

固废危废检测解决方案



前言

随着社会的发展以及人们生活水平的提高，固体废弃物问题也日益凸显。固体废弃物中的有毒有害成分，如挥发性有机物 VOCs、半挥发性有机物 SVOCs、重金属等会对环境造成严重污染，威胁人类健康。此外，除了以上常规的危险废物以外，一些新近发现或不易被察觉的新污染物引发的环境安全问题正受到社会各界的广泛关注，新污染物的治理已成为“十四五”生态环境保护工作重点。

为加强固体废物中的有毒有害污染物的管理防治，保障人民群众身体健康，2020 年 11 月国家相关部门修订发布了《国家危险废物名录（2021 年版）》；2022 年 12 月生态环境部发布了《重点管控新污染物清单（2023 年版）》；2023 年 5 月生态环境部、发展改革委联合印发了《危险废物重大工程建设总体实施方案（2023-2025 年）》的通知；2024 年 1 月生态环境部再次公布了《国家危险废物名录（修订稿）（征求意见稿）》；2024 年 3 月生态环境部组织编制了《新污染物生态环境监测标准体系表（征求意见稿）》，用以科学、严谨地加强危险废物环境管理，体现了国家治理固废中有毒有害物质的坚定决心。

固体废物中有毒有害成分分析的特点主要是：品种多、含量低、基体干扰严重，因此分析方法的灵敏度和选择性成为固废中有毒物质分析的首要要求。目前国家生态环境部颁布的固体废物监测标准中涉及的分析技术主要有气相色谱法、气相色谱质谱联用法、高效液相色谱法、高效液相色谱质谱联用法、原子吸收法、电感耦合等离子体发射光谱法、电感耦合等离子体质谱法和 EDX 法等等。这些分析技术可以对痕量物质进行快速定性、定量分析，为监测固废危废中有毒有害物质提供重要依据。

作为全球领先的分析仪器和解决方案提供商，岛津自 1875 年创立以来，始终坚持“以科学技术向社会做贡献”的创业宗旨，秉承“为了人类和地球的健康”的经营理念，不断钻研领先时代、满足社会需求的科学技术。针对固体废弃物中的有毒有害物质监测问题，岛津分析中心整理编写了这本《固废危废检测解决方案》，汇编了岛津多款仪器在新污染物、VOCs、SVOCs 以及重金属元素等检测方面的应用案例，希望能对环保领域的检测工作有所帮助。

本文集仅供有关人员学习交流使用，不用于任何商业用途。

岛津企业管理（中国）有限公司
分析中心

目 录

第 1 章 关于固废危废	1
第 2 章 固废危废检测相关法规	5
第 3 章 岛津固废危废检测仪器	7
第 4 章 应用数据	12
4.1 挥发性有机化合物	12
顶空气相色谱质谱法测定固体废物中挥发性卤代烃.....	13
顶空气相色谱法测定固体废物中挥发性有机物.....	18
顶空气相色谱质谱法测定固体废物中挥发性有机物分析.....	27
顶空-气相色谱质谱法测定固体废物中的苯系物	37
4.2 半挥发性有机物	42
超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法测定土壤中 20 种氨基甲酸酯类农药残留.....	43
柱后衍生系统测定固体废物中的氨基甲酸酯类农药.....	56
GCMS-TQ8050 应用于土壤中二噁英(PCDD/Fs)的检测	61
气相色谱质谱法测定固体废物中多氯联苯含量.....	68
GCMS 法检测固体废物中 16 种多环芳烃.....	75
4.3 无机元素及化合物	82
原子吸收分光光度法测定固定废弃物铬渣中的总铬含量.....	83
碱消解-火焰原子吸收分光光度法测定固体废物中的六价铬	86
ICPMS-2030 系列测定矿渣类固体废物中的金属元素含量	89
ICP-OES 法测定固体废物中 22 种金属元素的含量.....	93
岛津 EDX 对工业固废定性-定量分析	97
能量色散型 X 射线荧光光谱仪分析废旧锂电池中三元正极回收料成分.....	100
离子色谱法测定固体废弃物中水溶性阴离子的含量.....	104
离子色谱法测定水质中 8 种无机阴离子的含量	109
紫外可见分光光度计测试土壤中氨氮含量.....	113
紫外分光光度法测定土壤中的氰化物含量.....	116
4.4 新污染物	119
4.4.1 持久性有机污染物 (POPs)	120
LCMS-QTOF 测定水质中氯化石蜡	120
超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法测定水质中 17 种全氟化合物	125
三重四极杆质谱测定土壤中的 3 种六溴环十二烷异构体.....	132
GCMSMS 法测定生活饮用水中多氯联苯含量	136
GC-MS/MS 同位素内标法测定土壤中多溴联苯醚.....	142
GC-MS/MS 法测定土壤中 23 种有机氯农药含量	148

GCMS 负化学电离法测定环境水中得克隆残留量	154
GCMSMS 测定环境水中得克隆残留量	158
气相色谱-质谱法测定土壤中的多氯联苯	162
GCMS 负化学电离法测定土壤中的短链氯化石蜡	167
GCMSMS 测定土壤中 5 种液晶单体化合物含量	174
4.4.2 内分泌干扰物 (EDCs)	179
超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法测定水中 7 种环境雌激素	179
超高效液相色谱三重四极杆质谱联用仪测定水中 101 种药品和个人护理用品物质 (PPCPs)	186
LC-MS/MS 法测定水源水中六溴环十二烷和四溴双酚 A	202
AOE 系统与 LC-MS/MS 联用分析生活饮用水中 46 种 PPCPs	207
4.4.3 抗生素	219
超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法测定地表水中的喹诺酮类抗生素残留	219
超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法测定地表水中的四环素类抗生素残留	229
超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法测定地表水中磺胺类药物残留	236
4.4.4 微塑料 (MPs)	246
岛津红外显微镜定性分析土壤中的微塑料	246
利用加热老化塑料谱库对微塑料进行定性分析	251
红外拉曼一体式显微镜对紫外线降解塑料的评价	254
使用红外拉曼一体式显微镜测试微塑料成分和尺寸	258
PY-GCMS 及 GC-MS/MS 筛查微塑料中的典型有机污染物	261
Py-GCMS 法测定海洋塑料中抗氧化剂和紫外线稳定剂	265
使用热裂解-GCMS 分析路肩沉积物中的微塑料	269
通过 PY-GC/MS 对环境样品中微塑料进行定量分析的自动化工作流程	273
GC-MS/MS 和 LC-MS/MS 分析微塑料吸附的有毒有害物质	280
利用 FTIR 和 EDX 分析海洋垃圾中的微塑料	286
4.5 其他	292
通过受控酸蚀对卡林型金矿石中“隐形金”进行 XPS 定量表征	293
资源化回收废旧锂电池正负极材料浮选 EPMA 表征案例	297
附录 固废危废检测方法和岛津仪器应对一览表	301

第 1 章 关于固废危废

固体废物问题已成为世界关注的环境问题之一。固体废弃物简称固体废物或固废，俗称“垃圾”，是指在生产、生活和其他活动中产生的丧失原有利用价值或者虽未丧失利用价值但被抛弃或者放弃的固态、半固态和置于容器中的气态的物品、物质以及法律和行政法规规定纳入固体废物管理的物品、物质。固体废物的分类方法有多种，按化学性质可分为有机固体废物和无机固体废物，其中有机固废种类繁多，涉及范围较广，如挥发性有机物（VOCs）和半挥发性有机物（SVOCs）具有迁移性、持久性和毒性，大多数难溶于水，降解缓慢，中间产物复杂，已被列为首要监测目标。

在《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》（2020 年版）中，固体废弃物可分为工业固体废物、生活垃圾、建筑垃圾、农业固体废物和危险废物等。其中，危险废物简称危废，是指列入国家危险废物名录或者根据国家规定的危险废物鉴别标准和鉴别方法认定的具有危险特性的固体废物，会对我国生态环境和人类健康构成严重威胁。《危险废物鉴别标准通则》（GB 5085.7-2019）规定，固体废物依据（GB 5085.1~GB 5085.6）以及《危险废物鉴别技术规范》（HJ 298-2019）进行鉴别，凡是具有腐蚀性、毒性、易燃性、反应性等一种或多种危险特性的，属于危险废物。若待鉴别的固体废物已经在《危险废物名录》中，则无须进行鉴别，可直接判定属于危险废物。

此外，随着化学工业对国民经济的支撑比重日益加大，有毒有害物质生产使用呈持续增高态势，新污染物引发的环境安全问题正受到社会各界的广泛关注。不同于常规污染物，新污染物是指新近发现或被关注，对生态环境或人体健康存在风险，尚未纳入管理或者现有管理措施不足以有效防控其风险的污染物，具有生物毒性、环境持久性、生物累积性等特征。开展新污染物治理既是污染防治攻坚战向纵深推进的必然结果，也是生态环境质量持续改善进程中的内在要求。

1.1 挥发性有机物

挥发性有机化合物 VOCs（Volatile Organic Compounds）是一类有机化合物的统称，通常是指在室温下饱和蒸汽压大于 133.132kPa、常压下沸点在 50~260°C 以内的有机化合物，包括烷烃类、芳香烃、多环芳香烃、酯类、醛类等。VOCs 室外主要来源于燃料燃烧和交通运输；室内主要来自于燃煤和天然气等燃烧产物、吸烟、采暖和烹调等烟雾，建筑和装饰材料、家具、家电、清洁剂等。VOCs 对人体健康具有重大影响，会伤害人的肝脏、肾脏、大脑和神经系统，造成记忆力减退等严重后果，甚至可能致癌。

目前，国内测定固废中 VOCs 的常用方法是顶空/气相色谱或气相色谱质谱法(HS-GC/GCMS)、吹扫捕集/GC-MS 法(P&T-GCMS)。

1.2 半挥发性有机物

半挥发性有机污染物(Semi-Volatile Organic Compounds, SVOCs)一般是指那些挥发性较弱、不溶于水且易溶于有机溶剂中，沸点在 170~350°C（由于分类依据模糊，经常与挥发性有机物有交叉）、蒸汽压在 13.3~10⁻⁵ Pa 的有机物，是染料、制药、农药等有机化工的重要原料而被大量应用。这类有机物易持久存在于空气、水、土壤等环境中，能远距离传输，具有一定的毒性和生物蓄积作用。SVOCs 主要包括二噁英类、多环芳烃类、有机农药类、氯代苯类、多氯联苯类、吡啶类、喹啉类、硝基苯类、邻苯二甲酸酯类、亚硝基胺类、苯胺类、苯酚类、多氯萘类和多溴联苯醚类等化合物。这些化合物存在于各种产品中，如建筑材料、电子产品、家具、纺织品、汽车、聚氨酯泡沫和塑料等。针对固废中的半挥发性有机污染物，我国环境部已

经发布实施了相应的提取及监测标准，对环境监测、环境污染和防治具有重要意义。

关于 SVOCs 的检测，除了使用 LC 柱后衍生系统和 LC-MS/MS 分析氨基甲酸酯类的农药残留外，GC、GC-MS 及 GC-MS/MS 仍是农药残留、多氯联苯、多环芳烃以及二噁英类化合物检测的首选仪器。

1.3 无机元素及化合物

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

目前对于固废危样品中的金属含量分析仪器有 ICP、ICP-MS、原子吸收光谱以及 X 射线仪器 (如 EDX) 等。此外，离子色谱以及紫外分光光度计等仪器也可用于分析固废中相关的有毒有害物质分析。

1.4 新污染物

新污染物英文名称为“Emerging Contaminants”，其概念是在上世纪 90 年代末被提出，自此全球范围内关于新污染物的研究进入快速发展期。目前，国际国内尚无关于新污染物的权威定义。从环境管理角度来看，新污染物一般是指新近发现或被关注，对生态环境或人体健康存在风险，尚未纳入管理或者现有管理措施不足以有效防控其风险的污染物。新污染物具有生物毒性、生物累积性等基本特征。此外，还具有风险隐蔽性、环境持久性、来源广泛性，因此治理难度大。



图 1. 我国新污染物治理背景时间线

目前国际上广受关注的新污染物主要包含四大类：(1) 持久性有机污染物 (POPs)、(2) 内分泌干扰物 (EDCs)、(3) 抗生素、(4) 微塑料 (MPs)。我国 2023 年版的重点管控新污染物清单包含了 14 类物质，其中大多数为《斯德哥尔摩公约》名单中的 POPs，此外还包括其他有毒有害物质（如二氯甲烷、三氯甲烷等）、抗生素和壬基酚等。新污染物种类繁多，且是一个开放式的清单，随着监测技术的进步、认知的提升、和传统法规的逐步健全完善，新污染物数量总体源源不断的持续增加。

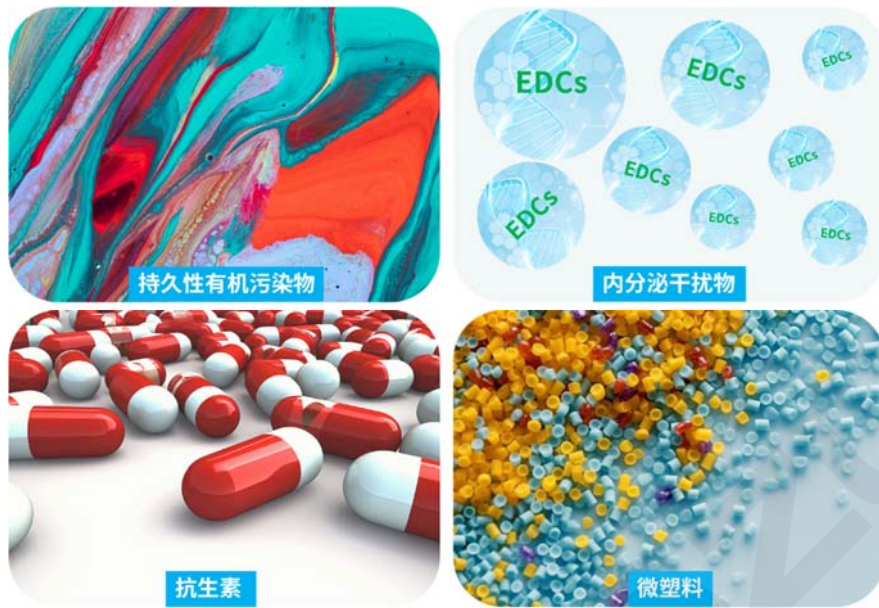


图 2. 新污染物的主要种类

1.4.1 持久性有机污染物 (POPs)

持久性有机污染物 (POPs) 是指通过各种环境介质(大气、水、生物体等)能够长距离迁移并长期存在于环境, 具有长期残留性、生物蓄积性、半挥发性和高毒性, 对人类健康和环境具有严重危害的天然或人工合成的有机污染物质。2001 年 5 月, 联合国环境规划署 (UNEP) 在瑞典斯德哥尔摩主持通过了《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》(简称“POPs 公约”), 旨在保护人类健康和环境免受持久性有机污染物影响。我国是公约的首批缔约国, 公约于 2004 年正式生效。

POPs 公约是一个半开放式的公约, 截止目前, 已经有 30 种/类物质列入到公约中。POPs 因具有半挥发性 (又称长距离迁移性), 因此大多采用 GC 分离结合各种检测器进行测定, 对于全氟化合物则采用 LCMSMS 测定。



图 3. POPs 公约包含的化合物清单

1.4.2 内分泌干扰物 (EDCs)

环境内分泌干扰物又称作环境类激素, 是指一类干扰体内与生物体的正常行为及生殖、发育相关的正常激素的合成、存储、分泌、体内运输、结合及消除等过程的物质。EDCs 不仅存在于工业三废中, 可以通过食品、水体、空气进入人体, 影响激素代谢。表 1 对 EDCs 进行了的分类。

表 1. 环境内分泌干扰物的分类

分类	具体物质	来源
天然雌激素	雌二醇、雌酮、雌三醇	生物体内细胞分泌
植物性雌激素和真菌性雌激素	异黄酮类、香豆雌酚	大部分来源于豆科植物和环境中的霉菌毒素
人工合成雌激素	己烯雌酚, 己烷雌酚, 炔雌醇	口服避孕药或促进家畜生长的同化激素
环境化学污染物	PCBs、烷基酚、DDT	绝缘材料、增塑剂乳化剂、合成农药
金属类	铅、镉、汞	/

当前 EDCs 的主要仪器分析方法是色谱法和色谱质谱联用技术 (GCMS、LCMSMS); 对于重金属检测, 可采用 ICP-OES, ICP-MS 等进行测定。

1.4.3 抗生素

抗生素的耐药性及在环境中的检出已逐渐成为威胁人类健康和生态安全的热点话题。根据作用机理不同, 抗生素可分为 β -内酰胺类、大环内酯类、氨基糖苷类、磺胺类、喹诺酮类、四环素类、氯霉素类等。环境样品中抗生素的检测是环境安全健康评价的重要标准之一, 但由于环境样品成分复杂, 抗生素残留浓度较低, 因此会对检出造成困难。抗生素大多为极性化合物, 因此多采用液相色谱及液质联用技术检测。

1.4.4 微塑料 (MPs)

微塑料的概念是 2004 年由英国普利茅斯大学 Richard Thompson 教授及其团队首次提出, 微塑料又被称为海洋中的 PM_{2.5}, 一般定义为尺寸小于 5mm 的塑料颗粒、微纤维、泡沫塑料或者薄膜等。微塑料可分为初级微塑料和次级微塑料。在 2016 年召开的第二届联合国环境大会上, 微塑料的污染被列入环境与生态学科的第二大科学问题。微塑料通过各种途径进入环境, 在海洋、高原中均被检测出, 最后通过食物链被人体吸收。微塑料对人体的危害主要包括直接摄入、微塑料中本身含有的添加剂、微塑料吸附的有机污染物等。表 2 列举了微塑料常用的鉴定方法。

表 2. 微塑料常用鉴定方法

方法	仪器	优点	缺点
目检法	光学显微镜	快速、简便	误判率高
光谱法	显微红外光谱	信号较强, 操作简便	空间分辨率较低, 对环境样品下限为 20 μm
	显微拉曼光谱	空间分辨率较高	信号较弱, 操作较复杂, 检测环境样品时常有荧光干扰
热分析法	热裂解气相色谱质谱技术	样品无需复杂前处理	存在误判风险, 且破坏样品
	萃取 - 热脱附气相色谱质谱技术	一次进样可对多种成分进行定量分析	进样量少, 不适合处理大体积样品

第 2 章 固废危废检测相关法规

2.1 挥发性有机物 VOCs

表 3. VOCs 检测相关标准

序号	标准号	标准名称
1	HJ 643-2013	固体废物 挥发性有机物的测定 顶空气相色谱-质谱法
2	HJ 642-2013	土壤和沉积物 挥发性有机物的测定 顶空/气相色谱-质谱法
3	HJ 714-2014	固体废物 挥发性卤代烃的测定 顶空气相色谱-质谱法
4	HJ 760-2015	固体废物 挥发性有机物的测定 顶空-气相色谱法
5	HJ 874-2017	固体废物 丙烯醛、丙烯腈和乙腈的测定 顶空-气相色谱法
6	HJ 891-2017	固体废物 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法
7	HJ 950-2018	固体废物 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法
8	HJ 975-2018	固体废物 苯系物的测定 顶空-气相色谱法
9	HJ 976-2018	固体废物 苯系物的测定 顶空/气相色谱-质谱法
10	GB 5085.3-2019	危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别

2.2 半挥发性有机物 SVOCs

表 4. SVOCs 检测相关标准

序号	标准号	标准名称
1	HJ 711-2014	固体废物酚类化合物的测定气相色谱法
2	HJ 912-2017	固体废物 有机氯农药的测定 气相色谱-质谱法
3	HJ 892-2017	固体废物 多环芳烃的测定 高效液相色谱法
4	HJ 963-2018	固体废物 有机磷类和拟除虫菊酯类等 47 种农药的测定 气相色谱-质谱法
5	HJ 950-2018	固体废物多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法
6	HJ 951-2018	固体废物半挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法
7	HJ 1025-2019	固体废物 氨基甲酸酯类农药的测定 柱后衍生-高效液相色谱法
8	HJ 1026-2019	固体废物 氨基甲酸酯类农药的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法
9	GB 5085.3-2019	危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别
10	GB 5085.6-2019	危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别

2.3 无机物及化合物

表 5. 无机物及化合物检测相关标准

序号	标准号	标准名称
1	HJ 634-2012	土壤 氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮的测定 氯化钾溶液提取-分光光度法
2	HJ 687-2014	固体废物 六价铬的测定碱消解 火焰原子吸收分光光度法
3	HJ 745-2015	土壤 氰化物和总氰化物的测定 分光光度法
4	HJ 752-2015	固体废物 铍镍铜和钼的测定测定 石墨炉原子吸收分光光度法
5	HJ 766-2015	固体废物 金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法
6	HJ 786-2016	固体废物 铅、锌和镉的测定 火焰原子吸收分光光度法
7	HJ 787-2016	固体废物 铅和镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法
8	HJ 781-2016	固体废物 22 种金属元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法
9	GB 5085.3-2019	危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别
10	HJ 1211-2021	固体废物 无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法
11	DB37/T 4542-2022	固体废物 六价铬的测定 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法

2.4 新污染物

2.4.1 国际经验

新污染物治理重在源头，核心是化学物质风险管控和防治。欧盟、美国、日本等发达国家和地区化学物质量管理起步较早，经过近半个世纪的发展，已形成较为成熟和完善的化学品管理体系。

表 6. 国外部分地区新污染物管控法规

地区名称	法规名称	备注
欧盟	《关于化学品注册、评估、授权与限制的法规》(REACH)	在欧盟境内全面实施注册、评估、许可和限制制度
美国	《有毒物质控制法案》(TSCA)	实行化学品的全生命周期管理
日本	《化学物质审查与生产控制法》(CSCL)	对新化学物质、现有化学物质、优先评估化学物质、监控化学物质、特定化学物质提出了不同的申报要求

发达国家和地区值得借鉴的共性经验主要为：

- (1) 体现基于“风险”的全生命周期理念，开展风险筛查、分级评估，实施源头、过程和末端管理。
- (2) 建立较为完善的法规制度。出台基本法并建立配套的新物质登记、危害分类、标签及名录管理、暴露评估与风险评价、化学品优先测试评估、有害物质的职业卫生管理、污染物排放与转移登记、事故应急响应、公众参与等制度。
- (3) 构建各层面协调机制，从国际层面、国家层面、地方层面和专家层面统筹联动。
- (4) 持续开展评估与监测；重视专项科技和管理能力建设。

2.4.2 国内主要检测现状

我国 2023 年版的重点管控新污染物清单包含了 14 类物质，对于这些重点管控的新污染物监测分析如下表 4 所示。

表 7. 我国重点管控新污染物分析方法现状

重点管控新污染物	水	土	主要技术
VOC：二氯甲烷、三氯甲烷	HJ 639-2012	HJ 605-2012	PT-GCMS
VOC：甲醛、乙醛	HJ 601-2011	HJ 997-2018	LC
有机氯农药：氯丹、灭蚊灵、六氯苯、滴滴涕、 α -六氯环己烷、 β -六氯环己烷、林丹、硫丹、三氯杀螨醇	HJ 699-2014	HJ 835-2017	GCMS
多氯联苯	HJ 715-2014	HJ 743-2015	GCMS
二噁英	HJ 77.1-2008	HJ 77.4-2008	GCMS
壬基酚	在编	无计划	GCMS
全氟化合物	已推出	已推出	LCMSMS
喹诺酮	在编	尚无计划	LCMSMS
六溴环十二烷	在编	在编	LCMSMS
短链氯化石蜡	尚无计划	尚无计划	GC NCIMS
德克隆	尚无计划	已推出	GCMSMS

2024 年 3 月，为落实新污染物治理相关工作要求，规范新污染物生态环境监测工作，加强生态环境监测标准顶层设计，生态环境部组织编制了《新污染物生态环境监测标准体系表（征求意见稿）》。体系表中新污染物生态环境监测项目共 219 项，包括生态环境监测技术规范、分析环境监测方法标准和生态环境标准样品。

第3章 岛津固废危废检测仪器

固废危废中的有毒有害物质种类繁多，如不妥善处理和管理，会对人体健康和生态环境造成严重影响。为此，国家及地方环保部门先后颁布了多个法规标准，用以监测有毒有害物质的排放量，其中涉及的分析技术主要有气相色谱法、气相色谱质谱联用法、高效液相色谱法、高效液相色谱质谱联用法、原子吸收法、电感耦合等离子体法、电感耦合等离子体质谱法和 EDX 法等等。这些分析技术可以对痕量物质进行准确性、定量分析，为监测固废危废中有毒有害物质提供重要依据。

岛津充分发挥色谱、光谱和质谱仪器产品线齐全的优势，从样品的制备到分析检测，提供完整的包括仪器设备、消耗品、试剂、售后服务在内的整体解决方案。多种产品组合可以满足不同类型样品检测的差异化需求，为用户提供一站式服务。

3.1 岛津固废危废检测仪器概览



3.2 相关仪器简介

四极杆飞行时间质谱仪

LCMS-9050

- 精确质量分析更简单：传承 LCMS-9030 各项技术；超长时间稳定的高质量精度；轻松调试，维护简便；
- 实现 Q-TOF 超稳定快速极性切换：岛津创新技术 UFstabilization；稳定的高质量精度；全面提高分析效率；提升杂质鉴定准确度；
- 多样性扩展单元应对多样化需求：拓展数据范围；
- PESI 的简便性联用 LCMS-9050；SFC 的综合性联用 LCMS-9050。



成像质谱显微镜

iMScope QT

- 镜质合璧：光学图像与质谱成像完美融合，从整体图像到微小部位，可灵活获取与观察图像匹配的 MS 图像；
- 一机多用：只需一台仪器即可获得定性、定量和空间定位信息，MSI 分析系统和 LC-MS 分析系统的结合；
- 高效分析：高速、高空间分辨率、高精度质谱成像结果轻松获取。



超快速三重四极杆液质联用仪

LCMS-8050

- [UFsensitivity®]通过全新的加热 ESI 源和 UFsweeper® III 碰撞室来实现高灵敏度；
- [UFswitching®] 快速的正负离子切换和高速度 MRM 来保证数据质量和灵敏度；
- [UFscanning®]即便在高速分析时，快速扫描可获得高质量的质谱图；
- [UF-MRM]在保证数据准确和精度的同时，LCMS-8050 可进行 555ch/sec 的高速 MRM。



三重四极杆气相色谱质谱联用仪

GCMS-TQ8050 NX

- 突破以往极限，实现超痕量分析：搭载超增益检测器和全时三重降噪技术，将离轴设计的特点充分发挥，提升信号响应的同时大幅降低噪音，实现超痕量“阿克级”定量分析。
- 降低运行成本和维护频率：高辉度抗污染离子源和全新长寿命检测器，可确保分析工作长期稳定地进行。
- 从方法创建到数据处理全智能：专门为多数据定量分析设计的 LabSolutions Insight 软件大大提升多组分同时分析的数据处理通量。定量结果和质量控制结果直接显示清晰明了，方便评估。



气相色谱质谱联用仪

GCMS-QP2020 NX

- 集成高灵敏度和低实验成本：搭载全新高速度大容量涡轮分子泵。
- 智能化多组分同步分析显著提升分析效率：Smart SIM 数据库和极大提升多组分同时分析的分析效率，Labsolution Insight 软件大大缩短数据处理时间。
- 基于保留指数的丰富数据库提供多方面应用支持：利用含有保留指数的数据库，实现无需标准品创建更优的分析方法。
- 多种定制前沿分析系统立足于未来实验室科技。



电感耦合等离子体质谱仪

ICPMS-2050 系列

- Mini 炬管等离子体进一步升级，并结合先进的碰撞反应池技术和高性能四极杆质量分析器，将卓越的性能与节能环保高维度结合在一起。
- 支持在线稀释、快速进样、智能冲洗和方法预设功能，提高分析通量。
- 低气体消耗的 Mini 炬管、Eco 模式（等离子气 5.5 L/min）和可使用普通氦气（99.95%），极大降低了日常运行费用。



全谱直读型电感耦合等离子体发射光谱仪

ICPE-9800 系列

- 全谱直读 CCD 检测器，可后追加元素波长，无需重复测试样品；
- 99.95%普氦运行，降低运行成本；
- 真空光室，无需氦气吹扫，快速稳定；
- 垂直炬管，防止积盐积碳，减少维护频率；
- 双向观测，兼顾高低浓度，节省分析时间；
- 方法开发助手和诊断助手，提高分析效率，确保数据可靠性。



红外拉曼光谱显微镜

AIRsight

- 同一个显微镜，同一个软件，实现红外和拉曼两种光谱技术从样品观察、定位标记、多模式测定到数据分析的全工作流程；
- 能够在不移动样品的情况下，对同一样品的微小区域分别获得互补的红外和拉曼光谱信息，以实现多光谱维度的表征；
- 用一套装置实现有机物和无机物的分析；
- 兼顾微小样品和宏观尺度大样品的分析。



能量色散型 X 射线荧光光谱仪

EDX-7200

- 无以伦比的分析性能：检测范围为 $_{11}\text{Na}\sim_{92}\text{U}$ ，高性能 SDD 检测器和最佳化光学系统组合，具有高灵敏度。
- 卓越的通用性：可应对更广的元素进行高灵敏度分析；真空或氦气检测单元可实现轻元素的高灵敏度分析。
- 充实的定量功能：不仅具备工作曲线法，还标准配备了 FP 法和薄膜 FP 法。



紫外可见分光光度计

UV-2600i/2700i

- 高性能光学系统：配置岛津独有的 Lo-Ray-Light 光栅。通过使用选配积分球，UV-2600i 的分析波长范围可扩大至 1400 nm 近红外区域；UV-2700i 可进行 8Abs 检测，对检测低透视样品是不二选择。
- 多功能、用户友好界面 LabSolutions UV-Vis 软件。
- 设计更紧凑，能耗降低：全新的光路设计，与传统机型相比安装空间缩小了 28%；能耗降低至 170，节能 10%，使系统更环保。



SHIMADZU
Excellence in Science

第 4 章 应用数据

4.1 挥发性有机化合物



挥发性有机物（VOCs）在我们的日常生活中广泛存在，具有迁移性、持久性和毒性，是一类重要的环境污染物质。部分挥发性有机物进入大气后，会对臭氧层造成破坏，加剧温室效应，引发全球气候灾害；当进入人体后，可直接入侵人体的神经系统和呼吸系统，导致人体呼吸困难、窒息以及神经系统障碍，甚至死亡等。因此为了保护和人类的健康，需要采取有效措施加强对 VOCs 的监管，降低其对环境和人类健康的危害。为此，国家先后发布了多个行业的关于 VOCs 的排放控制标准。本部分内容主要介绍岛津气相色谱及色谱/质谱类产品在固废中 VOCs 监测分析方面的部分应用，以供相关行业人员参考。

顶空气相色谱质谱法测定固体废物中挥发性卤代烃

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

关键词：气相色谱质谱联用仪 顶空进样 固体废物 挥发性卤代烃

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

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

2015年1月1日环保部颁布实施《HJ 714-2014 固体废物 挥发性卤代烃的测定》，其中的测定方法为顶空/气相色谱质谱法。顶空进样法采用气体进样，不需要有机溶剂提取，且分析速度快。本文参考此标准建立了一种顶空进样测定固体废物中挥发性卤代烃含量的方法，该方法操作简单，灵敏度高，检出限低，且适用性强。

1. 实验部分

1.1 仪器

HS-20顶空自动进样器和GCMS-QP2020 NX气相色谱质谱联用仪

1.2 分析条件

HS-20条件：

平衡温度：60 °C

平衡时间：30 min

定量环温度：110 °C

进样时间：0.5 min

传输线温度：120 °C

GCMS条件：

色谱柱：Rtx-624, 60 m×0.32 mm×1.8 μm

柱温程序：35 °C (5 min) _5°C/min_ 180 °C (5 min) _20 °C/min_ 200 °C (5 min)

进样口温度：180 °C

接口温度：230 °C

进样方式：分流，分流比：20:1

离子源温度：200 °C

载气：氦气

离子化方式：EI

载气控制方式：恒线速度，40.2 cm/s

采集方式：SIM，采集条件见表 1。

1.3 样品前处理

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

2. 结果讨论

2.1 标准谱图

35种挥发性卤代烃混标色谱图如图1所示。

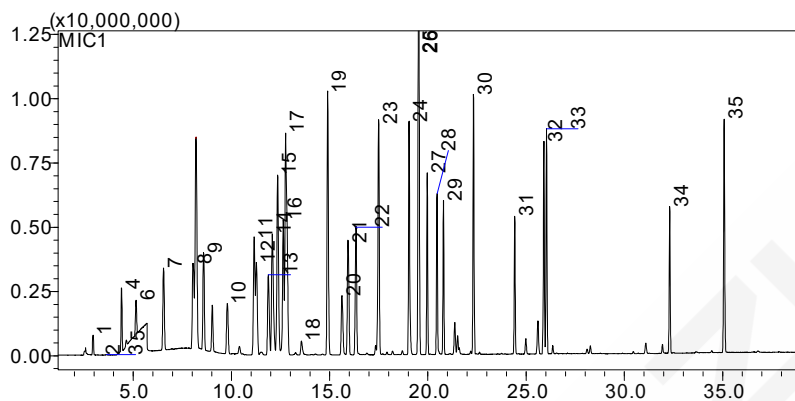


图 1. 标准溶液色谱图 (400 ng)

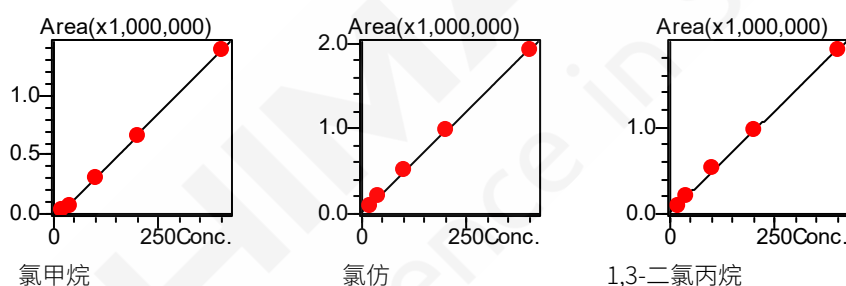
表 1. 组分保留时间、中英文名称和 CAS 号

No.	化合物	英文名称	CAS 号	保留时间(min)	定量离子	定性离子
1	二氯二氟甲烷	Dichlorodifluoromethane	75-71-8	2.950	85	87
2	氯甲烷	Chloromethane	74-87-3	3.380	50	52
3	氯乙烯	Vinyl chloride	75-01-4	3.635	62	64
4	溴甲烷	Bromomethane	74-83-9	4.405	94	96
5	氯乙烷	Chloroethane	75-00-3	4.640	64	66
6	三氯氟甲烷	Trichlorofluoromethane	75-69-4	5.145	101	103
7	1,1-二氯乙烯	1,1-dichloroethene	75-35-4	6.540	96	61,63
8	二氯甲烷	Methylene chloride	75-09-2	8.045	84	86,49
9	反-1,2-二氯乙烯	Trans-1,2-dichloroethene	156-60-5	8.580	96	61,98
10	1,1-二氯乙烷	1,1-dichloroethane	75-34-3	9.790	63	65,83
11	2,2-二氯丙烷	2,2-dichloropropane	594-20-7	11.150	77	97
12	顺-1,2-二氯乙烯	Cis-1,2-dichloroethene	156-59-2	11.270	96	61,98
13	溴氯甲烷	Bromochloromethane	74-97-5	11.875	128	49,130
14	氯仿	Chloroform	67-66-3	12.080	83	85
15	1,1,1-三氯乙烷	1,1,1-trichloroethane	71-55-6	12.350	99	97,61
16	四氯化碳	Carbon tetrachloride	56-23-5	12.635	119	117
17	1,1-二氯丙烯	1,1-dichloropropene	563-58-6	12.755	110	75,77
18	1,2-二氯乙烷	1,2-dichloroethane	107-06-2	13.565	62	98
19	三氯乙烯	Trichloroethylene	79-01-6	14.895	130	132
20	1,2-二氯丙烷	1,2-dichloropropane	78-87-5	15.630	63	62,112
21	二溴甲烷	Dibromomethane	74-95-3	15.940	93	95
22	一溴二氯甲烷	Bromodichloromethane	75-27-4	16.335	83	85,127
23	顺-1,3-二氯丙烯	Cis-1,3-dichloropropene	10061-01-5	17.500	75	110

24	反-1,3-二氯丙烯	Trans-1,3-dichloropropene	10061-02-6	19.035	75	110
25	1,1,2-三氯乙烷	1,1,2-trichloroethane	79-00-5	19.510	97	83,85
26	四氯乙烯	Tetrachloroethylene	127-18-4	19.550	166	164
27	1,3-二氯丙烷	1,3-dichloropropane	142-28-9	19.970	76	78
28	二溴一氯甲烷	Dibromochloromethane	124-48-1	20.465	129	127
29	1,2-二溴乙烷	1,2-dibromomethane	106-93-4	20.790	107	109,188
30	1,1,1,2-四氯乙烷	1,1,1,2-tetrachloroethane	630-20-6	22.320	131	133,119
31	溴仿	Bromoform	75-25-2	24.415	173	175,252
32	1,1,1,2-四氯乙烷	1,1,1,2-tetrachloroethane	79-34-5	25.900	83	131,85
33	1,2,3-三氯丙烷	1,2,3-trichloropropane	96-18-4	26.040	75	77
34	1,2-二溴-3-氯丙烷	1,2-dibromo-3-chloropropane	96-12-8	32.310	157	75
35	六氯丁二烯	Hexachlorobutadiene	87-68-3	35.075	225	223,260

2.2 标准曲线

使用甲醇配制 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准储备液，稀释至 2、4、10、20、40 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准溶液系列。分别取 10 μL 迅速转移到 20 mL 顶空瓶中，加入 10 mL 饱和氯化钠溶液，得到目标化合物绝对量分别为 20、40、100、200、400 ng 的混标系列，以质量为横坐标，峰面积为纵坐标，制作标准曲线。因篇幅所限，部分组分标准曲线如下所示，各组分标准曲线相关系数如表 2 所示。



2.3 检出限及重现性

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

表 2. 各组分检出限及峰面积重现性 (n=5)

No.	化合物	相关系数	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	%RSD	No.	化合物	相关系数	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	%RSD
1	二氯二氟甲烷	0.9998	0.56	5.09	19	三氯乙烯	0.9994	0.05	6.30
2	氯甲烷	0.9996	0.10	5.35	20	1,2-二氯丙烷	0.9994	0.03	6.33
3	氯乙烯	0.9997	0.06	6.19	21	二溴甲烷	0.9993	0.04	6.10
4	溴甲烷	0.9998	0.39	3.94	22	一溴二氯甲烷	0.9997	0.05	4.88
5	氯乙烷	0.9999	0.12	3.53	23	顺-1,3-二氯丙烯	0.9993	0.04	3.42
6	三氯氟甲烷	0.9999	0.07	1.08	24	反-1,3-二氯丙烯	0.9994	0.05	7.44
7	1,1-二氯乙烯	0.9998	0.08	2.80	25	1,1,2-三氯乙烷	0.9998	0.05	3.57
8	二氯甲烷	0.9995	0.04	4.99	26	四氯乙烯	0.9998	0.07	1.56
9	反-1,2-二氯乙烯	0.9994	0.10	4.73	27	1,3-二氯丙烷	0.9995	0.11	7.35
10	1,1-二氯乙烷	0.9996	0.03	4.55	28	二溴一氯甲烷	0.9998	0.03	5.35

11	2,2-二氯丙烷	0.9997	0.05	4.77	29	1,2-二溴乙烷	0.9994	0.05	7.63
12	顺-1,2-二氯乙烯	0.9995	0.13	4.71	30	1,1,1,2-四氯乙烷	0.9998	0.03	5.94
13	溴氯甲烷	0.9992	0.07	1.14	31	溴仿	0.9998	0.04	2.93
14	氯仿	0.9997	0.03	4.30	32	1,1,2,2-四氯乙烷	0.9996	0.08	7.17
15	1,1,1-三氯乙烷	0.9997	0.06	2.91	33	1,2,3-三氯丙烷	0.9999	0.07	4.93
16	四氯化碳	0.9996	0.08	1.51	34	1,2-二溴-3-氯丙烷	0.9995	0.03	9.08
17	1,1-二氯丙烯	0.9993	0.17	5.54	35	六氯丁二烯	0.9998	0.12	3.98
18	1,2-二氯乙烷	0.9993	0.56	6.00					

2.4 回收率

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

表 3. 固体废物样品测试结果及加标回收率

No	化合物	固体废物样品		
		检测结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回收率%	RSD% (n=3)
1	二氯二氟甲烷	N.D.	103.3	7.51
2	氯甲烷	N.D.	109.0	8.39
3	氯乙烯	N.D.	107.4	6.73
4	溴甲烷	N.D.	106.6	5.97
5	氯乙烷	N.D.	108.3	7.20
6	三氯氟甲烷	N.D.	107.0	6.10
7	1,1-二氯乙烯	N.D.	106.2	5.65
8	二氯甲烷	N.D.	107.5	7.08
9	反-1,2-二氯乙烯	N.D.	108.9	8.74
10	1,1-二氯乙烷	N.D.	109.4	8.75
11	2,2-二氯丙烷	112.31	-	-
12	顺-1,2-二氯乙烯	N.D.	108.5	7.85
13	溴氯甲烷	N.D.	108.9	8.42
14	氯仿	N.D.	109.6	8.97
15	1,1,1-三氯乙烷	N.D.	108.4	7.57
16	四氯化碳	N.D.	102.8	5.66
17	1,1-二氯丙烯	N.D.	104.2	8.43
18	1,2-二氯乙烷	N.D.	103.5	5.06
19	三氯乙烯	N.D.	102.3	5.22
20	1,2-二氯丙烷	N.D.	101.5	5.17
21	二溴甲烷	N.D.	105.3	5.94
22	一溴二氯甲烷	N.D.	108.5	5.07
23	顺-1,3-二氯丙烯	N.D.	105.5	7.38
24	反-1,3-二氯丙烯	N.D.	99.2	3.00
25	1,1,2-三氯乙烷	N.D.	106.9	6.45
26	四氯乙烯	N.D.	103.5	7.01

27	1,3-二氯丙烷	N.D.	106.6	7.24
28	二溴一氯甲烷	N.D.	105.5	6.13
29	1,2-二溴乙烷	N.D.	105.2	4.42
30	1,1,1,2-四氯乙烷	N.D.	98.4	7.09
31	溴仿	N.D.	102.3	4.64
32	1,1,2,2-四氯乙烷	N.D.	105.5	5.20
33	1,2,3-三氯丙烷	N.D.	107.0	6.40
34	1,2-二溴-3-氯丙烷	N.D.	102.9	2.96
35	六氯丁二烯	N.D.	98.1	6.30

注：N.D.表示未检出

3. 结论

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

顶空气相色谱法测定固体废物中挥发性有机物

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

关键词：顶空气相色谱法 固体废物 挥发性有机物

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

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

1. 实验部分

1.1 仪器

GC-2010 Pro 气相色谱仪和 PE TurboMatrix 40 顶空仪

1.2 分析条件

1.2.1 顶空仪分析条件

加热平衡温度: 85°C

压力化平衡时间: 1 min

加热平衡时间: 50 min

进样时间: 0.2 min

取样针温度: 100°C

拔针时间: 0.4 min

传输线温度: 110°C

顶空瓶压力: 23 psi

1.2.2 气相色谱分析条件

进样口温度: 220°C

进样口压力: 18 psi

载气: 氮气

色谱柱: DB-624 (60m×0.25mm×1.4μm)

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

进样方式: 分流进样 (分流比 10:1)

氢气流量: 45 mL/min

检测器: FID

空气流量: 450 mL/min

检测器温度: 240°C

尾吹气流量: 30 mL/min

1.3 基体改性剂的配制

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

1.4 浸提剂的配制

移取 5.7 mL 优级纯冰醋酸至 500 mL 超纯水中, 加 64.3 mL 1 mol/L 氢氧化钠溶液, 加水稀释至 1 L。配制后溶液的 pH 值应为 4.93。

1.5 校准曲线的配制

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

表 1. 校准系列浓度 (mg/L)

No.	化合物	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5
1	氯乙烯	0.005	0.010	0.020	0.050	0.100
2	1,1-二氯乙烯	0.005	0.010	0.020	0.050	0.100
3	二氯甲烷	0.005	0.010	0.020	0.050	0.100
4	反-1,2-二氯乙烯	0.005	0.010	0.020	0.050	0.100
5	1,1-二氯乙烷	0.005	0.010	0.020	0.050	0.100
6	顺-1,2-二氯乙烯	0.005	0.010	0.020	0.050	0.100
7	氯仿	0.005	0.010	0.020	0.050	0.100
8	1,1,1-三氯乙烷	0.005	0.010	0.020	0.050	0.100
9	四氯化碳	0.005	0.010	0.020	0.050	0.100
10	1,2-二氯乙烷,苯	0.005	0.010	0.020	0.050	0.100
11	三氯乙烯	0.005	0.010	0.020	0.050	0.100
12	1,2-二氯丙烷	0.005	0.010	0.020	0.050	0.100
13	溴二氯甲烷	0.005	0.010	0.020	0.050	0.100
14	甲苯	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200
15	1,1,2-三氯乙烷	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200
16	四氯乙烯	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200
17	二溴一氯甲烷	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200
18	1,2-二溴乙烷	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200
19	氯苯	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200
20	1,1,1,2-四氯乙烷	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200
21	乙苯	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200
22	间,对-二甲苯	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200
23	邻-二甲苯,苯乙烯	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200
24	溴仿	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200
25	1,1,2,2-四氯乙烷	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200
26	1,2,3-三氯丙烷	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200
27	1,3,5-三甲基苯	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200
28	1,2,4-三甲基苯	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200
29	1,3-二氯苯	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200
30	1,4-二氯苯	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200
31	1,2-二氯苯	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200
32	1,2,4-三氯苯	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200
33	六氯丁二烯	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200
34	萘	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200

1.6 样品的采集

1.6.1 低含量固体废物的样品采集

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

1.6.2 高含量固体废物和固体废物浸出液的样品采集

用1L棕色广口瓶采集样品，装满，带回实验室待测。

1.7 试样的制备

1.7.1 固体废物低含量试样的制备

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

1.7.2 固体废物高含量试样的制备

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

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

1.7.3 浸出液试样的制备

取10 mL浸出液移入22 mL顶空瓶中，立即密封，待测。

2. 结果讨论

2.1 挥发性有机物标准溶液色谱图

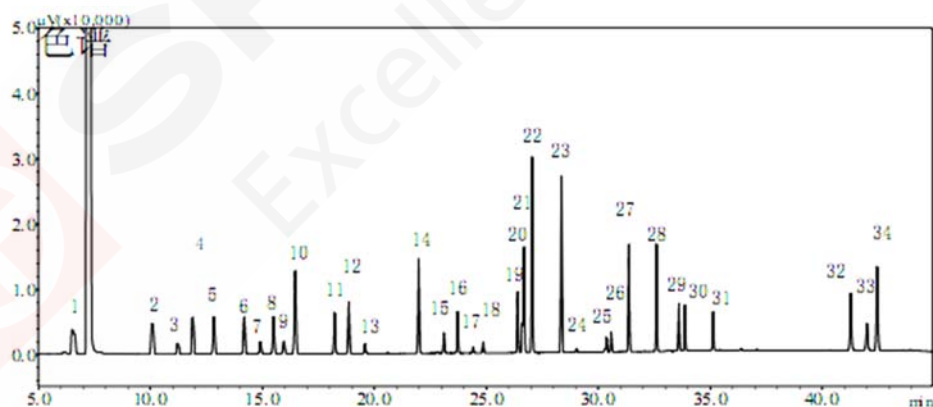
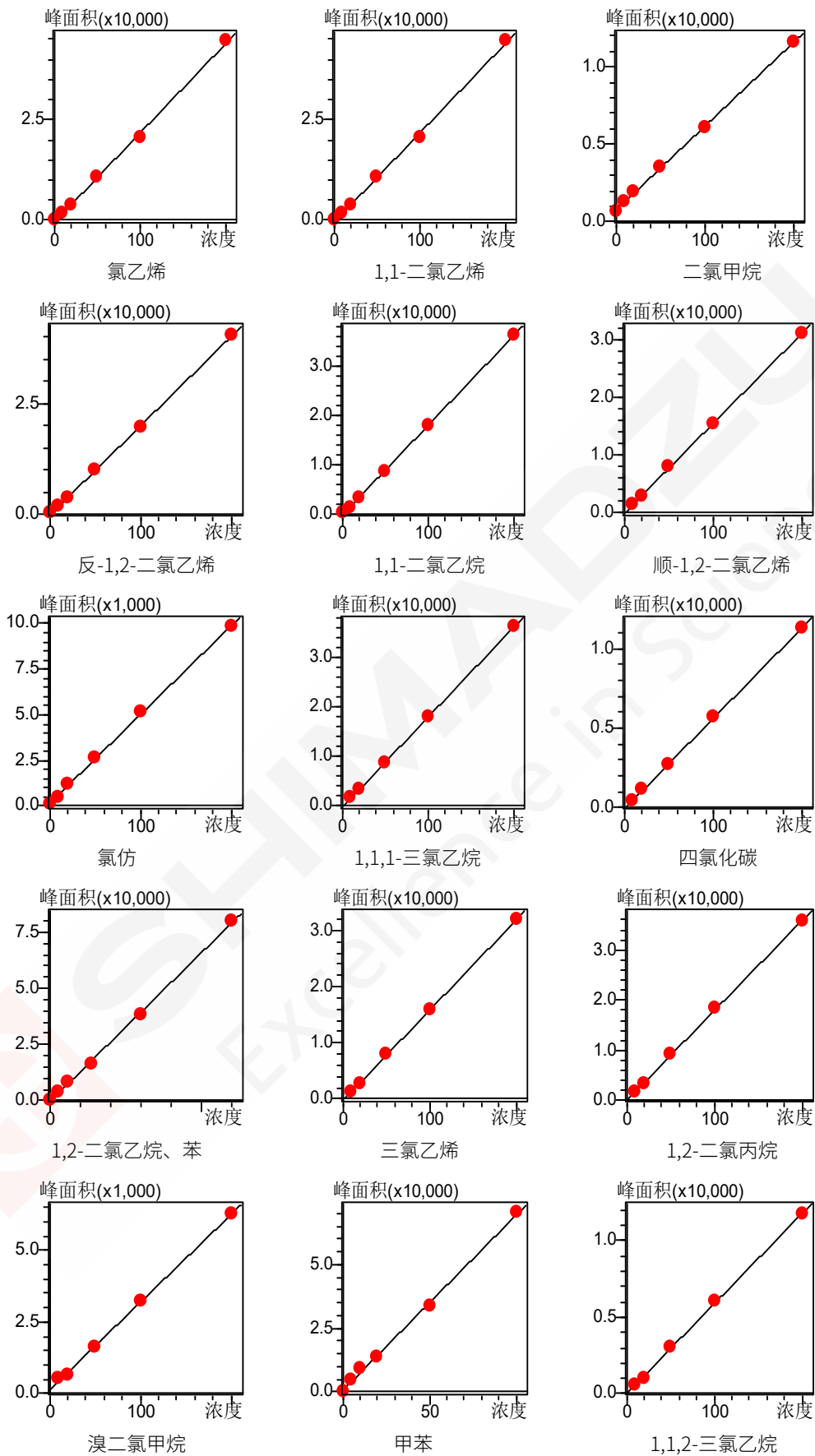
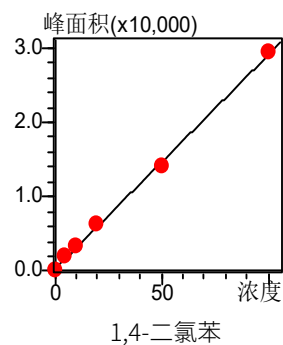
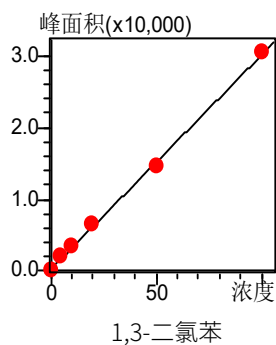
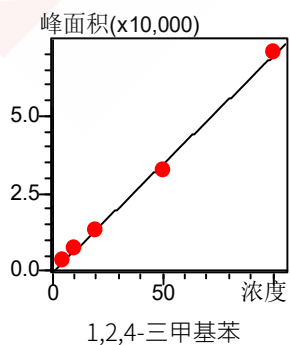
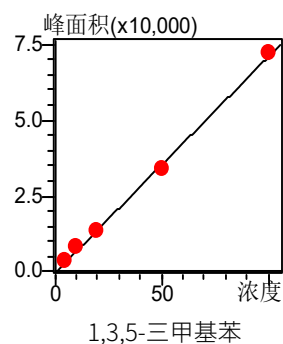
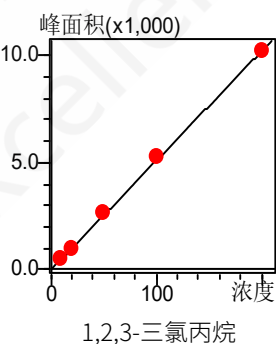
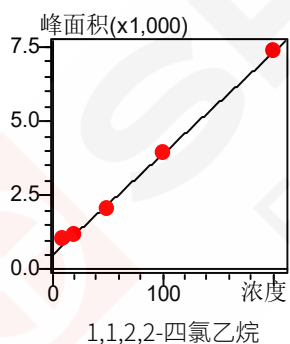
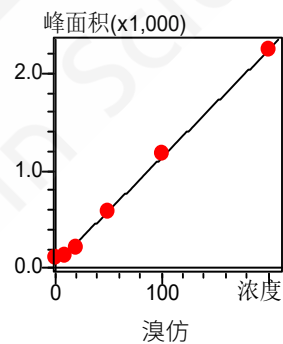
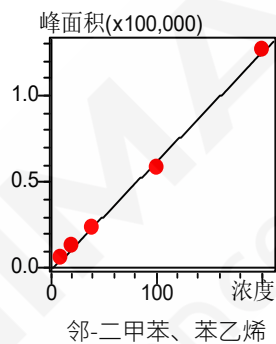
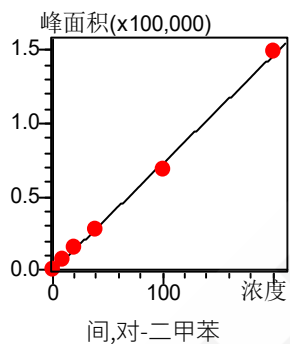
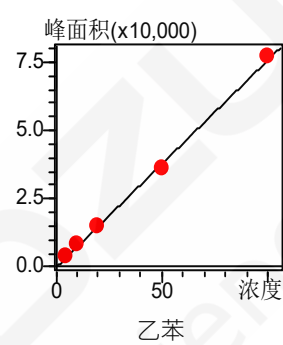
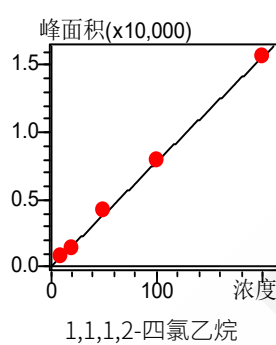
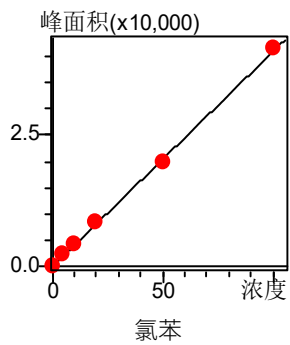
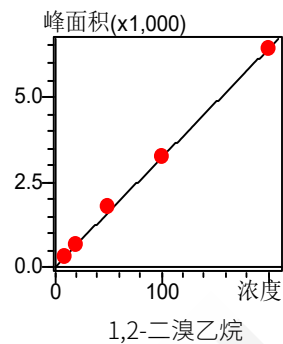
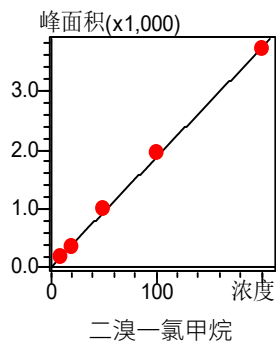
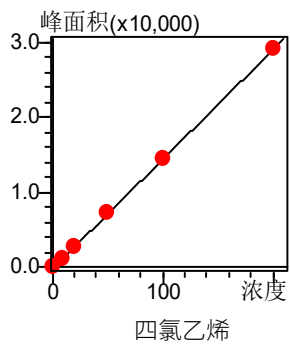


图1. 挥发性有机物标准溶液色谱图

2.2 标准曲线

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





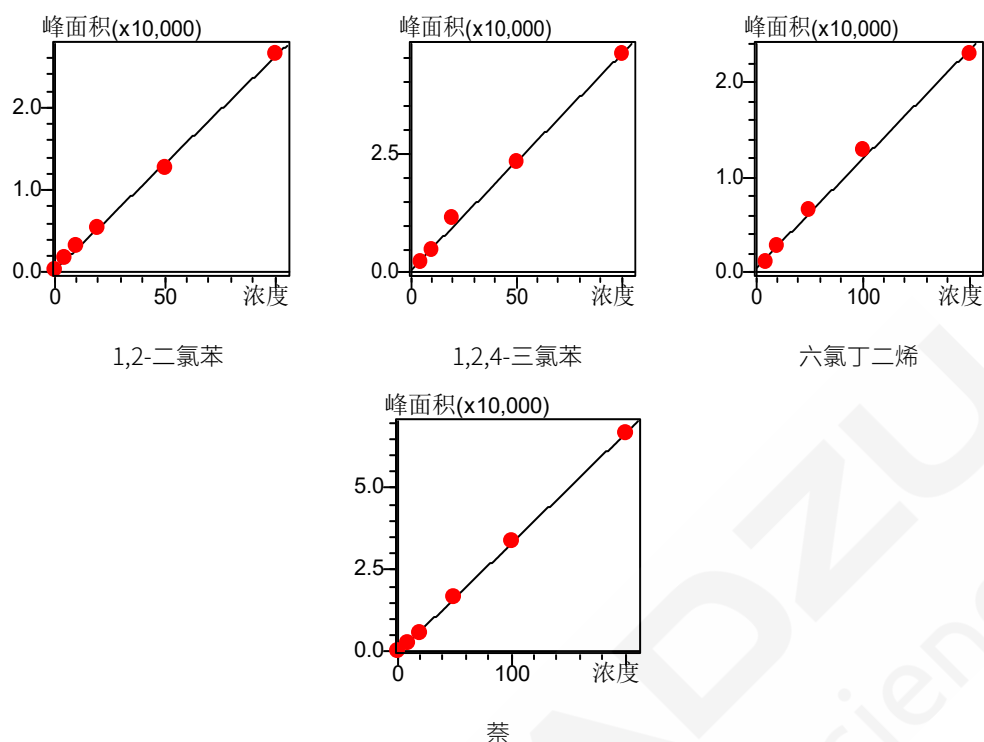


图 2. 挥发性有机物的校准曲线

2.3 方法灵敏度

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

表 2. 组分保留时间、标准曲线相关系数和方法灵敏度

No.	化合物	保留时间 (min)	相关系数	固体废物		固体废物浸出液	
				检出限 (mg/kg)	定量限 (mg/kg)	检出限 (mg/L)	定量限 (mg/L)
1	氯乙烯	6.494	0.9999	0.014	0.056	0.003	0.012
2	1,1-二氯乙烯	10.073	0.9996	0.008	0.032	0.002	0.008
3	二氯甲烷	11.212	0.9998	0.034	0.136	0.006	0.024
4	反-1,2-二氯乙烯	11.886	0.9998	0.007	0.028	0.001	0.004
5	1,1-二氯乙烷	12.833	0.9998	0.009	0.036	0.001	0.004
6	顺-1,2-二氯乙烯	14.195	0.9999	0.009	0.036	0.001	0.004
7	氯仿	14.921	0.9998	0.013	0.052	0.002	0.008
8	1,1,1-三氯乙烷	15.506	0.9995	0.008	0.032	0.002	0.008
9	四氯化碳	15.969	0.9993	0.022	0.088	0.004	0.016
10	1,2-二氯乙烷,苯	16.476	0.9980	0.015	0.060	0.002	0.008
11	三氯乙烯	18.243	0.9997	0.011	0.044	0.002	0.008
12	1,2-二氯丙烷	18.870	0.9999	0.008	0.032	0.001	0.004
13	溴二氯甲烷	19.592	0.9999	0.026	0.104	0.005	0.020
14	甲苯	21.991	0.9976	0.003	0.012	0.001	0.004
15	1,1,2-三氯乙烷	23.114	0.9999	0.015	0.060	0.002	0.008

16	四氯乙烯	23.733	0.9994	0.010	0.040	0.001	0.004
17	二溴一氯甲烷	24.427	0.9997	0.022	0.088	0.004	0.016
18	1,2-二溴乙烷	24.875	0.9976	0.020	0.080	0.002	0.008
19	氯苯	26.413	0.9995	0.003	0.012	0.001	0.004
20	1,1,1,2-四氯乙烷	26.617	0.9976	0.016	0.064	0.002	0.008
21	乙苯	26.697	0.9977	0.003	0.012	0.001	0.004
22	间,对-二甲苯	27.055	0.9980	0.004	0.016	0.001	0.004
23	邻-二甲苯,苯乙烯	28.370	0.9986	0.004	0.016	0.001	0.004
24	溴仿	29.037	0.9985	0.038	0.152	0.006	0.024
25	1,1,2,2-四氯乙烷	30.380	0.9995	0.018	0.072	0.001	0.004
26	1,2,3-三氯丙烷	30.588	0.9973	0.016	0.064	0.002	0.008
27	1,3,5-三甲基苯	31.380	0.9975	0.003	0.012	0.001	0.004
28	1,2,4-三甲基苯	32.617	0.9977	0.003	0.012	0.001	0.004
29	1,3-二氯苯	33.612	0.9961	0.003	0.012	0.001	0.004
30	1,4-二氯苯	33.883	0.9966	0.003	0.012	0.001	0.004
31	1,2-二氯苯	35.141	0.9972	0.004	0.016	0.001	0.004
32	1,2,4-三氯苯	41.293	0.9901	0.005	0.020	0.001	0.004
33	六氯丁二烯	42.014	0.9998	0.013	0.052	0.002	0.008
34	萘	42.471	0.9976	0.011	0.044	0.001	0.004

2.4 方法准确度及精密度

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

表 3. 方法准确度和精密度

No.	化合物	含量 (mg/kg)	平均回收率 (%)	RSD (%)
1	氯乙烯	0.249	99.6	8.3
		0.996	99.6	4.1
2	1,1-二氯乙烯	0.233	93.2	6.6
		0.868	86.8	5.9
3	二氯甲烷	0.184	73.7	6.4
		0.762	76.2	2.0
4	反-1,2-二氯乙烯	0.190	75.8	7.5
		0.745	74.5	4.3
5	1,1-二氯乙烷	0.221	88.3	7.0
		0.758	75.8	2.2
6	顺-1,2-二氯乙烯	0.161	64.3	7.2
		0.644	64.4	1.5
7	氯仿	0.162	64.7	7.1
		0.637	63.7	1.5
8	1,1,1-三氯乙烷	0.193	77.1	6.4
		0.723	72.3	9.4

9	四氯化碳	0.198	79.1	7.7
		0.718	71.8	11
10	1,2-二氯乙烷,苯	0.215	61.3	6.4
		0.918	61.2	3.9
11	三氯乙烯	0.154	61.6	7.2
		0.589	58.9	9.7
12	1,2-二氯丙烷	0.137	54.7	7.4
		0.566	56.6	3.0
13	溴二氯甲烷	0.124	49.5	6.8
		0.513	51.3	5.3
14	甲苯	0.053	52.6	7.9
		0.258	51.7	5.9
15	1,1,2-三氯乙烷	0.110	44.0	6.0
		0.488	48.8	8.7
16	四氯乙烯	0.153	61.3	8.3
		0.549	54.9	19
17	二溴一氯甲烷	0.101	40.2	6.6
		0.426	42.6	9.1
18	1,2-二溴乙烷	0.110	44.1	6.2
		0.467	46.7	7.9
19	氯苯	0.035	35.4	7.7
		0.183	36.5	5.3
20	1,1,1,2-四氯乙烷,	0.076	30.2	12
		0.339	33.9	8.1
21	乙苯	0.051	51.3	8.2
		0.254	50.7	18
22	间,对-二甲苯	0.100	50.0	8.8
		0.478	47.8	15
23	邻-二甲苯,苯乙烯	0.073	36.7	11
		0.364	36.4	9.2
24	溴仿	0.086	34.3	11
		0.362	36.2	12
25	1,1,2,2-四氯乙烷	0.068	27.2	8.4
		0.308	30.8	21
26	1,2,3-三氯丙烷	0.085	34.1	5.1
		0.391	39.1	14
27	1,3,5-三甲基苯	0.051	50.8	13
		0.235	46.9	25
28	1,2,4-三甲基苯	0.045	44.5	14
		0.205	41.0	23
29	1,3-二氯苯	0.025	25.1	9.3
		0.130	26.1	8.7
30	1,4-二氯苯	0.022	22.0	7.5

		0.120	24.0	7.7
31	1,2-二氯苯	0.021	20.5	6.9
		0.104	20.8	11
		0.038	16.7	27
32	1,2,4-三氯苯	0.167	16.7	13
		0.118	47.2	24
33	六氯丁二烯	0.394	39.4	50
		0.033	14.4	14
34	萘	0.143	16.4	29

3. 结论

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

顶空气相色谱质谱法测定固体废物中挥发性有机物分析

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

关键词: 气相色谱质谱联用仪 固体废物 挥发性有机物

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

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

1. 实验部分

1.1 仪器

AOC-5000 顶空进样器和 GCMS-QP2020 NX 气质谱联用仪

1.2 分析条件

顶空进样器参数:

平衡温度: 80 $^{\circ}\text{C}$

进样针温度: 90 $^{\circ}\text{C}$

平衡时间: 30 min

进样体积: 1 mL

GC-MS/MS 参数:

进样口温度: 250 $^{\circ}\text{C}$

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

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

载气压力: 128.5 kPa

接口温度: 250 $^{\circ}\text{C}$

进样方式: 分流进样

检测器电压: 调谐电压

分流比: 5:1

采集方式: SIM 特征离子见表 1

离子源温度: 230 $^{\circ}\text{C}$

表 1. 挥发性有机物信息表

No.	化合物	保留时间 (min)	英文名称	CAS No.	目标 离子	参考 离子
1	氯乙烯	3.198	Vinyl chloride	75-01-4	62	64
2	1, 1-二氯乙烯	5.027	1,1-dichloroethylene	75-35-4	96	61,63
3	二氯甲烷	5.650	Methylene chloride	75-09-2	84	49,86
4	反-1, 2-二氯乙烯	6.088	Trans-1,2-dichloroethylene	156-60-5	96	61,98
5	1, 1-二氯乙烷	6.656	1,1-dichloroethane	75-34-3	63	65,83
6	顺-1, 2-二氯乙烯	7.481	Cis-1,2-dichloroethylene	156-59-2	96	61,98
7	氯仿	7.923	Chloroform	67-66-3	83	85
8	1, 1, 1-三氯乙烷	8.292	1,1,1-trichloroethane	71-55-6	97	99,61
9	四氯化碳	8.588	Carbon tetrachloride	56-23-5	117	119
10	1,2-二氯乙烷	8.806	1,2-dichloroethane	107-06-2	62	98
11	苯	8.867	Benzene	71-43-2	78	77
12	氟苯 (内标物)	9.304	Fluorobenzene	462-06-6	96	70
13	三氯乙烯	9.995	Trichloroethylene	79-01-6	95	130,132,97
14	1,2-二氯丙烷	10.379	1,2-dichloropropane	78-87-5	63	112,41
15	一溴二氯丙烷	10.903	Bromodichloromethane	75-27-4	83	85,127
16	甲苯-D8 (替代物)	12.776	Toluene-D8	2037-26-5	98	-
17	甲苯	12.954	Toluene	108-88-3	92	91
18	1,1,2-三氯乙烷	13.870	1,1,2-trichloroethane	79-00-5	83	97,85
19	四氯乙烯	14.488	Tetrachloroethylene	127-18-4	164	166,129,131
20	二溴氯甲烷	14.983	Dibromochloromethane	124-48-1	129	127
21	1,2-二溴乙烷	15.320	1,2-dibromoethane	106-93-4	107	109,188
22	氯苯-D5 (内标物)	16.699	Chlorobenzene-D5	3114-55-4	117	82
23	氯苯	16.781	Chlorobenzene	108-90-7	112	77,114
24	1,1,1,2-四氯乙烷	16.995	1,1,1,2-tetrachloroethane	630-20-6	131	133,119
25	乙苯	17.146	Ethylbenzene	100-41-4	91	106
26	间、对二甲苯	17.492	m-xylene, p-xylene	108-38-3,106-42-3	91	106
27	邻二甲苯	18.626	o-xylene	95-47-6	91	106
28	苯乙烯	18.639	Styrene	100-42-5	104	78
29	溴仿	19.054	Bromoform	75-25-2	173	254,175
30	4-溴氟苯 (替代物)	20.093	m-Bromofluorobenzene	1073-06-9	95	174,176
31	1,1,2,2-四氯乙烷	20.424	1,1,2,2-tetrachloroethane	79-34-5	83	85,131
32	1,2,3-三氯丙烷	20.545	1,2,3-trichloropropane	96-18-4	75	77
33	1, 3, 5-三甲基苯	21.478	1,3,5-trimethylbenzene	108-67-8	105	120
34	1,2,4-三甲基苯	22.555	1,2,4-trimethylbenzene	95-63-6	105	120
35	1,3-二氯苯	23.300	1,3-dichlorobenzene	541-73-1	146	148,111
36	1,4-二氯苯-D4 (内标物)	23.485	1,4-dichlorobenzene-D4	3855-82-1	152	150,115
37	1,4-二氯苯	23.554	1,4-dichlorobenzene	106-46-7	146	148,111
38	1,2-二氯苯	24.610	1,2-dichlorobenzene	95-50-1-	146	148,111
39	1,2,4-三氯苯	29.243	1,2,4-trichlorobenzene	120-82-1	180	182,145
40	六氯丁二烯	29.839	Hexachlorobutadiene	87-68-3	225	227,223

1.3 样品前处理

1.3.1 氯化钠：优级纯，马弗炉 400℃灼烧 4 h。

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

1.3.3 石英砂：20 目~50 目。

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

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

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

2. 结果与讨论

2.1 标准色谱图

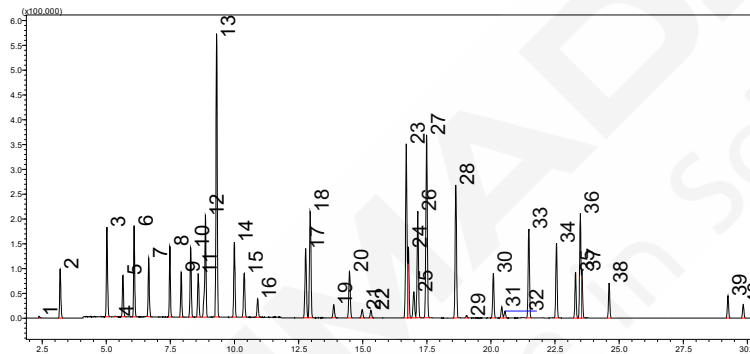
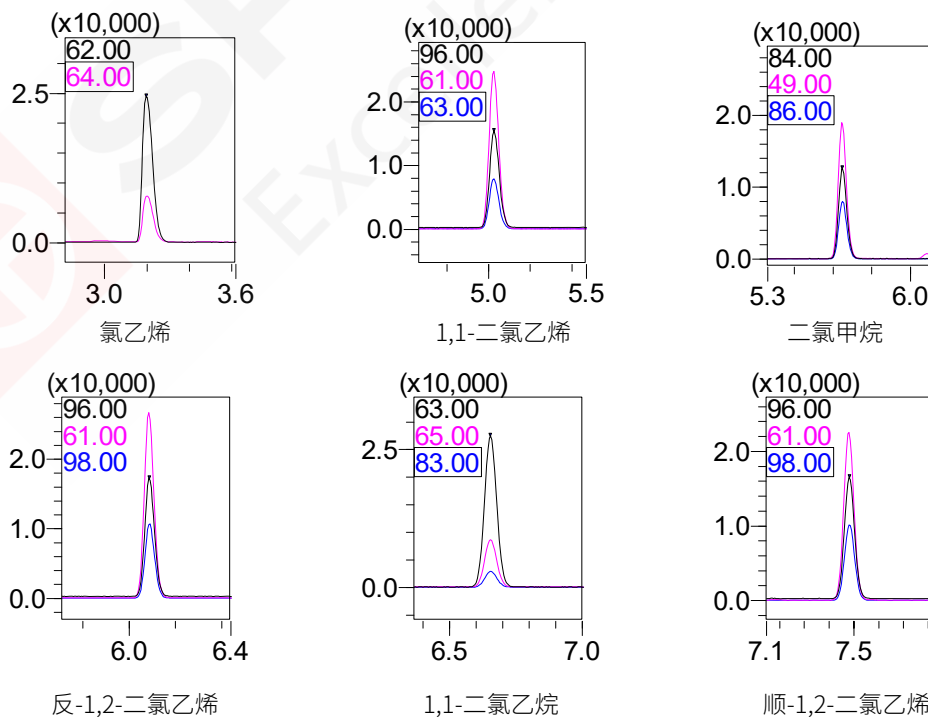
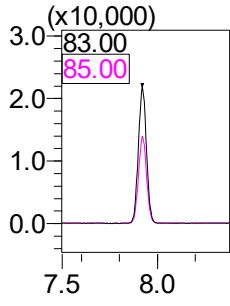


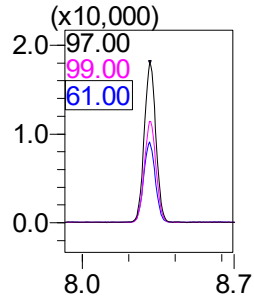
图 1. 挥发性有机物标准溶液色谱图 (20 $\mu\text{g/L}$)

