

中华人民共和国海洋行业标准

HY/T 147.1—2013

海洋监测技术规程 第 1 部分：海水

Code of practice for marine monitoring technology
Part 1: seawater

2013-04-25 发布

2013-05-01 实施



国家海洋局 发布

目次

前言 V

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 一般规定 1

5 铜、铅、锌、镉、铬、铍、锰、钴、镍、砷、铈的同步测定——电感耦合等离子体质谱法 3

6 六价铬的测定——便携式光谱仪法 6

7 亚硝酸盐 8

8 硝酸盐 11

9 铵盐 15

10 磷酸盐 18

11 硅酸盐的测定——流动分析法 21

12 总氮的测定——流动分析法 23

13 总磷的测定——流动分析法 25

14 碳/氮元素的测定——元素分析仪法 26

15 化学需氧量(COD_{Cr})的测定——便携式光谱仪法 28

16 氰化物的测定——便携式光谱仪法 30

17 叶绿素 a 和脱镁色素的测定——荧光仪法 33

18 有机氯农药的测定——气相色谱法 35

19 多氯联苯的测定——气相色谱法 40

20 酞酸酯类化合物 43

21 有机磷农药的测定——气相色谱法 50

22 酚类化合物的测定——气相色谱/质谱联用法 53

23 氯霉素的测定——高效液相色谱/串联质谱法 57

24 磺胺类抗生素的测定——高效液相色谱/串联质谱法 60

25 挥发性有机物的测定——气相色谱/质谱联用法 65

26 芳香胺的测定——气相色谱/质谱联用法 70

27 有机锡的测定——气相色谱法 74

28 三嗪类和酰胺类除草剂的测定——气相色谱/质谱联用法 78

附录 A (资料性附录) 方法检出限 83

附录 B (规范性附录) 记录表 86

图 1 19 种有机氯农药标准溶液气相色谱图 38

前 言

HY/T 147《海洋监测技术规程》分为七个部分：

- 第 1 部分：海水；
- 第 2 部分：沉积物；
- 第 3 部分：生物体；
- 第 4 部分：海洋大气；
- 第 5 部分：海洋生态；
- 第 6 部分：海洋水文、气象与海冰；
- 第 7 部分：卫星遥感技术方法。

本部分为 HY/T 147 的第 1 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分由国家海洋环境监测中心提出。

本部分由全国海洋标准化技术委员会(SAC/TC 283)归口。

本部分负责起草单位：国家海洋环境监测中心。

本部分参与起草单位：国家海洋局南海环境监测中心、国家海洋局东海环境监测中心、国家海洋局北海环境监测中心。

本部分主要起草人：韩庚辰、姚子伟、张志锋、王菊英、马永安、姜文博、赵仕兰、马新东、王立军、胡莹莹、付云娜、那广水、刘广远、陈淑梅、林忠胜、王艳洁、徐学仁、徐恒振、刘亮、赵化德、黄楚光、陈畅曙、周佩瑜、卢楚谦、卢大鹏、李冬梅、郭娟、余汉生、李小敏、朱艾嘉、倪志鑫、程祥圣、秦榜辉、刘富平、孔定江、杨晴、秦玉涛、刘材材、任敏、徐国锋、张勇、邱进坤、张树刚、崔文林、赵玉慧、夏有林、王鑫平、吴盛青、曹丽歆、谢利、杨晓飞、孙晓东、李光梅、李福娟、王友亮、王梅、张琦、张清波。

海洋监测技术规程

第 1 部分：海水

1 范围

HY/T 147 的本部分规定了海水监测项目的分析方法。
本部分适用于远海及近岸海域海水的监测，也适用于河口、入海排污口及其邻近海域水体的监测。
注：具体监测方法的适用范围存在差异。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 6379.2—2004 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第 2 部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法

- GB 17378.1 海洋监测规范 第 1 部分：总则
- GB 17378.2 海洋监测规范 第 2 部分：数据处理与分析质量控制
- GB 17378.3 海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存与运输
- GB 17378.4 海洋监测规范 第 4 部分：海水分析
- GB 17378.7—2007 海洋监测规范 第 7 部分：近海污染生态调查和生物监测

3 术语和定义

GB 17378.2 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

连续流动分析 continuous flow analysis

利用蠕动泵将样品压入以一定流速流动的、用空气气泡或氮气气泡间隔的载流中，样品和试剂在连续流动的载流中充分混合并充分反应达到稳态后，反应产物通过检测器检测。

3.2

现场加标样 field spiked samples

在采样现场取一组平行样，将实验室配制的已知浓度的被测物质的标准溶液，定量加到其中一份已知体积的水样中，作为现场加标样，另一份不加标。

4 一般规定

4.1 样品采集

4.1.1 采样设备

本部分所需的采样设备包括：

- a) 聚氯乙烯或聚四氟乙烯材质的采水器；

- b) 不锈钢缆绳。

4.1.2 样品容器

应采用下列容器：

- a) 细口或广口玻璃瓶；
- b) 带聚四氟乙烯衬垫盖的棕色玻璃瓶；
- c) 塑料材质的样品瓶；
- d) 聚对苯二甲酸乙二酯(PET)材质的样品瓶。

4.1.3 容器的洗涤

容器按下述步骤清洗：

- a) 容器盖和盖衬先用洗涤剂清洗；
- b) 用自来水冲洗 2 次~3 次；
- c) 用去离子水漂洗 3 次；
- d) 烘干；
- e) 特殊项目按要求进行洗涤。

4.1.4 样品采集、贮存及运输

样品的采集、贮存及运输应按照 GB 17378.1 和 GB 17378.3 中的规定执行。

4.1.5 采样操作注意事项

采样操作应注意以下几个方面：

- a) 用船只采样时,水样应避免受船体污染；
- b) 用水样荡洗采样器 3 次~5 次；
- c) 采样器不应直接接触船体任何部位,裸手不得接触采样器排水口；
- d) 采集多层样品时,按由浅到深的顺序采集；
- e) 采样人员的手臂应保持清洁；
- f) 样品采集后,必要时应立即加固定剂固定,并于项目规定条件下保存。

4.2 试剂和材料

实验用品、水、试剂和溶剂应符合下述要求：

- a) 实验用带刻度试管、浓缩瓶、移液管、容量瓶等使用前,应进行校准；
- b) 选择合适纯度的试剂,必要时进行纯化；
- c) 所用试剂和溶剂宜选用同一厂家生产的同类产品；
- d) 为保证实验的重现性和再现性,重蒸馏有机试剂应混匀,实验条件应一致；
- e) 按测项要求选择适宜的实验用水。

4.3 实验室常规设备

实验室常用设备如下：

- a) 冰箱；
- b) 冰柜；
- c) 电加热板(或电炉)；
- d) 电子天平(感量分别为 0.1 mg、0.001 g、0.01 g 等)；

- e) 高精度微量移液器(10 μL ~100 μL , 100 μL ~1 000 μL);
- f) 微波炉;
- g) 马弗炉;
- h) 超纯水系统;
- i) 亚沸蒸馏器;
- j) 离心机;
- k) 真空抽滤泵;
- l) 过滤装置;
- m) 玛瑙研磨机。

4.4 样品前处理

样品前处理应符合下述要求:

- a) 用于前处理的器皿,应根据样品的性质选择不同的清洗剂(如硝酸、洗液、洗涤剂)浸泡 24 h,依次用水、去离子水洗净,根据需要再用其他试剂漂洗;
- b) 每次前处理应同时加测试剂空白;
- c) 认真记录前处理样品的体积;
- d) 应先处理较清洁的水质样品;
- e) 水样过滤及保存方法按 GB 17378.3 中的相关规定执行。

4.5 质量保证与质量控制

质量保证与质量控制措施包括:

- a) 样品测定过程中应加测现场空白样;
- b) 现场平行样:现场平行样应占样品总量的 5%~10%,每次采样至少采 2 组平行样;
- c) 设备材料空白:当使用新采样设备、新容器和新材料时,应进行设备材料的空白试验;
- d) 分析空白应占样品总数的 5%,样品少于 20 个时,每批至少带 1 个分析空白;
- e) 每批样品应按样品总数的 2%(样品不足 10 个时,应至少做 2 个)做加标回收率的测定;
- f) 当样品量超过 20 个时,应进行平行 3 份样品的分析;
- g) 质控样的测定值和加标回收率超出控制线时,应查找原因,在未找出原因之前不得继续分析样品。

4.6 精密度与正确度

精密度与正确度的测定和计算按照 GB/T 6379.2—2004 的规定执行。

5 铜、铅、锌、镉、铬、铍、锰、钴、镍、砷、铊的同步测定——电感耦合等离子体质谱法

5.1 适用范围

本方法适用于河口区、入海排污口污水中铜、铅、锌、镉、铬、铍、锰、钴、镍、砷、铊的同步测定。方法检出限参见表 A.1。

5.2 方法原理

以等离子体作为质谱离子源,样品雾化后以气溶胶的形式进入等离子体区域,经过蒸发、解离、原子化、电离等过程,被导入高真空的质谱部分,待测离子经质量分析器按质荷比(m/z)的大小过滤分离后进入离子检测器,根据离子强度的大小计算得到样品中待测元素的浓度。

5.3 试剂及其配制

5.3.1 硝酸(HNO_3): $\rho=1.42\text{ g/mL}$,优级纯,经亚沸蒸馏器提纯。

5.3.2 超纯水:电阻率不小于 $18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}(25\text{ }^\circ\text{C})$ 。

5.3.3 硝酸溶液(1+99):硝酸(5.3.1)与超纯水(5.3.2)按体积比为1:99的比例混合。

5.3.4 多元素混合调谐溶液($1.00\text{ }\mu\text{g/L}$): ^7Li 、 ^{59}Co 、 ^{89}Y 、 ^{137}Ba 、 ^{140}Ce 、 ^{205}Tl 等元素的浓度均为 $1.00\text{ }\mu\text{g/L}$ 的多元素混合调谐溶液。

5.3.5 标准贮备溶液(100.0 mg/L):铜、铅、锌、镉、铬、铍、锰、钴、镍、砷、铊的浓度分别为 100.0 mg/L 的单元素或多元素标准贮备溶液,溶剂为硝酸溶液。 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 冷藏保存,有效期1年。

5.3.6 标准中间溶液(1.000 mg/L):移取 1.00 mL 标准贮备溶液(5.3.5)于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(5.3.3)定容至标线。 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 冷藏保存,有效期1个月。

5.3.7 标准使用溶液(0.1000 mg/L):移取 10.00 mL 标准中间溶液(5.3.6)于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(5.3.3)定容至标线。临用前配制。

5.3.8 内标溶液(10.0 mg/L):含有 ^6Li 、 ^{45}Sc 、 ^{72}Ge 、 ^{89}Y 、 ^{103}Rh 、 ^{115}In 、 ^{159}Tb 、 ^{209}Bi 中一种或多种元素且每种元素浓度均为 10.0 mg/L 的内标溶液。

5.4 仪器及设备

5.4.1 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS),由下述各部分组成:

- 样品引入系统,等离子气体为氩气(纯度为99.999%);
- ICP离子源;
- 接口及离子聚焦系统;
- 质量分析器;
- 检测器。

警告——使用ICP离子源时,注意防护高频辐射。

5.4.2 电子天平:感量为 1 mg 。

5.4.3 微量移液器。

5.4.4 超纯水系统。

5.4.5 亚沸蒸馏器。

5.4.6 样品瓶:材质宜为聚四氟乙烯、聚乙烯等。

5.4.7 其他一般实验室常用设备。

5.5 分析步骤

5.5.1 样品预处理

水样经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 醋酸纤维滤膜过滤后,用硝酸(5.3.1)调节至 pH 小于2。同时将超纯水(5.3.2)经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 醋酸纤维滤膜过滤后,用硝酸(5.3.1)调节至 pH 小于2,作为分析空白溶液。

5.5.2 仪器工作条件优化

仪器运行稳定后,引入多元素混合调谐溶液(5.3.4)调节仪器的各项参数,选择低、中、高质量数元素对仪器的灵敏度进行调谐,同时应调节氧化物以及双电荷等指标至满足测定要求。

5.5.3 干扰及其消除

可采取如下措施降低或消除干扰:

- 选取不受干扰的同位素元素作为待测元素的定量质量数;
- 定量时进行干扰校正;
- 采用碰撞/反应池技术消除干扰;
- 通过萃取等方法提取待测元素,以去除样品基体干扰。

5.5.4 排污口等淡水样品的测定

5.5.4.1 绘制标准曲线

取 6 个 100 mL 容量瓶,分别加入 0 mL、0.050 mL、0.10 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL 的标准中间溶液(5.3.6),用硝酸溶液(5.3.3)稀释至标线,配制的标准系列溶液浓度分别为 0 ng/mL、0.500 ng/mL、1.00 ng/mL、5.00 ng/mL、10.0 ng/mL、20.0 ng/mL。按仪器设定的条件对标准系列溶液进行测定,绘制标准曲线。

5.5.4.2 样品测定

按仪器设定的条件直接测定空白溶液和待测样品,得到分析空白值和样品测定值。

5.5.5 河口水等高盐度水样的测定

5.5.5.1 称取待测样品 3.00 g~4.00 g 于 50 mL 样品瓶(5.4.6)中,用硝酸溶液(5.3.3)按照体积比为 1:9 的比例稀释样品。

5.5.5.2 测定稀释后的样品,作为标准加入法工作曲线零点。

5.5.5.3 将测定完工作曲线零点的样品(5.5.5.2)称重,根据样品质量计算所需加入的标准溶液的体积,使用微量移液器精确加入计算所得体积的标准使用溶液(5.3.7),使样品中加入的标准溶液浓度为 0.10 ng/mL,测定后作为工作曲线的第一点。

5.5.5.4 按照步骤 5.5.5.3,依次称量并分别用微量移液器加入标准使用溶液(5.3.7),使所加入的元素标准溶液浓度分别为 0.50 ng/mL、1.0 ng/mL、2.0 ng/mL、5.0 ng/mL,作为标准加入法工作曲线的第二、三、四、五点。

5.5.5.5 工作曲线反向延长所得到的 X 轴上的负值的绝对值即为样品中待测元素的测定值。

5.5.5.6 按上述方法对分析空白溶液进行测定。

5.5.5.7 将标准加入法工作曲线转换为外标标准曲线后,进行批量样品的测定。

5.6 计算与记录

将稀释后标准加入法样品测定值减去分析空白值,即为样品中待测元素的含量。测试结果记入表 B.1 中。

5.7 精密度与正确度

5 家实验室测定海水加标样品,各元素的重复性相对标准偏差和再现性相对标准偏差见表 1。

表 1 ICP-MS 测定各元素的重复性和再现性

元素名称	样品浓度 μg/L	重复性相对标准偏差 %	再现性相对标准偏差 %
铜	20.6	2.75	16.5
铅	19.7	1.45	10.6
锌	27.3	3.05	1.9
镉	18.8	4.63	5.4
铬	20.8	1.22	9.7
铍	18.6	7.75	8.6
锰	20.5	2.49	18.6

表 1 (续)

元素名称	样品浓度 μg/L	重复性相对标准偏差 %	再现性相对标准偏差 %
钴	20.7	3.02	18.8
镍	18.3	4.2	8.5
砷	22.2	2.38	21.2
铊	17.7	1.37	6.6

5.8 注意事项

- 本方法操作过程中应注意以下事项：
- 可通过对试剂进行反复蒸馏提纯降低试剂空白；
 - 器皿应用硝酸溶液(1+3)浸泡 24 h 以上,使用前用超纯水洗净；
 - 本方法应尽可能在洁净环境下进行；
 - 标准曲线的范围可根据样品浓度范围进行调整。
 - 分析过程中,采用内标元素进行校正时,可采用在线或离线方式加入内标溶液(5.3.8),并使样品中内标元素浓度与待测元素浓度相当。内标元素的选择应遵循以下几个原则：
 - 1) 内标元素不存在于样品中或样品中含量不会对内标元素造成影响；
 - 2) 待测元素的质量数和电离能应尽可能与内标元素接近；
 - 3) 内标元素应不受同质异位素或多原子离子的干扰；
 - 4) 内标元素应当具有较好的测试灵敏度。

6 六价铬的测定——便携式光谱仪法

6.1 适用范围

本方法适用于河口及入海排污口水体中六价铬[Cr(VI)]的测定。方法检出限参见表 A.1。

6.2 方法原理

酸性溶液中,Cr(VI)与显色剂二苯碳酰二肼反应,生成紫红色化合物,在其最大吸收波长 540 nm 处,用分光光度法检测。

6.3 试剂及其配制

- 6.3.1 除非另有说明,本方法所用试剂均为分析纯,水为蒸馏水或超纯水或相当纯度的水。
- 6.3.2 重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$):优级纯,置于烘箱中于 120 ℃烘 2 h,于干燥器中冷却至室温。
- 6.3.3 混酸溶液:将浓硫酸(H_2SO_4 , $\rho=1.84\text{ g/mL}$)沿玻璃棒缓缓加入到等体积水中,搅拌,冷却;另将磷酸(H_3PO_4 , $\rho=1.83\text{ g/mL}$)缓缓加入到等体积水中。将上述硫酸溶液和磷酸溶液按等体积混合,备用。
- 6.3.4 硫酸锌-氢氧化钠共沉淀剂:称取硫酸锌($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$)8 g,溶于水并稀释至 100 mL。称取氢氧化钠(NaOH)2.4 g,溶于适量新煮沸放冷的水中,并稀释至 120 mL,得到 2%的氢氧化钠溶液。将上述硫酸锌溶液和氢氧化钠溶液混合,使用前摇匀。
- 6.3.5 显色剂:称取 2.0 g 邻苯二甲酸酐($C_8H_4O_3$)加入到 40 mL 乙醇(C_2H_6O)中,搅拌溶解(此过程需 1 d~2 d),加入 0.25 g 二苯碳酰二肼($C_{13}H_{14}N_4O$),用乙醇(C_2H_6O)稀释至 50 mL。低温、避光保存。
- 6.3.6 六价铬标准贮备溶液(0.100 mg/mL):准确称取 0.141 5 g 重铬酸钾(6.3.2),用少量水溶解,转移至 1 000 mL 容量瓶中,稀释至标线。

6.3.7 六价铬标准使用溶液(1.00 $\mu\text{g/mL}$):移取 1.00 mL 六价铬标准贮备溶液(6.3.6)于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。

6.4 仪器及设备

6.4.1 便携式光谱仪,波长范围:380 nm~800 nm。

6.4.2 可调取液器。

6.4.3 比色管:10 mL。

6.5 分析步骤

6.5.1 制作校准曲线

按照下述步骤绘制校准曲线:

- 安装并固定好便携式光谱仪探头,调出六价铬测定程序;
- 分别移取 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL 六价铬标准使用溶液(6.3.7)于 5 支 10 mL 比色管中,用水稀释至 5.0 mL,得到浓度分别为 0 mg/L、0.100 mg/L、0.200 mg/L、0.400 mg/L、0.800 mg/L 的标准系列溶液;
- 分别向比色管中加入 3 滴混酸溶液(6.3.3),摇匀,加入 3 滴显色剂(6.3.5),立即摇匀,定时 10 min;
- 定时结束后,首先将探头插入水中进行校零,然后按浓度由低到高的顺序将探头依次插入各比色管中,读出吸光值(注意:每次更换至不同比色管时应小心擦干探头上的残留液);
- 在便携式光谱仪上绘制标准曲线。

6.5.2 样品测定

样品测定按以下步骤进行:

- 安装并固定好便携式光谱仪的探头,调出六价铬的测定程序;
- 用可调取液器移取 5.0 mL 水样至 10 mL 比色管中,同时用 5.0 mL 水做分析空白;
- 按照 6.5.1c)~6.5.1d)的步骤测定样品中 Cr(VI) 的含量。

6.6 记录与计算

仪器测定值即为样品中 Cr(VI) 的浓度,结果记入表 B.2 中。

6.7 精密度与正确度

4 家实验室测定浓度为 0.020 mg/L 的样品,重复性相对标准偏差为 2.5%,再现性相对标准偏差为 2.6%;测定浓度为 0.10 mg/L 的样品,重复性相对标准偏差为 0.1%,再现性相对标准偏差为 0.8%。

6.8 注意事项

本方法操作过程中应注意以下事项:

- 使用新配制的试剂或者标准样品测定结果超过误差允许范围时,应重新制作校准曲线;
- 探头插入溶液时应注意消除气泡;
- 所用玻璃仪器应避免使用重铬酸钾洗液洗涤;
- 混酸溶液为强腐蚀性溶液,使用中应避免与皮肤、物品接触;
- 当样品浓度差别较大时,应先清洗探头,并擦干探头上的残留液,再将探头更换至另一待测样品中;
- 当水样混浊、色度较深时,应对水样进行预处理。具体办法:量取 50 mL 水样于烧杯中,用 2%

NaOH 溶液(6.3.4)调至中性,用硫酸锌-氢氧化钠共沉淀剂(6.3.4)调至 pH 为 9 左右,用中速滤纸过滤,弃去前 5 mL 滤液。

7 亚硝酸盐

7.1 亚硝酸盐的测定——流动分析法

7.1.1 适用范围

本方法适用于海水、河口水及入海排污口水体中亚硝酸盐的测定。方法检出限参见表 A.1。

7.1.2 方法原理

在酸性介质中,亚硝酸盐与磺胺发生重氮化反应,其产物再与盐酸萘乙二胺偶合生成红色偶氮染料,于 550 nm 波长处测定。

7.1.3 试剂及其配制

7.1.3.1 除非另有说明,本方法均使用分析纯试剂,水为超纯水或相当纯度的水。试剂配制视具体仪器设备要求的工作条件确定。

7.1.3.2 亚硝酸钠(NaNO_2):优级纯,在 110 °C~115 °C 烘 1 h~2 h,置于干燥器中冷却。

7.1.3.3 聚氧乙烯月桂醚(Brij-35): $\text{C}_{58}\text{H}_{118}\text{O}_{24}$,30%。

7.1.3.4 系统清洁液:取 6 mL Brij-35(7.1.3.3)溶于水并稀释至 1 L。

7.1.3.5 显色剂:将 100 mL 磷酸(H_3PO_4)加入到约 700 mL 水中,加入 10.0 g 磺胺($\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$),完全溶解后,再加入 0.5 g 盐酸萘乙二胺($\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Cl}_2$),用水稀释至 1 L,混匀,再加 4 mL Brij-35,混匀,贮存于棕色试剂瓶中。此溶液在 4 °C 冷藏条件下可保存 1 个月。配制的溶液应是无色的,否则应重配。

注:如溶液颜色为粉色,可能是磷酸不纯。

7.1.3.6 亚硝酸盐标准贮备溶液(100.0 mg/L,以氮计):准确称取 0.492 6 g 亚硝酸钠(7.1.3.2)溶于 50 mL 水中后全量转入 1 000 mL 容量瓶中,加水至标线,混匀。加 1 mL 三氯甲烷(CHCl_3),混匀,贮存于棕色试剂瓶中。此溶液在 4 °C 冷藏条件下可保存 2 个月。

7.1.3.7 亚硝酸盐标准使用溶液 A(5.00 mg/L,以氮计):移取 5.00 mL 亚硝酸盐标准贮备溶液(7.1.3.6)至 100 mL 容量瓶中,加水至标线,混匀。临用前配制。

7.1.4 仪器及设备

7.1.4.1 流动分析仪,由下列各部分组成:

- 自动进样器;
- 蠕动泵;
- 空气注入阀;
- 加热池;
- 流通池;
- 检测器;
- 滤光片。

7.1.4.2 容量瓶:50 mL、100 mL 和 1 000 mL。

7.1.4.3 移液器:100 μL ~1 000 μL ;1 000 μL ~50 000 μL 。

7.1.4.4 烧杯:100 mL、500 mL 和 1 000 mL。

7.1.4.5 一般实验室常用设备。

7.1.5 分析步骤

7.1.5.1 标准系列溶液的配制

取 6 个 50 mL 容量瓶,分别加入 0 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.30 mL、0.40 mL、0.50 mL 亚硝酸盐标准使用溶液 A(7.1.3.7),加水至标线,混匀。得到浓度分别为 0 mg/L、0.010 mg/L、0.020 mg/L、0.030 mg/L、0.040 mg/L、0.050 mg/L 的标准系列溶液。

7.1.5.2 系统安装与调试

安装亚硝酸盐测试的流动系统,按以下步骤进行系统调试:

- 将仪器调试至最佳工作状态,检查系统是否流畅或漏液;
- 用系统清洁液(7.1.3.4)清洗管路,然后将泵管插入相应的试剂瓶中;
- 在测试前整个流动系统运行至试剂基线稳定,调节基线和增益,再次等待基线稳定后进行以下步骤测定。如果样品浓度超出标准曲线的浓度范围,则应进行稀释,重新测定。

7.1.5.3 样品测定

设定适宜的流动分析仪分析条件,测定标准系列溶液和水样中亚硝酸盐的浓度。

7.1.6 记录与计算

仪器测定值即为样品中亚硝酸盐的浓度,结果记入表 B.2 中。

7.1.7 精密度与正确度

3 家实验室测定浓度为 0.030 mg/L 的海水样品,重复性相对标准偏差为 0.4%,再现性相对标准偏差为 2.6%,回收率为 97.2%~103%;测定浓度为 0.039 mg/L 的海水样品,重复性相对标准偏差为 0.4%,再现性相对标准偏差为 5.6%,回收率为 96.4%~104%。

7.1.8 质量保证与控制

在样品测定的同时,平行样和内控样应占样品总份数的 10%~20%。

7.1.9 注意事项

当海水样品中亚硝酸盐浓度较低时,宜用接近样品盐度的人工海水或已知低亚硝酸盐浓度的陈化海水配制标准系列溶液,并作为进样器清洁液,以扣除盐效应的影响。

7.2 亚硝酸盐的测定——便携式光谱仪法

7.2.1 适用范围

本方法适用于河口及入海排污口水体中亚硝酸盐的测定。方法检出限参见表 A.1。

7.2.2 方法原理

在酸性介质中,亚硝酸盐与磺胺进行重氮化反应,其产物再与盐酸萘乙二胺偶合生成红色偶氮染料,用便携式光谱仪进行测定。

7.2.3 试剂及其配制

7.2.3.1 除非另有说明,本方法所用试剂均为分析纯,水为超纯水或相当纯度的水。

7.2.3.2 磺胺溶液(10 g/L):称取 1.0g 磺胺($C_6H_8N_2O_2S$),溶于 70 mL 盐酸溶液(1+6)中,用水稀释至 100 mL,混匀。盛于棕色试剂瓶中,有效期为 2 个月。

7.2.3.3 盐酸萘乙二胺溶液(1 g/L):称取 0.10 g 盐酸萘乙二胺($C_{12}H_{16}N_2Cl_2$),溶于 100 mL 水中,混匀。盛于棕色试剂瓶中,于冰箱内 4 °C 保存,有效期为 1 个月。

7.2.3.4 亚硝酸盐标准贮备溶液(100.0 mg/L,以氮计):见 7.1.3.6。

7.2.3.5 亚硝酸盐标准中间溶液(10.0 mg/L,以氮计):移取 10.0 mL 亚硝酸盐标准贮备溶液(7.2.3.4)于 100 mL 容量瓶中,加水至标线,混匀,临用前配制。

7.2.3.6 亚硝酸盐标准使用溶液 B(0.200 mg/L,以氮计):移取 2.00 mL 亚硝酸盐标准中间溶液(7.2.3.5)于 100 mL 容量瓶中,加水至标线,混匀,临用前配制。

7.2.4 仪器及设备

仪器和设备见 6.4。

7.2.5 分析步骤

7.2.5.1 制作标准曲线

按下述步骤制作标准曲线:

- 安装并固定好便携式光谱仪的探头,打开电源开关,调出亚硝酸盐的测定程序;
- 分别移取 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL 亚硝酸盐标准使用溶液 B(7.2.3.6)于 5 支 10 mL 比色管中,用水稀释至 5.0 mL,得到浓度分别为 0 mg/L、0.020 mg/L、0.040 mg/L、0.080 mg/L 和 0.16 mg/L 的标准系列溶液;
- 向比色管中加入 2 滴磺胺溶液(7.2.3.2),充分摇匀,定时 5 min;
- 向比色管中加入 2 滴盐酸萘乙二胺溶液(7.2.3.3),充分摇匀,定时 15 min;
- 定时结束后,将探头插入水中校零,注意用滤纸擦干探头上的残液;
- 按浓度由低到高的顺序,将探头依次插入各比色管中,读出吸光值;
- 在便携式光谱仪上绘制标准曲线。

7.2.5.2 样品测定

安装并固定好便携式光谱仪的探头,打开电源开关,调出亚硝酸盐的测定程序。取 5.0 mL 已过滤的水样于 10 mL 比色管中,按 7.2.5.1c)~7.2.5.1f)的规定进行样品测定。

7.2.6 记录与计算

仪器测定值即为样品中亚硝酸盐的浓度,结果记入表 B.2 中。

7.2.7 精密度与正确度

4 家实验室测定浓度为 0.020 mg/L 的样品,重复性相对标准偏差为 2.5%,再现性相对标准偏差为 2.6%;测定浓度为 0.10 mg/L 的样品,重复性相对标准偏差为 0.1%,再现性相对标准偏差为 0.8%。

7.2.8 注意事项

本方法执行时应注意以下事项:

——使用新配制的试剂或者标准样品测定结果超过误差允许范围时,应重新制作校准曲线;

- 水样加盐酸萘乙二胺溶液后,应在 2 h 内测量完毕,并避免阳光照射;
- 测定时温度宜控制在 10 °C~25 °C 之间;
- 水样中存在大量的硫化氢时可能干扰测定,可在加入磺胺后用氮气驱除硫化氢。

8 硝酸盐

8.1 硝酸盐的测定——流动分析法

8.1.1 适用范围

本方法适用于海水、河口水及入海排污口中硝酸盐的测定。方法检出限参见表 A.1。

8.1.2 方法原理

水样通过铜-镉还原柱,将硝酸盐定量地还原为亚硝酸盐,与磺胺在酸性介质条件下进行重氮化反应,再与盐酸萘乙二胺偶合生成红色偶氮染料,于 550 nm 波长处检测。测定出的亚硝酸盐总量,扣除水样中原有的亚硝酸盐含量,即可得到硝酸盐的含量。

8.1.3 试剂及其配制

8.1.3.1 除非另有说明,本方法均使用分析纯试剂,水为超纯水或相当纯度的水。试剂配制视具体仪器设备要求的工作条件确定。

8.1.3.2 硝酸钾(KNO_3):优级纯,在 110 °C~115 °C 烘 1 h~2 h,置于干燥器中冷却。

8.1.3.3 系统清洁液:见 7.1.3.4。

8.1.3.4 镉粒:粒径大小 0.3 mm~0.8 mm。

8.1.3.5 盐酸溶液(1+1):将 500 mL 盐酸(HCl , $\rho=1.19 \text{ g/mL}$)与同体积的水混匀。

8.1.3.6 丙酮($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$):优级纯。

8.1.3.7 硫酸铜溶液(20 g/L):称取 32 g 硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)溶于水并稀释至 1 L,混匀。贮存于试剂瓶中。

8.1.3.8 氯化铵缓冲溶液:称取 41.0 g 氯化铵(NH_4Cl ,优级纯)溶于 1 L 水中,混匀,用氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\rho=0.90 \text{ g/mL}$,优级纯)调节 pH 至 8.5 ± 0.1 。再加入 0.5 mL Brij-35(7.1.3.3),混匀,此溶液在常温条件下可保存 7 d。

8.1.3.9 显色剂:将 100 mL 磷酸(H_3PO_4)加入到约 700 mL 水中,加入 10.0 g 磺胺($\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$),完全溶解后,再加入 0.5 g 盐酸萘乙二胺($\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Cl}_2$),用水稀释至 1 L,混匀,贮存于棕色试剂瓶中。此溶液在 4°C 冷藏条件下可保存 1 个月。配制的溶液应是无色的,否则应重配。

注:若溶液为粉色,则可能是磷酸纯度不够。

8.1.3.10 硝酸盐标准贮备溶液(100.0 mg/L,以氮计):称取 0.721 8 g 硝酸钾(8.1.3.2)溶于 50 mL 水中后全量转入 1 000 mL 容量瓶中,加水至标线,混匀后加 1 mL 三氯甲烷(CHCl_3),混匀。贮存于棕色试剂瓶中。此溶液在 4°C 冷藏条件下可保存 6 个月。

8.1.3.11 硝酸盐标准使用溶液 A(10.00 mg/L,以氮计):移取 10.0 mL 硝酸盐标准贮备溶液(8.1.3.10)于 100 mL 容量瓶中,加水稀释至标线,混匀。临用前配制。

