

岛津公司环境保护高端机种应用文集



前言

随着和经济的日益发展，环境污染也日趋严重。一方面，不合理的生产开发导致了大量污染物的排放，导致了大气、水体、土壤的全面环境污染；另一方面，居民的生活也制造了越来越多的污染排放，汽车尾气的排放和生活垃圾的不适当处理进一步恶化了环境。与此同时，环境恶化对生产、生活带来的危害迅速的凸显出来，空气污染严重地区的呼吸道疾病发病率居高不下，水体污染导致了地区性河流鱼虾绝迹，土壤污染更是使得部分地区局面面临严重的食品安全问题。为应对日益复杂的生产生活方式带来的环境恶化，2015年1月1日起施行了修订后的《中华人民共和国环境保护法》及配套办法，为环境保护提供了法律依据，也为环境的治理提供了指导思想。2017年3月5日，李克强总理的政府工作报告中再次强调加快改善生态环境特别是空气质量，是人民群众的迫切愿望，是可持续发展的内在要求。

随着《中华人民共和国环境保护法》的深入执行，被称为“水十条”、“大气十条”、“土十条”的《水污染防治行动计划》、《国务院大气污染防治十条措施》、《土壤环境保护和污染治理行动计划》相继出台和落实，为实现习近平主席在“十三五”中提出的“绿色发展”提供了目标任务、重点举措、制度保障等。无论是污染的治理还是污染物排放的监督，都需要首先确定污染物成分及其对环境和人造成的危害，然而，污染物的成分、危害、对人的影响都是不同的，污染物种类日益复杂但危害日益严重，在环境中的微量存在都有可能导致环境和人体的巨大伤害。鉴于上述原因，污染物分析所采用的方法应该具有广泛的适用性和高的灵敏度与准确性。

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。针对环境污染的防治及治理工作，岛津公司与中国科学院生态环境中心二恶英实验室、上海市环境科学研究院、国家环境保护城市大气复合污染成因与防治重点实验室、上海市普陀区环境监测站以及长安大学环境科学与工程学院等开展了广泛的应用研究工作，为环境的治理提供了环境污染物的分析方案。现将部分应用资料整理，汇编了《岛津公司环境保护高端机种应用文集》，希望能对环保行业的分析工作者带来有益帮助。

岛津企业管理（中国）有限公司

分析中心

目 录

前 言.....	1
GC-MS/MS.....	3
GC-MS/MS 法测定 PM _{2.5} 中的氧基多环芳烃含量.....	4
GC-MS/MS 法定量分析大气 PM _{2.5} 中 6 种硝基多环芳烃.....	8
GCMS-TQ8040 测定 PM _{2.5} 中 12 种硝基多环芳烃含量.....	12
超声萃取结合气相色谱三重四极杆质谱联用法测定 PM _{2.5} 大气污染物中多环芳烃含量.....	16
热脱附结合气相色谱质谱联用仪测定大气总悬浮颗粒物中半挥发性有机污染物.....	21
吹扫捕集-GC-MS/MS 法测定环境水中的痕量甲基汞.....	28
GC-MS/MS 结合分散固相萃取法测定土壤中 16 种多环芳烃.....	31
GCMS-TQ8050 应用于土壤中二噁英(PCDD/Fs)的检测.....	36
岛津 GCMS-TQ8040 结合 OFF-FLAVOR 异味分析系统分析土壤中异味物质.....	43
LC-MS/MS.....	48
在线自动稀释配制标准工作溶液快速检测水中双酚 A(BPA).....	49
三重四极杆质谱测定环境水中的四溴双酚 A.....	53
SPE 法测定环境水中的苯氧羧酸类除草剂.....	57
三重四极杆质谱测定水中的 10 种微囊藻毒素.....	64
超高效液相色谱三重四极杆质谱检测地表水中的三嗪类除草剂.....	71
大体积进样在线分析系统用于水中抗生素的直接检测.....	78
超高效液相色谱三重四极杆质谱联用仪测定自来水中药物和个人护理用品物质 (PPCPs) 的残留.....	84
三重四极杆质谱测定土壤中的 3 种六溴环十二烷异构体.....	93
ICP-MS.....	98
ICPMS-2030 测定空气细颗粒物中铅等多种金属元素的含量.....	99
ICPMS-2030 测定地下水中多种金属元素的含量.....	104
ICPMS-2030 测定土壤中多种金属元素的含量.....	109
高压密闭消解-ICPMS-2030 测定海洋沉积物中的稀土元素.....	113
XRF.....	118
波长色散 X 射线荧光光谱法测量大气颗粒物中的无机元素.....	119
大气悬浮颗粒物(PM)中无机元素的 X 射线荧光分析方法.....	125
机场周边 PM ₁₀ 中重金属的污染特征及健康风险评价.....	130
X 射线荧光光谱法直接测定地质样品中十种主量元素.....	135
草莓基地土壤重金属污染评价.....	138
岛津 XRF-1800 型 X 射线荧光光谱仪在多目标地球化学调查中的应用.....	143
土壤中多元素的 X 射线荧光光谱分析.....	149

GC-MS/MS



GC-MS/MS 法测定 PM_{2.5} 中的氧基多环芳烃含量

摘要: 本文建立了使用三重四极杆气质联用仪测定 PM_{2.5} 中 7 种氧基多环芳烃 (OPAHs) 含量的分析方法。采用正己烷:丙酮 = 1:1 (V:V) 对大气采样滤膜样品进行萃取, 萃取液定量浓缩后直接进 GC-MS/MS 分析, 通过串联质谱的 MRM 方式, 有效降低 PM_{2.5} 对 OPAHs 的干扰, 同时利用同位素内标物来校正仪器误差。在 0.5~100 µg/L 的浓度范围内, 7 种 OPAHs 的线性相关系数均在为 0.999 以上, 在 10 ng 的加标含量条件下, 加标回收率在 73~85% 之间; 7 种 OPAHs 的最低检出限均在 0.01 µg/L 以下, 可满足大气中氧基多环芳烃的科研和监测分析要求, 为建立大气 PM_{2.5} 中的氧基多环芳烃测定建立了一套快速简便、准确的定量分析方法。

关键词: GC-MS/MS PM_{2.5} 氧基多环芳烃

氧基多环芳烃 同位素内标大气颗粒物 (Particulate matters, PM) 是大气中存在的各种固态和液体颗粒状物质的总称, 也称为大气气溶胶。根据其粒径的不同分类, 粒径小于等于 10µm 的成为可吸入颗粒物, 即 PM₁₀; 粒径小于等于 2.5 µm 的, 称为细颗粒物, 即 PM_{2.5}。颗粒物粒径越小, 危害越大。在 PM_{2.5} 中检测的有机物化合物种类很多, 且多数对人体有害。如多环芳烃类物质, 苯并[a]芘、苯并[b]荧蒹、苯并[k]荧蒹、苯并[ghi]芘等均为致癌物。而多环芳烃在大气中的硝化物、氧化物即硝基多环芳烃 (NPAHs)、氧基多环芳烃 (OPAHs) 等, 其毒性是 PAHs 的上百倍。因此 PM_{2.5} 中 OPAHs、NPAHs 等的定性定量对研究大气污染状态和治理是很有必要的。

OPAHs 因其在环境中含量低、影响因素多, 给准确分析带来一定难度。目前文献报道检测 OPAHs 的方法有主要为气相色谱-电子电离法 (GCMS-EI), 由于 PM_{2.5} 机体复杂, 会有大量共流出物干扰 OPAHs 的准确定性定量, 本文利用三重四级杆气质联用仪 GC-MS/MS 强大的色谱分离能力、良好的选择性和灵敏度等特点, 采用正己烷:丙酮 = 1:1 萃取样品的, 结合 GC-MS/MS 的多反应监测 (MRM) 技术, 测定大气 PM_{2.5} 中 OPAHs 的含量, 以提高环境中微量 OPAHs 检测的准确性。

1 实验部分

1.1 仪器

三重四极杆气质联用仪 (GCMS-TQ8040)

1.2 分析条件

GC-MS/MS 条件:

色谱柱:	Rxi-5 MS, 30 m × 0.25 mm × 0.25 µm
进样口温度:	280°C
进样方式:	不分流进样 (1 min)
柱温程序:	60°C(1min)_20°C/min_300°C(10 min)
恒线速度:	35 cm/sec
高压进样:	250 kPa (1 min)

进样量：2 μ L
 离子化方式：EI
 离子源温度：300 $^{\circ}$ C
 色谱-质谱接口温度：280 $^{\circ}$ C
 溶剂延迟时间：4 min
 采集方式：MRM模式，特征离子见表1

1.3 样品处理

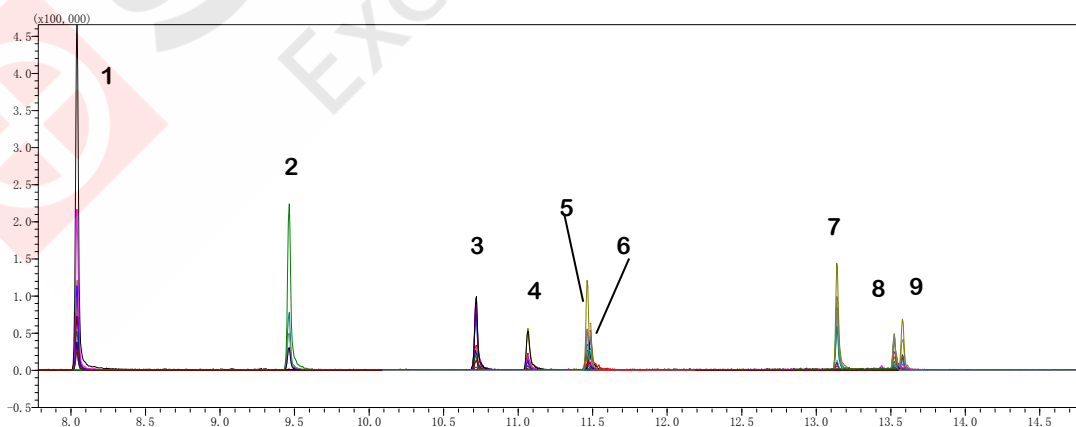
采用自动空气采样泵每个监测点进行采集，采集前对采样器进行流量校准，流量为 10 L/min，23h 更换 1 次滤膜。将采样后的滤膜用丙酮：二氯甲烷=1:1 的溶液超声萃取后，采用氮气吹至小于 0.5 mL，用萃取液定容至 1 mL 后进行 GC-MS/MS 分析。

表 1 OPAHs 组分名称、保留时间及特征离子

No.	化合物名称	保留时间(min)	CAS 号	定量离子	定性离子 1	定性离子 2
1	1-萘甲醛	8.042	66-77-3	156>128.1 (12)	127>77.1 (21)	128>102.1 (18)
2	9-芴酮	9.458	486-25-9	180>152.1 (18)	152>126 (21)	180>126.1 (30)
3	蒽醌	10.717	84-65-1	208>152 (24)	180>152.1 (15)	208>180 (9)
4	1,4-蒽醌	11.058	635-12-1	208>152 (24)	180>152.1 (12)	208>180 (9)
5	9-蒽醛	11.467	642-31-9	206>178 (18)	178>152.1 (21)	178>176.1 (33)
6	9-硝基蒽-D9	11.492	-	202>174.2 (15)	184>156.1 (27)	232>174.2 (27)
7	苯并蒽酮	13.142	82-05-3	230>202 (27)	202>200 (30)	230>200 (45)
8	苯并[a]蒽-7,12-二酮	13.525	2498-66-0	258>202 (30)	230>202.1 (15)	202>200 (30)
9	1-硝基蒽-D9	13.583	93487-20-8	210>208.1 (27)	226>198.1 (24)	256>198.2 (33)

2 结果讨论

2.1 色谱图



1.1-萘甲醛 2.9-芴酮 3.蒽醌 4.1,4-蒽醌 5.9-蒽醛 6.9-硝基蒽-D9 7.苯并蒽酮
 8.苯并[a]蒽-7,12-二酮 9.1-硝基蒽-D9

图 1 7 种 OPAHs (10 μ g/L) 及内标溶液的 TIC 谱图

2.2 标准曲线、重复性和检出限

利用正己烷配置 0.5、1、2、5、10、20、50、100 $\mu\text{g/L}$ 的 OPAHs 混合标准曲线，MRM 方式进行采集。以浓度比作为横坐标，面积比作为纵坐标，绘制标准曲线及 MRM 图，见下图 2 所示（因篇幅所限，仅列出部分 OPAHs），检出限按照 3 倍的峰峰比计算，峰面积的重复性以 0.5 $\mu\text{g/L}$ 和 1 $\mu\text{g/L}$ 的标准样品连续进样 8 次，计算其峰面积的相对标准偏差（RSD%）。化合物标准曲线的相关系数（ R^2 ）、最低检出限（LOD）及峰面积的 RSD 见表 2。

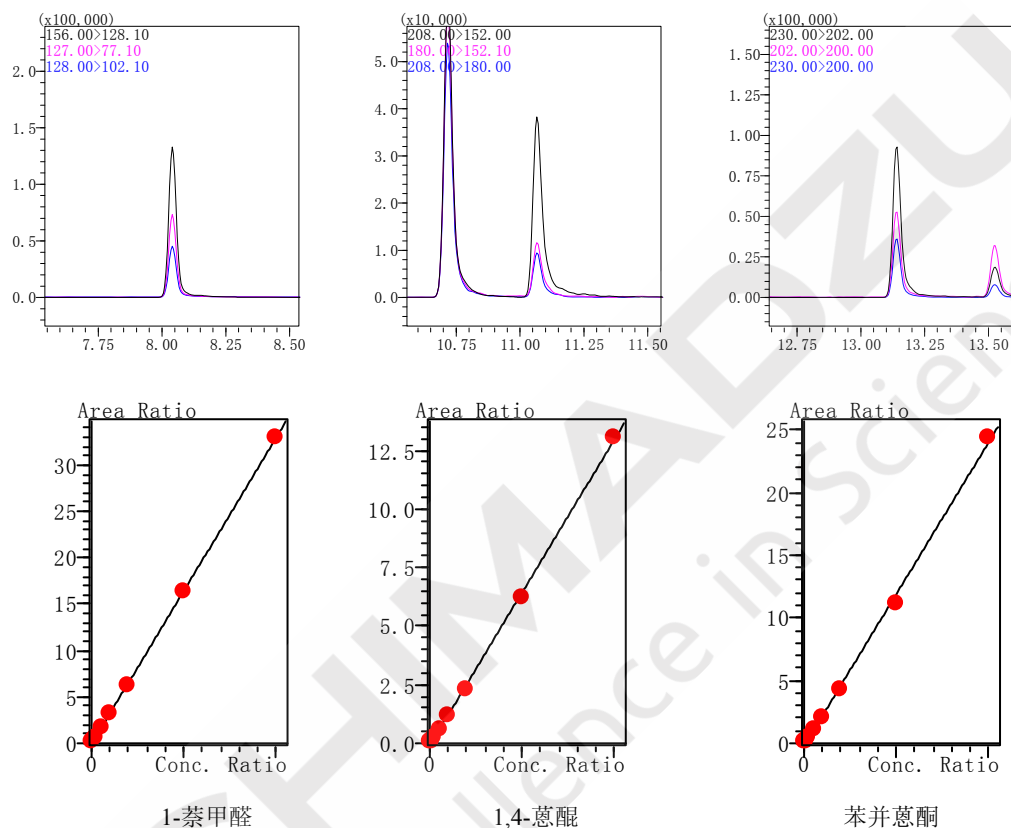


图 2 3 种 OPAHs 的 MRM 图及标准曲线（浓度为 1 $\mu\text{g/L}$ ）

表 2 各物质标准曲线相关系数、最低检出限（LOD, $\mu\text{g/L}$ ）及峰面积的 RSD（%， $n=8$ ）

No.	化合物名称	相关系数	检出限	0.5 $\mu\text{g/L}$ RSD%	1 $\mu\text{g/L}$ RSD%
1	1-萘甲醛	0.9999	0.0015	5.05	4.02
2	9-芴酮	0.9999	0.0008	3.90	3.51
3	蒽醌	0.9998	0.0024	6.86	7.61
4	1,4-蒽醌	0.9997	0.0052	9.65	7.17
5	9-蒽醛	0.9998	0.0027	4.65	6.20
6	苯并[a]蒽酮	0.9990	0.0011	10.34	5.15
7	苯并[a]蒽-7,12-二酮	0.9990	0.0030	8.91	8.19

2.3 回收率

将一定量的 OPAHs 混合标样，加入到空白大气采样滤膜上，加标浓度为 10 ng 平行处理 3 次，3 次平均回收率及相对标准偏差 RSD（%）如表 3 所示。由表 3 可知，方法相对标准偏差的在 2.48%~6.17%之间，回收率在 73%~84% 之间，说明方法的重复性和准确性较好。

表 3 样品加标回收

No.	化合物名称	加标量 10 ng	
		平均回收率(%)	RSD (%)
1	1-萘甲醛	75.43	3.25
2	9-芴酮	79.15	5.43
3	蒽醌	83.24	3.56
4	1,4-蒽醌	75.26	6.17
5	9-蒽醛	81.56	2.48
6	苯并蒽酮	73.69	5.76
7	苯并[a]蒽-7,12-二酮	78.25	4.32

3 结论

采用岛津公司三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8040 对 PM_{2.5} 中的 7 种 OPAHs 进行分析, 该方法操作简单, 重现性好, 在 10 ng 的加标浓度下, 加标回收率在 73~84% 之间, 最低检出限均小于 0.01 μg/L。采用二氯甲烷: 丙酮=1:1 直接萃取的前处理方法可以有效缩短分析时间; 通过串联质谱 MRM 模式进行分析, 能够有效降低基质干扰, 提高方法灵敏度和检测结果可靠性, 为建立 PM_{2.5} 中的氧基多环芳烃测定和监控提供了一个快速、简便、准确的测定方法。

数据来源: 上海市环境科学研究院

国家环境保护城市大气复合污染成因与防治重点实验室



GC-MS/MS 法定量分析大气 PM_{2.5} 中

6 种硝基多环芳烃

摘要： 本文建立了三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8040 测定大气中 6 种硝基多环芳烃 (NPAHs) 含量的分析方法。采用正己烷:丙酮 = 1:1 (V:V) 对大气采样滤膜样品进行萃取，萃取液定量浓缩后直接进 GC-MS/MS 分析，通过串联质谱的 MRM 方式，有效降低基质干扰。在 1~100 µg/L 的浓度范围内，6 种硝基多环芳烃的线性相关系数均在为 0.999 以上，对 1.0 和 2.0 µg/L 的标准溶液连续 8 针进样，峰面积 RSD% 在 9% 以下。在 1 ng 的加标含量条件下，加标回收率在 69~85% 之间；6 种 NPAHs 的最低检出限均在 0.3 µg/L 以下，可满足大气中硝基多环芳烃的科研和监测分析要求，为建立大气 PM_{2.5} 中的硝基多环芳烃测定建立了一套快速简便、准确的定量分析方法。

关键词： GC-MS/MS； 大气 PM_{2.5}； 硝基多环芳烃 NPAHs

多环芳烃 (PAHs) 及硝基多环芳烃 (Nitro-PAHs, NPAHs) 是一类具有很强的“三致”作用的环境有害物质，其主要来源于含碳有机物质的不完全燃烧排放，部分硝基多环芳烃还来源于母体多环芳烃在大气环境中的硝化反应而形成。随着工业经济的发展，煤炭和石油产品等的不完全燃烧，使得很多 PAHs 以及 NPAHs 类有机物排放到大气中。这些物质中有些具有强烈的致畸和致癌作用，有些 PAHs 还可导致内分泌紊乱，直接致突变物 NPAHs 在人类癌症病机上可能比苯并芘(BaP)更为重要，成为人们关注的焦点。

NPAHs 因其在环境中含量低、影响因素多，给准确分析带来一定难度。目前文献报道检测 NPAHs 的方法有高效液相色谱法 (HPLC)、气相色谱配以选择性检测器 (GC-ECD)、气相色谱-负化学电离法 (GCMS-NCI) 等，尚未有使用三重四极杆气质联用仪 (GC-MS/MS) 对其进行检测。本文利用 GC-MS/MS 强大的色谱分离能力、良好的选择性和灵敏度等特点，采用二氯甲烷:丙酮 = 1:1 萃取样品，结合 GC-MS/MS 的多反应监测 (MRM) 技术，测定大气 PM_{2.5} 中 NPAHs 的含量，以提高环境中 NPAHs 检测的准确性。

1 实验部分

1.1 仪器

Labtech 定量浓缩仪，三重四极杆气质联用仪 (岛津 GCMS-TQ 8040)

1.2 分析条件

GC-MS/MS 条件：

色谱柱：	Rxi-5 MS, 30 m × 0.25 mm × 0.25 µm
进样口温度：	280 °C
进样方式：	不分流进样 (1 min)
柱温程序：	60°C(1 min)_20 °C/min_300 °C(10 min)
恒线速度：	35 cm/sec
高压进样：	250 kPa (1 min)

进样量: 2 μ L
 离子化方式: EI
 离子源温度: 300 $^{\circ}$ C
 色谱-质谱接口温度: 280 $^{\circ}$ C
 溶剂延迟时间: 4 min
 采集方式: MRM模式, 特征离子见表1

1.3 样品处理

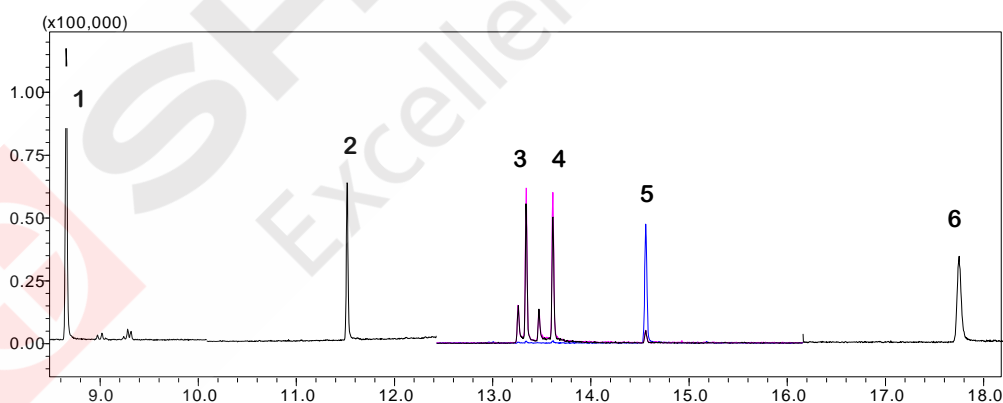
采用 Aderson 大流量 PM_{2.5} 自动空气采样器对环境空气样品进行采集, 采集前对采样器进行流量校准, 流量为 10 L/min, 23 hr 更换 1 次滤膜。将采样后的滤膜用丙酮:正己烷 = 1:1 (v:v) 混合溶液超声萃取后, 浓缩仪浓缩至小于 0.5 mL, 用萃取液定容至 1.0 mL 后进行 GC-MS/MS 分析。

表 1 NPAHs 组分名称、保留时间及特征离子

No.	化合物名称	保留时间(min)	CAS 号	定量离子	定性离子 1	定性离子 2
1	1-硝基萘	8.658	86-57-7	127>77.1(15)	115>89.1(15)	173>115.1(18)
2	9-硝基蒽	11.516	602-60-8	176>150.1(24)	193>165.1(21)	223>165.1(24)
3	4-硝基芘	13.339	57835-92-4	247>189(30)	217>189.1(27)	189>187(36)
4	1-硝基芘	13.612	5522-43-0	247>189.2(30)	217>189.1(24)	189>187.1(30)
5	7-硝基苯并(a)蒽	14.558	20268-51-3	226>224(30)	215>213(30)	215>189.1(21)
6	6-硝基苯并(a)芘	17.747	63041-90-7	267>239(30)	239>237(30)	250>247.9(30)

2 结果讨论

2.1 色谱图



1.1-硝基萘 2.9-硝基蒽 3.4-硝基芘 4.1-硝基芘 5.7-硝基苯并(a)蒽 6.-硝基苯并(a)芘

图 1 6 种 NPAHs 准品溶液 (10 μ g/L) 的 TIC 谱图

2.2 标准曲线、重复性和检出限

用正己烷为溶剂配制成浓度为 1、2、5、10、20、50 和 100 μ g/L 的 NPAHs 混合标准溶液。以 MRM 方式进行采集。以浓度作为横坐标, 峰面积作为纵坐标, 绘制标准曲线及 MRM 图, 见下图 2 所示 (因篇幅所限, 仅列出部分 NPAHs), 检出限按照 3 倍的峰峰比计算, 峰面积的重复性以 1 μ g/L 和 2 μ g/L 的标准样品连续进样 8 次, 计算其峰面积的相对标准偏差 (RSD%)。

化合物标准曲线的相关系数 (R^2)、最低检出限 (LOD) 及峰面积的 RSD 见表 2。

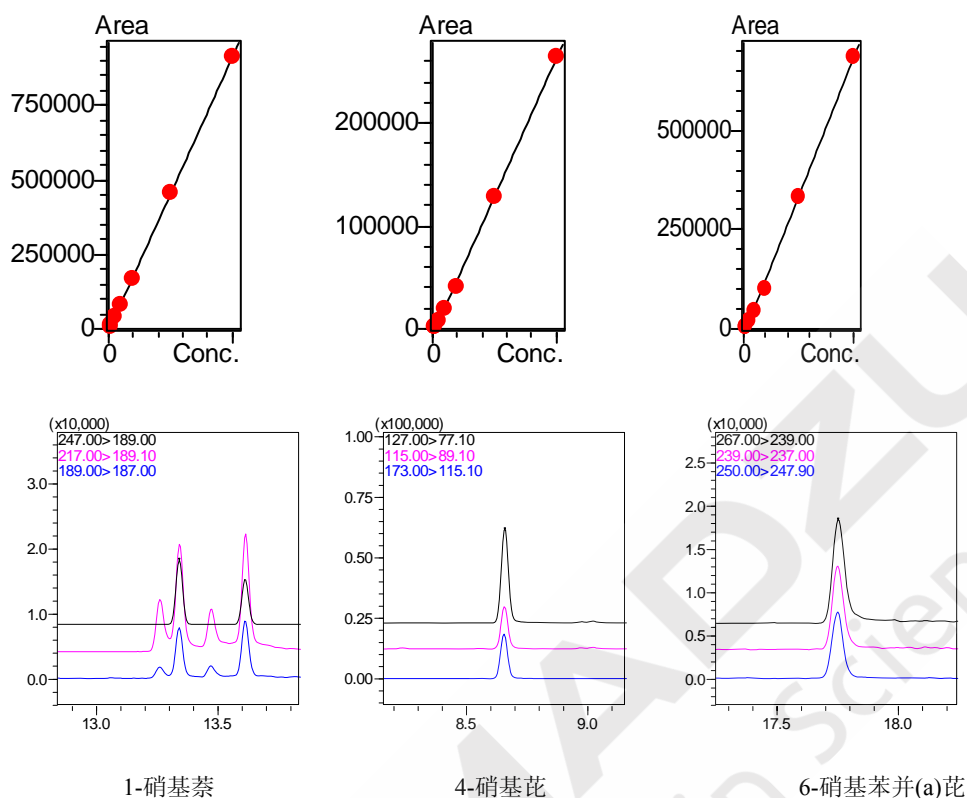


图 2 部分 NPAHs 的标准曲线及 MRM 图 (10 $\mu\text{g/L}$)

表 2 各物质标准曲线相关系数、最低检出限 (LOD, $\mu\text{g/L}$) 及峰面积的 RSD (%) (n=8)

No.	化合物名称	相关系数	检出限	1 $\mu\text{g/L}$ RSD%	2 $\mu\text{g/L}$ RSD%
1	1-硝基萘	0.9998	0.064	6.39	2.61
2	9-硝基蒽	0.9997	0.073	6.42	4.62
3	4-硝基蒽	0.9992	0.031	8.83	4.93
4	1-硝基蒽	0.999	0.046	5.49	5.60
5	7-硝基苯并(a)蒽	0.999	0.082	5.79	3.74
6	6-硝基苯并(a)蒽	0.999	0.248	7.03	4.69

2.3 回收率

将一定量的 NPAHs 混合标样加入到空白石英滤膜上, 加标浓度为 1 ng, 平行加标 3 次, 3 次平均回收率及相对标准偏差 RSD (%) 如表 3 所示。由表 3 可知, 方法相对标准偏差的在 1.04%~9.35%之间, 回收率在 69%~85% 之间, 表明该方法的重复性和准确性较好。

表 3 样品加标回收

No.	化合物名称	加标量 1 ng	
		平均回收率(%)	RSD (%)
1	1-硝基萘	76.36	1.58
2	9-硝基蒽	78.06	5.72
3	4-硝基芘	72.46	1.04
4	1-硝基芘	69.22	9.35
5	7-硝基苯并(a)蒽	84.75	3.79
6	6-硝基苯并(a)芘	80.62	5.54

2.4 实际样品测试

将 PM_{2.5} 滤膜样品按前述方法前处理浓缩后，上 GC-MS/MS 分析，其样品色谱图见图 3，测定结果为 1-硝基萘含量为 0.033 ng/m³，其他 5 种 NPAHs 未检出。

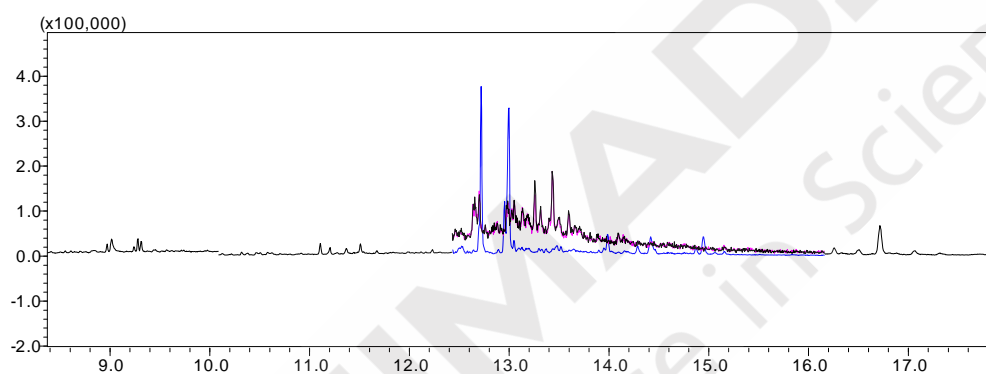


图 3 样品的 TIC 谱图

3 结论

采用岛津公司三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8040 对大气 PM_{2.5} 样品中的 6 种 NPAHs 进行分析，该方法操作简单，重现性好，在 1 ng 的加标浓度下，加标回收率在 69~85% 之间，最低检出限均小于 0.3 μg/L。采用正己烷:丙酮=1:1 直接萃取的前处理方法可以有效缩短分析时间；通过串联质谱 MRM 模式进行分析，能够有效降低基质干扰，提高方法灵敏度和检测结果可靠性。该方法快速、简便，可为大气悬浮颗粒物中的 NPAHs 快速测定提供借鉴。

数据来源：上海市环境科学研究院

国家环境保护城市大气复合污染成因与防治重点实验室

GCMS-TQ8040 测定 PM_{2.5} 中 12 种硝基多环芳烃含量

摘要： 本文建立了使用三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8040 测定 PM_{2.5} 中 12 种硝基多环芳烃含量的方法。采用二氯甲烷：丙酮=1:1 对采样滤膜进行萃取，萃取液浓缩后直接进 GCMS-TQ8040 分析，采用同位素内标法进行定量，在 1~100 μg/L 的浓度范围内，各硝基多环芳烃的线性相关系数均在为 0.999 以上，对 1.0 和 2.0 μg/L 的标准溶液连续 8 针进样，峰面积比的 RSD% 在 10% 以下。在 10 ng 的加标浓度下，加标回收率在 69~85% 之间，12 种 NPAHs 的最低检出限均在 0.07 μg/L 以下，完全满足日常监测对 PM_{2.5} 中硝基多环芳烃的测定要求，为建立 PM_{2.5} 中的硝基多环芳烃测定和监控提供了一个快速、简便、准确的测定方法。

关键词： GCMS-TQ8040 PM_{2.5} 硝基多环芳烃 内标法

随着生活水平的提高，人们对环境污染越来越重视，特别是与人们息息相关的大气污染。在柴静发布《穹顶之下》的空气污染报告后，又一次将大气污染推到了风口浪尖。

PM_{2.5} 又称气溶胶，指的是直径小于或等于 2.5 微米的超细悬浮颗粒物，也称为可入肺颗粒物，是人类身边隐形的致命“杀手”。多环芳烃类化合物（PAHs）是 PM_{2.5} 空气中细微颗粒物中主要的有害成分之一，该类化合物已被国际癌症研究署（IARC）作为优先控制的有毒有害物质，具有致癌、致畸、致突变等毒性，且在环境中广泛分布。硝基多环芳烃（NPAHs）主要来源于有机物质的不完全燃烧排放，部分还来源于母体多环芳烃在大气环境中的硝化反应而形成。NPAHs 虽在环境中的含量低，但其毒性是 PAHs 的几百倍，因此作为大气污染研究的监测目标化合物之一。

目前文献报道检测 NPAHs 最常用的方法有高效液相色谱-荧光检测法（HPLC-FLD）、气相色谱-电子轰击质谱法（GCMS-EI）、气相色谱-负化学电离法（GCMS-NCI）等，尚未有使用三重四极杆气质联用仪（GC-MS/MS）对其进行检测。本文利用 GC-MS/MS 其强大的色谱分离能力、良好的选择性和灵敏度等特点，测定 PM_{2.5} 中 NPAHs 的含量，以提高环境中微量 NPAHs 检测的准确性及可靠性。

1 实验部分

1.1 仪器

三重四极杆气质联用仪（GCMS-TQ8040）

1.2 分析条件

GC-MS/MS 条件：

色谱柱：	Rxi-5 MS, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm
进样口温度：	280℃
进样方式：	不分流进样（1min）
柱温程序：	60℃(1min)_20℃/min_300℃(10 min)
恒线速度：	35 cm/sec
高压进样：	250kPa（1 min）
进样量：	2 μL

离子化方式: EI
 离子源温度: 300℃
 色谱-质谱接口温度: 280℃
 溶剂延迟时间: 7min
 采集方式: MRM模式, 特征离子见表1

1.3 样品处理

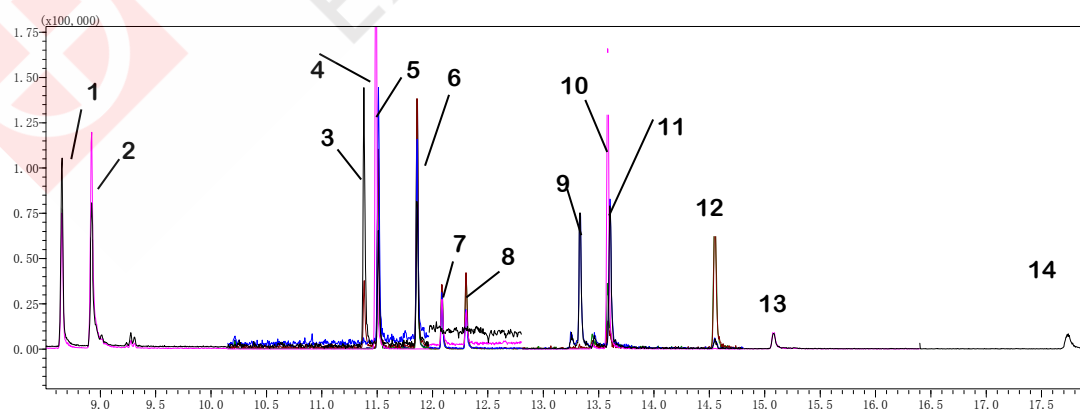
采用自动空气采样泵每个监测点进行采集, 采集前对采样器进行流量校准, 流量为 10 L/min, 23h 更换 1 次滤膜。将采样后的滤膜用丙酮: 二氯甲烷=1:1 的溶液超声萃取后, 采用氮气吹至小于 0.5 mL, 用萃取液定容至 1 mL 后进行 GC-MS/MS 分析。

表 1 组分名称、保留时间及特征离子

No.	化合物名称	保留时间(min)	CAS 号	定量离子	定性离子 1	定性离子 2
1	1-硝基萘	8.579	86-57-7	127>77.1(18)	173>115.1(24)	115>89.1(18)
2	2-硝基萘	8.843	581-89-5	127>77.1(18)	173>127.1(21)	173>115.1(12)
3	2-硝基茚	11.286	607-57-8	194>163.9(12)	165>163(30)	211>163.9(18)
4	9-硝基蒽-D9	11.396	-	202>174.2(15)	184>156.1(27)	232>174.2(27)
5	9-硝基蒽	11.415	602-60-8	193>165.1(18)	176>150.1(30)	223>164.9(33)
6	9-硝基菲	11.765	954-46-1	176>150.1(30)	165>163.1(33)	223>165.1(27)
7	2-硝基蒽	11.986	3586-69-4	223>165.2(15)	223>177.1(15)	176>150(27)
8	3-硝基菲	12.201	17024-19-0	223>177.1(12)	177>150.9(21)	223>165.1(12)
9	1-硝基茈	13.220	5522-43-0	217>189(21)	247>189(30)	189>187(33)
10	1-硝基茈-D9	13.465	93487-20-8	210>208.1(27)	226>198.1(24)	256>198.2(33)
11	3-硝基茈	13.484	892-21-7	217>189.1(27)	247>189.1(30)	189>187(33)
12	7-硝基苯[a]蒽	14.400	20268-51-3	226>223.8(42)	215>213.1(24)	273>215.1(36)
13	6-硝基屈	14.909	7496-02-8	215>213(36)	226>223.9(36)	273>214.9(24)
14	6-硝基苯并[a]茈	17.472	63041-90-7	267>238.9(33)	239>236.9(39)	250>247.9(45)

2 结果讨论

2.1 色谱图



1.1-硝基萘 2.2-硝基萘 3.2-硝基茚 4.9-硝基蒽-D9 5.9-硝基蒽 6.9-硝基菲 7.2-硝基蒽 8.3-硝基菲
 9.1-硝基茈 10.1-硝基茈-D9 11.3-硝基茈 12.7-硝基苯[a]蒽 13.6-硝基屈 14.6-硝基苯并[a]茈

图 1 NPAHs 及内标准品溶液 (10 μg/L) 的 TIC 谱图

2.2 标准曲线、重复性和检出限

利用正己烷溶剂配制成浓度为 1、2、5、10、20、50 和 100 $\mu\text{g/L}$ 的 NPAHs 混合标准溶液，以浓度比作为横坐标，峰面积比作为纵坐标，绘制标准曲线，部分目标物标准曲线及 MRM 图见图 2 所示，检出限按照 3 倍的峰峰比计算，峰面积比的重复性以 1 $\mu\text{g/L}$ 和 2 $\mu\text{g/L}$ 的标准样品连续进样 8 次，计算其峰面积的相对标准偏差 (RSD%)。化合物标准曲线的相关系数 (R)、最低检出限 (LOD) 及峰面积的 RSD 见表 2。

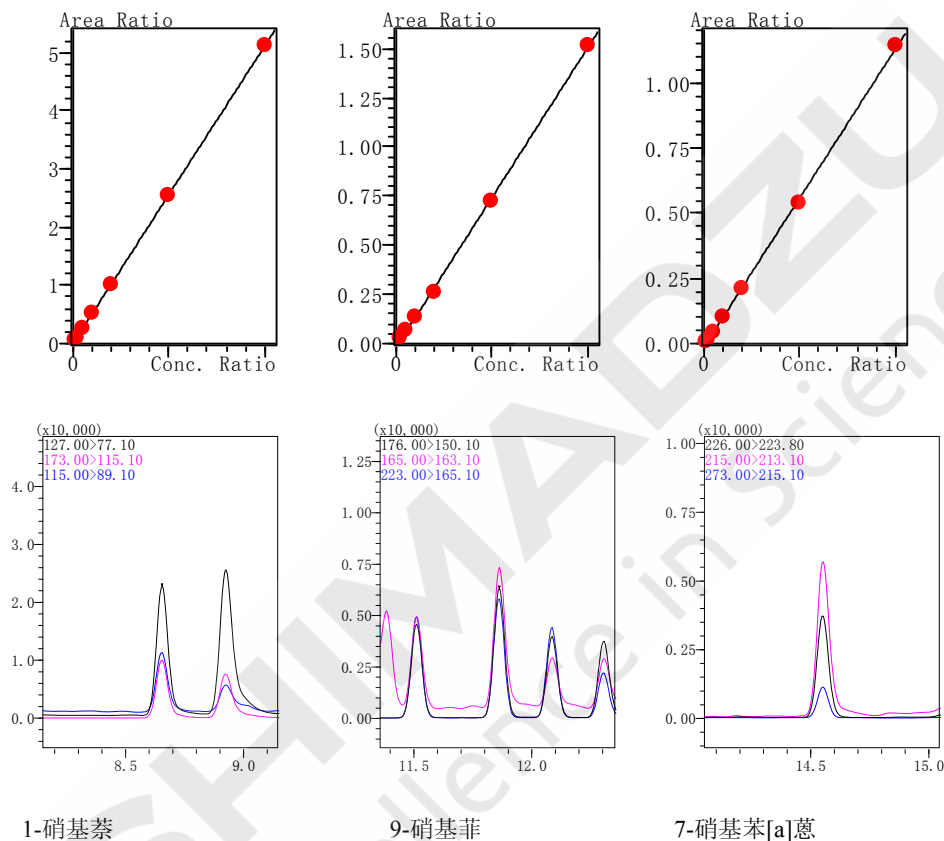


图 2 部分 NPAHs 的标准曲线及 MRM 图 (10 $\mu\text{g/L}$)

表 2 各物质标准曲线相关系数、最低检出限 (LOD, $\mu\text{g/L}$) 及峰面积的 RSD (%) (n=8)

No.	化合物名称	相关系数	检出限	1 $\mu\text{g/L}$ RSD%	2 $\mu\text{g/L}$ RSD%
1	1-硝基萘	0.9999	0.026	5.18	2.84
2	2-硝基萘	0.9999	0.031	4.84	2.26
3	2-硝基芴	0.9998	0.034	4.82	4.33
4	9-硝基蒽	0.9996	0.015	8.10	6.22
5	9-硝基菲	0.9996	0.009	7.37	8.56
6	2-硝基蒽	0.9998	0.007	9.98	8.71
7	3-硝基菲	0.9994	0.033	9.23	8.47
8	1-硝基芘	0.9999	0.007	7.20	6.75
9	3-硝基荧蒽	0.9993	0.008	6.93	3.51
10	7-硝基苯[a]蒽	0.9996	0.023	5.73	5.99
11	6-硝基屈	0.9992	0.056	6.29	6.01
12	6-硝基苯并(a)芘	0.999	0.070	7.64	8.23

2.3 回收率

将一定量的 NPAHs 混合标样，加入到空白大气采样滤膜上，加标浓度为 10 ng 平行处理 3 次，3 次平均回收率及相对标准偏差 RSD (%) 如表 3 所示。由表 3 可知，方法相对标准偏差的在 3.72%~8.27%之间，回收率在 69%~85% 之间，说明方法的重复性和准确性较好。

表 3 样品加标回收

No.	化合物名称	加标量 10 ng	
		平均回收率(%)	RSD (%)
1	1-硝基萘	76.36	3.72
2	2-硝基萘	73.52	5.89
3	2-硝基茚	77.68	7.14
4	9-硝基蒽	78.06	5.72
5	9-硝基菲	80.32	6.17
6	2-硝基蒽	81.05	5.43
7	3-硝基菲	73.58	6.85
8	1-硝基茈	69.22	8.27
9	3-硝基荧蒽	81.74	8.17
10	7-硝基苯[a]蒽	84.75	3.79
11	6-硝基屈	78.89	5.86
12	6-硝基苯并(a)茈	80.62	5.54

3 结论

采用岛津公司三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8040 对 PM_{2.5} 中的 12 种 NPAHs 进行分析，该方法操作简单，重现性好，在 10 ng 的加标浓度下，加标回收率在 69~85%之间，最低检出限均小于 0.07 μg/L。采用二氯甲烷：丙酮=1:1 直接萃取的前处理方法可以有效缩短分析时间；通过串联质谱 MRM 模式进行分析，能够有效降低基质干扰，提高方法灵敏度和检测结果可靠性。该方法快速、简便，可为 PM_{2.5} 中的 NPAHs 快速测定提供借鉴。

数据来源：上海市环境科学研究院

国家环境保护城市大气复合污染成因与防治重点实验室

超声萃取结合气相色谱三重四极杆质谱联用法测定 PM_{2.5} 大气污染物中多环芳烃含量

摘要: 本文建立了三重四级杆气质联用仪 GCMS-TQ8040 测定 PM_{2.5} 中 16 种多环芳烃(PAHs) 含量的方法。采用二氯甲烷: 丙酮=1:1 对采样滤膜进行萃取, 萃取液浓缩后直接进 GCMS-TQ8040 分析, 采用同位素内标法进行定量, 在 1~100 μg·L⁻¹ 的浓度范围内, 16 种 PAHs 的线性相关系数均在为 0.999 以上, 对 10 μg·L⁻¹ 的标准溶液连续 6 针进样, 其峰面积比的 RSD% 在 5% 以下。在 20ng 的加标浓度下, 加标回收率在 75~118% 之间, 16 种 PAHs 的最低检出限均在 0.1 μg·kg⁻¹ 以下, 完全满足日常监测对 PM_{2.5} 中 PAHs 的测定要求, 为建立 PM_{2.5} 中 PAHs 测定和监控提供了一个快速、简便、准确的方法。

关键词: 超声萃取 气相色谱三重四极杆质谱 (GC-MS/MS) PM_{2.5} 多环芳烃 (PAHs) 内标法定量

近年来, 我国雾霾天气引起了社会各界的广泛关注, 大气颗粒物是最重要的大气污染物之一, 雾霾天气的增加主要是细颗粒物 (PM_{2.5}) 的增加最为显著。PM_{2.5} 是指空气动力学直径小于 2.5 μm 的大气气溶胶颗粒物, 其比表面积大, 易富集空气中的有毒有害物质, 并随着人的呼吸进入体内甚至深入到肺泡和血液中, 从而导致各种疾病。多环芳烃 (Polycyclic aromatic hydrocarbon, PAHs) 是其中主要的大气有机污染物质, 具有显著的致癌、致畸、致突变效应 (美国环境保护署, US EPA, 1997), 因此, 研究环境空气 PM_{2.5} 中的 PAHs 分布对 PM_{2.5} 污染特征分析和源解析具有重要意义。

PM_{2.5} 中的 PAHs 含量一般为痕量、超痕量水平, 给分析测试带来一定困难。滤膜样品的前处理一般采用索氏提取的经典提取方法, 这也是我国环境空气测定的标准提取方法, 但其对待测样品的需求量大, 小流量直接采样和膜采样富集后超痕量目标物浓度通常不能满足分析方法检测限要求, 而且分析费用高、操作复杂、耗时、溶剂消耗量大, 容易造成环境污染。超声萃取相当省时、溶剂用量少, 萃取效率高, 是目前 PAHs 样品前处理较为理想的萃取方法^[6], 但因为 PM_{2.5} 样品基质复杂, 对测定仪器的要求更高。

本文利用三重四极杆串联质谱技术具有的高选择性和抗干扰能力, 建立了三重四极杆气相色谱质谱联用法测定 PM_{2.5} 颗粒物中 PAHs 的分析方法。采用有机溶剂对 PM_{2.5} 颗粒物中的 PAHs 进行超声提取, 结合 GC-MS/MS 的多反应监测 (MRM) 方式, 可有效去除基质干扰, 提高仪器灵敏度, 可为日常大气污染物的质量监控提供借鉴和指导。

1 实验部分

1.1 仪器

三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8040 (岛津公司)

1.2 分析条件

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

进样口温度： 280 °C
 进样方式： 不分流进样
 柱温程序： 60°C(1 min)_20 °C/min_200°C(1 min)_10°C/min_310°C(10 min)
 恒线速度： 40 cm/sec
 进样量： 1 µL
 离子化方式： EI
 离子源温度： 230 °C
 色谱-质谱接口温度： 280 °C
 溶剂延迟时间： 4 min
 采集方式： MRM，特征离子见表1

表 1 各组分名称、保留时间及特征离子

No.	化合物名称	保留时间 (min)	定量离子		参考离子	
			Precursor>Product	CE	Precursor>Product	CE
1	萘	5.750	128.0>127.0	9.00	128.0>102.0	18.00
2	芴烯	7.700	152.0>126.0	25.00	152.0>102.0	27.00
3	芴-d10	7.875	162.0>160.0	25.00	162.0>134.0	27.00
4	芴	7.917	153.0>127.0	30.00	153.0>77.0	31.00
5	芴	8.592	166.0>139.0	40.00	166.0>115.0	35.00
6	菲-d10	10.175	188.0>160.0	21.00	188.0>158.0	33.00
7	菲	10.217	178.0>176.0	29.00	178.0>152.0	20.00
8	蒽	10.317	178.0>176.0	29.00	178.0>152.0	20.00
9	荧蒽	12.675	202.0>200.0	30.00	202.0>152.0	25.00
10	芘	13.167	202.0>200.0	30.00	202.0>152.0	25.00
11	苯并[a]蒽	15.958	228.0>226.0	34.00	228.0>202.0	20.00
12	屈-d12	15.975	240.0>236.0	33.00	240.0>212.0	26.00
13	屈	16.033	228.0>226.0	34.00	228.0>202.0	20.00
14	苯并[b]荧蒽	18.342	252.0>250.0	34.00	252.0>226.0	20.00
15	苯并[k]荧蒽	18.392	252.0>250.0	34.00	252.0>226.0	20.00
16	苯并[a]芘	18.992	252.0>250.0	34.00	252.0>226.0	20.00
17	芘-d12	19.108	264.0>260.0	40.00	264.0>236.0	25.00
18	茚并[1,2,3-cd]芘	21.200	276.0>274.0	40.00	276.0>275.0	25.00
19	二苯并[a,h]蒽	21.267	278.0>276.0	42.00	278.0>252.0	25.00
20	苯并[g,h,i]芘	21.767	276.0>274.0	40.00	276.0>275.0	25.00

1.3 样品制备

采用武汉天虹 TH-16A 四通道中流量采样器，对环境空气 PM_{2.5} 样品进行采集，采集前对采样器进行流量校准，石英滤膜事先 580 度 5 hr 烘干以除去可能存在的有机物。采样流量为 16.7 L/min，每 23 hr 更换 1 次石英滤膜。准确称量采样前后滤膜，将采集 PM_{2.5} 颗粒物样品后的滤膜剪成 1×1 cm 后，用丙酮：二氯甲烷=1:1 (v:v) 的混合溶剂超声萃取 3 次，合并萃取液，采用 Labtech Vortex 600 定量浓缩仪氮吹至小于 0.5 mL，用萃取液定容至 1.0 mL，转移至进样小瓶，加入 10 µL 的内标，混匀后上 GC-MS/MS 分析。

2 结果与讨论

2.1 标样色谱图

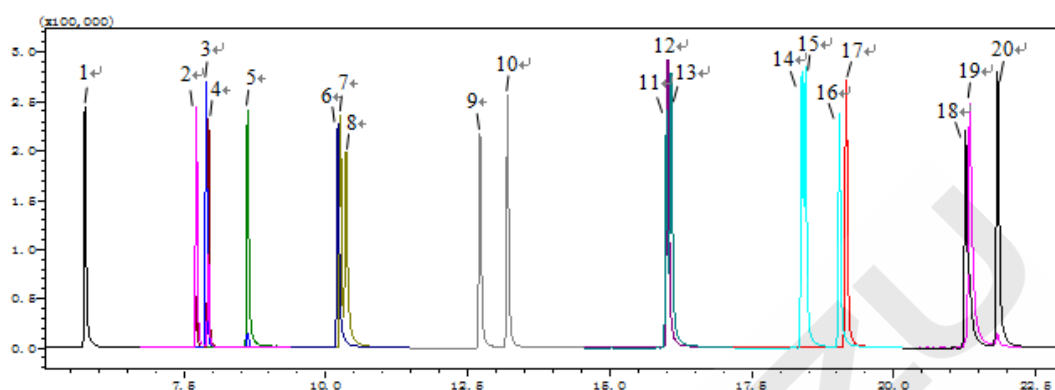


图1 多环芳烃标准品溶液 ($50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 的色谱图

2.2 线性范围及检出限

利用正己烷溶剂配制成浓度 1、10、20、50、100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 PAHs 混合标准溶液，以 MRM 方式进行采集，以浓度比作为横坐标，峰面积比作为纵坐标，绘制标准曲线，标准曲线见下图 2 所示（因篇幅所限，仅列出部分 PAHs），检出限按照 3 倍信噪比计算，峰面积比的重复性以 $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的标准样品连续进样 6 次，计算其峰面积的相对标准偏差（RSD%）。化合物标准曲线的相关系数（R）、最低检出限（LOD）及峰面积的 RSD 见表 2

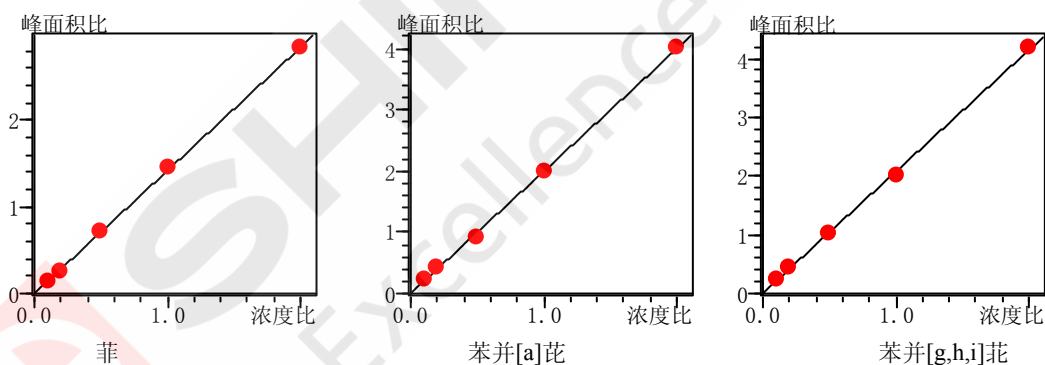


图2 多环芳烃标准曲线

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

No.	化合物名称	相关系数 R	检出限 ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	RSD (%)	No.	化合物名称	相关系数 R	检出限 ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	RSD (%)
1	萘	0.9998	0.005	4.21	9	苯并[a]蒽	0.9998	0.020	4.32
2	芘烯	0.9997	0.091	4.76	10	屈	0.9999	0.015	4.01
3	芘	0.9998	0.058	4.33	11	苯并[b]荧蒽	0.9996	0.008	4.82
4	芴	0.9998	0.068	3.98	12	苯并[k]荧蒽	0.9997	0.018	2.98
5	菲	0.9999	0.025	4.25	13	苯并[a]芘	0.9995	0.022	4.19
6	蒽	0.9997	0.022	4.06	14	茚并[1,2,3-cd]芘	0.9994	0.015	4.43
7	荧蒽	0.9999	0.005	3.76	15	二苯并[a,h]蒽	0.9992	0.010	4.41
8	芘	0.9999	0.003	4.93	16	苯并[g,h,i]芘	0.9993	0.018	4.60

2.3 回收率测试

将一定量的 PAHs 混合标样，加入到空白大气采样滤膜上，加标浓度为 20 ng，平行处理 3 次，3 次平均回收率及相对标准偏差 RSD (%) 如表 3 所示。由表 3 可知，方法相对标准偏差的在 3.68%~8.17%之间，回收率在 76%~118% 之间，说明方法的重复性和准确性较好。

