

## 附件 3

# 全国土壤污染状况详查 地下水样品分析测试方法技术规定

本规定适用于全国土壤污染状况详查工作中重点行业企业用地土壤污染状况调查的地下水样品的分析测试。本规定适用于所有参与承担全国土壤污染状况详查地下水样品分析测试任务的实验室。

## 第一部分 地下水样品无机污染物项目的分析测试技术

### 1 重金属类

#### 1-1 电感耦合等离子体质谱法

##### 1-1-1 编制依据

本方法依据《水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》(HJ 700—2014) 编制。

##### 1-1-2 适用范围

本方法规定了测定地下水中 16 种重金属元素的电感耦合等离子体质谱法。

本方法适用于地下水中镉、铅、砷、铬、铜、锌、镍、锰、钴、硒、钒、铈、铊、铍、铋、锡的测定。

本方法各元素的方法检出限为 0.02~0.7  $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.08~2.7  $\mu\text{g/L}$ 。各元素的方法检出限详见表 1-1-1。

表 1-1-1 方法检出限和测定下限

元素	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定下限 ( $\mu\text{g/L}$ )	元素	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定下限 ( $\mu\text{g/L}$ )
砷 As	0.2	0.5	镍 Ni	0.06	0.24
铍 Be	0.04	0.16	铈 Sb	0.2	0.6
镉 Cd	0.05	0.20	硒 Se	0.4	1.7
钴 Co	0.03	0.12	锡 Sn	0.08	0.32
铬 Cr	0.2	0.5	铊 Tl	0.02	0.08
铜 Cu	0.08	0.32	铅 Pb	0.09	0.36
锰 Mn	0.1	0.5	钒 V	0.08	0.32
钼 Mo	0.06	0.24	锌 Zn	0.7	2.7

##### 1-1-3 方法原理

经预处理后的地下水样品由载气带入电感耦合等离子体质谱仪中，在雾化系统中进行雾化后，以气溶胶形式进入等离子体的轴向通道，在高温和惰性气体中被充分蒸发、解离、原子化和电离，转化成的带电荷的正离子经离子采集系统进入质谱仪，质谱仪根据离子的质荷比及元素的质量数进行分离并定性、定量地分

析。在一定浓度范围内，元素质量数处所对应的信号响应值与其浓度成正比。

### 1-1-4 干扰和消除

#### 4.1 质谱型干扰

质谱型干扰主要包括多原子离子干扰、同量异位素干扰、氧化物和双电荷干扰等。多原子离子干扰是 ICP-MS 最主要的干扰来源，可以利用干扰校正方程、仪器优化以及碰撞反应池技术加以解决，常见的多原子离子干扰见表 1-1-2。同量异位素干扰可以使用干扰校正方程进行校正，或在分析前对样品进行化学分离等方法进行消除，主要的干扰校正方程见表 1-1-2。氧化物干扰和双电荷干扰可通过调节仪器参数降低影响。

表 1-1-2 ICP-MS 测定中常见的多原子离子干扰

分子离子	质量	受干扰元素	分子离子	质量	受干扰元素
$^{14}\text{N}^1\text{H}^+$	15	—	$^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$	77	Se
$^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	17	—	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$	48	Ti
$^{16}\text{O}^1\text{H}_2^+$	18	—	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	49	Ti
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2^1\text{H}^+$	45	Se	$^{34}\text{S}^{16}\text{O}^+$	50	V, Cr
$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+, ^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$	52	Cr	$^{34}\text{S}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	51	V
$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$	54	Cr, Fe	$^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2^+, ^{32}\text{S}_2^+$	64	Zn
$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^1\text{H}^+$	55	Mn	$^{40}\text{Ar}^{32}\text{S}^+$	72	Ge
$^{40}\text{Ar}^{36}\text{Ar}^+$	76	Se	$^{40}\text{Ar}^{34}\text{S}^+$	74	Ge
$^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+$	78	Se	$^{31}\text{P}^{16}\text{O}^+$	47	Ti
$^{40}\text{Ar}_2^+$	80	Se	$^{31}\text{P}^{17}\text{O}^1\text{H}^+$	49	Ti
$^{81}\text{Br}^1\text{H}^+$	82	Se	$^{31}\text{P}^{16}\text{O}_2^+$	63	Cu
$^{79}\text{Br}^{16}\text{O}^+$	95	Mo	$^{40}\text{Ar}^{31}\text{P}^+$	71	Ga
$^{81}\text{Br}^{16}\text{O}^+$	97	Mo	$^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$	63	Cu
$^{81}\text{Br}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	98	Mo	$^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ca}^{++}$	80	Se
$^{40}\text{Ar}^{81}\text{Br}^+$	121	Sb	$^{130}\text{Ba}^{2+}$	65	Cu
$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$	51	V	$^{132}\text{Ba}^{2+}$	66	Cu
$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	52	Cr	$^{134}\text{Ba}^{2+}$	67	Cu
$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$	53	Cr	TiO	62~66	Ni, Cu, Zn
$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	54	Cr	ZrO	106~112	Ag, Cd
$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$	75	As	MoO	108~116	Cd

#### 4.2 非质谱型干扰

非质谱型干扰主要包括基体抑制干扰、空间电荷效应干扰、物理效应干扰等。非质谱型干扰程度与样品基体性质有关，可通过内标法、仪器条件最佳化或标准加入法等措施消除。

### 1-1-5 试剂和材料

本方法所用试剂除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的优级纯化学试剂。

5.1 实验用水：电阻率 $\geq 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ，其余指标满足 GB/T 6682 中的一级标准。

5.2 硝酸： $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42 \text{ g/mL}$ ，优级纯或优级纯以上，必要时经纯化处理。

5.3 盐酸： $\rho(\text{HCl}) = 1.19 \text{ g/mL}$ ，优级纯或优级纯以上，必要时经纯化处理。

5.4 硝酸溶液：1+99。

5.5 硝酸溶液：2+98。

5.6 硝酸溶液：1+1。

5.7 盐酸溶液：1+1。

5.8 标准溶液

5.8.1 单元素标准贮备液： $\rho=1.00$  mg/mL。

可用光谱纯金属（纯度大于 99.99%）或其他标准物质配制成浓度为 1.00 mg/mL 的标准贮备液，根据各元素的性质选用合适的介质（参见表 1-1-3 推荐的混合标准贮备液分组及保存介质）。也可购买市售有证标准溶液。

表 1-1-3 推荐的混合标准贮备液分组及保存介质

元素	介质
As, Be, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Mn, Ni, Se, Sn, Tl, V, Zn	5% 硝酸
Sb	10% 盐酸及 1% 硝酸
Mo	水及痕量硝酸、痕量氢氟酸

5.8.2 混合标准贮备液

可购买市售有证混合标准溶液，也可根据元素间相互干扰的情况、标准溶液的性质以及待测元素的含量，将元素分组配制成混合标准贮备液（参见表 1-1-3 推荐的混合标准贮备液分组及保存介质）。

**注 1：**所有元素的标准贮备液配制后均应在密封的聚乙烯或聚丙烯瓶中保存。

5.8.3 混合标准使用溶液

可购买有证混合标准溶液，也可根据元素间相互干扰的情况、标准溶液的性质以及待测元素的含量，用硝酸溶液（5.5）稀释元素标准贮备液（5.8.1 或 5.8.2），将元素分组配制成浓度为 1 mg/L 的混合标准使用溶液。

5.9 内标标准贮备液： $\rho=100$   $\mu\text{g/L}$ 。

宜选用  $^{45}\text{Sc}$ 、 $^{74}\text{Ge}$ 、 $^{103}\text{Rh}$ 、 $^{115}\text{In}$ 、 $^{185}\text{Re}$  为内标元素（内标元素的选取可参考表 1-1-4）。可直接购买有证标准溶液，用硝酸溶液（5.4）稀释至 100  $\mu\text{g/L}$ 。

表 1-1-4 推荐的分析物质量与内标物

元素	质量数	内标
砷	75	$^{74}\text{Ge}$
铍	9	$^{45}\text{Sc}$
镉	111	$^{103}\text{Rh}$
	114	$^{115}\text{In}$
钴	59	$^{45}\text{Sc}$
铬	52	$^{45}\text{Sc}$
	53	$^{45}\text{Sc}$
铜	63	$^{74}\text{Ge}$
	65	$^{74}\text{Ge}$
锰	55	$^{45}\text{Sc}$
钼	95	$^{103}\text{Rh}$
	98	$^{103}\text{Rh}$
镍	60	$^{45}\text{Sc}$
铅	208	$^{185}\text{Re}$
铋	121	$^{115}\text{In}$
硒	77	$^{74}\text{Ge}$
	118	$^{115}\text{In}$
锡	120	$^{115}\text{In}$
	66	$^{74}\text{Ge}$
锌	66	$^{74}\text{Ge}$
铊	205	$^{185}\text{Re}$

钒	51	<sup>45</sup> Sc			
---	----	------------------	--	--	--

### 5.10 内标标准使用溶液

用硝酸溶液（5.4）稀释内标贮备液（5.9），配制内标标准使用溶液。由于不同厂家仪器采用不同内径的蠕动泵管在线加入内标，致使内标进入样品中的浓度可能不同，故配制内标使用液浓度时应考虑使内标元素在试料溶液中的浓度约为 5~50 μg/L。

### 5.11 质谱仪调谐溶液：ρ=10 μg/L。

宜选用含有 Li、Y、Be、Mg、Co、In、Tl、Pb 和 Bi 元素为质谱仪的调谐溶液。可直接购买有证标准溶液，用硝酸溶液稀释至 10 μg/L。

### 5.12 氩气：纯度不低于 99.99%。

## 1-1-6 仪器和设备

6.1 电感耦合等离子体质谱仪及其相应的设备。仪器工作环境和对电源的要求需根据仪器说明书规定执行。仪器扫描范围：5~250 amu，分辨率：10%峰高处所对应的峰宽应优于 1 amu。

6.2 温控电热板。

6.3 微波消解仪。微波功率能保证快速加热，一般功率为 600~1500W；温度精度能达到±2.5℃；配备微波消解罐。

6.4 过滤装置，0.45 μm 孔径水系微孔滤膜。

6.5 聚四氟乙烯烧杯：250 mL。

6.6 聚乙烯容量瓶：50 mL、100 mL。

6.7 聚丙烯或聚四氟乙烯瓶：100 mL。

6.8 一般实验室常用仪器设备。

## 1-1-7 分析步骤

### 7.1 样品的采集

地下水样品采集执行《重点行业企业用地调查样品采集保存和流转技术规定（试行）》，可溶性元素样品和元素总量样品分别采集。

### 7.2 样品的保存

7.2.1 可溶性元素样品采集后立即用 0.45 μm 滤膜（6.4）过滤，弃去初始的滤液 50 mL，用少量滤液清洗采样瓶，收集所需体积的滤液于采样瓶中，加入适量硝酸将酸度调节至 pH<2。

7.2.2 元素总量样品的保存执行《重点行业企业用地调查样品采集保存和流转技术规定（试行）》的相关规定进行，样品采集后，加入适量硝酸将酸度调节至 pH<2。

### 7.3 试样的制备

### 7.3.1 测定可溶性元素

样品处理方法见 7.2.1。

### 7.3.2 测定元素总量

#### (1) 电热板消解法

准确量取 (100.0±1.0) mL 摇匀后的样品 (7.2.2) 于 250 mL 聚四氟乙烯烧杯中 (视水样实际情况, 取样量可适当减少, 但需注意稀释倍数的计算), 加入 2 mL 硝酸溶液 (5.6) 和 1.0 mL 盐酸溶液 (5.7) 于上述烧杯中, 置于电热板上加热消解, 加热温度不得高于 85℃ (详见注 2)。消解时, 烧杯应盖上表面皿或采取其他措施, 保证样品不受通风柜周边的环境污染。持续加热, 保持溶液不沸腾, 直至样品蒸发至 20 mL 左右。在烧杯口盖上表面皿以减少过多的蒸发, 并保持轻微持续回流 30 min。待样品冷却后, 用实验用水冲洗烧杯至少三次, 并将冲洗液倒入容量瓶中, 确保消解液转移至 50 mL 容量瓶 (6.6) 中, 用实验用水定容, 加盖, 摇匀保存。若消解液中存在一些不溶物可静置过夜或离心以获得澄清液。(若离心或静置过夜后仍有悬浮物, 则可过滤去除, 但应避免过滤过程中可能的沾污或损失。)

**注 2:** 使用电热板消解法时, 正确的加热方法为将烧杯放在电热板中间位置, 调节电热板的温度, 使盛放有水样、未加盖的烧杯的受热温度不高于 85℃。若烧杯上盖有表面皿, 水温可升至约 95℃。

#### (2) 微波消解法

准确量取 45.0 mL 摇匀后的样品 (7.2.2) 于消解罐中, 加入 4.0 mL 浓硝酸和 1.0 mL 浓盐酸 (可根据微波消解罐的体积等比例减少取样量和加入的酸量), 在 170℃ 温度下微波消解 10 分钟。消解完毕, 冷却至室温后, 将消解液移至 100 mL 容量瓶 (6.6) 中, 用实验用水定容至刻度, 摇匀, 待测。也可适度浓缩样品, 定容至 50 mL 容量瓶 (6.6) 中。

**注 3:** 对于有机物含量较高的样品, 酌情加入适量过氧化氢。

### 7.4 实验室空白试样的制备

以实验用水代替地下水样品, 按照 7.3 步骤制备实验室空白试样。

### 7.5 仪器调试

#### 7.5.1 仪器的参考操作条件

不同型号的仪器其最佳工作条件不同, 标准模式、碰撞/反应池模式等应按仪器使用说明书进行操作。

## 7.5.2 仪器调谐

点燃等离子体后，仪器需预热稳定 30 分钟。之后用质谱仪调谐溶液（5.11）对仪器的灵敏度、氧化物和双电荷进行调谐，在仪器的灵敏度、氧化物、双电荷满足要求的条件下，调谐溶液中所含元素信号强度的相对标准偏差 $\leq 5\%$ 。然后在涵盖待测元素的质量范围内进行质量校正和分辨率校验，如质量校正结果与真实值差别超过 $\pm 0.1$  amu 或调谐元素信号的分辨率在 10% 峰高所对应的峰宽超过 0.6~0.8 amu 的范围，应依照仪器使用说明书的要求对质谱进行校正。

## 7.6 校准曲线的绘制

依次配制一系列待测元素标准溶液，可根据测量需要调整校准曲线的浓度范围。在容量瓶中取一定体积的标准使用液（5.8.3），使用硝酸溶液（5.4）配制系列校准曲线，建议浓度如下：

钴、铜、锰、锌浓度为 0  $\mu\text{g/L}$ 、10.0  $\mu\text{g/L}$ 、50.0  $\mu\text{g/L}$ 、100  $\mu\text{g/L}$ 、200  $\mu\text{g/L}$ 、300  $\mu\text{g/L}$ 、400  $\mu\text{g/L}$ 、500  $\mu\text{g/L}$ ；砷、铍、镉、铬、钼、镍、铅、铋、硒、锡、铊、钒浓度为 0  $\mu\text{g/L}$ 、0.5  $\mu\text{g/L}$ 、1.0  $\mu\text{g/L}$ 、5.0  $\mu\text{g/L}$ 、10.0  $\mu\text{g/L}$ 、20.0  $\mu\text{g/L}$ 、40.0  $\mu\text{g/L}$ 、50.0  $\mu\text{g/L}$  的校准系列。

内标元素标准使用溶液（5.10）可直接加入工作溶液中，也可在样品雾化之前通过蠕动泵自动加入。内标的浓度应远高于样品自身所含内标元素的浓度，常用的内标元素及浓度范围见 5.10。

用 ICP-MS 测定标准溶液，以标准溶液浓度为横坐标，以样品信号与内标信号的比值为纵坐标建立校准曲线。用线性回归分析方法求得其斜率用于样品含量计算。

## 7.7 测定

### 7.7.1 试样的测定

每个试样测定前，先用硝酸溶液（5.5）冲洗系统直到信号降至最低，待分析信号稳定后才可开始测定。试样测定时应加入与绘制校准曲线时相同量的内标元素标准使用溶液（5.10）。若样品中待测元素浓度超出校准曲线范围，需用硝酸溶液（5.4）稀释后重新测定，稀释倍数为  $f$ 。试样溶液基体复杂，多原子离子干扰严重时，可通过表 1-1-5 所列的校正方程进行校正，也可根据各仪器厂家推荐的条件，通过碰撞/反应池模式技术进行校正。

表 1-1-5 ICP-MS 测定中常用的干扰校对方程

同位素	干扰校对方程
<sup>51</sup> V	$^{51}\text{M} - 3.127 \times (^{53}\text{M} - 0.113 \times ^{52}\text{M})$
<sup>75</sup> As	$^{75}\text{M} - 3.127 \times (^{77}\text{M} - 0.815 \times ^{82}\text{M})$
<sup>82</sup> Se	$^{82}\text{M} - 1.009 \times ^{83}\text{M}$
<sup>98</sup> Mo	$^{98}\text{M} - 0.146 \times ^{99}\text{M}$
<sup>111</sup> Cd	$^{111}\text{M} - 1.073 \times ^{108}\text{M} - 0.712 \times ^{106}\text{M}$
<sup>114</sup> Cd	$^{114}\text{M} - 0.027 \times ^{118}\text{M} - 1.63 \times ^{108}\text{M}$
<sup>208</sup> Pb	$^{206}\text{M} + ^{207}\text{M} + ^{208}\text{M}$

注 4: “M”为元素通用符号。

注 5: 在仪器配备碰撞反应池的条件下, 选用碰撞反应池技术消除干扰时, 可忽略上述干扰校对方程。

### 7.7.2 实验室空白试样的测定

按照与试样相同的测定条件测定实验室空白试样。

## 1-1-8 结果计算与表示

### 8.1 结果计算

样品中元素含量按照公式 (1) 进行计算。

$$\rho = (\rho_1 - \rho_2) \times f \quad (1)$$

式中:  $\rho$  — 样品中元素的浓度,  $\mu\text{g/L}$  或  $\text{mg/L}$ ;

$\rho_1$  — 稀释后样品中元素的质量浓度,  $\mu\text{g/L}$  或  $\text{mg/L}$ ;

$\rho_2$  — 稀释后实验室空白样品中元素的质量浓度,  $\mu\text{g/L}$  或  $\text{mg/L}$ ;

$f$  — 稀释倍数。

### 8.2 结果表示

测定结果小数位数与方法检出限保持一致, 最多保留三位有效数字。

## 1-1-9 质量保证和质量控制

### 9.1 校准曲线

每次分析样品均应绘制校准曲线。通常情况下, 校准曲线的相关系数应达到 0.999 以上。

### 9.2 内标

在每次分析中必须监测内标的强度, 试样中内标的响应值应介于校准曲线响应值的 70%~130%, 否则说明仪器发生漂移或有干扰产生, 应查找原因后重新分析。如果发现基体干扰, 需要进行稀释后测定; 如果发现样品中含有内标元素, 需要更换内标或提高内标元素浓度。

### 9.3 空白

每批地下水样品应至少做一个全程序空白及实验室空白。空白值应符合下列的情况之一才能被认为是可接受的：（1）空白值应低于方法检出限；（2）低于标准限值的 10%；（3）低于每一批样品最低测定值的 10%。否则须查找原因，重新分析直至合格之后才能分析样品。

### 9.4 实验室控制样品

在每批地下水样品中，应在试剂空白中加入每种分析物质，其加标回收率应在 80%~120%之间；也可以使用有证标准物质/标准样品代替加标，其测定值应在标准值的范围内。

### 9.5 基体加标和基体重复加标

每批地下水样品应至少测定一个基体加标和一个基体重复加标，测定的加标回收率应在 70%~130%之间；两个基体重复加标样品测定值的偏差在 20%以内。若不在范围内，应考虑存在基体干扰，可采用稀释样品或增大内标浓度的方法消除干扰。

### 9.6 平行样品

每批地下水样品应至少测定 20%的平行双样，样品数量少于 20 时，应测定一个平行双样；两个平行样品测定结果的相对偏差应小于等于 20%。

### 9.7 连续校准

每分析 20 个样品，应分析一次校准曲线中间浓度点，其测定结果与实际浓度值相对偏差应 $\leq 10\%$ ，否则应查找原因或重新建立校准曲线。每批地下水样品分析完毕后，应进行一次曲线最低点的分析，其测定结果与实际浓度值相对偏差应 $\leq 30\%$ 。

#### 1-1-10 废物处理

实验中产生的废液应集中收集，并清楚地做好标记贴上标签，如“有毒废液（重金属）”，委托有资质的单位进行处理。

#### 1-1-11 注意事项

11.1 实验所用器皿，在使用前须用硝酸溶液（5.6）浸泡至少 12 h 后，用实验用水冲洗干净后方可使用。

11.2 丰度较大的同位素会产生拖尾峰，影响相邻质量峰的测定。可调整质谱仪的分辨率以减少这种干扰。

11.3 在连续分析浓度差异较大的样品或标准溶液时，样品中其他元素（如硼等元素）易沉积并滞留在真空界面、喷雾腔和雾化器上会导致记忆干扰，可通过延长样品间的洗涤时间来避免这类干扰的发生。



## 1-2 电感耦合等离子体发射光谱法

### 1-2-1 编制依据

本方法依据《水质 32 种元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》(HJ 776—2015) 编制。

### 1-2-2 适用范围

本方法规定了测定地下水水中 11 种元素的电感耦合等离子体发射光谱法。

本方法适用于地下水中铍、镉、钴、铬、铜、锰、钼、镍、铅、钒及锌的测定。

本方法中各元素的方法检出限为 0.007~0.1 mg/L, 测定下限为 0.03~0.39 mg/L。各元素的方法检出限详见表 1-1-6。

表 1-1-6 测定元素分析方法检出限和测定下限汇总表

单位: mg/L

序号	元素	水平		垂直	
		检出限	测定下限	检出限	测定下限
1	铍 Be	0.008	0.03	0.01	0.04
2	镉 Cd	0.05	0.20	0.005	0.02
3	钴 Co	0.02	0.09	0.01	0.06
4	铬 Cr	0.03	0.11	0.03	0.12
5	铜 Cu	0.04	0.16	0.006	0.02
6	锰 Mn	0.01	0.06	0.004	0.02
7	钼 Mo	0.05	0.18	0.02	0.08
8	镍 Ni	0.007	0.03	0.02	0.06
9	铅 Pb	0.1	0.39	0.07	0.29
10	钒 V	0.01	0.06	0.01	0.05
11	锌 Zn	0.009	0.04	0.004	0.02

### 1-2-3 方法原理

地下水样品经过滤或消解后注入电感耦合等离子体发射光谱仪中, 目标元素在等离子体火炬中被气化、电离、激发并辐射出特征谱线, 在一定浓度范围内, 其特征谱线的强度与元素的浓度成正比。

### 1-2-4 干扰和消除

电感耦合等离子体发射光谱法通常存在的干扰可分为两类: 一类是光谱干扰, 另一类是非光谱干扰。

#### 4.1 光谱干扰

光谱干扰主要包括了连续背景和谱线重叠干扰。目前常用的校正方法是背景

扣除法(根据单元素和混合元素试验确定扣除背景的位置及方式)和干扰系数法。也可以在混合标准溶液中采用基体匹配的方法消除其影响。当存在单元素干扰时,可按如下公式求得干扰系数。

$$K_t = \frac{(Q' - Q)}{Q_t}$$

式中:  $K_t$  — 干扰系数;

$Q'$  — 干扰元素加分析元素的含量;

$Q$  — 分析元素的含量;

$Q_t$  — 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 $Q'$ ,根据上述公式求出 $K_t$ ,然后进行人工扣除或计算机自动扣除。

一般情况下,地下水样品中由于元素浓度较低,光谱和基体元素间干扰一般情况下可以忽略。

#### 4.2 非光谱干扰

非光谱干扰主要包括化学干扰、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。是否予以补偿和校正,与样品中干扰元素的浓度有关。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。但应保证待测元素的含量高于测定下限。

根据仪器说明书及样品基体情况选择待测元素的检测波长。表 1-1-7 列出了电感耦合等离子体发射光谱法测定中常选择的测定波长及其该波长下的谱线干扰。表 1-1-8 为目标元素测定波长下可能的干扰元素及干扰系数。

表 1-1-7 元素测定波长及元素间干扰

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
铍 Be	313.042	钛、钒、硒、铈	锰 Mn	257.610	铁、镁、铝、铈
	234.861	铁、钛、钼		293.306	铝、铁
	436.098	铁			
镉 Cd	214.438	铁	镍 Ni	231.604	铁、钴、铈
	226.502	铁、镍、钛、铈、钾、钴			
	228.806	砷、钴、钷			
钴 Co	228.616	钛、钡、镉、镍、铬、钼、铈	铅 Pb	220.353	铁、铝、钛、钴、铈、
	230.786	铁、镍		283.306	铜、镍、铋
	238.892	铝、铁、钒、(铅)			

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
铬 Cr	202.55	铁、钼	钼 Mo	202.030	铝、铁、钛
	205.552	铍、钼、镍		203.844	铈
	267.716	锰、钒、镁		204.598	钽
	283.563	铁、钼		281.615	铝
	357.869	铁			
铜 Cu	324.7	铁、铝、钛、钼	锌 Zn	202.548	钴、镁
	327.396			206.200	镍、镧、铋
				213.856	镍、铜、铁、钛

表 1-1-8 目标元素测定波长、干扰元素及干扰系数示例

目标元素及测定波长 (nm)	干扰元素及干扰系数	目标元素及测定波长 (nm)	干扰元素及干扰系数
钴 230.786	铁 0.000034	铅 220.353	铁 0.000041; 铝 0.000193; 钛 0.000043
铬 283.563	铁 0.001234	钒 310.230	铝 0.000095; 钛 0.000696
铜 324.754	铁 0.000039; 铝 0.000575	锌 213.856	铜 0.00423
镍 231.604	铁 0.000058		

### 1-2-5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的优级纯化学试剂。实验用水应符合 GB/T 6682 一级水的相关要求。

5.1 硝酸： $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42 \text{ g/mL}$ 。

5.2 盐酸： $\rho(\text{HCl}) = 1.19 \text{ g/mL}$ 。

5.3 硫酸： $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.84 \text{ g/mL}$ 。

5.4 高氯酸： $\rho(\text{HClO}_4) = 1.68 \text{ g/mL}$ 。

5.5 氢氧化钠 (NaOH)。

5.6 氩气：纯度不低于 99.9 %。

5.7 硝酸溶液：1+1。

5.8 硝酸溶液：1+99 (V/V)，用硝酸 (5.1) 配制。

5.9 盐酸溶液：1+1。

5.10 盐酸溶液：1+9。

5.11 盐酸溶液：1+20。

5.12 硫酸溶液：1+1。

5.13 硫酸溶液：1+4。

5.14 氢氧化钠溶液： $\rho$  (NaOH) =100 g/L

称取 100 g 氢氧化钠 (5.5) 溶于适量水中，溶解后加水定容至 1000 mL，摇匀。

### 5.15 标准溶液

#### 5.15.1 单元素标准贮备液

铍 (Be)、镉 (Cd)、钴 (Co)、铬 (Cr)、铜 (Cu)、锰 (Mn)、钼 (Mo)、镍 (Ni)、铅 (Pb)、钒 (V) 及锌 (Zn)，浓度为 1000 mg/L 或 100 mg/L。购买市售有证标准溶液。

#### 5.15.2 单元素标准使用液。

分别移取单元素标准贮备液 (5.15.1) 稀释配制。稀释时补加一定量的硝酸溶液 (5.7)，使标准使用液的硝酸含量达到 1 %。

#### 5.15.3 多元素混合标准溶液

根据元素间相互干扰的情况和标准溶液的性质分组制备，浓度应根据分析样品及待测元素而定，标准溶液酸度尽量保持与待测试样的酸度一致，均为 1 % 的硝酸。多元素混合标准溶液分组情况见表 1-1-9。

表 1-1-9 多元素混合标准溶液分组情况表

分组	元素
1	Mo
2	V
3	Be、Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb、Zn

5.16 水系微孔滤膜：0.45  $\mu\text{m}$  孔径。

### 1-2-6 仪器和设备

6.1 电感耦合等离子体发射光谱仪：具背景校正发射光谱计算机控制系统。

6.2 温控电热板：具温控功能（温度稳定 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ ），可控温度大于  $180^{\circ}\text{C}$ 。

6.3 微波消解仪：功率 600~1500W，温度精度 $\pm 2.5^{\circ}\text{C}$ ，配备微波消解罐。

6.4 一般实验室常用仪器设备。

### 1-2-7 分析步骤

#### 7.1 样品的采集和保存

按照《重点行业企业用地调查样品采集保存和流转技术规定（试行）》的相关规定进行地下水样品的采集和保存。

采样前，用洗涤剂和实验用水依次洗净聚乙烯瓶，置于硝酸溶液 (5.7) 浸

泡 24 h 以上，用实验用水彻底洗净。

#### 7.1.1 测定可溶性元素

样品采集后立即通过水系微孔滤膜（5.16）过滤，弃去初始的 50~100 mL 滤液，收集所需体积的滤液，加入适量硝酸（5.1），使硝酸含量达到 1%。

#### 7.1.2 测定元素总量

样品采集后立即加入适量硝酸（5.1），使硝酸含量达到 1%。

### 7.2 试样的制备

#### 7.2.1 测定可溶性元素

样品前处理方法见 7.1。

#### 7.2.2 测定元素总量

##### （1）电热板消解

按比例在一定体积的均匀样品中加入硝酸溶液（5.7）。通常 100 mL 样品加入 5.0 mL 硝酸溶液（5.7），置于电热板上加热消解，在不沸腾的情况下，缓慢加热至近干。取下冷却，反复进行这一过程，直至试样溶液颜色变浅或稳定不变。冷却后，加入硝酸溶液（5.7）若干毫升，再加入少量实验用水，置电热板上继续加热使残渣溶解。冷却后，用实验用水定容至原取样体积，使溶液保持 1%（V/V）的硝酸酸度。

##### （2）微波消解

按照《水质 金属总量的消解 硝酸消解法》（HJ 678—2013）的规定进行样品消解。

**注 1：**当目标元素含量较高时，应取适量消解液用硝酸溶液（5.8）稀释。

#### 7.2.3 空白试样的制备

以实验用水代替地下水样品，按照与试样制备相同的步骤（7.2.2）进行空白试样的制备。

### 7.3 分析步骤

#### 7.3.1 仪器参考测试条件

不同型号的仪器最佳测试条件不同，根据仪器说明书要求优化测试条件。仪器参考测量条件见表 1-1-10。

表 1-1-10 仪器分析主要指标推荐参考条件

观察方式	水平、垂直或水平垂直交替使用
发射功率	1150 W
载气流量	0.7 L/min
辅助气流量	1.0 L/min
冷却气流量	12.0 L/min

### 7.3.2 校准曲线的绘制

分别移取一定体积的多元素混合标准溶液（5.15.3）用硝酸溶液配制系列校准曲线，参考浓度范围见表 1-1-11。由低浓度到高浓度依次进样，按照仪器参考测试条件（7.3.1）测量发射强度。以发射强度值为纵坐标，目标元素系列质量浓度为横坐标，建立目标元素的校准曲线。

表 1-1-11 标准溶液浓度范围

元素	质量浓度范围（mg/L）
Be、Cd、Mo、Ag	0.00~0.50
Co、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb、Zn、V	0.00~1.00

注2：元素分组可根据所使用仪器也可根据有证标准物质分组情况而定，元素浓度范围根据所使用仪器适当调整。

### 7.3.3 测定

#### 7.3.3.1 样品测定

在与建立校准曲线的相同条件下，测定试样（7.2.1 和 7.2.2）的发射强度。由发射强度值在校准曲线上查得目标元素含量。样品测量过程中，若样品中待测元素浓度超出校准曲线范围，样品需稀释后重新进行测定。

#### 7.3.3.2 空白样品的测定

按照与试样测定的相同条件测定空白试样（7.2.3）。

### 1-2-8 结果计算与表示

样品中元素含量按照公式（1）计算。

$$\rho = (\rho_1 - \rho_2) \times f \quad (1)$$

式中： $\rho$ —样品中目标元素的质量浓度，mg/L；

$\rho_1$ —试样中目标元素的质量浓度，mg/L；

$\rho_2$ —空白试样中目标元素的质量浓度，mg/L；

$f$ —稀释倍数。

测定结果小数位数与方法检出限一致，最多保留三位有效数字。

### 1-2-9 质量保证和质量控制

#### 9.1 校准有效性检查

每批地下水样品分析均须绘制校准曲线，校准曲线的相关系数应 $\geq 0.995$ 。

每分析 20 个地下水样品需用校准曲线中间点浓度的校准溶液进行校准核查，其测定结果与最近一次校准曲线该点浓度的相对偏差应 $\leq 10\%$ ，否则应重新绘制校准曲线。

每半年至少应进行一次仪器谱线的校对以及元素间干扰校正系数的测定。

## 9.2 空白试验

每批地下水样品至少做 2 个实验室空白，空白值应低于方法测定下限。否则应检查实验用水质量、试剂纯度、器皿洁净度及仪器性能等。

## 9.3 全程序空白

每批地下水样品至少做 1 个全程序空白，空白值应低于方法测定下限。否则应查明原因，重新分析直至合格之后才能测定样品。

## 9.4 精密度控制

每批地下水样品至少测定 20% 的平行双样。当样品数量少于 20 个时，应至少测定一个平行双样，两次平行测定结果的相对偏差应 $\leq 25\%$ 。

## 9.5 准确度控制

每批地下水样品应至少测定 20% 的基体加标样品，样品数量少于 20 个时，应至少测定一个加标样品，加标回收率应在 70%~120% 之间。

必要时，每批地下水样品至少分析一个有证标准物质或实验室自行配制的质控样品，有证标准物质测定结果应在其给出的不确定范围内，实验室自行配制的质控样品，其回收率应控制在 90%~110%。实验室自行配制的质控样品应注意与国家有证标准物质的比对。

### 1-2-10 废物处理

实验过程中产生的废液和废物应分类收集和保管，委托有资质的单位进行处理。

## 1-3 氢化物发生原子荧光法

### 1-3-1 编制依据

本方法依据《水质 汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法》(HJ 694—2014) 编制。

### 1-3-2 适用范围

本方法规定了用原子荧光法测定地下水中汞、砷、硒和锑的含量。

本方法适用于地下水中汞、砷、硒和锑的测定。

本方法砷的检出限为 0.3  $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 1.2  $\mu\text{g/L}$ ；汞的检出限为 0.04  $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.16  $\mu\text{g/L}$ ；硒的检出限为 0.4  $\mu\text{g/L}$ ，测定下限 1.6  $\mu\text{g/L}$ ；锑的检出限为 0.2  $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.8  $\mu\text{g/L}$ 。

### 1-3-3 方法原理

经预处理后的地下水样品进入原子荧光仪中，在酸性条件经硼氢化钾（或硼氢化钠）还原，生成砷化氢、锑化氢、硒化氢气体和汞原子。氢化物在氩氢火焰中形成基态原子，其基态原子受元素（汞、砷、硒和锑）灯发射光的激发产生原子荧光，原子荧光强度与待测元素含量在一定范围内呈正比。

### 1-3-4 试剂和材料

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准的分析纯化学试剂,实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

4.1 盐酸:  $\rho(\text{HCl}) = 1.19 \text{ g/mL}$ , 优级纯。

4.2 硝酸:  $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42 \text{ g/mL}$ , 优级纯。

4.3 高氯酸:  $\rho(\text{HClO}_4) = 1.68 \text{ g/mL}$ , 优级纯。

4.4 氢氧化钠 ( $\text{NaOH}$ )。

4.5 硼氢化钾 ( $\text{KBH}_4$ )。

4.6 硫脲 ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ )。

4.7 抗坏血酸 ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ )。

4.8 重铬酸钾 ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ): 优级纯。

4.9 盐酸溶液: 1+1。

4.10 盐酸溶液: 5+95。

4.11 硝酸溶液: 1+1。

4.12 盐酸-硝酸溶液:

分别量取300 mL盐酸(4.1)和100 mL硝酸(4.2),加入400 mL水中,混匀。

4.13 硝酸-高氯酸混合酸:

用等体积硝酸(4.2)和高氯酸(4.3)混合配制。临用时现配。

4.14 还原剂。

4.14.1 硼氢化钾溶液A:

称取0.5 g氢氧化钠(4.4)溶于100 mL水中,加入1.0 g硼氢化钾(4.5),混匀。此溶液用于汞的测定,临用时现配,保存于塑料瓶中。

4.14.2 硼氢化钾溶液B:

称取0.5 g氢氧化钠(4.4)溶于100 mL水中,加入2.0 g硼氢化钾(4.5),混匀。此溶液用于砷、硒、铋、锑的测定,临用时现配,保存于塑料瓶中。

**注1:** 也可以用氢氧化钾、硼氢化钾配置还原剂。

4.15 硫脲-抗坏血酸溶液:

称取硫脲(4.6)和抗坏血酸(4.7)各5.0 g,用100 mL水溶解,混匀,测定当日配制。

4.16 汞标准溶液。

4.16.1 汞标准固定液:

称取0.5 g重铬酸钾(4.8)溶于950 mL水中,加入50 mL硝酸(4.2),混匀。

4.16.2 汞标准贮备液:  $\rho(\text{Hg}) = 100 \text{ mg/L}$ 。购买市售有证标准物质,4℃下可存



放2年。

4.16.3 汞标准中间液： $\rho(\text{Hg}) = 1.00 \text{ mg/L}$ ：

移取5.00 mL汞标准贮备液（4.16.2）于500 mL容量瓶中，加入50 mL盐酸（4.14），用汞标准固定液（4.16.1）稀释至标线，混匀。贮存于玻璃瓶中，4℃下可存放100d。

4.16.4 汞标准使用液： $\rho(\text{Hg}) = 10.0 \text{ } \mu\text{g/L}$ 。

移取5.00 mL汞标准中间液（4.16.3）于500 mL容量瓶中，加入50 mL盐酸（4.9），用水稀释至标线，混匀。贮存于玻璃瓶中。临用时现配。

4.17 砷标准溶液。

4.17.1 砷标准贮备液： $\rho(\text{As}) = 100 \text{ mg/L}$ 。

购买市售有证标准物质，4℃下可存放2年。

4.17.2 砷标准中间液： $\rho(\text{As}) = 1.00 \text{ mg/L}$ 。

移取5.00 mL砷标准贮备液（4.17.1）于500 mL容量瓶中，加入100 mL盐酸（4.9），用水稀释至标线，混匀。4℃下可存放1年。

4.17.3 砷标准使用液： $\rho(\text{As}) = 100 \text{ } \mu\text{g/L}$ 。

移取10.00 mL砷标准中间液（4.17.2）于100 mL容量瓶中，加入20 mL盐酸（4.9），用水稀释至标线，混匀。4℃下可存放30d。

4.18 硒标准溶液。

4.18.1 硒标准贮备液： $\rho(\text{Se}) = 100 \text{ mg/L}$ 。

购买市售有证标准物质，4℃下可存放2年。

4.18.2 硒标准中间液： $\rho(\text{Se}) = 1.00 \text{ mg/L}$ 。

移取5.00 mL硒标准贮备液（4.18.1）于500 mL容量瓶中，加入150 mL盐酸（4.9），用水稀释至标线，混匀。4℃下可存放100d。

4.18.3 硒标准使用液： $\rho(\text{Se}) = 10.0 \text{ } \mu\text{g/L}$ 。

移取5.00 mL硒标准中间液（4.18.2）于500 mL容量瓶中，加入150 mL盐酸（4.9），用水稀释至标线，混匀。临用时现配。

4.19 锑标准溶液。

4.19.1 锑标准贮备液： $\rho(\text{Sb}) = 100 \text{ mg/L}$ 。

购买市售有证标准物质，4℃下可存放2年。

4.19.2 锑标准中间液： $\rho(\text{Sb}) = 1.00 \text{ mg/L}$ 。

移取5.00 mL锑标准贮备液（4.19.1）于500 mL容量瓶中，加入100 mL盐酸（4.9），用水稀释至标线，混匀。4℃下可存放1年。

4.19.3 锑标准使用液： $\rho(\text{Sb}) = 100 \text{ } \mu\text{g/L}$ 。

移取10.00 mL铈标准中间液（4.19.2）于100 mL容量瓶中，加入20 mL盐酸（4.9），用水稀释至标线，混匀。临用时现配。

4.20 氙气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

### 1-3-5 仪器和设备

**注 2：**玻璃器皿均需以硝酸溶液（1+4）浸泡 24 小时，用水反复冲洗，最后用实验用水冲洗干净。

5.1 原子荧光光谱仪：仪器性能指标应符合 GB/T 21191《原子荧光光谱仪》的规定。

5.2 元素灯（汞、砷、硒、铈）。

5.3 可调温电热板。

5.4 恒温水浴装置：温度控制精度 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 。

5.5 抽滤装置：0.45  $\mu\text{m}$  孔径水系微孔滤膜。

5.6 分析天平：精度为 0.0001 g。

5.7 采样容器：硬质玻璃瓶或聚乙烯瓶（桶）。

5.8 实验室常用器皿：符合国家标准的 A 级玻璃量器和玻璃器皿。

5.9 一般实验室常用仪器设备。

### 1-3-6 分析步骤

#### 6.1 样品

样品采集和保存执行《重点行业企业用地调查样品采集保存和流转技术规定（试行）》，可溶性样品和总量样品分别采集。

##### 6.1.1 可溶性汞、砷、硒、铈样品

样品采集后尽快经 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜（5.5）过滤，弃去初始滤液 50 mL，用少量滤液清洗采样瓶，收集滤液于采样瓶中。测定汞的样品，如水样为中性，按每升样品中加入 5 mL 盐酸（4.1）的比例加入盐酸；测定砷、硒、铈、铋的样品，按每升样品中加入 2 mL 盐酸（4.1）的比例加入盐酸。样品保存期为 14d。

