

城市和工业废水中有机化合物分析

# 城市和工业废水 中有机化合物分析



出版  
社

学 术 期 刊 出 版 社

# 城市和工业废水中有机化合物分析

〔美〕 詹 姆 斯 E·朗 博 顿 编  
詹 姆 斯 J·利 希 滕 伯 格  
王 克 欧 包 志 诚 张 尊 编译  
刘 淑 芬 牛 喜 业

学 术 期 刊 出 版 社

## 内 容 简 介

《城市和工业废水中的有机物分析法》是美国环保局为美国水清洁法案制定的工业和城市废水中优先监测的有机污染物分析方法,在美国具有法律仲裁的权威性,因此是严格的质量控制和标准化的方法。

本书详细介绍了水体中129种优先监测污染物中的114种有机污染物分析,其中包括:可气提卤代烃类、可气提芳烃类、丙烯醛和丙烯腈、酚类、联苯胺类、邻苯二甲酸酯类、亚硝胺类、农药和多氯联苯类、硝基芳烃和异佛尔酮、多环芳烃类、卤代醚类、氯代烃类和二噁英(13种)的分析方法。

该书很有实用价值。可供环保监测站、环保所、卫生防疫站、高等院校师生以及厂矿企业环保监测人员参考。

## 城市和工业废水中有机化合物分析

EPA-600/4-82-057

詹姆斯E·郎博顿

〔美〕詹姆斯J·利希腾伯格

王克欧 包志成 张 尊 编译  
刘淑芬 牛喜业

学术期刊出版社出版

(北京海淀区学院南路86号)

北京市密云县印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1989年4月第1版 开本: 787×1092毫米<sup>1</sup>/<sub>16</sub>

1989年4月第1次印刷 印张: 10

印数: 0001-2500 字数: 234000

ISBN 7-80045-385-5/X·2

定价: 7.80 元

# 前言

这本分析手册是美国环境保护局为美国水清洁法案制定的工业和城市废水中优先监测的有机污染物分析方法，在美国具有法律仲裁的权威性。

1976年，美国环境保护局和国家资源保护委员会签定协议，承担调查研究65种应“优先”监测的污染物和污染物类。最终确定了包括129种“优先污染物”。1977年12月国会通过的1977年清洁水法案（PL95—217），在法案的309（a）节中，宣布65类污染物是有毒物。

在上述协议中，规定限期完成工业废水分析调查和排放指南。为了提供测定废水中有机污染物的方法，美国环境保护局所属的“环境监测和支持实验室”和“环境研究实验室”合作研究了这一课题，提供了适用于各种废水的分析方法，其中用气相色谱/质谱（GC/MS）法测定有机污染物，就是本手册中方法624和625的前身。

与此同时，环境监测和支持实验室还通过一系列合同，对每一类有机化合物进行分析行为系统研究，发展和确定了非质谱方法，用于排放废水的例行监测。1979年公布

了一套分析方法，它包括方法601到612和GC/MS法测定四氯苯并二噁英（TCDD）（方法613）。

上述15个分析方法作为1979年12月3日的“建立污染物分析试验方法指南”的修正。它是清洁水法案中304（h）部分所要求的。二百多位专家对方法进行了评议，提出广泛的修改意见，其中主要是要求增加具体说明或增加分析者掌握方法的灵活性。这些修改了的方法，构成了这本手册的主体。

这里包括的方法尽可能要求能统一地，较经济地适用于各类化合物。由于化合物的化学物理性质不同，为兼顾各个方面的适用性，而采取折衷方案。因此这些方法中萃取、净化操作和测定步骤，不能要求对所有化合物都是最佳条件。

这些方法还在一定的专家范围内讨论和不断完善。由于它具有法律性质，因此是严格化和标准化的，尤其是对数据的质量控制等方面，对于世界上其它国家，包括我国的环境分析和监测管理，都具有很大参考和借鉴的意义。

编译者

1989年4月

# 目 录

## 前言

## 批准的分析方法

|                             |       |
|-----------------------------|-------|
| 可气提卤代烃类—方法601               | (1)   |
| 可气提芳烃类—方法602                | (13)  |
| 丙烯醛和丙烯腈—方法603               | (23)  |
| 酚类—方法604                    | (31)  |
| 联苯胺类—方法605                  | (41)  |
| 邻苯二甲酸酯类—方法606               | (48)  |
| 亚硝胺类—方法607                  | (57)  |
| 有机氯农药和多氯联苯( $PCB_s$ )—方法608 | (67)  |
| 硝基芳烃类和异佛尔酮—方法609            | (81)  |
| 多环芳烃类—方法610                 | (89)  |
| 卤代醚类—方法611                  | (100) |
| 氯代烃类—方法612                  | (108) |
| 2,3,7,8-TCDD—方法613          | (116) |
| 可气提化合物类—方法624               | (125) |
| 碱/中性和酸性可萃取化合物类—方法625        | (137) |

