

# 岛津应对土壤污染状况详查解决方案



# 前言

土壤是经济社会可持续发展的重要物质基础，保护好土壤环境是推进生态文明建设和维护国家生态安全的前提条件。因此，党和国家高度重视土壤环境问题，国务院于 2016 年 5 月 31 日印发土壤污染防治行动计划（简称“土十条”），对我国下一个时期土壤污染防治工作做出了全面的战略部署，“土十条”首先提出的就是展开土壤详查，掌握环境质量状况。

针对我国当前的土壤污染问题，环保部部长陈吉宁在十二届全国人大五次会议记者会上强调正在落实土壤污染详查的工作方案，推动相关法规标准的出台。“土十条”将是下一步解决土壤污染问题的基本部署。环保部、国土资源部和农业部在 2016 年底联合发布

《关于组织做好全国土壤污染状况详查实验室筛选工作的通知》，为全国土壤状况进行摸底，要求各省市对自己所辖区域内可参加全国土壤污染详查的实验室进行筛选，并提出了详细的检测技术规范。《全国土壤污染状况详查土壤样品分测试方法技术规定》，规定了无机元素分析测试方法、有机污染物分析测试方法和土壤理化性质分析测试方法三个部分，包括无机污染物（重金属 15 种，阴离子 2 种）、有机污染物（10 类）和理化性质 5 项等。

《全国土壤污染状况详查地下水样品分析测试方法技术规定》规定了“全国土壤污染状况详查”工作中重点行业企业用地土壤污染状况调查的地下水样品的分析测试方法，检测项目包括无机污染物（重金属 15 种，阴离子 2 种）和有机污染物（10 类）。《全国土壤污染状况详查农产品样品分测试方法技术规定》规定了“全国土壤污染状况详查”工作中农用地土壤污染状况详查农产品样品的分析测试方法，检测项目包括重金属 8 种。

结合以上全国土壤污染状况详查的法规及标准，岛津公司充分发挥光谱、色谱和质谱仪器产品线齐全的优势，根据现行有效的土壤检测标准，制定了从土壤样品的制备开始到最后的分析检测，提供完整的包括仪器设备、消耗品、试剂、售后服务在内的整体解决方案。多种产品组合可以满足不同用户土壤检测的差异化需求，为用户提供一站式服务。

岛津公司作为全球著名的分析仪器厂商，自 1875 年创业以来，始终秉承创始人岛津源藏的创业宗旨“以科学技术向社会做贡献”，不断钻研领先时代、满足社会需求的科学技术，并持续双赢的与中国顶级研究院所、高等学府以及有影响力的环境监测机构开展密切合作，开展了一系列的应用应用研究，按照开展详查样品（包括土壤、农产品和地下水）的类型汇编了《岛津应对土壤污染状况详查解决方案》，希望我们的努力能够为监测土壤污染和有效管控受污染土壤风险、实现安全利用提供科学依据和有益帮助。

岛津企业管理（中国）有限公司  
分析中心

# 目 录

<b>第一篇 土壤样品</b> .....	<b>5</b>
<b>第一章 挥发性有机化合物 VOC</b> .....	<b>6</b>
顶空-气相色谱法测定土壤和沉积物中 37 种挥发性有机物.....	6
顶空-GCMS 测定土壤中的挥发性有机物含量.....	14
吹扫捕集-气相色谱质谱法测定土壤中挥发性有机物含量.....	24
顶空-GC 法测定土壤和沉积物中挥发性芳香烃.....	32
顶空-GCMS 法测定土壤中 15 种挥发性卤代烃.....	36
<b>第二章 半挥发性有机物 SVOC</b> .....	<b>42</b>
GC 法测定土壤中六六六和滴滴涕含量.....	42
加速溶剂萃取-GCMS 法测定土壤中的有机磷农药.....	46
GC-MS/MS 测定土壤中多农药残留.....	50
GCMS 法测定土壤中多环芳烃.....	56
GC-MS/MS 结合分散固相萃取法测定土壤中 16 种多环芳烃.....	58
HPLC 法检测土壤中的 16 种多环芳烃.....	64
GCMS 法测定土壤中 6 种邻苯二甲酸酯类化合物.....	69
GC-MS/MS 法测定土壤中邻苯二甲酸酯.....	73
GCMS 法测定土壤中的多氯联苯.....	78
LC-MS/MS 法测定土壤中的 3 种六溴环十二烷异构体.....	84
GCMS 法测定土壤中 9 种酚类化合物含量.....	88
GC 法测定土壤中酚类化合物含量.....	91
LC-MS/MS 法测定土壤中十二种磺酰脲类除草剂.....	98
GCMS-TQ8050 应用于土壤中二噁英(PCDD/Fs)的检测.....	109
<b>第三章 重金属元素分析篇</b> .....	<b>116</b>
ICPMS-2030 测定土壤中多种金属元素的含量.....	116
ICP-AES 测定土壤中的多种金属元素.....	120
火焰原子吸收分光光度法测定土壤中的总铬.....	126
碱消解-火焰原子吸收分光光度法测定固体废弃物中的六价铬.....	128
微波消解-火焰原子吸收法测定污泥和土壤中的 Pb 和 Cr.....	131

冷原子吸收法测定土壤中的汞 .....	135
火焰原子吸收法测定土壤中的铜锌镍 .....	138
DTPA 提取火焰原子吸收光谱法测定土壤中的有效态元素 .....	140
偏硼酸锂碱熔-ICP-AES 法测定土壤样品中常量元素 .....	143
密封罐消解法 ICP-AES 测定湖积物及土壤中的微量元素 .....	146
二乙烯三胺五乙酸提取 ICP-AES 法测定土壤中的有效态元素 .....	150
碱熔 ICP-AES 法测定土壤中的多元素含量 .....	154
土壤中有害元素的分析-能量色散 X 射线荧光光谱法 .....	158
土壤中 9 大有害元素的分析-波长色散 X 射线荧光光谱法 .....	161
<b>第四章 其它成分分析篇 .....</b>	<b>164</b>
TOC-L 和 SSM- 5000A 测定高碳酸盐土壤样品中的 TOC .....	164
利用岛津 SSM-5000A 对土壤样品的 TOC 检测 .....	166
岛津 TOC-L 直接进样法测定土壤中的总有机碳含量 .....	168
紫外可见分光光度计测定土壤中亚硝酸盐氮的含量 .....	171
紫外分光光度法测定土壤中的氰化物含量 .....	174
紫外可见分光光度计测试土壤中有效磷含量 .....	177
紫外可见分光光度计测试土壤中氨氮含量 .....	180
重铬酸钾氧化-紫外分光光度法测定土壤中的总有机碳含量 .....	183
IRAffinity-1 测定土壤中石油类含量 .....	186
GC 法测定土壤中石油烃类物质 .....	190
<b>第二篇 地下水样品 .....</b>	<b>194</b>
GC-MS/MS 法结合顶空 SPME 测定环境水中 16 种多环芳烃 .....	195
GC-MS/MS 测定生活饮用水中 16 种多环芳烃 .....	201
GC-MS/MS 法测定生活饮用水中农药残留含量 .....	206
GC-MS/MS 法测定地表水中农药残留含量 .....	211
P&T - GCMS 法测定水质中 VOC 含量 .....	216
GCMS 结合 HS-20 顶空进样器测定生活饮用水中挥发性有机物 .....	219
GCMS 结合 HS-20 顶空进样器测定地表水中挥发性有机物 .....	223
吹扫捕集结合 GCMS 测定生活饮用水中 54 种挥发性有机物 .....	227
地表水中丙烯腈和丙烯醛的测定 .....	233

气相色谱质谱联用法测定水质中五氯酚 .....	236
GCMS 法测定环境水中的多氯联苯单体的含量 .....	239
GCMS 法分析环境地表水中的苯胺 .....	243
GC-MS/MS 法测定废水中苯胺含量 .....	246
GCMS 测定地表水中硝基苯类化合物含量 .....	249
ICP-AES 法同时测定水质中多种元素的含量 .....	253
ICPMS-2030 测定地下水中多种金属元素的含量 .....	258
<b>第三篇 农产品样品.....</b>	<b>263</b>
ICPMS-2030 测定大米中多元素的含量 .....	264
ICPMS-2030 测定小麦中多元素的含量 .....	268
火焰原子吸收法测定大米中铜、铁、锌、钙、镁和锰的含量 .....	272
悬浮液直接进样石墨炉原子吸收光谱法测定大米中的镉含量 .....	275
快速消解法-石墨炉原子吸收光谱法测定大米中的镉含量 .....	278
石墨炉原子吸收法测定小麦粉中的重金属元素 .....	281
<b>附录 土壤详查计划检测项目和岛津仪器应对一览表.....</b>	<b>283</b>

## 第一篇 土壤样品



# 第一章 挥发性有机化合物 VOC

## 顶空-气相色谱法测定土壤和沉积物中 37 种挥发性有机物

**摘要：**本文利用岛津 HS-10 顶空自动进样器，结合 GC-2010 Plus 气相色谱仪，建立了土壤和沉积物中 37 种挥发性有机物的测定方法。结果表明，在 0.1  $\mu\text{g}$ ~2.0  $\mu\text{g}$  质量范围内目标化合物各组标准曲线线性良好，相关系数均在 0.999 以上。以目标化合物质量为 0.5  $\mu\text{g}$  的标准溶液连续进样 5 次，考察仪器重复性，峰面积重现性良好，RSD 小于 7.5%。对土壤和沉积物样品进行了加标回收率测试，土壤和沉积物加标浓度分别为 0.25  $\mu\text{g/g}$  和 0.50  $\mu\text{g/g}$ ，其中土壤样品加标回收率在 61.0~121.4%之间，沉积物样品加标回收率在 71.0~109.1%之间，均能满足日常检测的要求。

**关键词：**顶空 土壤 沉积物 挥发性有机物

随着社会经济的发展，在有机化工，农药，医药，涂料等行业中，挥发性有机物（VOCs）作为溶剂或原料被广泛应用。此外，工业废水和自然界的生物过程等也是挥发性有机物的重要来源。挥发性有机物常以气态形式扩散到环境空气中，随气相沉积和湿沉降进入水体、土壤和沉积物中。它们中的许多物质被证实为具有毒性和“三致”作用。而土壤和沉积物中的苯系物类、卤代烃类和氯代苯类等常见的挥发性有机物都对人体健康具有极大危害。因此，对土壤和沉积物中挥发性有机物进行科学的监测非常重要，这对于改善土壤的质量和维护人类的健康具有重要意义。为此，环保部制定了相关检测标准《顶空-气相色谱法测定土壤和沉积物中37种挥发性有机物》(HJ 741-2015)，该标准于2015年7月1日起实施。

本文利用岛津 HS-10 顶空自动进样器，结合 GC-2010 Plus 气相色谱仪，建立了土壤和沉积物中 37 种挥发性有机物的测定方法。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器

HS-10 顶空自动进样器  
GC-2010 Plus 气相色谱仪

#### 1.2 分析条件

HS-10条件：

平衡温度：85 $^{\circ}\text{C}$

定量环温度：100 $^{\circ}\text{C}$

传输线温度：110 $^{\circ}\text{C}$

平衡时间：50 min

进样时间：1 min

GC条件：

色谱柱：SH-Rtx-624, 60m $\times$ 0.32mm $\times$ 1.8 $\mu\text{m}$

柱温程序：40 $^{\circ}\text{C}$  (5min) \_8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_100 $^{\circ}\text{C}$   
(5min) \_6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_200 $^{\circ}\text{C}$  (10min)

进样方式：分流，分流比：5:1

进样口温度：220 $^{\circ}\text{C}$

载气控制方式：线速度，40 cm/sec

FID 检测器温度：240 $^{\circ}\text{C}$

### 1.3 试剂和材料制备

实验用水：二次蒸馏水

海砂：将海砂用水洗净，置于烧杯中，先加入盐酸（6 mol/L）浸泡并煮沸0.5 h，用水洗至中性，再加入氢氧化钠溶液（6 mol/L）浸泡并煮沸0.5 h，用水洗至中性，放入烘箱，经200℃烘干备用。

标准使用液：配备100 µg/mL的37种挥发性有机物

饱和氯化钠溶液：量取500 mL实验用水于烧杯中，滴加几滴磷酸（优级纯）调节pH≤2，加入100 g氯化钠（优级纯），溶解并混匀，备用。

### 1.4 样品前处理

称取2.0 g（精确至0.01 g）土壤或沉积物样品置于顶空瓶中，迅速加入10.0 mL饱和氯化钠溶液，密封。在振荡器上振荡10 min，经顶空处理后，通过气相色谱仪进行分析。

## 2 结果讨论

### 2.1 标准色谱图

标准溶液色谱图如图1所示，各组分相关信息见表1。

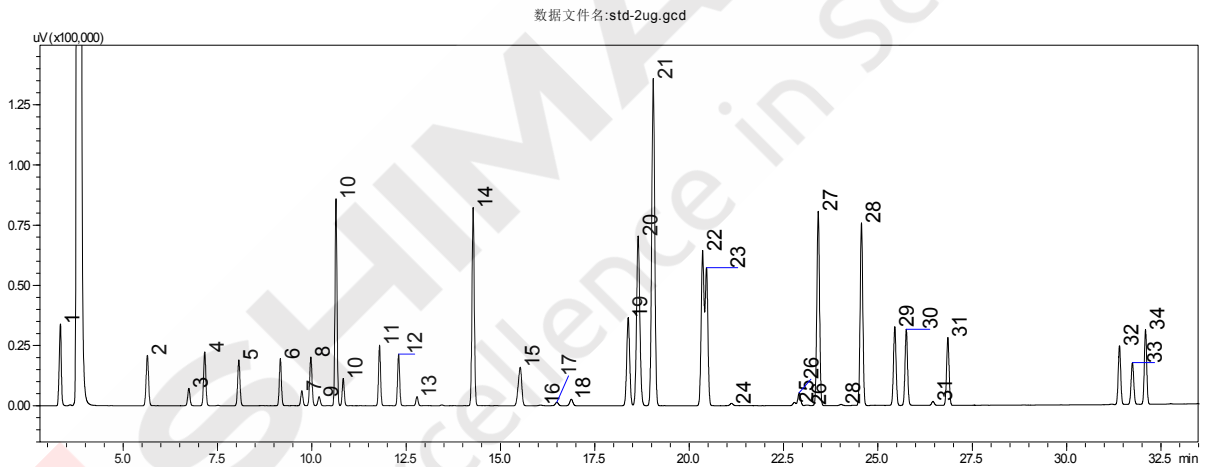


图1 标准溶液色谱图（2.0 µg）

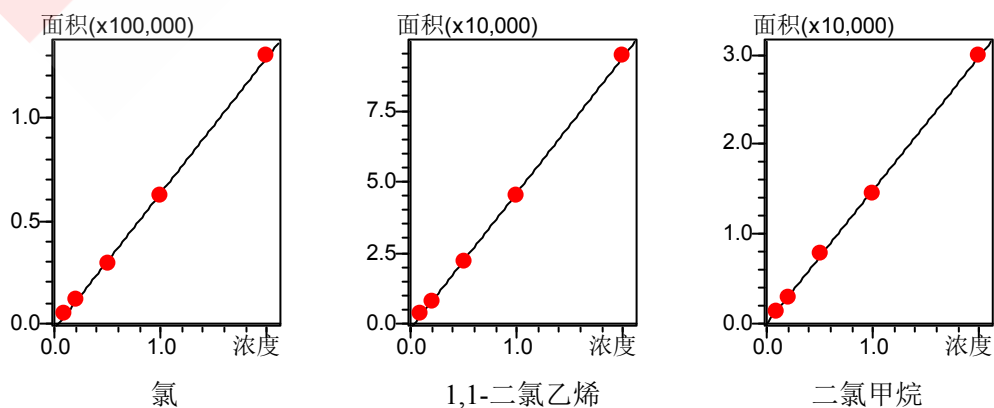
表1. 目标化合物的保留时间、中英文名称和CAS号

No.	化合物名称	英文名称	保留时间	CAS号
1	氯乙烯	Chloroethylene	3.207	75-01-4
2	1,1-二氯乙烯	1,1-Dichloroethylene	5.533	75-35-4
3	二氯甲烷	Dichloromethane	6.647	75-09-2
4	反-1,2-二氯乙烯	trans-Di-1,2-Chloroethylene	7.075	156-60-5
5	1,1-二氯乙烷	1,1-Dichloroethane	7.992	75-34-3
6	顺-1,2-二氯乙烯	cis-Di-1,2-Chloroethylene	9.107	156-59-2
7	氯仿	Trichloromethane	9.685	67-66-3
8	1,1,1-三氯乙烷	Chlorotene	9.925	71-55-6
9	四氯化碳	Tetrachloromethane	10.144	56-23-5
10	1,2-二氯乙烷+苯	1,2-dichloroethane+Benzene	10.596	107-06-2/71-43-2

11	三氯乙烯	Trichloroethylene	11.761	79-01-6
12	1,2-二氯丙烷	1,2-Dichloropropane	12.270	78-87-5
13	溴二氯甲烷	Dichlorobromomethane	12.760	75-27-4
14	甲苯	Toluene	14.251	108-88-3
15	四氯乙烯	Tetrachloroethylene	15.494	127-18-4
16	1,1,2-三氯乙烷	1,1,2-Trichloroethane	16.040	79-00-5
17	二溴一氯甲烷	Chlorodibromomethane	16.475	124-48-1
18	1,2-二溴乙烷	sym-Dibromoethane	16.857	106-93-4
19	氯苯	Chlorobenzene	18.369	108-90-7
20	1,1,1,2-四氯乙烷+乙苯	Tetrachloroethane+Ethylbenzene	18.635	79-34-5/100-41-4
21	间-二甲苯+对-二甲苯	m-Xylene+ p-Xylene	19.037	108-38-3/106-42-3
22	邻二甲苯	o-Xylene	20.348	95-47-6
23	苯乙烯	Styrene	20.451	100-42-5
24	溴仿	Tribromomethane	21.114	75-25-2
25	1,1,2,2-四氯乙烷	S-Tetrachloroethane	22.782	79-34-5
26	1,2,3-三氯丙烷	Trichlorohydrin	22.913	96-18-4
27	1,3,5-三甲基苯	1,3,5-Trimethylbenzene	23.415	108-67-8
28	1,2,4-三甲基苯	1,2,4-Trimethylbenzene	24.562	95-63-6
29	1,3-二氯苯	1,3-Dichlorobenzene	25.446	541-73-1
30	1,4-二氯苯	1,4-Dichlorobenzene	25.752	106-46-7
31	1,2-二氯苯	1,2-Dichlorobenzene	26.854	95-50-1
32	1,2,4-三氯苯	1,2,4-Trichlorobenzene	31.402	120-82-1
33	六氯丁二烯	Hexachlorobutadiene	31.746	87-68-3
34	萘	Naphthalene	32.094	91-20-3

## 2.2 标准曲线

向 5 支顶空瓶中依次加入 2.0 g 海砂、10.0 mL 饱和氯化钠溶液和一定量的标准使用溶液，立即盖上瓶盖摇匀，得到目标化合物质量分别为 0.1、0.2、0.5、1.0 和 2.0  $\mu\text{g}$  的 5 点不同浓度的标准曲线系列。将配制好的混合标准溶液经顶空处理后，按照仪器参考条件依次进样分析，以峰面积为纵坐标，质量 ( $\mu\text{g}$ ) 为横坐标绘制各组分标准曲线，部分目标化合物标准曲线如图 2 所示，各组分标准曲线相关系数如表 2 所示。



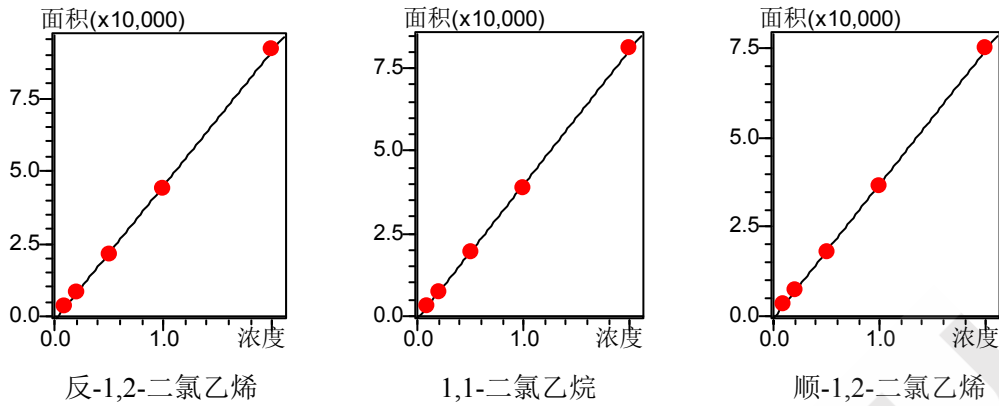


图2 部分目标化合物的标准曲线

### 2.3 检出限及重复性

当土壤和沉积物样品量为 2.0 g 时, 37 种目标化合物的方法检出限 (按照 3 倍信噪比计算方法检出限) 见表 2。以目标化合物质量为 0.5  $\mu\text{g}$  的混合标准溶液连续进样 5 次, 考察仪器重复性, 各组分峰面积 RSD % 见表 2。

表 2. 各组分检出限及面积重现性 (n=5)

No.	化合物名称	相关系数	检出限 ( $\mu\text{g/g}$ )	RSD%(n=5)
1	氯乙烯	0.9997	0.004	2.46
2	1,1-二氯乙烯	0.9999	0.006	1.91
3	二氯甲烷	0.9997	0.016	3.08
4	反-1,2-二氯乙烯	0.9998	0.006	1.86
5	1,1-二氯乙烷	0.9998	0.007	1.33
6	顺-1,2-二氯乙烯	0.9998	0.007	1.72
7	氯仿	0.9998	0.019	1.24
8	1,1,1-三氯乙烷	0.9998	0.006	1.48
9	四氯化碳	0.9999	0.030	2.31
10	1,2-二氯乙烷+苯	0.9996	0.002	1.43
11	三氯乙烯	0.9993	0.005	2.65
12	1,2-二氯丙烷	0.9997	0.006	1.20
13	溴二氯甲烷	0.9997	0.030	3.59
14	甲苯	0.9996	0.002	1.62
15	四氯乙烯	0.9996	0.007	1.27
16	1,1,1,2-四氯乙烷	0.9998	0.102	7.50
17	二溴一氯甲烷	0.9996	0.079	1.62
18	1,2-二溴乙烷	0.9997	0.046	2.79
19	氯苯	0.9997	0.004	1.28
20	1,1,1,2-四氯乙烷+乙苯	0.9996	0.002	1.27
21	间-二甲苯+对-二甲苯	0.9995	0.001	1.51
22	邻二甲苯	0.9995	0.002	1.76
23	苯乙烯	0.9996	0.002	1.38

24	溴仿	0.9996	0.083	5.29
25	1,1,2,2-四氯乙烷	0.9998	0.038	6.00
26	1,2,3-三氯丙烷	0.9999	0.021	3.87
27	1,3,5-三甲基苯	0.9995	0.002	1.51
28	1,2,4-三甲基苯	0.9995	0.002	1.55
29	1,3-二氯苯	0.9997	0.004	1.55
30	1,4-二氯苯	0.9997	0.004	1.58
31	1,2-二氯苯	0.9997	0.005	2.38
32	1,2,4-三氯苯	0.9997	0.005	2.01
33	六氯丁二烯	0.9996	0.008	2.41
34	萘	0.9991	0.005	2.10

## 2.4 样品测试及加标回收率

按照 1.4 步骤进行样品处理，顶空进样，经气相色谱仪分析。得到样品色谱图，见图 3、图 4。测试结果见表 3、表 4。对土壤和沉积物样品进行加标回收率测试，其中土壤加标浓度为 0.25  $\mu\text{g/g}$ ，沉积物加标浓度为 0.50  $\mu\text{g/g}$ ，平行试验 3 次，回收率结果见表 3、表 4。

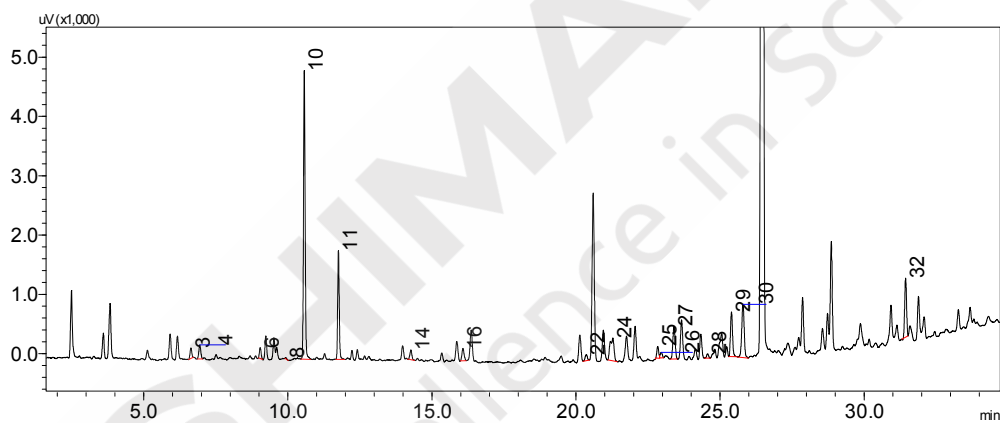


图 3 土壤样品色谱图

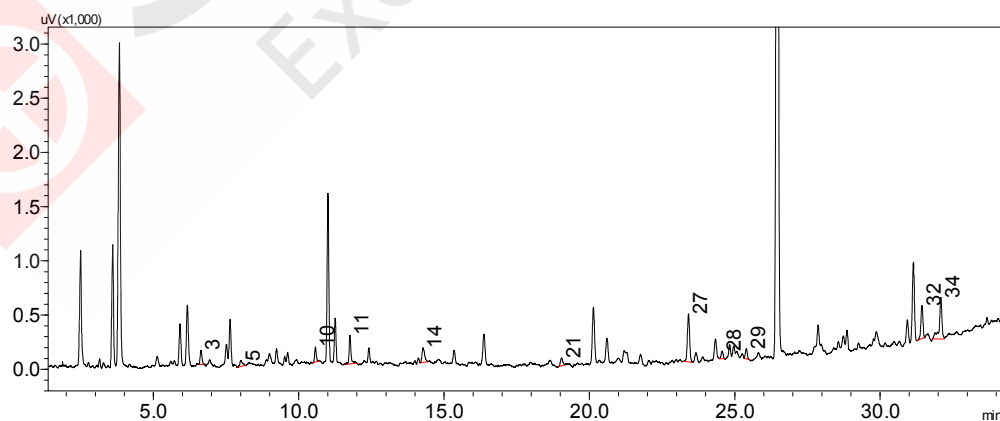


图 4 沉积物样品色谱图

表 3. 土壤样品测试结果及加标回收率 (%)

No.	化合物名称	检测结果 ( $\mu\text{g/g}$ )	回收率 1	回收率 2	回收率 3	平均回收率	RSD%(n=3)
1	氯乙烯	N.D.	91.2	98.6	102.2	97.3	6.31
2	1,1-二氯乙烯	N.D.	96.2	102.8	110.0	103.0	7.27
3	二氯甲烷	0.024	93.4	103.2	91.6	96.1	5.92
4	反-1,2-二氯乙烯	0.028	89.2	96.8	91.0	92.3	4.04
5	1,1-二氯乙烷	N.D.	99.4	97.6	100.4	99.1	1.54
6	顺-1,2-二氯乙烯	0.018	97.8	93.2	94.6	95.2	2.35
7	氯仿	N.D.	103.6	99.6	101.0	101.4	2.03
8	1,1,1-三氯乙烷	0.018	99.0	100.2	104.6	101.3	2.94
9	四氯化碳	N.D.	101.8	101.8	116.8	106.8	8.65
10	1,2-二氯乙烷+苯	0.061	82.2	85.4	87.6	85.1	2.64
11	三氯乙烯	0.090	85.8	79.8	85.2	83.6	2.90
12	1,2-二氯丙烷	N.D.	101.6	96.0	97.2	98.3	3.12
13	溴二氯甲烷	N.D.	104.2	98.2	109.0	103.8	5.19
14	甲苯	0.026	91.2	89.0	92.6	90.9	1.90
15	四氯乙烯	N.D.	98.8	106.6	111.2	105.5	6.22
16	1,1,2-三氯乙烷	1.042	89.2	5.0	88.8	61.0	10.52
17	二溴一氯甲烷	N.D.	98.6	97.8	102.4	99.6	2.37
18	1,2-二溴乙烷	N.D.	89.6	93.8	90.0	91.1	2.51
19	氯苯	N.D.	93.8	91.2	93.4	92.8	1.67
20	1,1,1,2-四氯乙烷+乙苯	N.D.	97.8	98.8	102.8	99.8	2.92
21	间-二甲苯+对-二甲苯	N.D.	98.8	100.0	103.4	100.7	2.67
22	邻二甲苯	0.024	96.4	88.8	90.2	91.8	4.36
23	苯乙烯	N.D.	93.0	90.2	94.0	92.4	2.35
24	溴仿	0.240	99.0	106.6	104.0	103.2	2.05
25	1,1,2,2-四氯乙烷	0.181	130.6	109.0	124.6	121.4	5.71
26	1,2,3-三氯丙烷	0.025	95.0	107.0	105.8	102.6	6.14
27	1,3,5-三甲基苯	0.033	90.8	90.8	95.8	92.5	2.99
28	1,2,4-三甲基苯	0.027	87.0	90.4	89.8	89.1	2.01
29	1,3-二氯苯	0.033	90.8	99.0	89.6	93.1	5.12
30	1,4-二氯苯	0.041	91.0	105.0	89.0	95.0	8.23
31	1,2-二氯苯	N.D.	90.2	89.6	86.0	88.6	2.74
32	1,2,4-三氯苯	0.040	94.4	96.0	91.4	93.9	2.26
33	六氯丁二烯	N.D.	91.0	99.2	103.4	97.9	7.21
34	萘	N.D.	85.2	85.8	88.6	86.5	2.24

N.D.表示未检出。

表 4. 沉积物样品测试结果及加标回收率 (%)

No.	化合物名称	检测结果 ( $\mu\text{g/g}$ )	回收率 1	回收率 2	回收率 3	平均回收率	RSD%(n=3)
1	氯乙烯	N.D.	75.0	69.2	74.4	72.9	4.61
2	1,1-二氯乙烯	N.D.	81.5	75.5	83.8	80.3	5.63
3	二氯甲烷	0.018	82.5	72.9	91.9	82.4	7.70
4	反-1,2-二氯乙烯	N.D.	78.3	71.1	78.9	76.1	5.93
5	1,1-二氯乙烷	0.014	77.0	74.0	83.7	78.2	6.31
6	顺-1,2-二氯乙烯	N.D.	90.9	84.4	98.6	91.3	7.92
7	氯仿	N.D.	82.1	79.9	88.0	83.3	5.05
8	1,1,1-三氯乙烷	N.D.	84.9	80.1	85.5	83.5	3.70
9	四氯化碳	N.D.	89.4	86.6	90.5	88.8	2.36
10	1,2-二氯乙烷+苯	0.020	75.0	70.1	68.0	71.0	5.08
11	三氯乙烯	0.029	87.2	84.7	95.1	89.0	5.98
12	1,2-二氯丙烷	N.D.	81.9	78.9	87.9	82.9	5.62
13	溴二氯甲烷	N.D.	85.6	87.5	93.7	88.9	4.80
14	甲苯	0.026	116.8	108.0	102.6	109.1	6.52
15	四氯乙烯	N.D.	87.9	82.3	88.9	86.4	4.24
16	1,1,2-三氯乙烷	N.D.	109.9	87.1	108.1	101.7	5.67
17	二溴一氯甲烷	N.D.	102.7	94.5	101.3	99.5	4.34
18	1,2-二溴乙烷	N.D.	86.3	80.1	92.6	86.3	7.23
19	氯苯	N.D.	81.2	77.0	86.8	81.7	6.25
20	1,1,1,2-四氯乙烷+乙苯	N.D.	83.3	79.1	84.9	82.4	3.84
21	间-二甲苯+对-二甲苯	0.028	78.3	73.8	79.2	77.1	3.78
22	邻二甲苯	N.D.	83.5	82.2	86.0	83.9	2.44
23	苯乙烯	N.D.	79.6	86.2	85.3	83.7	4.48
24	溴仿	N.D.	85.9	94.1	95.7	91.9	6.07
25	1,1,2,2-四氯乙烷	N.D.	67.4	67.5	69.2	68.0	1.44
26	1,2,3-三氯丙烷	N.D.	89.2	84.0	100.1	91.1	9.25
27	1,3,5-三甲基苯	0.032	81.8	76.7	82.3	80.3	3.80
28	1,2,4-三甲基苯	0.027	81.6	76.3	82.0	80.0	4.02
29	1,3-二氯苯	0.019	81.3	77.5	86.5	81.8	5.48
30	1,4-二氯苯	N.D.	85.3	81.2	88.4	85.0	4.39
31	1,2-二氯苯	N.D.	96.2	82.0	91.0	89.7	8.19
32	1,2,4-三氯苯	0.023	89.2	84.6	90.2	88.0	3.31
33	六氯丁二烯	N.D.	94.8	87.1	90.9	90.9	4.48
34	萘	0.027	89.1	85.4	98.6	91.0	7.34

N.D.表示未检出。

### 3. 结论

本文利用岛津 HS-10 顶空自动进样器, 结合 GC-2010 Plus 气相色谱仪, 建立了土壤和沉积物中 37 种挥发性有机物的测定方法。在 0.1  $\mu\text{g}$ ~2.0  $\mu\text{g}$  质量范围内目标化合物各组分标准曲线线性良好, 相关系数均在 0.999 以上。当土壤和沉积物样品量为 2.0 g 时, 37 种目标化合物的方法检出限 (按照 3 倍信噪比计算方法检出限) 在 0.001~0.1  $\mu\text{g}/\text{g}$  范围。对土壤和沉积物样品进行了样品加标回收率测试, 土壤和沉积物加标浓度分别为 0.25  $\mu\text{g}/\text{g}$  和 0.50  $\mu\text{g}/\text{g}$ , 其中土壤样品加标回收率在 61.0~121.4% 之间, 沉积物样品加标回收率在 71.0~109.1% 之间。结果表明, 该方法适用于土壤及沉积物中 37 种挥发性有机物的测定。



SHIMADZU  
Excellence in Science

# 顶空-GCMS 测定土壤中的挥发性有机物含量

**摘要：**土壤样品加入基质修正液，经顶空处理后，用气相色谱质谱法进行定性和定量分析。

**关键词：**土壤 基质修正液 顶空 气相色谱质谱法

挥发性有机物(VOCs)的主要成分包括烃类、氧烃类、含卤烃类、氮烃类、硫烃类及低沸点多环芳烃类等有机物。近些年来土壤中挥发性有机物污染现象越来越严重。有机溶剂泄露、工厂废液处理不当等均会导致土壤和地下水的污染。而 VOCs 普遍具有迁移性、持久性和毒性，对人体具有致畸变、致癌等作用，对环境存在严重污染。

环境样品中残留的各种挥发性有机物的含量都比较低，国外环境监测中 VOCs 现行检测方法主要有直接进样法、顶空-气相色谱/质谱法、吹扫捕集-气相色谱/质谱法。国内标准 HJ 350-2007 展览会用地土壤环境质量评价标准对土壤中 VOCs 测试是采用吹扫捕集-气相色谱/质谱法，而顶空分析土壤中 54 种 VOCs 国家标准及相关文献报导甚少。

本文参照 EPA5021，在土壤样品中加入基质修正液，经顶空处理后，用气相色谱质谱法对 54 种 VOCs 进行定性和定量分析。方法操作简便、分析快捷、准确灵敏、干扰少，重现性好。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

GCMS-QP2010 Plus 气相色谱-质谱联用仪，

AOC-5000 自动进样器，

GCMS-Solution 工作站，

54 种 VOCs 混合标液购于安谱公司，氯化钠为优级纯，水为超纯水。

### 1.2 分析条件

#### 1.2.1 色谱条件

色谱柱：SH-Rtx-624, 60 m × 0.32 mm × 1.8 μm

柱温程序：40 °C(1 min)-4 °C/min-120 °C (1 min)-5 °C/min-220 °C(3 min)

恒线速度：31.1 cm/sec

进样模式：分流进样

进样量：1 mL

分流比：10

进样口温度：200 °C

接口温度：220 °C

离子源温度：200 °C

扫描范围：40~300 amu

#### 1.2.2 顶空条件

平衡温度：50 °C

平衡时间：40 min

注射器温度：60 °C

震荡速度：250 rpm

冲洗时间：1 min

## 2. 结果与讨论

### 2.1 54 种挥发性有机物的色谱图

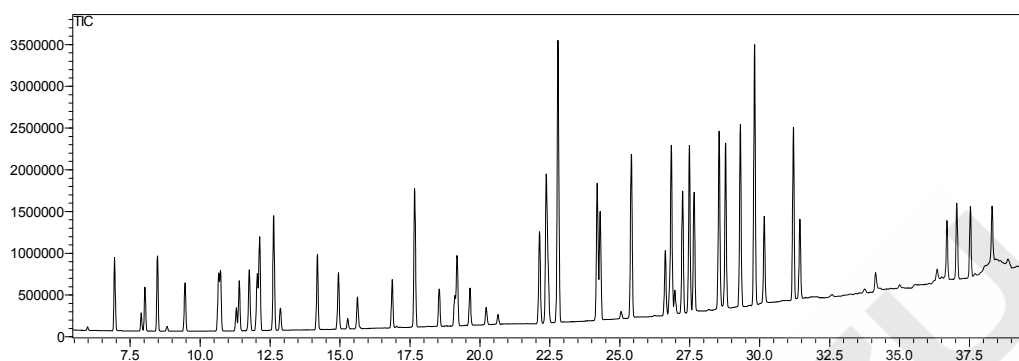


图 1 0.1 mg/L 54 种挥发性有机物的 TIC 图

表 1 54 种挥发性有机物名称及保留时间

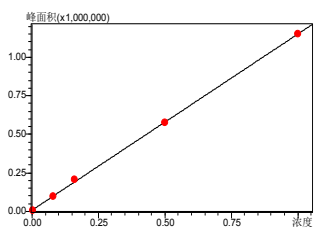
化合物名称	保留时间 (min)	化合物名称	保留时间 (min)	化合物名称	保留时间 (min)
1,1-二氯乙烯	6.942	甲苯	17.667	1,2,3-三氯丙烷	26.967
二氯甲烷	8.025	顺式-1,3-二氯丙烯	18.542	2-氯甲苯	27.242
反式-1,2-二氯乙烯	8.475	1,1,2-三氯乙烷	19.100	1,2,4-三甲苯	27.483
1,1-二氯乙烷	9.458	四氯乙烯	19.183	4-氯甲苯	27.658
2,2-二氯丙烷	10.658	1,3-二氯丙烷	19.642	叔丁苯	28.550
顺式-1,2-二氯乙烯	10.725	二溴氯甲烷	20.225	1,3,5-三甲苯	28.783
溴氯甲烷	11.292	1,2-二溴乙烷	20.650	仲丁苯	29.308
氯仿	11.400	氯苯	22.133	4-异丙基甲苯	29.817
1,1,1-三氯乙烷	11.758	乙苯	22.375	1,4-二氯苯	29.825
四氯化碳	12.042	1,1,1,2-四氯乙烷	22.433	1,3-二氯苯	30.158
1,1-二氯丙烯	12.125	对+间-二甲苯	22.792	正丁苯	31.200
苯	12.625	邻二甲苯	24.192	1,2-二氯苯	31.433
1,2-二氯乙烷	12.867	苯乙烯	24.300	1,2-二溴-3-氯丙烷	34.142
三氯乙烯	14.192	溴仿	25.050	1,2,4-三氯苯	36.692
1,2-二氯丙烷	14.942	异丙苯	25.408	六氯丁二烯	37.042
二溴甲烷	15.275	溴苯	26.625	萘	37.533
溴二氯甲烷	15.625	1,1,2,2-四氯乙烷	26.750	1,2,3-三氯苯	38.308
反式-1,3-二氯丙烯	16.867	正丙苯	26.842		

### 2.2 线性范围

54 种 VOCs 混合标液用甲醇配制成一标准储备液，依此标准储备液配制出系列浓度，工作曲线则是将标准样加入到含 10 mL 基质修正液（基质修正液是用 500 mL 纯水用磷酸调成

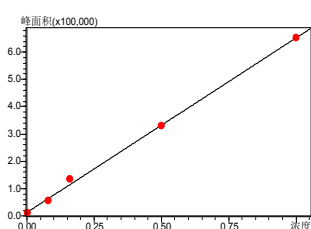
pH 为 2，再加入 180 g NaCl 溶解）的顶空瓶中。得系列浓度为 0.004, 0.08, 0.16, 0.5, 1.0 mg/L. 以 SIM 方式采集, 各组分定量离子见表 2, 各组分标准曲线及线性相关系数如下所示:

1,1-二氯乙烯



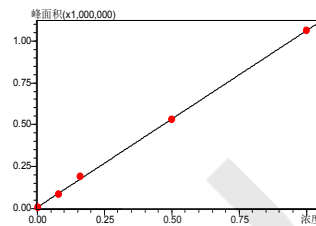
R=0.9997975

二氯甲烷



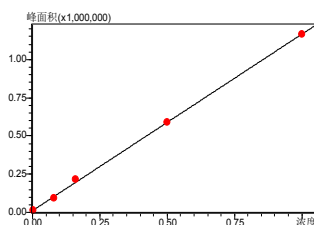
R = 0.9998028

反式-1,2-二氯乙烯



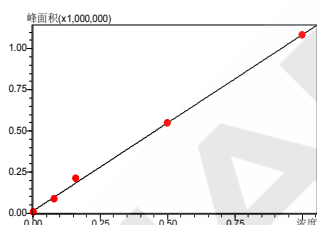
R=0.9991562

1,1-二氯乙烷



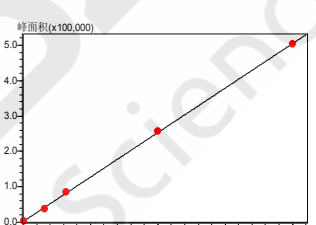
R = 0.9997342

2,2-二氯丙烷



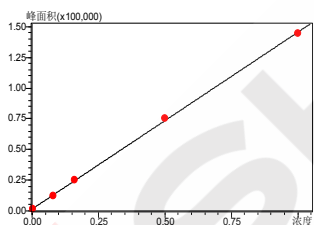
R = 0.9994808

顺式-1,2-二氯乙烯



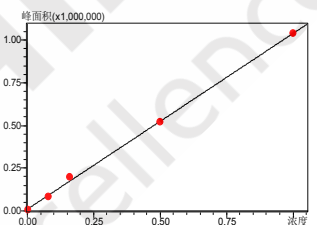
R = 0.999855

溴氯甲烷



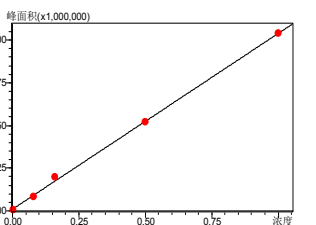
R = 0.9997736

氯仿



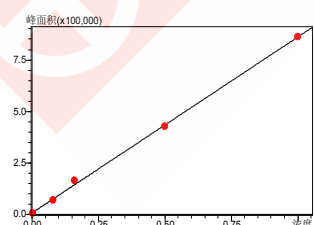
R = 0.9995971

1,1,1-三氯乙烷



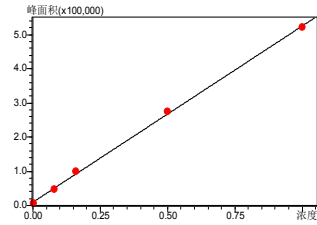
R = 0.9995338

四氯化碳



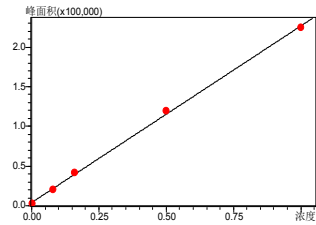
R = 0.9995404

1,1-二氯丙烯



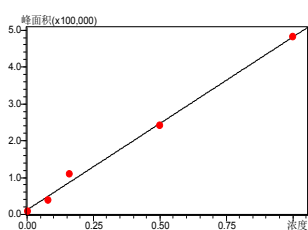
R = 0.9998443

苯



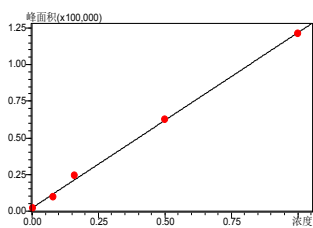
R = 0.9999485

1,2-二氯乙烷



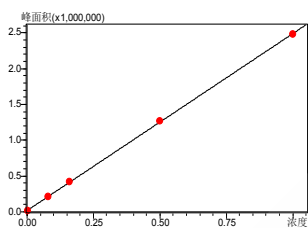
R = 0.9977519

二溴甲烷



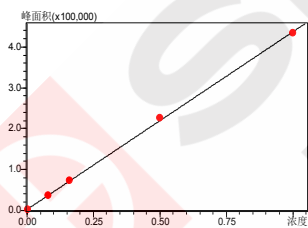
R = 0.9992852

甲苯



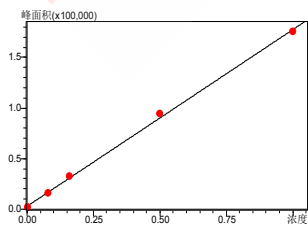
R = 0.999907

四氯乙烯



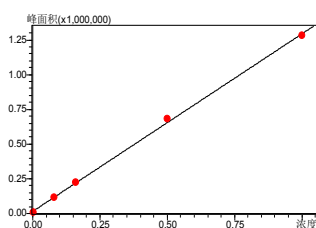
R = 0.9998129

1,2-二溴乙烷



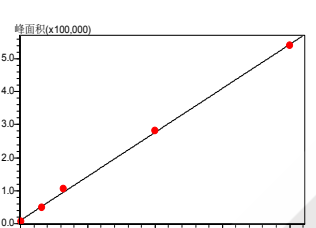
R = 0.9993112

三氯乙烯



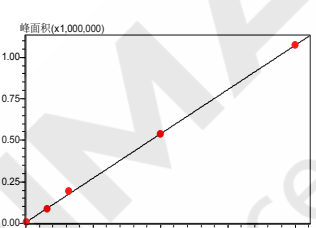
R = 0.9998553

溴二氯甲烷



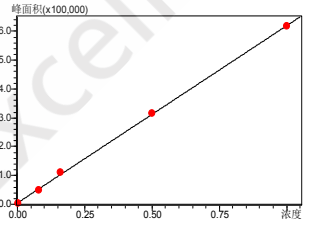
R = 0.9991918

顺式-1,3-二氯丙烯



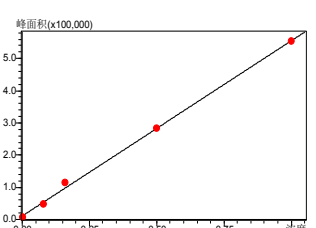
R = 0.9994465

1,3-二氯丙烷



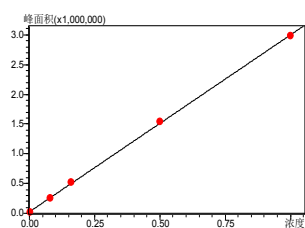
R = 0.9995595

氯苯



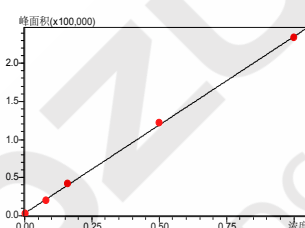
R = 0.9995512

1,2-二氯丙烷



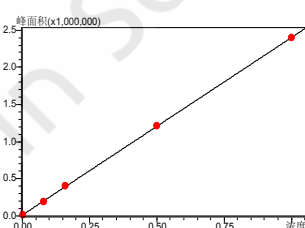
R = 0.9996089

反式-1,3-二氯丙烯



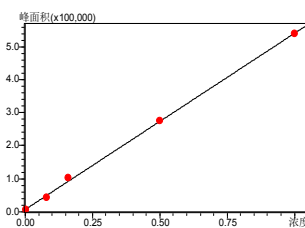
R = 0.9996201

1,1,2-三氯乙烷



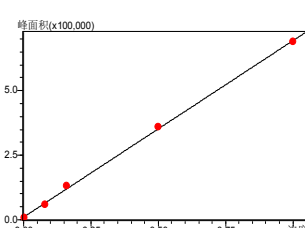
R = 0.9997522

二溴氯甲烷



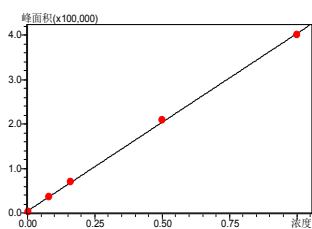
R = 0.9994965

乙苯



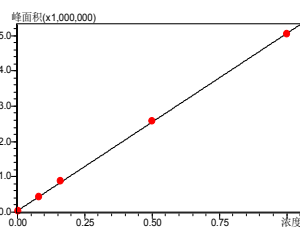
R = 0.9998233

1,1,1,2-四氯乙烷



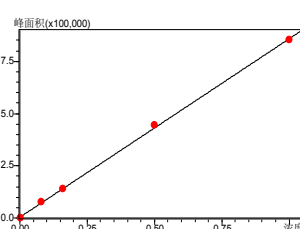
R = 0.9997507

对+间-二甲苯



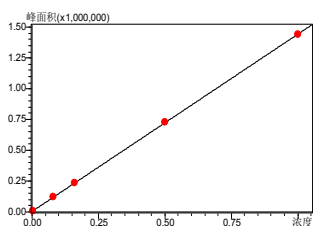
R = 0.9998914

邻二甲苯



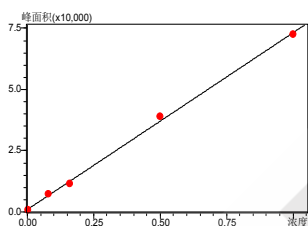
R = 0.9998072

苯乙烯



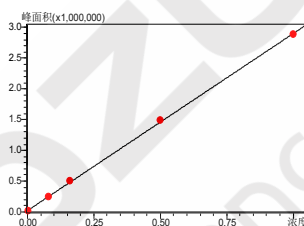
R = 0.9999836

溴仿



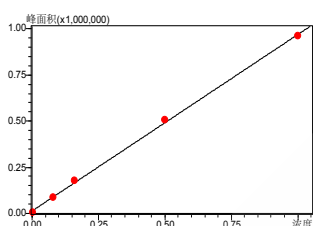
R = 0.9992381

异丙苯



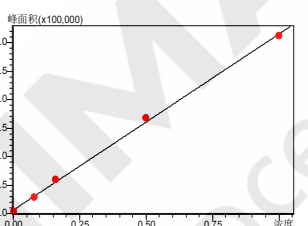
R = 0.9998675

溴苯



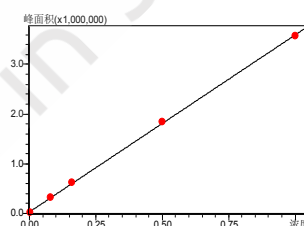
R = 0.9995982

1,1,1,2-四氯乙烷



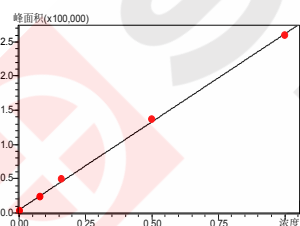
R = 0.99938

正丙苯



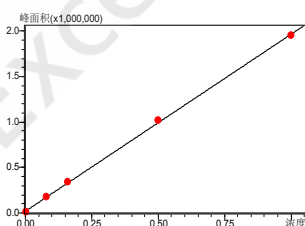
R = 0.9998341

1,2,3-三氯丙烷



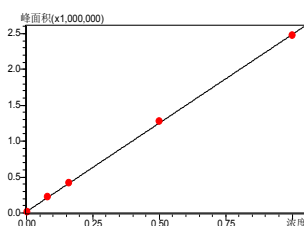
R = 0.9995094

2-氯甲苯



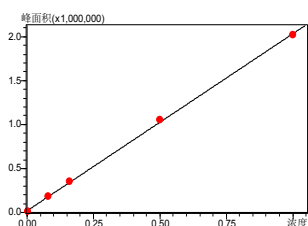
R = 0.9997663

1,2,4-三甲苯



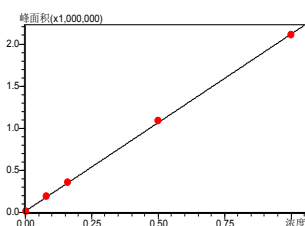
R = 0.9998446

4-氯甲苯



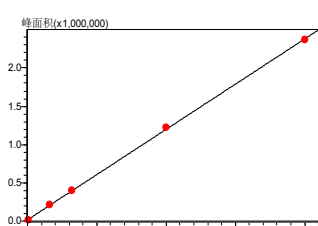
R = 0.9997627

叔丁苯



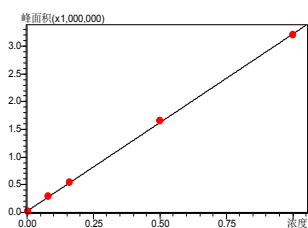
R = 0.9998765

1,3,5-三甲苯



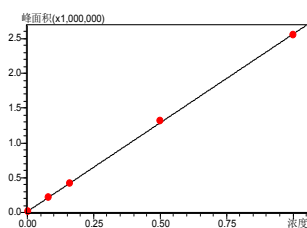
R = 0.9998372

仲丁苯



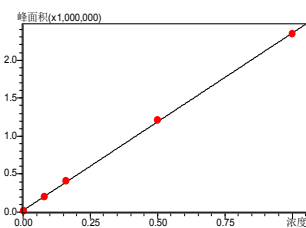
R = 0.9998668

4-异丙基甲苯



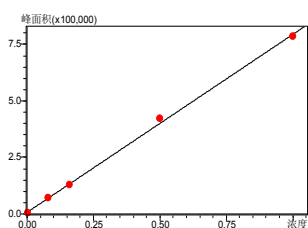
R = 0.9998835

1,4-二氯苯



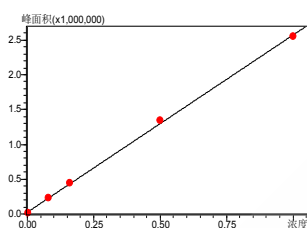
R = 0.9997799

1,3-二氯苯



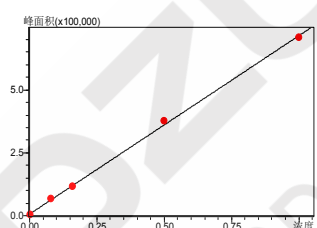
R = 0.9993706

正丁苯



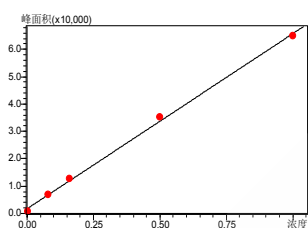
R = 0.9996953

1,2-二氯苯



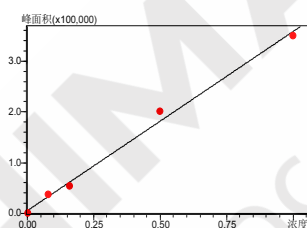
R = 0.999396

1,2-二溴-3-氯丙烷



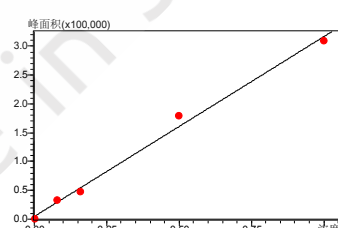
R = 0.999092

1,2,4-三氯苯



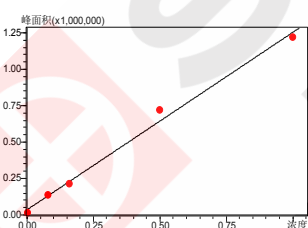
R = 0.9966133

六氯丁二烯



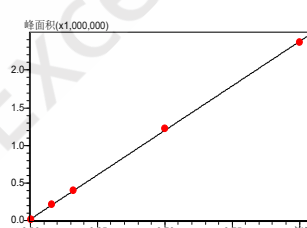
R = 0.9970753

萘



R = 0.9959826

1,2,3-三氯苯



R = 0.9963477

表 2 54 种挥发性有机物定量离子

化合物名称	定量离子	化合物名称	定量离子	化合物名称	定量离子
1,1-二氯乙烯	61	甲苯	91	1,2,3-三氯丙烷	75
二氯甲烷	49	顺式-1,3-二氯丙烯	75	2-氯甲苯	91
反式-1,2-二氯乙烯	61	1,1,2-三氯乙烷	97	1,2,4-三甲苯	105
1,1-二氯乙烷	63	四氯乙烯	129	4-氯甲苯	91

2,2-二氯丙烷	77	1,3-二氯丙烷	76	叔丁苯	119
顺式-1,2-二氯乙烯	96	二溴氯甲烷	129	1,3,5-三甲苯	105
溴氯甲烷	130	1,2-二溴乙烷	107	仲丁苯	105
氯仿	83	氯苯	112	4-异丙基甲苯	119
1,1,1-三氯乙烷	97	乙苯	91	1,4-二氯苯	146
四氯化碳	117	1,1,1,2-四氯乙烷	131	1,3-二氯苯	146
1,1-二氯丙烷	75	对+间-二甲苯	91	正丁苯	91
苯	78	邻二甲苯	91	1,2-二氯苯	146
1,2-二氯乙烷	62	苯乙烯	104	1,2-二溴-3-氯丙烷	75
三氯乙烯	95	溴仿	173	1,2,4-三氯苯	180
1,2-二氯丙烷	63	异丙苯	105	六氯丁二烯	225
二溴甲烷	93	溴苯	77	萘	128
溴二氯甲烷	83	1,1,2,2-四氯乙烷	83	1,2,3-三氯苯	180
反式-1,3-二氯丙烯	75	正丙苯	91		

### 2.3 重现性测试

取 0.05 mg/L 标液进行重现性测试，结果见表 3 和表 4，分析重现性良好。

表 3 面积重现性测试( n=5 )

化合物名称	1	2	3	4	5	RSD(%)
1,1-二氯乙烯	850557	898534	925351	896586	923376	3.36%
二氯甲烷	476927	503512	521318	501087	518687	3.51%
反式-1,2-二氯乙烯	821335	868533	897067	866251	894826	3.51%
1,1-二氯乙烷	907632	964276	996910	961088	993709	3.72%
2,2-二氯丙烷	770602	802021	814365	794258	806714	2.10%
顺式-1,2-二氯乙烯	483504	515836	532820	497889	517577	3.75%
溴氯甲烷	147108	154962	159795	150039	154814	3.20%
氯仿	677872	717527	738597	712732	735470	3.39%
1,1,1-三氯乙烷	734380	776334	794159	769351	788339	3.03%
四氯化碳	612709	647822	662917	642097	655921	3.00%
1,1-二氯丙烷	870154	921631	945628	918305	942284	3.28%
苯	2192554	2326298	2403685	2322072	2397424	3.65%
1,2-二氯乙烷	288469	300875	309064	295165	302914	2.62%
三氯乙烯	554987	586702	602606	582626	598716	3.21%
1,2-二氯丙烷	458395	487299	503265	480313	496749	3.58%
二溴甲烷	103927	108657	111486	100164	103489	4.26%
溴二氯甲烷	407377	426110	437180	419836	431045	2.69%

反式-1,3-二氯丙烯	580525	605454	619655	600934	613441	2.48%
甲苯	2409847	2548202	2606178	2544219	2596915	3.09%
顺式-1,3-二氯丙烯	422226	436024	442841	430741	436580	1.78%
1,1,2-三氯乙烷	227333	238722	244194	224201	231355	3.52%
四氯乙烯	437167	460828	467307	454797	462267	2.56%
1,3-二氯丙烷	453739	475667	487944	469865	482301	2.78%
二溴氯甲烷	206090	213970	217609	204128	208858	2.66%
1,2-二溴乙烷	175512	183137	186410	173499	179456	2.96%
氯苯	1335550	1404085	1425908	1398567	1420769	2.59%
乙苯	2759168	2901460	2931374	2891382	2921111	2.42%
1,1,1,2-四氯乙烷	370072	387779	394578	380071	383827	2.38%
对+间-二甲苯	4432389	4651148	4699296	4643070	4684075	2.35%
邻二甲苯	2088892	2183337	2203559	2176948	2196540	2.14%
苯乙烯	1432012	1483962	1523457	1420740	1425914	3.08%
溴仿	81513	81263	80168	81203	77595	2.02%
异丙苯	2698473	2833472	2840493	2828784	2837084	2.18%
溴苯	824948	859630	868412	854158	863840	2.01%
1,1,2,2-四氯乙烷	297946	308707	314007	301844	306329	2.03%
正丙苯	3213863	3360234	3342760	3354361	3338201	1.84%
1,2,3-三氯丙烷	221901	231040	233610	221193	223347	2.52%
2-氯甲苯	1731301	1800336	1798652	1793159	1794367	1.65%
1,2,4-三甲苯	2201596	2294959	2276020	2290156	2272888	1.67%
4-氯甲苯	1748989	1818866	1808434	1813334	1803860	1.58%
叔丁苯	1899041	2014323	1996478	2009841	1991806	2.39%
1,3,5-三甲苯	2086591	2179026	2150983	2174210	2144862	1.72%
仲丁苯	2841792	3001238	2966577	2997825	2962340	2.21%
4-异丙基甲苯	2245337	2352187	2304261	2314940	2269124	1.80%
1,4-二氯苯	865399	895038	879457	890483	874748	1.36%
1,3-二氯苯	826474	852375	836050	848661	831472	1.33%
正丁苯	2029752	2114648	2058912	2111499	2053861	1.81%
1,2-二氯苯	726150	751872	738199	747596	733502	1.41%
1,2-二溴-3-氯丙烷	49218	50040	49790	49620	49475	0.70%
1,2,4-三氯苯	347616	335493	306218	330660	301329	6.10%
六氯丁二烯	240968	248574	236143	243656	230535	2.89%
萘	1354128	1360541	1327534	1262930	1225610	4.54%

1,2,3-三氯苯	285431	275609	251529	269706	245811	6.24%
-----------	--------	--------	--------	--------	--------	-------

表 4 保留时间重现性测试(n=5)

化合物名称	1	2	3	4	5	RSD(%)
1,1-二氯乙烯	6.950 min	6.958 min	6.962 min	6.962 min	6.958 min	0.070
二氯甲烷	8.036 min	8.046 min	8.050 min	8.050 min	8.046 min	0.071
反式-1,2-二氯乙烯	8.481 min	8.492 min	8.496 min	8.496 min	8.492 min	0.072
1,1-二氯乙烷	9.466 min	9.477 min	9.482 min	9.482 min	9.477 min	0.069
2,2-二氯丙烷	10.668 min	10.681 min	10.687 min	10.687 min	10.681 min	0.073
顺式-1,2-二氯乙烯	10.735 min	10.750 min	10.754 min	10.754 min	10.750 min	0.073
溴氯甲烷	11.301 min	11.316 min	11.320 min	11.320 min	11.316 min	0.069
氯仿	11.403 min	11.419 min	11.424 min	11.424 min	11.419 min	0.076
1,1,1-三氯乙烷	11.765 min	11.780 min	11.785 min	11.785 min	11.780 min	0.070
四氯化碳	12.048 min	12.066 min	12.070 min	12.070 min	12.066 min	0.076
1,1-二氯丙烯	12.131 min	12.146 min	12.151 min	12.151 min	12.146 min	0.068
苯	12.633 min	12.650 min	12.656 min	12.656 min	12.650 min	0.075
1,2-二氯乙烷	12.870 min	12.889 min	12.892 min	12.892 min	12.889 min	0.072
三氯乙烯	14.196 min	14.216 min	14.222 min	14.222 min	14.216 min	0.075
1,2-二氯丙烷	14.946 min	14.967 min	14.973 min	14.973 min	14.967 min	0.074
二溴甲烷	15.279 min	15.300 min	15.307 min	15.307 min	15.300 min	0.075
溴二氯甲烷	15.624 min	15.648 min	15.653 min	15.653 min	15.648 min	0.077
反式-1,3-二氯丙烯	16.869 min	16.892 min	16.898 min	16.898 min	16.892 min	0.071
甲苯	17.670 min	17.698 min	17.703 min	17.703 min	17.698 min	0.078
顺式-1,3-二氯丙烯	18.547 min	18.576 min	18.581 min	18.581 min	18.576 min	0.077
1,1,2-三氯乙烷	19.100 min	19.131 min	19.137 min	19.137 min	19.131 min	0.081
四氯乙烯	19.184 min	19.216 min	19.221 min	19.221 min	19.216 min	0.081
1,3-二氯丙烷	19.644 min	19.676 min	19.679 min	19.679 min	19.676 min	0.077
二溴氯甲烷	20.226 min	20.256 min	20.266 min	20.266 min	20.261 min	0.083
1,2-二溴乙烷	20.646 min	20.681 min	20.684 min	20.684 min	20.681 min	0.079
氯苯	22.132 min	22.173 min	22.179 min	22.179 min	22.173 min	0.090
乙苯	22.371 min	22.413 min	22.419 min	22.419 min	22.413 min	0.091
1,1,1,2-四氯乙烷	22.437 min	22.479 min	22.484 min	22.484 min	22.479 min	0.089
对+间-二甲苯	22.791 min	22.833 min	22.837 min	22.837 min	22.833 min	0.087
邻二甲苯	24.191 min	24.239 min	24.245 min	24.245 min	24.239 min	0.095
苯乙烯	24.296 min	24.342 min	24.348 min	24.348 min	24.342 min	0.091
溴仿	25.049 min	25.094 min	25.098 min	25.098 min	25.094 min	0.084

异丙苯	25.410 min	25.461 min	25.466 min	25.466 min	25.461 min	0.095
溴苯	26.624 min	26.677 min	26.682 min	26.682 min	26.677 min	0.094
1,1,2,2-四氯乙烷	26.781 min	26.837 min	26.838 min	26.838 min	26.837 min	0.094
正丙苯	26.840 min	26.894 min	26.898 min	26.898 min	26.894 min	0.093
1,2,3-三氯丙烷	26.967 min	27.014 min	27.023 min	27.023 min	27.020 min	0.089
2-氯甲苯	27.242 min	27.296 min	27.300 min	27.300 min	27.296 min	0.092
1,2,4-三甲苯	27.480 min	27.538 min	27.543 min	27.543 min	27.538 min	0.099
4-氯甲苯	27.653 min	27.708 min	27.712 min	27.712 min	27.708 min	0.092
叔丁苯	28.544 min	28.604 min	28.606 min	28.606 min	28.604 min	0.095
1,3,5-三甲苯	28.774 min	28.833 min	28.838 min	28.838 min	28.833 min	0.096
仲丁苯	29.302 min	29.363 min	29.366 min	29.366 min	29.363 min	0.095
4-异丙基甲苯	29.802 min	29.865 min	29.870 min	29.870 min	29.865 min	0.098
1,4-二氯苯	29.818 min	29.880 min	29.884 min	29.884 min	29.880 min	0.096
1,3-二氯苯	30.157 min	30.219 min	30.224 min	30.224 min	30.219 min	0.096
正丁苯	31.198 min	31.265 min	31.267 min	31.267 min	31.265 min	0.097
1,2-二氯苯	31.429 min	31.497 min	31.500 min	31.500 min	31.497 min	0.099
1,2-二溴-3-氯丙烷	34.142 min	34.217 min	34.220 min	34.220 min	34.217 min	0.100
1,2,4-三氯苯	36.684 min	36.767 min	36.770 min	36.770 min	36.767 min	0.103
六氯丁二烯	37.036 min	37.121 min	37.123 min	37.123 min	37.121 min	0.104
萘	37.517 min	37.602 min	37.605 min	37.605 min	37.602 min	0.103
1,2,3-三氯苯	38.295 min	38.384 min	38.389 min	38.389 min	38.384 min	0.107

#### 2.4 回收率测试

分别取 2 g 沙子和花园表层土于顶空瓶中，加入一定量的 0.05 mg/L 标液，再加入 10 mL 基质修正液，顶空处理后，进行回收率测试，回收率在 83%~105%之间。与 EPA8260 中选用沙子和花园表层土做回收率测试的表述是一致的。

### 3. 结论

应用顶空技术对土壤中 VOCs 经前处理后，能最大限度的避免了 VOCs 的挥发损失。选择本方法测试完全能满足土壤中 VOCs 的分析灵敏度，方法操作简单，干扰少，重复性好。

# 吹扫捕集-气相色谱质谱法测定土壤中挥发性有机物含量

**摘要：**挥发性有机物（VOCs）具有渗透、脂溶及挥发性等特性，故极易经由皮肤接触及呼吸系统而对人体造成危害。对土壤中 VOCs 进行定性定量的检测分析，对于了解当地土壤的污染状况有极其重要的意义。本文采用吹扫/捕集-气相色谱质谱联用仪，建立了一种土壤中 VOCs 的检测方法，该方法操作简单，灵敏度高，适用性强，适合于批量样品的分析。

**关键词：**吹扫捕集-气相色谱质谱联用仪 土壤 挥发性有机物

挥发性有机物（VOCs）是指沸点 50~260℃、室温下饱和蒸汽压超过 133.322 Pa 的易挥发性化合物，其主要成分为烃类、氧烃类、含卤烃类、氮烃及硫烃类、低沸点的多环芳烃类等有机物。挥发性有机物具有渗透、脂溶及挥发性等特性，故极易经由皮肤接触及呼吸系统而对人体造成危害。由于土壤对挥发性有机化合物有较强的吸附能力，所以对土壤中 VOCs 进行定性定量的检测分析，对于了解当地土壤的污染状况有极其重要的意义。

现行VOCs的检测方法主要有直接进样法、顶空-气相色谱质谱联用法、吹扫捕集-气相色谱质谱法等。吹扫捕集法作为前处理方式，具有富集效率高，受基体干扰小，容易在线检测等优点。其原理是使吹扫气体连续通过样品将其中的挥发性组分吹出后在捕集阱中富集，再进行分析测定，这种方法提取效率高，而且被测物可以被浓缩，使方法灵敏度大大提高。

本文通过优化吹扫捕集仪器及气相色谱质谱分析条件，建立了一种土壤中VOCs的检测方法，该方法操作简单，灵敏度高，适用性强，适合于批量样品的分析。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

P&T-GCMS-QP2010 Ultra 吹扫捕集-气相色谱质谱联用仪

### 1.2 分析条件

O.I 吹扫捕集参数：

捕集阱：Trap10

样品体积：5 mL

样品温度：40 °C

吹扫流量：40 mL/min

吹扫时间：11.00 min

解析预热温度：180 °C

解析温度：190 °C

解析时间：1 min

烘焙温度：210 °C

烘焙时间：25 min

GCMS参数：

色谱柱：SH-Rtx-624, 60

m×0.32mm×1.8μm

进样口温度：200°C

柱温程序：40°C(1 min)-(10°C/min)-230°C  
(5 min) - (-10°C/min)-150°C(10 min)

恒线速度方式：44.4 cm/sec

进样方式：分流进样，分流比20:1

离子化方式：EI

离子源温度：200°C

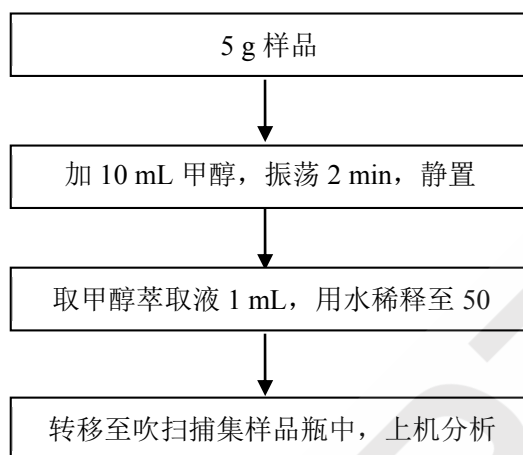
接口温度：200°C

溶剂延迟时间：1.5 min

见表1

采集方式：FASST (Scan/SIM)，具体离子

### 1.3 样品前处理



## 2. 结果讨论

### 2.1 标准谱图

挥发性有机物混合标准溶液总离子流图如图 1 所示。

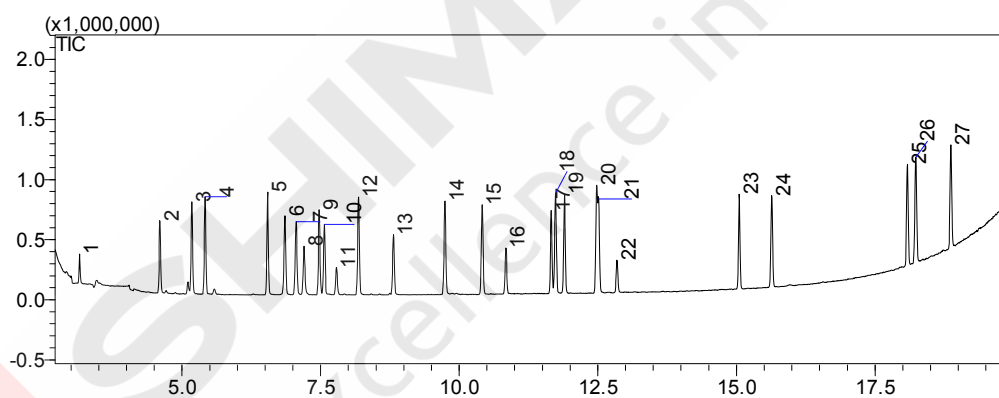


图 1 挥发性有机物混合标准溶液总离子流图 (5  $\mu\text{g/L}$ )

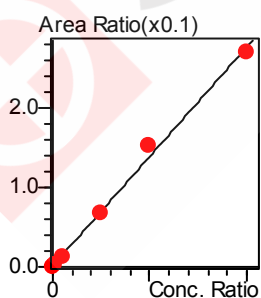
表 1 挥发性有机物组分保留时间和特征离子

序号	名称	保留时间 (min)	定量离子	参考离子
1	氯乙烯	3.150	62	64
2	1,1-二氯乙烯	4.605	96	61, 63
3	二氯甲烷	5.180	84	49, 86
4	反-1,2-二氯乙烯	5.420	96	61, 98
5	顺-1,2-二氯乙烯	6.545	96	61, 98
6	三氯甲烷	6.855	83	85, 47

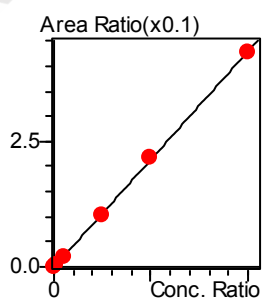
7	1,1,1-三氯乙烷	7.060	97	99, 61
8	四氯化碳	7.205	117	119, 121
9	苯	7.475	78	77, 51
10	1,2-二氯乙烷	7.565	98	62, 49
11	氟苯	7.790	96	70
12	三氯乙烯	8.185	132	130, 95
13	二氯一溴甲烷	8.820	83	85, 47
14	甲苯	9.745	91	92, 65
15	四氯乙烯	10.415	166	164, 129
16	一氯二溴甲烷	10.845	129	127, 131
17	氯苯	11.660	112	77, 114
18	乙苯	11.735	91	106, 65
19	m,p-二甲苯	11.900	91	106, 105
20	o-二甲苯	12.485	91	106, 105
21	苯乙烯	12.515	104	78, 103
22	三溴甲烷	12.850	173	171, 175
23	1,4-二氯苯	15.055	146	148, 111
24	1,2-二氯苯	15.635	146	148, 111
25	1,2,4-三氯苯	18.085	180	182, 145
26	六氯丁二烯	18.240	225	223, 227
27	1,2,3-三氯苯	18.870	180	182, 145

## 2.2 标准曲线

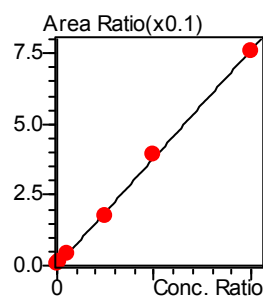
使用甲醇溶液配制挥发性有机物混合标准系列，浓度分别为 0.04、0.2、1.0、5.0、10 和 20  $\mu\text{g/L}$ ，再分别添加浓度为 5  $\mu\text{g/L}$  的氟苯作为内标，各组标准曲线如下所示。



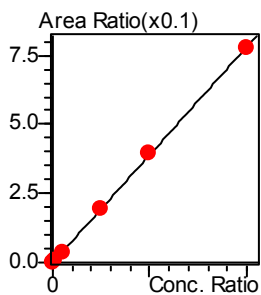
氯乙烷  $R = 0.9981$



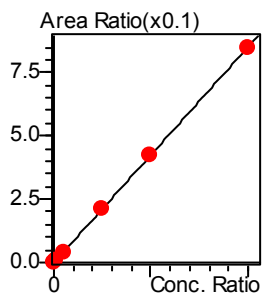
1,1 二氯乙烷  $R = 0.9999$



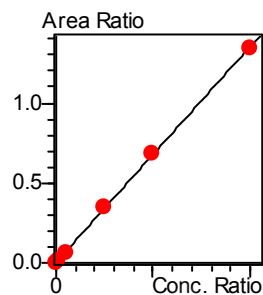
二氯甲烷  $R = 0.9995$



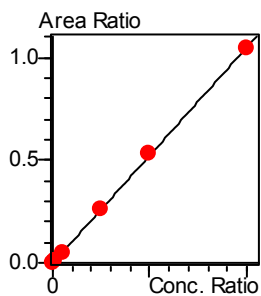
反-1,2-二氯乙炔 R = 0.9999



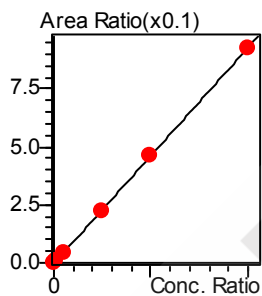
顺-1,2-二氯乙炔 R = 0.9999



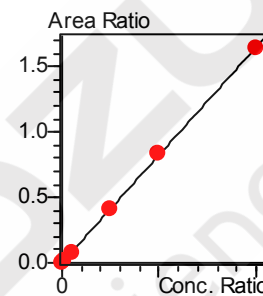
三氯甲烷 R = 0.9999



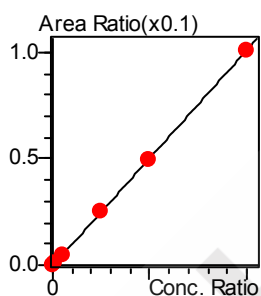
1,1,1-三氯乙烷 R = 0.9999



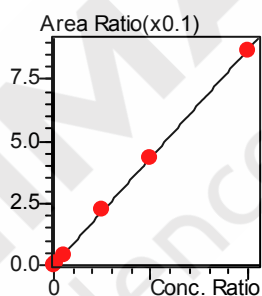
四氯化碳 R = 0.9999



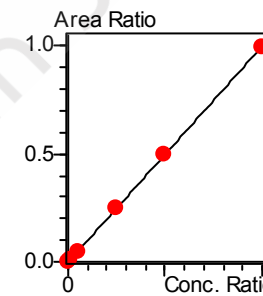
苯 R = 0.9999



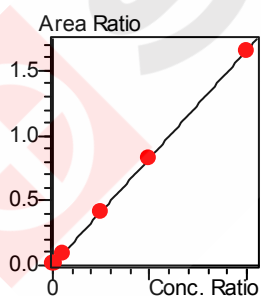
1,2-二氯乙烷 R = 0.9999



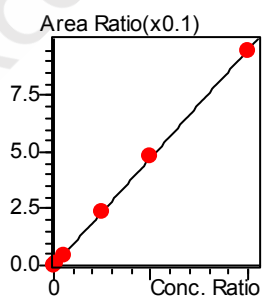
三氯乙烯 R = 0.9999



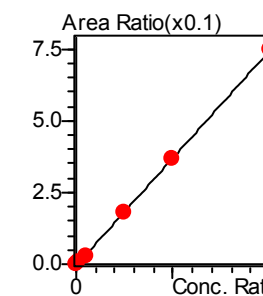
二氯一溴甲烷 R = 0.9999



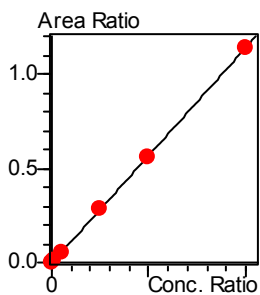
甲苯 R = 0.9999



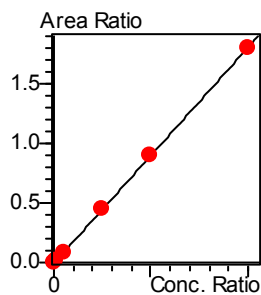
四氯乙烯 R = 0.9999



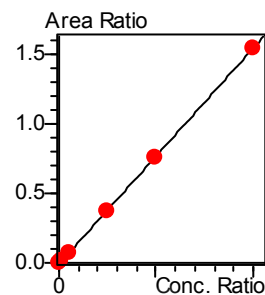
一氯二溴甲烷 R = 0.9998



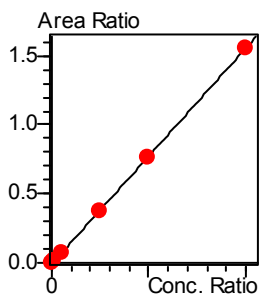
氯苯 R = 0.9999



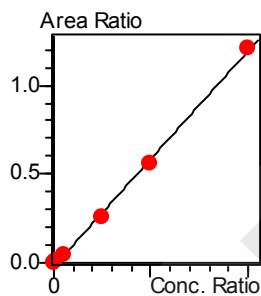
乙苯 R = 0.9999



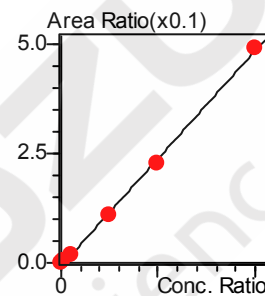
m,p-二甲苯 R = 0.9999



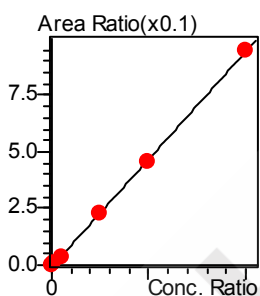
o-二甲苯 R = 0.9999



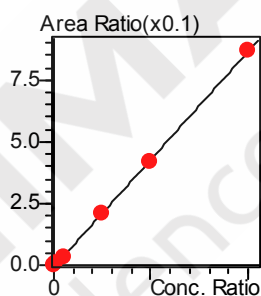
苯乙烯 R = 0.9990



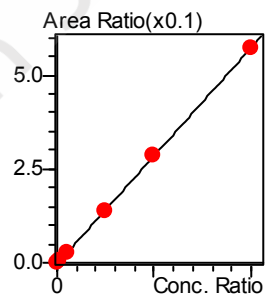
三溴甲烷 R = 0.9991



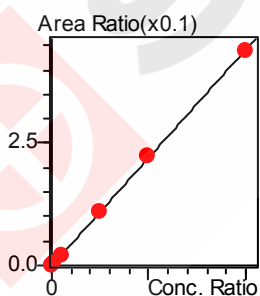
1,4-二氯苯 R = 0.9997



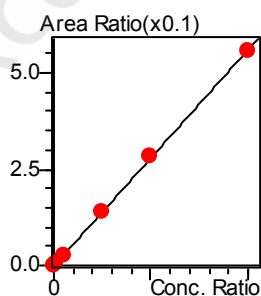
1,2-二氯苯 R = 0.9997



1,2,4-三氯苯 R = 0.9999



六氯丁二烯 R = 0.9999



1,2,3-三氯苯 R = 0.9999

### 2.3 检出限

根据 0.04  $\mu\text{g/L}$  标准溶液数据，计算方法检出限（3 倍噪声计算）。各组份检出限见表 2。

表 2 挥发性有机物各组份检出限

名称	检出限 ( $\mu\text{g/kg}$ )	名称	检出限 ( $\mu\text{g/kg}$ )
氯乙烯	0.72	四氯乙烯	1.04

1,1-二氯乙烯	0.85	一氯二溴甲烷	1.03
二氯甲烷	0.57	氯苯	0.20
反-1,2-二氯乙烯	0.30	乙苯	0.22
顺-1,2-二氯乙烯	1.25	m,p-二甲苯	0.40
三氯甲烷	0.48	o-二甲苯	0.45
1,1,1-三氯乙烷	1.22	苯乙烯	0.53
四氯化碳	1.15	三溴甲烷	1.45
苯	0.15	1,4-二氯苯	0.32
1,2-二氯乙烷	0.29	1,2-二氯苯	0.55
三氯乙烯	0.66	1,2,4-三氯苯	0.28
二氯一溴甲烷	1.09	六氯丁二烯	1.18
甲苯	0.05	1,2,3-三氯苯	0.17

## 2.4 重现性测试

取 5 µg/L 标准溶液进行重现性测试，结果见表 3，结果表明重现性良好。

表 3 面积重现性测试

化合物名称	面积比 1	面积比 2	面积比 3	面积比 4	面积比 5	RSD (%)
氯乙烯	0.0644	0.0686	0.0701	0.0672	0.0702	3.53
1,1-二氯乙烯	0.0963	0.0962	0.0961	0.0988	0.0953	1.37
二氯甲烷	0.2039	0.2078	0.2086	0.2136	0.2126	1.88
反-1,2-二氯乙烯	0.1979	0.1999	0.1988	0.2017	0.1983	0.77
顺-1,2-二氯乙烯	0.2208	0.2235	0.2232	0.2262	0.2240	0.86
三氯甲烷	0.3534	0.3610	0.3609	0.3667	0.3661	1.47
1,1,1-三氯乙烷	0.2515	0.2563	0.2534	0.2547	0.2496	1.04
四氯化碳	0.2007	0.2045	0.2011	0.2014	0.1985	1.08
苯	0.4288	0.4318	0.4322	0.4334	0.4378	0.75
1,2-二氯乙烷	0.0259	0.0258	0.0261	0.0262	0.0269	1.59
三氯乙烯	0.2211	0.2207	0.2204	0.2195	0.2210	0.29
二氯一溴甲烷	0.2588	0.2586	0.2621	0.2606	0.2681	1.48
甲苯	0.4175	0.4105	0.4177	0.4101	0.4244	1.42
四氯乙烯	0.2207	0.2171	0.2186	0.2123	0.2208	1.60
一氯二溴甲烷	0.1936	0.1892	0.1932	0.1855	0.1979	2.45
氯苯	0.2937	0.2877	0.2912	0.2842	0.2973	1.75
乙苯	0.4466	0.4407	0.4458	0.4346	0.4518	1.47
m,p-二甲苯	0.3769	0.3716	0.3763	0.3677	0.3818	1.44
o-二甲苯	0.3848	0.3839	0.3875	0.3778	0.3914	1.30

苯乙烯	0.2787	0.2727	0.2763	0.2667	0.2783	1.81
三溴甲烷	0.1124	0.1078	0.1102	0.1048	0.1136	3.24
1,4-二氯苯	0.2306	0.2272	0.2307	0.2242	0.2342	1.66
1,2-二氯苯	0.2104	0.2095	0.2112	0.2072	0.2154	1.42
1,2,4-三氯苯	0.1367	0.1373	0.1414	0.1379	0.1469	3.05
六氯丁二烯	0.0951	0.0946	0.0971	0.0905	0.0990	3.35
1,2,3-三氯苯	0.1345	0.1370	0.1425	0.1403	0.1511	4.52

## 2.5 回收率测试

将挥发性有机物混合标准溶液添加到土壤中，按照样品前处理方法制备，加标样品最终浓度分别为 0.02 和 0.4 mg/kg。每浓度加标样品分别平行制样 3 次。回收率结果见表 4。

表 4 挥发性有机物组分加标回收率

序号	名称	加标 1 平均回收		加标 2 平均回收	
		率%	RSD% (n=3)	率%	RSD% (n=3)
		0.02 mg/kg		0.4 mg/kg	
1	氯乙烯	88.54	4.87	99.46	7.97
2	1,1-二氯乙烯	98.86	1.91	97.18	2.85
3	二氯甲烷	128.85	11.09	99.94	2.03
4	反-1,2-二氯乙烯	92.53	0.84	93.08	2.03
5	顺-1,2-二氯乙烯	91.99	0.58	91.47	1.31
6	三氯甲烷	106.52	3.42	93.00	1.58
7	1,1,1-三氯乙烷	93.59	2.35	93.46	2.63
8	四氯化碳	96.30	1.91	95.49	2.69
9	苯	100.04	13.50	91.09	1.02
10	1,2-二氯乙烷	75.22	13.94	88.23	0.45
11	三氯乙烯	92.91	2.17	76.20	1.35
12	二氯一溴甲烷	95.07	1.18	92.16	0.95
13	甲苯	117.15	10.18	103.67	1.12
14	四氯乙烯	99.12	2.74	97.75	1.74
15	一氯二溴甲烷	90.25	1.33	88.41	1.08
16	氯苯	96.01	2.22	95.06	2.13
17	乙苯	119.18	10.02	98.35	2.18
18	m,p-二甲苯	128.91	5.94	98.88	2.10
19	o-二甲苯	112.22	5.65	96.63	2.17
20	苯乙烯	108.25	3.34	99.85	1.48
21	三溴甲烷	87.97	2.39	85.96	2.04

22	1,4-二氯苯	110.42	3.31	102.08	3.30
23	1,2-二氯苯	100.76	2.49	101.66	3.53
24	1,2,4-三氯苯	95.64	4.22	107.17	4.68
25	六氯丁二烯	119.23	7.50	113.66	2.38
26	1,2,3-三氯苯	87.90	4.28	103.80	6.76

### 3. 结论

采用岛津公司气相色谱质谱联用仪（GCMS-QP2010 Ultra）结合吹扫捕集仪分析土壤中的挥发性有机物，方法操作简单，检测灵敏度高，重现性好。本方法可以用于土壤中挥发性有机物的全面监测。



SHIMADZU  
Excellence in Science

# 顶空-GC 法测定土壤和沉积物中挥发性芳香烃

**摘要：**本文利用岛津公司 HS-10 顶空自动进样器，结合 GC-2010 Plus 气相色谱仪，建立了土壤中 12 种挥发性芳香烃的测定方法。在 20~500 ng 标准曲线浓度范围内各组分线性关系良好，相关系数  $r$  为 0.9992~0.9996；峰面积重现性良好，RSD 小于 5.27%。该方法可用于土壤中挥发性芳香烃的快速定性定量测定。

**关键词：**HS-10 GC-2010 Plus 土壤/沉积物 挥发性芳香烃

土壤是指陆地表面具有肥力、能够生长植物的疏松表层，其厚度一般约 2m。土壤和沉积物可以相互转化，土壤在水的冲刷下进入河床和湖泊形成沉积物的一部分，而沉积物露出水面，经人工或自然过程又可以形成土壤。随着人口剧增、工业迅猛发展，固体废物不断向土壤表面倾倒、废水不断向土壤渗透、有害气体随着雨水不断降落在土壤中，导致了土壤/沉积物污染，进而导致作物产量和质量降低，并通过粮食、蔬菜、水果等间接影响人体健康。

根据环保部公布的 2006 年不完全调查数据，中国受污染的耕地约占 18 亿亩耕地的 8.3%。因此土壤/沉积物的污染物监测具有重要的现实意义。2016 年 5 月 28 日，国务院印发了《土壤污染防治行动计划》，简称“土十条”。此计划的出台为我国土壤环境保护工作提供了非常清晰的中长期路线，也把当前的土壤整治问题提上了日程。

2015 年 7 月 1 日，环保部颁布了《HJ 742-2015 土壤和沉积物 挥发性芳香烃的测定》，其中提供的测定方法为顶空/气相色谱法。顶空进样法采用气体进样，不需要使用有机溶

剂进行提取，且分析速度快。本文建立了一种顶空进样测定土壤/沉积物中挥发性芳香烃含量的应用方法，该方法操作简单，灵敏度高，检出限低，且适用性强。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

HS-10 顶空自动进样器（岛津公司）

GC-2010 Plus 气相色谱仪

### 1.2 分析条件

HS-10 条件：

平衡温度：85℃

定量环温度：110℃

传输线温度：120℃

平衡时间：30min

进样时间：0.5min

GC 条件：

色谱柱：SH-Rtx-WAX, 30m×0.25mm×0.25μm

柱温程序：35℃（6min）\_5℃/min\_150℃

（5min）\_20℃/min\_200℃（5min）

进样口温度：220℃

进样方式：分流，分流比：10:1

载气：氮气

FID 检测器温度：260℃

### 1.3 样品前处理

精密称取 2 g 左右样品加入顶空瓶中，加入 10 mL 饱和氯化钠溶液，密封后充分震荡。

## 2 结果讨论

### 2.1 标准谱图

12 种挥发性芳香烃混标色谱图如图 1 所示。

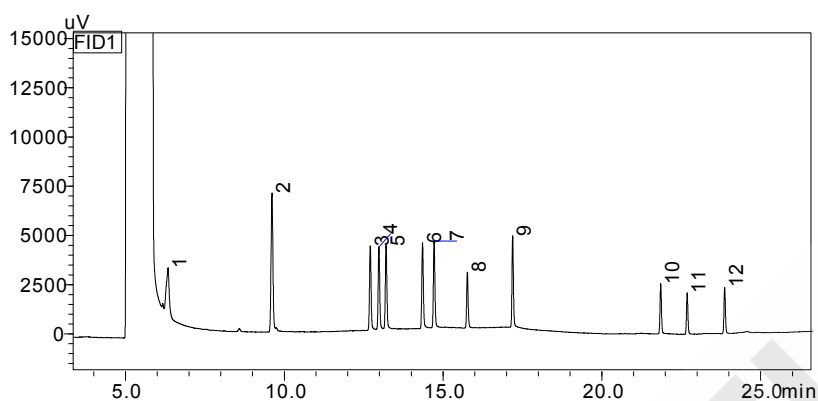


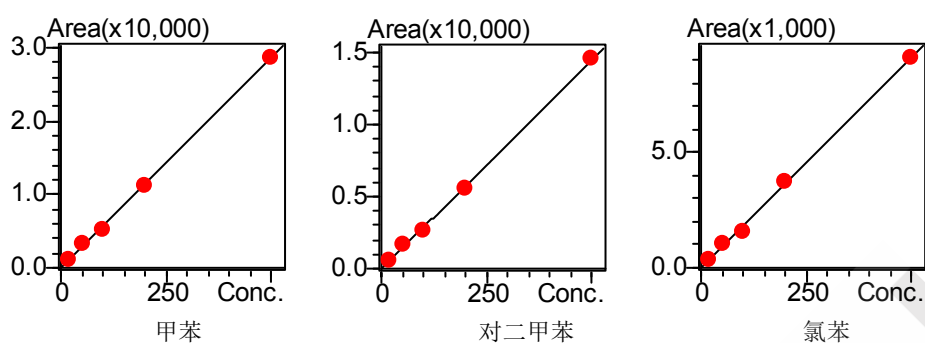
图 1. 标准溶液色谱图 (500ng)

表 1. 组分保留时间、中英文名称和 CAS 号

No.	保留时间	化合物名称	英文名称	CAS 号
1	6.340	苯	Benzene	71-43-2
2	9.613	甲苯	Toluene	108-88-3
3	12.708	乙苯	Ethylbenzene	100-41-4
4	12.980	对二甲苯	p-Xylene	106-42-3
5	13.206	间二甲苯	o-Xylene	108-38-3
6	14.354	异丙苯	Isopropylbenzene	98-82-8
7	14.717	邻二甲苯	o-Xylene	95-47-6
8	15.764	氯苯	Chlorobenzene	108-90-7
9	17.193	苯乙烯	Styrene	100-42-5
10	21.854	1,3-二氯苯	1,3-Dichlorobenzene	541-73-1
11	22.687	1,4-二氯苯	1,4-Dichlorobenzene	106-46-7
12	23.868	1,2-二氯苯	1,2-Dichlorobenzene	95-50-1

## 2.2 标准曲线

使用甲醇配制 1000  $\mu\text{g/mL}$  标准储备液，稀释至 2、5、10、20、50  $\mu\text{g/mL}$  标准溶液系列。分别取 10  $\mu\text{L}$  迅速转移到 20 mL 顶空瓶中，加入 10 mL 饱和氯化钠溶液，得到目标化合物绝对量分别为 20、50、100、200、500 ng 的混标系列，以质量为横坐标，峰面积为纵坐标，制作标准曲线。因篇幅所限，部分组分标准曲线如下所示，各组分标准曲线相关系数如表 2 所示。



### 2.3 检出限及重现性

根据 2  $\mu\text{g/mL}$  标准溶液数据, 计算方法检出限 (3 倍信噪比计算), 各组分检出限见表 2。5  $\mu\text{g/mL}$  标准溶液重复进样 5 次, 计算峰面积 RSD%以考察重现性, 结果如表 2 所示。

表 2. 各组分检出限及峰面积重现性 (n=5)

No.	化合物	相关系数	检出限 ( $\mu\text{g/kg}$ )	%RSD	No.	化合物	相关系数	检出限 ( $\mu\text{g/kg}$ )	%RSD
1	苯	0.9996	0.79	3.74	7	邻二甲苯	0.9993	2.02	2.14
2	甲苯	0.9993	1.39	5.27	8	氯苯	0.9993	3.29	4.16
3	乙苯	0.9992	2.18	2.82	9	苯乙烯	0.9994	1.91	3.67
4	对二甲苯	0.9992	2.25	2.86	10	1,3-二氯苯	0.9995	3.38	1.28
5	间二甲苯	0.9993	2.25	2.97	11	1,4-二氯苯	0.9993	4.48	3.44
6	异丙苯	0.9992	2.21	3.33	12	1,2-二氯苯	0.9993	4.17	2.49

### 2.4 回收率

将挥发性芳香烃混标溶液分别添加到 2 份土壤/沉积物样品中, 按照样品前处理方法制备, 样品中加标浓度分别为 50  $\text{ng/g}$ 。在 50  $\text{ng/g}$  加标水平下 回收率结果见表 3。

表 3. 土壤/沉积物样品 1 测试结果及加标回收率

No.	化合物名称	土壤/沉积物样品 1		
		检测结果 ( $\mu\text{g/kg}$ )	回收率%	RSD% (n=3)
1	苯	N.D.	93.56	6.59
2	甲苯	N.D.	92.82	5.02
3	乙苯	N.D.	85.65	5.21
4	对二甲苯	N.D.	79.59	4.02
5	间二甲苯	N.D.	71.29	6.03
6	异丙苯	N.D.	80.74	4.51
7	邻二甲苯	N.D.	81.07	4.62
8	氯苯	N.D.	72.01	6.07
9	苯乙烯	N.D.	72.29	5.98
10	1,3-二氯苯	N.D.	82.87	5.90
11	1,4-二氯苯	N.D.	74.32	5.73
12	1,2-二氯苯	N.D.	92.01	4.50

表 3. 土壤/沉积物样品 2 测试结果及加标回收率

No.	化合物名称	土壤/沉积物样品 2		
		检测结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	回收率%	RSD% (n=3)
1	苯	N.D.	75.03	3.93
2	甲苯	N.D.	80.11	5.83
3	乙苯	N.D.	82.24	2.71
4	对二甲苯	N.D.	72.78	4.08
5	间二甲苯	N.D.	77.89	1.35
6	异丙苯	N.D.	71.92	6.32
7	邻二甲苯	N.D.	63.39	6.40
8	氯苯	N.D.	64.86	6.67
9	苯乙烯	N.D.	76.44	1.82
10	1,3-二氯苯	N.D.	76.89	3.11
11	1,4-二氯苯	N.D.	75.30	5.53
12	1,2-二氯苯	N.D.	82.80	2.54

### 3 结论

岛津公司 HS-10 顶空自动进样器采用高精度流量控制技术和均一稳定的恒温室控温技术，确保了峰面积良好的重复性。GC-2010 Plus 气相色谱仪具有先进的电子流量控制系统 AFC，并可以实现独有的载气恒线速度控制方式。两者通过 LabSolutions LC/GC Ver.5 实现全自动化分析。本方法操作简单，在 50 ng/g 加标水平下样品加标回收率为 63.39~93.56%，适用于土壤/沉积物中的挥发性芳香烃的定性定量检测。

# 顶空-GCMS 法测定土壤中 15 种挥发性卤代烃

**摘要:** 本文建立了土壤中15种挥发性卤代烃有机污染物的测定方法。样品经处理后用GCMS进行定性定量分析。15种挥发性卤代烃有机污染物在40~800  $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性良好, 相关系数 $>0.999$ 。对80  $\mu\text{g/L}$ 的15种挥发性卤代烃标准溶液进行精密度实验, 精密度RSD%在7.70%~10.21%之间。各个组分检出限为1.01~1.51  $\mu\text{g/L}$ 。样品添加回收率为75%~125%, 能够满足土壤中15种挥发性卤代烃有机污染物的测定。

**关键词:** 土壤 挥发性卤代烃有机污染物 气相色谱-质谱联用仪

随着化学工业和石油开采业的快速发展, 废气和废水对周围土壤都会造成污染, 在全国土壤污染状况普查中要求对污水灌溉区域和重点污染企业周边的挥发性有机物的污染状况必须进行监测。但多年来, 国内外对大气和水体中的VOCs研究报道较多, 而对土壤中的VOCs研究较少。因此建立高效灵敏分析土壤中的VOCs的检测方法尤为重要。

本文提出了一种简便快捷的检测方法, 在土壤样品中加入基质修正液, 经顶空处理后, 用气相色谱质谱联用法对土壤样品中的挥发性卤代烃有机污染物进行定性定量分析。方法操作简便、准确灵敏、干扰少, 从而有效地对土壤污染状况进行风险评估。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

DANI HSS86.50 顶空进样器

岛津 GCMS-QP2010 Ultra 气质联用仪

### 1.2 分析条件

#### 1.2.1 DANI HSS86.50 条件

传输管温度: 130 $^{\circ}\text{C}$

进样系统温度: 130 $^{\circ}\text{C}$

样品加热温度: 80 $^{\circ}\text{C}$

样品加热时间: 45 min

振荡速度: FAST

加压时间: 10 s

填充取样环时间: 10 s

进样体积: 1 mL

#### 1.2.2 GCMS-QP 2010 Ultra 参数

进样口温度: 150 $^{\circ}\text{C}$

进样方式: 分流(分流比: 10:1)

载气: 氦气(纯度 99.999%)

色谱柱: SH-Rtx-5MS(30 m  $\times$

0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ )

柱温: 40 $^{\circ}\text{C}$ (5 min) 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  140 $^{\circ}\text{C}$ (0 min)

5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  210 $^{\circ}\text{C}$ (0 min) 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  230 $^{\circ}\text{C}$ (2 min)

载气控制模式: 恒线速度

线速率: 36.1 cm/sec

离子源温度: 200 $^{\circ}\text{C}$

色谱-质谱接口温度: 235 $^{\circ}\text{C}$

溶剂切除时间: 3 min

采集时间: 3.5~35 min

采集方式: SIM 模式;

选择离子见表 1:

表 1 目标物的选择离子

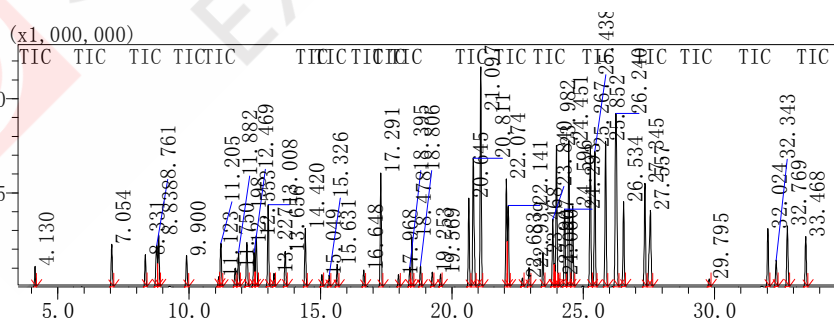
化合物名称	检测离子(m/z)
三氯甲烷	83,85
四氯化碳	117,119
1,1,1-三氯乙烷	97,99,61
三氯乙烯	95,130
四氯乙烯	166,168,129
二氯甲烷	84,86
1,2-二氯乙烷	62,98
1,2-二氯乙烯	96,98,61
1,1,2-三氯乙烷	83,97,85
1,2-二氯丙烷	63,112
溴二氯甲烷	83,85,127
一氯二溴甲烷	129,127
溴仿	173,175,252
氯乙烯	62,64
1,1-二氯乙烯	96,61,63

### 1.3 样品前处理过程

称取土壤试样 2.5 g 置于 10 mL 顶空瓶中，加入 2.5 mL 甲醇，置于振荡器振荡 60 min，转速 175 rpm，静置平衡。用 1000  $\mu$ L 注射器准确取 500  $\mu$ L 上清液于 20 mL 顶空瓶中，顶空瓶提前加入 9.5 mL 水和 3.6 g NaCl。向配制好的样品中加入 20  $\mu$ L 内标 200  $\mu$ g/mL 中间溶液。压盖密封。

## 2. 结果与讨论

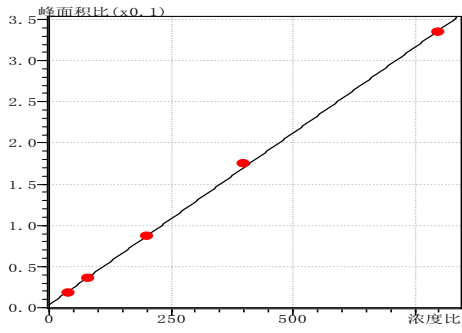
### 2.1 标准样品色谱图

图 1 标准品(800  $\mu$ g/L)TIC 谱图

### 2.2 标准曲线

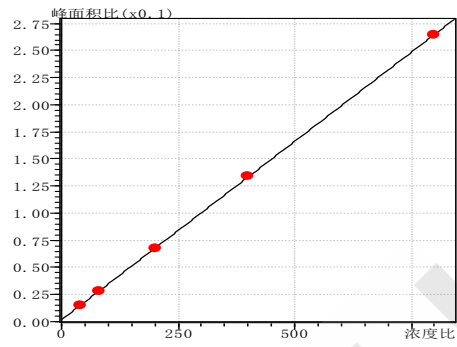
取 5 个 20 mL 的顶空瓶，瓶内盛有 10 mL 5%的甲醇溶液和 3.6 g NaCl 固体，将 15 种挥发性卤代有机污染物配制出系列浓度为 40, 80, 200, 400, 800  $\mu$ g/L 的混合标准溶液，顶空进样，

SIM 方式采集，得到标准曲线如图 2~17 所示。



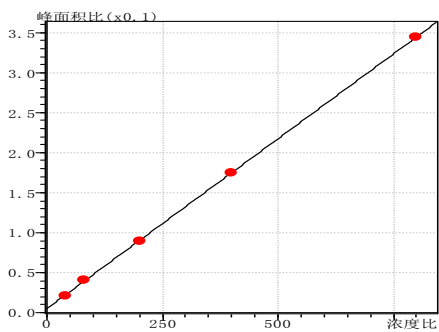
R = 0.9998

图 2 vinyl chloride 标准曲线



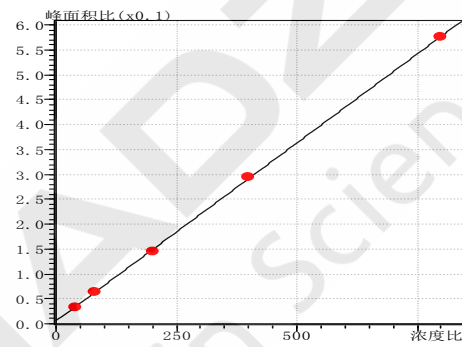
R = 0.9998

图 3 1,1-dichloroethene 标准曲线



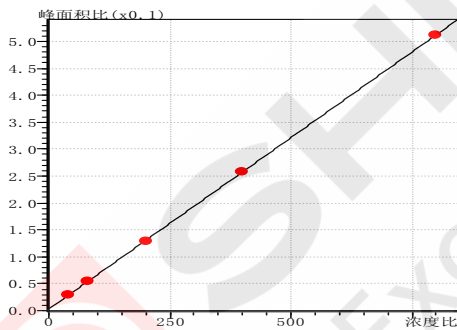
R = 0.9999

图 4 methylene chloride 标准曲线



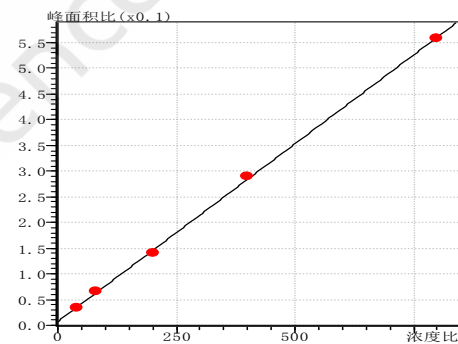
R = 0.9999

图 5 trans-1,2-dichloroethene 标准曲线



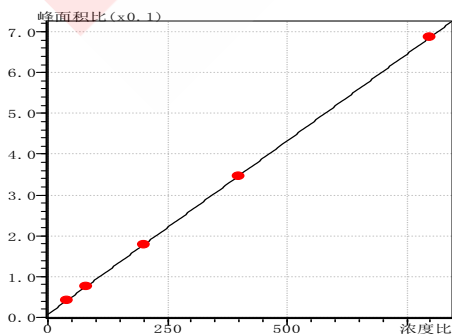
R = 0.9999

图 6 cis-1,2-dichloroethene 标准曲线

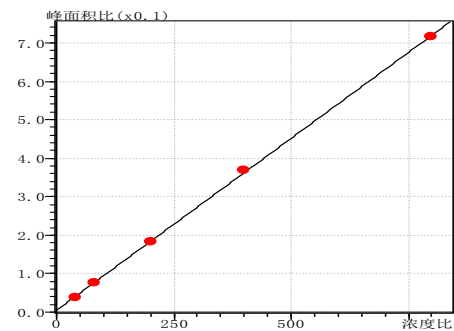


R = 0.9999

图 7 chloroform 标准曲线

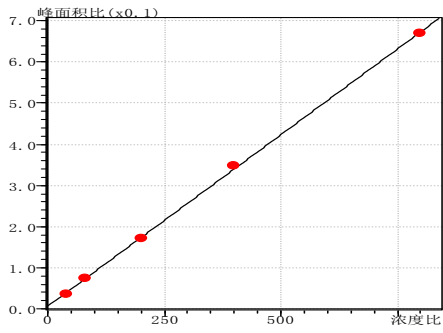


R = 0.9999



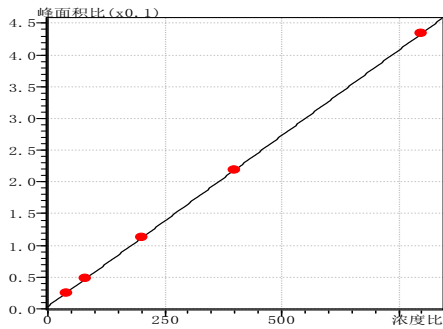
R = 0.9999

图8 1,2-dichloroethane 标准曲线



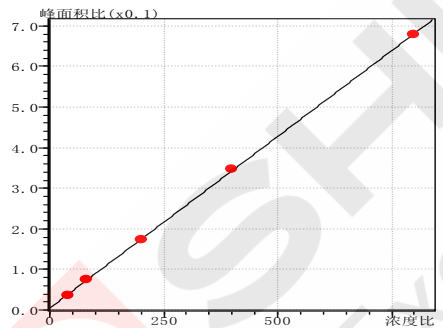
R = 0.9999

图10 carbon tetrachloride 标准曲线



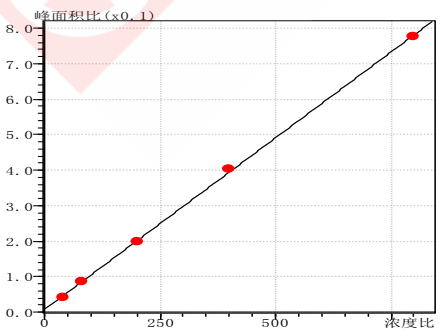
R = 0.9999

图12 trichloroethene 标准曲线



R=0.9999

图14 1,1,2-trichloroethane 标准曲线



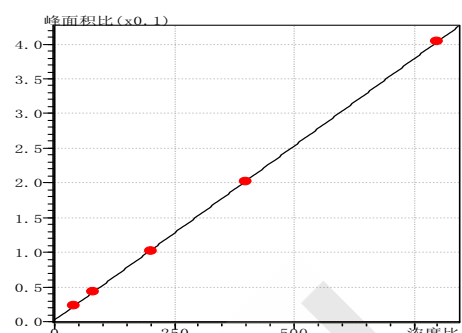
R = 0.9998

图16 tetrachloroethene 标准曲线



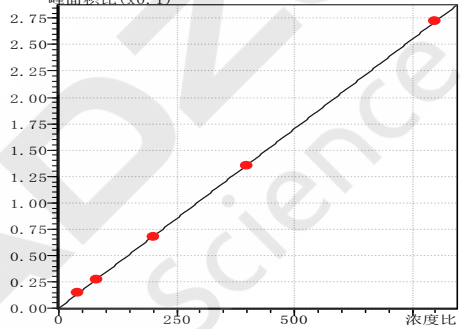
R = 0.9998

图9 1,1,1-trichloroethane 苯标准曲线



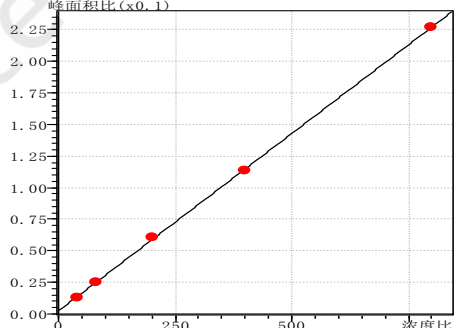
R = 0.9999

图11 1,2-dichloropropane 标准曲线



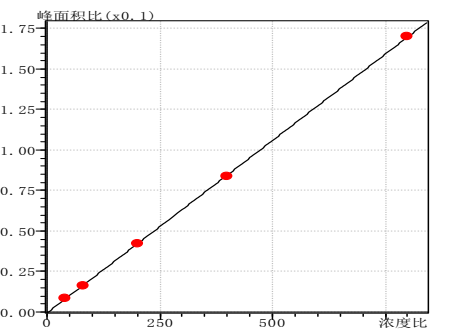
R = 0.9999

图13 bromodichloromethane 标准曲线



R = 0.9999

图15 dibromochloromethane 标准曲线



R = 0.9999

图17 bromoform 标准曲线



R = 0.9999

### 2.3 仪器精密度测试

平行测定浓度为 80  $\mu\text{g/L}$  的混合标准溶液 7 次。溶液中 15 种挥发性卤代烃重复性结果见表 2。

表 2 重复性结果

组分	RSD%
三氯甲烷	9.06
四氯化碳	9.09
1,1,1-三氯乙烷	8.76
三氯乙烯	10.21
四氯乙烯	8.40
二氯甲烷	7.97
1,2-二氯乙烷	8.55
顺-1,2-二氯乙烯	7.91
反-1,2-二氯乙烯	7.59
1,1,2-三氯乙烷	8.05
1,2-二氯丙烷	7.70
溴二氯甲烷	9.31
一氯二溴甲烷	8.39
溴仿	8.33
氯乙烯	8.47
1,1-二氯乙烯	8.57

从测试结果可以看出，除三氯乙烯外，所有挥发性卤代有机物 RSD%均在 10%以内。三氯乙烯的亨利常数要比其他卤代有机物的高两个数量级。相比之下，在水中的溶解性较高，平衡气体分压小，精密度可能因此较低。

### 2.4 检出限与定量限

以  $S/N=3$  计算最低检出限(LOD)，以信噪比  $S/N=10$  计算定量限(LOQ)，结果见表 3。

表 3 15 种组分的检出限及定量限

组分	LOD( $\mu\text{g/g}$ )	LOQ( $\mu\text{g/g}$ )
三氯甲烷	0.37	1.24
四氯化碳	0.07	0.24
1,1,1-三氯乙烷	0.38	1.25
三氯乙烯	0.43	1.43
四氯乙烯	0.07	0.23
二氯甲烷	0.34	1.13
1,2-二氯乙烷	0.08	0.28
顺-1,2-二氯乙烯	0.14	0.47
反-1,2-二氯乙烯	0.10	0.34
1,1,2-三氯乙烷	0.30	1.01
1,2-二氯丙烷	0.31	1.04
溴二氯甲烷	0.37	1.23
一氯二溴甲烷	0.33	1.11

溴仿	0.32	1.06
氯乙烯	0.12	0.40
1,1-二氯乙烯	0.15	0.51

## 2.5 回收率测试

以 80  $\mu\text{g/L}$  浓度进行回收率实验，回收率测试结果见表 4.