2.2 挥发性有机物 (浓度为 10 $\mu\text{g/L}$) 质量色谱图

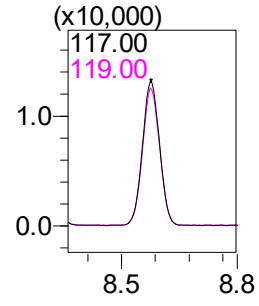




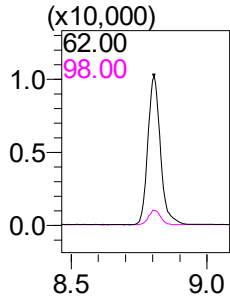
氯仿



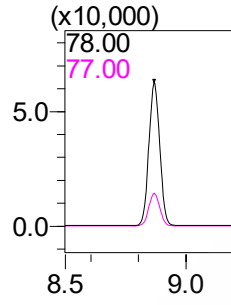
1,1,1-三氯乙烷



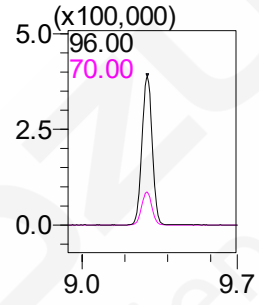
四氯化碳



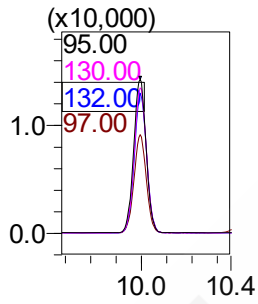
1,2-二氯乙烷



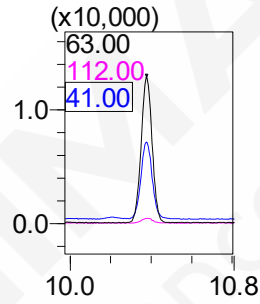
苯



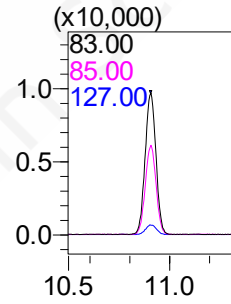
氯苯



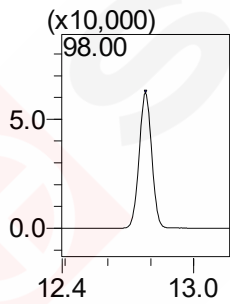
三氯乙烯



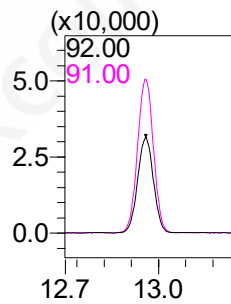
1,2-二氯丙烷



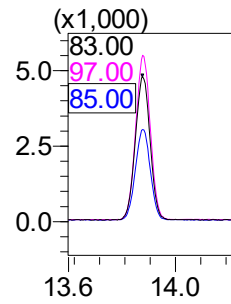
一溴二氯丙烷



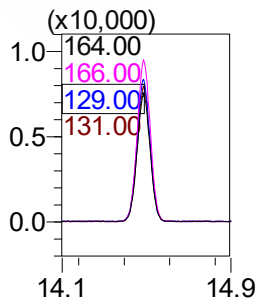
甲苯-D8



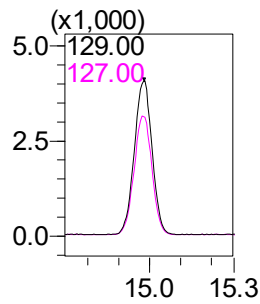
甲苯



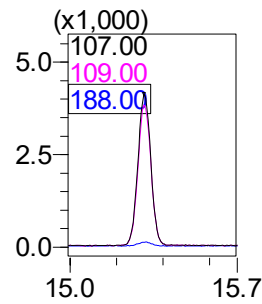
1,1,2-三氯乙烷



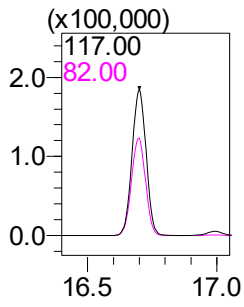
四氯乙烯



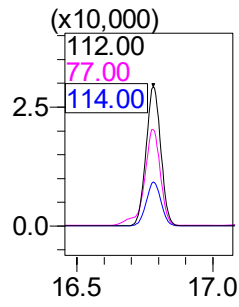
二溴氯甲烷



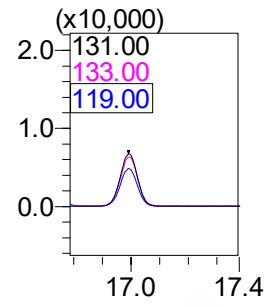
1,2-二溴乙烷



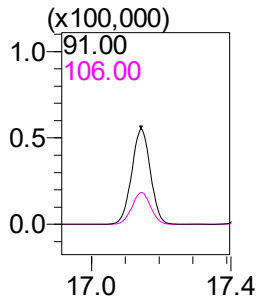
氯苯-D5



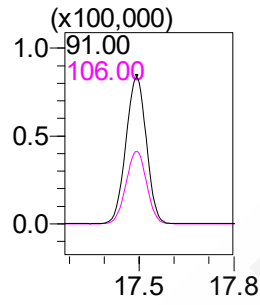
氯苯



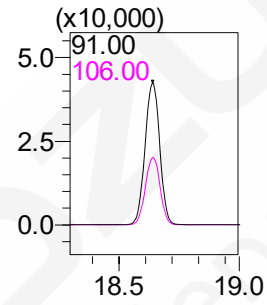
1,1,1,2-四氯乙烷



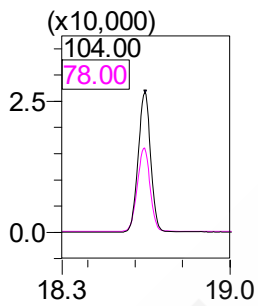
乙苯



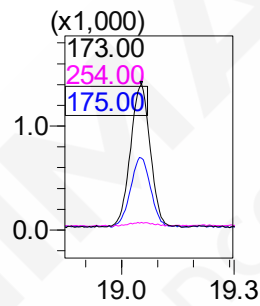
间、对二甲苯



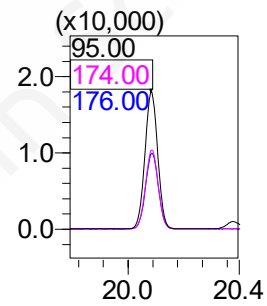
邻二甲苯



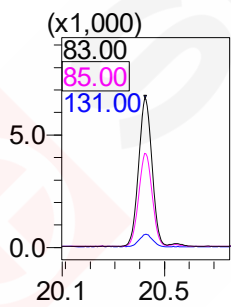
苯乙烯



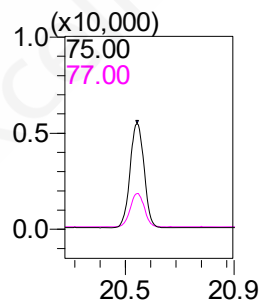
溴仿



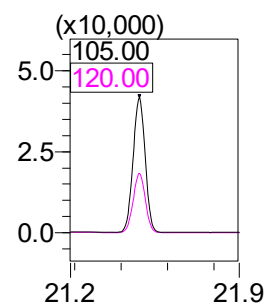
4-溴氟苯



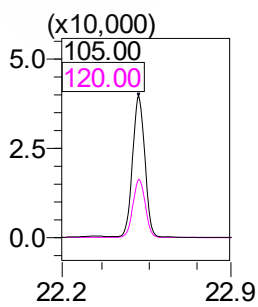
1,1,1,2-四氯乙烷



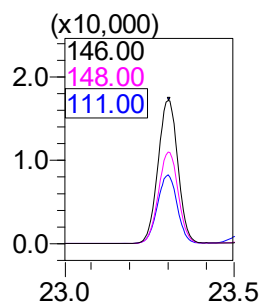
1,2,3-三氯丙烷



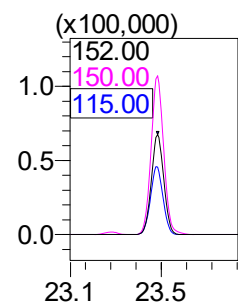
1,3,5-三甲基苯



1,2,4-三甲基苯



1,3-二氯苯



1,4-二氯苯-D4

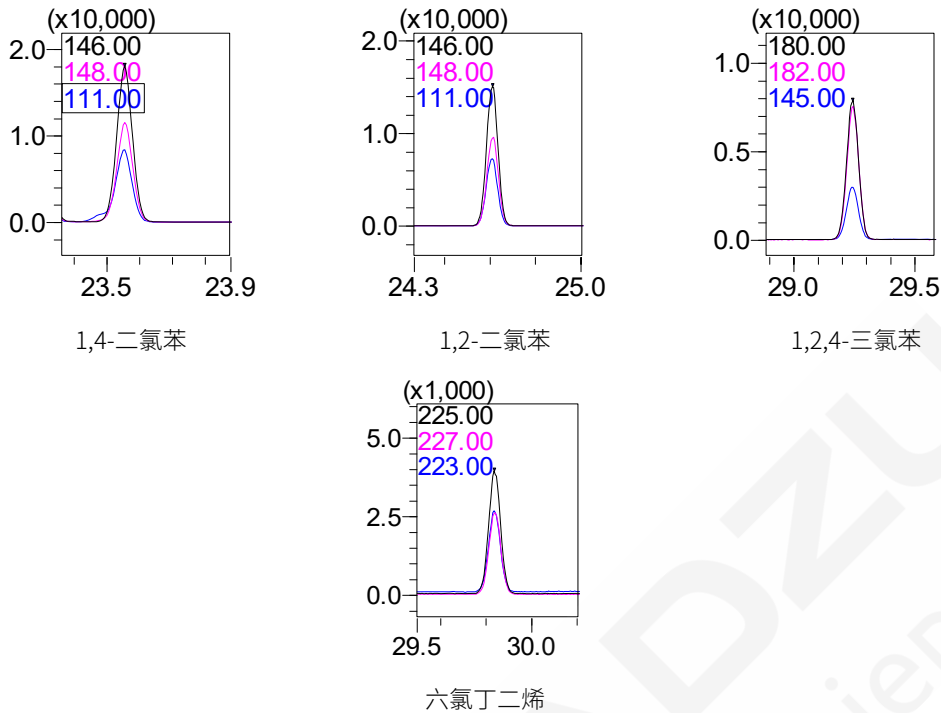
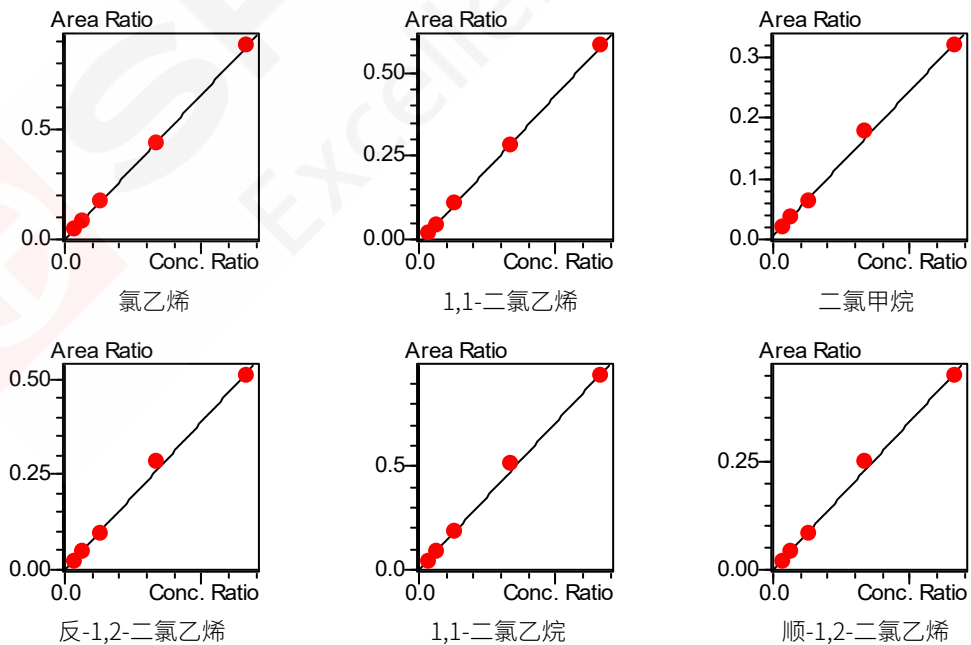
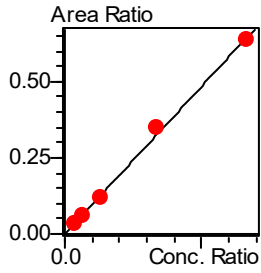


图2. 挥发性有机物（加标浓度 $10\ \mu\text{g/L}$ ）的质量色谱图

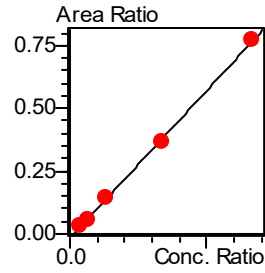
2.3 标准曲线

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

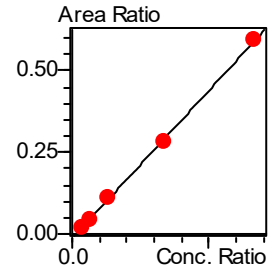




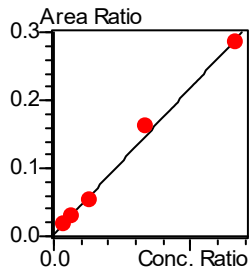
氯仿



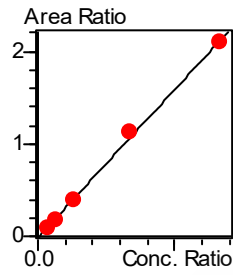
1,1,1-三氯乙烷



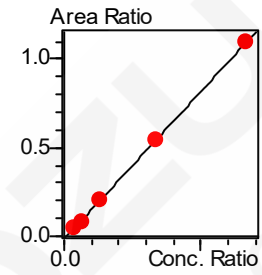
四氯化碳



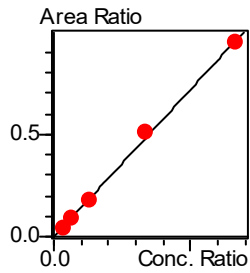
1,2-二氯乙烷



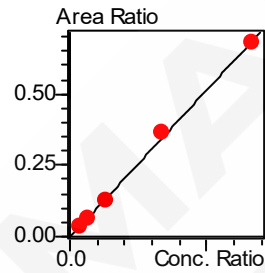
苯



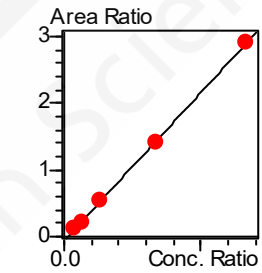
三氯乙烯



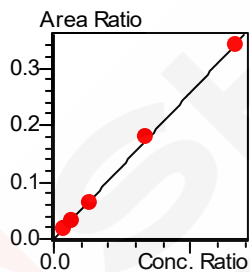
1,2-二氯丙烷



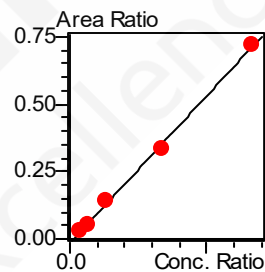
一溴二氯丙烷



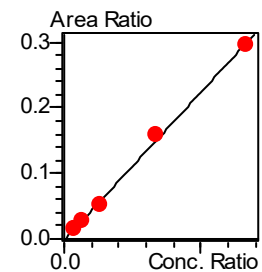
甲苯



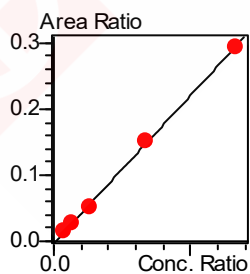
1,1,2-三氯乙烷



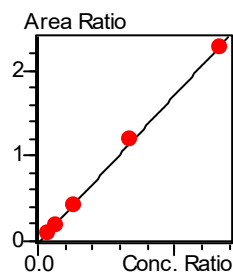
四氯乙烯



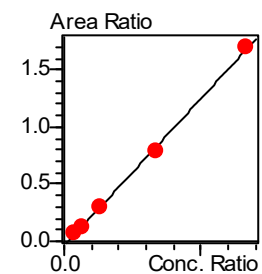
二溴氯甲烷



1,2-二溴乙烷



氯苯



1,1,1,2-四氯乙烷

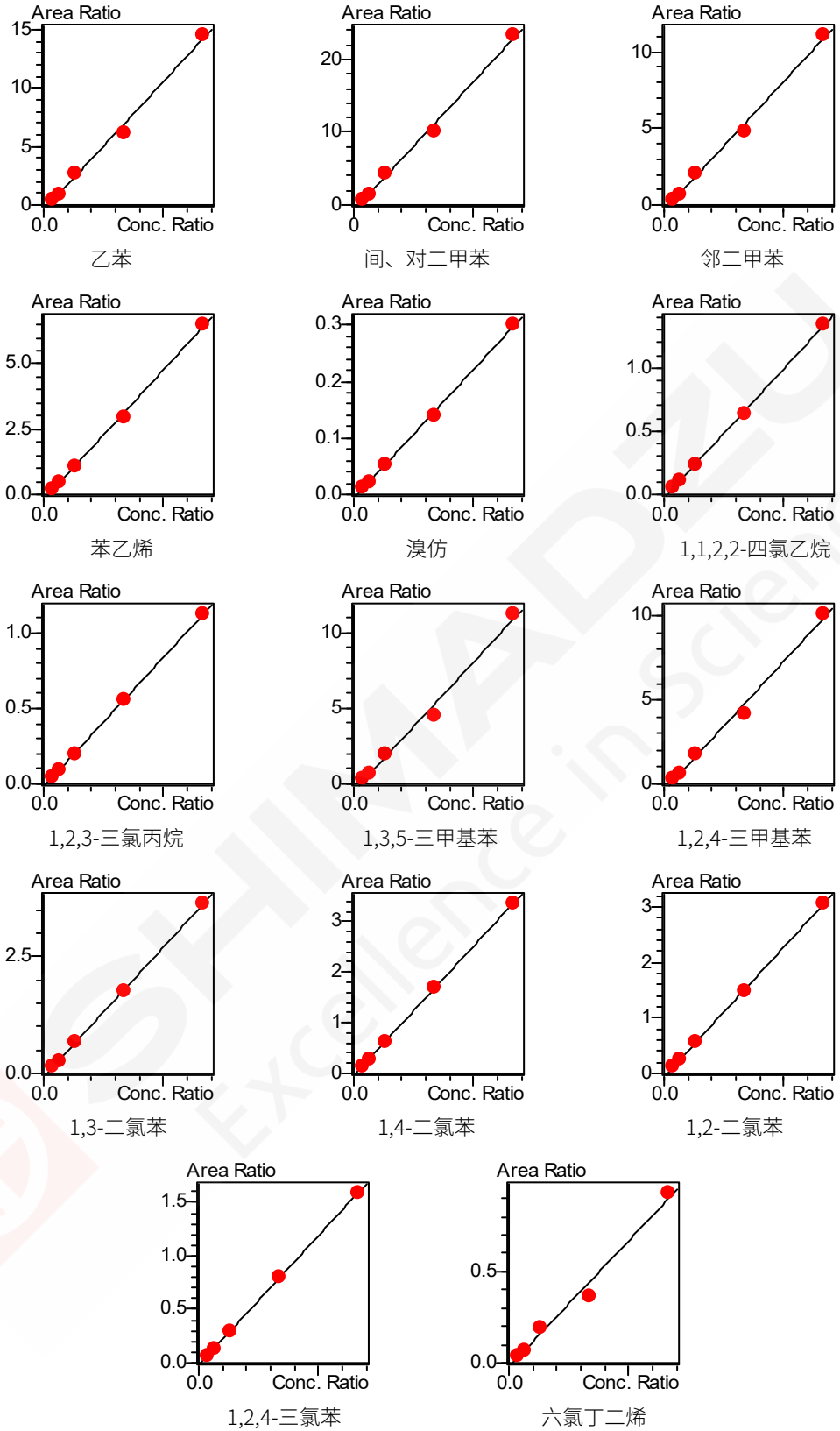


图 3. 挥发性有机物标准曲线

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

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

2.4 回收率和精密度实验

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

表 3. 挥发性有机物标准溶液浓度重复性结果 (n=5)

No.	化合物	RSD(%)		No.	化合物	RSD(%)	
		20 mg/L	50 mg/L			20 mg/L	50 mg/L
1	氯乙烯	6.44	7.47	19	1,2-二溴乙烷	3.03	2.75
2	1, 1-二氯乙烯	4.46	6.01	20	氯苯	2.80	3.66
3	二氯甲烷	2.52	4.09	21	1,1,1,2-四氯乙烷	1.98	2.96
4	反-1, 2-二氯乙烯	4.73	5.62	22	乙苯	3.63	4.28
5	1, 1-二氯乙烷	3.16	3.65	23	间、对二甲苯	3.59	4.21
6	顺-1, 2-二氯乙烯	3.06	4.36	24	邻二甲苯	2.90	3.63
7	氯仿	2.74	3.63	25	苯乙烯	2.65	4.00
8	1, 1, 1-三氯乙烷	3.66	4.52	26	溴仿	4.62	2.74
9	四氯化碳	4.40	4.99	27	1,1,2,2-四氯乙烷	3.05	2.63
10	1,2-二氯乙烷	2.39	3.82	28	1,2,3-三氯丙烷	3.40	2.70
11	苯	3.08	3.89	29	1, 3, 5-三甲基苯	3.75	4.18
12	三氯乙烯	4.56	4.49	30	1,2,4-三甲基苯	3.43	3.82
13	1,2-二氯丙烷	2.38	2.92	31	1,3-二氯苯	2.55	3.51
14	一溴二氯丙烷	2.00	3.32	32	1,4-二氯苯	2.34	3.63

15	甲苯	3.88	3.93	33	1,2-二氯苯	1.89	3.00
16	1,1,2-三氯乙烷	2.67	3.17	34	1,2,4-三氯苯	3.33	3.59
17	四氯乙烯	5.75	5.08	35	六氯丁二烯	9.58	4.08
18	二溴氯甲烷	2.46	3.74				

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

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

3. 结论

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

顶空-气相色谱质谱法测定固体废物中的苯系物

摘要: 本文利用岛津 AOC-6000 顶空自动进样器, 结合 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪, 建立了固体废物中 9 种苯系物的测方法。在 0.05 ~2.00 μg 标准曲线浓度范围内各组分线性关系良好, 相关系数 r 均大于 0.999; 方法检出限在 0.40~1.97 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。0.20 μg 标准品溶液顶空进样 6 针, 峰面积 RSD 均小于 8.72%。该方法可用于固体废物中苯系物的快速定性定量测定。

关键词: AOC-6000 气相色谱-质谱联用仪 固体废物 苯系物

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

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

本文参考 HJ 976-2018 《固体废物 苯系物的测定 顶空/气相色谱-质谱法》。采用岛津 AOC-6000 顶空进样器和 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪, 建立一种分析固体废物中 9 种苯系物的检测方法, 该方法简单方便, 能够有效的监测固体废物中苯系物的含量。

1. 实验部分

1.1 仪器

AOC-6000 顶空自动进样器和 GCMS-QP2020 NX 气相色谱-质谱联用仪

1.2 分析条件

AOC-6000 条件:

平衡温度: 85 $^{\circ}\text{C}$

进样针温度: 100 $^{\circ}\text{C}$

平衡时间: 50 min

进样体积: 1 mL

GCMS 条件:

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

柱温程序: 40 $^{\circ}\text{C}$ (6 min) _5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _ 110 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) _6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _ 200 $^{\circ}\text{C}$ (3 min)

进样口温度: 250 $^{\circ}\text{C}$

离子源温度: 200 $^{\circ}\text{C}$

流速控制方式: 压力

色谱质谱接口温度: 230 $^{\circ}\text{C}$

柱流量: 1.0 mL/min

检测器电压: 调谐电压

进样方式: 分流进样

扫描方式: SIM, 离子信息见表 1

分流比: 5:1

1.3 样品前处理

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

2. 结果与讨论

2.1 苯系物标准溶液谱图

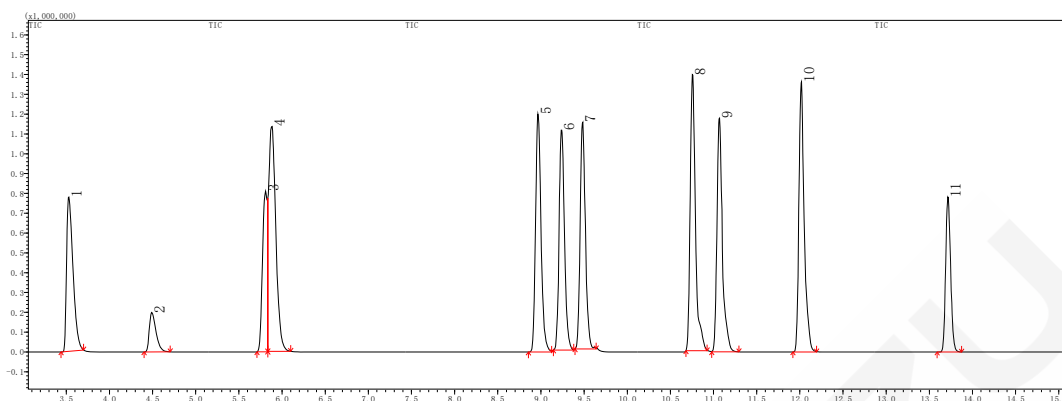
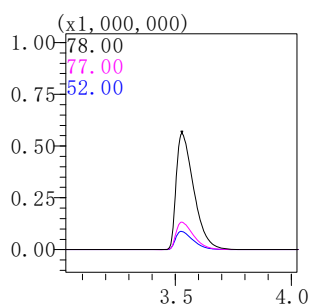
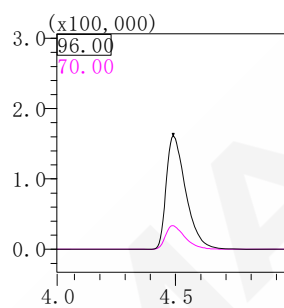


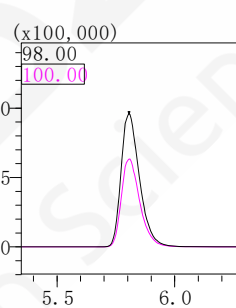
图 1. 苯系物标准溶液 TIC 图 (1.0 µg)



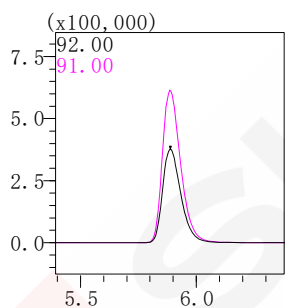
苯



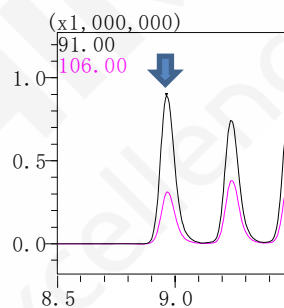
氟苯



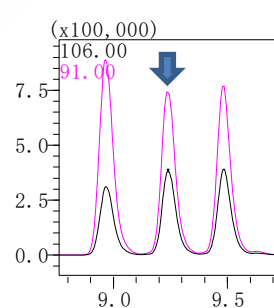
甲苯-d8



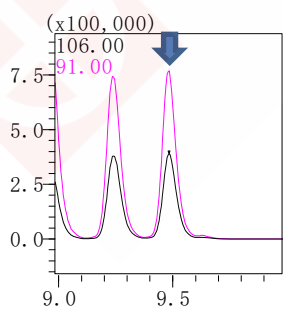
甲苯



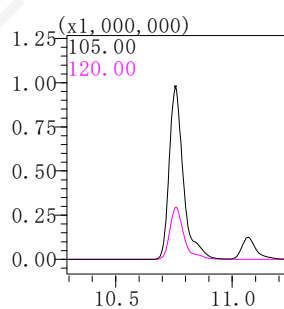
乙苯



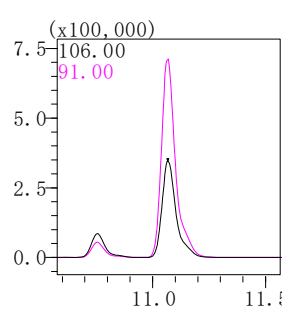
对-二甲苯



间-二甲苯



异丙苯



邻-二甲苯

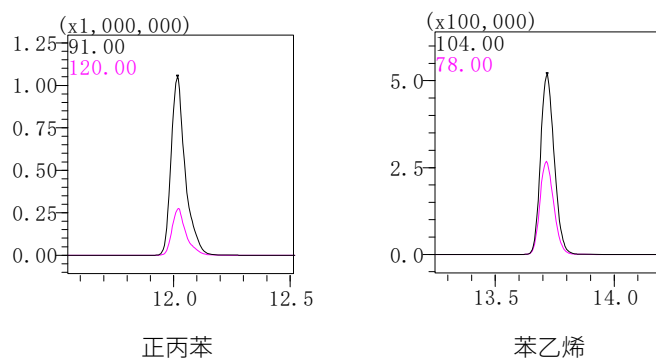


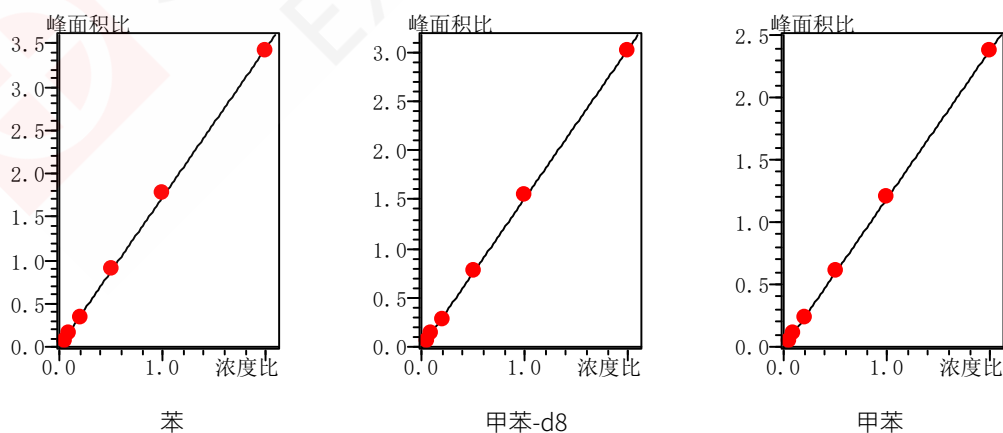
图 2.9 种苯系物、1 种替代物和 1 种内标标准品溶液质量色谱图 (1.0 μg)

表 1. 苯系物各组分信息

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

2.2 标准曲线和检出限

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



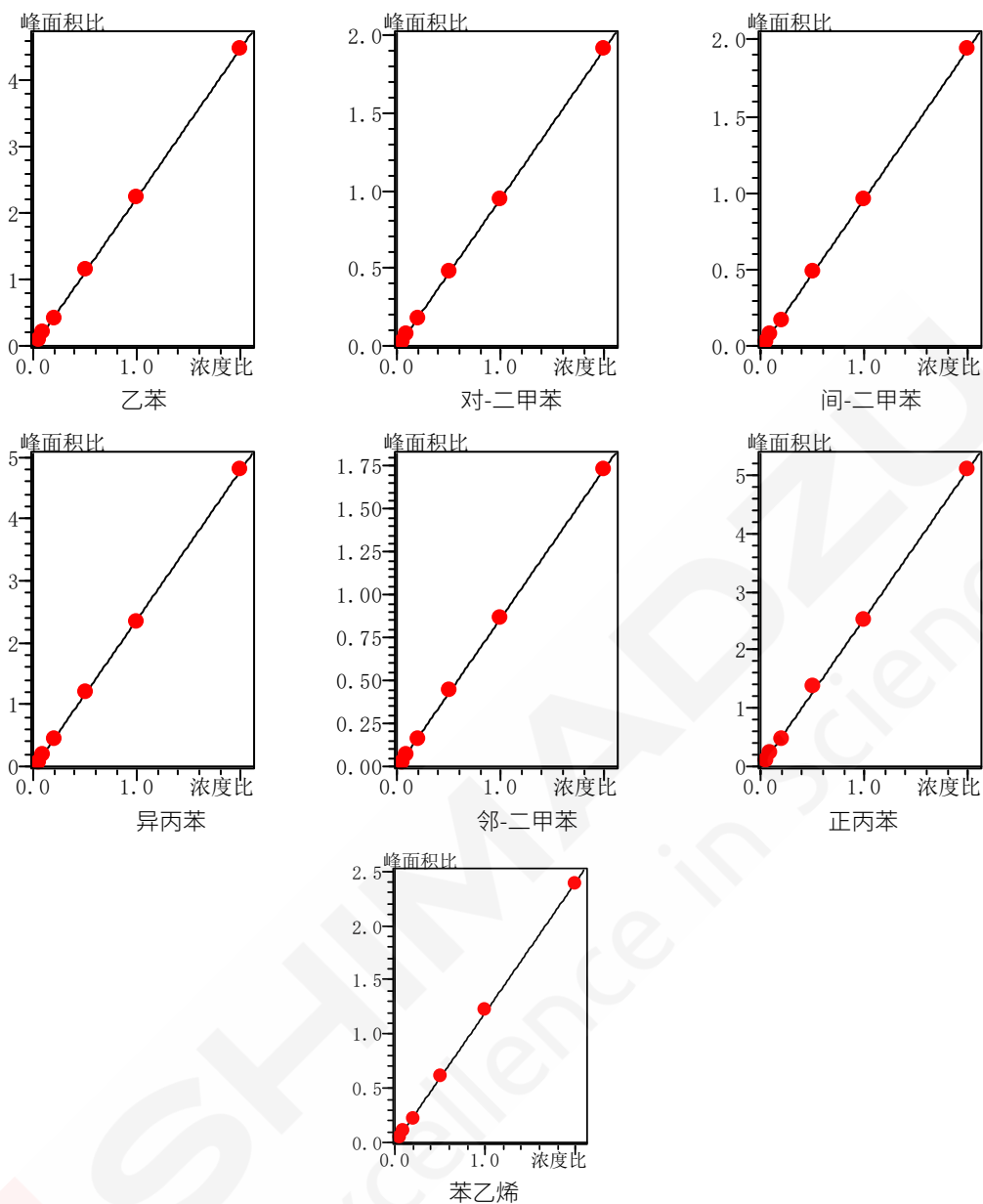


图 3. 苯系物和替代物标准曲线

表 2. 各组分相关系数及检出限

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

2.3 重复性实验

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

表 3. 各组分重复性结果

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

2.4 加标回收率

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

表 4. 各组分添加回收率结果

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

3. 结论

本方法采用岛津 GCMS-QP2020 NX 检测固体废物中 9 种苯系物，在 0.05、0.10、0.2、0.5、1.0、2.0 µg 浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.999 以上，方法检出限在 0.40~1.97 µg/kg。0.2 µg 标准品溶液顶空进样 6 针，峰面积 RSD 均小于 8.72%。100 µg/kg 加标浓度的加标回收率为 66.98%-100.63%。该方法简单方便，能够有效的监测固体废物中 9 种苯系物的含量。

4.2 半挥发性有机物



半挥发性有机污染物(SVOCs)是染料、制药、农药等有机化工的重要原料而被大量应用。然而，SVOCs 的排放和处理不当会给环境和人类带来负面影响。这些化合物不仅会对大气环境和空气质量产生影响，还会损害人体健康，一些有机半挥发物具有致癌、致畸和致突变作用，会对人类健康产生潜在威胁。为了减少半挥发性有机物对环境和人类的影响，需要采取一系列措施用以加强排放控制和环境监测，减少 SVOCs 的排放量和浓度。本章内容介绍了使用岛津的色谱及色谱/质谱类产品在 SVOCs 方面的检测方法，以供相关行业人员参考。

超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法测定土壤中 20 种氨基甲酸酯类农药残留

摘要: 本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8045 联用测定土壤中 20 种氨基甲酸酯类农药的方法。该方法在 12 min 内完成 20 种氨基甲酸酯的分析, 校准曲线的相关系数均在 0.997 以上。对不同浓度氨基甲酸酯的混合标准溶液各平行测试 6 次, 20 种目标化合物的保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.015~0.263 %和 0.554~4.917%之间, 仪器精密度良好。不同浓度下基质加标回收率范围在 88.1~108.4%之间。该方法可应用于土壤中 20 种氨基甲酸酯类农药残留的同时检测。

关键词: 三重四极杆质谱 氨基甲酸酯 农药 土壤

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

高效液相色谱-串联质谱联用技术是近些年来快速发展的分析技术, 具有很高的选择性和灵敏度, 对复杂基质中的氨基甲酸酯类农药残留具有很强的定性和定量能力, 准确度高, 是目前痕量残留分析的首选方法。本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪LC-30A和三重四极杆质谱仪LCMS-8045联用测定土壤中20种氨基甲酸酯残留的方法。

1. 实验部分

1.1 仪器

本实验使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8045 联用系统。具体配置为 LC-30AD×2 输液泵, DGU-20A₅ 在线脱气机, SIL-30AC 自动进样器, CTO-30A 柱温箱, CBM-20A 系统控制器, LCMS-8045 三重四极杆质谱仪, LabSolutions Ver. 5.86 色谱工作站。

1.2 分析条件

液相条件:

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

流动相: A 相-5 mM 醋酸铵水溶液;

柱温: 45°C

B 相-甲醇

进样量: 2 μL

流速: 0.3 mL/min

洗脱方式: 梯度洗脱, B 相初始浓度为 20%, 洗脱程序见表 1。

表 1. 梯度洗脱程序

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

质谱条件

分析仪器: LCMS-8045

离子化模式: ESI(+)

加热气: 空气 10.0 L/min

雾化气: 氮气 3.0 L/min

干燥气: 氮气 10.0 L/min

碰撞气: 氩气

源温度: 200°C

DL 温度: 150°C

加热模块温度: 400°C

扫描模式: 多反应监测(MRM)

延迟时间: 3 ms

MRM 参数: 见表 2

表 2. MRM 优化参数

No.	化合物	英文名	CAS No.	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias (V)	CE (V)	Q3 Pre Bias (V)
1	杀线威	Oxamyl	23135-22-0	237.1	72.1*	-11	-13	-27
					90.2	-11	-8	-17
2	灭多威	Methomyl	16752-77-5	163.1	88.1*	-16	-8	-17
					106.1	-16	-10	-11
3	二氧威	Dioxacarb	6988-21-2	224.0	123.0*	-10	-14	-24
					167.1	-10	-8	-17
4	涕灭威	Aldicarb	116-06-3	208.1	116.1*	-19	-10	-20
					89.1	-21	-20	-20
5	恶虫威	Bendiocarb	22781-23-3	224.1	167.1*	-16	-9	-17
					109.1	-16	-18	-21
6	残杀威	Propoxur	114-26-1	210.1	111.1*	-10	-14	-21
					168.1	-10	-9	-18
7	克百威	Carbofuran	1563-66-2	222.1	165.1*	-10	-11	-17
					123.1	-10	-22	-22
8	甲萘威	Carbaryl	63-25-2	202.1	145.1*	-21	-9	-15
					127.1	-20	-26	-13
9	乙硫苯威	Ethiofencarb	29973-13-5	226.1	107.1*	-16	-15	-20
					164.1	-16	-9	-17
10	抗蚜威	Pirimicarb	23103-98-2	239.2	72.1*	-11	-21	-28
					182.2	-12	-15	-19
11	异丙威	Isoproc carb	2631-40-5	194.2	95.1*	-14	-15	-19

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

注：*表示定量离子

1.3 标准溶液的配制

分别称取氨基甲酸酯类标准品适量，用甲醇溶解、配制成 1.0 mg/mL 的混合标准储备液，置于-18℃冰箱中保存。混合对照品浓储备溶液以 20%甲醇溶液按一定比例稀释，得系列浓度的对照品工作溶液。最终配成：(1) 残杀威、灭多威、二氧威、恶虫威、甲萘威、乙硫苯威、异丙威、仲丁威、甲萘威、猛杀威、BDMC、茚虫威、丙硫克百威 1、2、10、20、50、100、200 ng/mL 的系列标准溶液。(2) 克百威、苯硫威、涕灭威、棉铃威浓度为 0.5、1、5、10、25、50、100 ng/mL 的系列标准溶液。(3) 杀线威、呋线威、抗蚜威浓度为 0.25、0.5、2.5、5、12.5、25、50 ng/mL 的系列标准溶液。各浓度溶液中加入内标甲萘威-D7 和灭多威-D3，终浓度均为 50 ng/mL。根据保留时间就近原则，保留时间在 4.5 min 之前选用灭多威-D3 作为内标，4.5 min 之后选用甲萘威-D7 作为内标。

1.4 样品前处理方法

土壤中氨基甲酸酯类物质提取方法参照标准《HJ 783-2016 土壤和沉积物 有机物的提取加压流体萃取法》。称取土壤试样 10 g (精确到 0.1 g)，用加压流体萃取仪进行萃取，条件如下：萃取剂 二氯甲烷-甲醇

(1:1), 温度 80°C, 循环 3次, 冲洗 80%。用旋转蒸发器将萃取液浓缩至1.0 mL, 通过预先用6.0 ml 二氯甲烷-甲醇混合溶剂 (1:1) 活化的GCB/PSA固相萃取小柱, 继续用6 mL 二氯甲烷-甲醇混合溶剂 (1:1) 洗脱小柱, 收集滤出液。用氮吹仪浓缩至近干, 加入内标, 用初始流动相定容至1.0 mL, 内标浓度为50 ng/mL。然后进液相色谱-串联质谱测定。

2. 结果与讨论

2.1 标准样品一级质谱图和产物离子扫描质谱图

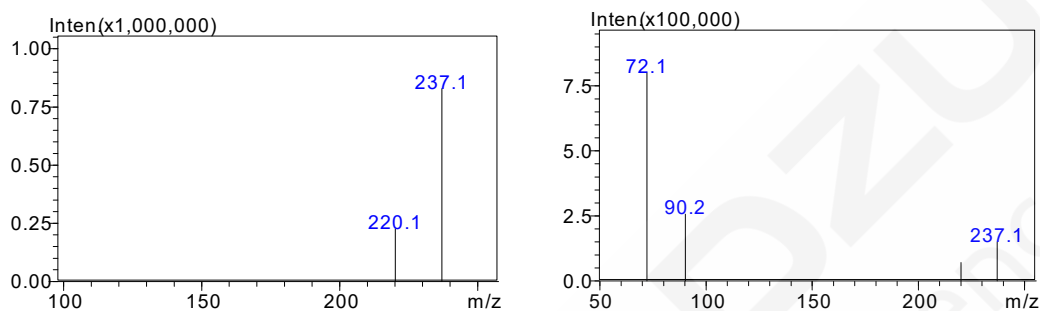


图 1. 杀线威的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值-10 V) (右图)

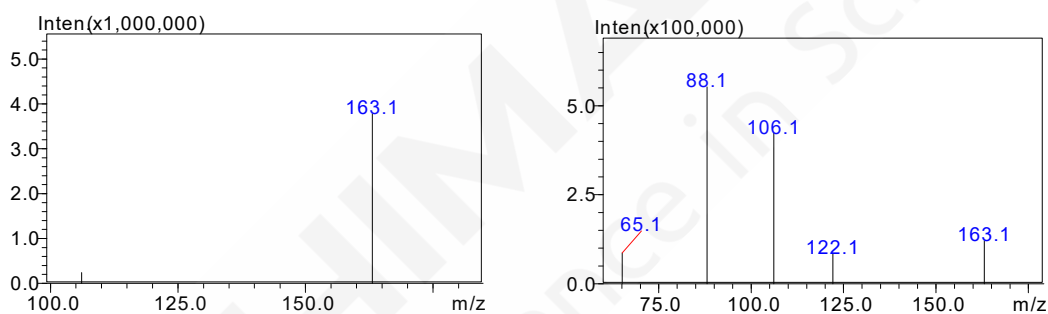


图 2. 灭多威的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值-10 V) (右图)

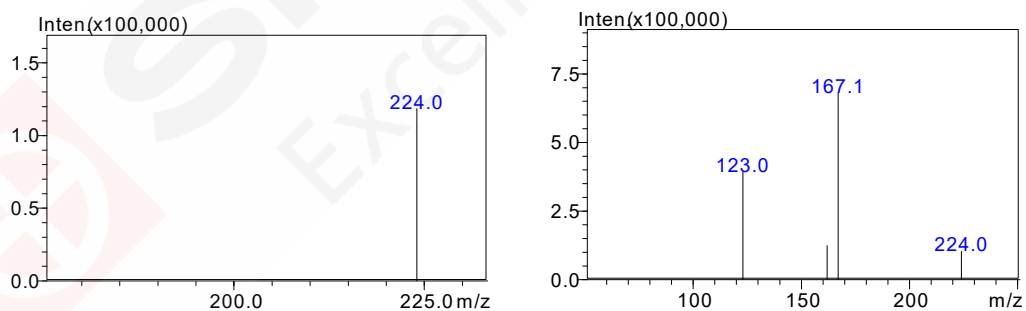


图 3. 二氧威的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值-10 V) (右图)

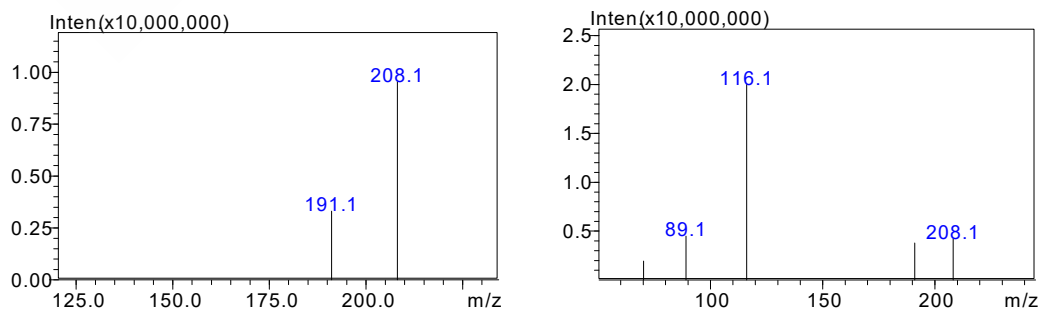


图 4. 涕灭威的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值-8 V) (右图)

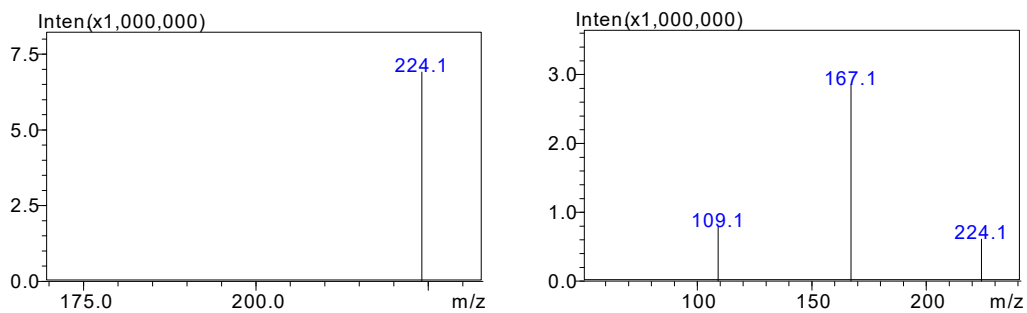


图 5. 恶虫威的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值-10 V) (右图)

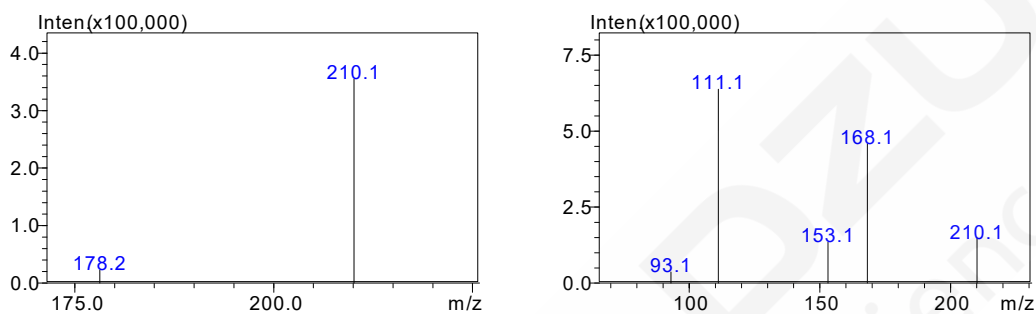


图 6. 残杀威的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值-10 V) (右图)

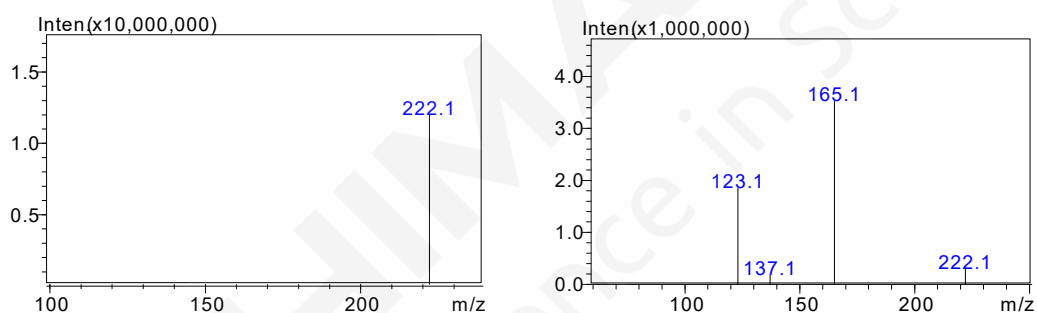


图 7. 克百威的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值-15 V) (右图)

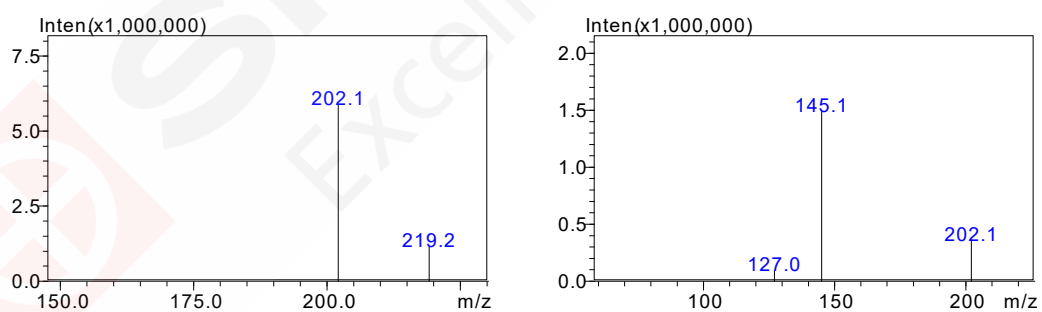


图 8. 甲萘威的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值-10 V) (右图)

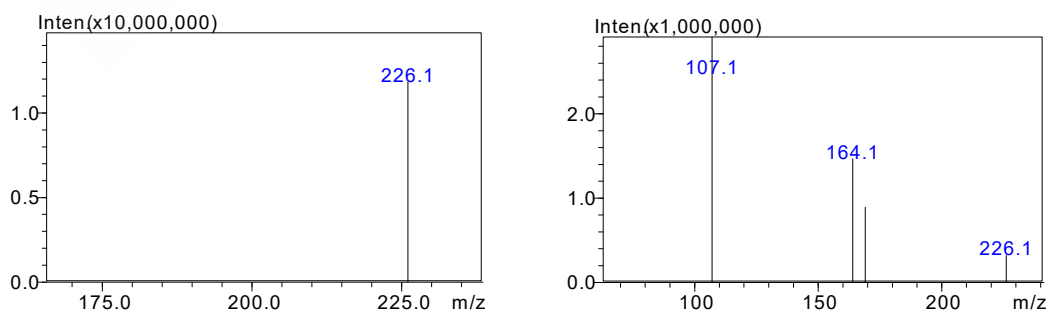


图 9. 乙硫苯威的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值-8 V) (右图)

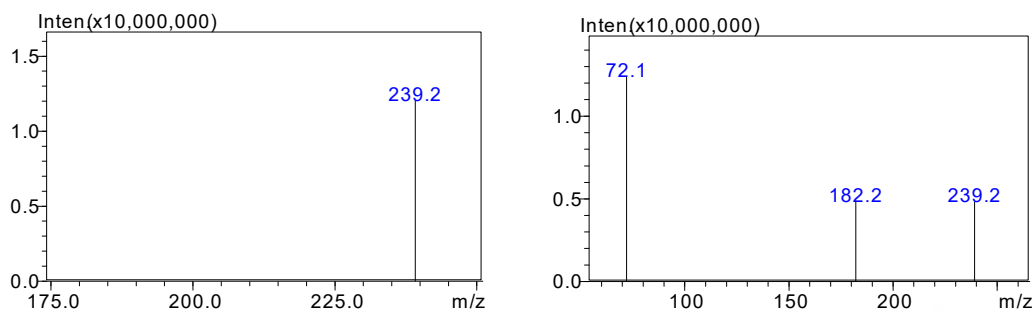


图 10. 抗蚜威的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值-15 V) (右图)

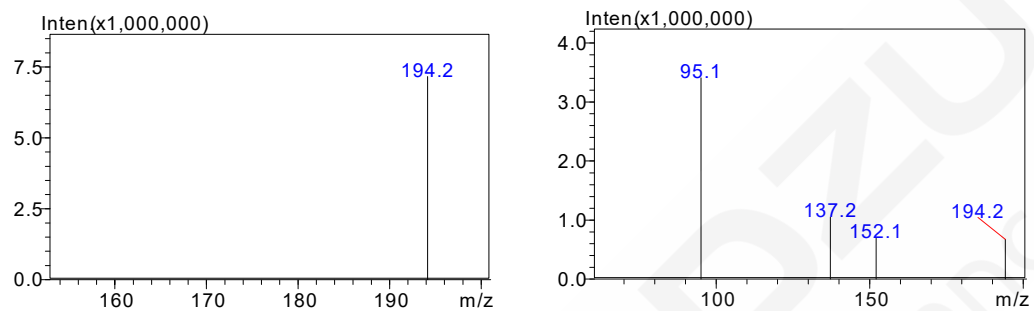


图 11. 异丙威的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值-25 V) (右图)

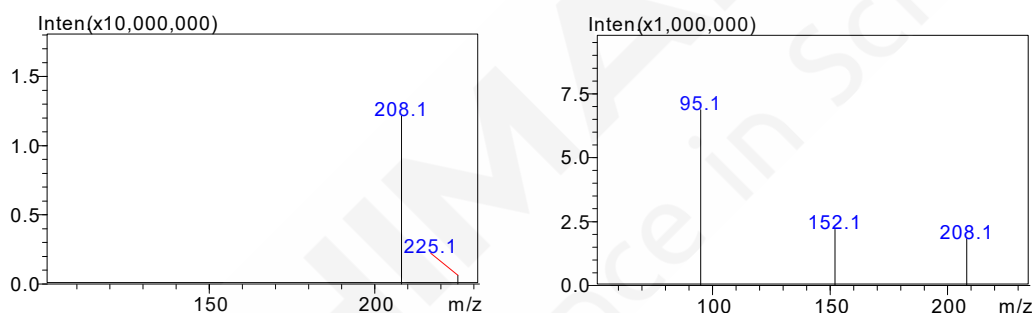


图 12. 仲丁威的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值-10 V) (右图)

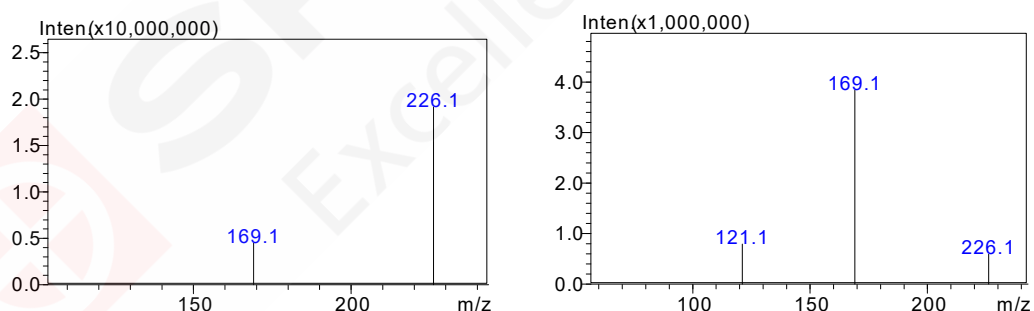


图 13. 甲硫威的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值-10 V) (右图)

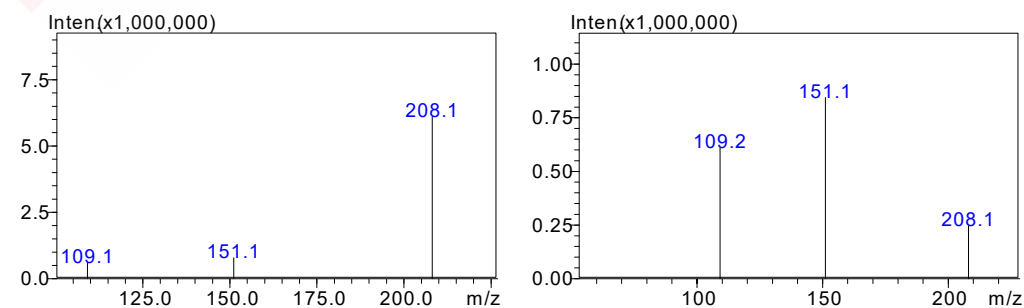


图 14. 猛杀威的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值-10 V) (右图)

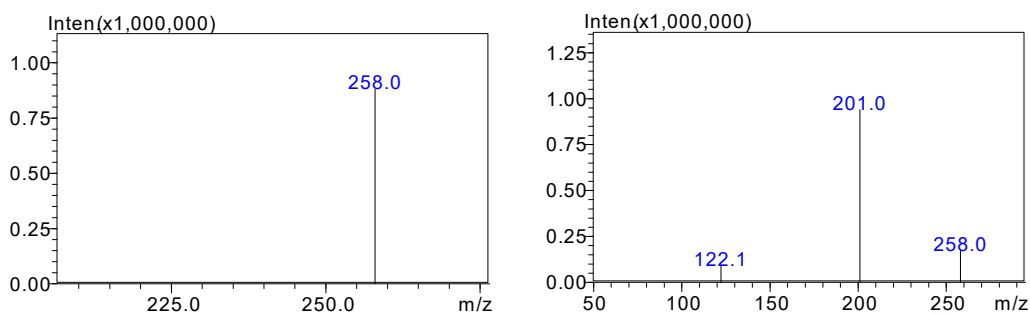


图 15. BDMC 的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值-10 V) (右图)

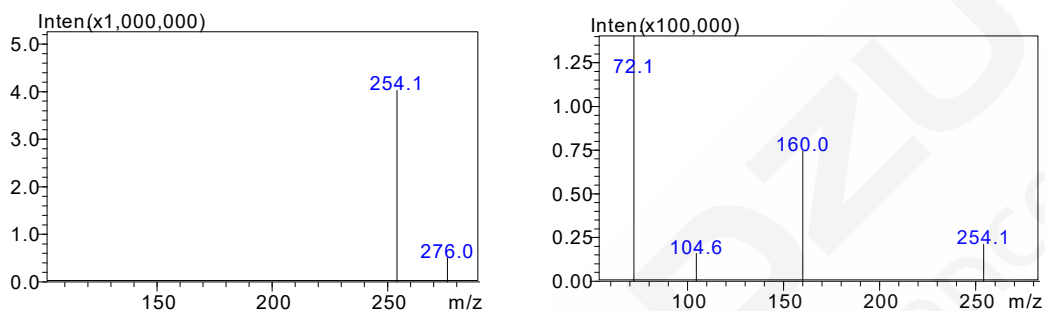


图 16. 苯硫威的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值-10 V) (右图)

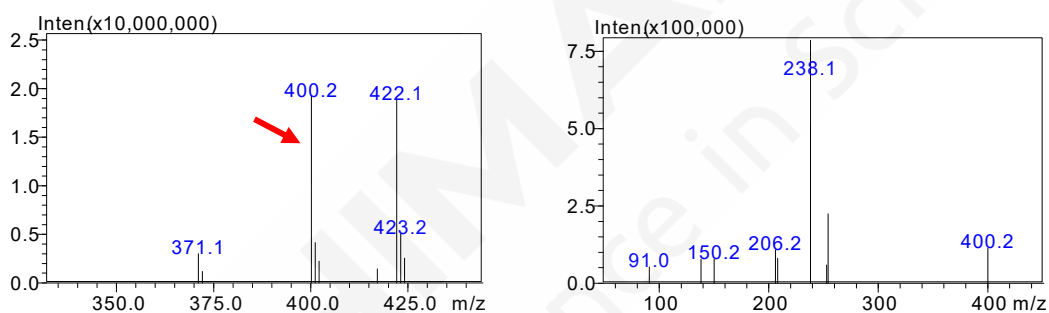


图 17. 棉铃威的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值-8 V) (右图)

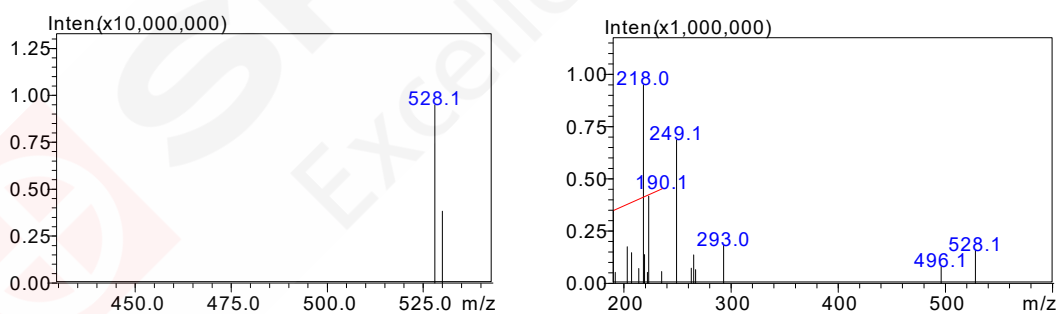


图 18. 茚虫威的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值-20 V) (右图)

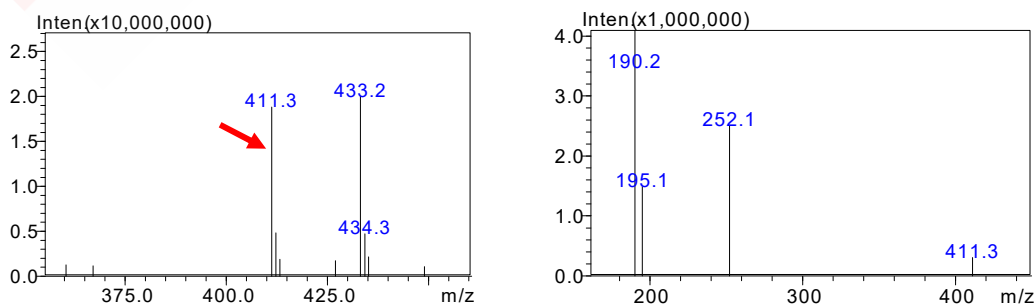


图 19. 丙硫克百威的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值-15 V) (右图)

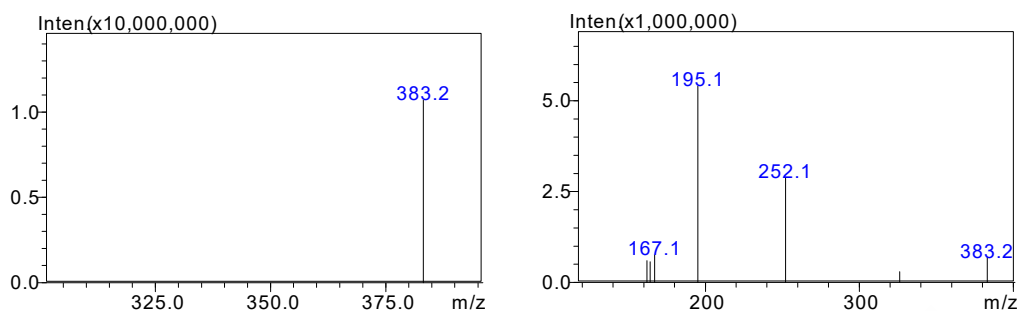


图 20. 呋线威的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE 值-15 V）（右图）

2.2 20 种氨基甲酸酯标准溶液的 MRM 色谱图

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

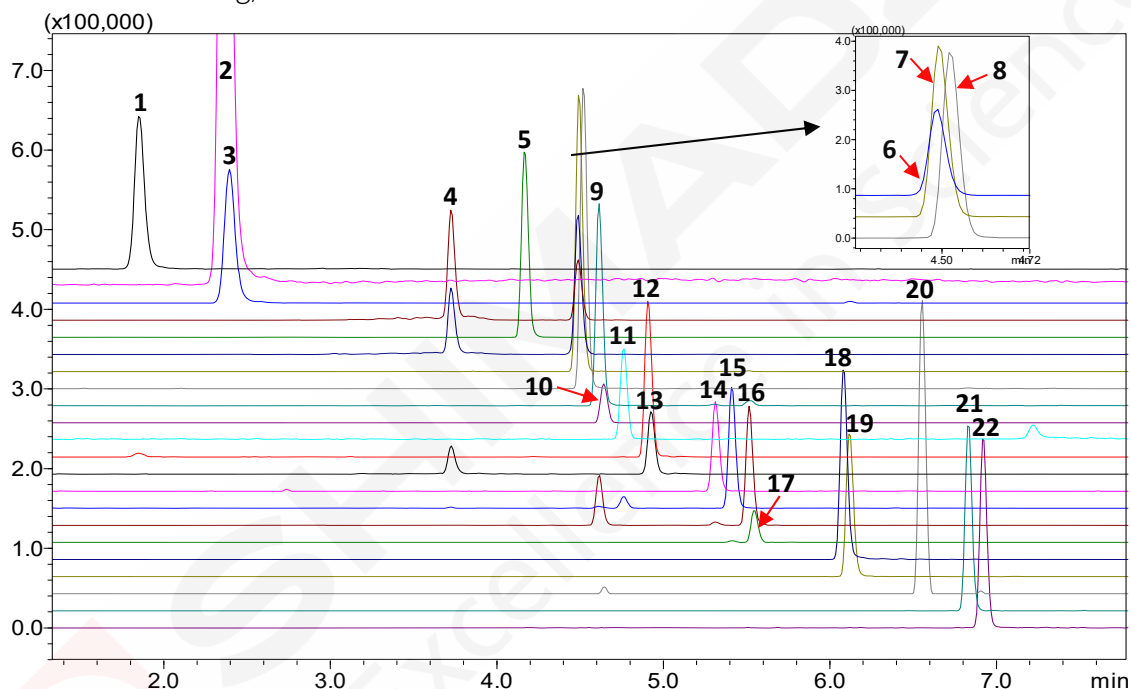
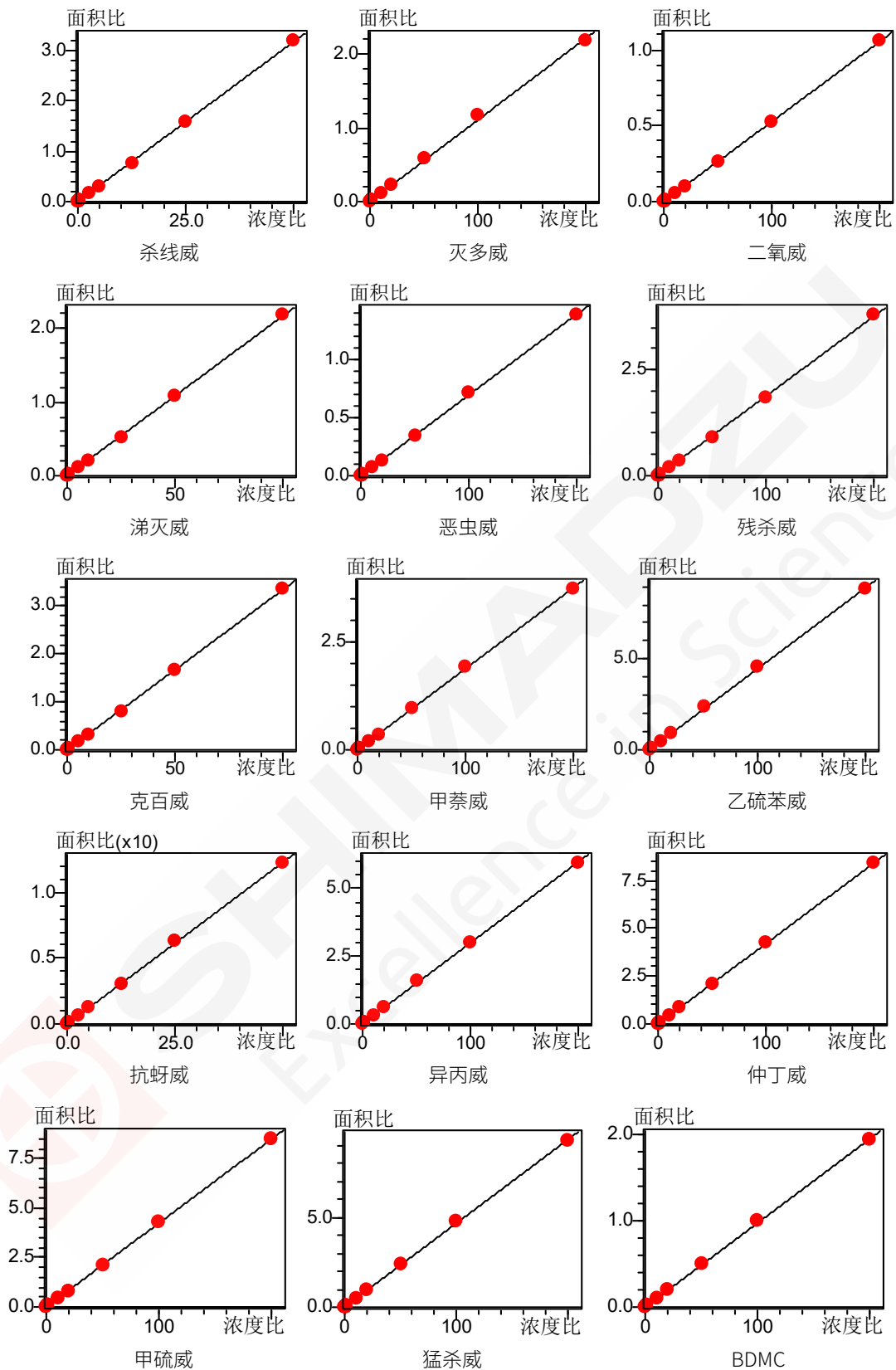


图 21. 20 种氨基甲酸酯农残的 MRM 色谱图

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

2.3 标准曲线

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



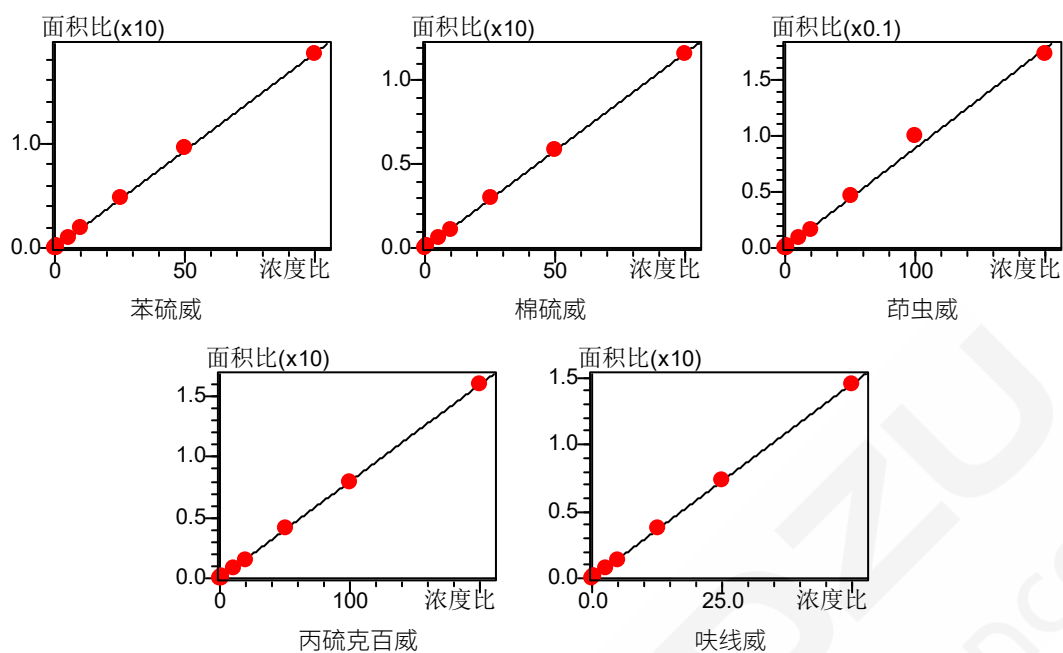


图 22. 20 种氨基甲酸酯的标准曲线

表 3. 校准曲线参数

No.	化合物	校准曲线	浓度范围 (μg/L)	相关系数 r	准确度%
1	杀线威	$Y = 0.0634370X$	0.25~50	0.9999	87.4~100.5
2	灭多威	$Y = 0.0110982X$	1~200	0.9994	98.4~109.7
3	二氧威	$Y = 0.00528174X$	1~200	0.9999	86.1~100.6
4	涕灭威	$Y = 0.0217154X$	0.5~100	0.9999	87.6~100.6
5	恶虫威	$Y = 0.00693232X$	1~200	0.9999	95.8~110.3
6	残杀威	$Y = 0.0188432X$	1~200	0.9998	87.6~100.8
7	克百威	$Y = 0.0334726X$	0.5~100	0.9999	92.9~100.4
8	甲萘威	$Y = 0.0187430X$	1~200	0.9997	93.7~112.6
9	乙硫苯威	$Y = 0.0446606X$	1~200	0.9999	93.2~113.3
10	抗蚜威	$Y = 0.245836X$	0.25~50	0.9999	92.5~108.7
11	异丙威	$Y = 0.0299024X$	1~200	0.9998	87.8~112.2
12	仲丁威	$Y = 0.0421050X$	1~200	0.9999	86.8~102.5
13	甲硫威	$Y = 0.0424351X$	1-200	0.9999	86.3~110.9
14	猛杀威	$Y = 0.0467029X$	1-200	0.9998	90.0~106.3
15	BDMC	$Y = 0.00973255X$	1-200	0.9999	99.3-114.4
16	苯硫威	$Y = 0.186315X$	0.5-100	0.9998	87.9-102.6
17	棉铃威	$Y = 0.116527X$	0.5-100	0.9999	87.0-111.6
18	茚虫威	$Y = 0.000892791X$	1-200	0.9968	85.8-111.7
19	丙硫克百威	$Y = 0.0800311X$	1-200	0.9998	87.9-104.2
20	呋线威	$Y = 0.291325X$	0.25-50	0.9999	99.5-106.8

2.4 精密度实验

对不同浓度混合标准工作液连续测定 6 次，考察仪器的精密度，保留时间和峰面积的重复性结果如表 4

所示。结果显示不同浓度标准品保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.015~0.263 %和 0.554~4.917% 之间，仪器精密度良好。

表 4. 保留时间和峰面积重复性及灵敏度结果

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

2.5 灵敏度实验

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

表 5. 信噪比(S/N)和方法检出限以及定量限

No.	名称	浓度水平(µg/kg)	S/N	测定下限 (µg/kg)	检出限(µg/kg)
1	杀线威	0.025	27.59	0.020	0.005
2	灭多威	0.100	24.98	0.048	0.012
3	二氧威	0.100	10.22	0.092	0.023
4	涕灭威	0.050	27.59	0.036	0.009

5	恶虫威	0.100	19.37	0.068	0.017
6	残杀威	0.100	55.33	0.036	0.009
7	克百威	0.050	28.28	0.040	0.010
8	甲萘威	0.100	54.07	0.052	0.013
9	乙硫苯威	0.100	12.22	0.024	0.006
10	抗芽威	0.025	31.67	0.016	0.004
11	异丙威	0.100	15.49	0.076	0.019
12	仲丁威	0.100	30.92	0.060	0.015
13	甲硫威	0.100	72.88	0.032	0.008
14	猛杀威	0.100	32.27	0.088	0.022
15	BDMC	0.100	58.56	0.040	0.010
16	苯硫威	0.050	13.64	0.044	0.011
17	棉铃威	0.050	64.20	0.036	0.009
18	茚虫威	0.100	10.73	0.052	0.013
19	丙硫克百威	0.100	39.73	0.084	0.021
20	呋线威	0.025	19.13	0.012	0.003

2.6 基质加标实验

表 6. 基质加标实验结果

样品名称	加标浓度 (2 µg/kg)		加标浓度 (16 µg/kg)	
	检测值	回收率	检测值	回收率
残杀威	1.812±0.023	90.6	16.016±0.285	94.3
灭多威	2.123±0.033	106.2	16.584±0.193	103.7
二氧威	1.949±0.051	94.1	15.911±0.181	91.4
恶虫威	1.832±0.028	91.6	16.278±0.167	101.7
甲萘威	2.041±0.106	97.7	16.353±0.278	102.2
乙硫苯威	2.049±0.082	92.2	16.260±0.397	96.6
异丙威	2.067±0.056	103.4	16.652±0.348	98.1
仲丁威	2.042±0.087	102.1	16.597±0.491	103.7
甲硫威	1.980±0.055	95.0	16.393±0.318	99.5
猛杀威	2.038±0.080	101.9	16.731±0.419	94.6
BDMC	2.071±0.086	103.6	16.971±0.269	106.1
茚虫威	1.761±0.096	88.1	17.385±0.428	108.4
丙硫克百威	1.923±0.086	96.3	17.145±0.270	107.2
	加标浓度 (1 µg/kg)		加标浓度 (8 µg/kg)	
	检测值	回收率	检测值	回收率
克百威	0.922±0.011	92.2	8.158±0.863	102.0
苯硫威	0.925±0.039	92.5	7.628±0.161	95.3
涕灭威	0.904±0.018	90.4	7.610±0.106	95.1
棉铃威	0.995±0.046	99.5	8.323±0.190	104.0