# 可气提卤代烃类—方法601

## 1. 范围和应用

1.1 本法包括29个可气提卤代烃的测定，用于下列物质。

| 化 合 物        | 储 存 号 | 化学文摘登记号    |
|--------------|-------|------------|
| 溴二氯甲烷        | 32101 | 75-27-4    |
| 溴 仿          | 32104 | 75-25-2    |
| 溴甲烷          | 34413 | 74-83-9    |
| 四氯化碳         | 32102 | 56-23-5    |
| 氯 苯          | 34301 | 108-90-7   |
| 氯乙烷          | 34311 | 75-00-3    |
| 2-氯乙基乙烯基醚    | 34576 | 100-75-8   |
| 氯 仿          | 32106 | 67-66-3    |
| 氯甲烷          | 34418 | 74-87-3    |
| 二溴氯甲烷        | 32105 | 124-48-1   |
| 1, 2-二氯苯     | 34536 | 95-50-1    |
| 1, 3-二氯苯     | 34566 | 541-73-1   |
| 1, 4-二氯苯     | 34571 | 106-46-7   |
| 二氯二氟甲烷       | 34668 | 75-71-8    |
| 1,1-二氯乙烷     | 34496 | 75-34-3    |
| 1,2-二氯乙烷     | 34531 | 107-06-2   |
| 1,1-二氯乙烯     | 34501 | 75-35-4    |
| 反-1,2-二氯乙烯   | 34546 | 156-60-5   |
| 1,2-二氯丙烷     | 34541 | 78-87-5    |
| 顺-1,3-二氯丙烯   | 34704 | 10061-01-5 |
| 反-1,3-二氯丙烯   | 34699 | 10061-02-6 |
| 二氯甲烷         | 34423 | 75-09-2    |
| 1,1,2,2-四氯乙烷 | 34516 | 79-34-5    |
| 四氯乙烯         | 34475 | 127-18-4   |
| 1,1,1-三氯乙烷   | 34506 | 71-55-6    |
| 1,1,2-三氯乙烷   | 34511 | 79-00-5    |
| 三氯乙烯         | 39180 | 79-01-6    |
| 三氯氟甲烷        | 34488 | 75-69-4    |
| 氯乙烯          | 39175 | 75-01-4    |

1.2 本法为一气提和捕集气相色谱法，适于测定城市和工业污水中的上述物质。当用于未知样品中前述任一或全部物质的测定时，至少需要一个附加的定性方法对化合物进行确证。方法所述色谱柱2的分析条件可用于验证色谱柱1的测定结果，方法624提供的气相色谱/质谱(GC/MS)分析条件，适用于上表中多数物质测量结果的定性、定量确证。

1.3 表1列出了每个物质的方法检出限(MDL, 定义见节12.1)。对于特殊废水，基于样品基质中的干扰物质的性质，MDL可与表中不同。

1.4 在允许范围之外对方法的任何修改应视为重大改动，需经申请及40CFR 136.4及136.5改变试验程序的认可。

1.5 方法仅限于在气提、捕集系统，气相色谱操作及图谱解释方面有经验的分析人员或在其监督下使用。每个分析人员必须证实，使用本法节8.2所述程序时得到满意结果的能力。

## 2. 方法概要

2.1 惰性气体于室温下鼓泡通过置于气提室内的5.0ml水样，卤代烃有效地从水相转移至气相，通过装有吸附剂的捕集器而被收集。气提完成后，捕集器加热并用惰性气体反吹，使卤代烃解吸进入气相色谱柱。气相色谱仪开始程序升温，使卤代烃分离，并用对卤素特效的检测器测量。

2.2 本法提供了一个辅助的气相色谱柱，有助于从可能存的干扰物质中分离出被测物质。

### 3. 干扰

3.1 气提气中的不纯物及捕集器管路释出的有机物是主要的污染源。在分析条件下按节8.5 程序进行实验室试剂空白分析时,必须证实分析系统没有污染。气提装置中应避免使用非聚四氟乙烯的塑料管、密封件或带有橡胶部件的流速控制器。

3.2 在运输和储存期间,由于挥发性有机物(特别是氟烃和氯乙烯)通过密封垫扩散进入样品,可造成样品污染。用试剂水配制的现场试剂空白,经过取样和处理的全过程,可用于这种污染的检查。

3.3 连续分析高浓或低浓样品时,可发生遗留污染。为了减少遗留、样品分析之间必须用试剂水清洗气提装置及注射器。每次遇到超浓样品,必须进行试剂水分析以检查交叉污染。对于含有大量水溶性物质、悬浮物、高沸点物或高浓度有机卤化物的样品,每次分析之后,气提装置必须用洗涤剂洗涤、蒸馏水清洗,然后于105℃烘箱中干燥。捕集器及系统的其它部件也可能受到污染,因此需要经常烘烤并吹扫整个体系。

### 4. 安全

4.1 本法使用的每种试剂的毒性或致癌性尚未严格确定,但每种物质都应作为健康潜在危害物质对待。基于这种观点,必须尽量减少直接接触这些物质。实验室有责任保存OSHA法规中有关本法物质安全管理的现行文件,所有化学分析人员都应得到所用物质的毒性数据资料。也要有其它有关实验室安全的操作规程,也可用作分析人员的参考。

4.2 下列物质,四氯化碳、氯仿、1,4-二氯苯和氯乙烯,已暂定为人和哺乳动物的致癌或可疑致癌物。这些有毒物质的一级标准液应在通风橱中配制。分析人员在操

作这些高浓有毒物质时,应戴上NIOS/M ESA批准的防毒口罩。

### 5. 设备和材料

5.1 采样装置,用于非连续采样。

5.1.1 玻璃瓶—容积25ml或更大,带中心有孔的螺旋盖(pierce号13075或相当型号)。使用前依次用洗涤剂、自来水、蒸馏水清洗,105℃烘干。

5.1.2 密封垫—带聚四氟乙烯衬里的硅橡胶垫(pierce号12722或相当型号)。使用前依次用洗涤剂、自来水、蒸馏水清洗,105℃烘干1小时。

5.2 气提和捕集装置—气提和捕集装置由3个分离单元组成:样品气提器,捕集器和解吸器,几种成套装置已作为商品出售。

5.2.1 样品气提器必须设计成可容纳样品5ml,且水柱高度至少3cm。水柱和捕集器间液上空间总容积小于15ml。气提气必须在距水柱基底不大于5mm处引入并分散为直径小于3mm的细小气泡通过水柱。图1所示的样品气提器,符合这些设计标准。

5.2.2 捕集器长度至少为25cm,内径不低于0.105吋,至少填充下列长度的吸附剂:1.0cm甲基硅油涂渍的担体(节6.3.3),7.7cm2,6-二苯并呋喃聚合物(节6.3.2),7.7cm硅胶,7.7g椰子活性炭(节6.3.1)。如不需分析二氯二氟甲烷,活性炭可以取消,但聚合物部分要延长至15cm。捕集器的最小规格,如图2所示。

