

# Development Status of Organic Pollutants Detection Technology in China's Solid Waste Identification

Wanying Li<sup>1,2</sup>, Linnan Zhang<sup>1\*</sup>, Qiaoyun Wang<sup>2\*</sup>, Dehai Mu<sup>2</sup>, Liukun Su<sup>2</sup>, Yibo Zhou<sup>2</sup>, Ying Zhang<sup>1</sup>, Zixin Zhang<sup>3</sup>

<sup>1</sup>School of Science, Shenyang University of Technology, Shenyang Liaoning

<sup>2</sup>Guangdong Provincial Key Laboratory of Emergency Test for Dangerous Chemicals, China National Analytical Center, Guangzhou Guangdong

<sup>3</sup>Senior Two, Liaoning Province Shiyan North High School, Shenyang Liaoning

Email: 540579687@qq.com, \*707460916@qq.com, \*qiaoyun9702@163.com

Received: Dec. 4<sup>th</sup>, 2017; accepted: Dec. 19<sup>th</sup>, 2017; published: Dec. 26<sup>th</sup>, 2017

---

## Abstract

In recent years, because of the huge production of solid wastes and the complex components, the disruption to the environment is becoming more and more serious, which has attracted wide attention. It is the key task to strengthen the detection of organic pollutants in solid waste. The detection of organic pollutants in solid waste is mainly dependent on effective pretreatment methods and precise instrument analysis methods. This paper describes the framework for the management and detection of solid waste in China and the identification procedures of solid waste and hazardous waste. The method standard for the detection of organic matter in solid waste in recent years is summarized. The advantages and disadvantages of different pretreatment techniques in the detection of organic pollutants in solid waste are compared. The main analytical methods are discussed. It also puts forward the necessity of introducing new pretreatment technology in this field and combining with the analysis method to optimize and establish a new method.

## Keywords

Solid Waste, Organic Contaminant, Test, Pretreatment Technology, Analytic Method

---

# 我国固体废物鉴别中有机污染物检测技术发展现状

李婉赢<sup>1,2</sup>, 张林楠<sup>1\*</sup>, 王巧云<sup>2\*</sup>, 牟德海<sup>2</sup>, 苏流坤<sup>2</sup>, 周漪波<sup>2</sup>, 张颖<sup>1</sup>, 张子薪<sup>3</sup>

\*通讯作者。

文章引用: 李婉赢, 张林楠, 王巧云, 牟德海, 苏流坤, 周漪波, 张颖, 张子薪. 我国固体废物鉴别中有机污染物检测技术发展现状[J]. 环境保护前沿, 2017, 7(6): 498-508. DOI: 10.12677/aep.2017.76064

<sup>1</sup>沈阳工业大学理学院, 辽宁 沈阳

<sup>2</sup>中国广州分析测试中心, 广东省化学危害应急检测技术重点实验室, 广东 广州

<sup>3</sup>辽宁省实验中学合作校高中二年级, 辽宁 沈阳

Email: 540579687@qq.com, \*707460916@qq.com, \*qiaoyun9702@163.com

收稿日期: 2017年12月4日; 录用日期: 2017年12月19日; 发布日期: 2017年12月26日

## 摘要

近年来, 固体废弃物产量大、成分复杂, 对环境的危害日益严重, 引起了广泛关注。固体废弃物鉴别技术已成被囊入“十三五”规划, 加强固体废弃物中有机污染物的检测成为重点任务。固体废弃物中有机污染物的检测主要依赖于有效的前处理方法和精密的仪器分析方法。本文阐明了我国固体废物管理和检测框架体系以及固体废物和危险废物的鉴别程序。集中总结了近几年关于固体废物中有机物检测的方法标准, 对比了固体废物有机污染物检测中不同前处理技术的利弊, 讨论了主要的分析方法, 并提出了在此领域引进新的前处理技术, 结合分析方法进行优化改良创建新方法的必要性。

## 关键词

固体废物, 有机污染物, 检测, 前处理技术, 分析方法

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

固体废物是指在生产、生活和其他活动中产生的丧失原有利用价值或者虽未丧失利用价值但被抛弃或者放弃的固态、半固态废物和置于容器中的气态物品、物质以及法律、行政法规规定纳入固体废物管理的物品、物质[1]。我国固体废弃物产生量大、成分复杂, 非法进口、跨区转移和倾倒偷排危险废物频发, 已成为我国突发环境事件的重要诱因, 严重危害环境安全与人体健康。加强固体废物能力建设, 结合先进大型分析仪器和快速分析方法, 强化对固体废物中有机污染物的监测监控, 完善环保监管体系已被囊入《国家环境保护标准“十三五”发展规划》。广东省更是将“加强危险废弃物鉴别能力建设、提高鉴别技术水平”明确列入《广东省环境保护“十三五”规划》, 彰显了固体废物鉴别技术在目前环境保护领域的重要地位。

