

doi: 10.3969/j.issn.1004-4957.2018.09.008

利用 LC - AFS 与 ICP - OES 测定污泥中 砷形态及总砷含量

江 晖*, 廖天宇, 李广鹏, 袁玲玲, 耿文华

(南京工业大学 生物与制药工程学院, 江苏 南京 211816)

摘要: 应用液相色谱和原子荧光联用(LC - AFS)技术以及在线紫外消解技术分析了污泥中三价砷(As(III))、一甲基砷(MMA)、二甲基砷(DMA)、五价砷(As(V))和砷甜菜碱(AsB)5种砷形态含量,并利用电感耦合等离子体发射光谱(ICP - OES)测定了总砷(T - As)含量。通过对液相色谱分离、柱后衍生条件的优化,确定流动相为15 mmol/L (NH₄)₂HPO₄, pH 6.0, 载流5% (体积分数) HCl, 还原剂为含5 g/L NaOH的10 g/L KBH₄溶液, 5种砷形态可在10 min内得到分离、测定。结果表明,总砷含量与各形态砷总和接近,相对标准偏差(RSD)在5%之内; As(III)、As(V)、MMA、DMA、AsB的检出限(以As计)分别为0.3、2.1、1.4、1.1、0.7 μg/L,总砷的检出限为0.8 μg/L,且在线性范围内各砷形态和总砷标准曲线的相关系数均大于0.999。该方法前处理便捷,结果准确、重复性好,可为环境污泥中砷形态分析提供技术基础。

关键词: 环境危害; 污泥; 砷; 形态测定; 液相色谱 - 原子荧光联用(LC - AFS); 电感耦合等离子体发射光谱(ICP - OES)

中图分类号: O657.3; X132 文献标识码: A 文章编号: 1004 - 4957(2018)09 - 1034 - 06

Determination of Arsenic Speciations and Total Arsenic Content in Sludge by LC - AFS and ICP - OES

JIANG Hui*, LIAO Tian-yu, LI Guang-peng, YUAN Ling-ling, GENG Wen-hua

(College of Biotechnology and Pharmaceutical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

Abstract: The contents of five kinds of arsenic speciations in sludge, i. e. As(III), monomethylarsenic(MMA), dimethylarsenic(DMA), As(V) and arsenicbetaine(AsB) were determined by liquid chromatography hydride generation atomic fluorescence spectrometry(LC - AFS) with UV on-line digestion. The content of total arsenic(T - As) was determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry(ICP - OES). Under the optimized conditions for liquid phase separation and post column derivatization, the five arsenic speciations were separated and determined in 10 min with 15 mmol/L (NH₄)₂HPO₄ as mobile phase at pH 6.0, 5% (by volume) HCl as carrier and 5 g/L NaOH and 10 g/L KBH₄ as reducing agents. In this experiment, the T - As was close to the sum of five arsenic speciations, and the relative standard deviations for them each other were less than 5%. The detection limits for As(III), As(V), MMA, DMA, AsB and T - As were 0.3, 2.1, 1.4, 1.1, 0.7 and 0.8 μg/L, respectively. The correlation coefficients for five arsenic speciations and T - As were larger than 0.999 in the linear range. With the advantages of convenient pretreatment, accuracy and reproducibility, the proposed method could provide a technical basis for the analysis of arsenic speciation in sludge.

Key words: environmental hazards; sludge; arsenic; speciation analysis; liquid chromatography - atomic fluorescent spectrometry(LC - AFS); ICP - OES

砷及砷化物是联合国环境署确认的对人体有巨大危害的一类物质^[1]。自然环境中砷元素分布非常广泛,其主要形态为三价砷(As(III))、五价砷(As(V))、一甲基砷(MMA)和二甲基砷(DMA);海产