	加标浓度 (0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$)		加标浓度 (4 $\mu\text{g}/\text{kg}$)	
	检测值	回收率	检测值	回收率
杀线威	0.473 \pm 0.010	94.7	3.935 \pm 0.036	98.9
呋线威	0.489 \pm 0.020	97.9	4.022 \pm 0.685	100.6
抗蚜威	0.503 \pm 0.018	100.8	3.864 \pm 0.0927	96.6

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

2.7 实际土壤样品测定结果

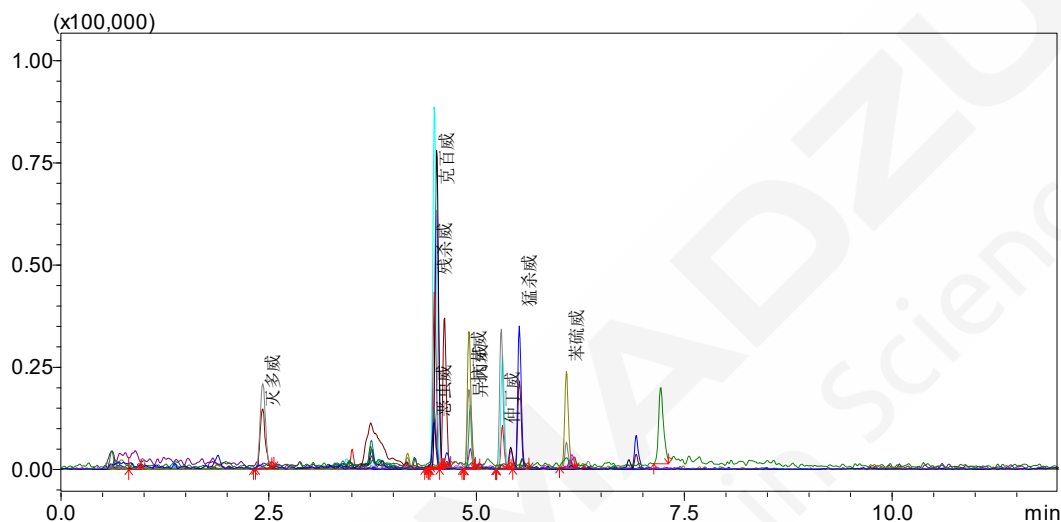


图 23. 土壤样品 20 种氨基甲酸酯色谱图

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

3. 结论

本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8045 联用测定土壤中氨基甲酸酯残留的方法。该方法在 12 min 内完成 20 种氨基甲酸酯的分析, 校准曲线的相关系数均在 0.997 以上。对不同浓度的混合标准溶液, 各平行测试 6 次, 12 种目标化合物的保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.015~0.263%和 0.554~4.917%之间, 仪器精密度良好。对于空白基质经过样品前处理后上机分析, 回收率在 88.1~108.4%之间。该方法具有分析速度快、灵敏度高、重复性好的优势, 可用于土壤中多种氨基甲酸酯残留检测。

柱后衍生系统测定固体废物中的氨基甲酸酯类农药

摘要：本实验使用岛津 Prominence 氨基甲酸酯分析系统，参考 HJ 1025-2019《固体废物 氨基甲酸酯类农药的测定 柱后衍生-高效液相色谱法》建立测定固体废物中的氨基甲酸酯类农药的分析方法。该方法在线性范围为 10.0-500.0 ng/mL 内，测定的 10 种氨基甲酸酯类农药相关系数均大于 0.999，线性良好。仪器检出限和测定下限范围分别为：检出限 0.21~2.24 ng/mL；测定下限 0.83~8.97 ng/mL。精密度实验中，10 种氨基甲酸酯类农药的保留时间相对标准偏差范围为 0.006-0.2%；峰面积的相对标准偏差范围为 0.6~8.4%。10 种氨基甲酸酯类农药加标回收率在 84.1~106.4%之间。

关键词：柱后衍生 氨基甲酸酯 固体废物

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

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

本实验使用岛津 Prominence 氨基甲酸酯分析系统，参考 HJ 1025-2019《固体废物 氨基甲酸酯类农药的测定 柱后衍生-高效液相色谱法》建立测定固体废物中的氨基甲酸酯类农药的分析方法。岛津 Prominence 氨基甲酸酯分析系统具有选择性高，检测灵敏度高、重复性好等特点，适合用于固体废物农药残留的检测分析。

1. 实验条件

1.1 仪器

Prominence 氨基甲酸酯分析系统

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

1.2 分析条件

色谱柱：InertSustain C18 4.6 mm×250 mm, 5 μm

流动相：A：水 B：乙腈

洗脱方式：梯度洗脱，B 相初始浓度 12%，时间程序见表 1。

检测波长：Ex=338 nm, Em=446 nm

流速：0.8 mL/min

柱温：30℃

进样量：15 μL

一级衍生：

试剂：50 mM NaOH

温度：100℃

流速：0.3 mL/min

二级衍生：

试剂：OPA 溶液

温度：30°C

表 1. 梯度洗脱程序

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

1.3 标准溶液配制

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

1.4 样品制备

参考 HJ 1025-2019《固体废物 氨基甲酸酯类农药的测定 柱后衍生-高效液相色谱法》7.2.1 固体废物试样的制备进行。

2. 结果与讨论

2.1 标准品的色谱图

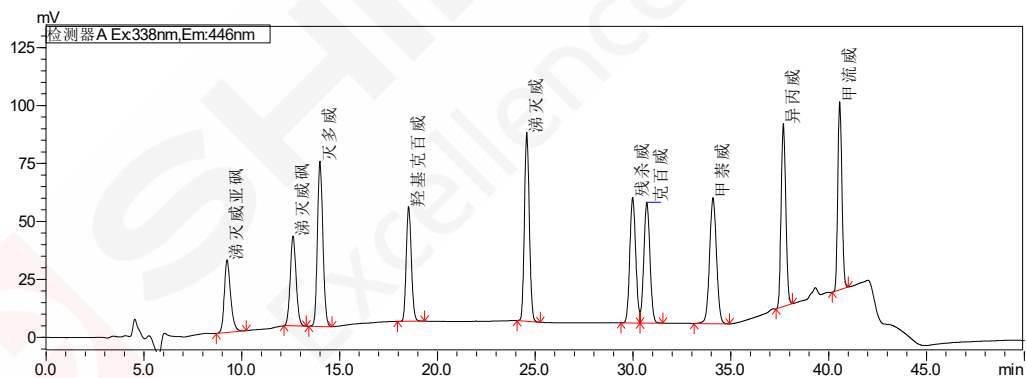


图 1. 100.0 ng/mL 10 种氨基甲酸酯类农药标准溶液色谱图

2.2 精密度实验

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

表 2. 精密度的结果 (n=6)

名称	RSD% (10.0 ng/mL)		RSD% (50.0 ng/mL)	
	保留时间(min)	峰面积	保留时间(min)	峰面积
涕灭威亚砷	0.2	8.4	0.2	6.3
涕灭威砷	0.1	6.0	0.1	2.3
灭多威	0.2	2.2	0.1	1.6
羟基克百威	0.2	1.3	0.08	0.8
涕灭威	0.1	1.9	0.04	0.9
残杀威	0.2	0.8	0.05	0.6
克百威	0.2	1.0	0.05	0.8
甲萘威	0.2	1.5	0.05	1.4
异丙威	0.1	1.4	0.02	0.8
甲硫威	0.06	1.1	0.006	0.6

2.3 标准曲线

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

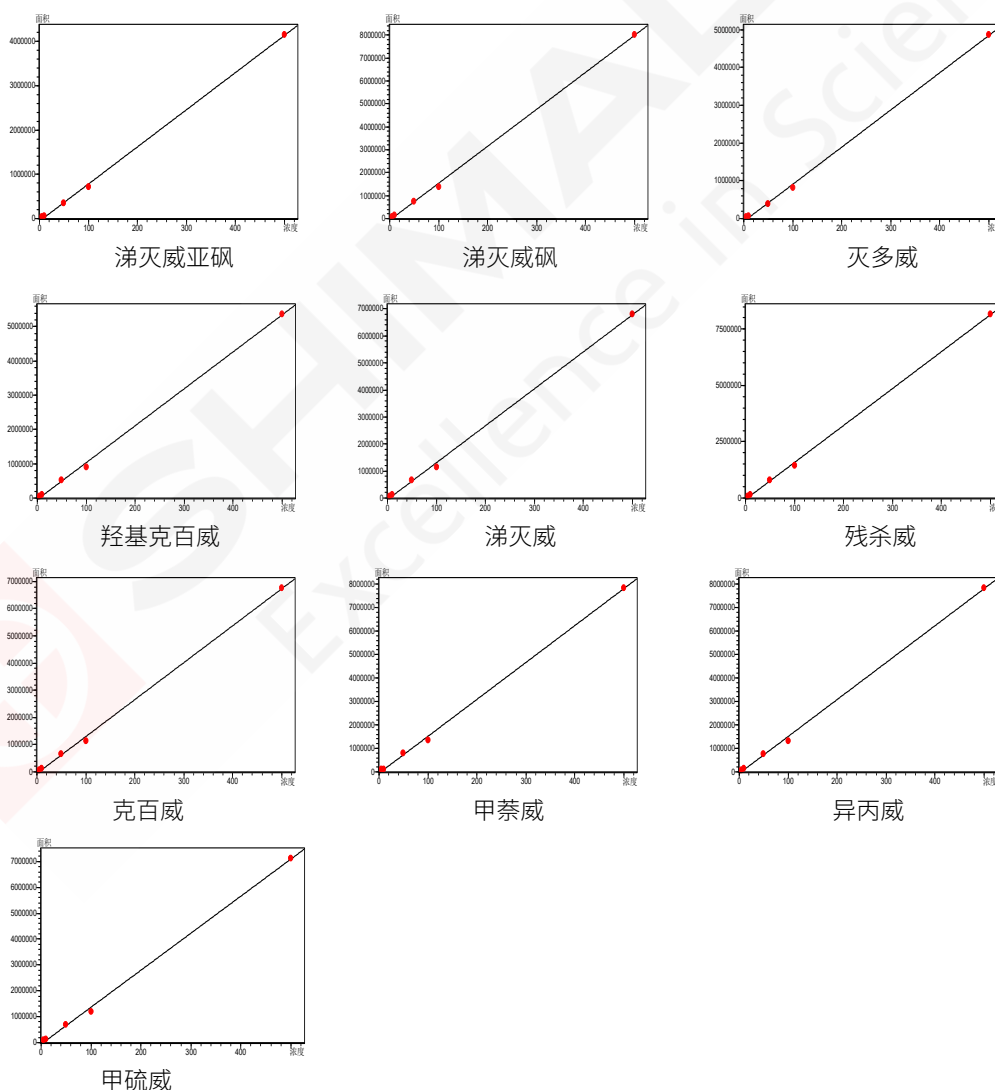


图 2. 10 种氨基甲酸酯类农药标准曲线

表 3. 标准曲线参数

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

2.4 灵敏度实验

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

表 4. 10 种氨基甲酸酯类农药灵敏度实验结果

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

2.5 加标回收率

取 1.4 制备得到的土壤样品溶液注入液相色谱仪，得到图 3 样品色谱图。样品中未检测到 10 种氨基甲酸酯类农药。取土壤样品 10 g，加入 10 种氨基甲酸酯类农药标准溶液，按照 1.4 预处理方法处理样品，最终定容体积为 1.0 mL。使最终加标浓度为 50 ng/mL (5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$) 和 500 ng/mL (50.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$) (样品加标色谱图见图 4)。征求意见稿规定目标物方法检出限为 2-3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，测定下限为 8-12 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，样品中未检测到氨基甲酸酯类农药。样品溶液已进行基质加标验证。加标回收率如表 4 所示。由表 4 可知，样品中 10 种氨基甲酸酯类农药加标回收率在 84.1-106.4% 之间。加标样品在定量限以上有良好响应，能够满足样品定量分析要求。

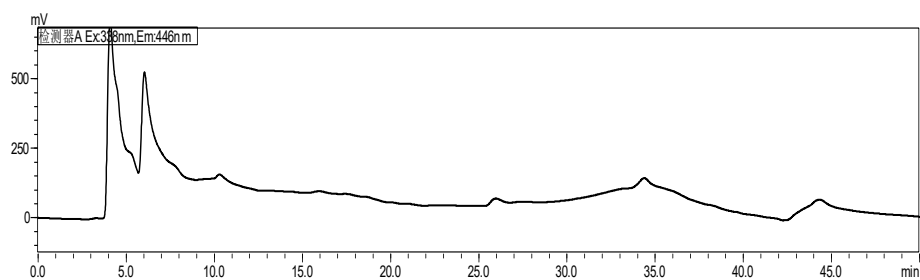


图 3. 样品色谱图

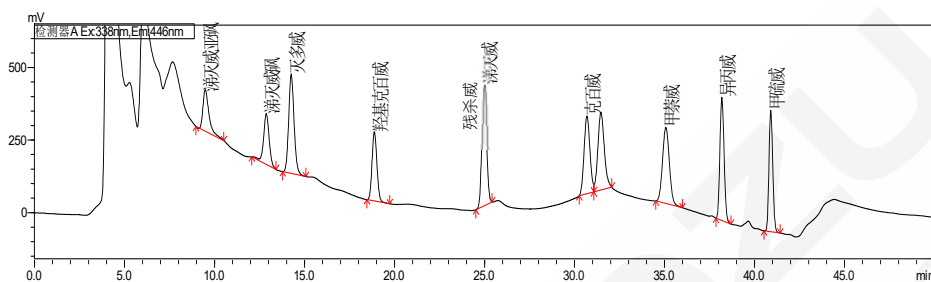


图 4. 50.0 µg/kg 10 种氨基甲酸酯类农药样品加标色谱图

表 4. 加标回收率 (n=6)

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

(N.D.: 表示未检出)

3. 结论

本实验使用岛津 Prominence 氨基甲酸酯分析系统, 参考 HJ 1025-2019《固体废物 氨基甲酸酯类农药的测定 柱后衍生-高效液相色谱法》建立测定固体废物中的氨基甲酸酯类农药的分析方法。该方法在线性范围为 10.0~500.0 ng/mL 内, 测定的 10 种氨基甲酸酯类农药相关系数均大于 0.999, 线性良好。仪器检出限和测定下限范围分别为: 检出限 0.21~2.24 ng/mL; 测定下限 0.83~8.97 ng/mL。精密度实验中, 10 种氨基甲酸酯类农药的保留时间相对标准偏差范围为 0.006~0.2%; 峰面积的相对标准偏差范围为 0.6~8.4%。10 种氨基甲酸酯类农药加标回收率在 84.1~106.4% 之间。

本次分析方法参考 HJ 1025-2019《固体废物 氨基甲酸酯类农药的测定 柱后衍生-高效液相色谱法》并对梯度进行优化, 使分析时间缩短, 色谱峰达到良好分离。岛津 Prominence 氨基甲酸酯分析系统灵敏度高、重复性好, 适用于固体废物农残检测及相关行业部门农药残留的检测分析。

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品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SmartMRM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¹³C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 ¹³C 标记同位素内标的 2,3,7,8-TCDD/F 的驻留时间减少至 0.2s。PCDD/Fs 同系物和 ¹³C 标记内标的保留时间及 MRM 条件设置见表 2。



岛津 GCMS-TQ8050

表 1. GCMS 的仪器条件

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

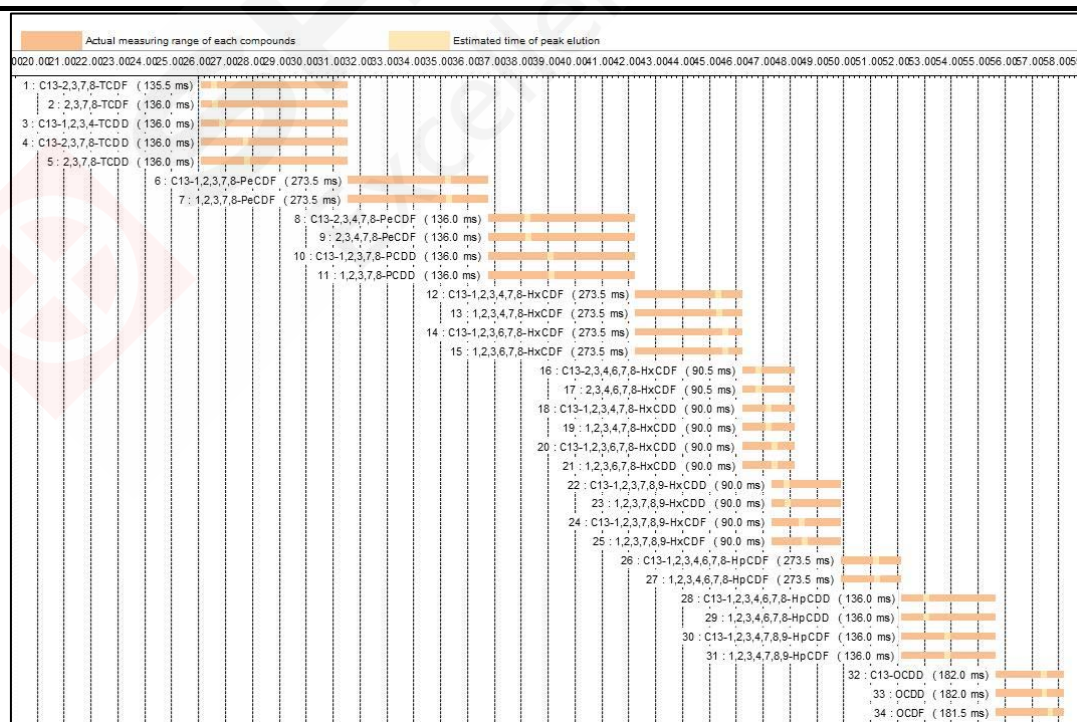


图 1. 采用 Smart MRM 功能建立的 PCDD/Fs 同系物 MRM 自动采集方法

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

峰号	分析物	保留时间	前体离子>产物离子	CE(V)	前体离子>产物离子	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。

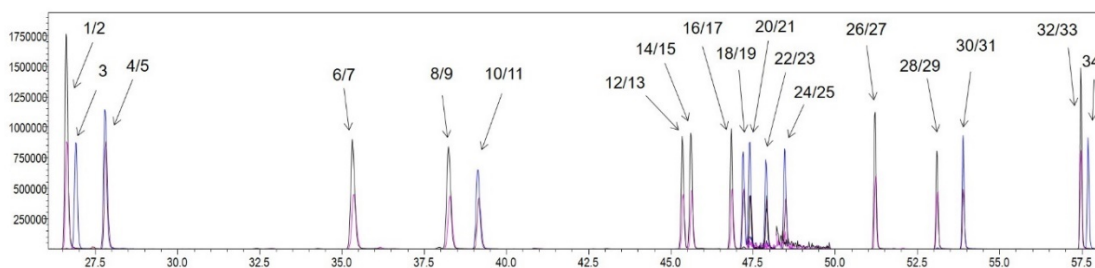


图 2. PCDD/Fs (10-100 µg/µL) 的质量色谱图 (EPA 1613-CS3)，峰号对应目标物参见表 2

2.2 线性考察

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

表 3. PCDD/Fs 校准曲线的相关系数及各同系物的平均响应因子

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

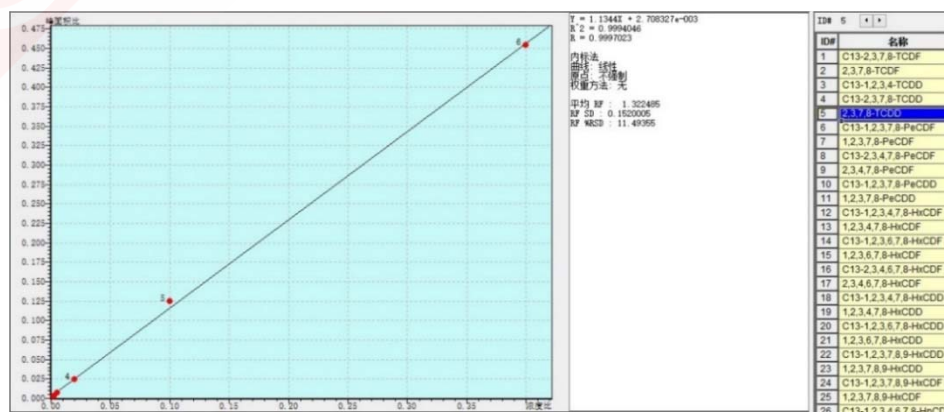


图 3. 2,3,7,8-TCDD 的 6 点线性拟合校准曲线及平均响应因子

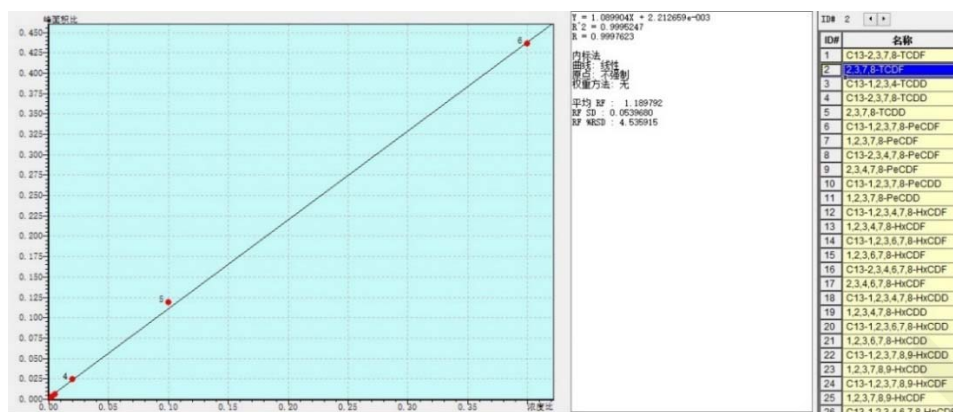


图 4. 2,3,7,8-TCDF 的 6 点线性拟合校准曲线及平均响应因子

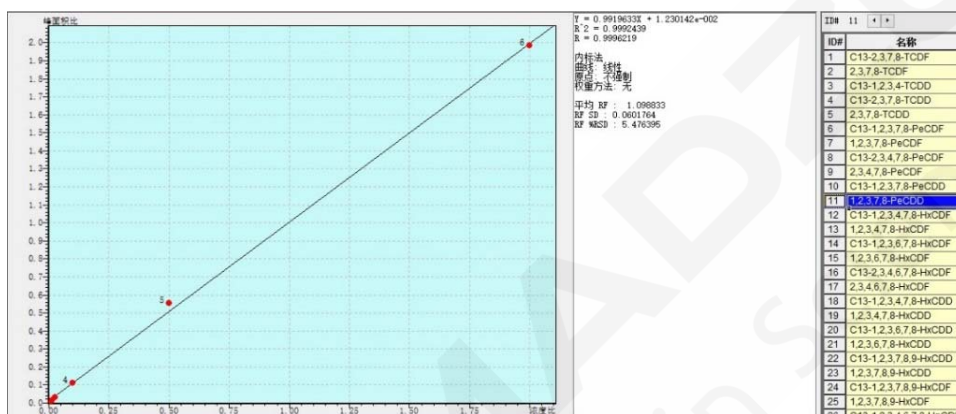


图 5. 1,2,3,7,8-PeCDD 的 6 点线性拟合校准曲线及平均响应因子

2.3 灵敏度考察

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

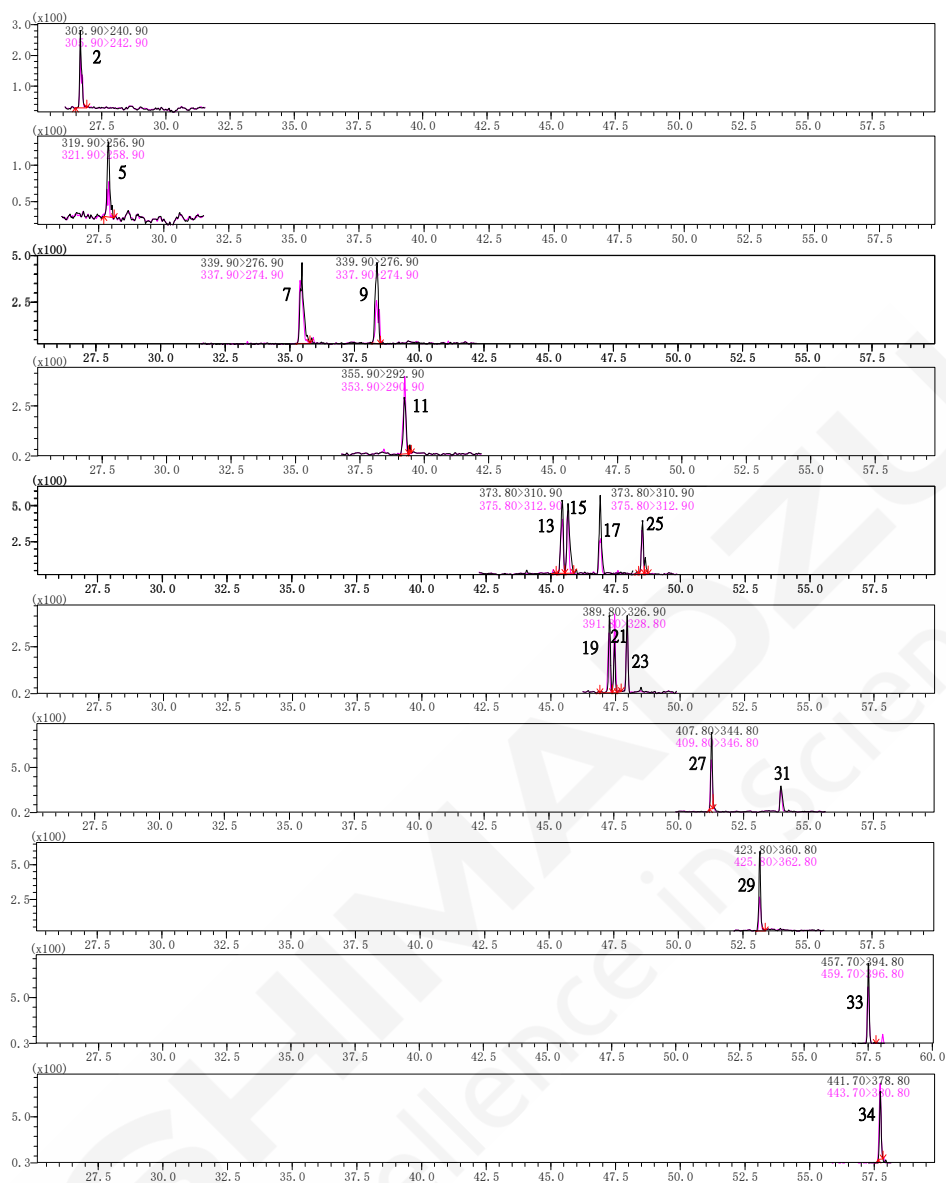


图 6. PCDD/Fs 同系物(10-100 fg/ μ L, 2 μ L 进样体积)的 MRM 分析质量色谱图

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。

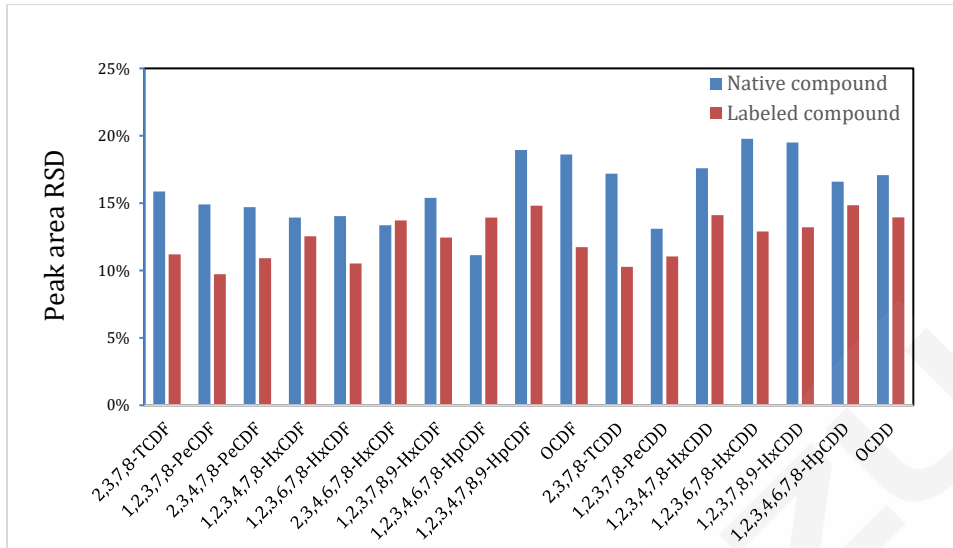


图 7. PCDD/Fs 与 ^{13}C 标记同位素内标峰面积的重现性(n=12)

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。

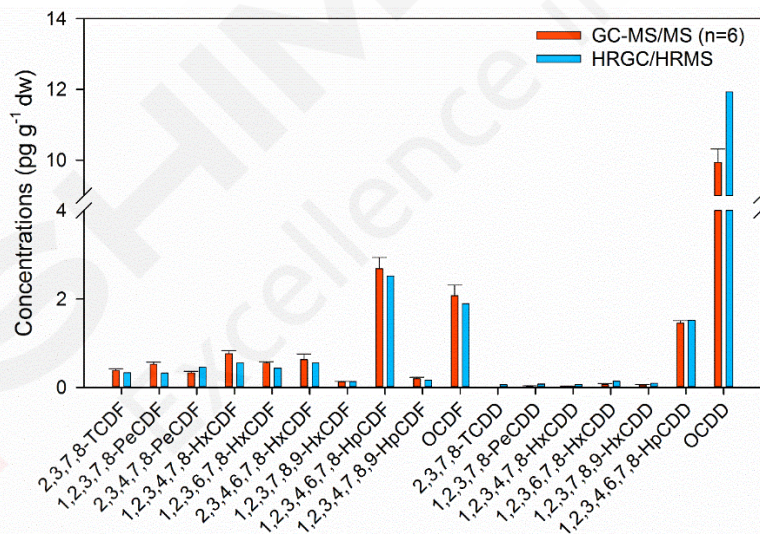


图 8. 土壤中 PCDD/Fs 同系物的 GC-MS/MS 和 HRMS 检测结果对比图

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。

气相色谱质谱法测定固体废物中多氯联苯含量

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

关键词：气相色谱-质谱联用仪 固体废物 多氯联苯

多氯联苯（Polychlorobiphenyls）是一类人工合成的氯代联苯化合物的总称，其同分异构体和同系物多达209种，通常简称PCBs。自从PCBs发明并实现工业生产后，被广泛用于各种生产领域，如变压器，导热系统热载体，润滑油，涂料，树脂，橡胶、油漆的添加剂等。

PCBs作为典型的持久性有机污染物（POPs）具有难降解性、生物毒性、生物蓄积性、远距离迁移性的特征，一旦进入环境就会长时间地存在于环境中，非常难以降解（其半衰期可长达40年左右），在环境中有很高的残留性。自1930年以来，全世界PCBs的累计产量约为100万吨，其中一半以上已进入垃圾堆放场和被填埋。近几年，我国正处于高速发展中，每年排放大量的固废，但是目前尚无对固体废物中PCBs监控的相关标准，本文利用岛津气相色谱-质谱联用仪GCMS-QP2020 NX测定固体废物中多氯联苯，方法简单，灵敏度高，能够准确的测定固体废物中多氯联苯的含量。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津GCMS-QP2020 NX气相色谱质谱联用仪

1.2 分析条件

色谱柱：SH-Rxi-5 Sil MS，（30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm ）

进样口温度：300 $^{\circ}\text{C}$

柱温程序：120 $^{\circ}\text{C}$ (1min)_20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _300 $^{\circ}\text{C}$ （3 min）

载气控制方式：恒线速度，47.2 cm/sec

接口温度:300 $^{\circ}\text{C}$

进样方式：不分流进样（1 min）

检测器电压：调谐电压+0.1 kV

离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$

采集方式：SIM

1.3 样品前处理

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

2. 结果与讨论

2.1 标准品图谱

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

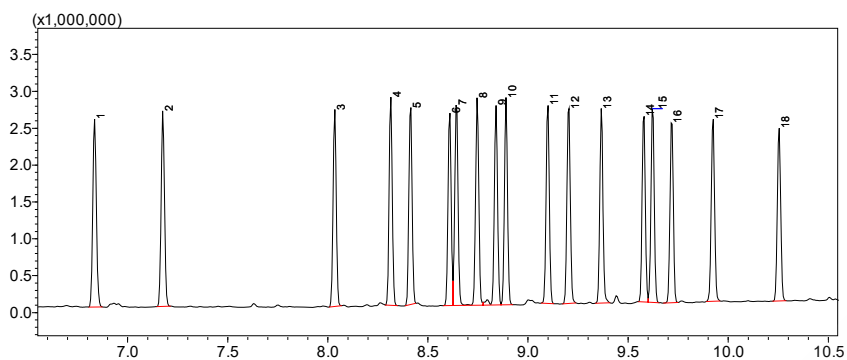
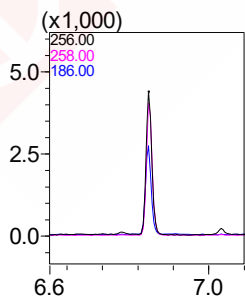


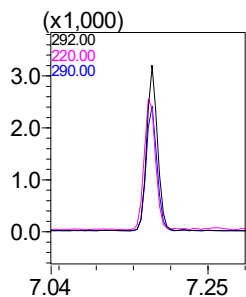
图 2. PCBs 标准品 SCAN 谱图

表 1. 十八种 PCBs 化合物 SIM 采集参数

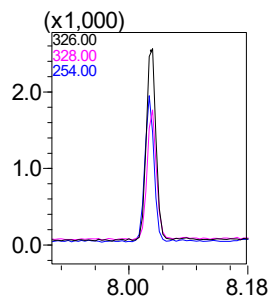
No.	化合物	保留时间 (min)	CAS 号	定量离子	定性离子
1	PCB28	6.835	7012-37-5	256	186,258
2	PCB52	7.175	35693-99-3	292	220,290
3	PCB101	8.035	37680-73-2	326	254,328
4	PCB81	8.315	70362-50-4	292	220,290
5	PCB77	8.415	32598-13-3	292	220,290
6	PCB123	8.610	65510-44-3	326	324,328
7	PCB118	8.640	31508-00-6	326	324,328
8	PCB114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



PCB28



PCB52



PCB101

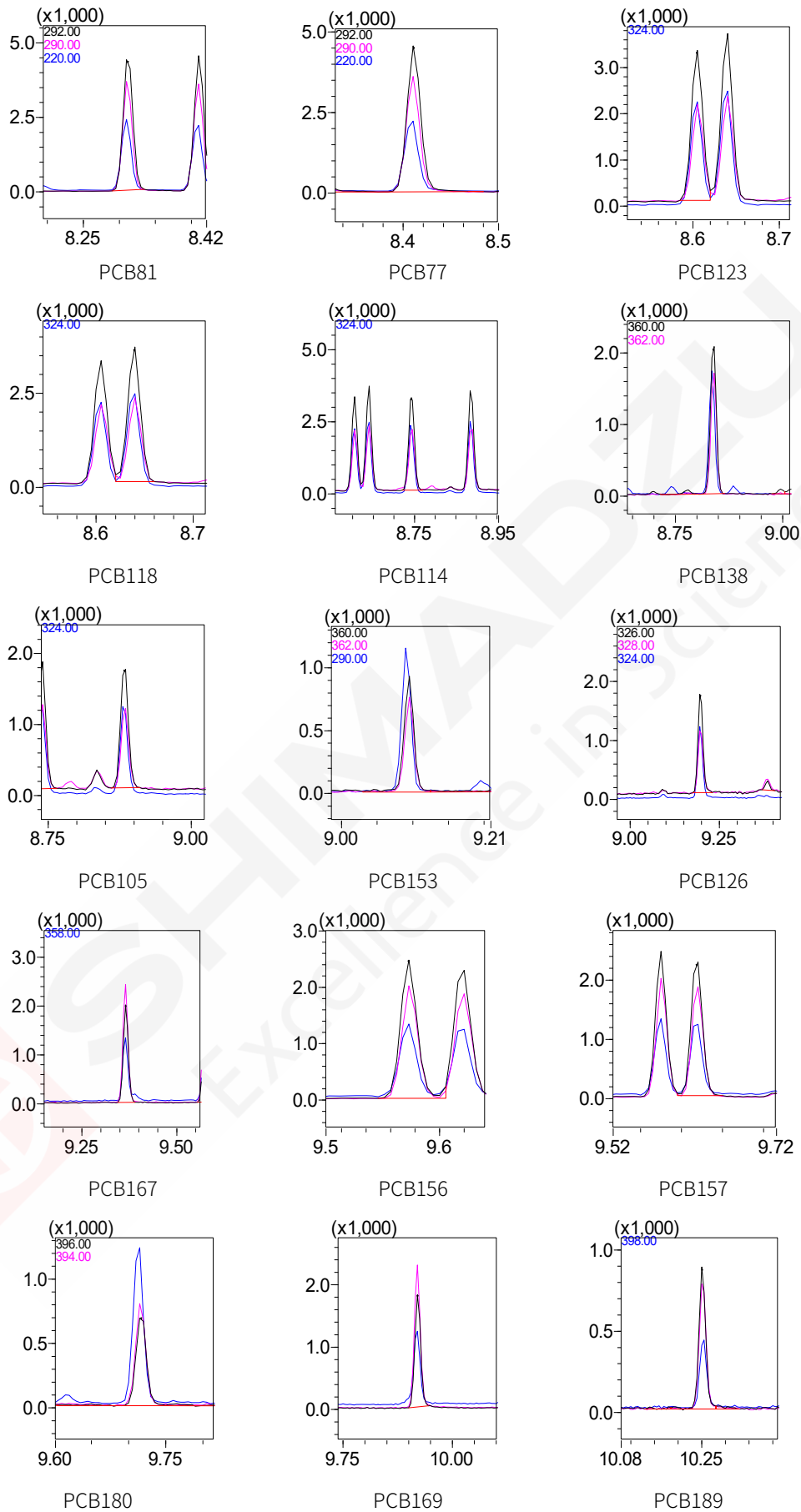


图3. 十八种PCBs标准品 (100 μ g/L) SIM谱图

2.2 标准曲线与检出限

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

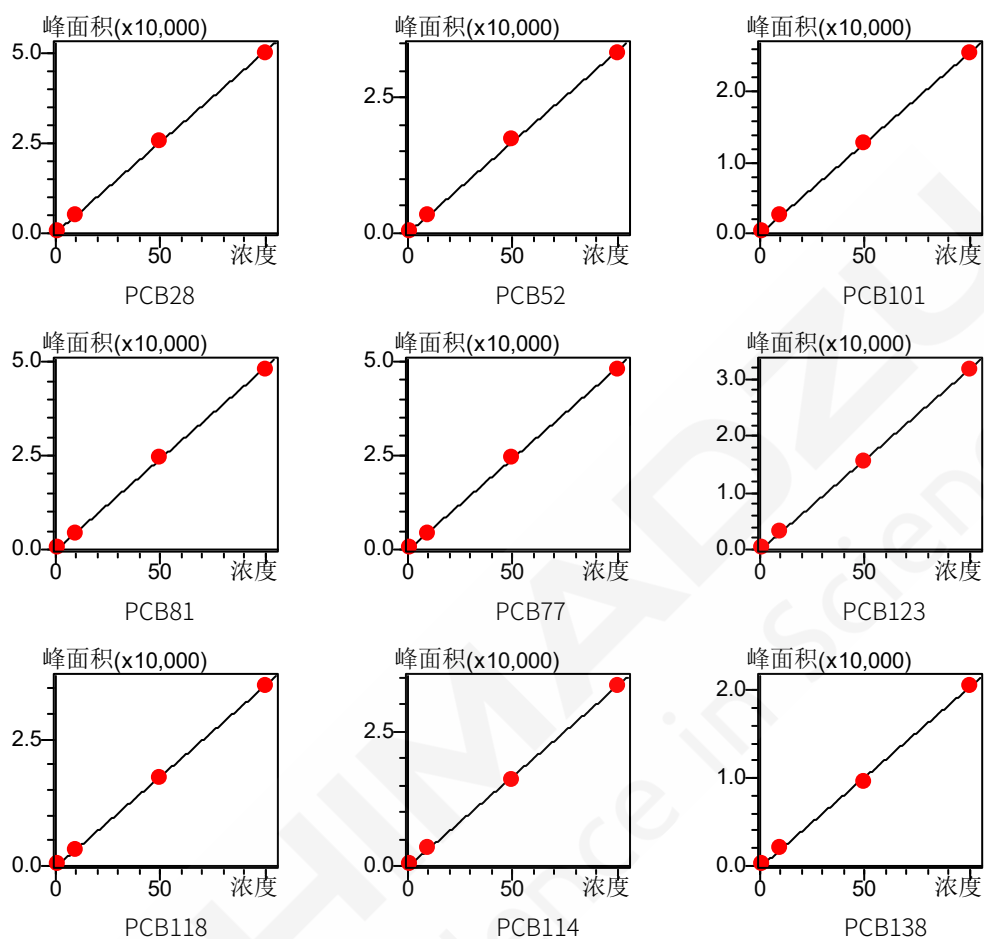


图4. 部分PCBs化合物标准曲线

表2. 十八种PCBs线性相关系数和检出限

No.	化合物	曲线方程	相关系数 R	检出限 ($\mu\text{g/L}$)
1	PCB28	$Y = 504.04X + 131.34$	0.9998	0.07
2	PCB52	$Y = 336.13X + 42.15$	0.9997	0.08
3	PCB101	$Y = 256.17X - 66.65$	0.9999	0.16
4	PCB81	$Y = 485.03X - 107.71$	0.9997	0.04
5	PCB77	$Y = 482.11X - 58.62$	0.9996	0.05
6	PCB123	$Y = 318.30X - 153.11$	0.9999	0.08
7	PCB118	$Y = 357.07X - 258.21$	0.9998	0.08
8	PCB114	$Y = 335.26X - 187.55$	0.9998	0.11
9	PCB138	$Y = 204.89X - 153.24$	0.9993	0.17
10	PCB105	$Y = 341.66X - 135.23$	0.9999	0.16
11	PCB153	$Y = 196.36X - 38.55$	0.9999	0.17
12	PCB126	$Y = 360.66X - 185.96$	0.9997	0.17
13	PCB167	$Y = 193.83X - 308.59$	0.9992	0.17

14	PCB156	$Y = 239.49X - 194.40$	0.9992	0.15
15	PCB157	$Y = 243.13X - 246.09$	0.9993	0.15
16	PCB180	$Y = 59.77928X + 33.5$	0.9998	0.69
17	PCB169	$Y = 187.06X - 230.10$	0.9991	0.14
18	PCB189	$Y = 79.04X + 29.88$	0.9999	0.33

2.3 重复性结果

对10 µg/L的标准样品，重复进样6次，各组峰面积及RSD%见表3。

表3. 重复性实验结果 (n=6)

No.	化合物	峰面积						RSD%
		1	2	3	4	5	6	
1	PCB28	6,781	6,291	6,219	6,187	6,112	6,227	3.83
2	PCB52	4,015	3,954	3,967	3,904	3,904	3,927	1.08
3	PCB101	2,668	2,736	2,676	2,585	2,657	2,574	2.29
4	PCB81	5,982	5,943	5,956	5,686	5,883	5,679	2.34
5	PCB77	5,757	5,705	5,750	5,581	5,561	5,506	1.90
6	PCB123	3,537	3,362	3,445	3,256	3,256	3,236	3.65
7	PCB118	3,860	3,702	3,676	3,647	3,612	3,549	2.87
8	PCB114	3,661	3,576	3,644	3,652	3,428	3,435	3.04
9	PCB138	2,201	2,106	2,115	2,095	2,096	2,069	2.15
10	PCB105	3,812	3,719	3,678	3,469	3,423	3,538	4.24
11	PCB153	1,411	1,399	1,498	1,418	1,354	1,306	4.63
12	PCB126	3,997	3,866	3,945	3,656	3,629	3,622	4.49
13	PCB167	1,436	1,466	1,469	1,430	1,375	1,398	2.59
14	PCB156	1,682	1,727	1,561	1,630	1,626	1,582	3.77
15	PCB157	1,538	1,725	1,617	1,704	1,683	1,572	4.62
16	PCB180	302	320	326	293	292	290	5.10
17	PCB169	1,454	1,440	1,486	1,362	1,381	1,356	3.82
18	PCB189	428	449	452	445	419	404	4.41

2.4 样品测试结果及回收率

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

表 4. 样品测试结果及加标回收率

No.	化合物	样品浓度 (µg/g)	添加浓度 0.1µg/g			平均回收率 (%)
			回收率 1 (%)	回收率 2 (%)	回收率 3 (%)	
1	PCB28	N.D.	121.01	115.20	118.05	118.09
2	PCB52	N.D.	108.93	122.34	124.67	118.64
3	PCB101	N.D.	101.04	109.71	112.51	107.75
4	PCB81	N.D.	101.41	111.96	106.17	106.51

5	PCB77	N.D.	97.92	107.05	98.90	101.29
6	PCB123	N.D.	96.86	105.89	98.02	100.26
7	PCB118	N.D.	102.01	108.86	107.40	106.09
8	PCB114	N.D.	94.98	101.60	102.20	99.59
9	PCB138	N.D.	104.89	117.35	115.59	112.68
10	PCB105	N.D.	95.43	103.65	103.94	101.01
11	PCB153	N.D.	99.24	108.34	106.61	104.73
12	PCB126	N.D.	108.30	116.54	115.53	113.46
13	PCB167	N.D.	113.35	117.20	111.90	114.15
14	PCB156	N.D.	95.27	110.31	107.45	104.34
15	PCB157	N.D.	95.00	107.84	108.91	103.92
16	PCB180	N.D.	93.77	97.95	103.26	98.33
17	PCB169	N.D.	91.12	103.91	101.77	98.93
18	PCB189	N.D.	97.18	106.09	97.56	100.28

注：N.D.为未检出

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

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

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

注：N.D.为未检出

3. 结论

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



GCMS 法检测固体废物中 16 种多环芳烃

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

关键词: 气相色谱-质谱联用仪 多环芳烃 固体废物

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

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

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

1. 实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP2020 NX 气相色谱-质谱联用仪

1.2 分析条件

色谱柱: Rtx-5MS (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm)

柱温程序: 80°C(2 min)_20°C/min_180°C(5 min)_10°C/min_290°C(5 min)

进样口温度: 280°C

离子化方式: EI

流速控制方式: 色谱柱流量

离子源温度: 230°C

色谱柱流量: 1 mL/min

色谱质谱接口温度: 280°C

进样方式: 分流进样

进样量: 1 μL

分流比: 40:1

采集模式: SIM, 离子信息见表 1

1.3 样品前处理

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

=1:9 (V/V) 洗脱, 收集洗脱液氮吹浓缩至1 mL左右, 加入适量的内标使用液, 定容至1 mL, 混匀上机待测。

2. 结果与讨论

2.1 多环芳烃标准溶液谱图

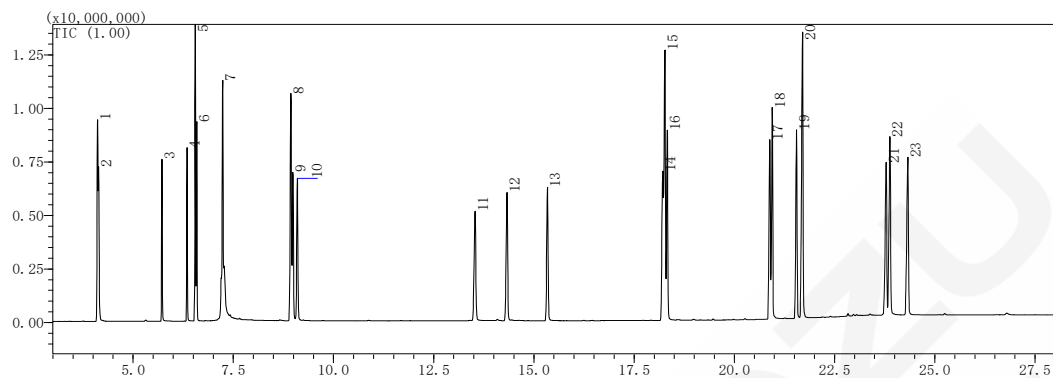
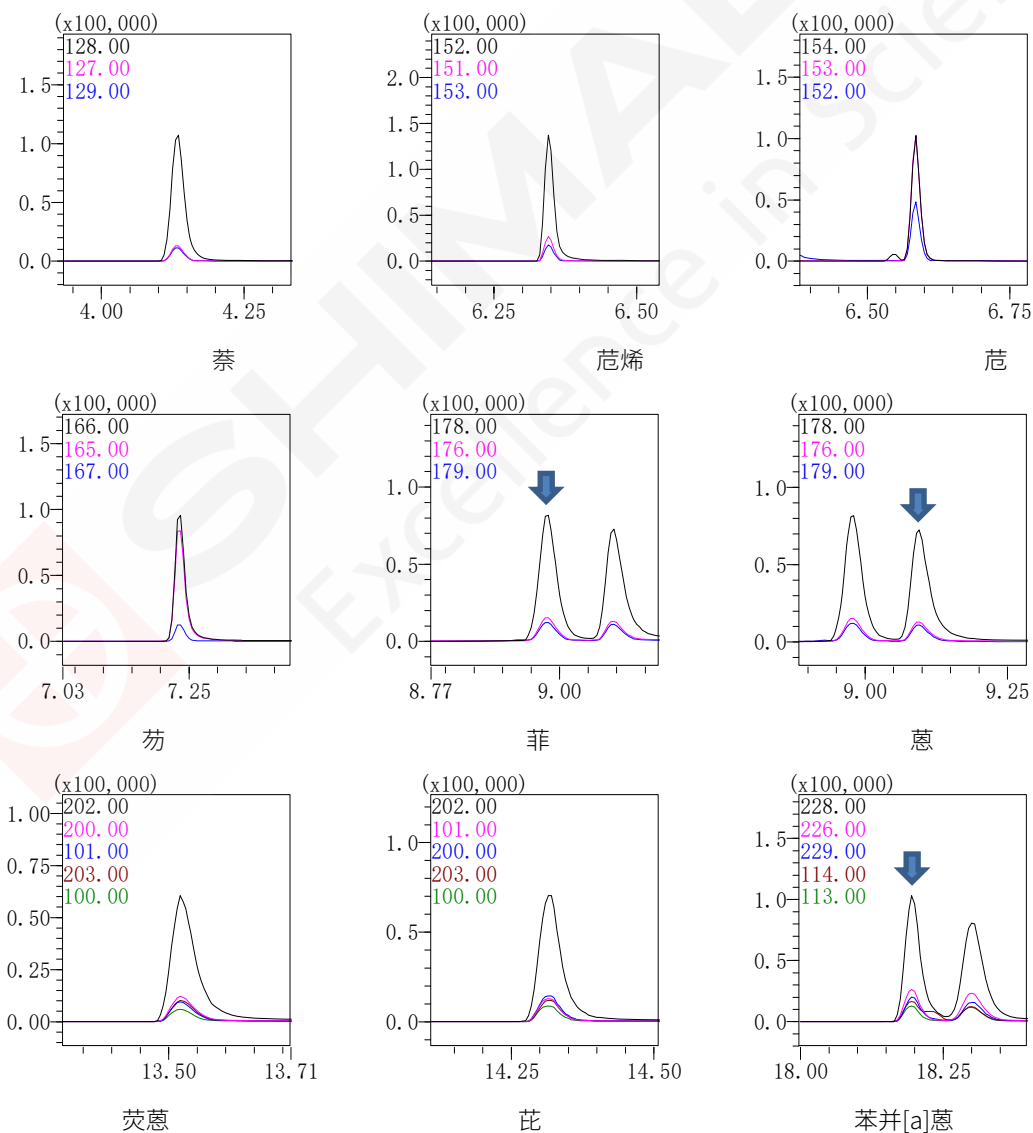


图 1. 多环芳烃标准溶液 TIC 图 (40 mg/L)
(包括 16 种多环芳烃、2 种替代物、5 种内标)



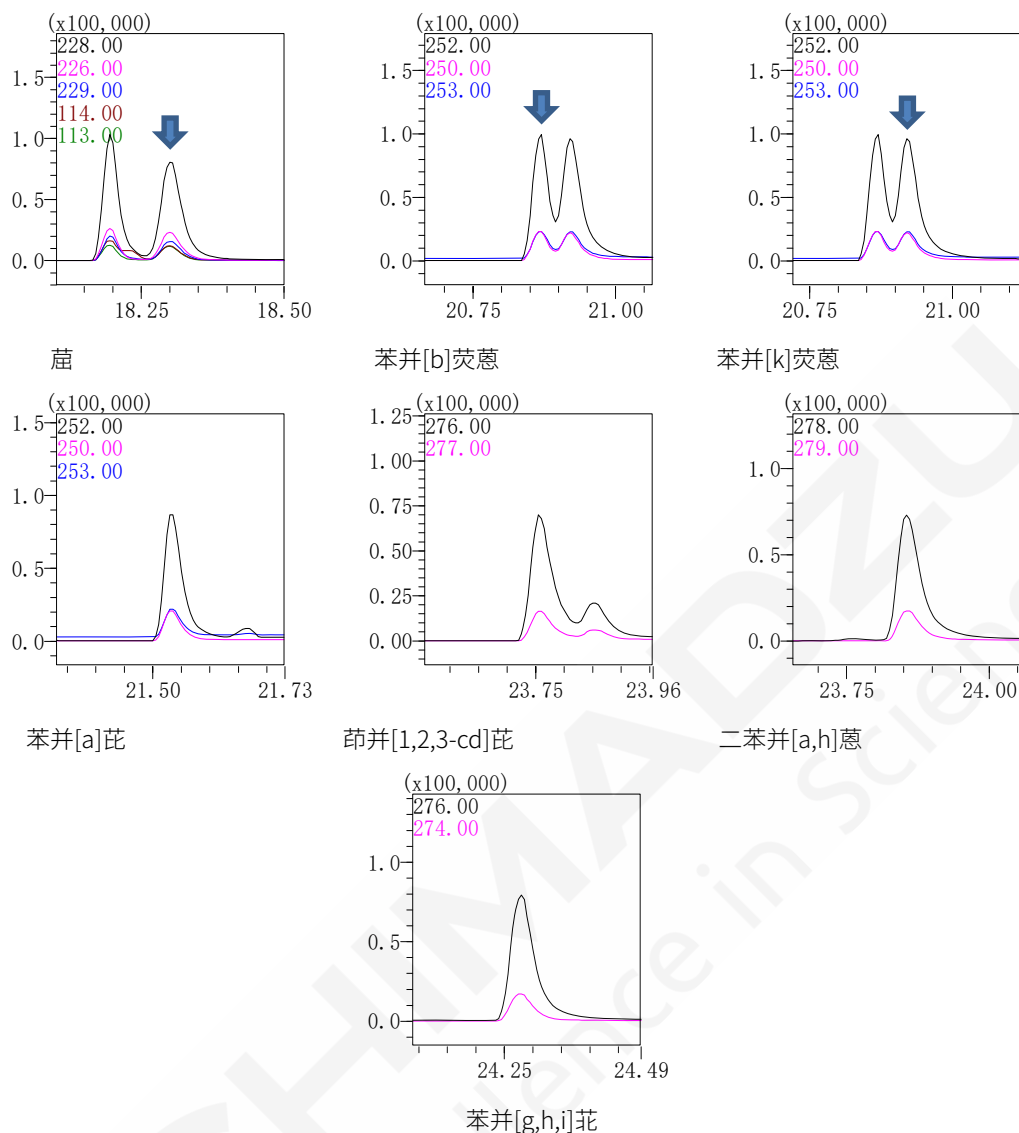


图 2.16 种多环芳烃标准品溶液质量色谱图 (2 mg/L)

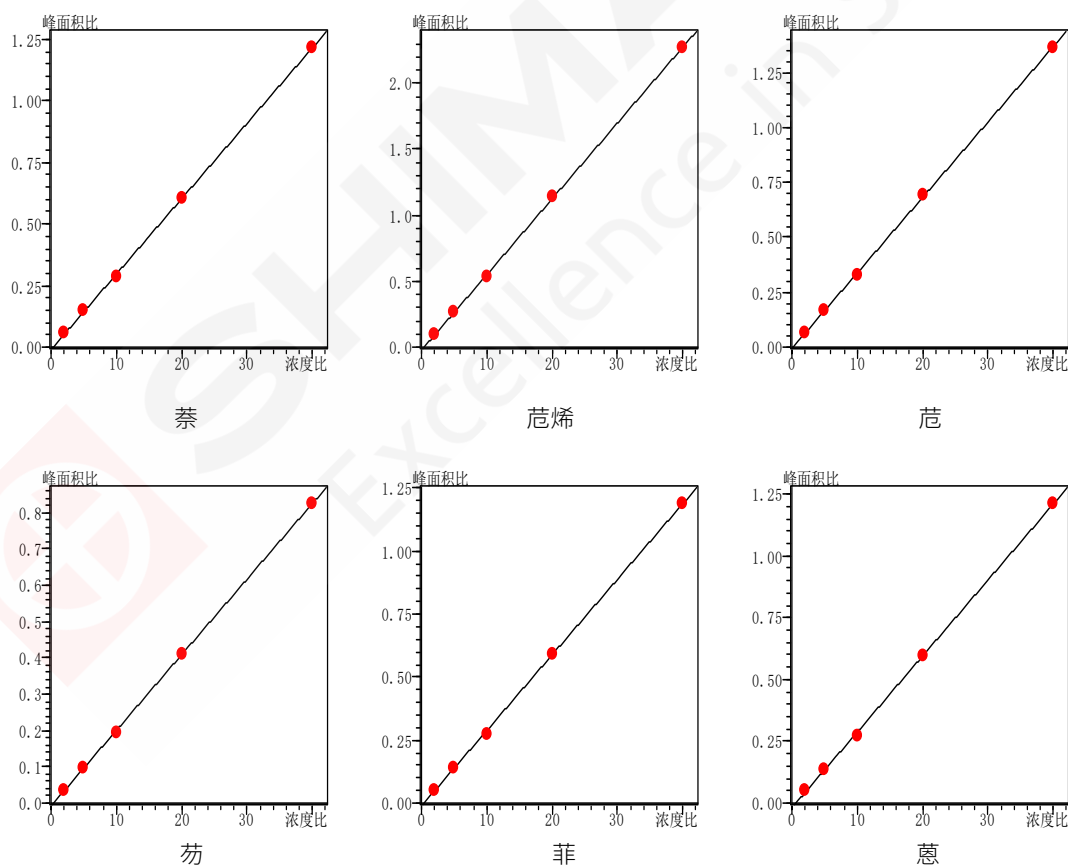
表 1. 多环芳烃各组分信息

No.	中文名称	英文名称	CAS 号	保留时间	定量离子	定性离子
1	萘-d8 (IS 1)	Naphthalene-d8	1146-65-2	4.115	136	108, 154
2	萘	Naphthalene	91-20-3	4.134	128	127, 129
3	2-氟联苯 (替代物)	2-Fluorobiphenyl	321-60-8	5.720	172	170, 171
4	芴烯	Acenaphthylene	208-96-8	6.341	152	151, 150
5	芴-d10 (IS 2)	Acenaphthene-d10	15067-26-2	6.550	164	160, 162
6	芴	Acenaphthene	83-32-9	6.582	154	152, 153
7	芴	Fluorene	86-73-7	7.229	166	165, 167
8	菲-d10 (IS 3)	Phenanthrene-d10	1517-22-2	8.935	188	160, 189
9	菲	Phenanthrene	85-01-8	8.974	178	176, 179
10	蒽	Anthracene	120-12-7	9.085	178	176, 179
11	荧蒽	Fluoranthene	206-44-0	13.514	202	200, 203

12	芘	Pyrene	129-00-0	14.309	202	200, 203
13	4,4'-三联苯-d14 (替代物)	p-Terphenyl-d14	1718-51-0	15.340	244	243, 245
14	苯并[a]蒽	Benzo[a]anthracene	56-55-3	18.198	228	226, 229
15	蒽-d12 (IS 4)	Chrysene-d12	1719-03-5	18.270	240	236, 241
16	蒽	Chrysene	218-01-9	18.302	228	226, 229
17	苯并[b]荧蒽	Benzo[b]fluoranthene	205-99-2	20.866	252	250, 253
18	苯并[k]荧蒽	Benzo[k]fluoranthene	207-08-9	20.921	252	250, 253
19	苯并[a]芘	Benzo[a]pyrene	50-32-8	21.532	252	250, 253
20	芘-d12 (IS 5)	Perylene-d12	1520-96-3	21.700	264	260, 263
21	茚并[1,2,3-cd]芘	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	193-39-5	23.756	276	277
22	二苯并[a,h]蒽	Dibenz[a,h]anthracene	53-70-3	23.856	278	279
23	苯并[g,h,i]芘	Benzo[ghi]perylene	191-24-2	24.290	276	274

2.2 标准曲线和检出限

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



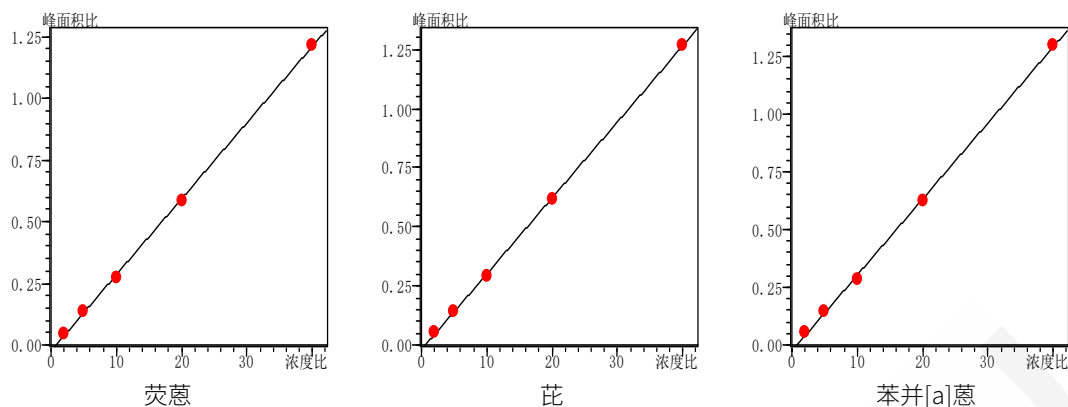


图 3. 部分多环芳烃标准曲线

表 2. 各组分相关系数及检出限

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

2.3 重复性实验

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

表 3. 16 种多环芳烃重复性结果

ID	组分名称	RSD(%)		ID	组分名称	RSD(%)	
		5mg/L	20 mg/L			5mg/L	20 mg/L
1	萘	2.17	2.59	9	苯并[a]蒽	3.06	3.14
2	芴烯	2.39	2.75	10	蒽	2.68	3.29
3	芘	2.32	2.48	11	苯并[b]荧蒽	3.34	4.08
4	芴	2.65	2.05	12	苯并[k]荧蒽	2.59	3.66
5	菲	2.96	2.69	13	苯并[a]芘	2.59	3.70
6	蒽	2.97	2.71	14	茚并[1,2,3-cd]芘	3.18	4.17
7	荧蒽	3.32	3.14	15	二苯并[a,h]蒽	2.94	4.24
8	芘	3.06	3.13	16	苯并[g,h,i]花	2.96	4.41

2.4 加标回收率

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

表 4. 各组分添加回收率结果

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

2.5 样品测试结果

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

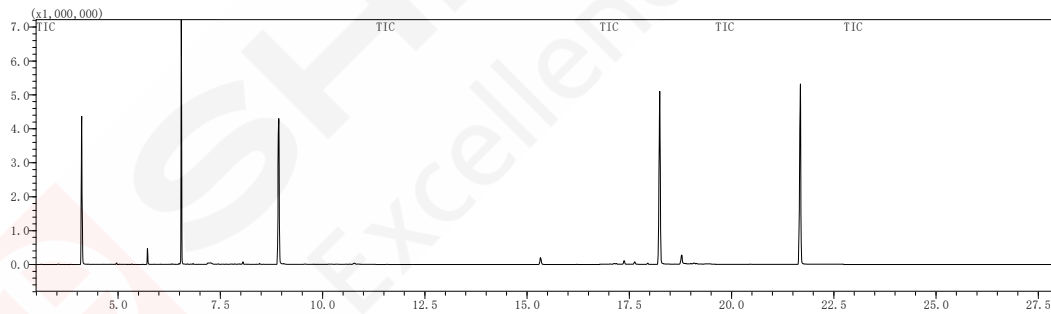


图 4. 样品 1 色谱图

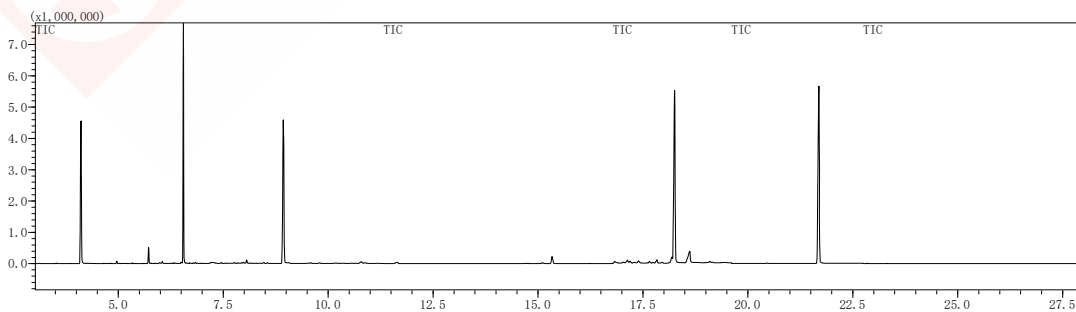


图 5. 样品 2 色谱图

表 5. 样品测定结果

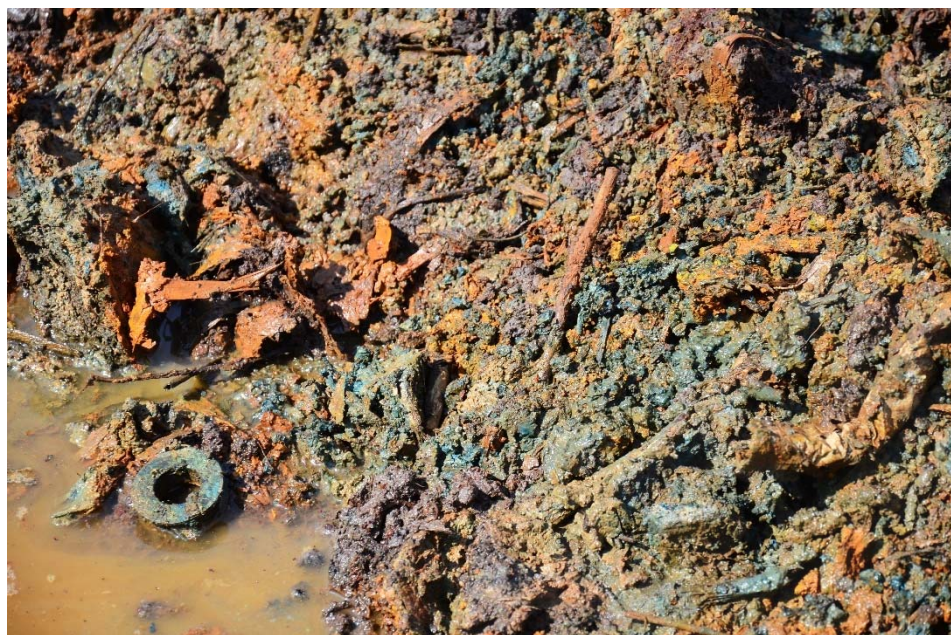
ID	组分名称	测定结果 (mg/kg)		ID	组分名称	测定结果 (mg/kg)	
		样品 1	样品 2			样品 1	样品 2
1	萘	ND	ND	9	苯并[a]蒽	ND	ND
2	蒎烯	ND	ND	10	蒽	ND	ND
3	芴	ND	ND	11	苯并[b]荧蒽	ND	ND
4	芘	ND	ND	12	苯并[k]荧蒽	ND	ND
5	菲	ND	ND	13	苯并[a]芘	ND	ND
6	葱	ND	ND	14	茚并[1,2,3-cd]芘	2.02	ND
7	荧蒽	ND	ND	15	二苯并[a,h]葱	ND	ND
8	芘	ND	ND	16	苯并[g,h,i]芘	1.28	ND

注：N.D 为未检出

3. 结论

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

4.3 无机元素及化合物



固体废弃物中的重金属主要来源于工业生产、采矿、冶炼、化工等行业，以及交通工具、电子产品、建筑材料等产品的生产和消费过程。这些重金属元素在生产过程和消费过程中被释放到环境中，最终会进入固体废弃物中。它们不仅会对环境和人体健康产生极大的危害，造成水体和土壤污染，破坏生态平衡，影响农作物生长；通过食物链进入人体后，还会引发各种疾病，对儿童的智力发育等也可能产生不良影响。因此，对固废中的重金属进行检测和防治非常重要。本章内容介绍了使用岛津 ICP-MS、ICP-OES、AAS、EDX、UV 等仪器在固体废物中无机元素及化合物分析方面的应用，以供相关行业人员参考。

原子吸收分光光度法测定固定废弃物铬渣中的总铬含量

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

关键词：十二五 环境 固体废物 铬渣 原子吸收

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

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 AA-7000 原子吸收分光光度计

1.2 实验器皿及试剂

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

1.3 样品的前处理

准确称取0.2 g (精确至0.0002 g) 固体废物样品于微波消解罐种，用少量水润湿后加入3 mL浓 HNO_3 、1 mL浓HCl和1 mL $(NH_4)_2S_2O_8$ ($w=5\%$) 进行微波消解(表1: 微波消解条件)，冷却后将试液转移至50 mL聚四氟乙烯烧杯中，控制电热板稳定，使样品保持微沸，驱赶白烟，取下烧杯稍冷，加入2 mL去离子水、2 mL H_2O_2 ，然后再电热板上继续加热，持续分次加热1 mL H_2O_2 ，至沸腾现象不再产生或反应稳定，持续加热至内容物呈粘稠状。取下烧杯，加入HCl溶液3 mL (1+2)，温热解可溶性残渣，全量移至50 mL容量瓶中，加入5 mL NH_4Cl ($w=10\%$) 溶液，去离子水定容，待测。同法制备空白。

表 1. 微波消解条件

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

2. 结果与讨论

2.1 仪器工作参数

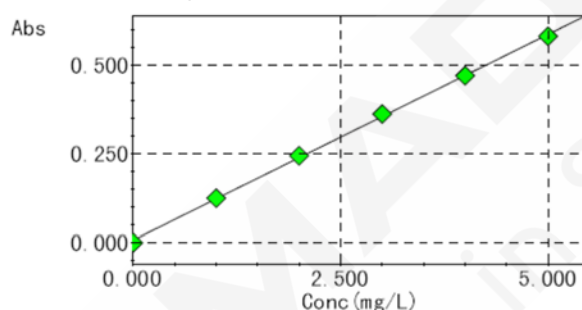
实验测定参数，请见表 2。

表 2. 实验测定参数

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

2.2 标准曲线及检出限

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



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

$$r=0.9997$$

图 1. 铬元素标准曲线

在 0.00~5.00 mg/L 浓度范围内，铬的浓度与吸光度有着良好的线性关系，相关系数为 $r=0.9997$ 。按照实验方法，称样量 0.2 g 时，该方法检出限为 3.75 mg/Kg。

2.3 样品测定结果

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

表 3. 铬渣标准样品中铬元素的分析结果

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

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

2.4 加标回收实验

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

表 4. 铬渣标准样品的回收率

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

3. 结论

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

碱消解-火焰原子吸收分光光度法测定固体废物中的六价铬

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

关键词: 环境 固体废物 土壤 六价铬 火焰法 碱消解

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

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 AA-7000 原子吸收分光光度计

1.2 实验原理

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

反应机理如下:

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



生成的沉淀经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤掉。

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

1.3 实验器皿及试剂

实验所用玻璃器皿和消解罐均用硝酸溶液(1+1)浸泡24小时后,用去离子水冲洗,干燥备用;实验所用 HNO_3 试剂为优级纯试剂,实验用水为超纯去离子水。

(1) $0.5\text{ mol/L K}_2\text{HPO}_4/0.5\text{ mol/L KH}_2\text{PO}_4$ 缓冲溶液 ($\text{pH}=7$): 将 $87.09\text{ g K}_2\text{HPO}_4$ 和 $68.04\text{ g KH}_2\text{PO}_4$ 溶于 700 mL 去离子水中,转移至 1 L 的容量瓶中定容。置于 1 L 棕色试剂瓶中,可保存使用1个月。

(2) 消解溶液：将 20.0 ± 0.05 g NaOH 与 30.0 ± 0.05 g Na_2CO_3 溶于去离子水中，并定容于 1 L 的容量瓶中。于室温储存在密封聚乙烯瓶中，并保持每月新制。使用前必须测量其 pH 值，若小于 11.5 须重新配制。

1.4 仪器条件和参数

配制六价铬的标准溶液。仪器稳定后，按表 1 仪器工作条件，标准曲线法计算结果。

表 1. 仪器测定条件

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

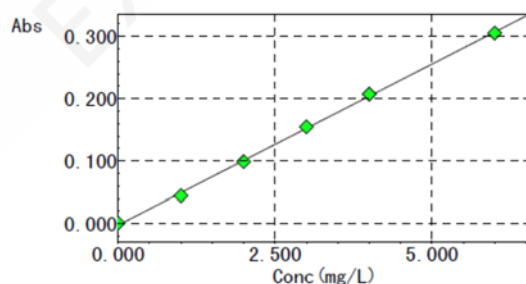
1.5 样品的前处理

称取 2.00 g (以干重计) 样品于 250 mL 消解容器中，加 50 mL 消解液、加入 400 mg MgCl_2 和 0.5 mL 0.5 mol/L K_2HPO_4 /0.5 mol/L KH_2PO_4 缓冲溶液。放入搅拌子并用微波保鲜膜封口，置于恒温搅拌加热装置上，并插入控温传感器。常温下搅拌样品 5 分钟后，开启加热装置，加热搅拌至 90~95°C，消解 60 分钟。消解完毕，取下消解容器，冷却至室温。用 0.45 μm 的滤膜抽滤，滤液置于 250 mL 的烧杯中，用浓硝酸调节溶液的 pH 值至 9.0 ± 0.2 。将此溶液转移至 100 mL 容量瓶中，用去离子水定容至刻度，摇匀待测。

2. 结果讨论

2.1 线性方程和检出限

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



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

$$r = 0.9995$$

图 1. 铬 (VI) 的标准曲线

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

2.2 样品测定结果

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

表 2. 六价铬土壤标准样品中六价铬的测定结果

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

实验数据表明，该实验结果在该标准品给定可接受测定含量值范围内。

3. 结论

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

ICPMS-2030 系列测定矿渣类固体废物中的金属元素含量

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

关键词: 矿渣 固体废物 ICPMS-2030系列 金属元素

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

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

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPMS-2030 系列电感耦合等离子体质谱仪

1.2 实验器皿及试剂

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

1.3 样品的前处理

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

1.4 仪器参数

等离子体参数

高频功率: 1.2 kW

辅助气流速: 1.1 L/min

炬管类型: Mini

雾化室: 旋流

采样深度: 5.0 mm

碰撞池参数

碰撞气种类: He

池电压: -21 V

等离子体气流速: 8.0 L/min

载气流速: 0.7 L/min

雾化器类型: 同心

雾室温度: 5°C

高频频率: 27.12 MHz

碰撞气流速: 6.0 mL/min

能量过滤器电压: 7.0 V

2. 结果与讨论

2.1 标准曲线溶液配制

配制介质为 1% HNO₃ 的各种元素系列标准溶液于 50 mL 容量瓶中，配制浓度如表 1 所示。内标元素为 ⁴⁵Sc、⁸⁹Y、¹⁰³Rh 和 ¹⁶⁵Ho，浓度均为 50 μg/L。

表 1. 标准溶液浓度及分析质量数

元素	质量数 (amu)	标准曲线浓度(μg/L)					
		Blank	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
Ag	107	0	1	2	5	10	20
Ba	137	0	10	20	50	100	200
Be*	9	0	2	5	10	20	50
Cd	111	0	1	2	5	10	20
Cr	53	0	10	20	50	100	200
Cu	63	0	2	5	10	20	50
Mo	98	0	5	10	20	50	100
Pb	208	0	1	2	5	10	20
Rb	85	0	1	2	5	10	20
Sb	121	0	1	2	5	10	20
Se	82	0	5	10	20	50	—
Sn	118	0	1	2	5	10	20
Sr	88	0	1	2	5	10	20
Ti	47	0	5	10	20	50	100
Tl	205	0	1	2	5	10	20
U	238	0	1	2	5	10	20
V	51	0	1	2	5	10	20
Zn	68	0	20	50	100	200	500