表 4 15 种组分的回收率测试结果

组分	回收率(%)
三氯甲烷	94
四氯化碳	110
1,1,1-三氯乙烷	125
三氯乙烯	96
四氯乙烯	98
二氯甲烷	99
1,2-二氯乙烷	117
顺-1,2-二氯乙烯	85
反-1,2-二氯乙烯	98
1,1,2-三氯乙烷	107
1,2-二氯丙烷	115
溴二氯甲烷	91
一氯二溴甲烷	92
溴仿	111
氯乙烯	81
1,1-二氯乙烯	75

## 3. 结论

本文采用顶空进样，气相色谱质谱联用仪对土壤中 15 种挥发性卤代烃有机污染物进行测定，方法灵敏度高、重复性好，在 40~800  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内，15 种挥发性卤代烃曲线线性良好，相关系数均在 0.999 以上。对土壤中挥发性卤代有机污染物的监测具有较强的实用性。

# 第二章 半挥发性有机物 SVOC

## GC 法测定土壤中六六六和滴滴涕含量

**摘要:** 本文利用岛津公司 GC-2018 气相色谱仪,建立了土壤中六六六和滴滴涕的测定方法,在标准曲线浓度范围 20~300 ng/mL 内,各组分线性关系良好,相关系数 R 大于 0.9992,峰面积重复性良好,RSD%小于 6.145%,该方法灵敏度高,操作简单,可用于土壤中六六六和滴滴涕的测定。

**关键词:** GC-2018 六六六和滴滴涕 土壤

土壤中六六六和滴滴涕的测定,国标 GB/T14550-93 中采用填充柱,这种柱填充烦琐,而且不稳定,重复性差柱温只能设一个。本法采用较多使用的毛细管柱,安装上即可使用。方法操作简单,而且柱程序升温,分离效果好,实验结果满意。该方法简便、快速、灵敏、准确,可满足土壤中六六六和滴滴涕的测定。

### 1. 实验部分

#### 1.1 仪器

气相色谱仪: GC-2018 气相色谱仪

#### 1.2 分析条件

GC-2018 分析条件: (1min) 6°C/min 230°C(20min)  
色谱柱: InertCap 17,30m × 0.25mm × 0.25μm 进样方式: 分流,分流比 10: 1  
进样口温度: 250°C 柱流量: 2ml/min  
柱温程序: 50°C (1min) 30°C/min 180°C ECD: 300°C

### 2. 样品的制备

称取土壤样品 10 g,于具塞三角瓶中,用丙酮:石油醚=1: 1 溶剂 15 mL 浸泡 30 min,超声波提取 30 min,静置,取上层液 1 mL,用 0.2 μm 滤膜过滤后进行分析。

### 3. 结果与讨论

#### 3.1 标准色谱图

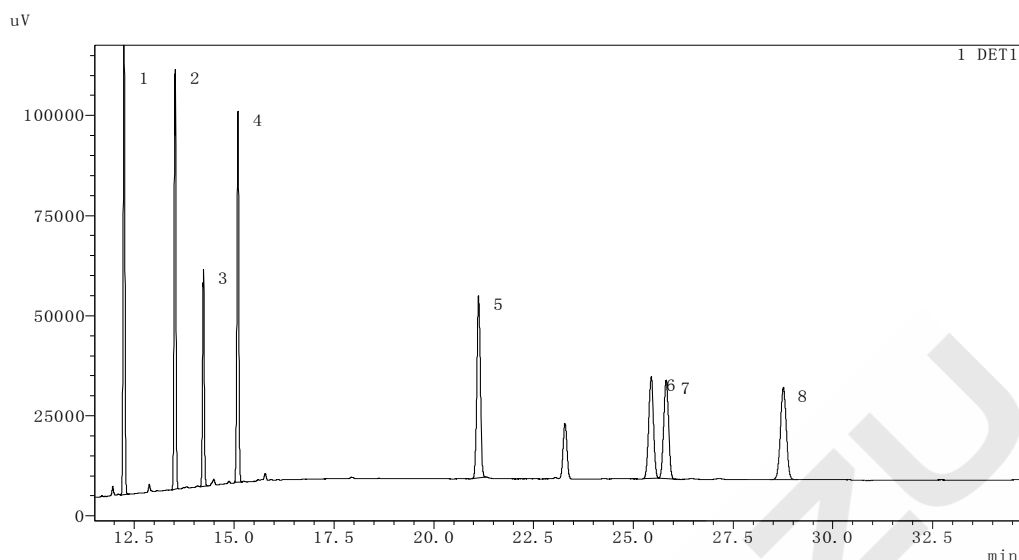


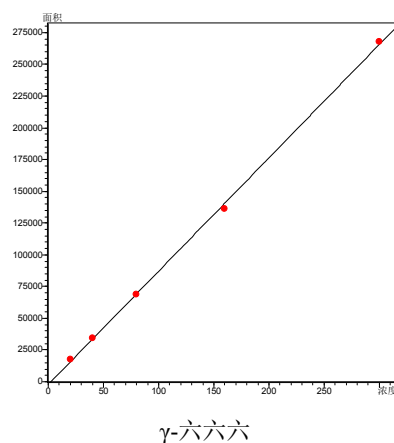
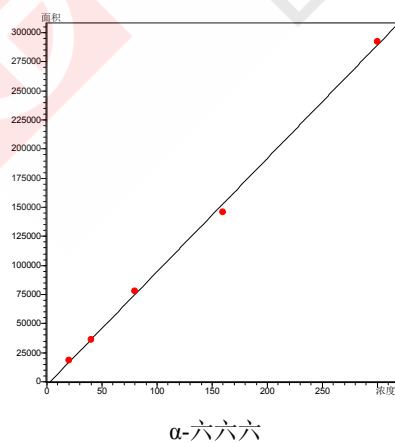
图 1. 标准样品色谱图

表 1. 标液组分信息

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间
1	$\alpha$ -六六六	alpha-HCH	319-84-6	12.270
2	$\gamma$ -六六六	gamma-HCH	58-89-9	13.546
3	$\beta$ -六六六	beta-HCH	319-85-7	14.255
4	$\delta$ -六六六	delta-HCH	319-86-8	15.119
5	p,p,-DDE	p,p,-DDE	72-55-9	21.172
6	o,p,-DDT	o,p,-DDT	789-02-6	25.505
7	p,p,-DDD	p,p,-DDD	72-54-8	25.884
8	p,p,-DDT	p,p,-DDT	50-29-3	28.830

### 3.2 标准曲线

使用石油醚配制混合标准系列，浓度为 20、40、80、160、300  $\mu\text{g/L}$ 。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，制作标准曲线，各组标准曲线如图 2 所示，部分标准曲线相关系数及检测限见表 2。



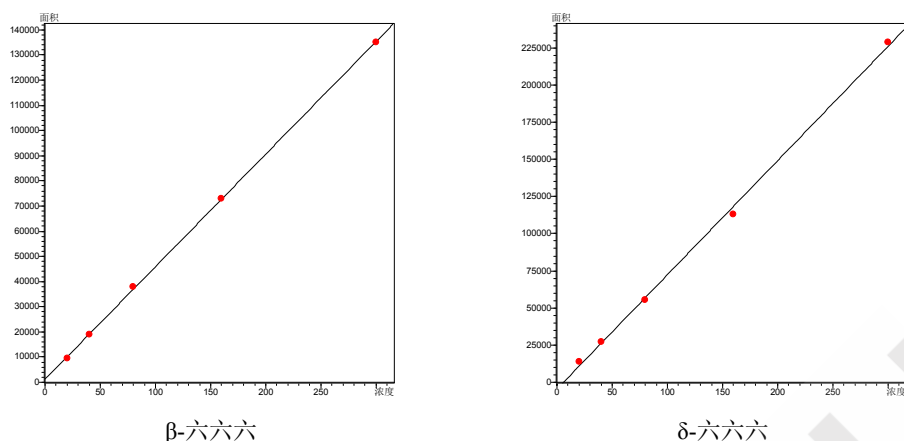


图 2.标准曲线

表 2. 目标化合物标准曲线相关系数及检出限

No.	组分名称	相关系数	检测限 (mg/kg)
1	$\alpha$ -六六六	0.9993	0.00048
2	$\gamma$ -六六六	0.9996	0.00053
3	$\beta$ -六六六	0.9999	0.00081
4	$\delta$ -六六六	0.9992	0.00083
5	p,p-DDE	0.9999	0.00117
6	o,p-DDT	0.9999	0.00224
7	p,p-DDD	0.9999	0.00226
8	p,p-DDT	0.9999	0.00262

### 3.3 重复性

用浓度为 200 ng/mL 标准溶液，重复进样 6 次，面积重复性良好，详细结果见表 3

表 3 各组分化合物峰面积重复性结果 (n=6)

组分名称	1	2	3	4	5	6	平均值	RSD%
$\alpha$ -六六六	185,314	192,169	190,191	187,124	201,968	214,035	195,133	5.601
$\gamma$ -六六六	172,392	179,094	177,672	174,550	186,053	192,175	180,323	4.135
$\beta$ -六六六	88,971	91,767	92,335	91,231	94,941	103,190	93,739	5.347
$\delta$ -六六六	144,092	151,629	149,652	146,925	159,934	169,445	153,613	6.145
p,p-DDE	152,517	153,967	157,167	161,334	152,637	159,760	156,230	2.415
o,p-DDT	112,697	114,222	111,407	113,689	111,258	111,033	112,384	1.208
p,p-DDD	109,822	111,561	116,577	113,967	109,753	118,846	113,421	3.288
p,p-DDT	123,109	117,176	115,082	122,286	122,514	114,926	119,182	3.251

### 3.4 回收率测试

将高浓度混标溶液加入空白土壤中，配制成 100 ng/mL 的浓度，按照样品前处理方法制备，平行 5 次，回收率见表 4。

表 4 加标回收率测试结果 (n=5)

No.	组分名称	平均回收率	RSD%
1	$\alpha$ -六六六	101.84	0.766
2	$\gamma$ -六六六	102.75	3.179
3	$\beta$ -六六六	97.08	5.389
4	$\delta$ -六六六	105.30	4.045
5	p,p-DDE	102.49	2.657
6	o,p-DDT	101.26	4.901
7	p,p-DDD	97.18	3.305
8	p,p-DDT	96.84	7.379

### 3.5 实际样品测定

取土壤为实际样品，测试结果见表 5

表 5 实际样品测试结果

No.	组分名称	测试结果 (mg/kg)
1	$\alpha$ -六六六	0.00625
2	$\gamma$ -六六六	0.00677
3	$\beta$ -六六六	N.D
4	$\delta$ -六六六	N.D
5	p,p-DDE	0.00625
6	o,p-DDT	N.D
7	p,p-DDD	N.D
8	p,p-DDT	0.00641

注 N.D 为未检出

## 4 结论

本文采用岛津公司气相色谱仪(GC-2018)分析土壤中的六六六和滴滴涕。在标准曲线浓度范围 20~300 ng/mL 内，各组分线性关系良好，相关系数 R 大于 0.9992，峰面积重复性良好，RSD%小于 6.145，该方法灵敏度高，操作简单，可用于生活饮用水中六六六和滴滴涕的测定。

# 加速溶剂萃取-GCMS 法测定土壤中的有机磷农药

**摘要：**研究了气相色谱质谱联用法测定土壤中有机磷农药残留的方法。采用加速溶剂萃取法进行提取，浓缩后用气相色谱质谱联用法进行选择离子检测。结果表明，12种有机磷农药在10~500 µg/L范围内线性良好，三水平添加回收率保持在70%~120%之间，相对标准偏差（n=3）小于11%，方法检出限为0.02~0.16 µg/kg。

**关键词：**有机磷农药 土壤 加速溶剂萃取 气相色谱质谱联用法

有机磷农药具有广谱高效、残留期短、价格低廉等特点，是我国使用范围最广，使用量最大的一类农药。目前商品化的有机磷农药有150多种，有30多种大量在我国使用。在有机磷农药的使用过程中，大量喷洒的有机磷农药会直接污染土壤。而土壤中的有机磷农药会通过灌溉、雨水的作用，造成生活饮用水源的污染。因此，建立土壤中有机磷农药的分析方法，具有重要的意义。

本文建立了以二氯甲烷为溶剂，加速溶剂萃取法提取土壤中的有机磷农药，气相色谱质谱联用法进行定性定量分析，为土壤中有机磷农药的监测提供了快速、准确的参考方法。品上机分析就能得到分析结果，可用于聚合物中多溴联苯醚的快速筛查定量。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱质谱联用仪  
加速溶剂萃取装置。

### 1.2 分析条件

#### GC 条件：

色谱柱：SH-Rtx-5Sil MS, 30 m×  
0.25 mm×0.25 µm

进样口温度：280°C

柱温程序：50°C (1 min) 25°C/min 120°C  
(0 min) 10°C/min 230°C (1 min) 20°C

#### MS 条件：

离子源温度：230°C

色谱-质谱接口温度：280°C

/min 300°C (2 min)

载气：He

载气控制模式：恒线速度40 cm/sec；

不分流进样，进样时间1 min

溶剂切除时间：2 min

采集方式：SIM，特征离子见表1。

## 2. 分析步骤

参照 EPA3545 方法称取 15.0 (±0.6) g 土样，与硅藻土混合后，放入 34 mL 萃取池中。所用溶剂为丙酮：正己烷（1:1）混合溶剂，温度 80°C，预热 5 min，静态提取 8 min，循环 2 次。收集全部萃取液，加少量无水硫酸钠干燥后，用氮吹仪浓缩至 1 mL，待 GC/MS 分析。

### 3. 结果讨论

#### 3.1 色谱图

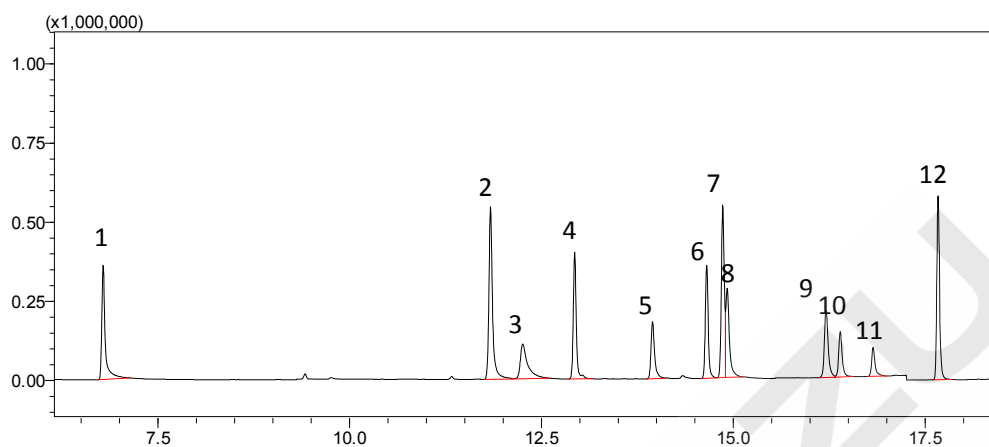


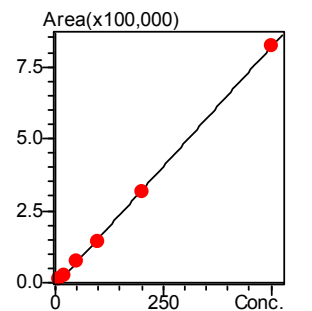
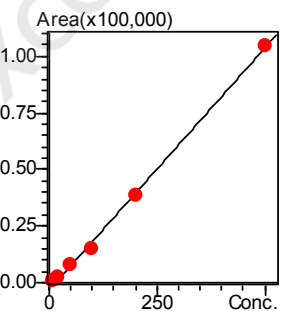
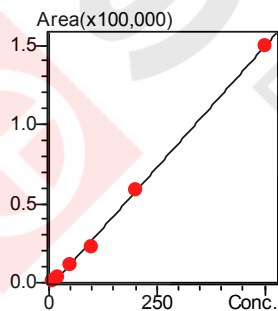
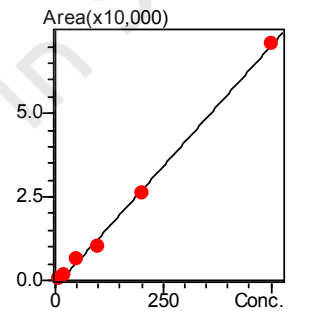
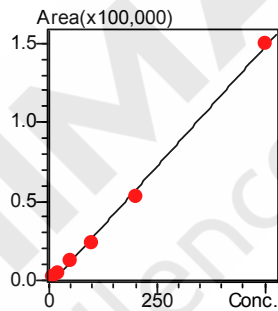
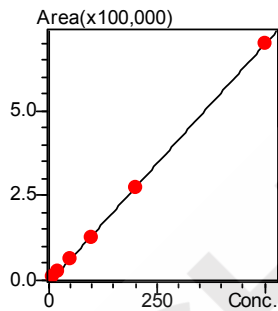
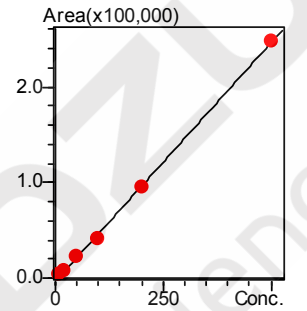
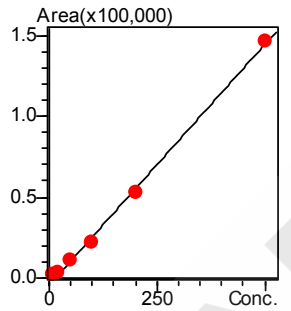
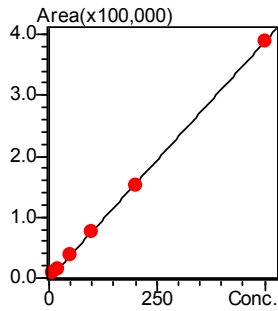
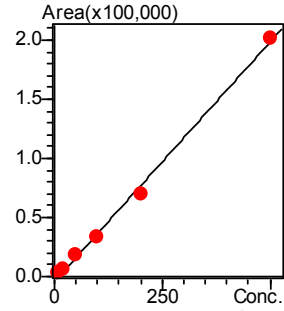
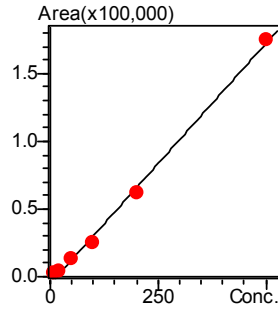
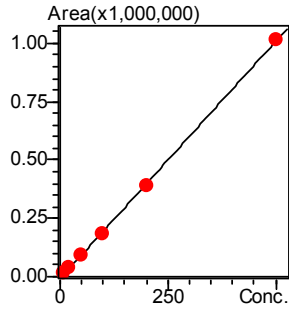
图1 有机磷农药标准溶液（500 µg/L）的总离子流图

表1 各组分名称、保留时间及特征离子

峰号	化合物名称	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	参考离子 (m/z)
1	敌敌畏	6.783	109	185,220
2	甲拌磷	11.833	75	121,260
3	乐果	12.322	125	87,93
4	二嗪农	12.925	137	179,304
5	甲基对硫磷	13.942	263	109,125
6	马拉硫磷	14.650	173	127,125
7	倍硫磷	14.850	278	125,169
8	对硫磷	14.917	291	109,125
9	杀扑磷	16.200	145	85,125
10	杀虫畏	16.383	329	109,331
11	丙溴磷	16.817	337	139,339
12	乙硫磷	17.658	231	153,125

#### 3.2 重复性测试及检出限

分别配制浓度为 10、50、100、200、500 µg/L 的有机磷农药混合标准溶液，在上述条件下进行分析，以质量浓度(µg/L)为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制标准曲线如下。各有机磷农药的线性回归方程、相关系数和检出限(3 倍信噪比)见表 2。



### 3.3 加标回收率测试

取空白土壤样品5 g，分别取5个平行样。加入一定量上述有机磷农药标准溶液，加标浓度0.1 mg/kg，按照上述前处理步骤和仪器工作条件进行重现性及回收率测试，结果见表2。

表2 有机磷农药的回收率及重现性结果

峰号	化合物	回收率 (%)			平均值 (%)	RSD (%)	检出限 (µg/kg)
		1	2	3			
1	敌敌畏	80.87	88.42	89.45	86.25	5.43	0.07
2	甲拌磷	90.50	90.41	90.50	90.47	0.06	0.02
3	乐果	71.21	74.11	72.69	72.67	2.00	0.02
4	二嗪农	91.24	89.28	89.58	90.03	1.17	0.13
5	甲基对硫磷	95.24	108.00	106.89	103.38	6.84	0.03
6	马拉硫磷	101.92	104.31	104.70	103.64	1.45	0.05
7	倍硫磷	90.31	92.18	93.40	91.96	1.69	0.11
8	对硫磷	90.25	96.83	99.99	95.69	5.19	0.06
9	杀扑磷	89.43	106.71	109.10	101.75	10.55	0.15
10	杀虫畏	107.78	114.12	114.46	112.12	3.36	0.16
11	丙溴磷	101.15	114.79	113.90	109.95	6.94	0.09
12	乙硫磷	88.29	88.67	89.89	88.95	0.94	0.03

#### 4. 结论

本文采用加速溶剂萃取法对土壤中的有机磷农药进行提取，气相色谱-质谱联用法进行分析。方法具有操作简单，回收率高，重现性好等特点，可用于对土壤中有机磷农药的监测。

# GC-MS/MS 测定土壤中多农药残留

**摘要：**建立了三重四极杆气质联用仪 GC-MS/MS 结合改良的 QuEChERS 方法同时检测土壤中 42 种农药残留的分析方法。在 5.0~100  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内，各农药组分相关系数均在 0.996 以上。对 30  $\mu\text{g/L}$  的标准溶液连续 5 针进样，峰面积的 RSD%均小于 5%。加标浓度为 60  $\mu\text{g/L}$ ，42 种农药的加标回收率在 94.4~128.1%之间，完全满足日常检测对土壤中农药残留分析的要求。

**关键词：**GC-MS/MS QuEChERS 方法 土壤 农药残留

现代农业生产中，化学农药被大量使用，不但威胁消费者健康，也给环境带来巨大的破坏，危害了生物多样性，造成水体与土壤污染。故准确地测定土壤中的农药残留，对保护环境安全和人畜健康具有重要意义。然而土壤中农药残留检测是一种低水平含量物质的痕量检测分析，整个检测过程包括多个环节，多种因素干扰检测结果，使得检测结果重现性差，或方法检测限过高，严重影响了检测结果的准确性。目前国内外土壤中农药残留检测主要采用气相色谱法和气相色谱质谱联用法。样品前处理方法多采用索氏提取、超声提取和微波萃取等等，提取液通过固相萃取小柱净化，操作比较繁琐。QuEnChERS 前处理以一种快速、简便、价格低廉的分析方法已在众多领域得到了广泛应用。本实验采用改良的 QuEChERS 方法结合 GC-MS/MS 技术分析了土壤中 42 种农药残留，既简化了样品前处理又克服了测试中易受到土壤基质干扰的缺点，提高了方法的灵敏度。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

三重四极杆气质联用仪：GCMS-TQ8030（岛津公司）

### 1.2 分析条件

色谱柱：SH-Rtx-5 MS，

30m $\times$ 0.25mm $\times$ 0.25 $\mu\text{m}$

进样口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

柱温程序：50 $^{\circ}\text{C}$ （1min）\_（25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ）

\_150 $^{\circ}\text{C}$ \_

（10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ）\_300 $^{\circ}\text{C}$ （7 min）

恒线速度方式：47.2 cm/sec

进样方式：不分流进样（1min）

进样量：1  $\mu\text{L}$

高压进样：250kpa（1min）

离子源：230 $^{\circ}\text{C}$

色谱质谱接口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

MRM 采集条件见表 1。

## 2. 样品制备

土壤样品风干，过 20 目筛，按以下步骤处理土壤样品。同时测定土壤含水量。

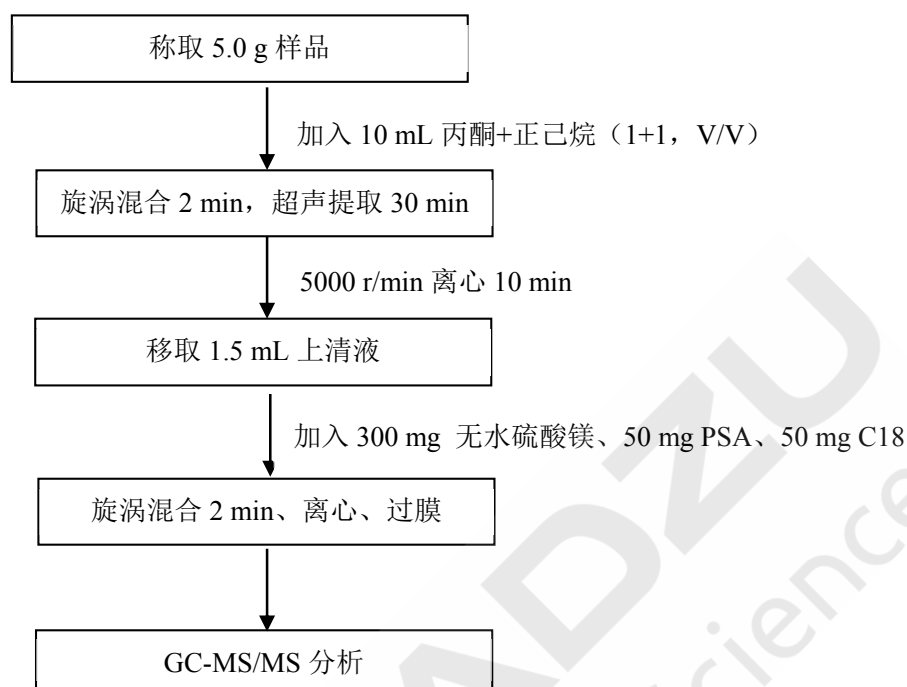


图 1 样品前处理流程图

表 1 农药组分保留时间及MRM参数

No.	中文名称	CAS 号	英文名称	保留时间	定量离子对	CE	定性离子对	CE
1	敌敌畏	62-73-7	Dichlorvos	6.226	185>93	14	185>109	14
2	氧化乐果	1113-02-6	Omethoate	9.938	156>110	8	156>80	22
3	灭线磷	13194-48-4	Ethoprophos	10.314	200>158	6	200>114	14
4	治螟磷	3689-24-5	Sulfotep	10.853	322>202	10	322>294	4
5	甲拌磷	298-02-2	Phorate	10.975	260>75	8	260>231	4
6	alpha-六六六	319-84-6	alpha-HCH	11.114	219>183	8	219>145	20
7	乐果	60-51-5	Dimethoate	11.365	125>79	8	125>47	14
8	beta-六六六	319-85-7	beta-HCH	11.663	219>183	8	219>145	20
9	gamma-六六六	58-89-9	gamma-HCH	11.796	219>183	8	219>145	20
10	特丁硫磷	13071-79-9	Terbufos	11.842	231>175	14	231>129	26
11	五氯硝基苯	82-68-8	Quintozene	11.892	295>237	16	295>265	12
12	二嗪农	333-41-5	Diazinon	12.064	304>179	10	304>162	8
13	delta-六六六	319-86-8	delta-HCH	12.274	219>183	10	219>145	20
14	甲基对硫磷	298-00-0	Parathion-methyl	13.052	263>109	14	263>136	8
15	杀螟硫磷	122-14-5	Fenitrothion	13.594	277>260	6	277>109	14
16	马拉硫磷	121-75-5	Malathion	13.776	173>99	14	173>127	6
17	倍硫磷	55-38-9	Fenthion	13.967	278>109	20	278>125	20
18	毒死蜱	2921-88-2	Chlorpyrifos	13.967	314>258	14	314>286	8
19	对硫磷	56-38-2	Parathion	14.001	291>109	14	291>137	6
20	三氯杀螨醇	115-32-2	Dicofol deg.	14.021	250>139	14	250>215	8
21	三泰芬	43121-43-3	Triadimefon	14.076	208>181	10	208>127	14

22	水胺硫磷	24353-61-5	Isocarbophos	14.070	289>136	14	289>113	6
23	甲基异柳磷	83733-82-8	Isofenphos-methyl	14.144	199>121	14	241>121	22
24	氟虫腴	120068-37-3	Fipronil	14.494	367>213	30	367>255	22
25	啶硫磷	13593-03-8	Quinalphos	14.783	157>129	14	157>93	10
26	杀扑磷	950-37-8	Methidathion	14.855	145>85	8	145>58	14
27	丙溴磷	41198-08-7	Profenofos	15.148	337>267	14	337>309	6
28	p,p'-滴滴伊	72-55-9	p,p'-DDE	15.730	246>176	30	246>211	22
29	p,p'-滴滴滴	72-54-8	p,p'-DDD	15.815	235>165	24	235>199	14
30	o,p'-滴滴涕	789-02-6	o,p'-DDT	16.604	235>165	24	235>199	14
31	三唑磷	24017-47-8	Triazophos	16.677	257>162	8	257>134	22
32	p,p'-滴滴涕	50-29-3	p,p'-DDT	16.900	235>165	24	235>199	16
33	联苯菊酯	82657-04-3	Bifenthrin	17.296	181>166	12	181>153	8
34	伏杀磷	2310-17-0	Phosalone	18.187	182>111	14	182>138	8
35	氯氟氰菊酯-1	68085-85-8	Cyhalothrin-1	18.881	197>161	8	197>141	12
36	氯氟氰菊酯-2	68085-85-8	Cyhalothrin-2	18.979	197>161	8	197>141	12
37	氯菊酯-1	52645-53-1	Permethrin-1	19.171	183>168	14	183>165	14
38	氯菊酯-2	52645-53-1	Permethrin-2	19.921	183>168	14	183>165	14
39	蝇毒磷	56-72-4	Coumaphos	20.046	362>109	16	362>226	14
40	氟氯氰菊酯-1	68359-3-5	Cyfluthrin-1	20.183	226>206	14	226>199	6
41	氟氯氰菊酯-2	68359-3-5	Cyfluthrin-2	20.498	226>206	14	226>199	6
42	氟氯氰菊酯-3,4	68359-3-5	Cyfluthrin-3,4	20.581	226>206	14	226>199	6
43	氯氰菊酯-1	52315-07-8	Cypermethrin-1	20.667	163>127	6	163>91	14
44	氯氰菊酯-2	52315-07-8	Cypermethrin-2	20.814	163>127	6	163>91	14
45	氯氰菊酯-3,4	52315-07-8	Cypermethrin-3,4	20.904	163>127	6	163>91	14
46	氟氰菊酯-1	70124-77-5	Flucythrinate-1	20.984	199>157	10	199>107	22
47	氟氰菊酯-2	70124-77-5	Flucythrinate-2	21.007	199>157	10	199>107	22
48	氰戊菊酯-1	51630-58-1	Fenvalerate-1	21.192	419>225	6	419>167	12
49	氰戊菊酯-2	51630-58-1	Fenvalerate-2	21.731	419>225	6	419>167	12
50	溴氰菊酯-1	52918-63-5	Deltamethrin-1	21.937	253>93	20	253>172	8
51	溴氰菊酯-2	52918-63-5	Deltamethrin-2	22.297	253>93	20	253>172	8

### 3. 结果与讨论

#### 3.1 标准样品谱图

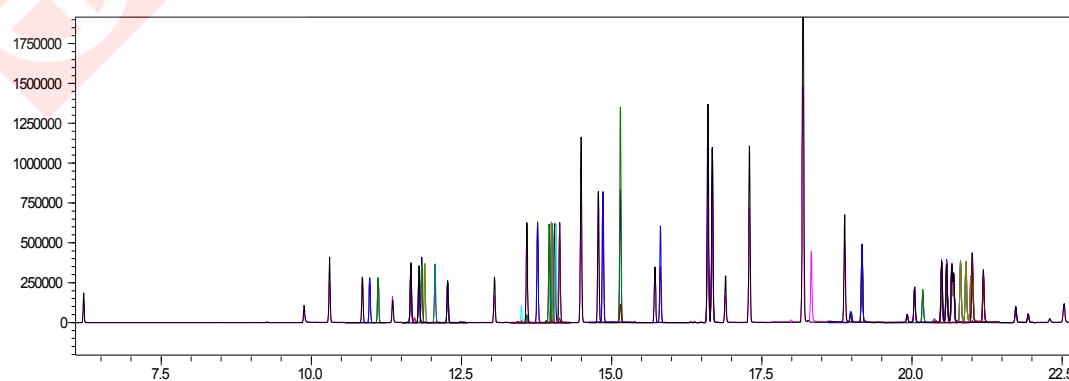


图2 100 µg/L 标样的MRM图

### 3.2 标准曲线

用土壤基质溶液分别配制浓度为 5、10、30、50、100  $\mu\text{g/L}$  的混合农药标准溶液。以浓度作为横坐标，峰面积作为纵坐标，绘制标准曲线，部分农药标准曲线和 MRM 质量色谱图如图 3 所示。检出限按照 3 倍的峰峰比计算。取浓度为 30  $\mu\text{g/L}$  的标准溶液连续进样 5 次，计算各农药组分峰面积的相对标准偏差 (RSD)。标准曲线的相关系数、最低检出限 (LOD) 及峰面积的相对标准偏差 (RSD) 见表 2。

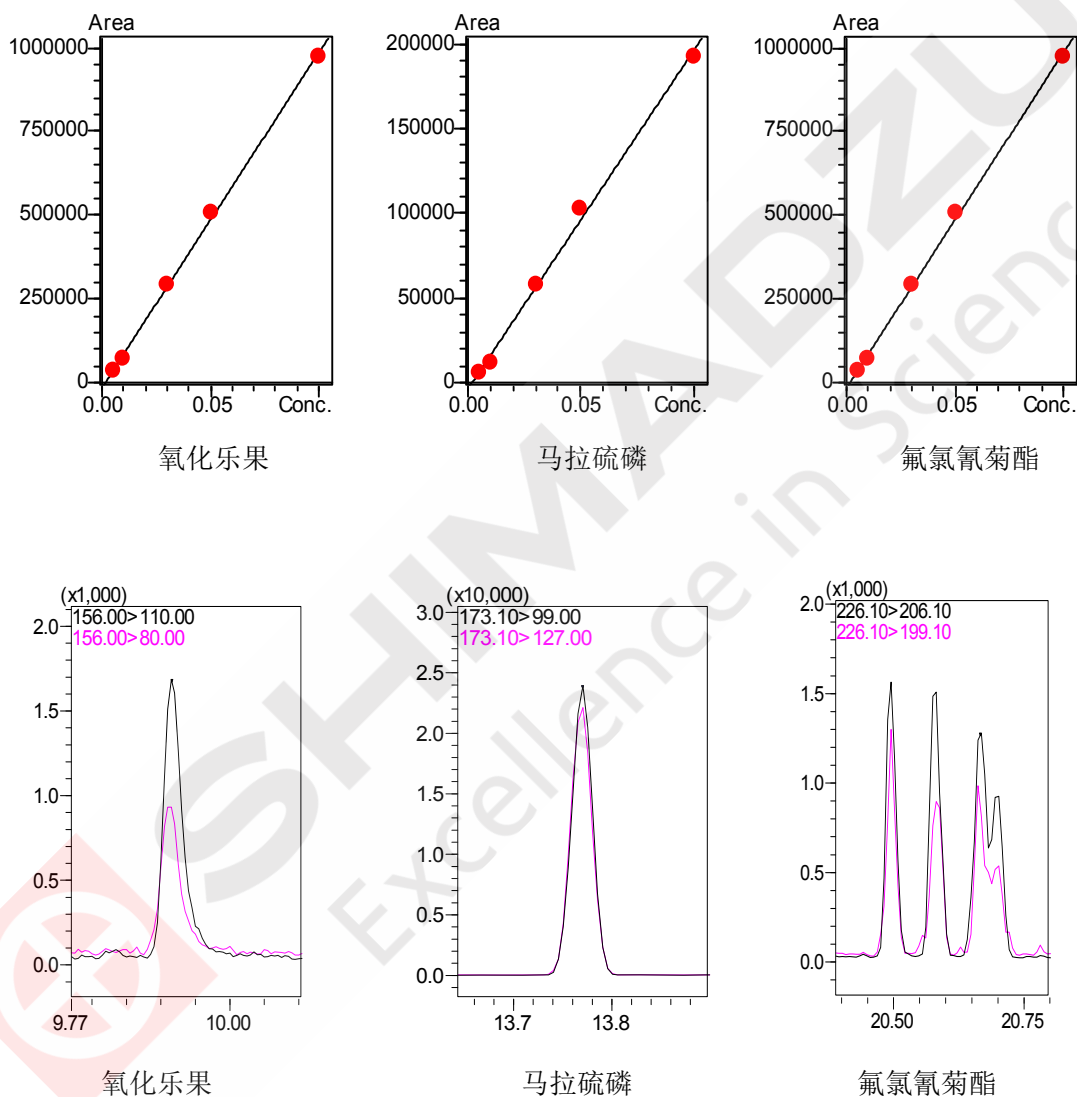


图 3 部分农药组分标准曲线及质量色谱图

表 2 各农药组分标准曲线相关系数、最低检出限 (LOD)、峰面积的相对标准偏差及加标平均回收率

编号	化合物名称	相关系数 r	LOD ( $\mu\text{g/L}$ )	峰面积 RSD (%, n=5)	平均回收率 (%)
1	敌敌畏	0.9992	0.10	1.7	106.5
2	氧化乐果	0.9997	0.50	4.2	124.0
3	灭克磷	0.9992	0.12	1.9	107.9

4	治螟磷	0.9994	0.02	1.2	102.6
5	甲拌磷	0.9996	0.02	2.1	104.3
6	alpha-六六六	0.9984	0.02	1.4	94.4
7	乐果	0.9993	0.22	1.4	101.7
8	beta-六六六	0.9978	0.02	1.4	92.9
9	gamma-六六六	0.9985	0.04	1.6	95.3
10	特丁硫磷	0.9994	0.03	2.9	107.8
11	五氯硝基苯	0.9991	0.05	3.3	105.4
12	二嗪农	0.9992	0.02	1.1	104.0
13	delta-六六六	0.9993	0.06	1.5	95.2
14	甲基对硫磷	0.9993	0.07	2.0	113.8
15	杀螟硫磷	0.9998	0.02	2.7	116.8
16	马拉硫磷	0.9994	0.02	1.2	108.7
17	倍硫磷	0.9983	0.06	1.5	100.3
18	毒死蜱	0.9984	0.02	3.1	105.4
19	对硫磷	0.9999	0.05	2.7	124.5
20	三氯杀螨醇	0.9986	0.03	2.7	101.7
21	三唑酮	0.9994	0.20	2.7	104.6
22	水胺硫磷	0.9995	0.20	4.0	128.1
23	甲基异柳磷	0.9993	0.02	2.3	108.6
24	氟虫腈	0.9992	0.03	3.7	121.1
25	啶硫磷	0.9991	0.70	1.8	100.0
26	杀扑磷	0.9992	0.01	1.9	105.6
27	丙溴磷	0.9991	0.04	2.6	121.7
28	p,p'-DDE	0.9980	0.02	2.2	96.8
29	p,p'-DDD	0.9977	0.04	1.5	95.9
30	o,p'-DDT	0.9984	0.04	1.9	97.3
31	三唑磷	0.9990	0.08	1.5	105.1
32	p,p'-DDT	0.9992	0.04	1.9	99.4
33	联苯菊酯	0.9992	0.07	1.5	103.7
34	伏杀磷	0.9990	0.03	1.8	107.6
35	氯氟氰菊酯	0.9984	0.50	1.4	95.0
36	氯菊酯	0.9992	1.40	1.6	98.1
37	蝇毒磷	0.9994	0.20	1.6	105.7
38	氟氯氰菊酯	0.9987	0.60	3.5	110.9

39	氯氰菊酯	0.9994	0.70	2.7	103.9
40	氟氰菊酯	0.9996	0.40	2.0	109.9
41	氰戊菊酯	0.9992	0.30	2.1	118.8
42	溴氰菊酯	0.9995	0.90	1.0	110.6

### 3.3 回收率测试

在土壤样品中加入农药混合标准溶液，添加浓度为 60  $\mu\text{g/L}$ ，分别平行处理 5 份，土壤样品加标平均回收率结果见表 2。

### 3.4 样品测试

土壤样品色谱图见图 4，该样品未检测出上述 42 种农药。

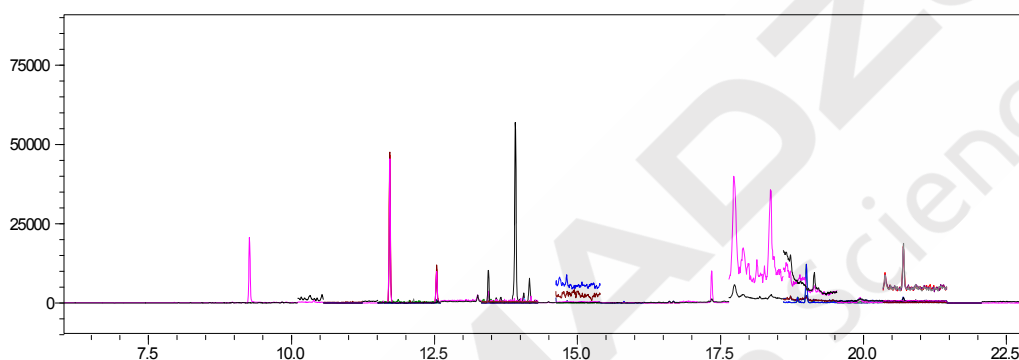


图 4 土壤样品 MRM 色谱图

## 4. 结论

使用岛津公司 GCMS-TQ8030 三重四极杆气质联用仪结合改良的 QuEChERS 前处理方法对土壤中 42 种农药残留进行分析。该方法前处理操作简单，重复性好，灵敏度高，加标浓度为 60  $\mu\text{g/L}$ ，42 种农药组分的加标回收率在 94.4~128.1%之间，完全满足日常的农药残留痕量分析工作。实验表明，串联质谱的检测方法能够避免杂质的干扰，尤其是分析土壤等复杂样品时，能有效地消除基质干扰，减少假阳性的检出率，同时能提高分析的选择性和检测灵敏度，简化样品前处理过程，降低分析成本。

# GCMS 法测定土壤中多环芳烃

**摘要:** 本文建立了GCMS法测定土壤中多环芳烃有机污染物的方法。土壤样品经过加速溶剂萃取后, 采用固相萃取柱净化并浓缩后进行GCMS检测。16种多环芳烃的方法检出限为0.13~2.2 ug/kg, 平均加标回收率为41.5%~116.9%。

**关键词:** 土壤 多环芳烃 气相色谱质谱联用仪

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAH)是指两个或两个以上的苯环以稠环和非稠环形式相连接的、具有潜在致畸、致癌、致突变且在环境中较为稳定的污染物。多环芳烃主要来源于城市生活排污、工业废水排放、石油污染和有机质自燃等, 这些多环芳烃会在土壤中积累, 而土壤的污染必然影响到作物的生长, 危害人类的健康。本文建立了 GCMS 法测定土壤中多环芳烃的方法。土壤样品经过加速溶剂萃取后, 采用固相萃取柱净化并浓缩后进行 GCMS 检测。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

GCMS-QP2010

### 1.2 分析条件

进样口: 250℃

色谱柱: DB-5ms(30m×0.25mm×0.25um)

柱温: 60℃ (1min) 10℃/min 160℃ 8℃/min

恒压: 70 kPa

260℃ 6℃/min 300℃ (8min)

离子源: 230℃

进样方式: 不分流

接口: 280℃

载气: 氦气

### 1.3 样品前处理

准确称取土壤样品 2.0 g, 加入回收率指示物氘代荧蒽。采用加速溶剂萃取法, 样品中加入 2.0 g 铜粉, 萃取液为正己烷-二氯甲烷 (体积比为 1:1)。经过旋蒸浓缩后用固相萃取柱净化, 并采用 20%二氯甲烷/正己烷淋洗, 蒸发浓缩并加入内标物氘菲、氘芘和氘屈后进行 GCMS-SI M 检测。

## 2. 结果讨论

### 2.1 干扰的消除

对于基质干扰较为严重的样品, 可通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 进行净化去除。凝胶色谱柱填料为 Bio-Beads S-X3, 流动相为环己烷:乙酸乙酯 (体积比 1:1), 流速为 4.7 mL/min。多环芳烃的流出时间为 10-25 min。

### 2.2 方法检出限

多环芳烃的方法检出限(MDL)是通过清洁土壤加标, 6次平行试验测试得到。

表 1 16 种多环芳烃的方法检出限

No	Compound	MDL ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	加标回收率 (%)
1	Naphthalene	2.2	100.6 $\pm$ 42
2	Acenaphthylene	0.16	41.5 $\pm$ 6.6
3	Acenaphthene	0.19	46.2 $\pm$ 5.4
4	Fluorene	0.19	64.8 $\pm$ 3.1
5	Phenanthrene	1.6	118.7 $\pm$ 27
6	Anthracene	0.13	78.0 $\pm$ 9.5
7	Fluoranthene	0.87	92.0 $\pm$ 9.4
8	Pyrene	0.71	88.2 $\pm$ 7.9
9	Benzo[a]anthracene	0.22	110.6 $\pm$ 11
10	Chrysene	0.72	97.8 $\pm$ 7.0
11	Benzo[b]fluoranthene	0.85	105.2 $\pm$ 6.8
12	Benzo[k]fluoranthene	0.14	97.7 $\pm$ 6.9
13	Benzo[a]pyrene	0.19	91.9 $\pm$ 15
14	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	0.45	116.9 $\pm$ 11
15	Dibenzo[a,h]anthracene	0.13	103.8 $\pm$ 12
16	Benzo[g,h,i]perylene	0.83	106.7 $\pm$ 6.1

### 2.3 标准曲线及加标回收

配制 10、50、100、200、500  $\mu\text{g}/\text{L}$  5 个浓度点的标样制作标准曲线，采用内标法定量。采用向清洁土壤样品中添加大致 10 倍定量限的多环芳烃标样，进行如前所述的前处理并检测，平均加标回收率为 41.5%~116.9%。

### 3. 结论

本文采用加速溶剂萃取对土壤样品中的多环芳烃进行提取并经过固相萃取柱净化，建立了 GCMS 法测定土壤中多环芳烃的方法。16 种多环芳烃的方法检出限为 0.13~2.2  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

# GC-MS/MS 结合分散固相萃取法测定土壤中 16 种多环芳烃

**摘要：**建立了三重四极杆气质联用仪 GC-MS/MS 结合分散式固相萃取法检测土壤中 16 种多环芳烃的分析方法。在 2.0~100  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内，16 种多环芳烃的相关系数均在 0.997 以上。16 种多环芳烃的加标回收率在 70~106%之间，完全满足日常检测的要求。

**关键词：**GC-MS/MS 分散式固相萃取法 土壤 多环芳烃

多环芳烃 (PAHs) 具有致癌、致畸、致突变的作用。能随着大气、水等的自然运动发生迁移，已成为主要的环境污染物之一。土壤是被多环芳烃污染较为严重的载体之一。农用土壤中的多环芳烃污染会迁移至农产品中，影响产品品质，危害人体健康。

土壤中的多环芳烃可以通过索氏提取、微波萃取、加速溶剂萃取等多种方式进行提取。但土壤样品的复杂性使得提取液中可能含有大量干扰物质，影响多环芳烃的后续分析。因此，需要对提取液进行净化处理。通常净化有固相萃取和凝胶渗透色谱等方法，这些净化方法效果较好，但操作烦琐费时，溶剂用量大。分散式固相萃取是一种新型净化方法，将吸附剂直接加入到提取液中振摇净化，步骤少，溶剂的耗量少。该法已在众多实验室得到了广泛使用。

本实验采用 GC-MS/MS 技术结合分散式固相萃取法分析了土壤中 16 种多环芳烃，既

简化了样品前处理又克服了测试中易受到土壤基质干扰的缺点，提高了方法的灵敏度。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

三重四极杆气质联用仪：GCMS-TQ8040  
(岛津公司)

### 1.2 分析条件

色谱柱：SH-Rxi-5 MS,  
30m $\times$ 0.25mm $\times$ 0.25 $\mu\text{m}$

柱温程序：60 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) \_20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_200 $^{\circ}\text{C}$   
(1 min)\_10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_300 $^{\circ}\text{C}$ (10 min)

进样口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

恒线速度方式：41.0 cm/sec

进样方式：不分流进样 (1 min)

进样量：1  $\mu\text{L}$

离子源：230 $^{\circ}\text{C}$

色谱质谱接口温度：300 $^{\circ}\text{C}$

MRM 采集条件见表 1。

## 2. 样品制备

土壤样品风干，过 20 目筛，按以下步骤处理土壤样品。同时测定土壤含水量。

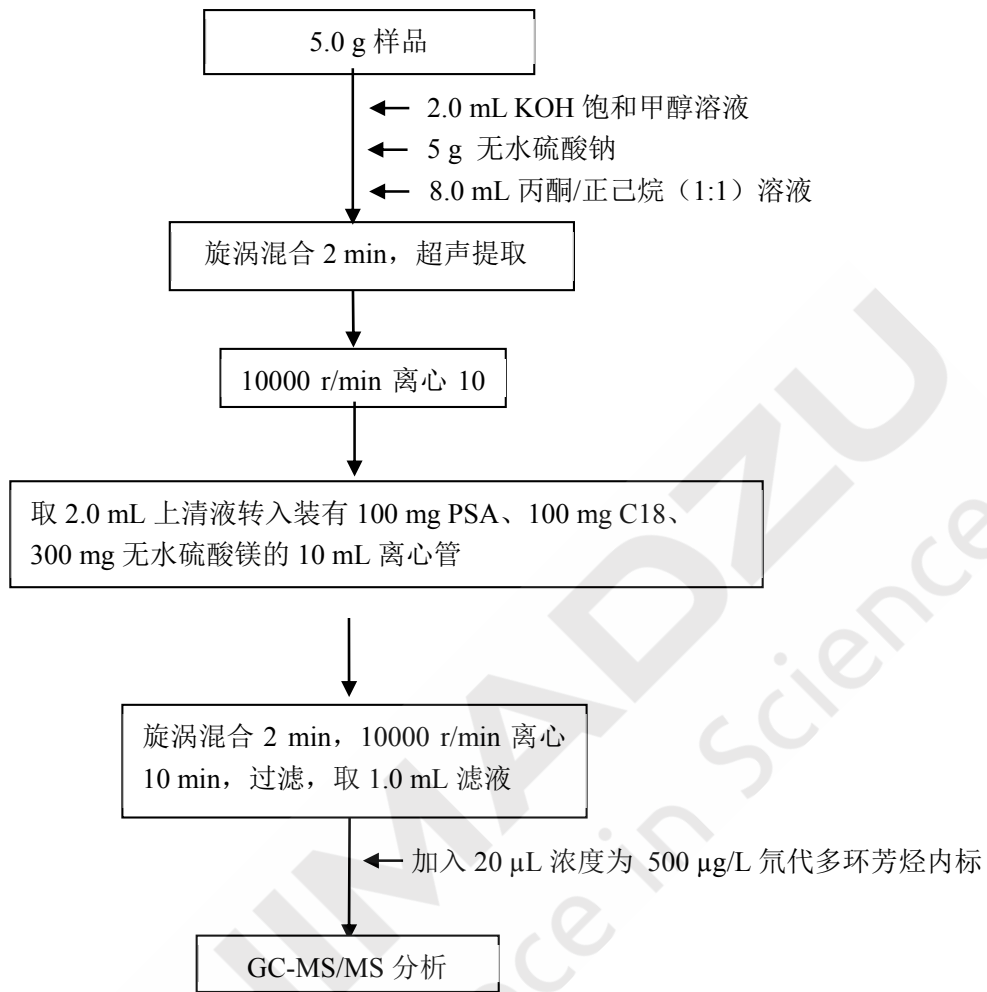


图 1 样品前处理流程图

表 1 多环芳烃组分保留时间及 MRM 参数

No.	中文名称	CAS 号	英文名称	保留时间(min)	定量离子对	CE	定性离子对	CE
1	萘-D8 (内标)	1146-65-2	Naphthalene-D8	5.786	136>134	25	136>108	20
2	萘	91-20-3	Naphthalene	5.807	128>127	9	128>102	18
3	茈	83-32-9	Acenaphthene	7.746	153>127	30	153>77	31
4	茈-D10 (内标)	15067-26-2	Acenaphthene-D10	7.935	162>160	25	162>134	27
5	茈烯	208-96-8	Acenaphthylene	7.973	152>126	25	152>102	27
6	芴	86-73-7	Fluorene	8.643	166>139	40	166>115	35
7	菲-D10 (内标)	1517-22-2	Phenanthrene-D10	10.245	188>160	25	188>186	20
8	菲	85-01-8	Phenanthrene	10.287	178>176	29	178>152	20
9	蒽	120-12-7	Anthracene	10.373	178>176	29	178>152	20
10	荧蒽	206-44-0	Fluoranthene	12.773	202>200	30	202>152	25
11	芘	129-00-0	Pyrene	13.258	202>200	30	202>152	25
12	苯并[a]蒽	56-55-3	Benz[a]anthracene	16.062	228>226	34	228>202	20

13	屈	218-01-9	Chrysene	16.155	228>226	34	228>202	20
14	屈-D12 (内标)	1719-03-5	Chrysene-D12	16.201	240>236	30	240>212	25
15	苯并[b]荧蒽	205-99-2	Benzo[b]fluoranthene	18.484	252>250	34	252>226	20
16	苯并[k]荧蒽	207-08-9	Benzo[k]fluoranthene	18.535	252>250	34	252>226	20
17	苯并[a]芘	50-32-8	Benzo[a]pyrene	19.142	252>250	34	252>226	20
18	芘-D12 (内标)	1520-96-3	Perylene-D12	19.268	264>260	30	264>236	25
19	茚并[1,2,3,cd]芘	193-39-5	:Indeno[1,2,3-cd]pyrene	21.851	276>274	40	276>275	25
20	二苯并[a,h]蒽	53-70-3	Dibenz[a,h] anthracene	21.934	278>276	42	278>252	25
21	苯并[g,h,i]芘	191-24-2	Benzo(g,h,i)perylene	22.585	276>274	40	276>275	25

### 3. 结果与讨论

#### 3.1 标准样品色谱图

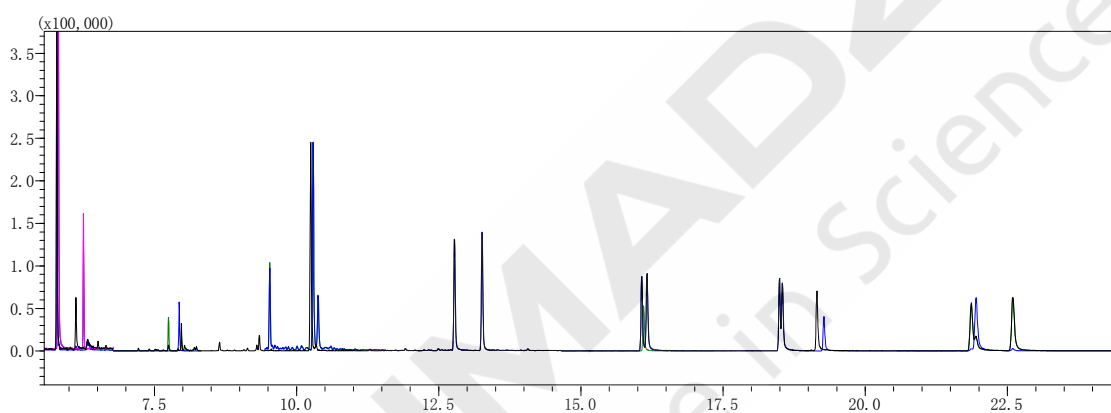
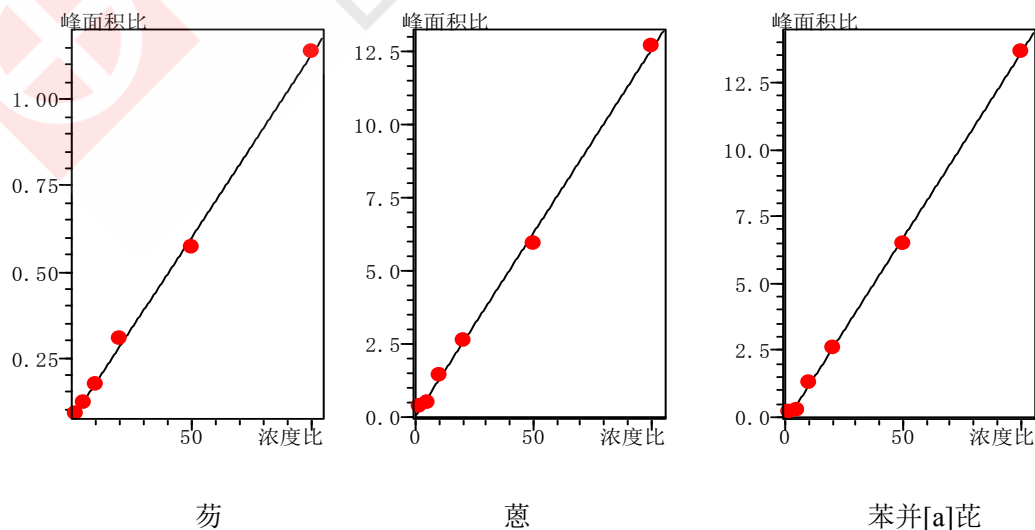


图2 标样的MRM色谱图 (20 µg/L)

#### 3.2 标准曲线

用土壤基质溶液分别配制浓度为 2.0、5.0、10、20、50、100 µg/L 的多环芳烃混合标准溶液，并分别加入 5 种氘代多环芳烃作为内标物，绘制标准曲线，部分多环芳烃标准曲线和 MRM 质量色谱图 (2.0 µg/L) 如图 3 所示。检出限按照 3 倍的峰峰比计算。标准曲线的相关系数、最低检出限 (LOD) 见表 2。



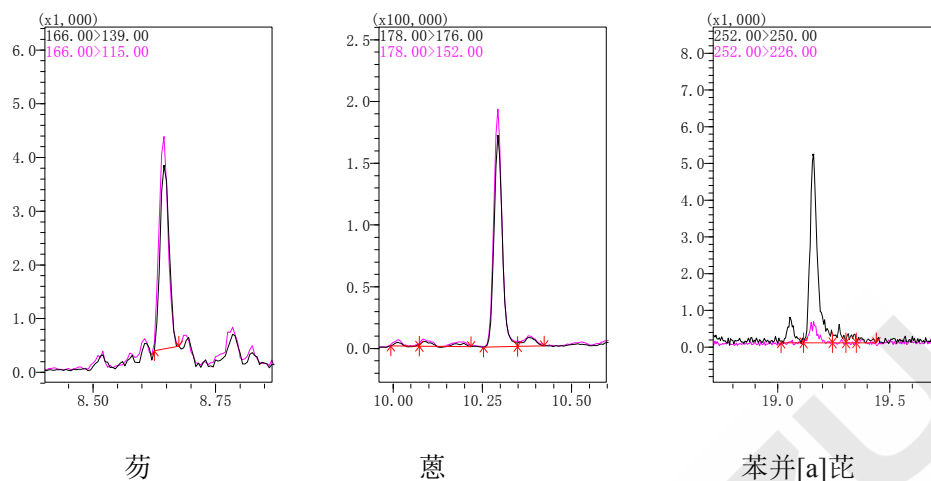


图3 部分多环组分芳烃标准曲线及质量色谱图 (2.0 μg/L)

表2 多环芳烃组分标准曲线相关系数、最低检出限 (LOD) 及加标回收率

No.	化合物名称	相关系数 r	LOD (μg/L)	加标浓度 10 μg/kg	
				平均回收率 (%)	RSD (%)
1	奈	0.9989	0.01	92.2	4.1
2	芴	0.9996	0.40	81.6	2.6
3	芴烯	0.9975	0.30	93.2	3.5
4	芴	0.9989	0.06	70.6	4.9
5	菲	0.9988	0.02	72.5	1.8
6	蒽	0.9989	0.80	97.0	3.9
7	荧蒽	0.9993	0.06	77.0	1.9
8	芘	0.9993	0.08	76.2	4.3
9	苯并[a]蒽	0.9984	0.09	105.4	2.0
10	屈	0.9989	0.04	89.7	4.5
11	苯并[b]荧蒽	0.9991	0.08	102.8	3.5
12	苯并[k]荧蒽	0.9988	0.10	102.0	5.6
13	苯并[a]芘	0.9994	0.10	96.4	6.1
14	茚并[1,2,3,cd]芘	0.9996	0.03	94.6	4.6
15	二苯并[a,h]蒽	0.9995	0.03	105.1	3.4
16	苯并[g,h,i]芘	0.9994	0.05	92.4	3.6

### 3.3 回收率测试

在土壤样品中加入 16 种多环芳烃混合标准溶液，添加量为 10 μg/kg，平行 6 份，按上述前处理进行加标回收率试验。土壤样品加标回收率结果见表 2。

### 3.4 样品测试

按照前述方法，分别取两份农用田土壤样品，提取、净化后，进行测定。

第一份土壤样品色谱图见图 4，测定结果见表 3。

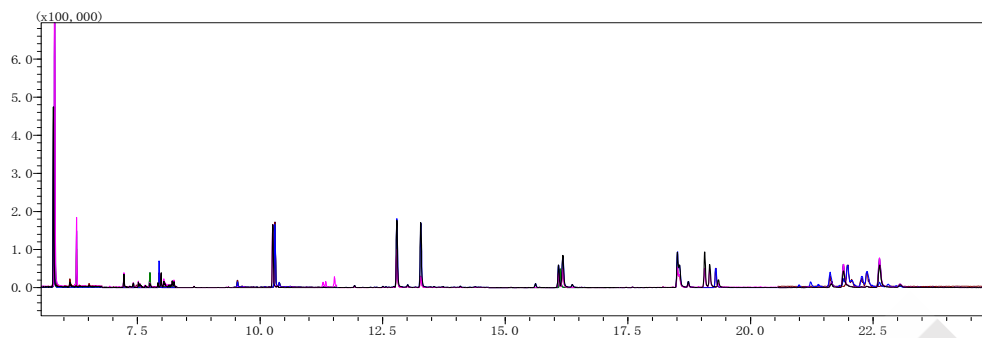


图4 第一份土壤样品 MRM 色谱图

表3 第一份土壤样品测定结果

No.	化合物名称	含量 (μg/kg)	No.	化合物名称	含量 (μg/kg)
1	奈	5.53	9	苯并[a]蒽	33.05
2	芴	4.00	10	屈	44.87
3	芴烯	2.05	11	苯并[b]荧蒽	65.93
4	芘	3.50	12	苯并[k]荧蒽	40.42
5	菲	3.21	13	苯并[a]芘	40.01
6	蒽	3.82	14	茚并[1,2,3,cd]芘	46.89
7	荧蒽	22.25	15	二苯并[a,h]蒽	8.02
8	芘	26.69	16	苯并[g,h,i]芘	45.97

第二份土壤样品色谱图见图5，测定结果见表4。

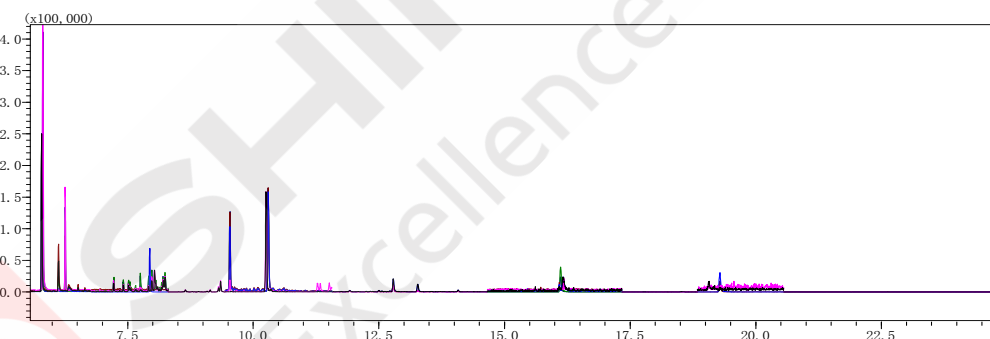


图5 第一份土壤样品 MRM 色谱图

表4 第二份土壤样品测定结果

No.	化合物名称	含量 (μg/kg)	No.	化合物名称	含量 (μg/kg)
1	奈	2.74	9	苯并[a]蒽	N.D
2	芴	2.53	10	屈	N.D
3	芴烯	2.18	11	苯并[b]荧蒽	N.D
4	芘	2.96	12	苯并[k]荧蒽	N.D
5	菲	3.12	13	苯并[a]芘	N.D
6	蒽	N.D	14	茚并[1,2,3,cd]芘	N.D
7	荧蒽	2.46	15	二苯并[a,h]蒽	N.D
8	芘	1.95	16	苯并[g,h,i]芘	N.D

备注：N.D 为未检出。

#### 4. 结论

使用岛津公司 GCMS-TQ8040 三重四极杆气质联用仪结合分散式固相萃取法对土壤中 16 种多环芳烃进行分析。该方法前处理操作简单，重复性好，灵敏度高，16 种多环芳烃的加标回收率在 70~106% 之间，完全满足日常分析检测的要求。实验表明，串联质谱的检测方法能够避免杂质的干扰，尤其是分析土壤等复杂样品时，能有效地消除基质干扰，减少假阳性的检出率，同时能提高分析的选择性和检测灵敏度，简化样品前处理过程，降低分析成本。



SHIMADZU  
Excellence in Science

# HPLC 法检测土壤中的 16 种多环芳烃

**摘要:** 本文依据《土壤和沉积物 多环芳烃的测定 高效液相色谱法》新标准的测定方法对土壤中 16 种多环芳烃进行了测定。该方法采用超声波萃取方法提取土壤样品中多环芳烃, 萃取液用硅胶柱方式净化, 浓缩定容后, 用配备了紫外/荧光检测器的高效液相色谱仪检测。最低定量限在 0.16~3.39  $\mu\text{g}/\text{kg}$  之间, 平均回收率在 71.2%~103%之间, 相对标准偏差在 6.1%~13.8%之间。

**关键词:** 农残 超高效液相色谱仪 三重四极杆质谱仪

多环芳烃(PAHs)是指分子中含有两个或两个以上苯环结构的化合物, 是煤、石油、煤焦油等有机化合物的热解或不完全燃烧产物, 具有致畸、致癌、致突变和生物难降解的特性, 是目前国际上关注的一类持久性有机污染物(POPs)。多环芳烃性质稳定, 极易吸附在固体颗粒物上, 在环境中难降解, 可在生物体内蓄积。多环芳烃在环境中虽是微量的, 但分布广, 人们通过大气、水、食品、吸烟等途径摄取, 是人类癌症的重要起因。多环芳烃的提取方法目前主要有索氏提取法、超声提取法、超临界流体萃取、微波辅助萃取、加压流体萃取等方法。

目前, 多环芳烃的监测技术应用最广的分析方法是色谱法, 常用的有气相色谱法和液相色谱法。高效液相色谱具有选择性好、灵敏度高的优点, 应用最为普遍, 已成为分析多环芳烃的首选方法。

河南省环境监测中心站编制了《土壤和沉积物 多环芳烃的测定 高效液相色谱法》新标准的意见征询稿, 本文采用此稿方法, 测定了土壤中 16 种多环芳烃的含量。该方法采用超声波萃取方法提取土壤样品中多环芳烃, 萃取液用硅胶柱方式净化, 浓缩定容后, 用配备了紫外/荧光检测器的高效液相色谱仪检测。

## 1. 实验部分

### 1.1 试剂

乙腈、正己烷、二氯甲烷、丙酮为液相色谱纯级别;

多环芳烃标准贮备液: 含十六种多环芳烃的乙腈溶液, 包括萘、苊、二氢苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、屈、苯并[a]蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、二苯并[a,h]蒽、苯并[g,h,i]花、茚并[1,2,3-c,d]芘, 浓度为 1000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。硅胶固相萃取柱: 500 mg/6 mL 无水硫酸钠。

多环芳烃标准使用液: 取多环芳烃标准贮备液, 用乙腈稀释至 0.004  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 0.010  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 0.020  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 0.050  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 0.100  $\mu\text{g}/\text{mL}$  和 0.200  $\mu\text{g}/\text{mL}$  六个浓度的多环芳烃标准使用液。

### 1.2 仪器

Prominence LC-20A 液相色谱仪系统, 配有紫外及荧光检测器。

### 1.3 分析条件

色谱柱: C18 (4.6 mm  $\times$  250 mm I.D, 5  $\mu\text{m}$ ), 流动相: A: 水; B: 乙腈;

流速: 1.0 mL/min; 柱温: 30 $^{\circ}\text{C}$ ; 进样量: 0  $\mu\text{L}$ ; 洗脱方式: 梯度洗脱, 洗脱时间程序见表 1。

表 1 梯度洗脱时间程序

时间	单元	操作	值
----	----	----	---

0.01	Pumps	B.Conc	60
0.01	SPD-20AV	Wavelength CH1	225
0.01	RF-20A(DET.B)	Emission Wavelength	420
0.01	RF-20A(DET.B)	Excitation Wavelength	260
8.00	Pumps	B.Conc	60
17.20	RF-20A(DET.B)	Emission Wavelength	420
17.20	RF-20A(DET.B)	Excitation Wavelength	260
18.00	Pumps	B.Conc	100
18.50	RF-20A(DET.B)	Emission Wavelength	440
18.50	RF-20A(DET.B)	Excitation Wavelength	270
21.00	RF-20A(DET.B)	Emission Wavelength	420
21.00	RF-20A(DET.B)	Excitation Wavelength	260
24.00	RF-20A(DET.B)	Emission Wavelength	430
24.00	RF-20A(DET.B)	Excitation Wavelength	290
28.00	RF-20A(DET.B)	Emission Wavelength Ch2	500
28.00	RF-20A(DET.B)	Excitation Wavelength Ch2	250
18.00	Pumps	B.Conc	100
35.01	Pumps	B.Conc	60
45.00	Controller	Stop	

注：因为苯并[g,h,i]芘和茚并[1,2,3-c,d]芘保留时间相近，为避免波长变换导致峰形变异，在此阶段荧光检测器使用双波长检测功能

检测波长：各化合物的检测波长见表 2。

表2 各化合物检测波长

化合物	紫外波长(nm)	激发波长(nm)	发射波长(nm)
萘	225	275	350
蒽			
二氢蒽		275	350
芴		275	350
菲		275	350
葱		260	420
荧葱		270	440
芘		270	440
屈		260	420
苯并[a]葱		290	430
苯并[b]荧葱		290	430
苯并[k]荧葱		290	430
苯并[a]芘		290	430
二苯并[a,h]葱		290	430
苯并[g,h,i]芘		290	430
茚并[1,2,3-c,d]芘		250	500

#### 1.4 样品处理

称取 10.0 g 试样用 20 mL 正己烷/丙酮(1+1)进行超声波萃取后,将萃取液转入旋转瓶中, 60 °C下

用旋转蒸发器浓缩至 1 mL。依次用 5 mL 二氯甲烷和 15 mL 正己烷冲洗硅胶柱，弃去流出液。在溶剂流干之前，将 1 mL 萃取浓缩液转移到净化柱上，并用约 0.5 mL 的正己烷冲洗浓缩瓶，将洗涤液加入硅胶柱，然后再用 2 mL 二氯甲烷洗涤浓缩瓶，将洗涤液加入净化柱，用合适的容器接收流出液，最后用 15 mL 二氯甲烷洗涤净化柱，收集流出液于上述容器中。流出液经硫酸钠脱水、浓缩定容至 1 mL 以下，加入 3 mL 乙腈，再浓缩至 1 mL。浓缩液经 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤后待测。

## 2. 结果讨论

### 2.1 16 种多环芳烃的标准曲线结果

图1、图2是浓度为1.0  $\mu\text{g/mL}$ 的多环芳烃标准品的在波长为225 nm时采集得到的紫外色谱图和使用表2的检测波长得到的荧光色谱图。从图中可知，各化合物都得到很好的分离。

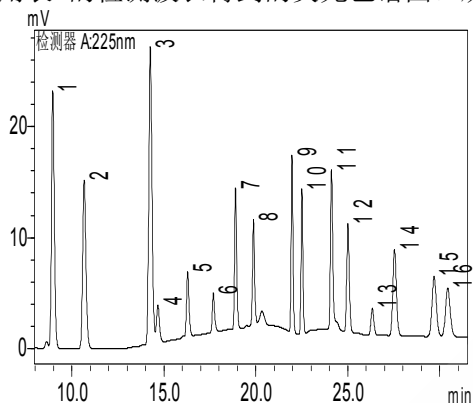


图1 多环芳烃标准品的紫外色谱图

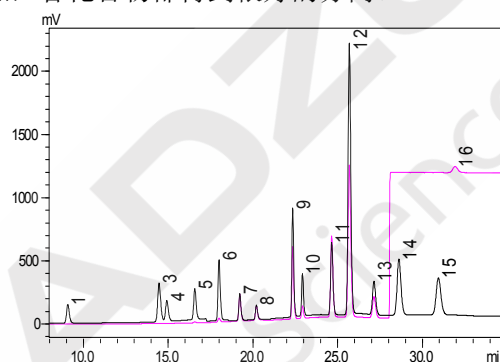


图2 多环芳烃标准品的荧光色谱图

### 2.2 线性关系

除萘用紫外检测器检测外，其它15种化合物用荧光检测器相应的激发波长和发射波长进行检测，将浓度为0.004  $\mu\text{g/mL}$ ，0.010  $\mu\text{g/mL}$ ，0.020  $\mu\text{g/mL}$ ，0.050  $\mu\text{g/mL}$ ，0.100  $\mu\text{g/mL}$ 和0.200  $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准工作液按1.2中的分析条件进行测定，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制校准曲线，线性方程及相关系数见表3。在此浓度范围内，曲线的相关系数R在0.998~0.999之间，线性关系良好。

表3 16种化合物的校准曲线参数

编号	名称	校准曲线	相关系数 r
1	萘	$Y = 7078162 \text{ } 0X - 13904$	0.99994
2	苊	$Y = 186821X - 255$	0.99995
3	二氢苊	$Y = 36496510 \text{ } X - 37590$	0.99997
4	芴	$Y = 17198400 \text{ } X - 7904$	0.99994
5	菲	$Y = 24662040 \text{ } X - 12603$	0.99998
6	蒽	$Y = 42917560 \text{ } X - 21787$	0.99983
7	荧蒽	$Y = 19198270 \text{ } X - 17358$	0.99996
8	芘	$Y = 11059110X - 22561$	0.99961
9	屈	$Y = 66793220X - 39109$	0.99999
10	苯并[a]蒽	$Y = 26305980X - 6879$	0.99999
11	苯并[b]荧蒽	$Y = 55460640X - 28531$	0.99998
12	苯并[k]荧蒽	$Y = 242198400X - 108271$	0.99998
13	苯并[a]芘	$Y = 33919700X - 21366$	0.99961

14	二苯并[a,h]蒽	$Y = 70781620X - 13904$	0.99994
15	苯并[g,h,i]花	$Y = 51615550X - 27396$	0.99869
16	茚并[1,2,3-c,d]芘	$Y = 9275290X + 2983$	0.99930

### 2.3 方法的重复性和回收率

对浓度为 50  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的土壤样品进行 6 次平行测定，各组分的平均回收率在 71.2%和 103%之间，满足检测的要求。相对标准偏差（以 RSD%表示）在 6.1%和 13.8%之间，结果的重复性良好。

表 4 多环芳烃加标回收率和重复性

化合物名称	平均回收率%	RSD%
萘	72.7	8.5
蒽	75.0	9.9
二氢蒽	71.2	6.1
芴	86.1	9.2
菲	77.4	9.7
蒽	94.7	9.5
荧蒽	79.7	13.8
芘	79.7	9.4
屈	87.3	9.3
苯并[a]蒽	89.2	9.9
苯并[b]荧蒽	84.0	7.3
苯并[k]荧蒽	79.4	9.7
苯并[a]芘	79.0	9.7
二苯并[a,h]蒽	103	8.7
苯并[g,h,i]花	87.1	9.0
茚并[1,2,3-c,d]芘	75.4	13.6

### 2.4 方法的灵敏度

以土壤取样量为10.0 g计算得到的各组分的最低检出限 (S/N=3, LOD表示)、最低定量限 (S/N=9, LOQ表示) 见表5.方法的最低检出限为0.05~1.12  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间，最低定量限为0.16~3.39  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间，方法的灵敏度良好。

表 5 最低检出限及最低定量限

化合物名称	LOD( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	LOQ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
萘	0.69	2.10
蒽	0.66	2.00
二氢蒽	0.05	0.16
芴	0.28	0.85
菲	0.28	0.84
蒽	0.24	0.71
荧蒽	0.23	0.71
芘	0.55	1.66

屈	0.89	2.71
苯并[a]蒽	0.34	1.02
苯并[b]荧蒽	0.30	0.90
苯并[k]荧蒽	0.40	1.20
苯并[a]芘	0.40	1.21
二苯并[a,h]蒽	0.26	0.81
苯并[g,h,i]芘	0.13	0.39
茚并[1,2,3-c,d]芘	1.12	3.39

### 3. 结论

本实验根据新标准的方法，使用了配有紫外/荧光检测器的高效液相色谱仪检测了土壤中 16 种多环芳烃。16 种多环芳烃的最低定量限在 0.16~3.39  $\mu\text{g}/\text{kg}$  之间，校准曲线的相关系数 R 在 0.998~0.999 之间，线性关系良好。本法具有快速便捷，重复性好和灵敏度高等优点，适合土壤中多环芳烃的检测。



SHIMADZU  
Excellence in Science

# GCMS 法测定土壤中 6 种邻苯二甲酸酯类化合物

**摘要：** 本文建立了土壤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、邻苯二甲酸丁基苄基酯、邻苯二甲酸（2-乙基己基）酯和邻苯二甲酸二辛酯等6种邻苯二甲酸酯类化合物的测定方法。样品经处理后用GCMS进行定性定量分析。6种邻苯二甲酸酯类化合物在100~3000  $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性良好，相关系数 $R>0.999$ 。对6种邻苯二甲酸酯类化合物标准溶液进行精密度实验，精密度RSD%在 0.58%~7.05%之间。各个组分检出限为7.0~16  $\mu\text{g/kg}$ 。样品添加回收率为75.6%~133.5%，能够满足土壤中6种邻苯二甲酸酯类化合物的测定。

**关键词：** 土壤 邻苯二甲酸酯 GCMS

邻苯二甲酸酯(phthalate esters, PAEs) 又称酞酸酯，是世界上生产量大、应用面广的人工合成有机化合物之一，除用作增塑剂生产聚氯乙烯薄膜、软管、人造革、包装材料和医疗用品外，还可用作农药载体、驱虫剂、化妆品、香味品、润滑剂和去污剂的生产原料。作为增塑剂的邻苯二甲酸酯，掺和在塑料聚合物中，以分子作用力和聚合力两相结合，很容易从塑料中溶出和蒸发，从而转入空气、水体、底质和生物等环境载体中，且持久存在而不易分解。

本文提出了一种简便快捷的检测方法，在40 mL的棕色拧盖VOA瓶里，称取一定质量的土壤样品，并加入一定量的萃取液，超声波萃取一定时间，利用超声波的“空化”作用。超声波提取的特点很明显，不需要加热，这个尤其适用于热不稳定性目标物的提取，提取后进行净化、浓缩、上机测定，通过对液相中邻苯二甲酸酯类浓度的测定，即可计算出液相中邻苯二甲酸酯类的质量浓度，从而换算成土壤中邻苯二甲酸酯类的浓度。方法操作简便、准确灵敏、干扰少，从而有效地对土壤污染状况进行监测。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 GCMS-QP2010 Ultra 气质联用仪

### 1.2 分析条件

#### 1.2.1 GC 参数：

进样口温度：270℃

进样方式：不分流

进样体积：1 $\mu\text{L}$

载气：氦气（纯度 99.999%）

色谱柱：SH-Rtx-5MS (30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$

0.25  $\mu\text{m}$ )

柱温：80℃ (3 min) 20℃/min 150℃ (0 min) 15℃/min 280℃ (3 min)

载气控制模式：恒线速度(52.1 cm/sec)

#### 1.2.2 MS 参数：

离子源温度：200℃

色谱-质谱接口温度：280℃

溶剂切除时间：4.5 min

采集时间：5~18 min

采集方式：SIM 模式；选择离子见表 1。

表 1 目标物的选择离子

化合物名称	检测离子 (m/z)
邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)	163, 194
Acenaphthene-d10(IS)	164, 162
邻苯二甲酸二乙酯 (DEP)	149, 177, 150
Phenanthrene-d10(IS)	188, 94
邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)	149, 150, 104
p-Terphenyl-d14(SS)	244, 122
邻苯二甲酸丁基苄基酯 (BBP)	149, 91, 206
Chrysene-d12(IS)	240, 120
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP)	149, 167, 279
邻苯二甲酸二辛酯(DOP)	149, 43

注: IS = internal standard

SS = surrogate standard

### 1.3 样品前处理

在40 mL的棕色拧盖VOA瓶里, 称取2 g土壤样品, 并加入30 mL的萃取液, 可以用丙酮/二氯甲烷(体积比为 1:1)CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>或是丙酮/己烷(体积比为 1:1), CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>。超声波萃取15 min, 提取后进行净化、浓缩、GCMS内标法测定, 通过对液相中邻苯二甲酸酯类浓度的测定, 即可计算出液相中邻苯二甲酸酯类的质量浓度, 从而换算成土壤中邻苯二甲酸酯类的浓度。

## 2. 结果与讨论

### 2.1 标准样品色谱图

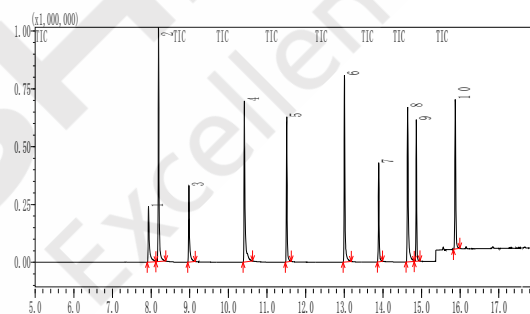
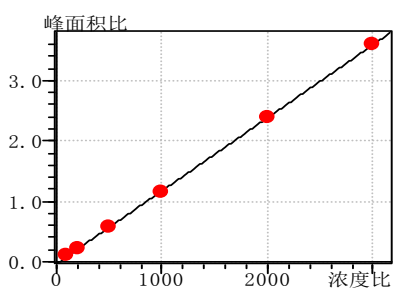


图 1 标准品 (1000µg/L) TIC 谱图

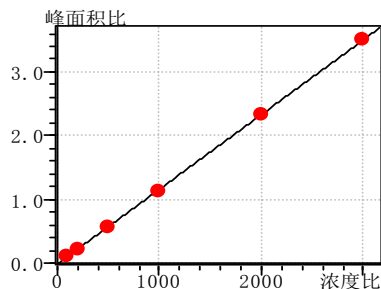
### 2.2 标准曲线

将 6 种邻苯二甲酸酯类化合物物配制出系列浓度为 100、200、500、1000、2000、3000 µg/L 的混合标准溶液, SIM 方式采集, 得到标准曲线如图 2~ 7 所示。



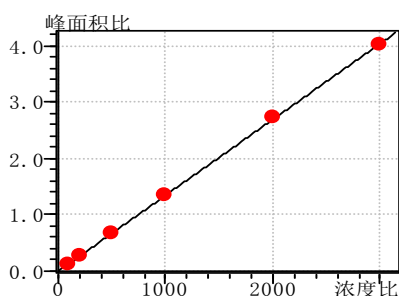
R=0.9999523

图2 DMP 标准曲线



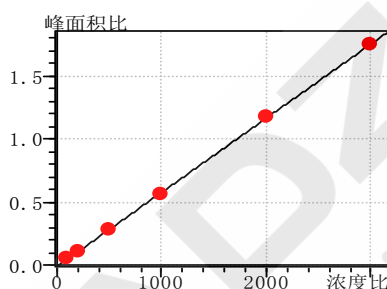
R=0.9999614

图3 DEP 标准曲线



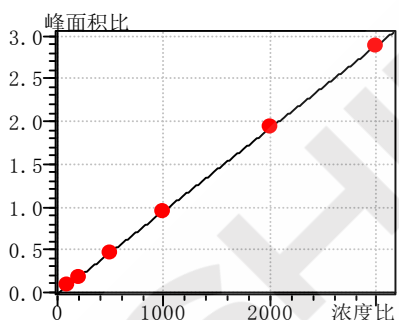
R = 0.9999601

图4 DPB 标准曲线



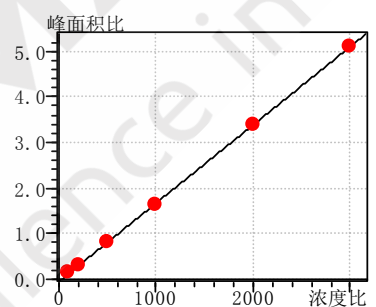
R =0.9999366

图5BBP 标准曲线



R=0.9999756

图6 DEHP 标准曲线



R=0.9999445

图7 DOP 标准曲线

### 2.3 仪器精密度测试

平行测定混合标准溶液 7 次。溶液中 6 种邻苯二甲酸酯类化合物重复性结果见表 2。

表 2 重复性结果 单位：%

组分	水平范围 $m$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	重复性限 $r$
邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)	3130	7.05
邻苯二甲酸二乙酯 (DEP)	1470	0.85
邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)	720	1.99
邻苯二甲酸丁基苄基酯 (BBP)	7470	0.58
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP)	891	1.95
邻苯二甲酸二辛酯(DOP)	5250	3.20

### 2.4 检出限与定量限

以 S/N=3 计算最低检出限 (LOD), 以信噪比 S/N=10 计算定量限 (LOQ), 结果见表 3。

表 3 6 种组分的检出限及定量限

组分	LOD ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	LOQ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)	14.0	46.7
邻苯二甲酸二乙酯 (DEP)	7.0	23.3
邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)	13.0	43.3
邻苯二甲酸丁基苄基酯 (BBP)	9.0	30.0
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP)	16.0	53.3
邻苯二甲酸二辛酯(DOP)	10.0	33.3

## 2.5 回收率测试

对 6 种邻苯二甲酸酯类化合物进行回收率实验, 回收率测试结果见表 4。

表 4 6 种组分的回收率测试结果

组分	回收率 (%)
邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)	81.7
邻苯二甲酸二乙酯 (DEP)	73.0
邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)	109.9
邻苯二甲酸丁基苄基酯 (BBP)	114.5
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP)	75.6
邻苯二甲酸二辛酯(DOP)	87.8

## 3. 结论

本文采用气相色谱质谱联用仪对土壤中 6 种邻苯二甲酸酯类化合物进行测定, 方法灵敏度高、重复性好, 在 100~3000  $\mu\text{g}/\text{L}$  浓度范围内, 曲线线性良好, 相关系数 R 均在 0.999 以上。对土壤中邻苯二甲酸酯类化合物的监测具有较强的实用性。

# GC-MS/MS 法测定土壤中邻苯二甲酸酯

**摘要：**建立了三重四极杆气质联用仪 GC-MS/MS 结合分散式固相萃取法检测土壤中 16 种邻苯二甲酸酯的分析方法。在 10~200  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内，16 种邻苯二甲酸酯的相关系数均在 0.996 以上。对浓度为 50  $\mu\text{g/L}$  的标准溶液连续 5 针进样，各组分峰面积的 RSD%均小于 5%。16 种邻苯二甲酸酯的加标回收率在 83~116%之间，完全满足日常检测的要求。

**关键词：**GC-MS/MS 分散式固相萃取法 土壤 邻苯二甲酸酯

邻苯二甲酸酯 (PAEs) 主要用作增塑剂。有关研究表明，PAEs 属于内分泌干扰物，具有致癌、致畸等多种毒性。进入环境的 PAEs 能够迁移、转化，并在土壤中累积。土壤中的 PAEs 可以通过微波萃取、加速溶剂萃取等方式进行提取。但土壤样品的复杂性使得提取液中可能含有大量干扰物质，影响 PAEs 的后续分析。因此，需要对提取液进行净化处理。有文献报道采用固相萃取和凝胶渗透色谱等方法对土壤提取液进行净化，效果较好，但操作烦琐费时，溶剂用量大，并容易在净化过程中带入新的 PAEs 污染。分散式固相萃取是一种新型净化方法，将吸附剂直接加入到提取液中振摇净化，步骤少，可减少 PAEs 分析中空白干扰大的难题。

本实验采用 GC-MS/MS 技术结合分散式固相萃取法分析了土壤中 16 种邻苯二甲酸酯，既简化了样品前处理又克服了测试中易受到土壤基质干扰的缺点，提高了方法的灵敏度。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

三重四极杆气质联用仪：GCMS-TQ8030 (岛津公司)

### 1.2 分析条件

色谱柱：SH-Rxi-5 MS,  
30m $\times$ 0.25mm $\times$ 0.25 $\mu\text{m}$

进样口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

柱温程序：90 $^{\circ}\text{C}$ (1min)\_15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_210 $^{\circ}\text{C}$   
(2min)\_5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_240 $^{\circ}\text{C}$ (5min)\_5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_250 $^{\circ}\text{C}$   
\_(5min)\_25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_300 $^{\circ}\text{C}$ (9min)

恒线速度方式：37.0 cm/sec

进样方式：不分流进样 (1min)

进样量：1  $\mu\text{L}$

离子源：250 $^{\circ}\text{C}$

色谱质谱接口温度：300 $^{\circ}\text{C}$

MRM 采集条件见表 1。

## 2. 样品制备

土壤样品风干，过 20 目筛，按以下步骤处理土壤样品。同时测定土壤含水量。

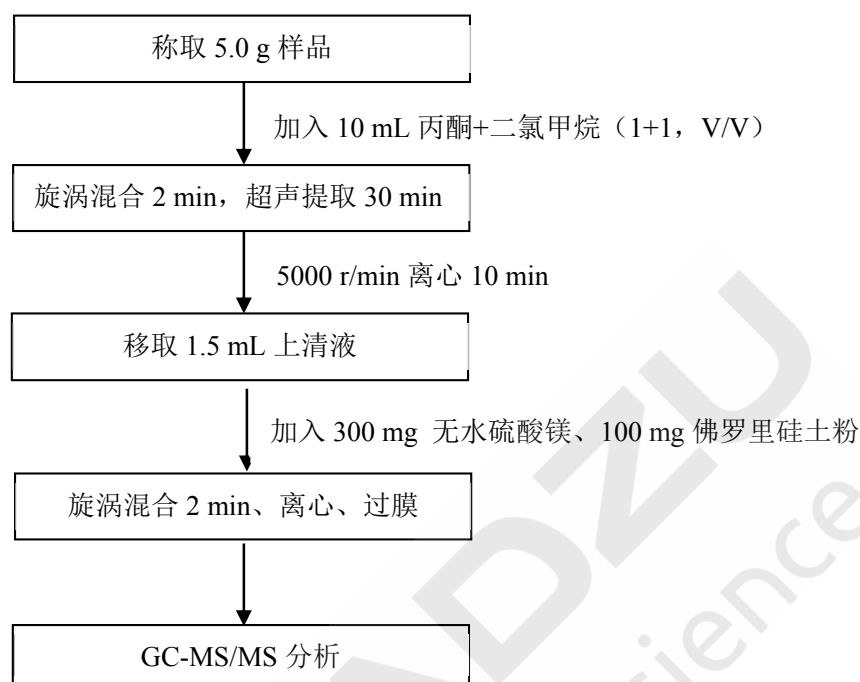


图 1 样品前处理流程图

表 1 邻苯二甲酸酯组分保留时间及 MRM 参数

No.	中文名称	CAS 号	英文缩写	保留时间 (min)	定量 离子对	CE	定性 离子对	CE
1	邻苯二甲酸二甲酯	131-11-3	DMP	7.495	163>77	22	163>133	10
2	邻苯二甲酸二乙酯	84-66-2	DEP	8.658	177>149	5	177>93	25
3	邻苯二甲酸二异丁酯	84-69-5	DIBP	11.176	223>149	10	223>121	25
4	邻苯二甲酸二丁酯	84-74-2	DBP	12.352	223>149	5	223>121	25
5	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	117-82-8	DMEP	12.825	149>65	25	149>93	15
6	邻苯二甲酸二-4-甲基-2-戊基酯	146-50-9	BMPP	13.785	167>149	10	167>121	20
7	邻苯二甲酸二乙氧基乙基酯	605-54-9	DEEP	14.398	149>65	20	149>93	15
8	邻苯二甲酸二正戊酯	131-18-0	DPP	14.980	237>149	10	237>121	25
9	邻苯二甲酸二己酯	84-75-3	DHXP	17.905	251>149	12	251>121	25
10	邻苯二甲酸丁基卞基酯	85-68-7	BBP	18.083	206>149	10	206>121	25
11	邻苯二甲酸二丁氧基乙基酯	117-83-9	DBEP	20.403	193>149	15	193>121	20
12	邻苯二甲酸二环己酯	84-61-7	DCHP	21.561	167>149	10	167>93	25
13	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	117-81-7	DEHP	21.990	167>149	5	167>121	20
14	邻苯二甲酸二正辛酯	117-84-0	DNOP	27.095	279>149	10	279>121	25
15	邻苯二甲酸二异壬酯	28553-12-0	DINP	30.287	293>149	15	293>121	25
16	邻苯二甲酸二壬酯	84-76-4	DNP	31.245	293>149	10	293>71	15

