更低检测水平而使用灵敏度更高的质谱仪，则可能需要更多的基质加标样品溶液。

O.4.13 必须关注的一点是保持所有标准溶液的完整质量浓度。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  $^{\circ}\text{C}$  或更低温度。

## O.5 仪器

O.5.1 针对固体样品和液体样品的静态顶空装置或吹扫捕集装置。

O.5.2 进样器隔垫，进行改进的或直接的进样分析时须放置一个 1 cm 的玻璃毛衬管，其中 50 ~ 60 mm 的长度插入到柱温箱中。

O.5.3 气相色谱/质谱仪

O.5.3.1 气相色谱仪

O.5.3.1.1 GC 须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定。

O.5.3.1.2 低于环境温度的柱温箱控制器。

O.5.3.1.3 毛细管预柱接口。这个装置是在样品导入装置和毛细管柱间的一个接口，当进行低温冷却时是必须存在的。这个接口浓缩了吸附的样品成分并将它们聚集在无硅胶涂层毛细管预柱上一段



窄的部分中。当接口被瞬间加热时，样品被传送到分析毛细管柱。

O.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 $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。在吸附过程之后，接口必须可以在 $15\text{ s}$ 或更短的时间内快速加温到 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以保证分析物质的完全转移。

O.5.3.2 质谱仪，配有电子轰击源（EI）。

O.5.4 微量进样器， $10$ ， $25$ ， $100$ ， $250$ ， $500$ 及 $1\ 000\ \mu\text{l}$ 。

O.5.5 进样针， $5$ ， $10$ ，或 $25\text{ ml}$ ，有不漏气的关闭阀门。

O.5.6 分析天平，可精确至 $0.000\ 1\text{ g}$ 。

O.5.7 气体密闭装置， $20\text{ ml}$ ，带有PTFE螺帽或玻璃管路带有PTFE螺帽。

O.5.8 小瓶， $2\text{ ml}$ ，用于GC自动进样器。

O.5.9 容量瓶， $10\text{ ml}$ 和 $100\text{ ml}$ 。

## O.6 样品的采集、保存和预处理

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

O.6.2 液体基质： $4$ 个 $1\text{ L}$ 的琥珀色玻璃瓶，有螺纹的Teflon盖子，在样品中加入 $0.75\text{ ml}$   $10\%$ 的 $\text{NaHSO}_4$ ，冷却至 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保存。

## O.7 分析步骤

O.7.1 样品引入可由多种不同的方法完成。所有的内标物、替代物和基体加标物必须在进入GC/MS系统前加入样品中。

### O.7.2 色谱条件（推荐）

O.7.2.1 色谱柱：色谱柱1：VOCOL（ $60\text{ m}\times 0.75\text{ mm}\times 1.5\ \mu\text{m}$ ）毛细管柱或同类产品；

色谱柱2：DB-624，Rt-502.2，或VOCOL〔 $(30\sim 75)\text{ m}\times 0.53\text{ mm}\times 3\ \mu\text{m}$ 〕毛细管柱，或同类产品；

色谱柱3：DB-5，Rt-5，SPB-5〔 $30\text{ m}\times (0.25\sim 0.32)\text{ mm}\times 1\ \mu\text{m}$ 〕毛细管柱或同类产品；

色谱柱4：DB-624（ $60\text{ m}\times 0.32\text{ mm}\times 1.8\ \mu\text{m}$ ）毛细管柱，或同类产品。

O.7.2.2 常规条件：进样温度： $200\sim 225\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；传输线温度： $250\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

O.7.2.3 可低温冷却的柱1和柱2：

载气（氮气）流速： $15\text{ ml/min}$ ；初始温度： $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 $5\text{ min}$ ，然后以 $6\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 升温至 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，再以 $15\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 升温至 $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，保持该温度直到所有目标化合物全部流出。

O.7.2.4 直接进样柱2：载气流速： $4\text{ ml/min}$ ；柱：DB-624， $70\text{ m}\times 0.53\text{ mm}$ ；初始温度： $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 $3\text{ min}$ 然后以 $8\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 升温至 $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，保持该温度直到所有目标化合物全部流出。柱烘干： $75\text{ min}$ ；注射器温度： $200\sim 225\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；传输线温度： $250\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

O.7.2.5 直接分流接口柱4：载气（氮气）流速： $1.5\text{ ml/min}$ ；初始温度： $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 $2\text{ min}$ ，然后以 $4\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 升温至 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，再以 $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 升温至 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，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： $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

### O.7.3 样品的GC/MS分析

O.7.3.1 应对样品进行预测以尽量降低高质量浓度有机物对GC/MS系统污染的风险。

O.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。

O.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 $20\text{ ml}$ 注射器可用来保存两份 $5\text{ ml}$ 样品。第二份样品必须在 $24\text{ h}$ 内进行分析，期间应小心不要让空气进入注射器。

O.7.3.4 从 $5\text{ ml}$ 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，然后小心地将样品倒入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 5.0 ml。如果需要达到更低的检出限，则使用 25 ml 注射器并调整最后的体积到 25.0 ml。

O.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后的样品进入密闭的注射器中。

O.7.3.5.1 稀释应在容量瓶中进行 (10~100 ml)，如果需要大量的稀释溶液可以进行多次的稀释。

O.7.3.5.2 计算要加入容量瓶的水的体积，然后加入比此体积稍少的无有机物水到容量瓶中。

O.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。样品体积不宜少于 1 ml。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 3 次。

O.7.3.5.4 将稀释的样品溶液注入 5 ml 注射器中。

O.7.3.6 GC/MS 分析前混合液体样品。

O.7.3.6.1 往 25 ml 玻璃注射器中加入每份样品 5 ml。注意必须保持注射器的零顶空。如果样品的体积大于 5 ml，必须保证每份样品的体积一致。

O.7.3.6.2 在此操作期间必须保证样品冷却到 4 °C 以下以减少蒸发流失，样品瓶可以放在一个冰托盘中。

O.7.3.6.3 摇匀容量瓶后用 25 ml 注射器抽取 5 ml。

O.7.3.6.4 所有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。

O.7.3.6.5 如果用于混合的样品少于 5 个，则可以相应选择小一点的注射器，除非要求吹扫 25 ml 样品体积。

O.7.3.7 手动或自动加入 10 μl 替代物和 10 μl 内标物溶液到每个样品。若质谱仪的灵敏度可达到更低的检出限，则替代物和内标物溶液质量浓度可以再稀释。加 10 μl 基体加标液至一份 5 ml 样品中，制成 50 μg/L 的基体加标样；如果制备实验室质控样 (LCS)，则用空白代替样品即可。

O.7.3.8 按照已选的方法进行样品分析。

O.7.3.8.1 直接进样时注射 1~2 μl 样品进入 GC/MS。进样体积取决于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)。

O.7.3.8.2 往样品中加入的内标物、替代物或基体加标样的质量浓度需要调节，从而使得进入 GC/MS 的 1~2 μl 样品的质量浓度与吹扫 5 ml 样品体积的质量浓度是一致的。

注意：在所有的样品、基体加标样、空白和标准溶液中监控内标物的保留时间和响应信号 (峰面积) 是很好的监控方法，可以有效地诊断方法性能的漂移、注射操作的失败以及预见系统故障。

O.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质量浓度已超过初始校正质量浓度范围，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。

O.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水的空白测试。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。

O.7.3.9.2 所有的稀释溶液分析要保证主要成分 (先前饱和的峰) 的响应在曲线线性范围的上半部分。

O.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，除非对每个化合物分析时都检测多个离子。

O.7.4 定性分析

O.7.4.1 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由实验室获得。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  $\pm 0.06$  RRT 范围内。

○.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 (例如: 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% ~ 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, 结构异构体应被鉴定为一对异构体。

○.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, 定性标准也可得到满足, 但每个组分的谱图会包含因共流化合物而产生的外部离子。

○.7.4.2 当校正溶液中不包含样品中的某些成分时, 用数据库搜索可帮助进行初步定性, 需要时可以采用这种定性方式。数据系统中数据库搜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, 其定量的依据是一级特征离子 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, 样品中任何确定的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, 而化合物的响应因子  $RF$  假设为 1。

○.7.5.3 应报告质量浓度测试的结果, 测试结果应表明: (1) 质量浓度值是一个评估值; (2) 哪种内标化合物被用于定量分析。应采用无干扰的最相近的内标化合物。

表 O.1 挥发性有机化合物在大口径毛细管柱上的色谱保留时间和方法检测限

化 合 物	保留时间/min			方法检测限 <sup>d</sup> / ( $\mu$ g/L)
	柱 1 <sup>a</sup>	柱 2 <sup>b</sup>	柱 2 <sup>c</sup>	
二氯二氟甲烷	1.35	0.70	3.13	0.10
氯甲烷	1.49	0.73	3.40	0.13
氯乙烯	1.56	0.79	3.93	0.17
溴甲烷	2.19	0.96	4.80	0.11
氯乙烷	2.21	1.02	—	0.10
三氯氟甲烷	2.42	1.19	6.20	0.08
丙烯醛	3.19			
碘甲烷	3.56			
乙腈	4.11			
二硫化碳	4.11			
烯丙基氯	4.11			
亚甲基氯	4.40	2.06	9.27	0.03
1,1-二氯乙烯	4.57	1.57	7.83	0.12
丙酮	4.57			
反-1,2-二氯乙烯	4.57	2.36	9.90	0.06
丙烯腈	5.00			
1,1-二氯乙烷	6.14	2.93	10.80	0.04
醋酸乙烯酯	6.43			



续表

化 合 物	保留时间/min			方法检测限 <sup>d</sup> / ( $\mu\text{g/L}$ )
	柱 1 <sup>a</sup>	柱 2 <sup>b</sup>	柱 2 <sup>c</sup>	
2,2-二氯丙烷	8.10	3.80	11.87	0.35
2-丁酮	—			
顺-1,2-二氯乙烯	8.25	3.90	11.93	0.12
丙腈	8.51			
氯仿	9.01	4.80	12.60	0.03
溴氯甲烷	—	4.38	12.37	0.04
甲基丙烯腈	9.19			
1,1,1-三氯乙烷	10.18	4.84	12.83	0.08
四氯化碳	11.02	5.26	13.17	0.21
1,1-二氯丙烯	—	5.29	13.10	0.10
苯	11.50	5.67	13.50	0.04
1,2-二氯乙烷	12.09	5.83	13.63	0.06
三氯乙烯	14.03	7.27	14.80	0.19
1,2-二氯丙烷	14.51	7.66	15.20	0.04
二氯溴甲烷	15.39	8.49	15.80	0.08
二溴甲烷	15.43	7.93	5.43	0.24
甲基丙烯酸甲酯	15.50			
1,4-二氧杂环己烷	16.17			
2-氯乙基乙烯基醚	—			
4-甲基-2-戊酮	17.32			
反-1,3-二氯丙烯	17.47	—	16.70	—
甲苯	18.29	10.00	17.40	0.11
顺-1,3-二氯丙烯	19.38	—	17.90	—
1,1,2-三氯乙烷	19.59	11.05	18.30	0.10
甲基丙烯酸乙酯	20.01			
2-己酮	20.30			
四氯乙烯	20.26	11.15	18.60	0.14
1,3-二氯丙烷	20.51	11.31	18.70	0.04
二溴氯甲烷	21.19	11.85	19.20	0.05
1,2-二溴乙烷	21.52	11.83	19.40	0.06
1-氯己烷	—	13.29	—	0.05
氯苯	23.17	13.01	20.67	0.04
1,1,1,2-四氯乙烷	23.36	13.33	20.87	0.05
乙苯	23.38	13.39	21.00	0.06
p-二甲苯	23.54	13.69	21.30	0.13

