

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。



ICS

Z

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

(发布稿)

2007-04-25 发布

2007-10-01 实施

国家环境保护总局 发布
国家质量监督检验检疫总局

目 次

前 言	III
1 范围	5
2 规范性引用文件	5
3 鉴别标准	5
4 实验方法	6
5 标准实施	7
附录 A 固体废物 元素的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法	8
附录 B 固体废物 元素的测定 电感耦合等离子体质谱法	1
附录 C 固体废物 金属元素的测定 石墨炉原子吸收光谱法	18
附录 D 固体废物 金属元素的测定 火焰原子吸收光谱法	25
附录 E 固体废物 砷、锑、铋、硒的测定 原子荧光法	32
附录 F 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	35
附录 G 固体废物 氰根离子和硫离子的测定 离子色谱法	40
附录 H 固体废物 有机氯农药的测定 气相色谱法	44
附录 I 固体废物 有机磷化合物的测定 气相色谱法	58
附录 10 固体废物 硝基芳烃和硝基胺的测定 高效液相色谱法	75
附录 K 固体废物 半挥发性有机化合物的测定 气相色谱/质谱法	80
附录 L 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	96
附录 M 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	105
附录 N 固体废物 多氯联苯的测定(PCBs) 气相色谱法	116
附录 O 固体废物 挥发性有机化合物的测定 气相色谱/质谱法	135
附录 P 固体废物 芳香族及含卤挥发物的测定 气相色谱法	143
附录 Q 固体废物 挥发性有机物的测定 平衡顶空法	150
附录 R 固体废物 含氯烃类化合物的测定 气相色谱法	156
附录 S 固体废物 金属元素分析的样品前处理 微波辅助酸消解法	167
附录 T 固体废物 六价铬分析的样品前处理 碱消解法	170
附录 U 固体废物 有机物分析的样品前处理 分液漏斗液-液萃取法	174
附录 V 固体废物 有机物分析的样品前处理 索氏提取法	177
附录 W 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	181

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七个标准组成：

- 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 37 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 的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/T298 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 ¹	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 ⁻ 计)	5	附录 G
有机农药类			

序号	危害成分项目	浸出液中危害成分浓度限值 (mg/L)	分析方法
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	0.0003	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<10ng/L, 乙基汞<20ng/L。

4 实验方法

4.1 采样点和采样方法按照 HJ/T298 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、V、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，暂按附录中规定的方法执行；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 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)**

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)、铋 (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 1。

表 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			259.94
Ba	233.53	0.004	K	766.49	0.5
	455.40	0.003		Mg	279.55
Be	313.04	0.0003			285.21
		234.86	0.005	Mn	257.61
Ca	317.93	0.01			293.31
		393.37	0.002	Na	589.59
Cd	214.44	0.003	Ni	231.60	0.01
	226.50	0.003	Pb	220.35	0.05
Co	238.89	0.005	Sr	407.77	0.001
	228.62	0.005		Ti	334.94
Cr	205.55	0.01			336.12
		267.72	0.01	V	311.07
Cu	324.75	0.01	Zn	213.86	0.006

本方法使用时可能存在的主要干扰见表 2。

表 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
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

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于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。

3 试剂和材料

3.1 试剂水，为GB/T 6682规定的一级水。

3.2 硝酸（HNO₃）， $\rho=1.42\text{g/ml}$ ，优级纯。

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

3.4 (1+1) 硝酸溶液，用硝酸（3.1）配制。

3.5 氩气，钢瓶气，纯度不低于 99.9%。

3.6 标准溶液：

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 1.00mg/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 HNO₃ 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。贮备溶液配制酸度保持在 0.1mol/L 以上（见表 3）。

表 3 单元标准贮备液配制方法

元素	浓度 (mg/ml)	配制方法
Al	1.00	称取 1g 金属铝，用 150mlHCl(1+1)加热溶解，煮沸，冷却后用水定容至 1L
Zn	1.00	称取 1g 金属锌，用 40mlHCl 溶解，煮沸，冷却后用水定容至 1L
Ba	1.00	称取 1.5163g 无水 BaCl ₂ (250℃烘 2h)，用 20ml(1+1)HNO ₃ 溶解，用水定容至 1L
Be	0.1	称取 0.1g 金属铍，用 150mlHCl(1+1)加热溶解，冷却后用水定容至 1L
Ca	1.00	称取 2.4972gCaCO ₃ (110℃干燥 1h)，溶解于 20ml 水中，滴加 HCl 至完全溶解，再加 10mlHCl，煮沸除去 CO ₂ ，冷却后用水定容至 1L
Co	1.00	称取 1g 金属钴，用 50ml(1+1)HNO ₃ 加热溶解，冷却后用水定容至 1L
Cr	1.00	称取 1g 金属铬，加热溶解于 30mlHCl(1+1)中，冷却后用水定容至 1L
Cu	1.00	称取 1g 金属铜，加热溶解于 30mlHNO ₃ (1+1)中，冷却后用水定容至 1L
Fe	1.00	称取 1g 金属铁，用 150mlHCl(1+1)溶解，冷却后用水定容至 1L
K	1.00	称取 1.9067gKCl(在 400~450℃灼烧到无爆裂声)溶于水，用水定容至 1L
Mg	1.00	称取 1g 金属镁，加入 30ml 水，缓慢加入 30mlHCl，待完全溶解后，煮沸，冷却后用水定容至 1L
Na	1.00	称取 2.5421gNaCl(在 400~450℃灼烧到无爆裂声)溶于水，用水定容至 1L
Ni	1.00	称取 1g 金属镍，用 30mlHNO ₃ (1+1)加热溶解，冷却后用水定容至 1L

Pb	1.00	称取 1g 金属铅, 用 30mlHNO ₃ (1+1)加热溶解, 冷却后用水定容至 1L
Sr	1.00	称取 1.6848gSrCO ₃ 用 60mlHCl(1+1)加热溶解, 冷却后用水定容至 1L
Ti	1.00	称取 1g 金属钛, 用 100mlHCl(1+1)加热溶解, 冷却后用水定容至 1L
V	1.00	称取 1g 金属钒, 用 30ml 水加热溶解, 浓缩至近干, 加入 20mlHCl 冷却后用水定容至 1L
Cd	1.00	称取 1g 金属镉, 用 30mlHNO ₃ 溶解, 用水定容至 1L
Mn	1.00	称取 1g 金属锰, 用 30mlHCl(1+1)加热溶解, 冷却后用水定容至 1L
As	1.00	称取 1.3203gAs ₂ O ₃ , 用 20ml10%的 NaOH 溶解 (稍加热), 用水稀释以 HCl 中和至溶液呈弱酸性, 加入 5mlHCl(1+1), 再用水定容至 1L

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

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 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 4 多元素混合标准溶液分组情况

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

4 仪器、装置及工作条件

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。

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 5。

表 5 工作参数折衷值范围

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

5 样品的采集、保存和预处理

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）。

5.2 水样必须用硝酸酸化至 pH 小于 2。

5.3 非水样品应冷藏保存，并尽快分析。

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。

5.5 银的标准和样品都应贮于棕色瓶中，并放置在暗处。

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粘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。

6.1 基体元素的干扰

优化试验条件选择出最佳工作参数，无疑可较少 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 2 列出了待测元素在建议的分析波长下的主要光谱干扰。

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 $K_i = \frac{Q - Q_i}{Q_i}$ 求得干扰系数。式中 K_i 是干扰系数； Q 是干扰元素加分析元素的含量； Q 是分析元素的含量； Q_i 是干扰元素的含量。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_i ，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。

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。

8 结果计算

8.1 扣除空白值后的元素测定值即为样品中该元素的浓度。

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。

8.3 测定结果最多保留三位有效数字，单位以 mg/L 计。

9 注意事项

9.1 仪器要预热 1h，以防波长漂移。

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。

9.3 若所测定样品某些元素含量过高，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。

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

9.5 含量太低的元素，可浓缩后测定。

9.6 成批量测定样品时，每 10 个样品位一组，加测一个待测元素得质控样品，用以检查仪器得漂移程度。当质控样品测定值超出允许范围时，需用标准溶液对仪器重新调整，然后再继续测定。

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 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)**

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)、铋 (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。

本方法方法中常见的分子离子干扰见表 1。

表 1 ICP-MS 常见的分子离子干扰

分子离子	质量数	被干扰元素 a
背景形成的分子离子		
NH ⁺	15	
OH ⁺	17	
OH ₂ ⁺	18	
C ₂ ⁺	24	
CN ⁺	26	
CO ⁺	28	
N ₂ ⁺	28	
N ₂ H ⁺	29	
NO ⁺	30	
NOH ⁺	31	
O ₂ ⁺	32	
O ₂ H ⁺	33	
³⁶ ArH ⁺	37	
³⁸ ArH ⁺	39	
⁴⁰ ArH ⁺	41	
CO ₂ ⁺	44	
CO ₂ H ⁺	45	Sc
ArC ⁺ , ArO ⁺	52	Cr
ArN ⁺	54	Cr
ArNH ⁺	55	Mn
ArO ⁺	56	
ArOH ⁺	57	
⁴⁰ Ar ³⁶ Ar ⁺	76	Se
⁴⁰ Ar ³⁸ Ar ⁺	78	Se
⁴⁰ Ar ⁺	80	Se
基体形成的分子离子		
溴化物		
⁸¹ BrH ⁺	82	Se
⁷⁹ BrO ⁺	95	Mo

分子离子	质量数	被干扰元素 a
$^{81}\text{BrO}^+$	97	Mo
$^{81}\text{BrOH}^+$	98	Mo
$^{40}\text{Ar}^{81}\text{Br}^+$	121	Sb
氯化物		
ClO	51	V
ClOH	52	Cr
ClO	53	Cr
ClOH	54	Cr
$\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$	75	As
$\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$	77	Se
硫酸盐		
$^{32}\text{SO}^+$	48	
$^{32}\text{SOH}^+$	49	
$^{34}\text{SO}^+$	50	V, Cr
$^{34}\text{SOH}^+$	51	V
$\text{SO}_2^+, \text{S}_2^+$	64	Zn
Ar^{32}S^+	72	
Ar^{34}S^+	74	
磷酸盐		
PO^+	47	
POH^+	48	
PO_2^+	63	Cu
ArP^+	71	
碱、碱土金属复合离子		
ArNa^+	63	Cu
ArK^+	79	
ArCa^+	80	
基体氧化物*		
TiO	62-66	Ni, Cu, Zn
ZrO	106-112	Ag, Cd
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；

* 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。

本方法方法对各种元素的检出限见表 2。

表 2 各元素的检出限

	扫描模式 ¹		选择性离子监控模式 ²	
	总可回收测定		总可回收测定直接分析 ³	
	水样	固体	水样	水样
质量数 元素	$\mu\text{g/L}$	mg/kg	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$
^{27}Al	1.0	0.4	1.7	0.04

¹²³ Sb	0.4	0.2	0.04	0.02
⁷⁵ As	1.4	0.6	0.4	0.1
¹³⁷ Ba	0.8	0.4	0.04	0.04
⁹ Be	0.3	0.1	0.02	0.03
¹¹¹ Cd	0.5	0.2	0.03	0.03
⁵² Cr	0.9	0.4	0.08	0.08
⁵⁹ Co	0.09	0.04	0.004	0.003
⁶³ Cu	0.5	0.2	0.02	0.01
^{206,207,208} Pb	0.6	0.3	0.05	0.02
⁵⁵ Mn	0.1	0.05	0.02	0.04
²⁰² Hg	n.a	n.a	n.a	0.2
⁹⁸ Mo	0.3	0.1	0.01	0.01
⁶⁰ Ni	0.5	0.2	0.06	0.03
⁸² Se	7.9	3.2	2.1	0.5
¹⁰⁷ Ag	0.1	0.05	0.005	0.005
²⁰⁵ Tl	0.3	0.1	0.02	0.01
²³² Th	0.1	0.05	0.02	0.01
²³⁸ U	0.1	0.05	0.01	0.01
⁵¹ V	2.5	1.0	0.9	0.05
⁶⁶ Zn	1.8	0.7	0.1	0.2

注：n.a: 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 3。

表 3 估算仪器检出限

元素	建议分析质量	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

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 1amu。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。

3 试剂和材料

3.1 试剂水，为GB/T 6682规定的一级水。

3.2 硝酸（HNO₃）， $\rho = 1.42\text{g/ml}$ ，优级纯。

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

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

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

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

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

3.8 浓氨水（NH₄OH）， $\rho = 0.90\text{g/ml}$ ，优级纯。

3.9 酒石酸，优级纯。

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℃干燥 2 小时。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，需更换储备标准。

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）称量前需要先清洗。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。

3.10.1 铝标准溶液，1ml=1000 μgAl ：将金属铝在（1+1）的热盐酸中浸泡至准确的 0.100g，溶于 10ml 浓盐酸和 2ml 浓硝酸混合溶液中，加热至充分反应。持续加热至体积为 4ml。冷却，加 4ml 试剂水，加

热至体积减为 2ml。冷却，用试剂水稀释至 100ml。

3.10.2 锑标准溶液，1ml=1000 μ gSb: 准确称取 0.100g 锑粉末，溶于 2ml (1+1) 硝酸和 0.5ml 浓盐酸混合溶液中，加热至充分反应，冷却，加 20ml 试剂水和 0.15g 酒石酸，加热至白色沉淀溶解，冷却，用试剂水稀释至 100ml。

3.10.3 砷标准溶液，1ml=1000 μ gAs: 准确称取 0.1320g As_2O_3 ，溶于 50ml 试剂水和 1ml 浓氨水混合溶液中。缓慢加热至溶解，冷却，用 2ml 硝酸酸化，试剂水稀释至 100ml。

3.10.4 钡标准溶液，1ml=1000 μ gBa: 准确称取 0.1437g $BaCO_3$ ，溶于 10ml 试剂水和 2ml 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 100ml。

3.10.5 铍标准溶液，1ml=1000 μ gBe: 准确称取 1.965g $BeSO_4 \cdot 4H_2O$ (不要烘干)，溶于 50ml 试剂水中。加入 1ml 浓硝酸，试剂水稀释至 100ml。

3.10.6 镉标准溶液，1ml=1000 μ gCd: 将金属镉在 (1+9) 的硝酸中浸泡至准确的 0.100g，溶于 5ml (1+1) 硝酸中，加热至反应完全。冷却，试剂水稀释至 100ml。

3.10.7 铬标准溶液，1ml=1000 μ gCr: 准确称取 0.1923g CrO_3 ，溶于 10ml 试剂水和 1ml 浓硝酸混合溶液中。试剂水稀释至 100ml。

3.10.8 钴标准溶液，1ml=1000 μ gCo: 将金属钴在 (1+9) 的硝酸中浸泡至准确的 0.100g，溶于 5ml (1+1) 硝酸中，加热至反应完全。冷却，试剂水稀释至 100ml。

3.10.9 铜标准溶液，1ml=1000 μ gCu: 将金属铜在 (1+9) 的硝酸中浸泡至准确的 0.100g，溶于 5ml (1+1) 硝酸中，加热至反应完全。冷却，试剂水稀释至 100ml。

3.10.10 铅标准溶液，1ml=1000 μ gPb: 将 0.1599g $PbNO_3$ 溶于 5ml (1+1) 硝酸中，试剂水稀释至 100ml。

3.10.11 锰标准溶液，1ml=1000 μ gMn: 将锰薄片在 (1+9) 的硝酸中浸泡至准确的 0.100g，溶于 5ml (1+1) 硝酸中，加热至反应完全。冷却，试剂水稀释至 100ml。

3.10.12 汞标准溶液，1ml=1000 μ gHg: 不要烘干 (警告: 剧毒元素)。将 0.1354g $HgCl_2$ 溶于试剂水中，加入 5.0ml 浓硝酸，试剂水稀释至 100ml。

3.10.13 钼标准溶液，1ml=1000 μ gMo: 准确称取 0.1500g MoO_3 ，溶于 10ml 试剂水和 1ml 浓氨水的混合溶液中，加热至反应完全。冷却，试剂水稀释至 100ml。

3.10.14 镍标准溶液，1ml=1000 μ gNi: 准确称取 0.1000g 镍粉，溶于 5ml 浓硝酸中，加热至反应完全。冷却，试剂水稀释至 100ml。

3.10.15 硒标准溶液，1ml=1000 μ gSe: 准确称取 0.1405g SeO_2 ，溶于 20ml 试剂水中，稀释至 100ml。

3.10.16 银标准溶液，1ml=1000 μ gAg: 准确称取 0.1000g Ag ，溶于 5ml (1+1) 硝酸中，加热至反应完全。冷却，试剂水稀释至 100ml。保存在黑色不透光容器中。

3.10.17 铊标准溶液，1ml 含 1000 μ gTl: 准确称取 0.1303g $TlNO_3$ ，溶于 10ml 试剂水和 1ml 浓硝酸的混合溶液中，试剂水稀释至 100ml。

3.10.18 钍标准溶液，1ml=1000 μ gTh: 准确称取 0.2380g $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ (不要烘干)，溶于 20ml 试剂水中，试剂级水稀释至 100ml。

3.10.19 铀标准溶液，1ml 含 1000 μ gU: 准确称取 0.2110g $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (不要烘干)，溶于 20ml 试剂水中，稀释至 100ml。

3.10.20 钒标准溶液, 1ml=1000 μ gV: 将钒金属在(1+9)的硝酸中浸泡至准确的0.100g, 溶于5ml(1+1)硝酸中, 加热至反应完全。冷却, 试剂水稀释至100ml。

3.10.21 锌标准溶液, 1ml=1000 μ gZn: 将锌金属在(1+9)的硝酸中浸泡至准确的0.100g, 溶于5ml(1+1)硝酸中, 加热至反应完全。冷却, 试剂水稀释至100ml。

3.10.22 金标准溶液, 1ml=1000 μ gAu: 将0.100g高纯金粒(99.9999%)溶于10ml热硝酸中, 逐滴加入5ml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100ml。

3.10.23 铋标准溶液, 1ml=1000 μ gBi: 准确称取0.1115gBi₂O₃, 溶于5ml浓硝酸中。加热至反应完全。冷却, 试剂水稀释至100ml。

3.10.24 钇标准溶液, 1ml=1000 μ gY: 准确称取0.1270gY₂O₃, 溶于5ml(1+1)硝酸中, 加热至反应完全。冷却, 试剂水稀释至100ml。

