

环境监测资料

HUANJINGJIANCEZILIAO

美国环保局测试方法

城市和工业排水中有机物

de

分析方法

中国环境监测总站

出 版 前 言

本刊全文翻译了1982年由美国环境保护局(EPA)主编《城市和工业排水中有机化合物的分析方法》。这十五个测试方法经过美国许多实验室试验和公开审查,基本代表了城市和工业排水中特定的有机物分析测试的最新水平。

目前,对我国环境监测工作中,非常需要通过环境监测确定环境水质和废水特征,开发和评价水质、底泥、生物和固体废弃物中的物理、化学和放射性污染的定性和定量监测技术,从而保证对水和废水的监测系统实行标准化和质量控制。为了满足各地读者要求以及向我国广大环境监测工作者借鉴国外先进的环境测试方法,本刊即时组织翻译了这本书,供参考。由于我们业务水平有限、学识不足,错误在所难免,尚祈同道不吝指正。

参加本书翻译工作有魏复盛、杨友明、柳庸行、章安安等同志,全文校对叶汝求同志,最后由本刊编辑白大森同志审校。

另外,读者对本刊有什么要求和建议可来函寄北京安外立水桥中国环境监测总站,并欢迎同志们多提宝贵意见。

《环境监测资料》编译组一九八六年五月

目 录

前言	(1)
绪论	(2)
EPA测试方法各论	
可吹脱性卤代烃类	方法601 (3)
可吹脱性芳香烃类	方法602 (16)
丙烯醛和丙烯腈	方法603 (27)
酚类	方法604 (37)
联苯氨类	方法605 (49)
酞酸酯	方法606 (58)
亚硝基氨	方法607 (69)
农药和多氯联苯	方法608 (80)
硝基芳香烃和异佛尔酮	方法609 (96)
多环芳烃	方法610 (106)
卤代醚	方法611 (119)
卤代烃	方法612 (130)
2,3,7,8-四氯二苯并二噁啉	方法613 (140)
可吹脱化合物	方法624 (151)
碱性/中性及酸性物	方法625 (166)

EPA 测试方法

城市和工业废水中有机化合物的分析方法

J. E. Longbottom and J. J. Lichtenberg 编

前 言

人们需要通过环境监测确定环境水质和废水特征。辛辛那提环境监测中心实验室开展的研究是：

开发和评价水、废水、底泥和固体废物中的物理、化学和放射性污染物的定性和定量监测技术。

研究水中的病毒、细菌和其他微生物的浓缩、回收和鉴别方法；测定水生生物对水质响应。

环保局范围内开发和实施质量保证计划以保证对水和废水的监测系统实行标准化和质量控制。

开发和管理仪器自动化的计算机系统以改进数据累集、分析和质量控制。

根据1972年联邦水污染控制法和1977年净水法中的304 (h) 和501 (a) 节，要求美国环境保护局颁布对污染物分析建立测试方法的指南。本手册中的测试方法已经过许多实验室试验和公开的审查。这些分析方法代表了城市和工业废水中特定的有机物分析测试的最新水平。

环境监测中心实验室执行主任 Robert L. Booth

绪 论

1976年,美国环境保护局接受了一项“解决方案协议”该协议要求环保局对65种(和类)“重点”污染物进行研究,并在必要时提出管理办法。这一清单后来确定出129种具体的“重点污染物”。1977年12月,国会通过了1977(PL95-217)净水法,在该法的307(a)节中,宣布该65种(和类)污染物属于“毒性”污染物。

对于完成工业废水分析检查和颁布排放准则,“解决方案协议”规定了一个严格的时间表。为了向美国环境保护局排放准则室提供检测这些废中的污染物浓度的方法,美国环境保护局辛辛那提环境监测中心实验室与佐治亚州 Athens 环境研究实验室就一个研究项目进行了合作,成功地研究出一个用于各种废水的分析方案。方案中用于测定有机污染物的气相色谱/质谱法(GC/MS)就是本手册中方法624和方法625的前身。

在一个平行的研究项目中,辛辛那提环境监测中心实验室通过一系列的研究合同和本身的工作,对各类有机化合物的分析化学性能进行了系统研究,以确定或开发对排放管理进行常规监测的非质谱方法。这样做的目的在于尽量减少使用耗资大的质谱仪同时减少使用它所需的熟练操作人员的数量。研究出的分析方法定为方法601到612,并于1979年初首次发表,同时还发表了测定TCDD的GC/MS方法。