### 3. 结果与讨论

#### 3.1 标准样品谱图

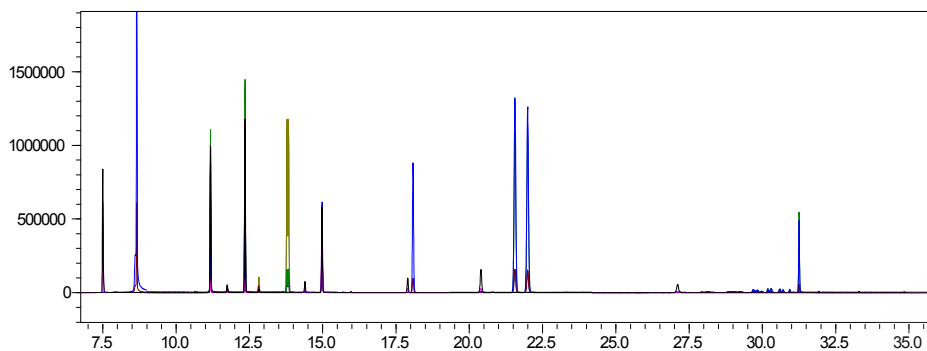


图2 标样的MRM图(100 µg/L)

### 3.2 标准曲线

用土壤基质溶液分别配制浓度为 10、30、50、100、200 µg/L 的邻苯二甲酸酯混合标准溶液。以浓度作为横坐标，峰面积作为纵坐标，绘制标准曲线，部分邻苯二甲酸酯标准曲线和 MRM 质量色谱图 (10 µg/L) 如图 3 所示。检出限按照 3 倍的峰峰比计算。取浓度为 50 µg/L 的邻苯二甲酸酯混合标准溶液连续进样 5 次，计算各邻苯二甲酸酯组分峰面积的相对标准偏差 (RSD%)。标准曲线的相关系数、最低检出限 (LOD) 及峰面积的相对标准偏差 (RSD) 见表 2。

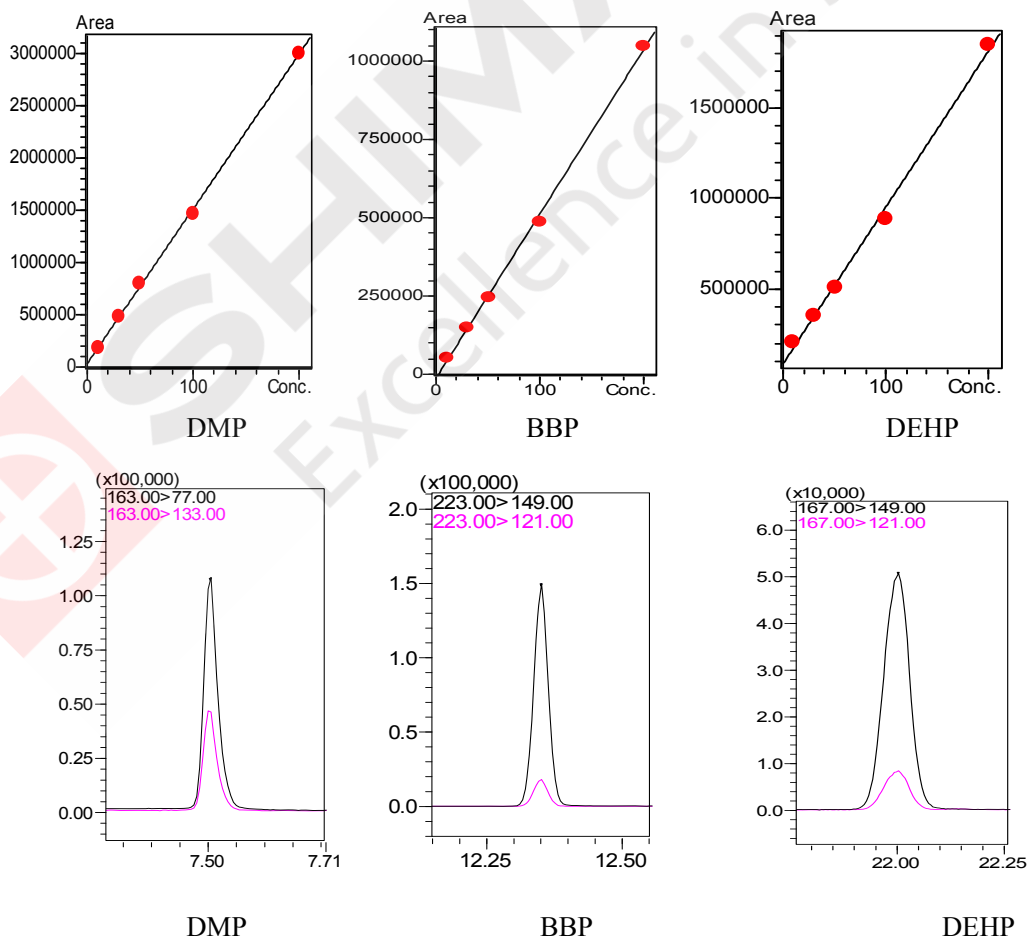


图3 部分邻苯二甲酸酯组分标准曲线及质量色谱图(10 µg/L)

表 2 邻苯二甲酸酯组分标准曲线相关系数、最低检出限 (LOD)、峰面积 RSD

No.	化合物名称	相关系数 r	LOD ( $\mu\text{g/L}$ )	峰面积 RSD (%, n=5)
1	DMP	0.9997	0.30	2.2
2	DEP	0.9982	0.07	3.7
3	DIBP	0.9968	0.08	3.0
4	DBP	0.9977	0.17	2.8
5	DMEP	0.9995	2.00	2.1
6	BMPP	0.9992	0.10	3.2
7	DEEP	0.9991	0.70	2.4
8	DPP	0.9990	0.06	2.8
9	DHXP	0.9990	0.06	3.5
10	BBP	0.9992	0.13	3.3
11	DBEP	0.9991	0.90	3.4
12	DCHP	0.9996	0.09	3.2
13	DEHP	0.9982	0.06	3.7
14	DNOP	0.9983	0.27	4.4
15	DINP	0.9975	5.00	4.5
16	DNP	0.9991	0.12	3.9

### 3.3 回收率测试

在土壤样品中加入邻苯二甲酸酯混合标准溶液，添加浓度为 30  $\mu\text{g/L}$  和 40  $\mu\text{g/L}$ ，分别平行处理 3 份，土壤样品加标回收率结果见表 3。

表 3 土壤样品加标回收率

编号	化合物名称	加标浓度 30 $\mu\text{g/L}$		加标浓度 40 $\mu\text{g/L}$	
		平均回收率 (%)	RSD (%)	平均回收率 (%)	RSD (%)
1	DMP	96.9	1.2	115.0	4.6
2	DEP	104.4	2.4	111.9	8.8
3	DIBP	106.4	2.8	93.8	5.5
4	DBP	115.7	0.8	83.2	5.9
5	DMEP	90.9	1.8	107.4	4.0
6	BMPP	89.8	0.7	106.1	5.6
7	DEEP	88.4	2.2	101.7	4.3
8	DPP	89.5	2.3	105.2	4.0
9	DHXP	88.0	2.6	103.0	4.0
10	BBP	89.3	2.8	102.3	4.2
11	DBEP	85.8	3.4	101.3	4.1
12	DCHP	88.7	2.4	102.6	4.2
13	DEHP	98.9	4.1	93.3	5.4
14	DNOP	84.1	5.4	99.3	4.0
15	DINP	98.0	4.1	93.0	3.8
16	DNP	86.4	4.1	97.5	3.8

### 3.4 样品测试

按照前述方法，对某地土壤样品提取、净化后，进行测定。该样品色谱图见图 4，测定结果见表 4。

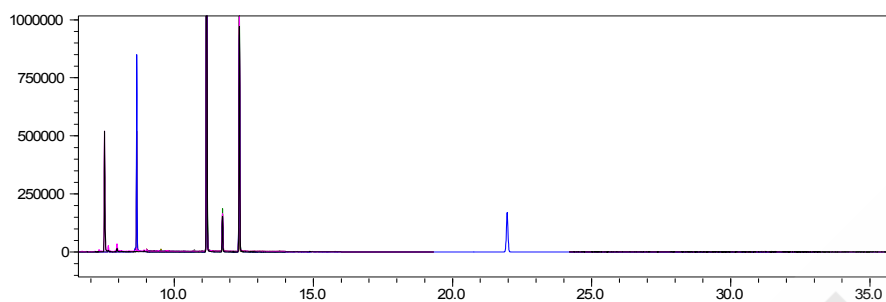


图 4 土壤样品 MRM 色谱图

表 4 土壤样品测定结果

No.	化合物	含量 (mg/kg)	No.	化合物	含量 (mg/kg)
1	DMP	29.7	9	DHXP	N.D
2	DEP	172.5	10	BBP	N.D
3	DIBP	877.2	11	DBEP	N.D
4	DBP	158.7	12	DCHP	N.D
5	DMEP	N.D	13	DEHP	109.8
6	BMPP	N.D	14	DNOP	N.D
7	DEEP	N.D	15	DINP	N.D
8	DPP	N.D	16	DNP	N.D

备注：N.D 为未检出。

#### 4. 结论

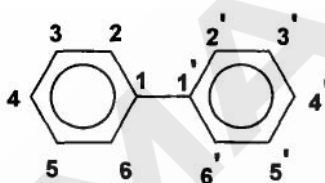
使用岛津公司 GCMS-TQ8030 三重四极杆气质联用仪结合分散式固相萃取法对土壤中 16 种邻苯二甲酸酯进行分析。该方法前处理操作简单，重复性好，灵敏度高，16 种邻苯二甲酸酯的加标回收率在 83~116% 之间，完全满足日常分析检测的要求。实验表明，串联质谱的检测方法能够避免杂质的干扰，尤其是分析土壤等复杂样品时，能有效地消除基质干扰，减少假阳性的检出率，同时能提高分析的选择性和检测灵敏度，简化样品前处理过程，降低分析成

## GCMS 法测定土壤中的多氯联苯

**摘要:** 本文建立了气相色谱-质谱联用仪测定土壤中 7 种多氯联苯含量的分析方法。样品经超声提取、净化后, GCMS 进行检测。样品添加回收率在 90.2%~100.2%之间, 标准曲线的相关系数均大于 0.999, 线性良好, 连续 5 次进样, 峰面积 RSD 值均小于 5.0%, 精密度良好。

**关键词:** 气相色谱-质谱联用仪 土壤 多氯联苯

多氯联苯是联苯的一位氢原子被一个或一个以上的氯原子取代后形成的氯代烃类化合物, 它是由一系列氯化联苯的异构体组成的一大类有机含氯化合物, 其同分异构体和同系物多达209种, 通常简称PCBs。自从PCBs发明并实现工业生产后, 被广泛用于各种生产领域, 变压器, 导热系统热载体, 润滑油, 涂料, 树脂, 橡胶、油漆的添加剂等。PCBs作为典型的持久性有机污染物(POPs)具备:难降解性、生物毒性、生物蓄积性、远距离迁移性的特征, 具有稳定的物理化学性质, 属于半挥发或不挥发物质, 具有较强的腐蚀性。



多氯联苯结构示意图

PCBs在环境中有很高的残留性。据IPCS出版的(1987)环境卫生基准(2)介绍, 自1930年以来, 全世界PCBs的累计产量约为100万吨, 其中一半以上已进入垃圾堆放场和被填埋, 它们相当稳定, 而且释放很慢。其余的大部分通过下列途径进入环境: 随工业废水进入河流或沿岸水体; 从非密闭系统的渗漏或堆放在垃圾堆放场, 由于焚化含PCBs的物质释放到大气中。进入环境中的PCBs的最终贮存所主要是河流沿岸水体的底泥, 只有很少部分通过生物作用和光解作用发生转化。

自1968年日本北九州福岗县发生了“米糠油事件”后, 多氯联苯对环境的影响和污染问题引起了人们广泛的重视与研究。目前, 各国均制定了严格的法律严禁生产和使用多氯联苯。2001年5月22日联合国在瑞典召开的环境大会上, 150多个国家联合签署了《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》, 公约规定禁止使用12种高毒化学品, 其中多氯联苯等7种化合物在2025年前将在全世界范围内完全禁止生产和使用, 在环境中的行为及其毒理已成为人们关注的热点之一。

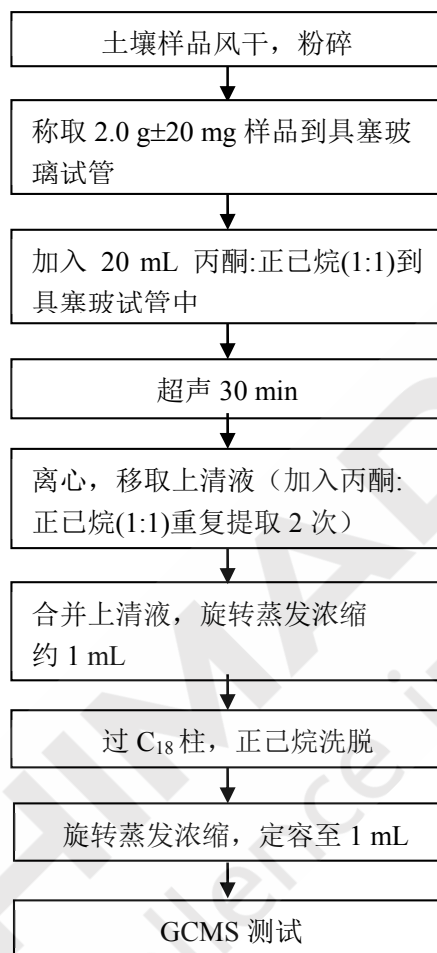
我国是《斯德哥尔摩公约》的签约国, 我国在1989年将PCBs列入“水中优先控制污染物黑名单”并于1992年实施了“含多氯联苯废物污染控制标准”(GB13015-91)。新颁布的《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)中规定, 集中式生活饮用水、地表水源地水中多氯联苯的含量不能超过 $2 \times 10^{-5}$  mg/L。但对于土壤中多氯联苯尚无明确的质量标准及检测方法。

本文利用岛津公司气相色谱-质谱联用仪GCMS-QP2010 Ultra测定土壤中多氯联苯, 方

法简单，方便，能够准确的测定土壤中多氯联苯的含量。

## 1. 实验部分

### 1.1 样品前处理步骤



### 1.2 仪器条件

仪器：岛津 GCMS-QP2010 Ultra 气质联用

进样口温度：280 °C

仪

进样方式：不分流

色谱柱：SH-Rtx-5MS 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm

进样量：1 μL

柱温：100 °C(0.5 min)30 °C/min280 °C(10 min)

离子源温度：260 °C

接口温度：280 °C

柱流量：1.0 mL/min

扫描质量范围：45~500 amu

流速控制方式：恒线速度方式

采用 scan 方式定性

用 SIM 方式定量

## 2. 结果与讨论

### 2.1 多氯联苯标准谱图

多氯联苯标准溶液扫描总离子流图及质量色谱图如图 1 所示。

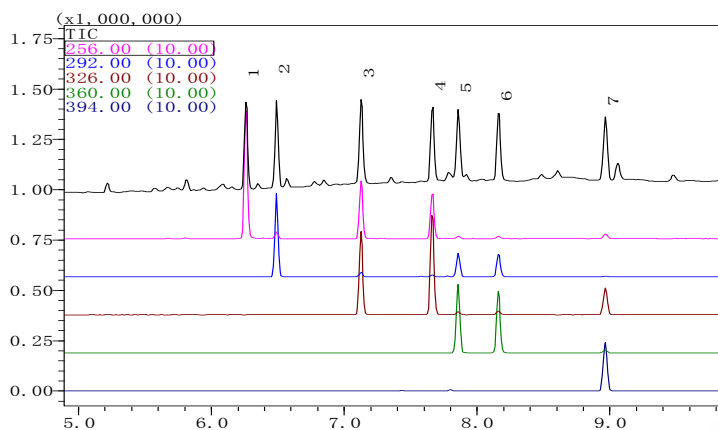


图 1 多氯联苯 TIC 图

表 1 7 种多氯联苯化合物名称及保留时间

ID	化合物名称	保留时间(min)
1	PCB28 (2,4,4'-Trichlorobiphenyl)	6.258
2	PCB52 (2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl)	6.492
3	PCB101 (2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl)	7.125
4	PCB118 (2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl)	7.667
5	PCB138 (2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobiphenyl)	7.858
6	PCB153 (2,2',4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl)	8.158
7	PCB180 (2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl)	8.967

表 2 7 种多氯联苯离子选择

ID	化合物名称	定量离子 (m/z)	参考离子 (m/z)
1	PCB28	256	258、186
2	PCB52	292	220、290
3	PCB101	326	254、328
4	PCB118	326	328、254
5	PCB138	360	362、290
6	PCB153	360	362、290
7	PCB180	394	396、324

## 2.2 标准曲线

配制多氯联苯混合标液，浓度分别为 0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.3  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，SIM 方式采集，得到标准曲线如下图 2 所示，相关系数 R 值均在 0.999 以上。

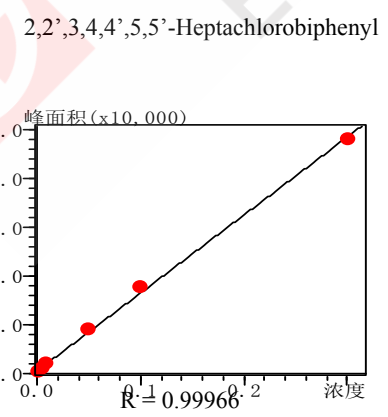
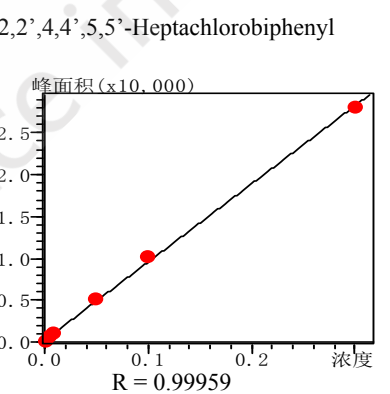
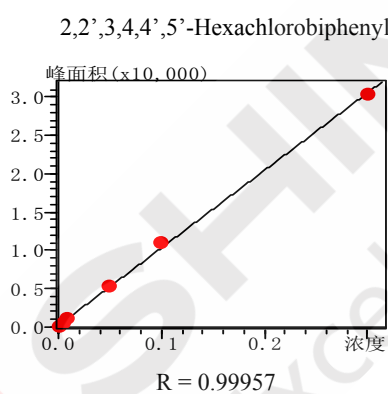
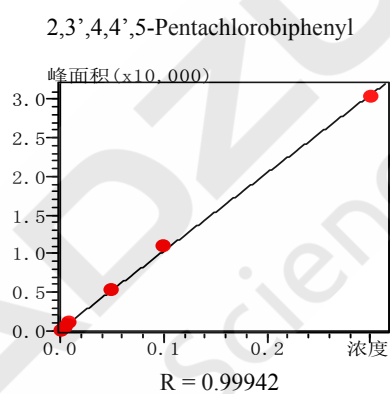
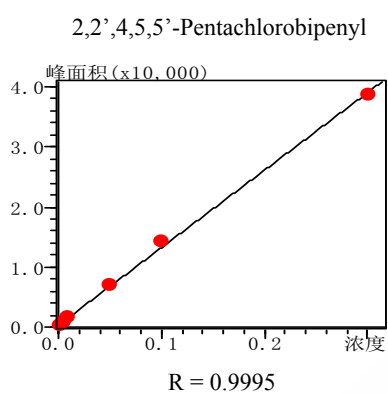
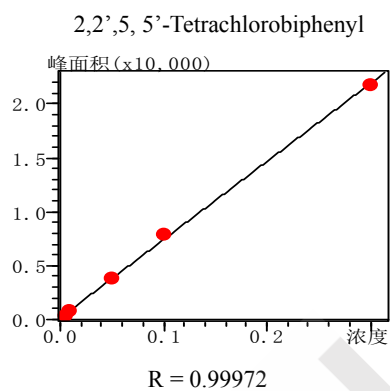
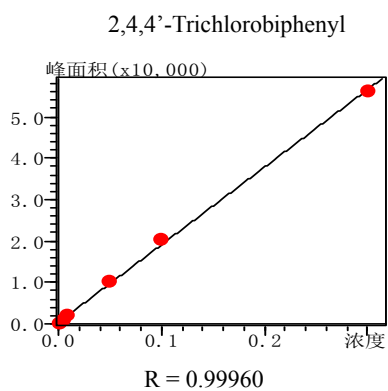


图 2 7 种多氯联苯标准曲线

### 2.3 精密度实验

取 0.01  $\mu\text{g/mL}$  的 7 种多氯联苯混合标液，连续测定 5 次，考察仪器精密度，重复性结果见表 3 和表 4 所示。

表 3 保留时间重复性数据(n=5)

序号	PCB28	PCB52	PCB101	PCB118	PCB138	PCB153	PCB180
1	6.268	6.495	7.135	7.674	7.867	8.172	8.980
2	6.268	6.496	7.135	7.674	7.867	8.172	8.979
3	6.269	6.496	7.136	7.675	7.867	8.173	8.981
4	6.268	6.496	7.135	7.674	7.866	8.172	8.979
5	6.268	6.496	7.136	7.674	7.866	8.172	8.979
平均值	6.268	6.496	7.135	7.674	7.867	8.172	8.980
RSD (%)	0.007	0.007	0.008	0.006	0.007	0.005	0.010

表 4 峰面积重复性数据(n=5)

序号	PCB28	PCB52	PCB101	PCB118	PCB138	PCB153	PCB180
1	2,098	1,498	1,423	1,953	1,158	1,099	843
2	2,145	1,441	1,432	1,887	1,181	1,097	850
3	2,112	1,424	1,402	2,083	1,158	1,065	842
4	2,130	1,460	1,396	1,935	1,185	1,061	863
5	2,096	1,414	1,399	1,929	1,168	1,045	856
平均值	2,116	1,447	1,410	1,957	1,170	1,073	851
RSD (%)	1.0	2.3	1.1	3.8	1.1	2.2	1.0

表 5 加标回收结果

序号	PCB28	PCB52	PCB101	PCB118	PCB138	PCB153	PCB180
1	0.00493	0.00465	0.00502	0.00461	0.00451	0.00507	0.00483
2	0.00466	0.00443	0.00507	0.00481	0.00458	0.00467	0.00468
3	0.00488	0.00473	0.00499	0.00465	0.00464	0.00483	0.00494
4	0.00480	0.00442	0.00491	0.00473	0.00456	0.00478	0.00459
5	0.00475	0.00433	0.00505	0.00481	0.00485	0.00496	0.00471
平均值( $\mu\text{g/g}$ )	0.00480	0.00451	0.00501	0.00472	0.00463	0.00486	0.00475
RSD (%)	2.2	3.8	1.3	1.9	2.9	3.2	2.9
平均回收率 (%)	96.1	90.2	100.2	94.4	92.6	97.2	95.0

## 2.4 回收率实验

准确称取 5 份土壤空白样品，将多氯联苯混合标液添加于 5 份空白样品中，添加浓度为 0.005  $\mu\text{g/g}$ ，按 1.1 步骤进行样品前处理，考察方法回收率，结果如表 5 所示。

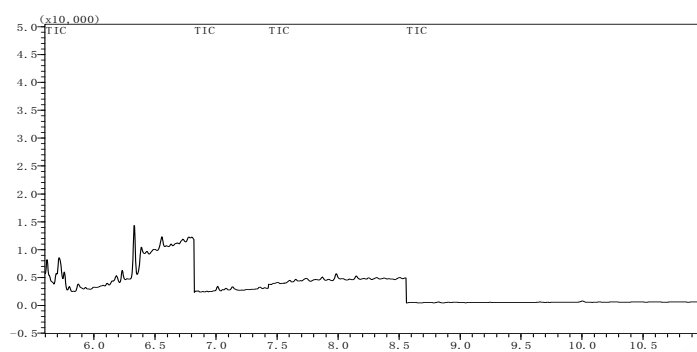


图3 空白样品 TIC 图

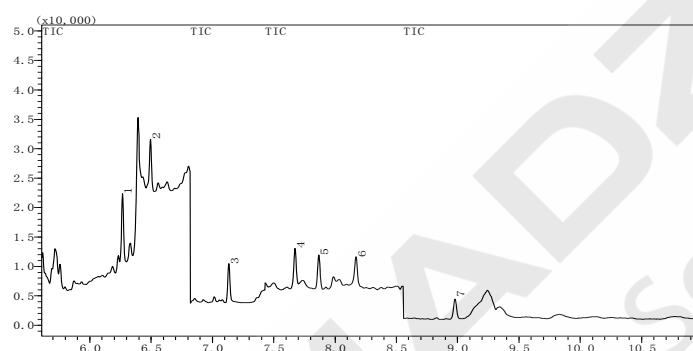


图4 空白样品加标 TIC 图

## 2.5 检测限

以 3 倍信噪比计算 7 种多氯联苯的检出限，10 倍信噪比计算 7 种多氯联苯的定量限，各组分检出限及定量限见表 6。

表 6 多氯联苯的检测限及定量限

ID	化合物名称	检出限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	定量限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
1	PCB28	0.11	0.36
2	PCB52	0.08	0.27
3	PCB101	0.09	0.30
4	PCB118	0.13	0.43
5	PCB138	0.09	0.31
6	PCB153	0.10	0.33
7	PCB180	0.14	0.47

## 3. 结论

本文利用岛津公司的 GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱质谱联用仪测定土壤中 7 种多氯联苯，方法操作简单，线性、重复性好，加标回收率在 90.2%~100.2%之间，完全满足土壤中多氯联苯检测的要求，对土壤中多氯联苯的监测具有较强的实用性。

# LC-MS/MS 法测定土壤中的 3 种六溴环十二烷异构体

**摘要:** 本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用测定土壤中的 3 种六溴环十二烷 (HBCD) 异构体的方法。样品经加速溶剂萃取, 超高效液相色谱 LC-30A 分离, 三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 内标法进行定量分析。3 中 HBCD 非对映异构体在 0.1~50  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内线性良好, 相关系数大于 0.9997; 对 0.1  $\mu\text{g/L}$  和 1.0  $\mu\text{g/L}$  标准溶液连续 7 次进样, 2 个浓度标准品的峰面积相对标准偏差分别低于 4.13% 和 1.96%, 仪器精密密度良好; 参照标准 HJ168 进行检出限测试, 3 个组分的检出限分别为 1.3、1.2、1.4  $\text{ng/kg}$ , 定量限分别为 5.0、4.8、5.6  $\text{ng/kg}$ 。

**关键词:** 六溴环十二烷 土壤 超高效液相色谱仪 三重四极杆质谱仪

六溴环十二烷 (hexabromocyclododecane, HBCD) 是除十溴联苯醚、四溴双酚 A 之外的世界第三大阻燃剂产品。HBCD 为添加型阻燃剂, 易从产品中释放进入环境, 并会在动物体脂肪组织中积累下来, 对动物体内分泌和免疫系统产生影响, 引起一系列疾病。2008 年 10 月 7 日至 8 日, 欧盟审议通过了 15 种 SVHC (高度关注的物质), 其中包括 HBCD。目前常用的检测仪器是气质联机 (GCMS) 和液质联机 (LCMS)。由于使用非极性毛细管柱难于分离 HBCD 的 3 种异构体, 而且 HBCD 在温度高于  $160^\circ\text{C}$  时即发生热重排, 在  $240^\circ\text{C}$

以上有脱溴降解现象, 因此气相色谱并不适于 HBCD 异构体的分离。然而目前为止, 我国暂无使用液质质方法检测土壤中 HBCD 的国家标准。本文使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用, 建立了快速准确测定土壤中 3 种 HBCD 异构体的方法, 供相关检测人员参考。

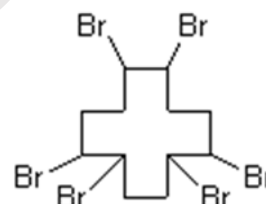


图 1 六溴环十二烷结构图

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

本实验使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用系统。具体配置为 LC-30AD $\times$ 2 输液泵, DGU-20A<sub>5</sub> 在线脱气机, SIL-30AC 自动进样器, CTO-30AC 柱温箱, CBM-20A 系统控制器, LCMS-8040 三重四极杆质谱仪, LabSolutions Ver. 5.50 色谱工作站。

### 1.2 分析条件

#### 液相色谱条件

色谱柱: Shim-pack XR-ODS III  
(2.0 mm I.D. $\times$ 50 mm L., 1.6  $\mu\text{m}$ )  
流动相: A 相—10 mM 醋酸铵水溶液

B 相—甲醇/乙腈(1/1, v/v)  
流速: 0.4 mL/min  
进样体积: 5  $\mu\text{L}$

柱温: 30℃

洗脱方式: 梯度洗脱, 初始浓度为 B 相 80%, 时间程序见表 1。

表 1 HBCD 梯度洗脱时间程序

Time	Module	Command	Value
2.00	Pumps	Pump B Conc.	86
2.50	Pumps	Pump B Conc.	86
2.70	Pumps	Pump B Conc.	80
3.20	Controller	Stop	

离子源: ESI, 负离子模式  
加热模块温度: 450℃  
DL 温度: 250℃  
雾化气流速: 3.0 L/min

#### 质谱条件

干燥气流速: 15 L/min  
离子源电压: -3.5 kV  
离子源位置: 0 mm  
扫描模式: 多反应监测(MRM)  
驻留时间: 200 ms  
延迟时间: 3 ms  
MRM 参数: 见表 2。由于 3 种目标物为非对映异构体, 所以使用同一 MRM 参数。

表 2 MRM 优化参数

名称	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
HBCD	640.60	79.00*	24.0	16.0	30.0
		81.10	24.0	25.0	30.0
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> - $\alpha$ -HBCD	652.65	79.25	24.0	17.0	29.0

注: \*表示定量离子

### 1.3 样品制备

标准溶液配制:

称取 10.0 mg HBCD 用乙腈定容到 10 mL, 得到 1 mg/mL 的标准储备液, 再用乙腈逐级稀释成浓度为 50, 10, 5, 2, 1, 0.5, 0.2, 0.1  $\mu$ g/L 的标准工作液, 内标 <sup>13</sup>C<sub>12</sub>- $\alpha$ -HBCD 浓度为 10  $\mu$ g/L, 用于制作校准曲线。

样品前处理方法如下:

称 100 g 土壤样品, 加入 100 mL 正己烷/丙酮 (3/1, v/v), 加速溶剂萃取 10 min, 提取 4 次, 合并提取液, 旋转蒸发浓缩到 2~3 mL, 甲醇定容到 10 mL。离心, 0.22  $\mu$ m 滤膜过滤后进样测试。

## 2. 结果讨论

### 2.1 标准样品的 MRM 色谱图

1  $\mu$ g/L 标准样品有很好的响应, 且得到了良好的分离, 其 MRM 色谱如图 2 所示, 峰面积及 S/N 结果见表 3。

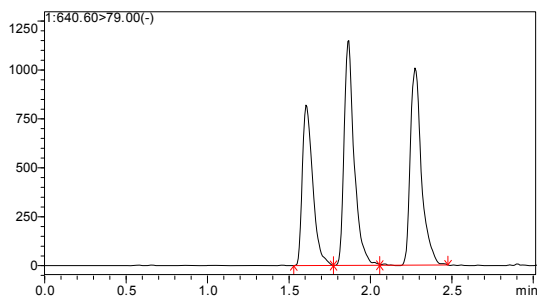


图 2 1 µg/L HBCD 标准品的 MRM 色谱图

表 3 HBCD 标准品的积分结果

名称	峰面积	S/N
α-HBCD	3652	1216.09
β-HBCD	4934	1534.15
γ-HBCD	4823	1365.77

## 2.2 线性关系

浓度为 50, 10, 5, 1, 0.5, 0.1 µg/L 的标准溶液按 1.2 中的分析条件进行测定，以浓度比为横坐标，峰面积比为纵坐标，内标法制作校准曲线，如图 3 所示。HBCD 在 0.1~50 µg/L 浓度范围内线性良好，线性方程和相关系数信息见图 3。

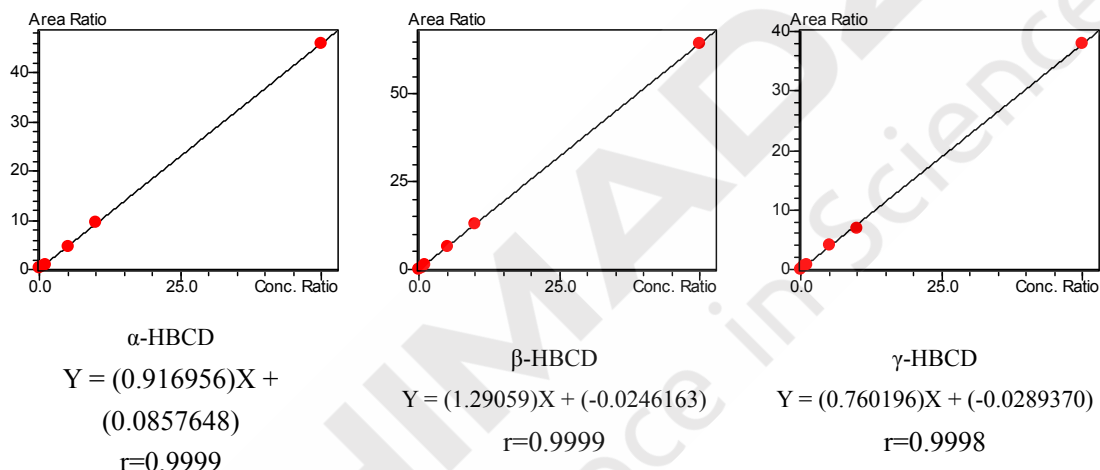


图 3 HBCD 校准曲线及线性方程信息

## 2.3 方法检出限和定量限

参照标准 HJ168，将浓度为 0.1 µg/L 标准样品连续进 7 针，结果剔除离群值后，将测定结果计算其标准偏差 S，此时仪器检出限 MDL=S×3.143，以 4 倍检出限确定目标物的定量限。测定结果如表 4 所示。考虑前处理方法浓缩 10 倍，因此方法检出限可达 1.2~1.4 ng/kg，方法定量限可达 4.8~5.6 ng/kg。

表 4 HBCD 的仪器检出限和定量限

名称	平行样/(0.1 g/L)							平均值 (□g/L)	标准 偏差(S)	检出限 (□g/L)	定量限 (□g/L)
	1	2	3	4	5	6	7				
α-HBCD	0.109	0.102	0.100	0.096	0.099	0.099	0.103	0.1010	0.0040	0.013	0.050
β-HBCD	0.092	0.094	0.099	0.094	0.101	0.092	0.101	0.0960	0.0038	0.012	0.048
γ-HBCD	0.112	0.108	0.102	0.114	0.110	0.102	0.108	0.1080	0.0045	0.014	0.056

## 2.4 精密度实验

考察了 0.1 µg/L 和 1 µg/L 的 HBCD 标准品 7 次进样的重复性，结果显示，仪器有良好的重复性:0.1 µg/L 样品 7 次进样的 RSD% 低于 4.13%; 1 µg/L 样品 7 次进样的 RSD% 低于 1.96%。

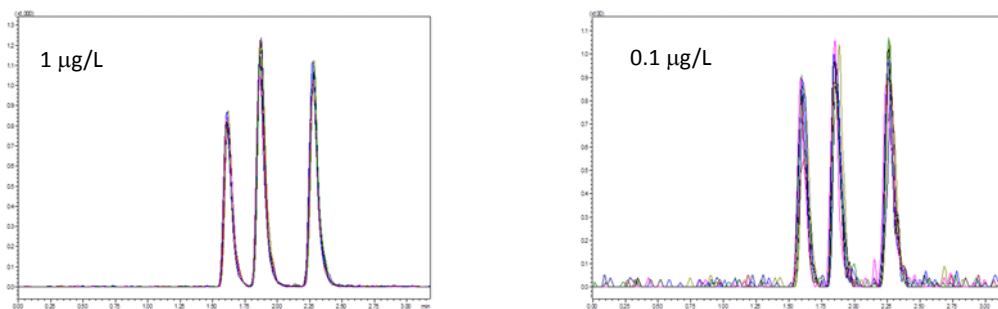


图4 HBCD 标准品 7 次进样的重叠色谱图 (左图: 1 µg/L; 右图: 0.1 µg/L)

表5 标准品峰面积重复性结果 (n=7)

No.	1 µg/L			0.1 µg/L		
	α-HBCD	β-HBCD	γ-HBCD	α-HBCD	β-HBCD	γ-HBCD
1	3,630	5,106	4,919	387	425	487
2	3,572	4,859	4,718	363	431	470
3	3,660	4,924	4,825	356	454	447
4	3,616	4,983	4,823	343	430	499
5	3,538	4,934	4,654	352	463	479
6	3,700	4,825	4,740	352	424	446
7	3,652	5,028	4,698	366	462	473
RSD%	1.52	1.96	1.92	3.95	3.99	4.13

## 2.5 地表水样品

土壤样品按照 1.3 步骤进行处理, 进样测试, 检测到微量的 HBCD, 浓度在定量限以下, 色谱图见图 5。基质加标 0.1 µg/L 样品的色谱图见图 6。

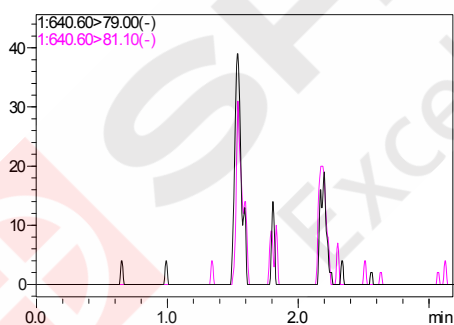


图5 土壤样品的 MRM 色谱图

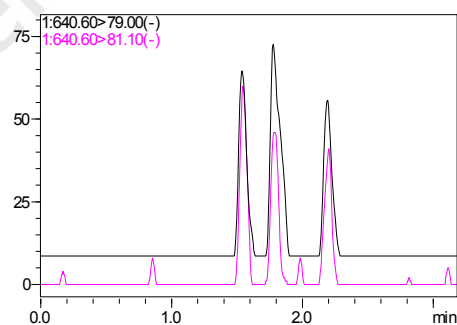


图5 土壤基质加标 0.1 µg/L 样品的 MRM 色谱图

## 3. 结论

建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用测定土壤中 3 种 HBCD 非对映异构体的方法。该方法具有分析速度快、灵敏度高、重复性好的特点。3 种 HBCD 非对映异构体在 3 分钟内得到了完全分离; 方法检出限可达 1.2~1.4 ng/kg; 0.1 µg/L 和 1 µg/L 标准溶液连续 7 次进样, 峰面积的相对标准偏差分别低于 4.13%和 1.96%。

# GCMS 法测定土壤中 9 种酚类化合物含量

**摘要：**本文利用岛津公司 GCMS-QP2010 Ultra 气质联用仪，建立了环境土壤中 9 种酚类物质的测定方法。在标准曲线浓度范围内各组分线性关系良好，相关系数 R 大于 0.999；峰面积重复性良好。该方法可用于土壤中酚类物质的定性定量测定。

**关键词：**气相色谱质谱联用仪 土壤 酚类物质

酚类化合物是一类典型的工业污染物，在许多工业领域诸如煤气、焦化、炼油、冶金、机械制造、玻璃、石油化工、木材纤维、化学有机合成工业、塑料、医药、农药、油漆等工业排出的废水中均含有酚。这些废水若不经处理，直接排放、灌溉农田则可污染大气、水、土壤和食品。所以土壤中酚类物质的污染也越来越受到人们的关注。通常含酚废水中又以苯酚和甲酚的含量最高，土壤中只要含有若干 $\mu\text{g/L}$ 的氯酚就会产生明显的臭味。目前环境监测常以苯酚和甲酚等酚作为污染指标。土壤中的有机酚主要来源于炼焦、石油化工、煤气等行业，主要通过废水排入导致土壤污染。目前水体中普遍采用4-氨基安替比林分光光度法测定水中的挥发酚。但土壤中的基质相当复杂，测定过程基质干扰、固体颗粒的吸附、土样保存、蒸馏、萃取等因素直接影响检测结果的准确性。本文建立了一种新的测定环境土壤中有机酚类物质含量的方法，该方法操作简单，灵敏度高，检出限低，且适用性强。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱-质谱联用仪

### 1.2 分析条件

GCMS条件：

色谱柱：SH-Rtx-5sil MS, 30m $\times$ 0.25mm $\times$ 1.0 $\mu\text{m}$

柱流量：1.02 mL/min

柱温程序：60 $^{\circ}\text{C}$  (1min) \_10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_ 230 $^{\circ}\text{C}$   
(2min)

进样口温度：220 $^{\circ}\text{C}$

接口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

进样方式：不分流

离子源温度：200 $^{\circ}\text{C}$

高压进样：250 kpa (1min)

检测器电压：相对调谐结果+0.1KV

载气：氦气

离子化方式：EI

载气控制方式：恒线速度

采集方式：SIM

线速度：36.8 cm/sec

### 1.3 样品前处理

精密称取晾干磨细过筛的土样 2.0 g (精确到 0.01 g) 于 50 mL 离心管，加入 15 mL 甲醇，超声萃取 30 min，6000 r/min 离心 10 min，取上层清液用 InertSep C18 SPE 小柱净化后，将溶液转移至梨形烧瓶，在 50 $^{\circ}\text{C}$  水浴旋转蒸发浓缩至 0.5 mL，用甲醇定容至 1 mL，待测。

## 2 结果讨论

## 2.1 标准谱图

取 1  $\mu\text{L}$  标准样品进样分析, 9 种酚类化合物混标溶液总离子流图如图 1 所示。

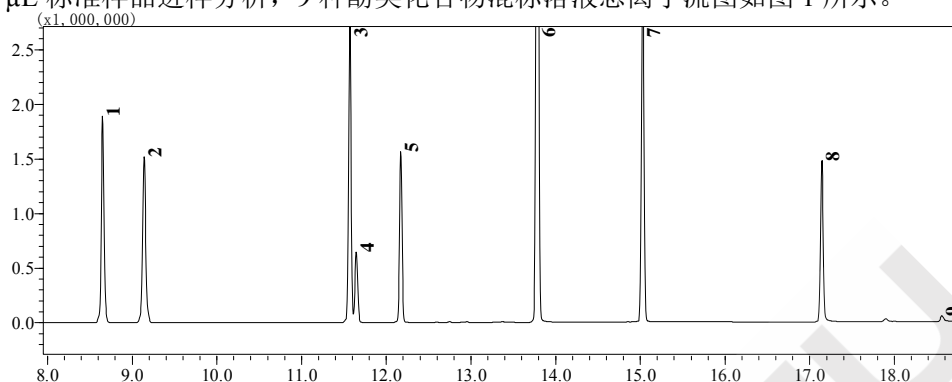


图 1. 标准溶液色谱图 (1.0 mg/L)

表 1. 组分保留时间、中英文名称、CAS 号及定性定量离子

No.	名称	英文名称	CAS 号	保留时间	定量离子	定性离子
1	苯酚	Phenol	108 - 95 - 2	8.65	94	66,65
2	2-氯苯酚	Phenol, 2-chloro-	95 - 57 - 8	9.133	128	64,92
3	2,4-二甲基苯酚	Phenol, 2,4-dimethyl-	105 - 67 - 9	11.567	107	122,121
4	2-硝基苯酚	Phenol, 2-nitro-	88 - 75 - 5	11.642	139	63,65
5	2,4-二氯苯酚	Phenol, 2,4-dichloro-	120 - 83 - 2	12.167	162	164,63
6	4-氯-3-甲基苯酚	Phenol, 4-chloro-3-methyl-	59 - 50 - 7	13.783	107	142,77
7	2,3,6-三氯苯酚	Phenol, 2,3,6-trichloro-	933 - 75 - 5	15.025	196	198,132
8	4-硝基苯酚	Phenol, 4-nitro-	100 - 02 - 7	17.15	139	65,109
9	2-甲基-3,5-二硝基苯酚	Phenol, 2-methyl-3,5-dinitro-	497 - 56 - 3	18.558	198	51,105

## 2.2 标准曲线

用甲醇配制 9 种酚的混标, 浓度分别为 0.05、0.1、0.5、1.0、2.0、5.0 mg/L, 制作标准曲线。部分组分标准曲线如下图 2 所示, 各组分标准曲线相关系数如表 2 所示。

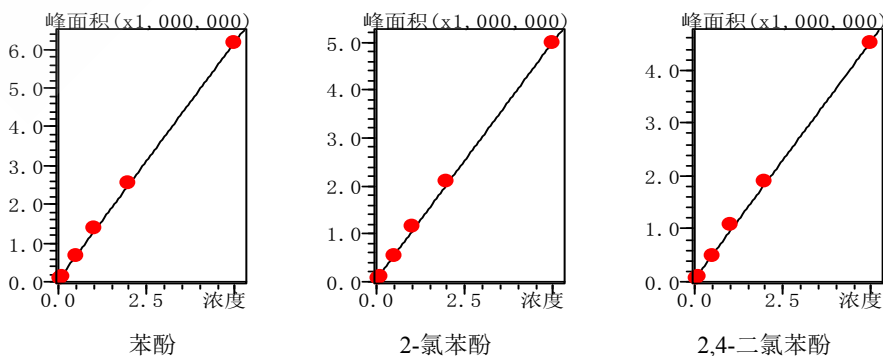


图 2 部分组分标准曲线

### 2.3 检出限及重复性

根据 0.1 mg/L 标准溶液数据, 计算仪器检出限 (3 倍信噪比计算)。各组分检出限见表 2。  
1.0 mg/L 标准溶液连续进样 6 针, 计算面积 RSD%以考察仪器重复性, 结果如表 2 所示。

表 2. 各组分检出限及面积重复性

No.	化合物	相关系数	检出限 (mg/L)	%RSD (n=6)
1	苯酚	0.9996	0.01	3.20
2	2-氯苯酚	0.9995	0.01	3.04
3	2,4-二甲基苯酚	0.9993	0.01	3.17
4	2-硝基苯酚	0.999	0.02	3.69
5	2,4-二氯苯酚	0.9995	0.01	3.34
6	4-氯-3-甲基苯酚	0.996	0.005	3.27
7	2,3,6-三氯苯酚	0.9996	0.005	6.82
8	4-硝基苯酚	0.999	0.005	6.76
9	2-甲基-3,5-二硝基苯酚	0.994	0.03	13.27

### 2.4 实际样品检测和回收率

平行取 6 份样品, 向其中的 3 份加入酚类化合物混标, 按照样品前处理方法制备, 样品中加标浓度分别为 0.1 mg/L。土壤样品和加标样品回收率结果见表 3。

表 3. 样品测试结果及加标回收率

No.	化合物名称	土壤样品	加标样品	
		检测结果 (mg/L)	回收率 (%)	RSD%(n=3)
1	苯酚	N.D.	82.2	6.16
2	2-氯苯酚	N.D.	96.2	7.89
3	2,4-二甲基苯酚	N.D.	97.8	2.04
4	2-硝基苯酚	N.D.	82.5	8.87
5	2,4-二氯苯酚	N.D.	100.7	3.96
6	4-氯-3-甲基苯酚	N.D.	92.30	6.43
7	2,3,6-三氯苯酚	N.D.	83.70	4.95
8	4-硝基苯酚	0.017	115.6	8.50
9	2-甲基-3,5-二硝基苯酚	0.064	74.80	10.45

## 3 结论

采用岛津公司气相色谱质谱联用仪 (GCMS-QP2010 Ultra) 检测环境土壤中的 9 种酚类化合物, 方法操作简单, 在 0.05~5.0 mg/L 范围内标准曲线线性良好, 样品加标回收率为 74.8~115.6%。本方法可以用于土壤中酚类化合物的定性定量检测。

# GC 法测定土壤中酚类化合物含量

**摘要:** 本文利用岛津公司 GC-2010 Plus 气相色谱仪, 建立了测定土壤中 21 种酚类化合物含量的定量方法。在标准曲线浓度范围 1~100  $\mu\text{g/mL}$  内, 各组分线性关系良好, 相关系数  $r$  均达到 0.9993 以上, 峰面积重复性良好,  $\text{RSD}\%$  小于 4.46%, 在 2  $\text{mg/kg}$  加标浓度下, 各组分平均回收率在 62.42%~82.69% 之间。该方法灵敏度高, 操作简单, 可用于土壤中 21 种酚类化合物的测定。

**关键词:** 气相色谱仪 土壤 酚类化合物

苯酚及其衍生物作为化工合成的基础原料, 广泛应用于造纸和化工行业。环境中酚类化合物的来源十分广泛, 包括化工及制药行业废水、有机农药降解、汽车尾气等。酚类化合物通过空气和水传播, 可长期残留于土壤中, 并具有致癌、致畸、致突变的潜在毒性, 对生态环境、动植物和人体健康会造成严重的危害。

美国国家环保署 (Environmental Protection Agency, EPA) 公布的致癌物质中包括酚类物质, 因此, 在上世纪 70 年代中期, 美国已将 11 种酚类化合物列入环境优先控制污染物之中。中国也于上世纪 80 年代末提出了环境优先控制污染物, 其中包括 6 种酚类化合物。

我国环境保护标准 HJ 703-2014 《土壤和沉积物 酚类化合物的测定 气相色谱法》于 2014 年底开始执行, 本文参考此标准, 利用岛津气相色谱仪 GC-2010 Plus, 建立了测定土壤中 21 种酚类化合物含量的方法。样品通过微波法进行提取, 净化后上样分析, 实验结果证明该方法是一种简便、可靠的酚类化合物的分析方法。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

气相色谱仪: GC-2010 Plus 气相色谱仪

### 1.2 分析条件

进样口温度: 270 $^{\circ}\text{C}$

进样量: 1  $\mu\text{L}$

进样方式: 不分流进样

载气: 氮气

柱流量: 1.00  $\text{mL/min}$

线速度: 26.5  $\text{cm/sec}$

色谱柱: SH-Rtx-1, 30 $\text{m}\times 0.25\text{mm}\times 0.25\mu\text{m}$

柱温程序: 60 $^{\circ}\text{C}$ (1min)\_8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_250 $^{\circ}\text{C}$  (4min)

检测器: FID

检测器温度: 280 $^{\circ}\text{C}$

氢气: 40  $\text{mL/min}$

空气: 400  $\text{mL/min}$

尾吹气: 30  $\text{mL/min}$

### 1.3 样品前处理

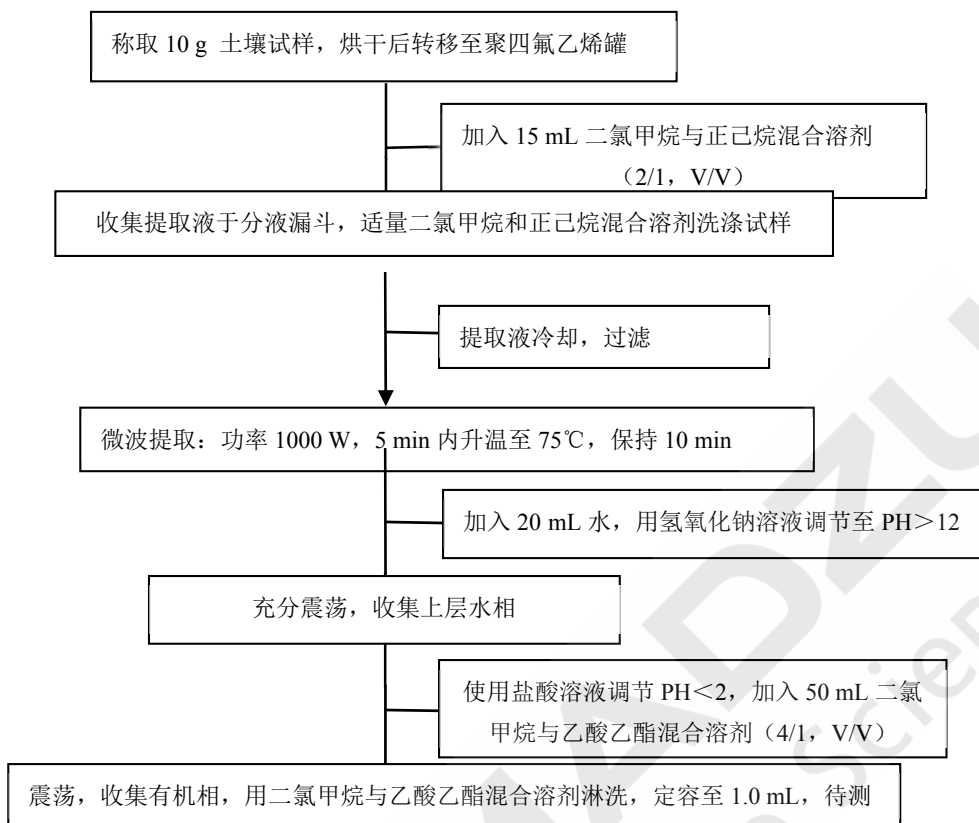


图 1 样品前处理流程图

## 2 结果与讨论

### 2.1 标准色谱图

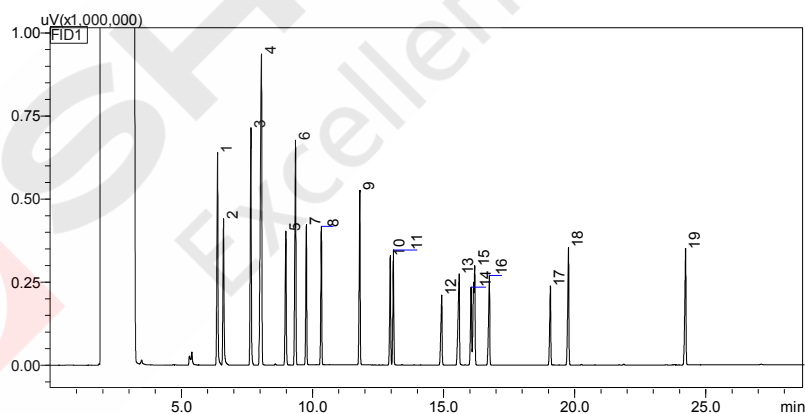


图 2 酚类化合物标准溶液色谱图 (100 μg/mL)

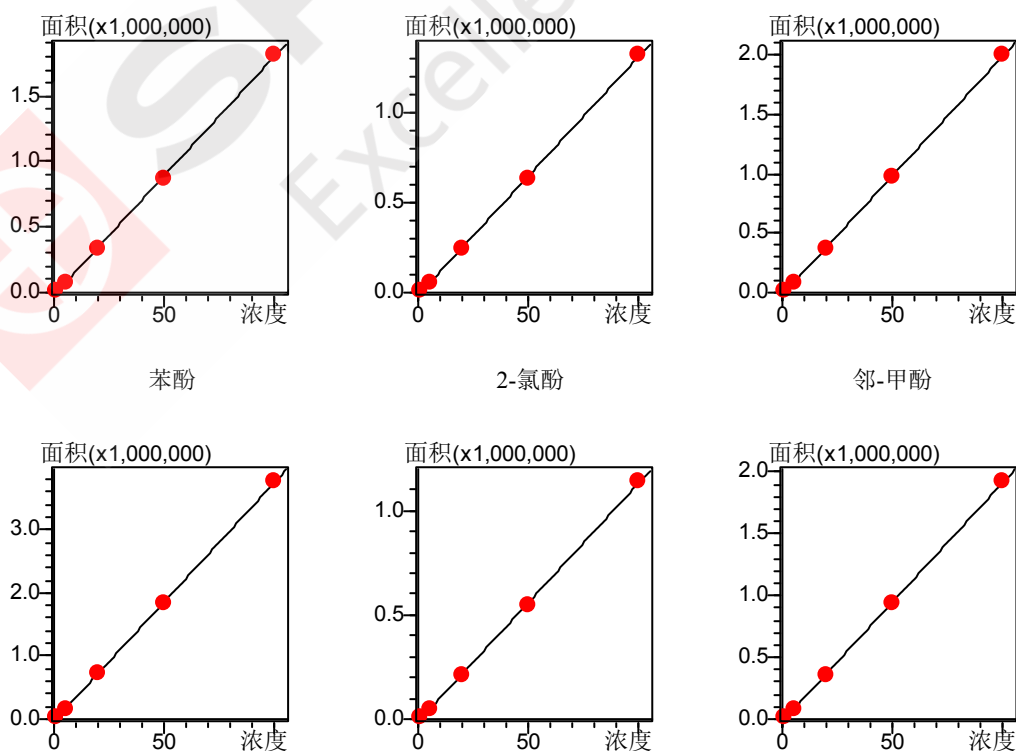
表 1 酚类化合物保留时间、中英文名称、CAS 号

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 /min
1	苯酚	Phenol	108-95-2	6.357
2	2-氯酚	2-Chlorophenol	95-57-8	6.594
3	邻-甲酚	2-Methylphenol	95-48-7	7.632
4	对/间-甲酚	3-Methylphenol/ 4-Methylphenol	108-39-4/ 106-44-5	8.021

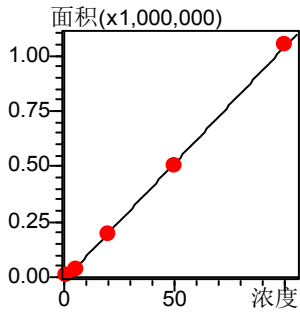
5	2-硝基酚	2-Nitrophenol	88-75-5	8.965
6	2,4-二甲酚	2,4-Dimethylphenol	105-67-9	9.330
7	2,4-二氯酚	2,4-Dichlorophenol	120-83-2	9.745
8	2,6-二氯酚	2,6-Dichlorophenol	87-65-0	10.319
9	4-氯-3-甲酚	4-Chloro-3-methylphenol	59-50-7	11.786
10	2,4,6-三氯酚	2,4,6-Trichlorophenol	88-06-2	12.948
11	2,4,5-三氯酚	2,4,5-Trichlorophenol	95-95-4	13.067
12	2,4-二硝基酚	2,4-Dinitrophenol	51-28-5	14.897
13	4-硝基酚	4-Nitrophenol	100-02-7	15.547
14	2,3,4,6-四氯酚	2,3,4,6-Tetrachlorophenol	58-90-2	16.031
15	2,3,4,5-四氯酚/ 2,3,5,6-四氯酚	2,3,4,5-Tetrachlorophenol/ 2,3,5,6-Tetrachlorophenol	4901-51-3/ 935-95-5	16.117
16	2-甲基-4,6-二硝基酚	2-Methyl-4,6-dinitrophenol	534-52-1	16.713
17	五氯酚	Pentachlorophenol	87-86-5	19.051
18	2-(1-甲基-正丙基)- 4,6-二硝基酚(地乐 酚)	Dinoseb	88-85-7	19.738
19	2-环己基-4,6-二硝基酚	2-Cyclohexyl-4,6-Dinitrophenol	131-89-5	24.205

## 2.2 标准曲线

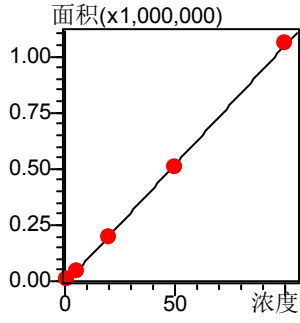
使用二氯甲烷和乙酸乙酯混合溶剂(4/1, V/V)将21种酚类化合物混合标准溶液稀释至1、5、20、50、100  $\mu\text{g/mL}$ , 分别取1  $\mu\text{L}$  标准溶液进样, 各组标准曲线见图3所示。线性回归方程、相关系数和检测限(3倍信噪比)数据如表2。



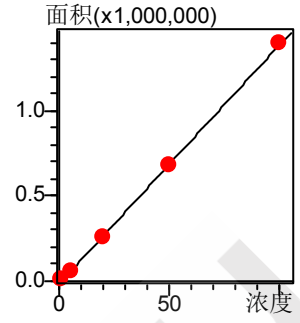
对/间-甲酚



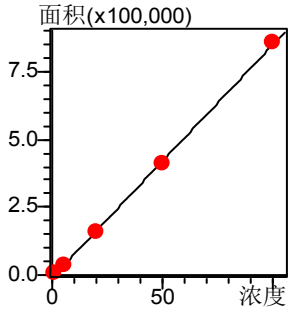
2-硝基酚



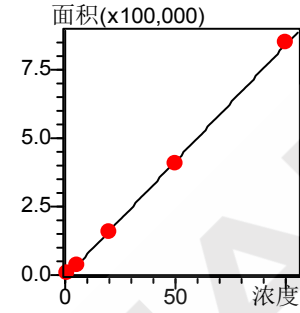
2,4-二甲酚



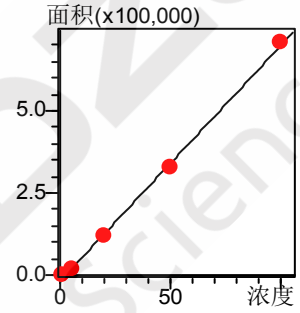
2,4-二氯酚



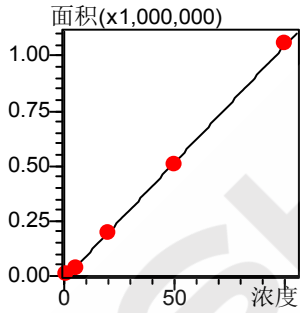
2,6-二氯酚



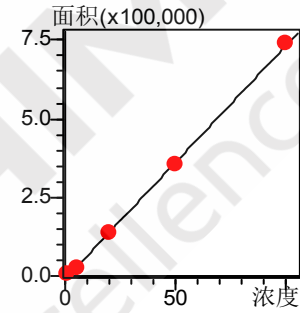
4-氯-3-甲酚



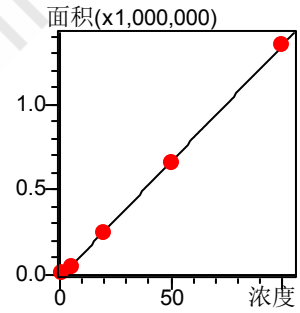
2,4,6-三氯酚



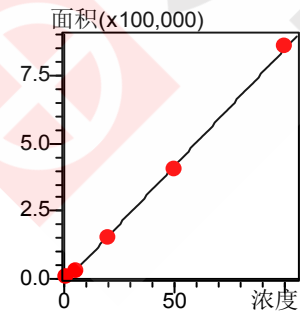
2,4,5-三氯酚



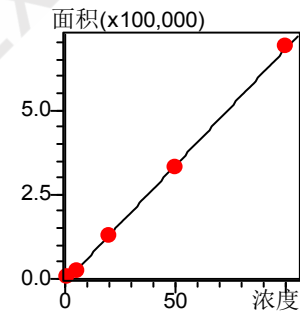
2,4-二硝基酚



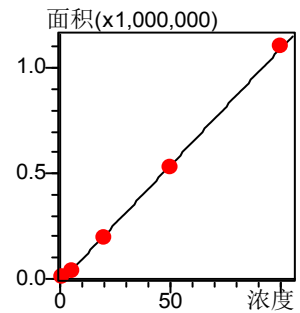
4-硝基酚



2,3,4,6-四氯酚



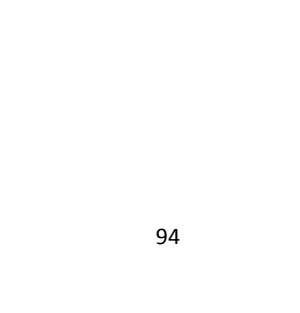
2,3,4,5-四氯酚/2,3,5,6-四氯酚



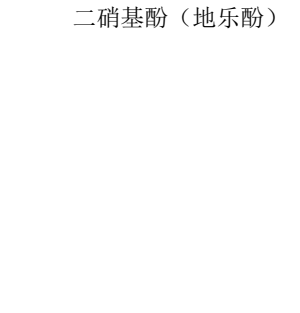
2-甲基-4,6-二硝基酚

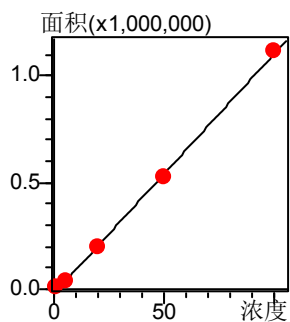


五氯酚



2-(1-甲基-正丙基)-4,6-二硝基酚(地乐酚)





2-环己基-4,6-二硝基酚

图3 酚类化合物标准曲线

表2 酚类化合物的线性回归方程、相关系数及检出限

No.	化合物名称	线性回归方程	相关系数 r	检出限( $\mu\text{g/mL}$ )
1	苯酚	$Y=18156.6X-14409.8$	0.9998	0.048
2	2-氯酚	$Y=13248.4X-10924.8$	0.9998	0.076
3	邻-甲酚	$Y=20032.1X-15693.1$	0.9998	0.043
4	对/间-甲酚	$Y=37701.5X-26030.3$	0.9999	0.028
5	2-硝基酚	$Y=11384.7X-8807.4$	0.9997	0.081
6	2,4-二甲酚	$Y=19281.2X-14644.1$	0.9998	0.043
7	2,4-二氯酚	$Y=10620.4X-7537.2$	0.9997	0.079
8	2,6-二氯酚	$Y=10496.7X-8463.7$	0.9997	0.083
9	4-氯-3-甲酚	$Y=13956.3X-10595.5$	0.9998	0.057
10	2,4,6-三氯酚	$Y=8569.3X-6720.3$	0.9997	0.095
11	2,4,5-三氯酚	$Y=8525.5X-7244.5$	0.9997	0.096
12	2,4-二硝基酚	$Y=7117.6X-13267.7$	0.9993	0.25
13	4-硝基酚	$Y=10582.8X-11108.6$	0.9997	0.092
14	2,3,4,6-四氯酚	$Y=7395.3X-7376.4$	0.9997	0.12
15	2,3,4,5-四氯酚	$Y=13589.1X-14108.0$	0.9999	0.12
16	2-甲基-4,6-二硝基	$Y=8623.1X-11156.4$	0.9996	0.14
17	五氯酚	$Y=6801.9X-6993.9$	0.9997	0.14
18	2-(1-甲基-正丙基)-4,6-二硝基酚 (地乐酚)	$Y=11065.9X-12018.6$	0.9997	0.099
19	2-环己基-4,6-二硝	$Y=11223.6X-16130.8$	0.9995	0.13

### 2.3 重复性结果

取  $1 \mu\text{g/mL}$  酚类化合物标准溶液  $1 \text{ mL}$  于样品瓶中，连续 6 针平行样分析，进行样品的重复性实验，考察仪器精密度。21 种酚类化合物的峰面积重复性结果见表 3。

表 3 酚类化合物标准溶液峰面积重复性结果 (n=6)

No.	化合物名称	1	2	3	4	5	6	RSD%
1	苯酚	13589	14105	13534	13705	13709	13610	1.50
2	2-氯酚	10362	10953	9926	10172	10392	9610	4.46
3	邻-甲酚	14885	14619	14725	14800	15391	14797	1.82
4	对/间-甲酚	27616	27791	27616	27761	27574	27974	0.54
5	2-硝基酚	10306	10355	10099	10497	10272	10423	1.37
6	2,4-二甲酚	13966	13807	13937	13880	13945	14161	0.85
7	2,4-二氯酚	8861	8507	8123	8112	8065	8296	3.70
8	2,6-二氯酚	7824	7824	7918	7921	7654	8003	1.53
9	4-氯-3-甲酚	10258	10333	10164	10393	10529	10480	1.32
10	2,4,6-三氯酚	7330	7385	7221	7323	7299	7402	0.89
11	2,4,5-三氯酚	6882	7253	7161	7320	7304	7362	2.45
12	2,4-二硝基酚	2707	2646	2677	2739	2845	2758	2.56
13	4-硝基酚	7051	6950	6881	7323	6993	6940	2.25
14	2,3,4,6-四氯酚	5410	5327	5229	5368	5393	5306	1.25
15	2,3,4,5-四氯酚/2,3,5,6-四氯酚	9670	9763	9711	9686	9923	9760	0.94
16	2-甲基-4,6-二硝基酚	4534	4844	4744	5077	4984	5000	4.13
17	五氯酚	5037	4771	5009	4815	4879	5034	2.39
18	2-(1-甲基-正丙基)-4,6-二硝基酚 (地乐酚)	6826	7045	6685	7186	7277	6825	3.33
19	2-环己基-4,6-二硝基酚	5175	5817	5468	5659	5738	5532	4.14

#### 2.4 回收率实验

称取烘干后空白土壤样品 10.0 g 至聚四氟乙烯消解罐中, 添加适量的酚类化合物标准溶液, 使各酚类化合物在土壤样品中的浓度为 2 mg/kg, 按着样品前处理及净化过程进行加标样品制备, 平行制备 3 个加标样品, 各取 1  $\mu$ L 加标样品溶液进样分析。加标样品色谱图如图 4, 空白土壤样品回收率实验结果如表 4。

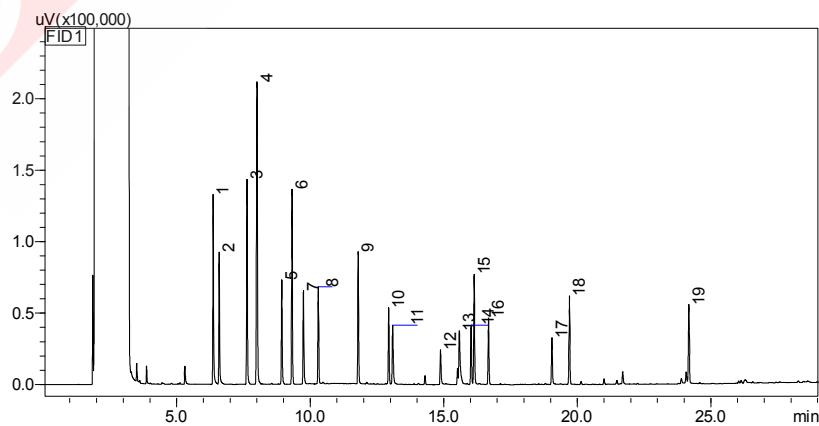


图 4 土壤样品中酚类化合物加标色谱图

表 4 土壤样品中酚类化合物回收率实验结果

No.	化合物	回收率 1 (%)	回收率 2 (%)	回收率 3 (%)	平均回收率 (%)	RSD%
1	苯酚	81.15	81.08	85.77	82.67	3.47
2	2-氯酚	81.20	81.04	85.62	82.60	3.38
3	邻-甲酚	80.10	80.14	84.91	81.71	3.61
4	对/间-甲酚	81.08	81.06	85.93	82.69	3.59
5	2-硝基酚	77.76	77.54	82.40	79.23	3.71
6	2,4-二甲酚	79.54	79.52	84.46	81.17	3.74
7	2,4-二氯酚	78.34	78.24	83.01	79.86	3.65
8	2,6-二氯酚	79.11	79.03	83.74	80.63	3.60
9	4-氯-3-甲酚	78.61	78.49	83.48	80.19	3.80
10	2,4,6-三氯酚	77.01	76.87	81.71	78.53	3.77
11	2,4,5-三氯酚	76.28	75.69	80.14	77.37	3.38
12	2,4-二硝基酚	63.66	60.14	63.47	62.42	3.94
13	4-硝基酚	81.02	77.06	80.23	79.43	2.89
14	2,3,4,6-四氯酚	72.79	73.00	77.79	74.53	4.11
15	2,3,4,5-四氯酚/2,3,5,6-四氯酚	78.29	78.24	83.18	79.90	3.79
16	2-甲基-4,6-二硝基酚	71.97	72.04	77.00	73.67	4.41
17	五氯酚 2-(1-甲基-正丙基)-	70.56	71.45	75.48	72.50	3.99
18	4,6-二硝基酚(地乐酚)	74.89	75.27	79.62	76.59	3.78
19	2-环己基-4,6-二硝基酚	74.48	75.59	79.28	76.45	3.73

### 3 结论

本文采用岛津公司气相色谱仪 (GC-2010 Plus) 测定土壤中 21 种酚类化合物的含量。在标准曲线浓度范围 1~100  $\mu\text{g}/\text{mL}$  内, 线性关系良好, 相关系数  $r$  均为 0.9993 以上, 针对 1  $\mu\text{g}/\text{mL}$  标准样品重复 6 次进样, 酚类化合物各组分峰面积重复性良好, RSD% 均小于 4.46%, 在 2  $\text{mg}/\text{kg}$  加标浓度下, 各组分回收率在 62.42%~82.69% 之间。该方法操作简单、可靠, 可用于土壤中 21 种酚类化合物的测定。

# LC-MS/MS 法测定土壤中十二种磺酰脲类除草剂

**摘要：**本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪和三重四极杆质谱仪联用测定农田土壤中 12 种磺酰脲类除草剂的方法。样品经处理后，用超高效液相色谱 LC-30A 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用进行定量分析。使用外标法绘制 12 种磺酰脲类除草剂的校准曲线，线性范围宽，校准曲线的相关系数均在 0.999 以上。对 0.5  $\mu\text{g/L}$ 、5  $\mu\text{g/L}$  和 50  $\mu\text{g/L}$  混合标准溶液进行精密度实验，连续 6 次进样保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.18%~1.42% 和 0.14%~3.55% 之间，系统精密度良好。

**关键词：**三重四极杆质谱 土壤 磺酰脲 除草剂

磺酰脲类除草剂具有高效、低用量、低毒、高选择性和环境友好等特点，是目前全球主流的除草剂品种之一。磺酰脲类除草剂为弱酸性化合物，在土壤中的淋溶和降解速度受土壤 pH 值影响较大。淋溶性随着土壤 pH 值的增加而增加；在酸性土壤中，降解速度快，在碱性土壤中降解速度慢。大部分磺酰脲类除草剂的选择性强，对当季作物安全。有些磺酰脲类除草剂（如绿磺隆、甲磺隆、氯嘧磺隆、胺苯磺隆）属于长残效除草剂，在土壤中的持效期长，施用这些除草剂后，在下茬种植敏

感作物，将会发生药害。由于磺酰脲类除草剂的作用位点单一，杂草对它们产生抗药性的速度快。

高效液相色谱-串联质谱联用技术是近些年来发展很快的分析技术，具有很高的选择性和灵敏度，对复杂基质中的磺酰脲除草剂类残留具有很强的定性能力，准确度高，是目前痕量残留分析的首选方法。本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 串联三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用测定土壤中的磺酰脲类除草剂的方法。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

本实验使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用系统。具体配置为 LC-30AD $\times$ 2 输液泵，DGU-20A<sub>5</sub> 在线脱气机，SIL-30AC 自动进样器，CTO-30A 柱温箱，CBM-20A 系统控制器，LCMS-8040 三重四极杆质谱仪，LabSolutions Ver. 5.53 色谱工作站。

### 1.2 分析条件

#### 液相条件

流动相：A 相—0.1% 甲酸水溶液；B 相—乙腈  
总流速：0.3 mL/min  
色谱柱：Shim-pack XR-ODSIII (2.0 mm I.D. $\times$ 75 mm L., 1.6  $\mu\text{m}$ )

进样体积：4  $\mu\text{L}$

柱温：45 $^{\circ}\text{C}$

洗脱方式：梯度洗脱，初始浓度为 B 相 25%，时间程序见表 1。

表 1 梯度洗脱程序

Time	Module	Command	Value
1.50	Pumps	Pump B Conc.	80
2.80	Pumps	Pump B Conc.	80
2.81	Pumps	Pump B Conc.	25
5.00	Controller	Stop	

## 质谱条件

分析仪器:	LCMS-8040	离子源电压:	4.0 kV
离子源:	ESI, 正离子模式	扫描模式:	多反应监测(MRM)
加热模块温度:	400°C	驻留时间:	20 ms
DL 温度:	250°C	延迟时间:	3 ms
雾化气流速:	3.0 L/min	MRM 参数:	见表 2
干燥气流速:	15 L/min		

表 2 磺酰胺类 MRM 优化参数

名称	CAS#	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
噻吩磺隆	79277-27-3	388.00	167.05*	-14.0	-16.0	-30.0
			205.00	-14.0	-25.0	-21.0
醚磺隆	94593-91-6	414.10	183.10*	-20.0	-17.0	-18.0
			157.05	-20.0	-20.0	-30.0
甲磺隆	74223-64-6	382.05	167.20*	-18.0	-17.0	-30.0
			199.05	-18.0	-21.0	-21.0
醚苯磺隆	82097-50-5	402.15	141.20*	-11.0	-21.0	-26.0
			167.15	-11.0	-18.0	-30.0
氯磺隆	64902-72-3	358.10	141.10*	-25.0	-17.0	-27.0
			167.10	-25.0	-20.0	-30.0
胺苯磺隆	97780-06-8	411.05	196.20*	-15.0	-15.0	-21.0
			168.20	-15.0	-29.0	-30.0
四唑啉磺隆	120162-55-2	425.20	182.10*	-15.0	-16.0	-18.0
			156.10	-15.0	-29.0	-28.0
磺酰磺隆	141776-32-1	471.05	211.25*	-13.0	-16.0	-23.0
			261.15	-13.0	-17.0	-28.0
苯噻磺隆	83055-99-6	411.10	149.10*	-11.0	-22.0	-28.0
			182.15	-11.0	-21.0	-19.0
碘甲磺隆	185119-76-0	508.00	167.10*	-26.0	-22.0	-30.0
			141.10	-26.0	-23.0	-27.0
吡啉磺隆	93697-74-6	415.10	182.10*	-20.0	-20.0	-19.0
			139.10	-20.0	-45.0	-26.0

乙氧嘧磺隆	126801-58-9	399.15	261.15*	-14.0	-14.0	-28.0
			218.10	-14.0	-25.0	-22.0

注：\*表示定量离子

### 1.3 标准品溶液的配制

标准工作溶液配制: 称取适量的 12 种磺酰脲类标准储备液, 用乙腈稀释配制成浓度为 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的混合标准工作。分别吸取 12 种磺酰脲类标准储备液, 用土壤空白基质溶液稀释配制成浓度为 0.5, 1, 2, 5, 10, 50, 100  $\mu\text{g}/\text{L}$  系列浓度混合标准品曲线。

### 1.4 样品前处理方法

取代表性试样 500 g, 过 0.425 mm 样品筛。取 5 g 试样于 50 mL 离心管中, 加入 30 mL 乙腈震荡提取 20 min, 4000 r/min 离心 5 min, 取上清液转入 150 mL 分液漏斗中。重复一次上述过程, 合并提取液。在分液漏斗中加入 30 mL 乙腈饱和正己烷, 振摇 2 min, 静置分层, 弃去正己烷。乙腈转移至梨形瓶中 40 $^{\circ}\text{C}$  旋蒸至干, 用 5 mL 二氯甲烷复溶。

将提取液转移至氟罗里硅土 SPE 柱上, 用 10 mL 二氯甲烷-丙酮-甲醇 (7.5+2+0.5) 淋洗 SPE 柱并弃去淋洗液, 再用 20 mL 二氯甲烷-甲醇 (1+1) 洗脱 SPE 柱, 收集洗脱液于梨形瓶中, 40 $^{\circ}\text{C}$  旋蒸至干。用 1 mL 流动相初始比例溶液溶解定容。过 0.22  $\mu\text{m}$  滤膜, 上机测试。

## 2. 结果与讨论

### 2.1 标准样品一级质谱图和产物离子扫描质谱图

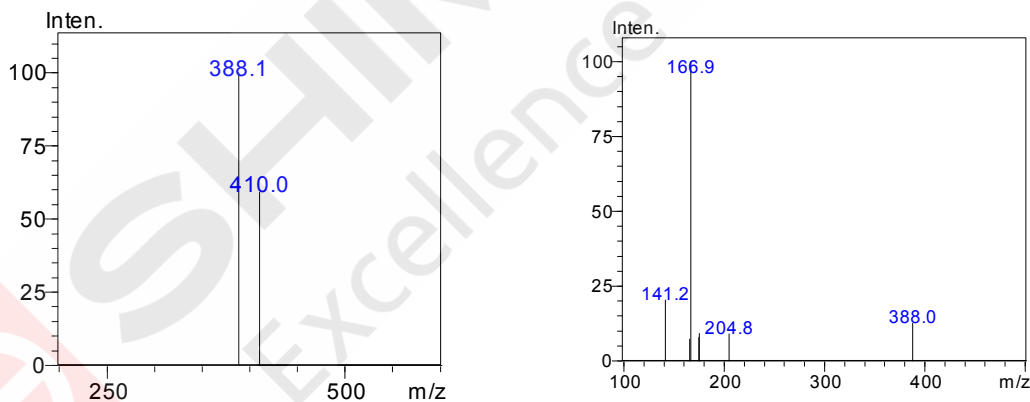


图1 噻吩磺隆一级质谱图 (左) 和产物离子质谱图 (右) (-20 V)

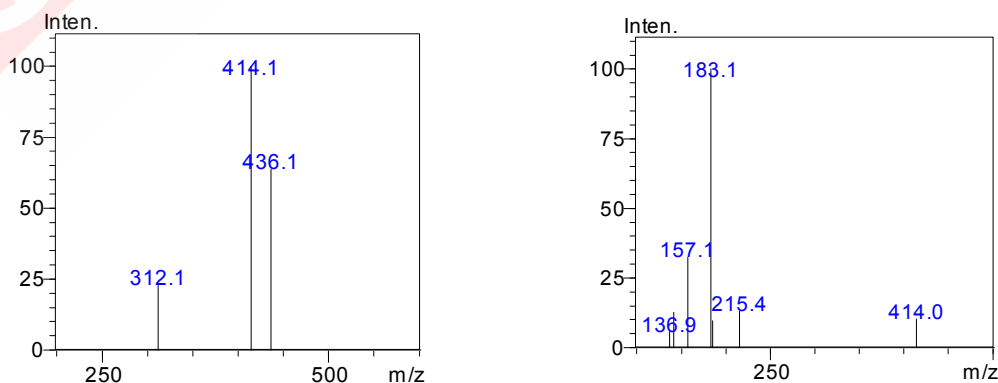


图2 噻磺隆一级质谱图 (左) 和产物离子质谱图 (右) (-18 V)

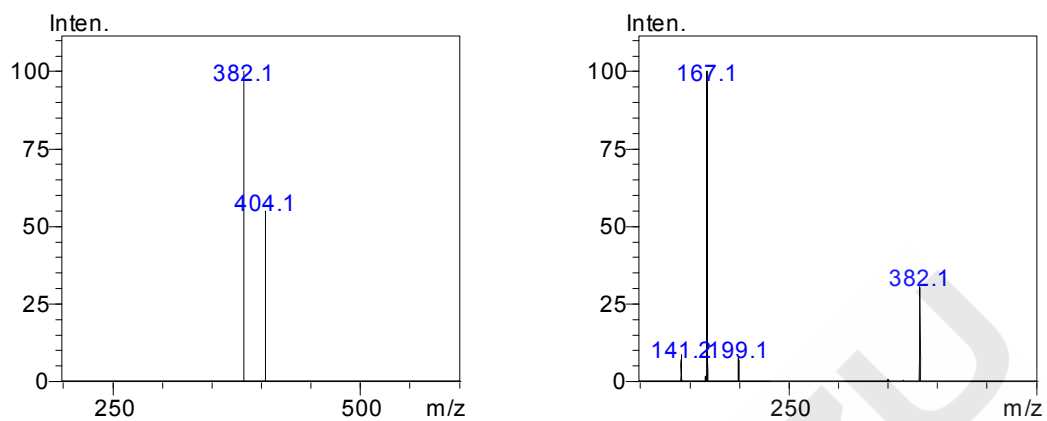


图3 甲磺隆一级质谱图（左）和产物离子质谱图（右）(-13 V)

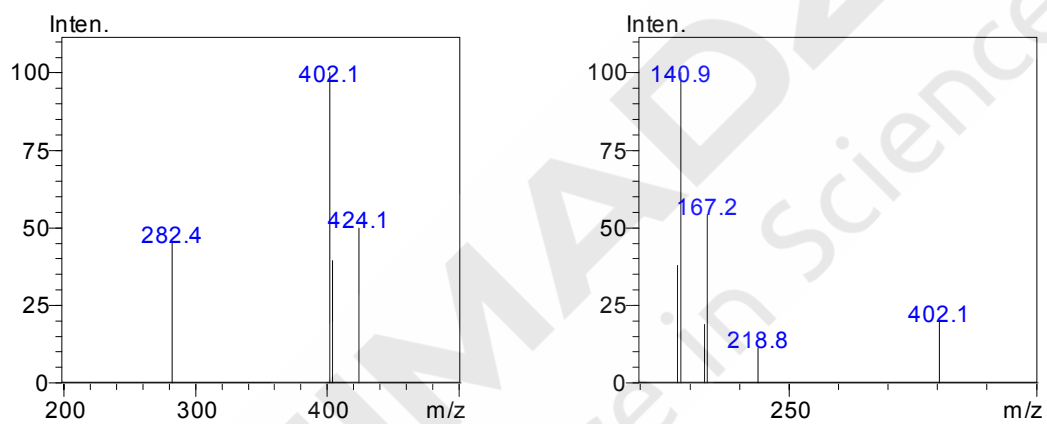


图4 醚苯磺隆一级质谱图（左）和产物离子质谱图（右）(-18 V)

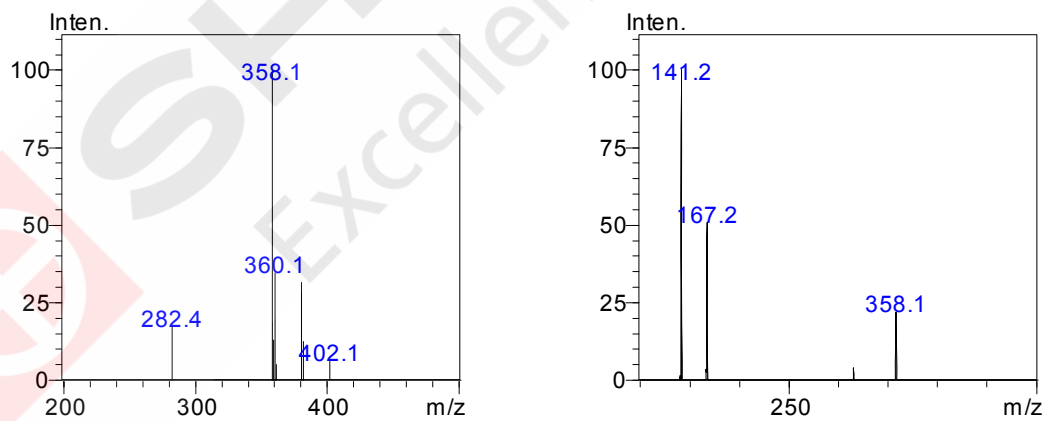


图5 氯磺隆一级质谱图（左）和产物离子质谱图（右）(-15 V)

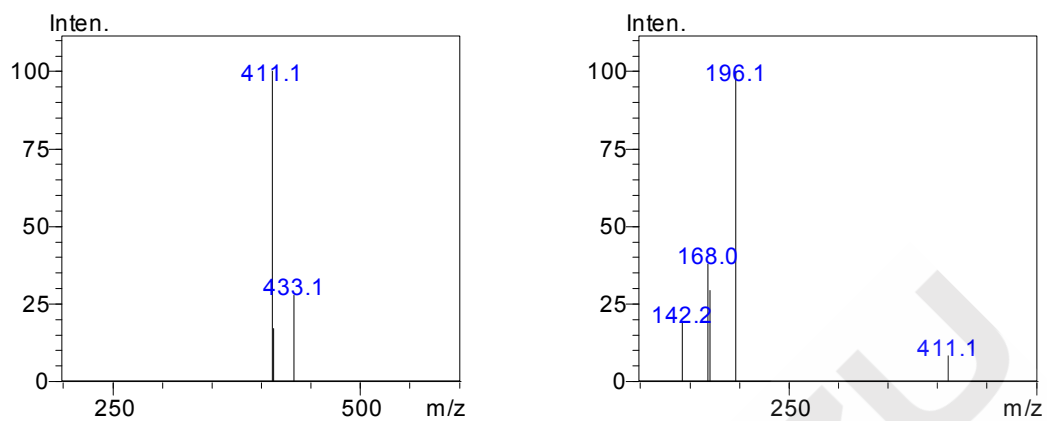


图6 胺苯磺隆一级质谱图（左）和产物离子质谱图（右）(-20 V)

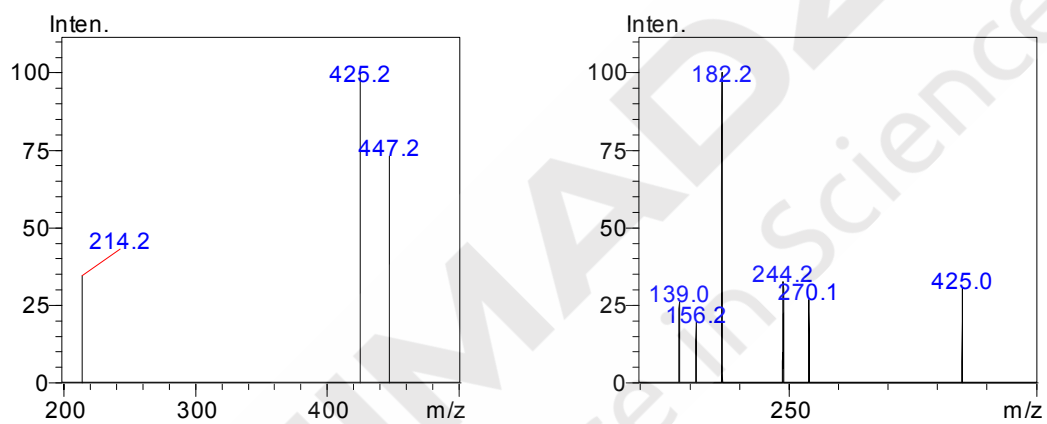


图7 四唑嘧磺隆一级质谱图（左）和产物离子质谱图（右）(-18 V)

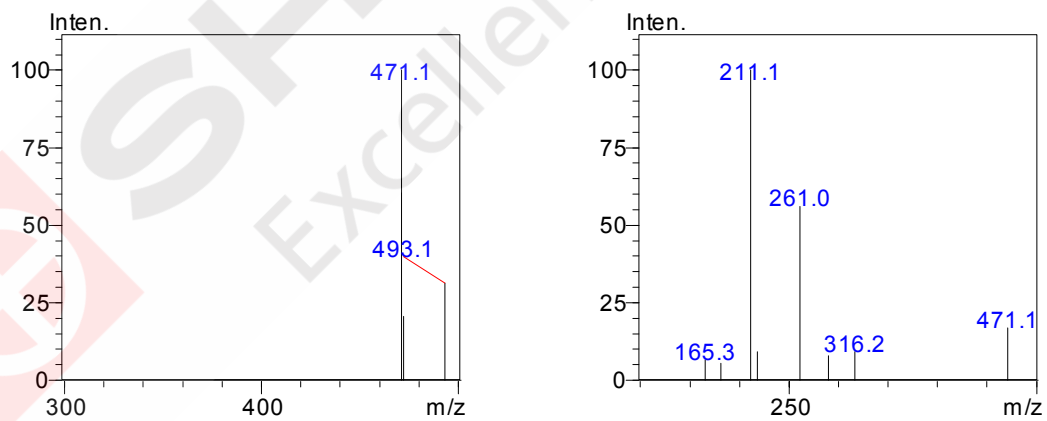


图8 磺酰嘧磺隆一级质谱图（左）和产物离子质谱图（右）(-15 V)

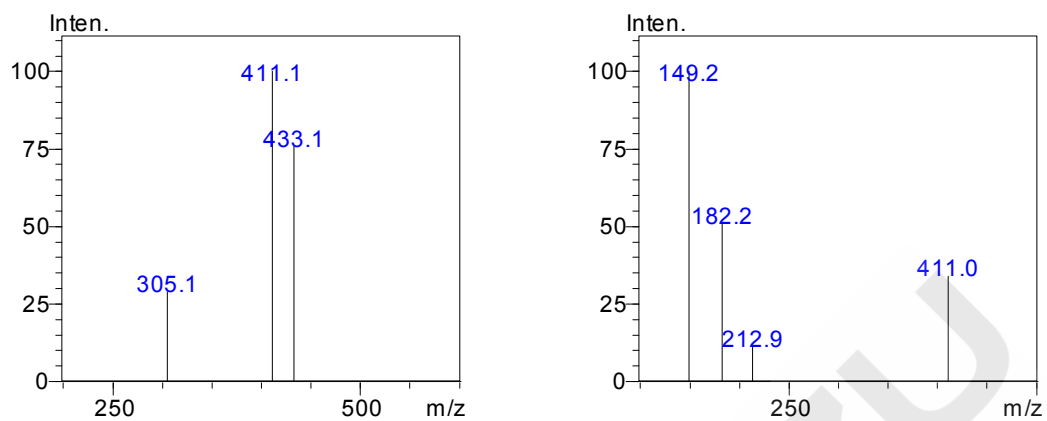


图9 卡嗒磺隆一级质谱图（左）和产物离子质谱图（右）(-15 V)

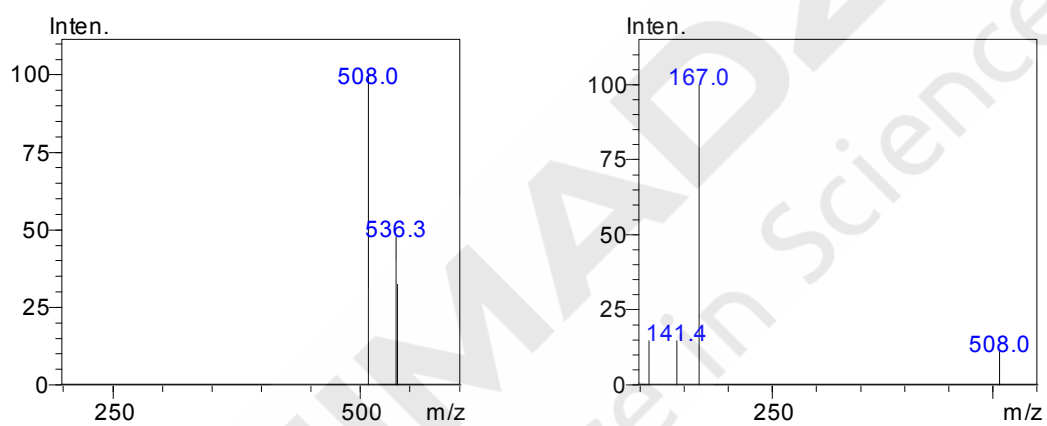


图10 碘甲磺隆一级质谱图（左）和产物离子质谱图（右）(-20 V)

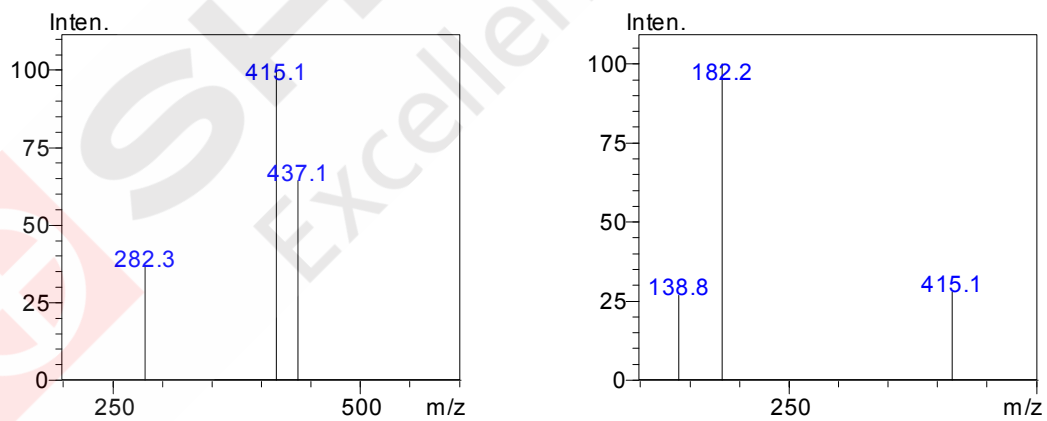


图11 吡嗒磺隆一级质谱图（左）和产物离子质谱图（右）(-15 V)

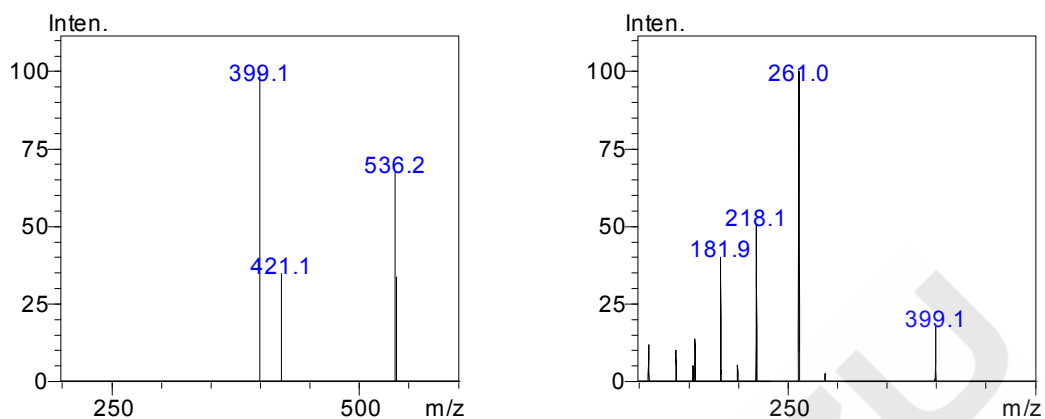


图12 乙氧嘧磺隆一级质谱图（左）和产物离子质谱图（右）(-18 V)

## 2.2 标准样品的 MRM 色谱图

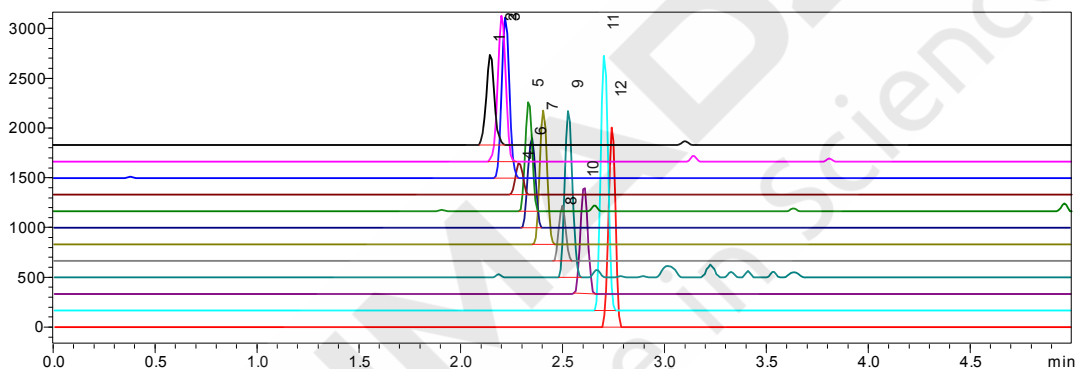


图 13 12 种磺酰脲类标准的 MRM 色谱图(0.5 µg/L)

(1, 噻吩磺隆; 2, 醚磺隆; 3, 甲磺隆; 4, 醚苯磺隆; 5, 氯磺隆; 6, 胺苯磺隆; 7, 四唑嘧磺隆; 8, 磺酰磺隆; 9, 苯嘧磺隆; 10, 碘甲磺隆; 11, 吡嘧磺隆; 12, 乙氧嘧磺隆)

## 2.3 线性范围

将 0.5, 1, 2, 5, 10, 50, 100 µg/L 系列浓度磺酰脲类混合标准品按 1.2 中的分析条件进行测定, 外标法定量。以浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标, 绘制校准曲线如图 14 所示, 由于篇幅有限, 只给出噻吩磺隆和醚磺隆校准曲线; 12 种磺酰脲类除草剂的校准曲线线性关系良好, 各个浓度的标准回读值均在 87%~116%之间, 线性方程及相关系数见表 3。

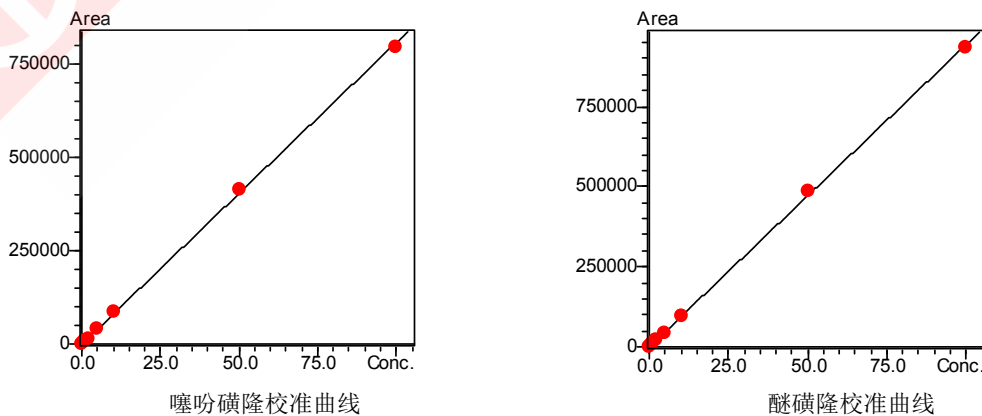


图 14 磺酰脲类除草剂校准曲线

表 3 校准曲线参数

No.	名称	校准曲线	线性范围 ( $\mu\text{g/L}$ )	相关系数 r
1	噻吩磺隆	$Y = (8004)X + (2027.4)$	0.5~100	0.9997
2	醚磺隆	$Y = (9289)X + (968.3)$	0.5~100	0.9998
3	甲磺隆	$Y = (10545)X + (-2010.4)$	0.5~100	0.9999
4	醚苯磺隆	$Y = (3208)X + (940.1)$	0.5~100	0.9992
5	氯磺隆	$Y = (6173)X + (-29.7)$	0.5~100	0.9998
6	胺苯磺隆	$Y = (10591)X + (-5246.9)$	0.5~100	0.9996
7	四唑嘧磺隆	$Y = (8703)X + (3344.0)$	0.5~100	0.9999
8	磺酰磺隆	$Y = (2569)X + (291.7)$	0.5~100	0.9994
9	苄嘧磺隆	$Y = (12368)X + (-2926.0)$	0.5~100	0.9999
10	碘甲磺隆	$Y = (8750)X + (3573.4)$	0.5~100	0.9999
11	吡嘧磺隆	$Y = (21515)X + (7769.0)$	0.5~100	0.9990
12	乙氧嘧磺隆	$Y = (1833)X + (261.6)$	0.5~100	0.9998

## 2.4 精密度实验

对不同浓度混合标准工作液连续测定 6 次, 考察仪器的精密度, 保留时间和峰面积的重复性结果如表 4 所示。结果显示: 不同浓度标准品保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.04%~0.37% 和 0.97%~4.73% 之间, 仪器精密度良好。

表 4 保留时间和峰面积重复性结果(n=6)

样品名称	RSD% (0.5 $\mu\text{g/L}$ )		RSD% (5 $\mu\text{g/L}$ )		RSD% (50 $\mu\text{g/L}$ )	
	R.T.	Area	R.T.	Area	R.T.	Area
噻吩磺隆	0.32	1.37	1.42	1.86	0.57	2.81
醚磺隆	0.64	1.30	0.86	1.40	0.53	1.65
甲磺隆	0.62	1.93	1.36	2.13	0.53	3.36
醚苯磺隆	0.52	2.59	0.57	1.40	0.46	3.55
氯磺隆	0.41	2.95	0.43	1.55	0.43	2.87
胺苯磺隆	0.45	2.46	0.68	1.23	0.41	2.75
四唑嘧磺隆	0.34	2.22	0.77	1.24	0.38	2.37
磺酰磺隆	0.44	3.38	0.38	1.65	0.34	3.29
苄嘧磺隆	0.38	2.99	0.31	1.08	0.31	2.48
碘甲磺隆	0.28	3.22	0.68	1.83	0.20	2.85
吡嘧磺隆	0.25	3.00	0.43	1.41	0.18	2.50
乙氧嘧磺隆	0.25	0.14	0.59	1.34	0.19	1.07

## 2.5 灵敏度实验

为了考察仪器灵敏度, 采用土壤空白基质溶液配制浓度为 0.5  $\mu\text{g/L}$  测试样品 7 份, 平行进样 7 次分析结果。由 7 次进样测定的标准偏差(S) 计算出检测限和最低定量浓度, 此时检出限  $\text{MDL} = 3.14 \times S$ , 定量下限  $\text{LOQ} = 4 \times \text{MDL}$ 。测定结果如表 4 所示。

表 4 12 种磺酰脲类除草剂的检出限和定量限

名称	标准偏差(S)	检出限( $\mu\text{g/L}$ )	定量限( $\mu\text{g/L}$ )
噻吩磺隆	0.006	0.019	0.075
醚磺隆	0.005	0.016	0.063
甲磺隆	0.007	0.022	0.088
醚苯磺隆	0.019	0.060	0.239
氯磺隆	0.018	0.057	0.226
胺苯磺隆	0.009	0.028	0.113
四唑嘧磺隆	0.027	0.085	0.339
磺酰磺隆	0.014	0.044	0.176
苄嘧磺隆	0.010	0.031	0.126
碘甲磺隆	0.011	0.035	0.138
吡嘧磺隆	0.013	0.041	0.163
乙氧嘧磺隆	0.001	0.003	0.013