5.2.3 解吸器必须能将捕集器快速加热至180℃。聚合物部分加热温度不能高于180℃,其余部分也不要超过200℃。图2所示的解吸器,符合这些标准。

5.2.4 气提和捕集装置可作为分离单元安装,也可与气相色谱仪联接,如图3、4、5所示。

5.3 气相色谱仪—分析系统包括可程

序升温,适于柱头进样的气相色谱仪及注射器,分析柱、气体、检测器和记录仪在内的各种所需附件。推荐用数据处理机进行峰面积测量。

5.3.1 柱1—长8呎,内径0.1吋的不锈钢或玻璃柱,填充SP-1000涂渍的60~80目Corbopack B或相当担体。该柱用以得到节12的方法执行说明。使用其它柱填料的准则见节10.1。

5.3.2 柱2—长6呎,内径0.1吋的不锈钢或玻璃柱,填充用正辛烷化学键合的100~120目Porasil C或相当担体。

5.3.3 检测器—电导或微库仑检测器。这些类型的检测器在分析废水中前述物质时已经证实有效,电导检测器并用于得出表1和表2的方法执行说明及方法检出限。使用其它检测器的准则见节10.1。

5.4 注射器—带 Luerlk 接头(每支2个)的5ml玻璃皮下注射器,用于气提装置。

5.5 微量注射器—25 $\mu$ l,接头内径0.006吋。

5.6 注射器阀—带 Luer 针头(每阀3个)的两通阀。

5.7 注射器—带开关阀的5ml气密性注射器。

5.8 瓶子—容积15ml,带聚四氟乙烯衬里的螺旋盖。

5.9 天平—可准确称量0.0001g的分析天平。

## 6. 试剂

6.1 试剂水—其水指在被测物质的方法检出限时,观察不到干扰。

6.1.1 试剂水可用自来水通过装有一磅活性炭(Filtrosorb-300或相当品(Calgon Corp.1)的炭滤层制备。

6.1.2 水纯化系统(Millipore Super Q或相当型号)也可用于制备试剂水。

6.1.3 试剂水还可按下法制备:将水煮沸15分钟,保持温度90℃,用无污染的惰性气体鼓泡1小时,趁热将水转移至带有螺旋盖的窄口瓶中,用衬聚四氟乙烯的密封垫盖子密封。

6.2 硫代硫酸钠—(ACS级)粒状。

6.3 捕集材料

6.3.1 活性炭(6/10目,筛分至26目), (Barnaby Chaney, CA-580-26 lot\*M-2646或相当品。

6.3.2 聚2,6-二苯并咪唑聚合物—Tenax, (60/80目)色谱或相当级。

6.3.3 甲基硅油填料—3%OV-1涂渍的60~80目Chromosorb-W或相当担体。

6.3.4 硅胶—35/60目, Davison, grade-15或等当品。

6.4 甲醇—农药或等当级品。

6.5 储备标准液—可由纯标准物质配制或购买检定合格的溶液。使用试样液体或气体钢瓶配制储备标准液的甲醇溶液。由于某些有机卤化物剧毒,这些物质的初始稀释液应在通风橱中操作。在分析操作这些高浓度物质时,应使用NIOSH/MESA批准的防毒口罩。

6.5.1 约9.8ml甲醇,置于带磨口玻璃塞的10ml容量瓶中。开塞放置大约10分钟或直至甲醇湿润的表面干燥。称量,准确至0.1mg。

6.5.2 加入试验用标准物质。

6.5.2.1 液体—使用100 $\mu$ l注射器,立即加入数滴试验标准物到容量瓶中,然后称重。确保液滴不与瓶颈接触直接落入甲醇中。

6.5.2.2 气体—制备沸点低于30℃的6个有机卤化物(溴甲烷、氯乙烷、氯甲烷、二氯二氟甲烷、三氯氟甲烷和四氯乙烯)中的任一标准液时,将标准气体充入带阀门的5ml气密性注射器内,至5.0ml刻度。针头置于甲醇弯月面之上5mm处,将标准气体慢慢排出(较重的气体很快溶入甲醇



中)。

6.5.3 重新称量, 稀释至刻度。盖上塞子, 反转容量瓶数次使溶液混合均匀。根据样品净重计算其浓度, 以 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 表示。当物质纯度为96%或更高, 可直接用其重量计算标准储备液的浓度, 无需校正。市售各种浓度标准储备液, 经生产厂家或独立供货单位检定合格, 可以使用。

6.5.4 转移标准储备液至带有聚四氟乙烯密封螺旋盖的玻璃瓶中, 保留最小的液上空间, 在 $-10\sim 20^{\circ}\text{C}$ 避光保存。

6.5. 6个气体及2-氯乙基乙烯基醚的标准液要每周新配, 其它标准液也必须每月更换。如与检查标准液对照发现问题时应立即更换。

6.6 二次稀释标准液—利用标准储备液, 配制单个或混合物的二次稀释标准液之甲醇液, 其浓度应使按节7.3.1或7.4.1配制的标准水溶液浓度不超过分析系统的工作范围, 二次稀释标准液在储存时应使其液上空间最小, 并经常检查有无降解或挥发, 在用其配制校正标准液之前, 更需要如此。用于测定校正标准液准确度的质量控制检查标准, 可从美国环保局环境监测与支持实验室得到。

## 7. 校准

7.1 安装气提和捕集装置, 二者应符合节5.2之技术规格。捕集器于 $180^{\circ}\text{C}$ 老化过夜, 并用流速不低于 $20\text{ml}/\text{min}$ 的惰性气体反吹。每日使用前, 捕集器都要在 $180^{\circ}\text{C}$ 反吹情况下, 老化10分钟。