表 3 PAHs 加标回收率

No.	化合物名称	加标量 20 ng		No.	化合物名称	加标量 20 ng	
		平均回收率 (%)	RSD (%)			平均回收率 (%)	RSD (%)
1	萘	87.80	3.68	9	苯并[a]蒽	102.90	5.58
2	苊烯	76.55	5.91	10	屈	113.65	4.26
3	苊	91.55	6.89	11	苯并[b]荧蒽	117.35	6.36
4	芴	112.10	6.25	12	苯并[k]荧蒽	111.15	7.69
5	菲	86.00	5.14	13	苯并[a]芘	75.25	8.17
6	蒽	85.15	5.43	14	茚并[1,2,3-cd]芘	104.00	4.29
7	荧蒽	97.40	6.43	15	二苯并[a,h]蒽	108.25	5.86
8	芘	100.65	7.16	16	苯并[g,h,i]芘	97.75	5.54

2.4 实际样品分析结果

环境空气PM_{2.5}样品采集于某市工业区，采集时间为2014年12月。按照上述步骤进行前处理，测定各多环芳烃的浓度，结果见下表：

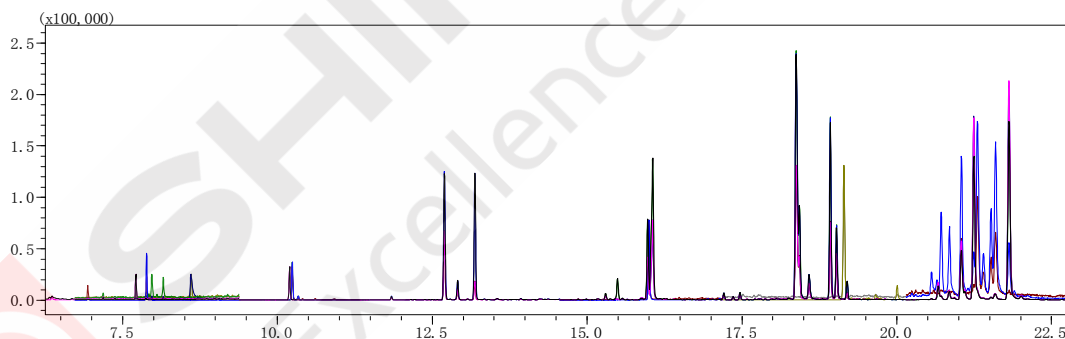


图3 实际样品的色谱图

表 4 实际样品测定结果

No.	化合物名称	含量 ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	No.	化合物名称	含量 ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
1	萘	29.93	9	苯并[a]蒽	348.44
2	苊烯	35.6	10	屈	697.87
3	苊	7.36	11	苯并[b]荧蒽	1762.9
4	芴	23.81	12	苯并[k]荧蒽	1869.14
5	菲	233.45	13	苯并[a]芘	348.18
6	蒽	28.39	14	茚并[1,2,3-cd]芘	807.67
7	荧蒽	471.61	15	二苯并[a,h]蒽	20.48
8	芘	361.19	16	苯并[g,h,i]芘	817.59

2.5 与单级质谱 SIM 采集结果比较

分别采用 GCMS 的选择离子监测 (SIM 方式) 和 GC-MS/MS 的多反应监测 (MRM) 采集方式对该 $\text{PM}_{2.5}$ 样品进行分析。由于 $\text{PM}_{2.5}$ 颗粒物中含有较多的烷烃、烯烃类化合物, 采用 SIM 采集方式容易受到基质成分的干扰, 如图 2 所示。采用 MRM 采集方式, 可以将基质干扰降至最低, 从而提高检测灵敏度和定量结果的准确性。

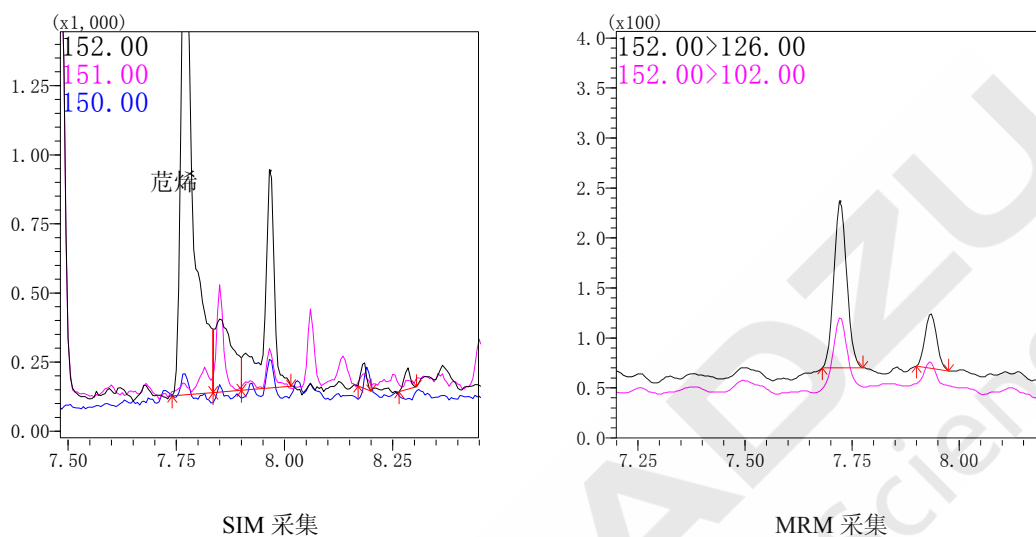


图 4 SIM 与 MRM 采集方式对比 (某 $\text{PM}_{2.5}$ 样品)

3 结论

采用岛津三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8040 对 $\text{PM}_{2.5}$ 颗粒物中的多环芳烃进行分析, 该方法操作简单, 重现性好, 在 $1\sim 100\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的范围内线性良好。采用串联质谱的 MRM 模式进行分析, 能够有效降低基质干扰, 改善方法的选择性, 提高灵敏度, 更有利 $\text{PM}_{2.5}$ 颗粒物中微量多环芳烃的检测。

数据来源: 上海市环境科学研究院

国家环境保护城市大气复合污染成因与防治重点实验室

热脱附结合气相色谱质谱联用仪测定大气总悬浮颗粒物中半挥发性有机污染物

摘要: 本文建立了热脱附结合气相色谱质谱联用仪测定大气总悬浮颗粒物中半挥发性有机污染物 (SVOCs) 的分析方法。大气样品经空气采样泵采样、利用 Tenax 采样管进行收集后, 加入一定量的氘代内标物进行分析, 减少了样品前处理过程及溶剂的消耗, 提高了 SVOCs 的检测效率。在 5~200 ng 的浓度范围内, 各 SVOCs 的线性相关系数均在 0.995 以上, 对 10 ng 的标准溶液连续处理 6 次, 大多数化合物峰面积比的 RSD% 在 5% 以下, 各 SVOCs 的最低检出限均小于 0.34 ng, 完全满足日常监测对大气中 SVOCs 的测定要求, 为大气总悬浮颗粒物中 SVOCs 快速测定提供借鉴。

关键词: 热脱附 气相色谱质谱联用仪 (GCMS) 大气总悬浮颗粒物 半挥发性有机污染物 (SVOCs)

随着经济的快速发展, 城市建设规模的扩大, 大气总悬浮颗粒物污染已成为我国各大城市面临的重要问题。半挥发性有机物 (SVOCs) 是指沸点在 170~350°C、蒸汽压在 13.3Pa~10.5Pa 的有机物, 部分 SVOCs 容易吸附在颗粒物上。从大气总悬浮颗粒物中检测出的 SVOCs 种类繁多, 且多数物质对人体有害。如多环芳烃类物质, 苯并[a]芘、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[g,h,i]芘等均为致癌物; 苯酚类尤其是多氯酚、苯胺类和硝基芳香烃类均为有害物质; 酚酞酯类物已被证实是环境激素类污染物。因此, 大气总悬浮颗粒物中 SVOCs 的定性定量对研究大气污染状况和治理是很有必要的。

大气颗粒物上有机组分的检测通常采用色谱-质谱联用技术, 为实现痕量分析, 需大流量采样器 24h 累积采样, 才能满足分析所需的样品量。然后采用溶剂萃取方法萃取滤片上的细粒子, 萃取液经氮吹浓缩后色谱进样分析。这种方法的处理过程中存在操作费时、溶剂消耗多等缺点。与溶剂萃取方法相比, 热解析技术具有更多的优越性。它不使用有机溶剂、操作简单、无溶剂杂质的污染、可直接处理样品等。热脱附结合 GCMS 在大气挥发性有机物 (VOCs) 的测定中已得到广泛使用, 但尚未见文献报道将其应用到半挥发性有机污染物 (SVOCs) 的检测工作中。

本文探索采用热脱附结合 GCMS 对 Tenax 管里吸附的大气颗粒物样品中常规检测的 64 种 SVOCs 进行直接测定的可行性, 以提高大气总悬浮颗粒物中 SVOCs 的检测效率。

1 实验部分

1.1 仪器

气相色谱质谱联用仪 (GCMS-QP2010 Ultra, 岛津公司); 热脱附仪 (TD-20, 岛津公司); 标样制备装置 (岛津技迹); 采样管老化装置 (岛津技迹)。

1.2 分析条件

TD 条件:

热解析流量:	80 mL/min
热解析时间:	20 min
阀温度:	300 °C
Trap 管冷却温度:	-20 °C
Trap 管加热温度:	310 °C
接口温度:	250 °C
样品吸附管温度:	280 °C
传输线温度:	250 °C

GCMS 条件:

色谱柱:	Rtx-5si ms 30m×0.25 mm×0.25 μm
检测器电压:	0.98 kV
柱温程序:	40 °C(2 min) -5 °C/min-150 °C-10 °C/min-310 °C(5 min)
控制方式:	恒线速度控制方式
线速度:	36.1 cm/sec
进样方式:	分流进
分流比:	5:1
接口温度:	280 °C
离子源温度:	230 °C
分析模式:	Scan
质量范围:	40~350 amu

1.3 标准溶液的制备

将 64 种 SVOCs 混标利用甲醇配置成 0.5、1、2、5、10、20 μg/mL 的标准使用液；6 种氘代内标物用甲醇配置成 100 μg/mL，分别在各浓度标样中加入 50 μL，充分混匀后备用。

1.4 样品制备

采用岛津空气采样机和 Tenax 采样管 (Suplco. Co)，以 100 mL/min 速度采集环境空气样品，采样时间 4 hr。采集完成后，取下 Tenax 管，两端黄铜密封帽密封，铝箔纸包裹后密封保存送入实验室。量取 10 μL 氘代内标物 (5 μg/mL) 注入 Tenax 管，放置到 TD 分析仪上进行分析测试。

2 结果与讨论

2.1 大气采样管的选择

目前市售的采样管材料主要有 Tenax 和 Tenax 与石墨化炭黑的复合材料，而 Tenax 材料主要用于挥发性有机污染物 (VOCs) 化合物的吸附测定，为了比较两种材料对 SVOCs 的效果，利用 SVOCs 标样在相同的实验条件下进行采集和解吸附，比较标样出峰情况，最终结果表明

Tenax 材料的效果更好，标样峰形及出峰情况均优于 Tenax 与石墨化炭黑的复合材料。因此采用 Tenax 材料对大气样品进行采集。

2.2 解析温度的选择

为了充分解析出吸附在 Tenax 采样管中的 SVOCs，对热脱附仪的解析温度进行优化，分别在 250℃、280℃ 和 300℃ 的温度下对吸附有标样的采样管进行解析后，利用 GCMS 进行分析。同一采样管分别解析两次，以比较各温度下采样管的解析效果。结果表明，在 250℃ 的解析温度下，高沸点（如多环芳烃等）物质未完全解析，在第二次解析中残留严重；在 280℃ 和 300℃ 的解析温度下，高沸点物质能充分解析，在第二次解析中几乎无残留；但低沸点物质的物质会有降解，而无法正常出峰。比较标样出峰及残留情况，同时考虑到采样管的使用寿命（Tenax 填料在 300℃ 下长时间使用会降解），最终选择 280℃ 作为解析温度。

2.3 解析时间的选择

在 280℃ 解析温度下，优化解析时间。时间越长，SVOCs 在 Tenax 管的解析越充分，残留越小；但较长的解析时间会严重影响工作效率。因此在分别在 10、20、30 min 的解析时间下对吸附有标样的采样管进行解析，利用 GCMS 进行分析。同样同一采样管分别解析两次，以比较采样管的解析效率。结果表明，在 10 min 的解析时间下，高沸点物质残留较为严重；在 20 及 30 min 的解析时间下，高沸点的残留量均小于 1%，为了提高工作效率，最终选择 20 min 的解析时间。在 280℃ 的解析温度和 20 min 的解析时间下，64 种 SVOCs 最终有 45 种出峰正常，其色谱图见图 1，各出峰化合物信息及出峰时间见表 1。而 19 种未出峰的化合物，其原因可能是由于 Tenax 对其吸附力较弱，导致无法出峰。

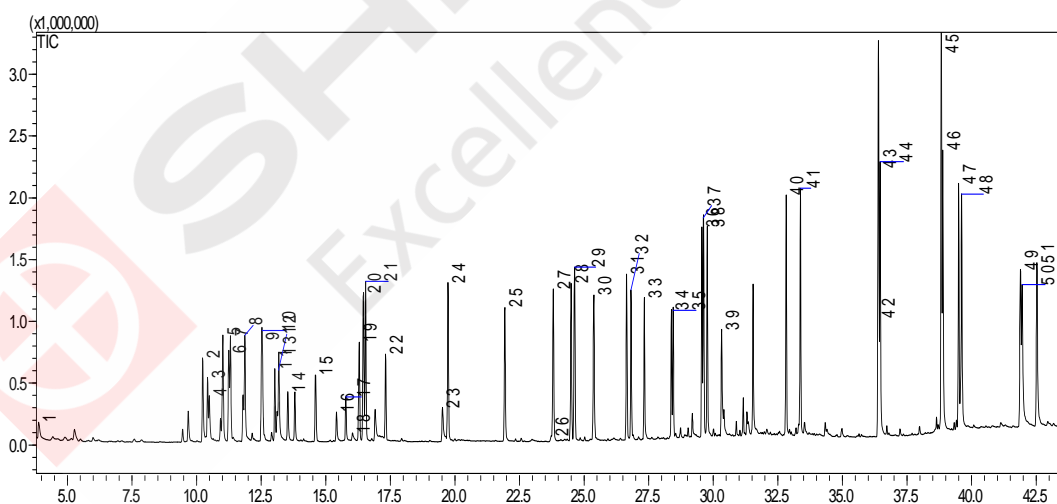


图 1 半挥发性有机物（SVOCs）的 TIC 图（标样浓度 50ng）

表 1 组分名称、保留时间及 CAS 号

No.	化合物名称	保留时间 (min)	CAS 号	No.	化合物名称	保留时间 (min)	CAS 号
1	二甲基亚硝胺	3.883	62-75-9	27	萘烯	23.808	208-96-8
2	苯酚	10.233	108-95-2	28	d10-萘烯	24.492	15067-26-2
3	二氯乙醚	10.425	111-44-4	29	萘	24.625	83-32-9
4	2-氯苯酚	10.492	95-57-8	30	二苯并呋喃	25.375	132-64-9
5	1,2-二氯苯	11.017	541-73-1	31	芴	26.642	86-73-7
6	D4-1,4-二氯苯	11.242	3855-82-1	32	对氯二苯醚	26.817	7005-72-3
7	1,3-二氯苯	11.308	106-46-7	33	偶氮苯	27.333	103-33-3
8	1,4-二氯苯	11.867	95-50-1	34	4-溴联苯醚	28.375	101-55-3
9	2-甲基苯酚	12.517	95-48-7	35	六氯苯	28.442	118-74-1
10	二氯异乙醚	12.542	108-60-1	36	D10-菲	29.558	1517-22-2
11	二丙基亚硝胺	13.025	621-64-7	37	菲	29.617	85-01-8
12	六氯乙烷	13.167	67-72-1	38	蒽	29.767	120-12-7
13	4-甲基苯酚	13.175	106-44-5	39	咔唑	30.325	86-74-8
14	硝基苯	13.525	98-95-3	40	荧蒽	32.817	206-44-0
15	异佛尔酮	14.600	78-59-1	41	芘	33.367	129-00-0
16	2,4-二甲基苯酚	15.417	105-67-9	42	苯并[a]蒽	36.358	56-55-3
17	双(2-氯乙氧基)甲烷	15.775	111-91-1	43	D12-屈	36.408	1719-03-5
18	2,4-二氯苯酚	16.033	120-83-2	44	屈	36.458	218-01-9
19	1,2,4-三氯苯	16.292	120-82-1	45	苯并(b)荧蒽	38.825	205-99-2
20	D8-萘	16.458	1146-65-2	46	苯并(k)荧蒽	38.883	207-08-9
21	萘	16.542	91-20-3	47	苯并(a)芘	39.492	50-32-8
22	六氯丁二烯	17.317	87-68-3	48	D12-芘	39.608	1520-69-3
23	4-氯-3-甲基苯酚	19.517	59-50-7	49	苯并[ghi]芘	41.883	191-24-2
24	2-甲基萘	19.733	91-57-6	50	二苯并[ah]蒽	41.950	53-70-3
25	2-氯萘	21.933	91-58-7	51	茚并(1,2,3-cd)芘	42.525	193-39-5
26	邻苯二甲酸二甲酯	23.717	131-11-3				

2.4 标准曲线

利用标样制备装置, 在 N_2 流量为 30~50 mL/min 的条件下, 用微量注射器, 注射 10 μ L 配置好的各标准使用液到 Tenax 采样管中 (采样管在使用前, 利用采样管老化装置在 300 度下老化 2~3 h), 即各物质含量分别为 5、10、20、50、100、200 ng, 于上述分析条件下分析。以浓度比为横坐标, 以峰面积比为纵坐标, 建立标准曲线, 部分化合物的标准曲线见图 2, 以三倍基线噪音计算各物质的检出限, 各物质的相关系数及检出限见表 2。

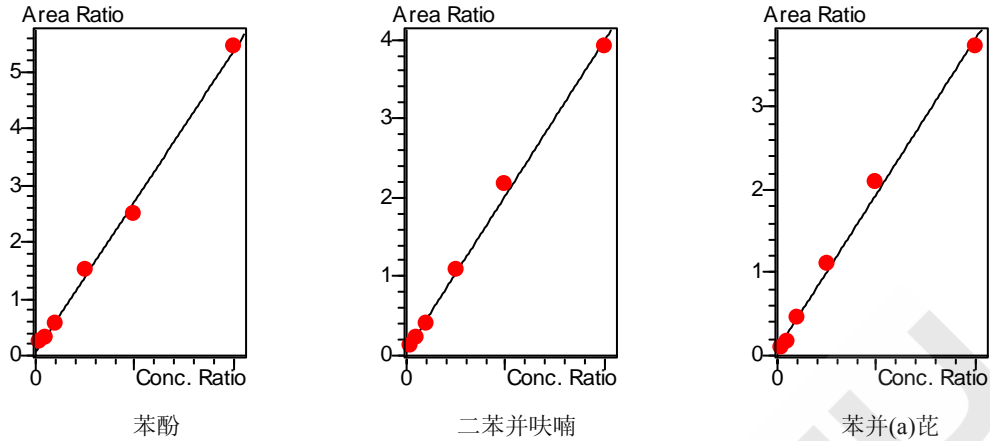


图2 部分 SVOCs 的标准曲线

表2 各 SVOCs 的相关系数、检出限(ng)及面积比的 RSD (%)

N.o	化合物名称	相关系数	检出限	RSD (n=6)	N.o	化合物名称	相关系数	检出限	RSD (n=6)
1	二甲基亚硝胺	0.998	0.337	2.99	24	邻苯二甲酸二甲酯	0.996	0.016	1.49
2	苯酚	0.998	0.007	3.95	25	萘烯	0.998	0.005	2.66
3	二氯乙醚	0.998	0.031	3.55	26	萘	0.999	0.007	1.86
4	2-氯苯酚	0.999	0.013	5.44	27	二苯并呋喃	0.9988	0.004	2.63
5	1,2-二氯苯	0.998	0.008	7.89	28	芴	0.9983	0.011	3.89
6	1,3-二氯苯	0.998	0.014	6.17	29	对氯二苯醚	0.9993	0.014	1.83
7	1,4-二氯苯	0.998	0.016	9.59	30	偶氮苯	0.9994	0.014	2.63
8	2-甲基苯酚	0.996	0.034	4.57	31	4-溴联苯醚	0.9997	0.020	3.00
9	二氯异乙醚	0.998	0.078	3.90	32	六氯苯	0.9989	0.007	2.07
10	二丙基亚硝胺	0.997	0.065	2.91	33	菲	0.9986	0.004	5.73
11	六氯乙烷	0.997	0.041	4.87	34	蒽	0.999	0.010	1.51
12	4-甲基苯酚	0.997	0.066	3.96	35	咔唑	0.998	0.025	4.04
13	硝基苯	0.998	0.280	3.05	36	荧蒽	0.998	0.003	2.88
14	异佛尔酮	0.996	0.009	9.08	37	芘	0.9986	0.016	3.36
15	2,4-二甲基苯酚	0.998	0.055	2.22	38	苯并[a]蒽	0.9992	0.006	1.81
16	双(2-氯乙氧基)甲烷	0.999	0.073	5.86	39	屈	0.997	0.006	3.15
17	2,4-二氯苯酚	0.999	0.053	3.23	40	苯并(b)荧蒽	0.9995	0.004	2.00
18	1,2,4-三氯苯	0.998	0.010	3.29	41	苯并(k)荧蒽	0.9996	0.005	2.68
19	萘	0.998	0.006	5.24	42	苯并(a)芘	0.997	0.042	1.65
20	六氯丁二烯	0.998	0.015	3.30	43	苯并[ghi]芘	0.998	0.015	3.78
21	4-氯-3-甲基苯酚	0.999	0.042	1.49	44	二苯并[ah]蒽	0.997	0.010	2.38
22	2-甲基萘	0.9986	0.003	1.42	45	茚并(1,2,3-cd)芘	0.9993	0.132	3.92
23	2-氯萘	0.9988	0.008	3.27					

2.5 重复性实验

利用标样制备装置，在 N₂ 流量为 30~50 mL/min 的条件下，用微量注射器，注射 10 μL 配置好的 1 μg/mL 的使用液，到 Tenax 采样管中，即各 SVOCs 含量分别为 10 ng，平行处理 6 次，峰面积比的重现性结果见表 2 所示。

2.6 实际样品分析结果

采集某市某一地区某段时间内的大气样品后，送往实验室后加入一定量的氘代内标物后，上 TD-GCMS 分析，样品的色谱图见图 3，各时间内的测定结果见表 3（单位为 ng/m³）。从表 3 中可以看出，各不同时期的样品利用热脱附结合 GCMS 测定时，其相同的化合物均在各时期内被检出（萘、二苯并呋喃等），可以看出方法在纵向比较及分析产生变化的原因时，可以给出一个简便、快速的分析结果。

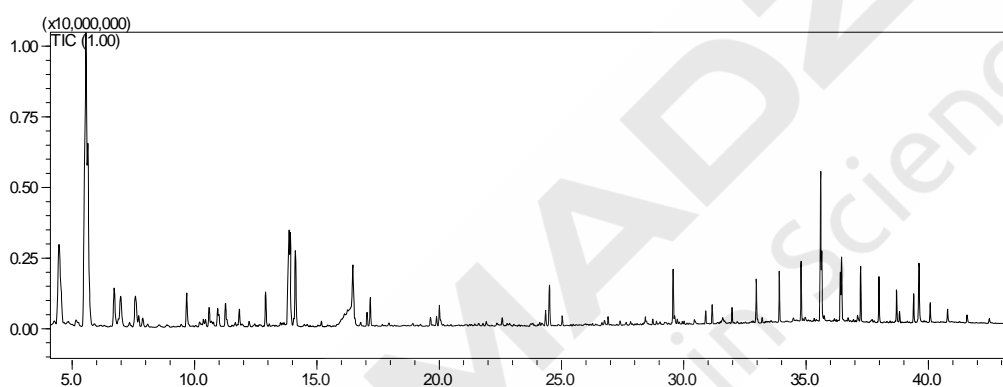


图 3 样品 2 的 TIC 图

表 3 某市某地区某段时间的大气样品 SVOCs 测定结果

N.o	化合物名称	1	2	3	4	5	6	7	8
1	二甲基亚硝胺	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
2	苯酚	3.93	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
3	二氯乙醚	N.D	N.D	N.D	9.08	38.58	6.80	N.D	6.88
4	2-氯苯酚	0.33	N.D	N.D	0.25	7.08	N.D	N.D	N.D
5	1,2-二氯苯	0.55	0.30	0.87	12.75	18.95	3.28	0.53	2.38
6	1,3-二氯苯	7.62	18.37	4.23	16.48	29.50	9.33	19.03	5.38
7	1,4-二氯苯	1.02	0.88	1.65	10.30	17.58	3.43	1.60	2.73
8	2-甲基苯酚	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
9	二氯异乙醚	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
10	二丙基亚硝胺	N.D	N.D	N.D	N.D	8.78	2.22	N.D	1.30
11	六氯乙烷	N.D	N.D	0.72	10.45	13.58	1.93	1.08	2.02
12	4-甲基苯酚	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
13	硝基苯	N.D	N.D	N.D	2.67	21.83	4.92	N.D	N.D
14	异佛尔酮	0.87	1.63	0.38	0.68	5.48	1.82	N.D	N.D
15	2,4-二甲基苯酚	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
16	双(2-氯乙氧基)甲烷	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
17	2,4-二氯苯酚	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D

18	1,2,4-三氯苯	0.37	0.48	0.50	4.02	15.65	2.63	0.45	1.73
19	萘	6.40	10.40	4.75	5.85	21.62	11.68	7.65	5.85
20	六氯丁二烯	1.02	1.02	2.40	5.85	17.25	4.45	3.70	2.35
21	4-氯-3-甲基苯酚	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
22	2-甲基萘	1.50	2.12	1.42	1.62	13.78	4.18	1.92	1.63
23	2-氯萘	0.15	N.D	N.D	N.D	8.82	1.10	N.D	0.48
24	邻苯二甲酸二甲酯	9.73	6.13	10.28	5.18	4.53	5.70	11.78	13.60
25	芴烯	N.D	N.D	0.05	N.D	4.45	0.57	N.D	0.05
26	芴	0.68	1.03	0.62	0.57	6.83	1.18	0.52	0.43
27	二苯并呋喃	3.83	4.07	3.02	2.68	6.38	2.53	3.47	1.58
28	芴	3.28	3.35	1.92	2.13	4.73	2.05	2.07	0.95
29	对氯二苯醚	N.D	N.D	N.D	N.D	2.57	N.D	N.D	N.D
30	偶氮苯	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
31	4-溴联苯醚	N.D	N.D	N.D	N.D	1.68	N.D	N.D	N.D
32	六氯苯	N.D	0.17	0.20	N.D	3.48	0.43	0.20	N.D
33	菲	16.40	10.78	4.08	7.33	11.07	6.83	6.90	5.55
34	蒽	0.87	0.70	4.02	N.D	0.95	0.23	N.D	N.D
35	咔唑	N.D	0.25	N.D	N.D	0.42	N.D	0.03	N.D
36	荧蒽	7.10	4.78	1.43	2.53	6.12	2.50	2.72	3.12
37	芘	2.93	2.22	0.67	1.23	2.63	1.08	1.10	1.40
38	苯并[a]蒽	N.D	N.D	N.D	N.D	0.45	0.20	N.D	N.D
39	屈	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
40	苯并(b)荧蒽	N.D	N.D	0.30	0.25	N.D	N.D	0.18	0.20
41	苯并(k)荧蒽	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.08
42	苯并(a)芘	N.D	N.D	0.13	N.D	0.15	N.D	0.07	0.07
43	苯并[ghi]芘	N.D	N.D	0.33	0.27	0.25	N.D	0.17	0.15
44	二苯并[ah]蒽	N.D	N.D	0.50	N.D	N.D	N.D	0.17	0.18
45	茚并[1,2,3-cd]芘	N.D	N.D	0.32	0.28	N.D	N.D	0.15	0.20

备注：N.D 表示未检出。

3 结论

采用岛津公司的热脱附（TD-20）结合气相色谱质谱联用仪（GCMS-QP2010 Ultra）分析大气总悬浮颗粒物中半挥发性有机物（SVOCs）的含量，该方法操作简单，重现性好，各 SVOCs 化合物的检出限均小于 0.34 ng，完全满足日常检测对 SVOCs 的测定要求，可减少溶剂萃取 SVOCs 的前处理步骤及溶剂消耗，为快速分析大气样品中 SVOCs 的测定提供借鉴。

数据来源：上海市环境科学研究院

国家环境保护城市大气复合污染成因与防治重点实验室

吹扫捕集-GC-MS/MS 法测定环境水中的痕量甲基汞

摘要: 建立了吹扫捕集进样,三重四极杆气相色谱质谱联用法检测环境水中的甲基汞的方法。该方法检测灵敏度高,可直接检测低至 0.5 ng/L 添加浓度的甲基汞,回收率和重复性良好。

关键词: 环境水 甲基汞 吹扫捕集 三重四极杆气相色谱质谱联用法

汞在工业生产中有着非常广泛的应用。当工业污水排放到自然界中,其中的无机汞可在微生物作用下转化为甲基汞。甲基汞其分子量小,碳链短,脂溶性大,极易透过血脑屏障,进入生物体内而富集,对人体造成以神经系统为主的全身性损害,因此,甲基汞的危害远远大于无机汞。

甲基汞的毒性较大,在自然界中的浓度较低,因此,检测环境介质中的痕量甲基汞有一定难度。气相色谱与电子捕获检测器(GC-ECD)、原子吸收光谱仪(GC-AAS)、电感耦合等离子体发射光谱仪(GC-ICP)等联用为甲基汞最常用的分析方法。目前,甲基汞的研究主要集中在简化前处理方法,并降低检出限,提高灵敏度。

本文采用四乙基硼化钠将甲基汞衍生化为沸点较低的甲基乙基汞,吹扫捕集方式进样,三重四极杆串联气质联用仪 GCMS-TQ8030 进行检测。相对于以往的检测方法,该方法提供了更简单的前处理方法,更低的方法检出限。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津GCMS-TQ8030三重四极气质联用仪,配O.I. Eclipse 4660吹扫捕集进样器

1.2 GCMS 分析条件

色谱柱:	Stabilwax (30 m×0.25mm×0.25 μm)
进样口温度:	220℃
分流进样:	分流比 5:1
柱温程序:	40℃(4 min)20℃/min 230℃(6 min)
恒线速度:	35 cm/sec
离子化方式:	EI
离子源温度:	200℃
色谱-质谱接口温度:	220℃
溶剂延迟时间:	4.5 min
采集方式:	MRM, 特征离子见表1

1.3 吹扫捕集条件

捕集阱:	Trap#10 (Tenax, Silica gel, CMS)
样品温度:	45℃
吹扫流量:	40mL/min
吹扫时间:	12 min

解析预热温度: 190℃
解析温度: 200℃
解析时间: 2 min
烘焙温度: 220℃
烘焙时间: 15 min

1.4 样品制备

取 40 mL 水样, 加入一定量的四乙基硼化钠进行衍生化, 摇匀后直接上机分析。

2 结果讨论

2.1 色谱图

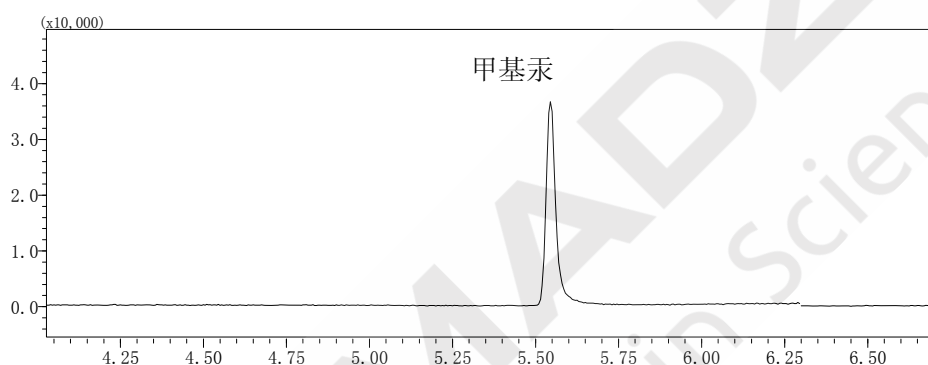


图 1 标准溶液的出峰图 (浓度 200 ng/L)

表 1 各组分名称、保留时间及特征离子

化合物名称*	CAS 号	保留时间(min)	定量离子		参考离子	
			Precursor>Product	CE(V)	Precursor>Product	CE(V)
甲基汞	22967-92-6	5.533	246>231	6	246>217	17

* 前处理过程中, 甲基汞被衍生化为甲基乙基汞

2.2 线性范围及检出限

配制浓度分别为 1、10、20、50、100 ng/L 的标准溶液, 按照 1.4 的方法进行分析, 得到甲基汞的标准曲线如图 2 所示。

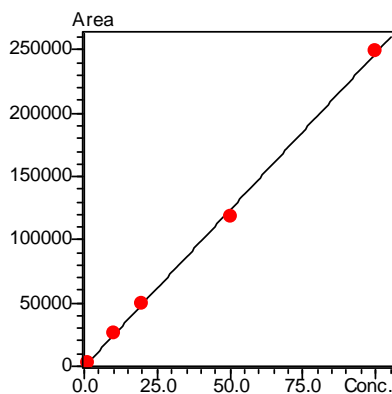


图 2 甲基汞的标准曲线 (R=0.9995)

2.3 回收率及重复性

取空白水样，添加一定量的甲基汞标准溶液，加标浓度1 ng/L，平行测定7份，按照上述步骤进行前处理，平行测定重复性和方法检出限（3倍信噪比），结果见下表2。

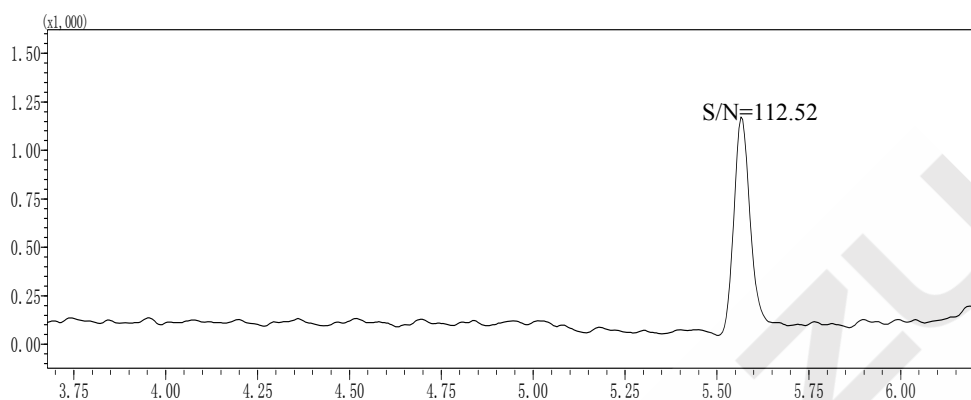


图3 水样加标出峰谱图（1 ng/L）

表2 方法的回收率、重复性及检出限

添加浓度	平行次数	峰面积
1 ng/L	1	3536
	2	3381
	3	3826
	4	3323
	5	3353
	6	3598
	7	3110
	平均值	3447
	相对标准偏差 (%)	6.66
	方法检出限 (ng/L)	0.027

3 结论

使用吹扫捕集进样，岛津三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8030 检测环境水中的甲基汞，分析结果的重复性好，灵敏度高。该方法的前处理简单，适合于大批量水样中甲基汞的分析。

数据来源：上海市普陀区环境监测站

GC-MS/MS 结合分散固相萃取法测定土壤中 16 种多环芳烃

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

关键词: GC-MS/MS 分散式固相萃取法 土壤 多环芳烃

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

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

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

1 实验部分

1.1 仪器

三重四极杆气质联用仪: GCMS-TQ8040 (岛津公司)

1.2 分析条件

色谱柱: Rxi-5 ms, 30m \times 0.25mm \times 0.25 μm

柱温程序: 60 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) _ 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _ 200 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) _ 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _ 300 $^{\circ}\text{C}$ (10 min)

进样口温度: 280 $^{\circ}\text{C}$

恒线速度方式: 41.0 cm/sec

进样方式: 不分流进样 (1 min)

进样量: 1 μL

离子源: 230 $^{\circ}\text{C}$

色谱质谱接口温度: 300 $^{\circ}\text{C}$

MRM 采集条件见表 1.

2. 样品制备

土壤样品风干, 过 20 目筛, 按以下步骤处理土壤样品。同时测定土壤含水量。

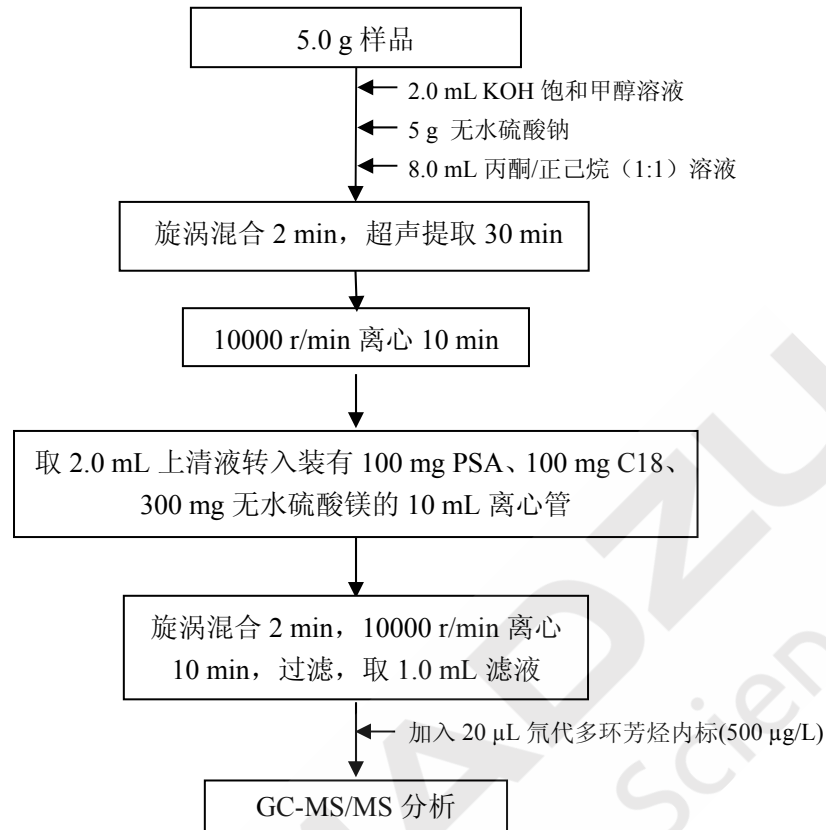


图 1 样品前处理流程图

表 1 多环芳烃组分保留时间及 MRM 参数

No.	中文名称	CAS 号	英文名称	保留时间 (min)	定量离子对	CE	定性离子对	CE
1	萘-D8 (内标)	1146-65-2	Naphthalene-D8	5.786	136>134	25	136>108	20
2	萘	91-20-3	Naphthalene	5.807	128>127	9	128>102	18
3	苊	83-32-9	Acenaphthene	7.746	153>127	30	153>77	31
4	苊-D10 (内标)	15067-26-2	Acenaphthene-D10	7.935	162>160	25	162>134	27
5	苊烯	208-96-8	Acenaphthylene	7.973	152>126	25	152>102	27
6	芴	86-73-7	Fluorene	8.643	166>139	40	166>115	35
7	菲-D10 (内标)	1517-22-2	Phenanthrene-D10	10.245	188>160	25	188>186	20
8	菲	85-01-8	Phenanthrene	10.287	178>176	29	178>152	20
9	蒽	120-12-7	Anthracene	10.373	178>176	29	178>152	20
10	荧蒽	206-44-0	Fluoranthene	12.773	202>200	30	202>152	25
11	芘	129-00-0	Pyrene	13.258	202>200	30	202>152	25
12	苯并[a]蒽	56-55-3	Benz[a]anthracene	16.062	228>226	34	228>202	20
13	屈	218-01-9	Chrysene	16.155	228>226	34	228>202	20
14	屈-D12 (内标)	1719-03-5	Chrysene-D12	16.201	240>236	30	240>212	25
15	苯并[b]荧蒽	205-99-2	Benzo[b]fluoranthene	18.484	252>250	34	252>226	20
16	苯并[k]荧蒽	207-08-9	Benzo[k]fluoranthene	18.535	252>250	34	252>226	20
17	苯并[a]芘	50-32-8	Benzo[a]pyrene	19.142	252>250	34	252>226	20
18	芘-D12 (内标)	1520-96-3	Perylene-D12	19.268	264>260	30	264>236	25
19	茚并[1,2,3-cd]芘	193-39-5	:Indeno[1,2,3-cd]pyrene	21.851	276>274	40	276>275	25
20	二苯并[a,h]蒽	53-70-3	Dibenz[a,h] anthracene	21.934	278>276	42	278>252	25
21	苯并[g,h,i]芘	191-24-2	Benzo(g,h,i)perylene	22.585	276>274	40	276>275	25

3. 结果与讨论

3.1 标准样品色谱图

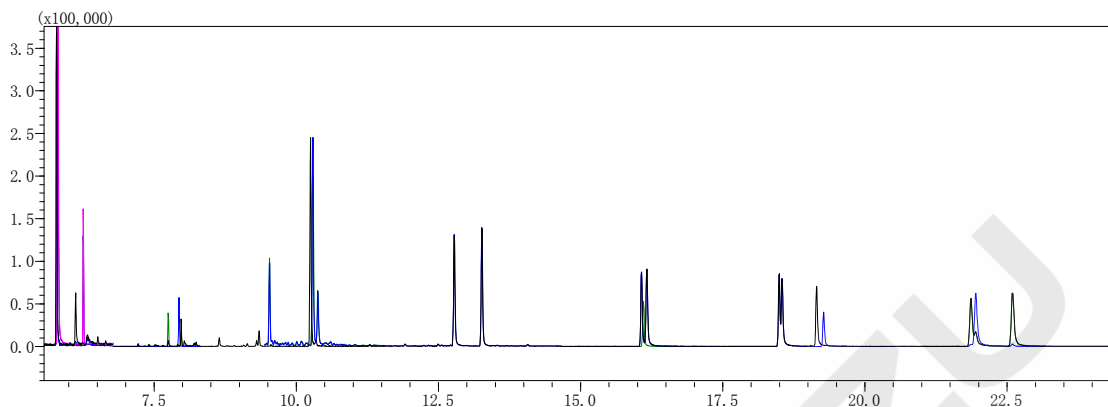


图2 标样的MRM色谱图(20 µg/L)

3.2 标准曲线

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

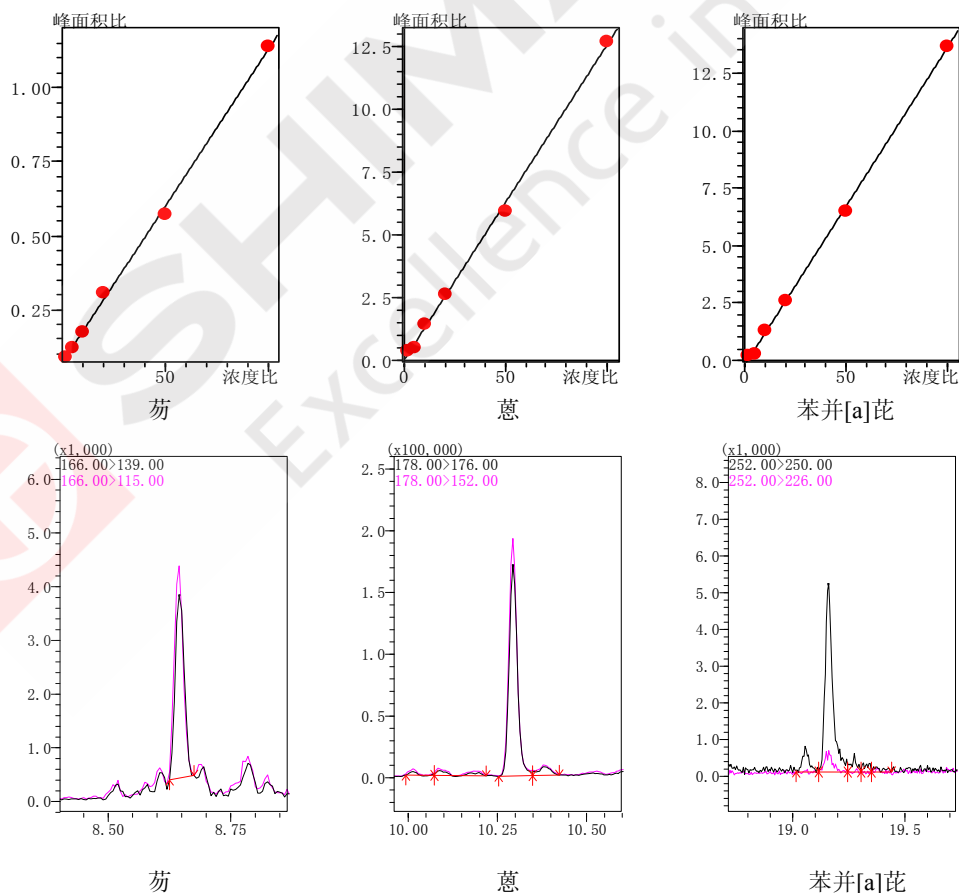


图3 部分多环组分芳烃标准曲线及质量色谱图(2.0 µg/L)

表 2 多环芳烃组分标准曲线相关系数、最低检出限 (LOD) 及加标回收率

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

3.3 回收率测试

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

3.4 样品测试

按照前述方法，分别取两份农用田土壤样品，提取、净化后，进行测定。

第一份土壤样品色谱图见图 4，测定结果见表 3。

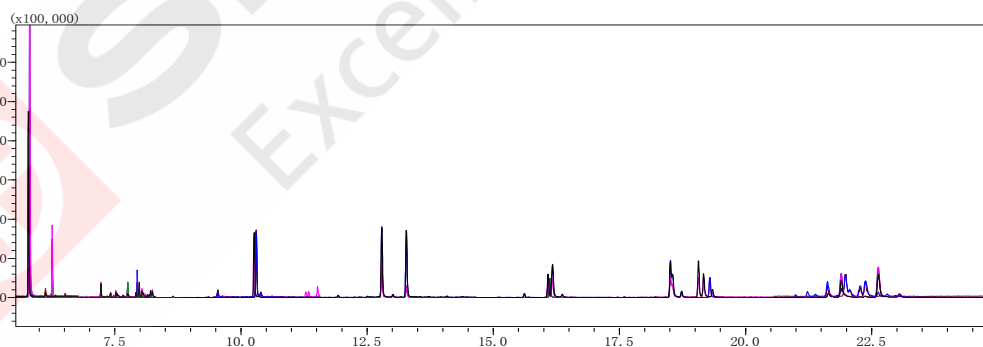


图 4 第一份土壤样品 MRM 色谱图

表 3 第一份土壤样品测定结果

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

第二份土壤样品色谱图见图 5, 测定结果见表 4.

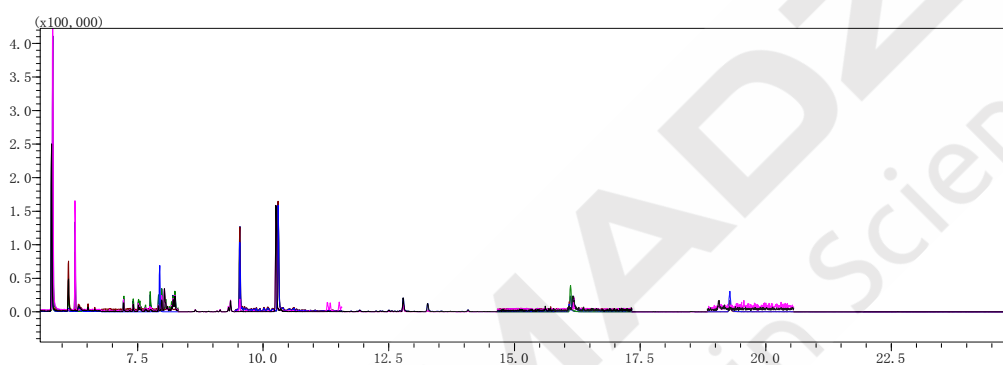


图 5 第一份土壤样品 MRM 色谱图

表 4 第二份土壤样品测定结果

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

备注: N.D 为未检出。

4. 结论

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

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¹³C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R² > 0.999)。实际样品的检测结果与高分辨气相色谱-高分辨质谱(HRGC/HRMS)法的测定结果具有较好的一致性,表明GCMS-TQ8050能够实现土壤中痕量二噁英的分析检测。

关键词: GCMS-TQ8050 土壤 二噁英

多氯代二苯并-对-二噁英/多氯代二苯并呋喃(PCDD/Fs)是一类典型的持久性有机污染物(POPs),具有致癌、致畸、致突变等特性,被国际癌症研究机构(IARC)列为一级致癌物(Group I)。现有研究表明,Dioxins是目前世界上发现的无意识合成副产物中毒性最强的化合物。具有亲脂疏水特性的Dioxins易于长期残留在土壤、底泥等富含有机质的环境介质中,因此它们在环境中的检测成为了全世界关注的热点。

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

岛津GCMS-TQ8050采用了新高效检测器和3种降噪技术,实现了飞克级的定量分析,并提高了耐用性与稳定性,并达到了世界上最高的灵敏度水平之一。本文利用岛津GCMS-TQ8050结合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¹³C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¹³C标记替代内标(1613-LCS)仪器分析前加入¹³C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(dwelling 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 0.2 s。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。

表 1. GCMS 的仪器条件

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

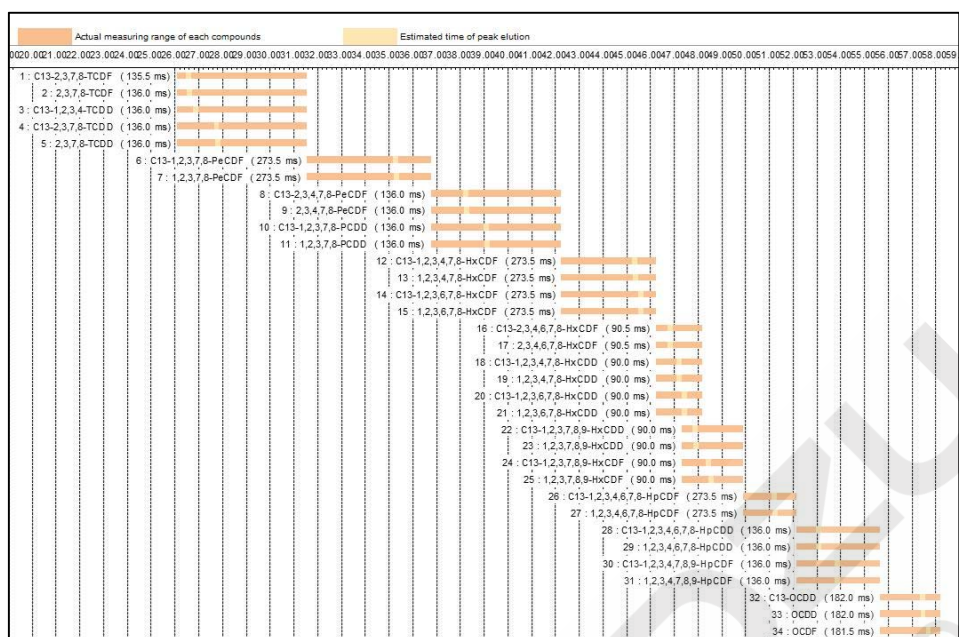


图 1 采用 Smart MRM 功能建立的 PCDD/Fs 同系物 MRM 自动采集方法

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	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.

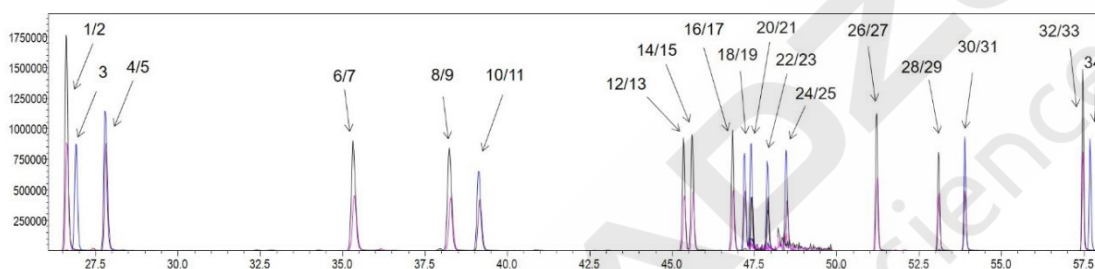


图2. PCDD/Fs (10-100 pg/μL) 的质量色谱图(EPA 1613-CS3), 峰号对应目标物参见表2.