收稿日期: 2018 - 04 - 03; 修回日期: 2018 - 07 - 07

* 通讯作者: 江 晖, 硕士, 工程师, 研究方向: 环境生物技术, E - mail: njutjh@126.com

品中主要为砷甜菜碱(AsB)和砷胆碱(AsC)。一般认为, As(III)的毒性大于 As(V), 而 DMA、MMA 的毒性小于无机砷, AsB 和 AsC 通常被认为毒性较低近似无毒^[2]。砷中毒包括慢性中毒和急性中毒^[3], 长期摄入含微量砷的食品、饮品等会导致慢性中毒。当人体摄入 70~200 mg 的无机砷化合物后会引发急性中毒, 主要症状为休克、心律不齐、身体抽搐, 甚至死亡^[4]。随着我国规模化养殖业的大力发展, 大量含砷化合物的畜禽饲料及饲料添加剂(罗沙肿、阿散酸等)被广泛使用, 但动植物不能完全吸收, 绝大部分的砷元素随畜禽的排泄物进入水体、土壤而在环境中不断累积, 从而加大了环境污染的风险^[5]。

由于不同砷形态具有不同的毒性, 而传统分析方法不能准确分析各类砷形态及其含量, 无法准确判断砷的毒性大小, 因此砷形态分析具有重要的实际意义。高效液相色谱(HPLC)具有分离效果好、重复性高等特点, 因此常与各类检测技术联合^[6]用于砷形态的测定。而原子荧光(AFS)可测定各类无机砷与有机砷, 具有选择性好、检出限低、检测速度快等特点。电感耦合等离子体发射光谱(ICP - OES)具有可同时测定多种元素、灵敏度较高、操作简便等特点, 在测定总砷及各类重金属含量方面得到了较广泛的应用。

目前, 对于痕量和超痕量检测的要求越来越高, 样品预处理方法的研究成为重要的研究方向。砷形态的完全提取, 以及避免基体样品污染、砷物质的挥发和吸附, 已成为当前预处理方法研究的重要方向。按照所用的试剂不同, 砷的萃取方法可分为酶萃取^[7]、水萃取^[8]、甲醇 - 水萃取^[9]、氯仿 - 甲醇 - 水萃取、磷酸萃取^[10]等。Giral 等^[11]利用磷酸提取土壤中的砷形态, 发现磷酸是一种高效、温和的萃取剂。本文以磷酸作为萃取试剂, 利用微波萃取技术萃取污泥中的砷形态, 采用 LC - AFS 测定污泥中的砷形态及其含量, 同时采用 ICP - OES 测定污泥中总砷含量, 并对各实验条件进行优化, 以实现建立快速、高效测定污泥中砷形态的检测方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Min plus 纯水仪(德国 Sartorius 公司), PHS - 3C 型 pH 计(上海雷磁公司), H1850 离心机(湘仪公司), GX - 9140 MBE 电热恒温鼓风干燥箱(上海博迅实业有限公司医疗设备厂), BSA 124S 电子天平(Sartorius AG), MDS - 6 温压双控微波消解/萃取仪(上海新仪微波化学科技有限公司), ICAP 6300 电感耦合等离子体发射光谱仪(Thermo - Fisher Scientific Inc.), LC - AFS 9600 液相色谱原子荧光联用仪(北京海光仪器公司)。

甲醇(色谱纯, 永华化学有限公司), 盐酸(优级纯, 上海凌峰化学试剂有限公司), 硝酸(优级纯, 国药集团化学试剂有限公司), 磷酸(分析纯, 西陇化工股份有限公司); 过氧化氢、硼氢化钾(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 砷标准储备液(1 000 mg/L, 国家有色金属及电子材料分析测量中心); As(III)标准液、As(V)标准液(1 000 mg/L, 北京神州科创生物科技有限公司); MMA 标准液(25 mg/L)、DMA 标准液(50 mg/L)、AsB 标准液(40 mg/L)均购于中国计量科学研究院。

1.2 样品采集、保存与预处理

实验污泥取自江苏省某大型养殖基地沼气池, 含水量约为 85%, 新鲜的污泥样品在现场取样后, 用塑料容器密封, 置于存有冰袋的保温盒中, 运抵实验室后于 4 °C 冰箱中保存。

实验前将新鲜的污泥样品放在恒重的称量瓶中, 置于 25 °C 烘箱中 24 h 后, 升温至 65 °C 下恒重(两次质量差小于 1 mg)后得到干污泥, 备用。

1.3 色谱条件与仪器参数

结合文献^[12], 液相色谱(LC)条件设置为: Hamilton PRP - X100 色谱柱(250 mm × 4.1 mm, 10 μm); 载流为 5% (体积分数)HCl; 流动相为 15 mmol/L (NH₄)₂HPO₄ 溶液; 还原剂为 5 g/L NaOH 和 10 g/L KBH₄; 进样体积 100 μL; 流速 1.0 mL/min。

