

固体废物检测解决方案



序言

固体废物问题已成为世界关注的环境问题之一。固体废物，俗名“垃圾”，是指人类在生产、消费和生活中产生的污染环境的固态、半固态废弃物。在《固体废物污染环境防治法》中将其分为城市固体废物、工业固体废物和有害废物。作为一种不可被忽视的污染源，固体废物对环境会造成严重污染，主要表现在以下几个方面：1) 污染大气，如废物的细粒被风吹起，会增加大气粉尘污染；固体废物中有害成分由于挥发会导致大气污染；2) 污染水体，如有害固体废物直接或间接排入江河湖海，会造成水体富营养化，导致鱼类死亡等；3) 污染土壤，固体废物的堆存，不但占用大量土地，而且其有毒有害成分会渗入土壤，据相关数据表明，每堆放一万吨废渣，需占地 1 亩多，受污染的土地面积往往大于堆渣面积的 1~2 倍；4) 传播疾病，威胁人类健康。

《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》自 1996 年 4 月 1 日施行以来，共修订 4 次，于 2016 年 11 月 7 日通过了第 4 次修订版，体现了国家一贯以来治理环境污染的决心。2018 年 7 月，生态环境部又发布《中华人民共和国固体废物污染环境防治法(修订草案)(征求意见稿)》，修订草案除了增设生产者责任延伸制度、垃圾分类制度等，还对具体罚则进行了修订。

目前公民健康意识快速提升，固体废物中有害成分，如多氯联苯、挥发性卤代烃以及废弃物中有害元素分析等日益被广大民众重视。固体废物中有害物质分析的特点主要是：品种多、含量低、基体干扰严重，因此分析方法的灵敏度和选择性成为固废中有害物质分析的首要要求。目前国家环保部颁布的固体废物监测方法标准中涉及的分析技术主要有气相色谱法、气相色谱质谱联用法、高效液相色谱法、高效液相色谱质谱联用法、原子吸收法、电感耦合等离子体法、电感耦合等离子体质谱法和 EDX 法等等。这些分析技术可以对痕量物质进行快速定性、定量分析，为监测固体废物中有害物质提供重要依据。

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。针对近年来日益严峻的环境污染问题，岛津分析中心精心汇编了这本《固体废物检测解决方案》，希望能对环保领域的检测工作有所帮助。

岛津企业管理（中国）有限公司
分析中心

目 录

第一章 挥发性有机化合物分析	5
顶空气相色谱法测定固体废物中丙烯醛、丙烯腈和乙腈	6
顶空气相色谱质谱法测定固体废物中挥发性卤代烃	10
顶空气相色谱法测定固体废物中挥发性有机物	15
顶空气相色谱质谱法测定固体废物中挥发性有机物分析	24
顶空-气相色谱质谱法测定固体废物中的苯系物	35
第二章 半挥发性有机物分析	41
超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法测定土壤中 20 种氨基甲酸酯类农药残留	42
柱后衍生系统测定固体废物中的氨基甲酸酯类农药	55
气相色谱-质谱法测定固体废物中农药含量	61
GCMS 法测定固体废物中有机磷和菊酯类农药	68
GCMS-TQ8050 应用于土壤中二噁英(PCDD/Fs)的检测	76
气相色谱质谱法测定固体废物中多氯联苯含量	84
GCMS 法检测固体废物中 16 种多环芳烃	91
气相色谱法测定固体废物中酚类化合物含量	98
GCMS 法检测固体废物中半挥发性有机物	106
岛津能量色散 X 射线荧光和红外光谱仪鉴别仿冒橡胶制品	115
第三章 元素分析	119
原子吸收分光光度法测定固定废弃物铬渣中的总铬含量	121
碱消解-火焰原子吸收分光光度法测定固体废物中的六价铬	124

AA-6880 测定测定农用粉煤灰中的铜、钼、镍和铍含量	127
火焰原子吸收法测定飞灰中的镍、铜、铅、锌、镉含量	131
ICP-OES 法测定垃圾填埋场渗滤液中的多种金属元素	134
ICP-OES 法测定固体废物中 22 种金属元素的含量	138
微波消解 ICP-OES 法测定飞灰中的多种金属元素	143
ICPMS-2030 测定矿渣类固体废物中的金属元素含量	147
ICPMS-2030 在线稀释法测定飞灰中多种金属元素的含量	153
岛津 EDX-7000/8000 对工业固废定性-定量分析	158
岛津 EDX-7000 在地矿冶炼-金属浮选过程分析方面的应用	160
废旧线路板回收中铜含量的 X 射线荧光分析	163
岛津 EDX 对塑胶(PVC)材料中 Cr、Hg、Br、Pb、Cd 的分析	166
岛津 EDX 对垃圾焚烧灰的分析	169
岛津 EDX 对 PE/ABS 材料塑胶中 RoHS 有害元素的 X 射线荧光筛选分析	171
岛津 EDX 对土壤中有毒元素的分析	174



第一章 挥发性有机化合物分析



《固体废物污染环境防治法》中将固体废物按其化学性质可分为无机污染物和有机污染物。其中，有机污染物种类繁多，涉及范围较广，如 VOCs 和 SVOCs 具有迁移性、持久性和毒性，大多数难溶于水，降解缓慢，中间产物复杂，已被列为首要监测目标。固废中 VOCs 包括：可吹扫烃类、苯系物、挥发性有机物、挥发性石油烃，主要来源于汽油、木材、煤、天然气等燃料的燃烧，溶剂、油漆、胶和其他家庭和场所应用的产品。VOCs 会与灰尘中的细微尘埃粒子相结合，形成灰雾，刺激人体肺部、对各类生物健康带来负面影响，具有致畸、致突变、致癌等作用，它们通过淋溶、挥发和沉降等过程，在土壤、水体和大气等环境介质中不停迁移、并最终在土壤和固废中形成累积。目前，国内测定固废中 VOCs 的常用方法是顶空/气相色谱或气相色谱质谱法(HS-GC/GCMS)、吹扫捕集/GC-MS 法(P&T-GCMS)。

目前，环保部颁布的 VOCs 检测标准有 HJ 643-2013 固体废物 挥发性有机物的测定 顶空气相色谱-质谱法、HJ 714-2014 固体废物 挥发性卤代烃的测定 顶空气相色谱-质谱法、HJ 760-2015 固体废物 挥发性有机物的测定 顶空-气相色谱法和 HJ 874-2017 固体废物 丙烯醛、丙烯腈和乙腈的测定 顶空-气相色谱法。

针对这些标准，岛津公司具有多款顶空进样器，如 HS-10、HS-20、AOC-6000 等，可以满足研究型至质量控制型所有实验室的分析需求。这些仪器具有卓越的重现性和极低的交叉污染，操作人性化，维护简便。HS-20 还具有电子制冷捕集阱，可浓缩捕集样品组分，实现超痕量物质分析；条形码阅读器选配件还可确保样品可追溯性。期待岛津的顶空进样器结合气相色谱质谱/串联质谱的卓越性能可以为固废行业的监测分析提供准确的判断依据。

顶空气相色谱法测定固体废物中丙烯醛、丙烯腈和乙腈

摘要：本文采用岛津 HS-10 顶空进样器与 GC-2010 Plus 气相色谱仪，建立了固体废物中丙烯醛、丙烯腈、乙腈含量的测定方法。在 1.0~20.0 $\mu\text{g/g}$ 浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数均大于 0.999。以浓度为 5 $\mu\text{g/g}$ 标准溶液连续进样 5 次，峰面积的 RSD 小于 4.0%。在固体废物中加标 5 $\mu\text{g/g}$ 考察回收率，回收率在 71.9~114.9%之间。当取固体废物样 2 g 时，丙烯醛、丙烯腈、乙腈的方法检出限分别为 0.1 $\mu\text{g/g}$ 、0.02 $\mu\text{g/g}$ 和 0.07 $\mu\text{g/g}$ 。该方法可用于固体废物中丙烯醛、丙烯腈和乙腈含量的测定。

关键词：顶空 固体废物 丙烯醛 丙烯腈 乙腈

随着人们对生存环境的关注，对固体废物的毒性研究越来越受到重视。现阶段对固体废物中毒性研究主要集中在重金属元素含量监测和有效处理等方面，对于固体废物中毒性有机物如丙烯醛、丙烯腈和乙腈的研究还较少见。而在《危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别》中明确将乙腈、丙烯醛和丙烯腈列为有毒物质，剧毒物质，甚至致癌性物质。这三种物质对人体健康伤害极大，监测它们在固体废物中的含量显得特别重要。

本文采用岛津HS-10顶空进样器与GC-2010 Plus气相色谱仪，建立了固体废物中丙烯醛、丙烯腈、乙腈的检测方法。该方法可有效监测固体废物中丙烯醛、丙烯腈、乙腈的含量，为固体废物的有效管理和处置提供依据。

1 实验部分

1.1 仪器

HS-10顶空进样器和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：110 $^{\circ}\text{C}$

传输线温度：110 $^{\circ}\text{C}$

平衡时间：20 min

进样时间：1 min

GC条件：

色谱柱：SH-Rtx-wax, 30 m \times 0.32 mm \times 1.0

μm

FID 检测器温度：250 $^{\circ}\text{C}$

尾吹气流量：30 mL/min

柱温程序：40 $^{\circ}\text{C}$ (5 min) _5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _60 $^{\circ}\text{C}$ _

30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _200 $^{\circ}\text{C}$ (2 min)

进样方式：分流

分流比：5:1

进样口温度：150 $^{\circ}\text{C}$

载气：高纯氮气

载气控制方式：恒线速度

线速度：34 cm/sec

空气流量：400 mL/min

氢气流量：40 mL/min

1.3 试剂和材料制备

实验用水：去离子水。

海砂：海砂用水洗净，置于烧杯中，加入6 mol/L盐酸浸泡、煮沸0.5 h，水洗至中性，加入6 mol/L氢氧化钠溶液浸泡、煮沸0.5 h，水洗至中性，在200℃烘干备用。

标准储备液：丙烯醛、丙烯腈，浓度均为2000 μg/mL，甲醇介质；乙腈，浓度为1000 μg/mL，甲醇介质。

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150 g氯化钠（优级纯），溶解混匀，4℃密封储存备用。

1.4 样品前处理

称取2.0 g（精确至0.01 g）固体废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，顶空处理后，经气相色谱仪分析。

2 结果与讨论

2.1 标准溶液色谱图

丙烯醛、丙烯腈、乙腈标准溶液色谱图如图 1 所示，各组分相关信息见表 1。

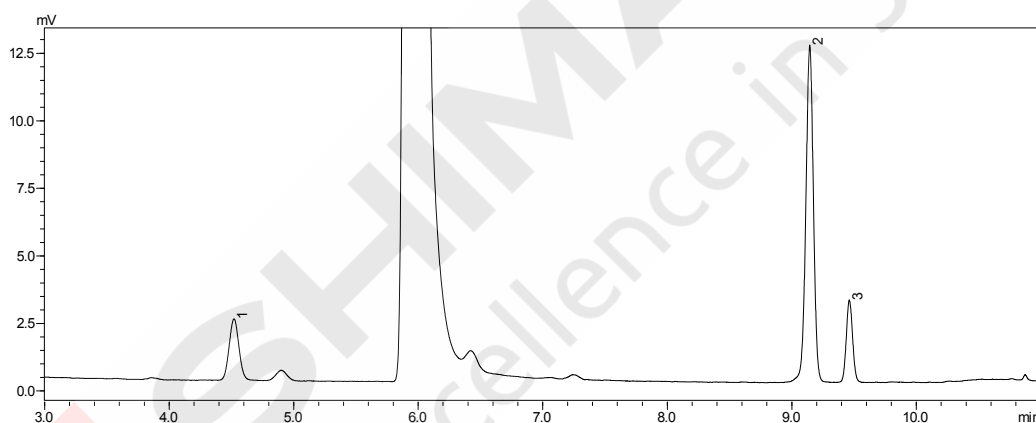


图 1. 标准溶液色谱图 (5.0 μg/g)

表 1. 化合物信息

No.	化合物	英文名称	保留时间 (min)	CAS 号
1	丙烯醛	acrylaldehyde	4.521	107-02-8
2	丙烯腈	acrylonitrile	9.144	107-13-1
3	乙腈	acetonitrile	9.462	75-05-8

2.2 标准曲线

向 5 只顶空瓶中依次加入 2.0 g 海砂、10.0 mL 饱和氯化钠溶液和一定量的标准使用液，立即盖上瓶盖摇匀，得到浓度分别为 1、2、5、10、20 μg/g 的 5 点标准曲线系列。将配制好的混合标准溶液，经顶空处理后，进样分析，以峰面积为纵坐标，浓度为横坐标绘制标准曲线，标准曲线如图 2 所示，相关系数如表 2 所示。

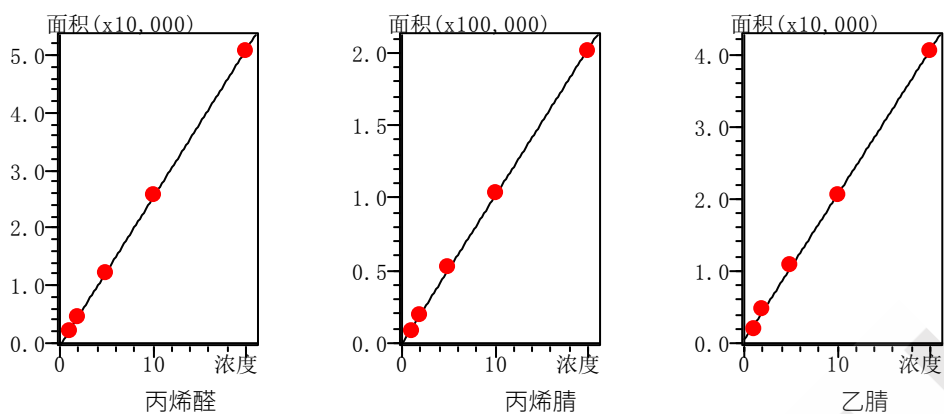


图 2. 各组分标准曲线

2.3 检出限

根据 1 $\mu\text{g/g}$ 标准溶液数据，计算方法检出限（3 倍信噪比计算）。当固体废物样品量为 2.0 g 时，各组分检出限见表 2。

表 2. 检出限和相关系数

No.	化合物	回归方程	检出限 ($\mu\text{g/g}$)	相关系数
1	丙烯醛	$Y=2569.69 * X-450.33$	0.1	0.9999
2	丙烯腈	$Y=10146.1 * X-115.885$	0.02	0.9995
3	乙腈	$Y=2009.05 * X+428.383$	0.07	0.9997

2.4 重复性测试

5 $\mu\text{g/g}$ 丙烯醛、丙烯腈、乙腈标准溶液重复进样 5 针，峰面积重复性良好，结果见表 3。

表 3. 峰面积重现性结果

No.	化合物	面积 1	面积 2	面积 3	面积 4	面积 5	RSD %
1	丙烯醛	14004	15361	14286	14650	13992	4.0
2	丙烯腈	58624	60523	58067	56414	55437	3.4
3	乙腈	10411	10991	10879	10571	10438	2.5

2.5 样品测试及加标回收率

按照 1.4 处理固体废物样品，顶空进样，气相色谱仪分析，得到固体废物样品色谱图，见图 3。对固体废物样品加标回收测试，加标量分别为 5 $\mu\text{g/g}$ ，平行测试 6 次，回收率结果见表 4。

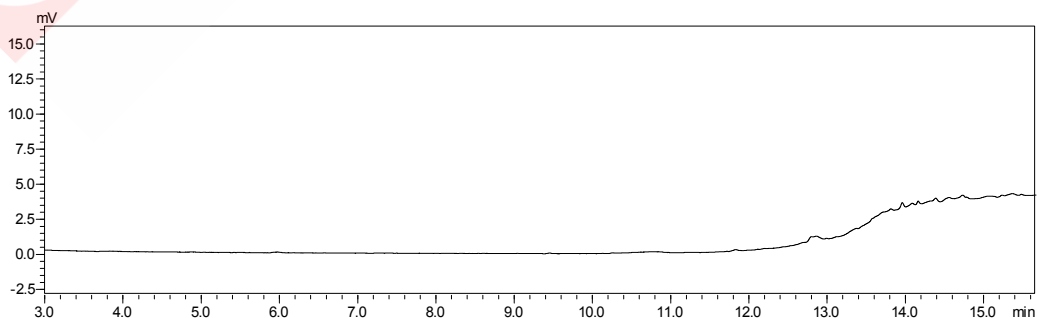


图 3. 固体废物样品色谱图

表 4. 固体废物样品测试结果及加标回收率 (%) (n=6)

No.	化合物	检测结果 ($\mu\text{g/g}$)	回收率	回收率	回收率	回收率	回收率	回收率	RSD%
			1	2	3	4	5	6	
1	丙烯醛	N.D.	75.9	75.1	71.9	74.7	75.0	72.7	2.1
2	丙烯腈	N.D.	105.6	111.4	114.5	103.6	102.0	114.9	5.2
3	乙腈	N.D.	105.6	106.0	107.7	106.5	105.6	105.6	0.8

注：N.D. 表示未检出。

3 结论

本文采用岛津 HS-10 顶空进样器与 GC-2010 Plus 气相色谱仪,建立了固体废物中丙烯醛、丙烯腈和乙腈的测定方法。在 1.0~20.0 $\mu\text{g/g}$ 浓度范围内各组标准曲线线性良好,相关系数均在 0.999 以上。当取样 2.0g,化合物的方法检出限(按照 3 倍信噪比计算)为 0.02~0.1 $\mu\text{g/g}$ 。对固体废物样品加标 5 $\mu\text{g/g}$,连续测定 6 次,回收率范围为 71.9~114.9%。结果表明,该方法前处理简单,灵敏度高,适于固体废物中丙烯醛、丙烯腈和乙腈的测定。

顶空气相色谱质谱法测定固体废物中挥发性卤代烃

摘要: 本文利用岛津公司 HS-20 顶空自动进样器, 结合 GCMS-QP2020 气相色谱质谱联用仪, 建立了固体废物中 35 种挥发性卤代烃的测定方法。在 20~400ng 标准曲线浓度范围内各组分线性关系良好, 相关系数 r 为 0.9992~0.9999; 峰面积重现性良好, RSD 小于 9.08%。该方法可用于固体废物中挥发性卤代烃的快速定性定量测定。

关键词: 气相色谱质谱联用仪 顶空进样 固体废物 挥发性卤代烃

固体废物是指人类在生产和生活中产生的丧失原有利用价值或者虽未丧失利用价值但被抛弃的固态、半固态物品, 简称固废。固废不但占用土地堆放面积, 而且会对环境造成污染并可能传播疾病, 如: 垃圾、废渣会随雨水进入地表水, 对湖泊、河流或海洋造成污染; 细颗粒废弃物在运输过程中会产生有害粉尘, 对大气造成污染; 工业废渣会因堆放使有毒化学物质进入土壤, 等等。

为了防治固体废物污染环境, 保障人体健康, 维护生态安全, 2016年11月7日第十二届全国人大常委会通过 《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》第4次修订, 体现了国家治理环境污染的决心与顺应民众对治理环境污染的强烈愿望。

2015年1月1日环保部颁布实施《HJ 714-2014 固体废物 挥发性卤代烃的测定》, 其中的测定方法为顶空/气相色谱质谱法。顶空进样法采用气体进样, 不需要有机溶剂提取, 且分析速度快。本文参考此标准建立了一种顶空进样测定固体废物中挥发性卤代烃含量的方法, 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顶空自动进样器和GCMS-QP2020气相色谱质谱联用仪

1.2 分析条件

HS-20条件:	(5min) _20°C/min_ 200°C (5min)
平衡温度: 60°C	进样口温度: 180°C
定量环温度: 110°C	进样方式: 分流, 分流比: 20:1
传输线温度: 120°C	载气: 氦气
平衡时间: 30min	载气控制方式: 恒线速度, 40.2cm/s
进样时间: 0.5min	接口温度: 230°C
GCMS条件:	离子源温度: 200°C
色谱柱: Rtx-624, 60m×0.32mm×1.8μm	离子化方式: EI
柱温程序: 35°C (5min) _5°C/min_ 180°C	采集方式: SIM, 采集条件见表 1。

1.3 样品前处理

精密称取 2g 左右样品加入顶空瓶中，加入 10mL 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

35 种挥发性卤代烃混标色谱图如图 1 所示。

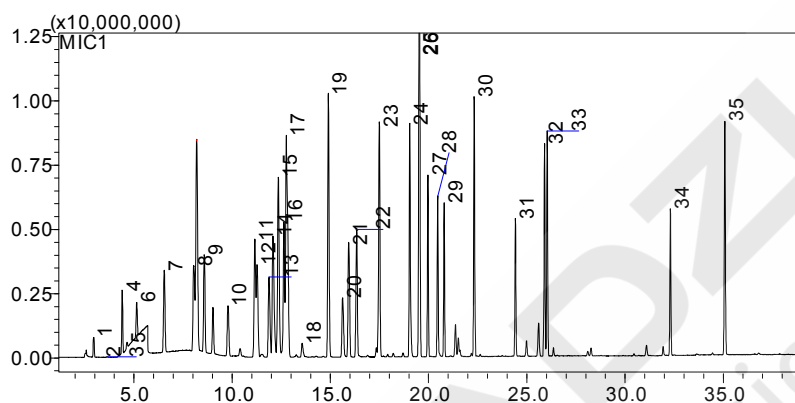


图 1. 标准溶液色谱图 (400ng)

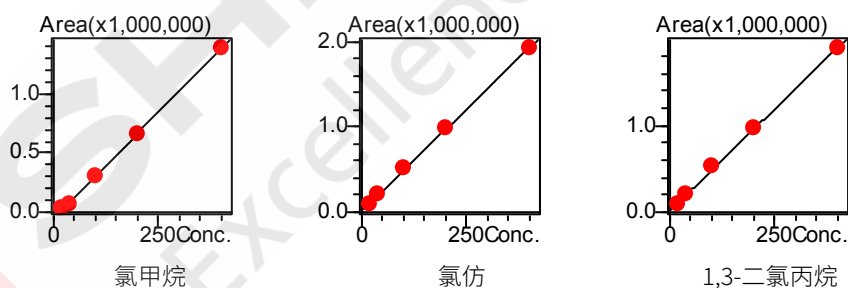
表 1. 组分保留时间、中英文名称和 CAS 号

No.	化合物	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量 离子	定性 离子
1	二氯二氟甲	Dichlorodifluoromethane	75-71-8	2.950	85	87
2	氯甲烷	Chloromethane	74-87-3	3.380	50	52
3	氯乙烯	Vinyl chloride	75-01-4	3.635	62	64
4	溴甲烷	Bromomethane	74-83-9	4.405	94	96
5	氯乙烷	Chloroethane	75-00-3	4.640	64	66
6	三氯氟甲烷	Trichlorofluoromethane	75-69-4	5.145	101	103
7	1,1-二氯乙烯	1,1-dichloroethene	75-35-4	6.540	96	61,63
8	二氯甲烷	Methylene chloride	75-09-2	8.045	84	86,49
9	反-1,2-二氯	Trans-1,2-dichloroethene	156-60-5	8.580	96	61,98
10	1,1-二氯乙烷	1,1-dichloroethane	75-34-3	9.790	63	65,83
11	2,2-二氯丙烷	2,2-dichloropropane	594-20-7	11.150	77	97
12	顺-1,2-二氯	Cis-1,2-dichloroethene	156-59-2	11.270	96	61,98
13	溴氯甲烷	Bromochloromethane	74-97-5	11.875	128	49,130
14	氯仿	Chloroform	67-66-3	12.080	83	85
15	1,1,1-三氯乙	1,1,1-trichloroethane	71-55-6	12.350	99	97,61
16	四氯化碳	Carbon tetrachloride	56-23-5	12.635	119	117
17	1,1-二氯丙烯	1,1-dichloropropene	563-58-6	12.755	110	75,77
18	1,2-二氯乙烷	1,2-dichloroethane	107-06-2	13.565	62	98
19	三氯乙烯	Trichloroethylene	79-01-6	14.895	130	132
20	1,2-二氯丙烷	1,2-dichloropropane	78-87-5	15.630	63	62,112

21	二溴甲烷	Dibromomethane	74-95-3	15.940	93	95
22	一溴二氯甲	Bromodichloromethane	75-27-4	16.335	83	85,127
23	顺-1,3-二氯	Cis-1,3-dichloropropene	10061-	17.500	75	110
24	反-1,3-二氯	Trans-1,3-dichloropropene	10061-	19.035	75	110
25	1,1,2-三氯乙	1,1,2-trichloroethane	79-00-5	19.510	97	83,85
26	四氯乙烯	Tetrachloroethylene	127-18-4	19.550	166	164
27	1,3-二氯丙烷	1,3-dichloropropane	142-28-9	19.970	76	78
28	二溴一氯甲	Dibromochloromethane	124-48-1	20.465	129	127
29	1,2-二溴乙烷	1,2-dibromomethane	106-93-4	20.790	107	109,188
30	1,1,1,2-四氯	1,1,1,2-tetrachloroethane	630-20-6	22.320	131	133,119
31	溴仿	Bromoform	75-25-2	24.415	173	175,252
32	1,1,1,2-四氯	1,1,1,2-tetrachloroethane	79-34-5	25.900	83	131,85
33	1,2,3-三氯丙	1,2,3-trichloropropane	96-18-4	26.040	75	77
34	1,2-二溴-3-	1,2-dibromo-3-	96-12-8	32.310	157	75
35	六氯丁二烯	Hexachlorobutadiene	87-68-3	35.075	225	223,260

2.2 标准曲线

使用甲醇配制 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准储备液，稀释至 2、4、10、20、40 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准溶液系列。分别取 10 μL 迅速转移到 20mL 顶空瓶中，加入 10mL 饱和氯化钠溶液，得到目标化合物绝对量分别为 20、40、100、200、400ng 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 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 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。2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 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 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	%RSD	No.	化合物	相关系数	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	%RSD
1	二氯二氟甲烷	0.9998	0.56	5.09	19	三氯乙烯	0.9994	0.05	6.30
2	氯甲烷	0.9996	0.10	5.35	20	1,2-二氯丙烷	0.9994	0.03	6.33
3	氯乙烯	0.9997	0.06	6.19	21	二溴甲烷	0.9993	0.04	6.10
4	溴甲烷	0.9998	0.39	3.94	22	一溴二氯甲烷	0.9997	0.05	4.88
5	氯乙烷	0.9999	0.12	3.53	23	顺-1,3-二氯丙烯	0.9993	0.04	3.42

6	三氯氟甲烷	0.9999	0.07	1.08	24	反-1,3-二氯丙烯	0.9994	0.05	7.44
7	1,1-二氯乙烯	0.9998	0.08	2.80	25	1,1,2-三氯乙烷	0.9998	0.05	3.57
8	二氯甲烷	0.9995	0.04	4.99	26	四氯乙烯	0.9998	0.07	1.56
9	反-1,2-二氯乙烯	0.9994	0.10	4.73	27	1,3-二氯丙烷	0.9995	0.11	7.35
10	1,1-二氯乙烷	0.9996	0.03	4.55	28	二溴一氯甲烷	0.9998	0.03	5.35
11	2,2-二氯丙烷	0.9997	0.05	4.77	29	1,2-二溴乙烷	0.9994	0.05	7.63
12	顺-1,2-二氯乙烯	0.9995	0.13	4.71	30	1,1,1,2-四氯乙烷	0.9998	0.03	5.94
13	溴氯甲烷	0.9992	0.07	1.14	31	溴仿	0.9998	0.04	2.93
14	氯仿	0.9997	0.03	4.30	32	1,1,2,2-四氯乙烷	0.9996	0.08	7.17
15	1,1,1-三氯乙烷	0.9997	0.06	2.91	33	1,2,3-三氯丙烷	0.9999	0.07	4.93
16	四氯化碳	0.9996	0.08	1.51	34	1,2-二溴-3-氯丙烷	0.9995	0.03	9.08
17	1,1-二氯丙烯	0.9993	0.17	5.54	35	六氯丁二烯	0.9998	0.12	3.98
18	1,2-二氯乙烷	0.9993	0.56	6.00					

2.4 回收率

将挥发性卤代烃混标溶液添加到固体废物样品中，按照样品前处理方法制备，样品中加标浓度为 20ng/g，回收率结果见表 3。其中样品中 2,2-二氯丙烷含量为 112.31 μ g/kg，不计算其回收率。

表 3. 固体废物样品测试结果及加标回收率

No	化合物	固体废物样品		
		检测结果 (μ g/kg)	回收率%	RSD% (n=3)
1	二氯二氟甲烷	N.D.	103.3	7.51
2	氯甲烷	N.D.	109.0	8.39
3	氯乙烯	N.D.	107.4	6.73
4	溴甲烷	N.D.	106.6	5.97
5	氯乙烷	N.D.	108.3	7.20
6	三氯氟甲烷	N.D.	107.0	6.10
7	1,1-二氯乙烯	N.D.	106.2	5.65
8	二氯甲烷	N.D.	107.5	7.08
9	反-1,2-二氯乙烯	N.D.	108.9	8.74
10	1,1-二氯乙烷	N.D.	109.4	8.75
11	2,2-二氯丙烷	112.31	-	-
12	顺-1,2-二氯乙烯	N.D.	108.5	7.85
13	溴氯甲烷	N.D.	108.9	8.42
14	氯仿	N.D.	109.6	8.97
15	1,1,1-三氯乙烷	N.D.	108.4	7.57
16	四氯化碳	N.D.	102.8	5.66
17	1,1-二氯丙烯	N.D.	104.2	8.43
18	1,2-二氯乙烷	N.D.	103.5	5.06
19	三氯乙烯	N.D.	102.3	5.22
20	1,2-二氯丙烷	N.D.	101.5	5.17

21	二溴甲烷	N.D.	105.3	5.94
22	一溴二氯甲烷	N.D.	108.5	5.07
23	顺-1,3-二氯丙烯	N.D.	105.5	7.38
24	反-1,3-二氯丙烯	N.D.	99.2	3.00
25	1,1,2-三氯乙烷	N.D.	106.9	6.45
26	四氯乙烯	N.D.	103.5	7.01
27	1,3-二氯丙烷	N.D.	106.6	7.24
28	二溴一氯甲烷	N.D.	105.5	6.13
29	1,2-二溴乙烷	N.D.	105.2	4.42
30	1,1,1,2-四氯乙烷	N.D.	98.4	7.09
31	溴仿	N.D.	102.3	4.64
32	1,1,1,2-四氯乙烷	N.D.	105.5	5.20
33	1,2,3-三氯丙烷	N.D.	107.0	6.40
34	1,2-二溴-3-氯丙烷	N.D.	102.9	2.96
35	六氯丁二烯	N.D.	98.1	6.30

注：N.D.表示未检出

3 结论

全新单四极杆型气相色谱质谱联用仪 GCMS-QP2020 搭载 400L/sec 大容量涡轮分子泵，集成高辉度离子源和屏蔽板技术，具有超强抗污染性能，可保证在任何条件下实现最佳的仪器状态和高灵敏度检测。作为 GCMS 仪器的扩展，岛津公司 HS-20 顶空自动进样器采用高精度电子流量控制器 AFC，确保了峰面积良好的重复性，适用于挥发性物质的分析。本方法操作简单，在 20ng/g 加标水平下样品加标回收率为 98.1~109.6%，适用于固体废物中的挥发性卤代烃的定性定量检测。

顶空气相色谱法测定固体废物中挥发性有机物

摘要：本文建立了适用于固体废物和固体废物浸出液中34种挥发性有机物的测定方法，该方法线性良好，回收率结果令人满意，能满足分析的需求。

关键词：顶空气相色谱法 固体废物 挥发性有机物

挥发性有机物在我们的日常生活中广泛存在,具有迁移性,持久性和毒性,是一类重要的环境污染物质,它们是形成烟雾的必要条件,与空气中的氮氧化物结合还可产生臭氧。这些污染物通过呼吸道,消化道和皮肤进入人体而产生危害,对人体具有致畸、致突变和致癌等作用。随着化学工业和石油工业的快速发展,产生的固体废物种类越来越多,数量越来越大,如何判断排放的固体废物中是否含有挥发性有机物,其含量是多少,就必须建立固体废物中挥发性有机物的标准分析方法。

本文参照了美国 EPA 方法 (EPA 5021 和 EPA 8260B、8260C) 最新的有关测定固体废物中挥发性有机物的样品前处理及分析方法,以醋酸缓冲溶液为浸提剂,并采用顶空前处理装置,可以减少其它水溶性有机物和难挥发性有机物的干扰,从而使气相色谱定性结果更加准确可靠。

1 实验部分

1.1 仪器

GC-2010 气相色谱仪和 PE TurboMatrix 40 顶空仪

1.2 分析条件

1.2.1 顶空仪分析条件

加热平衡温度: 85°C

加热平衡时间: 50 min

取样针温度: 100°C

传输线温度: 110°C

压力化平衡时间: 1 min

进样时间: 0.2 min

拔针时间: 0.4 min

顶空瓶压力: 23 psi

1.2.2 气相色谱分析条件

进样口温度: 220°C

载气: 氮气

进样口压力: 18 psi

色谱柱: DB-624 (60m×0.25mm×1.4μm)

柱温: 40°C (5min) 8°C/min 100°C(5min) 6°C/min 200°C(10min)

进样方式: 分流进样 (分流比 10:1)

检测器: FID

检测器温度: 240°C

氢气流量: 45 mL/min

空气流量: 450 mL/min

尾吹气流量: 30 mL/min

1.3 基体改性剂的配制

量取 500 mL 超纯水滴加几滴磷酸调节 pH≤2, 称取 180 g 氯化钠, 溶解并混匀, 于 4°C 条件下保存。

1.4 浸提剂的配制

移取 5.7 mL 优级纯冰醋酸至 500 mL 超纯水中, 加 64.3 mL 1 mol/L 氢氧化钠溶液, 加水稀释

至1 L。配制后溶液的pH值应为 4.93。

1.5 校准曲线的配制

向 5 支22 mL 顶空瓶中依次加入 2.0 g 石英沙、10 mL 基体改性剂和适量的标准贮备液配置 5 点不同系列浓度，目标化合物的校准曲线浓度见表1。由低浓度到高浓度依次进样分析，以峰面积为纵坐标，浓度 (mg/L) 为横坐标，绘制校准曲线。

表1. 校准系列浓度 (mg/L)

No.	化合物	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5
1	氯乙烯	0.005	0.010	0.020	0.050	0.100
2	1,1-二氯乙烯	0.005	0.010	0.020	0.050	0.100
3	二氯甲烷	0.005	0.010	0.020	0.050	0.100
4	反-1,2-二氯乙烯	0.005	0.010	0.020	0.050	0.100
5	1,1-二氯乙烷	0.005	0.010	0.020	0.050	0.100
6	顺-1,2-二氯乙烯	0.005	0.010	0.020	0.050	0.100
7	氯仿	0.005	0.010	0.020	0.050	0.100
8	1,1,1-三氯乙烷	0.005	0.010	0.020	0.050	0.100
9	四氯化碳	0.005	0.010	0.020	0.050	0.100
10	1,2-二氯乙烷,苯	0.005	0.010	0.020	0.050	0.100
11	三氯乙烯	0.005	0.010	0.020	0.050	0.100
12	1,2-二氯丙烷	0.005	0.010	0.020	0.050	0.100
13	溴二氯甲烷	0.005	0.010	0.020	0.050	0.100
14	甲苯	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200
15	1,1,2-三氯乙烷	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200
16	四氯乙烯	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200
17	二溴一氯甲烷	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200
18	1,2-二溴乙烷	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200
19	氯苯	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200
20	1,1,1,2-四氯乙烷	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200
21	乙苯	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200
22	间,对-二甲苯	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200
23	邻-二甲苯,苯乙烯	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200
24	溴仿	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200
25	1,1,2,2-四氯乙烷	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200
26	1,2,3-三氯丙烷	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200
27	1,3,5-三甲基苯	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200
28	1,2,4-三甲基苯	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200
29	1,3-二氯苯	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200
30	1,4-二氯苯	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200
31	1,2-二氯苯	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200

32	1,2,4-三氯苯	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200
33	六氯丁二烯	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200
34	萘	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200

1.6 样品的采集

1.6.1 低含量固体废物的样品采集

将已知皮重的22 mL顶空瓶带到现场，采集2 g左右的样品于顶空瓶中，加入10 mL基体改性剂，立即密封，带回实验室待测。

1.6.2 高含量固体废物和固体废物浸出液的样品采集

用1L棕色广口瓶采集样品，装满，带回实验室待测。

1.7 试样的制备

1.7.1 固体废物低含量试样的制备

取出装有样品的顶空瓶，待恢复到室温后称重，计算样品的重量。在往复式振荡器上震荡10min，待测。

1.7.2 固体废物高含量试样的制备

取出用于高含量样品测试的样品瓶，使其恢复到室温，采样瓶中取出适量样品。准确称取2.0g样品置于22 mL顶空瓶中，迅速加入10 mL甲醇，密封，在往复式振荡器上振荡10min。静置沉降后，移取约1mL甲醇提取液（必要时，可先离心后取上清液）至2mL玻璃瓶中。该提取液可在4±2°C暗处保存，保存期为14d。

在分析之前将提取液恢复到室温后，向空的顶空瓶中依次加入2.0 g石英砂、10 mL基体改性剂和10~100 μL甲醇提取液，立即密封，在往复式振荡器上振荡10 min，待测。

1.7.3 浸出液试样的制备

取10 mL浸出液移入22 mL顶空瓶中，立即密封，待测。

2 结果讨论

2.1 挥发性有机物标准溶液谱图

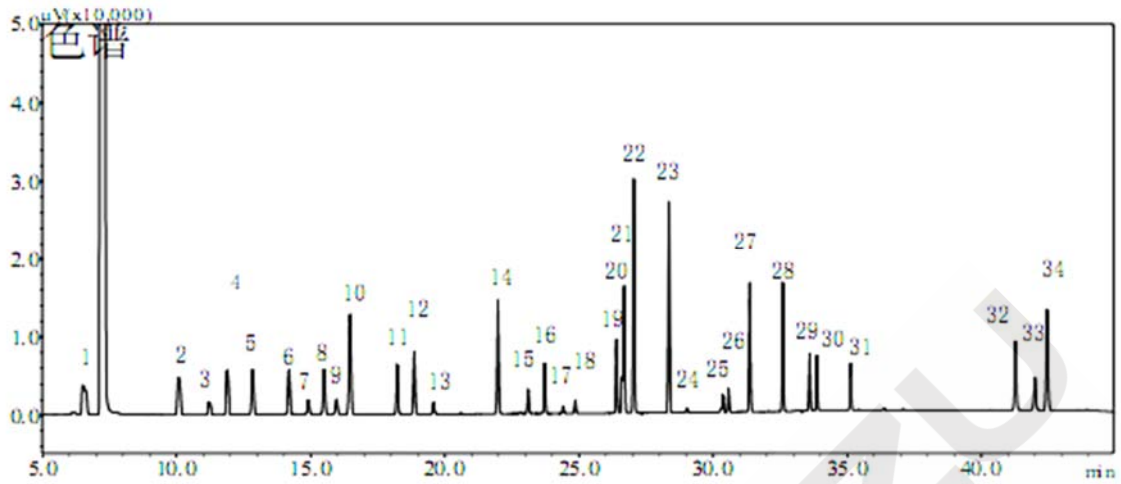
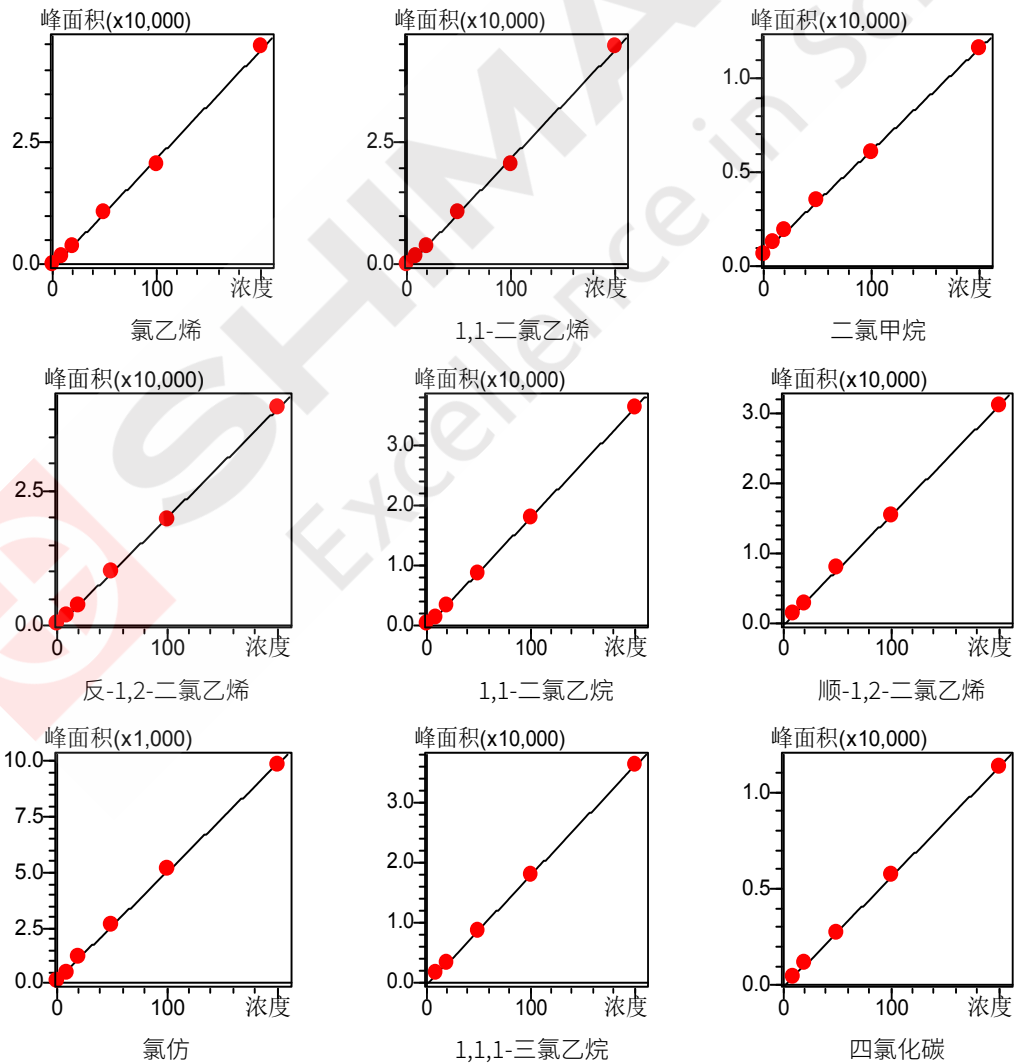
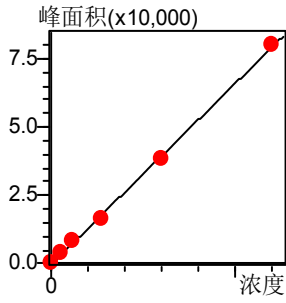


图1. 挥发性有机物标准溶液色谱图

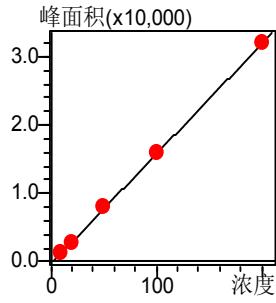
2.2 标准曲线

34种挥发性有机物的标准色谱图见图1，校准曲线见图2，曲线线性关系见表2。从结果来看，各组分的相关系数在0.9901~0.9999之间，曲线的线性关系良好。

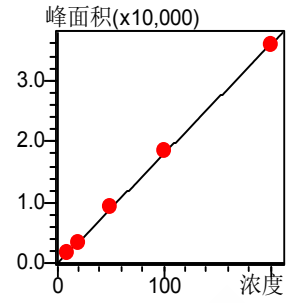




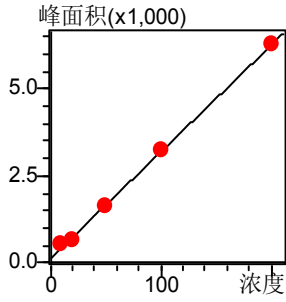
1,2-二氯乙烷、苯



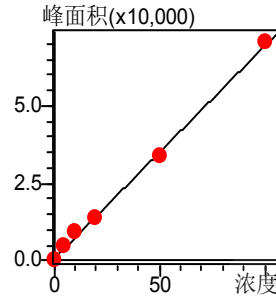
三氯乙烯



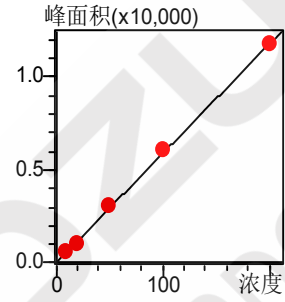
1,2-二氯丙烷



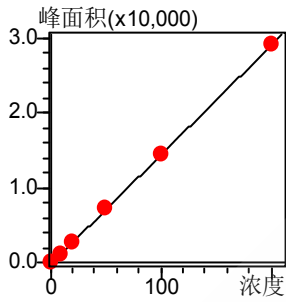
溴二氯甲烷



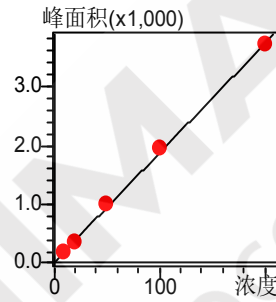
甲苯



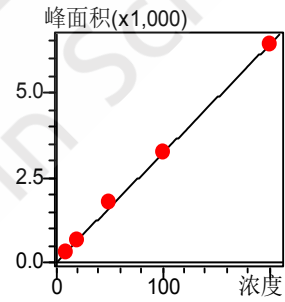
1,1,2-三氯乙烷



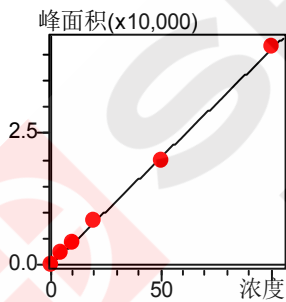
四氯乙烯



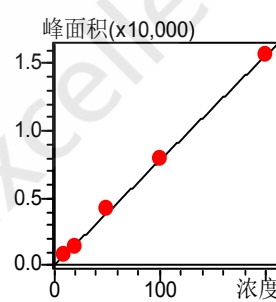
二溴一氯甲烷



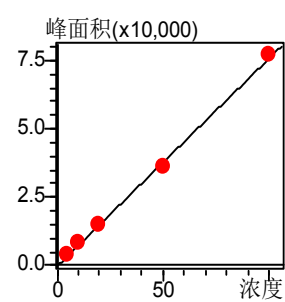
1,2-二溴乙烷



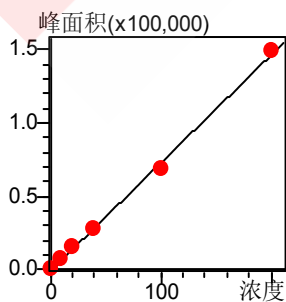
氯苯



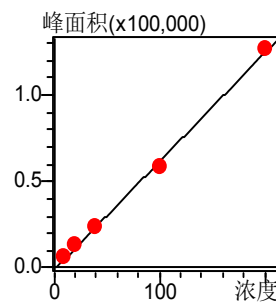
1,1,1,2-四氯乙烷



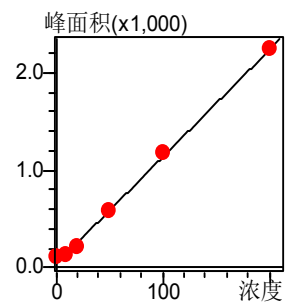
乙苯



间,对-二甲苯



邻-二甲苯、苯乙烯



溴仿

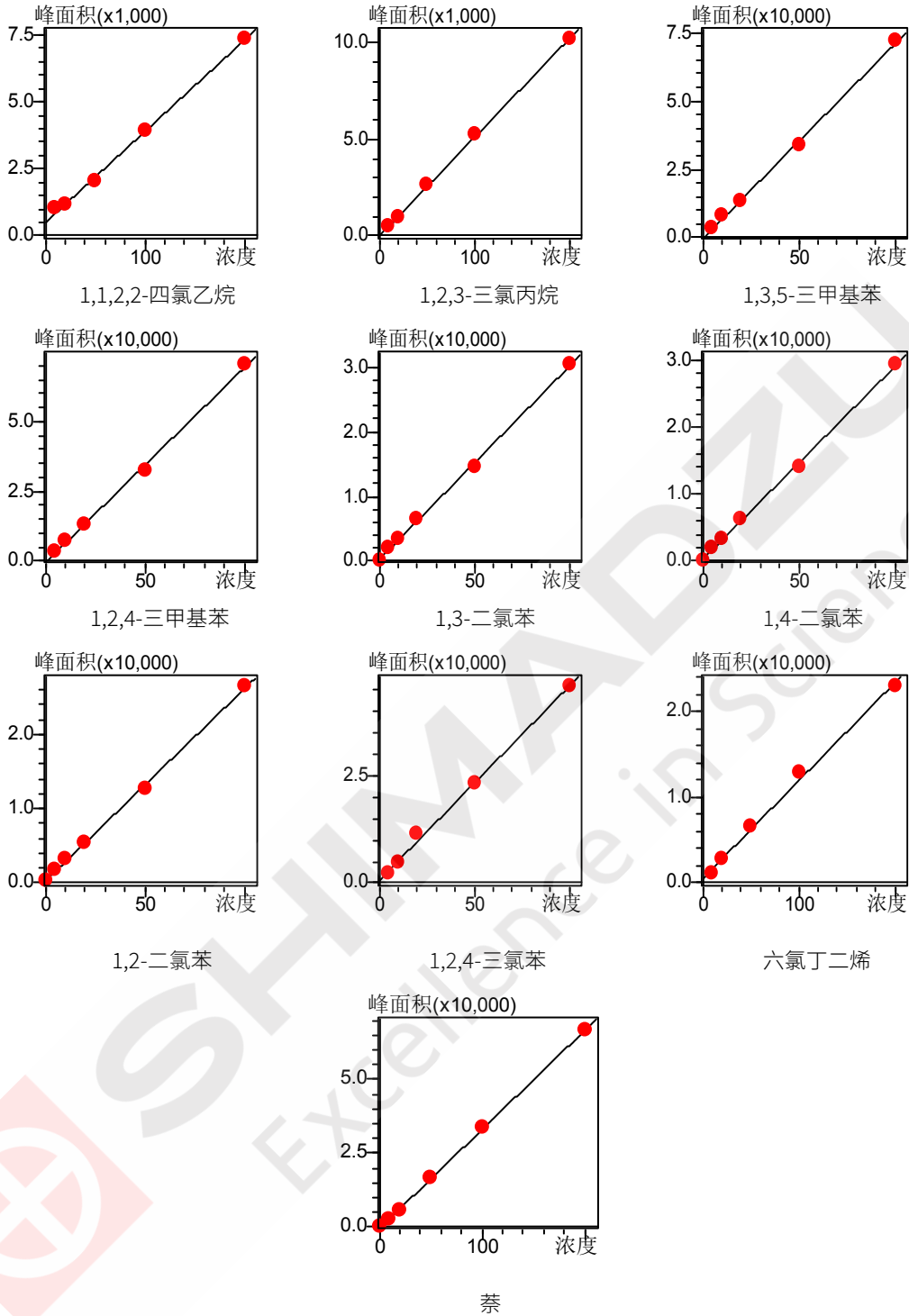


图 2. 挥发性有机物的校准曲线

2.3 方法灵敏度

方法灵敏度以检出限和定量限表示。检出限定义为 3 倍信噪比时所能检测到的浓度，定量限为 10 倍信噪比时所能检测到的浓度。当固体废物取样量为 2.0g，固体废物样品浸出液为 10 mL 时，34 种目标化合物的方法检出限和定量限见表 2。

表 2. 组分保留时间、标准曲线相关系数和方法灵敏度

No.	化合物	保留时间 (min)	相关系数	固体废物		固体废物浸出液	
				检出限 (mg/kg)	定量限 (mg/kg)	检出限 (mg/L)	定量限 (mg/L)
1	氯乙烯	6.494	0.9999	0.014	0.056	0.003	0.012
2	1,1-二氯乙烯	10.073	0.9996	0.008	0.032	0.002	0.008
3	二氯甲烷	11.212	0.9998	0.034	0.136	0.006	0.024
4	反-1,2-二氯乙烯	11.886	0.9998	0.007	0.028	0.001	0.004
5	1,1-二氯乙烷	12.833	0.9998	0.009	0.036	0.001	0.004
6	顺-1,2-二氯乙烯	14.195	0.9999	0.009	0.036	0.001	0.004
7	氯仿	14.921	0.9998	0.013	0.052	0.002	0.008
8	1,1,1-三氯乙烷	15.506	0.9995	0.008	0.032	0.002	0.008
9	四氯化碳	15.969	0.9993	0.022	0.088	0.004	0.016
10	1,2-二氯乙烷,苯	16.476	0.9980	0.015	0.060	0.002	0.008
11	三氯乙烯	18.243	0.9997	0.011	0.044	0.002	0.008
12	1,2-二氯丙烷	18.870	0.9999	0.008	0.032	0.001	0.004
13	溴二氯甲烷	19.592	0.9999	0.026	0.104	0.005	0.020
14	甲苯	21.991	0.9976	0.003	0.012	0.001	0.004
15	1,1,2-三氯乙烷	23.114	0.9999	0.015	0.060	0.002	0.008
16	四氯乙烯	23.733	0.9994	0.010	0.040	0.001	0.004
17	二溴一氯甲烷	24.427	0.9997	0.022	0.088	0.004	0.016
18	1,2-二溴乙烷	24.875	0.9976	0.020	0.080	0.002	0.008
19	氯苯	26.413	0.9995	0.003	0.012	0.001	0.004
20	1,1,1,2-四氯乙烷	26.617	0.9976	0.016	0.064	0.002	0.008
21	乙苯	26.697	0.9977	0.003	0.012	0.001	0.004
22	间,对-二甲苯	27.055	0.9980	0.004	0.016	0.001	0.004
23	邻-二甲苯,苯乙烯	28.370	0.9986	0.004	0.016	0.001	0.004
24	溴仿	29.037	0.9985	0.038	0.152	0.006	0.024
25	1,1,2,2-四氯乙烷	30.380	0.9995	0.018	0.072	0.001	0.004
26	1,2,3-三氯丙烷	30.588	0.9973	0.016	0.064	0.002	0.008
27	1,3,5-三甲基苯	31.380	0.9975	0.003	0.012	0.001	0.004
28	1,2,4-三甲基苯	32.617	0.9977	0.003	0.012	0.001	0.004
29	1,3-二氯苯	33.612	0.9961	0.003	0.012	0.001	0.004
30	1,4-二氯苯	33.883	0.9966	0.003	0.012	0.001	0.004
31	1,2-二氯苯	35.141	0.9972	0.004	0.016	0.001	0.004
32	1,2,4-三氯苯	41.293	0.9901	0.005	0.020	0.001	0.004
33	六氯丁二烯	42.014	0.9998	0.013	0.052	0.002	0.008
34	萘	42.471	0.9976	0.011	0.044	0.001	0.004

2.4 方法准确度及精密度

对固体废物按照两个不同的浓度水平进行标准品的添加实验，每个样品设定 6 次重复实验，以此结果计算两个浓度水平下方法的平均回收率及相对标准偏差(RSD%)来分别代表方法准确度及精密度，结果见表 3。

表 3. 方法准确度和精密度

No.	化合物	含量 (mg/kg)	平均回收率 (%)	RSD (%)
1	氯乙烯	0.249	99.6	8.3
		0.996	99.6	4.1
2	1,1-二氯乙烯	0.233	93.2	6.6
		0.868	86.8	5.9
3	二氯甲烷	0.184	73.7	6.4
		0.762	76.2	2.0
4	反-1,2-二氯乙烯	0.190	75.8	7.5
		0.745	74.5	4.3
5	1,1-二氯乙烷	0.221	88.3	7.0
		0.758	75.8	2.2
6	顺-1,2-二氯乙烯	0.161	64.3	7.2
		0.644	64.4	1.5
7	氯仿	0.162	64.7	7.1
		0.637	63.7	1.5
8	1,1,1-三氯乙烷	0.193	77.1	6.4
		0.723	72.3	9.4
9	四氯化碳	0.198	79.1	7.7
		0.718	71.8	11
10	1,2-二氯乙烷,苯	0.215	61.3	6.4
		0.918	61.2	3.9
11	三氯乙烯	0.154	61.6	7.2
		0.589	58.9	9.7
12	1,2-二氯丙烷	0.137	54.7	7.4
		0.566	56.6	3.0
13	溴二氯甲烷	0.124	49.5	6.8
		0.513	51.3	5.3
14	甲苯	0.053	52.6	7.9
		0.258	51.7	5.9
15	1,1,2-三氯乙烷	0.110	44.0	6.0
		0.488	48.8	8.7
16	四氯乙烯	0.153	61.3	8.3
		0.549	54.9	19
17	二溴一氯甲烷	0.101	40.2	6.6
		0.426	42.6	9.1

18	1,2-二溴乙烷	0.110	44.1	6.2
		0.467	46.7	7.9
19	氯苯	0.035	35.4	7.7
		0.183	36.5	5.3
20	1,1,1,2-四氯乙烷,	0.076	30.2	12
		0.339	33.9	8.1
21	乙苯	0.051	51.3	8.2
		0.254	50.7	18
22	间,对-二甲苯	0.100	50.0	8.8
		0.478	47.8	15
23	邻-二甲苯,苯乙烯	0.073	36.7	11
		0.364	36.4	9.2
24	溴仿	0.086	34.3	11
		0.362	36.2	12
25	1,1,2,2-四氯乙烷	0.068	27.2	8.4
		0.308	30.8	21
26	1,2,3-三氯丙烷	0.085	34.1	5.1
		0.391	39.1	14
27	1,3,5-三甲基苯	0.051	50.8	13
		0.235	46.9	25
28	1,2,4-三甲基苯	0.045	44.5	14
		0.205	41.0	23
29	1,3-二氯苯	0.025	25.1	9.3
		0.130	26.1	8.7
30	1,4-二氯苯	0.022	22.0	7.5
		0.120	24.0	7.7
31	1,2-二氯苯	0.021	20.5	6.9
		0.104	20.8	11
32	1,2,4-三氯苯	0.038	16.7	27
		0.167	16.7	13
33	六氯丁二烯	0.118	47.2	24
		0.394	39.4	50
34	萘	0.033	14.4	14
		0.143	16.4	29

3 结论

本方法涵盖固体废物中挥发性组分测定相关质量标准和排放标准中规定的适于顶空分析的化合物。方法的检出限满足相关标准的要求。同时,方法精密度和准确度统计结果也能够满足方法特性指标要求。

顶空气相色谱质谱法测定固体废物中挥发性有机物分析

摘要：本文利用岛津公司 GCMS-QP2020 气相色谱质谱联用仪，结合 AOC-5000 顶空进样器建立了测定固体废物中 36 种挥发性有机物含量的定量方法。在 5~100 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内，各组标准曲线线性相关系数 r 在 0.9929~0.9999 之间，浓度为 20 mg/L 和 50 mg/L 的标准样品连续进样 5 针，对应各目标物浓度的 RSD% 分别为 1.887~9.579% 和 3.629~7.466% 范围内。在 125 $\mu\text{g/kg}$ 的加标浓度下，各组平均回收率在 78.28~128.00% 范围内。该方法重复性好，结果可靠，可用于固体废物中挥发性有机物的测定。

关键词：气相色谱质谱联用仪 固体废物 挥发性有机物

随着工业化进程的不断发展，大量的有机污染物被排放到环境中，对人类健康和生态环境造成了极大地危害。其中挥发性有机物(VOCs)的危害越来越受到人类的重视。目前可分辨的 VOCs 包括正构烷烃、支链脂肪酸、正构烷醇、脂肪二元酸、芳香多元酸、多环芳烃(PAHs)、异构烷烃、三酮类化合物等。挥发性有机物能通过呼吸道、皮肤和饮食等方式进入人体，达到一定限值时，人体就会产生不适感，严重时会导致中毒，甚至死亡。因此，建立准确可靠的挥发性有机物分析方法是十分必要的。

本文参考我国环境保护标准 HJ642-2013 《土壤和沉积物 挥发性有机物的测定 顶空气相色谱-质谱法》，利用 GCMS-QP2020 气相色谱质谱联用仪，结合 AOC-5000 顶空进样器建立了测定固体废物中 36 种挥发性有机物含量的定量方法。

1 实验部分

1.1 仪器

AOC-5000 顶空进样器和 GCMS-QP2020 气质谱联用仪

1.2 分析条件

顶空进样器参数：

平衡温度：80 $^{\circ}\text{C}$

平衡时间：30 min

进样针温度：90 $^{\circ}\text{C}$

进样体积：1mL

GC-MS/MS 参数：

进样口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

色谱柱：TC-624, Columns, 60 m \times 0.32 mm \times 1.80 μm

柱温程序：40 $^{\circ}\text{C}$ (2 min)_8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _90 $^{\circ}\text{C}$ (4 min)_6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _200 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)

载气压力：128.5kPa

进样方式：分流进样

分流比：5:1

离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$

接口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

检测器电压：调谐电压

采集方式：SIM 特征离子见表 1

表 1. 挥发性有机物信息表

No.	化合物	保留时间 (min)	英文名称	CAS No.	目标 离子	参考 离子
1	氯乙烯	3.198	Vinyl chloride	75-01-4	62	64
2	1, 1-二氯乙烯	5.027	1,1-dichloroethylene	75-35-4	96	61,63
3	二氯甲烷	5.650	Methylene chloride	75-09-2	84	49,86
4	反-1, 2-二氯乙烯	6.088	Trans-1,2- dichloroethylene	156-60-5	96	61,98
5	1, 1-二氯乙烷	6.656	1,1-dichloroethane	75-34-3	63	65,83
6	顺-1, 2-二氯乙烯	7.481	Cis-1,2-dichloroethylene	156-59-2	96	61,98
7	氯仿	7.923	Chloroform	67-66-3	83	85
8	1, 1, 1-三氯乙烷	8.292	1,1,1-trichloroethane	71-55-6	97	99,61
9	四氯化碳	8.588	Carbon tetrachloride	56-23-5	117	119
10	1,2-二氯乙烷	8.806	1,2-dichloroethane	107-06-2	62	98
11	苯	8.867	Benzene	71-43-2	78	77
12	氟苯 (内标物)	9.304	Fluorobenzene	462-06-6	96	70
13	三氯乙烯	9.995	Trichloroethylene	79-01-6	95	130,132,97
14	1,2-二氯丙烷	10.379	1,2-dichloropropane	78-87-5	63	112,41
15	一溴二氯丙烷	10.903	Bromodichloromethane	75-27-4	83	85,127
16	甲苯-D8 (替代物)	12.776	Toluene-D8	2037-26-5	98	-
17	甲苯	12.954	Toluene	108-88-3	92	91
18	1,1,2-三氯乙烷	13.870	1,1,2-trichloroethane	79-00-5	83	97,85
19	四氯乙烯	14.488	Tetrachloroethylene	127-18-4	164	166,129,131
20	二溴氯甲烷	14.983	Dibromochloromethane	124-48-1	129	127
21	1,2-二溴乙烷	15.320	1,2-dibromoethane	106-93-4	107	109,188
22	氯苯-D5 (内标物)	16.699	Chlorobenzene-D5	3114-55-4	117	82
23	氯苯	16.781	Chlorobenzene	108-90-7	112	77,114
24	1,1,1,2-四氯乙烷	16.995	1,1,1,2-tetrachloroethane	630-20-6	131	133,119
25	乙苯	17.146	Ethylbenzene	100-41-4	91	106
26	间、对二甲苯	17.492	m-xylene, p-xylene	108-38- 3,106-42-3	91	106
27	邻二甲苯	18.626	o-xylene	95-47-6	91	106
28	苯乙烯	18.639	Styrene	100-42-5	104	78
29	溴仿	19.054	Bromoform	75-25-2	173	254,175
30	4-溴氟苯 (替代物)	20.093	m-Bromofluorobenzene	1073-06-9	95	174,176
31	1,1,2,2-四氯乙烷	20.424	1,1,2,2-tetrachloroethane	79-34-5	83	85,131
32	1,2,3-三氯丙烷	20.545	1,2,3-trichloropropane	96-18-4	75	77
33	1, 3, 5-三甲基苯	21.478	1,3,5-trimethylbenzene	108-67-8	105	120
34	1,2,4-三甲基苯	22.555	1,2,4- trimethylbenzene	95-63-6	105	120