3.10.25 铟标准溶液, 1ml=1000 μ gIn: 将金属铟在(1+9)的硝酸中浸泡至准确的0.100g, 溶于10ml(1+1)硝酸中, 加热至反应完全。冷却, 试剂水稀释至100ml。

3.10.26 钪标准溶液, 1ml含1000 μ gSc: 准确称取0.1534gSc₂O₃, 溶于5ml(1+1)硝酸中, 加热至反应完全。冷却, 试剂水稀释至100ml。

3.10.27 镁标准溶液, 1ml含1000 μ gMg: 准确称取0.1658gMgO, 溶于10ml(1+1)硝酸中, 加热至反应完全。冷却, 试剂水稀释至100ml。

3.10.28 铽标准溶液, 1ml=1000 μ gTb: 准确称取0.1176gTb₄O₇, 溶于5ml浓硝酸中, 加热至反应完全。冷却, 试剂水稀释至100ml。

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各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4中的分组:

表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(1ml=10 μ g)可以通过直接分取1ml列表中的单元素标准储备溶液, 用含1%(V/V)硝酸的试剂水稀释至100ml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0.05ml和5.0ml, 用试剂水稀释至100ml(1ml含0.5 μ gHg和50 μ gSe)。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。

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%(V/V)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, 建议浓度范围为10-200 μ g/L, 但汞的浓度要限制在5 μ g/L以内。需要指出, 硒的浓度一般要比其它元素的浓度高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。

3.13 内标储备溶液, 1ml=100 μ g。取10mlSc、Y、In、Tb和Bi标准储备溶液, 试剂水稀释至100ml, 储存在FEP瓶中。直接将该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%(V/V)硝酸稀释至适当浓度。

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浓度达 100 $\mu\text{g/L}$ 。

3.14 空白，本方法需要三种类型的空白溶液。（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。

3.14.1 校准空白，1%（V/V）硝酸介质的试剂水。采用直接加入法时，加内标。

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。

3.14.3 清洗空白，含 2%（V/V）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，使清洗空白中金浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 。

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%（V/V）硝酸稀释而成，调谐溶液中每种元素浓度均为 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）。

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%（V/V）硝酸稀释至浓度 $\leq 100\mu\text{g/L}$ 配制而成。由于 Se 的灵敏度较低，稀释至浓度 $\leq 500\mu\text{g/L}$ ，但任何情况下，汞的浓度都要 $\leq 5\mu\text{g/L}$ 。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。

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）的浓度一般都在 40-100 $\mu\text{g/L}$ 。Se 的浓度范围为 200-500 $\mu\text{g/L}$ ，而汞的浓度要限制在 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。

4 仪器、装置及工作条件

4.1 电感耦合等离子体质谱仪

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

4.1.2 射频发生器，符合 FCC 规范。

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。

4.1.4 变速蠕动泵，将溶液传输到雾化器。

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）。

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。

4.2 分析天平，精确至 0.1mg，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。

GB 5085.3—200×

4.3 温控式电热板，温度能够保持在 95℃。

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

4.5 （可选）离心机，有保护套，电子计时和制动闸。

4.6 重力对流干燥烘箱，带有温控系统，能够维持在 180℃±5℃。

4.7 （可选）排气式移液器，能转移 0.1-2500μl 体积范围的溶液，且配有高质量的一次性移液头。

4.8 研钵和杵，陶瓷或其它非金属材料。

4.9 聚丙烯筛，5 目（4mm）。

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%（V/V）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。

4.10.1 玻璃器皿，容量瓶，量筒，漏斗和离心管（玻璃或塑料）。

4.10.2 多种校准过的移液管。

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

4.10.4 吉芬烧杯，250ml，带 75mm 的表面皿。

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

4.10.6 蒸发皿或高型坩锅，陶瓷材料，容积 100ml。

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 125-250ml。

4.10.8 FEP 洗瓶，螺旋封口，容积 125ml。

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。

5 样品的采集、保存和预处理

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浓度低于 0.1mg/L 的银测定，对于银含量高的水样分析，应取小体积进行稀释混匀，直至分析溶液中银的浓度小于 0.1mg/L。含银量大于 50mg/kg 的固体样品也要采用类似方法处理。

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，样品处理后要尽可能快地分析。

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。

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：

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

注：推荐选用的分析同位素用下划线标出。

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。

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 ^{82}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。

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(粘性效应)、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% (W/V)。采用内标法来补偿这些物理干扰效应也是很有用的,理想的内标元素要与被测元素具有相似的分析行为。

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须的清洗时间,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的 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 分钟内就能有效地清除 $5\ \mu\text{g/L}$ 汞的记忆效应。浓度越高需要的清洗时间越长。

7 分析步骤

7.1 校准和标准化

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。

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。

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半小时,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 0.75amu 的峰宽。如果漂移超过 0.1amu 就要进行质量校正。

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。

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 6，至少选择三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五种内标：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 $\mu\text{g/L}$ 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 6 内标及其应用限制

内标	质量数	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 YO^+ （质量数 105）和 YOH^+ （质量数 106）。这种情况下，在 Cd 的干扰校正方程中要予以考虑。

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 7.1.5 部分（方法 A 或 B）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浓度水平的标准 A 和 B 进行校准。数据采集至少需要三个重复积分数据。取 3 次积分数据的平均值作为仪器校准和数据报告。

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 秒的溶液提升时间以保证建立平衡。

7.2 固体样品处理——总可回收分析物

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 (>20g) 至称过皮重的盘中，称重并记录湿重 (WW)。如果样品含水率 <35%，20g 称样量即可，含水率 >35% 时，需要 50-100g 称样量。于 60°C 烘干样品至恒重，记录干重 (DW)，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它易挥发金属化合物的挥发损失，便于过筛和研磨。）

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 $1.0 \pm 0.01\text{g}$ ，转移到 250ml Phillips 烧杯中进行酸提取处理。

7.2.3 在烧杯中加入 4ml (1+1) HNO_3 和 10ml (1+4) HCl 。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 50ml 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℃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℃）。也可以用能保持 95℃的电热套（配有 250ml 收缩型容量消解管）来代替电热板和烧杯。

7.2.4 缓慢加热回流样品 30 分钟。可能会产生微沸现象，但一定要避免剧烈沸腾，以防 HCl-H₂O 恒沸物损失。会有部分溶液蒸发（3-4ml）。

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

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。

7.2.7 分析前调整氯化物浓度，吸取 20ml 处理好的溶液至 50ml 容量瓶中，稀释至刻度，混匀。如果溶液中可溶性固体含量>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：测出样品中的固体百分含量，用于在干质量基础上计算和报出数据。

7.3 样品分析

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，确定其中的高浓度元素。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。

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。

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三次重复积分。取三次积分的平均值作为报出数据。

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 5 列举的质量数必须和数据采集所用质量数同时监控，这些数据可用来进行干扰校正。

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<1NTU 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。

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一分钟。数据采集前应有 30 秒的样品提升时间。

7.3.7 样品浓度高于设定的线性动态范围时，应将样品稀释至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浓度元素损坏检测器。然后再将样品稀释后测定其它元素。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。

8 结果计算

8.1 数据计算时建议采用的元素方程列于表 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 mg/kg 。元素浓度低于方法检出限（MDL）的不予报出。

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

注：C—特定质量上减去校准空白后的计数；

(1) 用 ^{77}Se 进行氯化物干扰校正。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}Se ，而不可能是 BrH^+ 。

(2) MoO 的干扰校正。同量异位素质量 106 只能是 Cd 而不可能是 ZrO^+ 。如样品中含有 Pd，还需要增加对 Pd 的干扰校正。

(3) 0.4% v/v HCl 介质中，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}Cr ，而不可能是 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}Kr 的干扰来校正 Se。

(7) 通过 ^{53}Cr 校正氯化物干扰。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}Cr 而不可能是 ArC^+ 。

(8) 锡的同量异位素干扰校正。

8.2 报出的元素浓度数据值低于 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。

8.3 采用总可回收分析物测定步骤的水溶液样品的溶液浓度要乘以稀释倍数 1.25。样品如果另外稀释或

GB 5085.3—200×

采用酸溶方法处理，计算样品浓度时要乘以相应的稀释倍数。

8.4 关于固体样品中总可回收分析物的测定，按照 8.2 的规定对溶液中的分析物浓度（分析溶液中为 $\mu\text{g/L}$ ）进行修约。分析溶液的 $\mu\text{g/L}$ 浓度乘以 0.005 计算 100ml 提取液中的 mg/L 分析物浓度。（如果样品另外稀释，计算提取液中样品浓度时要乘以相应的稀释倍数。）报出换算为干样品浓度（ mg/kg ），保留三位有效数字，除非另有规定。浓度换算公式如下：

$$\text{样品浓度 (mg/kg)} = \frac{C \cdot V}{W}$$

式中：C——提取液中待测物浓度（ mg/L ）；V——提取液体积（L，100ml=0.1L）；W——被提取样品的质量（ $\text{g} \times 0.001 = \text{kg}$ ）。

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。

8.5 固体样品中的固体百分含量用以下公式计算：

$$\text{固体百分含量 (S)} = \frac{DW}{WW} \times 100$$

式中：DW——60℃烘干的样品质量（g）；WW——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℃烘干后测定固体百分比，另取一份样品（>20g）按 7.2 的步骤重新操作，在 103℃-105℃烘干至恒重。

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。

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。

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。

9 质量保证和控制

9.1 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。

9.2 能力初始证明（强制执行）

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）。

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。

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 的三次测定平均值必须在其标准值的±10%范围内。如果用来确定可接受的仪器运行状态，浓度为 100 μg/L 的 QCS 的测定误差要小于±10%或在表 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 8 QC 监控样的允许限¹（μg/L）

元素	QC 监控样浓度	平均回收率	标准偏差 ² (S _r)	允许限 ³ μg/L
Ag	100	101.1	3.29	91-111 ⁵
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 ⁴
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±3 S_r 计算。

4、允许限中值为 100%回收率。

5、48 和 64 μg/L 综合统计的估算值。

9.2.4 方法检出限（MDL）

采用强化试剂空白（浓度为估计检出限（estimated detection limit）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浓度值。计算公式如下：

$$MDL = (t) \times (S)$$

式中：t——99%置信水平时 Students 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七份溶液并分别计算检出限，以三次检出限的平均值作为检出限更合理。如果七份溶液测定结果的相对标准偏差<10%，说明用来测定方法检出限的溶液浓度偏高，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。

9.3 实验室性能评价（强制执行）

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。

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：

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

式中：R——百分回收率；LFB——实验室强化空白；LRB——实验室试剂空白；S——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。

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 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。

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浓度应在±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±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。

9.4 样品回收率和数据质量评价

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

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，加入的分析物浓度必须等同于实验室强化空白加入的浓度。对固体样品，加入浓度相当于固体中 100mg/kg（分析溶液中为 200 μ g/L），但银要控制在 50mg/kg 之内。如果放置时间长，所有样品都应强化。

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：

$$R = \frac{C_s - C}{s} \times 100$$

式中：R——百分回收率； C_s ——强化样品浓度； C ——样品背景浓度； S ——样品强化时加入的分析元素相当浓度。

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（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。

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。

10 注意事项

10.1 分析中所用的玻璃器皿均需用（1+1） HNO_3 溶液浸泡 24h，或热 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。

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。

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 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**

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 1，灵敏度值可参考仪器操作手册。

表 1 各元素的检出限和定量测定范围

元素	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	最佳浓度范围	
		波长 (nm)	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 μl 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。

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。在一定浓度范围内，其吸收强度与试液中待测物的含量成正比。

3 试剂和材料

3 试剂和材料

- 3.1 试剂水，为GB/T 6682规定的一级水。
- 3.2 硝酸（HNO₃）， $\rho = 1.42\text{g/ml}$ ，优级纯。
- 3.3 盐酸（HCl）， $\rho = 1.19\text{g/ml}$ ，优级纯。
- 3.4 空气，可由空气压缩机或者压缩空气钢瓶提供。
- 3.5 氩气，高纯。
- 3.6 金属标准储备液，1000mg/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 2。

表 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 0.7874g 无水硝酸银溶解于含 5ml 浓 HNO ₃ 的试剂水中，定容至 1L
As	称取 1.320g 三氧化二砷溶解于 100ml 含有 4gNaOH 的试剂水中，用 20ml 浓 HNO ₃ 酸化后，定容至 1L
Ba	称取 1.7787g 氯化钡（BaCl ₂ ·2H ₂ O）溶解于试剂水中，定容至 1L
Be	称取 11.6586g 硫酸铍溶解于含 2ml 浓 HNO ₃ 的试剂水中，定容至 1L
Ca	称取 2.500g 碳酸钙（于 180℃干燥 1h 后使用）溶解于含 2ml 稀盐酸的试剂水中，定容至 1L
Cd	称取 1.000g 金属镉溶解于 20ml1:1 的 HNO ₃ 中，用试剂水定容至 1L
Co	称取 1.000g 金属钴溶解于 20ml 1:1 HNO ₃ 溶液中，用试剂水定容至 1L。也可用钴(II)的氯化物或硝酸盐（不含结晶水）配制
Cr	称取 1.923g 三氧化铬（CrO ₃ ）溶解于用重蒸馏的 HNO ₃ 酸化的试剂水中，定容至 1L
Cu	称取 1.000g 电解铜溶解于 5ml 重蒸馏的 HNO ₃ 中，用试剂水定容至 1L
Fe	称取 1.000g 金属铁溶解于 10ml 重蒸馏的 HNO ₃ （为防止钝化应加少量水）中，用试剂水定容至 1L
Mn	称取 1.000g 金属锰溶解于 10ml 重蒸馏的 HNO ₃ 中，用试剂水定容至 1L
Mo	称取 1.840g 钼酸铵(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O 溶解于试剂水中，定容至 1L
Ni	称取 4.953g 硝酸镍 Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 溶解于试剂水中，定容至 1L
Pb	称取 1.599g 硝酸铅溶解于试剂水中，加入 10ml 重蒸馏的 HNO ₃ 酸化，用试剂水定容至 1L
Sb	称取 2.7426g 酒石酸锑钾 K(SbO)C ₄ H ₄ O ₆ ·1/2H ₂ O 溶解于试剂水中，定容至 1L
Se	称取 0.3453g 亚硒酸（H ₂ SeO ₃ 实际含量 94.6%）溶解于试剂水中，定容至 200ml
Tl	称取 1.303g 硝酸铊溶解于试剂水中，加入 10ml 浓 HNO ₃ 酸化，用试剂水定容至 1L
V	称取 1.7854g 五氧化二钒溶解于 10ml 浓 HNO ₃ 中，用试剂水定容至 1L
Zn	称取 1.000g 金属锌溶解于 10ml 浓 HNO ₃ 中，用试剂水定容至 1L

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浓度应与处理后试样中的相同（0.5%(V/V)HNO₃）。

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 3。

表 3 各元素的标准溶液和试样中要求的基体改进剂

元素	
As	校准溶液中应含 1ml 浓 HNO ₃ 、2ml30%H ₂ O ₂ 和 2ml5%的 Ni(NO ₃) ₂ /100ml 溶液 ¹
Cd	校准溶液中应含 2ml40%(NH ₄) ₃ PO ₄ /100ml 溶液 ²

Cr	校准溶液中应含 0.5%(V/V)HNO ₃ 、1ml30%H ₂ O ₂ 和 1mlCa(NO ₃) ₂ /100ml 溶液 ³
Mo	试样和校准溶液中均应含 2mlAl(NO ₃) ₃ /100ml 溶液 ⁴
Sb	校准溶液中应含 0.2%(V/V)HNO ₃ 和 1~2%(V/V)HCl
Se	校准溶液中应含 1ml 浓 HNO ₃ 、2ml30%H ₂ O ₂ 和 2ml5%的 Ni(NO ₃) ₂ /100ml 溶液 ¹

注： 1、Ni(NO₃)₂ 溶液（5%）：称取 24.780gNi(NO₃)₂·6H₂O 溶解于试剂水中，定容至 100ml；
 2、(NH₄)₃PO₄（40%）：称取 40g(NH₄)₂HPO₄ 溶解于试剂水中，定容至 100ml；
 3、Ca(NO₃)₂：称取 11.8gCa(NO₃)₂·4H₂O 溶解于试剂水中，定容至 100ml；
 4、Al(NO₃)₃ 溶液：称取 139gAl(NO₃)₃·9H₂O 溶解于 150ml 水中（加热溶解），冷却并定容至 200ml。

4 仪器、装置及工作条件

4.1 仪器及装置

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。

4.1.2 单元素空心阴极灯。

4.1.3 各种量程微量移液器。

4.1.4 玻璃仪器：容量瓶、样品瓶、烧杯等。

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：

4.2.1 进样量为 20 μl 。

4.2.2 各元素测定时使用的工作波长见表 1。

4.2.3 各元素测定时的干燥时间为 30s，温度为 125℃。

4.2.4 各元素测定时的灰化时间和温度见表 4。

4.2.5 各元素测定时的原子化时间和温度见表 4。

表 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 (°C)	时间 (s)	温度 (°C)
Ag	30	400	10	2700
Ba	30	1200	10	2800
Be	30	1000	10	2800
Cd	30	500	10	1900
Co	30	900	10	2700
Cr	30	1000	10	2700
Cu	30	900	10	2700
Fe	30	1000	10	2700
Mn	30	1000	10	2700
Mo	30	1400	10	2800
Ni	30	800	10	2700
Pb	30	500	10	2700
Sb	30	800	10	2700
Tl	30	400	10	2400

V	30	1400	10	2800
Zn	30	400		2500

4.2.6 测定时使用的净化气为氩气。

5 样品的采集、保存和预处理

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）。

5.2 水样必须用硝酸酸化至 pH 小于 2。

5.3 非水样品应冷藏保存，并尽快分析。

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。

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 24h。

5.6 银的标准和样品都应贮于棕色瓶中，并放置在暗处。

6 干扰的消除

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（见附录 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（见 9.8 节）。

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。

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。

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。

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。

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它酸，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。

6.7 石墨炉的化学环境会导致碳化物的生成，钼可是一个例证。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 秒或更长的原子化时间。用热解涂层石墨管能大大的减少碳化物的形成，并提高灵敏度。在表 1 中，用符号 (P) 标示出了易形成碳