8.1.3.12 铜-镉还原柱:铜-镉还原柱按以下步骤制备。

- a) 镉粒镀铜。称取 10 g 镉粒(8.1.3.4)于 100 mL 烧杯中,用盐酸溶液(8.1.3.5)洗涤,除去表面氧化层,弃去酸液,用水洗至中性;加入 25 mL 丙酮(8.1.3.6)去除镉粒上的有机物质,重复洗涤 3 次;再加入 25 mL 硫酸铜溶液(8.1.3.7),清洗镉粒直至溶液不再呈蓝色,弃去废液,用水冲洗至不含胶体铜时为止;

- b) 装柱。将少许玻璃纤维塞入柱子的一端,并封闭住。将氯化铵缓冲溶液(8.1.3.8)注满柱子,用注射器取已准备好的镉粒至柱中。注意不要有气泡。填好后再用少许玻璃纤维塞入柱子的另一端,并封闭住;
- c) 铜-镉还原柱的活化。泵入 100 mg/L 的硝酸盐标准贮备溶液(8.1.3.10)5 min,然后泵入 100 mg/L 的亚硝酸盐标准贮备溶液(7.1.3.6)10 min。冲洗干净后,泵入硝酸盐标准系列溶液中最高浓度标准溶液 5 min,直至检测信号值稳定;
- d) 铜-镉还原柱还原率测试。配制浓度为 200 µg/L 的硝酸盐溶液和 200 µg/L 亚硝酸盐溶液,在相同实验条件下测定,分别吸入每个标准溶液 10 min,观察结果,峰高相差应低于 10%,否则应重装铜-镉还原柱。如果重装后还是达不到要求,检查并校准氯化铵缓冲溶液(8.1.3.8)的 pH 值。

8.1.4 仪器及设备

8.1.4.1 流动分析仪,由下列各部分组成:

- 铜-镉还原柱或者选用仪器自带还原装置,硝酸盐还原效率达 90%以上;
- 其余部分同 7.1.4.1。

8.1.4.2 其他设备见 7.1.4.2、7.1.4.3、7.1.4.4、7.1.4.5。

8.1.5 分析步骤

8.1.5.1 标准系列溶液的配制

取 6 个 100 mL 容量瓶,分别加入 0 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL 硝酸盐标准使用溶液 A(8.1.3.11),加水至标线,混匀。标准系列溶液的浓度分别为 0 mg/L、0.025 mg/L、0.050 mg/L、0.10 mg/L、0.15 mg/L、0.20 mg/L。

8.1.5.2 系统安装与调试

安装硝酸盐测试的流动系统,按以下步骤进行系统调试:

- a) 将仪器调试至最佳工作状态,检查系统是否流畅或漏液;
- b) 用系统清洁液(8.1.3.3)清洗管路,然后将泵管插入相应的试剂瓶中;
- c) 在测试前整个流动系统先不经过铜-镉还原柱,通入试剂运行大约 10 min,然后经过铜-镉还原柱运行至试剂基线稳定,调节基线和增益,再次等待基线稳定后进行测定。

8.1.5.3 样品测定

设定适宜的流动分析仪分析条件,测定标准系列溶液和水样的测定值。如样品浓度超出标准曲线的浓度范围,则应进行稀释,重新测定。按照 7.1 的规定测定水样中亚硝酸盐的浓度。

8.1.6 记录与计算

将仪器测定值和水样中原有亚硝酸盐浓度,记入表 B.2 中。

按式(1)计算水样中硝酸盐浓度:

$$C_{NO_3-N} = C_{总} - C_{NO_2-N} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- C_{NO_3-N} ——水样中硝酸盐浓度,单位为微克每升(µg/L);
- $C_{总}$ ——仪器测定值,单位为微克每升(µg/L);

$C_{\text{NO}_2-\text{N}}$ ——水样中原有亚硝酸盐浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$)。

8.1.7 精密度与正确度

3家实验室测定浓度为0.033 mg/L的天然海水,重复性相对标准偏差为0.9%,再现性相对标准偏差为3.8%,回收率为97.4%~103%;测定浓度为0.161 mg/L的天然海水,重复性相对标准偏差为0.6%,再现性相对标准偏差为2.1%,回收率为94.5%~105%。

8.1.8 质量保证与控制

质量保证与控制见7.1.8。

8.1.9 注意事项

当海水样品中硝酸盐浓度较低时,宜用接近样品盐度的人工海水或已知低硝酸盐浓度的陈化海水配制标准系列溶液,并作为进样器清洁液,以扣除盐效应的影响。

8.2 硝酸盐的测定——便携式光谱仪法

8.2.1 适用范围

本方法适用于河口及入海排污口水体中硝酸盐的测定。方法检出限参见表A.1。

8.2.2 方法原理

水样通过铜-镉还原柱,将硝酸盐定量地还原为亚硝酸盐,然后按重氮-偶氮光度法用便携式光谱仪测定亚硝酸盐的总量,扣除原有亚硝酸盐含量,得硝酸盐的含量。

8.2.3 试剂及其配制

8.2.3.1 除非另作说明,本方法所用试剂均为分析纯,水为二次去离子水或超纯水或相当纯度的水。

8.2.3.2 氯化铵缓冲溶液:称取5 g氯化铵(NH_4Cl ,优级纯)溶于500 mL水中,滴加15滴氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\rho=0.90 \text{ g/mL}$),调节pH至8.5,贮存于塑料瓶中。

8.2.3.3 磺胺溶液:称取1.0 g磺胺($\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$),溶于70 mL盐酸溶液(1+6)中,用水稀释至100 mL,混匀。盛于棕色试剂瓶中,有效期为2个月。

8.2.3.4 盐酸萘乙二胺溶液:称取0.10 g盐酸萘乙二胺($\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Cl}_2$),溶于100 mL水中,混匀。盛于棕色试剂瓶中,于冰箱内4℃保存,有效期为1个月。

8.2.3.5 硝酸盐标准贮备溶液(100.0 mg/L,以氮计):见8.1.3.10。

8.2.3.6 硝酸盐标准使用溶液B(4.00 mg/L,以氮计):移取4.00 mL硝酸钾标准贮备溶液(8.2.3.5)于100 mL容量瓶中,稀释至标线,混匀。临用前配制。

8.2.3.7 镉粒:大小约2 mm×3 mm×0.5 mm。

8.2.3.8 盐酸溶液(2 mol/L):量取83.5 mL盐酸(HCl , $\rho=1.19 \text{ g/mL}$)加入到约300 mL水中,冷却后稀释至500 mL。

8.2.3.9 硫酸铜溶液(10 g/L):称取16 g硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)溶于水并稀释至1 000 mL,混匀,盛于试剂瓶中。

8.2.3.10 活化溶液:量取14 mL硝酸盐标准贮备溶液(8.2.3.5)于1 000 mL容量瓶中,加氯化铵缓冲溶液(8.2.3.2)至标线,混匀,贮存于试剂瓶中。

8.2.3.11 铜-镉还原柱。按下述方法制备铜-镉还原柱:

a) 镉粒镀铜。称取40 g镉粒(8.2.3.7)于150 mL锥形分液漏斗中,用盐酸溶液(8.2.3.8)洗涤,

除去表面氧化层,弃去酸液,用水洗至中性,加入 100 mL 硫酸铜溶液(8.2.3.9)振摇约 3 min,弃去废液,用水洗至不含有胶体铜时为止;

- b) 装柱。将少许玻璃纤维塞入还原柱底部并注满水,边敲打边将镀铜的镉粒装入还原柱中,顶端填入少许玻璃纤维,注意始终保持液面浸没玻璃纤维上端;
- c) 还原柱的活化。用 250 mL 活化溶液(8.2.3.10),以 7 mL/min~10 mL/min 的流速通过还原柱,用氯化铵缓冲溶液(8.2.3.2)过柱洗涤 3 次;
- d) 还原柱的保存。还原柱每次用完后,需用氯化铵缓冲溶液(8.2.3.2)洗涤 2 次,然后注入氯化铵缓冲溶液(8.2.3.2)保存。如长期不用,可注满氯化铵缓冲溶液(8.2.3.2)后保存;
- e) 铜-镉还原柱还原率 R 的测定。配制浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 的硝酸盐和亚硝酸盐溶液,测量硝酸盐的吸光值,其双份平均吸光值记为 $A(\text{NO}_3^-)$ 。同时测量分析空白,其双份平均吸光值记为 $A_b(\text{NO}_3^-)$ 。亚硝酸盐的测定除了不通过还原柱外,其余各步骤均按硝酸盐的测定步骤进行,其双份平均吸光值记为 $A(\text{NO}_2^-)$ 。同时测定空白吸光值,其双份平均吸光值记为 $A_b(\text{NO}_2^-)$ 。按式(2)计算硝酸盐还原率 R :

$$R = \frac{A(\text{NO}_3^-) - A_b(\text{NO}_3^-)}{A(\text{NO}_2^-) - A_b(\text{NO}_2^-)} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (2)$$

当 $R < 90\%$ 时,还原柱应重新进行活化或重新装柱。

8.2.4 仪器及设备

- 8.2.4.1 便携式光谱仪,波长范围:380 nm~800 nm。
- 8.2.4.2 可调取液器。
- 8.2.4.3 比色管:10 mL,100 mL。

8.2.5 分析步骤

8.2.5.1 制作校准曲线

按照下述步骤制作校准曲线:

- a) 安装并固定好便携式光谱仪的探头,打开电源开关,调出硝酸盐的测定程序;
- b) 于 5 个 100 mL 容量瓶中,各加入 50 mL 蒸馏水,分别加入 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL 和 4.00 mL 硝酸盐标准使用溶液 B(8.2.3.6),加水至标线,混匀,得到浓度为 0 mg/L、0.040 mg/L、0.080 mg/L、0.16 mg/L 和 0.32 mg/L 的标准系列溶液;
- c) 分别量取 50.0 mL 上述各浓度溶液至 5 支 100 mL 比色管中,再各加 50.0 mL 氯化铵缓冲溶液(8.2.3.2),混匀;
- d) 按照浓度由低到高的顺序,将标准系列溶液分别倒入铜-镉还原柱中约 50 mL,以 6 mL/min~8 mL/min 的流速通过还原柱,弃去初始流出液,接取每份流出液约 20 mL 于 5 个小烧杯中,各取 5.0 mL 分别加入到 5 支 10 mL 比色管中;
- e) 向各比色管中加入 2 滴磺胺溶液(8.2.3.3),混匀,定时 5 min;
- f) 向比色管中加入 2 滴盐酸萘乙二胺溶液(8.2.3.4),混匀,定时 15 min;
- g) 定时结束后,将探头插入水中校零,注意用滤纸擦干探头上的残液;
- h) 按浓度由低到高的顺序,将探头依次插入至各比色管中,读出吸光值;
- i) 在便携式光谱仪上绘制标准曲线。

8.2.5.2 样品测定

安装并固定好便携式光谱仪的探头,打开电源开关,调出硝酸盐的测定程序。取 50 mL 已过滤的水样于 100 mL 比色管中,加入 50 mL 氯化铵缓冲溶液(8.2.3.2),混匀。按 8.2.5.1d)~8.2.5.1h)的

规定进行样品测定。

8.2.6 记录与计算

用仪器测得的浓度减去按 7.2 的规定测得的亚硝酸盐的浓度即得水样中硝酸盐的浓度,结果记入表 B.2 中。

8.2.7 精密度与正确度

4 家实验室测定浓度为 0.050 mg/L 的样品,重复性相对标准偏差为 1.4%,再现性相对标准偏差为 3.2%;测定浓度为 0.200 mg/L 的样品,重复性相对标准偏差为 1.4%,再现性相对标准偏差为 2.4%。

8.2.8 注意事项

本方法使用时应注意以下事项:

- 水样通过铜-镉还原柱时,应始终保持镉粒被水样浸没,以免气泡进入影响流速。如流速达不到要求,可在还原柱的流出处用乳胶管连接一段细玻璃管加快流速;
- 水样加盐酸萘乙二胺溶液后,应在 2 h 内测量完毕,并避免阳光照射;
- 校准曲线应每隔一周重制一次,同时应每天测定一份标准溶液以核对曲线。当测定样品的实验条件与制作校准曲线的条件相差较大时(如更换光源或光电管、温度变化较大时),应重制校准曲线;
- 水样中可加入 EDTA 消除由铁、铜或其他金属浓度过高产生的干扰,用有机溶剂预先萃取水样可排除油和脂产生的干扰。

9 铵盐

9.1 铵盐的测定——流动分析法

9.1.1 适用范围

本方法适用于近岸海水、河口水及入海排污口中铵盐的测定。方法检出限参见表 A.1。

9.1.2 方法原理

以亚硝酰铁氰化钠为催化剂,铵盐与水杨酸钠和二氯异氰尿酸钠在碱性条件下反应生成一种蓝色化合物,于 660 nm 波长处测定。

9.1.3 试剂及其配制

9.1.3.1 除非另有说明,本方法均使用优级纯试剂,水为超纯水或相当纯度的水。试剂配制视具体仪器设备要求的工作条件确定。

9.1.3.2 硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$:预先在 110 °C~115 °C 烘 1 h~2 h,置于干燥器中冷却。

9.1.3.3 人工海水:称取 35.0 g 氯化钠(NaCl)和 0.2 g 碳酸氢钠(NaHCO_3)溶于水中,稀释至 1 L。

9.1.3.4 系统清洁液:取 2 mL Brij-35(7.1.3.3)溶于水并稀释至 1 L。

9.1.3.5 络合试剂:将 30.0 g 乙二酸四乙酸钠($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$, EDTA), 120.0 g 柠檬酸钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和 0.5 g 亚硝酰铁氰化钠 $[\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 溶于约 800 mL 水中,稀释至 1 L,混匀后加入 3 mL Brij-35,混匀,贮存于棕色试剂瓶中。此溶液在 4 °C 冷藏条件下可保存 15 d。

9.1.3.6 水杨酸钠溶液(300 g/L):称取 300.0 g 水杨酸钠($C_7H_5NaO_3$)溶于约 800 mL 水中,稀释至 1 L,混匀,贮存于棕色试剂瓶中。此溶液在 4℃ 冷藏条件下可保存 7 d。

9.1.3.7 二氯异氰尿酸钠溶液:称取 3.5 g 氢氧化钠(NaOH)溶于 80 mL 水中,再加入 0.2 g 二氯异氰尿酸钠($C_3O_3N_3Cl_2Na \cdot 2H_2O$),稀释至 100 mL 并混匀。临用前配制。

9.1.3.8 铵标准贮备溶液(100.0 mg/L,以氮计):称取 0.471 6 g 硫酸铵(9.1.3.2)溶于 50 mL 水中后全量转入 1 000 mL 容量瓶中,加水至标线,混匀后加 1 mL 三氯甲烷($CHCl_3$),混匀,贮于棕色试剂瓶中。此溶液在 4℃ 冷藏条件下可保存 6 个月。

9.1.3.9 铵标准使用溶液 A(10.00 mg/L,以氮计):移取 10.0 mL 铵标准贮备溶液(9.1.3.8)至 100 mL 容量瓶中,加水至标线,混匀。临用前配制。

9.1.4 仪器及设备

仪器及设备见 7.1.4。

9.1.5 分析步骤

9.1.5.1 标准系列溶液的配制

取 6 个 100 mL 容量瓶,分别加入 0 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.40 mL、0.80 mL、1.60 mL 铵标准使用溶液 A(9.1.3.9),加水至标线,混匀。标准系列溶液的浓度分别为 0 mg/L、0.010 mg/L、0.020 mg/L、0.040 mg/L、0.080 mg/L、0.16 mg/L。

9.1.5.2 系统安装与调试

安装铵盐测试的流动系统,按照 7.1.5.2a)~7.1.5.2c)的步骤进行系统调试。

9.1.5.3 样品测定

设定适宜的流动分析仪分析条件,测定标准系列溶液和水样中铵盐的浓度。如样品浓度超出标准曲线的浓度范围,则应进行稀释,重新测定。

9.1.6 记录与计算

仪器测定值即为样品的铵盐浓度,结果记入表 B.2 中。

9.1.7 精密度与正确度

2 家实验室测定浓度为 0.093 mg/L 的天然海水,重复性相对标准偏差 0.5%,再现性相对标准偏差 2.0%,回收率为 98.4%~102%。

9.1.8 质量保证与控制

质量保证与控制同 7.1.8。

9.1.9 注意事项

本方法在执行时应注意以下事项:

- 运行时应先泵入水杨酸钠溶液,结束时最后移走水杨酸钠管路,以防止产生钙离子和锰离子的氢氧化物沉淀。若出现沉淀,应用 1 mol/L 的盐酸溶液清洗;
- 仪器中试剂泵管、稀释水泵管与试剂瓶连接处应注意密封,水杨酸钠、二氯异氰尿酸钠等试剂暴露在空气中易被氧化;

- 样品测定时应注意密封,防止环境中的氨对样品的污染;
- 二氯异氰尿酸钠也可以用次氯酸钠代替。次氯酸钠使用溶液应用 0.5 mol/L 的氢氧化钠溶液稀释,稀释后其有效氯的浓度大于 2.5 mg/mL,并确保反应混合物最终 pH 值为 13 左右;
- 分析海水时,应用接近水样盐度的人工海水或已知低铵浓度的陈化海水配制标准系列溶液,并作为进样器清洁液,以避免水样中离子强度的影响造成盐误差,人工海水中宜加入 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 。

9.2 铵盐的测定——便携式光谱仪法

9.2.1 适用范围

本方法适用于河口及入海排污口水体中铵盐的测定。方法检出限参见表 A.1。

9.2.2 方法原理

在碱性介质中次溴酸盐将铵盐氧化为亚硝酸盐,然后以重氮-偶氮分光光度法测亚硝酸盐的总量,扣除原有亚硝酸盐的含量,得到铵盐的含量。

9.2.3 试剂及其配制

- 9.2.3.1 除非另作说明,本方法所用试剂均为分析纯,水为无氨蒸馏水或超纯水或相当纯度的水。
- 9.2.3.2 盐酸溶液(1+1):将 1 体积的盐酸(HCl , $\rho=1.19\text{ g/mL}$,优级纯)与 1 体积的水混合,贮存于塑料方瓶中。
- 9.2.3.3 氢氧化钠溶液:称取 20 g 氢氧化钠(NaOH)溶于 100 mL 水中,加热蒸发至 50 mL,冷却后,贮存于聚乙烯瓶中。
- 9.2.3.4 溴酸钾-溴化钾贮备溶液:称取 0.28 g 溴酸钾(KBrO_3)和 2 g 溴化钾(KBr)溶于 100 mL 水中,贮于 100 mL 棕色试剂瓶中,备用。
- 9.2.3.5 次溴酸钠溶液:于 1 支比色管中滴加 2 滴溴酸钾-溴化钾贮备溶液(9.2.3.4),加 5 mL 盐酸溶液(9.2.3.2),加盖摇匀,置于暗处。5 min 后加入 5 mL 氢氧化钠溶液(9.2.3.3),混匀。临用前配制。
- 9.2.3.6 磺胺溶液(2 g/L):称取 0.2 g 磺胺($\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$),溶于 100 mL 盐酸溶液(9.2.3.2)中,贮存于棕色试剂瓶中。有效期 2 个月。
- 9.2.3.7 盐酸萘乙二胺溶液(1.0 g/L):称取 0.10 g 盐酸萘乙二胺($\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Cl}_2$),溶于 100 mL 水,贮存于棕色试剂瓶中,冰箱中 4℃ 保存,有效期 1 个月。
- 9.2.3.8 铵标准贮备溶液(100.0 mg/L,以氮计):见 9.1.3.8。
- 9.2.3.9 铵标准使用溶液 A(10.0 mg/L,以氮计):见 9.1.3.9。
- 9.2.3.10 铵标准使用溶液 B(0.200 mg/L,以氮计):移取 2.00 mL 铵标准使用溶液 A(9.2.3.9)于 100 mL 容量瓶中,加水至标线,混匀。临用前配制。

9.2.4 仪器及设备

仪器及设备见 6.4。

9.2.5 分析步骤

9.2.5.1 制作校准曲线

按下述步骤绘制校准曲线:

- a) 安装并固定好便携式光谱仪的探头,打开电源开关,调出氧化法测定铵盐的程序;
- b) 分别移取 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL 铵标准使用溶液 B(9.2.3.10)于 5 支 10 mL 比色管中,用水稀释至 5.0 mL,得到浓度分别为 0 mg/L、0.020 mg/L、0.040 mg/L、0.080 mg/L、0.16 mg/L 的标准系列溶液;
- c) 向比色管中加入 10 滴次溴酸钠溶液(9.2.3.5),混匀,定时 30 min;
- d) 定时结束后,向比色管中加入 10 滴磺胺溶液(9.2.3.6),混匀,定时 5 min;
- e) 定时结束后,向比色管中加入 2 滴盐酸萘乙二胺溶液(9.2.3.7),混匀,定时 15 min;
- f) 定时结束后,将探头插入水中校零,注意用滤纸擦干探头上的残液;
- g) 按浓度由低到高的顺序,将探头依次插入至各比色管中,读出吸光值;
- h) 在便携式光谱仪上绘制标准曲线。

9.2.5.2 样品测定

安装并固定好便携式光谱仪的探头,打开电源开关,调出氧化法测定铵盐的测定程序。取 5.0 mL 已过滤的水样于 10 mL 比色管中,按 9.2.5.1c)~9.2.5.1g)的规定进行样品测定。

9.2.6 记录与计算

用仪器测得的浓度减去按 7.2 的规定测得的亚硝酸盐的浓度,即为铵盐的浓度,结果记入表 B.2。

9.2.7 精密度与正确度

4 家实验室测定浓度为 0.020 mg/L 的样品,重复性相对标准偏差为 2.3%,再现性相对标准偏差为 2.5%;测定浓度为 0.10 mg/L 的样品,重复性相对标准偏差为 0.8%,再现性相对标准偏差为 2.0%。

9.2.8 注意事项

本方法操作过程中应注意以下事项:

- 使用新配制的试剂或者标准样品测定结果超过误差允许范围时,应重新制作校准曲线;
- 测定中要严防空气中的氨对水样、试剂和器皿的沾污,分析地点应远离氨污染源,如厕所、晒图室等;
- 当水温高于 10℃时,氧化 30 min 即可,若低于 10℃时,氧化时间应适当延长;
- 加盐酸萘乙二胺试剂后,应在 2 h 内测定完毕,并避免阳光照射。

10 磷酸盐

10.1 磷酸盐的测定——流动分析法

10.1.1 适用范围

本方法适用于海水、河口水及入海排污口中活性磷酸盐的测定。方法检出限参见表 A.1。

10.1.2 方法原理

在酸性介质中,活性磷酸盐与钼酸铵在酒石酸锑钾的催化下反应生成磷钼黄,在 pH 小于 1 时被抗坏血酸还原为磷钼蓝,于 880 nm 波长处检测。

10.1.3 试剂及其配制

10.1.3.1 除非另有说明,本方法均使用分析纯试剂,水为超纯水或相当纯度的水。试剂配制视具体仪器设备要求的工作条件确定。

10.1.3.2 磷酸二氢钾(KH_2PO_4):优级纯,于 $110\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 115\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘 $1\text{ h}\sim 2\text{ h}$,置于干燥器中保存。

10.1.3.3 十二烷基硫酸钠($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$, SDS):优级纯。

10.1.3.4 系统清洁液:称取 8 g SDS(10.1.3.3)溶于水中,稀释至 1 L 。

10.1.3.5 酒石酸锑钾溶液:称取 2.3 g 酒石酸锑钾($\text{C}_4\text{H}_4\text{KO}_7\text{Sb}\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$),溶于 80 mL 水中,稀释至 100 mL 并混匀。此溶液在 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下可保存 1 个月。

10.1.3.6 钼酸铵溶液:将 64 mL 浓硫酸(H_2SO_4 , $\rho=1.84\text{ g/mL}$, 优级纯)沿玻璃棒慢慢加入到 500 mL 水中,再加入 6.0 g 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 和 22 mL 酒石酸锑钾溶液(10.1.3.5)并稀释至 1 L ,混匀。贮存于棕色试剂瓶中。常温下保存,有效期 1 个月。如果溶液变色,应重配。

10.1.3.7 抗坏血酸溶液:称取 8.0 g 抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$),溶于约 600 mL 水中,加入 45 mL 丙酮和 8.0 g SDS(10.1.3.3),用水稀释至 1 L 。混匀,贮存于棕色试剂瓶中。 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷藏保存,有效期 7 d 。

10.1.3.8 硫酸溶液(6.0 mol/L):在搅拌下将 300 mL 浓硫酸(H_2SO_4 , $\rho=1.84\text{ g/mL}$)缓缓加到 600 mL 水中。

10.1.3.9 磷酸盐标准贮备溶液 A(300.0 mg/L ,以磷计):称取 1.318 g 磷酸二氢钾(10.1.3.2)溶于 10 mL 硫酸溶液(10.1.3.8)及 50 mL 水中,全量转入 1000 mL 容量瓶中,加水至标线,混匀后加 1 mL 三氯甲烷(CHCl_3)。此溶液在 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下可保存 6 个月。

10.1.3.10 磷酸盐标准使用溶液 A(3.00 mg/L ,以磷计):量取 1.00 mL 磷酸盐标准贮备溶液 A(10.1.3.9)至 100 mL 容量瓶中,加水至标线,混匀。临用前配制。

10.1.4 仪器及设备

仪器及设备见 7.1.4。

10.1.5 分析步骤

10.1.5.1 标准系列溶液的配制

取 6 个 50 mL 容量瓶,分别加入 0 mL 、 0.25 mL 、 0.50 mL 、 1.00 mL 、 2.00 mL 、 4.00 mL 磷酸盐标准使用溶液 A(10.1.3.10),加水至标线,混匀。标准系列溶液的浓度分别为 0 mg/L 、 0.015 mg/L 、 0.030 mg/L 、 0.060 mg/L 、 0.12 mg/L 、 0.24 mg/L 。

10.1.5.2 系统安装与调试

安装磷酸盐测试的流动系统,按照 7.1.5.2a)~7.1.5.2c)的规定进行系统调试。

10.1.5.3 样品测定

设定适宜的流动分析仪分析条件,测定标准系列溶液和水样中活性磷酸盐的浓度。如样品浓度超出标准曲线的浓度范围,则应进行稀释,重新测定。

10.1.6 记录与计算

仪器测定值即样品的活性磷酸盐浓度,结果记入表 B.2 中。

10.1.7 精密度与正确度

4 家实验室测定浓度为 0.033 mg/L 的海水样品,重复性相对标准偏差为 0.9% ,再现性相对标准

偏差为 4.6%，回收率为 95.9%~104.1%；测定浓度为 0.093 mg/L 的海水样品，重复性相对标准偏差为 1.8%，再现性相对标准偏差为 5.2%，回收率为 95.4%~105%。

10.1.8 质量保证与控制

质量保证与控制见 7.1.8。

10.1.9 注意事项

当海水样品中活性磷酸盐浓度较低时，宜用接近样品盐度的人工海水或已知低磷浓度的陈化海水配制标准系列溶液，并作为进样器清洁液，以扣除盐效应的影响。

10.2 磷酸盐的测定——便携式光谱仪法

10.2.1 适用范围

本法适用于河口及排污口水体中活性磷酸盐的测定。方法检出限参见表 A.1。

10.2.2 方法原理

在酸性介质中，活性磷酸盐与钼酸铵反应生成磷钼黄，用抗坏血酸还原为磷钼蓝后，用便携式光谱仪测定。

10.2.3 试剂及其配制

10.2.3.1 除非另作说明，所用试剂均为分析纯，水为二次蒸馏水或超纯水或相当纯度的水。

10.2.3.2 抗坏血酸溶液：称取 2 g 抗坏血酸($C_6H_8O_6$)溶于 20 mL 水中，低温避光保存，可稳定 1 个月。

10.2.3.3 硫酸溶液：量取 30 mL 浓硫酸(H_2SO_4 , $\rho=1.84$ g/mL)沿玻璃棒缓缓加入到 60 mL 水中。

10.2.3.4 钼酸铵溶液：称取 14 g 钼酸铵 $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ 溶于 100 mL 水中。溶液变浑浊时，应重配。

10.2.3.5 酒石酸锑钾溶液：称取 3 g 酒石酸锑钾($C_4H_4KO_7Sb \cdot 1/2H_2O$)溶于 100 mL 水中，贮于聚乙烯瓶中。溶液变混浊时，应重配。

10.2.3.6 钼酸铵混合溶液：搅拌下将 4.5 mL 钼酸铵溶液(10.2.3.4)加入到 20 mL 硫酸溶液(10.2.3.3)中，加入 0.5 mL 酒石酸锑钾溶液(10.2.3.5)，混匀。溶液变混浊时，应重配。

10.2.3.7 磷酸盐标准贮备溶液 B(50.00 mg/L, 以磷计)：称取 0.219 7 g 磷酸二氢钾(10.1.3.2)溶于水，转移至 1 000 mL 容量瓶中，加入 5 mL 硫酸溶液(1+1)，用水稀释至标线。加入 1 mL 三氯甲烷($CHCl_3$)，置于阴凉处，可以稳定半年。

10.2.3.8 磷酸盐标准中间溶液(5.00 mg/L, 以磷计)：移取 10.00 mL 磷酸盐标准贮备溶液 B(10.2.3.7)于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至标线，临用前配制。

10.2.3.9 磷酸盐标准使用溶液 B(1.00 mg/L, 以磷计)：移取 20.00 mL 磷酸盐标准中间溶液(10.2.3.8)于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至标线，临用前配制。

10.2.4 仪器及设备

仪器及设备见 6.4。

10.2.5 分析步骤

10.2.5.1 制作校准曲线

按下述步骤绘制校准曲线：

- a) 安装并固定好便携式光谱仪的探头,打开电源开关,调用磷钼蓝法测定无机磷程序;
- b) 分别移取 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL 磷酸盐标准使用溶液 B(10.2.3.9)于 5 支 10 mL 比色管中,用水稀释至 5.0 mL,得到浓度分别为 0 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.40 mg/L 和 0.80 mg/L 的标准系列溶液;
- c) 向比色管中加入 2 滴抗坏血酸溶液(10.2.3.2),摇匀,定时 1 min;
- d) 定时结束后,向比色管中加入 2 滴钼酸铵混合溶液(10.2.3.6),摇匀,定时 10 min;
- e) 定时结束后,将探头插入水中校零,注意用滤纸擦干探头上的残液;
- f) 按浓度由低到高的顺序,将探头依次插入至各比色管中,读出吸光值;
- g) 在便携式光谱仪上绘制标准曲线。

10.2.5.2 样品测定

安装并固定好便携式光谱仪的探头,打开电源开关,调出无机磷的测定程序。取 5.0 mL 已过滤的水样于 10 mL 比色管中,按 10.2.5.1c)~10.2.5.1f)的规定进行样品测定。

10.2.6 记录与计算

仪器测得的浓度即为水样中活性磷酸盐的浓度,结果记入表 B.2。

10.2.7 精密度与正确度

4 家实验室测定浓度为 0.055 mg/L 的水样,重复性相对标准偏差为 1.3%,再现性相对标准偏差为 3.6%;测定浓度为 0.477 mg/L 的水样,重复性相对标准偏差为 0.5%,再现性相对标准偏差为 1.1%。

10.2.8 注意事项

本方法使用时应注意以下事项:

- 使用新配制的试剂或者标准样品测定结果超过误差允许范围时,应重新制作校准曲线;
- 试样中色度浊度影响吸光度时,应进行补偿校正。方法为:取 5 mL 水样,加入 1 mL 蒸馏水和 2 滴抗坏血酸溶液,混匀后以此溶液校零;
- 探头可用探头清洗液浸泡片刻,以除去吸附的杂质。

11 硅酸盐的测定——流动分析法

11.1 适用范围

本方法适用于海水、河口水及入海排污口水中硅酸盐的测定。方法检出限参见表 A.1。

11.2 方法原理

活性硅酸盐在酸性介质中与钼酸铵反应生成硅钼黄,然后被抗坏血酸还原成硅钼蓝后,于 820 nm 波长处测定。

11.3 试剂及其配制

11.3.1 除非另有说明,本方法均使用分析纯试剂,水为超纯水或相当纯度的水。试剂配制视具体仪器设备要求的工作条件确定。

11.3.2 氟硅酸钠 (Na_2SiF_6): 优级纯, 于 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 烘 $1\text{ h}\sim 2\text{ h}$, 置于干燥器中冷却。

11.3.3 系统清洁液 (2 g/L): 称取 2.0 g SDS (10.1.3.3) 溶于水中, 稀释至 1 L 。

11.3.4 草酸溶液: 称取 95.0 g 草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 溶于 800 mL 水中, 稀释至 1 L , 混匀。贮存于聚乙烯瓶中。