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

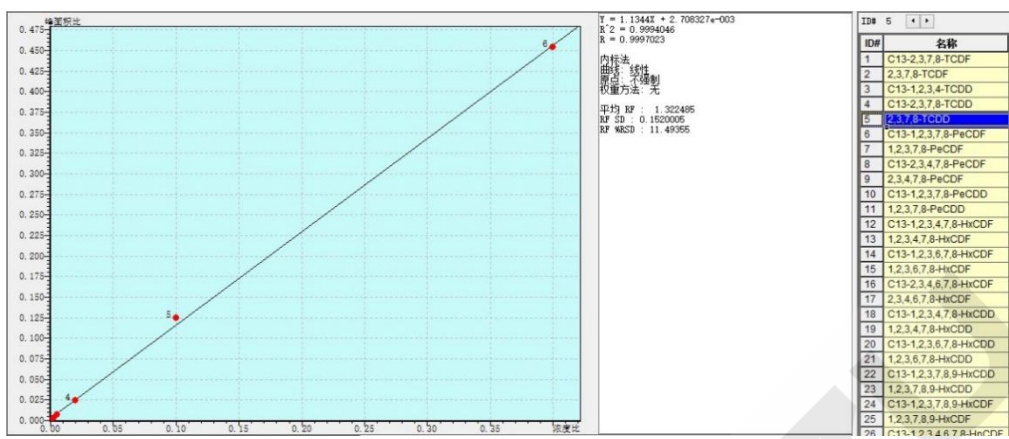


图 3. 2,3,7,8-TCDD 的 6 点线性拟合校准曲线及平均响应因子

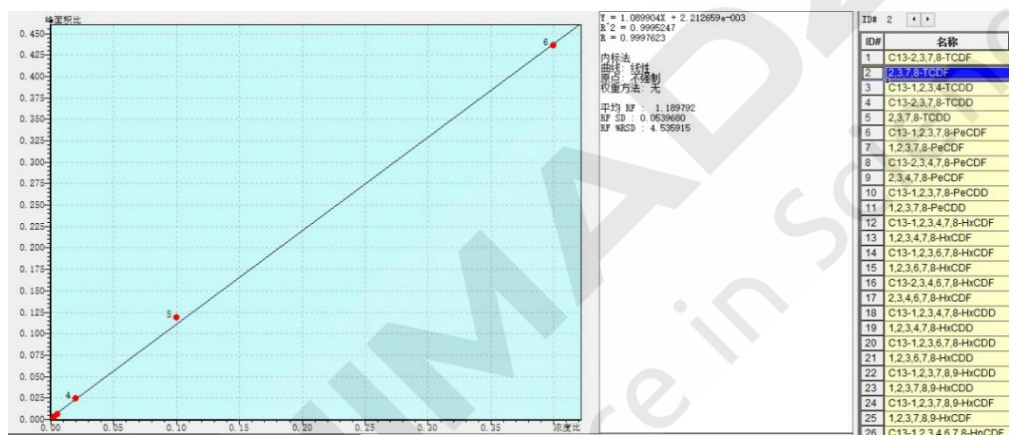


图 4. 2,3,7,8-TCDF 的 6 点线性拟合校准曲线及平均响应因子

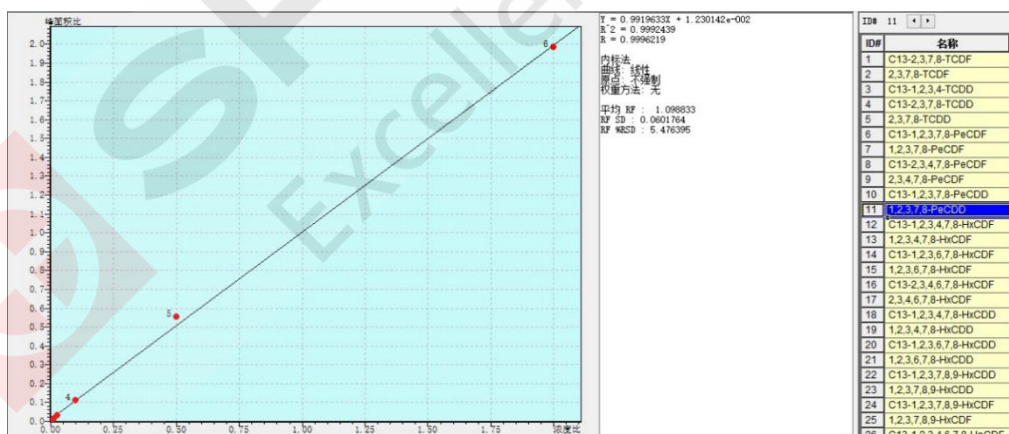


图 5. 1,2,3,7,8-PeCDD 的 6 点线性拟合校准曲线及平均响应因子

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 2μL，即绝对进样量为 20 fg。PCDD/Fs 同系物的 MRM 分析质量色谱图如图 6。

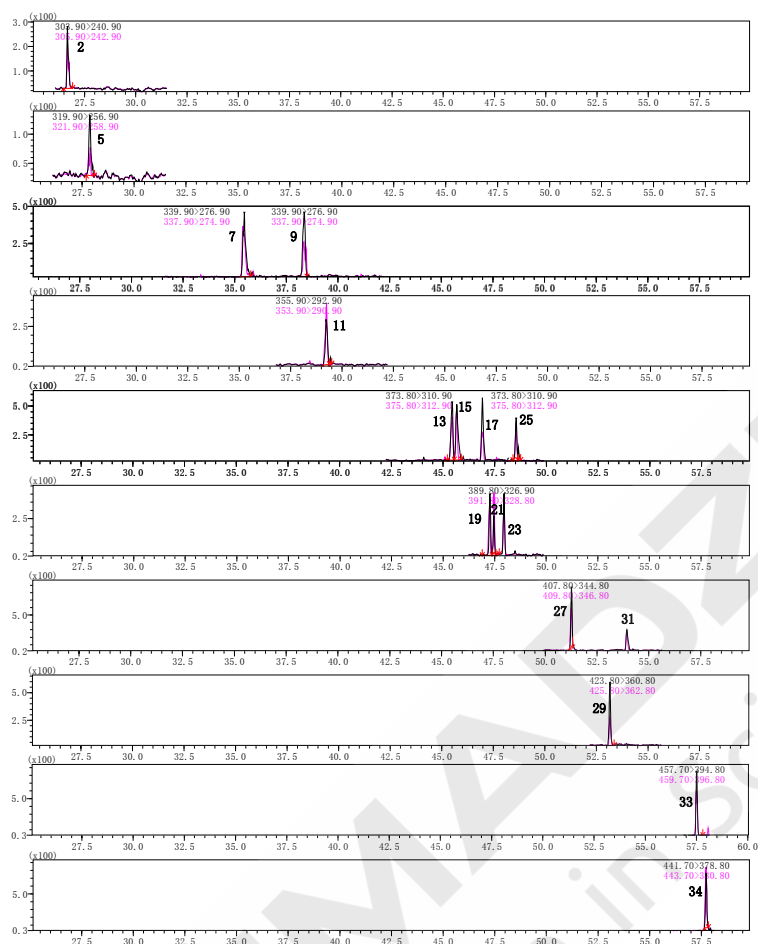


图 6. PCDD/Fs 同系物(10-100 fg/ μ L, 2 μ L 进样体积)的 MRM 分析质量色谱图

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/ μ L, 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。

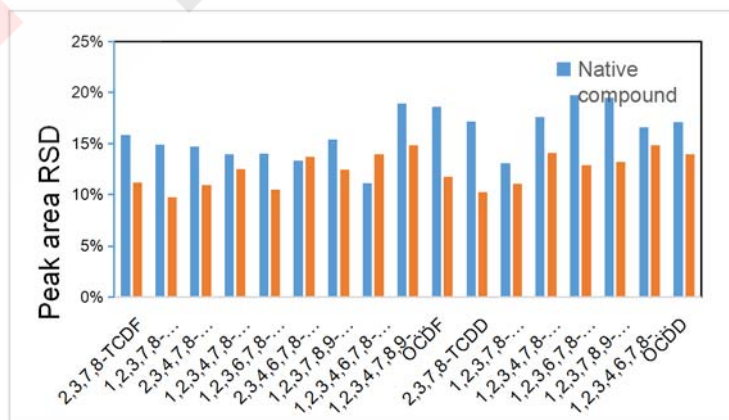


图 7. PCDD/Fs 与 ^{13}C 标记同位素内标峰面积的重现性(n=12)

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 pg WHO-TEQ₂₀₀₅/g；而 HRGC/HRMS 的检测结果中，土壤中 PCDD/Fs 的毒性相当量(TEQ)分别为 0.54 pg WHO-TEQ₂₀₀₅/g 二者相对偏差 RD<15%，表明 GC-MS/MS 与 HRGC/HRMS 的分析结果具有较好的一致性。

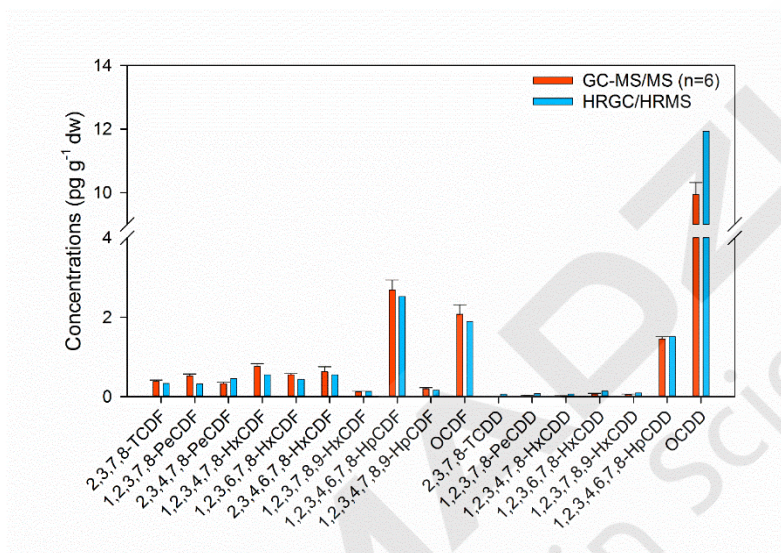


图 8. 土壤中 PCDD/Fs 同系物的 GC-MS/MS 和 HRMS 检测结果对比图

3 结论

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

数据来源：中国科学院生态环境中心二恶英实验室

岛津 GCMS-TQ8040 结合 Off-Flavor 异味 分析系统分析土壤中异味物质

摘要：本文利用岛津 GCMS-TQ8040 三重四极杆气质联用仪和 AOC-6000 多功能自动进样装置结合 Smart Database 异味物质数据库建立了土壤中 150 种异味物质分析方法，采用校准用标准样品生成的曲线进行半定量分析，将估算出的浓度与臭气阈值进行比较，筛查 3 种不同区域土壤的异味物质成分。该方法操作简单便捷，分析速度快，适合土壤中异味物质的筛查。

关键词：异味物质 GCMSMS 土壤

近年来，我国城市化进程逐步加快，工业化程度也得到了很大的提高，与此同时，城市生活污水也已经成为水环境的主要污染源，这引起了社会公众对于污染治理的关注和关心。而污水转运和处理过程中污染的土壤状况也是值得关注的重大问题，有害物质或者分解产物通过“土壤-植物-人体”或通过“土壤-水-人体”间接被人体吸收，达到危害人体健康的程度。

本文利用岛津 GCMS-TQ8040 和 AOC-6000 自动进样器，结合岛津特有的 off-flavor 异味分析系统，筛查同一污染区域三个不同采样点的土壤样品中的异味成分。

1 实验部分

1.1 仪器

GCMS-TQ8040 + AOC-6000

1.2 分析条件

SPME 参数：

SPME 纤维：10 mm FIB-P-30/10 PDMS

老化温度：270℃

老化时间（萃取前）：0 min

平衡温度：80℃

平衡时间：5 min

萃取时间：10 min

进样口温度：250℃

解吸时间：2 min

老化时间（萃取后）：5 min

GC-MS/MS 参数：

色谱柱：InertSil Pure-WAX, Columns, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm,

柱温程序：50℃(5 min)_10℃/min_250℃(10 min)

载气压力：83.5KPa

进样方式：不分流进样

离子源温度：200℃

接口温度：250℃

检测器电压：调谐电压+0.3kv

采集方式：Scan/MRM 同时数据采集

1.3 样品前处理

称取土壤样品各 1.000 g，置于顶空瓶中密封，采用 AOC-6000 固相微萃取（SPME）进样，GCMS-TQ8040 检测。

2 结果

2.1 异味系统方法建立流程

使用方法包中的 TQ_MS_Wax_AART 方法测定正构烷烃样品，用于调整目标组分的保留时间。正构烷烃样品色谱图见图 1。使用方法包中的 TQ_MS_Wax_Correct_MRM 方法测定校正用内标样品，利用此内标样品的数据，在没有目标组分标准品的情况下也可以得到目标组分的半定量浓度。内标样品色谱图见图 2。

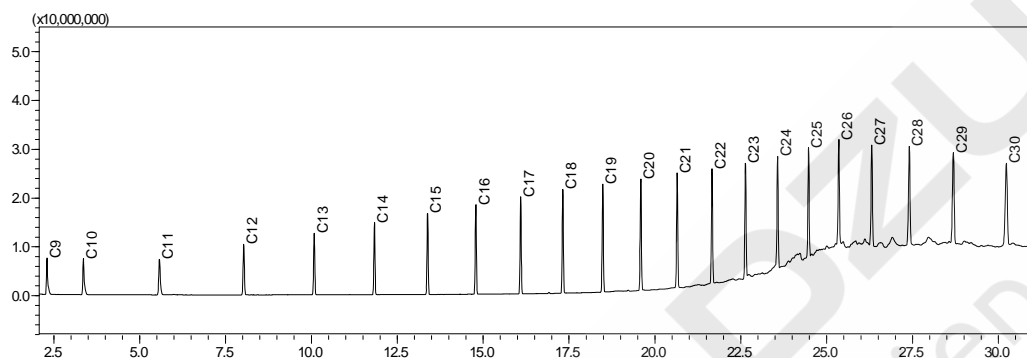


图 1 正构烷烃色谱图

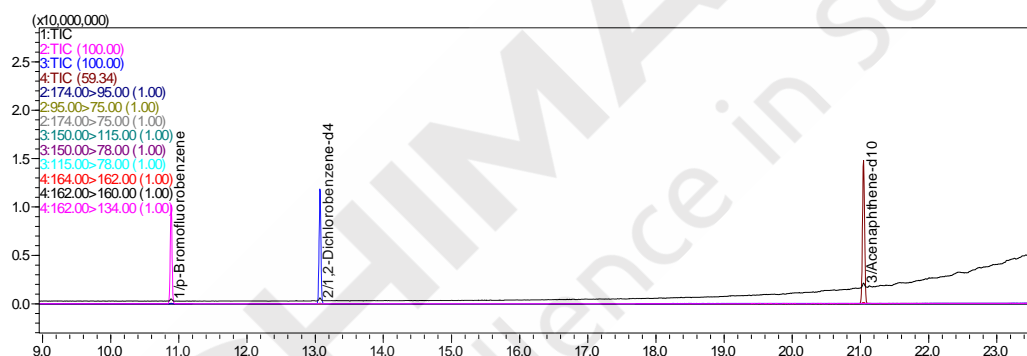


图 2 校正内标样品色谱图

然后利用所得数据及 SmartDatabase Off-flavor 数据库建立筛查方法文件。GCMS-TQ8040 可利用该方法对 150 种异味物质进行筛查。图 3 为 Smart Database Off-flavor 数据库的创建方法界面和方法创建完成界面。

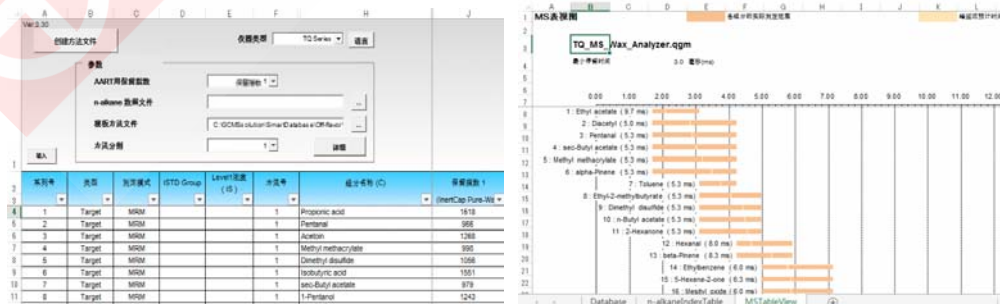


图 3 Smart Database Off-flavor 数据库界面

2.2 土壤样品测试结果

称取土壤样品置于顶空瓶中 GCMSMS 分析，所得谱图如下图 4~图 5 所示，部分化合物 MRM 见图 10，检测到的组分结果见表 1~表 6（表中列出估算浓度大于气味阈值的化合物）。

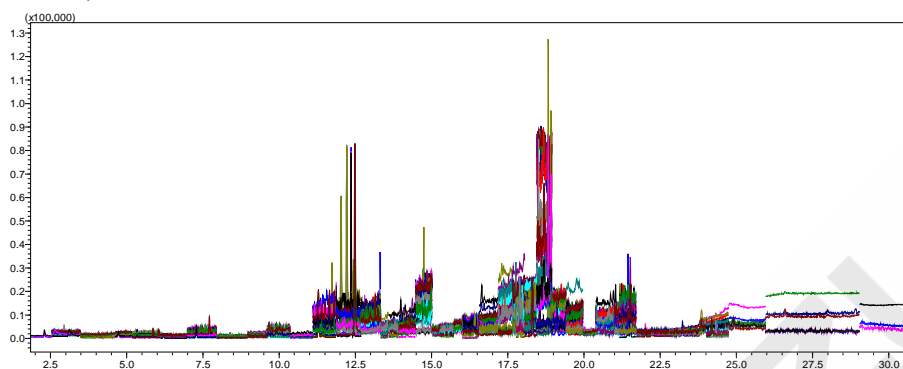


图 4 1#样品谱图

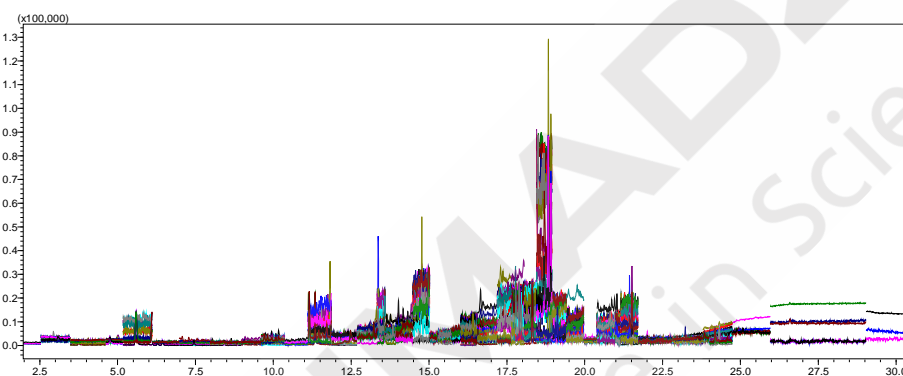


图 5 2#样品谱图

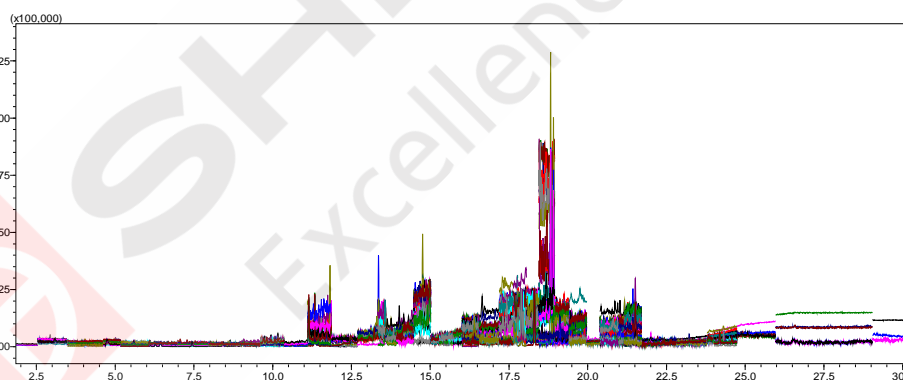
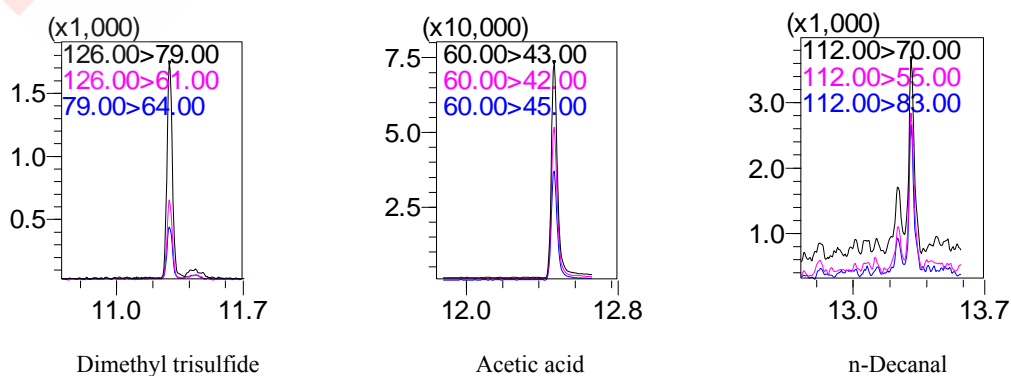


图 6 3#样品谱图



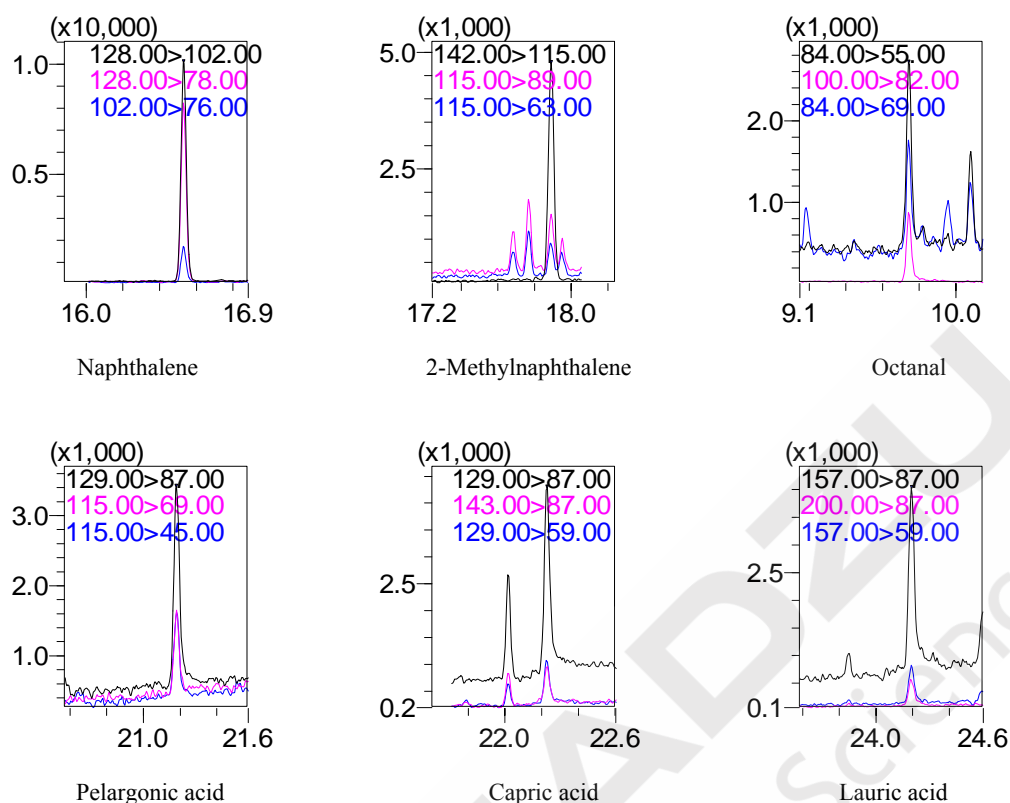


图 7 部分筛查异味物质 MRM 图

表 1 1#样品异味数据筛查结果（浓度单位：pg）

No.	英文名称	中文名称	CAS 号	估算浓度	气味阈值	气味特征
1	Dimethyl trisulfide	二甲基三硫化物	3658-80-8	5	0	Sulfur
2	Acetic acid	乙酸	64-19-7	4197	1000	Sour
3	n-Decanal	癸醛	112-31-2	110	1	Orange peel
4	Phenylacetaldehyde	苯乙醛	122-78-1	19	10	Hawthorne
5	Verbenol	马鞭草烯醇	473-67-6	26	10	Sweet, Mint
6	n-Dodecanal	十二烷醛	112-54-9	178	10	Fat, Citrus, Lily
7	Naphthalene	萘	91-20-3	16	10	Tar
8	trans,trans-2,4-Nonadienal	反式-2,4-壬二烯酸	5910-87-2	2	1	Fat, Wax, Fried
9	2-Methylnaphthalene	2-甲基萘	91-57-6	6	1	Sweet, Rancid
10	2-Phenylethanol	2-苯基乙醇	60-12-8	125	100	Rose, Lilac
11	p-Cresol	对甲酚	106-44-5	3	1	Phenol, Medicine
12	m-Cresol	间甲酚	108-39-4	6	0	Fecal Plastic, Fecal
13	Pelargonic acid	壬酸	112-05-0	128	100	Green, Fat
14	Capric acid	癸酸	334-48-5	69	10	Fat, Rancid
15	Coumarin	香豆素	202-086-7	1	1	Sweet, Green
16	Lauric acid	月桂酸	143-07-7	269	100	Metal

表 2 2#样品异味数据筛查结果（浓度单位：pg）

No.	英文名称	中文名称	CAS 号	估算浓度	气味阈值	气味特征
1	Octanal	辛醛	124-13-0	103	100	Lemon
2	Dimethyl trisulfide	二甲基三硫化物	3658-80-8	5	0	Sulfur
3	n-Decanal	癸醛	112-31-2	128	1	Orange peel
4	2-Methylisoborneol	2-甲基异冰片	2371-42-8	6	0	Earth, Musty
5	Borneol	冰片	507-70-0	5	1	Earth, Musty
6	Naphthalene	萘	91-20-3	21	10	Tar
7	2-Methylnaphthalene	2-甲基萘	91-57-6	8	1	Sweet, Rancid
8	m-Cresol	间甲酚	108-39-4	2	0	Fecal Plastic, Fecal
9	Pelargonic acid	壬酸	112-05-0	105	100	Green, Fat
10	Capric acid	癸酸	334-48-5	42	10	Fat, Rancid
11	Lauric acid	月桂酸	143-07-7	157	100	Metal

表 3 3#样品异味数据筛查结果（浓度单位：pg）

No.	英文名称	中文名称	CAS 号	估算浓度	气味阈值	气味特征
1	Dimethyl trisulfide	二甲基三硫化物	3658-80-8	6	0	Sulfur
2	Acetic acid	乙酸	64-19-7	1362	1000	Sour
3	n-Decanal	癸醛	112-31-2	112	1	Orange peel
4	2-Methylisoborneol	2-甲基异冰片	2371-42-8	6	0	Earth, Musty
5	Naphthalene	萘	91-20-3	21	10	Tar
6	2-Methylnaphthalene	2-甲基萘	91-57-6	8	1	Sweet, Rancid
7	Pelargonic acid	壬酸	112-05-0	114	100	Green, Fat
8	Capric acid	癸酸	334-48-5	54	10	Fat, Rancid
9	Lauric acid	月桂酸	143-07-7	131	100	Metal

3 结论

本文利用岛津 GCMS-TQ8040，结合 AOC-6000 自动 SPME 进样器和 off-flavor 异味分析系统对土壤中异味物质进行测定。通过采集正构烷烃和内标物数据，利用 Off-flavor 异味分析数据库自动创建 150 种异味物质的检测方法，在无测定目标组分标准品的情况下，使用软件自动计算，得到测定目标组分的半定量结果。该方法操作简单易操作，且筛查、定量速度快，适用于土壤中异味物质的筛查。

LC-MS/MS



在线自动稀释配制标准工作溶液快速 检测水中双酚 A(BPA)

摘要: 本文建立使用超高效液相色谱仪与三重四极杆质谱仪联用快速检测水中双酚 A (BPA). 使用 LC-30A 液相系统在线自动稀释配制标准工作溶液, 对水中双酚 A 进行检测。双酚 A 在 0.98~490 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性良好, 标准曲线的相关系数均在 0.999 以上; 对 9.8 $\mu\text{g/L}$ 和 98 $\mu\text{g/L}$ 的双酚 A 标准溶液进行精密度实验, 9.8 $\mu\text{g/L}$ 连续 6 次进样保留时间和峰面积相对标准偏差分别为 0.16%和 4.81%, 98 $\mu\text{g/L}$ 连续 6 次进样保留时间和峰面积相对标准偏差分别为 0.10%和 2.78%, 系统精密度良好。

关键词: 水质污染 双酚 A 超高效液相色谱仪 三重四极杆质谱仪 在线自动稀释

双酚 A, 也称为 BPA, 是广泛使用的工业化合物之一, 主要用于生产聚碳酸酯、环氧树脂、聚砜树脂、聚苯醚树脂、不饱和聚酯树脂等多种高分子材料。也可用于生产增塑剂、阻燃剂、抗氧化剂、热稳定剂、橡胶防老剂、农药、涂料等精细化工产品。医疗器械、食品包装中均有 BPA 的存在。动物实验表明, 双酚 A 可模拟雌激素的效果, 具有内分泌干扰作用; 同时, 双酚 A 还具有一定的胚胎毒性和致畸性。饮用水是人类暴露双酚 A 的主要途径之一, 而水源污染直接影响饮用水中 BPA 的含量。本文对水中的双酚 A 进行三重四极杆液质联用方法的开发, 建立其快速检测方法。同时, 使用 LC-30A 在线自动稀释功能配制标准工作溶液, 提高工作效率。

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-8030 联用系统。具体配置为: LC-30AD \times 2(输液泵), SIL-30AC (自动进样器), CTO-30A (柱温箱), CBM-20A(系统控制器), DGU-20A5(在线脱气机)和 LCMS-8030 (三重四极杆质谱) 以及 LabSolutions(工作站)。

1.2 分析条件

液相色谱条件

色 谱 柱: Shim-pack XR-ODS II 2.0 mm I.D. \times 75 mm L., 2.2 μm

流 动 相: A—水; B—甲醇

流 速: 0.3 mL/min

进样体积: 2 μL

柱 温: 40 $^{\circ}\text{C}$

洗脱方式: 梯度洗脱, B 相初始浓度为 60%, 时间程序见表 1.

表 1 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
0.10	Pumps	Pump B Conc.	60
1.50	Pumps	Pump B Conc.	100
1.70	Pumps	Pump B Conc.	100
1.80	Pumps	Pump B Conc.	60
4.00	Controller	Stop	

质谱条件

分析仪器:	LCMS-8030	离子源:	ESI(-)
离子源接口电压:	-3.5 kV	雾化气:	氮气 3.0 L/min
干燥气:	氮气 15 L/min	碰撞气:	氩气
脱溶剂管温度:	250°C	加热模块温度:	400°C
扫描模式:	多反应监测 (MRM)	驻留时间:	130 ms
延迟时间:	3 ms	MRM 参数:	见表 2

表 2 双酚 A 的 MRM 检测参数

ID#	Name	Ret. Time	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
1	双酚 A	1.369	226.80	133.25*	24.0	30.0	29.0
				212.10	26.0	20.0	14.0

*表示定量离子

1.3 样品制备

标准溶液配制:

用甲醇配制 980 mg/L 的标准储备液, 使用 SIL-30AC 自动进样器的在线稀释功能, 如图 1 所示, 配制浓度分别为 0.98, 4.9, 9.8, 49, 98, 196 和 490 µg/L 的标准工作溶液。

样品前处理方法:

样品前处理方法: 取 2 L 水样, 用玻璃纤维滤纸过滤, 过 C18 固相萃取柱(1 g, 6 mL). C18 固相萃取柱分别使用 6 mL 甲醇、6 mL 水进行活化。上样速度为 5-10 mL/min. 用 8 mL 甲醇进行洗脱, 洗脱液氮气吹干, 用甲醇定容至 1 mL。

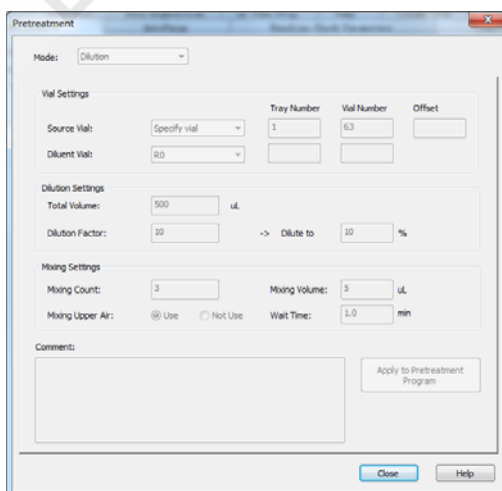


图 1 在线自动稀释设置窗口

2 结果

2.1 标准样品的 MRM 色谱图

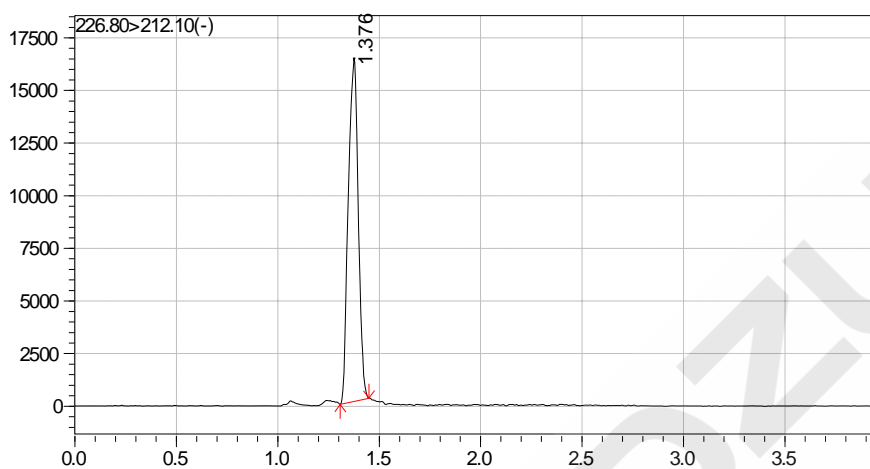
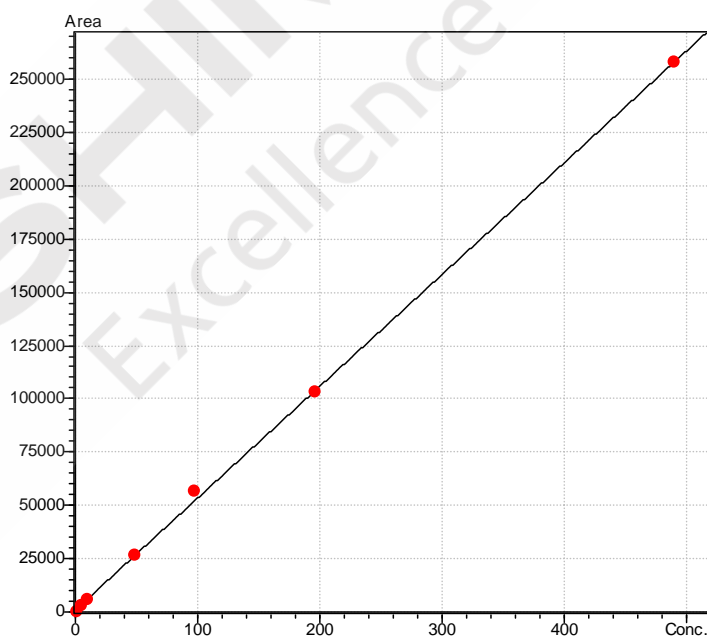


图 2 双酚 A(98µg/L)的 MRM 色谱图

2.2 线性关系

将浓度为分别 0.98, 4.9, 9.8, 49, 98, 196 和 490µg/L 的标准工作液按 1.2 中的分析条件进行测定，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制校准曲线如下图所示；所得校准曲线线性关系良好，线性方程及相关系数如图 3 所示。



$$Y = (524.565)X + (1141.51)$$

$$R=0.9998 \quad R^2=0.9997$$

图 3 双酚 A 校准曲线视图、线性方程及相关系数

2.3 精密度实验

表 3 9.8 $\mu\text{g/L}$ 和 98 $\mu\text{g/L}$ 双酚 A 标准溶液保留时间和峰面积重复性结果(n=6)

ID	9.8 $\mu\text{g/L}$			98 $\mu\text{g/L}$		
	Data Filename	RT(min)	Area	Data Filename	RT(min)	Area
1	BPA-9.8ppb-1	1.373	5,893	BPA-98ppb-1	1.376	55,791
2	BPA-9.8ppb-2	1.378	5,668	BPA-98ppb-2	1.373	59,513
3	BPA-9.8ppb-3	1.375	5,920	BPA-98ppb-3	1.375	60,697
4	BPA-9.8ppb-4	1.372	5,573	BPA-98ppb-4	1.372	58,985
5	BPA-9.8ppb-5	1.376	5,448	BPA-98ppb-5	1.375	58,323
6	BPA-9.8ppb-6	1.376	5,211	BPA-98ppb-6	1.374	58,618
	Average	1.375	5,619	Average	1.374	58,654
	%RSD	0.159906	4.813544	%RSD	0.103510	2.783598

2.4 基质加标样品检测

在空白水样中添加双酚 A 标样，配制 4.9 $\mu\text{g/L}$ 的样品。水中双酚 A(4.9 $\mu\text{g/L}$)经检测，其信噪比为 195.06，样品 MRM 色谱图如图 4 所示。

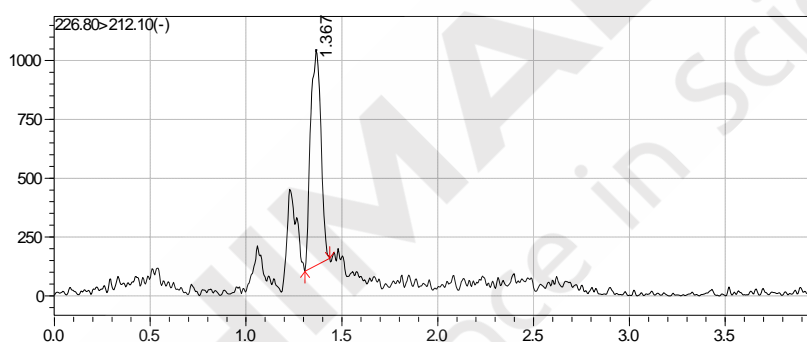


图 4 4.9 $\mu\text{g/L}$ 双酚 A 样品 MRM 色谱图

3 结论

建立了使用超高效液相色谱仪和三重四极杆质谱仪联用测定水中双酚 A 的方法。该方法分析速度快，精密度良好，可应用于饮用水及各种水体中双酚 A 的检测。使用 SIL-30AC 自动进样器进行在线自动样品稀释，配制标准工作溶液，检测结果线性良好，相关系数大于 0.999，满足定量检测要求。该方法极大的减少工作量，提高工作效率。

三重四极杆质谱测定环境水中的四溴双酚 A

摘要: 本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用测定环境水中四溴双酚 A 的方法。样品经液液萃取, 超高效液相色谱 LC-30A 分离, 三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 外标法进行定量分析。四溴双酚 A 在 5~200 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性良好, 相关系数可达 0.9995; 对 5 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$ 和 100 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液连续 6 次进样, 3 个浓度标准品的峰面积和保留时间的相对标准偏差分别为 3.72%、1.05%、1.04% 和 0.91%、0.90%、1.13%, 仪器精密度良好; 参照标准 HJ168 进行检出限测试, 本方法的检出限为 1.33 ng/L , 定量限为 5.31 ng/L ; 平行制备浓度为 12.5 ng/L 和 125 ng/L 的空白水样品 2 份, 回收率分别为 93.49% 和 83.10%, 方法可靠。

关键词: 四溴双酚 A 环境水 超高效液相色谱仪 三重四极杆质谱仪

四溴双酚 A (Tetrabromobisphenol A, TBBPA) 是目前全球用量最大的一种溴代阻燃剂。主要用于纺织、家电以及工业产品中来降其燃烧性能。随着工业的发展含 TBBPA 的产品的使用越来越广泛, 而在这些产品的生产、使用和废弃过程中 TBBPA 均可能进入环境, 对环境物种产生毒性作用。2010 年 12 月 TBBPA 在欧盟化学品注册、评估、许可和限制制度 (REACH) 下注册, 2011 年 6 月开始实施。目前为止, 我国暂无检测环境水中 TBBPA 的国家标准。本文使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用, 建立了快速准确测定地表水中 TBBPA 的方法, 供相关检测人员参考。

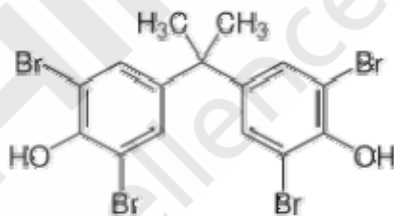


图 1 四溴双酚 A 结构图

1 实验部分

1.1 仪器

本实验使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用系统。具体配置为 LC-30AD \times 2 输液泵, DGU-20A₅ 在线脱气机, SIL-30AC 自动进样器, CTO-30AC 柱温箱, CBM-20A 系统控制器, LCMS-8040 三重四极杆质谱仪, LabSolutions Ver. 5.50 色谱工作站。

1.2 分析条件

液相色谱条件

色谱柱: Shimadzu Shim-pack XR-ODS III 2.0 mm I.D. \times 50 mm L., 1.6 μm
流动相: A—0.01% 氨水; B—乙腈; A / B = 20 / 80 (v/v)

流速: 0.4 mL/min
进样体积: 10 μ L
柱温: 40 $^{\circ}$ C
洗脱方式: 等度洗脱

质谱条件

离子源: ESI, 负离子扫描
离子源接口电压: -3.5 kV
雾化气: 氮气 2.0 L/min
干燥气: 氮气 15 L/min
碰撞气: 氩气
脱溶剂管温度: 250 $^{\circ}$ C
加热模块温度: 400 $^{\circ}$ C
扫描模式: 多反应监测 (MRM)
驻留时间: 100 ms
延迟时间: 3 ms
MRM 参数: 见表 1

表 1 MRM 参数

名称	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
TBBPA	542.70	448.00*	40.0	40.0	10.0
		419.75	40.0	35.0	26.0

*表示定量离子

1.3 样品制备

标准溶液配制:

称量 10.0 mg TBBPA 用乙腈定容到 10 mL, 得到 1 mg/mL 的标准储备液, 再用乙腈稀释得到 1 mg/L 的标准溶液, 用于 MRM 优化; 用 50% 甲醇水溶液将 1 mg/L 的标准溶液逐级稀释成浓度为 200, 100, 50, 10, 5 μ g/L 的标准工作液, 用于制作校准曲线。

样品前处理:

将待测水样过滤后, 取 800 mL 于 1 L 的分液漏斗中, 加入 50 mL 二氯甲烷振荡萃取 30 min, 静置分层, 将下层液体收集于 100 mL 细口瓶中。再加入 30 mL 二氯甲烷振荡萃取 30 min, 静置分层, 将下层液体收集, 合并。向萃取液中加入 3~5 g 无水硫酸钠, 振荡 1 min, 过滤, 收集滤液于 100 mL 旋蒸瓶中, 旋蒸至近干 (压力 250 hPa, 150 rpm, 40 $^{\circ}$ C), 放通风柜中自然晾干, 加入 1 mL 甲醇溶解残渣, 过滤后进样。

2. 结果讨论

2.1 标准样品的 MRM 色谱图

10 μ g/L 混合标准样品的 MRM 色谱如图 2 所示, 定性离子 419.75 强度占定性离子强度的 82.46%。

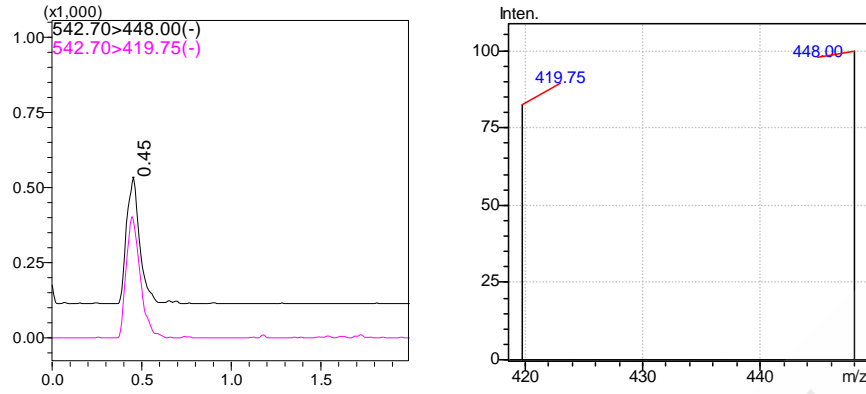


图 2 10 µg/L TBBPA 标准品的 MRM 色谱图 (左) 和质谱图 (右)

2.2 线性关系

浓度为 200, 100, 50, 10 和 5 µg/L 的标准溶液按 1.2 中的分析条件进行测定, 以浓度比为横坐标, 峰面积比为纵坐标, 外标法制作校准曲线, 如图 3 所示。TBBPA 在 5~200 µg/L 浓度范围内线性良好, 线性方程为 $Y = (120.953)X + (6.58518)$, 相关系数可达 0.9995。

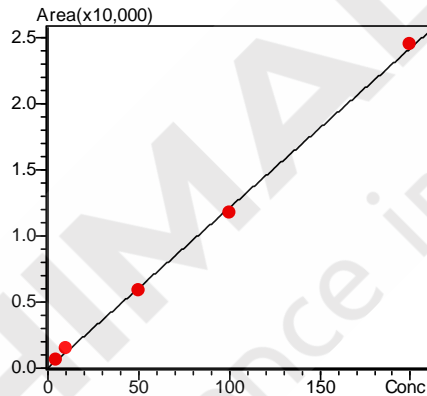


图 3 TBBPA 的校准曲线

2.3 方法检出限和定量限

将浓度为 5.0 µg/L 标准样品连续进 7 针, 对上述测定结果剔除离群值后, 将测定结果计算其标准偏差 S , 此时仪器检出限 $MDL = S \times 3.143 = 1.06 \mu\text{g/L}$, 考虑到前处理过程样品浓缩了 800 倍, 本方法的检出限为 1.33 ng/L. 参照标准 HJ168, 以 4 倍方法检出限确定为本方法目标物的定量限, 定量限为 5.31 ng/L. 测定结果如表 2 所示。

表 2 TBBPA 的仪器检出限和定量限

名称	平行样/(µg/L)							平均值 (µg/L)	标准 偏差(S)	检出限 (µg/L)	定量限 (µg/L)
	1	2	3	4	5	6	7				
TBBPA	5.73	6.47	5.64	5.66	5.89	6.12	6.35	4.09	0.33	1.06	4.25

2.4 精密度实验

对 5 µg/L、50 µg/L 和 100 µg/L 混合标准溶液连续 6 次进样, 3 个浓度标准品的峰面积和保留时间的相对标准偏差分别 3.72%、1.05%、1.04% 和 0.91%、0.90%、1.13%, 仪器精密度良好, 详细结果见表 3。

表 3 保留时间和峰面积重复性结果

No.	5 $\mu\text{g/L}$		50 $\mu\text{g/L}$		100 $\mu\text{g/L}$	
	Area	R.T	Area	R.T	Area	R.T
1	646	0.45	5,557	0.45	11,630	0.46
2	636	0.45	5,718	0.45	11,651	0.45
3	637	0.45	5,677	0.46	11,499	0.46
4	665	0.45	5,655	0.45	11,335	0.45
5	694	0.44	5,667	0.45	11,458	0.46
6	721	0.45	5,739	0.45	11,441	0.46
Aver.	655.60	0.448	5654.80	0.452	11502.33	0.457
RSD%	3.72	0.91	1.05	0.90	1.04	1.13

2.5 样品回收率

平行制备浓度为 12.5 ng/L 和 125 ng/L 的空白水样品各 2 份，按照 1.3 步骤进行处理，考察方法回收率。加标样品的平均回收率结果如表 4 所示。

表 4 空白水加标回收率结果

样品加标浓度	回收率 (1)	回收率 (2)	平均回收率
12.5 ng/L	88.18	98.80	93.49
125 ng/L	80.21	86.00	83.10

2.6 地表水样品

地表水取自上海某河水，水样品按照 1.3 步骤进行处理，进样测试，检测到微量的 TBBPA，定量离子占定性离子比例为 84.21%，与标准品相近。

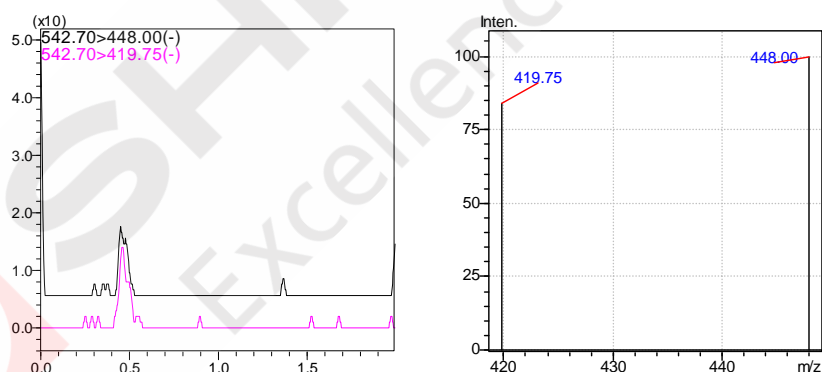


图 4 地表水样品的 MRM 色谱图 (左) 和质谱图 (右)

3. 结论

建立了使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用测定环境中四溴双酚 A 的方法，结论如下：(1)线性良好：四溴双酚 A 在 5 ~ 200 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性良好，相关系数可达 0.9995；(2)仪器精密度良好：对 5 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$ 和 100 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液连续 6 次进样，3 个浓度标准品的峰面积和保留时间的相对标准偏差分别为 3.72%、1.05%、1.04%和 0.91%、0.90%、1.13%；(3)方法可靠：本方法采用液液萃取的方法，测试 12.5 ng/L 和 125 ng/L 的空白水样品，方法回收率分别为 93.49%和 83.10%；(4)本方法的检出限为 1.33 ng/L，定量限为 5.31 ng/L；(5)上海某河水中检出痕量的四溴双酚 A。

SPE 法测定环境水中的苯氧羧酸类除草剂

摘要: 本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8030 联用测定环境水中 8 种苯氧羧酸类除草剂的方法。该方法为 SPE 法, 样品用 SPE 柱富集, 洗脱后浓缩至 1mL, 经 0.22 μm 滤膜过滤后进样进行定量分析。对 8 种苯氧羧酸类除草剂的线性、方法精密度、方法检出限(LOD)、定量限(LOQ)和回收率进行验证。8 种苯氧羧酸类除草剂线性良好, 相关系数均大于 0.999; 浓度为 0.02 $\mu\text{g/L}$ 、0.1 $\mu\text{g/L}$ 和 0.2 $\mu\text{g/L}$ 的水样平行 6 份测试结果显示, 3 个浓度的化合物峰面积和保留时间的相对标准偏差分别在 2.97~8.25% 和 0.06~0.52% 之间, 方法精密度良好; 方法的 LOD 为 0.40~0.70ng/L; 方法的 LOQ 为 1.61~2.82ng/L; 回收率为 84.4~110.1%; 制备的 0.02 $\mu\text{g/L}$ 和 0.2 $\mu\text{g/L}$ 的地表水和工业废水平行 6 份的方法回收率分别在 91.0~117.5% 之间和 69.1~118.9% 之间。

关键词: 苯氧羧酸除草剂 环境水 超高效液相色谱仪三重四极杆质谱仪

苯氧羧酸类农药是世界用量最大的阔叶杂草除剂, 常用于棉花等农作物防止或去除双子叶杂草。苯氧羧酸类除草剂可以引起人类软组织恶性肿瘤, 对动物体表现出胎盘毒性。鉴于苯氧羧酸类农药的危害, 许多国家和世界权威组织相继颁布法律和技术标准来控制。我国针对苯氧羧酸类农药的检测颁布了多条法规, 例如《SN/T 1606-2005 进出口植物性产品中苯氧羧酸类除草剂》、《苯氧羧酸类农药工业水污染物排放标准》及《GB/T 18412.6-2006 纺织品农药残留量的测定 苯氧羧酸类农药》等。但是到目前为止, 暂无检测环境水中苯氧羧酸类除草剂的国家标准。本文使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8030 联用, 参考国标验证稿, 进行方法验证, 测定地表水中苯氧羧酸类除草剂的方法, 供相关检测人员参考。

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-8030 联用系统。具体配置为 LC-30AD \times 2 输液泵, DGU-20A₅ 在线脱气机, SIL-30AC 自动进样器, CTO-30AC 柱温箱, CBM-20A 系统控制器, LCMS-8030 三重四极杆质谱仪, LabSolutions Ver. 5.41 色谱工作站。

1.2 分析条件

液相色谱条件

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

流动相: A—2 mmol/L 醋酸铵水溶液; B—乙腈

流速: 0.4 mL/min

进样体积: 10 μL

柱温: 40 $^{\circ}\text{C}$

洗脱方式: 梯度洗脱, B 相初始浓度为 20%, 时间程序见表 1.