化物的元素。

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。制备试样的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 5。

表 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	1、标准溶液应贮于棕色瓶中； 2、应避免使用盐酸； 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。
As	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； 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； 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； 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。
Ba	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； 2、被测物在石墨炉光路中长时间的滞留和高的浓度，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； 3、不得使用卤酸。
Be	1、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的浓度导致严重的物理和化学干扰。
Cd	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； 2、应使用“无镉型”移液头。
Co	1、应使用标准加入法消除过量氯化物干扰。
Cr	1、低浓度的钙和/或磷酸盐可能引起干扰。当浓度高于 200mg/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	1、钼易形成碳化物，应使用热解涂层石墨管； 2、钼易产生记忆效应，在分析高浓度的样品或标准后，应消除石墨管的记忆效应。
Ni	1、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	1、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 μl 磷酸于 1ml 样品中，混合均匀。
Se	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。 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； 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； 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； 5、氯化物 (>800mg/L) 和硫酸盐 (>200mg/L) 将干扰 Se 的分析，应加入硝酸镍时 (Ni 的浓度达 1%) 以减少干扰。
Sb	1、当高浓度 Pb 存在时，在 217.6nm 共振线处产生光谱干扰，应使用 231.1nm 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	1、在分析前后，应清洗石墨管，以消除记忆效应。

7 分析步骤

- 7.1 配制试液，包括金属标准储备液和标准使用液。
- 7.2 进行干扰的消除和背景校正。
- 7.3 参照仪器说明书设定仪器最佳工作条件。
- 7.4 测定标准使用液的吸光度，用浓度及对应的吸光度值绘制标准曲线。
- 7.5 测定实验样品和质控样品的吸光度或浓度值。

8 结果计算

- 8.1 用本法进行金属浓度测定，可从校准曲线或者仪器的直读系统得到金属浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）值。
- 8.2 如果试样进行稀释，则需要用下式计算：

$$\text{试样中的金属 } (\mu\text{g/L}) = A \times \left(\frac{C+B}{C} \right)$$

式中：A——从校准曲线查出的稀释样份中的金属浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）；B——稀释用的酸空白基体（ml）；C——样份（ml）。

- 8.3 对于固体试样，根据湿样重量并用 $\mu\text{g/kg}$ 报告含量：

$$\text{金属 } (\mu\text{g}) / \text{试样 } (\text{kg}) = \left(\frac{A \times V}{W} \right)$$

式中：A——从校准曲线得到的处理后试样中的金属浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）；V——处理后试样的最终体积（ml）；W——试样重量（g）。

9 质量保证和控制

- 9.1 所有的质控数据应该保留，以便参考或检查。
- 9.2 每天必须最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。
- 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。
- 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。
- 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。
- 9.6 当试样基体十分复杂，以致其粘度、表面张力和成分不能用标准准确地匹配时，应使用 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 9.8。

9.7 干扰试验

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，试样中分析元素的浓度至少为其检出限的 25 倍。测定未稀释试样的浓度，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。

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浓度为原有浓度的 2-5 倍。如果所有样品所含的分析物浓度均低于检出限，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。

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。

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 浓度为 C_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 C_X 计算如下：

$$C_X = \frac{S_B \times V_S \times C_S}{(S_A - S_B) \times V_X}$$

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 C_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。

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浓度。纵坐标左右两侧的横坐标的刻度值相同，大小相反。

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浓度和试样基体比的变化而变化，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 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

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 1。

表 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)	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

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。在一定浓度范围内，其吸收强度与试液中待测物的含量成正比。

3 试剂和材料

3.1 试剂水，为GB/T 6682规定的一级水。

3.2 硝酸（HNO₃）， $\rho = 1.42\text{g/ml}$ ，优级纯。

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

3.4 乙炔，高纯。

3.5 空气，可由空气压缩机或压缩空气钢瓶提供。

3.6 氧化亚氮，高纯。

3.7 金属标准储备液，1000mg/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 2。

表 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 0.7874g 无水硝酸银溶解于含 5ml 浓 HNO ₃ 的试剂水中，定容至 1L
Al	称取 1.000g 金属 Al 溶解于温热的稀盐酸中，用试剂水定容至 1L
Ba	称取 1.7787g 氯化钡（BaCl ₂ ·2H ₂ O）溶解于试剂水中，定容至 1L
Be	称取 11.6586g 硫酸铍溶解于含 2ml 浓 HNO ₃ 的试剂水中，定容至 1L
Ca	称取 2.500g 碳酸钙（于 180℃ 干燥 1h 后使用）溶解于含 2ml 稀盐酸的试剂水中，定容至 1L
Cd	称取 1.000g 金属镉溶解于 20ml 1:1 的 HNO ₃ 中，用试剂水定容至 1L
Co	称取 1.000g 金属钴溶解于 20ml 1:1 HNO ₃ 溶液中，用试剂水定容至 1L。也可用钴(II)的氯化物或硝酸盐（不含结晶水）配制
Cr	称取 1.923g 三氧化铬（CrO ₃ ）溶解于用重蒸馏的 HNO ₃ 酸化的试剂水中，定容至 1L
Cu	称取 1.000g 电解铜溶解于 5ml 重蒸馏的 HNO ₃ 中，用试剂水定容至 1L
Fe	称取 1.000g 金属铁溶解于 10ml 重蒸馏的 HNO ₃ （为防止钝化应加少量水）中，用试剂水定容至 1L
K	称取 1.907g 氯化钾（于 110℃ 干燥 1h 后使用）溶解于试剂水中，定容至 1L
Li	称取 5.324g 碳酸锂溶于少量的 1:1 盐酸中，用试剂水定容至 1L
Mg	称取 1.000g 金属镁溶解于 20ml 1:1HNO ₃ 中，用试剂水定容至 1L
Mn	称取 1.000g 金属锰溶解于 10ml 重蒸馏的 HNO ₃ 中，用试剂水定容至 1L
Mo	称取 1.840g 钼酸铵(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O 溶解于试剂水中，定容至 1L
Na	称取 2.542g 氯化钠溶解于试剂水中，加入 10ml 重蒸馏的 HNO ₃ 酸化，用试剂水定容至 1L
Ni	称取 1.000g 金属镍或 4.953g 硝酸镍 Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 溶解于 10mlHNO ₃ 中，用试剂水定容至 1L
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 1.599g 硝酸铅溶解于试剂水中，加入 10ml 重蒸馏的 HNO ₃ 酸化，用试剂水定容至 1L

Sb	称取 2.7426g 酒石酸锑钾 $K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot 1/2H_2O$ 溶解于试剂水中，定容至 1L
Sn	称取 1.000g 金属锡溶解于 100ml 浓盐酸中，用试剂水定容至 1L
Sr	称取 2.415g 硝酸锶溶解于 10ml 浓盐酸和 700ml 水中，用试剂水定容至 1L
Tl	称取 1.303g 硝酸铊溶解于试剂水中，加入 10ml 浓 HNO_3 酸化，用试剂水定容至 1L
V	称取 1.7854g 五氧化二钒溶解于 10ml 浓 HNO_3 中，用试剂水定容至 1L
Zn	称取 1.000g 金属锌溶解于 10ml 浓 HNO_3 中，用试剂水定容至 1L

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浓度应与处理后试样中的相同（0.5%(V/V) 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 3。

表 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 2mlKCl/100ml 溶液 ¹
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 20mlLaCl ₃ /100ml 溶液 ²
Mg	校准溶液中应含 10mlLaCl ₃ /100ml 溶液 ²
Mo	试样和校准溶液中均应含 2mlAl(NO ₃) ₃ /100ml 溶液 ³
Os	校准溶液中应含 1%(V/V) HNO_3 和 1%(V/V) H_2SO_4
Sb	校准溶液中应含 0.2%(V/V) HNO_3 和 1~2%(V/V)HCl
Sr	校准溶液中应含 10mlLaCl ₃ /KCl/100ml 溶液 ⁴
V	试样和校准溶液中均应含 2mlAl(NO ₃) ₃ /100ml 溶液 ³

注：1、KCl 溶液：称取 95g 氯化钾（KCl）溶解于水中并定容至 1L；

2、LaCl₃ 溶液：称取 29g 氧化镧（La₂O₃）溶解于 250ml 浓 HCl（注意：反应激烈），并用试剂水定容至 500ml；

3、Al(NO₃)₃ 溶液：称取 139g 硝酸铝 Al(NO₃)₃·9H₂O 溶解于 150ml 水中（加热溶解），冷却并定容至 200ml；

4、LaCl₃/KCl 溶液：称取 11.73g 氧化镧（La₂O₃）溶解少量的（大约 50ml）浓 HCl 中（注意：反应激烈），加入 1.91g 氯化钾（KCl），将溶液冷却至室温，用试剂水定容至 100ml。

4 仪器、装置及工作条件

4.1 仪器及装置

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，190~800nm 的波长范围，有背景校正装置和数据处理。

4.1.2 燃烧器，以氧化亚氮为助燃气的元素测定需使用高温燃烧器。

4.1.3 单元素空心阴极灯。

4.1.4 各种量程的微量移液器。

4.1.5 玻璃仪器：容量瓶、样品瓶、烧杯等。

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：

4.2.1 各元素测定时使用的空心阴极灯工作波长见表 1。

4.2.2 燃气：乙炔。

4.2.3 各元素测定时使用的助燃气类型见表 4。

表 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

4.2.4 各元素测定时使用的火焰类型见表 5。

表 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
按化学计量	Ca、Mn（略贫燃）

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。

5 样品的采集、保存和预处理

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）。

5.2 水样必须用硝酸酸化至 pH 小于 2。

5.3 非水样品应冷藏保存，并尽快分析。

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。

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 24h。

5.6 银的标准和样品都应贮于棕色瓶中，并放置在暗处。

6 干扰的消除

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。

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。

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超过量的易电离元素如 K、Na、Li 或 Cs，可控制这类干扰。

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。

6.5 试样和标准的粘度差异会改变吸入速率，应引起注意。

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 HNO₃（不是同时含 HNO₃ 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 6。

表 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粘度差异。
Ba	1、必须设定高的灯电流和窄的光谱通带。
Be	1、浓度超过 100ppm 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、PO ₄ ³⁻ 、SO ₄ ²⁻ 和 Al 会产生干扰，高浓度的 Mg、Na 和 K 也干扰 Ca 的测定。
Co	1、过量的其它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	1、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—高浓度的 Ni，应该对样品进行稀释或使用 352.4nm 线。
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粘度差异。
Sb	1、当 1000mg/LPb 存在时，在 217.6nm 共振线处产生光谱干扰，应使用 231.1nm 铈线测定； 2、高浓度的 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	1、不能使用盐酸。
V	1、加入 1000mg/LAl 可控制高浓度的 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	1、加入锶（1500mg/L）可消除 Cu 和磷酸盐的干扰。

7 分析步骤

7.1 配制试液，包括金属标准储备液和标准使用液。

7.2 进行干扰的消除和背景校正。

7.3 参照仪器说明书设定仪器最佳工作条件。

7.4 测定标准使用液的吸光度，用浓度及对应的吸光度值绘制标准曲线。

7.5 测定实验样品和质控样品的吸光度或浓度值。

8 结果计算

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

8.2 如果试样进行稀释，则需要用下式计算：

$$\text{试样中的金属 (mg/L)} = A \times \left(\frac{C+B}{C} \right)$$

式中：A——从校准曲线查出的稀释样份中的金属浓度（mg/L）；B——稀释用的酸空白基体（ml）；C——样份体积（ml）。

8.3 对于固体试样，根据湿样重量并用 mg/kg 报告浓度：

$$\text{金属 (mg) / 试样 (kg)} = \left(\frac{A \times V}{W} \right)$$

式中：A——从校准曲线得到的处理后试样中的金属浓度（mg/L）；V——处理后试样的最终体积（ml）；W——试样重量（g）。

9 质量保证和控制

9.1 所有的质控数据应该保留，以便参考或检查。

9.2 每天必须最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。

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 ±20% 以内，否则要将前 10 个试样重新测定。

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。

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

9.6 干扰试验

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，试样中分析元素的浓度至少为其检出限的 25 倍。测定未稀释试样的浓度，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。

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浓度为原有浓度的 2-5 倍。如果所有样品所含的分析物浓度均低于检出限，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。

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。

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 浓度为 C_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 C_X 计算如下：

$$C_X = \frac{S_B \times V_S \times C_S}{(S_A - S_B) \times V_X}$$

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 C_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。

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浓度。纵坐标左右两侧的横坐标的刻度值相同，大小相反。

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浓度和试样基体比的变化而变化，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 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

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 0.0001-0.0002mg/L; Se 为 0.0002-0.0005mg/L。

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

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。

3 试剂和材料

3.1 硝酸，优级纯。

3.2 高氯酸，优级纯。

3.3 盐酸，优级纯。

3.4 氢氧化钾或氢氧化钠，优级纯。

3.5 0.7%硼氢化钾溶液：称取 7g 硼氢化钾于预先加有 2gKOH 的 200ml 去离子水中，用玻璃棒搅拌至溶解后，用脱脂棉过滤，稀释至 1000ml。此溶液现用现配。

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

3.7 砷标准贮备溶液：称取 0.1320g 经过 105℃干燥 2h 的优级纯 As_2O_3 ，溶于 5ml 1mol/LNaOH 溶液中，用 1mol/LHCl 中和至酚酞红色褪去，稀释至 1000ml。此溶液 1.00ml 含 0.1mg As。

3.8 砷标准工作溶液：移取砷标准贮备溶液 5.00ml 于 500ml 容量瓶中，以 1mol/LHCl 溶液定容，摇匀。此溶液 1.00ml 含 100 μgAs ，再移取此溶液 10ml 于 100ml 容量瓶中，用 1mol/L HCl 定容，摇匀。此溶液 1.00ml 含 0.10 μgAs 。

3.9 锑标准贮备溶液：称取 0.1197g 经过 105℃干燥 2h 的 Sb_2O_3 溶解于 80mlHCl 中，转入 1000ml 容量瓶中，补加 HCl120ml，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液 1ml 含 0.1mgSb。

3.10 锑标准工作溶液：移取锑标准贮备溶液 5.00ml 于 500ml 容量瓶中，以 1mol/LHCl 溶液定容，摇匀。

此溶液 1.00ml 含 1.00 μ g Sb, 再移取此溶液 10ml 于 100ml 容量瓶中, 用 1mol/L HCl 溶液定容, 摇匀。
此溶液 1.00ml 含 0.10 μ g Sb。

3.11 铋标准贮备溶液: 称取高纯金属铋 0.1000g 于 250ml 烧杯中, 加入 20ml (1+1) HCl, 于电热板上低温加热溶解, 加入 3ml HClO₄ 继续加热至冒白烟, 取下冷却后转移入 1000ml 容量瓶中, 加入浓 HCl 50ml 后, 用去离子水定容。此溶液 1.00ml 含 0.1mg Bi。

3.12 铋标准工作溶液: 移取铋标准贮备溶液 5.00ml 于 500ml 容量瓶中, 以 1mol/L HCl 溶液定容, 摇匀。此溶液 1.00ml 含 1.00 μ g Bi。再移取 10ml 于 100ml 容量瓶中, 用 1mol/L HCl 定容, 摇匀。此溶液 1.00ml 含 0.10 μ g Bi。

3.13 硒标准贮备溶液: 称取 0.1000g 光谱纯硒粉于 100ml 烧杯中, 加 10ml HNO₃, 低温加热溶解后, 加 3ml HClO₄ 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 1000ml 容量瓶中, 并稀释至刻度, 摇匀。此溶液 1ml 含 0.1mg/L Se。

3.14 硒标准工作溶液: 用硒的标准贮备溶液逐级稀释至 1ml 含 10 μ g, 1ml 含 1 μ g, 1ml 含 0.10 μ g Se 的标准工作溶液, 并保持 4mol/L HCl 浓度。

4 仪器、装置及工作条件

4.1 仪器及装置

4.1.1 砷、锑、铋、硒高强度空心阴极灯。

4.1.2 原子荧光光谱仪。

4.2 工作条件

原子荧光光谱仪的工作条件见表 1。

表 1 测定条件

元素	灯电流(mA)	负高压(V)	氩气(ml/min)	原子化温度(°C)
砷	40~60	240~260	1000	200
锑	60~80	240~260	1000	200
铋	40~60	250~270	1000	300
硒	90~100	260~280	1000	200

5 样品的采集、保存和预处理

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)。

5.2 水样必须用硝酸酸化至 pH 小于 2。

5.3 非水样品应冷藏保存, 并尽快分析。

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。

6 分析步骤

6.1 样品测定

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

6.2 校准曲线的绘制

用含 As、Sb、Bi 和 Se 0.1 μg/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浓度如表 2 所示。

表 2 标准系列各元素的浓度(μg/L)

元素	标准系列						
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 100ml 容量瓶中，加入 12ml HCl、8ml 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。

7 结果计算

由校准曲线查得测定溶液中各元素的浓度，再根据水样的预处理稀释体积进行计算。

$$\text{元素浓度} (\mu\text{g/L}) = \frac{V_1 C}{V_2}$$

式中：C——从校准曲线上查得相应测定元素的浓度(μg/L)；V₁——测量时水样的总体积(ml)；V₂——预处理时移取水样的体积(ml)。

8 注意事项

8.1 分析中所用的玻璃器皿均需用 (1+1) HNO₃ 溶液浸泡 24h，或热 HNO₃ 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。

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。

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 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

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 1。

表 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		

2 术语与定义

下列定义适用于本方法。

- 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。
- 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。
- 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。
- 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。
- 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。
- 2.6 淋洗液：离子流动相，样品通过交换柱的载体。

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。

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°C) 并经过 $0.22\mu\text{m}$ 微孔膜过滤的水。

4.1 淋洗液，根据所用分析柱，选择适合的淋洗液，参见图 1。

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

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

4.1.3 淋洗液使用液（ $4.5\text{mmol}/\text{L}$ Na_2CO_3 - $0.8\text{mmol}/\text{L}$ NaHCO_3 ），吸取 4.5ml 碳酸钠贮备液和 0.8ml 碳酸氢钠贮备液，用纯水稀释至 1000ml ，每日新配。