## 2.6 实际样品检测结果

以农田土壤作为检测样品，按照 1.4 样品前处理方法制备样品，检测 12 种磺酰脲类除草剂，检测结果该农田土壤样品中未检出 12 种磺酰脲类除草剂残留，如图 15 所示。土壤样品加标 0.5  $\mu\text{g/L}$  浓度的 12 中磺酰脲类除草剂后，经过全程前处理后，上机检测得到色谱图如图 16 所示。农田样品加标回收率情况如表 5 所示。

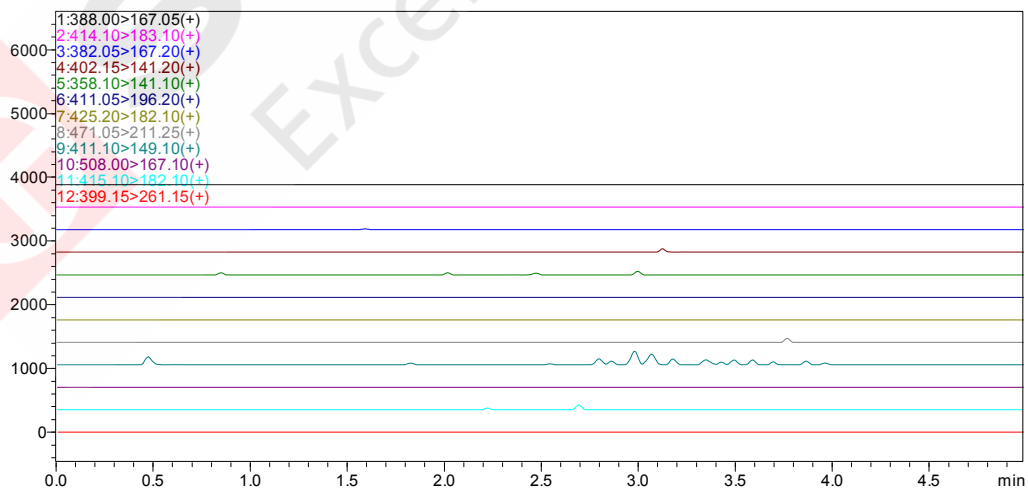


图 15 农田土壤中 12 种磺酰脲类的检测色谱图

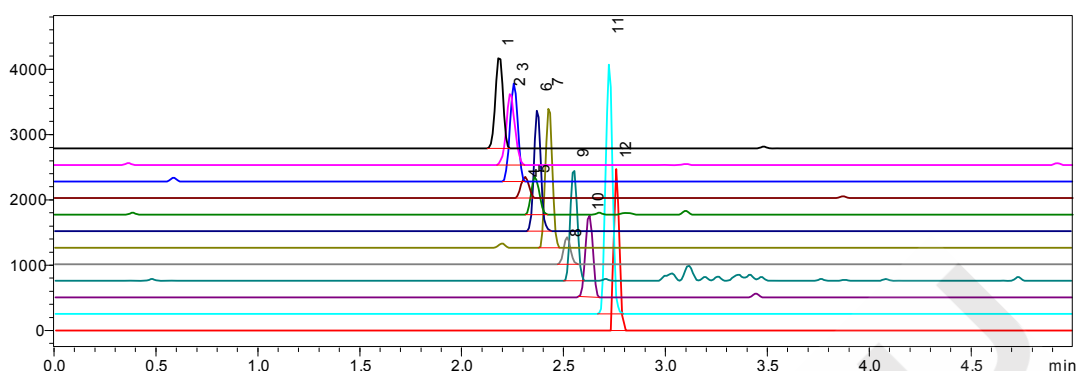


图 16 农田土壤中 12 中磺酰胺类加标 0.5µg/L 浓度色谱图

(1, 噻吩磺隆; 2, 醚磺隆; 3, 甲磺隆; 4, 醚苯磺隆; 5, 氯磺隆; 6, 胺苯磺隆; 7, 四唑嘧磺隆; 8, 磺酰磺隆; 9, 苄嘧磺隆; 10, 碘甲磺隆; 11, 吡嘧磺隆; 12, 乙氧嘧磺隆)

表 5 农田土壤中 12 中磺酰胺类物质加标回收率

名称	加标量(0.5 µg/L)	检出量(µg/L)	回收率(%)
噻吩磺隆	0.5	0.412	82.40
醚磺隆	0.5	0.450	90.00
甲磺隆	0.5	0.573	114.60
醚苯磺隆	0.5	0.618	123.60
氯磺隆	0.5	0.641	128.20
胺苯磺隆	0.5	0.408	81.60
四唑嘧磺隆	0.5	0.632	126.40
磺酰磺隆	0.5	0.331	66.20
苄嘧磺隆	0.5	0.539	107.8
碘甲磺隆	0.5	0.480	96.00
吡嘧磺隆	0.5	0.444	88.80
乙氧嘧磺隆	0.5	0.511	102.20

### 3. 结论

本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用测定农田土壤中 12 种磺酰胺类除草剂的方法。该方法在分析速度快, 且线性范围宽, 校准曲线的相关系数良好。对 0.5 µg/L、5 µg/L 和 50 µg/L 混合基质标准溶液进行精密度实验, 连续 6 次进样保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.18%~1.42%和 0.14%~3.55%之间, 系统精密度良好。该方法具有分析速度快、灵敏高、重复性好的特点, 适合农田土壤中 12 种磺酰胺类除草剂的检测。

附录:

名称	英文名称	CAS#	前体离子	产物离子
噻吩磺隆	Thifensulfuron	79277-27-3	388.00	167.05* 205.00
醚磺隆	Cinosulfuron	94593-91-6	414.10	183.10* 157.05
甲磺隆	metsulfuron-methyl	74223-64-6	382.05	167.20* 199.05
醚苯磺隆	Triasulfuron	82097-50-5	402.15	141.20* 167.15
氯磺隆	Chlorsulfuron	64902-72-3	358.10	141.10* 167.10
胺苯磺隆	ethametsulfuron-methyl	97780-06-8	411.05	196.20* 168.20
四唑嘧磺隆	Azimsulfuron	120162-55-2	425.20	182.10* 156.10
磺酰磺隆	Sulfosulfuron	141776-32-1	471.05	211.25* 261.15
苯嘧磺隆	bensulfuron methyl	83055-99-6	411.10	149.10* 182.15
碘甲磺隆	lodosulfuron methyl	185119-76-0	508.00	167.10* 141.10
吡嘧磺隆	pyrazosulfuron-ethyl	93697-74-6	415.10	182.10* 139.10
乙氧嘧磺隆	Ethoxysulfuron	126801-58-9	399.15	261.15* 218.10

注: \*表示定量离子

# GCMS-TQ8050 应用于土壤中二噁英(PCDD/Fs)的检测

**摘要:** 本文介绍了一种气相色谱-三重四极杆质谱法(GC-MS/MS)测定土壤中超痕量二噁英(PCDD/Fs)的分析方法。方法采用岛津GCMS-TQ8050仪结合MRM监测模式进行检测,采用<sup>13</sup>C标记同位素内标法定量。结果显示该方法具有较好的灵敏度和重复性(2,3,7,8-TCDD绝对进样量为20 fg时,峰面积RSD%<20% (n=12),信噪比S/N>50),且在0.1-40 ng/mL (TCDD)浓度范围内具有良好的线性(线性相关系数R<sup>2</sup>>0.999)。实际样品的检测结果与高分辨气相色谱-高分辨质谱(HRGC/HRMS)法的测定结果具有较好的一致性,表明GCMS-TQ8050能够实现土壤中痕量二噁英的分析检测。

**关键词:** GCMS-TQ8050 土壤 二噁英

多氯代二苯并-对-二噁英/多氯代二苯并呋喃(PCDD/Fs)是一类典型的持久性有机污染物(POPs),具有致癌、致畸、致突变等特性,被国际癌症研究机构(IARC)列为一级致癌物(Group I)。

现有研究表明,Dioxins是目前世界上发现的无意识合成副产物中毒性最强的化合物。具有亲脂疏水特性的Dioxins易于长期残留在土壤、底泥等富含有机质的环境介质中,因此它们在环境中的检测成为了全世界关注的热点。

同位素稀释高分辨气相色谱质谱法(HRGC/HRMS)是分析环境中超痕量浓度的Dioxins的有效方法之一,但由于该法操作复杂,分析周期长,成本和运行费用昂贵,限制了HRGC/HRMS的普及和应用。目前,随着三重四极杆气质灵敏度的增加,欧盟、美国、日本等国都已将其用于Dioxins的筛选检测

中。

岛津 GCMS-TQ8050 采用了新高效检测器和 3 种降噪技术,实现了飞克级的定量分析,并提高了耐用性与稳定性,并达到了世界上最高的灵敏度水平之一。本文利用岛津 GCMS-TQ8050 结合 Smart MRM 功能建立的土壤中 PCDD/Fs 的分析方法,并对实际样品进行了检测,其结果与高分辨气相色谱/高分辨质谱法(HRGC/HRMS)检测结果具有较好的一致性。



岛津 GCMS-TQ8050

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

PCDD/Fs 标准品及 <sup>13</sup>C 标记同位素内标分别购自美国 Cambridge Isotope Laboratories 和 加拿大 Wellington Laboratories。

### 1.2 样品前处理

土壤样品的前处理方法基于 EPA method 1613B [4]并进行适当修改。样品萃取采用加速溶剂萃取(ASE)法,净化采用酸/碱复合硅胶柱和活性炭柱。样品萃取前加入 <sup>13</sup>C 标记替代

内标 (1613-LCS), 仪器分析前加入  $^{13}\text{C}$  标记进样内标 (1613-IS)。

### 1.3 仪器条件

样品分析采用岛津 GCMS-TQ8050。表 1 是 GC-MS/MS 的仪器分析条件。PCDD/Fs 分析的 MRM 方法采用岛津的 MRM 自动优化工具, 在一个序列中优化最佳的产物离子及碰撞能量, 并将 MRM 的相关参数自动注册到 Smart MRM 数据库, 建立 MRM 的仪器方法 (见图 1)。该 MRM 方法中所监测的 17 种 PCDD/Fs 及其  $^{13}\text{C}$  标记同位素内标均选择两个不同的前体离子和对应产物离子, 并给出各离子对的驻留时间 (dwell time)。为改善低浓度下目标物色谱峰的峰型 (2,3,7,8-TCDD/F, 10 fg/ $\mu\text{L}$ ), 以及灵敏度和重现性, 设置中将 2,3,7,8-TCDD/F 的驻留时间增加至 0.35s; 为保证各组中化合物的循环采集时间在 1.1s, 将  $^{13}\text{C}$  标记同位素内标的 2,3,7,8-TCDD/F 的驻留时间减少至 0.2s。PCDD/Fs 同系物和  $^{13}\text{C}$  标记内标的保留时间及 MRM 条件设置见表 2。

表 1. GCMS 的仪器条件

气相条件	
色谱柱	DB-5MS (60 m $\times$ 250 $\mu\text{m}$ $\times$ 0.25 $\mu\text{m}$ )
进样口模式	不分流进样
进样体积	2 $\mu\text{L}$
高压进样	300kPa (2 min)
进样时间	1 min
进样温度	290 $^{\circ}\text{C}$
色谱柱柱温程序	150 $^{\circ}\text{C}$ (3 min) $\rightarrow$ (20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) $\rightarrow$ 230 $^{\circ}\text{C}$ (18 min) $\rightarrow$ (5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) $\rightarrow$ 235 $^{\circ}\text{C}$ (10 min) $\rightarrow$ (4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) $\rightarrow$ 320 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)
控制模式	恒线速度控制
流量	1.03 mL/min
质谱条件	
离子化方式	EI
离子源温度	250 $^{\circ}\text{C}$
接口温度	270 $^{\circ}\text{C}$
采集模式	MRM 模式
CID 气	氦气
Q1 分辨率	Unit
Q3 分辨率	Unit
发射电流	250 $\mu\text{A}$
循环时间	1.1 sec
CID 气压力	150 kPa
检测器电压	1.6 kV

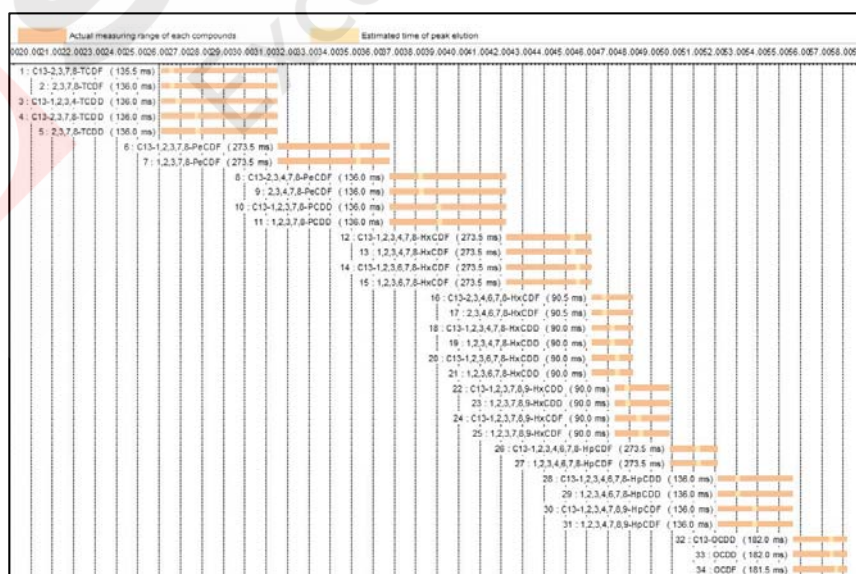


图 1 采用 Smart MRM 功能建立的 PCDD/Fs 同系物 MRM 自动采集方法

表 2. PCDD/Fs 同系物和 <sup>13</sup>C 标记同位素内标的保留时间及 MRM 条件设置

峰号	分析物	保留时间	前体离子>产物离子	CE(V)	前体离子>产物离子	CE(V)
1	<sup>13</sup> C-2,3,7,8-TCDF	26.572	315.90>251.90	31	317.90>253.90	31
2	2,3,7,8-TCDF	26.597	303.90>240.90	31	305.90>242.90	31
3	<sup>13</sup> C-1,2,3,4-TCDD	26.857	331.90>267.90	25	333.90>269.90	25
4	<sup>13</sup> C-2,3,7,8-TCDD	27.749	331.90>267.90	25	333.90>269.90	25
5	2,3,7,8-TCDD	27.807	319.90>256.90	25	321.90>258.90	25
6	<sup>13</sup> C-1,2,3,7,8-PeCDF	35.283	351.90>287.90	34	349.90>285.90	34
7	1,2,3,7,8-PeCDF	35.312	339.90>276.90	34	337.90>274.90	34
8	<sup>13</sup> C-2,3,4,7,8-PeCDF	38.217	351.90>287.90	37	349.90>285.90	37
9	2,3,4,7,8-PeCDF	38.276	339.90>276.90	37	337.90>274.90	37
10	<sup>13</sup> C-1,2,3,7,8-PeCDD	39.103	367.90>303.90	25	365.90>301.90	25
11	1,2,3,7,8-PeCDD	39.125	355.90>292.90	25	353.90>290.90	25
12	<sup>13</sup> C-1,2,3,4,7,8-HxCDF	45.332	385.80>321.90	37	387.80>323.90	37
13	1,2,3,4,7,8-HxCDF	45.361	373.80>310.90	37	375.80>312.90	37
14	<sup>13</sup> C-1,2,3,6,7,8-HxCDF	45.594	385.80>321.90	37	387.80>323.90	37
15	1,2,3,6,7,8-HxCDF	45.609	373.80>310.90	37	375.80>312.90	37
16	<sup>13</sup> C-2,3,4,6,7,8-HxCDF	46.825	385.80>321.90	37	387.80>323.90	37
17	2,3,4,6,7,8-HxCDF	46.836	373.80>310.90	37	375.80>312.90	37
18	<sup>13</sup> C-1,2,3,4,7,8-HxCDD	47.204	401.80>337.90	25	403.80>339.80	25
19	1,2,3,4,7,8-HxCDD	47.205	389.80>326.90	25	391.80>328.80	25
20	<sup>13</sup> C-1,2,3,6,7,8-HxCDD	47.418	401.80>337.90	25	403.80>339.80	25
21	1,2,3,6,7,8-HxCDD	47.427	389.80>326.90	25	391.80>328.80	25
22	<sup>13</sup> C-1,2,3,7,8,9-HxCDD	47.890	401.80>337.90	25	403.80>339.80	25
23	1,2,3,7,8,9-HxCDD	47.919	389.80>326.90	25	391.80>328.80	25
24	<sup>13</sup> C-1,2,3,7,8,9-HxCDF	48.452	385.80>321.90	34	387.80>323.90	34
25	1,2,3,7,8,9-HxCDF	48.541	373.80>310.90	34	375.80>312.90	34
26	<sup>13</sup> C-1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	51.214	419.80>355.80	37	421.80>357.80	37
27	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	51.230	407.80>344.80	37	409.80>346.80	37
28	<sup>13</sup> C-1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	53.068	435.80>371.80	25	437.80>373.80	25
29	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	53.084	423.80>360.80	25	425.80>362.80	25
30	<sup>13</sup> C-1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	53.848	419.80>355.80	37	421.80>357.80	37
31	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	53.867	407.80>344.80	37	409.80>346.80	37
32	<sup>13</sup> C-OCDD	57.454	469.70>405.80	25	471.70>407.80	25
33	OCDD	57.464	457.70>394.80	25	459.70>396.80	25
34	OCDF	57.687	441.70>378.80	34	443.70>380.80	34

## 2 结果与讨论

### 2.1 色谱图

图 2 是 17 种 PCDD/Fs 同系物的分析质量色谱图 (EPA 1613-CS3), 仪器分析时间共计 60 min。

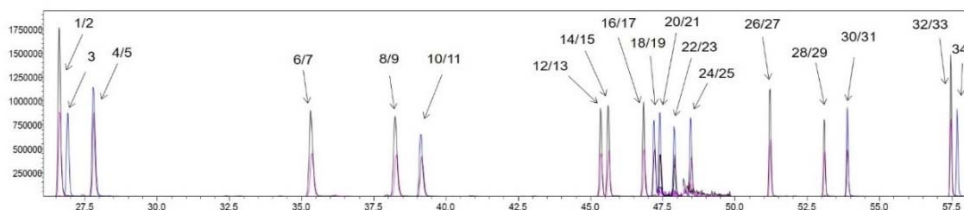


图 2. PCDD/Fs (10-100 pg/μL) 的质量色谱图 (EPA 1613-CS3), 峰号对应目标物参见表 2.

## 2.2 线性考察

采用 EPA-1613 CVS 系列 (CSL,CS0.5,CS1-CS4) 制作标准曲线。标准溶液进样量为 1  $\mu\text{L}$ 。所有化合物在设定范围内 (例: 0.1-40ng/ml (TCDD)) 线性相关系数  $R^2 > 0.999$ 。17 种 PCDD/Fs 同系物的平均相对响应因子见表 3。图 3-5 分别例举了 2,3,7,8-TCDD, 2,3,7,8-TCDF 和 1,2,3,7,8-PeCDD 的校正曲线。

表 3. PCDD/Fs 校准曲线的相关系数及同系物的平均响应因子。

化合物	线性回归方程	$R^2$	平均 RRF	RRF %RSD
2,3,7,8-TCDD	$Y = 1.1344X + 2.708327e-003$	0.9994	1.32	11.5
1,2,3,7,8-PeCDD	$Y = 0.9919633X + 1.230142e-002$	0.9992	1.10	5.5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	$Y = 1.03673X + 3.009931e-003$	1.0000	1.09	4.2
1,2,3,6,7,8-HxCDD	$Y = 1.02256X - 1.3048e-003$	0.9999	1.06	7.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	$Y = 1.02393X - 1.378672e-002$	0.9987	0.99	7.6
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	$Y = 0.9479387X + 2.145782e-002$	0.9979	1.15	9.2
OCDD	$Y = 0.9942801X + 9.678293e-003$	0.9997	1.10	6.1
2,3,7,8-TCDF	$Y = 1.089904X + 2.212659e-003$	0.9995	1.19	4.5
1,2,3,7,8-PeCDF	$Y = 0.9938926X + 9.222148e-003$	0.9997	1.08	4.5
2,3,4,7,8-PeCDF	$Y = 1.006096X + 1.239982e-002$	0.9995	1.12	6.6
1,2,3,4,7,8-HxCDF	$Y = 0.9915336X + 2.928402e-003$	1.0000	1.08	7.1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	$Y = 0.9722466X + 5.713008e-003$	0.9999	1.06	6.8
2,3,4,6,7,8-HxCDF	$Y = 0.9473578X + 1.432298e-002$	0.9994	1.11	8.6
1,2,3,7,8,9-HxCDF	$Y = 1.013798X - 5.043215e-003$	0.9997	0.99	4.7
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	$Y = 1.050944X + 3.74009e-003$	1.0000	1.13	5.7
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	$Y = 1.042322X + 3.703036e-003$	1.0000	1.12	5.0
OCDF	$Y = 1.188512X + 9.885828e-003$	0.9997	1.30	7.1

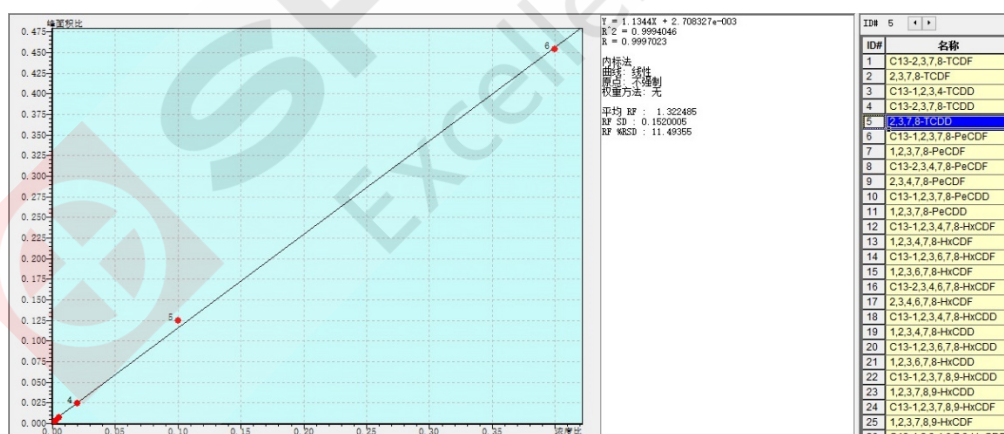


图 3. 2,3,7,8-TCDD 的 6 点线性拟合校准曲线及平均响应因子

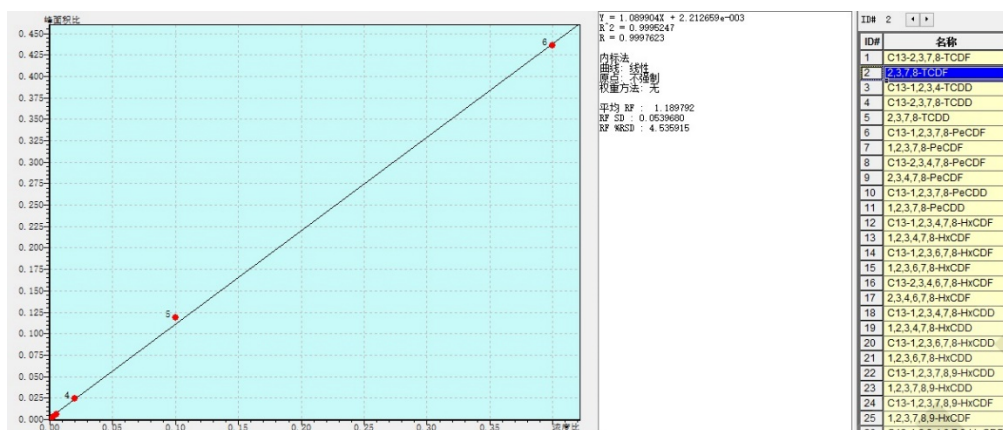


图 4. 2,3,7,8-TCDF 的 6 点线性拟合校准曲线及平均响应因子

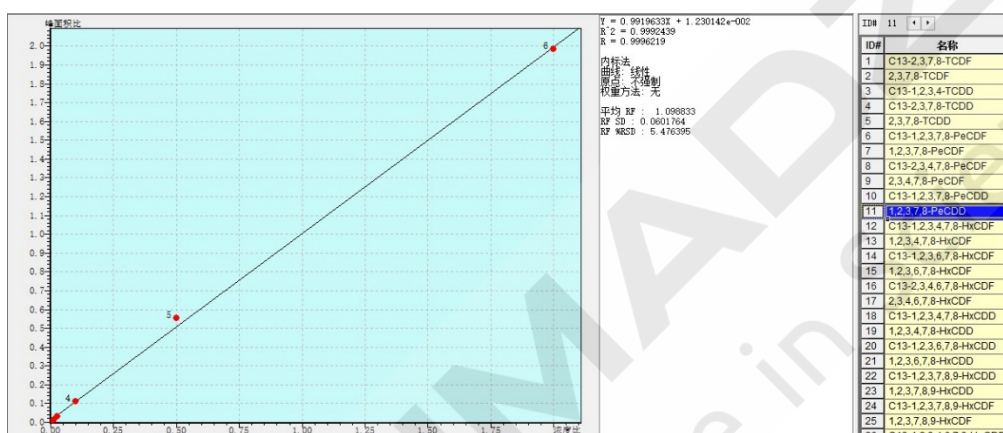


图 5. 1,2,3,7,8-PeCDD 的 6 点线性拟合校准曲线及平均响应因子

### 2.3 灵敏度考察

为考察 GC-MS/MS 在低进样浓度的响应灵敏度，将 EPA-1613CS1 标准溶液稀释 50 倍(10 fg/μL 2,3,7,8-TCDD)，进样量为 2μL，即绝对进样量为 20 fg。PCDD/Fs 同系物的 MRM 分析质量色谱图如图 6。

### 2.4 重复性考察

将稀释 50 倍的 EPA-1613CS1 (10 fg/μL, 2,3,7,8-TCDD)分别进行日内和日间进样，考察仪器响应的重复性和稳定性。日内连续进样 4 次，日间连续进样 3 天，共计 12 次。峰面积变化的结果见图 7，17 种 PCDD/Fs 同系物与对应 <sup>13</sup>C 标记同位素内标的峰面积 RSD 均小于 20% (见图 7)，表明仪器响应的重复性和稳定性均较好。

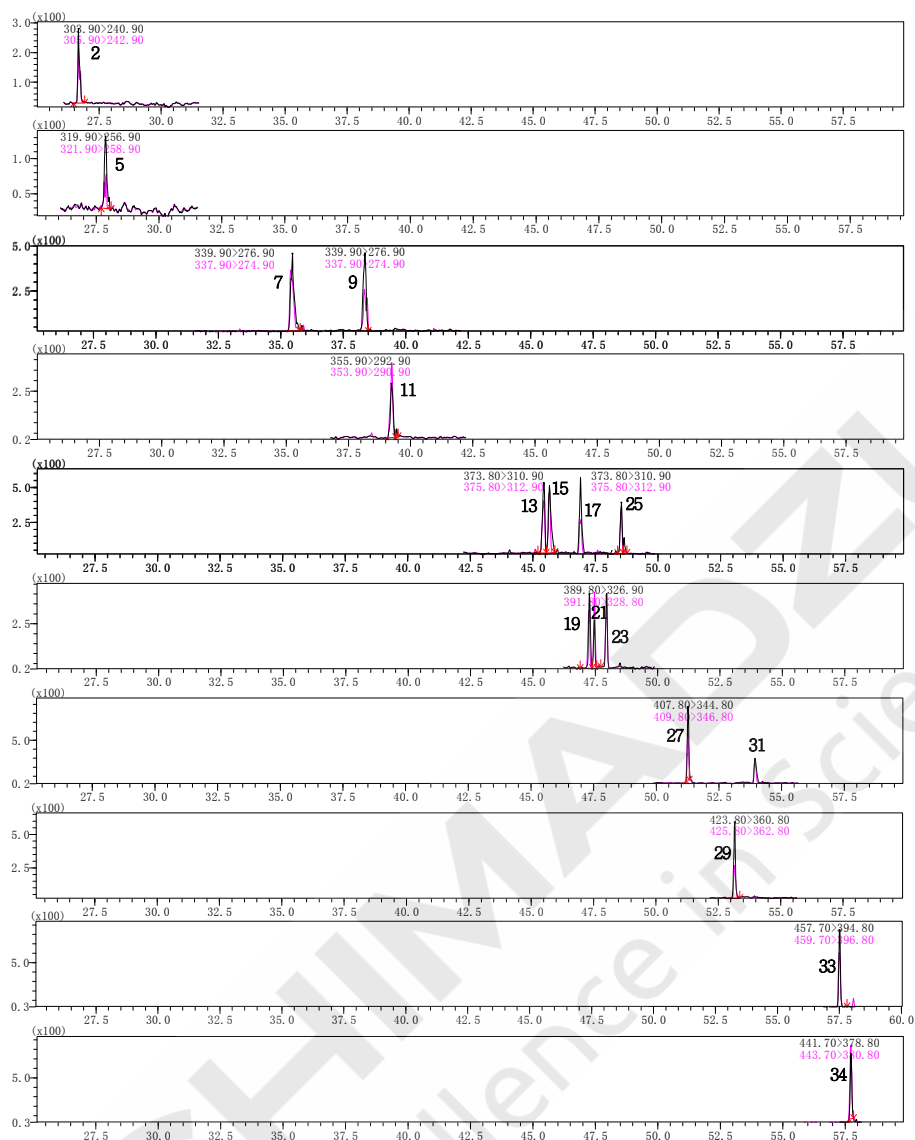


图 6. PCDD/Fs 同系物(10-100 fg/μL, 2μL 进样体积)的 MRM 分析质量色谱图。

注：图中峰号代表的化合物参见表 2。

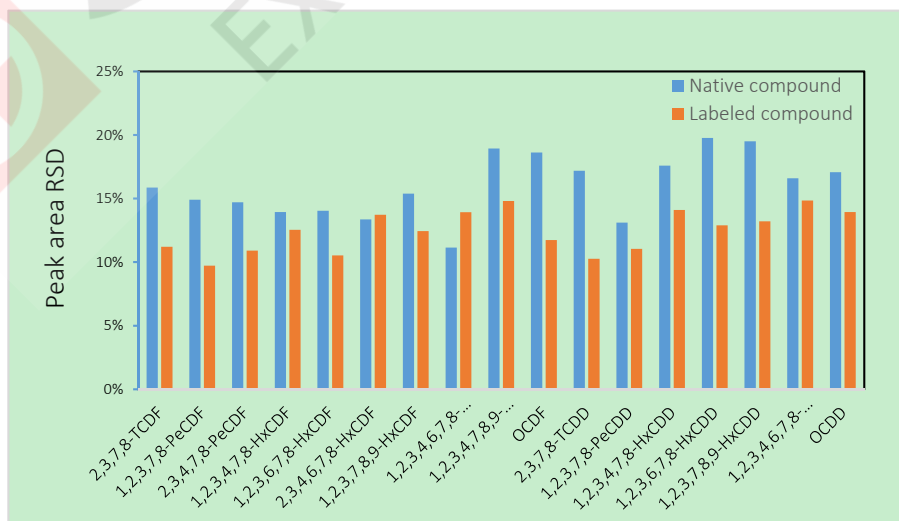


图 7. PCDD/Fs 与  $^{13}\text{C}$  标记同位素内标峰面积的重现性(n=12)

## 2.5 实际样品分析

土壤样品经前处理后，在相同的气相色谱条件下分别进行 GC-MS/MS 和 HRGC/HRMS 检测分析。图 8 是土壤样品中 PCDD/Fs 同系物的 GC-MS/MS 和 HRGC/HRMS 检测结果对比。在 GC-MS/MS 的检测结果中，土壤中 PCDD/Fs 的毒性相当量 (TEQ) 为 0.47 pg WHO-TEQ<sub>2005</sub>/g；而 HRGC/HRMS 的检测结果中，土壤中 PCDD/Fs 的毒性相当量 (TEQ) 分别为 0.54 pg WHO-TEQ<sub>2005</sub>/g 二者相对偏差 RD<15%，表明 GC-MS/MS 与 HRGC/HRMS 的分析结果具有较好的一致性。

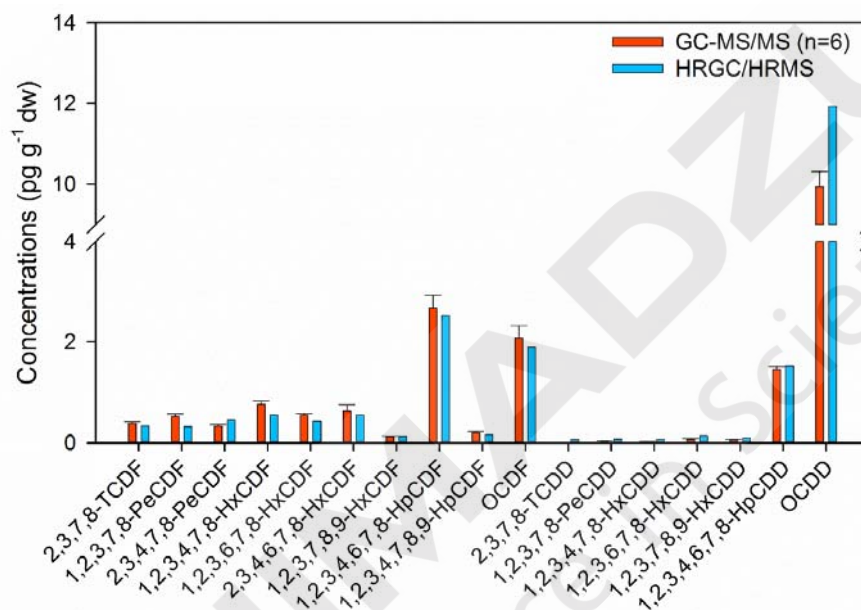


图 8. 土壤中 PCDD/Fs 同系物的 GC-MS/MS 和 HRMS 检测结果对比图

## 3 结论

岛津 GCMS-TQ8050 系统能够实现对土壤中 PCDD/Fs 的有效筛查和定量分析。该方法具有较高的灵敏度，良好的线性和重现性。对实际样品的分析显示，GC-MS/MS 能够获得与 HRGC/HRMS 的基本一致的分析结果，表明 GCMS-TQ8040 能够实现对土壤中痕量 PCDD/Fs 的分析检测。

# 第三章 重金属元素分析篇

## ICPMS-2030 测定土壤中多种金属元素的含量

**摘要:** 参考环境标准HJ 803-2016《土壤和沉积物 12种金属元素的测定 王水提取-电感耦合等离子体质谱法》，使用岛津ICPMS-2030型电感耦合等离子体质谱仪测定土壤成分分析标准物质GBW07404(GSS-4)中的Cd、Ni、Mn和Mo等12种金属元素含量，通过与证书值比对及加标回收率实验对方法进行了验证。实验结果表明，该方法操作简单，定量准确，线性范围宽，样品无需稀释即可同时准确测定，可满足土壤样品中12种金属元素高低含量的同时分析。

**关键词:** 土壤 ICPMS-2030 金属元素

来自农药、废水、污泥和大气沉降等方式沉积的重金属元素铅、镉、铬、砷、锌、铜、镍、锰、钼、铈、钒、钴等，是土壤无机物污染的重要组成部分。这些元素在土壤中过量富集，会导致土壤盐渍化，影响植物根和叶的发育，并通过食物链传递破坏人体神经系统、免疫系统和骨骼系统等。因此，准确测定土壤中的金属元素含量，对土壤质量的监控及土壤环境的再修复有着重要的实际意义。国家卫生部和环境保护部不断发

布新标准持续完善和规范土壤中重金属的检测方法。ICP-MS用于痕量金属元素分析，具有灵敏度高、线性范围宽、测试速度快、可同时测定多元素等优点。

本文参考2016年8月1日实施的环境标准HJ 803-2016《土壤和沉积物 12种金属元素的测定 王水提取-电感耦合等离子体质谱法》采用岛津新品电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2030 测定了土壤标准样品GSS-4中的12种金属元素含量。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器

岛津 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪

#### 1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿分别为塑料或玻璃材质，使用硝酸溶液（1+1）浸泡24小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用的HCl和HNO<sub>3</sub>为优级纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

#### 1.3 样品的前处理

称取0.1g（精确至0.0001g）试样于聚四氟乙烯微波消解罐中，加入6mL王水，盖上消解罐盖，放入微波消解仪中按照表1程序消解。消解结束后冷却至室温，打开密闭消解罐，用慢速定量滤纸将提取液过滤至50mL容量瓶中，待提取液滤尽后，用0.5mol/L的硝酸清洗消解罐内壁至少3次，清洗液一并过滤至容量瓶中，用超纯水定容至刻线，摇匀，待测。

表 1. 微波消解程序

阶 段	升温时间/min	温 度/°C	保持时间/min
1	5	120	2
2	4	150	5
3	5	185	40

#### 1.4 仪器参数

等离子体参数:

高频功率: 1.2 kW

辅助气流速: 1.1 L/min

炬管类型: Mini

雾化室: 旋流

采样深度: 6.0 mm

碰撞池参数:

碰撞气种类: He

池电压: -70 V

等离子体气流速: 8.0 L/min

载气流速: 0.7 L/min

雾化器类型: 同心

雾室温度: 5 °C

高频频率: 27.12 MHz

碰撞气流速: 8.0 mL/min

能量过滤器电压: 7.0 V

## 2. 结果与讨论

### 2.1 标准曲线溶液配制

配制介质为 0.5 mol/L HNO<sub>3</sub> 的 Cd、Co、Cu、Cr、Mn、Ni、Pb、Zn、V、As、Mo 和 Sb 元素不同浓度标准溶液于 50 mL 容量瓶中, 配制浓度如表 2 所示。

表 2. 标准溶液浓度及分析质量数

元素	质量数 (amu)	标准曲线浓度(μg/L)					
		Blank	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
Cd	111	0	0.2	0.4	1.0	2.0	4.0
Co	59	0	5	10	25	50	100
Cu	65	0	50	100	250	500	1000
Cr*	52	0	100	200	500	1000	2000
Mn*	55	0	250	500	1250	2500	5000
Ni*	60	0	20	40	100	200	400
Pb	208	0	20	40	100	200	400
Zn	66	0	50	100	250	500	1000
V*	51	0	50	100	250	500	1000
As*	75	0	20	40	100	200	400
Mo*	95	0	5	10	25	50	100
Sb*	121	0	2	4	10	20	40

注: \*为使用氦气碰撞模式

## 2.2 部分元素标准曲线如下：

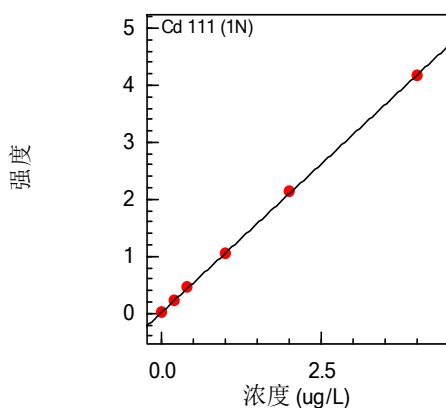


图 1 Cd 元素的标准曲线  $r=0.99991$

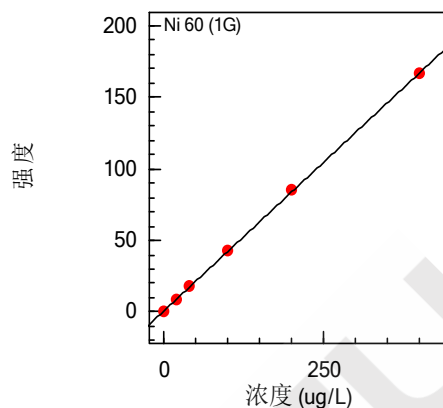


图 2 Ni 元素的标准曲线  $r=0.99992$

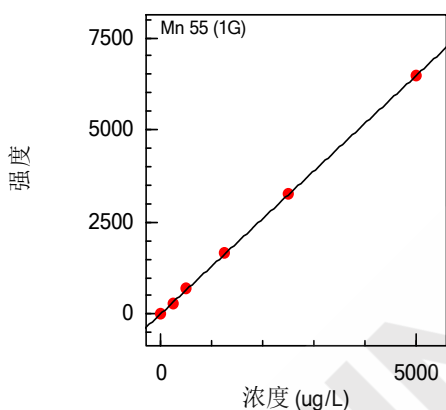


图 3 Mn 元素的标准曲线  $r=0.99991$

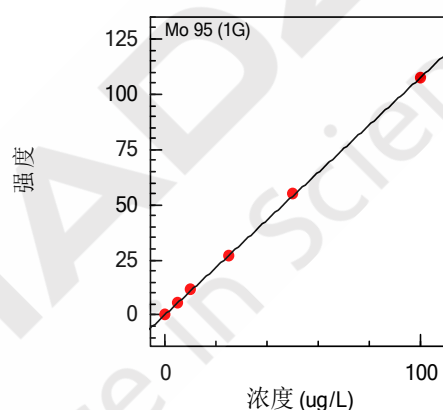


图 4 Mo 元素的标准曲线  $r=0.99994$

## 2.3 部分元素质量轮廓图

质谱分析存在着同量异位素干扰、多原子离子干扰、难熔氧化物干扰、双电荷离子干扰和基体干扰等多种类型的干扰因素。ICPMS-2030的八极杆碰撞池通过引入氦气碰撞，可以有效地消除干扰。当分析结果异常，需要经验去识别甄选时，岛津LabSolutions ICPMS软件具有独特的“诊断助手”功能，可根据各元素的质量灵敏度、等效背景浓度、干扰情况等因素综合判断，对结果做出“Best”，“Good”和“NG”的判断，并给出相应的诊断依据，可大大提高分析效率并保证分析结果的准确性。

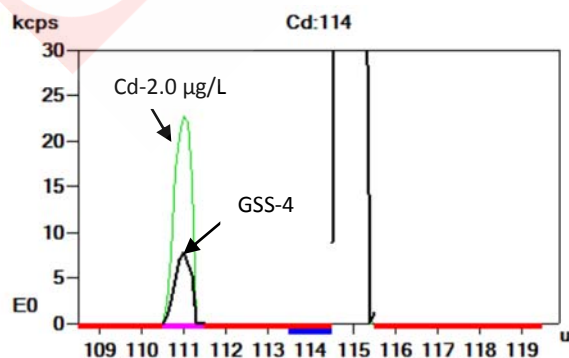


图 5 Cd 元素质量轮廓图

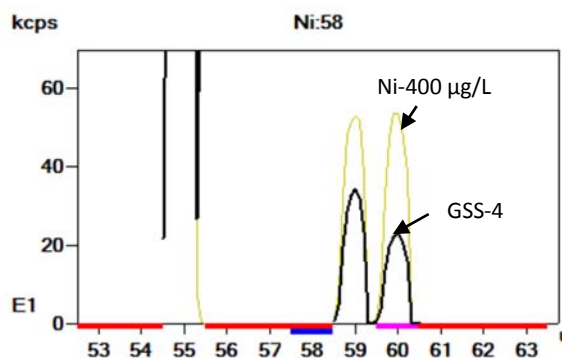


图 6 Ni 元素质量轮廓图

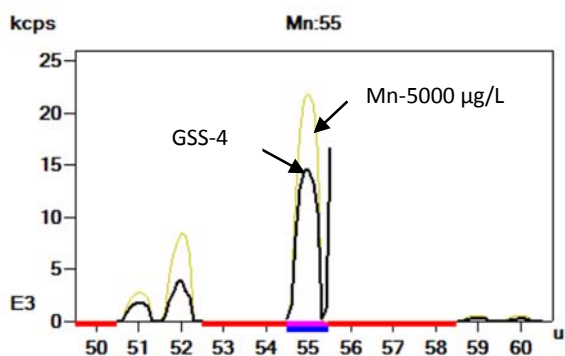


图 5 Mn 元素质量轮廓图

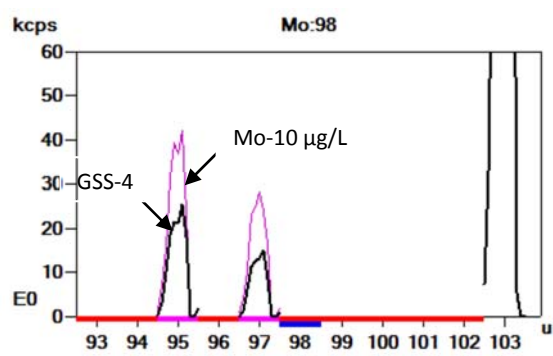


图 6 Mo 元素质量轮廓图

## 2.4 样品分析结果及检出限

使用 ICPMS-2030 直接测定土壤成分分析标准物质 GBW07404(GSS-4)中的 12 种金属元素的含量。对样品空白的分析元素进行 11 次测定，依据 HJ 168-2010《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》中检出限计算公式  $MDL=t_{(n-1,0.99)}*S$  计算各元素的方法检出限。实验结果见表 3。

表 3. GBW07404 分析结果

元素	校正内标	方法检出限 ( $\mu\text{g/g}$ )	标准值( $\mu\text{g/g}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/g}$ )	RSD(%) (n=3)	加标回收率 (%)
Cd*	$^{115}\text{In}$	0.0009	$0.35\pm 0.06$	0.32	0.68	91
Co	$^{74}\text{Ge}$	0.004	$22\pm 2$	21	2.28	75
Cu	$^{115}\text{In}$	0.1	$40\pm 3$	37	0.38	70
Cr	$^{115}\text{In}$	0.06	$370\pm 16$	376	1.02	92
Mn*	$^{115}\text{In}$	0.16	$1420\pm 75$	1412	0.96	92
Ni*	$^{115}\text{In}$	0.18	$64\pm 5$	68	0.95	85
Pb	$^{115}\text{In}$	0.009	$58\pm 5$	63	1.76	104
Zn	$^{74}\text{Ge}$	0.12	$210\pm 13$	179	1.14	73
V*	$^{103}\text{Rh}$	0.6	$247\pm 14$	245	3.13	120
As*	$^{115}\text{In}$	0.014	$58\pm 6$	58	0.28	97
Mo*	$^{115}\text{In}$	0.005	$2.6\pm 0.3$	2.4	0.85	93
Sb*	$^{115}\text{In}$	0.011	$6.3\pm 1.1$	5.4	0.80	90

注：\*为使用氦气碰撞模式

## 3. 结论

使用岛津公司新品 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪测定了土壤成分分析标准样品 GBW07404(GSS-4)中的 Cd、Ni、Mn 和 Mo 等 12 种金属元素含量，分析结果与标准值吻合，加标回收率在环境标准 HJ 803-2016 质量控制要求的 70%~125%之间。该方法具有灵敏度高，检出限低，精密度高，分析速度快，操作简单，可行度高等特点，线性范围宽，无需稀释样品即可实现 12 种元素同时准确测定，可满足 HJ 803-2016 标准规定的 12 种金属元素准确分析的要求。

# ICP-AES 测定土壤中的多种金属元素

**摘要:** 参考《土壤、沉积物 金属元素全量的酸消解 微波消解法》环境标准, 采用微波消解法系统消解环境土壤标准物质NIST2710, NIST2711和ESS-4, 使用ICP-AES 双向观测法进行测定, 研究了土壤中高含量和低含量金属元素的多元素同时测定方法。实验结果表明, 土壤中的As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V和Zn等多种元素的测定值与给定的标准值吻合。该方法线性相关系数大于0.99997, 能够同时测定高含量和低含量的金属元素, 具有快速、高效、清洁、污染少等优点, 完全能满足环境分析的要求。

**关键词:** 环境 土壤 金属 ICP-AES 双向观测 内标校正 元素间校正

可耕种土壤是最宝贵的自然资源之一, 是农业最基本的生产资料。现在地球上的土壤是地球在亿万年的时间内慢慢积累起来的, 但随着工业的发展, 越来越的土壤受到重金属的污染。因此, 对土壤中重金属含量的监测非常重要。我国也对土壤有相应的标准和规定。在《土壤环境监测技术规范》中规定的测定金属元素及其化合物的标准方法有分光光度法, 火焰原子吸收法, 石墨炉原子吸收法等。但上述方法均只能一次测量一种元素, 当需要土壤中多种元素全部测量的时候, 就会需要花费大量时间, 费时费力。本法应用双向观测附件, 使用电感耦合等离子发射光谱仪一次分析对环境样品土壤中的高含量和低含量的多种元素同时测定, 同时结合ICPE-9820灵敏度高、校正功能多样的优点, 使土壤样品能够快速、准确的测量。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 ICPE-9820 全谱发射光谱仪

### 1.2 实验器皿及试剂

实验所用玻璃器皿均用硝酸溶液(1+1)浸泡24小时后, 用去离子水冲洗, 干燥备用; 实验所用HNO<sub>3</sub>、HCl、HF和H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>试剂优级纯试剂, 实验用水为超纯去离子水。

### 1.3 样品的前处理

称量0.5g国家环境标准样品土壤NIST2710, NIST2711和ESS-4(标准编号: GSBZ500014-88)置于消解罐中, 加入10mL HNO<sub>3</sub>, 5mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 8mL HF, 放置1h后, 盖上消解罐盖, 放入微波消解仪中按照设定程序消解。消解结束后冷却, 取出。置于电热板上赶酸完全后, 加入20mL HNO<sub>3</sub>(1:4)和10mL HCl(1:1)加盖后, 低温加热2h。如果有沉淀过滤后, 用去离子水定容至50mL, 摇匀备用; 并按上述手续操作, 制备试剂空白溶液。

### 1.4 仪器参数

使用微型炬管、同心雾化器和旋流雾室为进样系统。配制As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V和Zn的标准溶液, 并添加内标。仪器工作条件如表1所示。

表 1 仪器工作条件

观测方向	雾化器类型	炬管类型	雾化室	辅助气流速 (L/min)	等离子气流速 (L/min)	载气流速 (L/min)	高频频率 (MHz)	高频输出功率 (kW)
轴向/径向	同心	Mini	旋流	0.6	10	0.7	27.12	1.2

土壤中通常含有百分级含量的各种共存元素，比如铁、铝等元素。当我们测量这些土壤中的微量元素的时候，通常会很难判断这些共存元素对我们测量干扰的确切程度。

ICPE-9820 电感耦合等离子体发射光谱仪灵敏度高，并且具有多种校正功能，能够对这种土壤样品进行精确分析。

### 1.5 内标校正

关于土壤溶液的配制，我们通过定性分析和进一步的图谱解析确定样品中几乎不含有三种元素 Yb、Ge 和 Rh 作为内标元素。其中内标浓度为 2 mg/L Yb, 10 mg/L Ge 和 Rh, 添加到样品和标准曲线溶液中。

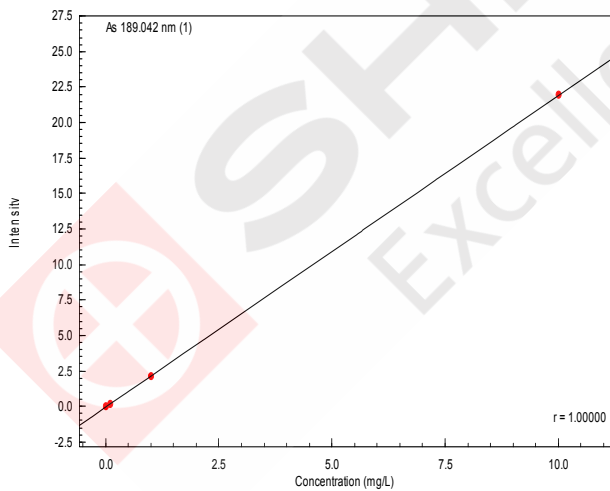
### 1.6 元素间校正

由于样品中含有大量的砷，而 As 在 228.812 nm 的谱线会干扰 Cd 228.802 nm 的谱线测量。为了消除这种元素间的互相干扰，我们通过元素间校正功能对测量结果进行元素间校正。

## 2. 结果与讨论

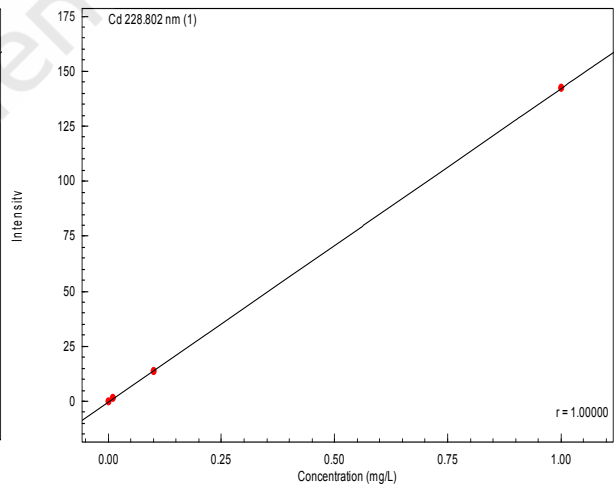
### 2.1 标准曲线

根据样品浓度需要，使用轴向径向双向观测功能测量各元素的标准曲线如下：



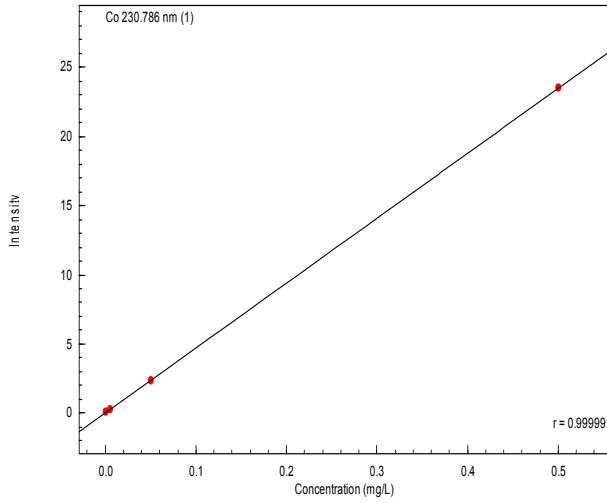
R=1.00000

图 1 砷的标准曲线



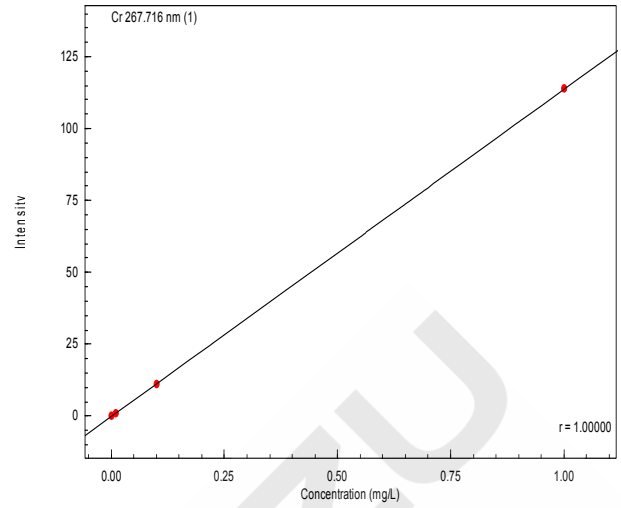
R=1.00000

图 2 镉的标准曲线



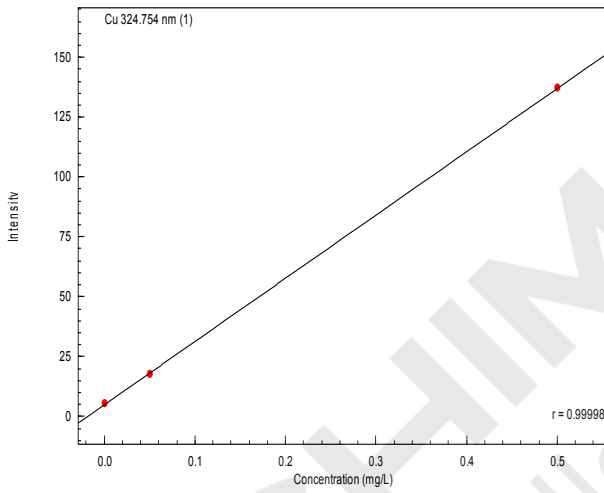
R=0.99999

图 3 钴的标准曲线



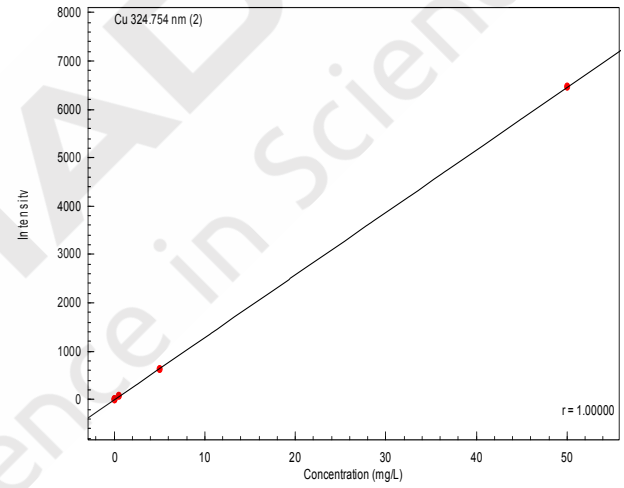
R=1.00000

图 4 铬的标准曲线



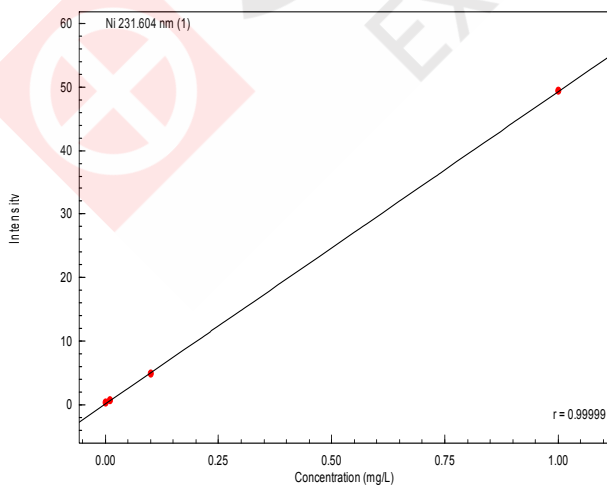
R=0.99998

图 5 铜的标准曲线（径向）



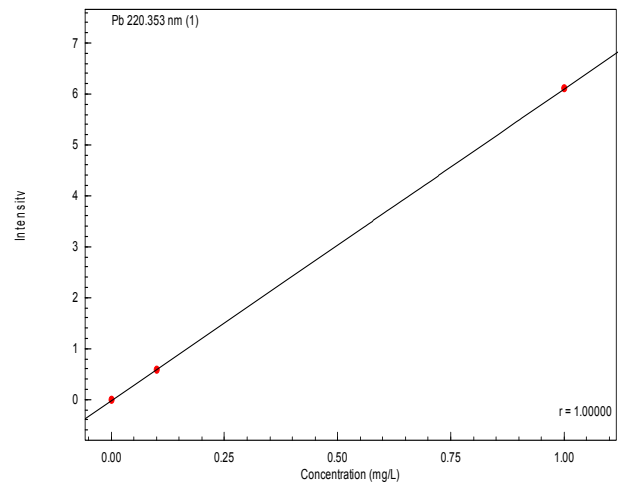
R=1.00000

图 6 铜的标准曲线（轴向）



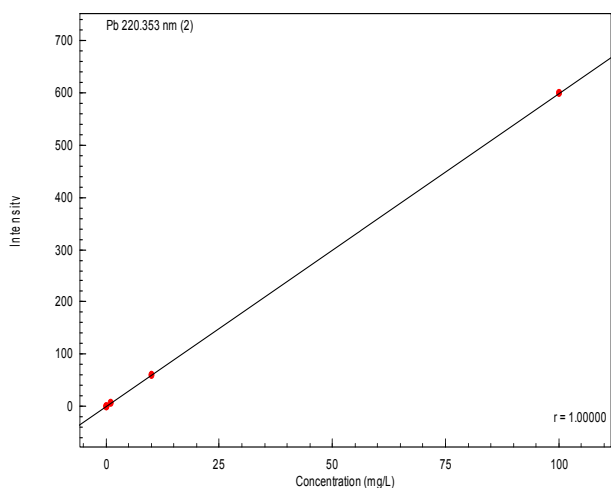
R=0.99999

图 7 镍的标准曲线



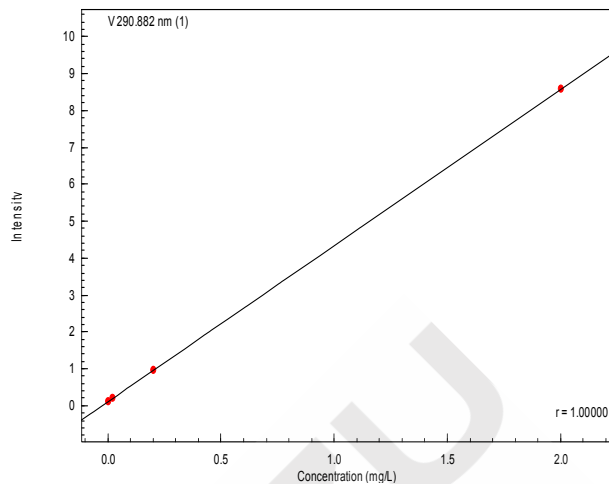
R=1.00000

图 8 铅的标准曲线（径向）



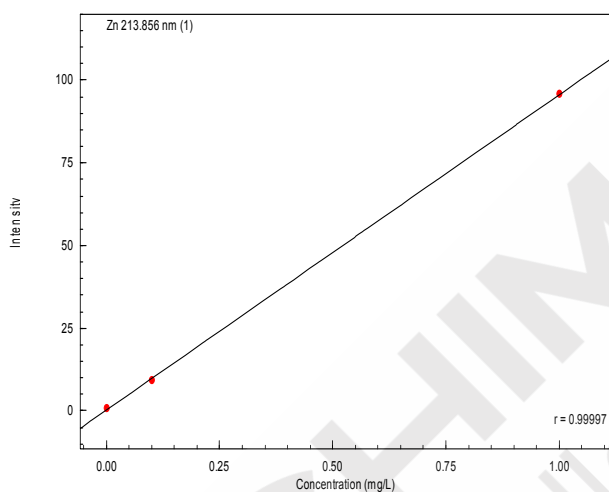
R=1.00000

图 9 铅的标准曲线（轴向）



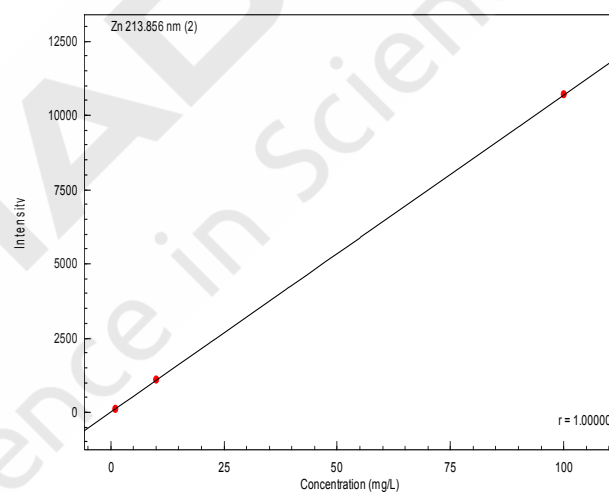
R=1.00000

图 10 钒的标准曲线



R=0.99997

图 11 锌的标准曲线（径向）



R=1.00000

图 12 锌的标准曲线（轴向）

## 2.2 光谱轮廓

下图为土壤样品的光谱轮廓

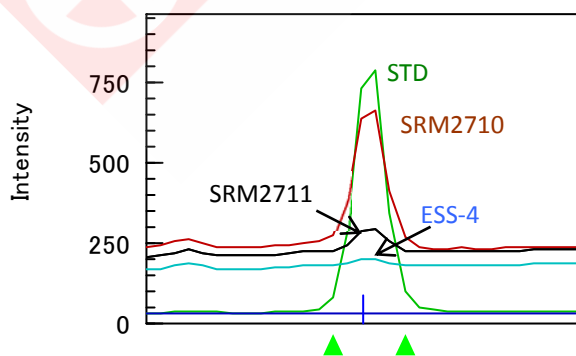


图 13 As 189.042nm 的光谱轮廓

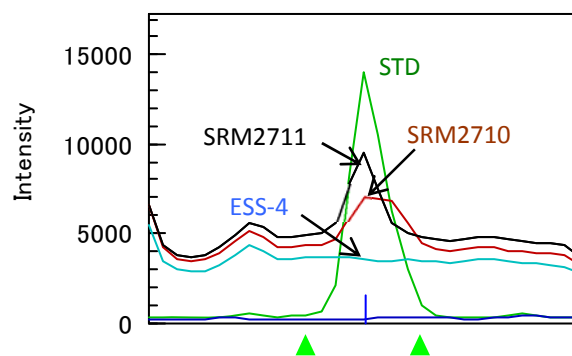


图 14 Cd 228.802nm 的光谱轮廓

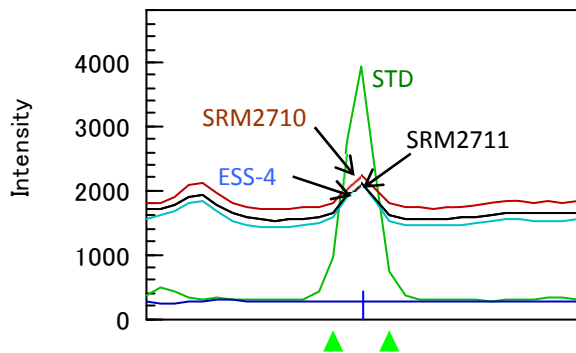


图 15 Co 230.786nm 的光谱轮廓

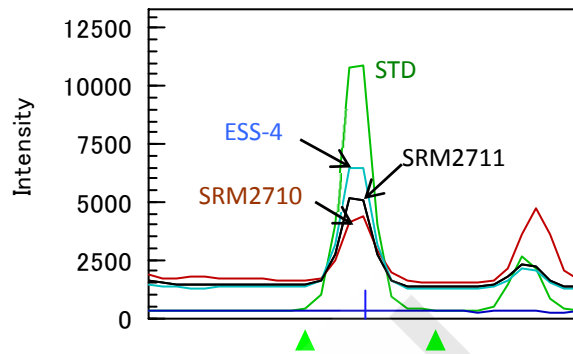


图 16 Cr 267.716nm 的光谱轮廓

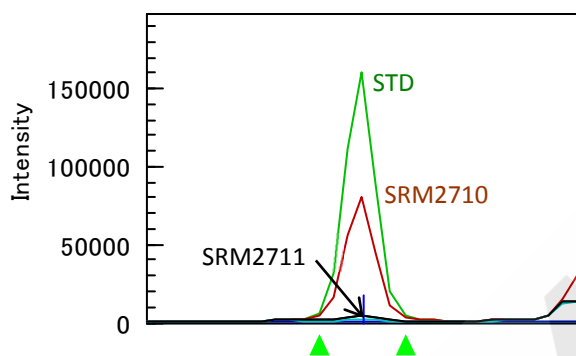


图 17 Cu 324.754nm 的光谱轮廓

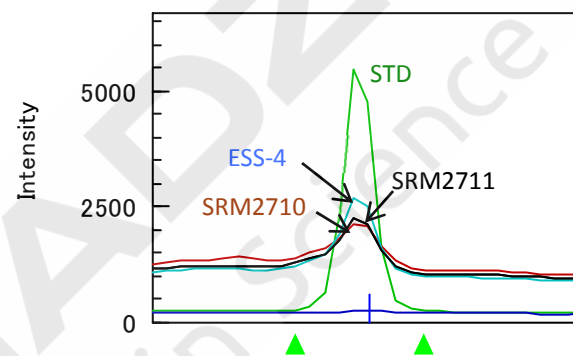


图 18 Ni 231.604nm 的光谱轮廓

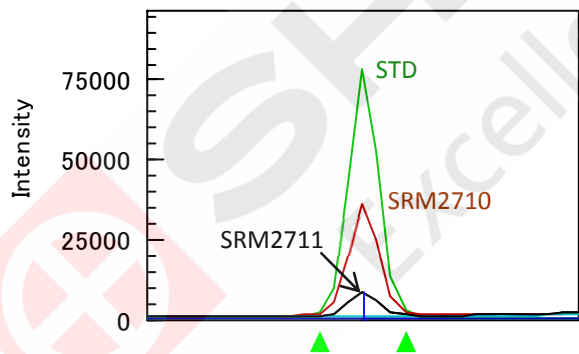


图 19 Pb 220.353nm 的光谱轮廓

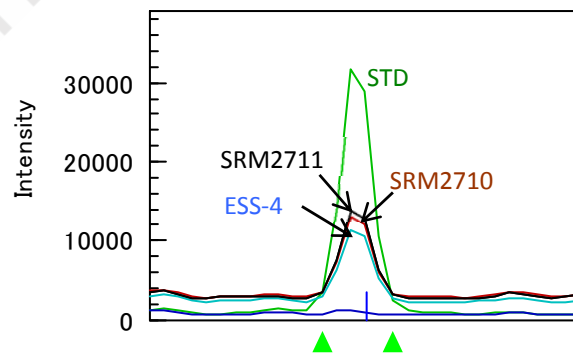


图 20 V 290.882nm 的光谱轮廓

### 2.3 土壤标准样品测定结果及给定值

按实验方法对标准土壤样品进行分析，其结果见表 2。

表 2 ESS-4、NIST2710 和 NIST2711 土壤标准样品分析结果及给定值

元素	检出限 (mg/kg)	ESS-4		SRM2710		SRM2711	
		测定结果 (mg/Kg)	给定值 (mg/Kg)	测定结果 (mg/Kg)	给定值 (mg/Kg)	测定结果 (mg/Kg)	给定值 (mg/Kg)
As	1	11	11.4	636	626 ± 38	111	105 ± 8
Cd	0.02	0.1	0.083	21.6	21.8 ± 2	43.5	41.7 ± 2.5
Co	0.07	13.5	13.3 ± 0.5	9.2	10	9.1	10
Cr	0.02	71.1	70.4	32.7 ▲	39	45.1 ▲	47
Cu	0.1	27.0	26.3	2992 *	2950 ± 130	117 *	114 ± 2
Ni	0.1	32.6	32.8 ± 1.7	13.7	14.3 ± 1	19.6	20.6 ± 1
Pb	0.2	21	22.6 ± 1.7	5560 *	5532 ± 80	1194 *	1162 ± 31
V	0.05	90.9	90 ± 2	76.4	76.6 ± 2.3	84.2	81.6 ± 2.9
Zn	0.05	68.5	69.1 ± 3.5	6821 *	6952 ± 91	351 *	350.4 ± 4.8

▲注：土壤中含有铬盐或者氧化铬，而氧化铬难溶于酸，必须使用碱熔法对难溶物进行处理测量，才能得到全部铬含量。\*注：由于该元素含量很高，使用径向观测进行测量。

检出限：对空白标准溶液的分析元素进行 10 次测定，取 3 倍的空白标准偏差所对应的浓度即为各元素的检出限。

如上表所示，大部分数据使用轴向观测，\*部分使用径向观测，测量结果与标准样品给定值基本相符，说明此分析方法适合土壤中多种金属的定量分析。

### 3. 结论

依据《土壤环境监测技术规范》，参考《土壤、沉积物 金属元素全量的酸消解 微波消解法》环境标准，采用微波消解系统消解环境土壤标准物质 ESS-4、NIST2710 和 NIST2711，使用 ICP-AES 进行测定，研究了土壤中金属元素的测定方法。实验结果表明，土壤中的 As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V 和 Zn 等多种元素的测定值与给定的标准值吻合，线性相关系数达到 0.99997 以上。一次测量同时使用轴向观测和径向观测两种模式，轴向灵敏度高测量低含量的元素，径向分析高含量的元素，达到高浓度和低浓度元素同时分析的效果，并通过内标校正和元素间校正解决了百分级共存元素干扰微量元素测量的难题，具有快速高效、清洁、污染少等优点，完全能够满足环境分析的要求，适用于各环保行业的土壤环境监测。

# 火焰原子吸收分光光度法测定土壤中的总铬

**摘要:** 本文参考环境标准HJ 491-2009《土壤 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》，测定了土壤标准样品中的总铬的含量。该方法铬的线性相关系数 $r=0.9999$ ，相对标准偏差在1.79%~3.67%，检出限为0.010 mg/L。该方法操作简便，精密度好，适应性广，可满足环境监测的需求。

**关键词:** 环境 土壤 总铬 原子吸收 火焰法

土壤重金属污染的防治与修复是近年来生态环境学科研究的热点。伴随铬工业的发展，土壤铬污染的事件逐渐增多，对农业造成的危害逐渐加大，随着食物链的扩大，对动植物和人造成的毒害也逐渐放大，土壤铬污染、农产品铬超标及其安全性问题已受到国内外广泛关注。铬是一种毒性很大的重金属，容易进入人体细胞，对肝、肾等内脏器官和DNA造成损伤，在人体内蓄积具有致癌性并可能诱发基因突变。本文根据HJ 491-2009标准，测试了土壤标准品ESS-4中的铬含量。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

AA-7000（岛津）

### 1.2 实验器皿及试剂

实验所用玻璃器皿和消解罐均用硝酸溶液（1+1）浸泡24小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用HNO<sub>3</sub>、HF、HCl试剂为优级纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

### 1.3 仪器条件和参数

配制铬的标准溶液。仪器稳定后，按表1仪器工作条件，标准曲线法计算结果。

表1 仪器测定条件

元素	Cr
测定波长 (nm)	357.9
通带宽度 (nm)	0.7
灯电流 (mA)	10
电灯方式	BGC-D <sub>2</sub>
火焰类型	空气-乙炔
燃气流量 (L/min)	2.8
助燃气流量 (L/min)	15.0
燃烧器高度 (mm)	9.0

### 1.4 样品的前处理

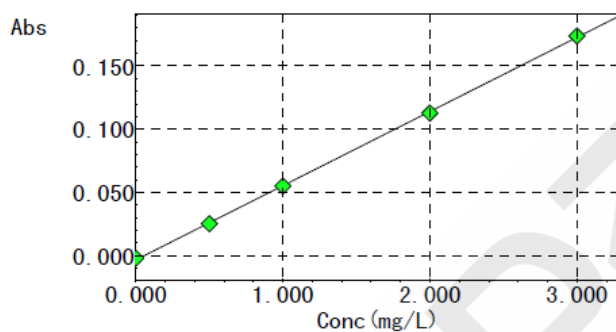
称取0.2525 g（以干重计）样品于聚四氟乙烯消解罐中，加6 mL硝酸、2 mL氢氟酸，按照一定的升温程序进行消解，冷却后将溶液转移至25 mL聚四氟乙烯烧杯中，加入2 mL高氯酸，电加热板温度控制在220℃，驱赶白烟并蒸至内容物呈粘稠状。取下烧杯，冷却，加入50%

盐酸 2 mL，温热溶解可溶性残渣，转移至 25 mL 容量瓶中，加入 3 mL 10% NH<sub>4</sub>Cl 溶液，冷却后定容至标线，摇匀。

## 2. 结果讨论

### 2.1 线性方程和检出限

配制 Cr 0.00, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00 mg/L 的标准溶液于 50 mL 容量瓶中，分别加入 50% 盐酸 4 mL 和 6 mL 10% NH<sub>4</sub>Cl 溶液，对标准溶液进行测定，铬标准曲线，如图 1 所示：



$$\text{Abs}=0.058672\text{Conc}-0.0033741$$

$$r=0.9999$$

图 1 铬的标准曲线

在 0.00~3.00 mg/L 浓度范围内，铬的浓度与吸光度有着良好的线性关系，相关系数为  $r=0.9999$ 。按照实验方法，对空白溶液重复测定 11 次，根据 3 倍的标准偏差除以曲线斜率求得铬的方法检出限分别为：0.01 mg/L。

### 2.2 样品测定结果

分别称取 2 份 ESS-4 土壤标准样品做平行样，按上述方法测定试样中的总铬含量，其结果见表 2。

表 2 ESS-4 土壤标准样品中总铬的测定结果

元素	土壤 标准品	测定值 (mg/Kg)	标准品含量值 (mg/Kg)	RSD (n=5) (%)
总 Cr	ESS-4 1#	65.5	70.4±4.9	1.79
	ESS-4 2#	65.4		3.67

实验数据表明，该实验结果与标准样品给定值吻合。

## 3. 结论

本文根据 HJ 491-2009 采用火焰原子吸收分光光度法测定了土壤标准样品中的总铬含量。该方法对铬的线性相关系数  $r=0.9999$ ，相对标准偏差在 1.79%~3.67%，检出限为 0.01 mg/L。该方法操作简便，精密度好，适应性广，可满足环境监测的需求。

# 碱消解-火焰原子吸收分光光度法测定固体废弃物中的六价铬

**摘要:** 本文参考最新环境《固体废物 六价铬的测定 碱消解-火焰原子吸收分光光度法》标准, 测定了固体废物土壤标准样品中的六价铬含量。该方法六价铬的线性相关系数 $r=0.9995$ , 相对标准偏差在 $0.88\% \sim 1.18\%$ , 检出限为 $0.006 \text{ mg/L}$ 。该方法操作简便, 精密度好, 适应性广, 可满足环境监测的需求。

**关键词:** 环境 固体废弃物 土壤 六价铬 火焰法 碱消解

随着工业化、城市化进程不断加快, 我国土壤重金属污染问题越来越突出, 污染所导致的严重环境危害事件时有发生, 并呈逐步上升趋势。“毒地”已严重制约我国土地的开发利用, 对土壤资源可持续利用产生了巨大压力, 还深刻地影响着人们的身体健康。环境中稳定存在两种价态的铬, 铬(VI)有剧毒, 具致癌作用, 其毒性是铬(III)的100倍。适量的三价铬可以降低人体血浆中的血糖浓度, 提高胰岛素活性, 促进糖和脂肪代谢, 提升应激反应能力等; 而六价铬则是一种强氧化剂, 具有强致癌变、致畸变、致突变作用, 对生物体伤害较大。六价铬对土壤中植物、微生物等的危害不仅与其浓度有关, 而且与其在土壤中的降解速率有关。据调研, 铬渣场地土壤中, 剧毒六价铬的含量可达 $10000 \text{ mg/kg}$ , 扩散深度超过15米; 地下水中的六价铬最高浓度达 $1417 \text{ mg/L}$ ; 场地原有生产厂房建筑物腐蚀严重, 六价铬含量高达 $6000 \text{ mg/kg}$ 以上。因此, 土壤中六价铬的含量是研究土壤铬对植被影响的重要参数之一。近年来, 鉴于土壤铬污染给人类身体健康带来的严重危害, 铬污染土壤的修复治理日益受到重视。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

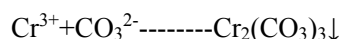
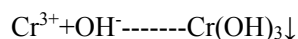
AA-7000 (岛津)

### 1.2 实验原理

在规定的温度和时间, 将样品在 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ 溶液中进行消解。在碱性提取环境中,  $\text{Cr(VI)}$ 的还原和 $\text{Cr(III)}$ 的氧化的可能性都被降到最小。含 $\text{Mg}^{2+}$ 的磷酸缓冲溶液的加入也可以抑制氧化作用。利用铬基态原子对 $357.9 \text{ nm}$ 的共振线产生吸收的特性, 采用原子吸收分光光度法(火焰法)测定经前处理后消解液中的铬(只以六价铬形式存在)。

反应机理如下:

(1)  $\text{Cr(III)}$ 以阳离子形态存在,  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ 碱性环境下, 阴阳离子发生以下反应:



生成的沉淀经 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤掉。

(2)  $\text{Cr(VI)}$ 以重铬酸根( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ )阴离子的形态存在, 碱性环境下,  $\text{Cr(VI)}$ 不会和阴离子结合, 形成的 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 存在于滤液中, 作为待测样品。

### 1.3 实验器皿及试剂

实验所用玻璃器皿和消解罐均用硝酸溶液(1+1)浸泡24小时后,用去离子水冲洗,干燥备用;实验所用HNO<sub>3</sub>试剂为优级纯试剂,实验用水为超纯去离子水。

(1) 0.5 mol/L K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/0.5 mol/L KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 缓冲溶液(pH=7): 将87.09 g K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>和68.04 g KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>溶于700 mL去离子水中,转移至1L的容量瓶中定容。置于1L棕色试剂瓶中,可保存使用1个月。

(2) 消解溶液: 将20.0±0.05 g NaOH与30.0±0.05 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶于去离子水中,并定容于1L的容量瓶中。于室温储存在密封聚乙烯瓶中,并保持每月新制。使用前必须测量其pH值,若小于11.5须重新配制。

### 1.4 仪器条件和参数

配制六价铬的标准溶液。仪器稳定后,按表1仪器工作条件,标准曲线法计算结果。

表1 仪器测定条件

元素	Cr(VI)
测定波长(nm)	357.9
通带宽度(nm)	0.7
灯电流(mA)	10
电灯方式	BGC-D <sub>2</sub>
火焰类型	空气-乙炔
燃气流量(L/min)	2.8
助燃气流量(L/min)	15.0
燃烧器高度(mm)	9.0

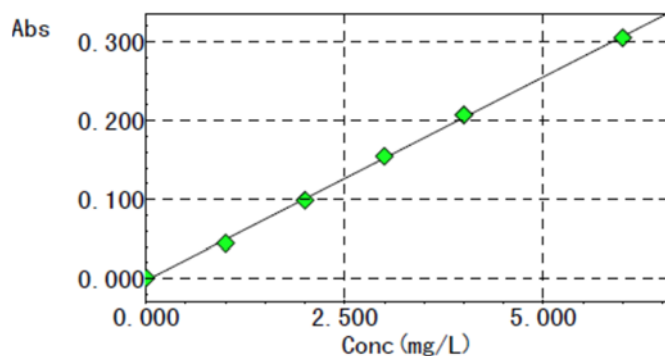
### 1.5 样品的前处理

称取2.00g(以干重计)样品于250 mL消解容器中,加50 mL消解液、加入400 mg MgCl<sub>2</sub>和0.5 mL 0.5 mol/L K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/0.5 mol/L KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>缓冲溶液。放入搅拌子并用微波保鲜膜封口,置于恒温搅拌加热装置上,并插入控温传感器。常温下搅拌样品5分钟后,开启加热装置,加热搅拌至90~95℃,消解60分钟。消解完毕,取下消解容器,冷却至室温。用0.45 μm的滤膜抽滤,滤液置于250 mL的烧杯中,用浓硝酸调节溶液的pH值至9.0±0.2。将此溶液转移至100 mL容量瓶中,用去离子水定容至刻度,摇匀待测。

## 2. 结果讨论

### 2.1 线性方程和检出限

配制Cr(VI) 0.00, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 6.00 mg/L的标准溶液,对标准溶液进行测定,六价铬标准曲线,如图1所示:



$$\text{Abs} = 0.051556\text{Conc} - 0.0022486$$

$$r = 0.9995$$

图1 铬(VI)的标准曲线

在 0.00~6.00 mg/L 浓度范围内，铬(VI)的浓度与吸光度有着良好的线性关系，相关系数为  $r=0.9995$ 。按照实验方法，对空白溶液重复测定 11 次，根据 3 倍的标准偏差除以曲线斜率求得铬(VI)的方法检出限分别为：0.006 mg/L。

## 2.2 样品测定结果

分别称取2份NIST六价铬标准土壤样品（六价铬含量中值含量141 mg/kg，可接受测定含量范围49.99~232 mg/kg）做平行样，样品命名为样品1#、样品2#，分别测定试样中的六价铬含量，其结果见表2。

表2 六价铬土壤标准样品中六价铬的测定结果

元素	六价铬土壤 标准品	测定值 (mg/Kg)	标准品含量值 (mg/Kg)	RSD (n=6) (%)
Cr (VI)	样品 1#	201.99	49.99~232	1.18
	样品 2#	211.27		0.88

实验数据表明，该实验结果在该标准品给定可接受测定含量值范围内。

## 3. 结论

本文采用碱消解-火焰原子吸收分光光度法测定了固体废物土壤标准样品中的六价铬含量。该方法六价铬的线性相关系数  $r=0.9995$ ，相对标准偏差在 0.88%~1.18%，检出限为 0.006 mg/L。该方法操作简便，精密度好，适应性广，可满足环境监测的需求。

# 微波消解-火焰原子吸收法测定污泥和土壤中的 Pb 和 Cr

**摘要：**建立了微波消解-火焰原子吸收法测定污泥和农田土壤中铅和铬含量的方法。该方法测定铬Cr和铅Pb，回收率在96%~103%范围，铬Cr元素的相关系数为0.9994，检出限为0.0131 mg/Kg；铅Pb的线性相关系数为0.9999，检出限为0.0151 mg/Kg。低于国标中规定的5 mg/Kg检出限。该方法操作简便，完全满足环境样品的分析要求。

**关键词：**环境 污泥 土壤 铅 铬

将污泥用于农田堆肥是现阶段解决污泥难处理问题的一个简单经济的办法。充分利用污泥中的大量有机物质堆肥不但能改善一些农田的土质状况，而且减轻了城市污水处理厂处理污泥的负担。但是，污泥中也含有不少有害物质，比如金属元素，当金属含量超过一定指标时，用于农田堆肥将会对农田、农作物、环境造成严重的二次污染，甚至对人体健康产生严重危害。因此，对于农田堆肥的污泥一定要严格检测，只有其各项指标满足国家颁布的《GB19818-2002 农用污泥中污染物控制标准》时，才能使用。铅、铬是土壤样品中普遍存在、危害较大的主要污染物。土壤一旦被铅、铬污染，在短时间内很难消除，而且重金属在食物链中有富集效应，故对人体健康有很大的影响。美国工业环境实验室（EPA）多介质环境目标值（MEG）评价：其潜在危害指数均为 III 级。因而必须严格检测污泥中的重金属。本文采用微波消解火焰原子吸收法，比较了流经某汽车电子生产工厂的河道污泥和普通土壤中的 Pb 和 Cr 含量的差异。该方法操作简便，完全满足环境样品的分析要求。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

AA-6880（岛津）

### 1.2 实验器皿及试剂

实验所用玻璃器皿和消解罐均用硝酸溶液（1+1）浸泡 24 小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用 HNO<sub>3</sub>、HCl、HF 试剂优级纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

### 1.3 仪器条件和参数

配制 Cr 和 Pb 的标准溶液。仪器稳定后，按图 1 和图 2 方式搜索最佳燃烧头高度。

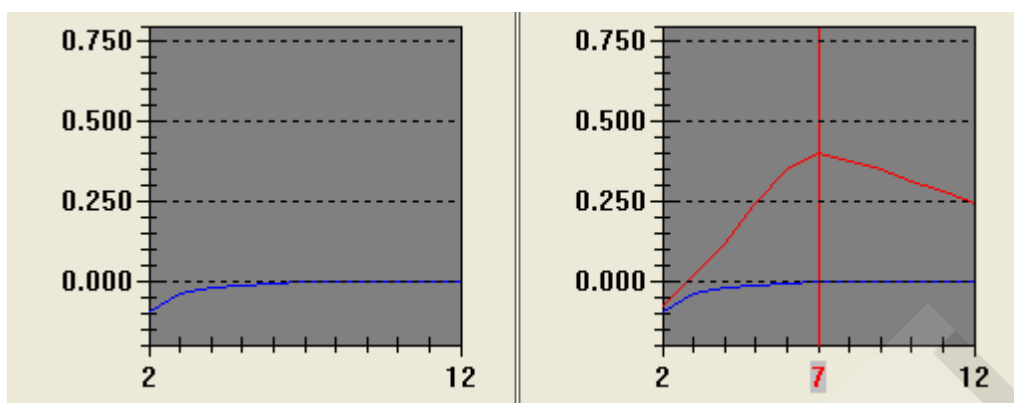


图1 Cr 元素最佳燃烧头高度搜索 (蓝线: 空白测定; 红线: 5 µg/mL Cr 标准溶液)

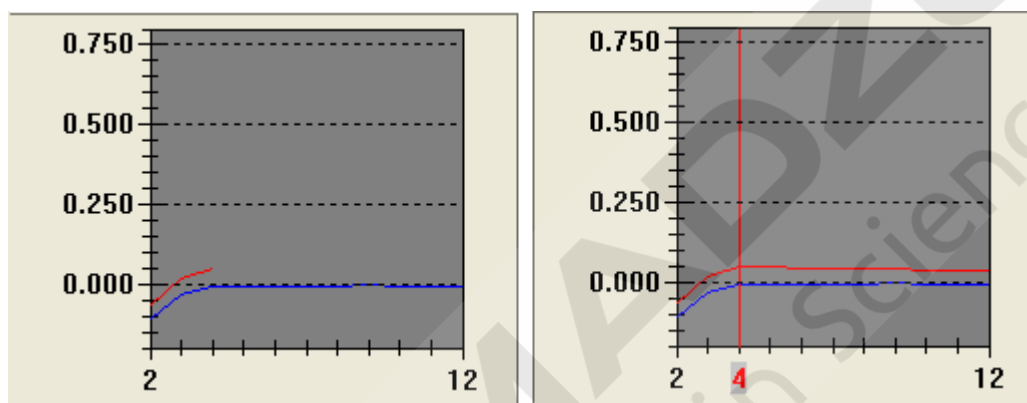


图2 Pb 元素最佳燃烧头高度搜索 (蓝线: 空白测定; 红线: 5 µg/mL Pb 标准溶液)

测试结果表明, Cr 元素和 Pb 元素的最佳燃烧头高度分别为 7 cm 和 4 cm。

表1 仪器工作条件

元素	波长 (nm)	光谱通带 (nm)	灯电流 (mA)	火焰类型	最佳燃烧头高度 (cm)
Cr	357.9	0.7	10	空气-乙炔	7
Pb	283.3	0.7	10	空气-乙炔	4

#### 1.4 样品前处理

##### (1) 污泥中铅铬的测定

称量约 0.30 g 污泥置于消解罐中, 加入 2.0 mL HF, 3 mL HNO<sub>3</sub>, 6 mL HCl, 盖上消解罐盖, 放入微波消解仪中按照设定程序消解。消解结束后冷却, 取出。置于电热板上赶酸至近干, 去离子水定容至 50 mL, 有极少量沉淀, 测试前用定量滤纸过滤溶液, 摇匀待测, 同法制备试剂空白。

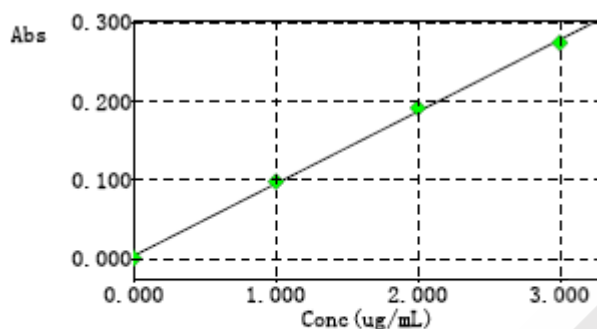
##### (2) 土壤中铅铬的测定

称量约 0.30 g 土壤置于消解罐中, 加入 2.0 mL HF, 3 mL HNO<sub>3</sub>, 6 mL HCl, 盖上消解罐盖, 放入微波消解仪中按照设定程序消解。消解结束后冷却, 取出。得到澄清的消解溶液, 置于电热板上赶酸至近干, 去离子水定容至 50 mL, 同法制备试剂空白。

## 2. 结果讨论

### 2.1 线性方程和检出限

对元素 Cr 系列标准溶液进行测定，标准曲线如下图：



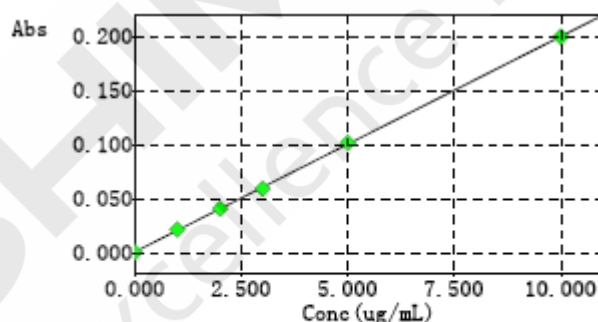
$$\text{Abs}=0.091380\text{Conc}+0.0036800$$

$$r=0.9994$$

图 3 Cr 的标准曲线

在 0.00~3.00  $\mu\text{g/mL}$  浓度范围内，Cr 的浓度与吸光度有着良好的线性关系，相关系数为  $r=0.9994$ 。按照实验方法，空白溶液重复测定 11 次，根据 3 倍的标准偏差除以曲线斜率求得铬的方法检出限分别为：0.0131 mg/Kg。

对 Pb 系列标准溶液进行测定，标准曲线如下图：



$$\text{Abs}=0.019913\text{Conc}+0.00083791$$

$$r=0.9999$$

图 4 Pb 的标准曲线

在 0.00~10  $\mu\text{g/mL}$  浓度范围内，Pb 的浓度与吸光度有着良好的线性关系，相关系数为  $r=0.9999$ 。按照实验方法，对空白溶液重复测定 11 次，根据 3 倍的标准偏差除以曲线斜率求得铅的方法检出限为：0.0151 mg/Kg。

### 2.2 样品测定结果

分别称取3份污泥样品，3份土壤样品做平行，样品命名为1#、2#、3#，分别测定试样中的铅铬含量，其结果见表2。

表2 样品分析结果

样品名称	元素	1# (mg/Kg)	2# (mg/Kg)	3# (mg/Kg)	平均值 (mg/Kg)	RSD (%)
污泥	Cr	15.67	15.78	15.36	15.60	1.39
	Pb	68.19	67.79	74.18	70.05	5.11
土壤	Cr	13.67	14.52	14.23	13.76	3.06
	Pb	58.76	59.47	62.69	60.31	3.47

实验数据表明，该实验平行性良好。

### 2.3 加标回收实验

以同样的方法进行前处理，以3次平行数据的平均值作为加标前的数值，进行了加标回收率实验，其结果见表3。

表3 样品回收试验结果

样品名称	元素	平均值 (mg/Kg)	加标量 (mg/Kg)	测定值 (mg/Kg)	回收率 (%)
污泥	Cr	15.60	15	30.82	101.46
	Pb	70.05	60	131.32	102.12
土壤	Cr	13.76	15	28.28	96.80
	Pb	60.31	60	120.98	101.12

### 3. 结论

本方法采用微波消解污泥和土壤样品，使用火焰原子吸收分光光度法测定铅和铬的含量，测定结果值平行性良好。结果发现，该污泥中Cr和Pb比土壤样品中含量略高，上述样品均远远低于《GB19818-2002 农用污泥中污染物控制标准》中的最大限值（Cr≤1000 mg/Kg；Pb≤1000 mg/Kg）。该方法操作简便，完全满足污泥和土壤样品的分析要求。

# 冷原子吸收法测定土壤中的汞

**摘要：**参考国标《GB/T 17136-1997 土壤质量 总汞的测量 冷原子吸收分光光度法》，以冷原子吸收法测定土壤中的汞元素的含量，实验结果表明该方法测定结果值与RM2710和SRM2711土壤标准品测定结果标准值吻合。该方针对性强，定量准确，完全能满足环境土壤中汞元素含量的测定要求。

**关键词：**AAS 冷原子吸收 土壤 汞 原子吸收

自60年代初，由甲基汞污染引起的水俣病给人类带来的灾害，在世界范围内引起了人们对汞污染的重视，汞污染的研究日益增多。近年来，人们发现水中汞的富集和大气汞的长途运输有关，而大气汞又从土壤中汞释放并不断沉积到土壤中。由此可见，土壤是汞汇聚的中心，又是污染的源头。土壤中的汞是地球生物化学汞循环的重要一环，对汞污染的监控有重

要意义。

本文参考国家标准《GB/T 17136-1997 土壤质量 总汞的测量 冷原子吸收分光光度法》，湿式消解法对土壤样品及进行前处理，使用岛津AA-7000原子吸收分光光度计及冷汞发生器附件（见图1），应用冷原子吸收法测量土壤中的汞元素含量，并通过土壤标准品SRM2710和SRM2711进行了方法验证。

## 1 实验部分

岛津 AA-7000 原子吸收分光光度计

岛津冷汞发生器 MVU-1A



图1 岛津MVU-1A 冷汞发生器

### 1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿均为玻璃制品（30% 硝酸浸泡 24 小时）；实验所用酸均为优级纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

### 1.3 仪器条件和参数

配置 Hg 标准溶液。调试 MVU 冷汞发生器，仪器稳定后，把标准溶液加入测量瓶中，添加

5 mL 10%氯化亚锡溶液后迅速塞好瓶塞，按表 1 仪器工作条件，标准曲线法计算结果。测量完成后开启清洁模式，仪器自动把循环管路中的汞蒸汽导入到高锰酸钾浓硫酸废液收集罐中去除汞蒸汽，保证没有环境污染，清洁完成后，调回内循环测量模式。

表 1 工作条件

元素	波长 (nm)	点灯方式	狭缝 (nm)	灯电流 (mA)	内循环流量 (L/min)
Hg	253.7	BGC-D <sub>2</sub>	0.7	4	5.0

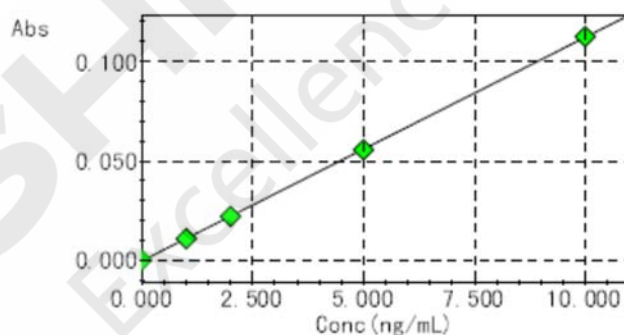
#### 1.4 样品的前处理

称取 0.250 g SRM2710 和 SRM2711 土壤样品于 150 mL 锥形瓶中，加入少量超纯水润湿，加入 1: 1 硫酸硝酸混合液 10 mL，待反应停止后，加入 2%高锰酸钾和超纯水各 10 mL。在锥形瓶瓶口处插一小漏斗，置于电热板上加热，加热温度 200℃，保持 1~2h，待土壤消解完全后停止。边摇动边滴加 10%盐酸羟胺溶液至黑色固体完全溶解，过滤转移至 100 mL 容量瓶中，滴加少量 2%高锰酸钾使溶液至微红后用超纯水定容至 100 mL。SRM2710 消解液稀释 10 倍测量，SRM2711 消解液稀释 5 倍测量。测量前用 10%盐酸羟胺滴定至无色。

## 2. 结果与讨论

### 2.1 标准曲线及方程式

配置汞浓度 0 μg/L, 1 μg/L, 2 μg/L, 5 μg/L, 10 μg/L 标液各 100 mL，标液用体积比 2.7%的稀硫酸定容。按照冷汞发生器操作说明测量标准溶液，测得标准曲线如下：



$$\text{Abs} = 0.011219\text{Conc} - 0.00018957$$

$$r = 1.0000$$

图 2 汞元素的标准曲线

### 2.2 方法的检出限

对空白标准溶液进行 10 次测定，取 3 倍的空白标准偏差所对应的浓度即为检出限，其结果见表 2。

表 2 汞元素检出限

元素名称	标准偏差 SD	斜率 K	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )
Hg	0.0002	0.011219	0.053

## 2.5 土壤标准品测定结果及给定值

按实验方法对 SRM2710 和 SRM2711 土壤样品进行分析，分析结果见表 3。

表 3 SRM2710 和 SRM2711 土壤样品分析结果及标准值

元素名称	SRM2710 (mg/Kg)	SRM2711 (mg/Kg)
测定结果	32.54	6.38
标准样品值	32.6 $\pm$ 1.8	6.25 $\pm$ 0.19

## 3. 结论

本文参考参考《GB/T 17136-1997 土壤质量 总汞的测量 冷原子吸收分光光度法》，以冷原子吸收法测量土壤中的汞元素的含量，实验结果测定值与SRM2710和SRM2711土壤标准样品标准值吻合。实验结果表明，该方法线性关系好，检出限低，并且由于配置有清洁吸收装置测量过程中没有汞蒸汽排放污染，能够快速、有效、无环境污染的测量土壤中的汞含量。

# 火焰原子吸收法测定土壤中的铜锌镍

**摘要:** 参考《GB/T 17138-1997 土壤质量 铜、锌的测量》和《GB/T 17139-1997 土壤质量 镍的测量》标准, 使用火焰原子吸收法测定了土壤中的铜、锌和镍元素的含量, 实验结果表明该方法测定结果值与ESS-4土壤标准品标准值吻合。该方针对性强, 定量准确, 完全能满足环境土壤中铜、锌和镍元素含量的测定要求。

**关键词:** 环境 土壤 铜 锌 镍 原子吸收

土壤的无机污染中以重金属污染最为突出。其中既有对人体健康危害比较明显的元素, 如镉、汞、铅等; 也有另一类植物正常生长发育需要且对人体又有一定生理功能的元素, 如铜、锌、镍等。虽然铜、锌、镍是人体必需的微量元素, 但一旦过多就会发生污染, 反而危害人体健康并妨碍植物正常生长发育。

本文参考《GB/T 17138-1997 土壤质量 铜、锌的测量》和《GB/T 17139-1997 土壤质量 镍的测量》标准, 湿式消解法前处理ESS-4土壤样品, 使用岛津AA-7000原子吸收分光光度计对土壤标准品ESS-4中的铜、镍和锌元素含量进行了方法验证。

## 1 实验部分

岛津 AA-7000 原子吸收分光光度计

### 1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿均为玻璃制品 (30% 硝酸浸泡 24 小时); 实验所用酸均为优级纯试剂, 实验用水为超纯去离子水。

### 1.3 仪器条件和参数

配置铜、锌和镍标准溶液。仪器稳定后, 按表 1 仪器工作条件, 标准曲线法计算结果。

表 1 火焰法工作条件

元素	波长 (nm)	火焰类型	点灯方式	狭缝 (nm)	灯电流 (mA)	燃气流量 (L/min)	助燃气流量 (L/min)
Cu	324.8	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	BGC-D <sub>2</sub>	0.7	8	1.80	15.0
Zn	213.9	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	BGC-D <sub>2</sub>	0.7	8	2.00	15.0
Ni	232.0	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	BGC-D <sub>2</sub>	0.2	12	1.60	15.0

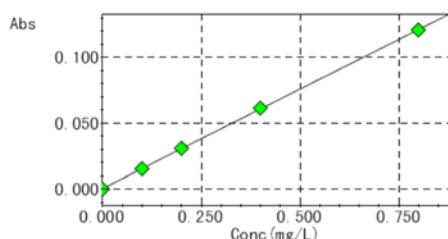
### 1.4 样品的前处理

称取 0.500 g ESS-4 土壤样品于 50 mL 聚四氟乙烯坩埚中, 加入少量超纯水润湿后加入盐酸 10 mL, 低温加热蒸发至 3 mL。加入浓硝酸和氢氟酸各 5 mL 高氯酸 3 mL, 加盖后中温加热 1h, 开盖继续加热除硅, 并经常晃动。待加热至冒出浓厚白烟时加盖 (可酌情添加高氯酸少量), 使黑色有机碳化物至完全分解消失, 开盖驱赶高氯酸至粘稠状。用超纯水冲洗坩埚内壁和盖并加入 1 mL 硝酸温热溶解。转移消解后溶液至 50 mL 容量瓶, 定容。待测铜和锌元素。重复上述消解过程至 ESS-4 土壤样品消解完全, 消解后溶液转移至 50 mL 容量瓶, 加入 5%硝酸镧溶液 5 mL 后定容。待测镍元素。

## 2. 结果与讨论

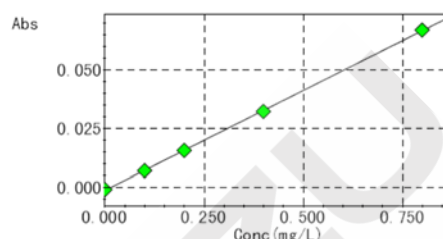
### 2.1 标准曲线及方程式

配制铜和锌浓度 0 mg/L, 0.1 mg/L, 0.2 mg/L, 0.4 mg/L, 0.8 mg/L 标液各 50 mL, 标液均添加浓度 5% 的硝酸镧 5mL。配制镍浓度 0 mg/L, 0.1 mg/L, 0.2 mg/L, 0.4 mg/L, 0.8 mg/L 标液各 50 mL。测得标准曲线如下:



$$\text{Abs} = 0.15122\text{Conc} + 0.00025250$$
$$r = 1.0000$$

图1 铜元素的标准曲线



$$\text{Abs} = 0.085175\text{Conc} - 0.0014125$$
$$r = 0.9999$$

图2 镍元素的标准曲线

### 2.2 方法的检出限

对空白标准溶液进行 10 次测定, 取 3 倍的空白标准偏差所对应的浓度即为检出限, 其结果见表 2。

表2 各元素检出限

元素名称	Cu	Zn	Ni
检测限 ( $\mu\text{g/L}$ )	3.97	0.60	3.52

### 2.3 土壤标准品测定结果及给定值

按实验方法对 ESS-4 土壤样品进行分析, 分析结果见表 3。

表3 ESS-4 土壤样品分析结果及给定值

元素名称	Cu ( $\mu\text{g/g}$ )	Zn ( $\mu\text{g/g}$ )	Ni ( $\mu\text{g/g}$ )
测定结果	26.46	68.71	32.79
ESS-4 标准值	26.3 $\pm$ 1.7	69.1 $\pm$ 3.5	32.8 $\pm$ 1.7