11.3.5 钼酸铵溶液: 将 4.2 mL 浓硫酸 (H_2SO_4 , $\rho=1.84\text{ g/mL}$, 优级纯) 边搅拌边加入 800 mL 水中, 再加入 15.0 g 钼酸铵 [$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] 和 5.0 g SDS (10.1.3.3) 并稀释至 1 L , 混匀。贮存于聚乙烯瓶中。此溶液在常温条件下可保存 7 d , 如果溶液变色, 应重配。

11.3.6 抗坏血酸溶液: 称取 50.0 g 抗坏血酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), 溶于约 700 mL 水中, 稀释至 1 L , 混匀, 贮存于聚乙烯瓶中。此溶液在 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 冷藏可保存 7 d 。

11.3.7 人工海水: 称取 35.0 g 氯化钠 (NaCl , 优级纯) 和 0.2 g 碳酸氢钠 (NaHCO_3 , 优级纯) 溶于水中, 稀释至 1 L 。

11.3.8 硅酸盐标准贮备溶液 (300.0 mg/L , 以硅计): 称取 2.0090 g 氟硅酸钠 (11.3.2) 溶于 600 mL 水中, 磁力搅拌至完全溶解 (需半小时) 后全量移入 1000 mL 容量瓶中, 加水至标线, 混匀。贮于聚乙烯瓶中。此溶液在 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 冷藏条件下可保存 1 年 。

11.3.9 硅酸盐标准使用溶液 (15.00 mg/L , 以硅计): 移取 5.00 mL 硅酸盐标准贮备溶液 (11.3.8) 至 100 mL 容量瓶中, 加水至标线, 混匀。贮存于聚乙烯瓶中。临使用前配制。

11.4 仪器及设备

仪器及设备见 7.1.4。

11.5 分析步骤

11.5.1 标准系列溶液的配制

取 6 个 100 mL 容量瓶, 分别加入 0 mL 、 0.40 mL 、 0.80 mL 、 1.60 mL 、 3.20 mL 、 6.40 mL 硅酸盐标准使用溶液 (11.3.9), 加水稀释至标线, 混匀。标准系列溶液的浓度分别为 0 mg/L 、 0.060 mg/L 、 0.12 mg/L 、 0.24 mg/L 、 0.48 mg/L 、 0.96 mg/L 。

11.5.2 系统安装与调试

安装硅酸盐测试的流动系统, 按照 7.1.5.2a)~7.1.5.2c) 的步骤进行系统调试。

11.5.3 样品测定

设定适宜的流动分析仪分析条件, 测定标准系列溶液和水样中硅酸盐的浓度。如样品浓度超出标准曲线的浓度范围, 则应进行稀释, 重新测定。

11.6 记录与计算

仪器测定值即为样品的硅酸盐浓度, 结果记入表 B.2 中。

11.7 精密度与正确度

3 家实验室测定浓度为 0.189 mg/L 的海水样品, 重复性相对标准偏差为 1.3% ; 再现性相对标准偏差为 8.9% , 回收率为 $92.3\%\sim 107.7\%$; 测定浓度为 0.66 mg/L 的海水样品, 重复性相对标准偏差为 0.8% , 再现性相对标准偏差为 6.4% , 回收率为 $94.4\%\sim 106\%$ 。

11.8 质量保证与控制

质量保证与控制见 7.1.8。

11.9 注意事项

本方法操作过程中应注意以下事项:

- 所有试剂、溶液及纯水应用塑料瓶保存,应选用含硅较低的试剂以降低空白值;
- 当海水样品中硅酸盐浓度较低时,宜用接近样品盐度的人工海水或低硅浓度的陈化海水配制标准系列溶液,并作为进样器清洁液,以扣除盐效应的影响。

12 总氮的测定——流动分析法

12.1 适用范围

本方法适用于近岸海水、河口水及入海排污口中总氮的测定。方法检出限参见表 A.1。

12.2 方法原理

样品在碱性介质和高温高压条件下,用过硫酸钾氧化,样品中无机氮和有机氮均被氧化为硝酸盐。硝酸盐经流动分析仪的铜-镉还原柱还原为亚硝酸盐,与磺胺/N-(1-萘基)-乙二胺盐酸盐反应生成红色络合物,在波长 550 nm 处测定。

12.3 试剂及其配制

12.3.1 除非另有说明,本方法均使用优级纯试剂,水为二次去离子水或相当纯度的水。试剂配制视具体仪器设备要求的工作条件确定。

12.3.2 甘氨酸($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$)。

12.3.3 EDTA 二钠盐($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。

12.3.4 过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$):称取 80g 过硫酸钾溶于 500 mL 水中,于 70 °C~80 °C 水浴溶解后置于冰水浴中重结晶,过滤干燥。

12.3.5 氧化剂:将 9.0 g 氢氧化钠(NaOH)溶于 700 mL 水中,加入 40.0 g 过硫酸钾(12.3.4),搅拌溶解,用水定容至 1 000 mL,贮于聚乙烯瓶中。室温下避光保存,可保存 7 d。

12.3.6 系统清洁液:见 7.1.3.4。

12.3.7 镉粒:见 8.1.3.4。

12.3.8 盐酸溶液(1+1):见 8.1.3.5。

12.3.9 硫酸铜溶液(20 g/L):见 8.1.3.7。

12.3.10 氯化铵缓冲溶液:取 85.0 g 氯化铵(NH_4Cl)溶于 1 L 水中,混匀,用氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\rho=0.90 \text{ g/mL}$) 调节 pH 至 8.5 ± 0.1 。再加入 0.5 mL Brij-35(7.1.3.3),混匀。可保存 7 d。

12.3.11 铜-镉还原柱:见 8.1.3.12。

12.3.12 显色剂:见 8.1.3.9。

12.3.13 硝酸盐标准贮备溶液(100.0 mg/L,以氮计):见 8.1.3.10。

12.3.14 硝酸盐标准使用溶液(10.00 mg/L,以氮计):见 8.1.3.11。

12.4 仪器及设备

12.4.1 流动分析仪,见 7.1.4.1。

12.4.2 高压蒸汽灭菌器:压力指标为 0.11 MPa~0.14 MPa,温度指标为 120 °C~124 °C。

12.4.3 消化瓶:容积 50 mL~100 mL 耐高温高压、带塞、厚壁瓶。

12.5 分析步骤

12.5.1 工作系列溶液的制备

12.5.1.1 硝酸盐标准系列溶液:取 7 个 50 mL 容量瓶,分别加入 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 硝酸盐标准使用溶液(12.3.14),加水至标线,混匀。标准系列溶液的浓度分别为 0 mg/L、0.200 mg/L、0.400 g/L、0.800 mg/L、1.20 mg/L、1.60 mg/L、2.00 mg/L。

12.5.1.2 取硝酸盐标准系列溶液各 15 mL 于消化瓶中,加入 7.5 mL 氧化剂(12.3.5),混匀,旋紧瓶盖。按照下述步骤消化:

- a) 把消化瓶置于高压蒸汽灭菌器中,120 °C 下消化 30 min。自然冷却至压力表指示为“0”时,取出消化瓶,振荡;
- b) 将消化瓶再次置于高压蒸汽灭菌器中,120 °C 下消化 30 min。自然冷却至压力表指示为“0”时,取出,不再振荡,即为工作系列溶液。

12.5.2 待测样品的前处理

移取 15.0 mL 水样于消化瓶中,加入 7.5 mL 氧化剂(12.3.5),混匀,旋紧瓶盖。按照 12.5.1.2a) 和 12.5.1.2b) 处理,作为待测样品。

12.5.3 系统安装与调试

系统安装与调试见 8.1.5.2。

12.5.4 样品测定

设定适宜的流动分析仪分析条件,测定工作系列溶液和经 12.5.2 处理的待测样品。如样品浓度超出标准曲线的浓度范围,则应进行稀释,重新测定。

12.6 记录与计算

流动分析仪测定结果即为样品中总氮的浓度,结果记入表 B.2 中。

12.7 精密度与正确度

3 家实验室测定浓度为 0.990 mg/L 的海水样品,重复性相对标准偏差为 3.0%,再现性相对标准偏差为 5.6%,回收率为 95.3%~105%;测定浓度为 1.890 mg/L 的海水样品,重复性相对标准偏差为 2.6%,再现性相对标准偏差为 3.8%,回收率为 97.0%~103%。

12.8 质量保证与控制

本方法操作过程中应执行以下质量控制措施:

- 海水样品消化时每 20 个样品增加一个有机氮标准溶液,如甘氨酸(12.3.2)或 EDTA 二钠盐(12.3.3)溶液,作为质控样品,以检验氧化剂的消化效率,消化效率应在 85%~110%;
- 在测定开始和结束时分别测定与硝酸盐标准系列中最高浓度标准溶液相同浓度的亚硝酸盐标准溶液,以检验铜-镉还原柱在整个分析过程中的还原率;
- 每测定 10 个样品做一组平行样和样品加标。

12.9 注意事项

本方法操作过程中应注意以下事项:

- 本方法适用于海水中总氮总磷的同时消化；
- 样品中悬浮物含量较高时，应减少取样量或稀释样品；
- 本法用于测定含有大量特殊物质的样品时，总氮的回收率很小，建议通过测定凯氏氮的方法进行测定。

13 总磷的测定——流动分析法

13.1 适用范围

本方法适用于近岸海水、河口水及入海排污口水中总磷的测定。方法检出限参见表 A.1。

13.2 方法原理

水样在酸性介质和高温高压条件下，用过硫酸钾氧化，有机磷化合物被转化为无机磷，无机聚合态磷水解为正磷酸盐。消化后水样中的正磷酸盐用流动分析法测定。

13.3 试剂及其配制

13.3.1 除非另有说明，本方法均使用优级纯试剂，水为二次去离子水或相当纯度的水。试剂配制视具体仪器设备要求的工作条件确定。

13.3.2 过硫酸钾：见 12.3.4。

13.3.3 氧化剂：见 12.3.5。

13.3.4 系统清洁液(8 g/L)：见 10.1.3.4。

13.3.5 酒石酸锑钾溶液：见 10.1.3.5。

13.3.6 钼酸铵溶液：见 10.1.3.6。

13.3.7 抗坏血酸溶液：见 10.1.3.7。

13.3.8 磷酸盐标准贮备溶液(300.0 mg/L,以磷计)：见 10.1.3.9。

13.3.9 磷酸盐标准使用溶液(3.00 mg/L,以磷计)：见 10.1.3.10。

13.3.10 5'-三磷酸腺苷二钠(英文缩写为 ATP)。

13.3.11 磷酸三乙酯($C_6H_{15}O_4P$)。

13.4 仪器及设备

13.4.1 流动分析仪，见 7.1.4.1。

13.4.2 高压蒸汽灭菌器和消化瓶见 12.4.2、12.4.3。

13.5 分析步骤

13.5.1 工作系列溶液的制备

13.5.1.1 磷酸盐标准系列溶液：量取磷酸盐标准使用溶液(13.3.9)0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL 于 50 mL 容量瓶中，加水至标线，混匀。标准系列溶液的浓度依次为 0 mg/L、0.030 mg/L、0.060 mg/L、0.12 mg/L、0.18 mg/L、0.24 mg/L。

13.5.1.2 取磷酸盐标准系列溶液各 15 mL 于消化瓶中，加入 7.5 mL 氧化剂(13.3.3)，混匀，旋紧瓶盖。按照 12.5.1.2a)和 12.5.1.2b)的步骤消化。

13.5.2 待测样品的前处理

待测样品的前处理见 12.5.2。

13.5.3 系统安装与调试

系统安装与调试见 10.1.5.2。

13.5.4 样品测定

设定适宜的流动分析仪分析条件,测定工作系列溶液和经 13.5.2 处理的待测样品。如样品浓度超出标准曲线的浓度范围,则应进行稀释,重新测定。

13.6 记录与计算

流动分析仪测定结果即为样品中总磷的浓度,结果记入表 B.2 中。

13.7 精密度与正确度

3 家实验室测定浓度为 0.093 mg/L 的海水样品,重复性相对标准偏差为 4.5%,再现性相对标准偏差为 4.6%,回收率为 96.5%~104.7%;测定浓度为 0.260 mg/L 的海水样品,重复性相对标准偏差为 4.7%,再现性相对标准偏差为 10.4%,回收率为 89.6%~106%。

13.8 质量保证与控制

本方法操作过程中应执行以下质量控制措施:

- 海水样品消化时每 20 个样品增加一个有机磷标准溶液,如 ATP(13.3.10)或磷酸三乙酯(13.3.11)溶液,作为质控样品,以检验氧化剂的消化效率,消化效率应在 85%~110%;
- 每测定 10 个样品做一组平行样和样品加标。

13.9 注意事项

本标准操作过程中应注意以下事项:

- 本方法适用于海水中总氮总磷的同时消化;
- 样品中含悬浮物较高时,应减少取样量或稀释样品;
- 当水样中总磷浓度较低时,宜用接近样品盐度的人工海水或已知低磷浓度的陈化海水配制标准系列溶液,并作为进样器清洁液,以扣除盐效应的影响。

14 碳/氮元素的测定——元素分析仪法

14.1 适用范围

本方法适用于海水颗粒物、海洋生物和海洋沉积物样品中总碳、总氮的测定;也适用于经过酸化处理的样品中有机碳的测定。方法检出限参见表 A.1。

14.2 方法原理

样品在 800℃~1200℃ 的高温下燃烧分解,生成待检测气体 CO₂ 和 N₂,待检测气体被净化和除杂后,通过载气进入吸附柱,通过程序升温解吸和分离,经热导检测器定量检测。

14.3 试剂及其配制

14.3.1 除非另作说明,所用试剂均为优级纯,水为蒸馏水或超纯水或相当纯度的水。

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

14.3.3 盐酸溶液(0.1 mol/L):移取 10 mL 盐酸(14.3.2)缓慢加入到约 1 200 mL 水中,保存于磨口瓶中。

14.3.4 乙酰苯胺(C₈H₉NO)或苯基丙氨酸(C₉H₁₁NO₂)。

14.4 仪器及设备

14.4.1 元素分析仪:配备热导检测器,能同时测定碳和氮元素含量,内标定。

14.4.2 氧气:纯度 99.99%。

14.4.3 氮气:纯度 99.999%。

14.4.4 电子天平:感量不小于 0.1 mg。

14.4.5 玻璃纤维滤膜:孔径为 0.7 μm,使用前在 450 ℃下灼烧 6 h。

14.4.6 玻璃干燥器:置放待测样品,应保证干燥器内干燥剂呈蓝色。

14.4.7 抽滤设备。

14.4.8 全玻璃滤器。

14.4.9 一般实验室常用仪器设备。

14.5 分析步骤

14.5.1 样品前处理

14.5.1.1 海水样品:将水样摇匀,量取一定体积的水样(一般 500 mL~1 000 mL,根据待测水样中颗粒物浓度确定),用玻璃纤维滤膜(14.4.5)过滤,过滤负压不应超过 50 kPa;滤膜用铝箔包好,-20 ℃冷冻保存,不宜超过 7 d。滤膜 65 ℃下烘干至恒重后置于干燥器中保存待测。同时用水做样品空白。

14.5.1.2 沉积物:取新鲜沉积物 10 g~20 g,65 ℃下烘干,研磨,过 0.25 mm 孔径的样品筛,装于磨口玻璃瓶中,置于干燥器中保存待测。

14.5.1.3 生物体:取 10 g~20 g 生物样品,于 65 ℃下烘干,研磨,过 0.25 mm 孔径的样品筛,装于磨口玻璃瓶中,置于干燥器中保存待测。

14.5.2 酸化处理

如需测定样品中的有机碳含量,应按以下步骤进行酸化处理:

- a) 将烘干后的滤膜置于充满盐酸(14.3.2)雾气的干燥器中熏蒸 12 h;将熏蒸好的滤膜放入镍杯中,于 65 ℃下再次烘干至恒重;
- b) 沉积物或生物样品的酸化处理:称取经过前处理的沉积物或生物样品 2 g~3 g,用盐酸溶液(14.3.3)浸泡 12 h 后,65 ℃烘干至恒重。

14.5.3 样品测定

样品测定按下述步骤进行:

- a) 设定适宜的元素分析仪分析条件,用乙酰苯胺或苯基丙氨酸(14.3.4)校正仪器;
- b) 按校正后的仪器条件测定样品。

14.6 结果计算

14.6.1 水样中颗粒态的碳/氮含量按式(3)计算:

$$C = \frac{XM - X_0M_0}{V} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

C ——水样中颗粒态的碳/氮含量,单位为毫克每升(mg/L);

X ——仪器测定结果, %;

M ——待测滤膜的干重, 单位为毫克(mg);

X_0 ——空白值, %;

M_0 ——空白滤膜的干重, 单位为毫克(mg);

V ——海水过滤体积, 单位为升(L)。

14.6.2 仪器测定值即为沉积物和生物体中的碳/氮元素的质量分数。

14.7 精密度

4家实验室测定同一沉积物样品, 总碳重复性相对标准偏差为2.3%, 再现性相对标准偏差为6.5%; 总氮重复性相对标准偏差为3.0%, 再现性相对标准偏差为7.1%。

4家实验室测定同一生物样品(菲律宾蛤仔), 总碳重复性相对标准偏差为6.9%, 再现性相对标准偏差为18.2%; 总氮重复性相对标准偏差为7.4%, 再现性相对标准偏差为14.6%。

14.8 注意事项

本方法操作过程中应注意以下事项:

——元素分析仪运行成本较高, 每批分析样品宜不少于40个;

——样品空白应不少于3个, 取3组测定结果的平均值作为空白值。

15 化学需氧量(COD_{Cr})的测定——便携式光谱仪法

15.1 适用范围

本方法适用于氯化物含量不大于2 000 mg/L(稀释后)、化学需氧量大于10 mg/L的水体中COD_{Cr}的测定。方法检出限参见表A.1。

15.2 方法原理

在强酸溶液中, 加入定量重铬酸钾溶液作氧化剂, 在催化剂作用下, 水样中的有机物与Cr(VI)反应, 生成Cr(III), 通过比色法测定Cr(VI)和Cr(III)的含量, 通过校准曲线换算成消耗氧的质量浓度, 即化学需氧量。

15.3 试剂及其配制

15.3.1 除非另有说明, 所用试剂均为分析纯, 水为蒸馏水或超纯水或相当纯度的水。

15.3.2 重铬酸钾(K₂Cr₂O₇): 优级纯, 于120℃烘2h并冷却至室温, 置于干燥器中备用。

15.3.3 邻苯二甲酸氢钾(C₈H₅KO₄): 基准试剂, 于105℃烘干2h并冷却至室温, 置于干燥器中备用。

15.3.4 硫酸溶液(1+10): 量取40 mL浓硫酸(H₂SO₄, ρ=1.84 g/mL)沿玻璃棒慢慢加入事先已盛有400 mL水的烧杯中, 不断搅拌, 冷却到室温后备用。

15.3.5 硫酸汞溶液(0.1 g/mL): 称取40 g硫酸汞(HgSO₄)溶于400 mL硫酸溶液(15.3.4)中。

15.3.6 重铬酸钾溶液A(1/6K₂Cr₂O₇=0.050 0 mol/L): 准确称取重铬酸钾(15.3.2)2.451 5 g溶于400 mL水中, 缓慢加入30 mL浓硫酸(H₂SO₄, ρ=1.84 g/mL), 摇匀, 冷却。将重铬酸钾溶液转移至1 000 mL容量瓶中, 再将硫酸汞溶液(15.3.5)加入到容量瓶中, 用水定容到标线, 摇匀。

15.3.7 重铬酸钾溶液B(1/6K₂Cr₂O₇=0.500 mol/L): 准确称取重铬酸钾(15.3.2)24.515 g溶于400 mL水中, 缓慢加入30 mL浓硫酸(H₂SO₄, ρ=1.84 g/mL), 摇匀, 冷却。将重铬酸钾溶液转移至

1 000 mL 容量瓶中,再将硫酸汞溶液(15.3.5)加入到容量瓶中,用水定容到标线,摇匀,低温、避光保存。

15.3.8 硫酸-硫酸银催化剂(10 g/L):将 25 g 硫酸银(Ag_2SO_4)加入到 2.5 L 浓硫酸(H_2SO_4 , $\rho=1.84 \text{ g/mL}$)中,充分摇匀,使其完全溶解(需 1 d~2 d),避光保存。

15.3.9 COD_{Cr} 标准贮备溶液(1 000 mg/L):准确称取邻苯二甲酸氢钾(15.3.3)0.425 1 g,用水溶解后,转移至 500 mL 容量瓶中,用水稀释至标线。

15.3.10 COD_{Cr} 标准中间溶液(100.0 mg/L):将 COD_{Cr} 标准贮备溶液(15.3.9)稀释 10 倍,配制成浓度为 100.0 mg/L 的 COD_{Cr} 标准中间溶液。

警告——重铬酸钾溶液为有毒溶液、硫酸-硫酸银催化剂为强腐蚀溶液,应妥善运输保存。使用中不能与皮肤、物品接触,一旦溅到皮肤上、物品上,请用大量清水冲洗。

15.4 仪器及设备

15.4.1 便携式光谱仪、可调取液器见 6.4.1 和 6.4.2。

15.4.2 恒温加热器,配备 COD_{Cr} 专用试管。

15.5 分析步骤

15.5.1 制作校准曲线

15.5.1.1 制作高浓度 COD_{Cr} 校准曲线

按下述步骤制作高浓度 COD_{Cr} 校准曲线:

- 分别移取 0 mL、25.0 mL、50.0 mL、75.0 mL、100.0 mL COD_{Cr} 标准贮备溶液(15.3.9)于 5 个 100 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,制得浓度分别为 0 mg/L、250.0 mg/L、500.0 mg/L、750.0 mg/L 及 1 000 mg/L 的 COD_{Cr} 标准系列溶液;
- 在 5 支 COD_{Cr} 专用试管中,分别加入上述标准系列溶液各 2.0 mL;
- 用可调取液器加入重铬酸钾溶液 B(15.3.7)1.0 mL,混匀。加入硫酸-硫酸银催化剂(15.3.8) 3.0 mL,拧紧盖,混匀;
- 擦干试管外壁的水珠,插入恒温加热器中,盖上保护罩,于 165 °C 加热 30 min;
- 待温度降至 100 °C 以下,打开保护罩,取出试管,摇匀,冷却至室温,加入 2.0 mL 水,摇匀,冷却;
- 安装并固定好便携式光谱仪探头,调用高浓度 COD_{Cr} 测定程序;
- 将探头插入水中校零,注意用滤纸擦干探头上的残液;
- 按浓度由低到高的顺序,将探头依次插入至各比色管中,读出吸光值;
- 在便携式光谱仪上绘制标准曲线。

15.5.1.2 制作低浓度 COD_{Cr} 校准曲线

按下述步骤制作低浓度 COD_{Cr} 校准曲线:

- 分别取 COD_{Cr} 标准中间溶液(15.3.10)0 mL、25.0 mL、50.0 mL、75.0 mL、100 mL 于 5 个 100 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,得到浓度分别为 0 mg/L、25.0 mg/L、50.0 mg/L、75.0 mg/L 及 100 mg/L 的 COD_{Cr} 标准系列溶液;
- 调用低浓度 COD_{Cr} 测定程序,选用低浓度 COD_{Cr} 测定试剂(15.3.6 和 15.3.8),按 15.5.1.1b)~15.5.1.1i)的规定绘制校准曲线。

15.5.2 样品测定

取 2.0 mL 水样至 COD_{Cr} 专用试管中(同时以 2.0 mL 水做空白),根据水样中 COD_{Cr} 含量高低,选

择重铬酸钾氧化剂的类型以及测定程序和校准曲线,按照 15.5.1.1b)~15.5.1.1h)的规定进行样品测定。

15.5.3 记录与计算

仪器测得浓度即为化学需氧量,结果记入表 B.2。

15.5.4 精密度与正确度

4 家实验室测定浓度为 50.0 mg/L 的样品,重复性相对标准偏差为 1.2%,再现性相对标准偏差为 3.2%;测定浓度为 300 mg/L 的样品,重复性相对标准偏差为 0.8%,再现性相对标准偏差为 2.4%。

15.5.5 注意事项

本方法执行时应注意以下事项:

- 应加入硫酸汞以消除水样中氯离子的干扰;
- 使用新配制的试剂或者标准样品测定,结果超过误差允许范围时,应重新制作校准曲线;
- 样品中 COD_{Cr} 的浓度小于 150 mg/L 时,应使用重铬酸钾溶液 A,浓度大于 150 mg/L 且小于 1 500 mg/L 时应使用重铬酸钾溶液 B,浓度大于 1 500 mg/L 时,则应稀释后测定;
- 试管加热过程中应加盖保护罩。停止加热后,冷却到 100 °C 以下才能打开保护罩。加入催化剂时,应将试管略微向外倾斜小心沿试管壁缓慢加入,同时不断摇动试管;
- 可事先将重铬酸钾溶液和硫酸-硫酸银催化剂按 1:3 的比例混合后使用。充分混合冷却后,取 4.0 mL 加入到 COD_{Cr} 专用试管中,在现场小心加入水样 2.0 mL,拧紧盖,混匀。

警告——重铬酸钾溶液和硫酸-硫酸银催化剂混合时,试管发热,小心烫手。

- 现场使用时,应随时注意拧紧盖子,防止试剂流出,用完取液器后应将管尖用水冲净后,擦干,放入试剂箱原位置;
- 用完的废液应倒入专用的废液容器中集中处理。

16 氰化物的测定——便携式光谱仪法

16.1 适用范围

本方法适用于河口及入海排污口水体中氰化物的测定。方法检出限参见表 A.1。

16.2 方法原理

在弱酸性条件下,氰化物与氯胺 T 作用生成的氯化氰与异烟酸反应,并经水解而生成戊烯二醛,最后与巴比妥酸作用生成紫蓝色络合物。在一定浓度范围内,其色度与氰化物浓度成正比,在 600 nm 波长处进行光谱测定。

16.3 试剂及其配制

16.3.1 除非另有说明,所用试剂均为分析纯,水为蒸馏水或超纯水或相当纯度的水。

16.3.2 氯化钠(NaCl):优级纯,置于瓷坩埚内,于 500 °C~600 °C 灼烧至无爆裂声,转移至干燥器内冷却。

16.3.3 氯胺 T 溶液:称取 0.5 g 氯胺 T($\text{C}_7\text{H}_8\text{NO}_2\text{ClNaS}$),溶于 50 mL 水中,临用前配制。

16.3.4 磷酸二氢钾溶液($\text{pH}=4.0$):称取 13.6 g 磷酸二氢钾(KH_2PO_4),溶于 100 mL 水中,加入 0.2 mL 冰醋酸,摇匀。低温、避光保存。

16.3.5 1.5%氢氧化钠溶液:称取 15 g 氢氧化钠(NaOH),溶于 985 mL 水中。

16.3.6 1%氢氧化钠溶液:称取 1.0 g 氢氧化钠(NaOH),溶于 99.0 mL 水中。

16.3.7 2%氢氧化钠溶液:称取 2.0 g 氢氧化钠(NaOH),溶于 98.0 mL 水中。

16.3.8 0.1%氢氧化钠溶液:称取 1.0 g 氢氧化钠(NaOH),溶于 999 mL 水中。

16.3.9 试银灵指示剂:称取 0.020 g 试银灵(对二甲氨基亚苄基罗丹宁, $C_{12}H_{12}N_2OS_2$)溶于 100 mL 丙酮(C_3H_6O)中。贮存于棕色瓶内于暗处保存。

16.3.10 显色剂:称取 2.50 g 异烟酸($C_6H_5NO_2$)和 1.25 g 巴比妥酸($C_4H_4N_2O_3 \cdot 2H_2O$),溶于 100 mL 1.5%氢氧化钠溶液(16.3.5)中。低温、避光保存。

16.3.11 硝酸锌溶液:称取硝酸锌 $[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ 31.4 g,溶于 68.6 mL 水,并储存于塑料瓶中备用。

16.3.12 酒石酸溶液:称取酒石酸($C_4H_6O_6$)15 g,溶于 85 mL 水,储存于塑料瓶中备用。

16.3.13 甲基橙指示剂:称取 0.05 g 甲基橙($C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$),溶于 100 mL 水中。

16.3.14 铬酸钾指示剂:称取 10 g 铬酸钾(K_2CrO_4),溶于少量水中,滴加硝酸银溶液至产生橙红色沉淀为止,过滤后用水稀释至 100 mL。

16.3.15 氯化钠标准溶液(0.01 mol/L):称取 0.584 4 g 氯化钠(16.3.2)于烧杯中,用水溶解,转移至 1 000 mL 容量瓶,稀释至标线,混匀。

16.3.16 硝酸银标准溶液(0.01 mol/L):称取 1.699 g 硝酸银($AgNO_3$)溶于水中,稀释至 1 000 mL,贮于棕色试剂瓶中,摇匀,待标定。硝酸银标准溶液按下述方法标定:

- 吸取 10.00 mL 氯化钠标准溶液(16.3.15)于 250 mL 锥形瓶中,加入 50 mL 水;
- 另取一只 250 mL 锥形瓶,加入 60 mL 水作空白试验;
- 向溶液中加入 3~5 滴铬酸钾指示剂(16.3.14),在不断搅拌下从滴定管加入待标定的硝酸银标准溶液,直至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 ;
- 硝酸银浓度按式(4)计算:

$$C_{Ag} = \frac{C}{V - V_0} \times 10.00 \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

C_{Ag} ——硝酸银标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

C ——氯化钠标准溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V ——滴定氯化钠标准溶液消耗的硝酸银标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_0 ——滴定空白溶液消耗的硝酸银标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

10.00 ——移取的氯化钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL)。

16.3.17 氰化钾标准贮备溶液。按下述步骤配制和标定氰化钾标准贮备溶液:

- 配制:称取 0.25 g 氰化钾,于 100 mL 棕色容量瓶中,用 1%氢氧化钠溶液(16.3.6)稀释至标线,摇匀,避光贮存于棕色瓶中;

警告——氰化钾(KCN),注意剧毒,应按照剧毒药品管理要求使用。氰化物标准溶液为有毒溶液,应当妥善保管,用完的废液应倒入专用的废液容器中集中处理。

- 标定:吸取 10.00 mL 氰化钾标准贮备溶液于锥形瓶中,加入 50 mL 水和 1 mL 氢氧化钠溶液(16.3.7),加入 0.2 mL 试银灵指示剂(16.3.9),用硝酸银标准溶液(16.3.16)滴定,溶液由黄色刚变为橙红色为止,记录硝酸银标准溶液的用量(V_1)。同时另取 10.00 mL 水代替氰化钾贮备溶液作为空白溶液,记录硝酸银标准溶液的用量(V_0);

- 氰化物含量(以氰离子计, CN^-)按式(5)计算:

$$C = \frac{C_{Ag} \times (V_1 - V_0)}{10.00} \times 52.04 \dots\dots\dots (5)$$

式中：

- C —— 氰化钾标准贮备溶液的浓度，单位为克每升(g/L)；
- C_{Ag} —— 硝酸银标准溶液浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；
- V₁ —— 滴定氰化钾标准贮备溶液时消耗的硝酸银标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；
- V₀ —— 滴定空白溶液时消耗的硝酸银标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；
- 52.04 —— 2CN⁻ 的摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)；
- 10.00 —— 移取的氰化钾标准贮备溶液体积，单位为毫升(mL)。

16.3.18 氰化钾标准中间溶液(10.0 μg/mL)。按式(6)计算配制 500 mL 氰化钾标准中间溶液时应吸取氰化钾标准贮备溶液的体积：

$$V = \frac{10.0 \times 500}{1\,000 \times T} \dots\dots\dots (6)$$

式中：

- V —— 配制 500 mL 氰化钾标准中间溶液时应吸取的氰化钾标准贮备溶液的体积，单位为毫升(mL)；
- 10.0 —— 1 mL 氰化钾标准中间溶液含 10.0 μg 氰离子，单位为微克(μg)；
- 500 —— 氰化钾标准中间溶液体积，单位为毫升(mL)；
- T —— 1 mL 氰化钾标准贮备溶液含氰离子的质量，单位为毫克(mg)。

准确吸取 V(mL)氰化钾标准贮备溶液(16.3.17)于 500 mL 棕色容量瓶中，用 0.1 %氢氧化钠溶液(16.3.8)稀释至标线，摇匀。

16.3.19 氰化钾标准使用溶液(0.25 μg/mL)：吸取 2.50 mL 氰化钾标准中间溶液(16.3.18)于 100 mL 棕色容量瓶中，用 0.1%氢氧化钠溶液(16.3.8)稀释至标线，摇匀。临用前配制。