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，参见图 1。

4.3 标准贮备液

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

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

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

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

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

4.3.6 亚硝酸根离子贮备液（ $1000\text{mg}/\text{L}$ ），称取 1.4997g 亚硝酸钠（优级纯，干燥器中干燥 24h）溶于水中，用水稀释至 1L ，贮于聚丙烯或高密度聚乙烯瓶中， 4°C 冷藏存放。

4.3.7 溴离子离子贮备液（ $1000\text{mg}/\text{L}$ ），称取 1.2875g 溴化钠（优级纯，干燥器中干燥 24h）溶于水中，用水稀释至 1L ，贮于聚丙烯或高密度聚乙烯瓶中， 4°C 冷藏存放。

4.3.8 氰酸根离子贮备液（ $1000\text{mg}/\text{L}$ ），称取 1.5957g 氰酸钠（优级纯，干燥器中干燥 24h）溶于水中，用水稀释至 1L ，贮于聚丙烯或高密度聚乙烯瓶中， 4°C 冷藏存放。

4.3.9 溴酸根离子贮备液（ $1000\text{mg}/\text{L}$ ），称取 1.3057g 溴酸钾（优级纯， 105°C 烘干 2h）溶于水中，用水稀释至 1L ，贮于聚丙烯或高密度聚乙烯瓶中， 4°C 冷藏存放。

5 仪器

5.1 离子色谱仪

离子色谱仪由下列部件组成：

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。

5.1.2 分析柱，能辨认待测阴离子。

5.1.3 抑制器，电解膜抑制器。

5.1.4 电导检测器，可以进行温度补偿和自动调整量程。

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。

5.2 特殊器皿

5.2.1 容量瓶，聚丙烯材质。

5.2.2 烧杯，聚丙烯材质。

5.2.3 样品瓶，聚丙烯或高密度聚乙烯材质。

5.2.4 尼龙滤膜，0.22 μm 。

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

6 样品的采集、保存和预处理

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。

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

7 分析步骤

7.1 混合标准工作溶液

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，制备成低毫克/升级（如：10.0mg/L 氟离子，1.0mg/L 溴酸根）混合标准溶液，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。

7.1.2 标准工作溶液的配制：准备一个空白，至少三个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，标准工作溶液的浓度范围包括被测样品中阴离子浓度。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浓度分别为 50 $\mu\text{g/L}$ ，100 $\mu\text{g/L}$ ，200 $\mu\text{g/L}$ 或更高。

7.2 样品处理

称取 5g（准确至 0.001g）过 180 μm 筛且有代表性的固体废物于 250ml 烧杯中，加入 80ml 水，超声提取 30min。然后将其全部转移到 100ml 容量瓶中，用水定容。摇匀后，取部分溶液于 3000rpm 速度离心 15min，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含量超过 50mg/L，则需要过 OnGuard II AgH 柱将绝大部分氯离子去除。OnGuard II RP 柱（2.5cc）使用前依次用 10ml 甲醇、15ml 水通过，活化 30 min。OnGuard II Ag H 柱（2.5cc）用 15ml 水通过，活化 30 min。

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

7.3 仪器的准备

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，参见图 1。

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。

7.4 校正

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。

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，以离子浓度为横坐标，选择合适的回归方式，确定标准工作曲线。

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

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浓度。

8 结果计算

固体废物中阴离子含量按式（1）计算

$$X = \frac{(c - c_0) \times V \times f}{m \times 1000} \dots\dots\dots(1)$$

式中：X——试样中阴离子的含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；c——测定用试样液中的阴离子浓度（由回归方程计算出），单位为微克每升（μg/L）；c₀——试剂空白液中阴离子的浓度（由回归方程计算出），单位为微克每升（μg/L）；V——试样溶液体积，单位为毫升（ml）；f——试样液稀释倍数；m——试样的质量，单位为克（g）。计算结果表示到小数点后两位。

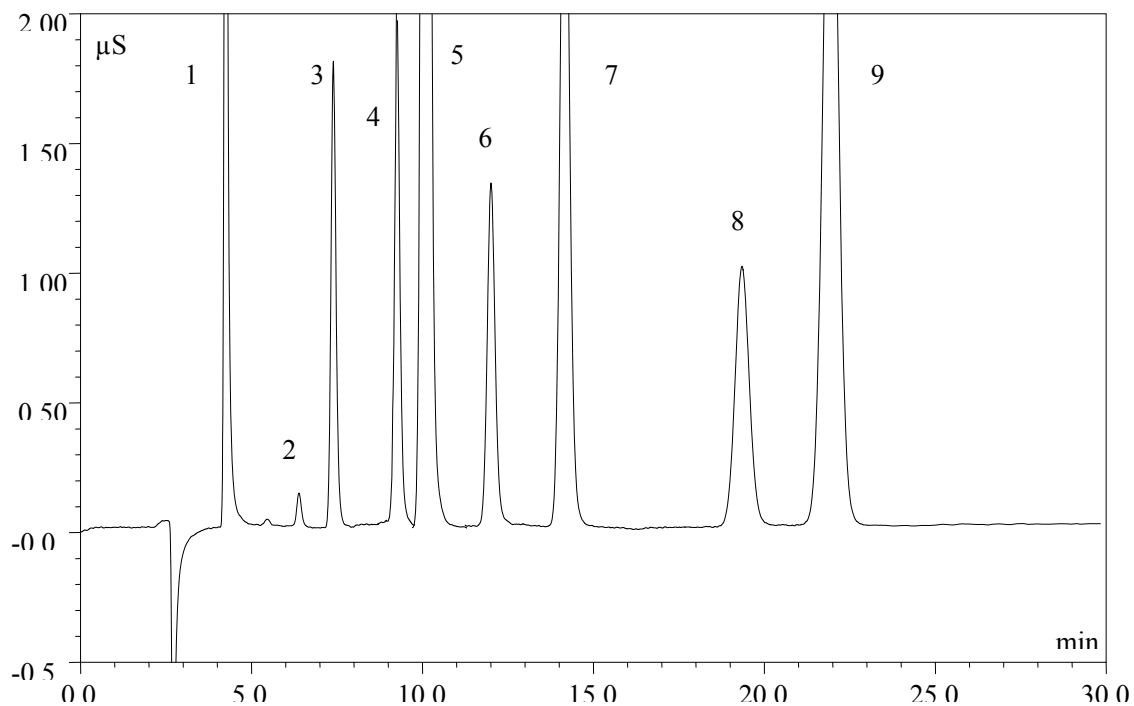


图 1 氟离子等九种阴离子的分离色谱图

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(4mm×250mm)和 IonPac AG23 型保护柱(4mm×50mm)。

淋洗液: 4.5mM Na₂CO₃/0.8mM NaHCO₃ 淋洗液等度淋洗, 流速为 1.0ml/min。

抑制器: Atlas 4mm 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 45mA。

柱箱温度: 30℃。

进样体积: 25 μl。

附录 G 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

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 $\mu\text{g/L}$ 。

2 术语与定义

下列定义适用于本方法。

- 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。
- 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。
- 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。
- 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。
- 2.5 淋洗液：离子流动相，样品通过交换柱的载体。

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。而后二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，具有电化学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。

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 μm 微孔膜过滤的水。

4.1 淋洗液：根据所用分析柱，选择适合的淋洗液，参见图 1。

4.1.1 50% w/w NaOH 浓淋洗液；商品化溶液。

4.1.2 100 mmol/L NaOH/250 mmol/L NaOAc 淋洗液：溶解 20.5g AAA-Direct Certified 无水醋酸钠至 995ml 水中，用 0.2- μm Nylon 过滤器过滤。而后加入 5.24 ml 50% NaOH 于 995ml 醋酸钠溶液中，该溶液配制完毕立即放在 4-5 psi 氮气条件下保存以防止碳酸盐污染。

4.2 氰根离子标准贮备液（10000 mg/L）：称取 0.1885g 氰化钠（优级纯，干燥器中干燥 24h）溶于 10g

250mmol/LNaOH 溶液中，贮于高密度聚乙烯瓶中，4℃冷藏存放。

4.3 硫离子标准贮备液（10000 mg/L）：称取 0.3001g 硫化钠（优级纯，干燥器中干燥 24h）溶于 10g 250mmol/LNaOH 溶液中，贮于高密度聚乙烯瓶中，4℃冷藏存放。

5 仪器

5.1 离子色谱仪

离子色谱仪由下列部件组成：

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。

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。

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。

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。

5.2 特殊器皿

5.2.1 容量瓶，聚丙烯材质。

5.2.2 烧杯，聚丙烯材质。

5.2.3 样品瓶，聚丙烯或高密度聚乙烯材质。

5.2.4 尼龙滤膜，0.2μm。

5.2.5 0.2μm 尼龙滤器。

6 样品的采集、保存和预处理

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。

6.2 固体废物样品 4℃冷藏保存并于 1 月内进行分析。

7 分析步骤

7.1 标准工作溶液

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 250mmol/LNaOH 溶液稀释定容，制备成低毫克/升级标准溶液，贮于聚丙烯或高密度聚乙烯瓶中，置于 4℃冰箱中存放。

7.1.2 标准工作溶液的配制：准备一个空白，至少三个浓度水平氰根离子/硫离子的标准工作溶液，标准工作溶液应当天用 250mmol/LNaOH 溶液配制，标准工作溶液的浓度范围包括被测样品中离子浓度。通常以配制标准溶液所用的 250mmol/LNaOH 溶液为空白，标准溶液中离子浓度分别为 5μg/L，10μg/L，20μg/L 或更高。

7.2 样品处理

称取 5g（准确至 0.001g）过 180μm 筛且有代表性的固体废物于 250ml 烧杯中，加入 80ml 水，超声提取 30min。然后将其全部转移到 100ml 容量瓶中，用水定容。摇匀后，取部分溶液于 3000rpm 速度离心 15min，取上清液。上清液中加入浓硫酸，用蒸馏器进行蒸馏，而后用 1mol/LNaOH 浓碱液吸收。测定溶于水部分的含量。

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

7.3 仪器的准备

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，参见图 1。

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。

7.4 校正

7.4.1 分析氰根离子/硫离子标准工作溶液，记录谱图上的出峰时间，确定保留时间。

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，以离子浓度为横坐标，选择合适的回归方式，确定标准工作曲线。

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浓度。将空白溶液中所含离子浓度加入标准工作溶液的浓度中，例如：氰根离子标准工作溶液浓度为 10.0μg/L，空白离子浓度为 0.2μg/L，则该标准工作溶液浓度修正为 10.2μg/L。以修正后的标准溶液浓度对峰高或峰面积重新做标准工作曲线。

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浓度。

8 结果计算

固体废物中氰根离子/硫离子含量按式（1）计算

$$X = \frac{(c - c_0) \times V \times f}{m \times 1000} \dots\dots\dots(1)$$

式中：X——试样中氰根离子/硫离子的含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；c——测定用试样液中的氰根离子/硫离子浓度（由回归方程计算出），单位为微克每升（μg/L）；c₀——试剂空白液中氰根离子/硫离子的浓度（由回归方程计算出），单位为微克每升（μg/L）；V——试样溶液体积，单位为毫升（ml）；f——试样液稀释倍数；m——试样的质量，单位为克（g）。计算结果表示到小数点后两位。

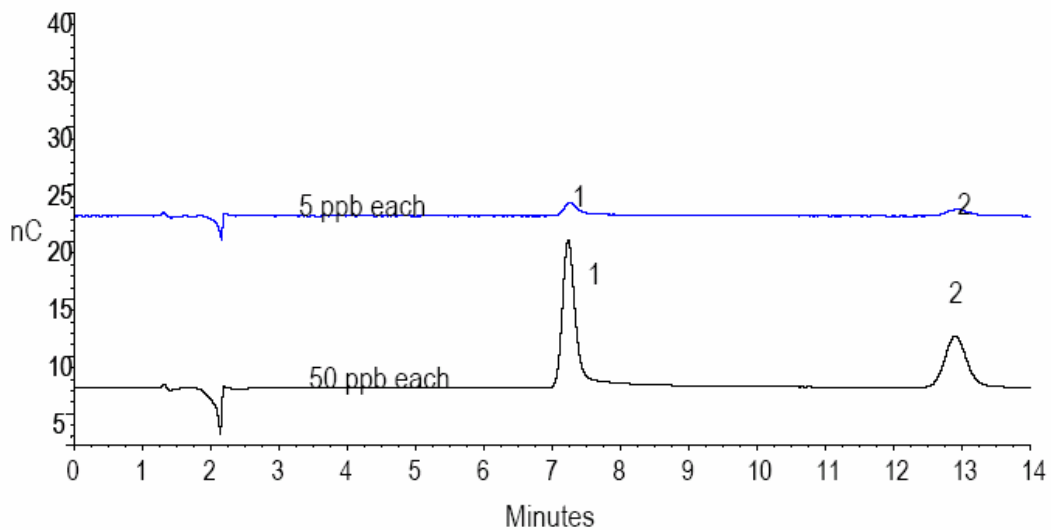


图 1 氰根离子和硫离子分离色谱图

1: 氰根离子; 2: 硫离子

色谱工作条件:

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

淋洗液: 100 mM NaOH/250 mMNaOAc 淋洗液等度淋洗, 流速为 0.25ml/min。

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

柱箱温度: 30℃。

进样体积: 25μl。

附录 H 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

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、 α -六六六、 β -六六六、 γ -六六六、 δ -六六六、乙酯杀螨醇、 α -氯丹、 γ -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。

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 6682 分析实验室用水规格和实验方法

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 1L,对于固体大约为 2-30 g)。然后采用相应的净化技术,净化后的样品使用细内径或大口径熔融石英毛细管柱气相色谱,连接电子捕获检测器(ECD)或者电解电导率检测器(ELCD)每次进样 1 μ l 测定。

4 试剂和材料

- 4.1 除有说明外,本方法中所用的水为 GB/T6682 规定的一级水。
- 4.2 正己烷,色谱纯。
- 4.3 乙醚,色谱纯。
- 4.4 二氯甲烷,色谱纯。
- 4.5 丙酮,色谱纯。
- 4.6 乙酸乙酯,色谱纯。
- 4.7 异辛烷,色谱纯。
- 4.8 甲苯,色谱纯。
- 4.9 标准储备溶液

准确称取 0.0100g 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 10ml 的容量

瓶中，定容到刻度。 β -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。

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。

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。邻硝基溴苯也可以采用。将其中任何一种配制成 5000mg/L 的溶液，在每 1ml 的样品提取物中添加 10 μ l。

对双柱系统，邻硝基溴苯配制成 5000mg/L 的溶液，在每 1ml 的样品提取物中添加 10 μ l。

5 仪器

5.1 气相色谱仪：配有电子捕获检测器。

5.2 容量瓶：10ml 和 25ml，用于配制标准样品。

6 样品的采集、保存和预处理

6.1 固体基质：250ml 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 升的琥珀色玻璃瓶，有螺纹的 Teflon 的盖子，在样品中加入 0.75ml 10%的 NaHSO₄，冷却至 4 $^{\circ}$ C 保存。

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

7 分析步骤

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）、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。

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）可除去脂肪烃、芳香烃和含氮物质。

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。配置单柱时则必须经过另外一根色谱柱，或者另外一种分析方法的分析进行确认。

7.3.1 单柱系统色谱柱：

GB 5085.3—200×

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，比如 GC/MS）：

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

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

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，比如 GC/MS）。

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

DB-1701（30m×0.53mm×1μm）石英毛细管柱或同类产品者。

DB-5 或 SPB-5 或 RTx-5（30m×0.25mm×1.5μm）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。

7.3.1.3 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 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的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 1、2 中的数据有所差异。

7.3.1.4 用单柱系统时的色谱条件。

7.3.2 双柱系统色谱柱（从下列色谱柱对中挑选其一）

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

B: DB-1701（30m×0.53mm×1μm）石英毛细管柱。

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

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

7.3.2.3 保留时间和与之相对的色谱条件分别参见表 6 和表 7。

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 7 的色谱条件单个的测定（参见图 4、图 5）。

7.3.2.5 有机氯农药色谱图（参见附图 1、2、3），每个化合物的保留时间参见表 6。

7.3.2.6 对液膜更厚的 DB-5/DB-1701 双柱，色谱条件参见表 8。这样的色谱柱对适于检测多组分混合物的有机氯农药。

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参见表 7。保留时间参见表 6。在这个条件下大克螨和除草醚的峰形更好。

7.4 样品提取物的气相色谱分析

7.4.1 必须使用建立工作曲线的方法测定样品。

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。

7.4.3 进样 2μl，记录进样量到最接近的 0.05μl 记录峰面积。

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。尝试性的鉴定需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。

7.4.5 每一个样品分析必须和一条初始工作曲线，一次工作曲线确认（每 12 机时进行一次），以及插入在样品批次中的校准样品点相联系。

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。

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。

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。

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，通过外标或者内标法进行。

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。净化过程参见附录 W。

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

7.5.1 毒杀芬和氯化松节油：毒杀芬是莰烯的氯化产物，氯化松节油是莰烯和蒎烯的氯化产物。对这类化合物的定量时：

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）。

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 $\pm 10\text{ng}$ 。

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。

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。

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。

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。

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。

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（ α -、 β -、 γ -、 δ -）分别定量。

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。

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。

7.6.1 全扫描模式（full scan）要求大约 $10\text{ng}/\mu\text{l}$ 的样品浓度，而选择离子监测（SIM）或者使用离子阱质谱，需要的浓度约为 $1\text{ng}/\mu\text{l}$ 。

7.6.2 GC/MS 用于定量时需使用标准品预先制作工作曲线。

7.6.3 样品中浓度低于 1 ng/μL 的目标化合物不能用 GC/MS 方式确认

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。

7.6.5 如果拟似标准品和内标不被干扰，而且目标物质在提取条件在稳定，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。

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。

8 计算

使用外标法浓度计算方式如下：

8.1 对溶液样品：

$$\text{浓度} (\mu\text{g/L}) = \frac{(Ax)(Vt)(D)}{(\overline{CF})(Vi)(Vs)}$$

式中：Ax——样品中目标物质峰面积（或者峰高）；Vt——样品浓缩物的总体积（μl）；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（Area/ng）；Vi——进样体积（μl）；Vs——被提取的水样体积（ml）；