## 2. 我国固体废物环境管理和检测框架体系

### 2.1. 固体废物产生现状

我国人口基数大, 固体废物产量大, 堆积量大, 结构复杂。据2010年发布的《第一次全国污染源普查公报》数据显示, 我国2007年固体废弃物中危险废物产生量已经达到4575万吨, 预计2015年达到8036万吨, 2020年8807万吨(广东省危险废物处理行业概况)。有数据统计, 每1万吨废物堆积占地需0.067 hm<sup>2</sup>。由此可见, 我国固体废物对环境的污染日益严重, 形式严峻。

环保部每年通报的重大突发环境事件中, 不少与固体废物相关, 有些案件需依靠危险废物鉴别技术

进行司法裁决。因此，固体废弃物危险性鉴别技术与评估技术是相关部门管理和法律法规执行的重要手段。

## 2.2. 我国固体废物鉴别技术体系

我国自 20 世纪 70 年代以来，陆续建立了固体废物管理处置的各项法律法规以及相应的控制标准和分析方法，在固体废物环境监测的技术与方法上取得了一定的进展并初步形成了以相关法律法规为强制保障，以一系列固体废物污染控制标准、危险废物鉴别方法标准、以及相关固体废物监测方法标准共同构建的框架体系[1]。

1995 年第八届全国人民代表大会常务委员会通过了《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》，并于 2004 年进行了修订；1996 年颁布实施了《危险废物鉴别标准》并于 2007 年进行了修订；1998 年颁布实施了《国家危险废物名录》，并于 2016 年进行了最新的修订；1998 年同时颁布了《工业固体废物采样制样技术规范》；于 2006 年发布了《固体废物鉴别导则》(试行)；2007 年国家环境保护总局科技标准司提出了《危险废物鉴别技术规范》；2017 年发布实施了《固体废物鉴别标准通则》。以这些标准为主结合相关系列标注初步形成了固体废物鉴别体系。

## 3. 固体废物和危险废物鉴别程序

### 3.1. 固体废物鉴别程序

固体废物鉴别又称为废物属性鉴别，是指对物质和物品是否属于固体废物的分析和判断，是一类特殊的检验方式[2]，既是固体废物管理的基础和关键也是危险废物鉴别的前提[3] [4]，它既可确认固体废物进口管理的界限[5] [6] [7] [8]，又可确认固体废物管理的对象。我国固体废弃物鉴别程序可主要参照两种方式：依据产生来源的固体废物鉴别以及根据特点和影响进行的固体废物鉴别。

#### 3.1.1. 依据产生来源的固体废物鉴别

下列物质属于固体废物(3.1.3.中包含的物质除外)：

- (1) 丧失原有使用价值或被抛弃的产品类废物，包括 9 类。
- (2) 在生产过程中产生的副产物，包括 13 类。
- (3) 环境治理和污染控制过程中产生的物质，包括 14 类。
- (4) 法律禁止使用的物质以及国务院环境保护行政主管部门认定为固体废物的物质。

#### 3.1.2. 根据特点和影响进行判断

评价一个物质是否固体废物，需要综合考虑物质特征、环境影响、使用和归宿，以及生产意向、市场需求、经济价值、所处地位等因素。根据不同的评估对象，需要重点考虑的因素有所不同。图 1 [9]为固体废物鉴别参照程序，但在具体应用时，应根据物质的特点和影响进行鉴别。