35	1,3-二氯苯	23.300	1,3-dichlorobenzene	541-73-1	146	148,111
36	1,4-二氯苯-D4 (内标物)	23.485	1,4-dichlorobenzene-D4	3855-82-1	152	150,115
37	1,4-二氯苯	23.554	1,4-dichlorobenzene	106-46-7	146	148,111
38	1,2-二氯苯	24.610	1,2-dichlorobenzene	95-50-1-	146	148,111
39	1,2,4-三氯苯	29.243	1,2,4-trichlorobenzene	120-82-1	180	182,145
40	六氯丁二烯	29.839	Hexachlorobutadiene	87-68-3	225	227,223

1.3 样品前处理

1.3.1 氯化钠：优级纯，马弗炉 400°C灼烧 4h。

1.3.2 基体改进剂：量取 500mL 实验用水，滴入磷酸，调节 $\text{pH} \leq 2$ ，加入 180g 氯化钠，溶解并混匀。

1.3.3 石英砂：20 目~50 目。

1.3.4 内标标准溶液：选用氟苯、氯苯-d5、1,4-二氯苯-d4 作为内标，甲醇配制成浓度为 250mg/L 的标准溶液。

1.3.5 替代物标准溶液：选用甲苯-d8 和 4-溴氟苯作为替代物，甲醇配置成浓度为 250 mg/L 的标准溶液。

1.3.6 样品前处理：向顶空瓶中依次加入 2g 石英砂，10mL 基体改进剂，1.0 μL 替代物，2.0 μL 内标，立即密封，在振荡器上振荡以 150 次/min 的频率振荡 10min。

2 结果与讨论

2.1 标准色谱图

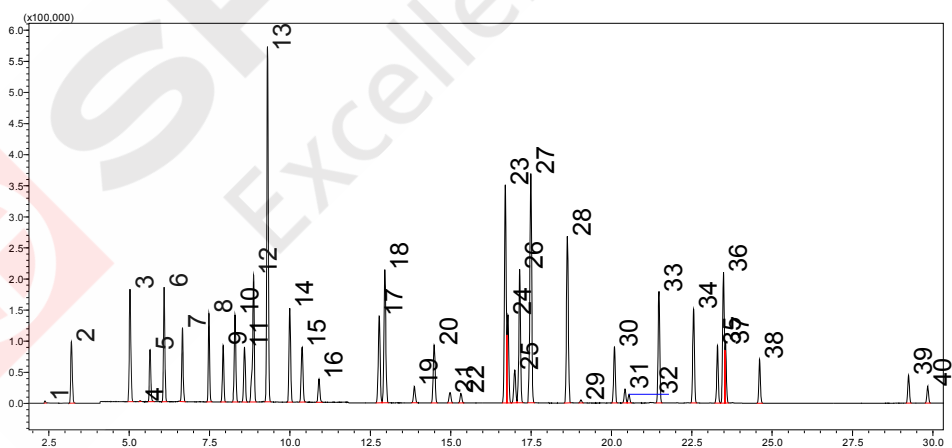
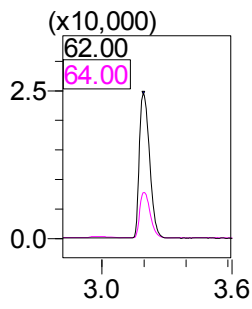
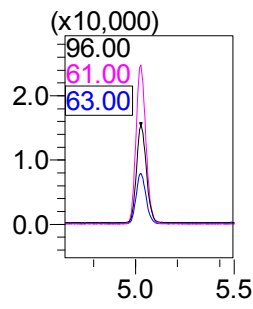


图 1. 挥发性有机物标准溶液色谱图 (20 $\mu\text{g/L}$)

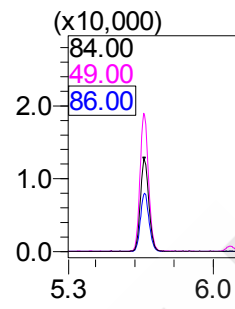
2.2 挥发性有机物 (浓度为 10 μg/L) 质量色谱图



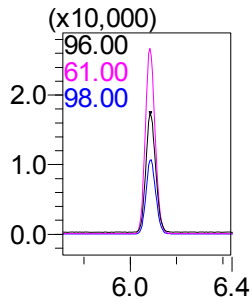
氯乙烯



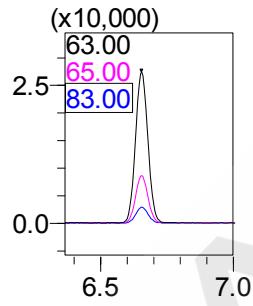
1,1-二氯乙烯



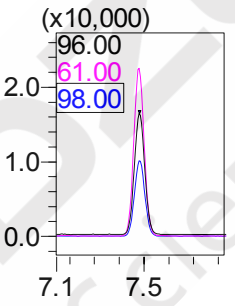
二氯甲烷



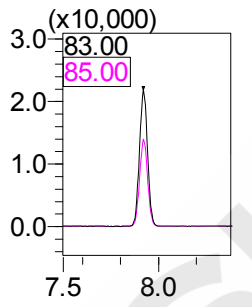
反-1,2-二氯乙烯



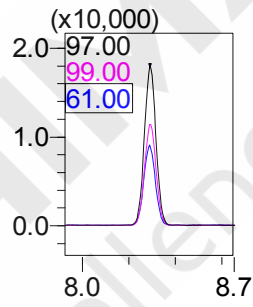
1,1-二氯乙烷



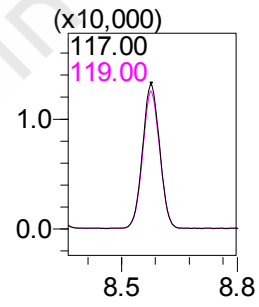
顺-1,2-二氯乙烯



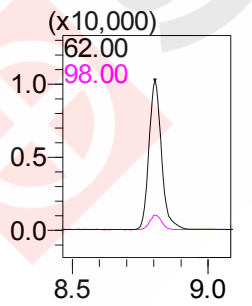
氯仿



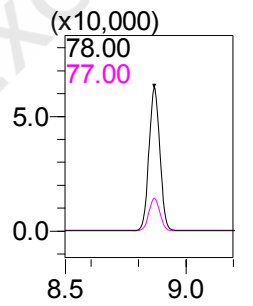
1,1,1-三氯乙烷



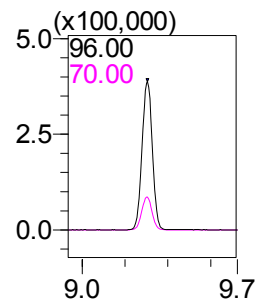
四氯化碳



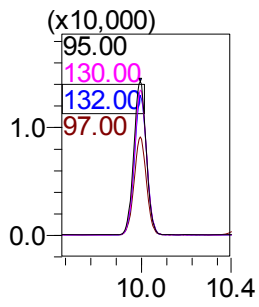
1,2-二氯乙烷



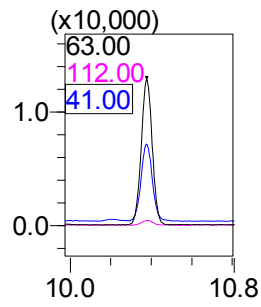
苯



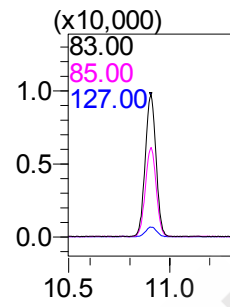
氟苯



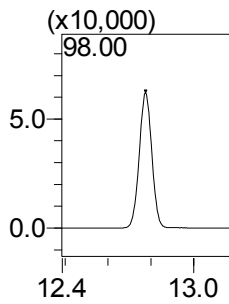
三氯乙烯



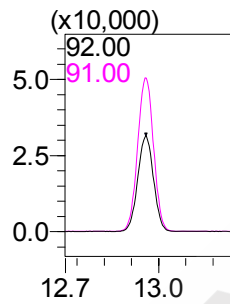
1,2-二氯丙烷



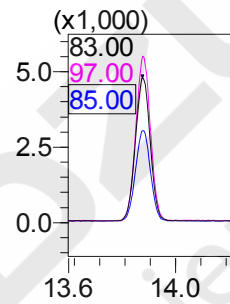
一溴二氯丙烷



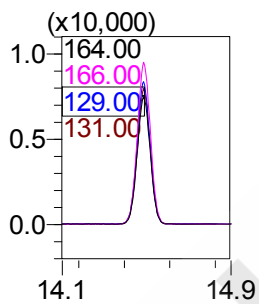
甲苯-D8



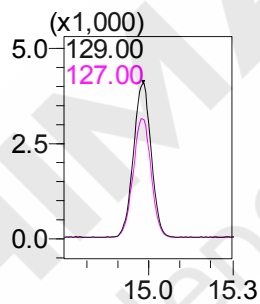
甲苯



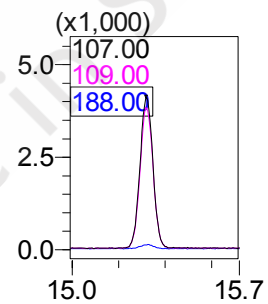
1,1,2-三氯乙烷



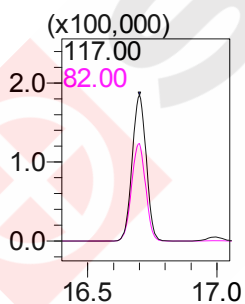
四氯乙烯



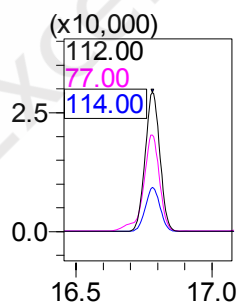
二溴氯甲烷



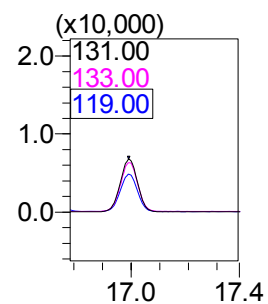
1,2-二溴乙烷



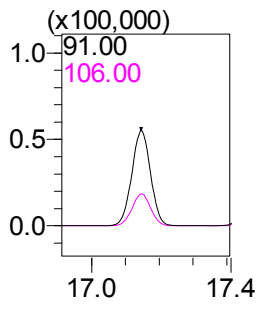
氯苯-D5



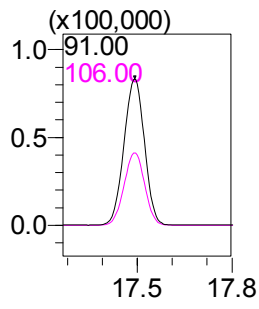
氯苯



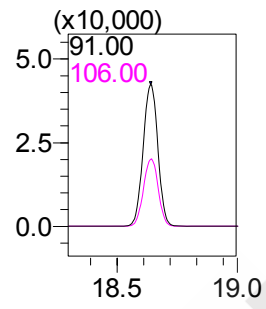
1,1,1,2-四氯乙烷



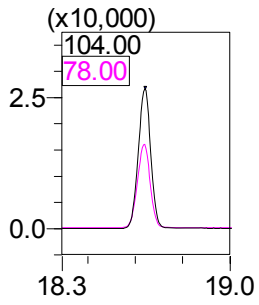
乙苯



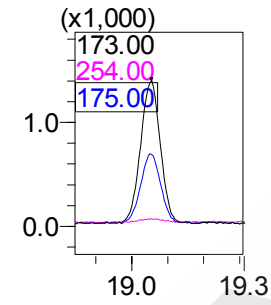
间、对二甲苯



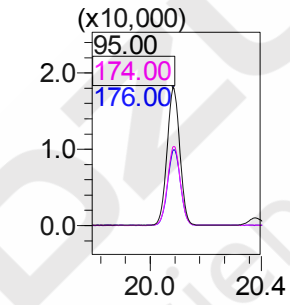
邻二甲苯



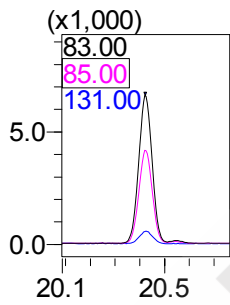
苯乙烯



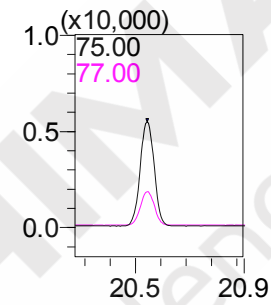
溴仿



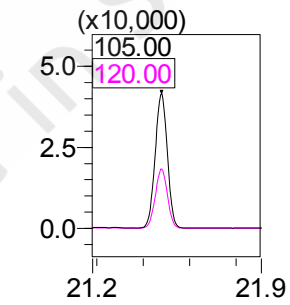
4-溴氟苯



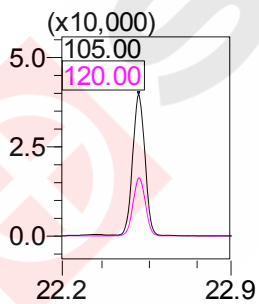
1,1,2,2-四氯乙烷



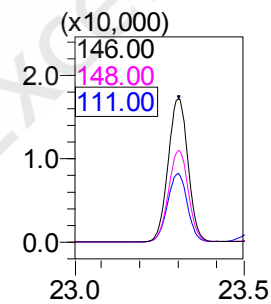
1,2,3-三氯丙烷



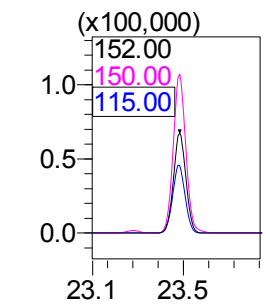
1,3,5-三甲基苯



1,2,4-三甲基苯



1,3-二氯苯



1,4-二氯苯-D4

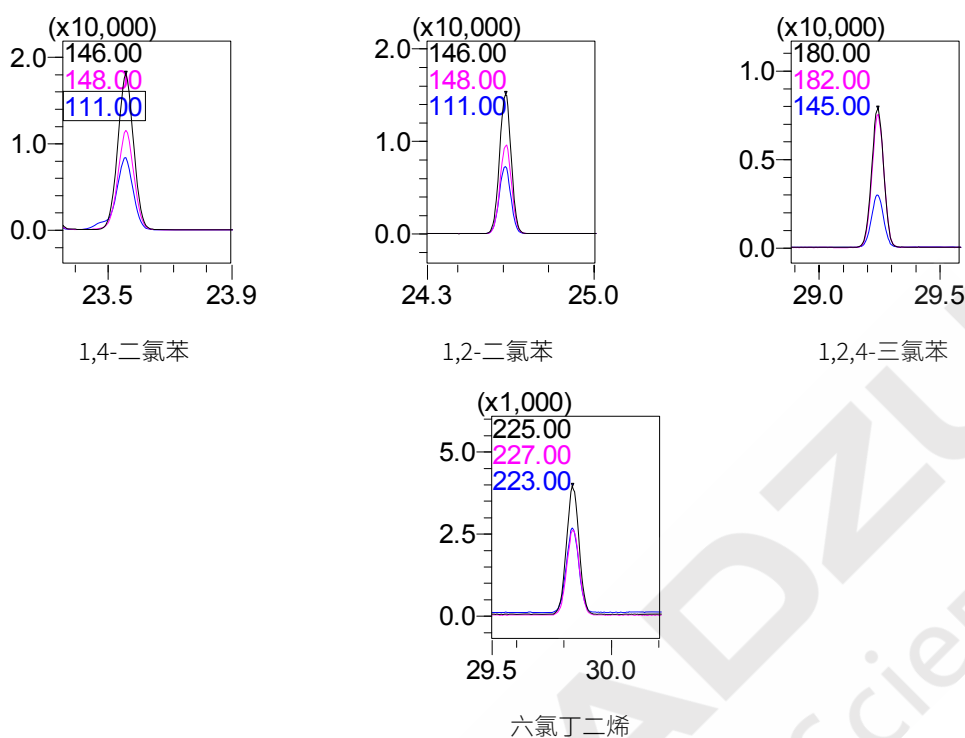
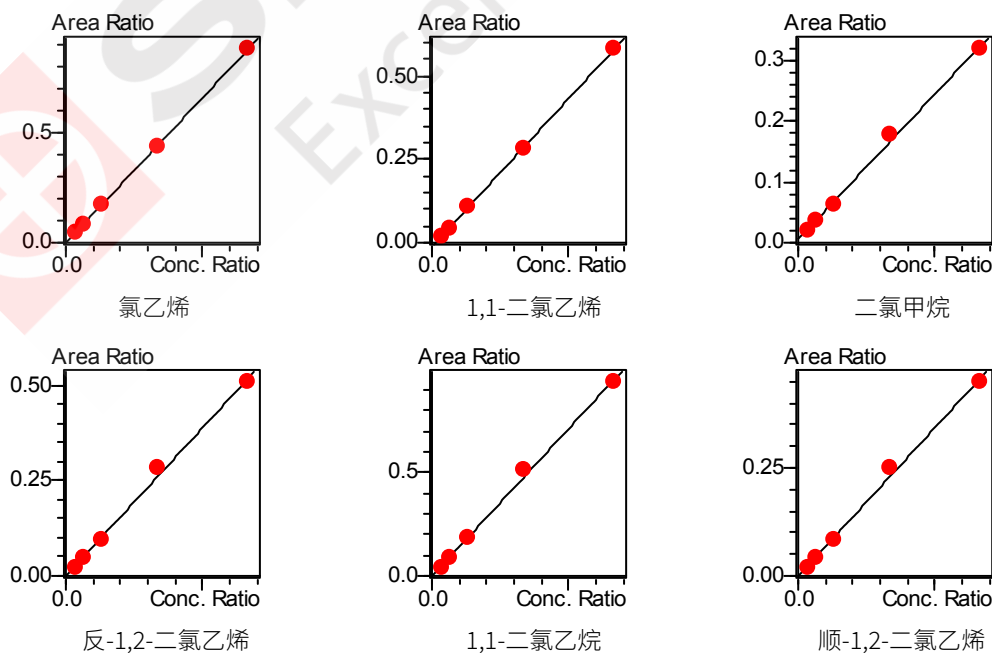
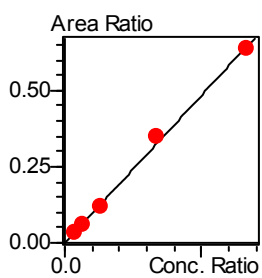


图2. 挥发性有机物（加标浓度10 $\mu\text{g/L}$ ）的质量色谱图

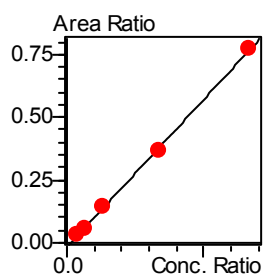
2.3 标准曲线

向5只顶空瓶中依次加入2g石英砂，10mL基体改进剂，再向各瓶中分别加入一定量的标准使用液，配制挥发性有机物浓度分别为5、10、20、50、100 $\mu\text{g/L}$ ，再向每个顶空瓶中分别加入1.0 μL 替代物和2.0 μL 内标使用液，立即密封。在振荡器上以150次/min的频率振荡10min。以各组分和相应内标的峰面积比对浓度比建立标准曲线，36种挥发性有机物标准曲线如图3所示。标准曲线线性回归方程、相关系数和检测限（3倍信噪比）数据如表2。

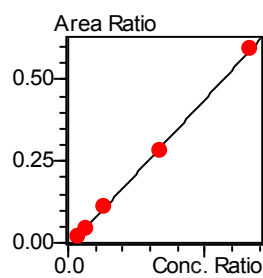




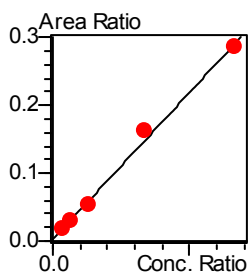
氯仿



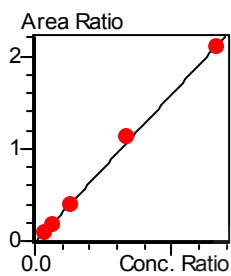
1,1,1-三氯乙烷



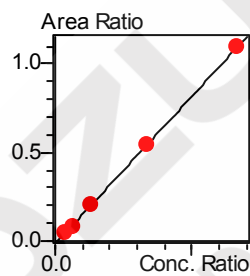
四氯化碳



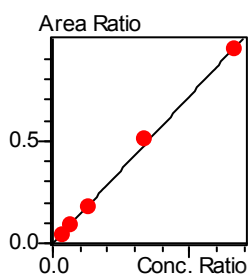
1,2-二氯乙烷



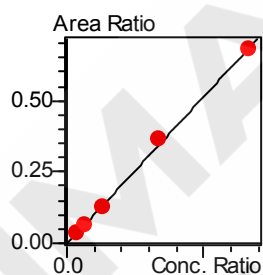
苯



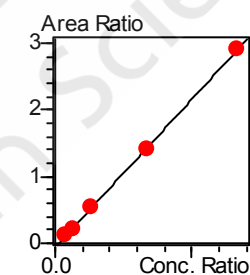
三氯乙烯



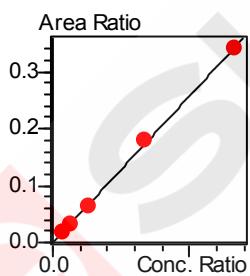
1,2-二氯丙烷



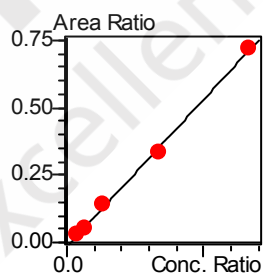
一溴二氯丙烷



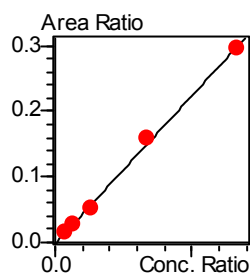
甲苯



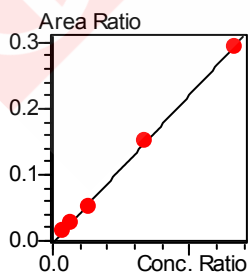
1,1,2-三氯乙烷



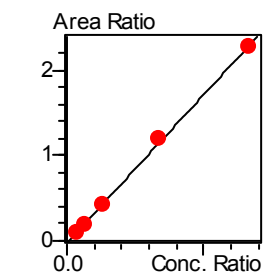
四氯乙烯



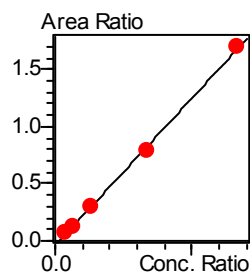
二溴氯甲烷



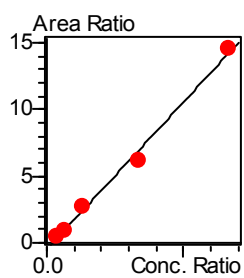
1,2-二溴乙烷



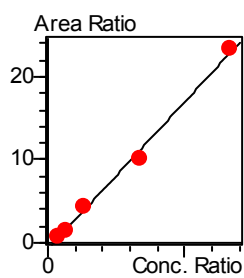
氯苯



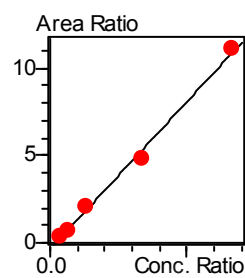
1,1,1,2-四氯乙烷



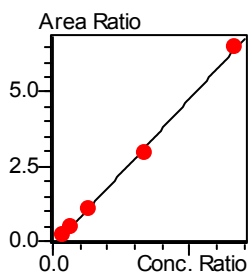
乙苯



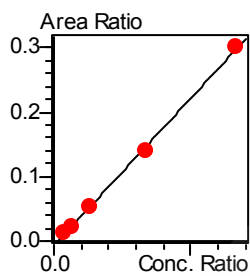
间、对二甲苯



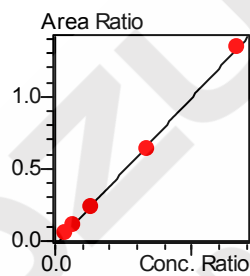
邻二甲苯



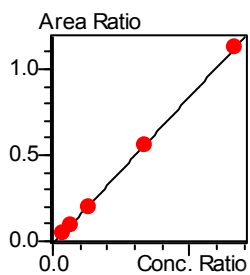
苯乙烯



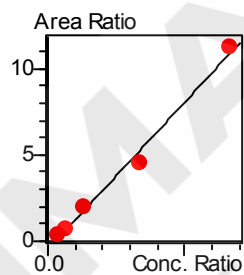
溴仿



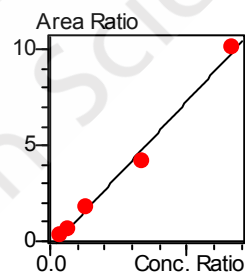
1,1,2,2-四氯乙烷



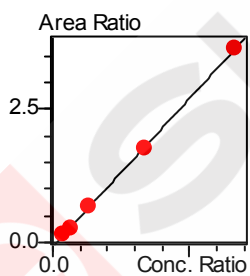
1,2,3-三氯丙烷



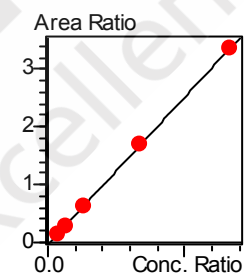
1,3,5-三甲基苯



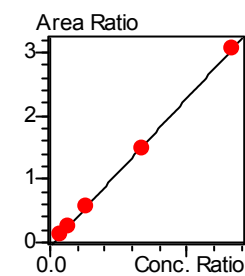
1,2,4-三甲基苯



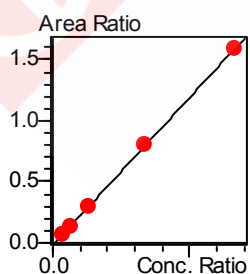
1,3-二氯苯



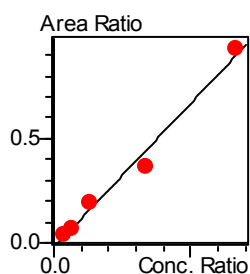
1,4-二氯苯



1,2-二氯苯



1,2,4-三氯苯



六氯丁二烯

图 3. 挥发性有机物标准曲线

表 2. 挥发性有机物的线性相关系数及检出限($\mu\text{g}/\text{kg}$)

No.	化合物	相关系数 r	检出限	No.	化合物	相关系数 r	检出限
1	氯乙烯	0.9999	0.38	19	1,2-二溴乙烷	0.9992	1.04
2	1, 1-二氯乙烯	0.9999	0.12	20	氯苯	0.9994	0.28
3	二氯甲烷	0.9978	0.41	21	1,1,1,2-四氯乙烷	0.9995	0.38
4	反-1, 2-二氯乙烯	0.9977	0.13	22	乙苯	0.9977	0.08
5	1, 1-二氯乙烷	0.9986	0.09	23	间、对二甲苯	0.9980	0.33
6	顺-1, 2-二氯乙烯	0.9974	0.14	24	邻二甲苯	0.9981	0.54
7	氯仿	0.9984	0.24	25	苯乙烯	0.9994	0.17
8	1, 1, 1-三氯乙烷	0.9997	0.24	26	溴仿	0.9995	0.45
9	四氯化碳	0.9997	0.30	27	1,1,2,2-四氯乙烷	0.9997	0.54
10	1,2-二氯乙烷	0.9969	0.53	28	1,2,3-三氯丙烷	0.9998	0.76
11	苯	0.9991	0.21	29	1, 3, 5-三甲基苯	0.9957	0.10
12	三氯乙烯	0.9999	0.26	30	1,2,4-三甲基苯	0.9970	0.33
13	1,2-二氯丙烷	0.9987	0.33	31	1,3-二氯苯	0.9991	0.34
14	一溴二氯丙烷	0.9990	1.01	32	1,4-二氯苯	0.9998	0.15
15	甲苯	0.9999	0.15	33	1,2-二氯苯	0.9999	0.32
16	1,1,2-三氯乙烷	0.9992	0.83	34	1,2,4-三氯苯	0.9998	0.35
17	四氯乙烯	0.9995	0.39	35	六氯丁二烯	0.9929	0.17
18	二溴氯甲烷	0.9985	0.06				

2.4 回收率和精密度实验

按照样品前处理过程, 分别考察浓度为 20 mg/L 和 50 mg/L 浓度的标准样品连续进样 5 针, 进行重复性实验, 考察仪器精密, 36 种挥发性有机物的浓度重复性结果见表 3。以 125 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 添加量考察仪器的回收率, 加标回收率结果见表 4。

表 3. 挥发性有机物标准溶液浓度重复性结果 (n=5)

No.	化合物	RSD(%)		No.	化合物	RSD(%)	
		20 mg/L	50 mg/L			20 mg/L	50 mg/L
1	氯乙烯	6.44	7.47	19	1,2-二溴乙烷	3.03	2.75
2	1, 1-二氯乙烯	4.46	6.01	20	氯苯	2.80	3.66
3	二氯甲烷	2.52	4.09	21	1,1,1,2-四氯乙烷	1.98	2.96
4	反-1, 2-二氯乙烯	4.73	5.62	22	乙苯	3.63	4.28
5	1, 1-二氯乙烷	3.16	3.65	23	间、对二甲苯	3.59	4.21
6	顺-1, 2-二氯乙烯	3.06	4.36	24	邻二甲苯	2.90	3.63
7	氯仿	2.74	3.63	25	苯乙烯	2.65	4.00
8	1, 1, 1-三氯乙烷	3.66	4.52	26	溴仿	4.62	2.74
9	四氯化碳	4.40	4.99	27	1,1,2,2-四氯乙烷	3.05	2.63
10	1,2-二氯乙烷	2.39	3.82	28	1,2,3-三氯丙烷	3.40	2.70
11	苯	3.08	3.89	29	1, 3, 5-三甲基苯	3.75	4.18
12	三氯乙烯	4.56	4.49	30	1,2,4-三甲基苯	3.43	3.82

13	1,2-二氯丙烷	2.38	2.92	31	1,3-二氯苯	2.55	3.51
14	一溴二氯丙烷	2.00	3.32	32	1,4-二氯苯	2.34	3.63
15	甲苯	3.88	3.93	33	1,2-二氯苯	1.89	3.00
16	1,1,2-三氯乙烷	2.67	3.17	34	1,2,4-三氯苯	3.33	3.59
17	四氯乙烯	5.75	5.08	35	六氯丁二烯	9.58	4.08
18	二溴氯甲烷	2.46	3.74				

表 4. 挥发性有机物标准溶液回收率结果 (加标浓度: 125 $\mu\text{g}/\text{kg}$)

No.	化合物	回收率(%)	No.	化合物	回收率(%)
1	氯乙烯	100.44	19	1,2-二溴乙烷	81.53
2	1, 1-二氯乙烯	116.02	20	氯苯	91.54
3	二氯甲烷	78.28	21	1,1,1,2-四氯乙烷	89.37
4	反-1, 2-二氯乙烯	102.25	22	乙苯	118.76
5	1, 1-二氯乙烷	91.35	23	间、对二甲苯	118.05
6	顺-1, 2-二氯乙烯	86.76	24	邻二甲苯	105.83
7	氯仿	87.27	25	苯乙烯	91.42
8	1, 1, 1-三氯乙烷	115.98	26	溴仿	90.00
9	四氯化碳	124.09	27	1,1,2,2-四氯乙烷	81.66
10	1,2-二氯乙烷	78.27	28	1,2,3-三氯丙烷	78.38
11	苯	92.43	29	1, 3, 5-三甲基苯	124.01
12	三氯乙烯	112.30	30	1,2,4-三甲基苯	114.72
13	1,2-二氯丙烷	83.93	31	1,3-二氯苯	103.65
14	一溴二氯丙烷	85.49	32	1,4-二氯苯	101.29
15	甲苯	103.11	33	1,2-二氯苯	91.78
16	1,1,2-三氯乙烷	80.84	34	1,2,4-三氯苯	109.95
17	四氯乙烯	128.00	35	六氯丁二烯	124.73
18	二溴氯甲烷	83.57			

3 结论

本文采用岛津公司 GCMS-QP2020 气相色谱质谱联用仪测, 结合 AOC-5000 顶空进样器测定固体废物中 36 种挥发性化合物的含量。在 5~100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 浓度范围内, 各组标准曲线线性相关系数 r 在 0.9929~0.9999 之间, 对浓度为 20 mg/L 和 50 mg/L 的标准样品连续进样 5 针, 对应各目标物浓度的 RSD% 分别为 1.887~9.579% 和 3.629~7.466% 范围内。在 125 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的加标浓度下, 各组平均回收率在 78.28~128.00% 范围内。该方法重复性好, 结果可靠, 可用于固体废物中 36 种挥发性有机物的测定。

顶空-气相色谱质谱法测定固体废物中的苯系物

摘要: 本文利用岛津公司 AOC-6000 顶空自动进样器, 结合 GCMS-QP2020NX 气相色谱质谱联用仪, 建立了固体废物中 9 种苯系物的测方法。在 0.05 ~2.00 μg 标准曲线浓度范围内各组分线性关系良好, 相关系数 r 均大于 0.999; 方法检出限在 0.40~1.97 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。0.20 μg 标准品溶液顶空进样 6 针, 峰面积 RSD 均小于 8.72%。该方法可用于固体废物中苯系物的快速定性定量测定。

关键词: AOC-6000 气相色谱-质谱联用仪 固体废物 苯系物

苯系物具有强烈芳香液体, 易挥发为蒸汽, 易燃有毒。广泛分布于水、土壤、大气等环境中, 对人体危害极大。目前, 苯系化合物已经被世界卫生组织确定为强烈致癌物质。

现行环境标准 HJ 976-2018《固体废物 苯系物的测定 顶空/气相色谱-质谱法》中规定了顶空结合气相色谱质谱联用法测定固体废物中苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、正丙苯、苯乙烯和异丙苯。顶空法采用气体进样, 不需要进行有机溶剂萃取等前处理, 操作简单。

本文参考 HJ 976-2018《固体废物 苯系物的测定 顶空/气相色谱-质谱法》。采用岛津 AOC-6000 顶空进样器和 GCMS-QP2020NX 气相色谱质谱联用仪, 建立一种分析固体废物中 9 种苯系物的检测方法, 该方法简单方便, 能够有效的监测固体废物中苯系物的含量。

1 实验部分

1.1 仪器

AOC-6000 顶空自动进样器和 GCMS-QP2020NX 气相色谱-质谱联用仪

1.2 分析条件

AOC-6000 条件:

平衡温度: 85 $^{\circ}\text{C}$

平衡时间: 50min

进样针温度: 100 $^{\circ}\text{C}$

进样体积: 1mL

GCMS 条件:

色谱柱 Rtx-wax (30m \times 0.25mm \times 0.25 μm)

柱温程序: 40 $^{\circ}\text{C}$ (6min) _5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _110 $^{\circ}\text{C}$

(1min) _6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _200 $^{\circ}\text{C}$ (3min)

进样口温度: 250 $^{\circ}\text{C}$

流速控制方式: 压力

柱流量: 1.0 mL/min

进样方式: 分流进样

分流比: 5:1

离子源温度: 200 $^{\circ}\text{C}$

色谱质谱接口温度: 230 $^{\circ}\text{C}$

检测器电压: 调谐电压

扫描方式: SIM, 离子信息见表 1

1.3 样品前处理

称取 2g 样品置于顶空瓶中，迅速向顶空瓶中加入 10.0mL 饱和氯化钠溶液、2 μ L 内标标准溶液（氟苯）和 20 μ L 替代物使用液（甲苯-d8），立即密封，在往复式振荡器上以 150 次/min 的频率振荡 10min。待测。

2 结果与讨论

2.1 苯系物标准溶液谱图

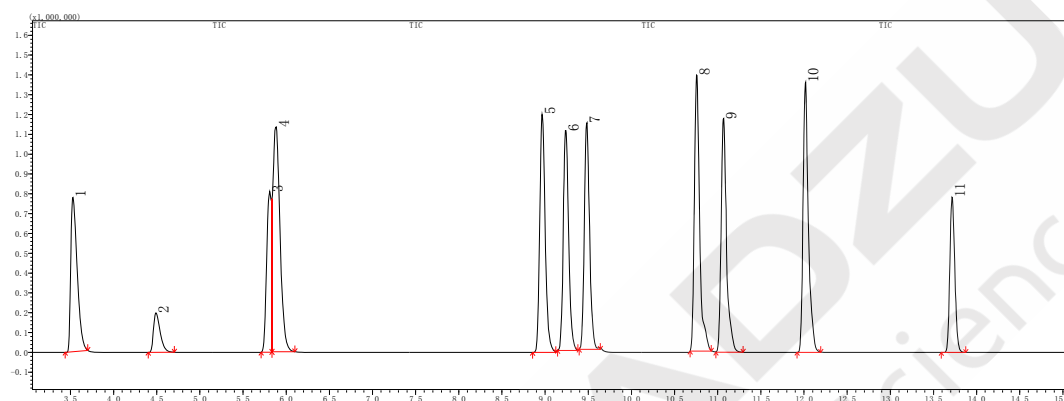
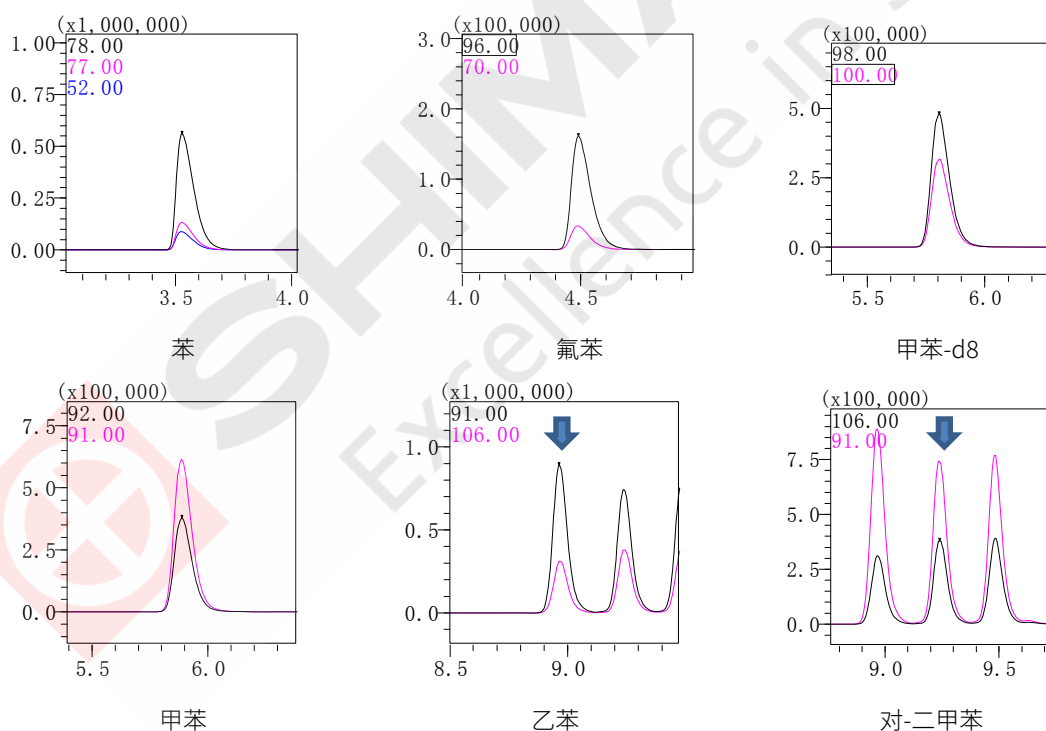


图 1. 苯系物标准溶液 TIC 图 (1.0 μ g)



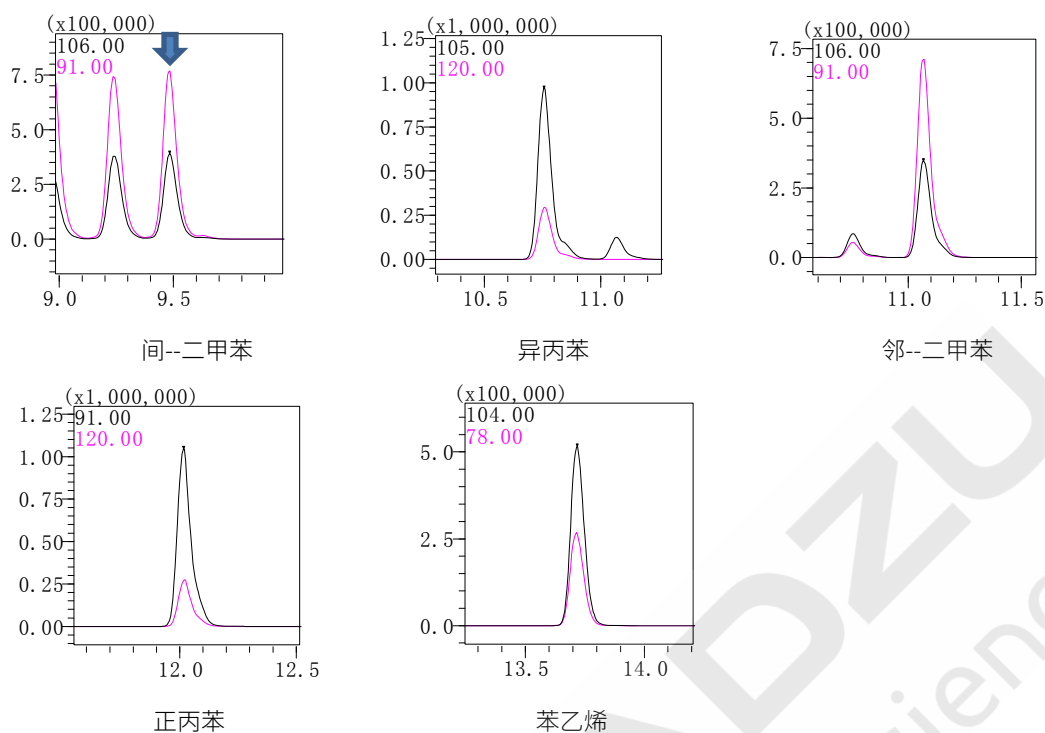


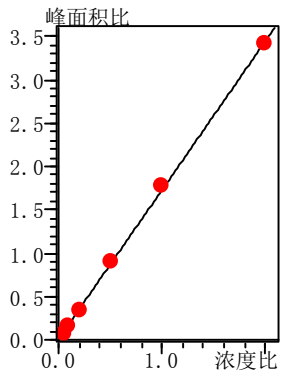
图 2.9 种苯系物、1 种替代物和 1 种内标标准品溶液质量色谱图 (1.0 μ g)

表 1. 苯系物各组分信息

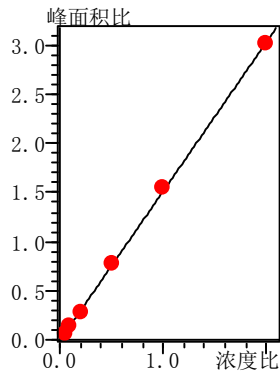
No.	中文名称	英文名称	CAS 号	保留时间	定量离子	定性离子
1	苯	Benzene	71-43-2	3.541	78.00	77.00-52.00
2	氟苯	Fluorobenzene	462-06-6	4.505	96.00	70.00
3	甲苯-d8	Toluene-D8	2.37-26-5	5.822	98.00	100.00
4	甲苯	Toluene	108-88-3	5.901	92.00	91.00
5	乙苯	Ethylbenzene	100-41-4	8.966	91.00	106.00
6	对-二甲苯	p-dimethylbenzene	106-42-3	9.244	106.00	91.00
7	间-二甲苯	m-dimethylbenzene	108-38-3	9.486	106.00	91.00
8	异丙苯	Isopropylbenzene	98-82-8	10.763	105.00	120.00
9	邻-二甲苯	o-dimethylbenzene	95-47-6	11.076	106.00	91.00
10	正丙苯	Propylbenzene	103-65-1	12.022	91.00	120.00
11	苯乙烯	Styrene	100-42-5	13.727	104.00	78.00

2.2 标准曲线和检出限

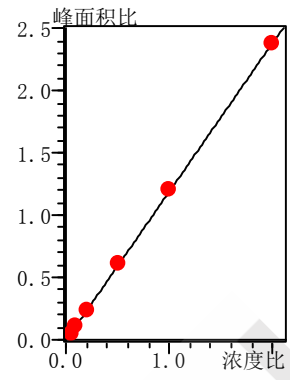
分别配制质量为0.05、0.1、0.2、0.5、1.0、2.0 μ g/mL的苯系物和替代物标准溶液，取1mL标准溶液加入顶空进样瓶进样，以浓度比为横坐标，峰面积比为纵坐标做标准曲线，各化合物标准曲线如图3所示。根据0.05 μ g标样数据，以3倍信噪比(峰至峰)计算9种苯系物及1种替代物方法检出限，各化合物检出限以及线性相关系数如表2所示。



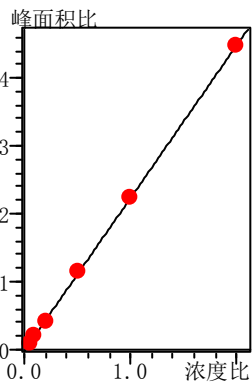
苯



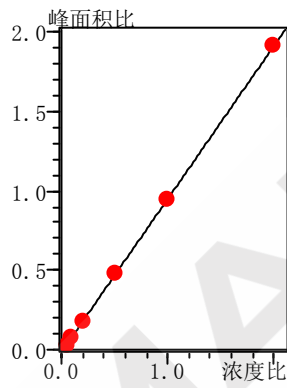
甲苯-d8



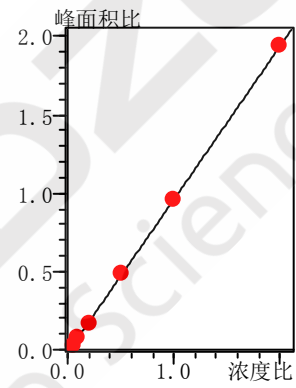
甲苯



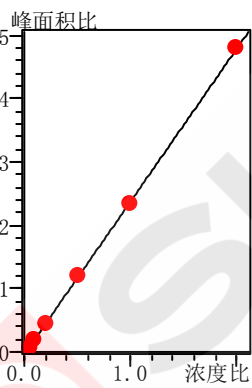
乙苯



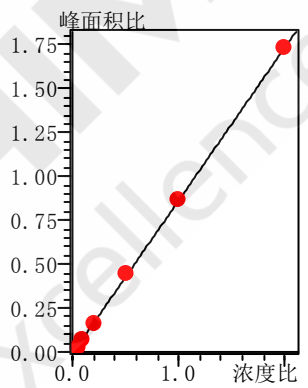
对-二甲苯



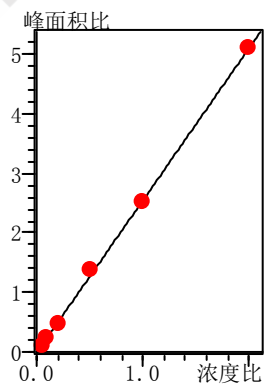
间-二甲苯



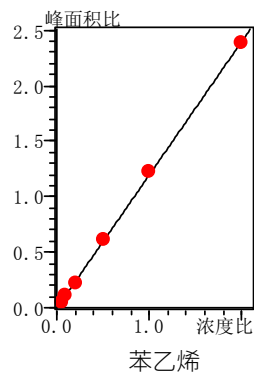
异丙苯



邻-二甲苯



正丙苯



苯乙烯

图 3. 苯系物和替代物标准曲线

表 2. 各组分相关系数及检出限

ID	组分名称	相关系数 (R)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	ID	组分名称	相关系数 (R)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
1	苯	0.9995	0.40	6	间-二甲苯	0.9999	0.66
2	甲苯-d8	0.9997	1.09	7	异丙苯	0.9999	0.68
3	甲苯	0.9998	0.61	8	邻-二甲苯	0.9999	1.12
4	乙苯	0.9998	0.41	9	正丙苯	0.9996	0.77
5	对-二甲苯	0.9999	0.85	10	苯乙烯	0.9997	1.97

2.3 重复性实验

取浓度为 $0.2 \mu\text{g}/\text{mL}$ 标准溶液 1mL 于顶空瓶中,连续进样6次,考察仪器的重复性,测定结果见表3。

表 3.各组分重复性结果

ID	组分名称	RSD(%)	ID	组分名称	RSD(%)
1	苯	3.31	6	间-二甲苯	4.45
2	甲苯-d8	6.48	7	异丙苯	6.29
3	甲苯	4.42	8	邻-二甲苯	5.29
4	乙苯	3.92	9	正丙苯	8.72
5	对-二甲苯	5.05	10	苯乙烯	8.39

2.4 加标回收率

将石英砂空白样品进行 $100 \mu\text{g}/\text{kg}$ 浓度加标后,按照上述前处理方法处理后上机,平行3份样品考察回收率和RSD,具体结果如下: $100 \mu\text{g}/\text{kg}$ 加标浓度的加标回收率为66.98%-100.63%,RSD为0.41%-5.07%,回收率高,重现性好。

表 4. 各组分添加回收率结果

ID	组分名称	平均回收率 (%)	RSD(%)
1	苯	92.31	3.54
2	甲苯-d8	76.82	5.07
3	甲苯	90.41	2.36
4	乙苯	86.81	1.57
5	对-二甲苯	66.98	4.50
6	间-二甲苯	80.62	1.65
7	异丙苯	100.20	1.21
8	邻-二甲苯	82.42	2.07
9	正丙苯	67.80	0.41
10	苯乙烯	100.63	3.05

3 结论

本方法采用岛津 GCMS-QP2020NX 检测固体废物中 9 种苯系物,在 0.05、0.10、0.2、0.5、1.0、 $2.0 \mu\text{g}$ 浓度范围内标准曲线线性良好,相关系数均在 0.999 以上,方法检出限在

0.40~1.97 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。0.2 μg 标准品溶液顶空进样 6 针，峰面积 RSD 均小于 8.72%。100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 加标浓度的加标回收率为 66.98%-100.63%。该方法简单方便，能够有效的监测固体废物中 9 种苯系物的含量。



第二章 半挥发性有机物分析



自 2007 年我国发布实施《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB5085.3-2007) 以来, 随着环境监测工作的不断发展, 我国固体废物中 VOCs 和 SVOCs 的监测工作已初步形成体系。其中固废中 SVOCs 主要包括: 总有机碳、有机磷农药、有机氯农药、氯代除草剂、多环芳烃、邻苯二甲酸酯、多氯联苯、苯酚、总石油烃 (> C13)。SVOCs 是染料、制药、农药等有机化工的重要原料而被大量应用, 大多具有“三致”、低水溶性、亲脂性、生物难降解等特性。针对固废中的半挥发性有机污染物, 我国环境部已经发布实施了相应的提取及监测标准, 对环境监测、环境污染和防治具有重要意义。

针对SVOCs的检测, 除了使用LC柱后衍生系统和LC-MS/MS分析氨基甲酸酯类的农药残留外, GC、GC-MS及GC-MS/MS仍是农药残留、多氯联苯、多环芳烃以及二噁英类化合物检测的首选仪器。岛津的气相色谱及质谱各个系列都配备了精准电子流量控制器AFC, 保证了更高的精度, 尤其新发布的GCMS-TQ8050NX, 搭载全新大容量超高效真空系统, 集成专利高辉度离子源和屏蔽板(Shield)技术, 使其超强抗污染性能和超高灵敏度脱颖而出, 仪器最低检出限可达阿克级, 成为复杂样品痕量物质分析的有力利器。

本章介绍了使用岛津的色谱及色谱/质谱类产品在SVOCs方面的检测方法, 期望能为相关人员在固废监测中提供有效的技术支持。

超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法测定土壤中 20 种氨基甲酸酯类农药残留

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-8045 联用测定土壤中 20 种氨基甲酸酯类农药的方法。该方法在 12 min 内完成 20 种氨基甲酸酯的分析, 校准曲线的相关系数均在 0.997 以上。对不同浓度氨基甲酸酯的混合标准溶液各平行测试 6 次, 20 种目标化合物的保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.015~0.263 % 和 0.554~4.917% 之间, 仪器精密度良好。不同浓度下基质加标回收率范围在 88.1~108.4% 之间。该方法可应用于土壤中 20 种氨基甲酸酯类农药残留的同时检测。

关键词: 三重四极杆质谱 氨基甲酸酯 农药 土壤

氨基甲酸酯农药是一类高效、广谱杀虫剂, 在农作物保护中发挥着重要作用, 约占据 15% 世界杀虫剂市场份额, 且使用量逐年增长。氨基甲酸酯在环境中的累积和危害已经成为亟待解决的问题。急性中毒时可出现流泪、肌肉颤动、瞳孔缩小等胆碱酯酶抑制症状。目前研究较多的是针对水和食品中氨基甲酸酯类农残的分析以及标准制定。土壤是污染物的源和汇, 直接影响农产品的质量, 沉积物在水体污染物的迁移转化中发挥重要作用。目前, 对土壤及沉积物中氨基甲酸酯残留分析研究甚少, 且已有的研究较多采用液相色谱-柱后衍生荧光法或气相色谱法。前者操作繁琐, 且定性能力有限; 由于大部分氨基甲酸酯农药具有热不稳定性, 气相色谱法应用范围有限。

高效液相色谱-串联质谱联用技术是近些年来快速发展的分析技术, 具有很高的选择性和灵敏度, 对复杂基质中的氨基甲酸酯类农药残留具有很强的定性和定量能力, 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 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8045 联用测定土壤中 20 种氨基甲酸酯残留的方法。

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-8045 联用系统。具体配置为 LC-30AD×2 输液泵, DGU-20A₅ 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-8045 三重四极杆质谱仪, LabSolutions Ver. 5.86 色谱工作站。

1.2 分析条件

液相条件

色谱柱: Shim-pack XR-ODS III 2.0 mm I.D.× 75 mm L., 1.6 μm

流动相: A 相-5 mM 醋酸铵水溶液; B 相-甲醇

流速：0.3 mL/min

柱温：45°C

进样量：2 μ L

洗脱方式：梯度洗脱，B 相初始浓度为 20%，洗脱程序见表 1。

表 1. 梯度洗脱程序

Time(min)	Module	Command	Value
1.0	Pumps	Pump B Conc.	20
2.0	Pumps	Pump B Conc.	60
6.0	Pumps	Pump B Conc.	95
7.5	Pumps	Pump B Conc.	95
7.6	Pumps	Pump B Conc.	20
12	Controller	Stop	

质谱条件

分析仪器：LCMS-8045

源温度：200°C

离子化模式：ESI(+)

DL 温度：150°C

加热气：空气 10.0 L/min

加热模块温度：400°C

雾化气：氮气 3.0 L/min

扫描模式：多反应监测(MRM)

干燥气：氮气 10.0 L/min

延迟时间：3 ms

碰撞气：氩气

MRM 参数：见表 2

表 2. MRM 优化参数

No.	化合物	英文名	CAS No.	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias (V)	CE (V)	Q3 Pre Bias (V)
1	杀线威	Oxamyl	23135-22-0	237.1	72.1*	-11	-13	-27
					90.2	-11	-8	-17
2	灭多威	Methomyl	16752-77-5	163.1	88.1*	-16	-8	-17
					106.1	-16	-10	-11
3	二氧威	Dioxacarb	6988-21-2	224.0	123.0*	-10	-14	-24
					167.1	-10	-8	-17
4	涕灭威	Aldicarb	116-06-3	208.1	116.1*	-19	-10	-20
					89.1	-21	-20	-20
5	恶虫威	Bendiocarb	22781-23-3	224.1	167.1*	-16	-9	-17
					109.1	-16	-18	-21
6	残杀威	Propoxur	114-26-1	210.1	111.1*	-10	-14	-21
					168.1	-10	-9	-18
7	克百威	Carbofuran	1563-66-2	222.1	165.1*	-10	-11	-17
					123.1	-10	-22	-22
8	甲萘威	Carbaryl	63-25-2	202.1	145.1*	-21	-9	-15
					127.1	-20	-26	-13

9	乙硫苯威	Ethiofencarb	29973-13-5	226.1	107.1*	-16	-15	-20
					164.1	-16	-9	-17
10	抗蚜威	Pirimicarb	23103-98-2	239.2	72.1*	-11	-21	-28
					182.2	-12	-15	-19
11	异丙威	Isoprocarb	2631-40-5	194.2	95.1*	-14	-15	-19
					137.2	-14	-11	-14
12	仲丁威	Fenobucarb	3766-81-2	208.1	95.1*	-10	-14	-19
					152.1	-10	-10	-16
13	甲硫威	Methiocarb	2032-65-7	226.1	169.1*	-16	-10	-18
					121.1	-16	-18	-23
14	猛杀威	Promecarb	2631-37-0	208.1	109.1*	-10	-16	-20
					151.2	-21	-10	-17
15	4-溴-3,5-二 甲基苯基-N- 甲基氨基甲 酸酯	4-bromo-3,5- dimethyl Phenyl N- methylcarbamate (BDMC)	672-99-1	258.0	201.0*	-12	-10	-21
					122.1	-10	-22	-23
16	苯硫威	Fenothiocarb	62850-32-2	254.1	72.1*	-12	-16	-27
					160.0	-18	-9	-17
17	棉铃威	Alanycarb	83130-01-2	400.2	238.1*	-15	-9	-18
					91.0	-19	-35	-19
18	茚虫威	Indoxacarb	144171-61-9	528.1	249.1*	-20	-16	-12
					218.0	-20	-24	-22
19	丙硫克百威	Benfuracarb	82560-54-1	411.3	190.2*	-15	-11	-13
					252.0	-15	-13	-18
20	呋线威	Furathiocarb	65907-30-4	383.2	195.1*	-14	-17	-20
					252.1	-14	-12	-18
21	灭多威 D3	Methomyl-D3	398109-07-3	165.9	88.1*	-12	-10	-17
					106.1	-12	-10	-11
22	甲萘威 D7	Carbaryl-D7	362049-56-7	208.9	152.1*	-15	-10	-28
					133.1	-15	-30	-26

注：*表示定量离子

1.3 标准溶液的配制

分别称取氨基甲酸酯类标准品适量，用甲醇溶解、配制成 1.0 mg/mL 的混合标准储备液，置于-18℃冰箱中保存。混合对照品浓储备溶液以 20%甲醇溶液按一定比例稀释，得系列浓度的对照品工作溶液。最终配成：(1) 残杀威、灭多威、二氧威、恶虫威、甲萘威、乙硫苯威、异丙威、仲丁威、甲萘威、猛杀威、BDMC、茚虫威、丙硫克百威 1、2、10、20、50、100、200 ng/mL 的系列标准溶液。(2) 克百威、苯硫威、涕灭威、棉铃威浓度为 0.5、1、5、10、25、50、100 ng/mL 的系列标准溶液。(3) 杀线威、呋线威、抗蚜威浓度为 0.25、0.5、2.5、

5、12.5、25、50 ng/mL 的系列标准溶液。各浓度溶液中加入内标甲萘威-D7 和灭多威-D3，终浓度均为 50 ng/mL。根据保留时间就近原则，保留时间在 4.5 min 之前选用灭多威-D3 作为内标，4.5 min 之后选用甲萘威-D7 作为内标。

1.4 样品前处理方法

土壤中氨基甲酸酯类物质提取方法参照标准《HJ 783-2016 土壤和沉积物 有机物的提取 加压流体萃取法》。称取土壤试样 10 g (精确到 0.1 g)，用加压流体萃取仪进行萃取，条件如下：萃取剂 二氯甲烷-甲醇 (1:1)，温度 80°C，循环 3 次，冲洗 80%。用旋转蒸发器将萃取液浓缩至 1.0 mL，通过预先用 6.0 ml 二氯甲烷-甲醇混合溶剂 (1:1) 活化的 GCB/PSA 固相萃取小柱，继续用 6 mL 二氯甲烷-甲醇混合溶剂 (1:1) 洗脱小柱，收集滤出液。用氮吹仪浓缩至近干，加入内标，用初始流动相定容至 1.0 mL，内标浓度为 50 ng/mL。然后进液相色谱-串联质谱测定。

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

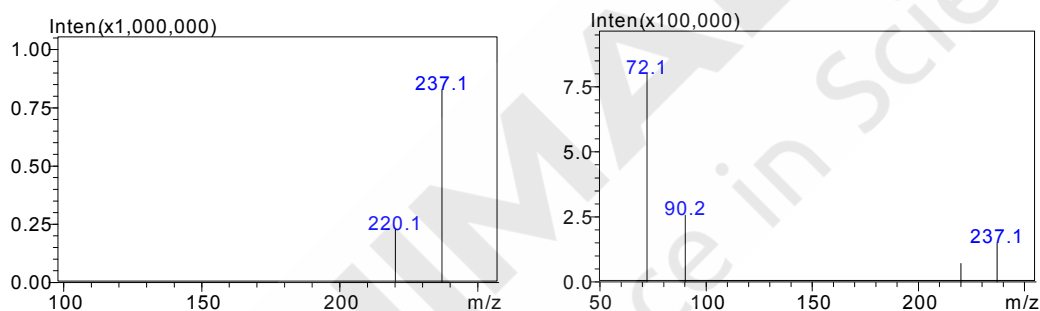


图 1. 杀线威的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值-10 V) (右图)