8.2 对非水溶液的废物样品

$$\text{浓度} (\mu\text{g/kg}) = \frac{(Ax)(Vt)(D)}{(\overline{CF})(Vi)(Ws)}$$

式中：Ax、V、D、 \overline{CF} 、Vi 均与 8.1 中一致。

Ws——被提取的样品质量（g）。

表 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
α-六氯环己烷	α-BHC	8.14	9.46
β-六氯环己烷	β-BHC	9.86	13.58
δ-六氯环己烷	δ-BHC	11.20	14.39
γ-六氯环己烷	γ-BHC (Lindane)	9.52	10.84
α-氯丹	α-Chlordane	15.24	16.48
γ-氯丹	γ-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

MR: 存在多个组分。

GC条件参见表2。

表 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(30m×0.53 mm×0.5或0.83μm)石英毛细管柱或同类产品	
柱2 -DB-1701, (30m×0.53 mm×1μm)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	5-7ml/min
尾吹气	氩气/甲烷 (P-5或P-10) 或氮气
尾吹气流量	30 ml/min
进样口温度	250°C
检测器温度	290°C
色谱柱温度	150°C保持0.5min, 然后以5°C /min程序升温至270°C保持10min。
柱3 -DB-5(330 m ×0.53 mm×1.5 μm)石英毛细管柱或同类产品。	
载气	氦气
载气流量	6ml/min
尾吹气	氩气/甲烷 (P-5或P-10) 或氮气
尾吹气流量	30ml/min
进样口温度	205°C
检测器温度	290°C
色谱柱温度	140°C保持2min, 然后以10°C/min程序升温至240°C保持5min, 再以5°C/min到265°C, 保持18min。

表 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 _{aa}
艾氏剂	Aldrin	14.51	14.70
α-六氯环己烷	α-BHC	11.43	10.94
β-六氯环己烷	β-BHC	12.59	11.51
δ-六氯环己烷	δ-BHC	13.69	12.20
γ-六氯环己烷	γ-BHC (Lindane)	12.46	11.71
α-氯丹	α-Chlordane	NA	NA

γ-氯丹	γ-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

MR: 存在多个组分。

GC条件参见附录4。

表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 或0.32mm×1μm)石英毛细管柱或同类产品	
载气	氦气
载气压力	16psi
进样口温度	225°C
检测器温度	300 °C
色谱柱温度	100°C保持 2min, 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(30m×0.25 mm×1μm)石英毛细管柱或同类产品	
载气	Nitrogen
载气压力	20 psi
进样口温度	225°C
检测器温度	300°C
色谱柱温度	160°C保持 2min, 然后以5°C/min程序升温至290°C保持1min。

表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

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 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
百菌清	Chlorothalonil	15.81	24.42
甲草胺	Alachlor	18.58	24.18
β -六氯环己烷	β -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
δ -六氯环己烷	δ -BHC	15.49	26.37
环氧七氯	Heptachlor epoxide	22.83	27.31
硫丹 I	Endosulfan-I	25.00	28.88
γ -氯丹	γ -Chlordane	24.29	29.32
α -氯丹	α -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

α, α' -二溴间二甲苯	α, α' -Dibromo-m-xylene	9.17	11.51
2-溴代联苯	2-Bromobiphenyl	8.54	12.49

表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(30m×0.53mm×1.0 μ m)或同类产品
柱2	DB-5(30m×0.53 mm×0.83 μ m)或同类产品
载气	氦气
载气流量	6ml/min
尾吹气	氦气
尾吹气流量	20ml/min
进样口温度	250°C
检测器温度	320°C
色谱柱温度	140°C保持2min，然后以2.8°C/min到270°C，保持1min。

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

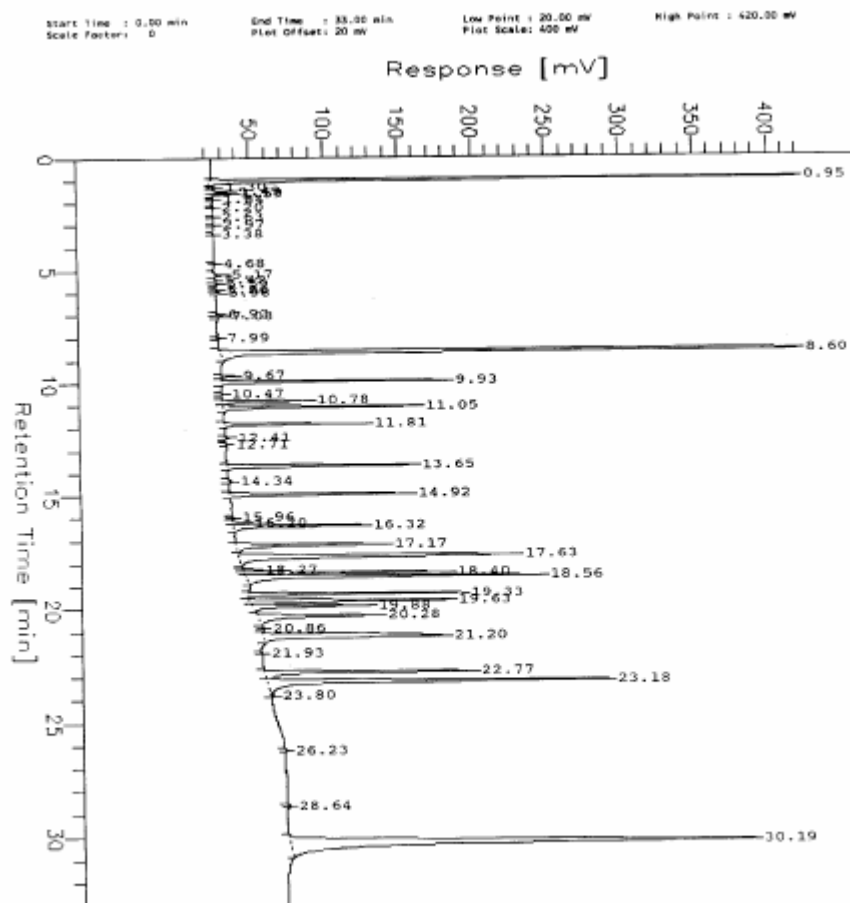


图 1 有机氯农药混标的气相色谱图
 (色谱条件: 参见表 4 柱 1)

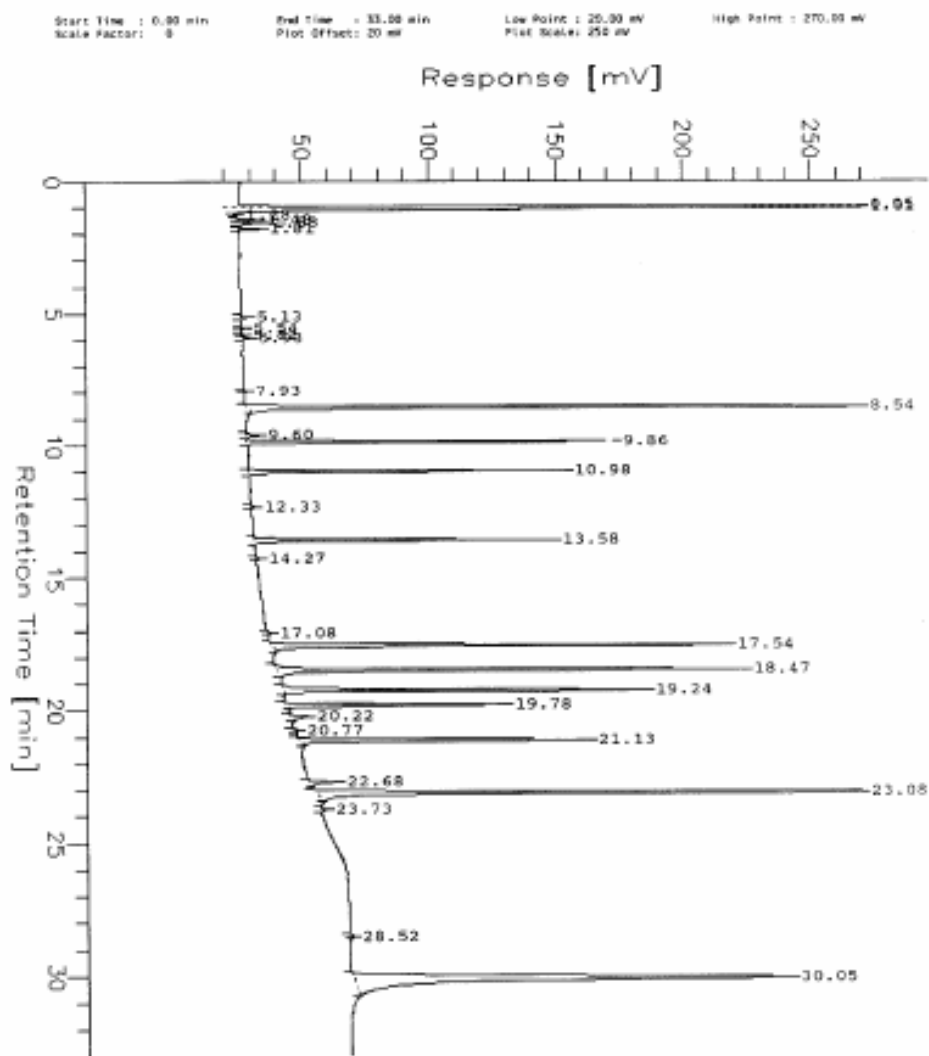


图2 有机氯农药单组分目标物质混合样品A的气相色谱图
(色谱条件: 参见表4柱1)

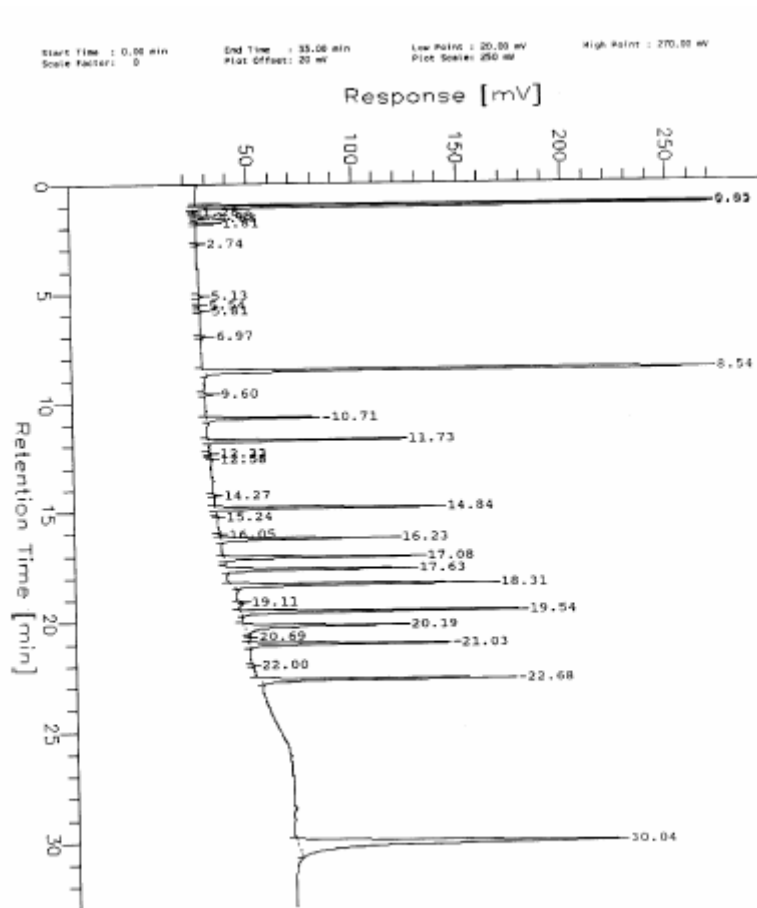


图3 有机氯农药单组分目标物质混合样品B的气相色谱图
 (色谱条件: 参见表4柱1)

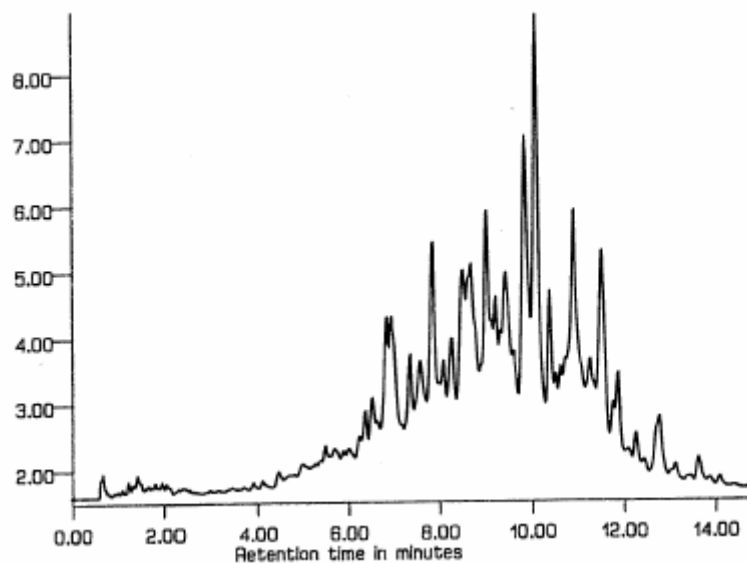


图 4 毒杀芬的气相色谱图

色谱条件:

GC 柱: DB-608, 30 m × 0.53mm 内径

升温程序: 200 °C, 保持 2 分钟, 200 °C 到 290 °C, 6 °C/min

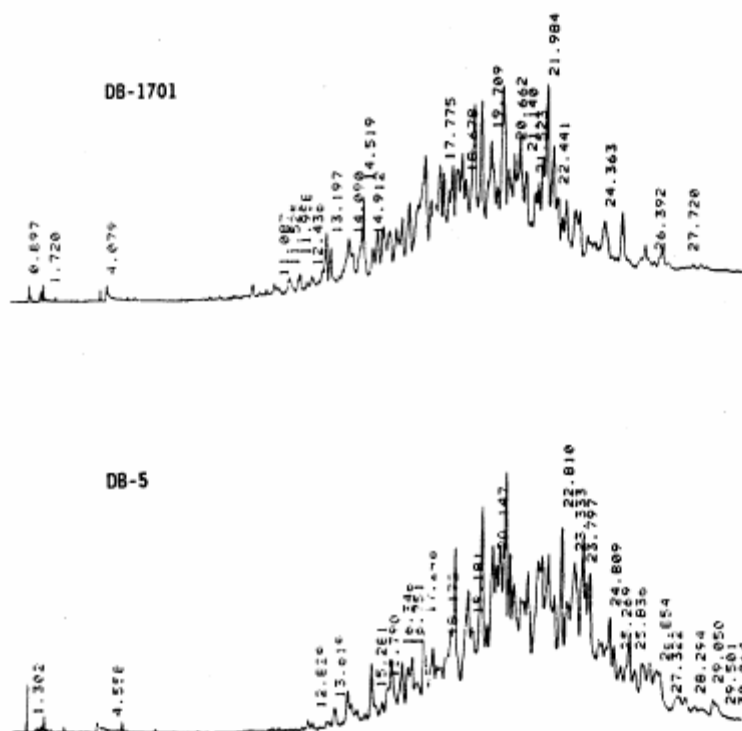


图 5 氯化松节油的气相色谱图

(色谱条件: 参见表 8)

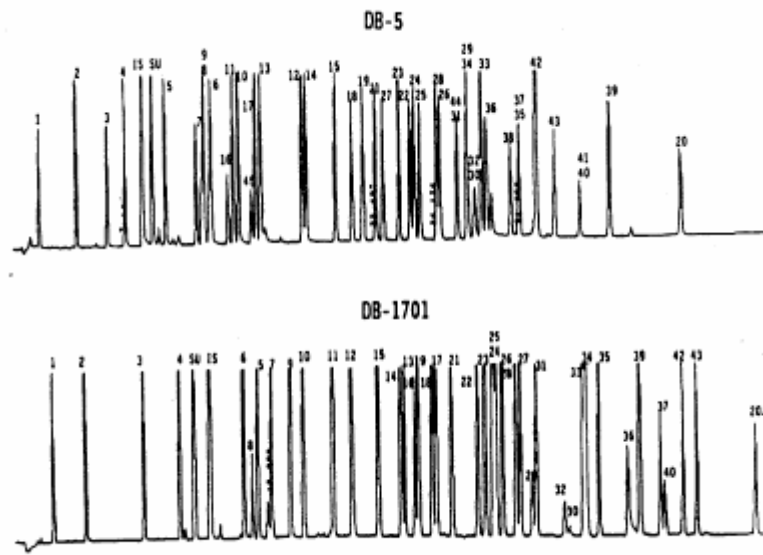


图 6 有机氯农药的气相色谱图
 (色谱条件: 参见表 7)

附录 I 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 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、硫磷啉、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 µg/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，在检测这些或其它的分析物之前，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%。

2 原理

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

3 试剂和材料

3.1 异辛烷：色谱纯。

3.2 正己烷：色谱纯。

3.3 丙酮：色谱纯。

3.4 四氢呋喃：色谱纯（唯一标准物三嗪）。

3.5 甲基-四-丁基醚：色谱纯（唯一标准物三嗪）。

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 0.0100g。用一定比例的丙酮和正己烷混合液将其溶解并于 10ml 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-四-丁基醚中，而西玛津可以溶解在丙酮/甲基-四-丁基醚/四氢呋喃 (1:3:1) 的混合溶液里。

3.7 混合标准储液

这种标准储液可以用单组分储液配制而成。分析人员必须确认单一分析物和通常的氧化产物能溶于色谱体系。对于少于 25 种组分的混合标准储液，分别精确吸取 1000mg/L 的各单组分储液 1ml，加入溶剂，在 25ml 的容量瓶混合定容。

备注：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。

3.8 配制至少 5 种不同浓度的校准标准溶液，可以采用异辛烷或正己烷稀释标准储液。其浓度应当与实际样品浓度范围相一致，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两个月应该更换一次，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。

3.9 内标

使用技术分析性好的样品作为内标。内标的使用很复杂，往往收到一些 OP 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。

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 OP 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=S₂]作为[PO₄]的内标）。

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。

3.9.3 当使用 15m 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。

3.9.4 下面的 NPD 内标物可用于 30m 柱子对。配制 1000mg/L 的 1-溴-2 硝基苯溶液。为了进行掺加，将溶液稀释到 5mg/L。掺加 10μl/ml 的提取剂。所有样品和校准标准物中内标掺加的浓度应该为恒量。由于，1-溴-2-硝基苯不适合作为 FPD 这种小响应值检测器的内标。