LC - AFS 配备紫外氧化系统, 砷形态的分离使用 Hamilton 色谱柱(250 mm × 4.1 mm)。在紫外氧化系统中(紫外灯功率为 24 W, 流路长度为 30 cm, 内径为 0.8 mm), 使用流速为 0.36 mL/min 的 20 g/L K₂S₂O₈ 溶液进行砷化物的光氧化, 其后与还原剂(5 g/L NaOH 和 10 g/L NaBH₄)和载流(5% HCl)

反应产生挥发性的砷氢化物后, 采用 AFS 进行检测^[13-14]。

ICP-OES 条件: 还原剂为 4 g/L NaOH 和 10 g/L KBH₄ 的混合溶液; 样品提升速率为 1.0 mL/min。

1.4 样品前处理

1.4.1 微波消解 称取 0.2 g 干污泥于消解容器中, 加入 5 mL HNO₃ 和 2 mL H₂O₂ 的混酸静置一段时间, 盖好盖后进行微波消解, 相关程序见表 1。消解结束后静置冷却, 将溶液完全移出, 用 10% (体积分数) HNO₃ 定容至 25 mL, 利用 ICP-OES 测定 T-As 含量^[15], 同时做空白对照。

1.4.2 微波萃取 称取 0.1 g 干污泥于萃取容器中, 加入萃取溶液 5 mL 进行微波萃取后, 将萃取液以 5 000 r/min 离心 10 min, 取上清液过 0.45 μm 滤膜, 滤液待测。

2 结果与讨论

2.1 萃取剂的选择

为有效提取污泥中砷形态, 并确保砷形态在萃取过程中不被破坏, 萃取剂的选择至关重要。实验分别采用甲醇-水(体积比 1:1)混合溶液和 0.25 mol/L H₃PO₄ 作为萃取剂, 利用微波萃取法萃取。4 种砷形态污泥样品的加标(20 μg/g, 以干污泥含量计)回收率如图 1。由图 1 可知, H₃PO₄ 对砷形态的萃取回收率明显优于甲醇-水混合溶液, 主要原因在于: 砷和磷元素是同族元素, 化学性质相近; 磷酸盐与砷酸盐的化学形态较相似, H₃PO₄ 作为萃取剂有利于砷的萃取。因此, 实验最终选择 0.25 mol/L H₃PO₄ 为萃取剂。

2.2 pH 值的优化

利用 LC-AFS 联用技术测定砷形态, 需使各砷形态在液相色谱中得到完全分离, 才能进一步被原子荧光检测。流动相的 pH 值是液相色谱分离砷形态的主要影响因素。本实验以 (NH₄)₂HPO₄ 溶液为流动相, 考察了 50 μg/L 的 As(III)、As(V)、DMA 和 MMA 标准溶液在流动相 pH 值为 5.0~7.5 时的保留时间(图 2)。实验发现, pH 值对 As(III) 的保留时间无显著影响, 这是因为 As(III) 的 pK_{a1} = 9.3, pH < 9.3 时, As(III) 主要是三氧化二砷化合物, 与试剂反应的可能性较小, 在色谱柱中几乎无保留^[16]。当 pH 值为 5.0~7.5 时, DMA 的保留时间随 pH 值的增大而增加; MMA 的保留时间随 pH 值的增大而减小; 而 As(V) 的保留时间随 pH 值的增大出现先减小后增大的情况, 且在 pH 6.0 时的保留时间最短。综合考虑选择最佳流动相 pH 值为 6.0。

2.3 甲醇用量的优化

在流动相中添加甲醇, 可以改善缔合分子在两相中的分配, 提高检测信号强度; 但过量的甲醇会增加流动相的黏度, 从而对各砷形态的分离产生干扰, 导致峰高降低, 灵敏度下降。实验考察了甲醇

表 1 微波消解程序
Table 1 Microwave digestion procedure

Procedure	Temperature (°C)	Time (min)	Power (W)
1	80	2	400
2	80	2	600
3	120	3	600
4	150	5	600
5	150	5	800
6	180	15	800