#### 3.1.3. 不作为固体废物管理的物质

(1) 以下物质不作为固体废物管理：

① 任何不需要修复和加工即可用于其原始用途的物质，或者在生产点经过修复和加工后满足国家、地方制定或行业通行的产品质量标准并且用于其原始用途的物质；

② 不经过贮存或堆积过程，而在现场直接返回到原生产过程或返回其产生过程的物质；

③ 修复后作为土壤用途使用的污染土壤；

④ 供实验室化验分析用或科学研究用固体废物样品。

(2) 按照以下方式进行处置后的物质，不作为固体废物管理：

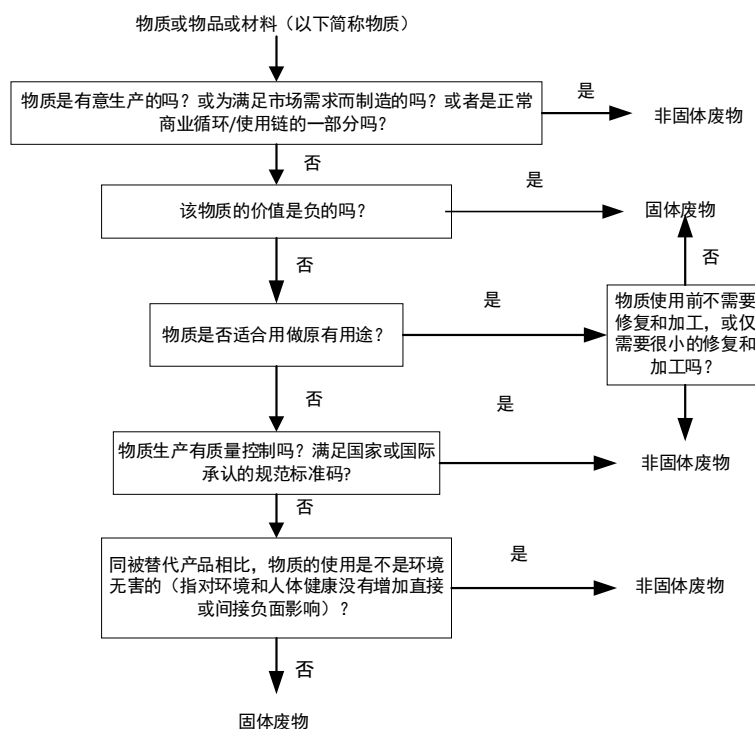


Figure 1. Solid waste identification procedure  
图 1. 固体废物鉴别程序

- ① 金属矿、非金属矿和煤炭采选过程中直接留在或返回到采空区的符合 GB 18599 中第 I 类一般工业固体废物要求的采矿废石、尾矿和煤矸石。但是带入除采矿废石、尾矿和煤矸石以外的其他污染物质的除外；
- ② 工程施工中产生的按照法规要求或国家标准要求就地处置的物质。

### 3.2. 危险废物鉴别程序

在我国，固体废物一般可分为三类：工业固体废物、城市生活垃圾和危险废物[1]。而危险废物管理是中国固体废物环境管理的重点，危险废物鉴别则是危险废物管理的技术支撑和首要前提。

危险废物的鉴别应按照以下程序进行[10]：

1、依据《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》、《固体废物鉴别导则》判断待鉴别的物品、物质是否属于固体废物，不属于固体废物的，则不属于危险废物。

2、经判断属于固体废物的，则依据《国家危险废物名录》判断。凡列入《国家危险废物名录》的，属于危险废物，不需要进行危险特性鉴别(感染性废物根据《国家危险废物名录》鉴别)；未列入《国家危险废物名录》的，应依照第 3 条的规定进行危险特性鉴别。

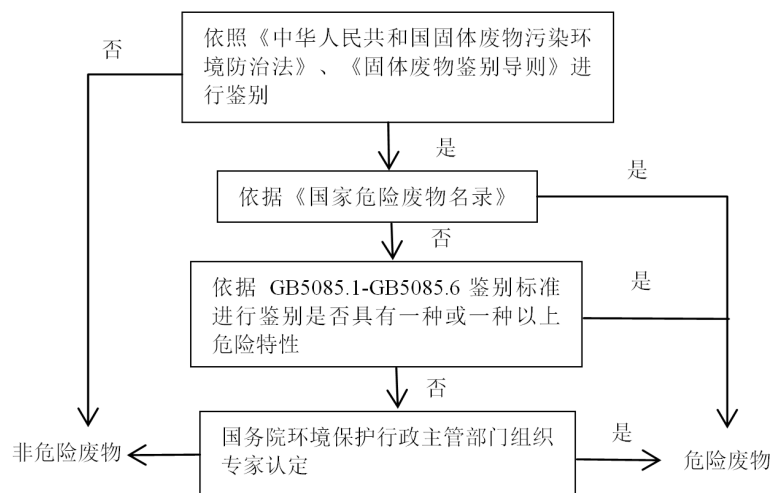
3、依据 GB5085.1-GB5085.6 鉴别标准进行鉴别，凡具有腐蚀性、毒性、易燃性、反应性等一种或一种以上危险特性的，属于危险废物。

4、对未列入《国家危险废物名录》或根据危险废物鉴别标准无法鉴别，但可能对人体健康或生态环境造成有害影响的固体废物，由国务院环境保护行政主管部门组织专家认定。

图 2 为危险废物鉴别程序。

## 4. 固体废物中有机污染物检测技术发展现状

固体废物中，有机污染物种类繁多、成分复杂，且具有致癌性、毒性、腐蚀性等危险特性，此外，



**Figure 2.** Hazardous waste identification procedure  
**图 2.** 危险废物鉴别程序

有机污染物难以降解、易残留在自然界中。《国家环境保护标准“十三五”发展规划》中更是提出了加强典型有机物的监测监控，完善监测方法、技术体系，故有机污染物检测是目前固体废物检测中的重点。

#### 4.1. 固体废物中有机污染物检测现有的技术方法

目前在实验室以及检测机构，固体废物中有机污染物的检测主要依照文章 2.2 固体废物鉴别技术体系中所囊括的标准及方法。在这些标准中以 2007 年发布并实施的 GB5085.1-7 系列标准为核心，具体如表 1 [11]。2007 年之后，发布并实施的有关固体废弃物中有机污染物检测方法总结如表 2。

#### 4.2. 固体废物中有机污染物前处理技术

环境中固体废物样品中的有机污染物组分复杂，被测物浓度较低，干扰物较多，同时被测物质容易受环境的影响而发生变化，往往需要通过复杂的前处理技术才能进行分析检测。且在整个分析过程中占时比例最大、又极易引入误差的部分便是前处理技术。可见前处理技术在化学分析过程中的不可或缺的地位。不同前处理技术对同一样品进行操作时，结果也会有显著的不同。目前，参照 GB5085.1-7 系列标准，综合实验室以及检测机构的实际条件，本文主要介绍以下四种前处理技术应用于固体废物中有机污染物的检测：索氏抽提法、加速溶剂萃取法、分液漏斗液-液萃取法以及固相萃取法。