4 仪器

4.1 气相色谱仪。

4.2 检测器：

4.2.1 火焰光度检测器（FPD）置于磷检测模式。

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。

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。

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的满足其常规限度。

5 样品的采集、保存和预处理

5.1 固体基质：250ml 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 升的琥珀色玻璃瓶，有螺纹的 Teflon 的盖子，在样品中加入 0.75ml10%的 NaHSO₄，

GB 5085.3—200×

冷却至 4℃ 保存。

5.2 提取物存放在 4℃ 的冰箱里，并在 40 天内进行分析。

5.3 酸性和碱性条件下，有机磷酸酯会发生水解。用 NaOH 或 H₂SO₄ 将样品调到 pH5-8，收集样品及时进行分析。并记录使用的溶液体积。即使存放于 4℃ 并加入一定量的氯化汞防腐剂，大多数地下水中农药中收集得到的 Ops 的降解周期为 14 天。我们提取收集降解开始 7 天的样品。

6 分析步骤

6.1 提取及清洗：

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（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。每种新样品类型用掺杂的样品进行比对确认所选的提取方法。

6.1.2 该方法提取及清洗过程不适于使用 pH 小于 4 或大于 8 的溶液。

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）。

6.1.4 在进行气相色谱分析前，提取剂可换为正己烷。分析人员要确保提取浓缩物的定量转移。有机磷酸酯最好使用二氯甲烷或正己烷/丙酮混合溶剂转移。

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。

6.2 气相色谱条件：

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 30m 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 15m 柱子。其中它的操作条件列于表 5。而 30m 柱的操作条件则列于表 6。

毛细管柱（0.53mm, 0.32mm, 或 0.25mm ID×15m 或 30m, 依照所要求的分辨率）0.53m 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。图 1 到图 4 为选择合适长度和直径柱子的相关内容。

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

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

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

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

6.2.2 各组色谱柱的保留时间列于表 3 和表 4。

6.3 校准曲线

选择合适的色谱校准曲线方法。采用表 5 和表 6 为分析选用一组色谱柱设置合适的操作参数。

6.4 气相色谱分析

6.4.1 推荐采用 1 μ l 自动进样。如果证实分析物定量精密度 $\leq 10\%$ 的相对标准偏差, 可选大于 2 μ l 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 μ l 内标。目标有机磷化合物的色谱谱图见图 1 到图 4。

6.4.2 图 5 和图 6 分别是包含西玛津、阿特拉津、特丁磷及不含这三种物质的色谱谱图 (30m 柱)。

6.5 记录最接近 0.05 μ l 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, 对于用于校准的化合物, 将色谱中各个物质峰进行定性和定量。

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并检测目标化合物的回收率。经过选择净化程序对试剂空白进行常规处理, 必须证实不存在试剂干扰。

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则峰重叠就不太明显。通过计算机对色谱图谱的再现, 如果确定了线性关系, 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。

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, 则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。

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。参见图 1。

表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	试剂/水 (3510) ^a (μ g/L)	土壤(3540) ^b (μ g/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
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 TEPPc	0.80	40.0

杀虫畏 Tetrachlorovinphos	0.80	40.0
丙硫磷 Tokuthion (Protothiofos)c	0.07	5.5
壤虫磷 Trichloronatec	0.80	40.0

^a 采用附录 21 的方法提取样品，即分液漏斗液-液分离法。

^b 采用附录22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2 不同基质的数量评估限(EQLs)的测定

基质	影响因子
地下水（方法3510）	10 ^b
Soxhlet 和非冲洗的低浓度土壤	10 ^c
非水溶性废弃物	1000 ^c

^a EQL = 方法检出限（见表1）×影响因子（见表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1中试剂水MDL的影响因子的倍数。

^c 增加表1中土壤MDL的影响因子的倍数。

表3 采用15-m柱子分析各物质的保留时间

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
---------------	-------	-------	-------

* 方法对伐灭磷并不完全有效。

初始温度	130℃	50℃	50℃
初始时间	3 分钟	1分钟	1分钟
程序1 速率	5℃/min	5℃/min	5℃/min
程序1 最终温度	180℃	140℃	140℃
程序1 保持时间	10 分钟	10 分钟	10 分钟
程序2 速率	2℃/min	10℃/min	10℃/min
程序2 最终温度	250℃	240℃	240℃
程序2 保持时间	15 分钟	10 分钟	10 分钟

表4 采用30-m柱子分析各物质的保留时间a

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 Monocrotophosc	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
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 Crotoxypfos	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		

^a GC 工作条件如下:

DB-5和DB-210: 30m x 0.53m, DB-5 (1.50 μ m)和DB-210 (1.0 μ m) 都连接到适压Y-型分离器进口。温度程序: 从120 $^{\circ}$ C (保持3分钟) 以5 $^{\circ}$ C/min 到270 $^{\circ}$ C (保持10分钟); 进样器温度: 250 $^{\circ}$ C; 检测器温度: 300 $^{\circ}$ C; 凹槽温度: 400 $^{\circ}$ C; 电压偏差 4.0; 氢气压力20psi; 氦气流速6 ml/min; 氦气混合气 20ml/min。
DB-608: 30m x 0.53m, DB-608 (1.50 μ m)连接到0.25-in 的填充柱进口。温度程序: 从110 $^{\circ}$ C (保持0.5分钟) 以5 $^{\circ}$ C/min 到250 $^{\circ}$ C (保持4分钟); 进样器温度: 250 $^{\circ}$ C; 氦气流速5 ml/min; 火焰光度检测器。
DB-1: 30m x 0.32m ID柱, DB-1 (0.25 μ m)采用分流/不分流, 其柱头压位10psi, 分离管45sec关闭, 进样器温度: 250 $^{\circ}$ C; 温度程序: 从50 $^{\circ}$ C (保持1分钟) 以6 $^{\circ}$ C/min 到280 $^{\circ}$ C (保持2分钟); 在35-550amu 质量检测器全面扫描。

^b 进样量为20ng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秒)。

^d 显示为多峰; 因此, 在混合物中并不包含。

表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Fensulfonthon	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Ronnell	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) Trichloroate	NR	35	94

NR = 没记录

表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
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Fensulfonthon	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Ronnell	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) Trichloroate	NR	NR	21

NR = 没记录

表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
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Ronnell	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
丙硫磷三氯酯 (Trichloroate) Tokuthion	NR	40 + 6	89

三氯酯 (Trichloroate) Trichloroate	56	53	53
---------------------------------	----	----	----

NR = 没记录

表8 15-m柱的参考工作条件

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

表9 30-m柱的参考工作条件

色谱柱1
型号: DB-210
尺寸: 30-m×0.53-mm ID
膜厚 (μm): 1.0
色谱柱2:
型号: DB-5
尺寸: 30-m×0.53-mm ID
膜厚 (μm): 1.5
载气流速 (ml/min): 6 (Helium)
混合气流速 (ml/min): 20 (Helium)
温度程序: 120°C (3保持-min) to 270°C (保持10-min) at 5°C/min
进样器温度: 250°C
检测器温度: 300°C
进样量: 2 μl
溶剂: 正己烷
进样器型号: 火焰气雾器
检测器型号: 双 NPD
极差: 1
衰变: 64
分流器型号: Y型或T型
数据系统: 积分
氢压: 20 psi
凹槽温度: 400 °C
电压偏差: 4

表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 Fensulfothion	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	1291	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