##### 6.1.2 汞、砷、硒、铈总量样品

除样品采集后不过滤外，其他的处理方法和保存期同6.1.1。

#### 6.2 试样的制备

##### 6.2.1 汞

量取 5.00 mL 混匀后的样品于 10 mL 比色管中，加入 1 mL 盐酸-硝酸溶液（4.12），加塞混匀，置于沸水浴中加热消解 1 h，期间摇动 1~2 次并开盖放气。冷却，用实验用水定容至标线，混匀，待测。

### 6.2.2 砷、硒、锑

量取 50.0 mL 混匀后的样品于 150 mL 锥形瓶中，加入 5 mL 硝酸-高氯酸混合酸（4.13），于电热板上加热至冒白烟，冷却。再加入 5 mL 盐酸溶液（4.9），加热至黄褐色烟冒尽，冷却后移入 50 mL 容量瓶中，用实验用水定容至标线，混匀，待测。

### 6.2.3 空白试样

以实验用水代替地下水样品，按照 6.2 的步骤制备空白试样。

## 6.3 分析步骤

### 6.3.1 仪器调试

依据仪器使用说明书调节仪器至最佳工作状态。参考测量条件见表 1-1-12。

表 1-1-12 仪器参考测量条件

元素	负高压 (V)	灯电流 (mA)	原子化器预 热温度 (°C)	载气流量 (mL/min)	屏蔽气流量 (mL/min)	积分方式
Hg	240~280	15~30	200	400	900~1000	峰面积
As	260~300	40~60	200	400	900~1000	峰面积
Se	260~300	80~100	200	400	900~1000	峰面积
Sb	260~300	60~80	200	400	900~1000	峰面积

### 6.3.2 校准

#### 6.3.2.1 校准系列配制

##### (1) 汞

分别移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、7.00 mL、10.00 mL 汞标准使用液（4.20.4）于 100 mL 容量瓶中，分别加入 10.0 mL 盐酸-硝酸溶液（4.12），用实验用水稀释至标线，混匀。

##### (2) 砷

分别移取 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、5.00 mL 砷标准使用液（4.16.3）于 50 mL 容量瓶中，分别加入 10 mL 盐酸溶液（4.9）、10 mL 硫脲-抗坏血酸溶液（4.14），室温放置 30 min（室温低于 15°C 时，置于 30°C 水浴中保温 30 min）用实验用水稀释定容，混匀。

##### (3) 硒

分别移取 0 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 硒标准使用液（4.18.3）于 50 mL 容量瓶中，分别加入 10 mL 盐酸溶液（4.9），用实验用水稀释定容，混匀。

#### (4) 铈

分别移取 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、5.00 mL 铈标准使用液 (4.19.3) 于 50 mL 容量瓶中, 分别加入 10 mL 盐酸溶液 (4.9)、10 mL 硫脲-抗坏血酸溶液 (4.15), 室温放置 30 min (室温低于 15℃时, 置于 30℃水浴中保温 30 min) 用实验用水稀释定容, 混匀。

汞、砷、硒、铋、铈校准系列的质量浓度见表 1-1-13。

表 1-1-13 校准系列质量浓度

单位:  $\mu\text{g/L}$

元素	校准系列质量浓度					
Hg	0.00	0.10	0.20	0.50	0.70	1.00
As	0.00	1.0	2.0	4.0	6.0	10.0
Se	0.00	0.4	0.8	1.2	1.6	2.0
Sb	0.00	1.0	2.0	4.0	6.0	10.0

#### 6.3.2.2 校准曲线的绘制

##### (1) 汞

参考测量条件 (6.3.1) 或采用自行确定的最佳测量条件, 以盐酸溶液 (4.10) 为载流, 硼氢化钾溶液 A (4.14.1) 为还原剂, 浓度由低到高依次测定汞校准系列的原子荧光强度, 以原子荧光强度为纵坐标, 汞质量浓度为横坐标, 绘制校准曲线。

##### (2) 砷、硒、铋

参考测量条件 (6.3.1) 或采用自行确定的最佳测量条件, 以盐酸溶液 (4.10) 为载流, 硼氢化钾溶液 B (4.14.2) 为还原剂, 浓度由低到高依次测定各元素校准系列的原子荧光强度, 以原子荧光强度为纵坐标, 相应元素的质量浓度为横坐标, 绘制校准曲线。

#### 6.3.3 试样的测定

##### 6.3.3.1 汞

按照与绘制校准曲线相同的条件测定试样 (6.2.1) 的原子荧光强度。超过校准曲线高浓度点的样品, 对其消解液稀释后再行测定, 稀释倍数为  $f$ 。

##### 6.3.3.2 砷、铋

量取 5.00 mL 试样 (6.2.2) 于 10 mL 比色管中, 加入 2 mL 盐酸溶液 (4.9)、2 mL 硫脲-抗坏血酸溶液 (4.15), 室温放置 30 min (室温低于 15℃时, 置于 30℃水浴中保温 30 min), 用实验用水稀释定容, 混匀, 按照与绘制校准曲线相同的条件进行测定。超过校准曲线高浓度点的样品, 对其消解液稀释后再行测定, 稀

释倍数为  $f$ 。

### 6.3.3 硒

量取 5.00 mL 试样 (6.2.2) 于 10 mL 比色管中, 加入 2 mL 盐酸溶液 (4.9), 用实验用水稀释定容, 混匀, 按照与绘制校准曲线相同的条件进行测定。超过校准曲线高浓度点的样品, 对其消解液稀释后再行测定, 稀释倍数为  $f$ 。

### 6.4 空白试验

按照与测定 (6.3.3) 相同步骤测定空白试样。

## 1-3-7 结果计算与表示

样品中待测元素的质量浓度  $\rho$  按公式 (1) 计算:

$$\rho = \frac{\rho_1 \times f \times V_1}{V} \quad (1)$$

式中:  $\rho$ —样品中待测元素的质量浓度,  $\mu\text{g/L}$ ;

$\rho_1$ —由校准曲线上查得的试样中待测元素的质量浓度,  $\mu\text{g/L}$ ;

$f$ —试样稀释倍数 (样品若有稀释);

$V_1$ —分取后测定试样的定容体积, mL;

$V$ —分取试样的体积, mL。

当汞的测定结果小于  $1 \mu\text{g/L}$  时, 保留小数点后两位; 当测定结果大于  $1 \mu\text{g/L}$  时, 保留三位有效数字。

当砷、硒、铋、锑的测定结果小于  $10 \mu\text{g/L}$  时, 保留小数点后一位; 当测定结果大于  $10 \mu\text{g/L}$  时, 保留三位有效数字。

## 1-3-8 质量保证和质量控制

8.1 每测定 20 个地下水样品要增加测定一个实验室空白。当不满 20 个样品时要测定两个实验室空白。全程空白的测试结果应小于方法检出限。

8.2 每次样品分析应绘制校准曲线。校准曲线的相关系数应大于或等于 0.995。

8.3 每完成 20 个样品测定需进行一次校准曲线零点和中间点浓度的核查, 测定结果的相对偏差应不大于 20%。

8.4 每批地下水样品至少测定 10% 的平行双样, 样品数小于 10 时, 至少测定一个平行双样。测试结果的相对偏差应不大于 20%。

8.5 每批地下水样品至少测定 10% 的加标样, 样品数小于 10 时, 至少测定一个加标样。加标回收率控制在 70%~130% 之间。

## 1-3-9 注意事项

9.1 硼氰化钾是强还原剂, 极易与空气中的氧气和二氧化碳反应, 在中性和酸性溶液中易分解产生氢气, 所以配制硼氢化钾还原剂时, 要将硼氢化钾固体溶解在

氢氧化钠溶液中，并临用现配。

9.2 实验室所用的玻璃器皿均需用硝酸溶液（6.16）浸泡 24 h，或用热硝酸荡洗。清洗时依次用自来水、去离子水洗净。

## 2 氟化物

### 2-1 离子选择电极法

#### 2-1-1 编制依据

本方法依据《水质 氟化物的测定 离子选择电极法》（GB 7484—87）编制。

#### 2-1-2 适用范围

本方法适用于测定地下水中的氟化物。

水样有颜色、浑浊不影响测定。温度影响电极的电位和样品的离解，须使试样与标准溶液的温度相同，并注意调节仪器的温度补偿装置使之与溶液的温度一致。每天要测定电极的实际斜率。

本方法的最低检出限为含氟化物（以  $F^-$  计）0.05 mg/L，测定上限可达 1900 mg/L。

#### 2-1-3 方法原理

当氟电极与含氟的试液接触时，电池的电动势  $E$  随溶液中氟离子活度而改变（遵守 Nernst 方程）。当溶液的总离子强度为定值且足够时服从关系式（1）。

$$E = E_0 - \frac{2.303RT}{F} \log c_{F^-}^* \quad (1)$$

$E$  与  $\log c_{F^-}^*$  呈线性关系， $\frac{2.303RT}{F}$  为该直线的斜率，亦为电极的斜率。

工作电池可表示如下：Ag|AgCl,  $Cl^-$  (0.3 mol/L),  $F^-$  (0.01 mol/L) |LaF<sub>3</sub>| |试液| |外参比电极。

注 1：待测氟离子浓度  $c_{F^-} < 10^{-2}$  mol/L 时，活度系数为 1，可以用  $c_{F^-}$  代替其活度  $\alpha_{F^-}$ 。

#### 2-1-4 试剂和材料

除另有说明，本方法所用试剂均为分析纯，所用水为去离子水或无氟蒸馏水。

4.1 盐酸（HCl）溶液：2 mol/L。

4.2 硫酸（H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>）： $\rho = 1.84$  g/mL。

4.3 总离子强度调节缓冲剂（TISAB）

4.3.1 0.2 mol/L 柠檬酸钠—1 mol/L 硝酸钠（TISAB I）

称取 58.8 g 二水柠檬酸钠（Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O）和 85 g 硝酸钠于烧杯中，加水溶解，用盐酸溶液（4.1）调节 pH 至 5.0~6.0，转入 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。

4.3.2 总离子强度调节缓冲剂（TISAB II）

量取约 500 mL 水于 1000 mL 烧杯内，加入 57 mL 冰乙酸、58 g 氯化钠和 4.0 g 环己二胺四乙酸 (CDTA)，或者 1, 2-环己撑二胺四乙酸，搅拌溶解。置烧杯于冷水浴中，慢慢地在不断搅拌下加入 6 mol/L NaOH (约 125 mL) 使 pH 达到 5.0~5.5 之间，转入 1000 mL 容量瓶中，稀释至标线，摇匀。

#### 4.3.3 1 mol/L 六次甲基四胺—1 mol/L 硝酸钾—0.03 mol/L 钛铁试剂 (TISABIII)

称取 142 g 六次甲基四胺 $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]$ 、85 g 硝酸钾 ( $\text{KNO}_3$ ) 和 9.97 g 钛铁试剂 ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )，加水溶解，调节 pH 至 5~6，转入 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。

注 2：总离子强度调节缓冲溶液的配方可不局限于上面三种，加入柠檬酸钠或 CDTA 可优先络合浓度 5.0 mg/L 的铝，钛铁试剂可优先络合 10 mg/L 以下的铝，并释放出氟离子。当水样成分复杂，偏酸 (pH2 左右) 或者偏碱性 (pH12 左右)，用 TISABIII，可不调节试样的 pH。

#### 4.4 氟标准贮备液

准确称取基准氟化钠 ( $\text{NaF}$ ) 0.2210 g (事先经 95℃~105℃干燥 2 小时，或者于 500~650℃干燥约 40 min，干燥器内冷却)，转入 1000 mL 容量瓶中，加水至刻度，混匀。贮于聚乙烯瓶中。此溶液每毫升相当于 100 μg 氟。也可购买市售有证标准物质。

#### 4.5 氟标准使用液

含氟 10.0 μg/mL。用无分度移液管吸取 10.00 mL 氟标准溶液置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，此溶液每毫升含氟 ( $\text{F}^-$ ) 10.0 μg。

#### 4.6 乙酸钠 ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) 溶液

称取 15 g 乙酸钠溶于水，并稀释到 100 mL。

#### 4.7 高氯酸 ( $\text{HClO}_4$ ): 70%~72%。

### 2-1-5 仪器和设备

#### 5.1 氟离子选择电极。

注 3：如果电极的膜表面被有机物等沾污，必须先清洗干净后才能使用。清洗可用甲醇、丙酮试剂，亦可用洗涤剂。例如，可先将电极浸入温热的稀洗涤剂 (1 份洗涤剂加 9 份水)，保持 3~5 分钟。必要时，可再放入另一份稀洗涤剂中，然后用水冲洗，再在 1+1 的盐酸中浸 30 秒，最后用水冲洗干净，用滤纸吸去水分。

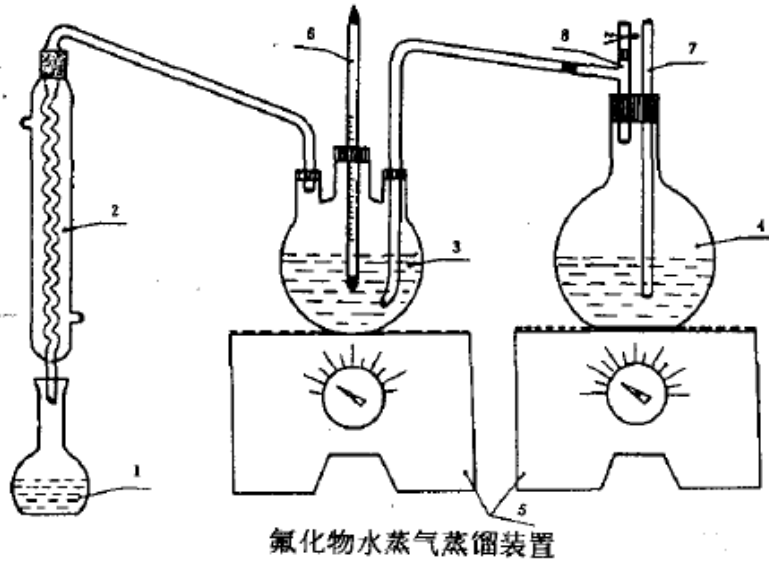
#### 5.2 饱和甘汞电极或氯化银电极。

#### 5.3 离子活度计、毫伏计或 pH 计：精确到 0.1 mV。

#### 5.4 磁力搅拌器：具备覆盖聚乙烯或聚四氟乙烯等的搅拌棒。

#### 5.5 聚乙烯杯：100 mL，150 mL。

#### 5.6 氟化物的水蒸气蒸馏装置：见图 1-2-1。



1—接收瓶（200m l容量瓶）；2—蛇形冷凝管；3—250ml 直口三角烧瓶；4—水蒸气发生瓶；5—可调电炉；6—温度计；7—安全管；8—三通管（排气用）

图 1-2-1

## 2-1-6 样品

### 6.1 样品采集和保存

样品采集和保存执行《重点行业企业用地调查样品采集保存和流转技术规定（试行）》。用聚乙烯瓶采集和保存地下水样品，如果样品中氟化物含量不高，并且 pH 在 7 以上时，也可使用硬质玻璃瓶存放。采样时应先用水样冲洗取样瓶 3~4 次。

### 6.2 试样

样品如果成份不太复杂，可直接取出试样。如果含有氟硼酸盐或污染严重，则应先进行蒸馏。

### 6.3 干扰分离

在沸点较高的酸性溶液中，氟化物可形成易挥发的氢氟酸和氟硅酸与干扰组分按以下步骤分离：

准确取适量（例如 25.00 mL）水样，置于蒸馏瓶中，并在不断摇动下缓慢加入 15 mL 高氯酸，按图 1-2-1 连接好装置，加热，待蒸馏瓶内溶液温度约 130℃ 时，开始通入蒸气，并维持温度在 140±5℃，控制蒸馏速度约 5~6 mL/min，待接收瓶馏出液体积约 150 mL 时，停止蒸馏，并用水稀释到 200 mL，供测定用。

注 4：水蒸气蒸馏比直接蒸馏安全。当水样中含有有机质，应用硫酸代替高氯酸，以防发生爆炸。



## 2-1-7 分析步骤

### 7.1 仪器的准备

按测定仪器及电极的使用说明书进行。

7.2 在测定前应使试样恢复至室温，并使试样和标准溶液的温度相同（温差不得超过 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ ）。

### 7.3 测定

用无分度移液管吸取适量试样，置于 50 mL 容量瓶中，用乙酸钠溶液（4.6）或盐酸溶液（4.1）调节至近中性，加入 10 mL 总离子强度调节缓冲液（4.3.2），用水稀释至标线，摇匀。将其注入 100 mL 聚乙烯杯中，放入一只塑料搅拌棒，插入电极，连续搅拌溶液，待电位稳定后，在继续搅拌时读取电位值  $E_x$ 。每一次测定之前，都要用水充分冲洗电极，并用滤纸吸干。根据测得的毫伏数，由校准曲线上查找氟化物的含量。

注 5：不得用手指触摸电极的膜表面，为了保护电极，试样中氟的测定浓度最好不大于 40 mg/L。

注 6：插入电极前不要搅拌溶液，以免在电极表面附着气泡，影响测定的准确度。

注 7：搅拌速度应适中，稳定，不要形成涡流，测定过程中应连续搅拌。

### 7.4 空白试验

用实验用水代替试样，按 7.3 的条件和步骤进行空白试验。

### 7.5 校准曲线

用无分度移液管分别吸取 1.00、3.00、5.00、10.0、20.0 mL 氟化物标准使用液（4.5），置于 50 mL 容量瓶中，加入 10 mL 总离子强度调节缓冲溶液（4.3.2），用实验用水稀释至标线，摇匀。之后，分别注入 100 mL 聚乙烯杯中，各放入一只塑料搅拌棒，以浓度由低到高为顺序，分别依次插入电极，连续搅拌溶液，待电位稳定后，在继续搅拌读取电位值  $E$ 。在每一次测量之前，都要用水冲洗电极，并用滤纸吸干，在半对数坐标纸上绘制  $E(\text{mV})-\log C_{\text{F}^-}(\text{mg/L})$  校准曲线，浓度标示在对数分格上，最低浓度标示在横坐标的起点线上。

### 7.6 电极的存放

电极使用后应用实验用水充分冲洗干净，并用滤纸吸去水分，放在空气中，或者放在稀的氟化物标准溶液中。如果短时间不再使用，应洗净，吸去水分，套上保护电极敏感的保护帽。电极使用前应充分冲洗，并去掉水分。

## 2-1-8 结果计算与表示

计算方法：氟含量，以 mg/L 表示。

根据测定所得的电位值，从校准曲线上，查得相应的以 mg/L 表示的氟离子

含量。

测定结果可以用氟离子的 mg/L 表示。如果试样中氟化物含量低，则应从测定值中扣除空白试验值。

### 2-1-9 干扰和消除

本方法测定的是游离的氟离子浓度，某些高价阳离子（如三价铁、铅和四价硅）及氢离子能与氟离子络合而有干扰，所产生的干扰程度取决于络合离子的种类和浓度、氟化物的浓度及溶液的 pH 等。根据氟化物的络合物稳定常数及干扰实验研究结果，均已表明  $\text{Al}^{3+}$  的干扰最严重， $\text{Zr}^{4+}$ 、 $\text{Sc}^{3+}$ 、 $\text{Th}^{4+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}$  等次之，高浓度的  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  也干扰。加入适当的络合剂可以消除它们的干扰。在碱性溶液中氢氧根离子的浓度大于氟离子浓度的十分之一时影响测定。其他一般常见的阴、阳离子均不干扰测定。测定溶液的 pH 为 5~8。

氟电极对氟硼酸盐离子（ $\text{BF}^-$ ）不响应，如果水样含有氟硼酸盐或者污染严重，则应先进行蒸馏。

通常，加入总离子强度调节剂以保持溶液中总离子强度，并络合干扰离子，保持溶液适当的 pH，就可以直接进行测定。

## 2-2 离子色谱法

**警告：**实验中所使用的氟化钠等化学试剂对人体健康有害，操作时应按规定要求佩戴防护器具，避免接触破肤和衣物。

### 2-2-1 编制依据

本方法依据《水质 无机阴离子（ $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ ）的测定 离子色谱法》（HJ 84—2016）编制。

### 2-2-2 适用范围

本方法规定了测定地下水中可溶性氟离子的离子色谱法。

本方法适用于测定地下水中可溶性氟离子的测定。

当进样量为 25  $\mu\text{L}$  时，本方法  $\text{F}^-$  检出限 0.006 mg/L，测定下限为 0.024 mg/L。

### 2-2-3 方法原理

地下水样品中的氟离子（ $\text{F}^-$ ）经阴离子色谱柱分离，以抑制型电导检测器检测。根据保留时间定性，以峰高或峰面积定量。

### 2-2-4 试剂和材料

除另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂。实验用水为电阻率  $\geq 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ （25℃）、并经过 0.45  $\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤的去离子水。

#### 4.1 氟化钠（ $\text{NaF}$ ）：优级纯

使用前应于 105℃  $\pm$  2℃ 干燥恒重后，置于干燥器中保存。

#### 4.2 碳酸钠（ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ）

使用前应于 105℃ ± 2℃ 干燥恒重后，置于干燥器中保存。

#### 4.3 碳酸氢钠 (NaHCO<sub>3</sub>)

使用前应置于干燥器中平衡 24 小时。

#### 4.4 氢氧化钠 (NaOH)：优级纯。

#### 4.5 氟离子标准贮备液： $\rho(\text{F}^-) = 1000 \text{ mg/L}$

准确称取 2.2100 g 氟化钠 (4.1) 溶于适量水中，全量移入 1000 mL 容量瓶中，用水稀释定容至标线，混匀。转移至聚乙烯瓶中，于 4℃ 以下冷藏、避光和密封可保存 6 个月。亦可购买市售有证标准物质。

#### 4.6 氟离子标准使用液： $\rho(\text{F}^-) = 10 \text{ mg/L}$

移取 10.0 mL 氟离子标准贮备液 (4.5) 于 1000 mL 容量瓶中，用水稀释定容至标线，混匀。

#### 4.7 淋洗液

根据仪器型号及色谱柱说明书使用条件进行配制。以下给出的淋洗液条件供参考。

##### 4.7.1 碳酸盐淋洗液 I： $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 6.0 \text{ mmol/L}$ ， $c(\text{NaHCO}_3) = 5.0 \text{ mmol/L}$ 。

准确称取 1.2720 g 碳酸钠 (4.2) 和 0.8400 g 碳酸氢钠 (4.3)，分别溶于适量去离子水中，全量转入 2000 mL 容量瓶，用水稀释定容至标线，混匀。

##### 4.7.2 碳酸盐淋洗液 II： $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 3.2 \text{ mmol/L}$ ， $c(\text{NaHCO}_3) = 1.0 \text{ mmol/L}$ 。

准确称取 0.6784 g 碳酸钠 (4.2)，和 0.1680 g 碳酸氢钠 (4.3)，分别溶于适量去离子水中，全量转入 2000 mL 容量瓶，用水稀释定容至标线，混匀。

##### 4.7.3 氢氧根淋洗液：由仪器自动在线生成或手工配制。

###### 4.7.3.1 氢氧化钾淋洗液：由淋洗液自动电解发生器在线生成。

###### 4.7.3.2 氢氧化钠淋洗液： $c(\text{NaOH}) = 100 \text{ mmol/L}$

称取 100.0 g 氢氧化钠 (4.4)，加入 100 mL 水中，搅拌至完全溶解，于聚乙烯瓶中静置 24 h，制得氢氧化钠贮备液，于 4℃ 以下冷藏、避光和密封可保存 3 个月。

移取 5.20 mL 上述氢氧化钠贮备液于 1000 mL 容量瓶中，用水稀释定容至标线，混匀后立即转移至淋洗液瓶中。可加氮气保护，以减缓碱性淋洗液吸收空气中的 CO<sub>2</sub> 而失效。

### 2-2-5 仪器和设备

#### 5.1 离子色谱仪：由离子色谱仪、操作软件及所需附件组成的分析系统。

5.1.1 色谱柱：阴离子分离柱（聚二乙烯基苯/乙基乙烯苯/聚乙烯醇基质，具有烷基季铵或烷醇季铵功能团、亲水性、高容量色谱柱）和阴离子保护柱，色谱峰的分离度不低于 1.5。

5.1.2 阴离子抑制器。

5.1.3 电导检测器。

5.2 抽气过滤装置：配有孔径 $\leq 0.45\ \mu\text{m}$ 醋酸纤维或聚乙烯滤膜。

5.3 一次性水系微孔滤膜针筒过滤器，孔径  $0.45\ \mu\text{m}$ 。

5.4 一次性注射器：1~10 mL。

5.5 预处理柱：聚苯乙烯-二乙烯基苯为基质的 RP 柱或硅胶为基质键合  $\text{C}_{18}$  柱（去除疏水性化合物）；H 型强酸性阳离子交换柱或 Na 型强酸性阳离子交换柱（去除重金属和过渡金属离子）等类型。

5.6 一般实验室常用仪器和设备。

## 2-2-6 分析步骤

### 6.1 样品的采集和保存

地下水样品采集和保存执行《重点行业企业用地调查样品采集保存和流转技术规定（试行）》。样品采集后应转入聚乙烯瓶中，不需加固定剂，采集的样品应尽快分析。若不能及时测定，应经抽气过滤装置（5.2）过滤，于  $4^\circ\text{C}$  以下以冷藏、避光保存。

### 6.2 试样的制备

对于不含疏水性化合物、重金属或过渡金属离子等干扰物质的清洁地下水样品，经抽气过滤装置（5.2）过滤后，可直接进样测定；也可用带有水系微孔滤膜针筒过滤器（5.3）的一次性注射器（5.4）进样。

对于含干扰物质的复杂地下水样品，须用相应的预处理柱（5.5）进行有效去除后再进样。

### 6.3 空白试样的制备

以实验用水代替地下水样品，按照与试样的制备（6.2）相同步骤制备实验室空白试样。

### 6.4 分析步骤

#### 6.4.1 离子色谱分析参考条件

根据仪器使用说明书优化测量条件或参数，可按照实际样品的基体及组成优化淋洗液浓度。以下给出的离子色谱分析条件供参考。

##### （1）参考条件 1

阴离子分离柱（5.1.1）；

碳酸盐淋洗液 I（4.7.1），流速  $1.0\ \text{mL/min}$ ；

抑制型电导检测器，连续自循环再生抑制器；

或者碳酸盐淋洗液 II（4.7.2），流速  $0.7\ \text{mL/min}$ ；

抑制型电导检测器，连续自循环再生抑制器； $\text{CO}_2$  抑制器；

进样量：25 $\mu$ L。

(2) 参考条件 2

阴离子分离柱 (5.1.1)；

氢氧根淋洗液 (4.7.3)，流速 1.2 mL/min，梯度淋洗条件见表 1-2-1；

抑制型电导检测器，连续自循环再生抑制器；

进样量：25 $\mu$ L。

表 1-2-1 氢氧根淋洗液梯度程序分析条件

时间/min	A(H <sub>2</sub> O)	B(100 mmol/L NaOH)
0	90%	10%
25	40%	60%
25.1	90%	10%
30	90%	10%

6.4.2 校准曲线的绘制

分别准确吸取 0.00、1.00、2.00、5.00、10.0、20.0 mL 氟化物标准使用液 (4.6)，置于一组 100 mL 容量瓶中，用水稀释定容至标线，混匀。配制成 F<sup>-</sup>浓度为 0.00、0.10、0.20、0.50、1.00、2.00 mg/L 的校准系列。可根据被测样品的浓度确定合适的校准系列浓度范围。按其浓度由低到高的顺序依次注入离子色谱仪，记录峰面积（或峰高）。以 F<sup>-</sup>的质量浓度为横坐标，峰面积（或峰高）为纵坐标，绘制校准曲线。

6.4.3 试样的测定

按照与绘制校准曲线相同的色谱条件和步骤，将试样注入离子色谱仪测定 F<sup>-</sup>浓度，以保留时间定性，仪器响应值定量。

**注 1：**若测定结果超出校准曲线范围，应将样品用实验用水稀释处理后重新测定；可预先稀释 50~100 倍后试进样，再根据所得结果选择适当的稀释倍数重新进样分析，同时记录样品稀释位数 (*f*)。

6.4.4 空白试验

按照与试样的测定相同的色谱条件和步骤，将空白试样注入离子色谱仪测定 F<sup>-</sup>浓度，以保留时间定性，仪器响应值（峰面积或峰高）定量。

2-2-7 结果计算与表示

样品中 F<sup>-</sup>的质量浓度 ( $\rho$ , mg/L)，按照下式计算：

$$\rho = \frac{h - h_0 - a}{b} \times f$$

式中： $\rho$ —样品中阴离子的质量浓度，mg/L；

- $h$ —试样中阴离子的峰面积（或峰高）；
- $h_0$ —实验室空白试样中阴离子的峰面积（或峰高）；
- $a$ —回归方程的截距；
- $b$ —回归方程的斜率；
- $f$ —样品的稀释倍数。

当样品含量小于 1 mg/L 时，结果保留至小数点后三位；当样品含量大于或等于 1 mg/L 时，结果保留三位有效数字。

### 2-2-8 质量保证和质量控制

#### 8.1 空白试验

每批次（ $\leq 20$  个）样品应至少做 2 个实验室空白试验，空白试验结果应低于方法检出限。否则应查明原因，重析分析直至合格之后才能测定样品。

#### 8.2 相关性检验

校准曲线的相关系数应  $\geq 0.995$ ，否则应重新绘制校准曲线。

#### 8.3 连续校准

每批次（ $\leq 20$  个）样品，应分析一个校准曲线中间点浓度的标准溶液，其测定结果与校准曲线该点浓度之间的相对误差应  $\leq 10\%$ 。否则应重新绘制校准曲线。

#### 8.4 精密度控制

每批次（ $\leq 20$  个）样品，应至少测定 10% 的平行双样，样品数量少于 10 个时，应至少测定一个平行双样。平行双样测定结果的相对偏差应  $\leq 10\%$ 。

#### 8.5 准确度控制

每批次（ $\leq 20$  个）样品，应至少做一个加标回收率测定，实际样品的加标回收率应控制在 80%~120% 之间。

### 2-2-9 废物处理

实验室中产生的废液应集中收集，妥善保管，委托有资质的单位处理。

### 2-2-10 干扰和消除

10.1 样品中的某些疏水性化合物可能会影响色谱分离效果及色谱柱的使用寿命，可采用 RP 柱或  $C_{18}$  柱处理消除或减少其影响。

10.2 样品中的重金属和过渡金属会影响色谱柱的使用寿命，可采用 H 型强酸性阳离子交换柱或 Na 型强酸性阳离子交换柱处理减少其影响。

10.3 对保留时间相近的 2 种阴离子，当其浓度相差较大而影响低浓度离子的测定时，可通过稀释、调节流速、改变碳酸钠和碳酸氢钠的浓度比例、或选用氢氧根淋洗等方式消除和减少干扰。

10.4 当选用碳酸钠和碳酸氢钠淋洗液，水负峰干扰  $F^-$  的测定时，可在样品与标

准溶液中分别加入适量相同浓度和等体积的淋洗液，以减少水负峰对 F<sup>-</sup> 的干扰。

### 3 氰化物

#### 3-1 异烟酸-吡唑啉酮分光光度法

##### 3-1-1 编制依据

本方法依据《水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法》(HJ 484—2009)“方法 2 异烟酸-吡唑啉酮分光光度法”编制。

##### 3-1-2 适用范围

本方法规定了地下水中氰化物的分析测定方法。

本方法适用于地下水中氰化物的测定。

异烟酸-吡唑啉酮分光光度法检出限为 0.004 mg/L，测定下限为 0.016 mg/L，测定上限为 0.25 mg/L。

##### 3-1-3 方法原理

3.1 在中性条件下，地下水样品中的氰化物与氯胺 T 反应生成氯化氰，再与异烟酸作用，经水解后生成戊烯二醛，最后与吡唑啉酮缩合生成蓝色染料，在一定浓度范围内，其色度与氰化物质量浓度成正比。

##### 3.2 总氰化物

向水样中加入磷酸和 EDTA 二钠，在 pH<2 条件下，加热蒸馏，利用金属离子与 EDTA 络合能力比与氰离子络合能力强的特点，使络合氰化物离解出氰离子，并以氰化氢形式被蒸馏出，用氢氧化钠溶液吸收。

##### 3.3 易释放氰化物

向水样中加入酒石酸和硝酸锌，在 pH=4 条件下，加热蒸馏，简单氰化物和部分络合氰化物(如锌氰络合物)以氰化氢形式被蒸馏出，用氢氧化钠溶液吸收。

##### 3-1-4 试剂和材料

本方法所用试剂除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯化学试剂，实验用水为新制备的不含氰化物和活性氯的蒸馏水或去离子水。

##### 4.1 氢氧化钠溶液： $\rho(\text{NaOH})=1\text{ g/L}$

称取 1 g 氢氧化钠溶于水中，稀释至 1000 mL，摇匀，贮于聚乙烯塑料容器中。

##### 4.2 氢氧化钠溶液： $\rho(\text{NaOH})=10\text{ g/L}$

称取 10 g 氢氧化钠溶于水中，稀释至 1000 mL，摇匀，贮于聚乙烯塑料容器中。

##### 4.3 氢氧化钠溶液： $\rho(\text{NaOH})=20\text{ g/L}$

称取 20 g 氢氧化钠溶于水中，稀释至 1000 mL，摇匀，贮于聚乙烯塑料容器中。

#### 4.4 磷酸盐缓冲溶液(pH=7)

称取 34.0 g 无水磷酸二氢钾( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )和 35.5 g 无水磷酸氢二钠( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) 溶于水, 稀释定容至 1000 mL, 摇匀。

#### 4.5 氯胺 T 溶液: $\rho(\text{C}_7\text{H}_7\text{ClNNaO}_2\text{S}\cdot 3\text{H}_2\text{O})=10 \text{ g/L}$

称取 1.0 g 氯胺 T 溶于水, 稀释定容至 100 mL, 摇匀, 贮于棕色瓶中, 用时现配。

**注 1:** 氯胺 T 发生结块不易溶解, 可致显色无法进行, 必要时需用碘量法测定有效氯浓度。应注意氯胺 T 固体试剂保管条件以免其迅速分解失效, 勿受潮, 最好冷藏。

#### 4.6 异烟酸-吡唑啉酮溶液

##### 4.6.1 异烟酸溶液

称取 1.5 g 异烟酸( $\text{C}_6\text{H}_6\text{NO}_2$ , iso-nicotinic acid)溶于 25 mL 氢氧化钠溶液, 加水稀释定容至 100 mL。

##### 4.6.2 吡唑啉酮溶液

称取 0.25 g 吡唑啉酮 (3-甲基-1-苯基-5-吡唑啉酮,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ON}_2$ , 3-methy-1-phenyl-5-pyrazolone) 溶于 20 mL N, N-二甲基甲酰胺[ $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ , N, N-dimethyl formamide]。

##### 4.6.3 异烟酸-吡唑啉酮溶液

将吡唑啉酮溶液(4.6.2)和异烟酸溶液(4.6.1)按 1:5 混合, 用时现配。

**注 2:** 异烟酸配成溶液后如呈现明显淡黄色, 使空白值增高, 可过滤。为降低试剂空白值, 实验中以选用无色的 N, N-二甲基甲酰胺为宜。

#### 4.7 硝酸银标准溶液: $c(\text{AgNO}_3)=0.010 \text{ mol/L}$

称取 1.699 g 硝酸银溶于水中, 稀释定容至 1000 mL, 摇匀, 贮于棕色试剂瓶中, 待标定后使用。

硝酸银标准溶液的标定:

吸取氯化钠标准溶液 10.00 mL 于锥形瓶中, 加入 50 mL 水。另取 60 mL 实验用水作空白试验。

向溶液中加入 3~5 滴铬酸钾指示剂, 将待标定的硝酸银溶液加入棕色酸式滴定管中, 在不断旋摇下, 滴定直至氯化钠标准溶液由黄色变成浅砖红色为止, 记下读数( $V$ )。同样滴定空白溶液, 记下读数( $V_0$ )。

硝酸银标准溶液的浓度按式 (1) 计算:

$$c_1 = \frac{c \times 10.00}{V - V_0} \quad (1)$$



式中： $c_1$ —硝酸银标准溶液的摩尔浓度，mol/L；

$c$ —氯化钠标准溶液的摩尔浓度，mol/L；

$V$ —滴定氯化钠标准溶液时硝酸银溶液的用量，mL；

$V_0$ —滴定空白溶液时硝酸银溶液的用量，mL。

#### 4.8 氰化钾（KCN）标准溶液

##### 4.8.1 氰化钾贮备液的配制和标定

(1) 称取 0.25 g 氰化钾（KCN，**注意剧毒！避免尘土的吸入或与固体或溶液的接触**）于 100 mL 棕色容量瓶中，溶于氢氧化钠溶液（4.1）并稀释至标线，摇匀，避光贮存于棕色瓶中，4℃以下冷藏至少可稳定 2 个月。本溶液氰离子(CN<sup>-</sup>)质量浓度约为 1 g/L，临用前用硝酸银标准溶液（4.7）标定其准确浓度。

(2) 氰化钾贮备液的标定：

吸取 10.00 mL 氰化钾贮备液于锥形瓶（5.3）中，加入 50 mL 水和 1 mL 氢氧化钠溶液（4.3），加入 0.2 mL 试银灵指示剂（4.9），用硝酸银标准溶液（4.7）滴定至溶液由黄色刚变为橙红色为止，记录硝酸银标准溶液用量( $V_1$ )。

另取 10.00 mL 实验用水作空白试验，记录硝酸银标准溶液用量( $V_0$ )。

氰化物贮备液质量浓度以氰离子(CN<sup>-</sup>)计，按式（2）计算：

$$\rho_2 = \frac{c \times (V_1 - V_0) \times 52.04}{10.00} \quad (2)$$

式中： $\rho_2$ —氰化物贮备液的质量浓度，g/L；

$c$ —硝酸银标准溶液的摩尔浓度，mol/L；

$V_1$ —滴定氰化钾贮备液时硝酸银标准溶液的用量，mL；

$V_0$ —滴定空白试验时硝酸银标准溶液的用量，mL；

52.04—一氰离子(2CN<sup>-</sup>)摩尔质量，g/mol；

10.00—一氰化钾贮备液的体积，mL。

##### 4.8.2 氰化钾标准中间溶液： $\rho(\text{KCN})=10.00 \text{ mg/L}$

先按式（3）计算出配制 500 mL 氰化钾标准中间溶液时，应吸取氰化钾贮备液的体积  $V$ ：

$$V = \frac{10.00 \times 500}{\rho \times 1000} \quad (3)$$

式中： $V$ —吸取氰化钾贮备液的体积，mL；

$\rho$ —氰化物贮备液的质量浓度，g/L；

10.00—一氰化钾标准中间溶液的质量浓度，mg/L；

500—一氰化钾标准中间溶液的体积，mL。

准确吸取  $V$ (mL) 氰化钾贮备液（4.8.1）于 500 mL 棕色容量瓶中，用氢氧化

钠溶液（4.1）稀释至标线，摇匀，避光，用时现配。

4.8.3 氰化钾标准使用溶液： $\rho(\text{KCN})=1.00\text{ mg/L}$

吸取 10.00 mL 氰化钾标准中间溶液（4.8.2）于 100 mL 棕色容量瓶中，用氢氧化钠溶液（4.1）稀释至标线，摇匀，避光，用时现配。

4.9 试银灵指示剂。

称取 0.02 g 试银灵（对二甲氨基亚苄基罗丹宁，paradimethylamino-benzalrhodanine）溶于丙酮中，并稀释至 100 mL。贮存于棕色瓶并放于暗处可稳定一个月。