##### 4.2.1. 索氏提取法

索氏提取法(S Soxhlet Extraction, SE)又名沙式提取。环境中的固体废物样品多采用索氏提取。此方法利用溶剂回流及虹吸原理，使固体物质连续不断地被纯溶剂萃取，节约溶剂的同时萃取效率也很高。为了增大溶剂与样品的接触面积，在萃取之前需将样品研磨成粉末，置于滤纸中，然后连同滤纸一同放入索氏抽提器。

索氏提取法是最经典的提取方法，具有提取效率高，原料利用率高、提取彻底，设备简单等优点并被定为固体废物有机物分析的样品前处理技术囊入 GB5085.3; 但其工作强度大，操作繁琐、处理周期长，同时需要消耗大量有机溶剂[12]。适用于提取溶解度较小的物质，当物质受热易分解时或者萃取剂沸点较高时，不宜采用索氏提取法。

##### 4.2.2. 加速溶剂萃取法

加速溶剂萃取是在提高的温度(50℃~200℃)和压力(1000~3000 PSI)下利用有机溶剂萃取固体或半固

**Table 1.** Identification standards for hazardous wastes  
**表 1.** 危险废物鉴别标准

标准名称	标准编号	发布时间	实施时间
危险废物鉴别标准 腐蚀性鉴别	GB 5085.1-2007	2007-4-25	2007-10-1
危险废物鉴别标准 急性毒性初筛	GB 5085.2-2007	2007-4-25	2007-10-1
危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别	GB 5085.3-2007	2007-4-25	2007-10-1
危险废物鉴别标准 易燃性鉴别	GB 5085.4-2007	2007-4-25	2007-10-1
危险废物鉴别标准 反应性鉴别	GB 5085.5-2007	2007-4-25	2007-10-1
危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别	GB 5085.6-2007	2007-4-25	2007-10-1
危险废物鉴别标准 通则	GB 5085.7-2007	2007-4-25	2007-10-1
危险废物鉴别技术规范	HJ/T 298-2007	2007-5-21	2007-7-1

**Table 2.** Standards for detection of organic pollutants in solid waste between 2007 and 2017  
**表 2.** 2007 年~2017 年固体废物中有机污染物检测相关处理或分析方法

标准名称	标准编号	发布时间	实施时间
固体废物鉴别标准 通则	GB 34330-2017	2017-08-31	2017-10-01
土壤和沉积物 半挥发性有机物的测定气相色谱 - 质谱法	HJ 834-2017	2017-07-18	2017-09-01
土壤和沉积物 有机氯农药的测定气相色谱 - 质谱法	HJ 835-2017	2017-07-18	2017-09-01
固体废物 有机物的提取 加压流体萃取法	HJ 782-2016	2016-02-01	2016-03-01
固体废物 有机物的提取 微波萃取法	HJ 765-2015	2015-11-20	2015-12-15
固体废物 有机磷农药的测定 气相色谱法	HJ 768-2015	2015-11-20	2015-12-15
固体废物 有机质的测定 灼烧减量法	HJ 761-2015	2015-10-22	2015-12-01
固体废物 挥发性有机物的测定 顶空 - 气相色谱法	HJ 760-2015	2015-10-22	2015-12-01
固体废物 挥发性卤代烃的测定 顶空/气相色谱 - 质谱法	HJ 714-2014	2014-11-27	2015-01-01
固体废物 挥发性卤代烃的测定 吹扫捕集/气相色谱 - 质谱法	HJ 713-2014	2014-11-27	2015-01-01
固体废物 挥发性有机物的测定 顶空/气相色谱 - 质谱法	HJ 643-2013	2013-01-21	2013-07-01
固体废物 二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱 - 高分辨质谱法	HJ 77.3-2008	2008-12-31	2009-04-01
固体废物 二噁英类污染物的测定 酶免疫分析法	DB12/T 403-2008	2008-12-01	2009-03-01
固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法	HJ/T299-2007	2007-04-13	2007-05-01
固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法	HJ/T300-2007	2007-04-13	2007-05-01
危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别	GB 5085.3-2007	2007-4-25	2007-10-1
危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别	GB 5085.6-2007	2007-4-25	2007-10-1

体样品的自动化方法[13]。将加速溶剂萃取法与气相色谱 - 质谱联用法结合使用,可以同时萃取和测定多种有机污染物,快速高效,此方法以作为固体废物有机样品前处理技术被列入 GB5085.3。

综合来说相较于传统的方法,加速溶剂萃取法具有全程自动化、快速省时,基质影响小,回收率高,有机溶剂用量少等优点。其数据重现性与超声萃取相当,同时避免了采用超声萃取需要多次清洗的问题[12]。但此方法选择性差,不适用于热稳定性差的目标物。