续表

化 合 物	保留时间/min			方法检测限 <sup>d</sup> / ( $\mu\text{g/L}$ )
	柱 1 <sup>a</sup>	柱 2 <sup>b</sup>	柱 2 <sup>c</sup>	
m-二甲苯	23.54	13.68	21.37	0.05
o-二甲苯	25.16	14.52	22.27	0.11
苯乙烯	25.30	14.60	22.40	0.04
溴仿	26.23	14.88	22.77	0.12
异丙基苯(枯烯)	26.37	15.46	23.30	0.15
顺-1,4-二氯-2-丁烯	27.12			
1,1,2,2-四氯乙烷	27.29	16.35	24.07	0.04
溴苯	27.46	15.86	24.00	0.03
1,2,3-三氯丙烷	27.55	16.23	24.13	0.32
正丙基苯	27.58	16.41	24.33	0.04
2-氯甲苯	28.19	16.42	24.53	0.04
反-1,4-二氯-2-丁烯	28.26			
1,3,5-三甲苯	28.31	16.90	24.83	0.05
4-氯甲苯	28.33	16.72	24.77	0.06
五氯乙烷	29.41			
1,2,4-三甲苯	29.47	17.70	31.50	0.13
仲丁基苯	30.25	18.09	26.13	0.13
特丁基苯	30.59	17.57	26.60	0.14
p-异丙基甲苯	30.59	18.52	26.50	0.12
1,3-二氯苯	30.56	18.14	26.37	0.12
1,4-二氯苯	31.22	18.39	26.60	0.03
氯苯	32.00			
正丁基苯	32.23	19.49	27.32	0.11
1,2-二氯苯	32.31	19.17	27.43	0.03
1,2-二溴-3-氯丙烷	35.30	21.08	—	0.26
1,2,4-三氯苯	38.19	23.08	31.50	0.04
六氯丁二烯	38.57	23.68	32.07	0.11
萘	39.05	23.52	32.20	0.04
1,2,3-三氯苯	40.01	24.18	32.97	0.03
内标物/替代物				
1,4-二氟苯	13.26			
氯苯	23.10			
1,4-二氯苯-d <sub>4</sub>	31.16			
4-溴氟苯	27.83	15.71	23.63	
1,2-二氯苯-d <sub>4</sub>	32.30	19.08	27.25	



续表

化 合 物	保留时间/min			方法检测限 <sup>d</sup> / ( $\mu\text{g/L}$ )
	柱 1 <sup>a</sup>	柱 2 <sup>b</sup>	柱 2 <sup>c</sup>	
二氯乙烷- $d_4$	12.08			
二溴氟甲烷	—			
甲苯- $d_8$	18.27			
五氟苯	—			
氟苯	13.00	6.27	14.06	
注:a. 柱 1: 60 m $\times$ 0.75 mm 内径, VOCOL 毛细管柱。10 $^{\circ}\text{C}$ 维持 8 min, 然后 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 程序升温到 180 $^{\circ}\text{C}$ 。 b. 柱 2: 30 m $\times$ 0.53 mm 内径, DB-624 大口径毛细管柱, 采用冷冻富集。10 $^{\circ}\text{C}$ 维持 5 min, 然后 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 程序升温到 160 $^{\circ}\text{C}$ 。 c. 柱 2 <sup>c</sup> : 30 m $\times$ 0.53 mm 内径, DB-624 大口径毛细管柱, 冷却 GC 柱温箱至环境温度。10 $^{\circ}\text{C}$ 维持 6 min, 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 程序升温到 70 $^{\circ}\text{C}$ , 再以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 程序升温到 120 $^{\circ}\text{C}$ , 最后以 8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 程序升温到 180 $^{\circ}\text{C}$ 。 d. 方法检测限基于 25 ml 样品体积。				

表 O.2 挥发性有机化合物在细孔毛细管柱上的色谱保留时间和方法检测限(MDL)

化合物	保留时间/min	方法检测限 <sup>b</sup> / ( $\mu\text{g/L}$ )
	柱 3 <sup>a</sup>	
二氯二氟甲烷	0.88	0.11
氯甲烷	0.97	0.05
乙烯基氯	1.04	0.04
溴甲烷	1.29	0.03
1,1-二氯乙烷	4.03	0.03
顺-1,2-二氯乙烯	5.07	0.06
2,2-二氯丙烷	5.31	0.08
氯仿	5.55	0.04
溴氯甲烷	5.63	0.09
1,1,1-三氯乙烷	6.76	0.04
1,2-二氯乙烷	7.00	0.02
1,1-二氯丙烯	7.16	0.12
四氯化碳	7.41	0.02
苯	7.41	0.03
1,2-二氯丙烷	8.94	0.02
三氯乙烯	9.02	0.02
二溴甲烷	9.09	0.01
二氯溴甲烷	9.34	0.03
甲苯	11.51	0.08
1,1,2-三氯乙烷	11.99	0.08
1,3-二氯丙烷	12.48	0.08

续表

化合物	保留时间/min	方法检测限 <sup>b</sup> / ( $\mu\text{g/L}$ )
	柱 3 <sup>a</sup>	
二溴氯甲烷	12.80	0.07
四氯乙烯	13.20	0.05
1,2-二溴乙烷	13.60	0.10
氯苯	14.33	0.03
1,1,1,2-四氯乙烷	14.73	0.07
乙苯	14.73	0.03
p-二甲苯	15.30	0.06
m-二甲苯	15.30	0.03
溴仿	15.70	0.20
o-二甲苯	15.78	0.06
苯乙烯	15.78	0.27
1,1,2,2-四氯乙烷	15.78	0.20
1,2,3-三氯丙烷	16.26	0.09
异丙基苯	16.42	0.10
溴苯	16.42	0.11
2-氯甲苯	16.74	0.08
正丙基苯	16.82	0.10
4-氯甲苯	16.82	0.06
1,3,5-三甲苯	16.99	0.06
特丁基苯	17.31	0.33
1,2,4-三甲苯	17.31	0.09
仲丁基苯	17.47	0.12
1,3-二氯苯	17.47	0.05
p-异丙基甲苯	17.63	0.26
1,4-二氯苯	17.63	0.04
1,2-二氯苯	17.79	0.05
正丁基苯	17.95	0.10
1,2-二溴-3-氯丙烷	18.03	0.50
1,2,4-三氯苯	18.84	0.20
萘	19.07	0.10
六氯丁二烯	19.24	0.10
1,2,3-三氯苯	19.24	0.14

注:a. 柱 3: 30 m×0.32 mm 内径 DB-5 毛细管柱, 涂层厚度为 1  $\mu\text{m}$ 。  
b. 方法检测限基于 25 ml 样品体积。



表 O.3 挥发性分析物质的定量估算限<sup>a</sup>

定量估算限		
5 ml 地表水吹扫/( $\mu\text{g/L}$ )	25 ml 地表水吹扫/( $\mu\text{g/L}$ )	低浓度土壤/沉积物 <sup>b</sup> /( $\mu\text{g/kg}$ )
5	1	5
其他基质	影响因子 <sup>c</sup>	
水溶性液体废物	50	
高浓度土壤和淤泥	125	
不与水互溶的废物	500	
<p>注:a. 评估定量检出限(EQL):常规试验操作条件下,可以达到规定的分析精度和准确度时所能测得的最低质量浓度。EQL通常是MDL的5~10倍,但为了简化数据报告,EQL比MDL要更常用。对于大多数的分析物质来说,EQL分析质量浓度常由校准曲线中最低的非零标准物质量浓度表示。样品EQL很大程度上取决于基质。这里所列举的EQL有一定的指导意义但并不总是可得到的。</p> <p>b. 用于土壤/沉积物的EQL是基于湿称重的,而一般的数据都是基于干重,因此对于每份样品中的干重所占比例的不同,EQL会稍高一点。</p> <p>c. <math>\text{EQL} = \text{低浓度土壤沉积物的EQL} \times \text{影响因子}</math> 对于非水样品,影响因子基于湿称重。</p>		

表 O.4 BFB(4-溴氟苯)质量强度标准

m/z	要求的强度(相对丰度)
50	m/z 95 的 15% ~ 40%
75	m/z 95 的 30% ~ 60%
95	基峰, 100% 相对丰度
96	m/z 95 的 5% ~ 9%
173	少于 m/z 174 的 2%
174	超过 m/z 95 的 50%
175	m/z 174 的 5% ~ 9%
176	m/z 174 的 95% ~ 101%
177	m/z 176 的 5% ~ 9%

表 O.5 可吹扫有机化合物的特征质量(m/z)

化合物	特征离子	
	一级质谱	二级质谱
丙酮	58	43
乙腈	41	40, 39
丙烯醛	56	55, 58
丙烯腈	53	52, 51
烯丙醇	57	58, 39
烯丙基氯	76	41, 39, 78
烯丙醇	78	—
烯丙基氯	91	126, 65, 128

续表

化合物	特征离子	
	一级质谱	二级质谱
烯丙醇	136	43, 138, 93, 95
烯丙基氯	156	77, 158
烯丙醇	128	49, 130
烯丙基氯	83	85, 127
烯丙醇	173	175, 254
烯丙基氯	94	96
异丁醇	74	43
正丁醇	56	41
2-丁酮	72	43
正丁基苯	91	92, 134
仲丁基苯	105	134
特丁基苯	119	91, 134
二硫化碳	76	78
四氯化碳	117	119
水合三氯乙醛	82	44, 84, 86, 111
氯乙腈	48	75
氯苯	112	77, 114
1-氯丁烷	56	49
氯二溴甲烷	129	208, 206
氯乙烷	64 (49*)	66 (51*)
2-氯乙醇	49	44, 43, 51, 80
双(2-氯乙基)硫醚	109	111, 158, 160
2-氯乙基乙烯基醚	63	65, 106
氯仿	83	85
氯甲烷	50 (49*)	52 (51*)
氯丁二烯	53	88, 90, 51
3-氯丙腈	54	49, 89, 91
2-氯甲苯	91	126
4-氯甲苯	91	126
1,2-二溴-3-氯丙烷	75	155, 157
二溴氯甲烷	129	127
1,2-二溴乙烷	107	109, 188
二溴甲烷	93	95, 174
1,2-二氯苯	146	111, 148



化合物	特征离子	
	一级质谱	二级质谱
1,2-二氯苯-d <sub>4</sub>	152	115, 150
1,3-二氯苯	146	111, 148
1,4-二氯苯	146	111, 148
顺-1,4-二氯-2-丁烯	75	53, 77, 124, 89
反-1,4-二氯-2-丁烯	53	88, 75
二氯二氟甲烷	85	87
1,1-二氯乙烷	63	65, 83
1,2-二氯乙烷	62	98
1,1-二氯乙烯	96	61, 63
顺-1,2-二氯乙烯	96	61, 98
反-1,2-二氯乙烯	96	61, 98
1,2-二氯丙烷	63	112
1,3-二氯丙烷	76	78
2,2-二氯丙烷	77	97
1,3-二氯-2-丙醇	79	43, 81, 49
1,1-二氯丙烯	75	110, 77
顺-1,3-二氯丙烯	75	77, 39
反-1,3-二氯丙烯	75	77, 39
1,2,3,4-二环氧丁烷	55	57, 56
乙醚		
1,4-二氧杂环己烷	74	45, 59
1,4-二氧杂环己烷	88	58, 43, 57
表氯醇	57	49, 62, 51
乙醇	31	45, 27, 46
乙酸乙酯	88	43, 45, 61
乙苯	91	106
环氧乙烷	44	43, 42
甲基丙烯酸乙酯	69	41, 99, 86, 114
六氯丁二烯	225	223, 227
六氯乙烷	201	166, 199, 203
2-己酮	43	58, 57, 100
2-羟基丙腈	44	43, 42, 53
碘甲烷	142	127, 141
异丁醇	43	41, 42, 74

