

水中常见 有机污染物的 分析方法

国外先进方法转化

解天民 主 编

**ANALYTICAL METHODS FOR
COMMON ORGANIC POLLUTANTS
IN WATER**

水中常见有机污染物的分析方法 ——国外先进方法转化

解天民 主编

中国环境科学出版社·北京

图书在版编目(CIP)数据

水中常见有机污染物的分析方法: 国外先进方法转化/解天民主编. —北京: 中国环境科学出版社, 2009.12
ISBN 978-7-5111-0119-8

I. 水… II. 解… III. 水污染—有机污染物—分析办法
IV. X520.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 198486 号

责任编辑 李卫民
封面设计 龙文视觉

出版发行 中国环境科学出版社
(100062 北京崇文区广渠门内大街 16 号)
网 址: <http://www.cesp.com.cn>
联系电话: 010-67112735
发行热线: 010-67125803

印 刷 北京中科印刷有限公司
经 销 各地新华书店
版 次 2009 年 12 月第 1 版
印 次 2009 年 12 月第 1 次印刷
印 数 3 000
开 本 787×960 1/16
印 张 13
字 数 225 千字
定 价 30.00 元

【版权所有。未经许可, 请勿翻印、转载, 违者必究】

如有缺页、破损、倒装等印装质量问题, 请寄回本社更换

主 编：解天民

参加编译人员：丁曦宁 王 荟 王玲玲 刘 雯
卢迎红 曲 健 李 娟 张蓓蓓
周春宏 赵永刚 章 勇 解天民
穆 肃

前 言

近十年来我国环境监测，尤其是环境有机污染物的分析有了长足的发展。各省、市监测站都配置了许多先进的分析测试仪器，开始了较高水平的有机污染物分析工作。然而随着国家环保法律法规的不断健全，列入监测目标的污染物也越来越多，我国目前的有机污染物分析工作还远跟不上形势发展的需要，尤其是标准分析方法的制定任务还十分艰巨。这是因为制定标准分析方法的工作量巨大，需要投入很多的人力物力，特别是制定质控标准要涉及大量的试验。这不是短期内可以完成的。幸运的是，国际上有很多标准分析方法可以借鉴，尤其是美国环保局（EPA）的标准分析方法。我们完全可以在他人的基础上建立自己的方法，而没必要从零开始。

美国 EPA 的标准分析方法是美国政府投入巨大的资金及科技力量，通过几十年的努力发展建立起来的，其质控目标经过反复验证，有很高的实用性。世界各国都广泛直接采用美国 EPA 标准分析方法，或以其为基础制定自己的标准分析方法。我国在水环境质量调查及国土资源调查中也直接采用了美国 EPA 的有关方法。一些单位为引进 EPA 的先进方法，还组织翻译和摘译了某些 EPA 的标准方法。然而，完全照搬美国 EPA 的标准方法并不能满足我们分析人员在实际工作中的需要。

首先，美国 EPA 的标准分析方法都是随着某一法规建立的，方法原文很长，翻译工作量大，尤其是原文中涉及法律法规的地方不易翻、不易懂，加上翻译人员对所翻译的方法缺乏实际的使用经验，致使翻译出的标准方法让分析人员不仅读起来费劲，执行起来也很困难。

其次，美国 EPA 的标准方法是与法规相关的，按法规分类，而不是按分析内容分类。例如 500 号方法系列是与安全饮用水法有关，600 号方法系列是与清洁水法有关，SW-846 方法系列是与资源保护及回收利用法有关，CLP 方法系列是与综合环境应对、补偿及责任法有关，而 TO 方法系列则是与清洁空气法有关。我们的分析人员关心的是方法实质而不是美国的法规。由于对同一污染物通常存在着数个不同的标准分析方法，它们往往大同小异，这给我们的分析人员在选择

方法时带来了困惑：究竟应选择哪个方法才好？

同时，分析人员在执行方法时往往希望有一个明确具体、实际可行的、量化的质控标准，而美国 EPA 的标准分析方法，除饮用水分析方法及 CLP 方法外，有些方法并未提供具体的质控标准；而且方法中一些具体分析操作条件是基于美国的传统仪器条件，并不完全适合我们的国情；还有，美国 EPA 的标准方法出于各种原因，要照顾方方面面，其中有些是不必要的或不适合我们国情的；此外，由于文化习惯的不同，原方法的书写顺序也并不符合我们的思维习惯。这些往往使得我们的分析人员在阅读、理解和执行方法时感到不便。