1979年12月3日上面谈到的全部十五个测试方法被提出作为“建立污染分析测试方法的准则”的修正方案(40 CFR Part 136)。这些准则是净水法304(h)节要求建立的。经过200多位评议人的公开评论,对这些方法做了大量的编辑修改。大多数修改是为了更清楚地说明问题或给予分析人员更多的灵活性。这些经修改的方法组成了本方法手册的正文。

手册中包括的方法是一种努力的结果,目的在于对多种化合物提供尽可能统一和经济的分析方法。由于所研究化合物的化学和物理性质的差异,方法上做了某些折衷处理。因此,在某些方法中,萃取、净化和测定步骤并不是对所有化合物都是最佳的。

可吹脱性卤代烃类

方法—601

1. 范围和应用

1.1. 本方法包括29个吹脱性卤代烃化合物的测定。用本方法可测定下列化合物:

一溴二氯甲烷
溴仿
溴甲烷
四氯化碳
氯苯
氯乙烷
2-氯乙基乙烯醚
氯仿
氯甲烷
二溴-氯甲烷
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
反式-1,2二氯乙烯
1,2-二氯丙烷
顺式-1,3-二氯丙烯
反式-1,3-二氯丙烯
甲叉二氯(二氯甲烷)
1,1,2,2-四氯乙烷
四氯乙烯
1,1,1-三氯乙烷
1,1,2-三氯乙烷
三氯乙烯
三氯-氟甲烷
氯乙烯

1.2 本方法是一种吹脱和捕集气相色谱法,适用于40CFR136.1规定的城市和工业废水中上述化合物的测定。用本方法分析未知样品中上述任一个或全部化合物时,至少

还应有另一种定性方法来证实化合物的鉴定。本方法叙述了第二根气相色谱柱的分析条件，这根柱可用来确证第一根柱的测量结果。方法624提供的气相色谱/质谱仪的条件，可用于定性和定量验证大部分上述化合物的分析结果。

1.3 表1列出每个化合物的方法检测限（MDL，由 12.1 节定义）。对具体的废水，MDL可能与表列数据不同，并取决于样品基体的干扰性质。

1.4 除明文规定允许外，对本方法的任何改动都认为是重大改动，要根据 40 CFR 136.4和136.5作为替代测试步骤申请批准。

1.5 本方法只限于在操作吹脱和捕集系统、气相色谱仪以及在解释色谱图方面有经验的分析工作者或在其指导下应用。每个分析人员必须表明，他有能力按8.2节所述步骤用本方法取得合格的结果。

2. 方法提要

2.1 将5毫升水样放在一个专门设计的吹脱室中，在室温下通惰性气体鼓泡。卤代烃类化合物有效地从水相转移到蒸汽相。将蒸汽通入吸附捕集器，卤代烃类即被捕集。待吹脱完全后，加热捕集器并用惰性气体反吹，使卤代烃类化合物解吸进入气相色谱柱。程序升温气相色谱，使卤代烃类化合物分离，然后用选择性卤化物检测器检测。

2.2 本方法提供了一种选用的色谱柱，可用于从可能出现的干扰中分辨出其待测化合物。

3. 干扰

3.1 吹脱气中的杂质和从捕集器前面管路中挥发出的有机化合物主要的污染问题。应按8.5节所述，在分析条件下测定实验试剂的空白以证明分析系统没有污染。在吹脱装置中应当避免使用非聚四氟乙烯的塑料管、非聚四氟乙烯的螺纹密封或带橡胶部件的流量控制器。

3.2 在运输和贮存过程中，样品可能被扩散通过密封隔片的挥发性有机化合物（特别是氟代烃和氯甲烷）污染。用试剂水配制并经过采样和处理步骤的现场试剂空白可以作为对这类污染的检查。

3.3 接连分析高浓度和低浓度的样品时，可能发生交叉污染。为减少交叉污染，在两次样品分析之间，必须用试剂水清洗吹脱装置和样品注射器。当迁到浓度很高的样品时，应跟着做一次试剂水分析以检查交叉污染。对于含大量水溶性物质、悬浮固体物、高沸点化合物或高浓度有机卤化物的样品，在两次分析之间，需要用洗涤剂清洗吹脱装置，然后用蒸馏水冲洗，再在 105℃ 烘箱中烘干。捕集器和系统的其它部份也会受到污染，因此可能要经常烘烤和吹洗整个系统。

4 安全

4.1 本方法中所用的每种试剂的毒性或致癌性尚未准确肯定，但应把每个化合物作为对健康有潜在危害的物品对待。从这一观点出发，必须采取一切可能的措施，尽量少接触这些化学品。实验室有责任保存一套关于安全处理本方法中提到的化学品的 SOHA（美国职业安全与健康协会）规定的最新文件。还应向所有从事化学分析的人员提供一套关于材料性能参考图表资料，另外还确定了一些关于实验室安全的补充参考材料，

