

SHUI HE YOU
HAI FEI WU
DE JIAN CE
FEN XI
FANG FA

水和有害废物 的监测分析方法

周文敏 等编译

中国环境科学出版社

X830.2

365279

5.94

水和有害废物的监测分析方法

周文敏等 编译



中国环境科学出版社

1992

内 容 简 介

本书编译内容取材于近年来美国 EPA 工业技术部 (ITD) 和资源保护和回收法 (RCRA) 所用的部分水和有害废物的监测分析方法。全书共三章：第一章介绍有机污染物的监测分析方法及有害废物中有毒物质浸出液的制备；第二章介绍无机污染物的监测分析方法；第三章介绍有害废物的特性及其试验方法。内容系统全面、精炼实用，反应了当代环境监测的水平，对我国的环境监测、科研工作，特别是工业污染源监测具有重要的参考价值。

本书可供环保、卫生、国防及有关工业部门从事环境监测、科研的技术人员、管理干部，以及大专院校有关专业的师生查阅、使用。



水和有害废物的监测分析方法

周文敏等 编译

责任编辑 吴淑岱 张维平

中国环境科学出版社出版

北京崇文区北岗子街 8 号

三河县宏达印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行 各地新华书店经售

1990年8月 第 一 版 开本 787×1092 1/16

1992年9月 第二次印刷 印张 14 3/4 插页 1

印数 4 001—7 000 字数 337千字

ISBN 7-80010-674-8/X·363

定价：9.20 元

《水和有害废物的监测分析方法》

编译人员名单

主 编 周文敏

编 委 柳庸行 于宝善 付德黔 章安安

翻译人员 (以稿件在书中出现的先后为序)

章安安 涂洁莹 彭洪俊 王维国

于宝善 柳庸行 朱裕栋 周文敏

付德黔 寇洪茹 穆全义 吴国平

王湘君 孙宗光

前 言

根据第四次全国环境监测工作会议精神，从1990年起，我国的环境监测工作要上一个新台阶，即在巩固现有环境监测成果基础上，加强污染源监测，特别是有毒有机污染物监测和有害废物监测。因此迫切需要建立相应的监测分析方法；制订排放限制指标；研制配套的标准物质；提高监测人员素质；配套必要的监测仪器等等。为此，我们从美国EPA工业技术部（ITD）和资源保护和回收法（RCRA）1987年所用监测分析方法中精选了部分方法，编译成《水和有害废物监测分析方法》，以满足工业污染源监测和环境监测的需要，供环保、卫生、国防和有关工业部门从事环境监测、科研的技术人员、管理干部，以及大专院校有关专业的师生借鉴、查阅。

在本书编译过程中，编者力求选材全面系统、精炼实用；既反映当代环境监测技术水平，又符合我国国情。

全书共三章。第一章介绍有机污染物监测分析方法，内容包括：农药、挥发性有机物、半挥发性有机物、二噁英类/呋喃类，有害废物中有毒物质浸出液的制备、综合指标。第二章介绍无机污染物的监测分析方法，内容包括：冷原子吸收法、原子吸收分光光度法、电感耦合等离子体原子发射光谱法、离子色谱法、常规指标。第三章介绍有害废物的特性及其试验方法，内容包括：浸出毒性、反应性、腐蚀性、易燃性及它们的试验方法。

本书的出版是在国家环保局开发监督司和科技标准司有关领导支持下完成的，同时得到许多同志的鼓励，在此谨向他们表示衷心的感谢。尽管我们为本书的编译作了巨大的努力，但由于水平所限，兼之时间仓促，书中难免有错误之处，诚恳欢迎读者批评指教。

编译者

1990年1月

目 录

第一章 有机污染物监测分析方法	(1)
第一节 农药	(1)
第二节 挥发性有机化合物	(26)
第三节 半挥发性有机化合物	(54)
第四节 二噁啉类-呋喃类	(95)
第五节 有害废物中有毒物质浸出液的制备——浸出毒性试验	(134)
第六节 综合指标	(144)
一、生化需氧量 (BOD)	(144)
二、化学需氧量 (COD)	(145)
三、总有机碳 (TOC)	(147)
四、可吹脱有机碳 (POC, TVOC)	(153)
五、油和脂	(156)
第二章 无机污染物的监测分析方法	(161)
第一节 冷原子吸收光谱法 (CVAA)	(161)
第二节 石墨炉原子吸收光谱法 (FAA)	(163)
一、酸法消解程序	(163)
二、应用举例	(165)
第三节 电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP)	(174)
一、酸解 (沉积物、污泥和土壤样品的处理)	(174)
二、痕量元素的 ICP 测定	(175)
第四节 离子色谱法 (IC)	(189)
第五节 TCLP 浸出液的制备	(194)
第六节 常规指标	(194)
一、氨氮	(194)
二、总氰化物	(199)
三、硫化物	(204)
四、总氟化物	(207)
五、pH 值	(209)
六、电导率	(212)
七、残渣	(212)
第三章 有害废物的特性及其试验方法	(218)
第一节 浸出毒性及其试验方法	(218)
第二节 反应性及其试验方法	(220)
第三节 腐蚀性及其试验方法	(223)
第四节 易燃性及其试验方法	(226)