显而易见，在我国自己的标准分析方法建立起之前我们的分析人员急需的是既代表先进水平，又简单明了、易读、易懂、易遵照执行的方法摘译，而非数十页的原版译文。

基于这种原因，江苏省环境监测中心启动了“先进有机污染物分析方法转化研究”项目，旨在对美国 EPA 的标准分析方法进行筛选，选择适当的分析方法为基础，结合我们使用这些方法的实际经验，将其精炼成为适合国情的，并且按我们广大分析人员熟悉的方式编辑过的、简单明了、类似标准操作程序的分析方法，以满足目前实际运用的需要，也为将来建立国家标准方法做一些前期准备。正在建设“国家环境保护水环境有机污染监测分析重点实验室”的江苏省环境监测中心，已经在引进国外先进的水中有机污染物的分析方面做了大量工作，积累了很多经验，我们因此从水污染监测入手。我们的项目组以江苏省国家水监测中心的科技人员为主，并邀请了国内其他监测站经验丰富的同行及国外专家共同参与。我们拟以此作为开端，为将来进一步全面引入国外先进技术方法打下基础，积累经验。

第一期工作我们选择了水中污染物最常用的分析方法进行编译，除液-液微萃取及气相色谱法分析饮用水中有机氯农药和多氯联苯源自美国 EPA 500 号方法系列外，主要以美国 EPA SW-846 方法系列为依据。首批编译的方法包括样品前处理方法及分析方法两部分。其中样品前处理方法包括分液漏斗液-液萃取法、固相萃取法、硅胶柱层析净化法、硫酸镁载体柱净化有机氯农药萃取液及硫酸/高锰酸钾净化法；分析方法包括吹扫捕集/气相色谱-质谱法测定水中挥发性有机物，气质联机法测定水中半挥发性有机物，气相色谱法测定有机氯农药，气相色谱法测定水中多氯联苯商品混合物，液-液微萃取及气相色谱法分析饮用水中有机氯农药和多氯联苯商品，高效液相色谱法测定水中多环芳烃。在首批方法中选用液-液微萃取及气相色谱法分析饮用水中有机氯农药和多氯联苯是因为该方法简便易行，灵敏度高，准确度高，尤其是能大大减少溶剂用量，十分易于在国内

推广。该方法除用于饮用水分析外，若辅以适当净化措施亦可用一般水样分析。除原方法外，我们还参考了美国 EPA 其他类似的标准方法及美国 EPA 合同实验室的标准操作程序。编译过程中，我们强调简单明了、易读、易懂、易执行的原则，并尽可能地提供了具体可行的质控标准及性能验证数据。我们对原方法做了针对性的删减，仅采用了适宜水分析的部分。对方法中不常用的部分也做了删减，例如对硅酸镁净化法仅采用了用做净化有机氯杀虫剂萃取液的部分。对每个分析方法我们增加了具体操作部分，例如标准溶液的配制及校准曲线的制作。我们所提供的量化的质控标准参考了美国 EPA 其他的分析方法及我们日常分析的质控数据。根据编者多年使用这些方法的经验，我们也对原方法的操作过程进行了适当的修改，使之更为便利，功效也得到改善。例如液-液微萃取及气相色谱法分析饮用水中有机氯农药和多氯联苯，我们将样品量从 35 毫升改为 50 毫升，样品瓶由 40 毫升改为 60 毫升，这样操作起来更方便，而且提高了方法的灵敏度。

应当指出，我们所编译的方法并不仅限于环境监测，其他领域需要分析水中有机化合物的专业人员亦可根据自己的具体情况参考、选用。

在方法编译过程中项目组得到江苏省环境监测中心领导柏仇勇、胡冠九的大力支持，在此表示衷心感谢。我们也在对沈阳市环境监测中心站及河南省环境监测中心站给予的协助表示感谢。

编者

2009 年 9 月

目 录

样品前处理方法

分液漏斗液-液萃取法	3
固相萃取法 (SPE)	9
硅胶柱层析净化法	26
硅酸镁载体柱净化有机氯农药萃取液	39
硫酸/高锰酸钾净化法	46

分析方法

吹扫捕集/气相色谱-质谱法测定 水中挥发性有机物	53
气质联机法测定水中半挥发性有机物	89
气相色谱法测定有机氯农药	119
气相色谱法测定水中多氯联苯商品混合物	146
液-液微萃取及气相色谱法分析饮用水中有机氯农药和 多氯联苯 (PCB) 商品	165
高效液相色谱法测定水中多环芳烃	188