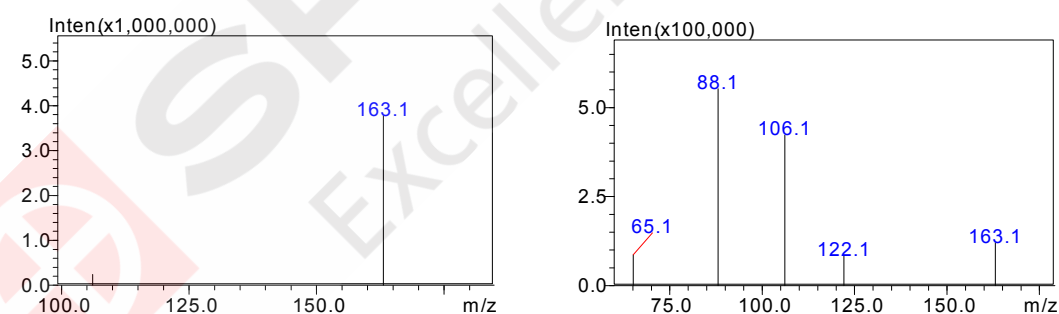


图 2. 灭多威的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值-10 V) (右图)

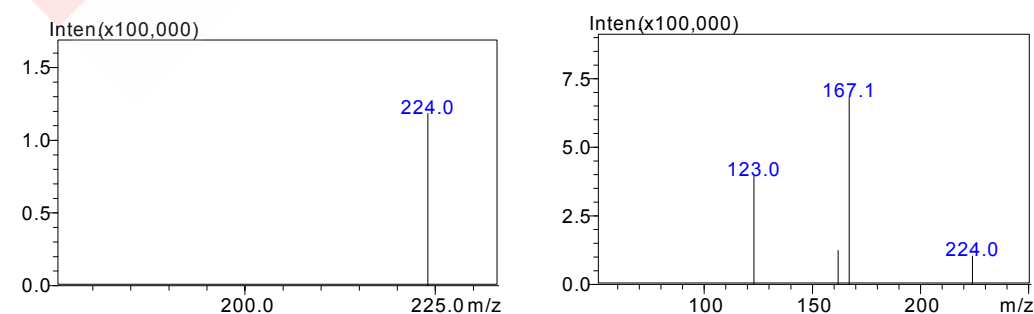


图 3. 二氧威的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值-10 V) (右图)

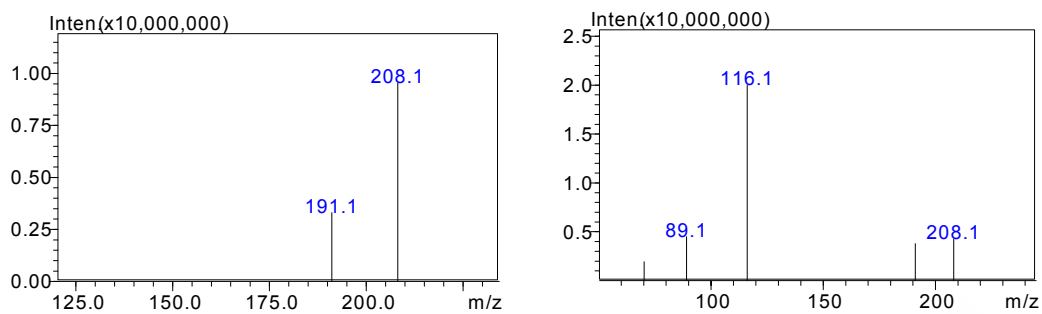


图 4. 涕灭威的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值-8V) (右图)

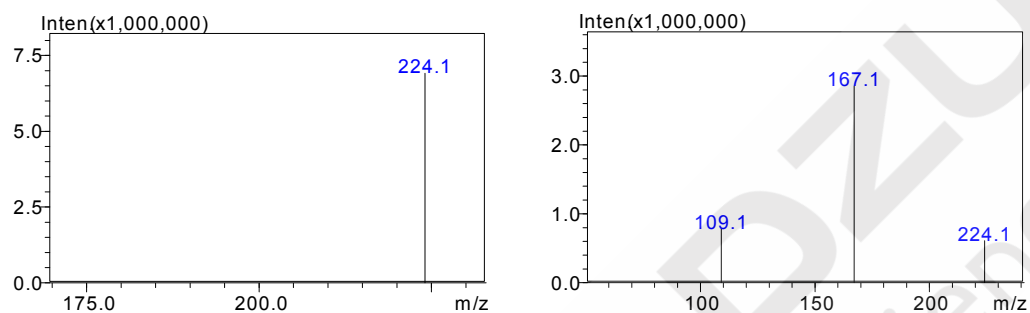


图 5. 恶虫威的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值-10V) (右图)

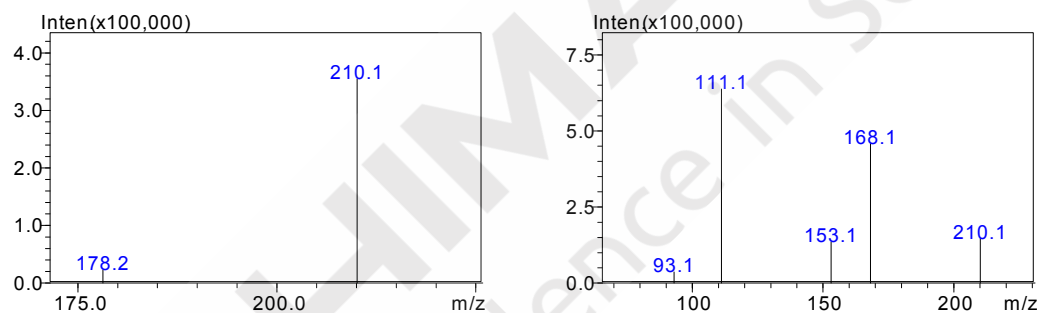


图 6. 残杀威的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值-10V) (右图)

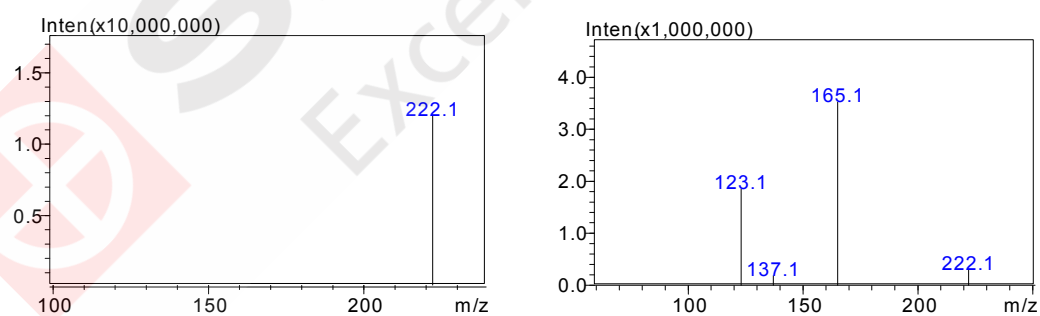


图 7. 克百威的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值-15V) (右图)

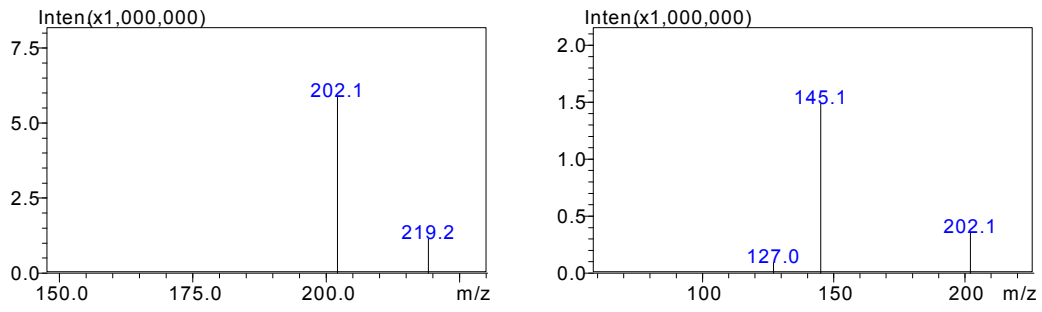


图 8. 甲萘威的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值-10 V) (右图)

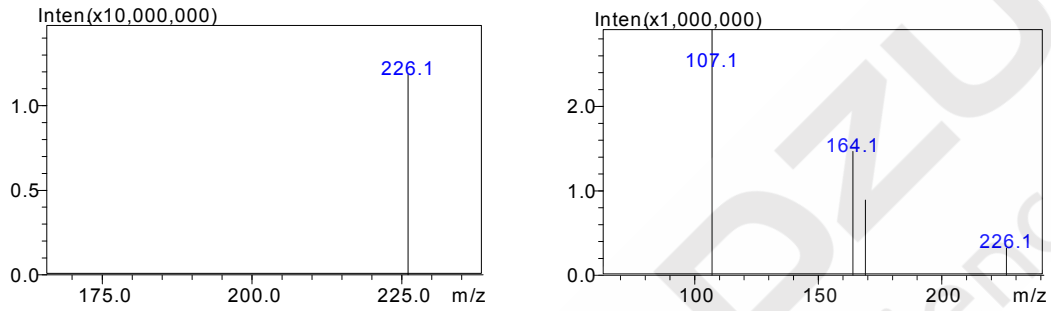


图 9. 乙硫苯威的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值-8 V) (右图)

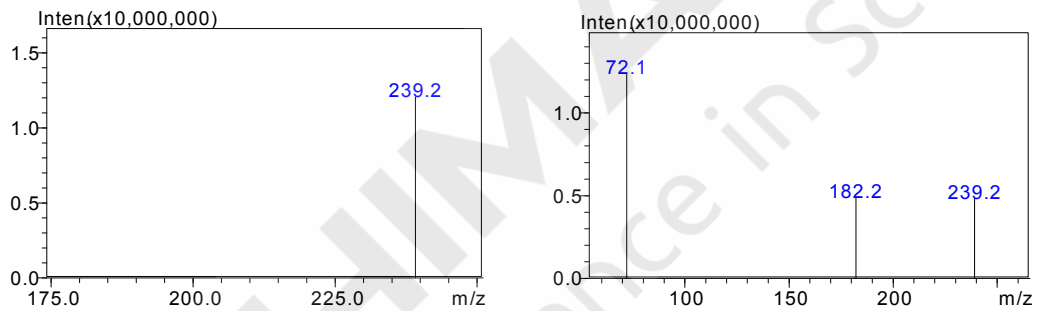


图 10. 抗蚜威的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值-15 V) (右图)

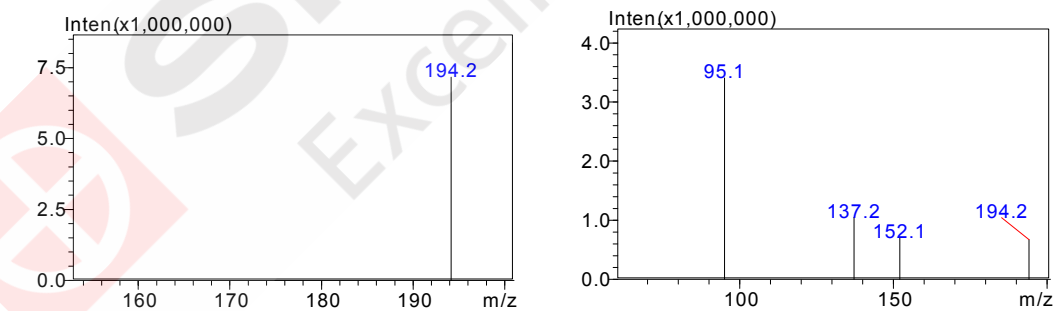


图 11. 异丙威的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值-25 V) (右图)

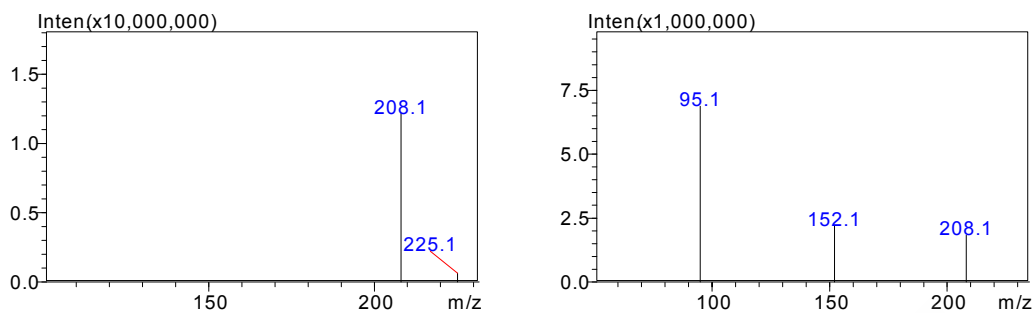


图 12. 仲丁威的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值-10 V) (右图)

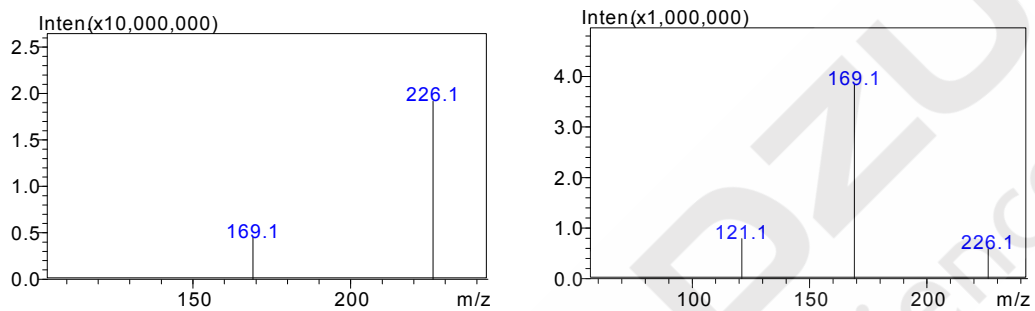


图 13. 甲硫威的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值-10 V) (右图)

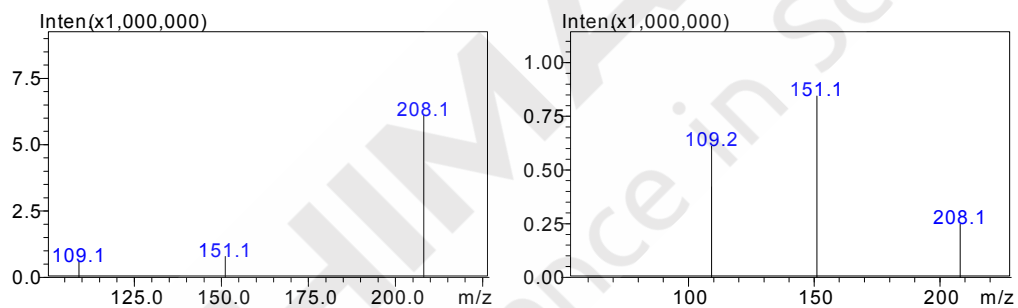


图 14. 猛杀威的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值-10 V) (右图)

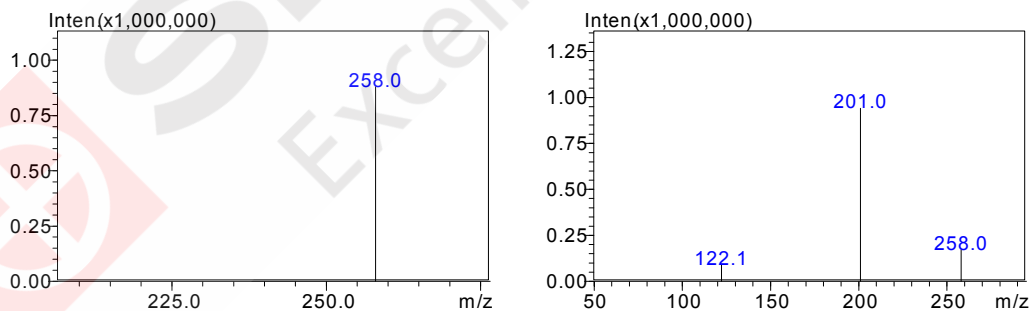


图 15. BDMC 的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值-10 V) (右图)

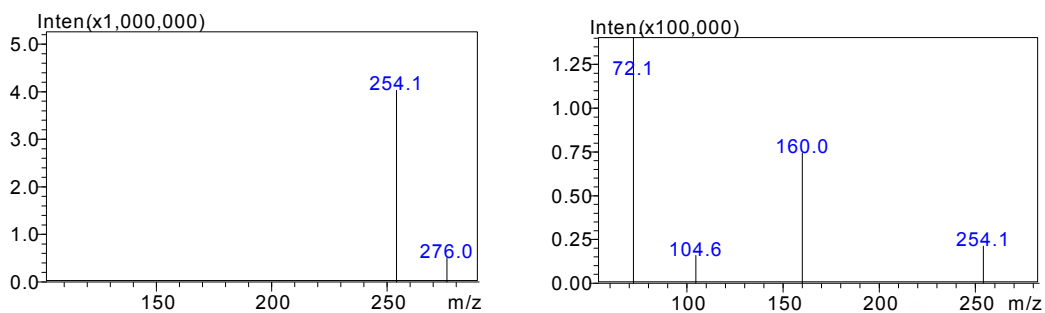


图 16. 苯硫威的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值-10 V) (右图)

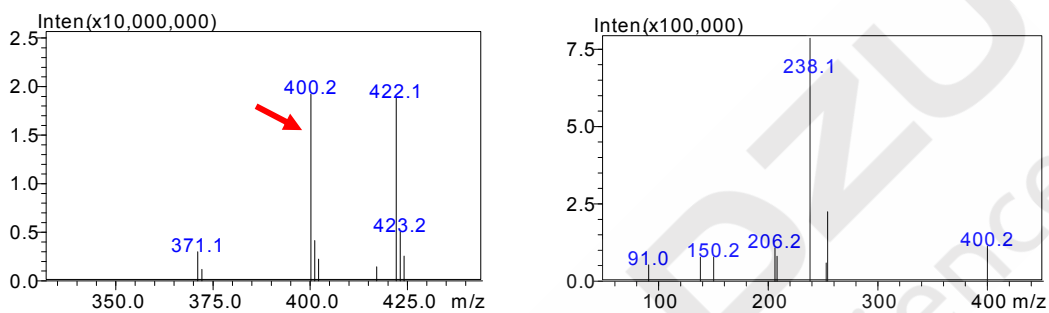


图 17. 棉铃威的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值-8 V) (右图)

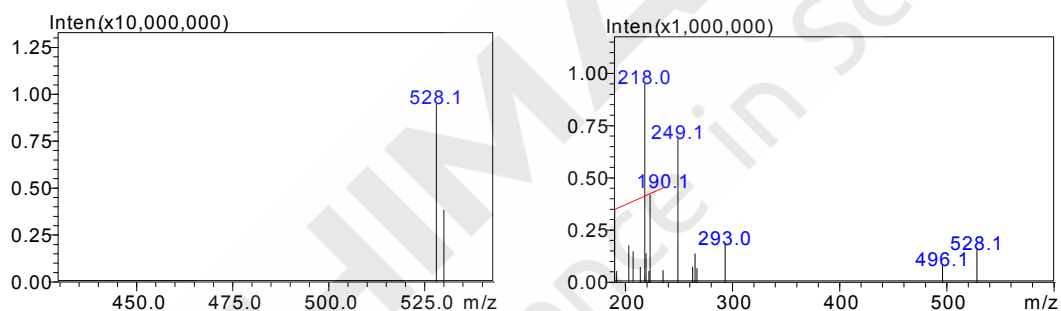


图 18. 茚虫威的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值-20 V) (右图)

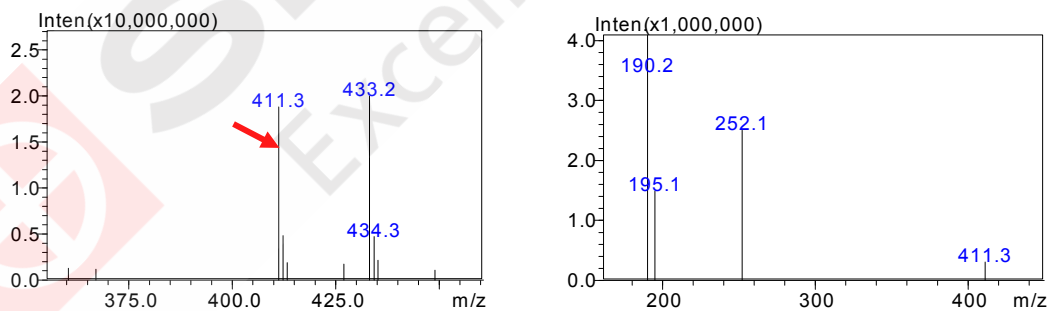


图 19. 丙硫克百威的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值-15 V) (右图)

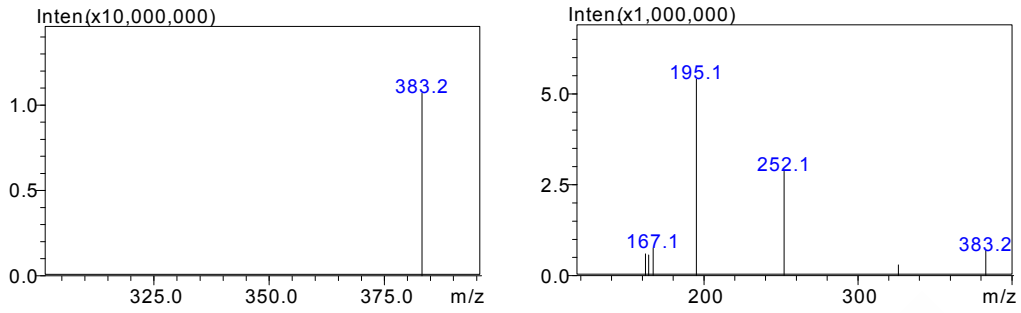


图 20. 呋线威的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE 值-15 V）（右图）

2.2 20 种氨基甲酸酯标准溶液的 MRM 色谱图

残杀威、灭多威、二氧威、恶虫威、甲萘威、乙硫苯威、异丙威、仲丁威、甲萘威、猛杀威、BDMC、茚虫威、丙硫克百威 为 10 ng/mL 的系列标准溶液。（2）克百威、苯硫威、涕灭威、棉铃威浓度为 5 ng/mL 的系列标准溶液。（3）杀线威、呋线威、抗蚜威浓度为 2.5 ng/mL 的系列标准溶液。内标甲萘威-D7 和灭多威-D3，终浓度均为 50 ng/mL。其 MRM 色谱图如下图 21 所示。

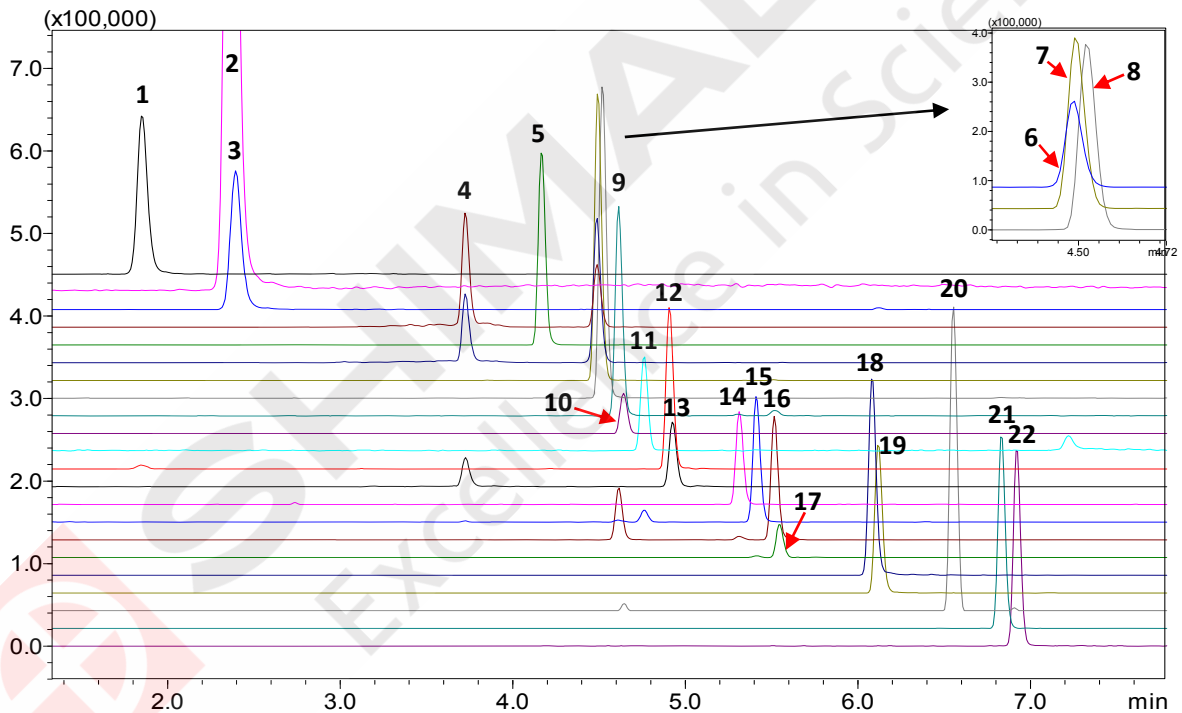
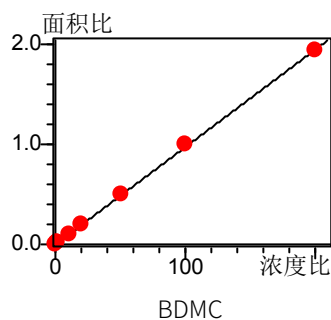
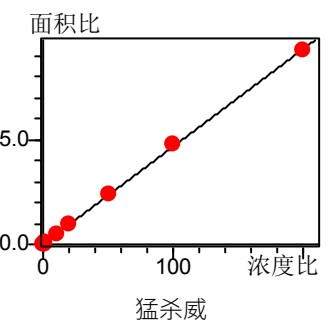
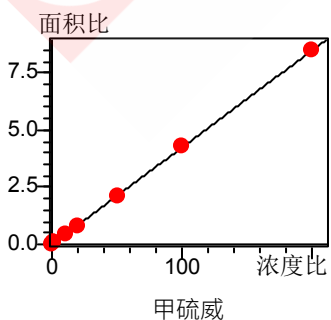
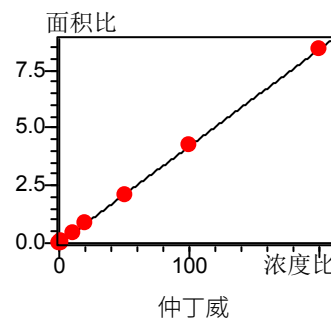
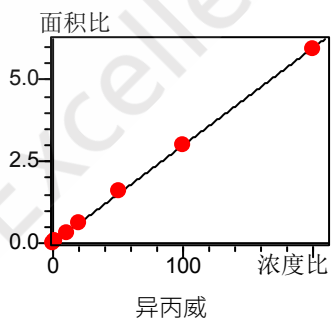
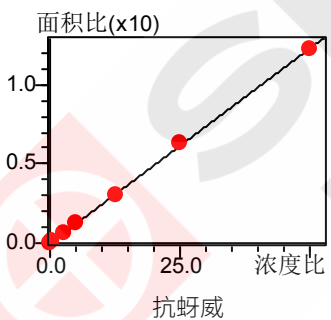
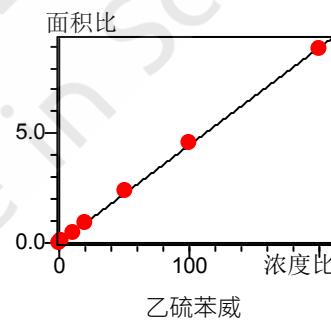
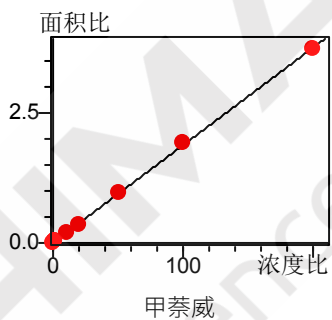
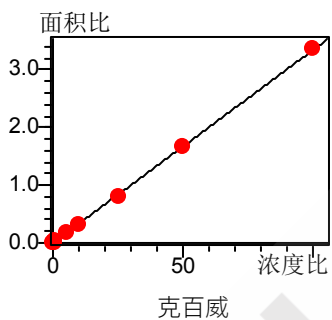
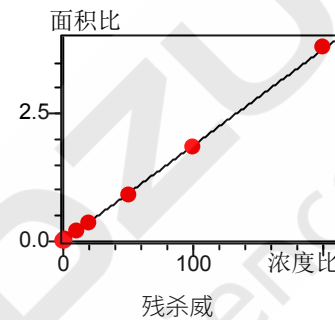
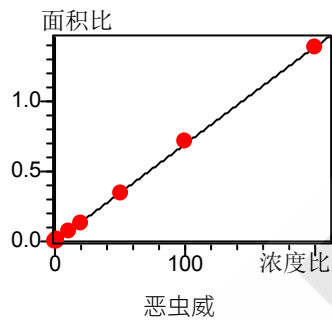
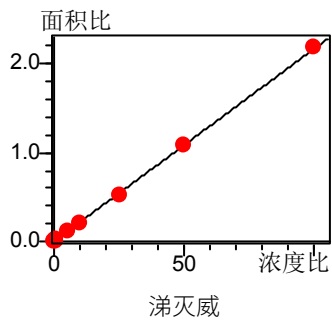
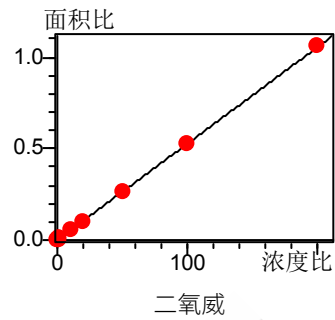
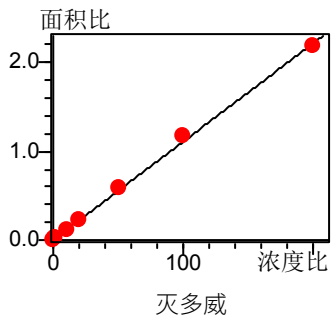
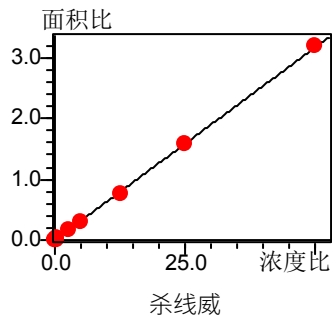


图 21. 20 种氨基甲酸酯农残的 MRM 色谱图

(1 杀线威, 2 灭多威-D3, 3 灭多威, 4 二氧威, 5 涕灭威, 6 恶虫威, 7 残杀威, 8 克百威, 9 甲萘威-D7, 10 甲萘威, 11 乙硫苯威, 12 抗蚜威, 13 异丙威, 14 仲丁威, 15 甲硫威, 16 猛杀威, 17 BDMC, 18 苯硫威, 19 棉铃威, 20 茚虫威, 21 丙硫克百威, 22 呋线威)

2.3 标准曲线

按照 1.3 配制成各浓度混合标准工作液。以工作溶液浓度和内标浓度之比为横坐标，峰面积和内标峰面积之比为纵坐标，内标法绘制标准工作曲线（见下图 22），所得校准曲线线性关系良好，线性方程及相关系数见表 3。



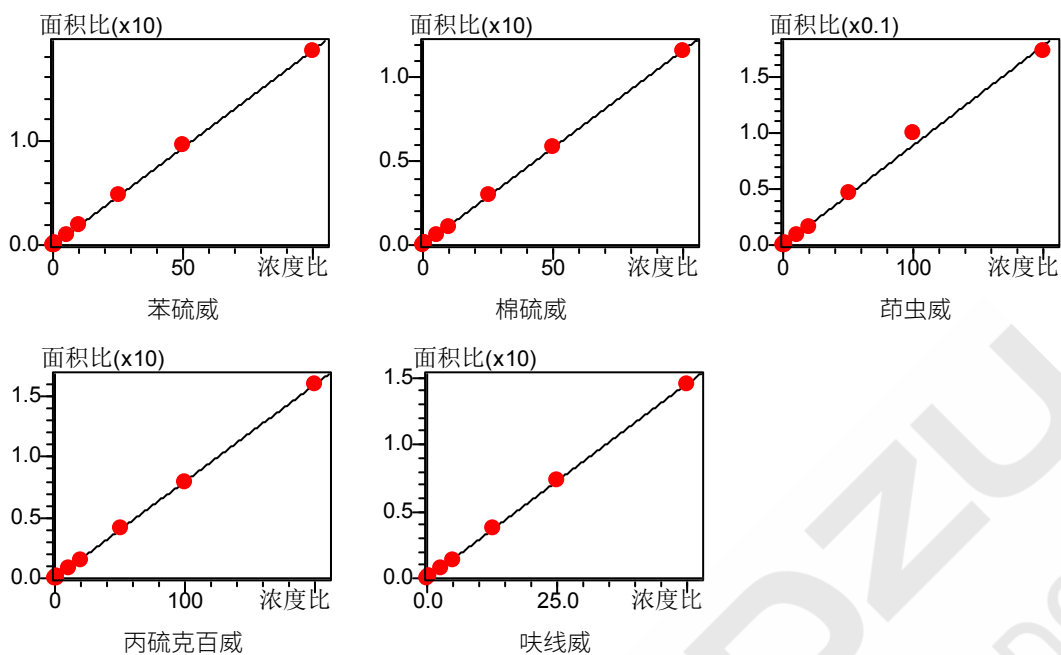


图 22. 20 种氨基甲酸酯的标准曲线

表 3. 校准曲线参数

No.	化合物	校准曲线	浓度范围 (μg/L)	相关系数 r	准确度%
1	杀线威	$Y = 0.0634370X$	0.25~50	0.9999	87.4~100.5
2	灭多威	$Y = 0.01110982X$	1~200	0.9994	98.4~109.7
3	二氧威	$Y = 0.00528174X$	1~200	0.9999	86.1~100.6
4	涕灭威	$Y = 0.0217154X$	0.5~100	0.9999	87.6~100.6
5	恶虫威	$Y = 0.00693232X$	1~200	0.9999	95.8~110.3
6	残杀威	$Y = 0.0188432X$	1~200	0.9998	87.6~100.8
7	克百威	$Y = 0.0334726X$	0.5~100	0.9999	92.9~100.4
8	甲萘威	$Y = 0.0187430X$	1~200	0.9997	93.7~112.6
9	乙硫苯威	$Y = 0.0446606X$	1~200	0.9999	93.2~113.3
10	抗蚜威	$Y = 0.245836X$	0.25~50	0.9999	92.5~108.7
11	异丙威	$Y = 0.0299024X$	1~200	0.9998	87.8~112.2
12	仲丁威	$Y = 0.0421050X$	1~200	0.9999	86.8~102.5
13	甲硫威	$Y = 0.0424351X$	1~200	0.9999	86.3~110.9
14	猛杀威	$Y = 0.0467029X$	1~200	0.9998	90.0~106.3
15	BDMC	$Y = 0.00973255X$	1~200	0.9999	99.3~114.4
16	苯硫威	$Y = 0.186315X$	0.5~100	0.9998	87.9~102.6
17	棉铃威	$Y = 0.116527X$	0.5~100	0.9999	87.0~111.6
18	茚虫威	$Y = 0.000892791X$	1~200	0.9968	85.8~111.7
19	丙硫克百威	$Y = 0.0800311X$	1~200	0.9998	87.9~104.2
20	呋线威	$Y = 0.291325X$	0.25~50	0.9999	99.5~106.8

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 0.015~0.263 %和 0.554~4.917%之间，仪器精密度良好。

表 4. 保留时间和峰面积重复性及灵敏度结果

化合物	RSD% (1 µg/L)		RSD% (20 µg/L)		RSD% (160 µg/L)	
	R.T.	Area	R.T.	Area	R.T.	Area
残杀威	0.034	4.152	0.058	1.735	0.042	1.353
灭多威	0.180	3.434	0.215	1.017	0.198	0.843
二氧威	0.056	4.833	0.092	3.487	0.069	1.119
恶虫威	0.056	3.010	0.056	2.125	0.042	0.911
甲萘威	0.075	3.335	0.049	2.276	0.042	1.520
乙硫苯威	0.066	4.261	0.051	2.675	0.037	1.126
异丙威	0.077	2.536	0.051	3.565	0.037	1.186
仲丁威	0.077	4.775	0.040	1.483	0.031	1.604
甲硫威	0.077	4.145	0.045	1.611	0.026	0.835
猛杀威	0.076	2.368	0.042	1.802	0.028	1.539
BDMC	0.038	4.917	0.051	4.815	0.027	2.000
茚虫威	0.104	4.318	0.015	4.806	0.026	4.255
丙硫克百威	0.022	3.739	0.036	1.369	0.023	1.394
	RSD% (0.5 µg/L)		RSD% (10 µg/L)		RSD% (80 µg/L)	
	R.T.	Area	R.T.	Area	R.T.	Area
克百威	0.068	4.98	0.058	1.735	0.040	0.592
苯硫威	0.035	3.904	0.049	2.455	0.018	1.346
涕灭威	0.056	2.035	0.069	2.639	0.055	1.434
棉铃威	0.062	4.033	0.049	2.455	0.016	1.501
	RSD% (0.25 µg/L)		RSD% (5 µg/L)		RSD% (40 µg/L)	
	R.T.	Area	R.T.	Area	R.T.	Area
杀线威	0.263	4.031	0.256	1.624	0.201	0.554
咪线威	0.022	3.739	0.036	1.369	0.024	1.171
抗蚜威	0.072	2.723	0.058	1.735	0.035	0.809

2.5 灵敏度实验

为考察仪器的灵敏度，将低浓度混合标准工作液按 1.2 中的分析条件下进行测定。方法检出限根据 HJ 168-2010 《环境监测 分析方法标准制订技术导则》规定，以 7 次空白试验平均标准偏差为 S，按照 $MDL=t_{(6,0.99)} \times S$ 进行计算，以 4 倍检出限作为测定下限，20 种化合物的信噪比和方法检出限如下表 5 所示。

表 5. 信噪比(S/N)和方法检出限以及定量限

No.	名称	浓度水平($\mu\text{g}/\text{kg}$)	S/N	测定下限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检出限($\mu\text{g}/\text{kg}$)
1	杀线威	0.025	27.59	0.020	0.005
2	灭多威	0.100	24.98	0.048	0.012
3	二氧威	0.100	10.22	0.092	0.023
4	涕灭威	0.050	27.59	0.036	0.009
5	恶虫威	0.100	19.37	0.068	0.017
6	残杀威	0.100	55.33	0.036	0.009
7	克百威	0.050	28.28	0.040	0.010
8	甲萘威	0.100	54.07	0.052	0.013
9	乙硫苯威	0.100	12.22	0.024	0.006
10	抗芽威	0.025	31.67	0.016	0.004
11	异丙威	0.100	15.49	0.076	0.019
12	仲丁威	0.100	30.92	0.060	0.015
13	甲硫威	0.100	72.88	0.032	0.008
14	猛杀威	0.100	32.27	0.088	0.022
15	BDMC	0.100	58.56	0.040	0.010
16	苯硫威	0.050	13.64	0.044	0.011
17	棉铃威	0.050	64.20	0.036	0.009
18	茚虫威	0.100	10.73	0.052	0.013
19	丙硫克百威	0.100	39.73	0.084	0.021
20	呋线威	0.025	19.13	0.012	0.003

2.6 基质加标实验

表 6. 基质加标实验结果

样品名称	加标浓度 ($2 \mu\text{g}/\text{kg}$)		加标浓度 ($16 \mu\text{g}/\text{kg}$)	
	检测值	回收率	检测值	回收率
残杀威	1.812 ± 0.023	90.6	16.016 ± 0.285	94.3
灭多威	2.123 ± 0.033	106.2	16.584 ± 0.193	103.7
二氧威	1.949 ± 0.051	94.1	15.911 ± 0.181	91.4
恶虫威	1.832 ± 0.028	91.6	16.278 ± 0.167	101.7
甲萘威	2.041 ± 0.106	97.7	16.353 ± 0.278	102.2
乙硫苯威	2.049 ± 0.082	92.2	16.260 ± 0.397	96.6
异丙威	2.067 ± 0.056	103.4	16.652 ± 0.348	98.1
仲丁威	2.042 ± 0.087	102.1	16.597 ± 0.491	103.7
甲硫威	1.980 ± 0.055	95.0	16.393 ± 0.318	99.5
猛杀威	2.038 ± 0.080	101.9	16.731 ± 0.419	94.6
BDMC	2.071 ± 0.086	103.6	16.971 ± 0.269	106.1
茚虫威	1.761 ± 0.096	88.1	17.385 ± 0.428	108.4
丙硫克百威	1.923 ± 0.086	96.3	17.145 ± 0.270	107.2

	加标浓度 (1 $\mu\text{g}/\text{kg}$)		加标浓度 (8 $\mu\text{g}/\text{kg}$)	
	检测值	回收率	检测值	回收率
克百威	0.922 \pm 0.011	92.2	8.158 \pm 0.863	102.0
苯硫威	0.925 \pm 0.039	92.5	7.628 \pm 0.161	95.3
涕灭威	0.904 \pm 0.018	90.4	7.610 \pm 0.106	95.1
棉铃威	0.995 \pm 0.046	99.5	8.323 \pm 0.190	104.0
	加标浓度 (0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$)		加标浓度 (4 $\mu\text{g}/\text{kg}$)	
	检测值	回收率	检测值	回收率
杀线威	0.473 \pm 0.010	94.7	3.935 \pm 0.036	98.9
呋线威	0.489 \pm 0.020	97.9	4.022 \pm 0.685	100.6
抗蚜威	0.503 \pm 0.018	100.8	3.864 \pm 0.0927	96.6

按照 1.4 中样品制备方法, 加标浓度如下表 6 所示, 各平行测定 3 次。测试结果显示: 20 种氨基甲酸酯样品的加标回收率在 88.1~108.4% 之间, 结果如表 6。

2.7 实际土壤样品测定结果

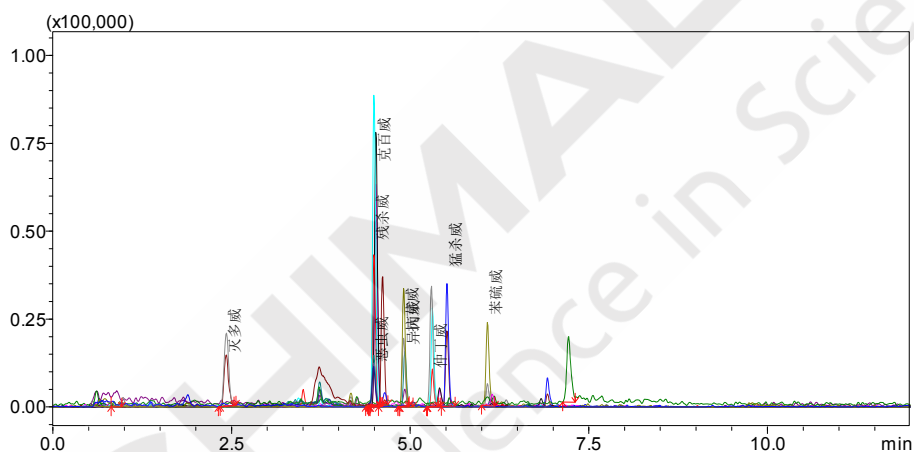


图 23. 土壤样品 20 种氨基甲酸酯色谱图

按照 1.4 中样品制备方法处理土壤样品, 平行测定 3 次, 结果如图 23 所示, 测得某土壤样品含有 0.296 \pm 0.026 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 灭多威, 0.491 \pm 0.047 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 残杀威, 0.235 \pm 0.012 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 克百威, 0.237 \pm 0.013 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 恶虫威, 0.379 \pm 0.025 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 异丙威, 0.462 \pm 0.053 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 仲丁威, 0.517 \pm 0.048 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 猛杀威, 0.095 \pm 0.015 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 苯硫威。

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-8045 联用测定土壤中氨基甲酸酯残留的方法。该方法在 12 min 内完成 20 种氨基甲酸酯的分析, 校准曲线的相关系数均在 0.997 以上。对不同浓度的混合标准溶液, 各平行测试 6 次, 12 种目标化合物的保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.015~0.263% 和 0.554~4.917% 之间, 仪器精密度良好。对于空白基质经过样品前处理后上机分析, 回收率在 88.1~108.4% 之间。该方法具有分析速度快、灵敏度高、重复性好的优势, 可用于土壤中多种氨基甲酸酯残留检测。

柱后衍生系统测定固体废物中的氨基甲酸酯类农药

摘要：本实验使用岛津 Prominence 氨基甲酸酯分析系统，参考《固体废物 氨基甲酸酯类农药的测定 柱后衍生-液相色谱法》（征求意见稿）建立测定固体废物中的氨基甲酸酯类农药的分析方法。该方法在线性范围为 10.0-500.0 ng/mL 内，测定的 10 种氨基甲酸酯类农药相关系数均大于 0.999，线性良好。仪器检出限和测定下限范围分别为：检出限 0.21~2.24 ng/mL；测定下限 0.83~8.97 ng/mL。精密实验中，10 种氨基甲酸酯类农药的保留时间相对标准偏差范围为 0.006-0.2%；峰面积的相对标准偏差范围为 0.6~8.4%。10 种氨基甲酸酯类农药加标回收率在 84.1~106.4%之间。

关键词：柱后衍生 氨基甲酸酯 固体废物

氨基甲酸酯类农药是在有机磷酸酯之后发展起来的合成农药，其在酸性环境下稳定，遇碱分解，暴露在空气和阳光下易分解，在土壤中的半衰期为数天至数周。氨基甲酸酯类农药并不是剧毒化合物，但具有致癌性。氨基甲酸酯类农药具有选择性强、高效、广谱、对人畜低毒、易分解和残毒少的特点，在农业、林业和牧业等方面得到了广泛的应用。

Prominence 氨基甲酸酯分析系统为柱后衍生系统，该系统利用衍生反应使被测物与相应试剂进行反应，改变被测物的物理或化学性质，使其被检测到。柱后衍生系统常用于农药残留、黄曲霉毒素、氨基酸等检测中，具有检测灵敏度高的特点。

本实验使用岛津 Prominence 氨基甲酸酯分析系统，参考《固体废物 氨基甲酸酯类农药的测定 柱后衍生-液相色谱法》（征求意见稿）建立测定固体废物中的氨基甲酸酯类农药的分析方法。岛津 Prominence 氨基甲酸酯分析系统具有选择性高，检测灵敏度高、重复性好等特点，适合用于固体废物农药残留的检测分析。

1 实验条件

1.1 仪器

Prominence 氨基甲酸酯分析系统

具体配置为：LC-20ADXR（流动相输液泵），LC-20ADXR×2（衍生试剂输液泵），DGU-20A5（在线脱气机），SIL-20ACXR（自动进样器），CTO-20AC（柱温箱），CBM-20A（系统控制器），RF-20Axs（荧光检测器），CRB-6A（化学反应单元系统），Piping kit for Carbamate Analysis system（氨基甲酸酯分析专用管路组件），LabSolutions Ver5.80（色谱工作站）。

1.2 分析条件

色谱柱：InertSustain C18 4.6 mm×250

时间程序见表 1。

mm, 5 μm

检测波长：Ex=338 nm, Em=446 nm

流动相：A：水 B：乙腈

柱温：30℃

洗脱方式：梯度洗脱，B 相初始浓度 12%，

流速：0.8 mL/min

进样量：15 μ L

一级衍生：

试剂：50 mM NaOH

温度：100 $^{\circ}$ C

流速：0.3 mL/min

二级衍生：

试剂：OPA 溶液

温度：30 $^{\circ}$ C

表 1. 梯度洗脱程序

时间(min)	单元	处理命令	值
2.00	泵	B.Conc	12
20.00	泵	B.Conc	40
30.00	泵	B.Conc	40
38.00	泵	B.Conc	75
38.10	泵	B.Conc	12
50.00	控制器	Stop	

1.3 标准溶液配制

取氨基甲酸酯类农药标准液（100 μ g/mL），配制成浓度为 10.0、25.0、50.0、100.0 和 500.0 ng/mL 的标准系列溶液，于 4 $^{\circ}$ C 冰箱中存放。

1.4 样品制备

参考《固体废物 氨基甲酸酯类农药的测定 柱后衍生-液相色谱法》（征求意见稿）6.2.1 固体废物试样的制备进行。

2 结果与讨论

2.1 标准品的色谱图

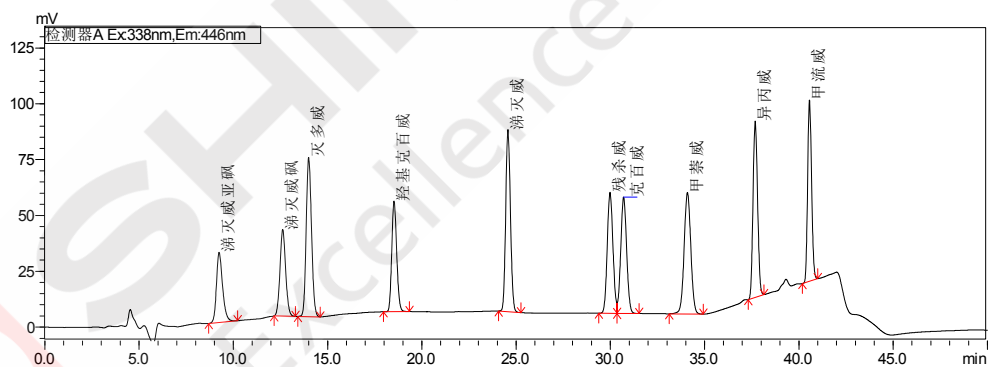


图 1. 100.0 ng/mL 10 种氨基甲酸酯类农药标准溶液色谱图

2.2 精密度实验

按照 1.2 分析条件测定，选择 10.0 ng/mL，50.0 ng/mL 的 10 种氨基甲酸酯类农药标准溶液依次进样，平行测定 6 次。10 种氨基甲酸酯类农药的保留时间相对标准偏差在 0.006-0.2% 范围内；峰面积的相对标准偏差范围为 0.6-8.4%（具体结果见表 2）。结果表明该仪器具有良好的精密度。

表 2. 精密度的结果 (n=6)

名称	RSD% (10.0 ng/mL)		RSD% (50.0 ng/mL)	
	保留时间(min)	峰面积	保留时间(min)	峰面积
涕灭威亚砷	0.2	8.4	0.2	6.3
涕灭威砷	0.1	6.0	0.1	2.3
灭多威	0.2	2.2	0.1	1.6

羟基克百威	0.2	1.3	0.08	0.8
涕灭威	0.1	1.9	0.04	0.9
残杀威	0.2	0.8	0.05	0.6
克百威	0.2	1.0	0.05	0.8
甲萘威	0.2	1.5	0.05	1.4
异丙威	0.1	1.4	0.02	0.8
甲硫威	0.06	1.1	0.006	0.6

2.3 标准曲线

按 1.2 中的分析条件进行测定，以浓度为横坐标，峰面积比为纵坐标，采用外标法建立标准曲线，结果如图 2 所示，10 种氨基甲酸酯类农药在 10.0-500.0 ng/mL 线性浓度范围内，线性相关性良好，相关系数均大于 0.999，具体结果见表 3。

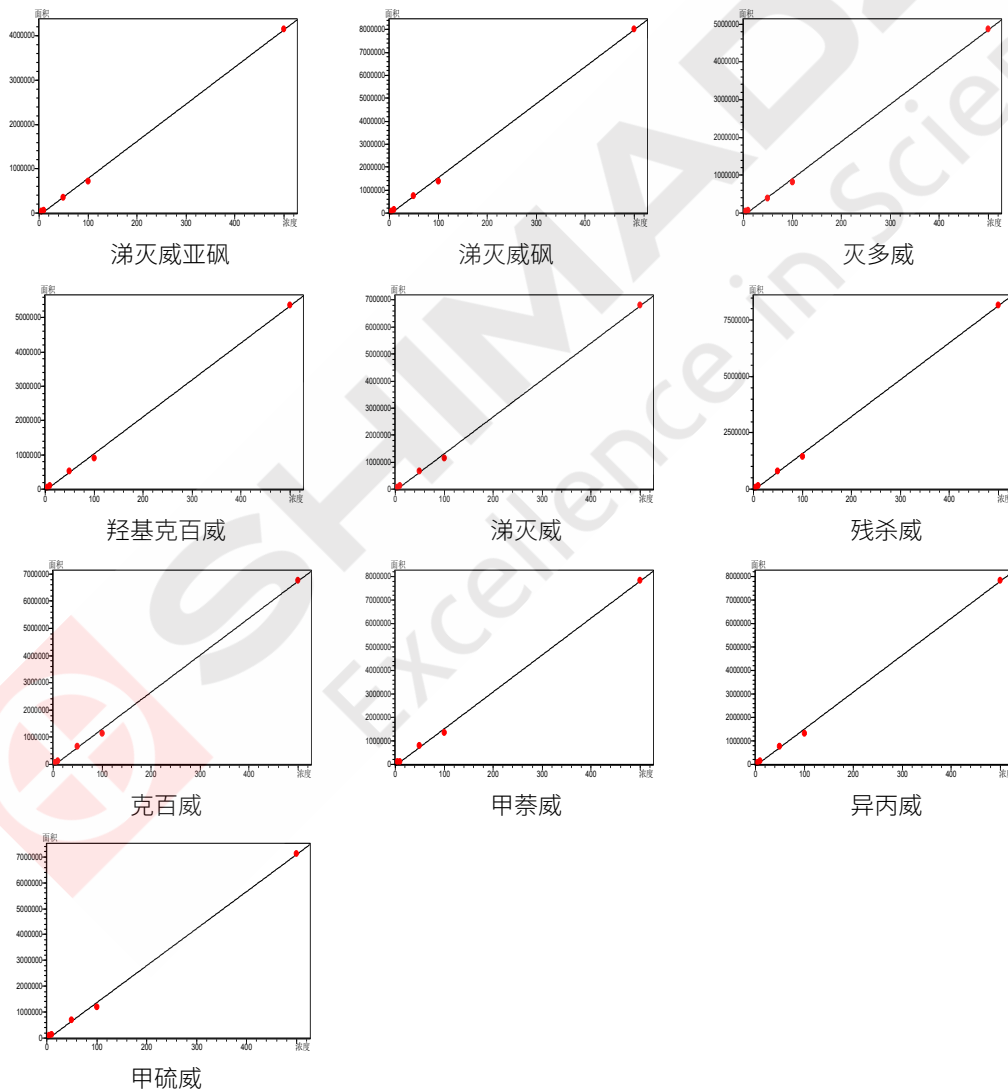


图 2. 10 种氨基甲酸酯类农药标准曲线

表 3. 标准曲线参数

No.	化合物	线性范围 (ng/mL)	线性方程	相关系数	准确度%
1	涕灭威亚砷	10.0-500.0	$Y = (8416.44)X + (-66865.8)$	0.9997	91.4-113.1
2	涕灭威砷		$Y = (9869.58)X + (-83990.6)$	0.9995	90.8-111.8
3	灭多威		$Y = (16165.3)X + (-86950.5)$	0.9997	91.4-109.0
4	羟基克百威		$Y = (16436.7)X + (-76720.8)$	0.9995	88.6-109.6
5	涕灭威		$Y = (13708.8)X + (13708.8)$	0.9997	91.4-107.0
6	残杀威		$Y = (13620.8)X + (-73388.5)$	0.9995	88.7-110.1
7	克百威		$Y = (15764.9)X + (-68260.4)$	0.9995	88.8-110.1
8	甲萘威		$Y = (15742.4)X + (-60906.5)$	0.9996	89.8-114.2
9	异丙威		$Y = (15784.5)X + (-85641.4)$	0.9995	89.0-109.4
10	甲硫威		$Y = (14350.5)X + (-80512.9)$	0.9994	88.7-109.6

2.4 灵敏度实验

按照 1.2 分析条件测定，取低浓度混合标准溶液 10 ng/mL，参考 HJ 168-2010《环境监测 分析方法标准制修订技术原则》附录 A 检出限进行计算，检出限 $MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times S$ ，(n=7)，平均标准偏差为 S。测定下限为 4 倍检出限。10 种氨基甲酸酯类农药的仪器检出限和测定下限范围分别为：检出限 0.21-2.24 ng/mL；测定下限 0.83-8.97 ng/mL，具体结果见表 4。

表 4. 10 种氨基甲酸酯类农药灵敏度实验结果

No.	化合物	检出限 (ng/mL)	测定下限 (ng/mL)
1	涕灭威亚砷	1.98	7.92
2	涕灭威砷	2.24	8.97
3	灭多威	0.59	2.36
4	羟基克百威	0.32	1.26
5	涕灭威	0.50	2.00
6	残杀威	0.21	0.83
7	克百威	0.27	1.08
8	甲萘威	0.43	1.72
9	异丙威	0.37	1.50
10	甲硫威	0.28	1.11

2.5 加标回收率

取 1.4 制备得到的土壤样品溶液注入液相色谱仪，得到图 3 样品色谱图。样品中未检测到 10 种氨基甲酸酯类农药。取土壤样品 10 g，加入 10 种氨基甲酸酯类农药标准溶液，按照 1.4 预处理方法处理样品，最终定容体积为 1.0 mL。使最终加标浓度为 50 ng/mL (5.0 μg/kg) 和 500 ng/mL (50.0 μg/kg) (样品加标色谱图见图 4)。征求意见稿规定目标物方法检出限为 2-3 μg/kg，测定下限为 8-12 μg/kg，样品中未检测到氨基甲酸酯类农药。样品溶液已进行基质加标验证。加标回收率如表 4 所

示。由表 4 可知，样品中 10 种氨基甲酸酯类农药加标回收率在 84.1-106.4%之间。加标样品在定量限以上有良好响应，能够满足样品定量分析要求。

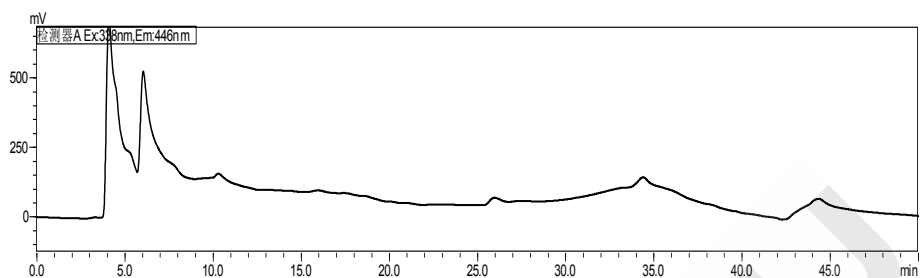


图 3. 样品色谱图

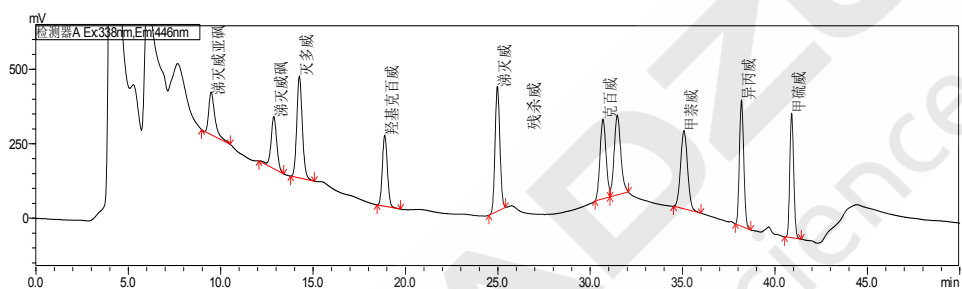


图 4. 50.0 µg/kg 10 种氨基甲酸酯类农药样品加标色谱图

表 4. 加标回收率 (n=6)

No.	化合物	检出浓度 µg/kg	5.0 µg/kg		50.0 µg/kg	
			平均回收率 (%)	RSD (%)	平均回收率 (%)	RSD (%)
1	涕灭威亚砷	N.D.	101.3	4.0	84.1	3.6
2	涕灭威砷	N.D.	95.8	10.7	84.3	5.9
3	灭多威	N.D.	99.0	9.7	95.2	3.7
4	羟基克百威	N.D.	96.3	8.8	95.3	5.7
5	涕灭威	N.D.	87.1	9.7	96.7	4.3
6	残杀威	N.D.	99.1	8.8	100.0	7.4
7	克百威	N.D.	99.2	8.0	100.0	7.0
8	甲萘威	N.D.	104.2	11.6	93.4	2.7
9	异丙威	N.D.	106.4	6.2	97.5	4.6
10	甲硫威	N.D.	93.9	8.1	94.6	4.0

(N.D.: Not Detected)

3 结论

本实验使用岛津 Prominence 氨基甲酸酯分析系统，参考《固体废物 氨基甲酸酯类农药的测定 柱后衍生-液相色谱法》(征求意见稿) 建立测定固体废物中的氨基甲酸酯类农药的分析方法。该方法在线性范围为 10.0~500.0 ng/mL 内，测定的 10 种氨基甲酸酯类农药相关系数均大于 0.999，线性良好。仪器检出限和测定下限范围分别为：检出限 0.21~2.24 ng/mL；测定下限 0.83~8.97 ng/mL。精密度实验中，10 种氨基甲酸酯类农药的保留时间相对标准偏差范围为 0.006~0.2%；峰面积的相对

标准偏差范围为 0.6~8.4%。10 种氨基甲酸酯类农药加标回收率在 84.1~106.4%之间。

本次分析方法参考《固体废物 氨基甲酸酯类农药的测定 柱后衍生-液相色谱法》(征求意见稿) 并对梯度进行优化,使分析时间缩短,色谱峰达到良好分离。

岛津 Prominence 氨基甲酸酯分析系统灵敏度高、重复性好,适用于固体废物农残检测及相关行业部门农药残留的检测分析。



气相色谱-质谱法测定固体废物中农药含量

摘要： 本方法采用岛津 GCMS-QP2020 NX 检测固体废物中 47 种农药，在 1.0-40.0 mg/L 浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.999 以上，方法检出限在 0.009~0.625 mg/L。20.0 mg/L 标准品溶液进样 6 针，峰面积 RSD 均小于 6.55%。2.0 mg/kg 加标浓度的加标回收率为 58.5%-105.0%。该方法准确、灵敏度高，可满足固体废物中农药的快速定性定量测定要求。

关键词： 气相色谱-质谱联用仪 固体废物 农药

近年来，环境污染事件频发，环境介质中有机磷农药、菊酯类农药的残留直接影响农产品品质。目前我国已经制定较全面的食品和农产品中有机磷、菊酯类农药的残留限值，但是环境介质中该类目标物的限值较少，作为农业大国，有机磷、菊酯类农药在我国有着广泛的使用，在使用过程中必定会有部分流入到环境介质(固废)中，因此建立固废中有机磷、菊酯类农药的分析方法，对于判断固废是否受到该类目标物的污染及污染程度如何，有着重要的作用。