## 3. 结论

本文参考《GB/T 17138-1997 土壤质量 铜、锌的测量》和《GB/T 17139-1997 土壤质量 镍的测量》国家标准, 使用火焰原子吸收法测定了土壤中的铜、锌和镍含量, 实验结果表明该方法测定结果值与ESS-4土壤标准品标准值吻合。该方法线性关系好, 检出限低, 测量简便快速、准确, 适合各种土壤样品中铜、锌和镍元素含量的测定。

# DTPA 提取火焰原子吸收光谱法测定土壤中的有效态元素

**摘要:** 参考《GB/T 23739-2009 土壤质量 有效态铅和镉的测定 原子吸收法》方法标准, 采用二乙烯三胺五乙酸 (DTPA) 作为提取剂, 提取土壤中有效态镉、铜、镍和铅元素。该提取方法操作简单、快捷, 不同于传统的元素全量消解方法, 无需添加高腐蚀性、高氧化性的强酸。实验结果表明, 该方法线性相关系数良好,  $r > 0.9995$ , 精密度  $RSD < 2.5\%$ , 测定结果与土壤 GBW07414a 标准值吻合。

**关键词:** 土壤 二乙烯三胺五乙酸 有效态元素

重金属进入土壤后, 就很难在生物物质循环和能量交换过程中分解, 更难从土壤中迁出, 不仅会对土壤的生态结构和功能稳定性造成影响, 还会对植物的生长产生不利影响, 甚至会通过各种食物链, 经过逐级生物富集对人体健康产生危害。从生态学意义上来说, 土壤痕量元素的有效态就是生物有效态, 即能够被植物实际吸收的部分。从土壤化学的观点看, 它不仅包括水溶态, 酸溶态、螯合态和吸附态,

还包括能在短期内释放为植物可吸收利用的某些形态。越来越多的研究发现, 某一重金属在土壤中的全量并不能决定它的环境行为和生态效应, 其在土壤中存在的形态和各种形态的数量比例才是决定其对环境及周围生态系统造成影响的关键因素。本文研究建立二乙烯三胺五乙酸 (DTPA) 浸提剂提取土壤中有效态镉、铜、镍和铅含量的原子吸收光谱分析方法。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 AA-7000 原子吸收光谱仪

### 1.2 实验器皿及试剂

实验所用玻璃器皿均用硝酸溶液 (1+1) 浸泡 24 小时后, 用去离子水冲洗, 干燥备用; 实验所用三乙醇胺、二乙烯三胺五乙酸和盐酸为优级纯试剂, 实验用水为超纯去离子水。

### 1.3 DTPA 浸提液的配制

在烧杯中依次加入 14.92 g TEA (三乙醇胺), 1.967 g DTPA (二乙烯三胺五乙酸) 和 1.470 g 二水合氯化钙 ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), 加入去离子水并搅拌使其完全溶解, 继续加水稀释至约 800 mL, 在 pH 计上用 (1+1) 盐酸水溶液调整 pH 为  $7.3 \pm 0.2$ , 转移至 1000 mL 容量瓶中定容至刻度, 摇匀。DTPA 浸提液应避光保存。

### 1.4 样品前处理

准确称取 10.0 g 土壤样品, 置于 100 mL 三角瓶中, 加入 20.0 mL DTPA 浸提液, 将瓶盖盖紧。在  $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$  室温下, 以  $180 \text{ r/min} \pm 20 \text{ r/min}$  的振荡频率振荡 2 h。将浸提液缓慢倒入离心管中,  $3000 \text{ r/min}$  离心 10 min, 上清液经定量滤纸重力过滤后于 48 h 内进行测定分析。

### 1.5 方法原理

使用  $\text{pH} = 7.3 \pm 0.2$  的二乙烯三胺五乙酸-氯化钙-三乙醇胺 (DTPA- $\text{CaCl}_2$ -TEA) 缓冲溶液作为浸

提剂，螯合浸提出土壤中有效态镉、铜、镍和铅。其中 DTPA 为螯合剂；氯化钙能防止石灰性土壤中游离碳酸钙的溶解，避免因碳酸钙所包蔽的铜、镉等元素释放而产生的影响；三乙醇胺作为缓冲剂，能使溶液 pH 保持 7.3 左右，对碳酸钙溶解也有抑制作用。使用原子吸收光谱仪测定浸提液中铜、镉、镍和铅的含量。

## 1.6 仪器参数

仪器工作条件如表 1 所示。

表 1 仪器工作条件

元素	波长 (nm)	灯电流 (mA)	狭缝 (nm)	点灯方式	火焰类型	燃烧头高度 (mm)	燃气流量 (L/min)	助燃气流量 (L/min)
Cd	228.8	8	0.7	BGC-D2	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	7	1.8	15
Cu	324.8	8	0.7	BGC-D2	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	7	1.8	15
Ni	232.0	12	0.2	BGC-D2	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	7	1.6	15
Pb	283.3	10	0.7	BGC-D2	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	7	2.0	15

## 2. 结果与讨论

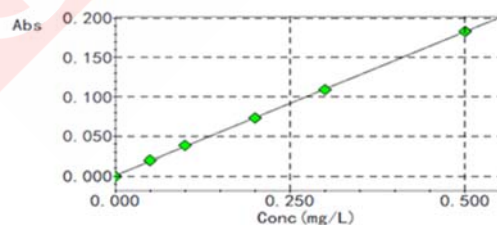
### 2.1 标准曲线

使用 DTPA 浸提液配制 Cd、Cu、Ni、Pb 的不同浓度标准溶液于 50 mL 容量瓶中，如表 2。

表 2 各元素标准曲线浓度

元素	标准曲线浓度 (mg/L)					
	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6
Cd	0.00	0.05	0.10	0.20	0.30	0.50
Cu	0.00	0.20	0.50	1.00	1.50	2.00
Ni	0.00	0.20	0.50	1.00	1.50	2.00
Pb	0.00	0.50	1.00	2.00	3.00	5.00

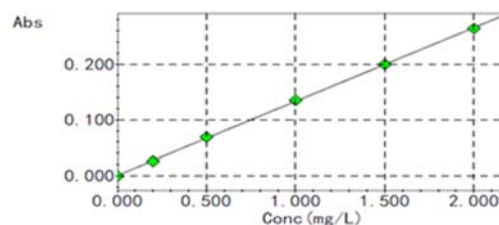
部分元素标准曲线如下：



$$\text{Abs} = 0.36449\text{Conc} + 0.00070533$$

$$r = 0.9999$$

图 1 镉的标准曲线



$$\text{Abs} = 0.13237\text{Conc} + 0.00085857$$

$$r = 0.9999$$

图 2 铜的标准曲线

## 2.2 土壤中有效态元素分析结果及检出限

使用火焰原子吸收光谱法直接测量土壤标准品 GBW07414a 中的各元素，同时对样品空白的分析元素进行 11 次测定，取 3 倍的空白标准偏差所对应的浓度即为各元素的检出限，各元素检出限及测定结果见表 3。

表 3 土壤 GBW07414a 样品有效态元素测定结果

元素	检出限 (mg/L)	GBW07414a 标准值	GBW07414a 测定结果	单位	RSD (%)
Cd	0.002	0.12±0.01	0.12	mg/Kg	2.26
Cu	0.009	1.85±0.17	1.69	mg/Kg	0.13
Ni	0.016	0.43±0.04	0.46	mg/Kg	0.78
Pb	0.057	1.6±0.2	1.57	mg/Kg	0.58

实验结果表明，该方法测试快捷，精密度高，分析结果与标准值相吻合。

## 3. 结论

参考《GB/T 23739-2009土壤质量 有效态铅和镉的测定 原子吸收法》，采用二乙烯三胺五乙酸（DTPA）提取，火焰原子吸收光谱法测定了土壤GBW07414a标准物质中的4种有效态元素含量。实验结果表明，该方法提取操作简单快捷，测试快捷，方法线性相关系数良好，精密度高，分析结果与标准值相吻合。该方法对于土壤中重金属有效态污染的评价具有指导意义。

# 偏硼酸锂碱熔-ICP-AES 法测定土壤样品中常量元素

**摘要：**采用偏硼酸锂碱熔-ICP-AES法测定了地矿标准物质中的11种常量元素的含量。实验结果表明，该方法线性相关系数良好( $r>0.999$ )，精密度高RSD $<3\%$ ，测定结果准确，分析结果与标准值相吻合。

**关键词：**地质 土壤 常量元素 偏硼酸锂 ICP-AES

全岩样品中各元素的准确测试是地球科学研究的重要手段和依据。电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)技术为地矿样品中常量元素快速可靠的分析提供了手段。

应用 ICP-AES 法进行矿物矿石多元素分析的首要问题是分解样品。本文采用偏硼酸锂碱熔分解岩石、土壤等地矿样品，超声波振荡提取熔盐，ICP-AES 法测定其主成分，样品处理方法简单，环境污染较小，能够满足土壤样品中主含量元素分析的要求。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 ICPE-9820 全谱发射光谱仪

### 1.2 实验器皿及试剂

实验所用玻璃器皿均用硝酸溶液(1+1)浸泡24小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用HNO<sub>3</sub>、HCl为优级纯，LiBO<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O为分析纯，实验用水为超纯去离子水。

### 1.3 样品的前处理方法讨论

对于岩石、土壤等地矿样品，目前常用消解方法是酸溶法或碱熔法。酸溶法的最大缺陷是因HF的使用而无法分析Si元素；传统碱熔法多采用碳酸钠-过氧化钠或其他氧化性熔剂熔融。由于需要大量熔剂从而引入大量的盐类，造成酸化提取后的溶液不能直接上机测定，需要进一步分离，或采用高倍稀释，这样会影响分析的准确度及较低含量元素的测定限，且无法测定Na元素。偏硼酸锂(LiBO<sub>2</sub>)属于高熔点的非氧化性熔剂，对试样有很强的分解能力，使用少量即可有效分解其中以氧化物存在的造岩元素。而且使用LiBO<sub>2</sub>作为熔剂可检测Si和Na等传统消解方法无法检测的元素。对于检测地质样品中常量元素，碱熔法会引入盐分。因此为了降低盐分造成的基质干扰，本文中将取样量控制在30 mg左右。称取120 mg无水LiBO<sub>2</sub>置于10 mL石墨坩埚中，再准确称取30.0 mg样品，与无水LiBO<sub>2</sub>混匀。将石墨坩埚放入瓷坩埚中，并置于1050℃高温炉中熔融15 min。取出坩埚，立即将赤热的熔珠倒入装有30 mL 5%王水的100 mL烧杯中，熔融物立即炸裂为细小的微粒。将烧杯放入超声波振荡器，待熔盐完全溶解，溶液清亮后(约15 min)，移入25 mL容量瓶中，准确加入1.0 mL 250 g/mL的Cd溶液作为内标，用5%的王水稀释至刻度，摇匀备用。

### 1.4 仪器参数

对于主含量元素的检测，适合采用径向观测方式，可获得较大线性范围，并可更有效去除基体干扰。本试验的仪器工作条件如表1所示。

表 1 仪器工作条件

观测方向	雾化器类型	矩管类型	雾化室	辅助气流速 (L/min)	等离子气流速 (L/min)	载气流速 (L/min)	高频频率 (MHz)	高频输出功率 (kW)
径向	同心	Mini	旋流	0.6	10	0.7	27.12	1.2

## 2. 结果与讨论

### 2.1 标准曲线配制

将国家标准物质 GBW 07401、GBW 07405、GBW 07120 等同时消解并测定，得到各元素校准曲线。如图 1~图 4 所示。

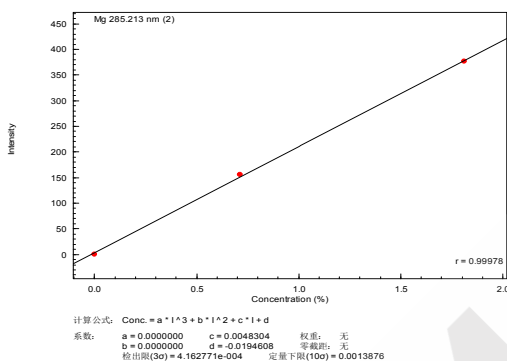


图 1 Mg 元素标准曲线图

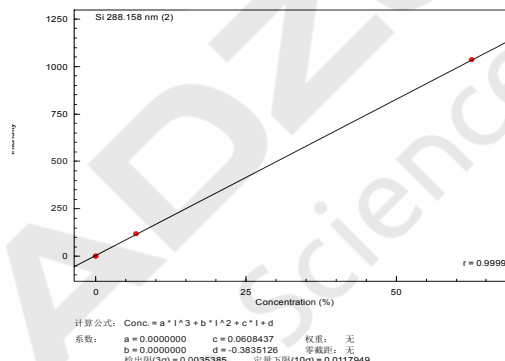


图 2 Si 元素标准曲线图

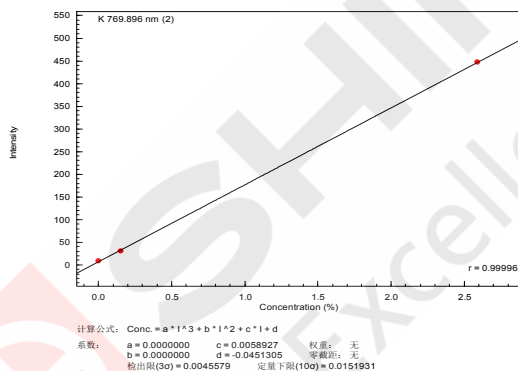


图 3 K 元素标准曲线图

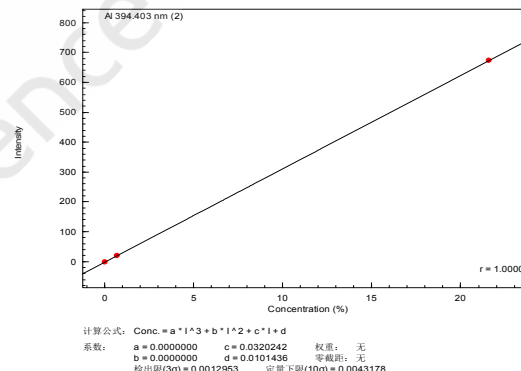


图 4 Al 元素标准曲线图

### 2.2 部分元素谱峰轮廓图

岛津 ICPsolution 软件具有独特的“最佳波长优化”功能，可根据元素各波长灵敏度以及相互干扰情况，自动选择最佳波长。如图 5 所示。所选各元素分析波长如图 6~图 9。

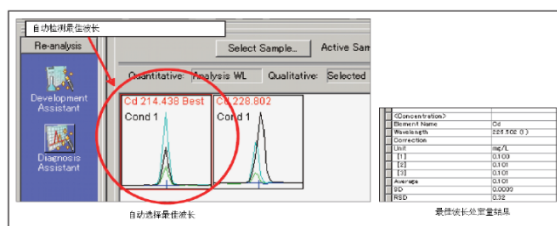


图 5 ICPsolution 软件“自动选择最佳波长”功能示

Mg 285.213 Best

条件2

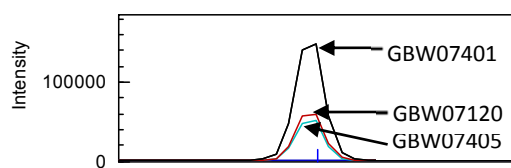


图 6 Mg 元素谱峰轮廓图

K 769.896 Best

条件1

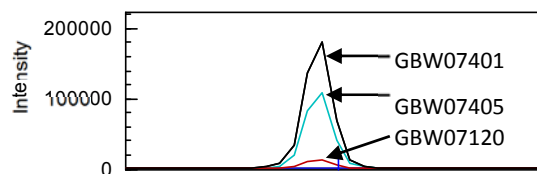


图 7 K 元素谱峰轮廓图

Al 394.403 Best

条件2

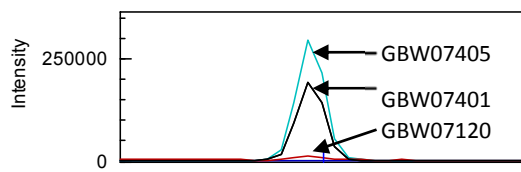


图 8 Al 元素谱峰轮廓图

Si 288.158 Best

条件2

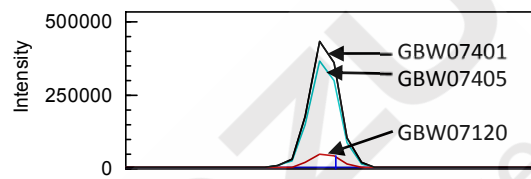


图 9 Si 元素谱峰轮廓图

### 2.3 样品分析结果及检出限

利用 ICPE-9820 测量土壤样品中的常量元素，并对样品空白进行连续 10 次测定，取 3 倍的空白标准偏差除以标准曲线斜率得到各元素的检出限。结果如表 2。

表 2 样品分析结果

元素	波长 (nm)	方法检出 限(%)	GBW07401 标准值(%)	测定结果 (%)	RSD (%)	GBW07405 标准值(%)	测定结 果(%)	RSD (%)
SiO <sub>2</sub>	288.158	0.0035	-	-	-	52.57±0.16	52.62	0.09
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	394.403	0.00082	14.18±0.14	14.07	0.28	-	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	234.349	0.00088	5.19±0.09	5.20	0.20	-	-	-
MgO	285.213	0.00044	-	-	-	0.61±0.06	0.60	0.11
CaO	220.861	0.030	1.72±0.06	1.70	1.47	-	-	-
K <sub>2</sub> O	769.896	0.0046	-	-	-	1.5±0.04	1.5	1.04
Na <sub>2</sub> O	589.592	0.0016	-	-	-	0.12±0.02	0.104	0.42
Mn	257.210	0.000021	-	-	-	0.136±0.0071	0.135	0.31
P	178.287	0.014	-	-	-	0.039±0.0034	0.041	2.31
Ba	455.403	0.00012	-	-	-	0.0296±0.0026	0.294	0.66
Zn	213.856	0.00029	-	-	-	0.0494±0.0025	0.0502	0.21

### 3. 结论

采用偏硼酸锂碱熔法前处理，ICPE-9820测定了土壤样品中的11种常量元素的。实验结果表明，该方法线性相关系数良好( $r>0.999$ )，精密度高RSD<3%，测定结果准确，分析结果与标准值相吻合。

# 密封罐消解法 ICP-AES 测定湖积物及土壤中的微量元素

**摘要:** 采用密封罐消解法前处理湖积物和土壤样品, ICP-AES法测定了湖积物GBW07423和松嫩平原土壤GBW07424标准物质中的多元素的含量。实验结果表明, 该方法线性相关系数良好 ( $r>0.9999$ ),  $RSD<1.5\%$ , 测定结果准确, 分析结果与标准值相吻合, 一次进样, 可同时测定土壤中的微量元素。

**关键词:** 地质 土壤 湖积物 微量元素 ICP-AES

土壤、湖积物中主量、次量及微量元素的测定, 是农业经济规划、生态环境监测及多目标区域地球化学研究必不可少的内容之一。电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES) 具有灵敏度高、精密度好、动态线性范围宽、可多元素同时测定等特点, 是地质样品中多元素, 尤其是常、微量元素同时分析的重要技术, 因此广泛应用于地矿样品的分析。本文采用密封罐消解法 ICP-AES法研究测定了湖积物标准物质GBW07423和松嫩平原土壤GBW07424标准物质中的多种元素的含量。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 ICPE-9820 全谱发射光谱仪

### 1.2 实验器皿及试剂

实验所用玻璃器皿均用硝酸溶液(1+1)浸泡 24 小时后, 用去离子水冲洗, 干燥备用; 实验所用  $\text{HNO}_3$ 、HF 试剂优级纯试剂, 实验用水为超纯去离子水。

### 1.3 样品的前处理

精确称取 0.025 g 试样于封闭溶样器的聚四氟乙烯内罐中, 加入 3 mL  $\text{HNO}_3$ 、0.5 mL HF, 盖上聚四氟乙烯上盖, 装入钢套中, 拧紧钢套盖。将高压消解罐放入烘箱中,  $190^\circ\text{C}$  下保持 48 h。冷却后, 取出聚四氟乙烯内罐, 在电热板上于  $165^\circ\text{C}$  蒸发至干。然后再加入 1 mL  $\text{HNO}_3$  蒸发至干, 此步骤再重复一次。最后, 用 5%硝酸溶解样品残渣, 并定容到 10 mL。

### 1.4 仪器参数

对于常量元素, 或灵敏度较高的元素如 Sr, Mn 等, 适合采用径向观测, 可在较大线性范围内准确定量分析, 并可有效降低电离干扰; 对于微量的元素, 如 Cr, Zn 等, 适合采用轴向观测, 可提高检测灵敏度。利用 ICPE-9820 的轴向、径向观测自动切换功能(如图 1 所示), 一次进样, 可同时获得轴向、径向测定数据, 可大大节省工作时间。如图 7~12 轮廓图中所示, “条件 1”元素为轴向观测, “条件 2”元素为径向观测。仪器工作条件如表 1 所示。

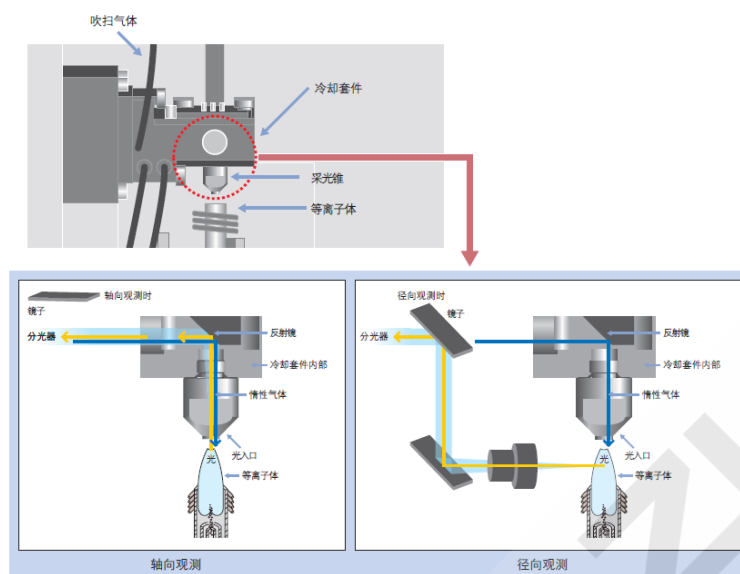


图 1 轴向径向观测示意图

表 1 仪器工作条件

观测方向	雾化器类型	炬管类型	雾化室	辅助气流速 (L/min)	等离子气流速 (L/min)	载气流速 (L/min)	高频频率 (MHz)	高频输出功率 (kW)
轴向/径向	同心	Mini	旋流	0.6	10	0.7	27.12	1.2

## 2. 结果与讨论

### 2.1 标准曲线配制

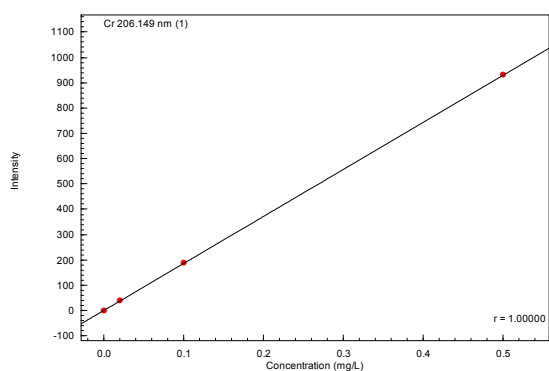
使用 5%硝酸配制各元素的不同浓度标准溶液于 100 mL 容量瓶中，如表 2。

表 2 各元素标准曲线浓度及波长

元素	波长 (nm)	标准曲线浓度 (mg/L)			
		STD1	STD2	STD3	STD4
Ba*	455.403	0	0.1	0.5	2
Cr	206.149	0	0.02	0.1	0.5
Mn*	257.610	0	0.1	0.5	2
Ni	231.604	0	0.02	0.1	0.5
Sr*	407.771	0	0.02	0.1	0.5
V	292.402	0	0.02	0.1	0.5
Zn	213.856	0	0.02	0.1	0.5
Ti*	334.941	0	0.5	2	20
Na*	589.592	0	10	50	-

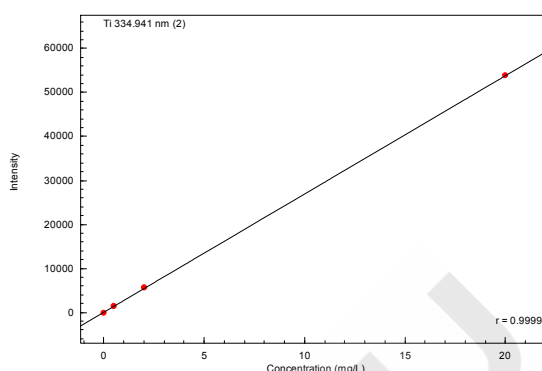
注：\* 径向观测

## 2.2 部分元素的标准曲线



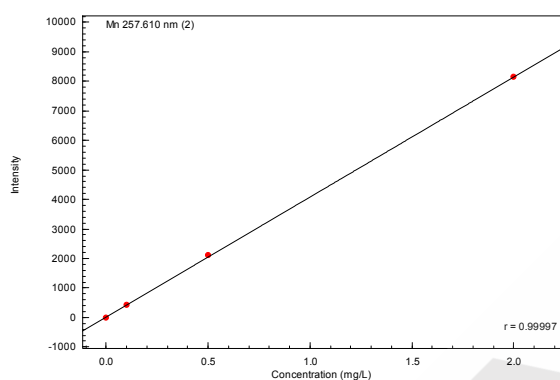
计算公式:  $Conc. = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$   
 系数: a = 0.0000000 c = 5.385431e-004 权重: 无  
 b = 0.0000000 d = -0.0014427 零截距: 无  
 检出限(3σ) = 0.0019745 定量下限(10σ) = 0.0065816

图 1 Cr 元素标准曲线



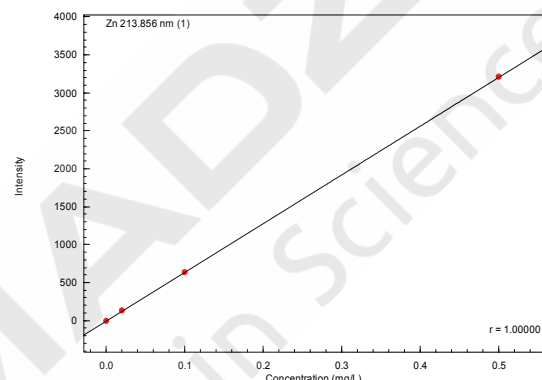
计算公式:  $Conc. = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$   
 系数: a = 0.0000000 c = 3.719618e-004 权重: 无  
 b = 0.0000000 d = -0.0480218 零截距: 无  
 检出限(3σ) = 0.0026456 定量下限(10σ) = 0.0088187

图 2 Ti 元素标准曲线



计算公式:  $Conc. = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$   
 系数: a = 0.0000000 c = 2.460994e-004 权重: 无  
 b = 0.0000000 d = -0.0074091 零截距: 无  
 检出限(3σ) = 8.036456e-004 定量下限(10σ) = 0.0026788

图 3 Mn 元素标准曲线



计算公式:  $Conc. = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$   
 系数: a = 0.0000000 c = 1.556607e-004 权重: 无  
 b = 0.0000000 d = 2.049929e-004 零截距: 无  
 检出限(3σ) = 5.281500e-004 定量下限(10σ) = 0.0017605

图 4 Zn 元素标准曲线

## 2.3 部分元素的谱峰轮廓图

ICPE-Solution 软件内置 110,000 条元素波长数据库 (包括: 共存元素干扰校正系数、被测元素之间干扰校正系数、背景最佳位置的选择点等)。

ICPE-Solution 独特的“自动确定最佳波长”功能, 可以从全部波长范围的测定数据中, 在数据库中自动检索提取可能存在的光谱干扰信息, 自动确定最佳波长, 如图 5~图 8。分析者只需指定元素, 测定样品, 即可得到分析结果。没有传统的研究多波长数据文件并选择波长的困难。

Mn 257.610 Best

条件2

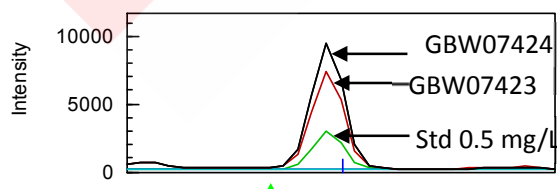


图 5 Mn 元素谱峰轮廓图

Zn 213.856 Best

条件1

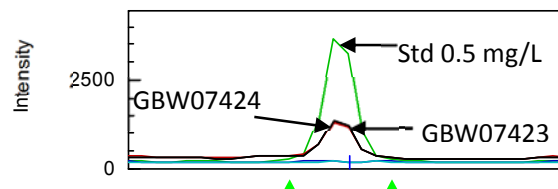


图 6 Zn 元素谱峰轮廓图

V 292.402 Best

条件1

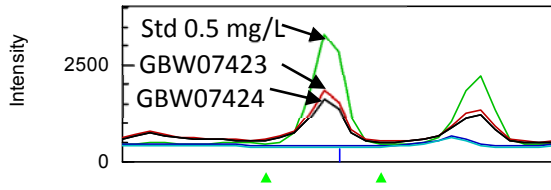


图 7 V 元素谱峰轮廓图

Ti 334.941 Best

条件2

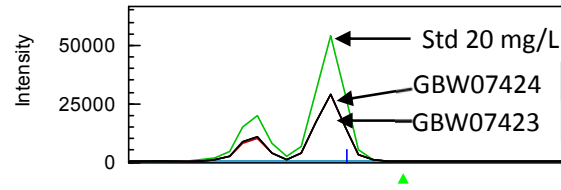


图 8 Ti 元素谱峰轮廓图

## 2.4 土壤、湖积物样品分析结果及检出限

利用 ICPE-9820 法直接测量土壤和湖积物标准品中的各元素，同时对样品空白的分析元素进行 10 次测定，取 3 倍的空白标准偏差所对应的浓度即为各元素的检出限。

表 3 湖积物 GBW07423 和土壤 GBW07424 样品分析结果

元素	检出限 (mg/L)	波长 (nm)	GBW07423 标准值	GBW07423 测定结果	RSD (%)	GBW07424 标准值	GBW07424 测定结果	RSD (%)	单位
Ba	0.0012	455.403	520±43	523	0.33	613±12	612	0.25	μg/g
Cr	0.0020	206.149	75±5	75	2.8	58±2	57	1.4	μg/g
Mn	0.00080	257.610	520±24	526	0.45	681±13	689	0.09	μg/g
Ni	0.0012	231.604	33±3	36	2.2	26±1	27	1.5	μg/g
Sr	0.00041	407.771	172±9	181	0.40	226±5	227	0.28	μg/g
V	0.00083	292.402	90±12	88	2.0	74±3	75	1.3	μg/g
Zn	0.00053	213.856	61±5	59	0.49	60±4	63.7	1.3	μg/g
Ti	0.0026	334.941	0.424±0.023	0.420	0.55	0.427±0.006	0.427	0.09	%
Na <sub>2</sub> O	0.14	589.592	1.28±0.05	1.25	0.39	2.14±0.06	2.13	0.43	%

## 3. 结论

采用硝酸-氢氟酸封闭高压消解罐法前处理土壤和湖积物标准样品，使用 ICPE-9820 测定了湖积物 GBW07423 和松嫩平原土壤 GBW07424 标准物质中的多种金属元素的含量。实验结果表明，该方法线性相关系数良好 ( $r > 0.9999$ )，RSD < 1.5%，测定结果准确，分析结果与标准值相吻合，一次进样，可同时测定土壤和湖积物中的多种金属元素。

# 二乙烯三胺五乙酸提取 ICP-AES 法测定土壤中的有效态元素

**摘要:** 参考《土壤有效态元素的测定二乙烯三胺五乙酸提取/电感耦合等离子体原子发射光谱法》最新环境验证标准和《ISO 14870-2001》方法标准, 采用二乙烯三胺五乙酸(DTPA)作为提取剂, 提取土壤中有效态铜、铁、锰、锌、镉、铬、镍和铅等元素。该提取方法操作简单、快捷, 不同于传统的元素全量消解方法, 无需添加高腐蚀性、高氧化性的强酸。实验结果表明, 该方法线性相关系数良好,  $r>0.9999$ , 精密度RSD<0.7%, 测定结果与土壤GBW07414a标准值吻合。

**关键词:** 土壤 二乙烯三胺五乙酸 有效态元素 ICP-AES

重金属进入土壤后, 就很难在生物物质循环和能量交换过程中分解, 更难从土壤中迁出, 不仅会对土壤的生态结构和功能稳定性造成影响, 还会对植物的生长产生不利影响, 甚至会通过各种食物链, 经过逐级生物富集对人体健康产生危害。从生态学意义上来说, 土壤痕量元素的有效态就是生物有效态, 即能够被植物实际吸收的部分。从土壤化学的观点看, 它不仅包括水溶态, 酸溶态、螯合态和吸附态,

还包括能在短期内释放为植物可吸收利用的某些形态。越来越多的研究发现, 某一重金属在土壤中的全量并不能决定它的环境行为和生态效应, 其在土壤中存在的形态和各种形态的数量比例才是决定其对环境及周围生态系统造成影响的关键因素。本文研究建立二乙烯三胺五乙酸(DTPA)浸提剂提取土壤中有效态铜、铁、锰、锌、镉、钴、镍和铅含量的电感耦合等离子体发射光谱法。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 ICPE-9820 全谱发射光谱仪

### 1.2 实验器皿及试剂

实验所用玻璃器皿均用硝酸溶液(1+1)浸泡 24 小时后, 用去离子水冲洗, 干燥备用; 实验所用三乙醇胺、二乙烯三胺五乙酸和盐酸为优级纯试剂, 实验用水为超纯去离子水。

### 1.3 DTPA 浸提液的配制

在烧杯中依次加入 14.92 g TEA(三乙醇胺), 1.967 g DTPA(二乙烯三胺五乙酸)和 1.470 g 二水合氯化钙( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), 加入去离子水并搅拌使其完全溶解, 继续加水稀释至约 800 mL, 在 pH 计上用(1+1)盐酸水溶液调整 pH 为  $7.3 \pm 0.2$ , 转移至 1000 mL 容量瓶中定容至刻度, 摇匀。DTPA 浸提液应避光保存。

### 1.4 样品前处理

准确称取 10.0 g 土壤样品, 置于 100 mL 三角瓶中, 加入 20.0 mL DTPA 浸提液, 将瓶塞盖紧。在  $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$  室温下, 以  $180 \text{ r/min} \pm 20 \text{ r/min}$  的振荡频率振荡 2h。将浸提液缓慢倒入离心管中,  $3000 \text{ r/min}$  离心 10 min, 上清液经定量滤纸重力过滤后于 48h 内进行测定分析。

### 1.5 方法原理

使用 pH=7.3±0.2 的二乙烯三胺五乙酸-氯化钙-三乙醇胺(DTPA-CaCl<sub>2</sub>-TEA)缓冲溶液作为浸提剂，螯合浸提出土壤中有效态铜、铁、锰、锌、镉、钴、镍和铅。其中 DTPA 为螯合剂；氯化钙能防止石灰性土壤中游离碳酸钙的溶解，避免因碳酸钙所包蔽的锌、铁等元素释放而产生的影响；三乙醇胺作为缓冲剂，能使溶液 pH 保持 7.3 左右，对碳酸钙溶解也有抑制作用。使用电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定浸提液中铜、铁、锰、锌、镉、钴、镍和铅的含量。

## 1.6 仪器参数

仪器工作条件如表 1 所示。

表 1 仪器工作条件

观测方向	雾化器类型	炬管类型	雾化室	辅助气流速 (L/min)	等离子气流速 (L/min)	载气流速 (L/min)	高频频率 (MHz)	高频输出功率 (kW)
轴向/径向	同心	Mini	旋流	0.6	10	0.7	27.12	1.2

## 2. 结果与讨论

### 2.1 标准曲线

使用 DTPA 浸提液配制 Cd、Co、Cu、Fe、Mn、Ni、Pb 和 Zn 的不同浓度标准溶液于 100 mL 容量瓶中，如表 2。

表 2 各元素标准曲线浓度及波长

元素	波长 (nm)	标准曲线浓度 (mg/L)						
		Blank	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6
Cd	226.502	0	0.05	0.10	0.50	1.00	--	--
Co	228.616	0	0.05	0.10	0.50	1.00	--	--
Cu	324.754	0	--	0.50	1.00	3.00	5.00	
Fe*	259.940	0	--	--	5.00	10.0	20.0	40.0
Mn*	259.373	0	--	--	5.00	10.00	20.0	40.0
Ni	231.604	0	0.10	0.50	1.00	3.00	--	--
Pb	220.353	0	--	0.50	1.00	3.00	5.00	--
Zn	213.856	0	--	0.50	1.00	3.00	5.00	--

注：\*径向观测

岛津 ICPE-9820 轴向和径向自动切换可同时分析高低含量的元素，样品无需稀释。

部分元素标准曲线如下：

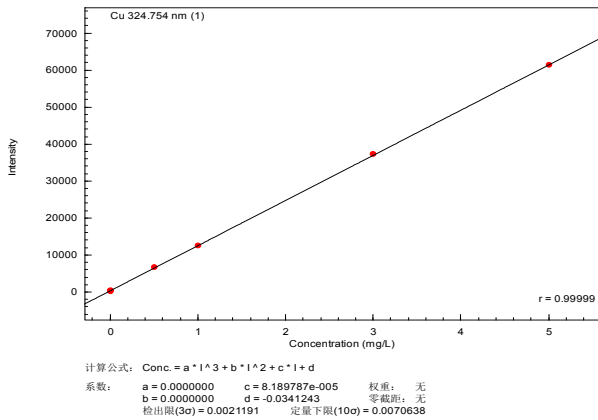


图 1 铜的标准曲线

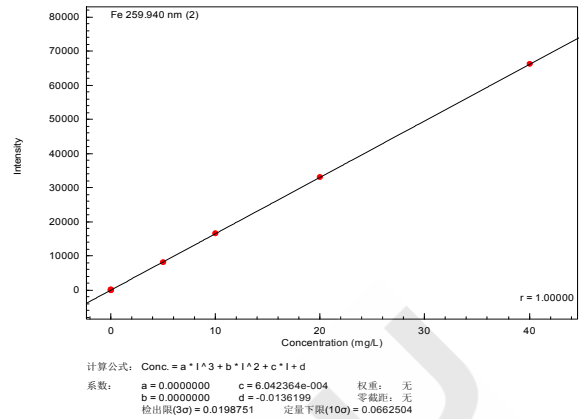


图 2 铁的标准曲线

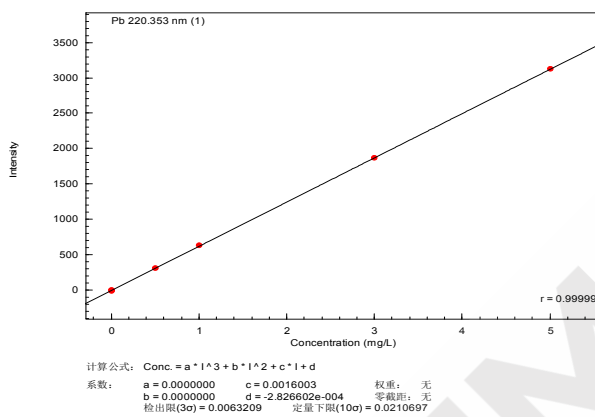


图 3 铅的标准曲线

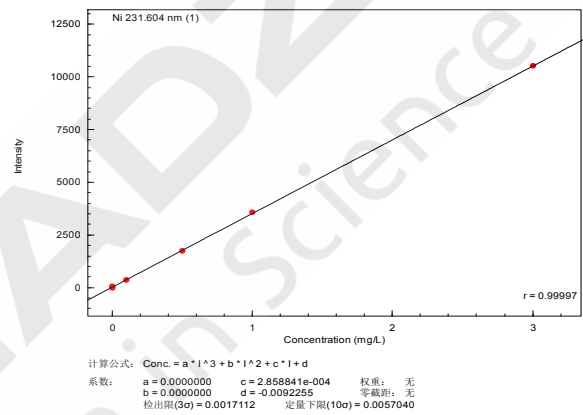


图 4 锌的标准曲线

## 2.2 部分元素谱峰轮廓

ICPE-Solution 独特的“自动确定最佳波长”功能，可以从全部波长范围的测定数据中，在数据库中自动检索提取可能存在的光谱干扰信息，自动确定最佳波长，见图 5~图 8。分析者只需指定元素并选定波长，测定样品后即可得到最佳波长的分析结果。

Cu 324.754 Best  
条件1

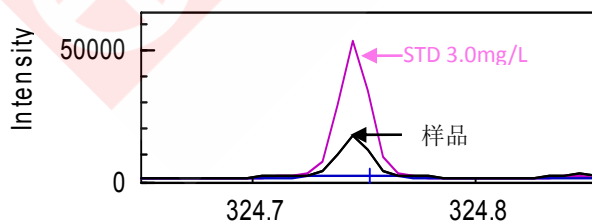


图 5 铜的谱峰轮廓

Ni 231.604 Best  
条件1

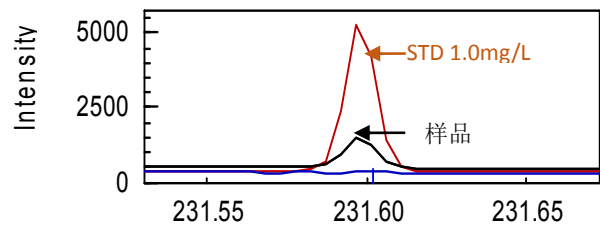


图 6 镍的谱峰轮廓

Pb 220.353 Best

条件1

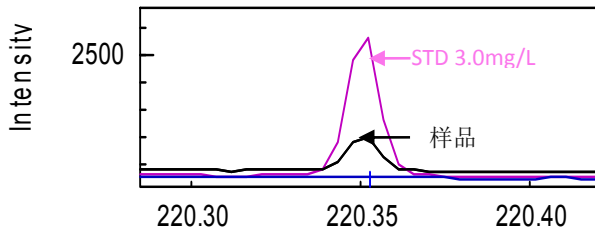


图 7 铅的谱峰轮廓

Zn 213.856 Best

条件1

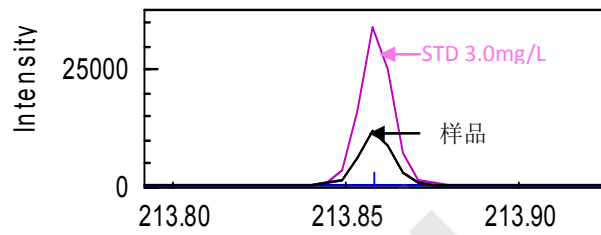


图 8 锌的谱峰轮廓

### 2.3 土壤中有效态元素分析结果及检出限

使用 ICP-AES 法直接测量土壤标准品 GBW07414a 中的各元素，同时对样品空白的分析元素进行 10 次测定，取 3 倍的空白标准偏差所对应的浓度即为各元素的检出限，各元素检出限及测定结果见表 3。

表 3 土壤 GBW07414a 样品分析结果

元素	检出限 (mg/L)	GBW07414a 标准值	GBW07414a 测定结果	单位	RSD (%)
Cd	0.0007	0.12±0.01	0.11	mg/Kg	0.31
Co	0.0006	0.1±0.03	0.09	mg/Kg	0.38
Cu	0.002	1.85±0.17	1.75	mg/Kg	0.53
Fe	0.01	38±5	38.1	mg/Kg	0.40
Mn	0.004	23±3	21	mg/Kg	0.17
Ni	0.002	0.43±0.04	0.40	mg/Kg	0.66
Pb	0.006	1.6±0.2	1.49	mg/Kg	0.53
Zn	0.0003	2.4±0.3	2.10	mg/Kg	0.27

实验结果表明，该方法检出限低，精密度高，分析结果与标准值相吻合。

另外，岛津 ICPE-9820 采用减少氩气消耗的 Mini 炬管、节省待机时气体和电力消耗的 Eco 模式以及无需吹扫的真空型光室（可使用工业氩气），大大降低了运行成本。

### 3. 结论

参考《土壤有效态元素的测定二乙烯三胺五乙酸提取/电感耦合等离子体原子发射光谱法》最新验证环境标准和 ISO 14870-2001 方法标准，采用二乙烯三胺五乙酸（DTPA）提取，ICP-AES 法测定了土壤 GBW07414a 标准物质中的 8 种有效态元素含量。实验结果表明，该方法提取操作简单快捷，方法线性相关系数良好，检出限低，精密度高，分析结果与标准值相吻合。该方法对于土壤中重金属有效态污染的评价具有指导意义。

# 碱熔 ICP-AES 法测定土壤中的多元素含量

**摘要:** 参考《土壤和沉积物11种元素的测定 碱熔-电感耦合等离子体原子发射光谱法》(征求意见稿)最新环境验证标准和《ISO 14869-2: 2002》方法标准,采用碳酸钠和硼酸作为熔剂,碱熔法处理土壤样品,测定其中的Si、Al、Ba、Ca等多元素含量。该样品处理方法样品处理能力强、硅等待测元素损失小,尤其弥补了目前标准方法中重量法测定硅量(GB 6730, 10-1986)及钼蓝分光光度法测定硅量(GB11064, 8-89)测定复杂、分析元素单一等不足。实验结果表明,该方法线性相关系数良好,  $r > 0.9999$ ,测定结果与土壤GSS-3、ESS-1标准值吻合。

**关键词:** 土壤 碱熔 ICP-AES 硅

金属元素中,重金属在土壤和沉积物中不能被微生物分解,可不断积累,并为生物所富集,通过食物链传递,对人类造成威胁,甚至有些重金属在土壤和底泥中可被微生物转化为毒性更大的化合物。锰随着对环境酸化问题的深入研究,人们发现铝浓度的增加是造成鱼类和大量水生生物死亡的致毒因子,微量铝与人

体的健康也有着密切的联系。

本文参考《土壤和沉积物 11 种元素的测定 碱熔-电感耦合等离子体原子发射光谱法》(征求意见稿)最新环境验证标准和《ISO 14869-2: 2002》方法标准,研究建立碱熔法处理土壤样品,测定土壤中铝、钡、钙、铁、镁、锰、硅、钒的电感耦合等离子体发射光谱法。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 ICPE-9820 全谱发射光谱仪

### 1.2 实验器皿及试剂

实验所用玻璃器皿均用硝酸溶液(1+1)浸泡24小时后,用去离子水冲洗,干燥备用;实验所用无水碳酸钠、硼酸为分析纯试剂,硝酸和盐酸为优级纯试剂,实验用水为超纯去离子水。

### 1.3 样品前处理

按照2:1比例称取一定量的无水碳酸钠、硼酸,置于氧化铝陶瓷研钵中充分研磨,使试剂混匀。称取3g混合试剂于铂金坩埚中,准确称取0.2g土壤样品,置于铂金坩埚中,搅拌并震荡试剂,使之与样品充分混匀。马弗炉温度升至1000℃后,将坩埚放入马弗炉,并保持马弗炉温度不变。15~20min后取出坩埚,待坩埚稍冷后置于电热板上低温加热。向铂金坩埚中加入一定量6mol/L的盐酸,适时移出溶液并加入新的盐酸,直至熔融物全部溶解。将所有溶液转移至500mL容量瓶,加酸使得最终的溶液中含有32mL盐酸、8mL硝酸,定容至刻度,测定Al、Ba等元素含量,稀释100倍后测定Si元素含量。基体匹配法配制所需的混合标准溶液。

### 1.4 方法原理

将土壤或沉积物样品与碱性熔剂(无水碳酸钠或碳酸锂、硼酸或偏硼酸锂/四硼酸锂)混合,在高温下熔融全分解,冷却后用酸(硝酸/盐酸)提取熔块,将提取液定容至一定体积待测;采

用同样的溶剂和酸对标准溶液进行基体匹配。使用电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定提取液中铝、钡、钙、铁、镁等元素的含量。

## 1.5 仪器参数

仪器工作条件如表 1 所示。

表 1 仪器工作条件

观测方向	雾化器类型	炬管类型	雾化室	辅助气流速 (L/min)	等离子气流速 (L/min)	载气流速 (L/min)	高频频率 (MHz)	高频输出功率 (kW)
轴向/径向	同心	标准	旋流	1.2	14	0.7	27.12	1.2

## 2. 结果与讨论

### 2.1 标准曲线

使用无水碳酸钠和硼酸基体匹配法配制 Al、Ba、Ca、Fe、K、Mg、Mn、Si 和 V 的不同浓度标准溶液于 100 mL 容量瓶中，如表 2。

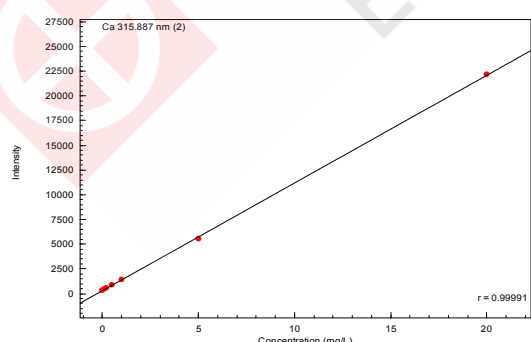
表 2 各元素标准曲线浓度及波长

元素	波长 (nm)	标准曲线浓度 (mg/L)						
		Blank	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6
Al	394.403	0	2	5	10	20	40	--
Ba	455.403	0	0.1	0.2	0.5	1	--	--
Ca*	315.887	0	0.1	0.2	0.5	1	5	20
Fe	259.940	0	0.1	0.2	0.5	1	5	20
Mg*	280.270	0	0.1	0.2	0.5	1	5	40.0
Mn	257.610	0	0.05	0.1	0.25	0.5	1	--
Si	288.158	0	0.1	0.2	0.5	1	5	--
V*	292.402	0	0.005	0.01	0.025	0.05	0.5	--

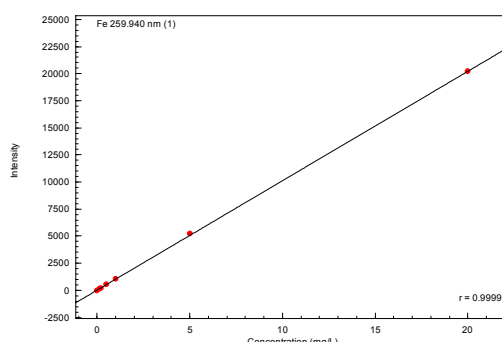
注：\*径向观测

岛津 ICPE-9820 轴向和径向自动切换可同时分析高低含量的元素。

部分元素标准曲线如下：



计算公式:  $\text{Conc.} = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$   
 系数:  $a = 0.0000000$   $c = 9.177400e-004$  权重: 无  
 $b = 0.0000000$   $d = -0.2997905$  零截距: 无



计算公式:  $\text{Conc.} = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$   
 系数:  $a = 0.0000000$   $c = 9.901098e-004$  权重: 无  
 $b = 0.0000000$   $d = -0.0496487$  零截距: 无

图 1 钙的标准曲线

图 2 铁的标准曲线

## 2.2 部分元素谱峰轮廓

ICPE-Solution 独特的“自动确定最佳波长”功能，可以从全部波长范围的测定数据中，在数据库中自动检索提取可能存在的光谱干扰信息，自动确定最佳波长，见图 3~图 6。分析者只需指定元素并选定波长，测定样品后即可得到最佳波长的分析结果。

### Al 394.403 Best

条件1

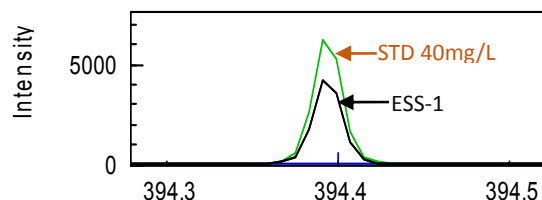


图 3 铝的谱峰轮廓

### Ba 455.403 Best

条件1

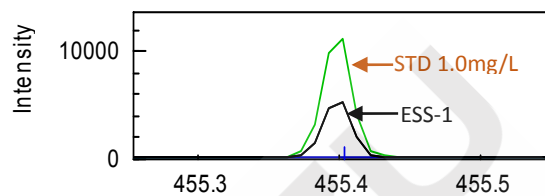


图 4 钡的谱峰轮廓

### Ca 315.887 Best

条件2

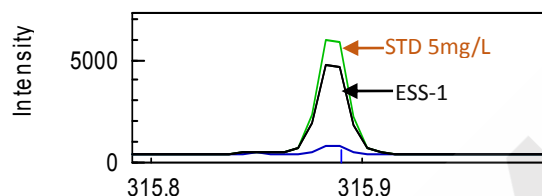


图 5 钙的谱峰轮廓

### Fe 259.940 Best

条件1

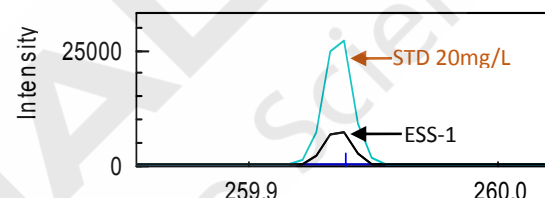


图 6 铁的谱峰轮廓

## 2.3 土壤中多元素分析结果及检出限

使用碱熔 ICP-AES 法测量土壤标准品 GSS-3、ESS-1 中的各元素，同时对样品空白的分析元素进行 10 次测定，取 3 倍的空白标准偏差所对应的浓度即为各元素的检出限，各元素检出限及测定结果见表 3。

表 3 土壤 GSS-3 样品分析结果

测定元素	检出限 (mg/L)	标准值成分	GSS-3 标准值	GSS-3 测定结果	单位	RSD (%)
Al	0.01	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.24±0.14	12.61	%	1.32
Ba	0.0003	Ba	0.121±0.011	0.122	%	1.45
Ca	0.009	CaO	1.27±0.06	1.26	%	0.34
Fe	0.003	Fe*	1.44±0.05	1.46	%	2.11
Mg	0.003	MgO	0.58±0.05	0.58	%	1.94
Mn	0.0004	Mn	304±21	302	mg/Kg	2.26
Si	0.02	SiO <sub>2</sub>	74.72±0.29	73.8	%	1.28
V	0.0009	V	36±4	36	mg/Kg	3.63

注：\*因土壤中铁以 FeO 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 两种形式存在，按照总铁含量计算。

表 4 土壤 ESS-1 样品分析结果

测定元素	检出限 (mg/L)	标准值成分	ESS-1 标准值	ESS-1 测定结果	单位	RSD (%)
Al	0.01	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.42±0.04	14.36	%	0.61
Ba	0.0003	Ba	618±24	632	mg/Kg	0.20
Ca	0.009	CaO	3.50±0.08	3.64	%	0.28
Fe	0.003	Fe*	2.95±0.1	2.90	%	1.32
Mg	0.003	MgO	1.32±0.06	1.33	%	1.74
Mn	0.0004	Mn	1097±27	1092	mg/Kg	1.20
Si	0.02	SiO <sub>2</sub>	65.40±0.38	72.20	%	1.81
V	0.0009	V	77.5±3.1	77.0	mg/Kg	0.69

注：\*因土壤中铁以 FeO 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 两种形式存在，按照总铁含量计算。

实验结果表明，该方法检出限低，精密度高，分析结果与标准值相吻合。

岛津 ICPE-9820 采用双向同时观测、节省待机时气体和电力消耗的 Eco 模式以及无需吹扫的真空型光室（可使用工业氩气），大大降低了运行成本。

### 3. 结论

参考《土壤和沉积物 11 种元素的测定 碱熔-电感耦合等离子体原子发射光谱法》（征求意见稿）最新环境验证标准和《ISO 14869-2: 2002》方法标准，采用碳酸钠和硼酸作为熔剂，碱熔法处理土壤样品，溶解后测定其中的 Si、Al、Ba、Ca 等多元素含量。实验结果表明，该方法线性相关系数良好， $r > 0.9999$ ，测定结果与土壤 GSS-3、ESS-1 标准值吻合。该样品处理方法样品处理能力强、Si 元素等待测元素损失小，可用于测定土壤和沉积物样品中的硅及其他元素含量。

# 土壤有害元素的分析-能量色散 X 射线荧光光谱法

**摘要:** 结合国推“土十条”的出台, 为了防止土壤污染, 保护生态环境, 新国标 GB15618-201X 规定了土壤中污染物的最高允许浓度和监测方法。本质量标准中涉及的污染物涵盖 Cd、Hg、As、Cu、Pb、Cr、Zn、V、Co、Mn 和 Ni 以及苯并芘等。其中明确 As、Pb、Cr、Ni、Cu、Zn、V、Co、Mn 等九种重金属元素可以使用波长色散 X 射线荧光光谱仪进行分析。但是, 能不能在能量色散这种使用便捷、性价比高的仪器上实现分析呢? 我们做了尝试性的分析。

**关键词:** 土壤 X 射线荧光分析 重金属 有害元素

能量色散型 X 射线荧光 (EDXRF), 因其具有非破坏、方便、快捷的特点, 灵敏度相对较高。鉴于在 RoHS、ELV 领域成功的应用经验, 以及环保法规的相似性, 我们希望尝试在土壤分析领域开拓 XRF 仪器的应用。使用多标样压片法进行土壤中相关元素的定量分析, 可以对土壤中的多元素进行同时快速分析。下面是使用 GSS、GSD 系列国标压片在岛津 EDX-8000 上制作的工作曲线。其中, Na、Mg 元素, EDX8000 优于 EDX-7000, 其他元素, 两个机型没有明显的差异。结合国标 GB15618-201X 中规定的含量标准, 评估了 XRF 仪器在土壤分析中的适用性。同时, 该仪器可以在分析有害元素的同时对土壤中常量元素进行测试, 扩大了分析范围, 提高一次分析的有用范围。

## 1 实验部分

在 GB15618-201X 中, 根据土壤应用功能和保护目标, 将土壤分为耕地、草地、园地、林地几类, 分别规定了重金属元素的限量标准。具体如下:

质量分数(10 <sup>-6</sup> )	As	V	Co	Cu	Zn	Ni	Cr	Pb	Mn
耕地、草地、园地	20	150	24	50	200	40	150	80	1200
林地	40	150	24	400	500	200	400	500	1200

列出的是最小限值

### 1.1 标准样品

根据有害元素限量要求, 选择国标土壤标样以及水系沉积物标样 18 个, 综合绘制工作曲线。标样中各限量元素含量表略。

### 1.2 分析仪器及设备

岛津 EDX-7000/8000 能量色散荧光光谱仪 (Shimadzu 侧窗 Rh 靶管, 50KV、1000 $\mu$ A)

### 1.2 样品处理

使用压片机将粉碎好的土壤粉末压制成片, 压样模具 PVC 环, 制好的标准样品如下图



## 1.4 实验条件

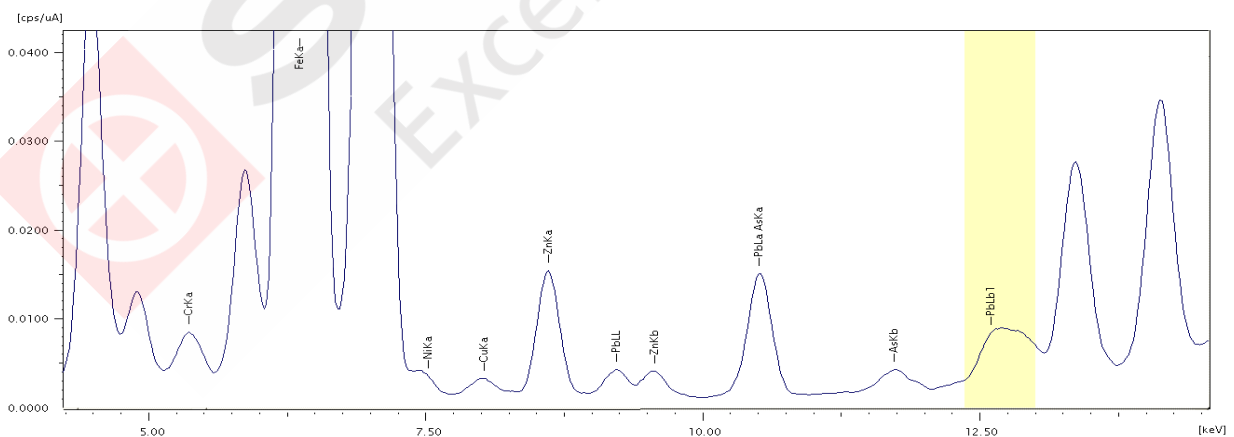
	Na2O	MgO	Al2O3	SiO2	K2O	CaO	Fe2O3	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb
谱线	Ka	Ka	Ka	Ka	Ka	Ka	Ka	Ka	Ka	Ka	Ka	Ka	Ka	Ka	Ka	Ka	Lb
滤光片							3#		3#	3#	3#	3#	4#	4#	4#	4#	4#
电压	15	15	15	15	15	15	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
电流	auto	auto	auto	auto	auto	auto	auto	auto	auto	auto	auto	auto	auto	auto	auto	auto	auto
积分时间	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
内标元素												Rh	Rh	Rh	Rh	Rh	Rh

## 2 实验结果

### 2.1. 工作曲线

土壤标准中对 Cd 和 Hg 的限值较低，在 ppb 级，而 EDXRF 的灵敏度在 ppm 级，难以满足对 Cd 和 Hg 的分析，因此本试验中对 Cd 和 Hg 两项定位为考察元素。由于土壤中 Fe 含量较高，对 Cu、Co、Cr 的分析造成影响；Ti 元素对 V 元素的分析影响较大（见图例）。在所使用的土壤标样中，As 和 Pb 共存，且含量顺次增加，对 AsKa 与 PbLa 的重叠干扰，无法使用基体校正。因此我们选择 PbLb 作为分析线，出于灵敏度的考虑 As 仍然使用 AsKa，采用 PbLb 的重叠干扰校正。条件设置后，对各元素建立了工作曲线（略）。除 V、Co 元素因重叠等干扰复杂导致线性不佳，其它元素的工作曲线效果良好。

### 2.2. 测试谱图（示例）





# 土壤中 9 大有害元素的分析-波长色散 X 射线荧光光谱法

**摘要:** 为了防止土壤污染, 保护生态环境, 新国标 GB15618-201X 规定了土壤中污染物的最高允许浓度和监测方法。本质量标准中涉及的污染物涵盖总 Cd、总 Hg、总 As、总 Cu、总 Pb、总 Cr、总 Zn 和总 Ni 以及苯并芘等。其中明确 As、Pb、Cr、Ni、Cu、Zn、V、Co、Mn 等九种重金属元素可以使用波长色散 X 射线荧光光谱仪进行分析。

**关键词:** 土壤 X 射线荧光分析 重金属 有害元素

X 射线荧光分析 (XRF) 在众多元素分析领域已经得到了广泛的应用。已经成为企业进行质控及产品分析的必备手段。因其具有方便、快捷的特点, 灵敏度也可以满足相关元素限量要求。我们验证了波长色散 X 射线荧光在土壤分析领域的应用。本试验中, 我们利用市售土壤标样对土壤中限制含有的重金属元素进行了方法试验, 结合国标 GB15618-201X 中规定的含量标准, 评估了 XRF 仪器在土壤分析中的适用性。同时, 该仪器可以在分析有害元素的同时对土壤中常量元素进行测试, 扩大分析范围, 提高一次分析的有用范围。

## 1 实验部分

在 GB15618-201X 中, 根据土壤应用功能和保护目标, 将土壤分为耕地、草地、园地、林地几类, 分别规定了重金属元素的限量标准。具体如下:

质量分数 ( $10^{-6}$ )	As	V	Co	Cu	Zn	Ni	Cr	Pb	Mn
耕地、草地、园地	20	150	24	50	200	40	150	80	1200
林地	40	150	24	400	500	200	400	500	1200

列出的是最小限值

### 1.3 标准样品

根据有害元素限量要求, 选择国标土壤标样以及水系沉积物标样 18 个, 综合绘制工作曲线。标样中各限量元素含量表略。

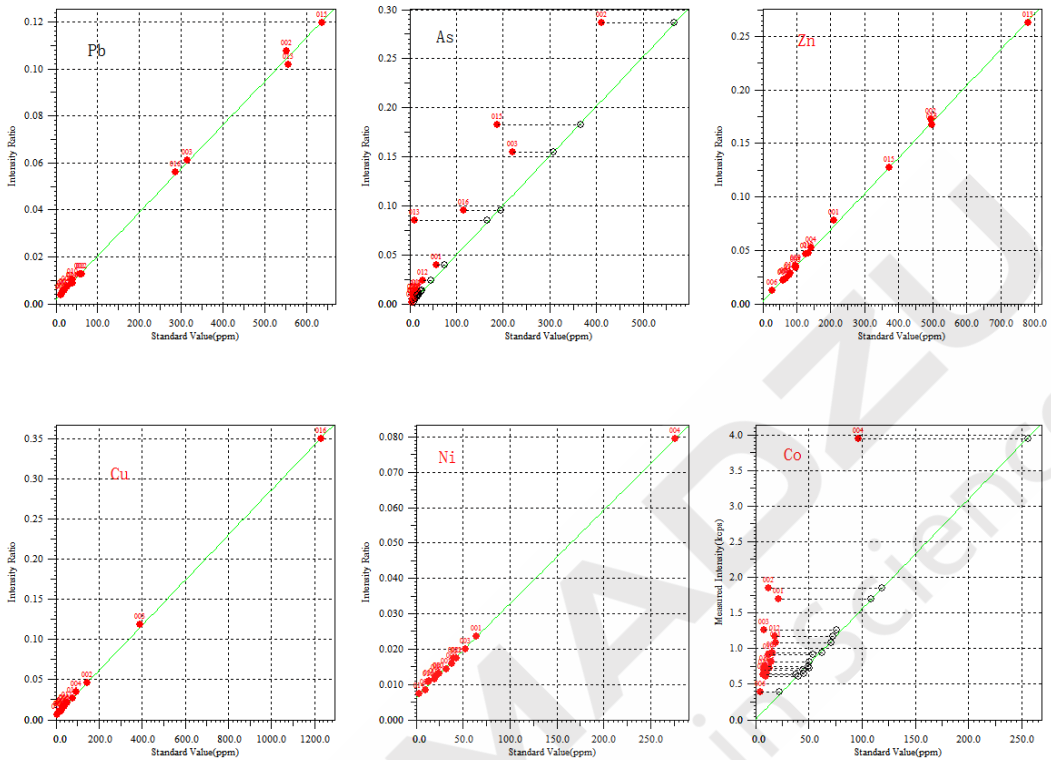
### 1.2 分析条件

岛津 XRF-1800 波长色散 X 射线荧光光谱仪, 端窗 Rh 靶管, 面罩 30 mm 直径, 粉末压片机, 粉碎机等。

元素	靶	电压	电流	狭缝	晶体	检测器	PHA	峰角度
Cr	Rh	40KV	95mA	STD	LiF200	SC	20-80	69.36
Ni	Rh	40KV	95mA	STD	LiF200	SC	20-80	48.67
Cu	Rh	40KV	95mA	STD	LiF200	SC	20-80	45.00
Zn	Rh	40KV	95mA	STD	LiF200	SC	20-80	41.80
Pb	Rh	40KV	95mA	STD	LiF220	SC	20-80	40.30
As	Rh	40KV	95mA	STD	LiF200	SC	20-80	34.00
V	Rh	40KV	95mA	STD	LiF200	SC	20-80	76.94
Mn	Rh	40KV	95mA	STD	LiF200	SC	20-80	62.97
Co	Rh	40KV	95mA	STD	LiF200	SC	20-80	52.80

## 2 结果与讨论

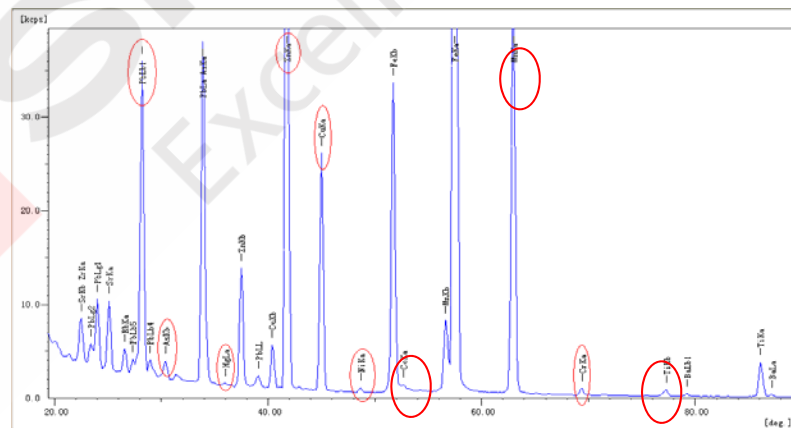
### 2.1 工作曲线示意图



As、Co、Mn、Cr、V 考虑了元素之间的重叠影响。

### 2.2 样品的定性谱图

样号:示例号



### 2.3 稳定性准确度测试: (非工作曲线标样)

表 1 土壤中有害元素测试稳定性 (mg/Kg)

Sample	Pb	As	Zn	Cu	Ni	Co	Mn	Cr	V
ESS2	30.5	10.4	62.4	25.3	31.8	26.8	1113.2	67.6	105.4
ESS2	22.5	10.9	63.6	25.2	30.4	29.8	1111.8	63.8	106.6
ESS2	24.4	10.9	62.5	25.4	31.6	26.2	1116.4	68.9	101.8

ESS2	25.2	9.5	62.0	26.6	31.4	27.7	1110.2	65.2	103.6
ESS2	20.0	11.6	64.1	26.0	32.8	27.9	1120.7	63.7	103.2
ESS2	26.8	9.8	64.5	24.7	32.5	25.6	1119.3	68.3	99.9
ESS2	23.9	10.0	62.0	26.0	32.6	27.8	1116.6	69.6	98.3
ESS2	24.7	11.3	62.0	27.4	34.3	27.4	1116.1	64.6	106.6
ESS2	23.2	11.1	62.6	23.9	32.8	27.7	1115.5	67.1	100.9
ESS2	20.0	13.8	62.8	24.4	34.0	28.6	1113.6	65.9	102.4
ESS2	22.2	12.1	61.6	25.9	32.3	27.2	1119.0	67.9	104.2
数量	11	11	11	11	11	11	11	11	11
均值	23.9	10.9	62.7	25.5	32.4	27.5	1115.7	66.6	103.0
极差	14.5	5.2	2.9	3.4	3.9	4.2	10.5	5.9	8.3
标准偏差	3.0	1.2	0.9	1.0	1.1	1.1	3.3	2.1	2.7
C.V.(%)	12.5	12.7	1.5	3.9	3.5	4.0	0.3	3.1	2.6
标称值	24.6	10.0	63.5	27.6	33.6	25.6	1063.0	75.9	105.0
允许误差	6.0	3.5	16.0	6.5	8.3	6.5	290.0	16.0	26.6

表 2 土壤中有害元素测试稳定性 (mg/Kg)

Sample	Pb	As	Zn	Cu	Ni	Co	Mn	Cr	V
ESS3	31.9	18.9	89.3	25.9	32.3	24.9	891.0	95.4	115.4
ESS3	31.7	17.3	88.8	24.6	32.2	24.5	892.9	92.7	115.7
ESS3	30.0	20.0	88.7	26.6	33.4	24.6	884.1	96.8	109.9
ESS3	33.4	19.0	90.2	27.5	31.7	24.2	894.9	96.0	117.4
ESS3	28.7	20.8	88.6	26.2	31.1	24.9	882.3	92.0	116.5
ESS3	33.0	17.5	89.9	25.9	32.7	26.8	883.0	94.7	113.9
ESS3	30.9	20.2	89.6	25.9	33.2	25.9	893.5	93.6	112.2
ESS3	29.7	19.7	87.9	25.5	31.2	25.5	884.6	95.4	115.3
ESS3	28.9	18.9	88.5	24.8	32.0	24.1	888.9	97.3	116.4
ESS3	31.6	18.0	90.4	26.5	32.8	25.7	888.5	95.0	116.5
ESS3	28.9	18.9	89.6	26.2	32.8	22.7	888.1	96.5	112.3
数量	11	11	11	11	11	11	11	11	11
均值	30.8	19.0	89.2	26.0	32.3	24.9	888.4	95.0	114.7
极差	4.7	3.5	2.5	2.8	2.4	4.0	12.6	5.3	7.5
标准偏差	1.7	1.1	0.8	0.8	0.7	1.1	4.4	1.7	2.3
C.V.(%)	5.4	5.8	0.9	3.1	2.3	4.3	0.5	1.8	2.0
标称值	33.3	15.9	89.3	29.4	33.7	22.0	819.0	98.0	116.0
允许误差	8.0	4.9	23.0	6.7	8.3	6.5	230.0	23.0	26.0

## 2 结论

从稳定性测试和准确度分析可以看出，所有 9 种元素均可以达到分析标准要求，对于提高分析效率，减少分析任务压力非常有效。其他一些常见元素如 Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Ti、Fe 等也可以进行管理分析。

# 第四章 其它成分分析篇

## TOC-L 和 SSM- 5000A 测定高碳酸盐土壤样品中的 TOC

**摘要：**本文介绍了使用总有机碳分析仪 TOC-L 和固体进样装置 SSM-5000A 测量高碳酸盐土壤样品中 TOC 的方法。试验结果表明，该方法快速准确，重复性好，适合各种土壤样品 TOC 的测量。

**关键词：**土壤 总有机碳

土壤中的 TOC 含量是反映土壤农药残留量、污染程度的一个重要指标。

本文介绍一种简便有效的方法，不需要繁琐的样品前处理，就可以方便准确地测量高盐土壤样品中的 TOC。以三种方式测定样品：①TC 测定，得到 C1；②将测试 1 测定后的样品再进行无机碳测定，得到 C2；③无机碳测定。重新称量样品，测定 IC，得到 C3。测试 1 得到样品中 TOC 含量和一部分 IC 含量的总和；测试 2 测到测试 1 剩下 IC 的含量。从而， $C1 + C2 = TC$ ；测试 3 得到样品 IC 总量。这样，得到  $TOC = C1 + C2 - C3$ 。利用改进后的差减法，不需要繁琐的前处理工作，只需要多测一次样，就可以准确得到 TOC 的结果。

### 1. 材料和方法

#### 1.1 仪器及试剂

Shimadzu TOC-L<sub>CPH</sub> 型 总有机碳分析仪 固体测定装置 SSM-5000A

TC 炉温度：900℃ IC 炉温度：200℃

葡萄糖、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾、碳酸氢钾、碳酸钙、碳酸镁，均为分析纯

#### 1.2 分析条件

载气：高纯氧气 TOC 主机载气流速：150 mL/min SSM-5000A 载气流速：500 mL/min

### 2. 结果与讨论

#### 2.1 标准曲线

将葡萄糖和 $Na_2CO_3$ 作为基准物质，分别测定TC和IC标准曲线，如下。

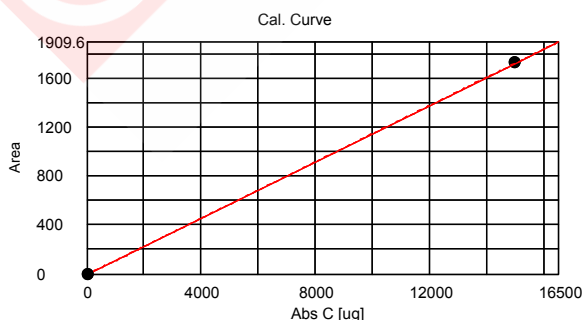


图 1 TC 标准曲线

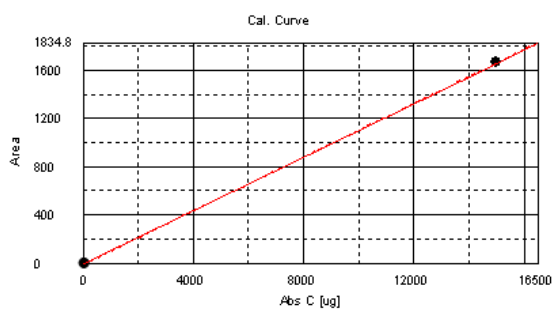


图 2 IC 标准曲线

## 2.2 碳酸盐样品测量结果

将六种常见碳酸盐或碳酸氢盐按照此方法进行测定，结果如下：

表 1 无机碳样品和土壤样品分析结果

样品	称样量 (mg)	C1 (mg)	C2 (mg)	C3 (mg)	总碳测定值 (C1+C2, mg)	总碳 (mg)
CaCO <sub>3</sub>	102.1	13.28	0.026	13.23	12.31	12.25
MgCO <sub>3</sub>	45.3	6.37	0.00	6.32	6.37	6.47
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	100.1	0.19	11.46	11.60	11.65	11.33
NaHCO <sub>3</sub>	86.6	6.43	6.45	12.86	12.88	12.37
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	138.8	0.064	12.66	12.65	12.72	12.07
KHCO <sub>3</sub>	106.0	6.70	5.93	12.61	12.63	12.72

以上六种碳酸盐样品中，几乎不含 TOC，所有碳元素都以无机碳(IC)形式存在。所以 TC 含量(C1+C2)应该与 IC 含量(C3)相等。经测量，几种碳酸盐或碳酸氢盐中，TC 与 IC 非常接近，且与理论值一致。可以判断，用此方法可以有效地将 IC 部分全部分解并检测。

## 2.3 样品测试结果和回收率结果

在上述样品中添加12.5 g 无水葡萄糖（相当于5.0 g C），进样测定，结果如下：

表 2 回收率测量结果

样品	TOC C1+C2-C3 (mg)	添加量 (mg)	添加后测定结果 (mg)	回收率 (%)
CaCO <sub>3</sub>	0.076	5.0	5.14	101.2
MgCO <sub>3</sub>	0.050	5.0	5.02	99.3
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.050	5.0	5.03	99.6
NaHCO <sub>3</sub>	0.020	5.0	5.14	102.4
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.074	5.0	5.07	99.9
KHCO <sub>3</sub>	0.020	5.0	5.05	100.6
土壤样品	11.11	5.0	16.13	100.4

## 3. 结论

本文介绍了利用总有机碳分析仪和固体进样装置测量高无机碳土壤的方法。使用改进后的方法，可以消除传统方法无机碳氧化分解率低的缺点，方便准确地测量高碳酸盐土壤中的总有机碳。

# 利用岛津 SSM-5000A 对土壤样品的 TOC 检测

**摘要:** 环境土壤中的 TOC 含量是环境污染的一个重要指标。本文描述了应用岛津 TOC-V 和固体进样装置 SSM-5000A 对土壤中总有机碳含量的测定方法。

**关键词:** TOC 土壤 SSM

土壤中的 TOC 含量是反映土壤农药残留量、污染程度的一个重要指标。此外，通过测定土壤中有机碳含量，估算土壤碳汇能力和固碳潜力，还可以评估土地的生产能力，会对将来区域发展带来切实可行并有实在意义的建议。目前用 TOC 分析仪测定土壤中 TOC 方法主要有浸出液测定法和直接测

定法两种。浸出液测定法由于存在水对有机物提取率不高的问题，影响测定的准确度。本文利用岛津总有机碳分析仪 TOC-V 和固体进样装置 SSM-5000A，用差减法 ( $TOC=TC-IC$ ) 对土壤样品进行测定。结果重现性较好。

## 1. 实验条件

待测样品：山东泰安地区土壤

样品性状：深黄色，均匀粉末

**仪器参数:**

NDIR (非色散红外检测器) SSM-5000A

检测池：短池

TC 燃烧炉温度：900℃

使用仪器：总有机碳分析 TOC-V<sub>WP</sub> 和固体进样装置 SSM-5000A

TOC-V<sub>WP</sub> 载气：高纯氮气 200 mL/min

SSM-5000A 载气：高纯氧气 500 mL/min

## 2. 实验数据

利用 TOC-V<sub>WP</sub> 和固体进样装置 SSM-5000A 分别测定土壤样品的总碳 (TC) 和无

机碳 (IC) 的含量，最后将两次测定结果相减得到总有机碳含量 (TOC)。测定数据如下：

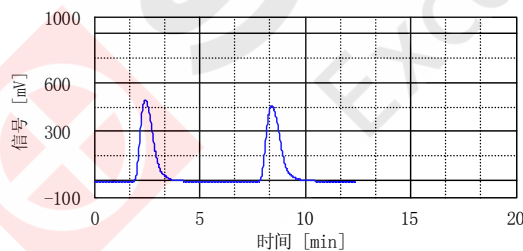


图 1 样品 1 TC 测定图

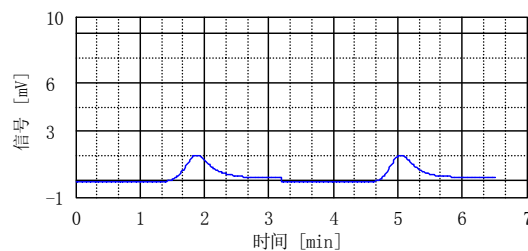


图 2: 样品 1 TC 测定图

表 1 样品 1 TC 测定结果

注射次数	面积	称样量 (mg)	浓度 (%)	浓度 SD (%)	浓度 CV (%)	平均浓度 (%)
1	2139	59.40	27.16			
2	2167	61.20	26.71	0.3209	1.19	26.94

表 2 样品 2 IC 测定结果

注射次数	面积	称样量 (mg)	浓度 (%)	浓度 SD (%)	浓度 CV (%)	平均浓度 (%)
1	4.833	55.80	0.07214			
2	4.793	55.20	0.07232	0.00013	0.18	0.07223

结果： TC: 26.94%, IC: 0.07223%, TOC=TC-IC=26.87%

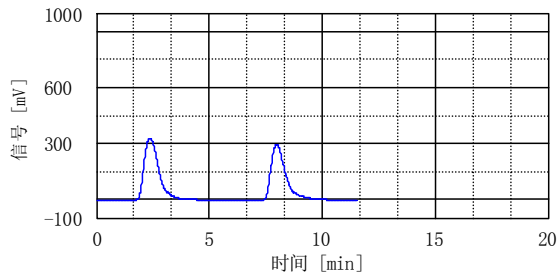


图 3: 样品 2 TC 测定图

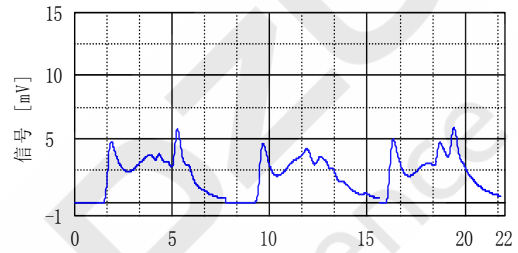


图 4: 样品 2 IC 测定图

表 3 样品 2 TC 测定结果

注射次数	面积	称样量 (mg)	浓度 (%)	浓度 SD (%)	浓度 CV (%)	平均浓度 (%)
1	1478	64.23	17.36			
2	1336	61.40	16.41	0.6718	3.98	16.89

表 4 样品 2 IC 测定结果

注射次数	面积	称样量 (mg)	浓度 (%)	浓度 SD (%)	浓度 CV (%)	平均浓度 (%)
1	80.97	45.80	1.472			
2	85.52	45.50	1.565	0.06576	4.33	1.519

结果： TC: 16.89%, IC: 1.519%, TOC=TC-IC=15.37%

### 3. 结论

使用 TOC-V 与固体样品燃烧装置SSM-5000A可准确快捷地进行土壤中TOC测定。从测定结果看，测量精度比较好。样品1中的IC含量很少，可以忽略不计。而样品2中的IC的含量明显较多，约占总碳含量的10%，所以利用差减法( $TOC = TC - IC$ )对样品2进行测定较适合。而一般土壤中的IC含量都会比较低，所以对于土壤样品，通常仅测定TC值已经足够表征其TOC含量。在IC测定中，样品1的峰形完整，说明IC物质形态单一；样品2的峰形复杂，有多个峰出现，这是由于IC物质组成较复杂，而不同组分与磷酸反应的速度不一致造成的。而TOC-V总有机碳分析仪是通过积分峰面积来计算有机碳含量的，所以多峰的现象不影响测定结果，可以得到较好的重现性。

# 岛津 TOC-L 直接进样法测定土壤中的总有机碳含量

**摘要：**本文参考“十二五”环境最新标准《HJ 695-2014 土壤 总有机碳测量 燃烧氧化-非分散红外法》，使用岛津 TOC-L 总有机碳分析仪及 SSM-5000A 固体测量单元，直接测量土壤样品中总有机碳（TOC）含量的方法。试验结果表明，该方法操作简便，分析效率高，适合大批量土壤样品中总有机碳含量的测定。

**关键词：**环境 土壤 总有机碳

土壤中总有机碳通常用来考察土壤有机质含量，评价土壤生产能力的指标。但由于土壤中通常含有大量的无机碳，会干扰有机碳的测量，并且这些无机碳很难分解，在 900℃ 催化剂作用下氧气氧化，也不会完全分解，很难直接使用 TC-IC 的差减法进行测量。2014 年 7 月正式执行的新环境国标《HJ 695-2014 土壤 总有机碳测量 燃烧氧化-非分散红外法》通过先加入磷酸前处理去除无机碳对有机碳测量结果的干扰，然后采用直接进样法测量土壤中总有机碳的含量，解决了土壤样品重复多次测量的问题，提高了工作效率。本文参考最新环境标准，使用岛津 TOC-L 总有机碳分析仪及 SSM-5000A 固体测量单元，直接测定土壤中总有机碳含量的方法，该方法操作简便，分析效率高，适合大批量土壤样品中总有机碳含量的测定。

## 1. 材料和方法

### 1.1 仪器及试剂

Shimadzu TOC-L<sub>CPH</sub> 型 总有机碳分析仪

催 化 剂：普通灵敏度 铂催化剂

SSM-5000A 固体测量单元

优级纯 蔗糖（基准试剂级）

Shimadzu 十万分之一天平

分析纯磷酸（85%）

### 1.2 分析条件

载气：高纯氧气

SSM-5000A 载气流速：500 mL/min

TOC 主机载气流速：150 mL/min

燃烧炉温度：900℃

### 1.3 样品前处理

使用 85% 的浓磷酸配制成浓度 10% 磷酸，待用。使用万分之一天平准确测量 50 mg（精确至小数点后一位），土壤样品到陶瓷样品舟当中，添加适量 10% 磷酸至无气泡冒出，样品舟转移到通风厨中低温加热直到溶液完全挥发后停止，待测。

## 2. 结果与讨论

### 2.1 标准曲线

使用蔗糖配制成 10.0 g C/L 的 TOC 标准溶液；根据《HJ 695-2014 土壤 总有机碳测量》标准，配制指定浓度溶液并测量绝对有机碳含量标准曲线如下：

表 1 TOC 标准曲线

序列号	TOC 浓度 ( $\mu\text{g}$ )	响应面积
1	0.0	0.0
2	100.0	21.2
3	200.0	40.4
4	500.0	103.2
5	1000.0	202.3
6	2000.0	418.6

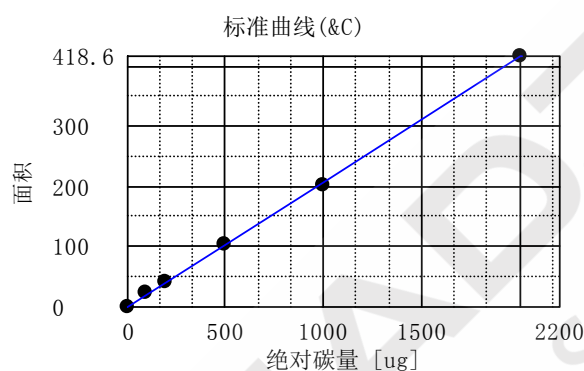


图 1 TOC 标准曲线

如上图所示，TOC 标准曲线  $r=0.9999$ ，斜率  $k=0.2086$ ，优于国标中  $r>0.995$  的要求。

## 2.2 土壤样品测量结果

平行称取 0.05 g 土壤实际样品 6 个，前处理之后，直接进样测量 TOC 含量，数据如下：

表 2 土壤测定结果

次数	测量结果 (mg)	样品含量 (%)	RSD (%)
1	0.103	0.203	4.63
2	0.114	0.219	
3	0.102	0.199	
4	0.106	0.207	
5	0.097	0.194	
6	0.098	0.194	
平均值:	0.104	0.203	

实验测定结果表明，此方法具有良好的重现性，在 TOC 含量约 0.2% 的低含量总有机碳的土壤样品中，6 次平行测量测定结果 RSD 值小于 5%。

## 2.3 回收率实验

以蔗糖溶液为添加物，测量土壤样品的加标回收率，结果如下。

表3 回收率测量结果

样品名称	称重 (mg)	样品浓度 (%)	添加前浓度 (mg)	添加量 (mg)	添加后浓度 (mg/L)	回收率 (%)
1#	49.78	0.203	0.101	0.1	0.197	96.1
2#	49.63		0.101		0.195	94.1

实验结果表明，样品1#的回收率为96.1%，样品2#的回收率为94.1%，符合实验室化学分析方法认证90~110%的规定。

### 3. 结论

本文参考最新环境标准，采用岛津 TOC-L 直接进样法测定了土壤样品中总有机碳含量。通过优化前处理方法去除 IC 对实验测定过程的干扰，直接进样法测量了土壤中总有机碳的含量。该方法操作简便，测定结果准确，分析效率高，适合大批量土壤样品中总有机碳含量的测定。



SHIMADZU  
Excellence in Science

# 紫外可见分光光度计测定土壤中亚硝酸盐氮的含量

**摘要:** 本文参考 HJ 634-2012《土壤 亚硝酸盐氮的测定 分光光度法》对土壤中亚硝酸盐氮进行测试, 实验结果表明, 该方法线性关系良好,  $r^2=0.99981$ , 相对标准偏差  $RSD=0.266\%$ , 回收率在 70.3~90.4%之间, 测得土壤中亚硝酸盐氮含量为 0.817 mg/kg。

**关键词:** 十二五 环境 紫外可见分光光度计 亚硝酸盐氮 土壤

亚硝酸盐氮( $\text{NO}_2\text{-N}$ )是氮循环中不稳定的中间产物。目前我国水环境氮污染非常严重, 而农田土壤氮的淋失被认为是造成地下水污染的主要原因。人们为了提高单位面积产量, 氮肥越施越多, 于是有时候氮肥施用量已经超过了它实际需要的标准。

亚硝酸盐氮对环境以及生物会造成危害, 含高浓度亚硝酸盐的地下水被人饮用后, 可使人体血液中的二价铁氧化为三价铁, 结果血红蛋白就转变成为高铁或变性血红蛋白, 从而丧失了携带氧的能力, 使人和动物因缺氧而患高铁血红蛋白症, 导致智力低下, 严重的可导致死亡。亚硝酸盐还会使人体发生致癌的危险, 亚硝酸盐在食物中、水中与二级胺、酰胺或类似氮氧化合物发生反应, 形成直接致癌的亚硝基化合物。因此需要对环境土壤中亚硝酸盐含量进行检测, 以防污染水源。

本文参考 HJ 634-2012《土壤 亚硝酸盐氮的测定 分光光度法》对土壤中亚硝酸盐氮进行测试。

## 1. 实验部分

### 1.1 原理

方法的原理: 氯化钾溶液提取土壤中的亚硝酸盐氮, 在酸性条件下, 提取液中的亚硝酸盐氮与磺胺反应生成重氮盐, 再与盐酸 N-(1-萘基)-乙二胺偶联生成红色染料, 在波长 543 nm 下具有最大吸收。在一定浓度范围内, 亚硝酸盐氮浓度与吸光度值符合朗伯-比尔定律。

### 1.2 仪器及器皿

岛津 UV2600, 10 mm 石英比色皿

容量瓶: 若干

样品筛: 5 mm

离心机

振荡器

### 1.3 试剂

亚硝酸钠 (分析纯)

4-氨基苯磺酰胺 ( $\text{NH}_2\text{C}_6\text{SO}_2\text{NH}_2$ ) (分析纯)

N-(1-萘基)-乙二胺二盐酸盐 ( $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot 2\text{HCl}$ ) (分析纯)

磷酸: 15 mol/L,  $\rho=1.70 \text{ g/mL}$  (分析纯) 氯化钾 (分析纯)

纯水

### 1.4 试剂配制

1.4.1 亚硝酸盐氮标准贮备液 (1000 mg/L): 称取 0.4926 g 亚硝酸钠, 用适量水溶解, 转移至 100 mL 容量瓶中, 定容, 摇匀。该溶液贮存在聚乙烯塑料瓶中, 4℃下可以保存六个月。

- 1.4.2 亚硝酸盐氮中间标准液 I (100 mg/L): 吸取 10 mL 亚硝酸盐氮标准贮备液 (1.4.1) 置于 100 mL 容量瓶内, 定容, 摇匀。用时现配。
- 1.4.3 亚硝酸盐氮标准工作液 II (10 mg/L): 吸取 10 mL 亚硝酸盐氮中间标准液 I (1.4.2) 置于 100 mL 容量瓶内, 定容, 摇匀。用时现配。
- 1.4.4 磺胺溶液: 向 100 mL 容量瓶中加入 60 mL 水, 再加入 20 mL 浓磷酸, 然后加入 8 g 磺胺。用水定容, 混匀。该溶液 4℃ 下可保存一年。
- 1.4.5 盐酸 N-(1-萘基)-乙二胺溶液: 称取 0.4 g 盐酸 N-(1-萘基)-乙二胺溶于 100 mL 水中。4℃ 下保存, 当溶液颜色变深时应停止使用。
- 1.4.6 显色剂: 分别量取 20 mL 磺胺溶液 (1.4.4)、20 mL 盐酸 N-(1-萘基)-乙二胺溶液 (1.4.5), 20 mL 浓磷酸于 100 mL 棕色容量瓶中, 混匀。5℃ 保存, 颜色变黑时停止使用。
- 1.4.7 氯化钾溶液: 称取 74.55 g 氯化钾, 用适量水溶解, 移入 1000 mL 容量瓶, 用水定容, 混匀。

## 1.5 标准样品测定

- 1.5.1 分别量取 0、1.0、5.0 mL 亚硝酸盐氮标准使用液 II (1.4.3) 和 1.0、3.0、6.0 mL 亚硝酸盐氮标准使用液 I (1.4.2) 于 100 mL 容量瓶, 定容, 混匀, 制备标准系列, 亚硝酸盐氮含量分别为 0、10、50、100、300、600 μg。
- 1.5.2 分别量取 1.0 mL 上述标准系列于 25 mL 容量瓶中, 定容, 混匀。再分别加入 0.25 mL 显色剂 (1.4.6), 静置 60 min, 在室温下显色。于 543 nm 波长处, 以零点为参比, 测量吸光度值。测得的吸光度值为纵坐标, 亚硝酸盐氮含量为横坐标, 绘制校准曲线。

## 1.6 土壤测定

- 1.6.1 试料制备: 将采集后的土壤样品去除杂物, 手工混匀, 过样品筛。过筛后样品分成两份, 一份用于测定干物质含量 (参考 HJ 613-2011), 另一份用于测定待测组分含量。
- 1.6.2 试样制备: 称取 40.0g 试料, 放入 500 mL 聚乙烯瓶中, 加入 200 mL 氯化钾溶液, 在 20℃ 振荡器中振荡提取 1h。转移约 60 mL 提取液于 100 mL 聚乙烯离心管中, 在 5000 r/min 的条件下离心分离 10 min。然后将约 50 mL 上清过滤后液转移至瓶中。
- 1.6.3 测定: 量取 10 mL 试样 (1.6.2) 到 100 mL 容量瓶中, 按照标准样品 (1.5) 比色步骤测定吸光度值。同时做空白实验及加标实验, 方法同 1.6。

## 2. 结果与讨论

### 2.1 标准样品测定结果

表 1 亚硝酸盐氮标准曲线系列

序号	亚硝酸盐氮浓度 (μg/mL)	吸光度值 (Abs)
1	0.000	0.00002
2	0.004	0.00789
3	0.020	0.03402
4	0.040	0.07190

5	0.120	0.21071
6	0.240	0.41119

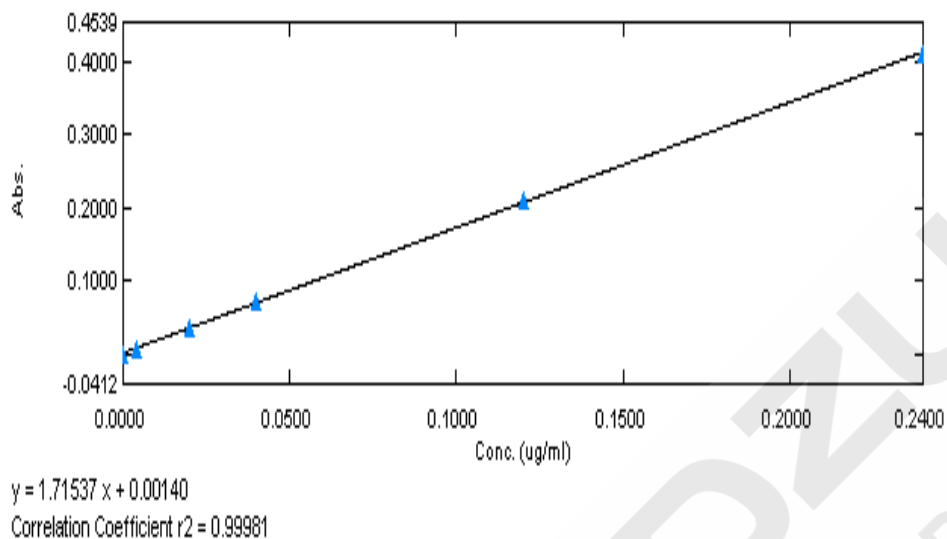


图 1 亚硝酸盐氮的标准曲线

## 2.2 样品测定结果

根据 HJ 634-2012 和 HJ 613-2011 进行计算，土壤中亚硝酸盐氮含量为 0.817 mg/kg。

## 2.3 回收率测定

在空白中分别加入 0.004 mg/L 和 0.04 mg/L 的标准溶液，进行加标回收率计算，测定结果分别为 0.002841 mg/L 和 0.03616 mg/L，计算得到加标回收率在 70.3~90.4 %之间。

## 2.3 精密度测定

取样品重复测试 11 次，计算得到其 RSD 为 0.266%。

## 3. 结论

本文参考 HJ 634-2012 《土壤 亚硝酸盐氮的测定 分光光度法》对土壤中亚硝酸盐氮进行测试，实验结果表明，该方法线性关系良好， $r^2=0.99981$ ，相对标准偏差  $RSD=0.266\%$ ，回收率在 70.3~90.4 %之间，测得土壤中亚硝酸盐氮含量为 0.817 mg/kg。

# 紫外分光光度法测定土壤中的氰化物含量

**摘要：**本文参考十二五最新环境《土壤 氰化物的测定》标准（征求意见稿），采用紫外分光光度法测定了土壤中氰化物含量，实验结果表明，该方法简单快捷，对评价土壤中氰化物的污染程度有着很好的指导作用。

**关键词：** 十二五 环境 土壤 氰化物 紫外分光光度法

氰化物是一种含有氰基（ $-C\equiv N$ ）的化合物，可分为无机氰化物和有机氰化物两种，广泛存在于自然界，尤其是生物界。土壤中也普遍含有氰化物，并随土壤的深度增加而递减，其含量为  $0.003\sim 0.130\text{ mg/kg}$ ，天然土壤中的氰化物主要是来自土壤腐殖质。人类的活 动也导致氰化物的形成。环境中的氰化物主要来自工业“三废”，也有来自于含氰的杀虫剂或药剂污染，但以前者为主。汽车尾气和香烟的烟雾中都含有氰化氢，燃烧某些塑料也会产生氰化氢。目前氰化物主要通过分光光度法测定，包括异烟酸-巴比妥酸分光光度法、异烟酸-吡唑啉酮分光光度法和吡啶-巴比妥酸分光光度法三种方法。由于试剂毒性及反应条件限制，本文参考最新环境标准《土壤 氰化物的测定》（征求意见稿），选取异烟酸-巴比妥酸分光光度法进行测定。

## 1. 实验部分

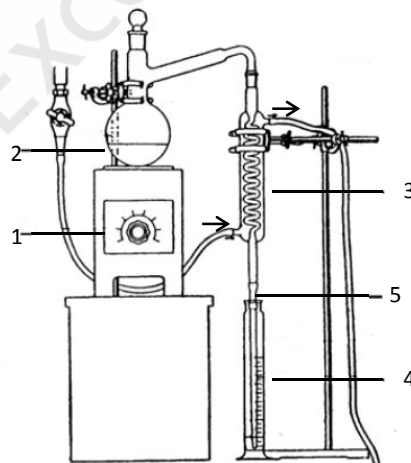
### 1.1 实验原理

在弱酸性条件下，水样中氰化物与氯胺 T 作用生成氯化氰，然后与异烟酸反应，经水解而成戊烯二醛，最后再与巴比妥酸作用生成一紫蓝色化合物，在一定浓度范围内，其色度与氰化物质量浓度成正比。

### 1.2 仪器配置

UV-2700（岛津）

10 mm 石英比色皿



1.电炉 2.蒸馏瓶 3.冷凝管 4.接受瓶 5.馏出液导管

图1 样品提取装置示意图

### 1.3 试剂

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

1.3.2 硝酸锌溶液,  $\rho[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]=100\text{ g/L}$

1.3.3 氢氧化钠溶液,  $\rho(\text{NaOH})=100\text{ g/L}$

1.3.4 氢氧化钠溶液,  $\rho(\text{NaOH})=10\text{ g/L}$

1.3.5 氢氧化钠溶液,  $\rho(\text{NaOH})=15\text{ g/L}$

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

1.3.7 磷酸二氢钾溶液 (pH=4)。

称取 136.1 g 磷酸二氢钾溶于水, 加入 2.00 mL 冰乙酸, 用水稀释至 1000 mL, 摇匀。

1.3.8 异烟酸—巴比妥酸显色剂

称取 2.50 g 异烟酸和 1.25 g 巴比妥酸溶于 100 mL 氢氧化钠溶液 (1.3.5), 摇匀, 用时现配。

1.3.9 氰化钾标液, 市购标液 50  $\mu\text{g/mL}$ 。

1.3.10 氰化钾使用液, 1.00  $\mu\text{g/mL}$ 。

吸取 10.00 mL 氰化钾标准溶液 (1.3.9) 于 500 mL 棕色容量瓶中, 用氢氧化钠溶液 (1.3.4) 稀释至标线, 摇匀, 用时现配。

## 2. 测定步骤

### 2.1 工作曲线的测定

取 8 支 25 mL 具塞比色管, 分别加入氰化钾使用液 (1.3.10) 0.00、0.10、0.30、1.00、2.00、4.00、8.00 和 10.00 mL, 再加入氢氧化钠溶液 (1.3.4) 至 10 mL。

向各管中加入 5 mL 磷酸二氢钾溶液, 混匀, 迅速加入 0.30 mL 氯胺 T 溶液, 立即盖塞子, 混匀, 放置 1 min~2min。

向各管中加入 6.0 mL 异烟酸-巴比妥酸显色剂, 加水稀释至标线, 摇匀, 于 25 $^{\circ}\text{C}$  显色 15 min。在 600 nm 波长下, 用 10 mm 比色皿, 以水作参比测定吸光度, 扣除试剂空白后绘制校准曲线。

### 2.2 样品前处理

称取相当于 10 g 干样的原始样品于称量纸上, 移入 500 mL 蒸馏瓶, 然后加入 200 mL 水和 3.0 mL 氢氧化钠溶液 (1.3.3), 摇匀。接收瓶中加入 10 mL 氢氧化钠溶液 (1.3.4) 作为吸收液。

将 10 mL 硝酸锌溶液加入蒸馏瓶内, 摇匀, 迅速加入 5 mL 酒石酸溶液, 立即盖好瓶塞, 馏出液以 2~4 mL/min 速度进行加热蒸馏。接收瓶内试样近 100 mL 时, 停止蒸馏, 用少量水洗馏出液导管, 取出接收瓶, 用水稀释至标线, 此碱性试样“**A**”待测。