样品前处理方法

分液漏斗液-液萃取法

1.0 适用范围

1.1 本方法依据美国 EPA 方法 3510c 编译，用于从水体样品中分离和富集不溶于水和微溶于水的有机物，为各类色谱分析做准备。

1.2 本法亦介绍了为相关的测定方法做准备的萃取液浓缩步骤。

1.3 本方法只能由经过培训的分析人员操作或在其监督下操作，每个分析人员必须通过实验证明其能使用本方法获得可信的结果。

2.0 方法概述

2.1 一定体积的水样，通常 1 000 mL，在某一指定的 pH 值下（依据不同方法要求，见表 1），使用分液漏斗，利用二氯甲烷溶剂进行液-液萃取。

2.2 萃取液经干燥、浓缩，并在必要时，转换成符合提纯方法或测定方法的溶剂（表 1）。

3.0 干扰及消除

3.1 来自玻璃器皿及药品的污染是最重要的干扰源。实验室污染主要来自普遍存在的邻苯二甲酸酯，洗涤剂中的有机氯杀菌剂及溶剂中的杂质。要避免使用一般塑料制品，与样品或溶剂接触的器皿必须是玻璃的或聚四氟乙烯的。要避免使用含有机氯杀虫剂的洗涤剂，玻璃器皿在使用前要用溶剂淋洗。对所使用的溶剂要按实际萃取、浓缩的比例经浓缩后检验其纯度。

3.2 实验证明，在碱性条件下萃取，会导致一些分析物分解。有机氯农药可能脱氯，邻苯二甲酸酯可能转换，酚类可反应生成单宁酸盐或酯。这些反应随着

pH 值的增大而增强,同时随着反应时间的减少而减弱。对这些化合物而言,时间短的摇瓶萃取方法比时间长的连续液-液萃取更合适。然而,对酚类物质来说,无论是摇瓶萃取还是连续液-液萃取,将起始萃取条件设为酸性,可以改善其回收率。

4.0 仪器及材料

4.1 分液漏斗,有聚四氟乙烯(PTFE)材质的调节旋塞。

4.2 漏斗。

4.3 自动快速浓缩器(Labconco* RapidVap 或类似品)。

4.4 普通氮气(99.99%)。

4.5 氮吹仪(N-evap 或类似品)。

4.6 溶剂蒸汽回收系统——可与快速浓缩器或 K-D 浓缩器结合使用。在有条件的实验室应尽量使用溶剂蒸汽回收装置,以减少溶剂蒸汽排放。

4.7 自动进样瓶,容量为 2 mL,具有聚四氟乙烯(PTFE)衬垫的螺纹旋盖或压盖。

4.8 广谱 pH 试纸,pH 测定范围应该涵盖萃取前要调到的 pH 值。

4.9 量筒,1 000 mL。

4.10 锥形烧瓶,250 mL。

4.11 注射器,5 mL。

4.12 分液漏斗振荡器。

4.13 一次性玻璃滴管。

5.0 试剂

5.1 所有测试用到的无机化学药品均为分析纯。其他等级的化学试剂若能证明有足够的纯度,且使用时不会降低测试的准确度,则也可以使用。试剂应存放在玻璃容器中,防止使用塑料容器浸出污染物。

5.2 试剂水。本方法提到的水均为不含有机物质的试剂水。

5.3 10 mol/L 氢氧化钠溶液(NaOH)。将 40 g 氢氧化钠溶解于试剂水中,并稀释至 100 mL。其他浓度的氢氧化钠溶液亦可用于调整样品的 pH 值,但以体积的增加不明显改变样品总体积为条件(<1%)。