续表

化合物	特征离子	
	一级质谱	二级质谱
异丙基苯	105	120
p-异丙基甲苯	119	134, 91
丙二腈	66	39, 65, 38
甲基丙烯腈	41	67, 39, 52, 66
丙烯酸甲酯	55	85
甲基特丁基醚 r	73	57
二氯甲烷	84	86, 49
甲基乙基酮	72	43
碘甲烷	142	127, 141
甲基丙烯酸甲酯	69	41, 100, 39
4-甲基-2-戊酮	100	43, 58, 85
萘	128	—
硝基苯	123	51, 77
2-硝基丙烷	46	—
2-甲基吡啶	93	66, 92, 78
五氯乙烷	167	130, 132, 165, 169
炔丙基醇	55	39, 38, 53
$\beta$ -丙内酯	42	43, 44
丙腈(乙基腈)	54	52, 55, 40
正丙胺	59	41, 39
正丙基苯	91	120
嘧啶	79	52
苯乙烯	104	78
1,2,3-三氯苯	180	182, 145
1,2,4-三氯苯	180	182, 145
1,1,1,2-四氯乙烷	131	133, 119
1,1,2,2-四氯乙烷	83	131, 85
四氯乙烯	164	129, 131, 166
甲苯	92	91
1,1,1-三氯苯	97	99, 61
1,1,2-三氯苯	83	97, 85
三氯乙烯	95	97, 130, 132
三氯氟甲烷	151	101, 153
1,2,3-三氯丙烷	75	77



化合物	特征离子	
	一级质谱	二级质谱
1,2,4-三甲苯	105	120
1,3,5-三甲苯	105	120
醋酸乙烯酯	43	86
氯乙烯	62	64
o-二甲苯	106	91
m-二甲苯	106	91
p-二甲苯	106	91
内标/替代品		
苯-d <sub>6</sub>	84	83
溴苯-d <sub>5</sub>	82	162
溴氯甲烷-d <sub>2</sub>	51	131
1,4-二氟苯	114	
氯苯-d <sub>5</sub>	117	
1,4-二氯苯-d <sub>4</sub>	152	115, 150
1,1,2-三氯乙烷-d <sub>3</sub>	100	
4-溴氟苯	95	174, 176
氯仿-d <sub>1</sub>	84	
二溴氟甲烷	113	
内标物/拟似替代物		
二氯乙烷-d <sub>4</sub>	102	
甲苯-d <sub>8</sub>	98	
五氟苯	168	
氟苯	96	77
注：* 离子阱质谱中的特征离子(用于观察离子-分子反应)。		

表 O.6 平衡顶空制备分析物和替代物时所使用的的内标物

氯仿-d <sub>1</sub>	1,1,2-TCA-d <sub>3</sub>	溴苯-d <sub>5</sub>
二氯二氟甲烷	1,1,1-三氯乙烷	氯苯
氯甲烷	1,1-二氯丙烯	溴仿
氯乙烯	四氯化碳	苯乙烯
溴甲烷	苯	异丙基苯
氯乙烷	二溴甲烷	溴苯
三氯氟甲烷	1,2-二氯丙烷	正丙基苯
1,1-二氯乙烯	三氯乙烯	2-氯甲苯
亚甲基氯	溴二氯甲烷	4-氯甲苯

续表

氯仿-d <sub>1</sub>	1,1,2-TCA-d <sub>3</sub>	溴苯-d <sub>5</sub>
反-1,2-二氯乙烯	顺-1,3-二氯丙烯	1,3,5-三甲苯
1,1-二氯乙烷	反-1,3-二氯丙烯	特丁基苯
顺-1,2-二氯乙烯	1,1,2-三氯乙烷	1,2,4-三甲苯
溴氯甲烷	甲苯	仲丁基苯
氯仿	1,3-二氯丙烷	1,3-二氯苯
2,2-二氯丙烷	二溴氯甲烷	1,4-二氯苯
1,2-二氯乙烷	1,2-二溴乙烷	p-异丙基甲苯
	四氯乙烯	1,2-二氯苯
	1,1,2-三氯乙烷	正丁基苯
	乙苯	1,2-二溴-3-氯丙烷
	m-二甲苯	1,2,4-三氯苯
	p-二甲苯	萘
	o-二甲苯	六氯丁二烯
	1,1,2,2-四氯乙烷	1,2,3-三氯苯
	1,2,3-三氯丙烷	



## 附录 P

(资料性附录)

## 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

## P.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（一氯甲烷）、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 P.1。实际应用时，该方法适用的质量浓度范围大致为 0.1~200  $\mu\text{g/L}$ 。对单个化合物，本方法的评估定量值（EQLs）大致如下：对固体废物的质量分数（湿重），为 0.1 mg/kg；对土壤或沉积物样品的质量分数（湿重），为 1  $\mu\text{g/kg}$ ；地下水的 EQLs 见表 P.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、1,1-二氯丙烯、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。

## P.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/T 6682 分析实验室用水规格和实验方法

## P.3 原理

样品分析可采用顶空法、直接进样法或吹扫捕集法。用气相色谱仪（配有光电离或电导检测器）检测。

## P.4 试剂和材料

P.4.1 除另有说明外，水为 GB/T 6682 规定的一级水。

P.4.2 甲醇：色谱纯。

P.4.3 氯乙烯：纯度 99%。

**P.4.4 标准贮备溶液。**将约 9.8 ml 甲醇加入 10 ml 容量瓶中，将容量瓶开口静置约 10 min，直至被甲醇润湿的表面全干，将容量瓶称重准确至 0.1 mg。用 100  $\mu\text{l}$  注射器快速将几滴标准品加入瓶内，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，倒转容量瓶数次以便混匀溶液。从净重的增加值以毫克每升 (mg/L) 为单位计算溶液质量浓度。当化合物纯度大于等于 96% 时，计算贮备液质量浓度时不用校正质量。在带有聚四氟乙烯螺纹盖或压盖瓶内， $-20 \sim -10^\circ\text{C}$  避光贮存。

注意：若采用直接进样法，标准品和样品的溶剂体系应匹配。直接进样法不必要配制高质量浓度的标准品水溶液。

**P.4.5 根据需要，可用标准贮备溶液以甲醇稀释来制备含有目标化合物（单一或混合化合物）的二级稀释标准液。**

**P.4.6 校准标准溶液。**根据需要用水稀释标准贮备液或者二级稀释标准液制备至少 5 个质量浓度的初始校准标准溶液。为了制备出准确质量浓度的标准水溶液，应该注意下列事项：配制时应根据质量浓度直接将所需要量的被分析物注射加入水中；请勿在 100 ml 水中加入超过 20  $\mu\text{l}$  的甲醇标准液；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。

**P.4.7 内标。**使用氟苯和 2-溴-1-氯丙烷的甲醇溶液，建议在二级稀释标准液中每种内标物的质量浓度为 5 mg/L。也可以使用外标进行定量。

**P.4.8 替代物。**建议同时采用二氯丁烷和溴氯苯为替代物标准品，分析时向装有样品或标准的 5 ml 注射器中直接注入 10  $\mu\text{l}$  15 ng/ $\mu\text{l}$  的替代物标准品。

## P.5 仪器

**P.5.1 气相色谱仪，**配有低温柱温箱控制器，光电离 (PID) 和电导检测器 (HECD) 联用。

**P.5.2 分析天平，**感量 0.1 mg。

## P.6 分析步骤

**P.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）、顶空法或吹扫捕集法。

**P.6.2 气相色谱条件（推荐）。**

**P.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  $\mu\text{m}$ ) 或同类产品。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  $\mu\text{m}$ ) 或同类产品。

**P.6.2.2 色谱柱温度：**10  $^\circ\text{C}$  保持 8 min，然后以 4  $^\circ\text{C}/\text{min}$  程序升温至 180  $^\circ\text{C}$ ，保持至所有化合物流出。

**P.6.2.3 载气：**氦气，流速为 6 ml/min。在进入光电离检测器之前，载气流速应增加至 24 ml/min。为保证两个检测器都有最佳响应，必须采用尾吹气。

**P.6.2.4 检测器操作条件：**

反应管：镍，1/16 外径；

反应温度：810  $^\circ\text{C}$ ；

反应器底部温度：250  $^\circ\text{C}$ ；

电解液：100% 正丙醇；

电解液流速：0.8 ml/min；

反应气：氢气，40 ml/min；

载气及尾吹气：氦气，30 ml/min。

**P.6.3 气相色谱分析。**

**P.6.3.1 挥发性化合物的进样方法**参见附录 Q 或直接进样法。如果内标定量，在吹扫前向样品中



加入 10  $\mu\text{l}$  内标溶液。

在非常有限的应用范围内（例如废水），可用 10  $\mu\text{l}$  注射器将样品直接注入 GC 系统。检测限很高（约 10 000  $\mu\text{g/L}$ ），因此，只有在估计质量浓度超过 10 000  $\mu\text{g/L}$  时，或对于不被吹扫的水溶性化合物方可使用。

P.6.3.2 表 P.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。

P.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 P.1 挥发性有机物用 PID 和 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 保留时间 <sup>a</sup> /min	HECD 保留时间/min	PID MDL/ $(\mu\text{g/L})$	HECD MDL/ $(\mu\text{g/L})$
二氯二氟甲烷 Dichlorodifluoromethane	— <sup>b</sup>	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 <sup>c</sup>	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
1,1-二氯丙烯 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	

续表

可测定的化合物	PID	HECD	PID	HECD
	保留时间 <sup>a</sup> /min	保留时间/min	MDL/( $\mu\text{g/L}$ )	MDL/( $\mu\text{g/L}$ )
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
1,1,2,2-四氯乙烷 1,1,2,2-Tetrachloroethane	—	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		

注:a. 保留时间是用一根 60 m × 0.75 mm × 1.5  $\mu\text{m}$  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 P.2 各种基质检测的评估定量值(EQL)<sup>ab</sup>

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	1 250
非水溶性废液	1 250

注: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 P.1)] × [系数(表 P.2)],对非水样品,该系数为湿重情况的系数。



## 附录 Q

(资料性附录)

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

## Q.1 范围

本方法是一种普遍适用的从土壤、沉积物和固体废物中制备挥发性有机物 (VOCs) 样品用于气相色谱 (GC) 或气相色谱/质谱联用 (GC/MS) 检测的方法。

具有足够的挥发性的化合物可以使用平衡顶空法有效地从土壤样品中分离出来, 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。

本方法的检测质量分数范围为 10 ~ 200  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

下列化合物也可用本方法进行分析, 或作为替代物使用: 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的目标被测物。对于土壤中含有超过 1% 的有机物或者辛醇/水分配系数高的化合物, 平衡顶空法测得的结果可能会略低于动态吹扫法或者先甲醇提取再动态吹扫法得到的结果。

## Q.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/T 6682 分析实验室用水规格和实验方法。

## Q.3 原理

取至少 2 g 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, 同时加入内标。加入可以在野外进行, 也可在收到样品时进行。用一个 VOA 瓶收集附加样, 用于干重测定或根据样品质量浓度需要进行高浓度测定。在实验室中, 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 1 h, 将独立的样品瓶移至加热区域平衡。样品由机械振动混合均匀, 并保持加热温度。然后自动进样装置向瓶中通入氮气加压, 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, 用 GC 或 GC/MS 方法进行分析。

## Q.4 试剂和材料

Q.4.1 除另有说明外, 本方法中所使用的水为 GB/T 6682 规定的一级水。



Q.4.2 甲醇：色谱纯。

Q.4.3 校正标准液，内标溶液的制备。

Q.4.3.1 校正标准液。制作 5 份以甲醇为溶剂并含所有目标分析物的标准溶液。校正溶液的质量浓度需要满足以下要求：当每个 22 ml 的瓶加入 1.0  $\mu\text{l}$  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  $\mu\text{l}$  量加入，或以 20 mg/L 配于校正配制液中。质量浓度可根据 GC/MS 系统或其他使用的检测方法的灵敏度改变。

Q.4.3.2 内标和替代物。参考检测方法的建议选择合适的内标和替代物。配制以甲醇为溶剂，质量浓度为 20 mg/L 的包含内标和替代物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。质量浓度可根据 GC/MS 系统或其他使用的检测方法的灵敏度改变。

Q.4.4 空白样制备。向一个样品瓶中加入 10.0 ml 的基质改性剂。加入指定量的内标和替代物并封口。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。