第一章 有机污染物监测分析方法

第一节 农 药

方法 1618 (毛细柱 GC)

1. 概述

1.1 本方法是由方法 608、614、615、617、622 和 701 合并而成,可用于分析水、固体及其它多种样品中的化合物(列在表 1-1-1 至表 1-1-3)。本方法可有效地分析列于 ITD 及 RCRA 表中可用 GC (ECD) 和 GC (FPD) 测定的非极性的农药、苯氧基酸除草剂和工业化学品。

1.2 本法用于萃取和样品制备的流程分为两路。一路是非极性有机氯(表 1-1-1)和有机磷(表 1-1-2)化合物,另一路是苯氧基酸除草剂类及其酯类(表 1-1-3)。包括全部方法参数在内的制备和分析流程如图 1-1-1 所示。

1.3 样品先分成若干份,用于不同的操作步骤。液体样品中的非极性化合物用液体连续萃取器,由二氯甲烷萃取。固体样品中的非极性化合物在超声波发生器作用下,由二氯甲烷-丙酮萃取。GC 分析前,非极性萃取物先用凝胶渗透色谱法(GPC),再用吸附色谱法净化。苯氧基酸除草剂及其酯类用液体连续萃取器,以二氯甲烷从酸化的液体样品中萃取,或在超声波发生器的作用下,以二氯甲烷-丙酮从酸化的固体样品中萃取。萃取出来的苯氧基酸分配到碱液中,其酯水解成游离酸。将酸性组分合并,用重氮甲烷衍生化,经吸附色谱法处理后,进色谱分析。

1.4 GC 分析在大孔径毛细柱上完成。非极性化合物用电子捕获检测器(ECD)(对有机氯化合物)和火焰光度检测器(FPD)(对有机磷化合物)分析。衍生的苯氧基酸除草剂用 ECD 分析。DB-5 柱(或等效柱)是分析所有化合物的最主要的柱子,验证柱是 SPB-608。

2. 试剂和仪器

2.1 试剂。

2.1.1 硫酸钠:无水,试剂级,400℃下加热 4h,或 120℃下加热 16h,在干燥器中冷却,保存在玻璃瓶里。

2.1.2 二氯甲烷、己烷、乙醚、丙酮、异辛烷(选用)和甲醇:农药级或等效试剂。每批溶剂在使用前都要确保无干扰物存在。

2.1.3 作为追踪用的主要农药和 PCB 标准物可由 EPA 质量保证物质库、农药和工业化学品贮存库得到。工作溶液应使用市售标准物,但必须可追踪(量和质)到 EPA 标准。

2.1.4 汞(选用)。

- 2.1.5 铜粉（选用）：光亮，未氧化。
- 2.1.6 氢氧化钠浓溶液（6mol/L）：溶解 24g NaOH 于试剂水并稀释到 100ml。
- 2.1.7 硫酸溶液（1:1, V/V）：将 50ml 硫酸（比重 1.84）缓慢加入到 50ml 试剂水中。
- 2.1.8 氢氧化钾溶液（37%，V/V）：溶解 37g KOH 于 100ml 蒸馏水中。
- 2.1.9 500mg 或 1g Diol 键合硅小柱或等效柱。
- 2.1.10 500mg Florisil 小柱或等效柱。
- 2.1.11 将检查 Diol 小柱性能用的 2,4,5-三氯酚制备成 0.1 μ g/ml 的丙酮溶液。
- 2.1.12 试剂水：按与环境水相同的样品处理方法萃取 1L 试剂水，制备成样品，不得有任何干扰待测化合物的杂质检出。
- 2.1.13 亚硝基-对甲苯磺酰胺：高纯，新开封的。
- 2.1.14 硅胶：100 目（选用）。
- 2.1.15 含 10% 丙酮的己烷溶液（V/V）：加 10ml 丙酮于 90ml 己烷中。
- 2.1.16 GPC 校准溶液。
- 2.1.16.1 双（2-乙基己基）酞酸酯-五氯酚溶液：各为 4mg/ml 的二氯甲烷溶液。
- 2.1.16.2 玉米油：200mg/ml 的二氯甲烷溶液。
- 2.1.17 酸化硫酸钠：加 0.5ml H₂SO₄ 于 100g 硫酸钠和 30ml 乙醚中，待乙醚完全挥发后，在 110℃ 下保存（注意：放入烘箱前，应将酸化硫酸钠转移到另一个容器里，以防可燃的乙醚残留物进入热烘箱里）。
- 2.1.18 氢氧化钠稀溶液（0.1mol/L）：溶解 4g NaOH 于试剂水，稀释到 1.0L。
- 2.2 仪器和材料。
- 2.2.1 百分湿度测定仪。
- 2.2.1.1 烘箱，干燥用。
- 2.2.1.2 干燥器。
- 2.2.1.3 瓷坩埚（选用）。
- 2.2.1.4 铝称量盘（选用）。
- 2.2.2 带加热系统的槽式声波发生器：Ultrasonics 公司，375C 型（或等效仪器）。
- 2.2.3 声波发生器用的声波盒（或等效物）。
- 2.2.4 烧杯：400ml。
- 2.2.5 K-D 浓缩器。
- 2.2.5.1 浓缩管：10ml（具刻度）。
- 2.2.5.2 蒸发瓶：500ml。
- 2.2.5.3 Snyder 柱：三球微型。
- 2.2.6 漏斗，直径 10cm，过滤或干燥用。
- 2.2.7 沸石
- 2.2.7.1 碳化硅沸石（选用）：约 10~40 目。使用前在 400℃ 加热 30min，或用溶剂漂洗。
- 2.2.7.2 聚四氟乙烯沸石（选用），使用前用溶剂漂洗。
- 2.2.8 水浴：加热用，具同心圆盖，可调温。水浴必须在通风柜内使用。