7.2 将气提、捕集装置与气相色谱仪联通并在与表1所述相同的温度、流速条件下操作。利用外标(节7.3)或内标(节7.4)方法校正气提和捕集—气相色谱体系。

### 7.3 外标校正方法

7.3.1 使用针头内径为 $0.006$ 吋的 $25\mu\text{l}$

注射器, 于 $100$ 、 $500$ 或 $1000\text{ml}$ 试剂水中, 小心加入不同份数, 每份 $20.0\mu\text{l}$ 的二次稀释新标准液。每一物质至少要配制3种浓度的校正标准。其一应接近但略高于方法检出限(见表1), 其余浓度应与实际样品的预期浓度范围相当或限定于检测器的工作范围之内。这些水溶液标准, 如节9.2所述, 装在密封瓶中, 且液上空间为零时, 可以保存24小时, 否则1小时后就要弃去。

7.3.2 按节10所述分析每个校正标准, 相对标准液浓度以峰高或峰面积响应值作表, 绘制每一物质的标准曲线。如响应值与浓度的比值在整个工作范围内为一常数(相对标准偏差 $RSD$ 小于10%), 可假定直线通过原点, 偏差此时可用平均比值或校正因子代替标准曲线。

7.3.3 每个工作日必须通过几个校正标准液的测定, 对工作曲线或校正因子进行检查。如果任一物质的响应值与其预期值的偏差大于 $\pm 10\%$ , 必须使用新的校正标准液重复试验, 或者必须制备该物质新的标准曲线或校正因子。

7.4 内标校准方法。为使用这一方法, 分析人员必须选择一或几种在分析行为上与被测物质相似的内标物质。并进而证实其测量不受方法或基质的影响。由于这些限制, 没有一种内标能用于所有样品。节8.7中推荐的作为代用添加物使用的某些物质, 通常由于其独特的保留时间, 已成功的作用内标。

7.4.1 按照节7.3.1所述, 每一被测物质至少配制3种浓度的校正标准液。

7.4.2 按照节6.5、节6.6所述, 配制含有每个内标物的添加液。推荐配制的二次稀释标准液, 每一内标物的含量为 $15\mu\text{g}/\text{ml}$ 。 $5.0\text{ml}$ 水样或校正标准液中加入 $10\mu\text{l}$ 此种标准, 浓度相当于 $30\mu\text{g}/\text{l}$ 。

7.4.3  $10\mu\text{l}$ 内标添加液直接加至注射器中, (节10.4), 并按节10所述, 分析每个校正标准。相对每个化合物和内标物的浓度

以峰高或峰面积响应值作表。利用公式1计算每种物质的响应因子(RF)。

$$\text{公式1 } RF = (A_s C_{is}) / (A_{is} C_s)$$

式中  $A_s$  = 被测物响应值;

$A_{is}$  = 内标物响应值;

$C_{is}$  = 内标物浓度;

$C_s$  = 被测物浓度。

如果在整个工作范围内, RF值为一常数( $RSD < 10\%$ )可以假定其值是无变化的, 此时可用平均RF值进行计算。或者, 用此结果绘制响应比,  $A_s/A_{is}$ , 对RF的标准曲线。

7.4.4 每日必须通过一或多个校正标准液的测量对标准曲线或RF进行核查, 如果任一物质的响应值与其预期值的改变大于 $\pm 10\%$ , 必须使用新的校正标准液重复试验, 或者, 必须制备该物质新的标准曲线。

## 8. 质量控制

8.1 使用本法的每个实验室都要执行正规的质量控制程序。其最低要求包括开始时实验室工作水平的证实及作为对操作连续检查用的添加样分析。实验室应保留工作记录, 以确定所得数据的质量。进行操作检查时, 必须与建立的执行标准进行比较, 以确定分析结果的准确度和精密度是否在方法的预期限度之内。

8.1.1 进行任何分析前, 分析人员必须证实使用本方法时获得满意准确度和精密度的能力。其能力的确定如节8.2所述。

8.1.2 考虑到色谱方法发生的飞速进展, 允许分析人员在改进分离、降低试验消耗方面作出某些选择。分析人员每次对方法作出这种改变, 必须重复节8.2的程序。

8.1.3 实验室必须至少对全部样品的10%作添加分析, 以检查连续的实验室操作水平, 这一程序在节8.4中叙述。

8.2 为了确定获得满意准确度和精密度的能力, 分析人员必须进行下列操作。

8.2.1 对每种被测物质, 选择一个有代表性的浓度, 利用标准储备液配制质量控制检查样的丙酮溶液, 其浓度至少要比上述选样浓度大500倍。适合本法使用的质量控制检查样的浓溶液, 可由美国环保局环境监测与支持实验室得到。

8.2.2 用注射器加10 $\mu$ l上述检查样的浓溶液到每份5ml的试剂水中, 至少4份。有代表性的废水可以代替试剂水, 但必须额外进行一或几份废水样品分析, 以确定其本底值。为使试验有效, 添加量必须超过本底值的2倍。按照节10开始分析每份样品。

8.2.3 计算结果的平均百分收率(R)及其标准偏差(s)。R、s计算前必须对废水本底值进行校正。

8.2.4 利用表2, 找出每一物质的预期平均收率(X)和标准偏差(p)、并与R、s的计算值比较。如果 $s > 2p$ , 或者 $|X - R| > 2p$ , 检查问题所在并重复试验。

8.2.5 美国环保局基于实验室间的试验结果计划建立R和s的执行标准。一旦确立生效, 任何样品分析前必须符合这些标准。

8.3 分析人员必须计算方法的执行标准, 确定每一添加浓度和被测物质的实验室实施规则。

8.3.1 计算方法执行的上、下控制限:

$$\text{上控制限 (UCL)} = R + 3s$$

$$\text{下控制限 (LCL)} = R - 3s$$

此处R及s按节8.2.3所述计算。利用UCL和LCL可绘制控制图, 用来观察执行中的趋势。当美国环保局确定方法的执行标准后, 上述控制限将被其取代。

8.3.2 实验室必须建立和保持独立的实验室废水样品分析的准确度认定, 用 $R \pm s$ 表示。可按节8.2.2所述, 分析4个废水样品, 然后计算R和s。作为替代分析人员也可利用节8.4连续质量控制中得到的4个废水数据。准确度认定应按规定修改。