4.10 氢氧化钠溶液： $\rho(\text{NaOH})=40\text{ g/L}$

称取 40 g 氢氧化钠溶于水中，稀释至 1000 mL，摇匀，贮于聚乙烯塑料容器中。

4.11 乙酸铅试纸：

称取 5 g 乙酸铅 $[\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 溶于水中，并稀释至 100 mL。将滤纸条浸入上述溶液中，1 h 后取出晾干，贮于广口瓶中，密封保存。

4.12 EDTA 二钠溶液： $\rho(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})=100\text{ g/L}$ 。

称取 10.0 g EDTA（乙二胺四乙酸）二钠盐溶于水中，稀释定容 100 mL，摇匀。

4.13 磷酸： $\rho(\text{H}_3\text{PO}_4)=1.69\text{ g/mL}$ 。

4.14 硝酸锌溶液： $\rho[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]=100\text{ g/L}$ 。

称取 10.0 g 硝酸锌溶于水中，稀释定容至 100 mL，摇匀。

4.15 甲基橙指示剂： $\rho(\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{NaO}_3\text{S})=0.5\text{ g/L}$ 。

称取 0.05 g 甲基橙指示剂溶于水中，稀释至 100 mL，摇匀。变色范围为 3.2~4.4。

4.16 酒石酸溶液： $\rho(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6)=150\text{ g/L}$ 。

称取 15.0 g 酒石酸（ $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ ）溶于水中，稀释定容至 100 mL，摇匀。

4.17 碘化钾-淀粉试纸：

称取 1.5 g 可溶性淀粉，用少量水搅拌成糊状，加入 200 mL 沸水，混匀，放冷。加入 0.5 g 碘化钾（KI）和 0.5 g 碳酸钠（ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ），用水稀释至 250 mL，将滤纸条浸渍后，取出晾干，贮于棕色瓶中，密封保存。

4.18 硫酸（ $\text{H}_2\text{SO}_4$ ）（1+5）溶液。

4.19 亚硫酸钠溶液： $\rho(\text{Na}_2\text{SO}_3)=12.6\text{ g/L}$ 。

称取 1.26 g 亚硫酸钠溶于水中，稀释定容至 100 mL，摇匀。

4.20 氨基磺酸（ $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{OH}$ ）。

4.21 硝酸银溶液： $c(\text{AgNO}_3)=0.02\text{ mol/L}$

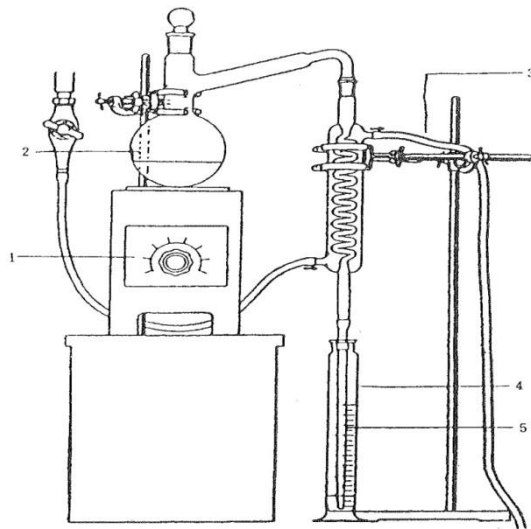
称取 3.4 g 硝酸银溶于水中，稀释定容至 1000 mL，摇匀，贮于棕色试剂瓶中。

### 3-1-5 仪器和设备

本方法均使用经检定为 A 级的玻璃量器

- 5.1 分光光度计或比色计。
- 5.2 恒温水浴装置，控温精度 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 。
- 5.3 250 mL 锥形瓶。
- 5.4 25 mL 具塞比色管。
- 5.5 一般实验室常用仪器。

仪器装置如图 1-3-1 所示。



1-可调电炉 2-蒸馏瓶 3-冷凝水出口 4-接收瓶 5-馏出液导管

图 1-3-1 氰化物蒸馏装置图

### 3-1-6 样品

#### 6.1 样品采集和保存

6.1.1 采集的地下水样品需贮存于用实验用水清洗并干燥后的聚乙烯塑料瓶或硬质玻璃瓶中。现场采样时需用所采样品淋洗 3 次后采集水样 500 mL 供实验室分析用。样品采集后必须立即加氢氧化钠固定，一般每升水样加 0.5 g 固体氢氧化钠。当水样酸度高时，应多加固体氢氧化钠，使样品的  $\text{pH} > 12$ 。

6.1.2 采来的样品应及时进行测定。如果不能及时测定样品，必须将样品于  $4^{\circ}\text{C}$  以下冷藏，并在采样后 24 h 内完成样品分析。

6.1.3 当样品中含有大量硫化物时，应先加入碳酸镉或碳酸铅固体粉末，除去硫化物后，再加氢氧化钠固定。否则在碱性条件下，氰离子和硫离子作用形成硫氰酸离子而干扰测定。

**注 3: 检验硫化物方法:** 取 1 滴水样或样品, 放在乙酸铅试纸 (4.11) 上, 若变黑色(硫化铅), 说明有硫化物存在。

## 6.2 样品制备

### 6.2.1 氰化氢的释放和吸收

参照图 1-3-1, 将蒸馏装置连接。用量筒量取 200 mL 样品, 移入蒸馏瓶(图 1-3-1 中 2)中(若氰化物浓度高, 可少取样品, 加水稀释至 200 mL), 加数粒玻璃珠。

往接收瓶(图 1-3-1 中 4)内加入 10 mL 氢氧化钠溶液 (4.2), 作为吸收液。当样品中存在亚硫酸钠和碳酸钠时, 可用氢氧化钠溶液 (4.10) 作为吸收液。

馏出液导管(图 1-3-1 中 5)上端接冷凝管的出口, 下端插入接收瓶(图 1-3-1 中 4)的吸收液中, 检查连接部位, 使其严密。蒸馏时, 馏出液导管下端要插入吸收液液面下, 使吸收完全。

如在试样制备过程中, 蒸馏或吸收装置发生漏气现象, 氰化氢挥发, 将使氰化物分析产生误差且污染实验室环境, 对人体产生伤害, 所以在蒸馏过程中一定要时刻检查蒸馏装置的密封性并使吸收完全。

### 6.2.2 样品的制备

#### (1) 总氰化物样品的制备

将 10 mL EDTA 二钠溶液 (4.12) 加入蒸馏瓶(图 1-3-1 中 2)内。再迅速加入 10 mL 磷酸 (4.13), 当样品碱度大时, 可适当多加磷酸, 使  $\text{pH} < 2$ , 立即盖好瓶塞, 打开冷凝水, 打开可调电炉, 由低档逐渐升高, 馏出液以 2 mL/min~4 mL/min 速度进行加热蒸馏。

#### (2) 易释放氰化物样品的制备步骤

将 10 mL 硝酸锌溶液 (4.14) 加入蒸馏瓶(图 1-3-1 中 2)内, 加入 7~8 滴甲基橙指示剂 (4.15)。再迅速加入 5 mL 酒石酸溶液 (4.16), 立即盖好瓶塞, 使瓶内溶液保持红色。打开冷凝水, 打开可调电炉, 由低档逐渐升高, 馏出液以 2~4 mL/min 速度进行加热蒸馏。

**注 4: 蒸馏时需使用 600W 或 800W 可调电炉, 不能使用电热套。**

6.2.3 接收瓶(图 1-3-1 中 4)内试样体积接近 100 mL 时, 停止蒸馏, 用少量水冲洗馏出液导管(图 1-3-1 中 5), 取出接收瓶(图 1-3-1 中 4), 用水稀释至标线, 此碱性试样 “A” 待测。

## 6.3 干扰物的排除

6.3.1 若样品中存在活性氯等氧化剂, 在蒸馏时, 氰化物会被分解, 使结果偏低。可量取两份体积相同的试样, 向其中一份试样投加碘化钾-淀粉试纸 (4.17) 1~3 片, 加硫酸 (4.18) 酸化, 用亚硫酸钠溶液 (4.19) 滴至碘化钾-淀粉试纸由蓝色

变为无色为止，记下用量。另一份样品，不加碘化钾-淀粉试纸，仅加上述用量的亚硫酸钠溶液，然后按步骤 6.2.1 至 6.2.3 操作。

6.3.2 若样品中含有大量亚硝酸离子将干扰测定，可加入适量的氨基磺酸（4.20）分解亚硝酸离子，一般 1 mg 亚硝酸离子需要加 2.5 mg 氨基磺酸，然后按步骤 6.2.1 至 6.2.3 操作。

6.3.3 若样品中含有少量硫化物( $S^{2-} < 1 \text{ mg/L}$ )，可在蒸馏前加入 2 mL 0.02 mol/L 硝酸银溶液（4.21）。若样品中有大量硫化物存在，将 200 mL 试样过滤，沉淀物用氢氧化钠溶液（4.2）洗涤，合并滤液和洗涤液，然后按步骤 6.2.1 至 6.2.3 操作。

6.3.4 少量油类对测定无影响，中性油或酸性油大于 40 mg/L 时干扰测定，可加入水样体积的 20% 量的正己烷，在中性条件下短时间萃取，分离出正己烷相后，水相用于蒸馏测定。

#### 6.4 空白实验

用实验用水代替样品，按步骤 6.2.1 至 6.2.3 操作，得到空白试验试样“B”待测。

### 3-1-7 分析步骤

#### 7.1 校准曲线的绘制

7.1.1 取 8 支具塞比色管（5.4），分别加入氰化钾标准使用溶液（4.8.3）0.00、0.20、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00 和 5.00 mL，再加入氢氧化钠溶液（4.1）至 10 mL。

7.1.2 向各管中加入 5.0 mL 磷酸盐缓冲溶液（4.4），混匀，迅速加入 0.20 mL 氯胺 T 溶液（4.5），立即盖塞子，混匀，放置 3~5 min。

**注 5：**当氰化物以 HCN 存在时易挥发，因此，加入缓冲溶液后，每一步骤操作都要迅速，并随时盖紧塞子。

7.1.3 向各管中加入 5.0 mL 异烟酸-吡啶啉酮溶液（4.6.3），混匀。加水稀释至标线，摇匀。在 25~35℃ 的水浴装置中放置 40 min，立即比色。

7.1.4 分光光度计在 638nm 波长处，用 10 mm 比色皿，以试剂空白（零浓度）作参比，测定吸光度，绘制校准曲线。

#### 7.2 试样的测定

吸取 10.00 mL 试样“A”于具塞比色管（5.4）中，按 7.1.2 至 7.1.4 进行操作。

从校准曲线上计算出相应的氰化物质量浓度。

**注 6：**当用较高浓度的氢氧化钠溶液作为吸收液时，加缓冲溶液前应以酚酞为指示剂，滴加盐酸溶液至红色褪去。同时需要注意绘制校准曲线时，和水样保持相同的氢氧化钠浓度。

#### 7.3 空白实验

另取 10.00 mL 空白试验试样“B”于具塞比色管（5.4）中，按 7.1.2 至 7.1.4 进行操作。

### 3-1-8 结果计算

氰化物质量浓度  $\rho_3$  以氰离子(CN<sup>-</sup>)计，按式(5)计算：

$$\rho_3 = \frac{(A - A_0 - a)}{b} \times \frac{V_1}{V_2 \times V} \quad (5)$$

式中： $\rho_3$ —氰化物的质量浓度，mg/L；

$A$ —试样的吸光度；

$A_0$ —空白试样的吸光度；

$a$ —校准曲线截距；

$b$ —校准曲线斜率；

$V$ —样品的体积，mL；

$V_1$ —试样（试样“A”）的体积，mL；

$V_2$ —试料（比色时，所取试样“A”）的体积，mL。

## 第二部分 地下水样品有机污染物项目分析测试技术

### 1 多环芳烃类

#### 1-1 气相色谱-质谱法

##### 1-1-1 编制依据

本方法依据《水质 多环芳烃的测定 液液萃取和固相萃取 气相色谱-质谱法》（报批稿）编制。

##### 1-1-2 适用范围

本方法规定了测定地下水中 15 种多环芳烃的液液萃取和固相萃取气相色谱-质谱法。

本方法适用于地下水中 15 种多环芳烃的测定。15 种多环芳烃（PAHs）包括：萘烯、萘、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、茚并[1,2,3-c,d]芘、二苯并[a,h]蒽、苯并[g,h,i]芘。方法检出限和测定下限见表 2-1-1。

表 2-1-1 方法检出限和测定下限

序号	组分名称	化学登记号	检出限（ $\mu\text{g/L}$ ）	测定下限（ $\mu\text{g/L}$ ）
1	萘烯	208-96-8	0.008	0.032
2	萘	083-32-9	0.008	0.032

序号	组分名称	化学登记号	检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)
3	芴	086-73-7	0.007	0.028
4	菲	085-01-8	0.006	0.024
5	蒽	120-12-7	0.01	0.05
6	荧蒽	206-44-0	0.01	0.04
7	芘	129-00-0	0.009	0.036
8	苯并[a]蒽	056-55-3	0.01	0.05
9	蒾	218-01-9	0.007	0.028
10	苯并[b]荧蒽	205-99-2	0.01	0.04
11	苯并[k]荧蒽	207-08-9	0.009	0.040
12	苯并[a]芘	050-32-8	0.005	0.020
13	茚并[1,2,3-c,d]芘	193-39-5	0.01	0.04
14	二苯并[a,h]蒽	053-70-3	0.01	0.05
15	苯并[g,h,i]芘	191-24-2	0.008	0.032

注 1: 当样品体积为 1 L 时的方法检出限。

### 1-1-3 方法原理

用正己烷或二氯甲烷萃取地下水中多环芳烃, 萃取液通过硅胶或弗罗里硅土柱净化, 用二氯甲烷和正己烷的混合溶剂洗脱, 或用固相萃取技术富集水中多环芳烃, 用二氯甲烷洗脱, 洗脱液浓缩后, 用气相色谱-质谱 (GC-MS) 检测, 根据保留时间和特征离子进行定性, 内标法定量。

### 1-1-4 试剂和材料

除非另有说明, 分析时均使用符合国家标准的优级纯化学试剂和不含有机物的蒸馏水。

4.1 二氯甲烷 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 农药残留分析纯。

4.2 正己烷 (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>): 农药残留分析纯。

4.3 硫代硫酸钠 (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•5H<sub>2</sub>O)。

4.4 无水硫酸钠 (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>): 在 400℃ 下烘烤 2 h, 冷却后, 贮于磨口玻璃瓶中密封保存。

4.5 氯化钠 (NaCl): 在 400℃ 下烘烤 2 h, 冷却后, 贮于磨口玻璃瓶中密封保存。

#### 4.6 标准溶液

4.6.1 多环芳烃类标准贮备液, ρ=2000 µg/mL。

直接购买市售有证标准溶液, 溶剂为二氯甲烷或甲苯。包括萘烯、萘、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、蒾、苯并[a]蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、二苯并[a,h]蒽、苯并[g,h,i]芘、茚并[1,2,3-c,d]芘。避光冷冻密封保存。

4.6.2 多环芳烃标准使用液, ρ=40 µg/mL。

取 0.50 mL 多环芳烃标准贮备液 (4.6.1) 于 25 mL 容量瓶中, 用正己烷 (4.2) 稀释至刻度, 混匀, 转移至具有聚四氟乙烯衬垫的棕色螺口玻璃瓶内, 在 4°C 以下冷藏, 保存时间为 6 个月。

4.6.3 替代物标准贮备液,  $\rho=2000 \mu\text{g/mL}$ 。

替代物为 2-氟联苯 (2-fluorobiphenyl) 和对三联苯- $\text{d}_{14}$  (p-Terphenyl- $\text{d}_{14}$ ), 亦可采用其他氘代多环芳烃。样品萃取前加入, 用于跟踪样品前处理的回收率。可直接购买市售有证标准溶液。溶剂为二氯甲烷, 在 4°C 以下冷藏保存。

4.6.4 替代物标准使用溶液,  $\rho=20 \mu\text{g/mL}$ 。

取 1.0 mL 回收率指示物标准贮备液 (4.6.4) 于 100 mL 容量瓶中, 用正己烷稀释至刻度, 混匀, 在 4°C 以下冷藏。保存时间为 6 个月。

4.6.5 内标标准贮备液,  $\rho=2000 \mu\text{g/mL}$ 。

直接购买市售有证标准溶液, 溶剂为二氯甲烷。包括萘- $\text{d}_8$ 、蒽- $\text{d}_{10}$ 、菲- $\text{d}_{10}$ 、蒾- $\text{d}_{12}$ 、芘- $\text{d}_{12}$ 。避光冷冻密封保存。

4.6.6 内标标准使用液,  $\rho=200 \mu\text{g/mL}$ 。

取 1.00 mL 内标标准贮备液 (4.6.6) 于 10 mL 容量瓶中, 用正己烷稀释至刻度, 混匀, 转移至具有聚四氟乙烯衬垫的棕色螺口玻璃瓶内, 在 4°C 以下冷藏, 保存时间为 6 个月。

4.6.7 校准溶液: 十氟三苯基膦 (DFTPP),  $\rho=5.0 \mu\text{g/mL}$  (二氯甲烷为溶剂)。

直接购买市售有证标准溶液, 或用高浓度标准溶液配制。

4.7 硅胶净化小柱: 1 g/6.0 mL。

亦可根据杂质含量选择适宜容量的商业化硅胶固相柱。

4.8 硅酸镁净化小柱: 1 g/6.0 mL。

亦可根据杂质含量选择适宜容量的商业化弗罗里硅土固相柱。

4.9 固相萃取柱:  $\text{C}_{18}$ , 1 g/6.0 mL。

或固相萃取圆盘等具有同等萃取性能的物品。

4.10 玻璃毛或玻璃纤维滤纸

在 400°C 加热 1 h, 冷却后贮于磨口玻璃瓶中密封保存。

4.11 高纯氮气, 纯度  $\geq 99.999\%$ 。

4.12 高纯氦气, 纯度  $\geq 99.999\%$ 。

### 1-1-5 仪器和设备

5.1 气相色谱-质谱联用仪, 具分流/不分流进样口, EI 源。

5.2 色谱柱: 石英毛细管色谱柱, 30 m (长)  $\times$  0.25 mm (内径)  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$  (膜厚), 固定相为 5% 苯基-95% 甲基聚硅氧烷。也可使用其他等效毛细管柱。

5.3 采样瓶: 1 L 或 2 L 具磨口玻璃塞的棕色玻璃细口瓶。



5.4 分液漏斗：2000 mL，玻璃活塞不涂润滑油。

5.5 浓缩装置：旋转蒸发装置或 K-D 浓缩器、浓缩仪等性能相当的设备。

5.6 自动固相萃取仪或固相萃取装置

固相萃取装置由固相萃取柱、分液漏斗、抽滤瓶和真空泵组成。

5.7 干燥柱：长 250 mm，内径 10 mm，玻璃活塞不涂润滑油的玻璃柱。在柱下端放入少量玻璃毛或玻璃纤维滤纸（4.10）后，加入 10 g 无水硫酸钠。

5.8 一般实验室常用仪器。

## 1-1-6 分析步骤

### 6.1 样品的采集

地下水样品必须采集在预先洗净烘干的采样瓶中，采样前不得用水样预洗采样瓶，以防止样品的沾染或吸附。采样瓶要完全注满样品，不留气泡。

### 6.2 样品的保存

样品采集后应避光于 4℃ 以下冷藏，在 7 d 内萃取，萃取后的试样应避光于 4℃ 以下冷藏，在 40 d 内分析完毕。

### 6.3 试样的制备

#### 6.3.1 液-液萃取

##### （1）萃取

摇匀水样，量取 1000 mL（萃取所用样品体积根据水质可适当增减）于 2000 mL 分液漏斗中，加入 50.0 μL 替代物标准使用液（4.6.4）、30 g 氯化钠和 50 mL 二氯甲烷或正己烷，振摇 5 min。静置分层后，收集有机相，放入 250 mL 接收瓶中。重复萃取两遍，合并有机相。加入适量无水硫酸钠，放置 30 min，脱水干燥。

##### （2）浓缩

若萃取液为正己烷，用浓缩装置浓缩至 0.50 mL，待测定。如萃取液为二氯甲烷，浓缩至 1 mL，加入适量正己烷至 5 mL，重复此浓缩过程 3 次，最后浓缩至 1.0 mL，加入 5.0 μL 内标使用溶液待测定。

**注 2：**在萃取过程中出现乳化现象时，可采用搅动、离心、用玻璃棉过滤等方法破乳，也可采用冷冻的方法破乳。

##### （3）净化

将硅胶净化小柱（4.7）或硅酸镁净化小柱（4.8）固定在固相萃取装置（5.6）上，用 4 mL 二氯甲烷（4.1）淋洗净化小柱，加入 5 ml 正己烷（4.2），待柱充满后关闭流速控制阀浸润 5 min，缓慢打开控制阀，继续加入 5 ml 正己烷（4.2），在填料暴露于空气之前，关闭控制阀，弃去流出液。将浓缩后的提取液转移至小柱中，用 2 mL 正己烷分 3 次洗涤浓缩器皿，洗液全部转入小柱中。缓慢打开控

制阀，在填料暴露于空气之前关闭控制阀，加入 5 ml 二氯甲烷-正己烷混合溶剂（1+1）进行洗脱，缓慢打开控制阀待洗脱液浸满净化柱后关闭控制阀，浸润 2 min，缓缓打开控制阀，继续加入 5 ml 二氯甲烷-正己烷混合溶剂（1+1），并收集全部洗脱液，待再次浓缩。

### 6.3.2 固相萃取

（1）将固相萃取 C<sub>18</sub> 柱安装在自动固相萃取仪（5.6）上，连接好固相萃取装置。

#### （2）活化 C<sub>18</sub> 柱

先用 10 mL 二氯甲烷（4.1）预洗 C<sub>18</sub> 柱，接着用 10 mL 甲醇分两次活化 C<sub>18</sub> 柱，再用 10 mL 蒸馏水分两次活化 C<sub>18</sub> 柱，在活化过程中应保持小柱内溶剂浸润。

#### （3）样品的富集

在 1000 mL 水样（富集所用水样体积根据水质情况可适当增减）中加入 5 g 氯化钠和 10 mL 甲醇，加入 50.0 μl 替代物标准使用液（4.6.4），混合均匀后以 5 mL/min 的流速流过已活化好的 C<sub>18</sub> 柱。

#### （4）干燥

用 10 mL 蒸馏水冲洗 C<sub>18</sub> 柱后，真空抽滤 10 min 或用高纯氮气吹 C<sub>18</sub> 柱 10 min，使柱干燥。

#### （5）洗脱

用 5 mL 二氯甲烷（4.1）洗提浸泡 C<sub>18</sub> 柱，停留 5 min 后，再用 5 mL 二氯甲烷（4.1）以 2 mL/min 的速度洗脱样品，收集洗脱液。用 2 mL 二氯甲烷洗样品瓶，并入洗脱液。

#### （6）脱水

先用 10 mL 二氯甲烷（4.1）预洗干燥柱，加入洗脱液后，再加 2 mL 二氯甲烷洗柱，用浓缩瓶收集流出液，浓缩至 1 mL，加入适量正己烷（4.2）至 5 mL，重复此浓缩过程 3 次，最后浓缩至 1 mL，加入 5.0 μL 内标使用溶液待测定。

## 6.4 仪器的参考条件

### 6.4.1 气相色谱的参考条件

进样口温度：250℃；进样方式：不分流进样；在时间 0.75 min 分流，分流气 60 mL/min。程序升温：初始温度 70℃（保持 2 min）以 10℃/min 升至 320℃（保持 5.5 min）。载气：氦气，恒流 1.0 mL/min；进样量：2.0 μL。

### 6.4.2 质谱的参考条件

离子源：EI 源；离子源温度：230℃；离子化能量：70 eV；扫描方式：选择离子扫描（SIM）。电子倍增器电压：与调谐电压一致；传输线温度：280℃；其余参数参照仪器使用说明书进行设定。

### 6.4.3 仪器性能检查

每批地下水样品分析前或每 24 h 之内, 需进行仪器性能检查, 注入 1  $\mu\text{L}$  DFTPP 溶液, GC-MS 系统得到的 DFTPP 质谱图离子丰度必须全部符合表 2-1-2 中的标准。否则需对质谱仪的参数进行调整或清洗离子源。

表 2-1-2 DFTPP 关键离子及离子丰度评价

质量离子 m/z	丰度评价	质量离子 m/z	丰度评价
51	强度为 198 碎片的 30%~60%	199	强度为 198 碎片的 5~9%
68	强度小于 69 碎片的 2%	275	强度为 198 碎片的 10~30%
70	强度小于 69 碎片的 2%	365	强度大于 198 碎片的 1%
127	强度为 198 碎片的 40~60%	441	存在但不超过 443 碎片的强度
197	强度小于 198 碎片的 <1%	442	强度大于 198 碎片的 40%
198	基峰, 相对强度 100%	443	强度为 442 碎片的 17~23%

### 1-1-7 结果计算与表示

#### 7.1 定性分析

通过样品中目标物与校准系列中目标物的保留时间、质谱图、碎片离子质荷比及其丰度等信息比较, 对目标物进行定性。应多次分析标准溶液得到目标物的保留时间均值, 以平均保留时间  $\pm 3$  倍的标准偏差为保留时间窗口, 样品中目标物的保留时间应在其范围内。

目标物标准质谱图中相对丰度高于 30% 的所有离子应在样品质谱图中出现, 样品质谱图和标准质谱图中上述特征离子的相对丰度偏差要在  $\pm 30\%$  之内。一些特殊的离子如分子离子峰, 即使其相对丰度低于 30%, 也应该作为判别化合物的依据。如果实际样品存在明显的背景干扰, 比较时应扣除背景影响。

#### 7.2 定量分析

在对目标物定性判断的基础上, 根据定量离子的峰面积, 采用内标法进行定量。当样品中目标化合物的定量离子有干扰时, 可使用辅助离子定量。定量离子、辅助离子参见表 2-1-3。

表 2-1-3 15 种多环芳烃的定量离子和辅助离子

编号	名称	定量离子	辅助离子
1	萘烯	152	151、153
2	萘	154	153、152
3	芴	166	165、167
4	菲	178	179、176
5	蒽	178	179、176
6	荧蒽	202	200、203、101、100
7	芘	202	200、203、101、100

8	苯并[a]蒽	228	226、229、114、113
9	蒽	228	226、229、114、113
10	苯并[b]荧蒽	252	253、250
11	苯并[k]荧蒽	252	253、250
12	苯并[a]芘	252	253、250
13	茚并[123-c,d]芘	276	277
14	二苯并[a,h]蒽	278	279
15	苯并[g,h,i]芘	276	274

### 7.3 结果计算

按式（1）计算样品中多环芳烃的质量浓度。

$$\rho_i = \frac{A_i \times \rho_{is} \times V_1 \times DF}{RRF \times A_{is} \times V} \quad (1)$$

式中： $\rho_i$ —样品中组分  $i$  的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$A_i$ —样品中组分  $i$  的定量离子峰面积；

$\rho_{is}$ —内标化合物的浓度， $\mu\text{g/mL}$ ；

$\overline{RRF}$ —目标化合物平均相对响应因子；

$A_{is}$ —内标化合物定量离子的峰面积；

$V_1$ —萃取液浓缩后的体积， $\mu\text{L}$ ；

$V$ —水样体积， $\text{mL}$ ；

$DF$ —稀释因子。

### 7.4 结果表示

当测定结果小于  $1 \mu\text{g/L}$  时，保留小数点后 3 位；当计算结果大于等于  $1 \mu\text{g/L}$  时，保留 3 位有效数字。

#### 1-1-8 质量保证和质量控制

##### 8.1 仪器性能检查

进行分析前注入 DFTPP 进行质谱性能检查，离子丰度满足表 2-1-2 要求，并且每日检查一次。

##### 8.2 初始校准

校准曲线至少需要 5 个浓度系列，多环芳烃的 RRF 的相对标准偏差应小于等于 20%，否则应查找原因或重新建立校准曲线。

##### 8.3 连续校准

###### 8.3.1 连续校准的频率

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）分析 1 次连续校准。如果连续

校准符合初始校准曲线的允许标准，就可以分析样品。

### 8.3.2 连续校准的程序

连续校准的浓度为曲线的中间浓度点。按式（2）计算连续校准与最近一次初始校准曲线的百分偏差：

$$\text{百分偏差 (\%)} = \frac{|RF_c - RF_i|}{RF_i} \times 100 \quad (2)$$

式中： $RF_c$ —连续校准的响应因子；

$RF_i$ —最近一次初始校准曲线的平均响应因子。

### 8.3.3 连续校准的允许标准

每个目标化合物的百分偏差要小于等于 20%。连续校准分析一定要在空白和样品分析之前。如果连续分析几个连续校准都不能达到允许标准，就要重新制作校准曲线。

## 8.4 空白

8.4.1 每批地下水样品（20 个）至少应采集一个运输空白和全程序空白样品。

### 8.4.2 试剂空白

每批试剂均应分析试剂空白。

### 8.4.3 实验室方法空白实验

每分析一批样品（20 个）至少做一个实验室方法空白实验。

8.4.4 空白中目标化合物浓度应小于下列条件的最大值：

- （1）方法检出限；
- （2）相关环保标准限值的 5%；
- （3）样品分析结果的 5%。

若空白试验未满足以上要求，则应采取措施排除污染并重新分析同批样品。

## 8.5 分析内标

连续校准的内标与曲线中间点的内标比较，样品的内标与同批连续校准的内标比较，保留时间变化不超过 10 s，峰面积变化-50%~100%；

## 8.6 加标回收率控制范围

8.6.1 空白加标：各组分的回收率在 50%~150%之间。

### 8.6.2 替代物

替代物回收率要求：2-氟联苯为 40%~130%，对三联苯为 50%~150%。

### 8.6.3 基体加标

每批地下水样品（20 个）应进行一次基体加标分析，基体加标回收率应在 40%~150%之间。

## 8.7 平行测定

每批地下水样品（20 个）应进行一次平行样分析，平行样分析时目标化合物的相对偏差应小于 30%。

### 1-1-9 废物处理

实验室应遵守各级管理部门的废物管理法律规定，避免废物排放对周边环境的污染。含多环芳烃类化合物的废液统一收集，送交指定部门进行处理。

## 2 有机氯农药

### 2-1 气相色谱-质谱法

**警告：**本方法所使用的试剂和标准溶液为易挥发的有毒化合物，配制过程应在通风柜中进行操作；应按规定要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣服。

#### 2-1-1 编制依据

本方法依据《水质 有机氯农药和六氯苯的测定 气相色谱-质谱法》（HJ 699—2014）编制。

#### 2-1-2 适用范围

本方法规定了测定地下水中六六六、滴滴涕、氯丹、灭蚁灵、七氯、三氯杀螨醇和六氯苯的液-液萃取或固相萃取/气相色谱-质谱法。

本方法适用于地下水中六六六、滴滴涕、氯丹、灭蚁灵、七氯、三氯杀螨醇和六氯苯的测定。本方法测定的目标物及其方法检出限和测定下限见表 2-2-1。

表 2-2-1 方法检出限及测定下限 单位：μg/L

序号	目标化合物	液液萃取（取样量为 100 mL）		固相萃取（取样量为 200 mL）	
		方法检出限	测定下限	方法检出限	测定下限
1	六氯苯	0.043	0.18	0.026	0.11
2	α-六六六	0.056	0.23	0.025	0.10
3	γ-六六六	0.025	0.10	0.022	0.088
4	β-六六六	0.037	0.15	0.034	0.14
5	δ-六六六	0.060	0.24	0.033	0.14
6	七氯	0.042	0.17	0.031	0.13
7	三氯杀螨醇	0.031	0.13	0.025	0.10
8	α-氯丹	0.055	0.22	0.027	0.11
9	γ-氯丹	0.044	0.18	0.032	0.13
10	o,p'-DDE	0.046	0.19	0.027	0.11
11	p,p'-DDE	0.036	0.15	0.027	0.11
12	o,p'-DDD	0.038	0.16	0.025	0.10
13	p,p'-DDD	0.048	0.20	0.028	0.12
14	o,p'-DDT	0.031	0.13	0.031	0.13
15	p,p'-DDT	0.043	0.18	0.032	0.13

#### 2-1-3 方法原理

采用液-液萃取或固相萃取方法，萃取样品中有机氯农药和六氯苯化合物，

萃取液经脱水、浓缩、净化、定容后经气相色谱质谱仪分离、检测。根据保留时间、碎片离子质荷比及不同离子丰度比定性，内标法定量。

#### 2-1-4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂和蒸馏水。

- 4.1 正己烷 ( $C_6H_{14}$ ): 农药残留分析纯。
- 4.2 二氯甲烷 ( $CH_2Cl_2$ ): 农药残留分析纯。
- 4.3 甲醇 ( $CH_3OH$ ): 农药残留分析纯。
- 4.4 乙酸乙酯 ( $C_4H_8O_2$ ): 农药残留分析纯。
- 4.5 丙酮 ( $C_3H_6O$ ): 农药残留分析纯。
- 4.6 有机氯农药标准溶液:  $\rho=10.0$  mg/L, 溶剂为正己烷。
- 4.7 六氯苯化合物标准溶液:  $\rho=10.0$  mg/L, 溶剂为甲醇。
- 4.8 内标贮备液 (氘代 1,4-二氯苯、氘代菲、氘代蒎):  $\rho=4000$  mg/L, 溶剂为甲醇。
- 4.9 内标使用液:  $\rho=40.0$  mg/L。

用微量注射器移取 100.0  $\mu$ L 内标贮备液 (4.8) 至 10 mL 容量瓶中, 用正己烷 (4.1) 定容, 混匀。

- 4.10 替代物 (四氯间二甲苯、十氯联苯) 标准溶液:  $\rho=10.0$  mg/L, 溶剂为甲醇。
- 4.11 十氟三苯基膦 (DFTPP) 溶液:  $\rho=1000.0$  mg/L, 溶剂为甲醇。
- 4.12 十氟三苯基膦使用液

用微量注射器移取 500.0  $\mu$ L 十氟三苯基膦溶液 (4.11) 至 10 mL 容量瓶中, 用正己烷 (4.1) 定容至标线, 混匀。标准溶液使用后应密封, 4 $^{\circ}$ C 以下避光保存。

- 4.13 盐酸溶液 (HCl): 1+1。

- 4.14 氯化钠 (NaCl)

于 400 $^{\circ}$ C 下灼烧 4 h, 冷却后装入磨口玻璃瓶中, 置于干燥器中保存。

- 4.15 无水硫酸钠 ( $Na_2SO_4$ )

于 400 $^{\circ}$ C 下灼烧 4 h, 冷却后装入磨口玻璃瓶中, 置于干燥器中保存。

- 4.16 固相萃取小柱

填料为  $C_{18}$  或等效类型填料或组合型填料, 市售, 根据样品中有机物含量决定填料的使用量。

**注 1:** 若通过实验确认能够满足本方法性能要求, 也可使用性能等效填料的固相萃取小柱或固相萃取圆盘。

- 4.17 氦气: 纯度  $\geq 99.999\%$ 。

- 4.18 氮气: 纯度  $\geq 99.999\%$ 。

## 2-1-5 仪器和设备

5.1 气相色谱-质谱仪：EI 源。

5.2 色谱柱：石英毛细管柱，长 30 m，内径 0.25 mm，膜厚 0.25  $\mu\text{m}$ ，固定相为 35% 苯基甲基聚硅氧烷。

5.3 固相萃取装置：可通过真空泵调节流速，流速范围 1~20 mL/min。

5.4 振荡器：振荡频率至少达到 240 次/min。

5.5 箱式电炉。

5.6 分液漏斗：1000 mL。

5.7 弗罗里（Florisil）硅土柱：500 mg/6 mL，粒径 40  $\mu\text{m}$ ，市售。也可购买硅藻土自制硅土柱，但须通过实验验证，满足方法特性指标要求。

5.8 干燥柱：长 250 mm，内径 20 mm，玻璃活塞不涂润滑油的玻璃柱。在柱下端放入少量玻璃毛或玻璃纤维滤纸，加入 10 g 无水硫酸钠（4.15）。或其他类似的干燥设备。

5.9 微量注射器：10  $\mu\text{L}$ 、50  $\mu\text{L}$ 、100  $\mu\text{L}$ 、250  $\mu\text{L}$ 。

5.10 一般实验室常用仪器和设备。

## 2-1-6 分析步骤

### 6.1 样品的采集和保存

用具玻璃塞的棕色磨口瓶或具有聚四氟乙烯衬垫的棕色螺口玻璃瓶采集样品。样品采集后立即用盐酸溶液（4.13）调节  $\text{pH}<2$ ，4 $^{\circ}\text{C}$  下保存，7 d 内完成萃取，40 d 内完成分析。

### 6.2 试样的制备

#### 6.2.1 液-液萃取

（1）量取 100.0 mL 水样至分液漏斗（5.6）中，加入 20.0  $\mu\text{L}$  替代物标准溶液（4.10），混匀。

（2）加入 10 g 氯化钠（4.14），振荡至完全溶解后，加入 15 mL 正己烷（4.1），剧烈振荡 15 min（注意放气），静置 15 min 分层，收集有机相；再重复萃取一次，合并萃取液并经干燥柱脱水，浓缩至小于 4 mL。

（3）弗罗里硅藻土柱净化：用 8 mL 正己烷（4.1）浸润弗罗里硅藻土柱，在液面消失前，将萃取液转移至小柱上，用 1~2 mL 正己烷洗涤浓缩管，洗涤液一并上柱（注意：应始终保持填料上方留有液面），用 10 mL 丙酮/正己烷（1:9）洗脱，收集所有洗脱液。

**注 2：**净化时洗脱流速应控制在约 5 mL/min；对于较为清洁的地下水样品，可省略净化步骤。

（4）定容



将洗脱液浓缩至小于 1 mL，加入 5.0  $\mu$ L 内标使用液（4.9），用正己烷（4.1）定容至 1.0 mL，混匀，移入自动进样小瓶，待测。

## 6.2.2 固相萃取

（1）量取 200.0 mL 水样，加入 10 mL 甲醇（4.3），加入 20.0  $\mu$ L 替代物标准溶液（4.10），混匀。

### （2）活化

依次用 5 mL 乙酸乙酯（4.4）、5 mL 甲醇（4.3）和 10 mL 水，活化固相萃取小柱，流速约为 5 mL/min。

**注 3：**活化过程中，应避免固相萃取小柱填料上方的液面被抽干，否则需重新活化。

### （3）上样

使水样以 10 mL/min 的流速通过固相萃取小柱，上样完毕后，用 10 mL 水淋洗固相萃取小柱，抽干小柱。

### （4）洗脱

依次用 2.5 mL 乙酸乙酯（4.4）、5 mL 二氯甲烷（4.2）洗脱固相萃取小柱，流速约为 5 mL/min，收集洗脱液至浓缩管中。

### （5）干燥

将洗脱液通过干燥柱（5.8），用少量二氯甲烷（4.2）洗涤浓缩管 2~3 次，将洗涤液一并通过干燥柱脱水。收集所有脱水后的洗脱液至浓缩管中，浓缩至约 3 mL。

（6）转换溶剂为正己烷，净化、定容。

## 6.3 仪器参考条件

### 6.3.1 气相色谱参考条件

进样口温度：250 $^{\circ}$ C，不分流进样。

柱箱温度：80 $^{\circ}$ C（保持 1 min）以 20 $^{\circ}$ C/min 升至 150 $^{\circ}$ C，再以 5 $^{\circ}$ C/min 升至 300 $^{\circ}$ C（保持 5 min）。

柱流量 1.0 mL/min。

### 6.3.2 质谱参考条件

传输线温度：300 $^{\circ}$ C。

离子源温度：300 $^{\circ}$ C。

离子源电子能量：70 eV。

质量范围：45~550 amu。

数据采集方式：选择离子扫描（SIM）。

## 6.4 校准

### 6.4.1 仪器性能检查

仪器使用前用全氟三丁胺对质谱仪进行调谐。样品分析前和每运行 12 h 时需注入 1.0  $\mu\text{L}$  十氟三苯基膦 (DFTPP) 溶液 (4.12), 对仪器系统进行检查, 所得质量离子的丰度应满足表 2-2-2 的要求。

表 2-2-2 DFTPP 关键离子及离子丰度评价

质量离子 m/z	丰度评价	质量离子 m/z	丰度评价
51	强度为 198 碎片的 30%~60%	199	强度为 198 碎片的 5%~9%
68	强度小于 69 碎片的 2%	275	强度为 198 碎片的 10%~30%
70	强度小于 69 碎片的 2%	365	强度大于 198 碎片的 1%
127	强度为 198 碎片的 40%~60%	441	存在但不超过 443 碎片的强度
197	强度小于 198 碎片的 <1%	442	强度大于 198 碎片的 40%
198	基峰, 相对强度 100%	443	强度为 442 碎片的 17%~23%