表 1 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
1.00	Pumps	Pump B Conc.	20
3.00	Pumps	Pump B Conc.	40
5.00	Pumps	Pump B Conc.	80
6.00	Pumps	Pump B Conc.	20
6.50	Controller	Stop	

质谱条件

离子源:	ESI, 负离子扫描
离子源接口电压:	-3.5 kV
雾化气:	氮气 3.0 L/min
干燥气:	氮气 20 L/min
碰撞气:	氩气
脱溶剂管温度:	250℃
加热模块温度:	400℃
扫描模式:	多反应监测(MRM), 见表 2
驻留时间:	50 ms
延迟时间:	3 ms

表 2 MRM 参数

编号	名称	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
1	2-甲基-4-氯苯氧乙酸	199 *	141	14.0	15.0	26.0
		201	143	14.0	15.0	28.0
2	2-甲-4-氯丙酸	213 *	141	10.0	15.0	27.0
		215	143	10.0	15.0	26.0
3	2,4-二氯苯氧乙酸	219 *	161	16.0	15.0	16.0
		221	163	11.0	15.0	16.0
4	2,4,5-涕丙酸	267 *	195	10.0	10.0	21.0
		269	197	13.0	10.0	21.0
5	2-甲-4-氯丁酸	227 *	141	16.0	10.0	27.0
		229	143	16.0	10.0	14.0
6	2,4-滴丙酸	233 *	161	11.0	15.0	16.0
		235	163	17.0	15.0	17.0
7	4-(2,4-二氯苯氧)-丁酸	247 *	161	17.0	10.0	16.0
		249	163	18.0	10.0	16.0
8	2,4,5-三氯苯氧乙酸	253 *	195	18.0	15.0	21.0
		255	197	18.0	15.0	20.0
9	2,4-二氯苯氧乙酸- ¹³ C ₆	225 *	167	11.0	15.0	17.0
		227	169	16.0	15.0	18.0

*表示定量离子

1.3 样品制备

1.3.1 标准溶液配制:

用乙腈配制 10 mg/L 的混合标准溶液,用水逐级稀释成浓度为 100, 50, 20, 10, 5, 2 和 1 μ g/L 的标准工作液, 含有 20 μ g/L 的内标物质。

1.3.2 样品前处理方法:

1) 活化: 用 10mL 甲醇活化固相萃取柱(HLB, 500 mg/6 mL), 保证小柱柱头浸润。再用 10mL HPLC 用水活化小柱, 保证小柱柱头浸润。

2) 上样: 量取 500 mL 水样, 以约 10 mL/min 的流速上样, 以富集水样中的苯氧羧酸类化合物。

3) 吹干: 用氮气吹扫小柱 30 分钟, 将小柱中的残留水分完全去除。

4) 洗脱: 用 10 mL 甲醇洗脱富集后的小柱, 并用接收管接收。

5) 浓缩: 将上述提取溶液浓缩(5.2)至尽干, 用去离子水定容到 1.0 mL, 最后加入 10.0 μ g/mL 内标使用液 5.0 μ L, 混匀后过 0.22 μ m 滤膜, 待测。

2 结果讨论

2.1 标准样品的 MRM 色谱图

20 μ g/L 混合标准样品的 MRM 色谱如图 1 所示。

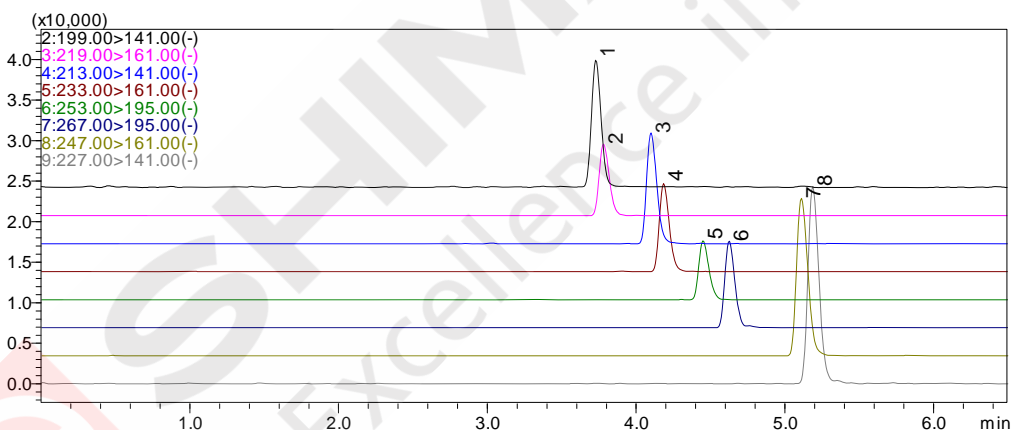


图 1 20 μ g/L 混合标准样品的 MRM 色谱图

(1. 2-甲基-4-氯苯氧乙酸; 2. 2,4-二氯苯氧乙酸; 3. 2-甲-4-氯丙酸; 4. 2,4-滴丙酸; 5. 2,4,5-三氯苯氧乙酸; 6. 2,4,5-涕丙酸; 7. 4-(2,4-二氯苯氧)-丁酸; 8. 2-甲-4-氯丁酸)

2.2 线性关系

将浓度为 100, 50, 20, 10, 5, 2 和 1 μ g/L 的混合标准工作液 (20 μ g/L 的内标物质) 按 1.2 中的分析条件进行测定, 以浓度比为横坐标, 峰面积比为纵坐标, 内标法制作校准曲线, 如图 2~9 所示。8 种苯氧羧酸物质在 1~100 μ g/L 浓度范围内线性良好。线性方程、相关系数见表 3。

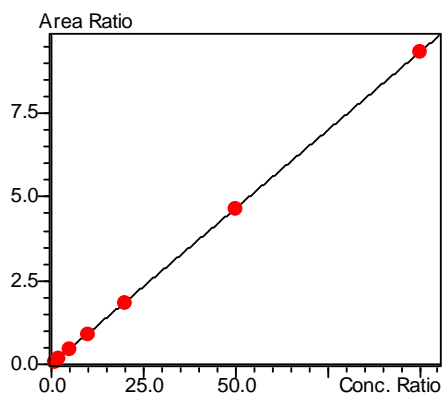


图 2.2 -甲基-4-氯苯氧乙酸的标准工作曲线

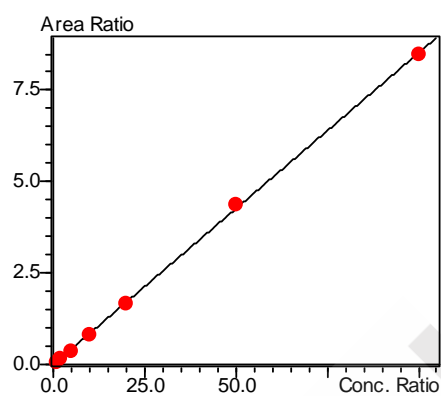


图 3.2 -甲-4-氯丙酸的标准工作曲线

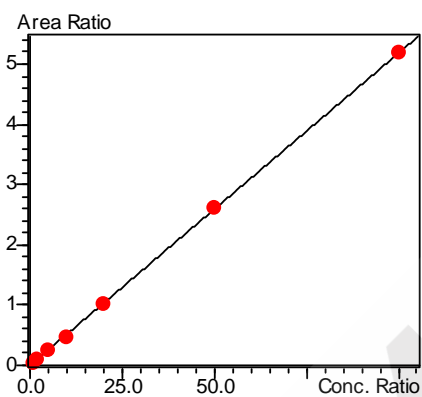


图 4.2,4—二氯苯氧乙酸的标准工作曲线

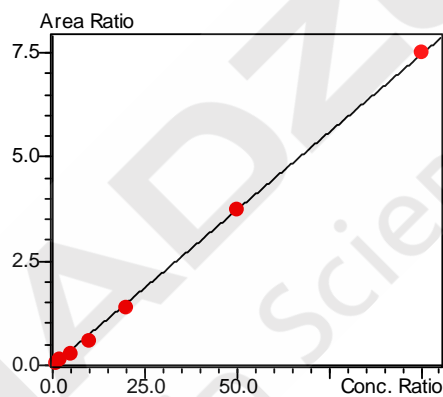


图 5.2,4,5-涕丙酸的标准工作曲线

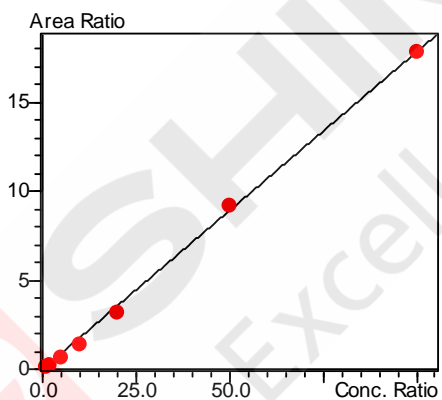


图 6.2 -甲-4-氯丁酸的标准工作曲线

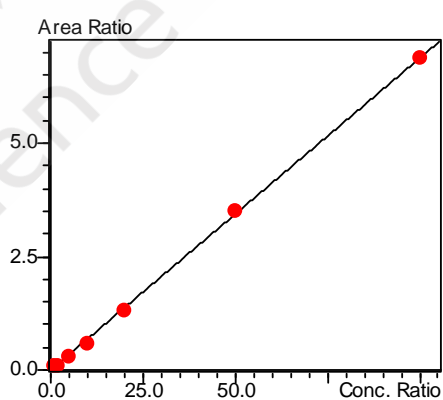


图 7.2,4-滴丙酸的标准工作曲线

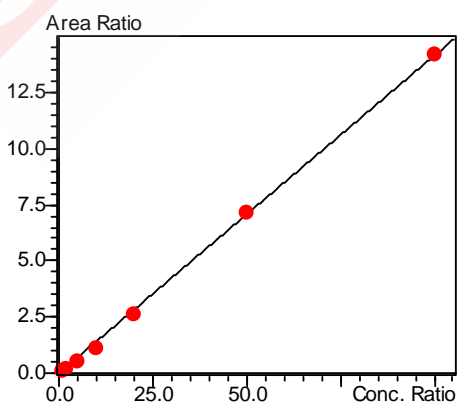


图 8.4- (2,4-二氯苯氧) —丁酸的标准工作曲线

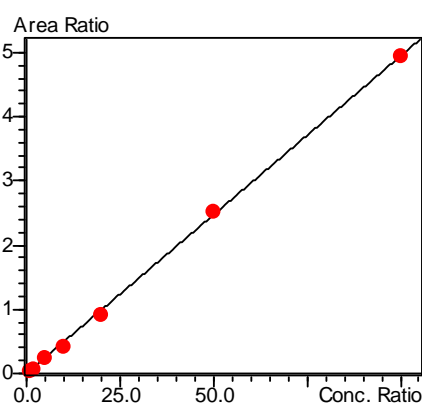


图 9.2,4,5—三氯苯氧乙酸的标准工作曲线

表 3.8 种苯氧羧酸除草剂的校准曲线参数

编号	名称	校准曲线	相关系数 r
1	2-甲基-4-氯苯氧乙酸	$Y = (0.0931875)X + (0)$	1.0000
2	2-甲-4-氯丙酸	$Y = (0.0852380)X + (0)$	0.9998
3	2,4-二氯苯氧乙酸	$Y = (0.0518185)X + (0)$	1.0000
4	2,4,5-涕丙酸	$Y = (0.0745158)X + (0)$	0.9998
5	2-甲-4-氯丁酸	$Y = (0.178374)X + (0)$	0.9996
6	2,4-滴丙酸	$Y = (0.0687368)X + (0)$	0.9998
7	4-(2,4-二氯苯氧)-丁酸	$Y = (0.141388)X + (0)$	0.9997
8	2,4,5-三氯苯氧乙酸	$Y = (0.0494132)X + (0)$	0.9998

2.3 方法检出限和定量限

配制浓度为 4.0 ng/L 空白水加标样 7 份, 过滤膜后直接进样分析, 对上述测定结果剔除离群值后将各自的 7 次测定结果计算其标准偏差 S, 此时检出限 $MDL = S \times 3.143$. 参照标准 HJ168, 以 4 倍方法检出限确定为本方法目标物的定量限。测定结果如表 4 所示。

表 4.8 种苯氧羧酸物质的检出限和定量限

名称	平行样(ng/L)							平均值 (ng/L)	标准 偏差(S)	检出限 (ng/L)	定量限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7				
2-甲基-4-氯苯氧乙酸	4.17	3.84	4.12	3.96	4.20	4.09	4.23	4.09	0.14	0.44	1.74
2-甲-4-氯丙酸	4.24	3.87	3.75	3.68	3.70	3.80	3.61	3.81	0.21	0.65	2.59
2,4-二氯苯氧乙酸	3.89	3.51	3.53	3.62	3.63	3.60	3.57	3.62	0.13	0.40	1.61
2,4,5-涕丙酸	3.72	3.64	4.13	3.63	3.62	3.83	3.97	3.79	0.20	0.62	2.48
2-甲-4-氯丁酸	4.04	3.61	3.83	3.65	3.90	4.13	4.17	3.90	0.22	0.70	2.82
2,4-滴丙酸	4.05	3.88	4.09	3.62	3.92	3.83	4.03	3.92	0.16	0.50	2.01
4-(2,4-二氯苯氧)-丁酸	4.11	3.51	3.57	3.93	3.79	3.90	4.02	3.83	0.22	0.70	2.82
2,4,5-三氯苯氧乙酸	4.21	3.64	4.19	3.73	3.98	3.86	3.98	3.94	0.22	0.68	2.72

2.4 方法精密度实验

平行制备浓度为 0.02 $\mu\text{g/L}$ 、0.1 $\mu\text{g/L}$ 和 0.2 $\mu\text{g/L}$ 的水样各 6 份, 按照 1.3.2 步骤进行处理, 处理后样品依次进样。3 个浓度化合物的峰面积和保留时间的相对标准偏差分别在 2.97~8.25% 和 0.06~0.52% 之间, 方法精密度良好。

表 5 保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

样品名称	RSD% (0.02 $\mu\text{g/L}$)		RSD% (0.1 $\mu\text{g/L}$)		RSD% (0.2 $\mu\text{g/L}$)	
	Area	R.T	Area	R.T	Area	R.T
2-甲基-4-氯苯氧乙酸	8.25	0.28	5.01	0.26	3.73	0.13
2-甲-4-氯丙酸	6.64	0.25	5.05	0.22	4.25	0.14
2,4-二氯苯氧乙酸	8.08	0.29	4.13	0.25	3.93	0.14
2,4,5-涕丙酸	6.90	0.15	5.31	0.10	3.13	0.08
2-甲-4-氯丁酸	5.06	0.47	5.58	0.09	3.69	0.06
2,4-滴丙酸	7.75	0.18	5.10	0.19	3.79	0.11
4-(2,4-二氯苯氧)-丁酸	5.91	0.52	6.35	0.10	2.97	0.07
2,4,5-三氯苯氧乙酸	6.99	0.18	5.04	0.13	3.01	0.10

2.5 样品回收率

平行制备浓度为 0.02 μg/L、0.1 μg/L 和 0.2 μg/L 的空白水样品 6 份，浓度为 0.02 μg/L 和 0.2 μg/L 的地表水和工业废水样品各 6 份，按照 1.3.2 步骤进行处理，考察方法回收率。3 种样品的平均回收率结果如表 6~8 所示。空白水方法回收率在 84.4~110.1%之间，地表水方法回收率在 91.0~117.5%之间，工业废水方法回收率在 69.1~118.9%之间。

表 6 空白水加标回收率结果

No.	样品名称	回收率		
		0.02 g/L	0.1 g/L	0.2 g/L
1	2-甲基-4-氯苯氧乙酸	98.7	103.1	91.8
2	2-甲-4-氯丙酸	84.4	95.1	84.5
3	2,4-二氯苯氧乙酸	96.5	104.5	94.4
4	2,4,5-涕丙酸	107.0	110.1	101.9
5	2-甲-4-氯丁酸	96.1	99.1	92.8
6	2,4-滴丙酸	95.8	102.8	93.7
7	4-(2,4-二氯苯氧)-丁酸	92.0	101.2	97.2
8	2,4,5-三氯苯氧乙酸	98.4	108.5	99.1

表 7 地表水加标回收率结果

No.	样品名称	回收率	
		0.02 μg/L	0.2 μg/L
1	2-甲基-4-氯苯氧乙酸	91.0	92.5
2	2-甲-4-氯丙酸	113.4	105.4
3	2,4-二氯苯氧乙酸	112.6	91.7
4	2,4,5-涕丙酸	116.5	108.3
5	2-甲-4-氯丁酸	92.6	97.9
6	2,4-滴丙酸	117.5	108.0
7	4-(2,4-二氯苯氧)-丁酸	93.3	92.8
8	2,4,5-三氯苯氧乙酸	104.3	98.9

表 8 工业废水加标回收率结果

No.	样品名称	回收率	
		0.02 μg/L	0.2 μg/L
1	2-甲基-4-氯苯氧乙酸	75.4	94.1
2	2-甲-4-氯丙酸	72.0	92.3
3	2,4-二氯苯氧乙酸	108.8	87.8
4	2,4,5-涕丙酸	72.1	118.9
5	2-甲-4-氯丁酸	72.6	84.8
6	2,4-滴丙酸	69.1	114.6
7	4-(2,4-二氯苯氧)-丁酸	71.0	110.4
8	2,4,5-三氯苯氧乙酸	104.7	95.3

3 结论

参考国标验证稿, 使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8030 联用测定环境水中的 8 种苯氧羧酸类除草剂。采用 SPE 法进行检测。检测结果如下: (1) 8 种苯氧羧酸除草剂在 1~100 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性良好, 相关系数均大于 0.999; (2) 0.02 $\mu\text{g/L}$ 、0.1 $\mu\text{g/L}$ 和 0.2 $\mu\text{g/L}$ 加标水样平行 6 份测试结果显示, 3 个浓度标准品的峰面积和保留时间的相对标准偏差分别在 2.97~8.25%和 0.06~0.52%之间, 方法精密度良好; (3) 对 8 种苯氧羧酸除草剂的方法检出限为 0.40~0.70 ng/L , 方法定量限为 1.61~2.82 ng/L ; (4) 制备的 0.02 $\mu\text{g/L}$ 、0.1 $\mu\text{g/L}$ 和 0.2 $\mu\text{g/L}$ 的空白水样品, 方法回收率为 84.4~110.1%, 制备的 0.02 $\mu\text{g/L}$ 和 0.2 $\mu\text{g/L}$ 地表水和工业废水方法回收率分别在 91.0~117.5%之间和 69.1~118.9%之间。

数据来源: 参与江苏省环境监测中心《水质 苯氧羧酸类除草剂的测定 液相色谱 串联质谱法(HJ 770-2015)》标准制修订验证数据



SHIMADZU
Excellence in Science

三重四极杆质谱测定水中的 10 种微囊藻毒素

摘要: 本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用测定水中 10 种微囊藻毒素的方法。样品过滤后, 用超高效液相色谱 LC-30A 分离, 三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 外标法进行定量分析。DE-RR 和 RR 在 0.02 ~ 50 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性良好, NOD、LR、LY、LA 和 LW 在 0.1 ~ 50 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性良好, YR、WR 和 CF 在 0.5 ~ 50 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性良好, 对 1.0 $\mu\text{g/L}$ 和 10 $\mu\text{g/L}$ 混合标准溶液连续 6 次进样, 2 个浓度标准品的峰面积和保留时间的相对标准偏差分别在 0.843 ~ 9.672% 和 0.077 ~ 0.369% 之间, 仪器精密度高; 同时考察了水空白基质加标结果, 结果显示 10 种微囊藻毒素在定量限上均有很好的响应, 方法定量限满足《GB 5749-2006 生活饮用水卫生标准》中的要求。

关键词: 微囊藻毒素 水 超高效液相色谱仪 三重四极杆质谱仪

微囊藻毒素(Microcystins, MCs)是水体中有害蓝藻释放出来的一类次生代谢产物, 属于细胞内毒素, 细胞死亡后或细胞膜通透性增强时释放入水, 具有强致癌作用, 迄今已发现 60 多种亚型。微囊藻毒素有很高的耐热性, 加热煮沸都不能将毒素破坏也不能将其去除, 其严重危害了居民用水安全。

鉴于 MCs 的毒性及危害, 我国 2006 年新颁布的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)已将 MCs 列入其中, 控制限值为 1.0 $\mu\text{g/L}$ 。目前生活饮用水中的微囊藻毒素的国标检测方法是高效液相色谱法。该法由于前处理繁琐, 回收率低, 未能满足应对蓝藻水华爆发期快速检测的要求。液相色谱/质谱联用技术是近年发展起来的新技术, 其优越性能为建立快速检测的方法提供了可能性。本文使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用, 建立了快速准确测定水中微囊藻毒素的方法, 供相关检测人员参考。

1 实验部分

1.1 仪器

本实验使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用系统。具体配置为 LC-30AD \times 2 输液泵, DGU-20A₅ 在线脱气机, SIL-30AC 自动进样器, CTO-30AC 柱温箱, CBM-20A 系统控制器, LCMS-8040 三重四极杆质谱仪, LabSolutions Ver. 5.50 色谱工作站。

1.2 分析条件

液相色谱条件

色谱柱: Shimadzu Shim-pack XR-ODS III(2.0 mm I.D. \times 50 mm L., 1.6 μm)

流动相: A—0.1%甲酸水溶液; B—0.1%甲酸乙腈

流速: 0.4 mL/min

进样体积: 20 μL

柱温: 40 $^{\circ}\text{C}$

洗脱方式: 梯度洗脱, B 相初始浓度为 30%, 时间程序见表 1.

表 1 梯度洗脱时间程序

Time(min)	B.Con.
1.50	80
4.00	80
4.10	30
5.50	Stop

质谱条件

离子源:	ESI, 正离子扫描	离子源接口电压:	4.5 kV
雾化气:	氮气 3.0 L/min	干燥气:	氮气 15 L/min
碰撞气:	氩气	脱溶剂管温度:	250°C
加热模块温度:	400°C	扫描模式:	多反应监测 (MRM)
Dwell Time:	50 ms (分段采集)	延迟时间:	3 ms
MRM 参数:	见表 2		

表 2 MRM 参数

编号	名称	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
1	DE-RR	512.8	135.20*	-26.0	-34.0	-24.0
			103.05	-26.0	-55.0	-18.0
2	RR	519.8	135.20*	-26.0	-36.0	-23.0
			105.00	-26.0	-49.0	-19.0
3	NOD	825.35	135.20*	-32.0	-60.0	-25.0
			227.25	-32.0	-55.0	-24.0
4	YR	1045.45	135.20*	-32.0	-60.0	-25.0
			227.25	-32.0	-55.0	-24.0
5	LR	995.40	135.20*	-38.0	-65.0	-25.0
			213.10	-38.0	-64.0	-21.0
6	WR	1068.45	135.20*	-42.0	-65.0	-24.0
			213.10	-42.0	-64.0	-21.0
7	LA	910.35	135.20*	-34.0	-60.0	-24.0
			213.10	-34.0	-52.0	-22.0
8	LY	1002.40	135.20*	-38.0	-59.0	-24.0
			446.15	-38.0	-39.0	-30.0
9	LW	1025.40	135.20*	-40.0	-62.0	-25.0
			213.10	-40.0	-59.0	-22.0
10	LF	986.40	135.20*	-38.0	-60.0	-24.0
			375.20	-38.0	-40.0	-26.0

*表示定量离子

1.3 样品制备

标准溶液配制:

取适量单标储备液,用水配制成 100 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准溶液,用水逐级稀释成浓度为 50, 10, 5, 1, 0.5, 0.1, 0.05 和 0.02 $\mu\text{g/L}$ 的标准工作液。

样品前处理:

水样经 0.22 μm 滤膜过滤后上机测试。

2 结果讨论

2.1 标准样品的 MRM 色谱图

1.0 $\mu\text{g/L}$ 混合标准样品的 MRM 色谱如图 1 所示。

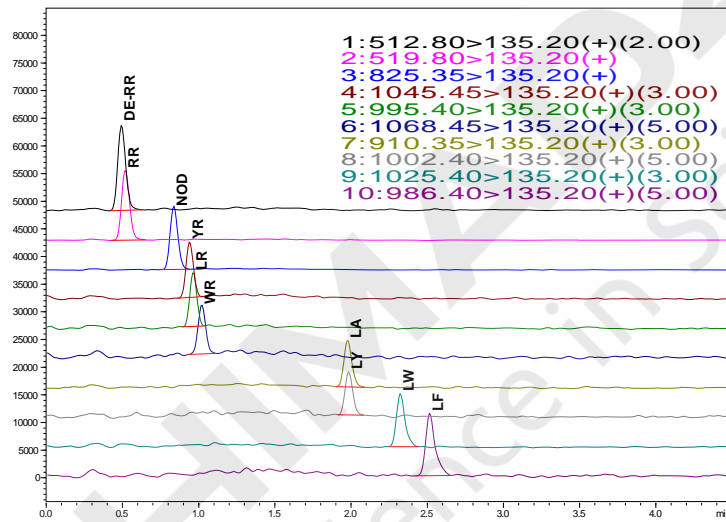


图 1 1.0 $\mu\text{g/L}$ 混合标准样品的 MRM 色谱图

2.2 标准样品的扫描色谱图

10 种微囊藻毒素标准品的扫描色谱图 (Q3 SCAN, ESI+) 如下所示。

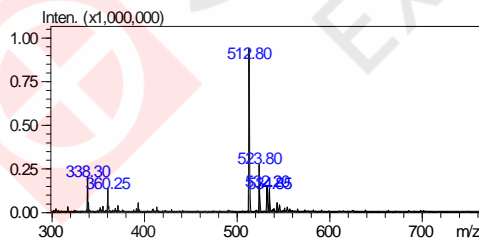


图 2 DE-RR 的扫描色谱图

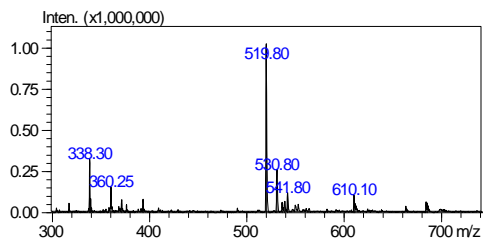


图 3 RR 的扫描色谱图

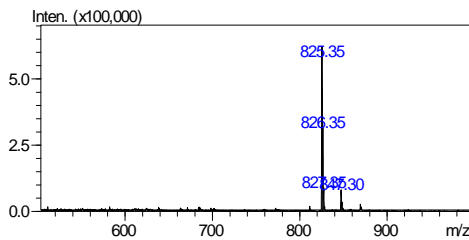


图 4 NOD 的扫描色谱图

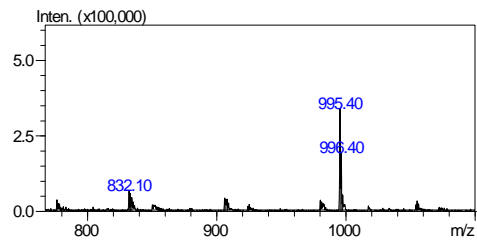


图 5 LR 的扫描色谱图

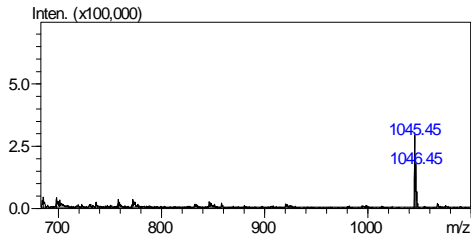


图 6 YR 的扫描色谱图

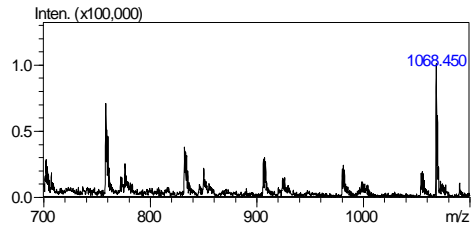


图 7 WR 的扫描色谱图

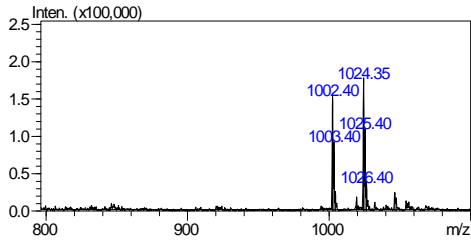


图 8 LY 的扫描色谱图

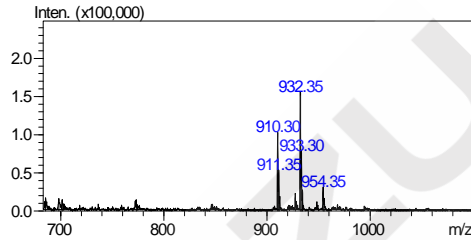


图 9 LA 的扫描色谱图

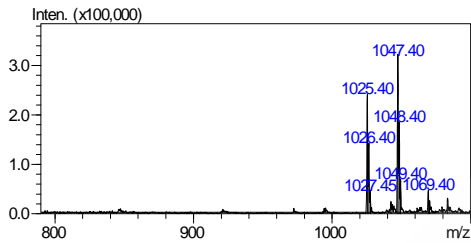


图 10 LW 的扫描色谱图

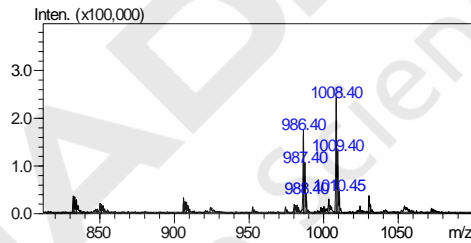


图 11 LF 的扫描色谱图

2.3 线性关系

将浓度为 50, 10, 5, 1, 0.5, 0.1, 0.05 和 0.02 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准工作液按 1.2 中的分析条件进行测定, 以浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标, 外标法制作校准曲线, 如图 12~21 所示。10 种微囊藻毒素在一定浓度范围内线性良好。线性方程、线性范围、相关系数及由软件计算得检出限和定量限见表 3。

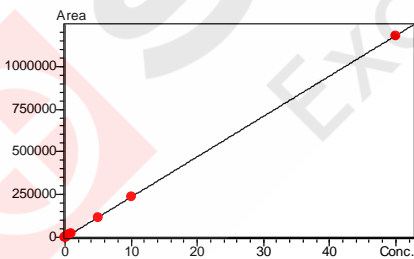


图 12 DE-RR 的标准工作曲线

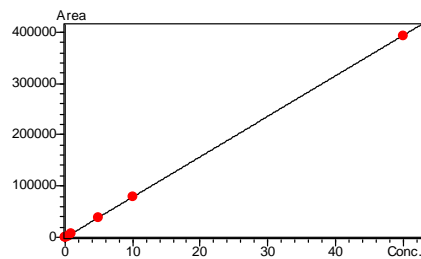


图 13 RR 的标准工作曲线

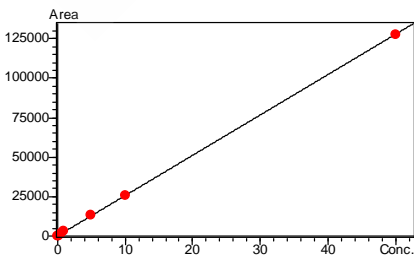


图 14 NOD 的标准工作曲线

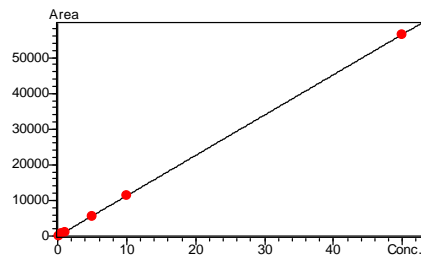


图 15 LR 的标准工作曲线

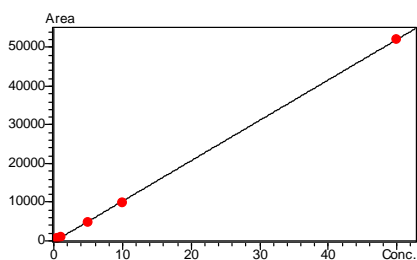


图 16 YR 的标准工作曲线

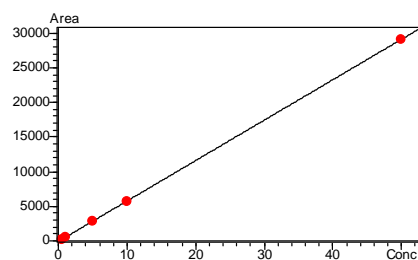


图 17 WR 的标准工作曲线

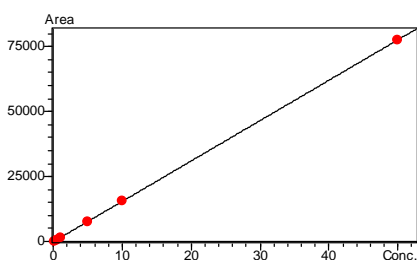


图 18 LY 的标准工作曲线

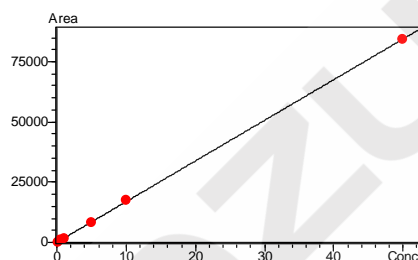


图 19 LA 的标准工作曲线

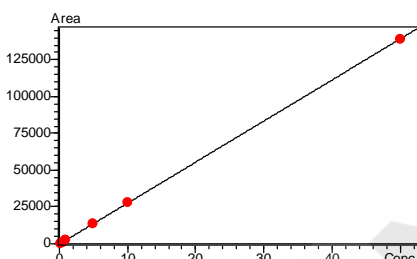


图 20 LW 的标准工作曲线

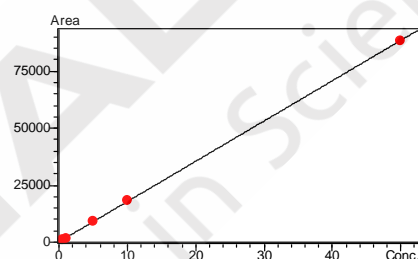


图 21 LF 的标准工作曲线

表 3 10 种微囊藻毒素的校准曲线参数

No.	名称	校准曲线	相关系数 r	线性范围 ($\mu\text{g/L}$)	检出限 ($\mu\text{g/kg}$)	定量限 ($\mu\text{g/kg}$)
1	DE-RR	$Y = (23620.7)X + (-713.367)$	0.9999	0.02-50	0.0066	0.0200
2	RR	$Y = (7876.04)X + (-306.677)$	0.9999	0.02-50	0.0018	0.0055
3	NOD	$Y = (2554.31)X + (139.085)$	0.9999	0.1-50	0.0006	0.0017
4	LR	$Y = (1130.75)X + (0.304781)$	0.9999	0.1-50	0.0325	0.0984
5	YR	$Y = (1045.52)X + (-179.194)$	0.9999	0.5-50	0.0362	0.1098
6	WR	$Y = (583.910)X + (-77.2702)$	0.9999	0.5-50	0.0215	0.0653
7	LY	$Y = (1555.45)X + (-106.796)$	0.9999	0.1-50	0.0084	0.0256
8	LA	$Y = (1688.33)X + (70.7246)$	0.9999	0.1-50	0.0262	0.0795
9	LW	$Y = (2787.07)X + (-231.222)$	0.9999	0.1-50	0.0146	0.0443
10	LF	$Y = (1767.59)X + (165.616)$	0.9999	0.5-50	0.0252	0.0763

2.4 精密度实验

对 1.0 $\mu\text{g/L}$ 和 10 $\mu\text{g/L}$ 混合标准溶液连续 6 次进样，2 个浓度标准品的峰面积和保留时间的相对标准偏差分别在 0.843 ~ 9.672% 和 0.077 ~ 0.369% 之间，仪器精密度良好。

表 4 保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

样品名称	RSD% (1.0 µg/L)		RSD% (10 µg/L)	
	Area	R.T	Area	R.T
DE-RR	1.599	0.369	0.843	0.183
RR	3.965	0.307	1.627	0.215
NOD	4.735	0.134	1.387	0.120
YR	4.882	0.262	4.548	0.147
LR	4.811	0.132	4.315	0.162
WR	9.672	0.196	4.947	0.156
LA	4.310	0.098	2.911	0.091
LY	2.810	0.145	1.055	0.125
LW	4.586	0.077	2.764	0.091
LF	4.417	0.245	4.987	0.079

2.5 仪器灵敏度考察

为了考察方法的灵敏度，以空白水样配制加标溶液，其中 DE-RR 和 RR 加标浓度为 0.02 µg/L；其他样品加标浓度为 0.1 µg/L，得到色谱图如图 22-31 所示。从图中可以看到，基质加标样品在定量限上均有很好的响应，满足《GB 5749-2006 生活饮用水卫生标准》中的要求。

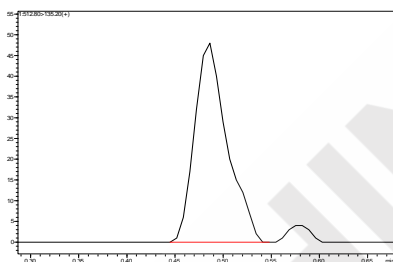


图 22 0.02 µg/L DE-RR 的色谱图

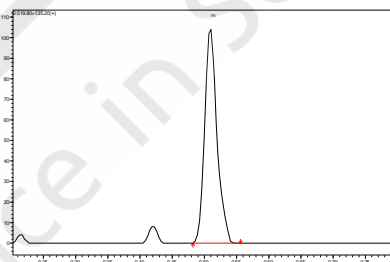


图 23 0.02 µg/L RR 的色谱图

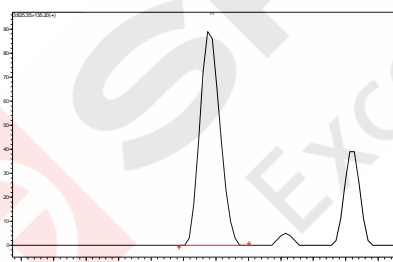


图 24 0.1 µg/L NOD 的色谱图

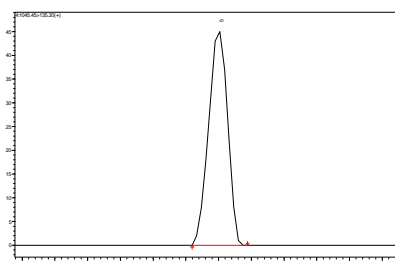


图 25 0.1 µg/L 25 YR 的色谱图

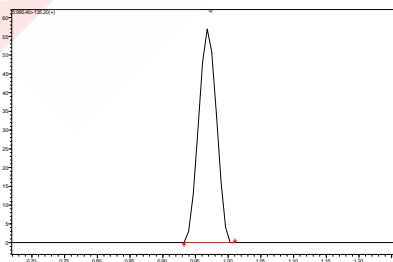


图 26 0.1 µg/L LR 的色谱图

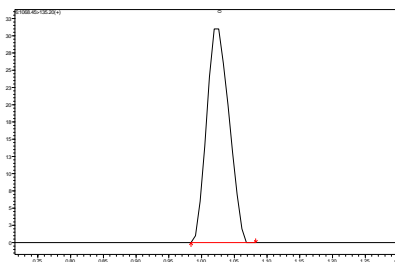


图 27 0.1 µg/L WR 的色谱图

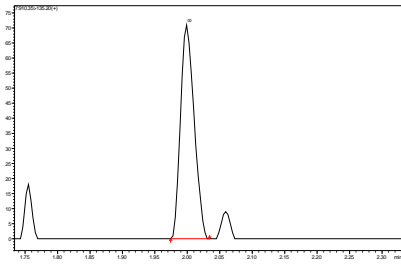


图 28 0.1 µg/L LA 的色谱图

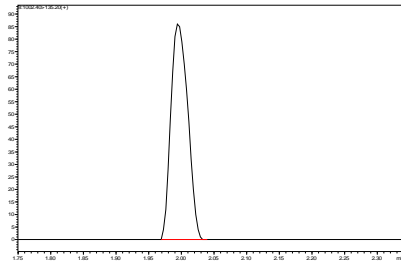


图 29 0.1 µg/L LY 的色谱图

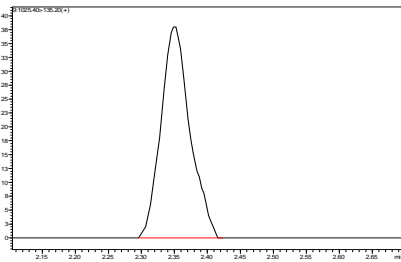


图 30 0.1 µg/L LW 的色谱图

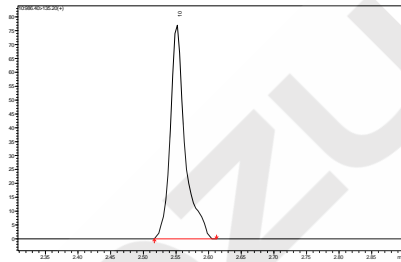


图 31 0.1 µg/L LF 的色谱图

2.6 水样分析

水样取自家用自来水，样品经滤膜过滤后直接进样测试。测试结果显示未检出 10 种微囊藻毒素。

3 结论

建立了使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用测定水中 10 种微囊藻毒素的方法。该方法分析速度快，重复性和精密度良好；DE-RR 和 RR 在 0.02 ~ 50 µg/L 浓度范围内线性良好，NOD、LR、LY、LA 和 LW 在 0.1 ~ 50 µg/L 浓度范围内线性良好，YR、WR 和 CF 在 0.5 ~ 50 µg/L 浓度范围内线性良好，所有样品的标准曲线的相关系数均在 0.999 以上；方法定量限满足《GB 5749-2006 生活饮用水卫生标准》中的要求。

超高效液相色谱三重四极杆质谱检测地表水中的 三嗪类除草剂

摘要: 本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪和三重四极杆质谱仪联用测定地表水中 8 种三嗪类除草剂的方法。本方法在 7 min 内快速分离 8 种三嗪类除草剂; 不同浓度的精密度实验得到的保留时间和峰面积相对标准偏差分别在 0.01%~0.07%和 0.18%~4.23%之间, 结果表明仪器精密度良好; 基质加标校准曲线在 0.04~40 $\mu\text{g/L}$ 范围内相关系数均大于 0.9972, 方法检出限和方法定量限分别介于 0.01~0.07 $\mu\text{g/L}$ 和 0.05~0.28 $\mu\text{g/L}$ 之间。

关键词: 三嗪类除草剂 地表水 超高效液相色谱仪 三重四极杆质谱仪

三嗪类除草剂是一类广泛用于农业生产中的选择性除草剂, 目前在世界范围内广泛使用, 约占农用除草剂的30%。三嗪类除草剂用量大、性质稳定、持效期长, 容易在环境和农产品中残留。据报道, 这类化合物可能引起人类癌症及先天性缺陷, 同时能够干扰荷尔蒙的正常功能, 世界多国已将其列入内分泌干扰剂化合物名单。美国环保署(USEPA)将莠去津、西玛津等三嗪类除草剂列入了优先控制污染物名单。目前没有三重四极杆测定地表水中三嗪类除草剂的相关检测标准, 本文使用岛津超高效液相色谱仪LC-30A和三重四极杆质谱仪LCMS-8040联用, 建立了地表水中三嗪类除草剂的检测方法, 供相关检测人员参考。

1 实验部分

1.1 仪器

本实验使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用系统。具体配置为 LC-30AD \times 2 输液泵, DGU-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-8040 三重四极杆质谱仪, LabSolutions Ver. 5.53 色谱工作站。

1.2 分析条件

液相色谱

色谱柱: Shimadzu Shim-pack XR-ODSIII (2.0 mm I.D. \times 50 mm L., 1.6 μm)

流动相: A—0.1%乙酸水, B—乙腈, B 相初始比例 30% (V/V), 梯度洗脱程序见表 1

流速: 0.35 mL/min

进样体积: 5 μL

柱温: 40 $^{\circ}\text{C}$

表 1. 梯度洗脱程序

Time	Module	Command	Value
1.00	Pumps	Pump B Conc.	40
3.00	Pumps	Pump B Conc.	50
4.01	Pumps	Pump B Conc.	80
4.50	Pumps	Pump B Conc.	80
4.51	Pumps	Pump B Conc.	30
7.00	Controller	Stop	

质谱条件

离子源:	ESI, 正离子扫描	离子源接口电压:	4.5 kV
喷雾针位置:	-0.5 mm	雾化气:	氮气 3.0 L/min
干燥气:	氮气 15 L/min	碰撞气:	氩气
脱溶剂管温度:	200°C	加热模块温度:	400°C
扫描模式:	多反应监测 (MRM)	驻留时间:	50 ms
延迟时间:	3 ms	MRM 参数:	见表 2

表 2. MRM 参数

中文名称	英文名称	CAS 号	前体离子	产物离子	Q ₁ Pre Bias (V)	CE (V)	Q ₃ Pre Bias (V)
西玛津	Simazine	122-34-9	202.00	124.15*	-14	-18	-23
				104.05	-14	-25	-19
氟草津	Bladex	21725-46-2	241.00	214.1*	-17	-16	-22
				104.05	-17	-30	-20
西草净	Simetryne	1014-70-6	214.00	124.1*	-28	-20	-22
				68.05	-28	-35	-25
莠灭净	Ametryn	834-12-8	228.00	186.1*	-30	-18	-19
				68.05	-30	-40	-26
扑灭津	Propazine	139-40-2	230.00	146.05*	-30	-22	-27
				188.05	-30	-17	-19
特丁津	Terbutylazine	5915-41-3	230.00	174.1*	-16	-17	-30
				96.1	-16	-28	-18
扑草净	Prometryn	7287-19-6	242.00	158.05*	-30	-22	-30
				200.1	-30	-17	-20
特丁净	Terbutryn	886-50-0	242.00	186.1*	-30	-23	-30
				91.05	-30	-28	-17

*表示定量离子

1.3 样品制备

1.3.1 基质标准工作曲线配制

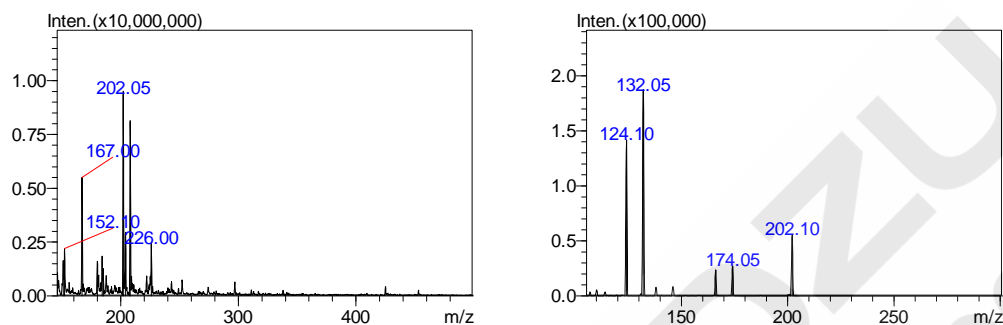
用乙腈配制浓度为 200 mg/L 的上述 8 种药物, 用乙腈稀释制备得到 200 µg/L 的混合标样; 再依次用水稀释得到浓度点分别为 0.04、0.1、0.2、0.4、0.8、2.0、4.0、8.0、20、40 µg/L 的标准工作液用于建立基质曲线。

1.3.2 样品前处理方法

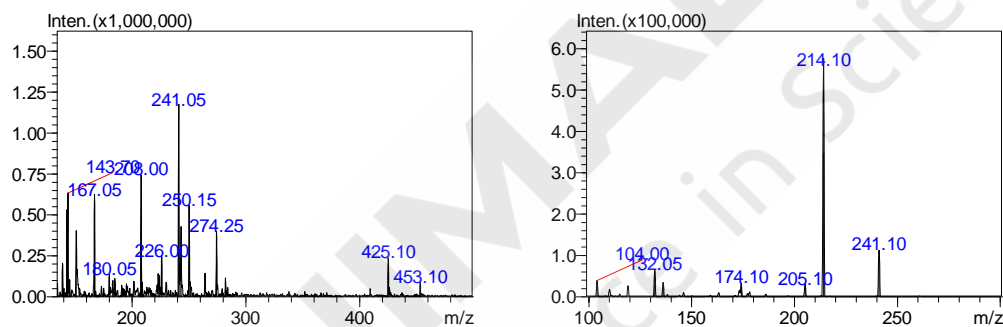
准确量取 5 mL 水样于离心管中，10000 rpm 高速离心 5 min，取上清液过 0.22 μm 滤膜后待测。

2 结果讨论

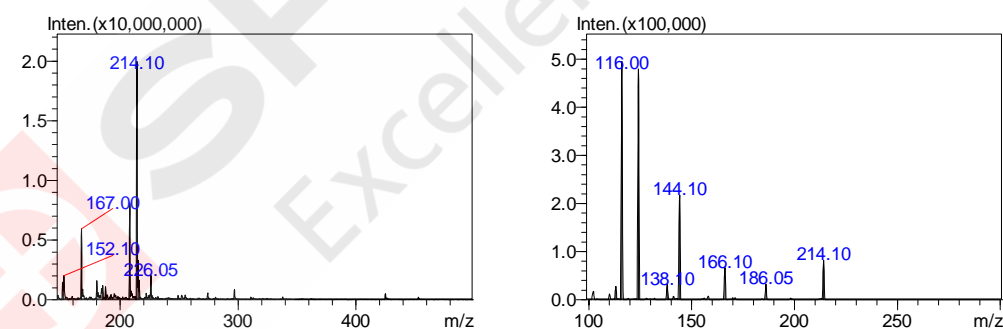
2.1 标准样品一级质谱图和产物离子扫描质谱图



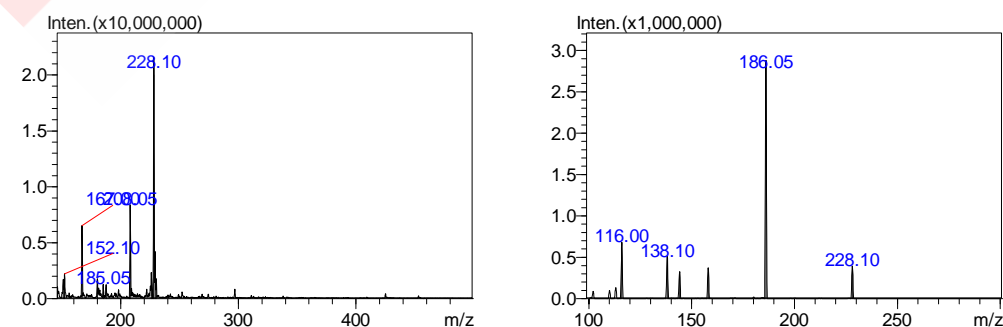
1. 西玛津的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE 值为-27V）（右图）



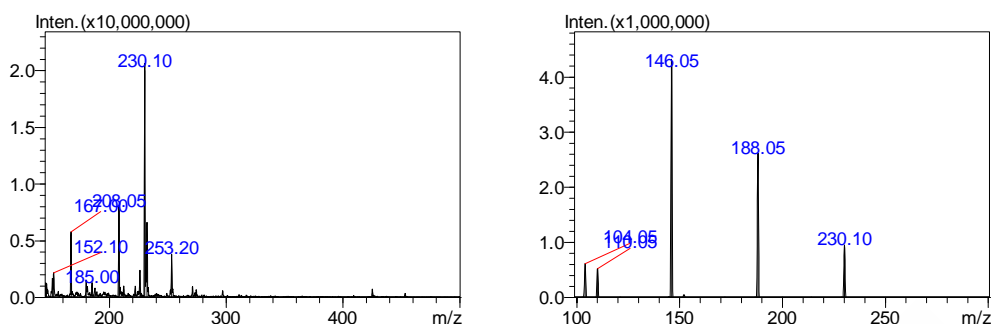
2. 氰草津的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE 值为-20V）（右图）



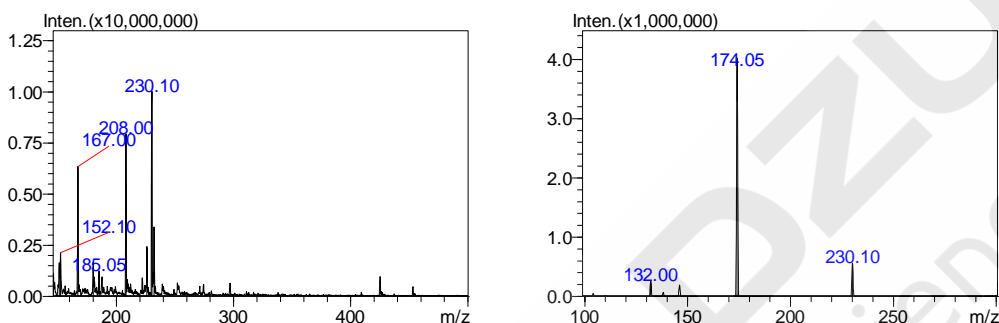
3. 西草净的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE 值为-30V）（右图）



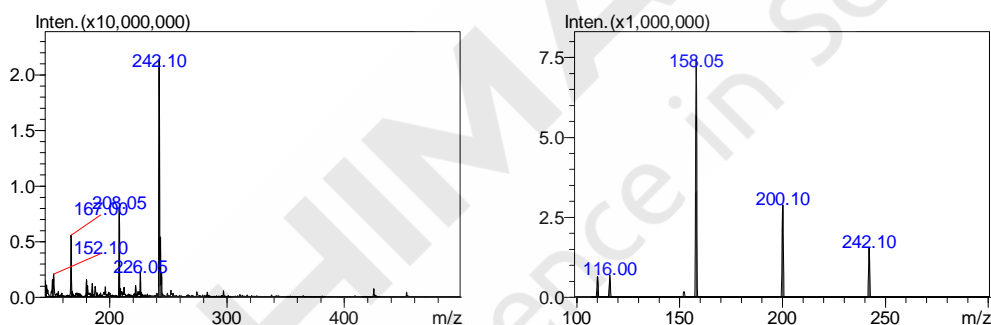
4. 莠灭净的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE 值为-25V）（右图）



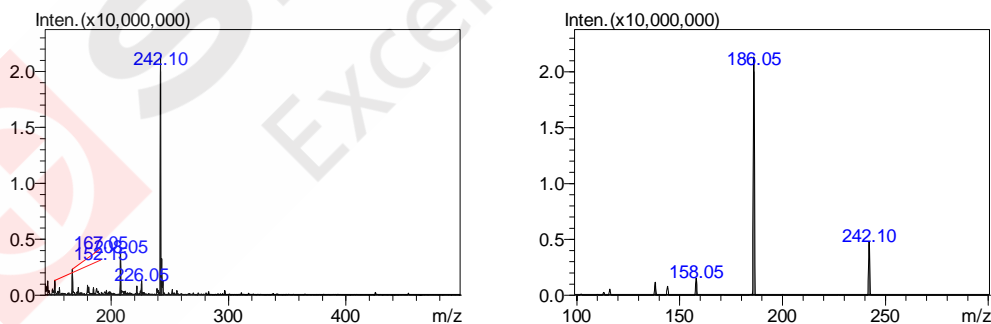
5. 扑灭津的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE 值为-22V）（右图）



6. 特丁津的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE 值为-18V）（右图）



7. 扑草净的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE 值为-23V）（右图）



8. 特丁净的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE 值为-20V）（右图）

图 1. 三嗪类除草剂的一级质谱图和产物离子扫描质谱图

2.2 标准样品的 MRM 色谱图

三嗪类除草剂混合标样的 MRM 色谱图如图 2 所示。

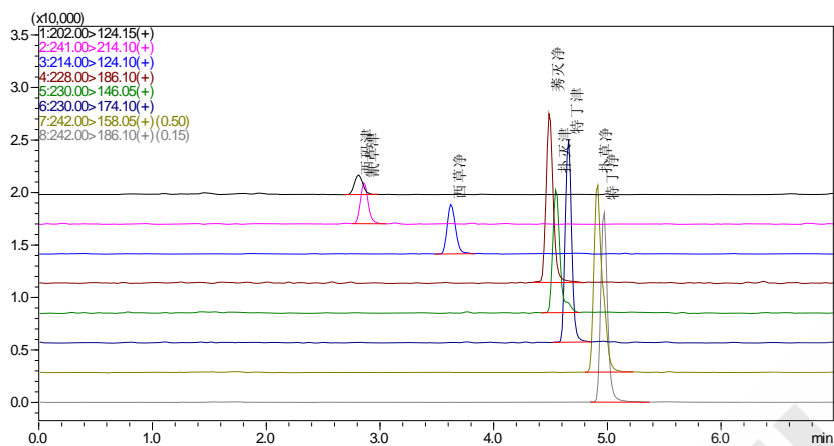
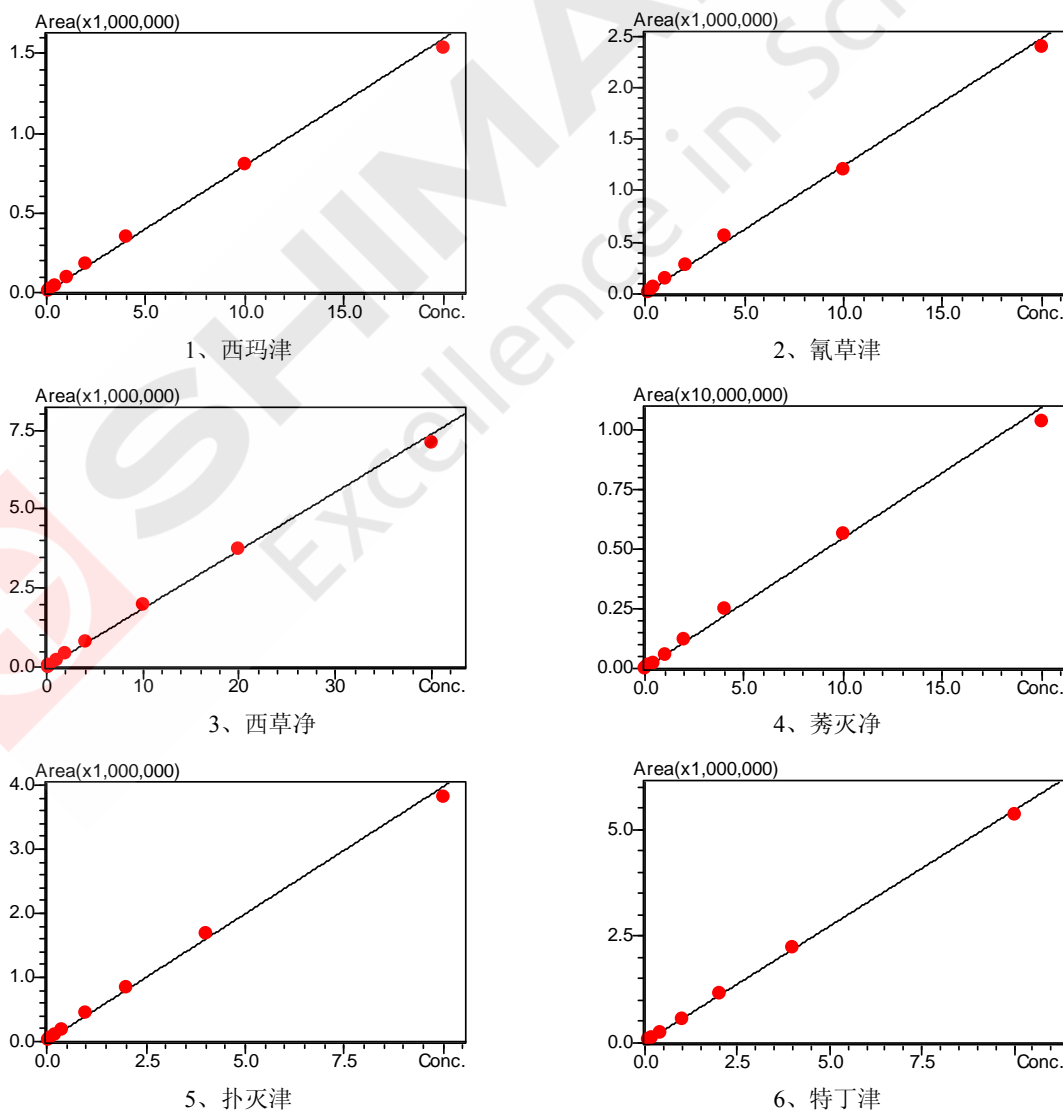