Q.4.5 校正标准液的制备。使用制备好的配制液 (Q.4.3.1) 根据与制备空白样相同的方法制备校正标准液。

Q.4.6 基质改性剂。以 pH 计为指示，向 500 ml 不含有机物的试剂水中加入浓磷酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) 至 pH 等于 2。加入 180 g NaCl 至全部溶解并混合均匀。每批取出 10 ml 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。

## Q.5 仪器、装置

### Q.5.1 样品容器

使用与分析系统配套的，干净的 22 ml 玻璃样品瓶。瓶子应可以在野外密封（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  $^{\circ}\text{C}$  恒温炉中烘干 1 h，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的衬垫。

### Q.5.2 顶空系统

全自动的平衡顶空分析仪器。使用的系统必须达到以下标准：

Q.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。

Q.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。此过程不应対色谱和检测系统造成不利影响。

### Q.5.3 野外样品采集仪器

Q.5.3.1 土壤取样器，至少需要能采集 2 g 土壤。

Q.5.3.2 经校准的自动进样器或者顶空进样器，需要能注入 10.0 ml 基质改性剂。

Q.5.3.3 经校准的自动进样器，需要能注入内标和替代物。

### Q.5.4 VOA 瓶

40 ml 或 60 ml 的具有钳口盖或螺纹盖并可用聚四氟乙烯膜封口的 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。

## Q.6 样品的采集、保存和预处理

### Q.6.1 不加基质改性剂和标准液时的取样

Q.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 22 ml 玻璃质顶空样品瓶。

Q.6.1.2 用吹扫捕集土壤取样器。将 2~3 cm（大约 2 g）土壤样品加入到称过皮重的 22 ml 顶空瓶



中，迅速用衬垫密封，将聚四氟乙烯一面朝向样品。样品应轻轻地放入样品瓶中，防止易挥发性有机物挥发。

#### Q.6.2 加入基质改性剂和标准液时的取样

Q.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 22 ml 玻璃质顶空样品瓶。

Q.6.2.2 在取样前预先向瓶中注入 10.0 ml 基质改性剂。

Q.6.2.3 用吹扫捕集土壤取样器，将 2~3 cm (大约 2 g) 土壤样品加入到称过皮重的 22 ml 顶空瓶中。样品应轻轻地放入样品瓶中，防止易挥发性有机物挥发。然后立刻用衬垫密封，聚四氟乙烯一面朝向样品。

Q.6.2.4 使用合适规格的注射器小心地刺破衬垫，加入分析方法所需量的内标和替代物溶液。

注意：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回收率低。对于这些样品使用基质改性剂可能不合适。

Q.6.3 第三种可选择的方法是将土壤样品加入装有 10.0 ml 水的样品瓶。

Q.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 22 ml 玻璃质顶空样品瓶。

Q.6.3.2 用吹扫捕集土壤取样器 (Q.5.3.1)，将 2~3 cm (大约 2 g) 土壤样品加入到称过皮重的含有 10 ml 试剂水的 22 ml 顶空瓶中。样品应轻轻地放入样品瓶中，防止易挥发性有机物挥发。然后立刻用衬垫密封，使聚四氟乙烯一面朝向样品。

Q.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 10.0 ml 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 10.0 ml 基质改性剂再加入内标和替代物溶液作为野外空白。

Q.6.5 在每个采样点采集土壤放入 40 ml 或 60 ml 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。

Q.6.6 样品保存。分析前在 4 °C 低温下保存。贮存地点应不含有机溶剂蒸汽。所有样品应在采集后 14 d 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。

### Q.7 分析步骤

Q.7.1 样品筛分。本方法 (使用低浓度法) 可作为使用 GC 或 GC/MS 进样前的样品筛分方法，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。

#### Q.7.2 样品干重质量分数测定

当需要得到基于干重的样品数据时，需要从 40 ml 或 60 ml 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。

取出所需样品后，称量 5~10 g 样品置入称量过的坩埚中。于 105 °C 环境中干燥过夜，在干燥器中冷却后称重。用以下公式计算样品干重的质量分数。

$$\text{样品干重质量分数 \%} = \frac{\text{烘干后样品质量 (g)}}{\text{烘干前样品质量 (g)}} \times 100\%$$

Q.7.3 使用顶空技术的低浓度方法见 Q.7.4，高浓度方法的样品处理方法见 Q.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物的样品。

Q.7.4 用于分析土壤/沉积物和固体废物的低浓度方法适用于平衡顶空法。质量分数范围为 0.5~



200  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，质量分数范围由分析方法及分析物的灵敏度决定。

**Q.7.4.1 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。

**Q.7.4.1.1 GC/MS 调谐。**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 22 ml 瓶子。

**Q.7.4.1.2 初始校正。**准备 5 个 22 ml 瓶子 (Q.4.5) 和一个试剂空白。然后根据 Q.7.4.2 及所选择的分析方法进行操作。因为没有土壤样品，所以混合步骤可以省略。

**Q.7.4.1.3 校正检查。**准备一个 22 ml 瓶子，加入中间浓度的校正标准液。根据 Q.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 22 ml 瓶子。

**Q.7.4.2 顶空操作条件**

**Q.7.4.2.1** 此方法设计样品质量为 2 g。在野外将大约 2 g 土壤样品加入到具有钳口盖或螺纹盖的 22 ml 玻璃顶空瓶中。

**Q.7.4.2.2** 在分析之前称量已知质量的瓶子和样品的总质量，精确至 0.01 g。如果制样时加入了基质改性剂 (Q.6.2)，瓶子的质量不包括 10 ml 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质量，并将此作为样品中基质改性剂的质量。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。

**Q.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 10 ml 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。

**Q.7.4.2.4** 将样品至少混合 2 min (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  $^{\circ}\text{C}$ ，平衡 50 min。在平衡过程中至少机械振摇 10 min。每个取样管均用氦载气加压至至少 69 kPa (10 psi)。

**Q.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。

**Q.7.4.2.6** 根据所选择的检测方法进行分析操作。

**Q.7.5 高浓度方法**

**Q.7.5.1** 如果样品根据 Q.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 0.01 g。向 22 ml 称过皮重的样品瓶中的样品加入 10.0 ml 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。

**Q.7.5.2** 如果使用 Q.6.2 或 Q.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 ml 或 60 ml 的 VOA 瓶 (Q.6.5) 中取得。将约 2 g 的样品从 40 ml 或 60 ml 的 VOA 瓶中取出加入到一个 22 ml 称过皮重的样品瓶中。向 22 ml 样品瓶中的样品加入 10.0 ml 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。

**Q.7.5.3** 将样品在室温下至少振摇混合 10 min。将 2 ml 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 Q.2 吸取 10  $\mu\text{l}$  或适当量的提取液，注入一个含有 10 ml 基质改性剂和内标 (如果需要) 的 22 ml 样品瓶中。将样品瓶置于自动进样器中进行顶空分析。

表 Q.1 可与本方法连用的检测方法

方法编号	方法名称
附录 P	GC 与多种检测器联用检测芳香性及含卤有机物
附录 O	GC/MS 检测易挥发性有机物



表 Q.2 高浓度土壤/沉积物分析时甲醇提取物加样量<sup>a</sup>

质量分数范围	甲醇提取物体积
500 ~ 10 000 $\mu\text{g}/\text{kg}$	100 $\mu\text{l}$
1 000 ~ 20 000 $\mu\text{g}/\text{kg}$	50 $\mu\text{l}$
5 000 ~ 100 000 $\mu\text{g}/\text{kg}$	10 $\mu\text{l}$
25 000 ~ 500 000 $\mu\text{g}/\text{kg}$	稀释 1/50 倍 <sup>b</sup> 后取 100 $\mu\text{l}$

注：超出表中所列浓度范围时以适当倍数稀释。

a. 加入 5 ml 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 100  $\mu\text{l}$  甲醇不变。

b. 稀释一定量甲醇提取物，取 100  $\mu\text{l}$  分析。

## 附录 R

(资料性附录)

## 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

## R.1 范围

本方法规定了环境样品和废物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：亚苄基二氯、三氯甲苯、苄基氯、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、 $\alpha$ -六氯环己烷、 $\beta$ -六氯环己烷、 $\gamma$ -六氯环己烷、 $\delta$ -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 R.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 R.1。表 R.2 列出了对于其他基质的定量限评估值 (EQL)。

## R.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/T 6682 分析实验室用水规格和实验方法

## R.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。

## R.4 试剂和材料

R.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。

R.4.2 正己烷：色谱纯。

R.4.3 丙酮：色谱纯。

R.4.4 异辛烷：色谱纯。

R.4.5 标准贮备液 (1 000 mg/L)。可使用纯标准材料配制或购买经鉴定的溶液。标准贮备液的配制须准确称取约 0.010 0 g 纯化合物，将其溶解于异辛烷或正己烷中并定容至 10 ml 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。

R.4.6 混合贮备液。可由单独的贮备液配制。对于少于 25 种组分的混合贮备液，精确量取质量浓度均为 1 000 mg/L 的单个样品贮备液 1 ml，加入溶剂并将其混合定容至 25 ml 容量瓶中。

R.4.7 校正曲线至少应包含 5 个质量浓度，可利用异辛烷或正己烷稀释混合贮备液的方法配制。这些质量浓度应当与实际样品中预期的质量浓度范围相当并且在检测器线性范围之内。

R.4.8 推荐内标，配制 1 000 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  $\alpha,\alpha$ -二溴间二甲苯)。对于加入法，将该溶液稀释至 50 ng/ $\mu$ l，加入体积为 10  $\mu$ l 每 ml 的提取液。内标加入质量浓度对所有样品和校正标准液应保持稳定。内标标准加入溶液应置于聚四氟乙烯密封容器中于 4  $^{\circ}$ C 下避光保存。



R.4.9 推荐使用的替代物标准，使用替代物标准检测方法的性能。在所有样品、方法空白液、基质添加液以及校正标准液中加入替代物标准。配制 1 000 mg/L 的 1,4-二氯萘溶液并将其稀释至 100 ng/ $\mu$ l。1 L 水样加入体积为 100  $\mu$ l。如果发生基质干扰问题，可选用两种替代物标准： $\alpha$ ,2,6-三氯甲苯或 2,3,4,5,6-五氯四苯。

## R.5 仪器

R.5.1 气相色谱仪，配有两个电子捕获检测器。

R.5.2 微量注射器，100 ml，50 ml，10 ml 和 50  $\mu$ l（钝化）。

R.5.3 分析天平，感量 0.000 1 g。

R.5.4 容量瓶，10~1 000 ml。

## R.6 样品的采集、保存和预处理

R.6.1 固体基质：250 ml 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 L 的琥珀色玻璃瓶，有螺纹的 Teflon 的盖子，在样品中加入 0.75 ml 10% 的 NaHSO<sub>4</sub>，冷却至 4℃ 保存。

R.6.2 提取物必须保存于 4℃，并于提取 40 d 内进行分析。

## R.7 分析步骤

### R.7.1 提取和纯化

R.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 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。

R.7.1.2 如需要，样品可以按照附录 W 进行纯化。

R.7.1.3 进行气相色谱分析之前，提取溶剂必须通过提取方法中的 Kudern-Danish 浓缩梯度步骤替换为正己烷。残留于提取物中的二氯甲烷将会引起相当宽的溶剂峰。

### R.7.2 色谱柱

#### R.7.2.1 单柱分析：

色谱柱 1：DB-210（30 m × 0.53 mm 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（30 m × 0.53 mm 内径，熔融石英毛细管柱，聚乙二醇键合固定相）或同类产品。

#### R.7.2.2 双柱分析：

色谱柱 1：DB-5，RTx-5，SPB-5（30 m × 0.53 mm × 0.83  $\mu$ m 或 1.5  $\mu$ m 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  $\mu$ m 石英毛细管柱）或同类产品。