#### 6.4.2 校准曲线的绘制

配制有机氯农药、六氯苯和替代物的标准溶液系列, 校准系列浓度分别为: 20.0  $\mu\text{g/L}$ 、50.0  $\mu\text{g/L}$ 、100  $\mu\text{g/L}$ 、200  $\mu\text{g/L}$ 、500  $\mu\text{g/L}$ 、1000  $\mu\text{g/L}$ ; 分别加入内标使用液 (4.9), 使其浓度均为 200  $\mu\text{g/L}$ 。按照仪器参考条件进行分析, 得到系列浓度各目标化合物的质谱图。以目标化合物浓度与内标化合物浓度的比值为横坐标, 以目标化合物定量离子的响应值与内标化合物定量离子响应值的比值为纵坐标, 绘制校准曲线。

#### 6.5 样品测定

取待测试样 (6.2), 按照与绘制校准曲线相同的仪器分析条件进行测定。

#### 6.6 空白试验

在分析样品的同时, 取相同体积的蒸馏水, 按照试样的制备 (6.2) 制备空白试样, 按照与绘制校准曲线相同的仪器分析条件进行测定。

### 2-1-7 结果计算与表示

#### 7.1 定性分析

根据样品中目标化合物的保留时间 (RT)、碎片离子质荷比以及不同离子丰度比定性。有机氯农药和六氯苯化合物的保留时间和特征离子见表 2-2-3。

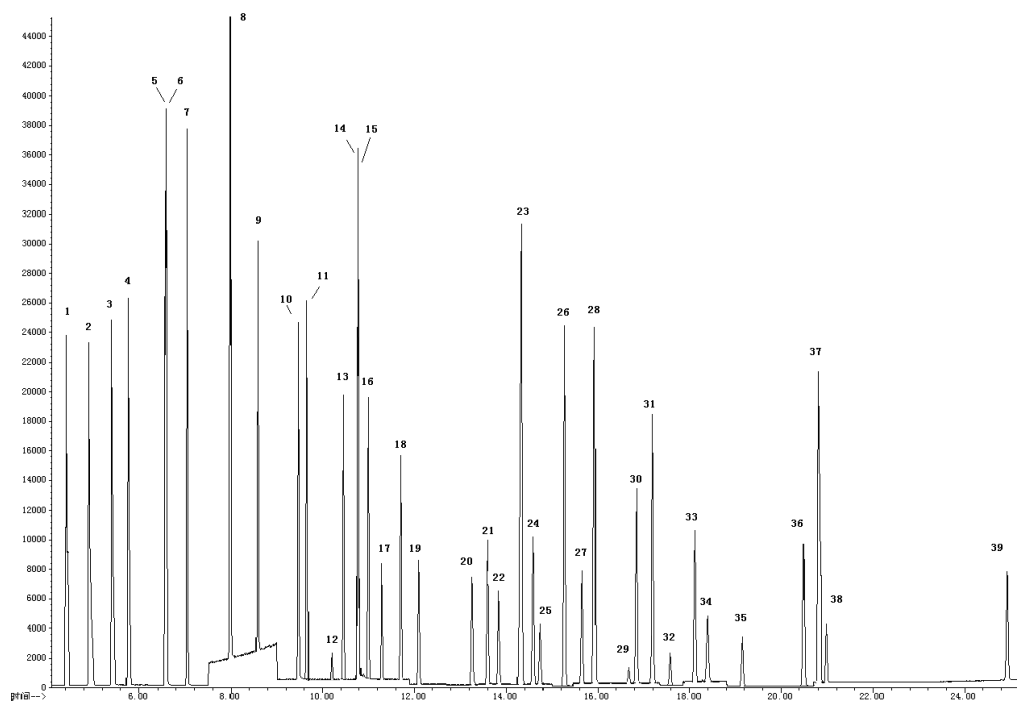
样品中目标化合物的保留时间与期望保留时间 (即标准溶液中的平均相对保留时间) 的相对偏差应控制在  $\pm 3\%$  以内; 样品中目标化合物的不同碎片离子丰度比与期望  $Q$  值 (即标准溶液中碎片离子的平均离子丰度比) 的相对偏差应控制在  $\pm 30\%$  以内。

有机氯农药和六氯苯化合物标准物质的选择离子扫描总离子流图, 见图 2-2-1。

表 2-2-3 有机氯农药和六氯苯化合物保留时间和特征离子

序号	化合物名称	保留时间	目标离子	辅助离子	备注
1	六氯苯	9.473	284	142	目标化合物
2	$\alpha$ -六六六	9.660	181	219、109	目标化合物

序号	化合物名称	保留时间	目标离子	辅助离子	备注
3	$\gamma$ -六六六	10.453	181	111	目标化合物
4	氘代菲	10.781	188	80	内标化合物
5	$\beta$ -六六六	10.989	181	109	目标化合物
6	七氯	11.294	100	272、65、109	目标化合物
7	$\delta$ -六六六	11.706	220	181、111	目标化合物
8	三氯杀螨醇	13.251	139	251、141	目标化合物
9	$\gamma$ -氯丹	14.325	375	237	目标化合物
10	o,p'-DDE	14.353	246	318	目标化合物
11	$\alpha$ -氯丹	14.593	375	237	目标化合物
12	p,p'-DDE	15.278	246	318、176	目标化合物
13	o,p-DDD	15.924	235	165、199	目标化合物
14	p,p'-DDD	16.875	235	165	目标化合物
15	o,p'-DDT	17.184	235	165、199	目标化合物
16	p,p'-DDT	18.124	235	165	目标化合物
17	氘代蒎	20.628	240	120、324	内标化合物
18	十氯联苯	24.941	498	214	替代物



1—氘代1,4-二氯苯, 2—1,3,5-三氯苯, 3—1,2,4-三氯苯, 4—1,2,3-三氯苯, 5—1,2,4,5-四氯苯, 6—1,2,3,5-四氯苯, 7—1,2,3,4-四氯苯, 8—五氯苯, 9—四氯间二甲苯, 10—六氯苯, 11— $\alpha$ -六六六, 12—五氯硝基苯, 13— $\gamma$ -六六六, 14—氘代菲, 15— $\beta$ -六六六, 16—七氯, 17— $\delta$ -六六六, 18—艾氏剂, 19—三氯杀螨醇, 20—外环氧七氯, 21—环氧七氯, 22— $\gamma$ -氯丹, 23—o,p'-DDE, 24— $\alpha$ -氯丹, 25—硫丹1, 26—p,p'-DDE, 27—狄氏剂, 28—o,p-DDD, 29—异狄氏剂, 30—p,p'-DDD, 31—o,p'-DDT, 32—硫丹2, 33—p,p'-DDT, 34—异狄氏剂醛, 35—硫丹硫酸酯, 36—甲氧滴滴涕, 37—氘代蒎, 38—异狄氏剂酮, 39—十氯联苯

图 2-2-1 有机氯农药和氯苯类化合物 (SIM) 总离子流图

## 7.2 定量分析

以选择离子扫描方式采集数据，内标法定量。样品中目标物的质量浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）按照公式（1）进行计算。

$$\rho_i = \frac{\rho_{is} \times V}{V_s} \quad (1)$$

式中： $\rho_i$ —样品中有机氯农药和六氯苯或替代物的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$\rho_{is}$ —根据校准曲线查得的有机氯农药和六氯苯或替代物的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$V$ —试样体积， $\text{mL}$ ；

$V_s$ —样品体积， $\text{mL}$ 。

## 7.3 结果表示

当测定结果大于  $1.00 \mu\text{g/L}$  时，数据保留三位有效数字；当结果小于  $1.00 \mu\text{g/L}$  时，数据保留到小数点后两位。

### 2-1-8 质量保证和质量控制

#### 8.1 仪器性能检测

样品分析前以及每运行 12 h，应对气相色谱质谱系统进行检查，分别注入  $1.0 \mu\text{L}$   $p,p'$ -DDT（ $1.0 \text{ mg/L}$ ）和  $1.0 \mu\text{L}$  异狄氏剂（ $1.0 \text{ mg/L}$ ），测定其降解率，计算公式见公式（2）～（4）。

如果滴滴涕的降解率  $\geq 20\%$ ，或异狄氏剂的降解率  $\geq 20\%$ ，或总降解率  $\geq 30\%$ ，则应对进样口和色谱柱进行维护，系统检查合格后方可进行测定。

$$\text{滴滴涕的降解率}\% = \frac{(\text{p,p'-DDE} + \text{p,p'-DDD})\text{的浓度}}{(\text{p,p'-DDE} + \text{p,p'-DDD} + \text{p,p'-DDT})\text{的浓度}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{异狄氏剂的降解率}\% = \frac{(\text{异狄氏剂} + \text{异狄氏剂酮})\text{的浓度}}{(\text{异狄氏剂} + \text{异狄氏剂醛} + \text{异狄氏剂酮})\text{的浓度}} \times 100\% \quad (3)$$

$$\text{总降解率}\% = \text{滴滴涕降解率}\% + \text{异狄氏剂降解率}\% \quad (4)$$

#### 8.2 空白试验

每批地下水样品至少做一个实验室方法空白试验。如果目标化合物有检出，应查明原因。

#### 8.3 校准

校准曲线相关系数均应大于 0.995。

每 12 h 采用校准曲线中间浓度点进行校准曲线核查，目标化合物的测定值与标准值间的偏差应在  $\pm 20\%$  以内，否则应重新绘制校准曲线。与初始校准曲线的偏差（ $D\%$ ）按照公式（5）进行计算。

$$D\% = \frac{\rho_c - \rho_i}{\rho_i} \times 100\% \quad (5)$$

式中： $D\%$ —校准物的计算浓度与标准浓度的相对偏差；

$\rho_i$ —校准物的标称浓度；

$\rho_c$ —用所选择的定量方法测定的该校准物浓度。

#### 8.4 平行样测定

每批地下水样品（20 个）应至少测定一个平行双样，样品数量少于 20 个时，应至少测定一个平行双样。当测定结果在 10 倍检出限以内（包括 10 倍检出限），平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 50\%$ ；当测定结果大于 10 倍检出限，平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 20\%$ 。

#### 8.5 样品加标回收率测定

每批地下水样品至少做一次加标回收率测定，实际样品的加标回收率分别为 73.6%~116%（液-液萃取）和 36.6%~124%（固相萃取）。

#### 8.6 替代物测定

##### 8.6.1 液-液萃取

四氯间二甲苯和十氯联苯的回收率（%）应在 80%~120% 范围内，否则应重新处理样品。

##### 8.6.2 固相萃取

四氯间二甲苯的回收率（%）应在 30%~120% 范围内，十氯联苯的回收率（%）应在 60%~120% 范围内，否则应重新处理样品。

#### 2-1-9 废物处理

实验过程中产生的大量废液，应放置于适当的密闭容器中保存；实验过程中使用过的硅胶、弗罗里硅藻土等为危险废物，实验结束后，应一并交由有资质的单位处理。

### 3 石油烃类（ $C_{10} \sim C_{40}$ ）

#### 3-1 气相色谱法

##### 3-1-1 编制依据

本方法依据《水质 可萃取性石油烃（ $C_{10} \sim C_{40}$ ）的测定 液液萃取/气相色谱法》（送审稿）编制。

**警告：**实验中所使用的溶剂及标准样品等均为有毒有害化合物，其溶液配制应在通风橱中进行，操作时应按规定佩带防护器具，避免接触皮肤和衣物。

### 3-1-2 适用范围

本方法规定了测定地下水中可萃取性石油烃（C<sub>10</sub>~C<sub>40</sub>）的液-液萃取气相色谱法。

本方法适用于地下水中可萃取性石油烃（C<sub>10</sub>~C<sub>40</sub>）的测定。

当样品取样量为 1000 mL 时，可萃取性石油烃的方法检出限为 0.01 mg/L，测定下限为 0.04 mg/L。

### 3-1-3 方法原理

用二氯甲烷萃取水中的可萃取性石油烃，萃取液经脱水、浓缩、净化、定容后，用带氢火焰离子化检测器（FID）的气相色谱仪检测，根据保留时间定性，外标法定量。

### 3-1-4 干扰及消除

弱极性的化合物（如卤代烃等）由于净化过程无法与目标物完全分离，易出现假阳性测定结果。如对此类化合物有特殊要求，则需单独测定。高浓度样品可能会影响低浓度样品的测定，可通过测定方法空白样品，保证空白样品中目标化合物的浓度低于检出限时，方可分析下一个样品。

### 3-1-5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的优级纯试剂，实验用水为蒸馏水。

5.1 二氯甲烷（CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>）：农药残留分析纯。

5.2 正己烷（C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>）：农药残留分析纯。

5.3 无水硫酸钠（Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>）

在 500℃ 下灼烧或烘烤 4 h，冷却至室温后装入具塞玻璃瓶中，置于干燥器中保存。

5.4 硅镁型吸附剂：层析级。

60~100 目，在 500℃ 下灼烧 4 h，冷却后装入具塞玻璃瓶中，置于干燥器中保存。

5.5 浓盐酸（HCl）：ρ(HCl)=1.19 g/mL。

5.6 盐酸溶液：1+1

量取 50 mL 浓盐酸（5.5）缓慢加入至 50 mL 水中。

5.7 正己烷-二氯甲烷溶液：80+20。

5.8 C<sub>10</sub>~C<sub>40</sub> 正构烷烃标准溶液：ρ=1000 μg/mL，溶剂为正己烷。可直接购买市售有证标准溶液。

5.9 载气：氮气。纯度≥99.999%。

5.10 燃烧气：氢气。纯度≥99.99%。

5.11 助燃气：空气。须去除水分和有机物。

### 3-1-6 仪器和设备

6.1 采样瓶：1 L 具磨口塞的棕色玻璃细口瓶。

6.2 气相色谱仪：具分流/不分流进样口，可程序升温，带氢火焰离子化检测器（FID），具扣除柱流失功能。

6.3 色谱柱：石英毛细管柱，长 30 m、内径 0.32 mm、液膜厚 0.25  $\mu\text{m}$ ，固定相为 5% 苯基-95% 甲基聚硅氧烷，或选用其他性能等效的色谱柱。

6.4 浓缩装置：旋转蒸发器、KD 浓缩器或氮吹仪等浓缩装置。

6.5 硅镁型净化柱：长 60 mm  $\times$  内径 15 mm 的玻璃或聚乙烯柱，底部带粗孔玻璃砂芯。

净化柱的装填：将 1000 mg 硅镁型吸附剂（5.4）放入 50 mL 烧杯中，加入适量正己烷（5.2），将硅镁型吸附剂制备成悬浮液。然后将悬浮液倒入净化柱中，轻敲净化柱以填实吸附剂。也可选用相同类型填料的商用净化柱。

6.6 分液漏斗：2 L，具聚四氟乙烯旋塞。

6.7 一般实验室常用仪器。

### 3-1-7 样品

7.1 样品的采集与保存

按照 HJ/T 164—2004《地下水环境监测技术规范》相关规定进行样品采集。用采样瓶（6.1）采集样品后，加入盐酸溶液（5.6）酸化至  $\text{pH} \leq 2$ ，于 4 $^{\circ}\text{C}$  保存，14 d 内完成萃取，40 d 内完成测定。

7.2 试样的制备

7.2.1 试样萃取

将样品全部转移至 2 L 分液漏斗（6.6）中，量取 60 mL 二氯甲烷（5.1）洗涤采样瓶后，全部转移至分液漏斗中。振荡萃取 5 min（注意放气），静置 10 min，待两相分层后，收集下层有机相。再加入 60 mL 二氯甲烷（5.1），重复上述操作，合并萃取液。将萃取液通过无水硫酸钠（5.3）脱水。将水相全部转移至 1000 mL 量筒中，准确测量并记录样品体积。

**注 1：**萃取过程中出现乳化现象时，可采用盐析、搅动、离心、冷冻等方法破乳。

7.2.2 试样浓缩

使用浓缩装置（6.4）将萃取液（7.2.1）浓缩至约 1 mL（水浴温度低于 35 $^{\circ}\text{C}$ ，真空度为 750 hPa），加入 10 mL 正己烷（5.2），浓缩至约 1 mL（水浴温度低于 35 $^{\circ}\text{C}$ ，真空度为 260 hPa）。再加入 10 mL 正己烷（5.2），最后浓缩定容至 1.0 mL，待净化。

**注 2：**浓缩过程试样体积不得少于 1 mL，否则回收率偏低。

### 7.2.3 试样净化

依次用 10 mL 正己烷-二氯甲烷溶液 (5.7) 和 10 mL 正己烷 (5.2) 活化净化柱 (6.5), 待柱上正己烷近干时, 将浓缩液全部转移至净化柱中, 用约 2 mL 正己烷 (5.2) 洗涤收集瓶, 洗涤液一并上柱。使用 10 mL 正己烷-二氯甲烷溶液 (5.7) 过柱, 收集洗脱液于浓缩瓶中。

**注 3: 1 g 硅酸镁净化柱对石油烃的净化能力为 5 mg, 若测定结果石油烃总量超过 5 mg, 则萃取液需合理稀释, 重新净化后测定。**

### 7.2.4 浓缩定容

使用浓缩装置 (6.4) 浓缩洗脱液 (7.2.3) 至 1 mL 左右, 用正己烷 (5.2) 定容至 1.0 mL, 待 GC-FID 分析。

## 7.3 方法空白试料的制备

在分析样品的同时, 量取 1000 mL 蒸馏水代替样品, 按照与试样制备 (7.2) 相同操作步骤, 制备空白试料。

## 3-1-8 分析步骤

### 8.1 气相色谱参考条件

进样口温度: 320°C, 色谱柱流速: 2.0 mL/min; 程序升温: 初始温度 60°C (保持 1 min), 以 8°C/min 升至 290°C, 再以 30°C/min 升至 320°C (保持 7 min)。

FID 检测器温度: 330°C, 氢气流量: 40.0 mL/min, 空气流量为 350.0 mL/min, 尾吹气流量: 30.0 mL/min。

进样方法: 不分流进样, 进样时间: 0.75 min, 分流比 60:1, 进样体积: 1.0  $\mu$ L。

### 8.2 校准

取 5 个 10 mL 棕色容量瓶, 分别加入适量的正己烷 (5.2), 用微量注射器分别加入 10.0  $\mu$ l、100  $\mu$ l、200  $\mu$ l、500  $\mu$ l、1000  $\mu$ l C<sub>10</sub>~C<sub>40</sub> 正构烷烃标准溶液 (5.8), 用正己烷定容, 混匀。配制成石油烃质量浓度分别为 1.00 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L、50.0 mg/L、100 mg/L 的校准系列。以校准系列总质量浓度 (mg/L) 为横坐标, 对应的总色谱峰面积为纵坐标, 建立校准曲线。

### 8.3 试料的测定

将 1.0  $\mu$ L 待测试料注入气相色谱仪中, 按照气相色谱参考条件 (8.1) 进行测定。

### 8.4 空白试料的测定

取 1.0  $\mu$ L 空白试样 (7.3) 注入气相色谱仪中, 按与 8.3 测定相同步骤进行分析。



### 3-1-9 结果计算与表示

#### 9.1 定性分析

根据色谱图组分保留时间对目标化合物进行定性，色谱图见图 2-3-1。 $C_{10}$ ~ $C_{40}$  目标化合物采用定总量的方式，即目标化合物积分从正癸烷 ( $n-C_{10}H_{22}$ ) (包含) 出峰开始时开始，到正四十碳烷 ( $n-C_{40}H_{82}$ ) (包含) 出峰结束，计算  $C_{10}$ ~ $C_{40}$  的总峰面积 (此处峰面积为扣除柱流失后的总峰面积)，柱流失色谱图见图 2-3-2。

**注 4:** 由于本方法定量方式为  $C_{10}H_{22}$  至  $C_{40}H_{82}$  积分，如果柱流失过大会导致结果偏高，因此需定期检查柱流失的谱图，以免色谱柱性能变化带来偏差。

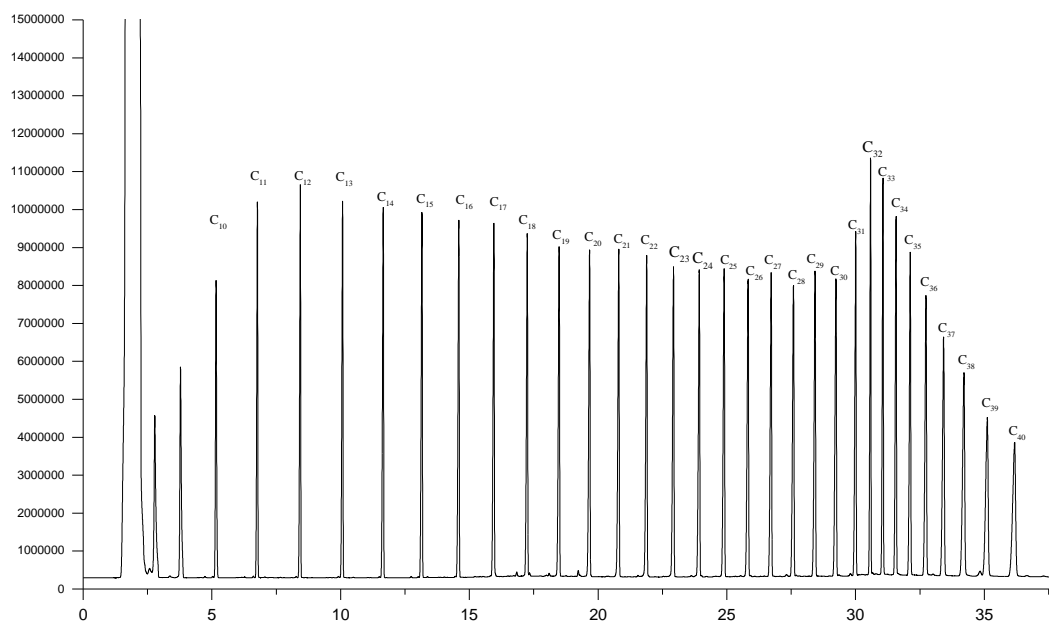


图 2-3-1  $C_{10}$ ~ $C_{40}$  正构烷烃气相色谱图

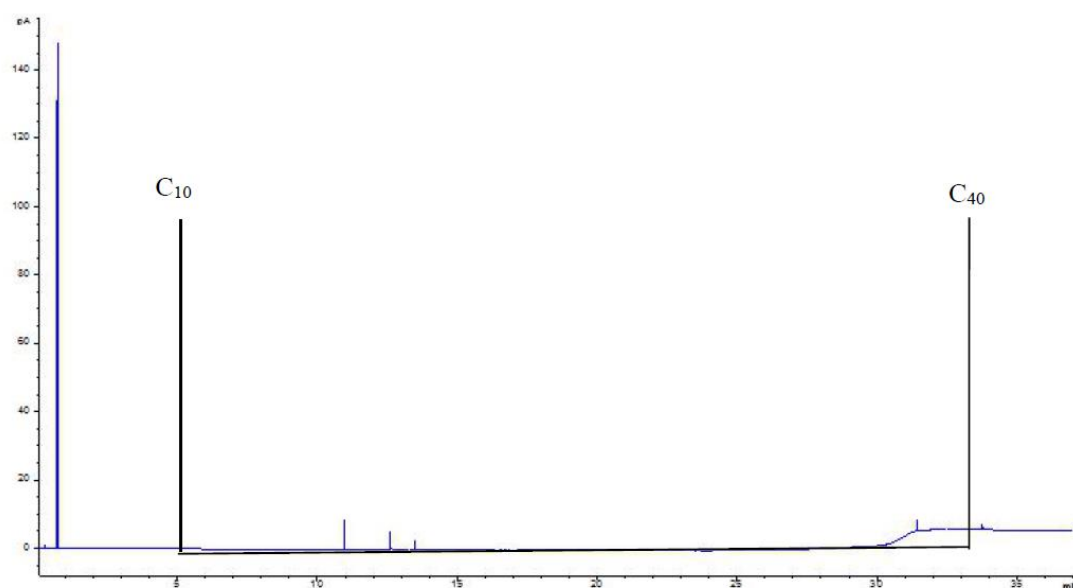


图 2-3-2 气相色谱参考条件下的柱流失色谱图

## 9.2 定量分析

根据保留时间窗口内目标化合物的总峰面积(此处的总峰面积为扣除柱流失后的总峰面积),由外标校准曲线法得出目标化合物的总浓度。水样中可萃取性石油烃的浓度  $\rho$  (mg/L),按公式(1)进行计算:

$$\rho = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \times \frac{1}{1000} \times f \quad (1)$$

式中:  $\rho$ —样品中可萃取性石油烃的质量浓度, mg/L;

$\rho_1$ —由校准曲线计算所得萃取性石油烃的质量浓度, mg/L;

$V$ —样品体积, L;

$V_1$ —萃取液浓缩定容后的体积, mL;

$f$ —为稀释倍数。

## 9.3 结果表示

当测定结果大于等于 1.00 mg/L 时,保留三位有效数字;当结果小于 1.00 mg/L 时,保留小数点后两位。

### 3-1-10 质量保证和质量控制

#### 10.1 空白试验

每 20 个样品或每批样品(少于 20 个样品/批)至少做 1 个实验室方法空白和全程序空白,空白值应低于方法检出限。

#### 10.2 平行样

每批地下水样品至少应测定 5 % 的平行样,样品数量少于 20 个时,应至少测定 1 个平行样。当测定结果在 10 倍检出限以内(含 10 倍检出限),平行双样测定结果的相对偏差应  $\leq 50\%$ ;当测定结果大于 10 倍检出限,平行双样测定结果的相对偏差应  $\leq 25\%$ 。

#### 10.3 样品基体加标

每 20 个样品或每批地下水样品至少做 1 个基体加标试验,样品中可萃取性石油烃的加标回收率应为 70%~120%。

#### 10.4 校准曲线

初次校准时校准曲线的相关系数应  $\geq 0.995$ 。

每测定 20 个样品应进行连续校准,测定一个校准曲线中间浓度标准溶液,测定结果与初始校准的相对误差应在  $\pm 20\%$  范围内。

### 3-1-11 废物处理

实验过程中产生的所有废液应置于密闭容器中保存,委托有资质的单位进行处理。

## 4 挥发性有机物类 (VOCs)

### 4-1 吹扫捕集/气相色谱-质谱法

警告：实验中所使用的内标、替代物及标准样品均为易挥发的有毒化合物，其溶液配制应在通风柜中进行，操作时应按规定要求佩带防护器具，避免接触皮肤和衣物。

#### 4-1-1 编制依据

本方法依据《水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》(HJ 639—2012) 编制。

#### 4-1-2 适用范围

本方法规定了测定地下水中挥发性有机物的吹扫捕集/气相色谱-质谱法。

本方法适用于地下水中 37 种挥发性有机物的测定。

当样品量为 5 mL 时，用全扫描方式测定，目标化合物的方法检出限为 0.6~5.0  $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 2.4~20.0  $\mu\text{g/L}$ ；用选择离子方式测定，目标化合物的方法检出限为 0.2~2.3  $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.8~9.2  $\mu\text{g/L}$ 。详见表 2-4-1。

表 2-4-1 目标化合物的定量离子、辅助离子、方法检出限和测定下限

目标化合物	类型	定量内标	定量离子 (m/z)	辅助离子 (m/z)	全扫描方式		SIM方式	
					检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定下限 ( $\mu\text{g/L}$ )	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定下限 ( $\mu\text{g/L}$ )
1,1-二氯乙烯	目标化合物	1	96	61, 63	1.2	4.8	0.4	1.6
二氯甲烷	目标化合物	1	84	86, 49	1.0	4.0	0.5	2.0
反式-1,2-二氯乙烯	目标化合物	1	96	61, 98	1.1	4.4	0.3	1.2
1,1-二氯乙烷	目标化合物	1	63	65, 83	1.2	4.8	0.4	1.6
顺式-1,2-二氯乙烯	目标化合物	1	96	61, 98	1.2	4.8	0.4	1.6
2,2-二氯丙烷	目标化合物	1	77	41, 97	1.5	6.0	0.5	2.0
氯仿	目标化合物	1	83	85, 47	1.4	5.6	0.4	1.6
1,1,1-三氯乙烷	目标化合物	1	97	99, 61	1.4	5.6	0.4	1.6
四氯化碳	目标化合物	1	117	119, 121	1.5	6.0	0.4	1.6
苯	目标化合物	1	78	77, 51	1.4	5.6	0.4	1.6
1,2-二氯乙烷	目标化合物	1	62	64, 98	1.4	5.6	0.4	1.6
氟苯	内标1	—	96	77	—	—	—	—
三氯乙烯	目标化合物	1	95	130, 132	1.2	4.8	0.4	1.6
1,2-二氯丙烷	目标化合物	1	63	41, 112	1.2	4.8	0.4	1.6
甲苯-d <sub>8</sub>	替代物	1	98	100	—	—	—	—
甲苯	目标化合物	1	91	92	1.4	5.6	0.3	1.2
1,1,2-三氯乙烷	目标化合物	1	83	97, 85	1.5	6.0	0.4	1.6
四氯乙烯	目标化合物	1	166	168, 129	1.2	4.8	0.2	0.8
1,3-二氯丙烷	目标化合物	1	76	41, 78	1.4	5.6	0.4	1.6
二溴氯甲烷	目标化合物	1	129	127, 131	1.2	4.8	0.4	1.6

目标化合物	类型	定量内标	定量离子 (m/z)	辅助离子 (m/z)	全扫描方式		SIM方式	
					检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)	检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)
氯苯	目标化合物	2	112	77, 114	1.0	4.0	0.2	0.8
1,1,1,2-四氯乙烷	目标化合物	2	131	133, 119	1.5	6.0	0.3	1.2
乙苯	目标化合物	2	91	106	0.8	3.2	0.3	1.2
间,对-二甲苯	目标化合物	2	106	91	2.2	8.8	0.5	2.0
邻-二甲苯	目标化合物	2	106	91	1.4	5.6	0.2	0.8
苯乙烯	目标化合物	2	104	78, 103	0.6	2.4	0.2	0.8
溴仿	目标化合物	2	173	175, 254	0.6	2.4	0.5	2.0
4-溴氟苯	替代物	2	95	174, 176	—	—	—	—
1,1,2,2-四氯乙烷	目标化合物	2	83	131, 85	1.1	4.4	0.4	1.6
1,2,3-三氯丙烷	目标化合物	2	75	110, 77	1.2	4.8	0.2	0.8
1,3,5-三甲基苯	目标化合物	2	105	120	0.7	2.8	0.3	1.2
1,2,4-三甲基苯	目标化合物	2	105	120	0.8	3.2	0.3	1.2
1,3-二氯苯	目标化合物	2	146	111, 148	1.2	4.8	0.3	1.2
1,4-二氯苯-d <sub>4</sub>	内标2	—	152	115, 150	—	—	—	—
1,4-二氯苯	目标化合物	2	146	111, 148	0.8	3.2	0.4	1.6
1,2-二氯苯	目标化合物	2	146	111, 148	0.8	3.2	0.4	1.6
1,2,4-三氯苯	目标化合物	2	180	182, 145	1.1	4.4	0.3	1.2
六氯丁二烯	目标化合物	2	225	223, 227	0.6	2.4	0.4	1.6
萘	目标化合物	2	128	—	1.0	4.0	0.4	1.6
1,2,3-三氯苯	目标化合物	2	180	182, 145	1.0	4.0	0.5	2.0
六氯乙烷	目标化合物	2	201	166, 199	—	—	—	—

#### 4-1-3 方法原理

地下水样品中挥发性有机物经高纯氦气（或氮气）吹扫后吸附于捕集管中，捕集管经加热并以高纯氦气反吹，被脱附出来的组分经气相色谱仪分离后，用质谱仪进行测定。通过比较样品和标准溶液中的待测目标化合物保留时间和标准质谱图或特征离子进行定性，内标法定量。

#### 4-1-4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的优级纯化学试剂。

4.1 空白水：二次蒸馏水或通过纯水设备制备的水。

使用前需经过空白检验，确认在目标化合物的保留时间区间内无干扰峰出现或目标化合物浓度低于方法检出限。

4.2 甲醇（CH<sub>3</sub>OH）：

使用前需通过检验，确认无目标化合物或目标化合物浓度低于方法检出限。

4.3 盐酸溶液，1+1。

4.4 抗坏血酸（C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>）。

4.5 标准贮备液： $\rho=200\sim 2000\ \mu\text{g/mL}$ 。

可直接购买市售有证标准溶液。

4.6 标准中间液： $\rho=5\sim 25\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 。

用甲醇稀释标准贮备液，于棕色密实瓶中保存时间为一个月。

4.7 内标标准溶液： $\rho=25\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 。

选用氟苯和 1,4-二氯苯- $\text{d}_4$  作为内标，可直接购买市售有证标准溶液，或用高浓度标准溶液配制。

4.8 替代物标准溶液： $\rho=25\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 。

选用二溴氟甲烷、甲苯- $\text{d}_8$  和 4-溴氟苯作为替代物，可直接购买市售有证标准溶液，或用高浓度标准溶液配制。

4.9 4-溴氟苯（BFB）溶液： $\rho=25\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 。

可直接购买市售有证标准溶液，也可用高浓度标准溶液配制。

4.10 氦气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

4.11 氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

注 1：以上所有标准溶液均以甲醇作为溶剂，在  $4^\circ\text{C}$  下避光保存或参照生产商的产品说明保存。使用前应恢复至室温、混匀。

### 4-1-5 仪器和设备

#### 5.1 气相色谱-质谱仪

具分流/不分流进样口气相色谱仪，可程序升温。质谱部分具  $70\ \text{eV}$  的电子轰击（EI）电离源，每个色谱峰至少有 6 次扫描，推荐为 7~10 次扫描；产生的 4-溴氟苯的质谱图必须满足表 2-4-2 的要求。具 NIST 质谱图库、手动/自动调谐、数据采集、定量分析及谱库检索等功能。

表 2-4-2 4-溴氟苯离子丰度标准

质荷比	离子丰度标准	质荷比	离子丰度标准
95	基峰，100%相对丰度	175	质量 174 的 5%~9%
96	质量 95 的 5%~9%	176	质量 174 的 95%~105%
173	小于质量 174 的 2%	177	质量 176 的 5%~10%
174	大于质量 95 的 50%		

#### 5.2 吹扫捕集装置

吹扫装置可直接与气相色谱仪连接，并能自动启动气相色谱仪分析，具  $5\ \text{mL}$  的吹扫管。捕集管使用  $1/3\ \text{Tenax} + 1/3\ \text{硅胶} + 1/3\ \text{活性炭}$  的混合吸附剂或其他等效吸附剂，但必须满足相关的质量控制要求。

#### 5.3 毛细管色谱柱

固定相为 6%腈丙苯基/94%二甲基聚硅氧烷，柱长  $30\ \text{m}$ ，内径  $0.25\ \text{mm}$ ，固定液膜厚  $1.4\ \mu\text{m}$ 。或使用其他等效毛细管色谱柱。

- 5.4 气密性注射器：5 mL。
- 5.5 微量注射器：5  $\mu\text{l}$ 、10  $\mu\text{l}$ 、25  $\mu\text{l}$ 、50  $\mu\text{l}$ 、250  $\mu\text{l}$  和 500  $\mu\text{L}$ 。
- 5.6 样品瓶：40 mL 棕色玻璃瓶，具硅橡胶-聚四氟乙烯衬垫螺旋盖。
- 5.7 棕色玻璃瓶：2 mL，具聚四氟乙烯-硅胶衬垫和实芯螺旋盖。
- 5.8 密实瓶：棕色，2 ml。
- 5.9 容量瓶：A 级，25 mL。
- 5.10 一般实验室常用仪器和设备。

#### 4-1-6 分析步骤

##### 6.1 样品的采集

所有样品均采集平行双样，每批地下水样品应带一个全程序空白和一个运输空白。

采集样品时，应使水样在样品瓶中溢流而不留空间。取样时应尽量避免或减少样品在空气中暴露。

**注 2：**样品瓶应在采样前用甲醇清洗并烘干，采样时不可用样品进行荡洗。

##### 6.2 样品的保存

采样前，需要向每个样品瓶中加入抗坏血酸（每 40 mL 样品加入 25 mg 的抗坏血酸）。采样时，如果地下水样品呈中性，则向每个样品瓶中加入 0.5 mL 盐酸溶液，拧紧瓶盖；如果地下水样品呈碱性，则应加入适量盐酸溶液使样品 pH  $\leq 2$ 。采集完水样后，应在样品瓶上立即贴上标签。

样品采集后冷藏运输。运回实验室后应立即放入冰箱中，在 4°C 以下避光保存，14 d 内分析完毕。样品存放区域应无有机物干扰。

##### 6.3 仪器参考条件

###### 6.3.1 吹扫捕集参考条件

吹扫温度：室温或恒温；吹扫流速：40 mL/min；吹扫时间：11 min；干吹扫时间：1 min；预脱附温度：180°C；脱附温度：190°C；脱附时间：2 min；烘烤温度：200°C；烘烤时间：6 min。其余参数参照仪器使用说明书进行设定。

###### 6.3.2 气相色谱参考条件

进样口温度：220°C；进样方式：分流进样（分流比 30:1）；程序升温：35°C（保持 2 min），以 5°C/min 升至 120°C，再以 10°C/min 升至 220°C（保持 2 min）；载气：氦气（5.10），流量：1.0 mL/min。

###### 6.3.3 质谱参考条件

离子源：EI 源；离子源温度：230°C；离子化能量：70 eV；扫描方式：全扫描或选择离子扫描（SIM）。扫描范围：m/z 35~270 amu；溶剂延迟：2.0 min；电子倍增电压：与调谐电压一致；接口温度：280°C。其余参数参照仪器使用说

说明书进行设定。

(1) 全扫描采集方式

质谱应采集每个目标化合物  $m/z \geq 35$  以上的所有离子，但有水或二氧化碳峰存在时，扫描的质量范围可以从  $m/z$  45 开始。

(2) SIM 采集方式

每个目标化合物应选择一个定量离子和至少一个辅助离子，如果可能，还要选择一个确认离子，确保定量离子没有受到重叠峰中相同离子的干扰。

#### 6.3.4 分析 BFB 溶液参考条件

(1) 通过 GC 进样口直接进样

进样方式：手动或自动；进样量：2  $\mu\text{L}$ ；程序升温：100 $^{\circ}\text{C}$ （保持 0.1 min），以 12 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至 160 $^{\circ}\text{C}$ ；其余条件参见 6.3.2~6.3.3。

(2) 通过吹扫捕集装置进样

分析条件见 6.3.1~6.3.3。

### 6.4 校准

#### 6.4.1 仪器性能检查

在每天分析之前，GC-MS 系统必须进行仪器性能检查。吸取 2.0  $\mu\text{L}$  的 BFB 溶液通过 GC 进样口直接进样或加入到 5 mL 空白试剂水中，然后通过吹扫捕集装置进样，用 GC-MS 进行分析。GC-MS 系统得到的 BFB 关键离子丰度应满足表 2-4-2 中规定的标准，否则需对质谱仪的参数进行调整或清洗离子源。

#### 6.4.2 校准曲线的绘制

(1) 全扫描方式

分别移取一定量的标准中间液和替代物标准溶液快速加到装有空白试剂水的容量瓶中，定容至刻度。将容量瓶垂直振摇三次，混合均匀。配制目标化合物和替代物的浓度分别为 5.00  $\mu\text{g}/\text{L}$ 、20.0  $\mu\text{g}/\text{L}$ 、50.0  $\mu\text{g}/\text{L}$ 、100  $\mu\text{g}/\text{L}$ 、200  $\mu\text{g}/\text{L}$  的校准系列。然后用 5 mL 的气密性注射器吸取标准溶液 5.0 mL，加入 10.0  $\mu\text{L}$  的内标标准溶液，按照仪器参考条件，从低浓度到高浓度依次测定，记录校准系列目标化合物和相对应内标的保留时间、定量离子的响应值。

(2) SIM 方式

分别移取一定量的标准中间液和替代物标准溶液快速加入到装有空白水的容量瓶中，并定容至刻度，将容量瓶垂直振摇三次，混合均匀，配制目标化合物和替代物的浓度分别为 1.0  $\mu\text{g}/\text{L}$ 、4.0  $\mu\text{g}/\text{L}$ 、10.0  $\mu\text{g}/\text{L}$ 、20.0  $\mu\text{g}/\text{L}$ 、40.0  $\mu\text{g}/\text{L}$  校准系列。然后用 5 mL 的气密性注射器吸取标准溶液 5.0 mL，加入 2.0  $\mu\text{L}$  的内标标准溶液，按照仪器参考条件，从低浓度到高浓度依次测定，记录校准系列目标化合物和相对应内标的保留时间、定量离子的响应值。