5.4 1:1(体积比)硫酸溶液(H₂SO₄)。缓慢地将 50 mL 的 H₂SO₄(相对

密度为 1.84) 添加到 50 mL 的试剂水中。其他浓度的酸溶液亦可用于调整样品的 pH 值, 但以体积的增加并不明显改变样品总体积为条件 (<1%)。

5.5 无水硫酸钠 (Na_2SO_4), 400℃下加热 4 h 提纯。

5.6 萃取/转换溶剂, 所有溶剂必须是农残等级或同级品。

5.6.1 二氯甲烷 (CH_2Cl_2), 沸点 39℃。

5.6.2 正己烷 (C_6H_{14}), 沸点 68.7℃。

5.6.3 2-丙醇 [$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$], 沸点 82.3℃。

5.6.4 环己烷 (C_6H_{12}), 沸点 80.7℃。

5.6.5 乙腈 (CH_3CN), 沸点 81.6℃。

5.7 氯化钠 (NaCl)。

6.0 萃取步骤

6.1 使用 1 000 mL 的量筒, 量取 1 000 mL 的样品。或者, 如果样品瓶中全部的体积都要被萃取, 则在瓶子的外部标明样品的水位。若样品中被检物浓度高, 则可取较小体积样品, 用试剂水稀释至 1 000 mL; 或者, 用比较小的样品瓶收集样品, 并且将整个样品用于萃取。

6.2 按相关定量分析方法规定取 1.0 mL 或适当体积的替代物标准溶液掺入装在量筒 (或样品瓶) 中的每个样品中, 混匀。

对于每批中选择作为基质加标的样品, 加入 1.0 mL 或适当体积标准溶液。

6.3 使用广谱 pH 试纸测定样品的 pH 值, 同时, 依据不同方法要求, 必要时用 1:1 (体积比) 的硫酸溶液或 10 mol/L 的氢氧化钠溶液来调整 pH 值到方法要求的 pH 值 (表 1), 未说明的, 可将样品调节至 pH 值 6~8。亦可使用弱酸弱碱, 但必须以不显著改变萃取的样品的体积为条件 (<1%)。

6.4 从量筒 (或样品瓶) 中定量转移样品到分液漏斗中。使用 60 mL 的二氯甲烷淋洗量筒 (或样品瓶), 将淋洗液转移到分液漏斗中。如果样品直接从样品瓶转移, 用水重新填充样品瓶至标记处, 以测量原样品瓶中的样品体积。

6.5 将分液漏斗置于振荡器上, 不时打开调节旋塞, 放气。振荡数分钟 (依据不同方法要求) 后关闭调节旋塞, 取下分液漏斗静置。

注意: 由于二氯甲烷会迅速产生过度的压力, 因此, 最初的放气应该在分液漏斗被密封和摇晃一次后立即进行。放气要在通风橱中进行, 以避免分析者暴露在溶剂蒸气中。

6.6 静置至少 10 min 以待有机相从水相中分离出。如果出现乳化现象, 可进

行搅拌、过滤乳液、离心等物理方法的操作，或向分液漏斗中加入氯化钠破乳。如果乳液不能被破开，回收的二氯甲烷小于 80%（二氯甲烷在水中的溶解度在计算回收率时已经修正），则将样品、溶剂和乳液一并转移到连续液-液萃取室中，依照方法 3520 所述进行连续液-液萃取。

6.7 脱水：放置少许玻璃棉于漏斗三角底部，然后加入 3~10 cm 高、经处理过的无水硫酸钠，将萃取液通过此漏斗，收集于锥形烧瓶中。

6.8 按 6.4 至 6.7 所述分别用新鲜的溶剂重复萃取分液漏斗中的水样两次，合并三次萃取液。

6.9 如果需要进一步的 pH 值调整和萃取，调整水相的 pH 值达到方法要求的 pH 值（表 1）。再按步骤 6.4~6.8 进行萃取、脱水，收集和合并萃取液至锥形烧瓶中。

6.10 如果使用 GC/MS 分析半挥发性有机物（方法 8270），那么酸性萃取液及中性和碱性萃取液可在浓缩前进行合并，然后一同浓缩及分析。然而，在某些情况下，需要将酸性萃取液与中性/碱性萃取液分别单独进行浓缩和分析。例如，如果出于管理目的，必须确定低浓度的某些特定的酸性或中性及碱性化合物是否存在时，须两份萃取液分别单独浓缩及分析。

6.11 浓缩

6.11.1 萃取液干燥：在装有萃取液的锥形瓶中加入 5~10 g 无水硫酸钠，振荡，静置，观察萃取液，应为清澈透明。若有混浊，添加无水硫酸钠至清澈。

6.11.2 萃取液转移：放置少许玻璃棉于漏斗三角底部，玻璃棉上放置数克无水硫酸钠，将锥形瓶中萃取液通过此漏斗转移至快速浓缩器浓缩瓶或 K-D 浓缩器圆底烧瓶中，用 20~30 mL 的二氯甲烷淋洗锥形瓶壁及其中的硫酸钠 3 次，并将淋洗液添加到浓缩瓶中以完成定量转移。