图 2. 三嗪类除草剂浓度为 0.1 $\mu\text{g/L}$ 的 MRM 色谱图

2.3 线性关系

按 1.2 中的分析条件进行测定，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，采用外标法建立校准曲线，如图 3 所示，8 种三嗪类除草剂在 0.04~40 $\mu\text{g/L}$ 的线性浓度范围内，线性相关性良好，相关系数在 0.9972~0.9996 之间，方法检出限和定量限见表 3。



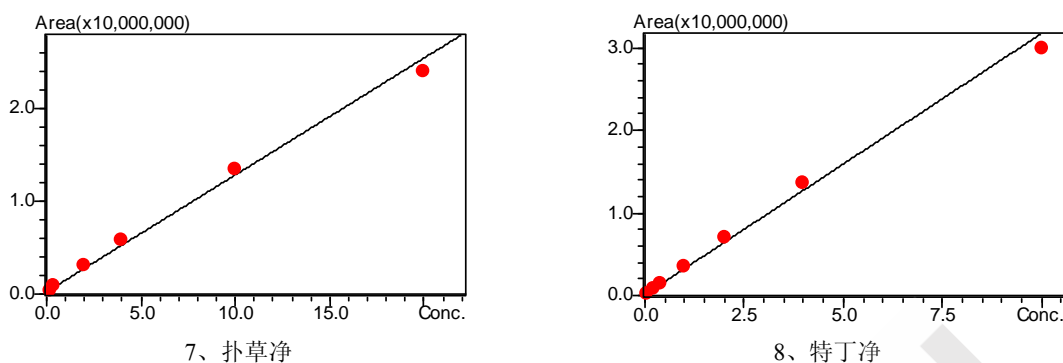


图 3. 8 种三嗪类除草剂的标准曲线

表 3. 三嗪类除草剂的校准曲线参数、检出限及定量限

名称	校准曲线	线性范围 (µg/L)	相关系数 (R)	检出限 (µg/L)	定量限 (µg/L)
西玛津	$Y = (79500.2)X + (4119.97)$	0.1~20	0.9985	0.05	0.20
氰草津	$Y = (123280)X + (10683.9)$	0.1~20	0.9975	0.07	0.28
西草净	$Y = (184514)X + (8056.09)$	0.1~40	0.9988	0.03	0.11
莠灭净	$Y = (546222)X + (14447.5)$	0.04~20	0.9978	0.01	0.05
扑灭津	$Y = (396450)X + (9722.11)$	0.1~10	0.9987	0.02	0.10
特丁津	$Y = (542248)X + (23185.8)$	0.1~10	0.9996	0.02	0.08
扑草净	$Y = (1.25800e+006)X + (247416)$	0.1~20	0.9972	0.03	0.12
特丁净	$Y = (3.18130e+006)X + (62287.5)$	0.04~10	0.9976	0.01	0.05

2.4 精密度实验

配制低中高不同浓度的混合标样依次进样（浓度见表 4），平行测定 6 次，8 种物质的保留时间相对标准偏差和峰面积的相对标准偏差分别在 0.01%~0.07%和 0.38%~4.23%之间，结果表明系统具有良好的精密度。

表 4. 保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

样品名称	RSD% (0.4 µg/L)		RSD% (4 µg/L)		RSD% (40 µg/L)	
	R.T.	Area	R.T.	Area	R.T.	Area
西玛津	0.05	3.38	0.06	2.69	0.01	0.75
氰草津	0.07	4.23	0.06	1.03	0.02	1.35
西草净	0.06	1.91	0.03	1.35	0.02	0.18
莠灭净	0.02	0.86	0.02	1.61	0.01	0.57
扑灭津	0.02	1.73	0.02	1.16	0.01	0.66
特丁津	0.01	1.44	0.02	1.39	0.02	0.96
扑草净	0.01	1.34	0.01	1.38	0.01	0.84
特丁净	0.01	0.87	0.01	1.07	0.01	0.38

2.5 基质加标实验

图 4 为地表水基质按照 1.3 中样品制备方法所得 MRM 色谱图。往水基质中添加 8 种三嗪类除草剂混合标样，加标 MRM 色谱图如图 5 所示，从图 5 中可以看到，基质加标样品在定量限以上均有很好的响应，加标回收率结果见表 5。

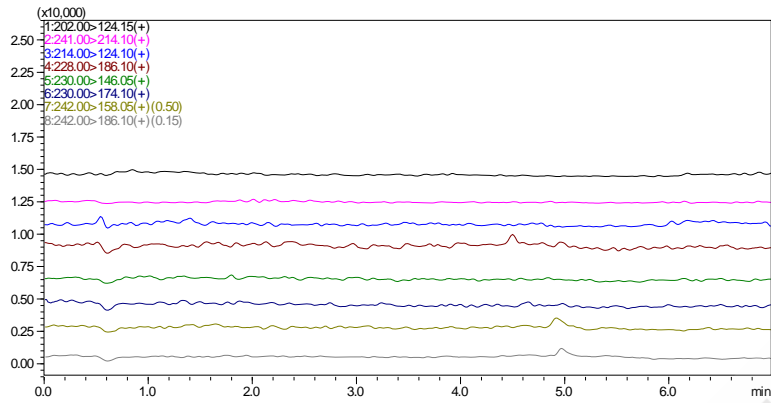


图 4. 空白水基质的 MRM 色谱图

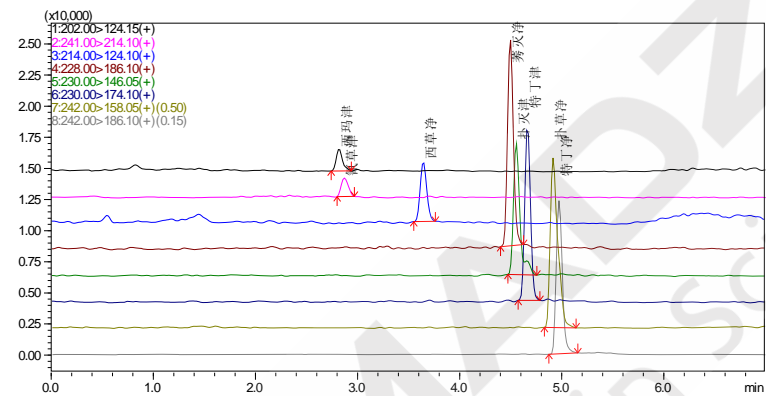


图 5. 水基质加标 0.1 µg/L 的 MRM 色谱图

表 5. 地表水中三嗪类除草剂检测与加标回收率结果（空白水样中未检出目标物，n=3）

名称\加标浓度	0.1 µg/L		1 µg/L	
	回收率(%)	RSD (%)	回收率(%)	RSD (%)
西玛津	79.2	6.04	85.1	3.82
氰草津	83.6	5.14	82.5	3.89
西草净	80.4	6.21	95.6	1.61
莠灭净	101.1	1.03	96.8	1.88
扑灭津	106.4	5.14	100.9	1.31
特丁津	82.9	3.12	82.1	2.17
扑草净	86.5	3.93	82.2	2.28
特丁净	80.2	2.51	83.5	1.26

3 结论

本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱与三重四极杆质谱联用仪测定地表水中三嗪类除草剂的分析方法。8 种三嗪类除草剂在 0.04~40 µg/L 线性范围内，相关系数在 0.9972~0.9996 之间。对低中高不同浓度的混合标准溶液进行精密度实验，连续 6 次进样保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.07%和 4.23%以下，仪器精密度良好。8 种三嗪类除草剂方法检出限在 0.01~0.07 µg/L 之间，定量限在 0.05~0.28 µg/L 之间；地表水不同浓度加标回收率在 79.2%~106.4%之间。实验结果表明该方法灵敏度高，岛津超高效液相色谱与三重四极杆质谱联用仪可以满足地表水中三嗪类除草剂的检测需求。

大体积进样在线分析系统用于水中抗生素的直接检测

摘要：本文建立了大体积进样在线分析系统用于水中十种抗生素的直接检测方法。在最优条件下不同浓度的精密度实验得到的保留时间和峰面积相对标准偏差分别在 0.070~0.18% 和 1.82~8.79% 之间；方法检出限和方法定量限分别介于 0.027~1.0 ng/L 和 0.090~3.4 ng/L。对自来水和广州某湖泊水进行检测，自来水中无检测到抗生素，而湖泊水中检出 2.4 ng/L 罗红霉素和 5.3 ng/L 克林霉素。本法允许进样量达到 1 mL 以上，全程自动化运行，灵敏度高、精密度好。

关键词：抗生素 大体积进样 在线分析 三重四极杆质谱仪

2014年底，央视记者联合水环境国家模拟重点实验室、北京师范大学的水科院的研究人员对我国部分地表水取样检测时发现：抗生素含量惊人！甚至在南京居民家中的自来水也有抗生素检出。记者在暗访中发现，某制药企业大量偷排抗生素污水，浓度超自然水体10000倍。因此建立水中痕量抗生素的快速、高灵敏的分析方法迫在眉睫。

大部分抗生素可以使用C18反相色谱结合ESI-MS检测器进行分析，但由于水中抗生素含量较低，一般都需要采集较大的样品体积经过固相萃取柱富集、浓缩、重溶后再进样分析，但该过程费时、费力，且容易出现误差。本文使用岛津大体积进样在线分析系统（流路设计见图1），只需进行过滤处理，即可对1-2 mL的水样进行自动分析。

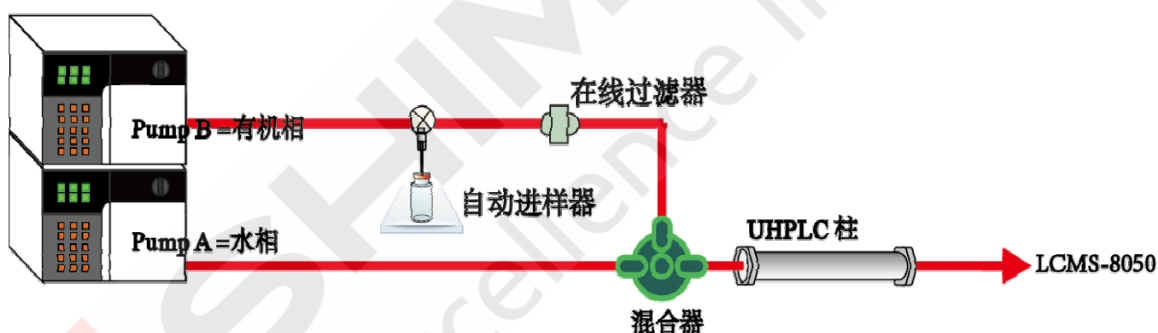


图1. 大体积进样在线分析系统的流路设计

1 实验部分

1.1 仪器配置

本系统由岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8050 组成。具体配置为：LC-30AD×2 输液泵，180 μ L 混合器，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-8050 三重四极杆质谱仪，LabSolutions Ver. 5.65 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×50 mm L, 1.6 μm)
流动相: A=甲酸/水/甲醇(v/v=0.1/90/10); B=甲酸/甲醇(v/v=0.1/100)
流速: 0.5 mL/min
进样体积: 1 mL
柱温: 40℃
自动进样器清洗液: R0=50%甲醇水; R1=1%甲酸乙腈;
R2=异丙醇/甲醇/乙腈/水 (v/v=1/1/1/1)
洗脱方式: 梯度洗脱, B相初始浓度为5%, 时间程序见表1.

质谱条件

离子源: ESI正负离子模式同时分析
雾化气流速: 3.0 L/min
加热的流速: 10.0 L/min
接口温度: 300℃
DL温度: 250℃
加热模块温度: 400℃
干燥气流速: 10.0 L/min
扫描模式: 多反应监测(MRM)
驻留时间: 11 ms
MRM参数: 见表2

表1. 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
0.01	Pumps	Pump B Conc.	95
2.00	Pumps	Pump B Conc.	95
2.01	Pumps	Pump B Conc.	5
2.80	Pumps	Pump B Conc.	5
3.00	Pumps	Pump B Conc.	50
7.00	Pumps	Pump B Conc.	60
7.50	Pumps	Pump B Conc.	100
9.50	Pumps	Pump B Conc.	100
9.51	Pumps	Pump B Conc.	5
10.00	Controller	Stop	

表 2. MRM 参数

名称	英文名	CAS NO.	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
林可霉素	Lincomycin	154-21-2	+407.00	126.05	11	-30	-35
				359.10	11	-30	-21
金霉素	Chlorotetracycline	57-62-5	+479.05	443.90	11	-18	-21
				461.95	11	-18	-22
罗红霉素	Roxithromycin	80214-83-1	+837.35	679.25	11	-32	-23
				158.05	11	-32	-35
克林霉素	Clindamycin	18323-44-9	+425.00	126.05	11	-20	-29
				288.80	11	-20	-13
四环素	Tetracycline	60-54-8	+445.00	410.05	11	-30	-24
				427.05	11	-30	-14
强力霉素	Oxytetracycline dihydrate	6153-64-6	+445.2	428.05	11	-17	-20
				413.15	11	-17	-14
土霉素	Oxytetracycline	79-57-2	+461.15	426.05	11	-17	-21
				443.05	11	-17	-14
美他环素	Methacycline	914-00-1	+443.15	426.05	11	-17	-15
				201.00	11	-17	-40
磺胺二甲 异恶唑	Sulfadoxine	2447-57-6	+268.00	155.95	11	-19	-14
				113.00	11	-19	-16
磺胺硝苯	Sulfanitran	122-16-7	-334.00	135.95	11	15	29
				136.95	11	15	32

*表示定量离子

1.3 样品制备

标样制备:

1000 mg/L 浓度母液用甲醇溶解后-20℃保存; 以后各级用去离子水稀释, 标曲各点浓度为: 1 ng/L、2.5 ng/L、10 ng/L、25 ng/L、100 ng/L、250 ng/L 和 1000 ng/L。

样品前处理:

自来水采自实验室, 湖泊水在广州某湖泊采集得到, 0.22 μm 滤膜过滤后进样。

2 结果讨论

2.1 标准样品的 MRM 色谱图

10 ng/L 混合标准样品的 MRM 色谱图如图 2 所示。

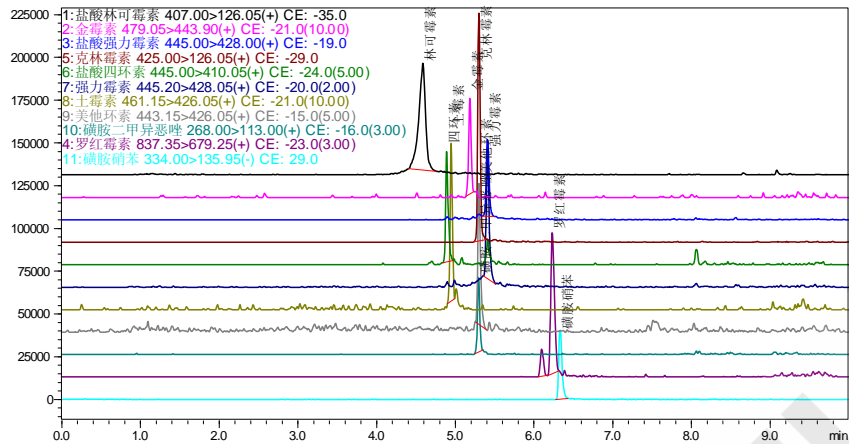


图 2. 十种抗生素 10 ng/L 标准样品的 MRM 色谱图

2.4 标准曲线和检出限

按 1.2 中的分析条件进行测定，外标法制作校准曲线，如图 3 所示线性良好。线性方程、相关系数、线性范围、检出限和定量限见表 3：十种抗生素的线性相关系数均大于 0.9900，检出限介于 0.027~1.0 ng/L，定量限介于 0.090~3.4 ng/L 之间。

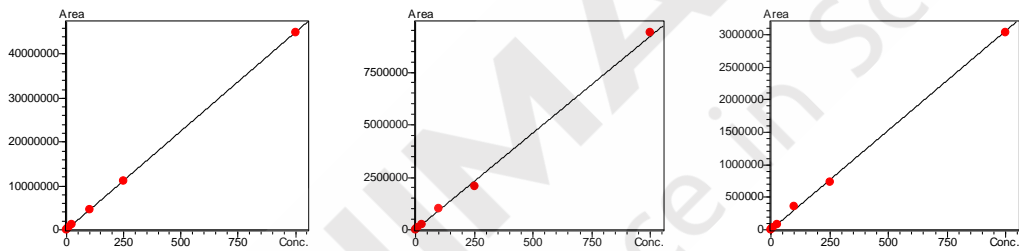


图 3. 林可霉素、罗红霉素和磺胺二甲异恶唑的标准工作曲线

表 3. 10 种抗生素的校准曲线参数

名称	校准曲线	相关系数 r	线性范围 (ng/L)	检出限* (ng/L)	定量限 (ng/L)
林可霉素	$Y = (4.46078e+007)X + (-753.985)$	0.9997	1-1000	0.090	0.30
金霉素	$Y = (609652)X + (1072.76)$	0.9942	2.5-1000	0.50	1.6
强力霉素	$Y = (1.05094e+007)X + (5828.27)$	0.9929	1-1000	0.22	0.76
罗红霉素	$Y = (1.07988e+007)X + (3530.51)$	0.9964	1-1000	0.086	0.29
克林霉素	$Y = (2.88827e+007)X + (12292.1)$	0.9998	1-1000	0.027	0.090
四环素	$Y = (844850)X + (6480.51)$	0.9933	10-1000	0.25	0.85
土霉素	$Y = (1.17608e+006)X + (1842.02)$	0.9900	2.5-1000	0.53	1.8
美他环素	$Y = (3.59234e+006)X + (2309.35)$	0.9934	10-1000	1.0	3.4
磺胺二甲异恶唑	$Y = (2.97910e+006)X + (1653.73)$	0.9994	1-1000	0.37	1.2
磺胺硝苯	$Y = (1.02609e+007)X + (7607.23)$	0.9972	1-250	0.14	0.45

* 3 倍信噪比确定检出限，10 倍信噪比确定定量限。

2.5 精密度实验

对 25 ng/L 和 250 ng/L 两个浓度级别的标样进行分析，平行进样 6 次。十种抗生素的保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.07~0.18%和 1.82~8.79%之间，仪器精密度良好。

表 4. 保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

目标物	25 ng/L		250 ng/L	
	R.T	Area	R.T	Area
林可霉素	0.15	2.56	0.07	2.03
金霉素	0.15	6.21	0.07	6.59
罗红霉素	0.18	8.79	0.09	3.85
克林霉素	0.16	3.02	0.09	1.82
四环素	0.15	5.71	0.08	4.20
强力霉素	0.17	3.41	0.09	3.90
土霉素	0.16	5.61	0.09	1.84
美他环素	0.16	6.68	0.08	2.74
磺胺二甲异恶唑	0.14	3.07	0.08	3.23
磺胺硝苯	0.14	4.25	0.07	1.02

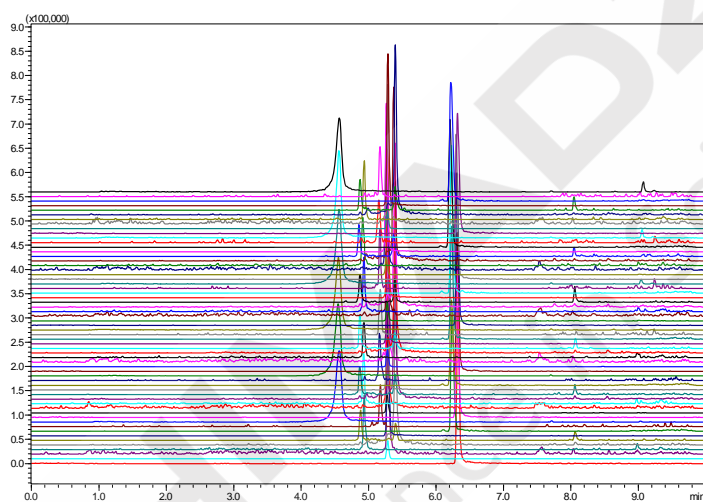


图 4. 25 ng/L 十种抗生素重复性实验色谱图

2.6 自来水和湖泊水分析结果

对自来水和广州某湖泊水进行检测，自来水中无检测到抗生素，而湖泊水中检出 2.4 ng/L 罗红霉素和 5.3 ng/L 克林霉素。

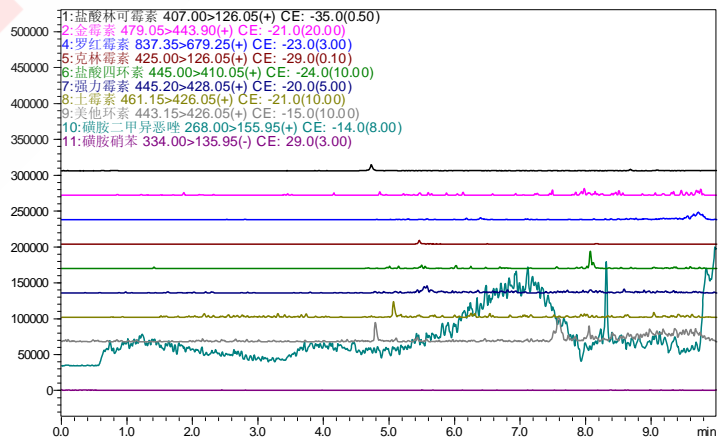


图 5. 自来水色谱图

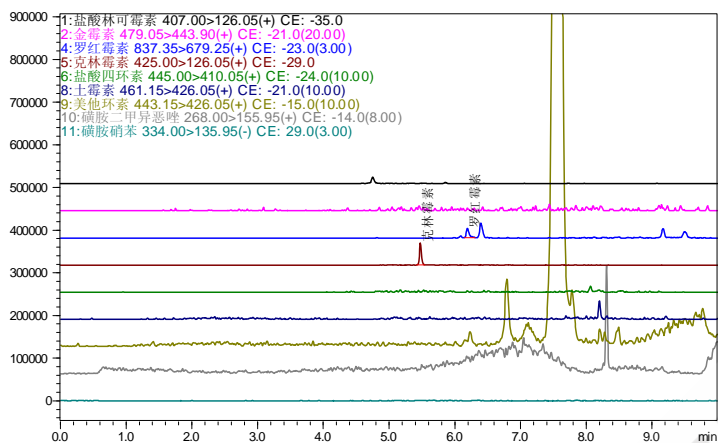


图 6. 湖泊水色谱图

3 总结

建立了大体积进样在线分析系统用于水中抗生素的直接检测方法。在最优条件下不同浓度的精密度实验得到的保留时间和峰面积相对标准偏差分别在 0.07~0.18% 和 1.82~8.79% 之间；方法检出限和方法定量限分别介于 0.027~1.0 ng/L 和 0.090~3.4 ng/L。对自来水和广州某湖泊水进行检测，自来水中无检测到抗生素，而湖泊水中检出 2.4 ng/L 罗红霉素和 5.3 ng/L 克林霉素。本系统无需增加额外色谱部件即可通过 LC-30A 进行改装升级，使用岛津独有混合器实现柱头聚焦，富集、分离同步完成；允许进样量达到 1mL 以上，全程自动化运行，灵敏度高、精密度好。

数据来源：岛津大体积进样在线分析系统，专利公开号：CN103940941A

超高效液相色谱三重四极杆质谱联用仪测定自来水中 药物和个人护理用品物质（PPCPs）的残留

摘要：本文建立了使用岛津超高效液相色谱三重四极杆质谱联用仪 LCMS-8045 测定自来水中 21 种药物和个人护理用品物质(PPCPs)残留的方法。参考 EPA1694 号办法对样品进行前处理，其中 21 种 PPCPs 化合物在 0.05 $\mu\text{g/L}$ ~10 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性良好，校准曲线的判定系数在 0.9954~0.9999 之间，检出限为 0.0025 $\mu\text{g/L}$ ~0.015 $\mu\text{g/L}$ ，定量限为 0.0075 $\mu\text{g/L}$ ~0.045 $\mu\text{g/L}$ 。对 1.0 $\mu\text{g/L}$ 和 10.0 $\mu\text{g/L}$ 两不同浓度的标准工作液连续测定 6 次，保留时间相对标准偏差分别为 0.13~0.53%和 0.12~0.55%，峰面积的相对标准偏差分别为 1.91~8.64%和 0.83~4.31%之间，仪器精密度良好。21 种 PPCPs 化合物在空白水样中的加标回收率在 75.1%~99.7%之间。该方法以其分析速度快、重复性好、灵敏高的特点，可满足水中 PPCPs 的检测需要。

关键词：自来水 PPCPs 三重四极杆质谱

随着医药及洗化行业的大规模发展，药品及个人护理用品(Pharmaceuticals and Personal Care Products,简称 PPCPs)的生产和使用量迅猛增长，并持续不断地输入环境，导致它们在水、土壤和大气环境中均有残留，且浓度不断呈上升趋势。20 世纪 90 年代以来，它们被看作为一类环境污染物而被广泛关注。

PPCPs 化合物种类繁多，化合物数目多达近千种，但通常较关注的为近百种。由于目前国内仍没有针对水中 PPCPs 污染物测试的相应法规和标准，通常主要参考美国国家环保局 EPA1694 号方法进行相关研究。该办法采用固相萃取富集洗脱方式，对样品进行浓缩上机测试，因此其前处理过程较为繁琐，效率也低。

本试验结合了采样地段水样的特征，利用岛津超高效液相色谱三重四极杆质谱联用仪 LCMS-8045 高灵敏度的特点，参考 EPA1694 号办法，选择了其中 21 种 PPCPs 化合物进行相关分析研究。

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 \times 2 输液泵，DGU-20A₅ 在线脱气机，SIL-30AC 自动进样器，CTO-20AC 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-0.1%甲酸水溶液; B-甲醇

流速: 0.3 mL/min

柱温 40℃

进样量: 10 μL

洗脱方式: 梯度洗脱, 初始浓度为 B 相 5%, 时间程序见表 1.

表 1 梯度洗脱程序

Time(min)	Module	Command	Value
0.50	Pumps	Pump B Conc.	25
5.00	Pumps	Pump B Conc.	35
6.00	Pumps	Pump B Conc.	95
9.00	Pumps	Pump B Conc.	95
9.10	Pumps	Pump B Conc.	5
13.00	Controller	Stop	

质谱条件

离子化模式: ESI, 正负离子同时扫描

离子喷雾电压: +4.5 kV; -3.5 kV

雾化气: 氮气 3.0 L/min

加热气: 空气 10.0 L/min

干燥气: 氮气 10.0 L/min

碰撞气: 氩气

接口温度: 300℃

DL 温度: 250℃

加热模块温度: 400℃

扫描模式: 多反应监测 (MRM)

驻留时间: 3.0-6.0 msec

延迟时间: 2.0 ms

MRM 参数: 见表 2

表 2 21 种 PPCPs 化合物 MRM 参数

编号	物质名称	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
1	林可霉素	407.20	126.15*	-14.0	-27.0	-23.0
			359.10	-14.0	-12.0	-13.0
2	甲氧苄胺嘧啶	291.10	230.15*	-10.0	-22.0	-25.0
			123.15	-10.0	-24.0	-24.0
3	哌仑西平	352.15	113.10*	-12.0	-21.0	-21.0
			70.15	-12.0	-40.0	-29.0
4	氧氟沙星	362.10	318.20*	-24.0	-19.0	-22.0
			261.05	-24.0	-26.0	-29.0
5	环丙沙星	332.05	314.10*	-15.0	-20.0	-22.0
			231.00	-15.0	-38.0	-24.0
6	磺胺吡啶	250.05	156.05*	-11.0	-15.0	-29.0
			92.15	-11.0	-26.0	-17.0
7	卡巴克络	237.05	220.10*	-11.0	-7.0	-23.0
			194.05	-11.0	-16.0	-17.0
8	美托洛尔	268.10	74.15*	-12.0	-22.0	-28.0
			116.25	-12.0	-19.0	-23.0
9	达舒平	340.20	239.10*	-12.0	-18.0	-26.0
			195.05	-12.0	-30.0	-20.0
10	磺胺甲恶唑	254.00	156.05*	-17.0	-15.0	-16.0
			92.15	-17.0	-28.0	-16.0
11	安替比林	189.05	56.20*	-12.0	-31.0	-22.0
			77.15	-12.0	-40.0	-29.0
12	艾芬地尔	326.20	308.20*	-11.0	-19.0	-22.0
			176.10	-11.0	-22.0	-19.0
13	红霉素	734.50	576.30*	-26.0	-19.0	-28.0
			158.10	-26.0	-33.0	-29.0
14	阿齐霉素	749.55	116.10*	-26.0	-49.0	-22.0
			158.10	-26.0	-40.0	-17.0
15	克拉霉素	748.50	590.35*	-26.0	-20.0	-27.0
			158.10	-26.0	-31.0	-30.0
16	罗红霉素	837.40	679.35*	-28	-22	-34
			158.05	-28	-36	-16
17	卡马西平	237.00	194.05*	-15.0	-19.0	-20.0
			119.00	-15.0	-30.0	-25.0
18	避蚊胺	192.10	119.10*	-13.0	-17.0	-21.0
			91.15	-13.0	-30.0	-16.0
19	克罗米通	204.10	69.15*	-13.0	-22.0	-28.0
			136.15	-13.0	-15.0	-36.0
20	苯扎贝特	360.10	274.05*	16	17	27
			154.00	16	30	24
21	三氯卡班	314.90	162.05*	14.0	14.0	29.0
			126.05	14.0	15.0	26.0

注：*表示定量离子

1.3 样品制备

参照 EPA1694 关于城市用水的处理办法，对水样品分别进行物理过滤、SPE 柱富集与洗脱及氮吹定容处理，获取最终样品上机测试。

2 结果讨论

2.1 标准样品的 MRM 色谱图

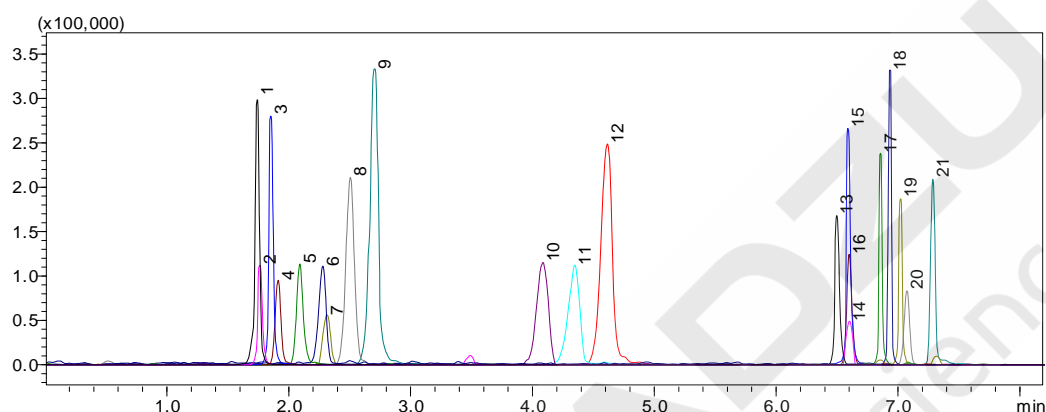
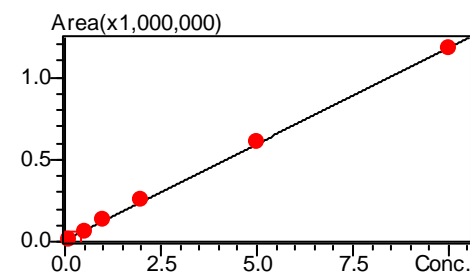
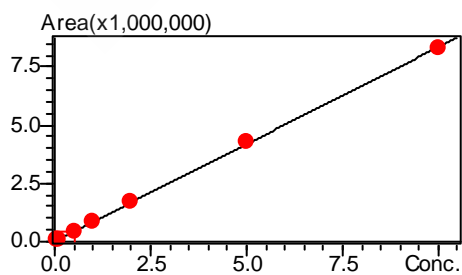
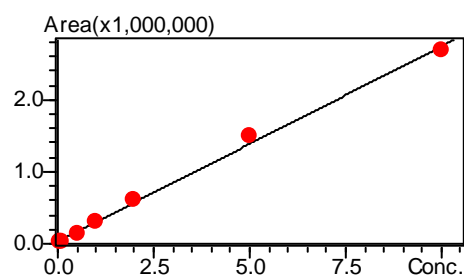
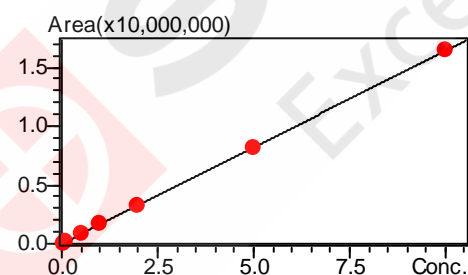


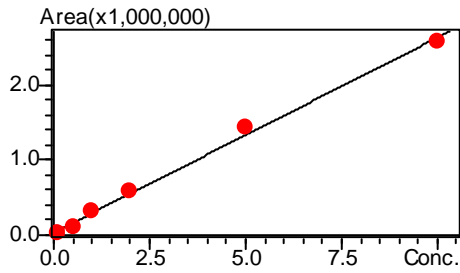
图 1 21 种 PPCPs 标准样品 MRM 色谱图 (1.0 $\mu\text{g/L}$)

(注：峰序号与表 2 化合物名称相对应)

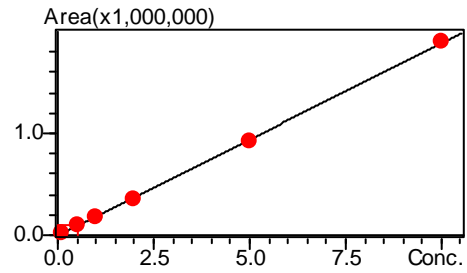
2.2 线性关系与检出限、定量限

配制浓度为 0.05、0.10、0.20、0.50、1.0、2.0、5.0 和 10.0 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准工作液，按 1.2 中的分析条件进行测定，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，外标法制作校准曲线，在 0.05~10.0 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性良好。同时，根据信噪比 ($S/N=3$, LOD 表示，最低定量限 ($S/N=10$, LOQ 表示) 计算各物质的检出限和定量限。具体线性方程见图 2，线性范围、判定系数及检出限和定量限见下表 3。

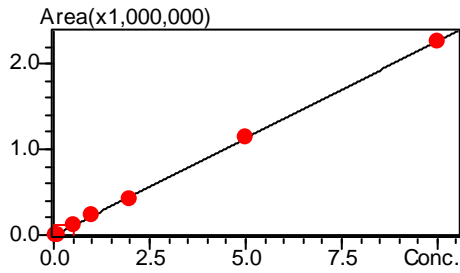




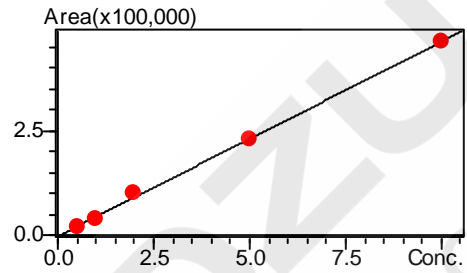
5 环丙沙星



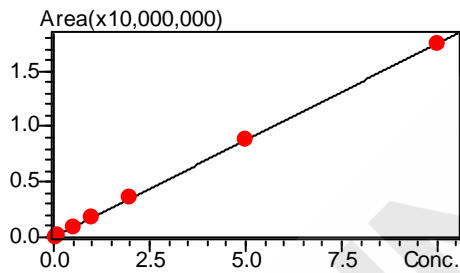
6 磺胺吡啶



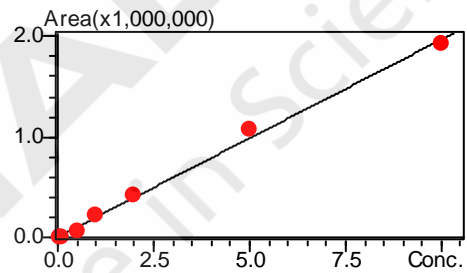
7 卡巴克络



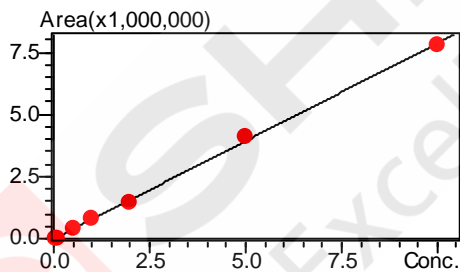
8 美托洛尔



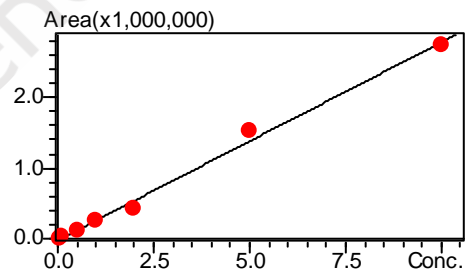
9 达舒平



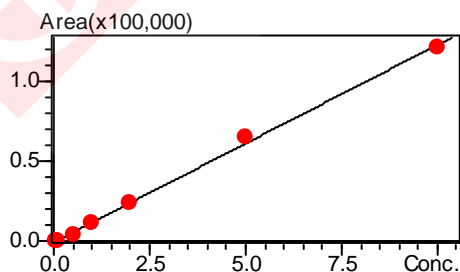
10 磺胺甲恶唑



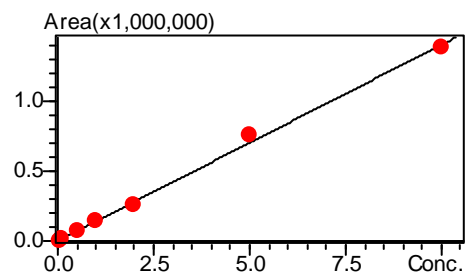
11 安替比林



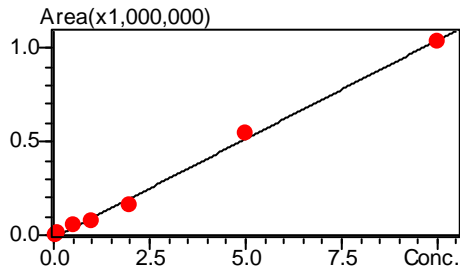
12 艾芬地尔



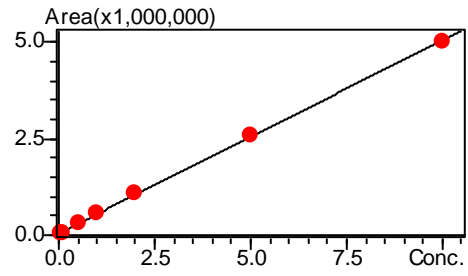
13 红霉素



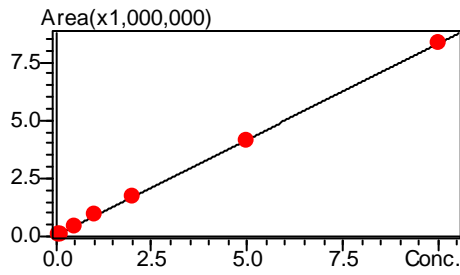
14 阿齐霉素



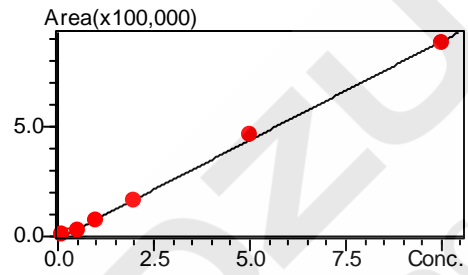
15 克拉霉素



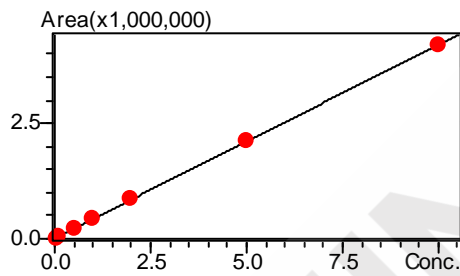
16 罗红霉素



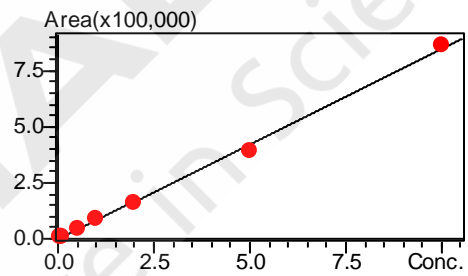
17 卡马西平



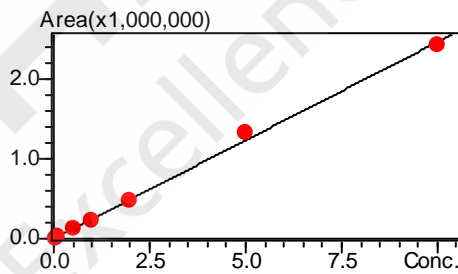
18 DEET



19 克罗米通



20 苯扎贝特



21 三氯卡班

图2 标准工作曲线

表 3 线性关系

编号	名称	校准曲线	准确度 (%)	判定系数 r^2	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	定量限 ($\mu\text{g/L}$)
1	林可霉素	$Y = (1.64138e+006)X + (-10050.9)$	83.8~101.5	0.9999	0.010	0.040
2	甲氧苄胺嘧啶	$Y = (213614)X + (23648.7)$	92.3~110.3	0.9991	0.010	0.040
3	哌仑西平	$Y = (833594)X + (19297.3)$	80.7~102.7	0.9998	0.010	0.030
4	氧氟沙星	$Y = (117101)X + (4863.62)$	90.3~105.2	0.9998	0.010	0.030
5	环丙沙星	$Y = (542632)X + (-1996.77)$	89.2~111.3	0.9994	0.002	0.006
6	磺胺吡啶	$Y = (273639)X + (2209.94)$	89.9~111.2	0.9993	0.002	0.006
7	卡巴克络	$Y = (53874.6)X + (-1841.75)$	90.2~112.4	0.9954	0.015	0.045
8	美托洛尔	$Y = (228179)X + (-4012.05)$	83.6~111.4	0.9996	0.013	0.040
9	达舒平	$Y = (1.75782e+006)X + (-7623.46)$	96.6~104.9	0.9999	0.005	0.015
10	磺胺甲恶唑	$Y = (205361)X + (1940.27)$	91.2~113.9	0.9997	0.003	0.010
11	安替比林	$Y = (161552)X + (-1798.87)$	90.3~107.9	0.9996	0.010	0.030
12	艾芬地尔	$Y = (789714)X + (-8527.81)$	94.5~105.6	0.9993	0.0075	0.022
13	红霉素	$Y = (123693)X + (-2316.57)$	92.8~110.3	0.9958	0.015	0.045
14	阿齐霉素	$Y = (12303.9)X + (-428.492)$	85.6~105.7	0.9990	0.010	0.030
15	克拉霉素	$Y = (437746)X + (-14408.8)$	96.4~109.8	0.9978	0.0034	0.010
16	罗红霉素	$Y = (252138)X + (-4464.83)$	77.9~102.3	0.9957	0.0071	0.022
17	卡马西平	$Y = (518201)X + (4883.88)$	87.6~105.9	0.9990	0.010	0.030
18	DEET	$Y = (833190)X + (22136.7)$	98.0~106.9	0.9995	0.0062	0.0183
19	克罗米通	$Y = (426081)X + (-472.990)$	92.8~108.6	0.9998	0.005	0.0015
20	苯扎贝特	$Y = (83466.0)X + (1201.69)$	94.7~107.0	0.9989	0.0025	0.0075
21	三氯卡班	$Y = (17631.2)X + (131.172)$	86.0~115.1	0.9984	0.010	0.030

2.3 精密度实验

取两个不同浓度的 PPCPs 混合标准溶液连续进样 6 次, 考察仪器精密度。保留时间和峰面积的重复性结果如表 4 所示。两个浓度标准品 (分别为 1.0 $\mu\text{g/L}$ 和 10.0 $\mu\text{g/L}$) 的保留时间相对标准偏差分别为 0.13~0.53% 和 0.12~0.55%, 峰面积的相对标准偏差分别为 1.91~8.64% 和 0.83~4.31% 之间, 仪器精密度良好。

表 4 保留时间和峰面积重复性结果(n=6)

序号	样品名称	RSD% (1.0 $\mu\text{g/L}$)		RSD% (10.0 $\mu\text{g/L}$)	
		R.T	Area	R.T	Area
1	林可霉素	0.26	2.79	0.32	1.35
2	甲氧苄胺嘧啶	0.26	3.13	0.33	2.39
3	哌仑西平	0.29	2.71	0.29	1.22
4	氧氟沙星	0.41	8.64	0.28	2.76
5	环丙沙星	0.52	8.44	0.28	2.30
6	磺胺吡啶	0.27	6.71	0.12	1.40

7	卡巴克络	0.26	7.52	0.29	2.16
8	美托洛尔	0.41	5.31	0.19	2.33
9	达舒平	0.53	3.21	0.21	0.83
10	磺胺甲恶唑	0.49	6.23	0.55	1.66
11	安替比林	0.51	3.62	0.54	3.01
12	艾芬地尔	0.39	3.62	0.72	1.48
13	红霉素	0.14	6.21	0.13	2.45
14	阿齐霉素	0.17	3.65	0.12	2.24
15	克拉霉素	0.18	3.43	0.12	2.30
16	罗红霉素	0.18	6.29	0.11	2.23
17	卡马西平	0.13	3.72	0.09	2.48
18	DEET	0.14	2.25	0.09	0.83
19	克罗米通	0.15	1.91	0.09	1.95
20	苯扎贝特	0.15	5.92	0.10	2.59
21	三氯卡班	0.18	5.45	0.16	4.31

2.4 加标回收实验

取三份空白水样，往其中两份空白水样中加入 PPCPs 混合标准溶液（加标浓缩后溶液的理论浓度为 1.0 $\mu\text{g/L}$ ），剩下的一份水样作为空白基质样品，并按照 1.3 中样品制备方法进行处理操作，以考察样品加标回收率。空白基质色谱图如图 3 所示，基质加标样品色谱图如图 4 所示。图表 5 为其加标回收率数据，从数据上看，该 21 种 PPCPs 化合物在空白水样中具有较高的回收率。

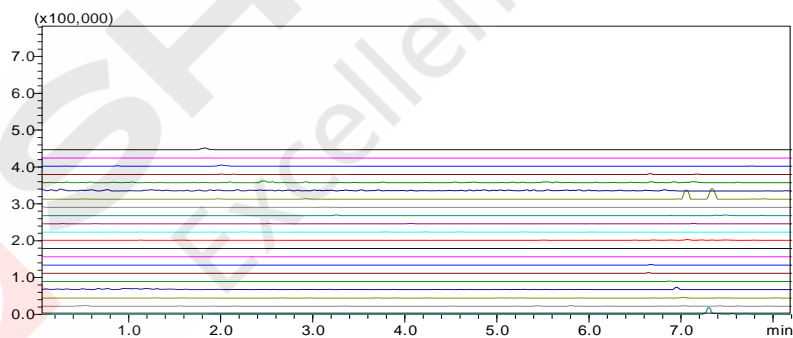


图 3 空白基质色谱图

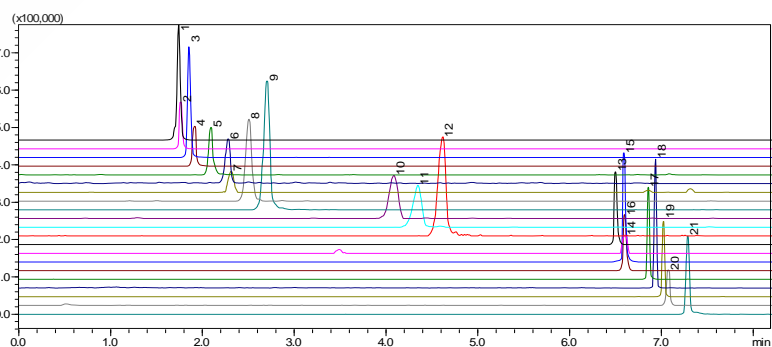


图 4 加标回收色谱图(1.00 ng/mL)

表 5 空白水样加标回收率结果 (1.0 $\mu\text{g/L}$)

NO.	物质名称	空白基质浓度($\mu\text{g/L}$)	样品 1 实测浓度($\mu\text{g/L}$)	样品 2 实测度($\mu\text{g/L}$)	平均回收率(%)
1	林可霉素	ND	0.968	0.918	94.3
2	甲氧苄胺嘧啶	ND	0.920	0.914	91.7
3	哌仑西平	ND	0.951	0.987	96.9
4	氧氟沙星	ND	0.903	0.843	87.3
5	环丙沙星	ND	0.990	1.005	99.7
6	磺胺吡啶	ND	0.922	0.946	93.4
7	卡巴克络	ND	0.932	1.003	96.8
8	美托洛尔	ND	0.945	0.890	91.8
9	达舒平	ND	1.002	0.960	98.1
10	磺胺甲恶唑	ND	1.002	0.958	98.0
11	安替比林	ND	0.920	0.972	94.6
12	艾芬地尔	ND	0.774	0.728	75.1
13	红霉素	ND	0.841	0.805	82.3
14	阿齐霉素	ND	0.822	0.752	78.7
15	克拉霉素	ND	0.894	0.823	85.9
16	罗红霉素	ND	0.937	0.862	90.0
17	卡马西平	ND	0.762	0.813	78.8
18	DEET	ND	0.980	0.921	95.0
19	克罗米通	ND	0.847	0.810	82.9
20	苯扎贝特	ND	0.826	0.742	80.7
21	三氯卡班	ND	0.854	0.890	87.2

注：ND = 未检出

3 结论

本文建立了使用岛津超高效液相色谱三重四极杆质谱联用仪LCMS-8045测定自来水中21种药物和个人护理用品物质(PPCPs)残留的方法。参考EPA1694号办法对样品进行前处理,其中21种PPCPs化合物在0.05 $\mu\text{g/L}$ ~10 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性良好,校准曲线的判定系数在0.9954~0.9999之间,检出限为0.0025 $\mu\text{g/L}$ ~0.015 $\mu\text{g/L}$,定量限为0.0075 $\mu\text{g/L}$ ~0.045 $\mu\text{g/L}$ 。对1.0 $\mu\text{g/L}$ 和10.0 $\mu\text{g/L}$ 两不同浓度的标准工作液连续测定6次,保留时间相对标准偏差分别为0.13~0.53%和0.12~0.55%,峰面积的相对标准偏差分别为1.91~8.64%和0.83~4.31%之间。21种PPCPs化合物在空白水样中的加标回收率在75.1%~99.7%之间。该方法以其分析速度快、重复性好、灵敏高的特点,可满足水中PPCPS的检测需要。

数据来源: 清华大学深圳研究生院

三重四极杆质谱测定土壤中的 3 种六溴环十二烷异构体

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

关键词: 六溴环十二烷 土壤 超高效液相色谱仪 三重四极杆质谱仪

六溴环十二烷(hexabromocyclododecane, HBCD)是除十溴联苯醚、四溴双酚 A 之外的世界第三大阻燃剂产品。HBCD 为添加型阻燃剂, 易从产品中释放进入环境, 并会在动物体脂肪组织中积累下来, 对动物体内分泌和免疫系统产生影响, 引起一系列疾病。2008 年 10 月 7 日至 8 日, 欧盟审议通过了 15 种 SVHC (高度关注的物质), 其中包括 HBCD。目前常用的检测仪器是气质联机(GCMS)和液质联机(LCMS)。由于使用非极性毛细管柱难于分离 HBCD 的 3 种异构体, 而且 HBCD 在温度高于 160 $^{\circ}\text{C}$ 时即发生热重排^[1], 在 240 $^{\circ}\text{C}$ 以上有脱溴降解现象, 因此气相色谱并不适于 HBCD 异构体的分离。然而目前为止, 我国暂无使用液质质方法检测土壤中 HBCD 的国家标准。本文使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用, 建立了快速准确测定土壤中 3 种 HBCD 异构体的方法, 供相关检测人员参考。

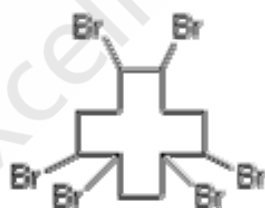


图 1 六溴环十二烷结构图

1 实验部分

1.1 仪器

本实验使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用系统。具体配置为 LC-30AD \times 2 输液泵, DGU-20A₅ 在线脱气机, SIL-30AC 自动进样器, CTO-30AC 柱温箱, CBM-20A 系统控制器, LCMS-8040 三重四极杆质谱仪, LabSolutions Ver. 5.50 色谱工作站。

1.2 分析条件

液相色谱条件

色谱柱: Shim-pack XR-ODS III (2.0 mm I.D.×50 mm L., 1.6 μm)

流动相: A 相—10 mM 醋酸铵水溶液 B 相—甲醇/乙腈(1/1, v/v)

流速: 0.4 mL/min

进样体积: 5 μL

柱温: 30℃

洗脱方式: 梯度洗脱, 初始浓度为 B 相 80%. 时间程序见表 1.