R.7.3 每种被分析物的保留时间列于表 R.3 和表 R.4。推荐的气相色谱（GC）工作条件列于表 R.5 和表 R.6。

R.7.4 校正曲线。制备校正曲线标准液。可采用内标法或外标法。

### R.7.5 气相色谱分析。

R.7.5.1 推荐 1  $\mu$ l 自动进样。如果要求定量精度相对标准偏差小于 10%，则可以采用不多于 2  $\mu$ l 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，在进样前于每毫升样品提取液中加入 10  $\mu$ l 内标。

R.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。

R.7.5.3 气相色谱定性性能的认证：使用中等质量浓度的标准物质溶液评估这一标准。如果任何

标准物质超出了其日常保留时间窗口，则说明系统存在问题。找出问题的原因并将其修正。

R.7.5.4 记录进样体积至最接近 0.05  $\mu\text{l}$  的进样量及其相应峰的大小，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性质和量。

R.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。

R.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。

R.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值得怀疑。应根据数据质量目标确定是否需要进一步浓缩。

表 R.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 <sup>a</sup> / (ng/L)
亚苄基二氯 (Benzal chloride)	2 ~ 5 <sup>b</sup>
三氯甲苯 (Benzotrichloride)	6.0
苄基氯 (Benzyl chloride)	180
2-氯萘 (2-Chloronaphthale)	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
$\alpha$ -六氯环己烷 ( $\alpha$ -Hexachlorocyclohexane $\alpha$ -BHC)	11
$\beta$ -六氯环己烷 ( $\beta$ -Hexachlorocyclohexane $\beta$ -BHC)	31
$\gamma$ -六氯环己烷 ( $\gamma$ -Hexachlorocyclohexane $\gamma$ -BHC)	23
$\delta$ -六氯环己烷 ( $\delta$ -Hexachlorocyclohexane $\delta$ -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

注：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  $t(n-10.99)$  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 8 次重复测定的标准偏差。

b. 由仪器检测限评估得到。



表 R.2 对不同基质的定量限评估值 (EQL) 因子<sup>a</sup>

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

注：a. EQL = [方法检测限(表 R.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 值很大程度上取决于基质。此处列出的 EQL 值仅作为指导参考，并非始终能达到。

表 R.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 <sup>a</sup>	DB-WAX <sup>b</sup>
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
$\alpha$ -六氯环己烷 ( $\alpha$ -Hexachlorocyclohexane $\alpha$ -BHC)	25.54	33.84
$\gamma$ -六氯环己烷 ( $\gamma$ -Hexachlorocyclohexane $\gamma$ -BHC)	24.07	54.30
$\delta$ -六氯环己烷 ( $\delta$ -Hexachlorocyclohexane $\delta$ -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
$\alpha, \alpha'$ -二溴间二甲苯 ( $\alpha, \alpha'$ -Dibromo-meta-xylene)	18.43	35.94
替代物		

续表

化 合 物 名 称	保留时间/min	
	DB-210 <sup>a</sup>	DB-WAX <sup>b</sup>
$\alpha$ ,2,6-三氯甲苯 ( $\alpha$ ,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
注: a. GC工作条件: DB-210(30 m×0.53 mm×1 $\mu$ m)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℃/min 速度从 65~175℃(保持 20 min); 进样温度为 220℃; 检测温度为 250℃。 b. GC工作条件: DB-WAX(30 m×0.53 mm×1 $\mu$ m)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℃/min 速度从 60~170℃(保持 30 min); 进样温度为 200℃; 检测温度为 230℃。 c. 化合物在柱上分解。		

表 R.4 对含氯烃类化合物双柱分析的色谱保留时间<sup>a</sup>

化 合 物	相对保留时间/min	
	DB-5	DB-1701
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-Chloronaphthalene)	21.77	26.60
五氯苯 (Pentachlorobenzene)	29.02	31.05
$\alpha$ -六氯环己烷 ( $\alpha$ -BHC)	34.64	38.79
六氯苯 (Hexachlorobenzene)	34.98	36.52
$\beta$ -六氯环己烷 ( $\beta$ -BHC)	35.99	43.77
$\gamma$ -六氯环己烷 ( $\gamma$ -BHC)	36.25	40.59
$\delta$ -六氯环己烷 ( $\delta$ -BHC)	37.39	44.62



续表

化 合 物	相对保留时间/min	
	DB-5	DB-1701
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
注: a. GC工作条件如下: DB-5柱(30 m×0.53 mm×0.83 μm)或同类产品或DB-1701(30 m×0.53 mm×1.0 μm)或同类产品连接至三通进样器。程序升温以2℃/min从80℃(保持1.5 min)升至125℃(保持1 min),再以5℃/min升至240℃(保持2 min);进样温度为250℃;检测温度为320℃;氮载气流速为6 ml/min;氮尾吹气流速为20 ml/min。		

表 R.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(30 m×0.53 mm 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℃
升温程序	4℃/min 速度从 65℃ 升至 175℃
最后温度	175℃, 保持 20 min
进样温度	220℃
检测温度	250℃
进样体积	1~2 μl
色谱柱 2: DB-WAX(30 m×0.53 mm, 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℃
升温程序	4℃/min 速度从 60℃ 升至 170℃
最后温度	170℃, 保持 30 min
进样温度	200℃
检测温度	230℃
进样体积	1~2 μl

表 R.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 μm) 或同类产品	
色谱柱 2: DB-5(30 m×0.53 mm×0.83 μm)或同类产品	
载气流量(ml/min)	6(氮气)
尾吹气流量(ml/min)	20(氮气)
升温程序	以 2℃/min 从 80℃(保持 1.5 min)升至 125℃(保持 1 min), 再以 5℃/min 升至 240℃(保持 2 min)
进样温度	250℃

续表

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 R.7 校准溶液推荐质量分数<sup>a</sup>

化合物名称	质量浓度/(ng/μl)				
	0.1	0.2	0.5	0.8	1.0
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
替代物					
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
注: a. 校准溶液进行 GC/ECD 分析之前应在其中加入 1 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 R.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 ( $\mu\text{g}$ )	回收率 <sup>a</sup> /%	
		1 部分 <sup>b</sup>	2 部分 <sup>c</sup>
亚苄基二氯 <sup>d</sup> (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	
$\alpha$ -六氯环己烷 ( $\alpha$ -BHC)	10		95
$\beta$ -六氯环己烷 ( $\beta$ -BHC)	10		108
$\gamma$ -六氯环己烷 ( $\gamma$ -BHC)	10		105
$\delta$ -六氯环己烷 ( $\delta$ -BHC)	10		71
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 <sup>e</sup> (1,2,4,5-Tetrachlorobenzene)	10	102	
1,2,3,5-四氯苯 <sup>e</sup> (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	

注: 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. 该化合物与 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 Florisil 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 R.9 加标黏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)<sup>a</sup>

化合物名称	加标量/ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	回收率/%	
		DB-5	DB-1701
1,3-二氯苯 (1,3-Dichlorobenzene)	5 000	b	39
1,2-二氯苯 (1,2-Dichlorobenzene)	5 000	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
$\alpha$ -六氯环己烷 ( $\alpha$ -BHC)	500	89	94
$\delta$ -六氯环己烷 ( $\delta$ -BHC)	500	86	b
六氯苯 (Hexachlorobenzene)	500	84	88

注：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 黏土；提取溶剂为 1:1 丙酮/正己烷混合液。加标后无须平衡。  
b. 由于干扰而无法测定。



附录 S  
(资料性附录)

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

### S.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、锑、钙、铅、镍、锶、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。

### S.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/T 6682 分析实验室用水规格和实验方法

### S.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。消解液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。

### S.4 试剂和材料

S.4.1 除另有说明外，水为 GB/T 6682 规定的一级水。

S.4.2 硝酸： $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42 \text{ g/ml}$ ，优级纯。

### S.5 仪器

S.5.1 微波消解仪，输出功率为 1 000 ~ 1 600 W。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。

S.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 1 172 ~ 1 379 kPa (170 ~ 200 psi)、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。

S.5.3 量筒，体积 50 ml 或 100 ml。

S.5.4 定量滤纸。

S.5.5 玻璃漏斗。

S.5.6 分析天平，最大量程 300 g，精确度  $\pm 0.01 \text{ g}$ 。

S.5.7 离心管，30 ml，玻璃或塑料材质。

### S.6 样品采集，保存和处理

S.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。

S.6.2 收集到的样品必须冷藏存放，并尽早分析。

## S.7 操作步骤

S.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%，体积分数）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 h，再用热硝酸浸泡至少 2 h，然后用试剂水洗干净，放在干净的环境中晾干。

### S.7.2 样品的消解

S.7.2.1 使用前，称量消解罐、阀门和盖子的质量，精确到 0.01 g。

#### S.7.2.2 取样

S.7.2.2.1 沉积物、污泥、土壤和油类样品：称量（精确到 0.001 g）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 0.500 g，油则少于 0.250 g。

S.7.2.2.2 废水和固体废物的浸出液样品：用量筒量取 45 ml 样品倒入带刻度的消解罐中。

#### S.7.2.3 加酸

S.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（ $10 \pm 0.1$ ）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 0.001 g。将消解罐放到微波炉转盘上。

S.7.2.3.2 废水和固体废物的浸出液样品：向样品中加入 5 ml 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 0.01 g。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 0.10 g，如果反应剧烈，在加盖前必须终止反应。如果不反应，样品量称取 0.25 g。

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 min。

S.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。

S.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 10 min。每个样品的温度在 5 min 内升到 175 ℃，在 10 min 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内达到相同的温度。

S.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 10 min 内升高到  $160 \text{ }^\circ\text{C} \pm 4 \text{ }^\circ\text{C}$ ，同时也允许在第二个 10 min 略微升高到 165 ~ 170 ℃。

S.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 5 min。消解罐冷却到室温后，称重，记录下每个罐的质量。如果样品加酸的质量减少超过 10%，舍弃该样品。查找原因，重新消解该样品。

S.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。

S.7.2.6.1 离心：转速 2 000 ~ 3 000 r/min，离心 10 min。

S.7.2.6.2 过滤：过滤装置用 10%（体积分数）的硝酸润洗。

S.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。

## S.8 计算

在原始样品的实际质量（或体积）基础上确定其浓度。

## S.9 质量控制

S.9.1 所有质量控制的数据都要保留。

S.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。

S.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

(资料性附录)

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

T.1 范围

本方法是提取土壤、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。

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。

T.2 原理

在规定的温度和时间，将样品在  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$  溶液中进行消解。在碱性提取环境中，Cr (VI) 还原和 Cr (III) 氧化的可能性都被降到最小。含  $\text{Mg}^{2+}$  的磷酸缓冲溶液的加入也可以抑制氧化作用。

T.3 试剂和材料

T.3.1 硝酸 ( $\text{HNO}_3$ ) 浓度为 5.0 mol/L，于 20 ~ 25 °C 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  $\text{NO}_3^-$  通过光致还原形成的  $\text{NO}_2$ ，对 Cr (VI) 具有还原性。

T.3.2 无水碳酸钠 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )：分析纯。储存在 20 ~ 25 °C 的密封容器中。

T.3.3 氢氧化钠 ( $\text{NaOH}$ )：分析纯。储存在 20 ~ 25 °C 的密封容器中。

T.3.4 无水氯化镁 ( $\text{MgCl}_2$ )：分析纯。400 mg  $\text{MgCl}_2$  约含 100 mg  $\text{Mg}^{2+}$ 。储存在 20 ~ 25 °C 的密封容器中。

T.3.5 磷酸盐缓冲溶液。

T.3.5.1  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ：分析纯。

T.3.5.2  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ：分析纯。

T.3.5.3 0.5 mol/L  $\text{K}_2\text{HPO}_4 - 0.5 \text{ mol/L } \text{KH}_2\text{PO}_4$  缓冲溶液：pH = 7，将 87.09 g  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  和 68.04 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  溶于 700 ml 试剂水中，转移至 1 L 的容量瓶中定容。

T.3.6 铬酸铅 ( $\text{PbCrO}_4$ )：分析纯。将 10 ~ 20 mg  $\text{PbCrO}_4$  加入一份试样中作为不可溶的加标物。在 20 ~ -25 °C 的干燥环境下，储存在密封容器中。