8.4 实验室须将其部分样品按1或2份采集,以检查加入回收率。加样分析的次数不能低于全部样品的10%,或每月1个样品。1份试样必须按节8.2所述进行加样分析。如果某一特定物质的回收率超过了方法执行的控制限,同批处理的所有样品中该物质的报告结果必须按节11.3所述进行核实。实验室应控制超出上述控制限的数据出现频率使其保持或低于5%。

8.5 分析人员每天须通过试剂水分析,证实分析系统的干扰在控制限以下。

8.6 建议实验室在使用本法时,采用附加的质量保证措施。其具体操作方法多数根据实验室要求及样品性质而定。为了检查采样技术的精密度,可进行现场双份采样分析。当色谱峰的鉴定出现问题时,必须使用确证方法,如不同柱型和选择性检测器的色谱法或质谱方法。只要可能,实验室应进行标准参考物质的分析,并参予有关的方法评价研究。

8.7 分析人员可使用将代用卤代烃加到每个样品、标准和空白中的方法经常地检查分析系统的性能及在各种样品基质时方法的有效性。在本法程序升温范围内,建议使用溴氯甲烷、 $\alpha$ -溴-1-氯丙烷和1,4-二氯丁烷的混合物。从按前述方法制备的标准储备液中,加7500 $\mu$ g的每种代用品到50ml容量瓶中的45ml试剂水中,混合、稀释至刻度(15ng/ $\mu$ l)。使用内标校正方法时,可将代用物直接加到内标添加液中(节7.4.2)。在每个装有被分析样品和参考标准液的5ml注射器内,直接加入10 $\mu$ l代用标准液。代用标准液应每周新配。

## 9. 样品采集、储存和处理

9.1 从采集到提取,所有样品必须冰冻或冷藏。样品含有游离氯或结合氯时,在采样空瓶即将运往采样点前,加硫代硫酸钠保护(5ppmCl<sub>2</sub>时,10mg/40ml足够)。美

国环保局方法330.4和330.5可以测定残留氯。为此,已有现场测量装置可供使用。

9.2 定时采集的样品必须收集在容积不小于25ml的玻璃容器中。装瓶时不能有空气泡通过样品,至样品刚好装满溢出。密封样品瓶时注意不使空气进入瓶内。如已加入保护剂,则强烈摇晃1分钟。保持密封状态直至分析。

9.3 所有样品必须在采集之后的14天内进行分析。

## 10. 样品提取和气相色谱分析

10.1 表1摘要列出了气相色谱的操作条件及使用本法时得到的保留时间和方法检出限。使用柱1时物质的分离实例如图5所示。如果符合节8.2要求其它填充柱、色谱条件或检测器也可使用。

10.2 每日按节7所述,对分析系统进行校正。

10.3 调节气提气(氮或氦)流速为40ml/min,将捕集器入口与气提装置联通,并开始气提。开启位于气提装置上样品导入针管上的注射器阀。

10.4 样品在装入注射器前应放至室温。取出5ml注射器的塞杆,安上关闭的注射器阀。打开样品瓶(或标样瓶),小心将样品倒入注射器的针筒中,至样品刚好溢出。装上注射器的塞杆,推压样品液。打开注射器阀在排出所有残留空气的同时调节样品容积为5.0ml。由于这一取样过程破坏了样品以后分析时的有效性,分析人员应同时用第二个注射器取样,以防止分析数据降低。如果需要,通过阀孔加入10.0 $\mu$ l代用添加液(节8.7)和10.0 $\mu$ l内标添加液(节7.4.2),然后关闭阀门。

10.5 将注射器—注射器阀与气提装置上的注射阀联接。开启注射器阀,将样品注入气提室。

10.6 关闭2个阀门,室温下气提样品  
11.0±0.1分钟。

10.7 气提11分钟后,将捕集器与色谱仪连接,调节装置为解吸方式。气相色谱仪开始程序升温。捕集器快速加热至180℃,并用流速为20~60ml/min的惰性气体反吹4分钟,使被捕集物进入气相色谱柱。如果不能达到快速升温,气相色谱柱应作为二次捕集器使用,冷至30℃(如果峰形不好或保留时间有问题,应低于室温),而不是原来的45℃的初始升温温度。

10.8 当捕集物解吸进入气相色谱仪时,使用加样注射器排空气提室,并用2×5ml试剂水洗涤气提室。

10.9 样品解吸4分钟后,再次使气提、捕集装置进入气提方式,老化捕集器。15秒钟后关闭气提装置上的注射器阀,使气流通过捕集器,其温度应保持在180℃。约7分钟后,关闭捕集器的加热器,开启注射器阀,使气体停止流过捕集器。在其冷却时,准备下一个样品分析。

10.10 峰鉴定用的保留时间范围的宽度应根据整个工作日内标物质实际保留时间测量的变化而定。一化合物保留时间标准偏差的3倍,可用于预测范围的大小,但分析人员在图谱解释方面的经验起着更重要的作用。

10.11 如果峰响应值超过系统的工作范围,从第二个注射器中取出部分样品,用试剂水稀释,重新分析。

## 11. 计算

11.1 测定样品中各物质的浓度。

11.1.1 采用外标计算方法时,利用节

7.3.2测得的标准曲线或校正因子,由峰面积的响应值计算物质的浓度。

11.1.2 采用内标计算方法时,利用节7.4.3测得的响应因子(RF)及公式2计算样品的浓度。

$$\text{公式2 浓度}(\mu\text{g/l}) = (A_s C_{is}) / A_{is} (RF)$$

式中:  $A_s$  = 被测物响应值;

$A_{is}$  = 内标物响应值;

$C_{is}$  = 内标物浓度。

11.2 报告结果以 $\mu\text{g/l}$ 表示。当分析双份样或添加样时,报告测量结果的全部数据。

11.3 对于部分样品,加样回收率超过节8所述的控制限时,受影响物质的数据必须作上有疑问的标记。

## 12. 方法执行说明

12.1 方法检出限(MDL)定义为某物质可被测出和报告的最低浓度,其零值以上可信度为99%。表1所列MDL浓度是用试剂水得到的。使用有代表性的废水可得到同样的结果。由于仪器灵敏度及基质影响,某次特定分析中实际达到的MDL可以不同。