16.4 仪器及设备

- 16.4.1 便携式光谱仪及可调取液器见 6.4.1 和 6.4.2。
- 16.4.2 加热器。

16.5 分析步骤

16.5.1 制作校准曲线

按照下述步骤绘制校准曲线：

- a) 安装并固定好便携式光谱仪的探头，打开电源开关，调用氰化物测定程序；
- b) 分别移取 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL 氰化物标准使用溶液(16.3.19)于 10 mL 比色管中，用 0.1%氢氧化钠溶液(16.3.8)稀释至 5.0 mL，得到浓度分别为 0 mg/L、0.025 mg/L、0.050 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L 的标准系列溶液；
- c) 向各比色管中加入 2.0 mL 磷酸二氢钾溶液(16.3.4)，摇匀；
- d) 加入 3 滴氯氨 T(16.3.3)溶液，立即盖上塞子，摇匀后定时 2 min；
- e) 定时结束后，加入 2.0 mL 显色剂(16.3.10)，摇匀，环境温度为 25 ℃左右，定时 15 min，环境温度为 15 ℃左右时定时 25 min，环境温度为 30 ℃左右时定时 10 min；
- f) 将探头插入 1%氢氧化钠溶液的比色管中校零，注意用滤纸擦干探头上的残液；
- g) 按浓度由低到高的顺序，将探头依次插入至各比色管中，读出吸光值；

h) 在便携式光谱仪上绘制标准曲线。

16.5.2 水样蒸馏预处理

水样按下述步骤进行预处理：

- a) 安装好蒸馏装置,注意接口处严密,接通冷却水;
- b) 用 100 mL 量杯作为接收装置,加入 10 mL 1%氢氧化钠溶液(16.3.6)作为吸收液,将接收管末端插入吸收液面以下;
- c) 量取 100 mL 水样加入到 500 mL 蒸馏烧瓶中,加入数粒沸石,2.5 mL 硝酸锌溶液(16.3.11),3 滴甲基橙指示剂(16.3.13),迅速加入 2.5 mL 酒石酸溶液(16.3.12),拧紧瓶盖。若氰化物含量超过 0.2 mg/L,应先将水样稀释;
- d) 打开加热器开关,以 2 mL/min~4 mL/min 的速度蒸馏,当接收瓶内溶液接近 80 mL 时停止加热,用水稀释至 100 mL 刻度线,待测;
- e) 用水代替样品,按上述步骤蒸馏,得到的馏出液作空白样品。

16.5.3 样品测定

安装并固定好便携式光谱仪的探头,打开电源开关,调用测定氰化物的程序。用可调取液器向比色管中加入经过蒸馏的水样 5.0 mL,按照 16.5.1c)~16.5.1g)的规定进行样品测定。

16.5.4 记录与计算

仪器测得的浓度即为水样中氰化物的浓度,结果记入表 B.2。

16.6 精密度与正确度

4 家实验室测定浓度为 0.060 mg/L 的水样,重复性相对标准偏差为 7.5%,再现性相对标准偏差为 10.6%;测定浓度为 0.15 mg/L 的水样,重复性相对标准偏差为 1.93%,再现性相对标准偏差为 3.9%。

16.7 注意事项

本方法操作过程中应注意以下事项:

- 使用新配制的试剂或者标准样品测定结果超过误差允许范围时,应重新制作校准曲线;
- 探头插入溶液时应注意消除气泡;
- 现场使用时,应随时注意拧紧盖子,防止试剂流出。

17 叶绿素 a 和脱镁色素的测定——荧光仪法

17.1 适用范围

本方法适用于海水和河口水中叶绿素 a 和脱镁色素的测定。

17.2 方法原理

以丙酮溶液提取浮游植物色素进行荧光测定,根据提取液酸化前后的荧光值,分别计算叶绿素 a 及脱镁色素的含量。

17.3 试剂及配制

- 17.3.1 除非另有说明,本方法所用试剂均为分析纯,水为蒸馏水或相当纯度的水。
- 17.3.2 碳酸镁悬浮液(10 g/L):称取 10 g 碳酸镁(MgCO₃)加水至 1 000 mL,混匀。盛于试剂瓶中待用,用时摇匀。
- 17.3.3 丙酮溶液(9+1):量取 900 mL 丙酮(C₃H₈O)于 1 000 mL 量筒中,加水至标线。保存在棕色试剂瓶中。
- 17.3.4 盐酸溶液(5+95):将 5 mL 盐酸(HCl,ρ=1.19 g/mL)加入到 95 mL 水中,混匀。
- 17.3.5 叶绿素 a 标准物质:纯度 98%以上。

17.4 仪器及设备

- 17.4.1 荧光仪。
- 17.4.2 叶绿素光学套件:包括所需的激发滤片和发射滤片。
- 17.4.3 玻璃纤维滤膜,孔径 1.2 μm。
- 17.4.4 一般实验室常用设备。

17.5 分析步骤

17.5.1 样品制备

量取一定体积海水(通常大洋海水 250 mL~500 mL,近岸或港湾水 50 mL~250 mL),加 2 mL 碳酸镁悬浮液(17.3.2),混匀,用玻璃纤维滤膜过滤,过滤负压不得超过 50 kPa。

17.5.2 样品的提取

将过滤后带有样品的玻璃纤维滤膜放入具塞离心管,加入丙酮溶液(17.3.3)10 mL,摇荡,置于冰箱冷藏室中 14 h~24 h,提取叶绿素 a。若过滤后的样品不能及时提取,应将该滤膜抽干、对折,用锡纸包好或套上塑料袋,置于冰箱中冷冻保存。

17.5.3 样品的离心

- 离心条件如下:
 - 离心速度:3 000 r/min~4 000 r/min;
 - 离心时间:10 min。

17.5.4 仪器校正

- 17.5.4.1 R_b 值的测定。可选用下列两种方法中的一种测定 R_b 值:
 - a) 使用叶绿素 a 标准溶液校正。根据样品中叶绿素 a 的含量,配制用于校正仪器的叶绿素 a 标准溶液,并用仪器测定 R_b 值;
 - b) 使用分光光度计校正。取一定体积正处于指数生长期的单细胞藻类培养液,按 17.5.1 和 17.5.2 的规定提取其叶绿素 a,按 GB 17378.7—2007 中 8.2 的规定测定叶绿素 a 的浓度;根据样品中叶绿素 a 的含量,稀释提取液,并用仪器测定 R_b 值。
- 17.5.4.2 R_a 值的测定。向提取液中加 2 滴盐酸溶液(17.3.4)至测定池,摇匀,用仪器测定 R_a 值。
- 17.5.4.3 计算酸化因子 R。按式(7)计算:

$$R = \frac{R_b}{R_a} \dots\dots\dots (7)$$

式中:

R ——叶绿素 a 酸化因子;

R_b ——样品酸化前的测定值,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

R_a ——样品中酸化后的测定值,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$)。

17.5.5 样品的测定

将离心后的上清液注入测定池中,进行仪器测定,读取 R_d 值;向测定池中加入 2 滴盐酸溶液(17.3.4),摇匀后再次进行仪器测定,读取 R_c 值。

17.6 记录与计算

将测得的数据填入表 B.3 中,用式(8)、式(9)分别进行叶绿素 a 和脱镁色素的计算:

$$\rho_1 = \frac{R}{R-1} \times (R_d - R_c) \times \frac{v}{V} \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$\rho_2 = \frac{R}{R-1} \times (RR_c - R_d) \times \frac{v}{V} \quad \dots\dots\dots (9)$$

式中:

ρ_1 ——样品中叶绿素 a 的浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

ρ_2 ——样品中脱镁色素的浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

R ——叶绿素 a 酸化因子;

R_d ——样品酸化前的测定值,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

R_c ——样品酸化后的测定值,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

v ——丙酮提取液的体积,单位为毫升(mL);

V ——海水样品的体积,单位为升(L)。

17.7 精密度与正确度

3 家实验室测定浓度为 $5.0 \mu\text{g/L}$ 的样品,重复性相对标准偏差为 1.90% ,再现性相对标准偏差为 3.32% ,回收率为 $96.3\% \sim 102\%$;测定浓度为 $25.0 \mu\text{g/L}$ 的样品,重复性相对标准偏差为 0.90% ,再现性相对标准偏差为 3.09% ,回收率为 $94.6\% \sim 99.8\%$;测定浓度为 $50.0 \mu\text{g/L}$ 的样品,重复性相对标准偏差为 0.56% ,再现性相对标准偏差为 3.35% ,回收率为 $95.1\% \sim 101\%$ 。

17.8 注意事项

样品采集后的保存、过滤后的保存、萃取后的保存以及样品的测定,都应在避光条件下进行。

18 有机氯农药的测定——气相色谱法

警告——本实验操作过程中需接触大量有机溶剂,且标准物质或溶液均具有高毒性,因此实验应在通风橱内进行。

18.1 适用范围

本方法适用于海水、河口水及入海排污口水样中 α -666、 β -666、 γ -666、 δ -666、七氯、环氧七氯、艾氏剂、 γ -氯丹、硫丹-I、 α -氯丹、 p,p' -DDE、狄氏剂、异狄氏剂、硫丹-II、 p,p' -DDD、异狄氏剂醛、硫丹硫酸盐、 p,p' -DDT、甲氧滴滴涕等有机氯农药(OCPs)的测定。方法检出限参见表 A.1。

18.2 方法原理

用正己烷萃取水样中的 OCPs, 萃取液经浓缩并净化后用具电子捕获检测器的气相色谱仪 (GC-ECD) 进行测定。

18.3 试剂及其配制

18.3.1 除非另有说明, 所用试剂均为色谱纯, 有机溶剂浓缩 300 倍不得检出 OCPs。水为正己烷充分洗涤过的蒸馏水或超纯水或相当纯度的水。

18.3.2 正己烷(C_6H_{14})。

18.3.3 二氯甲烷(CH_2Cl_2)。

18.3.4 正己烷/二氯甲烷混合溶液(1+1): 将等体积的正己烷(18.3.2)与二氯甲烷(18.3.3)混合均匀。

18.3.5 无水硫酸钠(Na_2SO_4): 分析纯, 550 °C 灼烧 8 h, 于干燥器内保存。

18.3.6 硅胶: 120 目~200 目($124\ \mu m \sim 74\ \mu m$), 450 °C 灼烧 8 h, 于干燥器内保存。

18.3.7 OCPs 标准溶液(2 000 mg/L): α -666, β -666, γ -666, δ -666, 七氯, 艾氏剂, 环氧七氯, γ -氯丹, α -氯丹, 硫丹-I, p, p' -DDE, 狄氏剂, 异狄氏剂, 硫丹-II, p, p' -DDD, 异狄氏剂醛, 硫丹硫酸盐, p, p' -DDT 和甲氧滴滴涕等的浓度为 2 000 mg/L 的 OCPs 标准溶液。

18.3.8 OCPs 标准贮备溶液(100.0 mg/L): 准确移取 500 μL OCPs 标准溶液(18.3.7)至 10 mL 容量瓶中, 由正己烷定容, 4 °C 冰箱中避光保存, 有效期 1 年。

18.3.9 OCPs 标准中间溶液(10.00 mg/L): 准确移取 1.00 mL OCPs 标准贮备溶液(18.3.8)至 10 mL 容量瓶中, 由正己烷定容, 4 °C 冰箱中避光保存, 有效期 6 个月。

18.3.10 OCPs 标准使用溶液(100.0 $\mu g/L$): 准确移取 500 μL OCPs 标准中间溶液(18.3.9)至 50 mL 容量瓶中, 由正己烷定容, 4 °C 冰箱中避光保存, 有效期 2 个月。

18.4 仪器与设备

18.4.1 气相色谱仪: 具电子捕获检测器(GC-ECD)。

18.4.2 毛细管色谱柱: 5%苯基+95%聚二甲基硅氧烷或等效色谱柱, 长 30 m, 内径 0.25 mm, 固定相液膜厚度 0.25 μm 。

18.4.3 旋转蒸发装置。

18.4.4 恒温烘箱。

18.4.5 马弗炉。

18.4.6 干燥器。

18.4.7 氮吹仪。

18.4.8 分液漏斗, 2 L。

18.4.9 玻璃层析柱: 长 300 mm, 内径 10 mm。

18.4.10 实验室常用仪器与设备。

18.5 分析步骤

18.5.1 样品萃取

水样按下述步骤进行萃取:

- 用玻璃纤维滤膜(GF/F)过滤水样, 准确量取 1 000 mL 过滤后的水样, 倒入 2 L 分液漏斗中, 加入 60 mL 正己烷萃取, 充分振荡 10 min, 静置分层, 萃取液经无水硫酸钠(18.3.5)脱水后收

集至旋转蒸发瓶；

- b) 继续向分液漏斗中加入 50 mL 正己烷重复萃取一次，萃取液经无水硫酸钠脱水后合并至步骤 18.5.1a) 中旋转蒸发瓶中；
- c) 20 mL 正己烷淋洗无水硫酸钠辅助萃取液全量转移至旋转蒸发瓶，萃取液浓缩成约 2 mL 的浓缩液，待净化。

18.5.2 样品净化

样品按下述步骤进行净化：

- a) 在玻璃层析柱(18.4.9)中预先加入适量正己烷，称取 3 g 硅胶(18.3.6)于小烧杯中，加入 20 mL 正己烷并充分搅拌后迅速倒入玻璃层析柱(18.4.9)中，并在柱上端填充 2 cm~3 cm 无水硫酸钠，调整液面与无水硫酸钠顶端持平；
- b) 用 10 mL 正己烷淋洗层析柱，弃去流出液。待无水硫酸钠刚要露出液面时，关闭层析柱活塞，并将 18.5.1 中的浓缩液[18.5.1c)]全量转移至层析柱；
- c) 打开活塞，用 80 mL 正己烷/二氯甲烷混合溶液(18.3.4)淋洗层析柱，将淋洗液收集于旋转蒸发瓶中；
- d) 将淋洗液旋转蒸发至近干，加入 10 mL 正己烷继续浓缩至约 1 mL，用氮气吹至近干后用正己烷准确定容至 1 mL，待测试。

18.5.3 空白实验与加标回收率的测定

18.5.3.1 空白实验：用 1.0 L 水作为空白样品，进行空白实验。

18.5.3.2 加标回收率的测定：在 1.0 L 水中加入一定量 OCPs 标准使用溶液(18.3.10)，进行加标回收实验。

18.5.4 标准系列溶液的配制

在 5 个 10 mL 棕色容量瓶中，分别加入 500 μ L、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.0 mL OCPs 标准使用溶液(18.3.10)，用正己烷定容至 10 mL，混匀，配制成 5.00 μ g/L、10.0 μ g/L、20.0 μ g/L、50.0 μ g/L 和 100 μ g/L 的标准系列溶液，待测试。

18.5.5 样品测定

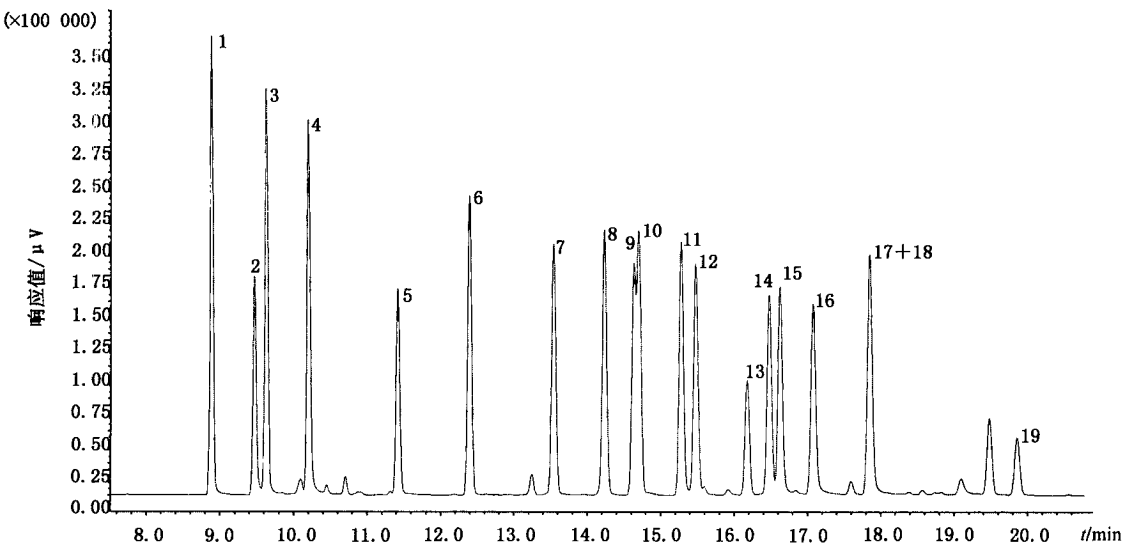
宜参照下述仪器分析条件测定：

- 升温程序：初温 80 $^{\circ}$ C，以 20 $^{\circ}$ C/min 的速度升至 200 $^{\circ}$ C；以 4 $^{\circ}$ C/min 的速度升至 250 $^{\circ}$ C，保持 2 min；以 30 $^{\circ}$ C/min 升至 280 $^{\circ}$ C，保持 5 min；
- 进样量：1.0 μ L；
- 进样方式：无分流进样；
- 进样口温度：220 $^{\circ}$ C；
- 检测器温度：300 $^{\circ}$ C；
- 载气：氮气(99.999%)；
- 载气流速：2.0 mL/min。

18.6 记录与计算

18.6.1 定性分析

通过比较样品与标准溶液的色谱峰的保留时间(RT)进行目标化合物的定性。可参考图 1 的出峰顺序。



说明:

- 1—— α -666;
- 2—— β -666;
- 3—— γ -666;
- 4—— δ -666;
- 5——七氯;
- 6——艾氏剂;
- 7——环氧七氯;
- 8—— γ -氯丹;
- 9—— α -氯丹;
- 10——硫丹-I;
- 11—— p,p' -DDE;
- 12——狄氏剂;
- 13——异狄氏剂;
- 14——硫丹-II;
- 15—— p,p' -DDD;
- 16——异狄氏剂醛;
- 17+18——硫丹硫酸盐+ p,p' -DDT;
- 19——甲氧滴滴涕。

图 1 19 种有机氯农药标准溶液气相色谱图

18.6.2 定量分析

以标准系列溶液的浓度 C 为纵坐标,其对应的峰面积为横坐标,绘制标准曲线,反演出样品测试液中目标化合物的浓度 X_i 。根据式(10)计算样品中目标化合物的浓度,结果分别记入表 B. 4 和表 B. 5。

$$c_i = \frac{X_i V_t}{V_s}$$

.....(10)

式中：

- c_i ——水样中目标化合物的浓度,单位为纳克每升(ng/L);
- X_i ——样品测试液中目标化合物的浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);
- V_t ——样品测试液定容体积,单位为毫升(mL);
- V_s ——水样萃取体积,单位为升(L)。

18.7 精密度与正确度

5 家实验室测定同一海水样品,重复性相对标准偏差、再现性相对标准偏差及回收率参见表 2。

表 2 GC-ECD 测定 OCPs 的重复性、再现性及回收率

序号	组分名	重复性相对标准偏差 %	再现性相对标准偏差 %	回收率 %
1	α -666	0.9	6.4	71~81
2	β -666	1.6	4.8	85~102
3	γ -666	1.1	7.2	69~91
4	δ -666	2.0	6.6	72~88
5	七氯	2.2	5.2	85~105
6	艾氏剂	0.9	3.7	79~93
7	环氧七氯	0.9	4.1	85~115
8	γ -氯丹	3.6	10.2	76~110
9	α -氯丹	0.8	4.6	86~99
10	硫丹-I	3.6	10.6	76~91
11	p,p' -DDE	1.5	6.4	88~94
12	狄氏剂	0.9	4.8	76~103
13	异狄氏剂	3.6	11.0	69~85
14	硫丹-II	1.0	3.8	78~95
15	p,p' -DDD	4.4	12.1	73~96
16	异狄氏剂醛	1.2	4.2	60~96
17	硫丹硫酸盐	2.1	5.3	69~80
18	p,p' -DDT	3.6	7.9	78~103
19	甲氧滴滴涕	2.6	7.1	86~111

19 多氯联苯的测定——气相色谱法

警告——本实验操作过程中需接触大量有机溶剂,且标准物质或溶液均具有高毒性,因此实验应在通风橱内进行。

19.1 适用范围

本方法适用于海水、河口水及入海排污口水样中 CB28、CB52、CB155、CB101、CB118、CB153、CB138 和 CB180 等多氯联苯(PCBs)的测定。方法检出限参见表 A.1。

19.2 方法原理

水样中的多氯联苯(PCBs)经正己烷萃取,萃取液经浓缩并用层析柱或硫酸净化后用具电子捕获检测器的气相色谱仪(GC-ECD)测定。

19.3 试剂及其配制

19.3.1 除非另有说明,所用试剂均为色谱纯,有机溶剂浓缩 300 倍不得检出 PCBs。水为正己烷充分洗涤过的蒸馏水或超纯水或相当纯度的水。

19.3.2 正己烷(C_6H_{14})。

19.3.3 无水硫酸钠(Na_2SO_4):分析纯,550 °C 灼烧 8 h,于干燥器内保存。

19.3.4 硅胶:100 目~200 目($149\ \mu m \sim 74\ \mu m$),450 °C 灼烧 8 h,于干燥器内保存。

19.3.5 硫酸溶液(1+1):将浓硫酸($\rho=1.84\ g/mL$,优级纯)沿玻璃棒缓缓加入到等体积的水中。

19.3.6 多氯联苯标准物质:纯度为 98% 以上的单组分多氯联苯标准物质,包括 CB28、CB52、CB155、CB101、CB118、CB153、CB138 和 CB180 等 8 种。

19.3.7 多氯联苯标准贮备溶液($100.0\ mg/L$):在 100 mL 棕色容量瓶中,加入少量正己烷(19.3.2),准确称取 8 种多氯联苯标准物质(19.3.6)各 0.010 0 g 于容量瓶中,定容,混匀。4 °C 避光保存,有效期 1 年。

19.3.8 多氯联苯标准中间溶液($10.00\ mg/L$):准确移取 1.00 mL 多氯联苯标准贮备溶液(19.3.7)至 10 mL 容量瓶中,由正己烷定容。4 °C 避光保存,有效期 6 个月。

19.3.9 多氯联苯标准使用溶液($0.100\ 0\ mg/L$):准确移取 100 μL 多氯联苯标准中间溶液(19.3.8)至 10 mL 容量瓶中,由正己烷定容。4 °C 避光保存,有效期 2 个月。

19.4 仪器与设备

仪器及设备见 18.4。

19.5 分析步骤

19.5.1 样品萃取

水样萃取步骤见 18.5.1。

19.5.2 样品净化

19.5.2.1 净化方式

样品净化有硅胶净化和硫酸净化两种,硅胶净化可用于多氯联苯与有机氯农药的同时测定;硫酸净

化只适用于多氯联苯的净化。

19.5.2.2 硅胶净化

层析柱的制备按照 18.5.2a) 和 18.5.2b) 中的规定执行。用少量正己烷辅助全量转移萃取液, 然后用 80 mL 正己烷淋洗层析柱, 将淋洗液收集于旋转蒸发瓶中, 浓缩并用氮气吹至近干后用正己烷定容至 1.0 mL, 待测试。

19.5.2.3 硫酸净化

硫酸净化步骤为:

- a) 将步骤 19.5.1 中浓缩萃取液转移至 10 mL 样品瓶中, 加入 5 mL 硫酸溶液(19.3.5), 涡旋 2 min, 注意间断停下开瓶盖放气, 静置, 分层;
- b) 用吸管小心吸出上层有机相于旋转蒸发瓶中, 继续加入 2 mL 正己烷至 10 mL 样品瓶, 涡旋 2 min, 静置, 分层;
- c) 重复操作步骤 19.5.2.3b) 两次, 合并 3 次酸洗后的萃取液于旋转蒸发瓶;
- d) 旋转蒸发浓缩后用氮气吹至近干, 正己烷定容至 1.0 mL, 待测试;
- e) 如果萃取液仍有颜色, 则重复硫酸净化步骤 19.5.2.3a) 至无色。

19.5.3 空白实验与加标回收率的测定

19.5.3.1 空白实验: 用 1.0 L 水作为空白样品, 进行空白实验。

19.5.3.2 加标回收率的测定: 在 1.0 L 水中加入一定量多氯联苯标准使用溶液(19.3.9), 进行加标回收实验。

19.5.4 标准系列溶液的配制

在 5 个 10 mL 棕色容量瓶中, 分别加入 500 μL 、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.0 mL 多氯联苯标准使用溶液(19.3.9), 用正己烷定容至 10 mL, 混匀, 配制成 5.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 和 100 $\mu\text{g/L}$ 的标准系列溶液, 待测试。

19.5.5 样品测定

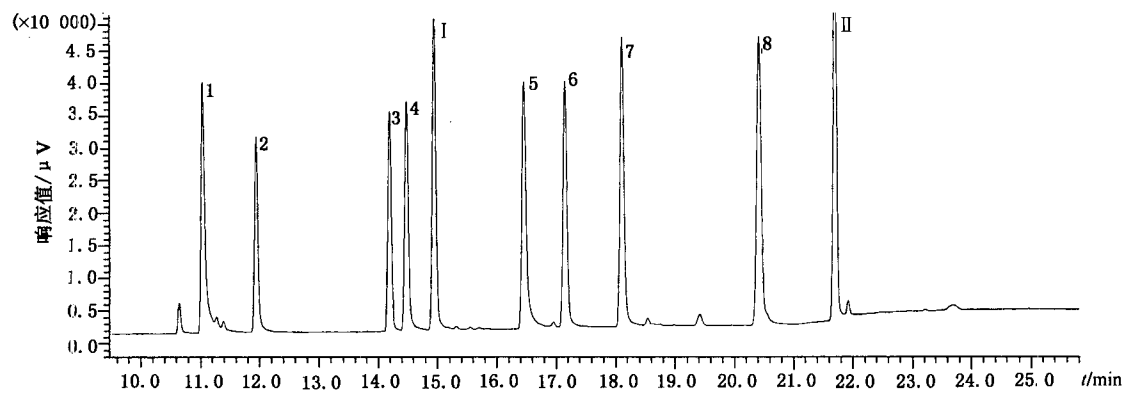
宜参照下述仪器分析条件测定:

- 升温程序: 初温 80 $^{\circ}\text{C}$, 以 20 $^{\circ}\text{C/min}$ 的速度升至 200 $^{\circ}\text{C}$; 以 4 $^{\circ}\text{C/min}$ 的速度升至 250 $^{\circ}\text{C}$, 保持 2 min; 以 30 $^{\circ}\text{C/min}$ 升至 280 $^{\circ}\text{C}$, 保持 5 min;
- 进样量: 1.0 μL ;
- 进样方式: 无分流进样;
- 进样口温度: 220 $^{\circ}\text{C}$;
- 检测器温度: 300 $^{\circ}\text{C}$;
- 载气: 氮气(99.999%);
- 载气流速: 2.0 mL/min。

19.6 记录与计算

19.6.1 定性分析

通过比较样品与标准溶液的色谱峰的保留时间(RT)进行目标化合物的定性。可参考图 2 的出峰顺序。



说明：

1 ——CB28；

2 ——CB52；

3 ——CB155；

4 ——CB101；

5 ——CB118；

6 ——CB153；

7 ——CB138；

8 ——CB180；

I ——参考峰(CB112)；

II ——参考峰(CB198)。

图 2 8 种多氯联苯标准溶液气相色谱图

19.6.2 定量分析

定量分析方法见 18.6.2。结果分别记入表 B.6 和表 B.7。

19.7 精密度与正确度

5 家实验室测定同一海水样品,重复性相对标准偏差、再现性相对标准偏差及回收率参见表 3。

表 3 GC-ECD 测定 PCBs 的重复性、再现性及回收率

序号	组分名	重复性相对 标准偏差 %	再现性相对 标准偏差 %	回收率 %
1	CB28	2.4	6.2	97
2	CB52	2.1	7.3	97
3	CB155	5.1	8.8	97
4	CB101	3.0	6.8	95
5	CB118	3.4	7.0	97
6	CB153	2.7	5.2	103
7	CB138	3.4	6.6	90
8	CB180	5.2	7.8	95

20 酞酸酯类化合物

20.1 酞酸酯类化合物的测定——气相色谱法

警告——本实验操作过程中需接触大量有机溶剂,且标准物质或溶液均具有高毒性,因此实验应在通风橱内进行。

20.1.1 适用范围

本方法适用于海水、河口水及入海排污口水样中邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸丁基苄酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯和邻苯二甲酸二正辛酯等酞酸酯类化合物的测定。方法检出限参见表 A.1。

20.1.2 方法原理

用二氯甲烷萃取水样中的酞酸酯类化合物,萃取液经浓缩并净化,用具电子捕获检测器的气相色谱仪(GC-ECD)测定。

20.1.3 试剂及其配制

20.1.3.1 除非另有说明,所用试剂均为色谱纯,有机溶剂浓缩 300 倍不得检出酞酸酯类化合物。水为正己烷充分洗涤过的蒸馏水或超纯水或相当纯度的水。

20.1.3.2 正己烷(C_6H_{14})。

20.1.3.3 二氯甲烷(CH_2Cl_2)。

20.1.3.4 乙醚($C_4H_{10}O$)。

20.1.3.5 乙醚/正己烷混合溶液(1+4):将乙醚(20.1.3.4)与正己烷(20.1.3.2)按体积比为 1:4 的比例混合均匀。

20.1.3.6 无水硫酸钠(Na_2SO_4):分析纯,550 °C 灼烧 8 h,干燥器中保存。

20.1.3.7 中性氧化铝(Al_2O_3):100 目~200 目($149\ \mu m \sim 74\ \mu m$),550 °C 灼烧 8 h,在封口的玻璃瓶中冷却至室温。每 100 g 加 3 mL 水,充分混匀,置于干燥器中 6 h 后使用。

20.1.3.8 酞酸酯标准溶液(2 000 mg/L):邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸丁基苄酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯和邻苯二甲酸二正辛酯等浓度均为 2 000 mg/L。

20.1.3.9 酞酸酯标准贮备溶液(100.0 mg/L):准确移取 500 μL 酞酸酯标准溶液(20.1.3.8)至 10 mL 容量瓶中,由正己烷定容。4 °C 避光保存,有效期 6 个月。

20.1.3.10 高浓度酞酸酯标准使用溶液(10.00 mg/L):准确移取 1.00 mL 酞酸酯标准贮备溶液(20.1.3.9)至 10 mL 容量瓶中,由正己烷定容。4 °C 避光保存,有效期 2 个月。

20.1.3.11 低浓度酞酸酯标准使用溶液(1.00 mg/L):准确移取 1.00 mL 高浓度酞酸酯标准使用溶液(20.1.3.10)至 10 mL 容量瓶中,由正己烷定容。临用前配制。

20.1.4 仪器与设备

20.1.4.1 气相色谱仪:具电子捕获检测器(GC-ECD)。

20.1.4.2 毛细管色谱柱:DB-5(5%苯基+95%聚二甲基硅氧烷)或等效色谱柱,柱长 30 m,内径 0.25 mm,固定相液膜厚度 0.25 μm 。

20.1.4.3 旋转蒸发装置。

20.1.4.4 恒温烘箱。

20.1.4.5 马弗炉。

20.1.4.6 干燥器。

20.1.4.7 氮吹仪。

20.1.4.8 分液漏斗, 2 L。

20.1.4.9 玻璃层析柱: 长 300 mm, 内径 10 mm。

20.1.4.10 实验室常用仪器与设备。

20.1.5 分析步骤

20.1.5.1 样品萃取

水样按下述步骤萃取:

- 用玻璃纤维滤膜(GF/F)过滤水样, 准确量取 1 000 mL 过滤后的水样至分液漏斗中, 加入 50 mL 二氯甲烷(20.1.3.3), 充分振荡 10 min, 注意不断放气, 静置分层, 萃取液经无水硫酸钠(20.1.3.6)脱水并收集至旋转蒸发瓶;
- 继续向分液漏斗中加入 30 mL 二氯甲烷重复萃取, 萃取液经无水硫酸钠脱水合并至 [20.1.5.1a)] 旋转蒸发瓶中;
- 用 15 mL 二氯甲烷分 3 次淋洗无水硫酸钠, 辅助萃取液全量转移至旋转蒸发瓶, 萃取液浓缩成约 1 mL 的浓缩液, 加入 10 mL 正己烷, 旋转蒸发至 2 mL, 待净化。

20.1.5.2 样品净化

样品按下述步骤净化:

- 在玻璃层析柱中预先加入适量正己烷, 加入 6 g 中性氧化铝(20.1.3.7), 上层加入 3 g 无水硫酸钠(20.1.3.6), 将液面调整至与无水硫酸钠顶端持平;
- 将样品萃取液[20.1.5.1c)] 全量转入层析柱中, 用 35 mL 正己烷淋洗, 弃去淋洗液;
- 用 100 mL 乙醚/正己烷混合溶液(20.1.3.5)洗脱, 收集洗脱液至旋转蒸发瓶, 旋转蒸发至 2 mL 左右, 加入 5 mL 正己烷, 浓缩至 2 mL 左右; 转移至氮吹管中, 吹至近干, 用正己烷定容至 1.0 mL, 待测。

20.1.5.3 空白实验与加标回收率的测定

20.1.5.3.1 空白实验: 用 1.0 L 水作为空白样品, 进行空白实验。

20.1.5.3.2 加标回收率的测定: 在 1.0 L 水中加入一定量低浓度酞酸酯标准使用溶液(20.1.3.11), 进行加标回收实验。

20.1.5.4 标准系列溶液的配制

用正己烷稀释低浓度酞酸酯标准使用溶液(20.1.3.11), 配制成浓度为 10.00 $\mu\text{g/L}$ 、50.00 $\mu\text{g/L}$ 、100.0 $\mu\text{g/L}$ 、500.0 $\mu\text{g/L}$ 、1 000 $\mu\text{g/L}$ 的酞酸酯标准系列溶液, 待测试。

20.1.5.5 样品测定

宜参照下述仪器分析条件测定:

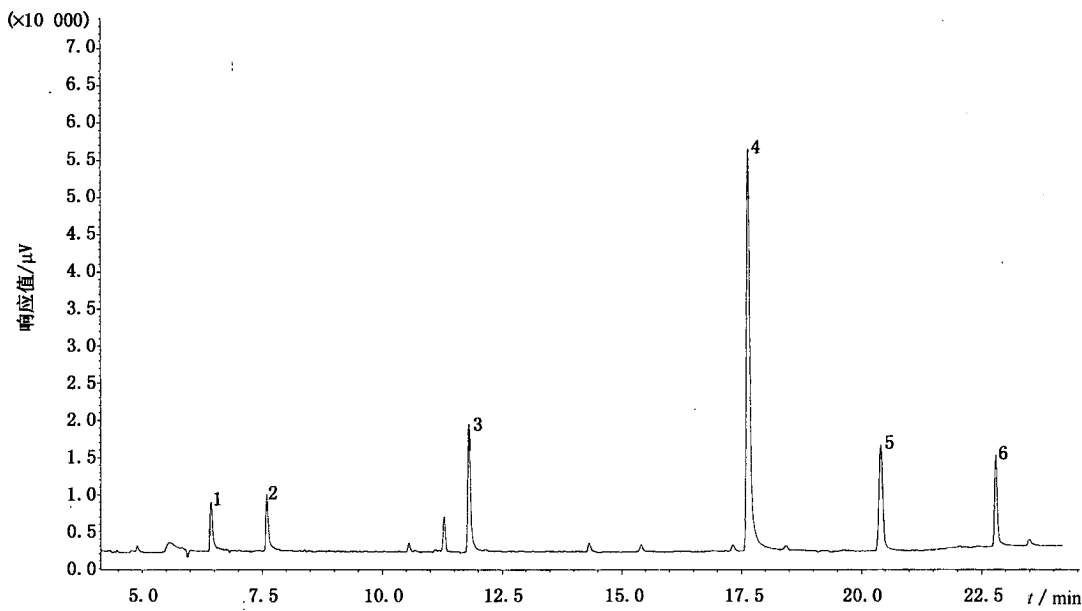
——升温程序: 初温 80 $^{\circ}\text{C}$; 以 20 $^{\circ}\text{C/min}$ 的速度升至 180 $^{\circ}\text{C}$; 以 5 $^{\circ}\text{C/min}$ 的速度升至 250 $^{\circ}\text{C}$, 保持 2 min; 以 30 $^{\circ}\text{C/min}$ 升至 280 $^{\circ}\text{C}$, 保持 5 min;

- 进样量:1.0 μL ;
- 进样方式:无分流进样;
- 进样口温度:220 $^{\circ}\text{C}$;
- 检测器温度:300 $^{\circ}\text{C}$;
- 载气:氮气(99.999%);
- 载气流速:1.5 mL/min。

20.1.6 记录与计算

20.1.6.1 定性分析

通过比较样品与标准溶液的色谱峰的保留时间(RT)进行目标化合物的定性,同时采用气相色谱/质谱仪辅助确证。可参考图 3 的出峰顺序。



说明:

- 1——邻苯二甲酸二甲酯;
- 2——邻苯二甲酸二乙酯;
- 3——邻苯二甲酸二丁酯;
- 4——邻苯二甲酸丁基苄酯;
- 5——邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯;
- 6——邻苯二甲酸二正辛酯。

图 3 6 种酞酸酯标准溶液气相色谱图

20.1.6.2 定量分析

定量分析方法见 18.6.2。结果分别记入表 B.8 和表 B.9。

20.1.7 精密度与正确度

5 家实验室测定同一海水样品,重复性相对标准偏差、再现性相对标准偏差及回收率参见表 4。

表 4 GC-ECD 测定酞酸酯的重复性、再现性及回收率

序号	组分名	重复性相对标准偏差 %	再现性相对标准偏差 %	回收率 %
1	邻苯二甲酸二甲酯	2.4	6.6	67~74
2	邻苯二甲酸二乙酯	2.1	4.3	58~72
3	邻苯二甲酸二丁酯	5.1	9.2	70~82
4	邻苯二甲酸丁基苄酯	9.8	13.1	61~81
5	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	10.7	13.8	58~87
6	邻苯二甲酸二正辛酯	2.7	4.9	63~84

20.1.8 注意事项

- 本方法使用时应注意以下事项：
- 应使用全玻璃或聚四氟乙烯材质的容器设备；
 - 实验中所用器皿，使用前用二氯甲烷冲洗；
 - 对于清洁海水中酞酸酯的测定，可增大取样体积；
 - 对于河口及排污口样品，萃取前需将样品 pH 调为中性；
 - 萃取过程中乳化现象严重时可加入氯化钠或采用离心法破乳。

20.2 酞酸酯类化合物的测定——气相色谱/质谱联用法

警告——本方法操作过程中需接触大量有机溶剂，且标准物质或溶液均具有高毒性，因此实验应在通风橱内进行。

20.2.1 适用范围

本方法适用于海水、河口水及入海排污口污水样品中邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸丁基苄酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯和邻苯二甲酸二正辛酯等酞酸酯类化合物的测定。方法检出限参见表 A.1。

20.2.2 方法原理

用二氯甲烷萃取水样中的酞酸酯类化合物，萃取液经浓缩并净化，用气相色谱/质谱联用仪测定。

20.2.3 试剂及其配制

- 20.2.3.1 除非另有说明，所用试剂均为色谱纯，有机溶剂浓缩 300 倍不得检出酞酸酯类化合物。水为正己烷充分洗涤过的蒸馏水或超纯水或相当纯度的水。
- 20.2.3.2 二氯甲烷(CH₂Cl₂)。
- 20.2.3.3 正己烷(C₆H₁₄)。
- 20.2.3.4 乙醚(C₄H₁₀O)。
- 20.2.3.5 乙醚/正己烷混合溶液(1+4)：将乙醚(20.2.3.4)与正己烷(20.2.3.3)按体积比为 1：4 的

比例混合均匀。

20.2.3.6 无水硫酸钠(Na_2SO_4),分析纯,550℃灼烧8h,干燥器中保存。

20.2.3.7 中性氧化铝(Al_2O_3):100目~200目($149\mu\text{m}\sim 74\mu\text{m}$),550℃烘8h,在封口的玻璃瓶中冷却至室温;称取100g中性氧化铝,加入3mL水,充分混匀,置于干燥器中2h后使用。

20.2.3.8 酞酸酯标准溶液(2000mg/L):见20.1.3.8。

20.2.3.9 酞酸酯标准贮备溶液(100.0mg/L):见20.1.3.9。

20.2.3.10 高浓度酞酸酯标准使用溶液(10.00mg/L):见20.1.3.10。

20.2.3.11 替代标准溶液(2000.0mg/L):氘代邻苯二甲酸二丁酯和氘代邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯的浓度均为2000mg/L。

20.2.3.12 替代标准贮备溶液(100.0mg/L):由正己烷稀释替代标准溶液(20.2.3.11)配制成浓度为100.0mg/L的替代标准贮备溶液,4℃冰箱中避光保存,有效期6个月。

20.2.3.13 替代标准使用溶液(10.00mg/L):使用前由正己烷稀释替代标准贮备溶液(20.2.3.12)配制成浓度为10.00mg/L的替代标准使用溶液。

20.2.3.14 内标物标准溶液(2000mg/L):氘代邻苯二甲酸二戊酯的浓度为2000mg/L。

20.2.3.15 内标物标准贮备溶液(100.0mg/L):由正己烷稀释内标物标准溶液(20.2.3.14)制得浓度为100.0mg/L的内标物标准贮备溶液,4℃冰箱中避光保存,有效期6个月。

20.2.3.16 内标物使用溶液(10.00mg/L):使用前由正己烷稀释内标物标准贮备溶液(20.2.3.15)制得浓度为10.00mg/L的内标物标准使用溶液。

20.2.4 仪器及设备

20.2.4.1 气相色谱/质谱联用仪(GC-MS)。

20.2.4.2 毛细管柱:DB-5 MS(5%苯基+95%聚二甲基硅氧烷)或等效色谱柱,长30m,内径0.25mm,固定相液膜厚度0.25 μm 。

20.2.4.3 旋转蒸发装置。

20.2.4.4 恒温烘箱。

20.2.4.5 马弗炉。

20.2.4.6 干燥器。

20.2.4.7 氮吹仪。

20.2.4.8 分液漏斗:2L。

20.2.4.9 玻璃层析柱:长300mm,内径10mm。

20.2.4.10 实验室常用仪器与设备。

20.2.5 分析步骤

20.2.5.1 样品提取

用玻璃纤维滤膜(GF/F)过滤水样,准确量取1000mL过滤后的水样,倒入2L分液漏斗中,加入50.0 μL 替代标准使用溶液(20.2.3.13),混合均匀,用80mL二氯甲烷分两次萃取,萃取液经无水硫酸钠(20.2.3.6)脱水后全量转移至旋转蒸发瓶中,浓缩至约2mL,加入10mL正己烷,浓缩至2mL,待净化。

20.2.5.2 样品净化

将20.2.5.1所得浓缩液按下述步骤净化:

- a) 在玻璃层析柱中加入适量正己烷,加入 6 g 中性氧化铝(20.2.3.7),上层加入 3 g 无水硫酸钠,将液面调整至与无水硫酸钠顶端持平;
- b) 浓缩液全量转入层析柱中,用 35 mL 正己烷淋洗,弃去淋洗液;
- c) 用 100 mL 乙醚/正己烷混合溶液(20.2.3.5)洗脱,收集洗脱液至旋转蒸发瓶,浓缩至约 2 mL,再加入 5 mL 正己烷,浓缩至 2 mL 左右,全量转移至氮吹管中,吹至 1 mL 左右,转移至进样瓶,添加 50 μ L 内标物使用溶液(20.2.3.16),待测。

20.2.5.3 空白实验与加标回收率的测定

20.2.5.3.1 空白实验:用 1.0 L 水作为空白样品,进行空白实验。

20.2.5.3.2 加标回收率的测定:在 1.0 L 水中加入一定量高浓度酞酸酯标准使用溶液(20.2.3.10),进行加标回收实验。

20.2.5.4 标准系列溶液的配制

取 5 个 10 mL 容量瓶,分别加入高浓度酞酸酯类标准使用溶液(20.2.3.10)100 μ L、250 μ L、500 μ L、750 μ L 和 1 000 μ L,向上述溶液中分别加入内标物使用溶液(20.2.3.16)500 μ L,用正己烷定容,混匀,得到浓度为 100.0 μ g/L、250.0 μ g/L、500.0 μ g/L、750.0 μ g/L 和 1 000 μ g/L 的标准系列溶液;上述溶液中内标物的浓度均为 500.0 μ g/L。

20.2.6 样品测定

宜参照下述仪器分析条件测定:

——离子源温度:230 $^{\circ}$ C;

——扫描碎片范围:35~500;

——进样口温度:250 $^{\circ}$ C;

——传输线温度:280 $^{\circ}$ C;

——溶剂延迟:3 min;

——进样量:1 μ L;

——进样方式:无分流进样;

——载气:氮气(99.999%);

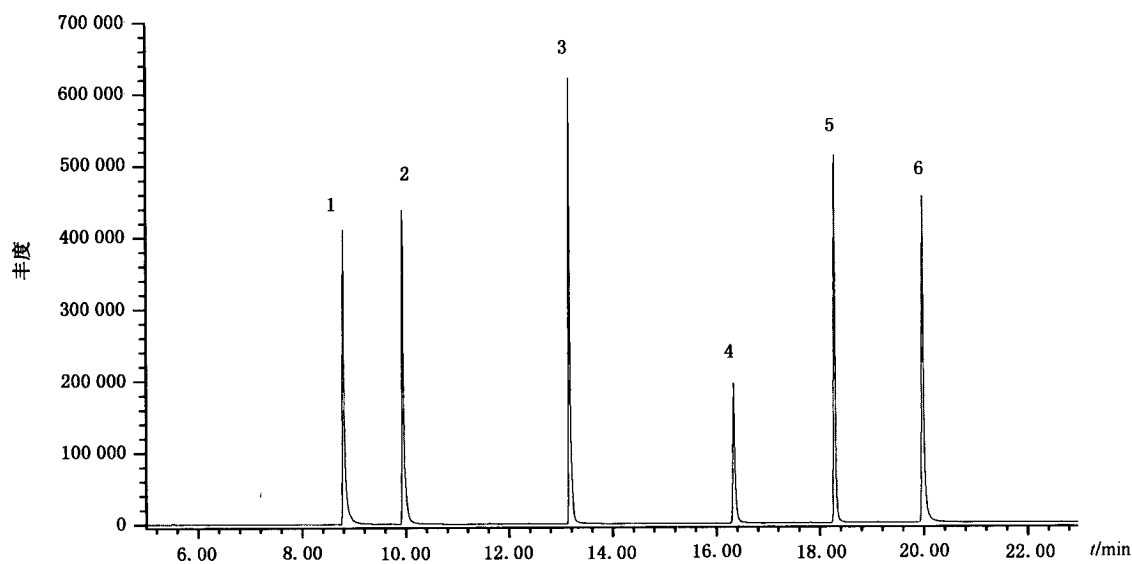
——流速:1 mL/min(恒流);

——升温程序:初温 50 $^{\circ}$ C,以 15 $^{\circ}$ C/min 的速度升至 200 $^{\circ}$ C,保持 1 min;以 15 $^{\circ}$ C/min 的速度升至 250 $^{\circ}$ C,保持 3 min,以 20 $^{\circ}$ C/min 的速度升至 280 $^{\circ}$ C,保持 5 min。

20.2.7 记录与计算

20.2.7.1 定性分析

通过比较标准溶液和样品的保留时间(RT)及特征离子进行目标化合物的定性。6 种酞酸酯标准溶液的气相色谱/质谱-选择离子(GC-MS-SIM)谱图,GC-MS 定量离子、参考离子参见图 4 和表 5。



说明：

- 1——邻苯二甲酸二甲酯；
- 2——邻苯二甲酸二乙酯；
- 3——邻苯二甲酸二丁酯；
- 4——邻苯二甲酸丁基苄酯；
- 5——邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯；
- 6——邻苯二甲酸二正辛酯。

图 4 6 种酞酸酯标准溶液气相色谱/质谱图

表 5 GC-MS 测定酞酸酯的定量离子及参考离子

化合物	CAS 号	定量离子	参考离子
邻苯二甲酸二甲酯	131-11-3	163	196、164
邻苯二甲酸二乙酯	84-66-2	149	177、150
邻苯二甲酸二丁酯	84-74-2	149	150、104
邻苯二甲酸丁基苄酯	85-68-7	149	91、206
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	117-81-7	149	167、279
邻苯二甲酸二正辛酯	117-84-0	149	150、279

20.2.7.2 定量分析

采用内标法定量，样品测试液中目标化合物的浓度可由计算机按内标法自动计算。水样中目标化合物的浓度计算方法见 18.6.2。结果记入表 B.10。

20.2.8 精密度与正确度

5 家实验室测定同一海水样品，重复性相对标准偏差、再现性相对标准偏差及回收率参见表 6。

表 6 GC-MS 测定酞酸酯的重复性、再现性及回收率

序号	组分名	重复性相对标准偏差 %	再现性相对标准偏差 %	回收率 %
1	邻苯二甲酸二甲酯	0.9	4.4	80~92
2	邻苯二甲酸二乙酯	4.2	6.3	83~88
3	邻苯二甲酸二丁酯	3.8	6.7	90~100
4	邻苯二甲酸丁基苄酯	7.0	10.4	80~94
5	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	6.4	8.2	88~101
6	邻苯二甲酸二正辛酯	3.6	6.6	92~96

20.2.9 注意事项

- 本方法操作过程中应注意以下事项：
- 实验室应使用全玻璃或聚四氟乙烯材质的器皿；
 - 所有玻璃器皿应在临用前洗净。可用洗涤剂、水、丙酮、正己烷顺序洗涤，也可将器具在浓硫酸中浸泡数小时，用水冲洗干净后在烘箱中于 180 ℃ 烘烤 2 h；
 - 对于清洁海水中酞酸酯的测定，可增大取样体积；
 - 对于河口及排污口样品，萃取前应将水样调为中性；
 - 萃取过程中乳化现象严重时可加入氯化钠或采用离心法破乳。

21 有机磷农药的测定——气相色谱法

警告——本方法操作过程中需接触大量有机溶剂，且标准物质或溶液均具有高毒性，因此实验应在通风橱内进行。

21.1 适用范围

本方法适用于海水、河口水及入海排污口污水样品中敌敌畏、速灭磷、甲拌磷、乐果、二嗪农、异稻瘟净、甲基对硫磷、杀螟松、马拉硫磷、对硫磷、水胺硫磷、稻丰散、杀扑磷、乙硫磷等有机磷农药的测定。方法检出限参见表 A.1。

21.2 方法原理

在中性条件下，用二氯甲烷萃取水样中的有机磷农药，萃取液经浓缩定容后，用毛细管柱气相色谱分离，火焰光度检测器检测，以保留时间定性，外标法定量。

21.3 试剂及其配制

- 21.3.1 除非另有说明，所用试剂均为色谱纯。水为正己烷充分洗涤过的蒸馏水或超纯水或相当纯度的水。
- 21.3.2 正己烷(C₆H₁₄)。
- 21.3.3 二氯甲烷(CH₂Cl₂)。
- 21.3.4 无水硫酸钠(Na₂SO₄):分析纯,550 ℃灼烧 8 h,于干燥器内保存。
- 21.3.5 有机磷农药标准物质:纯度为 98%以上的单组分有机磷农药标准物质,包括甲基对硫磷、杀扑

磷、对硫磷、乙硫磷、马拉硫磷、杀螟松、异稻瘟净、乐果、二嗪农、速灭磷、敌敌畏、稻丰散、水胺硫磷和甲拌磷等 14 种。

21.3.6 有机磷农药单组分标准溶液(1 000 mg/L):取 14 个 10 mL 棕色容量瓶,分别加入少量正己烷(21.3.2),分别准确称取 14 种单一有机磷标准物质各 0.010 0 g(21.3.5)于各容量瓶中,用正己烷定容,混匀。4℃冰箱中避光保存,有效期 1 年。

21.3.7 有机磷农药混和标准溶液(50.00 mg/L):在 10 mL 棕色容量瓶中加入少量正己烷,分别准确移取 14 种有机磷农药单组分标准溶液(21.3.6)各 500 μ L 于容量瓶中,用正己烷定容。4℃冰箱中避光保存,有效期 6 个月。

21.3.8 有机磷农药混合标准使用溶液(1.00 mg/L):用正己烷稀释有机磷农药混和标准溶液(21.3.7)制成浓度为 1.00 mg/L 的有机磷农药混合标准使用溶液。4℃冰箱中保存,有效期 2 个月。

21.4 仪器与设备

21.4.1 气相色谱仪:具火焰光度检测器(GC-FPD)。

21.4.2 毛细管色谱柱:DB-5(5%苯基+95%聚二甲基硅氧烷)或等效色谱柱,长 30 m,内径 0.25 mm,固定相液膜厚度 0.25 μ m。

21.4.3 旋转蒸发装置。

21.4.4 恒温烘箱。

21.4.5 氮吹仪。

21.4.6 分液漏斗,2 L。

21.4.7 实验室常用仪器与设备。

21.5 分析步骤

21.5.1 样品萃取

水样按下述步骤萃取:

- 用玻璃纤维滤膜(GFF)过滤水样,准确量取 1 000 mL 过滤后的水样至分液漏斗中,加入 50 mL 二氯甲烷(21.3.3),充分振荡 10 min,注意不断放气,静置分层,萃取液经无水硫酸钠(21.3.4)脱水并收集至旋转蒸发瓶;
- 继续向分液漏斗中加入 50 mL 二氯甲烷重复萃取,萃取液经无水硫酸钠脱水合并至 20.5.1a) 旋转蒸发瓶中;
- 用 15 mL 二氯甲烷分 3 次淋洗无水硫酸钠,辅助萃取液全量转移至旋转蒸发瓶,萃取液浓缩成约 1 mL 的浓缩液,加入 5 mL 正己烷,氮吹至近干后用正己烷定容至 1.0 mL,待测试。

21.5.2 空白实验与加标回收率的测定

21.5.2.1 空白实验:用 1.0 L 水作为空白样品,进行空白实验。

21.5.2.2 加标回收率的测定:在 1.0 L 水中加入一定量有机磷农药混合标准使用溶液(21.3.8),进行加标回收实验。

21.5.3 标准系列溶液的配制

在 5 个 10 mL 棕色容量瓶中,分别加入 50.0 μ L、100.0 μ L、200.0 μ L、500.0 μ L、1 000 μ L 有机磷农药混合标准使用溶液(21.3.8),用正己烷定容,混匀,配制浓度为 5.00 μ g/L、10.0 μ g/L、20.0 μ g/L、50.0 μ g/L 和 100 μ g/L 的标准系列溶液,待测试。

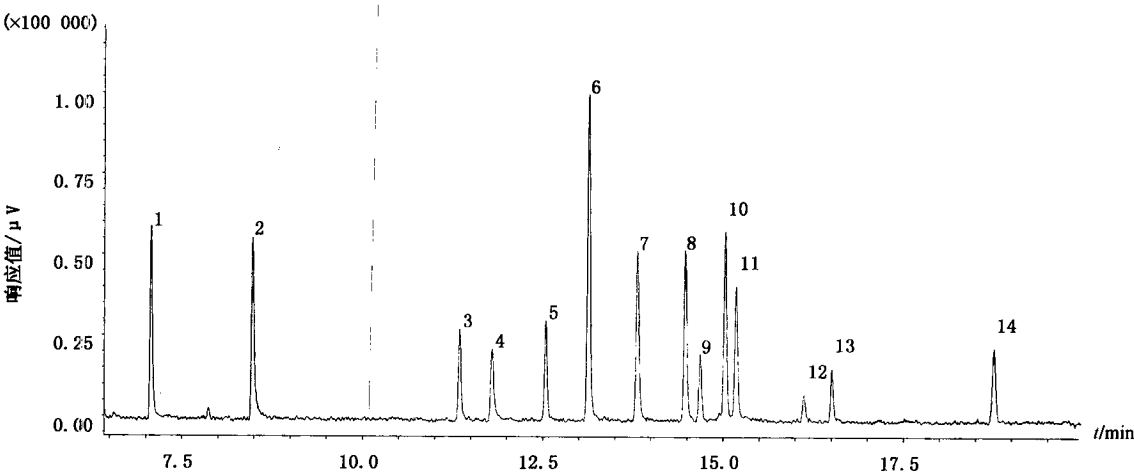
21.5.4 样品测定

- 宜参照下述仪器分析条件测定：
- 升温程序：初温 60 ℃，保持 2 min；以 30 ℃/min 的速度升至 180 ℃，保持 2 min；以 8 ℃/min 的速度升至 250 ℃，保持 3 min；以 20 ℃/min 升至 270 ℃，保持 5 min；
 - 进样量：1.0 μL；
 - 进样方式：无分流进样；
 - 进样口温度：240 ℃；
 - 检测器温度：290 ℃；
 - 载气：氮气(99.999%)；
 - 气体流量：氮气 30 mL/min，氢气 95 mL/min，空气 100 mL/min。

21.6 记录与计算

21.6.1 定性分析

通过比较样品与标准溶液的色谱峰的保留时间(RT)进行目标化合物的定性，同时采用气相色谱/质谱仪辅助确证。可参考图 5 的出峰顺序。



- 说明：
- 1——敌敌畏；
 - 2——速灭磷；
 - 3——甲拌磷；
 - 4——乐果；
 - 5——二嗪农；
 - 6——异稻瘟净；
 - 7——甲基对硫磷；
 - 8——杀螟松；
 - 9——马拉硫磷；
 - 10——对硫磷；
 - 11——水胺硫磷；
 - 12——稻丰散；
 - 13——杀扑磷；
 - 14——乙硫磷。

图 5 14 种有机磷农药标准溶液气相色谱图

21.6.2 定量分析

定量分析方法见 18.6.2。结果记入表 B.11 和表 B.12。

21.7 精密度与正确度

3 家实验室测定同一海水样品，重复性相对标准偏差、再现性相对标准偏差及回收率参见表 7。

表 7 GC-FPD 测定有机磷农药的重复性、再现性及回收率

化合物	重复性相对标准偏差 %	再现性相对标准偏差 %	回收率 %
敌敌畏	3.1	5.5	85~112
速灭磷	2.4	4.8	97~106
甲拌磷	5.8	7.3	61~70
乐果	4.5	7.0	53~59
二嗪农	3.6	6.0	88~92
异稻瘟净	4.1	8.1	118~132
甲基对硫磷	1.7	3.2	86~100
杀螟松	3.2	4.4	83~100
马拉硫磷	3.3	5.1	51~63
对硫磷	2.0	3.8	90~94
水胺硫磷	2.6	5.2	58~84
稻丰散	3.9	6.7	44~54
杀扑磷	2.9	5.5	40~74
乙硫磷	4.1	6.8	52~58

21.8 注意事项

- 本方法操作过程中应注意以下事项：
- 实验中所用器皿，使用前用二氯甲烷冲洗；
 - 实验中所用试剂，使用前做空白检验；
 - 有机磷农药较易降解，采集后样品需在 7 d 内完成萃取，30 d 内完成仪器测定；
 - 对于清洁海水中有有机磷农药的测定，可增大取样体积；
 - 对于河口及排污口样品，萃取前需将样品 pH 调为中性；
 - 萃取过程中乳化现象严重时可加入氯化钠或采用离心法破乳。

22 酚类化合物的测定——气相色谱/质谱联用法

警告——本实验操作过程中需接触大量有机溶剂，且标准物质或溶液均具有高毒性，因此实验应在通风橱内进行。

22.1 适用范围

本方法适用于海水,河口水及入海排污口污水样品中壬基酚、辛基酚和双酚 A 的测定。方法检出限参见表 A.1。

22.2 方法原理

用二氯甲烷萃取水样中的壬基酚、辛基酚和双酚 A,萃取液浓缩后进行硅烷化衍生,衍生液经净化浓缩后,用气相色谱/质谱联用仪测定。

22.3 试剂及其制备

22.3.1 除非另有说明,所用试剂均为色谱纯,有机溶剂浓缩 300 倍不得检出壬基酚、辛基酚和双酚 A。水为正己烷充分洗涤过的蒸馏水或超纯水或相当纯度的水。

22.3.2 *n*-壬基酚:纯度在 98% 以上。

22.3.3 *n*-辛基酚:纯度在 98% 以上。

22.3.4 4-*t*-辛基酚:纯度在 98% 以上。

22.3.5 双酚 A:纯度在 98% 以上。

22.3.6 二氯甲烷(CH_2Cl_2)。

22.3.7 正己烷(C_6H_{14})。

22.3.8 丙酮($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)。

22.3.9 无水硫酸钠(Na_2SO_4):分析纯,550 °C 灼烧 8 h,干燥器中保存。

22.3.10 弗罗里硅土:100 目~200 目($149\ \mu\text{m}\sim 74\ \mu\text{m}$),380 °C 加热 6 h,200 °C 活化 5 h~6 h,称取 100 g 弗罗里硅土,加入 5 mL 水,充分混匀后置于干燥器中保存。

22.3.11 酚类标准贮备溶液(100.0 mg/L):分别称取 *n*-壬基酚(22.3.2)、*n*-辛基酚(22.3.3)、4-*t*-辛基酚(22.3.4)、双酚 A(22.3.5)各 0.010 0 g 于 100 mL 棕色容量瓶中,用正己烷(22.3.7)定容,配制成浓度为 100.0 mg/L 的酚类标准贮备溶液,4 °C 避光保存,有效期 6 个月。

22.3.12 内标物标准溶液(1.0 mg/L):菲 d-10 的浓度为 1.0 mg/L 的内标物标准溶液。

22.3.13 替代标准溶液(1.0 mg/L):双酚 A-d16 的浓度为 1.0 mg/L 的替代标准溶液。

22.3.14 酚类标准使用溶液(1.00 mg/L):用正己烷稀释酚类标准贮备溶液(22.3.11)制成浓度为 1.00 mg/L 的酚类标准使用溶液。

22.3.15 硅烷化衍生剂:N,O-双(三甲硅烷基)三氟乙酰胺(BSTFA)+1%三甲基氯硅烷。

22.4 仪器与设备

22.4.1 气相色谱/质谱联用仪(GC-MS)。

22.4.2 毛细管柱:DB-5 MS(5%苯基+95%聚二甲基硅氧烷)或等效色谱柱,长 30 m,内径 0.25 mm,固定相液膜厚度 0.25 μm 。

22.4.3 旋转蒸发装置。

22.4.4 涡旋振荡机。

22.4.5 氮吹仪。

22.4.6 分液漏斗:2 L。

22.4.7 玻璃层析柱:长 300 mm,内径 10 mm。

22.4.8 实验室常用仪器与设备。

22.5 分析步骤

22.5.1 样品提取

水样按下述步骤萃取：

- 用玻璃纤维滤膜(GFF)过滤水样,准确量取 1 000 mL 过滤后的水样至 2 L 分液漏斗中,加入 400 μ L 替代标准溶液(22.3.13),混合均匀,加入 50 mL 二氯甲烷(22.3.6),充分振荡 10 min,静置分层,收集萃取液至旋转蒸发瓶;
- 继续向分液漏斗中加入 30 mL 二氯甲烷重复萃取,萃取液合并至 22.5.1a) 旋转蒸发瓶中;
- 向 22.5.1b) 所得萃取液中加入 2 g 无水硫酸钠(22.3.9),振荡 1 min,将萃取液全量转移至另一旋转蒸发瓶中,浓缩成约 2 mL 的浓缩液;
- 将浓缩液全量转移到 8 mL 玻璃瓶中,用氮吹仪吹至约 0.2 mL;加入 1 mL 丙酮(22.3.8),继续用氮吹仪吹至约 0.2 mL。

22.5.2 样品衍生化

按下述步骤进行样品衍生化：

- 向 22.5.1d) 所得浓缩液中加入 100 μ L 硅烷化衍生剂(22.3.15),置于涡旋振荡机上,25 $^{\circ}$ C 衍生 30 min;
- 氮吹至近干,用正己烷定容至 1.0 mL,加入 200 μ L 内标物标准溶液(22.3.12),超声混匀,待测。

22.5.3 样品空白与加标回收率的测定

22.5.3.1 空白实验:用 1.0 L 水作为空白样品,进行空白实验。

22.5.3.2 加标回收率的测定:在 1.0 L 水中加入一定量酚类标准使用溶液(22.3.14),进行加标回收实验。

22.5.4 标准系列溶液的配制

取 5 个 10 mL 容量瓶,分别加入酚类标准使用溶液 1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL 和 5.00 mL,向上述溶液中分别加入内标物标准溶液 1.00 mL,用正己烷定容,混匀,得到浓度分别为 100.0 μ g/L、200.0 μ g/L、300.0 μ g/L、400.0 μ g/L 和 500.0 μ g/L 的标准系列溶液;上述溶液中内标物的浓度均为 400.0 μ g/L。