表 1 HBCD 梯度洗脱时间程序

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

质谱条件

离子源: ESI, 负离子模式 加热模块温度: 450℃
DL 温度: 250℃ 雾化气流速: 3.0 L/min
干燥气流速: 15 L/min 离子源电压: -3.5 kV
离子源位置: 0 mm 扫描模式: 多反应监测(MRM)
驻留时间: 200 ms 延迟时间: 3 ms
MRM 参数: 见表 2. 由于 3 种目标物为非对映异构体, 所以使用同一 MRM 参数。

表 2 MRM 优化参数

名称	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
HBCD	640.60	79.00*	24.0	16.0	30.0
		81.10	24.0	25.0	30.0
¹³ C ₁₂ -α-HBCD	652.65	79.25	24.0	17.0	29.0

注: *表示定量离子

1.3 样品制备

标准溶液配制:

称取 10.0 mg HBCD 用乙腈定容到 10 mL, 得到 1 mg/mL 的标准储备液, 再用乙腈逐级稀释成浓度为 50, 10, 5, 2, 1, 0.5, 0.2, 0.1 μg/L 的标准工作液, 内标 ¹³C₁₂-α-HBCD 浓度为 10 μg/L, 用于制作校准曲线。

样品前处理方法如下:

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

2. 结果讨论

2.1 标准样品的 MRM 色谱图

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

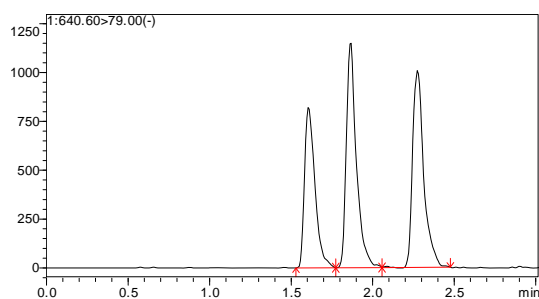


图 2 1 $\mu\text{g/L}$ HBCD 标准品的 MRM 色谱图

表 3 HBCD 标准品的积分结果

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

2.2 线性关系

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

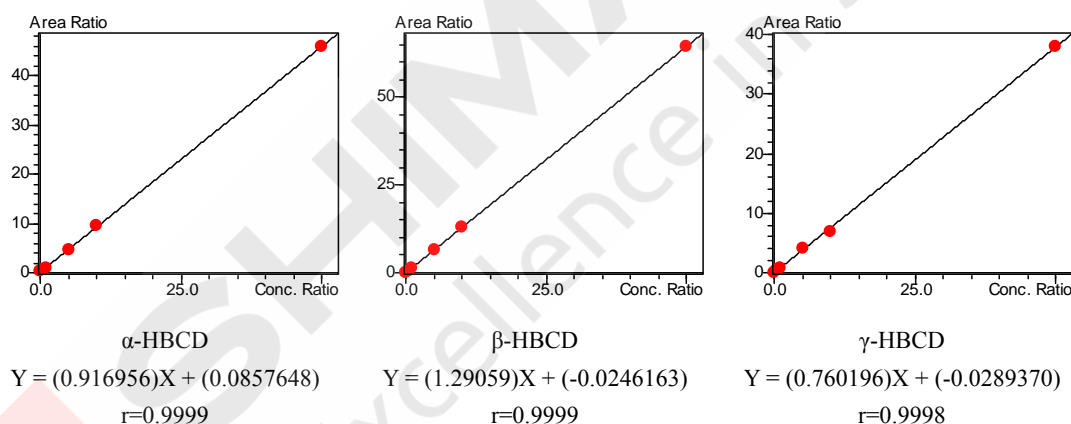


图 3 HBCD 校准曲线及线性方程信息

2.3 方法检出限和定量限

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

表 4 HBCD 的仪器检出限和定量限

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

2.4 精密度实验

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

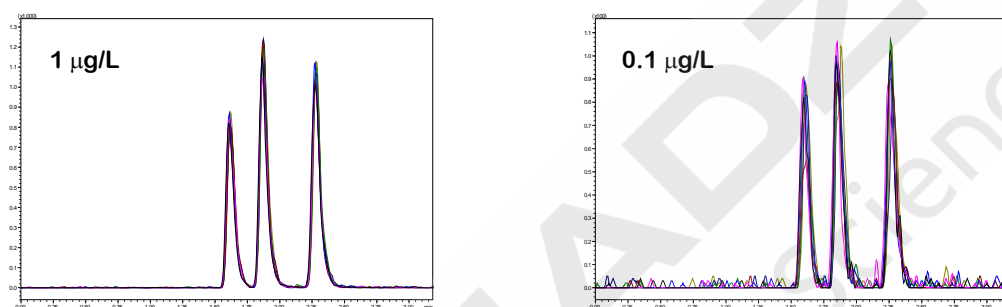


图 4 HBCD 标准品 7 次进样的重叠色谱图 (左图: 1 μg/L; 右图: 0.1 μg/L)

表 5 标准品峰面积重复性结果 (n=7)

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

2.5 地表水样品

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

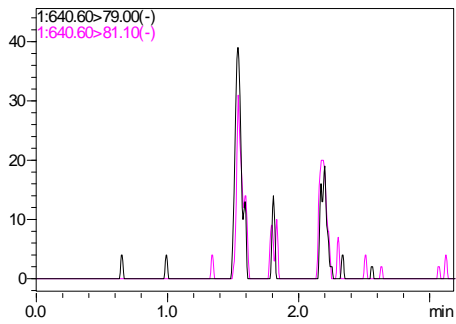


图5 土壤样品的MRM色谱图

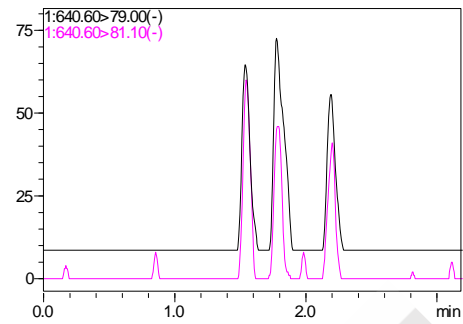


图6 土壤基质加标 0.1 µg/L 样品的MRM色谱图

3 结论

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

数据来源：上海市普陀区环境监测站



SHIMADZU
Excellence in Science

ICP-MS



ICPMS-2030测定空气细颗粒物中铅等多种金属元素的含量

摘要：参考环境标准HJ 657-2013《空气和废气 颗粒物中铅等金属元素的测定 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空气细颗粒物中的铅等多种金属元素含量。实验结果表明，该方法操作简单，定量准确，线性范围宽，可满足空气细颗粒物中多种金属元素高低含量的同时分析。

关键词：空气细颗粒物 ICPMS-2030 金属元素

空气中的颗粒物里，粒径小于 2.5 微米的细粒子，被称为细颗粒物（俗称为 PM_{2.5}）。2011 年 11 月，《环境空气质量标准》将 PM_{2.5} 纳入常规空气质量评价，PM_{2.5} 年和 24 小时平均浓度限值被定为分别定为每立方米 0.035 毫克和每立方米 0.075 毫克。细颗粒物中，铅、锰、镉、锑、砷、镍、硫酸盐、多环芳烃等含量较高，有害物质且在大气中的停留时间长、输送距离远。细颗粒物被吸入人体后会直接深入到肺部的气体交换器官，干扰肺部的气体交换，引发包括哮喘、支气管炎和心血管病等方面的疾病，对人健康危害极大。对于 PM_{2.5} 的重金属进行检测，一方面可以了解其有毒重金属的含量，有针对性的对可能对健康造成的危害进行防治，另一方面更重要的意义在于，重金属含量的变化对于 PM_{2.5} 的来源分析是非常有意义的提示。

本文参考环境标准 HJ 657-2013《空气和废气 颗粒物中铅等金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》采用岛津新品电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2030 测定了空气细颗粒物中的铅等多种金属元素含量。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪

1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿分别为塑料或玻璃材质，使用硝酸溶液(1+1)浸泡24小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用的HCl和HNO₃为优级纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品的采集和样品前处理

本实验样品是由郴州市环境监测站提供的，使用颗粒采样器及相应切割器和 Whatman 公司 90 mm 石英滤膜，以(16.7±1%) L/min 的流量采气 10 h 收集的细颗粒物样品。

取采样圆滤膜整张，用陶瓷剪刀剪成小块置于微波消解内罐中，加入 10 mL 22.3%的王水，盖上消解罐盖，放入微波消解仪中，设定消解温度为 200℃，消解持续时间为 15 min，开始消解。消解结束后冷却至室温，以超纯水淋洗内壁，加入约 10 mL 超纯水，静置半小时进行浸提，用慢速定量滤纸将提取液过滤至 50 mL 容量瓶中，待提取液滤尽后，用超纯水洗消解罐内壁至少 3 次，清洗液一并过滤至容量瓶中，用超纯水定容至刻线，摇匀，待测。

1.4 仪器参数

等离子体参数

高频功率: 1.2 kW	辅助气流速: 1.1 L/min
矩管类型: Mini	雾化室: 旋流
采样深度: 5.0 mm	等离子体气流速: 8.0 L/min
载气流速: 0.7 L/min	雾化器类型: 同心
雾室温度: 5 °C	高频频率: 27.12 MHz

碰撞池参数

碰撞气种类: He	池电压: -21 V
碰撞气流速: 6.0 mL/min	能量过滤器电压: 5.0 V

2. 结果与讨论

2.1 标准曲线溶液配制

配制介质为 1% HNO₃ 的 Ag、Al、As、Ba、Be、Bi、Cd、Co、Cr、Cu、Li、Mn、Mo、Ni、Pb、Sb、Se、Sn、Sr、Tl、U、V 和 Zn 元素不同浓度标准溶液于 50 mL 容量瓶中，配制浓度如表 1 所示。

表 1. 标准溶液浓度及分析质量数

元素	质量数 (amu)	标准曲线浓度(μg/L)				
		STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
Ag*	107	0	0.1	0.5	1	5
Al*	27	0	50	200	1000	2000
As*	75	0	0.5	1	5	10
Ba	137	0	50	200	1000	2000
Be	9	0	0.1	0.5	1	5
Bi*	209	0	5	10	50	200
Cd*	114	0	0.5	1	5	10
Co*	59	0	0.5	1	5	10
Cr*	52	0	1	5	10	50
Cu*	63	0	1	5	10	50
Li	7	0	0.1	0.5	1	5
Mn*	55	0	0.1	0.5	1	5
Mo*	98	0	0.1	0.5	1	5
Ni*	60	0	5	10	50	200
Pb	208	0	1	5	10	50
Sb*	121	0	0.1	0.5	1	5
Se*	78	0	0.5	1	5	10
Sn*	118	0	5	10	50	200
Sr*	88	0	5	10	50	200
Tl*	205	0	0.1	0.5	1	5
U*	238	0	0.1	0.5	1	5
V*	51	0	1	5	10	50
Zn*	66	0	50	200	1000	2000

注: *氦气碰撞模式

2.2 部分元素标准曲线如下:

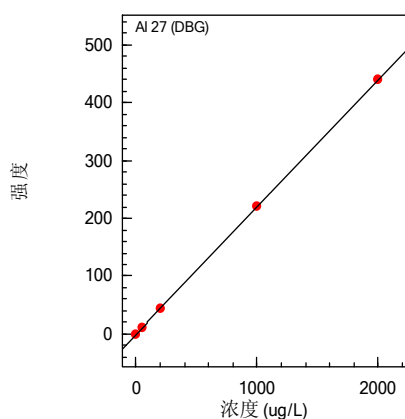


图 1 Al 元素的标准曲线 $r=1.00000$

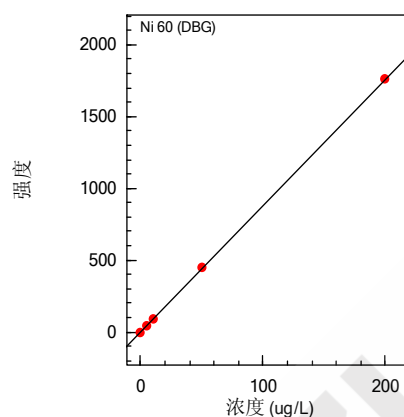


图 2 Ni 元素的标准曲线 $r=0.99999$

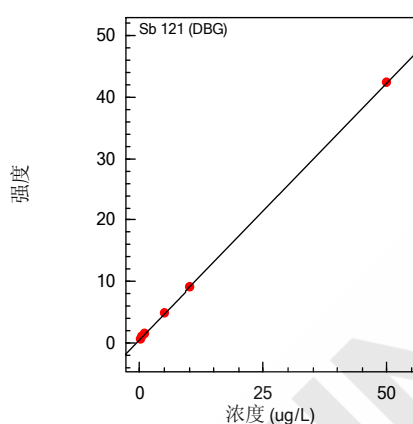


图 3 Sb 元素的标准曲线 $r=0.99999$

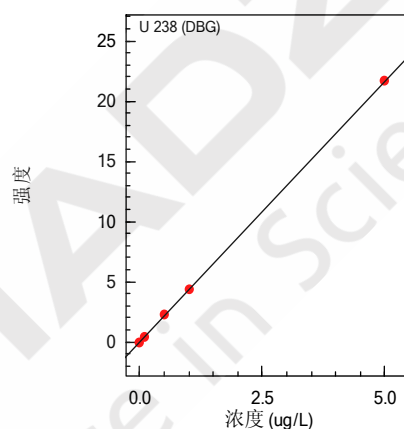


图 4 U 元素的标准曲线 $r=0.99999$

2.3 部分元素质量轮廓图

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

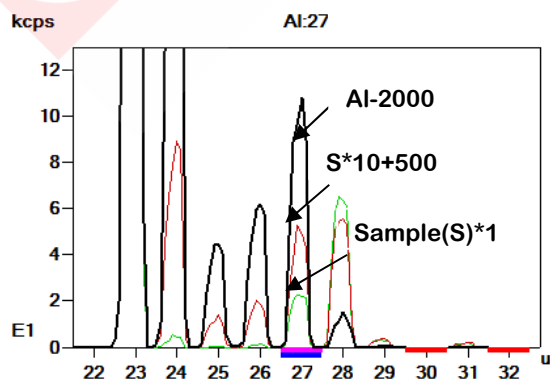


图 5 Al 元素质量轮廓图

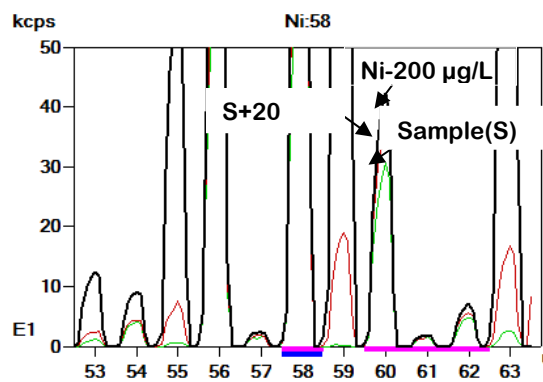


图 6 Ni 元素质量轮廓图

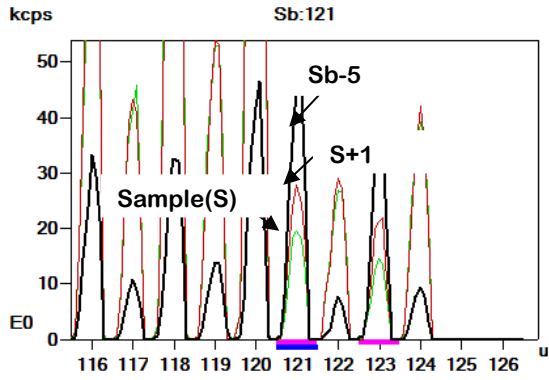


图 7 Sb 元素质量轮廓图

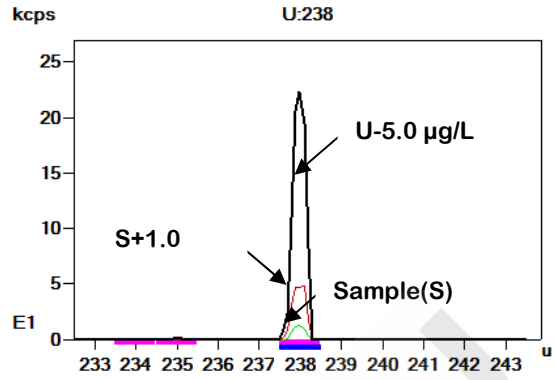


图 8 U 元素质量轮廓图

2.4 样品分析结果及检出限

使用 ICPMS-2030 直接测定空气细颗粒物(PM_{2.5})中金属元素的含量。对样品空白的分析元素进行 11 次测定，依据 HJ 168-2010《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》中检出限计算公式 $MDL=t_{(n-1,0.99)}*S$ 计算各元素的方法检出限。实验结果见表 2。

表 2. PM_{2.5} 样品分析结果

元素	校正内标	方法检出限 (µg/m ³)	测定结果(µg/L)	RSD(%) (n=3)	加标量(µg/L)	加标回收率 (%)
Ag*	⁸⁹ Y	0.14	N.D.	--	1.0	96
Al*	⁴⁵ Sc	0.49	450	0.79	500	108
As*	⁸⁹ Y	0.08	1.04	1.66	1.0	95
Ba	¹⁵⁹ Tb	0.02	657	0.36	500	103
Be	⁴⁵ Sc	0.02	N.D.	--	1.0	92
Bi*	¹⁶⁵ Ho	0.56	N.D.	--	1.0	96
Cd*	⁸⁹ Y	0.04	0.30	1.39	1.0	102
Co*	⁴⁵ Sc	0.04	0.38	3.40	1.0	98
Cr*	⁴⁵ Sc	0.03	8.70	0.80	1.0	90
Cu*	⁴⁵ Sc	0.07	2.47	2.52	1.0	93
Li	⁴⁵ Sc	0.06	0.22	3.41	1.0	81
Mn*	⁴⁵ Sc	0.06	1.79	0.91	1.0	92
Mo*	⁸⁹ Y	0.33	0.48	1.37	1.0	100
Ni*	⁴⁵ Sc	0.04	116	0.99	20	95
Pb	¹⁶⁵ Ho	0.23	N.D.	--	20	100
Sb*	¹⁵⁹ Tb	0.70	1.68	0.40	1.0	95
Se*	⁸⁹ Y	0.10	N.D.	--	1.0	92
Sn*	⁸⁹ Y	0.19	23.4	0.59	20	106
Sr*	⁸⁹ Y	0.06	97.1	0.21	20	94
Tl*	¹⁶⁵ Ho	0.06	N.D.	--	1.0	105
U*	¹⁶⁵ Ho	0.03	0.24	2.18	1.0	99
V*	⁴⁵ Sc	0.04	2.73	0.60	1.0	91
Zn*	⁴⁵ Sc	0.10	521	0.90	500	109

注：*氦气碰撞模式；N.D.表示未检出

3 结论

使用岛津公司新品 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪测定了空气细颗粒物(PM_{2.5})中的铅等多种金属元素含量，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，线性范围宽，可满足空气细颗粒物中多种金属元素含量的分析。



ICPMS-2030测定地下水中多种金属元素的含量

摘要：参考环境标准HJ 678-2013《水质 金属总量的消解 微波消解法》和《全国土壤污染状况详查地下水样品分析测试方法技术规定》，使用岛津ICPMS-2030型电感耦合等离子体质谱仪测定地下水中多种可溶性金属元素和总量金属元素的含量。实验结果表明，该方法操作简单，定量准确，线性范围宽，可满足地下水中多种金属元素含量的同时分析。

关键词：地下水 ICPMS-2030 金属元素

地下水是水资源的重要组成部分，具有水量稳定，水质好的优点，是农业灌溉、工矿和居民生活用水的重要水源之一。然而据《全国地下水污染防治规划》介绍，来自地表污水排放和农耕、垃圾填埋渗透等方面的污染使得中国过半城市的地下水受到不同程度的污染，其中铅、砷、铬、锰等重金属污染是地下水污染的主要组分。因此，准确分析测试地下水样品中的金属元素含量，对土壤污染状况详查和地下水污染修复具有重要的指导意义。电感耦合等离子体质谱法用于地下水中重金属的检测具有检出限低、动态范围宽、分析速度快、准确度高无可比拟的优点。

本文参考环境标准 HJ 678-2013《水质 金属总量的消解 微波消解法》和《全国土壤污染状况详查地下水样品分析测试方法技术规定》，使用岛津 ICPMS-2030 型电感耦合等离子体质谱仪测定地下水中的多种可溶性金属元素和总量金属元素的含量。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪

1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿分别为塑料或玻璃材质，使用硝酸溶液（1+1）浸泡24小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用的HCl和HNO₃为优级纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品前处理

1.3.1 可溶性元素

可溶性元素样品采集后立即用 0.45 μm 滤膜过滤，弃去初始的滤液 50 mL，用少量滤液清洗采样瓶，收集所需体积的滤液于采样瓶中，加入适量的硝酸将酸度调节至 pH<2。

1.3.2 元素总量

量取 25 mL 混合均匀的水样于微波消解罐中，加入 4 mL 浓 HNO₃ 和 1 mL 浓 HCl，观察溶液，如有大量气泡产生，置于通风橱中静置，待反应平稳后盖上消解罐盖，放入微波消解仪中，设定消解温度为 180℃，消解持续时间为 15 min，开始消解。消解结束后取出消解内罐，置于电热板上亚沸状态下加热浓缩，定容至 25 mL 容量瓶中，摇匀待测。

1.4 仪器参数

等离子体参数:

高频功率:	1.2 kW
辅助气流速:	1.1 L/min
矩管类型:	Mini
雾化室:	旋流
采样深度:	5.0 mm
等离子体气流速:	8.0 L/min
载气流速:	0.7 L/min
雾化器类型:	同心
雾室温度:	5 °C
高频频率:	27.12 MHz

碰撞池参数:

碰撞气种类:	He
池电压:	-21 V
碰撞气流速:	6.0 mL/min
能量过滤器电压:	5.0 V

2. 结果与讨论

2.1 标准曲线溶液配制

配制介质为 5% HNO₃ 的 Ag、As、Be、Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Mo、Ni、Pb、Sb、Se、Sn、Ti、Tl、V 和 Zn 元素不同浓度标准溶液于 50 mL 容量瓶中，配制浓度如表 1 所示。配制浓度为 200 µg/L 的 Sc、Ge、Y、Tb 和 Ho 内标溶液于 100 mL 容量瓶中。

表 1. 标准溶液浓度及分析质量数

元素	质量数 (amu)	标准曲线浓度(µg/L)					
		STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6
Ag	107	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0
As	75	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0
Be*	9	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0
Cd	114	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0
Co	59	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0
Cr	52	0.00	1.00	5.00	10.0	20.0	50.0
Cu	65	0.00	1.00	5.00	10.0	20.0	50.0
Mn	55	0.00	1.00	5.00	10.0	20.0	50.0
Mo	98	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0
Ni	60	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0
Pb	208	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0
Sb	121	0.00	1.00	5.00	10.0	20.0	50.0
Se	78	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0
Sn	120	0.00	1.00	5.00	10.0	20.0	50.0
Ti	48	0.00	1.00	10.0	50.0	100.0	200.0
Tl	205	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0
V	51	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0
Zn	66	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0

注: *为使用No Gas模式

2.2 部分元素标准曲线如下:

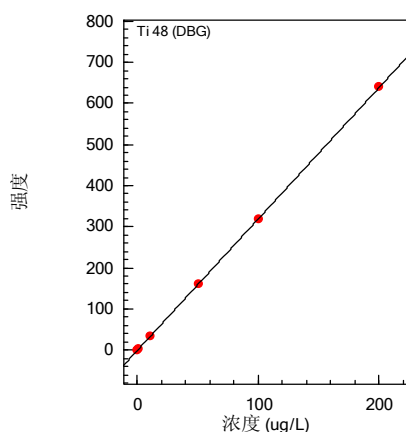


图 1 Ti 元素的标准曲线 $r=1.00000$

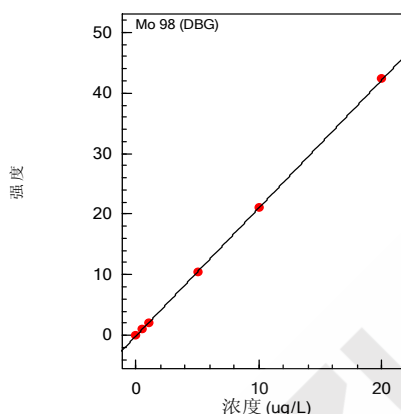


图 2 Mo 元素的标准曲线 $r=1.00000$

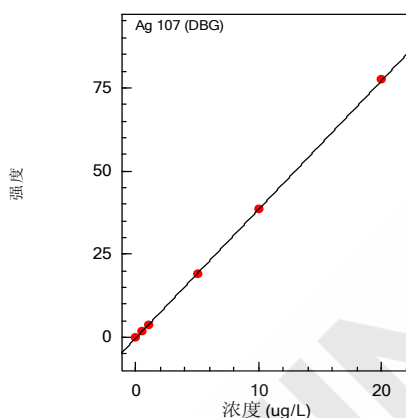


图 3 Ag 元素的标准曲线 $r=1.00000$

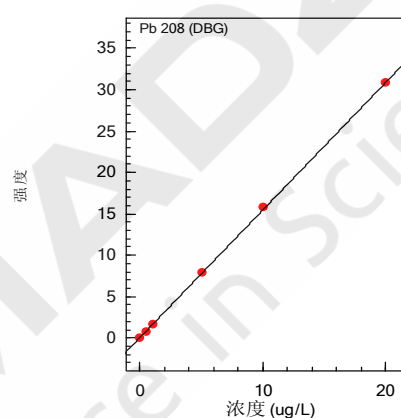


图 4 Pb 元素的标准曲线 $r=0.99993$

2.3 部分元素质量轮廓图

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

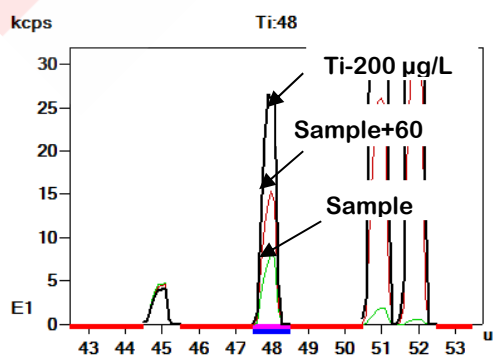


图 5 Ti 元素质量轮廓图

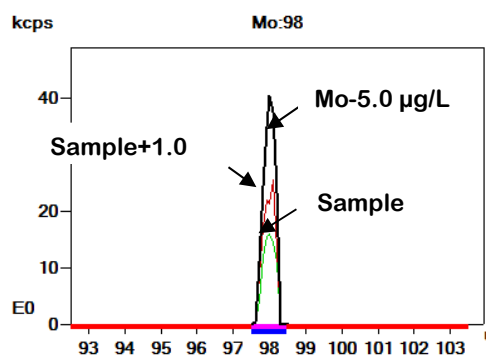


图 6 Mo 元素质量轮廓图

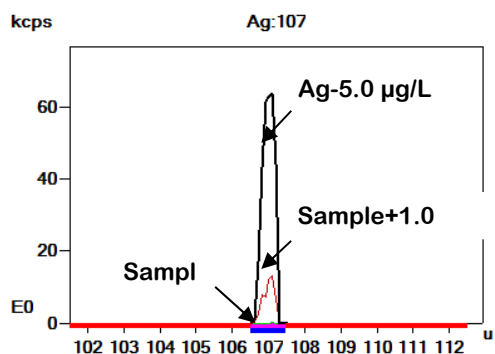


图 7 Ag 元素质量轮廓图

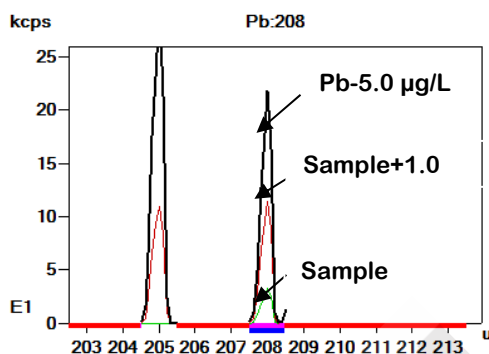


图 8 Pb 元素质量轮廓图

2.4 样品分析及检出限

使用 ICPMS-2030 直接测定地下水中可溶性和总量金属元素的含量。对样品空白的分析元素进行 11 次测定，依据 HJ 168-2010《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》中检出限计算公式 $MDL=t_{(n-1,0.99)}*S$ 计算各元素的方法检出限。实验结果见表 2 和表 3。

表 2. 地下水样品可溶性元素分析结果

元素	校正内标	方法检出限 (µg/L)	测定结果(µg/L)	RSD(%) (n=3)	加标量(µg/L)	加标回收率 (%)
Ag	⁸⁹ Y	0.015	N.D.	--	1.00	81
As	⁷⁴ Ge	0.05	2.16	1.17	1.00	106
Be*	⁴⁵ Sc	0.002	N.D.	--	1.00	116
Cd	⁸⁹ Y	0.007	0.03	2.02	1.00	106
Co	⁴⁵ Sc	0.008	0.39	2.42	1.00	88
Cr	⁴⁵ Sc	0.02	0.06	1.52	1.00	92
Cu	⁴⁵ Sc	0.06	0.67	2.17	1.00	89
Mn	⁴⁵ Sc	0.018	0.57	1.61	1.00	104
Mo	⁸⁹ Y	0.05	2.12	2.19	4.00	94
Ni	⁴⁵ Sc	0.03	0.77	2.71	1.00	87
Pb	¹⁶⁵ Ho	0.02	N.D.	--	1.00	101
Sb	¹⁵⁹ Tb	0.31	1.35	0.62	1.00	106
Se	⁸⁹ Y	0.12	0.43	4.99	1.00	120
Sn	⁸⁹ Y	0.06	N.D.	--	1.00	97
Ti	⁴⁵ Sc	0.05	49.9	0.53	50.0	94
Tl	¹⁶⁵ Ho	0.006	N.D.	--	1.00	97
V	⁴⁵ Sc	0.007	0.81	1.57	1.00	93
Zn	⁴⁵ Sc	0.09	0.59	2.40	4.00	108

注：*使用 No Gas 模式；N.D.表示未检出

表 3. 地下水样品元素总量分析结果

元素	校正内标	方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果($\mu\text{g/L}$)	RSD(%) (n=3)	加标量($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 (%)
Ag	^{89}Y	0.015	0.08	1.23	1.00	101
As	^{74}Ge	0.05	2.38	2.44	4.00	88
Be*	^{45}Sc	0.002	N.D.	--	1.00	107
Cd	^{89}Y	0.007	0.07	1.64	1.00	98
Co	^{45}Sc	0.008	0.60	2.25	1.00	97
Cr	^{45}Sc	0.02	0.99	2.28	1.00	100
Cu	^{45}Sc	0.06	1.63	2.58	4.00	92
Mn	^{45}Sc	0.018	42.4	0.40	60	89
Mo	^{89}Y	0.05	2.07	1.17	4.00	100
Ni	^{45}Sc	0.03	1.80	1.53	4.00	90
Pb	^{165}Ho	0.02	1.53	0.33	4.00	97
Sb	^{159}Tb	0.31	3.28	1.06	4.00	84
Se	^{89}Y	0.12	0.29	4.54	1.00	103
Sn	^{89}Y	0.06	1.44	1.73	1.00	95
Ti	^{45}Sc	0.05	52.9	0.79	60.0	90
Tl	^{165}Ho	0.006	N.D.	--	1.00	98
V	^{45}Sc	0.007	4.59	1.29	4.00	94
Zn	^{45}Sc	0.09	9.01	1.82	4.00	95

注：*使用 No Gas 模式；N.D.表示未检出

3. 结论

使用岛津公司新品 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪测定了地下水中的多种金属元素含量，分析结果线性相关系数良好， $r > 0.9995$ ，加标回收率良好，测定结果满足技术规范的质控要求的 70%-130% 之间。该方法具有灵敏度高，检出限低，精密度高，分析速度快，操作简单，可行度高等特点，线性范围宽，可满足地下水样品中多种可溶性和总量金属元素含量的分析。

ICPMS-2030测定土壤中多种金属元素的含量

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

关键词: 土壤 ICPMS-2030 金属元素

来自农药、废水、污泥和大气沉降等方式沉积的重金属元素铅、镉、铬、砷、锌、铜、镍、锰、钼、铈、钒、钴等,是土壤无机物污染的重要组成部分。这些元素在土壤中过量富集,会导致土壤盐渍化,影响植物根和叶的发育,并通过食物链传递破坏人体神经系统、免疫系统和骨骼系统等。因此,准确测定土壤中的金属元素含量,对土壤质量的监控及土壤环境的再修复有着重要的实际意义。国家卫生部和环境保护部不断发布新标准持续完善和规范土壤中重金属的检测方法。ICP-MS用于痕量金属元素分析,具有灵敏度高、线性范围宽、测试速度快、可同时测定多元素等优点。

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

1 实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪

1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿分别为塑料或玻璃材质,使用硝酸溶液(1+1)浸泡24小时后,用去离子水冲洗,干燥备用;实验所用的HCl和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,加入6 mL王水,盖上消解罐盖,放入微波消解仪中按照表1程序消解。消解结束后冷却至室温,打开密闭消解罐,用慢速定量滤纸将提取液过滤至50 mL容量瓶中,待提取液滤尽后,用0.5 mol/L的硝酸清洗消解罐内壁至少3次,清洗液一并过滤至容量瓶中,用超纯水定容至刻线,摇匀,待测。

表1. 微波消解程序

阶段	升温时间/min	温度/°C	保持时间/min
1	5	120	2
2	4	150	5
3	5	185	40

1.4 仪器参数

等离子体参数

高频功率: 1.2 kW

矩管类型: Mini

采样深度: 6.0 mm

载气流速: 0.7 L/min

雾室温度: 5 °C

辅助气流速: 1.1 L/min

雾化室: 旋流

等离子体气流速: 8.0 L/min

雾化器类型: 同心

高频频率: 27.12 MHz

碰撞池参数

碰撞气种类: He

碰撞气流速: 8.0 mL/min

池电压: -70 V

能量过滤器电压: 7.0 V

2 结果与讨论

2.1 标准曲线溶液配制

配制介质为 0.5 mol/L HNO₃ 的 Cd、Co、Cu、Cr、Mn、Ni、Pb、Zn、V、As、Mo 和 Sb 元素不同浓度标准溶液于 50 mL 容量瓶中, 配制浓度如表 2 所示。

表 2. 标准溶液浓度及分析质量数

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

注: *为使用氦气碰撞模式

2.2 部分元素标准曲线如下:

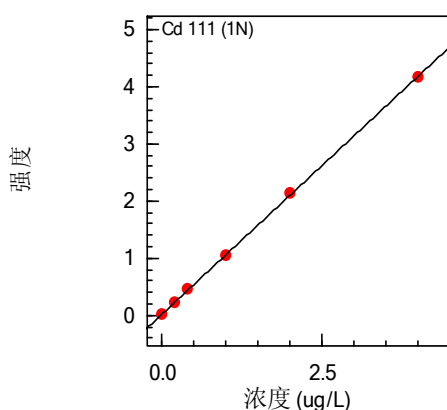


图 1 Cd 元素的标准曲线 $r=0.99991$

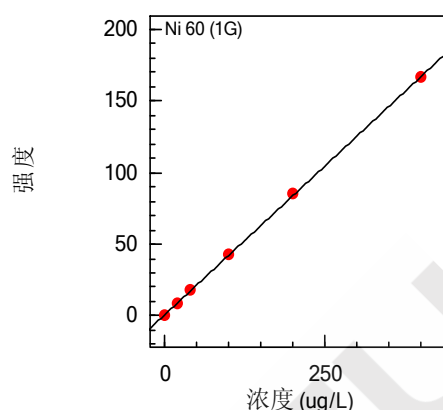


图 2 Ni 元素的标准曲线 $r=0.99992$

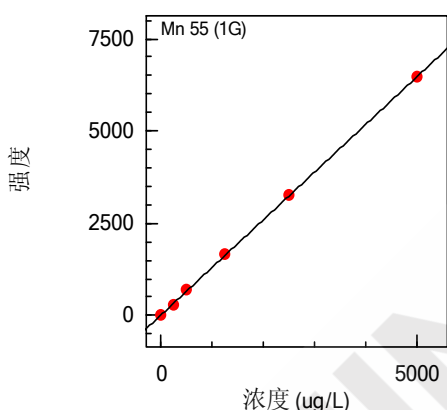


图 3 Mn 元素的标准曲线 $r=0.99991$

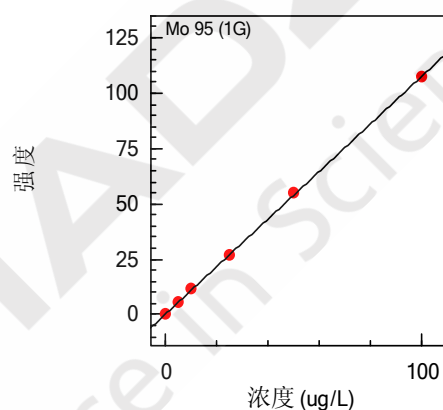


图 4 Mo 元素的标准曲线 $r=0.99994$

2.3 部分元素质量轮廓图

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

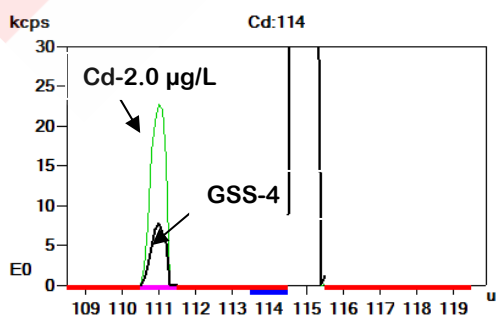


图 5 Cd 元素质量轮廓图

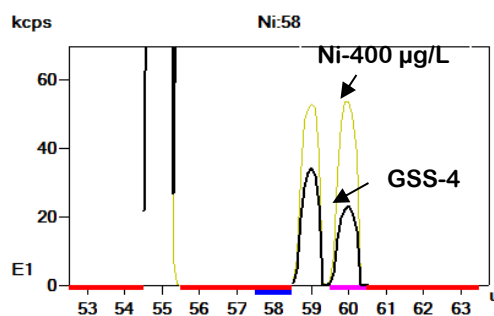


图 6 Ni 元素质量轮廓图

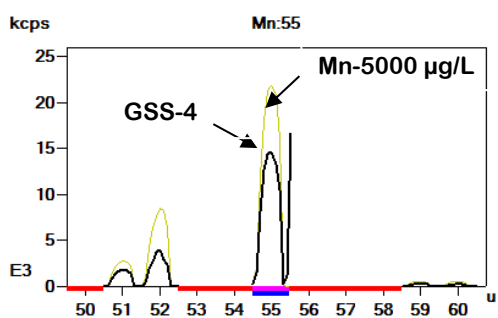


图 7 Mn 元素质量轮廓图

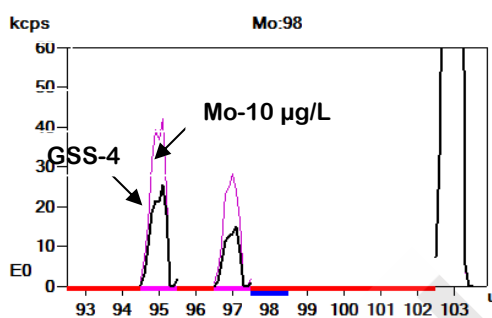


图 8 Mo 元素质量轮廓图

2.4 样品分析结果及检出限

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

表 3. GBW07404 分析结果

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

注：*为使用氦气碰撞模式

3 结论

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

高压密闭消解-ICPMS-2030测定海洋 沉积物中的稀土元素

摘要: 采用HNO₃-HF高压密闭消解样品, 使用岛津ICPMS-2030型电感耦合等离子体质谱测定了海洋沉积物中的15种稀土元素。结果表明, 15种稀土元素的方法检出限为0.1~7 ng/g, 使用水系沉积物标准物质GBW 07309进行验证, 测定值与标准值吻合; 样品测定精密度(RSD, n=6) 小于2%, 样品加标回收率为98%~104.2%, 该方法操作简单, 精密度和准确度高, 适用于大批量海洋沉积物样品的分析。

关键词: 海洋沉积物 ICPMS-2030 稀土元素 高压密闭消解

稀土元素(REEs)在自然界中分布广泛, 常形成一些重要的工业矿床。稀土元素化学性质稳定, 均一性程度高, 不易受变质作用等干扰, 因此被称为地球化学指示剂。稀土元素的测定方法主要有电感耦合等离子体光谱法(ICP-AES)和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)等。较之于 ICP-AES, ICP-MS 法具有灵敏度高, 检出限低、线性范围宽、质谱图干扰少、背景低等优点, 因此 ICP-MS 在稀土分析中具有较多优势。本文采用 HNO₃-HF 高压密闭消解海洋沉积物样品, 使用岛津新品 ICPMS-2030 测定了水系沉积物标准物质 GBW 07309 和海洋沉积物样品中的 15 种稀土元素。

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

准确称取 0.05 g (精确至 0.0001 g) 烘干样品于 PTFE 内胆中, 加入 1.5 mL HNO₃ (摇匀) 和 1.50 mL HF, 加盖及钢套密闭, 放入烘箱中于 190℃ 加热并保持 48 h 以上。冷却后取出内罐, 置于电热板上蒸至湿盐状, 再加入 1 mL HNO₃ 蒸干 (除去残余的 HF)。最后再加入 3 mL 高纯 HNO₃(1:1), 0.5 mL 1 μg/mL 的 Rh 溶液。加盖及钢套密闭, 放入 150℃ 的烘箱中保持 4 h, 以保证对样品的完全提取。冷却后, 将提取液转移至干净的 PET (聚酯) 瓶中, 用 2% 的 HNO₃ 定容至 100 mL, 随同做空白及质控样品溶液。

1.4 仪器参数

等离子体参数

高频功率:	1.2 kW	辅助气流速:	1.1 L/min
矩管类型:	Mini	雾化室:	旋流
采样深度:	5.0 mm	等离子体气流速:	8.0 L/min
载气流速:	0.7 L/min	雾化器类型:	同心
雾室温度:	5 °C	高频频率:	27.12 MHz

碰撞池参数

碰撞气种类:	He	池电压:	-21 V
碰撞气流速:	6.0 mL/min	能量过滤器电压:	5.0 V

2 结果与讨论

2.1 标准曲线溶液配制

使用稀土元素混合标准储备液配制混合标准系列溶液, 介质为 2% HNO₃, 配制浓度如表 1 所示。

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/g)					
		STD0	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
La*	139	0	2	10	20	40	100
Ce*	140	0	2	10	20	40	100
Pr*	141	0	2	10	20	40	-
Nd*	146	0	2	10	20	40	100
Sm*	149	0	2	10	20	40	100
Eu*	153	0	2	10	20	40	-
Gd*	158	0	2	10	20	40	100
Tb*	159	0	2	10	20	-	-
Dy*	161	0	2	10	20	40	100
Ho	165	0	2	10	20	-	-
Er	167	0	2	10	20	40	-
Tm*	169	0	2	10	20	-	-
Yb*	173	0	2	10	20	40	-
Lu*	175	0	2	10	20	-	-
Y*	89	0	2	10	20	40	100

注: *为使用氦气碰撞模式

2.2 部分元素标准曲线如下:

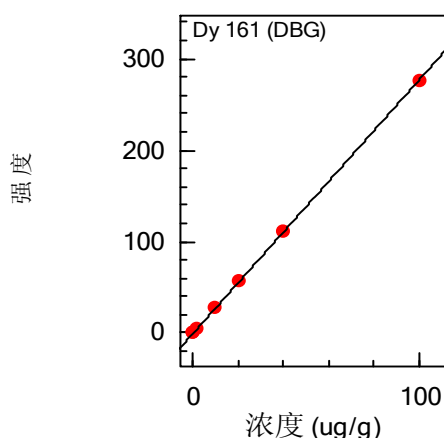


图 1 Dy 元素的标准曲线 $r=0.9999$

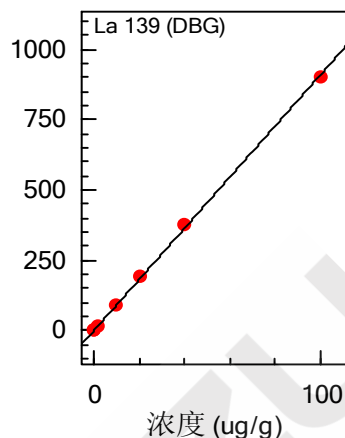


图 2 La 元素的标准曲线 $r=0.99982$

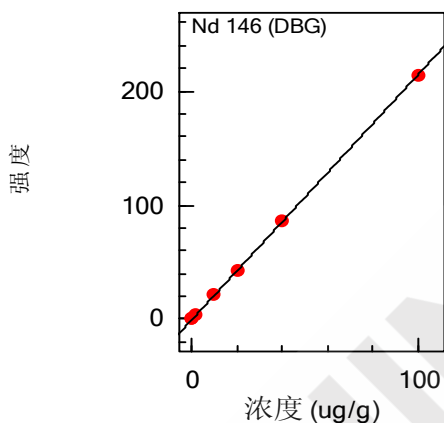


图 3 Nd 元素的标准曲线 $r=0.9999$

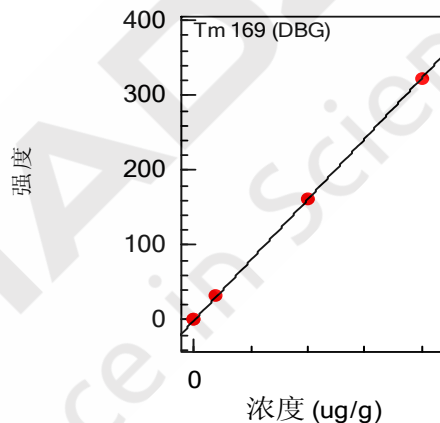


图 4 Tm 元素的标准曲线 $r=1.0000$

2.3 部分元素质量轮廓图

海洋沉积物样品基体比较复杂，稀土元素的质谱干扰主要来自氧化物、多原子离子和同质异位素。其中，多原子离子的干扰尤为严重。干扰主要是Ba所形成的多原子离子对轻稀土的干扰，以及轻稀土元素与O或H所形成的氧化物、氢氧化物对重稀土元素的干扰。ICPMS-2030的八极杆碰撞池通过引入氦气碰撞，可以有效地消除氧化物和多原子离子的干扰。本方法选取丰度较高，干扰较少的同位素作为分析元素。海洋沉积物样品Rh含量极低，而样品中含有微量Re、In等，所以本文采用 ^{103}Rh 做内标。部分元素的质量轮廓图如下所示。

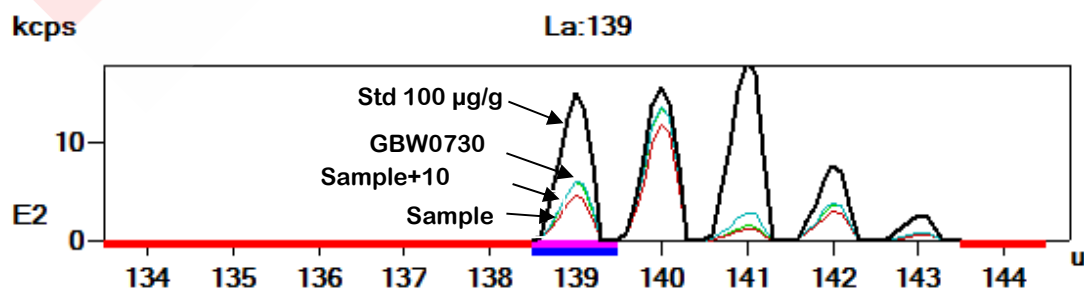


图 5 La 元素质量轮廓图

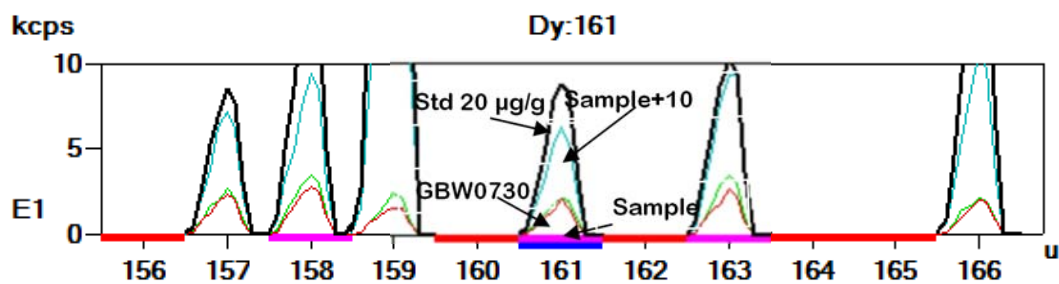


图 6 Dy 元素质量轮廓图

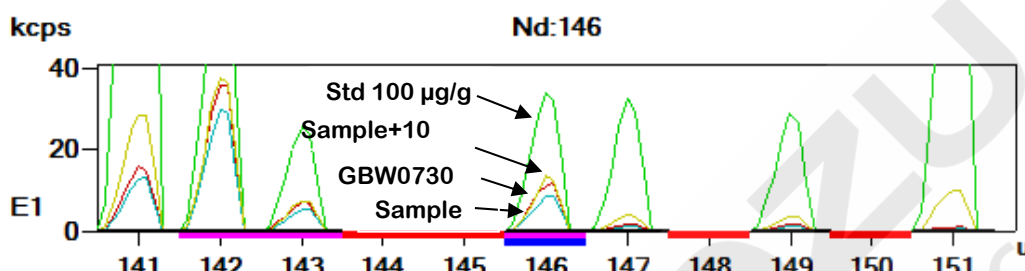


图 7 Nd 元素质量轮廓图

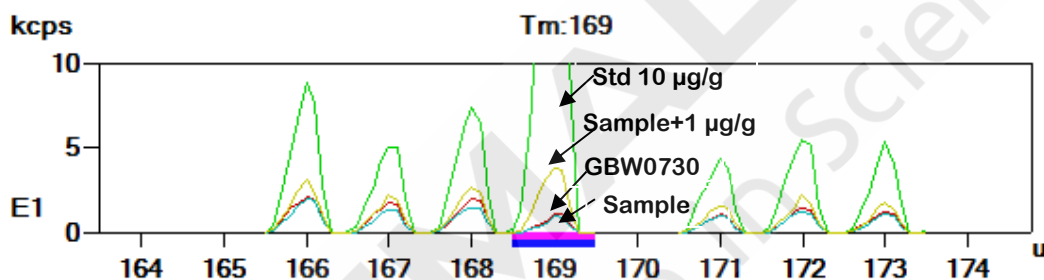


图 8 Tm 元素质量轮廓图

2.4 方法检出限

按照实验方法对样品空白的分析元素进行 11 次测定，以结果的 3 倍标准偏差所对应的浓度值作为方法检出限，结果列于表，该方法检出限为 0.1~7 ng/g.