注：*为不使用氦气碰撞模式

2.2 部分元素标准曲线如下：

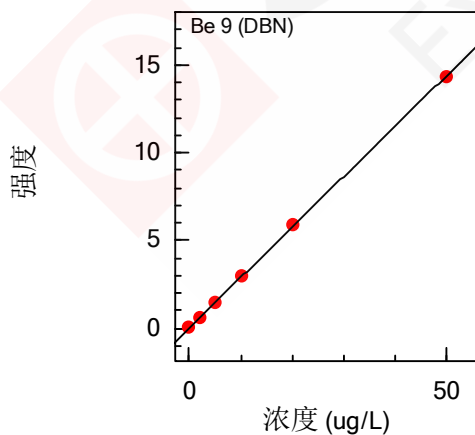


图 1. Be 元素的标准曲线 $r=1.0000$

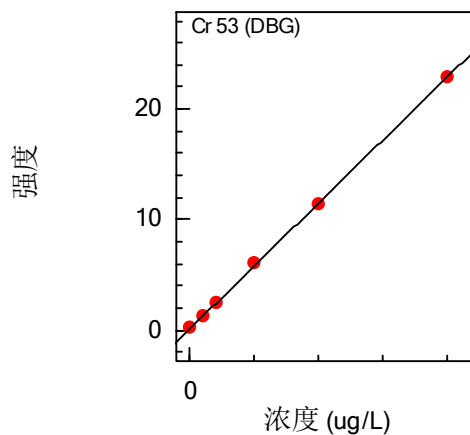


图 2. Cr 元素的标准曲线 $r=0.99992$

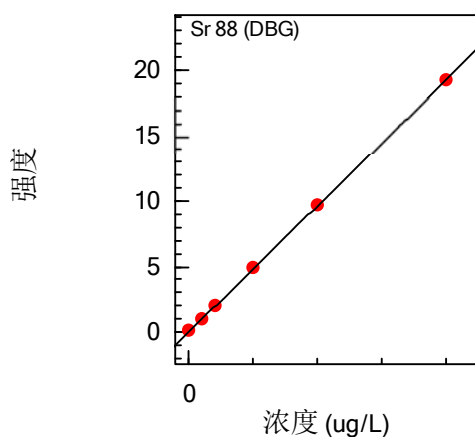


图 3. Sr 元素的标准曲线 r=0.99999

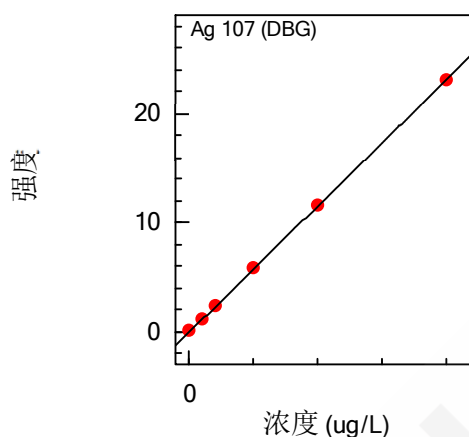


图 4. Ag 元素的标准曲线 r=1.0000

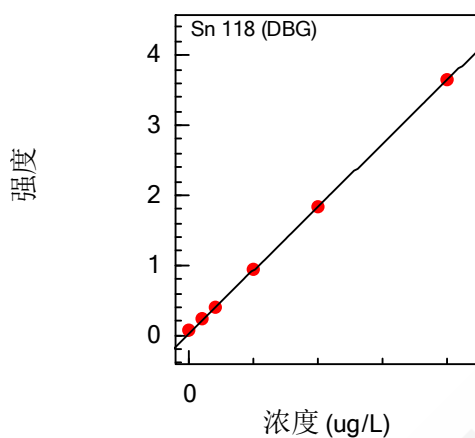


图 5. Sn 元素的标准曲线 r=0.99997

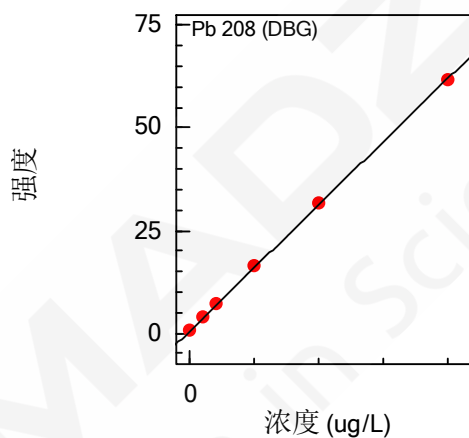


图 6. Pb 元素的标准曲线 r=0.99990

2.3 方法检出限

按照实验方法对标准曲线空白的分析元素进行 11 次测定，依据标准《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010) 中检出限计算公式 $MDL=t_{(n-1,0.99)} * S$ ，并根据样品处理方法计算方法检出限，结果列于表 2。

表 2. 方法检出限

元素	仪器检出限(ug/L)	方法检出限(mg/kg)
Ag	0.007	0.0035
Ba	0.06	0.03
Be*	0.006	0.003
Cd	0.005	0.0025
Cr	0.26	0.13
Cu	0.66	0.33
Mo	0.02	0.01
Pb	0.009	0.0045
Rb	0.009	0.0045
Sb	0.008	0.004
Se	1.5	0.75
Sn	0.04	0.02
Sr	0.03	0.015

Ti	0.38	0.19
Tl	0.001	0.0005
U	0.002	0.001
V	0.04	0.02
Zn	0.17	0.09

注：*为不使用氦气碰撞模式

2.4 样品分析及加标回收率

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

表 3. 固废分析结果

元素	校正内标	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	样品含量 ($\mu\text{g/g}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	RSD(%) (n=3)	加标回收率 (%)
Ag*	^{103}Rh	0.40	0.20	5	5.18	0.40	95.6
Ba	^{103}Rh	95.6	47.8	50	153	1.80	114
Be*	^{45}Sc	N.D.	N.D.	10	8.1	—	81.0
Cd	^{103}Rh	0.11	0.06	5	5.34	1.87	105
Cr	^{89}Y	49.1	25.6	50	105	1.35	112
Cu	^{103}Rh	18.3	9.2	10	27.4	2.14	91.0
Mo	^{103}Rh	32.7	16.4	50	89.3	1.09	113
Pb	^{103}Rh	5.16	2.6	5	14.3	0.45	91.4
Rb	^{89}Y	0.14	0.07	5	5.19	1.82	101
Sb	^{103}Rh	0.22	0.11	5	5.48	0.53	105
Se	^{103}Rh	6.33	3.2	10	15.7	1.05	93.7
Sn	^{103}Rh	6.19	3.1	5	11.1	1.46	98.2
Sr	^{89}Y	1.66	0.83	5	6.38	0.80	94.4
Ti	^{89}Y	44.0	22.0	50	92.3	2.98	96.6
Tl	^{103}Rh	N.D.	N.D.	5	5.04	—	101
U	^{165}Ho	0.11	0.06	5	4.61	1.79	90.0
V	^{89}Y	7.86	3.9	5	13.4	0.98	111
Zn	^{103}Rh	429	214	50	482	0.73	106

注：1、*为不使用氦气碰撞模式；2、N.D.表示未检出。

3. 结论

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

ICP-OES 法测定固体废物中 22 种金属元素的含量

摘要：参考环境标准HJ 781-2016《固体废物 22种金属元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》，使用岛津ICPE-9820全谱直读型电感耦合等离子体发射光谱仪同时测定固体废物尾矿渣中Cu、Fe、Mg、Ti等多种金属元素含量，并通过加标回收率实验对方法进行验证。实验结果表明，该方法操作简单，定量准确，可满足固体废物中22种元素的含量分析。

关键词：固体废物 ICP-OES 金属元素

随着人类工业和社会的发展，越来越多的重金属被释放到环境中，造成污染事故频发。其中，电子废弃物、冶金废物、城市生活垃圾、受污染的土壤和沉积物等固体废物是环境中重要的重金属污染源。因此，准确测定固体废物中的金属元素含量，对固体废物的处置方式选择及土壤环境的再修复有着重要的实际意义。国家卫生部和环境保护部不断发布新标准持续完善和规范固体废物中重金属的检测方法。ICP-OES 用于金属元素分析，具有灵敏度高、线性范围宽、测试速度快、可同时测定多元素等优点。

本文参考 2016 年 3 月 1 日实施的环境标准 HJ 781-2016《固体废物 22 种金属元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》采用岛津全新全谱直读型电感耦合等离子体发射光谱仪 ICPE-9820，测定了固体废物尾矿渣中的 22 种金属元素含量。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPE-9820 全谱发射光谱仪

1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿分别为塑料或玻璃材质，使用硝酸溶液（1+1）浸泡24小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用的HCl、HNO₃和H₂O₂等试剂为优级纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品的前处理

样品：实验样品由湖南省郴州市环境监测站提供

称取 0.25 g 试样置于微波消解罐中，用少量水润湿后加入 9 mL 浓硝酸、2 mL 浓盐酸及 2 mL 过氧化氢，预消解 15 min 后，盖上消解罐盖，放入微波消解仪中按照设定程序消解。消解结束后冷却，取出。置于电热板上 200°C 加热赶酸至溶液约剩 2~3 mL，取下冷却后将消解液转移至 25 mL 容量瓶中，用超纯水定容至刻线，摇匀，待测。同法进行加标回收率实验。

1.4 仪器参数

仪器工作条件如表 1 所示。

表 1. 仪器工作条件

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

2. 结果与讨论

2.1 标准曲线溶液配制

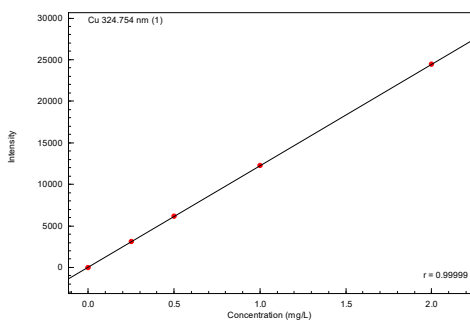
配制介质为 5% HNO_3 的 Ag、Al、Ba、Be、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Na、Ni、Pb、Sr、Ti、V、Tl、Sb 和 Zn 元素不同浓度标准溶液于 50 mL 容量瓶中，配制浓度如表 2 所示。

表 2. 多元素标准溶液浓度及波长

元素	波长 (nm)	标准曲线浓度(mg/L)				
		Blank	STD1	STD2	STD3	STD4
Ag	328.068	0.00	0.25	0.50	1.00	2.00
Ba	455.403	0.00	0.25	0.50	1.00	2.00
Be	234.861	0.00	0.25	0.50	1.00	2.00
Ca*	393.366	0.00	0.25	0.50	1.00	2.00
Cd	228.802	0.00	0.25	0.50	1.00	2.00
Cr	267.716	0.00	0.25	0.50	1.00	2.00
Cu	324.754	0.00	0.25	0.50	1.00	2.00
Fe	259.940	0.00	0.50	1.00	2.00	4.00
K	769.896	0.00	0.25	0.50	1.00	2.00
Mg*	279.553	0.00	0.25	0.50	1.00	2.00
Na	588.995	0.00	0.25	0.50	1.00	2.00
Pb	216.999	0.00	0.50	1.00	2.00	4.00
Sr	421.552	0.00	0.25	0.50	1.00	2.00
Ti	334.941	0.00	0.25	0.50	1.00	2.00
V	311.071	0.00	0.25	0.50	1.00	2.00
Tl	190.864	0.00	0.25	0.50	1.00	2.00
Sb	206.833	0.00	0.25	0.50	1.00	2.00
Al*	396.153	0.00	10.0	25.0	50.0	100.0
Co*	238.892	0.00	10.0	25.0	50.0	100.0
Mn*	260.569	0.00	10.0	25.0	50.0	100.0
Ni*	341.476	0.00	10.0	25.0	50.0	100.0
Zn*	213.856	0.00	10.0	25.0	50.0	100.0

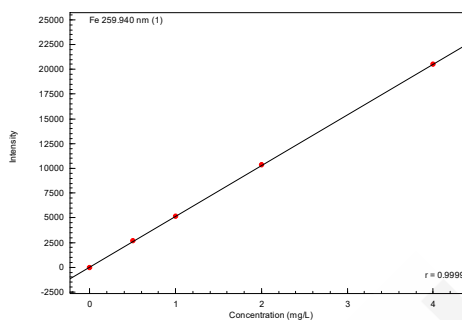
注：*为径向观测

2.2 部分元素标准曲线如下:



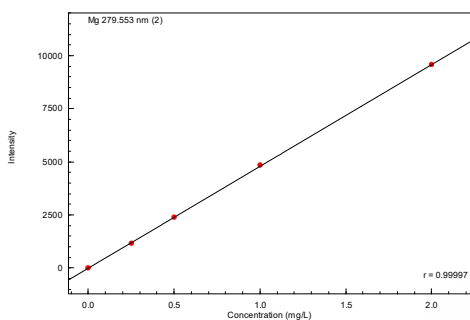
计算公式: $\text{Conc.} = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: a = 0.0000000 c = 8.198577e-005 权重: 无
 b = 0.0000000 d = -0.0065178 零截距: 无
 检出限(3σ) = 7.164201e-004 定量下限(10σ) = 0.0023881

图 1. Cu 元素的标准曲线



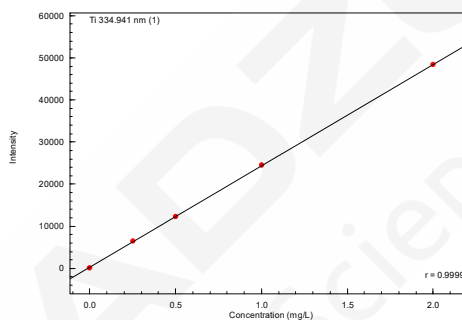
计算公式: $\text{Conc.} = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: a = 0.0000000 c = 1.953118e-004 权重: 无
 b = 0.0000000 d = -0.0124542 零截距: 无
 检出限(3σ) = 4.944318e-004 定量下限(10σ) = 0.0016481

图 2. Fe 元素的标准曲线



计算公式: $\text{Conc.} = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: a = 0.0000000 c = 2.086345e-004 权重: 无
 b = 0.0000000 d = -0.0011478 零截距: 无
 检出限(3σ) = 2.272337e-004 定量下限(10σ) = 7.574457e-004

图 3. Mg 元素的标准曲线



计算公式: $\text{Conc.} = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: a = 0.0000000 c = 4.157003e-005 权重: 无
 b = 0.0000000 d = -0.0146639 零截距: 无
 检出限(3σ) = 3.780244e-004 定量下限(10σ) = 0.0012601

图 4. Ti 元素的标准曲线

2.3 样品分析结果及检出限

使用 ICPE-9820 直接测定固体废物尾矿渣中 22 种金属元素的含量。对样品空白的分析元素进行 10 次测定, 软件中设置[显示定量下限], 标准曲线自动计算各元素的检出限 (3σ)。实验结果见表 3。

表 3. 固体废物分析结果及加标回收率实验

元素	方法检出限 (mg/L)	测定结果 (mg/L)	样品含量 (mg/kg)	加标值 (mg/L)	加标后测定值 (mg/L)	回收率 (%)
Ag	0.0009	0.11	11	0.50	0.68	114
Al	1.6	30.4	3040	50.0	76.9	93
Ba	0.0001	0.03	3	0.50	0.46	86
Be	0.00006	0.01	1	0.50	0.44	86
Ca	0.0052	1.02	102	0.50	1.53	102
Cd	0.0005	0.03	3	0.50	0.47	88
Co	0.004	312	31200	50.0	355	86
Cr	0.0004	0.10	10	0.50	0.57	94
Cu	0.0007	0.15	15	0.50	0.66	102
Fe	0.0005	1.31	131	1.00	2.16	85
K	0.036	N.D.	N.D.	0.50	0.51	102
Mg	0.0003	0.05	5	0.50	0.54	98
Mn	0.0012	162	16200	50.0	206	88
Na	0.015	N.D.	N.D.	0.50	0.53	106

Ni	0.53	1670	167000	50.0	1720	100
Pb	0.018	3.90	390	1.00	4.86	96
Sr	0.00006	0.36	36	0.50	0.82	92
Ti	0.0004	0.02	2	0.50	0.49	94
V	0.0004	0.03	3	0.50	0.51	96
Zn	0.0024	9.14	914	50.0	55.8	93
Tl	0.0056	0.88	88	0.50	1.33	90
Sb	0.011	0.35	35	0.50	0.81	92

注：N.D.表示未检出

3. 结论

使用岛津 ICPE-9820 全谱直读型电感耦合等离子体发射光谱仪同时测定了固体废物尾矿渣中 Cu、Fe、Mg、Ti 等 22 种金属元素含量，分析结果加标回收率良好。该方法具有灵敏度高，检出限低，精密度高，分析速度快，操作简单，可行度高等特点，可满足固体废物中高低含量多种金属元素同时分析的要求。

岛津 EDX 对工业固废定性-定量分析

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

关键词: 岛津 EDX 荧光光谱仪 工业固废的成分分析及有害元素含量分析

1. 实验部分

1.1 仪器:

岛津 EDX-7200



图 1. EDX 仪器

1.2 定性分析条件

分析 通道 : Na-Sc/Al-U/Rh_Cd	电 流 : 自动
特征 能量 : 0-4.4/0-40/19-23keV	测试 氛围 : 大气
X- 射线管 : 靶 Rh	准 直 器 : 10 mm
滤 光 片 : None	测试 时间 : 100 s
电 压 : 15 kV 50 kV	停滞 时间 : 30%

1.3 样品处理

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

按照 GB/T 17040-2008 规定购买相关标样如下表:



图2. 样品处理及压片成型

2. 结果与讨论

2.1 对工业固废进行定性-定量分析结果

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

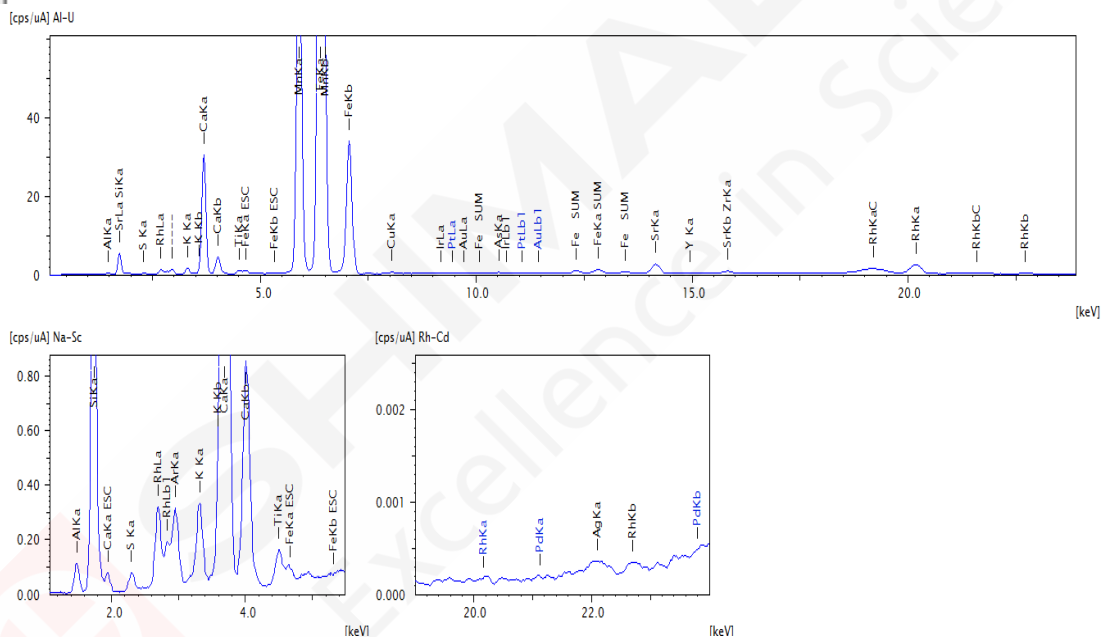



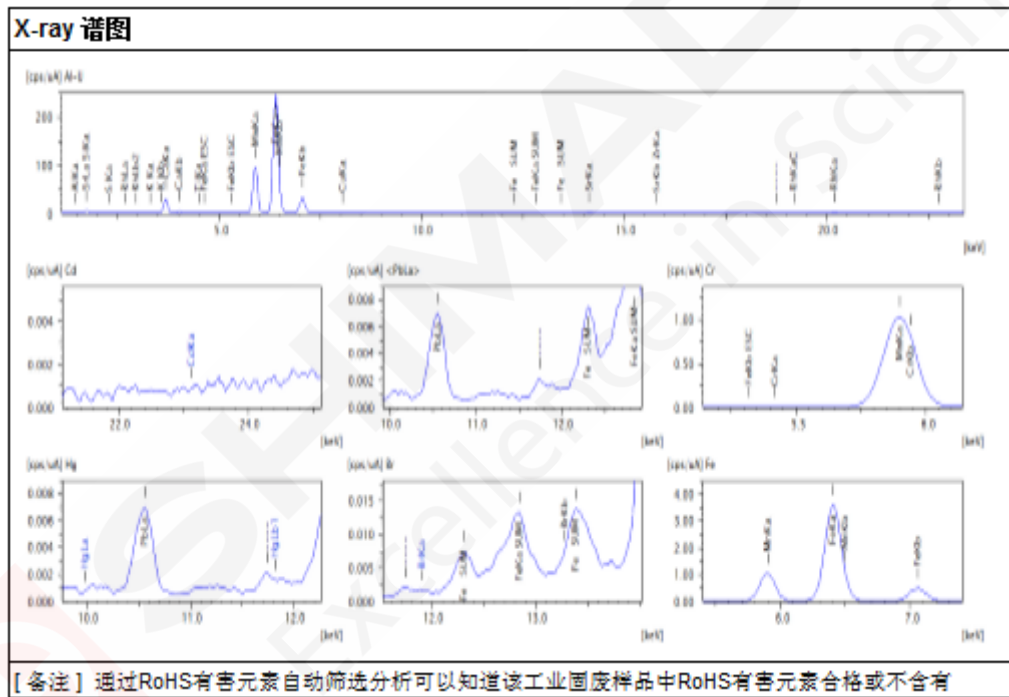
图 3. 定性分析结果及谱图

说明：通过 EDX-7200 对该工业固废样品进行定性-定量分析，就可知道该工业固废样品主要成分及贵金属回收的大致含量。

2.2 RoHS 有害元素自动筛选分析结果及相关谱图

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

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



3. 结论

本方法利用岛津EDX-7200能量色散型X射线荧光光谱仪,对工业固废的成分及有害元素的含有量进行初步分析,操作简捷,结果可靠,是一种行之有效的办法。

能量色散型 X 射线荧光光谱仪分析废旧锂电池中三元正极回收料成分

摘要: 新能源汽车的发展,带动了动力电池行业的发展,三元正极材料锂电池作为一种能量密度高的新型电池,被大量使用在新能源汽车上。锂电池的使用寿命一般为 4-6 年,经梯次利用可能延长几年使用寿命。逾期后报废的大量锂电池需要进行回收处理,锂电池正极回收料混合了正极活性材料、碳素等物质。锂电池中的有用金属资源等可以回收再利用,还可以做到对环境危害程度最小化。如何做到科学化、经济化的有效回收,需要对废旧锂电池中的三元正极回收料进行有效的检测,为回收过程工艺做好指导工作。本文使用岛津 EDX 荧光光谱仪,建立回收三元正极材料分析条件,利用样品的化学分析值做参考,校正工作曲线。该方法具有前处理简单,效率高、操作方便等优点。

关键词: 锂电池三元正极回收料 能量色散型X射线荧光分析仪

新能源汽车的发展,带动了锂电池行业的发展。三元材料电池是锂电池的主要种类。汽车三元材料电池一般在4-6年需要更换。对于三元材料电池,常用的回收手段仍为拆解。电池组成的拆解物中镍、钴、锰、锂、铜、铝等是具有较高经济价值的金属。由于镍、钴、锰等金属仍然是上游产业的稀缺资源,因此回收的镍、钴、锰、锂等可用于动力电池的再制造,三元电池的拆解未来具有很大市场潜力。

锂离子电池包含有正极、负极、电解质、隔膜等,其参考结构如图1。正极材料涂布在铝箔集流体上,涂布的正极材料中含有大约88%左右的三元活性材料(回收主体),7%-8%的乙炔黑导电剂,3%-4%的粘结剂,三元材料的活性成分主要为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 。负极材料90%为含碳物质,另外还有乙炔黑导电剂、粘结剂等组成。电解液由电解质和有机溶剂组成,电解质为六氟磷酸锂,有机溶剂为碳酸酯类。隔膜材料为多孔聚乙烯或者聚丙烯^[1]。

废旧锂离子电池的回收流程见图2,废旧三元锂电池经过盐水放电处理后,电池体被机械解体分散,筛选分类回收金属外壳等材料、负极回收料、正极回收料,三元正极回收料中的有用金属为主要的回收对象。为防止六氟磷酸锂水解产生氟化氢,三元正极回收料置于碱液中浸出,Al集流体随溶出液分离,得到正极活性材料混合物浸渣,再使用化学酸洗及沉淀手段萃取提纯得到含Ni、Co、Mn盐的化合物^[2]。正极活性材料的混合物浸渣为黑色粉末物质,其中含有较高的Ni、Co、Mn含量,也包含有碳杂质成分。正极活性材料的混合物浸渣的成分检测结果,可为酸洗工艺提供直接的决策依据。

不同回收来源的三元正极材料锂电池的正极活性材料含量不同,活性物质外的组分含量也可能存在差异。本文模拟三元正极回收料样品,采用煅烧的方法,除去混合物浸渣中的碳及有机成分,利用岛津EDX-7200X射线荧光分析仪,分析煅烧后的样品中Ni、Co、Mn成分,具有分析速度快、过程相对简单,结果可靠、环境友好的优点。

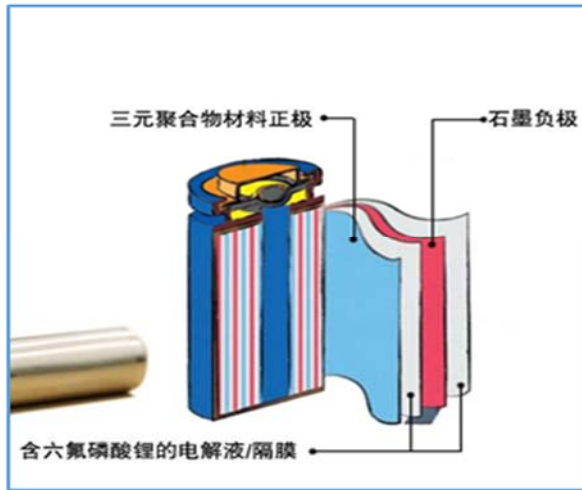


图 1. 锂电池结构图 (来源于网络)

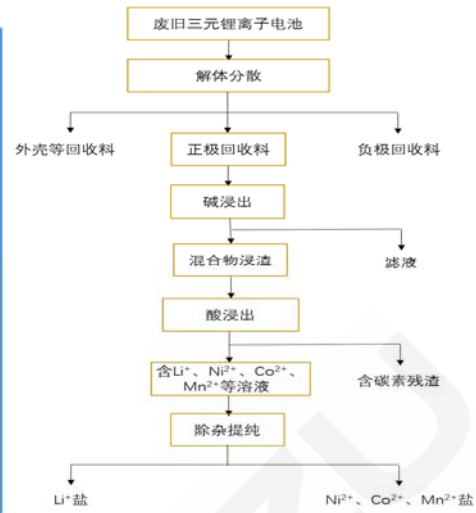


图 2. 废旧锂电池回收流程图

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 EDX-7200 能量色散型 X 射线荧光分析仪。



1.2 分析条件

靶材: Rh 滤光片: 5#
 准直器: 10 mm 电压: 50 kV
 电流: Auto 分析时间: 100 s

1.3 实验样品

原料样: 采用不同型号的三元正极材料样品为原料样, 组成为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$;

实验样: 以经过三元电池处理工艺, 完成酸浸提后的含碳素残留底物 (主要成分为乙炔黑导电剂、有机粘结剂等) 为添加物, 该添加物基本不再含有其他金属成分。将原料样和添加物充分混合均匀, 模拟配置成锂电池中的三元正极回收料---实验样品。

实验样品添加物的配置比例信息如表 1。

表 1. 配置实验样品的添加物比例

样品名称	HSL-1	HSL-2	HSL-3	HSL-4	HSL-5	HSL-6
添加物比例, %	15	10	20	10	20	10

1.4 样品前处理

锂电池中三元正极回收料样品中含有碳素粉末、PVDF 粘结剂等有机物成分, 有机物成分的组成元素不在 EDX 的测试范围内, 有机物的存在对测试存在影响。实验样品模拟了锂电池中三元正极回收料的组成方

式，也含有上述有机物成分。为消除碳素及有机物等成分的影响，实验样品前处理需要进行高温煅烧，操作方法为：实验样品放在陶瓷坩埚中，在 750°C 的高温炉中煅烧 1-1.5 小时。煅烧完成后，取出样品待冷却后，在压片机中压制成片。压片实验样品放置在迈拉膜上，在仪器中进行分析。

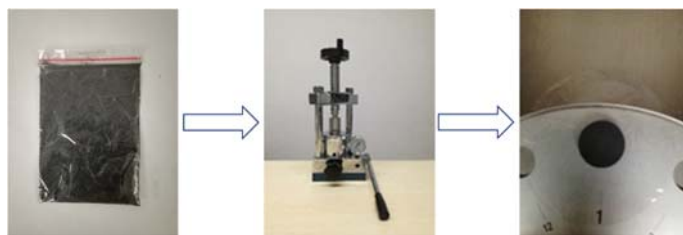


图 3. 样品压片放置图

2. 结果与讨论

2.1 工作曲线

采用不同型号的三元正极材料有值样品作为校准样，将粉末压片的校准样品放在迈拉膜上测试（防止粉末掉落），使用选定的分析条件测试校准样品，计算校准样品含量与测试强度的拟合工作曲线，采用 Lachance-Trail 方法，校正元素间的荧光吸收影响，以下为工作曲线截图 [3]。

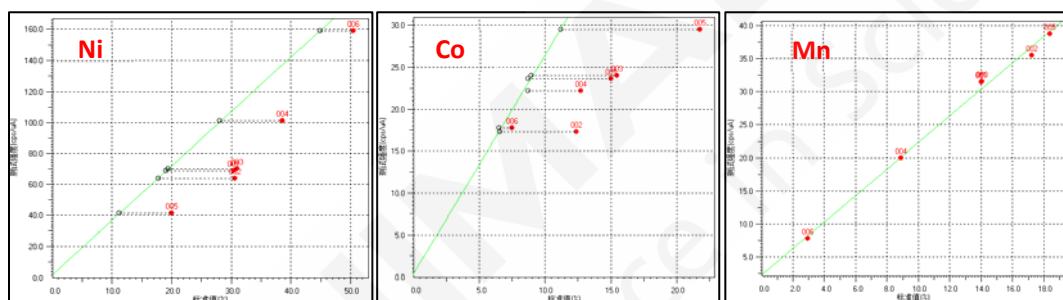


图 4. 分析条件工作曲线

2.2 分析结果

将三元正极材料原料样的压片样品、煅烧后的压片实验样品，使用 EDX-7200 仪器上的选定条件各自进行分析，样品分析结果如表 2 所示。表格中相同列的实验样品来源于同列的原料样品配置。

表 2. 样品分析结果

元素	项目	HSL-1	HSL-2	HSL-3	HSL-4	HSL-5	HSL-6
Ni, %	实验样	38.711	30.431	30.548	20.485	49.580	19.743
	原料样	38.840	30.794	30.794	20.340	49.868	20.001
	化学值	38.58	30.59	30.59	20.18	49.91	19.72
Co, %	实验样	12.062	15.401	15.474	21.742	7.516	21.867
	原料样	12.218	15.791	15.791	21.577	7.579	22.220
	化学值	12.21	15.59	15.59	21.77	7.53	21.93
Mn, %	实验样	8.869	14.286	14.408	17.773	2.753	17.446
	原料样	8.824	14.520	14.520	18.158	2.762	17.663
	化学值	8.88	14.22	14.22	18.19	2.92	17.36

2.3 结果讨论

废旧锂电池三元正极回收料中, 包含的活性物质为三元正极材料, 活性物质以外的成分为碳素和粘结剂等有机物质。不同来源的三元正极回收料, 其活性成分含量不同, 添加物的有机物含量存在差异。采用三元正极材料分析条件直接分析三元正极回收料样品, 活性物质以外的有机物成分对分析结果存在影响。采用将三元正极回收料煅烧的前处理方法, 可以去除活性物质以外的碳素等有机物成分, 消除活性物质以外的有机物对测试结果的影响。样品的分析结果表明, 煅烧后的三元正极材料回收料样品, 分析结果与三元材料原样的分析值一致性好, 表明该方法有较好可行性和适用性。

3. 结论

废旧锂电池中三元正极回收料, 利用高温煅烧法, 除去碳素、有机物等三元正极材料活性物质以外的成分。煅烧后的实验样, 组成基本和原料样一致。采用岛津 X 射线荧光光谱仪 EDX-7200 分析实验样, 分析结果和原料样比较一致性好。该方法具有分析速度快、操作方便、环境友好、分析结果准确可靠等诸多优点, 适用于锂电池回收工厂的现场快速分析。

4. 参考文献

- [1] 蒋力, 李德鹏, 徐羚, 李飞, 徐新, 高云芳. 废旧三元正极材料锂离子电池的资源化利用技术. 中国资源综合利用, 2013, 31 (11): 46-50.
- [2] 李长东, 余海军, 陈清后. 从废旧锂电池中回收制备三元正极材料的研究. 技术, 2011, 08: 62-65.
- [3] 刘建红. 锂离子电池三元材料中 Ni、Co、Mn 的成分分析. 应用报告, EDX-018.

离子色谱法测定固体废弃物中水溶性阴离子的含量

摘要: 本文使用岛津 HIC-ESP 离子色谱仪建立了离子色谱法测定固体废弃物中 F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻ 7 种水溶性阴离子的分析方法。本方法采用碳酸钠洗脱体系,使用岛津阴离子交换色谱柱 Shim-pack IC-SA2 以及新款阴离子膜抑制器 ICDS-40A,以电导检测器进行检测。以外标法定量,7 种阴离子在各自浓度范围内标准曲线的线性相关系数 R 均高于 0.999,准确度在 92.0-116.4%之间。对 0.5 mg/L 和 5 mg/L 的混合标准溶液进行连续分析,重复性结果(RSD%表示):七种阴离子在以上浓度下的保留时间 RSD 为 0.03%-0.08%,峰面积的 RSD 为 0.07%-3.08%,仪器的重复性良好。加标回收和精密度实验测试表明,方法准确度高,重复性好,适合固体废弃物中 7 种水溶性阴离子的快速准确检测。

关键词: 离子色谱 阴离子抑制器 固体废弃物

固体废物是指在生产,生活和其他活动过程中产生的丧失原有的利用价值或者虽未丧失利用价值但被抛弃或者放弃的固体、半固体和置于容器中的气态物品、物质以及法律、行政法规规定纳入废物管理的物品、物质。伴随着人类工业化生产的发展,我国固废环境污染问题日益严重。许多废渣中含有易溶于水的物质,可能造成水体及土壤的二次污染,影响生物生长,危害人体健康,因此对有害工业固体废物的监测显得尤为重要。与化学法相比较,采用离子色谱法测定固体废弃物浸出液中的无机阴离子,操作简便、快速、准确。

本研究采用岛津 HIC-ESP 离子色谱仪配置新款阴离子膜抑制器 ICDS-40A,结合 Shim-pack IC-SA2 色谱柱对环境废弃中水溶性阴离子进行测定。该系统稳定性好,重复性高,测定结果满足固体废弃物中 7 种水溶性阴离子的相关要求,供相关检测人员参考。

1. 实验部分

1.1 仪器

本实验采用岛津 HIC-ESP 离子色谱仪,LabSolutions Ver. 5.98 色谱工作站。

1.2 分析条件

色 谱 柱 : Shim-pack IC-SA2 色谱柱 (250 mm × 4.0 mm I.D., 9 μm,

P/N: 227-31020-06 岛津 (上海) 实验器材有限公司

流 动 相 : 12 mmol/L NaHCO₃, 0.6 mmol/L Na₂CO₃

流 速 : 1 mL/min 柱 温 : 30°C

进 样 体 积 : 25 μL 洗 脱 方 式 : 等度洗脱

2. 样品前处理

对照品溶液的制备:取7种水溶性阴离子F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻对照品适量,用水稀释成0.1 μg/mL、0.2 μg/mL、0.5 μg/mL、0.8 μg/mL、1 μg/mL、2 μg/mL、5 μg/mL、8 μg/mL、10 μg/mL 不同浓度的标准曲线溶液。

供试品溶液:某检测公司参照GB 5085.3-2007《危险废弃物鉴别标准固体废弃物水溶性阴离子的检测

标准》进行制备样品，记为UNK；由于样品UNK中Cl⁻含量过高，因此取UNK样品适量，用水稀释20倍，即为UNK (f=20)，待分析。

3. 结果与讨论

3.1 系统适用性试验

按照1.2中分析条件对2中对照品溶液进行测定，色谱图如图1所示。

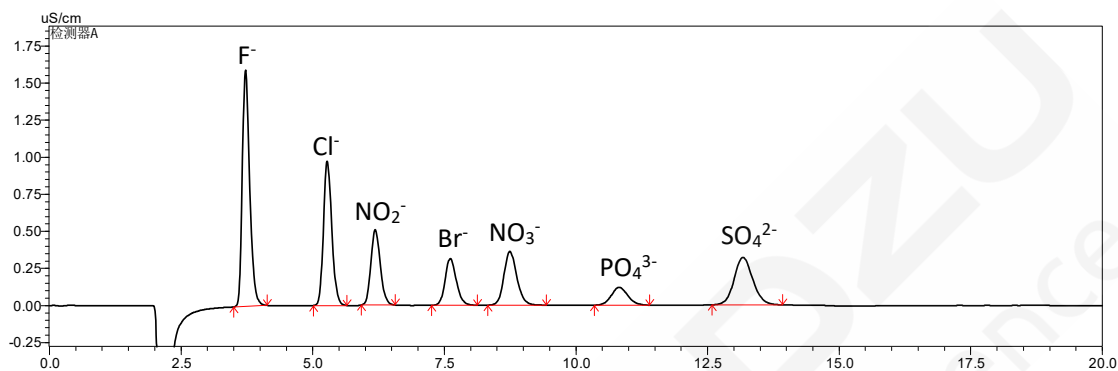


图 1. 对照品溶液色谱图 (1 µg/mL)

3.2 专属性试验

取空白溶剂25 µL进行测定，色谱图如图2所示。空白溶剂F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻出峰位置无明显色谱峰，不干扰含量测定。

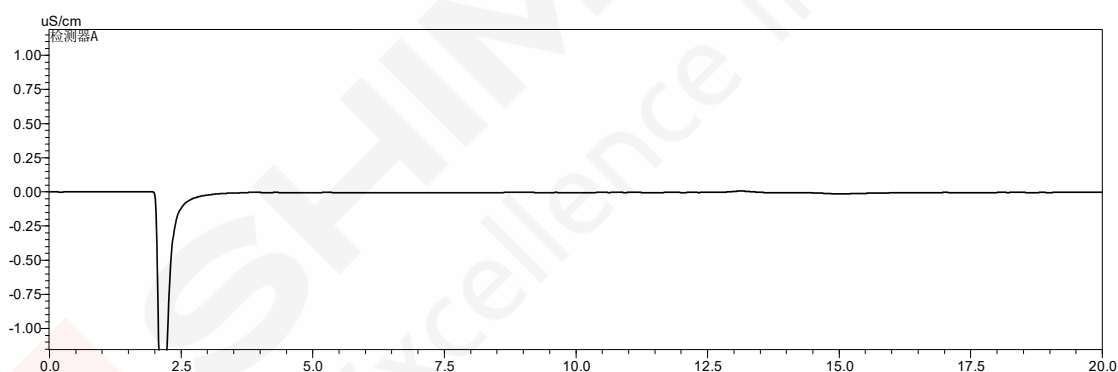


图 2. 空白溶剂色谱图

3.3 线性试验

将对照品溶液按照1.2分析条件进行测定，以7种水溶性阴离子的浓度为横坐标，以峰面积为纵坐标，进行线性回归分析，在0.1-10 µg/mL范围内，线性良好，线性相关系数均>0.999，准确度在92.0-116.4%之间，线性方程、相关系数见表1。

表 1. 7 种水溶性阴离子标准曲线参数 (线性回归)

序号	化合物	线性范围 (µg/mL)	校准曲线	准确度(%)	相关系数 r
1	F ⁻	0.1-10	Y=17343.9X-469.475	93.1-115.8	0.9996
2	Cl ⁻	0.1-10	Y=11608.0X-147.647	93.8-111.2	0.9996
3	NO ₂ ⁻	0.1-10	Y=6848.16X-204.185	95.5-110.2	0.9998
4	Br ⁻	0.1-10	Y=4937.26X-81.1288	96.5-106.1	0.9999

5	NO ³	0.1-10	Y=6540.15X-105.901	96.6-106.0	0.9999
6	PO ₄ ³⁻	0.1-10	Y=3132.73X-235.791	92.0-116.4	0.9994
7	SO ₄ ²⁻	0.1-10	Y=8109.11X+181.532	95.3-108.1	0.9998

3.4 精密度试验

按照 1.2 分析条件，分别取 0.5 μg/mL、5 μg/mL 对照品溶液上机测试，并计算各化合物保留时间和峰面积的相对标准偏差 (RSD)，以评价系统的检测结果的重复性，色谱图如图 3、图 4 所示。表 1 结果显示，目标物保留时间和峰面积的 RSD 分别在 0.03%-0.08%和 0.07%-3.08%之间。精密度实验结果表明，HIC-ESP 离子色谱仪具有良好的精密度。

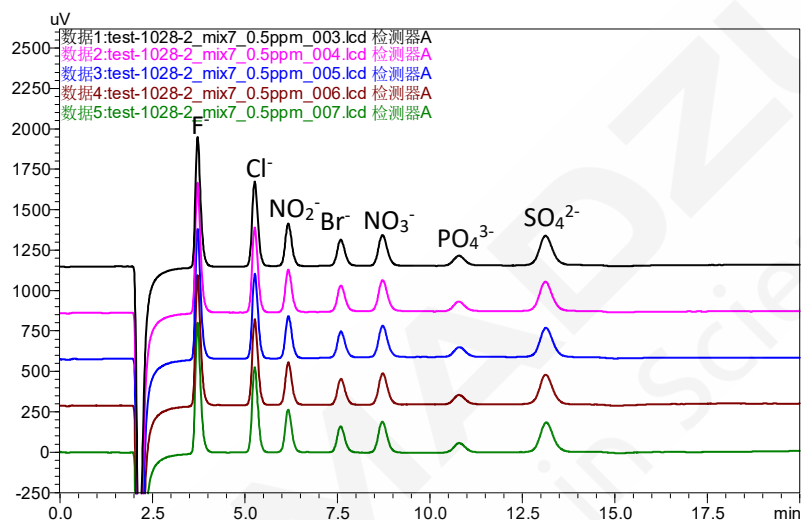


图 3. 对照品溶液(0.5 μg/mL)重复性色谱图 (n=6)

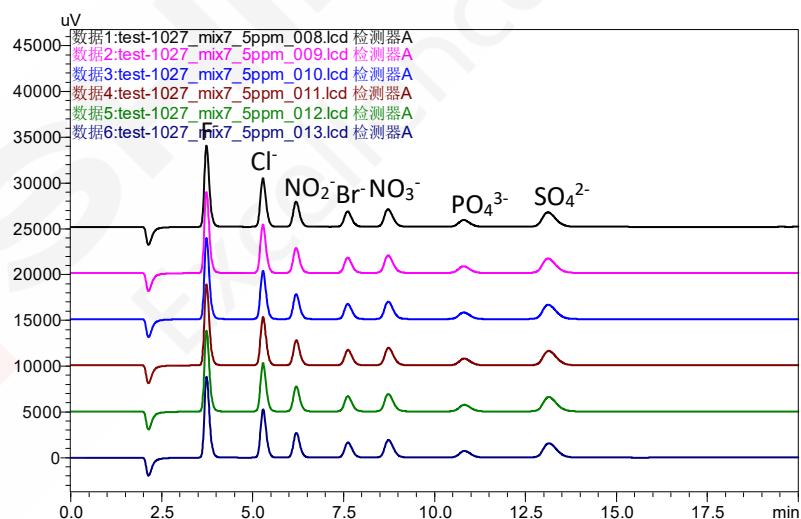


图 4. 对照品溶液(5 μg/mL)重复性色谱图 (n=6)

表 2. 精密度试验结果

序号	化合物	RSD% (0.5 μg/mL)		RSD% (5 μg/mL)	
		保留时间	峰面积	保留时间	峰面积
1	F ⁻	0.04	0.41	0.04	0.07
2	Cl ⁻	0.04	0.64	0.04	0.07
3	NO ₂ ⁻	0.04	0.30	0.05	0.08

4	Br ⁻	0.03	0.79	0.05	0.17
5	NO ₃ ⁻	0.03	1.50	0.06	0.27
6	PO ₄ ³⁻	0.06	3.08	0.08	0.17
7	SO ₄ ²⁻	0.04	1.50	0.08	0.07

3.5 样品测定

对照品溶液与供试品溶液各进样 25 μL 进行测定，供试品溶液 UNK、UNK (f=20) 色谱图分别如图 5、如图 6 所示。以外标法计算供试品含量，定量结果如表 3 所示。

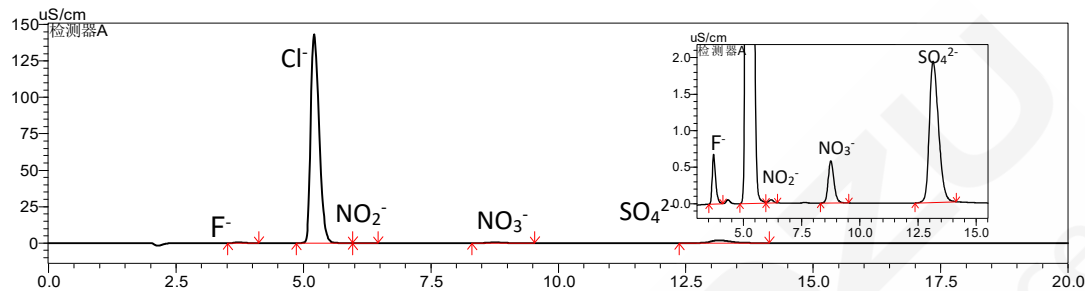


图 5. 供试品溶液 UNK 色谱图

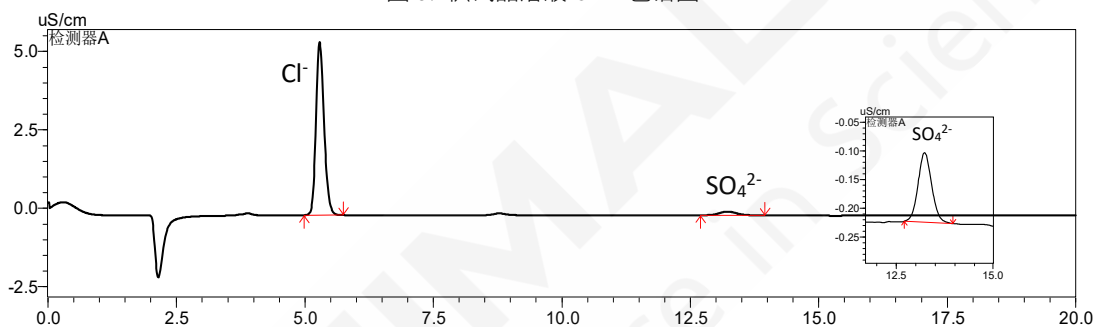


图 6. 供试品溶液 UNK (f=20) 色谱图

表 3. 供试品溶液测试结果

样品名称	7 种水溶性阴离子含量 (μg/mL)						
	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
UNK	0.437	-	0.123	N.D.	1.549	N.D.	6.537.
UNK(f=20)	N.D.	5.241	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.341

注：N.D. 表示未检出，样品中 Cl⁻ 含量过高，采用稀释 20 倍后定量。

3.6 回收率试验

在样品 UNK、UNK (f=20) 中添加 F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻ 标样，配制 1 μg/mL 的样品，进行加标回收试验。经测试 7 种水溶性阴离子的回收率在 84%-116.2% 之间，色谱图如图 7、图 8 所示。

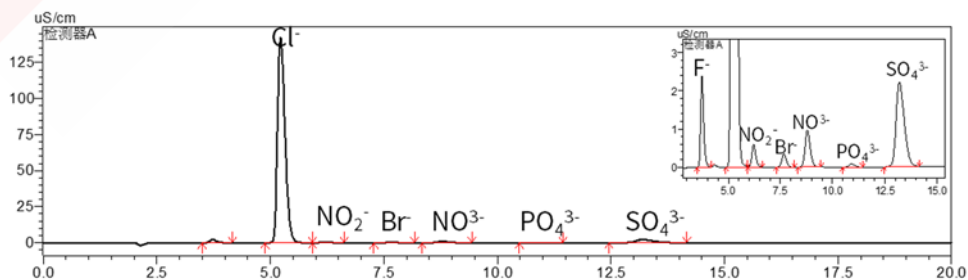


图 7. 1 μg/mL UNK 色谱图

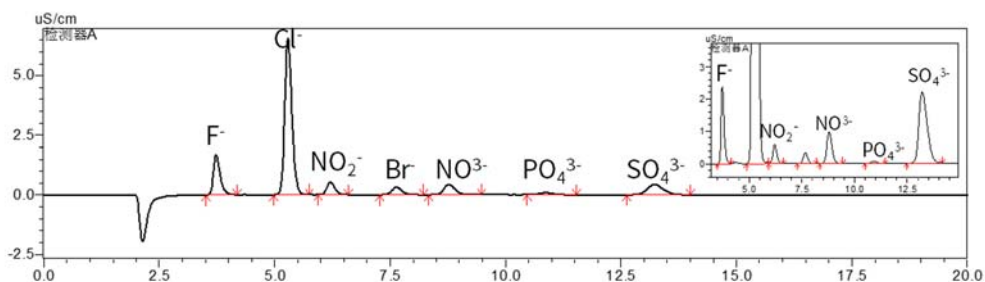


图 8. 1 µg/mL UNK (f=20) 色谱图

表 4. 供试品溶液测试结果

样品名称	7 种水溶性阴离子回收率 (加标浓度: 1 µg/mL)						
	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
UNK	98.6%	-	101%	105.5%	101.2%	84%	95.2%
UNK(f=20)	102.7%	96.5%	99.6%	100.7%	116.2%	85.6%	98%

4. 结论

本研究采用岛津 HIC-ESP 离子色谱仪配置新款阴离子膜抑制器 ICDS-40A, 结合 Shim-pack IC-SA2 色谱柱对环境废弃中水溶性阴离子进行测定。实验结果表明系统适用性试验、专属性、线性及精密度试验结果均满足 F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻测定要求, 本色谱系统可用于对固体废弃物浸出液中 F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻含量测定, 供相关检测人员参考。

离子色谱法测定水质中 8 种无机阴离子的含量

摘要: 本文参考国家环境保护标准 HJ 84-2016《水质 无机阴离子 (F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻) 的测定 离子色谱法》的相关条件, 采用岛津 Essentia IC-16 离子色谱仪对污水中 F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻ 含量进行测定。实验结果显示: 对照品溶液重复进样 6 次, 8 种无机阴离子色谱峰保留时间和峰面积的 RSD 在 0.01%-0.16%和 0.11%-3.06%之间, 仪器精密度良好; 以外标法定量, F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻ 的线性范围为 0.1-40.0 μg/mL, PO₄³⁻ 线性范围为 0.5-40.0 μg/mL, 8 种阴离子线性相关系数均大于 0.999, 准确度在 86.7-114.8%之间; 对污水样品进行加标回收实验, 回收率在 88.2%-109.8%之间。本方法准确度高, 重复性好, 适合污水中 8 种无机阴离子含量的快速测定。

关键词: 离子色谱 HJ 84-2016 含量测定

技术特点:

- ❖ 使用离子色谱法实现水中包括亚硫酸根在内的8种无机阴离子的同时定量测定。
- ❖ 丰富Essentia IC-16离子色谱仪的应用范围。

水污染指污染物进入河流、湖泊、海洋或地下水中, 使水质和底泥的物理、化学性质或生物群落组成发生变化, 造成水质恶化, 降低水体的使用价值和功能, 危害人体健康或者破坏生态环境的现象。随着人们环境保护意识的不断增强, 对水污染问题也越来越重视。无机阴离子是水质的一项重要指标, 对其含量检测是水质监测的关键部分。工业废水、生活污水对饮用水水源的污染问题依然存在, 使饮用水水源中的杂质成分越来越复杂, 不仅会威胁人体生命健康, 还会对生态环境造成难以估计的破坏。

本研究参考 HJ 84-2016 标准, 采用岛津 Essentia IC-16 离子色谱仪对污水中 F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻ 含量进行测定。该系统稳定性好, 重复性高, 测定结果满足水质中 8 种无机阴离子的相关要求, 供相关检测人员参考。

1. 实验部分

1.1 仪器

系统控制器	: CBM-20Alite	自动进样器	: SIL-16i
柱温箱	: CTO-20A	输液泵	: LC-16i
脱气机	: DGU-20A _{3R}	抑制器	: AS-1000
检测器	: CDD-10A _{VP}	色谱工作站	: LabSolutions Ver. 5.118

1.2 分析条件

色谱柱	: Shodex IC SI-40D (150 mm × 4.0 mm)		
流动相	: 28 mmol/L KOH 溶液		
流速	: 0.7 mL/min	柱温	: 30 °C
进样体积	: 25 μL	洗脱方式	: 等度洗脱
抑制电流	: 60 mA		

2. 样品前处理

对照品溶液的制备：取8种无机阴离子F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻对照品适量，用水稀释成0.1 μg/mL、0.2 μg/mL、0.5 μg/mL、1 μg/mL、2 μg/mL、5 μg/mL、10 μg/mL、20 μg/mL、40 μg/mL不同浓度的校准曲线溶液。

供试品溶液的制备：取污水样品适量，滤过，取续滤液，记为UNK，待分析。

3. 结果与讨论

3.1 对照品及溶剂空白色谱图

按照1.2中分析条件对2中对照品溶液进行测定，色谱图如图1所示。

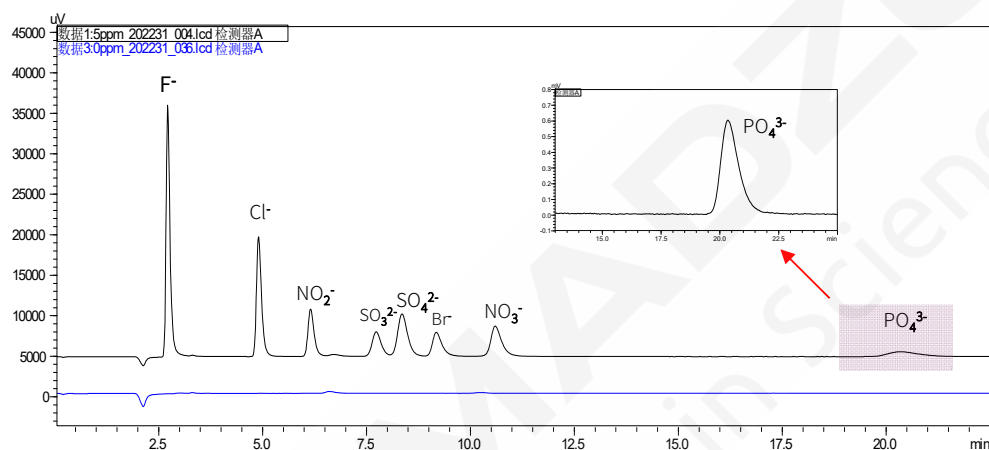
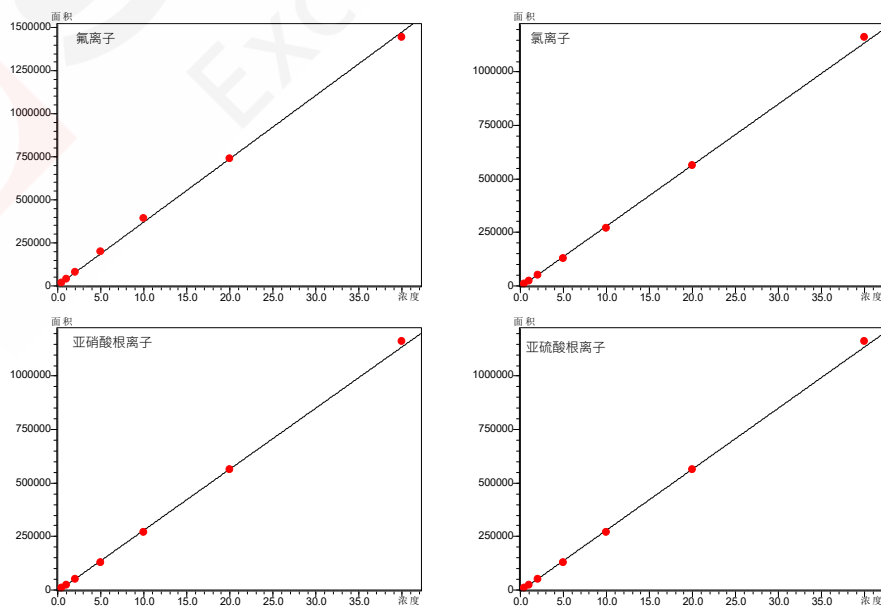


图 1. 对照品溶液 (5 μg/mL) 及溶剂空白色谱图

3.2 线性

将对照品溶液按照1.2分析条件进行测定，以8种无机阴离子的浓度为横坐标，以峰面积为纵坐标，进行线性回归分析，F⁻、NO₂⁻、Br⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、SO₃²⁻的线性范围为0.1-40.0 μg/mL，PO₄³⁻的线性范围为0.5-40.0 μg/mL，线性良好，线性相关系数均大于0.999，标准曲线见图2。准确度在86.7-114.8%之间，线性方程、相关系数见表1。



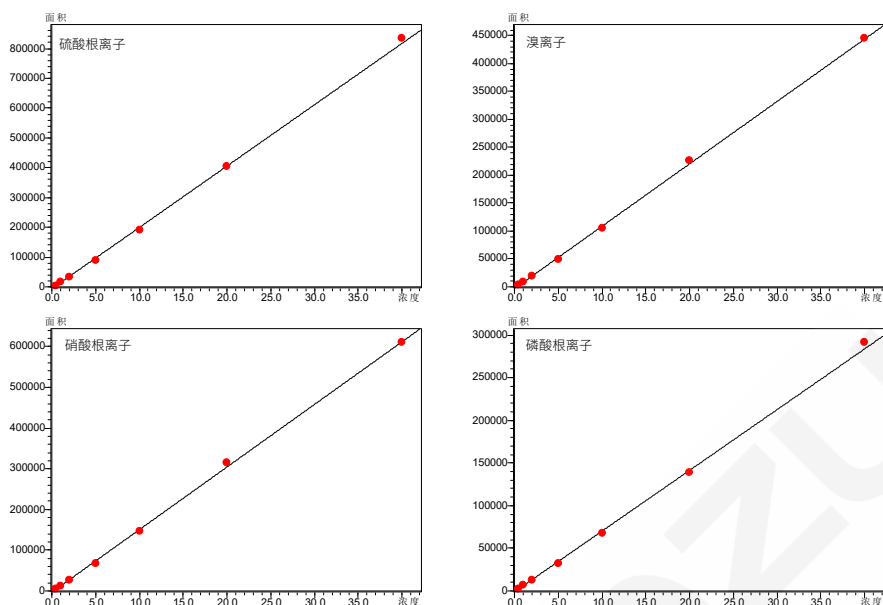


图 2. 八种阴离子标准曲线

表 1. 8 种无机阴离子校准曲线参数

序号	测定离子	线性范围 ($\mu\text{g/mL}$)	校准曲线	准确度(%)	相关系数 r
1	F^-	0.1-40	$Y = 37014.7X + 1002.72$	86.7-105.8	0.9991
2	Cl^-	0.1-40	$Y = 28,580.3X - 5,814.46$	92.4-114.8	0.9993
3	NO_2^-	0.1-40	$Y = 14308.5X - 931.011$	91.9-114.5	0.9992
4	SO_3^{2-}	0.1-40	$Y = 10644.7X - 1285.22$	92.7-112.6	0.9991
5	SO_4^{2-}	0.1-40	$Y = 20133.9X - 778.937$	91.5-106.6	0.9995
6	Br^-	0.1-40	$Y = 10981.9X - 867.790$	92.3-105.0	0.9993
7	NO_3^-	0.1-40	$Y = 15262.7X - 1819.83$	92.5-106.1	0.9994
8	PO_4^{3-}	0.5-40	$Y = 7118.92X - 979.365$	92.4-106.2	0.9992

3.3 重复性

按照 1.2 分析条件，分别取 $1\ \mu\text{g/mL}$ 、 $5\ \mu\text{g/mL}$ 对照品溶液上机测试，并计算各化合物保留时间和峰面积的相对标准偏差 (RSD)，以评价系统的检测结果的重复性，表 2 结果显示，目标物保留时间和峰面积的 RSD 分别在 0.01%-0.16% 和 0.11%-3.06% 之间。精密度实验结果表明，Essentia IC-16 离子色谱仪具有良好的精密度。

表 2. 精密度试验结果 (n=6)

序号	待测离子	RSD% ($1\ \mu\text{g/mL}$)		RSD% ($5\ \mu\text{g/mL}$)	
		保留时间	峰面积	保留时间	峰面积
1	F^-	0.01	0.32	0.01	0.12
2	Cl^-	0.02	0.42	0.02	0.11
3	NO_2^-	0.02	0.40	0.02	0.40
4	SO_3^{2-}	0.07	0.94	0.08	0.74
5	SO_4^{2-}	0.08	0.43	0.09	0.30
6	Br^-	0.02	1.90	0.02	0.72
7	NO_3^-	0.02	2.85	0.02	0.59
8	PO_4^{3-}	0.16	3.06	0.15	1.97

3.4 样品测定

对照品溶液与供试品溶液各进样 10 μL 进行测定，供试品溶液 UNK 色谱图如图 3 所示。以外标法计算供试品含量，定量结果如表 3 所示。

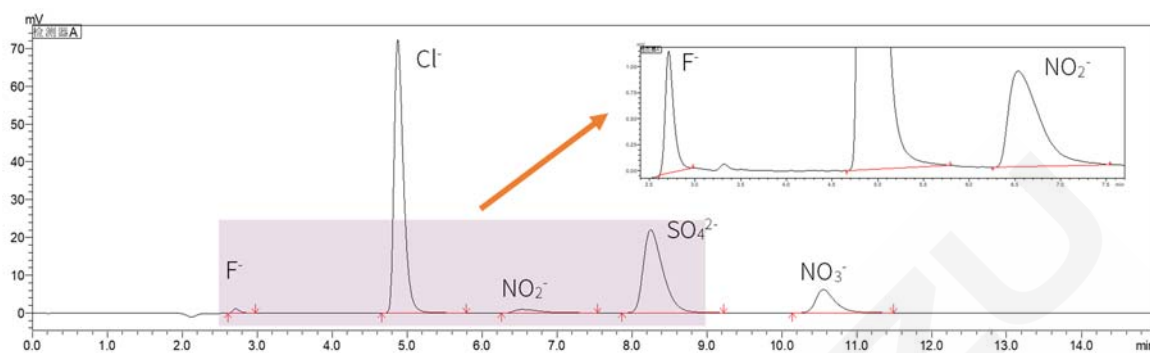


图 3. 供试品溶液 UNK 色谱图

3.5 加标回收率

在样品 UNK 中添加 F⁻、Cl⁻、SO₃²⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻ 标样，加标浓度为 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，进行加标回收试验。经测试 8 种无机阴离子的回收率在 88.2%-109.8% 之间，加标回收率如表 3 所示。

表 3. 供试品溶液测试结果

离子	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻
待测样品 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	0.33	20.00	5.90	N.D.	18.77	N.D.	8.53	N.D.
加标回收率 % (加标浓度: 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$)	105.8%	109.8%	95.7%	94.0%	106.8%	89.7%	104.5%	88.2%

注：N.D. 表示未检出。

4. 结论

本文参考 HJ 84-2016 《水质 无机阴离子 (F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻) 的测定 离子色谱法》的相关条件，采用岛津 Essentia IC-16 离子色谱仪建立污水中 F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、SO₃²⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻ 含量测定方法。结果显示线性、精密度及加标回收率试验结果均满足相关测定要求，本方法可用于污水中相关离子含量测定，供相关检测人员参考。

紫外可见分光光度计测试土壤中氨氮含量

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

关键词：紫外可见分光光度计 环境 土壤 氨氮

氨氮 ($\text{NH}_3\text{-N}$) 以游离氨 (NH_3) 或铵盐 (NH_4^+) 形式存在于水中，主要来源为生活污水中含氮有机物受微生物作用的分解产物，某些工业废水如焦化废水和合成氨化肥厂废水等。近年来我国已经成为世界上施用化肥最多的国家，这些氮肥在土壤中积累并淋失致使土壤中氨氮污染日趋严重。有文献报道，化肥污染主要有三个方面，一是化肥中的氮元素等进入大气后，增加了“温室气体”，导致温度升高；二是残留在土壤中的化肥被暴雨冲刷后汇入水体，加剧了水体的“富营养化”，导致水草繁生，许多水塘、水库、湖泊因此变臭，成为“死水”；三是一旦土壤中某种营养元素过多，还会造成土壤对其他元素的吸收性能下降，从而破坏了土壤的内在平衡。氨氮是土壤中一项主要污染因子，用化工污水对农田进行灌溉，会导致农作物受到严重危害。但在实践中，当发现农作物已经受到危害时，却发现土壤中氨氮含量却很低。因此，对土壤中硝酸盐氮、亚硝酸盐氮、氨氮进行监测能够掌握其污染状况。

本文参考 HJ 634-2012《土壤 氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮的测定 氯化钾溶液提取-分光光度法》对土壤中氨氮进行测试。

1. 实验部分

1.1 原理

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

1.2 仪器及器皿

岛津 UV-2600i, 10 mm 石英比色皿

容量瓶：若干

离心机

样品筛：5 mm

振荡器

1.3 试剂

氯化铵（分析纯）

苯酚（分析纯）

二水柠檬酸钠（分析纯）

浓硫酸： $\rho=1.84\text{ g/mL}$ （分析纯）

二氯异氰尿酸钠（分析纯）

氯化钾（分析纯）

氢氧化钠（分析纯）

纯水

1.4 试剂配制

1.4.1 氯化铵标准贮备液 (200 mg/L)：称取 0.764 g 氯化铵，用适量水溶解，加入 0.3 mL 浓硫酸，冷却后，转移至 1000 mL 容量瓶中，定容，摇匀。该溶液在避光、4℃下可以保存一个月。

1.4.2 氯化铵标准使用液 (10 mg/L)：吸取 5 mL 氯化铵标准贮备液 (1.4.1) 置于 100 mL 容量瓶内，定容，

摇匀。用时现配。

1.4.3 苯酚溶液：称取 7 g 苯酚溶于 100 mL 水中。该溶液贮存于棕色玻璃瓶中，在室温条件下可以保存一年。

1.4.4 二水硝普酸钠：称取 0.08 g 二水硝普酸钠溶于 100 mL 水中。该溶液贮存于棕色玻璃瓶中，在室温条件下可以保存三个月。

1.4.5 缓冲溶液：称取 28 g 二水柠檬酸钠及 2.2 g 氢氧化钠，溶于 50 mL 水中，移入 100 mL 容量瓶中，用水定容，混匀。

1.4.6 硝普酸钠-苯酚显色剂：量取 15 mL 二水硝普酸钠溶液及 15 mL 苯酚溶液和 750 mL 水中，混匀。该溶液临用时现配。

1.4.7 二氯异氰尿酸钠显色剂：称取 0.5 g 二氯异氰尿酸钠溶于 100 mL 缓冲溶液（1.4.5）中，4℃下可以保存一个月。

1.4.8 氯化钾溶液：称取 74.55 g 氯化钾，用适量水溶解，移入 1000 mL 容量瓶，用水定容，混匀。

1.5 标准样品测定

1.5.1 分别量取 0、0.10、0.20、0.50、1.00、2.00、3.50 mL 氯化铵标准使用液于 100 mL 容量瓶，定容，混匀，制备标准系列，氨氮含量分别为 0、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、35.0 μg。

1.5.2 向标准系列中加入 40 mL 硝普酸钠-苯酚显色剂，充分混合，静置 15 min。然后加入 1.00 mL 二氯异氰尿酸钠显色剂，充分混合，在 15~35℃条件下至少静置 5h。于 630 nm 波长处，以空白为参比，测量吸光度值。测得的吸光度值为纵坐标，氨氮含量为横坐标，绘制校准曲线。

1.6 土壤测定

1.6.1 试料制备：将采集后的土壤样品去除杂物，手工混匀，过样品筛。过筛后样品分成两份，一份用于测定干物质含量（参考 HJ 613-2011《土壤 干物质和水分的测定 重量法》），另一份用于测定待测组分含量。

1.6.2 试样制备：称取 40.0 g 试料，放入 500 mL 聚乙烯瓶中，加入 200 mL 氯化钾溶液，在 20℃振荡器中振荡提取 1h。转移约 60 mL 提取液于 100 mL 聚乙烯离心管中，在 3000 r/min 的条件下离心分离 10 min。然后将约 50 mL 上清过滤后液转移至瓶中。

1.6.3 测定：量取 10 mL 试样（1.6.2）到 100 mL 容量瓶中，按照标准样品（1.5）比色步骤测定吸光度值。同时做空白实验及加标实验，方法同 1.6。

2. 结果与讨论

2.1 标准样品测定结果

表 1. 氯化铵标准系列

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

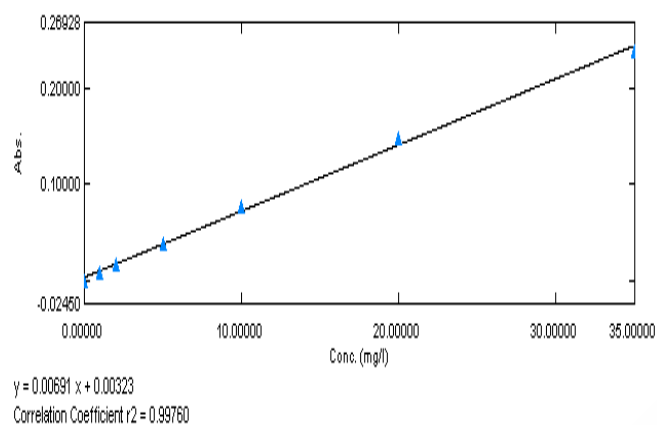


图 1. 氯化铵标准曲线

2.2 样品测定结果

根据 HJ 634-2012《土壤 氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮的测定 氯化钾溶液提取-分光光度法》和 HJ 613-2011《土壤 干物质和水分的测定 重量法》进行计算，该土壤中氨氮含量为 16.1 mg/kg。

2.3 回收率测定

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

表 2. 样品回收率实验结果

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

2.3 精密度测定

对样品重复测试 11 次，计算得到其 RSD 为 0.325%。

3. 结论

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

紫外分光光度法测定土壤中的氰化物含量

摘要：本文参考标准 HJ745-2015《土壤 氰化物和总氰化物的测定 分光光度法》，采用紫外分光光度法测定了土壤中氰化物含量，实验结果表明，该方法简单快捷，对评价土壤中氰化物的污染程度有着很好的指导作用。

关键词： 十二五 环境 土壤 氰化物 紫外分光光度法

氰化物是一种含有氰基 ($-C\equiv N$) 的化合物，可分为无机氰化物和有机氰化物两种，广泛存在于自然界，尤其是生物界。土壤中也普遍含有氰化物，并随土壤的深度增加而递减，其含量为 $0.003\sim 0.130\text{ mg/kg}$ ，天然土壤中的氰化物主要是来自土壤腐殖质。人类的活动也导致氰化物的形成。环境中的氰化物主要来自工业“三废”，也有来自于含氰的杀虫剂或药剂污染，但以前者为主。汽车尾气和香烟的烟雾中都含有氰化氢，燃烧某些塑料也会产生氰化氢。

目前氰化物主要通过分光光度法测定，包括异烟酸-巴比妥酸分光光度法、异烟酸-吡唑啉酮分光光度法和吡啶-巴比妥酸分光光度法三种方法。由于试剂毒性及反应条件限制，本文参考 HJ745-2015《土壤 氰化物和总氰化物的测定 分光光度法》，选取异烟酸-巴比妥酸分光光度法进行测定。

1. 实验部分

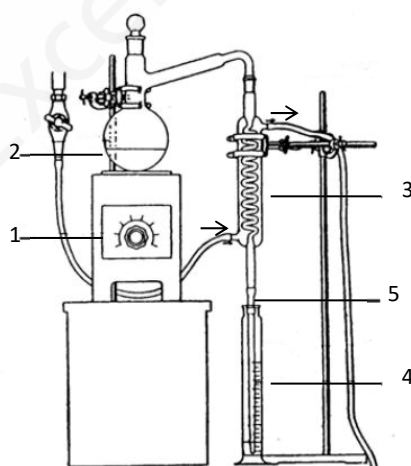
1.1 实验原理

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

1.2 仪器配置

UV-2700i (岛津)

10 mm 石英比色皿



1.电炉 2.蒸馏瓶 3.冷凝管 4.接受瓶 5.馏出液导管

图 1. 样品提取装置示意图

1.3 试剂

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

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

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

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

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

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

1.3.7 磷酸二氢钾溶液 ($\text{pH}=4$)。

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

1.3.8 异烟酸—巴比妥酸显色剂

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

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

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

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

2. 测定步骤

2.1 工作曲线的测定

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

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

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

2.2 样品前处理

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

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

同时制备试剂空白, 得到空白试验试样 “B” 待测。

3. 实验结果

3.1 线性方程

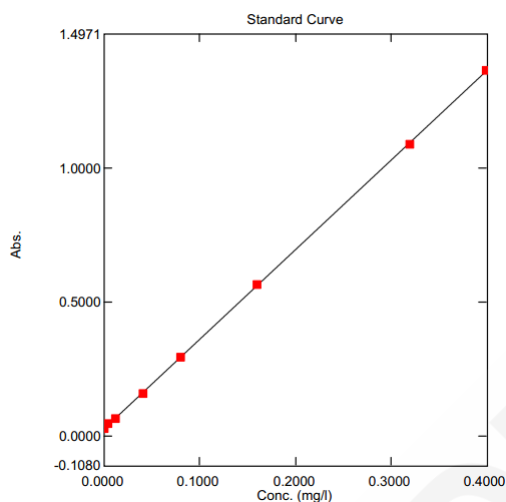


图 2. 工作曲线

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

3.2 样品测试结果

在同等实验条件下对土壤样品进行测试，结果为未检出。

4. 结论

本文参考标准 HJ745-2015《土壤 氰化物和总氰化物的测定 分光光度法》，采用紫外分光光度法测定了土壤中氰化物含量。该方法简单快捷，对评价土壤中氰化物的污染程度有着很好的指导作用。

4.4 新污染物



随着污染防治攻坚战任务的稳步推进，我国环境质量持续改善。然而，一些不易察觉、不易降解、不易代谢、具有多种生物毒性的新污染物，成为新的重大隐患，威胁着人民群众的身体健康安全。重视新污染物治理，向具有更加长期、隐蔽性危害的新污染物治理阶段发展已是必然的选择。本部分内容主要介绍岛津相关仪器在新污染物（包括 POPs、EDCs、抗生素和微塑料）检测方面的部分应用，以供相关行业人员参考。

4.4.1 持久性有机污染物 (POPs)