供分析人员参考。

4.2 本方法所包括的下列化合物已初步定为对人体或哺乳动物的已知致癌物或可疑致癌物：如四氯化碳、氯仿、1,4-二氯苯和氯乙烯。应当在通风柜中配制这些有毒化合物的原始标准，分析人员在对这些有毒化合物进行高浓度操作时，应戴上NIOSH/MESA批准的防毒面罩。

5. 仪器和材料

5.1 分别采样装置

5.1.1 玻璃瓶—25毫升或更大的容积，配中心有孔的螺旋盖，（Pierrec 型13075或相当型号）。使用前用洗涤剂洗净，然后用自来水和蒸馏水冲洗，并在105℃烘干。

5.1.2 隔片—表面涂硅酮的聚四氟乙烯（Pierrec 型12722或相当型号）。使用前用洗涤剂洗净，然后用自来水和蒸馏水冲洗干净，并在105℃烘干1小时。

5.2 吹脱和捕集装置—吹脱和捕集装置由三个分离的部件组成：样品吹脱器、捕集器和解吸器。另外，也有几种整套的商品装置出售。

5.2.1 样品吹脱器必须设计成能容纳5毫升样品，至少有3厘米高的水柱。水柱和捕集器之间的气体空间的总容积应小于15毫升。吹脱气应分散成初始直径小于3毫米的细小气泡通过水柱。吹脱气的入口不得高于水柱底部5毫米。如图1所示的样品吹脱器符合这些设计要求。

5.2.2 捕集器的长度至少为25厘米和内径至少为0.105吋。捕集器应至少装填下列长度的吸附剂：1厘米涂敷甲基硅酮的填料（6.3.2节），7.7厘米2,6-联苯抱氧聚合物，7.7厘米硅胶，7.7克椰木炭（6.3.1节）。如果不需要分析二氯二氟甲烷，可省去此木炭，聚合物部分可加长到15厘米。捕集器的最小规格见图2。

5.2.3 解吸器应能将捕集器快速加热到180℃。捕集器的聚合物部分加热不应高于180℃，其余部分不应超过220℃。如图2所示的解吸器符合这些要求。

5.2.4 吹脱和捕集装置可以组装成独立的部件，或如图3和图4所示与气相色谱仪联接。

5.3 气相色谱仪—由带程序升温并能在柱上进样的气相色谱仪，和包括注射器，分析柱，气体，检测器和记录仪在内的全部必需附件所组成的分析系统。建议用数据处理系统测量峰面积。

5.3.1 柱1—8呎长×0.1吋内径的不锈钢柱或玻璃柱，用涂敷1% SP-1000的Carbopack B（60目）或相当的料装柱。用这种柱建立12节中叙述的方法性能。使用其他柱填料的准则见10.1节。

5.3.2 柱2—6呎长×0.1吋内径的不锈钢或玻璃柱，用化学键合正辛烷的Porasil C（100—120目）或相当的料装柱。

5.3.3 检测器—电导或微库仑检测器。对于废水中“范围和应用”所列化合物的分析，这类检测器已证明是有效的。电导检测器用于建立表1和表2所列方法性能和MDL。使用其它检测器的准则见10.1节。

5.4 注射器—5毫升玻璃皮下注射器，带有Luerlok头（每支两个），用于吹脱装

置。

- 5.5 微量注射器—25微升，0.006吋内径针头。
- 5.6 注射器阀—二通阀，带Luer头（每支3个）。
- 5.7 注射器—5毫升，气密式带单向阀。
- 5.8 瓶子—15毫升，有用聚四氟乙烯垫的螺旋盖。
- 5.9 天平—分析天平，能准确称量到0.0001克。