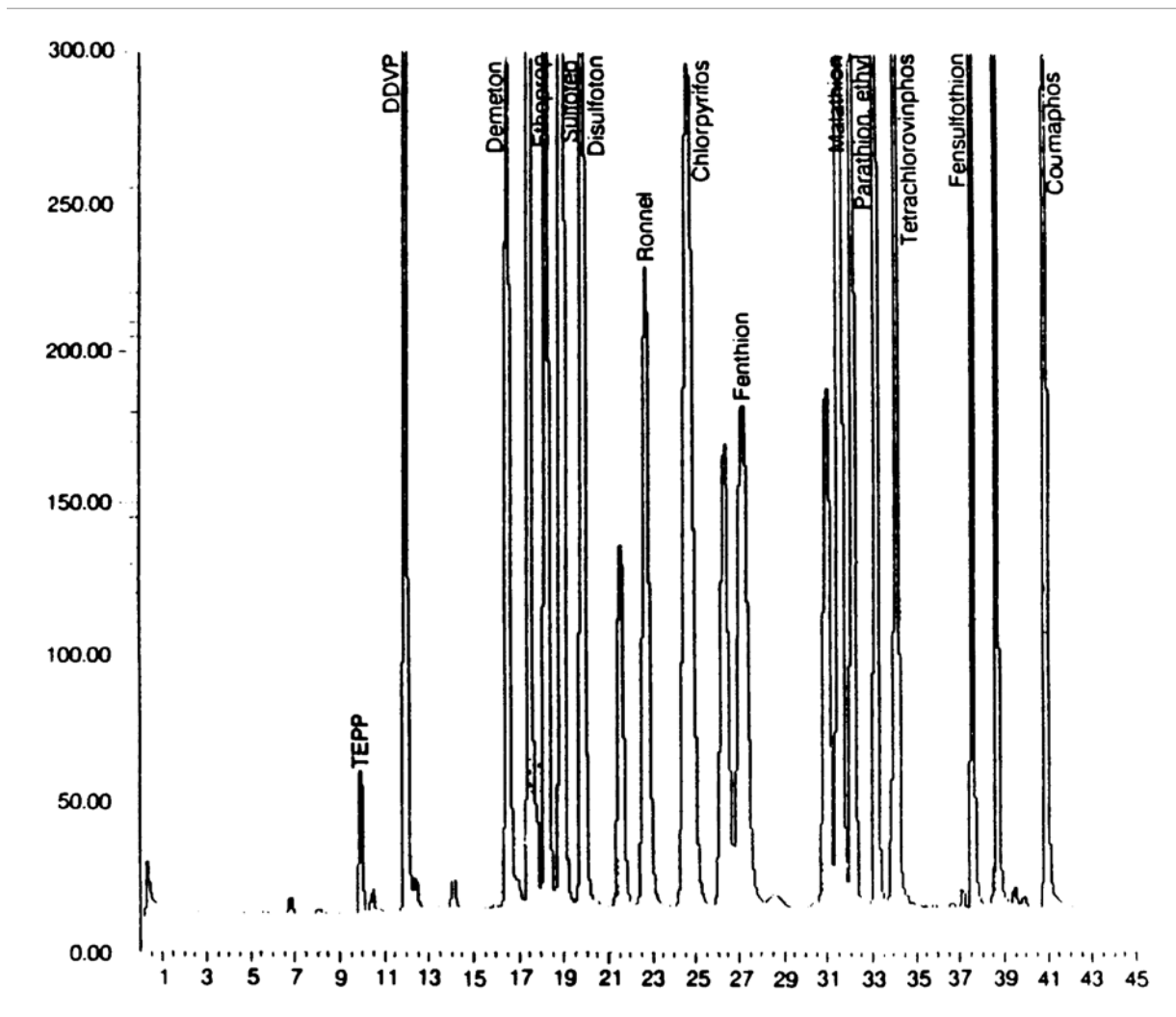


图1 用15-mDB-210火焰光度检测的目标有机磷化合物的色谱谱图

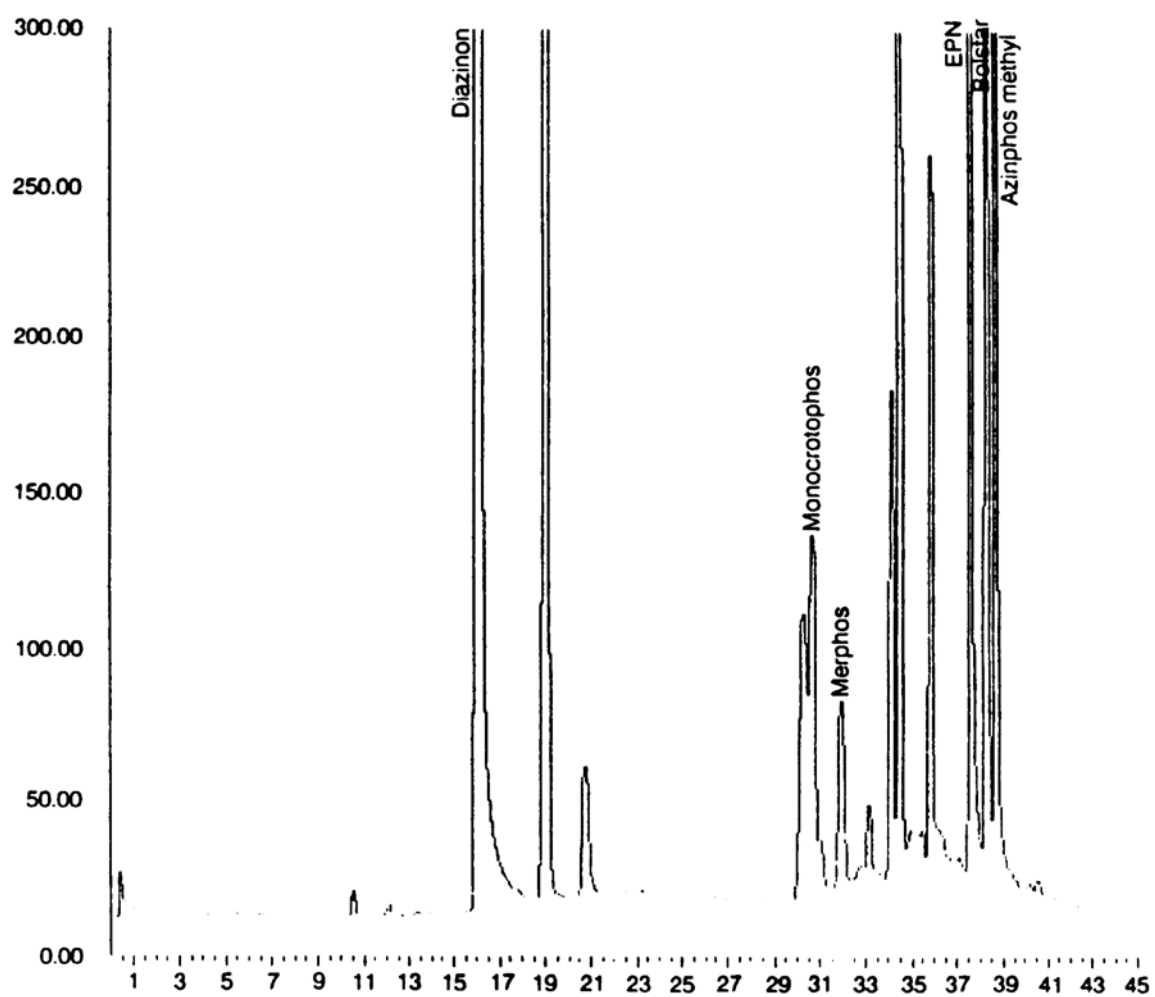


图2 用15-mDB-210火焰光度检测的目标有机磷化合物的色谱谱图

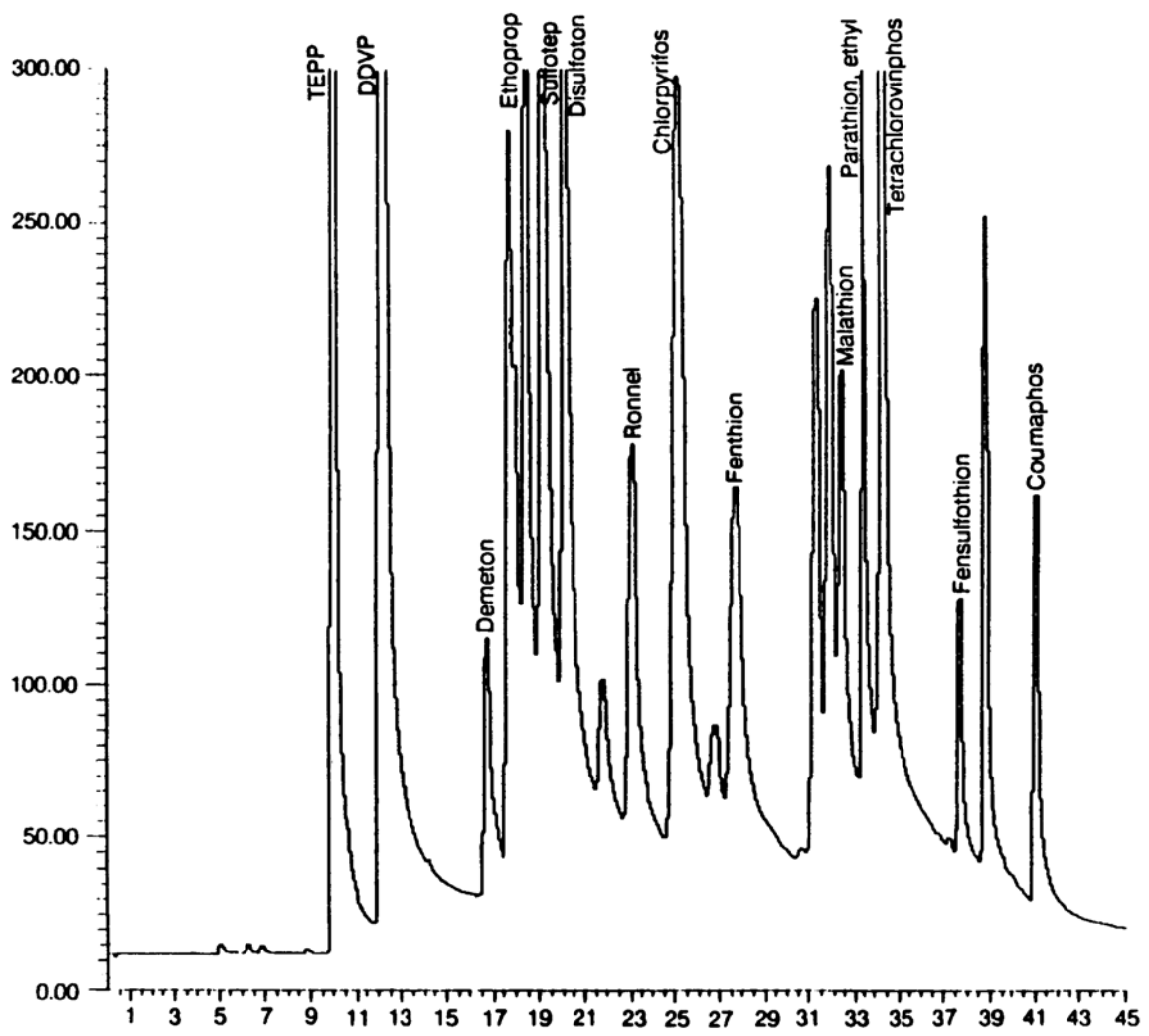


图 3 用 15-mDB-210 火焰光度检测的目标有机磷化合物的色谱谱图

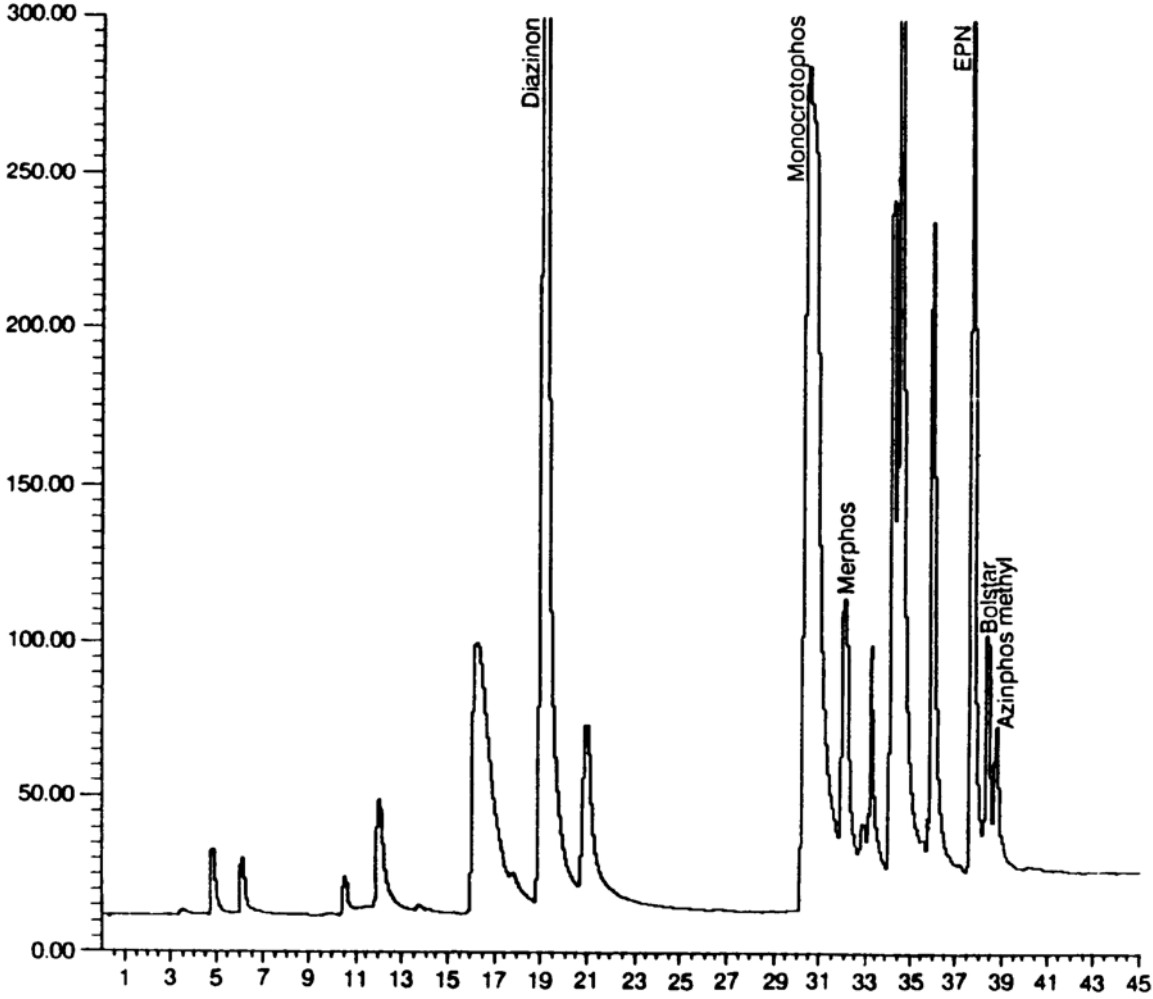


图4 用15-mDB-210NPD检测的目标有机磷化合物的色谱谱图

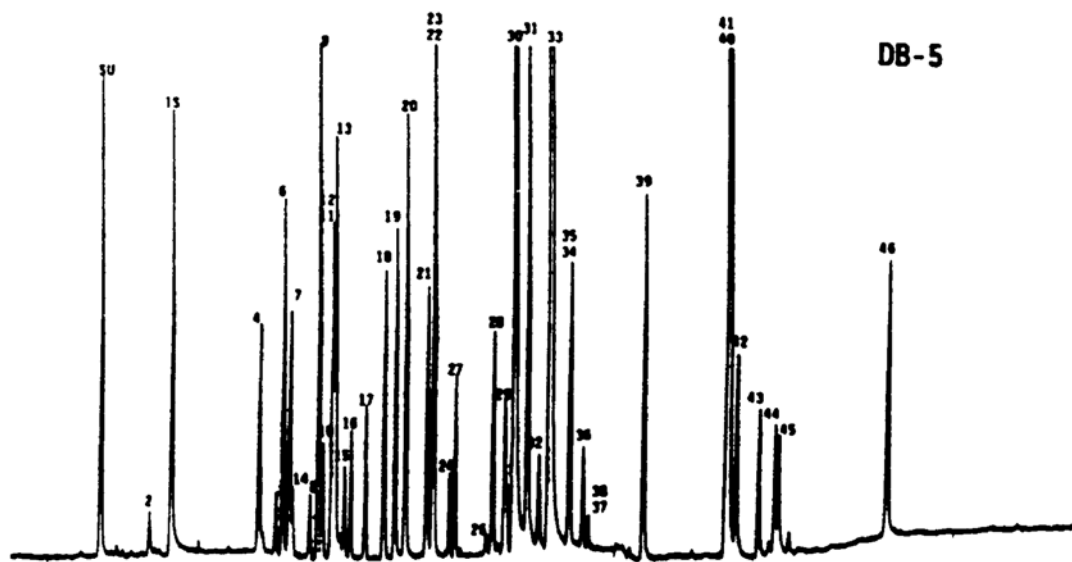
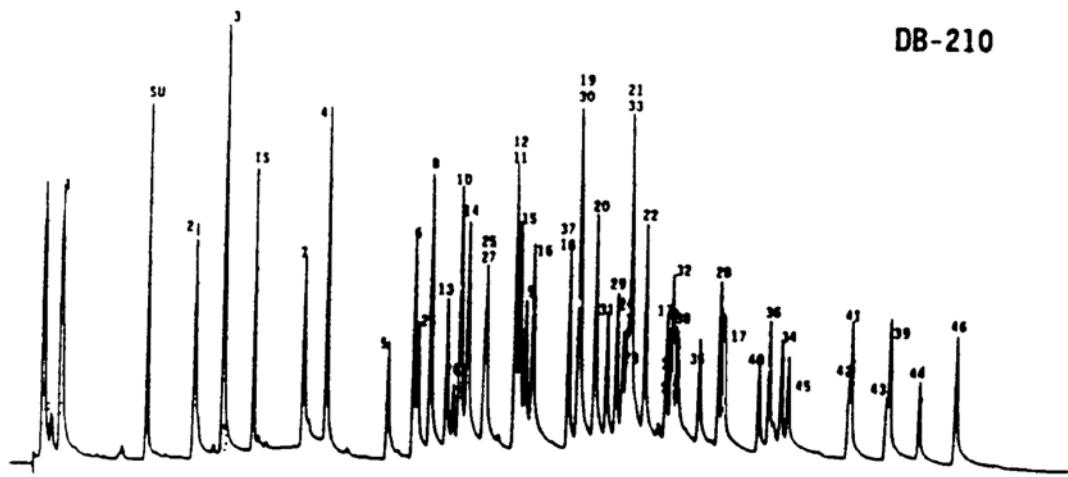


图5. 用30-mDB-5/DB-210NPD柱子对检测的除西玛津、阿特拉津和特丁磷以外的目标有机磷化合物的色谱谱图

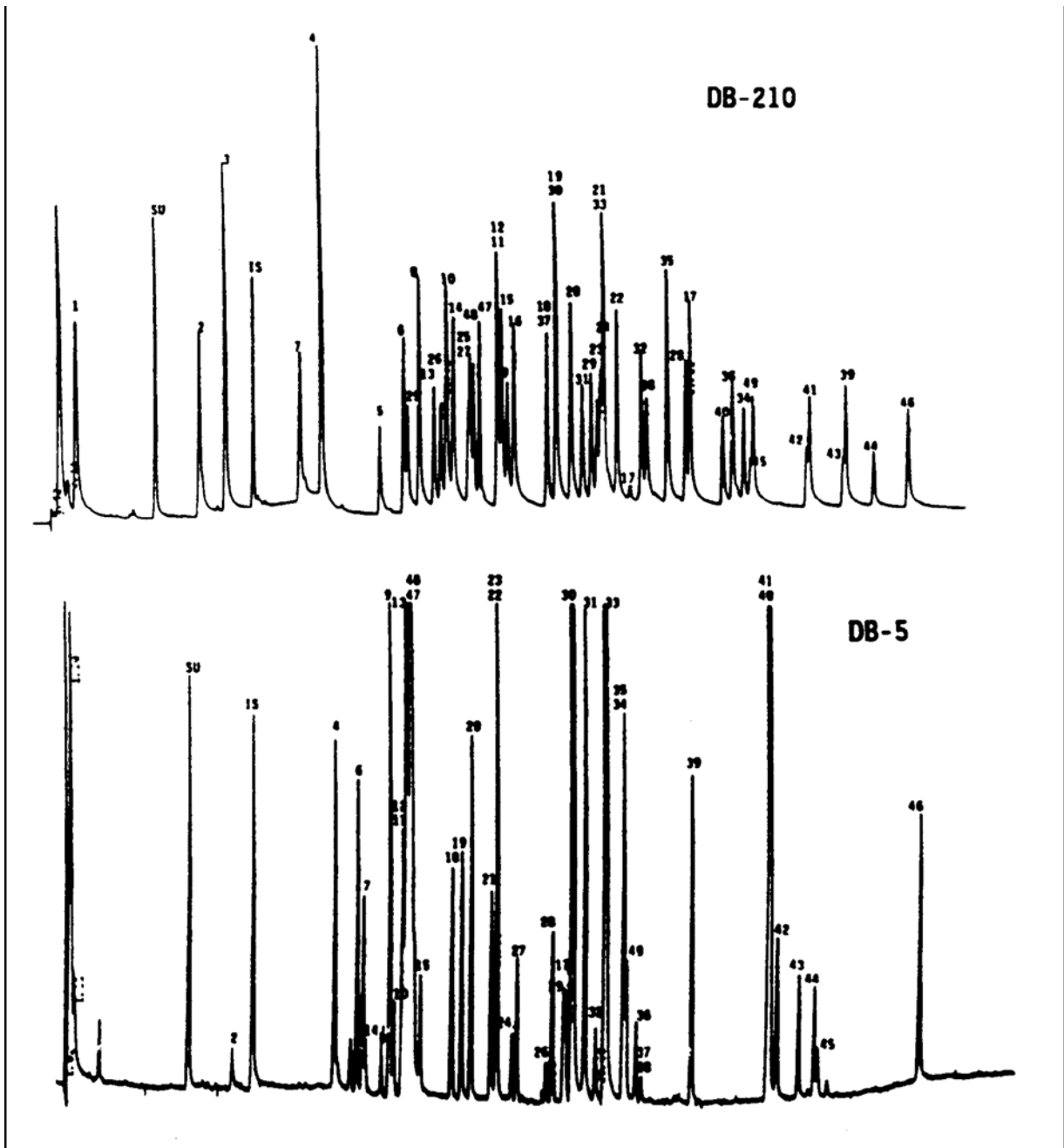


图 6 用 30-mDB-5/DB-210NPD 柱子对检测的西玛津、阿特拉津和特丁磷的色谱谱图

附录 10 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

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 1。

表 1 各物质的定量限

化合物	水 ($\mu\text{g/L}$)		土壤 ($\mu\text{g/L}$)
	低浓度	高浓度	
HMX	-	13.0	2.2
RDX	0.84	14.0	1.0
1,3,5-TNB	0.26	7.3	0.25
1,3-DNB	0.1	4.0	0.65
Tetryl	-	4.0	0.26
NB	-	6.4	0.25
2,4,6 TNT	0.11	6.9	0.25-
4-Am-DNT	0.060	-	-
2-Am-DNT	0.035	-	-
2,4- DNT	0.31	9.4	0.26
2,6- DNT	0.020	5.7	0.25
2- NT	-	12.0	0.25
3- NT	-	8.5	0.25
4- NT	-	7.9	

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。

3 试剂和材料

GB 5085.3—200×

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，或超过检出限之三分之一的干扰物质。

3.2 乙腈，HPLC 级。

3.3 甲醇，HPLC 级。

3.4 氯化钙，分析纯，配制成 5g/L 水溶液。

3.5 氯化钠，分析纯。

3.6 标准溶液

3.6.1 标准储备溶液

在暗处干燥真空干燥器内的固体分析物标样至恒重，将约将 0.100g（称重至 0.0001g）一种分析物放入 100ml 容量瓶中用乙腈稀释至定容。存放于 4℃冰箱中的避光处。由实际称出的重量计算标准储备溶液的浓度（表观浓度为 1,000 mg/L），标准储备溶液可在一年内使用。

3.6.2 标准溶液

如果 2,4 DNT 和 2,6 DNT 均要测定，则分别配制二种标准工作溶液：（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 1000mg/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。

用合适的溶剂稀释两种浓的间接标准液至浓度范围从 2.5-1000 μg/L，这些溶液在配制时应冷藏，可以使用 30 天。

作为测定低浓度的方法，必须测定检测限，并设计一系列与要求范围相适应的稀释液。低浓度方法所需的标准液必须在使用前即时配制。

3.6.3 标准工作溶液

校正用标准液至少要配制 5 个不同的浓度，用 5g/L 氯化钙溶液（3.4 项）按 50%（v/v）将标准溶液稀释，这些稀释液必须冷藏于阴暗处，并于校正的当天新鲜配制。

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效率。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。

3.8 基体配制液

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

4 仪器、装置

4.1 高效液相色谱仪，带有紫外检测器。

4.2 天平，±0.0001g。

4.3 Vortex 混合器。

4.4 带温度控制的超声水浴。

- 4.5 带搅拌子的磁搅拌器。
- 4.6 电炉，鼓风式，不加热。
- 4.7 高压注射针筒，500 μ l。
- 4.8 一次性滤芯式过滤器，0.45 μ m，Teflon 过滤器。
- 4.9 玻璃移液管，A 级。
- 4.10 Pasteur 移液管。
- 4.11 玻璃闪烁瓶，20ml。
- 4.12 玻璃样品瓶，带 Teflon 衬里的盖，15ml。
- 4.13 玻璃样品瓶，带 Teflon 衬里的盖，40ml。
- 4.14 一次性注射器，Plastipak，3 ml 和 10 ml 或同类产品。
- 4.15 带磨口塞容量瓶 A 级 适当规格

备注：作磁搅拌器萃取用的 100 ml 和 1 L 容量瓶必需是圆形。

- 4.16 真空干燥器，玻璃。
- 4.17 研钵和捣捶，钢制。
- 4.18 筛子，30 目。

5 分析步骤

5.1 样品制备

5.1.1 水质样品，工业流程废水样品先用高浓度方法筛选来决定是否需用低浓度方法（1-50 μ g/L）处理。

5.1.1.1 低浓度处理法（盐析萃取）

5.1.1.1.1 加 251.3g 氯化钠至 1L 容量瓶（圆形）中，量出 770ml 水样（用 1 升带刻度量筒）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。

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

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

5.1.1.1.4 将 84ml 盐水（每 1000ml 试剂水含 325g NaCl）加到 100ml 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 15min，再静止 10min，使相分离。用 Pasteur 移液管小心转移乙腈相至一个 10ml 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。

5.1.1.1.5 再加 1.0ml 乙腈至 100ml 容量瓶中，再次搅拌 15min，静止 10min，使相分离。把第二部分乙腈合并并在第一次乙腈萃取物的 10ml 量筒内（如果体积超过 5ml 需转移至 25ml 有刻度的量筒内）记下

GB 5085.3—200×

乙腈萃取液的总体积数至最接近的 0.1ml（用此数为萃取液体积（Vt）），分析前将生成的萃取液约 5-6ml 用无有机物的试剂水按 1: 1 稀释（如 Tetryl 也要分析，必须 pH<3）。

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

5.1.1.2 高浓度处理法

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

5.1.2 土壤和沉积物样品

5.1.2.1 样品均相化

土壤样品在空气中于室温或较冷的温度下干燥至恒重，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。

5.1.2.2 样品萃取

5.1.2.2.1 每种土壤样品取 2.0g 一份放入一个 15ml 的玻璃样品瓶内加 10.0ml 乙腈用含 Teflon 衬里的瓶盖盖好，涡流振荡 1min，再放入冷的超声浴中 18h。