注 3: 若使用带自动进样器的吹扫捕集仪, 则上述过程可按仪器说明进行操作。

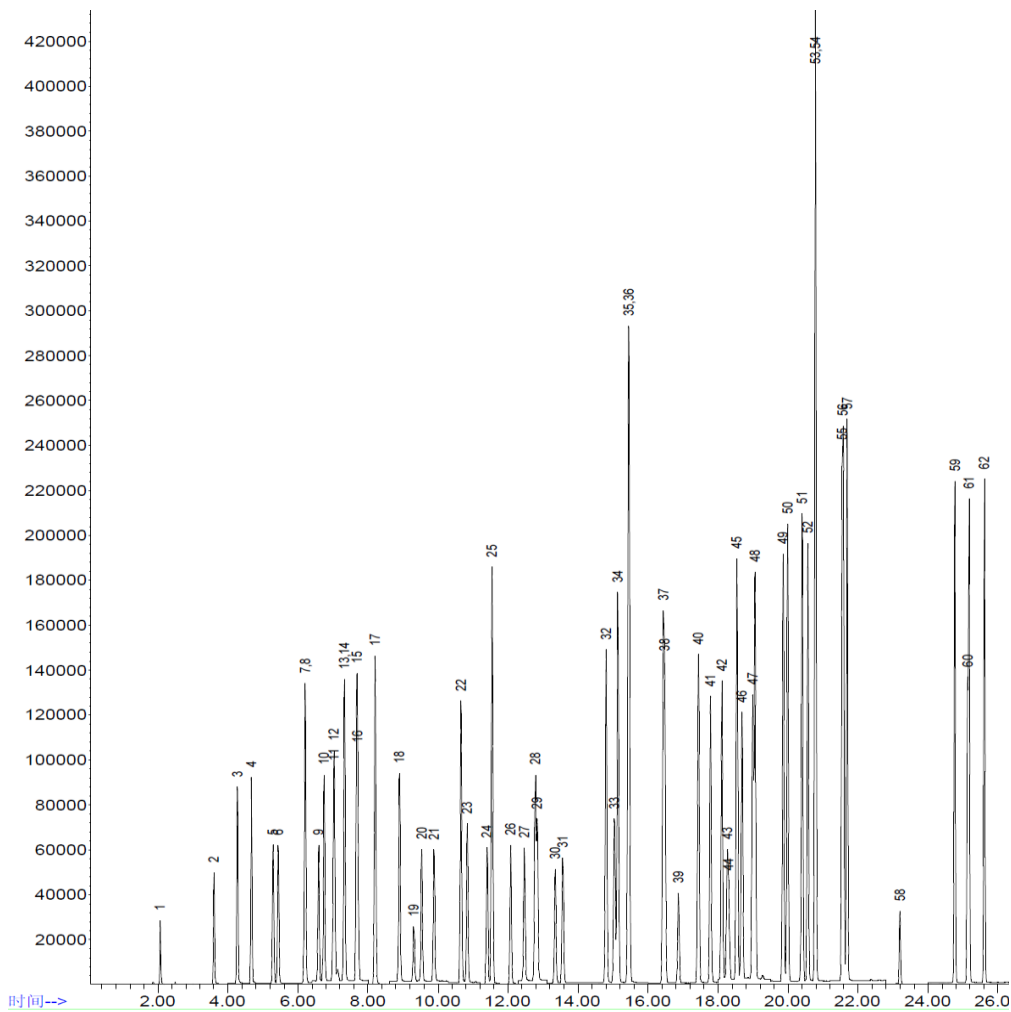
注 4: 用空白水配制的标准溶液不稳定, 因此需用现配。

注 5: 对于极易挥发的目标化合物 (如氯乙烯等) 应使用气密性注射器进行溶液配制。

分别移取一定量的标准中间液和替代物标准溶液直接加入装有 5 mL 空白水的气密性注射器中, 再加入 2.0  $\mu$ L 的内标标准溶液配成所需的浓度。

注 6: 吹扫装置在每次开机后和关机前应进行烘烤, 确保系统无污染。

在本方法规定的仪器参考条件下, 目标化合物的总离子流色谱图见图 2-4-1。



1—氯乙烯; 2—1,1-二氯乙烯; 3—二氯甲烷; 4—反式-1,2-二氯乙烯; 5—1,1-二氯乙烷; 6—氯丁二烯; 7—顺式-1,2-二氯乙烯; 8—2,2-二氯丙烷; 9—溴氯甲烷; 10—氯仿; 11—二溴氟甲烷 (替代物); 12—1,1,1-三氯乙烷; 13—1,1-二氯丙烯; 14—四氯化碳; 15—苯; 16—1,2-二氯乙烷; 17—氟苯 (内标); 18—三氯乙烯; 19—1,2-二氯丙烷; 20—二溴甲烷; 21—一溴二氯甲烷; 22—环氧氯丙烷; 23—顺式-1,3-二氯丙烯; 24—甲苯- $d_8$  (替代物); 25—甲苯; 26—反式-1,3-二氯丙烯; 27—1,1,2-三氯乙烷; 28—四氯乙烯; 29—1,3-二氯丙烷; 30—二溴氯甲烷; 31—1,2-二溴乙烷; 32—氯苯; 33—1,1,1,2-四氯乙烷; 34—乙苯; 35/36—间/对-二甲苯; 37—邻-二甲苯; 38—苯乙烯; 39—溴仿; 40—异丙苯; 41—4-溴氟苯 (替代物); 42—溴苯; 43—1,1,2,2-



四氯乙烷； 44—1,2,3-三氯丙烷； 45—正丙苯； 46—2-氯甲苯； 47—4-氯甲苯； 48—1,3,5-三甲基苯； 49—叔丁基苯； 50—1,2,4-三甲基苯； 51—仲丁基苯； 52—1,3-二氯苯； 53—4-异丙基甲苯； 54—1,4-二氯苯； 55—1,4-二氯苯-d<sub>4</sub>（内标）； 56—1,2-二氯苯； 57—正丁基苯； 58—1,2-二溴-3-氯丙烷； 59—1,2,4-三氯苯； 60—六氯丁二烯； 61—萘； 62—1,2,3-三氯苯

图 2-4-1 目标化合物的总离子流色谱图

### 6.4.3 平均相对响应因子的计算

校准系列第  $i$  点中目标化合物的相对响应因子（ $RRF_i$ ）按照公式（1）进行计算。

$$RRF_i = \frac{A_i}{A_{ISi}} \times \frac{\rho_{ISi}}{\rho_i} \quad (1)$$

式中： $RRF_i$ —校准系列中第  $i$  点目标化合物的相对响应因子；

$A_i$ —校准系列中第  $i$  点目标化合物定量离子的响应值；

$A_{ISi}$ —校准系列中第  $i$  点与目标化合物相对应内标定量离子的响应值；

$\rho_{ISi}$ —校准系列中内标物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$\rho_i$ —校准系列中第  $i$  点目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ 。

目标化合物的平均相对响应因子  $\overline{RRF}$  按照公式（2）进行计算。

$$\overline{RRF} = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_i}{n} \quad (2)$$

式中： $\overline{RRF}$ —目标化合物的平均相对响应因子；

$RRF_i$ —校准系列中第  $i$  点目标化合物的相对响应因子；

$n$ —校准系列点数。

$RRF$  的标准偏差（ $SD$ ）按照公式（3）进行计算。

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (RRF_i - \overline{RRF})^2}{n-1}} \quad (3)$$

$RRF$  的相对标准偏差（ $RSD$ ），按照公式（4）进行计算。

$$RSD = \frac{SD}{\overline{RRF}} \times 100\% \quad (4)$$

用相对响应因子计算时，校准系列目标化合物相对响应因子（ $RRF$ ）的相对标准偏差（ $RSD$ ）应小于等于 20%。

### 6.4.4 用最小二乘法建立校准曲线

以目标化合物和相对应内标的响应值比为纵坐标，浓度比为横坐标，用最小二乘法建立校准曲线。若建立的线性校准曲线的相关系数小于 0.990 时，也可以

采用非线性拟合曲线进行校准，曲线相关系数需大于等于 0.990。采用非线性校准曲线时，应至少采用 6 个浓度点进行校准。

## 6.5 测定

### 6.5.1 使用全扫描方式进行测定

将样品瓶恢复至室温后，用气密性注射器吸取 5.0 mL 样品，向样品中分别加入 10.0  $\mu\text{L}$  的内标标准溶液和替代物标准溶液，使样品中内标和替代物浓度均为 50.0  $\mu\text{g/L}$ ，将样品快速注入吹扫管中，按照仪器参考条件，使用 6.4.2 (1) 的校准曲线进行测定。有自动进样器的吹扫捕集仪可参照仪器说明进行操作。

### 6.5.2 使用 SIM 方式进行测定

将样品瓶恢复至室温后，用气密性注射器吸取 5.0 mL 样品，向样品中分别加入 2.0  $\mu\text{L}$  的内标标准溶液和替代物标准溶液，使样品中内标和替代物浓度均为 10.0  $\mu\text{g/L}$ ，将样品快速注入吹扫管中，按照仪器参考条件，使用 6.4.2 (2) 的校准曲线进行测定。有自动进样器的吹扫捕集仪可参照仪器说明进行操作。

**注 7:** SIM 方式只适用于含量较低的水或清洁水或使用全扫描方式灵敏度达不到相应标准要求的样品。

**注 8:** 若样品中的待测物浓度超过曲线最高点时，则需取适量样品在容量瓶中稀释后立即测定。

**注 9:** 当分析一个高浓度样品后，应分析一个或多个空白样品检查交叉污染。

## 6.6 空白试验

用气密性注射器吸取 5.0 mL 空白水 (4.1)，向空白水中分别加入 10.0  $\mu\text{L}$  的内标标准溶液和替代物标准溶液，使空白水中内标和替代物浓度均为 50.0  $\mu\text{g/L}$  (使用 SIM 方式时，内标和替代物浓度应为 10.0  $\mu\text{g/L}$ )，将空白水快速注入吹扫管中，按照仪器参考条件进行测定。有自动进样器的吹扫捕集仪可参照仪器说明进行操作。

## 4-1-7 结果计算与表示

### 7.1 目标化合物的定性分析

#### 7.1.1 保留时间窗口

对于每一个目标化合物，应使用标准溶液或通过校准曲线经过多次进样建立保留时间窗口，保留时间窗口为  $\pm 3$  倍的保留时间标准偏差，样品中目标化合物的保留时间应在保留时间的窗口内。

#### 7.1.2 离子丰度

(1) 对于全扫描方式，目标化合物在标准质谱图中的丰度高于 30% 的所有离子应在样品质谱图中存在，而且样品质谱图中的相对丰度与标准质谱图中的相对丰度的绝对值偏差应小于 20%。例如，当一个离子在标准质谱图中的相对丰度

为 30%，则该离子在样品质谱图中的丰度应在 10%~50% 之间。对于某些化合物，一些特殊的离子如分子离子峰，如果其相对丰度低于 30%，也应该作为判别化合物的依据。如果实际样品存在明显的背景干扰，则在比较时应扣除背景影响。

(2) 对于 SIM 方式，目标化合物的确认离子应在样品中存在。对于落在保留时间窗口中的每一个化合物，样品中确认离子相对于定量离子的相对丰度与通过最近校准标准获得的相对丰度的绝对值偏差应小于 20%。

## 7.2 目标化合物的定量分析

目标化合物经定性鉴别后，根据定量离子的峰面积或峰高，用内标法计算。当样品中目标化合物的定量离子有干扰时，可使用辅助离子定量。具体内标及定量离子见表 2-4-1。

### 7.2.1 用平均相对响应因子定量

采用平均相对响应因子进行计算时，样品中目标化合物的质量浓度  $\rho_x$  按公式 (5) 进行计算。

$$\rho_x = \frac{A_x \times \rho_{IS} \times f}{A_{IS} \times \overline{RRF}} \quad (5)$$

式中： $\rho_x$ —样品中目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$A_x$ —目标化合物定量离子的响应值；

$A_{IS}$ —与目标化合物相对应内标定量离子的响应值；

$\rho_{IS}$ —内标物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$\overline{RRF}$ —目标化合物的平均相对响应因子。

$f$ —稀释倍数。

### 7.2.2 用校准曲线定量

采用线性或非线性校准曲线进行校准时，目标化合物质量浓度  $\rho_x$  通过相应的校准曲线方程进行计算。

## 7.3 结果表示

当测定结果小于  $100 \mu\text{g/L}$  时，保留小数点后 1 位；当测定结果大于等于  $100 \mu\text{g/L}$  时，保留 3 位有效数字。

使用本方法中规定的毛细管色谱柱时，间二甲苯和对二甲苯的测定结果为两者之和。

## 4-1-8 质量保证和质量控制

### 8.1 仪器性能检查

每批地下水样品分析之前或每 24 h 之内，需进行仪器性能检查，得到的 BFB 质谱图离子丰度必须全部符合表 2-4-2 中的标准。

### 8.2 初始校准

校准曲线至少需要 5 个浓度系列，目标化合物相对响应因子的 RSD 应小于等于 20%，或者校准曲线相关系数大于等于 0.990。否则应查找原因或重新建立校准曲线。

在校准曲线中以下四种化合物的最小相对响应因子应满足：1,1-二氯乙烷 $\geq$ 0.10，溴仿 $\geq$ 0.10，氯苯 $\geq$ 0.30，1,1,2,2-四氯乙烷 $\geq$ 0.30。

### 8.3 连续校准

每 24 h 分析一次校准曲线中间浓度点，其测定结果与实际浓度值相对偏差应小于等于 20%，否则应查找原因或重新建立校准曲线。

### 8.4 内标

连续校准时，内标与校准曲线中间点内标的保留时间变化不超过 10 s，定量离子峰面积变化在 50 %~200 %之间。

### 8.5 替代物回收率

所有样品和空白中都需加入替代物，按与样品相同的步骤分析，每种替代物的回收率应在 70%~130% 以内。

如果 1 个或多个替代物回收率超过允许标准，同批样品应重新分析。如果重新分析样品的替代物回收率合格，则报告重新分析的样品结果。如果重新分析样品的回收率和第一个样品一样，则两个结果都需报出，说明是基体效应。

### 8.6 标准物质/标准样品

采用有证标准物质或标准样品对分析结果准确性进行质量控制。

### 8.7 样品

8.7.1 每批地下水样品至少应采集一个运输空白和全程序空白样品。空白中目标化合物浓度应小于下列条件的最大值：

- (1) 方法检出限；
- (2) 相关环保标准限值的 5 %；
- (3) 样品分析结果的 5 %。

若空白试验未满足以上要求，则应采取措施排除污染并重新分析同批样品。

每批地下水样品应进行一次试剂空白和试剂空白加标分析，样品数量多于 20 个时，每 20 个样品应分析一个试剂空白。空白加标回收率应在 80%~120% 之间。

8.7.2 每批地下水样品应进行一次平行样分析和基体加标分析，样品数量多于 20 个时，每 20 个样品应进行一个平行样分析和基体加标分析。平行样分析时目标化合物的相对偏差应小于 30%，基体加标回收率应在 60%~130% 之间。若加标回收率不合格，应再分析一个基体加标重复样品；若基体加标重复样品回收率不合格，但替代物回收率测定结果满足控制指标，说明样品存在基体效应。

## 4-2 顶空/气相色谱-质谱法

### 4-2-1 编制依据

本方法依据《水质 挥发性有机物的测定 顶空/气相色谱-质谱法》(HJ 810—2016) 编制。

### 4-2-2 适用范围

本方法规定了测定地下水中挥发性有机物的顶空/气相色谱-质谱法。

本方法适用于地下水中 34 种挥发性有机物的测定。

当取样体积为 10.0 mL 时，用全扫描 (SCAN) 模式测定，目标化合物的方法检出限为 2~10  $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 8~40  $\mu\text{g/L}$ ；用选择离子 (SIM) 模式测定，目标化合物的方法检出限为 0.4~1.7  $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 1.6~6.8  $\mu\text{g/L}$ 。

表 2-4-3 目标化合物的特征离子、方法检出限和测定下限

目标化合物	类型	定量内标	定量离子 (m/z)	辅助离子 (m/z)	全扫描模式		SIM模式	
					检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定下限 ( $\mu\text{g/L}$ )	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定下限 ( $\mu\text{g/L}$ )
1,1-二氯乙烯	目标物	1	96	61, 63	6	24	1.3	5.2
二氯甲烷	目标物	1	84	86, 49	7	28	0.6	2.4
反式-1,2-二氯乙烯	目标物	1	96	61, 98	4	16	0.6	2.4
1,1-二氯乙烷	目标物	1	63	65, 83	5	20	0.7	2.8
顺式-1,2-二氯乙烯	目标物	1	96	61, 98	3	12	0.5	2.0
2,2-二氯丙烷	目标物	1	77	41, 97	7	28	0.5	2.0
氯仿	目标物	1	83	85, 47	3	12	1.1	4.4
1,1,1-三氯乙烷	目标物	1	97	99, 61	3	12	0.8	3.2
四氯化碳	目标物	1	117	119, 121	3	12	0.8	3.2
1,2-二氯乙烷	目标物	1	62	64, 98	4	16	0.8	3.2
苯	目标物	1	78	77, 51	3	12	0.8	3.2
氟苯	内标 1	—	96	77	-	-	-	-
1,2-二氯丙烷	目标物	1	63	41, 112	5	20	0.8	3.2
甲苯	目标物	1	91	92	3	12	1.0	4.0
1,1,2-三氯乙烷	目标物	1	83	97, 85	5	20	0.9	3.6
四氯乙烯	目标物	1	166	168, 129	3	12	0.8	3.2
1,3-二氯丙烷	目标物	1	76	41, 78	5	20	0.9	3.6
二溴一氯甲烷	目标物	1	129	127, 131	4	16	0.9	3.6
氯苯	目标物	2	112	77, 114	4	16	1.0	4.0
1,1,1,2-四氯乙烷	目标物	2	131	133, 119	6	24	0.6	2.4
乙苯	目标物	2	91	106	4	16	1.0	4.0
对/间-二甲苯	目标物	2	106	91	8	32	0.7	2.8

目标化合物	类型	定量内标	定量离子 (m/z)	辅助离子 (m/z)	全扫描模式		SIM模式	
					检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)	检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)
邻-二甲苯	目标物	2	106	91	4	16	0.8	3.2
苯乙烯	目标物	2	104	78, 103	5	20	0.8	3.2
溴仿	目标物	2	173	175, 254	6	24	0.9	3.6
1,1,2,2-四氯乙烷	目标物	2	83	131, 85	7	28	0.9	3.6
1,3,5-三甲基苯	目标物	2	105	120	4	16	0.5	2.0
1,2,4-三甲基苯	目标物	2	105	120	3	12	0.5	2.0
1,3-二氯苯	目标物	2	146	111, 148	3	12	1.0	4.0
1,4-二氯苯	目标物	2	146	111, 148	5	20	0.8	3.2
1,2-二氯苯-d <sub>4</sub>	内标 2	—	150	115,152	-	-	-	-
1,2-二氯苯	目标物	2	146	111, 148	3	12	0.9	3.6
1,2,4-三氯苯	目标物	2	180	182, 145	6	24	0.7	2.8
六氯丁二烯	目标物	2	225	223, 227	7	28	0.6	2.4
萘	目标物	2	128	—	8	32	0.6	2.4
1,2,3-三氯苯	目标物	2	180	182, 145	8	32	0.5	2.0

#### 4-2-3 方法原理

在一定的温度条件下，顶空瓶内样品中挥发性组分向液上空间挥发，产生蒸汽压，在气液两相达到热力学动态平衡后，气相中的挥发性有机物经气相色谱分离，用质谱仪进行检测。通过与标准物质保留时间和质谱图相比较进行定性，内标法定量。

#### 4-2-4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯化学试剂。

4.1 实验用水：二次蒸馏水或纯水设备制备的水。

使用前需经过空白检验，确认在目标化合物的保留时间区间内没有干扰色谱峰出现或其中的目标化合物浓度低于方法检出限。

**注 1:** 若实验室有使用挥发性强的溶剂如二氯甲烷等，需特别注意检查实验用水的质量。可选择煮沸、氮气吹扫或使用专用挥发性有机物去除柱等方式进行处理，直至满足要求。

4.2 甲醇 (CH<sub>3</sub>OH)：色谱纯。使用前需经过空白检验，确认无目标化合物或目标化合物浓度低于方法检出限。

4.3 氯化钠 (NaCl)

使用前，在马弗炉中 400℃灼烧 4 h，置于干燥器中冷却至室温，转移至磨口玻璃瓶中保存。

4.4 抗坏血酸 (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>)。

4.5 盐酸：ρ (HCl) =1.19 g/mL，优级纯。

4.6 盐酸溶液：1+1 (V/V)，用盐酸 (4.5) 配制。

4.7 标准贮备液： $\rho=1000\sim 5000$  mg/L。

市售有证标准溶液，按照说明书要求保存。

4.8 标准使用液： $\rho=50\sim 200$  mg/L。

用甲醇 (4.2) 稀释标准贮备液 (4.7)。氯乙烯标准使用液临用现配，其余标准使用液保存期为 30 d。

4.9 内标贮备液： $\rho=100\sim 2000$  mg/L。

以氟苯、1,2-二氯苯- $d_4$  作为内标，可直接购买市售有证标准溶液。在满足本方法要求且干扰目标化合物测定的前提下，亦可使用其他内标。

4.10 内标使用液 I： $\rho=200$  mg/L。

用甲醇 (4.2) 稀释内标贮备液 (4.9)。

4.11 内标使用液 II： $\rho=20$  mg/L。

用甲醇 (4.2) 稀释内标贮备液 (4.9)。

4.12 质谱调谐溶液：4-溴氟苯 ( $C_6H_4BrF$ , BFB)， $\rho=25$  mg/L。

可直接购买市售有证标准溶液，或用标准物质配制。

4.13 氦气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

4.14 氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

**注 2：**除非另有说明，标准溶液 (4.7~4.12) 均以甲醇 (4.2) 为溶剂，置于棕色密实瓶中于零下 10℃ 以下避光保存，也可参照制造商的产品说明保存，使用前应恢复至室温，混匀。

## 4-2-5 仪器和设备

### 5.1 气相色谱-质谱仪

具分流/不分流进样口气相色谱仪，可程序升温。质谱部分具有 70 eV 电子轰击 (EI) 离子源，配 NIST 质谱图库，具有全扫描 (SCAN) 和选择离子 (SIM) 扫描、手动/自动调谐、数据采集、定量分析及谱库检索等功能。

### 5.2 自动顶空进样器

加热温度控制范围在室温至 120℃ 之间；温度控制精度为 $\pm 1^\circ C$ 。

### 5.3 毛细管色谱柱

固定相为 6% 腈丙基苯基-94% 二甲基聚硅氧烷，色谱柱长为 60 m (或 30 m)，内径为 0.25 mm，固定液膜厚为 1.4  $\mu m$ 。或其他等效毛细管色谱柱。

### 5.4 采样瓶

40 mL 棕色螺口玻璃瓶，具硅橡胶-聚四氟乙烯衬垫螺旋盖，放置于无挥发性有机物的区域。

### 5.5 顶空瓶

22 mL 玻璃顶空瓶，具密封垫（聚四氟乙烯/硅橡胶材料或聚四氟乙烯/丁基橡胶材料）、密封盖（螺旋盖或一次使用的压盖）。也可使用与自动顶空进样器（5.2）配套的玻璃顶空瓶。

**注 3：**顶空瓶（5.5）在使用前，须依次用洗涤剂、自来水、实验用水清洗干净，并置于马弗炉内 300℃ 烘 30 min，冷却后待用；顶空瓶密封垫一般为一次性使用，拆封后的瓶垫应密闭保存于洁净且无挥发性有机物的区域。

5.6 玻璃微量注射器：10~100  $\mu\text{L}$ 。

5.7 密实瓶：棕色，2 ml。

5.8 一般实验室常用仪器和设备。

#### 4-2-6 分析步骤

##### 6.1 样品采集

采集样品时，不宜用水样进行荡洗，应使水样在样品瓶中溢流且不留空间，取样时应尽量避免或减少样品在空气中暴露。所有样品均采集平行双样。

若水样中含有余氯，采样前，应向 40 mL 棕色采样瓶（5.4）中加 25 mg 抗坏血酸（4.4）。

##### 6.2 样品保存

样品采集后，应立即加入适量盐酸溶液（4.6），使样品  $\text{pH} \leq 2$ ，拧紧瓶塞，贴上标签，立即放入冷藏箱中于 4℃ 以下冷藏运输。样品运回实验室后，应于 4℃ 以下冷藏、避光和密封保存，14 d 内完成分析测定。样品存放区域应无挥发性有机物干扰，样品测定前应将水样恢复至室温。

##### 6.3 仪器参考条件

不同型号的顶空进样器、气相色谱-质谱仪的最佳工作条件不同，应按照仪器使用说明书进行设定。本方法推荐仪器参考条件如下：

###### 6.3.1 顶空进样器参考条件

加热平衡温度：65℃；加热平衡时间：40 min；取样针温度：80℃；传输线温度：105℃；进样体积：1.0 mL。

###### 6.3.2 气相色谱参考条件（使用长 60 m 色谱柱时）

进样口温度：250℃；载气：氦气（4.13）；进样模式：分流进样（分流比 5:1）；柱流量（恒流模式）：1.0 mL/min；升温程序：40℃（保持 2 min），以 5℃/min 升至 120℃（保持 3 min），再以 10℃/min 升至 230℃（保持 5 min）。

SCAN 模式和 SIM 模式参考总离子流色谱图见图 2-4-2 和图 2-4-3。



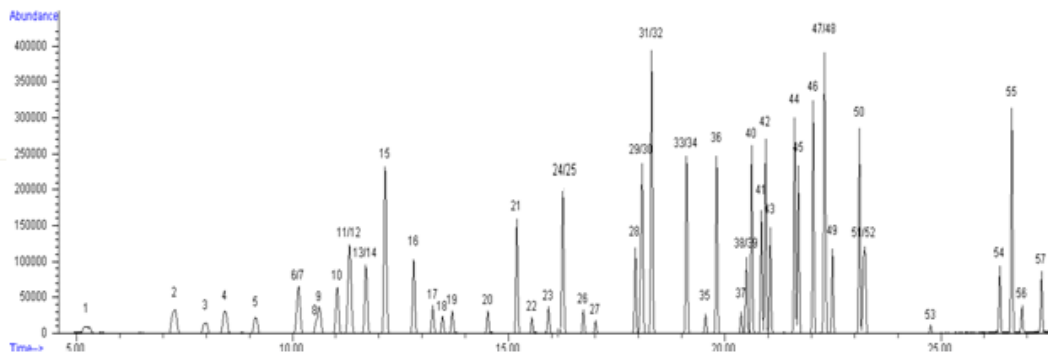
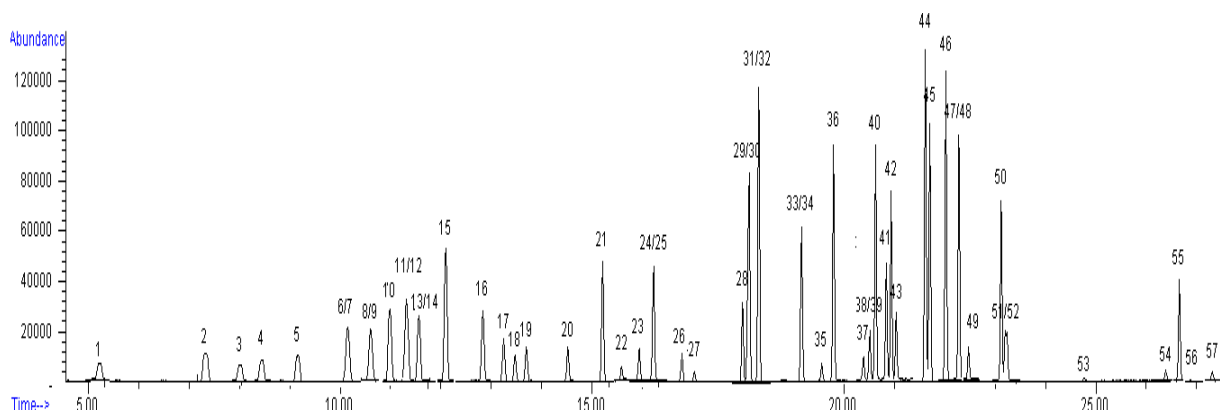


图 2-4-2 SCAN 模式总离子流色谱图



1—氯乙烯；2—1,1-二氯乙烯；3—二氯甲烷；4—反式-1,2-二氯乙烯；5—1,1-二氯乙烷；6/7—顺式-1,2-二氯乙烯/2,2-二氯丙烷；8—溴氯甲烷；9—三氯甲烷；10—1,1,1-三氯乙烷；11/12—1,1-二氯丙烷/四氯化碳；13/14—1,2-二氯乙烷/苯；15—氟苯（内标 1）；16—三氯乙烯；17—1,2-二氯丙烷；18—二溴甲烷；19—一溴二氯甲烷；20—顺式-1,3-二氯丙烯；21—甲苯；22—反式-1,3-二氯丙烯；23—1,1,2-三氯乙烷；24/25—四氯乙烯/1,3-二氯丙烷；26—二溴一氯甲烷；27—1,2-二溴乙烷；28—氯苯；29/30—1,1,1,2-四氯乙烷/乙苯；31/32：对/间—二甲苯；33—邻-二甲苯；34—苯乙炔；35—三溴甲烷；36—异丙苯；37—1,1,2,2-四氯乙烷；38/39—溴苯/1,2,3-三氯丙烷；40—正丙苯；41—2-氯甲苯；42—1,3,5-三甲基苯；43—4-氯甲苯；44—叔丁基苯；45—1,2,4-三甲基苯；46—仲丁基苯；47—1,3-二氯苯；48—4-异丙基甲苯；49—1,4-二氯苯；50—正丁基苯；51—1,2-二氯苯-d<sub>4</sub>（内标 2）；52—1,2-二氯苯；53—1,2-二溴-3-氯丙烷；54—1,2,4-三氯苯；55—六氯丁二烯；56—萘；57—1,2,3-三氯苯。

图 2-4-3 SIM 模式总离子流色谱图

### 6.3.3 质谱参考条件

离子源：电子轰击（EI）离子源。离子源温度：230℃。离子化能量：70 eV。接口温度：280℃。四极杆温度：150℃。扫描模式：全扫描（SCAN）或选择离子扫描（SIM）。扫描范围：35~300 amu。

注 4：SIM 模式测定时，每个目标化合物应选择一个定量离子和至少一个辅助离子。同一时间窗内同时监测的离子数量不宜过多，否则可能影响灵敏度，可适当分时间段采集相对应的特征离子。

## 6.4 校准

### 6.4.1 仪器性能检查

每批地下水样品分析前，GC-MS 系统需进行仪器性能检查。用微量注射器（5.6）移取 1~2  $\mu\text{L}$  质谱调谐溶液（4.12），通过气相色谱进样口直接进样，或将 20  $\mu\text{L}$  质谱调谐溶液（4.12）加入到 10.0 mL 实验用水中，通过顶空进样器（5.2）进样，用四极杆质谱得到的 4-溴氟苯关键离子相对丰度应符合表 2-4-4 中的规定，否则需对质谱仪的参数进行调整或清洗离子源。

**注 5：**仪器性能检查前需通过自动调谐。

表 2-4-4 BFB 离子相对丰度标准

质荷比	离子丰度标准	质荷比	离子丰度标准
95	基峰，100%相对丰度	175	质量 174 的 5%~9%
96	质量 95 的 5%~9%	176	质量 174 的 95%~105%
173	小于质量 174 的 2%	177	质量 176 的 5%~10%
174	大于质量 95 的 50%		

### 6.4.2 校准曲线的绘制

#### （1）全扫描（SCAN）模式

顶空瓶（5.5）中预先加入 4 g（精确至 0.1 g）氯化钠（4.3）。加入 10.0 mL 实验用水，再用微量注射器（5.6）分别移取一定体积的标准使用液（4.8）注入其中，配制成目标化合物质量浓度分别为 10.0、40.0、100、200 和 400  $\mu\text{g/L}$  的五个浓度点校准系列，同时分别在每个顶空瓶中加入 10.0  $\mu\text{L}$  的内标使用液 I（4.10），使得校准系列中的内标浓度为 200  $\mu\text{g/L}$ ，立即密闭顶空瓶，轻振摇匀，按照仪器参考条件，从低浓度到高浓度依次进样分析，记录校准系列目标物和相对应内标的保留时间、定量离子的响应值。以目标化合物浓度与内标化合物浓度的比值为横坐标，以目标化合物定量离子响应值与内标化合物定量离子响应值的比值为纵坐标，绘制校准曲线；也可按照公式（1）计算目标物的相对响应因子（RRF），按照公式（2）计算目标物全部标准浓度点的平均相对响应因子（ $\overline{RRF}$ ）。

#### （2）选择离子扫描（SIM）模式

顶空瓶（5.5）中预先加入 4 g（精确至 0.1 g）氯化钠（4.3）。加入 10.0 mL 实验用水，再用微量注射器（5.6）分别移取一定体积的标准使用液（4.8）注入其中，配制成目标化合物质量浓度分别为 2.0、4.0、10.0、20.0 和 40.0  $\mu\text{g/L}$  的五个浓度点校准系列，同时分别在每个顶空瓶中加入 10.0  $\mu\text{L}$  的内标使用液 II（4.11），使得校准系列中的内标浓度为 20.0  $\mu\text{g/L}$ ，立即密闭顶空瓶，轻振摇匀，按照仪器参考条件，从低浓度到高浓度依次进样分析，记录校准系列目标物和相对应内标的保留时间、定量离子的响应值。以目标化合物浓度与内标化合物浓度的比值为横坐标；以目标化合物定量离子响应值与内标化合物定量离子响应值的

比值为纵坐标，绘制校准曲线；也可按照公式（1）计算目标物的相对响应因子（RRF），按照公式（2）计算目标物全部标准浓度点的平均相对响应因子（ $\overline{RRF}$ ）。

注 6：加入标准使用液和内标使用液的溶液总体积不能超过 200  $\mu\text{L}$ 。

注 7：可根据仪器状态和实际样品的浓度适当调整校准曲线浓度范围，调整后的校准曲线仍需满足 8.2 要求。

#### 6.4.3 平均相对响应因子（ $\overline{RRF}$ ）的计算方法

校准系列第  $i$  点中目标化合物的相对响应因子（ $RRF_i$ ），按照公式（1）计算

$$RRF_i = \frac{A_i}{A_{ISi}} \times \frac{\rho_{ISi}}{\rho_i} \quad (1)$$

式中： $RRF_i$ —校准系列中第  $i$  点目标化合物的相对响应因子；

$A_i$ —校准系列中第  $i$  点目标化合物定量离子的响应值；

$A_{ISi}$ —校准系列中第  $i$  点与目标化合物相对应内标定量离子的响应值；

$\rho_{ISi}$ —校准系列中内标物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$\rho_i$ —校准系列中第  $i$  点目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ 。

校准曲线中目标化合物的平均相对响应因子 $\overline{RRF}$ ，按照公式（2）计算。

$$\overline{RRF} = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_i}{n} \quad (2)$$

式中： $\overline{RRF}$ —校准曲线中目标化合物的平均相对响应因子；

$RRF_i$ —校准系列中第  $i$  点目标化合物的相对响应因子；

$n$ —校准系列点数。

$RRF$  的相对标准偏差（RSD），按照公式（3）计算。

$$RSD = \frac{SD}{RRF} \times 100\% \quad (3)$$

式中： $SD$ — $RRF_i$  的标准偏差。

## 6.5 样品的测定

### 6.5.1 SCAN 模式

顶空瓶（5.5）中预先加入 4 g（精确至 0.1 g）氯化钠（4.3）。加入 10.0 mL 水样，再加入 10.0  $\mu\text{L}$  的内标使用液 I（4.10），使样品中内标浓度为 200  $\mu\text{g/L}$ ，立即密闭顶空瓶，轻振摇匀，按照仪器参考条件分析测定。

## 6.5.2 SIM 模式

顶空瓶（5.5）中预先加入 4 g（精确至 0.1 g）氯化钠（4.3）。加入 10.0 mL 水样，再加入 10.0  $\mu\text{L}$  的内标使用液 II（4.11），使样品中内标浓度为 20.0  $\mu\text{g/L}$ ，立即密闭顶空瓶，轻振摇匀，按照仪器参考条件分析测定。

**注 8：**若样品浓度超过校准曲线的最高浓度点，需从未开封的样品瓶中重新取样分析。应减少取样量，用实验用水补足至 10.0 mL，作适当稀释后进样，稀释后样品响应值应在校准曲线范围内。分析高浓度样品之后，应进行一次或多次实验室空白试验，直至空白测定值满足 8.3.1 要求，才能分析下一个样品。

**注 9：**SIM 模式只适用于 SCAN 模式灵敏度达不到相应标准要求的样品。

## 6.6 实验室空白试验

以 10.0 mL 实验用水代替实际水样，按照样品的测定相同条件和步骤进行空白测定。

### 4-2-7 结果计算与表示

#### 7.1 目标化合物的定性

根据样品中目标物与校准系列中目标物的保留时间和质谱图，对目标化合物进行定性。

##### 7.1.1 保留时间定性

样品分析前，建立保留时间窗  $t \pm 3s$ 。 $t$  为校准时各浓度级别目标化合物的保留时间均值， $s$  为初次校准时各浓度级别目标化合物保留时间的标准偏差。样品分析时，目标化合物应在保留时间窗内出峰。

##### 7.1.2 质谱离子信息定性

在 SCAN 模式下，目标化合物在标准质谱图中的相对丰度高于 30% 的所有离子应在样品质谱图中出现；样品质谱图和标准质谱图中上述特征离子的相对丰度偏差要在  $\pm 30\%$  之内。例如，一个离子在标准质谱图中的相对丰度为 50%，则该离子在样品质谱图中的相对丰度应在 20%~80% 之间。对于某些化合物，一些特殊的离子如分子离子峰，即使其相对丰度低于 30%，也应该作为判别化合物的依据。如果实际样品存在明显的背景干扰，比较时应扣除背景影响。

在 SIM 模式下，目标化合物的确认离子应在样品质谱图中出现。对于保留时间窗口内的每一个化合物，样品中确认离子相对于定量离子的相对丰度与通过最近校准标准获得的相对丰度相比较，相对偏差应小于 30%。

#### 7.2 目标化合物的定量

采用平均相对响应因子或校准曲线法进行定量计算。当样品中目标化合物的定量离子有干扰时，可使用辅助离子定量。

##### 7.2.1 平均相对响应因子法

采用平均相对响应因子法校准时，样品中目标化合物的质量浓度  $\rho_x$  按公式（4）计算。

$$\rho_x = \frac{A_x \times \rho_{IS}}{A_{IS} \times \overline{RRF}} \quad (4)$$

式中： $\rho_x$ —样品中目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$A_x$ —试样中目标化合物定量离子的响应值；

$A_{IS}$ —试样中与目标化合物相对应内标定量离子的响应值；

$\rho_{IS}$ —试样中内标物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$\overline{RRF}$ —校准曲线中目标化合物的平均相对响应因子。

### 7.2.2 校准曲线法

采用线性校准曲线法校准时，样品中目标化合物质量浓度  $\rho_x$  按公式（5）计算。

$$\rho_x = R_{cal} \times \rho_{IS} \quad (5)$$

式中： $\rho_x$ —样品中目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$R_{cal}$ —由校准曲线得到目标化合物与对应内标的响应值比值，无量纲；

$\rho_{IS}$ —试样中内标物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ 。

## 7.3 结果表示

### 7.3.1 SCAN 模式

当测定结果小于  $100 \mu\text{g/L}$  时，结果保留至整数位；当测定结果大于或等于  $100 \mu\text{g/L}$  时，结果保留 3 位有效数字。

### 7.3.2 SIM 模式

当测定结果小于  $100 \mu\text{g/L}$  时，保留至小数点后 1 位；当测定结果大于或等于  $100 \mu\text{g/L}$  时，结果保留 3 位有效数字。

7.3.2 使用本方法推荐的毛细管色谱柱（5.3），对-二甲苯和间-二甲苯的测定结果为两者之和。

## 4-2-8 质量保证和质量控制

### 8.1 样品采集

所有样品均采集平行双样。

每批地下水样品应至少做一个全程序空白。按照（6.1）和（6.2），在实验室将一份实验用水放入样品瓶中密封，将其带到采样现场，与采样的样品瓶同时开盖和密封，之后随样品运回实验室。

### 8.2 校准

校准系列至少需 5 个浓度水平，采用平均相对响应因子法校准时，5 个浓度目标化合物相对响应因子（ $RRF_i$ ）的相对标准偏差（RSD）应 $\leq 20\%$ ；采用校准曲线法时，校准曲线的相关系数应 $\geq 0.99$ 。否则，应查找原因，重新绘制校准曲线。

连续分析时，每 24 h 分析一次校准曲线中间浓度点，其测定结果与实际浓度值相对标准偏差应 $\leq 20\%$ 。否则，须重新绘制校准曲线。

### 8.3 样品

8.3.1 每批（20 个）地下水样品须至少做一个全程序空白和一个实验室空白，测定结果中目标物浓度应低于方法检出限。不得将空白样品中检出的目标化合物浓度在样品中扣除。