- 2.2.9 大载荷天平, 可准确称量到 0.01g。
- 2.2.10 分析天平, 可准确称量到 0.0001g。
- 2.2.11 氮挥发装置, 带有一个可保持在 35~40℃ 的热浴, Organomation Associates 公司生产 (或等效物)。
- 2.2.12 小玻璃瓶和盖子, 2ml, 用于 GC 自动进样器。
- 2.2.13 凝胶渗透色谱净化装置: 自动系统, 凝胶渗透色谱仪(GPC), Analytical Bio-chemical Labs. Inc. 生产, GPC Autoprep 1002 型 (或等效物), 包括:
 - 2.2.13.1 25mm 内径×600~700mm 的玻璃柱, 填料为 70g Bio-Beads SX-3. Bio-Red Laboratories 生产 (或等效柱)。
 - 2.2.13.2 注射器: 10ml, 具柱塞扣锁装置。
 - 2.2.13.3 注射器滤膜夹: 不锈钢, 聚四氟乙烯滤膜 (Gelman 4310 或等效物) 或玻璃纤维滤膜。
 - 2.2.13.4 UV 检测器 (选用): 6 型, 波长 254nm, Isco. Inc. 生产 (或等效物)。
- 2.2.14 真空系统: 淋洗多个净化小柱用。
 - 2.2.14.1 真空多路洗脱管 (Analytichem International, Harbor City, CA, J, T. Baker或Supelco 生产) 或等效物。
 - 2.2.14.2 真空捕集瓶: 用 500ml 具侧孔的烧瓶、瓶塞和玻璃管制成。
 - 2.2.14.3 真空表。
 - 2.2.14.4 管路中放置 10ml 容量瓶的架子。
- 2.2.15 Pyrex 玻璃棉。
- 2.2.16 瓶子或试管: 50ml, 旋塞具聚四氟乙烯衬垫, 脱硫用。
- 2.2.17 分液漏斗: 1000ml, 500ml 和 250ml, 具聚四氟乙烯活塞。
- 2.2.18 干燥柱: 层析柱, 约 400mm×19mm 内径, 具粗烧结磨砂玻璃(用一小片 Pyrex 玻璃棉代替烧结玻璃以防止样品萃取物的交叉污染)。
- 2.2.19 液-液连续萃取器: 具聚四氟乙烯或玻璃的连接管, 用二氯甲烷萃取。
- 2.2.20 玻璃小瓶: 至少 20ml, 旋盖有聚四氟乙烯或铝箔衬垫。
- 2.2.21 刮铲: 不锈钢或聚四氟乙烯。
- 2.2.22 广泛 pH 试纸。
- 2.2.23 移液管, 1.00ml (选用)。
- 2.2.24 注射器, 1.00ml (选用)。
- 2.2.25 容量瓶, 10.00ml。
- 2.2.26 小瓶: 10ml, 具旋盖和聚四氟乙烯衬垫 (选用)。
- 2.2.27 离心管: 12~15ml, 19mm 玻璃磨口 (选用)。
- 2.2.28 Snyder 柱, 微型, 19mm 玻璃磨口。
- 2.2.29 离心机: 平顶 (选用)。
- 2.2.30 离心瓶: 500ml (Pyrex 1260 或等效物)。
- 2.2.31 重氮化装置: 具干净的密封接头, 制备重氮甲烷, Aldrich 化学公司生产。
- 2.2.32 过滤瓶: 1L。
- 2.2.33 布氏漏斗: 15cm。