现行环境标准 HJ963-2018《固体废物 有机磷类和拟除虫菊酯类等 47 种农药的测定 气相色谱-质谱法》中规定了气相色谱质谱联用法测定固体废物中有机磷类和拟除虫菊酯类等 47 种农药，前处理方法选择加压流体萃取或索式提取技术等，结合凝胶渗透色谱、固相萃取等净化措施。

本文参考 HJ963-2018《固体废物 有机磷类和拟除虫菊酯类等 47 种农药的测定 气相色谱-质谱法》，采用岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪，建立一种分析固体废物中 47 种农药的检测方法，该方法能够高效、准确有效的测定固体废物中农药残留的含量。

1. 实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP2020 NX 气相色谱-质谱联用仪

1.2 分析条件

GCMS 条件：

色谱柱 InterCap 1701MS (30m×0.25mm×0.25μm)

柱温程序：40°C (1min) _30°C/min_130°C_10°C/min_280°C (15min)

进样口温度：270°C

流速控制方式：恒线速度

线速度：42.7 cm/sec

柱流量：1.4 mL/min

进样方式：分流进样

分流比：10:1

离子源温度：230°C

色谱质谱接口温度：280°C

检测器电压：调谐电压+0.3 kV

扫描方式：SIM，离子信息见表 1

2. 样品前处理

称取 10g 样品,加入适量无水硫酸钠,使样品干燥,转移至自动索氏提取器的提取杯中,用 200-300 mL 的正己烷-丙酮混合液提取 8h,待冷却后浓缩定容至 1ml。

在石墨化炭黑填料小柱中加入 1g 无水硫酸钠,下面串接氨丙基键合硅胶填料小柱,使用前用 4 ml 乙腈-甲苯混合液预淋洗串联柱,转移样品至净化柱上,用 25 ml 乙腈-甲苯混合液淋洗,淋洗液浓缩,加入内标,定容 1.0 ml,待分析。

3. 结果与讨论

3.1 农药标准溶液谱图

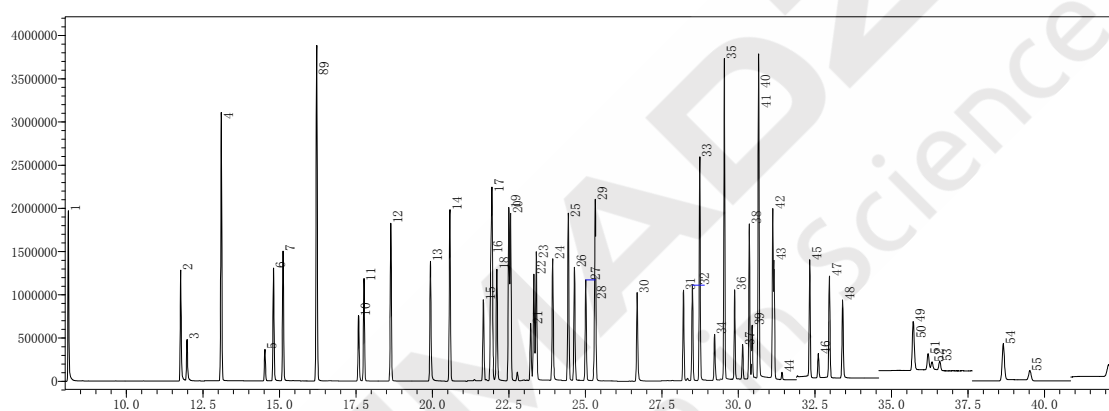
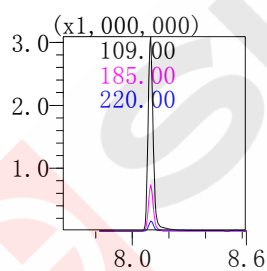
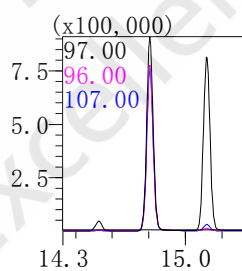


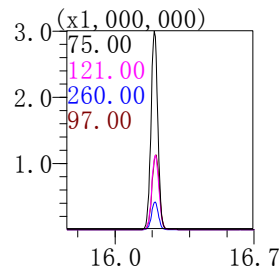
图 1. 农药标准溶液 TIC 图 (20.0 mg/L)



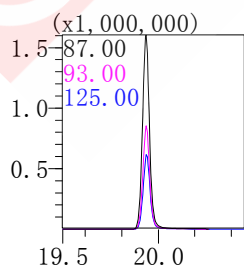
敌敌畏



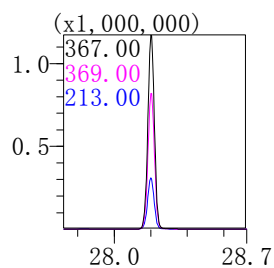
虫线磷



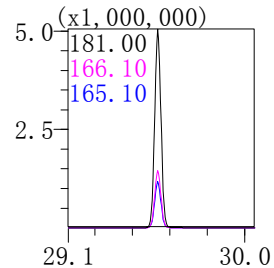
甲拌磷



乐果



氟虫腈



联苯菊酯

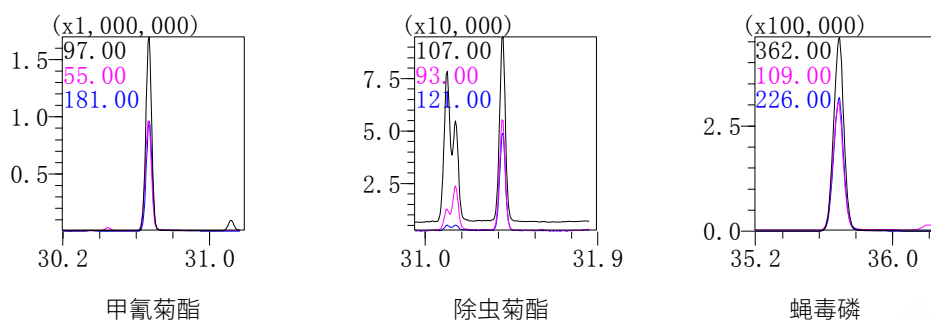


图 2.部分农药标准品溶液质量色谱图 (20.0 mg/L)

表 1. 农药各组分信息

No.	中文名称	英文名称	CAS 号	保留时间	定量离子	定性离子
1	敌敌畏	Dichlorvos	62-73-7	8.101	109.0	185.0,220.0
2	速灭磷-1	Mevinphos-1	7786-34-7	11.773	127.0	192.0,109.0
3	速灭磷-2	Mevinphos-2	7786-34-7	11.980	127.0	192.0,109.0
4	内标(TCMX)	tetrachloro-m-xylene	877-09-8	13.103	244.0	242.0 , 207.0
5	内吸磷-O	demeton-O	8065-48-3	14.525	88.0	89.0 ,171.0
6	虫线磷	Thionazin	297-97-2	14.808	97.0	96.0 ,107.0
7	灭克磷	Ethoprofos	13194-48-4	15.118	158.0	139.0,200.0,126.0
8	甲拌磷	Phorate	298-2-2	16.212	75.0	121.0 ,260.0 , 97.0
9	治螟磷	Sulfotep	3689-24-5	16.226	322.0	266.0 ,237.9
10	内吸磷-s	demeton-s	8065-48-3	17.587	88.0	89.0 ,171.0
11	二嗪农	Diazinon	333-41-5	17.763	137.0	179.2 ,152.1
12	乙拌磷	Disulfoton	298 - 04 - 4	18.639	88.0	89.0 ,97.0
13	乐果	Dimethoate	60-51-5	19.933	87.0	93.0 ,125.0
14	皮蝇磷	Fenclorphos	299-84-3	20.569	285.0	287.0 ,125.0
15	毒死蜱	Chlorpyrifos	2921-88-2	21.664	197.0	314.0 ,257.9
16	甲基对硫磷	Parathion-methyl	298-0-0	21.907	125.0	263.0 ,79.0
17	毒壤磷	Trichloronat	327-98-0	21.949	297.0	269.0 ,299.0
18	安硫磷	Formothion	2540-82-1	22.104	125.0	126.0 ,93.0 ,170
19	马拉硫磷	Malathion	121-75-5	22.497	173.0	127.0 ,125.0 ,158
20	倍硫磷	Fenthion	55-38-9	22.555	278.0	125.0 ,109.0
21	粉锈宁	Triadimefon	43121-43-3	23.212	208.0	181.0 ,128.0
22	反式丙烯菊酯	s-bioallethrin	28434-00-6	23.315	123.0	79.0 ,136.0
23	对硫磷	Parathion	56-38-2	23.398	291.0	109.0 ,139.0 ,155.0
24	育畜磷	Crufomate	299-86-5	23.929	256.0	182.0 ,276.0
25	甲拌磷砒	Phorat sulfone	2588-4-7	24.443	199.0	125.0 ,153.0 ,97.0
26	灭蚜磷	Mecarbam	2595 - 54 - 2	24.641	131.0	97.0 ,159.0
27	丙硫磷	Prothiofos	34643-46-4	25.010	309.0	267.0 ,311.0 ,162.0

28	脱叶亚磷	Merphos	150-50-5	25.295	169.0	226.0,202.0,170
29	杀虫畏	Tetrachlorvinphos	22248-79-9	25.325	329.0	109.0,331.0
30	地胺磷	Mephosfolan	950-10-7	26.691	196.0	140.0,168.0,227.0
31	氟虫腴	Fipronil	120068-37-3	28.204	367.0	369.0,213.0
32	三硫磷	Carbophenothion	786-19-6	28.495	157.0	342.0,199.0
33	增效醚	Piperonyl butoxide	51-3-6	28.737	176.0	177.0,149.0
34	丰索磷	Fensulfothion	115-90-2	29.222	293.0	308.1,153.0
35	联苯菊酯	Bifenthrin	82657-4-3	29.540	181.0	166.1,165.1
36	倍硫磷砷	Fenthion-sulfone	3761-42-0	29.876	125.0	310.0,109.0
37	硫丹硫酸酯	Endosulfan sulfate	1031 - 07 - 8	30.138	272.0	422.0,387.0
38	溴螨酯	Bromopropylate	18181-80-1	30.356	341.0	183.0,339.0
39	胺菊酯-1	Tetramethrin-1	7696-12-0	30.449	164.0	123.0,81.0
40	胺菊酯-2	Tetramethrin-2	7696-12-0	30.652	164.0	123.0,81.0
41	甲氰菊酯	Fenpropathrin	39515-41-8	30.669	97.0	55.0,181.0
42	溴苯磷	Leptophos	21609-90-5	31.123	377.0	171.0,375.0
43	苯硫磷	EPN	2104-64-5	31.167	157.0	169.0,141.0
44	除虫菊脂	Pyrethrins	8003-34-7	31.424	107.0	93.0,121.0
45	顺式氯氟氰菊酯	lambda-Cyhalothrin	91465-08-6	32.329	181.0	197.0,208.0
46	氯菊酯-1	Permethrin-1	52645-53-1	32.611	183.0	163.0
47	氯菊酯-2	Permethrin-2	52645-53-1	32.973	183.0	163.0
48	吡唑硫磷	Pyraclufos	77458 - 01 - 6	33.407	360.0	194.0,139.0
49	蝇毒磷	Coumaphos	56-72-4	35.709	362.0	109.0,226.0
50	氯氰菊酯-1	Cypermethrin-1	52315-7-8	35.741	163.0	181.0,207.0
51	氯氰菊酯-2	Cypermethrin-2	52315-7-8	36.194	163.0	181.0,165.0
52	氯氰菊酯-3	Cypermethrin-3	52315-7-8	36.325	163.0	181.0,207.0
53	氯氰菊酯-4	Cypermethrin-4	52315-7-8	36.577	163.0	181.0,207.0
54	氰戊菊酯-1	Fenvalerate-1	51630-58-1	38.654	125.0	167.0,225.0
55	氰戊菊酯-2	Fenvalerate-2	51630-58-1	39.520	125.0	167.0,225.0
56	溴氰菊酯	Deltamethrin	52918-63-5	42.097	253.0	181.0,208.1

3.2 标准曲线、检出限和重复性实验

分别配制质量为 1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、40.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的农药标准溶液，取 1mL 标准溶液加入进样瓶进样，以浓度为横坐标，峰面积比为纵坐标做标准曲线，各化合物标准曲线如图 3 所示。根据 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标样数据，以 3 倍信噪比(峰至峰)计算 47 种农药及方法检出限。取浓度为 10.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准溶液 1mL 于样品瓶中，连续进样 6 次，考察仪器的重复性各化合物检出限、重复性及线性相关系数如表 2 所示。

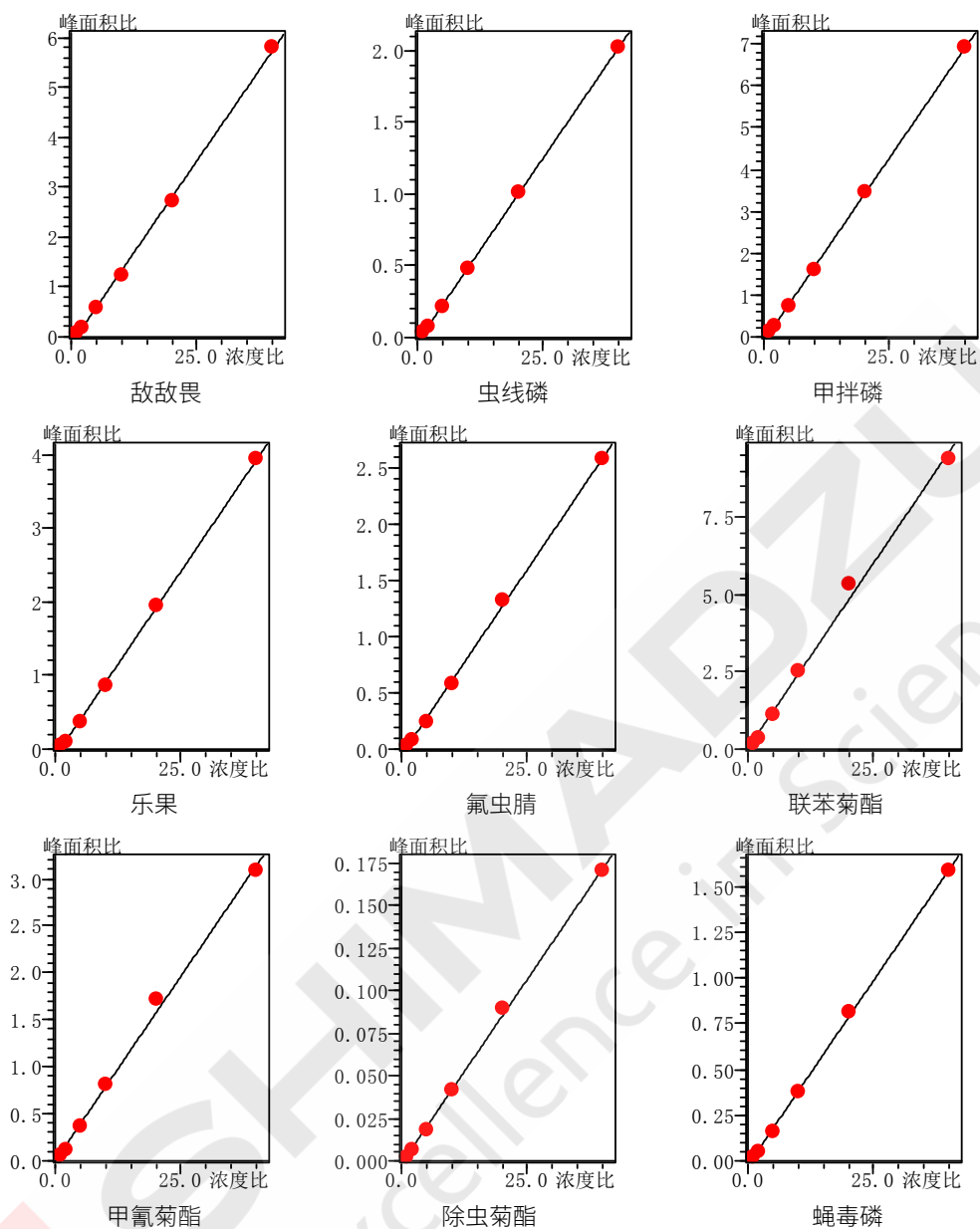


图 3. 部分农药标准曲线

表 2 各农药标准曲线相关系数、最低检出限 (LOD) 及峰面积的 RSD (%)

No.	化合物名称	相关系数(R)	LOD (mg/L)	RSD% (n=6)	No.	化合物名称	相关系数(R)	LOD (mg/L)	RSD% (n=6)
1	敌敌畏	0.9995	0.054	3.18	29	杀虫畏	0.9991	0.047	4.00
2	速灭磷-1	0.9995	0.009	2.77	30	地胺磷	0.9995	0.075	3.41
3	速灭磷-2	0.9996	0.017	3.12	31	氟虫腈	0.9994	0.010	4.68
4	内标(TCMX)	---	---	---	32	三硫磷	0.9993	0.103	4.20
5	内吸磷-O	0.9993	0.023	3.04	33	增效醚	0.9990	0.018	5.11
6	虫线磷	0.9999	0.018	3.25	34	丰索磷	0.9993	0.025	4.89
7	灭克磷	0.9998	0.028	2.54	35	联苯菊酯	0.9992	0.004	6.12
8	甲拌磷	0.9999	0.011	2.73	36	倍硫磷砒	0.9994	0.090	4.10

9	治螟磷	0.9997	0.014	3.51	37	硫丹硫酸酯	0.9990	0.045	3.64
10	内吸磷-s	0.9993	0.009	3.04	38	溴螨酯	0.9991	0.035	4.52
11	二嗪农	0.9997	0.025	3.86	39	胺菊酯-1	0.9997	0.043	4.99
12	乙拌磷	0.9998	0.013	3.55	40	胺菊酯-2	0.9997	0.012	5.00
13	乐果	0.9996	0.059	2.66	41	甲氰菊酯	0.9990	0.086	5.77
14	皮蝇磷	0.9996	0.015	2.99	42	溴苯磷	0.9991	0.026	4.68
15	毒死蜱	0.9995	0.095	3.63	43	苯硫磷	0.9992	0.112	5.05
16	甲基对硫磷	0.9992	0.088	2.77	44	除虫菊脂	0.9995	0.538	5.55
17	毒壤磷	0.9994	0.013	3.35	45	顺式氯氟氰菊酯	0.9990	0.040	6.55
18	安硫磷	0.9997	0.150	3.00	46	氯菊酯-1	0.9997	0.013	5.32
19	马拉硫磷	0.9995	0.049	3.91	47	氯菊酯-2	0.9997	0.004	5.77
20	倍硫磷	0.9993	0.043	3.60	48	吡唑硫磷	0.9995	0.015	4.85
21	粉锈宁	0.9994	0.047	3.39	49	蝇毒磷	0.9996	0.021	4.44
22	反式丙烯菊酯	0.9995	0.014	5.58	50	氯氰菊酯-1	0.9997	0.074	5.92
23	对硫磷	0.9991	0.063	4.47	51	氯氰菊酯-2	0.9997	0.051	5.58
24	育畜磷	0.9993	0.031	3.50	52	氯氰菊酯-3	0.9997	0.124	4.85
25	甲拌磷砷	0.9991	0.081	3.75	53	氯氰菊酯-4	0.9997	0.089	5.61
26	灭蚜磷	0.9994	0.047	4.35	54	氰戊菊酯-1	0.9994	0.024	5.65
27	丙硫磷	0.9995	0.015	4.14	55	氰戊菊酯-2	0.9994	0.081	5.66
28	脱叶亚磷	0.9995	0.125	4.64	56	溴氰菊酯	0.9994	0.625	6.28

3.3 加标回收率

将石英砂空白样品进行2.0 mg/kg浓度加标后，按照上述前处理方法处理后上机，平行3份样品考察回收率和RSD，具体结果如下：2.0 mg/kg加标浓度的加标回收率为66.98%-100.63%，RSD为0.41%-5.07%，回收率高，重现性好。

表 4. 各组分添加回收率结果

No.	组分名称	平均回收率 (%)	RSD (%)	No.	组分名称	平均回收率 (%)	RSD (%)
1	敌敌畏	98.7	1.30	29	杀虫畏	98.2	1.25
2	速灭磷-1	95.7	3.30	30	地胺磷	86.0	4.26
3	速灭磷-2	73.5	7.09	31	氟虫腈	94.9	1.94
4	内标(TCMX)	---	---	32	三硫磷	100.6	2.07
5	内吸磷-O	84.1	1.50	33	增效醚	100.7	2.19
6	虫线磷	97.2	1.10	34	丰索磷	98.4	3.89
7	灭克磷	99.7	2.08	35	联苯菊酯	101.0	2.41
8	甲拌磷	94.7	2.38	36	倍硫磷砷	98.9	0.24
9	治螟磷	97.4	0.81	37	硫丹硫酸酯	101.3	3.46
10	内吸磷-s	100.3	2.12	38	溴螨酯	101.1	1.57
11	二嗪农	100.0	1.66	39	胺菊酯-1	97.8	2.24

12	乙拌磷	97.9	1.12	40	胺菊酯-2	100.5	2.76
13	乐果	96.7	2.93	41	甲氰菊酯	99.9	0.93
14	皮蝇磷	96.8	1.28	42	溴苯磷	98.6	0.83
15	毒死蜱	98.9	0.99	43	苯硫磷	100.2	3.60
16	甲基对硫磷	97.8	2.32	44	除虫菊脂	99.6	2.39
17	毒壤磷	98.1	0.86	45	顺式氯氟氰菊酯	102.1	3.62
18	安硫磷	101.2	2.11	46	氯菊酯-1	99.9	1.75
19	马拉硫磷	99.8	1.83	47	氯菊酯-2	100.7	1.97
20	倍硫磷	99.7	0.91	48	吡唑硫磷	98.8	1.49
21	粉锈宁	102.0	2.57	49	蝇毒磷	99.0	1.16
22	反式丙烯菊酯	102.9	6.48	50	氯氟菊酯-1	99.2	3.47
23	对硫磷	101.0	2.50	51	氯氟菊酯-2	84.2	3.65
24	育畜磷	94.7	2.32	52	氯氟菊酯-3	58.5	3.27
25	甲拌磷砒	100.0	2.43	53	氯氟菊酯-4	88.9	5.03
26	灭蚜磷	100.8	1.43	54	氰戊菊酯-1	100.5	2.65
27	丙硫磷	100.4	0.45	55	氰戊菊酯-2	105.0	5.55
28	脱叶亚磷	100.9	5.45	56	溴氟菊酯	101.2	4.78

4. 结论

本方法采用岛津 GCMS-QP2020 NX 检测固体废物中 47 种农药, 在 1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、40.0 mg/L 浓度范围内标准曲线线性良好, 相关系数均在 0.999 以上, 方法检出限在 0.009~0.625 mg/L。20.0 mg/L 标准品溶液进样 6 针, 峰面积 RSD 均小于 6.55%。2.0 mg/kg 加标浓度的加标回收率为 58.5%-105.0%。该方法准确、灵敏度高, 能够有效的监测固体废物中 47 种农药的含量。

GCMS 法测定固体废物中有机磷和菊酯类农药

摘要: 本文建立了气相色谱-质谱联用仪测定固体废物中的 29 种有机磷和菊酯类农药含量的分析方法。研究表明: 在 0.05~2.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度范围内, 各农药组分的线性相关系数 R 均在 0.999 以上, 0.05 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 农药混标连续进样 6 次, 各组分峰面积的相对标准偏差 (RSD%) 均在 5.19% 以下, 精密度良好。实际样品在 1.00 $\mu\text{g}/\text{g}$ 的加标水平下, 各农药组分的平均加标回收率在 76.74~107.99% 之间。本方法操作简单, 方便, 能满足固废中有机磷和菊酯类农药检测要求。

关键词: 气相色谱-质谱联用仪 固体废物 有机磷农药 菊酯类农药

环境介质中有机磷农药、菊酯类农药的残留直接影响农产品品质。目前我国已经制定较全面的食品和农产品中有机磷、菊酯类农药的残留限值, 但是环境介质中该类目标物的限值较少, 作为农业大国, 有机磷、菊酯类农药在我国有着广泛的使用, 在使用过程中必定会有部分流入到环境介质(固废)中, 因此建立固废中有机磷、菊酯类农药的分析方法, 对于判断固废是否受到该类目标物的污染及污染程度如何, 有着重要的作用。

目前, 我国环境监测系统中水、气、土壤、底泥及固体废物中杀虫剂的分析方法标准种类较少, 涉及的污染物种类也较少, 使用的仪器仍然以气相色谱为主。本文参考《固体废物有机磷农药和菊酯类农药的测定 气相色谱-质谱法》环境保护标准(征求意见稿), 利用岛津公司 GCMS-QP2020 建立了测定固体废物中有机磷和菊酯类农药的分析方法, 该方法简单, 灵敏度高。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津 GCMS-QP2020 气相色谱质谱联用仪

1.2 分析条件

色谱柱: SH-Rxi-5Sil

线速度: 42.7 cm/sec

MS(30m \times 0.25mm \times 0.25 μm)

进样方式: 不分流进样 (1min)

进样口温度: 270 $^{\circ}\text{C}$

离子源温度: 230 $^{\circ}\text{C}$

柱温程序: 40 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)_30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _130 $^{\circ}\text{C}$

接口温度: 300 $^{\circ}\text{C}$

_5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _250 $^{\circ}\text{C}$ _10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _300 $^{\circ}\text{C}$ (10 min)

检测器电压: 调谐电压+0.1kV

采集方式: SIM

载气控制方式: 恒线速度

1.3 样品前处理

按照 HJ/T 20-1998 和 HJ/T 298-2007 的相关规定采集工业固废样品, 放入 50 mL 离心管中, 加入 10 mL 丙酮:正己烷 (1:1) 溶液, 30 $^{\circ}\text{C}$ 超声 30min 后以 5000r/min 离心 10 min, 提取

有机层，氮吹浓缩至1 mL。在石墨化炭黑小柱中加入1 g无水硫酸钠，下面串接氨丙基键合硅胶小柱，使用前用4 mL乙腈:甲苯（3:1）混合液预淋洗串联柱，转移样品至净化柱上，用25 mL乙腈:甲苯（3:1）淋洗，收集淋洗液用旋转蒸发仪浓缩至1 mL以下，加入内标物，用正己烷定容至1 mL，上机分析。

2 结果与讨论

2.1 EPA 525/625 调谐

根据《固体废物 有机磷农药和菊酯类农药的测定 气相色谱-质谱法》环境保护标准(征求意见稿),在每天分析之前,GCMS 系统必须进行仪器性能检查。进 1 μ L 质谱调谐液十氟三苯基膦(DFTPP),GCMS 系统得到的关键离子丰度需满足规定的 EPA 525/625 调谐标准。

图 1 为利用岛津 GCMS Solution 软件进行 EPA 525/625 调谐过程界面及调谐结果显示界面。

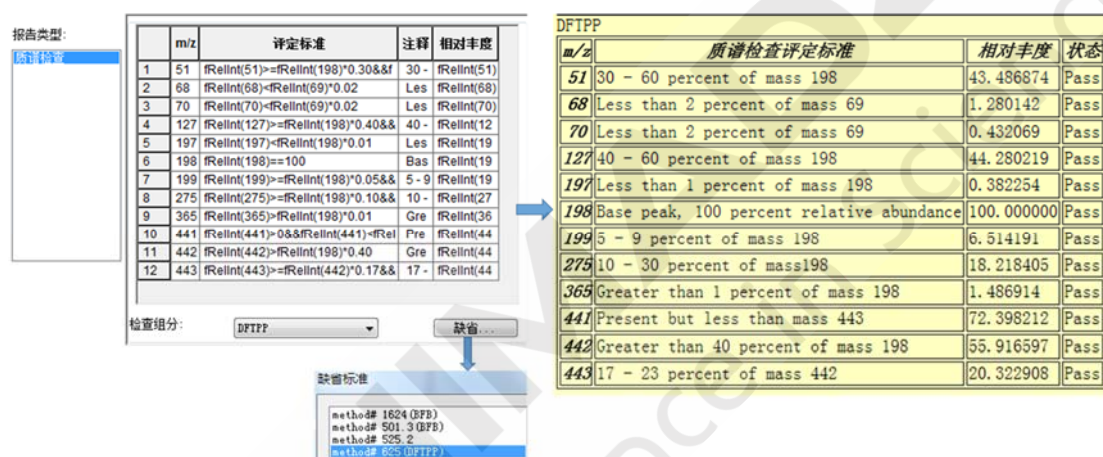


图 1. EPA 525/625 调谐过程界面及调谐结果显示界面

2.2 标准品谱图

取29种有机磷、菊酯类农药及四氯间二甲苯内标混和溶液（5 μ g/mL）上机分析，其SCAN图谱见图2，相关化合物信息以及SIM采集参数如表1所示。由于篇幅有限，图3列出了部分目标农药组分的SIM谱图。

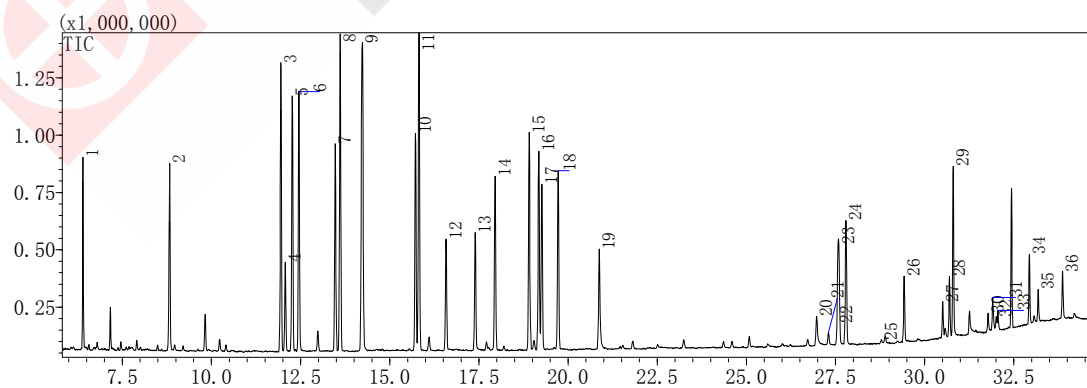


图 2. 农药标准品 SCAN 谱图

表 1. 29 种菊酯类及有机磷农药及 SIM 采集参数

No.	化合物	英文名称	保留时间(min)	CAS 号	定量离子	定性离子
1	敌敌畏	Dichlorvos	6.394	62-73-7	109	79,185
2	速灭磷	Mevinphos	8.825	7786-34-7	127	109,192
3	虫线磷	Thionazin	11.946	297-97-2	97	96,107
4	内吸磷-S	Demeton-S	12.070	126-75-0	88	89,60
5	四氯间二甲苯(ISTD)	TCMX	12.267	877-09-8	207	209,244
6	灭克磷	Ethoprophos	12.452	13194-48-4	158	97,126
7	治螟磷	Sulfotep	13.470	3689-24-5	322	266,238
8	甲拌磷	Phorate	13.610	298-02-2	75	121,97
9	乐果	Dimethoate	14.237	60-51-5	87	93,125
10	二嗪农	Diazinone	15.720	333-41-5	137	179,152
11	乙拌磷	Disulfoton	15.819	298-04-4	88	89,97
12	安硫磷	Formothion	16.580	2540-82-1	125	93,126
13	甲基对硫磷	Methyl parathion	17.396	298-00-0	109	125,263
14	皮蝇磷	Ronnel	17.955	299-84-3	125	285,79
15	马拉硫磷	Malathion	18.911	121-75-5	93	127,125
16	倍硫磷	Fenthion	19.179	55-38-9	278	125,169
17	毒死蜱	Chlorpyrifos	19.267	2921-88-2	97	197,199
18	毒壤磷	Trichloronat	19.721	327-98-0	109	297,269
19	反式丙烯菊酯	S-Bioallethrin	20.873	28434-00-6	123	79,136
20	苯线磷亚砷	Fenamiphos sulfoxide	26.968	31972-43-7	304	303,154
21	胺菊酯-1	Tetramethrin-1	27.305	7696-12-0	164	123,107
22	胺菊酯-2	Tetramethrin-2	27.562	7696-12-0	164	123,107
23	联苯菊酯	Bifenthrin	27.594	82657-04-3	181	166,165
24	甲氰菊酯	Fenpropathrin	27.792	39515-41-8	97	55,125
25	除虫菊酯	Pyrethrins	28.788	8003-34-7	107	93,121
26	顺式氯氟氰菊酯	λ -Cyhalothrin	29.425	91465-08-6	181	197,208
27	氯菊酯-1	Permethrine-1	30.505	52645-53-1	183	163,77
28	氯菊酯-2	Permethrine-2	30.694	52645-53-1	183	91,163
29	蝇毒磷	Coumaphos	30.800	56-72-4	109	226,362
30	氰菊酯-1	Cypermethrin-1	31.779	52315-07-8	91	163,181
31	氰菊酯-2	Cypermethrin-2	31.907	52315-07-8	91	163,181
32	氰菊酯-3	Cypermethrin-3	32.008	52315-07-8	91	163,181
33	氰菊酯-4	Cypermethrin-4	32.054	52315-07-8	91	163,181
34	氰戊菊酯-1	Fenvalerate-1	32.934	51630-58-1	125	167,225
35	氰戊菊酯-2	Fenvalerate-2	33.183	51630-58-1	125	167,225
36	溴氰菊酯	Deltamethrin	33.868	52918-63-5	253	209,255

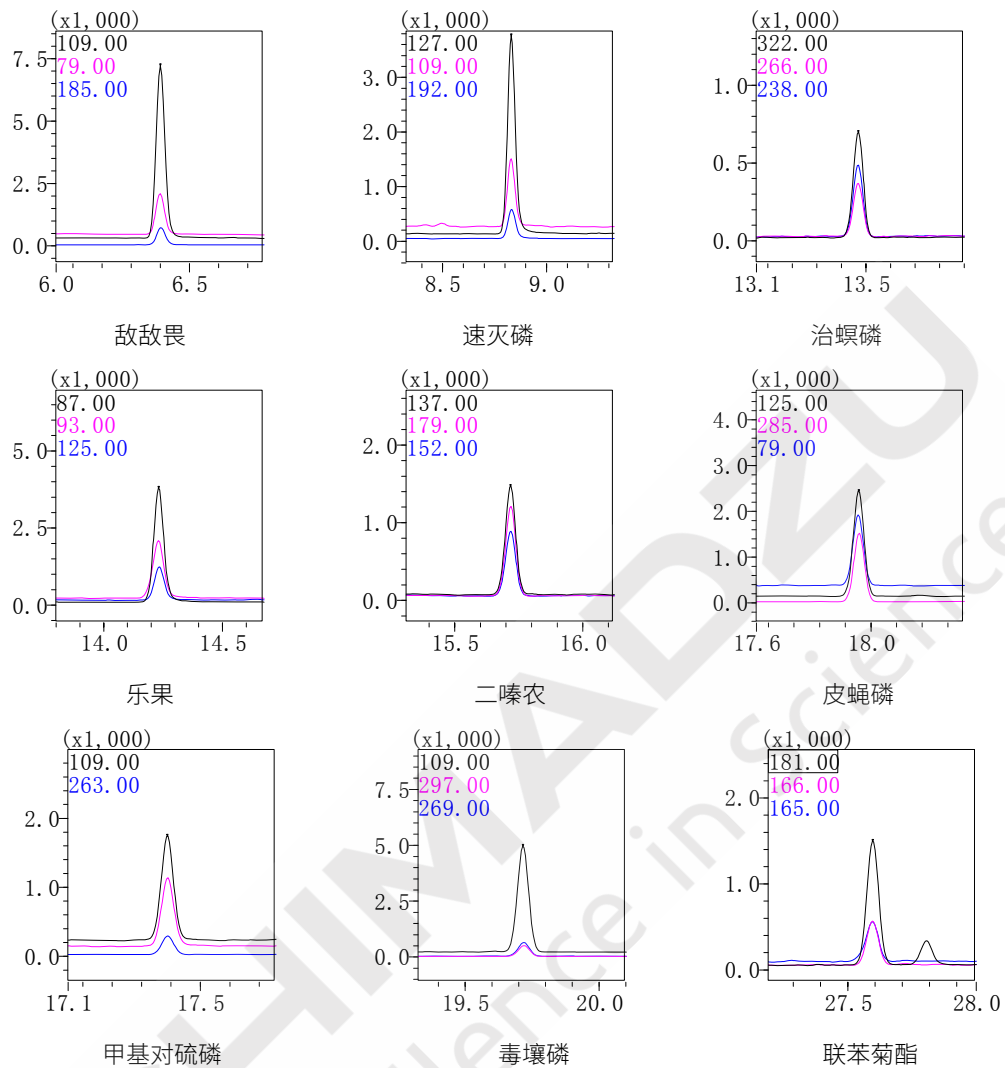
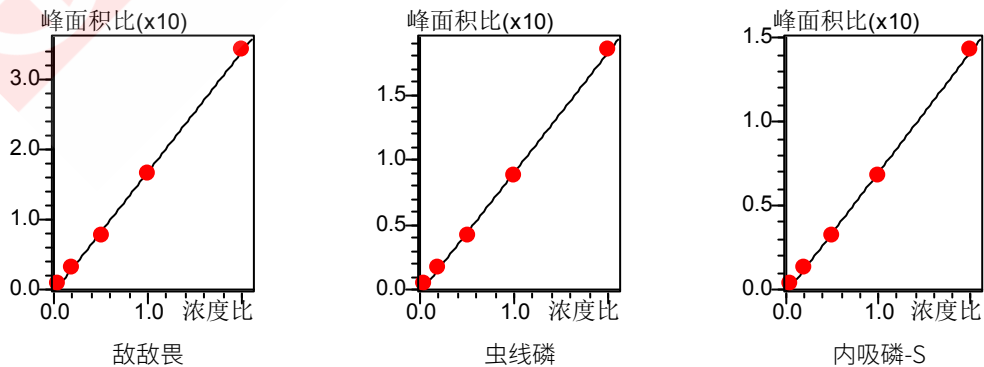


图3. 部分农药标准品的SIM谱图(0.05 µg/mL)

2.3 标准曲线与检出限

配制29种目标农药浓度分别为0.05、0.20、0.50、1.00、2.00 µg/mL，采用四氯间二甲苯作为内标物，以目标组分浓度比为横坐标，目标组分峰面积比为纵坐标，绘制内标曲线，线性相关系数和检出限（3倍信噪比，P to P）见表2，由于篇幅有限，部分农药的标准曲线如图4所示。



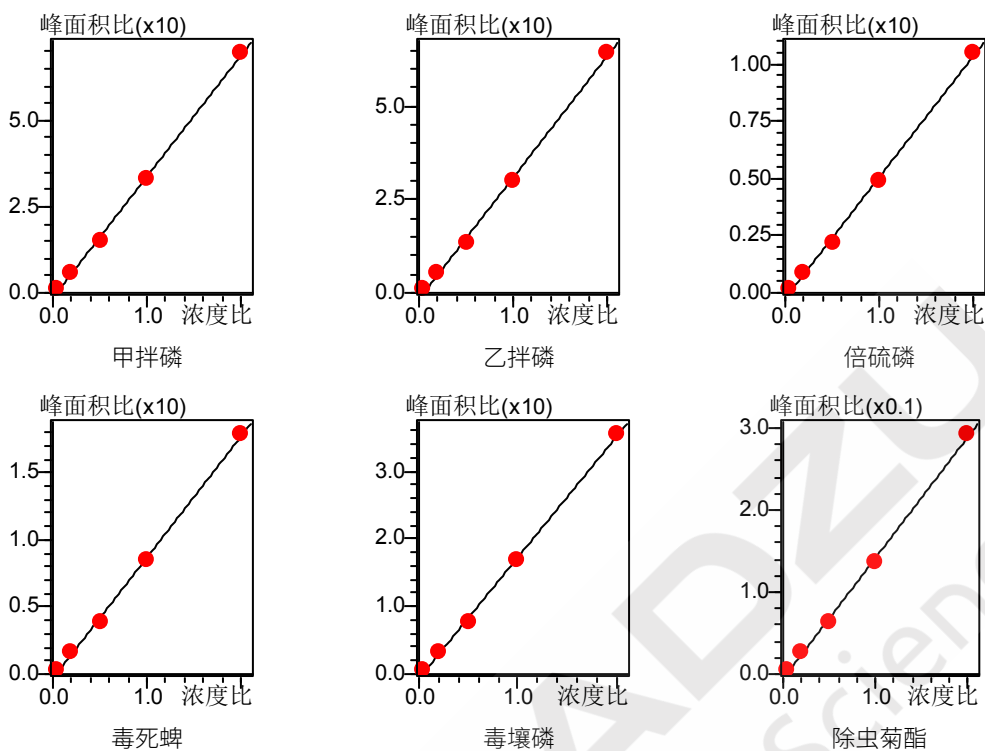


图4. 部分农药化合物标准曲线

表2. 29种农药线性相关系数和检出限

No.	化合物	相关系数 R	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	No.	化合物	相关系数 R	检出限 ($\mu\text{g/L}$)
1	敌敌畏	0.9997	0.29	20	苯线磷亚砷	0.9990	4.69
2	速灭磷	0.9995	0.55	21	胺菊酯-1	0.9992	1.41
3	虫线磷	0.9994	0.62	22	胺菊酯-2	0.9991	2.84
4	内吸磷-S	0.9996	0.69	23	联苯菊酯	0.9993	1.39
6	灭克磷	0.9996	1.59	24	甲氰菊酯	0.9995	0.44
7	治螟磷	0.9999	1.49	25	除虫菊酯	0.9993	1.54
8	甲拌磷	0.9998	0.21	26	顺式氯氟氰菊酯	0.9990	2.71
9	乐果	0.9993	0.54	27	氯菊酯-1	0.9992	2.63
10	二嗪农	0.9997	1.08	28	氯菊酯-2	0.9993	2.17
11	乙拌磷	0.9998	0.25	29	蝇毒磷	0.9992	3.18
12	安硫磷	0.9992	1.08	30	氯氰菊酯-1	0.9995	2.79
13	甲基对硫磷	0.9993	1.67	31	氯氰菊酯-2	0.9993	2.15
14	皮蝇磷	0.9995	0.66	32	氯氰菊酯-3	0.9991	2.15
15	马拉硫磷	0.9992	2.85	33	氯氰菊酯-4	0.9994	3.23
16	倍硫磷	0.9993	0.71	34	氰戊菊酯-1	0.9993	1.89
17	毒死蜱	0.9995	2.29	35	氰戊菊酯-2	0.9994	2.45
18	毒壤磷	0.9996	0.53	36	溴氰菊酯	0.9991	3.56
19	反式丙烯菊酯	0.9992	1.21				

2.4 重复性结果

对50 µg/L的标准样品，连续进样6次，各组分峰面积及RSD%见表3。

表3. 峰面积重复性结果 (n=6)

No.	化合物	峰面积						RSD%
		1	2	3	4	5	6	
1	敌敌畏	15417	15492	16092	16253	15894	15928	2.08
2	速灭磷	9577	10202	10217	10061	9733	9481	3.27
3	虫线磷	8762	8753	9038	8818	8822	8912	1.22
4	内吸磷-S	6277	6516	6591	6625	6457	6392	2.00
6	灭克磷	2818	2875	2825	2863	2916	2734	2.19
7	治螟磷	1930	1918	1935	1975	1869	1812	3.01
8	甲拌磷	28215	29103	29396	29485	29118	29150	1.55
9	乐果	10478	10406	10422	10220	9877	9596	3.49
10	二嗪农	4015	4189	4070	4069	4151	4046	1.61
11	乙拌磷	23815	24503	24478	24649	24281	24199	1.21
12	安硫磷	2346	2400	2368	2362	2357	2198	3.04
13	甲基对硫磷	4430	4644	4456	4555	4487	4434	1.86
14	皮蝇磷	6842	7021	6936	6887	6922	6846	0.96
15	马拉硫磷	5311	5608	5568	5501	5453	5322	2.26
16	倍硫磷	4201	4378	4323	4264	4223	4149	1.96
17	毒死蜱	6645	7143	7277	7106	6988	7143	3.10
18	毒壤磷	14327	14939	14771	14776	14684	14574	1.43
19	反式丙烯菊酯	4034	4073	3982	4031	3942	3880	1.77
20	苯线磷亚砷	680	730	640	720	710	660	5.19
21	胺菊酯-1	320	338	352	326	328	315	4.05
22	胺菊酯-2	1651	1708	1645	1630	1534	1580	3.72
23	联苯菊酯	4512	4588	4602	4434	4293	4275	3.20
24	甲氰菊酯	4853	4961	4648	4759	4511	4717	3.31
25	除虫菊酯	128	125	126	127	127	129	1.11
26	顺式氯氟氰菊酯	764	782	790	784	754	752	2.13
27	氯菊酯-1	994	973	984	1007	996	962	1.67
28	氯菊酯-2	1212	1241	1226	1194	1281	1168	3.20
29	蝇毒磷	2166	2306	2354	2388	2268	2313	3.36
30	氯氟菊酯-1	202	206	223	211	200	208	3.94
31	氯氟菊酯-2	268	275	276	255	270	238	5.55
32	氯氟菊酯-3	128	134	138	142	129	133	3.98
33	氯氟菊酯-4	156	167	162	150	179	172	4.96
34	氰戊菊酯-1	1026	1081	1170	1087	1045	1123	4.80
35	氰戊菊酯-2	563	625	592	609	557	621	4.90

2.5 样品测试结果及回收率

选取某工业固体废物样品作为代表性测试对象，称取 1.0240 g 样品，按 1.3 处理方法进行样品前处理和上机测定，并另取同样重量实际样品，添加混标溶液，加标浓度为 1.00 $\mu\text{g/g}$ ，各自平行处理 3 份，样品测定结果以及加标回收率结果见表 4。

表 4. 样品测试结果及加标回收率 (%)

No.	化合物	样品浓度 ($\mu\text{g/g}$)	添加浓度 1.0 $\mu\text{g/g}$			平均回收率
			回收率 1	回收率 2	回收率 3	
1	敌敌畏	N.D.	87.01	84.02	89.01	86.68
2	速灭磷	N.D.	101.05	99.95	97.98	99.66
3	虫线磷	N.D.	86.05	92.01	89.15	89.07
4	内吸磷-S	N.D.	79.12	83.02	81.58	81.24
6	灭克磷	N.D.	96.15	97.09	99.02	97.42
7	治螟磷	N.D.	109.03	105.29	107.57	107.29
8	甲拌磷	N.D.	78.09	83.18	81.36	80.87
9	乐果	N.D.	89.37	91.25	93.04	91.22
10	二嗪农	N.D.	84.31	85.73	87.91	85.98
11	乙拌磷	N.D.	79.82	83.65	76.01	79.82
12	安硫磷	N.D.	92.26	87.88	89.02	89.72
13	甲基对硫磷	N.D.	94.85	100.09	97.27	97.40
14	皮蝇磷	N.D.	108.04	103.17	109.38	106.86
15	马拉硫磷	N.D.	79.63	77.06	80.11	78.93
16	倍硫磷	N.D.	95.09	101.03	97.49	97.87
17	毒死蜱	N.D.	107.79	105.82	106.36	106.65
18	毒壤磷	N.D.	77.27	73.93	79.02	76.74
19	反式丙烯菊酯	N.D.	108.09	109.25	107.97	108.43
20	苯线磷亚砷	N.D.	78.08	80.29	74.58	77.65
21	胺菊酯-1	N.D.	108.34	105.83	109.82	107.99
22	胺菊酯-2	N.D.	105.26	101.73	102.37	103.12
23	联苯菊酯	N.D.	108.32	107.11	104.99	106.80
24	甲氰菊酯	N.D.	107.27	103.67	105.55	105.49
25	除虫菊酯	N.D.	105.27	108.92	109.27	107.82
26	顺式氯氟氰菊酯	N.D.	75.78	78.36	80.31	78.15
27	氯菊酯-1	N.D.	108.87	105.36	107.34	107.19
28	氯菊酯-2	N.D.	83.44	81.38	86.11	83.64
29	蝇毒磷	N.D.	107.11	102.98	104.27	104.78
30	氯氰菊酯-1	N.D.	87.53	82.93	88.42	86.29
31	氯氰菊酯-2	N.D.	101.67	98.25	99.45	99.79
32	氯氰菊酯-3	N.D.	96.34	93.43	98.75	96.17

33	氯氰菊酯-4	N.D.	88.23	84.86	90.55	87.88
34	氰戊菊酯-1	N.D.	84.87	81.02	90.23	85.37
35	氰戊菊酯-2	N.D.	71.53	77.08	74.78	74.46
36	溴氰菊酯	N.D.	79.08	73.73	80.33	77.71

注：N.D.为未检出

3 结论

采用岛津公司气相色谱质谱联用仪（GCMS-QP2020）测定固体废物中的有机磷和菊酯类农药，在 0.05~2.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准曲线范围内，相关系数 R 均在 0.999 以上，0.05 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度连续进样 6 次各组分峰面积的相对标准偏差（RSD%）均在 5.19% 以下，在 1.00 $\mu\text{g}/\text{g}$ 的加标水平下，各组分的平均加标回收率分别在 76.74~107.99%，该方法准确、灵敏度高，可以为固废中有机磷和菊酯类农药测定提供参考。



SHIMADZU
Excellence in Science

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 ^{13}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 $R^2 > 0.999$)。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能够实现对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,因此它们对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SmartMRM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。

1 实验部分

1.1 试剂

PCDD/Fs标准品及 ^{13}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 ^{13}C 标记替代内标(1613-LCS),仪器分析前加入 ^{13}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}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/ μL)，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}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}C 标记内标的保留时间及 MRM 条件设置见表 2。



岛津 GCMS-TQ8050

表 1. GCMS 的仪器条件

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

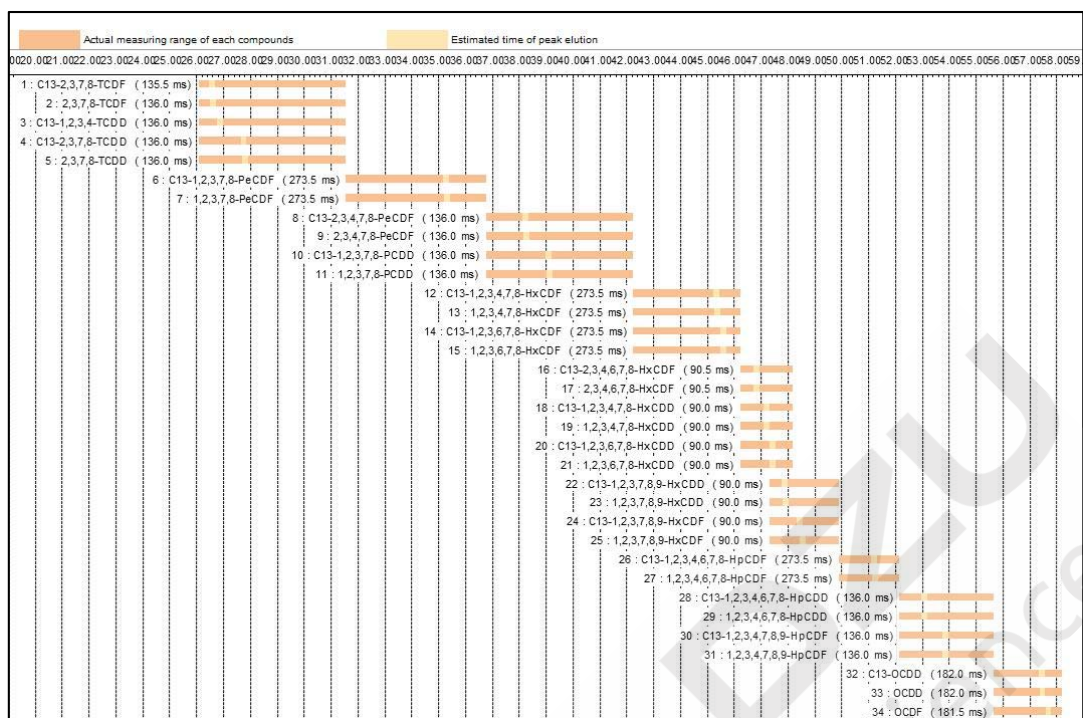


图 1. 采用 Smart MRM 功能建立的 PCDD/Fs 同系物 MRM 自动采集方法

表 2. PCDD/Fs 同系物和 ¹³C 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>产物离子子	CE(V)
1	¹³ 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	¹³ C-1,2,3,4-TCDD	26.857	331.90>267.90	25	333.90>269.90	25
4	¹³ 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	¹³ 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	¹³ 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	¹³ 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	¹³ 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	¹³ 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	¹³ 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	¹³ 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	¹³ 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	¹³ 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	¹³ 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	¹³ 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	¹³ 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	¹³ 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	¹³ 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。

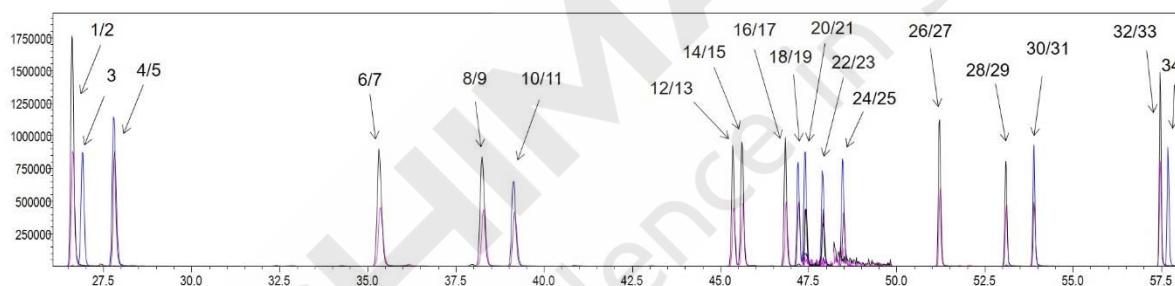


图 2. PCDD/Fs (10-100 pg/μL) 的质量色谱图 (EPA 1613-CS3), 峰号对应目标物参见表 2

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 μL。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各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

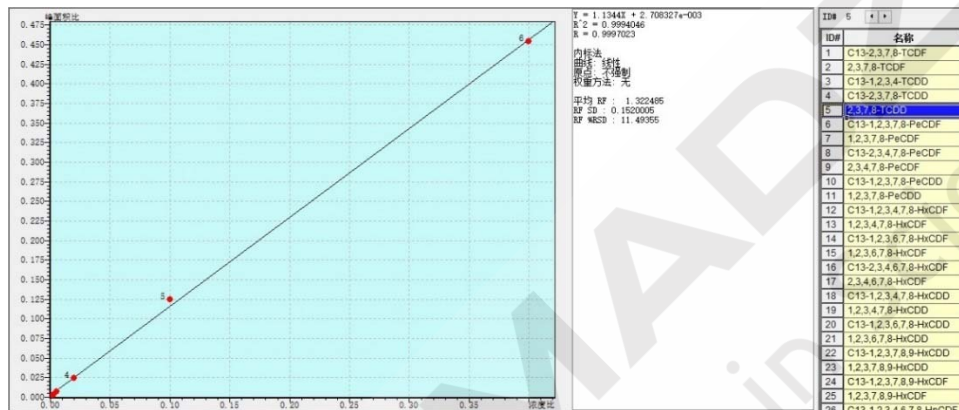


图 3. 2,3,7,8-TCDD 的 6 点线性拟合校准曲线及平均响应因子

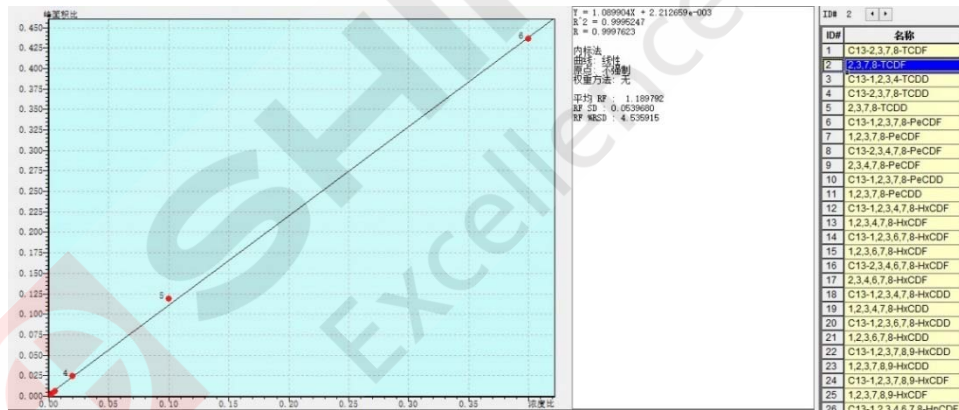


图 4. 2,3,7,8-TCDF 的 6 点线性拟合校准曲线及平均响应因子

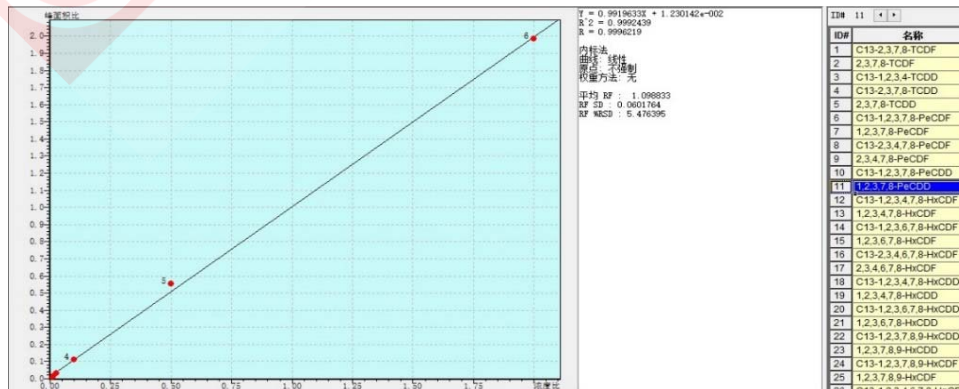


图 5. 1,2,3,7,8-PeCDD 的 6 点线性拟合校准曲线及平均响应因子

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 2 μL ，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。

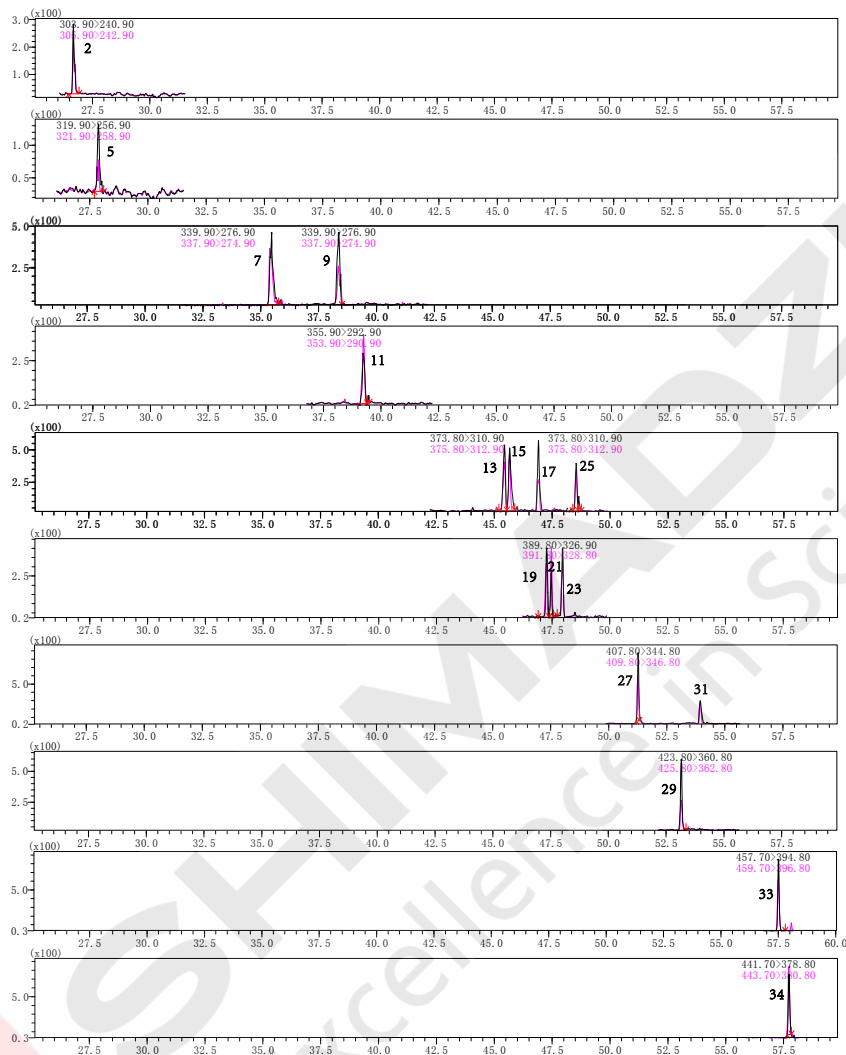


图 6. PCDD/Fs 同系物(10-100 fg/ μL , 2 μL 进样体积)的 MRM 分析质量色谱图

注：图中峰号代表的化合物参见表 2。

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 ^{13}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。

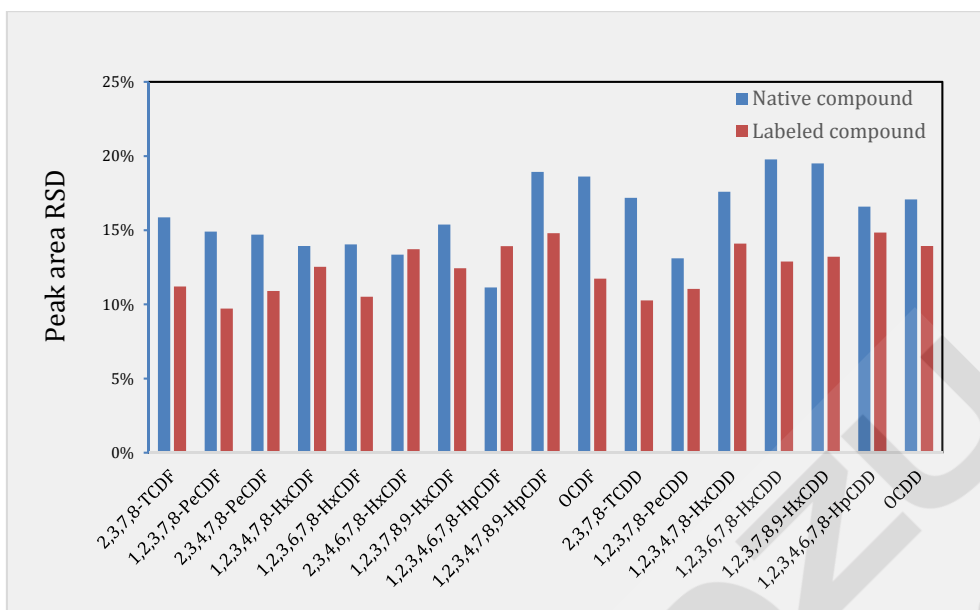


图 7. PCDD/Fs 与 ^{13}C 标记同位素内标峰面积的重现性(n=12)