8.3.2 每批（20 个）地下水样品应分析 1 个平行样，平行样测定结果相对偏差应小于 30%。

8.3.3 每批（20 个）地下水样品应分析 1 个基体加标样，基体加标回收率应控制在 70%~130% 范围之内。若基体加标回收率不合格，须重新分析一个基体加标样品，若基体加标回收率仍不合格，但两次基体加标测定值相对偏差小于 30%，说明样品存在基体效应。此时应分析 1 个实验室空白加标样品，空白加标回收率应在 80%~120% 之间。

### 8.4 内标

样品中内标的保留时间与当天连续校准或者最近绘制的校准曲线中内标保留时间偏差应不超过 20 s，定量离子峰面积变化应在 50%~200% 之间。

## 4-2-9 废物处理

实验过程中产生的所有废液和废物（包括检测后的残液）应置于密闭容器中集中收集和保管，做好标记贴上标签，委托有资质的单位处理。

## 5 酚类

**警告：**试验中所使用的溶剂和试剂均有一定的毒性，样品前处理过程应在通风橱中进行，操作时应按规定要求佩戴防护器具，避免溶剂和试剂直接接触皮肤和衣物。

### 5-1 气相色谱-质谱法

#### 5-1-1 编制依据

本方法依据《水质 酚类化合物的测定 气相色谱-质谱法》（HJ 744—2015）编制。

### 5-1-2 适用范围

本方法规定了测定地下水中酚类化合物的气相色谱-质谱法。

本方法适用于地下水中苯酚、2-氯苯酚、4-氯苯酚、五氯酚、2,4-二氯苯酚、2,6-二氯苯酚、2,4,6-三氯苯酚、2,4,5-三氯苯酚、2,3,4,6-四氯苯酚、4-硝基酚、2-甲酚、3-甲酚、4-甲酚、2,4-二甲酚等 14 种酚类化合物的测定。

当取样体积为 250 mL、采用选择离子扫描模式时，14 种酚类化合物的方法检出限为 0.1~0.2  $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.4~0.8  $\mu\text{g/L}$ ，详见表 2-5-1。

表 2-5-1 测定目标化合物的检出限和测定下限 单位： $\mu\text{g/L}$

组分名称	液液萃取法		固相萃取法	
	检出限	测定下限	检出限	测定下限
苯酚	0.1	0.4	0.1	0.4
3-甲酚	0.2	0.8	0.2	0.8
2-甲酚	0.2	0.8	0.2	0.8
4-甲酚	0.2	0.8	0.2	0.8
2-氯苯酚	0.1	0.4	0.1	0.4
2,4-二甲酚	0.2	0.8	0.2	0.8
4-氯苯酚	0.1	0.4	0.1	0.4
2,6-二氯苯酚	0.2	0.8	0.1	0.4
2,4-二氯苯酚	0.2	0.8	0.1	0.4
2,4,6-三氯苯酚	0.1	0.4	0.1	0.4
2,4,5-三氯苯酚	0.2	0.8	0.2	0.8
4-硝基苯酚	0.2	0.8	0.2	0.8
2,3,4,6-四氯苯酚	0.2	0.8	0.1	0.4
五氯酚	0.1	0.4	0.1	0.4

### 5-1-3 方法原理

在  $\text{pH} \leq 1$  的酸性条件下，用液-液萃取或固相萃取法提取水样中的酚类化合物，经五氟卞基溴衍生化后用气相色谱-质谱法（GC-MS）分离检测，以色谱保留时间和质谱特征离子定性，内标法定量。

### 5-1-4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂和实验用水。

4.1 乙酸乙酯（ $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ）：色谱纯。

4.2 正己烷（ $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ）：色谱纯。

4.3 丙酮（ $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ）：色谱纯。

4.4 甲醇（ $\text{CH}_3\text{OH}$ ）：色谱纯。

4.5 二氯甲烷（ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ）：色谱纯。

4.6 硫酸（ $\text{H}_2\text{SO}_4$ ）： $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.84 \text{ g/mL}$ 。

4.7 盐酸（ $\text{HCl}$ ）： $\rho(\text{HCl}) = 1.19 \text{ g/mL}$ 。

4.8 碳酸钾（ $\text{K}_2\text{CO}_3$ ）。

4.9 氢氧化钠（ $\text{NaOH}$ ）。

4.10 无水硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ):

于马弗炉中 400℃烘烤 4 h, 冷却至室温, 置于玻璃瓶中, 于干燥器中保存。

4.11 氯化钠 ( $\text{NaCl}$ ):

于马弗炉中 400℃烘烤 4 h, 冷却至室温, 置于玻璃瓶中, 于干燥器中保存。

4.12 五氟苜基溴 ( $\text{C}_7\text{H}_2\text{BrF}_5$ )。

4.13 二氯甲烷—正己烷混合溶液: 2+1。

用二氯甲烷 (4.5) 和正己烷 (4.2) 按 2:1 的体积比混合。

4.14 二氯甲烷—乙酸乙酯混合溶液: 4+1。

用二氯甲烷 (4.5) 和乙酸乙酯 (4.1) 按 4:1 的体积比混合。

4.15 二氯甲烷-乙酸乙酯混合溶液: 1+1。

用二氯甲烷 (4.5) 和乙酸乙酯 (4.1) 按 1:1 的体积比混合。

4.16 硫酸溶液: 1+1。

量取 50 mL 浓硫酸 (4.6), 缓慢加入到 50 mL 水中。

4.17 盐酸溶液:  $C(\text{HCl}) = 0.05 \text{ mol/L}$ 。

量取 0.44 mL 浓盐酸 (4.7), 缓慢加入到 100 mL 水中。

4.18 碳酸钾溶液 ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ):  $\rho(\text{K}_2\text{CO}_3) = 0.1 \text{ g/mL}$ 。

称取 1.0 g 碳酸钾 (4.8) 溶于水中, 定容至 10.0 mL。

4.19 氢氧化钠溶液:  $\rho(\text{NaOH}) = 0.4 \text{ g/mL}$

称取 40 g 氢氧化钠 (4.9) 溶于水中, 定容至 100 mL。

4.20 五氟苜基溴衍生化试剂

称取 0.500 g 五氟苜基溴 (4.12), 溶于 9.5 mL 丙酮 (4.3) 中, 4℃下避光冷藏, 可保存 2 周。

4.21 酚类化合物标准贮备液:  $\rho = 100 \sim 2000 \text{ mg/L}$

含 14 种目标酚类化合物。可用异丙醇稀释纯标准物质制备, 该标准溶液在 4℃下避光密闭冷藏, 可保存半年。也可直接购买有证标准溶液, 保存时间参见标准溶液证书的相关说明。

4.22 酚类化合物标准使用液:  $\rho = 10.0 \text{ mg/L}$

用丙酮 (4.3) 稀释标准贮备液 (4.21)。

4.23 内标标准贮备液:  $\rho = 1000 \text{ mg/L}$

选用 2,5-二溴甲苯作为测定甲基酚、二甲基酚、一氯代酚及二氯代酚等相对沸点较低的酚类化合物的内标, 选用 2,2',5,5'-四溴联苯作为测定三氯代酚、四氯代酚及硝基酚等沸点较高的酚类化合物的内标。可直接购买有证标准溶液, 或用异丙醇稀释纯标准物质制备。4℃下冷藏, 可保存半年。

4.24 内标标准使用液:  $\rho = 100 \text{ mg/L}$ 。



用正己烷（4.2）稀释内标标准贮备液（4.23）。

#### 4.25 替代物标准贮备液： $\rho=2000\text{ mg/L}$

可选用 2-氟酚、2,4,6-三溴酚作为替代物。可直接购买有证标准溶液，或用异丙醇稀释纯标准物质制备。4℃下避光冷藏，可保存半年。

#### 4.26 替代物标准使用液： $\rho=10.0\text{ mg/L}$ 。

用丙酮（4.3）稀释替代物标准贮备液（4.25）。

#### 4.27 十氟三苯基膦（DFTPP）溶液： $\rho=1000\text{ mg/L}$ ，溶剂为二氯甲烷。

#### 4.28 十氟三苯基膦使用液： $\rho=50.0\text{ mg/L}$

移取 500  $\mu\text{L}$  十氟三苯基膦（DFTPP）溶液（4.27）至 10 mL 容量瓶中，用正己烷（4.2）定容至标线，混匀。

#### 4.29 载气：氦气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

### 5-1-5 仪器和设备

5.1 采样瓶：磨口棕色玻璃瓶。

5.2 气相色谱-质谱仪：EI 源。

5.3 色谱柱：

石英毛细管柱，固定相为 5%-苯基-甲基聚硅氧烷固定液，柱长为 30 m，内径 0.25 mm，固定相膜厚 0.25  $\mu\text{m}$ 。或其他等效毛细管色谱柱。

5.4 固相萃取装置。

5.5 固相萃取柱

聚苯乙烯-二乙烯基苯-乙烯基吡咯烷酮（6 mL，500 mg）或等效固相萃取柱。

5.6 浓缩装置：氮吹浓缩仪、旋转蒸发仪、K-D 浓缩仪或具有相当功能的设备。

5.7 玻璃分液漏斗：500 mL。

5.8 一般实验室常用仪器和设备。

### 5-1-6 样品制备

#### 6.1 样品采集和保存

采集样品时，不得用水样预洗采样瓶。样品采集后，用硫酸溶液（4.16），将水样调节至  $\text{pH}\leq 2$ 。水样应充满样品瓶并加盖密封，4℃下避光保存。若样品不能及时测定，应在 7 d 内萃取。萃取液在 4℃下避光保存，于 20 d 内完成分析。

#### 6.2 试样制备

清洁的地下水样品可不净化直接萃取分析，基体较复杂的地下水样品应采用碱性水溶液反萃取法（6.2.1）净化。

##### 6.2.1 试样净化

取水样 250 mL 于玻璃分液漏斗中，用氢氧化钠溶液（4.19）调节水样至  $\text{pH}$

≥12, 加入 25 mL 二氯甲烷—正己烷混合溶液 (4.13), 振荡萃取 5 min, 弃去有机溶剂相, 待进一步样品提取。

### 6.2.2 萃取

量取 250 mL 水样或净化后水样 (6.2.1), 加入 10.0 μL 的替代物标准使用液 (4.26), 使替代物浓度在校准曲线中间浓度点附近。

加入硫酸溶液 (4.16), 调节水样 pH≤1。选择 (1) 液-液萃取或者 (2) 固相萃取提取目标物。

#### (1) 液-液萃取

称取 15 g 氯化钠 (4.11) 加入到水样中, 轻轻振摇使其溶解。量取 25 mL 二氯甲烷-乙酸乙酯混合溶液 (4.14), 振摇萃取 10 min。静置至有机相和水相充分分离, 收集有机相, 并经无水硫酸钠 (4.10) 除水。重复 3 次上述萃取步骤, 合并萃取液于浓缩管中。按 6.2.3 步骤浓缩并更换到丙酮溶剂中, 定容至约 8 mL。

#### (2) 固相萃取

用 9 mL 二氯甲烷 (4.5) 淋洗固相萃取小柱 (5.5), 将小柱抽干。再分别用 9 mL 甲醇 (4.4) 和 9 mL 的盐酸溶液 (4.17) 淋洗小柱, 均保持小柱柱头浸润。水样以约 20 mL/min 的流速通过小柱富集后, 用氮气吹扫、干燥萃取小柱。再用 8~10 mL 二氯甲烷-乙酸乙酯混合溶液 (4.15) 以约 3 mL/min 流速洗脱小柱, 洗脱液收集于接收管中, 按 6.2.3 步骤浓缩并更换到丙酮溶剂中, 定容至约 8 mL。

### 6.2.3 浓缩和更换溶剂

采用氮吹浓缩装置浓缩萃取液并更换溶剂, 也可采用其他浓缩装置 (5.6)。氮吹浓缩及更换溶剂参考条件: 氮吹浓缩仪设置温度 30℃, 小流量氮气将提取液浓缩至 1.5~2.0 mL, 用 5~10 mL 需更换的溶剂洗涤浓缩器管壁, 再用小流量氮气浓缩至 0.5 mL, 重复两次上述淋洗管壁和浓缩操作, 最后用需更换的溶剂定容。

### 6.2.4 衍生化反应

在 8 mL 上述丙酮萃取浓缩液中依次加入 100 μL 五氟苄基溴衍生化试剂和 100 μL K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液 (4.18)。盖好瓶塞, 轻轻振摇、混匀。置于 60℃ 下衍生 60 min 后, 冷却至室温。按 6.2.3 步骤将溶剂体系更换至正己烷, 浓缩定容至 1.0 mL, 待测。

如需采用内标法定量, 在上述定容后的溶液中准确加入 5.0 μL 内标标准使用液 (4.24), 使内标物在溶液中浓度为 500 μg/L, 待测。

### 6.3 空白试样制备

用实验用水代替实际样品, 按与试样制备 (6.2) 相同步骤制备空白试样。

## 5-1-7 分析步骤

### 7.1 仪器参考条件

#### 7.1.1 气相色谱条件

进样口温度：270℃，不分流进样；柱流量：1.0 mL/min（恒流）；柱箱温度：50℃，以8℃/min升至250℃（保持10 min）；进样量：1.0 μL。

#### 7.1.2 质谱参考分析条件

四极杆温度：150℃；离子源温度：230℃；传输线温度：280℃；扫描模式：选择离子扫描（SIM），酚类化合物衍生物（如苯酚五氟苄基溴衍生物简称为苯酚-PFB）的主要特征离子参见表 2-5-2；溶剂延迟时间：5 min。

表 2-5-2 酚类化合物衍生物的出峰顺序及主要特征离子

序号	化合物	保留时间	特征离子
1	2,5-二溴甲苯（内标物）	14.86	250*/169/88
2	2-氟酚-PFB（替代物）	17.06	292*/293/181
3	苯酚-PFB	17.40	274*/275/181
4	3-甲酚-PFB	18.38	288*/289/181
5	2-甲酚-PFB	18.73	288*/289/181
6	4-甲酚-PFB	18.87	288*/289/181
7	2-氯苯酚-PFB	19.70	308*/310/181
8	2,4-二甲酚-PFB	19.72	302*/121/181
9	4-氯苯酚-PFB	20.33	308*/310/181
10	2,6-二氯苯酚-PFB	21.20	342*/133/181
11	2,4-二氯苯酚-PFB	21.98	342*/133/181
12	2,4,6-三氯苯酚-PFB	22.86	376*/378/181
13	2,4,5-三氯苯酚-PFB	23.89	376*/378/181
14	4-硝基酚-PFB	24.30	319*/182/181
15	2,3,4,6-四氯苯酚-PFB	25.19	412*/203/181
16	2,4,6-三溴酚-PFB（替代物）	26.41	301*/512/181
17	五氯酚-PFB	27.27	446*/444/181
18	2,2',5,5'-四溴联苯(内标物)	28.58	470*/150/389

注1：加\*号的离子为酚类化合物五氟苄基溴衍生物定量离子。

### 7.2 校准

#### 7.2.1 仪器性能检查

样品分析前，用1 μL十氟三苯基膦（DFTPP）溶液（4.27）对气相色谱-质谱系统进行仪器性能检查，所得质量离子的丰度应满足表 2-5-3 的要求。

表 2-5-3 DFTPP 关键离子及离子丰度评价表

质量离子m/z	丰度评价	质量离子m/z	丰度评价
51	强度为198 碎片的30%~60%	199	强度为198碎片的5%~9%
68	强度小于69碎片的2%	275	强度为198碎片的10%~30%
70	强度小于69碎片的2%	365	强度大于198碎片的1%
127	强度为198 碎片的40%~60%	441	存在但不超过443碎片的强度
197	强度小于198碎片的1%	442	强度大于198碎片的40%
198	基峰，相对强度100%	443	强度为442碎片的17%~23%

## 7.2.2 校准系列的配制

分别移取酚类化合物标准使用液（4.22）10  $\mu\text{L}$ 、20  $\mu\text{L}$ 、40  $\mu\text{L}$ 、100  $\mu\text{L}$ 、240  $\mu\text{L}$ ，同步加入与酚类标准使用液相同体积的替代物标准使用液（4.26），再用丙酮定容至 8.0 mL。此时目标酚类化合物和替代物浓度均为 12.5  $\mu\text{g/L}$ 、25.0  $\mu\text{g/L}$ 、50.0  $\mu\text{g/L}$ 、125  $\mu\text{g/L}$ 、300  $\mu\text{g/L}$ 。

## 7.2.3 校准系列的衍生化

上述校准系列溶液按照 6.2.4 步骤衍生化后，按照 6.2.3 步骤更换溶剂体系并浓缩定容至 1.0 mL，此时酚类化合物和替代物衍生化物的浓度均为 0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.40 mg/L、1.00 mg/L、2.40 mg/L。在上述定容后的溶液中均准确加入 5  $\mu\text{L}$  内标标准使用液（4.24），使内标物在溶液中浓度为 500  $\mu\text{g/L}$ ，待测。

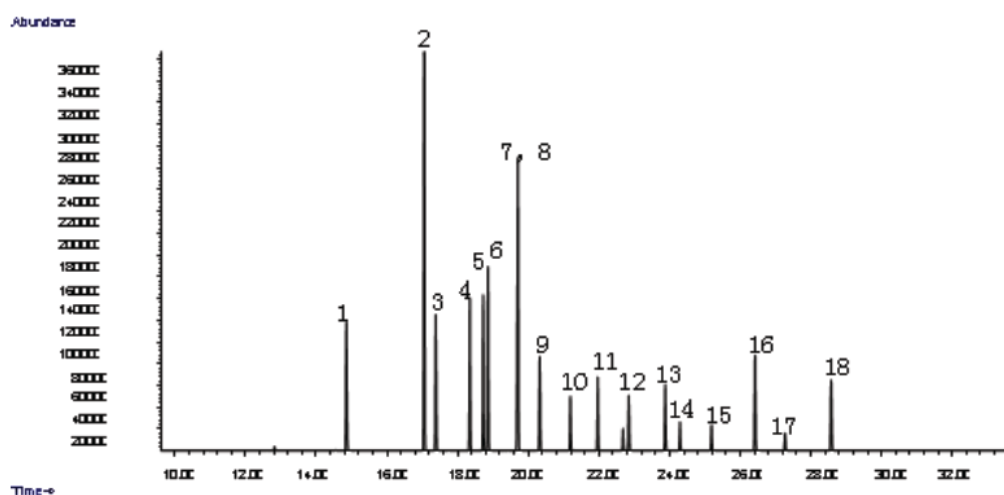
## 7.2.4 校准曲线的绘制

按照仪器参考条件（7.1）进行分析，得到不同浓度各目标化合物的质谱图，记录各目标化合物的保留时间和定量离子质谱峰的峰面积（或峰高），按内标法计算平均相对响应因子。

将校准系列中每个浓度点五氟苄基溴衍生物的定量离子的峰面积（或峰高）与其内标物定量离子的峰面积（或峰高）进行比值，得出各个浓度点的相对响应因子，并计算均值得平均相对响应因子。

## 7.2.5 参考标准气相色谱-质谱图

在本方法参考色谱条件下，各酚类化合物五氟苄基溴衍生物的总离子流图见图 2-5-1。



1—2,5-二溴甲苯（内标物）；2—2-氟酚-PFB（替代物）；3—苯酚-PFB；4—3-甲酚-PFB；5—2-甲酚-PFB；6—4-甲酚-PFB；7—2-氯苯酚-PFB；8—2,4-二甲酚-PFB；9—4-氯苯酚-PFB；10—2,6-二氯苯酚-PFB；11—2,4-二氯苯酚-PFB；12—2,4,6-三氯苯酚-PFB；13—2,4,5-三氯苯酚-PFB；14—4-硝基酚-PFB；15—2,3,4,6-四氯苯酚-PFB；16—2,4,6-三溴酚-PFB（替代物）；17—五氯酚-PFB；18—2,2,5,5-四溴联苯（内标物）

图 2-5-1 酚类化合物五氟苄基溴衍生物的总离子流图

### 7.3 测定

取 1.0 μL 试样 (6.2), 注入气相色谱-质谱仪中, 记录色谱峰的保留时间和定量离子质谱峰的峰面积 (或峰高)。

### 7.4 空白试验

在同批样品测定时做空白试验, 取 1.0 μL 空白试样 (6.3) 进行测定。

## 5-1-8 结果计算及表示

### 8.1 定性分析

以样品中目标物的保留时间(RRT)和辅助定性离子与目标离子峰面积比(Q)与标准样品比较来定性。样品中目标物的保留时间与标准样品中该化合物保留时间的差值应在±0.03 s 以内, 样品中目标化合物的辅助定性离子和目标离子峰面积比与期望 Q 值 (即标准样品的 Q 值) 的相对偏差应在±30%以内。

### 8.2 定量分析

采用平均相对响应因子定量, 按式 (1)、(2) 和 (3) 计算。

$$\rho_s = \frac{v_2 \times A_s \times \rho_{is}}{v_1 \times A_{is} \times RRF} \quad (1)$$

$$RRF = \frac{A_s}{A_{is}} \times \frac{\rho_{is}}{\rho_s} \quad (2)$$

$$\overline{RRF} = \frac{\sum_i^n RRF_i}{n} \quad (3)$$

式中:  $\rho_s$ —目标化合物质量浓度, μg/L;

$A_s$ —目标化合物定量离子的峰面积;

$A_{is}$ —内标化合物定量离子的峰面积;

$\rho_{is}$ —内标化合物浓度, μg/L;

$v_1$ —取样体积, mL;

$v_2$ —样品萃取液衍生后浓缩定容体积, mL;

$RRF$ —校准系列中目标物的相对响应因子, 量纲为 1;

$\overline{RRF}$  —目标物的平均相对响应因子, 量纲为 1;

$n$ —校准系列点数。

### 8.3 结果表示

测定结果小于 100 μg/L 时, 结果保留小数点后一位; 测定结果大于等于 100 μg/L 时, 结果保留三位有效数字。

## 5-1-9 质量保证和质量控制

### 9.1 空白实验

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应至少分析一个实验室空白样品和一个全程序空白样品。

#### 9.1.1 实验室空白

实验室空白中目标物测定浓度均应低于方法检出限。否则应查找干扰源，及时消除，直至实验室空白检验合格后，才能继续分析样品。

#### 9.1.2 全程序空白

全程序空白中目标物测定浓度均应低于方法检出限。否则应检查所有可能对全程序空白产生影响的环节，仔细查找干扰源。若确实发现采样、运输或保存过程存在影响分析结果的干扰，需对出现问题批次的样品进行重新采样分析。

### 9.2 保留时间

样品分析前，应建立保留时间窗  $t \pm 3s$ 。 $t$  为初次校准时在 72 h 内测定三次各标准物质保留时间的平均值， $s$  为这三次测定保留时间的标准偏差。当样品分析时，目标化合物保留时间应在保留时间窗内。否则应查找原因，或重新分析绘制目标化合物的校准曲线。

### 9.3 校准

每批地下水样品应绘制校准曲线。内标法的相对响应因子相对标准偏差不得大于 20%，否则应查找原因，重新绘制校准曲线。

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应分析一个曲线中间浓度点标准溶液，其测定结果与初始曲线在该点测定浓度的相对偏差应  $\leq 30\%$ ，否则应查找原因，重新绘制校准曲线。

### 9.4 平行样的测定

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应分析一个平行样。单次平行试验结果的相对标准偏差应在 30% 以内。

### 9.5 样品加标分析

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应分析一个样品加标。加标回收率应在 60%~130% 之间。

### 9.6 内标保留时间及峰面积

采用内标法定量时，样品内标与同批校准曲线中间浓度点的内标比较，保留时间变化不应超过 30 s，定量离子峰面积变化应在 -50%~100%，否则应查找原因至其合格后，才能继续进行样品分析。

## 5-1-10 废物处理

实验操作过程中产生的废液及分析后的高浓度样品等废弃物，应委托有资质的单位处理。

### 5-1-11 注意事项

11.1 五氟苄基溴属催泪物质，实验操作时分析人员应注意避免直接接触而对健康造成的伤害。

11.2 含高浓度酚类化合物的水样，可稀释后分析或适当减小水样取样体积分析。

11.3 测定高浓度样品可能会存在记忆效应。可通过分析空白样品，直至空白样品中目标化合物的浓度低于检出限，方可分析下一个样品。

## 6 多氯联苯类

### 6-1 气相色谱-质谱法

**警告：**多氯联苯有毒，具有致癌，致畸，致突变效应，避免入口和接触皮肤。分析过程中使用到的正己烷等有机溶剂对人体有毒害，分析人员应佩戴手套和具有活性炭层的防毒口罩，并在通风橱中操作，尽量避免与减少呼吸接触和皮肤接触。

#### 6-1-1 编制依据

本方法依据《水质 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 715—2014)编制。

#### 6-1-2 适用范围

本方法规定了测定地下水中 18 种共平面多氯联苯的气相色谱-质谱法。

本方法适用于地下水中 18 种共平面多氯联苯的测定。

当取样量为 1 L 时，本方法的检出限为 1.4~2.2 ng/L，测定下限为 5.6~8.8 ng/L。详见表 2-6-1。

表 2-6-1 目标化合物的名称及检出限和测定下限 单位：ng/L

物质名称	IUPAC 编号	CAS 号	固相萃取法		液-液萃取法	
			检出限	测定下限	检出限	测定下限
2,4,4'-三氯联苯	PCB 28	7012-37-5	1.6	6.4	1.8	7.2
2,2',5,5'-四氯联苯	PCB 52	35693-99-3	1.6	6.4	1.7	6.8
2,2',4,5,5'-五氯联苯	PCB 101	37680-73-2	1.6	6.4	1.8	7.2
3,4,4',5-四氯联苯	PCB 81	70362-50-4	1.6	6.4	2.2	8.8
3,3',4,4'-四氯联苯	PCB 77	32598-13-3	1.9	7.6	2.2	8.8
2',3,4,4',5-五氯联苯	PCB 123	65510-44-3	1.6	6.4	2.0	8.0
2,3',4,4',5-五氯联苯	PCB 118	31508-00-6	1.6	6.4	2.1	8.4
2,3,4,4',5-五氯联苯	PCB 114	74472-37-0	1.6	6.4	2.2	8.8

2,2',3,4,4',5'-六氯联苯	PCB 138	35065-28-2	1.6	6.4	2.1	8.4
2,3,3',4,4'-五氯联苯	PCB 105	32598-14-4	1.6	6.4	2.1	8.4
2,2',4,4',5,5'-六氯联苯	PCB 153	35065-27-1	1.9	7.6	2.1	8.4
3,3',4,4',5-五氯联苯	PCB 126	57465-28-8	2.2	8.8	2.2	8.8
2,3',4,4',5,5'-六氯联苯	PCB 167	52663-72-6	1.6	6.4	2.2	8.8
2,3,3',4,4',5-六氯联苯	PCB 156	38380-08-4	1.9	7.6	1.4	5.6
2,3,3',4,4',6-六氯联苯	PCB 157	69782-90-7	1.9	7.6	2.2	8.8
2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯	PCB 180	35065-29-3	1.6	6.4	2.1	8.4
3,3',4,4',5,5'-六氯联苯	PCB 169	32774-16-6	1.6	6.4	2.2	8.8
2,3,3',4,4',5,5'-七氯联苯	PCB 189	39635-31-9	1.6	6.4	2.2	8.8

### 6-1-3 方法原理

采用液-液萃取法或固相萃取法萃取样品中的多氯联苯，萃取液经脱水、浓缩、净化和定容后经气相色谱-质谱法分离和测定。根据保留时间、碎片离子质荷比及不同离子丰度比定性，内标法定量。

### 6-1-4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的优级纯化学试剂，实验用水为新制备的蒸馏水。

- 4.1 正己烷 ( $C_6H_{14}$ ): 农药残留分析纯。
- 4.2 甲醇 ( $CH_4O$ ): 农药残留分析纯。
- 4.3 乙酸乙酯 ( $C_4H_8O_2$ ): 农药残留分析纯。
- 4.4 乙醚 ( $C_2H_6O$ ): 农药残留分析纯。
- 4.5 丙酮 ( $C_3H_6O$ ): 农药残留分析纯。
- 4.6 正己烷/乙酸乙酯溶液: 1+1。
- 4.7 氯化钠 ( $NaCl$ )

在  $450^\circ C$  下加热 4 h，置于干燥器中冷却至室温，密封保存于干净的试剂瓶中。

- 4.8 无水硫酸钠 ( $Na_2SO_4$ )

在  $450^\circ C$  下加热 4 h，置于干燥器中冷却至室温，密封保存于干净的试剂瓶



中。

4.9 硫代硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )。

4.10 盐酸:  $\rho(\text{HCl}) = 1.18 \text{ g/mL}$ 。

4.11 盐酸溶液: 1+1。

4.12 硫酸:  $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.84 \text{ g/mL}$ 。

4.13 氢氧化钠溶液:  $\rho(\text{NaOH}) = 0.4 \text{ g/mL}$ 。

称取 40 g 氢氧化钠, 用水稀释至 100 mL, 混匀。

4.14 氯化钠溶液:  $\rho(\text{NaCl}) = 0.05 \text{ g/mL}$ 。

称取 5 g 氯化钠 ( $\text{NaCl}$ ), 用水稀释至 100 mL, 混匀。

4.15 淋洗液 1: 6+94 乙醚/正己烷混合溶液。

4.16 淋洗液 2: 1+9 丙酮/正己烷混合溶液。

4.17 标准贮备液:  $\rho = 1.0 \mu\text{g/mL}$ , 溶剂为正己烷。

可直接购买市售有证标准溶液。包括 PCB28、PCB52、PCB101、PCB81、PCB77、PCB123、PCB118、PCB114、PCB138、PCB105、PCB153、PCB126、PCB167、PCB156、PCB157、PCB180、PCB169、PCB189。4°C 以下密封避光保存, 或参考生产商推荐的保存条件。

4.18 内标贮备液 (IS): PCB77- $\text{d}_6$ , PCB156-2',6,6'- $\text{d}_3$ ,  $\rho = 100.0 \mu\text{g/mL}$ 。

可直接购买有证标准溶液, 也可用标准物质配制, 用正己烷稀释。4°C 以下、密封、避光保存, 或参考生产商推荐的保存条件。也可使用其他稳定同位素标记的内标。

4.19 内标使用液:  $\rho = 20.0 \mu\text{g/mL}$ 。

用正己烷 (4.1) 稀释内标贮备液 (4.18)。

4.20 替代物标准贮备液: PCB28-2',3',5',6'- $\text{d}_4$ , PCB114-2',3',5',6'- $\text{d}_4$ ,  $\rho = 100.0 \mu\text{g/mL}$ 。

可直接购买有证标准溶液, 也可用标准物质制备, 用正己烷稀释。4°C 以下密封避光保存, 或参考生产商推荐的保存条件。也可使用其他同位素标记替代物。

4.21 替代物标准使用液:  $\rho = 1.0 \mu\text{g/mL}$ 。

用正己烷 (4.1) 稀释替代物标准贮备液 (4.20)。

4.22 十氟三苯基膦 (DFTPP) 贮备液:  $\rho = 1000.0 \text{ mg/mL}$ , 溶剂为正己烷。

可直接购买有证标准溶液, 也可用标准物质配制, 用正己烷 (4.1) 稀释。

4.23 十氟三苯基膦 (DFTPP) 使用液:  $\rho = 50.0 \text{ mg/mL}$ 。

用正己烷 (4.1) 稀释十氟三苯基膦 (DFTPP) 贮备液 (4.22)。

4.24 石英玻璃棉。

用正己烷 (4.1) 浸洗, 真空干燥后密封保存。

4.25 弗罗里硅土：60~100 目。

在 130℃ 下加热 24 h，置于干燥器中冷却至室温，密封保存于干净的试剂瓶中。使用前制备。

4.26 弗罗里硅土固相柱：市售 1000 mg，6 mL，亦可根据样品中杂质含量选择适宜容量的商业化弗罗里硅土固相柱。

4.27 固相萃取膜：材质：十八烷基键和硅胶；直径 47 mm，在满足方法要求下也可使用其他规格固相萃取膜。

4.28 氮气：99.999%，用于样品浓缩。

4.29 氦气：99.999%。

### 6-1-5 仪器和设备

5.1 样品瓶：1 L、2 L 或 10 L 棕色具磨口塞玻璃瓶。

5.2 气相色谱-质谱联用仪：EI 电离源。

5.3 色谱柱

石英毛细管柱，长 30 m，内径 0.25 mm，膜厚 0.25 μm，固定相为 5% 二苯基/95% 二甲基聚硅氧烷。

5.4 固相萃取装置

装置适用于直径 47 mm 萃取圆盘，由固相萃取圆盘、抽滤装置、泵、接收管组成。

5.5 玻璃层析柱：长 250 mm，内径 20 mm，具聚四氟乙烯活塞。

5.6 弗罗里硅土层析柱

在玻璃层析柱（5.4）中先填入石英玻璃棉（4.24）后，以正己烷（4.1）为溶剂湿法装填 10 g 活化弗罗里硅土（4.25），最后装填 1~2 cm 高无水硫酸钠（4.8）。

5.7 干燥柱

长 250 mm，内径 10 mm，具聚四氟乙烯活塞的玻璃柱。在柱的下端，放入少量玻璃棉，加入 10 g 无水硫酸钠。

5.8 分液漏斗：60 mL、2000 mL，具聚四氟乙烯活塞。

5.9 微量注射器：10 μL、50 μL、100 μL 和 500 μL。

5.10 一般实验室常用仪器和设备。

### 6-1-6 样品

6.1 采集与保存

地下水样品应采集在棕色玻璃样品瓶（5.1）中，并充满样品瓶。在 4℃ 下避光保存，7 d 内完成萃取。

6.2 试样的制备

## 6.2.1 萃取

### (1) 固相萃取法

本法仅适用于清洁水样。

摇匀并准确量取水样(6.1)1 ~10 L,加入 100  $\mu$ L 替代物标准使用液(4.21),混匀,用盐酸溶液(4.11)或氢氧化钠溶液(4.13)调节水样的 pH 至 5~9,每升样品加入 5 mL 甲醇(4.2),混匀。将固相萃取装置安装好,依次用 5 mL 正己烷/乙酸乙酯溶液(4.6)、5 mL 甲醇(4.2)和 5 mL 实验用水活化固相萃取圆盘。之后使水样以 50~200 mL/min 的流速匀速通过固相萃取圆盘,上样完毕后用 10 mL 实验用水冲洗固相萃取圆盘,继续抽取 30 min 使圆盘干燥。依次用 5 mL 乙酸乙酯(4.3)、5 mL 正己烷(4.1)和 6 mL 正己烷/乙酸乙酯溶液(4.6)洗脱固相萃取圆盘并全部收集洗脱液,将洗脱液过干燥柱后,用 6 mL 正己烷/乙酸乙酯溶液(4.6)淋洗干燥柱,合并洗脱液。将洗脱液浓缩至 1 mL,加入正己烷(4.1)至 10 mL。

### (2) 液-液萃取法

摇匀并准确量取水样(6.1)1 L 至 2 L 分液漏斗(5.8)中,加入 100  $\mu$ L 替代物标准使用液(4.21),混匀,用盐酸溶液(4.11)或氢氧化钠溶液(4.13)调节水样的 pH 至 5~9,加入 20 g 氯化钠(4.7),完全溶解后加入 60 mL 正己烷(4.1),用手振摇 30 s 排气,振荡 5 min 后静置分层。重复萃取两次,合并三次的萃取液经干燥柱脱水后,用 6 mL 正己烷淋洗干燥柱(5.7),合并萃取液和淋洗液,浓缩至 10 mL。

**注 1:** 排气应在通风橱中进行以防止交叉污染。

**注 2:** 在萃取过程中出现乳化现象时,可采用搅动、离心、用玻璃棉过滤等方法破乳,也可采用冷冻的方法破乳。

## 6.2.2 净化

### (1) 硫酸净化

将 10 mL 浓缩液(6.2.1)转入 60 mL 分液漏斗中,加入 10 mL 硫酸(4.12),轻轻振摇,注意放气,然后振摇 1 min,静置分层后弃去下层硫酸。如果硫酸层中仍有颜色则重复上述操作至硫酸层无色为止。向分液漏斗加入 30 mL 氯化钠溶液(4.14)洗涤有机相,静置分层后弃去水相,有机相经干燥柱(5.7)脱水后,浓缩至 1 mL。视其水体性质可以继续进行弗罗里硅土净化。

### (2) 弗罗里硅土层析柱净化

用 40 mL 正己烷(4.1)冲洗弗罗里硅土层析柱(5.6),关闭活塞。把硫酸净化后的浓缩液转入层析柱内,用 1~2 mL 正己烷(4.1)清洗浓缩液瓶两次,一并转移到层析柱内,弃去流出液。用 200 mL 淋洗液 1(4.15)洗脱层析柱,

洗脱流速控制在 2~5 mL/min (以上步骤始终保持无水硫酸钠上方留有液面), 接收全部淋洗液。

将淋洗液浓缩, 至 1.0 mL 以下, 加入 5.0  $\mu$ L 内标使用液 (4.19), 再加入正己烷 (4.1) 定容至 1.0 mL, 转移到样品瓶中待分析。制备的样品在 4 $^{\circ}$ C 以下冷藏保存, 30 d 内完成分析。

**注 3: 乙醚为低沸点溶剂, 操作时注意防护。**

### (3) 弗罗里硅土小柱净化

用 4 mL 正己烷 (4.1) 冲洗固相萃取柱 (4.26), 并浸润 5 min 后, 弃去流出液, 流速控制在 2 mL/min。把硫酸净化后的浓缩液全部转移至柱内, 用 2~3 mL 正己烷洗涤样品浓缩液瓶两次, 一并转移到固相萃取柱上, 用 10 mL 淋洗液 2 (4.16) 洗脱固相萃取柱, 接收淋洗液 (以上步骤应始终保持柱填料上方留有液面)。

将淋洗液浓缩, 至 1.0 mL 以下, 加入 5.0  $\mu$ L 内标使用液 (4.19), 再加入正己烷 (4.1) 定容至 1.0 mL, 转移到样品瓶中待分析。制备的样品在 4 $^{\circ}$ C 以下冷藏保存, 30 d 内完成分析。

## 6.3 空白试样的制备

用实验用水代替样品, 按照试样制备 (6.2) 相同的操作步骤, 制备空白试样。

### 6-1-7 分析步骤

#### 7.1 仪器参考条件

##### 7.1.1 气相色谱参考条件

程序升温: 初始温度 120 $^{\circ}$ C (保持 1 min), 以 20 $^{\circ}$ C/min 升至 180 $^{\circ}$ C, 再以 5 $^{\circ}$ C/min 升至 280 $^{\circ}$ C (保持 20 min)

进样方式: 不分流进样 1 min;

进样量: 1.0  $\mu$ L;

进样口温度: 270 $^{\circ}$ C;

传输线温度: 270 $^{\circ}$ C;

柱流量: 1.2 mL/min。

##### 7.1.2 质谱参考条件

离子源温度: 250 $^{\circ}$ C;

离子化能量: 70 eV;

全扫描 (SCAN) 质量范围: 45~450 amu;

选择离子 (SIM) 扫描: 分为两段, 第一段: 扫描时间为 9~15 min, 扫描离子为: 264、292、300、326、334、360; 第二段: 扫描时间为 15~23 min, 扫描

离子为：360、365、394。选择离子参见表 2-6-2。

表 2-6-2 目标化合物的测定参考参数

物质名称	出峰顺序	类别	定量内标	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
PCB 28	1	目标物	内标 1	256	258, 260
PCB28-2',3',5',6'-d <sub>4</sub>	1	替代物 1	内标 1	264	266
PCB 52	2	目标物	内标 1	292	290, 294
PCB 101	3	目标物	内标 1	326	328, 324
PCB 81	4	目标物	内标 1	292	290, 294
PCB 77	5	目标物	内标 1	292	290, 294
PCB 77-d <sub>6</sub>	5	内标 1	—	300	302
PCB 123	6	目标物	内标 1	326	328, 324
PCB 118	7	目标物	内标 1	326	328, 324
PCB 114	8	目标物	内标 1	326	328, 324
PCB114-2',3',5',6'-d <sub>4</sub>	8	替代物 2	内标 1	334	336
PCB 138	9	目标物	内标 1	360	362, 364
PCB 105	10	目标物	内标 1	326	328, 324
PCB 153	11	目标物	内标 2	360	362, 364
PCB 126	12	目标物	内标 2	326	328, 324
PCB 167	13	目标物	内标 2	360	362, 364
PCB 156	14	目标物	内标 2	360	362, 364
PCB156-2',3',6,6'-d <sub>3</sub>	14	内标 2	—	365	363
PCB 157	15	目标物	内标 2	360	362, 364
PCB 180	16	目标物	内标 2	394	396, 398
PCB 169	17	目标物	内标 2	360	362, 364
PCB 189	18	目标物	内标 2	394	396, 398