同时制备试剂空白, 得到空白试验试样“**B**”待测。

## 3. 实验结果

### 3.1 线性方程

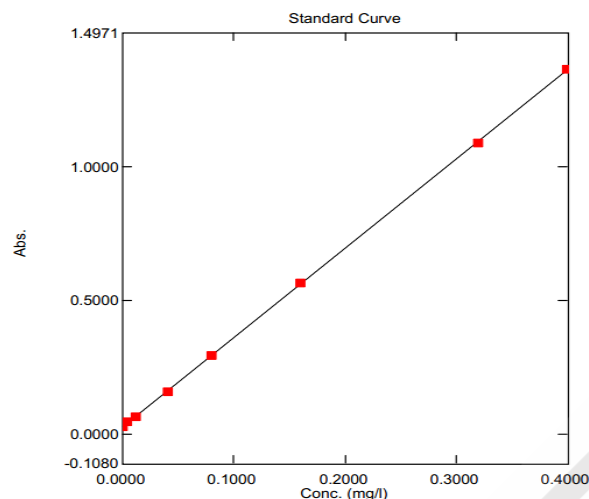


图2 工作曲线

工作曲线方程  $Abs=3.32914c+0.02687$ ，相关系数  $r^2=0.99994$ 。按照实验方法，对空白溶液重复测定 10 次，检出限为 0.0001 mg/L。

### 3.2 样品测试结果

在同等实验条件下对土壤样品进行测试，结果为未检出。

## 4. 结论

本文参考十二五最新环境《土壤 氰化物的测定》标准（征求意见稿），采用紫外分光光度法测定了土壤中氰化物含量。该方法简单快捷，对评价土壤中氰化物的污染程度有着很好的指导作用。

# 紫外可见分光光度计测试土壤中有效磷含量

**摘要:** 本文参考 GB 12297-90《石灰性土壤有效磷测定方法》，对土壤中的有效磷含量进行了测定，实验结果表明，线性相关系数  $r^2$  为 0.99983，相对标准偏差 RSD% 为 1.7，测得某土壤样品中的有效磷含量为 37.4 mg/kg，该方法简便、准确，可有效监测土壤中的有效磷的供应状况。

**关键词:** 紫外可见分光光度计 土壤 有效磷

氮、磷、钾、钙等大量元素，是植物生长发育不可缺少的，虽然作物对这些元素需要的量相差很大，但是它们对作物生长发育起的作用同等重要，而且不可相互代替。过多地使用某种营养元素，不仅会对作物产生毒害，还会妨碍作物对其它营养元素的吸收，引起缺素症。例如磷过多会降低钙、锌、硼的有效性。测定土壤中的有效磷含量可及时了解当前土壤有效磷的供应状况，对指导施肥、改良土壤、提高

产量、保护环境具有重要意义。土壤有效磷的测定，不仅可了解近期磷素供应水平状况，而且是植物合理施肥的依据之一。因此，推广测土配方施肥，大力宣传植物所需营养元素的重要性及测定土壤营养元素的含量迫在眉睫。

本文参考 GB 12297-90《石灰性土壤有效磷测定方法》对土壤中的有效磷含量进行了测定。

## 1. 实验部分

### 1.1 原理

用 0.50 mol/L 碳酸氢钠溶液浸提土壤有效磷。碳酸氢钠可以抑制溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  的活度，使某些活性较大的磷酸钙盐被浸提出来；在酸性土壤中因 pH 提高可使活性磷酸铁、铝盐水解而被浸出，在浸出液中由于 Ca、Fe、Al 浓度较低，不会产生磷的再沉淀；可用钼锑抗比色法定量。

### 1.2 仪器及器皿

岛津 UV-2550，自动六联池架，10 mm 石英比色皿

土壤筛：1 mm 方孔筛

分析天平：感量为 0.01 g

漏斗：7 cm

锥形瓶：50 和 150 mL，带橡皮塞

滤纸：11 cm，不含磷

移液管：5，10 和 20 mL

吸量管：5mL

量筒：50 mL

容量瓶：50 mL 若干

恒温往复振荡机

### 1.3 试剂

碳酸氢钠（分析纯）

氢氧化钠（分析纯）

活性炭（化学纯）

盐酸（分析纯）

硫酸（分析纯）

钼酸铵（分析纯）

酒石酸氧锑钾（分析纯）

抗坏血酸（分析纯）

磷酸二氢钾（分析纯）

## 1.4 试剂配制

- 1.4.1 浸提剂 (0.5 mol/L NaHCO<sub>3</sub>, pH=8.5): 将 42.0 g 碳酸氢钠溶于约 800 mL 水中, 稀释至 1L, 用氢氧化钠溶液调节 pH 至 8.5。贮存于聚乙烯或玻璃瓶中, 用塞塞紧。如贮存期超过 20 d, 使用时必须检查并校准 pH。
- 1.4.2 无磷活性炭粉: 如果所用活性炭含磷, 应先用 1+1 盐酸浸泡 12 h 以上, 然后移放在平板漏斗上抽气过滤, 用水淋洗 4~5 次, 再用浸提剂浸泡 12 h 以上, 在平板漏斗上抽气过滤, 用水洗净碳酸氢钠, 并至无磷为止, 烘干备用。
- 1.4.3 钼锑贮备液: 10.0 g 钼锑铵溶于 300 mL 约 60 °C 的水中, 冷却。另取 181 mL 硫酸缓缓注入约 800 mL 水, 搅匀, 冷却。然后将硫酸注入钼酸铵溶液中, 搅匀; 再加入 100 mL 酒石酸氧锑钼溶液; 最后用水稀释至 2 L, 盛于棕色瓶。
- 1.4.4 显色剂: 0.5 g 抗坏血酸溶于 100 mL 钼锑贮备液中。此试剂有效期在室温下为 24 h, 在 2~8 °C 冰箱中可贮存 7 d。
- 1.4.5 磷标准贮备溶液 (100 mg/L): 称取 105 °C 烘干的磷酸二氢钾 0.4394 g, 溶于约 200 mL 水中, 加入 5 mL 硫酸转入 1 L 容量瓶中, 用水定容。此贮备液可以长期保存。
- 1.4.6 磷标准工作液 (5 mg/L): 移取磷标准贮备液 5 mL 于 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度。此贮备液不宜久放。

## 1.5 样品前处理

- 1.5.1 称取通过 1 mm 筛的风干土样 2.50 g, 置于干燥的 150 mL 锥形瓶中, 加入 25±1 °C 的浸提剂 (1.4.1) 50.0 mL, 用橡皮塞塞紧, 于 25±1 °C 下, 于往复振荡机上振荡 30 min, 立即用无磷滤纸过滤到干燥的 150 mL 锥形瓶中。
- 1.5.2 在浸取土样的当天, 吸取滤出液 10.00 mL 放入干燥的 50 mL 锥形瓶中, 加入显色剂 5.00 mL, 慢慢摇动, 使二氧化碳逸出。再加入 10.00 mL 水, 充分摇匀, 除尽二氧化碳。在室温高于 15 °C 放置 30 min 后, 用 1 cm 比色皿在 700 nm 波长处测定。同时做空白溶液。

## 1.6 标准样品测定

吸取磷标准溶液 (1.4.6) 0, 1.50, 2.50, 5.00, 10.00, 20.00 mL, 分别放入 50 mL 容量瓶中, 并用浸提剂定容。磷的浓度依次为 0, 0.15, 0.25, 0.5, 1.00, 2.00 mg/L。同 (1.5.2) 进行显色处理。

## 2. 结果与讨论

### 2.1 标准样品测定结果

表 1 磷标准系列

序号	磷标准使用液加入量 (mL)	磷浓度 (mg/L)	吸光度值 (Abs)
1	0.00	0.00	0.0002
2	1.50	0.15	0.0157
3	2.50	0.25	0.0266
4	5.00	0.50	0.0538

5	10.0	1.00	0.1045
6	20.0	2.00	0.2058

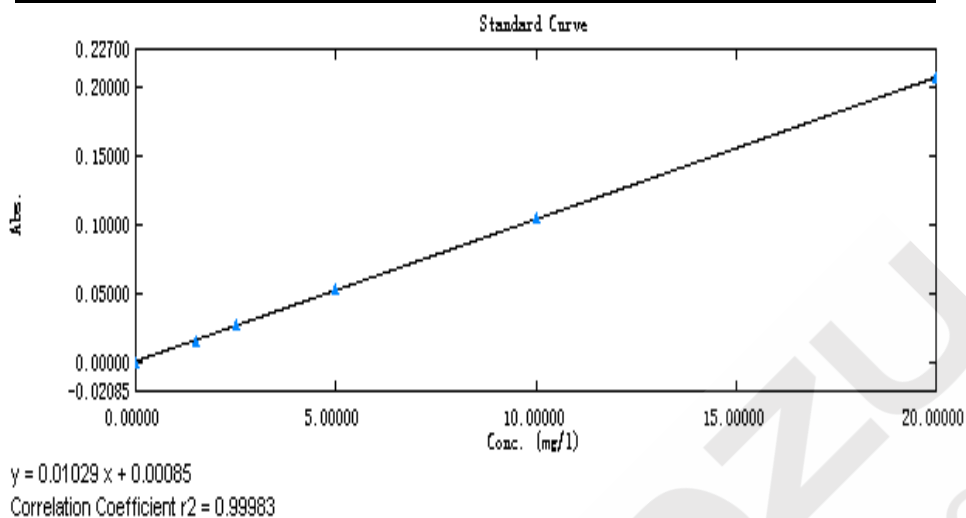


图1 标准曲线

## 2.2 样品测定结果

测得土壤样中磷含量为 37.4 mg/kg。

## 2.3 精密度测定

重复测试土壤样品 6 次，计算得到其 RSD% 为 1.7。

## 3. 结论

本文参考 GB 12297-90《石灰性土壤有效磷测定方法》，对土壤中的有效磷含量进行了测定，实验结果表明，线性相关系数  $r^2$  为 0.99983，相对标准偏差 RSD% 为 1.7，测得某土壤样品中的有效磷含量为 37.4 mg/kg，该方法简便、准确，可有效检测土壤中的有效磷的供应状况。

# 紫外可见分光光度计测试土壤中氨氮含量

**摘要:** 本文参考 HJ 634-2012《土壤 氨氮的测定 分光光度法》对环境土壤样品中的氨氮含量进行了测试, 实验结果表明, 该方法线性相关良好,  $r^2=0.99760$ , RSD 为 0.325%, 回收率在 90.1~101.5 %之间, 测得该环境土壤中的氨氮含量为 16.1 mg/kg。

**关键词:** 紫外可见分光光度计 环境 土壤 氨氮

氨氮 ( $\text{NH}_3\text{-N}$ ) 以游离氨 ( $\text{NH}_3$ ) 或铵盐 ( $\text{NH}_4^+$ ) 形式存在于水中, 主要来源为生活污水中含氮有机物受微生物作用的分解产物, 某些工业废水如焦化废水和合成氨化肥厂废水等。近年来我国已经成为世界上施用化肥最多的国家, 这些氮肥在土壤中积累并淋失致使土壤中氨氮污染日趋严重。有文献报道, 化肥污染主要有三个方面, 一是化肥中的氮元素等进入大气后, 增加了“温室气体”, 导致温度升高; 二是残留在土壤中的化肥被暴雨冲刷后汇入水体, 加剧了水体的“富营养化”, 导致水草

繁生, 许多水塘、水库、湖泊因此变臭, 成为“死水”; 三是一旦土壤中某种营养元素过多, 还会造成土壤对其他元素的吸收性能下降, 从而破坏了土壤的内在平衡。氨氮是土壤中一项主要污染因子, 用化工污水对农田进行灌溉, 会导致农作物受到严重危害。但在实践中, 当发现农作物已经受到危害时, 却发现土壤中氨氮含量却很低。因此, 对土壤中硝酸盐氮、亚硝酸盐氮、氨氮进行监测能够掌握其污染状况。

本文参考 HJ 634-2012《土壤 氨氮的测定 分光光度法》对土壤中氨氮进行测试。

## 1. 实验部分

### 1.1 原理

方法的原理: 氯化钾溶液提取土壤中的氨氮, 在碱性条件下, 提取液中的氨离子在有次氯酸根离子存在时与苯酚反应生蓝色靛酚染料, 在波长 630 nm 下具有最大吸收。在一定浓度范围内, 氨氮浓度与吸光度值符合朗伯-比尔定律。

### 1.2 仪器及器皿

岛津 UV2600, 10 mm 石英比色皿	离心机
容量瓶: 若干	振荡器
样品筛: 5 mm	

### 1.3 试剂

氯化铵 (分析纯)	苯酚 (分析纯)
二水柠檬酸钠 (分析纯)	浓硫酸: $\rho=1.84 \text{ g/mL}$ (分析纯)
二氯异氰尿酸钠 (分析纯)	氯化钾 (分析纯)
氢氧化钠 (分析纯)	纯水

### 1.4 试剂配制

1.4.1 氯化铵标准贮备液 (200 mg/L): 称取 0.764 g 氯化铵, 用适量水溶解, 加入 0.3 mL 浓硫酸, 冷却后, 转移至 1000 mL 容量瓶中, 定容, 摇匀。该溶液在避光、4℃下可以保存一

个月。

- 1.4.2 氯化铵标准使用液 (10 mg/L): 吸取 5 mL 氯化铵标准贮备液 (1.4.1) 置于 100 mL 容量瓶内, 定容, 摇匀。用时现配。
- 1.4.3 苯酚溶液: 称取 7 g 苯酚溶于 100 mL 水中。该溶液贮存于棕色玻璃瓶中, 在室温条件下可以保存一年。
- 1.4.4 二水硝普酸钠: 称取 0.08 g 二水硝普酸钠溶于 100 mL 水中。该溶液贮存于棕色玻璃瓶中, 在室温条件下可以保存三个月。
- 1.4.5 缓冲溶液: 称取 28 g 二水柠檬酸钠及 2.2 g 氢氧化钠, 溶于 50 mL 水中, 移入 100 mL 容量瓶中, 用水定容, 混匀。
- 1.4.6 硝普酸钠-苯酚显色剂: 量取 15 mL 二水硝普酸钠溶液及 15 mL 苯酚溶液和 750 mL 水中, 混匀。该溶液临用时现配。
- 1.4.7 二氯异氰尿酸钠显色剂: 称取 0.5 g 二氯异氰尿酸钠溶于 100 mL 缓冲溶液 (1.4.5) 中, 4℃下可以保存一个月。
- 1.4.8 氯化钾溶液: 称取 74.55 g 氯化钾, 用适量水溶解, 移入 1000 mL 容量瓶, 用水定容, 混匀。

## 1.5 标准样品测定

- 1.5.1 分别量取 0、0.10、0.20、0.50、1.00、2.00、3.50 mL 氯化铵标准使用液于 100 mL 容量瓶, 定容, 混匀, 制备标准系列, 氨氮含量分别为 0、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、35.0 μg。
- 1.5.2 向标准系列中加入 40 mL 硝普酸钠-苯酚显色剂, 充分混合, 静置 15 min。然后加入 1.00 mL 二氯异氰尿酸钠显色剂, 充分混合, 在 15~35℃条件下至少静置 5h。于 630 nm 波长处, 以空白为参比, 测量吸光度值。测得的吸光度值为纵坐标, 氨氮含量为横坐标, 绘制校准曲线。

## 1.6 土壤测定

- 1.6.1 试料制备: 将采集后的土壤样品去除杂物, 手工混匀, 过样品筛。过筛后样品分成两份, 一份用于测定干物质含量 (参考 HJ 613-2011《土壤 干物质和水分的测定 重量法》), 另一份用于测定待测组分含量。
- 1.6.2 试样制备: 称取 40.0 g 试料, 放入 500 mL 聚乙烯瓶中, 加入 200 mL 氯化钾溶液, 在 20℃振荡器中振荡提取 1h。转移约 60 mL 提取液于 100 mL 聚乙烯离心管中, 在 3000 r/min 的条件下离心分离 10 min。然后将约 50 mL 上清过滤后液转移至瓶中。
- 1.6.3 测定: 量取 10 mL 试样 (1.6.2) 到 100 mL 容量瓶中, 按照标准样品 (1.5) 比色步骤测定吸光度值。同时做空白实验及加标实验, 方法同 1.6。

## 2. 结果与讨论

### 2.1 标准样品测定结果

表 1 氯化铵标准系列

序号	氨氮浓度 (mg/L)	净吸光度值 (Abs)
1	0.00	-0.00001
2	0.01	0.00804
3	0.02	0.01601
4	0.05	0.03804
5	0.10	0.07640
6	0.20	0.14873
7	0.35	0.23978

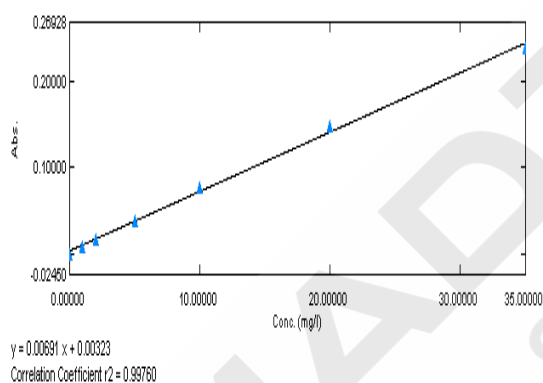


图 1 氯化铵标准曲线

## 2.2 样品测定结果

根据 HJ 634-2012《土壤 氨氮的测定 分光光度法》和 HJ 613-2011《土壤 干物质和水分的测定 重量法》进行计算，该土壤中氨氮含量为 16.1 mg/kg。

## 2.3 回收率测定

在样品中分别加入 0.1 mg/L 和 0.2 mg/L 的标准溶液，进行加标回收率实验测定，测定结果如下表：

表 2 样品回收率实验结果

样品名称	加标量 (mg/L)	测定值 (mg/L)	回收率 (%)
1#空白	0.10	0.1015	101.5
2#空白	0.20	0.1802	90.1

## 2.3 精密度测定

对样品重复测试 11 次，计算得到其 RSD 为 0.325%。

## 3. 结论

本文参考 HJ 634-2012《土壤 氨氮的测定 分光光度法》对环境土壤样品中的氨氮含量进行了测试，实验结果表明，该方法线性相关良好， $r^2=0.99760$ ，RSD 为 0.325%，回收率在 90.1~101.5 %之间，测得该土壤中的氨氮含量为 16.1 mg/kg。

# 重铬酸钾氧化-紫外分光光度法测定土壤中的总有机碳含量

**摘要：**采用重铬酸钾氧化-紫外分光光度法测定土壤中的总有机碳的含量。结果表明，在 0~24 mg 范围内线性良好，相关系数为  $R^2=0.9998$ ，检出限 LOD 为 0.018 mg。加标回收率大于 85%。该法重复性好，灵敏度高，其准确度、精密度均能满足环境土壤中总有机碳含量的测定分析要求。

**关键词：**环境 土壤 有机碳 重铬酸钾 氧化 紫外分光光度法

土壤是地球陆地碳库的主要组成部分，作为仅次于海洋的第二大有机碳库，影响着大气中二氧化碳的浓度变化，在全球碳循环中起着非常重要的作用。当前土壤质量越来越受到关注，土壤有机碳作为衡量土壤质量高低的重要指标，已经作为进行森林可持续经营可参考的重要依据之一。同时，土壤有机碳又是土壤质量的核心，其质量和数量影响着土壤的物理、化学和生物特征及其过程，影响和控制着植物

初级生产量，是土壤质量评价的重要指标。在维持森林生产力以及全球碳平衡过程中起重要作用。全球土壤有机碳 5% 的变化，其数量已经超过目前全球人为二氧化碳总排放量，对全球气候变化有着重要影响。本文参考国家环境保护标准《HJ615-2011 土壤 有机碳的测定 重铬酸钾氧化-分光光度法》对土壤样品中的总有机碳进行了测定，结果令人满意。

## 1. 实验部分

### 1.1 实验原理

在加热条件下，土壤样品中的有机碳被过量重铬酸钾-硫酸溶液氧化，重铬酸钾中的六价铬被还原为三价铬，其含量与样品中有机碳的含量成正比，在 585 nm 波长处测定吸光度，根据三价铬的含量计算有机碳含量。

### 1.2 仪器

岛津 UV-2600 紫外-可见分光光度计

### 1.3 试剂

- (1) 硫酸： $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.84 \text{ g/mL}$ ;
- (2) 汞标液（10  $\mu\text{g/mL}$ ）;
- (3) 重铬酸钾溶液： $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.27 \text{ mol/L}$

称取 8 g 重铬酸钾溶于适量水中，稀释并定容至 100 mL。4℃ 保存。

- (4) 葡萄糖标准使用液： $\rho(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)=10.00 \text{ g/L}$ 。

称取 1.00 g 葡萄糖，用水溶解并稀释定容至 100 mL。

### 1.4 标准曲线的绘制

(1) 从 10.00 g/L 的葡萄糖标准储备液中，分别量取 0.00、0.50、1.00、2.00、4.00 和 6.00 mL 于 100 mL 烧杯中，其对应有机碳质量分别为 0.00、2.00、4.00、8.00、16.00 和 24.00 mg。

(2) 分别加入 1 mL 10  $\mu\text{g/mL}$  的汞标准使用液和 5.00 mL 重铬酸钾溶液，摇匀。再缓慢加

入7.5 mL硫酸，轻轻摇匀。

(3) 开启烘箱，设置温度135℃。当温度升至接近100℃时，放进上述烧杯。以仪器温度显示135℃时开始计时，加热30 min。然后取出，水浴冷却至室温。向每个烧杯中缓慢加入约50 mL水，继续冷却至室温。再用水定容至100 mL。摇匀。

(4) 于波长585 nm处，用10 mm比色皿，以水为参比，分别测量吸光度。

(5) 以对应的有机碳质量 (mg) 为横坐标，绘制校准曲线。

### 1.5 样品及其前处理。

取样品两份，放进烧杯，避免沾壁，按标准溶液顺序加入等量汞标液，重铬酸钾溶液，硫酸，之后同样条件进行消解、冷却、定容。将定容后试液静置1h，过滤。

同法制备样品空白，准备上机。

## 2. 结果与讨论

### 2.1 标准曲线

有机碳标准工作曲线，请见图 1。

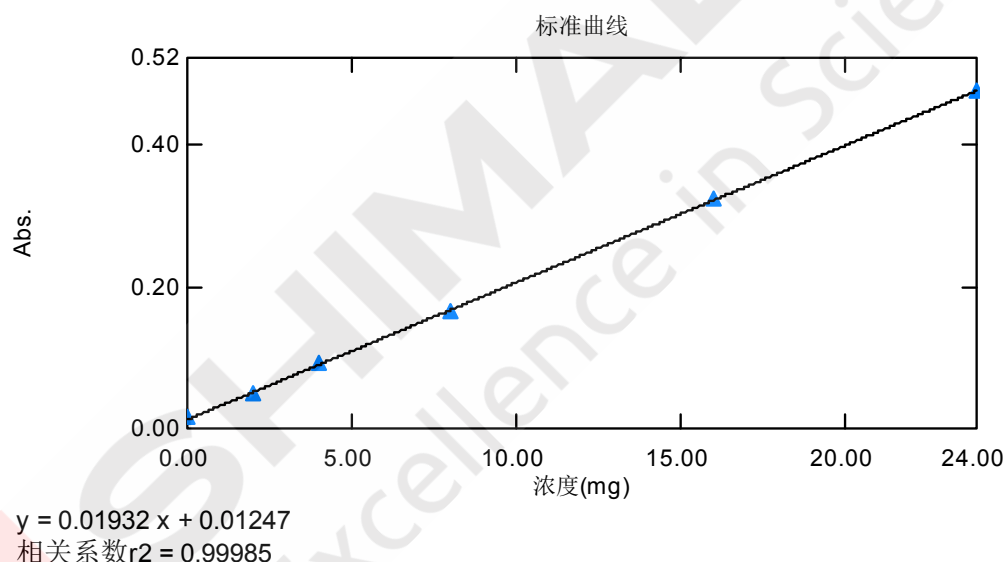


图 1 有机碳标准工作曲线图

在 0~24.00 mg 之间有机碳的含量与吸光度的线性良好，计算其回归方程为  $y=0.01932x+0.01247$ ， $R^2 = 0.99985$ 。

### 2.2 检出限的测定

对样品空白标准溶液 10 次测定，以 3 倍 SD 值除以标准曲线斜率算得检测限为 0.018 mg。

### 2.3 样品中有机碳含量的测定

土壤中的有机碳含量按照以下公式进行计算。

$$W = \left[ \frac{(A - A_0 - a)}{(b \cdot m \cdot 1000)} \right] \cdot 100$$

m----试样取样量，g；

A----试样消解液的吸光度；

A<sub>0</sub>---空白试验的吸光度；

a----校准曲线的截距;

b----校准曲线的斜率。

按实验方法测定两个平行样，其结果见表 1。

表 1 样品分析结果

样品名称	1#	2#
称样量 (g)	0.48	0.49
测试浓度 (mg)	20.90	21.63
含量 (%)	4.15	4.08

#### 2.4 方法的加标回收率和精密度

分别取平行样两份，分别加 4 mg; 8 mg 标准溶液，同样品处理方式进行，于波长 585nm 处测吸光度，结果见表 2。

表 2 加标回收率及重复性验证

样品称样量 (g)	本底值 (mg)	加标量 (mg)	测定值 (mg)	回收率 (%)
0.3613	15.71	4.00	19.14	85.75
0.3350	14.56	8.00	21.67	88.88

### 3. 结论

本文参考 HJ615-2011《土壤 有机碳的测定 重铬酸钾氧化-分光光度法》，采用紫外分光光度法测定了土壤样品中的有机碳含量，该方法具有快速简便、检出限低、灵敏度高、回收率好等优点，其准确度、精密度均能满足环境土壤中有机碳含量的分析要求。

# IRAffinity-1 测定土壤中石油类含量

**摘要：**本文参考“十二五”环境最新 HJ 637-2012《土壤 石油类的测定 红外光度法》标准，利用傅里叶变换红外光谱仪对土壤样品中石油类测定标准进行了验证。该方法可以满足环境土壤中石油类物质的检测要求。

**关键词：**十二五 环境 土壤 石油类 傅里叶变换红外光谱仪

土壤是人类从事农业种植及其他农业生产的介质，在国民经济发展是不可缺少的重要资源。随着石油资源的大量开采以及其下游产品广泛使用，石油类对水体和土壤的污染已成为一个越来越严重的问题。

石油类是能溶解于四氯化碳而不能被硅酸镁吸附的一类有机物，其中包括正己烷、苯、多环芳烃、苯并芘、荧火剂等。石油类对人的消化系统有危害，可导致急性中毒、严重腹泻，同时还能引起手脚麻痹，头晕，昏迷，神经紊乱等症状，对人的血液、免疫系统、肺、皮肤和眼睛等也有一定的毒害作用。此外，石油类中的多环芳烃、苯并芘、荧火剂等物质对人体有致畸、致癌作用。

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和土壤污染调查，保护环境，保障人体健康，规范土壤中石油类的测定方法。由环境保护部科技标准司组织制定，由鞍山市环境监测中心站起草的《中华人民共和国国家环境保护标准〈土壤 石油类的测定 红外光度法〉》。本文参考“十二五”环境最新标准，对环境土壤中的石油类物质进行了测定。

## 1. 原理

采用无水硫酸钠干燥新鲜的土壤样品，以四氯化碳为提取液，振荡提取土壤样品中的石油类物质，采用硅酸镁去除提取液中的动、植物油等极性化合物后，测定石油类的浓度。石油类的含量由波数分别为  $2930\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$  基团中 C—H 键的伸缩振动)、 $2960\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3$  基团中 C—H 键的伸缩振动) 和  $3030\text{ cm}^{-1}$  (芳香环中 C—H 键的伸缩振动) 谱带处的吸光度进行计算。

## 2. 实验器皿及测试条件

### 2.1 实验仪器

岛津 IRAffinity-1, 4 cm 石英比色皿

### 2.2 测试条件

波长范围：2600~3300  $\text{cm}^{-1}$       分辨率：8  $\text{cm}^{-1}$   
扫描次数：20      切趾函数：Happ-Genzel

## 3. 实验部分

### 3.1 试剂配制及处理

3.1.1 无水硫酸钠：在 550℃ 温度的马弗炉中加热 2 h，转移至干燥器中冷却至室温，装入磨口玻璃瓶中，干燥器内保存。

3.1.2 硅酸镁：取  $\text{MgSiO}_4$  于瓷蒸发皿中，置高温炉内  $500\text{ }^\circ\text{C}$  加热  $2\text{ h}$ ，在炉内冷至约  $200\text{ }^\circ\text{C}$  后，转移至干燥器中冷却至室温，装入磨口玻璃瓶中，干燥器内保存。使用时，称取适量的干燥硅酸镁于磨口玻璃瓶中，根据干燥硅酸镁的重量，按  $6\%$  ( $\text{m/m}$ ) 的比例加适量的蒸馏水，密塞并充分振荡数分钟，放置约  $12\text{ h}$  后使用。

3.1.3 正十六烷（分析纯， $\geq 98\%$ ）

3.1.4 正十六烷标准贮备液 ( $\rho=10\text{ g/L}$ )：称取  $0.25\text{ g}$  正十六烷于  $25\text{ mL}$  容量瓶中，用四氯化碳定容至标线，摇匀。

3.1.5 异辛烷（色谱标样， $99.9\%$ ）

3.1.6 异辛烷标准贮备液 ( $\rho=10\text{ g/L}$ )：称取  $0.25\text{ g}$  异辛烷于  $25\text{ mL}$  容量瓶中，用四氯化碳定容至标线，摇匀。

3.1.7 苯（分析纯，大于等于  $99.5\%$ ）

3.1.8 苯标准贮备液 ( $\rho=40\text{ g/L}$ )：称取  $1\text{ g}$  异辛烷于  $25\text{ mL}$  容量瓶中，用四氯化碳定容至标线，摇匀。

### 3.2 校正系数测定

分别量取  $0.25\text{ mL}$  正十六烷标准贮备液 ( $\rho=10\text{ g/L}$ )、异辛烷标准贮备液 ( $\rho=10\text{ g/L}$ ) 和苯标准贮备液 ( $\rho=40\text{ g/L}$ ) 于  $3$  个  $25\text{ mL}$  容量瓶中，用四氯化碳定容至标线，摇匀。正十六烷、异辛烷和苯标准溶液的浓度分别为  $100\text{ mg/L}$ 、 $100\text{ mg/L}$  和  $400\text{ mg/L}$ 。用四氯化碳做参比溶液，使用  $4\text{ cm}$  比色皿，分别测量正十六烷、异辛烷和苯标准溶液在  $2930\text{ cm}^{-1}$ 、 $2960\text{ cm}^{-1}$ 、 $3030\text{ cm}^{-1}$  处的吸光度值  $A_{2930}$ 、 $A_{2960}$ 、 $A_{3030}$ 。正十六烷、异辛烷和苯标准溶液在上述波数处的吸光度均符合公式 (1)，由此联立方程式经求解后，可分别得到相应的校正系数  $X$ ， $Y$ ， $Z$  和  $F$ 。

$$\rho = X \cdot A_{2930} + Y \cdot A_{2960} + Z \left( A_{3030} - \frac{A_{2930}}{F} \right) \quad (1)$$

式中， $\rho$ —石油类的含量， $\text{mg/L}$ ；

$A_{2930}$ 、 $A_{2960}$ 、 $A_{3030}$ —各对应波数下测得的吸光度；

$X$ 、 $Y$ 、 $Z$ —与各种 C-H 键吸光度相对应的系数；

$F$ —脂肪烃对芳香烃影响的校正因子，即正十六烷在  $2930\text{ cm}^{-1}$  和  $3030\text{ cm}^{-1}$  处的吸光度之比。

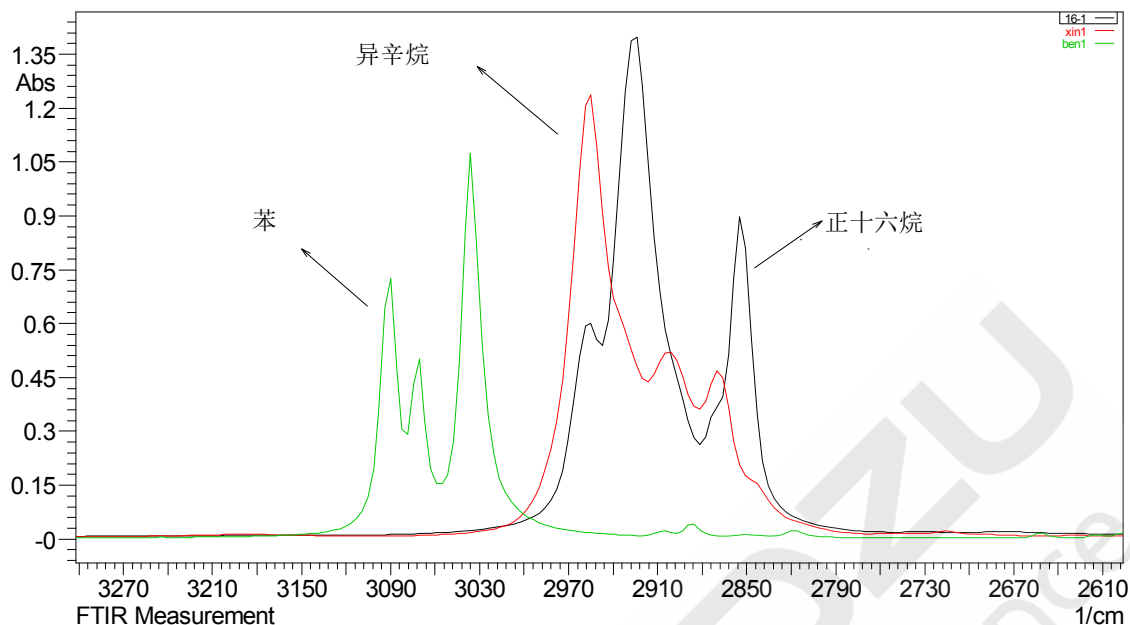


图1 正十六烷、异辛烷和苯溶液的红外光谱重叠图

经过计算得到校正系数 X、Y、Z 和 F 分别为 52.1、61.1、595.6 和 50.2。

### 3.3 校正系数的检验

以 6.5:2.5:1 的体积比例移取纯的正十六烷、异辛烷和苯得到混合烃，取配制好的混合烃 100 mg 于 100 mL 容量瓶，用四氯化碳定容至标线，摇匀，得到石油类标准贮备液 ( $\rho=1000$  mg/L)。分别量取 0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL 和 1.25 mL 浓度为 1000 mg/L 的石油类标准溶液于 25 mL 容量瓶中，用四氯化碳定容至标线，摇匀，石油类标准溶液的浓度分别为 10 mg/L、20 mg/L、40 mg/L 和 50 mg/L。继续移取 0.5 mL 和 2.5 mL 浓度为 50 mg/L 的石油类标准溶液至 25 mL 容量瓶，用四氯化碳定容至标线，摇匀，石油类标准溶液的浓度分别为 1 mg/L 和 5 mg/L。此时共得到石油类标准溶液依次为 1 mg/L、5 mg/L、10 mg/L、20 mg/L 和 40 mg/L。用四氯化碳做参比溶液，使用 4 cm 比色皿，于  $2930\text{ cm}^{-1}$ 、 $2960\text{ cm}^{-1}$ 、 $3030\text{ cm}^{-1}$  处分别测量 1 mg/L、5 mg/L、10 mg/L、20 mg/L 和 40 mg/L 石油类标准溶液的吸光度  $A_{2930}$ 、 $A_{2960}$ 、 $A_{3030}$ ，

按照公式  $\rho = X \cdot A_{2930} + Y \cdot A_{2960} + Z \left( A_{3030} - \frac{A_{2930}}{F} \right)$  计算测定浓度。

计算得到的浓度分别为 0.98 mg/L、5.29 mg/L、10.76 mg/L、21.63 mg/L 和 42.77 mg/L 计算值与实际值误差小于标准要求的  $\pm 10\%$  以内，所以校正系数可用。

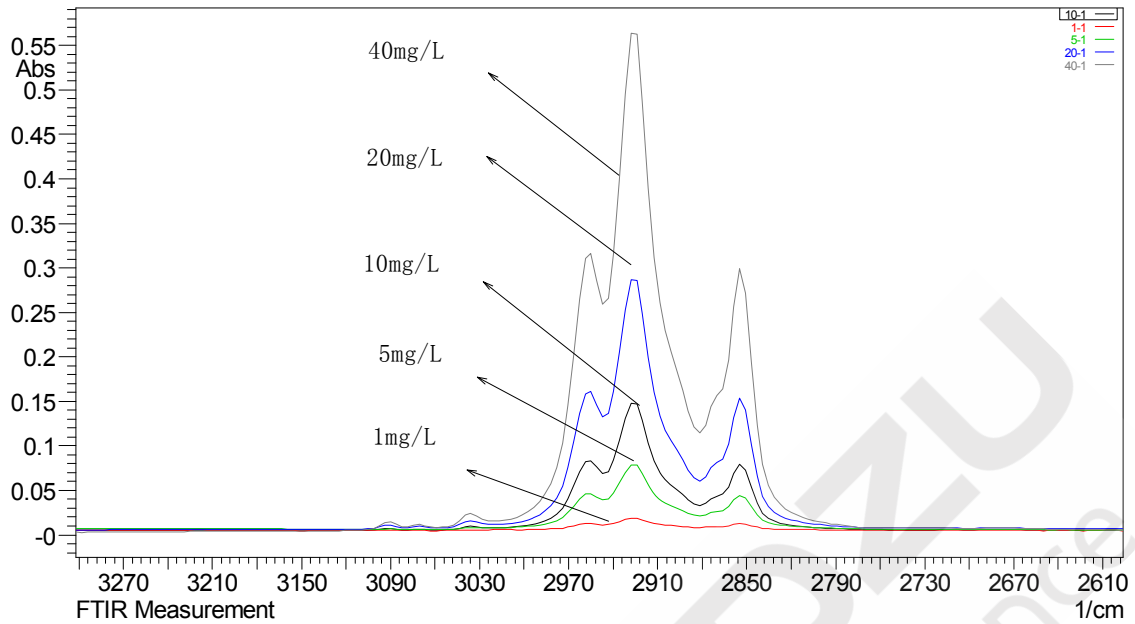


图 2 不同浓度石油标样红外谱图重叠图

### 3.4 样品测定

将采集好的土壤样品去除砂砾、植物根系等杂物，充分混合均匀。准确称取 10.0 g 土壤样品，根据土壤样品的含水率，加入 10~20 g 无水硫酸钠，充分混匀，放置 30 min，固化后压碎。将已干燥的土壤样品，全部转移至 100 mL 具塞锥形瓶中，加入 20 mL 四氯化碳，密封，置于振荡器中，以 200 次/min 的速度振荡、提取 30 min。静置 10 min 后，采用玻璃漏斗和玻璃纤维滤膜将溶液过滤至另一 100 mL 具塞锥形瓶中，加入 20 mL 四氯化碳，重复提取、过滤一次。合并所有滤液，用 5 mL 四氯化碳洗涤滤膜、玻璃漏斗以及土壤试样，形成提取液。并向其中加入 5.0 g 硅酸镁，置于振荡器中，以 200 次/min 的速度，振荡 30 min，用玻璃砂芯漏斗过滤至 50 mL 比色管中，并用适量的四氯化碳清洗漏斗，并稀释定容至标线，待测。

向 100 mL 具塞锥形瓶中，加入与制备试样等量的无水硫酸钠，按照试样的制备相同操作步骤进行预处理，制备空白试样。

## 4. 结果与讨论

根据方程式 (1) 计算测试样品的石油类含量，本次试验样品经过处理后未检出石油类物质。

## 5. 结论

使用红外光谱法测定土壤中的石油类物质,可以避免样品中特性基团的化合物的相对含量发生变化而引起测定的误差,可以满足环境中土壤检测的要求,是测定石油类物质理想的方法。

# GC 法测定土壤中石油烃类物质

**摘要：** 本文利用岛津公司 GC-2010 Plus 气相色谱仪，建立了土壤中 C10~C40 的正构烷烃、异构烷烃、环烷烃、烷基苯、烷基萘和多环芳烃等石油烃类物质的测定方法，考察了 3 种不同区域土壤中石油烃类物质的含量。在 16~160  $\mu\text{g/mL}$  浓度范围内 C10~C40 偶数碳构成的组标准曲线线性关系良好，相关系数  $r$  为 0.9999；用浓度为 16 $\mu\text{g/mL}$  的标准溶液验证重复性，重复进样 6 针，峰面积重现性良好，RSD 为 0.56%。该方法可用于污染土壤中沸点为 175 $^{\circ}\text{C}$ -525 $^{\circ}\text{C}$  石油烃类物质的定量测定。

**关键词：** GC-2010Plus 土壤 石油烃类物质

石油烃 (Total petroleum hydrocarbon, TPH) 是环境中普遍存在的有机污染物之一。它是由碳氢化合物组成的复杂混合物，主要由烃类组成，目前对环境污染构成威胁的主要成分为：烷烃 (包括直链烃、支链烃和环烃)、芳烃和多环芳烃。在石油开采过程中，会产生大量含油废水、有害的废泥浆，如果处理不好就会污染周边土壤。研究表明，土壤的严重污染会导致石油烃的某些成分在生物体中积累，通过食物链进入动物与人体，对哺乳动物及人类产生致癌、致突变的作用。国内分析监测领域普遍采用红外法测定土壤中的石油烃，该方法既不能反映石油烃的成分信息，也容易出现假阳性结果，且萃取剂四氯化碳具有强致癌性。因此建立快捷实用对环境污染小的土壤中的石油烃类物质分析方法具有重要意义。

本文参考中日友好环境保护中心关于石油烃的测定方法，采用岛津 GC-2010 Plus 气相色谱仪-FID 检测器，建立了一种测定污染土壤中石油烃类物质含量的方法。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

GC-2010 Plus 气相色谱仪

FID 检测器

### 1.2 分析条件

色谱柱：Rtx-5, 30m $\times$ 0.25mm $\times$ 0.25 $\mu\text{m}$

高压进样：250 kPa

柱温程序：60 $^{\circ}\text{C}$ (1min)\_10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_330 $^{\circ}\text{C}$   
(12min)

进样量：1  $\mu\text{L}$

载气：氮气

进样口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

载气控制方式：恒线速度，36 cm/sec

进样方式：不分流

检测器温度：360 $^{\circ}\text{C}$

### 1.3 样品前处理

#### 1.3.1 提取

土壤样品自然阴干，粉碎后过 80 目筛子，称取 5 g 过筛后的样品放入研钵，加入 3 g 硅酸镁进行研磨，将研磨好的样品放入加速溶剂萃取 (ASE) 装置，用正己烷/二氯甲烷 (体积比 1:1) 进行萃取。

### 1.3.2 浓缩提取液

将上述萃取液移入旋蒸瓶，进行旋蒸，蒸至约 2 mL。

### 1.3.3 净化提取液

先用 10 mL 正己烷/二氯甲烷（体积比 1:4）活化净化小柱（含有 1g 弗罗里硅土和 1g 无水硫酸钠），再用 10 mL 正己烷活化净化小柱；然后加入浓缩液，用 12 mL 正己烷/二氯甲烷（体积比 1:4）淋洗。

### 1.3.4 浓缩淋洗液

用氮吹仪浓缩上述淋洗液，浓缩至小于 1 mL，浓缩液用正己烷定容至 1 mL。

## 2 结果讨论

### 2.1 标准谱图

C10~C40 偶数正构烷烃作为标准物质，16 种正构烷烃色谱图如图 1 所示。

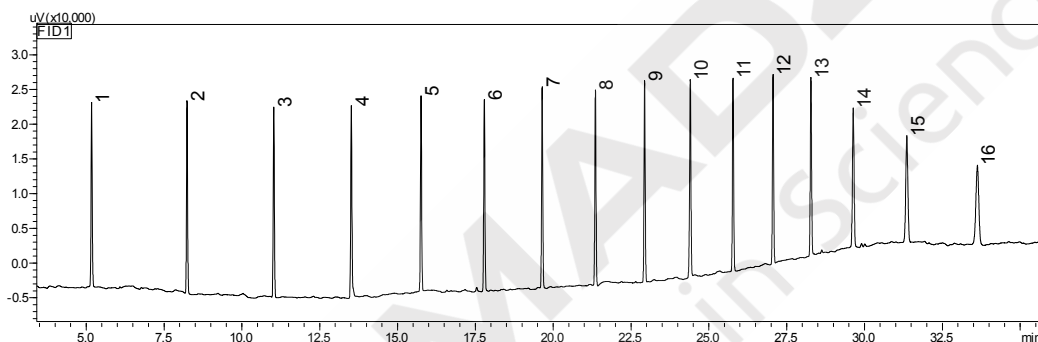


图 1. 标准溶液色谱图 (40 $\mu$ g/mL)

表 1. 组分保留时间、中英文名称、CAS 号和沸点

No.	保留时间 (min)	化合物名称	英文名称	CAS 号	沸点 (°C)
1	5.174	正癸烷	n-Decane	124-18-5	175
2	8.238	正十二烷	n-Dodecane	112-40-3	216
3	11.026	正十四烷	n-Tetradecane	629-59-4	253
4	13.516	正十六烷	n-Hexadecane	544-76-3	287
5	15.755	正十八烷	n-Octadecane	593-45-3	317
6	17.788	正二十烷	n-Eicosane	112-95-8	344
7	19.647	正二十二烷	n-Docosane	629-97-0	369
8	21.356	正二十四烷	n-Tetracosane	646-31-1	391
9	22.936	正二十六烷	n-Hexacosane	630-01-3	412
10	24.405	正二十八烷	n-Octacosane	630-02-4	432
11	25.776	正三十烷	n-Triacontane	638-68-6	450
12	27.063	正三十二烷	n-Dotriacontane	544-85-4	468
13	28.280	正三十四烷	n-Tetatriacontane	14167-59-0	483
14	29.639	正三十六烷	n-Hexatriacontane	630-06-8	498
15	31.359	正三十八烷	n-Octatriacontane	7194-85-6	512
16	33.628	正四十烷	Tetracontane	4181-95-7	525

## 2.2 标准曲线

配制浓度为 16、40、80、160、400  $\mu\text{g/mL}$  C10~C40 偶数正构烷烃标准溶液。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，制作标准曲线。C10~C40 偶数正构烷烃的组标准曲线如下所示，标准曲线相关系数为 0.9999。

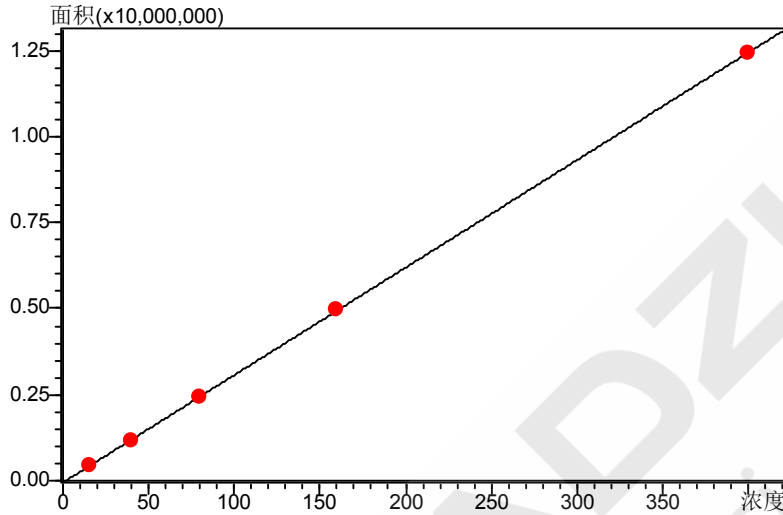


图 2. C10~C40 偶数正构烷烃的组标准曲线

## 2.3 土壤样品

测定了 3 种不同区域土壤样品（1 号、2 号和 3 号）中保留时间介于 C10~C40 的石油烃类物质，根据如下公式计算土壤样品中石油烃类物质的含量：

$$w = \frac{a \times v}{m}$$

w—土壤中石油烃类物质的质量， $\mu\text{g/g}$ ；

a—标准曲线计算得到的石油烃类物质的质量浓度， $\mu\text{g/mL}$ ；

v—土壤样品定容的体积，1 mL；

m—称取的土壤样品质量，5 g。

土壤样品中石油烃类物质的质量计算结果如表 2 所示，3 个土壤样品的色谱图见图 3、图 4 和图 5。

表 2. 土壤样品中石油烃类物质的质量

样品编号	保留时间介于 C10~C40 色谱峰数目	峰面积	曲线计算得到的质量浓度( $\mu\text{g/ml}$ )	土壤中石油烃类物质的质量( $\mu\text{g/g}$ )
1 号	116	1937957	63.805	12.761
2 号	103	960109	32.502	6.500
3 号	120	1421220	47.263	9.453

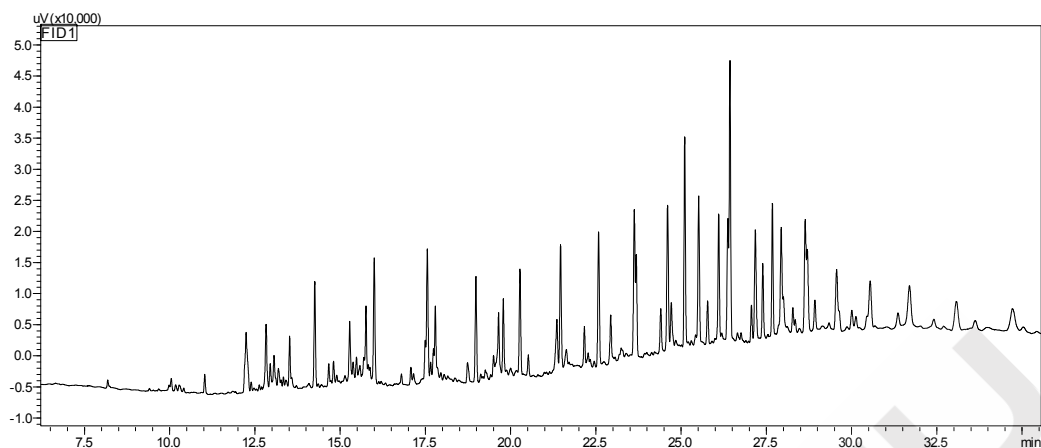


图 3.1 号样品色谱图

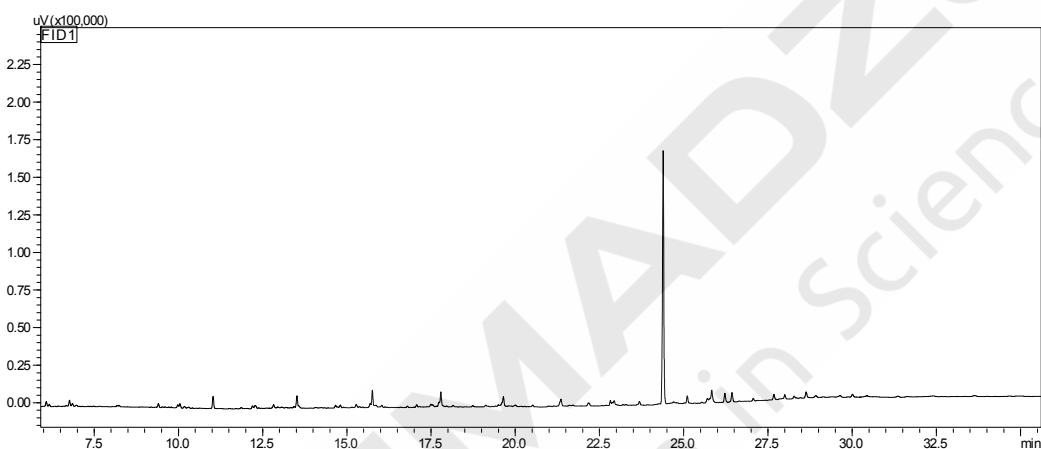


图 4.2 号样品色谱图

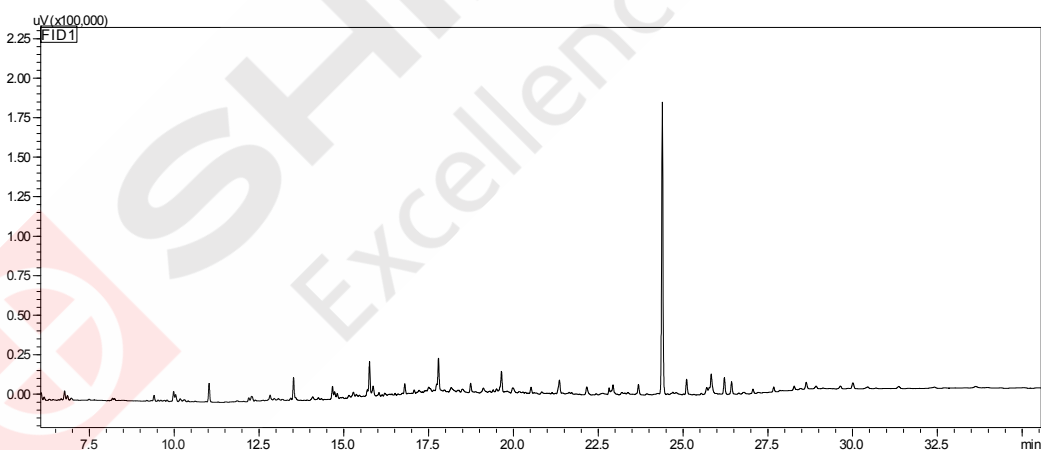


图 5.3 号样品色谱图

### 3 结论

采用岛津公司 GC-2010 Plus 气相色谱仪-FID 检测器分析土壤中 C10~C40 的正构烷烃、异构烷烃、环烷烃、烷基苯、烷基萘和多环芳烃等石油烃类物质,在 16~160  $\mu\text{g}/\text{mL}$  浓度范围内 C10~C40 偶数碳构成的组标准曲线相关系数  $r$  为 0.9999,连续进样 6 针,峰面积重现性良好 RSD 为 0.56%。该方法适用于污染土壤中沸点为 175 $^{\circ}\text{C}$ -525 $^{\circ}\text{C}$  石油烃类物质的定量测定。

## 第二篇 地下水样品



# GC-MS/MS 法结合顶空 SPME 测定环境水中 16 种多环芳烃

**摘要：**应用岛津三重四极杆气质联用仪（GCMS-TQ8030）结合顶空固相微萃取（HS-SPME）技术建立了一种快速测定环境水中 16 种痕量多环芳烃的方法，对萃取头涂层，萃取温度及时间等影响萃取效率的因素做了初步研究。60℃恒温高速搅拌下的 10 mL 水样，经 PA 涂层的萃取头吸附 10min 后即可进样分析。结果显示，0.5~10.0 $\mu\text{g/L}$  范围内相关系数 R 为 0.981~0.997，方法检出限为 0.002~1.250  $\mu\text{g/L}$ （3 倍信噪比），方法重复性 RSD<20%（n=5），回收率为 70%~122%。该方法前处理简单、分析速度快，适合环境水中 16 种多环芳烃的实时监测。

**关键词：**GCMS-TQ8030 环境水 多环芳烃 顶空固相微萃取

多环芳烃（简称PAHs）是指由两个或两个以上苯环以线状、角状或簇状排列的化合物。PAHs的致癌、致畸及致突变性随着苯环数的增加而增加。另外，PAHs可在环境中长期存在，严重威胁人类健康。因此是全世界环境监测的重要有机污染物。

PAHs具有疏水性和较低的蒸汽压，以痕量浓度广泛分布于自然水体中。样品净化富集及高灵敏度的检测技术对水中PAHs的准确定量显得相当重要。目前，国内外应用于水中PAHs测定的主流方法有SPE、SPME与液相及气质等联用。吸附剂种类以及为了增加PAHs的可溶性而向样品中添加的有机溶剂，对于提高SPE的萃取效率非常重要；SPME技术，则更多依赖萃取头涂层，减小了样品量，同时避免了使用有机溶剂。另据文献报道，SPME-GCMS灵敏度要比SPE-HPLC-FLD高数十倍。

本文通过SPME的影响因素研究，应用岛津GCMS-TQ8030建立同时测定环境水中16种痕量多环芳烃的方法。方法前处理简便、经济、环保，稳定性好、灵敏度高，适合环境水中16种痕量PAHs的同时测定。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

岛津三重四极杆气质联用仪：GCMS-TQ8030

### 1.2 分析条件

载气：氦气

/min\_320℃(4min)

CID气：氩气

溶剂切割时间：8min

进样口温度：280℃

检测器电压：调谐电压1.01kV-0.3kV（带\*号

进样方式：不分流（3min）

组分电压1.01kV+0.1kV）

载气控制方式：恒线速度（40cm/sec）

接口温度：280℃

色谱柱：DB-5 MS，30m×0.25mm×0.25 $\mu\text{m}$

离子源温度：230℃

柱温程序：40℃(5min)\_20℃/min\_180℃\_4℃

采集方式：MRM，参数详见表1

/min\_250℃\_2℃/min\_270℃(2min)\_10℃

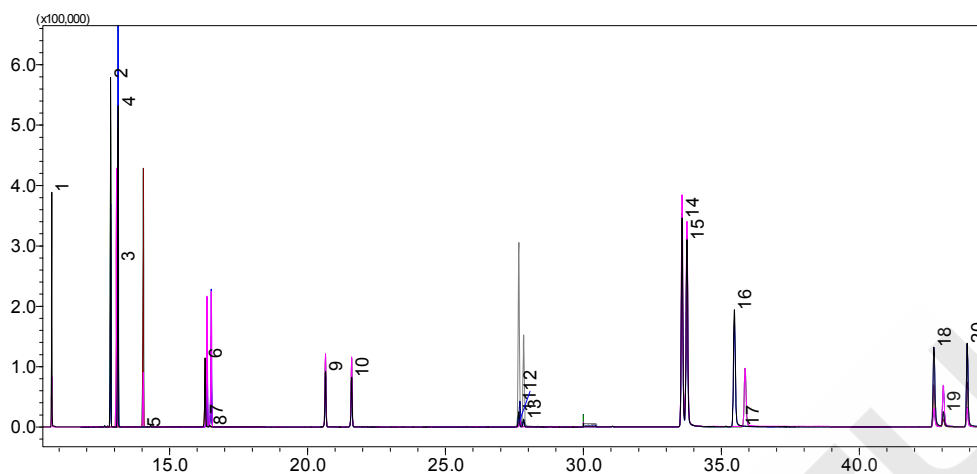


图1 5 µg/L PAHs混标MRM图

表1 采集参数

No.	中文名称	英文名称	CAS 号	定量离子对	定性离子对	碰撞电压
1	萘	Naphthalene	91-20-3	128>102	128>127	20/15
2	茈烯	Acenaphthylene	208-96-8	152>151	152>126	20/25
3	茈烯-d10	Acenaphthene-d10	15067-26-2	162>160	162>134	20/25
4	茈	Acenaphthene	83-32-9	153>152	153>127	20/25
5	芴	Fluorene	86-73-7	165>139	165>115	25/25
6	菲-d10	Phenanthrene-d10	1517-22-2	188>160	188>186	25/20
7	菲	Phenanthrene	85-01-8	178>152	178>176	20/25
8	蒽	Anthracene	120-12-7	178>152	178>176	20/25
9	荧蒽	Fluoranthene	206-44-0	202>200	202>152	30/30
10	芘	Pyrene	129-00-0	202>201	202>176	25/25
11	苯并[a]蒽	Benz[a]anthracene	56-55-3	228>226	228>202	25/25
12	屈-d12	Chrysene-d12	1719-03-5	240>236	240>212	30/25
13	屈	Chrysene	218-01-9	228>226	228>202	30/25
14	苯并[b]荧蒽*	Benzo[b]fluoranthene	205-99-2	252>250	252>226	30/25
15	苯并[k]荧蒽*	Benzo[k]fluoranthene	207-08-9	252>250	252>226	25/25
16	苯并[a]芘*	Benzo[a]pyrene	50-32-8	252>250	252>226	30/25
17	芘-d12*	Perylene-d12	1520-96-3	264>260	264>236	30/25
18	茚并[1,2,3-cd]芘*	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	193-39-5	276>275	276>274	30/30
19	二苯并[a,h]蒽*	Dibenz[a,h]anthracene	53-70 -3	278>276	278>277	30/25
20	苯并[g,h,i]芘*	Benzo[ghi]perylene	191-24-2	276>274	276>275	30/30

### 1.3 样品前处理

准确移取10 mL水样于20 mL顶空瓶中，并加入适量内标，压盖，60℃下高速搅拌萃取10 min后，进样分析。

## 2 结果与讨论

PAHs因环数不同性质略显差异。为明确不同环数的PAHs的吸附特性，为后续萃取条件优化提供基础，初选PA为萃取头，对2.0 $\mu\text{g/L}$ 混标进行初步分析测定，16种PAHs峰面积如下图2所示。

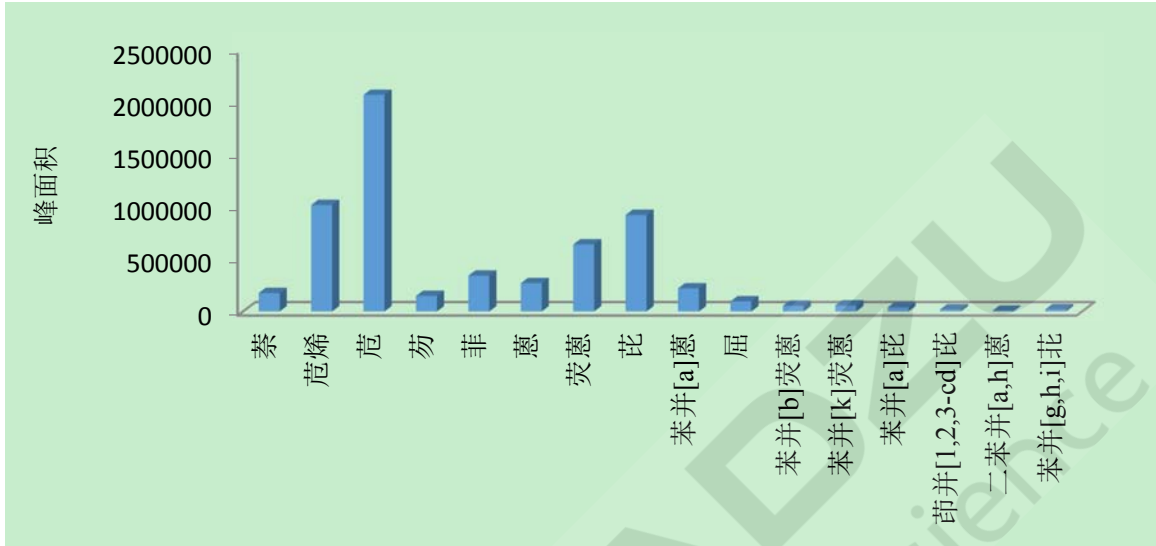


图2 16种PAHs峰面积比较结果

由图2可见，低环数PAHs与多环数PAHs性质差异较大，PA萃取头对低环PAHs的萃取效率更高。因此，有必要对萃取头涂层、萃取温度以及时间等参数优化，达到良好的方法学指标结果，实现水中16种PAHs的同时测定。

### 2.1 萃取头涂层的影响

基于上述结果，在相同试验条件下对比SUPELCO公司PDMS/DVB、DVB/CAR/PDMS、CAR/PDMS萃取头涂层对多环数的PAHs的萃取效果。据图3所示，选择PA(聚丙烯酸酯，85 $\mu\text{m}$ )为本试验所用的萃取头涂层。

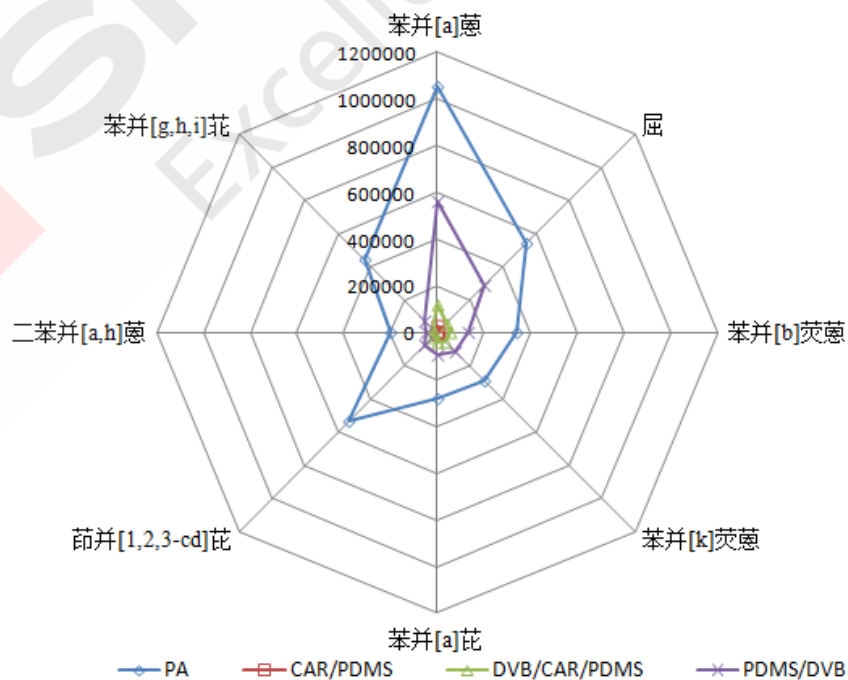


图3 不同萃取涂层对多环数PAHs的萃取效果雷达图

## 2.2 萃取温度的影响

由于PAHs蒸汽压较小，同时考虑到较高温度会引起过多水汽，本试验选取20、40、60及80℃进行比较，见图4。结果显示，萃取效率随温度升高而升高。兼顾方法灵敏度及水蒸汽的影响，本试验采用60℃作为试验的萃取温度。

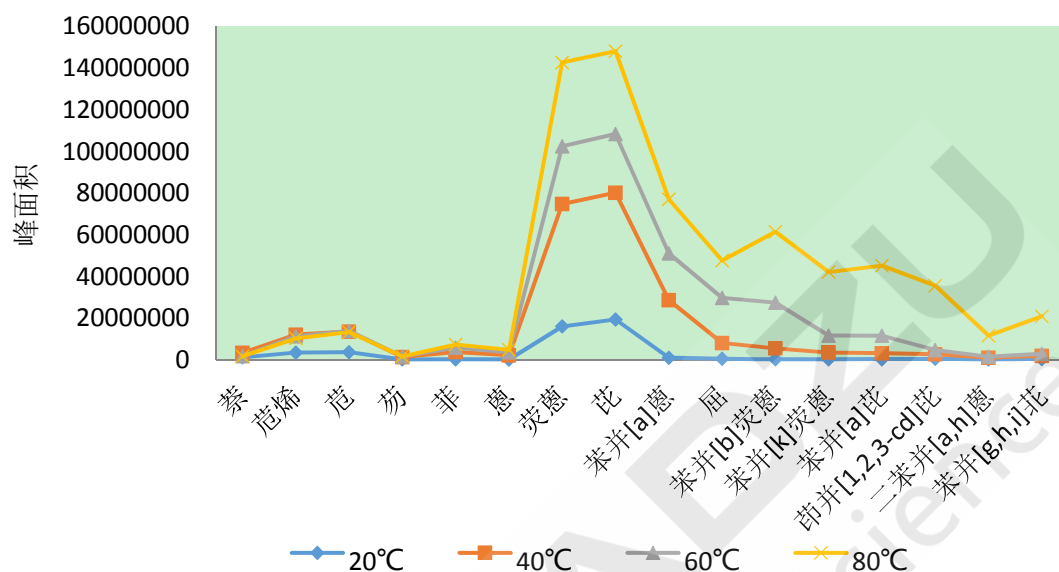


图4 萃取温度曲线图

## 2.3 萃取时间的影响

选取5、10、20及30 min做以对比。由图5可看出，多环数PAHs在萃取时间为10 min下峰面积最大。

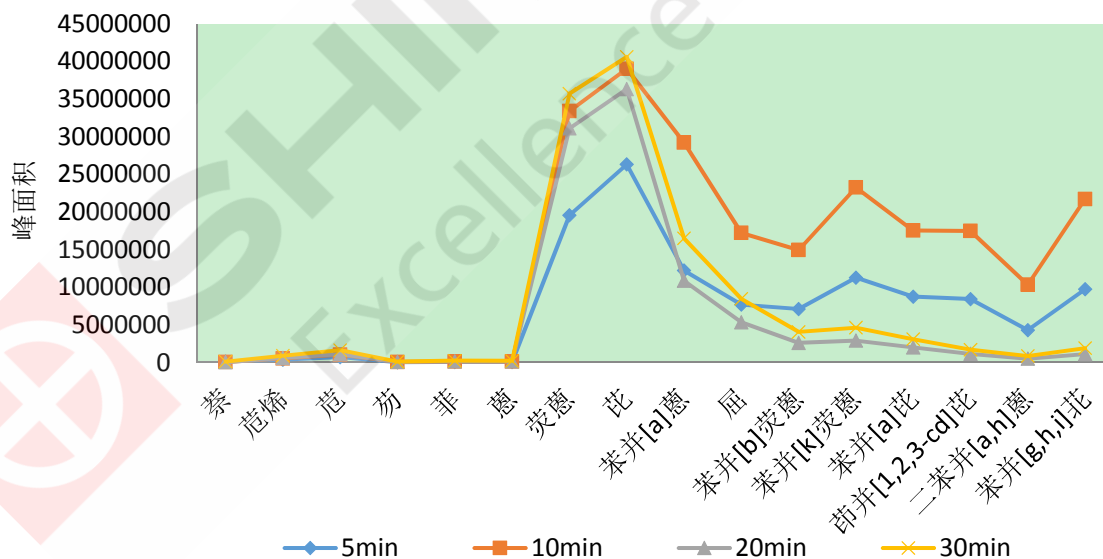


图5 萃取时间曲线图

## 2.5 重复性试验

基于上述萃取条件，对0.5 μg/L混标进行重复性试验。结果如下。

表2 重复性结果 (n=5)

名称	峰面积比 (目标物/内标物)					RSD(%)
萘	0.12	0.11	0.10	0.12	0.13	9.83
蒽烯	0.76	0.72	0.64	0.72	0.76	6.80
蒽	1.53	1.45	1.33	1.49	1.60	6.79
芴	0.09	0.09	0.08	0.09	0.10	7.86
菲	0.85	0.82	0.83	0.86	0.89	3.22
蒽	0.72	0.71	0.66	0.75	0.76	5.47
荧蒽	0.98	0.92	0.85	1.19	0.90	13.69
芘	1.47	1.36	1.28	1.81	1.35	14.46
苯并[a]蒽	0.86	0.68	0.84	0.72	0.79	9.89
屈	0.59	0.49	0.52	0.59	0.57	8.14
苯并[b]荧蒽	3.06	2.74	2.63	2.71	2.86	5.97
苯并[k]荧蒽	4.03	3.97	3.40	3.72	3.62	6.89
苯并[a]芘	2.32	2.22	2.09	1.94	1.86	9.13
茚并[1,2,3-cd]芘	1.63	1.40	1.42	1.59	1.36	8.21
二苯并[a,h]蒽	0.41	0.47	0.38	0.39	0.37	9.84
苯并[g,h,i]芘	1.02	1.09	0.90	0.94	0.97	7.49

## 2.6 线性试验

依次配制浓度为0.5、1.0、2.0、5.0和10.0  $\mu\text{g/L}$ ，内标浓度为1.0  $\mu\text{g/L}$ 的标曲工作液，依照所述方法进行分析，结果如下。

表3 线性试验结果

名称	相关系数R	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	名称	相关系数R	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )
萘	0.992	0.002	苯并[a]蒽	0.991	1.250
蒽烯	0.991	0.003	屈	0.991	0.002
蒽	0.997	0.003	苯并[b]荧蒽	0.994	0.124
芴	0.997	0.012	苯并[k]荧蒽	0.981	0.002
菲	0.991	0.012	苯并[a]芘	0.995	0.090
蒽	0.994	0.003	茚并[1,2,3-cd]芘	0.995	0.591
荧蒽	0.996	0.002	二苯并[a,h]蒽	0.983	0.181
芘	0.989	0.003	苯并[g,h,i]芘	0.987	0.263

## 2.7 回收率试验

向水样中添加适量的PAHs混标及内标，使加标浓度依次为1.0、2.0和5.0  $\mu\text{g/L}$ ，内标浓度为1.0  $\mu\text{g/L}$ 。回收率结果如下表。

表4 回收率结果 (%)

名称	加标 1 µg/L	加标 2 µg/L	加标 5 µg/L	名称	加标 1 µg/L	加标 2 µg/L	加标 5 µg/L
萘	112	119	95	苯并[a]蒽	74	85	79
蒎烯	118	117	96	屈	76	83	80
蒎	88	77	95	苯并[b]荧蒽	86	80	80
芴	119	123	95	苯并[k]荧蒽	88	86	76
菲	93	87	93	苯并[a]芘	118	87	77
蒽	74	72	93	茚并[1,2,3-cd]芘	114	99	75
荧蒽	72	78	89	二苯并[a,h]蒽	122	105	97
芘	104	74	87	苯并[g,h,i]芘	117	116	93

## 2.8 样品测定结果

依照如上方法，对雪水、环境水进行分析，结果如下。

表5 样品测定结果 (µg/L)

名称	雪水	环境水	名称	雪水	环境水
萘	0.034	0.050	苯并[a]蒽	N.D	N.D
蒎烯	N.D	0.014	屈	N.D	N.D
蒎	0.009	0.015	苯并[b]荧蒽	N.D	N.D
芴	N.D	0.016	苯并[k]荧蒽	0.011	0.012
菲	0.021	0.028	苯并[a]芘	N.D	N.D
蒽	N.D	N.D	茚并[1,2,3-cd]芘	N.D	N.D
荧蒽	0.012	0.015	二苯并[a,h]蒽	N.D	N.D
芘	0.010	0.013	苯并[g,h,i]芘	N.D	N.D

## 3 结论

本文将顶空固相微萃取技术与岛津三重四极杆气质联用仪结合，建立了能够同时测定环境水中16种痕量多环芳烃的方法。另外，比较了萃取头涂层、萃取温度、萃取时间对萃取效率的影响。结果表明，样品在恒温60℃下，经PA萃取头萃取10 min，低环数PAHs与多环数PAHs均能得到较高的灵敏度。该方法前处理简便、样品量小，避免了有机溶剂的使用。方法学各项指标良好，能够满足日常分析。

# GC-MS/MS 测定生活饮用水中 16 种多环芳烃

**摘要：**本文建立了三重四极杆气质联用仪 GC-MS/MS 测定生活饮用水中 16 种多环芳烃的分析方法。该方法在 0.5~50  $\mu\text{g/L}$  的浓度范围内，16 种 PAHs 的线性相关系数均在为 0.999 以上，对 5  $\mu\text{g/L}$  的标准溶液连续 6 针进样，峰面积的 RSD% 为 4.93% 以下。在 0.02  $\mu\text{g/L}$  的加标浓度下，加标回收率在 75~118% 之间，利用 3 倍的峰峰比计算检出限，16 种多环芳烃的最低检出限均小于 0.011  $\text{ng/L}$ ，完全满足日常检测对生活饮用水中多环芳烃的检测要求，保证生活饮用水的质量安全。

**关键词：**GCMSMS 生活饮用水 多环芳烃

多环芳烃 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) 是广泛存在于环境水体中的一类典型持久性有机污染物，是指由 2 个或 2 个以上苯环以稠环方式相连的化合物，具有较强的致癌、致畸和致突变作用，是水环境重要的检测项目之一。

迄今为止有 200 多种 PAHs，其中有相当部分具有致癌性。2002 年，欧盟食品科学委员会将苯并[a]蒽、屈、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘等 15 种 PAHs 列为优控多环芳烃；美国环保局也将 16 种母体 PAHs 列为优先污染物；我国将苯并[a]芘 (BaP) 列为优先污染物，生活饮用水卫生国家标准 (GB 5749-2006) 中规定 BaP 不得超过 0.010  $\mu\text{g/L}$ ，多环芳烃的总量不超过 0.002  $\text{mg/L}$ 。

目前，检测 PAHs 的方法有气相色谱法、气相色谱质谱法、高效液相色谱-荧光法等，本文采用液液萃取法，结合 GCMSMS 的多反应监测 (MRM) 方式，可有效去除基质干扰，提高仪器灵敏度。可为日常生活饮用水的质量监控提供借鉴，保证生活饮用水的质量安全。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

三重四极气相色谱质谱联用仪 GCMS-TQ8030

### 1.2 分析条件

色谱柱：Rxi-5Sil MS, 30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 $\mu\text{m}$	进样量：2 $\mu\text{L}$
进样口温度：280 $^{\circ}\text{C}$	离子化方式：EI
进样方式：不分流进样	离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$
柱温程序：60 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)_20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _200 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) _10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _310 $^{\circ}\text{C}$ (10 min)	色谱-质谱接口温度：280 $^{\circ}\text{C}$
恒线速度：40 $\text{cm}/\text{sec}$	溶剂延迟时间：4 min
	采集方式：MRM，特征离子见表 1

### 1.3 样品制备

量取 1 L 水样置于分液漏斗中，加入 20 g NaCl，震荡待 NaCl 溶解后加入 50 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ，震荡 30min，静置分层，将有机相转入旋蒸瓶中。水相重复萃取一次，合并有机相，并用无水硫酸钠脱水干燥。将萃取液于旋蒸仪旋蒸至近干，并用二氯甲烷定容至 1mL，上 GCMSMS 分析。

表 1 16 种多环芳烃的 MRM 条件

No.	保留时间	中文名称	英文名称	CAS 号	定量离子	定性离子
1	5.908	萘	Naphthalene	91-20-3	128>102 (20)	128>127 (15)
2	7.883	茈烯	Acenaphthylene	208-96-8	152>151 (20)	152>126 (25)
3	8.100	茈	Acenaphthene	83-32-9	153>152 (20)	153>127 (25)
4	8.817	芴	Fluorene	86-73-7	165>139 (25)	165>115 (25)
5	10.483	菲	Phenanthrene	1985-1-8	178>152 (20)	178>176 (25)
6	10.583	蒽	Anthracene	120-12-7	178>152 (20)	178>176 (25)
7	12.967	荧蒽	Fluoranthene	206-44-0	202>200 (30)	202>152 (30)
8	13.458	芘	Pyrene	129-00-0	202>201 (25)	202>176 (25)
9	16.258	苯并[a]蒽	Benz[a]anthracene	56-55-3	228>226 (25)	228>202 (25)
10	16.333	屈	Chrysene	218-01-9	228>226 (30)	228>202 (25)
11	18.658	苯并[b]荧蒽	Benzo[b]fluoranthene	205-99-2	252>250 (30)	252>226 (25)
12	18.717	苯并[k]荧蒽	Benzo[k]fluoranthene	207-08-9	252>250 (25)	252>226 (25)
13	19.317	苯并[a]芘	Benzo[a]pyrene	50-32-8	252>250 (30)	252>226 (25)
14	21.617	茚并[1,2,3-cd]芘	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	193-39-5	276>275 (30)	276>274 (30)
15	21.700	二苯并[a,h]蒽	Dibenz[a,h]anthracene	53-70-3	278>276 (30)	278>277 (25)
16	22.233	苯并[g,h,i]芘	Benzo[ghi]perylene	191-24-2	276>274 (30)	276>275 (30)

## 2. 结果讨论

### 2.1 标样色谱图

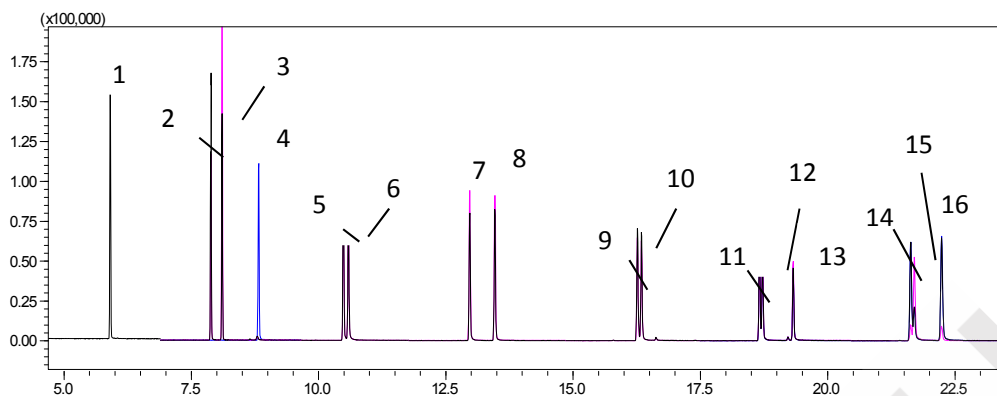


图 1 16 种多环芳烃标准品溶液 (10µg/L) 的 TIC 图

## 2.2 线性范围、重复性及检出限

配制浓度为 0.5、1、5、10、50 µg/L 的 16 种 PAHs 混标溶液，以 MRM 方式进行采集。以浓度作为横坐标，峰面积作为纵坐标，绘制标准曲线如下图所示，检出限按照 3 倍的峰峰比计算，峰面积的重复性以 5 µg/L 的标准样品连续进样 6 次，计算其相对标准偏差 (RSD)。标准曲线的相关系数、最低检出限 (LOD) 及峰面积的 RSD 见表 2。

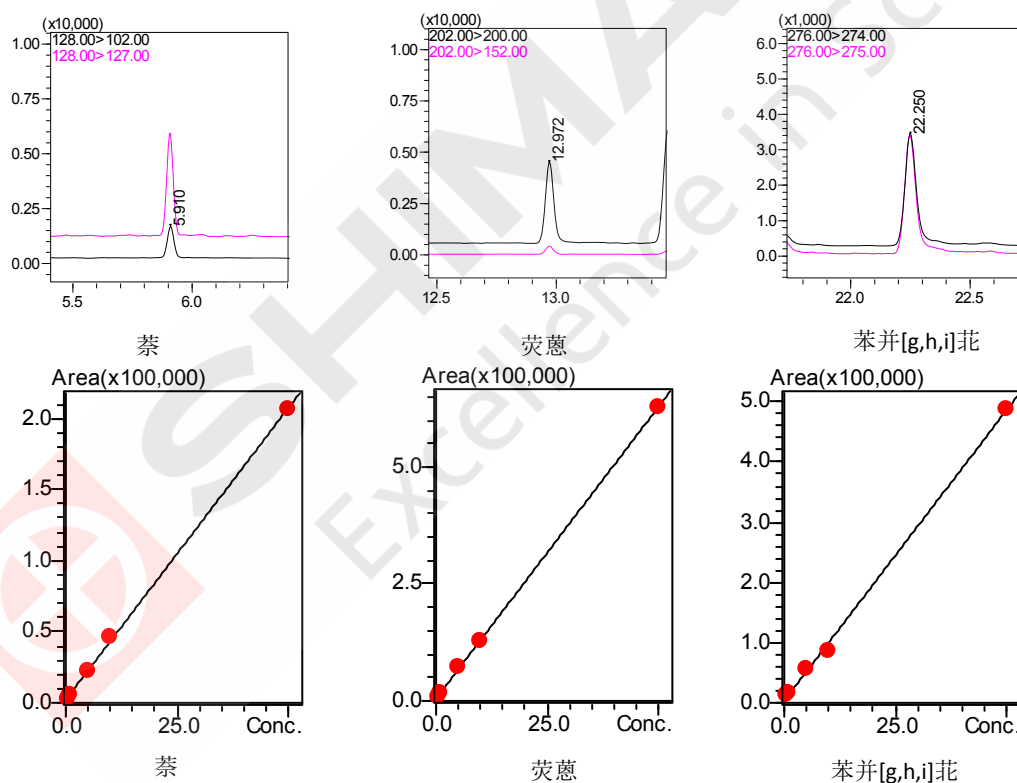


图 2 3 种 PAH 的质量色谱图及标准曲线

表 2 PAHs 各物质标准曲线相关系数、最低检出限 (LOD) 及峰面积的 RSD (%)

No.	化合物名称	相关系数 r	LOD (ng/L)	RSD%(n=6)
1	萘	0.9998	0.007	4.21
2	芴烯	0.9997	0.004	4.76
3	芴	0.9998	0.003	4.33
4	芴	0.9998	0.010	3.98
5	菲	0.9999	0.005	4.25
6	蒽	0.9997	0.011	4.06
7	荧蒽	0.9999	0.003	3.76
8	芘	0.9999	0.004	4.93
9	苯并[a]蒽	0.9998	0.005	4.32
10	屈	0.9999	0.004	4.01
11	苯并[b]荧蒽	0.9996	0.004	4.82
12	苯并[k]荧蒽	0.9997	0.004	2.98
13	苯并[a]芘	0.9995	0.004	4.19
14	茚并[1,2,3-cd]芘	0.9994	0.003	4.43
15	二苯并[a,h]蒽	0.9992	0.007	4.41
16	苯并[g,h,i]花	0.9993	0.002	4.60

### 2.3 回收率

取 1 L 样品, 加入一定量 PAHs 混标溶液, 加标浓度为 0.02  $\mu\text{g/L}$ , 回收率如表 3 所示, 回收率在 75% -118%之间。

表 3 样品加标回收

No.	组分名称	测定值	回收率%	No.	组分名称	测定值	回收率%
1	萘	0.018	87.80	9	苯并[a]蒽	0.021	102.90
2	芴烯	0.015	76.55	10	屈	0.023	113.65
3	芴	0.018	91.55	11	苯并[b]荧蒽	0.023	117.35
4	芴	0.022	112.10	12	苯并[k]荧蒽	0.022	111.15
5	菲	0.017	86.00	13	苯并[a]芘	0.015	75.25
6	蒽	0.017	85.15	14	茚并[1,2,3-cd]芘	0.021	104.00
7	荧蒽	0.019	97.40	15	二苯并[a,h]蒽	0.022	108.25
8	芘	0.020	100.65	16	苯并[g,h,i]花	0.020	97.75

### 2.4 样品分析

用前处理方法, 对某地的生活饮用水进行检测, 其色谱图见图 3 所示, 检测结果见表 4。

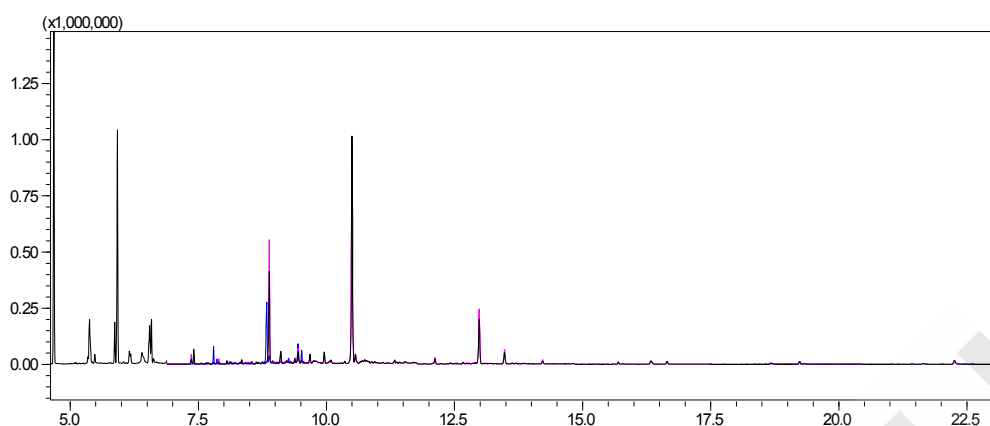


图3 某地生活饮用水样品色谱图

表4 某地生活饮用水样品测试结果

No.	组分名称	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	No.	组分名称	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )
1	萘	0.122	9	苯并[a]蒽	0.006
2	芴烯	N.D	10	屈	N.D
3	芴	N.D	11	苯并[b]荧蒽	0.003
4	芴	0.036	12	苯并[k]荧蒽	N.D
5	菲	0.223	13	苯并[a]芘	N.D
6	蒽	0.016	14	茚并[1,2,3-cd]芘	0.002
7	荧蒽	0.049	15	二苯并[a,h]蒽	N.D
8	芘	0.011	16	苯并[g,h,i]芘	0.005

备注: N.D---未检出

### 3 结论

采用岛津公司三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8030 对生活饮用水中的 16 种多环芳烃进行分析, 该方法操作简单, 重现性好, 在  $0.02 \mu\text{g/L}$  的加标浓度下, 加标回收率在 75%~118% 之间, 16 种 PAHs 的最低检出限均小于  $0.011 \text{ ng/L}$ 。采用串联质谱 MRM 模式进行分析, 能够有效降低基质干扰, 提高方法灵敏度和检测结果可靠性, 完全满足日常检测对生活饮用水中多环芳烃的检测要求, 同时也可以为生活饮用水质量的日常监管和品质控制提供参考, 保证饮用水的质量安全。

# GC-MS/MS 法测定生活饮用水中农药残留含量

**摘要:** 本文利用二氯甲烷萃取生活饮用水中农药, 结合岛津 GCMS-TQ8030 三重四极杆气质联用仪, 建立了 GC-MS/MS 测定生活饮用水中 19 种有机磷和有机氯农药的方法。在 1~50 $\mu\text{g/L}$  浓度范围内建立标准曲线, 线性关系良好, 相关系数  $r$  均大于 0.996; 连续 5 针进样峰面积 RSD 均小于 6.5%, 检出限为 0.02~1.67  $\mu\text{g/L}$ ; 1  $\mu\text{g/L}$  和 5  $\mu\text{g/L}$  两个加标水平下, 样品加标回收率为 70~100%。该方法可用于生活饮用水中有机磷和有机氯农药的快速测定。

**关键词:** GC-MS/MS 生活饮用水 有机磷农药 有机氯农药

水是生命之源, 生活饮用水安全是影响人体健康和生活品质的大问题。有机磷和有机氯农药因其品种多、用途广等优点, 在农业生产中得到广泛的应用, 但同时这也成为了水源尤其生活饮用水中农药残留污染的主要来源之一。因此, 检测生活饮用水中农药残留具有较大的显示意义。

我国高度重视生活饮用水的安全标准。现行国标是2007年7月1日起实施的GB/T 5749-2006《生活饮用水卫生标准》, 其中农药残留检测方法现行国标是GB/T 5750.9-2006《生活饮用水标准检验方法 农药指标》。

本文采用二氯甲烷萃取生活饮用水中有机磷和有机氯农药。由于使用了多反应监测模式 (MRM) 有效降低了背景干扰, 避免了单四极杆GCMS因为保留时间偏移导致的定性不准问题, 提高了分析灵敏度, 大部分待测组分的检出限低于0.09  $\mu\text{g/L}$ , 且该方法重现性良好, 各组分加标回收率大于70%。实验结果表明, 该方法能满足生活饮用水中农药残留含量的痕量监测工作。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

GCMS-TQ8030 三重四极杆气质联用仪

### 1.2 分析条件

GC-MS/MS参数:

色谱柱: Rxi-5Sil MS, 30m $\times$ 0.25mm $\times$ 0.25 $\mu\text{m}$  10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_300 $^{\circ}\text{C}$  (8min)

进样口温度: 250 $^{\circ}\text{C}$

接口温度: 250 $^{\circ}\text{C}$

进样方式: 不分流进样

离子源温度: 200 $^{\circ}\text{C}$

载气控制方式: 恒线速度

检测器电压: 调谐电压+0.3kv

色谱柱流量: 1.69mL/min

溶剂切除时间: 2min

柱温程序: 50 $^{\circ}\text{C}$  (1min\_25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_125 $^{\circ}\text{C}$ \_

MRM 采集条件见表 1

### 1.3 样品制备

样品前处理见图1所示。

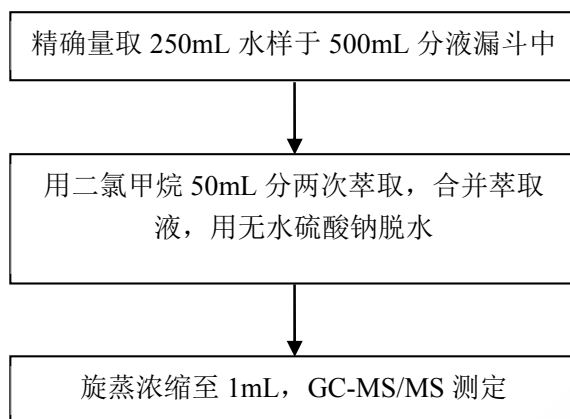


图 1 样品前处理流程图

表 1 农药组分保留时间及 MRM 参数

编号	保留时间	农药中英文名	定量离子 (CE)	定性离子 (CE)
1	5.955	敌敌畏 (Dichlorvos)	185>93 (14)	185>109 (14)
2	10.814	$\alpha$ -六六六 (alpha-HCH)	219>183 (8)	219>145 (18)
3	10.908	六氯苯 (Hexachlorobenzene)	284>249 (24)	284>214 (28)
4	11.031	乐果 (Dimethoate)	125>79 (8)	125>47 (14)
5	11.332	$\beta$ -六六六 (beta-HCH)	219>183 (8)	219>147 (20)
6	11.496	$\gamma$ -六六六 (Lindane)	219>183 (8)	219>147 (20)
7	12.056	$\delta$ -六六六 (delta-HCH)	219>183 (10)	219>145 (22)
8	11.860	百菌清 (Chlorothalonil)	266>231 (14)	266>168 (22)
9	12.764	甲基对硫磷 (Parathion-methyl)	263>109 (14)	263>136 (8)
10	12.962	七氯 (Heptachlor)	272>237 (20)	272>117 (32)
11	13.422	马拉硫磷 (Malathion)	173>127 (6)	173>99 (14)
12	13.583	毒死蜱 (Chlorpyrifos)	314>258 (14)	314>286 (8)
13	13.820	对硫磷 (Parathion)	291>109 (14)	291>137 (6)
14	14.919	<i>o,p'</i> -DDE ( <i>o,p'</i> -DDE)	246>176 (30)	246>211 (22)
15	15.538	<i>p,p'</i> -DDE ( <i>p,p'</i> -DDE)	246>176 (28)	246>211 (22)
16	15.664	<i>p,p'</i> -DDD ( <i>p,p'</i> -DDD)	235>165 (24)	235>199 (14)
17	16.330	<i>o,p'</i> -DDT ( <i>o,p'</i> -DDT)	235>165 (24)	235>199 (16)
18	17.036	<i>p,p'</i> -DDT ( <i>p,p'</i> -DDT)	235>165 (22)	235>199 (14)
19	21.945, 22.223	溴氰菊酯 (Deltamethrin)	253>93 (18)	253>172 (4)

## 2 结果

### 2.1 标准样品谱图

19 种混标溶液总离子流图如图 2 所示。

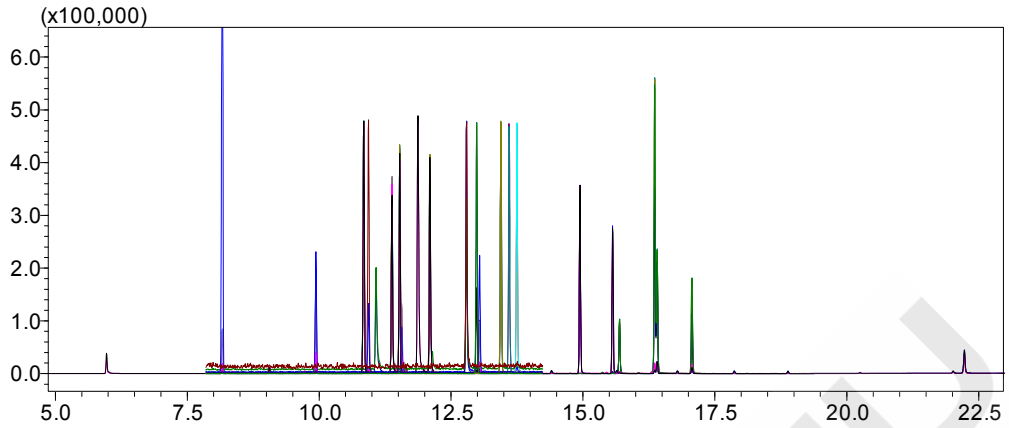
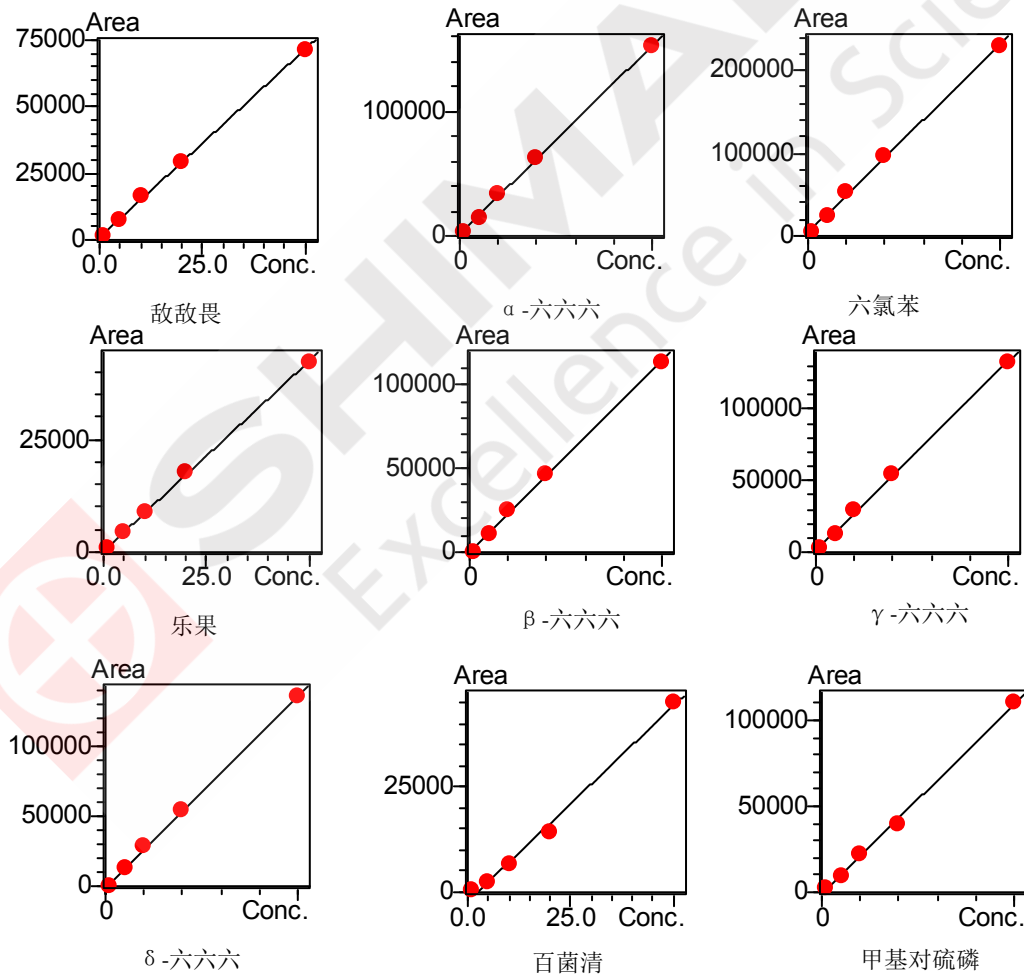
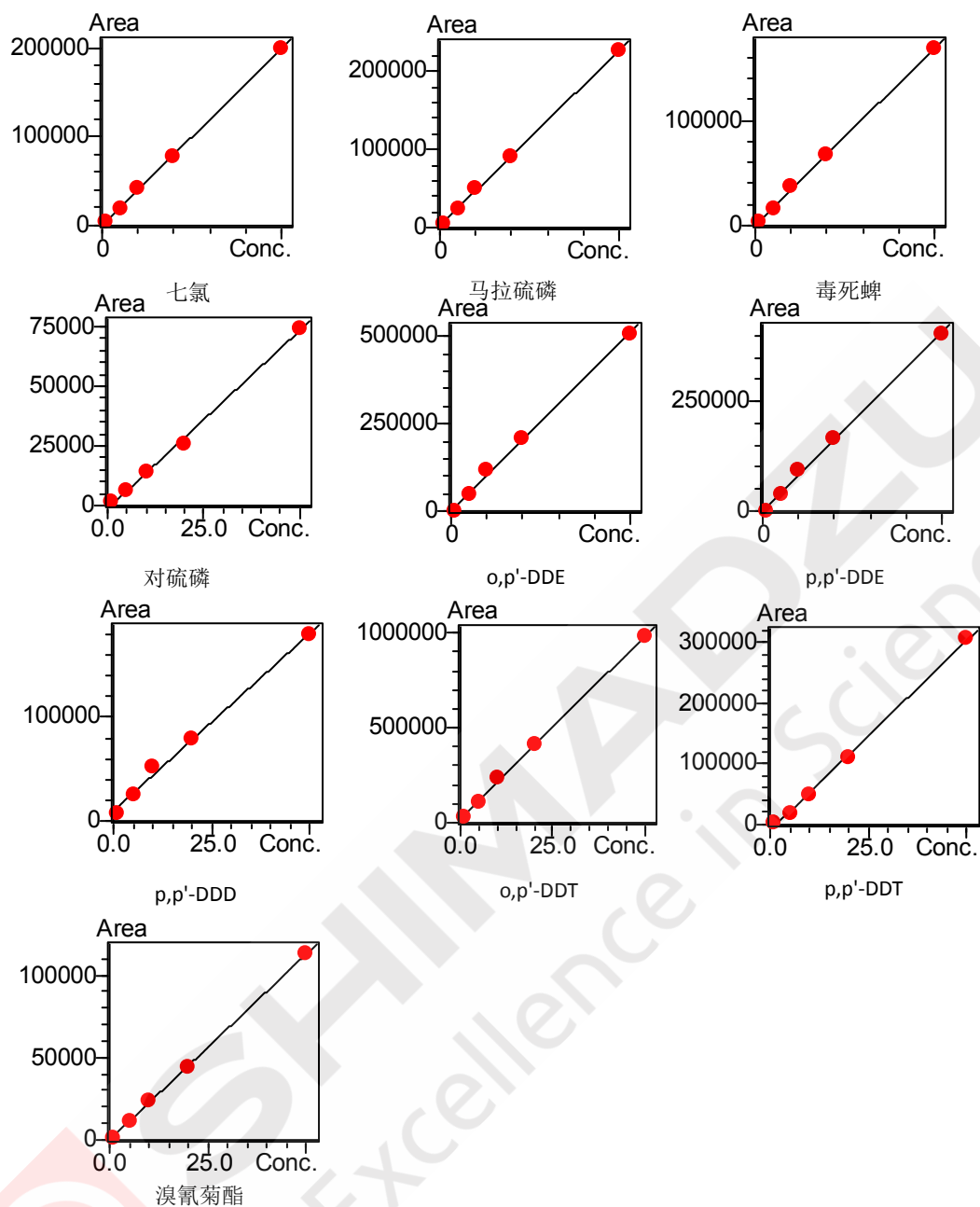


图 2.标样的MRM图 (50 µg/L)

## 2.2 标准曲线

使用正己烷配制农药混合标准系列，浓度分别为1、5、10、20、50 µg/L。各组分标准曲线如下所示。相关系数及检出限见表 2。





### 2.3 检出限及重现性

混合标准溶液 (1  $\mu\text{g/L}$ ) 连续进样 5 针, 考察仪器重现性, 连续 5 针进样峰面积 RSD 均小于 6.5%; 根据所得数据以 3 倍信噪比计算方法检出限。各组分峰面积 RSD% 及检出限见表 2。

表 2. 检出限及峰面积重现性 (n=5)

No.	化合物名称	相关系数	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	%RSD	No.	化合物名称	相关系数	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	%RSD
1	敌敌畏	0.9995	0.06	3.20	11	马拉硫磷	0.9996	0.06	2.94
2	$\alpha$ -六六六	0.9996	0.02	3.80	12	毒死蜱	0.9997	0.04	5.72
3	六氯苯	0.9993	0.15	3.29	13	对硫磷	0.9985	0.12	5.62
4	乐果	0.9997	1.67	6.45	14	$o,p'$ -DDE	0.9995	0.02	1.26
5	$\beta$ -六六六	0.9992	0.02	3.42	15	$p,p'$ -DDE	0.9990	0.01	2.12

6	γ-六六六	0.9996	0.02	3.45	16	p,p'-DDD	0.9970	0.04	2.49
7	δ-六六六	0.9965	0.09	4.05	17	o,p'-DDT	0.9994	0.02	5.63
8	百菌清	0.9972	0.21	5.64	18	p,p'-DDT	0.9992	0.09	4.44
9	甲基对硫磷	0.9990	0.49	3.25	19	溴氰菊酯	0.9998	0.45	3.56
10	七氯	0.9996	0.02	2.43					

## 2.4 回收率测试

将农药混标溶液分别添加到两个水样中，按照样品前处理方法制备，样品中加标浓度分别为 1 μg/L 和 5 μg/L。每浓度加标样品分别平行制样 3 次。回收率结果见表 3。