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 $0.47 \text{ pg WHO-TEQ}_{2005}/\text{g}$ ；而 HRGC/HRMS 的检测结果中，土壤中 PCDD/Fs 的毒性相当量 (TEQ) 分别为 $0.54 \text{ pg WHO-TEQ}_{2005}/\text{g}$ 二者相对偏差 $\text{RD} < 15\%$ ，表明 GC-MS/MS 与 HRGC/HRMS 的分析结果具有较好的一致性。

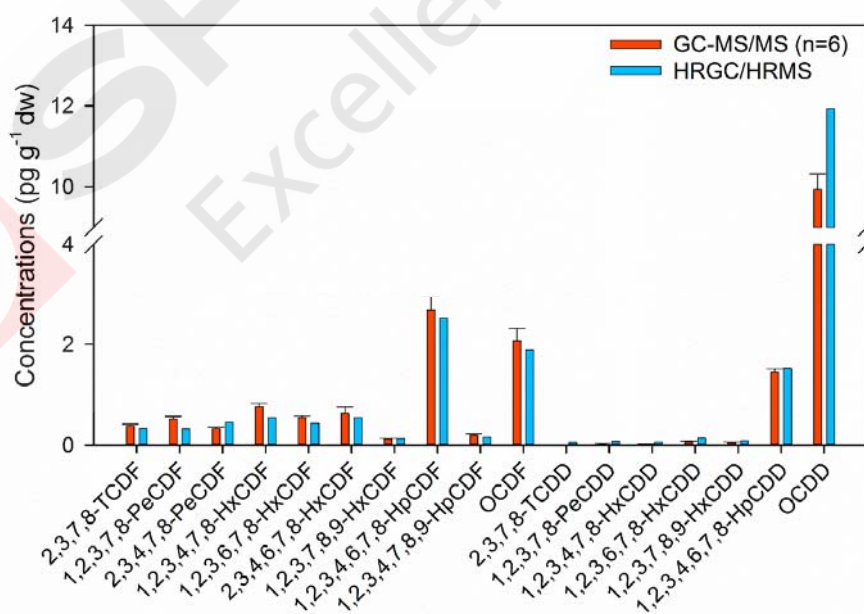


图 8. 土壤中 PCDD/Fs 同系物的 GC-MS/MS 和 HRMS 检测结果对比图

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。



气相色谱质谱法测定固体废物中多氯联苯含量

摘要：本文建立了气相色谱-质谱联用仪测定固体废物中的18种多氯联苯含量的分析方法。结果表明：在1~100 $\mu\text{g/L}$ 的浓度范围内，各PCBs组分线性相关系数 r 均在0.9991以上。10 $\mu\text{g/L}$ 的PCBs标准溶液重复进样6次，各组分峰面积的相对标准偏差（RSD%）均在5.10%以下，精密度良好。实际样品在0.1 $\mu\text{g/g}$ 和2.5 $\mu\text{g/g}$ 的加标水平下，PCBs各组分的平均加标回收率在88.28~118.64%之间。本方法操作简单，方便可以为固废PCBs测定提供参考。

关键词：气相色谱-质谱联用仪 固体废物 多氯联苯

多氯联苯（Polychlorobiphenyls）是一类人工合成的氯代联苯化合物的总称，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，如变压器，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）具有难降解性、生物毒性、生物蓄积性、远距离迁移性的特征，一旦进入环境就会长时间地存在于环境中，非常难以降解（其半衰期可长达40年左右），在环境中有很高的残留性。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。近几年，我国正处于高速发展中，每年排放大量的固废，但是目前尚无对固体废物中PCBs监控的相关标准，本文利用岛津公司气相色谱-质谱联用仪GCMS-QP2020测定固体废物中多氯联苯，方法简单，灵敏度高，能够准确的测定固体废物中多氯联苯的含量。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津GCMS-QP2020气相色谱质谱联用仪

1.2 分析条件

色谱柱：SH-Rxi-5 Sil MS， (30m \times 0.25mm \times 0.25 μm)	进样方式：不分流进样（1min）
进样口温度：300 $^{\circ}\text{C}$	离子源温度:230 $^{\circ}\text{C}$
柱温程序：120 $^{\circ}\text{C}$ (1min)_20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _300 $^{\circ}\text{C}$ (3min)	接口温度:300 $^{\circ}\text{C}$
	检测器电压：调谐电压+0.1kV
	采集方式:SIM

载气控制方式：恒线速度，47.2 cm/sec

1.3 样品前处理

选取常见的废旧包装纸，将其剪碎放入试管中，加入20ml丙酮:环己烷(1:1)溶液，超声30min，重复提取2次，合并有机层，氮气吹干，加入1ml正己烷定容，上机待测。

2 结果与讨论

2.1 标准品图谱

取混标溶液 (1 $\mu\text{g/ml}$) 上机分析, SCAN图谱见图2, 相关化合物信息以及SIM采集参数见表1, SIM谱图如图3所示。

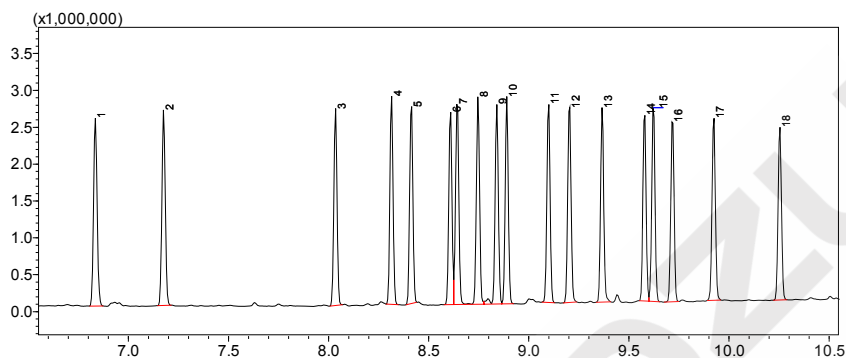
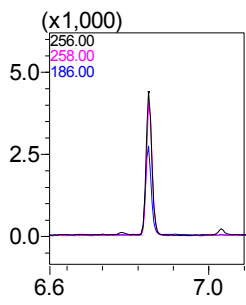


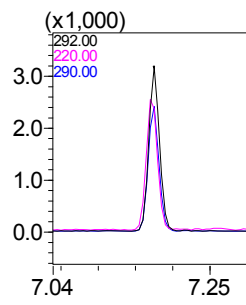
图 2. PCBs 标准品 SCAN 谱图

表 1. 十八种 PCBs 化合物 SIM 采集参数

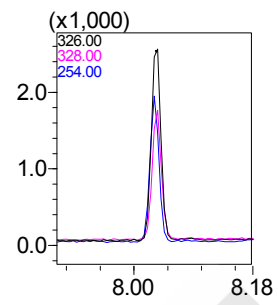
No.	化合物	保留时间 (min)	CAS 号	定量离子	定性离子
1	PCB28	6.835	7012-37-5	256	186,258
2	PCB52	7.175	35693-99-3	292	220,290
3	PCB101	8.035	37680-73-2	326	254,328
4	PCB81	8.315	70362-50-4	292	220,290
5	PCB77	8.415	32598-13-3	292	220,290
6	PCB123	8.610	65510-44-3	326	324,328
7	PCB118	8.640	31508-00-6	326	324,328
8	PCB114	8.745	74472-37-0	326	324,328
9	PCB138	8.840	35065-28-2	360	290,362
10	PCB105	8.890	32598-14-4	326	324,328
11	PCB153	9.100	35065-27-1	360	290,362
12	PCB126	9.205	57465-28-8	324	326,328
13	PCB167	9.365	52663-72-6	362	358,360
14	PCB156	9.580	38380-08-4	360	358,362
15	PCB157	9.620	69782-90-7	360	358,362
16	PCB180	9.715	35065-29-3	324	396,394
17	PCB169	9.925	32774-16-6	362	358,360
18	PCB189	10.255	39635-31-9	394	396,398



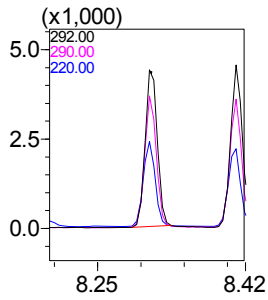
PCB28



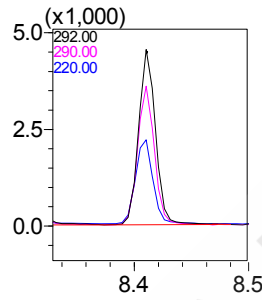
PCB52



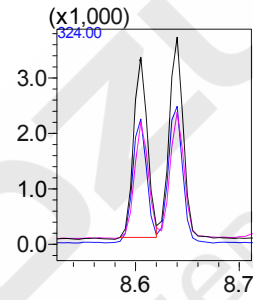
PCB101



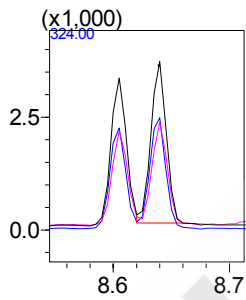
PCB81



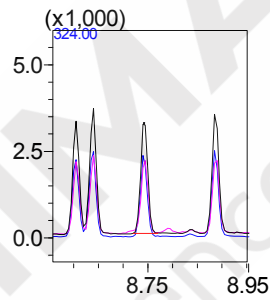
PCB77



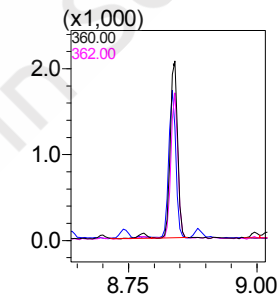
PCB123



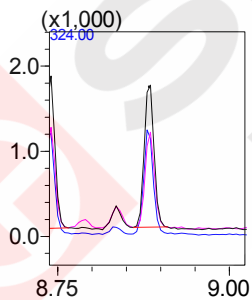
PCB118



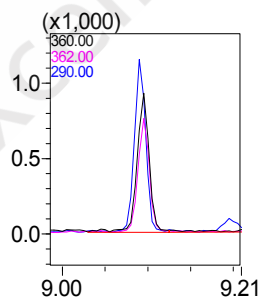
PCB114



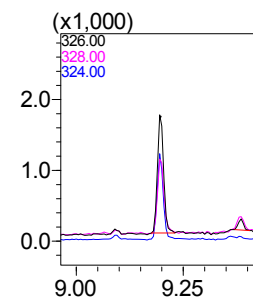
PCB138



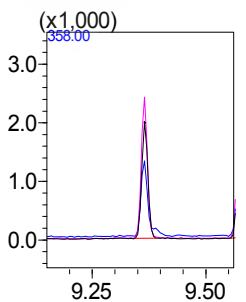
PCB105



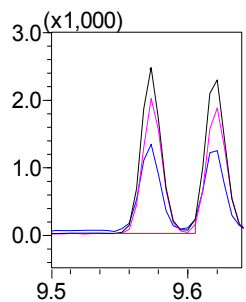
PCB153



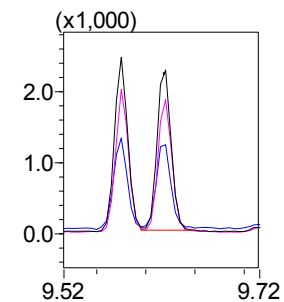
PCB126



PCB105



PCB153



PCB126

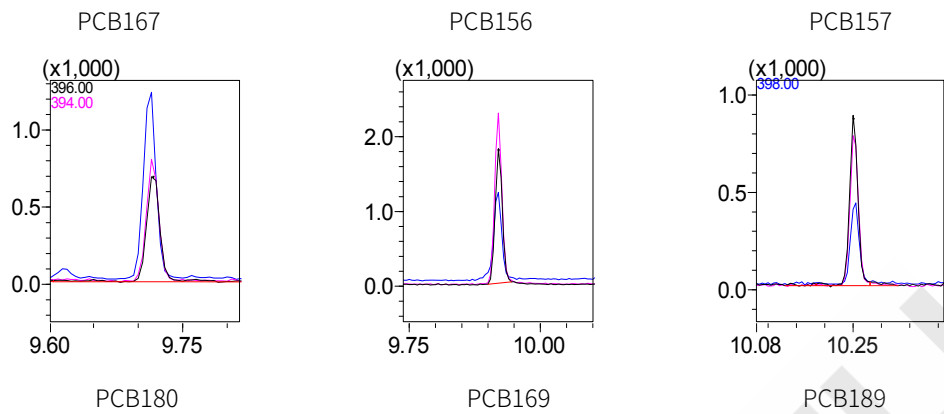


图3. 十八种PCBs标准品 (100 μ g/L) SIM谱图

2.2 标准曲线与检出限

配置十八种化合物目标组分浓度分别为1、10、50和100 μ g/L，以目标组分浓度为横坐标，目标组分峰面积纵坐标，绘制标准曲线，线性相关系数和检出限见表2，由于篇幅有限，仅列出部分化合物标准曲线。

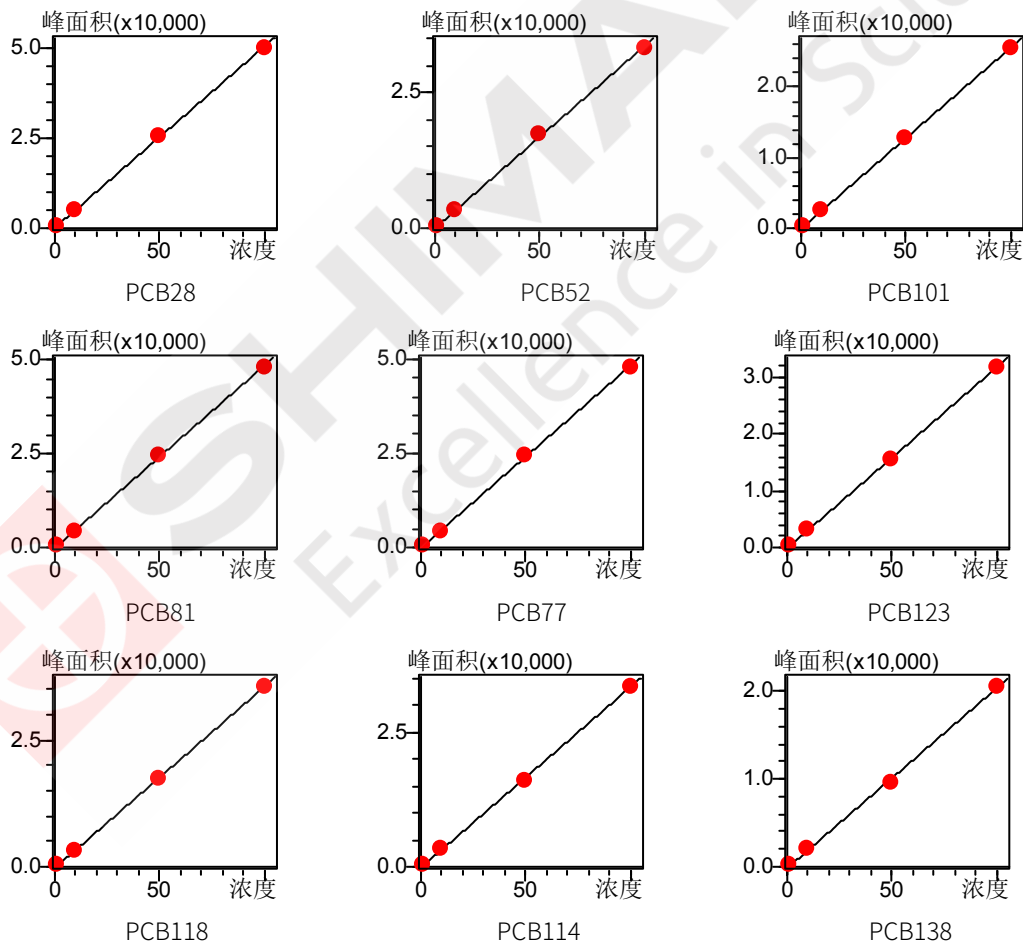


图4. 部分PCBs化合物标准曲线

表2. 十八种PCBs线性相关系数和检出限

No.	化合物	曲线方程	相关系数 R	检出限 (μg/L)
1	PCB28	Y = 504.04X + 131.34	0.9998	0.07
2	PCB52	Y = 336.13X + 42.15	0.9997	0.08
3	PCB101	Y = 256.17X - 66.65	0.9999	0.16
4	PCB81	Y = 485.03X - 107.71	0.9997	0.04
5	PCB77	Y = 482.11X - 58.62	0.9996	0.05
6	PCB123	Y = 318.30X - 153.11	0.9999	0.08
7	PCB118	Y = 357.07X - 258.21	0.9998	0.08
8	PCB114	Y = 335.26X - 187.55	0.9998	0.11
9	PCB138	Y = 204.89X - 153.24	0.9993	0.17
10	PCB105	Y = 341.66X - 135.23	0.9999	0.16
11	PCB153	Y = 196.36X - 38.55	0.9999	0.17
12	PCB126	Y = 360.66X - 185.96	0.9997	0.17
13	PCB167	Y = 193.83X - 308.59	0.9992	0.17
14	PCB156	Y = 239.49X - 194.40	0.9992	0.15
15	PCB157	Y = 243.13X - 246.09	0.9993	0.15
16	PCB180	Y = 59.77928X + 33.5	0.9998	0.69
17	PCB169	Y = 187.06X - 230.10	0.9991	0.14
18	PCB189	Y = 79.04X + 29.88	0.9999	0.33

2.3 重复性结果

对10 μg/L的标准样品, 重复进样6次, 各组分峰面积及RSD%见表3。

表3. 重复性实验结果 (n=6)

No.	化合物	峰面积						RSD%
		1	2	3	4	5	6	
1	PCB28	6,781	6,291	6,219	6,187	6,112	6,227	3.83
2	PCB52	4,015	3,954	3,967	3,904	3,904	3,927	1.08
3	PCB101	2,668	2,736	2,676	2,585	2,657	2,574	2.29
4	PCB81	5,982	5,943	5,956	5,686	5,883	5,679	2.34
5	PCB77	5,757	5,705	5,750	5,581	5,561	5,506	1.90
6	PCB123	3,537	3,362	3,445	3,256	3,256	3,236	3.65
7	PCB118	3,860	3,702	3,676	3,647	3,612	3,549	2.87
8	PCB114	3,661	3,576	3,644	3,652	3,428	3,435	3.04
9	PCB138	2,201	2,106	2,115	2,095	2,096	2,069	2.15
10	PCB105	3,812	3,719	3,678	3,469	3,423	3,538	4.24
11	PCB153	1,411	1,399	1,498	1,418	1,354	1,306	4.63
12	PCB126	3,997	3,866	3,945	3,656	3,629	3,622	4.49
13	PCB167	1,436	1,466	1,469	1,430	1,375	1,398	2.59
14	PCB156	1,682	1,727	1,561	1,630	1,626	1,582	3.77

15	PCB157	1,538	1,725	1,617	1,704	1,683	1,572	4.62
16	PCB180	302	320	326	293	292	290	5.10
17	PCB169	1,454	1,440	1,486	1,362	1,381	1,356	3.82
18	PCB189	428	449	452	445	419	404	4.41

2.4 样品测试结果及回收率

选取废旧书刊外包装纸皮，称取样品 1.0114g，按 1.3 处理方法进行样品前处理和上机测定，并另取同样重量实际样品，添加混标，加标浓度为 0.1 μ g/g，各自平行处理 3 份，样品测定结果以及加标回收率结果见表 4。

表 4. 样品测试结果及加标回收率

No.	化合物	样品浓度 (μ g/g)	添加浓度 0.1 μ g/g			平均回收 率 (%)
			回收率 1 (%)	回收率 2 (%)	回收率 3 (%)	
1	PCB28	N.D.	121.01	115.20	118.05	118.09
2	PCB52	N.D.	108.93	122.34	124.67	118.64
3	PCB101	N.D.	101.04	109.71	112.51	107.75
4	PCB81	N.D.	101.41	111.96	106.17	106.51
5	PCB77	N.D.	97.92	107.05	98.90	101.29
6	PCB123	N.D.	96.86	105.89	98.02	100.26
7	PCB118	N.D.	102.01	108.86	107.40	106.09
8	PCB114	N.D.	94.98	101.60	102.20	99.59
9	PCB138	N.D.	104.89	117.35	115.59	112.68
10	PCB105	N.D.	95.43	103.65	103.94	101.01
11	PCB153	N.D.	99.24	108.34	106.61	104.73
12	PCB126	N.D.	108.30	116.54	115.53	113.46
13	PCB167	N.D.	113.35	117.20	111.90	114.15
14	PCB156	N.D.	95.27	110.31	107.45	104.34
15	PCB157	N.D.	95.00	107.84	108.91	103.92
16	PCB180	N.D.	93.77	97.95	103.26	98.33
17	PCB169	N.D.	91.12	103.91	101.77	98.93
18	PCB189	N.D.	97.18	106.09	97.56	100.28

注：N.D.为未检出

选取废旧电子仪器电路板一块，将其粉碎后，称取样品 4.0284g，按 1.3 处理方法进行样品前处理和上机测定，并另取同样重量实际样品，添加混标，加标浓度为 2.5 μ g/g，各自平行处理 3 份，样品测定结果以及加标回收率结果见表 5。

表 5. 样品测试结果 ($\mu\text{g/g}$) 及加标回收率 (%)

No.	化合物	样品浓度	添加浓度 $2.5\mu\text{g/g}$			平均回收率
			回收率 1	回收率 2	回收率 3	
1	PCB28	N.D.	94.11	102.17	99.98	98.75
2	PCB52	N.D.	93.79	102.26	101.75	99.27
3	PCB101	N.D.	92.56	101.76	99.80	98.04
4	PCB81	N.D.	96.16	107.12	105.69	102.99
5	PCB77	N.D.	99.20	109.04	108.40	105.55
6	PCB123	N.D.	94.19	103.65	100.72	99.52
7	PCB118	N.D.	92.65	101.14	99.13	97.64
8	PCB114	N.D.	100.48	108.70	91.80	100.32
9	PCB138	N.D.	87.86	95.82	93.74	92.47
10	PCB105	N.D.	92.75	101.81	99.74	98.10
11	PCB153	N.D.	89.01	95.45	92.96	92.47
12	PCB126	N.D.	97.20	106.21	103.74	102.39
13	PCB167	N.D.	87.50	96.90	91.20	91.87
14	PCB156	N.D.	86.89	93.82	92.19	90.97
15	PCB157	N.D.	87.37	94.55	91.27	91.06
16	PCB180	N.D.	89.75	83.06	92.03	88.28
17	PCB169	N.D.	92.85	105.22	99.94	99.34
18	PCB189	N.D.	87.27	95.51	88.45	90.41

注: N.D.为未检出

3 结论

采用岛津公司气相色谱质谱联用仪(GCMS-QP2020)分析固体废物中的多氯联苯,在 $1\sim 100\mu\text{g/L}$ 标准曲线范围内,相关系数 R 均在 0.9991 以上,连续进样 6 次各组分峰面积的相对标准偏差(RSD%)均在 5.10% 在以下,在 $0.1\mu\text{g/g}$ 和 $2.5\mu\text{g/g}$ 的加标水平下,各组分的加标回收率分别在 $88.28\sim 118.64\%$,此方法操作简单,方便,可以为固废中 PCBs 测定提供一定参考。

GCMS 法检测固体废物中 16 种多环芳烃

摘要: 本文利用岛津公司的 GCMS-QP2020 NX 气相色谱-质谱联用仪, 建立了一种固体废物中 16 种多环芳烃的测定方法。在 2~40mg/L 浓度范围内各组分线性关系良好, 各组分相关系数均达到 0.999 以上, 在分流 (40:1) 进样条件下, 方法检出限在 5.07~29.88 μ g/L。5mg/L 标准品溶液连续进样 6 针, 峰面积 RSD 均小于 3.34%, 20mg/L 标准品溶液连续进样 6 针, 峰面积 RSD 均小于 4.41%, 精密度良好。10mg/kg 加标浓度的加标回收率为 91.40%-110.00%, 40mg/kg 加标浓度的加标回收率为 91.75%-105.95%。该方法简单方便, 能够有效的检测固体废物中 16 种多环芳烃的含量。

关键词: 气相色谱-质谱联用仪 多环芳烃 固体废物

多环芳烃 (PAHs) 是一种由二至七个不等的苯环所组成的线状, 角状或一团状的化学物质, 广泛分布于水、土壤、大气等环境中, 其数量大、种类多, 对人体危害极大, 数种多环芳烃已被鉴定出具有较强的致癌、致畸和致突变作用。苯并[a]芘是 PAHs 中毒性最大的一种强致癌物质。

在我国, 部分工业行业产生的固体废物中多环芳烃的污染程度较重, 工业发达地区尤为突出, 高含量的固体废物处理不当是造成水体、农作物多环芳烃污染的一个重要来源。因此, 建立固体废物中 PAHs 检测方法有着重要的意义。

目前, 固体废物中 PAHs 检测多采用液相色谱法、气相色谱法、气相色谱质谱联用法等检测手段, 其中, 气相色谱质谱联用法在同时分析多组分多环芳烃具有明显优势。本文参考《HJ 950-2018 固体废物多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》, 建立了一套快速、准确分析固体废物中 16 种 PAHs 的检测方法。方法检出限低, 重现性好, 回收率高, 从而为 PAHs 污染控制和环境治理提供依据。

1 实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP2020 NX 气相色谱-质谱联用仪

1.2 分析条件

色谱柱: Rtx-5MS (30m \times 0.25mm \times 0.25 μ m)	分流比: 40: 1
柱温程序: 80 $^{\circ}$ C(2 min)_20 $^{\circ}$ C/min_180 $^{\circ}$ C(5min)_ 10 $^{\circ}$ C/min_290 $^{\circ}$ C(5min)	离子化方式: EI
进样口温度: 280 $^{\circ}$ C	离子源温度: 230 $^{\circ}$ C
流速控制方式: 色谱柱流量	色谱质谱接口温度: 280 $^{\circ}$ C
色谱柱流量: 1mL/min	进样量: 1 μ L
进样方式: 分流进样	采集模式: SIM, 离子信息见表 1

1.3 样品前处理

准确称取5.0g样品于索氏提取套筒中，加入适量替代物标准使用液，再加入50mL正己烷：丙酮=1:1 (V/V) 至圆底溶剂瓶中，回流提取18h，提取液经氮吹浓缩至1mL左右，将制备好的样品移入10mL正己烷活化后的硅酸镁小柱（1g，6mL），并用1mL 正己烷冲洗离心管后转移至小柱中，再用10mL的二氯甲烷-正己烷=1:9 (V/V) 洗脱，收集洗脱液氮吹浓缩至1mL左右，加入适量的内标使用液，定容至1mL，混匀上机待测。

2 结果与讨论

2.1 多环芳烃标准溶液谱图

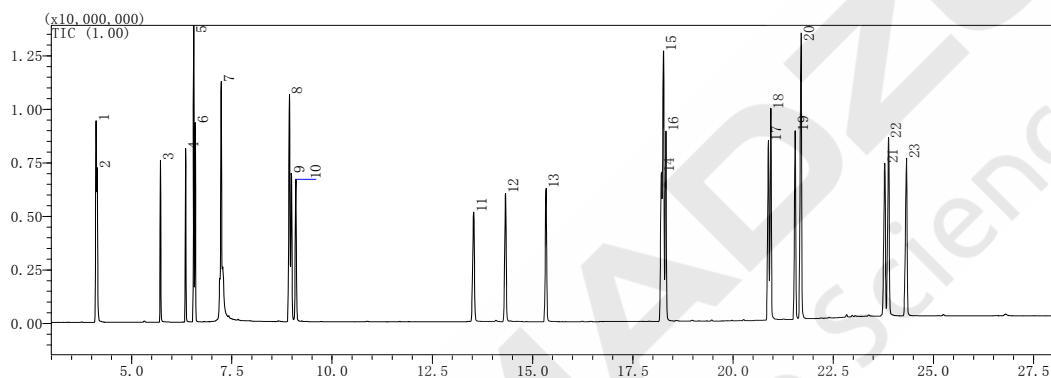
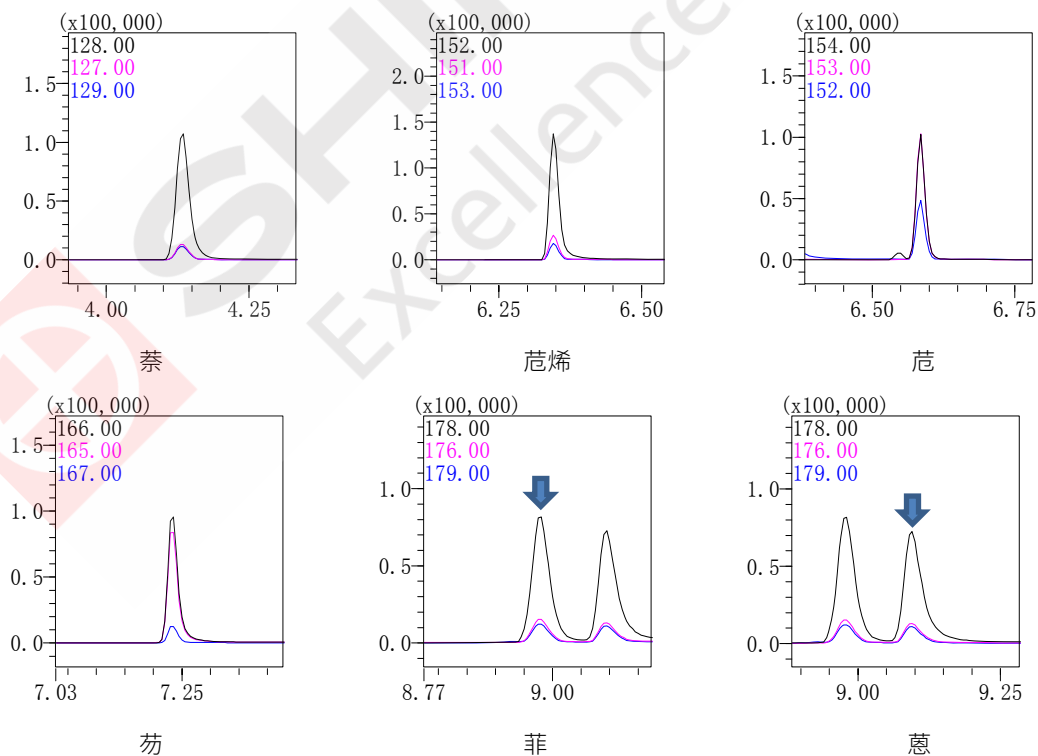


图 1. 多环芳烃标准溶液 TIC 图 (40mg/L)
(包括 16 种多环芳烃、2 种替代物、5 种内标)



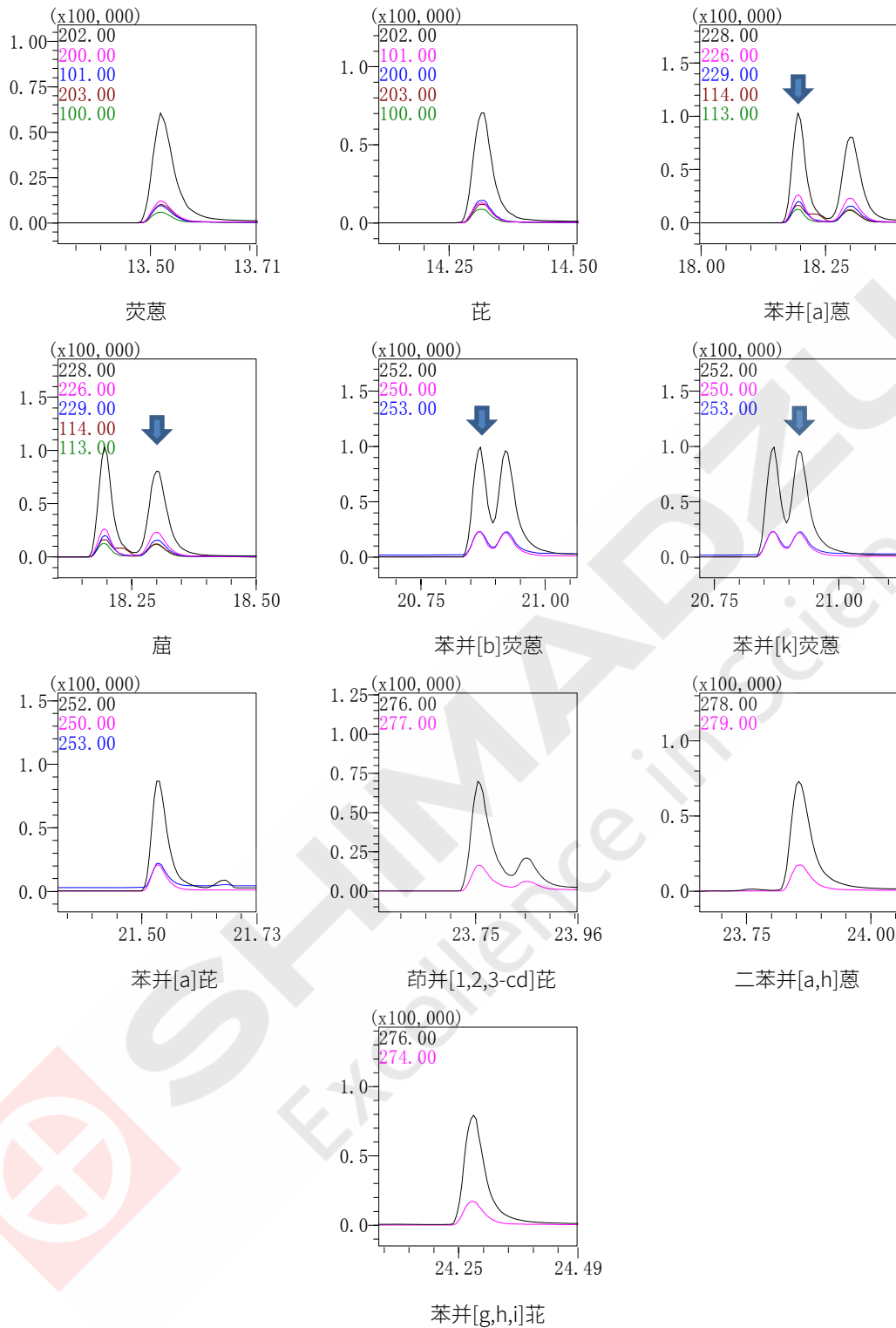


图 2.16 种多环芳烃标准品溶液质量色谱图 (2mg/L)

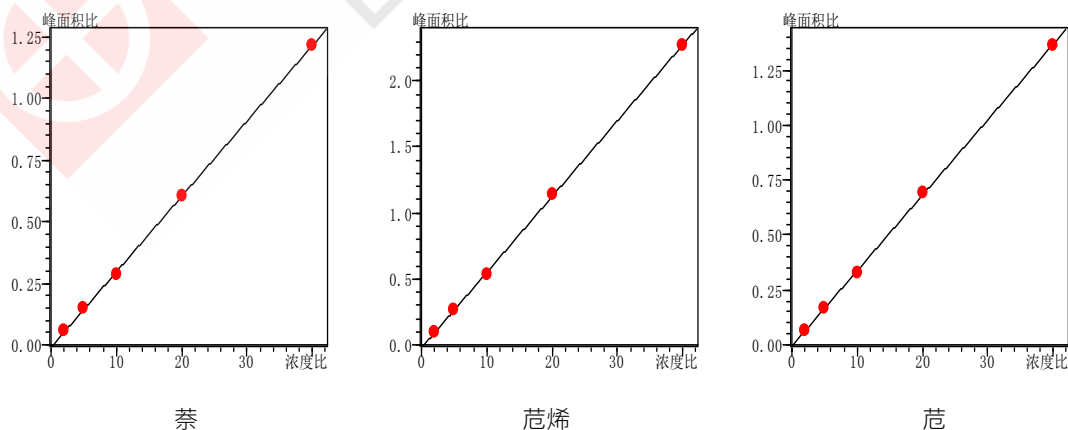
表 1. 多环芳烃各组分信息

No.	中文名称	英文名称	CAS 号	保留时间	定量离子	定性离子
1	萘-d8 (IS 1)	Naphthalene-d8	1146-65-2	4.115	136	108, 154
2	萘	Naphthalene	91-20-3	4.134	128	127, 129

3	2-氟联苯 (替代物)	2-Fluorobiphenyl	321-60-8	5.720	172	170, 171
4	茈烯	Acenaphthylene	208-96-8	6.341	152	151, 150
5	茈-d10 (IS 2)	Acenaphthene-d10	15067-26-2	6.550	164	160, 162
6	茈	Acenaphthene	83-32-9	6.582	154	152, 153
7	芴	Fluorene	86-73-7	7.229	166	165, 167
8	菲-d10 (IS 3)	Phenanthrene-d10	1517-22-2	8.935	188	160, 189
9	菲	Phenanthrene	85-01-8	8.974	178	176, 179
10	蒽	Anthracene	120-12-7	9.085	178	176, 179
11	荧蒽	Fluoranthene	206-44-0	13.514	202	200, 203
12	芘	Pyrene	129-00-0	14.309	202	200, 203
13	4,4'-三联苯-d14 (替代物)	p-Terphenyl-d14	1718-51-0	15.340	244	243, 245
14	苯并[a]蒽	Benz[a]anthracene	56-55-3	18.198	228	226, 229
15	蒽-d12 (IS 4)	Chrysene-d12	1719-03-5	18.270	240	236, 241
16	蒽	Chrysene	218-01-9	18.302	228	226, 229
17	苯并[b]荧蒽	Benzo[b]fluoranthene	205-99-2	20.866	252	250, 253
18	苯并[k]荧蒽	Benzo[k]fluoranthene	207-08-9	20.921	252	250, 253
19	苯并[a]芘	Benzo[a]pyrene	50-32-8	21.532	252	250, 253
20	芘-d12 (IS 5)	Perylene-d12	1520-96-3	21.700	264	260, 263
21	茚并[1,2,3-cd]芘	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	193-39-5	23.756	276	277
22	二苯并[a,h]蒽	Dibenz[a,h]anthracene	53-70-3	23.856	278	279
23	苯并[g,h,i]花	Benzo[ghi]perylene	191-24-2	24.290	276	274

2.2 标准曲线和检出限

分别配制2、5、10、20、40 mg/L的多环芳烃混合标准溶液，取1 μ L进样，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标做标准曲线，由于篇幅有限，部分化合物标准曲线如图3所示。根据2 mg/L标样数据，以3倍信噪比(峰至峰)计算16种多环芳烃方法检出限，各化合物检出限以及线性相关系数如表2所示。



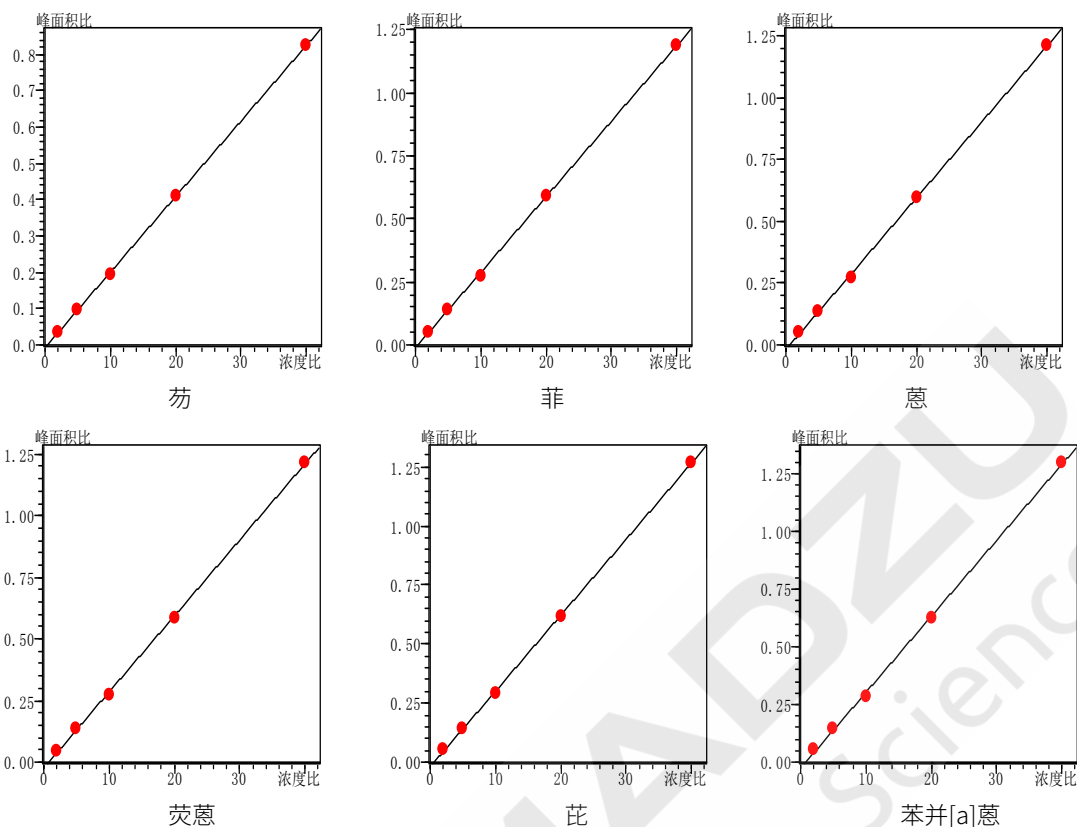


图 3. 部分多环芳烃标准曲线

表 2. 各组分相关系数及检出限

ID	组分名称	相关系数 (R)	检出限 (μg/L)	ID	组分名称	相关系数 (R)	检出限 (μg/L)
1	萘	0.9999	13.46	9	苯并[a]蒽	0.9997	12.85
2	芴烯	0.9999	5.90	10	蒽	0.9997	17.84
3	芴	0.9999	5.07	11	苯并[b]荧蒽	0.9997	8.26
4	芴	0.9999	11.40	12	苯并[k]荧蒽	0.9999	9.31
5	菲	0.9999	25.52	13	苯并[a]芘	0.9998	15.38
6	蒽	0.9998	29.88	14	茚并[1,2,3-cd]芘	0.9997	11.06
7	荧蒽	0.9998	20.40	15	二苯并[a,h]蒽	0.9998	14.69
8	芘	0.9998	19.46	16	苯并[g,h,i]花	0.9999	15.41

2.3 重复性实验

取5mg/L、20 mg/L标准品溶液，连续进样6次，考察仪器的重复性，测定结果见表3。

表 3. 16 种多环芳烃重复性结果

ID	组分名称	RSD(%)		ID	组分名称	RSD(%)	
		5mg/L	20 mg/L			5mg/L	20 mg/L
1	萘	2.17	2.59	9	苯并[a]蒽	3.06	3.14
2	芴烯	2.39	2.75	10	蒽	2.68	3.29
3	芴	2.32	2.48	11	苯并[b]荧蒽	3.34	4.08
4	芴	2.65	2.05	12	苯并[k]荧蒽	2.59	3.66
5	菲	2.96	2.69	13	苯并[a]芘	2.59	3.70

6	葱	2.97	2.71	14	茚并[1,2,3-cd]芘	3.18	4.17
7	荧葱	3.32	3.14	15	二苯并[a,h]葱	2.94	4.24
8	芘	3.06	3.13	16	苯并[g,h,i]花	2.96	4.41

2.4 加标回收率

将空白样品分别进行10mg/kg、40mg/kg的浓度加标后，按照上述前处理方法处理后上机，平行3份样品考察回收率和RSD，具体结果如下：10mg/kg加标浓度的加标回收率为91.40%-110.00%，RSD为1.02%-3.14%；40mg/kg加标浓度的加标回收率为91.75%-105.95%，RSD为0.46%-3.42%，回收率高，重现性好，结果见表4。

表 4. 各组分添加回收率结果

ID	组分名称	添加水平 (10mg/kg)		添加水平 (40 mg/kg)	
		平均回收率 (%)	RSD(%)	平均回收率 (%)	RSD(%)
1	萘	92.20	1.51	96.60	3.42
2	蒽烯	96.20	1.91	97.70	1.18
3	蒽	92.40	1.75	96.30	1.42
4	芴	91.40	3.14	93.35	1.90
5	菲	91.40	2.45	94.90	1.58
6	葱	94.60	2.75	96.00	1.56
7	荧葱	100.20	1.66	102.60	1.88
8	芘	97.40	1.51	100.95	1.98
9	苯并[a]葱	104.00	1.02	101.00	1.81
10	蒾	94.40	1.32	95.55	1.40
11	苯并[b]荧葱	104.20	1.06	105.95	1.34
12	苯并[k]荧葱	97.20	1.40	94.20	0.90
13	苯并[a]芘	110.00	1.31	101.8	0.86
14	茚并[1,2,3-cd]芘	105.60	1.64	97.25	0.46
15	二苯并[a,h]葱	102.60	1.68	96.30	0.66
16	苯并[g,h,i]花	94.00	1.91	91.75	0.62

2.5 样品测试结果

取固体废物样品 1 和样品 2，按照 2 处理方法进行样品前处理，样品测定结果如下：

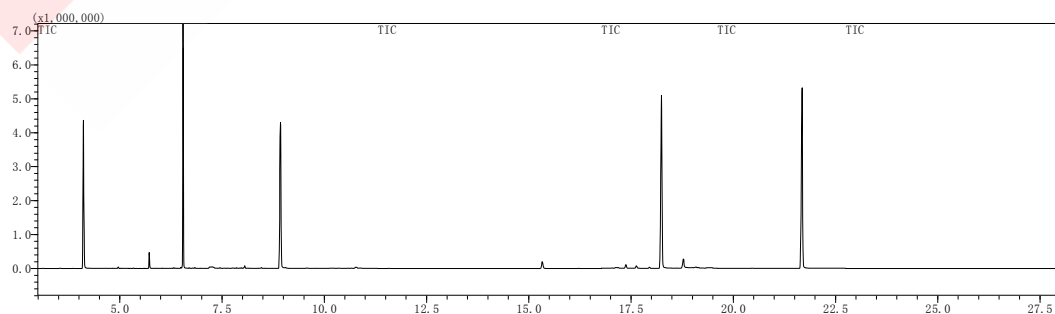


图 4. 样品 1 色谱图

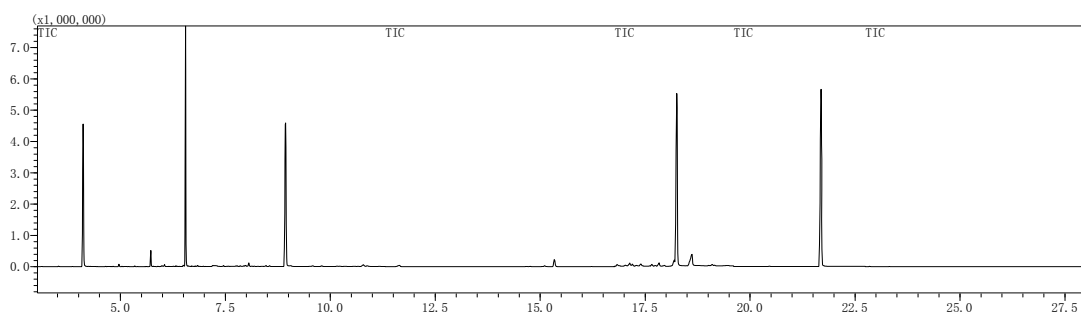


图 5. 样品 2 色谱图

表 5 样品测定结果

ID	组分名称	测定结果 (mg/kg)		ID	组分名称	测定结果 (mg/kg)	
		样品 1	样品 2			样品 1	样品 2
1	萘	ND	ND	9	苯并[a]蒽	ND	ND
2	芴烯	ND	ND	10	蒽	ND	ND
3	芘	ND	ND	11	苯并[b]荧蒽	ND	ND
4	芴	ND	ND	12	苯并[k]荧蒽	ND	ND
5	菲	ND	ND	13	苯并[a]芘	ND	ND
6	蒽	ND	ND	14	茚并[1,2,3-cd]芘	2.02	ND
7	荧蒽	ND	ND	15	二苯并[a,h]蒽	ND	ND
8	芘	ND	ND	16	苯并[g,h,i]芘	1.28	ND

注：N.D 为未检出

3 结论

本方法采用岛津 GCMS-QP2020 NX 检测固体废物中 16 种多环芳烃，在 2~40 mg/L 浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.999 以上，在分流 (40:1) 进样条件下，方法检出限在 5.07~29.88 μ g/L。5 mg/L 标准品溶液连续进样 6 针，峰面积 RSD 均小于 3.34%，20 mg/L 标准品溶液连续进样 6 针，峰面积 RSD 均小于 4.41%，精密度良好。10 mg/kg 加标浓度的加标回收率为 91.40%-110.00%，40 mg/kg 加标浓度的加标回收率为 91.75%-105.95%。该方法简单方便，能够有效的监测固体废物中 16 种多环芳烃的含量。

气相色谱法测定固体废物中酚类化合物含量

摘要：本文利用岛津公司 GC-2010 Plus 气相色谱仪，建立了测定固体废物中 21 种酚类化合物含量的定量方法。在 1~100 mg/L 浓度范围内，各组分标准曲线线性相关系数 r 均达到 0.9998 以上，浓度为 1 mg/L 的标准样品连续进样 6 针，各目标物峰面积 RSD% 均小于 3.35%，在 2 mg/kg 加标浓度下，各组分平均回收率在 66.11~86.02% 之间。该方法重复性好，结果可靠，可用于固体废物中酚类化合物的测定。

关键词：气相色谱仪 固体废物 酚类化合物

苯酚及其衍生物对人体具有致癌、致畸、致突变的潜在毒性。酚类化合物作为化工合成的基础原料，广泛应用于造纸和化工行业，化工、制药等行业废水处理产生的固体废物一般采用填埋处理，酚类化合物可长期残留于环境中，并通过水体、空气进行传播，对生态环境、动植物和人体健康会造成严重的危害。

美国国家环保局 (US 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 HJ711-2014 《固体废物酚类化合物的测定气相色谱法》于 2015 年开始实施，本文参考此标准，利用岛津气相色谱仪 GC-2010 Plus，建立了测定固体废物中 21 种酚类化合物含量的方法。本方法通过超声波提取固体废物中酚类化合物，再经过液液萃取净化后上样分析，实验证明该方法是一种操作简便、结果可靠的酚类化合物定量方法。

1 实验部分

1.1 仪器

GC-2010 Plus 气相色谱仪

1.2 分析条件

进样口温度：260°C

进样量：1 μ L

进样方式：不分流进样

载气：氮气

柱流量：1.05 mL/min

线速度：27.4 cm/sec

色谱柱：SH-Rtx-1,30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m

柱温程序：60°C (1min)_10°C /min_250°C
(4min)

检测器：FID

检测器温度：280°C

氢气：40 mL/min

空气：400 mL/min

尾吹气：30 mL/min

1.3 样品前处理

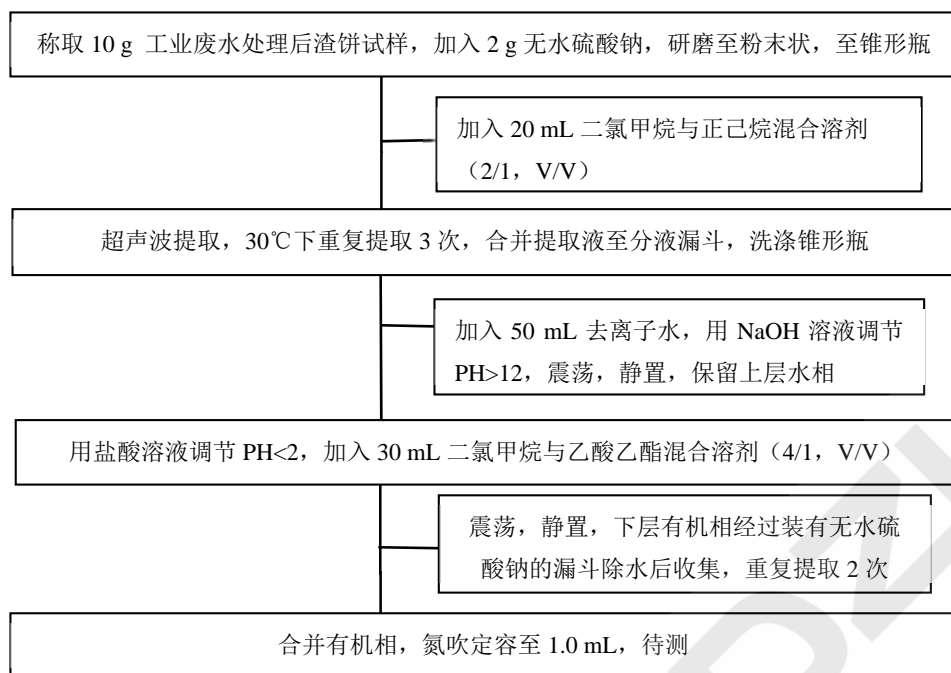


图 1. 固体废物样品前处理流程图

2 结果与讨论

2.1 标准色谱图

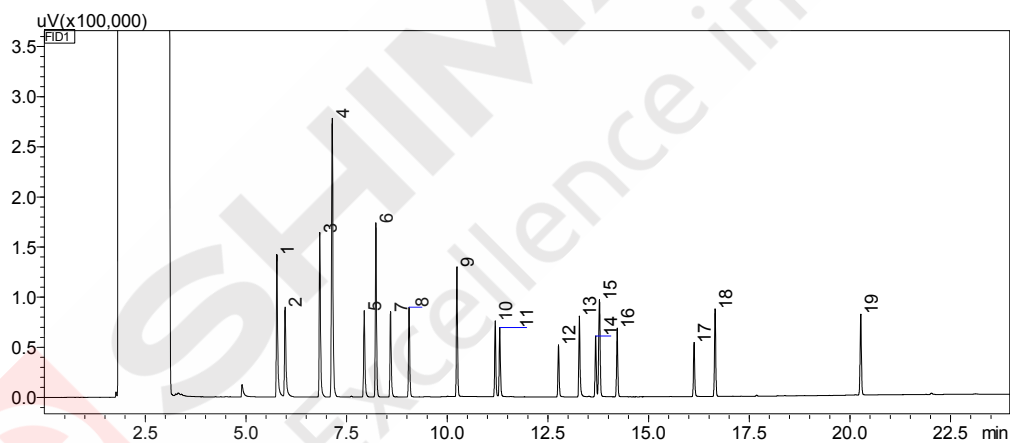


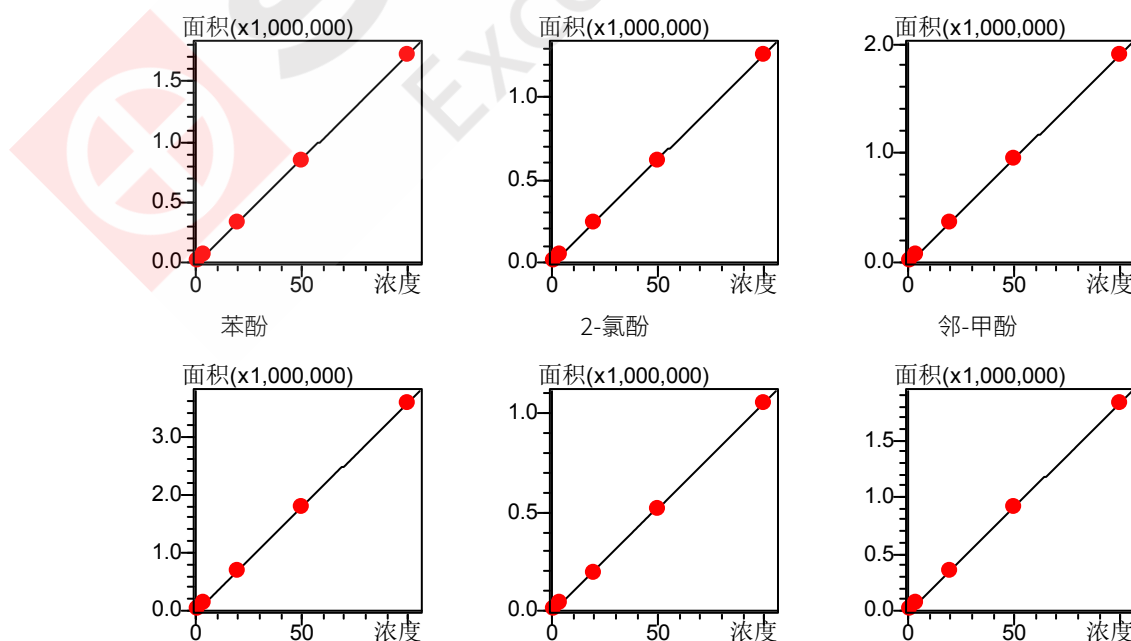
图 2. 酚类化合物标准溶液色谱图 (20 mg/L)

表 1. 酚类化合物信息表

No.	化合物	保留时间(min)	英文名称	CAS No.
1	苯酚	5.773	Phenol	108-95-2
2	2-氯酚	5.976	2-Chlorophenol	95-57-8
3	邻-甲酚	6.836	2-Methylphenol	95-48-7
4	对/间-甲酚	7.149	3-Methylphenol/4-Methylphenol	108-39-4
5	2-硝基酚	7.943	2-Nitrophenol	88-75-5
6	2,4-二甲酚	8.230	2,4-Dimethylphenol	105-67-9
7	2,4-二氯酚	8.590	2,4-Dichlorophenol	120-83-2
8	2,6-二氯酚	9.058	2,6-Dichlorophenol	87-65-0
9	4-氯-3-甲酚	10.240	4-Chloro-3-methylphenol	59-50-7
10	2,4,6-三氯酚	11.195	2,4,6-Trichlorophenol	88-06-2
11	2,4,5-三氯酚	11.312	2,4,5-Trichlorophenol	95-95-4
12	2,4-二硝基酚	12.769	2,4-Dinitrophenol	51-28-5
13	4-硝基酚	13.284	4-Nitrophenol	100-02-7
14	2,3,4,6-四氯酚	13.685	2,3,4,6-Tetrachlorophenol	58-90-2
15	2,3,4,5-四氯酚	13.781	2,3,4,5-Tetrachlorophenol	4901-51-3
16	2-甲基-4,6-二硝基酚	14.224	2-Methyl-4,6-dinitrophenol	534-52-1
17	五氯酚	16.157	Pentachlorophenol	87-86-5
18	地乐酚	16.640	Dinoseb	88-85-7
19	2-环己基-4,6-二硝基酚	20.304	2-Cyclohexyl-4,6-Dinitrophenol	131-89-5

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) 制备 21 种酚类化合物混合标准液, 酚类化合物系列标准溶液浓度为 1、4、20、50、100 mg/L, 取 1 μ L 标准溶液进样, 以各组分峰面积对浓度建立标准曲线, 21 种酚类化合物标准曲线如图 3 所示。标准曲线线性回归方程、相关系数和检测限 (3 倍信噪比) 数据如表 2。



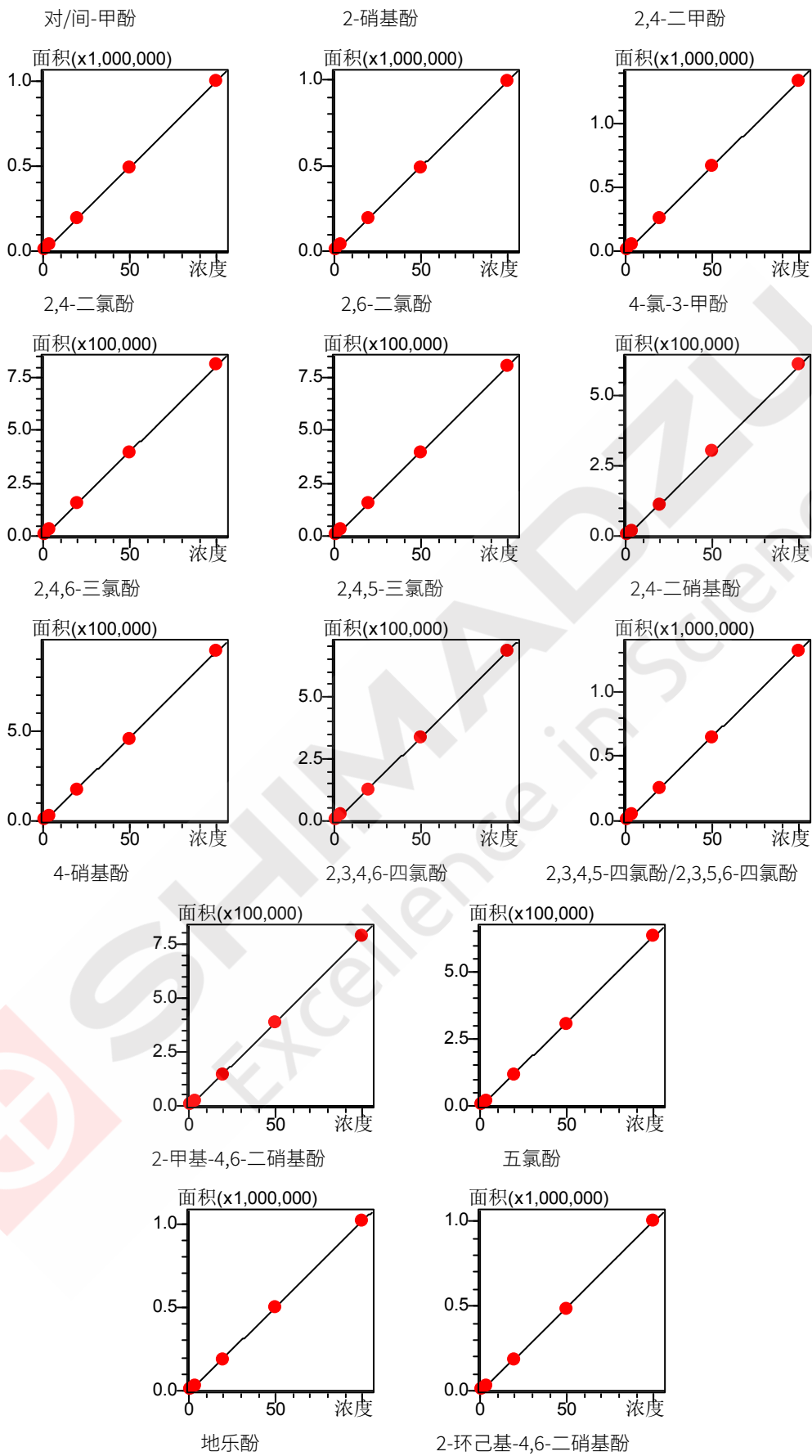


图 3. 酚类化合物标准曲线

表 2. 酚类化合物的线性回归方程、线性相关系数及检出限

No.	化合物	线性回归方程	相关系数 r	检出限(mg/L)
1	苯酚	Y=17345X-9596	0.9999	0.04
2	2-氯酚	Y=12685X-7377	0.9999	0.06
3	邻-甲酚	Y=19150X-9709	0.9999	0.03
4	对/间-甲酚	Y=35991X-14088	0.9999	0.02
5	2-硝基酚	Y=10627X-8047	0.9999	0.06
6	2,4-二甲酚	Y=18438X-9156	0.9999	0.03
7	2,4-二氯酚	Y=10044X-6623	0.9999	0.07
8	2,6-二氯酚	Y=9991X-6358	0.9999	0.06
9	4-氯-3-甲酚	Y=13447X-6198	0.9999	0.04
10	2,4,6-三氯酚	Y=8117X-4406	0.9999	0.07
11	2,4,5-三氯酚	Y=8119-5193	0.9999	0.08
12	2,4-二硝基酚	Y=6176X-7776	0.9998	0.16
13	4-硝基酚	Y=9505X-9213	0.9998	0.09
14	2,3,4,6-四氯酚	Y=6881X-5914	0.9998	0.09
15	2,3,4,5-四氯酚	Y=13226X-8358	0.9999	0.05
16	2-甲基-4,6-二硝基酚	Y=7973X-9148	0.9998	0.09
17	五氯酚	Y=6401X-6439	0.9998	0.11
18	地乐酚	Y=10262X-10398	0.9998	0.07
19	2-环己基-4,6-二硝基酚	Y=10153X-12382	0.9998	0.13