6.11.3 快速浓缩

6.11.3.1 将浓缩瓶置于快速浓缩器中，按说明书调整好加热温度及氮气吹扫流速，并将萃取液浓缩至 2~3 mL，用少量溶剂淋洗浓缩瓶壁。继续浓缩至大约 1.5 mL。

6.11.3.2 若须进行溶剂转换（表 1），加入 50 mL 交换溶剂，适当调整加热温度及氮气流，浓缩至 2~3 mL，用少量交换溶剂淋洗浓缩瓶壁。继续浓缩至大约 1 mL。

6.11.3.3 用滴管将萃取液从浓缩瓶转移到 15 mL 带刻度的浓缩管中，用 3~5 mL 溶剂或交换溶剂分三次淋洗浓缩瓶壁，淋洗液转入浓缩管中，以保证定量转移。

6.11.4 亦可采用 K-D 浓缩技术对萃取液进行浓缩。详见本书中“固相萃取

法 (SPE)” 7.9。

6.11.5 氮吹浓缩：将浓缩管放在 35℃ 水浴中，利用清洁干燥（经活性炭柱过滤）的氮气蒸发溶剂，浓缩萃取液、定容至表 1 所示的体积。

表 1 各种相关测定方法的萃取条件

测定方法	分析对象	初次萃取 pH 值	二次萃取 pH 值	分析要求的转换溶剂	提纯要求的转换溶剂	提纯要求的萃取物体积/mL	分析最后所用的萃取物体积/mL ^a
8041	酚类化合物	≤2	无	2-丙醇	正己烷	1.0	1.0, 0.5 ^b
8081	有机氯农药	5~9	无	正己烷	正己烷	10.0	10.0
8082	多氯联苯	5~9	无	正己烷	正己烷	10.0	10.0
8141	有机磷农药	原水样值	无	正己烷	正己烷	10.0	10.0
8270 ^{c, d}	半挥发性有机物	<2	>11	无	—	—	1.0
8310	多环芳烃	原水样值	无	乙腈	—	—	1.0

- a. 对于建议最终萃取体积为 10.0 mL 的方法，为了达到更低的检测限，可以将体积减少至 1.0 mL。
- b. 酚类可以通过方法 8041 来分析，使用 1.0 mL 2-丙醇的萃取物，用气相色谱-火焰离子化检测器 (GC/FID) 检测。方法 8041 亦提供了高灵敏度的酚类衍生化分析步骤，最终得到 0.5 mL 的己烷萃取物，用气相色谱-电子俘获检测器 (GC/ECD) 检测。
- c. GC/MS 的特性使得萃取物不需要提纯。如果有需要提纯，参照方法 3600 作为指导。
- d. 为了较好地分离酸性和中性废物成分，可以颠倒萃取时 pH 值的顺序。应注意 pH 值的过度调整可能会导致一些分析物的损失 (3.2)。

6.11.5.1 氮吹过程中，在样品浓缩到 2~3 mL 时，用 1 mL 左右的纯净试剂淋洗离心管壁，在浓缩到约 1.0 mL 时，使用浓缩液润洗 2~3 mL 刻度的管壁，氮吹样品至 0.8 mL 左右。

注意：（1）活性炭柱和样品间的管道不能使用新的塑料管，因为它可能会引进污染物。

（2）浓缩期间，浓缩管的内壁必须用二氯甲烷或交换溶剂淋洗数次。在蒸发过程中，必须注意浓缩管的位置，应使溶剂的液面高度低于水浴中水的液面高度，以避免空气中的水蒸气在管内凝结。在正常蒸发过程中，绝对不允许将萃取液吹干，要避免浓缩至小于 0.5 mL。否则将引起被检物损失，尤其是半挥发性组分。

6.11.5.2 用适当溶剂定容至 1.0 mL。萃取液即可进行下步净化，或按相关定量分析方法掺入内标物进行分析。如果萃取液不立即执行进一步处理，应将浓缩管用封口膜密封并冷藏。如果萃取液储藏时间超过 2 d，应将其转移到有聚四氟乙烯衬垫密封的螺口盖或压口盖的样品瓶内贮放。瓶上配以适当的标签。图 1 为分液漏斗液-液萃取的顺序。