6. 试剂

6.1 试剂水—试剂水定义为在待测化合物的MDL内未观察到干扰的水。

6.1.1 可将自来水通过大约含1磅活性炭（Filtrisorb—300或相当型号）的过滤床来制取试剂水。

6.1.2 可用水纯化系统（Millipore Super-Q或相当型号）制取试剂水。

6.1.3 也可把水煮沸15分钟制备试剂水。然后，在90℃下通不含污染物的惰性气体鼓泡1小时。趁热把水转移到细口瓶内，并用衬聚四氟乙烯的隔片和盖子密封。

6.2 硫代硫酸钠—（ACS级）粒状

6.3 捕集材料

6.3.1 椰木炭（6/10目，筛到26目）

6.3.2 2,6-联苯抱氧聚合物—Tenax（60/80目），色谱纯或相当级。

6.3.3 甲基硅酮填料—涂敷3%OV—1的60/80目Chromosorb—W或相当的材料。

6.3.4 硅胶—35/60目。Davison，15号或相当级

6.4 甲醇—农药级或相当级。

6.5 贮备标准溶液—可从纯标准物质配制或购买定值溶液作贮备标准溶液。最好以甲醇为溶剂用检验过的液体或钢瓶气体配制贮备标准溶液。由于某些有机卤化物是有毒的，所以这些物质的初次稀释应在通风柜内进行。分析人员在对这类物质进行高浓度操作时，应该用NIOSH/MEAS批准的防毒面罩。

6.5.1 将约9.8毫升甲醇放入10毫升带磨口塞的容量瓶中。打开瓶塞放置约10分钟，或至所有被甲醇润湿的表面晾干后，称容量瓶准确到0.1毫克。

6.5.2 加入检验过的参考物质：

6.5.2.1 液体—用100微升注射器。迅速向容量瓶加2—3滴检验过的参考物质，然后再称重。液体必须直接滴入甲醇中，而不能与瓶颈接触。

6.5.2.2 气体—配制沸点在30℃以下的六个卤代烃中的任一个的标准时（溴甲烷，氯乙烷，氯甲烷，二氯二氟甲烷，三氯-氟甲烷，氯乙烯），用标准参考物将5毫升的带阀门气密注射器充至5.0毫升刻度处。把针头放到甲醇弯月面上5毫米处。缓慢将标准参考物注到液体表面上（重的气体很快就溶解在甲醇中）。

6.5.3 重新称重，稀释至刻度，盖好然后把容量瓶翻转几次，混匀。由净增重以微克/微升为单位计算浓度。如果化合物纯度经检验在96%以上，则可用重量计算贮备标准溶液的浓度而不需校正。市售配制好的贮备标准溶液如果已由厂家或另外的部门定值，则可在任何浓度下使用。

6.5.4 将贮备标准溶液转移到带聚四氟乙烯螺旋密封盖的瓶中。顶部空间尽可能小，在-10至-20℃下，避光保存。

6.5.5 对于六种气体和2-氯-乙基乙烯醚要每周配新标准。一个月之后，或者一旦和检验标准比较发现有小时，必须更换所有其他标准。

6.6 二次稀释标准—以甲醇为溶剂用贮备标准溶液配制含单个或多个待测化合物的二次稀释标准溶液。配制二次稀释标准时应使按7.3.1节或7.4.1节配制的水样标定标准的浓度落在分析系统工作范围内。贮存二次稀释标准时顶部空间应尽可能小，并应经常检查有无降解或蒸发的迹象，特别是用来配制标定标准之前。另外，能用于测定标定标准准确度的质控检验样品，可从美国环保局辛辛那堤环境监测中心实验室获得。

7 标定

7.1 把符合5.2节规格的吹脱和捕集装置组装起来。在180℃下用惰性气体以20毫升/分钟以上的流量反吹，将捕集器老化过夜。每天临用前，在180℃下反吹，老化捕集器10分钟。

7.2 把吹脱和捕集装置和色谱仪相联接。必须用相当于表1的温度和气体流量参数操作气相色谱仪。用外标法（7.3节），或用内标法（7.4节）标定吹脱和捕集-气相色谱系统。

7.3 外标标定步骤

7.3.1 将一种或几种二次稀释标准20微升仔细地加到100，500或1000毫升试剂水中，每个化合物至少配制三个不同浓度的校正标准。此操作应当使用0.006吋内径针管的25微升注射器。其中一个外标的浓度应略高于方法检测限（MDL见表1），而其他浓度应相当于实际样品中预期的浓度范围，或者用以确定检测器的工作范围。如果按9.2节所述在无顶部空间的密封小瓶中贮存，则水样标准可存放24小时。如果不是这样保存，则水样标准应在一小时后倒掉。

7.3.2 按第10节分析每个标定标准，把峰高或峰面积响应值对标准浓度列表，其结果可用于绘制每个化合物的标定曲线。如果在工作范围内响应值对浓度的比值（标定因子）是一常数（相对标准偏差RSD<10%），则可认为这是一条过原点的直线，而且可用平均比值或标定因子代替标定曲线。

7.3.3 每个工作日必须通过测定一个或几个标定标准来检验标定工作曲线或标定因子。如果任一化合物的响应值偏高（预计值超过±10%），必须用新的标定标准重作检验。或者，对该化合物绘制新的标定曲线或求出新的标定因子。