2.3 重复性结果

取 1 $\mu\text{g/mL}$ 酚类化合物标准溶液连续进样 6 针，进行重复性实验，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	1	2	3	4	5	6	RSD%
1	苯酚	15424	15565	15636	15310	15418	15454	0.75
2	2-氯酚	11509	11593	11539	11265	11198	11198	1.60
3	邻-甲酚	16917	17052	17072	16781	17057	17064	0.69
4	对/间-甲酚	31518	32062	31931	30604	32003	32186	1.86
5	2-硝基酚	9122	9282	9043	8848	9082	9044	1.55
6	2,4-二甲酚	15927	16106	16017	15672	15989	16007	0.94
7	2,4-二氯酚	8872	8981	9072	8806	9089	9026	1.26
8	2,6-二氯酚	8780	8839	8824	8675	8851	8816	0.74
9	4-氯-3-甲酚	11411	11494	11428	11266	11425	11371	0.67
10	2,4,6-三氯酚	5076	5007	4958	4793	4803	4755	2.70
11	2,4,5-三氯酚	6553	6430	6315	6170	6233	6229	2.29
12	2,4-二硝基酚	3410	3539	3678	3458	3671	3648	3.25
13	4-硝基酚	7368	7508	7420	7223	7674	7476	2.02
14	2,3,4,6-四氯酚	5500	5703	5584	5498	5668	5798	2.12
15	2,3,4,5-四氯酚	10706	11131	11077	10838	11137	11265	1.91
16	2-甲基-4,6-二硝基酚	5391	5516	5504	5411	5696	5669	2.30
17	五氯酚	4936	4955	4770	4750	5009	4940	2.18
18	地乐酚	7442	7581	7616	7556	7757	7810	1.78
19	2-环己基-4,6-二硝基	6011	5872	5985	5828	6017	5974	1.32

2.4 回收率实验

称取固体废物样品 10 g 至研钵内，加入 2 g 无水硫酸钠，研磨至粉末状，移至锥形瓶中，添加适量的酚类化合物标准溶液，使目标物在固体废物样品中的浓度为 2 mg/kg，按着图 1 样品前处理流程进行样品制备，平行处理 3 个加标样品进行分析。加标样品色谱图如图 4，固体废物加标回收率实验结果如表 4。

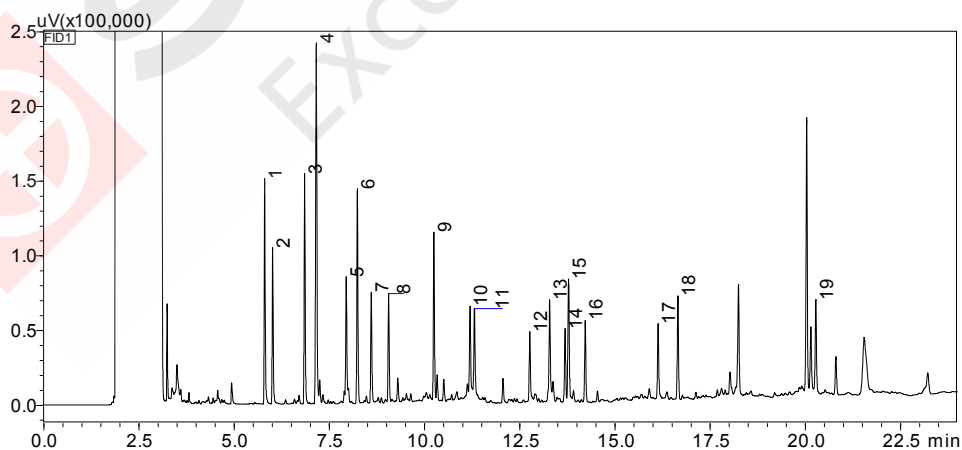


图 4. 加标固体废物样品色谱图 (2 mg/kg)

表 4. 固体废物样品酚类化合物回收率 (%) 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	82.70	77.55	81.35	80.53	3.32
2	2-氯酚	79.40	82.52	82.68	81.53	2.27
3	邻-甲酚	78.64	81.01	80.57	80.07	1.58
4	对/间-甲酚	80.27	82.77	78.85	80.63	2.46
5	2-硝基酚	82.90	73.01	72.21	76.04	7.83
6	2,4-二甲酚	83.02	81.08	80.43	81.51	1.65
7	2,4-二氯酚	81.00	82.37	76.39	79.92	3.92
8	2,6-二氯酚	75.88	79.12	79.22	78.07	2.43
9	4-氯-3-甲酚	86.07	84.78	83.51	84.79	1.51
10	2,4,6-三氯酚	69.87	74.50	72.44	72.27	3.21
11	2,4,5-三氯酚	76.42	74.82	71.60	74.28	3.31
12	2,4-二硝基酚	83.33	80.19	77.09	80.21	3.89
13	4-硝基酚	69.11	67.50	61.72	66.11	5.88
14	2,3,4,6-四氯酚	84.54	82.34	79.09	81.99	3.34
15	2,3,4,5-四氯酚	87.02	84.80	81.79	84.54	3.11
16	2-甲基-4,6-二硝基酚	82.85	80.06	76.06	79.65	4.28
17	五氯酚	87.01	87.19	83.87	86.02	2.17
18	地乐酚	80.94	79.10	75.84	78.63	3.29
19	2-环己基-4,6-二硝基酚	77.32	74.81	71.71	74.61	3.76

3 结论

本文采用岛津公司气相色谱仪 (GC-2010 Plus) 测定固体废物中 21 种酚类化合物的含量。在 1~100 mg/L 浓度范围内, 酚类化合物标准曲线线性相关系数 r 均达到 0.9998 以上, 对 1 mg/L 标准样品重复 6 次进样, 各组分峰面积 RSD% 均小于 3.35%, 在 2 mg/kg 加标浓度下, 酚类化合物回收率在 66.11~86.02% 之间。该方法操作简单、可靠, 可用于固体废物中 21 种酚类化合物的测定。

GCMS法检测固体废物中半挥发性有机物

摘要: 本文利用岛津公司 GCMS-QP2020 NX 气相色谱-质谱联用仪, 建立了一种固体废物中半挥发性有机物的测定方法。在 0.05~5 mg/L 浓度范围内各组分线性关系良好, 相关系数均达到 0.995 以上, 1 mg/L 标准品溶液连续进样 6 针, 各组分峰面积 RSD 均小于 6.98%, 精密度良好。空白样品在 1 mg/kg 加标浓度时, 回收率为 48.48%-126.86%, 该方法简单方便, 能够有效的检测固体废物中半挥发性有机物的含量。

关键词: 气相色谱-质谱联用仪 固体废物 半挥发性有机物

随着我国城市化进程的加快及居民生活水平的提高, 对资源的需求也逐年增加, 使得固体废物的总量和种类呈上升趋势。由于固体废物产量大、来源分散、组分复杂、形态及性质多变, 在堆放过程中不仅占用大量土地和空间, 有害物质还有可能污染周边的水体土壤和大气。固体废物因暴晒或分解释放出的挥发性及半挥发性有机物, 严重破坏生态环境并影响居民日常生活。半挥发性有机物 (SVOCs) 主要包括: 总有机碳、有机磷农药、有机氯农药、氯代除草剂、多环芳烃、邻苯二甲酸酯、多氯联苯、苯酚、总石油烃等等。

SVOCs 因是染料、制药、农药等有机化工的重要原料而被大量应用, 其中大多具有三致作用及低水溶性、亲脂性、生物难降解等特性, 由于其在环境中的高稳定性以及可以在生物体内累积, 被认为是持久性有毒化合物。因此, 对固体废物中的 SVOCs 进行监测非常重要。

本文参考《HJ 951-2018 固体废物半挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法》, 建立了一个简便、快速分析固体废物中 SVOCs 检测方法。方法检出限低, 重现性好, 可以为 SVOCs 的监测和环境治理提供参考。

1. 实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP2020 NX 气相色谱-质谱联用仪

1.2 分析条件

色谱柱: SH-Rxi-5il MS (30m × 0.25mm × 0.25μm)	进样方式: 不分流进样
柱温程序: 35°C (2 min)_15°C/min_150°C (5 min)_3°C/min_290°C (2 min)	进样时间: 1 min
进样口温度: 280°C	离子化方式: EI
流速控制方式: 线速度	离子源温度: 230°C
线速度: 36.0 cm/sec	接口温度: 280°C
	进样量: 1.0 μL
	采集模式: SIM, 离子信息见表 1

2. 样品前处理

准确称取2.0 g固体废物样品于微波萃取罐内，加入适量替代物标准使用液，再加入30 mL 二氯甲烷:丙酮=1:1 (V/V) 混合溶剂。将装有样品的萃取罐放入密封罐中，然后将密封罐放入微波萃取仪中，萃取温度为110°C，萃取时间为10 min，萃取完成后，将萃取液用无水硫酸钠除水，然后经旋转蒸发仪浓缩至2 mL左右，转移至刻度离心管中，再用少量二氯甲烷-丙酮混合溶剂将旋转蒸发瓶底部冲洗2次，合并全部浓缩液，氮吹浓缩至0.5~1 mL，加入适量的内标使用液，定容至1 mL，混匀上机待测。

3. 结果与讨论

3.1 半挥发性有机物标准溶液谱图

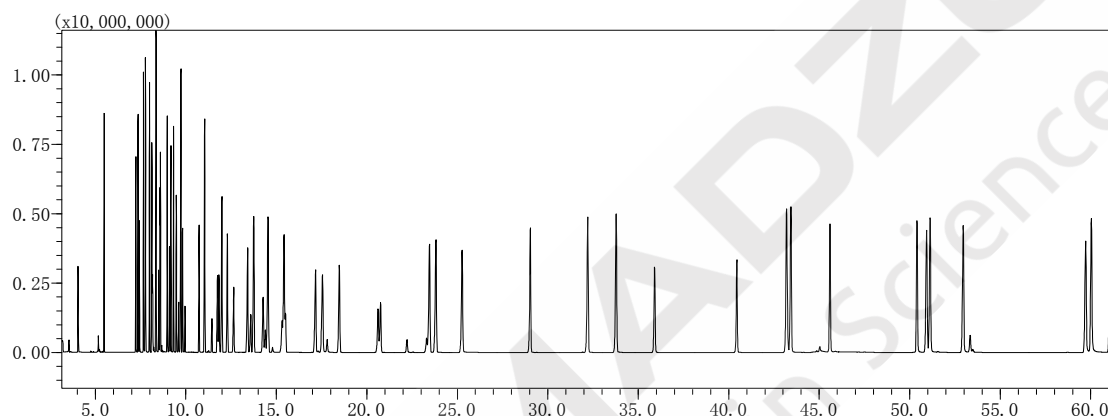


图 1. SVOCs 标准溶液 TIC 图 (5 mg/L)
(包含 64 种 SVOCs、3 种替代物、6 种内标)

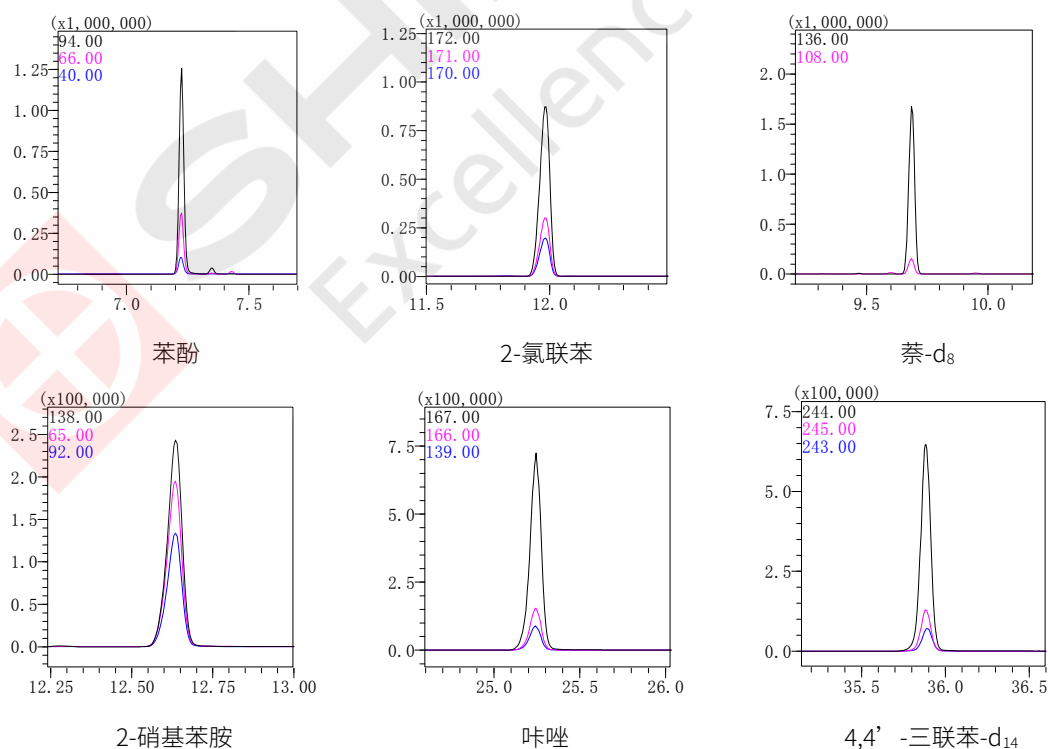


图 2. 部分 SVOCs 标准品溶液质量色谱图 (1 mg/mL)

表 1. SVOCs 和替代物及内标物各组分信息

No.	中文名称	保留时间	定量离子	定性离子
1	N-亚硝基二甲胺	4.000	42	74, 43
2	苯酚	7.201	94	66, 40
3	二-(2-氯乙基)醚	7.330	93	63, 95
4	2-氯苯酚	7.405	128	93, 63
5	1,3-二氯苯	7.635	146	111, 75
6	1,4-二氯苯 d ₄	7.720	150	115
7	1,4-二氯苯	7.745	146	148, 111
8	1,2-二氯苯	7.977	146	148, 111
9	2-甲基苯酚	8.110	108	107, 77
10	二(2-氯异丙基)醚	8.153	121	123, 79
11	4-甲基苯酚	8.344	107	108, 77
12	N-亚硝基二正丙胺	8.345	43	70, 130
13	六氯乙烷	8.496	117	109, 201
14	硝基苯-d ₅	8.563	82	128, 54
15	硝基苯	8.592	77	123, 51
16	异佛尔酮	8.973	82	138, 54
17	2-硝基苯酚	9.096	139	65, 81
18	2,4-二甲基苯酚	9.175	107	122, 77
19	二(2-氯乙氧基)甲烷	9.323	93	63, 123
20	2,4-二氯苯酚	9.475	162	164, 63
21	1,2,4-三氯苯	9.612	147	74, 109
22	萘 d ₈	9.695	136	108
23	萘	9.728	128	129
24	4-氯苯胺	9.823	127	129, 65
25	六氯-1,3 丁二烯	9.961	118	260, 223
26	四氯-3-甲基苯酚	10.735	107	142, 144
27	2-甲基萘	11.045	142	141, 115
28	六氯环戊二烯	11.447	130	239, 235
29	2,4,6-三氯苯酚	11.751	196	198, 200
30	2,4,5-三氯苯酚	11.835	196	198, 200
31	2-氟联苯	11.999	172	171, 170
32	2-氯萘	12.305	162	127
33	2-硝基苯胺	12.653	138	65, 92
34	邻苯二甲酸二甲酯	13.423	163	77
35	2,6-二硝基甲苯	13.595	165	63, 89
36	卞烯	13.759	152	76
37	3-硝基苯胺	14.278	65	92, 138
38	蒽-d ₁₀	14.404	164	162, 160
39	蒽	14.552	153	76
40	2,4-二硝基苯酚	14.796	184	63, 154

41	4-硝基苯酚	15.321	139	65, 109
42	二苯并呋喃	15.434	168	139
43	2,4-二硝基甲苯	15.514	165	89, 63
44	芴	15.512	166	163, 82
45	邻苯二甲酸二乙酯	17.169	149	177
46	4-硝基苯胺	17.564	65	138, 108
47	4-氯苯基-苯基醚	17.552	204	144, 77
48	4,6-二硝基-2-甲基苯酚	17.813	198	51, 105
49	偶氮苯	18.488	77	182, 51
50	4-溴苯基-苯基醚	20.630	250	141, 77
51	六氯苯	20.767	284	286, 282
52	五氯苯酚	22.226	266	165, 230
53	菲-d ₁₀	23.318	188	80
54	菲	23.472	178	176, 179
55	蒽	23.824	178	176, 179
56	咪唑	25.273	167	166, 139
57	邻苯二甲酸二正丁酯	29.043	149	150, 76
58	荧蒽	32.214	202	200, 203
59	芘	33.787	202	200, 201
60	4,4'-三联苯-d ₁₄	35.914	244	245, 243
61	邻苯二甲酸丁酯卞基酯	40.453	149	91, 206
62	苯并[a]蒽	43.208	228	226, 229
63	屈-d ₁₂	43.256	240	236, 241
64	屈	43.439	228	226, 229
65	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	45.599	149	167, 57
66	邻苯二甲酸二正辛酯	50.407	149	279
67	苯并[b]荧蒽	50.934	252	126, 250
68	苯并[k]荧蒽	51.129	252	126, 250
69	苯并[a]芘	52.951	250	252, 253
70	芘-d ₁₂	53.362	264	260, 263
71	茚并[1,2,3-cd]芘	59.721	276	138, 274
72	二苯并[a,h]蒽	60.038	278	139, 276
73	苯并[g,h,i]芘	61.071	276	138, 274

3.2 标准曲线和检出限

分别配制0.05、0.1、0.5、1、2和5 mg/L的SVOCs和替代物混合标准溶液，其中2,4-二硝基苯酚和4,6-二硝基-2-甲基苯酚的标准溶液浓度分别为0.5、1、2、5和10 mg/L，内标加入量为100 μ L。取1 μ L进样，以浓度为横坐标，目标物和内标物峰面积比为纵坐标做标准曲线，部分化合物标准曲线如图3所示。根据0.5 mg/L标准品数据，计算64种VOC和3种替代物检出限，各化合物检出限以及线性相关系数如表2所示。

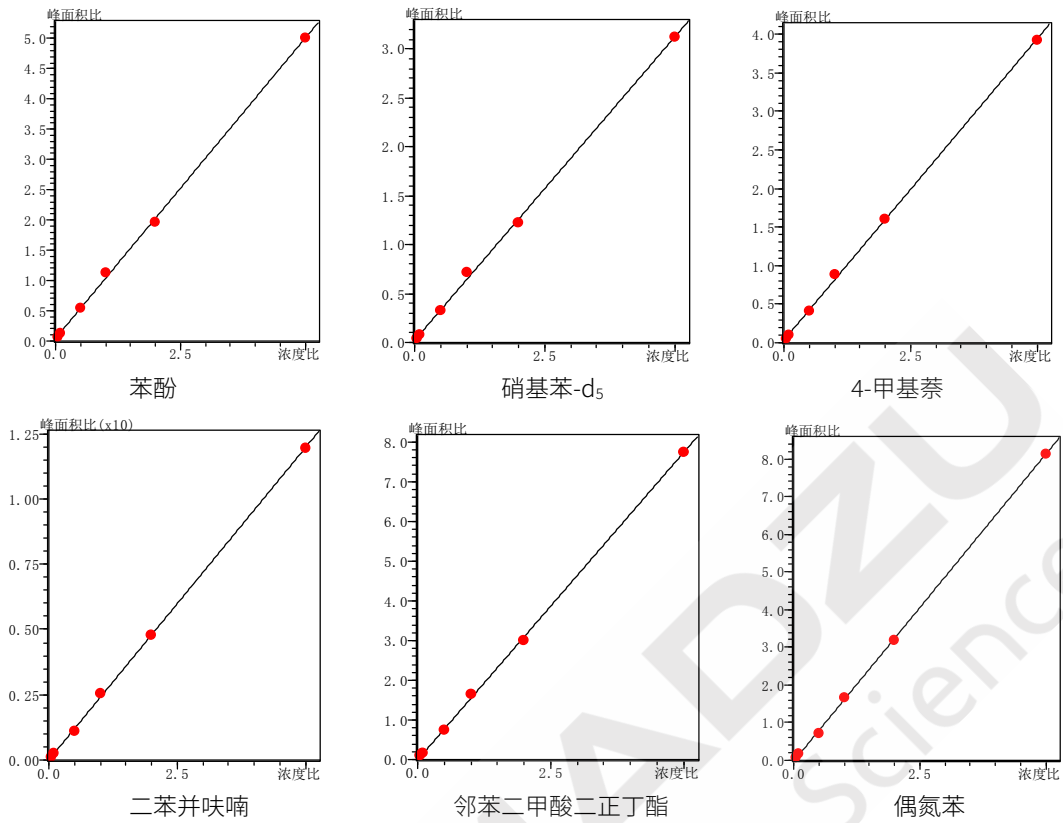


图3. 部分SVOCs标准曲线

表 2. 各组分相关系数及检出限

ID	组分名称	相关系数 (R)	检出限 (µg/L)	ID	组分名称	相关系数 (R)	检出限 (µg/L)
1	N-亚硝基二甲胺	0.9994	6.66	38	萘-d ₁₀	-	-
2	苯酚	0.9995	0.37	39	萘	0.9998	2.22
3	二-(2-氯乙基)醚	0.9994	0.60	40	2,4-二硝基苯酚	0.9950	339.37
4	2-氯苯酚	0.9994	0.26	41	4-硝基苯酚	0.9983	3.03
5	1,3-二氯苯	0.9993	0.16	42	二苯并呋喃	0.9998	0.45
6	1,4-二氯苯 d ₄	-	-	43	2,4-二硝基甲苯	0.9996	1.56
7	1,4-二氯苯	0.9992	0.17	44	芴	0.9998	8.54
8	1,2-二氯苯	0.9993	1.38	45	邻苯二甲酸二乙酯	0.9998	0.53
9	2-甲基苯酚	0.9994	2.81	46	4-硝基苯胺	0.9996	2.06
10	二(2-氯异丙基)醚	0.9994	29.09	47	4-氯苯基-苯基醚	0.9998	3.25
11	4-甲基苯酚	0.9994	2.11	48	4,6-二硝基-2-甲基苯酚	0.9979	13.26
12	N-亚硝基二正丙胺	0.9991	48.87	49	偶氮苯	0.9998	2.49
13	六氯乙烷	0.9996	1.11	50	4-溴苯基-苯基醚	0.9998	2.25
14	硝基苯-d ₅	0.9995	6.25	51	六氯苯	0.9998	0.60
15	硝基苯	0.9995	24.86	52	五氯苯酚	0.9988	0.57
16	异佛尔酮	0.9995	2.02	53	菲-d ₁₀	-	-
17	2-硝基苯酚	0.9997	0.93	54	菲	0.9998	3.33
18	2,4-二甲基苯酚	0.9997	2.57	55	蒽	0.9998	2.77
19	二(2-氯乙氧基)甲烷	0.9997	0.66	56	唑啉	0.9998	4.14
20	2,4-二氯苯酚	0.9998	0.83	57	邻苯二甲酸二正丁酯	0.9998	3.86

21	1,2,4-三氯苯	0.9996	3.18	58	荧蒽	0.9998	0.56
22	萘 d ₈	-	-	59	芘	0.9998	0.41
23	萘	0.9996	0.41	60	4,4'-三联苯-d ₁₄	0.9998	5.59
24	4-氯苯胺	0.9993	27.72	61	邻苯二甲酸丁酯卞基酯	0.9998	6.11
25	六氯-1,3 丁二烯	0.9994	2.72	62	苯并[a]蒽	0.9998	5.89
26	四氯-3-甲基苯酚	0.9998	0.73	63	屈-d ₁₂	-	-
27	2-甲基萘	0.9997	1.15	64	屈	0.9998	3.71
28	六氯环戊二烯	0.9992	17.89	65	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	0.9998	8.23
29	2,4,6-三氯苯酚	0.9998	0.98	66	邻苯二甲酸二正辛酯	0.9998	0.44
30	2,4,5-三氯苯酚	0.9998	0.77	67	苯并[b]荧蒽	0.9997	3.51
31	2-氟联苯	0.9998	0.31	68	苯并[k]荧蒽	0.9996	4.80
32	2-氯萘	0.9998	2.05	69	苯并[a]芘	0.9996	10.27
33	2-硝基苯胺	0.9996	1.30	70	芘-d ₁₂	-	-
34	邻苯二甲酸二甲酯	0.9998	1.80	71	茚并[1,2,3-cd]芘	0.9997	3.37
35	2,6-二硝基甲苯	0.9996	1.63	72	二苯并[a,h]蒽	0.9998	5.30
36	厄烯	0.9998	1.19	73	苯并[g,h,i]芘	0.9995	0.38
37	3-硝基苯胺	0.9998	1.88				

注：内标物未计算检出限。

3.3 重复性和回收率实验

取1 mg/L标准品溶液，连续进样6次，考察仪器的重复性。另取空白石英砂样品，加标浓度为1 mg/kg，按照前处理过程平行处理三个样品，考察回收率。两个实验测定结果均见表3。

表3. 各组分重复性及回收率结果

No.	中文名称	峰面积 RSD%	回收率 (1 mg/kg)	No.	中文名称	峰面积 RSD%	回收率 (1 mg/kg)
1	N-亚硝基二甲胺	3.75	54.61	38	芘-d ₁₀	5.35	-
2	苯酚	5.79	83.72	39	芘	2.71	76.47
3	二-(2-氯乙基)醚	5.87	66.57	40	2,4-二硝基苯酚	6.98	126.86
4	2-氯苯酚	5.82	76.84	41	4-硝基苯酚	6.55	89.21
5	1,3-二氯苯	3.55	56.79	42	二苯并呋喃	1.30	81.95
6	1,4-二氯苯 d ₄	4.33	-	43	2,4-二硝基甲苯	3.52	79.93
7	1,4-二氯苯	3.53	59.87	44	芴	3.18	88.96
8	1,2-二氯苯	3.58	60.60	45	邻苯二甲酸二乙酯	4.51	82.37
9	2-甲基苯酚	3.86	87.25	46	4-硝基苯胺	4.85	89.66
10	二(2-氯异丙基)醚	4.07	58.55	47	4-氯苯基-苯基醚	1.15	77.70
11	4-甲基苯酚	4.31	97.89	48	4,6-二硝基-2-甲基苯酚	1.60	106.59
12	N-亚硝基二正丙胺	3.36	112.97	49	偶氮苯	2.75	86.05
13	六氯乙烷	1.73	48.48	50	4-溴苯基-苯基醚	2.69	75.82
14	硝基苯-d ₅	2.41	70.59	51	六氯苯	4.43	81.20
15	硝基苯	3.17	79.17	52	五氯苯酚	2.99	83.52
16	异佛尔酮	3.51	84.38	53	菲-d ₁₀	3.78	-
17	2-硝基苯酚	6.52	80.73	54	菲	0.91	86.85
18	2,4-二甲基苯酚	3.51	93.29	55	蒽	1.01	78.13

19	二(2-氯乙氧基)甲烷	5.51	80.17	56	咪唑	1.39	87.61
20	2,4-二氯苯酚	1.65	97.94	57	邻苯二甲酸二正丁酯	4.59	105.75
21	1,2,4-三氯苯	1.66	82.80	58	荧蒽	1.63	83.84
22	萘 d ₈	1.81	-	59	芘	1.64	79.61
23	萘	3.65	103.75	60	4,4'-三联苯-d14	6.68	66.16
24	4-氯苯胺	6.03	112.37	61	邻苯二甲酸丁酯卞基酯	4.21	74.09
25	六氯-1,3-丁二烯	3.24	74.77	62	苯并[a]蒽	1.22	79.99
26	四氯-3-甲基苯酚	3.33	91.48	63	屈-d12	5.98	-
27	2-甲基萘	2.93	88.27	64	屈	1.19	78.00
28	六氯环戊二烯	4.49	78.35	65	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	4.14	93.46
29	2,4,6-三氯苯酚	2.91	79.80	66	邻苯二甲酸二正辛酯	3.61	68.72
30	2,4,5-三氯苯酚	3.05	79.98	67	苯并[b]荧蒽	2.12	67.34
31	2-氟联苯	1.02	74.11	68	苯并[k]荧蒽	1.97	71.00
32	2-氯萘	3.28	82.33	69	苯并[a]芘	1.50	72.09
33	2-硝基苯胺	5.32	74.20	70	芘-d12	6.19	-
34	邻苯二甲酸二甲酯	2.55	87.23	71	茚并[1,2,3-cd]芘	2.98	72.12
35	2,6-二硝基甲苯	3.50	86.22	72	二苯并[a,h]蒽	3.07	70.96
36	厄烯	3.11	75.58	73	苯并[g,h,i]芘	2.93	69.66
37	3-硝基苯胺	4.87	98.12				

3.5 样品测试结果

取固体废物样品 1 和样品 2，按照上述前处理方法进行样品前处理，测定结果如下：

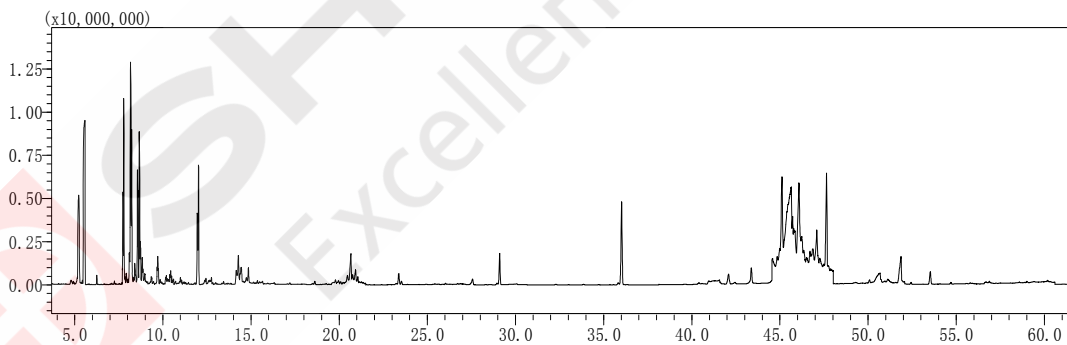


图 4. 样品 1 色谱图

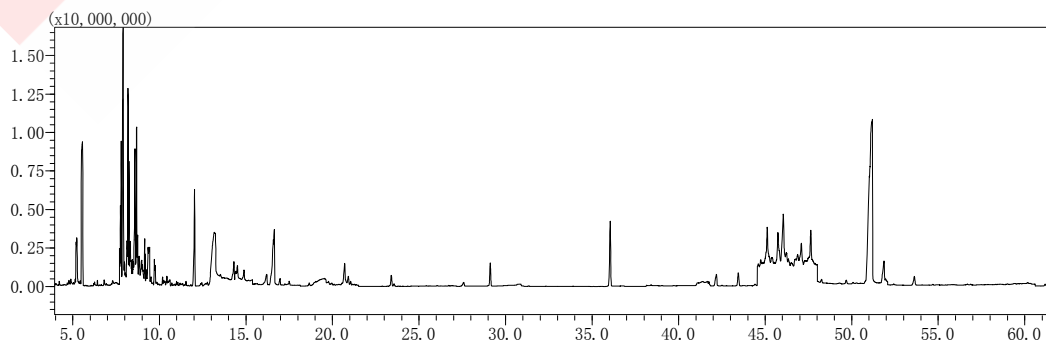


图 5. 样品 2 色谱图

表 4 样品测定结果(mg/kg)

No.	中文名称	样品 1	样品 2	No.	中文名称	样品 1	样品 2
1	N-亚硝基二甲胺	N.D	N.D	38	茈-d ₁₀	-	-
2	苯酚	N.D	N.D	39	茈	N.D	N.D
3	二-(2-氯乙基)醚	N.D	N.D	40	2,4-二硝基苯酚	N.D	N.D
4	2-氯苯酚	N.D	N.D	41	4-硝基苯酚	N.D	N.D
5	1,3-二氯苯	N.D	N.D	42	二苯并咪喃	N.D	N.D
6	1,4-二氯苯 d ₄	-	-	43	2,4-二硝基甲苯	N.D	N.D
7	1,4-二氯苯	N.D	N.D	44	茈	N.D	N.D
8	1,2-二氯苯	N.D	N.D	45	邻苯二甲酸二乙酯	N.D	N.D
9	2-甲基苯酚	N.D	N.D	46	4-硝基苯胺	N.D	N.D
10	二(2-氯异丙基)醚	N.D	N.D	47	4-氯苯基-苯基醚	N.D	N.D
11	4-甲基苯酚	N.D	N.D	48	4,6-二硝基-2-甲基苯酚	N.D	N.D
12	N-亚硝基二正丙胺	N.D	N.D	49	偶氮苯	N.D	N.D
13	六氯乙烷	N.D	N.D	50	4-溴苯基-苯基醚	N.D	N.D
14	硝基苯-d ₅	N.D	N.D	51	六氯苯	N.D	N.D
15	硝基苯	N.D	N.D	52	五氯苯酚	N.D	N.D
16	异佛尔酮	N.D	N.D	53	菲-d ₁₀	-	-
17	2-硝基苯酚	N.D	N.D	54	菲	N.D	N.D
18	2,4-二甲基苯酚	N.D	N.D	55	蒽	N.D	N.D
19	二(2-氯乙氧基)甲烷	N.D	N.D	56	咪唑	N.D	N.D
20	2,4-二氯苯酚	N.D	N.D	57	邻苯二甲酸二正丁酯	5.85	1.36
21	1,2,4-三氯苯	N.D	N.D	58	荧蒽	N.D	N.D
22	萘 d ₈	-	-	59	芘	N.D	N.D
23	萘	N.D	N.D	60	4,4'-三联苯-d ₁₄	N.D	N.D
24	4-氯苯胺	1.43	N.D	61	邻苯二甲酸丁酯卞基酯	N.D	N.D
25	六氯-1,3-丁二烯	N.D	N.D	62	苯并[a]蒽	N.D	N.D
26	四氯-3-甲基苯酚	N.D	N.D	63	屈-d ₁₂	-	-
27	2-甲基萘	N.D	N.D	64	屈	N.D	N.D
28	六氯环戊二烯	N.D	N.D	65	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	N.D	N.D
29	2,4,6-三氯苯酚	N.D	N.D	66	邻苯二甲酸二正辛酯	N.D	N.D
30	2,4,5-三氯苯酚	N.D	N.D	67	苯并[b]荧蒽	N.D	N.D
31	2-氟联苯	2.05	N.D	68	苯并[k]荧蒽	N.D	N.D
32	2-氯萘	N.D	N.D	69	苯并[a]芘	N.D	N.D
33	2-硝基苯胺	N.D	N.D	70	芘-d ₁₂	-	-
34	邻苯二甲酸二甲酯	N.D	N.D	71	茚并[1,2,3-cd]芘	N.D	N.D
35	2,6-二硝基甲苯	N.D	N.D	72	二苯并[a,h]蒽	N.D	N.D
36	卞烯	N.D	N.D	73	苯并[g,h,i]花	N.D	N.D

注：N.D 为未检出

4. 结论

本方法采用岛津 GCMS-QP2020 NX 测定固体废物中半挥发性有机物，在 0.05~5 mg/L 浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.995 以上。1 mg/L 标准品溶液连续进样 6 针，峰面积 RSD 均小于 6.98%，精密度良好。加标浓度为 1 mg/kg 时，回收率为 48.48%-126.86%。该方法简单方便，能有效的检测固体废物中半挥发性有机物的含量。



SHIMADZU
Excellence in Science

岛津能量色散 X 射线荧光和红外光谱仪鉴别仿冒橡胶制品

摘要：对疑似仿冒的橡胶制品使用岛津能量色散X射线荧光和红外光谱仪进行测试，结合岛津EDXIR软件对橡胶正品建立数据库，通过软件给出的匹配度数据，可以快速地鉴别橡胶仿冒品。

关键词：仿冒 能量色散型X射线荧光分析仪(EDX) 红外光谱仪(FTIR)

近来，在某大型生产企业中发生了较为严重的质量事故。在追查环节，怀疑为一级供应商为了节省成本，未按客户要求使用指定的二级供应商提供的橡胶制品，而是选用了价格更便宜的仿冒品。为了确证这一点，同时对指定采购品和疑似仿冒品进行取样，希望通过比对分析能确认质量事故的原因。

本文中使用的岛津能量色散型X射线荧光分析仪EDX-8000和傅立叶变换红外光谱仪IRTracer-100对采集的样品进行分析，发现了仿冒品与正品的部分差异。为了对两者的差异给出更准确的判定，本文使用岛津独有的EDXIR软件，将正品的谱图和数据注册到数据库中，再对疑似仿冒品进行匹配，从而对产品真伪鉴定提供了科学依据和高效快速的方法。

1 实验部分

1.1 仪器

EDX-8000 能量色散型 X 射线荧光分析仪

岛津 IRTracer-100 傅里叶变换红外光谱仪



1.2 测试条件

EDX 测试条件

电 压：50 kV

氛 围：真空

滤 光 片：1#、2#、4#、None

积分时间：100s

红外测试条件

波长范围：4000~700 cm^{-1}

分 辨 率：8 cm^{-1}

扫描次数：20

切趾函数：Happ-Genzel

1.3 样品

样品性状：黑色粘稠胶状物，其中正品有三个平行样。



图 1. 测试样品状态图

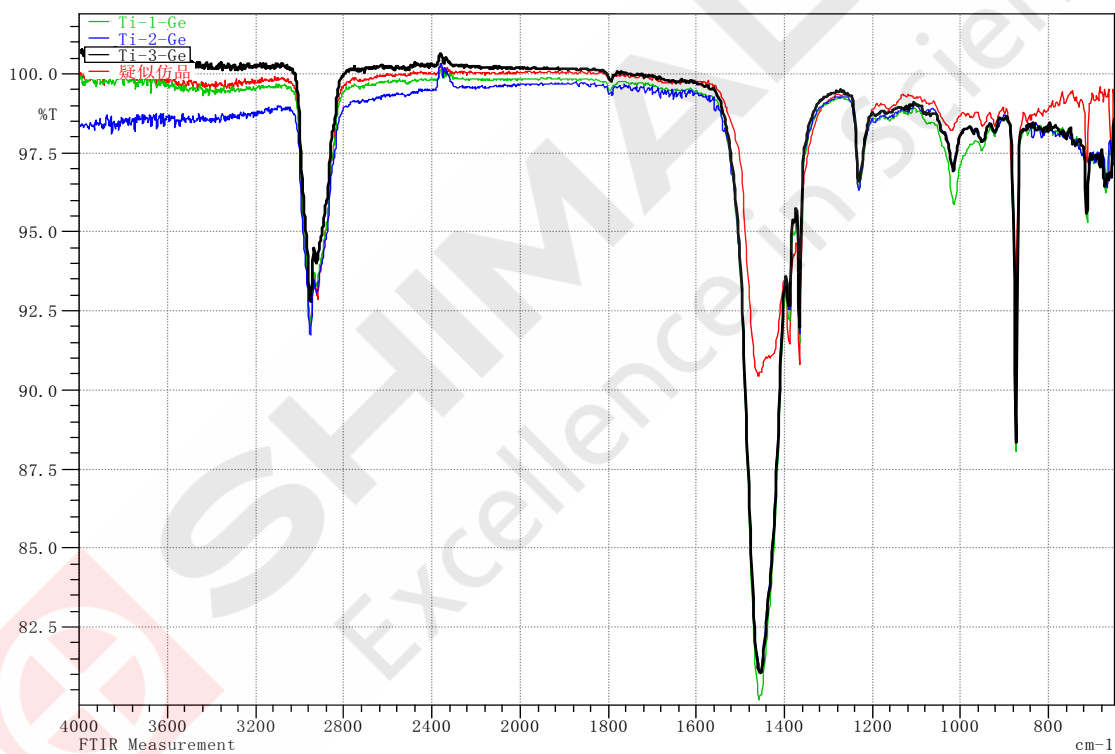
1.4 样品前处理

EDX: 将样品放入仪器样品仓中, 在真空下进行测试。

FTIR: 直接使用红外主机和 ATR 附件进行测试分析。

2 实验与结果

2.1 红外测试



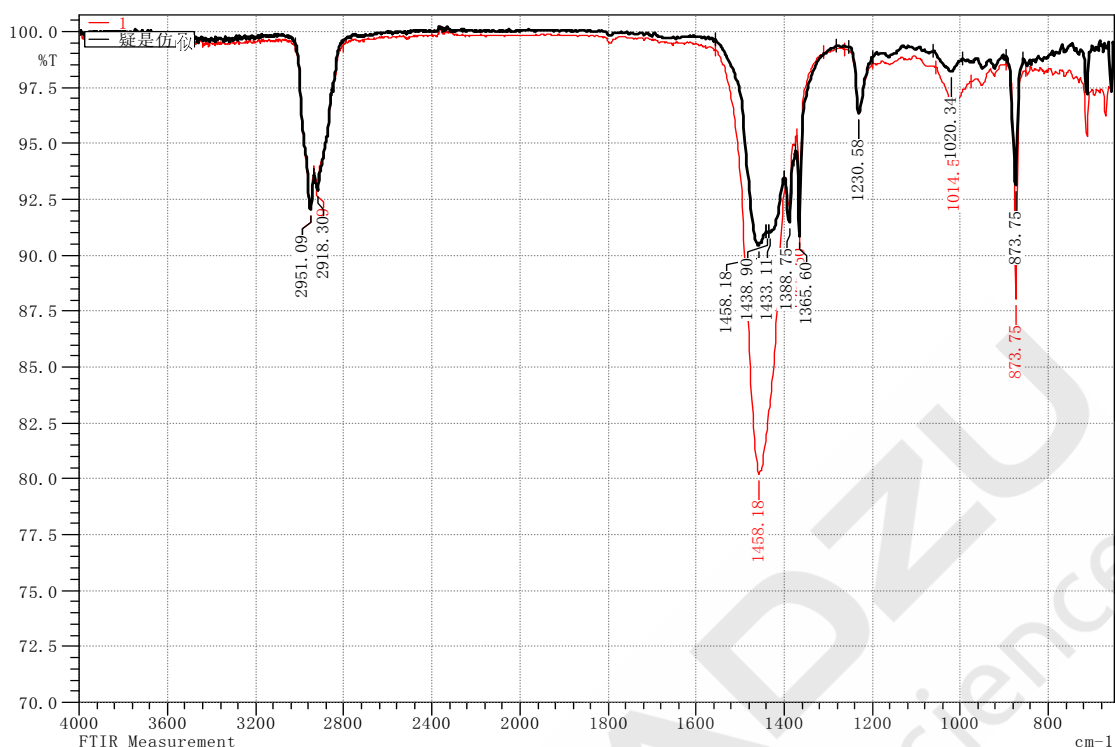


图 2. 正品和疑似仿冒品红外光谱重叠图

从红外谱图可以看出，正品和疑似仿冒品谱图基本一致，2951 和 2918 cm^{-1} 都是 C-H 的伸缩振动引起，在 1365 和 1460 cm^{-1} 附近都有峰，可以确认两个物质都含有 CH_3 。如果 1365 cm^{-1} 强度低于 1460 cm^{-1} ，说明 CH_3 数目少于 CH_2 ，1365 cm^{-1} 强度高于 1460 cm^{-1} ，说明 CH_3 数目多于 CH_2 。正品和疑似品红外光谱图强度 1460 cm^{-1} 有差异，疑似仿冒品 1460 cm^{-1} 强度明显比正品低，说明疑似品中 CH_2 数目比正品中数目少，判断可能是疑似仿冒品支链化不足引起。红外测试结果显示疑似仿冒品与正品是有差异的。

2.2 EDX 测试

三个正品平行样和疑似仿冒品的 EDX 测试结果如表 1，含量最高的无机元素为 Ca，三个正品平行样中 Ca 元素含量相近，而疑似仿冒品中 Ca 含量明显高于正品。正品中含有的 A 和 B 元素为标记物，这些元素的含量在测试结果中均得到了体现，而疑似仿冒品中未检测到这两项元素。这些特征足以将仿冒品与正品鉴别开。我们还发现，仿冒品中同时还含有少量 Pb 和 Br 等有害的杂质元素，但这些在正品中都没有检测到。杂质元素的检出表明疑似仿冒品的品质不及正品，用它替换正品，可能是质量事故发生的原因。

表 1. 所有样品的 EDX 测定结果

样品名称	正品-1 (%)	正品-2 (%)	正品-3 (%)	疑似仿冒品 (%)
Ca	12.7	11.5	13.5	19.2
Si	1.0	0.9	1.0	1.1
Mg	0.9	0.7	0.8	0.7
Al	0.2	0.2	0.2	0.1
Cl	0.04	0.02	0.03	0.07
S	0.1	0.1	0.1	0.07

Fe	0.1	0.1	0.1	0.1
Sr	0.01	0.01	0.01	0.01
A*	0.7	0.6	0.6	-
B*	0.2	0.3	0.3	-
K	-	-	-	0.06
Cu	-	-	-	0.005
Pb	-	-	-	0.001
Br	-	-	-	0.001
CHO	平衡	平衡	平衡	平衡

(*正品中添加的标记元素以 A 和 B 表示)

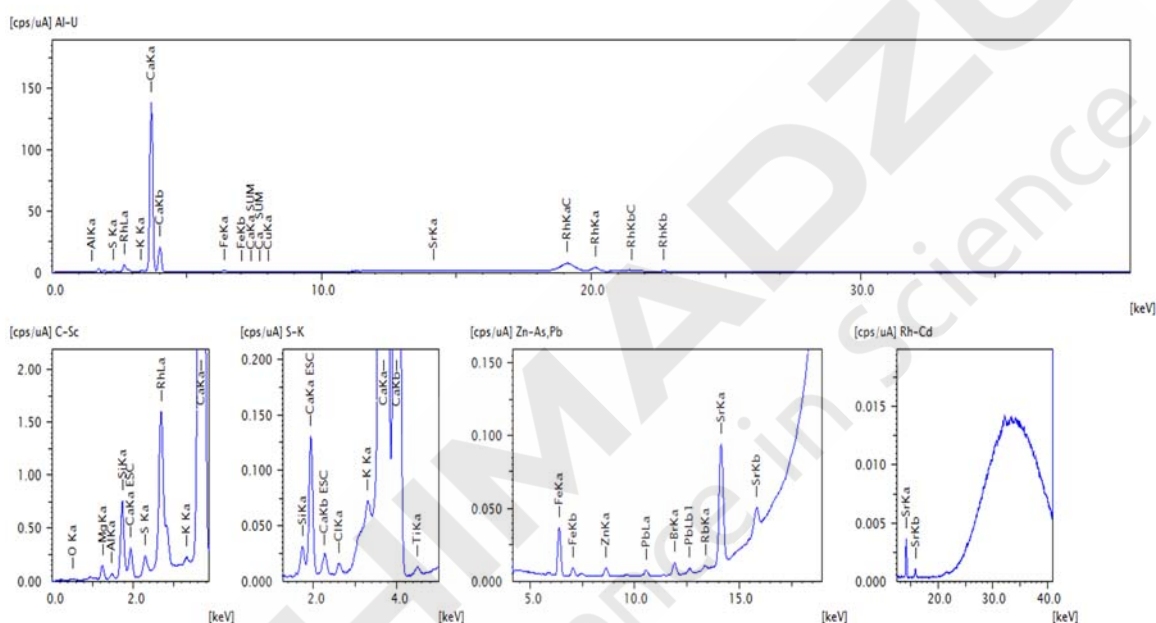


图 3. 疑似仿冒品的 EDX 测试谱图

2.3 EDXIR 分析

为了综合比较仿冒品与正品的差异，我们使用岛津独有的 EDXIR 软件对样品的 FTIR 和 EDX 数据进行了进一步分析。将“正品-1”的 EDX 和 FTIR 结果注册到数据库中，再对剩余的正品平行样和疑似仿冒品的两种数据进行分析，软件输出的匹配结果如表 2。

表 2. EDXIR 分析结果

样 品	EDX 与 FTIR 综合匹配度	FTIR 匹配度	EDX 匹配度
正品-2	0.924	0.927	0.921
正品-3	0.942	0.945	0.938
疑似仿冒品	0.849	0.852	0.846

上表中的匹配度，为 EDXIR 软件通过比较目标样品与谱库标准数据的 EDX 和 FTIR 结果后得出的数据，匹配度越接近 1，代表目标物与标准越接近。一般在综合匹配度大于 0.9 时，我们认为是同种材料。表 3 中，正品的两个平行样与数据库中注册的正品匹配度均大于 0.9，而疑似仿冒品的三项匹配度都低于 0.9，仅为约 0.85。通过表 3.中的匹配度数据，我们可以明确判定该“疑似仿冒品”的确是仿品，为客户后续追溯质量事故的原因提供了数据支撑。

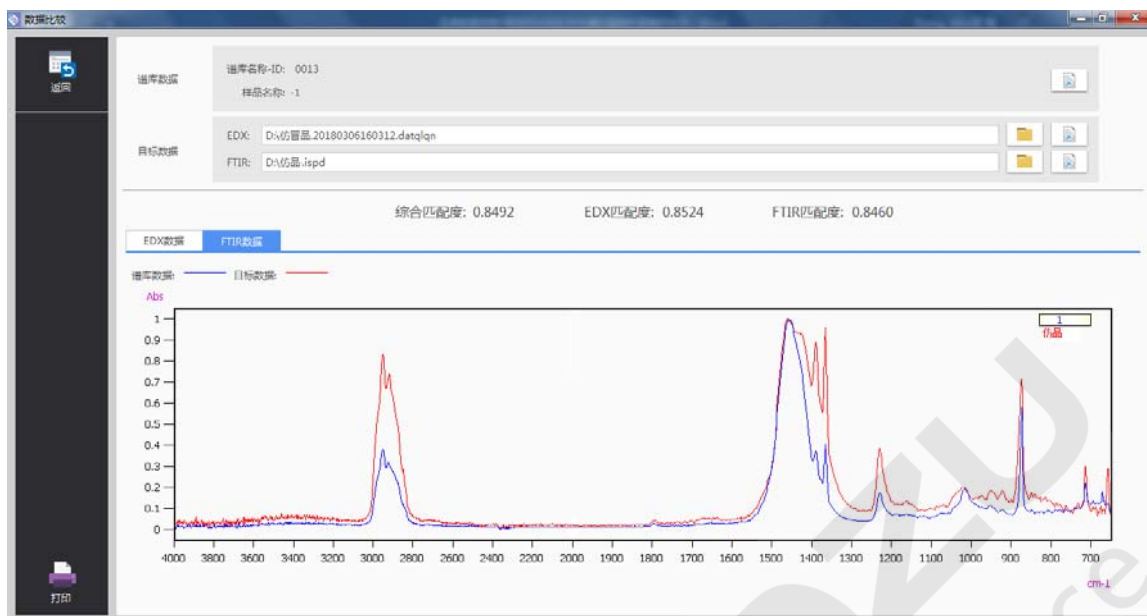


图 4. 疑似仿冒品的 EDXIR 分析界面

3 结论

本文使用能量色散型X射线荧光分析仪(EDX)和红外光谱仪(FTIR)对疑似仿冒橡胶制品进行了分析判定。结合岛津独有的EDXIR软件,通过使用正品橡胶的测试结果建立数据库,对疑似仿冒品与正品的差异以匹配度的方式进行量化,可以快速可靠的区分出橡胶疑似仿冒品与正品。

第三章 元素分析



随着人类工业和社会的发展,越来越多的重金属被释放到生物圈环境,造成污染事故频发。电子废弃物、冶金废物等富含重金属的危险废物、城市生活垃圾、受重金属污染的土壤和沉积物等是环境中重要的重金属污染源。重金属污染防治已成为当前和今后环境保护的重点。重金属污染物的存在和迁移,会导致自然和半自然生态系统(如江河和湖泊沉积物、土壤等)的环境污染,并危害人类和动植物健康。

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》,保障人体健康,规范环境监测工作,环保部批准了一系列的国家环境保护标准,如《HJ 781-2016 固体废物 22 种金属元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》、《HJ 687-2014 固体废物 六价铬的测定碱消解 火焰原子吸收分光光度法》、《HJ 752-2015 固体废物 铍镍铜和钨的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》等,为相关环境工作者固体废物的监测提供了科学依据。

固体废物样品基体复杂,样品种类繁多,成分差异比较大,同时前处理相对比较复杂,测定元素种类多且浓度范围宽,一般从 ppb~%。固体废物中元素分析检测常遇到样品量大,运行成本高;物理干扰,电离干扰和光谱干扰严重等问题,对仪器的稳定性、可靠性和耐受性提出了挑战。ICPMS-2030 是岛津一款具有开创性意义的产品,仪器运行成本低,且具有优异的灵敏度和检出限。最新研发的碰撞池技术极大地降低了干扰,从而实现了高灵敏度,进样系统和离子传输界面维护简单,保证稳定性。还有 ICPE-9800 系列、AA-6880&AA-7000 系列、X 射线等仪器均是元素分析的利器,在固体废物分析中具有广泛的应用。

本章展示了使用 ICP-MS、ICP-OES、AAS 和 EDX 等仪器在固体废物中元素分析的报告,供相关人员参考,以便更好地为环境监测提供准确的判断依据。岛津元素分析多机种完美搭配,助力环保打响固废重金属狙击战。各机种帮您轻松应对固体废物中的重金属元素含量的分析,实现从快速筛选分析到精确定量,从 ppb~%含量的广度分析。

原子吸收分光光度法测定固定废弃物铬渣中的总铬含量

摘要: 参考“十二五”环境《固体废物 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》标准(替代GB/T15555.6-1995),测定了GSB07-1019-1999铬渣标准样品中的总铬含量。实验结果表明,在0.00~5.00mg/L范围内线性关系良好,相关系数 $r=0.9997$,称样量为0.2g时,方法检出限为3.75mg/Kg,加标回收率在99.52~100.00%之间,该方法可准确快速的测定固体废物铬渣样品中的总铬含量。

关键词: 十二五 环境 固体废物 铬渣 原子吸收

铬渣属于重金属危险废物,其中含有的六价铬(Cr^{6+})易溶且不稳定,具有强氧化毒性,可以对人体、农作物机体造成损伤。研究表明,铬渣中含有的铬酸钙(属六价铬)还具有较强的致癌和致突变特性。据国家环保部2011年6月发布的《2010年中国环境状况公报》统计,截至2010年底,全国累计处置铬渣超过300万吨。列入整治方案的19个省(自治区、直辖市)中,河北、江苏、浙江、山东、湖北、重庆和陕西等7个省(直辖市)的铬渣已全部处置完毕。但尚有12个省市自治区(天津、山西、内蒙古、辽宁、吉林、河南、湖南、四川、云南、甘肃、青海、新疆)堆存着铬渣,数量大约100万吨。重金属造成的环境污染危害日益凸显,是当前亟待妥善解决的突出环境问题。2012年年初,国务院就已正式批复《重金属污染综合防治“十二五”规划》(简称《规划》),这是我国出台的第一个“十二五”专项规划,充分体现了党中央、国务院对重金属污染防治的高度重视。本方法使用GSB07-1019-1999铬渣标准样品,验证了十二五最新《固体废物 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》标准。

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

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 样品的前处理

准确称取0.2g(精确至0.0002g)固体废物样品于微波消解罐种,用少量水润湿后加入3mL浓 HNO_3 、1mL浓 HCl 和1mL $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ($w=5\%$)进行微波消解(表1:微波消解条件),冷却后将试液转移至50mL聚四氟乙烯烧杯中,控制电热板稳定,使样品保持微沸,驱赶白烟,取下烧杯稍冷,加入2mL去离子水、2mL H_2O_2 ,然后再电热板上继续加热,持续分次加热1mL H_2O_2 ,至沸腾现象不再产生或反应稳定,持续加热至内容物呈粘稠状。取下烧杯,加入 HCl 溶液3mL(1+2),温热解可溶性残渣,全量移至50mL容量瓶中,加入5mL NH_4Cl ($w=10\%$)溶液,去

离子水定容，待测。同法制备空白。

表 1. 微波消解条件

程序	升温时间 (min)	消解温度 (°C)	保持时间 (min)
第一步	10	室温~160	5
第二步	10	165~160	5

2 结果与讨论

2.1 仪器工作参数

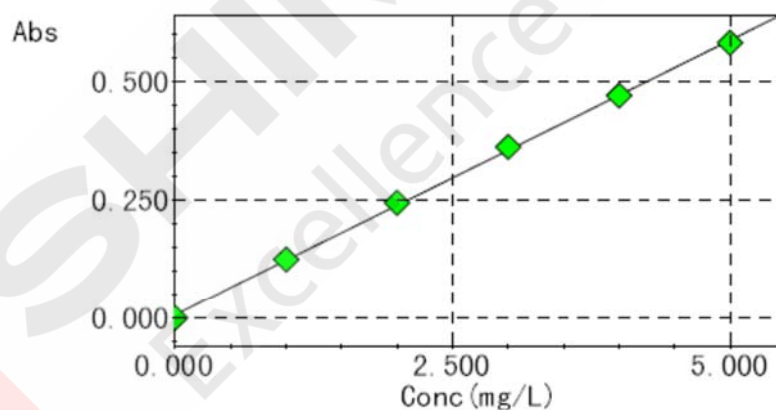
实验测定参数，请见表 2。

表 2. 实验测定参数

元素	Cr
测定波长	357.90 nm
狭缝宽度	0.7 nm
灯电流	10 mA
电灯方式	BGC-D2
燃气流量	3.2 L/min
助燃气流量	15 L/min

2.2 标准曲线及检出限

配制0.00, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00和5.00 mg/L铬的标准溶液，得到元素铬的工作曲线，如图1。



$$\text{Abs} = 0.11623\text{Conc} + 0.0070857$$

$$r = 0.9997$$

图 1. 铬元素标准曲线

在 0.00~5.00 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 $r=0.9997$ 。按照实验方法，称样量 0.2 g 时，该方法检出限为 3.75 mg/Kg。

2.3 样品测定结果

分别称取 GSB07-1019-1999 铬渣标准样品 2 份，微波消解定容到 50 mL 后，稀释 40 倍后分别测定试样中的铬含量，其结果见表 3。

表 3. 铬渣标准样品中铬元素的分析结果

样品名称	称样量 (g)	测定结果 (mg/L)	样品含量 (%)	标准含量 (%)	RSD (%)
铬渣标准样品	0.2012	3.21	3.21	3.21	0.88
铬渣标准样品	0.2018	3.21	3.21	3.21	0.76

该实验方法测定结果与 GSB07-1019-1999 铬渣标准样品的标准含量值相同。

2.4 加标回收实验

以同样的方法对铬渣样品进行前处理，样品前处理前，对 GSB07-1019-1999 铬渣标准样品进行了加标（加入 Cr 标准溶液 40 mg/L）回收率实验，其结果见表 4。

表 4. 铬渣标准样品的回收率

样品名称	加标前 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标后 (mg/L)	回收率 (%)
铬渣标准样品	3.21	1.00	4.22	100.00
铬渣标准样品	3.21	1.00	4.19	99.52

3 结论

本文参考“十二五”环境《固体废物 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》标准（替代 GB/T 15555.6-1995），测定了 GSB07-1019-1999 铬渣标准样品中的总铬含量。实验结果表明，在 0.00~5.00 mg/L 范围内线性关系良好，相关系数 $r=0.9997$ ，方法检出限为 3.75 mg/Kg，加标回收率在 99.52~100.00% 之间，该方法可准确快速的测定固体废物铬渣样品中的总铬含量。

碱消解-火焰原子吸收分光光度法测定固体废物中的六价铬

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 mg/L 。该方法操作简便, 精密度好, 适应性强, 可满足环境监测的需求。

关键词: 环境 固体废物 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 mg/kg , 扩散深度超过15米; 地下水中的六价铬最高浓度达 1417 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 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

岛津 AA-7000 原子吸收分光光度计

1.2 实验原理

在规定的温度和时间内, 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, Cr(VI)的还原和 Cr(III)的氧化的可能性都被降到最小。含 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 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) 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 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤掉。

(2) 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, 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HNO₃试剂为优级纯试剂,实验用水为超纯去离子水。

(1) 0.5 mol/L K₂HPO₄/0.5 mol/L KH₂PO₄ 缓冲溶液 (pH=7): 将 87.09 g K₂HPO₄ 和 68.04 g KH₂PO₄ 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 Na₂CO₃ 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 ₂
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

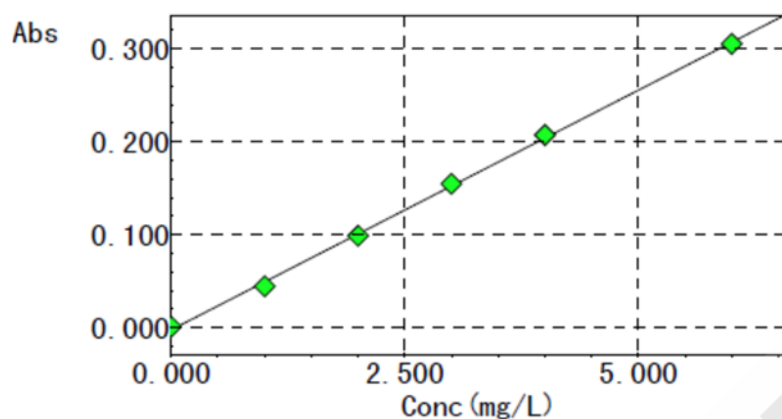
1.5 样品的前处理

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 MgCl₂ 和 0.5 mL 0.5 mol/L K₂HPO₄/0.5 mol/L KH₂PO₄ 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。