### 7.3 校准

#### 7.3.1 仪器性能检查

仪器使用前用全氟三丁胺对质谱仪进行调谐。样品分析前以及每运行 12 h，将 1.0 μL 十氟三苯基膦 (DFTPP) 使用液 (4.23) 注入色谱，对仪器系统进行检查，所得质量离子丰度应全部符合表 2-6-3 中的要求或参照制造商的说明。

表 2-6-3 十氟三苯基膦 (DFTPP) 关键离子及丰度标准

质荷比 (m/z)	丰度标准	质量离子 (m/z)	丰度标准
51	基峰的 30%~60%	199	基峰的 5%~9%
68	小于 69 峰的 2%	275	基峰的 10%~30%
70	小于 69 峰的 2%	365	大于基峰的 1%
127	基峰的 40%~60%	441	存在且小于 443 峰
197	小于基峰的 1%	442	大于基峰的 40%
198	基峰, 丰度为 100%	443	442 峰的 17%~23%

#### 7.3.2 校准曲线的绘制

分别吸取不同体积的标准贮备液（4.17）和替代物标准使用液（4.21），配制成浓度为 20.0 μg/L、50.0 μg/L、100 μg/L、200 μg/L、500 μg/L 的校准系列，并同时加入 5.0 μL 内标使用液（4.19），用正己烷（4.1）稀释至 1.0 mL，密封，混匀。按照仪器参考条件（7.1）进行分析，得到不同目标化合物质谱图。以目标化合物浓度与内标化合物浓度的比值为横坐标，以目标化合物定量离子的响应值与内标化合物定量离子的响应值的比值为纵坐标，绘制校准曲线。

#### 7.4 样品测定

取待测试样（6.2），按照与绘制校准曲线相同的仪器分析条件进行测定。

#### 7.5 实验室空白试验

在分析样品的同时，将空白试样（6.3）按照与绘制校准曲线相同的仪器分析条件进行测定。

### 6-1-8 结果计算与表示

#### 8.1 定性分析

以全扫描方式(SCAN)采集数据,以样品中目标化合物相对保留时间(RRT)、辅助定性离子和目标离子丰度比(Q)与标准溶液中的变化范围来定性。样品中目标化合物的相对保留时间与校准曲线该化合物的平均相对保留时间的差值应在±0.06内。样品中目标化合物的辅助定性离子和定量离子峰面积比(Q样品)与校准曲线目标化合物的辅助定性离子和定量离子峰面积比(Q标准)相对偏差控制在±30%以内。

按公式（1）计算相对保留时间 RRT

$$RRT = \frac{RT_c}{RT_{is}} \quad (1)$$

式中： $RT_c$ —目标化合物的保留时间，min；

$RT_{is}$ —内标物的保留时间，min。

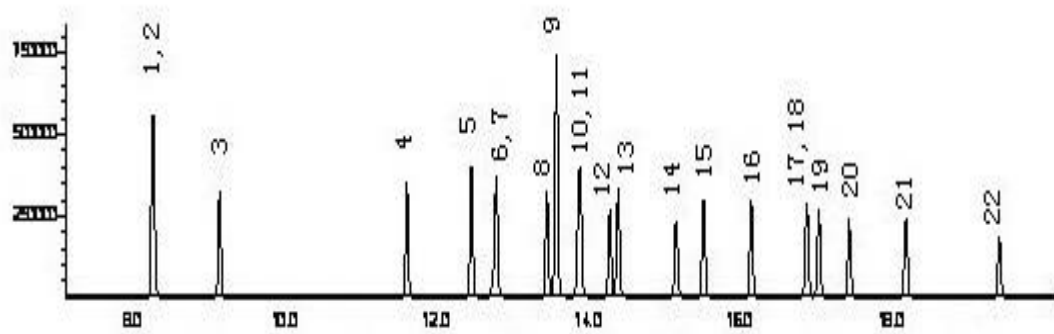
平均相对保留时间 ( $\overline{RRT}$ )：校准系列中同一目标化合物的相对保留时间平均值

按公式（2）计算辅助定性离子和定量离子峰面积比 (Q)

$$Q = \frac{A_q}{A_t} \quad (2)$$

式中： $A_t$ —定量离子峰面积；

$A_q$ —辅助定性离子峰面积。



多氯联苯标准物质的选择离子扫描总离子流图，见图 2-6-1。

1—PCB28-2',3',5',6'-d<sub>4</sub>; 2—PCB28; 3—PCB52; 4—PCB101; 5—PCB81; 6—PCB77; 7—PCB77-d<sub>6</sub>; 8—PCB123; 9—PCB118; 10—PCB114; 11—PCB114-2',3',5',6'-d<sub>4</sub>; 12—PCB138; 13—PCB105; 14—PCB153; 15—PCB126; 16—PCB167; 17—PCB156; 18—PCB156-2',6,6'-d<sub>3</sub>; 19—PCB157; 20—PCB180; 21—PCB169; 22—PCB189

图 2-6-1 多氯联苯总离子流图

## 8.2 定量分析

以选择离子扫描方式 (SIM) 采集数据，内标法定量。样品中目标物的质量浓度 (ng/L) 按照公式 (3) 进行计算。

$$\rho_i = \frac{\rho_{is} \times v}{V_s} \times 1000 \quad (3)$$

式中： $\rho_i$ —样品中多氯联苯化合物或替代物的浓度，ng/L；

$\rho_{is}$ —根据校准曲线查得多氯联苯化合物或替代物的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$v$ —试样体积，mL；

$V_s$ —水样体积，mL。

## 8.3 结果表示

当测定结果  $\geq 100 \text{ ng/L}$  时，数据应保留三位有效数字；当测定结果  $< 100 \text{ ng/L}$  时，数据应保留至小数点后一位。

### 6-1-9 质量保证和质量控制

#### 9.1 仪器性能检查

每 24 h 需进行仪器性能检查，得到的 DFTPP 的关键离子和丰度必须全部满足表 2-6-3 的要求。

#### 9.2 校准

校准曲线至少需 5 个浓度系列，目标化合物相对响应因子的 RSD 应小于等

于 20%。或者校准曲线的相关系数大于等于 0.990，否则应查找原因或重新建立校准曲线。

每 12 h 分析 1 次校准曲线中间浓度点，中间浓度点测定值与校准曲线相应点浓度的相对偏差不超过 30%。

样品中每个内标特征离子的峰面积要在同批连续校准中内标特征离子的峰面积的-50%~100%；样品中每个内标的保留时间与在连续校准中相应内标保留时间偏差在±0.50 min 以内。

### 9.3 空白

每批地下水样品（20 个）应至少做一个空白试验，也即全程序空白试验，如果目标化合物有检出，应查明原因。

### 9.4 平行样测定

每批地下水样品至少测定 5%的平行双样，样品数量少于 20 个时，应至少测定一个平行双样。当测定结果为 10 倍检出限以内（包括 10 倍检出限），平行双样测定结果的相对偏差应≤50%，当测定结果大于 10 倍检出限，平行双样测定结果的相对偏差应≤20%。

### 9.5 样品加标回收率测定

每批地下水样品（20 个）至少做一次加标回收率测定，实际样品的加标平均回收率应在 70%~130%。

### 9.6 替代物回收率测定

所有样品和空白中都需加入替代物，按与样品相同的步骤分析，每种替代物的平均回收率应在 70%~130%。

## 6-1-10 废物处理

分析过程中产生的废液和废物应置于密闭容器中保存，委托有资质的单位进行处理。

## 6-1-11 注意事项

样品中共存的其他多氯联苯同类物的色谱峰会对目标化合物产生干扰，可选用 50%正辛基/50%甲基聚硅氧烷色谱柱或其他等效色谱柱进行确认或选用更长的毛细管色谱柱。

## 7 硝基苯类

### 7-1 气相色谱-质谱法

#### 7-1-1 编制依据

本方法依据《水质 硝基苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法》（HJ 716—2014）编制。



### 7-1-2 适用范围

本方法规定了测定地下水中硝基苯类化合物的液-液萃取和固相萃取/气相色谱-质谱法。

本方法适用于地下水中 15 种硝基苯类化合物的测定。

当取样量为 1 L 时, 目标化合物的方法检出限为 0.04~0.05  $\mu\text{g/L}$ , 测定下限为 0.16~0.20  $\mu\text{g/L}$ 。详见表 2-7-1。

表 2-7-1 方法检出限和测定下限

序号	化合物	液液萃取法		固相萃取法	
		检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定下限 ( $\mu\text{g/L}$ )	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定下限 ( $\mu\text{g/L}$ )
1	硝基苯	0.04	0.16	0.04	0.16
2	邻-硝基甲苯	0.04	0.16	0.04	0.16
3	间-硝基甲苯	0.04	0.16	0.04	0.16
4	对-硝基甲苯	0.04	0.16	0.04	0.16
5	间-硝基氯苯	0.05	0.20	0.04	0.16
6	对-硝基氯苯	0.05	0.20	0.04	0.16
7	邻-硝基氯苯	0.05	0.20	0.04	0.16
8	对-二硝基苯	0.05	0.20	0.05	0.20
9	间-二硝基苯	0.05	0.20	0.05	0.20
10	邻-二硝基苯	0.05	0.20	0.05	0.20
11	2,6-二硝基甲苯	0.05	0.20	0.05	0.20
12	2,4-二硝基甲苯	0.05	0.20	0.04	0.16
13	3,4-二硝基甲苯	0.05	0.20	0.04	0.16
14	2,4-二硝基氯苯	0.05	0.20	0.04	0.16
15	2,4,6-三硝基甲苯	0.05	0.20	0.04	0.16

### 7-1-3 方法原理

采用液-液萃取或固相萃取方法萃取样品中硝基苯类化合物, 萃取液经脱水、浓缩、净化和定容后用气相色谱仪分离, 质谱仪检测。根据保留时间和质谱图定性, 内标法定量。

### 7-1-4 干扰和消除

高浓度样品与低浓度样品交替分析会造成干扰, 当分析一个高浓度样品后应分析一个空白样品或试剂空白以防止交叉污染。如果前一个样品中含有的目标化合物在下一个样品中也出现, 分析人员必须加以证明不是由于残留造成的。

### 7-1-5 试剂和材料

除非另有说明, 分析时均使用符合国家标准的分析纯化学试剂和蒸馏水。

- 5.1 丙酮 ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ): 农药残留分析纯。
- 5.2 甲醇 ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ): 农药残留分析纯。
- 5.3 甲苯 ( $\text{C}_7\text{H}_8$ ): 农药残留分析纯。
- 5.4 二氯甲烷 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 农药残留分析纯。
- 5.5 正己烷 ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ): 农药残留分析纯。

5.6 硫代硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )。

5.7 无水硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )。

于  $400^\circ\text{C}$  下灼烧 4 h, 冷却后装入磨口玻璃瓶中, 置于干燥器中保存。

5.8 盐酸 (HCl):  $\rho(\text{HCl})=1.19 \text{ g/mL}$ 。

5.9 氢氧化钠 (NaOH)。

5.10 硝基苯类贮备液:  $\rho=10 \text{ mg/mL}$ , 溶剂为甲醇, 市售。

5.11 内标 (简称 IS) 贮备液:  $\rho=10 \text{ mg/mL}$ , 溶剂为甲醇, 市售。

5.12 替代物 (简称 SS) 贮备液:  $\rho=10 \text{ mg/mL}$ , 溶剂为甲醇, 市售。

5.13 调谐标准贮备液:  $\rho=2.5 \text{ mg/mL}$ , 溶剂为甲醇, 市售。

5.14 硝基苯类标准使用溶液:  $\rho=200 \mu\text{g/mL}$ 。

取 0.50 mL 硝基苯类贮备液 (5.10), 加入到盛有适量二氯甲烷 (5.4) 的 10.0 mL 棕色容量瓶中, 用二氯甲烷 (5.4) 稀释至刻度, 冷冻保存。

5.15 内标标准使用溶液:  $\rho=200 \mu\text{g/mL}$ 。

取 0.50 mL 内标贮备液 (5.11), 加入到盛有适量二氯甲烷 (5.4) 的 10.0 mL 棕色容量瓶中, 用二氯甲烷 (5.4) 稀释至刻度, 冷冻保存。

5.16 替代物标准使用溶液:  $\rho=200 \mu\text{g/mL}$ 。

取 0.50 mL 替代物贮备液 (5.12), 加入到盛有适量二氯甲烷 (5.4) 的 10.0 mL 棕色容量瓶中, 用二氯甲烷 (5.4) 稀释至刻度, 冷冻保存。

5.17 调谐标准使用溶液:  $\rho=50 \mu\text{g/mL}$ 。

取 0.20 mL 调谐标准贮备液 (5.13), 加入到盛有适量二氯甲烷 (5.4) 的 10.0 mL 棕色容量瓶中, 用二氯甲烷 (5.4) 稀释至刻度, 冷冻保存。

5.18 盐酸溶液: 1+1。

5.19 氢氧化钠溶液:  $C(\text{NaOH})=0.1 \text{ mol/L}$ 。

5.20 二氯甲烷-正己烷: 9+1。

5.21 固相萃取柱

填料为  $\text{C}_{18}$  或等效类型填料或组合型填料, 1000 mg/6.0 mL, 市售, 或固相萃取盘等具有同等萃取性能的物品。

5.22 弗罗里硅土柱: 1000 mg/6.0 mL, 粒径  $40 \mu\text{m}$ , 市售。

5.23 载气: 氦气, 纯度  $\geq 99.999\%$ 。

5.24 氮气, 纯度  $\geq 99.999\%$ 。用于样品的干燥浓缩。

### 7-1-6 仪器和设备

6.1 气相色谱-质谱仪: 具毛细管柱分流/不分流进样口, 具有恒流或恒压功能, 可程序升温, 具 EI 源及化学工作站。

6.2 固相萃取装置。

6.3 浓缩装置：氮吹仪、旋转蒸发仪或 K-D 浓缩仪等性能相当的设备。

6.4 精密天平：感量为 0.1 mg。

6.5 毛细管色谱柱：石英毛细管柱，长 30 m，内径 0.25 mm，膜厚 0.25  $\mu\text{m}$ ，固定相为 100% 二甲基聚硅氧烷或其他等效毛细管柱。

6.6 采样瓶：1~4 L 棕色具聚四氟乙烯衬垫的螺口玻璃瓶。

6.7 微量注射器：100  $\mu\text{L}$ 、50  $\mu\text{L}$  和 10  $\mu\text{L}$ 。

6.8 分液漏斗：0.5 L、1 L 或 2 L。

6.9 一般实验室常用仪器和设备。

### 7-1-7 样品

#### 7.1 样品的采集和保存

采集样品时，不得用水样预洗采样瓶。水样应充满采样瓶（6.6）并加盖密封。若水中有残余氯存在，要在每升水中加入 80 g 硫代硫酸钠（5.6）除氯。样品采集后应避光于 4℃ 冷藏，在 7 d 内完成萃取，在 40 d 内完成分析。

#### 7.2 试样的制备

##### 7.2.1 液-液萃取

###### （1）萃取

准确量取 1000 mL 水样（萃取所用水样体积根据水质情况可适当增减），用盐酸溶液（5.18）或氢氧化钠溶液（5.19）调节水样 pH 为中性，置于分液漏斗中，加入 5.0  $\mu\text{L}$  替代物标准溶液（5.16），混匀，加入 50 mL 二氯甲烷（5.4）萃取 3~5 min，静置 5~10 min 分层，收集有机相，再加入 30 mL 二氯甲烷（5.4）重复萃取一次，合并有机相并经无水硫酸钠（5.7）干燥，浓缩至约为 0.5 mL，加入 5 mL 正己烷（5.5），继续浓缩至约 0.5 mL。

**注 1：**萃取过程中出现乳化现象时，可采用盐析、搅动、离心、冷冻和用玻璃棉过滤等方法破乳。

**注 2：**萃取液浓缩过程中应注意水浴温度和浓缩速度，否则硝基苯容易产生较大的损失。

###### （2）净化

用 8 mL 正己烷（5.5）冲洗弗罗里硅土柱（5.22），在液面消失前，将萃取液的浓缩液转移至弗罗里硅土柱（5.22）中，用 4 mL 正己烷（5.5）洗涤浓缩管，洗涤液一并转移至弗罗里硅土柱（5.22）上（注意：应始终保持填料上方留有液面），弃去流出液，用 10 mL 的二氯甲烷-正己烷（5.20）洗脱样品，收集于接收管中。

###### （3）浓缩定容

将洗脱液浓缩至约 0.5 mL，向其中加入 10.0  $\mu\text{L}$  内标标准使用溶液（5.15），用二氯甲烷（5.4）定容至 1.0 mL，混匀，待测。

## 7.2.2 固相萃取

### (1) 活化

依次用 5 mL 二氯甲烷、5 mL 甲醇和 10 mL 水活化固相萃取柱 (5.21)，流速约为 5 mL/min。

**注 3:** 在活化过程中，应避免固相萃取柱填料上方的液面被抽干，否则需重新活化。

(2) 萃取：准确量取 1000 mL 水样（富集所用水样体积根据水样实际情况可适当增减），用盐酸溶液 (5.18) 或氢氧化钠溶液 (5.19) 调节水样 pH 值为中性，向每份水样中加入甲醇 (5.2)，使甲醇浓度约为 5%，再加入 5.0  $\mu\text{L}$  替代物标准溶液 (5.16)，混匀。使水样以 5~10 mL/min 的流速富集，上样完毕后，用 10 mL 水冲洗上样瓶内壁，并富集于固相萃取柱中，抽干小柱。

若使用自动固相萃取仪萃取样品，按照各自型号仪器的操作规程进行萃取。

(3) 洗脱：用 10 mL 二氯甲烷以 2 mL/min 的流速洗脱样品，洗脱液经过干燥柱，收集洗脱液至浓缩管中。

### (4) 浓缩定容

将洗脱液浓缩至 0.5 mL，加入 10.0  $\mu\text{L}$  内标标准使用溶液 (5.15)，用二氯甲烷定容至 1.0 mL，混匀，备分析用。

**注 4:** 悬浮物含量较高的水样，不适用于固相萃取法。

## 7.3 空白试样的制备

在分析样品的同时，取相同体积的蒸馏水，按照试样的制备方法 (7.2) 制备空白试样。

## 7-1-8 分析步骤

### 8.1 气相色谱参考条件

进样口温度：250 $^{\circ}\text{C}$ ；

进样方式：分流进样，分流比 5:1；

柱箱温度：初始温度 60 $^{\circ}\text{C}$ ，以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至 200 $^{\circ}\text{C}$ ，再以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至 250 $^{\circ}\text{C}$ ；

柱流量：1.0 mL/min；

进样量：1.0  $\mu\text{L}$ 。

### 8.2 质谱参考条件

扫描方式：全扫描 (SCAN) 或选择离子扫描 (SIM)；

扫描范围：40~500 amu；

离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$ ；

传输线温度：280 $^{\circ}\text{C}$ ；

离子化能量：70 eV。

其余参数参照仪器使用说明书进行设定。

### 8.3 仪器的性能检查

仪器使用前、样品分析前及每运行 24 h，气相色谱-质谱仪系统必须进行仪器性能检查。取 1.0  $\mu\text{L}$  调谐标准溶液 (5.21) 直接注入色谱仪，得到的 DFTPP 关键离子丰度应满足表 2-7-2 的规定标准。否则需对质谱仪的一些参数进行调整或清洗离子源。

表 2-7-2 十氟三苯基膦 (DFTPP) 离子丰度规范要求

质荷比 (m/z)	相对丰度规范	质荷比 (m/z)	相对丰度规范
51	198 峰 (基峰) 的 30%~60%	199	198 峰的 5%~9%
68	小于 69 峰的 2%	275	基峰的 10%~30%
70	小于 69 峰的 2%	365	大于基峰的 1%
127	基峰的 40%~60%	441	存在且小于 443 峰
197	小于 198 峰的 1%	442	基峰或大于 198 峰的 40%
198	基峰, 丰度 100%	443	442 峰的 17%~23%

### 8.4 校准

#### 8.4.1 校准系列

取一定量的硝基苯类化合物标准使用溶液 (5.14) 和替代物标准使用溶液 (5.16) 于二氯甲烷 (5.4) 中，制备 6 个浓度点的校准系列，硝基苯类化合物的质量浓度分别为 0.1、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0  $\mu\text{g/mL}$ ，加入内标标准使用溶液 (5.15)，使内标浓度为 2.0  $\mu\text{g/mL}$ 。

#### 8.4.2 用平均相对响应因子绘制校准曲线

校准系列第  $i$  点中目标物 (或替代物) 的相对响应因子 ( $RRF_i$ )，按照 (1) 式进行计算：

$$RRF_i = \frac{A_i}{A_{ISi}} \times \frac{\rho_{IS}}{\rho_i} \quad (1)$$

式中： $RRF_i$  一校准系列中第  $i$  点目标物 (或替代物) 的相对响应因子；

$A_{ISi}$  一校准系列中第  $i$  点目标物 (或替代物) 相对应内标定量离子的响应值；

$A_i$  一校准系列中第  $i$  点目标物 (或替代物) 的定量离子的响应值；

$\rho_{IS}$  一校准系列中内标的质量浓度， $\mu\text{g/mL}$ ；

$\rho_i$  一校准系列中第  $i$  点目标物 (或替代物) 的质量浓度， $\mu\text{g/mL}$ 。

目标物 (或替代物) 的平均相对响应因子  $\overline{RRF}$ ，按照式 (2) 计算：

$$\overline{RRF} = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_i}{n} \quad (2)$$

式中： $\overline{RRF}$  一目标物（或替代物）的平均相对响应因子；

$RRF_i$  一校准系列中第  $i$  点目标物（或替代物）的相对响应因子；

$n$  一校准系列点数。

RRF 的标准偏差（SD），按照式（3）进行计算：

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (RRF_i - \overline{RRF})^2}{n-1}} \quad (3)$$

RRF 的相对标准偏差（RSD），按照式（4）进行计算：

$$RSD = \frac{SD}{\overline{RRF}} \times 100\% \quad (4)$$

#### 8.4.3 用最小二乘法绘制校准曲线

若校准系列中某个目标化合物相对响应因子的相对标准偏差大于 20%，则此目标物需用最小二乘法校准曲线进行校准。即以目标物和相对内标的响应值比为纵坐标，浓度比为横坐标，绘制校准曲线。

#### 8.5 测定

取 1.0  $\mu\text{L}$  试样（7.2）注入气相色谱质谱仪中，按照与绘制校准曲线相同的仪器分析条件进行测定。

#### 8.6 空白试验

取制备好的空白试样（7.3），按照与绘制校准曲线相同的仪器分析条件进行测定。

### 7-1-9 结果计算与表示

#### 9.1 定性分析

根据样品中目标化合物的保留时间、碎片离子质荷比以及不同离子丰度比定性。硝基苯类化合物的特征离子见表 2-7-3。

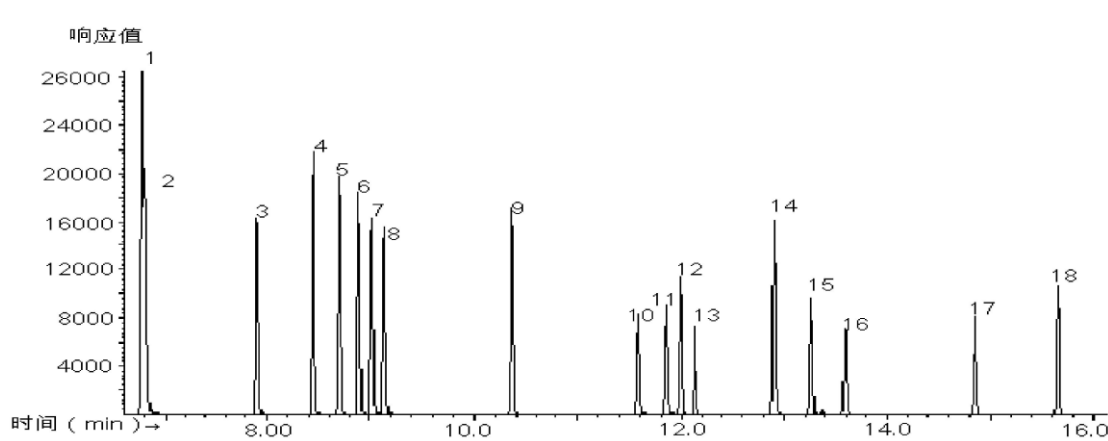
表 2-7-3 目标物测定参考参数

序号	化合物	CAS No.	定量离子	辅助离子
1	硝基苯	98-95-3	77	123、65
2	邻-硝基甲苯	88-72-2	120	65、91
3	间-硝基甲苯	99-08-1	91	65、137
4	对-硝基甲苯	99-99-0	137	65、91
5	间-硝基氯苯	121-73-3	111	75,157
6	对-硝基氯苯	100-00-5	75	111、157

序号	化合物	CAS No.	定量离子	辅助离子
7	邻-硝基氯苯	88-73-3	75	111、157
8	对-二硝基苯	100-25-4	168	75、50、122
9	间-二硝基苯	99-65-0	168	76、50、92
10	邻-二硝基苯	528-29-0	168	50、63、76
11	2,6-二硝基甲苯	606-20-2	165	63、89
12	2,4-二硝基甲苯	121-14-2	165	89、63
13	3,4-二硝基甲苯	610-39-9	182	63、89
14	2,4-二硝基氯苯	97-00-7	202	75、110
15	2,4,6-三硝基甲苯	118-96-7	210	89、63
16	1-溴-2-硝基苯(IS)	577-19-5	75	50、155
17	硝基苯-d <sub>5</sub> (SS)	4-165-60-0	82	54、128
18	五氯硝基苯(SS)	82-68-8	237	295、249、214

样品中目标化合物的保留时间与期望保留时间(即标准溶液中的平均相对保留时间)的相对偏差应控制在应在±3%以内;样品中目标化合物的不同碎片离子丰度比与期望值(即标准溶液中碎片离子的平均离子丰度比)的相对偏差应控制在±30%以内。

在本方法规定的仪器条件下,目标化合物的总离子流图,见图2-7-1。



1—硝基苯-d<sub>5</sub>(SS); 2—硝基苯; 3—邻-硝基甲苯; 4—间-硝基甲苯; 5—对-硝基甲苯; 6—间-硝基氯苯; 7—对-硝基氯苯; 8—邻-硝基氯苯; 9—1-溴-2-硝基苯 (IS); 10—对-二硝基苯; 11—间-二硝基苯; 12—2,6-二硝基甲苯; 13—邻-二硝基苯; 14—2,4-二硝基甲苯; 15—2,4-二硝基氯苯; 16—3,4-二硝基甲苯; 17—2,4,6-三硝基甲苯; 18—五氯硝基苯 (SS)

图 2-7-1 硝基苯类化合物的总离子流图

## 9.2 定量分析

以全扫描方式采集数据,以选择离子、内标法定量。

### 9.2.1 用平均相对响应因子计算

当目标物(或替代物)采用平均相对响应因子进行校准时,样品中目标物(或替代物)的质量浓度按照式(5)进行计算:

$$\rho = \frac{A_x}{A_{IS} \times \overline{RRF}} \times \frac{V_{ex}}{V_0} \times DF \quad (5)$$

式中： $\rho$ —样品中目标化合物或替代为的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$A_x$ —目标物（或替代物）定量离子的响应值；

$A_{IS}$ —与目标物（或替代物）相对应内标定量离子的响应值；

$\rho_{IS}$ —内标物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$V_{ex}$ —试样体积， $\text{mL}$ ；

$V_0$ —水样体积， $\text{L}$ ；

$DF$ —稀释因子；

$\overline{RRF}$ —目标物（或替代物）的平均相对响应因子。

### 9.2.2 用线性或非线性校准曲线计算

当目标物（或替代物）采用线性或非线性校准曲线进行校准时，样品中目标物（或替代物）的质量浓度  $\rho$  通过相应的校准曲线按照式（6）进行计算：

$$\rho = \frac{\rho_i \times V_{ex}}{V_0} \times DF \quad (6)$$

式中： $\rho_i$ —由校准曲线得到目标化合物（或替代物）的质量浓度， $\mu\text{g/mL}$ ；

$V_{ex}$ —试样体积， $\text{mL}$ ；

$V_0$ —水样体积， $\text{L}$ ；

$DF$ —稀释因子。

## 9.3 结果表示

当测定结果小于  $1.00 \mu\text{g/L}$  时，数据保留到小数点后第二位；当结果大于等于  $1.00 \mu\text{g/L}$  时，数据保留三位有效数字。

### 7-1-10 质量保证和质量控制

#### 10.1 内标分析

校准曲线核查的内标与曲线中间点的内标比较，样品的内标与同批校准曲线核查的内标比较，保留时间变化不超过  $10 \text{ s}$ ，定量离子峰面积变化在  $-50\% \sim 100\%$  之间。

#### 10.2 初始校准曲线的容许标准

校准系列目标物（或替代物）相对响应因子（ $RRF$ ）的相对标准偏差（ $RSD$ ）



应小于等于 20%。若校准系列中某个目标物相对响应因子的相对标准偏差大于 20%，则此目标物需用最小二乘法校准曲线进行校准，也可采用非线性拟合曲线进行校准，其相关系数应 $\geq 0.990$ 。

### 10.3 校准曲线核查

每个工作日至少测定 1 次校准曲线中间点的标准溶液，按式 (7) 计算目标化合物的测定值 ( $\rho_i$ ) 与最近一次初始校准曲线 ( $\rho_s$ ) 间的相对偏差 (RD)。公式如下：

$$RD = \frac{\rho_i - \rho_s}{\rho_s} \times 100\% \quad (7)$$

式中： $\rho_s$  —该校准物校准曲线中间点的浓度， $\mu\text{g/mL}$ ；

$\rho_i$  —测定的该校准物浓度， $\mu\text{g/mL}$ 。

如果  $RD \leq 20\%$ ，则初始校准曲线仍能继续使用；如果任何一个化合物的  $RD > 20\%$ ，要重新配制曲线中间点浓度进行测定或进行系统维护后再测定；否则就要重新绘制校准曲线。

### 10.4 空白试验

每批地下水样品 (20 个) 至少作一个空白实验，即实验室空白，如果有目标化合物检出，应查明原因。

### 10.5 平行样测定

每批地下水样品应进行不少于 5% 的平行样品测定，其相对偏差小于 20%。

### 10.6 基体加标和空白加标

每批地下水样品 (最多 20 个样品) 随机进行至少一个基体加标测定，加标回收率应控制在 70%~110% 之内；如果超过控制范围则可以通过空白加标检查是否为基体效应，空白加标回收率应在 70%~110% 之内。

### 10.7 替代物加标

替代物加标回收率应控制在 70%~110% 之内，否则应重新处理样品。

## 7-1-11 废物处理

对实验过程中产生的废液及分析后的高浓度样品，应放置于适当的密闭容器中保存，并委托有资质的单位进行处理，防止对人员及环境造成危害。

## 8 二噁英类

### 8-1 气相色谱-高分辨质谱法

#### 8-1-1 编制依据

本方法依据《水质 二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质

谱法》(HJ 77.1—2008) 编制。

### 8-1-2 适用范围

本方法规定了测定地下水中 2,3,7,8-氯代二噁英类以及四氯至八氯取代的多氯代二苯并-对-二噁英 (PCDDs) 和多氯二苯并呋喃 (PCDFs) 的同位素稀释高分辨气相色谱—高分辨质谱联用法 (HRGC-HRMS) 法。

本方法适用于地下水中二噁英类污染物的采样、样品处理及其定性和定量分析。方法检出限取决于所使用的分析仪器的灵敏度、样品中的二噁英类浓度以及干扰水平等多种因素。2,3,7,8-T<sub>4</sub>CDD 仪器检出限应低于 0.1 pg, 当样品量为 10 L 时, 本方法对 2,3,7,8-T<sub>4</sub>CDD 的最低检出限应低于 0.5 pg/L。

### 8-1-3 方法原理

采集地下水样品后加入同位素标记内标, 利用玻璃纤维滤膜和固相萃取圆盘对水质样品中的二噁英类进行过滤与萃取, 分别对玻璃纤维滤膜和固相萃取圆盘进行提取得到样品提取液, 再经过净化、分离以及浓缩定容转化为最终分析试料, 加入进样内标后使用 HRGC-HRMS 进行定性和定量分析。

### 8-1-4 试剂和材料

除非另有说明, 分析时均使用符合国家标准的农药残留分析纯试剂, 并进行空白试验。有机溶剂浓缩 10000 倍不得检出二噁英类。

4.1 甲醇。

4.2 丙酮。

4.3 甲苯。

4.4 正己烷。

4.5 二氯甲烷。

4.6 壬烷或癸烷。

4.7 实验用水

用正己烷充分洗涤过的蒸馏水。除非另有说明, 本方法中涉及的水均指经过上述处理的蒸馏水。

4.8 25%二氯甲烷—正己烷溶液: 二氯甲烷与正己烷以体积比 1:3 混合。

4.9 提取内标

二噁英类内标物质 (溶液), 一般选择 <sup>13</sup>C 标记或 <sup>37</sup>Cl 标记化合物作为提取内标, 每样品添加量一般为: 四氯~七氯取代化合物 0.4 ng ~2.0 ng, 八氯取代化合物 0.8~4.0 ng, 并且以不超过定量线性范围为宜。

4.10 进样内标

二噁英类内标物质 (溶液), 一般选择 <sup>13</sup>C 标记或 <sup>37</sup>Cl 标记化合物作为进样内标, 每样品添加量为 0.4~2.0 ng。

#### 4.11 标准溶液

以壬烷(或癸烷、甲苯等)为溶剂配制的二噁英类标准物质与相应内标物质的混合溶液。标准溶液的浓度精确已知，且浓度序列应涵盖 HRGC-HRMS 的定量线性范围，包括 5 种不同的浓度梯度。

4.12 玻璃纤维滤膜：孔径约 0.45  $\mu\text{m}$ 。

4.13 固相萃取圆盘：固定了化合十八烷基（ODS）硅胶的圆盘形固相。

4.14 硫代硫酸钠：优级纯。

4.15 浓硫酸：优级纯。

4.16 无水硫酸钠：分析纯以上，在 380 $^{\circ}\text{C}$  温度下处理 4 h，密封保存。

4.17 氢氧化钾：优级纯。

4.18 硝酸银：优级纯。

#### 4.19 硅胶

层析填充柱用硅胶 0.063~0.212 mm (70~230 目)，在烧杯中用甲醇洗净，待甲醇挥发完全后，在蒸发皿中摊开，厚度小于 10 mm。在 130 $^{\circ}\text{C}$  温度下干燥 18 h，然后放入干燥器冷却 30 min，装入试剂瓶中密封，保存在干燥器中。

#### 4.20 2% 氢氧化钾硅胶

取硅胶 98 g，加入用氢氧化钾配制的 50 g/L 氢氧化钾溶液 40 mL，在旋转蒸发装置中约 50 $^{\circ}\text{C}$  温度下减压脱水，去除大部分水分后，继续在 50~80 $^{\circ}\text{C}$  减压脱水 1 h，硅胶变成粉末状。所制成的硅胶含有 2% (w/w) 的氢氧化钾，将其装入试剂瓶密封，保存在干燥器中。

#### 4.21 22% 硫酸硅胶

取硅胶 78 g，加入浓硫酸 22 g，充分振荡后变成粉末状。将所制成的硅胶装入试剂瓶密封，保存在干燥器中。

#### 4.22 44% 硫酸硅胶

取硅胶 56 g，加入浓硫酸 44 g，充分振荡后变成粉末状。将所制成的硅胶装入试剂瓶密封，保存在干燥器中。

#### 4.23 10% 硝酸银硅胶

取硅胶 90 g，加入用硝酸银配制的 400 g/L 硝酸银溶液 28 mL，在旋转蒸发装置中约 50 $^{\circ}\text{C}$  温度下减压充分脱水。配制过程中应使用棕色遮光板或铝箔遮挡光线。所制成的硅胶含有 10% (w/w) 的硝酸银，将其装入棕色试剂瓶密封，保存在干燥器中。

#### 4.24 氧化铝

层析填充柱用氧化铝（碱性，活性度 I），可以直接使用活性氧化铝。必要时可以如下步骤进行活化：将氧化铝在烧杯中铺成厚度小于 10 mm 的薄层，在

130℃温度下处理 18 h，或者在培养皿中铺成厚度小于 5 mm 的薄层，在 500℃温度下处理 8 h，活化后的氧化铝在干燥器内冷却 30 min，贮存在密封的试剂瓶中。氧化铝活化后应尽快使用。

#### 4.25 活性炭或活性炭硅胶

可选择下述二种配制方法之一配制活性炭，或使用市售活性炭硅胶成品。

##### 4.25.1 配方 CC: Carbopack C/Celite 545 (18%)。

混合 9.0 g 的 Carbopack C 活性炭与 41 g 的 Celite545 于附聚四氟乙烯内衬螺帽的 250 mL 玻璃瓶中混合均匀，使用前于 130℃活化 6 h，冷却后储于干燥箱内保存备用。

##### 4.25.2 配方 AX: AX-21/Celite 545 (8%)。

混合 10.7 g 的 AX-21 活性炭与 124 g 的 Celite545 于附聚四氟乙烯内衬螺帽的 250 mL 玻璃瓶中，充分振荡搅拌，使其完全混合，使用前于 130℃活化 6 h，冷却后储于干燥箱内保存备用。

##### 4.25.3 试剂干扰确认

以上述方法制备的药品在使用前，以甲苯为溶剂索氏提取 48 h 以上，确认甲苯不变色，若甲苯变色，重复索氏提取。索氏提取后，在 180℃温度下干燥 4 h，再用旋转蒸发装置干燥 1 h (50℃)。在干燥器中密封保存备用。

#### 4.26 石英棉：使用前在 200℃温度下处理 2 h，密封保存。

以上材料均可选择符合二噁英类分析要求的市售商业产品。

### 8-1-5 仪器和设备

#### 5.1 采样装置

##### 5.1.1 样品容器

样品容器应使用对二噁英类无吸附作用的不锈钢或玻璃材质可密封器具。如无特殊规定可使用玻璃容器，使用前用甲醇（或丙酮）及甲苯（或二氯甲烷）充分清洗。

##### 5.1.2 采水器具

采水器具使用不锈钢等制品，使用前用甲醇（或丙酮）充分清洗。

#### 5.2 前处理装置

##### 5.2.1 固相萃取装置

装置是由固相萃取圆盘、漏斗、支撑网、垫圈、底盘、夹子、橡胶栓、吸附瓶、泵组、成。图 2-8-1 为固相萃取装置萃取部分的示例示意图。

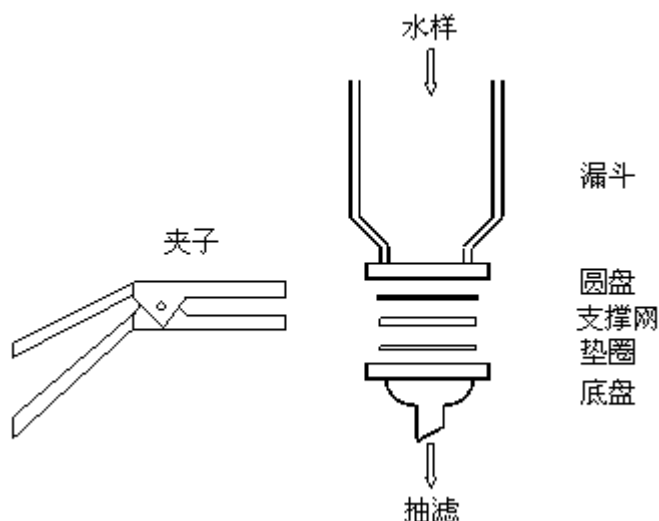


图 2-8-1 固相萃取装置萃取部分示例示意图

5.2.2 索氏提取装置或性能相当的设备。

5.2.3 浓缩装置：旋转蒸发装置、氮吹仪或 K-D 浓缩等装置。

5.2.4 填充柱：内径 8~15 mm，长 200~300 mm 的玻璃填充柱管。

5.2.5 布氏漏斗。

### 5.3 分析仪器

使用 HRGC-HRMS 对二噁英类进行分析。

5.3.1 高分辨气相色谱：应为双聚焦磁质谱，具有下述功能。

进样口：具有不分流进样功能，最高使用温度不低于 280℃。也可使用柱上进样或程序升温大体积进样方式；

柱温箱：具有程序升温功能，可在 50~350℃ 温度区间内进行调节；

毛细管色谱柱：内径 0.10~0.32 mm，膜厚 0.10~0.25 μm，柱长 25~60 m。可对 2,3,7,8-氯代二噁英类化合物进行良好的分离，并能判明这些化合物的色谱峰流出顺序。