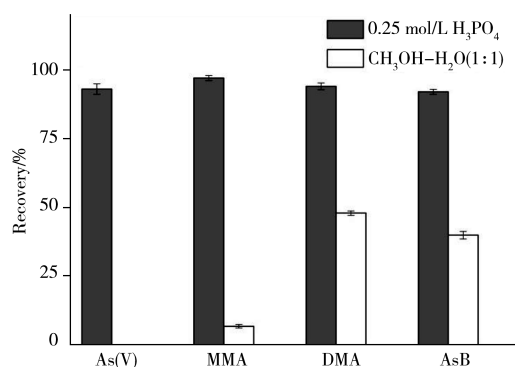


图 1 不同萃取剂对砷形态萃取回收率的影响
Fig. 1 Influences of different extraction reagents on extraction recoveries of arsenic species

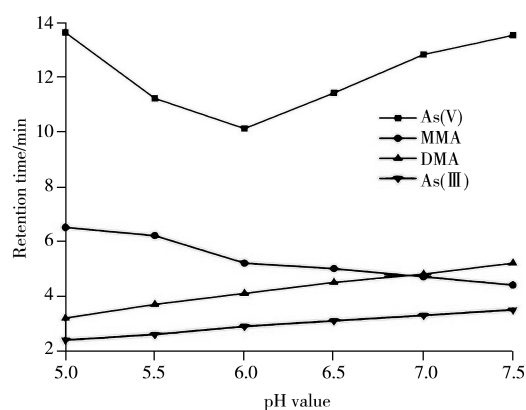


图 2 不同 pH 值对砷形态保留时间的影响
Fig. 2 Effects of different pH values on retention time of arsenic forms

用量对砷形态分离效果的影响。结果表明, 当甲醇用量为 0~20 mL 时, 4 种砷形态的信号强度与甲醇浓度呈正相关; 当甲醇用量为 20~40 mL 时, 4 种砷形态的信号强度随着甲醇浓度的增大而减少, 最终选择最佳甲醇用量为 20 mL。

2.4 盐酸载流体积分数的优化

在 LC - AFS 检测体系中, 载流将液相分离得到的物质带入氢化物发生器, 待产生气态砷后进入原子荧光进行定量检测, 因此载流浓度直接影响原子荧光基线的稳定性。载流浓度与气态砷产生效率以及原子火焰的高度也有密切关系, 载流中 HCl 的主要作用是保证气态砷的连续产生、避免荧光猝灭对分析系统的影响, 从而使整个反应平稳、流畅。本实验以 50 $\mu\text{g/L}$ As(III)、As(V)、DMA 和 MMA 的标准砷溶液、10 g/L 的 KBH_4 还原剂为基础, 考察了不同体积分数(2%~12%) HCl 对砷形态检测信号强度的影响。结果发现, As(III) 的峰高在 2%~7% HCl 范围内增幅较大, 在 HCl 体积分数大于 7% 之后增幅较小; MMA 和 As(V) 的信号强度在载流为 5% HCl 时信号强度最佳, 之后随载流体积分数的增加而减小。考虑到较高体积分数的 HCl 对检测仪器的腐蚀较大, 为延长仪器的使用寿命, 保持仪器稳定性, 选择 5% HCl 为最佳载流。

2.5 还原剂(KBH_4)质量浓度的影响

在原子荧光检测系统中, KBH_4 起为砷元素发生氢化反应提供新生态氢, 并与酸反应生成氢气的作用。在原子化器出口与 Ar 气结合形成 Ar - H_2 的混合火焰, 从而为原子化提供能量。因此, 还原剂的浓度不仅影响砷氢化物的产生效率, 还直接关系到火焰的稳定性^[17-18]。

若还原剂浓度过低, 氢化物的生成效率下降, 产生的 Ar - H_2 - O_2 原子火焰不稳定, 将造成荧光强度下降; 还原剂浓度过高, 则在管路中产生的 H_2 较多, 生成的火焰不稳定, 会造成信噪比低, 基线漂移。本实验探讨了 KBH_4 溶液质量浓度(0~20 g/L)对砷形态峰高的影响。结果表明, 当 KBH_4 在 0~10 g/L 范围时, 各砷形态的峰高均随 KBH_4 质量浓度的增大而增加; 当 KBH_4 质量浓度大于 10 g/L 后, 峰高相应减小, 而 DMA 在 KBH_4 15 g/L 时响应值达到最大, 由于 DMA 在 KBH_4 质量浓度为 10 g/L 和 15 g/L 时的信号响应值差别不大, 故本实验选用 10 g/L KBH_4 溶液作为最佳还原剂。