- 2.2.34 滤纸 (Whatman 1 号或等效物), 15cm。
- 2.2.35 气相色谱系统: 包括两个 0.64cm 的进样器、检测用尾吹气、ECD 检测器、FPD 检测器。建议采用与 GC 配套的积分仪或数据系统, 不用纸带记录仪。
- 2.2.36 pH 计: 带复合玻璃电极。
- 2.2.37 大孔径毛细柱, 选两只。
- 2.2.37.1 DB-5 (J&W Scientific 生产) 或 SP-5 (Supelco Inc. 生产) 或等效柱。
- 2.2.37.2 DB-608 (J&W Scientific 生产) 或等效柱。
- 2.2.37.3 SPB-608 (Supelco Inc. 生产) 或等效柱。
3. 萃取 (非极性化合物)
- 3.1 概述。
- 3.1.1 水样在液-液连续萃取器中用二氯甲烷萃取。萃取液用 K-D 浓缩器干燥和浓缩, 准备净化 (见 4) 和分析 (见 5)。
- 3.1.2 土壤和沉积物样品与硫酸钠混合, 用 1:1 的丙酮-二氯甲烷溶剂超声萃取; 萃取液过滤、干燥, K-D 浓缩; 将溶剂改为二氯甲烷, 准备 GPC 净化 (见 4.2)。
- 3.1.3 多数污泥样品按固体样品 (见 3.3) 处理。用超声波发生器, 由二氯甲烷-丙酮萃取 30g 样品。有些污泥样品可按液体样品处理 (见 3.2)。此时, 加 30g 样品于 1L 的试剂水中, 然后用连续萃取器萃取。
- 3.2 液体样品中非极性化合物的处理方法。
- 3.2.1 样品制备方法概述。
- 3.2.1.1 1L 水样或 30g 污泥与 1L 试剂水的混合物在连续萃取器中用二氯甲烷萃取; 将二氯甲烷萃取物干燥、浓缩; 溶剂改为己烷并调到 10.0ml; 分取 1.0ml, 用 Diol 小柱净化后进色谱分析; 也可采用 GPC 净化 (见 4.2) 和脱硫技术 (见 4.4)。
- 3.2.2 液体样品的萃取。
- 3.2.2.1 液体样品必须用连续萃取器萃取。
- 3.2.2.2 对某些样品, 可能需要在萃取器中的二氯甲烷相和水相之间放一层玻璃棉, 以防止萃取时悬浮固体沉淀进入二氯甲烷相。透过玻璃棉的固体沉淀样品要按固体样品处理 (见 3.3)。
- 3.2.2.3 必须按 3.3.1.3 所述方法测定和报告污泥中挥发物的百分重量损失。
- 3.2.2.4 样品转移到萃取器后, 用广泛 pH 试纸测定, 记录 pH 值。需要时, 用 6mol/L 氢氧化钠或 1:1 硫酸溶液调 pH 至 5~9。记录并报告需调节 pH 值的样品。
- 3.2.2.5 向蒸馏瓶加入足够量的二氯甲烷, 保证溶剂正常回流, 萃取 18h。
- 3.2.3 萃取物的干燥和浓缩。
- 3.2.3.1 安装 K-D 浓缩器, 将 10ml 浓缩瓶接到 500ml 的蒸发瓶上, 倾倒入混合的萃取物, 并使之流过无水硫酸钠, 然后收集到 K-D 浓缩器里 (可将硫酸钠装填在干燥柱里, 约 20cm 高, 或放到塞有玻璃棉的漏斗里, 约 4~5cm 高 (见 3.3.2.5)。至少用 20~30ml 二氯甲烷漂洗三角瓶和柱子, 使转移定量完全。
- 3.2.3.2 向蒸发瓶加一二块沸石, 连接三球 Snyder 柱。从 Snyder 柱顶加进 1ml 二氯甲烷, 将柱子预润湿。K-D 浓缩器放到热水浴里 (60~80℃), 使浓缩管部分浸没在热水浴里, 蒸发瓶的整个下圆表面处于热蒸气浴中。调整浓缩器的垂直位置和水温, 使浓

缩过程在 10~15min 内完成。在正确的蒸发速度下，柱子里的小球都在 咔咔 作响，但不会淹柱。待液体的表观体积蒸至 3~5ml 时，卸下 K-D 浓缩器，空干，冷却至少 10 min，但不要使蒸发瓶完全干燥。

3.2.3.3 如果需采用 GPC 净化步骤，则卸下 Snyder 柱，用二氯甲烷淋洗蒸发瓶和下接口，使溶剂流到浓缩管里；调体积到 10.0ml，然后按（4）操作。如果不需 GPC 净化，就按下面所述，将溶剂改为己烷。

3.2.4 改溶剂为己烷。

3.2.4.1 卸下 Snyder 柱，立即加入 50ml 己烷和一块新沸石，再装上 Snyder 柱。从柱顶加入 1ml 己烷，润湿柱子。按前面所述方法浓缩溶剂萃取物。液体表观体积至 3~5ml 时，卸下 K-D 浓缩器，空干并冷却至少 10min，不要使蒸发瓶全干。

3.2.4.2 卸下 Snyder 柱，用 1~2ml 己烷淋洗蒸发瓶和下接口，淋洗液流到浓缩管里，按（4）进行 Diol 小柱净化步骤。

3.3 固体样品中非极性化合物的处理方法。

3.3.1 样品制备。

3.3.1.1 充分混匀样品，特别是复合样品。弃掉所有外来物体，如小棍、树叶、石块，倾倒入能分离的水相，实验室必须以精确到 10%（重量）的误差估算出从样品中倾倒的水量。

3.3.1.2 将 30g 土壤、沉积物或污泥样品转移到 100ml 烧杯。加 50ml 水，搅拌 1h。搅拌时用玻璃电极和 pH 计测定样品 pH 值，与数据同时报告 pH 值。但在萃取前不要调样品的 pH 值。弃掉用于测 pH 的那部分样品。