12.2 建议方法的使用范围为MDL至 $1000 \times MDL$ 。浓度大于 $1000MDL$ 的样品,应采用水样直接注射方法。

12.3 个别实验室(Monsanto研究实验室)使用试剂水和废水,在添加浓度接近或等于本底值时,所得平均收率见表2,该表还包括其测量结果百分收率的标准偏差。

12.4 美国环保局正在执行一项试验室间的方法研究,以便对方法的执行作出充分限定。

表1 色谱条件及方法检出限

| 物 质          | 保 留 时 间 (分) |      | 方法出验<br>限 $\mu\text{g/l}$ |
|--------------|-------------|------|---------------------------|
|              | 柱 1         | 柱 2  |                           |
| 氯甲烷          | 1.50        | 5.28 | 0.08                      |
| 溴甲烷          | 2.17        | 7.05 | 1.18                      |
| 二氯二氟甲烷       | 2.62        | nd   | 1.81                      |
| 氯乙烯          | 2.67        | 5.25 | 0.18                      |
| 氯乙烷          | 3.33        | 8.68 | 0.52                      |
| 二氯甲烷         | 5.25        | 10.1 | 0.25                      |
| 三氯氟甲烷        | 7.18        | nd   | nd                        |
| 1,1-二氯乙烯     | 7.93        | 7.72 | 0.13                      |
| 1,1-二氯乙烷     | 9.30        | 12.6 | 0.07                      |
| 反-1,2-二氯乙烯   | 10.1        | 9.38 | 0.10                      |
| 氯仿           | 10.7        | 12.1 | 0.05                      |
| 1,2-二氯乙烷     | 11.4        | 15.4 | 0.03                      |
| 1,1,1-三氯乙烷   | 12.6        | 13.1 | 0.03                      |
| 四氯化碳         | 13.3        | 14.4 | 0.12                      |
| 溴二氯甲烷        | 13.7        | 14.6 | 0.10                      |
| 1,2-二氯丙烷     | 14.9        | 16.6 | 0.04                      |
| 反-1,3-二氯丙烯   | 15.2        | 16.6 | 0.34                      |
| 三氯乙烯         | 15.8        | 13.1 | 0.12                      |
| 二溴氯甲烷        | 16.5        | 13.  | 0.09                      |
| 1,1,2-三氯乙烷   | 16.5        | 18.1 | 0.02                      |
| 顺-1,3-二氯丙烯   | 16.5        | 18.0 | 0.20                      |
| 2-氯乙基乙烯基醚    | 18.0        | nd   | 0.13                      |
| 溴仿           | 19.2        | 19.2 | 0.20                      |
| 1,1,2,2-四氯乙烷 | 21.6        | nd   | 0.03                      |
| 四氯乙烯         | 21.7        | 15.0 | 0.03                      |
| 氯苯           | 24.2        | 18.8 | 0.25                      |
| 1,3-二氯苯      | 34.0        | 22.4 | 0.32                      |
| 1,2-二氯苯      | 34.9        | 23.5 | 0.15                      |
| 1,4-二氯苯      | 35.4        | 22.3 | 0.24                      |

nd=未测定

柱1条件: 柱: 8呎 $\times$ 0.1吋内径的不锈钢或玻璃柱, 填充1%SP-1000涂渍的Carbopack B (60~80目)。

载气: 氮, 流速: 40ml/min, 柱温: 45℃保持8分, 然后以8℃/min程序升温至220℃, 保持15分。

柱2条件: 柱: 6呎 $\times$ 0.1吋内径的不锈钢或玻璃柱, 填充正辛烷涂渍的100~120目Porasil-C, 载气: 氮, 流速, 40ml/min, 柱温: 50℃保持8分, 然后以6℃/min程序升温至170℃, 保持4分钟。

表2 单个实验室操作的准确度和精密度

| 物 质          | 平均百分收率 | 标准偏差 % | 添加范围 ( $\mu\text{g/l}$ ) | 分析次数 | 基质类型 |
|--------------|--------|--------|--------------------------|------|------|
| 溴二氯甲烷        | 100.9  | 5.0    | 0.43—46.7                | 21   | 3    |
| 溴仿           | 89.5   | 9.0    | 1.45—50                  | 20   | 3    |
| 溴乙烷          | 105.0  | 17.3   | 3.39—49.2                | 21   | 3    |
| 四氯化碳         | 82.5   | 25.6   | 0.55—50                  | 19   | 3    |
| 氯苯           | 93.9   | 8.9    | 2.21—50                  | 20   | 3    |
| 氯乙烷          | 91.5   | 22.4   | 3.95—50                  | 21   | 3    |
| 2-氯乙基乙烯基醚    | 96.3   | 9.9    | 4.39—133                 | 20   | 3    |
| 氯仿           | 101.7  | 20.6   | 0.44—50                  | 20   | 3    |
| 氯甲烷          | 91.4   | 13.4   | 0.55—23.9                | 21   | 3    |
| 二溴氯甲烷        | 98.3   | 6.5    | 0.75—93.0                | 21   | 3    |
| 1,2-二氯苯      | 102.0  | 2.0    | 4.89—154                 | 21   | 3    |
| 1,3-二氯苯      | 91.6   | 4.3    | 2.94—46.7                | 21   | 8    |
| 1,4-二氯苯      | 97.5   | 9.3    | 2.99—51.6                | 21   | 8    |
| 二氯二氟甲烷       | 87.8   | 18.0   | 2.18—43.4                | 21   | 3    |
| 1,1-二氯乙烷     | 102.3  | 5.5    | 0.44—46.7                | 21   | 3    |
| 1,2-二氯乙烷     | 97.8   | 4.8    | 0.44—46.7                | 21   | 3    |
| 1,1-二氯乙烯     | 101.1  | 21.7   | 0.37—50                  | 19   | 3    |
| 反-1,2-二氯乙烯   | 91.0   | 19.3   | 0.44—98.0                | 20   | 3    |
| 1,2-二氯丙烷     | 97.7   | 8.8    | 0.29—39.0                | 21   | 3    |
| 顺-1,3-二氯丙烯   | 86.7   | 6.0    | 0.44—46.7                | 21   | 3    |
| 反-1,3-二氯丙烯   | 73.5   | 17.2   | 7.43—50                  | 20   | 3    |
| 二氯甲烷         | 97.5   | 2.6    | 0.73—46.7                | 21   | 3    |
| 1,1,2,2-四氯乙烷 | 91.9   | 15.0   | 0.46—46.7                | 21   | 3    |
| 四氯乙烯         | 94.1   | 18.1   | 0.50—35.0                | 21   | 3    |
| 1,1,1-三氯乙烷   | 75.1   | 12.5   | 0.37—29.0                | 21   | 3    |
| 1,1,2-三氯乙烷   | 91.0   | 25.1   | 0.45—50                  | 21   | 3    |
| 三氯乙烯         | 106.1  | 7.4    | 0.38—46.7                | 21   | 3    |
| 三氯氟甲烷        | 89.3   | 13.9   | 149                      | 14   | 2    |
| 氯乙烯          | 101.9  | 11.4   | 0.82—32.3                | 21   | 3    |