在优化条件下, 各砷形态在 10 min 左右得到较好的分离。图 3 为 4 种砷形态在上述分离条件下的色谱图。

2.6 方法性能

2.6.1 标准曲线 取 1 mL 总砷标准溶液(GSB 04 - 1714 - 2004), 用超纯水定容至 500 $\mu\text{g/L}$, 放入 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中保存。用超纯水将砷标准溶液稀释定容制备成质量浓度为 15.625、31.25、62.5、125、250、500 $\mu\text{g/L}$ 的砷标准溶液各 50 mL。利用 ICP - OES 测定总砷标准曲线, 测得该范围内线性方程为 $Y = 0.977X - 0.213$ (其中 Y 为峰高, X 为砷质量浓度), 相关系数为 0.999 4。

取各砷形态标准储备液, 用超纯水按一定比例等体积稀释制备砷形态混标溶液, 其中 As(III)、As(V)、DMA、MMA 混标溶液质量浓度为 0、12.5、25、50、100 $\mu\text{g/L}$, AsB 为 0、20、40、80、160 $\mu\text{g/L}$ 。使用 100 μL 微量注射器以浓度从低到高的顺序将标准溶液注入 LC - AFS 检测系统中, 在最优实验条件下进样测试, 得到该范围内各砷形态的相关系数均大于 0.999。

在 AFS 检测中, 所有被测砷化物须预先生成气态的砷化合物才能被检测。实际中, AsB 等有机砷并不能直接产生气态的砷氢化物, 必须通过紫外消解等手段将其转化成易产生简单气态砷化合物的形态^[17]。图 4 对比了有无紫外消解条件下砷的出峰差异。

由图 4 可知, 4 种砷形态完全分离, AsB 峰与 As(III) 峰重叠。但在紫外氧化系统作用下, AsB 转

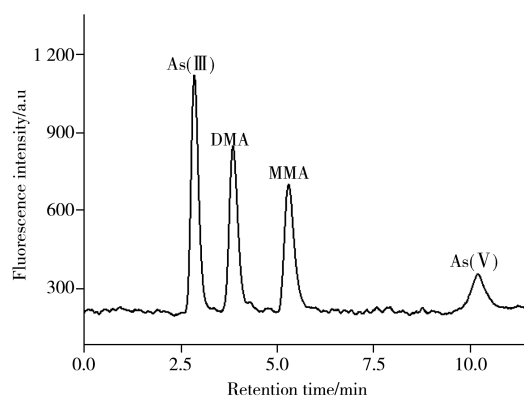


图 3 4 种砷形态混标溶液(50 $\mu\text{g/L}$)的出峰图
Fig. 3 Chromatogram of four arsenic species (50 $\mu\text{g/L}$) mixed standard

化成气态砷化合物, 可通过原子荧光进行检测。这是因为 AsB 无法直接与 NaBH_4 等反应生成气态砷氢化物, 可通过 As(III) 和 As(III) + AsB 两个峰的峰面积差值来表达 AsB 的含量。本实验以混标中 AsB 质量浓度(0、20、40、80、160 $\mu\text{g/L}$) 为横坐标, 所对应的 As(III) 和 As(III) + AsB 两峰的峰面积差值为纵坐标绘制标准曲线, 所得线性方程为 $Y = 3.004X + 7.179$, 相关系数为 0.999 5, 说明在 0 ~ 160 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性较好。

2.6.2 检出限 将总砷和各种砷形态中较低浓度的标准溶液平行测定 6 次, 以 3 倍基线噪声信号强度确定样品的检出限。通过计算得到 As(III)、As(V)、MMA、DMA、AsB 的仪器检出限(以 As 计)分别为 0.3、2.1、1.4、1.1、0.7 $\mu\text{g/L}$, 总砷的仪器检出限为 0.8 $\mu\text{g/L}$ 。