3.3.1.3 转移 5~10g 沉积物到已称重的坩埚或铝称量盘里，称重，准确到 0.01g。将沉积物和称量盘放到烘箱里，在 105℃干燥过夜。称量前，样品和称量盘放在干燥器里冷却。每个待测化合物的浓度均应以未挥发的样品为基准报告（注意：从某些土壤/沉积物样品中挥发的气体可能要求在通风橱里进行干燥）。

$$\frac{\text{样品重量} - \text{加热后样品的重量}}{\text{样品重量}} \times 100 = \text{重量损失}(\%) \quad (1-1-1)$$

3.3.2 用超声波振荡器的萃取。

3.3.2.1 称取约 30g 样品（准确至 0.1g），置于 400ml 烧杯中，加 60g 无水硫酸钠，充分混匀，得到一均匀混和物。

3.3.2.2 有些湿污泥样品可能需要大于 60g 的硫酸钠。加有机溶剂之前需要加入足够量的硫酸钠以吸收样品中的全部水分。

3.3.2.3 立刻向样品中加 80ml 1:1 的二氯甲烷-丙酮的混合溶剂。

3.3.2.4 把超声波探头置于溶剂液面下 1.3cm 处，但在沉积物层以上。

3.3.2.5 超声处理 3min，用 1.9cm 的拾波器，不要用微型拾波器。

3.3.2.6 在 10cm 漏斗的颈部塞一块玻璃棉，加约一半深度（4~5cm）的无水硫酸钠，做成过滤或干燥床。把萃取物倒进填充好的漏斗内，将滤液收集在 500ml 的 K-D 蒸发瓶中。

3.3.2.7 再用 80ml 新的二氯甲烷-丙酮混合溶剂萃取二次以上。每次超声波处理后，倒出萃取剂。最后一次超声波处理后，将全部样品倒入漏斗，用 60ml 1:1 的二氯甲烷-

丙酮混合溶剂淋洗。

3.3.2.8 有些样品在蒸发前需要其它净化步骤。真空抽滤样品通过放在布氏漏斗上的 Whatman 1 号滤纸，然后转移到 K-D 浓缩器里。

3.3.2.9 蒸发瓶里加进一二块沸石，连接三球 Snyder 柱，从柱上加进约 1ml 二氯甲烷，预润湿之。K-D 浓缩器放到热水浴里(60~80℃)，使浓缩管部分浸没在热水浴里，蒸发瓶的全部下圆表面应被热蒸气所包围。调整浓缩器的垂直位置和水温，使浓缩过程在 10~15min 里完成。在正确的蒸发速度下，柱内小球咋咋作响，但不会淹柱。为了尽可能多地除去丙酮，液体的表观体积应减少到 3ml，但不能蒸干。卸下 K-D 浓缩器，空干，冷却至少 10min。用二氯甲烷定容到 10ml。

按 4.1 进行必要的 GPC 净化操作。

4. 萃取物的净化(非极性化合物)

4.1 仪器。

4.1.1 在土壤、沉积物和污泥样品的萃取物中，所有非极性化合物的分析都必须进行 GPC 净化。GPC 可除去高分子量的污染物，这些杂质会大大降低气相色谱柱的寿命，降低仪器性能。必须每月定期检查 GPC 性能。

4.1.2 所有萃取物都要经 Diol 小柱净化。这种柱子可除去象酚一类的极性有机化合物。每批 Diol 小柱都要经过柱性能检验。

4.1.3 根据实验室条件，选择 1~2 种脱硫方法。

4.2 用凝胶渗透色谱法(GPC)净化萃取物。

4.2.1 GPC 装置、操作和初始校准。

4.2.1.1 装柱：70g Bio Beads SX-3 置于 400ml 烧杯。装柱前将填料泡在二氯甲烷里过夜。将溶胀后的填料转移到柱，使从下到上通过柱子，流速为 5.0ml/min。用泵抽取溶剂，约 1h 后，调节柱压在 0.34~0.68bar 之间，再抽 4h。除去柱内空气。需定时调节柱压，以使其保持在 0.34~0.68bar。

4.2.1.2 注：上述溶剂流速和柱压仅适于 ABC GPC 仪器。使用其它等效仪器的实验室必须采用适于该仪器的参数，以达到满意的性能(见 4.2.2)。

4.2.1.3 SX-3 Bio Beads 柱可以使用几个月，颜色改变没有关系。如果柱流速保持恒定，在这段时间里校准过的系统一般也保持稳定。必须采用标准农药和 PCB 混合物对仪器进行定期校准，每 30 天不得少于一次。

4.2.1.4 有些样品加到 GPC 柱之前，需要离心或过滤，通过加在 25mm 不锈钢架上的惰性滤膜。

4.2.1.5 将 7.5ml 的各个土壤样品(见 3.3.2)萃取浓缩液和水样(见 3.2.2 或 3.2.3)加到 5ml 的样品环中，用 GPC 净化。

4.2.1.6 注：为防止 GPC 柱的过载，有些样品可能要加到二个以上的样品环里。所有高粘度样品或已知非挥发性残留物含量大于 1g 的样品，需用二氯甲烷稀释到 15ml，再加到二个样品环里；或者稀释到 22.5ml，加到三个样品环里。

4.2.1.7 由仪器终端设定适宜样品数；根据后面 4.2.1.9 或 4.2.1.10 所述校准方法确定的时间，设定丢弃、收集和清洗循环的时间。对每一个样品环，放一个收集瓶，作上标记，插入相应的聚四氟乙烯排液管，然后用铝箔盖好。开泵，以 5ml/min 的流速(0.34