22.6 样品测定

宜参照下述仪器分析条件测定：

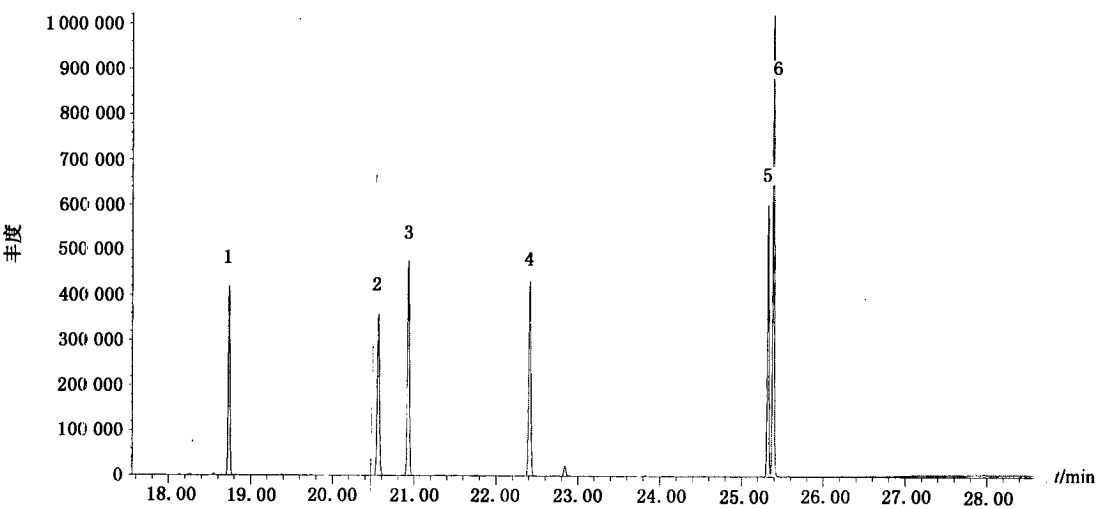
- 离子源温度:230 $^{\circ}$ C;
- 扫描碎片范围:35~500;
- 进样口温度:280 $^{\circ}$ C;
- 传输线温度:280 $^{\circ}$ C;
- 溶剂延迟:3 min;
- 进样量:1 μ L;
- 进样方式:无分流进样;
- 载气:氮气(99.999%);
- 流速:1 mL/min(恒流);

——升温程序:初温 60 ℃,保持 5 min;以 15 ℃/min 的速度升至 100 ℃,保持 2 min;以 10 ℃/min 的速度升至 200 ℃,保持 2 min;以 15 ℃/min 的速度升至 280 ℃,保持 5 min。

22.7 结果与计算

22.7.1 定性分析

通过比较标准溶液和样品的保留时间(RT)及特征离子进行目标化合物的定性。4 种酚类标准溶液的气相色谱/质谱-选择离子(GC-MS-SIM)谱图参见图 6,GC-MS 定量离子、参考离子参见表 8。



说明:
1——4-*t*-辛基酚;
2——菲-d10;
3——*n*-辛基酚;
4——*n*-壬基酚;
5——双酚 A-d16;
6——双酚 A。

图 6 4 种酚类化合物、替代标准和内标物标准溶液气相色谱/质谱图

表 8 酚类化合物的保留时间、准分子离子及定量离子

化合物	保留时间 min	衍生后准分子离子	定量离子
4- <i>t</i> -辛基酚	18.74	278	278;207
菲-d10	20.56	188	188
<i>n</i> -辛基酚	20.93	278	278;179
<i>n</i> -壬基酚	22.41	292	292;179
双酚 A-d16	25.32	386	386;368
双酚 A	25.38	372	372;357

22.7.2 定量分析

采用内标法定量,样品测试液中目标化合物的浓度可由计算机按内标法自动计算。水样中目标化合物的浓度计算方法见 18.6.2。结果记入表 B.13。

22.8 精密度与正确度

5 家实验室测定同一海水样品,重复性相对标准偏差、再现性相对标准偏差及回收率参见表 9。

表 9 GC-MS 测定酚类化合物的重复性、再现性与回收率

化合物	重复性相对标准偏差 %	再现性相对标准偏差 %	回收率 %
4- <i>t</i> -辛基酚	4.6	10.6	88~108
<i>n</i> -辛基酚	6.1	12.3	90~126
<i>n</i> -壬基酚	4.3	12.9	92~119
双酚 A	4.3	9.4	95~119

22.9 注意事项

- 本方法使用时应注意以下事项：
- 实验室应使用全玻璃或聚四氟乙烯材质的器皿；
 - 所有玻璃器皿在临用前洗净。可用洗涤剂、水、丙酮、正己烷顺序洗涤,也可将器具在浓硫酸中浸泡数小时,用水冲洗干净后在烘箱中于 180℃ 烘烤 2 h；
 - 聚四氟乙烯材质器皿需用二氯甲烷浸泡,超声清洗；
 - 萃取过程中乳化现象严重时可采用离心、超声或加入氯化钠的方法破乳。

23 氯霉素的测定——高效液相色谱/串联质谱法

警告——本实验操作过程中需接触大量有机溶剂,且标准物质或溶液均具有高毒性,因此实验应在通风橱内进行。

23.1 适用范围

本方法适用于海水、河口水以及入海排污口污水样品中氯霉素的测定。方法检出限参见表 A.1。

23.2 方法原理

用乙酸乙酯提取水样中的氯霉素,高效液相色谱/串联质谱仪测定。

23.3 试剂及其配制

- 23.3.1 除非另有说明,本方法所用试剂均为色谱纯,水为超纯水或相当纯度的水。
- 23.3.2 氯霉素:纯度≥98%。
- 23.3.3 甲醇(CH₄O)。

23.3.4 乙酸乙酯($C_4H_8O_2$)。

23.3.5 甲酸(CH_2O_2)。

23.3.6 无水硫酸钠(Na_2SO_4):分析纯,550℃灼烧8h,干燥器中保存。

23.3.7 甲醇/水混合溶液:量取300 mL 甲醇(23.3.3)至1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,混匀。

23.3.8 甲酸/水混合溶液(0.1%):移取1.00 mL 甲酸(23.3.5)于1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,混匀。

23.3.9 氯霉素标准贮备溶液(100.0 mg/L):准确称取0.010 0 g 氯霉素(23.3.2)于100 mL 容量瓶中,用甲醇稀释至标线,混匀。放置于冰箱中-20℃冷冻保存,有效期1年。

23.3.10 氯霉素标准使用溶液(1.00 mg/L):用甲醇稀释氯霉素标准贮备溶液(23.3.9)制成浓度为1.00 mg/L 的氯霉素标准使用溶液。冰箱中4℃保存,有效期1个月。

23.4 仪器设备

23.4.1 高效液相色谱/串联质谱联用仪(HPLC-MS-MS):配有电喷雾离子源(ESI)。

23.4.2 旋转蒸发装置。

23.4.3 分液漏斗:2 L。

23.4.4 氮吹仪。

23.4.5 实验室常用仪器及设备。

23.5 分析步骤

23.5.1 样品的提取和净化

水样按下述步骤进行萃取和净化:

- 用0.45 μm 醋酸纤维滤膜过滤水样,准确量取1 000 mL 过滤后的水样,倒入分液漏斗中,分别用120 mL、40 mL、40 mL 乙酸乙酯(23.3.4)分3次萃取水样,合并3次萃取液于旋转蒸发瓶,40℃水浴下浓缩至近干;
- 将[23.5.1a)]所得浓缩液全量转移至8 mL 氮吹管,用3 mL 甲醇分3次冲洗旋转蒸发瓶内壁,合并冲洗液至氮吹管,40℃下氮吹至近干;
- 准确加入1.0 mL 甲醇/水混合溶液(23.3.7),经0.22 μm 的有机相和水相滤膜过滤至进样瓶中,待测。

23.5.2 样品空白与加标回收率的测定

23.5.2.1 空白实验:用1.0 L 水作为空白样品,进行空白实验。

23.5.2.2 加标回收率的测定:在1.0 L 水中加入一定量氯霉素标准使用溶液(23.3.10),进行加标回收实验。

23.5.3 标准系列溶液的配制

准确移取一定量的氯霉素标准使用溶液(23.3.10),用甲醇稀释成浓度为0.100 $\mu g/L$ 、0.500 $\mu g/L$ 、1.00 $\mu g/L$ 、5.00 $\mu g/L$ 、20.0 $\mu g/L$ 、50.0 $\mu g/L$ 的标准系列溶液。

23.5.4 样品测定

宜参照下述仪器分析条件测定:

- 液相色谱柱:C18 柱,柱长 50 mm,内径 2.1 mm,粒度 3 μm ;
- 流动相:甲醇,甲酸/水混合溶液(0.1 %)(23.3.8),流动相梯度程序参见表 10;
- 流速:0.2 mL/min;
- 柱温:30 $^{\circ}\text{C}$;
- 进样量:10 μL ;
- 离子源:电喷雾,负离子模式;
- 扫描方式:选择反应监测;
- 鞘气:43 Arb,辅助气:23 Arb,Q2:1.5;
- 喷射电压:3.0 kV;
- 数据采集参数:扫描宽度:0.01,扫描时间:0.02 s,Q1=0.7,Q3=0.7。

表 10 流动相梯度程序

时间 min	甲醇 %	0.1%甲酸/水溶液 %
0	20	80
1.5	80	20
3	80	20
4	20	80

23.6 记录与计算

23.6.1 定性分析

通过比较标准溶液和样品的保留时间(RT)及离子碎片丰度比进行目标化合物的定性。氯霉素标准溶液的液相色谱/串联质谱图参见图 7,离子碎片及相对丰度比参见表 11。

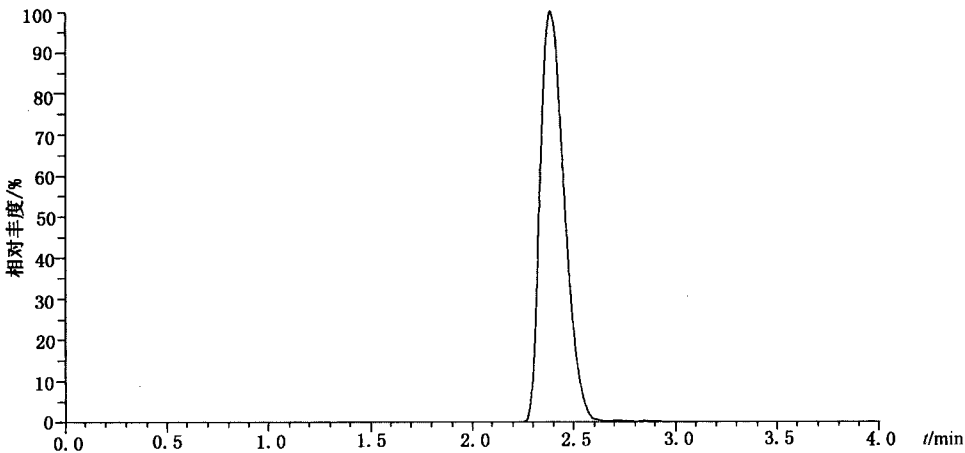


图 7 氯霉素标准溶液液相色谱/串联质谱图

表 11 氯霉素的离子碎片及相对丰度比

母离子[M-H] ⁻	离子碎片[M-H] ⁻ (<i>m/z</i>)	相对丰度比 %
321	152	100
	176	45
	121	30

23.6.2 定量分析

定量分析方法见 18.6.2。结果记入表 B.14 和表 B.15。

23.7 精密度与正确度

5 家实验室测定同一海水样品,重复性相对标准偏差为 5.7%,再现性相对标准偏差为 7.2%,回收率为 65%~89%。

23.8 注意事项

- 本方法操作过程中应注意以下事项:
- 实验应在通风橱内进行,避免直接接触皮肤;
 - 萃取过程中乳化现象严重时可加入氯化钠或采用离心法破乳;
 - 乙酸乙酯在水中有一定溶解度,且随温度升高溶解度增大,夏季可适当增加首次提取剂(乙酸乙酯)的量。

24 磺胺类抗生素的测定——高效液相色谱/串联质谱法

警告——本方法操作过程中需接触大量有机溶剂,且标准物质或溶液均具有高毒性,因此实验应在通风橱内进行。

24.1 适用范围

本方法适用于海水、河口水及入海排污口污水样品中磺胺醋酰、磺胺嘧啶、磺胺吡啶、磺胺甲基异唑、磺胺噻唑、磺胺甲基嘧啶、磺胺甲噻唑、磺胺二甲嘧啶、磺胺对甲氧嘧啶、磺胺间甲氧嘧啶、磺胺喹噁啉、磺胺甲氧哒嗪、磺胺氯哒嗪、磺胺间二甲氧嘧啶和磺胺邻二甲氧嘧啶等磺胺类抗生素的测定。方法检出限参见表 A.1。

24.2 方法原理

用固相萃取法(SPE)提取、净化水样中磺胺类抗生素,洗脱定容后经高效液相色谱/串联质谱仪测定。

24.3 试剂及其配制

24.3.1 除非另有说明,本方法所用试剂均为色谱纯,水为超纯水或相当纯度的水。

24.3.2 甲醇(CH_4O)。

24.3.3 甲酸(CH_2O_2)。

24.3.4 氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)。

24.3.5 盐酸溶液(1+9):将浓盐酸(HCl , $\rho=1.19 \text{ g/mL}$, 优级纯)和水以体积比为 1:9 的比例混合均匀。

24.3.6 氨/甲醇混合溶液:量取 50 mL 氨水(24.3.4)至 1 000 mL 容量瓶中,用甲醇(24.3.2)稀释至标线,混匀。室温下保存,有效期 6 个月。

24.3.7 甲醇/水混合溶液:见 23.3.7。

24.3.8 甲酸/水混合溶液(0.1%):见 23.3.8。

24.3.9 磺胺类抗生素标准物质:纯度 98%以上的单组分磺胺类抗生素标准物质,包括磺胺醋酰、磺胺嘧啶、磺胺吡啶、磺胺甲基异唑、磺胺噻唑、磺胺甲基嘧啶、磺胺甲噻唑、磺胺二甲嘧啶、磺胺对甲氧嘧啶、磺胺间甲氧嘧啶、磺胺喹噁啉、磺胺甲氧哒嗪、磺胺氯哒嗪、磺胺间二甲氧嘧啶和磺胺邻二甲氧嘧啶等 15 种。

24.3.10 磺胺类抗生素标准贮备溶液(100.0 mg/L):在 100 mL 容量瓶中,加入少量甲醇,分别准确称取磺胺类抗生素标准物质(24.3.9)各 $0.010 0 \text{ g}$ 于容量瓶中,用甲醇定容,混匀。冰箱中 -20°C 冷冻保存,有效期 1 年。

24.3.11 磺胺类抗生素标准使用溶液(1.00 mg/L):准确吸取 1.00 mL 磺胺类抗生素标准贮备溶液(24.3.10)至 100 mL 容量瓶中,用甲醇/水混合溶液(24.3.7)定容,混匀。冰箱中 4°C 保存,有效期 1 个月。

24.4 仪器设备

24.4.1 高效液相色谱/串联质谱联用仪(HPLC-MS-MS);配有电喷雾离子源(ESI)。

24.4.2 固相萃取仪。

24.4.3 氮吹仪。

24.4.4 混合型阳离子交换萃取柱(MCX)。

24.4.5 实验室常用仪器及设备。

24.5 分析步骤

24.5.1 样品的富集和净化

水样按下述步骤富集和净化:

- 用 $0.45 \mu\text{m}$ 醋酸纤维滤膜过滤水样,准确量取 $1 000 \text{ mL}$ 过滤后的水样,用盐酸溶液(24.3.5)调节 pH 至 4 左右;
- 于固相萃取仪上依次用 5 mL 甲醇和 5 mL 水以 1 滴/s~2 滴/s 的速度活化 MCX,活化结束后,用 5 mL 水过柱;
- 将水样以 6 mL/min ~ 10 mL/min 的速度过柱,注意水样应始终浸没 MCX 的填料;
- 以 5 mL 甲醇/水混合溶液(24.3.7)过[24.5.1c)]所得 MCX,弃去全部流出液;
- 用 5 mL 氨/甲醇混合溶液(24.3.6)洗脱 MCX,收集洗脱液于 10 mL 氮吹管中,于 50°C 水浴下氮吹至近干;
- 准确加入 1.0 mL 甲醇/水混合溶液,经 $0.22 \mu\text{m}$ 的有机相和水相滤膜过滤至进样瓶中,待测。

24.5.2 样品空白与加标回收率的测定

24.5.2.1 空白实验:用 1.0 L 水作为空白样品,进行空白实验。

24.5.2.2 加标回收率的测定:在 1.0 L 水中加入一定量磺胺类抗生素标准使用溶液(24.3.11),进行加标回收实验。

24.5.3 标准系列溶液的配制

准确移取一定量的磺胺类抗生素标准使用溶液(24.3.11),用甲醇稀释成浓度为 5.0 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、50.0 μg/L、100.0 μg/L 和 200.0 μg/L 的标准系列溶液。

24.5.4 样品测定

- 宜参照下述仪器分析条件测定:
- 液相色谱柱:C18 柱,柱长 50 mm,内径 2.1 mm,粒度 3 μm;
 - 流动相:甲醇,甲酸/水混合溶液(0.1%)(24.3.8),流动相梯度程序见表 12;
 - 流速:0.25 mL/min;
 - 柱温:30 ℃;
 - 进样量:10 μL;
 - 离子源:电喷雾离子源,正离子模式;
 - 扫描方式:选择反应监测;
 - 鞘气:20 Arb,辅助气:6 Arb,Q2:1.5;
 - 喷射电压:4.8 kV;
 - 离子传输毛细管温度:350℃;
 - 数据采集参数:扫描宽度:0.01,扫描时间:0.02 s,Q1=0.7,Q3=0.7。

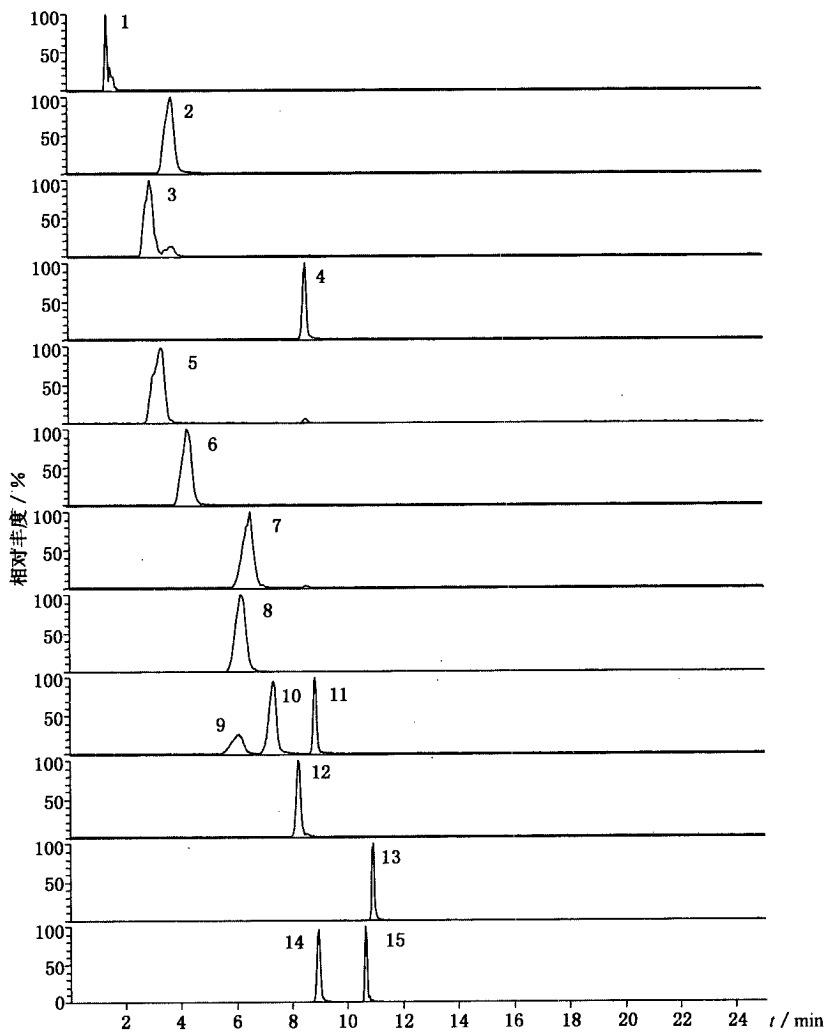
表 12 HPLC 流动相梯度程序

时间 min	甲醇 %	0.1%甲酸水溶液 %
0	20	80
8	80	20
10	80	20
12	20	80
25	20	80

24.6 记录与计算

24.6.1 定性分析

通过比较标准溶液和样品的保留时间(RT)及离子碎片丰度比进行目标化合物的定性。磺胺标准溶液的液相色谱/串联质谱图参见图 8,离子碎片参见表 13。



说明：

- 1——磺胺醋酰；
- 2——磺胺吡啶；
- 3——磺胺嘧啶；
- 4——磺胺甲基异噁唑；
- 5——磺胺噻唑；
- 6——磺胺甲基嘧啶；
- 7——磺胺甲噻唑；
- 8——磺胺二甲嘧啶；
- 9——磺胺对甲氧嘧啶；
- 10——磺胺间甲氧嘧啶；
- 11——磺胺甲氧哒嗪；
- 12——磺胺氯哒嗪；
- 13——磺胺喹噁啉；
- 14——磺胺间二甲氧嘧啶；
- 15——磺胺邻二甲氧嘧啶。

图 8 15 种磺胺类抗生素标准溶液液相色谱/串联质谱图

表 13 15 种磺胺的定性、定量离子对及碰撞能量

化合物名称	参考保留时间 min	定性离子对(m/z)	定量离子对(m/z)	碰撞能量 eV
磺胺醋酰	1.49	215/156	215/156	20
		215/108		21
磺胺吡啶	3.80	250/156	250/156	21
		250/184		15
		250/108		31
磺胺嘧啶	3.01	251/156	251/156	22
		251/108		26
磺胺甲基异噁唑	8.61	254/188	254/156	19
		254/156		26
磺胺噻唑	3.42	256/156	256/156	22
		256/108		25
		256/190		23
磺胺甲基嘧啶	4.40	265/156	265/156	25
		265/172		22
		265/199		23
磺胺甲噻唑	6.65	271/156	271/156	14
		271/108		16
磺胺二甲嘧啶	6.35	279/186	279/204	20
		279/204		19
磺胺对甲氧嘧啶	6.25	281/156	281/156	15
		281/215		15
		281/188		11
磺胺间甲氧嘧啶	7.43	281/156	281/156	20
		281/188		18
		281/215		19
磺胺甲氧哒嗪	9.36	281/156	281/156	19
		281/215		21
		281/188		20
磺胺氯哒嗪	8.31	285/156	285/156	16
		285/108		19
磺胺噻噁啉	10.92	301/156	301/156	17
		301/108		28
磺胺间二甲氧嘧啶	8.94	311/156	311/156	21
		311/245		21
		311/108		22
磺胺邻二甲氧嘧啶	10.22	311/156	311/156	20
		311/245		20
		311/108		22

24.6.2 定量分析

定量分析方法见 18.6.2。结果记入表 B.16。

24.7 精密度与正确度

5 家实验室测定同一海水样品，重复性相对标准偏差、再现性相对标准偏差及回收率参见表 14。

表 14 HPLC-MS-MS 测定磺胺的重复性、再现性及回收率

化合物	重复性相对标准偏差 %	再现性相对标准偏差 %	回收率 %
磺胺醋酰	9.0	12.1	58~73
磺胺吡啶	9.4	10.8	73~87
磺胺嘧啶	7.3	7.9	66~79
磺胺甲基异噁唑	4.1	5.6	86~94
磺胺噻唑	6.2	7.4	74~84
磺胺甲基嘧啶	6.8	10.1	85~95
磺胺甲噻唑	6.7	9.2	85~94
磺胺二甲嘧啶	5.6	8.3	81~94
磺胺对甲氧嘧啶	8.3	11.2	75~87
磺胺间甲氧嘧啶	3.6	5.7	78~85
磺胺甲氧哒嗪	9.7	10.4	64~80
磺胺氯哒嗪	4.2	6.0	75~84
磺胺喹噁啉	8.4	10.8	70~83
磺胺间二甲氧嘧啶	6.9	7.9	69~79
磺胺邻二甲氧嘧啶	5.6	7.7	75~88

24.8 注意事项

- 本方法使用时应注意以下事项：
- 实验应在通风橱内进行，避免直接接触皮肤；
 - 减压抽干应充分，除去水分，以保证氮吹效率。

25 挥发性有机物的测定——气相色谱/质谱联用法

警告——本实验操作过程中需接触大量有机溶剂，且标准物质或溶液均具有高毒性，因此实验应在通风橱内进行。

25.1 适用范围

本方法适用于海水，河口水和入海排污口污水样品中 1,1-二氯乙烯、反式 1,2-二氯乙烯、1,1-二氯乙烷、顺式 1,2-二氯乙烯、溴氯甲烷、氯仿、1,1,1-三氯乙烷、1,1-二氯丙烷、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、

苯、三氯乙烯、1,2-二氯丙烷、二溴甲烷、溴二氯甲烷、顺式 1,3-二氯丙烯、甲苯、反式 1,3-二氯丙烯、1,1,2-三氯乙烷、四氯乙烯、1,3-二氯丙烷、二溴氯甲烷、1,2-二溴甲烷、氯苯、乙苯、1,1,1,2-四氯乙烷、间二甲苯、对二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯、溴仿、异丙苯、1,1,2,2-四氯乙烷、1,2,3-三氯丙烷、溴苯、正丙苯、2-氯甲苯、1,3,5-三甲基苯、4-氯甲苯、叔丁基苯、1,2,4-三甲基苯、仲丁基苯、对异丙基甲苯、1,3-二氯苯、1,4-二氯苯、正丁基苯、1,2-二氯苯、1,2-二溴-3-氯丙烷、1,2,4-三氯苯、六氯丁二烯、萘和 1,2,3-三氯苯等挥发性有机物(VOCs)的测定。方法检出限参见表 A.1。

25.2 方法原理

水样中的挥发性有机物(VOCs)经氦气吹脱后捕集在装有吸附剂的捕集管上,快速加热捕集管并以氦气反吹,所吸附的组分解吸进入气相色谱/质谱仪测定。

25.3 试剂及其配制

25.3.1 除非另有说明,所用试剂均为色谱纯,水为超纯水或相当纯度的水。

25.3.2 甲醇(CH_4O)。

25.3.3 丙酮($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)。

25.3.4 挥发性有机物标准溶液(2 000 mg/L):1,1-二氯乙烯、反式 1,2-二氯乙烯、1,1-二氯乙烷、顺式 1,2-二氯乙烯、溴氯甲烷、氯仿、1,1,1-三氯乙烷、1,1-二氯丙烷、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、苯、三氯乙烯、1,2-二氯丙烷、二溴甲烷、溴二氯甲烷、顺式 1,3-二氯丙烯、甲苯、反式 1,3-二氯丙烯、1,1,2-三氯乙烷、四氯乙烯、1,3-二氯丙烷、二溴氯甲烷、1,2-二溴甲烷、氯苯、乙苯、1,1,1,2-四氯乙烷、间二甲苯、对二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯、溴仿、异丙苯、1,1,2,2-四氯乙烷、1,2,3-三氯丙烷、溴苯、正丙苯、2-氯甲苯、1,3,5-三甲基苯、4-氯甲苯、叔丁基苯、1,2,4-三甲基苯、仲丁基苯、对异丙基甲苯、1,3-二氯苯、1,4-二氯苯、正丁基苯、1,2-二氯苯、1,2-二溴-3-氯丙烷、1,2,4-三氯苯、六氯丁二烯、萘和 1,2,3-三氯苯等的浓度均为 2 000 mg/L。

25.3.5 挥发性有机物标准贮备溶液(200.0 mg/L):用甲醇(25.3.2)稀释挥发性有机物标准溶液(25.3.4)制得,4℃冰箱内密封保存,有效期 1 个月。

25.3.6 挥发性有机物标准使用溶液(4.00 mg/L):用甲醇稀释挥发性有机物标准贮备溶液(25.3.5)制得,临用前配制。

25.3.7 内标物标准使用溶液(10.00 mg/L):氟苯、氯苯-d5 和 1,4-二氯苯-d4 的浓度均为 10.00 mg/L。

25.3.8 替代标准使用溶液(10.00 mg/L):二溴氟甲烷、1,2-二氯乙烷-d4,甲苯-d8 和 4-溴氟苯的浓度均为 10.00 mg/L。

25.4 仪器及设备

25.4.1 气相色谱/质谱联用仪(GC-MS)。

25.4.2 毛细管色谱柱:Restek Volatiles 或等效色谱柱,长 30 m,内径 0.32 mm,固定相液膜厚度 1.5 μm 。

25.4.3 自动吹扫捕集器。

25.4.4 吹扫管:25 mL 或 5 mL。

25.4.5 气密性玻璃注射器:5 mL。

25.4.6 微量注射器:10 μL 。

25.4.7 一般实验室常备仪器和设备。

25.5 分析步骤

25.5.1 样品富集与解吸

水样按下述步骤进行前处理：

a) 设定自动吹扫捕集器的富集与解吸程序。宜参照下述程序：

吹扫温度 30 ℃，吹扫时间 11 min；解吸温度 180 ℃，解吸时间 4 min；烘烤温度 220 ℃，烘烤时间 6 min；

b) 样品富集与解吸。用气密性玻璃注射器(25.4.5)从样品瓶中缓慢吸取 5.0 mL 水样，避免吸入气泡，沿注射器针口内壁加入替代标准使用溶液(25.3.8)和内标物标准使用溶液(25.3.7)各 2.0 μL，将注射器插入吹扫捕集器进样阀，注入水样，关闭进样阀。启动吹扫捕集程序。

25.5.2 样品空白与加标回收率的测定

25.5.2.1 空白实验：用 5.0 mL 水作为空白样品，进行空白实验。

25.5.2.2 加标回收率的测定：在 5.0 mL 水中加入一定量挥发性有机物标准使用溶液(25.3.6)，进行加标回收实验。

25.5.3 标准系列溶液的配制

临用前在进样瓶中用甲醇稀释挥发性有机物标准使用溶液(25.3.6)，配成浓度梯度为 4.00 μg/L，8.00 μg/L，16.0 μg/L，24.0 μg/L 和 40.0 μg/L 的标准系列溶液。向上述各标准溶液中分别加入内标物标准使用溶液(25.3.7)和替代标准使用溶液(25.3.8)各 2 μL，混匀，待测。

25.5.4 样品测定

吹扫捕集程序结束后，启动气相色谱升温程序，宜参照下述仪器分析条件测定：

——进样口温度：200 ℃；

——离子源温度：230 ℃；

——接口温度：250 ℃；

——载气：氮气(99.999%)；

——进样方式：分流进样；

——分流比 10 : 1；

——进样体积：1.0 μL；

——溶剂延迟时间：2 min；

——色谱柱升温程序：初温 38 ℃，保持 4 min；以 5 ℃/min 的速度升至 100 ℃，保持 1 min；以 15 ℃/min 的速度升至 250 ℃，保持 5 min；以 20 ℃/min 的速度升至 280 ℃，保持 5 min。

25.6 记录与计算

25.6.1 定性分析

通过比较标准溶液和样品的保留时间(RT)及特征离子进行目标化合物的定性。52 种挥发性有机物标准溶液的气相色谱/质谱-选择离子(GC-MS-SIM)谱图参见图 9，GC-MS 定量离子见表 15。