AA-6880 测定测定农用粉煤灰中的铜、钼、镍和铍含量

摘要: 参考《固体废物铍、镍、铜、钼的测定-石墨炉原子吸收分光光度法》和《固体废物铍、镍、铜、钼的测定-火焰原子吸收分光光度法》完成对四项元素的分析；实验表明：该方法所得各元素标准曲线线性关系良好，检出限低，回收率高，适合农用粉煤灰中4种元素含量的测定。

关键词: 农用粉煤灰 原子吸收 固体废物

粉煤灰，是从煤燃烧后的烟气中收捕下来的细灰，粉煤灰是燃煤电厂排出的主要固体废物。粉煤灰是我国当前排量较大的工业废渣之一，随着电力工业的发展，燃煤电厂的粉煤灰排放量逐年增加。大量的粉煤灰不加处理，就会产生扬尘，污染大气；若排入水系会造成河流淤塞，而其中的有毒化学物质还会对人体和生物造成危害。然而，粉煤灰的用途却是比较广泛，如作为混凝土的掺和料、改良土壤等。根据《GB8173-87农用粉煤灰中污染物控制标准》中的限值要求：铜、镍、钼的限值要分别低于250、200、10 mg/kg，2013年7月份新推出的征求意见稿《固体废物铍、镍、铜、钼的测定-石墨炉原子吸收分光光度法》和《固体废物铍、镍、铜、钼的测定-火焰原子吸收分光光度法》两项标准也重点指出了铜、镍、钼、铍的检测方法。

本文参照相关标准，采用微波消解的前处理方法，使用AA-6880检测了粉煤灰中的铜、镍、钼和铍含量。

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

实验所用器皿包括玻璃器皿和聚四氟乙烯容器（30% 硝酸浸泡 24 小时）；实验所用硝酸为优级纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

1.3 仪器条件和参数

配制 4 种元素的一系列标准溶液，开机待仪器稳定后，按表 1 和表 2 中的仪器工作条件，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	燃烧头 高度 (mm)	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 ₂ H ₂	7	BGC-D2	0.7	8	1.8	15.0

Ni	232.0	Air- C ₂ H ₂	7	BGC-D2	0.2	12	1.6	15.0
Be	234.9	N ₂ O- C ₂ H ₂	11	BGC-D2	0.7	16	7.0	11.0

表 2. 石墨炉法工作条件

元 素	波长 (nm)	狭缝 (nm)	点灯 方式	灯电流 (mA)	干燥		灰化		原子化		清洁	
					温度 (°C)	时间 (s)	温度 (°C)	时间 (s)	温度 (°C)	时间 (s)	温度 (°C)	时间 (s)
Mo	313.3	0.2	BGC- D2	10	250	33	1200	3	2800	3	2850	2

注：测定时，加入 5 μL 浓度为 100 mg/L 的硝酸钡+硝酸镁为基体改进剂

1.4 样品前处理

将粉煤灰至于 120°C 烘箱里面干燥一个小时左右，冷却至室温，然后精确称量 0.5 g 粉煤灰于聚四氟乙烯微波消解罐中，加入 5 mL 硝酸、3 mL 氢氟酸和 2 mL 盐酸，消解结束之后冷却至室温，然后加入 4 mL 高氯酸再运行一个微波消解过程；两次微波消解的程序参考表 3。

样品消解结束之后，将样品转移到聚四氟乙烯烧杯中，将烧杯置于加热板上，于 180 °C 的温度下加热赶酸至烧杯内液体近干后以 1% 硝酸定容于 50 mL 容量瓶内，过滤残渣待测。

除不称取样品外，按照上述同样步骤做样品空白实验。

表 3. 微波消解升温程序

步骤	时间(min)	温度(°C)
升温 1	15	210
恒温 2	30	210

2 结果与讨论

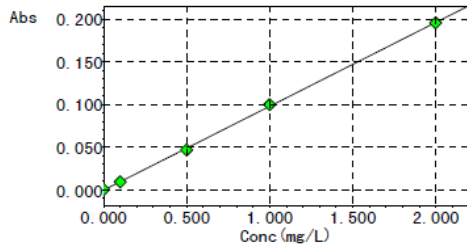
2.1 标准曲线及方程式

依照表 4 中所述，配制 4 种元素的不同浓度标准溶液，以测得的吸光度值为纵坐标，浓度为横坐标，得标准曲线。

表 4. 各元素标准曲线浓度

元素	浓度				
Cu	0	0.1	0.5	1.0	2.0
Ni	0	0.1	0.5	1.0	2.0
Be	0	0.1	0.2	0.5	1.0
Mo	0	5.0	10.0	20.0	---

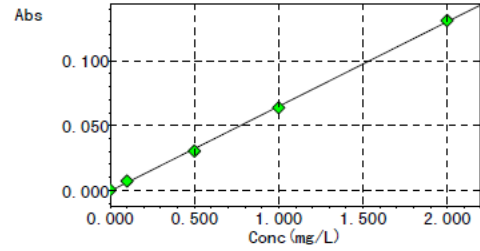
注：Cu、Ni 和 Be 浓度单位为 mg/L， Mo 浓度单位为 μg/L。



$$\text{Abs} = 0.098232\text{Conc} - 6.7316e-005$$

$$r = 0.9998$$

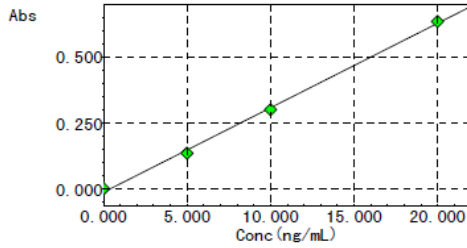
图 1. Cu 标准曲线



$$\text{Abs} = 0.065217\text{Conc} - 0.00043598$$

$$r = 0.9997$$

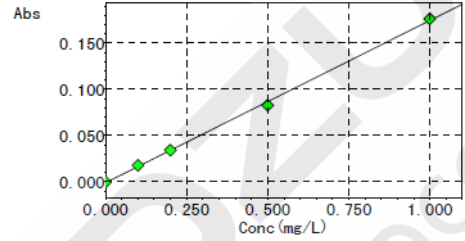
图 2. Ni 标准曲线



$$\text{Abs} = 0.031992\text{Conc} - 0.012480$$

$$r = 0.9991$$

图 3. Mo 标准曲线



$$\text{Abs} = 0.17537\text{Conc} - 0.00091472$$

$$r = 0.9995$$

图 4. Be 标准曲线

在各自的浓度范围内，4种检测元素的吸光度与浓度有着良好的线性关系，相关系数为 $r = 0.9991 \sim 0.9998$ 。

2.2 方法检出限

按照实验方法，对空白溶液重复测定 11 次，根据 3 倍的标准偏差除以标准曲线斜率求得各元素的检出限，结果如表 5 所示：

表 5. 各元素检出限

元素	Cu	Ni	Mo	Be
检出限	0.006	0.005	0.85	0.005

注：Cu、Ni 和 Be 浓度单位为 mg/L，Mo 浓度单位为 $\mu\text{g/L}$ 。

2.3 样品检测结果、加标回收率和精密度

粉煤灰消解定容后按照表 1 和表 2 中条件检测，得样品中 4 种元素含量；粉煤灰加标后，以同样的方法前处理后检测得加标后含量，并计算加标回收率和精密度。

表 6. 样品分析结果

元素名称	Cu	Ni	Mo	Be
测定结果 (mg/kg)	81.9	39.9	0.64	8.05
RSD (%)	0.44	1.38	3.0	2.67

表 7. 加标回收率和精密度

元素	粉煤灰				
	加标前	加标量	加标后	回收率(%)	RSD(%)
Cu	0.823	1.0	1.897	107.4	0.48
Ni	0.399	0.6	1.028	104.8	2.66
Mo	10.399	5	15.475	101.5	4.64
Be	0.081	0.05	0.137	112	1.86

注：Cu、Ni 和 Be 浓度单位为 mg/L， Mo 浓度单位为 $\mu\text{g/L}$ 。

3 结论

参考《GB8173-87农用粉煤灰中污染物控制标准》、《固体废物铍、镍、铜、钼的测定-石墨炉原子吸收分光光度法》和《固体废物铍、镍、铜、钼的测定-火焰原子吸收分光光度法》等相关标准，使用AA-6880测定了粉煤灰中Cu、Ni、Mo、Be这4种元素的含量。实验表明：该方法所得各元素标准曲线线性相关系数 $r=0.9991\sim 0.9998$ ，回收率在101.5~114%之间，完全满足固体废物中四种元素的分析要求。

火焰原子吸收法测定飞灰中的镍、铜、铅、锌、镉含量

摘要：参考最新环境标准《固体废物 镍 铜的测定》以及《固体废物 铅 锌 镉的测定》征求意见稿，采用微波消解-火焰原子吸收光谱法测定了飞灰中镍、铜、铅、锌、镉的含量，实验结果表明：该方法所得各元素标准曲线线性关系良好，检出限低，回收率好，可满足飞灰等固体废物重金属元素的检测需求。

关键词：固体废物 飞灰 火焰原子吸收法

随着城市建设的快速发展，城市垃圾量正常迅猛，并且成分复杂。垃圾焚烧技术作为一种主要的固体废物处理手段，飞灰产物大约占焚烧垃圾的 3%左右，很大程度缩减了垃圾体积。然而焚烧过程中，大量的重金属在高温条件下挥发进入烟气，并最终富集于飞灰中，给环境带来潜在的污染。目前飞灰主要处置手段包括垃圾填埋及资源化处理。分析表明：垃圾焚烧飞灰并不是化学惰性物质，其中 Cd、Pb、Zn 等重金属在一定条件下会迁移，污染土壤和地下水。因此如何安全有效地处置垃圾焚烧飞灰成为急需解决的环境问题。

本文参考《固体废物 镍 铜的测定》以及《固体废物 铅 锌 镉的测定》，采用飞灰全量微波消解-火焰原子吸收光谱法测定了飞灰中镍、铜、铅、锌、镉的含量。

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

实验所用玻璃器皿和聚四氟乙烯烧杯均用硝酸溶液（1+1）浸泡 24 小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用 HNO₃、HCl 与 H₂O₂ 均为为优级纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品前处理

精确称量 0.1 g 飞灰试样，置于微波消解罐中，用少量水润湿后加入 6 mL 浓硝酸，2 mL 浓盐酸，2 mL 氢氟酸，混合均匀后开始微波消解。微波完成并冷却后，将消解液转移至聚四氟乙烯烧杯，置于电热板 150~160°C 下赶酸，蒸至近干。取下烧杯，冷却后加入 1 mL 浓硝酸溶解残渣，以超纯去离子水转移并定容至 50 mL 容量瓶中，待测。同时做样品空白溶液。

1.4 仪器条件和参数

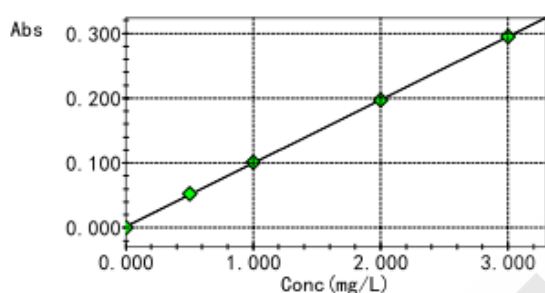
配制个元素的标准溶液。仪器稳定后，按表 1 仪器工作条件，标准曲线法计算结果。

表 1. 仪器测定条件

元素	测定波长(nm)	通带宽度(nm)	灯电流(mA)	点灯方式	火焰类型	燃气流量(L/min)	助燃气流量(L/min)	燃烧器高度(mm)
Ni	232.0	0.2	12	BGC-D ₂	Air-C ₂ H ₂	1.6	15.0	7
Cu	324.8	0.7	8	BGC-D ₂	Air-C ₂ H ₂	1.8	15.0	7
Pb	283.3	0.7	10	BGC-D ₂	Air-C ₂ H ₂	2.0	15.0	7
Zn	213.9	0.7	8	BGC-D ₂	Air-C ₂ H ₂	2.0	15.0	7
Cd	228.8	0.7	8	BGC-D ₂	Air-C ₂ H ₂	1.8	15.0	7

2 结果与讨论

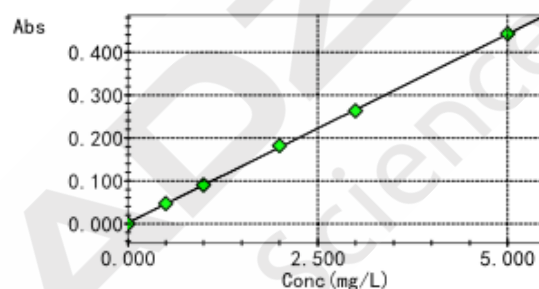
2.1 线性方程和检出限



$$\text{Abs} = 0.097747\text{Conc} + 0.0021095$$

$$r = 1.0000$$

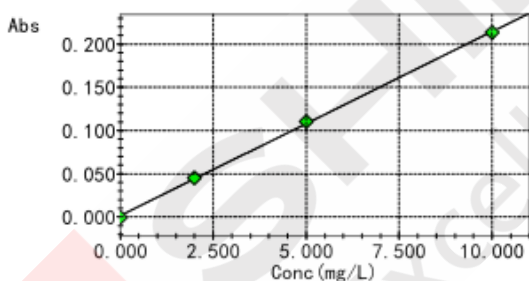
图 1. Ni 标准曲线



$$\text{Abs} = 0.087911\text{Conc} + 0.0024199$$

$$r = 0.9999$$

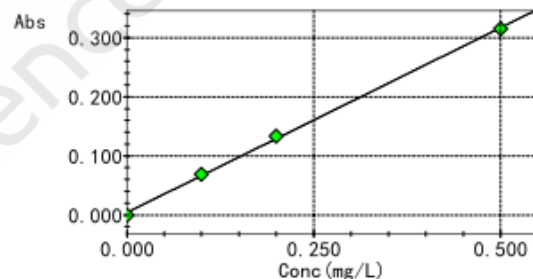
图 2. Cu 标准曲线



$$\text{Abs} = 0.021286\text{Conc} + 0.0017599$$

$$r = 0.9998$$

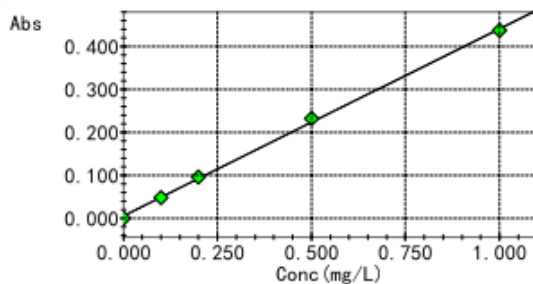
图 3. Pb 标准曲线



$$\text{Abs} = 0.62593\text{Conc} + 0.0041393$$

$$r = 0.9996$$

图 4. Zn 标准曲线



$$\text{Abs} = 0.43514\text{Conc} + 0.0057092$$

$$r = 0.9995$$

图 5. Cd 标准曲线

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各个元素的检出限。线性方程和检出限结果如表 2 所示：

表 2. 各个元素检出限

元素	Ni	Cu	Pb	Zn	Cd
检出限(mg/L)	0.012	0.010	0.028	0.001	0.002

2.2 样品测定结果、回收率和精密度

选取两份平行样品，消解后定容检测，得样品中各元素含量；样品中加标后，以同样的方法前处理后检测得加标后含量，并计算加标回收率和精密度。

表 3. 样品检测结果以及精密度

元素名称	样品序号	称样量 (g)	样品浓度 (mg/L)	RSD (%)	定容体积 (mL)	稀释倍数	实际含量 (mg/Kg)	平均含量 (mg/Kg)
Ni	1#	0.0971	0.0408	2.32	50	1	21.0	21.4
	2#	0.1056	0.0459	2.14	50	1	21.8	
Cu	1#	0.0971	0.6982	0.11	50	1	359.5	360.4
	2#	0.1056	0.7630	0.00	50	1	361.3	
Pb	1#	0.0971	5.1161	0.38	50	1	2634.5	2624.3
	2#	0.1056	5.5210	0.41	50	1	2614.1	
Zn	1#	0.0971	0.2688	0.04	50	25	3460.6	3440.4
	2#	0.1056	0.2889	0.46	50	25	3420.3	
Cd	1#	0.0971	0.1452	0.21	50	1	74.8	75.2
	2#	0.1056	0.1597	0.85	50	1	75.6	

表 4. 1#样品加标回收率和精密度

元素	粉煤灰				
	样品浓度 (mg/L)	加标量 (mg/L)	测定浓度 (mg/L)	回收率(%)	RSD(%)
Ni	0.0408	1.0	1.0352	99.4	0.55
Cu	0.6982	1.0	1.7720	107.4	0.09
Pb	5.1161	2.0	7.0026	94.3	0.09
Zn	0.2688	0.1	0.3557	86.9	0.09
Cd	0.1452	0.1	0.2502	105.0	0.25

3 结论

本文采用微波消解-火焰原子吸收光谱法测定了飞灰样品中镍、铜、铅、锌、镉等五种重金属的含量。实验结果表明，该方法线性相关系数 $r=0.9995\sim 1.0000$ ，加标回收率 $86.9\sim 107.4\%$ 。该方法操作简便，精密度好，适应性广，可满足飞灰等固体废物中重金属元素检测需求。

ICP-OES 法测定垃圾填埋场渗滤液中的多种金属元素

摘要: 本文参考GB 16889-2008《生活垃圾填埋场污染控制标准》和HJ 564-2010《生活垃圾填埋场渗滤液处理工程技术规范(试行)》，采用ICP-OES法测定了欧洲标准物质LGC-6177垃圾填埋场渗滤液中的10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 $r > 0.99995$ ，方法检出限低，精密度高，RSD小于2.0%，测定结果与标准值吻合，可同时测定垃圾渗滤液中的多种金属元素。

关键词: 环境 垃圾渗滤液 金属 ICP-OES

垃圾填埋场渗滤液是一种高浓度有机废水， $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量高，而且含有多种重金属离子。垃圾渗滤液中的污染物主要来自：垃圾本身含有的大量可溶性有机物和无机物；在雨水、地表水或地下水的浸入过程中所溶解而进入渗滤液的有机物和无机物；垃圾通过生物、物理、化学作用产生的可溶性物质以及覆土和周围土壤中进入渗滤液的可溶性物质。垃圾渗滤液作为高浓度有机废水，若未经处理直接排放，对填埋场周围的地下水、地表水和土壤均会造成严重的污染。在渗滤液处理的试验研究和工程实践中，人们有时不加区别地认为，重金属离子会对生物处理过程产生严重的抑制和毒害作用，因此在生物处理前需经预处理去除重金属离子。事实上，许多渗滤液中的重金属离子浓度很低，不会对生化处理造成危害。但有时会由于接纳某些工业垃圾造成重金属离子浓度超标，则应对工业垃圾进行预处理。因而对渗滤液中重金属有一个全面深入的认识是非常必要的。本文使用 ICP-OES 法建立了测定垃圾填埋场渗滤液中的多种金属元素的分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPE-9000 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，实验用水为超纯去离子水。

LGC-6177 垃圾填埋场渗滤液(英国政府化学家实验室)

1.3 样品的前处理

LGC-6177 垃圾填埋场渗滤液中 Ca、Mg、K 和 Na 元素稀释 100 倍后进行测定；Fe 元素稀释 12.5 倍进行测定，其他元素直接进样测定。

1.4 仪器参数

对于主含量元素的检测，适合采用轴向和径向观测方式，可获得较大线性范围，实现高低元素含量同时分析。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	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 5.0% (体积比) 硝酸溶液配制 B, Ca, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, P, K 和 Na 元素的不同浓度的标准溶液于 100 mL 容量瓶中, 如表 2。

表 2. 各元素标准曲线浓度及测定波长

测定元素	波长 (nm)	标准曲线浓度 (mg/L)							
		Blank	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6	STD7
B	249.773	0	--	--	3	5	10	20	--
Ca*	317.933	0	0.5	1	3	5	--	--	--
Cr	205.552	0	0.1	0.3	0.5	1	--	--	--
Fe	238.204	0	0.5	1	3	5	--	--	--
Mg*	279.553	0	0.5	1	3	5	--	--	--
Mn	257.610	0	0.1	0.3	0.5	1	--	--	--
Ni	231.604	0	0.1	0.3	0.5	1	--	--	--
P	177.499	0	--	--	3	5	10	20	
K*	766.490	0	--	--	--	5	10	20	50
Na*	589.592	0	--	--	--	5	10	20	40

*: 采用径向观测

2.2 部分元素的标准曲线

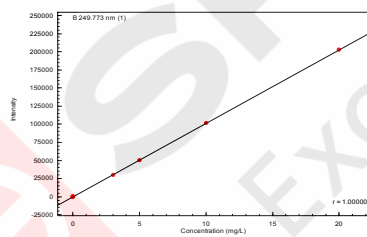


图 1. B 元素标准曲线

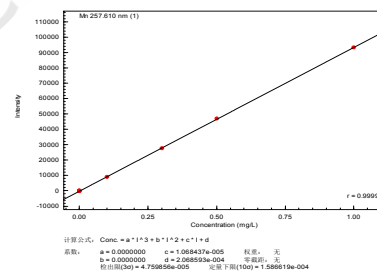


图 2. Mn 元素标准曲线

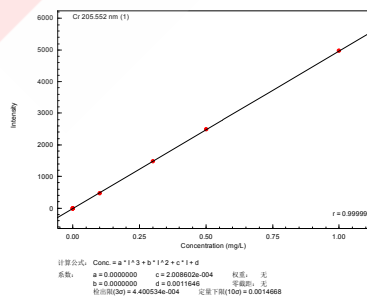


图 3. Cr 元素标准曲线

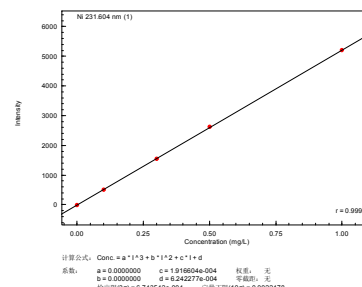


图 4. Ni 元素标准曲线

2.3 部分元素的谱峰轮廓

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 6~9。

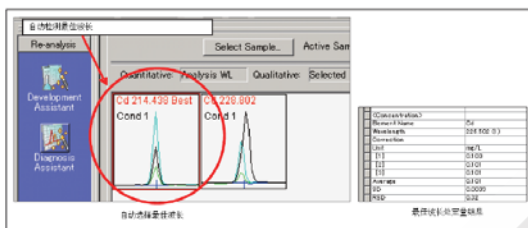


图 5. ICPEsolution 软件“自动选择最佳波长”功能示意图

B 249.773 Best
条件1

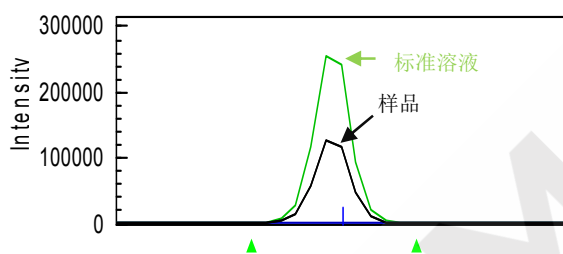


图 6. B 元素谱峰轮廓图

Mn 257.610 Best
条件1

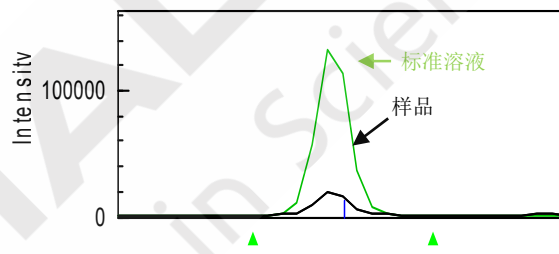


图 7. Mn 元素谱峰轮廓图

Cr 205.552 Best
条件1

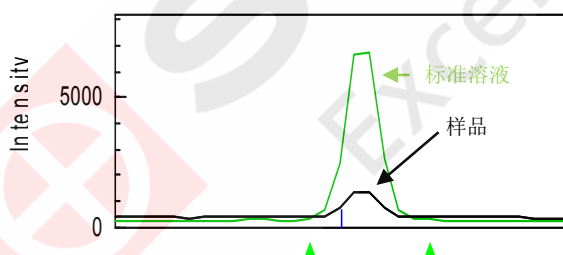


图 8. Cr 元素谱峰轮廓图

Ni 231.604 Best
条件1

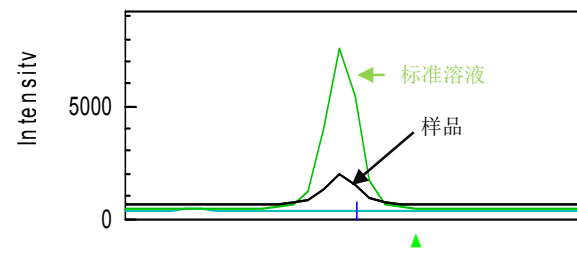


图 9. Ni 元素谱峰轮廓图

2.4 方法检出限和精密度实验及垃圾渗滤液样品分析结果

使用 ICP-OES 法直接测定欧洲标准物质 LGC-6177 垃圾填埋场渗滤液中的 10 种金属元素，同时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 (3σ)。

表 3. LGC-6177 垃圾填埋场渗滤液样品分析结果

测定元素	检出限 (mg/L)	LGC-6177 标准值	LGC-6177 测定结果	单位	RSD (%)
B	0.0005	9.8±0.5	9.86	mg/L	0.48
Ca*	0.006	74.8±1.7	73.1	mg/L	0.75
Cr	0.0004	0.18±0.02	0.16	mg/L	0.69
Fe	0.0003	3.8±0.2	3.99	mg/L	0.57
Mg*	0.00006	73.5±2.7	73.8	mg/L	0.12
Mn	0.00005	0.14±0.02	0.13	mg/L	0.41
Ni	0.0007	0.21±0.02	0.19	mg/L	0.46
P	0.008	11.5±1.5	13	mg/L	0.23
K*	0.20	780±14	787	mg/L	1.21
Na*	0.04	1750±29	1760	mg/L	0.74

3 结论

本文采用 ICP-OES 法测定了欧洲标准物质 LGC-6177 垃圾填埋场渗滤液中的 10 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 $r>0.99995$,方法检出限低,精密度高,RSD 小于 2.0%,测定结果与标准值吻合,可同时测定垃圾渗滤液中的多种金属元素。该方法对垃圾渗滤液中金属元素含量监控处理和环境影响评价具有一定指导意义。

ICP-OES 法测定固体废物中 22 种金属元素的含量

摘要: 参考环境标准 HJ 781-2016《固体废物 22 种金属元素的测定 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固体废物尾矿渣中 Cu、Fe、Mg、Ti 等多种金属元素含量，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，可满足固体废物中 22 种元素的含量分析。

关键词: 固体废物 ICP-OES 金属元素

随着人类工业和社会的发展，越来越多的重金属被释放到环境中，造成污染事故频发。其中，电子废弃物、冶金废物、城市生活垃圾、受污染的土壤和沉积物等固体废物是环境中重要的重金属污染源。因此，准确测定固体废物中的金属元素含量，对固体废物的处置方式选择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固体废物中重金属的检测方法。ICP-OES 用于金属元素分析，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 3 月 1 日实施的环境标准 HJ 781-2016《固体废物 22 种金属元素的测定 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，测定了固体废物尾矿渣中的 22 种金属元素含量。

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；实验所用的 HCl、HNO₃ 和 H₂O₂ 等试剂为优级纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品的前处理

样品：实验样品由湖南省郴州市环境监测站提供

称取 0.25 g 试样置于微波消解罐中，用少量水润湿后加入 9 mL 浓硝酸、2 mL 浓盐酸及 2 mL 过氧化氢，预消解 15 min 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 200℃ 加热赶酸至溶液约剩 2~3 mL，取下冷却后将消解液转移至 25 mL 容量瓶中，用超纯水定容至刻线，摇匀，待测。同法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	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)
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 标准曲线溶液配制

配制介质为 5% HNO_3 的 Ag、Al、Ba、Be、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Na、Ni、Pb、Sr、Ti、V、Tl、Sb 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 2 所示。

表 2. 多元素标准溶液浓度及波长

元素	波长 (nm)	标准曲线浓度(mg/L)				
		Blank	STD1	STD2	STD3	STD4
Ag	328.068	0.00	0.25	0.50	1.00	2.00
Ba	455.403	0.00	0.25	0.50	1.00	2.00
Be	234.861	0.00	0.25	0.50	1.00	2.00
Ca	393.366	0.00	0.25	0.50	1.00	2.00
Cd	228.802	0.00	0.25	0.50	1.00	2.00
Cr	267.716	0.00	0.25	0.50	1.00	2.00
Cu	324.754	0.00	0.25	0.50	1.00	2.00
Fe	259.940	0.00	0.50	1.00	2.00	4.00
K	769.896	0.00	0.25	0.50	1.00	2.00
Mg	279.553	0.00	0.25	0.50	1.00	2.00
Na	588.995	0.00	0.25	0.50	1.00	2.00
Pb	216.999	0.00	0.50	1.00	2.00	4.00
Sr	421.552	0.00	0.25	0.50	1.00	2.00
Ti	334.941	0.00	0.25	0.50	1.00	2.00
V	311.071	0.00	0.25	0.50	1.00	2.00
Tl	190.864	0.00	0.25	0.50	1.00	2.00
Sb	206.833	0.00	0.25	0.50	1.00	2.00

元素	波长 (nm)	标准曲线浓度(mg/L)				
		Blank	STD5	STD6	STD7	STD8
Al ⁺	396.153	0.00	10.0	25.0	50.0	100.0
Co ⁺	238.892	0.00	10.0	25.0	50.0	100.0
Mn ⁺	260.569	0.00	10.0	25.0	50.0	100.0
Ni ⁺	341.476	0.00	10.0	25.0	50.0	100.0
Zn ⁺	213.856	0.00	10.0	25.0	50.0	100.0

注：⁺为径向观测

2.2 部分元素标准曲线如下：

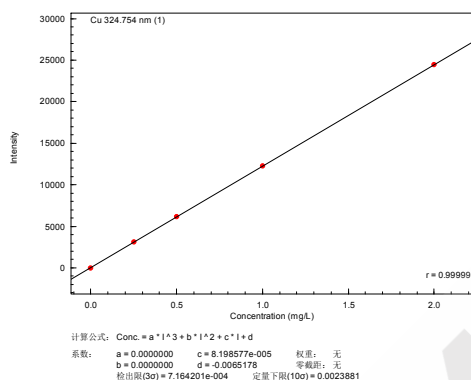


图 1. Cu 元素的标准曲线

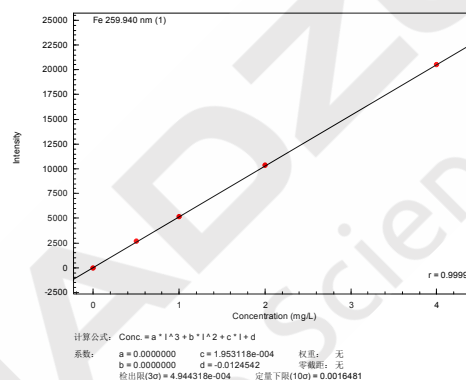


图 2. Fe 元素的标准曲线

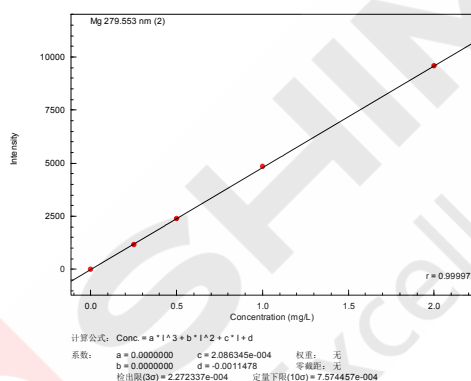


图 3. Mg 元素的标准曲线

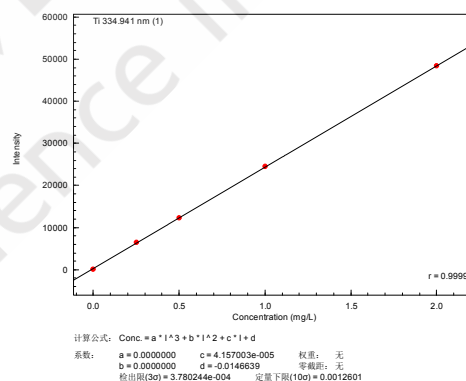


图 4. Ti 元素的标准曲线

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。

Cu 324.754 Best

条件1

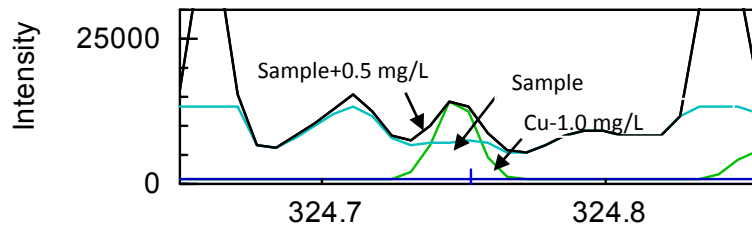


图 5. Cu 元素谱峰轮廓图

Fe 259.940 Best

条件1

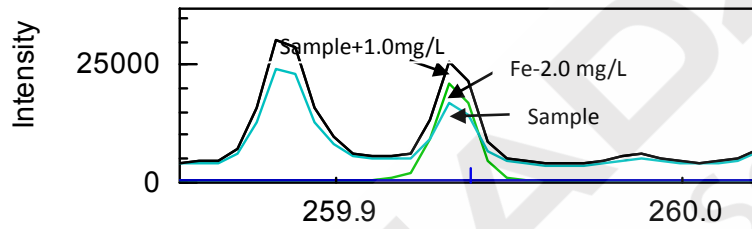


图 6. Fe 元素谱峰轮廓图

Mg 279.553 Best

条件2

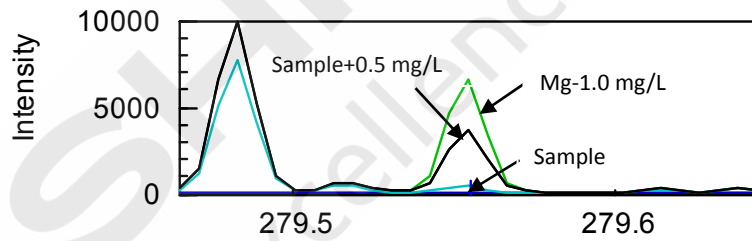


图 7. Mg 元素谱峰轮廓图

Ti 334.941 Best

条件1

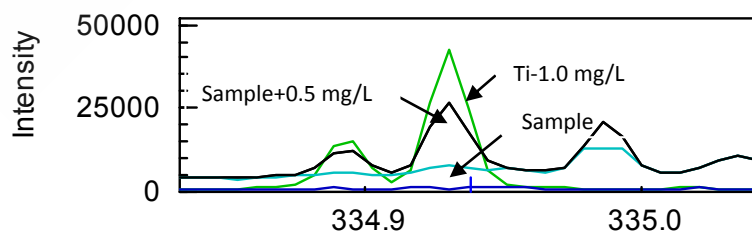


图 8. Ti 元素谱峰轮廓图

2.4 样品分析及检出限

使用 ICPE-9820 直接测定固体废物尾矿渣中 22 种金属元素的含量。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 (3σ)。实验结果见表 3。

表 3. 固体废物分析及加标回收率实验

元素	方法检出限 (mg/L)	测定结果 (mg/L)	样品含量 (mg/kg)	加标值 (mg/L)	加标后测定值 (mg/L)	回收率 (%)
Ag	0.0009	0.11	11	0.50	0.68	114
Al	1.6	30.4	3040	50.0	76.9	93
Ba	0.0001	0.03	3	0.50	0.46	86
Be	0.00006	0.01	1	0.50	0.44	86
Ca	0.0052	1.02	102	0.50	1.53	102
Cd	0.0005	0.03	3	0.50	0.47	88
Co	0.004	312	31200	50.0	355	86
Cr	0.0004	0.10	10	0.50	0.57	94
Cu	0.0007	0.15	15	0.50	0.66	102
Fe	0.0005	1.31	131	1.00	2.16	85
K	0.036	N.D.	N.D.	0.50	0.51	102
Mg	0.0003	0.05	5	0.50	0.54	98
Mn	0.0012	162	16200	50.0	206	88
Na	0.015	N.D.	N.D.	0.50	0.53	106
Ni	0.53	1670	167000	50.0	1720	100
Pb	0.018	3.90	390	1.00	4.86	96
Sr	0.00006	0.36	36	0.50	0.82	92
Ti	0.0004	0.02	2	0.50	0.49	94
V	0.0004	0.03	3	0.50	0.51	96
Zn	0.0024	9.14	914	50.0	55.8	93
Tl	0.0056	0.88	88	0.50	1.33	90
Sb	0.011	0.35	35	0.50	0.81	92

注：N.D.表示未检出

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固体废物尾矿渣中 Cu、Fe、Mg、Ti 等 22 种金属元素含量，分析结果加标回收率良好。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，可满足固体废物中高低含量多种金属元素同时分析的要求。

微波消解 ICP-OES 法测定飞灰中的多种金属元素

摘要: 本文参考“十二五”最新环境标准《固体废物 痕量金属元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》，采用微波消解前处理飞灰样品，ICP-OES法测定了欧洲标准物质BCR-176R (European Reference Materials (ERM)) 飞灰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 $r>0.99992$ ，方法检出限低，精密度高，RSD小于2.0%，测定结果与标准值吻合，可同时测定飞灰中的多种金属元素。

关键词: 环境 雾霾 空气污染 $PM_{2.5}$ 颗粒物 飞灰

我国各地由细颗粒物 $PM_{2.5}$ (空气动力学直径小于 $2.5\mu m$ 的所有颗粒物) 污染引起的灰霾天气频频发生，受到了社会的广泛关注。 $PM_{2.5}$ 有 6 个重要来源，分别是土壤尘、燃煤、生物质燃烧、汽车尾气与垃圾焚烧、工业污染和二次无机气溶胶。如果将燃煤、工业污染和二次无机气溶胶三个来源合并起来，化石燃料燃烧排放成为 $PM_{2.5}$ 污染的主要来源。燃煤形成的飞灰是大气颗粒物的主要来源之一，特别是粒径小于 $2.5\mu m$ 的可吸入颗粒物中，重金属元素的富集程度更高，对人体的健康危害更大。为了研究飞灰中重金属的迁移特性以及评价飞灰颗粒物对环境的影响，对飞灰的元素组成和含量准确测定是非常有意义的。本文参考《固体废物 痕量金属元素的测定电感耦合等离子体发射光谱法》方法标准，使用 ICP-OES 法建立了测定飞灰中的多种金属元素含量的分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPE-9000 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_3 、HF 和 H_2O_2 均为优级纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品的前处理

精确称取 0.2 g 飞灰试样于微波消解罐中，加入 10 mL HNO_3 、3 mL H_2O_2 和 5 mL HF，进入微波消解仪，设置升温程序进行消解。微波消解完成的样品冷却后转移至聚四氟乙烯烧杯中，加入少量去离子水清洗，清洗液完全转移至聚四氟乙烯烧杯中，置于电热板上加热赶酸，将溶液蒸发近干约 1 mL 时，加入 5 mL (1+1) 硝酸溶液回溶，冷却后，转移并定容至 100 mL 容量瓶中，待测。

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	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 2.5% (体积比) 硝酸溶液配制 As, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, V 和 Zn 元素的不同浓度的标准溶液于 100 mL 容量瓶中, 如表 2。

表 2. 各元素标准曲线浓度及测定波长

测定 元素	波长 (nm)	标准曲线浓度 (mg/L)							
		Blank	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6	STD7
As	193.759	0	0.10	0.50	1.00	3.00	--	--	--
Cd	228.802	0	0.50	1.00	2.00	3.00	--	--	--
Cu*	324.754	0	1.00	2.00	3.00	5.00	--	--	--
Fe*	238.204	0	--	--	--	10.0	20.0	30.0	50.0
Mn*	257.610	0	1.00	3.00	5.00	10.0	--	--	--
Ni	231.604	0	0.10	0.50	1.00	3.00	--	--	--
Pb	220.353	0	--	--	5.00	10.0	15.0	20.0	--
Sb	206.833	0	0.50	1.00	3.00	5.00	--	--	--
V	290.882	0	0.10	0.50	1.00	3.00	--	--	--
Zn*	202.548	0	--	--	--	20.0	30.0	40.0	80.0

*: 径向观测

2.2 部分元素的标准曲线

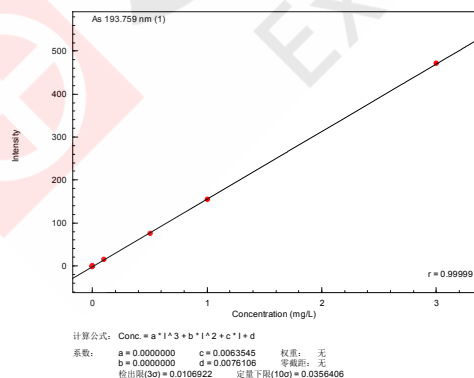


图 1. As 元素标准曲线

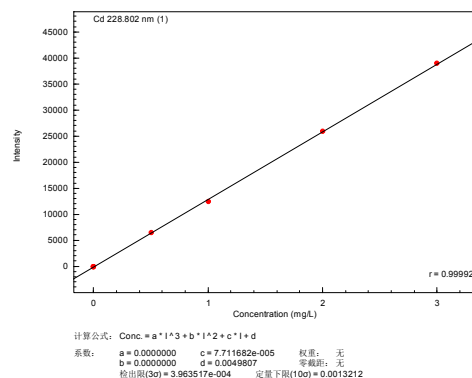


图 2. Cd 元素标准曲线

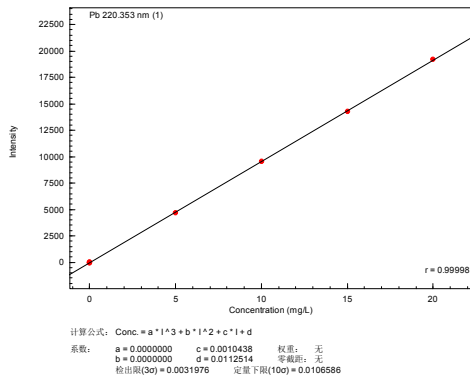


图 3. Pb 元素标准曲线

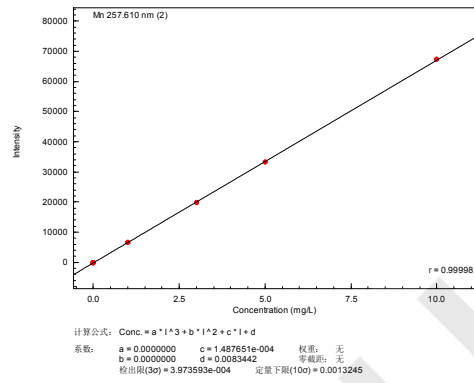


图 4. Mn 元素标准曲线

2.3 部分元素的谱峰轮廓

Cd 228.802 Best

条件1

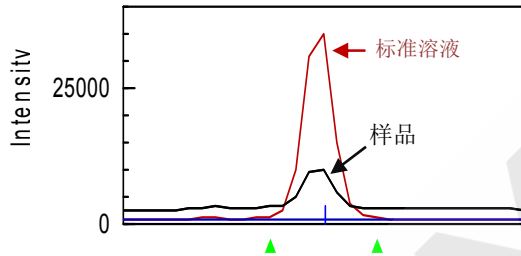


图 5. Cd 元素谱峰轮廓图

Cu 324.754 Best

条件2

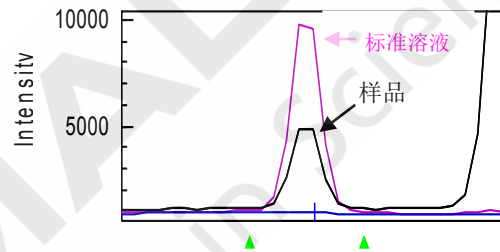


图 6. Cu 元素谱峰轮廓图

Mn 257.610 Best

条件2

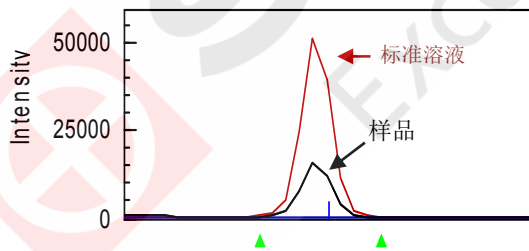


图 7. Mn 元素谱峰轮廓图

Pb 220.353 Best

条件1

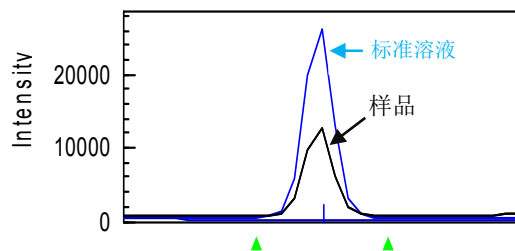


图 8. Pb 元素谱峰轮廓图

Sb 206.833 Best

条件1

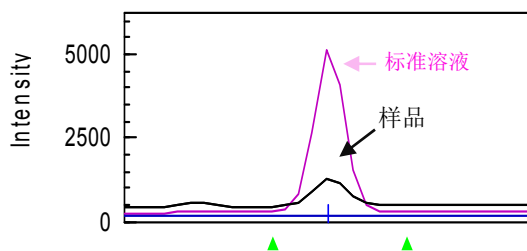


图 9. Sb 元素谱峰轮廓图

Zn 202.548 Best

条件2

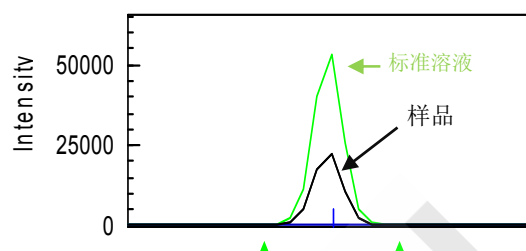


图 10. Zn 元素谱峰轮廓图

2.4 方法检出限和精密度实验及飞灰样品分析结果

使用 ICP-OES 法直接测定 BCR-176R 飞灰标准物质中的 10 种金属元素，同时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 (3σ)。

表 3. BCR-176R 飞灰样品分析结果

测定元素	检出限 (mg/L)	BCR-176R 标准值	BCR-176R 测定结果	单位	RSD (%)
As	0.01	54±5	52.30	mg/Kg	2.00
Cd	0.0004	226±19	211	mg/Kg	1.57
Cu	0.003	1050±70	1080	mg/Kg	0.36
Fe	0.002	13100±500	12600	mg/Kg	0.21
Mn	0.0004	730±50	764	mg/Kg	0.30
Ni	0.0008	117±6	111	mg/Kg	1.32
Pb	0.003	5000±500	4630	mg/Kg	1.44
Sb	0.004	850±50	852	mg/Kg	1.67
V	0.0005	35±6	35.3	mg/Kg	1.66
Zn	0.003	16800±400	16700	mg/Kg	0.26

3 结论

本文参考“十二五”最新环境标准，采用微波消解前处理飞灰样品，ICP-OES 法测定了欧洲标准物质 BCR-176R (European Reference Materials (ERM)) 飞灰中的 10 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 $r>0.99992$ ，精密度高，RSD 均小于 2.0%，方法检出限低，测定结果准确，分析结果与标准值吻合，可同时测定飞灰中的多种金属元素。

ICPMS-2030测定矿渣类固体废物中的金属元素含量

摘要：参考标准《固体废物 金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》(HJ 766-2015)，使用岛津ICPMS-2030电感耦合等离子体质谱仪测定了矿渣类固体废物样品中的金属元素含量，并进行加标回收率验证。实验结果表明，该方法线性范围宽，灵敏度高，定量准确，可满足固体废物类样品中多种金属元素含量的测定要求。

关键词：矿渣 固体废物 ICPMS-2030 金属元素

固体废物是伴随着人类的生产生活过程而产生的，俗称“垃圾”。随着人类社会的不断发展进步，固体废物所带来的社会问题越来越突出。固体废物处理不当会对土壤、水体和空气造成严重污染，特别是固废中的重金属成分，可在环境中累积，严重威胁生物健康。因此，对固体废物中的金属元素进行准确测定对于掌握和评价废弃物成分和采取妥善的处理措施具有重要意义。环境保护部颁布了标准《固体废物 金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》(HJ 766-2015)，为有效测定固体废物中的金属元素含量提供了有力依据。

本文参考标准的方法，采用岛津电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2030 测定矿渣废弃物样品中的金属元素含量，具有线性范围宽，灵敏度高，可实现元素同时测定等优点。

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

实验所用器皿均使用硝酸溶液 (1+1) 浸泡24小时后，用去离子水冲洗，干燥后备用；实验所用的HNO₃、HCl、HF和H₂O₂均为优级纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品的前处理

准确称取 0.1 g (精确至 0.0001 g) 试样于聚四氟乙烯微波消解罐中，依次加入 1 mL HCl、4 mL HNO₃、1 mL HF 和 1 mL H₂O₂，盖上消解罐盖，放入微波消解仪消解。按标准推荐的升温程序进行消解后冷却至室温，打开消解罐，将消解罐置于电热板上加热赶酸至溶液近干，用 1% HNO₃ 溶液将消解液转移至 50 mL 容量瓶中，并定容至刻线，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: 7.0 V

2 结果与讨论

2.1 标准曲线溶液配制

配制介质为 1% HNO₃ 的各种元素系列标准溶液于 50 mL 容量瓶中, 配制浓度如表 1 所示。

内标元素为 ⁴⁵Sc、⁸⁹Y、¹⁰³Rh 和 ¹⁶⁵Ho, 浓度均为 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)					
		Blank	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
Ag	107	0	1	2	5	10	20
Ba	137	0	10	20	50	100	200
Be*	9	0	2	5	10	20	50
Cd	111	0	1	2	5	10	20
Cr	53	0	10	20	50	100	200
Cu	63	0	2	5	10	20	50
Mo	98	0	5	10	20	50	100
Pb	208	0	1	2	5	10	20
Rb	85	0	1	2	5	10	20
Sb	121	0	1	2	5	10	20
Se	82	0	5	10	20	50	—
Sn	118	0	1	2	5	10	20
Sr	88	0	1	2	5	10	20
Ti	47	0	5	10	20	50	100
Tl	205	0	1	2	5	10	20
U	238	0	1	2	5	10	20
V	51	0	1	2	5	10	20
Zn	68	0	20	50	100	200	500

注: *为不使用氦气碰撞模式

2.2 部分元素标准曲线如下:

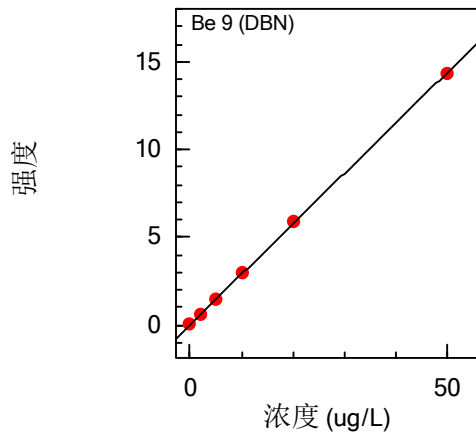


图 1 Be 元素的标准曲线 $r=1.0000$

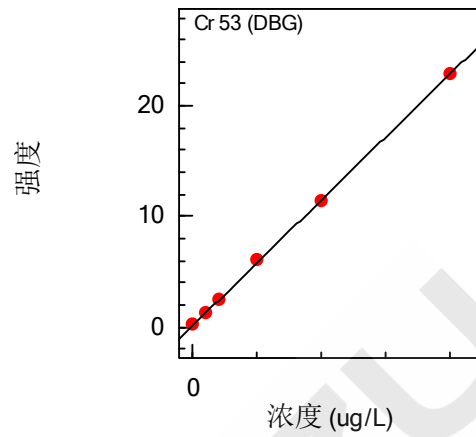


图 2 Cr 元素的标准曲线 $r=0.99992$

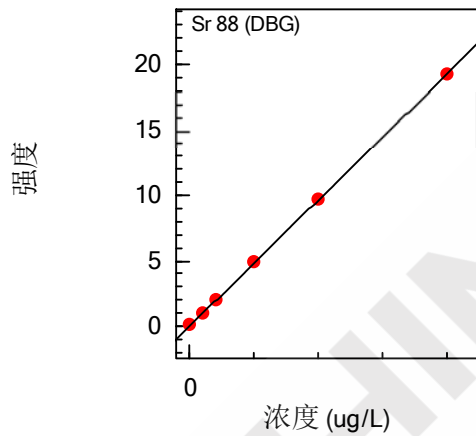


图 3 Sr 元素的标准曲线 $r=0.99999$

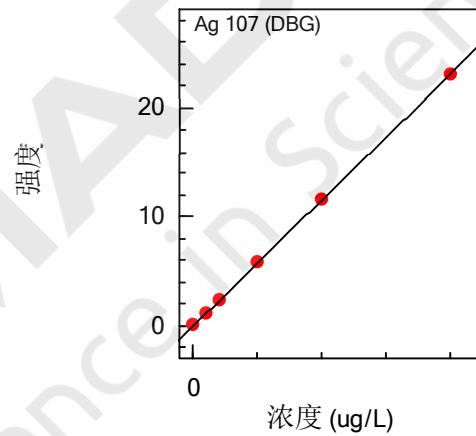


图 4 Ag 元素的标准曲线 $r=1.0000$

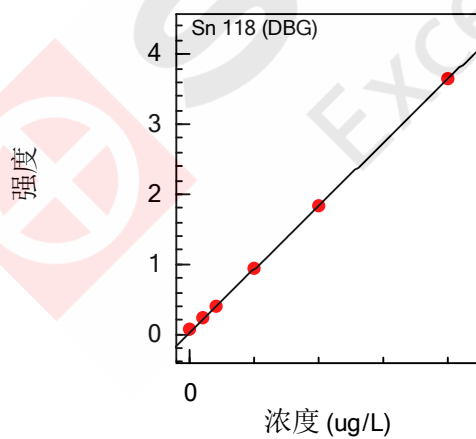


图 5 Sn 元素的标准曲线 $r=0.99997$

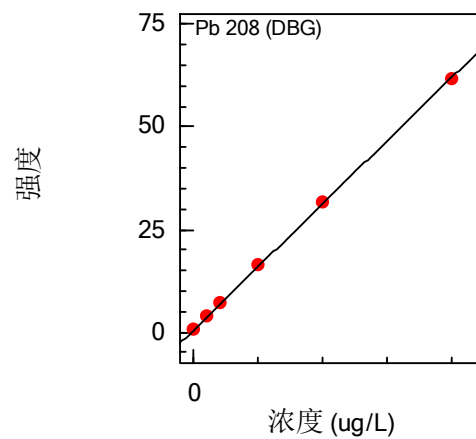


图 6 Pb 元素的标准曲线 $r=0.99990$

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、氧化物干扰、双电荷离子干扰和基体干扰等。ICPMS-2030的八极杆碰撞池可通过引入氦气碰撞来有效地消除干扰。另外，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、干扰情况等因素进行综合判断，可提高分析效率并保证结果的准确性。

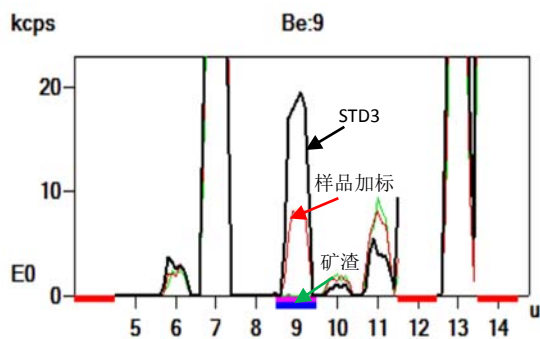


图 7 Be 元素的质量轮廓图

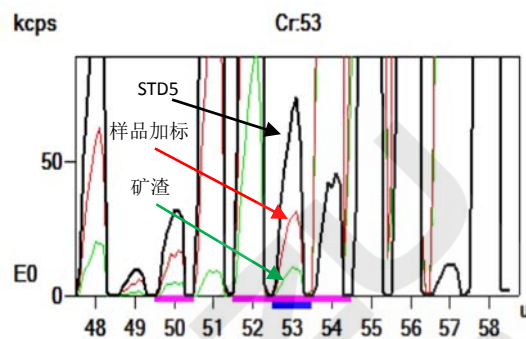


图 8 Cr 元素的质量轮廓图

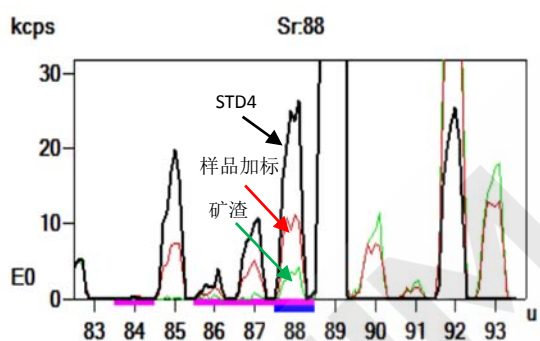


图 9 Sr 元素的质量轮廓图

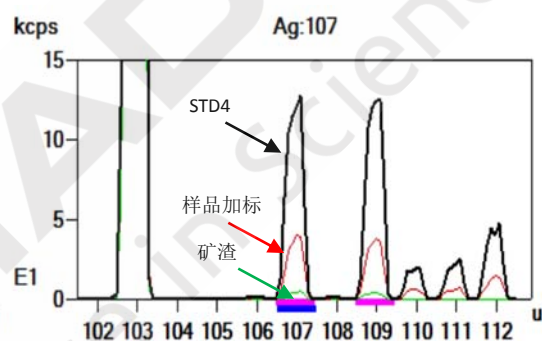


图 10 Ag 元素的质量轮廓图

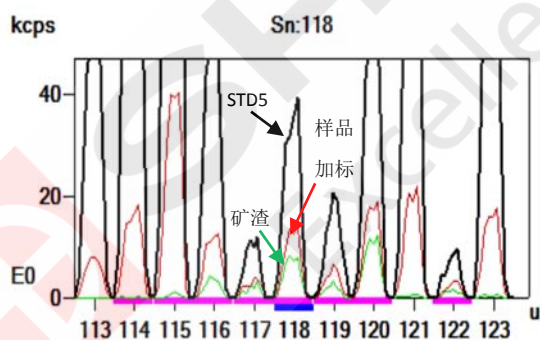


图 11 Sn 元素的质量轮廓图

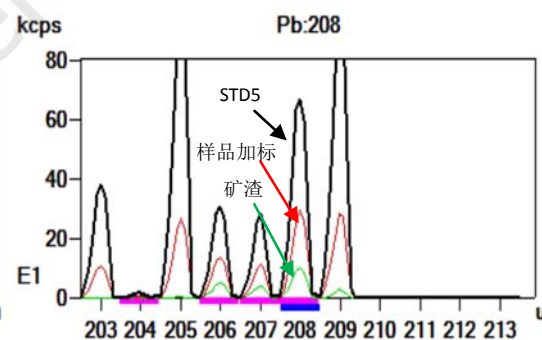


图 12 Pb 元素的质量轮廓图

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，依据标准《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010) 中检出限计算公式 $MDL=t_{(n-1,0.99)} * S$ ，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(mg/kg)
Ag	0.007	0.0035
Ba	0.06	0.03
Be*	0.006	0.003
Cd	0.005	0.0025
Cr	0.26	0.13
Cu	0.66	0.33
Mo	0.02	0.01
Pb	0.009	0.0045
Rb	0.009	0.0045
Sb	0.008	0.004
Se	1.5	0.75
Sn	0.04	0.02
Sr	0.03	0.015
Ti	0.38	0.19
Tl	0.001	0.0005
U	0.002	0.001
V	0.04	0.02
Zn	0.17	0.09

注：*为不使用氦气碰撞模式

2.5 样品分析及加标回收率

使用 ICPMS-2030 直接测定固废样品中的金属元素含量，并进行加标回收实验。实验结果见表 3。

表 3. 固废分析结果

元素	校正内标	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	样品含量 ($\mu\text{g/g}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	RSD(%) (n=3)	加标回收率 (%)
Ag*	^{103}Rh	0.40	0.20	5	5.18	0.40	95.6
Ba	^{103}Rh	95.6	47.8	50	153	1.80	114
Be*	^{45}Sc	N.D.	N.D.	10	8.1	—	81.0
Cd	^{103}Rh	0.11	0.06	5	5.34	1.87	105
Cr	^{89}Y	49.1	25.6	50	105	1.35	112
Cu	^{103}Rh	18.3	9.2	10	27.4	2.14	91.0
Mo	^{103}Rh	32.7	16.4	50	89.3	1.09	113
Pb	^{103}Rh	5.16	2.6	5	14.3	0.45	91.4
Rb	^{89}Y	0.14	0.07	5	5.19	1.82	101
Sb	^{103}Rh	0.22	0.11	5	5.48	0.53	105
Se	^{103}Rh	6.33	3.2	10	15.7	1.05	93.7
Sn	^{103}Rh	6.19	3.1	5	11.1	1.46	98.2
Sr	^{89}Y	1.66	0.83	5	6.38	0.80	94.4

Ti	⁸⁹ Y	44.0	22.0	50	92.3	2.98	96.6
Tl	¹⁰³ Rh	N.D.	N.D.	5	5.04	—	101
U	¹⁶⁵ Ho	0.11	0.06	5	4.61	1.79	90.0
V	⁸⁹ Y	7.86	3.9	5	13.4	0.98	111
Zn	¹⁰³ Rh	429	214	50	482	0.73	106

注：1、*为不使用氦气碰撞模式；2、N.D.表示未检出。

3 结论

使用岛津 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪测定了固体废物中的 18 种金属元素含量。实验结果表明，本方法线性范围宽，灵敏度高，样品加标回收率好（81.0%~114%），分析精密度高（RSD<3.0%），结果可靠，完全满足固体废物中金属元素的定量分析要求。



SHIMADZU
Excellence in Science

ICPMS-2030在线稀释法测定飞灰中多种金属元素的含量

摘要: 参考环境标准HJ 766-2015《固体废物 金属元素的测定 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飞灰标准物质BCR-176R中的10种金属元素含量，利用ICPMS-2030四通道蠕动泵的扩展功能，对部分高含量元素在线稀释测定。通过与标准值比对的方式对方法进行了验证。实验结果表明，该方法操作简单，定量准确，线性范围宽，样品无需手动稀释即可准确测定，可满足飞灰样品中10种金属元素高低含量的同时分析。