~0.68bar) 泵送二氯甲烷过柱, 使流速至少稳定 15min, 然后按下“auto start”键, 开始自动净化过程。

4.2.1.8 在每个样品均收集到适当的 GPC 馏分后, 挥发掉二氯甲烷, 然后按 3.2.5 所述, 将溶剂改为己烷。

4.2.1.9 下面介绍两种可替换的 GPC 校准方法, 但必须采用其中一种。第一种方法以收集 GPC 馏分的重量和 GC 分析为基础。第二种是用与 GPC 柱相连的 UV 检测器监测标准物的洗脱情况。如果选用 UV 技术, 必须考虑 GPC 柱和监测器、GPC 柱和小收集瓶之间的体积(洗脱时间)差。

4.2.2 以重量为基础的 GPC 校准方法。

4.2.2.1 设定“dump”丢弃、“collect”收集和“wash”清洗时间分别为 00, 02 和 00min。终端设定 20 个样品。

4.2.2.2 在最前面的每 20 个收集管下, 放一个已称重的 20ml 的小瓶。

4.2.2.3 向 1 号样品加 5ml 200mg/ml 玉米油溶液。

4.2.2.4 启动自动程序, 收集 20 个 10ml 馏分 (40min)。

4.2.2.5 各组分均放在通风柜里过夜, 令其自然挥发至干。

4.2.2.6 再称重小瓶, 记下重量。

4.2.2.7 绘制洗脱物重量对时间的曲线, 确定洗脱曲线。

4.2.2.8 将采样位置重调到 00。

4.2.2.9 向 1 号样品环加 5ml 0.4mg/ml 的 PCP (五氯酚)-酞酸酯溶液。

4.2.2.10 设定“COLLECT”时间到 03min。

4.2.2.11 在最前面的每 20 个接收管下放一干净的 20ml 小瓶(注: 小瓶不需称重)。

4.2.2.12 启动自动程序, 收集 20 个 15ml 的馏分 (1h)。

4.2.2.13 用 GC 分析每个馏分, 以确定 PCP 和酞酸酯的量。

4.2.2.14 绘制 PCP 和酞酸酯量的曲线, 确定洗脱曲线。

4.2.2.15 选择“DUMP”时间, 使酞酸酯的回收率达到 85% 以上, 弃掉玉米油。

4.2.2.16 选择“COLLECT”时间, 在 PCP 洗脱后, 再延续 10min, 设定“WASH”时间为 10min。

4.2.3 UV 检测器校准方法。

4.2.3.1 将柱出口接到 UV 检测器(254nm)。

4.2.3.2 调检测器零点, 开启纸带记录仪。

4.2.3.3 向 1 号样品环加 5ml 20mg/ml 玉米油溶液, 向 2 号样品环加 5ml 0.4mg/ml PCP-酞酸酯(注: UV 方法所用玉米油的浓度比重量法的低 10 倍)。

4.2.3.4 1 号样品环的样品进柱, 记下纸带记录仪上的进样标记。

4.2.3.5 玉米油洗脱后, 记录仪继续走纸几分钟, 重新画出稳定的基线。

4.2.3.6 2 号样品环的样品进柱, 记下纸带记录仪上的进样标记。

4.2.3.7 测定玉米油、PCP 和酞酸酯的洗脱时间。

4.2.3.8 选择“DUMP”时间, 使去掉玉米油后酞酸酯的回收率仍大于 85%。选择“COLLECT”时间, 在五氯酚洗脱后继续保持 10min, 选择“WASH”时间为 10min。

4.2.3.9 注: “DUMP”和“COLLECT”时间需要调整, 以补偿检测器和收集瓶之间管路

的体积差。

4.2.4 继续校准 GPC 仪器。

4.2.4.1 GPC 仪器每过 30 天至少需检查一次，方法是测定 10 种化合物（见表 1-1-1 和表 1-1-2）的回收率。

4.2.4.2 所测的 10 种化合物的种类由各实验室选择，选择前几个月里样品中最经常检出的化合物。

4.2.4.3 制备 GPC 标准溶液，使各化合物的浓度均在 $0.5 \sim 5 \mu\text{g/ml}$ 之间。

4.2.4.4 将 7.5ml 的标准溶液加到 GPC 样品环里，按前面所述方法（4.2.2 或 4.2.3）中设定的 GPC 程序收集各馏分。

4.2.4.5 将收集的 GPC 校准馏分定量地转移到 K-D 浓缩器，待二氯甲烷的体积减少后（见 3.2.3），冷却，将溶剂改为己烷（见 3.2.4）。最终的体积调至 10.0ml，用 GC 分析样品（见 5）。

4.2.4.6 如果所有被测化合物的回收率在 85~110% 之间，则 GPC 性能达到要求，柱子可以继续使用。如果回收率小于 85% 或大于 110%，则必须重新装柱（见 4.2.1），样品分析前需再标定。

4.3 Diol 小柱净化。

4.3.1 小柱性能检验。

每批 Diol 小柱都必须经过检验。按 4.3.4 所述方法将化合物洗脱过柱，如果所有非极性被测化合物的回收率都在 80~100% 之间，而且未检出三氯酚，就证明这批柱子的性能已达到要求。