7.4 内标标定步骤，应用这种方法时，分析人员必须选择一个或几个分析性质与待测化合物相似的内标。分析人员还应进一步证明，内标的测定不受方法或基体干扰的影响。由于这些限制，所以找不到能适用于所有样品的内标。在8.7节中作为代表性加标化合物而推荐的化合物由于其独特的保留时间已成功地用作内标。

7.4.1 如7.3.1节所述，每个待测化合物应至少配制三个不同浓度的标定标准。

7.4.2 按6.5和6.6节所述步骤，配制一份含有各个内标的加标溶液。建议配制二次稀释标准时每个内标化合物的浓度为15微克/毫升。将这种标准10微升加到5.0毫升样品

或标定标准中得到相当于30微克/升的溶液。

7.4.3 按第10节，将10微升加入内标的溶液直接加到注射器中(10.4节)，分析其每个标定标准。把峰高或峰面积响应值对每个化合物和内标的浓度列表，并用方程式(1)计算每个化合物的响应因子RF。

$$\text{RF} = (A_s C_{i_s}) / (A_{i_s} C_s) \dots\dots\dots (1)$$

方程
式中

A_s = 待测化合物的响应值
 A_{i_s} = 内标的响应值
 C_{i_s} = 内标的浓度
 C_s = 待测化合物的浓度

如果在工作曲线范围内RF是一常数 (RSD<10%)，则可认为RF是不变的，且可用RF平均值进行计算。或者可用此结果绘制响应比 A_s/A_{i_s} 对RF的标定曲线。

7.4.4 每个工作日，必须通过测定一个或几个标定标准来检验标定工作曲线或RF值。如果任一化合物的响应值偏离予计值超过±10%，必须用新配的标定标准重新检验，或对该化合物绘制新的标定曲线。

8 质量控制

8.1 每个应用本方法的实验室都要执行一个正式的质量控制计划。这个计划的最低要求是先考察实验室的能力然后通过加标样品分析进一步检查实验室的水平，要求实验室保存分析工作水平的记录以评定其给出数据的质量。随后的工作水平检查必须与已确定的工作水平标准对比以确定分析结果是否在方法予期的准确度和精密度范围之内。

8.1.1 进行任何分析之前，分析人员必须证明他有能力用本方法取得可接受的准确度和精密度。这种能力的确定见8.2节。

8.1.2 鉴于色谱法出现快速的进展时，允许分析人员作某些变更以改善分离效果或降低测试成本。每当对本方法作这类变更时，要求分析人员重复8.2节的步骤。

8.1.3 实验室至少要对全部样品的10%作加标分析，以监测实验室的持续水平。操作步骤见8.4节所述。

8.2 要具备取得可接受准确度和精密度的能力，分析者必须进行下述操作

8.2.1 对每个待测化合物选择一个有代表性的加标浓度。以甲醇为溶剂用贮备标准，配制一个质控校核浓样，其浓度比选定浓度大500倍。从美国环保局辛辛那提环境监测中心实验室可以获得适用于本方法的质控校核浓样。

8.2.2 至少取四个5毫升的试剂水样用注射器向每一水样加入10微升校核浓样。也可以用有代表性的废水代替试剂水，但必须另外分析一份或几份样品，以测定背景浓度，而且加标浓度必须超过背景浓度2倍，试验方为有效。按照从第10节开始的方法分析各份样品。

8.2.3 对分析结果计算平均百分回收率(R)和百分回收率的标准偏差(S)。在计算R和S之前，必须作废水的背景校正。

8.2.4 利用表2，记下每个待测化合物予计的平均回收率(X)和标准偏差(P)。将这些值与R和S的计算值作比较。如果 $S > 2P$ 或 $|X - P| > 2P$ ，就要查找可能存在的问题。

题，并重做实验。

8.2.5 美国环保局准备根据实验室间检验的结果，确定R和S的性能指标。待这些指标确定后就必须充满满足这些指标，然后才能进行样品分析。

8.3 分析人员必须计算分析方法的性能指标，并确定实验室对每个加标浓度和待测化合物的分析水平。

8.3.1 计算分析方法性能的控制上限和下限：

$$\text{控制上限UCL} = R + 3S$$

$$\text{控制下限LCL} = R - 3S$$

式中R和S按8.2.3节计算。UCL和LCL可用来绘制用于观察分析水平变化趋势的控制图，待美国环保局提供方法性能指标以后就要用此指标取代上述控制限。

8.3.2 实验室必须建立和保持表示实验室废水样品分析性能方面准确度的单独记载。方法准确度的表示方式为 $R \pm S$ 应按8.2.2节所述，通过分析四份废水，和计算R和S来确定方法的准确度。另外，分析人员也可采用按8.4节连续质控要求而收集的四个废水样的数据。准确度记载应定期更新。