T.3.7 消解溶液：将  $(20.0 \pm 0.05) \text{ g } \text{NaOH}$  与  $(30.0 \pm 0.05) \text{ g } \text{Na}_2\text{CO}_3$  溶于试剂水中，并定容于 1 L 的容量瓶中。于 20 ~ 25 °C 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。

T.3.8 重铬酸钾标准溶液 ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )：1 000 mg/L Cr (VI)，将 2.829 g 于 105 °C 干燥过的  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶于试剂水中，于 1 L 容量瓶中定容。也可使用 1 000 mg/L 的标定过的商品 Cr (VI) 标准溶液。于 20 ~ 25 °C 储存在密封容器中，最多可使用 6 个月。

T.3.9 基体加标液：100 mg/L Cr (VI)，将 10 ml 1 000 mg/L 的  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  标准溶液 (T.3.8) 加入 100 ml 容量瓶中，用试剂水定容，混匀。

T.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。

#### T.4 仪器、装置

- T.4.1 消解容器：250 ml，硅酸盐玻璃或石英材质。
- T.4.2 量筒：100 ml。
- T.4.3 容量瓶：1 000 ml 和 100 ml，具塞，玻璃。
- T.4.4 真空过滤器。
- T.4.5 滤膜（0.45 μm）：纤维质或聚碳酸酯滤膜。
- T.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。
- T.4.7 玻璃移液管：多种规格。
- T.4.8 pH 计：已校准。
- T.4.9 天平：已校准。
- T.4.10 测温装置：可测至 100 ℃，如温度计，热敏电阻，红外传感器等。

#### T.5 样品采集，保存与处理

- T.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。
- T.5.2 在野外潮湿土壤样品中，收集 30 d 后 Cr (VI) 仍可以保持含量的稳定。在碱性消解液中 Cr (VI) 在 168 h 内是稳定的。
- T.5.3 实验中产生的 Cr (VI) 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)。

#### T.6 操作步骤

- T.6.1 通过对试剂空白（一个装有 50 ml 消解液的 250 ml 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。
- T.6.2 将 (2.5 ± 0.10) g 混合均匀的野外潮湿样品加入 250 ml 消解容器中。需要加标时，将加标物须直接加入该样品中。
- T.6.3 用量筒向每一份样品中加入 (50 ± 1) ml 消解液，然后加入大约 400 mg MgCl<sub>2</sub> 和 0.5 ml 1.0 mol/L 磷酸缓冲溶液。将所有样品用表面皿盖上。
- T.6.4 用搅拌装置将样品持续搅拌至少 5 min（不加热）。
- T.6.5 将样品加热至 90~95 ℃，然后在持续搅拌下保持至少 60 min。
- T.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 μm 的滤膜过滤。将滤液和洗涤液转移至 250 ml 的烧杯中。
- T.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 至 7.5 ± 0.5。如果消解液的 pH 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 μm 滤膜过滤。
- 注意：CO<sub>2</sub> 会干扰此过程，此操作应在通风橱内完成。
- T.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 100 ml 容量瓶中，用试剂水定容。混合均匀待分析。

#### T.7 计算

##### T.7.1 样品质量分数

$$\text{质量分数} = \frac{ADE}{BC}$$



式中： $A$ ——消解液中测得的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{ml}$ ；  
 $B$ ——最初湿样品的质量， $\text{g}$ ；  
 $C$ ——干固体质量分数， $\%$ ；  
 $D$ ——稀释倍数；  
 $E$ ——最终消解液体积， $\text{ml}$ 。

#### T.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。

#### T.7.3 加标回收率

$$\text{回收率} = \frac{SSR - SR}{SA} \times 100\%$$

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。

### T.8 质量控制

T.8.1 必须对每一批消解样品进行质量控制分析，在每批样品消解中必须制备一个空白样品，其所测得的  $\text{Cr}(\text{VI})$  必须低于方法的检测限或  $\text{Cr}(\text{VI})$  标准限值的  $1/10$ ，否则整批样品都必须重新进行消解。

T.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  $50\text{ ml}$  消解液中。LCS 的回收率应在  $80\% \sim 120\%$  的范围内，否则整批样品必须重新检测。

T.8.3 对每一批样品都必须有平行样品的检测，且要求相对偏差  $RPD$  小于等于  $20\%$ 。

T.8.4 对每一批小于等于  $20$  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  $1.0\text{ ml}$  加标溶液（相当于  $40\text{ mg Cr}(\text{VI})/\text{kg}$ ）。非可溶性基体加标是向样品中加入  $10 \sim 20\text{ mg}$  的  $\text{PbCrO}_4$ 。消解后基体加标的回收率应该达到  $85\% \sim 115\%$ 。否则，应对样品重新进行混匀、消解和检测。

## 附录 U (资料性附录)

### 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

#### U.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性和水微溶性的有机物的分离和浓缩。

#### U.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/T 6682 分析实验室用水规格和实验方法

#### U.3 原理

取量好一定体积的样品，通常为 1 L。在规定的 pH 下，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。

#### U.4 试剂和材料

除另有说明外，本方法中所用的水为 GB/T 6682 规定的一级水。

U.4.1 硫酸钠（无水，粒状）：需要置于浅碟 400 °C 烧灼 4 h 或使用二氯甲烷预洗以净化。

U.4.2 提取前调节 pH 的溶液。

U.4.2.1 硫酸溶液（1:1，体积分数）：缓慢添加 50 ml 浓硫酸到 50 ml 无有机物的试剂水中。

U.4.2.2 氢氧化钠溶液（10 mol/L）：溶解 40 g 氢氧化钠于无有机物的试剂级水中并定容到 100 ml。

U.4.3 二氯甲烷：色谱纯。

U.4.4 正己烷：色谱纯。

U.4.5 乙腈：色谱纯。

U.4.6 异丙醇：色谱纯。

U.4.7 环己烷：色谱纯。

#### U.5 仪器

U.5.1 分液漏斗：2 L，具聚四氟乙烯活塞。

U.5.2 干燥柱：20 mm 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 50 ml 丙酮预先洗玻璃小垫，继续用 50 ml 的洗提溶液洗净。

U.5.3 Kuderna-Danish (K-D) 装置。

U.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。

U.5.3.2 蒸发瓶：500 ml。使用弹簧或者夹子与蒸发器连接。

U.5.4 溶剂蒸发回收装置。



U.5.5 沸石：10/40目（碳化硅，或同等装置）。

U.5.6 水浴：加热温度 $\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，具有同心环状盖板，使用时必须盖住盖板。

U.5.7 氮吹仪：12位或24位（可选）。

U.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。

U.5.9 pH试纸：广泛试纸。

U.5.10 真空系统：可达到8.8 MPa真空度。

U.5.11 量筒。

## U.6 操作步骤

U.6.1 用1 L量筒，量取1 L样品并移入分液漏斗中。

U.6.2 用广泛pH试纸检查样品的pH，初始提取 $\text{pH} > 11$ ，必要时，用不超过1 ml的酸或碱调至提取方法所需的pH。

U.6.3 用量筒取60 ml二氯甲烷洗涤，将其并入分液漏斗。

U.6.4 密闭分液漏斗，用力振摇1~2 min，并间歇地排气以释放压力。

注意：二氯甲烷会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。

U.6.5 有机层与水相分离至少需10 min，若两层间的乳浊液界面大于溶剂层的1/3，须采取机械技术来完成相分离。最佳技术依样品而定，包括搅拌、通过玻璃棉过滤乳浊液、离心或其他物理方法。收集溶剂提取物至锥形烧瓶中。

U.6.6 用一份新的溶剂再重复萃取二次（见步骤U.6.3至U.6.5），合并3次的提取液。

U.6.7 进一步调节pH并提取，将水相的pH调节至低于2。如U.6.3至U.6.5所述，用二氯甲烷连续提取3次，收集并合并提取液，并标明合并的提取液。

U.6.8 若进行GC/MS分析，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。

U.6.9 K-D浓缩技术。

U.6.9.1 组装一个包括10 ml浓缩管和500 ml蒸发瓶的K-D浓缩装置。

U.6.9.2 合并各步的洗脱液，流过一个装有10 g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（见GB 5085.6附录K）。

U.6.9.3 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。

U.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。装上玻璃制的回收装置。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 $^{\circ}\text{C}$ ）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 min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1 ml时，将K-D装置从水浴上取下，至少放置10 min冷却。移去斯奈德管，用1~2 ml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1 ml，或者使用上述流程进一步浓缩。

U.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。

U.6.10.1 微量斯奈德管浓缩技术。

U.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0.5 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 min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。

U.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 min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。

U.6.10.2 氮吹技术。

U.6.10.2.1 将浓缩管放在温水浴（大约 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，否则有可能造成样品污染。

U.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干。

注意：当溶剂体积剩余不足 1 ml 时，半挥发性被分析物会损失。

U.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 2 d 时，须使用聚四氟乙烯旋盖的样品瓶并做好标记。



## 附录 V

(资料性附录)

### 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

#### V.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。

#### V.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/T 6682 分析实验室用水规格和实验方法

#### V.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，置换溶剂使其与净化或测定步骤中所用的相一致。

#### V.4 试剂和材料

V.4.1 除另有说明外，本方法中所用的水为 GB/T 6682 规定的一级水。

V.4.2 硫酸钠（无水，粒状）：需要置于浅盘 400 °C 烧灼 4 h 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。

V.4.3 提取溶剂。

V.4.3.1 土壤或沉积物和水性污泥样品：丙酮/正己烷(1:1, 体积分数)，或二氯甲烷/丙酮 (1:1, 体积分数)。

V.4.3.2 其他样品：二氯甲烷，或甲苯/甲醇 (10:1, 体积分数)。

V.4.4 更换溶剂：己烷、2-丙醇、环己烷、乙腈，色谱纯。

#### V.5 仪器

V.5.1 索氏提取器：40 mm 内径，带 500 ml 圆底烧瓶。

V.5.2 Kuderna - Danish (K - D) 装置。

V.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。

V.5.2.2 蒸发瓶：500 ml。使用弹簧或者夹子与蒸发器连接。

V.5.2.3 斯奈德管：三球，大量。

V.5.2.4 斯奈德管：二球，微量（可选）。

V.5.3 溶剂蒸发回收装置。

V.5.4 沸石：10/40 目（碳化硅）。

V.5.5 水浴：加热精度  $\pm 5$  °C，具有同心环状盖板，使用时必须盖住盖板。

V.5.6 氮吹仪：12 位或 24 位（可选）。

V.5.7 玻璃样品瓶：2 ml 或 10 ml，具有聚四氟乙烯旋盖或压盖。

V.5.8 玻璃或纸套筒或玻璃棉，无污染物质。

V.5.9 加热套，变阻器控制。

V.5.10 分析天平，感量 0.000 1 g。

## V.6 操作步骤

### V.6.1 样品处理。

V.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。

V.6.1.2 沉积物/土壤样品：倾倒弃去样品上面的水层。充分混合样品，特别是复合样品。弃去外来异物，如树枝、树叶和石块。

V.6.1.3 黏稠、纤维或油脂类废物可采用切、撕等方式降低其粒径，使其在提取时有尽可能大的比表面。无水硫酸钠与样品 1:1 混合后可能适合于研磨。

V.6.1.4 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 1 mm 筛。将足够样品倒入研磨器中，使经研磨后至少能得到 10 g 样品。

### V.6.2 样品干重质量分数的测定

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。

称完提取用的样品，立即称取 5~10 g 样品于配衡坩埚中，105 °C 放置过夜干燥，于保干器内冷却后称重。

$$w(\text{干重, \%}) = \text{样品干重} / \text{样品总重} \times 100\%$$

V.6.3 将 10 g 固体样品和 10 g 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 1.0 ml 甲醇及测定方法中指定的替代物到各个样品和空白中。