### 4.2.3. 液 - 液萃取法

液 - 液萃取法, 又称溶剂萃取即两相溶剂提取, 常用于样品中被测物质与基质的分离, 是利用混合物中各组分在两种互不相溶的溶剂中分配系数的不同达到分离目的的方法。一般都是利用有机溶剂从水相中分离出有机组分, 然后利用有机溶剂较低的沸点和较高的蒸气压, 将溶剂蒸发除去, 从而浓缩被测组分[14]。在 GB5085.3 中, 分液漏斗液 - 液萃取法, 被作为附录用于有机物分析的样品前处理技术。

液 - 液萃取法操作简单、提取效率高, 萃取剂可选取的范围大从而别广泛应用。需要注意的是所选取的萃取剂不能与萃取目标相溶, 相较于固相萃取, 液液萃取技术耗时长, 自动化程度低, 易引入误差, 可将其与其他处理技术结合使用。

### 4.2.4. 固相萃取法

固相萃取(Solid-Phase Extraction, SPE)法, 是从上世纪 70 年代发展起来的一项前处理技术。将目标化合物通过固体吸附剂吸附之后与基体和干扰物分离, 再通过洗脱液的洗脱和热解吸附过程, 使目标化合物得到有效的分离和富集[15]。

在固体废物中有机物的检测过程中, 常与气相色谱、气相色谱 - 质谱、以及液相色谱 - 质谱联用。GB5085.3 中给出了 Florisil 柱净化法作为有机分析样品的前处理技术。在 GB5085.6 中, 杀草强的测定利用了衍生 - 固相提取 - 液质联用法。苯基脲类化合物采用了固相提取 - 高效液相色谱紫外分析法进行测定。

相较于传统的液液萃取法, 固相萃取法既可以有效地富集目标物, 又可以排除干扰物质, 具有净化效果好、回收率高、灵敏度高、消耗溶剂量小、重现性好等优点。固相萃取的缺点有: 成本略高, 易堵塞, 需要相关人员进行方法研究, 费时、吸附剂需要活化等。

### 4.2.5. 其他方法

固体废物中有机物的检测所涉及到的前处理技术还有超声波萃取、吹扫捕集法、微波萃取法、静态顶空法、硫酸硝酸法、醋酸缓冲溶液法等, 具体需结合目标物的种类性质选取相对应的前处理技术。此外, 由于有机物成分复杂, 有时候一种方法不足以达到理想结果, 这时候就需要将几种处理方法结合起来从而达到效果。表 3 为固体废物中有机物检测的主要前处理方法比对。

除了上文中提及的前处理技术, 在这里还要引入一个新的名词——QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe)。其原理与固相萃取相似, 都是利用吸附剂填料与机制中的杂质相互作用, 吸附杂质从而达到除杂净化的目的。目前国内外 QuEChERS 技术多用于食品检测, 农兽药残留等方面, 个别方法将其运用于环境监测中, 但用于固体废物方向的少之又少, 可将该技术引入到固体废物有机物的鉴别中, 达到高通量快速鉴别的效果。

## 4.3. 固体废物中有机污染物的主要分析检测方法

在分析检测过程中, 分析方法起着决定性的作用, 只有结合目标物的性质结构确定适宜的分析方法, 才能采取与之对应的前处理技术, 并最终进行分析检测。随着检测仪器本身的不断进化, 分析测试手段也越来越多样化。目前, 应用于固体废物中有机污染物检测的主要分析方法有: 气相色谱法、气相色谱 - 质谱联用法、高效液相色谱法以及液相色谱 - 质谱联用法。

### 4.3.1. 气相色谱法

气相色谱(Gas chromatography, GC)法是一种以气体为流动相, 利用不同的物质具有不同的物理性质、固定相与流动相之间具有不同的分配系数从而对多组份混合物进行分离、分析的工具。GC 常采用的检测器有: 热导检测器, 火焰离子化检测器, 氦离子化检测器, 超声波检测器, 光离子化检测器, 电子捕获检测器, 火焰光度检测器, 电化学检测器, 质谱检测器等。

**Table 3.** Pretreatment technology for organic matter detection in solid waste  
**表 3.** 固体废物中的有机物检测主要前处理技术

处理技术名称	优势	劣势	发展趋势
索氏提取法	萃取效率高、回收率高	耗时长、有机溶剂消耗大	克服繁琐缺陷, 逐步改良
加速溶剂萃取法	有机溶剂耗量少、基质影响小、耗时短、回收率高、自动化	仪器成本高、对操作人员要求高、不适用于热敏化合物	结合分析方法, 快速高效检测
液-液萃取法	萃取剂选用范围广、易操作	易乳化、有机溶剂消耗大、耗时长、自动化程度低	与其他萃取方法结合使用
固相萃取法	回收率高、净化效果好、自动化程度高、有机溶剂用量小	易堵塞、吸附剂需要活化、耗时、价格贵	逐步优化、衍生出新的萃取、微萃取技术, 应用到更广泛的领域
QuEChERS	快速、高效、节约、简单、稳定、安全	目前应用领域较为局限	拓展领域, 应用于固体废物中有机物的快速、高通量检测