LCMS-QTOF 测定水质中氯化石蜡

摘要: 短链氯化石蜡 (SCCPs) 是一种新型污染物, 具有持久性、生物富集性以及潜在生物毒性。本研究使用岛津 LCMS-9050 超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱联用仪, 建立了水质中 SCCPs 的分析方法。通过氯含量-总响应因子作图, 线性拟合相关系数良好($R>0.93$); 标准品溶液重复进样 6 次, 实测氯浓度的相对标准偏差在 3% 以内; 对空白样品进行加标回收率测试, 实测氯浓度在 83.2%~84.4%。该方法仪器分析重现性好、结果较可靠, 可有效应对水质样品中 SCCPs 的测定。

关键词: LCMS-Q-TOF 短链氯化石蜡 水质

技术特点:

- ❖ 通过 LCMS-9050 的高分辨特性, 避免中链氯化石蜡等其它环境污染物对检测的干扰及影响。
- ❖ 氯含量-总响应因子线性拟合定量分析未知样品。

短链氯化石蜡(SCCPs, 碳原子数 10-13 个)是一类人工合成的直链正构烷烃氯代衍生物。SCCPs 由于其具有持久性、生物富集性以及潜在生物毒性, 而引起高度关注, 被 IARC 归为 2B 类致癌物。全球主要市场均通过立法限制 SCCP 在成品中的使用, 2017 年 4 月, SCCPs 被正式列入关于持久性有机污染的《斯德哥尔摩公约》受控名单(附录 A)中。2022 年 12 月, SCCPs 纳入到生态环境部发布的《重点管控新污染物清单(2023 年版)》, 标志着 SCCPs 的治理不仅是科研领域的前沿热点问题, 如今更是提升到了“国策”的高度。

由于 CPs 中部分低氯取代的 MCCPs 和高氯取代的 SCCPs 具有相近分子量, 目前的色谱技术无法将其各个化合物分离, 用低分辨质谱也无法区分, 采集所得的信号呈一鼓包形式, 定量时以某一保留时间段的峰合并计算, 且短链易受到中链的干扰, 定量不准确。因此本研究采用高分辨质谱准确测定异构体的精确分子量来达到分辨不同异构体的目的。本文使用岛津 LCMS-9050 超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱联用仪, 建立了水质中 SCCPs 的分析方法。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 LCMS-9050 超高效液相色谱四极杆飞行时间质谱联用仪, 具体配置为:

系统控制器	: CBM-40lite	脱气机	: DGU-403
输液泵	: LC-40B XR × 2	柱温箱	: CTO-40S
自动进样器	: SIL-40C XR	质谱仪	: LCMS-9050
色谱工作站	: LabSolutions Ver. 5.118		

1.2 分析条件

液相色谱条件

色谱柱：Shim-pack Scepter C18-120 (50 mm x 2.1 mm I.D., 1.9 μ m)，岛津（上海）实验器材有限公司，P/N: 227-31012-03

流动相：A:10 mM 的乙酸铵水溶液; B:甲醇

进样体积：5 μ L

流速：0.5 mL/min

洗脱方式：梯度洗脱，初始浓度为 B 相 40%，时间程序见表 1。

柱温：40°C

洗针液：甲醇/水=1:1 (v:v)

表 1. 液相梯度时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
2.00	Pumps	Pump B Conc.	40
4.00	Pumps	Pump B Conc.	100
6.50	Pumps	Pump B Conc.	100
7.00	Pumps	Pump B Conc.	40
10.50	Controller	Stop	

质谱条件

离子化模式：ESI-

接口电压：-3.5 kV

接口温度：300°C

D L 温度：250°C

扫描模式：MS (m/z 200-1000)

雾化气流速：3.0 L/min

干燥气流速：10.0 L/min

加热气流速：10.0 L/min

加热模块温度：400°C

1.3 样品前处理

样品前处理流程如图1所示：

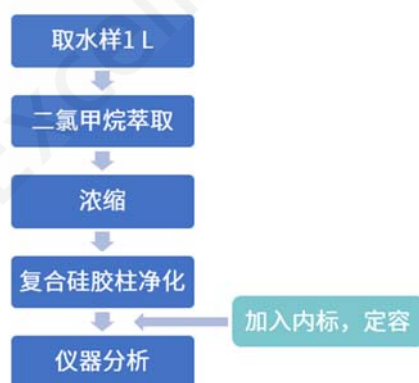


图 1. 样品前处理流程示意图

1.4 SCCPs 标准溶液配制

使用氯含量-总响应因子校正曲线法定量样品中的SCCPs，将10 μ g/mL氯含量为51.5%、55.5%、63%的3种标准溶液前两种等体积混合，后两种等体积混合，配制出氯含量为53.5%和59.25%的2种标准溶液，即获得5种氯含量的标准溶液。向上述5种氯含量的标准溶液中分别加入20 μ L内标溶液（对羟基苯甲酸丁酯-d₉，浓度10.0 μ g/mL），得到系列浓度SCCPs标准溶液。

2. 结果与讨论

2.1 SCCPs 总离子流图

将 1.4 中标准品溶液按照 1.2 分析条件上机分析，5 种不同氯含量的短链氯化石蜡标准品色谱图如图 2 所示。

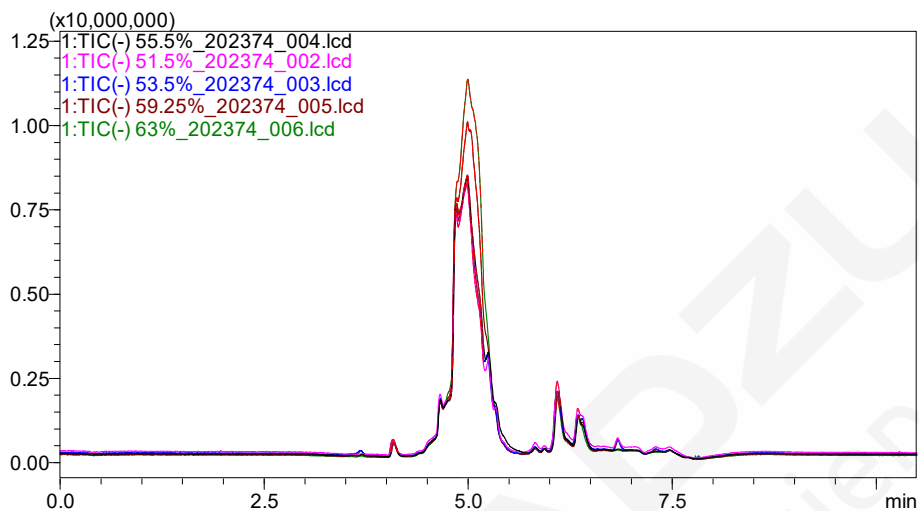


图 2. 5 种不同氯含量的短链氯化石蜡（浓度 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）标准品色谱图

2.2 SCCPs 同族体信息

本研究包含 C_{10-13} 和 Cl_{4-12} 组合范围内的 36 个同族体和 1 个内标，其信息如表 2 所示，典型 SCCPs 同族体的 EIC 图如图 3 所示。

表 2. 短链氯化石蜡同系物及内标保留时间及定量离子

No.	名称	定量离子(m/z)	No.	名称	定性离子(m/z)
1	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Cl}_4$	277.0079	19	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{Cl}_4$	305.0403
2	$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Cl}_5$	312.9665	20	$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{Cl}_5$	340.9978
3	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Cl}_6$	346.9276	21	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{Cl}_6$	374.9589
4	$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}_7$	380.8886	22	$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{Cl}_7$	408.9199
5	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Cl}_8$	416.8467	23	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Cl}_8$	444.8780
6	$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Cl}_9$	450.8077	24	$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{Cl}_9$	478.8390
7	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl}_{10}$	484.7687	25	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Cl}_{10}$	512.8001
8	$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Cl}_{11}$	518.7298	26	$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{Cl}_{11}$	546.7611
9	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_{12}$	554.6879	27	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Cl}_{12}$	582.7192
10	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{Cl}_4$	291.0246	28	$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{Cl}_4$	319.0559
11	$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{Cl}_5$	326.9822	29	$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{Cl}_5$	355.0135
12	$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{Cl}_6$	360.9432	30	$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{Cl}_6$	388.9745
13	$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{Cl}_7$	394.9043	31	$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{Cl}_7$	422.9356
14	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{Cl}_8$	430.8624	32	$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{Cl}_8$	458.8937
15	$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{Cl}_9$	464.8234	33	$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{Cl}_9$	492.8547
16	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{Cl}_{10}$	498.7844	34	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{Cl}_{10}$	526.8157
17	$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{Cl}_{11}$	532.7454	35	$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{Cl}_{11}$	560.7767
18	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Cl}_{12}$	568.7035	36	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{Cl}_{12}$	596.7348
IS	对羟基苯甲酸丁酯-d9	202.1435			

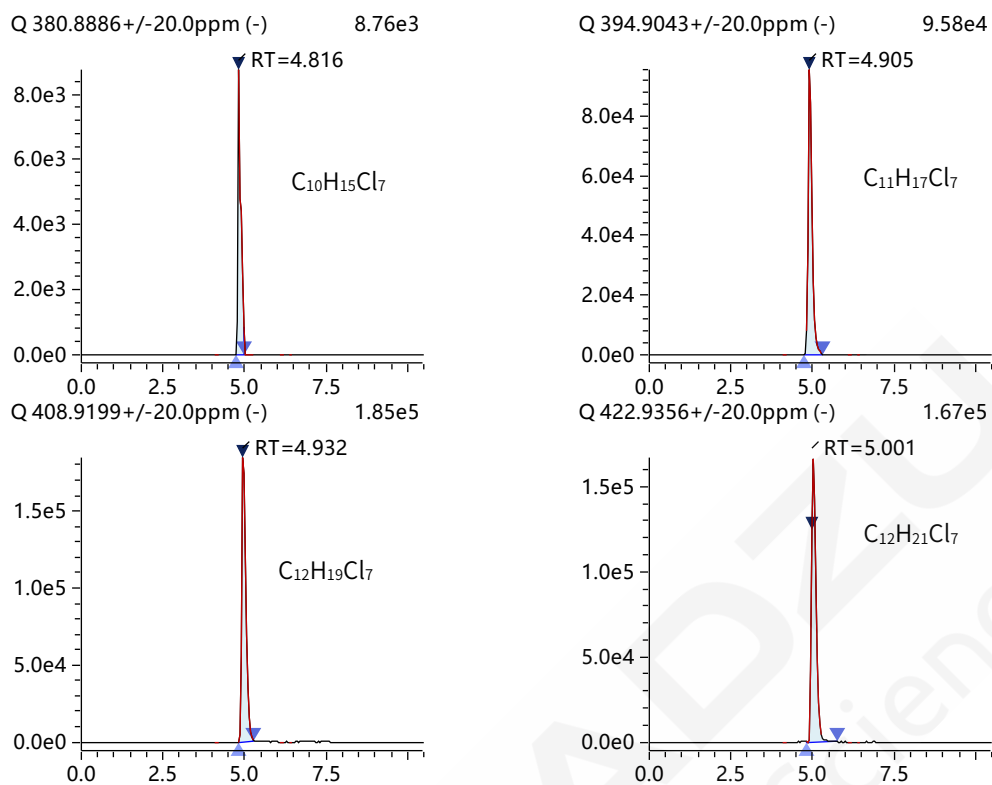
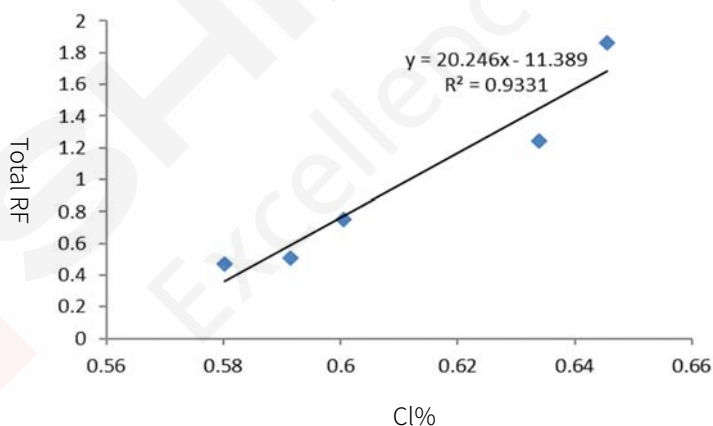


图 3. SCCPs 标准溶液中部分物质的提取离子流色谱图

2.3 标准曲线

标准曲线建立方法参考 Reth 等人的论文^[1]。本实验选取 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 系列标准品（包含 7 个氯含量），采用实测氯含量和总响应因子做线性拟合。结果如图 4 所示。



4. 氯含量-总响应因子曲线及线性相关系数

2.4 精密度实验

本实验采用 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度下，氯含量 55.5% 标准样品，重复进样 6 次，结果见表 3。

表 3. 氯含量 55.5% 重现性 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)

	#1	#2	#3	#4	#5	#6	RSD (%)
实测氯浓度	9.84	9.32	9.78	10.00	9.96	10.01	2.63

2.4 加标回收率及样品测试

按照 1.2 分析条件对实际样品进行测试，样品中未检出 SCCPs。取上述实际样品，加入氯含量 55.5% 标准

样品进行加标回收率测定，平行测定3次，其实测氯浓度在83.2%~84.4%之间。

表 4. 加标回收率结果(%) (n=3)

	平行 1	平行 2	平行 3
实测氯浓度	83.7	83.2	84.4

4. 结论

本文利用岛津 LCMS-9050 超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱联用仪，测定短链氯化石蜡的精确分子量数，建立了水质中 SCCPs 的分析方法。该方法排除中链氯化石蜡对短链氯化石蜡测定的干扰问题，解决了短链氯化石蜡测不准的难题，为测定短链氯化石蜡含量提供了可靠的检测方法。

5. 参考文献

[1] Reth M., Zencak Z., Oehme M et al. New quantification procedure for the analysis of chlorinated paraffins using electron capture negative ionization mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1081:225-231

超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法测定水质中 17 种全氟化合物

摘要：本文使用超高效液相色谱仪-三重四极杆质谱仪建立水质中 17 种全氟化合物残留的测定方法。方法学结果显示校准曲线的相关系数均在 0.997 以上；对不同浓度的混合标准溶液，各平行测试 6 次，目标化合物的保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.01 % ~ 0.68 % 和 0.67 % ~ 5.81% 之间，仪器精密度良好；样品加标回收率均在 70.46 ~ 111.58% 之间。该方法稳定性、重复性好、灵敏度高，可用于水质中多种全氟化合物的残留检测。

关键词：超高效液相色谱三重四极杆质谱 全氟化合物 水质

全氟化合物 (perfluoroalkyl substances, PFASs) 是指有机物分子中至少一个碳原子上结合的氢原子全部被氟原子取代, 其化学通式为 $F(CF_2)_n-R$, 属于这类化合物的主要有全氟羧酸类 (perfluoroalkyl carboxylic acids, PFCAs)、全氟磺酸类 (perfluoroalkyl sulfonic acids, PFSA)。由于 PFASs 分子中 C-F 化学键非常稳定, 使其具有独特的性质, 如表面活性高、耐热性、耐酸性、疏水性和疏脂性。这些优良特性使得 PFASs 得到非常广泛的应用。在工业上, 可以作为聚合物、表面活性剂、润滑剂和农药; 在商业上, 可以用于纺织涂料、不粘涂料、去污剂、食品包装和泡沫灭火器等。

研究发现全氟化合物具有潜在毒性、生物蓄积性、持久性及长距离迁移的特性, 威胁环境安全及人体健康。全氟化合物的高暴露量与膀胱癌、肾癌、睾丸癌、溃疡性结肠炎、高胆固醇和高尿酸血症、甲状腺疾病等存在相关性。

北美和欧洲一些国家制定了 PFASs 的饮用水和地下水、淡水标准, 以保障人体健康。2009 年美国 EPA 确定饮用水中 PFOS 和 PFOA 的暂定健康参考值分别为 200 和 400 ng/L。为了保护水质生态安全和人体健康, 对全氟化合物进行监测、掌握污染状况十分必要。2021 年 3 月 4 日, 江苏省地方标准《DB 32/T 4004-2021 水质 17 种全氟化合物的测定高效液相色谱串联质谱法》发布。

本文使用岛津高分辨液质联用仪 LCMS-8050, 建立了水质中 17 种全氟化合物的液相色谱串联质谱方法。

1. 实验部分

1.1 仪器

本实验采用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8050 联用系统。

具体配置为:

系统控制器	: CBM-20A	脱气机	: DGU-20A ₅
输液泵	: LC-30AD×2	自动进样器	: SIL-30AC
柱温箱	: CTO-20AC	液相检测器	: SPD-M20A
色谱工作站	: LabSolutions Ver.5.95	质谱仪	: LCMS-8050

1.2 分析条件

液相色谱条件

色谱柱 : Eclipse Plus C18 RRHD 150 mm × 2.1 mm I.D., 1.8 μm

流动相：A-2 mM 醋酸铵水溶液，B-乙腈，梯度洗脱程序如表1所示

流速：0.3 mL/min 柱温：40°C

进样体积：5 µL

表 1. 梯度洗脱程序

时间 (min)	A 相	B 相
0.00	80%	20%
14.00	10%	90%
16.00	10%	90%
16.01	80%	20%
20.00	80%	20%

质谱条件

离子源：ESI-

加热模块温度：400°C

雾化气流速：3.0 L/min

干燥气流速：10 L/min

加热气流速：10 L/min

驻留时间：100 ms

接口温度：300 °C

MRM 参数：见表 2

DL 温度：250 °C

表 2. MRM 质谱参数

NO	化合物	英文名	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias (V)	CE (V)	Q3 Pre Bias (V)
1	PFBA	Perfluorobutanoic acid	213.10	169.00	16	11	17
2	PFPeA	Perfluoropentanoic acid	263.10	219.00	18	8	24
				69.00	18	5	24
3	PFHxA	Perfluorohexanoic acid	313.10	269.00	22	9	29
				119.00	22	20	21
4	PFHpA	Perfluoroheptanoic acid	363.10	319.05	14.0	10.0	22.0
				169.00	14.0	17.0	17.0
5	PFOA	Perfluorooctanoic acid	413.10	369.00	16.0	11.0	26.0
				169.00	16.0	19.0	30.0
6	PFNA	Perfluorononanoic acid	463.10	419.05	18.0	11.0	30.0
				219.00	18.0	16.0	24.0
7	PFDA	Perfluorodecanoic acid	513.10	469.00	20.0	11.0	23.0
				219.05	20.0	19.0	24.0
8	PFUnDA	Perfluoroundecanoic acid	563.10	519.05	22.0	13.0	38.0
				269.00	22.0	18.0	30.0
9	PFDoDA	Perfluorododecanoic acid	613.20	569.10	24.0	13.0	28.0
				169.10	24.0	27.0	30.0
10	PFTTrDA	Perfluorotridecanoic acid	663.20	619.10	26.0	13.0	32.0

				169.05	26.0	27.0	18.0
11	PFTeDA	Perfluorotetradecanoic acid	713.20	669.05	20.0	13.0	34.0
				169.05	20.0	27.0	17.0
12	PFHxDA	Perfluorohexadecanoic acid	813.20	769.00	20.0	14.0	40.0
				169.00	20.0	33.0	17.0
13	PFODA	Perfluorooctadecanoic acid	913.20	868.90	22.0	16.0	32.0
				169.00	22.0	34.0	17.0
14	PFBS	Perfluorobutane sulfonate	299.00	79.90	22.0	33.0	30.0
				98.95	22.0	28.0	19.0
15	PFHxS	Perfluorohexane sulfonate	399.10	79.90	30.0	46.0	30.0
				98.95	30.0	34.0	19.0
16	PFOS	Perfluorooctane sulfonate	499.10	79.95	19.0	54.0	30.0
				99.00	19.0	41.0	19.0
17	PFDS	Perfluorodecane sulfonate	599.10	80.00	20.0	55.0	30.0
				99.00	20.0	50.0	18.0
18	¹³ C ₄ PFBA		217.00	172.00	26.0	10.0	18.0
19	¹³ C ₄ PFHxA		315.00	270.00	24.0	9.0	30.0
20	¹³ C ₄ PFOA		417.00	372.05	30.0	11.0	26.0
21	¹³ C ₄ PFNA		468.00	423.05	18.0	11.0	30.0
22	¹³ C ₄ PFDA		515.10	469.95	20.0	12.0	23.0
23	¹³ C ₄ PFUnDA		565.00	520.05	20.0	13.0	38.0
24	¹³ C ₂ PFDoDA		615.10	570.00	24.0	13.0	28.0
25	¹⁸ O ₂ PFHxS		403.00	103.00	15.0	35.0	19.0
26	¹³ C ₄ PFOS		503.00	79.95	36.0	50.0	30.0

1.3 标准溶液的配制

取适量的 17 种全氟化合物标准溶液和内标溶液液，用甲醇稀释，配制成 2 μg/mL 的混标储备溶液和 200 ng/mL 的内标溶液。取准确体积的标样储备液，使用初始流动相依次配制成 0.1 ng/mL, 0.5 ng/mL, 1 ng/mL, 10 ng/mL, 50 ng/mL, 100 ng/mL 浓度的标准工作液。移取 1 mL 标准工作溶液于棕色进样瓶中，加入 50 μL 内标使用液，混匀待测。

1.4 样品前处理方法

500 mL 样品中加入 200 ng/mL 的内标溶液 50 μL。使用弱阴离子交换反相吸附固相萃取柱，依次加入 4 mL 0.1%的氨水/甲醇溶液、4 mL 甲醇和 4 mL 超纯水进行活化，将加入内标的样品通过固相萃取柱，流速控制在约 1 滴/秒。用 4 mL 25 mmol/L 醋酸铵缓冲溶液淋洗固相萃取柱，全氟化合物被固定在固相萃取柱上，此前的样品和淋洗液都弃置。将固相萃取柱真空抽干后，依次用 4 mL 甲醇和 4 mL 的氨水/甲醇溶液 (w=0.1%) 淋洗，用 15 mL 聚丙烯离心管收集淋洗液。将收集到的淋洗液在氮气吹干仪浓缩至 1 mL，通过 0.22 μm 滤膜后装于 1.5 mL 棕色进样瓶，4°C 保存，等待仪器检测。

2. 结果与讨论

2.1 17 种全氟化合物标准溶液的 MRM 色谱图

17 种 MRM 色谱图如下图 1 所示。

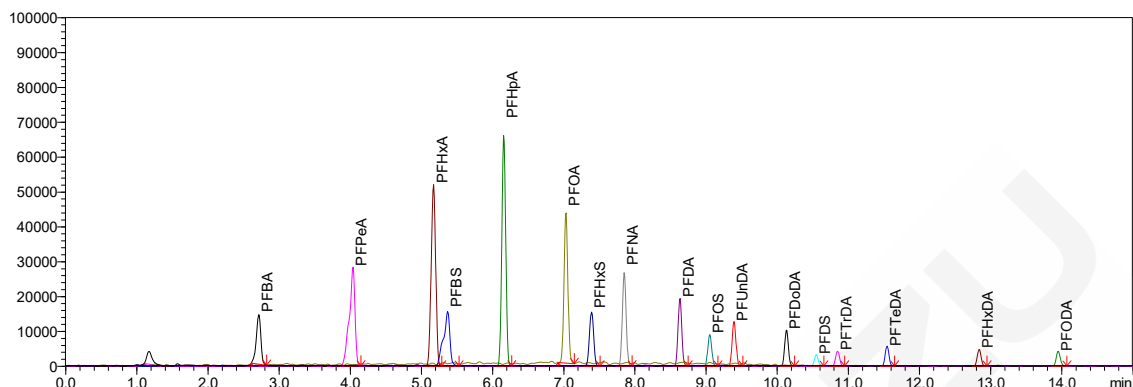


图 1. 17 种全氟化合物 MRM 色谱图 (1 ng/mL)

2.2 17 种全氟化合物标准溶液的线性范围

表 3. 17 种全氟化合物线性范围

序号	名称	校准曲线	线性范围 ($\mu\text{g/L}$)	相关系数 r	准确度%	内标
1	PFBA	$Y = 0.0784830X - 0.000129819$	0.1~100	0.9996	92.8~105.1	$^{13}\text{C}_4$ PFBA
2	PFPeA	$Y = 0.176954X + 0.00193584$	0.1~100	0.9984	88.1~110.3	$^{13}\text{C}_4$ PFBA
3	PFHxA	$Y = 0.117008X + 0.00255797$	0.1~100	0.9995	89.1~109.3	$^{13}\text{C}_4$ PFHxA
4	PFHpA	$Y = 0.122940X + 0.00309619$	0.1~100	0.9988	91.8~106.0	$^{13}\text{C}_4$ PFHxA
5	PFOA	$Y = 0.146658X + 0.00270615$	0.1~100	0.9996	93.5~104.3	$^{13}\text{C}_4$ PFOA
6	PFNA	$Y = 0.109820X + 0.000558738$	0.1~100	0.9999	94.3~104.4	$^{13}\text{C}_4$ PFNA
7	PFDA	$Y = 0.103227X + 0.000706487$	0.1~100	0.9995	88.5~109.2	$^{13}\text{C}_4$ PFNA
8	PFUnDA	$Y = 0.103758X + 0.00719796$	0.1~100	0.9996	92.4~103.9	$^{13}\text{C}_4$ PFUnDA
9	PFDoDA	$Y = 0.0801712X - 0.00180156$	0.1~100	0.9989	88.6~110.7	$^{13}\text{C}_2$ PFDoA
10	PFTrDA	$Y = 0.0399746X - 0.000773710$	0.1~100	0.9994	94.5~104.9	$^{13}\text{C}_2$ PFDoA
11	PFTeDA	$Y = 0.0455262X - 0.000109549$	0.1~100	0.9990	88.5~109.5	$^{13}\text{C}_2$ PFDoA
12	PFHxDA	$Y = 0.0459597X + 0.00133417$	0.1~100	0.9982	88.5~107.5	$^{13}\text{C}_2$ PFDoA
13	PFODA	$Y = 0.0516868X - 0.000639395$	0.1~100	0.9979	92.4~113.1	$^{13}\text{C}_2$ PFDoA
14	PFBS	$Y = 0.191729X - 0.00809447$	0.1~100	0.9998	90.0~106.3	$^{18}\text{O}_2$ PFHxS
15	PFHxS	$Y = 0.110501X + 0.00336048$	0.1~100	0.9990	89.0~108.5	$^{18}\text{O}_2$ PFHxS
16	PFOS	$Y = 0.105452X + 0.00135026$	0.1~100	0.9996	95.2~102.5	$^{13}\text{C}_4$ PFOS
17	PFDS	$Y = 0.0189226X + 0.000177655$	0.1~100	0.9972	88.4~111.6	$^{13}\text{C}_4$ PFOS

2.3 17 种全氟化合物标准溶液的定量限及检出限

按照样品分析的全部步骤，称取 500 mL 超纯水，加标浓度为 0.5 ng/L，平行 7 份，将各测定结果换算为样品中的浓度或含量，计算 7 次平均测定的标准偏差，方法检出限根据 HJ 168-2010 《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》规定，按照 $\text{MDL} = t(6, 0.99) \times S$ 进行计算，以 4 倍检出限作为测定下限，17 种化合物的信噪比和方法检出限如下表 4 所示。

表 4. 信噪比(S/N)和方法检出限以及定量限

名称	平均浓度水平 (ng/L)	标准偏差 (ng/L)	测定下限 (ng/L)	检出限 (ng/L)
PFBA	0.53	0.024	0.30	0.08
PFPeA	0.54	0.014	0.18	0.04
PFHxA	0.53	0.016	0.20	0.05
PFHpA	0.54	0.014	0.18	0.04
PFOA	0.54	0.024	0.30	0.08
PFNA	0.51	0.025	0.31	0.08
PFDA	0.53	0.024	0.30	0.08
PFUnDA	0.48	0.042	0.53	0.13
PFDoDA	0.51	0.040	0.50	0.13
PFTTrDA	0.49	0.043	0.54	0.14
PFTeDA	0.48	0.041	0.52	0.13
PFHxDA	0.53	0.043	0.54	0.14
PFODA	0.54	0.064	0.80	0.20
PFBS	0.47	0.012	0.15	0.04
PFHxS	0.52	0.022	0.28	0.07
PFOS	0.51	0.033	0.41	0.10
PFDS	0.55	0.060	0.75	0.19

2.4 方法精密度

对不同浓度混合标准工作液连续测定 6 次, 考察仪器的精密度, 保留时间和峰面积的重复性结果如表 5 所示。结果显示不同浓度标准品保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.01 % ~ 0.68 % 和 0.67 % ~ 5.81 % 之间, 仪器精密度良好。

表 5. 保留时间和峰面积重复性及灵敏度结果

样品名称	RSD% (8 ng/L)		RSD% (100 ng/L)	
	R.T.	Area	R.T.	Area
PFBA	0.35	3.3	0.68	1.10
PFPeA	0.19	1.40	0.37	1.82
PFHxA	0.17	0.67	0.21	1.85
PFHpA	0.14	1.75	0.13	0.94
PFOA	0.13	2.90	0.10	2.30
PFNA	0.10	2.31	0.09	1.52
PFDA	0.08	2.21	0.07	2.17
PFUnDA	0.07	2.76	0.06	1.39
PFDoDA	0.06	4.21	0.05	2.53
PFTTrDA	0.04	5.23	0.05	1.87
PFTeDA	0.03	4.81	0.06	3.29
PFHxDA	0.01	4.20	0.05	4.51
PFODA	0.02	5.51	0.05	5.81
PFBS	0.16	3.38	0.20	1.96
PFHxS	0.12	2.21	0.10	2.93

PFOS	0.08	3.45	0.06	3.85
PFDS	0.05	5.13	0.06	5.27

2.5 加标回收率测试

按照 1.4 中样品制备方法，加标浓度如下表 6 所示，各平行测定 3 次。测试结果显示：17 种全氟化合物样品的加标回收率在 70.46 ~ 111.58% 之间，结果如表 6。

表 6. 基质加标实验结果

样品名称	加标浓度 (0.8 ng/L)		加标浓度 (8 ng/L)		加标浓度 (20 ng/L)	
	检测值	回收率 (%)	检测值	回收率 (%)	检测值	回收率 (%)
PFBA	0.71	88.33	6.96	87.03	18.66	93.28
PFPeA	0.60	75.50	6.96	87.00	18.47	92.35
PFHxA	0.67	83.25	6.81	85.13	18.67	93.36
PFHpA	0.68	84.38	6.96	87.01	18.17	90.84
PFOA	0.71	89.04	6.79	84.93	18.51	92.57
PFNA	0.78	97.88	7.32	91.55	20.25	101.23
PFDA	0.74	92.88	7.08	88.50	18.93	94.64
PFUnDA	0.66	83.04	7.52	93.94	19.68	98.41
PFDoDA	0.89	111.58	7.55	94.32	21.79	108.93
PFTTrDA	0.80	99.75	7.78	97.26	19.50	97.50
PFTeDA	0.68	84.50	6.73	84.07	17.05	85.25
PFHxDA	0.56	70.46	5.96	74.56	15.35	76.74
PFODA	0.60	75.33	6.17	77.09	16.18	80.89
PFBS	0.70	86.96	6.37	79.68	18.87	94.35
PFHxS	0.74	92.67	7.17	89.65	19.49	97.47
PFOS	0.69	85.83	7.22	90.19	19.85	99.25
PFDS	0.75	93.96	7.26	90.70	19.03	95.14

2.6 样品测试

按照 1.4 中样品制备方法处理自来水样品，平行测定 3 次，结果如图 2 所示，测得自来水样品含有 PFOA 42.12 ± 1.2 ng/L, PFHpA 3.62 ± 0.06 ng/L, PFPeA 3.21 ± 0.08 ng/L, PFHxA 3.28 ± 0.04 ng/L, PFNA 3.42 ± 0.10 ng/L, PFDA 3.29 ± 0.07 ng/L。

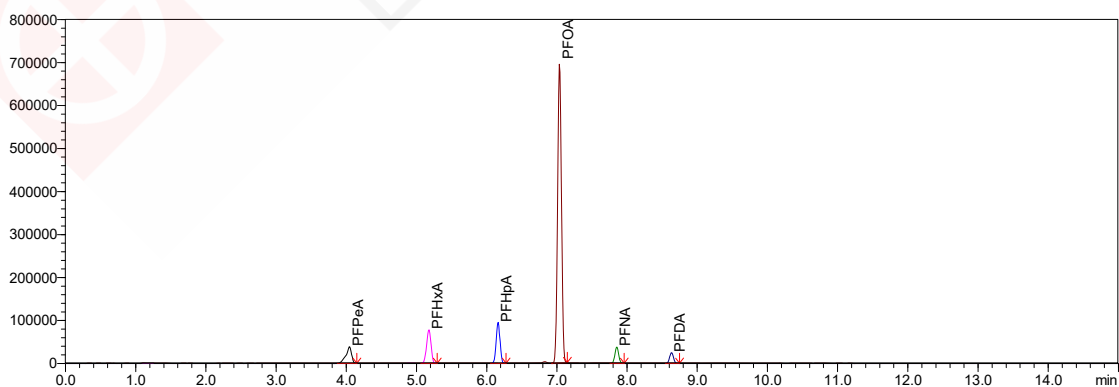


图 2. 自来水样品 MRM 色谱图

3. 结论

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-8050 联用测定水样中 17 种全氟化合物残留的方法。该方法在 20 min 内完成 17 种全氟化合物和 9 种内标的分析，校准曲线的相关系数均在 0.997 以上。对不同浓度的混合标准溶液，各平行测试 6 次，目标化合物的保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.01 % ~ 0.68 % 和 0.67 % ~ 5.81% 之间，仪器精密度良好。对于样品加标前处理后上机分析，回收率在 70.46 ~ 111.58% 之间。该方法具有灵敏度高、重复性好的优势，可用于水样中多种全氟化合物的残留检测。



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 中 HBCD 非对映异构体在 0.1~50 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性良好, 相关系数大于 0.9997; 对 0.1 $\mu\text{g/L}$ 和 1.0 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液连续 7 次进样, 2 个浓度标准品的峰面积相对标准偏差分别低于 4.13% 和 1.96%, 仪器精密度良好; 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。

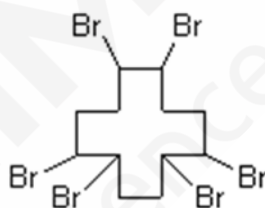


图 1. 六溴环十二烷结构

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. \times 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 $^{\circ}\text{C}$

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	离子源电压:	-3.5 kV
加热模块温度:	450 °C	离子源位置:	0 mm
DL 温度:	250 °C	扫描模式:	多反应监测(MRM)
雾化气流速:	3.0 L/min	驻留时间:	200 ms
干燥气流速:	15 L/min	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 μg/L 标准样品有很好的响应, 且得到了良好的分离, 其 MRM 色谱如图 2 所示, 峰面积及 S/N 结果见表 3。

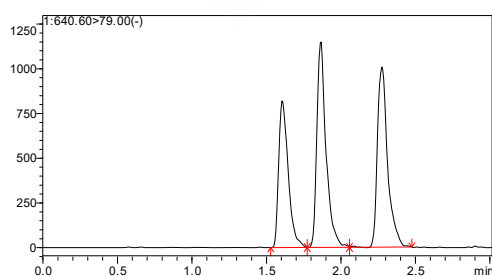


图 2. 1 μg/L HBCD 标准品的 MRM 色谱图

表 3. HBCD 标准品的积分结果

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

2.2 线性关系

浓度为 50, 10, 5, 1, 0.5, 0.1 $\mu\text{g/L}$ 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。

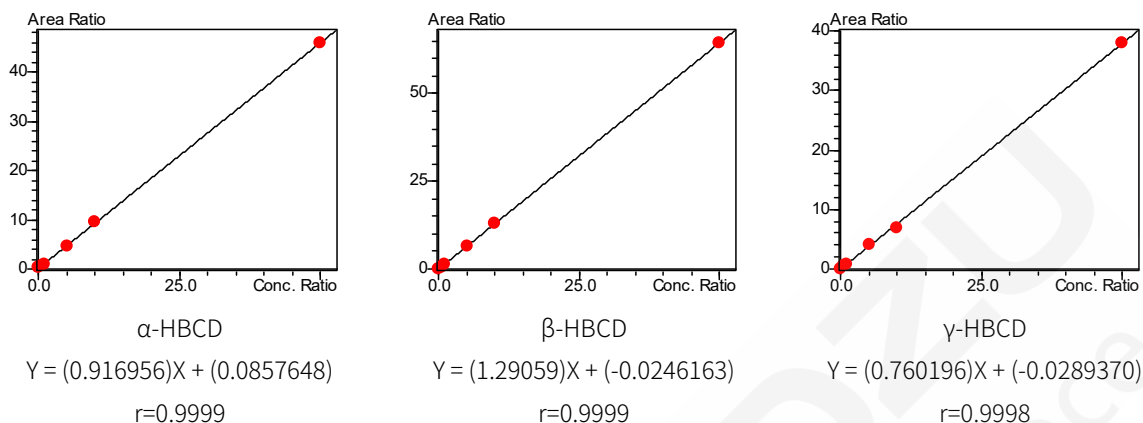


图 3. HBCD 校准曲线及线性方程信息

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

2.4 精密度实验

考察了 0.1 $\mu\text{g/L}$ 和 1 $\mu\text{g/L}$ 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 $\mu\text{g/L}$ 样品 7 次进样的 RSD% 低于 4.13%; 1 $\mu\text{g/L}$ 样品 7 次进样的 RSD% 低于 1.96%。

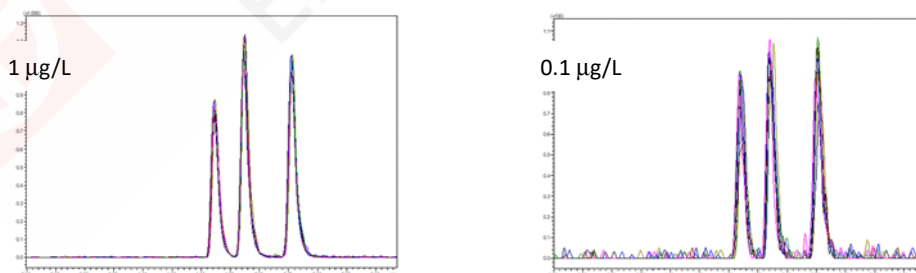


图 4. HBCD 标准品 7 次进样的重叠色谱图 (左图: 1 $\mu\text{g/L}$; 右图: 0.1 $\mu\text{g/L}$)

表5. 标准品峰面积重复性结果 (n=7)

No.	1 $\mu\text{g/L}$			0.1 $\mu\text{g/L}$		
	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 $\mu\text{g/L}$ 样品的色谱图见图 6。

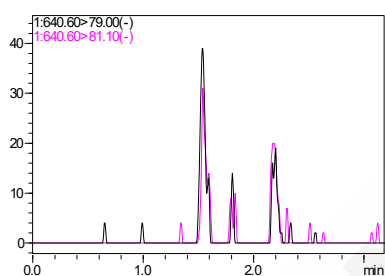
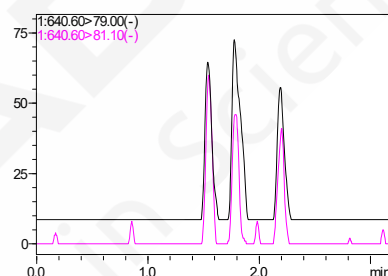


图 5. 土壤样品的 MRM 色谱图

图 6. 土壤基质加标 0.1 $\mu\text{g/L}$ 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 $\mu\text{g/L}$ 和 1 $\mu\text{g/L}$ 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%。

GCMSMS 法测定生活饮用水中多氯联苯含量

摘要: 本文利用岛津三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8050 建立了测定生活饮用水中 18 种多氯联苯的方法。在 1~50 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内建立标准曲线, 线性关系良好, 相关系数 r 大于 0.999, 各多氯联苯组分回收率在 96.39%~108.84%之间。该方法可用于生活饮用水中多氯联苯的快速检测。

关键词: GC-MS/MS 多氯联苯 生活饮用水

多氯联苯(polychlorinated biphenyl - PCB)是人工合成的有机物,在工业上用作热载体、绝缘油和润滑油等。美国于 1929 年最先开始生产, 60 年代中期, 全世界多氯联苯的产量达到高峰, 年产约为 10 万吨。据估计, 全世界已生产的和应用中的 PCB 远超过 100 万吨, 其中已有 1/4 至 1/3 进入人类环境, 造成危害。

多氯联苯极难溶于水而易溶于脂肪和有机溶剂, 并且极难分解, 因而能够在生物体脂肪中大量富集。1968 年日本曾发生因 PCB 污染米糠油而造成的有名的公害病: “油症”。1973 年以后各国陆续开始减少或停止生产, 但已进入环境的 PCB 仍然可能污染水源和食物, 对人们的健康造成危害。因此, 开发一种快速简单检测 PCB 的方法, 是很有必要的。

本文利用岛津 GCMS -TQ8050 三重四极杆气质联用仪建立了测定生活饮用水中 18 种 PCB 的方法。本法简单快速, 灵敏度高, 在 1~50 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内建立标准曲线, 线性关系良好, 相关系数 r 大于 0.999, 各多氯联苯组分回收率在 96.39%~108.84%之间。该方法可用于生活饮用水中多氯联苯的快速检测。

1. 实验部分

1.1 仪器

GCMS-TQ8050

1.2 分析条件

GC-MS/MS 参数

色谱柱: Rxi-5Sil MS 30 m \times 0.25 mmID \times 0.25 μm

柱温程序: 120 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)_20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _300 $^{\circ}\text{C}$ (3 min)

载气线速度: 47.2 cm/sec

进样方式: 不分流进样

进样口温度: 300 $^{\circ}\text{C}$

离子源温度: 230 $^{\circ}\text{C}$

接口温度: 300 $^{\circ}\text{C}$

检测器电压: 调谐电压+0.4 kV

表 1. 各组分保留时间及 MRM 参数

No.	化合物名称	保留时间(min)	定量离子对	CE	定性离子对 1	CE	定性离子对 2	CE
1	PCB28	6.935	186.00>151.10	21	186.00>77.10	36	186.00>125.10	33
2	PCB52	7.278	220.00>150.10	33	220.00>185.10	21	220.00>123.00	42
3	PCB101	8.139	254.00>184.00	33	254.00>218.90	18	254.00>149.00	45
4	PCB81	8.421	220.00>150.10	33	220.00>185.00	18	220.00>123.10	36
5	PCB77	8.520	220.00>150.10	33	220.00>185.10	18	220.00>123.20	42
6	PCB123	8.715	254.00>184.00	36	254.00>219.00	24	254.00>149.10	42
7	PCB118	8.749	254.00>184.00	33	254.00>219.00	18	254.00>149.00	42
8	PCB114	8.854	254.00>184.00	33	254.00>219.00	18	254.00>149.00	45
9	PCB138	8.946	290.00>217.90	33	290.00>219.90	33	290.00>254.90	21

10	PCB105	8.998	254.00>184.00	33	254.00>219.00	18	254.00>149.10	45
11	PCB153	9.207	290.00>217.90	33	290.00>220.00	36	290.00>254.90	18
12	PCB126	9.312	254.00>184.00	33	254.00>218.90	18	254.00>149.00	42
13	PCB167	9.475	290.00>219.90	33	290.00>217.90	33	290.00>254.90	21
14	PCB156	9.688	290.00>218.00	33	290.00>219.90	36	290.00>182.90	42
15	PCB157	9.731	290.00>217.90	33	290.00>219.80	39	290.00>254.90	24
16	PCB180	9.827	324.00>253.90	33	324.00>251.90	36	324.00>288.90	21
17	PCB169	10.034	290.00>220.00	30	290.00>217.90	33	290.00>254.90	21
18	PCB189	10.374	324.00>253.90	39	324.00>251.90	36	324.00>288.90	24

1.3 样品前处理

取 10 mL 水样置 15 mL 离心管中，加入 3 g 氯化钠，再加入 1 mL 正己烷，盖好盖后振摇 2 分钟。振摇完成后以 5000 r/min 速度离心 5 分钟，收集上层正己烷相于 1.5 mL 进样小瓶中上机测试。

2. 结果

2.1 标准样品谱图

以正己烷为溶剂配制标准溶液系列，浓度为 1、2、5、10、20、50 ng/mL。1 ng/mL 浓度的标准溶液色谱图见图 1，1 ng/mL 浓度标准溶液组分质量色谱图见图 2。

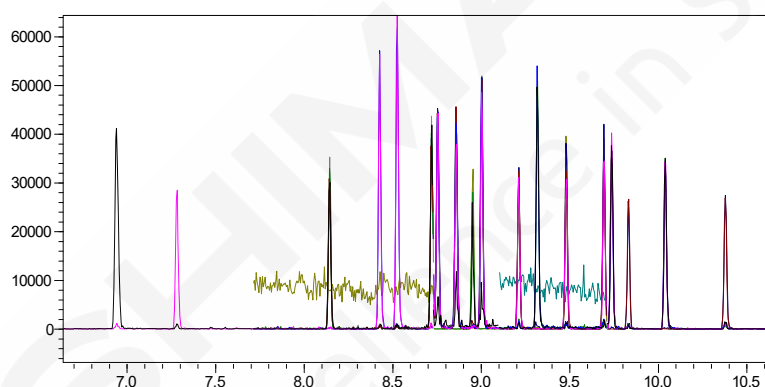
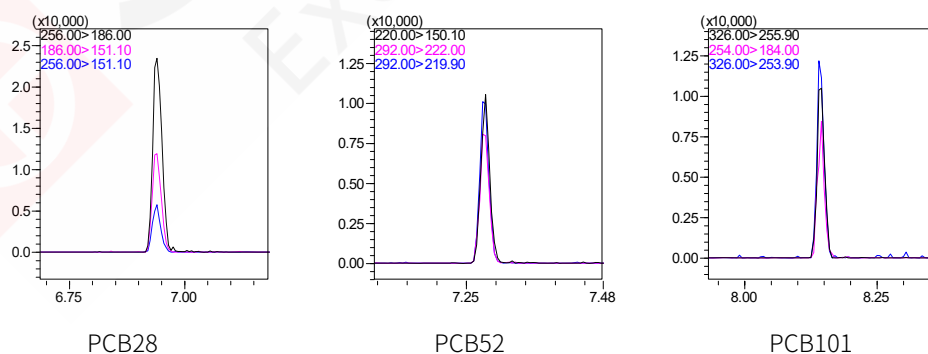


图 1. 1 ng/mL 标准溶液色谱图



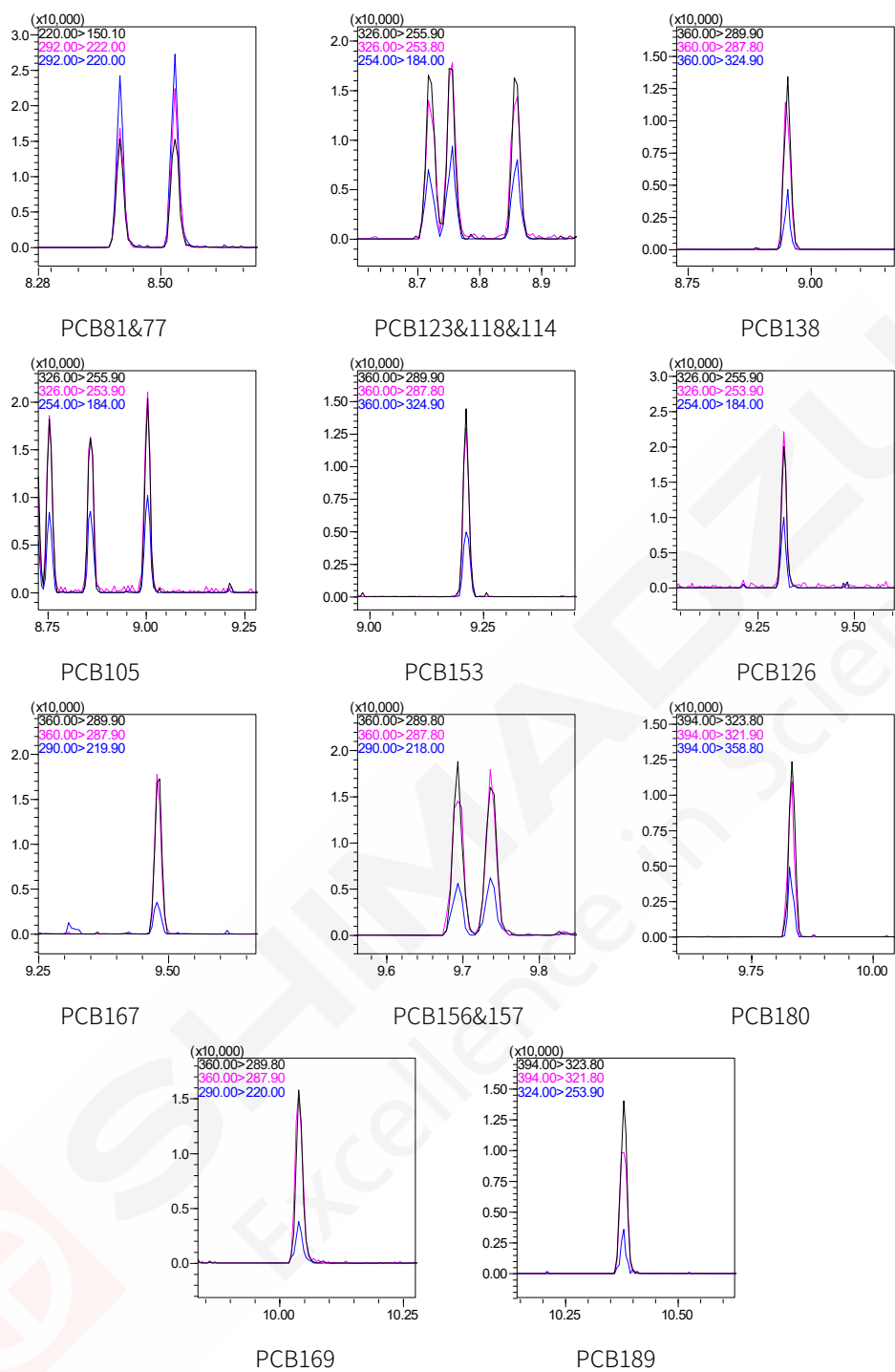
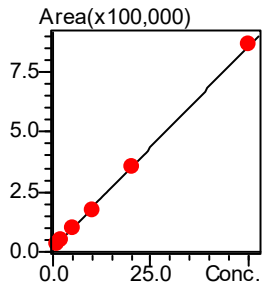


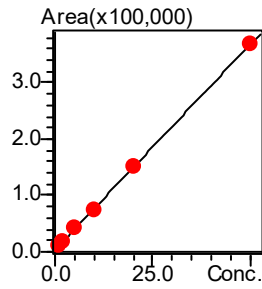
图 2. 1ng/mL 标准溶液各组份质量色谱图

2.2 校准曲线

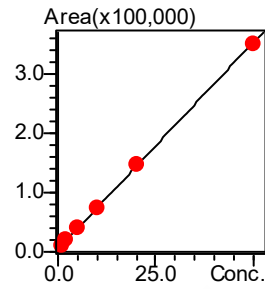
使用 GCMS-TQ8050 测定 1、2、5、10、20、50 ng/mL 系列浓度的标准溶液，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，制作标准曲线，标准曲线见图 3，各组份线性相关系数均大于 0.999。



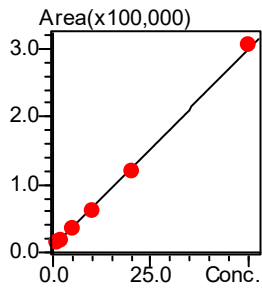
PCB28



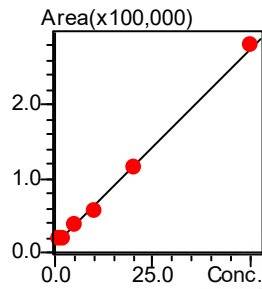
PCB52



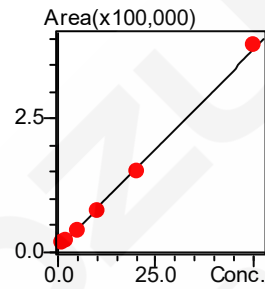
PCB101



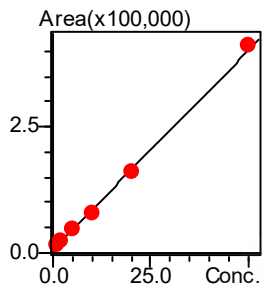
PCB81



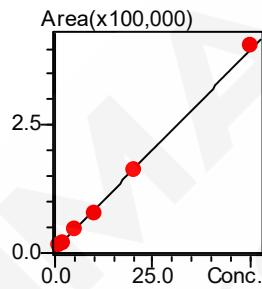
PCB77



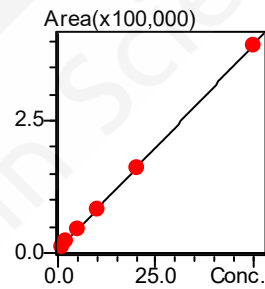
PCB123



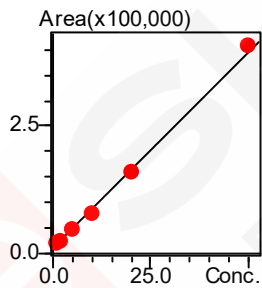
PCB118



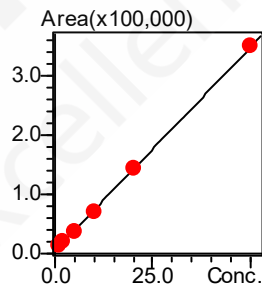
PCB114



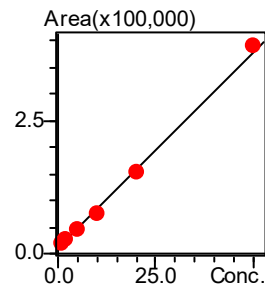
PCB138



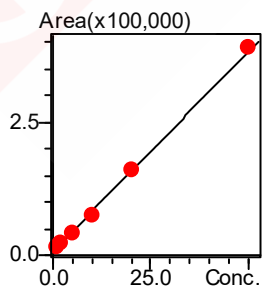
PCB105



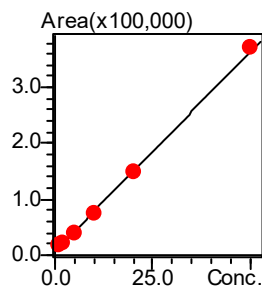
PCB153



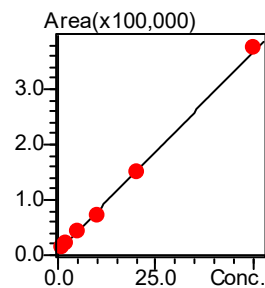
PCB126



PCB167



PCB156



PCB157

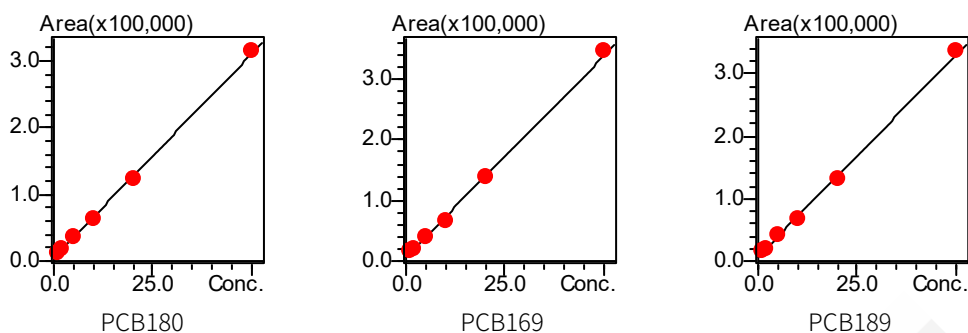


图 3. 校准曲线

2.3 重复性和灵敏度

以 10 ng/mL 标准样品连续 6 次进样结果计算峰面积 RSD，列于表 2。各组分 1 ng/mL 标样信噪比同列于表 2。

表 2. 10 ng/mL 标样 6 次重复进样 RSD

No.	化合物	Area1	Area2	Area3	Area4	Area5	Area6	RSD%	SN(1ng/mL)
1	PCB28	168144	171473	164444	168521	170324	164937	1.68	1954
2	PCB52	71739	72564	71718	71181	74280	70498	1.82	1170
3	PCB101	67498	69131	65805	67107	69661	65735	2.43	873
4	PCB81	59222	57532	58189	60183	61971	55676	3.72	956
5	PCB77	55185	54857	54829	55703	53902	56344	1.51	885
6	PCB123	72109	75398	74413	77465	72060	71950	3.06	972
7	PCB118	76559	77629	72695	76717	83458	74724	4.72	735
8	PCB114	74928	72626	73458	71401	76699	73581	2.50	815
9	PCB138	70540	71600	74943	74922	74194	72400	2.54	957
10	PCB105	74435	73418	71838	73036	78345	72375	3.18	845
11	PCB153	62128	64682	63429	67468	62642	65098	3.04	1029
12	PCB126	71114	71103	69075	69672	74852	69036	3.09	1001
13	PCB167	73148	73583	71727	69777	71385	73224	2.02	959
14	PCB156	68362	71226	66820	67724	70311	64747	3.45	942
15	PCB157	67399	68008	67904	70683	71206	67717	2.42	929
16	PCB180	58728	58727	55994	57593	61460	57369	3.17	1029
17	PCB169	64605	65731	61899	62426	61288	63362	2.68	1315
18	PCB189	58731	62592	60132	61361	63661	61084	2.85	1078

2.4 加标回收率

在 10 mL 超纯水中加入 100 ng/mL 标准品 100 μ L，折合水样中各组分浓度为 1 ng/mL。将此加标样品按照前述前处理方法进行处理后上机分析，所得各组分浓度及回收率见表 3。

表 3. 各组分加标样品回收率

No.	化合物	回收率%	No.	化合物	回收率%
1	PCB28	96.39	10	PCB105	101.27
2	PCB52	103.48	11	PCB153	101.71
3	PCB101	100.93	12	PCB126	96.66
4	PCB81	101.96	13	PCB167	105.81
5	PCB77	107.60	14	PCB156	110.51
6	PCB123	105.37	15	PCB157	108.84
7	PCB118	100.55	16	PCB180	103.73
8	PCB114	102.23	17	PCB169	105.49
9	PCB138	100.83	18	PCB189	104.32

3. 结论

本文利用岛津 GCMS -TQ8050 三重四极杆气质联用仪建立了测定生活饮用水中 18 种 PCB 的方法，在 1~50 ng/mL 浓度范围内建立的标准曲线，线性关系良好，相关系数 r 大于 0.999。10 ng/mL 标样连续 6 次进样，各组分峰面积 RSD 均小于 5%。1 ng/mL 加标样品回收率在 96.39%~108.84% 之间。本法简单快速，灵敏度高，可用于生活饮用水中 PCB 的快速检测。

GC-MS/MS 同位素内标法测定土壤中多溴联苯醚

摘要: 本文介绍了一种气相色谱-三重四极杆质谱法 (GC-MS/MS) 测定土壤中包含BDE-209在内的26种多溴联苯醚 (PBDEs) 的分析方法。方法使用岛津GCMS-TQ8050结合MRM模式进行检测, 采用¹³C标记同位素内标法定量。针对BDE-209响应弱采用了检测器电压程序升高的方法, 在标样浓度范围内具有良好的线性 (线性相关系数 $R^2 > 0.999$)。最低浓度点连续进样6针各组分峰面积的相对标准偏差 (RSD) 均在16%以下。分析了五个环境土壤样品, 主要以BDE-209为主, 各净化内标的方法回收率范围60.3-107.6%。

关键词: GC-MS/MS 同位素稀释法 土壤 多溴联苯醚

多溴联苯醚 (PBDEs) 被广泛的用作阻燃剂, 根据溴代原子数和取代位置不同, 共有 209 种同系物。PBDEs 产品根据溴代程度的不同, 可以分成商用-五溴联苯醚 (PentaBDE), 商用-八溴联苯醚 (OctaBDE) 和商用-十溴联苯醚 (DecaBDE)。三种 PBDEs 产品均已被列入关于持久性有机污染物 (POPs) 的斯德哥尔摩公约。

和北美, 欧洲等发达地区相比, 中国 PBDEs 的历史生产和使用量并不高, 但是中国进口大量的电子废弃物垃圾, 使得部分地区环境中的 PBDEs 含量非常高, 尤其是土壤和沉积物中的 BDE-209。

和其他 PBDE 同系物相比, BDE-209 沸点非常高 (430 °C), 因此需要采用长度短, 膜厚薄的色谱柱进行分析, 但使用短柱会导致其他低溴同系物分离度下降, 因此有研究者采用两根色谱柱分别分析 BDE-209 和其他同系物, 工作量加大。本研究利用岛津 GCMS-TQ8050 结合 Smart Database 数据库, 建立了包含 BDE-209 在内的 26 种 PBDEs 的 MRM 分析方法。

1. 实验部分

1.1 仪器

GCMS-TQ8050 三重四极杆气质联用仪

1.2 样品前处理

样品前处理方法参考 EPA 1614 方法。取大约 10 g 土壤样品, 样品萃取前加入 MBDE-MXG (含 13 种同位素 PBDE 内标) 作为净化内标 (也称替代内标或定量内标), 采用加速溶剂萃取 (ASE) 法, 复合硅胶柱净化样品, 仪器上机分析前加入 MBDE-ISS-G (含 3 种同位素 PBDE 内标) 作为进样内标。

1.3 仪器条件

表 1. GCMS 分析参数

色谱柱	DB-5MS (15 m × 0.25 mm I.D. × 0.10 μm)	离子化方式	EI
进样口模式	不分流进样	离子源温度	250 °C
进样体积	1 μL	接口温度	280 °C
高压进样	300 kPa (2 min)	采集模式	MRM 模式
进样时间	1 min	CID 气	氩气
进样温度	280 °C	CID 气压力	200 kPa
柱温程序	95 °C (1 min) → (20 °C/min) → 325 °C (6 min)	检测器电压	程序升高
控制模式	恒线速度控制		5.26-11.25 min 1.2 kV
流量	1.0 mL/min		11.25-14.00 min 1.4 kV
			14.00-16.00 min 1.6 kV

2. 结果讨论

2.1 色谱图

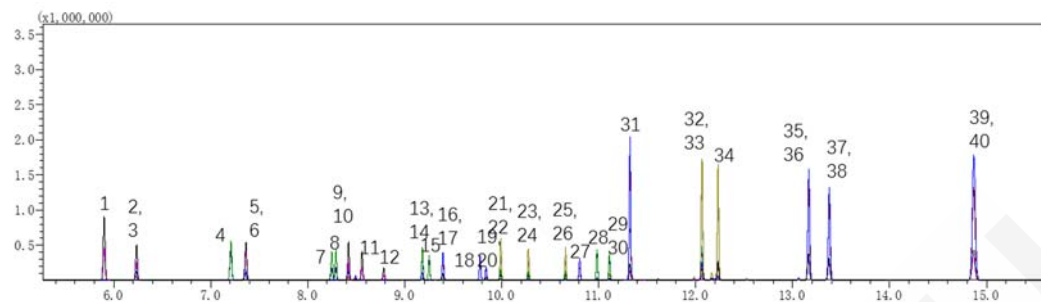


图 1. PBDEs 的质量色谱图 (CS4 浓度点, 100-500 ng/mL)

PBDEs 的同系物质量色谱图如图 1 所示。该方法中, 检测器电压为分段电压, 在 5.26-11.25 min 区间内 1.2 kV, 在 11.25-14.00 min 区间内 1.4 kV, 14.00-16.00 min 区间内 1.6 kV。采用分段电压可提高 BDE-209 最低点的灵敏度并且避免低溴 PBDEs 高浓度点信号过饱和。CS1 浓度点部分 PBDEs 同系物 MRM 谱图如图 2 所示。

表 2. PBDEs 同系物和 ^{13}C 标记同位素内标的保留时间及 MRM 参数

No.	分析物	保留时间	前体离子>产物离子	CE	前体离子>产物离子	CE
1	BDE-7	5.90	327.90>168.10	18	325.90>168.10	18
2	BDE-15	6.23	327.90>168.10	18	325.90>168.10	18
3	^{13}C -BDE-15	6.23	339.90>180.10	18	337.90>180.10	18
4	BDE-17	7.21	405.80>245.90	20	407.80>247.90	20
5	BDE-28	7.37	405.80>245.90	20	407.80>247.90	20
6	^{13}C -BDE-28	7.37	417.80>257.90	20	419.80>259.90	20
7	BDE-49	8.25	485.70>325.70	24	487.70>327.70	24
8	BDE-71	8.29	485.70>325.70	24	487.70>327.70	24
9	BDE-47	8.42	485.70>325.70	24	487.70>327.70	24
10	^{13}C -BDE-47	8.42	497.70>337.70	24	499.70>339.70	24
11	BDE-66	8.57	485.70>325.70	24	487.70>327.70	24
12	BDE-77	8.79	485.70>325.70	24	487.70>327.70	24
13	BDE-100	9.19	563.60>403.70	26	565.60>405.70	26
14	^{13}C -BDE-100	9.19	575.60>415.70	26	577.60>417.70	26
15	BDE-119	9.26	563.60>403.70	26	565.60>405.70	26
16	BDE-99	9.40	563.60>403.70	26	565.60>405.70	26
17	^{13}C -BDE-99	9.40	575.60>415.70	26	577.60>417.70	26
18	BDE-85	9.78	563.60>403.70	26	565.60>405.70	26
19	BDE-126	9.84	563.60>403.70	26	565.60>405.70	26
20	^{13}C -BDE-126	9.84	575.60>415.70	26	577.60>417.70	26
21	BDE-154	9.99	655.60>495.70	26	657.60>497.70	26
22	^{13}C -BDE-154	10.00	643.60>483.70	26	645.60>485.70	26
23	BDE-153	10.28	643.60>483.70	26	645.60>485.70	26
24	^{13}C -BDE-153	10.28	655.60>495.70	26	657.60>497.70	26
25	BDE-138	10.66	643.60>483.70	26	645.60>485.70	26
26	^{13}C -BDE-138	10.66	655.60>495.70	26	657.60>497.70	26
27	BDE-156	10.81	643.60>483.70	26	645.60>485.70	26
28	BDE-184	10.99	721.40>561.60	30	723.40>563.60	30
29	BDE-183	11.11	721.40>561.60	30	723.40>563.60	30

30	¹³ C-BDE-183	11.11	733.40>573.60	30	735.40>575.60	30
31	BDE-191	11.33	721.40>561.60	30	723.40>563.60	30
32	BDE-197	12.07	801.30>641.50	30	799.30>639.50	30
33	¹³ C-BDE-197	12.07	813.30>653.50	30	811.30>651.50	30
34	BDE-196	11.23	801.30>641.50	30	799.30>639.50	30
35	BDE-207	13.17	879.30>719.40	32	881.30>721.40	32
36	¹³ C-BDE-207	13.17	891.30>731.40	32	893.30>733.40	32
37	BDE-206	13.38	879.30>719.40	32	881.30>721.40	32
38	¹³ C-BDE-206	13.38	891.30>731.40	32	893.30>733.40	32
39	BDE-209	14.88	961.20>801.30	27	959.20>799.30	27
40	¹³ C-BDE-209	14.88	971.20>811.30	27	973.20>813.30	27

注：¹³C-BDE-138 和 ¹³C-BDE-209 为进样内标，其余同位素内标为净化内标。

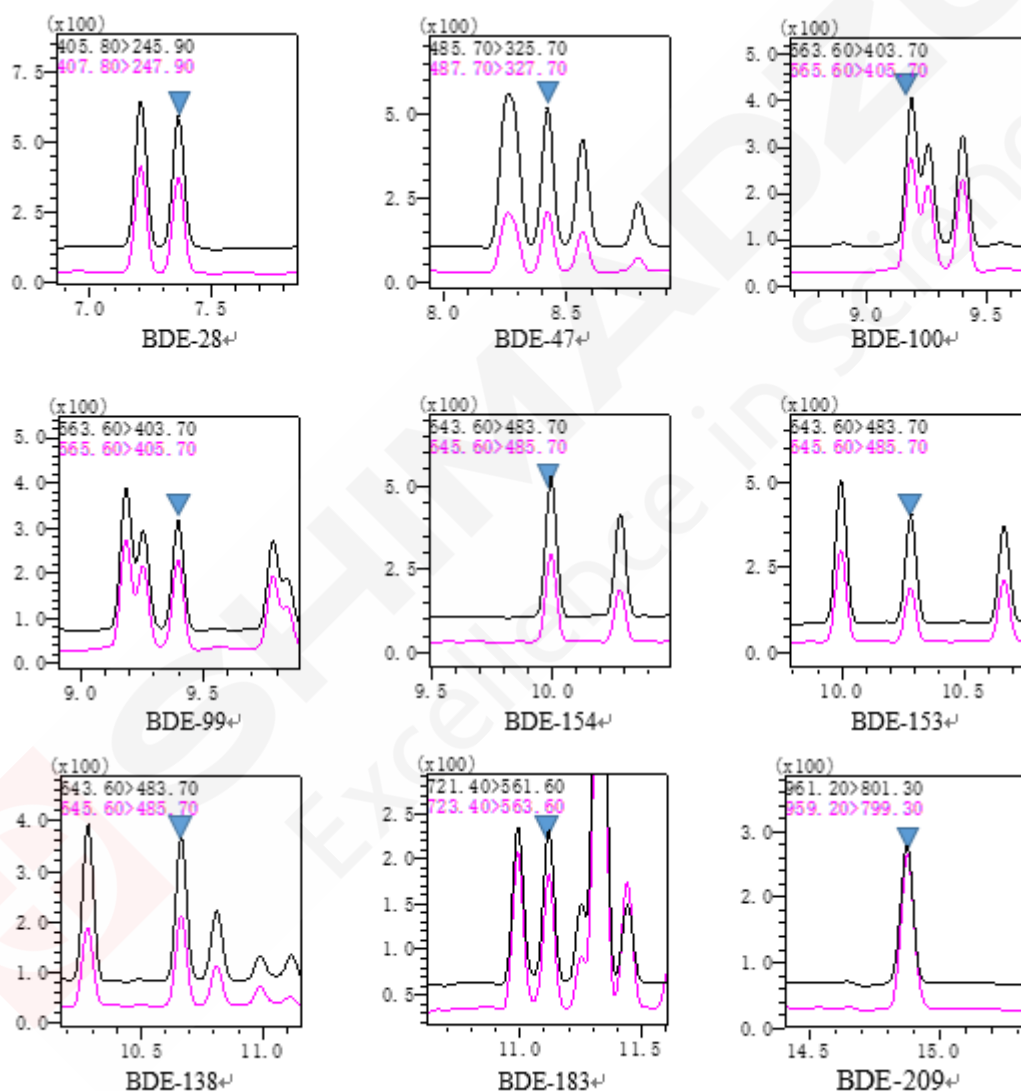


图 2. CS1 浓度点(1-5 ng/mL) 部分 PBDEs 同系物 MRM 谱图

2.2 标准曲线

使用 Wellington Laboratories 的 BDE-CVS-G 系列 (CS1-CS5) 制作标准曲线。进样量 1 μ L。所有化合物在标线范围内 1-400 ng/mL (二-五溴 PBDEs)， 2-800 ng/mL (六-八溴 PBDEs)， 5-2000 ng/mL (九-十溴 PBDEs) 线性相关系数 $R^2 > 0.999$ 。26 种 PBDEs 同系物的平均相对响应因子 (RRF) 见表 2。因篇幅所限，图 3 仅列举了部分 PBDE 同系物的校准曲线。

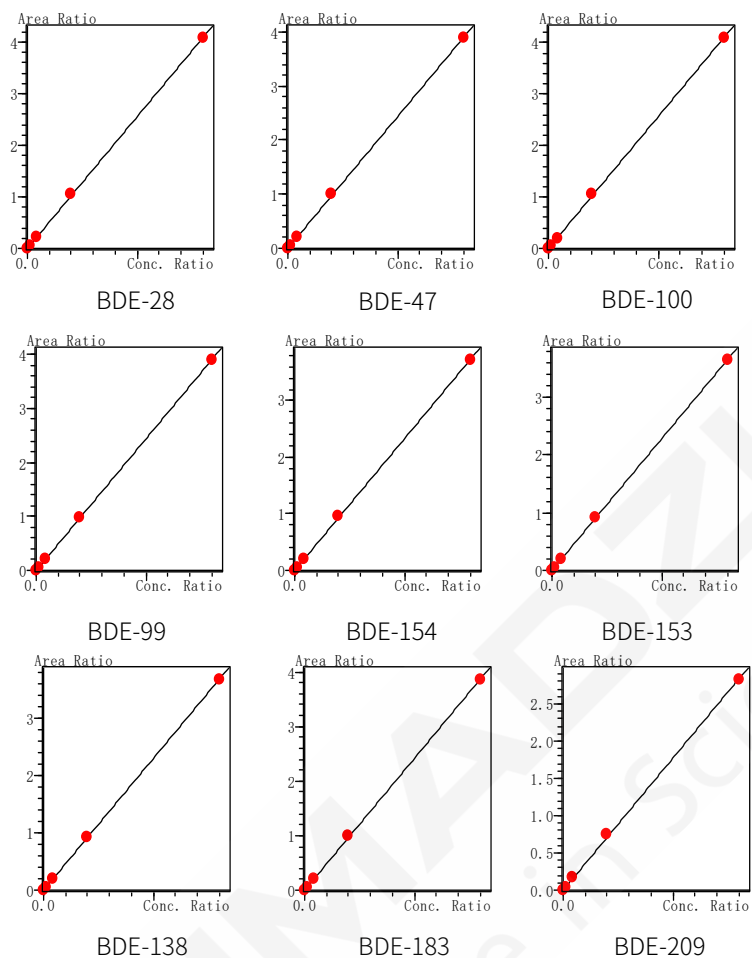


图 3. 部分 PBDEs 同系物校准曲线

表 3. PBDEs 校准曲线的相关系数、平均响应因子和检出限 (ng/mL)

化合物	Br 数	定量内标	回归系数 (R^2)	平均 RRF	RRF %RSD	检出限
BDE-7	2	^{13}C -BDE-15	0.9999	1.90	5.1	0.05
BDE-15	2	^{13}C -BDE-15	0.9999	0.96	2.5	0.10
BDE-17	3	^{13}C -BDE-28	0.9999	1.10	2.9	0.33
BDE-28	3	^{13}C -BDE-28	0.9999	1.05	2.1	0.19
BDE-49	4	^{13}C -BDE-47	0.9999	1.42	1.5	0.36
BDE-71	4	^{13}C -BDE-47	0.9999	1.38	5.1	0.36
BDE-47	4	^{13}C -BDE-47	0.9999	1.00	1.7	0.23
BDE-66	4	^{13}C -BDE-47	0.9999	0.74	7.4	0.30
BDE-77	4	^{13}C -BDE-47	0.9999	0.30	6.6	0.88
BDE-100	5	^{13}C -BDE-100	0.9999	1.05	2.6	0.10
BDE-119	5	^{13}C -BDE-100	0.9999	0.68	4.4	0.15
BDE-99	5	^{13}C -BDE-99	0.9999	0.99	3.5	0.31
BDE-85	5	^{13}C -BDE-99	0.9999	0.86	8.7	0.12
BDE-126	5	^{13}C -BDE-126	0.9999	0.89	6.7	0.03
BDE-154	6	^{13}C -BDE-154	0.9999	1.00	6.9	0.23
BDE-153	6	^{13}C -BDE-153	0.9999	0.96	6.3	0.35
BDE-138	6	^{13}C -BDE-153	0.9999	0.99	7.5	0.06
BDE-156	6	^{13}C -BDE-153	0.9999	0.61	9.7	0.23
BDE-184	7	^{13}C -BDE-183	0.9999	1.08	4.7	0.45

BDE-183	7	¹³ C-BDE-183	0.9999	0.98	2.2	0.46
BDE-191	7	¹³ C-BDE-197	0.9994	1.00	6.8	0.16
BDE-197	8	¹³ C-BDE-197	0.9999	0.99	4.7	0.27
BDE-196	8	¹³ C-BDE-197	0.9999	0.95	9.7	3.02
BDE-207	9	¹³ C-BDE-207	0.9999	1.04	5.4	0.24
BDE-206	9	¹³ C-BDE-207	0.9999	1.03	3.8	0.28
BDE-209	10	¹³ C-BDE-209	0.9998	0.75	11.6	0.43