表 3. 样品加标回收率

No.	化合物名称	样品加标 (1μg/L)		样品加标 (5μg/L)	
		加标回收率(%)	加标 RSD%	加标回收率	加标 RSD%
1	敌敌畏	94.73	5.40	92.32	5.03
2	α-六六六	90.41	6.68	91.03	5.94
3	六氯苯	95.00	4.07	90.60	6.26
4	乐果	77.11	6.48	72.97	6.63
5	β-六六六	70.36	7.91	86.95	8.54
6	γ-六六六	92.36	5.82	90.86	6.71
7	δ-六六六	73.17	6.78	93.04	5.75
8	百菌清	87.22	7.01	86.28	7.97
9	甲基对硫磷	90.61	4.93	78.51	8.65
10	七氯	92.76	3.75	90.02	6.01
11	马拉硫磷	95.65	2.99	91.03	5.03
12	毒死蜱	90.81	8.60	92.16	6.88
13	对硫磷	90.88	4.81	95.11	5.67
14	o,p'-DDE	97.18	1.45	89.18	6.16
15	p,p'-DDE	94.54	2.86	91.17	5.93
16	p,p'-DDD	95.82	2.12	90.53	1.72
17	o,p'-DDT	95.19	2.68	88.83	5.22
18	p,p'-DDT	92.34	7.73	86.63	3.84
19	溴氰菊酯	86.00	6.13	96.45	4.83

## 3 结论

采用岛津公司 GCMS-TQ8030 三重四极杆气质联用仪分析生活饮用水中有机磷和有机氯农药残留，方法操作简单，在 1~50 μg/L 浓度范围内，大部分农药线性良好，相关系数大于 0.996。在 1、5 μg/L 两个添加浓度下，大部分农药的加标回收率为 70~100%之间，可以满足生活饮用水中有机磷和有机氯农药残留的检测。

# GC-MS/MS 法测定地表水中农药残留含量

**摘要:** 本文利用二氯甲烷萃取地表水中农药,结合岛津 GCMS-TQ8030 三重四极杆气质联用仪,建立了 GC-MS/MS 测定地表水中 17 种有机磷和有机氯农药的方法。在 1~50 $\mu\text{g/L}$  浓度范围内建立标准曲线,线性关系良好,相关系数  $r$  均大于 0.998;连续 6 针进样峰面积 RSD 均小于 6.0%。在 0.01  $\mu\text{g/L}$  添加浓度下,农药的加标回收率为 70~100%之间。该方法可用于地表水中有机磷和有机氯农药的快速测定。

**关键词:** GC-MS/MS 地表水 有机磷农药 有机氯农药

有机氯、有机磷农药化合物品种多,防治对象和应用范围广,是我国目前使用量最大的农药,广泛用于农业生产。但随着农药的大量使用,农药最终进入土壤和水体当中,从而造成严重的环境污染,因此检测地表水中农药残留具有重要意义。

我国高度重视地表水的安全标准。现行国标是2002年6月1日起实施的GB 3838-2002 《地表水环境质量标准》,该国标按照地表水环境功能分类和保护目标,规定了水环境质量应控制的项目及限值,其中包括有机氯和有机磷农药。

本文采用二氯甲烷萃取地表水中有机磷和有机氯农药。由于使用了多反应监测模式(MRM),有效降低了背景干扰,提高了分析灵敏度,且该方法重现性良好,各组分加标回收率在70~100%之间。实验结果表明,该方法能满足地表水中农药残留含量的痕量监测工作。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

GCMS-TQ8030 三重四极杆气质联用仪

### 1.2 分析条件

GC-MS/MS参数:

色谱柱: Rxi-5Sil MS, 30m $\times$ 0.25mm $\times$ 0.25 $\mu\text{m}$  10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  \_300 $^{\circ}\text{C}$ (4min)

进样口温度: 250 $^{\circ}\text{C}$

接口温度: 250 $^{\circ}\text{C}$

进样方式: 不分流进样

离子源温度: 200 $^{\circ}\text{C}$

载气控制方式: 恒线速度

检测器电压: 调谐电压+0.3kv

色谱柱流量: 1.69mL/min

溶剂切除时间: 4min

柱温程序: 50 $^{\circ}\text{C}$ (1min) \_25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  \_125 $^{\circ}\text{C}$  \_

MRM 采集条件见表 1

### 1.3 样品制备

样品前处理见图1所示。

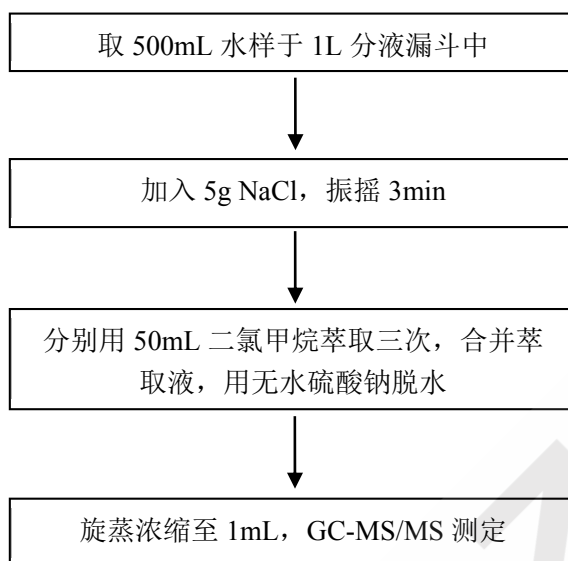


图 1 样品前处理流程图

表 1 农药组分保留时间及 MRM 参数

编号	保留时间	农药中英文名	定量离子 (CE)	定性离子 (CE)
1	5.837	敌敌畏 (Dichlorvos)	185>93 (14)	185>109 (14)
2	9.631	内吸磷 (Demeton)	171>115 (12)	171>97 (30)
3	10.725	六氯苯 (Hexachlorobenzene)	284>249 (24)	284>214 (28)
4	10.861	乐果 (Dimethoate)	125>79 (8)	125>47 (14)
5	11.111	莠去津 (Atrazine)	215>58 (14)	215>200 (6)
6	11.314	γ-六六六(gamma-HCH)	219>183 (8)	219>147 (20)
7	11.637	百菌清 (Chlorothalonil)	266>231 (14)	266>168 (22)
8	12.583	甲基对硫磷 (Methyl parathion)	263>109 (14)	263>136 (8)
9	13.254	马拉硫磷 (Malathion)	173>127 (6)	173>99 (14)
10	13.543	对硫磷 (Parathion)	291>109 (14)	291>137 (6)
11	14.242	环氧七氯 (Heptachlor epoxide)	353>282 (12)	353>263 (14)
12	14.737	o,p'-DDE	246>176 (30)	246>211 (22)
13	15.354	p,p'-DDE	246>176 (28)	246>211 (22)
14	16.142	p,p'-DDD	235>165 (24)	235>199 (14)
15	16.197	o,p'-DDT	235>165 (24)	235>199 (16)
16	16.852	p,p'-DDT	235>165 (22)	235>199 (14)
17	21.797	溴氰菊酯-1 (Deltamethrin-1)	253>93 (18)	253>172 (4)
18	22.003	溴氰菊酯-2 (Deltamethrin-2)	253>93 (20)	253>172 (8)

## 2 结果

### 2.1 标准样品谱图

标准样品的 MRM 图如图 2 所示。

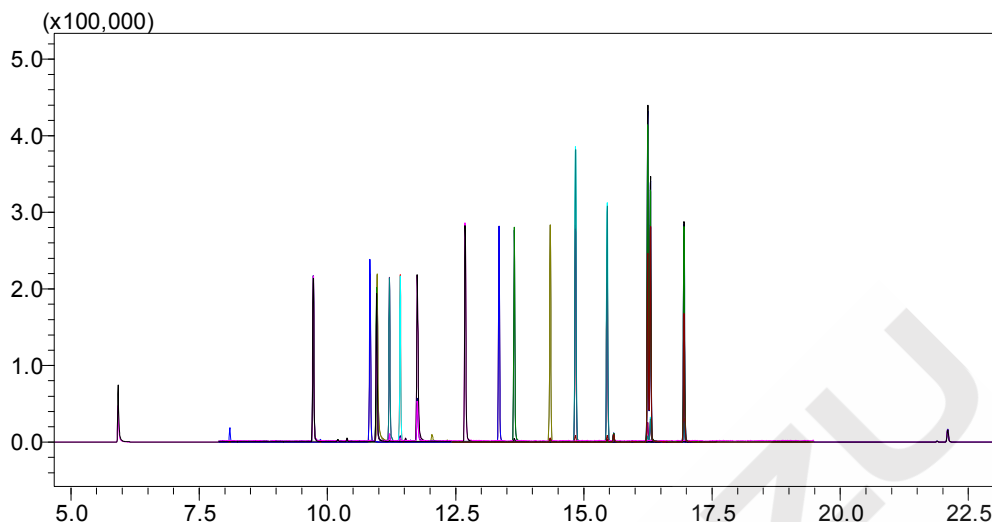
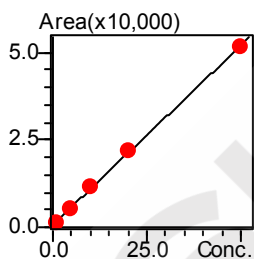


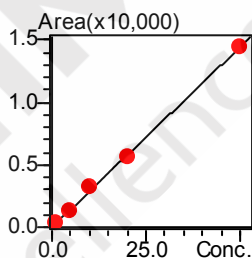
图2.标准样品的MRM图(50 µg/L)

## 2.2 标准曲线及重现性

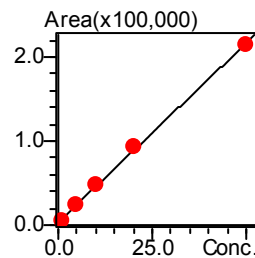
使用二氯甲烷配制农药混合标准系列，浓度分别为1、5、10、20、50 µg/L。各组分标准曲线如下所示。峰面积的重现性以5 µg/L的标准样品连续进样6次，计算其相对标准偏差(RSD)。以1 µg/L标样为基础，以3倍信噪比计算各农药组分最低检出限，结果见表2。



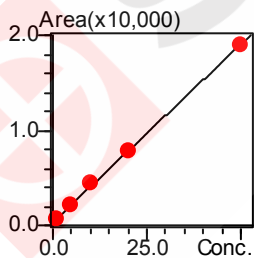
敌敌畏



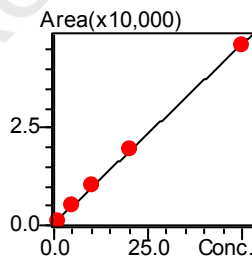
内吸磷



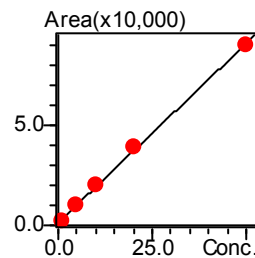
六氯苯



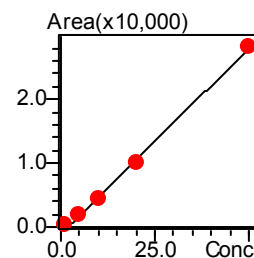
乐果



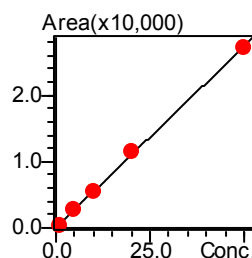
莠去津



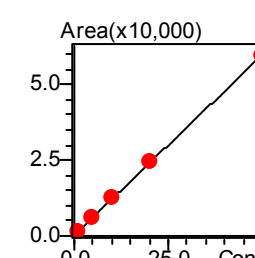
γ-六六六



百菌清



甲基对硫磷  
213



马拉硫磷

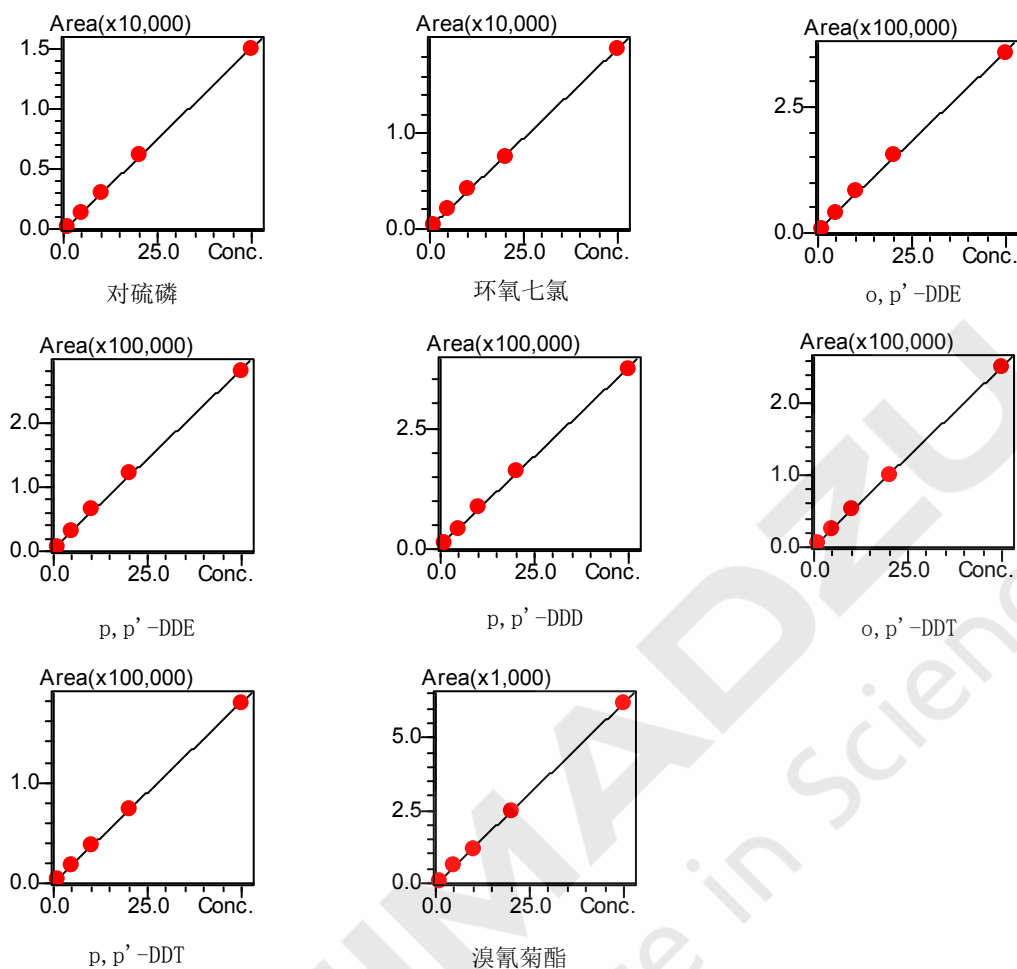


表 2. 各物质标准曲线相关系数、峰面积 RSD% (n=6) 及最低检出限

编号	化合物名称	相关系数	RSD %	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )
1	敌敌畏	0.9995	1.54	0.02
2	内吸磷	0.9996	4.35	0.15
3	六氯苯	0.9994	1.65	0.01
4	乐果	0.9997	4.32	0.22
5	莠去津	0.9997	2.73	0.04
6	$\gamma$ -六六六	0.9995	2.03	0.02
7	百菌清	0.9988	5.83	0.10
8	甲基对硫磷	0.9996	5.54	0.08
9	马拉硫磷	0.9998	3.91	0.03
10	对硫磷	0.9998	4.06	0.14
11	环氧七氯	0.9997	2.18	0.08
12	对硫磷	0.9995	0.92	0.01
13	o,p'-DDE	0.9994	2.67	0.01
14	p,p'-DDE	0.9995	3.21	0.01
15	p,p'-DDD	0.9998	1.55	0.01
16	o,p'-DDT	0.9999	1.84	0.02
17	溴氰菊酯	0.9999	3.20	0.39

### 2.3 回收率测试

取 500 mL 空白水样，添加浓度为 100  $\mu\text{g/L}$  的农药混合标准溶液 50  $\mu\text{L}$ ，水样加标浓度为 0.01  $\mu\text{g/L}$ ，平行测定 3 份，按照上述步骤进行前处理，测定各农药组分的浓度，计算回收率和相对标准偏差，结果见下表：

表 3 水样加标回收率及检出限

编号	化合物名称	回收率 (%)			平均值 (%)	RSD (%)
		1	2	3		
1	敌敌畏	81.48	82.36	79.16	81.00	2.04
2	内吸磷	68.42	76.78	67.16	70.79	7.39
3	六氯苯	94.04	82.90	92.36	89.77	6.69
4	乐果	72.22	76.38	71.74	73.45	3.47
5	莠去津	78.52	80.90	75.32	78.25	3.58
6	$\gamma$ -六六六	84.62	84.08	86.98	85.23	1.81
7	百菌清	75.86	82.48	77.14	78.49	4.47
8	甲基对硫磷	77.96	74.64	72.30	74.97	3.79
9	马拉硫磷	76.42	79.82	75.84	77.36	2.78
10	对硫磷	76.74	78.74	79.60	78.36	1.87
11	环氧七氯	82.74	82.30	98.36	87.80	10.42
12	对硫磷	85.70	81.84	86.46	84.67	2.93
13	o,p'-DDE	81.56	81.32	78.46	80.45	2.14
14	p,p'-DDE	81.06	75.08	83.00	79.71	5.18
15	p,p'-DDD	88.00	81.44	89.06	86.17	4.79
16	o,p'-DDT	93.50	83.88	92.72	90.03	5.93
17	溴氰菊酯	86.94	80.64	87.64	85.07	4.53

### 3 结论

采用岛津公司 GCMS-TQ8030 三重四极杆气质联用仪分析地表水中有机磷和有机氯农药残留，方法操作简单，在 1~50  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内，大部分农药线性良好，相关系数大于 0.998。在 0.01  $\mu\text{g/L}$  添加浓度下，农药的加标回收率为 70~100%之间，可以满足地表水中有机磷和有机氯农药残留的检测。

# P&T - GCMS 法测定水质中 VOC 含量

**摘要:** 本文建立了使用吹扫/捕集法结合气质联用仪测定环境地表水中 27 种挥发性有机物含量的方法。本方法样品处理简单, 检测灵敏度高, 大部分 VOC 组分最低检出限在 0.01 ng/mL 以下, 方法重现性好, 标准曲线线性良好, 相关系数均大于 0.999。

**关键词:** 环境地表水 VOC P&T

地表水(Surface water)是指存在于地壳表面, 暴露于大气中的水, 是河流、冰川、湖泊和沼泽四种水体的总称。它是人类生活用水的重要来源之一, 也是各国水资源的主要组成部分。

我国目前针对地表水的质量标准是 2002 年 4 月发布的 GB 3838-2002 《地表水环境质量标准》, 于 2002 年 6 月 1 日起实施。该标准涉及项目共计 109 项, 其中地表水环境质量标准基本项目 24 项, 集中式生活饮用水地表水源地补充项目 5 项, 集中式生活饮用水地表水源地特定项目 80 项。按地表水功能由高到低分为 I~V 类, 其中 I 类水适用于源头水、国家自然保护区, 其水质要求最高, 组分限值最低。

本文参考美国环保署 EPA 524.3 方法, 使用吹扫/捕集样品处理装置(P&T)和 GCMS 对《地表水环境质量标准》中 27 种挥发性有机物(VOC)进行检测, 方法灵敏度高, 可以满足地表水质量标准中 I 类水和其它类地表水限值检测要求。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

仪器: 岛津 GCMS-QP2010 Ultra 气质联用仪

P&T 装置: O.I. Eclipse 4660+4552 自动进样器

试剂: 甲醇(P&T 级)、水(Volvic 天然矿泉水)

### 1.2 实验条件

#### 1.2.1 GCMS 分析条件

色谱柱: Rtx-624(60 m×0.32 mm×1.8 μm)

离子源温度: 200℃

进样口温度: 200℃

接口温度: 200℃

柱温程序: 40℃(1 min) 10℃/min 230℃(5 min)

采集模式: FASST(SCAN/SIM 同时采集)

线速度: 44.4 cm/sec(恒线速度方式)

扫描范围: m/z 35~270

分流进样, 分流比 20:1

#### 1.2.2 P&T 条件

捕集阱: Trap#10(Tenax, Silica gel, CMS)

解析预热温度: 180℃

样品体积: 5 mL

解析温度: 190℃

样品温度: 40℃

解析时间: 1 min

吹扫流量: 40 mL/min

烘焙温度: 210℃

吹扫时间: 11 min

烘焙时间: 25 mi

## 2. 分析结果

### 2.1 VOC 组分出峰谱图

配制 5 ng/mL 的 VOC 标准水溶液，4552 自动进样器自动吸取 5 mL 标准水溶液和一定量内标溶液(氟苯)，经检测得到 GCMS 总离子流图如下图 1，各组分保留时间如下表 1 所示。

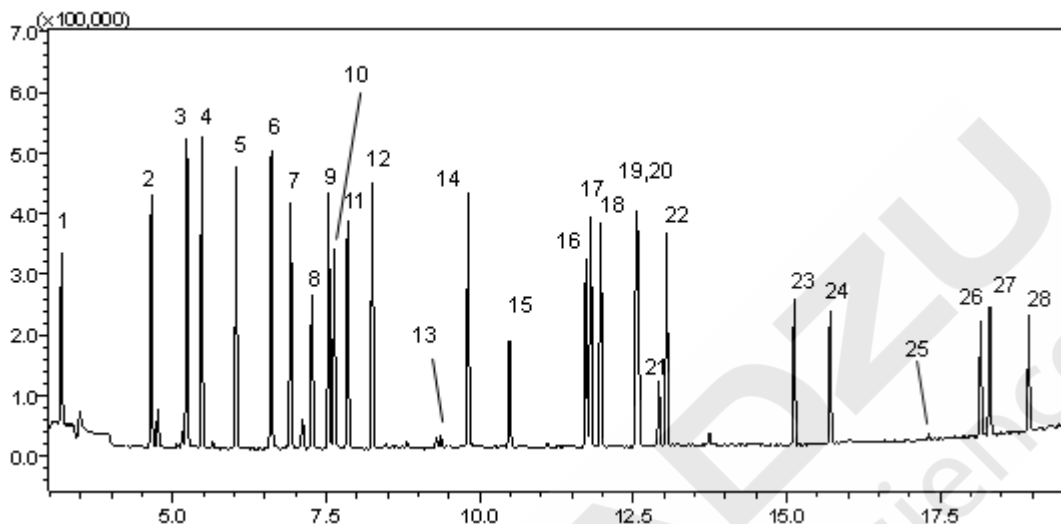


图 1 标准溶液 TIC 图

表 1 VOC 组分保留时间和标准曲线相关系数

序号	名称	保留时间	相关系数	序号	名称	保留时间	相关系数
1	氯乙烯	3.174	0.9999	15	四氯乙烯	10.479	0.9996
2	1,1-二氯乙烯	4.641	0.9998	16	氯苯	11.724	0.9996
3	二氯甲烷	5.219	0.9998	17	乙苯	11.799	0.9994
4	反-1,2-二氯乙烯	5.463	0.9998	18	m,p-二甲苯	11.962	0.9990
5	氯丁二烯	6.020	0.9998	19	o-二甲苯	12.544	0.9993
6	顺-1,2-二氯乙烯	6.596	0.9998	20	苯乙烯	12.578	0.9995
7	三氯甲烷	6.909	0.9998	21	三溴甲烷	12.915	0.9994
8	四氯化碳	7.257	0.9999	22	异丙苯	13.038	0.9990
9	苯	7.529	0.9998	23	1,4-二氯苯	15.118	0.9992
10	1,2-二氯乙烷	7.620	0.9999	24	1,2-二氯苯	15.705	0.9995
11	氟苯(内标)	7.842	-	25	硝基苯	17.303	0.9990
12	三氯乙烯	8.243	0.9998	26	1,2,4-三氯苯	18.153	0.9994
13	环氧氯丙烷	9.356	0.9995	27	六氯丁二烯	18.305	0.9993
14	甲苯	9.803	0.9996	28	1,2,3-三氯苯	18.939	0.9994

### 2.2 标准曲线

配制浓度分别为 0.1, 0.5, 1.0, 5, 10, 20 ng/mL 的标准溶液(溶剂为 Volvic 天然矿泉水)，得到各组分标准曲线。VOC 组分中标准限值最低的六氯丁二烯(限值：0.6 ng/mL)、四氯化碳(限值：2.0 ng/mL)和氯丁二烯(限值：2.0 ng/mL)三个组分标准曲线如下图 2、3、4 所示。27 个组分标准曲线相关系数如上表 1 所示。

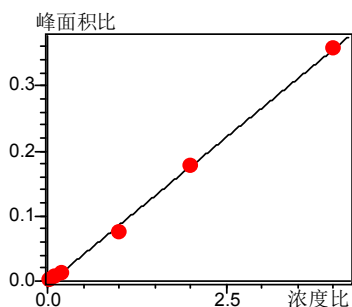


图 2 六氯丁二烯标准曲线

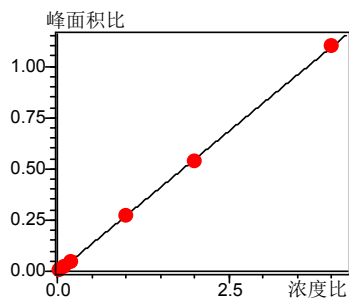


图 3 四氯化碳标准曲线

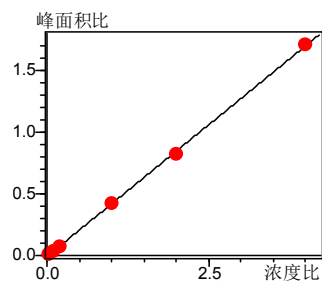


图 4 氯丁二烯标准曲线

### 2.3 重现性和检出限

取标准曲线最低浓度点 0.1 ng/mL 标准溶液，连续进样 5 次，以 5 次进样的组分面积和内标面积比的相对标准偏差(RSD%)考察方法重现性，并以此浓度点数据以 3 倍信噪比计算方法最低检出限(MDL)，结果如下表 2 所示。(注：硝基苯重现性及 MDL 计算以 0.25 ng/mL 浓度标准溶液考察。)

表 2 方法重现性和最低检出限

序号	名称	RSD%	MDL(ng/mL)	序号	名称	RSD%	MDL(ng/mL)
1	氯乙烯	3.27	0.0012	15	四氯乙烯	3.10	0.0029
2	1,1-二氯乙烯	2.85	0.0039	16	氯苯	2.67	0.0014
3	二氯甲烷	4.87	0.0011	17	乙苯	1.27	0.0013
4	反-1,2-二氯乙烯	2.95	0.0043	18	m,p-二甲苯	2.03	0.0017
5	氯丁二烯	1.38	0.0016	19	o-二甲苯	1.32	0.0015
6	顺-1,2-二氯乙烯	1.58	0.0030	20	苯乙烯	1.74	0.0027
7	三氯甲烷	1.66	0.0008	21	三溴甲烷	2.57	0.0120
8	四氯化碳	0.78	0.0039	22	异丙苯	1.25	0.0010
9	苯	1.61	0.0026	23	1,4-二氯苯	2.96	0.0011
10	1,2-二氯乙烷	0.78	0.0025	24	1,2-二氯苯	2.21	0.0018
11	氟苯(内标)	-	-	25	硝基苯	3.99	0.1400
12	三氯乙烯	3.55	0.0039	26	1,2,4-三氯苯	1.93	0.0031
13	环氧氯丙烷	2.82	0.0360	27	六氯丁二烯	3.61	0.0130
14	甲苯	5.02	0.0006	28	1,2,3-三氯苯	3.20	0.0051

### 3. 结论

使用 P&T 进样技术和 GCMS 对 GB3838-2002《地表水环境质量标准》中 27 种 VOC 组分进行同时检测。本方法灵敏度高，重现性好，0.1 ng/mL 浓度标准溶液连续 5 次进样面积比值 RSD 均小于 6%；在 0.1~20 ng/mL 浓度范围内，各组分标准曲线相关系数均大于 0.999，线性良好。

# GCMS 结合 HS-20 顶空进样器测定生活饮用水中挥发性有机物

**摘要：**本文利用岛津公司顶空自动进样器 HS-20，结合 GCMS-QP2010 Ultra 气质联用仪，建立了生活饮用水中挥发性有机物的测定方法。在标准曲线浓度范围内各组分线性关系良好，相关系数  $r$  大于 0.997；峰面积重现性良好，RSD 小于 8.55%。该方法可用生活饮用水中挥发性有机物的快速定性定量测定。

**关键词：**顶空自动进样器 气相色谱质谱联用仪 生活饮用水 挥发性有机物

挥发性有机物(VOCs)是指沸点50~260℃、室温下饱和蒸汽压超过133.322 Pa的易挥发性化合物，其主要成分为烃类、氧烃类、含卤烃类、氮烃及硫烃类、低沸点的多环芳烃类等有机物。挥发性有机物具有渗透、脂溶及挥发性等特性，故极易经由皮肤接触及呼吸系统而对人体造成危害。

目前，对生活饮用水中挥发性有机物的控制已越受到人们的关注。根据GB 5749-2006 《生活饮用水卫生标准》中20多种挥发性有机物（VOCs）的限定值为0.4 $\mu$ g/L~2mg/L不等。因此为了保障生活饮用水的安全，需要进行挥发性有机物的检测和控制。现行VOCs的检测方法主要有直接进样法、顶空-气相色谱质谱联用法、吹扫捕集-气相色谱质谱法等。

顶空进样法采用气体进样，不需要进行有机溶剂萃取等前处理，且分析速度快。本文建立了一种顶空进样测定生活饮用水中挥发性有机物含量的方法，该方法操作简单，灵敏度高，检出限低，且适用性强。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

HS-20 顶空自动进样器（岛津公司）

GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱-质谱联用仪

### 1.2 分析条件

HS-20条件：

顶空瓶平衡温度：80℃

定量环温度：110℃，传输线温度：120℃

平衡时间：60min，进样时间：1min

GCMS条件：

色谱柱：Rtx-624，60m $\times$ 0.32mm $\times$ 1.8 $\mu$ m

柱温程序：40℃（4min）\_5℃/min\_100℃（10min）\_10℃/min\_220℃（8min）

进样方式：分流，分流比：20:1

载气：氦气

载气控制方式：恒线速度，40.0 cm/sec

接口温度：230℃

离子源温度：200℃

离子化方式：EI

采集方式：SIM

### 1.3 样品前处理

精密称取 10 mL 水样，加入 1 g 氯化钠后密封，待测。

## 2 结果讨论

## 2.1 标准谱图

26 种挥发性有机物混标溶液总离子流图如图 1 所示。

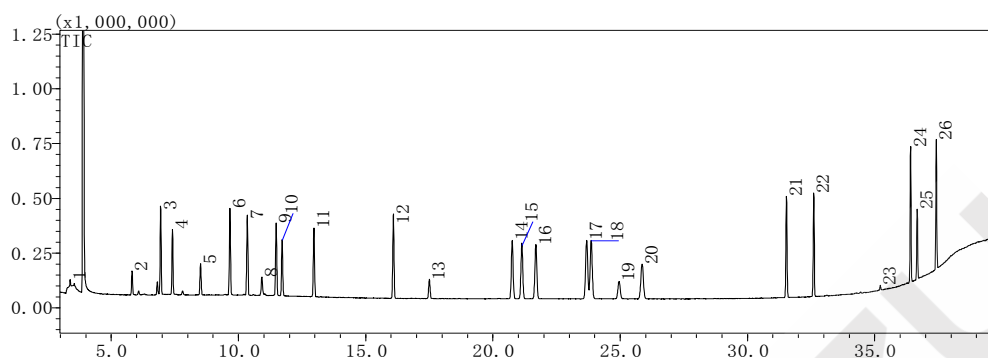


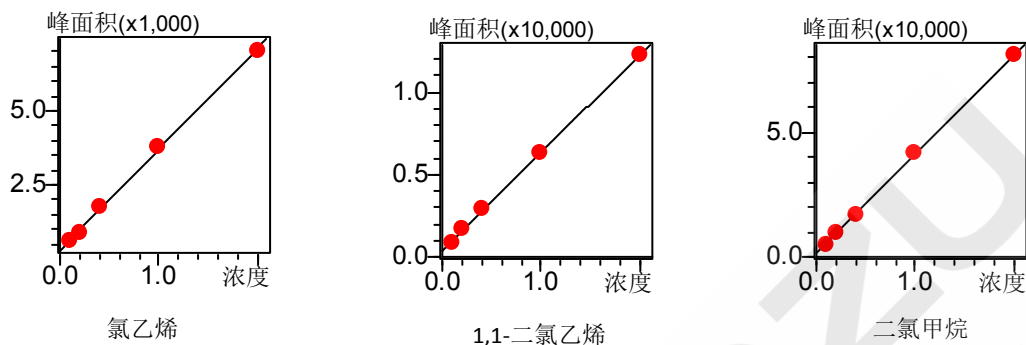
图 1. 溶剂混标总离子流图 (10.0 µg/L)

表 1. 组分保留时间和定量、定性离子

No.	名称	英文名称	CAS#	保留时间 (min)	定量离子	参考离子
1	氯乙烯	Vinyl chloride	75-01-4	3.380	62	64
2	1,1-二氯乙烯	Vinylidene chloride	75-35-4	5.815	96	61,63
3	二氯甲烷	Methylene dichloride	75-09-2	6.940	84	49,86
4	反-1,2-二氯乙烯	trans-1,2-Dichloroethylene	156-60-5	7.400	96	61,98
5	氯丁二烯	Chloroprene	126-99-8	8.495	88	53,90
6	顺-1,2-二氯乙烯	cis-1,2-Dichloroethene	156-59-2	9.655	96	61,98
7	三氯甲烷	Trichloromethane	67-66-3	10.335	83	47,85
8	四氯化碳	Tetrachloromethane	56-23-5	10.910	117	119,121
9	苯	Benzene	71-43-2	11.470	78	51,77
10	1,2-二氯乙烷	1,2-Dichloroethane	107-06-2	11.705	98	49,62
11	三氯乙烯	Trichloroethylene	79-01-6	12.960	132	95,130
12	甲苯	Toluene	108-88-3	16.085	91	65,92
13	四氯乙烯	Perchloroethylene	127-18-4	17.495	166	131,164
14	氯苯	Chlorobenzene	108-90-7	20.745	112	77,114
15	乙苯	ethylbenzene	100-41-4	21.120	91	65,106
16	邻二甲苯	o-Xylene	95-47-6	21.680	91	105,106
17	对二甲苯	p-Xylene	106-42-3	23.675	91	105,106
18	苯乙烯	Styrene	100-42-5	23.850	104	78,103
19	三溴甲烷	Bromoform	75-25-2	24.940	173	171,175
20	异丙苯	Isopropylbenzene	98-82-8	25.845	105	79,120
21	1,4-二氯苯	1,4-dichlorobenzene	106-46-7	31.530	146	111,148
22	1,2-二氯苯	1,2-dichlorobenzene	95-50-1	32.600	146	111,148
23	硝基苯	Nitrobenzene	98-95-3	35.215	123	51,77
24	1,2,4-三氯苯	1,2,4-Trichlorobenzene	120-82-1	36.415	180	182,145
25	六氯丁二烯	Hexachlorobutadiene	87-68-3	36.670	225	223,227
26	1,2,3-三氯苯	1,2,3-Trichlorobenzene	87-61-6	37.420	180	145,182

## 2.2 标准曲线

使用纯水配制挥发性有机物混合标准系列，浓度分别为 0.1、0.2、0.4、1.0、2.0  $\mu\text{g/L}$ ，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，制作标准曲线。因篇幅所限，部分溶剂组分标准曲线如下所示，各组分标准曲线相关系数如表 2 所示。



## 2.3 检出限及重现性

根据 0.1  $\mu\text{g/L}$  标准溶液数据，计算方法检出限（3 倍噪声计算）。各组分检出限见表 2，且面积重现性良好。

表 2. 各组分检出限及面积重现性 (n=3)

No.	化合物	相关系数	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	%RSD	No.	化合物	相关系数	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	%RSD
1	氯乙烯	0.9994	0.023	4.49	14	氯苯	0.9998	0.006	4.07
2	1,1-二氯乙烯	0.9997	0.040	4.63	15	乙苯	0.9997	0.032	5.18
3	二氯甲烷	0.9999	0.004	3.54	16	邻二甲苯	0.9998	0.011	5.14
4	反-1,2-二氯乙烯	0.9997	0.014	3.88	17	对二甲苯	0.9998	0.004	4.34
5	氯丁二烯	0.9995	0.029	8.10	18	苯乙烯	0.9993	0.010	4.27
6	顺-1,2-二氯乙烯	0.9999	0.011	5.53	19	三溴甲烷	0.9995	0.020	4.23
7	三氯甲烷	0.9994	0.005	4.57	20	异丙苯	0.9993	0.023	3.85
8	四氯化碳	0.9996	0.046	7.45	21	1,4-二氯苯	0.9993	0.004	3.09
9	苯	0.9998	0.005	5.58	22	1,2-二氯苯	0.9990	0.003	3.39
10	1,2-二氯乙烷	0.9993	0.061	8.55	23	硝基苯	0.9996	0.060	3.33
11	三氯乙烯	0.9996	0.011	6.13	24	1,2,4-三氯苯	0.9983	0.011	2.33
12	甲苯	0.9998	0.002	4.48	25	六氯丁二烯	0.9972	0.222	8.07
13	四氯乙烯	0.9996	0.044	6.52	26	1,2,3-三氯苯	0.9973	0.010	3.49

## 2.4 回收率

将挥发性有机物混标溶液分别添加到两个样品中（纯净水 1，纯净水 2），按照样品前处理方法制备，样品中加标浓度分别为 0.2  $\mu\text{g/L}$ 。水样空白和加标样品回收率结果见表 3。

表 3. 样品测试结果及加标回收率

No.	化合物名称	纯净水 1			纯净水 2		
		检测结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	回收率%	RSD% (n=3)	检测结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	回收率%	RSD% (n=3)
1	氯乙烯	N.D	100.0	0.58	N.D	98.4	1.19
2	1,1-二氯乙烯	N.D	98.8	2.45	N.D	99.8	1.42
3	二氯甲烷	N.D	98.4	2.73	N.D	99.7	1.33
4	反-1,2-二氯乙烯	N.D	98.4	2.85	N.D	99.0	1.70
5	氯丁二烯	N.D	98.3	2.88	N.D	98.3	2.94
6	顺-1,2-二氯乙烯	N.D	98.1	3.23	N.D	99.5	0.91
7	三氯甲烷	N.D	98.5	2.66	N.D	99.8	1.06
8	四氯化碳	N.D	97.0	5.27	N.D	102.7	4.71
9	苯	N.D	98.4	2.79	N.D	99.4	1.65
10	1,2-二氯乙烷	N.D	98.4	4.30	N.D	100.7	0.81
11	三氯乙烯	N.D	98.3	2.91	N.D	98.8	2.15
12	甲苯	N.D	98.1	3.33	N.D	98.8	2.23
13	四氯乙烯	N.D	98.8	2.15	N.D	98.9	2.02
14	氯苯	N.D	98.3	3.02	N.D	98.1	3.45
15	乙苯	N.D	98.2	3.18	N.D	97.6	4.24
16	邻二甲苯	N.D	98.2	3.06	N.D	98.8	2.94
17	对二甲苯	N.D	97.9	3.59	N.D	98.1	3.24
18	苯乙烯	N.D	98.0	3.49	N.D	98.3	3.21
19	三溴甲烷	N.D	97.4	4.50	N.D	100.1	4.28
20	异丙苯	N.D	97.8	3.80	N.D	97.3	3.91
21	1,4-二氯苯	N.D	98.7	2.30	N.D	98.2	3.88
22	1,2-二氯苯	N.D	98.6	2.39	N.D	97.8	4.43
23	硝基苯	N.D	99.5	2.26	N.D	101.2	5.73
24	1,2,4-三氯苯	N.D	99.1	1.67	N.D	99.9	4.44
25	六氯丁二烯	N.D	94.2	10.77	N.D	98.9	2.93
26	1,2,3-三氯苯	N.D	99.5	0.92	N.D	99.9	7.30

### 3 结论

采用岛津公司 HS-20 结合气相色谱质谱联用仪 (GCMS-QP2010 Ultra) 分析生活饮用水中的挥发性有机物, 方法操作简单, 在 0.1~2.0  $\mu\text{g/L}$  标准曲线范围内线性良好, 样品加标回收率为 94.2~102.7%。本方法可以用于生活饮用水中挥发性有机物的定性定量检测。

# GCMS 结合 HS-20 顶空进样器测定地表水中挥发性有机物

**摘要：**本文利用岛津公司顶空自动进样器 HS-20，结合 GCMS-QP2010 Ultra 气质联用仪，建立了地表水中挥发性有机物的测定方法。在标准曲线浓度范围内各组分线性关系良好，相关系数  $r$  大于 0.997；峰面积重复性良好，RSD 小于 6.20%。该方法可用于地表水中挥发性有机物的快速定性定量测定。

**关键词：**顶空自动进样器 气相色谱质谱联用仪 地表水 挥发性有机物

挥发性有机物(VOCs)是指沸点50~260℃、室温下饱和蒸汽压超过133.322 Pa的易挥发性有机物。挥发性有机物对人体健康的影响主要是刺激眼睛和呼吸道，使皮肤过敏，使人产生头痛、咽痛和乏力，其中还包含了较多致癌物质。

我国地表水环境质量不容乐观，地表水污染问题主要来源于工业废水和城镇生活污水的排放。GB 3838-2002 《地表水环境质量标准》中对20多种挥发性有机物(VOCs)的限定值为0.6 μg/L~1.0 mg/L不等。因此为了防止水污染，保护地表水水质，保障人体健康，维护良好的生态系统，需要进行挥发性有机物的检测和控制。

现行VOCs的检测方法主要有直接进样法、顶空-气相色谱质谱联用法、吹扫捕集-气相色谱质谱法等。顶空进样法采用气体进样，不需要进行有机溶剂萃取等前处理，且分析速度快。本文建立了一种顶空进样测定地表水中挥发性有机物含量的方法，该方法操作简单，灵敏度高，检出限低，且适用性强。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

HS-20 顶空自动进样器 (岛津公司)

GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱-质谱联用仪

### 1.2 分析条件

HS-20条件：

顶空瓶平衡温度：80℃

平衡时间：60min

定量环温度：110℃

进样时间：1min

传输线温度：120℃

GCMS条件：

色谱柱：Rtx-624, 60m×0.32mm×1.8μm

载气控制方式：恒线速度，40.0 cm/sec

柱温程序：40℃ (4min) \_5℃/min\_ 100℃

接口温度：230℃

(10min) \_10℃/min\_ 220℃ (8min)

离子源温度：200℃

进样方式：分流，分流比：20:1

离子化方式：EI

载气：氦气

采集方式：SIM

### 1.3 样品前处理

精密称取 10 mL 水样，加入 1 g 氯化钠后密封，待测。

## 2 结果讨论

### 2.1 标准谱图

26 种挥发性有机物混标溶液总离子流图如图 1 所示。

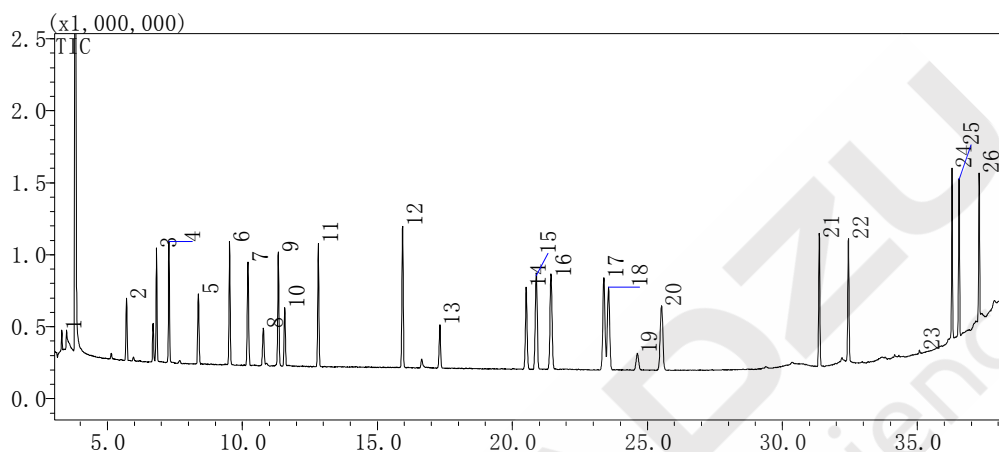


图 1. 标准溶液色谱图 (100 µg/L)

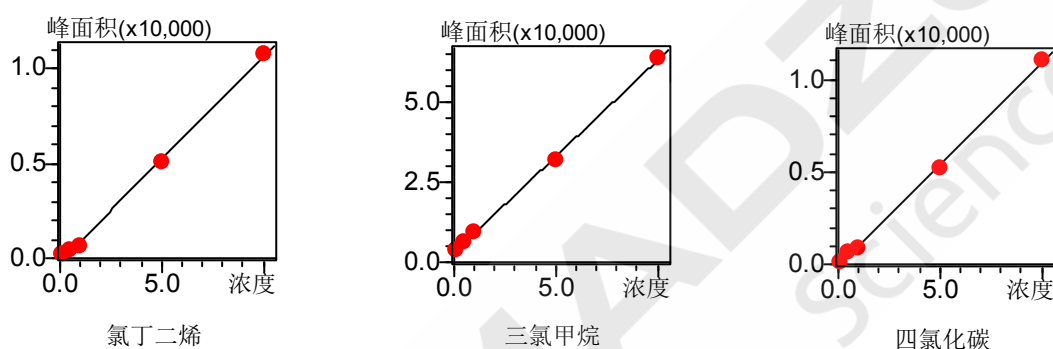
表 1. 组分保留时间、中英文名称和 CAS 号

No.	名称	英文名称	CAS#	保留时间 (min)	定量离子	参考离子
1	氯乙烯	Vinyl chloride	75-01-4	3.308	62	64
2	1,1-二氯乙烯	Vinylidene chloride	75-35-4	5.706	96	61,63
3	二氯甲烷	Methylene dichloride	75-09-2	6.818	84	49,86
4	反-1,2-二氯乙烯	trans-1,2-Dichloroethylene	156-60-5	7.277	96	61,98
5	氯丁二烯	Chloroprene	126-99-8	8.364	88	53,90
6	顺-1,2-二氯乙烯	cis-1,2-Dichloroethene	156-59-2	9.520	96	61,98
7	三氯甲烷	Trichloromethane	67-66-3	10.201	83	47,85
8	四氯化碳	Tetrachloromethane	56-23-5	10.772	117	119,121
9	苯	Benzene	71-43-2	11.327	78	51,77
10	1,2-二氯乙烷	1,2-Dichloroethane	107-06-2	11.564	98	49,62
11	三氯乙烯	Trichloroethylene	79-01-6	12.811	132	95,130
12	甲苯	Toluene	108-88-3	15.929	91	65,92
13	四氯乙烯	Perchloroethylene	127-18-4	17.316	166	131,164
14	氯苯	Chlorobenzene	108-90-7	20.509	112	77,114
15	乙苯	ethylbenzene	100-41-4	20.881	91	65,106
16	邻二甲苯	o-Xylene	95-47-6	21.432	91	105,106
17	对二甲苯	p-Xylene	106-42-3	23.390	91	105,106
18	苯乙烯	Styrene	100-42-5	23.559	104	78,103
19	三溴甲烷	Bromoform	75-25-2	24.632	173	171,175
20	异丙苯	Isopropylbenzene	98-82-8	25.521	105	79,120
21	1,4-二氯苯	1,4-dichlorobenzene	106-46-7	31.370	146	111,148

22	1,2-二氯苯	1,2-dichlorobenzene	95-50-1	32.447	146	111,148
23	硝基苯	Nitrobenzene	98-95-3	35.081	123	51,77
24	1,2,4-三氯苯	1,2,4-Trichlorobenzene	120-82-1	36.285	180	182,145
25	六氯丁二烯	Hexachlorobutadiene	87-68-3	36.546	225	223,227
26	1,2,3-三氯苯	1,2,3-Trichlorobenzene	87-61-6	37.290	180	145,182

## 2.2 标准曲线

使用纯水配制挥发性有机物混合标准系列，浓度分别为 0.1、0.5、1.0、5.0、10.0  $\mu\text{g/L}$ ，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，制作标准曲线。因篇幅所限，部分溶剂组分标准曲线如下所示，各组标准曲线相关系数如表 2 所示。



## 2.3 检出限及重复性

根据 0.1  $\mu\text{g/L}$  标准溶液数据，计算方法检出限（3 倍信噪比计算）。各组检出限见表 2。0.5  $\mu\text{g/L}$  标准溶液连续进样 5 针，计算面积 RSD% 以考察仪器重复性，结果如表 2 所示。

表 2. 各组检出限及面积重复性 (n=5)

No.	化合物	相关系数	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	%RSD	No.	化合物	相关系数	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	%RSD
1	氯乙烯	0.9992	0.02	3.68	14	氯苯	0.9996	0.01	4.55
2	1,1-二氯乙烯	0.9993	0.08	7.75	15	乙苯	0.9994	0.02	1.56
3	二氯甲烷	0.9994	0.03	1.98	16	邻二甲苯	0.9980	0.02	4.50
4	反-1,2-二氯乙烯	0.9998	0.06	4.04	17	对二甲苯	0.9983	0.04	2.78
5	氯丁二烯	0.9991	0.08	3.98	18	苯乙烯	0.9992	0.02	2.99
6	顺-1,2-二氯乙烯	0.9999	0.06	3.98	19	三溴甲烷	0.9992	0.01	4.71
7	三氯甲烷	0.9991	0.03	2.74	20	异丙苯	0.9996	0.02	3.77
8	四氯化碳	0.9992	0.07	4.72	21	1,4-二氯苯	0.9994	0.01	2.41
9	苯	0.9993	0.06	4.99	22	1,2-二氯苯	0.9991	0.02	1.46
10	1,2-二氯乙烷	0.9997	0.01	5.00	23	硝基苯	0.9989	0.02	5.75
11	三氯乙烯	0.9999	0.03	3.49	24	1,2,4-三氯苯	0.9991	0.01	6.20
12	甲苯	0.9994	0.01	4.63	25	六氯丁二烯	0.9979	0.03	4.80
13	四氯乙烯	0.9994	0.02	5.14	26	1,2,3-三氯苯	0.9993	0.01	5.97

## 2.4 回收率

将挥发性有机物混标溶液分别添加到地表水样品中，按照样品前处理方法制备，样品中加标浓度分别为 1.0 µg/L。水样空白和加标样品回收率结果见表 3。

表 3. 样品测试结果及加标回收率

No.	化合物名称	地表水		
		检测结果 (µg/L)	回收率%	RSD% (n=3)
1	氯乙烯	N.D.	95.15	5.16
2	1,1-二氯乙烯	N.D.	94.49	4.89
3	二氯甲烷	N.D.	85.46	3.04
4	反-1,2-二氯乙烯	N.D.	99.48	6.87
5	氯丁二烯	N.D.	84.44	5.96
6	顺-1,2-二氯乙烯	N.D.	92.36	2.43
7	三氯甲烷	34.66	97.63	2.95
8	四氯化碳	N.D.	97.88	1.50
9	苯	N.D.	94.21	2.30
10	1,2-二氯乙烷	N.D.	91.41	3.44
11	三氯乙烯	N.D.	92.93	1.31
12	甲苯	N.D.	103.90	0.93
13	四氯乙烯	N.D.	103.15	6.38
14	氯苯	N.D.	109.03	1.23
15	乙苯	N.D.	95.11	1.27
16	邻二甲苯	N.D.	102.37	2.41
17	对二甲苯	N.D.	92.95	1.02
18	苯乙烯	N.D.	99.06	6.46
19	三溴甲烷	5.35	88.74	5.73
20	异丙苯	N.D.	97.91	6.49
21	1,4-二氯苯	N.D.	104.32	4.98
22	1,2-二氯苯	N.D.	108.99	2.39
23	硝基苯	N.D.	69.57	6.64
24	1,2,4-三氯苯	N.D.	104.47	5.91
25	六氯丁二烯	N.D.	75.59	5.58
26	1,2,3-三氯苯	N.D.	101.35	3.43

### 3 结论

采用岛津公司 HS-20 结合气相色谱质谱联用仪 (GCMS-QP2010 Ultra) 分析地表水中的挥发性有机物，方法操作简单，在 0.1~10.0 µg/L 标准曲线范围内线性良好，样品加标回收率为 75.59~109.03%。本方法可以用于地表水中挥发性有机物的定性定量检测。

# 吹扫捕集结合 GCMS 测定生活饮用水中 54 种挥发性有机物

**摘要：** 本文利用 Tekmar 公司的吹扫捕集结合岛津公司 GCMS-QP2010 Ultra 气质联用仪，建立了生活饮用水中 54 种挥发性有机物的测定方法。在标准曲线浓度范围内各组分线性关系良好，相关系数  $r$  大于 0.997；峰面积重现性良好，RSD 小于 8.37%。该方法可用生活饮用水中挥发性有机物的快速定性定量测定。

**关键词：** 吹扫捕集 气相色谱质谱联用仪 生活饮用水 挥发性有机物

挥发性有机物(VOCs)是指沸点在 $200^{\circ}\text{C}$ 以下、相对分子质量范围在16~250、室温下饱和蒸气压大于 $13.33\text{Pa}$  ( $20^{\circ}\text{C}$ )的一类有机化合物，其主要成分为烃类、氧烃类、含卤烃类、氮烃及硫烃类、低沸点的多环芳烃类等有机物。挥发性有机物广泛存在于水、空气和食物中，有些组分已被动物实验和人群流行病学证实为人类致癌物。由于环境样品中的挥发性有机物浓度较低，一般在 $\mu\text{g/L}$ ~ $\text{ng/L}$ 水平，所以在分析和检测之前对样品进行前处理是非常必要的。

由于VOCs沸点低、易挥发，传统处理方法容易造成样品组分的损失，无法准确地进行定量分析，而吹扫捕集技术能有效减少组分的损失，又能降低方法的检出限。同时气相色谱与质谱联用后，将气相色谱的高分离效率与质谱强定性能力相结合，可同时满足定性和定量的检测要求，特别适用于多组分复杂样品检测。因此，本文采用P&T结合GCMS法，建立了对生活饮用水中54种挥发性有机物的测定方法，可对于保证饮用水的质量安全提供借鉴。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

Tekmar Stratum Purage&Trap配Aquatek100液体自动进样器（美国Tekmar公司）

GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱-质谱联用仪

### 1.2 分析条件

吹扫捕集分析条件：

吹扫气：高纯氦气

脱附温度： $250^{\circ}\text{C}$

吹扫流量： $40\text{mL}/\text{min}$

脱附时间： $3\text{min}$

吹扫温度：室温

烘烤温度： $270^{\circ}\text{C}$

吹扫时间： $11\text{min}$

烘烤时间： $5\text{min}$

GCMS条件：

色谱柱：DB-624UI,  $60\text{m}\times 0.25\text{mm}\times 1.4\mu\text{m}$

载气控制方式：恒线速度， $25.4\text{ cm}/\text{sec}$

柱温程序： $35^{\circ}\text{C}$  ( $5\text{min}$ )  $_{6^{\circ}\text{C}/\text{min}}$   $160^{\circ}\text{C}$

接口温度： $250^{\circ}\text{C}$

( $6\text{min}$ )  $_{20^{\circ}\text{C}/\text{min}}$   $210^{\circ}\text{C}$  ( $2\text{min}$ )  $_{20^{\circ}\text{C}}$

离子源温度： $220^{\circ}\text{C}$

$/\text{min}$   $230^{\circ}\text{C}$  ( $2\text{min}$ )

离子化方式：EI

进样方式：分流，分流比： $10:1$

采集方式：SCAN

载气：氦气

采集范围： $35\sim 300\text{amu}$

### 1.3 实验方法

待分析的水样直接转移至 40 mL 带硅胶垫螺旋盖的玻璃瓶中，放置于自动进样器中。5 mL 水样自动吸入，同时固定浓度的内标液（氟苯及 1,2-二氯苯-D4）吸入吹扫管与水样一同进入吹扫捕集系统，氦气将脱吸附的有机物载入到气相色谱-质谱联用仪内，按照设定的仪器条件进行处理分析。

## 2 结果讨论

### 2.1 标准谱图

54 种挥发性有机物混标溶液总离子流图如图 1 所示。

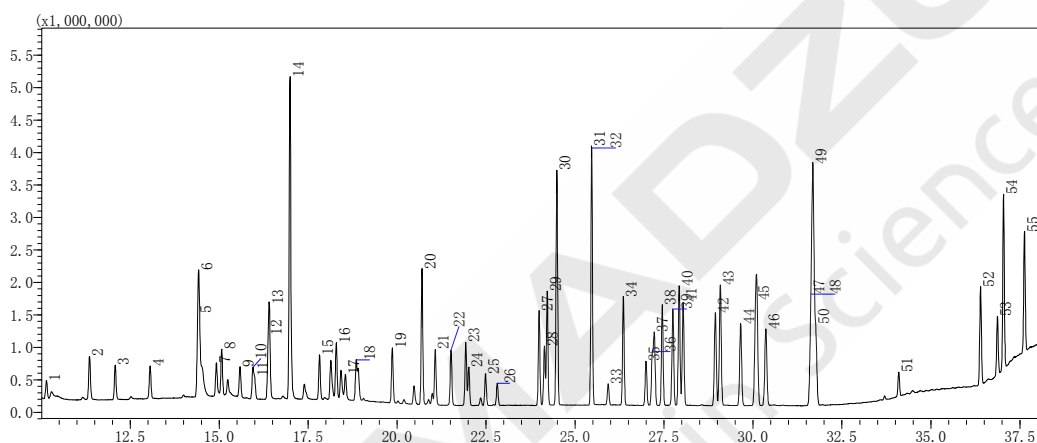


图 1. 溶剂混标总离子流图 (5 µg/L)

表 1. 组分保留时间和定量、定性离子

编号	化合物名称	时间 (min)	定量 离子	定性 离子 1	定性 离子 2	编号	化合物名称	时间 (min)	定量 离子	定性 离子 1	定性 离子 2
1	1,1-二氯乙烯	10.153	96	61	98	29	乙苯	24.224	91	106	65
2	二氯甲烷	11.362	49	84	86	30	邻二甲苯	24.497	91	106	105
3	反 1,2-二氯乙烯	12.085	61	96	98	31	间、对二甲苯	25.472	91	104	78
4	1,1-二氯乙烷	13.065	63	65	83	32	苯乙烯	25.478	104	78	103
5	顺 1,2-二氯乙烯	14.399	96	61	98	33	三溴甲烷	25.936	173	171	175
6	2,2-二氯丙烷	14.429	77	41	97	34	异丙苯	26.364	105	120	79
7	溴氯甲烷	14.930	49	130	128	35	1,1,2,2-四氯乙烷	27.001	83	85	95
8	三氯甲烷	15.077	83	85	47	36	1,2,3-三氯丙烷	27.178	75	110	
9	1,1,1-三氯乙烷	15.592	97	99	61	37	溴苯	27.233	156	77	158
10	1,1-二氯丙烯	15.952	75	77	110	38	正丙苯	27.459	91	120	65
11	四氯化碳	16.001	117	119	121	39	2-氯甲苯	27.755	91	126	89
12	1,2-二氯乙烷	16.380	62	64	49	40	1,3,5-三甲苯	27.934	105	120	77
13	苯	16.414	78	77	51	41	4-氯甲苯	28.044	91	126	89
14	氟苯(内标)	16.994	96			42	叔丁基苯	28.950	119	91	134
15	三氯乙烯	17.826	130	132	95	43	1,2,4-三甲苯	29.089	105	120	77

16	1,2-二氯丙烷	18.296	63	62	41	44	异丁苯	29.662	105	134	91
17	二溴甲烷	18.553	93	174	95	45	1, 2-二氯苯	30.079	146	148	111
18	二氯一溴甲烷	18.857	83	85	47	46	1,3-二氯苯	30.370	146	148	111
19	顺 1,3-二氯丙烯	19.870	75	39	77	47	甲基异丙基苯	31.637	119	120	134
20	甲苯	20.705	91	92	65	48	正丁苯	31.637	91	92	134
21	反 1,3-二氯丙烯	21.077	75	39	77	49	1,2-二氯苯-D4 (内标)	31.695	152		
22	1,1,2-三氯乙烷	21.522	97	83	99	50	1,4-二氯苯	31.768	146	148	111
23	1,3-二氯丙烷	21.936	76	41	78	51	1,2-二溴-3-氯丙烷	34.101	157	75	155
24	四氯乙烯	22.024	166	129	168	52	1,2,4-三氯苯	36.402	180	182	145
25	一氯二溴甲烷	22.493	129	127	131	53	六氯丁二烯	36.876	225	227	223
26	1,2-二溴乙烷	22.821	107	109	93	54	萘	37.047	128	127	102
27	氯苯	23.997	112	77	114	55	1,2,3-三氯苯	37.632	180	182	145
28	1,1,1,2-四氯乙烷	24.145	131	133	117						

## 2.2 标准曲线

使用纯水配制挥发性有机物混合标准系列，浓度分别为 0.05、0.1、0.5、1.0、2.5、5.0、10  $\mu\text{g/L}$ ，以浓度比为横坐标，峰面积比为纵坐标，制作标准曲线。因篇幅所限，部分挥发性有机物组分的标准曲线如图 2 所示，各组分标准曲线相关系数如表 2 所示。

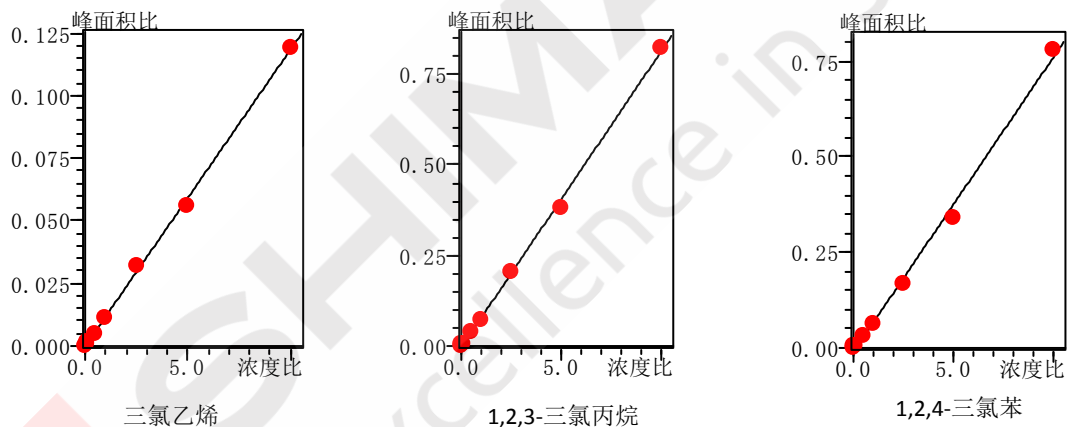


图 2 部分化合物的标准曲线

## 2.3 检出限及重现性

根据 0.05  $\mu\text{g/L}$  标准溶液数据，计算方法检出限（3 倍噪声计算），各组分检出限见表 2，同时连续进 5  $\mu\text{g/L}$  的标准品 6 次，其各化合物峰面积比的 RSD% 见表 2 所示。结果表明该方法的灵敏度高，重复性好。

表 2. 各组分检出限及面积重现性 (n=6)

No.	化合物	相关系数	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	%RSD	No.	化合物	相关系数	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	%RSD
1	1,1-二氯乙烯	0.9981	0.0140	4.78	28	乙苯	0.9975	0.0009	3.19
2	二氯甲烷	0.9986	0.0004	5.20	29	邻二甲苯	0.9976	0.0003	3.92
3	反 1,2-二氯乙烯	0.9983	0.0035	8.37	30	间、对二甲苯	0.9978	0.0004	3.69
4	1,1-二氯乙烷	0.9996	0.0017	5.26	31	苯乙烯	0.9978	0.0008	3.63

5	顺 1,2-二氯乙 烯	0.9997	0.0056	3.12	32	三溴甲烷	0.9978	0.0015	3.26
6	2,2-二氯丙烷	0.9995	0.0781	8.24	33	异丙苯	0.9961	0.0009	3.80
7	溴氯甲烷	0.9997	0.0015	6.23	34	1,1,2,2-四氯 乙烷	0.9984	0.0021	2.17
8	三氯甲烷	0.9990	0.0001	4.84	35	1,2,3-三氯丙 烷	0.9993	0.0018	2.87
9	1,1,1-三氯乙 烷	0.9990	0.0094	5.33	36	溴苯	0.9981	0.0008	2.71
10	1,1-二氯丙 烯	0.9978	0.0096	7.45	37	正丙苯	0.9968	0.0006	3.85
11	四氯化碳	0.9969	0.0059	7.34	38	2-氯甲苯	0.9979	0.0013	3.19
12	1,2-二氯乙烷	0.9999	0.0009	4.14	39	1,3,5-三甲基苯	0.9965	0.0014	4.21
13	苯	0.9985	0.0014	5.72	40	4-氯甲苯	0.9982	0.0012	3.71
14	三氯乙烯	0.9993	0.0014	3.04	41	叔丁基苯	0.9957	0.0006	3.73
15	1,2-二氯丙烷	0.9999	0.0027	3.43	42	1,2,4-三甲基苯	0.9970	0.0003	3.38
16	二溴甲烷	0.9999	0.0026	2.87	43	异丁苯	0.9953	0.0015	3.97
17	二氯一溴甲 烷	0.9999	0.0010	2.92	44	1, 2-二氯苯	0.9973	0.0010	3.74
18	顺 1,3-二氯 丙烯	0.9998	0.0013	5.71	45	1,3-二氯苯	0.9970	0.0005	2.99
19	甲苯	0.9985	0.0001	4.96	46	甲基异丙基苯	0.9968	0.0013	2.45
20	反 1,3-二氯丙 烯	0.9997	0.0020	6.15	47	正丁苯	0.9968	0.0013	2.45
21	1,1,2-三氯乙 烷	0.9995	0.0030	7.50	48	1,4-二氯苯	0.9988	0.0008	2.64
22	1,3-二氯丙 烷	0.9997	0.0008	6.83	49	1,2-二溴-3-氯 丙烷	0.9983	0.0082	1.87
23	四氯乙烯	0.9974	0.0062	6.49	50	1,2,4-三氯苯	0.9977	0.0017	2.16
24	一氯二溴甲 烷	0.9993	0.0007	6.26	51	六氯丁二烯	0.9976	0.0051	2.45
25	1,2-二溴乙 烷	0.9993	0.0005	7.87	52	萘	0.9990	0.0001	2.43
26	氯苯	0.9985	0.0003	2.47	53	1,2,3-三氯苯	0.9975	0.0014	3.32
27	1,1,1,2-四氯 乙烷	0.9986	0.0024	2.92					

## 2.4 回收率

将挥发性有机物混标溶液分别添加到空白样品中，按照样品前处理方法制备，样品中加标浓度分别为 0.05 µg/L。水样空白和加标样品回收率结果见表 3。

表 3. 样品测试结果及加标回收率

No.	化合物	空白 样品	加标样 品	回收 率%	No.	化合物	空白 样品	加标样 品	回收 率%
-----	-----	----------	----------	----------	-----	-----	----------	----------	----------

1	1,1-二氯乙烯	0.000	0.050	99.62	28	乙苯	0.023	0.063	80.44
2	二氯甲烷	0.025	0.061	71.30	29	邻二甲苯	0.027	0.058	61.50
3	反 1,2-二氯乙烯	0.004	0.060	112.70	30	间、对二甲苯	0.023	0.058	69.38
4	1,1-二氯乙烷	0.021	0.061	81.06	31	苯乙烯	0.020	0.055	70.36
5	顺 1,2-二氯乙烯	0.000	0.064	127.54	32	三溴甲烷	0.000	0.055	109.18
6	2,2-二氯丙烷	0.000	0.056	112.86	33	异丙苯	0.007	0.056	97.00
7	溴氯甲烷	0.000	0.059	117.36	34	1,1,2,2-四氯乙烷	0.000	0.065	130.74
8	三氯甲烷	0.026	0.060	68.00	35	1,2,3-三氯丙烷	0.000	0.053	105.92
9	1,1,1-三氯乙烷	0.000	0.055	110.26	36	溴苯	0.008	0.061	105.84
10	1,1-二氯丙烯	0.000	0.059	118.84	37	正丙苯	0.008	0.065	114.08
11	四氯化碳	0.012	0.063	103.22	38	2-氯甲苯	0.000	0.065	129.38
12	1,2-二氯乙烷	0.015	0.072	112.46	39	1,3,5-三甲基苯	0.009	0.060	101.44
13	苯	0.020	0.063	87.04	40	4-氯甲苯	0.006	0.067	121.10
14	三氯乙烯	0.006	0.068	124.54	41	叔丁基苯	0.000	0.064	128.68
15	1,2-二氯丙烷	0.000	0.051	101.86	42	1,2,4-三甲基苯	0.023	0.060	74.08
16	二溴甲烷	0.010	0.060	101.12	43	异丁苯	0.006	0.062	112.20
17	二氯一溴甲烷	0.006	0.065	118.92	44	1, 2-二氯苯	0.005	0.065	119.72
18	顺 1,3-二氯丙烯	0.000	0.047	93.56	45	1,3-二氯苯	0.025	0.062	75.16
19	甲苯	0.015	0.049	67.48	46	甲基异丙基苯	0.024	0.064	80.30
20	反 1,3-二氯丙烯	0.000	0.052	103.08	47	正丁苯	0.024	0.064	80.30
21	1,1,2-三氯乙烷	0.000	0.048	96.74	48	1,4-二氯苯	0.009	0.063	108.22
22	1,3-二氯丙烷	0.000	0.056	112.10	49	1,2-二溴-3-氯丙烷	0.000	0.058	115.58
23	四氯乙烯	0.000	0.047	93.36	50	1,2,4-三氯苯	0.015	0.073	115.94
24	一氯二溴甲烷	0.008	0.059	103.16	51	六氯丁二烯	0.000	0.063	126.58
25	1,2-二溴乙烷	0.000	0.067	133.64	52	萘	0.059	0.115	113.70
26	氯苯	0.007	0.063	113.30	53	1,2,3-三氯苯	0.015	0.067	105.04
27	1,1,1,2-四氯乙烷	0.002	0.059	114.78					

### 3 结论

采用 Tekmar 公司的吹扫捕集结合岛津的气相色谱质谱联用仪 (GCMS-QP2010 Ultra) 分析生活饮用水中的 54 种挥发性有机物, 方法操作简单, 在 0.05~10.0  $\mu\text{g/L}$  标准曲线范围内线性良好, 样品加标回收率为 61.50~133.64%, 结果表明该方法可以用于生活饮用水中挥发性有机物的定性定量检测, 可对于保证饮用水的质量安全提供准确、及时、可靠的检测数据。



# 地表水中丙烯腈和丙烯醛的测定

**摘要:** 本文采用吹扫捕集仪与气相色谱质谱仪联用,建立了测定地表水中丙烯醛和丙烯腈含量的测定方法。在 4~400  $\mu\text{g/L}$  的范围内建立标准曲线,相关系数为 0.9999,平行 5 次测定峰面积的相对标准偏差小于 1.64%,加标回收率在 92.2%~99.4%之间,丙烯醛和丙烯腈的方法最低检出限分别为 0.06  $\mu\text{g/L}$  和 0.01  $\mu\text{g/L}$ ,可用于地表水中丙烯醛和丙烯腈含量的测定。

**关键词:** 吹扫捕集-气相色谱质谱联用仪 地表水 丙烯醛 丙烯腈

作为有机合成的重要原料,丙烯腈、丙烯醛被广泛应用于制造聚丙烯腈纤维(腈纶)、丁腈橡胶、ABS 树脂、AS 树脂、聚丙烯酰胺、丙烯酸酯类、乙二腈、抗水剂和粘胶剂等,同时对环境也造成一定程度的污染。丙烯腈的蒸气毒性极大,可抑制细胞呼吸酶。它可由皮肤吸收,并可能伴随着氰化物在组织中的形成。丙烯醛具有不饱和性,它比饱和醛的毒性和刺激性大得多。在 1 mg/L 的低浓度时,就可对呼吸道产生刺激。国家在《地表水环境质量标准》GB3838-2002 中规定集中式生活饮用水地表水特定项目标准限值中规定:丙烯腈、丙烯醛为 0.1 mg/L。

现行地表水中丙烯醛和丙烯腈的检测方法主要有直接进样法、顶空-气相色谱质谱联用法、吹扫捕集-气相色谱质谱法等。吹扫捕集法作为前处理方式,具有富集效率高,受基体干扰小,容易在线检测等优点。其原理是使吹扫气体连续通过样品将其中的挥发性组分吹出后在捕集阱中富集,再进行分析测定,这种方法提取效率高,而且被测物可以被浓缩,使方法灵敏度大大提高。

本文通过优化吹扫捕集仪及气相色谱质谱分析条件,建立了一种地表水中丙烯醛和丙烯腈的检测方法,该方法操作简单,灵敏度高,适用性强,适合于批量样品的分析。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

气质联用仪: GCMS-QP2010 Ultra

吹扫捕集仪: Eclipse 4660, O.I公司

### 1.2 分析条件

吹扫捕集参数:

捕集阱: Trap#10 (Tenax, silica gel, CMS)

吹扫时间: 20.00 min

样品体积: 5mL

解析预热温度: 180  $^{\circ}\text{C}$

样品温度: 40  $^{\circ}\text{C}$

解析温度: 190 $^{\circ}\text{C}$

吹扫流量: 40 mL/min

解析时间: 0.5min

GCMS参数:

色谱柱: Rtx-Wax, 60 m $\times$ 0.32mm $\times$ 1.0  $\mu\text{m}$

进样口温度: 200 $^{\circ}\text{C}$

柱温程序: 40°C (1 min)-5°C/min-80°C

离子化方式: EI

(5min) -20°C/min-200°C (5min)

离子源温度: 230°C

恒压方式: 104.7kPa

接口温度: 230°C

进样方式: 分流进样 (10:1)

采集方式: SIM, 具体离子见表1

### 1.3 样品制备

取地表水水样, 加满40 mL进样瓶, 上机分析。

## 2 结果讨论

### 2.1 丙烯醛和丙烯腈标准溶液总离子流图

丙烯醛、丙烯腈混合标准溶液总离子流图如图 1 所示。

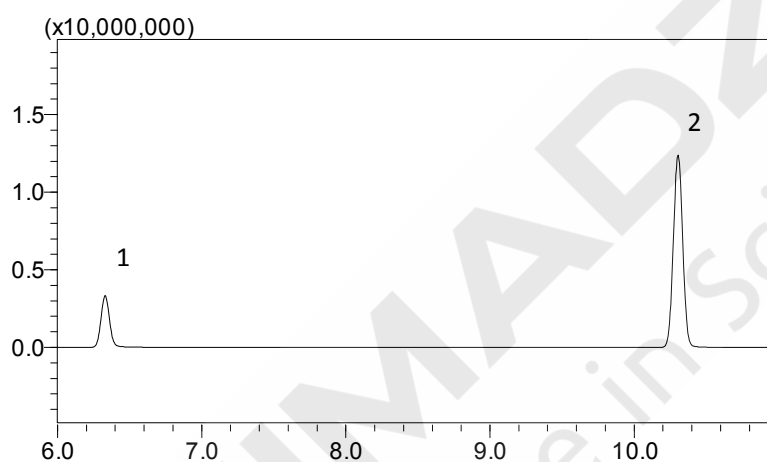


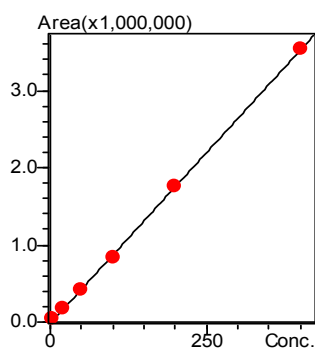
图 1 丙烯醛和丙烯腈标准溶液 (400 µg/L) 的总离子流图

表 1.标准溶液保留时间和特征离子

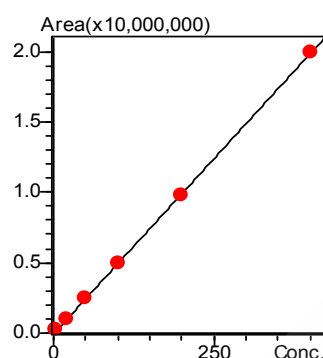
序号	名称	保留时间 (min)	定量离子	参考离子
1	丙烯醛	6.330	56	27,26
2	丙烯腈	10.300	53	26,52

### 2.2 标准曲线

取丙烯醛、丙烯腈混合标准品溶液, 配制浓度为 4、20、50、100、200、400 µg/L 的标准系列溶液。各组分标准曲线如下所示。



丙烯醛 R=0.9999



丙烯腈 R=0.9999

### 2.3 检出限

根据 4 $\mu\text{g/L}$  标准溶液数据，计算方法检出限（3 倍噪声计算）。各组分检出限见表 2。

表 2. 各组分检出限

No.	名称	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )
1	丙烯醛	0.06
2	丙烯腈	0.01

### 2.4 重现性测试

100  $\mu\text{g/L}$  丙烯醛、丙烯腈标准溶液重复进样 5 针，结果见表 3，结果表明重现性良好。

表 3. 面积重现性测试

No.	化合物名称	面积 1	面积 2	面积 3	面积 4	面积 5	RSD (%)
1	丙烯醛	886674	900516	901632	895457	883903	0.90
2	丙烯腈	4824016	4872038	4854327	4740580	4687492	1.64

### 2.5 回收率测试

将丙烯醛和丙烯腈混合标准溶液添加到地表水中，按照样品前处理方法制备，加标样品最终浓度分别为 4  $\mu\text{g/L}$  和 50  $\mu\text{g/L}$ 。每浓度加标样品分别平行制样 3 次。回收率结果见表 4。

表 4. 加标回收率

No.	名称	加标 1 平均回收	RSD% (n=3)	加标 2 平均回收	RSD% (n=3)
		率% 4 $\mu\text{g/L}$		率% 50 $\mu\text{g/L}$	
1	丙烯醛	92.2	3.38	97.4	4.33
2	丙烯腈	99.4	0.45	97.3	1.40

## 3 结论

采用岛津公司气质联用仪 GCMS-QP2010 Ultra 结合吹扫捕集仪对地表水中的丙烯醛和丙烯腈进行分析，方法操作简单，在 4~400  $\mu\text{g/L}$  的范围内建立标准曲线，相关系数为 0.9999，平行 5 次测定峰面积的相对标准偏差小于 1.64%，加标回收率在 92.2%~99.4%之间，可以用于地表水中的丙烯醛和丙烯腈的检测。

# 气相色谱质谱联用法测定水质中五氯酚

**摘要:** 选择乙酸酐作衍生化试剂, 正己烷液-液萃取, 用气相色谱质谱联用法测定水质中的五氯酚, 曲线范围在 4.0~400 µg/L 之间时, 样品测定精密度、回收率及方法检出限均能满足方法要求。

**关键词:** 气相色谱质谱联用法 水质 五氯酚

五氯酚作为木材防腐剂、杀虫剂及杀真菌剂被广泛使用,范围涉及工商业、农业、水产业及家居生活,其大量使用和不恰当处理,导致了土壤和水资源的污染,已成为一种不可忽视的环境污染物,国际癌症研究机构(IARC) 将五氯酚 (pentachlorophenol , PCP) 及其钠盐 (Na2PCP) 列为 2B 类致癌物。美国 EPA 和欧盟已将 PCP 列为优先控制的持久性有机污染物之一。

研究发现五氯酚具有环境内分泌干扰物的活性,能引起人体生殖和发育毒性。中国的“生活饮用水卫生标准”已将五氯酚列为水质监测项目。因此,建立快速、灵敏的水质中五氯酚检测方法,有助于对水体中五氯酚进行有效的监测,保障公众饮水安全,同时对于研究水体中五氯酚暴露对人群健康的影响也具有重要意义。

本实验选择乙酸酐作衍生化试剂,正己烷液-液萃取,利用岛津公司的 GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱质谱联用仪测定水质中五氯酚,线性关系及重复性好,定量准确。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

日本岛津 GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱-质谱联用仪

### 1.2 分析条件

色谱柱: Rtx-5MS 30 m x 0.25mm x 0.25 µm

进样口温度:270°C

色谱柱温度: 50°C(1 min)30°C/min 200°C

10°C/min220°C 10°C/min300°C(5 min)

载气: 氦气 (纯度 99.999%)

载气控制方式: 恒线速度

恒线速度: 44 cm/sec

进样方式: 不分流进样

进样量: 1 µL

离子源: EI 源

离子源温度: 250°C

色谱-质谱接口温度: 300°C

采用 SCAN 全扫描模式进行定性分析, SIM 选择离子模式,内标法进行定量分析,选择离子见表 1。

四氯邻甲氧基苯酚衍生物选择离子

序号	化名称	定量离子 (m/z)	参考离子 (m/z)
1	五氯酚(PCP)乙酸酯	266	268、308
2	四氯邻甲氧基苯酚(TCG)乙酸酯	262	260、247

## 2 样品的制备



图 1 样品制备流程图

## 3 结果讨论

### 3.1 五氯酚及内标四氯邻甲氧基苯酚衍生物的色谱图

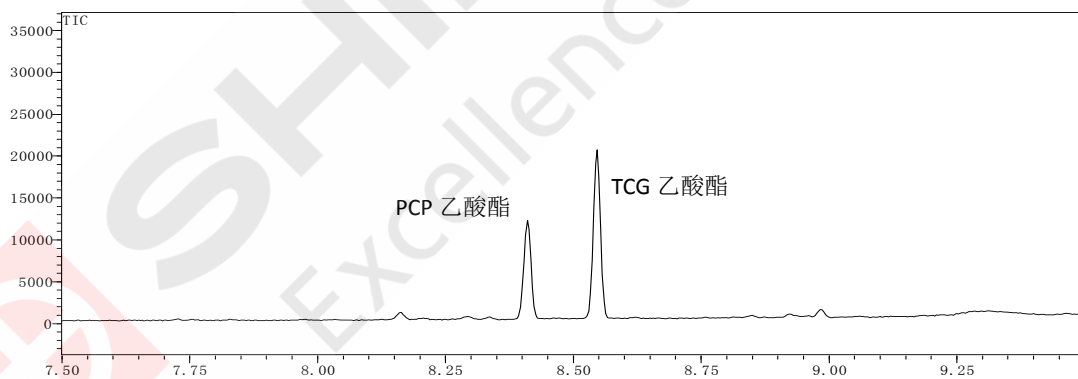


图 2 五氯酚及内标四氯邻甲氧基苯酚衍生物的 TIC 图

### 3.2 标准曲线

配制五氯酚浓度为 0.004、0.01、0.05、0.1、0.4 mg/L 的系列标准溶液，各系列浓度分别含浓度为 0.04 mg/L 的内标物四氯邻甲氧基苯酚。经衍生化后，SIM 方式采集，得到五氯酚乙酸酯标准曲线如下，相关系数为 0.9991。

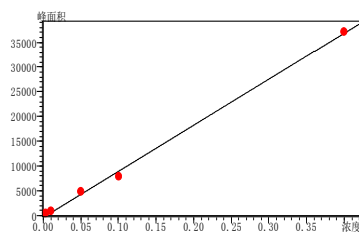


图3 五氯酚乙酸酯标准曲线

### 3.3 重复性测试

取 0.04 mg/L 的五氯酚乙酸酯标准溶液连续测定 6 次，考察仪器精密度。峰面积的 RSD 为 4.20%，保留时间的 RSD 为 0.01%。重复性结果见表 2。

表 2 五氯酚乙酸酯重复性数据

No.	峰面积	保留时间(min)
1	4463	8.412
2	4747	8.411
3	4567	8.412
4	4855	8.411
5	4910	8.412
6	4967	8.411
平均值	4752	8.411
RSD (%)	4.20	0.01

### 3.4 检出限

以 3 倍信噪比计算五氯酚检出限为 0.0004 mg/L，若取 100 mL 水样分析，检测下限浓度为 0.02 μg/L，完全满足水质标准中规定五氯酚下限 0.04 μg/L 的要求。

### 3.5 回收率测试

分别取自来水、地表水 1 和地表水 2 各 100 mL，将五氯酚标准溶液添加于三种水样中，添加浓度为 10.0 μg/L，按上述方法进行样品前处理，考察方法回收率。三种水样均未检测出五氯酚，回收率测定结果见表 3。加标水样中五氯酚的回收率均在 80% 以上，完全满足检测的要求。

表 3 回收率测定结果

	空白值 (μg/L)	测定值 (μg/L)	回收率 (%)
自来水	-	9.32	93.2
地表水 1	-	8.16	81.6
地表水 2	-	8.43	84.3

## 4 结论

选择乙酸酐作衍生化试剂，正己烷液-液萃取，利用岛津公司的 GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱-质谱联用仪测定水质中五氯酚，线性关系及重复性好，定量准确，检测下限为 0.02 μg/L，完全满足水质中五氯酚检测的要求。

# GCMS 法测定环境水中的多氯联苯单体的含量

**摘要：**本文建立了气相色谱质谱联用法测定环境水中的多氯联苯的方法。以氘代蒎和氘代屈为内标，C18 小柱对环境水中的多氯联苯进行固相萃取，经溶剂洗脱并浓缩后上机分析。该方法的线性良好，回收率在 80%-100%之间，重复性好，检出限控制在 0.15-0.33  $\mu\text{g/L}$  之间。

**关键词：**气相色谱质谱联用法 多氯联苯 固相萃取

多氯联苯(Polychlorinated biphenyls, PCBs)是一类人工合成的化学性质极为稳定的有机物，其商业性生产始于 1930 年，至 1980 年世界各国生产的 PCBs 总计近 100 万吨。作为一种难以降解的有毒物质，环境中的 PCBs 对人体健康和生态环境具有极大的潜在危害。多氯联苯是斯德哥尔摩公约规定的十二种优先控制污染物之一。目前，我国对多氯联苯的环境监测及污染控制已经全面展开。

本文参考美国 EPA 方法 525.2，采用 C18 小柱对环境水样品进行固相萃取，经洗脱浓缩后，利用岛津公司的气相色谱质谱联用仪 GCMS-QP2010 Ultra 分析其中的 8 种多氯联苯单体。该方法分离度、线性关系、重复性良好，回收率在 80%~110%之间。

## 1.1 仪器

岛津气相色谱质谱联用仪 GCMS-QP2010 Ultra

## 1.2 分析条件

色谱柱：Rxi-5Sil MS, 30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$

进样口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

进样方式：不分流进样

柱温程序：40 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  230 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)

5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  250 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  290 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)

恒线速度：40 cm/sec

进样量：1  $\mu\text{L}$

离子化方式：EI

离子源温度：220 $^{\circ}\text{C}$

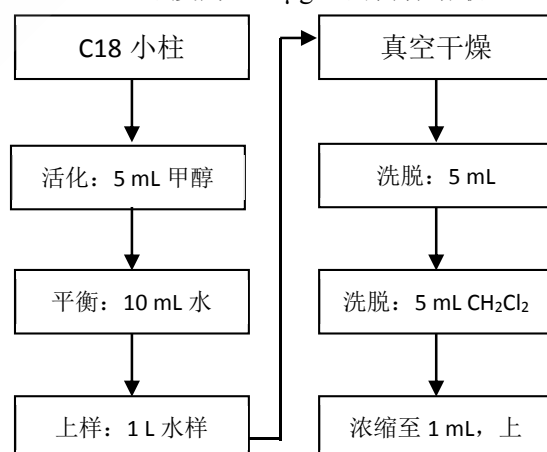
色谱-质谱接口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

溶剂延迟时间：9 min

采集方式：SIM，特征离子见表1

## 1.3 样品制备

往 1 L 水样中加入 0.1 mL 浓度为 400  $\mu\text{g/L}$  的内标溶液，混合均匀后过固相萃取，步骤如下：



## 2.结果讨论

### 2.1 8种多氯联苯单体的色谱图

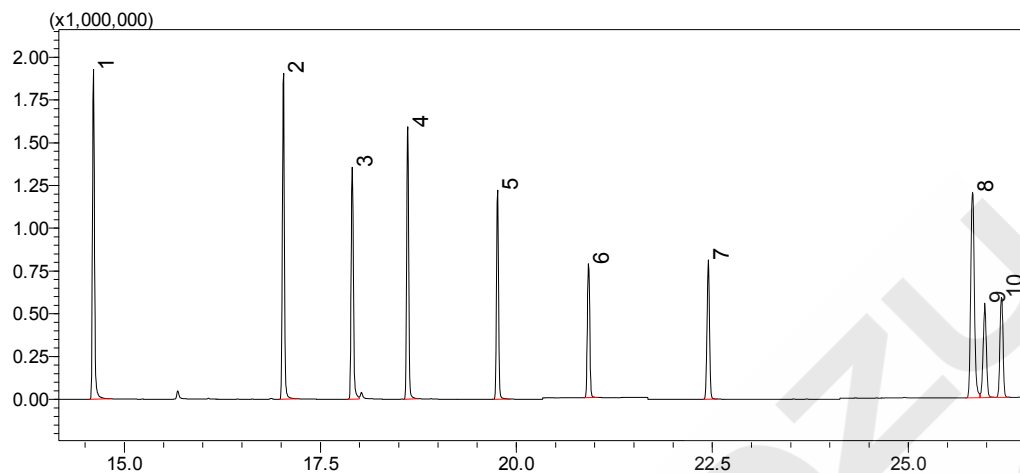


图 1 8种多氯联苯单体（1 mg/L）的 TIC 谱图

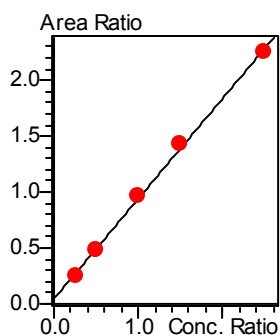
表 1 各组分名称、保留时间及特征离子

NO.	化合物名称	保留时间(min)	目标离子(m/z)	参考离子(m/z)
1	2-氯联苯	14.325	188	152, 153
2	2,3-二氯联苯	16.733	222	152, 224
3	氈代蒽	17.617	188	187, 94
4	2,4,5-三氯联苯	18.300	256	258, 186
5	2,2',4,4'-四氯联苯	19.433	292	290, 220
6	2,2',3',4,6-五氯联苯	20.533	326	254, 328
7	2,2',4,4',5,6'-六氯联苯	22.000	360	362, 290
8	氈代屈	25.317	240	241, 236
9	2,2',3,3',4,4',6-七氯联苯	25.408	396	394, 324
10	2,2',3,3',4,5',6,6'-八氯联苯	25.600	430	428, 432

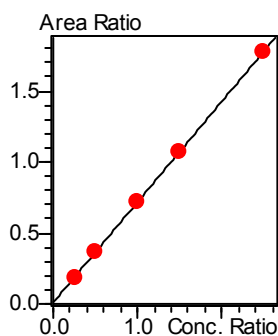
### 2.2 线性范围及检出限

取 100 mg/L 多氯联苯混合标准品溶液，配制成浓度为 10、20、40、60、100  $\mu\text{g/L}$  的多氯联苯标准溶液。以 SIM 方式进行采集。标准曲线和线性相关系数如下所示。

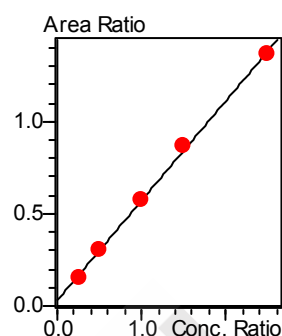
以 3 倍信噪比计算检出限，结果见表 2。



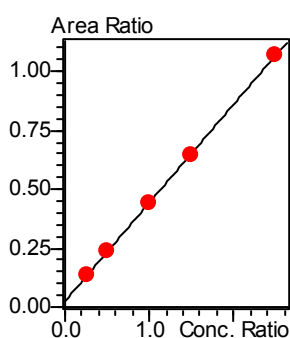
2-氯联苯  
R = 0.9993



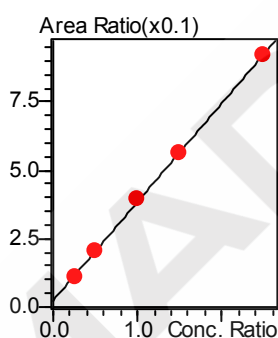
2,3-二氯联苯  
R = 0.9999



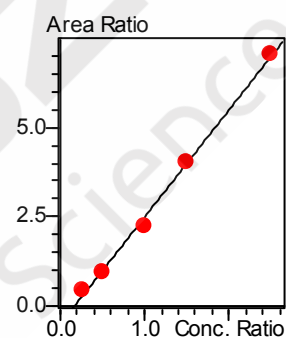
2,4,5-三氯联苯  
R = 0.9995



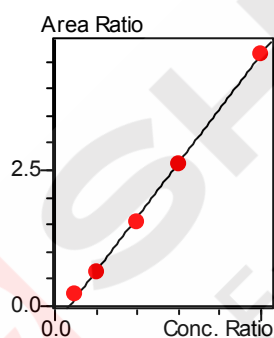
2,2',4,4'-四氯联苯  
R = 0.9999



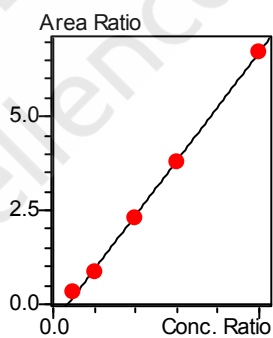
2,2',3',4,6-五氯联苯  
R = 0.9997



2,2',4,4',5,6'-六氯联苯  
R = 0.9995



2,2',3,3',4,4',6'-七氯联苯  
R = 0.9993



2,2',3,3',4,5',6,6'-八氯联苯  
R = 0.9994

图 2 8 种多氯联苯单体曲线图

### 2.3 回收率及方法重复性测试

对空白水样进行加标回收试验。分别添加浓度为 $10\ \mu\text{g/L}$ 的多氯联苯混合标准溶液 $1\ \text{mL}$ 于 $1\ \text{L}$ 空白水样中，加标浓度 $10\ \text{ng/L}$ ，平行测定3份，按照上述步骤进行前处理，测定各单体的浓度，计算相对标准偏差和回收率，结果见下表：

表 2 多氯联苯的回收率及检出限

化合物名称	回收率 (%)			平均值 (%)	RSD (%)	检出限 (ug/L)
	1	2	3			
一氯联苯	92.44	83.86	86.31	87.54	5.05	0.26
二氯联苯	91.20	86.18	83.56	86.98	4.47	0.38
三氯联苯	83.02	85.41	89.14	85.86	3.59	0.15
四氯联苯	99.64	90.97	91.73	94.11	5.10	0.33
五氯联苯	87.18	83.72	89.02	86.64	3.11	0.21
六氯联苯	97.20	91.62	93.66	94.16	3.00	0.22
七氯联苯	84.71	77.59	78.08	80.13	4.96	0.24
八氯联苯	75.92	80.34	86.85	81.04	6.78	0.25

### 3 结论

建立了岛津 GCMS-QP2010 Ultra 测定环境水中的多氯联苯的方法。该方法的线性良好，回收率在 80%-100%之间，重复性好，检出限在 0.15-0.33  $\mu\text{g/L}$  之间。



SHIMADZU  
Excellence in Science

# GCMS 法分析环境地表水中的苯胺

**摘要：**本文讨论了气相色谱质谱联用法测定环境地表水中的苯胺的方法。水样经二氯甲烷萃取，干燥浓缩定容后直接上机分析。实验结果表明，该方法在 0.01~5 mg/L 的范围内线性良好，检出限达 0.069 pg/L(S/N=3)，重现性好，可用于环境地表水中苯胺的快速监测。

**关键词：**苯胺 环境地表水 气相色谱质谱联用法

苯胺是一种具有强烈刺激性气味的无色透明油状液体，是生产农药和染料的重要原料之一。研究表明，苯胺会在人体中代谢生成苯基羟胺，后者具有很强的高铁血红蛋白结合能力，使血红蛋白失去携氧能力，机体缺氧、溶血，引起中枢神经系统、心血管系统和其他脏器损伤。

2012 年 12 月 31 日，山西长治市潞安市山西天脊煤化工集团股份有限公司发生了苯胺泄漏事故，造成严重污染，并威胁到下游河北邯郸、河南安阳等城市的饮用水水源。

国标 GB/T 5750.9-2006 规定，采用气相色谱法检测环境水中的苯胺，最低检测浓度为 20 µg/L。本文建立了气相色谱质谱联用法测定环境地表水中苯胺的方法。方法在 0.01~5 mg/L 的范围内线性良好，回收率在 90~102%之间，重现性好，检出限达 0.069 pg/L(S/N=3)，能够快速、准确地测定环境地表水中苯胺。

## 1.1 仪器

岛津 GCMS-QP2010 Ultra 气质联用仪

## 1.2 分析条件

色谱柱：Rxi-5Sil MS, 30 m × 0.25 mm × 0.25 µm

进样口温度：250℃

进样方式：不分流进样(1 min)

高压进样：250kPa(1 min)

柱温程序：45℃/min(1 min)\_130℃(0 min)  
\_12℃/min\_300℃(2 min)

恒线速度：33 cm/sec

进样量：1 µL

离子化方式：EI

离子源温度：200℃

色谱-质谱接口温度：240℃

溶剂延迟时间：3 min

采集方式：FASST (SCAN/SIM同时采集)

扫描范围：m/z 35~270

## 1.3 样品制备

将 1 L 水样加入到 2 L 分液漏斗中，加入氢氧化钠溶液调节 pH 值到 9~10。加入 30 mL 二氯甲烷，振摇 10min，萃取时放气释放压力。从分液漏斗中放出有机相，重复以上步骤两次，将萃取液合并于锥形瓶中将萃取液用无水硫酸钠干燥，并用旋转蒸发器浓缩至 2 mL。在 40℃下用高纯氮气将其吹至近 1.0 mL 左右，用二氯甲烷定容至 1.0 mL，待测。

## 2.结果讨论

### 2.1 色谱图

配制浓度为 500 µg/L 的苯胺标准溶液，参照上述条件进行采集，得到的色谱图如下。

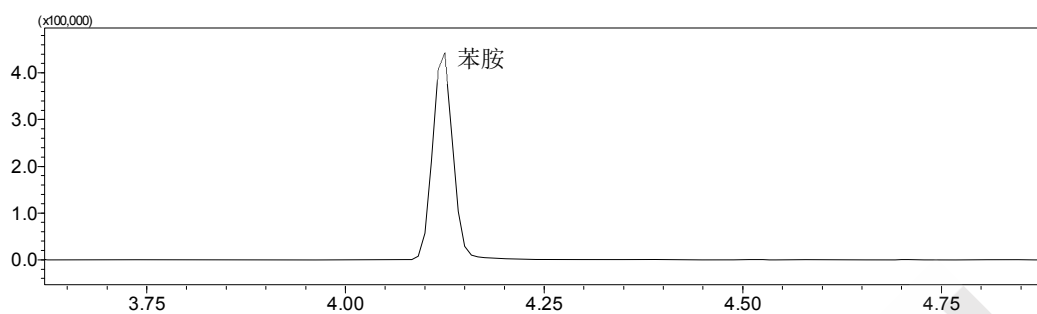


图1 苯胺标准溶液的总离子流图(浓度 500  $\mu\text{g/L}$ )

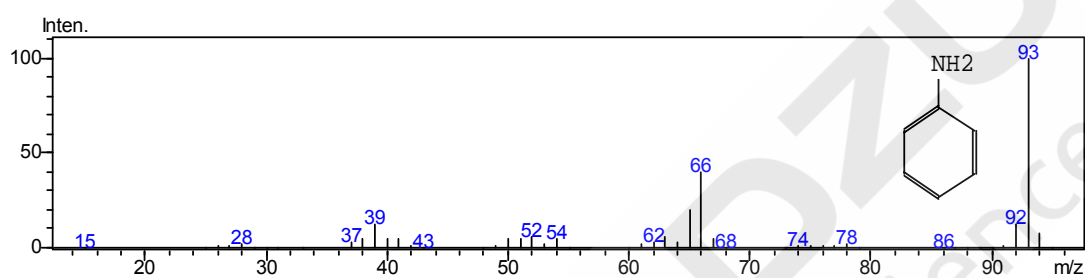


图2 苯胺的标准质谱图

## 2.2 线性范围、重复性、回收率及检出限

分别配制浓度为 0.01、0.1、0.5、1、5  $\text{mg/L}$  的苯胺标准溶液。参照上述仪器条件进行采集。以浓度作为横坐标，峰面积作为纵坐标，绘制标准曲线如图 3 所示，相关系数  $r$  为 0.9998。

以三倍噪音比计算苯胺的检出限为 0.069  $\text{pg/L}$ ，以十倍噪音比计算苯胺的定量限为 0.207  $\text{pg/L}$ 。

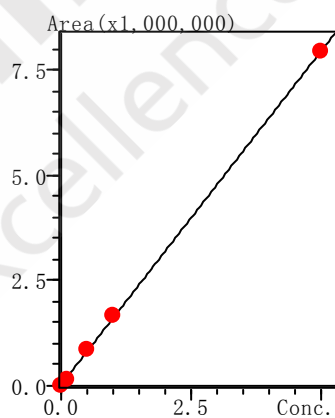


图3 苯胺的校准工作曲线 (线性范围 0.01~5  $\text{mg/L}$ )

## 2.3 重现性测试

取 0.01  $\text{mg/L}$  的苯胺标准溶液，连续测定 6 次，考察仪器精密度，重复性结果如下：

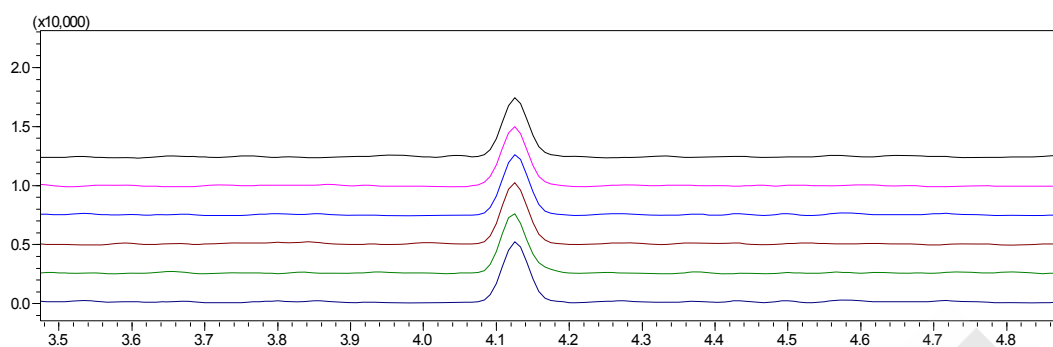


图 4 苯胺标准溶液的重现性结果(浓度 001 mg/L, n=6)

表 1 苯胺标准品溶液的重现性结果(浓度 001 mg/L, n=6)

	1	2	3	4	5	6	RSD (%)
峰面积	15798	14540	15088	14709	14644	15064	1.70
保留时间	4.122	4.121	4.122	4.120	4.120	4.120	0.02

#### 2.4 回收率测试

取 1L 空白水样，加入苯胺标准品溶液，加标浓度分别为 0.01 和 0.1  $\mu\text{g/L}$ ，平行处理 3 份，回收率结果见表 2。

表 2 加标回收率结果

加标量( $\mu\text{g/L}$ )	回收率(%)			平均值(%)	RSD(%)
	1	2	3		
0.01	90.4	97.6	93.3	93.8	3.86
0.1	101.2	96.3	95.5	97.7	3.16

### 3 结论

采用岛津公司 GCMS-QP2010 Ultra 测定环境地表水样中的苯胺，具有线性范围宽，灵敏度高，重现性好等特点。

# GC-MS/MS 法测定废水中苯胺含量

**摘要：** 本文建立了岛津三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8040 测定废水中苯胺含量的方法。采用甲苯对废水中的苯胺进行震荡萃取，衍生后的萃取液直接进 GC-MS/MS 分析，通过串联质谱的 MRM 方式，有效降低基质干扰。在 1~100  $\mu\text{g/L}$  的浓度范围内，线性良好，连续 6 针进样峰面积的 RSD% 小于 2，加标回收率以及最低检出限均完全满足苯胺的快速测定的要求，为即将颁布的标准《HJ 水质 苯胺类化合物的测定》提供了一个灵敏、简便、可靠的测定方法对照。

**关键词：** GC-MS/MS 苯胺 废水

苯胺是一种有强烈气味、微溶于水的芳香族碱性化合物，化学性质活泼。苯胺是染料工业中最重要的中间体之一，也是橡胶助剂和生产农药的重要原料。苯胺类化合物具有很高的毒性，可引起高铁血红蛋白血症、溶血性贫血和肝、肾损害，而且动物实验已证实其致突变性；苯胺对环境有危害，可通过工业废弃物排放或泄漏事故，对水体造成污染。

三重四极杆气质联用仪（GC-MS/MS）因其强大的色谱分离能力、良好的选择性和灵敏度，更适于复杂样品中痕量物质的分析。因此，本文采用甲苯萃取样品，经过七氟丁酸酐衍生化，有效消除了苯胺在 GC 中的吸附拖尾，并防止苯胺的氧化降解，再结合 GC-MS/MS 的多反应监测（MRM）技术，分析废水中的苯胺含量，该方法灵敏度、选择性强，重现性、回收率好，结果令人满意。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