表 2 方法检出限

元素	方法检出限 (ng/g)	元素	方法检出限 (ng/g)	元素	方法检出限 (ng/g)
La*	2.1	Eu*	0.3	Er	1.1
Ce*	1.7	Gd*	0.4	Tm*	0.1
Pr*	1.0	Tb*	0.2	Yb*	0.3
Nd*	2.7	Dy*	0.5	Lu*	0.3
Sm*	1.4	Ho	0.3	Y*	7

注：*为使用氦气碰撞模式

2.5 方法准确性

按照实验方法，测定水系沉积物 GBW 07309 标准样品。分析结果表明，样品测定值与标准值吻合，6 次测定的标准偏差小于 2%。该法的精密度和准确度较高。

表 3 方法准确性

元素	标准值 ($\mu\text{g/g}$)	测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	RSD(%) (n=6)	元素	标准值 ($\mu\text{g/g}$)	测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	RSD(%) (n=6)
La*	40 \pm 3	40	0.34	Dy*	5.1 \pm 0.3	5.0	1.15
Ce*	78 \pm 6	78	0.77	Ho	0.96 \pm 0.07	0.97	0.79
Pr*	9.2 \pm 0.8	9.2	0.61	Er	2.8 \pm 0.3	2.8	1.37
Nd*	34 \pm 2	33	0.64	Tm*	0.44 \pm 0.07	0.42	1.37
Sm*	6.3 \pm 0.4	6.3	0.99	Yb*	2.8 \pm 0.3	2.7	1.00
Eu*	1.33 \pm 0.06	1.32	1.39	Lu*	0.45 \pm 0.03	0.42	0.99
Gd*	5.5 \pm 0.4	5.6	1.39	Y*	27 \pm 2	26	0.45
Tb*	0.87 \pm 0.09	0.84	0.16	-	-	-	-

注：*为使用氦气碰撞模式

2.6 样品测定结果和加标回收率

采用建立的分析方法，测定了海洋沉积物样品，并在样品中加入适量的标准溶液，进行全流程的样品加标回收实验，测定结果如表，从分析结果可以看出，稀土元素测定结果的相对标准偏差均小于 3%，加标回收率在 98%~104.2%，测定结果准确可靠。

表 4 样品分析结果和加标回收率

元素	测定值 ($\mu\text{g/g}$)	RSD(%) (n=3)	加标量 ($\mu\text{g/g}$)	加标后测定值 ($\mu\text{g/g}$)	回收率 (%)
La*	32.1	1.19	10	42.5	104
Ce*	61.9	0.32	10	72.3	104
Pr*	6.9	2.03	10	16.9	100
Nd*	24.2	1.22	10	34.2	100
Sm*	4.39	0.87	10	14.2	98.1
Eu*	0.78	2.22	1	1.82	104
Gd*	3.96	1.8	1	4.96	100
Tb*	0.63	0.83	1	1.64	101.5
Dy*	3.9	0.52	10	13.8	98.8
Ho	0.78	0.78	1	1.82	104.2
Er	2.2	1.39	1	3.2	100
Tm*	0.33	1.64	1	1.35	101.7
Yb*	2.17	0.95	1	3.15	98
Lu*	0.32	1.2	1	1.34	101.7
Y*	20.6	1.23	10	30.6	100

注：*为使用氦气碰撞模式

3. 结论

采用 $\text{HNO}_3\text{-HF}$ 高压密闭消解海洋沉积物样品，使用岛津公司新品 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪测定了沉积物标准样品 GBW 07309 中 15 种稀土元素，分析结果与标准值吻合，海洋沉积物样品加标回收率在 98%~104.2%之间。该方法检出限低，精密度和准确性较高，适用于大批海洋沉积物中稀土元素的分析。

XRF



波长色散 X 射线荧光光谱法测量大气 颗粒物中的无机元素

摘要：建立了用波长色散X射线荧光光谱法(Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry)直接测量大气颗粒物如PM₁₀中无机元素的优化方法，采用美国MicroMatt公司的无机元素标准薄膜对Pb、Cs、Te、Br、Se、As、Ga、Cu、Ni、Co、Fe、Mn、Cr、V、Ti、Ca、K、Cl、S、Si、Al、Mg、Na、F、Zn等25种无机元素的浓度校正，单点校正法进行定量，结果令人满意。各元素的检出限分别为：Mg 0.0021 μg/m²、Al 0.0040 μg/m²、Na 0.0077 μg/m²、Se、Co、Fe、Mn、Cr、Ti、Ca、K的检出限在0.0106 μg/m²到0.0150 μg/m²之间，Ni、V、Zn的检出限在0.0150 μg/m²到0.0191 μg/m²之间。该方法具有无须进行样品前处理，灵敏度、准确度、精密度较高，测定速度快等特点。

关键词：波长色散X射线荧光光谱法 大气颗粒物 单点校正法

颗粒物是指漂浮在空气中的微小固态和液态颗粒物，其粒径范围约为0.01-100μm，粒径小于10 μm的颗粒物(PM₁₀)称为可吸入颗粒物或飘尘。近年来倍受关注的细颗粒物(PM_{2.5})因其在环境空气中持续的时间较长，对灰霾天气的形成、大气能见度、人体健康以及建筑物都有很大的影响，同时其富集的包括“三致”物质的各类大气污染物及细菌，是造成肺癌和皮肤癌的重要因素，目前正被积极纳入中国国家空气环境质量监测体系中。如何快速有效的准确定量颗粒物中的无机元素含量则对于污染源解析、大气污染防治工作等都具有重要意义。X射线荧光光谱(XRF)技术测定大气颗粒物中无机元素由于其仪器操作简单，无须样品前处理，不损害样品，测量结果精确等优点，已成为美国环保署推荐的标准方法之一，而我国目前尚未建立XRF测定空气及废气中颗粒物的国标方法。

本文以PM₁₀样品为例，通过电压电流的选择、滤光片和分析晶体的选择、分析线及角度的优化等仪器的运行条件进行了探索，确定了一种采用波长色散X射线荧光光谱仪测量大气颗粒物中25种无机元素的净强度的优化测量方法，具有重要的理论及现实意义。

2 实验材料与方 法

2.1 实验仪器

LAB CENTER XRF-1800型顺序式X射线荧光光谱仪(日本岛津公司);智能中流量空气总悬浮微粒采样器(武汉天虹)。

标准膜为美国Micro Matt公司生产的无机元素标准薄膜。该标准薄膜负载在Nulepore基质上，适合分析负载量在5%左右的Na(11)到Pb(82)号元素。

2.2 实验原理

X-射线管产生的初级X-射线照射到平整、均匀的颗粒物样品表面上时，产生的特征X-射线经晶体分光后，探测器在选择特征波长相对应的2θ角处测量X-射线荧光强度。根据校准曲线和测量的X-射线荧光强度，计算出颗粒物样品中铅(Pb)、铯(Cs)、铈(Ce)、溴(Br)、硒(Se)、

砷 (As)、镓(Ga)、铜(Cu)、镍(Ni)、钴(Co)、铁(Fe)、锰(Mn)、铬(Cr)、钒(V)、钛(Ti)、锌(Zn)、钙(Ca)、钾(K)、氯(Cl)、硫(S)、硅(Si)、铝(Al)、钠(Na)、氟(F)、镁(Mg)等元素的含量。采用单点校正法,依据被测元素的X射线荧光的波长确定物质所含元素,根据X射线荧光强度与元素含量的关系进行元素定量分析。

3 实验结果与讨论

3.1 PHA值的确定

组合一个PHD以调整PHA的值,PHA是通过消除外部噪音以及X射线的高次线的影响从而得到非常精确和稳定的数据,PHA的低标和高标的设定可以决定数据的精确和稳定。当用FPC检测器测量高强度X射线时,波形会向左侧漂移,因此,在测量高含量样品的时应该用实际样品确认PHD波形。

3.2 初级滤光片的选用

荧光X射线用于分析,通过加初级滤光片消除散射X射线。在选用滤光片时应根据光谱和测量元素的具体情况进行选择,若滤光片使用不当,对测量结果的准确性和精密度均有较大影响。通过实验总结出在使用Rh靶X射线管的情况下测量谱线选择的相应的初级滤光片为:Al滤光片适用于 ^{14}Si 、 ^{16}S 、 ^{17}Cl 这三种元素的K系列;Ti滤光片适用于 ^{24}Cr 、 ^{25}Mn 、 ^{26}Fe 、 ^{27}Co 、 ^{28}Ni 、 ^{29}Cu 、 ^{30}Zn 这7种元素的K系列;Ni滤光片适用于 ^{30}Zn 、 ^{31}Ga 、 ^{33}As 、 ^{34}Se 、 ^{35}Br 这5种元素的K系列,适用于 ^{81}Tl 、 ^{82}Pb 这2种元素的L系列;Zr滤光片适用于 ^{55}Cs 的L系列。

3.3 电压和电流的选择

不同的元素采用合适的电压与电流,可产生最好的分析效果。该仪器的满功率为40kW,为了延长X射线管的寿命,应采用满功率的0.7-0.9倍,在电压和功率选定后可以计算出电流。经过测试,测量17号以前的元素时电压设定为30 kV,测量S、P等元素时电压设定为20 kV,测量50号附近的元素时电压应设置为50 kV,测量其它元素时电压设定为40 kV,这里只给出一般原则,需要指出的是待测元素含量不同电压也有所差异。

3.4 晶体的选择

根据公式1,所选晶体的2d值(d为晶面间距)必须大于待分析元素的波长。2 θ 的适用范围与晶面间距和X射线谱仪的结构有关,当2 θ 角度高时,谱峰的宽度增大,峰值强度下降。由于仪谱结构的限制,2 θ 角度一般小于148°。对于同一元素,2d值越小,晶体的衍射效率越低,分辨率越好,如ZnK α 和CuK β 线之间2 θ 角度差,随所用晶体2d值的减小而逐渐增大。本仪器所选晶体的2d值及类型见表1。为进一步提高X射线荧光光谱仪检测的正确性,定量分析的准确度,特别是缺乏足够的标样无法进行有效补偿的情况下,应选择合适的基本参数和实际入射角。

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{公式1})$$

表 1 晶体的 2d 值及类型

Table 1 The value of 2d and type of crystal

晶体名称 Crystal name	2d值 2d value (nm)	测定元素范围 Measurement range of elements
LiF200	0.4027	<i>K-U</i>
Ge111	0.6532	<i>P-Cl</i>
异戊四醇(PET)002	0.8742	<i>Al-Zr</i>
TAP100	2.575	<i>O-Mg</i>

3.5 色散角

各元素对应于最大计数的色散角是重要的测试参数之一。应定期通过对标样的定性扫描，检查此参数的变化，特别是有代表性的Al、Si、S的色散角。日常分析中，应经常测量Al、Si、S标样薄膜的X-射线强度值，如有明显变化，则需检查其色散角。

3.6 样品膜的选择及要求

采样滤膜应首选Teflon膜和Nuclepore膜。石英滤膜由于采样时，颗粒深入到滤膜基体中而影响分析结果。Teflon膜在测试过程中装卸样品时，容易出现裂纹，这直接影响到样品的能否重复测定。滤膜上的颗粒物负载量不宜超过100 g/cm²，负载的颗粒物要均匀分布直径至少在25 mm的范围。负载量过多的颗粒物会使样品背景值增大，由此带来的样品基体效应也会影响定量分析结果的准确性。粗、细颗粒的分级要尽量准确。

3.7 样品膜上覆膜与不覆膜的选择

用XRF法定性定量分析时在样品膜上加一层Mylar（麦拉）膜，其作用是防止样品膜上的颗粒物在抽真空时被吸到仪器内部，影响仪器的使用寿命和工作性能。但由于麦拉膜对光的强度有一定的吸收作用，在做痕量元素分析时，加上麦拉膜显著地影响了定量的准确性，测量结果见表2。

表 2 覆膜与不覆膜时测量元素的净强度对比

Table 2 Intensity of samples with/ without Mylar film

元素/样品号 Element/sample	样品膜上加麦拉膜 Sample plus mylar				样品膜上不加麦拉膜 Sample without mylar			
	No.1	No.2	No.3	No.4	No.1	No.2	No.3	No.4
Pb	0.051	0.095	0.075	0.051	0.130	0.192	0.160	0.129
Cs	0.026	0.040	0.038	0.028	0.072	0.069	0.063	0.053
Te	-0.099	-0.081	-0.096	-0.074	0.014	0.011	0.012	0.013
Br	-0.003	-0.005	-0.006	0.035	0.097	0.128	0.102	0.123
Se	0.029	0.062	0.034	0.077	0.081	0.078	0.061	0.065
As	-0.009	-0.039	0.007	-0.017	0.058	0.066	0.079	0.070
Ga	0.006	-0.003	0.013	0.015	0.065	0.048	0.058	0.061
Cu	0.082	0.170	0.101	0.112	0.114	0.176	0.108	0.128
Ni	0.074	0.084	0.096	0.110	0.075	0.091	0.081	0.116
Co	-0.006	-0.003	-0.005	0.004	0.027	0.020	0.032	0.031
Fe	1.058	0.981	1.241	0.721	1.079	1.021	1.265	0.704

Mn	0.073	0.062	0.074	0.045	0.080	0.076	0.089	0.058
Cr	0.088	0.084	0.091	0.093	0.082	0.084	0.089	0.088
V	0.003	0.025	0.000	0.010	0.005	0.026	0.003	0.015
Ti	0.031	0.021	0.043	0.014	0.035	0.022	0.034	0.007
Ca	6.200	5.603	6.668	4.865	3.105	2.263	3.363	1.402
K	4.022	4.639	5.334	3.774	4.890	5.793	6.406	4.575
Cl	0.058	-0.377	-0.737	-0.541	1.475	1.813	0.996	1.456
S	14.682	16.829	13.982	10.801	25.063	29.757	24.026	18.657
Si	3.903	2.468	4.394	1.837	10.791	7.127	12.518	4.975
Al	0.710	0.398	0.861	0.254	3.175	1.934	4.117	1.025
Mg	0.025	0.015	0.027	0.014	0.220	0.114	0.279	0.095

由表2可见，加麦拉膜测出的元素的净强度普遍小于不加膜时的测出的净强度，这是由于加膜时麦拉膜吸收一部分光强的结果。而且，加麦拉膜时测得的结果中负值较多，Te、Br、As、Ga、Co、Cl等元素的测定结果都出现负值，无法定量。而不加麦拉膜时，没有出现负值，各元素均可以测出；故在做痕量元素分析时不加麦拉膜。而在对含量较高的常量元素进行分析时，若麦拉膜所吸收的光强可以忽略不计时，为了保护仪器，延长仪器的使用寿命，建议在测量此类高含量颗粒物样品时加上一层麦拉膜。

3.8 膜的均匀性测试

为了解标准膜的均匀性及重复性，选取CdSe标准膜将固定该标准膜的环取下，对标准膜的正反面分别进行测试，分析其净强度。结果表明，重元素标准膜正面和反面测定结果几乎一致，基本没有差别，说明标准膜的均匀程度较高，能保证测定结果的准确性和精密度。但是应注意的是，样品膜通常是没有如此的均匀程度，故同样条件下反复测定样品膜时，测试结果的重复性没有标准膜的重复性好，基于美国国家标准和技术研究院分析的准确性SRMs精度为 $\pm 10\%$ 。精度随元素和元素的浓度变化而变化，高浓度样品时($>1\mu\text{g}/\text{m}^3$)，用一个荧光器分析其预期精度为7.1%。故一般认为测定结果保持在10%以下的误差即可认为该结果的准确性可被接受。定量分析结果应同时给出不确定度，一般用多次测定值平均值的标准偏差表示。如果样品测试次数仅为一次，其不确定度的计算可根据方法积累的数据估算。

3.9 加环与不加环的差异

由于固定标准膜的环有一定厚度，增加了样品与光源的距离，影响测定结果。故把CdSe标准膜从环上取下后，用相应高度的土壤标样测试盒来分析标准膜上自带的环厚度的影响，通过对加环时和不加环时的测定净强度的结果对比分析，计算出加环时和不加环时的百分比。结果表明，环厚度会影响测定结果，加环时测定结果大概会损失12%，推断其与光程长短的差异相关。因此，测定膜样品时，膜托一定要有较好的缓冲性能保证每张样品膜到光源的距离一致。

3.10 优化的仪器条件

经过多次测试及优化，当X射线管为4kW薄窗Rh靶， $\phi 30\text{mm}$ 光阑时，经优化后确定测量这25种元素时的测量条件为：电流：70 mA；PHA：25-75；测量Pb、Cs、Te、Br、Se、As、Ga、Co、Zn元素时的工作电压：40 kV；测量Cu、Ni、Fe、Mn、Cr、V、Ti、Ca、K元素时的

工作电压：30 kV；测量其余元素时的工作电压是20 kV；分析晶体：Cl、S是Ge，Si、Al是PET，Mg、Na、F是TAP，其余元素是LiF；探测器：Cs、Te、Ca、K、Cl、S、Si、Al、Mg、Na、F用的是FPC，其余元素用的是SC；滤光片的选择见上述3.2。测量元素的分析角度和分析线见表3。

表 3 测量元素的角度和分析线

Table 3 The angle and analysis of line about measured elements

元素 Element	角度 Angle	分析线 Analysis of line	元素 Element	角度 Angle	分析线 Analysis of line
Pb	28.260	PbLb1	V	76.940	V Ka
Cs	91.830	CsLa	Ti	86.140	TiKa
Te	109.550	TeLa	Ca	113.090	CaKa
Br	29.970	BrKa	K	136.690	K Ka
Se	31.900	SeKa	Cl	92.760	ClKa
As	30.452	AsKb	S	110.670	S Ka
Ga	38.920	GaKa	Si	108.880	SiKa
Cu	45.030	CuKa	Al	144.580	AlKa
Ni	48.670	NiKa	Mg	45.170	MgKa
Co	52.800	CoKa	Na	55.080	NaKa
Fe	57.520	FeKa	F	90.660	F Ka
Mn	62.970	MnKa	Zn	41.800	ZnKa
Cr	69.360	CrKa			

测出的标准膜的净强度见表4。

表 4 标准膜的净强度

Table 4 The net intensity of the standard film

元素 Element	净强度 Net intensity	元素 Element	净强度 Net intensity	元素 Element	净强度 Net intensity
Pb	13.580	Co	61.311	S	71.873
Cs	24.884	Fe	35.662	Si	119.814
Te	13.460	Mn	32.401	Al	230.397
Br	17.284	Cr	30.140	Mg	37.262
Se	49.951	V	22.081	Na	19.894
As	6.161	Ti	21.352	F	2.501
Ga	17.418	Ca	74.705	Zn	19.638
Cu	32.539	K	84.434		
Ni	43.842	Cl	37.054		

由表4所示的25种标准膜的净强度已知，将空白聚丙烯膜进行重复7次测量，得到空白膜的7个净强度，标准膜上元素净强度由仪器测出，标准膜上元素浓度由标准给出，通过公式1计算出空白膜的浓度（单位： $\mu\text{g}/\text{m}^2$ ），对空白膜的浓度求标准偏差，计算出空白膜浓度的标准偏差以后乘以2，即得仪器的检出限。

$$\frac{\text{空白膜的净强度}}{\text{标准膜的净强度}} = \frac{\text{空白膜的浓度}}{\text{标准膜的浓度}} \quad (\text{公式2})$$

4 注意事项

(1) 把样品放入样品盒后把样品盒侧过来，样品在盒中刚好不要发生相对位移为最好的状态，样品盒拧的太紧或太松、膜托缓冲能力不够都会影响测量结果。

(2) 有代表性的元素，如含量高、中、低的标样的X射线强度在每批样品测量前（后）复核测定一次，其相对变化应不大于10%，每次测定结果记入仪器技术档案、备查。

(3) 每一次短时间待机后再测定时最好用前一次实验时的样品膜重新做一次，若出现显著性差别，应重新调整仪器。而仪器在使用过程中光学系统和电学系统产生飘移，为了防止此现象，在每一次试验前必须对仪器进行校正。

(4) 扣背景时应根据峰的形状选择合适的扣背景方法，背景比较多，峰比较小时建议扣背景应多扣一点，背景比较小，峰比较大时，少扣除一些背景。

(5) 一些内部的污染物中存在Sn、Ni、Cu、Fe有时会出现空白。

5 结论

对波长色散X射线荧光光谱仪的运行条件的优化后，测量大气颗粒物(PM₁₀)中的无机元素，得到令人满意的结果。采用波长色散X射线荧光光谱法对元素进行定性定量分析，并且在定量时采用了单点外标法，简化了样品处理过程，该方法具有灵敏度、准确度、精密度较高，前处理方法简便，测定速度快等特点。

数据来源：成都信息工程学院资源环境学院

长安大学环境科学与工程学院

大气悬浮颗粒物(PM)中无机元素的 X 射线 荧光分析方法

摘要: 大气颗粒物中无机元素的分析已经由环境保护部编制成标准准备发布, 怎样建立合理的分析方法, 取得正确的结果, 是大气 PM 源解析的重要课题。本文结合实践经验对方法的建立以及方法建立中的注意事项进行了总结, 供相关分析人员参考。

关键词: PM 无机元素 X 射线荧光分析 方法

PM 是大气颗粒物的总称, 英文全称为 Particulate Matter (颗粒物)。PM₁₀₀ 是指总悬浮颗粒物, 即直径小于或等于 100 微米的颗粒物, 也称 TSP。PM₁₀ 又称为可吸入颗粒物, 指直径大于 2.5 微米、等于或小于 10 微米, 可以进入人的呼吸系统的颗粒物; PM_{2.5} 是指大气中直径小于或等于 2.5 微米的颗粒物, 也称为可入肺颗粒物。

随着人们生活水平的提高, 城市大气质量越来越受到人们的关注。无机重金属是受到监控的大气污染物重要指标之一。大气中 PM 微粒中无机元素的定量分析数据为城市大气污染源解析提供重要基础数据。X-射线荧光分析技术由于其分析方法具有样品制备过程简单, 样品无需消解, 分析速度快, 准确度好, 被测元素范围广泛的特点, 是测定大气颗粒物样品中无机元素的实用技术。

通常人们关注的是可吸入物以及可入肺颗粒物的总量, 就是单位时间单位体积中颗粒物的重量 (ug/m³/天)。我们并不知道究竟是什么元素超标, 尤其是有没有有毒有害的元素超标, 等等。使用 X 射线荧光光谱分析法, 对颗粒物的组成成分进行分析, 有利于人们对 PM 中各种成分的情况的了解, 更有利于人们对污染源的解析、了解和预防。

国家环境保护部最新的标准 (征求意见稿)《环境空气 颗粒物中无机元素的测定 X 射线荧光光谱法》(以下简称标准) 要求对环境污染物中 27 种无机元素进行分析。通过检讨颗粒物的组成, 评估其危害; 通过其成分分析, 推断其来源-源解析。

结合实际工作中的经验, 本文对 X 射线荧光分析 PM 颗粒物的方法进行讨论。

1 样品的采集要求

采样方法参考《大气颗粒物来源解析技术指南 (试行)》、《HJ/T 194 环境空气质量手工监测技术规范》及《HJ/T 374-2007 总悬浮物采样器技术及分析方法》等标准

1.1 滤膜的选择

常见的滤膜有多种, 结合对测试的要求不同进行选择。

一般的滤膜有: 聚丙烯膜、聚丙烯纤维膜; 聚酯膜、聚酯纤维膜; 聚四氟乙烯膜(特氟龙膜)、聚四氟乙烯纤维膜; 石英膜、玻璃纤维膜; 核微孔膜等等

采集样品优选纤维膜, 颗粒的吸附程度优于非纤维膜。同时, 纤维膜对真空、高功率仪器的适应性也较好。

大功率波长色散仪器分析时温度、真空、高辐照等因素，对于聚酯膜、聚四氟乙烯膜、微孔膜会有一定的损伤，建议尽量回避。源解析是要对大气颗粒中的多种成分进行分析，不同于平常环保的 PM_{2.5}、PM₁₀、TSP 测试（通过称重分析），也不同于对大气颗粒物中重金属元素的分析，要分析包括 Si 元素在内的成分，所以石英滤膜、玻纤滤膜由于材质本底问题，一般建议选择。

采样要考虑样品附着量的上限，一般建议不大于 100 ug/cm²。还要注意滤膜样应有足够的附着力，倒置放在白纸上不应有明显粉末落下。同时注意，为了保护铍窗和检测器不受粉尘污染，可以在滤膜样表面覆盖卖拉膜或聚酯膜（此时一定要注意标样的分析也一定使用对应的膜进行覆盖，保持标样和试样分析条件的一致性。即使这样，由于保护膜的影响，轻元素的灵敏度大受影响，分析也受到限制）。

1.2 分析样膜的放置

分析时要注意，尤其是 X 射线从上往下照射的仪器，要将滤膜悬空安放，防止膜下面的材料对分析造成的影响。对于从下往上照射的仪器也要注意，不能在滤膜上面覆盖任何物品。滤膜样品的大小可以根据仪器实际照射面积选择，原则上选择尽可能大的分析直径，确保分析样品的代表性。

2 分析方法的建立

2.1 工作曲线法-EC 法

选用 X 射线荧光光谱仪，薄膜工作曲线分析法,对使用专用采样器采集的滤膜进行分析,得出单位面积上某种元素的附着量信息。

按照标准要求，选用市售单元素或化合物标准样品。一般选择两个及以上标样加上一个空白，满足三标准法的基本要求。选定各元素的分析条件，建立元素的工作曲线。有多少个元素就要考虑建立多少条工作曲线。

该方法的优点：

- 1) 使用标样，建立相对的比较体系，有利于不同单位数据的比对。
- 2) 可以指定关心的元素进行分析，不需要全元素的分析。对于样品中含有有机物、C、N 等的样品分析有利。
- 3) 除了石英膜外其它膜的空白近似，可以忽略膜的材质的影响。

该方法的不足：

- 1) 由于标样都是在滤膜上吸附纯元素或纯的化合物，所以单位面积上的附着量往往比实际试样的数据高很多，分析低含量试样结果会有较大偏差。
- 2) 标样是单一物质或化合物，试样是多组分物质，虽然由于表层分析可以降低基体的影响，但是还是存在样品中各元素间的吸收增强效应。

注：元素间的重叠影响要考虑。Pb、As；Ti、V；Br、Al 等

2.2 基本参数法-FP 法

选用 X 射线荧光光谱仪，薄膜 FP 分析法，对使用专用采样器采集的滤膜进行分析，得出单位面积上某种元素的附着量信息。

不同的仪器厂家会有各自的基本参数法校准体系，但是基本原理是一致的。通过系统的校准各元素的灵敏度系数，得出适合薄膜分析的一套 FP 法校准系数。在同样的条件下分析未知样滤膜，可以得出经过归一计算的可分析元素的附着量。

该方法的优点：

- 1) FP 法充分考虑了元素间的吸收增强关系。
- 2) 可以利用纯金属或纯的化合物校正薄膜灵敏度系数。
- 3) 对于没有标样的元素，可以利用基本参数进行插入计算，从而得出全套灵敏度系数，满足更对元素的分析要求。

该法的不足之处：

- 1) 要求必须全元素分析。不利于样品中有不能分析的诸如 C、N、有机物颗粒等样品的分析。
- 2) 元素间计算结果有互相关联性，主量元素测不准时影响其他元素。

注：元素间的重叠影响要考虑。Pb、As；Ti、V；Br、Al 等

3 工作曲线的验证和质量控制

验证用的标样是选自市售的多元素符合标样（元素越多、和分析试样越接近效果越好），按照标准的要求进行测试，判断结果的符合性和准确性。分析的结果应在标准规定的范围内。（参看标准的详细要求）

4 参考条件及注意事项

经过查找，标样有 MICROMATTER™公司生产的单元素标样及 NIST 公司生产的多元素符合标样。标样形状见下图，注意尺寸可以选 25, 37, 47 mm，涂敷面分为正向和反向。一般 X 射线从下往上照射的选择反向环。

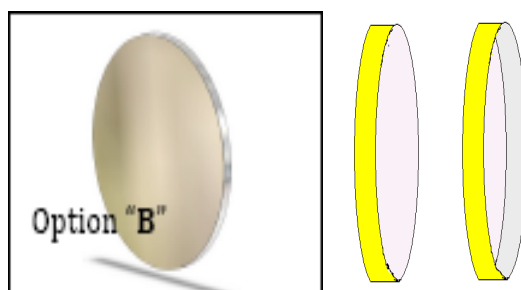


图 1 颗粒物样品各元素测定条件一览表*

* X 光管采用端窗 Rh 靶，标准狭缝，视野光阑直径为 30 mm。（岛津 XRF-1800 推荐）

元素	初级滤光片	分析线	分析晶体	分析电压	分析电流	2 θ (°)		计数时间/s		探测器
						峰值	背景	峰值	背景	
Na	No	K α	TAP	20	70	55.35		40		FPC
Mg	No	K α	TAP	20	70	45.30		40		FPC
Al	No	K α	PET	20	70	144.8		40		FPC
Si	No	K α	PET	20	70	109.1		40		FPC
S	No	K α	GE	20	70	110.6		40		FPC
Cl	No	K α	GE	20	70	92.80		40		FPC
K	No	K α	GE	20	70	69.90		40		FPC
Ca	No	K α	GE	20	70	61.95		40		FPC
Sc	No	K α	GE	30	70	55.35		40		FPC
Ti	No	K α	LIF	30	70	86.15	85.54	40	20	SC
V	No	K α	LIF	30	70	76.92	76.43	40	20	SC
Cr	F-Ti	K α	LIF	30	70	69.36	68.93	40	20	SC
Mn	No	K α	LIF	30	70	62.97	63.65	20	20	SC
Fe	No	K α	LIF	30	70	57.52	57.02	20	10	SC
Co	No	K α	LIF	30	70	52.80		40		SC
Ni	No	K α	LIF	30	70	48.66	48.18	20	10	SC
Cu	No	K α	LIF	30	70	45.02	44.08	20	10	SC
Zn	No	K α	LIF	30	70	41.80	41.08	20	10	SC
As	F-Ni	K α	LIF	40	70	34.00	33.30	20	10	SC
Se	No	K α	LIF	40	70	31.90	31.30	20	10	SC
Br	No	K α	LIF	40	70	29.98	29.52	20	10	SC
Sr	No	K α	LIF	40	70	25.16	24.50	20	10	SC
Cd	F-Zr	L α	GE	40	70	74.58	73.0	40	20	PC
Cd	F-Zr	K α	LiF	40	70	15.31		40	20	SC
Ba	No	L β 1	LIF	40	70	79.24	78.16	20	10	SC
Pb	F-Ni	L β 1	LIF	40	70	28.26	27.62	40	20	SC

现在的分析仪器标配一般都有半定量分析条件，为了对样品全貌有个了解，建议进行抽样全分析（每一地样品任选一个），便于确认元素情况以及元素重叠情况的判断。

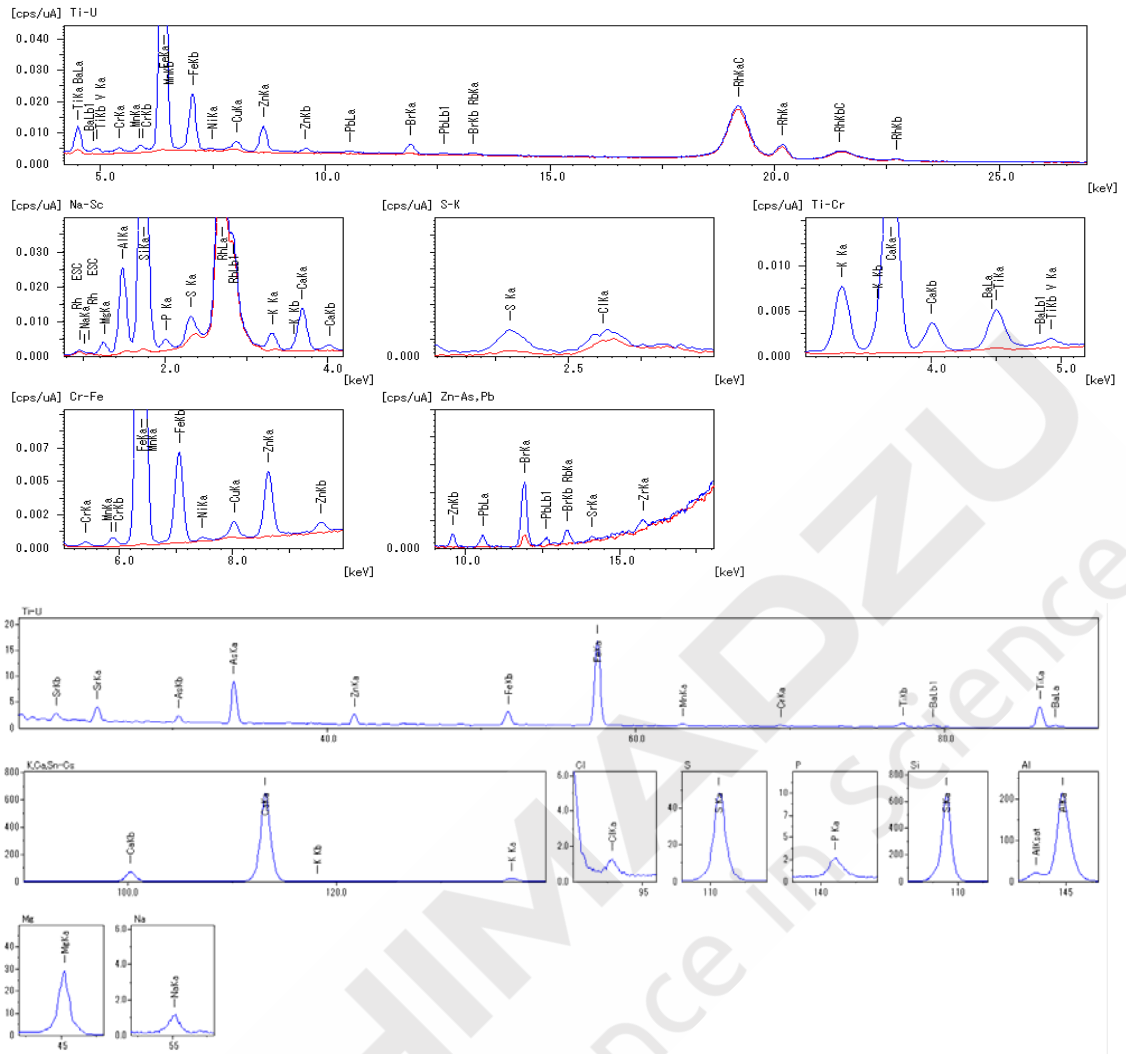


图2 元素定性扫描示例

机场周边 PM₁₀ 中重金属的污染特征及健康风险评价

摘要: 为了解机场周边 PM₁₀ 中重金属的污染特征及健康风险, 于 2011 年 4 月采集某机场飞机起降点附近的空气 PM₁₀, 并使用 X 射线荧光光谱法检测样品 Pb、Cu、Zn、Ni、Cr 含量。结果显示, 机场周边空气 PM₁₀ 中不同重金属的含量变化范围较大, Zn、Pb 分别为 1.1058、0.6140 ug/m³, 其次是 Cu、Cr、Ni, 分别为 0.2447、0.1755、0.0953 μg/m³。5 种重金属元素的富集因子均超过 10, 其中 Pb 富集因子最大, 其次是 Zn, Cr 最小。起降点空气 PM_{2.5} 吸附的 5 种重金属对儿童的非致癌危害指数 (HI) 均大于 1, 成人 HI 值均小于 1。对于致癌重金属, 致癌总风险分别为 5.1413×10^{-4} 、 4.8937×10^{-4} 。可见该机场周边 PM₁₀ 中重金属污染最严重的为 Pb 和 Zn; PM₁₀ 吸附的 5 种重金属具有一定的致癌风险, 对成人不存在非致癌危险, 而对儿童存在一定的非致癌危险。

关键词: 机场 PM₁₀ 重金属 健康风险

有研究表明, 对于双发动机的飞机巡航 800 km, 25% 的排放源于起飞降落过程, 起飞降落过程航油燃烧和飞机起降时轮胎会摩擦产生含有大量 Pb、Cu、Zn、Ni、Cr 等重金属的颗粒物, PM₁₀ 中的金属污染物具有不可降解性, 可在土壤和水体中富集, 污染土壤和水体。据报道, 大气颗粒物中大约 75%~90% 的重金属分布在 PM₁₀ 中, 且粒径越小, 重金属含量越高, 因此大气颗粒物中重金属的来源、分布、化学特性及测定方法等研究一直是国内外研究的热点。国内未见对机场周边 PM₁₀ 中重金属的健康风险进行研究, 本文首先对机场周边 PM₁₀ 中重金属元素含量进行定量分析, 进而对重金属呼吸吸入途径的健康风险进行评价。

1 材料与方法

1.1 采样点布置

通过调查发现, 本次研究机场所在地主要以南风为主导风向, 由于飞机起降均需要逆风条件, 因此该机场飞机起降均由北向南。为了使采样更具有代表性, 本次研究于 2011 年 4 月 21 至 25 日在距机场围墙约 20 m 处飞机起飞开始滑行点和降落点附近设置采样点, 即在跑道的某居民楼顶距地面 10 米设置采样点 A; 在跑道南端的某居民楼顶距地面 8 米设置采样点 B (两点相约 2 km)。采样期间机场平均每天起降频率为 280 架次。

1.2 样品采集

本次研究选用流量为 100 L/min 的 TP-150C 智能中流量空气总悬浮颗粒采样器 (武汉天虹仪表有限责任公司), 滤膜采用聚丙烯膜, PM₁₀ 切割器在使用前先用蒸馏水洗净干燥后, 再用无水乙醇擦拭, 待干燥后在切割板和小孔周围涂抹凡士林。在 A、B 点每天采集一个样品, 采样时间段为每天 0:30—7:30、8:30—15:30; 16:30—23:30, 连续五天。采样期间风向主要为南风, 风速在 1.7 m/s-3.4 m/s 之间, 平均温度在 19.1-22.9℃, 天气以多云为主。每天采样结束后记录下大气压强、累计体积、标况体积, 将采样后的滤膜对折并用密实袋密封放在干燥器中保存。

1.3 样品检测

根据美国 EPA(EPA/625/R-96/010a)研究方法, 本研究 PM₁₀ 中重金属元素采用 LAB CENTER XRF-1800X 射线荧光光谱仪(日本岛津公司)进行分析, 采用单点比值法计算出样品中重金属含量, 样品及标准品分析条件如表 1 所示, 其中各金属的分析电流均为 70 mA, 分析晶体均为 LiF, 探测器均为闪烁计数器(SC), PHA 均为 25-75.

1.4 评价方法

1.4.1 元素的富集因子

空气中各种有毒重金属、氧化物、细菌和病毒等容易富集在颗粒物中, 长时间停留在空气中, 或进行长距离输送, 对人体健康造成威胁。因此, 用元素的富集系数研究大气颗粒物, 有助于了解有毒重金属对人体健康的影响。

富集因子是用以定量评价污染程度与污染来源的重要指标, 它选择满足一定条件的元素作为参考元素(或称标准化元素), 样品中污染元素质量分数与参考元素质量分数的比值与背景区中二者质量分数比值的比率即为富集因子 F, 可表示为:

$$F = \frac{w_{xs}/w_{rs}}{w_{xb}/w_{rb}}$$

式中: w_{xs} 和 w_{rs} 分别表示污染元素(x)质量分数和参考元素(r)质量分数, w_{xb} 和 w_{rb} 分别为背景中污染元素(x)质量分数与参考元素(r)质量分数。本文参考元素选择 Ti, 因为它在土壤中比较稳定, 认为污染较小。当富集因子 F 值大于 10 时, 即认为该元素容易富集在颗粒物中。

表 1 样品及标准品分析条件

元素	电压(kV)	电流(mA)	分析晶体	探测器	PHA	模式	角度	分析线	标准品($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准品净强度(KCPS)
Pb	40	70	LiF	SC	25-75	P-1BG	28.260	L β 1	51.7	13.580
Cu	30	70	LiF	SC	25-75	P-1BG	45.030	Ka	42.8	32.539
Ni	30	70	LiF	SC	25-75	P-1BG	48.670	Ka	55.1	43.842
Cr	30	70	LiF	SC	25-75	P-1BG	69.360	Ka	53.2	30.140
Zn	40	70	LiF	SC	25-75	P-2BG	41.800	Ka	49.8	19.238
Ti	30	70	LiF	SC	25-75	P-1BG	86.140	Ka	57.4	21.352

1.4.2 健康风险评价方法

1.4.2.1 非致癌物质

对于非致癌物质, 单个污染物的非致癌危害指数 $HQ = ADD_{inh}/RfD$; 非致癌总危害指数 $HI = \sum HQ$. 其中, ADD_{inh} 为呼吸吸入途径下的暴露剂量, RfD 为参考剂量。美国 EPA 将参考剂量定义为在单位时间单位体重摄入的不会引起人体不良反应的污染物最大量, RfD 作为一个参考点去估计化学物质在其他剂量时可能产生的效应, 当暴露剂量低于 RfD 时, 产生的有害效应可能性很小; 而当暴露剂量大于 RfD 时, 在人群中产生有害效应的概率就会增加。本文所研究的五种重金属的 RfD 值均采用 EPA 公布的 RfD 值作为风险评价的依据, Pb、Cu、Zn、Ni、Cr 的 RfD 值分别为 0.00352 mg/(kg.d)、0.0402 mg/(kg.d)、0.301 mg/(kg.d)、0.0206 mg/(kg.d)、 2.82×10^{-5} mg/(kg.d).

1.4.2.2 致癌物质

对于致癌物质，致癌风险(Risk)等于暴露剂量(LADD)乘以相应的致癌斜率因子(SF)，总致癌风险(Risk) $T = \sum (Risk)_i$ ，致癌斜率因子(SF)源自美国 EPA IRIS 数据库，Ni 和 Cr 的 SF 值分别为 0.840 和 42。

暴露途径以呼吸吸入途径 ADD_{inh} 为主，其计算公式如下：

$$ADD_{inh} = \frac{C \cdot InhR \cdot EF \cdot ED}{BW \cdot AT}$$

致癌重金属吸入途径终生日平均暴露量(LADD)计算如下：

$$LADD = \frac{C \cdot EF}{AT} \left(\frac{InhR_{child} \cdot ED_{child}}{BW_{child}} + \frac{InhR_{adult} \cdot ED_{adult}}{BW_{adult}} \right)$$

C 为 PM_{10} 中重金属的浓度，单位为 mg/m^3 。InhR—呼吸频率，儿童取值为 $7.63 m^3/d$ ，成人取值为 $20 m^3/d$ ；ED—暴露年限，儿童取值 6 年，成人 24 年；EF—暴露频率，取值为 180 d/年，BW—平均体重，儿童取值为 15 kg，成人 70 kg；AT—平均暴露时间，非致癌物取值为 $ED \times 365 d$ ，致癌物为 $70 \times 365 d$ 。

1.4.2.3 健康风险的表征

HQ 为风险商，非危害指数(HI)为多个各污染物 HQ 之和，当 HI 小于 1 时，认为风险较小或可以忽略，HI 大于 1 则认为存在非致癌危险；对于致癌物质，如果致癌风险 Risk 在 $10^{-6} \sim 10^{-4}$ 之间（即每一万人到一百万人中增加一个癌症患者），就认为该物质不具备致癌风险。

2 结果与讨论

2.1 机场周边 PM_{10} 中重金属元素浓度

表 2 是机场附近 PM_{10} 中重金属元素浓度，由表 3 可知 Zn 浓度最高，最高达到了 $1.1058 \mu g/m^3$ ；其次是 Cu，Cr，Ni，最小的 Ni 只有 $0.0877 \mu g/m^3$ 。Pb、Cu、Cr、Zn 的 C_A/C_B 大于 1，说明 A 点 PM_{10} 中各重金属元素含量高于 B 点。

表 2 机场周边环境空气 PM_{10} 中重金属元素在 A、B 的含量分布 (n=10, $\mu g/m^3$)

元素	A 采样点		B 采样点		C_A/C_B
	范围	均值 C_A	范围	均值 C_B	
Pb	0.4135-0.7319	0.6140	0.4331-0.6561	0.5849	1.050
Cu	0.1353-0.2994	0.2447	0.1046-0.2905	0.1776	1.378
Ni	0.0732-0.0965	0.0877	0.0786-0.1214	0.0953	0.920
Cr	0.1589-0.1836	0.1755	0.1515-0.1789	0.1668	1.052
Zn	1.0045-1.2511	1.1058	0.7741-0.8985	0.8101	1.365
Ti	0.4267-0.5132	0.4999	0.5102-0.5882	0.5392	

2.2 机场周边环境空气 PM10 中重金属元素的富集

大气颗粒物中重金属元素的富集因子，表 3 是大气颗粒物中重金属元素的富集因子，可知 A、B 两点 PM₁₀ 中 5 种重金属元素的富集因子 Pb 最大，其次是 Zn，Cr 最小，说明机场周边 PM₁₀ 中重金属污染最严重的为 Pb 和 Zn。A、B 两点 PM₁₀ 中 Ni 的富集因子相近。PM₁₀ 中其余 4 种重金属在 A 点富集因子均大于 B 点，并且 A 点 Cu、Zn 富集因子是 B 点的约 1.5 倍。A、B 两点 PM₁₀ 中 Pb 的富集因子高，分别为 245.2 和 216.5，Cr 的富集因子分别为 21.5 和 18.9，而 Pb、Cr 在 A 点的富集因子仅为 B 点的 1.13 倍。

表 3 机场周边环境空气 PM₁₀ 中重金属元素的富集因子

	土壤背景值 ($\mu\text{g/g}$)	F _A	F _B	F _A /F _B
Pb	24	245.2	216.5	1.13
Cu	27.4	85.6	57.6	1.49
Ni	35.6	23.6	23.8	0.99
Cr	78.4	21.5	18.9	1.13
Zn	79.9	132.6	90.1	1.47
Ti	4791			

2.3 机场周边 PM10 中重金属元的暴露量

表 4 为本次研究机场 PM₁₀ 中 5 种重金属在 A、B 点呼吸吸入途径下的暴露剂量及终生日平均暴露量，可以看出，A、B 两点五种重金属呼吸吸入途径下儿童的暴露剂量比成人都要高一些，这说明该机场对儿童的危害要高于成人。非致癌重金属呼吸途径下暴露剂量 Zn 最高，其次是 Pb、Ni 最低。Ni 元素的 A、B 点呼吸吸入途径下的终生日平均暴露量分别为 6.0550 $\times 10^{-6}$ 、6.5833 $\times 10^{-6}$ mg/(kg·d)，Cr 分别为 1.2121 $\times 10^{-5}$ 、1.1520 $\times 10^{-5}$ mg/(kg·d)。

表 4 A、B 点呼吸吸入途径下的暴露剂量 ADDInh 值(mg/(kg.d))

类型		Pb	Cu	Zn	Ni	Cr
A 点	儿童	1.4856 $\times 10^{-4}$	5.9214 $\times 10^{-5}$	2.6757 $\times 10^{-4}$	2.1219 $\times 10^{-5}$	4.2477 $\times 10^{-5}$
	成人	8.6506 $\times 10^{-5}$	3.4480 $\times 10^{-5}$	1.5580 $\times 10^{-4}$	1.2356 $\times 10^{-5}$	2.4734 $\times 10^{-5}$
B 点	儿童	1.4153 $\times 10^{-4}$	4.2980 $\times 10^{-5}$	1.9603 $\times 10^{-4}$	2.3070 $\times 10^{-5}$	4.0369 $\times 10^{-5}$
	成人	8.2410 $\times 10^{-5}$	2.5027 $\times 10^{-5}$	1.1415 $\times 10^{-4}$	1.3433 $\times 10^{-5}$	2.3507 $\times 10^{-5}$

2.4 机场周边 PM10 中重金属元素的健康风险

对于非致癌物质，表 5 计算了五种重金属呼吸吸入暴露途径非致癌风险，A、B 两点儿童 HI 值均大于 1（分别为 1.552, 1.4746），成人 HI 值均小于 1（分别为 0.9035, 0.8587）；这说明该机场对成人不存在非致癌危险，而对儿童存在一定的非致癌危险。导致 A、B 两点存在非致癌危险的主要是重金属元素 Cr，因此，对 Cr 元素的有效控制将直接影响机场的非致癌危害指数。非致癌危害指数大小依次是 Cr>Pb>Zn>Cu>Ni。

表5 A、B点呼吸吸入途径下非致癌物质的危害指数

		Pb	Cu	Zn	Ni	Cr
A点	儿童	4.2216×10^{-2}	1.4729×10^{-3}	8.8904×10^{-4}	1.0301×10^{-3}	1.5064
	成人	2.4577×10^{-2}	8.5771×10^{-4}	5.1761×10^{-4}	6.0000×10^{-4}	8.7695×10^{-1}
B点	儿童	4.0199×10^{-2}	1.0692×10^{-3}	6.5116×10^{-4}	1.1199×10^{-3}	1.4316
	成人	2.3412×10^{-2}	6.2264×10^{-4}	3.7907×10^{-4}	6.5194×10^{-4}	8.3369×10^{-1}

对于致癌重金属，A、B点的致癌总风险分别为 5.1413×10^{-4} 、 4.8937×10^{-4} ，值均大于 10^{-4} ，说明A、B点均具有一定的致癌风险。其中两点Cr的致癌风险(5.1413×10^{-4} 、 4.8937×10^{-4})均高于Ni(5.0862×10^{-6} 、 5.5297×10^{-6})，这说明本研究监测获得的重金属污染状况由Cr引发的致癌风险将高于Ni。

综上所述，本研究所调查的机场PM₁₀中虽然Cr的浓度不大，富集因子最小，但非致癌物质的危害指数和致癌危险都是Cr最大，为保护机场周边人民身体健康，应进一步分析研究Cr的来源，提出科学的对策措施。

3 小结

本研究所调查的机场周边PM₁₀中重金属元素浓度，以Zn含量最高，Ni浓度最小。5种重金属元素的富集因子均超过10，其中Pb富集因子最大，其次是Zn、Cr最小，说明该机场周边PM₁₀中重金属污染最严重的为Pb和Zn。对于非致癌重金属，A、B两点儿童非致癌物质的危害指数(HI)值均大于1，成人HI值均小于1，表明该机场周边PM₁₀中重金属对成人不存在非致癌危险，而对儿童存在一定的非致癌危险。对于致癌重金属，A、B点的致癌总风险分别为 5.1413×10^{-4} 、 4.8937×10^{-4} ，值均大于 10^{-4} ，说明A、B点均具有一定的致癌风险。并且Cr是本研究所调查的PM₁₀中5种重金属产生非致癌风险和致癌风险的主要重金属元素。

数据来源：成都信息工程学院资源环境学院

X 射线荧光光谱法直接测定地质样品中十种主量元素

摘要: 采用玻璃融片法制样, 建立了 X 射线荧光光谱法测定岩石、土壤和水系沉积物等地质样品中十种主量元素的分析方法。讨论了玻璃融片制备方法的条件选择、基体效应校正和方法的精密性及准确度。方法经过对两批样品测试并与其他实验室 X 射线荧光光谱法和化学分析法验证, 结果相符。

关键词: X射线荧光光谱法 地质样品 主量元素 熔融片

岩石、土壤和水系沉积物中 Si、Ti、Al、Fe、Mn、Mg、Ca、Na、K、P 等主量元素的测定方法很多, 主要采用常规的化学分析法, 但因所涉及的方法多、繁琐、流程长、成本高、只能单元素分别测定, 因而很难满足当前生产的需求。而目前能够一次同时分析数十种元素的分析技术, 主要有 X 射线荧光光谱法(XRF)、电感耦合等离子体-原子发射光谱法(ICP-AES)以及电感耦合等离子体-质谱法(ICP-MS)。X 射线荧光光谱法具有试样制备简单、分析速度快、含量范围宽、精密度高、重现性好、成本低、能同时测定多种元素等优点, 且随着计算机技术的发展, X 射线荧光光谱法在各个领域的应用越来越广泛, 并且也成为地质样品中主量元素分析测定的主要手段。

本文探讨了以日本岛津公司 XRF-1800 型波长色散 X 射线荧光光谱仪对一些地质样品中主量元素的分析测试, 并与其他方法测试数据进行了比对, 结果令人满意。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

XRF-1800 型 X 射线荧光光谱仪 (日本岛津公司) 4.0 kW 高功率, 铑靶 X 光管; X 射线荧光光谱仪主要工作参数见表 1。TK-4200 型智能高频熔样设备 (日本东京科学株式会社)

表 1 分析元素的测量条件

Table 1 Measurement condition for the analytical elements

元素	谱线	晶体	检测器	电压	电流	2 θ ($^{\circ}$)		PHD	
						峰值	背景	LL	UL
Si	$K\alpha$	PET	FPC	40	70	108.860	114.000	20	118
Ti	$K\alpha$	LiF	SC	40	70	86.150	84.120	22	102
Al	$K\alpha$	PET	FPC	40	70	144.640	143.000	24	114
Fe	$K\alpha$	LiF	SC	40	70	57.510	55.200	14	122
Mn	$K\alpha$	LiF	SC	40	70	62.980	62.450	30	78
Mg	$K\alpha$	TAP	FPC	40	70	45.180	50.000	22	82
Ca	$K\alpha$	LiF	FPC	40	70	113.120	106.000	24	74
Na	$K\alpha$	TAP	FPC	40	70	55.120	53.140	26	84
K	$K\alpha$	LiF	FPC	40	70	136.740	134.200	26	70
P	$K\alpha$	GE	FPC	40	70	141.040	138.920	20	86

1.2 主要试剂

无水四硼酸锂（分析纯，洛阳特耐实验设备有限公司）； NH_4NO_3 （分析纯，使用前在 105°C 下烘干）；饱和LiBr溶液；国家一级标准物质，水系沉积物GBW07301-GBW07312、土壤GBW07401-GBW07408、岩石GBW07101-GBW07114、GBW07120-GBW07136。

1.3 实验方法

准确称取在 105°C 下烘过的试样 0.5000 g 、 NH_4NO_3 0.300 g 和熔剂 5.000 g 于黄铂金合金坩埚中，搅拌均匀，加入2滴饱和LiBr溶液，置于熔样机上按设定程序熔融制成玻璃融片，用X射线荧光光谱法测定。

1.4 校准曲线

本文选用上述多种国家一级标准物质作为X射线荧光光谱法的校准样品建立校准曲线，各元素的含量范围见表2。

表2 标准样品各组分含量范围

Table 2 Content ranges of each component in standard samples

组分	含量 $\omega/\%$	组分	含量 $\omega/\%$
SiO_2	32.69~90.36	MgO	0.082~41.030
TiO_2	0.004~7.690	CaO	0.100~55.490
Al_2O_3	0.100~29.260	Na_2O	0.045~7.060
Fe_2O_3	0.057~24.750	K_2O	0.010~7.480
MnO	0.004~0.322	P_2O_5	0.003~0.946

2 结果与讨论

2.1 玻璃融片制备方法的条件选择

2.1.1 熔样比例

熔剂与样品质量比例对熔融物的流动性、融片脱模等有一定的影响。本文分别试验了5:1、10:1、15:1的熔样比例，在其他条件完全相同的情况下，本文选择熔样比例为10:1为最佳熔样比例。

2.1.2 熔样温度

按熔剂与样品质量比为10:1的熔样比例，分别在 1000 、 1050 、 1100 、 1150°C 下进行熔样，考虑到融片的质量、易挥发元素以及熔样效果，本文选择熔样温度为 1100°C 。

2.2 基体效应的探讨

本试验采用熔融法制样，保持样品与标准样品熔样条件的一致性，X射线荧光光谱法测定，消除了粒度、矿物效应和减少了基体效应。对于元素间的影响，在建立校准曲线的过程中，利用仪器工作站软件进行了有效的校正。

2.3 方法的精密度

应用本法对B021样品重复制备10个样片，用X射线荧光光谱法进行测量，计算方法的精密度，结果见表3。

表3 精密度试验

Table 3 Precision tests

组分	平均值 (%)	RSD (%)	组分	平均值 (%)	RSD (%)
SiO ₂	41.15	1.52	MgO	18.42	1.12
TiO ₂	0.05	2.85	CaO	8.60	1.86
Al ₂ O ₃	16.52	0.34	Na ₂ O	0.59	2.73
Fe ₂ O ₃	6.91	1.21	K ₂ O	0.30	2.27
MnO	0.11	2.35	P ₂ O ₅	0.01	1.15

2.4 方法的准确度

应用本法对两组共11个地质样品中的主量元素进行了测试，并与其他实验室采用X射线荧光光谱法和化学法测试的数据进行了比对（见表4, 表5），结果基本符合。说明本方法的准确度能够满足样品中各元素定量分析的要求，适用于地质样品的批量分析。

表4 样品组一分析结果对照

Table 4 Comparison of analytical results for group one

		SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	TFe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
B001	A	60.62	0.76	15.88	6.34	0.18	3.93	3.04	2.73	2.50	0.17
	B	60.14	0.78	16.06	6.29	0.18	3.95	3.10	2.76	2.52	0.17
B012	A	51.25	0.15	17.33	4.04	0.10	10.44	8.67	1.95	2.15	0.01
	B	51.50	0.16	17.41	3.93	0.09	10.45	8.82	1.92	2.18	0.01
B013	A	45.57	0.13	3.32	10.42	0.18	30.35	3.20	0.13	0.03	0.01
	B	45.12	0.14	3.20	10.83	0.18	30.47	3.13	0.23	0.03	0.01
B021	A	41.47	0.04	16.41	6.91	0.11	18.23	8.47	0.60	0.31	0.01
	B	41.15	0.05	16.52	6.91	0.11	18.42	8.60	0.59	0.30	0.01
B022	A	49.46	0.18	3.14	8.70	0.19	26.95	7.41	0.37	0.11	0.01
	B	49.31	0.18	3.05	8.69	0.18	27.39	7.47	0.31	0.10	0.01

A: 其他实验室 XRF 测定结果; B: 本方法测定结果

表5 样品组二分析结果对照

Table 5 Comparison of analytical results for group two

		SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	TFe ₂ O ₃	MgO	CaO
B2011650004	A	73.26	0.55	11.45	5.59	—	—
	B	73.75	0.52	11.28	5.17	1.74	0.52
B2011660032	A	66.36	0.82	19.15	3.13	—	—
	B	66.62	0.89	19.67	3.47	0.60	0.33
B2011660004	A	50.94	0.71	15.81	7.23	—	—
	B	51.42	0.70	15.96	7.31	4.46	5.65
B2011920228	A	—	—	—	—	1.30	54.93
	B	0.42	0.00	0.09	0.06	1.22	54.71
B2011920227	A	—	—	—	—	1.69	53.92
	B	0.48	0.00	0.14	0.07	1.80	54.30
B2011920226	A	—	—	—	—	2.20	53.41
	B	0.64	0.00	0.12	0.08	2.16	53.46

A: 其他实验室化学法测定结果; B: 本方法测定结果

数据来源: 西部矿产资源与地质工程教育部重点实验室
长安大学地球科学与资源学院

草莓基地土壤重金属污染评价

摘要:成都市双流县合江镇南天寺村有机草莓采摘园已成为“中国冬草莓繁育基地和有机草莓示范基地”。为了解草莓基地土壤中重金属污染状况,本文利用X射线荧光光谱法(XRF)对草莓基地土壤中重金属 (Pb、Zn、Cu、Ni、Cr)的含量进行测定,采用地累积指数法和富集因子法对草莓基地土壤重金属污染进行评价。结果表明:双流县合江镇南天寺村草莓基地土壤中重金属 (Pb、Zn、Cu、Ni、Cr) 地累积指数均小于0, 污染级别为0级; 富集因子在0.44~0.83之间, 均小于1; 地累积指数法和富集因子法评价结果一致, 表明双流县合江镇南天寺村草莓基地土壤中重金属污染程度为无污染, 重金属 (Pb、Zn、Cu、Ni、Cr) 污染指标符合绿色食品产地环境技术条件及无公害食品产地环境质量要求。研究结果为草莓的无公害生产提供科学依据。

关键词: 土壤重金属污染 地累积指数 富集因子 X射线荧光光谱法 污染评价

成都市双流县合江镇南天寺村有机草莓采摘园已成为“中国冬草莓繁育基地和有机草莓示范基地”。合江镇南天寺草莓基地位于成都市双流县南面,地势平坦,气候比较干燥,比较适宜草莓的生长,草莓长势喜人,周围居民都喜欢食用草莓。目前,草莓销往成都各地,甚至远销北京、上海等各大中城市。因此,草莓的食用是否让人放心成为广大消费者、政府部门和开发商共同关心的热点问题。

随着人类社会工农业现代化和城市化发展,土壤重金属污染是当今世界日益严重的环境问题。土壤重金属污染主要来源于工业“三废”的排放,农业中农药、化肥、污泥的使用,污水灌溉也是加剧土壤重金属污染的途径之一。通过各种途径进入土壤中的重金属难以被微生物降解,迁移性小,很难被清除,易在土壤中富集。当土壤中重金属达到一定的累积程度,会在植物体内富积,严重影响农作物质量,并通过食物链传递到动物和人体内,威胁人类的生存健康。如世界著名的八大公害事件之一“镉米事件”引起的痛痛病就是最好的例证。为了确保食品的无公害生产,根据国家及有关行业标准,必须使土壤环境质量符合绿色食品产地环境技术条件及无公害食品产地环境质量要求。因此,研究草莓的无公害生产具有重要意义。

当前国内外多采用内梅罗综合污染指数法、综合评价法、因子分析法等评价方法对土壤中重金属污染进行评价,这些方法均能准确反映各污染物对土壤的不同作用,并突出高浓度污染物对环境质量的影响,但无法判断人类活动对重金属元素富集程度的影响。为获得人类活动尤其是工业活动对城市土壤的影响。地累积指数法和富集因子法是区分自然与人类活动引起重金属对环境影响评价的重要方法,可以较为准确地判断人类活动对土壤污染的贡献区分自然异常对土壤带来的富集以及环境引发的元素污染与损耗,从自然异常中分离人为异常。根据指数分级确定研究区域的污染程度,为污染治理提供理论依据。

为此,本文利用X射线荧光光谱法(XRF)对双流县合江镇南天寺村草莓基地土壤中重金属 (Pb、Zn、Cu、Ni、Cr)的含量进行测定,采用地累积指数法和富集因子法对草莓基地土壤重金属污染进行评价,以便为草莓的无公害生产提供科学依据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器：X射线荧光光谱仪（XRF1800, 日本岛津）

土壤标样：四川盆地GBW07429(GSS-14)(地球物理地球化学勘查研究所)

1.2 样品的采集

采集地点

成都市双流县合江镇南天寺草莓基地。

采集时间

2011年4月28日

采集方法

首先将所要测量的草莓基地按十字形分割成四块采样区，每个区域按对角线随机性采样，分别采取38个0~10 cm深度的表层土壤样品，为了减少每个区域组内采样的随机误差，将对角线取样的每三个样品混合，并按四分法取样，分别获得代表性的10个样品，分别标记为SS001-10。