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

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

5.2 色谱条件（推荐用）

5.2.1 色谱柱：

首选色谱柱：C18 反相色谱柱 25 cm×4.6 mm (5 μ m)；

确证色谱柱：CN 反相色谱柱 25 cm×4.6 mm (5 μ m)。

5.2.2 流动相：50/50 (v/v) 甲醇/水。

5.2.3 流速：1.5ml/min。

5.2.4 进样体积：100 μ L。

5.2.5 UV 检测器波长：254 nm。

5.3 HPLC 分析

5.3.1 分析样品用的色谱条件列于 6.2 项，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。

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。

EXPLOSIVES ON A C18 COLUMN

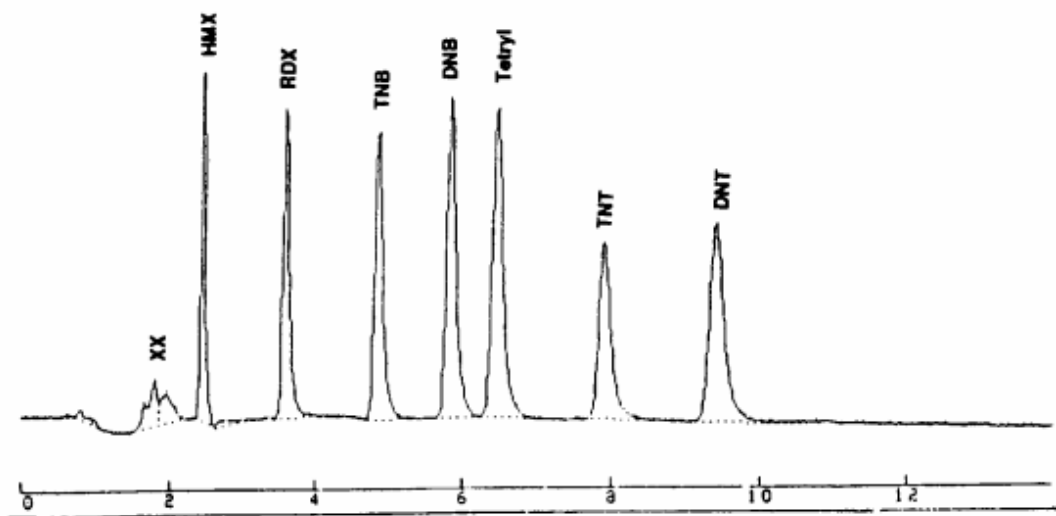


图1 C18 柱分析结果

EXPLOSIVES ON A CN COLUMN

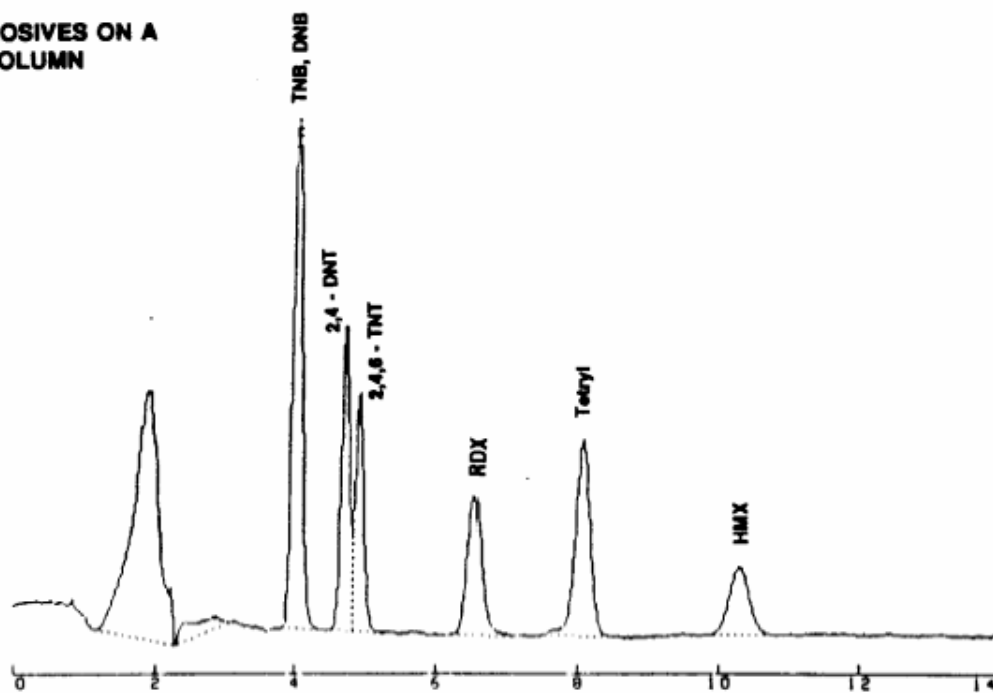


图2 确证柱分析结果

附录 K 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)

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。可分析的化合物包括：萘、烯、苯乙酮、2-乙酰氨基苄、1-乙酰-2-硫脲、氯甲桥萘、2-氨基蒽醌、氨基偶氮苯、4-氨基联苯、3-氨基-9-乙基咪唑、杀菌灵、苯胺、*o*-氨基苯甲醚、蒽、杀螨特、多氯联苯 1016、多氯联苯 1221、多氯联苯 1232、多氯联苯 1242、多氯联苯 1248、多氯联苯 1254、多氯联苯 1260、谷硫磷、芒（Barban）、安息香酸、苯并蒽、苯并(b)荧蒽、苯并(k)荧蒽、苯并(g,h,i)二萘嵌苯、苯并(a)芘、对苯醌、苯甲醇、 α -BHC、 β -BHC、 δ -BHC、(γ -BHC(林丹)、双(2-氯环氧)甲烷、双(2-氯乙基)醚、双(2-氯异丙基)醚、双(2-乙基己基)邻苯二甲酸酯、4-溴苯基苯基醚、溴苯腈、邻苯二甲酸丁苄酯、敌菌丹、克菌丹、胺甲萘、克百威、三硫磷、氯丹、毒虫畏、4-氯苯胺、二氯二苯乙醇酸乙酯、5-氯-2-甲苯胺、4-氯-3-甲基苯酚、3-氯吡啶盐酸盐、1-氯萘、2-氯萘、2-氯苯酚、4-氯-1,2-苯二胺、4-氯-1,3-苯二胺、4-氯苯基苯基醚、屈（Chrysene）、蝇毒磷、3-氨基对甲苯甲醚、巴毒磷、2-环己基-4,6-二硝基酚、4,4'-DDD、4,4'-DDE、4,4'-DDT、内息磷-O、内息磷-S、燕麦敌(顺式或者反式)、2,4-二氨基甲苯、二苯并(a,j)吡啶、二苯并(a,h)蒽、二苯并呋喃、二苯并(a,e)芘、1,2-二溴-3-氯丙烷、二-正丁基邻苯二甲酸酯、二氯萘醌、1,2-二氯苯、1,3-二氯苯、1,4-二氯苯、3,3'-二氯对氨基联苯、2,4-二氯芬、2,6-二氯芬、敌敌畏、百治磷、氧桥氯甲桥萘、二乙基邻苯二甲酸酯、二乙基己烯雄酚、二乙基硫酸酯、二水合黄樟脑、乐果、3,3'-二甲氧基对氨基联苯、二乙基氨基偶氮苯、7,12-二甲基苯蒽、3,3'-二甲基联苯胺、a,a'-二甲基苯乙胺、2,4-二甲苯酚、二甲基邻苯二甲酸酯、1,2-二硝基苯、1,3-二硝基苯、1,4-二硝基苯、4,6-二硝基-2-甲基苯酚、2,4-二硝基苯酚、2,4-二硝基苯、2,6-二硝基苯、敌螨普、2-(1-甲基-正丙基)-4,6-二硝基苯酚、敌杀磷、二苯胺、5,5-苯妥英、1,2-二甲基苯肼、二正辛基邻苯尔甲酸酯、乙拌磷、硫丹 I、硫丹 II、硫丹硫酸酯、异狄试剂、异狄氏醛、异狄氏酮、乙硫磷、乙基氨基甲酸盐、伐灭磷、丰索磷、倍硫磷、氟灭草、荧蒽、苄、2-氟联苯、2-氟苯酚、七氯、七氯环氧化物、六氯苯、六氯丁二烯、六氯环戊二烯、六氯乙烷、六氯酚、六氯丙烯、六甲基磷酰胺、对苯二酚、茚并、异艾氏剂、异氟乐酮、异黄樟油精、十氯酮、对溴磷、马拉硫磷、顺丁烯二酸酐、炔雌醇甲醚、噻吡二胺、甲氧滴滴涕、3-甲(基)胆蒽、4,4'-亚甲双(2-氯苯胺)、4,4'-亚甲双(N,N-二甲基氯苯胺)、甲基甲磺酸、2-甲基萘、甲基对硫磷、2-甲基苯酚、3-甲基苯酚、4-甲基苯酚、速灭磷、兹克威、灭灵蚁、久效磷、二溴磷、萘、1,4-萘醌、1-萘胺、2-萘胺、烟碱、5-硝基萘、2-硝基苯胺、3-硝基苯胺、4-硝基苯胺、5-硝基-邻-氨基苯甲醚、硝基苯、4-硝基联苯、除草醚、2-硝基苯酚、4-硝基苯酚、5-硝基-邻-甲苯胺、硝基萘啉-1-氧化物、N-亚硝基二正丁基胺、N-亚硝基二乙胺、N-亚硝基二甲基胺、N-亚硝基甲基乙基胺、N-亚硝基二丙基胺、N-亚硝基吗啉、N-亚硝基哌啶、N-亚硝基吡咯烷、八甲基焦磷酸酯、4,4'-氨基联苯醚、硝苯硫酸酯、五氯苯、五氯硝基苯、五氯苯酚、乙酰对胺苯乙醚、菲、苯巴比妥、苯酚、1,4-苯乙胺、甲拌磷、裕必松、亚胺硫磷、磷胺、邻苯二甲酸酐、2-甲基吡啶、胡椒碱、戊炔草胺、丙基硫脲嘧啶、芘、嘧啶、间苯二酚、黄樟油精、番木鳖碱、菜草畏、托福松、1,2,4,5-四氯苯、2,3,4,6-四氯苯酚、杀虫畏、四乙基二硫焦磷酸酯、四乙基焦磷酸酯、硫酸嗉、硫酸酚、甲苯二异氰酸酯、邻甲苯胺、Toxaphene、1,2,4-三氯苯、2,4,5-三氯酚、2,4,6-三氯苯酚、氟乐灵、2,4,5-三甲基苯胺、三甲基磷酸酯、1,3,5-三硝基苯、三(2,3-二溴丙基)磷酸酯、三对甲苯基磷酸酯、硫代磷酸三甲酯。

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 柱是涂有少母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。

表 1 列出了这些化合物名称以及在特定 GC-MS 系统中作出的评价的特征离子。

多数情况下，本方法不适合定量分析多组分混合物。比如说，多氯联苯，毒杀芬，氯丹等等，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被其他技术鉴别出来，那么当提取物浓度足够的时候可以使用本方法确证分析物的存在。参考附录 H 和附录 N 关于多氯联苯，毒杀芬，氯丹等多组分分析物校准定量的指引。

下列化合物在使用本方法测定时，先需经过特别处理，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， α -BHC、 γ -BHC、硫丹 I 和 II，以及异狄氏剂在碱性条件下捣取时将会发生分解，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。在所述 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规则的色谱行为，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，吡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。分析人员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 分钟）。因此对它在水基质的回收率有所期望。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，所以它往往不能和醇、胺等物质在溶剂中一起存在。

在测定单个化合物时方法的估计的定量限(EQL)对于土壤/沉淀物大约是 660mg/kg(湿重)、对于废弃物大约是 1-200mg/kg (取决于基质和制备方法)、对于地下水样品大约是 10 μ g/L(参见表 2)。当提取物需要预先稀释以避免使检测器达饱和值时，EQL 将成比例地提高。

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 6682 分析实验室用水规格和实验方法

3 原理

样品先要用适当的方法制备（参考附录 U 或 V）和净化（参考附录 W）然后才能作为色谱分析用的样品。这些半挥发性化合物由注射样品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相应来完成的。

4 试剂和材料

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。

4.2 标准贮备溶液，该标准溶液可由纯标准物质来制备。

准确地称量大约 0.0100g 纯物质溶解在一定量的丙酮或其他适当的溶剂中，再移至 10ml 容量瓶内稀释至刻度。转移贮备标准溶液到有聚四氟乙烯垫的瓶内，在 4℃ 时避光保存。贮备标准溶液要经常检查是否有降解或者挥发。贮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分别校正混合物中，且不要其他校正混合物联用。

4.3 内标溶液：推荐使用 1, 4-二氯苯-d4、萘-d8、蒽-d10、菲-d12 和茚-d12 作为内标物质。

4.3.1 将每种化合物各 200mg 溶解在小量的二硫化碳中，然后转移到 50ml 容量瓶内，用二氯甲烷稀释到最后溶液中二硫化碳大约占总体积的 20% 时为止。除了茚-d12 外，大多数的化合物也能溶解在小量的甲醇、丙酮或甲苯中，这样，最后溶液中所含有内标物的浓度各为：4000ng/μl。在做分析时，每 1ml 提取物内，应加入 10μl 上述内标溶液，这时样品内每个内标物的浓度为 40ng/μl。当该内标溶液不使用时应贮存在 -10℃ 或更低温度下。

4.3.2 如果质谱仪的灵敏度足够高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%。

4.4 校准标准溶液

至少要配制 5 种不同浓度的校准标准溶液，其中一种浓度是接近又稍高于该方法的检测限，其他四种应与实际样品的浓度范围一致，但又不超过 GC-MS 系统的工作范围。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 1ml 标准溶液分别加入 10μl 内标溶液。

4.5 丙酮，色谱纯。

4.6 己烷，色谱纯。

4.7 二氯甲烷，色谱纯。

4.8 异辛烷，色谱纯。

4.9 二氯化碳，色谱纯。

4.10 甲苯，色谱纯。

5 仪器

5.1 气相色谱-质谱系统。

5.1.1 气相色谱仪。

5.1.2 质谱仪，配有电子轰击源（EI）。

5.2 注射器，10μl。

5.3 容量瓶，合适体积，带有磨口玻璃塞。

5.4 分析天平，感量 0.0001g。

5.5 带有聚四氟乙烯（PTFE）纹线螺帽或卷盖的玻璃瓶。

6 样品的采集、保存和预处理

6.1 固体基质：250ml 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 升的琥珀色玻璃瓶，有螺纹的 Teflon 的盖子，在样品中加入 0.75ml10%的 NaHSO₄，冷却至 4℃ 保存。

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）。

7 分析步骤

7.1 样品的制备.

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

7.1.2 直接进样

这种应用极其有限，通常用 10μl 注射器把样品直接注入 GC-MS 系统中是适宜的。该检测限很高(约为 100000μg/L)，因此，这只有当样品的浓度超过 10000μg/L 时才能采用，该系统还需用直接注入法来校准。

7.2 提取物的净化-在进行 GC-MS 分析之前，提取物需先按附录 W 来净化。

7.3 推荐的 GC-MS 操作条件是：

质量范围：35-500amu；

扫描时间：1s/每次扫描；

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

注射室温度：250-300℃；

传输线温度：250-300℃；

离子源温度：按制作商的操作说明书；

进样口：不分流（若质谱仪的灵敏度足够好可以采用分流进样）；

样品体积：1-2μl；

载气：氢气，流速 50cm/s；氦气，流速 30cm/s。

7.4 样品的 GC/MS 分析

7.4.1 色谱柱：DB-5（30m×0.25mm 或 0.32mm×1μm）石英毛细管柱或相当者。

7.4.2 样品需要进行预测以尽量降低计划外的高浓度有机物对 GC/MS 系统的污染。

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 1ml 浓缩提取准备的样品溶液中加入 10μl 内标物溶液。

7.4.4 采用 7.4.1 的石英毛细管柱在 GC-MS 系统内对这 1ml 的提取物做分析。所推荐的 GC-MS 系统的

操作条件可参考 7.3。

7.4.5 若定量离子的响应超过了 GC-MS 系统的初始校准曲线的范围，则需将提取物进行稀释之后，再加内标物到稀提取液中，以保持每种内标物在稀提取液中有 40 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$ 的含量。然后再对稀提取液重作分析。

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）是很好的工具来诊断方法性能的漂移、低效的注射操作以及预见系统故障检查。

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，SIM 模式对于化合物鉴定存在一些弱点除非每个化合物中都存在大多数离子。

7.5 定性分析

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有实验室获得。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。

7.5.1.1 在同样的扫描或每一次扫描时，化合物的特征离子强度都是最大化。由数据系统目标化合物搜索程序选择含有目标化合物的特征离子的峰与色谱中该化合物保留时间一致时，该标准被认为满足。

7.5.1.2 样品成分的相对保留时间在标准化合物的保留时间的 ± 0.06 单位内。

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。

7.5.1.4 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。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。

7.5.1.5 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，每个组分的谱图会包含其特征离子，来定性。

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。定性需要时可以采用这种化合物定性方式。

7.6 定量分析

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。

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

7.6.3 多组分化合物（如毒杀芬，芳氯物）的定量分析已经超出了本方法的应用方法。但是，样品提取物浓缩后的浓度要达到 10 $\text{ng}/\mu\text{L}$ 时，本方法可用来对这些化合物进行定量分析。

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，结构异构体鉴定为一对异构体。非对映异构体（如杀螨特和异黄樟脑）可能被 GC 分离的话也要作为峰面积总和记录两个化合物。

表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	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-氯苯 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
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 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	13.65a	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
茚Acenaphthylene	14.57	152	151,153
2,6-二硝基甲苯,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
茚-d(1S)10Acenaphthene-d (IS)10	15.05	164	162,160
茚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	16.00a	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
邻苯二甲酸二乙酯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	17.50	92	127,129,65,39

3-(Chloromethyl)pyridine hydrochloride			
二苯胺Diphenylamine	17.54a	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-硫尿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)Diallate (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) Diallate (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
二氢苏枳椇 Dihydrosaffrole	22.42	135	64,77
内吸磷Demeton-O	22.72	88	89,60,61,115,171
荧蒽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
二恶磷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
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
屈Chrysene-d (IS)12	27.88	240	120,236
3,3'-二氯联苯胺3,3'-Dichlorobenzidine	27.88	252	254,126
屈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
硝酸钡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
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-乙酰氨基苊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
灭蚁灵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
茛苊(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
胡椒亚砞 Piperonyl sulfoxide	46.43	162	135,105,77
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
α -BHC	--	183	181,109
β -BHC	--	181	183,109
δ -BHC	--	183	181,109
γ -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
异狄试剂 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
IS = 内标			
a 推测保留时间			

表2 半挥发性有机物的定量限 (EQLs)

化合物	估计的定量限 ^a	
	地下水 $\mu\text{g/L}$	低土/沉淀物 ^b $\mu\text{g/kg}$
萘Acenaphthene	10	660
萘烯Acenaphthylene	10	660
苯乙酮Acetophenone	10	ND
2-乙酰氨基苌2-Acetylaminofluorene	20	ND
1-乙酰-2-硫脲1-Acetyl-2-thiourea	1000	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	3300
苯并(g,h,i) 二萘嵌苯Benzo(g,h,i)perylene	10	660