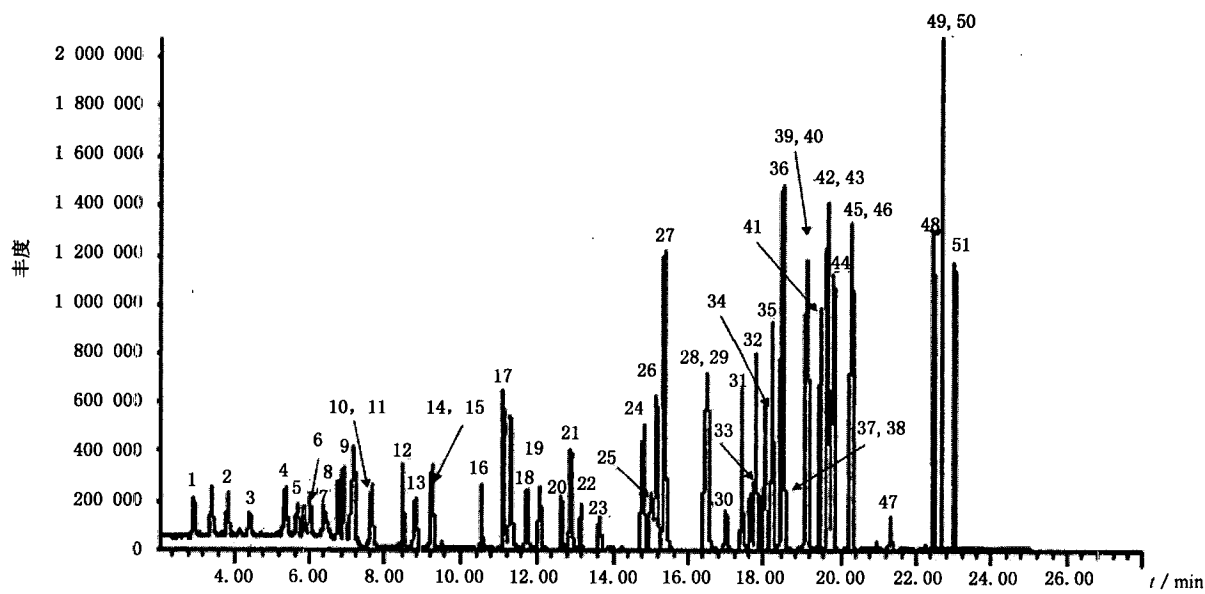


图 9 52 种 VOCs 标准溶液气相色谱/质谱图

表 15 GC-MS 测定 52 种挥发性有机物定量离子、重复性、再现性及回收率

编号	VOCs	保留时间 min	定量离子	沸点 ℃	重复性相对 标准偏差 %	再现性相对 标准偏差 %	回收率 %
1	1,1-二氯乙烯	3.97	96	31.7	2.2	7.3	97~102
2	反式 1,2-二氯乙烯	5.21	96	47~49	3.6	8.0	92~114
3	1,1-二氯乙烷	5.94	63	57.0	3.2	8.5	87~99
4	顺式 1,2-二氯乙烯	7.01	96	60.3	2.8	8.7	92~108
5	氯仿	7.64	83	61.2	5.5	14.2	98~120
6	溴氯甲烷	7.45	128	167	4.0	8.2	86~93
7	1,1,1-三氯乙烷	7.96	97	74.1	4.6	10.1	92~99
8	1,1-二氯丙烷	8.30	75	95~96	3.8	9.6	94~114
9	四氯化碳	8.29	117	76.5	2.2	6.1	90~112
10	1,2-二氯乙烷	8.74	62	83.5	2.7	4.4	87~100
11	苯	8.71	78	80.1	3.7	6.4	88~108
12	三氯乙烯	10.08	95	87.0	2.6	5.8	92~114
13	1,2-二氯丙烷	10.53	63	96.4	1.3	3.5	93~102
14	溴二氯甲烷	11.18	83	87~90	2.6	5.8	89~118
15	二溴甲烷	10.78	93	96~98	3.1	4.3	96~104
16	反式 1,3-二氯丙烯	12.21	75	112	2.8	5.8	87~96
17	甲苯	12.97	92	110.6	2.6	5.3	92~114
18	顺式 1,3-二氯丙烯	13.54	75	104.3	3.0	6.4	82~106

表 15 (续)

编号	VOCs	保留时间 min	定量离子	沸点 ℃	重复性相对 标准偏差 %	再现性相对 标准偏差 %	回收率 %
19	1,1,2-三氯乙烷	13.95	83	113.8	2.0	2.7	87~102
20	1,3-二氯丙烷	14.35	76	118~122	3.1	5.4	89~100
21	四氯乙烯	14.28	164	121	2.4	3.9	92~110
22	二溴氯甲烷	14.89	129	117~120	2.2	2.9	89~118
23	1,2-二溴乙烷	15.11	107	131.3	3.0	4.6	87~99
24	氯苯	16.40	112	132	3.4	5.0	102~110
25	1,1,1,2-四氯乙烷	16.65	131	146.5	2.8	3.7	86~97
26	乙苯	16.74	91	136	1.9	4.7	92~112
27	间(对)二甲苯	17.03	106	139	2.2	3.3	88~114
28	邻二甲苯	17.85	106	144	4.1	6.2	90~100
29	苯乙烯	17.88	104	145	4.6	7.6	88~102
30	溴仿	18.18	173	149	6.0	10.5	92~114
31	异丙苯	18.57	105	153	4.9	8.8	82~106
32	1,1,2,2-四氯乙烷	19.02	83	146.2	5.1	10.8	87~118
33	1,2,3-三氯丙烷	19.10	75	152~156	2.3	3.5	92~97
34	溴苯	19.13	156	154~155	2.8	3.9	86~94
35	正丙苯	19.27	91	159.2	4.3	7.2	90~120
36	2-氯甲苯	19.37	91	156~160	6.1	10.4	87~94
37	4-氯甲苯	19.54	91	161~162	5.4	9.5	82~114
38	1,3,5-三甲基苯	19.57	105	164.7	3.8	5.1	89~97
39	叔丁基苯	20.05	119	165~168	4.2	5.6	88~100
40	1,2,4-三甲基苯	20.13	105	169.3	4.7	6.5	90~102
41	仲丁基苯	20.37	105	172~173	5.3	9.2	78~90
42	1,3-二氯苯	20.49	146	173.0	2.6	5.0	86~92
43	4-异丙基甲苯	20.59	119	177.1	6.7	10.3	85~103
44	1,4-二氯苯	20.62	146	174.0	5.4	7.5	88~114
45	正丁基苯	21.15	91	182~185	3.7	4.3	92~120
46	1,2-二氯苯	21.13	146	180.5	4.4	7.0	96~118
47	1,2-二溴-3-氯丙烷	22.13	75	196	2.3	4.2	89~114
48	1,2,4-三氯苯	23.12	180	213.5	2.4	5.8	92~107
49	六氯丁二烯	23.34	225	215	3.7	6.7	92~108
50	萘	23.41	128	217	3.0	4.6	82~94
51	1,2,3-三氯苯	23.72	180	218~219	4.2	6.5	87~103

25.6.2 定量

定量分析方法见 20.2.7.2。结果记入表 B.17。

25.7 精密度与正确度

4 家实验室测定同一海水样品,重复性相对标准偏差、再现性相对标准偏差及回收率参见表 15。

25.8 注意事项

本方法使用时应注意以下事项:

- 所有玻璃器皿在临用前洗净。可用洗涤剂、重铬酸钾洗液、水顺序洗涤,洗净后在烘箱中于 180 °C 烘烤 2 h,临用前依次用丙酮和甲醇淋洗;
- 样品采集时应使水样在瓶中溢流出而不留气泡;
- 样品采集后应保存在低于 4 °C、避光且无挥发性有机物干扰的环境中,并在 14 d 内分析完毕;
- 每日分析样品前应先分析超纯水空白,以检查系统中是否有污染;
- 样品中挥发性有机物含量较高时,相邻两个样品间应注入超纯水清洗吹扫管。

26 芳香胺的测定——气相色谱/质谱联用法

警告——本实验操作过程中需接触大量有机溶剂,且标准物质或溶液均具有高毒性,因此实验应在通风橱内进行。

26.1 适用范围

本方法适用于海水、河口水及入海排污口污水样品中邻甲苯胺,邻氨基苯甲醚,对氯苯胺,2-甲氧基-5-甲基苯胺,2,4,5-三甲基苯胺,4-氯邻甲苯胺,2,4-二氨基甲苯,2,4-二氨基苯甲醚,2-萘胺,4-氨基联苯,4,4'-二氨基二苯醚,联苯胺,4,4'-二氨基二苯甲烷,3,3'-二甲氧基-4,4'-二氨基二苯甲烷,3,3'-二甲基联苯胺,4,4'-二氨基二苯硫醚,3,3'-二氯联苯胺,4,4'-亚甲基二-(2-氯苯胺)和 3,3'-二甲氧基联苯胺等芳香胺类化合物的测定。方法检出限参见表 A.1。

26.2 方法原理

水样中的芳香胺类化合物,在碱性条件下用乙醚溶液萃取,萃取液于酸性条件下净化浓缩,在碱性条件下定容,用气相色谱法/质谱联用仪测定。

26.3 试剂与处理

26.3.1 除非另有说明,所用试剂均为色谱纯,有机溶剂浓缩 300 倍不得检出芳香胺类化合物。水为正己烷充分洗涤过的蒸馏水或超纯水或相当纯度的水。

26.3.2 乙醚($C_4H_{10}O$)。

26.3.3 氢氧化钠溶液:1.0 mol/L。

26.3.4 盐酸溶液:1.0 mol/L。

26.3.5 芳香胺标准溶液(2 000 mg/L):邻甲苯胺,邻氨基苯甲醚,对氯苯胺,2-甲氧基-5-甲基苯胺,2,4,5-三甲基苯胺,4-氯邻甲苯胺,2,4-二氨基甲苯,2,4-二氨基苯甲醚,2-萘胺,5-硝基-邻甲苯胺,4-氨基联苯,4-氨基偶氮苯,4,4'-二氨基二苯醚,联苯胺,4,4'-二氨基二苯甲烷,邻氨基偶氮甲苯,3,3'-二甲氧基-4,4'-二氨基二苯甲烷,3,3'-二甲基联苯胺,4,4'-二氨基二苯硫醚,3,3'-二氯联苯胺,4,4'-亚甲基二-(2-

氯苯胺)和3,3'-二甲氧基联苯胺等浓度均为2 000 mg/L。

26.3.6 芳香胺标准贮备溶液(100.0 mg/L):用乙醚(26.3.2)稀释芳香胺标准溶液(26.3.5)制得浓度为100.0 mg/L的芳香胺标准贮备溶液,4℃冰箱中避光保存,有效期6个月。

26.3.7 芳香胺标准使用溶液(10.00 mg/L):使用前用乙醚稀释芳香胺标准贮备溶液(26.3.6)制得浓度为10.00 mg/L的芳香胺标准使用溶液。

26.4 仪器及设备

26.4.1 气相色谱/质谱联用仪(GC-MS)。

26.4.2 毛细管柱:DB-5 MS(5%苯基+95%聚二甲基硅氧烷)或等效色谱柱,长30 m,内径0.25 mm,固定相液膜厚度0.25 μm。

26.4.3 旋转蒸发装置。

26.4.4 涡旋振荡机。

26.4.5 氮吹仪。

26.4.6 分液漏斗:2 L。

26.4.7 实验室常用仪器与设备。

26.5 分析步骤

26.5.1 样品提取

水样按下述步骤萃取:

- 用玻璃纤维滤膜(GFF)过滤水样,准确量取1 000 mL过滤后的水样倒入2 L分液漏斗中,用氢氧化钠溶液(26.3.3)调至pH大于9;
- 加入100 mL乙醚,振荡10 min,静置分层,收集萃取液于预先装有0.2 mL盐酸溶液(26.3.4)的旋转蒸发瓶中;
- 分别用50 mL和30 mL乙醚重复萃取水样两次,萃取液合并至[26.5.1b)]旋转蒸发瓶;
- 将萃取液[26.5.1c)]浓缩至约1 mL,氮气吹至近干;
- 加入氢氧化钠溶液0.2 mL,振荡混匀后加入1.5 mL乙醚,静置分层,取乙醚层上机测试。

26.5.2 样品空白与加标回收率的测定

26.5.2.1 空白实验:用1.0 L水作为空白样品,进行空白实验。

26.5.2.2 加标回收率的测定:在1.0 L水中加入一定量芳香胺标准使用溶液(26.3.7),进行加标回收实验。

26.5.3 标准系列溶液的配制

临用前用乙醚稀释芳香胺标准使用溶液,配制成浓度为0.200 mg/L、0.300 mg/L、0.500 mg/L、1.00 mg/L、3.00 mg/L和5.00 mg/L的标准系列溶液。

26.5.4 样品测定

宜参照下述仪器分析条件测定:

——离子源温度:230℃;

——扫描碎片范围:35~500;

——进样口温度:250℃;

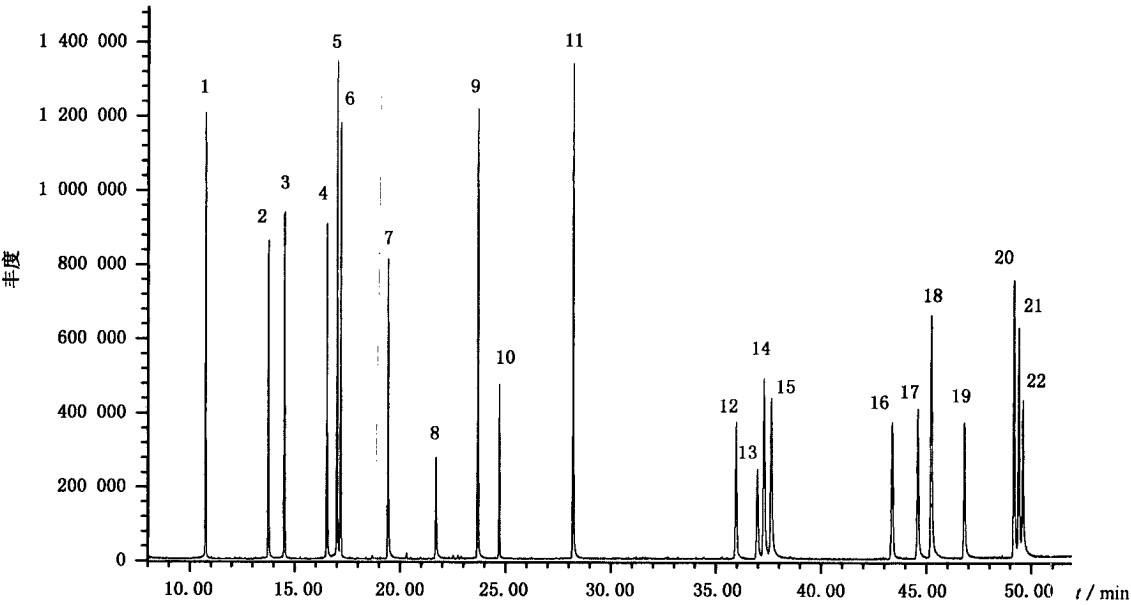
——传输线温度:280℃;

- 溶剂延迟:8 min;
- 进样量:1 μL ;
- 进样方式:无分流进样;
- 载气:氮气(99.999%);
- 流速:2 mL/min(恒流);
- 升温程序:初温 60 $^{\circ}\text{C}$,保持 1 min;以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升至 200 $^{\circ}\text{C}$,保持 10 min;以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升至 280 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min。

26.6 记录与计算

26.6.1 定性分析

通过比较样品与标准溶液的色谱峰的保留时间(RT)进行目标化合物的定性,同时采用气相色谱/质谱仪辅助确证。可参考 22 种芳香胺类化合物标准溶液的色谱图及 GC-MS 保留时间及特征离子,参见图 10 和表 16。



说明:

- | | |
|------------------|----------------------------|
| 1——邻甲苯胺; | 12——4-氨基偶氮苯; |
| 2——2-邻氨基苯甲醚; | 13——4,4'-二氨基二苯醚; |
| 3——对氯苯胺; | 14——联苯胺; |
| 4——2-甲氧基-5-甲基苯胺; | 15——4,4'-二氨基二苯甲烷; |
| 5——2,4,5-三甲基苯胺; | 16——邻氨基偶氮甲苯; |
| 6——4-氯邻甲苯胺; | 17——3,3'-二甲氧-4,4'-二氨基二苯甲烷; |
| 7——2,4-二氨基甲苯; | 18——3,3'-二甲氧联苯胺; |
| 8——2,4-二氨基苯甲醚; | 19——4,4'-二氨基二苯硫醚; |
| 9——2-萘胺; | 20——3,3'-二氯联苯胺; |
| 10——5-硝基-邻甲苯胺; | 21——4,4'-亚甲基-(2-氯苯胺); |
| 11——4-氨基联苯; | 22——3,3'-二甲氧基联苯胺。 |

图 10 22 种芳香胺标准溶液气相色谱/质谱图

表 16 芳香胺保留时间及特征离子

序号	化合物	CAS 号	保留时间 min	特征离子
1	邻甲苯胺	95-53-4	10.75	106
2	邻氨基苯甲醚	90-04-0	13.74	123,108(80)
3	对氯苯胺	106-47-8	14.50	127
4	2-甲氧基-5-甲基苯胺	120-71-8	16.52	122,137(94)
5	2,4,5-三甲基苯胺	137-17-7	17.00	135,120
6	4-氯邻甲苯胺	95-69-2	17.17	141,106
7	2,4-二氨基甲苯	95-80-7	19.42	122
8	2,4-二氨基苯甲醚	615-05-4	21.70	123,138(95)
9	2-萘胺	91-59-8	23.69	143,115
10	5-硝基-邻甲苯胺	99-55-8	24.71	152,106(77)
11	4-氨基联苯	92-67-1	28.22	169
12	4-氨基偶氮苯	60-09-3	35.96	92,197(120)
13	4,4'-二氨基二苯醚	101-80-4	36.97	200,108(171)
14	联苯胺	92-87-5	37.29	184
15	4,4'-二氨基二苯甲烷	101-77-9	37.63	198,106(182)
16	邻氨基偶氮甲苯	97-56-3	43.38	106,225(134)
17	3,3'-二甲氧-4,4'-二氨基二苯甲烷	838-88-0	44.60	226,211(120)
18	3,3'-二甲基联苯胺	119-93-7	45.24	212,106
19	4,4'-二氨基二苯硫醚	139-65-1	46.81	216,184
20	3,3'-二氯联苯胺	91-94-1	49.17	252
21	4,4'-亚甲基二-(2-氯苯胺)	101-14-4	49.39	231,266(195)
22	3,3'-二甲氧基联苯胺	119-90-4	49.58	244,201(158)
注:特征离子中括号内的离子为辅助性定性离子。				

26.6.2 定量分析

定量分析方法见 18.6.2。结果分别记入表 B.18。

26.7 精密度与正确度

5 家实验室测定同一海水样品,重复性相对标准偏差、再现性相对标准偏差及回收率参见表 17。

表 17 GC-MS 测定芳香胺的重复性、再现性及回收率

序号	化合物	重复性相对标准偏差 %	再现性相对标准偏差 %	回收率 %
1	邻甲苯胺	2.3	5.6	70~85
2	邻氨基苯甲醚	3.6	6.2	67~83
3	对氯苯胺	1.2	3.8	82~104
4	2-甲氧基-5-甲基苯胺	4.5	7.6	66~73
5	2,4,5-三甲基苯胺	3.7	6.8	92~110
6	4-氯邻甲苯胺	3.2	4.6	68~72
7	2,4-二氨基甲苯	1.6	4.8	82~94
8	2,4-二氨基苯甲醚	4.4	6.9	90~108
9	2-萘胺	2.3	4.9	67~74
10	5-硝基-邻甲苯胺	—	—	—
11	4-氨基联苯	2.2	4.7	87~96
12	4-氨基偶氮苯	—	—	—
13	4,4'-二氨基二苯醚	3.6	7.8	85~108
14	联苯胺	5.2	8.2	92~138
15	4,4'-二氨基二苯甲烷	4.7	10.1	94~114
16	邻氨基偶氮甲苯	—	—	—
17	3,3'-二甲氧-4,4'-二氨基二苯甲烷	5.1	10.4	69~92
18	3,3'-二甲基联苯胺	2.8	5.3	82~116
19	4,4'-二氨基二苯硫醚	3.6	7.7	85~120
20	3,3'-二氯联苯胺	3.4	6.2	73~99
21	4,4'-亚甲基-二-(2-氯苯胺)	4.4	6.3	96~128
22	3,3'-二甲氧基联苯胺	3.7	9.2	86~112

26.8 注意事项

- 本方法使用时应注意以下事项：
- 本方法不适用于测定实际样品中的 5-硝基-邻甲苯胺、4-氨基偶氮苯和邻氨基偶氮甲苯；
 - 实验室应使用全玻璃或聚四氟乙烯材质的器皿；
 - 所有玻璃器皿在临用前洗净。可用洗涤剂、水、丙酮、正己烷顺序洗涤，也可将器具在浓硫酸中浸泡数小时，用水冲洗干净后在烘箱中于 180 ℃ 烘烤 2 h。

27 有机锡的测定——气相色谱法

警告——本实验操作过程中需接触大量有机溶剂，且标准物质或溶液均具有高毒性，因此实验应在通风橱内进行。

27.1 适用范围

本方法适于海水、河口水及入海排污口污水样品中一丁基锡 (MBT)、二丁基锡 (DBT) 及三丁基锡

(TBT)等有机锡化合物的测定。方法检出限参见表 A.1。

27.2 方法原理

环庚三烯酚酮与水样中的有机锡反应生成有机锡络合物,用正己烷萃取有机锡络合物,再用过量的格氏试剂将有机锡络合物转化为低沸点的四烷基锡,破坏掉过量的格氏试剂后再次用正己烷萃取,经净化浓缩后用气相色谱测定。

27.3 试剂及其制备

27.3.1 除非另有说明,所用试剂均为色谱纯。水为正己烷充分洗涤过的蒸馏水或超纯水或相当纯度的水。

27.3.2 正己烷(C_6H_{14})。

27.3.3 异辛烷(C_8H_{18})。

27.3.4 甲醇(CH_4O)。

27.3.5 盐酸(HCl): $\rho=1.19$ g/mL,优级纯。

27.3.6 无水乙醚($C_4H_{10}O$):分析纯。

27.3.7 重蒸无水乙醚($C_4H_{10}O$):无水乙醚(27.3.6)中加入少量的金属钠丝,40℃水浴氮气保护下回流3 h后收集馏分。

27.3.8 溴代正戊烷($C_5H_{11}Br$):分析纯。

27.3.9 盐酸溶液:移取0.50 mL盐酸(27.3.5)至1 000 mL容量瓶中,用水稀释至标线,混匀。

27.3.10 镁粉:依次用盐酸溶液(27.3.9)、水、无水乙醚(27.3.6)淋洗后室温下减压抽干。

27.3.11 无水硫酸钠(Na_2SO_4):分析纯,550℃烘8 h,冷却后装瓶,干燥器中密封保存。

27.3.12 弗罗里硅土:100目~200目($149\mu m\sim 74\mu m$),400℃加热4 h,于封口玻璃瓶中冷却至室温,每100 g加入3 mL水,振荡混匀,干燥器内保存(平衡2 h以上方可使用)。

27.3.13 硫酸溶液(1+17):搅拌下将10 mL浓硫酸(H_2SO_4 , $\rho=1.84$ g/mL,分析纯)沿玻璃棒缓缓加入到170 mL水中。

27.3.14 环庚三烯酚酮溶液:称取0.5 g环庚三烯酚酮($C_7H_6O_2$,分析纯)溶于100 mL正己烷(27.3.2)中。

27.3.15 有机锡标准溶液(2 000 mg/L):MBT、DBT和TBT等浓度均为2 000 mg/L。

27.3.16 三丙基锡标准溶液(TPrT):2 000 mg/L。

27.3.17 有机锡标准贮备溶液(100.0 mg/L):用异辛烷(27.3.3)稀释有机锡标准溶液(27.3.15)制得浓度为100.0 mg/L的有机锡标准贮备溶液,4℃冰箱内避光保存,有效期6个月。

27.3.18 有机锡标准使用溶液(10.00 mg/L):用异辛烷稀释有机锡标准贮备溶液(27.3.17)制得浓度为10.00 mg/L的有机锡标准使用溶液,4℃冰箱内避光保存,有效期4个月。

27.3.19 替代标准贮备溶液(100.0 mg/L):用异辛烷稀释TPrT标准溶液(27.3.16)制得浓度为100.0 mg/L的替代标准贮备溶液,4℃冰箱内避光保存,有效期6个月。

27.3.20 替代标准使用溶液(10.00 mg/L):用异辛烷稀释TPrT标准贮备溶液(27.3.19)制得浓度为10.00 mg/L的替代标准使用溶液,4℃冰箱内避光保存,有效期4个月。

27.3.21 格氏试剂:正戊基溴化镁的乙醚溶液(2 mol/L)。制备方法如下:

三口瓶中依次加入8.0 g镁粉(27.3.10)、50 mL重蒸无水乙醚(27.3.7),等压滴液漏斗中加入40 mL的溴代正戊烷(27.3.8)和20 mL重蒸无水乙醚混匀,三口瓶斜口接等压滴液漏斗,直口接冷凝器,10℃左右循环水冷凝。氮气保护下,缓慢滴加约1 mL溴代正戊烷(27.3.8)的无水乙醚溶液,注意反应剧烈,防止飞溅。待反应平缓后,开动电磁搅拌并继续滴加剩余的溴代正戊烷的无水乙醚溶液,控制滴加速度在8 mL/min左右以维持反应溶液微沸。滴加完毕后可用水浴40℃回流4 h,以保持乙醚微沸直至镁粉反应完全。将制好的格氏试剂转入密封瓶中隔绝空气密封保存,存于干燥器中备用。

27.4 仪器及设备

- 27.4.1 气相色谱仪:具火焰光度检测器(FPD),配 610 nm 滤光片。
- 27.4.2 毛细管色谱柱:DB-5(5%苯基+95%聚二甲基硅氧烷)或等效色谱柱,长 30 m,内径 0.25 mm,固定相液膜厚度 0.25 μm 。
- 27.4.3 旋转蒸发装置。
- 27.4.4 氮吹仪。
- 27.4.5 低温循环冷凝水泵。
- 27.4.6 分液漏斗:1 L。
- 27.4.7 衍生瓶。
- 27.4.8 等压滴液漏斗:250 mL。
- 27.4.9 蛇形冷凝器。
- 27.4.10 电热恒温水浴锅。
- 27.4.11 三口瓶:250 mL。
- 27.4.12 玻璃层析柱:长 300 mm,内径 10 mm。
- 27.4.13 实验室常用仪器与设备。

27.5 分析步骤

27.5.1 样品提取及衍生

按下列步骤进行提取衍生反应:

- a) 用玻璃纤维滤膜(GF/F)过滤水样,准确量取 1 000 mL 过滤后的水样,倒入分液漏斗中,加入 10 μL 替代标准使用溶液(27.3.20),加入 20 mL 环庚三烯酚酮溶液(27.3.14),充分振荡 3 min,静置分层,收集萃取液至旋转蒸发瓶中;
- b) 向水样中加入 20 mL 环庚三烯酚酮溶液重复萃取,合并萃取液至 27.5.1a)旋转蒸发瓶中;
- c) 继续向水样中加入 20 mL 正己烷萃取,萃取液合并至 27.5.1a)旋转蒸发瓶中;
- d) 向合并后的萃取液中加入 10 g 无水硫酸钠(27.3.11),振摇 1 min,浓缩至约 2 mL;
- e) 浓缩液 27.5.1d)中加入 1.5 mL 格氏试剂(27.3.21),振摇 3 min 后置于 40 $^{\circ}\text{C}$ 的电热恒温水浴锅中反应 40 min;
- f) 将反应好的有机相 27.5.1e)置于冰水浴中,缓慢地滴加 1 mL~2 mL 水,再加入 10 mL 硫酸溶液(27.3.13),最后加入约 40 mL 水,静置分层;
- g) 转移有机相,水相继续用 10 mL 正己烷均分两次萃取,萃取液合并至有机相中。用无水硫酸钠干燥,旋转蒸发浓缩至约 1 mL,待净化。

27.5.2 样品净化

按下列步骤进行样品净化:

- a) 层析柱中预先加入适量正己烷,称取 3 g 弗罗里硅土(27.3.12)于小烧杯中,加入 20 mL 正己烷,充分搅拌后倒入层析柱中,上端填 2 cm~3 cm 无水硫酸钠,将液面调整至与无水硫酸钠顶端持平。用 10 mL 正己烷淋洗层析柱,弃去淋洗液;
- b) 待无水硫酸钠刚要露出液面时,转移 27.5.1g)所得的浓缩液至柱上,用少量正己烷辅助完全转移浓缩液;用 20 mL 正己烷淋洗层析柱,收集淋洗液于旋转蒸发瓶中;
- c) 淋洗液浓缩至约 1 mL~2 mL,氮吹定容至 0.5 mL,转入样品瓶中,待测。

27.5.3 样品空白和加标回收率的测定

- 27.5.3.1 空白实验:用 1.0 L 水作为空白样品,进行空白实验。

27.5.3.2 加标回收率的测定:在 1.0 L 水中加入一定量有机锡标准使用溶液(27.3.18),进行加标回收实验。

27.5.4 标准系列溶液的衍生化

在 5 个衍生瓶中,分别加入 1 μ L、2 μ L、5 μ L、10 μ L、20 μ L 有机锡标准使用溶液(27.3.18),在上述衍生瓶中分别加入 10 μ L 替代标准使用溶液(27.3.20),按照 27.5.1e)~27.5.1g)的步骤进行前处理,浓缩定容至 0.5 mL,待测。

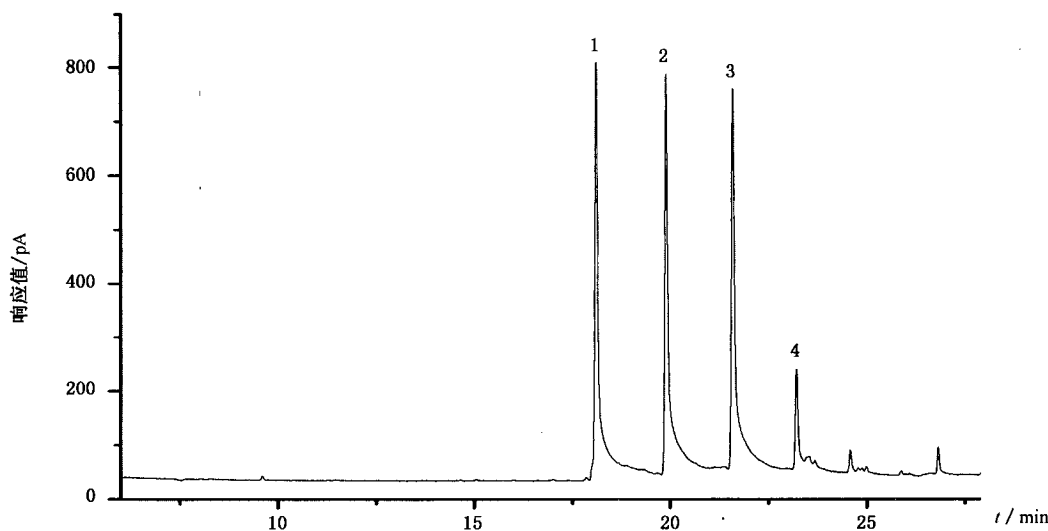
27.5.5 样品测定

- 宜参照下述仪器分析条件测定:
- 升温程序:初温 80 $^{\circ}$ C,保持 1 min;以 5 $^{\circ}$ C/min 升温至 190 $^{\circ}$ C;再以 10 $^{\circ}$ C/min 升温至 280 $^{\circ}$ C,保持 5 min;
 - 进样量:2.0 μ L;
 - 进样方式:无分流进样;
 - 进样口温度:250 $^{\circ}$ C;
 - 检测器温度:250 $^{\circ}$ C;
 - 载气:氮气(99.999%);
 - 载气流速:2.0 mL/min;
 - 氢气流速:120.0 mL/min;
 - 空气流速:100.0 mL/min。

27.6 记录与计算

27.6.1 定性分析

通过比较样品与标准溶液的色谱峰的保留时间(RT)进行目标化合物的定性,同时采用气相色谱/质谱仪辅助确证。可参考图 11 的出峰顺序。



说明:
1——TPrT;
2——TBT;
3——DBT;
4——MBT。

图 11 有机锡化合物标准溶液气相色谱图

27.6.2 定量分析

定量分析方法见 18.6.2 结果分别记入表 B.19。

27.7 精密度与正确度

5 家实验室测定同一海水样品,重复性相对标准偏差、再现性相对标准偏差及回收率参见表 18。

表 18 GC-FPD 测定有机锡化合物的重复性、再现性及回收率

化合物	重复性相对标准偏差 %	再现性相对标准偏差 %	回收率 %
MBT	2.1	5.0	72~104
DBT	1.0	6.2	81~96
TBT	2.9	6.4	86~140

27.8 注意事项

- 本方法使用时应注意以下事项：
- 所有玻璃器皿在临用前洗净,可用洗涤剂、水、甲醇顺序洗涤；
 - 对于清洁海水中有机锡类化合物的测定,可增大取样体积；
 - 萃取过程中乳化现象严重时可加入氯化钠或采用离心法破乳；
 - 格氏试剂接触空气中的水会迅速分解并放热,保存时注意隔绝空气并在干燥器中保存。

28 三嗪类和酰胺类除草剂的测定——气相色谱/质谱联用法

警告——本实验操作过程中需接触大量有机溶剂,且标准物质或溶液均具有高毒性,因此实验应在通风橱内进行。

28.1 适用范围

本方法适用于海水、河口水与及入海排污口污水样品中去乙基阿特拉津、去异丙基阿特拉津、阿特拉津、西玛津、乙草胺、甲草胺、扑草净、西草净、异丙甲草胺、嗪草酮、丁草胺和氰草津等三嗪类和酰胺类除草剂的测定。方法检出限参见表 A.1。