载气：高纯氦气，99.999%。

5.3.2 高分辨质谱仪：应为双聚焦磁质谱，具有下述功能。

具有气质联机接口；具有电子轰击离子源，电子加速电压可在 25~70 V 范围调节；具有选择离子检测功能，并使用锁定质量模式（Lockmass）进行质量校正；动态分辨率大于 10000（10%峰谷定义，下同）并至少可稳定 24 h 以上。当使用的内标包含  $^{13}\text{C}_{12}\text{-O}_8\text{CDF}$  时，动态分辨率应大于 12000；高分辨状态（分辨率 > 10000）下能够在 1 s 内重复监测 12 个选择离子；数据处理系统：能够实时采集、记录及存储质谱数据。

## 8-1-6 样品

### 6.1 样品采集

### 6.1.1 确定采样量

根据公式（1）估算出测定所需的样品量作为水质样品的最低采集量。

$$V = Q_{DL} \times \frac{y}{x} \times \frac{V_E}{V_E'} \times \frac{1}{\rho_{DL}} \quad (1)$$

式中：V—测定所需样品量，L；

$Q_{DL}$ —测定方法的检测下限，pg；

y—最终检测液量， $\mu\text{l}$ ；

x—GC-MS 注入量， $\mu\text{l}$ ；

$V_E$ —萃取液量，mL；

$V_E'$ —萃取液分取量，mL；

$\rho_{DL}$ —所需样品的检测下限，pg/L。

### 6.1.2 采样记录

采集样品时记录下列事项。

样品的名称及样品编号，采集地点的名称及采集点位，采集样品时间，采集时的天气情况、前一天的天气情况，采样人员姓名记录及签名，采集地点的情况（记录可能对样品的水质有影响的情况。例如简单绘制采集现场的概要图等），采集时的气温和水温，其他，样品的外观（样品颜色、浑浊等）、有无异味等作为参考事项。

## 6.2 样品的运输与保存

地下水样品应密封遮光运输，并尽快进行分析测定。如不能立即开展分析测定工作，应使水质样品保存在 4~10℃ 的暗冷处，并尽快进行分析测定。

### 6.3 记录样品量

样品量的计算方法是将装有样品容器的重量减去空容器重量，或者采集样品时在样品容器液面位置处做标记，测定结束后注入自来水放到标记处，测量水的体积作为样品量进行记录。

## 6.4 试样的制备

### 6.4.1 添加提取内标

一般情况下，应在样品进行过滤、萃取之前添加提取内标。通常添加量为四至七氯代化合物 0.4~2 ng、八氯代化合物 0.8~4 ng。以多个容器采集水样时，向各容器内添加净化内标的量要基本相同，并记录添加总量。如果样品提取液需要分割使用（如样品中二噁英类预期浓度过高需要加以控制或者需要预留保存样），则提取内标添加量应适当增加，分析测试结果应满足方法检出限要求。

### 6.4.2 过滤

将添加了提取内标的样品用玻璃纤维滤膜过滤，分开过残留物与滤出液。过滤完毕后，将玻璃纤维滤膜放入干燥器中，使玻璃纤维滤膜以及滤纸上的过滤残

留物充分干燥。

#### 6.4.3 滤出液的萃取

对于过滤后的水质样品，根据样品量和共存有机物的量等条件可以选择固相萃取法或者液液萃取法，对滤出液进行萃取。

##### (1) 固相萃取法

将固相萃取用圆盘放在底盘的支撑网上，放置固相萃取用专用漏斗，用夹子固定好固相萃取装置。漏斗中加入约 10 mL 的甲苯，开启抽滤泵抽去甲苯。抽去甲苯后，重新加入约 10 mL 甲苯，浸润 5 min，抽滤除去甲苯。漏斗中注入约 10 mL 的丙酮，开启抽滤泵抽去丙酮。抽去丙酮后，重新加入约 10 mL 丙酮，浸润 5 min，抽滤除去丙酮。漏斗中加入约 10 mL 甲醇，并使其浸润圆盘约 1 min，抽去甲醇，使其降至离圆盘表层 2~5 mm 左右，关闭抽滤泵开关。其后直至萃取操作结束保持固相萃取用圆盘的湿润。样品进行固相萃取之前，用约 10 mL 水清洗漏斗及圆盘，并保持圆盘的湿润。将过滤步骤中得到的滤出液注入固相萃取装置的漏斗中，进行吸附过滤。过水速率约为 100 mL/min。漏斗中的样品滤完之前，用少量水清洗样品容器，并将清洗液注入固相萃取漏斗中，漏斗的内壁也用少量纯净水清洗。经充分抽滤除去水分后，取下萃取用圆盘，放入干燥器中使其充分干燥。用二氯甲烷（或甲苯）清洗样品容器内壁，清洗液经过无水硫酸钠脱水后，浓缩至 1~2 mL。样品瓶中加入 300 mL 甲苯，作为索氏提取步骤的萃取溶剂。

##### (2) 液液萃取法

将过滤得到的滤出液（8.3.1）注入分液漏斗中，以 1 L:100 mL 的比例在滤出液中添加甲苯或二氯甲烷，振荡萃取约 20 min。以甲苯为溶剂需萃取 10 次，以二氯甲烷为溶剂需萃取 3 次，经过无水硫酸钠脱水后混合甲苯或二氯甲烷萃取液。样品容器内壁用甲苯或二氯甲烷清洗，清洗液用无水硫酸钠脱水后与上述萃取液混合。用旋转蒸发装置浓缩萃取液，浓缩至 1~2 mL，加入甲苯，作为索氏提取步骤的萃取溶剂。

#### 6.4.4 索氏提取

若采用固相萃取法，将干燥好的固相（圆盘等）与玻璃纤维滤膜一起放入索氏提取器中，与固相萃取步骤得到的萃取溶剂一起进行索氏提取，索氏提取 16 h 以上。

若采用液液萃取法，将干燥好的玻璃纤维滤膜一起放入索氏提取器中，与液液萃取步骤得到的萃取溶剂一起进行索氏提取，索氏提取 16 h 以上。

可选择使用加速溶剂萃取等其他符合提取要求的提取方法进行样品的提取。可以通过分析有证参考物质或参加实验室间能力验证的方法对其他提取方法进

行评估。

#### 6.4.5 提取液的分割

可根据样品中二噁英类预期浓度的高低分取 25%~100%（整数比例）的提取液作为分析样品，剩余样品转移至棕色密封储液瓶中冷藏储存。

**注：**样品净化可以选择硫酸处理-硅胶柱净化或多层硅胶柱净化其中之一。对于干扰物的分离净化可以选择氧化铝柱净化或活性炭硅胶柱净化其中之一。对于共存干扰较多的样品也可以组合使用多种净化方法。

### 6.5 试料的制备

#### 6.5.1 硫酸处理-硅胶柱净化

将样品溶液用浓缩器浓缩至 1~2 mL。将浓缩液用 50~150 mL 正己烷洗入分液漏斗，每次加入适量（10~20 mL）浓硫酸，轻微振荡，静置分层，弃去硫酸层。根据硫酸层颜色的深浅重复操作 2~4 次，直到硫酸层的颜色无色或变浅。正己烷层加入适量的水洗涤，重复洗至中性。正己烷层经无水硫酸钠脱水后，用浓缩器浓缩至 1~2 mL。层析填充柱底部填充一小团石英棉，用 10 mL 正己烷冲洗内壁。在烧杯中加入 20~30 g 硅胶和 10 mL 正己烷，用玻璃棒缓缓搅动赶掉气泡，倒入层析填充柱，让正己烷流出，待硅胶层稳定后，再充填约 10 mm 厚的无水硫酸钠，用正己烷冲洗管壁上的硫酸钠粉末。用 50 mL 正己烷淋洗硅胶柱，然后将浓缩液定量转移到硅胶柱上。用 150 mL 正己烷淋洗，调节淋洗速度约为 2.5 mL/min（大约 1 滴/s）。洗脱液浓缩至 1~2 mL。

#### 6.5.2 多层硅胶柱净化

在层析填充柱底部填充一小团石英棉，用 10 mL 正己烷冲洗内壁。依次装填无水硫酸钠 4 g，硅胶 0.9 g，2%氢氧化钾硅胶 3 g，硅胶 0.9 g，44%硫酸硅胶 4.5 g，22%硫酸硅胶 6 g，硅胶 0.9 g，10%硝酸银硅胶 3 g，无水硫酸钠 6 g，用 100 mL 正己烷淋洗硅胶柱。将样品溶液浓缩至 1~2 mL。将浓缩液定量转移到多层硅胶柱上。用 200 mL 正己烷淋洗，调节淋洗速度约为 2.5 mL/min（大约 1 滴/s）。洗脱液浓缩至 1~2 mL。

若淋洗结束后，多层硅胶柱着色明显，应重复上述净化操作，或选择采用其他净化方法。

#### 6.5.3 氧化铝柱净化

氧化铝柱净化是为了进一步去除样品中可能存在的干扰成分。在层析填充柱底部填充一小团石英棉，用 10 mL 正己烷冲洗内壁。在烧杯中加入 10 g 氧化铝和 10 mL 正己烷，用玻璃棒缓缓搅动赶掉气泡，倒入层析填充柱，让正己烷流出，待氧化铝层稳定后，再充填约 10 mm 厚的无水硫酸钠，用正己烷冲洗管壁上的硫酸钠粉末。用 50 mL 正己烷淋洗氧化铝柱。将经过初步净化的样品浓缩



液定量转移到氧化铝柱上。首先用 100 mL 的 2% 二氯甲烷-正己烷溶液淋洗，调节淋洗速度约为 2.5 mL/min (大约 1 滴/s)。洗脱液为第一组分。然后用 150 mL 50% 二氯甲烷-正己烷溶液淋洗氧化铝柱 (淋洗速度约为 2.5 mL/min)，得到的洗脱液为第二组分，该组分含有目标化合物二噁英类。将第二组分洗脱液浓缩至 1~2 mL。

#### 6.5.4 活性炭硅胶柱净化

活性炭硅胶柱净化可以取代氧化铝柱净化。在层析填充柱底部垫一小团石英棉，用 10 mL 正己烷冲洗内壁。干法充填约 10 mm 厚的无水硫酸钠和 1.0 g 活性炭硅胶。注入 10 mL 正己烷，敲击层析填充柱赶掉气泡，再充填约 10 mm 厚的无水硫酸钠，用正己烷冲洗管壁上的硫酸钠粉末。用 20 mL 正己烷淋洗活性炭硅胶柱。将经过初步净化的样品浓缩液定量转移到活性炭硅胶柱上。首先用 200 mL 的 25% 二氯甲烷-正己烷溶液淋洗，调节淋洗速度约为 2.5 mL/min (大约 1 滴/s)。洗脱液为第一组分。然后用 200 mL 甲苯溶液淋洗活性炭硅胶柱 (淋洗速度约为 2.5 mL/min)，得到的洗脱液为第二组分，该组分含有目标化合物二噁英类。将第二组分洗脱液浓缩至 1~2 mL 左右。

#### 6.5.5 其他净化方法

可以使用凝胶渗透色谱 (GPC)、高压液相色谱 (HPLC)、自动净化处理装置等进行样品的净化处理。使用前可使用标准样品或标准溶液进行分离和净化效果试验，确认满足本方法质量控制/质量保证要求。

#### 6.5.6 上机试料的制备

所得的第二组分洗脱液用高纯氮吹除多余的溶剂，浓缩至微湿。

添加 0.4~2.0 ng 进样内标，加入壬烷 (或癸烷、甲苯) 定容至适当体积，使进样内标浓度同制作相对响应因子的校准曲线进样内标浓度相同，转移至进样瓶后作为上机试料。

### 8-1-7 分析步骤

#### 7.1 仪器条件

##### 7.1.1 高分辨气相色谱条件设定

选择适当操作条件来分离 2,3,7,8-氯代二噁英类化合物，推荐条件为：

进样方式：不分流进样 1  $\mu$ L；

进样口温度：270 $^{\circ}$ C；

载气流量：1.0 mL/min；

色质接口温度：270 $^{\circ}$ C；

色谱柱：固定相 5% 苯基-95% 聚甲基硅氧烷，柱长 60 m，内径 0.25 mm，膜厚 0.25  $\mu$ m；

程序升温: 初始温度 140°C (保持 1 min), 以 20°C/min 升至 200°C (保持 1 min), 再以 5°C/min 升至 220°C (保持 16 min), 再以 5°C/min 升至 235°C (保持 7 min), 再以 5°C/min 升至 310°C (保持 10 min)。

### 7.1.2 高分辨质谱条件设定

设置仪器满足如下条件, 并使用标准溶液或标准参考物质确认保留时间窗口。

7.1.2.1 使用 SIM 法选择待测各化合物的两个监测峰离子进行监测, 如表 2-8-1 所示 ( $^{37}\text{Cl}_4\text{-T}_4\text{CDD}$  仅有一个监测峰离子)。

7.1.2.2 导入 PFK 得到稳定的响应后, 优化质谱仪器参数使得表 2-8-1 中各质量范围内 PFK 峰离子的分辨率大于 10000, 当内标使用  $^{13}\text{C}_{12}\text{-O}_8\text{CDF}$  时, 分辨率应大于 12000。

表 2-8-1 质量数设定 (监测离子和锁定质量数)

同类物	M <sup>+</sup>	(M+2) <sup>+</sup>	(M+4) <sup>+</sup>
T <sub>4</sub> CDDs	319.8965	321.8936	
P <sub>5</sub> CDDs		355.8546	357.8517*
H <sub>6</sub> CDDs		389.8157	391.8127*
H <sub>7</sub> CDDs		423.7767	425.7737
O <sub>8</sub> CDD		457.7377	459.7348
T <sub>4</sub> CDFs	303.9016	305.8987	
P <sub>5</sub> CDFs		339.8597	341.8568
H <sub>6</sub> CDFs		373.8207	375.8178
H <sub>7</sub> CDFs		407.7818	409.7788
O <sub>8</sub> CDF		441.7428	443.7398
$^{13}\text{C}_{12}\text{-T}_4\text{CDDs}$	331.9368	333.9339	
$^{37}\text{Cl}_4\text{-T}_4\text{CDD}$	327.8847		
$^{13}\text{C}_{12}\text{-P}_5\text{CDDs}$		367.8949	369.8919
$^{13}\text{C}_{12}\text{-H}_6\text{CDDs}$		401.8559	403.8530
$^{13}\text{C}_{12}\text{-H}_7\text{CDDs}$		435.8169	437.8140
$^{13}\text{C}_{12}\text{-O}_8\text{CDD}$		469.7780	471.7750
$^{13}\text{C}_{12}\text{-T}_4\text{CDFs}$	315.9419	317.9389	
$^{13}\text{C}_{12}\text{-P}_5\text{CDFs}$		351.9000	353.8970
$^{13}\text{C}_{12}\text{-H}_6\text{CDFs}$	383.8369	385.8610	
$^{13}\text{C}_{12}\text{-H}_7\text{CDFs}$	417.8253	419.8220	
$^{13}\text{C}_{12}\text{-O}_8\text{CDF}$	451.7860	453.7830	
PFK	292.9825(四氯二噁英类定量用) 330.9792(五氯二噁英类定量用)		

同类物	M <sup>+</sup>	(M+2) <sup>+</sup>	(M+4) <sup>+</sup>
(Lock mass)	380.9760(六氯二噁英类定量用)		
	430.9729(七氯二噁英类定量用)		
	442.9729(八氯二噁英类定量用)		

注：\* 可能存在PCBs干扰

## 7.2 质量校正

仪器分析开始前需进行质量校正。监测表 2-8-1 中各质量范围内 PFK 峰离子的荷质比及分辨率，分辨率应全部达到 10000 以上，通过锁定质量模式进行质量校正。校正过程完成后保存质量校正文件。

## 7.3 SIM 检测

设置高分辨气相色谱—高分辨质谱联用仪条件。注入质量校准物质（PFK），响应稳定后，按要求进行仪器调谐与质量校正后分析分析试样。每 12 h 对分辨率及质量校正进行验证。不符合要求时应重新进行调谐及质量校正。完成测定后，取得各监测离子的色谱图，确认 PFK 峰离子丰度差异小于 20% 以及 2,3,7,8-氯代二噁英类的分离效果以判断干扰是否存在，最后进行数据处理。按各化合物的离子荷质比记录谱图。

## 7.4 相对响应因子制作

### 7.4.1 标准溶液测定

标准溶液浓度序列应有 5 种以上浓度，对每个浓度应重复 3 次进样测定。

### 7.4.2 离子丰度比确认

标准溶液中化合物对应的两个监测离子的离子丰度比应与理论离子丰度比（见表 2-8-2）大体一致，变化范围应在 ±15% 以内。

表 2-8-2 根据氯原子同位素丰度比推算的理论离子丰度比

	M	M+2	M+4	M+6	M+8	M+10	M+12	M+14
T <sub>4</sub> CDDs	77.43	100.00	48.74	10.72	0.94	0.01		
P <sub>5</sub> CDDs	62.06	100.00	64.69	21.08	3.50	0.25		
H <sub>6</sub> CDDs	51.79	100.00	80.66	34.85	8.54	1.14	0.07	
H <sub>7</sub> CDDs	44.43	100.00	96.64	52.03	16.89	3.32	0.37	0.02
O <sub>8</sub> CDD	34.54	88.80	100.00	64.48	26.07	6.78	1.11	0.11
T <sub>4</sub> CDFs	77.55	100.00	48.61	10.64	0.92			
P <sub>5</sub> CDFs	62.14	100.00	64.57	20.98	3.46	0.24		
H <sub>6</sub> CDFs	51.84	100.00	80.54	34.72	8.48	1.12	0.07	
H <sub>7</sub> CDFs	44.47	100.00	96.52	51.88	16.80	3.29	0.37	0.02
O <sub>8</sub> CDF	34.61	88.89	100.00	64.39	25.98	6.74	1.10	0.11

注：（1）M 表示质量数最低的同位素；（2）以最大离子丰度作为 100%。

#### 7.4.3 信噪比确认

标准溶液浓度序列中最低浓度的化合物信噪比（S/N）应大于 10。取谱图基线测量值标准偏差的 2 倍作为噪声值 N。也可以取噪声最大值和最小值之差的 2/5 作为噪声值 N。以噪声中线为基准，到峰顶的高度为峰高（信号 S）。

#### 7.4.4 相对响应因子计算

各浓度点待测化合物相对提取内标的相对响应因子（RRF<sub>es</sub>）由（2）式计算，并计算其平均值和相对标准偏差，相对标准偏差应在±20%以内，否则应重新制作校准曲线。

$$RRF_{es} = \frac{Q_{es}}{Q_s} \times \frac{A_s}{A_{es}} \quad (2)$$

式中：RRF<sub>es</sub>—提取内标的相对响应因子；

Q<sub>es</sub>—标准溶液中提取内标物质的绝对量，pg；

Q<sub>s</sub>—标准溶液中待测化合物的绝对量，pg；

A<sub>s</sub>—标准溶液中待测化合物的监测离子峰面积之和；

A<sub>es</sub>—标准溶液中提取内标物质的监测离子峰面积之和。

同样，提取内标相对于进样内标的相对响应因子 RRF<sub>rs</sub> 由（3）式计算。

$$RRF_{rs} = \frac{Q_{rs}}{Q_{es}} \times \frac{A_{es}}{A_{rs}} \quad (3)$$

式中：RRF<sub>rs</sub>—提取内标相对于进样内标的相对响应因子；

Q<sub>rs</sub>—标准溶液中进样内标物质的绝对量，pg；

Q<sub>es</sub>—标准溶液中提取内标物质的绝对量，pg；

A<sub>es</sub>—标准溶液中提取内标物质的监测离子峰面积之和；

A<sub>rs</sub>—标准溶液中进样内标物质的监测离子峰面积之和。

### 7.5 样品测定

取得相对响应因子之后，对处理好的分析试样按下述步骤测定：

#### 7.5.1 标准溶液确认

选择中间浓度的标准溶液，按一定周期或频次（每 12 h 或每批地下水样品测定至少 1 次）测定。浓度变化不应超过±35%，否则应查找原因，重新测定或重新制作相对响应因子。

#### 7.5.2 测定样品

将空白样品和分析试样按照 6.20 所述的程序进行测定，得到二噁英类各监

测离子的色谱图。

## 8-1-8 结果计算与表示

### 8.1 色谱峰确认

#### 8.1.1 进样内标的确认

分析试样中进样内标的峰面积应不低于标准溶液中进样内标峰面积的 70%。否则应查找原因，重新测定。

#### 8.1.2 色谱峰确认

在色谱图上，对 S/N 大于 3 的色谱峰视为有效峰。

#### 8.1.3 峰面积

计算 7.1.2 中确认的色谱峰的峰面积。

### 8.2 定性

#### 8.2.1 二噁英类同类物

二噁英类同类物的两监测离子在指定保留时间窗口内，并同时存在且其离子丰度比与表 2-8-2 所列理论离子丰度比一致，相对偏差小于 15%。同时满足上述条件的色谱峰定性为二噁英类物质。

#### 8.2.2 2,3,7,8-位氯代二噁英类

除满足 8.2.1 节要求外，色谱峰的保留时间应与标准溶液一致（±3s 以内），同内标物质的相对保留时间亦与标准溶液一致（±0.5% 以内）。同时满足上述条件的色谱峰被定性为 2,3,7,8-氯代二噁英类。

### 8.3 定量

8.3.1 采用内标法计算分析样品中被检出的二噁英类化合物的绝对量(Q)，按(4)式计算 2,3,7,8-氯代二噁英类的 Q。对于非 2,3,7,8-氯代二噁英类，采用具有相同氯原子取代数的 2,3,7,8-氯代二噁英类 RRF<sub>es</sub> 均值计算。

$$Q = \frac{A}{A_{es}} \times \frac{Q_{es}}{RRF_{es}} \quad (4)$$

式中：Q—分析样品中待测化合物的量，pg；

A—色谱图上待测化合物的监测离子峰面积之和；

A<sub>es</sub>—提取内标的监测离子峰面积之和；

Q<sub>es</sub>—提取内标的添加量，pg；

RRF<sub>es</sub>—提取内标的相对响应因子。

8.3.2 根据所计算的同类物的 Q<sub>i</sub>，用(5)式计算出水质样品中的待测化合物浓

度，结果修约为 2 位有效数字。

$$\rho = (Q - Q_t) \times \frac{1}{V} \quad (5)$$

式中： $\rho$ —样品中的待测化合物浓度，pg/L；  
 $Q$ —分析试样中待测化合物的总量，pg；  
 $Q_t$ —空白样品中待测化合物的总量，pg；  
 $V$ —样品采集量，L。

#### 8.4 提取内标的回收率

根据提取内标峰面积与进样内标峰面积的比以及对应的相对响应因子（RRF<sub>rs</sub>）均值，按照（6）式计算提取内标的回收率，并确认提取内标的回收率在表 2-8-3 规定的范围之内。

$$R = \frac{A_{es}}{A_{rs}} \times \frac{Q_{rs}}{RRF_{rs}} \times \frac{100\%}{Q_{es}} \quad (6)$$

式中： $R$ —提取内标回收率，%；  
 $A_{es}$ —提取内标的监测离子峰面积之和；  
 $A_{rs}$ —相应进样内标的监测离子峰面积之和；  
 $Q_{rs}$ —相应进样内标的添加量，pg；  
 $RRF_{rs}$ —提取内标相对于进样内标的相对响应因子；  
 $Q_{es}$ —提取内标的添加量，pg。

表 2-8-3 提取内标回收率

内标		范围	内标	范围
四氯代	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2378-T <sub>4</sub> CDD	25%~164%	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2378-T <sub>4</sub> CDF	24%~169%
五氯代	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -12378-P <sub>5</sub> CDD	25%~181%	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -12378-P <sub>5</sub> CDF	24%~185%
			<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -23478-P <sub>5</sub> CDF	21%~178%
六氯代	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -123478-H <sub>6</sub> CDD <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -123678-H <sub>6</sub> CDD	32%~141% 28%~130%	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -123478-H <sub>6</sub> CDF	32%~141%
			<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -123678-H <sub>6</sub> CDF	28%~130%
			<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -234678-H <sub>6</sub> CDF	28%~136%
			<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -123789-H <sub>6</sub> CDF	29%~147%
七氯代	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1234678-H <sub>7</sub> CD D	23%~140%	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1234678-H <sub>7</sub> CDF	28%~143%
			<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1234789-H <sub>7</sub> CDF	26%~138%
八氯代	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -O <sub>8</sub> CDD	17%~157%		

#### 8.5 检出限

##### 8.5.1 仪器检出限

选择制作相对响应因子的系列浓度标准溶液中最低浓度的标准溶液进行 5 次以上重复测定，对溶液中二噁英类的 2,3,7,8-氯代二噁英类进行定量，计算测

定值的标准偏差  $s$ ，取标准偏差的 3 倍 ( $3s$ )，修约为 1 位有效数字作为仪器检出限。仪器检出限值规定为四氯~五氯二噁英类 0.1 pg，六氯~七氯二噁英类 0.2 pg，八氯二噁英类 0.5 pg。当测得仪器检出限高于限值时，应查找原因，重新测定使其满足标准限值的要求。应定期对仪器的检出限进行检验和确认。

### 8.5.2 方法检出限

使用与实际采样操作相同的材料和试剂，按照本方法进行提取，提取液中添加标准物质，添加量为仪器检出限的 3~10 倍；然后进行与样品处理相同的净化、仪器分析、定性和定量。重复上述操作空白测定 5 次，计算测定值的标准偏差，取标准偏差的 3 倍，结果修约为 1 位有效数字作为方法检出限。

### 8.5.3 样品检出限

根据 (7) 式计算样品检出限。要求样品检出限达到评价浓度的 1/10 以下。

$$\rho_{DL} = DL \times \frac{V}{V_i} \times \frac{V_E}{V_{E'}} \times \frac{1}{V} \quad (7)$$

式中： $\rho_{DL}$ —样品的检测下限，pg/L；

DL—测定方法的检测下限，pg；

$v$ —测定用样品的液量， $\mu\text{L}$ ；

$v_i$ —注入 GC-MS 的进样量， $\mu\text{L}$ ；

$V_E$ —萃取液量，mL；

$V_{E'}$ —萃取液的分取量，mL；

$V$ —样品采集量，L。

## 8.6 报告格式

结果报告宜采用表格的形式，表中应包括测定对象、实测浓度、换算浓度(含氧量换算)、所采用的毒性当量因子以及毒性当量浓度等内容。

## 8.7 测定对象

测定对象包括各个 2,3,7,8-氯代二噁英类、四氯~八氯代二噁英类( $T_4\text{CDDs}$ ~ $O_8\text{CDD}$  和  $T_4\text{CDFs}$ ~ $O_8\text{CDF}$ )的同类物及其总和，见表 2-8-4。

表 2-8-4 二噁英类测定对象的表示方法

氯取代数	PCDDs		PCDFs	
	四氯	$T_4\text{CDDs}$	2,3,7,8- $T_4\text{CDD}$ 其他 $T_4\text{CDDs}$	$T_4\text{CDFs}$
五氯	$P_5\text{CDDs}$	1,2,3,7,8- $P_5\text{CDD}$ 其他 $P_5\text{CDDs}$	$P_5\text{CDFs}$	1,2,3,7,8- $P_5\text{CDF}$ 2,3,4,7,8- $P_5\text{CDF}$ 其他 $P_5\text{CDFs}$

六氯	H <sub>6</sub> CDDs	1,2,3,4,7,8-H <sub>6</sub> CDD 1,2,3,6,7,8-H <sub>6</sub> CDD 1,2,3,7,8,9-H <sub>6</sub> CDD 其他 H <sub>6</sub> CDDs	H <sub>6</sub> CDFs	1,2,3,4,7,8-H <sub>6</sub> CDF 1,2,3,6,7,8-H <sub>6</sub> CDF 1,2,3,7,8,9-H <sub>6</sub> CDF 2,3,4,6,7,8-H <sub>6</sub> CDF 其他 H <sub>6</sub> CDFs
七氯	H <sub>7</sub> CDDs	1,2,3,4,6,7,8-H <sub>7</sub> CDD 其他 H <sub>7</sub> CDDs	H <sub>7</sub> CDFs	1,2,3,4,6,7,8-H <sub>7</sub> CDF 1,2,3,4,7,8,9-H <sub>7</sub> CDF 其他 H <sub>7</sub> CDFs
八氯	O <sub>8</sub> CDD	1,2,3,4,6,7,8,9-O <sub>8</sub> CDD	O <sub>8</sub> CDF	1,2,3,4,6,7,8,9-O <sub>8</sub> CDF
Σ(四氯~八氯)	总 PCDDs		总 PCDFs	
	Σ(PCDDs+PCDFs)			

## 8.8 计算

### 8.8.1 实测浓度

大于样品检出限的二噁英类同类物浓度直接记录，低于样品检出限的浓度记为低于样品检出限（N.D.）。同类物总量浓度根据各异构体浓度累加计算，二噁英类总量浓度则根据各同类物浓度累加计算。

### 8.8.2 毒性当量计算

2,3,7,8-位氯代二噁英类的实测浓度进一步换算为毒性当量浓度（TEQ），毒性当量浓度为实测浓度与该同类物的毒性当量因子（表 2-8-5）的乘积。对于低于样品检出限的测定结果如无特别指明，使用样品检出限的二分之一计算毒性当量。

### 8.8.3 浓度单位

水质样品的实测浓度单位以 pg/L 表示，毒性当量浓度单位以 pg TEQ/L 表示。

### 8.8.4 数值修约与表达

报告检出限按数值修约规则（GB8170）修约为 1 位有效数字。浓度结果位数应不多于检出限位数，按数值修约规则（GB8170）修约为 2 位或 1 位有效数字

表 2-8-5 二噁英类的毒性当量因子（TEF）

二噁英类		WHO-TEF (2005)	I-TEF
PCDDs	2,3,7,8-T <sub>4</sub> CDD	1	1
	1,2,3,7,8-P <sub>5</sub> CDD	1	0.5
	1,2,3,4,7,8-H <sub>6</sub> CDD	0.1	0.1
	1,2,3,6,7,8-H <sub>6</sub> CDD	0.1	0.1
	1,2,3,7,8,9-H <sub>6</sub> CDD	0.1	0.1



	1,2,3,4,6,7,8-H <sub>7</sub> CDD	0.01	0.01
	O <sub>8</sub> CDD	0.0003	0.001
	其他 PCDDs	0	0
PCDFs	2,3,7,8-T <sub>4</sub> CDF	0.1	0.1
	1,2,3,7,8-P <sub>5</sub> CDF	0.03	0.05
	2,3,4,7,8-P <sub>5</sub> CDF	0.3	0.5
	1,2,3,4,7,8-H <sub>6</sub> CDF	0.1	0.1
	1,2,3,6,7,8-H <sub>6</sub> CDF	0.1	0.1
	1,2,3,7,8,9-H <sub>6</sub> CDF	0.1	0.1
	2,3,4,6,7,8-H <sub>6</sub> CDF	0.1	0.1
	1,2,3,4,6,7,8-H <sub>7</sub> CDF	0.01	0.01
	1,2,3,4,7,8,9-H <sub>7</sub> CDF	0.01	0.01
	O <sub>8</sub> CDF	0.0003	0.001
	其他 PCDFs	0	0

可以根据监测要求使用不同的 TEF 来计算二噁英类的浓度，在监测报告中须注明使用的 TEF 的版本。

### 8-1-9 质量保证和质量控制

使用本方法的实验室应具备合乎要求的样品分析能力、标准物质和空白操作以及数据评价和质量控制能力，所有分析结果应符合本方法所规定的质量保证要求。

#### 9.1 数据可靠性保证

##### 9.1.1 内标回收率

提取内标的回收率，必须始终对提取内标的回收率进行确认。若提取内标的回收率不符合表 2-8-3 规定的范围，应查找原因，重新进行提取和净化操作。

##### 9.1.2 检出限确认

针对二噁英类分析的特殊性，本方法规定了三种检出限，即仪器检出限、方法检出限和样品检出限。应对三种检出限进行检验和确认。

###### (1) 仪器检出限

定期进行检查和调谐仪器，当改变测量条件时应重新确认仪器检出限。

###### (2) 方法检出限

应定期检查和确认方法检出限，当样品制备或测试条件改变时应重新确认方法检出限。需要注意的是不同的实验条件或操作人员可能得到不同的方法检出限。

###### (3) 样品检出限

样品检出限应低于评价浓度的 1/10。对每一个样品都要计算样品检出限。如果排放标准或质量标准中规定了分析方法的检出限，则本方法的样品检出限应满足相关规定要求。

### 9.1.3 空白实验

空白实验分为试剂空白与操作空白。试剂空白用于检查分析仪器的污染情况；操作空白用来检查样品制备过程的污染程度。

#### (1) 试剂空白

任何样品的仪器分析都应该同时分析待测样品溶液所使用的溶剂作为试剂空白。所有试剂空白测试结果应低于方法检出限。

#### (2) 操作空白

为评价实验环境的污染干扰水平，应定期进行操作空白实验。除不添加实际样品外，操作空白试验的样品制备、前处理、仪器分析和数据处理步骤与实际样品分析步骤相同，结果应低于评价浓度的 1/10。在样品制备过程有重大变化时（如使用新的试剂或仪器设备，或者仪器维修后再次使用时）或样品间可能存在交叉污染时（如高浓度样品）应进行操作空白的分析。

### 9.1.4 平行实验

平行实验频度取样品总数的 10% 左右。对于 17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类，大于检出限 3 倍以上的平行实验结果取平均值，单次平行实验结果应在平均值的 ±30% 以内。

### 9.1.5 标准溶液

标准溶液应在密封的玻璃容器中避光冷藏保存，以避免由于溶液挥发引起的浓度变化。建议在每次使用前后称量并记录标准溶液的重量。

## 9.2 操作要求

### 9.2.1 采样

(1) 采水器具应当在使用之前充分洗净，并在运输过程中避免污染。

(2) 样品容器不能用采集的水样冲洗。

(3) 根据不同水质与采样要求（如深度、频率、时间等）需要使用采样器时，选择的采样器的性能必须符合技术要求，并严格按照采样器的使用方法及要求进行安装、调试和采样，注意记录相关参数。

(4) 采样时应使用定位仪（GPS）定位

(5) 采样时应避开水面及水中的漂浮物与悬浮物。

(6) 采集的样品应具有代表性。如采样过程中出现采水器故障、水体发生变化等其他突发状况，则应详细记录故障和则应详细记录现场情况，并记录采取的措施和实际采样情况。记录上应有操作人员签名。

(7) 保持水样的弱酸性状态。

(8) 对于可能含余氯的水样，加入适量的硫代硫酸钠除去余氯干扰。

(9) 采集到的水样应被贮存在密闭容器内以防泄露或被周围环境所污染。

每个容器瓶应贴有标签，标明样品信息。样品运输时应避光防震，并冷藏避光贮存。废水及污水的样品组成成分较为复杂，应尽快测定。若不能及时处理，在避光及冷藏条件下保存水样。

## 9.2.2 样品制备

### (1) 过滤步骤

对于悬浮物较多、容易堵塞滤纸孔的水质样品，可先使用孔径大的玻璃纤维滤膜进行过滤，再用孔径约 0.45  $\mu\text{m}$  的玻璃纤维滤膜进行过滤。

### (2) 固相萃取

对于固相萃取法，可使用固相萃取圆盘、柱式滤膜、滤筒等各种固相，并选择相应固相萃取装置。选择固相及固相萃取装置时，需满足下列条件：1) 完成水质样品的萃取后，固相中的水分能够被充分地去除。2) 选择的固相在充分地去除水分之后，能够在溶剂中萃取，能够应用于样品提取步骤。对于有机物种类多的样品以及无法确认吸附过水量的样品，为了防止吸附过度应确认萃取用固相的过水量。以固相萃取圆盘为例，1 个 90 mm 圆盘的水样处理量应小于 5 L。

### (3) 液液萃取

对于液相样品的萃取，应严格掌握液液萃取条件，确保萃取发生在目标溶剂层。

### (4) 索氏提取

应用于索氏提取步骤的固相，在索氏提取之前应得到充分干燥。有条件时应选择带有水分分离功能的索氏提取器。注意滤纸或圆盘等固相在索氏提取器中的放置位置，不要让滤纸或圆盘等固相挡住索氏提取器下部的回流管口，且固相应低于索氏提取器上部的回流管口的位置。

### (5) 硫酸处理-硅胶柱净化或硅胶柱净化

应确认淋洗后的样品溶液无明显着色。改变净化柱的填充材料的类型或用量时，以及改变淋洗溶剂的种类或用量时，应通过制作淋洗曲线等方法确定最佳实验条件，避免样品中的二噁英类在净化过程中的损失。

### (6) 氧化铝柱净化

在氧化铝活性较低时，可能发生 1,3,6,8-T<sub>4</sub>CDD 和 1,3,6,8-T<sub>4</sub>CDF 被淋洗到第一组分以及第二组分中的 O<sub>8</sub>CDD 和 O<sub>8</sub>CDF 未被淋洗出来等异常情况。因此，应根据实际情况确定最佳实验条件。生产批次以及开启封口后的贮存时间和贮存条件的不同对氧化铝的活性会产生较大影响。上述问题产生时，应通过制作淋洗

曲线等方法优化实验条件。

#### (7) 活性炭硅胶柱

活性炭硅胶柱使用前应通过制作淋洗曲线等方法确认分离效果，优化实验条件。

### 9.2.3 定性和定量

#### (1) 气相色谱仪

应定期确认响应因子是否稳定、待测化合物的保留时间是否在合理的范围内以及色谱峰是否能够有效分离。如果出现异常，可以尝试把色谱柱的一端或两端截掉 10~30 cm 或重新老化色谱柱；如果问题仍没有解决，则应更换新的色谱柱。

#### (2) 质谱仪

使用 PFK 调谐并进行质量校正，确认动态分辨率满足要求。定期检查并记录仪器的基本参数。

#### (3) 参数设置

根据标准溶液的色谱峰保留时间对时间窗口进行分组，使得待测化合物以及相应内标的色谱峰在适当的时间窗口中出现。每组时间窗口中的选择离子的检测周期应小于 1 s。

#### (4) 仪器维护

为保证气相色谱-质谱联用仪的工作性能，应定期检查和维护 HRGC-HRMS 系统，定期清洗和更换进样口以及离子源等易受到污染的部件。

#### (5) 仪器稳定性

定期测定并计算相对响应因子，同使用的相对响应因子值比较，变化范围应在 ±35% 范围内，否则应查找原因，重新制作相对响应因子。

### 9.3 分析记录

记录、整理并保存下列信息：

9.3.1 采样器具、采样材料的准备等信息，如使用采样器，应包含调试、校准和操作情况。

9.3.2 采样过程记录，如采样点位、采样日期、采样方法、气温、水温、水样特征、采样量等信息。

9.3.3 样品运输、交接和贮存条件记录等。

9.3.4 样品处理记录，包括分析时间、提取液分取比例、内标添加记录等信息。

9.3.5 分析仪器记录，包括仪器调谐、校准和操作条件等信息。

9.3.6 质控记录，包括内标回收率与空白实验结果等信息。

9.3.7 结果报告。

9.3.8 色谱文件、数据计算表格等电子文档。

## 9.4 质量管理报告

记录下列与质量管理有关的信息，必要时提交含有下述文件的报告。

9.4.1 气相色谱-质谱联用仪的例行检查、调试和校准记录。

9.4.2 标准物质的生产商和溯源。

9.4.3 检出限及其确认。

9.4.4 空白实验结果及确认。

9.4.5 回收率结果及确认。

9.4.6 分析操作的原始记录（全过程）。

## 8-1-10 废物处理

10.1 实验室应遵守各级管理部门的废物管理法律规定，避免废物排放对周边环境的污染。

10.2 气相色谱分流口及质谱机械泵废气应通过活性炭柱、含油或高沸点醇的吸收管排出。

10.3 实验过程中产生的  $\text{pH}<2$  的含盐酸样品应进行中和后排放。

10.4 液体及可溶性废弃物可溶解于甲醇或乙醇中并以紫外灯（波长低于 290 nm）照射处理，若无二噁英类检出后可按普通废物处置。

10.5 二噁英类在 800℃ 以上可以有效降解。口罩、塑料手套和滤纸等低浓度水平废弃物可委托具有资质的设施进行焚化处置。

10.6 实验室产生的废弃物属于危险废物时，按有关法律规定进行处置。

## 8-1-11 注意事项

本方法中涉及的试剂及化合物具有一定健康风险，应尽量减少分析人员对这些化合物的暴露。

11.1 分析人员应了解二噁英类分析操作以及相关的风险，并接受相关的专业培训。建议实验室的分析人员定期进行日常体检。

11.2 实验室应选用可直接使用的低浓度标准物质，减少或避免对高浓度标准物质的操作。

11.3 实验室应配备手套、实验服、安全眼镜或面具、可用于放射性物质处理的手套箱及通风橱等保护措施。