2.6.3 精密度 取总砷标液和 5 种砷形态的混标溶液, 平行测定 6 次考察峰强度的相对标准偏差(RSD)。结果表明总砷的 RSD 为 2.6% ~ 4.3%; As(III) 的 RSD 为 1.6% ~ 2.7%; DMA 为 1.7% ~ 3.2%; MMA 为 2.1% ~ 3.1%; As(V) 为 1.8% ~ 3.4%; AsB 为 2.1% ~ 3.5%。各砷形态的 RSD 均较小, 表明方法重复性好, 精密度较高。

2.7 实际样品的测定

利用建立的方法对采集的污泥样品中的砷形态和总砷进行测定, 设置 3 个平行样, 结果取平均值。结果显示污泥中均含有不同量的各类砷形态, 5 种砷形态的检出量为 0.6 ~ 24.6 $\mu\text{g/L}$ (表 2)。

表 2 不同样品中形态砷含量和总砷含量($n=3$)
Table 2 Content of arsenic species and T-As in different samples($n=3$) ($\mu\text{g/L}$)

Sample	As(III)	DMA	MMA	As(V)	AsB	T-As
Sludge 1	20.7	23.4	16.2	19.8	0.6	82.1
Sludge 2	21.7	24.6	19.9	21.0	0.8	89.5

3 结论

本文采用微波消解和微波萃取对污泥样品中砷形态进行快速预处理。通过对 LC-AFS 联用系统中的主要影响因素进行优化, 建立了污泥中 As(III)、DMA、MMA、As(V) 和 AsB 5 种砷形态的测定方法。同时, 利用 ICP-OES 测定了污泥样品中总砷含量, 结果与各形态砷总量接近。本方法精密度高, 样品前处理方法便捷, 为环境样品中砷形态的分析提供了技术基础。

参考文献:

- [1] Yoshida T, Yamauchi H, Sun G F. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **2004**, 198(3): 243-252.
- [2] Wang W, Xu Y H. *Studies of Trace Elements and Health*(王薇, 徐炎华. 微量元素与健康研究), **2005**, 22(5): 59-61.
- [3] Guo X D, Li G F. *Energy Chem. Ind.* (郭晓东, 李国锋. 能源化工), **2014**, 35(6): 5-8.
- [4] Pan Y H, Bai L S. *Studies of Trace Elements and Health*(潘月华, 白利珊. 微量元素与健康研究), **2013**, 30(5): 71-73.
- [5] Wang H, Dong Y H, Yang Y Y, Toor G S, Zhang X M. *J. Environ. Sci.*, **2013**, 25(12): 2435-2442.
- [6] Yang H L, Wang P, Zhu S X, Ying Q Z. *J. Zhejiang Ocean Univ.: Nat. Sci.* (杨红丽, 王锴, 朱四喜, 应启肇. 浙江海洋学院学报: 自然科学版), **2007**, 26(1): 65-73.
- [7] Lamble K J, Hill S J. *Anal. Chim. Acta*, **1996**, 334(3): 261-270.
- [8] He B, Fang Y, Jiang G B, Ni Z M. *Spectrochim. Acta B*, **2002**, 57(11): 1705-1711.
- [9] Bai J, Lu X F, Le X C, Yu B. *Chin. J. Chromatogr.* (白晶, 卢秀芬, 乐晓春, 于波. 色谱), **2003**, 21(6): 545-548.
- [10] Larsen E H, Pritzl G, Hansen S H. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **1993**, 8(8): 1075-1084.
- [11] Giral M, Zagury G J, Deschênes L, Blouin J P. *Environ. Pollut.*, **2010**, 158(5): 1890-1898.