2.3 重复性考察

对 CS1 浓度点标准溶液进样 6 次，各同系物峰面积相对标准偏差在 16%以内（表 4）。

表 4. 标样 CS1 浓度点（1-5 ng/mL）峰面积结果汇总

化合物名称	峰面积						峰面积 RSD(%)
	1	2	3	4	5	6	
BDE-7	2553	2356	2543	2692	2732	2951	7.7
BDE-15	1265	1249	1263	1269	1531	1436	8.9
BDE-17	1342	1315	1307	1325	1386	1626	8.2
BDE-28	1368	1282	1356	1292	1374	1449	4.5
BDE-49	1782	1602	1782	1738	1850	1938	6.3
BDE-71	2079	1716	2068	2017	2160	2235	8.7
BDE-47	1295	1148	1335	1197	1286	1433	7.9
BDE-66	877	770	796	876	926	983	9.1
BDE-77	311	357	341	337	352	416	10.0
BDE-100	957	854	893	949	956	1105	9.0
BDE-119	586	608	592	590	638	654	4.6
BDE-99	723	736	768	687	801	777	5.5
BDE-85	636	566	653	671	741	626	8.9
BDE-126	219	250	272	284	258	311	11.8
BDE-154	1156	928	1115	1116	1068	1368	12.7
BDE-153	669	683	634	774	635	689	7.5
BDE-138	810	585	733	697	898	809	14.4
BDE-156	414	404	346	434	386	436	8.4
BDE-184	621	631	578	591	601	590	3.4
BDE-183	527	485	526	447	536	421	9.7
BDE-191	2678	2580	2128	2147	2346	2335	9.4
BDE-197	2219	2518	2152	2576	2821	2529	10.0
BDE-196	2058	1652	2264	2509	2546	2469	15.4
BDE-207	1532	1257	1413	1470	1504	1251	8.8
BDE-206	860	992	1099	1054	1067	816	11.9
BDE-209	1071	969	1387	1387	1040	1083	15.8

2.4 实际土壤样品分析及方法回收率

通过以上方法参数，分析了五个土壤样品，样品中的 PBDEs 同系物分布结果如下图 4 所示。土壤样品中主要的成分是 BDE-209，其质量浓度占总 PBDEs 的 90%以上。

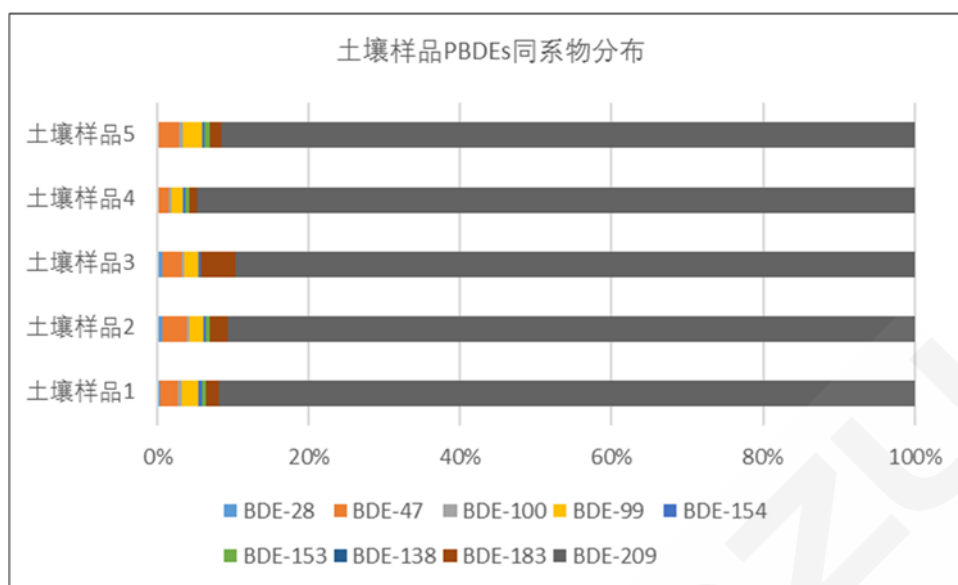


图 4. 土壤样品中的 PBDEs 同系物组分分布图

环境样品分析的回收率通常是由净化内标和进样内标计算所得。净化内标在样品前处理时加入，进样内标在仪器分析前加入，以考察整个前处理过程中净化内标的损失情况。土壤样品的各净化内标的方法回收率范围 60.3-107.6%，具体结果如表 5 所示。

表 5. 土壤样品的回收率 (%)

	土壤样品 1	土壤样品 2	土壤样品 3	土壤样品 4	土壤样品 5	回收率平均值
¹³ C-BDE-28	106.4	112.5	114.9	98.9	105.3	107.6
¹³ C-BDE-47	67.4	69.2	66.8	75.4	80.4	71.8
¹³ C-BDE-100	52.3	57.1	54.1	64.6	73.3	60.3
¹³ C-BDE-99	96.7	96.2	96.3	101	101.8	98.4
¹³ C-BDE-126	86.6	82.0	81.7	91.2	94.4	87.2
¹³ C-BDE-154	95.3	99.3	94.8	98.5	102.5	98.1
¹³ C-BDE-153	103.8	103.2	103.0	99.0	105.9	103.0
¹³ C-BDE-183	76.8	84.3	77.4	85.3	89.8	82.7
¹³ C-BDE-209	81.8	96.8	85.4	80.5	73.4	83.6

注: 其中净化内标 ¹³C-BDE-209 的回收率由进样内标 ¹³C-BDE-206 计算所得, 其他净化内标的回收率由得出进样内标 ¹³C-BDE-138 计算。

3. 结论

使用岛津三重四极杆气相色谱质谱联用仪 (GCMS-TQ8050) 建立了土壤中 26 种 PBDEs 的分析方法: 在 1-400 ng/mL (二-五溴 PBDEs), 2-800 ng/mL (六-八溴 PBDEs), 5-2000 ng/mL (九-十溴 PBDEs) 标准曲线范围内, 相关系数 R^2 均高于 0.999, 最低浓度点连续进样 6 针各组分峰面积的相对标准偏差 (RSD) 均在 16% 以下。实际分析了五个土壤样品, 样品中 PBDEs 主要以 BDE-209 为主, 各净化内标的方法回收率范围 60.3-107.6%。该方法具有非常高的灵敏度、良好的线性和重复性, 可用于环境土壤中 PBDEs 的检测分析。

GC-MS/MS 法测定土壤中 23 种有机氯农药含量

摘要: 本文使用岛津 GCMS-TQ8040 气相色谱串联质谱仪建立了测定土壤中 23 种有机氯农药的检测方法。土壤样品经过加速溶剂萃取法进行提取, 并经凝胶色谱净化后, 浓缩、定容, 使用 GC-MS/MS 仪器的多反应监测模式 (MRM) 进行分析, 降低了背景干扰, 提高了分析灵敏度。在 2~100 ng/mL 浓度范围内线性关系良好, 相关系数 R 均大于 0.998, 方法的最低检出限 (LOD) 在 0.01~0.13 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间, 方法的最低定量限 (LOQ) 在 0.04~0.52 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间。在 1、8、80 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 加标量下平行处理 6 次, 其平均回收率在 46%~129% 之间, 相对标准偏差在 1.9%~12.0% 之间。结果表明该方法检测灵敏度、准确度高且抗干扰能力强, 能满足土壤有机氯农药残留检测的要求。

关键词: 三重四极杆气相色谱质谱仪 土壤 有机氯农药

有机氯农药 (OCPs) 具有毒性、亲脂性、半挥发性和生物富集性等特点, 是典型的化学性质稳定的持久性有机污染物 (POPs)。由于其杀虫效果显著而曾被广泛应用。目前虽已禁用多年, 但由于其化学性质稳定、持久、难降解, 在土壤中仍能检测到。

土壤中有机氯农药的提取方法有索氏提取、超声提取、微波提取、加速溶剂萃取等。其中加速溶剂萃取因溶剂消耗量少, 自动化程度高, 已成为美国 EPA 的标准前处理方法。

有机氯农药常见的分析方法是气相色谱法, 该方法分析灵敏度高, 但容易出现假阳性, 需要质谱确认; 气相色谱-质谱联用仪也普遍应用于有机氯农药分析, 但是相对灵敏度较低。

1. 实验部分

1.1 仪器

GCMS-TQ8040 三重四极杆气相色谱串联质谱仪

1.2 ASE 提取条件

萃取温度: 100°C

萃取时间: 5 min

加热平衡时间: 5 min

循环次数: 2 次

萃取压力: 1500 psi

萃取溶剂: 丙酮: 正己烷=1:1

1.3 分析条件

进样口温度: 300°C

色谱柱: SH-Rxi-5 sil MS 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm

柱温程序: 50°C(1 min)_25°C/min_125°C_10 °C/min_300°C(2 min)

流速控制方式: 恒线速度模式

离子源温度: 230°C

线速度: 47.2 cm/sec

色谱质谱接口温度: 280°C

进样方式: 不分流 (1 min)

检测器电压: 调谐电压+0.5 kV

高压进样: 250Kpa (1 min)

采集模式: MRM (见表 1)

进样量: 1 μL

表1. 23种有机氯保留时间及MRM采集条件

N.o	化合物名称	保留时间 (min)	定量离子对 (CE)	定性离子对1 (CE)	定性离子对2 (CE)
1	D10-莠	8.671	164.2>162.2 (28)	164.2>134.1 (28)	164.2>82 (20)
2	alpha-六六六	10.962	180.9>144.9 (16)	218.9>182.9 (8)	218.9>144.9 (20)
3	六氯苯	11.054	283.8>248.8 (24)	283.8>213.8 (28)	285.8>250.8 (22)
4	beta-六六六	11.455	180.9>144.9 (16)	218.9>182.9 (8)	218.9>144.9 (20)
5	gamma-六六六	11.644	180.9>144.9 (16)	218.9>182.9 (8)	218.9>144.9 (20)
6	D10-菲	11.915	188.2>184.2 (28)	188.2>160.1 (20)	184.2>156.1 (20)
7	delta-六六六	12.189	180.9>144.9 (16)	218.9>182.9 (8)	218.9>144.9 (20)
8	艾氏剂	13.835	262.9>191 (34)	262.9>193 (28)	292.9>219.9 (26)
9	环氧七氯 (exo)	14.586	352.8>262.9 (14)	352.8>264.9 (20)	352.8>316.9 (10)
10	环氧七氯 (endo)	14.661	352.8>253 (26)	354.8>253 (18)	354.8>219 (32)
11	反-氯丹	15.041	374.8>265.9 (26)	372.8>263.9 (28)	372.8>265.9 (22)
12	o,p'-DDE	15.075	246>176 (30)	248>176 (28)	246>211 (22)
13	顺-氯丹	15.296	374.8>265.9 (26)	372.8>263.9 (28)	372.8>265.9 (22)
14	alpha-硫丹	15.303	194.9>160 (8)	194.9>125 (24)	194.9>123 (22)
15	反式-九氯	15.354	406.8>299.9 (24)	406.8>334.9 (16)	406.8>109 (22)
16	p,p'-DDE	15.694	246>176 (30)	317.9>248 (24)	246>211 (22)
17	狄氏剂	15.820	276.9>241 (8)	262.9>193 (34)	262.9>228 (24)
18	o,p'-DDD	15.821	235>165 (24)	237>165 (28)	235>199 (16)
19	异狄氏剂	16.221	262.9>191 (30)	262.9>193 (28)	244.9>173 (32)
20	beta-硫丹	16.413	194.9>160 (8)	194.9>125 (24)	194.9>123 (22)
21	p,p'-DDD	16.485	235>165 (24)	237>165 (28)	235>199 (16)
22	顺式-九氯	16.510	406.8>299.9 (24)	406.8>334.9 (16)	406.8>109 (22)
23	o,p'-DDT	16.540	235>165 (24)	237>165 (28)	235>199 (16)
24	p,p'-DDT	17.197	235>165 (24)	237>165 (28)	235>199 (16)
25	D12-屈	19.203	240.2>236.2 (32)	236.2>232.2 (32)	240.2>232.2 (60)
26	灭蚁灵	8.671	271.8>236.818)	273.8>238.8 (18)	271.8>234.8 (18)

2. 样品前处理

样品前处理见图 1。

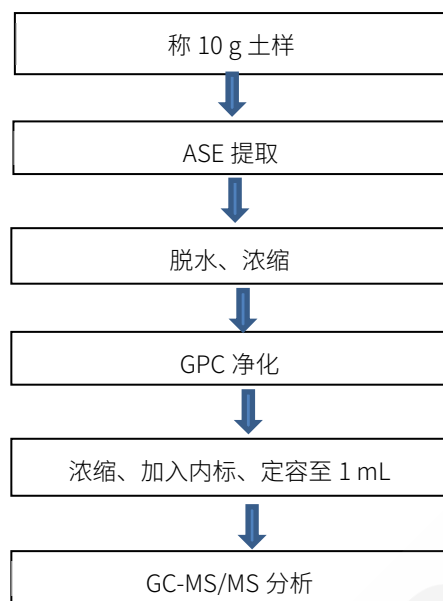


图 1. 样品前处理流程

3. 结果与讨论

3.1 标准色谱图

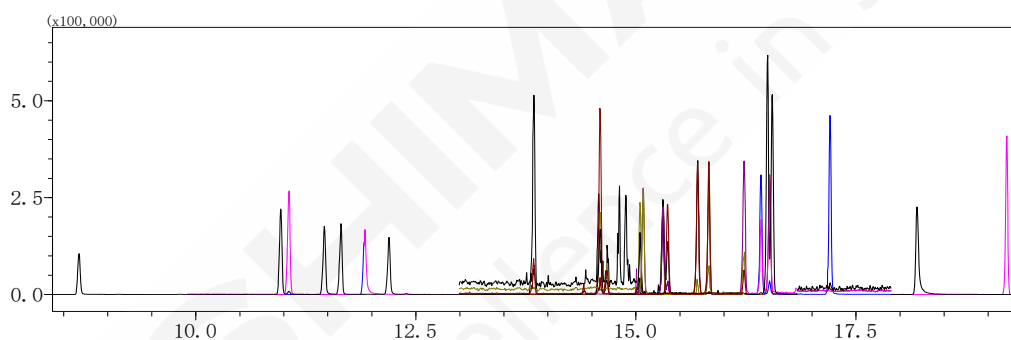


图 2. 23 种有机氯农药及 3 种内标 MRM 色谱图 (50 ng/mL)

3.2 标准曲线

23种有机氯农药混标，分别配制浓度为2、5、10、20、50及100 $\mu\text{g/L}$ 混合标准工作液，并加入一定体内的内标溶液后，混合均匀上GCMSMS分析。以目标物与内标物浓度比值为横坐标，以目标峰面积与内标峰面积比值为纵坐标，建立标准曲线。其部分化合物的MRM色谱图及标准曲线见图3所示，标准曲线线性见表2。

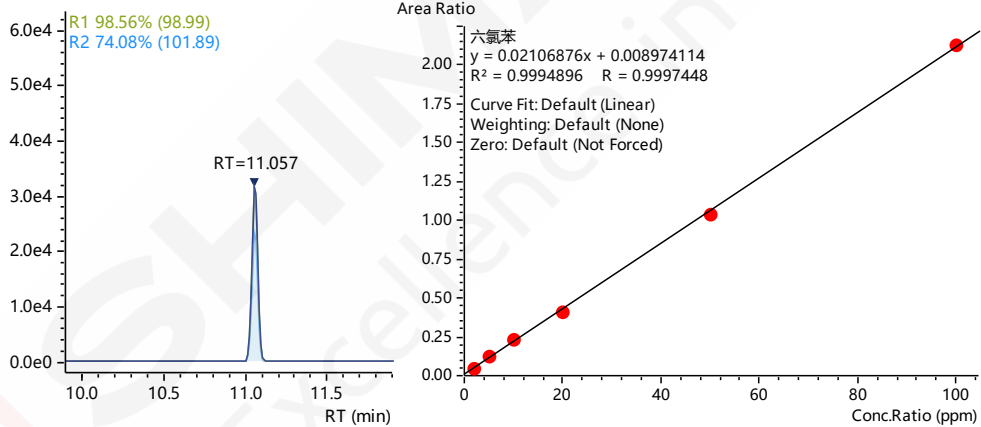
表2. 23种有机氯农药相关系数、检出限、定量限

No.	组分名称	相关系数 (R)	检出限 ($\mu\text{g/kg}$)	定量限 ($\mu\text{g/kg}$)
1	alpha-六六六	0.9994	0.02	0.08
2	六氯苯	0.9997	0.01	0.04
3	beta-六六六	0.9993	0.02	0.08
4	gamma-六六六	0.9994	0.02	0.08
5	delta-六六六	0.998	0.03	0.12
6	艾氏剂	0.9995	0.04	0.16

7	环氧七氯 (exo)	0.9995	0.03	0.12
8	环氧七氯 (endo)	0.998	0.05	0.20
9	反-氯丹	0.9998	0.04	0.16
10	o,p'-DDE	0.9999	0.01	0.04
11	顺-氯丹	0.9998	0.03	0.12
12	alpha-硫丹	0.9998	0.06	0.24
13	反式-九氯	0.9999	0.05	0.20
14	p,p'-DDE	0.9998	0.04	0.16
15	狄氏剂	0.9999	0.04	0.16
16	o,p'-DDD	0.9998	0.01	0.04
17	异狄氏剂	0.9999	0.02	0.08
18	beta-硫丹	0.9997	0.13	0.52
19	p,p'-DDD	0.9996	0.04	0.16
20	顺式-九氯	0.9999	0.04	0.16
21	o,p'-DDT	0.999	0.04	0.16
22	p,p'-DDT	0.998	0.04	0.16
23	灭蚁灵	0.9998	0.03	0.12

Q 283.80>248.80 (+)

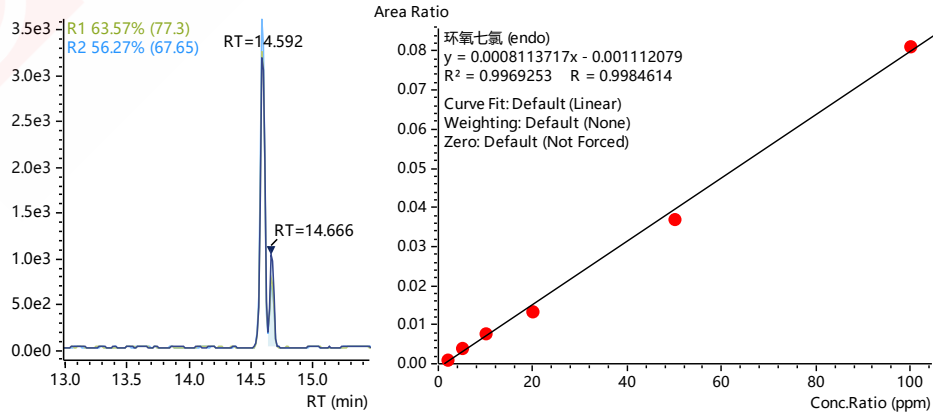
3.17e4



六氯苯

Q 352.80>253.00 (+)

3.21e3



环氧七氯 (endo)

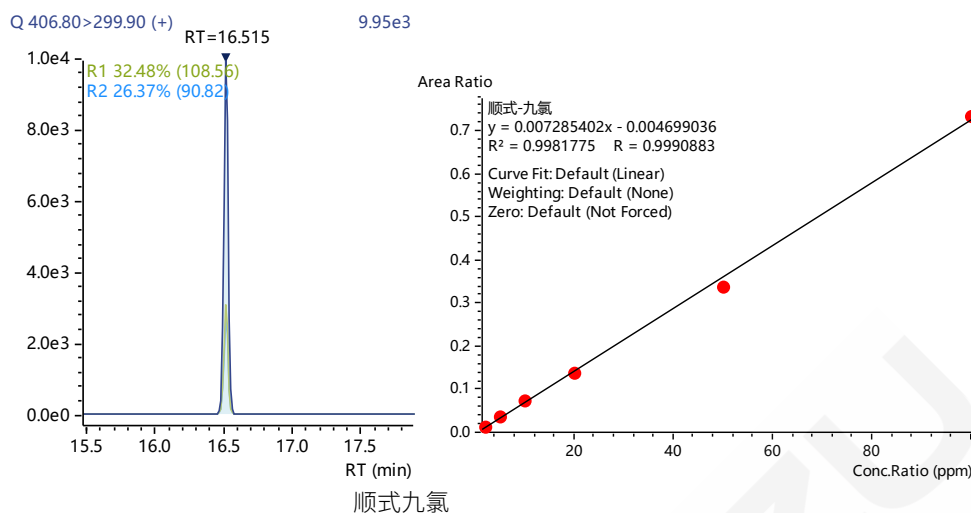


图 3. 部分有机氯农药 MRM 色谱图 (浓度 20 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 及标准曲线

3.3 方法的检出限及定量限

在空白样品中加入一定量的有机氯农药标样, 制得加标样品, 按照样品前处理过程进行处理, 并平行测定 7 次计算其标准偏差 S , 此时方法的检出限 $\text{MDL} = S \times 3.143$ 计算, 以 4 倍方法检出限确定为本方法目标物的定量下限, 结果见表 2 所示。从表 2 可知, 其 23 种有机氯农药的方法的最低检出限 (LOD) 在 0.01~0.13 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间, 方法的最低定量限 (LOQ) 在 0.04~0.52 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间。

3.4 加标回收率

称取 10.0 g 空白样品, 加入一定体积浓度为 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的有机氯标准溶液, 配制有机氯农药浓度分别为 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、8.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、80.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的加标样品, 按上述前处理方式进行处理后, 平行测定 6 次的结果计算平均值, 计算加标回收率及相对标准偏差, 其结果见表 3 所示。

表 3. 样品加标回收率

No.	组分名称	加标量 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$		加标量 8.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$		加标量 80.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$	
		平均回收率 (%)	RSD (%)	平均回收率 (%)	RSD (%)	平均回收率 (%)	RSD (%)
1	alpha-六六六	65	9.2	59	4.1	57	8.3
2	六氯苯	48	8.3	46	5.4	46	5.4
3	beta-六六六	83	4.8	68	3.3	72	8.1
4	gamma-六六六	71	9.9	62	3.0	60	7.5
5	delta-六六六	90	4.4	75	4.2	75	8.2
6	艾氏剂	71	5.6	68	4.6	46	8.2
7	环氧七氯 (exo)	79	7.6	77	4.4	69	3.6
8	环氧七氯 (endo)	82	6.5	78	2.4	72	3.1
9	反-氯丹	86	7.0	80	5.3	129	4.2
10	o,p'-DDE	87	4.6	81	6.5	74	3.2
11	顺-氯丹	89	9.0	80	7.2	70	3.8
12	alpha-硫丹	70	8.5	80	6.2	43	4.0
13	反式-九氯	87	7.0	77	6.2	71	3.0
14	p,p'-DDE	87	4.6	85	6.4	76	2.6
15	狄氏剂	87	12.0	83	5.1	73	2.9

16	o,p'-DDD	92	2.2	93	4.3	82	1.9
17	异狄氏剂	95	7.4	84	5.7	89	3.4
18	beta-硫丹	54	11.5	94	3.7	45	2.7
19	p,p'-DDD	82	4.9	86	5.2	76	2.1
20	顺式-九氯	97	2.1	94	6.0	85	3.3
21	o,p'-DDT	97	3.1	93	2.8	79	1.8
22	p,p'-DDT	107	1.9	98	4.6	87	1.4
23	灭蚁灵	85	2.4	86	7.1	74	1.6

4. 结论

本方法采用岛津 GCMS-TQ8040 三重四极杆气质联用仪建立了土壤中 23 种有机氯农药残留的检测方法。该方法在 2~100 ng/mL 线性关系良好, 相关系数 R 为 0.998 以上, 方法的最低检出限 (LOD) 在 0.01~0.13 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间, 方法的最低定量限 (LOQ) 在 0.04~0.52 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间。在 1、8、80 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 加标量下平行处理 6 次, 其平均回收率在 46%~129% 之间, 相对标准偏差在 1.9%~12.0% 之间。结果表明该方法检测灵敏度、准确度高且抗干扰能力强, 能满足土壤有机氯农药残留检测的要求。

GCMS 负化学电离法测定环境水中得克隆残留量

摘要: 本文使用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪结合负化学离子源 (NCI), 建立了环境水中得克隆类物质残留量的检测方法。样品经溶剂提取、复合硅胶柱净化、溶液浓缩后上机测试。实验结果表明: 在 0.5~50 ng/mL 浓度范围内, 得克隆组分线性良好, 线性相关系数均在 0.9997 以上, 仪器检出限在 0.10~0.17 ng/mL 之间。取浓度为 1.0 ng/mL 标准溶液, 连续进样 6 次, 得克隆化合物峰面积相对标准偏差小于 8%, 重复性良好。在空白地表水样品中进行 50 ng/L 和 100 ng/L 两个不同浓度加标实验, 回收率在 87.5%-109% 之间。该方法灵敏度高, 适用于地表水、地下水、工业废水和生活污水中得克隆含量的测定。

关键词: 气相色谱质谱联用仪 负化学电离 环境水 得克隆

技术特点:

- ❖ 使用负化学离子源 NCI 进行测定, 背景干扰低, 灵敏度高。
- ❖ 使用同位素内标法定量, 定量准确。

得克隆(Dechlorane Plus)即双(六氯环戊二烯)环辛烷, 是一种人工合成物质, 主要用作汽车、航空航天、电子行业中的胶粘剂、密封剂和聚合物的阻燃剂, 或用作油脂的添加剂。它与一些具有神经毒性和致癌性的持久性有机污染物(POPs) (如艾氏剂、氯丹、七氯、灭蚁灵、等) 具有相似的结构。由于得克隆具有强持久性和生物累积性(vPvB), 对人类和环境健康存在一定风险, 2018 年欧洲化学品管理局(ECHA)将其确定为高度关注物质(SVHC), 并于 2021 年 6 月提议将其加入 REACH 法规附录 VII 加以限制, 提议禁止得克隆的生产、使用和投放市场, 以及禁止含有得克隆浓度等于或超过 0.1% (以重量计) 的物品的生产和投放市场。同时, 《关于持久性有机污染物 (POPs) 斯德哥尔摩公约》已将得克隆 (顺式、反式及顺反异构混合物) 列入候选清单。

本文使用配置了 NCI 负化学电离源的岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪, 建立了水中得克隆残留量的检测方法。该方法灵敏度高, 可适用于地表水、地下水、工业废水和生活污水中得克隆残留量的测定。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪 (配 NCI 源)

1.2 分析条件

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

柱温程序: 80°C(1 min)_20°C/min_320 °C (15 min)进样口温度: 260°C

载气控制模式: 恒压, 37.7 kPa

进样方式: 不分流进样

离子化电压: 70 eV

进样量: 1 μL

接口温度: 280°C

离子化方式: NCI

离子源温度: 200°C

反应气压力: 异丁烷, 0.7 kPa

检测器电压: 调谐电压+0.5 kV

灯丝发射电流: 150 μA

采集方式: SIM, 化合物信息见表 1

1.3 样品前处理

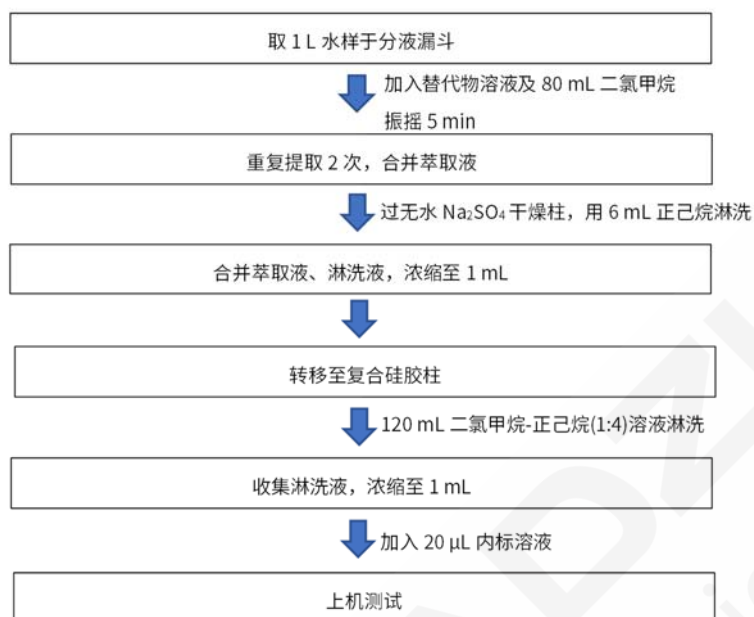


图 1. 样品前处理流程图

2. 结果与讨论

2.1 标准品溶液色谱图

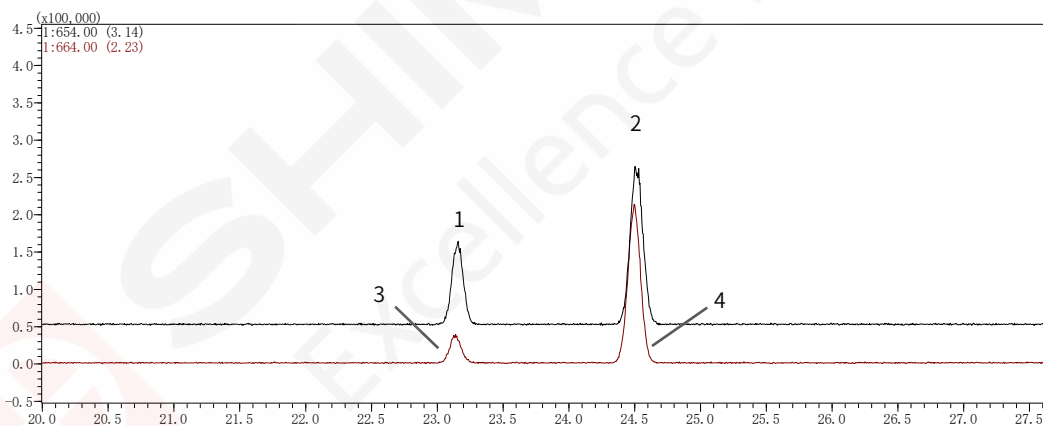


图 2. 得克隆标准溶液色谱图 (10 ng/mL)

表 1. 得克隆化合物信息

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	顺式-得克隆	Syn-dechlorane plus	135821-03-3	23.201	654	652, 656
2	反式-得克隆	Anti-dechlorane plus	135821-74-8	24.602	654	652, 656
3	¹³ C-顺式-得克隆 (ISTD)	¹³ C-Syn-dechlorane plus	1449479-07-5	23.153	664	662, 666
4	¹³ C-反式-得克隆 (替代物)	¹³ C-Anti-dechlorane plus	/	24.550	664	662, 666

2.2 标准曲线和重复性测试

使用正己烷为溶剂，配制浓度分别为 0.5、1.0、2.0、5.0、10、20、50 ng/mL 的混合标准工作溶液，其中内标物的浓度为 10 ng/mL。以各化合物与内标物的浓度比为横坐标、峰面积比为纵坐标绘制内标法标准曲线，曲线如图 3 所示。根据 0.5 ng/mL 标准溶液数据，以 3 倍信噪比 (S/N) 计算各化合物的仪器检出限，检出限以及线性相关系数如表 2 所示。取浓度为 1.0 ng/mL 混合标准溶液，连续进样 6 次，考察峰面积重复性，峰面积比的相对标准偏差(RSD%)小于 8%，重复性良好。

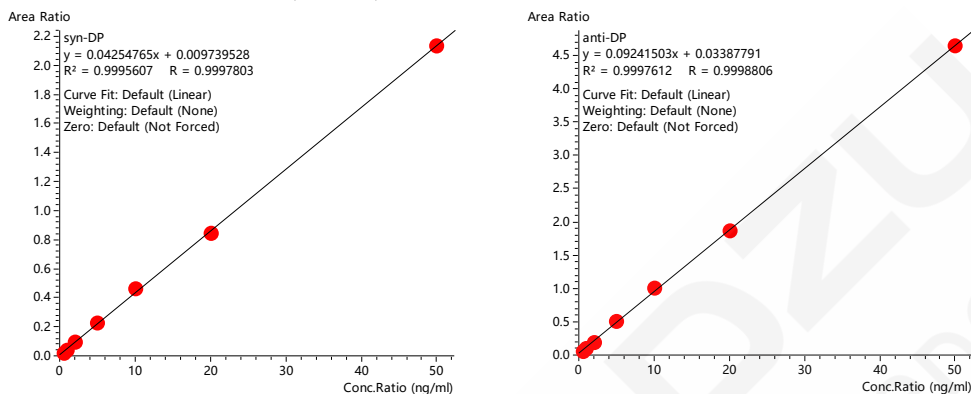


图 3. 得克隆标准曲线

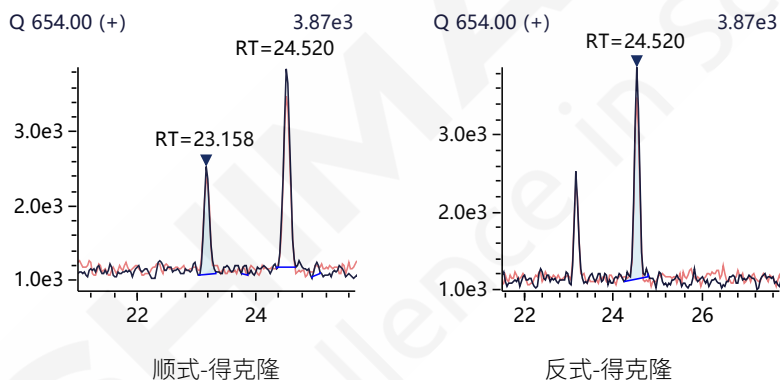


图 4. 得克隆标准溶液质量色谱图 (0.5 ng/mL)

表 2. 得克隆标准曲线线性相关系数、检出限和重复性

No.	化合物名称	相关系数 R	检出限 (ng/mL)	峰面积比 RSD (%)
1	顺式-得克隆	0.9997	0.10	4.12%
2	反式-得克隆	0.9998	0.17	7.31%

2.3 样品及加标回收率测试

取适量地表水样品，按照 1.3 所述进行样品前处理后检测，未检测出相关化合物。实际样品色谱图如下所示。

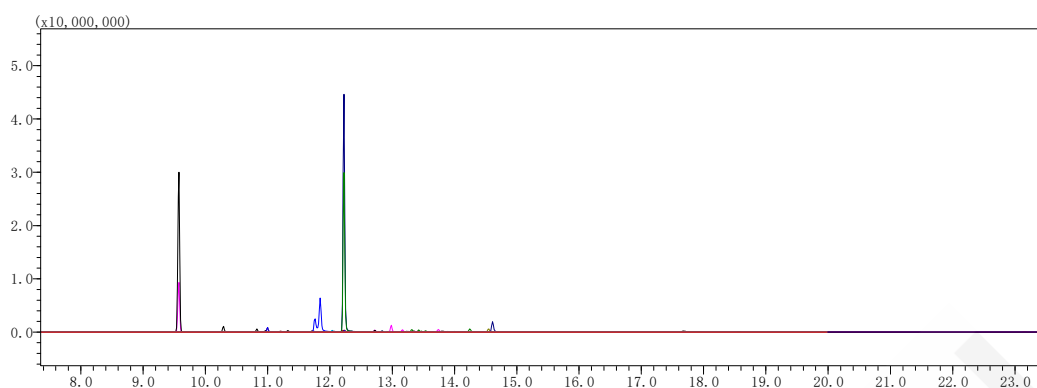


图 5. 地表水样品色谱图

利用此空白样品进行 50 ng/L 和 100 ng/L 两个浓度水平的样品加标，考察回收率，结果列于表 4。

表 4. 回收率结果

No.	化合物名称	样品含量 (ng/L)	加标浓度 50 ng/L		加标浓度 100 ng/L	
			测定结果 (ng/L)	回收率 (%)	测定结果 (ng/L)	回收率 (%)
1	顺式-得克隆	N.D.	54.50	109.0	93.63	93.6
2	反式-得克隆	N.D.	47.68	95.4	87.47	87.5

注：N.D.表示未检出

3. 结论

本文使用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪结合负化学离子源 (NCI)，建立了环境水中得克隆类物质残留量的检测方法。样品经溶剂提取、复合硅胶柱净化、溶液浓缩后上机测试。实验结果表明：在 0.5~50 ng/mL 浓度范围内，得克隆化合物线性良好，线性相关系数均在 0.9997 以上，检出限在 0.10~0.17 ng/mL 之间。在重复性测试中，取浓度为 1.0 ng/mL 标准溶液，连续进样 6 次，峰得克隆化合物面积相对标准偏差小于 8%，重复性良好。在空白地表水样品中进行 50 ng/L 和 100 ng/L 两个不同浓度加标实验，回收率在 87.5%-109% 之间。该方法灵敏度高，适用于地表水、地下水、工业废水和生活污水中得克隆含量的测定。

GCMSMS 测定环境水中得克隆残留量

摘要： 本文使用岛津 GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气质联用仪结合 BEIS 离子源，建立了环境水中得克隆类物质残留量的检测方法。样品经溶剂提取、复合硅胶柱净化、溶液浓缩后上机测试。实验结果表明：在 0.2~50 ng/mL 浓度范围内，得克隆组分线性良好，线性相关系数均在 0.9996 以上，仪器检出限在 0.044~0.096 ng/mL 之间。取浓度为 0.2 ng/mL 标准溶液，连续进样 7 次，得克隆化合物峰面积相对标准偏差小于 7%。在空白地表水样品中进行 1 ng/L 浓度加标实验，平均回收率在 86-118% 之间。该方法灵敏度高，重复性良好，适用于地表水、地下水、工业废水和生活污水中得克隆含量的测定。

关键词： 气相色谱-三重四极杆气质联用仪 环境水 得克隆

技术特点：

- ❖ 使用 BEIS 离子源，实现高灵敏度测定。
- ❖ 使用 MRM 模式进行测定，背景干扰低。

得克隆(Dechlorane Plus)即双(六氯环戊二烯)环辛烷，是一种人工合成物质，主要用作汽车、航空航天、电子行业中的胶粘剂、密封剂和聚合物的阻燃剂等。由于得克隆具有强持久性和生物累积性，对人类和环境健康存在一定风险，2018 年欧洲化学品管理局(ECHA)将其确定为高度关注物质(SVHC)，并于 2021 年 6 月提议将其加入 REACH 法规附录 VII 加以限制，提议禁止得克隆的生产和使用，禁止得克隆含量等于或超过 0.1% (以重量计) 的物品的生产和投放市场。2023 年 5 月，持久性有机污染物 (POPs) 斯德哥尔摩公约已将得克隆 (顺式、反式及顺反异构混合物) 列入附录 A。与此同时，我国《重点管控新污染物清单 (2023 年版)》，也将得克隆及其顺反式异构体纳入其中。

本文使用岛津 GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气质联用仪结合 BEIS 离子源，建立了环境水中得克隆残留量的检测方法。该方法灵敏度高，重复性好，可为研究环境中得克隆类新污染物的残留量测定提供重要方法支持。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气质联用仪

1.2 分析条件

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

柱温程序：200°C(1 min)_20°C/min_ 320°C (10 min)

进样口温度：300 °C

载气控制模式：恒线速度，34.6 cm/s

进样方式：不分流进样

进样量：1 μL

离子源温度：200°C

接口温度：320°C

检测器电压：调谐电压+0.5 kV

采集方式：MRM，化合物信息见表

1.3 样品前处理



图 1. 样品前处理流程图

2. 结果与讨论

2.1 标准品溶液色谱图

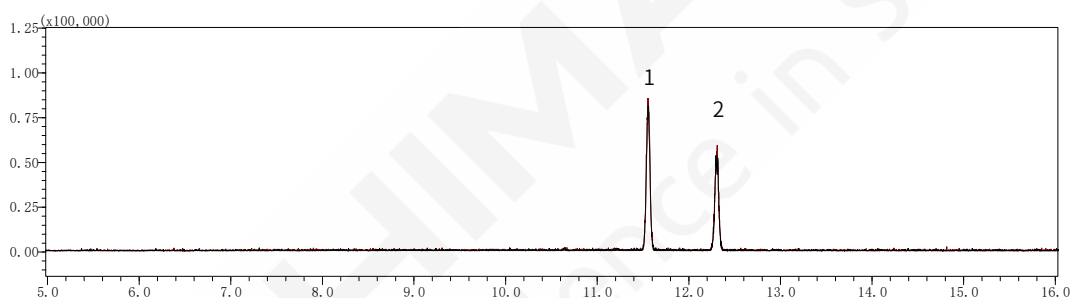


图 2. 得克隆标准溶液色谱图 (5 ng/mL)

表 1. 得克隆化合物信息

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子对 (m/z)	碰撞电压 CE	定性离子对 (m/z)	碰撞电压 CE
1	顺式-得克隆	Syn-dechlorane plus	135821-03-3	11.551	272.00>236.80	23	274.00>236.80	23
2	反式-得克隆	Anti-dechlorane plus	135821-74-8	12.298	272.00>236.80	23	270.00>234.80	23

2.2 标准曲线和重复性测试

使用正己烷为溶剂，配制浓度分别为 0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10、20、50 ng/mL 的混合标准工作溶液，以各化合物浓度为横坐标、峰面积为纵坐标绘制外标法标准曲线，曲线如图 3 所示。取浓度为 0.2 ng/mL 混合标准溶液，连续进样 7 次，考察峰面积重复性，峰面积比的相对标准偏差(RSD%)小于 7%，重复性良好。参考《HJ168-2010 环境监测 分析方法标准制修订技术导则》，将 7 次连续进样测试结果用统计学方法计算仪器检出限，所得结果列于表 2。

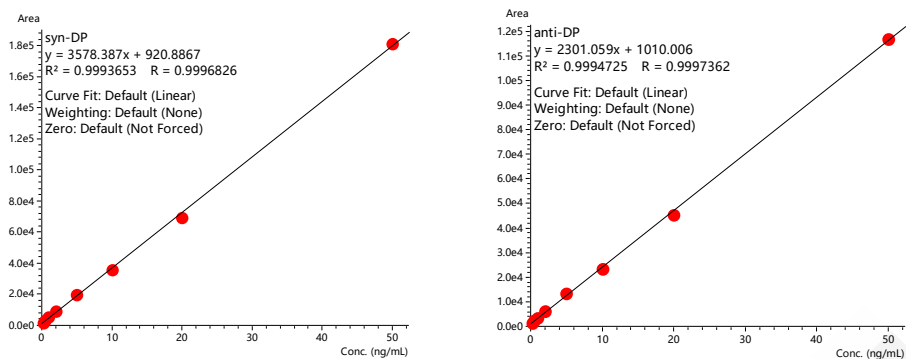


图 3. 得克隆标准曲线

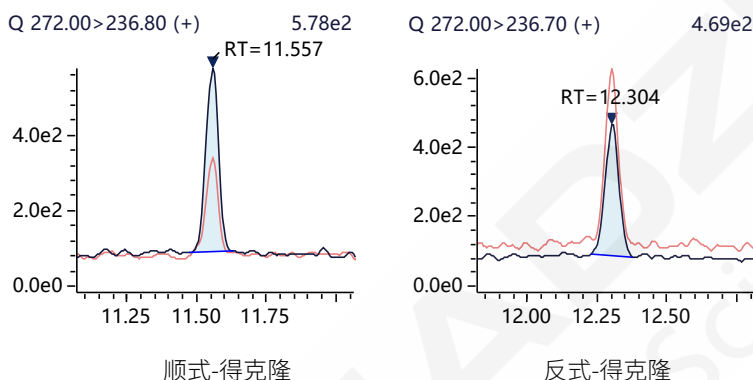


图 4. 得克隆标准溶液质量色谱图 (0.2 ng/mL)

表 2. 得克隆标准曲线线性相关系数、检出限和重复性

No.	化合物名称	相关系数 R	检出限 (ng/mL)	峰面积							RSD(%)
				1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	
1	顺式-得克隆	0.9996	0.044	1,555	1,561	1,494	1,614	1,520	1,614	1,623	3.21
2	反式-得克隆	0.9997	0.096	1,286	1,366	1,284	1,173	1,388	1,435	1,316	6.48

2.3 样品及加标回收率测试

取适量地表水样品，按照 1.3 所述进行样品前处理后检测，未检测出相关化合物。利用此空白样品进行 1 ng/L 浓度的样品加标，考察回收率，结果列于表 4。

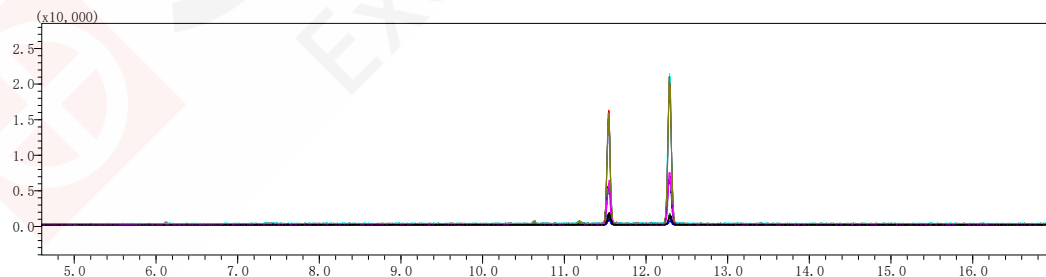


图 5. 地表水加标样品色谱图

表 4. 回收率测试结果

No.	化合物名称	样品含量 (ng/L)	测定结果 (ng/L)			
			1#	2#	3#	平均回收率(%)
1	顺式-得克隆	N.D.	1.01	1.09	0.93	101
2	反式-得克隆	N.D.	1.01	1.18	0.86	102

注：N.D.表示未检出

3. 结论

本文使用岛津 GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气质联用仪结合 BEIS 离子源，建立了环境水中得克隆类物质残留量的检测方法。在 0.2~50 ng/mL 浓度范围内，得克隆组分线性相关系数均在 0.9996 以上，仪器检出限在 0.044~0.096 ng/mL 之间。取浓度为 0.2 ng/mL 标准溶液，连续进样 7 次，得克隆化合物峰面积相对标准偏差小于 7%。在空白地表水样品中进行 1 ng/L 浓度加标实验，回收率在 86-118%之间。该方法灵敏度高，重复性好，适用于地表水、地下水、工业废水和生活污水中得克隆含量的测定。



气相色谱-质谱法测定土壤中的多氯联苯

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

关键词: 气相色谱-质谱联用仪 土壤 多氯联苯

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

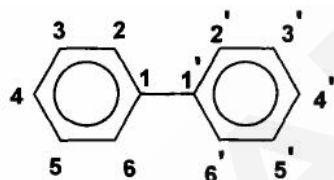


图1. 多氯联苯结构示意图

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

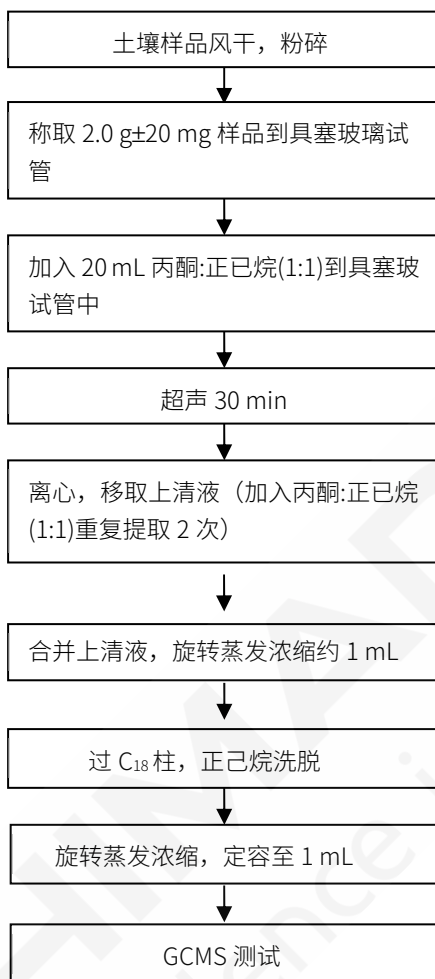
自1968年日本北九州福岗县发生了“米糠油事件”后, 多氯联苯对环境的影响和污染问题引起了人们广泛的重视与研究。目前, 各国均制定了严格的法律严禁生产和使用多氯联苯。2001年5月22日联合国在瑞典召开的环境大会上, 150多个国家联合签署了《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》, 公约规定禁止使用12种高毒化学品, 其中多氯联苯等7种化合物在2025年前将在全世界范围内完全禁止生产和使用, 在环境中的行为及其毒理已成为人们关注的热点之一。

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

本文利用岛津气相色谱-质谱联用仪GCMS-QP2010 Ultra测定土壤中多氯联苯, 方法简单, 方便, 能够准确的测定土壤中多氯联苯的含量。

1. 实验部分

1.1 样品前处理步骤



1.2 仪器条件

仪器：岛津 GCMS-QP2010 Ultra 气质联用仪
色谱柱：Rtx-5ms 30 m×0.25 mm×0.25 μm
柱温：100°C(0.5 min)30 °C/min280 °C(10 min)
柱流量：1.0 mL/min
流速控制方式：恒线速度方式
进样口温度：280 °C
进样方式：不分流

进样量：1 μL
离子源温度：260 °C
接口温度：280 °C
扫描质量范围：45~500 amu
采用 scan 方式定性
采用 SIM 方式定量

2. 结果与讨论

2.1 多氯联苯标准谱图

多氯联苯标准溶液扫描总离子流图及质量色谱图如图 2 所示。

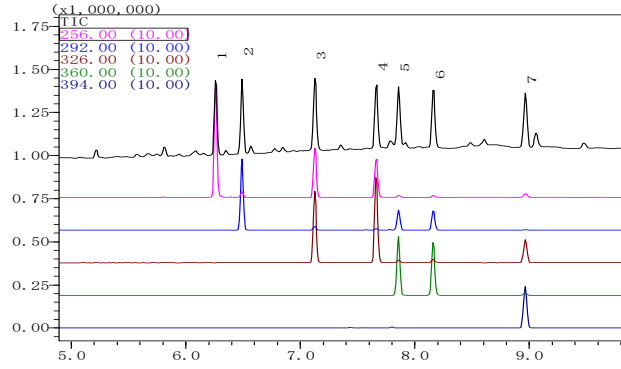


图 2. 多氯联苯 TIC 图

表 1. 7 种多氯联苯化合物名称及保留时间

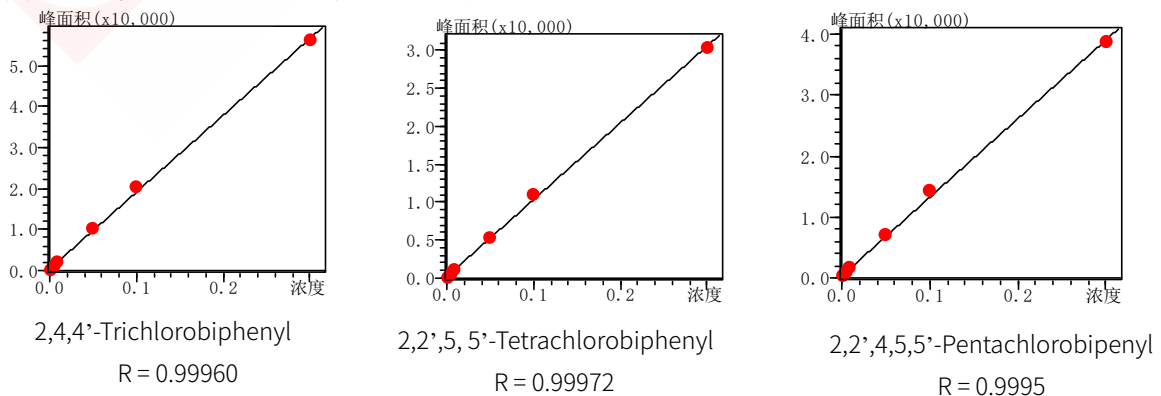
ID	化合物名称	保留时间 (min)
1	PCB28 (2,4,4' -Trichlorobiphenyl)	6.258
2	PCB52 (2,2' ,5,5' -Tetrachlorobiphenyl)	6.492
3	PCB101 (2,2' ,4,5,5' -Pentachlorobipenyl)	7.125
4	PCB118 (2,3' ,4,4' ,5-Pentachlorobiphenyl)	7.667
5	PCB138 (2,2' ,3,4,4' ,5' -Hexachlorobiphenyl)	7.858
6	PCB153 (2,2' ,4,4' ,5,5' -Heptachlorobiphenyl)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

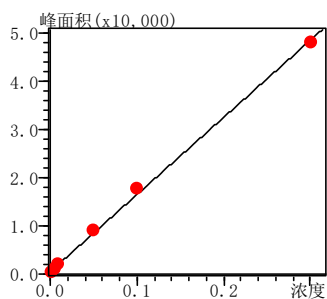
表 2. 7 种多氯联苯离子选择

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

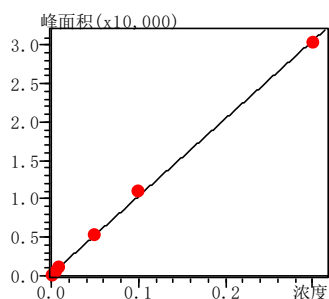
2.2 标准曲线

配制多氯联苯混合标液，浓度分别为 0.005、0.01、0.05、0.1、0.3 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，SIM 方式采集，得到标准曲线如下图 3 所示，相关系数 R 值均在 0.999 以上。

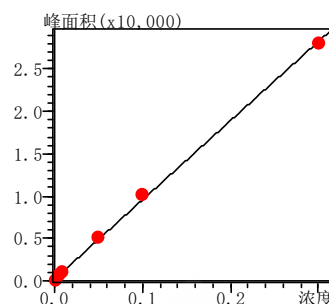




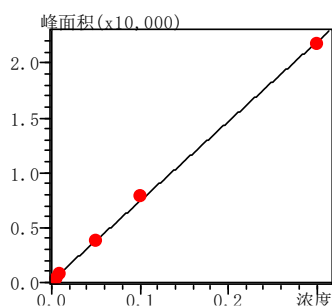
2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl
R = 0.99942



2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobiphenyl
R = 0.99957



2,2',4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl
R = 0.99959



2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl
R = 0.99966

图 3.7 种多氯联苯标准曲线

2.3 精密度实验

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

表 3. 保留时间重复性数据 (n=5)

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

表 4. 峰面积重复性数据(n=5)

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

表 5. 加标回收结果

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

2.4 回收率实验

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

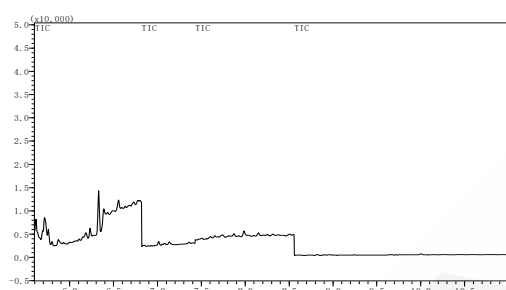


图 4. 空白样品 TIC 图

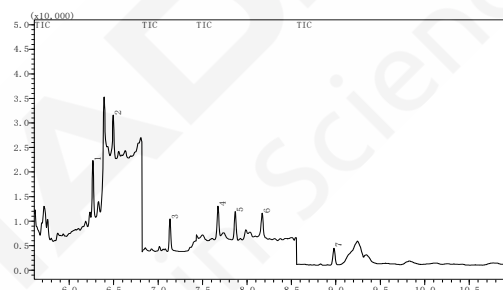


图 5. 空白样品加标 TIC 图

2.5 检测限

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

表 6. 多氯联苯的检测限及定量限

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

3. 结论

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

GCMS 负化学电离法测定土壤中的短链氯化石蜡

摘要: 短链氯化石蜡 (SCCPs) 是近年来环境科学与分析化学的热点之一, 因其结构复杂性决定了建立分析方法极具挑战性。本研究使用岛津 GCMS-QP2020 NX, 建立了 NCI 负化学源测定土壤样品 SCCPs 的方法。通过多类型标准品, 使用“氯含量-总响应因子”作校准曲线, 线性拟合回归系数良好($R^2 > 0.87$)。考察土壤实际样品, 样品中 C_{10} 和 C_{11} 是主要的组分, 分别占到总 SCCPs 的 66.4% 和 21.7%。该方法是目前学术界测定 SCCPs 的经典方法之一, 在测定 SCCPs 浓度的同时, 亦可考察 SCCPs 的同族体分布, 为研究 SCCPs 的污染来源, 迁移转化等提供技术支持。

关键词: 气相色谱质谱仪 短链氯化石蜡 土壤 负化学电离

短链氯化石蜡(SCCPs, 碳原子数 10-13 个)是一类人工合成的直链正构烷烃氯代衍生物。SCCPs 主要用于塑料、橡胶用品的辅助增塑剂和阻燃剂、密封剂、粘合剂以及金属加工液等。SCCPs 具有持久性、生物富集性以及潜在生物毒性。2017 年 4 月, SCCPs 被正式列入斯德哥尔摩公约受控名单(附录 A)中。中国是世界第一大氯化石蜡生产国, 年产量超过 100 万吨。氯化石蜡的大量生产与使用使得这类复杂化合物在世界各地的环境介质中被广泛检出, 且其含量水平普遍比传统持久性有机物如多氯联苯(PCBs)和多溴联苯醚(PBDEs)至少高出 1-2 个数量级。

我国土壤污染治理处于初级阶段, 国务院印发的《土壤污染防治行动计划》, 要求开展土壤污染调查, 掌握土壤环境质量状况。土壤作为污染物的源和汇, 对有机污染物具有一定的吸附作用, 并且随环境条件影响将污染物排放到其他环境介质中, 因此, 对于土壤中 SCCPs 的赋存情况与环境特性是我们亟待研究和关注的问题。GC-LRMS 在负化学电离源(NCI)模式下对于多卤代有机物有良好的响应, 且能够考察各同族体的分布特征, 因此是分析 SCCPs 的经典方法之一。本研究采用岛津 GCMS-QP2020 NX (NCI) 法测定土壤中 SCCPs 的含量和同族体分布。

1. 实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪

1.2 分析条件

色谱柱: Rx-5 MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)

柱温: 80 °C(1 min)_15 °C/min_270 °C(5 min)

进样口温度: 260 °C

流速控制方式: 恒压方式

压力: 37.7 kPa

进样方式: 不分流进样

离子化方式: NCI

离子源温度: 200 °C

色谱质谱接口温度: 280 °C

检测器电压: 调谐电压+0.3 kV

2. 样品前处理

样品前处理流程如图1所示。

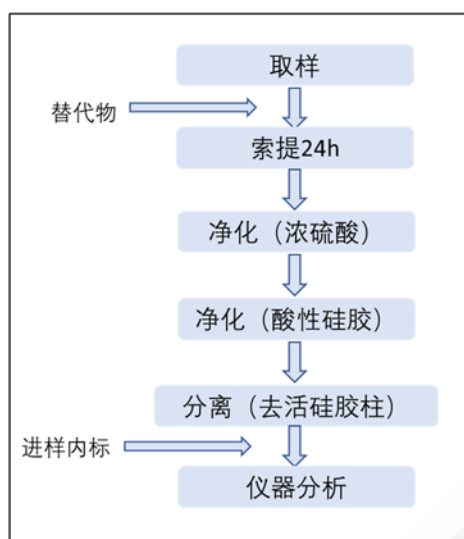


图1. 土壤样品前处理流程示意图

3. 结果与讨论

3.1 SCCPs 标准溶液配制

参照文献[1]的方法，将浓度为 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，氯含量为 51.5%和 55.5%的 SCCPs 标液按体积比 1: 1 混合，得到氯含量为 53.5%的标液；将浓度为 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，氯含量为 55.5%和 63%的 SCCPs 标液按体积比 1:1 混合，得到氯含量为 59.25%的标液，共得到氯含量为 51.5%、53.5%、55.5%、59.25%和 63%五种氯含量的标液，在标液中加入替代内标和进样内标（SCCPs 标准品最终浓度 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ），以氯含量 55.5%标准品为例，测定的短链氯化石蜡单体如下图 2 所示。

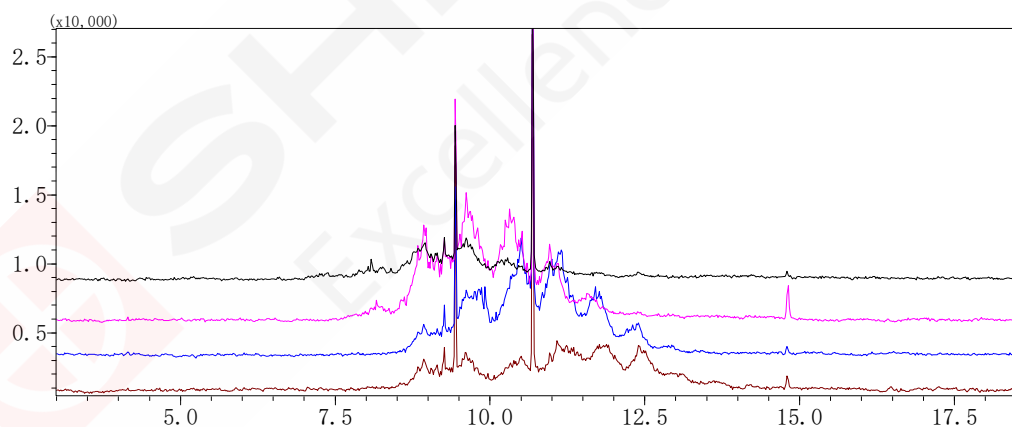


图 2. 氯含量 55.5%的短链氯化石蜡（10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）标准品色谱图

注：为了减少中链氯化石蜡 MCCPs 对于目标组分的干扰，因此同一个样品运行 4 针，从上往下依次为 $\text{C}_{10}/\text{C}_{15}$ 、 $\text{C}_{11}/\text{C}_{16}$ 、 $\text{C}_{12}/\text{C}_{17}$ 和 $\text{C}_{13}/\text{C}_{14}$ 的 TIC 图。

3.2 SCCPs 同族体信息

SCCPs 中同一个分子式因为氯取代位置不同，或包含了成百上千的同分异构体，这些异构体的保留时间不尽相同，导致在色谱图上呈现簇峰。在 NCI 模式下，待测物响应受到氯含量响应很大，通常 NCI 源对于氯原子数小于 5 的同族体响应较弱，导致低氯组分的歧视。除了总量考察外，各同族体的分布也是目前研究的热点。有文献报道，SCCPs 的潜在毒性和生物富集性与氯原子取代数目和碳链长度有关。本研究包

含 C₁₀₋₁₃ 和 Cl₅₋₁₀ 组合范围内的 24 个同族体，其信息如表 1 所示，典型同族体的 MC 图如图 3 所示。

表 1. 短链氯化石蜡不同单体及内标保留时间及定性定量离子

No.	名称	平均分子量	平均保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	¹³ C ₁₀ H ₁₆ Cl ₆	359.0	9.440	323.00	325.00
2	C ₁₀ H ₁₇ Cl ₅	314.5	7.075	279.00	277.00
3	C ₁₀ H ₁₆ Cl ₆	349.0	8.755	312.90	314.90
4	C ₁₀ H ₁₅ Cl ₇	383.5	9.686	346.90	348.90
5	C ₁₀ H ₁₄ Cl ₈	418.0	10.273	380.90	382.90
6	C ₁₀ H ₁₃ Cl ₉	452.5	11.348	416.80	414.80
7	C ₁₀ H ₁₂ Cl ₁₀	487.0	12.400	450.80	448.80
8	C ₁₁ H ₁₉ Cl ₅	328.5	8.171	293.00	291.00
9	C ₁₁ H ₁₈ Cl ₆	363.0	9.444	327.00	325.00
10	C ₁₁ H ₁₇ Cl ₇	397.5	10.393	360.90	362.90
11	C ₁₁ H ₁₆ Cl ₈	432.0	10.957	394.90	396.90
12	C ₁₁ H ₁₅ Cl ₉	466.5	11.615	430.90	428.90
13	C ₁₁ H ₁₄ Cl ₁₀	501.0	12.567	464.80	462.80
14	C ₁₂ H ₂₁ Cl ₅	342.5	10.534	307.00	305.10
15	C ₁₂ H ₂₀ Cl ₆	377.0	9.927	341.00	343.00
16	C ₁₂ H ₁₉ Cl ₇	411.5	11.130	374.90	376.90
17	C ₁₂ H ₁₈ Cl ₈	446.0	11.777	408.90	410.90
18	C ₁₂ H ₁₇ Cl ₉	480.5	12.394	444.90	442.90
19	C ₁₂ H ₁₆ Cl ₁₀	515.0	13.415	478.80	476.80
20	C ₁₃ H ₂₃ Cl ₅	356.5	10.633	321.10	319.10
21	C ₁₃ H ₂₂ Cl ₆	391.0	11.116	355.00	357.00
22	C ₁₃ H ₂₁ Cl ₇	425.5	11.878	389.00	391.00
23	C ₁₃ H ₂₀ Cl ₈	460.0	12.404	422.90	424.90
24	C ₁₃ H ₁₉ Cl ₉	494.5	13.101	458.90	456.90
25	C ₁₃ H ₁₈ Cl ₁₀	529.0	13.684	492.90	490.90
26	Dechlorane 603	638.0	14.800	236.90	238.90

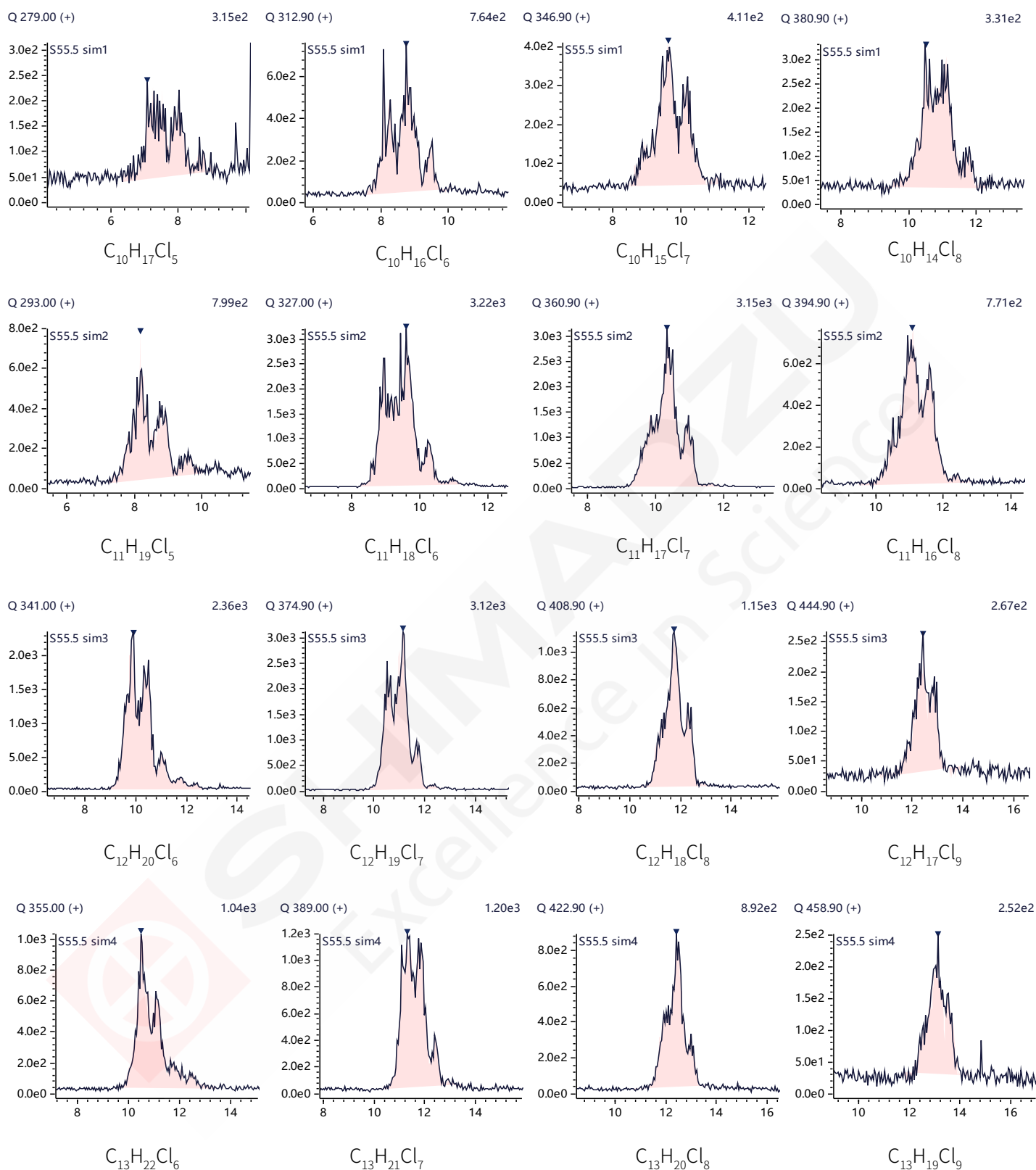


图3. 氯含量55.5%的短链氯化石蜡标准品中不同单体MC图 (篇幅所限, 仅罗列响应较高的单体)

3.3 标准曲线

根据文献【2】的研究结果，若在NCI模式下需要考察同族体的分布，通常需将标准品的氯含量和总响应因子做线性拟合。参考Tomy方法，将五种标液进行分析，每个标液分析4针，其目的是（1）增加各目标和参考离子的扫描时间；（2）人为将可能存在干扰的SCCPs和MCCPs分在同一组，必要时通过解二元一次方程（文献【3】）或目视比对法将两者区分。根据如下公式（1）-（4）计算出Total response factor和Chlorine content，以Total response factor为纵坐标，Chlorine content为横坐标进行拟合，得到校准曲线（图4）。

$$\text{Relative total CP area} = \sum_i \frac{\text{area}_i(\text{congener group})}{\text{area}_i(\text{ISTD})} \quad (1)$$

$$\text{Total response factor (CP mixture)} = \frac{\text{rel. total CP area (Std.)}}{\text{amount CPs (Std.)}} \quad (2)$$

$$\text{Chlorine content} = \sum_i \frac{\text{rel. area}(\text{cong group}) \text{chlorine content}(\text{cong group}_i)}{\text{rel. total CP area}} \quad (3)$$

$$\text{Total response factor} = ax + b \quad (4)$$

其中，area：峰面积；congener group：24种SCCPs单体；Chlorine content：标准品计算得出的氯含量；a：由Total response factor和Chlorine content通过线性拟合得到的方程的斜率，b：方程截距。

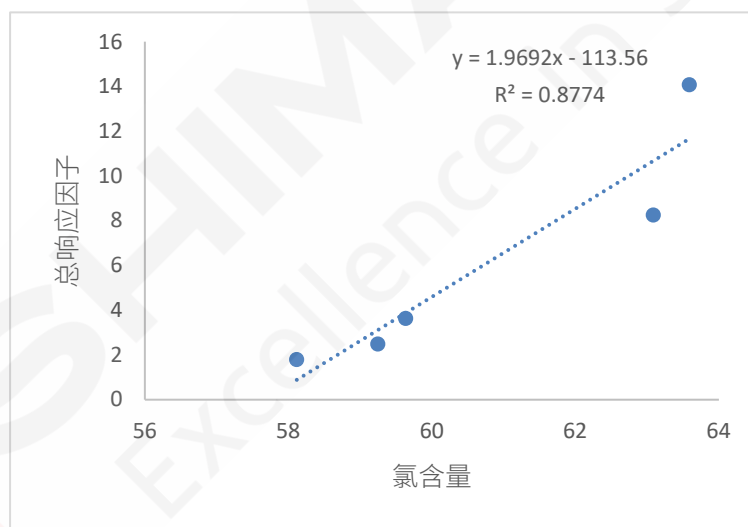


图 4. Total response factor 和 Chlorine content 曲线及线性相关系数

3.4 检测限

根据 10 $\mu\text{g/mL}$ 的 55.5%标样数据，以 3 倍信噪比(peak to peak)计算短链氯化石蜡检测限，如表 2 所示， Cl_5 的 LOD 明显偏高，这是由于 NCI 源对低氯的响应歧视所导致的；部分 Cl_{10} 同族体的 LOD 也偏高，这与其在标准品中所占的百分比较低有关。

表 2. 氯含量 55.5%的标准品各单体的检测限 (LOD, $\mu\text{g/mL}$)

No.	名称	LOD	No.	名称	LOD
1	$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Cl}_5$	38.96	13	$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{Cl}_5$	4.82
2	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Cl}_6$	2.27	14	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{Cl}_6$	0.90
3	$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}_7$	2.94	15	$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{Cl}_7$	0.33
4	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Cl}_8$	2.32	16	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Cl}_8$	0.77
5	$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Cl}_9$	15.00	17	$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{Cl}_9$	3.49
6	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl}_{10}$	16.22	18	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Cl}_{10}$	15.00
7	$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{Cl}_5$	2.43	19	$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{Cl}_5$	176.47
8	$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{Cl}_6$	0.42	20	$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{Cl}_6$	1.05
9	$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{Cl}_7$	0.33	21	$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{Cl}_7$	1.14
10	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{Cl}_8$	1.05	22	$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{Cl}_8$	2.00
11	$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{Cl}_9$	8.93	23	$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{Cl}_9$	7.61
12	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{Cl}_{10}$	6.16	24	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{Cl}_{10}$	44.12

3.5 样品测定结果

分析了三个土壤样品，典型土壤样品 (#1) SCCPs 的色谱图见图 5，同族体分布见图 6，定量结果见表 2。

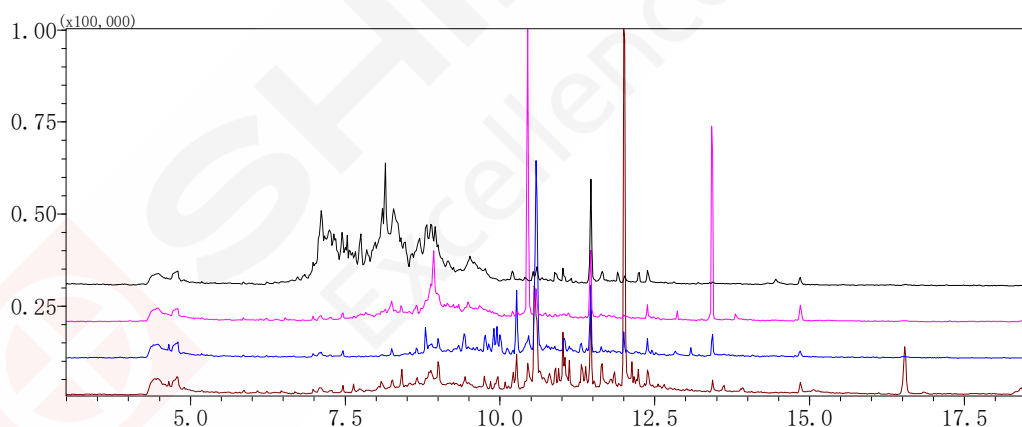


图 5. 典型土壤样品的色谱图

注：为了减少 MCCPs 的干扰，因此同一个样品运行四针，从上往下依次为 $\text{C}_{10}/\text{C}_{15}$ 、 $\text{C}_{11}/\text{C}_{16}$ 、 $\text{C}_{12}/\text{C}_{17}$ 和 $\text{C}_{13}/\text{C}_{14}$ 的 TIC 图。

表 3. 土壤样品 SCCPs 测定结果

样品 ID	定量结果(ng/g dw)	替代物回收率 (%)
#1	197	82
#2	336	93
#3	2350	75

图 6 展示了该样品的 24 种 SCCPs 同族体分布。从碳链分布看 C₁₀ 和 C₁₁ 是主要的组成，分别占到总 SCCPs 的 66.4%和 21.7%；从氯原子数目看，Cl₆ 和 Cl₅ 是主要的成分。

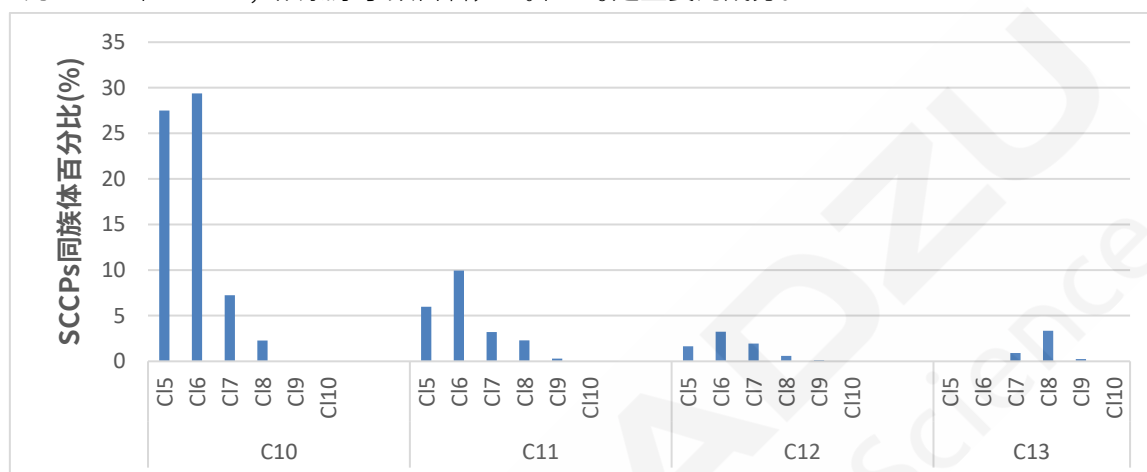


图 6. 土壤样品中 SCCPs 同族体的分布

4. 结论

本研究使用岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪,建立了 NCI 负化学源分析土壤样品 SCCPs 的方法。采用多类型标准品氯含量-总响应因子作图,线性拟合回归系数良好($R^2 > 0.87$)。以 3 倍信噪比(peak to peak)计算氯含量 55.5%SCCPs 标准品各同族体的检出限, LOD 范围在 0.33-176 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 这与 NCI 源对氯取代数目的敏感性以及标准品组成紧密相关。考察土壤实际样品,样品中 C₁₀ 和 C₁₁ 是主要的组分,分别占到总 SCCPs 的 66.4%和 21.7%。该方法是目前科研界测定 SCCPs 的经典方法之一,可以考察 SCCPs 的浓度和同族体分布,为研究 SCCPs 的污染来源,迁移转化等提供技术支持。

5. 参考文献

- [1] Reth M., Zencak Z., Oehme M et al. New quantification procedure for the analysis of chlorinated paraffins using electron capture negative ionization mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1081:225-231
- [2] Tomy G.T., Stem G.A., Muir D.C.G. et al. Quantifying C10-C13 Polychloroalkanes in Environment Samples by High Resolution Gas Chromatography/Electron Capture Negative Ion Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*. 1997, 69:2762-2771
- [3] Zeng L., Wang T., Han W., et al. Spatial and Vertical Distribution of Short Chain Chlorinated Paraffins in Soils from Wastewater Irrigated FarmLands. *Environmental Science & Technology*. 2011, 45(6): 2100-2106.