1.3 样品的制备

样品预处理

将采集的土壤样品捡除异物,置风干盘中于阴凉处自然风干,摊成2~3 cm的薄层,适时地压碎、翻动,检出碎石、沙砾、动物尸体和植物残渣等杂物.贴上标签,密封保存好。四分法取得大约150 g样品在烘箱内在105℃下烘干24小时,取出等冷却后密封干燥保存好,贴上标签,待压片用。

压片

将预处理好的土壤样品通过100目筛后,用磨碎机磨碎。再将其用塑料环压片,8~10 MPa,保压30 S,退模,取出压片,将制好的样品用样品袋装好贴上标签,待分析用。

1.4 分析方法的建立

称一定量的四川盆地土壤标准样品,按照与1.3相同的条件压片,建立测量XRF的土壤定量分析方法。在测定各种元素的时候,选择不同的测定条件见表1。所选元素为Cu、Zn、Cr、Pb、Ni共五种元素。

靶材：Rh 靶

样品室气体：真空,无滤光片

分析时间：每种元素测量40 s。

表1 元素分析测定条件

元素谱	分析晶体	激发电压 (kV)	所选电压 (kV)	探测器	/时间		
						BG1	BA2
Cr-K α	LiF	7	40	SC	69.25/40	70.7/20	
Ni-K α	LiF	9	40	SC	48.53/40	49.01/10	
Cu-K α	LiF	10	40	SC	44.83/20	46.90/10	
Zn-K α	LiF	11	40	SC	41.75/40	48.06/10	
Pb-L α	LiF	12	40	SC	28.216/40		

2 评价方法简介

利用X射线荧光光谱仪测得的成都市双流县合江镇南天寺草莓基地土壤中重金属含量的实验数据，采用地累积指数法和富集因子法对草莓基地土壤重金属污染进行评价。

2.1 地累积指数法的原理

地累积指数(I_{geo})法是德国海德堡大学沉积物研究所的科学家Muller在1969年提出的,它是研究水环境沉积物中重金属污染程度的定量指标,在欧洲被广泛采用,我国也有学者采用过。近年来被国内外的学者专家广泛用于人为活动产生的重金属对土壤污染的评价。其计算公式如下:

$$I_{geo} = \log_2 \frac{C_n}{1.5 B_n} \quad (1)$$

式中： I_{geo} 为地累积指数； C_n 为样品中元素的实测浓度； B_n 是所测金属元素的平均地球化学背景值，也可采用当地无污染区该元素含量为背景值；1.5为修正指数，主要是考虑到造岩运动等效应可能引起的背景值差异而设定的常数。通过计算得到的指数值可以分为几个级别来表示不同重金属的污染程度。重金属地累积污染指数污染评价标准见表2。本次研究以四川盆地的地球化学背景值作为元素的背景值 B_n ，见表3。

表2 地累积指数污染评价标准

污染指数 (I_{geo})	分级	污染程度
5—10	6	严重污染
4—5	5	重污染
3—4	4	偏重污染
2—3	3	中度污染
1—2	2	偏中度污染
0—1	1	轻度污染
≤ 0	0	无污染

表3 四川盆地土壤背景值($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

元素背景值	Pb	Cu	Zn	Ni	Cr
四川盆地	31	27	96	33	70

2.2 富集因子法的原理

富集因子是评价人类活动对土壤中重金属富集程度影响的参数，为了减少采样和制样过程中人为影响以及保证各指标间的可比性与等效性，以参比元素为参考标准，对测试样品中元素进行归一化处理。参比元素要求不易受所在环境与分析测试过程的影响，性质比较稳定。常用的参比元素为 Sc、Mn、Ti、Al、Fe、Ca。本文选择 Ti 作为参比元素。从实地测试结果看，Ti 含量所有测试指标中最稳定的，Ti 在四川盆地的参照浓度为 4060 mg/kg 。富集因子的数学表达式为：

$$EF = \left(\frac{C_n}{C_{ref}} \right)_{sample} / \left(\frac{B_n}{B_{ref}} \right)_{background} \quad (2)$$

式中: EF 为重金属在土壤中的富集系数; $C_n(\text{ sample}), B_n(\text{ back-ground})$ 为某元素在测试区和参照区浓度; $C_{ref}(\text{ sample}), B_{ref}(\text{ back-ground})$ 为参比元素在测试区和参照区浓度。

根据富集因子将重金属污染分为 5 个级别 (见表 4)。EF > 1, 说明该元素相对富集受到人为活动的影响; EF ≈ 1, 则该元素来源于地壳风化, 由此可评价某种污染源的贡献率并获得该地区元素的富集程度与污染状况。

表4 富集因子与重金属污染程度的关系

富集因子 EF	重金属污染程度
EF < 2	无污染—轻微污染
2 ≤ EF < 5	中污染
5 ≤ EF < 20	重污染
20 ≤ EF < 40	严重污染
≥ 40	极重污染

3 结果与讨论

3.1 草莓基地土壤重金属含量测定结果

利用X射线荧光光谱法(XRF)对双流县合江镇南天寺村草莓基地土壤中重金属 (Pb、Zn、Cu、Ni、Cr)的含量进行测定, 结果见表5。

表5 草莓基地土壤重金属含量测定结果(mg.kg⁻¹)

土壤样品编号	Pb	Cu	Zn	Ni	Cr
SS001	34	27	68	32	65
SS002	33	26	60	30	139
SS003	33	26	66	28	62
SS004	30	26	62	31	62
SS005	35	25	66	29	63
SS006	31	26	66	31	64
SS007	32	23	57	28	61
SS008	28	24	56	28	59
SS009	34	25	60	30	60
SS010	28	25	61	29	63

3.2 草莓基地土壤重金属污染地累积指数法评价结果

根据表5中双流县合江镇南天寺村草莓基地土壤重金属含量测定结果, 采用地累积指数法对草莓基地土壤重金属污染进行评价, 结果见表6。

表6 草莓基地土壤重金属污染地累积指数法评价结果

重金属元素	地累积指数法(I_{geo})			分级	污染程度
	平均值	最大值	最小值		
Pb	-0.55	-0.40	-0.73	0	无污染
Cu	-0.68	-0.58	-0.82	0	无污染
Zn	-0.65	0.3	-1.36	0	无污染
Ni	-0.68	-0.63	-0.82	0	无污染
Cr	-0.64	0.40	-0.83	0	无污染

由表6可看出，双流县合江镇南天寺村草莓基地土壤中重金属 (Pb、Zn、Cu、Ni、Cr) 地累积指数(I^{geo})最大为Zn和Cr, 分别为0.3和0.4, 其余重金属均小于0. 所评价的五种重金属地累积指数(I^{geo})均值都小于0, 污染级别为0级, 污染程度为无污染。表明双流县合江镇南天寺村草莓基地土壤未受到重金属污染。

3.3 草莓基地土壤重金属污染富集因子法评价结果

根据表5中双流县合江镇南天寺村草莓基地土壤重金属含量测定结果，采用富集因子法对草莓基地土壤重金属污染进行评价，结果见表7。

表7 草莓基地土壤重金属污染富集因子法评价结果

重金属元素	富集因子 (EF)			污染程度
	平均值	最大值	最小值	
Pb	0.77	0.83	0.68	无污染
Cu	0.70	0.76	0.64	无污染
Zn	0.49	0.53	0.44	无污染
Ni	0.68	0.73	0.64	无污染
Cr	0.75	1.51	0.64	无污染

由表7可看出，双流县合江镇南天寺村草莓基地土壤中重金属 (Pb、Zn、Cu、Ni、Cr) 富集因子 (EF) 在0.44~0.83之间，均小于1，说明双流县合江镇南天寺村草莓基地土壤中重金属来源于地壳风化，重金属污染程度为无污染，其结果与地累积指数法评价结果一致。

4 结论

本文利用X射线荧光光谱法(XRF)对双流县合江镇南天寺村草莓基地土壤中重金属 (Pb、Zn、Cu、Ni、Cr)的含量进行测定，采用地累积指数法和富集因子法对草莓基地土壤重金属污染进行评价，结果表明：

(1) 双流县合江镇南天寺村草莓基地土壤中重金属 (Pb、Zn、Cu、Ni、Cr) 地累积指数 (I^{geo})均小于0, 污染级别为0级, 污染程度为无污染。

(2) 双流县合江镇南天寺村草莓基地土壤中重金属 (Pb、Zn、Cu、Ni、Cr) 富集因子 (EF) 在0.44~0.83之间，均小于1，重金属污染程度为无污染。

(3) 地累积指数法和富集因子法对双流县合江镇南天寺村草莓基地土壤中重金属 (Pb、Zn、Cu、Ni、Cr) 污染评价结果结果一致。

(4) 评价结果表明双流县合江镇南天寺村草莓基地土壤未受到重金属污染。说明双流县合江镇南天寺村草莓基地土壤中重金属 (Pb、Zn、Cu、Ni、Cr) 污染符合绿色食品产地环境技术条件及无公害食品产地环境质量要求。研究结果为草莓的无公害生产提供科学依据。

数据来源：成都信息工程学院资源环境学院

大气环境模拟与污染控制四川省高校重点实验室

岛津 XRF-1800 型 X 射线荧光光谱仪在多目标地球化学调查中的应用

摘要: 采用高密度低压聚氯乙烯镶边、垫底压制地质粉末样品,用岛津 XRF-1800 型 X 射线荧光光谱仪分析测定多目标地球化学调查样品中的 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TFe_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 、 Ba 、 Br 、 Cl 、 Ga 、 V 、 Mn 、 Zn 、 Y 、 Zr 、 Nb 、 Th 、 Rb 、 Sr 、 Pb 、 P 、 Cr 和 Ti 等 30 个组分。针对地质样品的特点,加入高铝、高钙、高铁和高钛标样进行回归,对特殊样品交其他方法定值后作为标样参与回归,进而建立了多种工作曲线(硅酸盐型工作曲线,碳酸盐型工作曲线等)利用仪器特有的重新计算功能,对于不同的样品选用合适的工作条件进行计算。使用经验系数法和康普顿散射线内标法校正基体效应,方法简便、快速,其精密度和准确度完全满足多目标地球化学调查样品测试的质量要求。

关键词: 多目标地球化学调查; X 射线荧光光谱法; 粉末样品; 重新计算

X 射线荧光光谱分析具有试样制备简单,分析速度快,精度高,成本低等优点,已成为国民经济众多领域分析手段之一。在 20 世纪 80 年代 1:20 万化探样品的 39 元素分析中,它独立分析其中的 24 元素,形成了以 X 射线荧光光谱法为主的样品分析系统,产生了巨大的经济效益。

在当前的国土资源大调查中,多目标地球化学调查样品要求分析 54 个元素,与化探 1:20 万相比,新增加了 Br 、 Cl 、 Ga 等 15 个项目,新增的这些项目大多数采用酸溶或碱溶方法分解样品,流程长,劳动强度大,方法不适合大批量样品的分析测定。为了充分发挥 X 射线荧光光谱仪在国土资源大调查的应用,本文采用粉末压片,使用新一代仪器 XRF-1800 型 X 射线荧光光谱仪对样品进行分析。

1 实验部分

1.1 仪器和测量条件

日本岛津公司的 1800 型波长扫描型 X 射线荧光光谱仪:4.0KW 高功率,高透射率铑靶 X 光管,PCXRF 分析软件,ASF-40 自动样品供给器。S(D)BW-S 微机控制补偿式交流稳压器。BLK II-8FF-B 型外部循环水。

在土壤,水系沉积物等地质样品中,主量元素(质量分数)变化范围很大,例如 SiO_2 从 0.30%到 90.36%, CaO 从 0.10%到 55.49%,微量(痕量)元素间的含量差别也很大,从 10^{-6} 到 10^{-2} 。为了对样品中的 30 个元素进行测量,必须对每个元素的分析条件(包括元素的激发电流电压,分析线,背景扣除,干扰谱线,分析晶体,狭缝,探测器的)进行选择。特别是对 Br 、 Cl 等元素的测量采用了以下措施:①使用 PCXRF 分析软件中的定性分析条件,扫描标准样品,对定性扫描谱图进行分析,仔细地选择无干扰的背景位置和对谱峰干扰的元素;②对痕量元素,适当增加扫描时间③对于无干扰的痕量元素的分析线,采用标准狭缝,以提高灵敏度。各个元素的测量条件见表 1。

表 1 分析元素的测量条件

Table 1 Measuring condition of elements

元素 Ele.	分析线 Line	晶体 Crystal	狭缝 Slit	滤光片 Fliter	探测器 Detector	电压 KV	电流 mA	2 θ /($^{\circ}$)			PHA ^①	
								峰角 Peak	背景		LL	UL
									Bg ₁	Bg ₂		
Cl	K	Ge	Std	---	FPC	30	120	92.740	94.500		20	106
S	K	Ge	Std	---	FPC	30	120	110.720	112.500		24	100
P	K	Ge	Std	---	FPC	30	120	141.000	143.030		20	88
Al	K	PET	Std	---	FPC	30	120	144.64			20	100
Si	K	PET	Std	---	FPC	30	120	108.90			20	92
Na	K	SX-52	Std	---	FPC	30	120	27.500	30.000		26	112
Mg	K	SX-52	Std	---	FPC	30	120	22.700	25.000		24	100
K	K	LiF200	Std	---	FPC	30	120	136.69			20	90
Ca	K	LiF200	Std	---	FPC	30	120	113.09			26	90
Ba	L	LiF200	Res	---	FPC	40	90	87.170	88.500		14	100
Ti	K	LiF200	Res	---	FPC	40	90	86.100	85.000		12	100
La	L	LiF200	Std	---	FPC	60	60	83.000	84.500		16	98
V	K	LiF200	Std	---	SC	60	60	76.940	76.200		22	88
Cr	K	LiF200	Std	---	SC	60	60	69.360	70.500		22	92
Ce	L ₁	LiF200	Std	---	SC	60	60	66.500	67.200		24	88
Nd	L ₁	LiF200	Std	---	SC	60	60	65.150	65.750		24	86
Mn	K	LiF200	Std	---	SC	60	60	63.000	65.800		24	86
Fe	K	LiF200	Std	---	SC	60	60	57.520			20	85
Ni	K	LiF200	Std	---	SC	60	60	48.670	49.500		20	84
Hf	L	LiF200	Std	---	SC	60	60	45.900	46.700		20	74
Cu	K	LiF200	Std	---	SC	60	60	45.000	46.700		20	85
Zn	K	LiF200	Std	---	SC	60	60	41.800	42.400		20	85
As	K	LiF200	Std	---	SC	60	60	34.008	33.408		20	85
Bi	L	LiF200	Std	---	SC	60	60	33.010	34.800		20	84
Br	K	LiF200	Std	---	SC	60	60	30.000	31.000		20	80
Rh	K	LiF200	Std	---	SC	60	60	18.400			20	80
Co	K	LiF220	Std	---	SC	60	60	77.900	78.700		20	90
Ga	K	LiF220	Std	---	SC	60	60	56.100	57.000		20	84
Pb	L ₁	LiF220	Std	---	SC	60	60	40.300	40.960		20	84
Th	L	LiF220	Std	---	SC	60	60	39.200	38.646		20	85
Rb	K	LiF220	Std	---	SC	60	60	37.900	38.600		20	85
Sr	K	LiF220	Std	---	SC	60	60	35.800	35.100		20	86
Y	K	LiF220	Std	---	SC	60	60	33.800	34.700		20	85
Zr	K	LiF220	Std	---	SC	60	60	32.000	32.800		20	85
Nb	K	LiF220	Std	---	SC	60	60	30.400	30.800		20	85
Mo	K	LiF220	Std	Zr	SC	60	60	28.500	27.700	28.8	14	80

注：①PHA 为脉冲高度分析器，LL 为下限，UL 为上限。

②Std 为标准狭缝，Res 为高分辨狭缝。

1.2 样品制备

区域化探样品数量大，要求制样方法简便快捷，元素的检出限低，而且要求成本低，因此，采用粉末压片法制样。称取颗粒度 200 目的样品约 4 g，于 105℃烘箱烘干 2.5 h，稍冷后

用高密度低压聚乙烯镶边衬底，在 20 吨压力下，压制直径为 32 mm，镶边外径为 40 mm 的圆片。试料片表面应光滑，无裂纹。压制完成的试料片在非测量面贴上标签或用记号笔编写样号，放入干燥器内保存，防止吸潮和污染。测量时，只能拿试料片的边缘，避免测量面被沾污。标准样品和未知样品采用相同的条件制备，保持一致性。

1.3 标准样品的选择与制备

标准样品应与待分析样品具有相似的类型，即在结构、矿物组成、粒度和化学组成上相似，而且各元素应具有足够宽的含量范围和适当的含量梯度。选用水系沉积物 GBW07301~GBW07312、GSD-21~GSD-34、土壤 GBW07401~GBW07408、覆盖区土壤 GSS10~GSS16、岩石 GSR-1~GSR-12、GSR-21~GSR-30、超基性岩 GBW07101~GBW07102、GNM01~GNM08 及自配样品 S001 等系列样品，并进行回归分析。这套标准样品基本上覆盖了地质样品各元素的含量范围。

表 2 标准样品中各元素的含量范围

Table 2 Concentration range for elements in Calibration Samples

组分	含量范围	组分	含量范围	组分	含量范围
Comp.	$W_B / 10^{-2}$	Comp.	$W_B / 10^{-6}$	Comp.	$W_B / 10^{-6}$
Na ₂ O	0.008 ~ 7.16	Cl	20 ~ 5700	Zn	28 ~ 498
MgO	0.082 ~ 41.03	S	48 ~ 940	As	0.66 ~ 220
Al ₂ O ₃	0.10 ~ 29.26	P	13 ~ 4130	Bi	0.06 ~ 50
SiO ₂	0.30 ~ 90.36	Ba	118 ~ 1053	Br	0.25 ~ 40
K ₂ O	0.009 ~ 7.48	Ti	16 ~ 46100	Co	2.4 ~ 102
CaO	0.10 ~ 55.49	La	30 ~ 90	Ga	14.1 ~ 30
Fe ₂ O ₃	0.057 ~ 24.75	V	3.81 ~ 130	Pb	1.4 ~ 731
		Cr	2.64 ~ 10700	Th	0.11 ~ 79.3
		Ce	58 ~ 192	Rb	0.34 ~ 470
		Nd	21 ~ 62	Sr	24 ~ 340
		Mn	173 ~ 2490	Y	0.42 ~ 67
		Ni	2.3 ~ 2500	Zr	3 ~ 2800
		Hf	2.9 ~ 20	Nb	0.2 ~ 95
		Cu	3.2 ~ 1230	Mo	0.35 ~ 18

1.4 基体效应及谱线重叠干扰校正

基体效应对地质样品来说相当严重，是元素分析误差的主要来源。因此，如何减小或校正基体效应，对地质样品的 X 荧光分析来说相当重要。

1.4.1 主微量元素间基体效应的校正

对于 Na₂O、MgO、Al₂O₃、SiO₂、K₂O、CaO、Fe₂O₃、Ti、Mn、Cl、La、Ba 和 Cr 等组分，采用经验系数法校正基体效应，岛津公司 PCXRF 分析软件采用的校正公式为 L—T 方程：

$$W_i = X_i (1 + d_j W_j + \dots) - (L_j W_j + \dots) \quad (1)$$

$j \neq i$

$$X_i = b \cdot I_i + c$$

式中： W_i 为分析元素 i 的校正分析值； X_i 为分析元素 i 的未校正分析值； d_j 为校正因基体元素 j 的吸收增强效应而引起分析值变化的综合吸收或增强校正系数； L_j 为重叠校正系数； W_j 为基体元素 j 的含量。

1.4.2 微量元素基体效应校正

对于 Cu、Ni、Nb、Zr、Br、As、Ga、Hf、Y、Sr、Rb、Pb、Th、Zn 和 Co，采用经验系数法和康普顿散射线内标法校正基体效应。

1.4.3 谱线重叠干扰的校正

谱线重叠干扰的校正，用多个标准样品，由方程(1)通过线性回归求得各元素的谱线重叠干扰校正系数。

2 结果与讨论

2.1 检出限

方法检出限采用校正曲线法计算，用多个低含量试样校正曲线($W_i=aI+b$)，算出含量为零($W=0$)时的 X 射线荧光强度($I_0=-b/a$)。根据 X 射线荧光分析检出限的表达式：

$$L_{Di}=3S_0/m_i=L_D=\frac{3}{m_i}\sqrt{\frac{I_0}{t}}$$

式中 L_D ——检出限($\mu\text{g/g}$)， m_i ——分析元素灵敏度为校正曲线斜率(a)的倒数 $m_i=1/a[\text{cps}/(\mu\text{g/g})]$ ； I_0 为零含量时

计数率($I_0=-b/a$)，其标准偏差 $S_0=\sqrt{\frac{I_0}{t}}$ ， t 为元素分析线测量时间(s)。

各元素的方法检出限见表 3：

表 3 方法的检出限

Table 3 Detection limits of the method

组分 Comp.	L_D ($\mu\text{g/g}$)		组分 Comp.	L_D ($\mu\text{g/g}$)	
	方法检出限	多目标地球化学调查 样品要求的检出限		方法检出限	多目标地球化学调查 样品要求的检出限
Na ₂ O	60.0	1000	Cr	2	5
MgO	60.0	500	Ce	6	2
Al ₂ O ₃	80.0	500	Mn	9.0	10
SiO ₂	140.0	1000	Ni	1.5	2
K ₂ O	60.0	500	Cu	1.2	1
CaO	60.0	500	Zn	2.0	4
Fe ₂ O ₃	80.0	200	Br	0.5	1.5
Cl	8.0	20	Co	0.8	1
P	6.0	10	Ga	1.2	2
Ba	8.0	10	Pb	1.6	2
Ti	11.0	10	Th	2.2	2
La	6.6	5	Rb	1.5	3
V	4.6	5	Sr	1.0	5
Zr	2.8	2	Y	0.8	1
Nb	1.0	2			

本法既校正了 X 光管杂质谱线重叠的干扰，又校正了基体效应的影响等，因此，采用本法计算出来的检出限和实际报出的结果更接近。

2.2 方法的精密度与准确度

采用粉末压片法制样，对 GBW07401、GBW07402、GBW07403 和 GBW07408 这 4 个土壤标样进行 10 次测量，将所得的结果进行统计，得待测元素的精密度和准确度见表 4：

表 4 方法的精密度试验结果和分析结果对照

Table 4 The Result of the Precision Test and A comparison of analytical results

组分	GBW07401			GBW07402			GBW07403			GBW07408		
	标准值	测量值	RSD %	标准值	测量值	RSD %	标准值	测量值	RSD %	标准值	测量值	RSD %
Na ₂ O	1.66	1.55	1.01	1.62	1.69	1.04	2.71	2.78	0.59	1.72	1.55	0.50
MgO	1.81	1.66	0.29	1.04	1.09	0.30	0.58	0.59	0.23	2.38	2.41	0.21
Al ₂ O ₃	14.18	14.08	0.38	10.31	10.24	0.45	12.24	11.98	0.25	11.92	11.66	0.51
SiO ₂	62.6	62.48	0.31	73.35	71.98	0.23	74.72	75.20	0.15	58.6	57.8	0.18
K ₂ O	2.59	2.60	0.21	2.54	2.55	0.22	3.04	3.05	0.19	2.42	2.41	0.15
CaO	1.72	1.72	0.15	2.36	2.38	0.16	1.27	1.27	0.20	8.27	8.18	0.19
Fe ₂ O ₃	5.19	5.24	0.18	3.52	3.49	0.17	2.00	1.98	0.18	4.48	4.53	0.14
Cl	70	70.5	--	62	61	--	57	56	--	68	65	--
P	735	745	0.90	446	451	0.86	320	332	0.80	775	770	0.72
Ba	590	610	0.56	930	925	0.55	1210	1223	0.49	480	480	0.61
Ti	4830	4900	0.27	2710	2742	0.28	2240	2309	0.21	3800	3767	0.23
La	34	31	2.34	164	159	2.45	21	23	2.01	36	38	2.68
V	86	90	1.21	62	59	1.08	36	37	1.11	81	77	1.08
Cr	62	63	0.78	47	46	0.65	32	31	0.70	68	70	0.59
Ce	70	73	2.12	402	416	1.06	39	37	1.66	66	69	1.48
Mn	1760	1764	0.64	510	505	0.45	304	305	0.57	650	642	0.46
Ni	20.4	20.1	0.35	19.4	20	0.32	12	11.2	0.33	31.5	32	0.38
Cu	21	20.9	1.05	16.3	16.1	1.11	11.4	11.9	1.06	24.3	23.9	0.95
Zn	680	672	0.57	42	41	0.79	31	30.7	0.75	68	65	0.56
Br	2.9	3.0	6.45	4.5	4.3	8.99	4.3	4.4	9.08	2.5	2.5	6.02
Co	14.2	15.0	3.21	8.7	8.3	2.77	5.5	5.5	2.01	12.7	11.9	1.96
Ga	19.3	18.8	1.04	12.0	12.5	1.13	13.7	13.2	0.98	14.8	14.5	1.00
Pb	98	95	2.78	20	20.5	1.68	26	27	2.08	21	20.3	1.79
Th	11.6	11.9	3.02	16.6	15.8	3.33	6	5.6	5.03	11.8	12.4	2.57
Rb	140	139	0.45	88	86.5	0.41	85	86	0.31	96	96	0.22
Sr	155	155	0.17	187	184	0.22	380	379	0.18	236	229	0.30
Y	25	24	0.25	22	21.7	0.21	15	15.3	0.18	26	26.6	0.19
Zr	245	249	0.44	219	214	0.41	246	241	0.40	229	230	0.38
Nb	16.6	16.3	0.27	27	26.7	0.25	9.3	9.8	0.31	15	14.6	0.35

注：①表中测量值为 10 次测量的平均值，单位为 Na₂O~Fe₂O₃ 为 10⁻²，Cl~Nb 为 10⁻⁶

②因 Cl 的测量值随测量次数的增加而无规律增加，故不能给出 RSD%。

2.3 Cl 元素的测量

在同一样品的测量中，随着测量次数的增加，Cl 的测定结果无规律增加，这可能是在 X 射线照射下，Cl 在表面富积的原因，为了得到准确的分析结果，本法采用新制的样品，先测量 Cl 元素，然后测定其他元素。

3. 结论

(1) 采用粉末压片制样，用经验系数法和康普顿散射线内标法校正基体效应，用 XRF-1800 型 X 射线荧光光谱仪测定覆盖区多目标地球化学样品多元素方法简便，快速，准确，成本低。但考虑到多种分析方法配套方案的实用性，本法承担 18~24 个元素。

(2) 由于地质样品的复杂多样性，对于不同类型的样品分别抽取一部分，由其他方法定值，作为标准物质参与回归，弥补国家一级标准物质的不足，在硅酸盐为主的分析条件组上进而建立碳酸盐，高铁钛等类型的分析条件组，可对不同类型的样品选用合适的工作曲线进行重新计算，无需重新测量。

(3) 由于基体元素的差异较大，导致部分微量元素如：Cr、Th、Pb、Cu 等用 X 射线荧光法测定结果不准确，交由其他分析方法分析。

(4) Cl 元素易受污染，制备好的样品要放在干燥器内，尽快测量，且要首先测定 Cl 元素。

(5) 40 位自动进样器利用推举机构的摇臂方式进样为样品分析提供了可靠的自动分析系统，夜间分析无需专人值守。在降低分析成本的同时大大提高了工作效率，对样品量巨大的多元素分析具有突出优势。

数据来源：湖北省地质实验研究所



土壤中多元素的 X 射线荧光光谱分析

摘要: 用直接粉末压片法, 对 GSS 系列(GBW07401~07408), 国家一级土壤标准物质, 进行了 X 射线荧光光谱分析, 选择其中的近 40 个元素, 除主量元素外, 多为 ppm 量级。用制定的工作曲线测试了该 8 样品标样, 并用该系列中另一样品, GSS-12(GBW07426, 新疆北部土壤) 进行准确度和精度测试, 结果比较令人满意。

关键词: 土壤样品 X 射线荧光光谱分析 迭代法重叠系数测定 基体效应校正 直接粉末压片法

土壤中各元素含量的分析测定对环境勘查, 地球化学研究, 环境污染监控有着十分重大的意义。在诸多的元素含量分析方法中, 恐怕没有哪一种方法能比 X 射线荧光光谱分析更简便与快捷, 在它的检测能力范围内, 也没有哪种方法比它具有更高的重复精度, 我们用顺序式 X 射线荧光光谱仪对国家土壤标样中近 40 个元素进行了分析, 采用粉末直接压片, 重点关注低微含量, 精细测定了元素间重叠干扰系数 K 值和正确处理了基体效应, 成功的制定了工作曲线, 用本套标的 8 样品进行了单次验证性测试, 用该 GSS 系列中的另一国标样 GBW07426, 新疆北部土壤, 进行了对未知样的准确度和精确度测定, 结果与标准符合较好。我们还进行了短时实验, 缩短了总体测量时间, 结果也满意。

1 试验部分

1.1 试样制备

样品在 105~110℃ 烘箱烘干 1 h, 加入硼酸作为粘合剂, 利用南京和澳 YY-600 型压样机压制成直径 40 mm, 厚 4 mm 的镶边衬底样品。

1.2 标准样品

用国家一级标准物质 GSS 中的 GBW07401~07408, 8 样品制定工作曲线, 验证样选自同系列的 GBW07426, 新疆北部土壤。

1.3 仪器与测量条件

仪器: 岛津 XRF-1800 型顺序式 X 射线荧光光谱仪; 4 kW 铑靶 X 射线管; 40 T 油压机

电压和电流选择: 选用 90% 功率, 即 3.6 kW, 对原子序数为 20 的钙及以上元素, 无论选择 K 系或 L 系, 都用 60 kV×60 mA; 20 以下元素用 30 kV×120 mA, 这两种组合有助于将各元素的荧光灵敏度强度提高至最佳, 同时也不会过多更换电压和电流, 以利系统稳定和减少因更换电流、电压而增加的时间。

线系选择: 原子序数在 50~58 之间的元素, 其 K 系有着比 L 系激发高的荧光灵敏度强度, 原则上使用 K 系激发, 但若在此 K 系激发时遇有难以排解的元素间重叠干扰时, 也使用 L 系, 如: La (57) 和 Ba(56) 两元素; 原子序数为 49 及以下元素都选用 K 系, 且都用 $K\alpha$ 线, 包括元素 As, Pb 的 $L\alpha$ 对 As 的 $K\alpha$ 线重叠干扰系数用迭代法计算出, 这使 As 的检测限提高约 10 倍; 原子序数 59 及以上元素都选 L 系, 除 Pb 用 $L\beta$ 线外都用 $L\alpha$ 线。具体测量条件详见表一。

表一 分析元素及测量条件

元素	电压 (kv)	电流 (mA)	分析线	分晶体	探测器	P H A		测量 模式	准直器	衰减器	测量时间(s)	
						下限	上限				P	B
Th	60	60	La	LiF	SC	20	80	P—2BG	Std	关	10	10
Bi	60	60	La	LiF	SC	20	80	P—1BG	Std	关	10	10
Pb	60	60	Lβ1	LiF	SC	20	80	P—2BG	Std	关	10	10
W	60	60	La	LiF	SC	20	80	P—1BG	Std	关	20	20
Hf	60	60	La	LiF	SC	24	72	P—2BG	Std	关	20	20
Nd	60	60	La	LiF	SC	20	80	P—2BG	Std	关	20	20
Pr	60	60	La	LiF	SC	20	80	P—2BG	Std	关	40	20
Ce	60	60	Kα	LiF (220)	SC	20	80	P—2BG	Std	关	10	10
La	60	60	La	LiF	SC	20	80	P—2BG	Std	关	10	10
Ba	60	60	La	LiF	SC	20	80	P—1BG	Std	关	10	10
Sb	60	60	Kα	LiF	SC	20	80	P—3BG	Std	关	10	10
Sn	60	60	Kα	LiF	SC	20	80	P—2BG	Std	关	10	10
Mo	60	60	Kα	LiF	SC	20	80	P—1BG	Std	关	10	10
Nb	60	60	Kα	LiF	SC	20	80	P—2BG	Std	关	10	10
Zr	60	60	Kα	LiF	SC	25	75	P—1BG	Std	关	10	10
Y	60	60	Kα	LiF	SC	20	80	P—2BG	Std	关	10	10
Sr	60	60	Kα	LiF	SC	20	80	P—2BG	Std	关	10	10
Rb	60	60	Kα	LiF	SC	20	80	P—2BG	Std	关	10	10
Br	60	60	Kα	LiF	SC	20	80	P—2BG	Res	关	20	20
As	60	60	Kα	LiF	SC	20	80	P—2BG	Std	关	20	20
Ga	60	60	Kα	LiF	SC	20	80	P—2BG	Std	关	20	20
Zn	60	60	Kα	LiF	SC	20	80	P—2BG	Std	关	20	20
Cu	60	60	Kα	LiF	SC	20	80	P—2BG	Std	关	10	10
Ni	60	60	Kα	LiF	SC	20	80	P—2BG	Std	关	20	20
Co	60	60	Kα	LiF	SC	20	80	P—1BG	Std	关	10	10
Fe	60	60	Kα	LiF	SC	20	80	P	Std	开	5	
Mn	60	60	Kα	LiF	SC	20	80	P—1BG	Res	关	10	10
Ti	60	60	Kα	LiF	SC	20	80	P—1BG	Std	关	10	10
V	60	60	Kα	LiF	SC	20	80	P—1BG	Std	关	10	10
Cr	60	60	Kα	LiF	SC	20	80	P—2BG	Std	关	20	20
Sc	60	60	Kα	LiF	SC	20	80	P—1BG	Std	关	20	20
Ca	60	60	Kα	LiF	FPC	25	75	P	Res	关	5	
K	30	120	Kα	LiF	FPC	20	80	P—1BG	Std	关	5	10
S	30	120	Kα	Ge	FPC	20	80	P—1BG	Std	关	10	10
P	30	120	Kα	Ge	FPC	20	80	P—1BG	Std	关	20	10
Si	30	120	Kα	PET	FPC	20	80	P	Std	开	5	
Al	30	120	Kα	PET	FPC	20	80	P	Std	开	5	
Mg	30	120	Kα	TAP	FPC	20	80	P—1BG	Std	关	10	10
Na	30	120	Kα	TAP	FPC	20	80	P—1BG	Sen	关	10	10

注:

- 1) 准直器中的 Std 表示标准狭缝, Sen 表示高灵敏狭缝, Res 表示高分辨狭缝, 应用 Res 部分是提高分辨率, 部分是为降低计数率。
- 2) 衰减器打开的目的是抑制高的计数率, 而不至去降低电流。
- 3) 低微含量元素一般扣双背景, 但若有其他元素重叠干扰时, 只扣无干扰测的背景。As 是特例, Pb 的 La 与 As 的 Kα 几乎完全重叠, 扣双背景有利。

2 试验结果与讨论

2.1 重叠系数测定

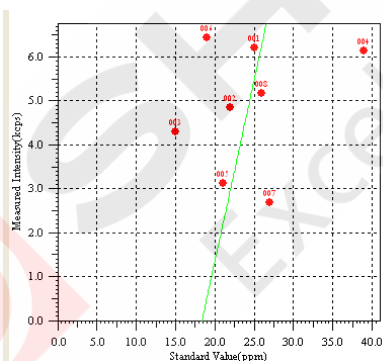
在这套 8 样品的标样中，元素间的重叠干扰有多对，且有些是连环干扰，甲重叠干扰乙，乙又重叠干扰丙等；个别元素如 Y，受到二个元素的重叠干扰。按 ASTM E1622 标准方法测定了重叠干扰 K 值，结果见表二。

表二 元素间的重叠干扰及重叠干扰系数 K 值

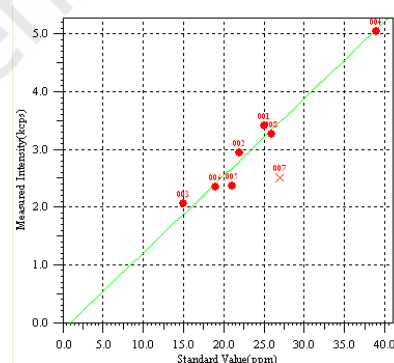
被干扰元素	干扰元素线系	K 值
Th (L α)	Bi (L β)	0.63 (Bi L α)
Ba (L α)	Ti (K α)	0.00155 (Ti K α)
Pr (L α)	La (L β 1)	0.40(La L α)
Mo (K α)	Zr (K β)	0.0047 (Zr K α)
Zr (K α)	Sr (K β)	0.036 (Sr K α)
Y (K α)	Pb (L γ 1)	0.012 (Pb L β 1)
	Rb (K β)	0.22 (Rb K α)
As (K α)	Pb (L α)	0.85 (Pb L β 1)
Co (K α)	Fe (K β)	0.0165 (Fe K α)
Mn (K α)	Cr (K β)	0.20 (Cr K α)
V (K α)	Ti (K β)	0.025 (Ti K α)
Cr (K α)	V (K β)	0.018 (V K α)

注：应该说 Ba L α 与 Ti K α 是互为干扰，但 Ti 含量要明显高于 Ba 的含量，对 Ti 的影响可以忽略。

在测量程序中加入这些重叠校正后，工作曲线上的离散点基本回归至过零点的直线上。作为典型的例子，Y（钇）元素重叠校正前后的效果见图一和图二。



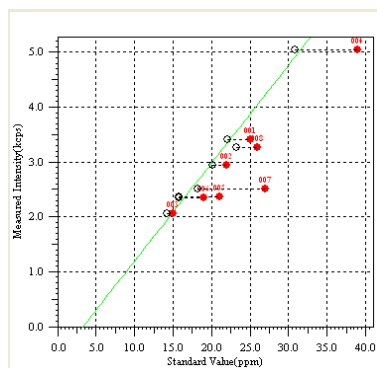
图一 Y 元素重叠校正前的工作曲线



图二 Y 元素重叠校正后的工作曲线

2.2 基体效应及其处理

在土壤中，主量成份依次是：SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO 和 MgO，也含有较高含量的 Ti、Na 和 K。元素间的基体效应十分明显且复杂，岛津公司的分析软件提供了基体元素间的校正方法。在 K 系中，Si、Al、Mg、Na 等轻元素进行了相互间的吸收和增强校正；用 Ti 和 Ca 对 Mn 进行了吸收校正；Cr、V 两元素用 Fe 作了增强校正；Ti 元素用 Fe 和 Ca 作了增强和吸收校正；从原子序数为 28 的 Ni 至 41 的 Nb，和 L 系中的序数为 74 的 W 及以上元素，都用 Fe 作了吸收校正，效果都是良好的，见图三 Y 元素再经基体校正后的工作曲线。



图三 Y元素基体校正后的工作曲线

2.3 测量结果

2.3.1 建立工作曲线用的8样品套标的单次测量结果

结果见表三，表中序号1~8分别代表标准GBW07401~07408。

表三 GSS-1~GSS-8 (GBW07401~07408)的测量结果

标样	Th (ppm)		Bi (ppm)		Pb (ppm)		W (ppm)		Hf (ppm)		Nd (ppm)	
	标准值	测量值	标准值	测量值	标准值	测量值	标准值	测量值	标准值	测量值	标准值	测量值
1	11.6±0.7	11.8	1.2±0.1	1.8	98±6	95	3.1±0.3	3.6	6.8±0.8	8	28±2	33
2	16.6±0.8	16.1	0.38±0.04	—	20±3	19	1.08±0.22	1.5	5.8±0.9	9	210±14	208
3	6.0±0.5	6.2	0.17±0.03	0.4	26±3	28	0.96±0.12	2.3	6.8±0.8	13	18.4±1.7	29
4	27±2	27.2	1.4±0.13	—	58±5	58	6.2±0.5	8.7	14±2	13	27±2	15
5	23±2	21.5	41±4	42	552±29	547	34±2	34.7	8.1±1.7	9	24±2	24
6	23±2	22.5	49±5	50	314±13	320	90±7	94	7.5±0.8	7	21±2	15
7	9.1±0.7	9.9	0.2±0.04	—	14±3	13	1.2±0.2	—	7.7±0.5	8	45±2	46
8	11.8±0.7	11.4	0.3±0.04	0.9	21±2	21	1.7±0.2	3.0	7.0±0.8	7	32±2	32

(续表三)

标样	Pr (ppm)		Ce (ppm)		La (ppm)		Ba (ppm)		Sb (ppm)		Sn (ppm)	
	标准值	测量值	标准值	测量值	标准值	测量值	标准值	测量值	标准值	测量值	标准值	测量值
1	7.5±0.5	7	70±4	66	34±2	31	590±32	607	0.87±0.21	0	6.1±0.7	4
2	57±6	65	402±16	402	164±11	163	930±52	943	1.3±0.2	0	3.0±0.3	3
3	4.8±0.4	0	39±4	45	21±2	23	1210±65	1199	0.4±0.08	1	2.5±0.3	4
4	8.4±0.7	8	136±11	136	53±4	57	213±20	226	6.3±1.1	9	5.7±0.9	5
5	7.0±1.2	8	90±10	85	36±4	37	296±26	326	35±5	31	18±3	20
6	5.8±0.6	3	66±6	95	30±2	36	118±14	119	60±7	66	72±7	72
7	11±1	5	98±11	99	46±5	62	180±27	164	0.42±0.09	—	3.6±0.7	7
8	8.3±0.8	6	66±7	68	36±3	26	480±23	433	1.0±0.2	0	2.8±0.3	3

(续表三)

标样	Mo (ppm)		Nb (ppm)		Zr (ppm)		Y (ppm)		Sr (ppm)		Rb (ppm)	
	标准值	测量值	标准值	测量值	标准值	测量值	标准值	测量值	标准值	测量值	标准值	测量值
1	1.4±0.1	1.5	16.6±1.4	16	245±12	253	25±3	26	155±7	157	140±6	139
2	0.98±0.1	1.1	27±2	25	219±15	205	22±2	21	187±9	181	88±4	85
3	0.31±0.0	0.2	9.3±0.5	10	246±14	245	15±2	17	380±16	382	85±4	87
4	2.6±0.3	3.4	38±3	37	500±42	504	39±6	40	77±6	78	75±4	77
5	4.6±0.4	4.2	23±3	22	272±16	268	21±3	22	42±4	40	117±6	114
6	18±2	18.1	27±2	27	220±14	231	19±2	20	39±4	40	237±8	239
7	2.9±0.3	2.5	64±7	60	318±37	316	27±4	26	26±4	26	16±3	19
8	1.16±0.1	0.8	15±2	12	229±12	227	26±2	24	236±13	232	96±4	86

(续表三)

标样	Br (ppm)		As (ppm)		Ga (ppm)		Zn (ppm)		Cu (ppm)		Ni (ppm)	
	标准值	测量值	标准值	测量值	标准值	测量值	标准值	测量值	标准值	测量值	标准值	测量值
1	2.9±0.6	3.4	34±4	33	19.3±1.1	19	680±25	671	21±2	22	20.4±1.8	21
2	4.5±0.7	4.0	13.7±1.2	13	12±1	12	42±3	34	16.3±0.9	18	19.4±1.3	20
3	4.3±0.8	5.0	4.4±0.6	4	13.7±0.9	14	31±3	28	11.4±1.1	13	12±2	14
4	4.0±0.7	4.4	58±6	60	31±3	31	210±13	228	40.3±3	44	64±5	65
5	(1.5)	1.7	412±16	414	32±4	32	494±25	510	144±6	136	40±4	39
6	8.0±0.7	7.6	220±14	227	30±3	31	97±6	101	390±14	399	53±4	54
7	5.1±0.5	5.1	4.8±1.3	6	39±5	39	142±11	147	97±6	99	276±15	274
8	2.5±0.5	2.3	12.7±1.1	14	14.8±1.1	14	68±4	57	24.3±1.2	23	31.5±1.8	27

(续表三)

标样	Co (ppm)		Fe ₂ O ₃ (ppm)		Mn (ppm)		Ti (%)		V (ppm)		Cr (ppm)	
	标准值	测量值	标准值	测量值	标准值	测量值	标准值	测量值	标准值	测量值	标准值	测量值
1	14.2±1.0	14	5.19±0.09	5.25	1760±63	1680	0.483±0.016	0.469	86±4	100	62±4	57
2	8.7±0.9	9	3.52±0.07	3.35	510±16	474	0.271±0.008	0.267	62±4	58	47±4	49
3	5.5±0.7	5	2.00±0.05	2.04	304±14	300	0.224±0.008	0.218	36±3	29	32±4	41
4	22±2	22	10.30±0.11	10.68	1420±75	1437	1.08±0.031	1.074	247±14	245	370±16	372
5	12±2	12	12.62±0.18	12.61	1360±71	1315	0.629±0.021	0.621	166±9	161	118±7	122
6	7.6±1.1	6	8.09±0.13	8.61	1450±82	1552	0.439±0.012	0.459	130±7	124	75±6	77
7	97±6	97	18.76±0.33	18.37	1780±113	1770	2.02±0.05	2.022	245±21	243	410±23	407
8	12.7±1.1	13	4.48±0.05	3.95	650±23	715	0.38±0.012	0.385	81±5	75	68±6	62

(续表三)

标样	Sc (ppm)		CaO (%)		K ₂ O (%)		S (ppm)		P (ppm)		SiO ₂ (%)	
	标准值	测量值	标准值	测量值	标准值	测量值	标准值	测量值	标准值	测量值	标准值	测量值
1	11.2±0.6	11	1.72±0.06	1.78	2.59±0.04	2.56	(310)	282	735±28	743	62.60±0.14	64.67
2	10.7±0.6	10	2.36±0.05	2.35	2.54±0.05	2.64	210±43	219	446±25	426	73.35±0.18	73.37
3	5.0±0.4	6.5	1.27±0.05	1.25	3.04±0.05	2.98	123±14	144	320±18	329	74.72±0.19	74.10
4	20±2	19	0.26±0.04	0.25	1.03±0.06	1.06	180±36	244	695±28	692	50.95±0.14	50.32
5	17±1	15	(0.10)	0.09	1.50±0.04	1.52	410±54	383	390±34	382	52.57±0.16	52.98
6	15.5±0.9	17	0.22±0.03	0.20	1.70±0.06	1.71	260±43	303	303±30	343	56.93±0.18	54.39
7	28±2	28	0.16±0.02	0.20	0.20±0.02	0.17	250±36	281	1150±39	1132	32.69±0.18	34.58
8	11.7±0.7	13	8.27±0.12	8.26	2.42±0.04	2.39	(126)	178	775±25	777	58.61±0.13	58.64

(续表三)

标样	Al ₂ O ₃ (%)		MgO (%)		Na ₂ O (%)	
	标准值	测量值	标准值	测量值	标准值	测量值
1	14.18±0.14	14.03	1.81±0.08	1.75	1.66±0.04	1.68
2	10.31±0.01	10.65	1.04±0.04	1.04	1.62±0.04	1.97
3	12.24±0.09	12.09	0.58±0.04	0.58	2.71±0.06	2.57
4	23.45±0.19	23.26	0.49±0.05	0.56	0.11±0.02	0.12
5	21.58±0.15	20.79	0.61±0.06	0.61	0.12±0.02	0.12
6	21.23±0.16	22.44	0.34±0.05	0.37	0.19±0.02	0.15
7	29.26±0.34	29.02	0.26±0.03	0.23	0.08±0.02	0.07
8	11.92±0.15	12.04	2.38±0.07	2.43	1.72±0.04	1.60

注：1) “—”表示未检出。

2) 标准物质中的带括号数值为参考值。

3) CO₂为余量，未标示出。

2.3.2 GSS-12(GBW 07426), 新疆北部土壤的测量结果

选用新疆北部土壤进行了 5 次测量, 作为该套标对未知样品测量的准确度和精确度的考核。其 5 次测量的平均值、标准偏差、相对偏差及其与标准示值的对比列于表四中。

表四 GSS-12 土壤测量结果

元素	单位	标准值	测量平均值	标准偏差	相对偏差 (%)	元素	单位	标准值	测量平均值	标准偏差	相对偏差 (%)
Th	ppm	10±1	10	1	7	Ga	ppm	16.8±0.5	16	0	2
Bi	ppm	0.30±0.02	1	1	116	Zn	ppm	78±5	69	0	1
Pb	ppm	19±2	18	1	6	Cu	ppm	29±1	31	1	2
W	ppm	1.64±0.1	1.3	0.6	46.3	Ni	ppm	32±1	32	1	3
Hf	ppm	5.5±0.4	7	1	18	Co	ppm	12.6±0.3	12	1	5
Nd	ppm	27.9±1.2	28	6	22	Fe ₂ O ₃	%	4.71±0.04	4.40	0.5	0.09
Pr	ppm	7.0±0.4	4	2	45	Mn	ppm	779±19	765	2.3	0.3
Ce	ppm	57±2	55	11	21	Ti	%	0.392±0.007	0.392	0.001	0.09
La	ppm	29±2	29	4	16	V	ppm	86±4	87	3	3
Ba	ppm	492±2	447	11	2	Cr	ppm	59±2	46	1	3
Sb	ppm	(1.19)	0	1	469	Sc	ppm	12.6±0.4	10	1	15
Sn	ppm	2.8±0.4	3	4	131	CaO	%	5.83±0.06	6.01	0.01	0.11
Mo	ppm	0.96±0.06	1.0	0.3	29	K ₂ O	%	2.62±0.05	2.65	0	0.1
Nb	ppm	12±1	10	1	3	S	ppm	154±15	195	3	2
Zr	ppm	195±7	193	1	1	P	ppm	708±9	747	2	0
Y	ppm	26.4±0.9	27	0	2	SiO ₂	%	60.01±0.27	58.82	0.05	0.08
Sr	ppm	240±5	245	0.6	0.3	Al ₂ O ₃	%	13.27±0.1	13.48	0.02	0.14
Rb	ppm	94±3	93	0	0	MgO	%	2.43±0.07	2.53	0.01	0.32
Br	ppm	2.1±0.3	2	0	14	Na ₂ O	%	2.00±0.06	2.15	0.01	0.39
As	ppm	12.2±0.8	12	1	5						

2.3.3 短时测量结果

表四中考核未知样准确度和精确度用时为表一中所列值, 一个样品从进样到出样的总时间为 34 min. 多元素大批量检测中节省时间是很重要, 我们还进行了缩短时间试验, 除个别元素外, 差不多都减少一半, 最终实测总用时为 23.5 min. 结果除个别痕量元素外, 其值也相当满意, 见表五。

表五 GSS-12 土壤短时测量结果

元素	单位	标准值	测量 平均值	标准 偏差	相对偏差 (%)	元素	单位	标准值	测量 平均值	标准 偏差	相对偏差 (%)
Th	ppm	10±1	8.8	1.2	13.3	Ga	ppm	16.8±0.5	15	0	2
Bi	ppm	0.30±0.02	0.1	1.0	720	Zn	ppm	78±5	69	1	2
Pb	ppm	19±2	18	2	10	Cu	ppm	29±1	27	1	6
W	ppm	1.64±0.1	0.5	2.1	405	Ni	ppm	32±1	29	2	4
Hf	ppm	5.5±0.4	7	1	14	Co	ppm	12.6±0.3	11	1	11
Nd	ppm	27.9±1.2	36	4	11	Fe ₂ O ₃	%	4.71±0.04	4.36	0.01	0.20
Pr	ppm	7.0±0.4	4	5	122	Mn	ppm	779±19	792	37	1
Ce	ppm	57±2	64	20	32	Ti	%	0.392±0.007	0.390	0.002	0.042
La	ppm	29±2	30	4	14	V	ppm	86±4	77	2	3
Ba	ppm	492±2	430	12	3	Cr	ppm	59±2	42	1	1
Sb	ppm	(1.19)	0	2	840	Sc	ppm	12.6±0.4	14	0	4
Sn	ppm	2.8±0.4	1	1	52	CaO	%	5.83±0.06	6.25	0.004	0.08
Mo	ppm	0.96±0.06	3.8	0.5	4	K ₂ O	%	2.62±0.05	2.58	0.001	0.09
Nb	ppm	12±1	11	0	4	S	ppm	154±15	194	1	2
Zr	ppm	195±7	175	1	6	P	ppm	708±9	780	4	0.2
Y	ppm	26.4±0.9	25	0	1	SiO ₂	%	60.01±0.27	59.07	0.12	0.06
Sr	ppm	240±5	234	1	0	Al ₂ O ₃	%	13.27±0.1	13.48	0.02	0.15
Rb	ppm	94±3	86	1	0	MgO	%	2.43±0.07	2.62	0.01	0.38
Br	ppm	2.1±0.3	2.0	0.4	20.3	Na ₂ O	%	2.00±0.06	2.13	0.01	0.08
As	ppm	12.2±0.8	12	1	12						

2.4 结果讨论

1) 低微含量元素乃至痕量元素, 其结果令人满意。土壤样品的基体为 Al、Si, 平均原子序数较低, 对稍重元素特征 X 射线的吸收相对较弱, 从原子序数 21 的 Sc 及以上的元素都有着很高的灵敏度强度, 特别是重元素, 分析至 10 个 ppm, 甚至几个 ppm (如 Th、W、Mo、Br、As、Co、Mo 等) 都能获得准确的结果, 本试验证实了这一点。

2) 对主量元素, 虽未用稀释熔片法, 但无论在单次检验性测量, 还是多次考核性测量, 以及短时测量, 其结果都是可以接受的。

3) 大批量检测在时间紧迫的情况下, 可以使用短时测量方法。

数据来源: 合肥工业大学分析测试中心

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14层
邮政编码：100020
电话：(010)8525-2365 传真：(010)8525-2531

沈阳

辽宁省沈阳市青年大街167号北方国际传媒中心11层
邮政编码：110016
电话：(024)2341-2719 传真：(024)2325-5577

西安

西安市南二环西段88号老三届世纪星大厦24层G座
邮政编码：710065
电话：(029)8838-6350 传真：(029)8838-6497

乌鲁木齐

乌鲁木齐市中山路339号中泉广场14H座
邮政编码：830002
电话：(0991)230-6271/6272 传真：(0991)230-6273

郑州

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)8663-2981/2983 传真：(0371)8663-2982

上海

上海市淮海西路570号红坊E楼
邮政编码：200052
电话：(021)2201-3881 传真：(021)2201-3555

成都

成都市锦江区创意产业商务区三色路38号博瑞·创意成都写字楼
邮政编码：610063 B座12层
电话：(028)8619-8421/8422 传真：(028)8619-8420

南京

南京市中山南路49号商茂世纪广场23层A1座
邮政编码：210005
电话：(025)8689-0258 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)6380-6068/6058 传真：(023)6380-6551

武汉

武汉市汉口建设大道568号新世界国贸大厦11层17室
邮政编码：420022
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层
邮政编码：510010
电话：(020)8710-8619 传真：(020)8710-8698

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)6315-2986/2987 传真：(0871)6315-2991

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：518040
电话：(0755)8340-2852 传真：(0755)8389-3100

香港

香港九龙尖沙咀海洋中心1028室
SUITE 1028,OCEAN CENTRE,HARBOUR CITY,
TSIM SHA TSUI,KOWLOON,HONG KONG
电话：(00852)2375-4979 传真：(00852)2199-7438

本产品资料所宣传的内容，以本版本为准，资料中的试验数据除注明外均为本公司的试验数据。本资料所有信息仅供参考，如有变动恕不另行通知。
印刷日期：2017.03

株式会社 岛津制作所

604-8511 京都市中京区西ノ京桑原町1
电话：81(75)823-1111 传真：81(75)811-3188
URL：<http://www.shimadzu.com>

本书中所记载的公司名称、产品服务名称及商标均为株式会社岛津制作所的注册商标或商标。本书中有未标明TM标志和®标志之处。
本书中所使用的其他公司的商号、商标的所有权非株式会社岛津制作所所有。