目前, 在环境监测中固体废物的检测中, 气相色谱法主要应用于有机物的检测。在 GB5085.3 中, 选取气相色谱(电子捕获检测器)法进行了有机氯农药、多氯联苯(PCBs)的测定; 有机磷化合物的测定则采取了火焰光度检测器(FPD)或氮-磷(NPD)的毛细管 GC 法; 用气象色谱(配有光电离或电导检测器)法进对芳香族及卤挥发物的测定; 此外, 一部分挥发性有机物可采取合适的 GC 法或 GC-MS 法进行测定; 含氯烃类化合物的含量测定则可以使用单柱/单检测器或多柱/多检测器气相色谱法。在 GB5085.6 中丙烯酰胺、氯代除草剂、苯胺及其选择性衍生物的测定均采用气相色谱法。此外, HJ 768-2015 中, 运用气相色谱法对有机磷农药进行测定; HJ 760-2015 中挥发性有机物的测定利用了顶空-气相色谱法。

宏观来看, 由于 GC 的流动相是气相, 且色谱柱柱效较高(例如毛细管色谱柱), 故而相对于其他色谱法样品分析速度较快、分离能力强, 可以分离一些性质相似的化合物。气相色谱还具有灵敏度高的检测器, 能达到更低的检出限[16]。然而, 由于检测器的限制, GC 具有一定的局限性, 只能通过保留时间进行定性不能直接给出定性分析结果。随着国内外对 GC 的不断深入研究, 气相色谱俨然已经是一门很成熟的分析方法, 仪器设备的逐完善将可以扬长避短, 结合更多的检测器, 更有效地用于固体废物中有机物染物的检测甚至更广泛的领域。

#### 4.3.2. 气相色谱-质谱联用法

气相色谱-质谱联用(Gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)法。是一种结合气相色谱有效分离的特性以及质谱定性定量功能于一身的分离和检测复杂化合物的方法。

在色谱联用仪中, 气相色谱-质谱联用仪是最早开发的联用仪器[17], 并得到了长足的发展。气质联用法应用范围广泛, 在有机物检测这一领域尤为突出。在 GB5085.3 中, 固体废物中的半挥发性、挥发性有机化合物均可采用气质联用发进行测定, 其中有单独指出, 多氯联苯(PCBs)和多环芳烃(PAHs)的测定采用热提取其相色谱质谱法。GB5085.6 更是指出, 采用高分辨气相色谱/高分辨气相质谱法测定多氯二苯并二恶英和多氯二苯并呋喃。在 HJ 834-2017 中, 采用气相色谱-质谱法测定土壤和沉积物中半挥发性有机物; 在 HJ 835-2017 中, 采用气相色谱-质谱法测定土壤和沉积物中有机氯农药; 在 HJ 714-2014 中, 挥发性卤代烃的测定选用顶空/气相色谱-质谱法; 而在 HJ 713-2014, 针对挥发性卤代烃的测定提出了吹扫捕集/气相色谱-质谱法。HJ 643-2013 中, 利用顶空/气相色谱-质谱法进行固体废物挥发性有机物的测定。HJ 77.3-2008 中, 利用同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法测定固体废物中的二噁英类。由此可见 GC-MS 在固体废物有机污染物检测领域具有广泛的应用。

气相色谱-质谱联用法弥补了色谱、质谱各自的缺陷, 取长补短, 可分析的范围广, 在检验检疫、食品安全、能源、农业、国防等国民经济各个领域有极其广泛的应用[18] (如农药[19] [20]、环保[21] [22] [23]、药物[24] [25] [26] [27]、兴奋剂[28]等)。GC-MS 还具有分析速度快、高效能、高灵敏度、样品用量



少, 高分辨率, 能同时定性定量分析等特点[29]。但是, GC-MS 主要适用于沸点低、易挥发的目标物定性和定量, 对于热稳定性差, 不易汽化的样品进行测定具有一定困难。

### 4.3.3. 高效液相色谱法

高效液相色谱(high performance liquid chromatography, HPLC)法, 以液体为流动相, 采用高压输液泵系统, 通过流动相将样品溶液载入到固定相中, 是目前各种色谱模式中应用范围最广的一种常规高效分离分析技术。随着分析技术的进化与发展, 高效液相色谱技术应用到越来越多的学科领域, 尤其在分析和分离热稳定性较差的挥发性较大分子量的有机污染物时, 具有越来越明显的作用[30]。

在固体废物有机污染物检测领域, 高效液相色谱法更是被广泛应用。在 GB5085.3 中, 硝基芳烃和硝基胺的测定采用了高效液相色谱法; 一部分非挥发性有机物的测定则将高效液相色谱/热喷雾/质谱或紫外法结合利用。在 GB5085.6 中, 采用高效液相色谱法测定 N-甲基氨基甲酸酯; 利用高效液相色谱紫外法测定百草枯、敌草快以及苯基脲类化合物; 草甘膦的测定利用了高效液相色谱-柱后衍生荧光法; 此外, 羰基化合物以及多环芳烃类化合物均选择高相液相分析检测。