8.4 要求实验室采集部分样品作重复分析以监测加标回收率。加标样品分析的频次至少应为全部样品的10%，或者每月一个样品并按频次高的执行。样品中必须有一份要按8.2节所述进行加标分析。如果个别化合物的回收率未落在方法性能控制限内，则作为同一组的一部分而处理的所有样品中该化合物的报告结果，必须按11.3节所述加以说明。实验室应监测这种要予以说明的数据的出现频率，以保证这一频率保持在5%以下。

8.5 每天，分析人员必须通过试剂水的分析来证明，分析系统的干扰处于控制之下。

8.6 采用本方法时，建设实验室采取进一步的质量保证措施。最有效的具体措施取决于实验室的需要和样品的性质。可以通过分析重复的现场样品来监测采样方法的精密度。当对一个色谱峰的鉴定有疑问时，就需要采用其他佐证方法，如不同柱子的色谱法、选择性元素检测器色谱法或色谱-质谱法。只要有可能，实验室就应进行标准参考物的分析并参加有关方法性能评价的研究。

8.7 在涉及每个样品基体时，分析人员应通过用代表性卤代烃向每个样品、标准和空白加标来经常监视分析系统的性能和方法的有效性。溴氯甲烷、2-溴-1-氯丙烷和1,4-二氯丁烷的混合物被推荐用来覆盖本方法所用的温度程序范围。在含45毫升试剂水的50毫升容量瓶中，加入一定体积按上述方法配制的贮备标准液，使每个代表性化合物的含量为7500微克，稀释到刻度、摇匀（15纳克/微升）。如果用内标标定操作，可把代表性化合物直接加到内标加标溶液中（7.4.2节）。把10微升这种代表性化合物加标溶液直接加到装有待分析的每个样品和参考标准的5毫升注射器中。每周配制新的代表性化合物加标溶液。

9 样品采集，保存和处理

9.1 从采集直到提取前所有样品都必须冰冻或冷藏。如果样品含游离氯或结合态

氯，就应在将向采样点发运前向空瓶加入硫代硫酸钠保存剂（对 5ppmCl₂，每40毫升样品加10毫克即可）。可用美国EPA方法330.4和330.5测定残留氯。可以买到用于这种测量的现场测试配套试剂和用具。

9.2 瞬时采集的样品必须收集在总体积至少为25毫升的玻璃容器内。将样品瓶灌至刚刚溢出，注意在灌样品瓶时不要被空气泡通过样品。密封好瓶子，不要把空气泡带入瓶中。如果加了保存剂，要用力振荡瓶子1分钟。在分析前要保持样品瓶的密封。

9.3 所有样品必须在采集后14天内分析。

10. 样品的提取和气相色谱

10.1 表1归纳了气相色谱的推荐操作条件。表中包括估算的保留时间和本方法能达到的方法检测限。由柱1完成的分离实例示于图5。如果符合8.2节的要求，也可以采用其他填充柱、色谱条件或检测器。

10.2 按7节所述，每天校正分析系统。

10.3 调节吹脱气（氮气或氦气）流量至40毫升/分。将捕集器入口与吹脱装置联接，把装置调到吹脱方式。打开位于吹脱装置样品导入针上的注射阀。

10.4 在样品中进入注射器之前，让样品达到环境温度。取下5毫升注射器的活塞，接着关闭的注射阀。打开样品（或标准）瓶，仔细地把样品灌入注射器筒至刚要溢出。重新装上注射器活塞，并堆压样品。打开注射阀，排去残留的空气，同时调节样品体积至5.0毫升，由于这一取样过程破坏了样品用于以后分析的有效性，因此分析人员应同时灌第二支注射器以防止数据可能丢失。如果需要，通过阀门孔加10微升代表性化合物加标溶液（8.7节）和10微升内标加标溶液（7.4.2节），然后关上阀门。

10.5 将注射器的注射阀组合件与吹脱装置口的注射阀联接。打开注射阀，把样品注入吹脱室。

10.6 将两个阀门关闭，在室温下吹脱样品 11.0 ± 0.1 分钟。

10.7 吹脱11分钟后，把捕集器与色谱仪联接，把装置调到解吸方式，并开始气相色谱程序升温。把捕集器迅速加热到180℃同时20—60毫升/分的惰性气体反吹4分钟，把捕集到的物质送入GC柱。如果不能实现捕集器的快速加热，就要把GC柱冷却到30℃，如果发生峰形差或保留时间变化的情况，则冷却到室温以下而不是程序的初性温度45℃，将GC柱作为第二捕集器使用。