4.3.2 氮吹脱技术（引自 ASTM 方法 D 3086）。

4.3.2.1 将浓缩管放在热水浴（35℃）中，用清洁干燥的氮气流（经活性炭柱滤过）缓缓挥发溶剂至最后体积。萃取液绝不能挥发至干。

4.3.2.2 注意：在碳捕集管和样品之间不能用新塑料管，否则可能会引进干扰物。新管在使用前必须用己烷冲洗几遍，然后干燥。

4.3.3 萃取物的制备。

4.3.3.1 经 GPC 柱净化的样品，溶剂已改为己烷（见 3.2.4），并按 4.3.2 所述，用氮气将己烷萃取物的体积吹至 5.0ml。对不经 GPC 净化的含水样，将其体积调到 10.0ml。其所以需要有不同的体积，是因为经过 GPC 净化后只回收一半二氯甲烷浓缩液。

4.3.4 Diol 小柱净化。

4.3.4.1 将 Vac-Elute 多路真空管接到水流泵或真空泵上，在管子和真空源之间接一缓冲瓶。调节管路中的真空为 0.34~0.68bar 之间。

4.3.4.2 大部分液体样品可以用 500mg Diol 小柱净化，土壤和污泥萃取液必须用 1g Diol 小柱净化。

4.3.4.3 样品净化前，小柱必须用己烷-丙酮（9:1）洗净。方法是将小柱置于真空管路中，抽真空，使 5ml 己烷-丙酮溶液流过小柱。

4.3.4.4 管路中的小柱冲洗过后，放掉真空，将放有 10ml 容量瓶的架子放在管路中。注意更换管头时，各小柱的溶剂管要放在相应的容量瓶里。

4.3.4.5 容量瓶放好后，再抽真空，从每个待测的样品、空白或基体加标的萃取液中各取 1ml，转移到相应的 Diol 小柱的顶部。

4.3.4.6 注：浓缩管上的体积刻度达不到需要的准确度，应采用 1.00ml 的注射器或刻度吸管。

4.3.4.7 萃取浓缩液中的被测化合物用 9ml 己烷-丙酮 (9:1) 冲洗过柱，收集到放在置于真空管路中架子上的 10ml 容量瓶里。

4.3.4.8 将各容量瓶里的洗脱液转移到干净的离心管或 10ml 小瓶里，再各用 1ml 己烷洗柱二次，确保小柱洗脱液能定量转移。

4.3.4.9 用氮气将萃取液吹脱浓缩到 1ml (见 4.3.2)。

4.3.4.10 如果证明有硫结晶或怀疑有硫存在，请按 4.4 脱硫。

4.3.4.11 如果不存在硫的问题，将 1.0ml 的浓缩液转移到 GC 小瓶里，并做上标记。萃取物备 GC 分析用 (见 5)。萃取物置于 4℃ 暗处保存，直至完成分析。

4.4 脱硫。

4.4.1 样品脱硫有两个可供选择的方法。最好的方法是汞技术，但需要在实验室里用少量汞。

4.4.2 注意：要正确分隔开和处置含汞废液。

4.4.3 汞方法。

4.4.3.1 向每个盛有 1ml 己烷萃取液的干净小瓶中加 1~3 滴汞。盖好小瓶，振摇 30s。过滤或离心，澄清后，弃去所有固体沉淀和液汞。如果汞显现光泽，萃取物就可进行分析。如果汞变黑，还需重复操作。应正确处理含汞废液。

4.4.3.2 如果只有部分样品需要脱硫，就不需要另外再做试剂空白。

4.4.4 铜方法。

4.4.4.1 可以用光亮的 (未氧化) 铜粒代替 4.4.3.1 所述方法中的汞。

5. GC 分析 (非极性化合物)

5.1 概述。

5.1.1 样品萃取物中的有机氯化物用 GC(ECD) 分析，有机磷化合物用 GC(FPD) 分析。

5.1.2 分析有机氯和有机磷的首选柱是 15m × 0.53mm 内径 DB-5 大孔径毛细柱 (或等效柱)。

5.1.3 分析有机氯和有机磷的第二类柱子是 15m × 0.53mm 内径 SPB-608 或 DB-608 大孔径毛细柱 (或等效柱)。

5.2 GC 条件。

5.2.1 使用合适的玻璃接头和石墨垫圈可以将大孔径毛细柱接到标准 0.64cm 填充柱的进样器孔和检测器孔上。因为所用的柱流量是 5ml/min，所以要供给检测器适当的尾吹气。

5.2.2 ECD 检测器应接上氦或氢载气和作为检测器尾吹气的 P-10 (氦或甲烷)，检测器温度为 275℃。

5.2.3 FPD 检测器应接上氦或氢载气和作为检测器尾吹气的氮气，检测器温度为 250℃。

5.2.4 有机氯分析的升温程序是:

初始温度: $T_i = 50^\circ\text{C}$;

初始时间: 1min;

初始升温速率: $20^\circ\text{C}/\text{min}$, 至 150°C ;

第二升温速率: $8^\circ\text{C}/\text{min}$, 至 180°C ;