高效液相色谱法因其分析速度快、应用范围广、灵敏度高、分离效能高而得名。其中 70% 以上的有机化合物(以具有热稳定性差、强极性、高沸点等特性的大分子为主)利用高效液相色谱分析具有优势。由于这种方法只求样品能制成溶液, 不受样品挥发性的影响, 故而流动相、固定相可选的范围较广, 可以分离热不稳定和非挥发性的、离解的和非离解的以及各种分子量范围的物质。此外, 高效液相色谱还具有可反复使用色谱柱、样品不被破坏、易于回收等优点。当然, 与其他色谱分析方法, 高效液相色谱法也具有相应的缺点。相较于气相色谱其分析成本高, 日常维护费用较贵, 分析时间相对于气相色谱较长。同时, 在液相色谱中, 除了柱子以外的任何死空间, 流动相的流型发生变化时, 被分离物质的扩散和滞留都会对色谱峰有明显影响, 导致柱效率降低。此外, 高效液相色谱法不适用于痕量分析。

### 4.3.4. 液相色谱-质谱联用法

液相色谱-质谱联用(liquid Chromatograph Mass Spectrometer)法, 简称 LC-MS, 是一种以液相色谱为分离系统, 以质谱为检测系统的分离分析复杂有机混合物的有效手段。是有机物分析实验室, 药物、食品检验室, 生产过程控制、质检等部门必不可少的分析工具。在环境监测领域中固体废物有机物的检测中更是得到了较好的应用, 其中土壤中的农药残留主要应用了液质联用检测。

近几年, 农药残留问题一直广受关注, 高效液相色谱虽然能够分析气相色谱难以测定的化合物, 但其定性能力有限, 且农药残留检测不仅要求检测出农产品中有何种物质, 更要求准确的残留数据, 进行痕量分析, 这时候就可以利用液相色谱质谱联用法对样品进行分析检测[31]。GB5085.3 中部分挥发性的化合物的测定即采用高效液相色谱法与质谱法联用技术进行分析, 而在 GB5085.6 中, 更是应用衍生-固相提取-液质联用测定杀草强。

液质联用法分析范围广, 几乎能检测所有的化合物, 包括热稳定性较差的化合物也可以检测出来, 它结合了液相色谱仪有效分离热不稳定性及高沸点化合物的分离能力与质谱仪很强的组分鉴定能力。具有灵敏度高、可进行痕量分析, 检测限低, 分析耗时短, 质谱图简洁, 后期数据处理简单, 自动化程度高等优点。与此同时, 对于 LC-MS 来说, 溶剂是一个至关重要的影响因素, 溶剂很难全部挥发, 会造成本底效应高的现象, 不利于分辨。且当被测组分的沸点与溶剂相近或低于溶剂沸点时无法进行检测。此外, 相对于 GC-MS, LC-MS 不具有谱库, 在定性分析方面没有 GC-MS 简便, 且 LC-MS 的日常维护费用高, 仪器成本较高, 目前正处于发展与推广阶段, 应用还不够普及。

## 5. 总结与展望

我国有机分析起步较晚, 有关固体废物种有机污染物监测鉴别的标准方法有限, 与发达国家相比差

距较大。由于研究方法、技术手段以及认识程度等因素的影响,我国固体废物检测技术滞后于环保监管要求,目前检测机构在固体废物有机污染物方面的检测能力也相对薄弱。已有的方法较为分散,缺乏具体的研究依据和系统性,且多为等效或移植方法,还需进一步明确方法的适用范围、干扰消除、质控措施等具体事宜[32]。与此同时,在前处理技术方面,不同类型的前处理各有所长但也存在各自的劣势,技术手段仍需继续优化改良。

故而,引入简单、快速、节约的新型处理技术,研发新的检测分析方法,将二者优化结合并应用于固体废物中有机物的检测完成快速、高通量定性定量分析,形成新的方法准则已成为必然趋势。

## 基金项目

广东省科技计划项目“固体废弃物危险性鉴别与评估技术能力建设”(2017A070701028),广东省科学院创新驱动发展能力建设专项项目“不明成分废弃物快速鉴定关键技术研究”(2017GDASCX-0827)。