V.6.4 在有 1~2 粒干净沸石的 500 ml 圆底烧瓶中加入 300 ml 提取溶剂，将烧瓶连接在提取器上，提取样品 16~24 h。

V.6.5 在提取完成后让提取液冷却。

V.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。

V.6.7 装上玻璃制的回收装置（冷凝与收集装置）。

V.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 100~125 ml 提取溶剂洗涤容器和干燥管，保证完全转移。

V.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 °C）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 min 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。当剩余的溶剂为 1~2 ml 时，将 K-D 装置从水浴上取下，至少放置 10 min 以冷却。

V.6.10 如需要置换溶剂（见表 V.1），取下斯奈德管，加入 50 ml 置换溶剂和一片新的沸石。按 V.6.9 浓缩提取液，如必要则使用水浴加热，当剩余的溶剂为 1~2 ml 时，将 K-D 装置从水浴上取下，至少放置 10 min 以冷却。

V.6.11 移去斯奈德管，用 1~2 ml 二氯甲烷或置换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 V.6.12 的流程进一步浓缩。

V.6.12 如需进一步的浓缩，可使用微量斯奈德管或者氮吹。

V.6.12.1 微量斯奈德管浓缩技术。



V.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，装上玻璃微量回收装置，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 min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。

V.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 min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。

V.6.12.2 氮吹技术。

V.6.12.2.1 将浓缩管放在温水浴（大约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。

V.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；不要把样品吹干。

注意：当溶剂体积剩余不足1 ml时，半挥发性分析物会有损失。

V.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2 d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2 d。

表 V.1 各个测定方法的溶剂置换

分析方法	提取 pH	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 <sup>a</sup>
5085.6 附录 H	不调节	正己烷	正己烷	10.0	10.0
5085.6 附录 N	不调节	正己烷	正己烷	10.0	10.0
5085.6 附录 R	不调节	正己烷	正己烷	2.0	1.0
5085.6 附录 I	不调节	正己烷	正己烷	10.0	10.0
5085.6 附录 K	不调节	不置换	—	—	1.0
5085.6 附录 L	不调节	甲醇	—	—	1.0

注：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。

## 附录 W

(资料性附录)

## 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

## W.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。

本方法述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、苯胺及其衍生物和多氯联苯等。

## W.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  $\mu\text{m}$  (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。

## W.3 试剂和材料

W.3.1 除有说明外,本方法中所用的水为无有机物的试剂水。

W.3.2 Florisil: 本方法中涉及两种类型的 Florisil, Florisil PR 经过 675  $^{\circ}\text{C}$  活化,一般用于净化杀虫剂样品,而 Florisil A 经过 650  $^{\circ}\text{C}$  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。

W.3.3 月桂酸: 用于标定 Florisil 的活性,将 10.00 g 月桂酸用正己烷定容到 500 ml 待用。

W.3.4 酚酞指示剂: 1% 乙醇溶液。

W.3.5 氢氧化钠: 称量 20 g 氢氧化钠定容到 500 ml, 得到 1 mol/L 的溶液, 稀释 20 倍得到 0.05 mol/L 的溶液后用月桂酸溶液标定; 准确称取 100 ~ 200 mg 月桂酸于锥形瓶中, 加入 50 ml 乙醇, 溶解月桂酸, 加 3 滴酚酞指示剂, 用 0.05 mol/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毫克数作为“溶液强度”标记在 0.05 mol/L 的氢氧化钠溶液瓶上。

W.3.6 Florisil 的活化和去活化。

W.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  $^{\circ}\text{C}$  加热至少 16 h。在加热后, 转入 500 ml 试剂瓶中, 密封并冷却至室温。加 3.3% (体积质量比) 试剂水, 充分混合, 放置至少 2 h。密封保存。

W.3.6.2 活化, 用于邻苯二甲酸酯净化之外的所有过程。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  $^{\circ}\text{C}$  加热过夜, 密封保存。

W.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。

W.3.6.3.1 称取 2.000 g Florisil 盛放在一个 25 ml 锥形瓶中, 用金属箔松松地覆盖, 130  $^{\circ}\text{C}$  加热过夜。冷却至室温。

W.3.6.3.2 加 20.0 ml 月桂酸正己烷溶液, 塞上, 振荡 15 min。

W.3.6.3.3 静置沉淀, 吸取 10.0 ml 的液体到 125 ml 锥形瓶, 不要引入固体。



W.3.6.3.4 加 60 ml 乙醇, 3 滴酚酞指示剂。

W.3.6.3.5 用标定过的 0.05 mol/L 的氢氧化钠溶液滴定。

W.3.6.3.6 计算月桂酸值: 月桂酸值 =  $200 - \text{滴定体积 (ml)} \times \text{溶液强度 (mg/ml)}$ 。

W.3.6.3.7 装填柱色谱需要的 Florisil 的克数为: 月桂酸值  $\times 20 \text{ g} \div 110$ 。

W.3.7 硫酸钠 (无水: 粒状): 需要置于浅碟 400 °C 烧灼 4 h 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。

W.3.8 装填 40  $\mu\text{m}$  (孔径 6 nm) Florisil 的固相萃取柱。Florisil 固相萃取柱: 装填 40  $\mu\text{m}$  (孔径 6 nm) Florisil, 用于净化邻苯二甲酸酯。1 g 氧化铝装填于 6 ml 血清学级的聚丙烯注射器针筒内, 加有 20  $\mu\text{m}$  孔径筛板。0.5g 和 2 g 规格的也可以使用, 但其净化效果需要确认。

W.3.9 提取溶剂: 所有试剂均为色谱纯级或同等质量。

W.3.9.1 二氯甲烷、正己烷、异丙醇、甲苯、石油醚 (沸程 30 ~ 60 °C)、正戊烷、丙酮。

W.3.9.2 乙醚 ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ ): 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 20 ml/L 的乙醇以保存。

W.3.10 有机酚性能评价标准: 0.1 mg/L 2,4,5 - 三氯苯酚的丙酮溶液。

W.3.11 农药测试标液: 正己烷为溶剂, 标准物质量浓度分别为:  $\alpha$  - 六氯环己烷、 $\gamma$  - 六氯环己烷、七氯、硫丹 I, 各 5 mg/L; 狄氏剂、艾氏剂、4,4' - DDT、4,4' - DDT, 各 10 mg/L; 四氯间二甲苯、十氯联苯, 各 20 mg/L, 甲氧氯, 50 mg/L。

W.3.12 氯代酚酸除草剂标液: 含 2,4,5 - T 甲酯 100 mg/L, 五氯苯酚甲酯 50 mg/L, 毒莠定 200 mg/L。

#### W.4 仪器、装置

W.4.1 色谱柱: 300 mm, 10 mm 内径, 具聚四氟乙烯阀门。

W.4.2 烧杯。

W.4.3 试剂瓶。

W.4.4 马弗炉: 至少可达 400 °C。

W.4.5 玻璃样品瓶: 2、5、25 ml, 具有聚四氟乙烯旋盖或压盖以存放样品。

W.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。

W.4.7 天平: 精度 0.01 g。

#### W.5 样品的采集、保存和预处理

W.5.1 固体基质: 250 ml 宽口玻璃瓶, 有螺纹的 Teflon 的盖子, 冷却至 4 °C 保存。

液体基质: 4 个 1 L 的琥珀色玻璃瓶, 有螺纹的 Teflon 的盖子, 在样品中加入 0.75 ml 10% 的  $\text{NaHSO}_4$ , 冷却至 4 °C 保存。

W.5.2 保存样品提取物在 -10 °C, 避光, 且存放于密闭的容器中 (如带螺帽的小瓶或卷盖小瓶)。

#### W.6 干扰的消除

W.6.1 实验试剂需要进一步的纯化。

W.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 400 ng 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。



## W.7 操作步骤。

### W.7.1 固相萃取柱的准备和活化。

W.7.1.1 将萃取柱装在真空萃取装置上。

W.7.1.2 抽真空到 250 mmHg。从萃取柱流出的流量可以通过阀门调节。

W.7.1.3 加 4 ml 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 min。期间真空不要关闭。

W.7.1.4 打开阀门，使溶剂流出到柱床上的液面只剩下 1 mm 时关闭，不可抽干。若柱床上的液面被抽干，必须重复活化。

### W.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，对固相萃取柱尤为如此，过大的上样体积会导致结果变差。

W.7.2.1 将下列样品浓缩到 2 ml：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）。

W.7.2.2 将下列样品浓缩到 10 ml：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 1 ml。

W.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。

### W.7.3 柱色谱净化邻苯二甲酸酯。

W.7.3.1 将 10 g 去活化的 Florisil 放入 10 mm 内径色谱柱中装实，在顶部加 1 cm 的无水硫酸钠。

W.7.3.2 用 40 ml 己烷预先冲洗柱。所有的洗脱速度应约为 2 ml/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 2 ml 样品提取液至柱上。另用 2 ml 己烷使样品全部转移。

W.7.3.3 在硫酸钠层刚好暴露于空气之前，加 40 ml 的己烷继续洗脱。弃去此洗脱液。

W.7.3.4 用 100 ml 20:80（体积分数）的乙醚/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。

### W.7.4 固相萃取柱净化邻苯二甲酸酯。

W.7.4.1 按照 W.7.1 预处理含有 1 g Florisil 填料的萃取柱。

W.7.4.2 上样 1ml，打开阀门，使液体以 2 ml/min 速度流出。

W.7.4.3 在样品流出到填料上层将抽干时，用 0.5 ml 溶剂洗涤样品瓶，上样。

W.7.4.4 在填料上层将抽干之前，关上阀门。

W.7.4.5 将 5 ml 的样品瓶或锥形瓶放在出液口准备接收液体。

W.7.4.6 如果样品中可能存在有机氯农药，加入 10 ml 20:80（体积分数）的二氯甲烷/正己烷溶液，抽真空到 250 mmHg。洗脱液刚从萃取柱流出时关闭阀门，浸润 1 min。缓慢打开阀门使洗脱液流出到接收瓶，弃去。

W.7.4.7 加入 10 ml 10:90（体积分数）的丙酮/正己烷溶液，缓慢打开阀门使洗脱液流出到接收瓶，此馏分包含邻苯二甲酸二酯，可用于后续分析。

### W.7.5 柱色谱净化亚硝胺。

W.7.5.1 将 22 g 标定过的活化的 Florisil 放入 20 mm 内径色谱柱中装实，在顶部加 5 mm 的无水硫酸钠。

W.7.5.2 用 40 ml 15:85（体积分数）的乙醚/正戊烷预先冲洗柱。所有的洗脱速度应约为 2 ml/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 2 ml 样品提取液至柱上。使用另外的 2 ml 正戊烷使样品全部转移。



W.7.5.3 在硫酸钠层刚好暴露于空气之前，加 90 ml 15:85（体积分数）的乙醚/正戊烷继续洗脱。弃去此洗脱液。

W.7.5.4 用 100 ml 95:5（体积分数）的乙醚/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。

W.7.6 柱色谱净化有机氯农药、卤代醚类和有机磷农药（洗脱顺序见表 W.2）。

W.7.6.1 将 20 g 标定过的活化的 Florisil 放入 20 mm 内径色谱柱中装实，在顶部加 1~2 cm 的无水硫酸钠。

W.7.6.2 用 60 ml 己烷预先冲洗柱。所有的洗脱速度应约为 5 ml/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 10 ml 样品提取液至柱上。使用另外的 2 ml 己烷使样品全部转移。