关键词: 飞灰 固体废物 ICPMS-2030 金属元素

飞灰又称粉煤灰或烟灰，是燃料燃烧所产生烟气灰分中的细微固体颗粒物，因为其富集重金属和二噁英而被列入到由环境保护部联合国家发展和改革委员会、公安部修订发布的《国家危险废物名录》中，属于危险固体废物。燃煤形成的飞灰还是大气颗粒物的主要来源之一，特别是粒径小于 2.5 μm 的可吸入颗粒物中，重金属元素的富集程度更高，对人体的健康危害更大。研究飞灰中重金属元素的组成和含量的准确测定，对飞灰中重金属的迁移特性以及评价飞灰颗粒物对环境的影响是非常有意义的。ICP-MS 用于金属元素分析，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《固体废物 金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》方法标准，使用 ICP-MS 法建立了在线稀释测定飞灰中的多种金属元素含量的分析方法。

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、H₂O₂、HF和HNO₃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，依次加入 1 mL HCl、4 mL HNO₃、2 mL HF 和 1 mL H₂O₂，静置 10 min 后盖上消解罐盖，放入微波消解仪中在 175°C 下消解 20 min。消解结束后打开密闭消解罐，将消解罐置于电热板上加热赶酸至溶液近干，用 2% HNO₃ 溶液将消解液转移至 100 mL 容量瓶中，并定容至刻线，摇匀，待测。

1.4 进样系统

利用 ICPMS-2030 具备四通道蠕动泵的特点，设置 3 路溶液进样通道，如下图所示，不稀释进样时，进样管①和②同时进标准溶液或待测样品；采用在线稀释法测定高浓度元素时，进样管①进标准溶液或待测样品，进样管②进稀释剂溶液。

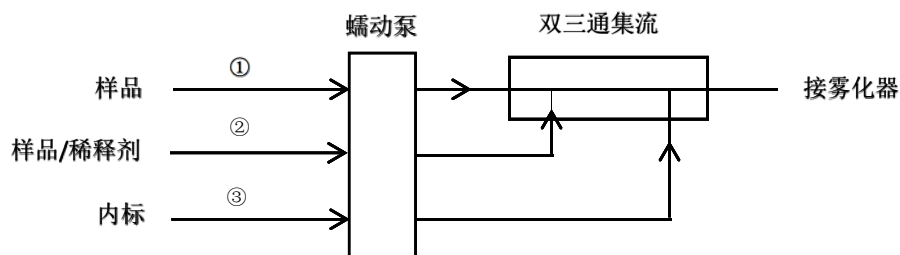


图 1 在线稀释流程图

1.5 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：

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：7.0 V

2 结果与讨论

2.1 标准曲线溶液配制

配制介质为 2% HNO₃ 的 As、Cd、Cu、Mn、Ni、Sb 和 V 混合系列标准溶液于 50 mL 容量瓶中，配制介质为 2% HNO₃ 的 Fe、Pb 和 Zn 元素混合系列标准溶液于另外 50 mL 容量瓶中，配制浓度如表 1 和表 2 所示。内标元素 ⁴⁵Sc、⁸⁹Y、¹⁰³Rh 和 ¹⁶⁵Ho 在线添加，浓度均为 50 μg/L。

表 1. 标准溶液浓度及分析质量数（低含量）

元素	质量数 (amu)	标准曲线浓度(μg/L)					
		Blank	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
As	75	0.0	5	10	25	50	100
Cd	111	0.0	50	100	250	500	1000
Cu	63	0.0	100	200	500	1000	2000
Mn	55	0.0	50	100	250	500	1000
Ni	58	0.0	50	100	250	500	1000
Sb	121	0.0	50	100	250	500	1000
V	51	0.0	5	10	25	50	100

表 2. 标准溶液浓度及分析质量数（高含量）

元素	质量数 (amu)	标准曲线浓度(mg/L)					
		Blank	STD6	STD7	STD8	STD9	STD10
Fe ⁺	54	0.0	0.5	1.0	5.0	10.0	20.0
Pb ⁺	208	0.0	0.25	0.5	2.5	5.0	10.0
Zn ⁺	68	0.0	0.5	1.0	5.0	10.0	20.0

注：*使用在线稀释方式测定

2.2 标准曲线

部分元素标准曲线如下：

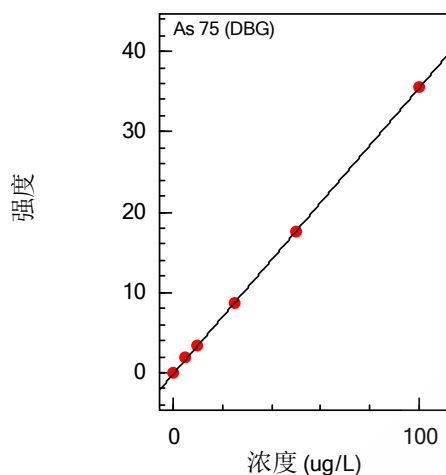


图 2 As 元素的标准曲线 $r=0.99996$

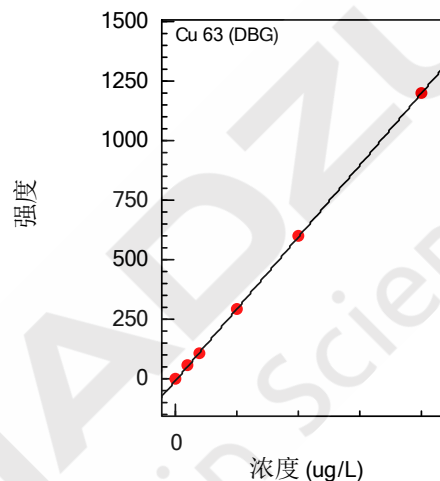


图 3 Cu 元素的标准曲线 $r=0.99995$

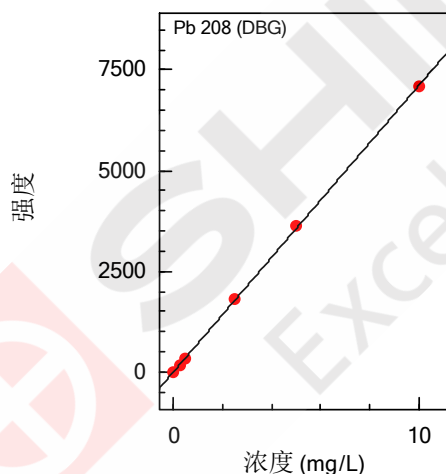


图 4 Pb 元素的标准曲线 $r=0.99992$

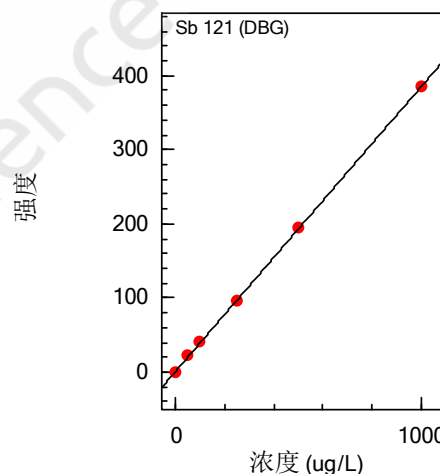


图 5 Sb 元素的标准曲线 $r=0.99997$

2.3 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。

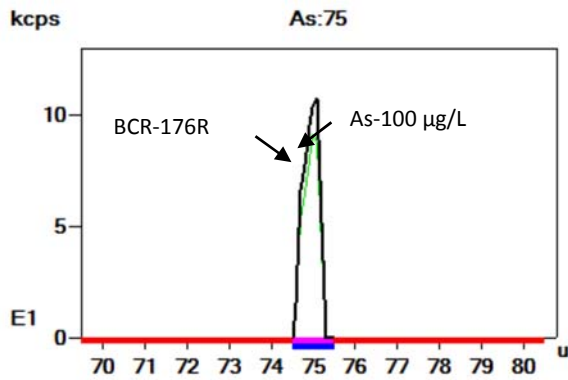


图 6 As 元素质量轮廓图

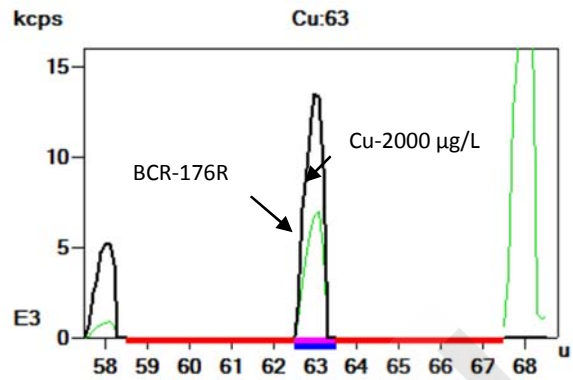


图 7 Cu 元素质量轮廓图

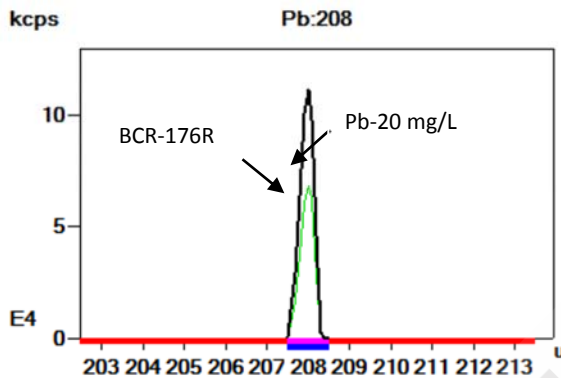


图 8 Pb 元素质量轮廓图

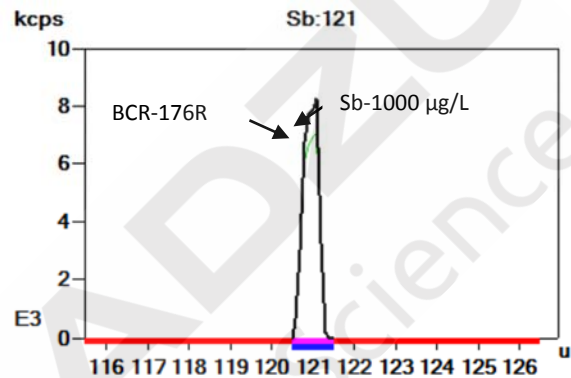


图 9 Sb 元素质量轮廓图

2.4 样品分析结果及检出限

使用 ICPMS-2030 碰撞模式测定了飞灰标准物质 BCR-176R 中的 10 种金属元素的含量，含量较高的 Fe、Pb 和 Zn 元素采用在线稀释的方式直接测定。对样品空白进行 10 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，并根据样品处理方法计算方法检出限，实验结果见表 3。

表 3. BCR-176R 飞灰分析结果

元素	校正内标	仪器检出限 (µg/L)	方法检出限 (mg/Kg)	BCR-176R 标准 值(mg/Kg)	测定结果 (mg/Kg)	RSD(%) (n=3)
As	⁸⁹ Y	0.018	0.018	54±5	59	0.24
Cd	¹⁰³ Rh	0.038	0.038	226±19	232	1.42
Cu	¹⁰³ Rh	0.24	0.24	1050±70	1070	1.11
Fe*	⁸⁹ Y	0.12	0.12	13100±500	12900	1.39
Mn	¹⁰³ Rh	0.08	0.08	730±50	750	2.15
Ni	⁸⁹ Y	0.08	0.08	117±6	121	1.30
Pb*	¹⁶⁵ Ho	0.024	0.024	5000±500	4880	1.99
Sb	¹⁶⁵ Ho	0.043	0.043	850±50	888	1.98
V	⁴⁵ Sc	0.013	0.013	35±6	30	0.18
Zn*	⁸⁹ Y	0.056	0.056	16800±400	16700	0.80

注：*为使用在线稀释方式测定

3 结论

本文参考“十二五”环境标准，采用微波消解前处理飞灰样品，ICP-MS 在线稀释法测定了欧洲标准物质 BCR-176R (European Reference Materials (ERM)) 飞灰中的 10 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 $r > 0.999$ ，精密度高，RSD 小于 2.15%，方法线性范围宽，检出限低，测定结果准确，分析结果与标准值吻合，样品无需手动稀释即可准确测定飞灰中的多种金属元素。



SHIMADZU
Excellence in Science

岛津 EDX-7000/8000 对工业固废定性-定量分析

摘要：随着工业固废的回收利用，需要首先对工业固废的成分进行简单快速分析及RoHS有害元素的含有量的分析确认，才能快速确定工业固废的回收价值及回收工艺。该方法利用能量色散型X射线荧光光谱仪的快速无损分析的优点，可以第一时间对工业固废的成分及有害元素的含有量进行初步分析，操作简捷，结果可靠，能够得到满意的分析结果。

关键词：岛津 EDX-7000/8000 荧光光谱仪 工业固废的成分分析及有害元素含量分析

1 实验部分

1.1 仪器：

岛津 EDX-7000/8000



(图1 EDX 仪器)

X- 射线管：靶 Rh

滤光片：None

电 压：15kV 50kV

电 流：自动

测试 氛围：大气

准 直 器：10mm

测试 时间：100s

停滞 时间：30%

1.2 定性分析条件

分析 通道：Na-Sc/Al-U/Rh_Cd

特征 能量：0-4.4/0-40/19-23keV

1.3 样品处理

对工业固废样品进行烘干去水后，进行研磨处理（最好研磨到 200 目以下较好），这样就可以保证工业固废样品有较好的均匀度，然后直接进行压片处理。

按照 GB/T 17040-2008 规定购买相关标样如下表：

(1) 烘干去水	(2) 研磨均匀	(3) 压片成型
		

(图2 样品处理及压片成型)

2 结果与讨论

2.1 对工业固废进行定性-定量分析结果

样品: 分析物	bk	结果	[3-sigma]	处理-计算	线	强度
Rh		0.000 %	[0.000]	定量-FP	RhKa	0.0000
Pd		0.000 %	[0.000]	定量-FP	PdKa	0.0000
Ag		0.001 %	[0.000]	定量-FP	AgKa	0.0020
Ir		0.016 %	[0.008]	定量-FP	IrLa	0.7164
Pt		0.000 %	[0.010]	定量-FP	PtLa	0.0000
Au		0.000 %	[0.104]	定量-FP	AuLb1	0.0000
Si		41.523 %	[0.574]	定量-FP	SiKa	13.3164
Fe		21.655 %	[0.064]	定量-FP	FeKa	1824.9066
Ca		12.213 %	[0.077]	定量-FP	CaKa	65.0304
Al		12.182 %	[0.606]	定量-FP	AlKa	0.9342
Mn		10.712 %	[0.053]	定量-FP	MnKa	690.7912
K		0.924 %	[0.023]	定量-FP	K Ka	3.1918
S		0.397 %	[0.021]	定量-FP	S Ka	0.6461
Ti		0.202 %	[0.008]	定量-FP	TiKa	5.8672
Sr		0.115 %	[0.003]	定量-FP	SrKa	25.6448
Cu		0.039 %	[0.005]	定量-FP	CuKa	3.2574
Zr		0.011 %	[0.002]	定量-FP	ZrKa	2.7222
Y		0.009 %	[0.002]	定量-FP	Y Ka	2.0385

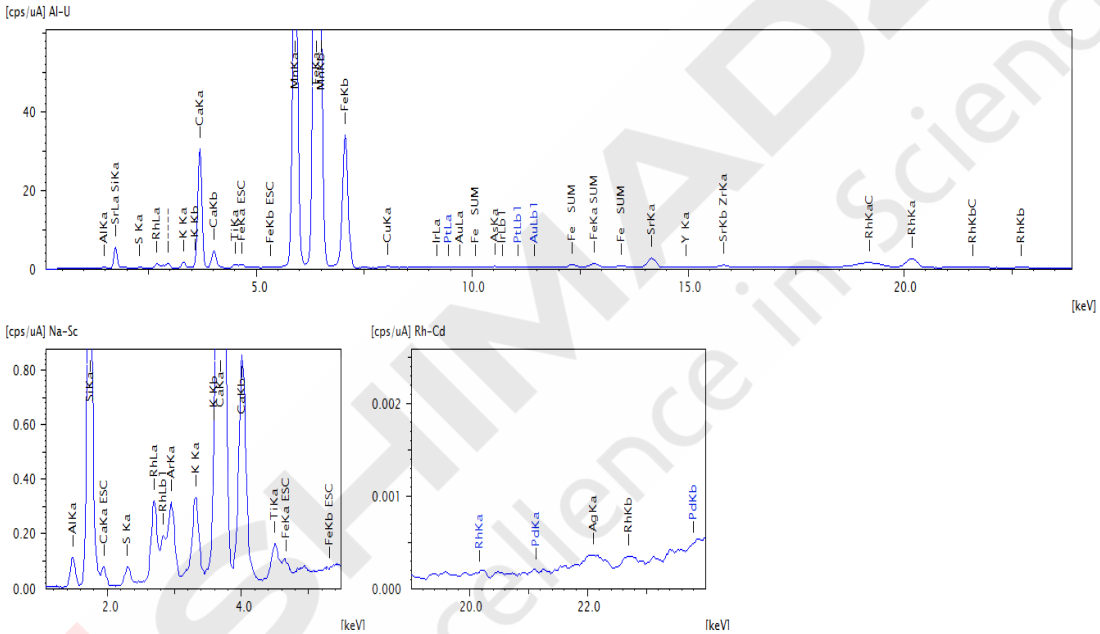



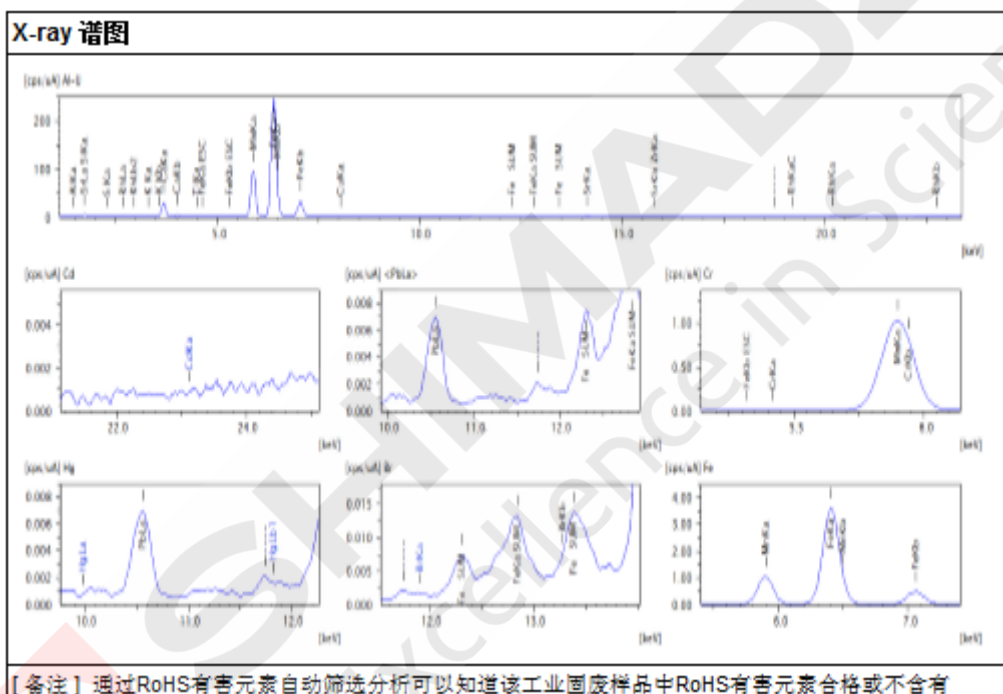
图3 定性分析结果及谱图

说明：通过 EDX-7000 对该工业固废样品进行定性-定量分析，就可知道该工业固废样品主要成分及贵金属回收的大致含量。

2.2 RoHS 有害元素自动筛选分析结果及相关谱图

试样信息		
试样名称	bk-1	[Sample Image] 
分析组	ScreeningFast	
部件No.		
重量		
材料	Si	

结果					
方法	by ED-XRF				
试样处理	None				
元素	镉 (Cd)	铅 (Pb)	汞 (Hg)	总铬 (Cr)	总溴 (Br)
含量(ppm)	10.8	396.2	5.8	ND	4.6
标准偏差(ppm)	1.6	57	3	4.9	0.5
判断	OK	OK	OK	OK	OK



3 结论

本方法利用岛津公司EDX-7000/8000能量色散型X射线荧光光谱仪，对工业固废的成分及有害元素的含量进行初步分析，操作简捷，结果可靠，是一种行之有效的方法。

岛津 EDX-7000 在地矿冶炼-金属浮选过程分析方面的应用

摘要: 随着EDX荧光仪器的分辨率和灵敏度的大幅提高,以及快速无损分析及操作简单的优势,EDX荧光光谱仪越来越多地用于地矿中的元素分析。下面介绍岛津EDX-7000在地矿冶炼-金属浮选过程中金属元素含量的在线分析应用。

关键词: 岛津 EDX-7000 荧光光谱仪 金属浮选

某大型冶炼厂,主要从矿粉中提炼铜元素,在浮选过程中定期分析矿浆中Cu元素的含量,再根据矿浆中Cu元素的含量多少加入相应剂量的试液跟Cu反应,最后当矿浆中Cu元素的含量少于某一特定量时就完成浮选处理(当尾渣处理)。而该冶炼厂先前是每隔1个小时取样1次,每次取样需烘干1小时后冷却到常温,再使用化学溶样进行化学滴定分析,或烘干后压片进行分析,分析时间均很长。而有的同行使用一千万以上的在线分析设备,却发现如管道堵塞等日常维护非常困难而又繁琐,并且日常维护成本也非常高。

下面使用岛津EDX-7000荧光光谱仪直接使用矿浆样品进行快速(30s/次)无损分析,无须烘干或压片,可以随时取样分析,操作简单而又快捷。

1 实验部分

1.1 仪器:

岛津 EDX-7000



(图1 EDX-7000 仪器)

1.2 分析条件

X-射线管: 靶 Rh

滤光片: 2#

电压: 50kV

电流: 自动

测试氛围: 大气

准直器: 10mm

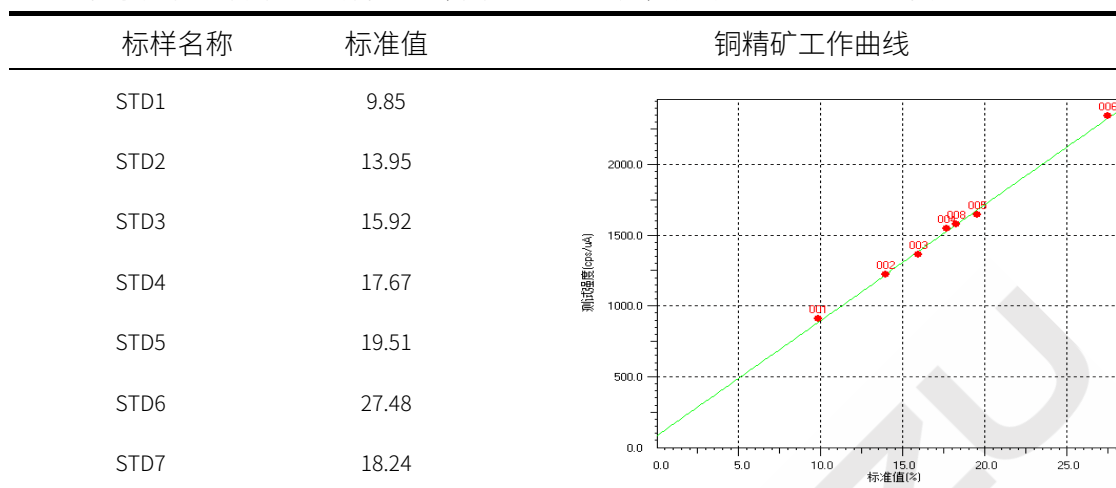
测试时间: 30s

停滞时间: 30%

2 结果与讨论

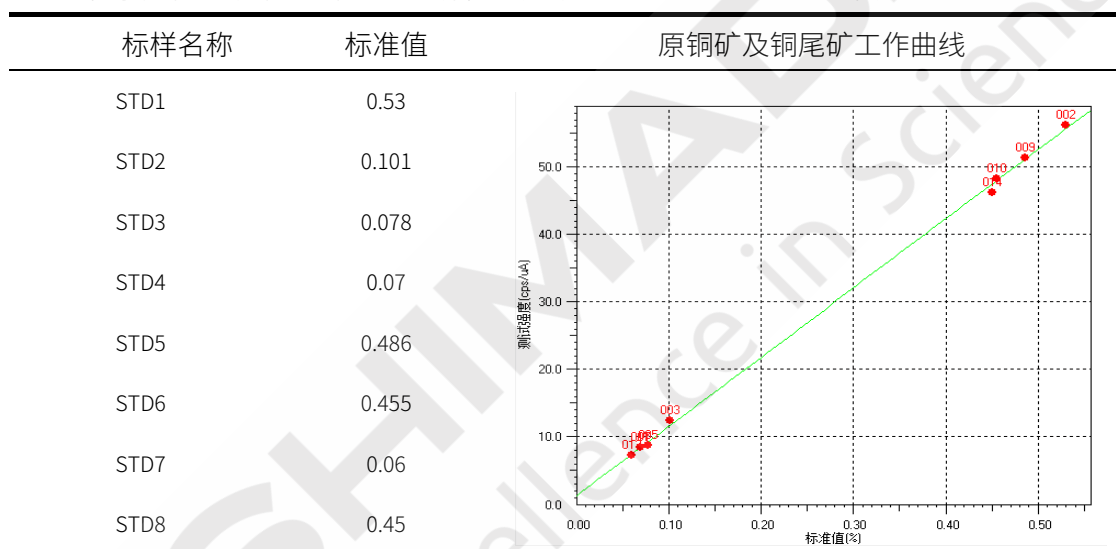
2.1 标准样品及工作曲线

2.1.1 化学定值的精铜矿工作曲线（干粉和矿浆公用）如下： 单位：%



(图2 铜精矿标样及其工作曲线)

2.1.2 化学定值的原铜矿+铜尾矿工作曲线如下： 单位：%



(图3 原铜矿+铜尾矿标样及其工作曲线)

2.2 压片样和矿浆样如下图：



(图4 压片样和矿浆样图片)

2.3 分析样品对照表:

将矿浆样品取出来将表面的水倒干净后,用玻璃棒将矿浆搅拌均匀,取出搅拌均匀后的矿浆放入样杯中,置样品室中使用上述铜精矿工作条件或原铜矿+铜尾矿工作条件直接进行分析,分析结果比较如下表: 单位: %

矿种	样品编号	分析结果比较			备注
		EDX-7000 分析值	化学分析值	误差值	
快速原铜矿	ky-1	0.487	0.486	-0.001	
	ky-2	0.458	0.455	-0.003	原铜矿要求
	ky-3	0.475	0.434	-0.041	在±0.05%
	ky-4	0.438	0.450	0.012	以内的误差
	ky-5	0.458	0.424	-0.034	
	ky-2-2	0.446	0.460	0.014	
	ky-3-2	0.423	0.450	0.027	
快速铜尾矿	kw-1	0.077	0.070	-0.007	
	kw-2	0.065	0.082	0.017	铜尾矿要求
	kw-3	0.066	0.080	0.014	在±0.02%
	kw-4	0.065	0.060	-0.005	以内的误差
	kw-5	0.077	0.070	-0.007	
	kw-2-2	0.058	0.050	-0.008	
	kw-3-2	0.069	0.060	-0.009	
快速铜精矿	铜精-1	18.26	18.24	-0.002	
	矿浆-2	21.28	21.16	-0.12	铜精矿要求
	矿浆-3	22.45	22.61	0.39	在±0.5%以
	矿浆-4	22.67	22.18	-0.49	内的误差
	铜精-5-1	18.08	18.11	0.003	

说明: (1) EDX-7000 直接分析矿浆时间为 30s/次, 烘干后化学分析时间较长;

(2) 以上为某大型冶炼厂某一天的白班和夜班取样分析结果比较表;

(3) 误差值 = 化学分析值 - EDX-7000 分析值;

(4) 误差可能来源于样品去水后的潮湿度和均匀度以及化学方法与荧光分析两种方法的系统误差。

3 结论

岛津EDX-7000荧光光谱仪可对地矿冶炼-金属浮选过程中金属元素含量进行在线分析。该方法操作简便,分析快速,是一种行之有效的分析方法。

废旧线路板回收中铜含量的 X 射线荧光分析

摘要: 随着国家十三五规划, 大力发展循环经济以来, 很多固废的价值也是越来越被大众所重视。如越来越多废旧电子电器回收再利用已迫在眉睫, 而要挖掘这些固废的价值, 对固废的分析就显得十分重要。下面介绍岛津 EDX-7000 能量色散型 X 射线荧光分析法对废旧线路板回收中铜含量的分析。

关键词: 大力发展循环经济 废旧电子电器回收再利用 EDX-7000 能量色散型 X 荧光法固废中铜含量分析。

1 实验部分

1.1 取样

根据《固体化工采样通则》GB/T6679-2003 [1]及《工业固体废物采样制样技术》HJ/T20-1998 [2]进行废电路板取样。

当废电路板由吨袋包装或成堆堆放时, 按下表进行取样:

重量(t)	取样点数 (个)
≤2.5	7
2.5t-10t	14
10t-20t	20
20t-30t	25
30t-40t	30

说明: 抽取样品用 1.20 米的取样杆按上、中、下 3 个部位随机采取混匀样品。

采样量:

粒度 d/mm	最小采样质量 g/Kg
>150	30
100~150	15
50~100	5
40~50	3
20~40	2
10~20	1
<10	0.5

1.2 制样

制样工具: 粉碎机、药碾、钢锤、标准套筛、十字样板、机械缩分器等。

样品的制备: 干燥 (室温下自然干燥, 避免阳光直射; 破碎机械或人工方法把全部样品逐级破碎); 过筛 (全部通过 5mm 筛孔, 不可随意丢弃难于破碎的粗粒); 缩分 (将样品置于清洁、平整不吸水的板面上堆成圆锥形, 每铲物料自圆锥顶端落下, 均匀地沿锥顶散落, 轻压锥顶, 摊开物料, 用十字板自上压下, 四分法反复缩分至 1 公斤左右试样为止)。

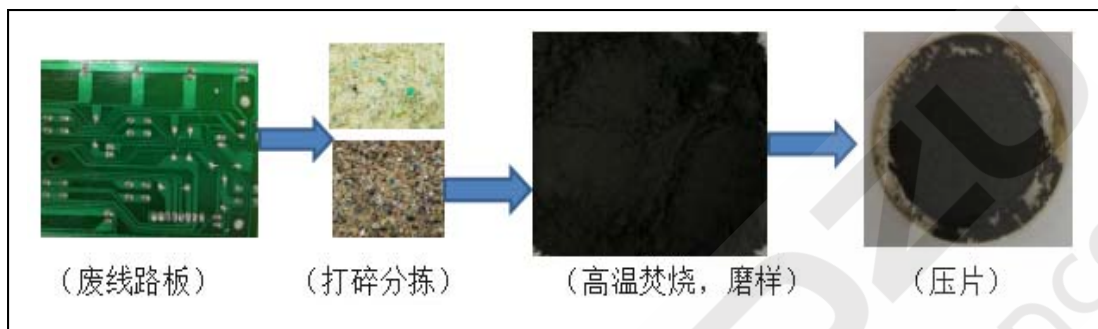
样品保存: 样品密封于容器中保存, 一般有效期为 3 个月, 特殊样品应采取冷藏或冲惰性气体

等方法保存。

1.3 样品前处理

取 100g 上述样品，放入马弗炉里于 $750^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ 下灼烧 1h(灼烧过程保持马弗炉里有充足氧气)，取出放干燥箱中冷却至常温；将高温灼烧后冷却至常温的线路板固废样品放于磨样机中磨碎至 200 目（74 μm ）以下；将磨碎后的粉样使用压片机在 30MPa 压力下压片。

线路板从粉碎、高温焚烧、磨样，到制成压片样品，如下图：



1.4 分析仪器及测试条件

分析仪器：EDX-7000 能量色散 X 射线荧光光谱仪

靶材：Rh

光管电压：0-50KV

光管电流：0-1000 μA 自动

氛围：大气

滤光片：5#

准直器：10mm

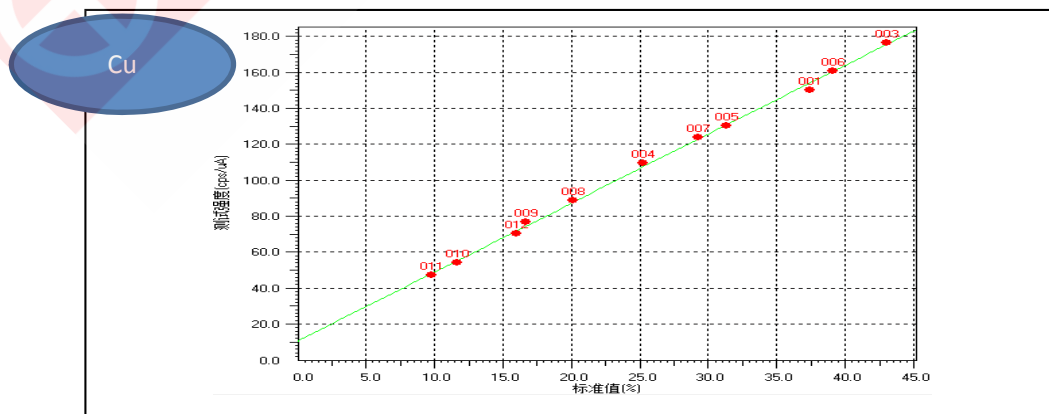
测试时间：100s



2 结果讨论

2.1 制作铜工作曲线

铜工作曲线：按化学分析参考样建立工作曲线如下图。



2.2 准确度分析

使用工作曲线分析实际样品铜含量如下表：

单位：%

表 1. 实际样品铜含量

样 品	样 1	样 2	样 3	样 4	样 5	样 6	样 7	样 8	样 9	样 10
EDX-7000 测试值	31.23	43.27	20.36	9.57	15.56	29.14	32.21	39.12	11.42	17.28
化学值	31.29	43	20.07	9.50	15.99	29.27	32.11	39.11	11.65	17.10
误差值	-0.06	0.27	0.29	0.07	-0.43	-0.13	0.1	0.01	-0.23	0.18

说明：(1) 误差值=EDX 测试值-化学值；

(2) 用户对固废分析允许误差为±1%。

2.3 重复性分析

同一样品 10 次重复性分析如下表：

单位：%

表 2. 重复性考察

测试次数	Cu
第 1 次	31.525
第 2 次	31.486
第 3 次	31.529
第 4 次	31.493
第 5 次	31.531
第 6 次	31.540
第 7 次	31.486
第 8 次	31.515
第 9 次	31.509
第 10 次	31.525
平均值	31.514
C.V.	0.062

3 结论

岛津 EDX-7000 能量色散型 X 射线荧光光谱仪对废线路板中铜含量的快速分析，方便快捷，既省时省力省成本，又无需化学前处理而减少了对环境造成的二次污染，完全可以替代传统的化学滴定分析法。

岛津 EDX 对塑胶(PVC)材料中 Cr、Hg、Br、Pb、Cd 的分析

摘要: 面对欧盟环保法规 (RoHS 指令) 的实施, 相关电子电气产品中所含有害元素的分析显得非常重要。X 射线荧光分析法具有可以无损、快速、方便分析固体、粉末、液体等样品的特点, 因而作为筛选分析方法正越来越多地应用于各种材料的分析。在这里我们把电线胶皮, 以及设备外壳塑胶材料的 PVC 树脂作为分析对象进行了各个元素的评价。

关键词: 岛津 EDX 塑胶材料 Cr Hg Br Pb Cd

1 实验部分

1.1 仪器

EDX-720

特点: 通过配备高计数率电路, 比原来提高了 2 倍的计数。

通过配备 Pb、Cd 用的新型 1 次滤光片, 比原来提高了 2 倍的灵敏度。

1.2 测定条件

仪器:	EDX-720	X-ray 管:	Rh target
滤光片:	Al (for Cr), 新滤光片 #1 (Hg, Pb, 和 Br), 新滤光片 #2 (Cd)		
电压 - 电流:	50kV - (Auto) μ A 除 Cr 外 Cr: 30kV - (Auto) μ A		
Atmosphere:	空气	测量直径:	10mm ϕ
测量时间 :	300sec	死时间	40%

2 结果与讨论

2.1 标准样品

住化分析中心制 5mm 厚、含 5 元素 PVC 树脂。

表 1. 标准样品金属含量

样品	含量 (ppm)				
	Cr	Hg	Pb	Br	Cd
No.1	0	0	0	0	0
No.2	50	50	50	1200	25
No.3	100	100	100	600	50
No.4	300	1200	300	300	75
No.5	600	600	600	100	100
No.6	1200	300	1200	50	300



2.2 分析结果 (检出下限)

表 2. 分析结果

元素	Cr (K α)	Hg (L α)	Pb (L α)	Pb (L β 1)	Br (K α)	Cd (K α)
电压(kV)	30	50	50	50	50	50
电流(μ A)	190	446	446	446	446	1000
测定时间(sec.)	300	300	300	300	300	300
检出下限(ppm)	10.9	4.2	2.9	3.7	1.4	2.5

- 上述样品的浓度是 ppm。
- 每个元素都使用了最合适的 1 次滤光片分析。
- 检出下限值利用以下公式计算得出。

*检出下限的计算公式

$$L.L.D. = 3 \times k \times \sqrt{\frac{I_{back}}{T}}$$

k : 工作曲线斜率
 I_{back} : 背景强度
 T : 测定时间

对于 Br-K α , 因 Hg-L β 1 重叠, 使用了重叠校正计算得出。

2.3 分析结果 (工作曲线结果)

各个元素的工作曲线如图 1~图 6 所示。

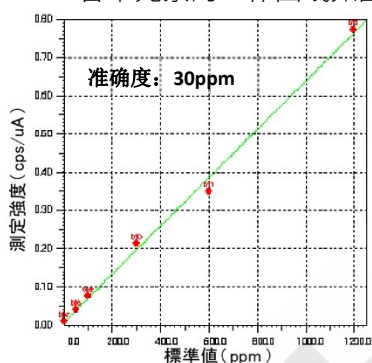


图 1 Cr-K α 工作曲线

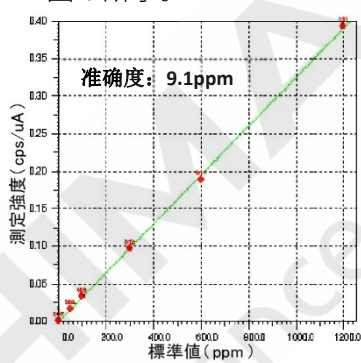


图 2 Hg-L α 工作曲线

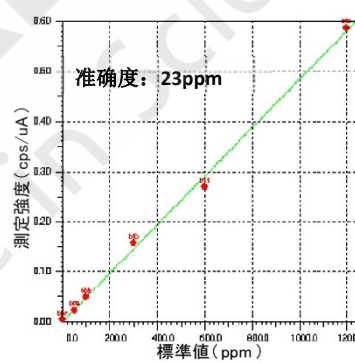


图 3 Pb-L α 工作曲线

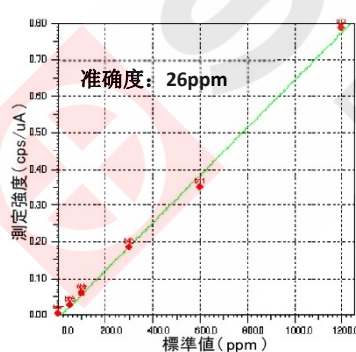


图 4 Pb-L β 1 工作曲线

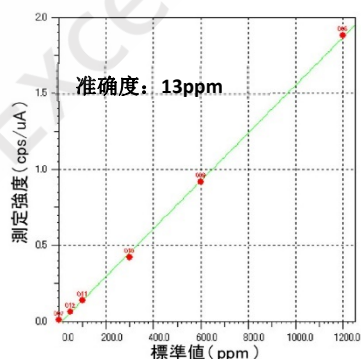


图 5 Br-K α 工作曲线

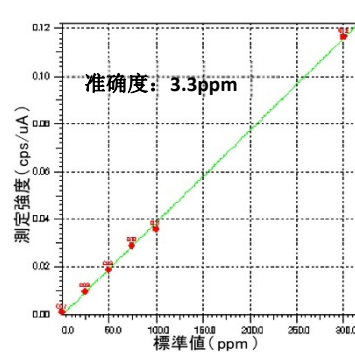


图 6 Cd-K α 工作曲线

2.4 再现精度结果

使用与上述标样不同批次、如下表所示含量的 PVC 树脂样品, 通过工作曲线定量分析法进行了 10 次重复分析再现精度。其结果如下:

表 3. 再现精度结果

元素	Cr (K α)	Hg (L α)	Pb (L α)	Pb (L β 1)	Br (K α)	Cd (K α)
----	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------

标准含量(ppm)	97	120	110	98	54
测定含量(ppm)	110.9	104.3	102.4	108.4	111.8
标准偏差(ppm)	1.8	2.3	1.3	1.2	0.7
实测 CV 值(%)	1.6	2.2	1.2	1.1	0.6
理论 CV 值(%)	1.5	1.5	1.2	1.1	0.7

*标准含量值是通过利用 ICP 分析得出的含量值制作曲线，通过 WDX 得出的定量值。



SHIMADZU
Excellence in Science

岛津 EDX 对垃圾焚烧灰的分析

摘要：荧光X射线分析在环境·废品回收等领域的用途在不断扩大。垃圾焚烧灰中主要成分钙(Ca)，二氧化硅、氧化铝等的分析；金属及塑料废弃物中Cl的含量、有害元素Pb的含量管理、分析等都是荧光分析的新领域。下面，举例说明垃圾焚烧灰的定性定量分析，介绍准确且有效地对微量金属元素进行定量的标准曲线法。

关键词：EDX 垃圾焚烧灰

1 实验部分

1.1 样品

将原子吸收用标准溶液滴加在试剂(SiO₂)上，干燥·混合调制成样品。

1.2 前处理

将大约 3g 的粉末样品，直接放入底面贴有 5μm 聚丙烯薄膜的样品盒中。

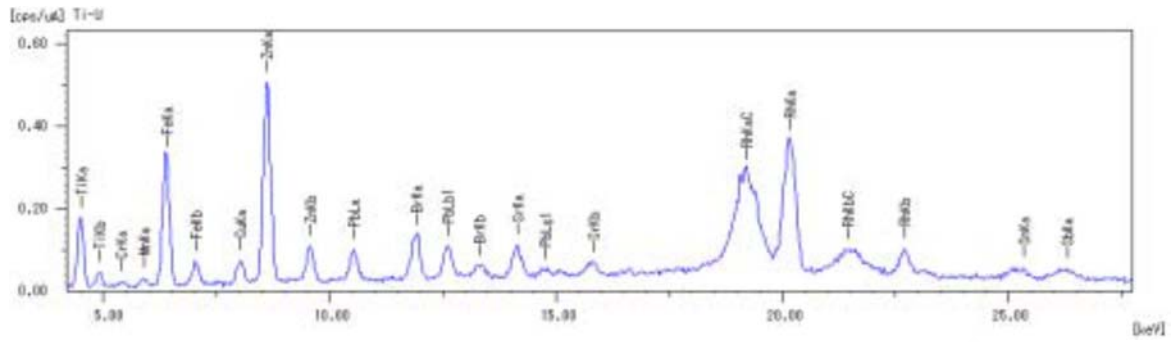
1.3 分析条件

定性分析		定量分析	
Instrument	EDX系列	Instrument	EDX系列
X-ray Tube	Rh target	X-ray Tube	Rh target
Voltage-Current	50kV- (Auto)	Filter	Ni, Ti
	15kV- (Auto)		
Atmosphere	Vacuum	Voltage-Current	50kV- (Auto)
Measurement Diameter	10mmφ	Atmosphere	Vacuum
Measurement Time	100sec	Measurement Diameter	10mmφ
Dead Time	25%	Measurement Time	100sec
		Dead Time	25%

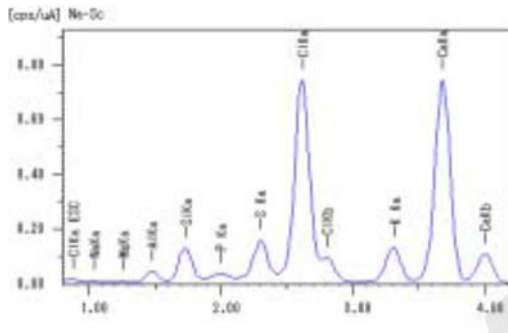
2 结果与讨论

2.1 垃圾焚烧灰的定性定量分析

定性分析结果以及用FP法所作的定量分析结果如图1所示。可简单测得微量氯或重元素，并可对其进行定量分析（定量计算时，假定该样品是氧化物）。



(a) Ti-U 定性结果



(b) Na-Sc 定性结果

分析对象	分析结果	
CaO	37.552	XX
Cl	17.870	XX
SiO2	11.299	XX
Na2O	7.789	XX
K2O	6.894	XX
Al2O3	6.265	XX
SO3	5.618	XX
MgO	1.922	XX
TiO2	1.512	XX
P2O5	1.432	XX
Fe2O3	0.842	XX
ZnO	0.450	XX
PbO	0.124	XX
MnO	0.080	XX
Sb2O3	0.070	XX
Cr2O3	0.067	XX
CuO	0.063	XX
SnO2	0.059	XX
Br	0.055	XX
SrO	0.038	XX

(c) 定量结果

图 1. 垃圾焚烧灰的定性定量分析

2.2 微量金属的标准曲线

Pb, Zn, Cu 的标准曲线分别如图 2 所示, 检出下限、准确度如表 1 所示。

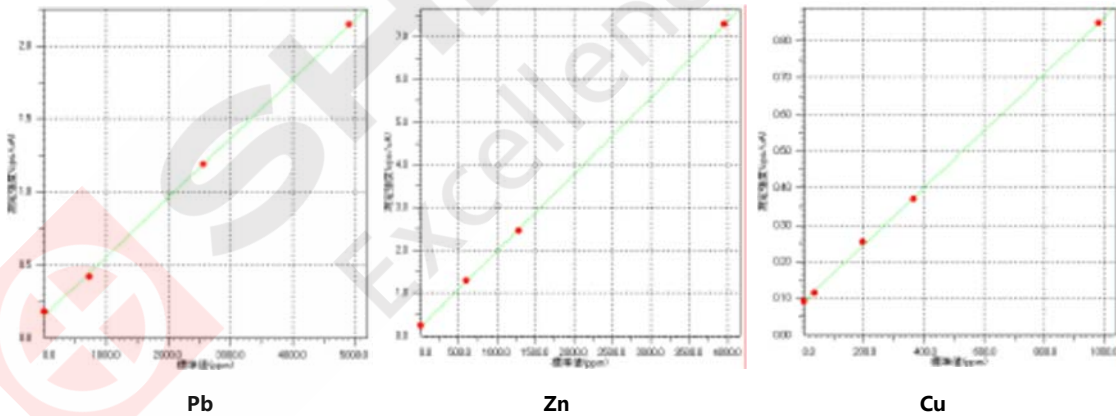


图 2. 标准曲线

表1. Pb, Zn, Cu 的检出下限和准确度

元素	Pb	Zn	Cu
范围	0~1000	0~4000	0~5000
准确度	7.0	22	60
检出下限	31	25	22

岛津 EDX 对 PE/ABS 材料塑胶中 RoHS 有害元素的 X 射线荧光筛选分析

摘要: IEC62321 标准规定 X 射线荧光光谱仪作为 RoHS 指令中有害元素的筛选分析仪器，具有方便快捷、无损分析的优点。岛津 EDX 系列已将 PE 标样与中国标物中心的 ABS 标样有机地结合在一个工作条件中，能够快速精确、方便快捷、无损分析 PE 或 ABS 材质样品中 RoHS 指令中有害元素。

关键词：岛津 EDX RoHS PE/ABS

1 实验部分

1.1 工作条件

使用仪器	EDX-720/EDX-GP/EDX-LE		
测试元素	Cd	Pb/Hg/Br	Cr
电压(kV)	50	50	30
电压(uA)	自动	自动	自动
滤光片	1#	4#	3#
测试时间(s)	精确100s/快速30s	精确100s/快速15s	精确100s/快速20s

2 结果与讨论

2.1 使用 PE/ABS 标准样品

1) PE 标准样品 (单位: ug/g)

标样	Cd	Pb	Hg	Cr	Br
STD1	0	0	0	0	0
STD2	28	52	53	50	1300
STD3	57	120	110	110	660
STD4	83	340	1200	320	310
STD5	110	700	600	650	110
STD6	340	1300	280	1200	50

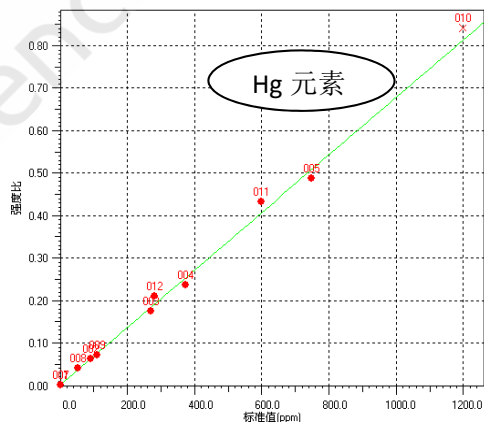
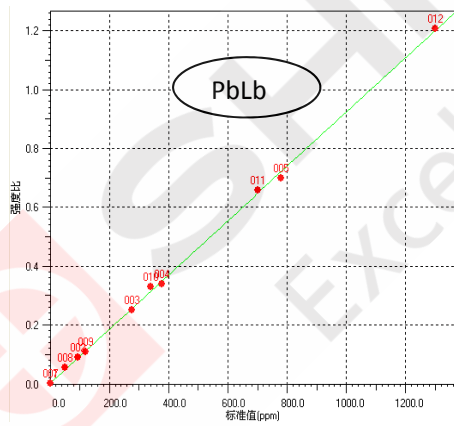
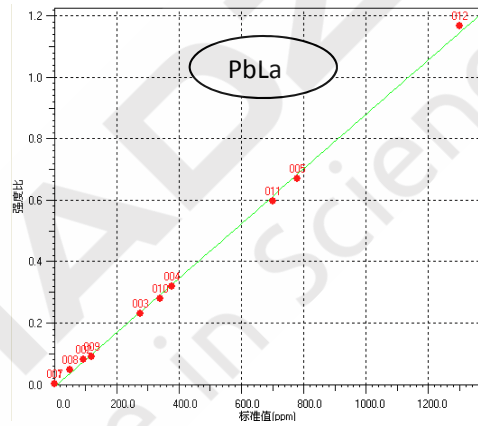
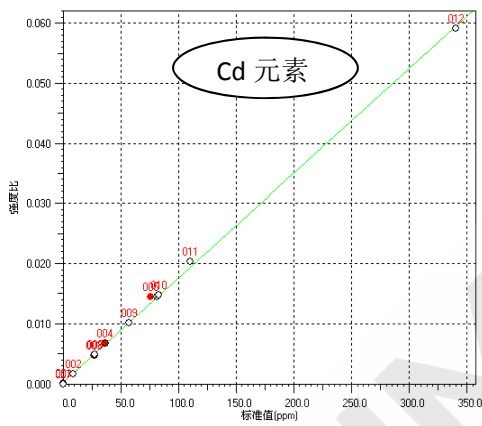


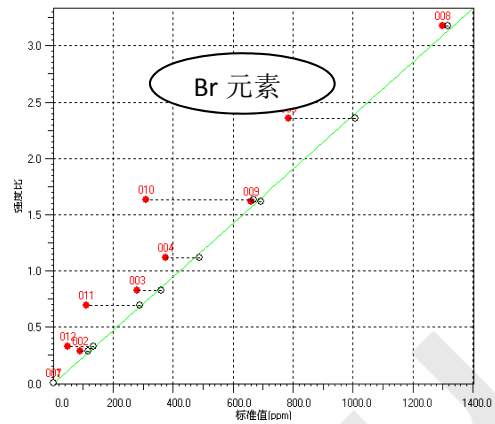
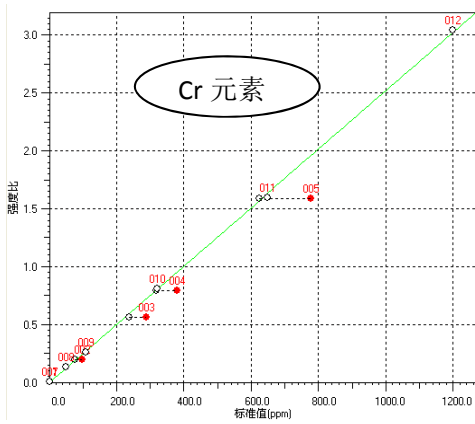
2) ABS标准样品 (单位: ug/g)

标样	Cd	Pb	Hg	Cr	Br
ABS-B	0	0	0	0	0
ABS-	28	52	53	50	1300
ABS-	57	120	110	110	660
ABS-	83	340	1200	320	310
ABS-	110	700	600	650	110
ABS-	340	1300	280	1200	50



2.2 使用 PE/ABS 标准样品制作各元素的工作曲线





说明 :Cd/Pb 进行了基体校正,Br 进行了重叠校正。

2.3 使用标准工作曲线测试检出下限

单位:ug/g

元素	Cd	PbLb	PbLa	Hg	Cr	Br
检出下限	4.7	4.1	2.4	2.9	4.8	1.3
说明	按照 IEC62321 标准规定,连续测试空白样品 10 次的 3 倍标准偏差即为元素的					

2.4 使用标准工作曲线10次连续测试ABS-1000标样的再现精确度 (单位:ug/g)

元素	Cd	PbLb	PbLa	Hg	Cr	Br
标准值	76	778	778	748	777	785
测试平均值	75.2	775.5	739.4	711.9	776.1	770
标准偏差	2.6	9.4	9.2	7.9	16.8	11
CV (%)	3.4	1.2	1.2	1.1	2.2	1.4

3 结论

岛津 EDX 系列 X 射线荧光光谱仪可以对 PE/ABS 材质样品进行 RoHS 指令中有害元素的高精度筛选分析。

岛津 EDX 对土壤中有毒元素的分析

摘要: 为了防止土壤污染, 保护生态环境, 国标 GB15618-1995 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 和 Ni 八种重金属。由于限量值较低, 相应的监测方法均为湿化学分析方法。湿化学分析法具有最佳的准确度、灵敏度和稳定性, 但应对大批量检测时检测速度往往很难跟上。X 射线荧光分析 (XRF) 在元素分析领域已经得到了广泛的应用。例如在需要应对 RoHS/ELV 法规的电子行业和汽车行业, 能量色散型 X 射线荧光 (EDXRF) 已经成为企业进行自查及筛选分析的必备手段。因其具有非破坏、方便、快捷的特点, 灵敏度也可以满足 RoHS 中对 Cd、Pb、Hg、Cr 等元素 100ug/g 或 1000ug/g 的限量要求。鉴于在以上领域成功的应用经验, 以及环保法规的相似性, 我们尝试在土壤分析领域开拓 XRF 仪器的应用。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 GB15618-1995 中规定的含量标准, 评估了 XRF 仪器在土壤分析中的适用性。

关键词: 土壤 能量色散 X 射线荧光 有害元素 重金属

1 实验部分

在 GB15618-1995 中, 根据土壤应用功能和保护目标, 将质量分为三类, 相应标准分三级, 分别规定了重金属元素的最高含量。具体如下:

质量分数 (10 ⁻⁶)	As	Cd	Hg	Cu	Zn	Ni	Cr	Pb
一级	15	0.2	0.15	35	100	40	90	35
二级	25~40	0.3~0.6	0.3~1	50~200	200~300	40~60	150~300	250~300
三级	30~40	1	1.5	400	500	200	300~400	500

1.1 标准样品

国产土壤标样, 日本 NIST 土壤标样, 标样中各限量元素含量表如下:

质量分数 (10 ⁻⁶)	As	Cd	Hg	Cu	Zn	Ni	Cr	Pb
GBW07404	58±6	0.35	0.59	40±3	210±13	64±5	370±16	58±5
GBW07405	412±16	0.45	0.29	144±6	494±25	40±4	118±7	552±29
GBW07406	220±14	0.13	0.072	390±14	97±6	53±4	75±6	314±13
GBW07407	4.8±1.3	0.08	0.061	97±6	142±11	276±15	410±23	14±3
GBW07408	12.7±1.1	0.13	0.017	24.3±1.2	68±4	31.5±1.8	68±6	21±2
GBSZ 50012-88	10.0±1.0	0.041	0.019	27.6±0.5	63.5±3.5	33.6±1.6	75.9±4.6	24.6±1.0

GBSZ 50013-88	15.9±1.3	0.044	0.112	29.4±1.6	89.3±4.0	33.7±2.1	98.0±7.1	33.3±1.3
GBSZ 50014-88	11.4±0.7	0.083	0.021	26.3±1.7	69.1±3.5	32.8±1.7	70.4±4.9	22.6±1.7
NIST2710	626±38	21.8	32.6±1.8	2950±130	6952±91	14.3±1	39	5532±80
NIST2711	105±8	41.7	6.25±0.19	114±2	350.4±4.8	20.6±1.1	47	1162±31

1.2 分析仪器及设备

Shimadzu EDX 系列 能量色散荧光光谱仪

粉末压样机

1.3 样品处理

使用压片机将土壤粉末压制成片，压样模具 PVC 环，制好的标准样品如下图。



1.4 实验条件

元素	激发电压	滤光片	积分时间(s)
Cd	50	1#	200
Hg	50	4#	200
As	50	4#	200
Cu	50	4#	200
Pb	50	4#	200
Cr	50	2#	200
Zn	50	4#	200
Ni	50	4#	200

2 结果与讨论

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 $\mu\text{g/g}$ 级，难以满足对 Cd 和 Hg 的分析，因此本试验中对 Cd 和 Hg 两项定位为考察土壤中该元素的灵敏度。建立工作曲线时，由于所使用土壤标样中 Cd 和 Hg 元素含量多在 ppb 级，仅有两点的含量在 $\mu\text{g/g}$ 级，因此在工作曲线中，标样数目较少。由于土壤中 Fe 含量较高，对 Cu、Zn 和 Ni 元素均使用 Fe 进行了基体校正。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

考虑 As 仍然使用 AsKa，采用 PbLb 的重叠干扰校正，使用理论系数 1.03。确定条件设置后，对各元素建立的工作曲线情况如下图。除 Cr 元素因重叠干扰复杂线性不佳，其它元素的工作曲线效果较好。(曲线略)

2.2 测试谱图

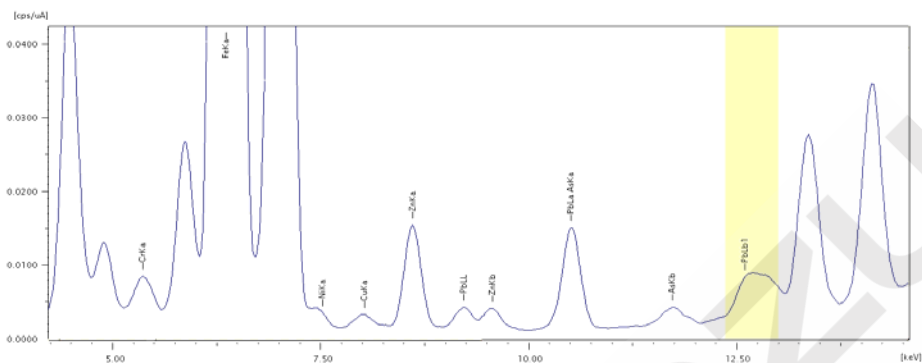
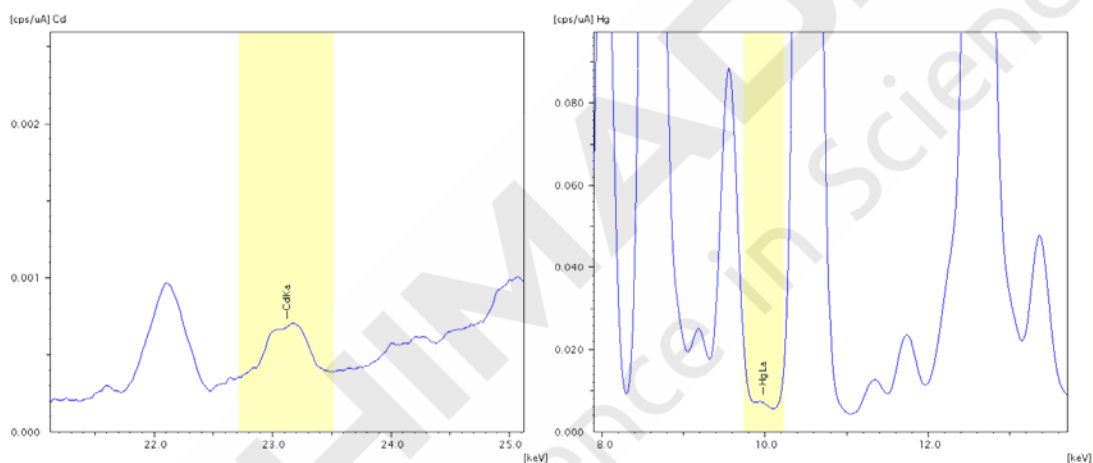


图 1. GBWU/404 测试谱图



2.3 检出限

使用检出限计算公式得到了土壤中各元素的检出限及定量限(LOQ)，如下表。

(10^{-6})	As	Cd	Hg	Cu	Zn	Ni	Cr	Pb
LLD	1.6	2.1	6.4	3.0	2.4	3.3	13.2	2.8
LOQ	4.8	6.3	19.2	9	7.2	9.9	39.6	8.6

3 结论

根据以上实验结果，使用 EDX 能量色散荧光光谱分析仪可以应对土壤中 Cu、Zn、Ni、Pb 和 Cr 的一~三级筛选分析，对于含量偏低的 Cd 和 Hg 元素可以考虑对高于检测限的含量进行筛选，从而减少精确分析的任务量，提高分析的速度。



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

上海市徐汇区宜州路180号华鑫天地二期C801栋
 邮政编码: 200233
 电话: (021) 3419-3888
 传真: (021) 3419-3666

沈阳

辽宁省沈阳市青年大街167号北方国际传媒中心11F
 邮政编码: 110016
 电话: (024) 2325-5577
 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

陕西省西安市锦业一路56号研祥城市广场A座501
 邮政编码: 710000
 电话: (029) 6273-7878
 传真: (029) 6273-7879

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

南京市鼓楼区汉中中路2号金陵饭店亚太商务楼27层B单元
 邮政编码: 210005
 电话: (025) 8689-0258
 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

深圳市福田区天安数码城天展大厦1楼F2. 6-1C
 邮政编码: 518042
 电话: (0755) 8340-2852
 传真: (0755) 8389-3100

河南

郑州市中原路220号裕达国际贸易中心A座20层2011室
 邮政编码: 450007
 电话: (0371) 8663-2981
 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

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

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
 印刷日期: 2016年5月