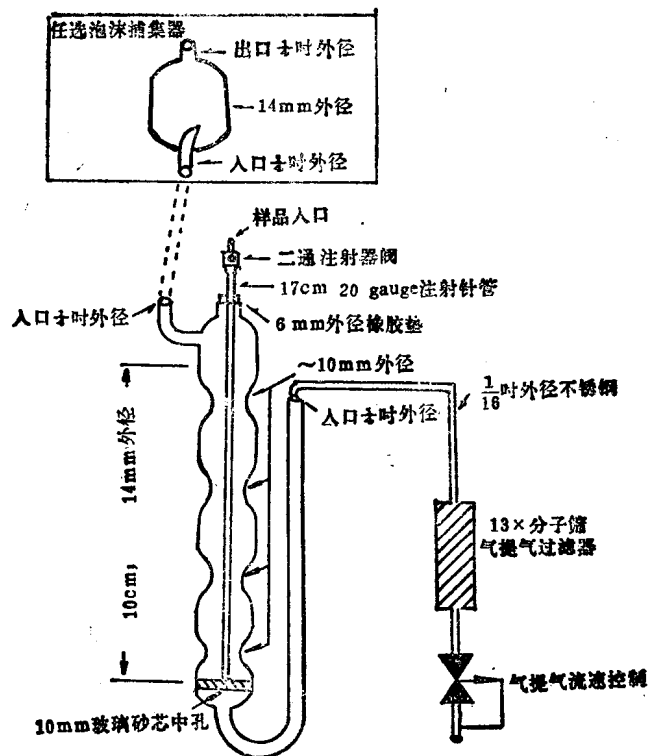


图1 气提装置

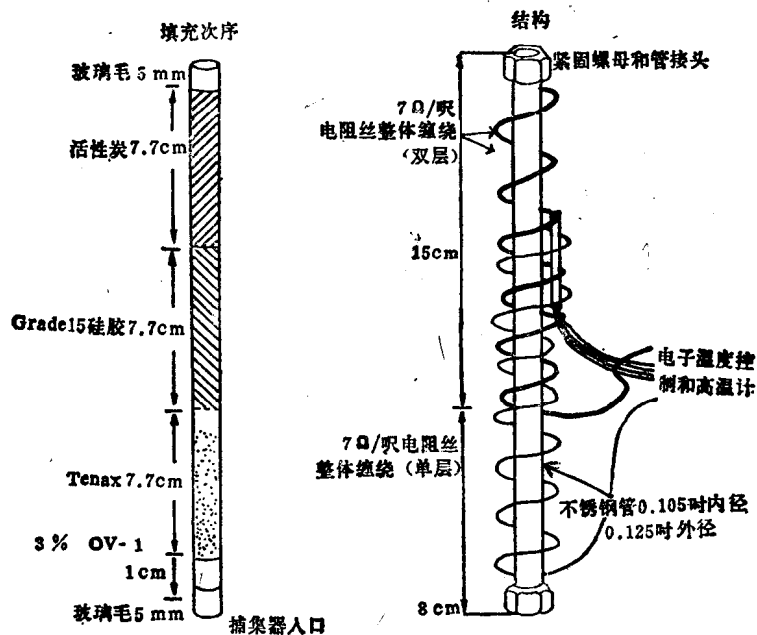


图2 捕集器填料及结构 (包括解吸容量)