三重四极杆气质联用仪（GCMS-TQ 8040）

### 1.2 分析条件

GC-MS/MS 条件：

色谱柱：InertCap 5MS/NP, 30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$

进样口温度：280  $^{\circ}\text{C}$

进样方式：分流进样（分流比 30:1）

柱温程序：80  $^{\circ}\text{C}$  (3 min) 25  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  280  $^{\circ}\text{C}$  (1 min)

恒线速度：35.0 cm/sec

柱流量：0.90 mL/min

进样量：1  $\mu\text{L}$

离子化方式：EI

离子源温度：230  $^{\circ}\text{C}$

色谱-质谱接口温度：250  $^{\circ}\text{C}$

溶剂延迟时间：4.5 min

检测器电压：调谐电压 +0.6 kV

采集方式：MRM 多反应检测模式，特征离子见表 1

### 1.3 样品处理

用甲醇配置纯品苯胺的储备液和使用溶液（500 mg/L），取适量标液在 50  $^{\circ}\text{C}$  下挥干甲醇后，加入 900  $\mu\text{L}$  甲苯和 100  $\mu\text{L}$  HFAA 衍生化试剂（七氟丁酸酐），按与样品同样的温度、时间衍生化。

水样通过 1 mol/L 氢氧化钠调节 pH 值到 11，取 10 mL 于预先装有 1g NaCl 的离心管

中，加入 2 mL 甲苯涡旋振荡萃取 1min，离心后分出上清液。用 2 mL 甲苯重复萃取一次，合并两次萃取液。取 900  $\mu$ L 萃取液到样品瓶中，加入 100  $\mu$ L HFAA，密封。70 $^{\circ}$ C 加热进行衍生化反应半小时。冷却到室温后，上 GC-MS/MS 进行分析。

表 1 组分名称、保留时间及衍生物特征离子

化合物名称	英文名称	保留时间 (min)	CAS 号	定量离子	CE	定性离子 1	CE	定性离子 2	CE
苯胺	Aniline	6.518	62-53-3	120>77	15	120>92	6	289>120	15

## 2. 结果讨论

### 2.1 色谱图

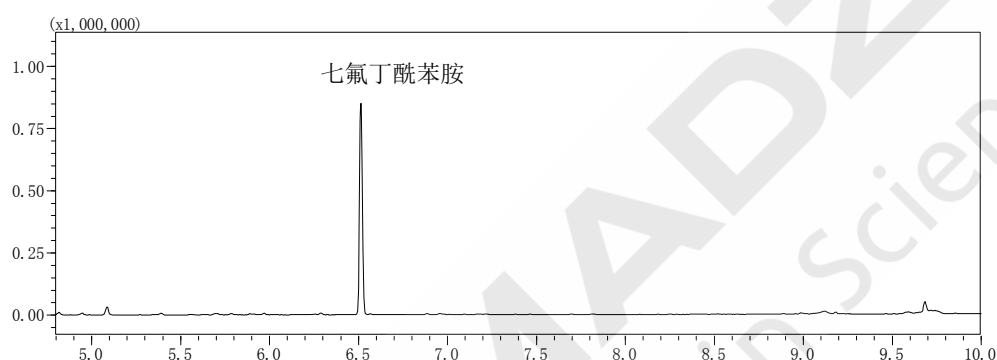


图 1 苯胺衍生物标准品溶液 (10  $\mu$ g/L) 的 TIC 谱图

### 2.2 标准曲线、重复性和检出限

利用 HFAA (七氟丁酸酐) 将苯胺衍生化后，以甲苯为稀释溶剂配制成折合苯胺浓度为 1、5、10、20、50 和 100  $\mu$ g/L 的七氟丁酰苯胺标准溶液。以 MRM 方式进行采集。以浓度作为横坐标，峰面积作为纵坐标，绘制标准曲线及 MRM 图，见下图 2 所示，检出限按照 3 倍信噪比计算，峰面积的重复性以 1  $\mu$ g/L 的标准样品连续进样 6 次，计算其峰面积的相对标准偏差 (RSD%)。化合物标准曲线的相关系数 (R)、最低检出限 (LOD) 及峰面积的 RSD 见表 2。

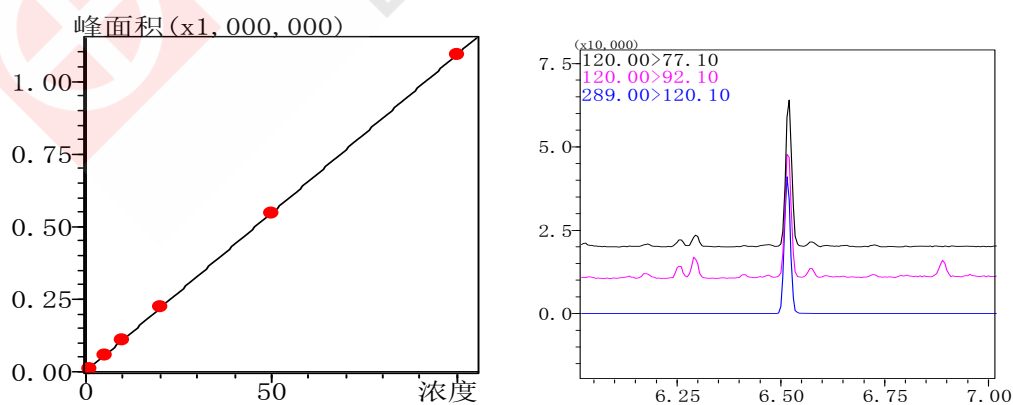


图 2 苯胺衍生物的标准曲线及 MRM 图 (1  $\mu$ g/L)

表 2 标准曲线相关系数、最低检出限 (LOD,  $\mu\text{g/L}$ ) 及峰面积的 RSD (%) (n=6)

化合物名称	衍生物名称	相关系数	检出限	RSD%
苯胺	七氟丁酰苯胺	0.9999	0.19	1.77

### 2.3 回收率

向空白样品中添加苯胺标准使用溶液, 加标浓度为  $3 \mu\text{g/L}$ , 按 1.3 节所述萃取方法平行处理 4 次, 4 次平均回收率及相对标准偏差 RSD (%) 如表 3 所示。由表 3 可知, 方法相对标准偏差为 2.28%, 回收率为 80.67%, 说明方法的重复性和准确性较好。

表 3 样品加标回收

化合物名称	衍生物名称	样品含量 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标量 $3 \mu\text{g/L}$	
			平均回收率(%)	RSD (%)
苯胺	七氟丁酰苯胺	ND	80.67	2.28

### 3 结论

采用岛津公司三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8040 对废水中的苯胺进行分析, 该方法操作简单, 重现性好, 在  $3 \mu\text{g/L}$  的加标浓度下, 加标回收率大于 80%, 最低检出限小于  $0.19 \mu\text{g/L}$ 。采用甲苯液液萃取, HFAA 酰基化的前处理方法可以有效改善苯胺色谱峰形; 通过串联质谱 MRM 模式进行分析, 能够有效降低基质干扰, 提高方法灵敏度和检测结果可靠性。该方法快速、简便, 可为水体中的微量苯胺类物质快速测定提供借鉴。

# GCMS 测定地表水中硝基苯类化合物含量

**摘要:** 本文建立了气质联用仪检测地表水中 6 种硝基苯类化合物的分析方法。样品经二氯甲烷提取后用 GCMS 进行检测。在 0.1 ~10  $\mu\text{g/mL}$  浓度范围内 6 种硝基苯类化合物线性良好, 相关系数均在 0.999 以上。以 0.1  $\mu\text{g/mL}$  标液进行重复性实验, 各组分峰面积 RSD 均小于 10% ( $n=5$ )。样品的加标回收率在 88.3~96.7%之间, 均能满足日常检测的要求。

**关键词:** GCMS 地表水 硝基苯类化合物

硝基苯类化合物在化工合成工艺中是极其重要的基本有机中间体, 被广泛用于精细化工、纺织、印染等工业中。然而硝基苯类化合物为剧毒性物质, 在给人类工业带来巨大贡献的同时也给自然环境和人类带来潜在危害。硝基苯类化合物侵入人体后主要作用于血液、肝脏、肾脏及中枢神经系统。它能够损害红细胞引起溶血, 降低血液运输氧的功能, 严重时会引起高血红蛋白症从而导致死亡。还会破坏肝脏细胞从而导致肝脏中毒、变性, 严重时会导致急性肝坏死等。环境中的硝基苯类化合物主要来自化工厂、染料厂的废水废气, 在生产过程中因转化不彻底而残留, 随废物排放水中, 从而造成对地表水和地下水的污染。贮运过程中的意外事故, 也会造成硝基苯的严重污染。中国 GB3838-2002《地表水环境质量标准》集中式生活饮用水地表水源地特定项目中规定硝基苯类化合物标准限值见表 1。

本文选取了环境中地表水作为研究对象, 采用气质联用仪建立了地表水中硝基苯类化合物快速检测的方法, 该方法灵敏度高, 重复性好。

表 1 硝基苯类化合物标准限值

组分	浓度限值 (mg/L)
硝基苯	0.017
二硝基苯	0.5
硝基氯苯	0.05
2,4-二硝基甲苯	0.0003
2,4-二硝基氯苯	0.5
2,4,6-三硝基甲苯	0.5

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

岛津GCMS-QP2010 Ultra气质联用仪

### 1.2 分析条件

色谱柱: Rxi-1ms (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 $\mu\text{m}$ )	进样方式: 分流
进样口温度: 250 $^{\circ}\text{C}$	分流比: 5:1
柱温程序: 60 $^{\circ}\text{C}$ _15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _250 $^{\circ}\text{C}$ (3 min)	进样量: 1 $\mu\text{L}$
载气控制方式: 线速度	离子源温度: 230 $^{\circ}\text{C}$
线速度: 36.5 cm/sec	色谱质谱接口温度: 280 $^{\circ}\text{C}$

采集模式：SIM 模式。

### 1.3 样品前处理

#### 1.3.1 样品萃取

准确量取 500 mL 水样置于分液漏斗中，加入 25 mL 二氯甲烷萃取 5 min，静置 10 min 分层，分离有机相，再加入 15 mL 二氯甲烷重复萃取一次，合并萃取液并经无水硫酸钠干燥，浓缩至约为 0.5 mL，加入 5 mL 正己烷，继续浓缩至约 0.5 mL。

#### 1.3.2 样品净化

将浓缩后的萃取液转移至弗罗里硅土 SPE 净化柱中净化，用 10 mL 二氯甲烷/正己烷 (V/V, 9:1) 的混合液洗脱样品，将洗脱液浓缩至约 0.5 mL，用二氯甲烷定容至 1.0 mL，混匀，待测。

## 2. 结果与讨论

### 2.1 标准谱图

6 种硝基苯类化合物混标溶液 TIC 图如图 1 所示。

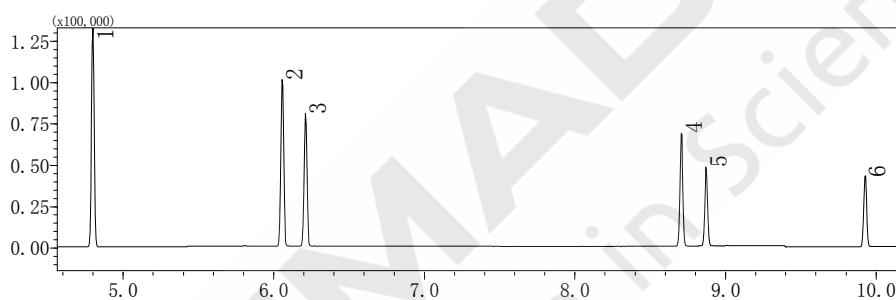


图 1 6 种硝基苯类化合物的 TIC 图

表 2 6 种硝基苯类化合物名称、保留时间及选择离子

No.	中文名称	CAS 号	英文名称	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	硝基苯	98-95-3	Nitrobenzene	4.800	77	123、65
2	对硝基甲苯	99-99-0	4-Nitrotoluene	6.060	137	65、91
3	对硝基氯苯	100-00-5	1-Chloro-4-nitrobenzene	6.215	75	111、157
4	2,4-二硝基甲苯	121-14-2	2,4-Dinitrotoluene	8.710	165	89、63
5	2,4-二硝基氯苯	97-00-7	1-Chloro-2,4-dinitrobenzene	8.875	202	75、110
6	2,4,6-三硝基甲苯	118-96-7	2,4,6-Trinitrotoluene	9.930	210	89、63

### 2.2 标准曲线

分别配制浓度为 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10  $\mu\text{g/mL}$  的标准溶液，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制各组分标准曲线如图 2 所示。以 0.1  $\mu\text{g/mL}$  标样数据，按照 3 倍的信噪比计算方法的检出限，检出限和标准曲线相关系数如表 3 所示。

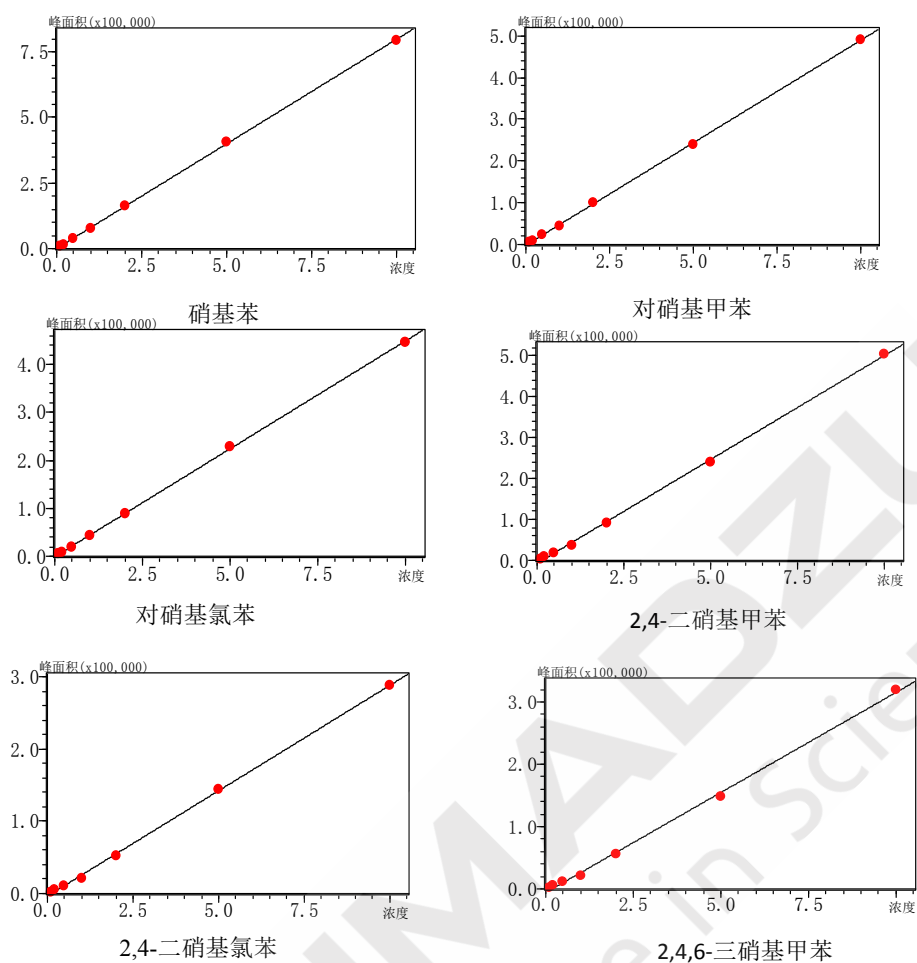


图 2.6 种硝基苯类化合物标准曲线

表 3.6 种硝基苯类化合物标准曲线相关系数及检出限

No.	化合物名称	相关系数	检出限( $\mu\text{g/L}$ )
1	硝基苯	0.9999	0.007
2	对硝基甲苯	0.9998	0.017
3	对硝基氯苯	0.9998	0.015
4	2,4-二硝基甲苯	0.9995	0.018
5	2,4-二硝基氯苯	0.9996	0.031
6	2,4,6-三硝基甲苯	0.9990	0.025

### 2.3 重复性结果

取浓度为  $0.1\mu\text{g/mL}$  的标准溶液，连续进样 5 次，考察仪器重复性，各组分峰面积及 RSD % 见表 4。

表 4 重复性结果 (n=5)

No.	组分名称	峰面积					平均值	RSD(%)
		1	2	3	4	5		
1	硝基苯	7414	7593	7624	7746	7370	7549	2.06
2	对硝基甲苯	4404	4359	4450	4571	4390	4435	1.87
3	对硝基氯苯	4021	3973	4042	3869	3754	3932	3.04

4	2,4-二硝基甲苯	3682	3555	3597	3560	3416	3562	2.70
5	2,4-二硝基氯苯	1936	1934	2088	1938	1722	1924	6.78
6	2,4,6-三硝基甲苯	1965	1829	1754	1697	1630	1775	7.27

## 2.4 回收率

在水样中加入硝基苯类化合物混合标准溶液，添加浓度为 0.2 μg/L，按照 1.3 步骤进行样品前处理，GCMS 检测，得到水样的加标回收率结果见表 5。

表 5 样品加标回收率结果

No.	化合物名称	回收率 (%)
1	硝基苯	88.3
2	对硝基甲苯	96.7
3	对硝基氯苯	96.3
4	2,4-二硝基甲苯	92.5
5	2,4-二硝基氯苯	91.9
6	2,4,6-三硝基甲苯	88.4

## 2.5 样品测试

按照 1.3 样品前处理步骤对地表水样品进行处理，并用 GCMS 进行检测。该样品谱图见图 3，测定结果见表 6。

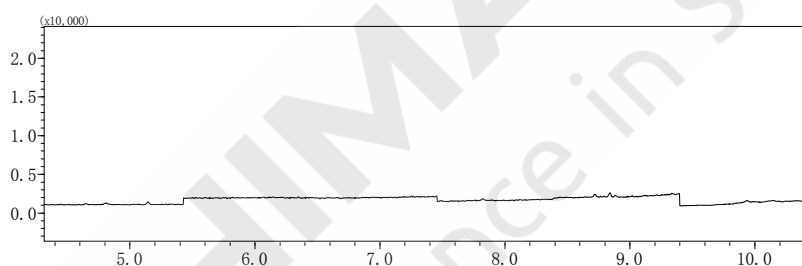


图 3 样品 TIC 色谱图

表 6 样品测定结果

No.	化合物	保留时间	含量 (mg/L)
1	硝基苯	4.800	N.D
2	对硝基甲苯	6.060	N.D
3	对硝基氯苯	6.215	N.D
4	2,4-二硝基甲苯	8.710	N.D
5	2,4-二硝基氯苯	8.875	N.D
6	2,4,6-三硝基甲苯	9.930	N.D

备注：N.D 为未检出。

## 3. 结论

本方法采用岛津 GCMS-QP2010Ultra 气质联用仪对地表水中 6 种硝基苯类化合物进行分析。在 0.1~10 μg/mL 标准曲线线性良好，方法检出限为 0.007~0.031 μg/L (3 倍信噪比计算)，6 种硝基苯类化合物的加标回收率在 88.3~96.7% 之间。方法适用于地表水中 6 种硝基苯类化合物的测定。

# ICP-AES 法同时测定水质中多种元素的含量

**摘要:** 参考环境标准HJ 776-2015《水质 32种元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》，使用岛津公司ICPE-9820全谱直读型电感耦合等离子体发射光谱仪同时测定水质标准物质CRM-TMDW中Be、Cd、Co、Cr等多种元素含量，并通过加标回收率实验对方法进行验证。实验结果表明，该方法操作简单，定量准确，可满足水质中多种元素的含量分析。

**关键词:** 水质 ICP-AES 微量元素

水是生命的源泉，是人类赖以生存和发展必不可少的重要物质资源之一，是生命最需要的主要物质。水质的监测对水环境的保护、水污染控制以及维护水环境健康方面起着至关重要的作用。国家卫生部和环境保护部不断发布新标准持续完善和规范水质分析检测的方法。ICP-AES 用于水质中的元素分析，具有灵敏度高、线性范围宽、测

试速度快、可同时测定多元素等优点。

本文参考 2016 年 1 月 1 日实施的环境标准 HJ 776-2015《水质 32 种元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》采用岛津全新全谱直读型电感耦合等离子体发射光谱仪 ICPE-9820，测定了水质标准物质 CRM-TMDW 中的多种元素含量。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 ICPE-9820 全谱发射光谱仪。

### 1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿分别为塑料或玻璃材质，使用硝酸溶液（1+1）浸泡24小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用HNO<sub>3</sub>试剂为优级纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

### 1.3 样品的前处理

水质标准样品直接上机测试，称取部分样品进行加标回收率实验。

### 1.4 仪器参数

仪器工作条件如表 1 所示。

表 1. 仪器工作条件

观测方向	雾化器类型	矩管类型	雾化室	辅助气流速 (L/min)	等离子气流速 (L/min)	载气流速 (L/min)	高频频率 (MHz)	高频输出功率 (kW)
轴向/径向	同心	Mini	旋流	1.2	10	0.7	27.12	1.2

## 2. 结果与讨论

### 2.1 标准曲线溶液配制

为保证分析结果的准确性，采用称重法逐级稀释，配制介质为 2% HNO<sub>3</sub> 的 Al、As、Ba、Be、Bi、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Li、Mn、Mo、Ni、Pb、Sb、Se、Sr、Tl、K、Ca、Na、Mg、V 和 Zn 元素不同浓度标准溶液于 50 mL 容量瓶中，配制浓度以计算理论值填写，如表 2 所示。

本方法线性范围宽，从最低 10.0  $\mu\text{g/L}$  到最高浓度 80020  $\mu\text{g/L}$ ，ICPE-9820 轴向径向自动切换功能可实现高低元素含量同时测定。

表 2. 多元素标准溶液浓度及波长

	波长 (nm)	标准曲线浓度( $\mu\text{g/L}$ )						
		Blank	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6
Al	394.403	0.00	10.0	24.9	49.8	99.6	248.4	--
As	193.759	0.00	10.0	24.9	49.8	99.6	248.4	--
Ba	233.527	0.00	10.0	24.9	49.8	99.6	--	--
Be	234.861	0.00	10.0	24.9	49.8	99.6	--	--
Bi	223.061	0.00	10.0	24.9	49.8	99.6	--	--
Cd	214.438	0.00	10.0	24.9	49.8	99.6	--	--
Co	228.616	0.00	10.0	24.9	49.8	99.6	--	--
Cr	267.716	0.00	10.0	24.9	49.8	99.6	--	--
Cu	224.700	0.00	10.0	24.9	49.8	99.6	--	--
Fe	259.940	0.00	10.0	24.9	49.8	99.6	248.4	--
Li	610.364	0.00	10.0	24.9	49.8	99.6	--	--
Mn	257.610	0.00	10.0	24.9	49.8	99.6	--	--
Mo	202.030	0.00	9.7	24.3	48.4	96.9	242.0	--
Ni	221.647	0.00	10.0	24.9	49.8	99.6	248.4	--
Pb	220.353	0.00	10.0	24.9	49.8	99.6	248.4	--
Sb	217.581	0.00	10.0	24.9	49.8	99.6	248.4	497.9
Se	196.090	0.00	10.7	26.7	53.3	106.7	266.5	--
Sr	216.596	0.00	10.0	24.9	49.8	99.6	248.4	497.9
Tl	190.864	0.00	10.0	24.9	49.8	99.6	248.4	497.9
V	292.402	0.00	10.0	24.9	49.8	99.6	--	--
Zn	202.548	0.00	10.0	24.9	49.8	99.6	248.4	--

元素	波长 (nm)	标准曲线浓度( $\mu\text{g/L}$ )				
		Blank	STD7	STD8	STD9	STD10
K	766.490	0.00	2000	5010	10030	20040
Na	330.232	0.00	1990	4970	9940	19870
Mg	383.826	0.00	2000	5020	10040	20060

	波长 (nm)	标准曲线浓度( $\mu\text{g/L}$ )				
		Blank	STD11	STD12	STD13	STD14
Ca*	317.933	0.00	10000	19990	40000	80020

注：\* 径向观测

## 2.2 部分元素标准曲线如下：

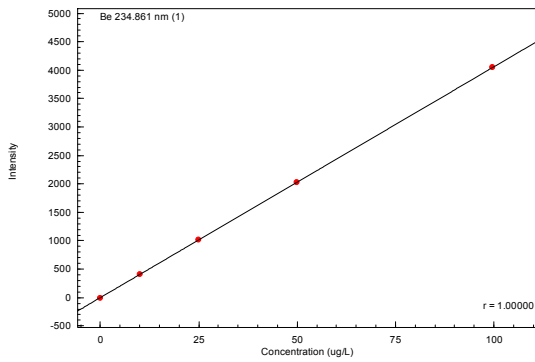


图 1 Be 元素的标准曲线

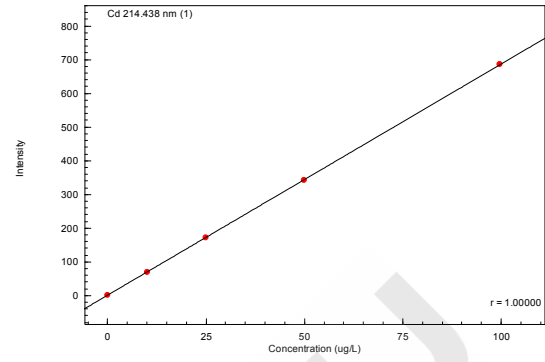


图 2 Cd 元素的标准曲线

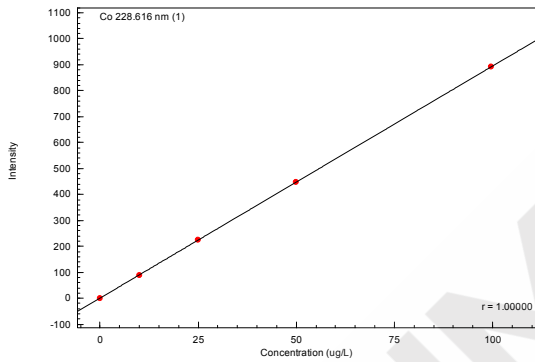


图 3 Co 元素的标准曲线

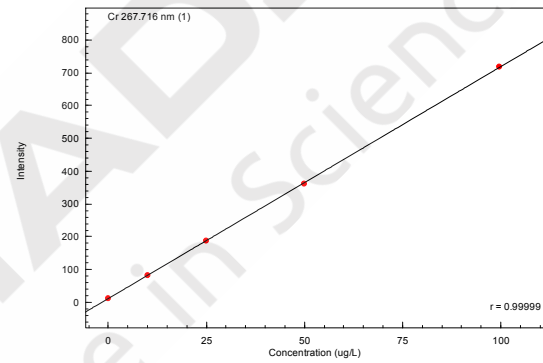


图 4 Cr 元素的标准曲线

## 2.3 部分元素谱线轮廓

多元素同时分析时,因为发出的谱线数量非常多,所以谱线可能存在重叠(称为光谱干扰)。当样品中含多种组分并存在光谱干扰时,岛津ICPESolution软件具有独特的“最佳波长优化”功能,可根据各元素波长灵敏度和信噪比以及谱线间相互干扰情况,自动选择最佳波长。

Be 234.861 Best

条件1

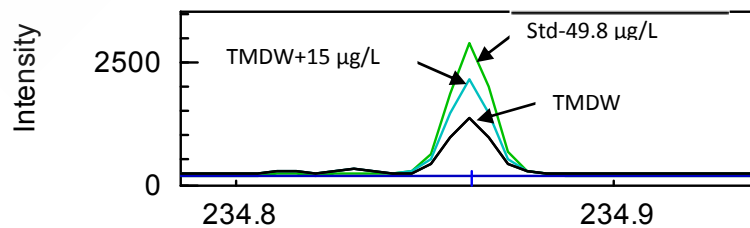


图 5 Be 元素谱峰轮廓图

### Cd 214.438 Best

条件1

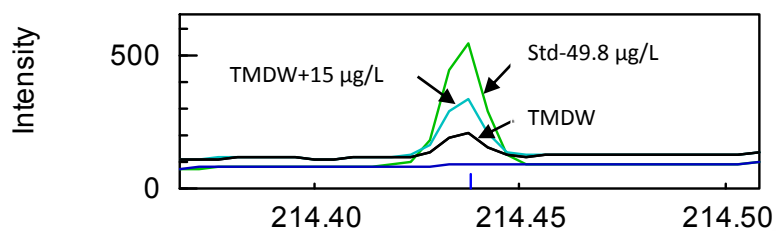


图 6 Cd 元素谱峰轮廓图

### Co 228.616 Best

条件1

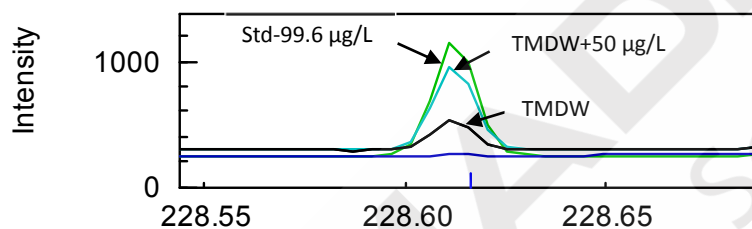


图 7 Co 元素谱峰轮廓图

### Cr 267.716 Best

条件1

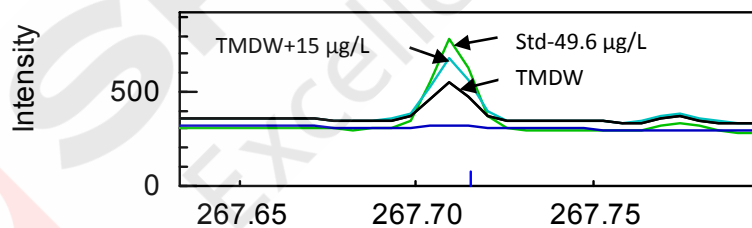


图 8 Cr 元素谱峰轮廓图

## 2.4 样品分析结果及检出限

使用 ICPE-9820 直接测定水质有证标样 CRM-TMDW 中多种元素的含量。对样品空白的分析元素进行 10 次测定，软件中设置[显示定量下限]，标准曲线自动计算各元素的检出限 ( $3\sigma$ )。实验结果见表 3。

表 3. CRM-TMDW 分析结果及加标回收率实验

元素	方法检出限 (mg/L)	标准值( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果( $\mu\text{g/L}$ )	加标值( $\mu\text{g/L}$ )	加标后测定值 ( $\mu\text{g/L}$ )	回收率(%)
Al	0.007	120 $\pm$ 1	119	50	169	100
As	0.014	80 $\pm$ 1.6	80.3	50	126	91.4
Ba	0.00018	50.0 $\pm$ 0.5	50.0	50	96.9	93.8
Be	0.00008	20.0 $\pm$ 0.4	19.9	15	33.8	92.7
Bi	0.002	10.0 $\pm$ 0.2	10.6	15	24.6	93.3
Ca	0.18	35000 $\pm$ 180	35040	19530	52700	90.4
Cd	0.0003	10.0 $\pm$ 0.2	10.2	15	24.0	92.0
Co	0.0003	25.0 $\pm$ 0.4	25.2	50	72.2	94.0
Cr	0.0007	20.0 $\pm$ 0.3	19.8	15	33.6	92.0
Cu	0.0013	20.0 $\pm$ 0.3	20.0	50	65.9	91.8
Fe	0.0005	100 $\pm$ 2	99.9	50	147	94.2
K	0.047	2500 $\pm$ 25	2485	2500	4923	97.5
Li	0.0085	20.0 $\pm$ 0.4	20.4	15	37.4	113
Mg	0.069	9000 $\pm$ 54	9040	10000	18180	91.4
Mn	0.00023	40.0 $\pm$ 0.6	39.8	50	85.1	90.6
Mo	0.0008	100 $\pm$ 2	100.0	50	147	94.0
Na	0.103	6000 $\pm$ 36	5966	5000	10870	98.1
Ni	0.0004	60.0 $\pm$ 0.9	59.3	50	105	91.4
Pb	0.001	40.0 $\pm$ 0.8	37.2	50	86.1	97.8
Sb	0.0069	10.0 $\pm$ 0.2	10.1	15	23.7	90.7
Se	0.0052	10.0 $\pm$ 0.5	9.8	15	26.0	108
Sr	0.002	250 $\pm$ 3	250	50	298	96.0
Tl	0.009	10.0 $\pm$ 0.5	10.5	50	56.0	91.0
V	0.0006	30.0 $\pm$ 0.6	30.0	50	77.7	95.4
Zn	0.0005	70.0 $\pm$ 1.1	69.9	50	117	95.0

### 3. 结论

使用岛津公司 ICPE-9820 全谱直读型电感耦合等离子体发射光谱仪同时测定了水质标准物质 CRM-TMDW 中 Be、Cd、Co、Cr 等 25 种元素含量, 分析结果与标准值吻合, 回收率良好。该方法具有灵敏度高, 检出限低, 分析速度快, 操作简单, 可行度高等特点, 可满足水质中高低含量多种元素同时分析的要求。

# ICPMS-2030 测定地下水中多种金属元素的含量

**摘要:** 参考环境标准HJ 678-2013《水质 金属总量的消解 微波消解法》和《全国土壤污染状况详查地下水样品分析测试方法技术规定》，使用岛津ICPMS-2030型电感耦合等离子体质谱仪测定地下水中多种可溶性金属元素和总量金属元素的含量。实验结果表明，该方法操作简单，定量准确，线性范围宽，可满足地下水中多种金属元素含量的同时分析。

**关键词:** 地下水 ICPMS-2030 金属元素

地下水是水资源的重要组成部分，具有水量稳定，水质好的优点，是农业灌溉、工矿和居民生活用水的重要水源之一。然而据《全国地下水污染防治规划》介绍，来自地表污水排放和农耕、垃圾填埋渗透等方面的污染使得中国过半城市的地下水受到不同程度的污染，其中铅、砷、铬、锰等重金属污染是地下水污染的主要组分。因此，准确分析测试地下水样品中的金属元素含量，对土壤污染状况详查和地下水污染修复具

有重要的指导意义。电感耦合等离子体质谱法用于地下水中重金属的检测具有检出限低、动态范围宽、分析速度快、准确度高无与伦比的优点。

本文参考环境标准 HJ 678-2013《水质 金属总量的消解 微波消解法》和《全国土壤污染状况详查地下水样品分析测试方法技术规定》，使用岛津 ICPMS-2030 型电感耦合等离子体质谱仪测定地下水中的多种可溶性金属元素和总量金属元素的含量。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪

### 1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿分别为塑料或玻璃材质，使用硝酸溶液（1+1）浸泡24小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用的HCl和HNO<sub>3</sub>为优级纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

### 1.3 样品前处理

#### 1.3.1 可溶性元素

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

#### 1.3.2 元素总量

量取 25 mL 混合均匀的水样于微波消解罐中，加入 4 mL 浓 HNO<sub>3</sub> 和 1 mL 浓 HCl，观察溶液，如有大量气泡产生，置于通风橱中静置，待反应平稳后盖上消解罐盖，放入微波消解仪中，设定消解温度为 180℃，消解持续时间为 15 min，开始消解。消解结束后取出消解内罐，置于电热板上亚沸状态下加热浓缩，定容至 25 mL 容量瓶中，摇匀待测。

### 1.4 仪器参数

等离子体参数：

高频功率：1.2 kW  
辅助气流速：1.1 L/min  
矩管类型：Mini  
雾化室：旋流  
采样深度：5.0 mm  
碰撞池参数：  
碰撞气种类：He  
池电压：-21 V

等离子体气流速：8.0 L/min  
载气流速：0.7 L/min  
雾化器类型：同心  
雾室温度：5 °C  
高频频率：27.12 MHz  
碰撞气流速：6.0 mL/min  
能量过滤器电压：5.0 V

## 2. 结果与讨论

### 2.1 标准曲线溶液配制

配制介质为 5% HNO<sub>3</sub> 的 Ag、As、Be、Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Mo、Ni、Pb、Sb、Se、Sn、Ti、Tl、V 和 Zn 元素不同浓度标准溶液于 50 mL 容量瓶中，配制浓度如表 1 所示。配制浓度为 200 µg/L 的 Sc、Ge、Y、Tb 和 Ho 内标溶液于 100 mL 容量瓶中。

表 1. 标准溶液浓度及分析质量数

元素	质量数 (amu)	标准曲线浓度(µg/L)					
		STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6
Ag	107	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0
As	75	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0
Be*	9	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0
Cd	114	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0
Co	59	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0
Cr	52	0.00	1.00	5.00	10.0	20.0	50.0
Cu	65	0.00	1.00	5.00	10.0	20.0	50.0
Mn	55	0.00	1.00	5.00	10.0	20.0	50.0
Mo	98	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0
Ni	60	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0
Pb	208	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0
Sb	121	0.00	1.00	5.00	10.0	20.0	50.0
Se	78	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0
Sn	120	0.00	1.00	5.00	10.0	20.0	50.0
Ti	48	0.00	1.00	10.0	50.0	100.0	200.0
Tl	205	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0
V	51	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0
Zn	66	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0

注：\*为使用No Gas模式

### 2.2 部分元素标准曲线如下：

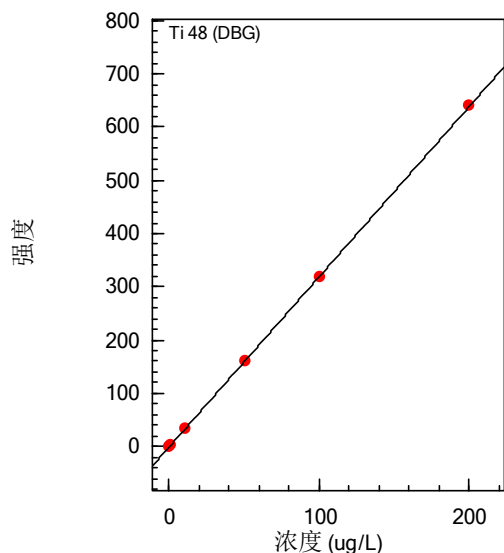


图 1 Ti 元素的标准曲线  $r=1.00000$

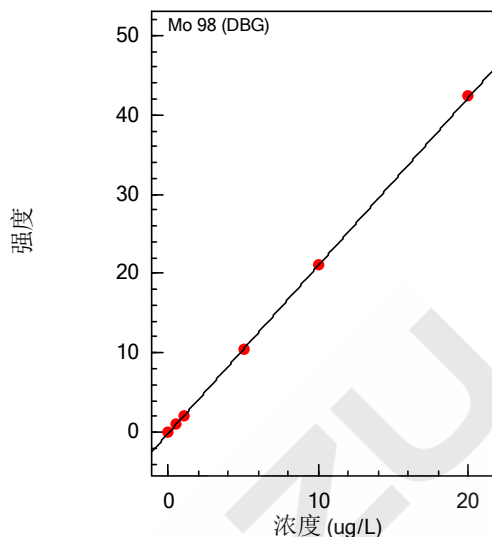


图 2 Mo 元素的标准曲线  $r=1.00000$

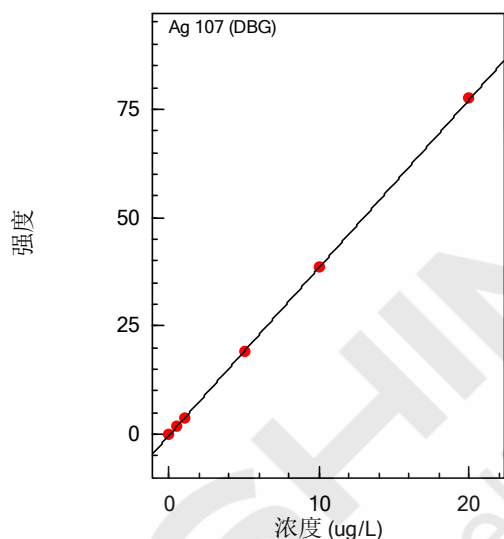


图 3 Ag 元素的标准曲线  $r=1.00000$

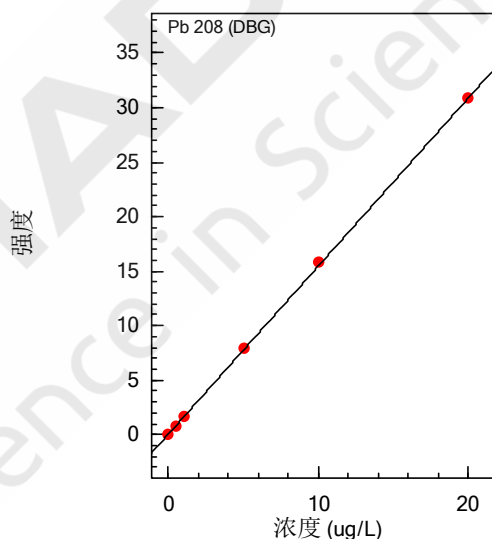


图 4 Pb 元素的标准曲线  $r=0.99993$

### 2.3 部分元素质量轮廓图

质谱分析存在着同量异位素干扰、多原子离子干扰、难熔氧化物干扰、双电荷离子干扰和基体干扰等多种类型的干扰因素。ICPMS-2030的八极杆碰撞池通过引入氦气碰撞，可以有效地消除干扰。当分析结果异常，需要经验去识别甄选时，岛津LabSolutions ICPMS软件具有独特的“诊断助手”功能，可根据各元素的质量灵敏度、等效背景浓度、干扰情况等因素综合判断，对结果做出“Best”，“Good”和“NG”的判断，并给出相应的诊断依据，可大大提高分析效率并保证分析结果的准确性。

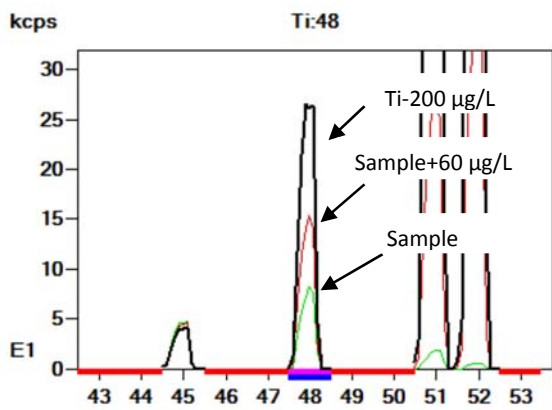


图 5 Ti 元素质量轮廓图

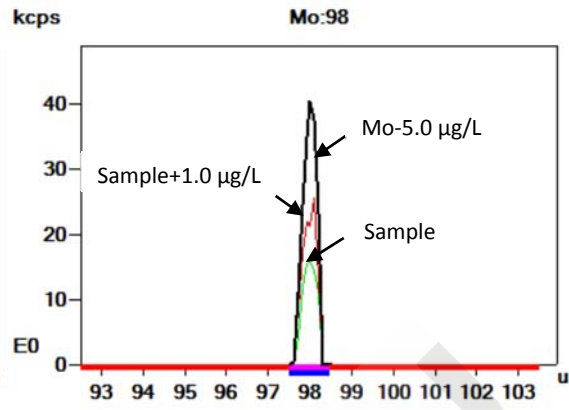


图 6 Mo 元素质量轮廓图

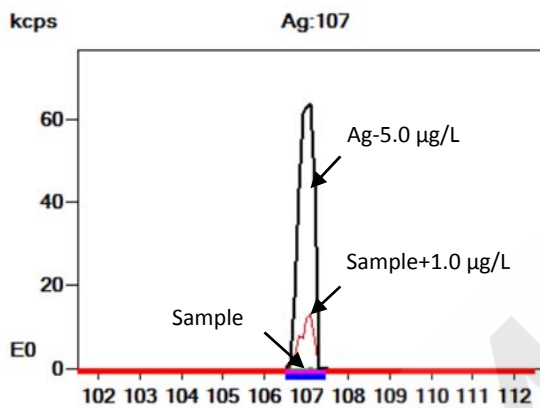


图 7 Ag 元素质量轮廓图

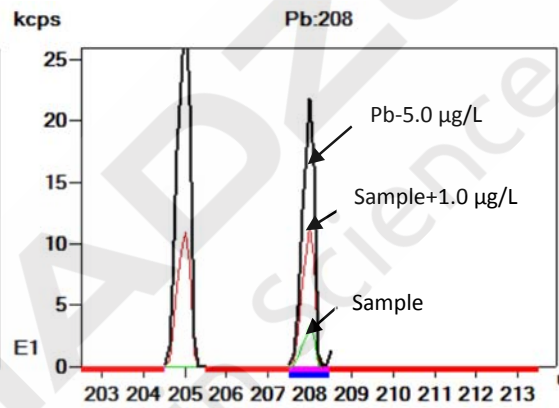


图 8 Pb 元素质量轮廓图

## 2.4 样品分析结果及检出限

使用 ICPMS-2030 直接测定地下水中可溶性和总量金属元素的含量。对样品空白的分析元素进行 11 次测定，依据 HJ 168-2010《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》中检出限计算公式  $MDL=t_{(n-1,0.99)}*S$  计算各元素的方法检出限。实验结果见表 2 和表 3。

表 2. 地下水样品可溶性元素分析结果

元素	校正内标	方法检出限 (µg/L)	测定结果(µg/L)	RSD(%) (n=3)	加标量(µg/L)	加标回收率 (%)
Ag	<sup>89</sup> Y	0.015	N.D.	--	1.00	81
As	<sup>74</sup> Ge	0.05	2.16	1.17	1.00	106
Be*	<sup>45</sup> Sc	0.002	N.D.	--	1.00	116
Cd	<sup>89</sup> Y	0.007	0.03	2.02	1.00	106
Co	<sup>45</sup> Sc	0.008	0.39	2.42	1.00	88
Cr	<sup>45</sup> Sc	0.02	0.06	1.52	1.00	92
Cu	<sup>45</sup> Sc	0.06	0.67	2.17	1.00	89
Mn	<sup>45</sup> Sc	0.018	0.57	1.61	1.00	104
Mo	<sup>89</sup> Y	0.05	2.12	2.19	4.00	94
Ni	<sup>45</sup> Sc	0.03	0.77	2.71	1.00	87
Pb	<sup>165</sup> Ho	0.02	N.D.	--	1.00	101
Sb	<sup>159</sup> Tb	0.31	1.35	0.62	1.00	106

Se	<sup>89</sup> Y	0.12	0.43	4.99	1.00	120
Sn	<sup>89</sup> Y	0.06	N.D.	--	1.00	97
Ti	<sup>45</sup> Sc	0.05	49.9	0.53	50.0	94
Tl	<sup>165</sup> Ho	0.006	N.D.	--	1.00	97
V	<sup>45</sup> Sc	0.007	0.81	1.57	1.00	93
Zn	<sup>45</sup> Sc	0.09	0.59	2.40	4.00	108

注：\*使用 No Gas 模式；N.D.表示未检出

表 3. 地下水样品元素总量分析结果

元素	校正内标	方法检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果( $\mu\text{g/L}$ )	RSD(%) (n=3)	加标量( $\mu\text{g/L}$ )	加标回收率 (%)
Ag	<sup>89</sup> Y	0.015	0.08	1.23	1.00	101
As	<sup>74</sup> Ge	0.05	2.38	2.44	4.00	88
Be*	<sup>45</sup> Sc	0.002	N.D.	--	1.00	107
Cd	<sup>89</sup> Y	0.007	0.07	1.64	1.00	98
Co	<sup>45</sup> Sc	0.008	0.60	2.25	1.00	97
Cr	<sup>45</sup> Sc	0.02	0.99	2.28	1.00	100
Cu	<sup>45</sup> Sc	0.06	1.63	2.58	4.00	92
Mn	<sup>45</sup> Sc	0.018	42.4	0.40	60	89
Mo	<sup>89</sup> Y	0.05	2.07	1.17	4.00	100
Ni	<sup>45</sup> Sc	0.03	1.80	1.53	4.00	90
Pb	<sup>165</sup> Ho	0.02	1.53	0.33	4.00	97
Sb	<sup>159</sup> Tb	0.31	3.28	1.06	4.00	84
Se	<sup>89</sup> Y	0.12	0.29	4.54	1.00	103
Sn	<sup>89</sup> Y	0.06	1.44	1.73	1.00	95
Ti	<sup>45</sup> Sc	0.05	52.9	0.79	60.0	90
Tl	<sup>165</sup> Ho	0.006	N.D.	--	1.00	98
V	<sup>45</sup> Sc	0.007	4.59	1.29	4.00	94
Zn	<sup>45</sup> Sc	0.09	9.01	1.82	4.00	95

注：\*使用 No Gas 模式；N.D.表示未检出

### 3. 结论

使用岛津公司新品 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪测定了地下水中的多种金属元素含量，分析结果线性相关系数良好， $r > 0.9995$ ，加标回收率良好，测定结果满足技术规范的质控要求的 70%-130% 之间。该方法具有灵敏度高，检出限低，精密度高，分析速度快，操作简单，可行度高等特点，线性范围宽，可满足地下水样品中多种可溶性和总量金属元素含量的分析。

### 第三篇 农产品样品



SHI  
Excellence

# ICPMS-2030 测定大米中多元素的含量

**摘要:** 参考全国土壤污染状况详查农产品样品分测试方法技术规定,使用岛津ICPMS-2030型电感耦合等离子体质谱仪测定标准品大米GSB-22中多元素的含量。实验结果表明,该方法操作简单,定量准确,线性范围宽,测定值与标准值吻合,加标回收率在94.0~101%之间,可满足大米中多种金属元素高低含量的同时分析。

**关键词:** 大米 ICPMS-2030 金属元素

大米是东方人的主食,大米可提供丰富维生素、谷维素、蛋白质、花青素等营养成分,具有补中益气、健脾养胃、益精强志、和五脏、通血脉、聪耳明目、止烦、止渴、止泻的功效,米粥具有补脾、和胃、清肺功效。但是工业化进程中导致土壤受到了不同程度的污染,间接导致了大米种植过程中重金属污染,所以对于大米中金属的监控十分有必要。

《全国土壤污染状况详查农产品样品分测试方法技术规定》是针对“全国土壤污染状况详查”所采集的农产品样品中无机元素分析的需要,参照相关国家标准和行业标准制定的适用于农产品样品分析测试的技术规定。本文建立了采用岛津新品电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2030 测定了标准品大米 GSB-22 中多种金属元素含量。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪

### 1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿分别为塑料或玻璃材质,使用硝酸溶液(1+1)浸泡24小时后,用去离子水冲洗,干燥备用;实验所用HNO<sub>3</sub>为优级纯试剂,实验用水为超纯去离子水。

### 1.3 样品的采集和样品前处理

称取 0.4 g (精确至 0.0001g) 试样于聚四氟乙烯微波消解罐中,加入 4 mL HNO<sub>3</sub>, 盖上消解罐盖,放入微波消解仪消解。消解结束后冷却至室温,打开密闭消解罐,将消解液转移至 50 mL 容量瓶中,用超纯水定容至刻线,摇匀,待测。

### 1.4 仪器参数

等离子体参数:

高频功率: 1.2 kW

辅助气流速: 1.1 L/min

炬管类型: Mini

雾化室: 旋流

采样深度: 5.0 mm

碰撞池参数:

等离子体气流速: 8.0 L/min

载气流速: 0.7 L/min

雾化器类型: 同心

雾室温度: 5 °C

高频频率: 27.12 MHz

碰撞气种类: He

碰撞气流速: 6.0 mL/min

池电压: -21 V

能量过滤器电压: 5.0 V

## 2. 结果与讨论

### 2.1 标准曲线溶液配制

配制介质为 2% HNO<sub>3</sub> 的 As、Cd、Cr、Mn、Mo、Ni、Zn 元素不同浓度标准溶液于 100 mL 容量瓶中, 配制浓度如表 2 所示, 内标元素 In 浓度均为 10 µg/L, Ge 浓度为 50 µg/L。

表 1. 标准溶液浓度及分析质量数

元素	质量数 (amu)	标准曲线浓度(µg/L)					
		STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6
As	75	0	0.4	2	10	--	--
Cd	114	0	0.4	2	10	--	--
Cr*	52	0	0.2	1	5	--	--
Mn	55	0	--	--	20	100	500
Mo	98	0	1.6	8	40	--	--
Ni	60	0	0.4	2	10	--	--
Zn	66	0	--	--	20	100	500

注: \*为非使用氦气碰撞模式

### 2.2 部分元素标准曲线如下:

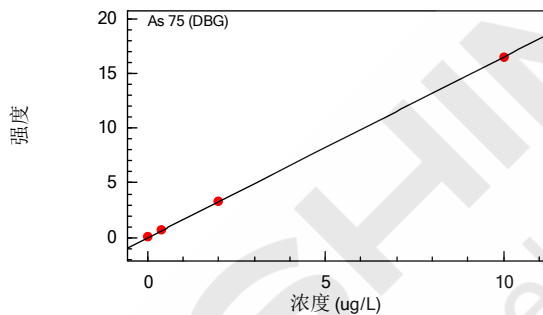


图 1 As 元素的标准曲线  $r=1.00000$

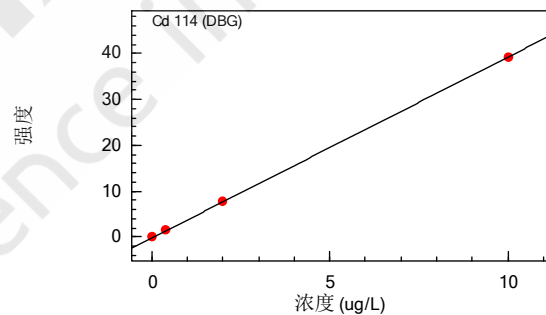


图 2 Cd 元素的标准曲线  $r=1.00000$

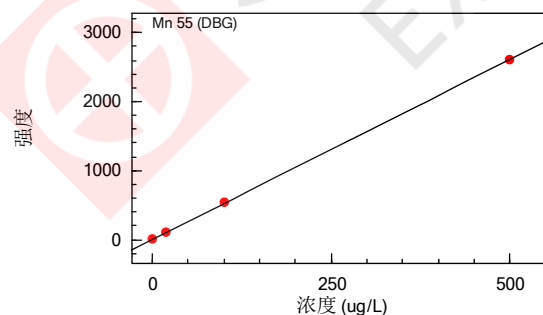


图 3 Mn 元素的标准曲线  $r=0.99997$

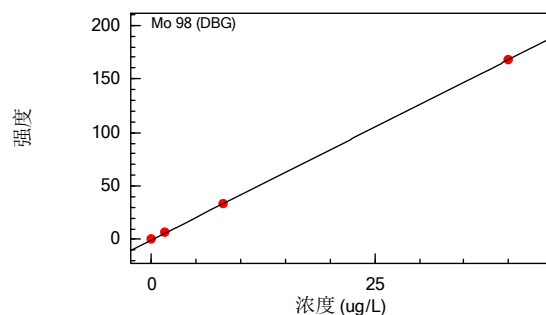


图 4 Mo 元素的标准曲线  $r=1.00000$

### 2.3 部分元素质量轮廓图

质谱分析存在着同量异位素干扰、多原子离子干扰、难熔氧化物干扰、双电荷离子干扰和基体干扰等多种类型的干扰因素。ICPMS-2030 的八极杆碰撞池通过引入氦气碰撞, 可以有效地消除干扰。当分析结果异常, 需要经验去识别甄选时, 岛津 LabSolutions ICPMS 软件具有独特的

“诊断助手”功能，可根据各元素的质量灵敏度、等效背景浓度、干扰情况等因素综合判断，对结果做出“Best”，“Good”和“NG”的判断，并给出相应的诊断依据，可大大提高分析效率并保证分析结果的准确性。

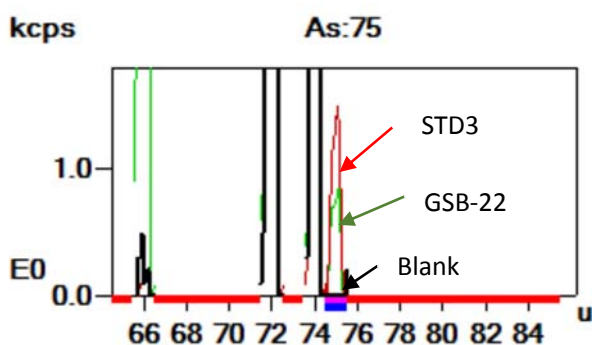


图 5 As 元素质量轮廓图

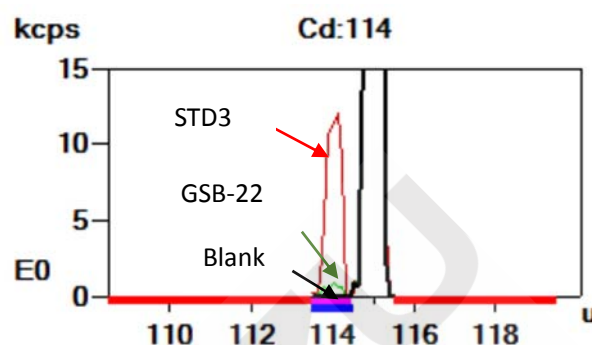


图 6 Cd 元素质量轮廓图

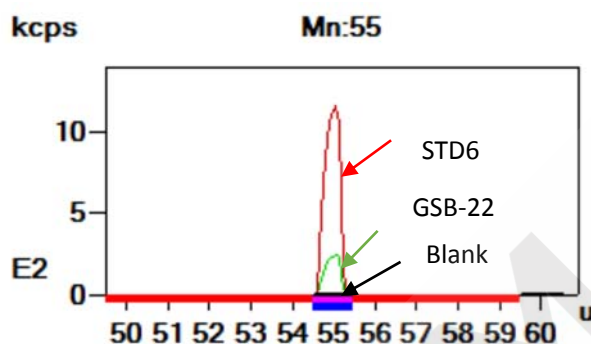


图 7 Mn 元素质量轮廓图

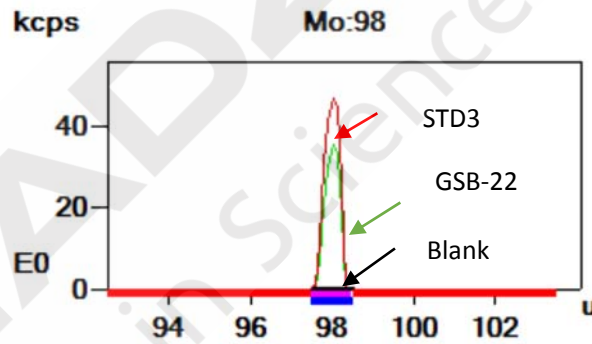


图 8 Mo 元素质量轮廓图

## 2.4 方法检出限

按照实验方法对标准曲线空白的分析元素进行 10 次测定，以结果的 3 倍标准偏差所对应的浓度值作为仪器检出限，并根据样品处理方法计算方法检出限，结果列于表 2。

表 2 方法检出限

元素	仪器检出限( $\mu\text{g/L}$ )	方法检出限( $\text{mg/kg}$ )
As	0.008	0.001
Cd	0.001	0.0001
Cr*	0.02	0.003
Mn	0.06	0.008
Mo	0.002	0.0003
Ni	0.02	0.003
Zn	0.02	0.003

注：\*为非使用氦气碰撞模式

## 2.5 样品分析及加标回收率

使用 ICPMS-2030 直接测定 GSB-22 大米粉样品中多种金属元素的含量，并进行加标回收实验。实验结果见表 3。

表 3. GSB-22 分析结果

元素	校正内标	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	样品含量 ( $\mu\text{g/g}$ )	标准值 ( $\mu\text{g/g}$ )	RSD(% (n=3)	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标回收率 (%)
As	$^{72}\text{Ge}$	0.82	0.10	0.12 $\pm$ 0.03	2.56	1.00	1.76	94.0
Cd	$^{115}\text{In}$	0.12	0.016	0.018 $\pm$ 0.002	4.80	1.00	1.12	100
Cr*	$^{74}\text{Ge}$	1.30	0.16	0.17 $\pm$ 0.05	2.89	0.5	1.77	94.0
Mn	$^{72}\text{Ge}$	88.1	11.0	11.5 $\pm$ 0.6	0.64	100	186	97.9
Mo	$^{115}\text{In}$	5.15	0.64	0.61 $\pm$ 0.03	0.82	4.0	9.20	101
Ni	$^{72}\text{Ge}$	1.48	0.19	0.21 $\pm$ 0.06	3.14	1.0	2.43	95.0
Zn	$^{115}\text{In}$	112.1	14.0	14.6 $\pm$ 0.6	0.68	100	209.5	98.5

注：\*为非使用氦气碰撞模式

### 3. 结论

使用岛津公司新品 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪测定了 GSB-22 大米粉样品中金属元素含量，加标回收率在 94.0~101%之间。该方法具有灵敏度高，检出限低，精密度高，分析速度快，操作简单，可行性高等特点，可以完全满足大米中多种金属元素准确分析的要求。

# ICPMS-2030 测定小麦中多元素的含量

**摘要:** 参考全国土壤污染状况详查农产品样品分测试方法技术规定, 使用岛津ICPMS-2030型电感耦合等离子体质谱仪测定了小麦粉标准品GBW08503b中多元素的含量。实验结果表明, 该方法操作简单, 定量准确, 线性范围宽, 测定值与标准值吻合, 加标回收率在93~103%之间, 可满足小麦中多种金属元素高低含量的同时分析。

**关键词:** 小麦 ICPMS-2030 金属元素

小麦是三大谷物之一, 几乎全作食用, 是人类的主食之一, 小麦磨成面粉后可制作面包、馒头、饼干、面条等食物; 发酵后可制成啤酒、酒精、白酒(如伏特加), 或生质燃料。小麦富含淀粉、蛋白质、脂肪、矿物质、钙、铁、硫胺素、核黄素、烟酸、维生素 A 及维生素 C 等。但是工业化进程中导致土壤受到了不同程度的污染, 间接导致了小麦种植过程中重金属污染, 所以对于小麦中金属的监控十分有必要。

《全国土壤污染状况详查农产品样品分测试方法技术规定》是针对“全国土壤污染状况详查”所采集的农产品样品中无机元素分析的需要, 参照相关国家标准和行业标准制定的适用于农产品样品分析测试的技术规定。本文建立了采用岛津新品电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2030 测定了标准品小麦粉 GBW08503b 中多种金属元素含量。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪

### 1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿分别为塑料或玻璃材质, 使用硝酸溶液(1+1)浸泡24小时后, 用去离子水冲洗, 干燥备用; 实验所用HNO<sub>3</sub>为优级纯试剂, 实验用水为超纯去离子水。

### 1.3 样品的采集和样品前处理

称取 0.4 g (精确至 0.0001g) 试样于聚四氟乙烯微波消解罐中, 加入 4 mL HNO<sub>3</sub>, 盖上消解罐盖, 放入微波消解仪消解。消解结束后冷却至室温, 打开密闭消解罐, 将消解液转移至 50 mL 容量瓶中, 用超纯水定容至刻线, 摇匀, 待测。

### 1.4 仪器参数

等离子体参数:

高频功率: 1.2 kW

辅助气流速: 1.1 L/min

炬管类型: Mini

雾化室: 旋流

采样深度: 5.0 mm

等离子体气流速: 8.0 L/min

载气流速: 0.7 L/min

雾化器类型: 同心

雾室温度: 5 °C

高频频率: 27.12 MHz

碰撞池参数:

碰撞气种类: He

池电压: -21 V

碰撞气流速: 6.0 mL/min

能量过滤器电压: 5.0 V

## 2. 结果与讨论

### 2.1 标准曲线溶液配制

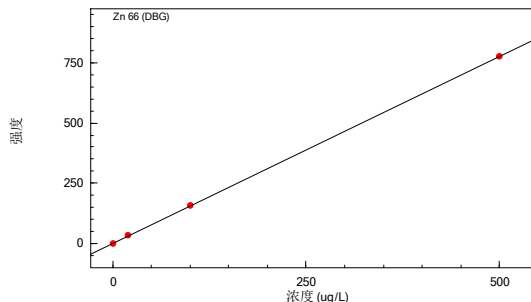
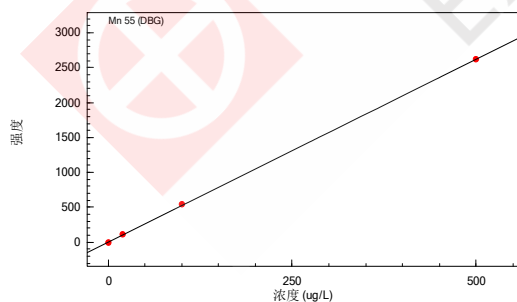
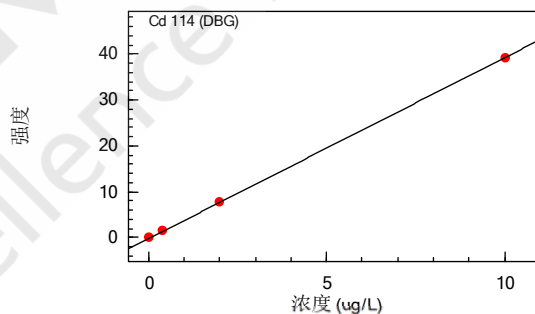
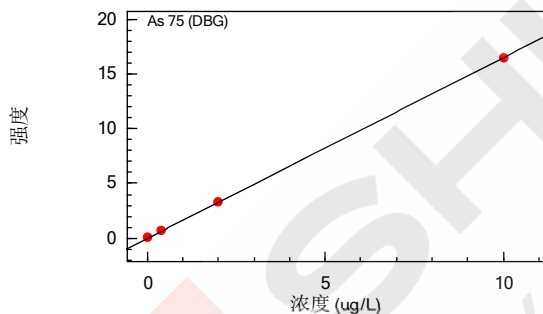
配制介质为 2% HNO<sub>3</sub> 的 As、Cd、Cu、Fe、Mn、Pb、Zn 元素不同浓度标准溶液于 100 mL 容量瓶中, 配制浓度如表 2 所示, 内标元素 In、Sc、Bi 浓度均为 10 μg/L, Ge 浓度为 50 μg/L。

表 1. 标准溶液浓度及分析质量数

元素	质量数 (amu)	标准曲线浓度(μg/L)					
		STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6
As*	75	0	0.4	2	10	--	--
Cd*	114	0	0.4	2	10	--	--
Cu	65	0	--	--	20	100	500
Fe*	57	0	--	--	20	200	1000
Mn*	55	0	--	--	20	100	500
Pb*	208	0	0.4	2	10	--	--
Zn*	66	0	--	--	20	100	500

注: \*为使用氦气碰撞模式

### 2.2 部分元素标准曲线如下:



## 2.3 部分元素质量轮廓图

质谱分析存在着同量异位素干扰、多原子离子干扰、难熔氧化物干扰、双电荷离子干扰和基体干扰等多种类型的干扰因素。ICPMS-2030的八极杆碰撞池通过引入氦气碰撞，可以有效地消除干扰。当分析结果异常，需要经验去识别甄选时，岛津LabSolutions ICPMS软件具有独特的“诊断助手”功能，可根据各元素的质量灵敏度、等效背景浓度、干扰情况等因素综合判断，对结果做出“Best”，“Good”和“NG”的判断，并给出相应的诊断依据，可大大提高分析效率并保证分析结果的准确性。

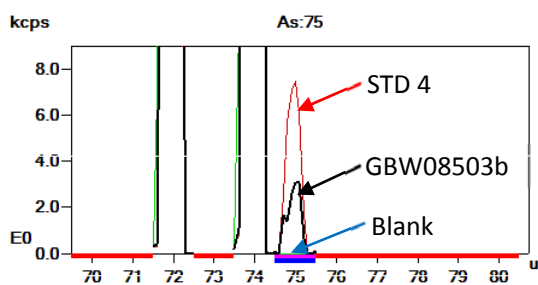


图 5 As 元素质量轮廓图

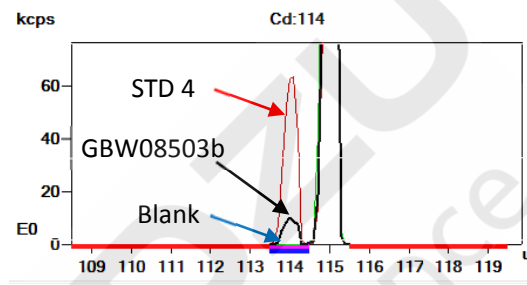


图 6 Cd 元素质量轮廓图

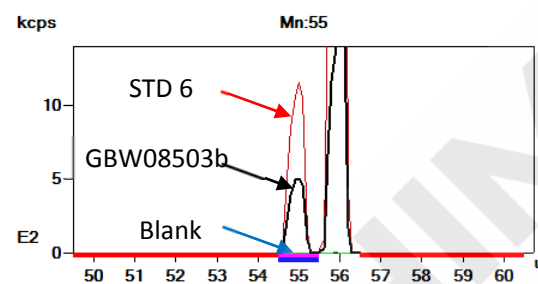


图 7 Mn 元素质量轮廓图

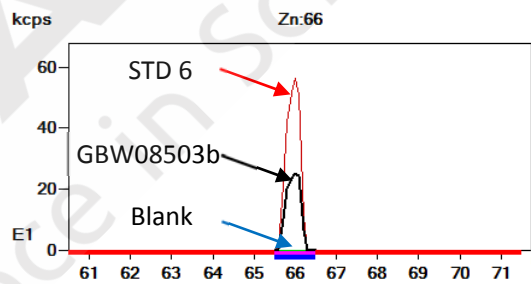


图 8 Zn 元素质量轮廓图

## 2.4 方法检出限

按照实验方法对标准曲线空白的分析元素进行 11 次测定，以结果的 3 倍标准偏差所对应的浓度值作为仪器检出限，并根据样品处理方法计算方法检出限，结果列于表 2。

表 2 方法检出限

元素	仪器检出限( $\mu\text{g/L}$ )	方法检出限( $\text{mg/kg}$ )
As*	0.007	0.0009
Cd*	0.001	0.0001
Cu	0.02	0.003
Fe*	0.03	0.004
Mn*	0.01	0.001
Pb*	0.003	0.0004
Zn*	0.02	0.003

注：\*为使用氦气碰撞模式

## 2.5 样品分析及加标回收率

使用 ICPMS-2030 直接测定 GBW08503b 小麦粉样品中多种金属元素的含量，并进行加标

回收实验。实验结果见表 3。

表 3. GBW08503b 分析结果

元素	校正内标	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	样品含量 ( $\mu\text{g/g}$ )	标准值 ( $\mu\text{g/g}$ )	RSD(% (n=3)	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标回收率 (%)
As*	$^{74}\text{Ge}$	3.03	0.38	$0.32\pm 0.07$	3.79	1.00	4.03	100
Cd*	$^{115}\text{In}$	1.37	0.17	$0.15\pm 0.04$	2.34	1.00	2.35	98
Cu	$^{45}\text{Sc}$	30.0	3.75	$3.89\pm 0.43$	1.71	100	126	96
Fe*	$^{45}\text{Sc}$	253	31.6	$37.7\pm 9.4$	2.24	200	459	103
Mn*	$^{72}\text{Ge}$	172	21.5	$22\pm 2$	1.88	100	272	100
Pb*	$^{209}\text{Bi}$	3.32	0.42	$0.34\pm 0.13$	0.60	1.0	4.33	101
Zn*	$^{74}\text{Ge}$	171	21.4	$20.6\pm 1.7$	0.88	100	264	93

注：\*为使用氦气碰撞模式

### 3. 结论

使用岛津公司新品 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪测定了 GBW08503b 小麦粉样品中金属元素含量，加标回收率在 93~103%之间。该方法具有灵敏度高，检出限低，精密度高，分析速度快，操作简单，可行性高等特点，可以完全满足小麦中多种金属元素准确分析的要求。

# 火焰原子吸收法测定大米中铜、铁、锌、钙、镁和锰的含量

**摘要:** 本文参考GB 5009-2003《食品卫生检验方法》中铜、铁、锌、钙、镁和锰的检测方法,将标准品大米(GBW10010)经湿法消解后,通过火焰原子吸收分光光度计进行测定。实验结果表明,铜、铁、锌、钙、镁和锰的线性相关系数良好,都在0.9995以上,且测试值在标准值允许误差之内。该方法操作简便,重复性好,可满足谷物中相关金属元素检测的需求。

**关键词:** 大米 原子吸收 营养元素 有害元素

“开门七件事,柴米油盐酱醋茶”。作为主食的大米,几乎每天都出现在餐桌上,其中的常量元素如钙 Ca, 镁 Mg 等和微量元素锰 Mn、铁 Fe、锌 Zn、铜 Cu 等是组成生命体的重要部分。铁缺乏时不能合成足够的血红蛋白,造成缺铁性贫血。锌是人类必需营养素,它参与婴幼儿的正常生长发育,维持人类健康。钙是人体所不可或缺的营养素之一,每天摄入钙量足够,才能维持人体正常的新陈代谢,增强人体对生活环境的适应力。镁元素对于骨骼的物理结构有很大帮助,如果血液中的镁元素缺乏,引起的较为常见的症状是低血钙、抑制甲状旁腺素作用、抑制

维生素 D 的作用,这些都会导致骨质流失的增加。缺铜可引起贫血、毛发角质化,动脉弹性减退,以及智力障碍。缺锰可引起生殖功能紊乱,并可导致脑功能障碍。而大米作为生活中的主食,大米中这些元素的检测就显得至关重要。对大米中的元素尤其是微量元素进行分析,对确定必须元素的含量状况,判断毒性元素在体内的蓄积等都是有益和必要的。

本文参考 GB 5009-2003《食品卫生检验方法》中铜、铁、锌、钙、镁和锰的检测方法,测定了标准品大米(GBW10010)中的铜、铁、锌、钙、镁和锰。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 AA-6880 原子吸收分光光度计

### 1.2 实验器皿及试剂

实验中所用水为纯净水;玻璃器皿于硝酸溶液(1+1)浸泡 24 小时。

标准储备液:实验所使用铜、铁、锌、镁、钙、锰储备液均为市售标准物质,1000 µg/mL。

表 1 各元素标准曲线浓度

元素	标准曲线浓度 (mg/L)				
铜	0	0.1	0.5	1.0	2.0
铁	0	0.1	0.2	0.5	2.0
锌	0	0.1	0.2	0.5	1.0
锰	0	0.2	0.5	1.0	2.0
钙	0	0.1	0.5	1.0	--
镁	0	0.05	0.1	0.2	--

### 1.3 仪器条件及参数

分析测试参数见表 2。

表 2 火焰原子化条件参数

元素	波长 (nm)	火焰类型	点灯方式	狭缝 (nm)	灯电流 (mA)	燃气流量 (L/min)	助燃气流量 (L/min)
Cu	324.8	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	BGC-D <sub>2</sub>	0.7	8	1.80	15.0
Fe	248.3	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	BGC-D <sub>2</sub>	0.4	12	2.20	15.0
Zn	213.9	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	BGC-D <sub>2</sub>	0.7	8	2.00	15.0
Mn	279.5	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	BGC-D <sub>2</sub>	0.2	10	2.00	15.0
Ca	422.7	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	BGC-D <sub>2</sub>	1.0	10	2.00	15.0
Mg	285.2	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	BGC-D <sub>2</sub>	0.7	8	1.80	15.0

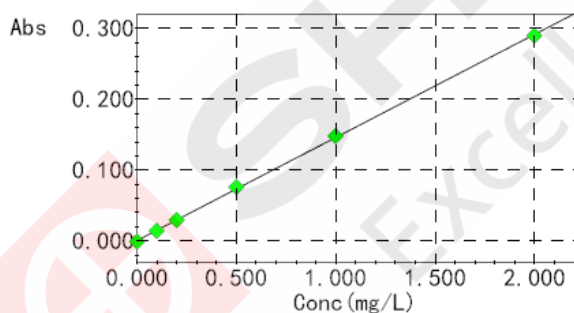
### 1.4 样品前处理

准确称量 0.7 g 钙片样品三份于 100 mL 烧杯中,加入 20 mL 混酸(浓硝酸:高氯酸=4:1) (V: V), 盖上蒸发皿后放置 5 min, 电热板上 60℃ 低温加热 1 h, 加热时保持液体不沸腾, 之后升高温度至 150℃ 赶酸, 当烧瓶中液体样品蒸至 2~3 mL 时, 取下冷却至室温。待冷却后再分别转移至 25 mL、50mL、50mL 容量瓶中, 使用 0.5 mol/L 硝酸溶液清洗烧杯, 并定容至标线, 摇匀, 待测。同样方法制备样品空白溶液。

其中 Ca 和 Mg 测试时, 标准溶液和样品溶液中分别加入 SrCl<sub>2</sub>, 保证溶液 SrCl<sub>2</sub> 浓度为 0.2%, 以抑制 Ca 和 Mg 的电离干扰。

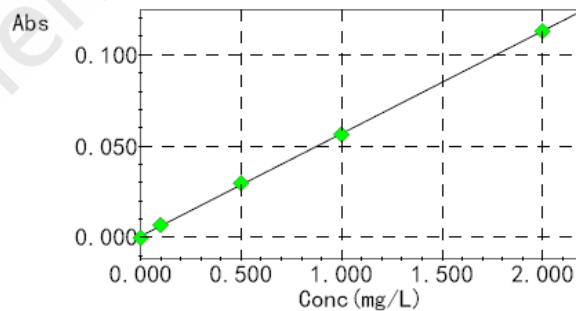
## 2. 结果与讨论

### 2.1 各元素标准曲线如下。



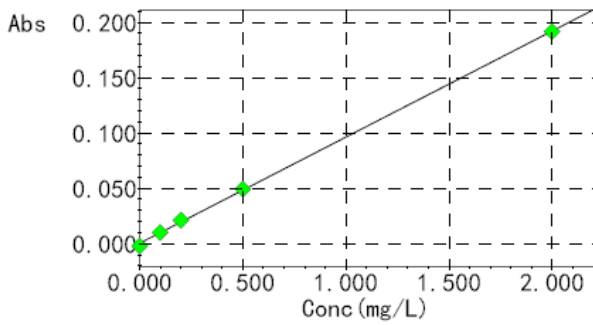
$$\text{Abs}=0.14534\text{Conc}+0.00080069$$
$$r=0.9999$$

图 1 铜元素标准曲线



$$\text{Abs}=0.056121\text{Conc}+0.00067256$$
$$r=0.9999$$

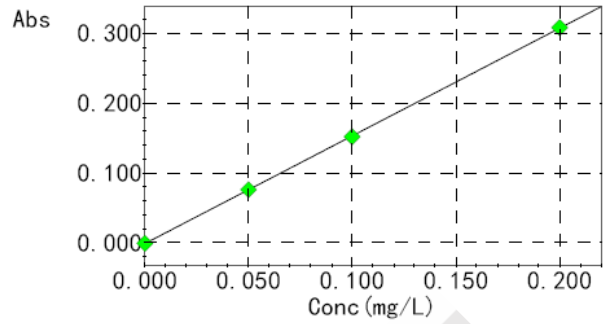
图 1 铜元素标准曲线



$$\text{Abs} = 0.095915\text{Conc} + 0.00038755$$

$$r = 0.9998$$

图 3 铁元素标准曲线



$$\text{Abs} = 1.5431\text{Conc} - 0.0011200$$

$$r = 1.0000$$

图 4 镁元素标准曲线

按照实验方法，对空白试样重复测定 10 次，根据 3 倍的标准偏差除以曲线斜率求得各元素的检出限如下：

表 2 检出限及精密度

元素名称	Ca	Fe	Zn	Mg	Cu	Mn
检出限 (mg/L)	0.005	0.003	0.0006	0.0001	0.002	0.002
RSD(%)	1.54	0.65	0.49	2.07	0.89	2.10

## 2.2 样品测定结果

表 3 大米 (GBW10010) 中各元素的测定结果

元素名称	Ca	Fe	Zn	Mg	Cu	Mn
标准给定值 (mg/kg)	110±10	7.6±1.9	23±2	410±60	4.9±0.3	17±1
测定值 (mg/Kg)	111.5	6.8	22.2	352.6	4.6	16.8

## 3. 结果与讨论

本文参考 GB 5009-2003《食品卫生检验方法》中铜、铁、锌、钙、镁和锰的检测方法，测定了标准品大米(GBW10010)中的铜、铁、锌、钙、镁和锰。实验结果表明，该方法各元素的线性相关系数均大于 0.9995，测试值在真值的允许误差之内。该方法操作简便，精密度好，适应性广，可满足大米中各相关金属元素检测的需求。

# 悬浮液直接进样石墨炉原子吸收光谱法测定大米中的镉含量

**摘要：**将 GBW10010 大米标准样品悬浮在 1.2 g/L 琼脂溶液中，采用悬浮液直接进样-石墨炉原子吸收光谱法测定了大米中的镉含量。该方法前处理简单，分析速度快，可有效提高分析检测效率。

**关键词：**大米 镉 直接进样 石墨炉 标准加入法

“镉大米”事件经媒体曝光后，引起了全社会的广泛关注。大米是人们生活中最普遍的主食来源之一，快速准确测量大米中的镉含量具有非常重要的意义。

常规的检测方法需要将大米样品消解后进行检测，常用的消解方法包括有湿法消解、干式灰化和微波消解等，即使是这

其中最快速的微波消解法，整个消解和赶酸过程加起来也要耗费不低于3 h。

本文采用将大米粉末悬浮于琼脂溶液中，悬浮液直接进样-石墨炉原子吸收光谱法准确测定了大米中的镉含量。本方法不需消解样品，有效的节省了样品前处理的时间，可达到快速准确分析的目的。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 AA-6300C 原子吸收分光光度计

### 1.2 实验器皿及试剂

玻璃器皿（烧杯和容量瓶）经 30%硝酸浸泡并以超纯水冲洗干净后使用；

实验所用硝酸为优级纯试剂，水为超纯去离子水，琼脂为生化试剂。

### 1.3 样品前处理

#### 1.3.1 制备琼脂溶液

准确称取 0.12 g 琼脂粉末于 200 mL 烧杯中，加入 100 mL 水，置于电热板上加热煮沸至溶液透明，补加水至 100 mL，静置冷却至室温后去除其表层薄膜待用。

#### 1.3.2 制备悬浮液

准确称取 0.25 g 标准大米样品于 25 mL 容量瓶中，以 1.2 g/L 琼脂溶液定容至刻度，震荡涡旋均匀后以 1%硝酸溶液稀释 2.5 倍待测。

同法不加入标准大米样品制备空白。

### 1.4 仪器条件和参数

采用悬浮液直接进样-石墨炉法进行实验，其中仪器光学参数和石墨炉升温程序分别参照表 1 和表 2。

表 1. 光学参数

元素	检测波长 (nm)	点灯方式	狭缝宽 (nm)	灯电流 (mA)
Cd	228.8	BGC-D2	0.7	8

表 2. 石墨炉升温程序

	温度 (°C)	时间 (s)	加热方式	气体流量
1	90	10	RAMP	0.10
2	90	10	STEP	1.00
3	150	5	RAMP	1.00
4	250	10	RAMP	0.10
5	500	10	RAMP	1.00
6	500	10	STEP	1.00
7	500	3	STEP	0.00
8	2200	2	STEP	0.00
9	2400	2	STEP	1.00

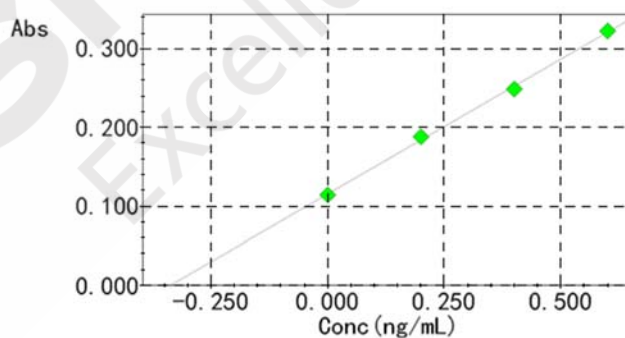
## 2. 结果与讨论

### 2.1 标准曲线及方程式

在悬浮液中按照表 3 浓度加标，以标准加入法得标准曲线如图 1 所示。

表 3. 样品加标浓度及吸光度

标准曲线	加标浓度 (ng/mL)	吸光度 (Abs.)
BLK		0.0116
MSA1	0	0.1142
MSA2	0.2	0.1878
MSA3	0.4	0.2483
MSA4	0.6	0.3224



$$\text{Abs} = 0.34255\text{Conc} + 0.11541$$

$$r = 0.9992$$

图 1 Cd 标准曲线

在加标浓度范围内，Cd 的吸光度与浓度有着良好的线性关系，相关系数为  $r=0.9992$ 。

### 2.2 样品检测结果和精密度

标准加入法计算大米标准样品中 Cd 的含量，并考察了重复进样的 RSD，具体结果见表 4。

表 4 大米样品中 Cd 元素测定结果

元素	检测含量 (ng/mL)	称样量 (g)	定容体积 (mL)	稀释倍数	实样浓度 (ng/g)	参考浓度 (ng/g)	RSD (%)
Cd	0.3369	0.2560	25	2.5	82.25	87±5	3.04

### 2.3 实验要点

- (1) 琼脂粉末在室温下不溶于水，需加热使其溶解；
- (2) 琼脂溶液浓度对于悬浮体系的稳定性影响较大，当浓度过低时，形成的悬浮体系易分层；
- (3) 琼脂溶液粘稠度较大，若使用 ASC 自动稀释、加标进样，则无法得到好的结果；
- (4) 去溶剂阶段，使温度在 90℃ 保持 10~15 s，防止样品暴沸；
- (5) 为消除基体效应干扰，采用标准加入法测定样品。

### 3. 结论

将 GBW10010 大米标准样品悬浮在 1.2 g/L 琼脂溶液中，采用悬浮液直接进样-石墨炉原子吸收光谱法测定了大米中的镉含量。同将样品消解后分析相比，节省了大量前处理的时间，可有效提高分析速度。

# 快速消解法-石墨炉原子吸收光谱法测定大米中的镉含量

**摘要：**将国家标准物质 GBW10044 和 GBW10045 大米标准样品用不完全消解法处理，并用 AA-7000 石墨炉进行测定。该方法前处理简单，分析速度快，结果准确稳定，可有效提高分析检测效率。

**关键词：**大米 镉 直接进样 石墨炉 标准加入法

食品的质量安全问题已成为社会各界关注的焦点之一，其中有毒重金属超标和污染问题不容乐观。“镉大米”事件经媒体曝光后，引起了全社会的广泛关注。大米是人们生活中最普遍的主食来源之一，快速准确测量大米中的镉含量具有重要的意义。

常规的检测方法需要将大米样品消解后进行检测，常用的消解方法包括有湿法消解、干式灰化和微波消解等，整个前处

理过程繁琐费时。

本文采用快速消解法，将样品粉末用纯水润湿，加入 0.5 mL 浓硝酸，120℃ 加热 30 分钟，稍冷后，用 0.1% 的曲拉通水溶液定容，摇匀待测。

此方法准确测定了大米中的镉含量。本方法不需对样品进行全消解，有效节省了品前处理的时间，可达到快速准确分析的目的。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 AA-7000 原子吸收分光光度计

### 1.2 实验器皿及试剂

玻璃器皿（烧杯和容量瓶）经 30% 硝酸浸泡并以超纯水冲洗干净后使用；实验所用硝酸为优级纯试剂，水为超纯去离子水。曲拉通（Triton X-100）。

### 1.3 样品前处理

样品粉末置于 15 mL 塑料刻度离心管中，加入 1.5 mL 纯水将样品润湿，加入 0.5 mL 浓硝酸，涡旋均匀。在 120℃ 下加热 30 分钟，稍冷后，用 0.1% 曲拉通水溶液定容，摇匀待测。同法制备样品空白。

### 1.4 仪器条件和参数

石墨炉法分析，仪器光学参数和石墨炉升温程序分别参照表 1 和表 2。自动进样器进样，进样量 10 μL，100 mg/L 硝酸钡水溶液 5 μL。

表 1. 光学参数

元素	检测波长 (nm)	点灯方式	狭缝宽 (nm)	灯电流 (mA)
Cd	228.8	BGC-D <sub>2</sub>	0.7	8

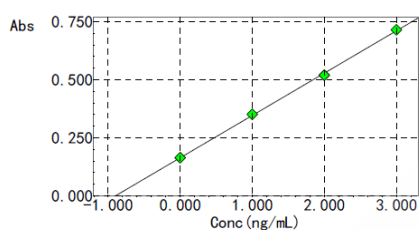
表 2. 石墨炉升温程序

	温度 (°C)	时间 (s)	加热方式	气体流量
1	150	20	RAMP	1.00
2	250	10	RAMP	0.10
3	500	10	RAMP	1.00
4	500	10	STEP	1.00
5	500	3	STEP	0.00
6	2200	2	STEP	0.00
7	2400	3	STEP	1.00

## 2. 结果与讨论

### 2.1 标准加入法曲线

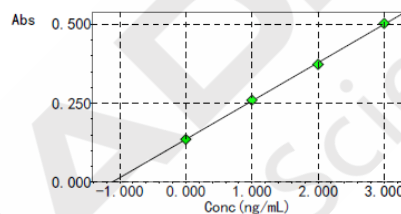
把 GBW10044 和 GBW10045 样品溶液分别加标，以标准加入法测定，曲线如图 1 所示。



$$\text{Abs} = 0.18211\text{Conc} + 0.16446$$

$$r = 0.9996$$

图 1 GBW10044 的标准加入曲线



$$\text{Abs} = 0.12147\text{Conc} + 0.13562$$

$$r = 0.9997$$

图 2 GBW10045 的标准加入曲线

在加标浓度范围内，Cd 的吸光度与浓度线性关系良好。

### 2.2 样品检测结果和精密度

分别以标准加入法测定样品空白以及大米标准样品中 Cd 的含量，测定结果与标准值符合良好，请见表 3。

表 3 样品测定结果

元素	样品名称	称样量 (g)	定容体积 (mL)	样品空白 (ng/mL)	溶液浓度 (ng/mL)	样品含量 (ng/g)	标准值 (ng/g)	RSD (%)
Cd	GBW10044	0.5003	10.0	0.0647	0.9031	16.77	18±2	5.85
	GBW10045	0.5088	100.0	0.1136	1.116	197	190±20	0.10

为考察样品检测的重复性，连续测定 GBW10044 两个平行样，每个进样 20 次，结果见表 4。

表 4 GBW10044 重复性测定结果

元素	平行样	称样量 (g)	定容体积 (mL)	溶液测定结果 (ng/mL)	溶液浓度 (ng/g)	进样次数	RSD (%)
Cd	1	0.5041	10.0	0.1621	0.8914	20	4.36
	2	0.5028	10.0	0.1643	0.9031	20	5.85

### 2.3 方法讨论

样品溶液摇匀并且静置一段时间后，未消解完全的样品颗粒会发生沉降。为考察样品均一性的影响，将 GBW10045 样品溶液摇匀，并分为两份。一份摇匀后马上测定；另一份静置过夜后测定。实验结果表明两份样品的测定结果基本一致（如表 5）。而且，在精密度测试过程中，GBW10044 样品溶液在近一个小时过程中，样品连续进样 20 次，结果稳定。可以推断，利用此测定方法，样品溶液静置过程，颗粒沉降对 Cd 元素测定结果没有明显影响。

表 5 GBW10045 不同处理方法样品溶液测定结果对比

元素	样品	溶液测定结果 (ng/mL)	进样次数	RSD (%)
Cd	静置过夜后溶液	1.15	3	1.07
	摇匀后样品溶液	1.17	3	0.35

样品基体较复杂，建议用标准加入法测定。如果样品数量多，并且有相似的基体组成，可以使用 WizAard 软件“简单标准加入法”功能，即用标准加入法测定其中一个样品，其它样品都利用此曲线相同的斜率进行测定。这样更加简便地测量大量样品。样品表实例请看下图。

测量顺序	功能	测量内容	C#
1	MSA	(测量样品 A 标准加入 0 ppb)	01
2	MSA	(测量样品 A 标准加入 10 ppb)	01
3	MSA	(测量样品 A 标准加入 20 ppb)	01
4	MSA	(测量样品 A 标准加入 30 ppb)	01
5	MSA-RES	(显示未知样品 A 的浓度结果)	01
6	SMSA	(测量样品 B)	01
7	SMSA	(测量样品 C)	01

图 2 简单标准加入法测量步骤

### 3. 结论

将 GBW10044 和 GBW10045 大米标准样品用不完全快速消解法处理样品，石墨炉原子吸收光谱法测定了大米中的镉含量，样品测定结果稳定，且与标准值对应良好。同传统样品消解方法相比，本方法节省了大量前处理的时间，可有效提高分析速度。

# 石墨炉原子吸收法测定小麦粉中的重金属元素

**摘要：**参考GB/T 5009.12-2010和GB/T 5009.15-2003方法标准，使用石墨炉原子吸收法测定了小麦粉标准样品GBW08503b中铅和镉的含量。实验结果表明，铅和镉的线性关系良好，标准样品测定结果与标准值吻合。该方法方便可靠，适合测定小麦粉中铅和镉元素的含量。

**关键词：**粮食安全 小麦粉 标准样品 石墨炉 原子吸收

随着人们对粮食安全日益重视，粮食作物重金属污染问题越来越被人们关注。重金属超标会对人体很多器官产生危害。2012年最新发布的食品安全国家标准GB 2762-2012《食品中污染物限量》中，对各种粮食作物中Pb, Cd等

重金属的最高限值作了明确的规定。本文参考GB/T 5009.12-2010和GB/T 5009.15-2003方法标准使用石墨炉原子吸收法测定了小麦粉标准样品GBW08503b中的铅和镉的含量。

## 1 实验部分

岛津 AA-7000 原子吸收分光光度计

### 1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿均为玻璃制品（30% 硝酸浸泡 24 小时）；实验所用酸均为电子纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

### 1.3 仪器条件和参数

配制铅和镉标准溶液。仪器稳定后，按表 1 仪器工作条件，标准曲线法计算结果。

表 1 石墨炉法工作条件

元素	波长 (nm)	石墨管 类型	点灯方式	灰化		原子化	
				温度 (°C)	时间 (s)	温度 (°C)	时间 (s)
Pb	283.3	高密石墨管	BGC-D <sub>2</sub>	800	20	2400	2
Cd	228.8	高密石墨管	BGC-D <sub>2</sub>	800	20	2200	2

注：测定时，加入 5 μL 100 μg/mL 的硝酸钡作为基体改进剂

### 1.4 样品的前处理

称取适量试样于300 mL三角瓶中，加入15 mL硝酸室温静置过夜后，加入3 mL高氯酸，置于电热板上180℃左右消解，至溶液澄清后，180℃赶酸至近干，再加入5 mL纯水，加热至近干，再重复加水2次，最终赶至近干（赶掉残余高氯酸），用1%硝酸溶液将残渣溶解，纯水定容，待测。

## 2. 结果与讨论

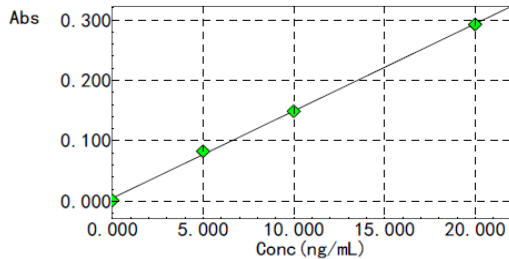
### 2.1 标准曲线及方程式

配制 20.0 μg/L 铅标准溶液和 1.0 μg/L 镉混合标准溶液，利用自动进样器自动稀释功能制备系列标准溶液，用石墨炉原子吸收仪测定。标准系列见表 2。

表 2 标准曲线浓度

元素	仪器测定方法	标准曲线浓度			
Pb	石墨炉法(μg/L)	0	5	10	20
Cd		0	0.25	0.5	1.0

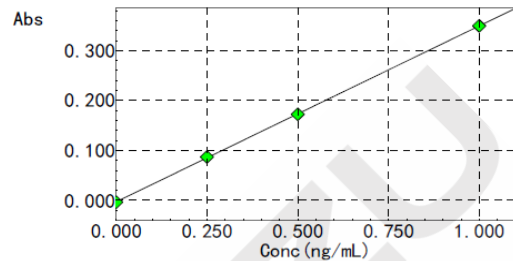
测得标准曲线如下:



$$\text{Abs}=0.014442\text{Conc}+0.0048800$$

$$r=0.9995$$

图 1 铅元素的标准曲线



$$\text{Abs}=0.35271\text{Conc}-0.0029600$$

$$r=1.0000$$

图 2 镉元素的标准曲线

## 2.2 仪器检出限

对空白标准溶液进行 10 次测定, 取 3 倍的空白标准偏差除以斜率所对应的浓度即为检出限, 其结果见表 3。

表 3 各元素的检出限

元素名称	Pb	Cd
检出限 (μg/L)	0.050	0.010

## 2.3 标准样品测定结果及标准值对比

按实验方法对标准物质小麦粉 (GBW08503b) 进行分析, 分析结果见表 4。

表 4 GBW08503b 测定结果及标准值

元素名称	Pb	Cd
称样量 (g)	0.20	0.25
测定结果 (μg/g)	423.5	155.6
GBW08503b 标准值 (μg/g)	340±130	150±40
RSD (%)	4.83	1.59

## 3. 结论

本文参考食品安全国家标准 GB 5009.12-2010 和 GB 5009.15-2003, 使用石墨炉原子吸收法测定了小麦粉标准样品中铅和镉的含量。实验结果表明, 各元素线性关系良好, 测定结果与标准值吻合。该方法操作简便, 适合测定粮食作物中铅和镉的含量。

附录 土壤详查计划检测项目和岛津仪器应对一览表

序号	检测领域	检测项目	岛津应对仪器	参考标准编号
1	土壤无机污染物	总镉	AA6880、AA-7000 ICPMS-2030	GB/T 17141—1997、HJ 766-2015
		总汞	AA6880、AA-7000	GB/T 22105.1—2008
		总砷	ICPMS-2030	GB/T 22105.2—2008、HJ 766-2015
		总铅	ICPMS-2030、ICPE-9800 系列、AA6880、AA-7000	HJ 766-2015 和 GB/T 14506.30-2010、HJ 781-2016、GB/T 17141—1997
		总铬	ICPMS-2030、ICPE-9800 系列、AA6880、AA-7000	HJ 781-2016、HJ 766-2015、HJ 491-2009
		总铜	ICPMS-2030、ICPE-9800 系列、AA6880、AA-7000	HJ 781-2016、HJ 766-2015、GB/T 17138—1997
		总镍	ICPMS-2030、ICPE-9800 系列、AA6880、AA-7000	HJ 781-2016、HJ 766-2015、GB/T 17139—1997
		总锌	ICPMS-2030、ICPE-9800 系列、AA6880、AA-7000	HJ 781-2016、HJ 766-2015、GB/T 17138—1997
		总钴	ICPMS-2030、ICPE-9800 系列	HJ 781-2016、HJ 766-2015
		总钒	ICPMS-2030、ICPE-9800 系列	HJ 781-2016、HJ 766-2015
		总铋	ICPMS-2030、ICPE-9800 系列	HJ 781-2016、HJ 766-2015
		总铊	ICPMS-2030、ICPE-9800 系列	HJ 781-2016、HJ 766-2015
		总铟	ICPMS-2030、ICPE-9800 系列	HJ 781-2016、HJ 766-2015
		总铪	ICPMS-2030、ICPE-9800 系列	HJ 781-2016、HJ 766-2015
		总铱	ICPMS-2030、ICPE-9800 系列	HJ 781-2016、HJ 766-2015
		2	土壤有机污染物	氰化物
多环芳烃	GCMS-QP2010 Ultra、GCMS-QP2020			HJ 805-2016
有机氯农药	GCMS-QP2010 Ultra、GCMS-QP2020			HJ 报批稿
邻苯二甲酸酯类	GCMS-QP2010 Ultra、GCMS-QP2020			ISO 13913-2014
石油烃 (C10-C40)	GC-2010 Plus、GC-2014、GC-2018			ISO 16703:2011
挥发性有机物	GCMS-QP2010 Ultra、GCMS-QP2020			HJ 642-2013、HJ 605-2011
酚类	GC-2010 Plus、GC-2014、GC-2018			HJ 703-2014
硝基苯类	GCMS-QP2010 Ultra、GCMS-QP2020			EPA method 8270D

		苯胺类	GCMS-QP2010 Ultra、GCMS-QP2020	EPA method 8270D
		多氯联苯	GCMS-QP2010 Ultra、GCMS-QP2020	HJ 743-2015
		二噁英类和呋喃	GCMS-TQ8040 GCMS-TQ8050	HJ 77.4-2008
3	农产品 (水稻/小麦) 污染物	总砷	ICPMS-2030	GB 5009.11-2014
		总铅	ICPMS-2030、AA6880、AA-7000	GB 5009.12-2010
		总镉	ICPMS-2030、AA6880、AA-7000	GB 5009.15-2014
		总汞	AA6880、AA-7000 冷原子吸收法	GB 5009.17-2014
		总铜	ICPMS-2030、AA6880、AA-7000	GB 5009.13-2003
		总锌	ICPMS-2030、AA6880、AA-7000	GB 5009.14-2003
		总镍	ICPMS-2030、AA6880、AA-7000	GB 5009.138-2003
		总铬	ICPMS-2030、AA6880、AA-7000	GB 5009.123-2014
4	地下水无机污染物	金属元素 (同土壤)	ICPMS-2030、ICPE-9800 系列	HJ 776-2015、HJ 700-2014、HJ694-2014
		氰化物	UV-2600, UV-2700	HJ 484-2009
5	地下水有机污染物	多环芳烃	GCMS-QP2010 Ultra、GCMS-QP2020	HJ 478-2009
		有机氯农药类	GCMS-QP2010 Ultra、GCMS-QP2020	HJ 699-2014
		邻苯二甲酸酯类	GCMS-QP2010 Ultra、GCMS-QP2020	ISO 18856-2004
		石油烃 (C10-C40)	GC-2010 Plus、GC-2014、GC-2018	ISO 9377-2:2000
		挥发性有机物	GCMS-QP2010 Ultra、GCMS-QP2020	HJ 810-2016、HJ 639-2012
		酚类	GCMS-QP2010 Ultra、GCMS-QP2020	HJ 744-2015
		硝基苯类	GCMS-QP2010 Ultra、GCMS-QP2020	HJ 716-2014
		苯胺类	GCMS-QP2010 Ultra、GCMS-QP2020	USEPA Method 8270D
		多氯联苯	GCMS-QP2010 Ultra、GCMS-QP2020	HJ 715-2014
		二噁英类和呋喃	GCMS-TQ8040 GCMS-TQ8050	HJ 77.1-2008



本公司三条工厂获得 ISO 认证

JQA-0376

## 岛津企业管理(中国)有限公司 / 岛津(香港)有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

### 北京

北京市朝阳区朝外大街 16 号中国人寿大厦 14F  
邮政编码: 100020  
电话: (010)8525-2310/2312  
传真: (010)8525-2326/2329

### 上海

上海市淮海西路 570 号红坊 E 楼  
邮政编码: 200052  
电话: (021)2201-3888  
传真: (021)2201-3555

### 沈阳

辽宁省沈阳市青年大街167号北方国际传媒中心11层  
邮政编码: 110001  
电话: (024)2383-6735  
传真: (024)2383-6378

### 四川

成都市锦江区创意产业商务区三色路38号博瑞创意成都B座12层  
邮政编码: 610015  
电话: (028)8619-8421/8422  
传真: (028)8619-8420

### 武汉

武汉市汉口建设大道568号新世界国贸大厦1座41层4116室  
邮政编码: 430022  
电话: (027)8555-7910  
传真: (027)8555-7920

### 广州

广州市流花路109号之9达宝广场7楼  
邮政编码: 510010  
电话: (020)8710-8603  
传真: (020)8710-8698

### 西安

西安市南二环西段88号老三届世纪星大厦24层G座  
邮政编码: 710065  
电话: (029)8838-6016  
传真: (029)8838-6497

### 乌鲁木齐

乌鲁木齐市中山路339号中泉广场14层H座  
邮政编码: 830000  
电话: (0991)230-6271/6272  
传真: (0991)230-6273

### 昆明

昆明市青年路 432 号天恒大酒店 908 室  
邮政编码: 650021  
电话: (0871)315-2987  
传真: (0871)315-2991

### 南京

南京市中山南路 49 号商茂世纪广场 23 层 A1 座  
邮政编码: 210005  
电话: (025)8689-0278  
传真: (025)8689-0237

### 重庆

重庆市渝中区青年路 38 号重庆国贸中心 1702 室  
邮政编码: 400010  
电话: (023)6380-6057/6058  
传真: (023)6380-6551

### 深圳

深圳市福田区福华一路98号卓越大厦15楼1号  
邮政编码: 518040  
电话: (0755)8340-2852  
传真: (0755)8389-3100

### 河南

郑州市郑东新区金水东路21号永和广场A区14层1405、1406室  
邮政编码: 450046  
电话: (0371)8663-2981/2983  
传真: (0371)8663-2982

### 香港

Suite 1028, Ocean Centre, Harbour City.  
Tsim Sha tsui, Kowloon, Hong-Kong  
电话: (00852)2375-4979  
传真: (00852)2199-7438

日本总公司工厂已通过ISO质量·环境管理体系的认证

注: 此样本所有信息仅供参考, 如有变动恕不另行通知

用户服务热线电话: 800-8100439  
400-6500439

本产品样本所宣传的内容, 以本版本为准  
样本中的试验数据除注明外为本公司的试验数据