10.8 在捕集物解吸到气相色谱仪时，用进样注射器把吹脱室排空。用两份5毫升试剂水冲洗吹脱室。

10.9 解吸样品4分钟后，将吹脱和捕集装置回到吹脱方式，重新老化捕集器。待15秒，然后关闭吹脱装置上的注射阀，开始向捕集器通入气体。捕集器的温度应保持在180℃。大约7分钟后，关闭捕集器上的加热器，打开注射阀以终止气流通过捕集器。冷却后，捕集器就可用于下一个样品分析。

10.10 作鉴定用的保留时间窗口的宽度应以一天内标样实际保留时间变化的测量为基础确定。一个化合物保留时间标准偏差的三倍可用来计算采用窗口的大小；但在解释色谱图方面，分析人员的经验应起重要作用。

10.11 如果峰的影响值超过系统的工作范围，用试剂水将第二支注射器取的样稀释配制稀释样并重新分析。

11. 计算

11.1 测定样品中单个化合物的浓度

11.1.1 如果用外标标定方法，用7.3.2节测定的标定曲线或标定因子，由峰响应值计算化合物浓度。

11.1.2 如果用内标标定方法，用7.4.3节测定的响应因子(RF)和方程(2)计算样品中浓度。

$$\text{方程 (2)} \quad C \text{ (微克/升)} = (A_s C_{is}) / (A_{is} (RF))$$

式中 A_s = 待测化合物的响应值

A_{is} = 内标的响应值

C_s = 内标的浓度

11.2 以微克/升为单位报告结果。如果分析了重复样品和加标样，报告样品分析结果的全部数据。

11.3 作为一组样品的一部分而分析的样品中，如果加标回收率落在8.3节确定的控制限之外，则受影响的化合物的数据，必须注明是有疑问的。

12. 方法的性能

12.1 方法检测限MDL定义为可以99%的置信度报出其值大于零的某物质的最低可测浓度。表1中所列的MDL浓度是用试剂水获得的。用有代表性的废水也获得类似的结果。在具体分析中，实际达到的MDL将随仪器的灵敏度和基体效应而变化。

12.2 本方法建议用于MDL到1000×MDL的浓度范围。测量浓度在1000×MDL以上时，应采用直接进水样的方法。

12.3 在Monsanto Research的一个实验室中，用试剂水和废水在背景浓度及其附近加标，得到表2所示的平均回收率。表2也列出百分回收率测量的标准偏差。

12.4 美国环保局正在进行实验室间的方法研究，以更全面地确定本方法的性能。

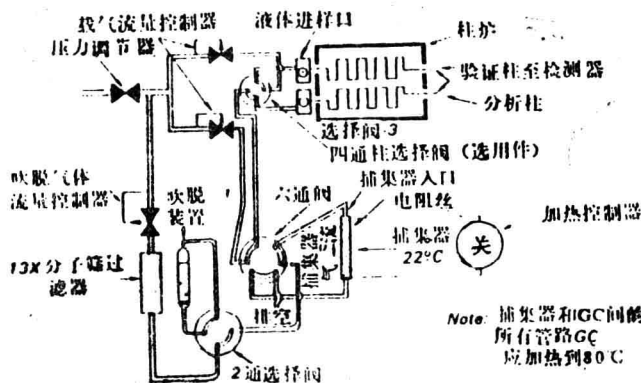


图-3 吹脱和捕集装置图—吹脱方式

表1 色谱条件和方法检测限

化 合 物	保留时间 (分)		方法检测限 (微克/升)
	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	N.D.	1.81
氯乙烯	2.67	5.28	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	N.D.	N.D.
1,1-二氯乙烯	7.93	7.72	0.13
1,1-二氯乙烷	9.30	12.6	0.07
反式-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	13.0	14.4	0.12
一溴二氯甲烷	13.7	14.6	0.10
1,2-二氯丙烷	14.9	16.6	0.04
反式-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	16.6	0.09
1,1,2-三氯乙烷	16.5	18.1	0.02
顺式-1,3-二氯丙烯	16.5	18.0	0.20
2-氯-乙烯基醚	18.0	N.D.	0.13
溴仿	19.2	19.2	0.20
1,1,2,2-四氯乙烷	21.6	N.D.	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