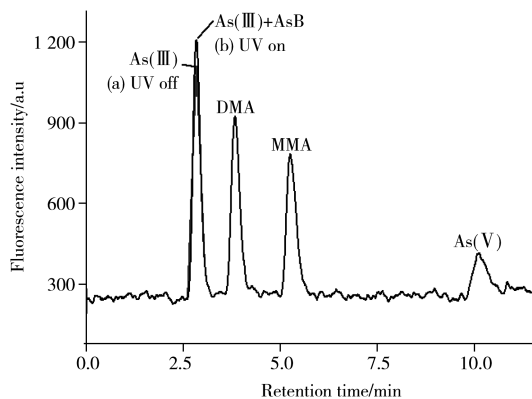


图 4 LC-AFS 有无紫外消解条件下砷的出峰差异图
Fig. 4 The difference of arsenic peak by LC-AFS with or without UV digestion
a: UV off; b: UV on

- [12] Cao X G, Wang J, Li J M, Wang S Z. *Chin. Tradit. Patent Med.* (曹晓钢, 王君, 李建民, 王顺芝. 中成药), **2015**, 37(9): 1985 - 1989.
- [13] Geng W H, Komine R, Ohta T, Nakajima T, Takanashi H, Ohki A. *Talanta*, **2009**, 79(2): 369 - 375.
- [14] Zeng Q W, Jiang H, Li D, Liao T Y, Geng W H. *Chin. J. Anal. Lab.* (曾庆文, 江晖, 李丹, 廖天宇, 耿文华. 分析实验室), **2015**, 34(11): 1259 - 1262.
- [15] Bożym M, Florczak I, Zdanowska P, Wojdalski J, Klimkiewicz M. *Renewable Energy*, **2015**, 77: 467 - 472.
- [16] Guo Y Y, Zhai Y X, Lin H, Shang D R, Ning J S, Li M, Wang J. *Fisheries Sci.* (郭莹莹, 翟毓秀, 林洪, 尚德荣, 宁劲松, 李敏, 王军. 水产科学), **2008**, 27(12): 674 - 679.
- [17] Simon S, Tran H, Pannier F, Potingautier M. *J. Chromatogr. A*, **2004**, 1024(1/2): 105 - 113.

自然资源部发布多项色谱、质谱法分析标准

日前, 自然资源部发布关于《无居民海岛开发利用测量规范》等 16 项行业标准的公告, 2018 年 11 月 1 日正式实施。

值得关注的是, 其中 6 项为分析检测标准, 涉及高效液相色谱 - 串联质谱法、顶空平衡 - 气相色谱法等仪器检测方法。详细内容如下:

《无居民海岛开发利用测量规范》等 16 项行业标准

序号	标准编号	标准名称	代替标准号	实施日期
1	HY/T 250 - 2018	无居民海岛开发利用测量规范		2018 年 11 月 1 日
2	HY/T 251 - 2018	宗海图编绘技术规范		2018 年 11 月 1 日
3	HY/T 252 - 2018	水处理用浸没式平板膜元件		2018 年 11 月 1 日
4	HY/T 074 - 2018	反渗透海水淡化工程设计规范	HY/T 074 - 2003	2018 年 11 月 1 日
5	HY/T 253 - 2018	浅地层剖面调查技术要求		2018 年 11 月 1 日
6	HY/T 254 - 2018	海滩质量评价与分级		2018 年 11 月 1 日
7	HY/T 255 - 2018	海滩养护与修复技术指南		2018 年 11 月 1 日
8	HY/T 256 - 2018	溢油对海洋生物影响评估技术指南		2018 年 11 月 1 日
9	HY/T 257 - 2018	海洋环境监测实验室信息管理系统建设导则		2018 年 11 月 1 日
10	HY/T 258 - 2018	海洋环境化学分析方法标准编写导则		2018 年 11 月 1 日
11	HY/T 259 - 2018	海洋生物体中六溴环十二烷的测定 高效液相色谱 - 串联质谱法		2018 年 11 月 1 日
12	HY/T 260 - 2018	海洋沉积物中六溴环十二烷的测定 高效液相色谱 - 串联质谱法		2018 年 11 月 1 日
13	HY/T 261 - 2018	海水中六溴环十二烷的测定 高效液相色谱 - 串联质谱法		2018 年 11 月 1 日
14	HY/T 262 - 2018	海水中溶解甲烷的测定 顶空平衡 - 气相色谱法		2018 年 11 月 1 日
15	HY/T 263 - 2018	海水中溶解氧化亚氮的测定 顶空平衡 - 气相色谱法		2018 年 11 月 1 日
16	HY/T 264 - 2018	海洋石油勘探开发生活污水 化学需氧量的测定 硝酸银屏蔽 - 重铬酸盐氧化法		2018 年 11 月 1 日

(信息来源: 仪器信息网)