第三升温速率: $3^\circ\text{C}/\text{min}$, 至 250°C ;

终温保持 15min。

注: 对不同的色谱仪可能需要调整升温程序。

5.2.5 有机磷分析的升温程序是:

初始温度: $T_i = 50^\circ\text{C}$;

初始时间: 1min;

初始升温速率: $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 至 140°C , 保持 10min;

第二升温速率: $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 至 250°C ;

终温保持 5min。

注: 对不同的气相色谱仪可能要调整温度程序。

5.2.6 汽化室温度为 260°C 。

5.3 校准。

5.3.1 对各方法参数建立正确的 GC 条件 (见 5.2), 可用外标法校准 GC 系统。

5.3.2 对每一种待测化合物要制备超过二个数量级范围的三个浓度水平的工作标准溶液。低浓度应接近但大于方法检测限 (见 5.7); 中间浓度至少是低浓度的 10 倍; 高浓度至少是中间浓度的 10 倍 (至少是低浓度的 100 倍)。这些浓度限定了可进行定量分析的校准范围。

5.3.3 对每一个单组分农药, 需以峰高或峰面积为基础进行三点仪器校准。为进行三点仪器校准, 实验室有三种选择。在任何一种运行程序中, 只能采用三种校准方法中的一种定量样品。

5.3.4 实验室可采用由三个浓度确定的平均校正因子 ($\overline{CF}$), 但三点的 %RSD 必须小于 10%。

$$\overline{CF} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^N \frac{\text{峰面积 (或标准的峰高)}}{\text{进样量 (ng)}} \quad (1-1-2)$$

$$RSD(\%) = \frac{SD}{\overline{CF}} \times 100 \quad (1-1-3)$$

式中:

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (CF_i - \overline{CF})^2}{N-1}} \quad (1-1-4)$$

$N=3$

5.3.5 仅当线性回归计算值 (测定系数) 大于 0.975 时, 实验室才能使用通过所有三个标准点画出的校准曲线。

5.3.6 有电子积分仪或数据系统 (自动以标准点和原点之间的线段计算校正曲线) 的实验室, 可用线段标准曲线定量各单组分待测化合物, 但各单组分待测化合物的线性回

归计算值 r (测定系数) 必须大于 0.975。

5.3.7 只有在获得满意的校准后, 才能进行样品分析。

5.3.8 每个工作日都要测定一个以上的校准标准来检验标准工作曲线或校正因子。如果有任一化合物的响应值超过预计值的 10%, 就要重作该化合物的标准工作曲线或校正因子。

5.4 定量分析。

5.4.1 待测化合物的定量可用手工测量在量程内的色谱图, 或用先进的电子积分仪或实验室数据系统来完成。可用峰高或峰面积作为定量基础。建议最好采用电子积分仪或实验室数据系统。

5.4.2 如果用手工作测量, 所有校准标样峰和样品峰都要在量程内, 而且与基线最大高度至少偏离 20% 以上。在《EPA 人体和环境样品的农药分析方法手册》(EPA MANUAL OF ANALYTICAL METHODS FOR THE ANALYSIS OF PESTICIDES IN HUMANS AND ENVIRONMENTAL SAMPLES, EPA-600/8-80-038) 或《FDA 农药分析手册》中都介绍了人工测量色谱峰的方法。

5.4.3 如果采用电子积分仪, 分析人员必须保证正确设定积分参数, 并保证超量程的色谱峰在仪器的动态范围之内。向 EPA 报数据之前, 分析人员应检验标出的不适宜定量的峰的数据。另外, 被鉴定的化合物的峰宽不得超过同种被测物高浓度标样峰宽的 2 倍。

5.4.4 定量时, 所有被测化合物的检测器响应 (峰面积或峰宽) 都必须落在三点初始校准的高、低浓度响应之间。

5.4.5 单组分被测化合物的浓度用下式计算:

5.4.5.1 水样

$$\text{浓度}(\mu\text{g/L}) = \frac{(A_s)(V_i)}{(CF)(V_i)(V_s)} \quad (1-1-5)$$

式中, A_s ——被测化合物的响应; CF ——外标校正因子(见 5.3.3)(要考虑稀释问题); V_i ——萃取液总体积 (ml); V_s ——萃取液进样体积 (ml); V_s ——被萃取的水的体积 (ml)。

5.4.5.2 沉积物、土壤

$$\text{浓度}(\mu\text{g/kg}) = \frac{(A_s)(V_i)}{(CF)(V_i)(W_s)(D)} \quad (1-1-6)$$

(干基)

式中, A_s 、 CF 、 V_i 与 5.3.4.1 相同。

$$D = \frac{100 - \text{百分失重}}{100} \quad (\text{由 3.3 得到百分失重})$$

W_s = 被萃取的样品重(g)

5.4.6 多组分的农药、PCB 的定量至少要将样品中多组分被测物的三个主要峰的峰高或峰面积的和与标准中的相同峰进行比较。多组分被测物的浓度也用式 5.10 和 5.11 计算, 其中 A_s 是多组分被测化合物中主要峰的总和。

5.4.7 多组分被测物的定性定量比较复杂, 是由于多组分的农药、PCB 的峰型受环境影