GCMSMS 测定土壤中 5 种液晶单体化合物含量

摘要: 本文采用超声提取和 SPE 净化方式, 结合岛津三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8050 NX, 建立了土壤样品中 5 种液晶单体化合物含量的检测方法。在 1~20 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内, 5 种化合物线性良好; 取 5 $\mu\text{g/L}$ 混合标准溶液连续 6 次进样, 5 种化合物峰面积 RSD 值均小于 5%, 重复性良好; 样品加标测试, 回收率达到 103.58%~113.03%。方法满足实验室对化合物精确定量的要求。

关键词: 三重四极杆气质联用仪 土壤 液晶单体化合物

技术特点:

- ❖ 土壤样品经溶剂提取, 经 SPE 净化, 能有效去除基质中绝大部分杂质。
- ❖ 采用MRM采集方式, 有效去除土壤样品中的基质干扰, 提高检测灵敏度。

液晶单体化合物(LCMs)是一类以二苯基或环烷基为主要骨架的化合物, 具有“液晶”性质, 因此被作为显示材料广泛用于液晶屏幕的生产。在液晶屏幕生产、使用、处置和回收过程中, LCMs 可能会迁移到环境中。有研究表明, 这些液晶单体化合物具有与多溴联苯、多溴联苯醚这类传统 POPs 物质相似的残留特性^[1], 是生态环境和人体健康的潜在威胁。

随着电子产品消费量的快速增长, 这种新型的环境污染物正逐步承认人体健康和环境安全的风险物质。目前对于液晶单体化合物环境分布特征和暴露风险研究尚处于初步阶段, 因此有必要建立一套环境样品中液晶单体化合物的检测方法, 为 LCMs 的暴露风险研究提供基础依据。

本文参考国内外文献, 采用超声提取和 SPE 净化方式, 结合岛津三重四极杆质谱仪 GCMS-TQ8050 NX, 建立了土壤样品中 5 种液晶单体化合物的前处理和仪器分析方法, 并进行了方法学验证。方法可靠, 可为土壤中 5 种液晶单体的检测提供参考。

1. 实验部分

1.1 仪器

三重四极杆气质联用仪: GCMS-TQ8050 NX

1.2 分析条件

色谱柱: SH-Rxi-5Sil MS, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm

柱温程序: 50 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)_30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _290 $^{\circ}\text{C}$ (10 min)

进样口温度: 250 $^{\circ}\text{C}$

载气控制模式: 恒线速度

线速度: 39.7 cm/sec

进样方式: 不分流进样

进样量: 1.0 μL

离子源温度: 230 $^{\circ}\text{C}$

接口温度: 290 $^{\circ}\text{C}$

采集模式: MRM, 离子对信息表1

检测器电压: 调谐电压+0.3 kV

2. 样品前处理

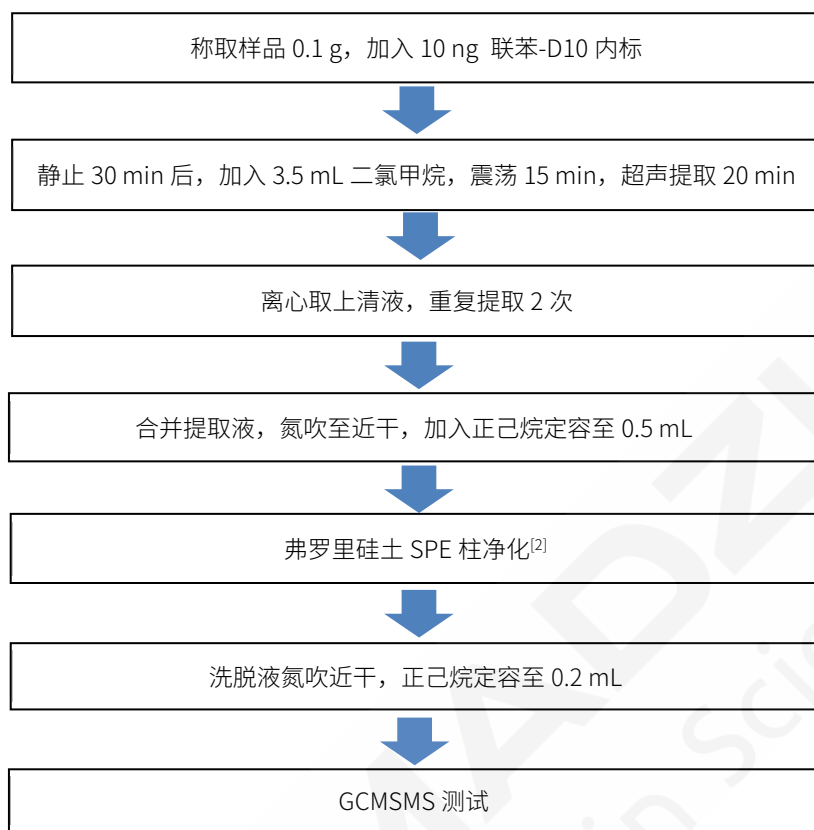


图1. 前处理流程图

3. 结果与讨论

3.1 标准品色谱图

5 种 LCMs 以及联苯-D10 内标物混合标准溶液色谱图见图 2。

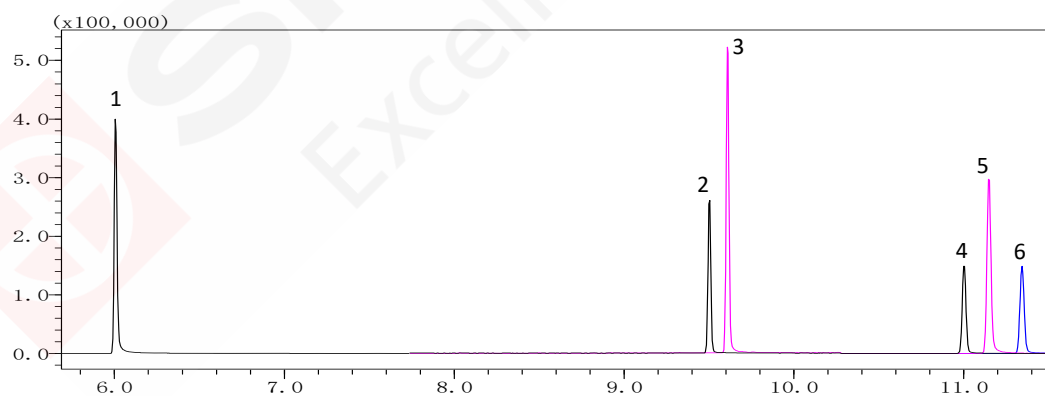


图 2. 5 种液晶单体化合物及内标物色谱图 (20 μ g/L)

表 1. 化合物信息

No.	化合物名称	英文简称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	CE (V)	定性离子 (m/z)	CE (V)
1	联苯-D10	BPh-D10	1486-01-7	6.014	164.1>162.1	27	164.1>160.1	27
2	反,反-4'-丙基-4-(3,4,5-三氟苯基)双环己烷	TPrCB	131819-23-3	9.518	158.1>132.0	21	338.2>69.1	24

3	4-[二氟(3,4,5-三氟苯氧基)甲基]-3,5-二氟-4'-丙基联苯	DTMDPB	303186-20-1	9.625	281.1>252.1	24	281.10>183.1	36
4	4-(反式,反式-4-丙基双环己基)-2,3-二氟乙氧基苯	EDPBB	123560-48-5	11.032	184.1>156.1	12	364.3>184.1	12
5	4''-乙基-2'-氟-4-丙基-1,1':4,1''-三联苯	EFPT	95759-44-7	11.179	318.2>289.2	24	289.2>274.1	24
6	4-(反式-4-丙基环己基)-2,3-二氟-4-乙氧基-1,1-联苯	EDPB	189750-98-9	11.377	358.2>232.0	21	232.1>183.1 358.2>245.1	27 27

3.2 标准曲线与检出限

以二氯甲烷为溶剂，配制系列浓度为 1、2、5、10、20 $\mu\text{g/L}$ 的 5 种 LCMS 混合标准溶液，各含 10 $\mu\text{g/L}$ 联苯-D10 内标物，上机测试。以目标物与内标物峰面积比为纵坐标，浓度比为横坐标，建立内标法标准曲线。取浓度 1 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液，以 3 倍信噪比计算仪器检出限。标准曲线信息、检出限结果见表 2。

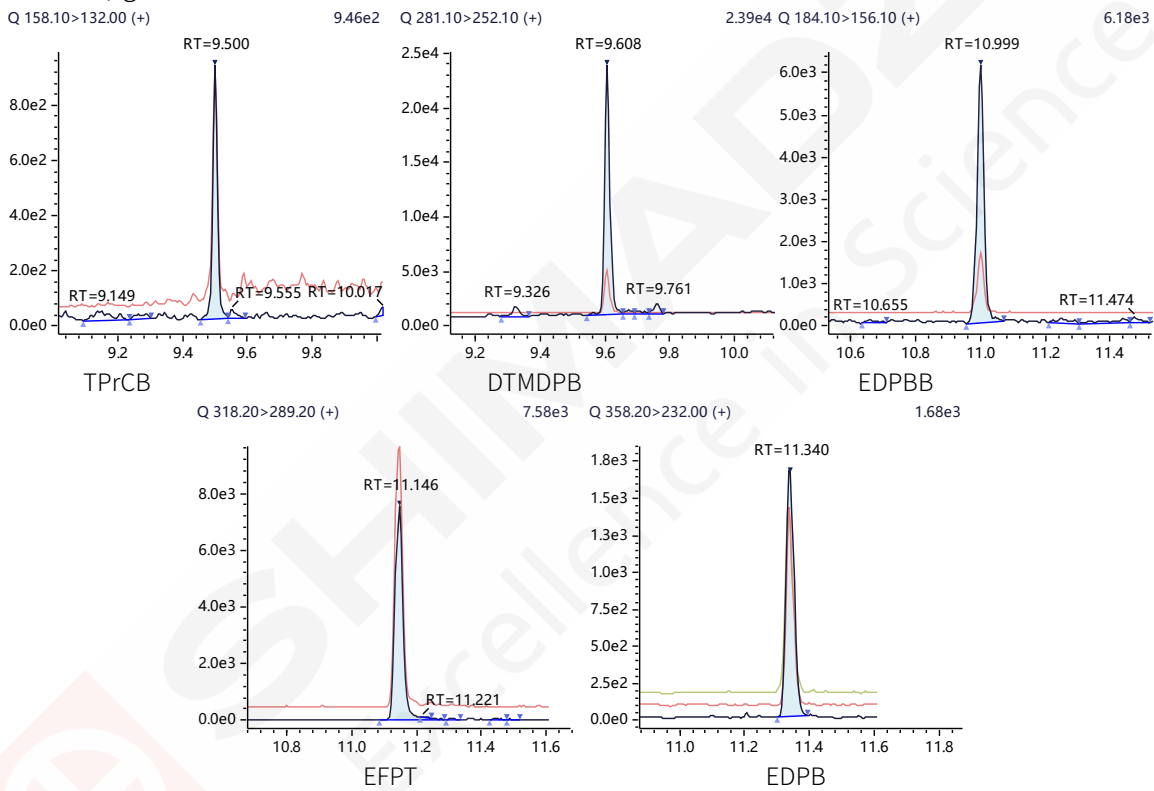
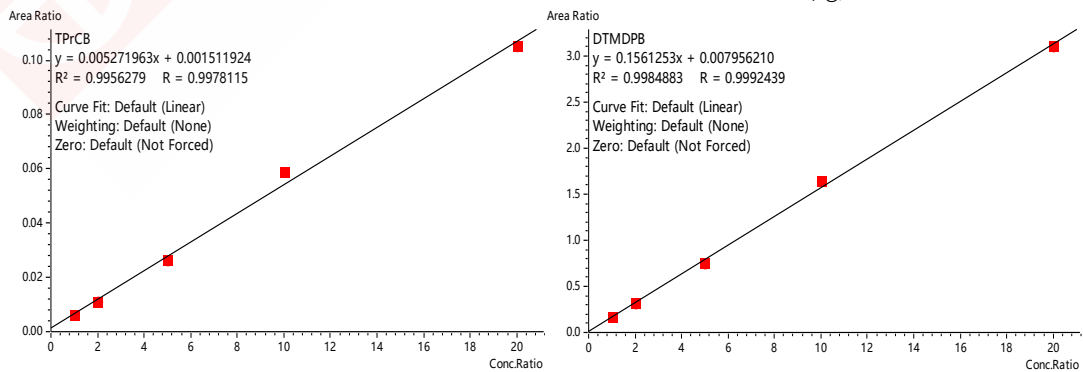


图 3.5 种液晶单体化合物质量色谱图 (浓度 1 $\mu\text{g/L}$)



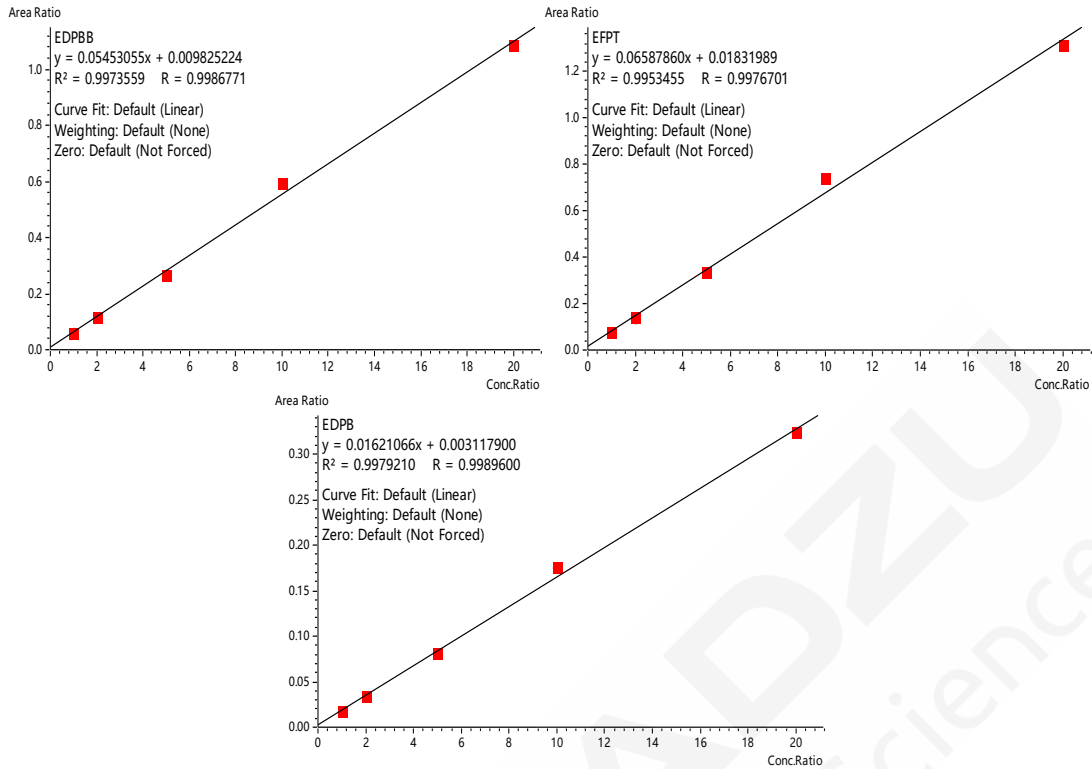


图 4.5 种液晶单体化合物标准曲线

表 2.5 种液晶单体化合物标准曲线线性相关系数及检出限

No.	化合物名称	相关系数 R	检出限 (μg/L)
1	TPrCB	0.9978	0.076
2	DTMDPB	0.9992	0.029
3	EDPBB	0.9987	0.028
4	EFPT	0.9977	0.008
5	EDPB	0.9990	0.046

3.3 重复性测试

取浓度为 5 μg/L 混合标准溶液，连续进样 6 针，考察仪器重复性。具体结果见表 3。

表3. 重复性结果 (n=6)

No.	化合物名称	峰面积						RSD(%)
		1	2	3	4	5	6	
1	TPrCB	5358	5447	4840	5247	5301	5380	4.14
2	DTMDPB	152169	155483	147219	145891	143585	149061	2.91
3	EDPBB	56272	55918	56044	54692	52851	55127	2.31
4	EFPT	69166	69558	66092	67618	64324	65992	3.02
5	EDPB	16569	16065	15447	15251	15206	16084	3.49

3.4 样品及回收率测试

取某地土壤样品进行检测，该样品色谱图见图 5，该样品未检出上述 5 种液晶单体化合物。以该样品为空白样，加入含量水平为 4 μg/kg 的 5 种化合物标准溶液，静置吸收 30 分钟后按述前处理处理，上机测试。回收率结果见表 4。

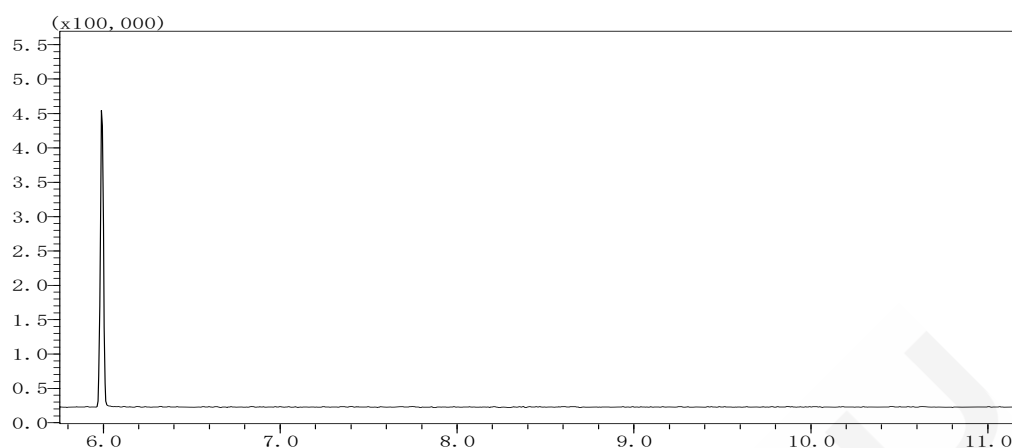


图 5. 某地土壤样品色谱图

表 4. 土壤样品加标测定结果

No.	化合物名称	样品含量 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	含量 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)			平均回收率 (%)	RSD (%)
			1	2	3		
1	TPrCB	N.D.	4.188	4.630	4.300	109.32	5.26
2	DTMDPB	N.D.	4.056	4.532	4.208	107.98	5.70
3	EDPBB	N.D.	4.864	4.602	4.866	113.03	3.18
4	EFPT	N.D.	3.864	4.102	3.928	109.28	3.11
5	EDPB	N.D.	4.586	4.350	4.030	103.58	6.46

注: N.D.表示未检出

4. 结论

本文使用岛津 GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气质联用仪,建立了 5 种液晶单体化合物的检测方法。在 1~20 $\mu\text{g}/\text{L}$ 浓度范围内,5 种化合物线性良好,相关系数大于 0.997。取浓度为 5 $\mu\text{g}/\text{L}$ 混合标准溶液,连续进样 6 针,5 种化合物峰面积 RSD%小于 5%,重复性良好。样品加标回收率在 103.58%~113.03%之间。该方法可作为土壤样品中液晶单体化合物分析之参考。

4.4.2 内分泌干扰物 (EDCs)

超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法测定水中 7 种环境雌激素

摘要: 本文建立使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8050 联用技术测定水中 7 种环境雌激素方法。通过使用杂质延迟法, 消除双酚 A 和壬基酚的系统残留对检测的影响, 从而提高环境雌激素中双酚 A 和壬基酚的检测灵敏度。其中 7 种环境雌激素的线性良好, 相关系数均大于 0.999, 定量限为 0.16 $\mu\text{g/L}$ ~0.48 $\mu\text{g/L}$ 之间。仪器重复性良好, 不同浓度标准溶液连续进样 6 次, 保留时间和峰面积相对标准偏差分别在 0.15%和 4.90%以下, 空白基质加标回收率在 83.5%~109%之间。

关键词: 水 环境雌激素 EDCs 三重四极杆质谱

内分泌干扰化合物 (Endocrine Disrupting Chemicals, 简称EDCs) 是指能干扰体内天然激素合成、分泌、运输、结合、作用、代谢和消除的外源性化学物质, 它们表现出拟天然激素或抗天然激素的作用, 此又称环境雌激素。环境雌激素以微量或痕量浓度作用于生物时, 通过模拟或阻断天然激素, 干扰损害生物体内正常的内分泌过程, 破坏机体稳定性和调节功能, 对机体的生殖、神经和免疫系统造成危害。

环境雌激素广泛存在于自然界, 近年来已成为水安全问题的重要关注点。自1995年, 美国华盛顿召开工业各行业协会的《关于扰乱内分泌的化学物质各协会联席会议》, 并于次年修改了饮用水安全法。后来有大量文献报道在水厂的进出水口、地表水、沉积物和地下水等环境介质甚至饮用水中也发现了环境雌激素。

然而, 目前在国内仍没有环境雌激素的国家测试标准。2017年3月6日, 广东省质量技术监督局发布了测试环境雌激素即《水中6种环境雌激素类化合物的测定-固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法》的地方标准报批公示稿。本文参考该标准方法, 使用岛津超高效液相色谱仪LC-30A和三重四极杆质谱仪LCMS-8050联用系统, 建立快速、准确测定水体中环境雌激素的方法。该方法的灵敏度高, 仪器定量限为0.16 $\mu\text{g/L}$ ~0.48 $\mu\text{g/L}$ 之间, 明显高于该地方标准限值要求 (仪器定量限2.0 $\mu\text{g/L}$), 可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-8050 联用系统, 包括 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), LCMS-8050 (三重四极杆液质) 和 LabSolutions Ver 5.86。

1.2 分析条件

液相条件

延迟柱: Shimadzu (GL) AQ-C18 HP 2.1 mm I.D. \times 50 mm L., 3.0 μm

色谱柱: Shimadzu (GL) AQ-C18 HP 2.1 mm I.D. \times 100 mm L., 3.0 μm

流动相: A 相-0.033%氨水溶液; B 相-甲醇

流速: 0.40 mL/min

柱温: 40 $^{\circ}\text{C}$

进样量: 10 μL

洗脱方式：梯度洗脱，初始为 25%。具体见下程序表 1。

表 1. 梯度洗脱程序

Time(min)	Module	Command	Value
0.50	Pumps	Pump B Conc.	25
3.00	Pumps	Pump B Conc.	90
5.30	Pumps	Pump B Conc.	90
5.40	Pumps	Pump B Conc.	95
7.00	Pumps	Pump B Conc.	95
7.10	Pumps	Pump B Conc.	25
10.00	Controller	Stop	

质谱条件

离子化模式：ESI (-)

雾化气：氮气 3.0 L/min

干燥气：氮气 10.0 L/min

接口温度：350 °C

加热模块温度：450 °C

驻留时间：8.0 msec

离子喷雾电压：默认调谐电压

加热气：空气 10.0 L/min

碰撞气：氩气

DL 温度：280 °C

延迟时间：3.0 msec

MRM 参数：见表 2

表 2. EDCs 质谱参数

No.	化合物	英文名称	CAS No.	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias (V)	CE (V)	Q3 Pre Bias (V)
1	雌三醇	<u>Estriol</u>	50-27-1	287.10	145.05 ⁺ 215.10	15	41	13
2	双酚 A	<u>Bisphenol A</u>	80-05-7	227.05	212.05 ⁺ 133.10	12	19	23
3	炔雌醇	Ethinylestradiol	57-63-6	295.15	145.05 ⁺ 143.00	12	45	25
4	雌酮	Estrone	53-16-7	269.10	145.00 ⁺ 143.05	10	38	14
5	雌二醇	<u>Estradiol</u>	50-28-2	271.10	145.10 ⁺ 183.10	16	41	14
6	辛基酚	4-n- <u>Octylphenol</u>	27193-28-8	205.10	133.15 ⁺ 147.10	10	25	12
7	壬基酚 [#]	<u>Nonylphenol</u>	84852-15-3	219.10	133.00 ⁺ 147.10	11	31	12

*表示定量离子对；#表示壬基酚为技术级标准品，为同分异构体混合物。



图 1. 延迟法液相系统连接示意图

1.3 标准配制及样品前处理

标准溶液配制: 甲醇配制 1.0 mg/mL 各单标储备溶液, 使用 25% 甲醇水溶液配制 EDCs 混合标准溶液, 浓度分别为 0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、50.0、100.0 $\mu\text{g/L}$ 。

样品前处理步骤: 取 1 L 水样, 玻璃纤维膜过滤, 调节 pH 为 2, 过 HLB 固相萃取柱(1 g, 6 mL)。HLB 柱分别用 10 mL 乙酸乙酯/甲醇混合溶液 (9/1)、10 mL 甲醇和 10 mL 水活化。上样后分别用 10 mL 甲醇/水溶液淋洗 (1/9)、10 mL 乙酸乙酯/甲醇混合溶液 (9/1) 洗脱, 洗脱液氮气吹干, 用初始比例流动相定容至 1 mL。

2. 结果与讨论

2.1 系统残留确认

按照 1.2 条件, 不接延迟柱采集系统本底数据, 发现系统中有双酚 A (以下简称 BPA) 和壬基酚 (以下简称 NP) 残留。结果见图 2 和图 4。同时, 查阅相关文献发现系统残留与液相测试条件也有一定关系。为此, 在 LC 等度条件 (A/B=25/75) 不接延迟柱下测试, 结果未发现有 BPA 和 NP 残留 (结果见图 3 和图 5)。由此说明, BPA 和 NP 的系统残留在梯度条件下具有一定的累积效应。

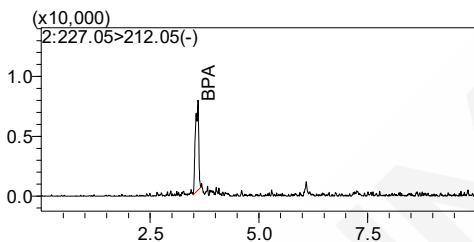


图 2. 梯度条件不接延迟柱时 BPA 的系统残留

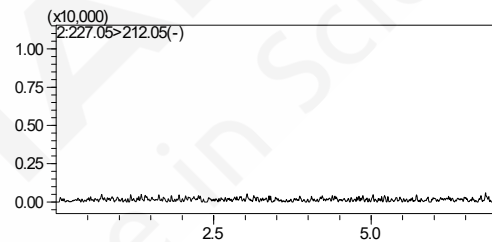


图 3. 等度条件不接延迟柱 BPA 无系统残留

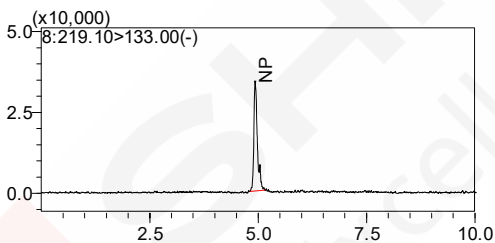


图 4. 梯度条件不接延迟柱 NP 的系统残留

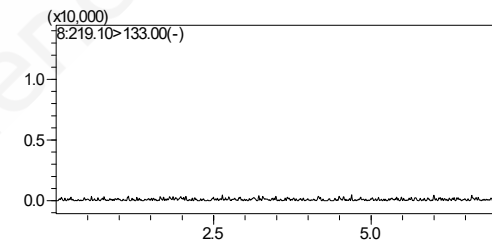


图 5. 等度条件不接延迟柱 NP 无系统残留

2.2 系统残留的排除

为排除 BPA 和 NP 的系统残留, 本文采用增加延迟柱的办法。按照 1.2 条件, 在混合器和自动进样器之间连接延迟柱 (见图 1), 为考察系统残留排除效果, 分析测试了系统本底 (不进样只走梯度) 和标准溶液。结果 BPA 和 NP 的目标峰可与系统残留峰彻底分开, 有效规避了系统残留对分析的影响。如下 BPA 色谱图 (图 6 和图 7) 和 NP 的色谱图 (图 8 和图 9)。

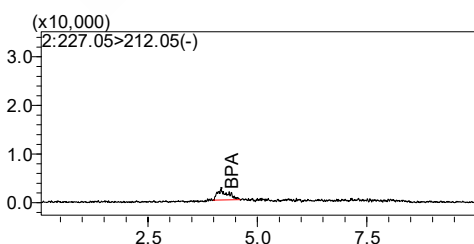


图 6. BPA 系统残留

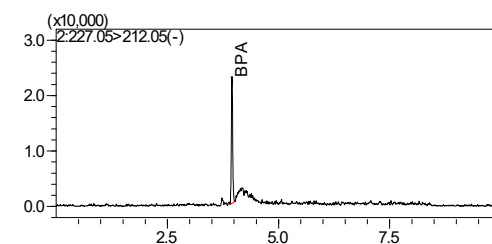


图 7. BPA 目标峰 (0.5 $\mu\text{g/L}$)

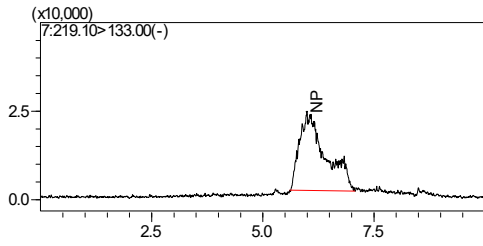


图 8. NP 系统残留

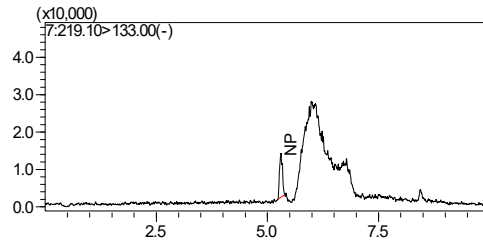


图 9. NP 目标峰 (0.5 µg/L)

2.3 MRM 色谱图

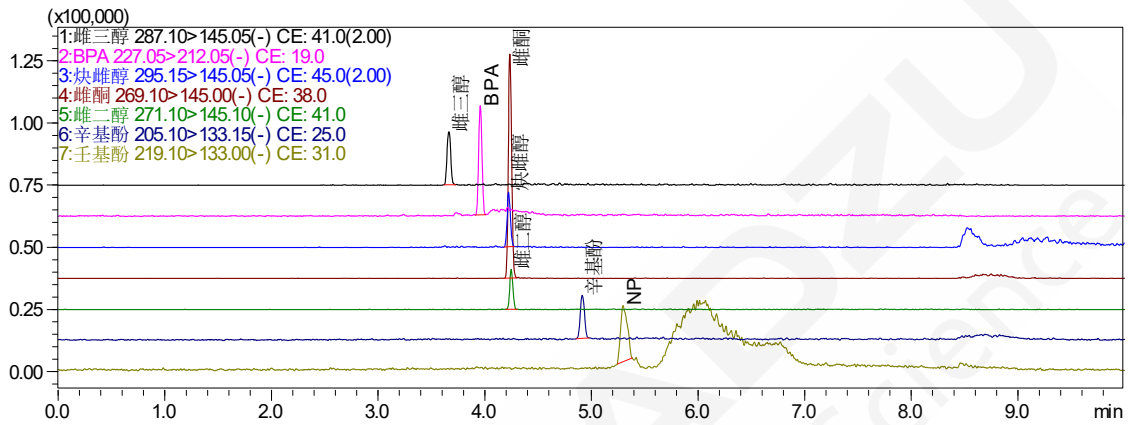


图 10. EDCs 的 MRM 色谱图 (1.0 µg/L)

2.4 线性关系

将浓度为 0.2 (此浓度仅作为雌酮的校正点)、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、50.0、100.0 µg/L 校正溶液按 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 11~17 所示。7 种激素在该浓度范围内线性良好，线性方程、线性范围、准确度、相关系数见表 3。

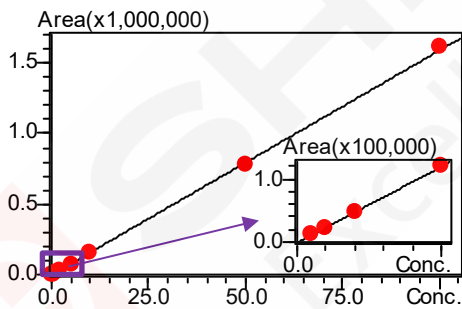


图 11. 雌三醇的标准工作曲线

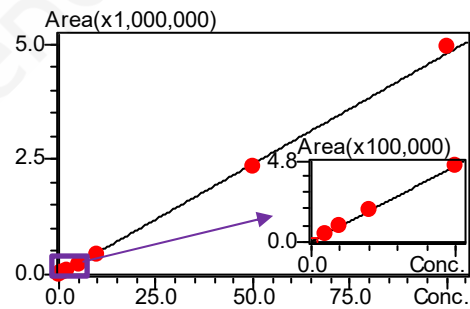


图 12. BPA 的标准工作曲线

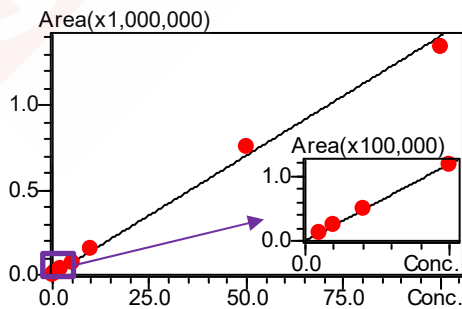


图 13. 炔雌醇的标准工作曲线

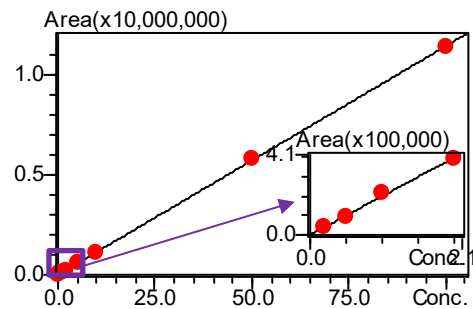


图 14. 雌酮的标准工作曲线

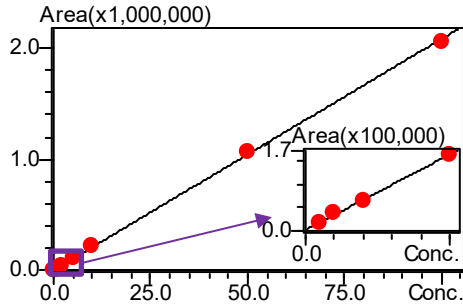


图 15. 雌二醇的标准工作曲线

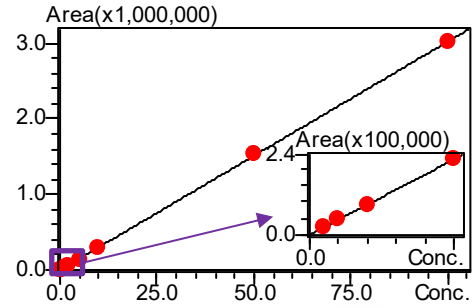


图 16. 辛基酚的标准工作曲线

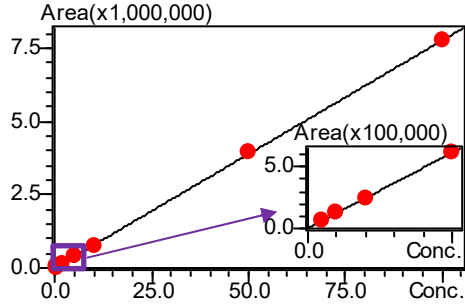


图 17. 壬基酚的标准工作曲线

表 3. 7 种雌激素的校准曲线参数

No.	名称	校准曲线	线性范围 (μg/L)	准确度 (%)	相关系数 r
1	雌三醇	$Y = (15919.5)X + (-1210.29)$	0.5-100	91.3-104.6	0.9996
2	BPA	$Y = (48027.3)X + (-323.412)$	0.5-100	98.9-102.5	0.9992
3	炔雌醇	$Y = (14084.1)X + (650.794)$	0.5-100	94.0-107.0	0.9990
4	雌酮	$Y = (114370)X + (-1313.84)$	0.2-100	96.0-108.5	0.9999
5	雌二醇	$Y = (20878.2)X + (-1193.29)$	0.5-100	98.3-112.0	0.9997
6	辛基酚	$Y = (30243.4)X + (-1427.40)$	0.5-100	98.3-108.6	0.9998
7	壬基酚	$Y = (77599.4)X + (6659.20)$	0.5-100	97.6-104.9	0.9999

2.5 Carryover 考察

在完成高浓度标准溶液分析后，测试空白溶液（初始比例流动相溶液），考察Carryover残留，结果显示无Carryover，不影响测试。如图 18。

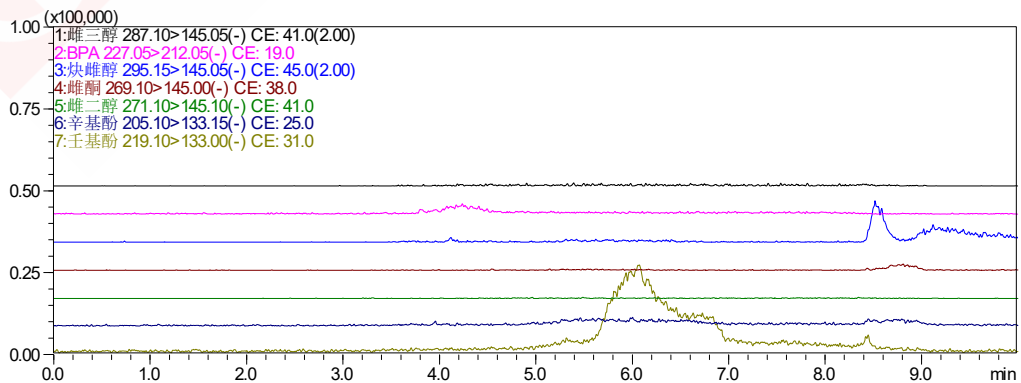


图 18. 空白溶液 MRM 色谱图

2.6 重复性实验

配制 7 个雌激素化合物混合溶液，浓度分别为 1.0 μg/L、5.0 μg/L 和 50 μg/L，平行测试 6 次。7 种目标化合物的保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.05 ~ 0.15% 和 0.82 ~ 4.90% 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% (5.0 μg/L)		RSD% (50.0 μg/L)	
	R.T	Area	R.T	Area	R.T	Area
雌三醇	0.12	3.41	0.06	2.65	0.08	2.40
BPA	0.1	2.21	0.07	0.82	0.08	2.21
炔雌醇	0.09	4.45	0.07	2.67	0.06	2.21
雌酮	0.08	2.43	0.06	1.41	0.06	1.20
雌二醇	0.08	4.90	0.06	2.88	0.06	1.43
辛基酚	0.07	4.44	0.06	2.58	0.05	1.43
NP	0.15	3.43	0.07	2.45	0.06	1.30

2.7 灵敏度

配制如表 5 浓度的混合标样 7 份，直接进样分析，根据 HJ 168-2010 规定对上述测定结果计算其标准偏差 S，此时检出限 MDL=3.14×S，定量限 LOQ=4×MDL，测定结果如表 5 所示。

表 5. 7 种雌激素的检出限和定量限

No.	名称	浓度 (μg/L)	标准偏差(S)	检出限(μg/L)	定量限(μg/L)
1	雌三醇	0.5	0.042	0.12	0.48
2	BPA	0.5	0.031	0.095	0.38
3	炔雌醇	0.5	0.022	0.068	0.28
4	雌酮	0.2	0.013	0.040	0.16
5	雌二醇	0.5	0.021	0.063	0.25
6	辛基酚	0.5	0.027	0.086	0.35
7	NP	0.5	0.028	0.088	0.36

2.8 基质加标实验

在按照 1.3 中样品制备方法，处理后获得的空白基质中添加混合标样，加标含量如表 6，各平行 3 次，回收率测试结果见表 6。采样滤膜的空白基质色谱图如图 19 所示，加标样品色谱图如图 20 所示。

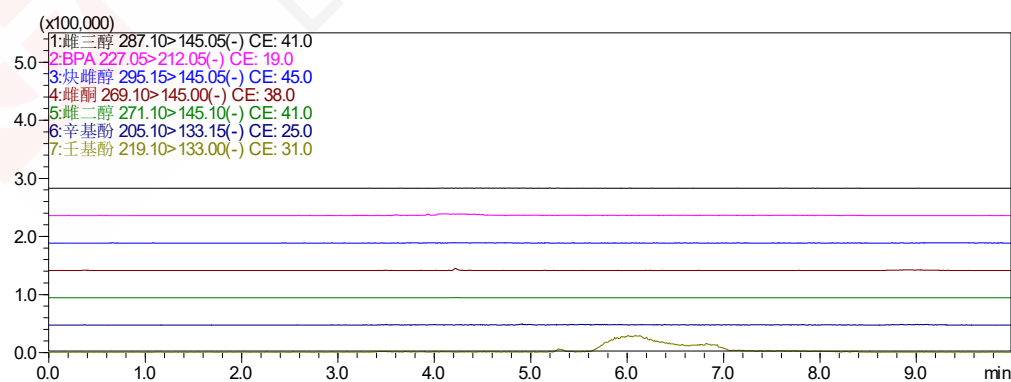


图 19. 空白基质色谱图

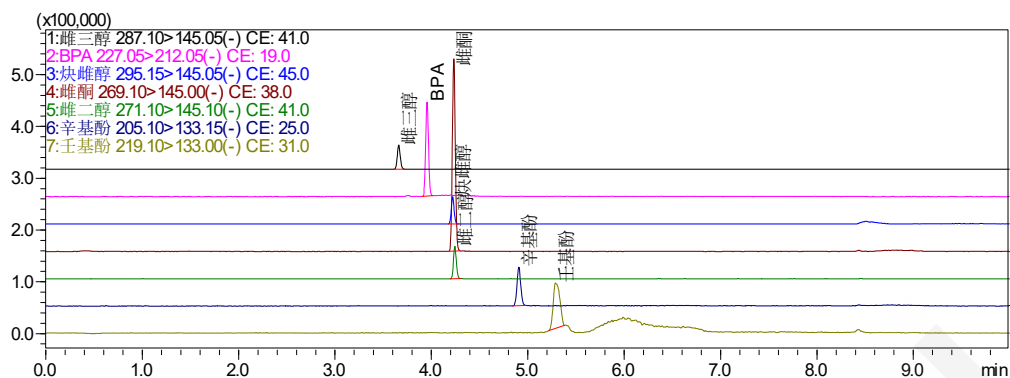


图 20. 基质加标色谱图 (5 $\mu\text{g/L}$)

表 6. 加标样的回收率结果 (n=3)

样品名称	回收率 (%)	
	1 $\mu\text{g/L}$	5 $\mu\text{g/L}$
雌三醇	90.5	93.0
BPA	83.5	89.0
炔雌醇	86.0	95.0
雌酮	87.0	94.5
雌二醇	88.0	96.0
辛基酚	90.0	91.3
NP	109.0	104.5

3. 总结

建立使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8050 联用测定水中 7 种环境雌激素的方法。通过使用杂质延迟法, 消除了 BPA 和 NP 系统残留对检测的影响, 从而提高了环境雌激素中 BPA 和 NP 的检测灵敏度。其中 7 种环境雌激素的线性良好, 相关系数均大于 0.999, 定量限为 0.16 $\mu\text{g/L}$ ~0.48 $\mu\text{g/L}$ 之间, 明显高于所参考的地方标准限值要求 (仪器定量限 2.0 $\mu\text{g/L}$)。仪器的重复性良好, 不同浓度水平混合标准溶液连续进样 6 次, 保留时间和峰面积相对标准规偏差分别在 0.15%和 4.90%以下, 空白基质加标回收率在 83.5%~109%之间。本测试方法简单、快速、准确, 可满足水中低浓度水平环境雌激素的检测要求。

超高效液相色谱三重四极杆质谱联用仪测定水中 101 种药品和个人护理用品物质 (PPCPs)

摘要: 本文参考 EPA 1694 方法, 使用岛津超高效液相色谱三重四极杆质谱联用仪 LCMS-8050 建立测定水中 101 种药品和个人护理用品物质 (PPCPs) 残留的方法包, 并以此方法对水样进行测试。其中 101 种 PPCPs 化合物在相应线性浓度范围内, 95% 以上化合物的线性相关系数大于 0.995, 线性关系良好。在仪器灵敏度方面, 101 种 PPCPs 化合物的仪器检出限在 0.0015 $\mu\text{g/L}$ ~ 0.65 $\mu\text{g/L}$ 之间, 仪器定量限值在 0.0045 $\mu\text{g/L}$ ~ 1.95 $\mu\text{g/L}$ 之间。在仪器精密密度上, 在各浓度下保留时间相对标准偏差为 0.006~0.242%, 峰面积的相对标准偏差为 0.322~9.559%, 其中 90% 以上化合物的峰面积相对标准偏差小于 5.0%, 仪器精密密度良好。本方法包具有化合物覆盖范围广、分析速度快、重复性好、灵敏高的特点, 可用于快速筛查和定量环境水样品中 PPCPs 污染物。

关键词: 水 PPCPs 方法包 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, 数目多达近千种, 但通常较关注的为近百种。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 EPA 1694 方法进行相关研究。由于各化合物的物化性质差异大, EPA 1694 方法中采用了 4 个液相方法分析其中的 74 个物质, 整个分析方法过程较为繁琐, 效率也低。

本文参考 EPA 1694 方法, 同时兼顾国内环境、疾控系统等普遍关注的化合物, 利用岛津超高效液相色谱三重四极杆质谱联用仪 LCMS-8050 高灵敏度的特点, 建立仅一个液相方法 (14.0 min) 即可快速分析水中 101 种 PPCPs 化合物的方法包, 同时利用方法包中建立的质谱库, 可快速完成对水中 PPCPs 化合物的定量定性工作, 提高检测效率, 可作为相关分析人员参考使用。

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-8050 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-8050 三重四极杆质谱仪, LabSolutions Ver. 5.89 色谱工作站。

1.2 分析条件

液相条件

色谱柱: InertSustain AQ-C18 HP 2.1 mm I.D. \times 100 mm L., 3.0 μm

流速: 0.4 mL/min

进样量: 20 μL

柱温: 40 $^{\circ}\text{C}$

流动相: A-0.05% 甲酸水溶液; B-甲醇

洗脱模式：梯度洗脱，见 PPCPs 方法包

质谱条件

离子化模式：ESI（±）

接口电压：参考方法包参数列表

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：氦气

接口温度：300°C

DL 温度：250°C

加热模块温度：350°C

扫描模式：多反应监测（MRM）

MRM 参数：参考方法包参数列表

化合物列表：见表 1 和 2

表 1. PPCPs 化合物列表

编号	化合物名称	英文名称	分子式	Cas#	化合物类别
1	氧氟沙星	Ofloxacin	C ₁₈ H ₂₀ FN ₃ O ₄	82419-36-1	喹诺酮类
2	诺氟沙星	Norfloxacin	C ₁₆ H ₁₈ FN ₃ O ₃	70458-96-7	喹诺酮类
3	培氟沙星	Pefloxacin	C ₁₇ H ₂₀ FN ₃ O ₃	70458-92-3	喹诺酮类
4	环丙沙星	Ciprofloxacin	C ₁₇ H ₁₈ FN ₃ O ₃	85721-33-1	喹诺酮类
5	洛美沙星	Lomefloxacin	C ₁₇ H ₁₉ F ₂ N ₃ O ₃	98079-51-7	喹诺酮类
6	恩诺沙星	Enrofloxacin	C ₁₉ H ₂₂ FN ₃ O ₃	93106-60-6	喹诺酮类
7	克林沙星	Clinafloxacin	C ₁₇ H ₁₇ FCIN ₃ O ₃	105956-97-6	喹诺酮类
8	沙拉沙星	Sarafloxacin	C ₂₀ H ₁₇ F ₂ N ₃ O ₃	98105-99-8	喹诺酮类
9	噁啉酸	Oxolinic acid	C ₁₃ H ₁₁ NO ₅	14698-29-4	喹诺酮类
10	氟甲喹	Flumequine	C ₁₄ H ₁₂ FNO ₃	42835-25-6	喹诺酮类
11	西诺沙星	Cinoxacin	C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₅	28657-80-9	喹诺酮类
12	双氧沙星	Difloxacin	C ₂₁ H ₁₉ F ₂ N ₃ O ₃	98106-17-3	喹诺酮类
13	司帕沙星	Sparfloxacin	C ₁₉ H ₂₂ F ₂ N ₄ O ₃	111542-93-9	喹诺酮类
14	氟西汀	Fluoxetine	C ₁₇ H ₁₈ F ₃ NO	54910-89-3	喹诺酮类
15	磺胺醋酰	Sulfacetamide	C ₈ H ₁₀ N ₂ O ₃ S	144-80-9	磺胺类
16	磺胺噻唑	Sulfathiazole	C ₉ H ₉ N ₃ O ₂ S ₂	72-14-0	磺胺类
17	磺胺吡啶	Sulfapyridine	C ₁₁ H ₁₁ N ₃ O ₂ S	144-83-2	磺胺类
18	磺胺	Sulfanilamide	C ₆ H ₈ N ₂ O ₂ S	63-74-1	磺胺类
19	磺胺甲基嘧啶	Sulfamerazine	C ₁₁ H ₁₂ N ₄ O ₂ S	127-79-7	磺胺类
20	磺胺二甲嘧啶	Sulfamethazine	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₂ S	57-68-1	磺胺类
21	磺胺氯哒嗪	Sulfaclozina	C ₁₀ H ₉ ClN ₄ O ₂ S	80-32-0	磺胺类
22	磺胺甲噁唑	Sulfamethoxazole	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	723-46-6	磺胺类
23	磺胺二甲基异噁唑	Sulfisoxazole	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O ₃ S	127-69-5	磺胺类
24	磺胺间二甲氧嘧啶	Sulfadimethoxine	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₄ S	122-11-2	磺胺类
25	磺胺喹噁啉	Sulfaquinolone	C ₁₄ H ₁₂ N ₄ O ₂ S	59-40-5	磺胺类
26	舒必利	Sulpiride	C ₁₅ H ₂₃ N ₃ O ₄ S	15676-16-1	磺胺类
27	磺胺甲噁二唑	Sulfamethizole	C ₉ H ₁₀ N ₄ O ₂ S ₂	144-82-1	磺胺类
28	磺胺间甲氧嘧啶	Sulfamonomethoxine	C ₁₁ H ₁₂ N ₄ O ₃ S	1220-83-3	磺胺类
29	磺胺邻二甲氧嘧啶	Sulfadoxine	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₄ S	2447-57-6	磺胺类
30	磺胺对甲氧嘧啶	Sulfameter	C ₁₁ H ₁₂ N ₄ O ₃ S	651-06-9	磺胺类
31	磺胺苯酰	Sulfabenzamide	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₃ S	127-71-9	磺胺类
32	磺胺苯吡唑	Sulfaphenazole	C ₁₅ H ₁₄ N ₄ O ₂ S	526-08-9	磺胺类

33	甲氧苄胺嘧啶	Trimethoprim	C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O ₃	738-70-5	磺胺类
34	雌酮	Estrone	C ₁₈ H ₂₂ O ₂	53-16-7	雌激素类
35	扑热息痛	4-Acetamidophenol	C ₈ H ₉ NO ₂	103-90-2	镇痛类药物
36	苯唑西林	Oxacillin	C ₁₉ H ₁₈ N ₃ O ₅ S	1173-88-2	β-内酰胺类
37	安替比林	Antipyrine	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O	60-80-0	镇痛类药物
38	萘普生	Naproxen	C ₁₄ H ₁₄ O ₃	22204-53-1	镇痛类药物
39	吲哚美辛	Indometacin	C ₁₉ H ₁₆ ClNO ₄	53-86-1	镇痛类药物
40	泰乐菌素	Tylosin	C ₄₆ H ₇₇ NO ₁₇	1401-69-0	大环内酯类
41	红霉素	Erythromycin	C ₃₇ H ₆₇ NO ₁₃	114-07-8	大环内酯类
42	脱水红霉素	Anhydroerythromycin	C ₃₇ H ₆₅ NO ₁₂	23893-13-2	大环内酯类
43	克拉红霉素	Clarithromycin	C ₃₈ H ₆₉ NO ₁₃	81103-11-9	大环内酯类
44	罗红霉素	Roxithromycin	C ₄₁ H ₇₆ N ₂ O ₁₅	80214-83-1	大环内酯类
45	威力霉素	Pristinamycin	C ₂₈ H ₃₅ N ₃ O ₇	21411-53-0	大环内酯类
46	阿奇霉素	Azithromycin	C ₃₈ H ₇₂ N ₂ O ₁₂	83905-01-5	大环内酯类
47	土霉素	Oxytetracyclin	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₉	79-57-2	四环素类
48	四环素	Tetracycline	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₈	60-54-8	四环素类
49	地美环素	Demeclocycline hydrochloride	C ₂₁ H ₂₁ ClN ₂ O ₈	64-73-3	四环素类
50	噻菌灵	Thiabendazole	C ₁₀ H ₇ N ₃ S	148-79-8	四环素类
51	金霉素	Aureomycin	C ₂₂ H ₂₃ ClN ₂ O ₈	57-62-5	四环素类
52	美满霉素	Minocycline	C ₂₃ H ₂₇ N ₃ O ₇	10118-90-8	四环素类
53	多西霉素	Doxycycline	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₈	564-25-0	四环素类
54	头孢氨苄	Cephalexin	C ₁₆ H ₁₇ N ₃ O ₄ S	15686-71-2	β-内酰胺类
55	青霉素 G	Penicillin G	C ₁₆ H ₁₈ N ₂ O ₄ S	61-33-6	β-内酰胺类
56	青霉素 V	Penicillin V	C ₁₆ H ₁₈ N ₂ O ₅ S	87-08-1	β-内酰胺类
57	邻氯青霉素	Cloxacillin	C ₁₉ H ₁₈ ClN ₃ O ₅ S	61-72-3	β-内酰胺类
58	奈福西林钠	Nafcillin sodium	C ₂₁ H ₂₂ N ₂ O ₅ S	147-52-4	β-内酰胺类
59	头孢噻吩	Ceftiofur	C ₁₉ H ₁₇ N ₅ O ₇ S ₃	80370-57-6	β-内酰胺类
60	头孢噻肟酸	Cefotaxime Sodium	C ₁₆ H ₁₇ N ₅ O ₇ S ₂	63527-52-6	β-内酰胺类
61	阿莫西林	Amoxicillin	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₅ S	26787-78-0	β-内酰胺类
62	氨苄西林	Ampicillin	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₄ S	69-53-4	β-内酰胺类
63	头孢拉定	Cefradine	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₄ S	38821-53-3	β-内酰胺类
64	地尔硫卓	Diltiazem	C ₂₂ H ₂₆ N ₂ O ₄ S	42399-41-7	β-内酰胺类
65	三氯生	Triclosan	C ₁₂ H ₇ Cl ₃ O ₂	3380-34-5	杀菌剂
66	哌仑西平	Pirenzepine	C ₁₉ H ₂₁ N ₅ O ₂	28797-61-7	杀菌剂
67	三氯卡班	Triclocarban	C ₁₃ H ₉ N ₂ OCl ₃	101-20-2	杀菌剂
68	沙丁胺醇	Salbutamol	C ₁₃ H ₂₁ NO ₃	18559-94-9	β-受体激动剂
69	林可霉素	Lincomycin	C ₁₈ H ₃₄ N ₂ O ₆ S	154-21-2	林可酰胺类
70	咪唑苯脲	Imidocarb	C ₁₉ H ₂₀ N ₆ O	27885-92-3	抗虫药
71	脱氢硝苯地平	Dehydro Nifedipine	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₆	67035-22-7	降压药
72	异羟基洋地黄毒苷	Digoxin	C ₄₁ H ₆₄ O ₁₄	20830-75-5	降压药
73	甲苯磺丁脲	Tolbutamide	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O ₃ S	64-77-7	降糖药
74	格列齐特	Gliclazide	C ₁₅ H ₂₁ N ₃ O ₃ S	21187-98-4	降糖药

75	吉非贝齐	Gemfibrozil	C ₁₅ H ₂₂ O ₃	25812-30-0	降糖药
76	格列本脲	Glibenclamide	C ₂₃ H ₂₈ N ₃ O ₅ ClS	10238-21-8	降糖药
77	甲福明	Metformin	C ₄ H ₁₁ N ₅	657-24-9	降糖药
78	喹噁啉-2-羧酸 (2-QCA)	Quinoxaline-2-carboxylic acid	C ₉ H ₆ N ₂ O ₂	879-65-2	卡巴氧代谢物
79	奥美普林	Ormetoprim	C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O ₂	6981-18-6	抑菌剂
80	乙胺嘧啶	Pyrimethamine	C ₁₂ H ₁₃ ClN ₄	58-14-0	抗疟药
81	泰妙菌素	Tiamulin	C ₂₈ H ₄₇ NO ₄ S	55297-95-5	双萜烯类抗生素
82	卡巴多	Carbadox	C ₁₁ H ₁₀ N ₄ O ₄	6804-07-5	生长促进剂
83	阿替洛尔	Atenolol	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₃	29122-68-7	β-受体阻断剂
84	美托洛尔	Metoprolol	C ₁₅ H ₂₅ NO ₃	37350-58-6	β-受体阻断剂
85	雷尼替丁碱	Ranitidine	C ₁₂ H ₂₂ N ₄ O ₃ S	66357-35-5	胃溃疡药
86	西咪替丁	Cimetidine	C ₁₀ H ₁₆ N ₅ S	51481-61-9	胃溃疡药
87	卡巴克络	Carbazochrome	C ₁₀ H ₁₂ N ₄ O ₃	69-81-8	抗生素
88	1,7-二甲基黄嘌呤	1,7-Dimethylxanthine	C ₇ H ₈ N ₄ O ₂	611-59-6	苦味剂
89	可替宁	Cotinine	C ₁₀ H ₁₂ ON ₂	486-56-6	精神性药物
90	茶碱	Theophylline	C ₇ H ₈ N ₄ O ₂	58-55-9	精神性药物
91	可待因	Codeine	C ₁₈ H ₂₁ NO ₃	76-57-3	精神性药物
92	咖啡因	Caffeine	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	58-08-2	精神性药物
93	卡马西平	Carbamazepine	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	298-46-4	精神性药物
94	达舒平	Disopyramide	C ₂₁ H ₂₉ N ₃ O	3737-09-5	抗生素
95	艾芬地尔	Ifenprodil	C ₂₁ H ₂₇ NO ₂	23210-56-2	抗生素
96	苯海拉明	Diphenhydramine	C ₁₇ H ₂₁ NO	58-73-1	抗组胺药
97	苯扎贝特	Bezafibrate	C ₁₉ H ₂₀ ClNO ₄	41859-67-0	抗生素
98	咪康唑	Miconazole	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ OCl ₄	22916-47-8	抗真菌药
99	克罗他米通	Crotamiton	C ₁₃ H ₁₇ NO	483-63-6	抗真菌药
100	华法林	Warfarin	C ₁₉ H ₁₆ O ₄	81-81-2	抗凝药
101	诺孕酯	Norgestimate	C ₂₃ H ₃₁ NO ₃	35189-28-7	避孕药

表 2. PPCPs 方法包使用的内标物

编号	化合物名称	英文名称	分子式	CAS No.
1	可替宁-d ₃	Cotinine-d ₃	C ₁₀ H ₁₂ ON ₂	-
2	¹³ C ₃ - ¹⁵ N-环丙沙星	¹³ C ₃ - ¹⁵ N-Ciprofloxacin	C ₁₇ H ₁₈ FN ₃ O ₃	93107-08-5
3	沙丁胺醇-d ₃	Salbutamol-d ₃	C ₁₃ H ₂₁ NO ₃	-
4	氟西汀-d ₅	Fluoxetine-d ₅	C ₁₇ H ₁₈ F ₃ NO	1173020-43-3
5	¹³ C-萘普生-d ₃	¹³ C-Naproxen-d ₃	C ₁₄ H ₁₄ O ₃	-
6	¹³ C ₆ -磺胺二甲嘧啶	¹³ C ₆ -Sulfamethazine	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₂ S	77643-91-5
7	噻菌灵-d ₆	Thiabendazole-d ₆	C ₁₀ H ₇ N ₃ S	-
8	¹³ C ₃ -甲氧苄啶	¹³ C ₃ -Trimethoprim	C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O ₃	-
9	西咪替丁-d ₃	Cimetidine-d ₃	C ₁₀ H ₁₆ N ₅ S	-

1.3 标准溶液配制

共 101 种化合物，1.0 g/L 的储备溶液，甲醇为溶剂。由于分析的 PPCPs 化合物种类多，各物质的物化性质差异大，在仪器上的灵敏度差别较大，因此本方法包将根据信号强度差异对各化合物进行分组。根据

化合物分组，首先分别将各组化合物配制成中间储备溶液，然后由各组的中间储备溶液稀释混合得到 101 种 PPCPs 化合物的校准曲线储备溶液，再使用初始比例流动相溶液（含内标）稀释获得 101 种 PPCPs 化合物的校准曲线溶液。101 种 PPCPs 化合物分组及各组化合物的中间储备溶液浓度见表 3。

内标溶液的配制：内标化合物在校准曲线溶液中的浓度分别为可替宁-d₃、沙丁胺醇-d₃和 ¹³C₃-甲氧苄啉内标浓度各为 5.0 μg/L，噻菌灵-d₆和西咪替丁-d₃的内标浓度各为 10.0 μg/L，¹³C₆-磺胺二甲嘧啶的内标浓度为 50.0 μg/L，¹³C₃-¹⁵N-环丙沙星和氟西汀-d₅的内标浓度为 100.0 μg/L，¹³C-萘普生-d₃的内标浓度为 500.0 μg/L。根据各内标化合物的浓度差异，将各内标储备溶液混合，获得 100 倍于校准曲线溶液中内标浓度的内标混合储备溶液。

校准曲线储备溶液的配制：将各组中间储备溶液混合，甲醇定容至 2.0 mL。见表 4。

校准曲线溶液配制方法：使用初始比例流动相将内标混合储备溶液稀释 100 倍，获得配制校准曲线溶液的稀释溶液，由此溶液对校准曲线储备溶液进行逐级稀释，得到最终的内标法校准曲线溶液（见表 5）。

表 3. PPCPs 化合物分组及中间储备溶液浓度

组别	化合物	中间储备溶液/ mg/L
第一组	艾芬地尔、达舒平、哌仑西平、克拉红霉素、苯海拉明、雷尼替丁碱、地尔硫卓、脱氢硝苯地平、三甲氧苄胺嘧啶、泰妙菌素、林可霉素、噻菌灵、舒必利	20.0
第二组	氧氟沙星、恩诺沙星、扑热息痛、氟甲喹、诺氟沙星、奥美普林、环丙沙星、西咪替丁、阿替洛尔、磺胺喹恶啉、恶奎酸、培氟沙星、咪康唑、华法林、磺胺间二甲氧嘧啶、磺胺二甲异恶唑、磺胺苯吡唑、阿莫西林、磺胺甲恶唑、克林沙星、泰乐菌素、苯扎贝特、格列本脲、磺胺甲噻二唑、美托洛尔、安替比林、红霉素、磺胺二甲嘧啶、甲氧苄胺嘧啶、氨苄西林、磺胺邻二甲氧嘧啶、磺胺苯酰、磺胺噻唑、头孢噻肟酸、诺孕酯、脱水红霉素	10.0
第三组	咪唑苯脲、土霉素、喹噁啉-2-羧酸(2-QCA)、甲苯磺丁脲、1,7-二甲基黄嘌呤、磺胺氯吡嗪、沙拉沙星、青霉素 V、青霉素 G、氟西汀、威力霉素、茶碱、吉非贝齐、咖啡因、双氟沙星、可待因、磺胺吡啶、磺胺间甲氧嘧啶、洛美沙星、磺胺醋酰、奈福喜林、地高辛、头孢拉定、头孢氨苄、头孢噻夫	20.0
第四组	雌酮、金霉素、磺胺、美满霉素、萘普生、邻氯青霉素、吡啶美辛	20.0
第五组	多西霉素、地美环素、卡巴多、四环素、西诺沙星、卡巴克络、苯唑西林、三氯生	20.0
第六组	三氯卡班、乙胺嘧啶、卡马西平、甲福明、克罗他米通、可替宁、司帕沙星、磺胺甲基嘧啶、磺胺对甲氧基嘧啶、罗红霉素、格列齐特、沙丁胺醇、阿奇霉素	20.0

表 4. 101 种化合物混合的校准曲线储备溶液的配制（甲醇定容至 2.0 mL）

	第一组	第二组	第三组	第四组	第五组	第六组
混合溶液中各分组溶液浓度/μg/L	50	200	500	2500	1000	100
各组储备液浓度/ mg/L	2.0*	10	20	20	20	20
取用体积/μL	50	40	50	250	100	10

*表示将中间储备溶液稀释 10 倍至 2.0 mg/L。

表 5. 校准曲线中各组 PPCPs 化合物线性点浓度（单位：μg/L）

线性点	L11	L10	L9	L8	L7	L6	L5	L4	L3	L2	L1
第一组	0.0025	0.005	0.01	0.025	0.05	0.10	0.25	0.5	1.0	2.5	5.0
第二组	0.01	0.02	0.04	0.10	0.2	0.4	1.0	2.0	4.0	10	20

第三组	0.025	0.05	0.10	0.25	0.5	1.0	2.5	5.0	10	25	50
第四组	0.125	0.25	0.5	1.25	2.5	5.0	12.5	25	50	125	250
第五组	0.05	0.10	0.2	0.5	1.0	2.0	5.0	10	20	50	100
第六组	0.005	0.01	0.02	0.05	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0	5.0	10

1.4 样品前处理方法

本方法包参照 EPA 1694 方法对水样进行前处理，具体操作如下：

取样：使用棕色玻璃瓶取1.0 L水样，加入EDTA钠盐（0.5 g），并加酸调节pH至2（±0.5）。

过滤：将待测水样用真空抽滤器过滤，抽滤滤膜为0.45 μm玻璃纤维。

固相萃取柱活化：分别用10 mL甲醇（流速0.5 mL/min）和10 mL 0.1%甲酸水溶液（流速1.0 mL/min）通过HLB固相萃取柱（Oasis HLB cartridge, 500 mg, 6 cc），利用重力作用缓缓通过HLB柱对之活化。

上样：将过滤后水样（1.0 L）以10 mL/min的流速通过HLB柱。

脱水：抽空干燥HLB柱，去除HLB柱内残余的水分。

洗脱：用6 mL甲醇/乙腈混合溶液（1/1, V/V）洗脱HLB柱，收集洗脱液。

氮吹溶解：氮吹洗脱液至近干，用甲醇/水溶液（5/95, V/V）定容至1.0 mL。

本实验按照以上前处理方法，使用全自动固相萃取装置（AQUA Trace ASPE799全自动固相萃取仪），将前处理方法程序加载入该装置中，由该装置自动完成HLB柱的活化和样品的富集洗脱过程。（注：实验过程中所有玻璃器皿均用超纯水洗3遍，再用HPLC级异丙醇洗3遍，并在400°C烘箱中烘干，实验中用水为二次蒸馏水。）

2. 结果讨论

2.1 标准样品的 MRM 色谱图

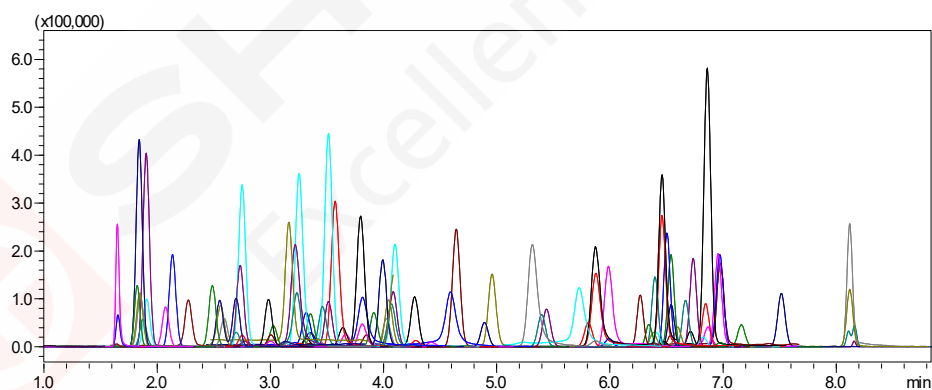
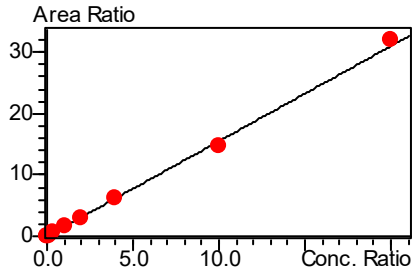


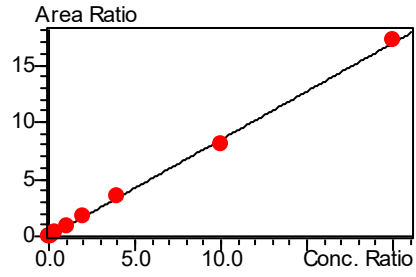
图 1. 101 种 PPCPs 化合物 MRM 色谱图 (L7)

2.2 线性关系与检出限、定量限

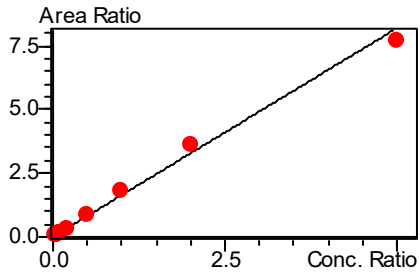
按 1.2 中的分析条件进行测定，本实验采用内标法制作校准曲线，根据内标法以浓度比值系数为横坐标，峰面积比值系数为纵坐标，制作各化合物的校准曲线。同时，根据信噪比（仪器检出限 $S/N=3.3$ ，仪器定量限 $S/N=10$ ，ASTM 方式）计算各物质的仪器检出限和仪器定量限。部分化合物的线性见图 2。具体线性范围、相关系数及仪器检出限和定量限等相关数值见下表 6。从表 6 可知，101 种 PPCPs 化合物的仪器检出限在 $0.001 \mu\text{g/L} \sim 0.65 \mu\text{g/L}$ 之间，仪器的定量限值在 $0.003 \mu\text{g/L} \sim 1.95 \mu\text{g/L}$ 之间。在相应的线性范围内，95%以上化合物的相关系数大于 0.995，线性关系良好。