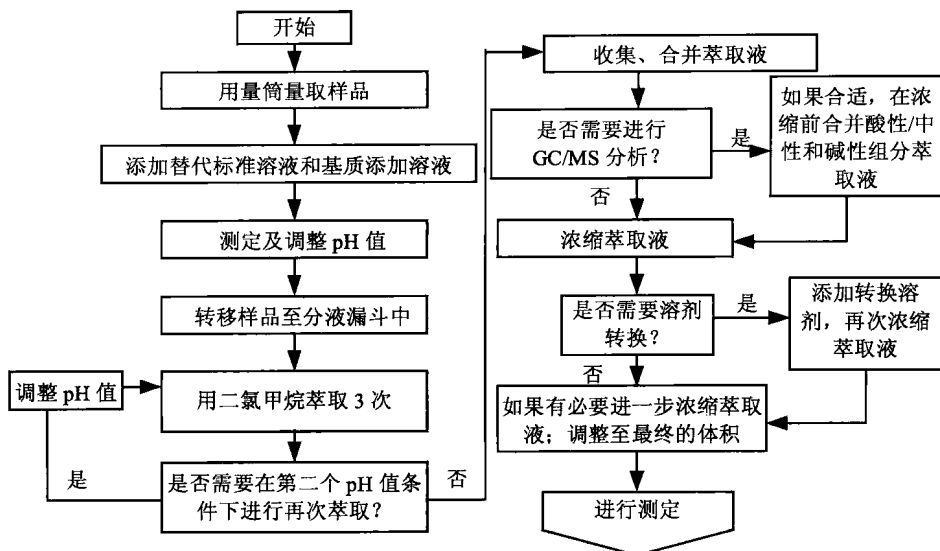


图 1 分液漏斗液-液萃取的顺序

7.0 质量控制

7.1 使用本方法进行样品萃取前实验室必须进行空白加标回收率实验, 证明目标化合物的萃取回收率能够满足方法要求。

7.2 对于每批样品 (不多于 20 个), 萃取过程质控样品至少要有方法空白及实验室空白加标。包括分析方法要求的其他质控样品, 如平行样、基质加标样、标准参考样, 所有质控样品的分析程序都必须与实际样品的分析程序严格一致。

8.0 方法性能

性能数据请参考本书中相关的定量测定方法。

9.0 参考资料

本方法依据美国 EPA 方法 3510c 编译。

(编译 刘 雯 解天民)

固相萃取法（SPE）

1.0 范围和适用性

1.1 本方法依据美国 EPA 方法 3535 编译，描述了采用固相萃取介质将目标有机待测物从水质样品中提取出来的步骤。它提供了从水体基质（包括：地表水、废水和毒性特征淋出测试的淋出液，即 TCLP 淋出液）中提取各种有机化合物的条件。方法阐述了 9 类化合物的膜萃取技术应用及 2 类化合物的柱萃取技术应用。萃取步骤取决于待测物，不同类别的化合物及不同类型的萃取装置所采用的萃取步骤各不相同。表 1 列出了迄今已经过验证评价的各类目标化合物和相应的固相萃取介质种类，以及可从中查到相关性性能数据的分析测试方法。

表 1 固相萃取适用化合物种类与相关分析测试方法

化合物种类	萃取介质类型	分析测试方法
邻苯二甲酸酯	膜萃取	8061
有机氯农药	膜萃取	8081
多氯联苯（PCBs）	膜萃取	8082
有机磷农药	膜萃取	8141
硝基芳烃类和硝胺类	膜萃取和柱萃取	8330
爆炸物*	膜萃取和柱萃取	8095
包含有机氯农药的 TCLP 淋出液	盘萃取	8081
包含半挥发性有机物的 TCLP 淋出液	盘萃取	8270
包含除草剂的 TCLP 淋出液	盘萃取	8321

*包括硝基芳香烃、硝胺类、硝酸酯类等 EPA8095 方法中列出的化合物。

1.2 本方法也适用于其他半挥发性或可提取的化合物。它也可应用于更多的目标化合物或可使用其他的固相介质和萃取溶剂，但前提条件是用基质加标样品和合适的方法能够得到满意的实验结果（如 70%~130%的回收率或特定项目要