28.2 方法原理

水体中的三嗪类和酰胺类除草剂,在碱性条件下用二氯甲烷萃取,萃取液经净化浓缩后,用气相色谱/质谱联用仪测定。

28.3 试剂及其制备

- 28.3.1 除非另有说明,所用试剂均为色谱纯,有机溶剂浓缩 300 倍不得检出三嗪类和酰胺类除草剂。水为正己烷充分洗涤过的蒸馏水或超纯水或相当纯度的水。
- 28.3.2 二氯甲烷(CH_2Cl_2)。
- 28.3.3 乙酸乙酯($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$)。
- 28.3.4 氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)。

28.3.5 无水硫酸钠(Na_2SO_4):分析纯,550℃灼烧8 h,干燥器中保存。

28.3.6 三嗪类和酰胺类除草剂标准物质:纯度为98%以上的单组分三嗪类和酰胺类除草剂标准物质,包括去乙基阿特拉津、去异丙基阿特拉津、阿特拉津、西玛津、乙草胺、甲草胺、扑草净、西草净、异丙甲草胺、嗪草酮、丁草胺、氰草津等。

28.3.7 三嗪类和酰胺类除草剂标准贮备溶液(100.0 mg/L):在100 mL容量瓶中加入少量乙酸乙酯(28.3.3),准确称取单组分三嗪类和酰胺类除草剂标准物质(28.3.6)各0.010 0 g至容量瓶中,用乙酸乙酯定容,混匀。4℃冰箱中避光保存,有效期6个月。

28.3.8 三嗪类和酰胺类除草剂标准使用溶液(10.00 mg/L):使用前用乙酸乙酯稀释三嗪类和酰胺类除草剂标准贮备溶液(28.3.7)制得浓度为10.00 mg/L的三嗪类和酰胺类除草剂标准使用溶液。

28.4 仪器及设备

28.4.1 气相色谱/质谱仪(GC-MS)。

28.4.2 毛细管柱:DB-17或等效色谱柱,长30 m,内径0.25 mm,固定相液膜厚度0.25 μm。

28.4.3 旋转蒸发装置。

28.4.4 涡旋振荡机。

28.4.5 氮吹仪。

28.4.6 分液漏斗:2 L。

28.4.7 实验室常用仪器与设备。

28.5 分析步骤

28.5.1 样品提取

水样按下述步骤萃取:

- 用玻璃纤维滤膜(GF/F)过滤水样,准确量取1 000 mL过滤后的水样,倒入2 L分液漏斗中,用氨水(28.3.4)调节pH至9左右;
- 加入50 mL二氯甲烷(28.3.2),振荡10 min,静置分层,收集萃取液于旋转蒸发瓶中;
- 继续用30 mL和20 mL二氯甲烷分两次萃取水样,合并萃取液至28.5.1b)旋转蒸发瓶中,浓缩至约1 mL,氮吹至近干;
- 加入1.5 mL乙酸乙酯,混匀,待测。

28.5.2 样品空白与加标回收率的测定

28.5.2.1 空白实验:用1.0 L水作为空白样品,进行空白实验。

28.5.2.2 加标回收率的测定:在1.0 L水中加入一定量三嗪类和酰胺类除草剂标准使用溶液(28.3.8),进行加标回收实验。

28.5.3 标准系列溶液的配制

临用前用乙酸乙酯稀释三嗪类和酰胺类除草剂标准使用溶液(28.3.8),配制成浓度为0.200 mg/L、0.300 mg/L、0.500 mg/L、0.700 mg/L、0.800 mg/L和1.00 mg/L的标准系列溶液,待测试。

28.5.4 样品测定

宜参照下述仪器分析条件测定:

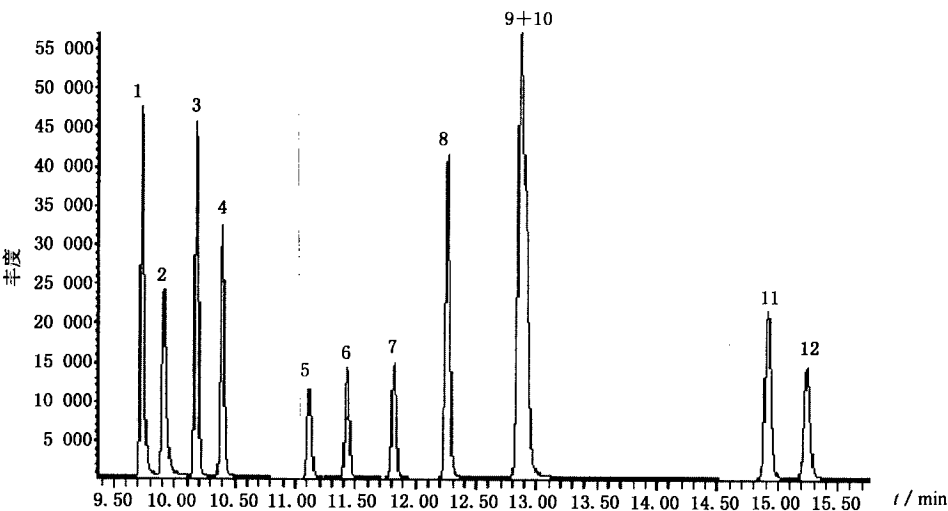
- 离子源温度:230℃;
- 扫描碎片范围:35~450;

- 进样口温度:240 ℃;
- 传输线温度:280 ℃;
- 溶剂延迟:5 min;
- 进样量:1 μL;
- 进样方式:无分流进样;
- 载气:氦气(99.999%);
- 流速:1 mL/min(恒流);
- 升温程序:初温 50 ℃,保持 1 min;以 30 ℃/min 的速度升至 220 ℃,保持 2 min;以 2 ℃/min 的速度升至 240 ℃,以 30 ℃/min 的速度升至 270 ℃,保持 2 min。

28.6 记录与计算

28.6.1 定性分析

通过比较标准溶液和样品的保留时间(RT)及特征离子进行目标化合物的定性。12 种三嗪类和酰胺类除草剂标准溶液的气相色谱/质谱-选择离子(GC-MS-SIM)谱图,GC-MS 定量离子、参考离子参见图 12 和表 19。



- 说明:
- 1——去乙基阿特拉津;
 - 2——去异丙基阿特拉津;
 - 3——阿特拉津;
 - 4——西玛津;
 - 5——乙草胺;
 - 6——甲草胺;
 - 7——扑草净;
 - 8——西草净;
 - 9——异丙甲草胺;
 - 10——噻草酮;
 - 11——丁草胺;
 - 12——氰草津。

图 12 三嗪类和酰胺类除草剂标准溶液气相色谱/质谱图

表 19 三嗪类和酰胺类除草剂保留时间和特征离子

序号	化合物	保留时间 min	特征离子
1	去乙基阿特拉津	9.726	172、158、187
2	去异丙基阿特拉津	9.899	173、158
3	阿特拉津	10.181	200、215、186、173
4	西玛津	10.391	201、186、173
5	乙草胺	11.431	146、223、162
6	甲草胺	11.82	160、188
7	扑草净	12.265	241、184、226
8	西草净	12.856	213
9	异丙甲草胺	12.863	162、238
10	噻草酮	12.917	198
11	丁草胺	14.92	176、160、188
12	氰草津	15.234	225、212、198、240

28.6.2 定量分析

定量分析方法见 18.6.2。结果记入表 B.20。

28.7 精密度与正确度

5 家实验室测定同一海水样品,重复性相对标准偏差、再现性相对标准偏差及回收率参见表 20。

表 20 GC-MS 测定三嗪类和酰胺类除草剂的重复性、再现性及回收率

序号	化合物	重复性相对标准偏差 %	再现性相对标准偏差 %	回收率 %
1	去乙基阿特拉津	14.1	16.4	67~98
2	去异丙基阿特拉津	11.9	13.5	70~101
3	阿特拉津	8.8	12.9	73~111
4	西玛津	9.6	14.3	65~103
5	乙草胺	12.0	16.5	69~111
6	甲草胺	11.0	11.9	65~108
7	扑草净	13.6	14.4	65~103
8	西草净	8.0	8.9	84~110
9	异丙甲草胺	11.0	15.8	64~99
10	噻草酮	8.4	8.9	68~86
11	丁草胺	9.0	10.6	81~113
12	氰草津	12.8	18.8	65~105

28.8 注意事项

本方法使用时应注意以下事项：

- 实验室应使用全玻璃或聚四氟乙烯材质的器皿；
- 所有玻璃器皿在临用前洗净。可用洗涤剂、水、丙酮、正己烷顺序洗涤，也可将器具在浓硫酸中浸泡数小时，用水冲洗干净后在烘箱中于 180 ℃ 烘烤 2 h。

附 录 A
(资料性附录)
方法检出限

本附录表 A.1 给出了各测项及分析方法的检出限。

表 A.1 测定方法检出限

章条 编号	测项及分析方法	检出限(XN) μg/L	章条 编号	测项及分析方法	检出限(XN) μg/L
5.1	铜——电感耦合等离子体质谱法	0.12	8.2	便携式光谱仪法	4.0
5.2	铅——电感耦合等离子体质谱法	0.07	9	铵盐	
5.3	锌——电感耦合等离子体质谱法	0.10	9.1	流动分析法	1.08
5.4	镉——电感耦合等离子体质谱法	0.03	9.2	便携式光谱仪法	5.2
5.5	铬——电感耦合等离子体质谱法	0.05	10	磷酸盐	
5.6	铍——电感耦合等离子体质谱法	0.02	10.1	流动分析法	0.72
5.7	锰——电感耦合等离子体质谱法	0.01	10.2	便携式光谱仪法	6.0
5.8	钴——电感耦合等离子体质谱法	0.05	11	硅酸盐——流动分析法	0.84
5.9	镍——电感耦合等离子体质谱法	0.23	12	总氮——流动分析法	20.0
5.10	砷——电感耦合等离子体质谱法	0.05	13	总磷——流动分析法	10.0
5.11	铊——电感耦合等离子体质谱法	0.06	14	碳/氮元素的测定——元素分析仪法	碳元素:0.02 氮元素:0.04
6	六价铬——便携式光谱仪法	16.0	15	便携式光谱仪法(COD _{Cr})	1.8
7	亚硝酸盐		16	氰化物—便携式光谱仪法	13.5
7.1	流动分析法	0.35			
7.2	便携式光谱仪法	5.0			
8	硝酸盐				
8.1	流动分析法	0.60			
注: COD _{Cr} 的检出限单位为毫克每升(mg/L)。					

表 A.1 (续)

章条 编号	测项及分析方法	检出限(XN) μg/L	章条 编号	测项及分析方法	检出限(XN) μg/L
18	有机氯农药——气 相色谱法	α-666:0.25 β-666:0.50 γ-666:0.27 δ-666:0.29 七氯:0.44 环氧七氯:0.44 艾氏剂:0.35 γ-氯丹:0.34 硫丹-I:0.37 α-氯丹:0.33 p,p-DDE:0.49 狄氏剂:0.45 异狄氏剂醛:1.05 硫丹-II:0.43 p,p-DDD:0.56 异狄氏剂醛:0.45 硫丹硫酸盐:0.50 p,p-DDT:0.87 甲氧滴滴涕:2.24	21	有机磷农药——气 相色谱法	敌敌畏:0.008 速灭磷:0.0112 甲拌磷:0.005 乐果:0.015 二嗪农:0.005 异稻瘟净:0.045 甲基对硫磷:0.003 杀螟松:0.003 马拉硫磷:0.005 对硫磷:0.003 水胺硫磷:0.006 稻丰散:0.008 杀扑磷:0.009 乙硫磷:0.004
19	多氯联苯——气相 色谱法	CB28:0.34 CB52:0.2 CB155:0.34 CB101:0.2 CB118:0.4 CB153:0.2 CB138:0.3 CB180:0.2	22	酚类化合物——气 相色谱/质谱联用法	壬基酚、辛基酚、双酚 A 检 出限均为 0.75
20	酞酸酯——气相色 谱法	邻苯二甲酸丁基苄酯: 0.005; 邻苯二甲酸二甲 酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻 苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲 酸二正辛酯和邻苯二甲酸 二(2-乙基己基)酯:0.02	23	氯霉素——高效液 相色谱/串联质谱法	0.010 0
	酞酸酯——气相色 谱/质谱联用法	邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二 甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二 丁酯、邻苯二甲酸丁基苄酯、 邻苯二甲酸和二正辛酯邻 苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 检出限均为 0.05			

注：有机氯农药、多氯联苯、多环芳烃和酚类化合物的检出限单位为纳克每升(ng/L)。

表 A.1 (续)

章条 编号	测项及分析方法	检出限(XN) ng/L	章条 编号	测项及分析方法	检出限(XN) ng/L
24	磺胺类抗生素—— 高效液相色谱/串联 质谱法	磺胺醋酸:5.0 磺胺吡啶:5.0 磺胺嘧啶:5.0 磺胺甲基异噁唑:5.0 磺胺噻唑:10.0 磺胺甲基噻唑:5.0 磺胺甲噻唑:10.0 磺胺二甲噻唑:10.0 磺胺对甲氧嘧啶:10.0 磺胺间甲氧嘧啶:10.0 磺胺甲氧哒嗪:10.0 磺胺氯哒嗪:5.0 磺胺喹噁啉:10.0 磺胺间二甲氧嘧啶:5.0 磺胺邻二甲氧嘧啶:10.0	25	挥发性有机物—— 气相色谱/质谱联 用法	1,3,5-三甲基苯:0.16 叔丁基苯:0.21 1,2,4-三甲基苯:0.19 仲丁基苯:0.22 1,3-二氯苯:0.22 4-异丙基甲苯:0.12 1,4-二氯苯:0.11 正丁基苯:0.14 1,2-二氯苯:0.14 1,2-二溴-3-氯丙烷:1.87 1,2,4-三氯苯:0.22 六氯丁二烯:0.26 萘:0.33 1,2,3-三氯苯:0.36
		1,1-二氯乙烯:1.67 反式 1,2-二氯乙烯:1.16 1,1-二氯乙烷:1.73 顺式 1,2-二氯乙烯:0.34 氯仿:0.67 溴氯甲烷:0.54 1,1,1-三氯乙烷:0.30 1,1-二氯丙烷:0.29 四氯化碳:0.23 1,2-二氯乙烷:0.24 苯:0.21 三氯乙烯:0.30 1,2-二氯丙烷:0.44 溴二氯甲烷:0.38 二溴甲烷:0.27 反式 1,3-二氯丙烯:0.12 甲苯:0.28 顺式 1,3-二氯丙烯:0.28 1,1,2-三氯乙烷:0.25 1,3-二氯丙烷:0.25 四氯乙烯:0.53 二溴氯甲烷:0.80 1,2-二溴乙烷:0.18 氯苯:0.64 1,1,1,2-四氯乙烷:0.13 乙苯:0.068 间、对二甲苯:0.09 邻二甲苯:0.09 苯乙烯:1.14 溴仿:0.28 异丙苯:0.32 1,1,2,2-四氯乙烷:0.35 1,2,3-三氯丙烷:0.69 溴苯:0.70 正丙苯:0.21 2-氯甲苯:0.26 4-氯甲苯:0.16	26	芳香胺——气相色 谱/质谱联用法	邻甲苯胺:1.5 邻氨基苯甲醚:1.5 对氯苯胺:2.0 2-甲氧基-5-甲基苯胺:1.5 2,4,5-三甲基苯胺:3.1 4-氯邻甲苯胺:3.5 2,4-二氨基甲苯:6.5 2,4-二氨基苯甲醚:3.7 2-萘胺:6.8 4-氨基联苯:2.0 4,4'-二氨基二苯醚:28.5 联苯胺:14.5 4,4'-二氨基二苯甲烷:27.0 3,3'-二甲氧-4,4'-二氨基二 苯甲烷:7.5 3,3'-二甲基联苯胺:6.5 4,4'-二氨基二苯硫醚:22.5 3,3'-二氯联苯胺:3.5 4,4'-亚甲基-二-(2-氯苯胺) :7.5 3,3'-二甲氧基联苯胺:19.6
25	挥发性有机物—— 气相色谱/质谱联 用法		27	有机锡——气相色 谱法	MBT:1.0 DBT:0.6 TBT:0.4
			28	三嗪类和酰胺类除 草剂——气相色谱/ 质谱联用法	去乙基阿特拉津:25 去异丙基阿特拉津:10 阿特拉津:5 西玛津:10 乙草胺:25 甲草胺:25 扑草净:25 西草净:50 异丙甲草胺:50 噻草酮:50 丁草胺:25 氰草津:50

表 B.2 水样中_____分析记录表

(_____法)

海区_____监测船_____采样日期：_____年____月____日

仪器型号_____分析日期：_____年____月____日

共____页 第____页

序号	站号	层次 m	瓶号	仪器测定值 μg/L			稀释 倍数	C μg/L	样品浓度 μg/L
				1	2	平均			
1									
2									
3									
4									
5									
6									
7									
8									
9									
10									
11									
12									
13									
14									
15									
16									
17									
18									
备注	线性回归拟合标准(工作)曲线方程:$A=a+bx$ ($a=$ $b=$ $r=$) 滤光片:550nm 检出限: μg/L								

分析者_____

校对者_____

审核者_____

表 B.3 叶绿素 a 分析记录表

(荧光仪法)

海区_____监测船_____采样日期：_____年____月____日
仪器型号_____分析日期：_____年____月____日
共____页 第____页

序号	站号	层次 m	瓶号	取样 体积 L	萃取液 体积 mL	仪器测定值		叶绿素 a μg/L	脱镁色素 μg/L
						R _a	R _b		
1									
2									
3									
4									
5									
6									
7									
8									
9									
10									
11									
12									
13									
14									
15									
16									
17									
18									
19									
20									
备注	校准 ρ _{chl-a} R _a R _b R								

分析者_____ 校对者_____ 审核者_____

表 B.4 有机氯农药标准曲线记录表

(气相色谱法)

仪器型号 _____

分析日期：_____年____月____日至____月____日

第____页 共____页

组分名称	1		2		3		4		5		线性回归方程
	C ₁ μg/L	峰面 积	C ₂ μg/L	峰面 积	C ₃ μg/L	峰面 积	C ₄ μg/L	峰面 积	C ₅ μg/L	峰面 积	
α-666											
β-666											
γ-666											
δ-666											
七氯											
艾氏剂											
环氧七氯											
γ-氯丹											
α-氯丹											
硫丹-I											
p,p'-DDE											
狄氏剂											
异狄氏剂											
硫丹-II											
p,p'-DDD											
异狄氏剂醛											
硫丹硫酸盐											
p,p'-DDT											
甲氧滴滴涕											

分析者 _____

校对者 _____

审核者 _____

表 B.5 有机氯农药分析记录表

(气相色谱法)

海区_____监测船_____采样日期：_____年____月____日
仪器型号_____分析日期：_____年____月____日
共____页 第____页

序 号		1	2	3	4	5	6	7
站号								
瓶号								
样品编号								
萃取体积 V _s L								
定容体积 V _i mL								
进样体积 μL								
样品含量 C, ng/L	α-666							
	β-666							
	γ-666							
	δ-666							
	七氯							
	艾氏剂							
	环氧七氯							
	γ-氯丹							
	α-氯丹							
	硫丹- I							
	p,p'-DDE							
	狄氏剂							
	异狄氏剂							
	硫丹- II							
	p,p'-DDD							
	异狄氏剂醛							
	硫丹硫酸盐							
	p,p'-DDT							
	甲氧滴滴涕							

分析者_____ 校对者_____ 审核者_____

表 B.6 多氯联苯标准曲线记录表
(气相色谱法)

仪器型号 _____

分析日期：_____年____月____日至____月____日

第____页 共____页

组分	浓度水平									
	1		2		3		4		5	
	C ₁ μg/L	峰面积	C ₂ μg/L	峰面积	C ₃ μg/L	峰面积	C ₄ μg/L	峰面积	C ₅ μg/L	峰面积
CB-28										
CB-52										
CB-155										
CB-101										
CB-118										
CB-153										
CB-138										
CB-180										
组分名	标准曲线									
CB-28										
CB-52										
CB-155										
CB-101										
CB-118										
CB-153										
CB-138										
CB-180										

分析者 _____

校对者 _____

审核者 _____

表 B.7 多氯联苯分析记录表

(气相色谱法)

海区_____监测船_____采样日期：_____年____月____日
仪器型号_____分析日期：_____年____月____日
共____页 第____页

序 号		1	2	3	4	5	6	7
站 号								
瓶 号								
样品编号								
萃取体积 V_s L								
定容体积 V_f mL								
进样体积 μL								
样品含量 C_i ng/L	CB-28							
	CB-52							
	CB-155							
	CB-101							
	CB-118							
	CB-153							
	CB-138							
	CB-180							

分析者_____ 校对者_____ 审核者_____

表 B.8 酞酸酯标准曲线记录表

(气相色谱法)

仪器型号 _____

分析日期：_____年____月____日至____月____日

第____页 共____页

组分	浓度水平									
	1		2		3		4		5	
	C ₁ μg/L	峰面积	C ₂ μg/L	峰面积	C ₃ μg/L	峰面积	C ₄ μg/L	峰面积	C ₅ μg/L	峰面积
邻苯二甲酸二甲酯										
邻苯二甲酸二乙酯										
邻苯二甲酸二丁酯										
邻苯二甲酸丁基苄酯										
邻苯二甲酸二(2-乙 基己基)酯										
邻苯二甲酸二正辛酯										
组分名	线性回归曲线									
邻苯二甲酸二甲酯										
邻苯二甲酸二乙酯										
邻苯二甲酸二丁酯										
邻苯二甲酸丁基苄酯										
邻苯二甲酸二 (2-乙基己基)酯										
邻苯二甲酸二正辛酯										

分析者 _____

校对者 _____

审核者 _____

表 B.9 酞酸酯分析记录表

(气相色谱法)

海区_____ 监测船_____ 采样日期：_____年____月____日
仪器型号_____ 分析日期：_____年____月____日
共_____页 第_____页

序 号		1	2	3	4	5	6	7
站 号								
瓶 号								
样品编号								
萃取体积 V_s L								
定容体积 V_i mL								
进样体积 μL								
样品含量 C_i ng/L	邻苯二甲酸二甲酯							
	邻苯二甲酸二乙酯							
	邻苯二甲酸二丁酯							
	邻苯二甲酸丁基苄酯							
	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯							
	邻苯二甲酸二正辛酯							

分析者_____ 校对者_____ 审核者_____

表 B.10 酞酸酯分析记录表

(气相色谱/质谱联用法)

海区_____监测船_____采样日期：_____年____月____日

仪器型号_____分析日期：_____年____月____日

共____页 第____页

序 号		1	2	3	4	5	6	7	8
站号									
瓶号									
样品编号									
萃取体积 V_s L									
替代内标加入量 ng									
进样内标加入量 ng									
进样体积 μL									
峰 面 积	邻苯二甲酸二甲酯								
	邻苯二甲酸二乙酯								
	邻苯二甲酸二丁酯								
	邻苯二甲酸丁基苄酯								
	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯								
	邻苯二甲酸二正辛酯								
样 品 的 含 量 C_i ng/L	邻苯二甲酸二甲酯								
	邻苯二甲酸二乙酯								
	邻苯二甲酸二丁酯								
	邻苯二甲酸丁基苄酯								
	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯								
	邻苯二甲酸二正辛酯								

分析者_____

校对者_____

审核者_____

表 B.11 有机磷农药标准曲线记录表

(气相色谱法)

仪器型号：_____

分析日期：_____年_____月_____日至_____月_____日

第_____页 共_____页

组分	浓度水平									
	1		2		3		4		5	
	C ₁ μg/L	峰面积	C ₂ μg/L	峰面积	C ₃ μg/L	峰面积	C ₄ μg/L	峰面积	C ₅ μg/L	峰面积
敌敌畏										
速灭磷										
甲拌磷										
乐果										
二嗪农										
异稻瘟净										
甲基对硫磷										
杀螟松										
马拉硫磷										
对硫磷										
水胺硫磷										
稻丰散										
杀扑磷										
乙硫磷										
组分名	线性回归曲线									
敌敌畏										
速灭磷										
甲拌磷										
乐果										
二嗪农										
异稻瘟净										
甲基对硫磷										
杀螟松										
马拉硫磷										
对硫磷										
水胺硫磷										
稻丰散										
杀扑磷										
乙硫磷										

分析者_____

校对者_____

审核者_____

表 B.12 有机磷农药分析记录表

(气相色谱法)

海区_____监测船_____采样日期：_____年____月____日

仪器型号_____分析日期：_____年____月____日

共____页 第____页

序 号		1	2	3	4	5	6	7
站号								
瓶号								
样品编号								
萃取体积 V_s L								
定容体积 V_i mL								
进样体积 μL								
样品含量 C_i ng/L	敌敌畏							
	速灭磷							
	甲拌磷							
	乐果							
	二嗪农							
	异稻瘟净							
	甲基对硫磷							
	杀螟松							
	马拉硫磷							
	对硫磷							
	水胺硫磷							
	稻丰散							
	杀扑磷							
	乙硫磷							

分析者_____

校对者_____

审核者_____

表 B.13 酚类化合物分析记录表

(气相色谱/质谱联用法)

海区_____监测船_____采样日期：_____年____月____日
仪器型号_____分析日期：_____年____月____日
共____页 第____页

序 号		1	2	3	4	5	6	7	8
站号									
瓶号									
样品编号									
萃取体积 V_e L									
浓缩体积 V_c mL									
菲-d10 ng									
进样体积 μL									
峰面积	菲-d10								
与菲-d10 峰面积 的比值	双酚 A								
	4- <i>t</i> -辛基酚								
	<i>n</i> -辛基酚								
	<i>n</i> -壬基酚								
	双酚 A-d16								
样品含量 C_i ng/L	双酚 A								
	4- <i>t</i> -辛基酚								
	<i>n</i> -辛基酚								
	<i>n</i> -壬基酚								

分析者_____ 校对者_____ 审核者_____

表 B. 14 氯霉素标准曲线记录表

(高效液相色谱-串联质谱法)

氯霉素名称：_____ 仪器型号_____

分析日期：_____年____月____日至____月____日

第____页 共____页

序号	标准浓度	峰面积 A_i			$Y = \overline{A_i} - \overline{A_0}$
		1	2	平均	
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					
9					
10					
11					
12					
13					
14					
15					
备注					

分析者_____

校对者_____

审核者_____

表 B.15 氯霉素分析记录表

(高效液相色谱-串联质谱法)

海区_____监测船_____采样日期：_____年____月____日
仪器型号_____分析日期：_____年____月____日
共____页 第____页

序 号	1	2	3	4	5	6	7
站号							
瓶号							
样品编号							
萃取体积 V_s L							
定容体积 V_i mL							
进样体积 μL							
峰面积							
样品的含量 C_i ng/L							

分析者_____校对者_____审核者_____

表 B.16 磺胺类抗生素分析记录表

(高效液相色谱-串联质谱法)

海区_____监测船_____采样日期：_____年____月____日

仪器型号_____分析日期：_____年____月____日

共____页 第____页

单位:ng/L

化合物名称	样 品 编 号								
磺胺醋酰									
磺胺吡啶									
磺胺嘧啶									
磺胺甲基异噁唑									
磺胺噻唑									
磺胺甲基嘧啶									
磺胺甲噻唑									
磺胺二甲嘧啶									
磺胺对甲氧嘧啶									
磺胺间甲氧嘧啶									
磺胺甲氧哒嗪									
磺胺氯哒嗪									
磺胺喹噁啉									
磺胺间二甲氧嘧啶									
磺胺邻二甲氧嘧啶									
备注	样品体积 V_s /L: 定容体积 V_t /mL: 进样体积/ μ L:								

分析者_____

校对者_____

审核者_____

表 B. 17 挥发性有机物分析记录表

(气相色谱/质谱联用法)

海区_____监测船_____采样日期：_____年____月____日

仪器型号_____分析日期：_____年____月____日

共____页 第____页

单位:ng/L.

站 位										
样品编号										
1,1-二氯乙烯										
反式 1,2-二氯乙烯										
1,1-二氯乙烷										
顺式 1,2-二氯乙烷										
氯仿										
溴氯甲烷										
1,1,1-三氯乙烷										
1,1-二氯丙烷										
四氯化碳										
1,2-二氯乙烷										
苯										
三氯乙烯										
1,2-二氯丙烷										
溴二氯甲烷										
二溴甲烷										
反式 1,3-二氯丙烯										
甲苯										
顺式 1,3-二氯丙烯										
1,1,2-三氯乙烷										
1,3-二氯丙烷										
四氯乙烯										
二溴氯甲烷										
1,2-二溴乙烷										
氯苯										
1,1,1,2-四氯乙烷										
乙苯										

分析者_____

校对者_____

审核者_____

(气相色谱/质谱联用法)

海区_____监测船_____采样日期：_____年____月____日

仪器型号_____分析日期：_____年____月____日

共____页 第____页

单位:ng/L

站 位										
样品编号										
间、对二甲苯										
邻二甲苯										
苯乙烯										
溴仿										
异丙苯										
1,1,2,2-四氯乙烷										
1,2,3-三氯丙烷										
溴苯										
正丙苯										
2-氯甲苯										
4-氯甲苯										
1,3,5-三甲基苯										
叔丁基苯										
1,2,4-三甲基苯										
仲丁基苯										
1,3-二氯苯										
4-异丙基甲苯										
1,4-二氯苯										
正丁基苯										
1,2-二氯苯										
1,2-二溴-3-氯丙烷										
1,2,4-三氯苯										
六氯丁二烯										
萘										
1,2,3-三氯苯										

分析者_____

校对者_____

审核者_____

表 B.18 芳香胺分析记录表

(气相色谱/质谱联用法)

海区_____监测船_____采样日期：_____年____月____日
仪器型号_____分析日期：_____年____月____日
共____页 第____页

站 号								
瓶号								
样品编号								
样品 含量 C, ng/L	邻甲苯胺							
	邻氨基苯甲醚							
	对氯苯胺							
	2-甲氧基-5-甲基苯胺							
	2,4,5-三甲基苯胺							
	4-氯邻甲苯胺							
	2,4-二氨基甲苯							
	2,4-二氨基苯甲醚							
	2-萘胺							
	4-氨基联苯							
	4,4'-二氨基二苯醚							
	联苯胺							
	4,4'-二氨基二苯甲烷							
	3,3'-二甲氧-4,4'-二氨基二苯甲烷							
	3,3'-二甲基联苯胺							
	4,4'-二氨基二苯硫醚							
	3,3'-二氯联苯胺							
	4,4'-亚甲基-(2-氯苯胺)							
	3,3'-二甲氧基联苯胺							
备注								

分析者_____ 校对者_____ 审核者_____

表 B.19 有机锡化合物分析记录表

(气相色谱法)

海区_____ 监测船_____ 采样日期：_____年____月____日

仪器型号_____ 分析日期：_____年____月____日 共____页 第____页

序号	瓶号	取样体积 V_s	X_{MBT} $\mu\text{g/L}$	X_{DBT} $\mu\text{g/L}$	X_{TBT} $\mu\text{g/L}$	测试液体积 V_t mL	C_{MBT}	C_{DBT}	C_{TBT}
							ng/L		
1									
2									
3									
4									
5									
6									
7									
8									
9									
10									
11									
12									
13									
14									
15									
16									
17									
18									
19									
20									

分析者_____ 校对者_____ 审核者_____

表 B.20 三嗪类和酰胺类除草剂分析记录表

(气相色谱/质谱联用法)

海区_____监测船_____采样日期：_____年____月____日
仪器型号_____分析日期：_____年____月____日
共____页 第____页

序 号		1	2	3	4	5	6	7	8
站号									
瓶号									
样品编号									
样品 含量 C_i ng/L	去乙基阿特拉津								
	去异丙基阿特拉津								
	阿特拉津								
	苄玛津								
	乙草胺								
	甲草胺								
	扑草净								
	西草净								
	异丙甲草胺								
	噻草酮								
	丁草胺								
	氰草津								

分析者_____ 校对者_____ 审核者_____

中华人民共和国海洋
行业标准
海洋监测技术规程
第1部分:海水
HY/T 147.1—2013

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100013)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址 www.spc.net.cn

总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235

读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

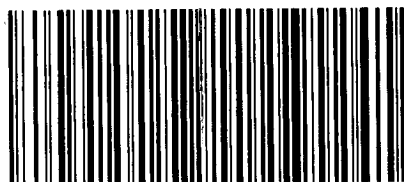
*

开本 880×1230 1/16 印张 7.25 字数 214 千字
2013年5月第一版 2013年5月第一次印刷

*

书号: 155066·2-25182 定价 93.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107



HY/T 147.1—2013