## 参考文献 (References)

- [1] 王楠,陈纯,刘丹,赵新娜.我国固体废物监测技术发展现状[J].环境监测管理与技术,2015,27(3):1-5.
- [2] 于泓锦,周炳炎,郝雅琼.关于固体废物鉴别含义及应用的探讨[J].环境与可持续发展,2016,41(3):76-79.
- [3] 段华波,黄启飞,王琪,等.危险废物生态毒性鉴别指标研究[J].环境监测管理与技术,2006,18(6):5-8.
- [4] 段华波,王琪,黄启飞,等.危险废物浸出毒性试验方法的研究[J].环境监测管理与技术,2006,18(1):8-11.
- [5] 郝雅琼,于泓锦,周炳炎,等.固体废物属性鉴别现状、问题和对策分析[J].环境污染与防治,2013,35(1):106-110.
- [6] 周炳炎,贾晨夜,汪群慧.进口含铅物品的固体废物属性鉴别研究[J].环境科学研究,2009,22(1):89-94.
- [7] 王琪,周炳炎.固体废物鉴别案例于册[M].北京:中国环境科学出版社,2010.
- [8] 郝雅琼,周炳炎,王琪.进口粉末涂料物品的固体废物属性鉴别方法研究[J].环境污染与防治,2014,36(11):12-16.
- [9] 国家发展和改革委员会.固体废弃物鉴别导则(试行)[S],2006.
- [10] 中国环境科学研究院.GB5085.7-2007危险废物鉴别标准通则[S].北京:中国环境科学出版社,2007.
- [11] 聊城市环境保护局.固体废物环境标准目录.固体废物环境标准目录[EB/OL].  
[http://www.lchbj.gov.cn/list\\_content.asp?articleid=658](http://www.lchbj.gov.cn/list_content.asp?articleid=658),2015-09-21.
- [12] 晁怀京.土壤样品半挥发有机物检测前处理方法研究[A].中国化学会、国家自然科学基金委:第四届海峡两岸分析化学学术会议论文集[C].2006:2.
- [13] 牟世芬,刘勇建.加速溶剂萃取的原理及应用[J].现代科学仪器,2001(3):18-20.
- [14] 杨冉.地下水中半挥发性有机物前处理方法优化研究[D]:[硕士学位论文].北京:中国地质大学(北京),2013.
- [15] 邓巧巧.水产品中有机污染物检测的前处理方法研究与应用[D]:[硕士学位论文].烟台大学,2014.
- [16] 徐辉.气相色谱法与液相色谱法测定地下水样品中10种有机污染物的研究[D]:[硕士学位论文].长春:吉林大学,2013.
- [17] 张艳华.气相色谱的联用技术[J].光谱实验室,2013,30(6):2836-2840.
- [18] 周昆,周清明,林跃平,胡晓兰,黄海龙.气相色谱-质谱联用技术及其在烟草中应用研究进展[J].作物研究,2007(S1):755-757.
- [19] 刘永波,张明霞,薛瑞芳,等.GC-MS法测定蔬菜和水果中八氯二丙醚[J].环境监测管理与技术,2007,19(1):28-30.
- [20] 刘珺,王大宁,李重九.林蛙油中农药残留的GC-MS检测方法分析[J].测试学报,2006,25(6):77-80.
- [21] 陈红云,彭华军,陈娇领.固相萃取-GC-MS法测定近海水域中非挥发性有机污染物[J].浙江化工,2006,37(9):31-33.
- [22] 王玲玲,申剑.固相萃取/GC-MS法测定水中半挥发性有机物[J].现代科学仪器,2003(3):53-55.

- [23] 郭志峰, 郭婷婷, 金克阿呷, 等. 固相吸附 GC-MS 分析新装居室室内气体中的有机污染物[J]. 分析实验室, 2006, 25(12): 58-61.
- [24] 董军, 张文治, 郑永杰, 等. 苍耳子提取物的 GC/MS 分析[J]. 齐齐哈尔大学学报, 2007, 23(1): 27-29.
- [25] 陈代武, 李杰红, 王芳. GC-MS 测定槐米萃取液中的挥发性化学成分[J]. 华西药学杂志, 2006, 21(5): 450-451.
- [26] 陈婧, 刘军锋, 咎俊峰, 等. GC-MS 法对中药复方酸枣仁汤及其主要单味药超临界流体萃取物的成分分析[J]. 药物分析杂志, 2007, 27(1): 16-20.
- [27] 杨秀伟, 王莹, 刘玉峰, 等. 红心大白菊挥发油成分的 GC/MS 分析[J]. 中国中药杂志, 2004, 29(12): 1151.
- [28] 刘明仁. 气相色谱——质谱联用技术在环境有机污染物检测中的应用[D]: [硕士学位论文]. 济南: 济南大学, 2010.
- [29] 陈剑刚, 白艳玲. 固相微萃取-气质联用法测定尿中的海洛因代谢物[J]. 2004, 22(2): 187.
- [30] 宋兰英. 浅析高效液相色谱分析法在各领域的应用及发展前景[J]. 科技创新与应用, 2015(12): 60.
- [31] Vermeiren, K. (2005) Trace Anion Determination in Concentrated Hydrofluoric Acid Solutions by Two-Dimensional Ion Chromatography: I. Matrix Elimination by Ion-Exclusion Chromatography. *Journal of Chromatography A*, **1085**, 60-65. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.05.075>
- [32] 王缙. 液质联用技术探析[J]. 农业灾害研究, 2013, 3(6): 55-57.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2164-5485, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [aep@hanspub.org](mailto:aep@hanspub.org)