柱1条件: 8呎长×0.1吋内径不锈钢或玻璃柱, 用涂敷1%Sp-1000的Carbopack B(60/100目) 填充, 载气为氮, 流量40毫升/分。柱温在45℃保持3分钟, 然后以8℃/分程序升温至220℃, 并保持15分钟。

柱2条件：6呎长×0.1吋内径不锈钢或玻璃柱，涂敷正辛烷的Porasil-c(100/102目)填充，载气为氮，流量40毫升/分。柱温在50℃保持3分，然后以6℃/分程序升温至170℃，并保持4分钟。

表 2 单个操作者的准确度与精密度

化 合 物	平均回收率 %	标准偏差 %	加标范围 μg/l	分析次数	基体类型
一溴二氯甲烷	100.9	5.0	0.43—46.7	21	3
溴仿	89.5	9.0	1.45—50	20	3
溴甲烷	105.0	17.3	3.39—49.2	21	3
四氯化碳	80.5	25.6	0.55—50	19	3
氯苯	93.9	8.9	2.21—50	20	3
氯乙烯	91.5	22.4	3.95—50	21	3
2-氯乙烯基醚	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	3
1,4-二氯苯	97.5	9.3	2.99—51.6	21	3
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
反式-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
顺式-1,3-二氯丙烯	86.7	6.0	0.44—46.7	21	3
反式-1,3-二氯丙烯	73.5	17.2	0.43—50	20	3
二氯甲烷	97.9	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	25.0	0.45—50	21	3
三氯乙烯	106.0	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

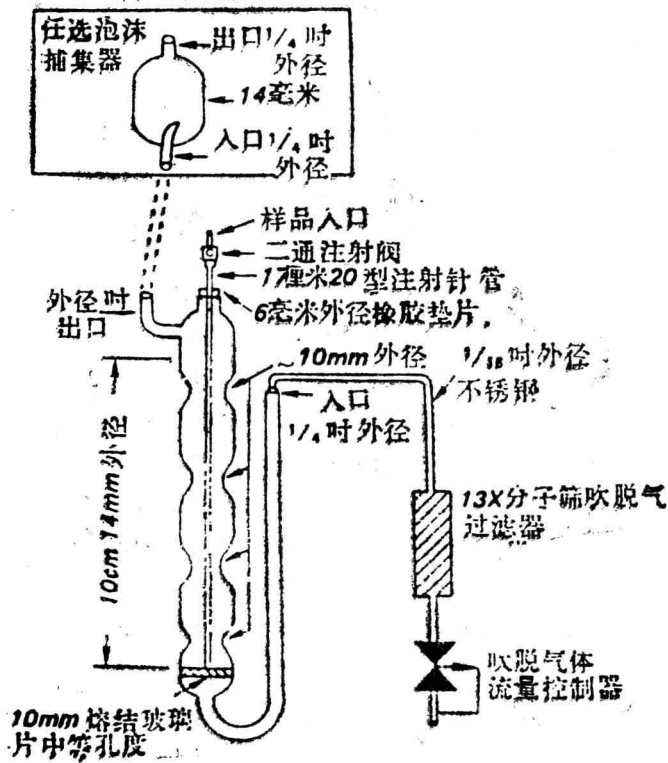


图-1 吹脱装置

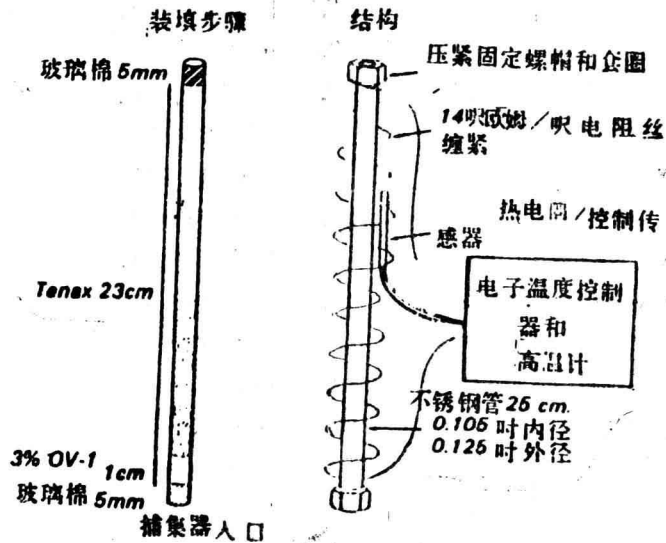


图-2 捕集器填充物和包括解吸功能的结构

(图-3见P.11)