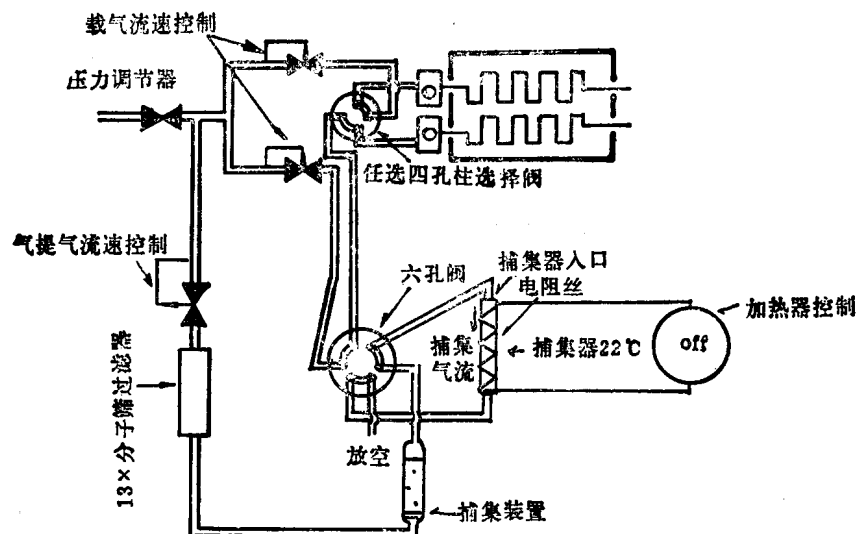


图3 气提和捕集示意图—气提方式

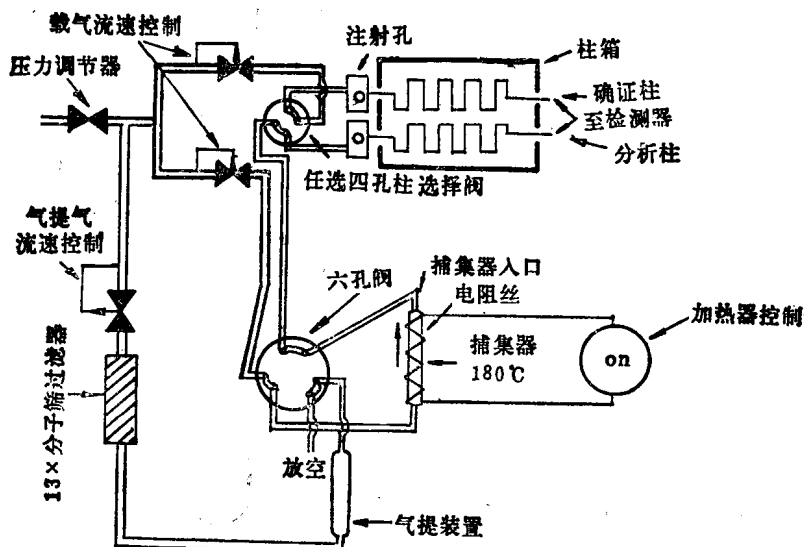


图4 气提和捕集装置示意图—解吸方式

注：捕集器和GC间所有管线应加热至80℃。

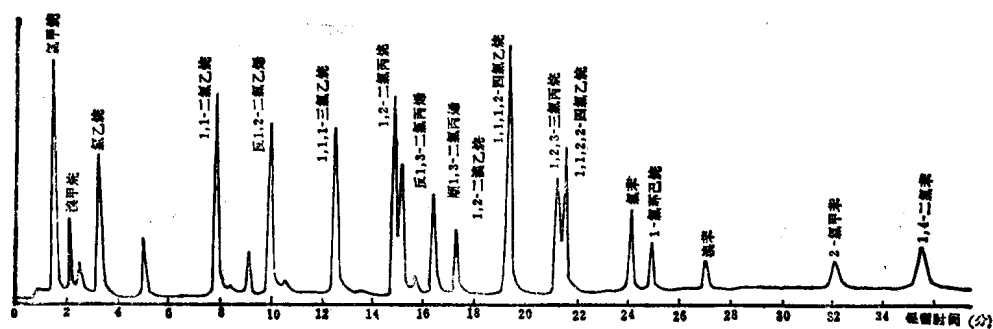


图5 可气提卤代烃色谱图

柱：1%SP-1000 on Carboxack-B 程序：45℃ 3分，8℃/分至220℃ 检测器：Hall 700电导检测器，



# 可气提芳烃类—方法602

## 1. 范围和应用

1.1 本法包括各种可气提芳烃的测定，用于下列物质：

| 化合物     | 储存号   | 化学文摘登记号  |
|---------|-------|----------|
| 苯       | 34030 | 71-43-2  |
| 氯苯      | 34031 | 108-90-7 |
| 1,2-二氯苯 | 34536 | 95-50-1  |
| 1,3-二氯苯 | 34566 | 541-73-1 |
| 1,4-二氯苯 | 34571 | 106-46-7 |
| 乙苯      | 34371 | 100-41-4 |
| 甲苯      | 34010 | 108-88-3 |

1.2 本法为一气提和捕集气相色谱法，用于测定城市和工业污水中的上述物质。当用于不明水样中前述任一或全部物质的分析时，至少需一附加的定性方法对化合物进行确证。方法所述气相色谱柱2的分析条件可用于验证柱1的测定结果，方法624提供的气相色谱/质谱(GC/MS)分析条件，适于上述全部物质测量结果的定性和定量确证。

1.3 表1列出了每个物质的方法检出限(MDL,定义见节12.1)。对于特殊废水，基于样品基质中干扰物质的性质，MDL可与表中不同。

1.4 在允许范围之外对方法的任何修改，应视为重大改动，需经申请及40CFR 136.4和136.5中改变试验程序的认可。

1.5 本法仅限于在气提、捕集系统，气相色谱操作和在图谱解释方面有经验的分析人员或在其监督下使用。每个分析人员必

须证实，使用本法节8.2所述程序时，得到满意结果的能力。

## 2. 方法概要

2.1 惰性气体于室温下鼓泡通过置于气提室内的5ml水样，芳烃有效地从水相转移到气相，通过装有吸附剂的捕集器而被收集。气提结束后，捕集器加热并用惰性气体反吹，使芳烃解吸进入气相色谱柱。气相色谱仪开始程序升温，使芳烃分离，然后用光离子检测器测量。

2.2 方法提供了一个辅助的气相色谱柱，有助于从可能存在的干扰物质中分离出被测物质。

## 3. 干扰

3.1 气提气中的不纯物及捕集器前管路中释出的有机物质是主要的污染来源。在分析条件下按节8.5所述进行实验室试剂空白分析时，必须证实分析系统没有污染。气提装置中应避免使用非聚四氟乙烯的塑料管、密封垫或带有橡胶部件的流速控制器。

3.2 在运输和储存期间，由于挥发性有机物通过密封垫扩散进入样品，可使其污染。由试剂水配制的现场试剂空白，并执行采样及样品处理全过程，可用于这种污染的检查。

3.3 连续分析高浓和低浓样品时，可发生遗留污染。为减少遗留，样品分析之间，必须用试剂水清洗气提装置及注射器。每次遇到超浓样品，必须进行试剂水分析以检查交叉污染。对于含有大量水溶性物质、