W.7.6.3 在硫酸钠层刚好暴露于空气之前，加 200 ml 6:94（体积分数）的乙醚/正己烷继续洗脱，得到馏分 1，其中包含卤代醚。

W.7.6.4 加 200 ml 15:85（体积分数）的乙醚/正己烷继续洗脱，得到馏分 2。

W.7.6.5 加 200 ml 50:50（体积分数）的乙醚/正己烷继续洗脱，得到馏分 3。

W.7.6.6 加 200 ml 乙醚继续洗脱，得到馏分 4。

W.7.7 固相萃取柱净化有机氯农药和 PCBs。

W.7.7.1 按照 W.7.1 预处理含有 1 g Florisil 填料的萃取柱。

W.7.7.2 上样 1 ml，打开阀门，使液体以 2 ml/min 速度流出。

W.7.7.3 在样品流出到填料上层将抽干时，用 0.5 ml 溶剂洗涤样品瓶，上样。

W.7.7.4 在填料上层将抽干之前，关上阀门。

W.7.7.5 将 10 ml 的样品瓶或锥形瓶放在出液口准备接收液体。

W.7.7.6 如果不需要分开有机氯农药和 PCBs，加入 9 ml 10:90（体积分数）的丙酮/正己烷溶液，抽真空到 250 mmHg。洗脱液刚从萃取柱流出时关闭阀门，浸润 1 min。缓慢打开阀门使洗脱液流出到接收瓶，馏分包含有机氯农药和 PCBs，浓缩到适当体积并需置换溶剂。

W.7.7.7 加入 3 ml 正己烷，抽真空到 250 mmHg。洗脱液刚从萃取柱流出时关闭阀门，浸润 1 min。得到馏分 1，其中包含 PCBs 和少数几种有机氯农药。

W.7.7.8 加 5 ml 26:74（体积分数）的二氯甲烷/正己烷继续洗脱，得到馏分 2，含大多数有机氯农药。

W.7.7.9 加 5 ml 10:90（体积分数）的丙酮/正己烷溶液继续洗脱，得到馏分 3，含剩余的有机氯农药。

W.7.8 柱色谱净化硝基芳香化合物和异佛尔酮。

W.7.8.1 将 10 g 标定过的活化的 Florisil 放入 10 mm 内径色谱柱中装实，在顶部加 1 cm 的无水硫酸钠。

W.7.8.2 用 10:90（体积分数）的二氯甲烷/正己烷溶液预先冲洗柱。所有的洗脱速度应约为 2 ml/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 2 ml 样品提取液至柱上。使用另外的 2 ml 正己烷使样品全部转移。

W.7.8.3 在硫酸钠层刚好暴露于空气之前，加 30 ml 10:90（体积分数）的二氯甲烷/正己烷溶液继续洗脱。弃去此洗脱液。

W.7.8.4 用 90 ml 15:85（体积分数）的乙醚/正戊烷洗脱，弃去此洗脱液（洗脱二苯胺）。

W.7.8.5 加 100 ml 5:95（体积分数）的丙酮/乙醚继续洗脱，得到馏分 1，含有硝基芳香化合物。

W.7.8.6 加入 15 ml 甲醇后，浓缩到适当体积。

W.7.8.7 加 30 ml 10:90（体积分数）的丙酮/二氯甲烷继续洗脱，得到馏分 2，含所有的硝基芳香化合物。

W.7.8.8 将洗脱液浓缩到适当体积后，将溶剂置换为己烷。馏分包含：2,4-二硝基甲苯，2,6-二



硝基甲苯, 异佛尔酮, 硝基苯。

#### W.7.9 柱色谱净化氯代烃。

W.7.9.1 将 12 g 去活化的 Florisil 放入 10 mm 内径色谱柱中装实, 在顶部加 1~2 cm 的无水硫酸钠。

W.7.9.2 用 100 ml 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。

W.7.9.3 用 200 ml 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。

#### W.7.10 固相萃取柱净化氯代烃。

W.7.10.1 按照 W.7.1 预处理含有 1 g Florisil 填料的萃取柱。

W.7.10.2 上样, 打开阀门, 使液体以 2 ml/min 速度流出。

W.7.10.3 在样品流出到填料上层将抽干时, 用 0.5 ml 10:90 (体积分数) 的丙酮/正己烷洗涤样品瓶, 上样。

W.7.10.4 在填料上层将抽干之前, 关上阀门。

W.7.10.5 将 5 ml 的样品瓶或锥形瓶放在出液口准备接收液体。

W.7.10.6 加入 10 ml 10:90 (体积分数) 的丙酮/正己烷溶液, 抽真空到 250 mmHg。洗脱液刚从萃取柱流出时关闭阀门, 浸润 1 min。缓慢打开阀门使洗脱液流出到接收瓶。

#### W.7.11 柱色谱净化苯胺及其衍生物 (见表 W.4)。

W.7.11.1 将适量标定过的活化的 Florisil 放入 20 mm 内径色谱柱中装实。

W.7.11.2 用 100 ml 5:95 (体积分数) 的异丙醇/二氯甲烷, 100 ml 50:50 (体积分数) 的正己烷/二氯甲烷溶液, 100 ml 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。

W.7.11.3 定量地转移 2 ml 样品提取液到盛有 2 g 活化的 Florisil 的烧杯, 氮气吹干。

W.7.11.4 将这部分 Florisil 上样, 并用 75 ml 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。

W.7.11.5 用 50 ml 50:50 (体积分数) 的正己烷/二氯甲烷以 5 ml/min 速度洗脱, 收集馏分 1。

W.7.11.6 用 50 ml 5:95 (体积分数) 的异丙醇/二氯甲烷洗脱, 收集馏分 2。

W.7.11.7 用 50 ml 5:95 (体积分数) 的甲醇/二氯甲烷洗脱, 收集馏分 3。一般而言三种馏分被混合测定。但也可单独测定。

#### W.7.12 柱色谱净化有机磷酸酯化合物。

W.7.12.1 将适量标定过的活化的 Florisil 放入 20 mm 内径色谱柱中装实, 在顶部加 1~2 cm 的无水硫酸钠。

W.7.12.2 用 50~60 ml 正己烷预先冲洗柱。所有的洗脱速度应约为 2 ml/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 10 ml 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。

W.7.12.3 在硫酸钠层刚好暴露于空气之前, 加 100 ml 10:90 (体积分数) 的二氯甲烷/正己烷继续洗脱。弃去此洗脱液。

W.7.12.4 用 200 ml 30:70 (体积分数) 的乙醚/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。

W.7.12.5 用 200 ml 40:60 (体积分数) 的乙醚/正己烷洗脱三(2,3-二溴丙基)磷酸酯。

#### W.7.13 柱色谱净化氯代苯酚除草剂。

W.7.13.1 将 4 g 标定过的活化的 Florisil 放入 20 mm 内径色谱柱中装实, 在顶部加 5 mm 的无水硫酸钠。

W.7.13.2 用 15 ml 正己烷预先冲洗柱。所有的洗脱速度应约为 2 ml/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 2 ml 样品提取液至柱上。使用另外的 2 ml 正己烷使样品全部



转移。

W.7.13.3 在硫酸钠层刚好暴露于空气之前，加 35 ml 20:80（体积分数）的二氯甲烷/正己烷继续洗脱。收集馏分 1，其中含有五氯苯酚甲酯。

W.7.13.4 用 60 ml 50:0.035:49.65（体积分数）的二氯甲烷/乙腈/正己烷洗脱，收集馏分 2。

W.7.13.5 需要测定毒莠定时，用二氯甲烷洗脱，得到馏分 3。三种馏分被混合测定。但也可单独测定。

## W.8 质量控制

W.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。

W.8.2 对有机氯农药，可以如下测试净化回收率。将前述的 0.5 ml 2,4,5-三氯苯酚标液与 1.0 ml 有机氯农药标准溶液及 0.5 ml 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%，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。

W.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。

W.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 W.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	40
邻苯二甲酸二乙酯	Diethyl phthalate	57
邻苯二甲酸二异丁酯	Diisobutyl phthalate	80
邻苯二甲酸二正丁酯	Di-n-butyl phthalate	85
邻苯二甲酸双 4-甲基-2-戊基酯	Bis (4-methyl-2-pentyl) phthalate	84
邻苯二甲酸双 2-甲基氧乙基酯	Bis (2-methoxyethyl) phthalate	0
邻苯二甲酸二戊酯	Diamyl phthalate	82
邻苯二甲酸双 2-乙基氧乙基酯	Bis (2-ethoxyethyl) phthalate	0
邻苯二甲酸己基 2-乙基己基酯	Hexyl 2-ethylhexyl phthalate	105
邻苯二甲酸二己酯	Dihexyl phthalate	74
邻苯二甲酸苯基丁基酯	Benzyl butyl phthalate	90
邻苯二甲酸双 2-正丁基氧乙基酯	Bis (2-n-butoxyethyl) phthalate	0
邻苯二甲酸双 2-乙基己基酯	Bis (2-ethylhexyl) phthalate	82
邻苯二甲酸二环己基酯	Dicyclohexyl phthalate	84
邻苯二甲酸二正辛酯	Di-n-octyl phthalate	115
邻苯二甲酸二正癸酯	Dinonyl phthalate	72
注：两次测定平均值。		

表 W.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 W.3 使用 Florisil 对有机氯农药和 PCBs 的柱色谱净化各馏分回收率

化合物		回收率/%		
		馏分 1	馏分 2	馏分 3
艾氏剂	Aldrin	100		
$\alpha$ -六氯环己烷	$\alpha$ -BHC	100		
$\beta$ -六氯环己烷	$\beta$ -BHC	97		
$\gamma$ -六氯环己烷	$\gamma$ -BHC	98		
$\delta$ -六氯环己烷	$\delta$ -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



续表

化合物		回收率/%		
		馏分 1	馏分 2	馏分 3
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：各馏分的洗脱剂参见相应部分。

表 W.4 使用 Florisil 固相萃取柱对 PCBs 的净化回收率

化合物	平均回收率/%	化合物	平均回收率/%
Aroclor 1016	105	Aroclor 1242	94
Aroclor 1221	76	Aroclor 1248	97
Aroclor 1232	90	Aroclor 1254	95
		Aroclor 1260	90

表 W.5 使用 Florisil 对有机氯农药和 PCBs 的柱色谱净化各馏分回收率

化合物		馏分 1		馏分 2		馏分 3	
		平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%
$\alpha$ -六氯环己烷	$\alpha$ -BHC	—	—	111	8.3	—	—
$\beta$ -六氯环己烷	$\beta$ -BHC	—	—	109	7.8	—	—
$\gamma$ -六氯环己烷	$\gamma$ -BHC	—	—	110	8.5	—	—
$\delta$ -六氯环己烷	$\delta$ -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'-DDTb	40	2.6	17	24	63	3.2
环氧七氯	Endosulfan sulfateb	—	—	—	—	—	—
毒杀芬	Methoxychlor	—	—	85	2.2	37	29

注：使用 0.5  $\mu$ g 的标品进行标准添加。  
各馏分洗脱液参见相关部分。

表 W.6 使用 Florisil 对有机磷农药的柱色谱净化各馏分回收率

化合物		各馏分的回收率/%			
		馏分 1	馏分 2	馏分 3	馏分 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：各馏分洗脱液参见相关部分。  
NR = 没有回收，V = 回收率不确定，ND = 未测定



表 W.7 使用 Florisil 固相萃取柱对氯代烃净化回收率

化合物		馏分 2	
		平均回收率/%	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
$\alpha$ -六氯环己烷	alpha-BHC	100	0.4
$\beta$ -六氯环己烷	gamma-BHC	99	0.7
$\gamma$ -六氯环己烷	beta-BHC	95	1.8
$\delta$ -六氯环己烷	delta-BHC	97	2.7

表 W.8 使用 Florisil 对苯胺类化合物的柱色谱净化各馏分回收率

化合物		各馏分的回收率/%		
		馏分 1	馏分 2	馏分 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

续表

化合物		各馏分的回收率/%		
		馏分 1	馏分 2	馏分 3
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：各馏分洗脱液参见相关部分。				



中华人民共和国  
国家标准  
危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别  
GB 5085.3—2007

\*

中国环境科学出版社出版发行  
(100062 北京崇文区广渠门内大街16号)

网址: <http://www.cesp.cn>

电子信箱: [bianji4@cesp.cn](mailto:bianji4@cesp.cn)

电话: 010—67112738

北京市联华印刷厂印刷

版权专有 违者必究

\*

2007年12月第1版 开本 880×1230 1/16

2007年12月第1次印刷 印张 11.25

字数 360千字

统一书号: 1380209·111