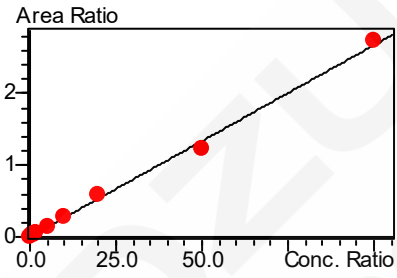
可替宁校准曲线图



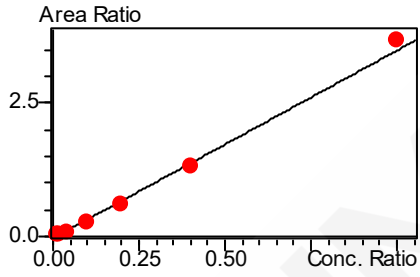
沙丁胺醇校准曲线图



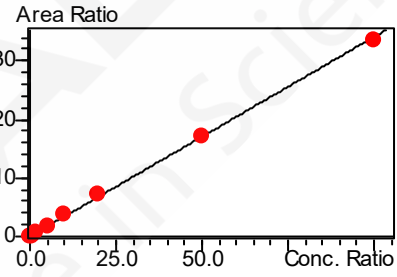
磺胺吡啶校准曲线图



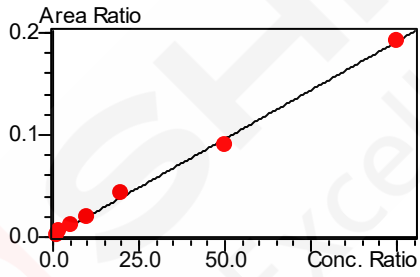
头孢氨苄校准曲线图



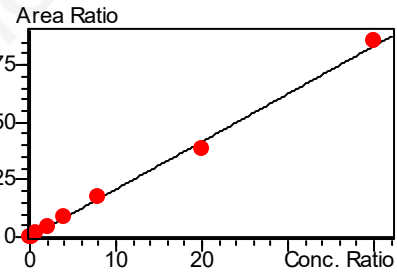
氧氟沙星校准曲线图



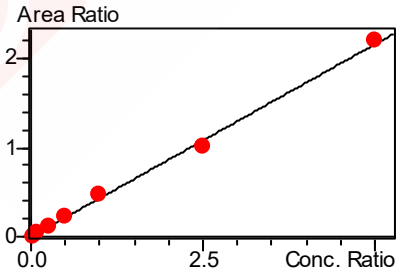
地高辛校准曲线图



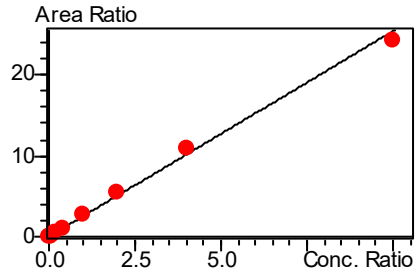
青霉素 V 校准曲线图



安替比林校准曲线图



萘普生校准曲线图



三氯卡班校准曲线图

图 2. 部分化合物标正曲线

表 6. 101 种 PPCPs 校准曲线参数

编号	名称	校准曲线	相关系数 r	线性范围 ($\mu\text{g/L}$)	准确度 (%)	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	定量限 ($\mu\text{g/L}$)
1	甲福明	$Y = (715783)X + (2688.07)$	0.999	0.05-10	93.2-107.8	0.016	0.048
2	可替宁	$Y = (1.55106)X + (-0.00554149)$	0.999	0.01-10	92.7-108.4	0.034	0.100
3	磺胺	$Y = (0.00157497)X + (0.0240906)$	0.991	2.5-250	75.1-114.3	0.600	1.800
4	舒必利	$Y = (12.5148)X + (-0.00563236)$	0.999	0.005-2.5	97.4-101.9	0.001	0.003
5	沙丁胺醇	$Y = (0.847197)X + (-0.00270611)$	0.999	0.01-10	94.0-109.5	0.003	0.009
6	阿替洛尔	$Y = (1.66396)X + (0.0539129)$	0.999	0.04-20	85.7-106.5	0.012	0.036
7	雷尼替丁碱	$Y = (5.53888)X + (-0.0805598)$	0.998	0.025-2.5	94.1-111.2	0.003	0.009
8	西咪替丁	$Y = (0.837891)X + (-0.00743239)$	0.999	0.1-20	88.5-108.9	0.006	0.018
9	阿莫西林	$Y = (38392.6)X + (-3140.76)$	0.999	0.2-20	85.0-118.0	0.060	0.180
10	咪唑苯脲	$Y = (2.72944)X + (0.0323434)$	0.997	0.1-25	81.7-108.2	0.150	0.450
11	可待因	$Y = (0.598328)X + (-0.0112577)$	0.998	0.05-25	86.9-107.6	0.015	0.045
12	磺胺醋酰	$Y = (1.69846)X + (0.00187380)$	0.999	0.025-10	91.2-113.0	0.007	0.021
13	扑热息痛	$Y = (1.77502)X + (0.0145696)$	0.999	0.04-10	84.5-107.2	0.012	0.036
14	卡巴克络	$Y = (0.229643)X + (-0.00772702)$	0.999	0.1-50	88.6-115.6	0.027	0.081
15	1.7-二甲基黄嘌呤	$Y = (0.775656)X + (-0.00854595)$	0.999	0.1-50	93.2-113.3	0.028	0.084
16	林可霉素	$Y = (1.57565)X + (0.00165465)$	0.998	0.01-5	91.4-108.3	0.003	0.009
17	磺胺噻唑	$Y = (1.65929)X + (-0.00136763)$	0.999	0.02-20	92.0-119.4	0.006	0.018
18	磺胺吡啶	$Y = (1.56155)X + (0.00475783)$	0.997	0.1-50	87.30-110.8	0.003	0.009
19	三甲氧苄胺嘧啶	$Y = (3.03167)X + (-0.00330408)$	0.999	0.01-5	92.5-111.0	0.003	0.009
20	呱仑西平	$Y = (5.32899)X + (-0.0440456)$	0.998	0.01-5	80.0-110.5	0.003	0.009
21	氧氟沙星	$Y = (126682)X + (-4073.31)$	0.999	0.20-20	97.9-109.0	0.060	0.180
22	培氟沙星	$Y = (922141)X + (-11676.2)$	0.999	0.1-10	94.9-103.1	0.030	0.090
23	磺胺甲基嘧啶	$Y = (1.29364)X + (0.00197133)$	0.998	0.02-10	79.8-115.1	0.006	0.018
24	头孢氨苄	$Y = (0.0267567)X + (0.00106203)$	0.998	0.1-50	96.4-109.1	0.029	0.087
25	诺氟沙星	$Y = (1.41397e+006)X + (48968.3)$	0.999	0.1-10	95.1-107.5	0.030	0.090
26	奥美普林	$Y = (5.16691)X + (0.0385164)$	0.998	0.04-10	89.4-107.7	0.012	0.036
27	头孢噻肟酸	$Y = (0.0378760)X + (0.00332981)$	0.999	0.1-20	89.0-108.8	0.030	0.090
28	咖啡因	$Y = (0.634988)X + (0.309971)$	0.997	0.1-50	84.3-115.2	0.028	0.084
29	四环素	$Y = (0.377013)X + (-0.00342146)$	0.999	0.2-50	93.5-104.2	0.060	0.180
30	环丙沙星	$Y = (552042)X + (24241.9)$	0.999	0.1-20	93.2-108.6	0.031	0.093
31	氨苄西林	$Y = (0.0259518)X + (0.000378552)$	0.996	0.1-20	82.2-114.6	0.027	0.081
32	青霉素 V	$Y = (0.00208396)X + (-0.0001458)$	0.998	0.5-50	92.6-112.0	0.150	0.450
33	土霉素	$Y = (0.248714)X + (-7.93463e-006)$	0.999	0.1-50	90.0-114.4	0.027	0.081
34	恩诺沙星	$Y = (438710)X + (-40077.5)$	0.996	0.1-20	84.3-116.0	0.030	0.090
35	磺胺甲噻二唑	$Y = (1.93473)X + (0.000593157)$	0.999	0.04-10	82.5-106.0	0.012	0.036
36	美满霉素	$Y = (25710.9)X + (50187.6)$	0.997	2.5-250	89.4-108.0	0.650	1.950
37	磺胺对甲氧基嘧啶	$Y = (1.48410)X + (0.00129111)$	0.996	0.02-5	88.8-107.5	0.006	0.018
38	头孢拉定	$Y = (0.0285958)X + (0.00122228)$	0.998	0.25-50	85.8-110.7	0.070	0.210
39	洛美沙星	$Y = (6.79434)X + (-0.0429867)$	0.995	0.1-25	83.7-114.2	0.028	0.084
40	磺胺二甲嘧啶	$Y = (2.71164)X + (-0.000169546)$	0.999	0.02-20	93.9-106.4	0.005	0.015

41	噻菌灵	$Y = (1.21427)X + (0.00444815)$	0.998	0.01-5	88.9-110.9	0.003	0.009
42	双氟沙星	$Y = (2.79724)X + (-0.0430675)$	0.998	0.25-50	82.6-109.6	0.070	0.210
43	磺胺氯哒嗪	$Y = (1.05813)X + (0.000354837)$	0.999	0.05-10	93.1-116.7	0.013	0.039
44	沙拉沙星	$Y = (4.89738)X + (-0.0522107)$	0.998	0.1-25	79.7-104.4	0.029	0.087
45	地美环素	$Y = (0.213774)X + (-0.0259955)$	0.998	0.5-100	92.1-115.8	0.170	0.410
46	磺胺甲恶唑	$Y = (0.650489)X + (0.00135822)$	0.997	0.04-20	87.1-110.2	0.012	0.036
47	美托洛尔	$Y = (1.63026)X + (-0.0226038)$	0.999	0.04-10	92.4-111.0	0.011	0.033
48	卡巴多	$Y = (0.680923)X + (0.128691)$	0.996	0.2-50	87.8-109.4	0.060	0.180
49	安替比林	$Y = (2.08123)X + (0.00197051)$	0.999	0.04-20	91.5-106.7	0.012	0.036
50	磺胺二甲异恶唑	$Y = (1.48807)X + (0.00528041)$	0.997	0.04-10	85.9-111.8	0.011	0.033
51	2-QCA	$Y = (0.760739)X + (0.0252821)$	0.999	0.1-50	94.1-105.0	0.028	0.084
52	磺胺间甲氧嘧啶	$Y = (1.38267)X + (-0.00267559)$	0.999	0.1-50	93.7-116.7	0.031	0.093
53	达舒平	$Y = (21.7676)X + (-0.189445)$	0.999	0.01-2.5	89.4-118.6	0.003	0.009
54	克林沙星	$Y = (2.93220)X + (-0.0168428)$	0.999	0.1-20	85.1-110.3	0.028	0.084
55	磺胺邻二甲氧嘧啶	$Y = (2.92560)X + (0.000415020)$	0.999	0.04-20	93.8-106.7	0.012	0.036
56	司帕沙星	$Y = (5.56548)X + (-0.0200797)$	0.998	0.1-10	82.3-116.3	0.030	0.090
57	金霉素	$Y = (0.133298)X + (-0.000379119)$	0.999	0.5-125	94.1-116.7	0.028	0.084
58	磺胺苯酰	$Y = (2.14603)X + (0.00475778)$	0.998	0.04-20	88.8-109.5	0.012	0.036
59	阿奇霉素	$Y = (0.152725)X + (-0.00107613)$	0.998	0.2-20	82.9-113.1	0.050	0.150
60	磺胺苯吡唑	$Y = (1.35269)X + (0.00305876)$	0.998	0.04-20	87.8-111.1	0.011	0.033
61	乙胺嘧啶	$Y = (4.45650)X + (-0.000726958)$	0.999	0.02-10	94.8-106.5	0.006	0.018
62	西诺沙星	$Y = (19.7308)X + (-0.179372)$	0.993	0.2-20	86.6-112.7	0.053	0.159
63	艾芬地尔	$Y = (6.87030)X + (-0.0643595)$	0.998	0.01-5	94.2-111.6	0.003	0.009
64	磺胺间二甲氧嘧啶	$Y = (2.30187)X + (-0.000195834)$	0.999	0.04-20	94.8-111.0	0.012	0.036
65	多西霉素	$Y = (0.408305)X + (0.0110422)$	0.999	0.2-50	96.3-110.0	0.057	0.171
66	磺胺喹恶啉	$Y = (1.42067)X + (0.000969050)$	0.999	0.04-20	95.2-105.1	0.012	0.036
67	恶奎酸	$Y = (8.21765)X + (0.00952164)$	0.999	0.02-4	93.4-112.4	0.006	0.018
68	苯海拉明	$Y = (19.7104)X + (-0.315434)$	0.998	0.01-2.5	88.6-106.4	0.003	0.009
69	头孢噻夫	$Y = (0.0323140)X + (0.00172534)$	0.998	0.1-50	90.2-106.8	0.027	0.081
70	地尔硫卓	$Y = (2.90045)X + (-0.101836)$	0.997	0.025-2.5	84.4-123.3	0.007	0.021
71	泰妙菌素	$Y = (2.37255)X + (-0.0877409)$	0.993	0.01-2.5	86.6-110.1	0.003	0.009
72	泰乐菌素	$Y = (250915)X + (-28038.2)$	0.997	0.04-20	85.7-102.7	0.012	0.036
73	红霉素	$Y = (331643)X + (69900.2)$	0.999	0.4-20	85.2-114.0	0.100	0.300
74	青霉素 G	$Y = (0.0338241)X + (-0.00596538)$	0.999	0.25-50	90.2-110.9	0.070	0.210
75	氟西汀	$Y = (0.871496)X + (-0.0299962)$	0.999	0.25-50	90.4-121.7	0.060	0.180
76	脱水红霉素	$Y = (646349)X + (-18021.3)$	0.999	0.04-20	88.4-104.3	0.012	0.036
77	氟甲喹	$Y = (10.0086)X + (0.00196621)$	0.998	0.02-4	90.9-110.4	0.006	0.018
78	克拉红霉素	$Y = (2.40640e+006)X + (-76508.8)$	0.997	0.05-5	86.8-113.7	0.007	0.021
79	罗红霉素	$Y = (1.20398)X + (-0.00351440)$	0.993	0.05-10	85.9-112.0	0.140	0.420
80	卡马西平	$Y = (8.97231)X + (-0.0170347)$	0.999	0.005-2	90.6-108.6	0.002	0.005
81	苯唑西林	$Y = (0.0837649)X + (0.00333049)$	0.999	0.1-100	85.3-108.9	0.030	0.090
82	甲苯磺丁脲	$Y = (1.95053)X + (0.00187728)$	0.998	0.1-20	90.3-110.2	0.027	0.080
83	脱氢硝苯地平	$Y = (7.43801)X + (0.00737768)$	0.998	0.01-5	81.9-111.2	0.003	0.009
84	邻氯青霉素	$Y = (0.00817848)X + (0.00273013)$	0.999	0.5-250	93.4-105.9	0.150	0.450

85	威力霉素	$Y = (0.294933)X + (0.000288628)$	0.999	0.05-50	92.2-110.9	0.014	0.042
86	格列齐特	$Y = (2.44792)X + (-0.00830985)$	0.999	0.01-5	88.7-116.0	0.003	0.009
87	咪康唑	$Y = (2.11480)X + (-0.0174258)$	0.999	0.2-10	85.6-110.2	0.060	0.180
88	苯扎贝特	$Y = (1.72808)X + (-0.00238644)$	0.999	0.02-20	93.5-105.9	0.006	0.018
89	萘普生	$Y = (0.432871)X + (-0.000420815)$	0.999	1.25-250	93.5-108.1	0.367	1.100
90	克罗他米通	$Y = (3.68822)X + (-0.0198545)$	0.999	0.02-5	94.2-106.1	0.006	0.018
91	华法林	$Y = (1.53579)X + (0.000610420)$	0.999	0.02-10	88.3-112.5	0.005	0.015
92	雌酮	$Y = (0.227164)X + (0.0961972)$	0.999	0.5-125	88.1-107.3	0.140	0.420
93	格列本脲	$Y = (1.46768)X + (-0.0100038)$	0.998	0.1-20	89.8-121.5	0.027	0.081
94	诺孕酯	$Y = (1.24839)X + (-0.149386)$	0.996	0.1-10	89.1-118.1	0.030	0.090
95	茶碱	$Y = (0.212226)X + (0.0314209)$	0.997	0.25-25	82.8-109.4	0.070	0.210
96	地高辛	$Y = (0.341336)X + (-0.0112834)$	0.999	0.1-50	92.2-106.6	0.030	0.090
97	奈福喜林	$Y = (0.0536766)X + (0.000774224)$	0.999	0.1-50	92.7-105.5	0.023	0.069
98	吲哚美辛	$Y = (0.0299836)X + (0.00129425)$	0.995	1.25-125	85.3-110.5	0.120	0.360
99	吉非贝齐	$Y = (0.292561)X + (-0.00684885)$	0.999	0.1-50	93.2-111.4	0.027	0.081
100	三氯卡班	$Y = (2.54030)X + (0.0106217)$	0.998	0.01-5	91.9-108.4	0.003	0.009
101	三氯生	$Y = (0.0180193)X + (0.00684045)$	0.995	0.5-50	90.5-114.6	0.140	0.420

2.3 精密度实验

对三个不同浓度的 PPCPs 混合校准溶液连续进样 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 7 所示。从表 7 结果可知, 101 种 PPCPs 化合物在各浓度下保留时间相对标准偏差为 0.006~0.242%, 峰面积的相对标准偏差为 0.322~9.559%, 其中 90% 以上化合物的峰面积相对标准偏差小于 5.0%, 仪器精密度良好。

表 7. 保留时间和峰面积重复性结果(n=6)

编号	名称	RSD% (L3)		RSD% (L5)		RSD% (L7)	
		R.T.	Area	R.T.	Area	R.T.	Area
1	甲福明	0.075	1.802	0.106	2.026	0.105	3.226
2	可替宁	0.049	1.296	0.032	1.439	0.044	2.588
3	磺胺	0.082	2.486	0.058	3.429	0.123	4.173
4	舒必利	0.071	0.707	0.031	0.997	0.039	1.405
5	沙丁胺醇	0.061	0.954	0.030	0.700	0.047	2.421
6	阿替洛尔	0.061	0.468	0.034	1.173	0.044	2.557
7	雷尼替丁碱	0.059	1.191	0.035	1.167	0.056	2.476
8	西咪替丁	0.057	0.944	0.042	1.487	0.047	2.741
9	阿莫西林	0.122	2.526	0.123	3.770	0.242	5.147
10	咪唑苯脲	0.076	2.01	0.078	2.550	0.141	4.672
11	可待因	0.056	0.757	0.045	1.110	0.046	2.790
12	磺胺醋酰	0.047	1.303	0.033	1.401	0.038	2.452
13	扑热息痛	0.035	1.146	0.046	2.074	0.051	1.510
14	卡巴克络	0.040	0.594	0.040	1.318	0.033	2.133
15	1,7-二甲基黄嘌呤	0.041	0.748	0.032	2.293	0.039	2.594
16	林可霉素	0.036	1.064	0.044	1.714	0.055	1.265
17	磺胺噻唑	0.038	0.796	0.041	1.164	0.041	1.518

18	磺胺吡啶	0.030	0.630	0.025	0.715	0.034	1.193
19	三甲氧苄胺嘧啶	0.031	1.211	0.036	2.384	0.053	3.262
20	哌仑西平	0.026	1.040	0.040	1.934	0.022	3.289
21	氧氟沙星	0.035	1.073	0.042	1.728	0.119	3.821
22	培氟沙星	0.026	2.187	0.055	3.212	0.147	3.315
23	磺胺甲基嘧啶	0.031	0.945	0.032	1.338	0.037	1.588
24	头孢氨苄	0.024	1.167	0.036	2.601	0.037	4.257
25	诺氟沙星	0.035	1.408	0.051	1.643	0.093	4.071
26	奥美普林	0.025	1.756	0.024	0.932	0.020	1.447
27	头孢噻肟酸	0.031	1.128	0.062	2.272	0.061	7.259
28	咖啡因	0.026	0.960	0.019	0.820	0.026	2.722
29	四环素	0.020	1.954	0.031	2.493	0.052	3.978
30	环丙沙星	0.038	1.891	0.053	2.242	0.175	4.356
31	氨苄西林	0.071	1.312	0.107	2.094	0.148	8.545
32	青霉素V	0.046	1.882	0.103	2.318	-	-
33	土霉素	0.018	1.058	0.034	0.721	0.083	3.219
34	恩诺沙星	0.032	1.670	0.065	3.335	0.037	3.808
35	磺胺甲噻二唑	0.028	0.696	0.029	0.792	0.038	1.765
36	美满霉素	0.147	2.856	0.177	3.145	0.218	4.122
37	磺胺对甲氧基嘧啶	0.028	0.708	0.025	1.288	0.034	2.652
38	头孢拉定	0.017	1.599	0.025	1.865	0.088	3.871
39	洛美沙星	0.025	2.133	0.029	1.297	0.061	4.012
40	磺胺二甲嘧啶	0.028	0.485	0.032	0.829	0.032	0.581
41	噻菌灵	0.017	0.992	0.026	1.643	0.059	3.079
42	双氟沙星	0.018	1.306	0.048	2.975	0.104	3.846
43	磺胺氯哒嗪	0.032	1.600	0.023	1.692	0.035	2.181
44	沙拉沙星	0.026	1.620	0.040	2.193	0.048	3.588
45	地美环素	0.036	4.838	0.056	2.317	0.076	4.018
46	磺胺甲恶唑	0.016	1.649	0.028	1.428	0.038	2.781
47	美托洛尔	0.022	0.928	0.022	1.631	0.021	0.893
48	卡巴多	0.016	2.147	0.032	0.792	0.028	2.096
49	安替比林	0.018	1.962	0.016	1.022	0.023	2.711
50	磺胺二甲异恶唑	0.020	2.912	0.026	1.579	0.031	2.006
51	2-QCA	0.017	1.538	0.034	1.360	0.035	2.305
52	磺胺间甲氧嘧啶	0.014	1.324	0.037	0.716	0.042	1.057
53	达舒平	0.021	1.243	0.027	1.130	0.037	2.731
54	克林沙星	0.016	2.223	0.051	2.367	0.101	4.419
55	磺胺邻二甲氧嘧啶	0.020	1.256	0.030	0.454	0.028	0.584
56	司帕沙星	0.041	2.344	0.059	2.145	0.142	3.597
57	金霉素	0.035	1.033	0.043	1.380	0.060	3.577
58	磺胺苯酰	0.017	0.634	0.020	0.584	0.032	1.350
59	阿奇霉素	0.018	2.236	0.080	3.667	0.151	6.890
60	磺胺苯吡唑	0.027	0.686	0.023	0.563	0.047	1.220
61	乙胺嘧啶	0.017	0.853	0.030	0.881	0.052	2.179

62	西诺沙星	0.000	0.537	0.061	0.680	0.056	1.462
63	艾芬地尔	0.021	0.804	0.028	1.024	0.049	1.702
64	磺胺间二甲氧嘧啶	0.016	0.758	0.026	0.430	0.026	0.547
65	多西霉素	0.034	2.181	0.028	1.971	0.060	2.974
66	磺胺喹恶啉	0.008	1.097	0.017	2.022	0.035	2.108
67	恶奎酸	0.011	1.181	0.016	0.893	0.044	3.024
68	苯海拉明	0.017	1.978	0.014	1.867	0.029	3.573
69	头孢噻夫	0.046	1.909	0.026	2.099	0.053	4.414
70	地尔硫卓	0.008	0.930	0.008	0.962	0.010	2.676
71	泰妙菌素	0.008	1.370	0.011	1.679	0.011	2.846
72	泰乐菌素	0.008	2.346	0.015	1.595	0.037	3.332
73	红霉素	0.010	1.142	0.011	1.953	0.020	4.897
74	青霉素 G	0.010	3.227	0.010	3.641	0.014	5.759
75	氟西汀	0.008	2.021	0.010	2.155	0.013	3.736
76	脱水红霉素	0.008	1.543	0.011	2.075	0.012	2.999
77	氟甲喹	0.014	1.628	0.012	0.419	0.011	3.983
78	克拉红霉素	0.014	1.628	0.010	2.267	0.021	4.476
79	罗红霉素	0.010	2.471	0.013	2.805	0.027	4.102
80	卡马西平	0.008	0.662	0.009	1.047	0.008	2.553
81	苯唑西林	0.010	1.866	0.014	2.134	0.013	3.589
82	甲苯磺丁脲	0.009	0.554	0.008	0.773	0.009	1.870
83	脱氢硝苯地平	0.009	0.798	0.007	1.416	0.011	3.769
84	邻氯青霉素	0.012	2.041	0.020	3.661	0.035	9.599
85	威力霉素	0.010	0.785	0.009	0.872	0.014	3.221
86	格列齐特	0.010	1.377	0.013	0.829	0.008	2.813
87	咪康唑	0.013	2.500	0.012	5.547	0.031	6.576
88	苯扎贝特	0.009	0.814	0.007	1.073	0.012	2.049
89	萘普生	0.017	2.410	0.007	2.258	0.024	7.977
90	克罗他米通	0.010	0.621	0.006	0.322	0.011	1.178
91	华法林	0.014	3.412	0.013	2.380	0.018	2.789
92	雌酮	0.016	2.323	0.009	1.062	0.010	2.497
93	格列本脲	0.013	1.038	0.013	1.164	0.028	2.201
94	诺孕酯	0.007	0.819	0.006	1.006	0.013	0.663
95	茶碱	0.044	2.251	0.029	2.228	0.047	2.750
96	地高辛	0.010	2.461	0.011	2.453	0.016	3.468
97	奈福喜林	0.010	1.790	0.009	1.360	0.015	1.634
98	吡哆美辛	0.036	2.141	0.023	4.064	0.037	7.141
99	吉非贝齐	0.008	1.036	0.008	0.773	0.009	1.052
100	三氯卡班	0.006	1.641	0.006	1.181	0.006	1.907
101	三氯生	0.006	1.236	0.008	0.698	0.010	1.196

“-”表示化合物在该浓度下响应无法达到要求。

2.4 准确度考察

分别取 1.0 L 的超纯水、自来水样，鉴于水样可及时测试，本实验中的水样未加 EDTA 钠盐和不做 PH

调整，其他则参照 1.4 中的样品前处理条件和 1.2 仪器测试条件，加入 PPCPs 化合物的标准及内标溶液，测试其加标回收率，考察方法准确度。在加标实验中，各组化合物在 1.0 L 水样中的理论浓度分别为：L2 组 (2.5、10.0、25.0、125.0、50.0 和 5.0 ng/L) 及 L3 组 (1.0、4.0、10.0、50.0、20.0 和 2.0 ng/L)。获得 101 个化合物中的大多数化合物，回收率在可接受的 50%-120% 范围内，但由于影响 PPCPs 化合物加标回收率的因素较多，部分化合物的回收率并不太理想，下面展示了其中回收率相对较好的 68 个 PPCPs 化合物在超纯水和自来水中的加标回收率统计结果供参考。超纯水和自来水中的加标回收率见图 3-图 6。(图横坐标为 PPCPs 化合物)。

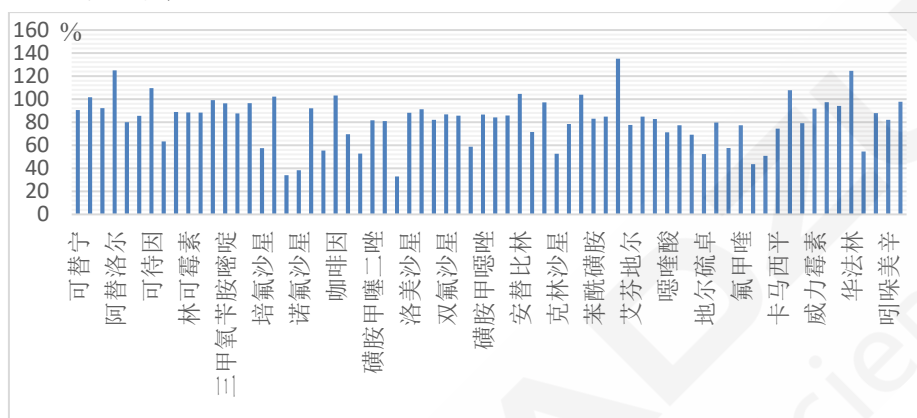


图 3. PPCPs 化合物在超纯水中的加标回收率棒状图 (L2 浓度)

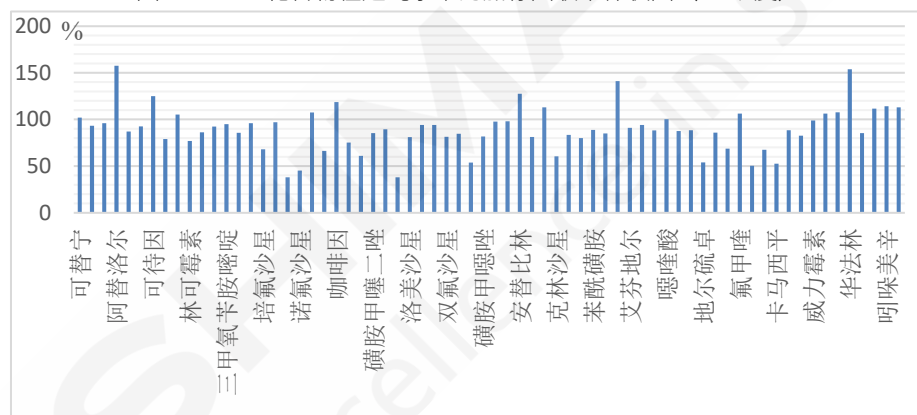


图 4. PPCPs 化合物在超纯水中的加标回收率棒状图 (L3 浓度)

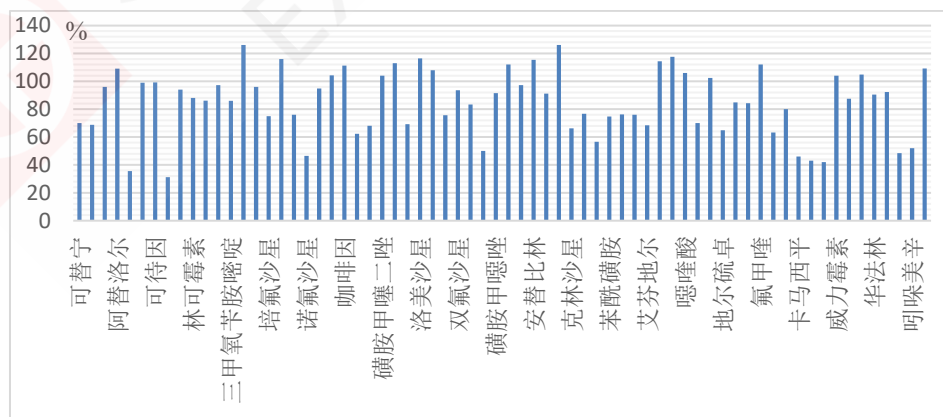


图 5. PPCPs 化合物在自来水中的加标回收率棒状图 (L2 浓度)

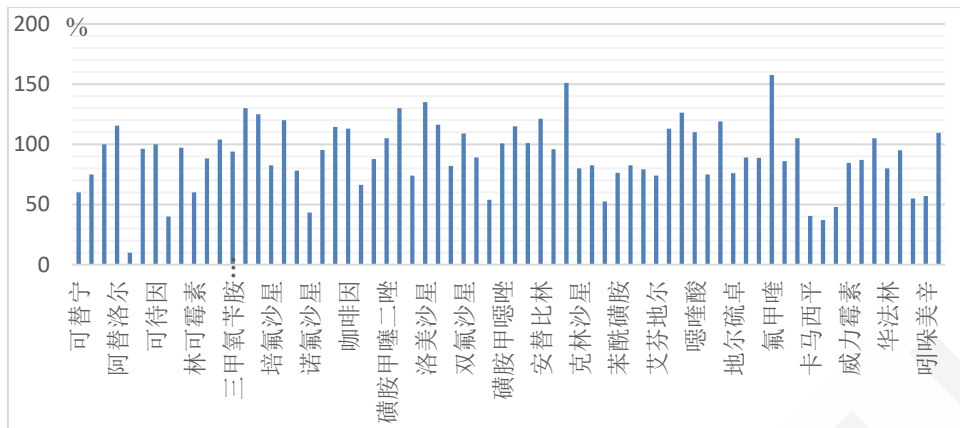


图 6. PPCPs 化合物在自来水中的加标回收率棒状图 (L3 浓度)

实验中发现影响 PPCPs 化合物回收率的因素较多, 其中可能的影响因素综合如下: 1) 化合物的物化性质差异, 如化合物的酸碱性等; 2) 水样品的差异, 主要表现在各化合物在不同水样中基质效应上的差别; 3) 水样在 HLB 小柱的上样速度, 速度过大不利于化合物在柱子的保留; 4) HLB 柱的脱水干燥时间不宜过长, 减少目标物的流失; 5) HLB 柱上目标物的洗脱溶剂量, 当测试化合物较多时, 可适当提高洗脱的溶剂量; 6) 建议使用低吸附的塑料器皿作为采样容器, 减少 PPCPs 化合物的损失。如果要进一步提高回收率, 可以从以上这些因素着手。

2.5 实际样品测试

分别取自来水和河水各两份, 每份水量均为 1.0 L, 加入内标混合溶液, 按照以上分析方法进行测试, 以此测定自来水和河水中 PPCPs 化合物的含量。自来水和河水样品的测试色谱图见图 7、8, 其中河水中检出的物质 MRM 色谱图见图 9-图 16。具体水样测试结果见表 8。

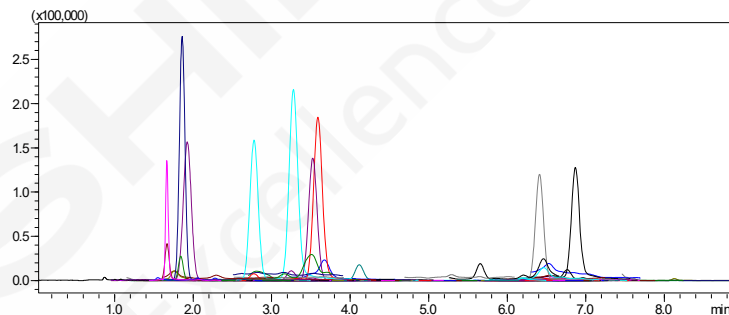


图 7. 自来水测试色谱图

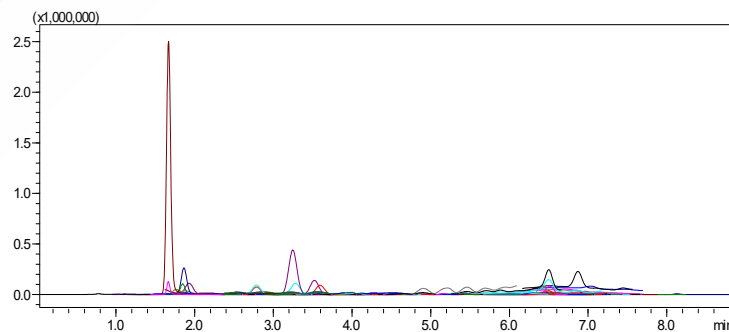


图 8. 河水测试色谱图

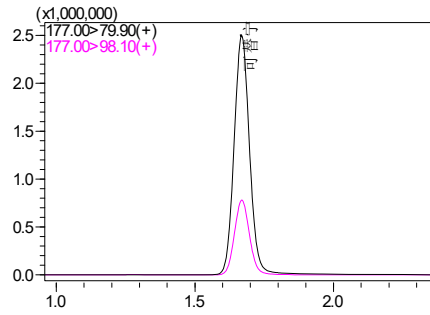


图 9. 河水中可替宁 MRM 色谱图

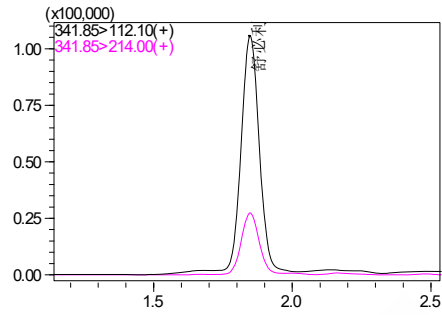


图 10. 河水中舒必利 MRM 色谱图

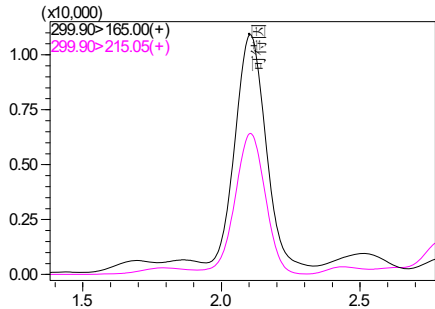


图 11. 河水中可待因 MRM 色谱图

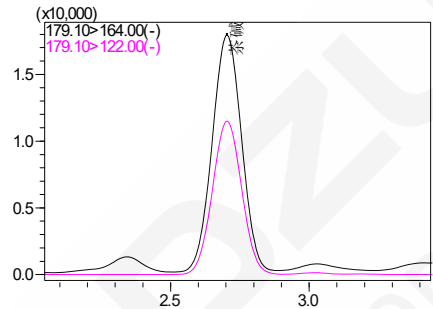


图 12. 河水中茶碱 MRM 色谱图

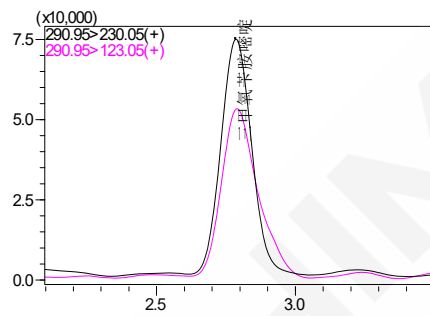


图 13. 河水中三甲氧苄胺嘧啶 MRM 色谱图

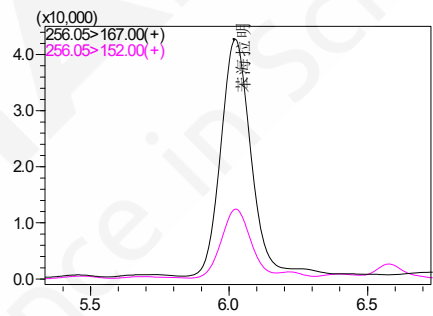


图 14. 河水中苯海拉明 MRM 色谱图

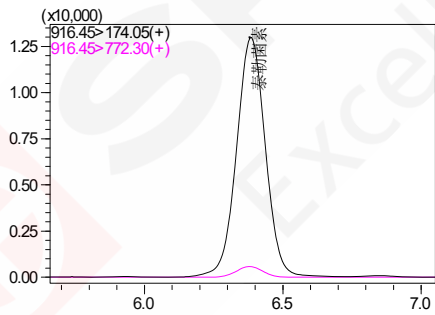


图 15. 河水中泰乐菌素 MRM 色谱图

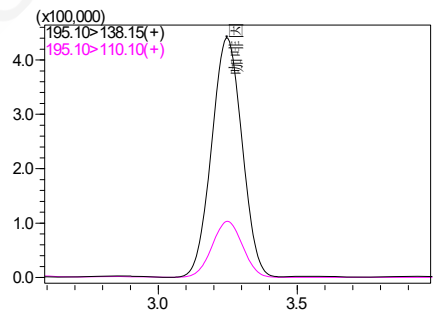


图 16. 河水中咖啡因 MRM 色谱图

表 8. 水样测试结果

NO.	物质名称	自来水 (ng/L)	珠三角某河流水 (ng/L)
1	可替宁	0.215	12.441
2	舒必利	0.021	0.087
3	可待因	ND	0.190
4	茶碱	ND	2.184
5	三甲氧苄胺嘧啶	ND	0.682
6	苯海拉明	0.316	0.594
7	泰乐菌素	ND	0.416
8	咖啡因	0.180	10.442

注：ND = 未检出

3. 结论

本文建立使用岛津超高效液相色谱三重四极杆质谱联用仪 LCMS-8050 测定水中 101 种药品和个人护理用品物质 (PPCPs) 残留的方法包, 以此方法包的方法对水样进行了测试。其中 101 种 PPCPs 化合物在相应线性浓度范围内, 95% 以上化合物的线性相关系数大于 0.995, 线性关系良好。101 种 PPCPs 化合物的仪器检出限在 0.001 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~0.65 $\mu\text{g}/\text{L}$ 之间, 仪器定量限值在 0.003 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~1.95 $\mu\text{g}/\text{L}$ 之间, 灵敏度高。在精密度方面, 101 种 PPCPs 化合物在各浓度下保留时间相对标准偏差为 0.006~0.242%, 峰面积的相对标准偏差为 0.322~9.559%, 其中 90% 以上化合物的峰面积相对标准偏差小于 5.0%, 仪器精密度良好。该方法具有分析速度快、重复性好、灵敏高的特点, 可满足水中 PPCPs 化合物的快速筛查和定量检测需要。

LC-MS/MS 法测定水源水中六溴环十二烷和四溴双酚 A

摘要: 使用岛津超高效液相色谱-三重四极杆质谱联用系统建立了测定水源水中六溴环十二烷和四溴双酚 A 残留量的分析方法。水体样品经过二氯甲烷萃取, 硅胶固相萃取柱净化后, 使用 C18 色谱柱进行分离。采用负离子模式进行电离, 通过多反应监测模式对目标化合物进行测定。结果表明: 使用内标法定量, 六溴环十二烷和四溴双酚 A 在 1.0 $\mu\text{g/L}$ ~ 100.0 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性良好, 所得校准曲线线性相关系数在 0.999 以上, 各校准点准确度在 86.5%~114.7%之间, 且精密度和不同浓度水平的加标回收率实验结果良好。

关键词: 三重四极杆质谱 水源水 六溴环十二烷 四溴双酚 A

技术特点:

- ❖ 一针进样同时分析水样中六溴环十二烷和四溴双酚 A;
- ❖ 六溴环十二烷的三个同分异构体实现了较好地分离。

六溴环十二烷 (HBCDs) 和四溴双酚 A (TBBPA) 是目前世界上使用量最大的两类溴代阻燃剂, 由于它们具有阻燃效率高、热稳定性好等优点, 已广泛应用于电路板、塑料、橡胶、纺织品、聚苯乙烯类电气设备等方面。HBCD 在环境中具有迁移性和富集性, 可引起生殖发育毒性、肝脏毒性等毒性效应; 而 TBBPA 对生物体则具有持久性、蓄积性、高毒性, 长期接触会妨碍人体大脑和骨骼发育, 危害内分泌系统和荷尔蒙系统。这两类物质在被焚化处理时, 均会释放出容易致癌的二噁英和呋喃。目前, 关于 HBCDs 和 TBBPA 检测的方法, 主要包括气相色谱-质谱联用法、液相色谱-质谱联用法及高效液相色谱-串联质谱法等。采用气相色谱-质谱联用法测定六溴环十二烷, 存在热不稳定的问题, 而测定四溴双酚 A 则需要进行衍生化以提高灵敏度。

近年来, 随着高效液相色谱-串联质谱 (LC-MS/MS) 技术的快速发展, LC-MS/MS 已成为环境中痕量新兴有机污染物含量测定的主流方法。本文基于岛津超高效液相色谱-三重四极杆质谱联用技术, 针对环境水质样品, 通过分析条件优化, 建立了同时测定 HBCDs 和 TBBPA 两种溴代阻燃剂含量的高效液相色谱-同位素稀释串联质谱法。该方法可在 10 min 内完成 α -HBCD、 β -HBCD、 γ -HBCD 和 TBBPA 4 种组分的定性定量分析, 实现了 HBCDs 和 TBBPA 两种溴代阻燃剂的快速、痕量、同时检测分析。

1. 实验部分

岛津 LCMS-8045 三重四极杆液质谱联用系统。具体配置为:

系统控制器:	CBM-20A	脱气机:	DGU-20A _{5R}
输液泵:	LC-30AD \times 2	自动进样器:	SIL-30AC
柱温箱:	CTO-20AC	检测器:	LCMS-8045
色谱工作站:	LabSolutions Ver. 5.113		

1.2 分析条件

液相条件 : Shim-pack Velox SP-C18 (100 mm \times 2.1 mm I.D., 1.8 μm , 岛津 (上海) 实验器材有限
色谱柱 公司, P/N: 227-32001-03)
流动相 : A相- 纯水; B相-乙腈

流 速 : 0.20 mL/min
 进样体积 : 5 μ L
 柱 温 : 40°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. 梯度洗脱程序

Time	Module	Command	Value
2.00	泵	B.Conc	70
3.00	泵	B.Conc	80
4.00	泵	B.Conc	80
7.00	泵	B.Conc	85
7.50	泵	B.Conc	85
7.60	泵	B.Conc	30
10.00	控制器	Stop	

质谱条件

离子化模式 : ESI-
 接口电压 : 4.0 kV
 雾化气流速 : 氮气 3.0 L/min
 加热气流速 : 空气 10 L/min
 干燥气流速 : 氮气 10 L/min
 碰撞气 : 氩气 230 kPa
 接口温度 : 300°C
 D L 温度 : 150°C
 加热块温度 : 400°C
 驻留时间 : 30 ms
 扫描模式 : 多反应监测(MRM)
 M R M 参数 : 见表2

1.3 样品前处理方法

量取500 mL水样, 调节水样pH值为3.9, 加入适量内标混合溶液后, 导入分液漏斗中, 加入30 g氯化钠, 振摇溶解后, 再加入30 mL二氯甲烷, 振摇萃取5 min, 静置10 min, 至有机相与水相充分分离, 收集有机相。重复萃取1次, 合并有机相。有机相经无水硫酸钠脱水, 浓缩转溶至正己烷后, 过硅胶固相萃取小柱。使用10 mL二氯甲烷与正己烷活化固相萃取小柱, 样品上样后, 用10 mL 二氯甲烷-正己烷混合溶剂 (V/V, 2/1) 洗脱, 洗脱液浓缩至近干, 加入1 mL甲醇, 混匀、过0.22 μ m 滤膜后上机LC-MS/MS分析。

1.4 校准曲线的制备

移取适量四溴双酚A(TBBPA)标准储备溶液和六溴环十二烷(HBCDs)标准储备溶液于容量瓶, 加入适量混合内标溶液, 用甲醇定容至5 mL, 配制系列浓度分别为1.00 μ g/L、2.00 μ g/L、5.00 μ g/L、20.0 μ g/L、50.0 μ g/L、100 μ g/L的混合标准工作溶液, 其中内标浓度为20.0 μ g/L。

表 2. TBBPA 和 HBCDs 及其同位素内标的 MRM 采集参数

No.	化合物名称	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bais (V)	CE(V)	Q3 Pre Bais (V)
1	TBBPA	542.9	417.80*	20	45	38
			79.00	16	50	24
2	¹³ C ₁₂ -TBBPA	554.9	428.85*	16	44	38
			430.80	16	46	36
3	α -HBCD	640.75	79.00*	18	41	28
			81.10	16	17	30

4	$^{13}\text{C}_{12}$ - α -HBCD	652.75	79.00*	24	30	26
			81.10	16	16	28
5	β -HBCD	640.75	79.00*	18	41	28
			81.10	16	17	30
6	$^{13}\text{C}_{12}$ - β -HBCD	652.75	79.00*	24	30	26
			81.10	16	16	28
7	γ -HBCD	640.75	79.00*	18	41	28
			81.10	16	17	30
8	$^{13}\text{C}_{12}$ - γ -HBCD	652.75	79.00*	24	30	26
			81.10	16	16	28

注：*表示定量离子对

2. 结果与讨论

2.1 标准样品的 MRM 色谱图

通过优化液相色谱条件， α -HBCD、 β -HBCD、 γ -HBCD同分异构体得到了较好地分离，且 α -HBCD、 β -HBCD、 γ -HBCD和TBBPA 4种组分在10 min内完成分析，具体结果见图1和图2。

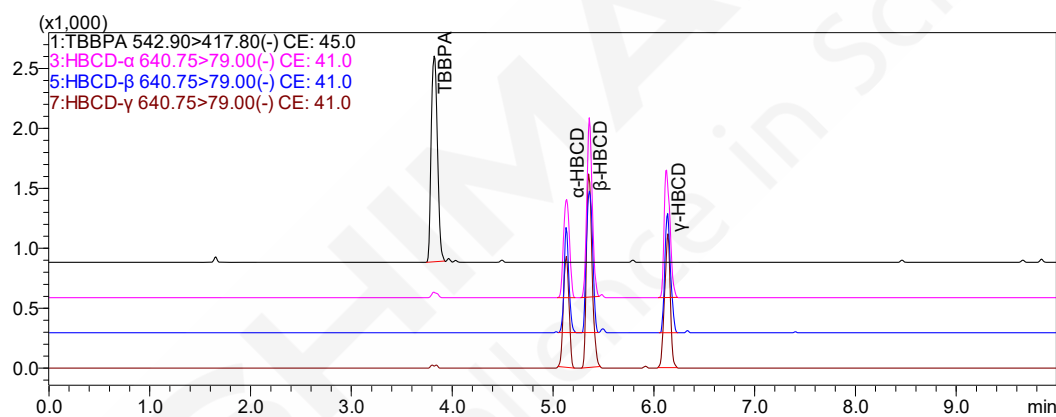


图 1. TBBPA 和 HBCDs(2.0 µg/L)的 MRM 图谱

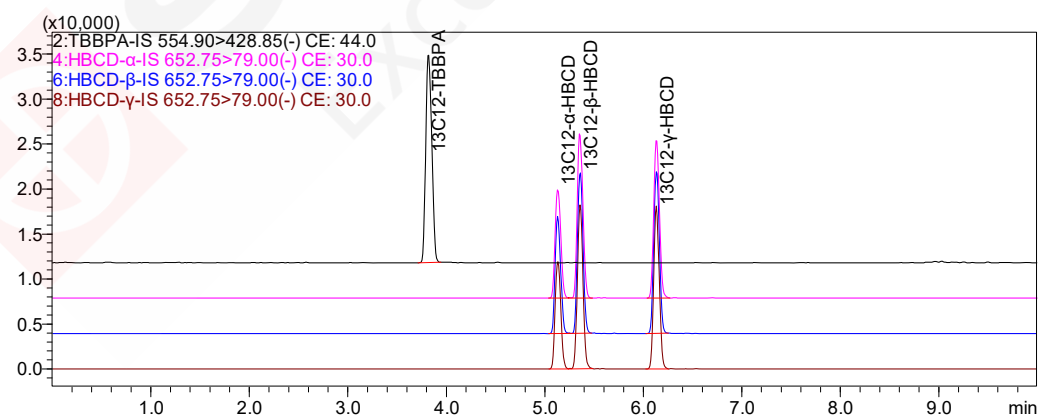


图 2. TBBPA 和 HBCDs 同位素内标 (20.0 µg/L)的 MRM 图谱

2.2 线性范围

将浓度分别为 1.0 µg/L、2.0 µg/L、5.0 µg/L、20.0 µg/L、50.0 µg/L 和 100.0 µg/L 不同浓度的 TBBPA 和 HBCDs 混合标准工作溶液，按 1.2 中的分析条件进行测定，使用内标法定量。以目标物浓度与对应内标

浓度的比值为横坐标，目标物的峰面积与对应内标的峰面积比值为纵坐标，绘制校准曲线如图 3 所示。所得校准曲线线性关系良好，线性方程及相关系数见表 3。

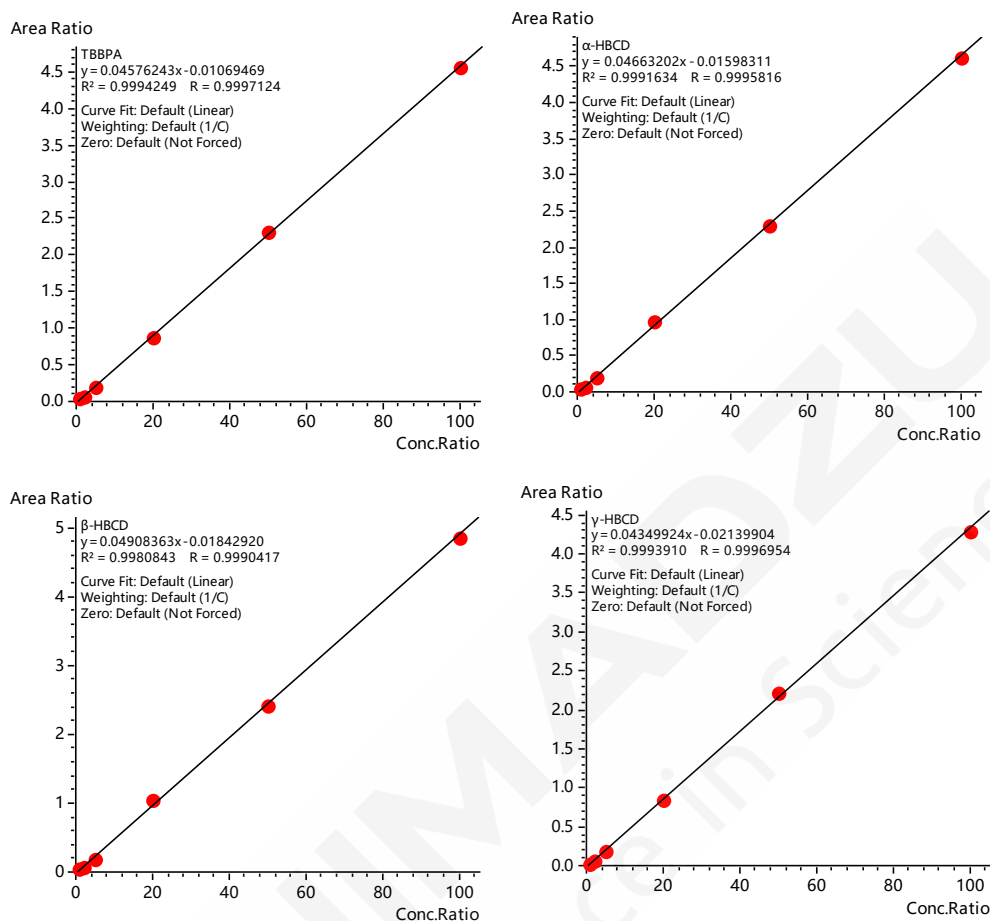


图 3. TBBPA 和 HBCDs 校准曲线

表 3. 标准曲线信息

No.	化合物名称	校准曲线	相关系数 R	准确率(%)
1	TBBPA	$Y = (0.0457624)X + (-0.0106947)$	0.9997	94.2~114.7
2	α -HBCD	$Y = (0.0466320)X + (-0.0159831)$	0.9995	90.2~111.9
3	β -HBCD	$Y = (0.0490498)X + (-0.0170506)$	0.9990	86.5~114.4
4	γ -HBCD	$Y = (0.0434992)X + (-0.0213990)$	0.9996	92.4~110.6

2.3 检出限与定量限

参考HJ 168-2020标准中空白实验未检出目标物质的检出限测定方法，以1.00 $\mu\text{g/L}$ 作为检出限测定的浓度，重复测定7次。以测定结果计算其标准偏差S，仪器检出限 $IDL = S \times 3.143$ ，以4倍检出限确定目标物质的定量限。TBBPA和HBCDs的检出限与定量限测定结果见表4。

表4. 检出限与定量限信息

No.	化合物名称	标准偏差(S)	检出限($\mu\text{g/L}$)	定量限($\mu\text{g/L}$)
1	TBBPA	0.065	0.20	0.82
2	α -HBCD	0.088	0.28	1.11
3	β -HBCD	0.077	0.24	0.97
4	γ -HBCD	0.068	0.21	0.85

2.3 精密度实验

对 5 $\mu\text{g/L}$ 、20 $\mu\text{g/L}$ 和 50 $\mu\text{g/L}$ 不同浓度的 TBBPA 与 HBCDs 混合标准工作溶液连续测定 6 次，考察仪器的精密度，保留时间和峰面积的重复性结果如表 5 所示。结果显示：TBBPA 与 HBCDs 的保留时间和峰面积相对标准偏差不高于 0.12%和 7.86%，显示仪器精密度良好。

表 5. 保留时间和峰面积重复性结果(n=6)

No.	化合物名称	5 $\mu\text{g/L}$		20 $\mu\text{g/L}$		50 $\mu\text{g/L}$	
		R. T. RSD/%	Aera RSD/%	R. T. RSD/%	Aera RSD/%	R. T. RSD/%	Aera RSD/%
1	TBBPA	0.12	4.87	0.08	3.08	0.08	2.06
2	α -HBCD	0.06	7.86	0.06	2.38	0.05	2.28
3	β -HBCD	0.08	4.15	0.05	2.73	0.05	1.96
4	γ -HBCD	0.10	3.81	0.04	2.31	0.04	1.84

2.4 加标回收率实验

取空白水样，加入适量 TBBPA 和 HBCDs 混合标准品储备溶液，使水样中添加浓度为分别为 10 ng/L 和 40 ng/L ，平行做 3 份。按照 1.3 样品前处理方法完成处理后上机分析，测定 TBBPA 和 HBCDs 的添加回收率，各化合物的平均加标回收率结果在 77.3% ~ 93.9%之间（见表 6）。

表 6. TBBPA 和 HBCDs 加标回收率结果(n=3)

No.	化合物名称	添加浓度水平	
		10 ng/L	40 ng/L
1	TBBPA	91.7%	77.3%
2	α -HBCD	88.4%	81.2%
3	β -HBCD	93.9%	78.5%
4	γ -HBCD	88.9%	77.7%

3. 结论

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-8045 联用系统建立了测定水源水中溴代阻燃剂六溴环十二烷和四溴双酚 A 残留量的方法，其中 α -HBCD、 β -HBCD、 γ -HBCD 同分异构体得到了较好地分离，且 α -HBCD、 β -HBCD、 γ -HBCD 和 TBBPA 4 种组分在 10 min 内即可完成分析。该方法灵敏度高、精密度好、结果准确，且杂质干扰少，可应用于水源水质的日常监测分析。

AOE 系统与 LC-MS/MS 联用分析生活饮用水中 46 种 PPCPs

摘要： 本文利用岛津 AOE 系统和三重四极杆质谱仪 LCMS-8050，参考 GB/T 5750-2023 《生活饮用水标准检验方法》，建立了生活饮用水中 46 种 PPCPs 的分析方法。该系统将样品富集、净化和分析高度集成，在 25 min 内完成样品的上样、富集、分离和测定。本方法采用内标法定量，化合物线性、重复性良好，不同浓度水平加标实验考察回收率，46 种 PPCPs 的加标回收率在 68.3~128.5% 之间，相对标准偏差在 1.07~7.99% 之间，方法可靠性良好。

关键词： AOE 系统 三重四极杆质谱仪 PPCPs 生活饮用水

技术特点：

- ❖ 采用在线 SPE，大大简化前处理流程。
- ❖ 一针进样同时分析 46 种 PPCPs
- ❖ 应对 GB/T 5750-2023 中 39 种 PPCPs 项目的检测。

药物及个人护理品 (PPCPs) 是一类新兴污染物质，包括抗生素类药品、解热镇痛药、神经系统用药、心血管系统用药等。PPCPs 主要通过生活污水处理厂出水、医院废水、工业废水、未经处理的生活污水、处理或未经处理的畜牧养殖厂废水等排入环境水体，从而污染环境。由于常规的供水处理厂对水源水中 PPCPs 的处理能力有限，导致饮用水中可能存在潜在的 PPCPs 污染。

生活饮用水中 PPCPs 残留的浓度通常在 ng/L 水平，在现有方法中，水样前处理通常需要借助固相萃取柱富集、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。岛津 AOE 系统(全自动固相萃取分析系统)可用于样品的上样、富集，配合 LCMSMS 进行分离和检测，实现了全过程的自动化，大大简化前处理流程。

目前 GB 5749-2022 《生活饮用水卫生标准》没有对生活饮用水中药品及个人护理品指标设定标准限值要求，其对应的检验方法 GB/T 5750-2023 《生活饮用水标准检验方法》建立了 LC-MS/MS 测定生活饮用水中 39 种 PPCPs 的方法。本文在 GB/T 5750-2023 的基础上，利用岛津 AOE 系统和三重四极杆质谱仪 LCMS-8050 联用，实现在线 SPE，大大简化前处理流程，建立一种简便、快速的环境水中 46 种 PPCPs 检测方法。供相关人员参考。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 AOE 系统与三重四极杆质谱仪 LCMS-8050 联用系统。具体配置为：

系统控制器：	CBM-20A	脱气机：	DGU-20A _{5R} ×2
输液泵：	LC-20ADXR×2	自动进样器：	SIL-20ACXR
柱温箱：	CTO-20AC (内置 FCV-36AH 十通阀)	SPE 输液泵：	LC-20AD 输液泵 (内置 LPGE 单元)
流路切换阀：	FCV-20AH ₂ 流路切换阀	AOE 进样器：	SIL-16P 自动进样器
检测器：	LCMS-8050	色谱工作站：	LabSolutions Ver. 5.120

1.2 分析条件

液相色谱条件:

固相萃取柱: Oasis HLB Direct Connect HP (2.1 mm I.D. × 30 mm L., 20 μm)
SPE 输液泵: 萃取液 A-水, 萃取液 B-甲醇+乙腈+异丙醇 (1+1+1), 萃取液 C-甲醇+水 (1+1, 含 0.1%FA)
色谱柱: Shim-pack GIST C18 (2.1 mm I.D. × 100 mm L., 2 μm, P/N:227-30160-04, 岛津(上海)实验器材有限公司)
SPE 流速: 3 mL/min 流动相: A相-0.1%甲酸水 B相-乙腈
流速: 0.35 mL/min 柱温: 40°C
进样量: 5000 μL 洗脱方式: 梯度洗脱

表 1. 在线固相萃取程序

时间 (min)	萃取液 A (%)	萃取液 B (%)	萃取液 C (%)	流速 (mL/min)	CTO.RVR
0.01	100.0	0.0	0.0	3.0	0
2.20	100.0	0.0	0.0	3.0	1
2.21	100.0	0.0	0.0	0.0	1
14.50	0.0	0.0	100.0	0.0	0
14.60	0.0	0.0	100.0	3.0	0
16.50	0.0	100.0	0.0	3.0	0
19.50	100.0	0.0	0.0	3.0	0

表 2. 在线固相萃取法梯度洗脱条件

时间 (min)	流动相 A (%)	流动相 B (%)
0.00	95.0	5.0
5.20	80.0	20.0
8.20	70.0	30.0
12.20	60.0	40.0
13.20	30.0	70.0
14.20	5.0	95.0
14.70	95.0	5.0

质谱条件:

离子源: ESI(+)
雾化气流速: 3 L/min
加热气流速: 10.0 L/min
接口温度: 350°C
D L 温度: 150°C
接口电压: +0.5 kV
加热模块温度: 400°C
扫描模式: 多反应监测(MRM)
干燥气流速: 10.0 L/min
MRM 参数: 见表 3

表 3. MRM 参数

序号	化合物名称	CAS 号	保留时间 (min)	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)	内标
1	青霉素 G	61-33-6	11.84	335.00	176.00* 160.00	-17 -17	-15 -12	-30 -14	IS4

2	氨苄西林	69-53-4	6.77	349.60	106.05*	-17	-22	-16	IS4
					114.05	-17	-31	-18	
3	苯唑西林	66-79-5	13.87	402.00	243.05*	-20	-16	-25	IS4
					160.00	-12	-15	-14	
4	氯唑西林	61-72-3	14.00	436.00	277.00*	-13	-20	-21	IS4
					160.00	-13	-15	-12	
5	头孢拉定	38821-53-3	7.10	349.90	157.95*	-18	-12	-30	IS4
					176.20	-18	-16	-15	
6	头孢氨苄	15686-71-2	6.81	347.90	158.05*	-18	-11	-14	IS4
					174.00	-19	-17	-16	
7	头孢噻吩	80370-57-6	10.54	523.90	241.15*	-26	-19	-24	IS4
					125.00	-26	-55	-20	
8	红霉素	114-07-8	11.74	734.10	158.05*	-38	-31	-14	IS8
					576.20	-38	-20	-26	
9	克拉红霉素	81103-11-9	13.79	748.40	158.05*	-22	-29	-29	IS3
					590.25	-22	-21	-26	
10	泰乐菌素	1401-69-0	12.68	916.40	174.15*	-20	-40	-12	IS9
					101.10	-20	-52	-19	
11	磺胺醋酰	144-80-9	6.45	215.20	155.95*	-11	-10	-25	IS1
					92.10	-11	-24	-15	
12	磺胺吡啶	144-83-2	6.88	249.90	155.95*	-13	-16	-14	IS1
					92.10	-13	-28	-14	
13	磺胺嘧啶	68-35-9	6.59	251.00	156.00*	-30	-15	-29	IS1
					92.10	-30	-25	-17	
14	磺胺甲噁唑	723-46-6	7.88	253.70	92.05*	-26	-28	-14	IS2
					155.95	-12	-17	-13	
15	磺胺甲基嘧啶	127-79-7	7.26	265.05	108.05*	-13	-26	-17	IS1
					155.95	-13	-18	-26	
16	磺胺甲二唑	144-82-1	7.88	271.05	156.00*	-14	-15	-26	IS2
					108.15	-14	-24	-18	
17	磺胺二甲嘧啶	57-68-1	7.83	278.85	186.00*	-14	-17	-17	IS1
					92.10	-14	-31	-14	
18	磺胺对甲氧嘧啶	651-06-9	7.94	281.00	155.95*	-14	-18	-26	IS1
					92.10	-14	-30	-15	
19	磺胺氯哒嗪	80-32-0	8.89	284.60	155.95*	-14	-16	-13	IS2
					92.10	-30	-29	-14	
20	磺胺喹噁啉	59-40-5	11.18	301.05	155.95*	-15	-17	-14	IS2
					92.25	-15	-30	-15	
21	磺胺间二甲氧嘧啶	122-11-2	9.45	310.90	156.00*	-16	-22	-13	IS1
					92.05	-15	-31	-14	

22	磺胺邻二甲氧嘧啶	2447-57-6	10.97	310.80	156.00*	-16	-19	-13	IS1
					92.05	-16	-30	-14	
23	磺胺苯吡唑	526-08-9	11.33	314.75	155.95*	-16	-22	-29	IS2
					160.05	-15	-22	-26	
24	氟甲喹	42835-25-6	10.42	261.95	244.05*	-13	-20	-23	IS3
					202.00	-14	-32	-17	
25	噻啉酸	14698-29-4	10.39	261.85	244.00*	-14	-18	-23	IS3
					216.00	-14	-29	-21	
26	西诺沙星	28657-80-9	9.54	262.65	245.00*	-12	-17	-23	IS3
					189.00	-12	-29	-18	
27	环丙沙星	85721-33-1	7.37	331.85	314.10*	-17	-23	-19	IS3
					231.00	-17	-39	-21	
28	恩氟沙星	93106-60-6	7.85	360.30	342.20*	-29	-20	-26	IS5
					316.20	-29	-20	-24	
29	沙拉沙星	98105-99-8	8.50	385.80	368.05*	-20	-23	-24	IS10
					299.05	-20	-28	-30	
30	噻菌灵	148-79-8	6.77	201.90	175.05*	-21	-25	-20	IS9
					131.10	-22	-34	-20	
31	对乙酰氨基酚	103-90-2	5.94	152.10	110.20*	-10	-18	-21	IS6
					65.10	-11	-32	-12	
32	卡马西平	298-46-4	12.44	237.00	194.05*	-27	-21	-21	IS3
					179.05	-27	-36	-30	
33	氟西汀	54910-89-3	13.69	310.35	148.20*	-15	-9	-27	IS7
					43.95	-30	-15	-14	
34	地尔硫卓	42399-41-7	11.81	415.00	150.00*	-20	-40	-20	IS3
					178.00	-20	-25	-20	
35	脱氢硝苯地平	67035-22-7	14.31	344.85	284.05*	-18	-29	-17	IS3
					268.10	-17	-30	-26	
36	苯海拉明	58-73-1	11.13	256.05	152.00*	-19	-35	-23	IS3
					167.00	-20	-10	-20	
37	奥美普林	6981-18-6	7.36	274.90	123.15*	-17	-25	-20	IS3
					259.10	-17	-26	-21	
38	甲氧苄啶	738-70-5	6.97	291.10	230.20*	-20	-22	-25	IS3
					123.20	-20	-23	-13	
39	1,7-二甲基黄嘌呤	611-59-6	5.86	181.15	124.05*	-21	-21	-19	IS3
					55.05	-11	-31	-20	
40	苯甲酰磺胺	127-71-9	10.79	277.10	156.10*	-15	-13	-29	IS1
					108.10	-15	-23	-20	
41	磺胺间甲氧嘧啶	1220-83-3	7.95	280.75	155.95*	-14	-18	-26	IS1
					92.05	-14	-29	-16	

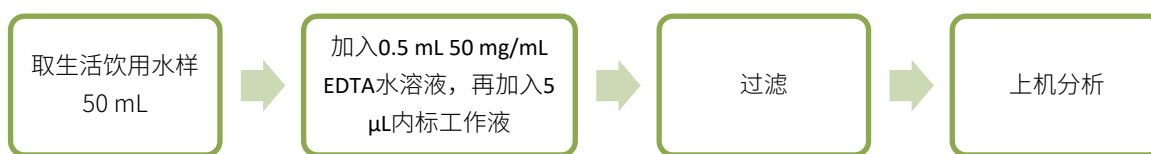
42	磺胺甲氧哒嗪	80-35-3	8.64	281.00	156.00*	-30	-17	-30	IS1
					92.10	-30	-30	-17	
43	磺胺二甲唑	729-99-7	7.53	268.10	156.10*	-30	-15	-29	IS2
					113.10	-30	-22	-21	
44	磺胺吡唑	852-19-7	12.05	329.20	172.20*	-12	-29	-17	IS2
					145.20	-10	-46	-15	
45	磺胺噻唑	72-14-0	6.80	256.00	155.95*	-13	-15	-13	IS2
					108.05	-13	-24	-18	
46	磺胺索嘧啶	515-64-0	6.14	279.00	156.00*	-27	-19	-16	IS1
					186.00	-30	-17	-19	
47	磺胺二甲嘧啶 13C6 (IS1)	77643-91-5	7.87	284.70	162.20*	-30	-20	-20	
					98.15	-30	-30	-15	
48	磺胺甲噁唑 13C6 (IS2)	1196157-90-0	9.34	260.05	161.95*	-17	-15	-16	
					98.10	-17	-28	-21	
49	甲氧苄啶 13C3 (IS3)	1189970-95-3	6.98	294.10	262.05*	-10	-26	-29	
					231.20	-10	-24	-16	
50	头孢氨苄 D5 (IS4)	15686-71-2	6.80	353.05	158.05*	-12	-10	-16	
					179.10	-12	-15	-19	
51	环丙沙星 D8 (IS5)	1216659-54-9	7.35	340.10	322.10*	-11	-21	-22	
					235.00	-11	-38	-24	
52	对乙酰氨基酚 D3 (IS6)	60902-28-5	5.90	155.10	111.10*	-10	-18	-12	
					93.05	-24	-24	-10	
53	氟西汀 D5 (IS7)	1173020-43-3	13.68	315.00	153.15*	-19	-10	-23	
					43.90	-15	-22	-13	
54	红霉素 13C-D3 (IS8)	2378755-50-9	11.75	738.35	162.15*	-26	-31	-17	
					580.20	-26	-21	-28	
55	噻菌灵 D4 (IS9)	1190007-20-5	6.73	206.10	179.05*	-13	-26	-19	
					135.15	-13	-34	-14	
56	沙拉沙星 D8 (IS10)	1352879-52-7	8.47	394.10	376.00*	-13	-23	-18	
					350.00	-13	-20	-25	

注：*表示定量离子

1.3 标准溶液的配制

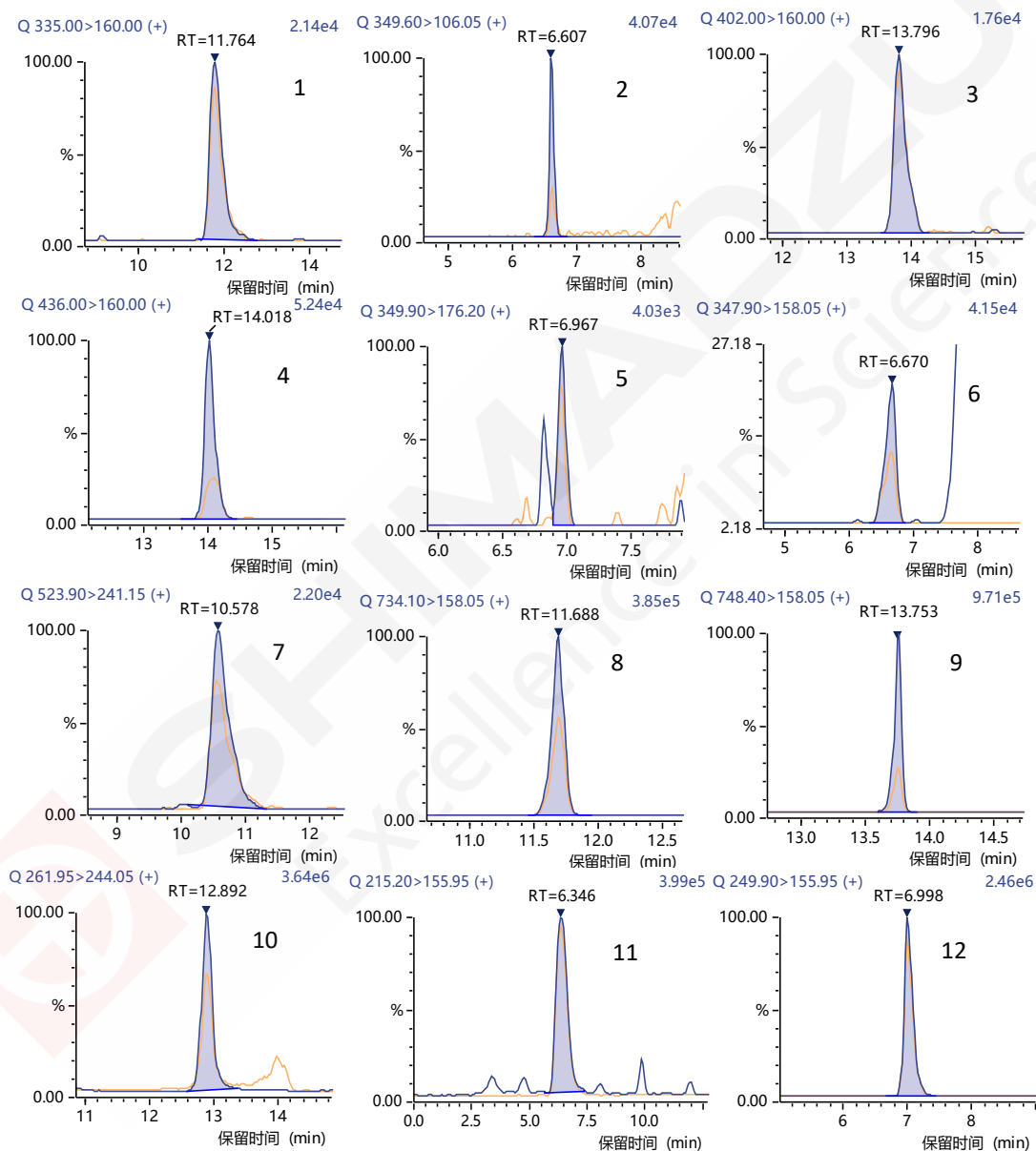
参照 GB/T 5750-2023《生活饮用水标准检验方法》征求意见稿。使用甲醇配制 46 种 PPCPs 混合标准储备液 (10 mg/L) 和 10 种 PPCPs 混合内标物质标准溶液 (10 mg/L)。使用 5% 甲醇水溶液配制 46 种 PPCPs 混合标准中间液 (1000 μg/L 和 100 μg/L) 及 10 种 PPCPs 混合内标物质中间液 (1000 μg/L)。取混合标准中间液, 以 0.2 mg/mL EDTA 溶液为溶剂, 配制浓度为 0.2、0.5、1、5、10、20、50、100、200、500 ng/mL 的标准工作溶液, 每个溶液中添加 100 μL 混合内标中间液。在 0.2 mg/mL EDTA 溶液中按照 1000:1 依次加入上述标准工作液, 配制 0.2、0.5、1、5、10、20、50、100、200、500 ng/L 校准曲线溶液, 待分析。

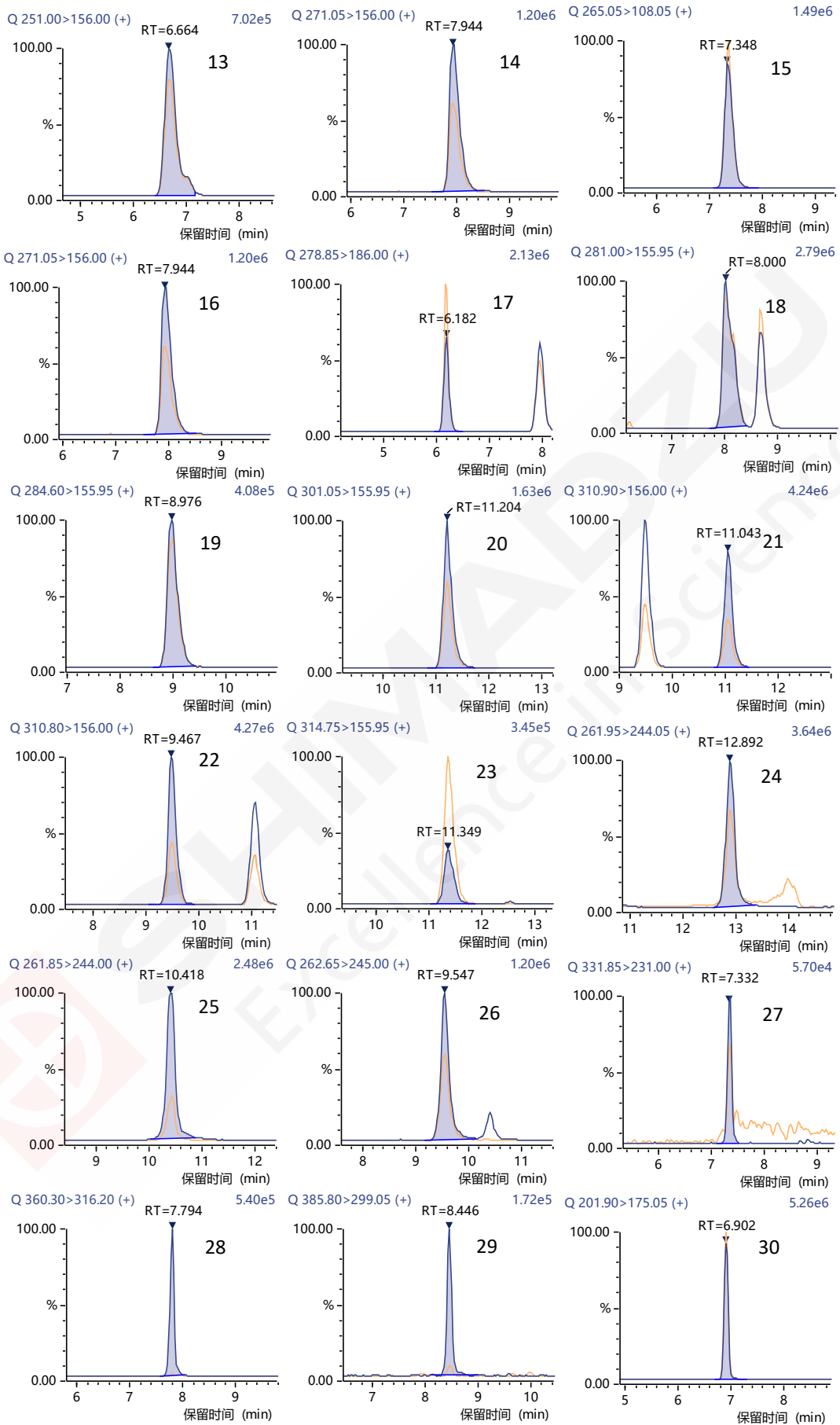
1.4 样品前处理方法

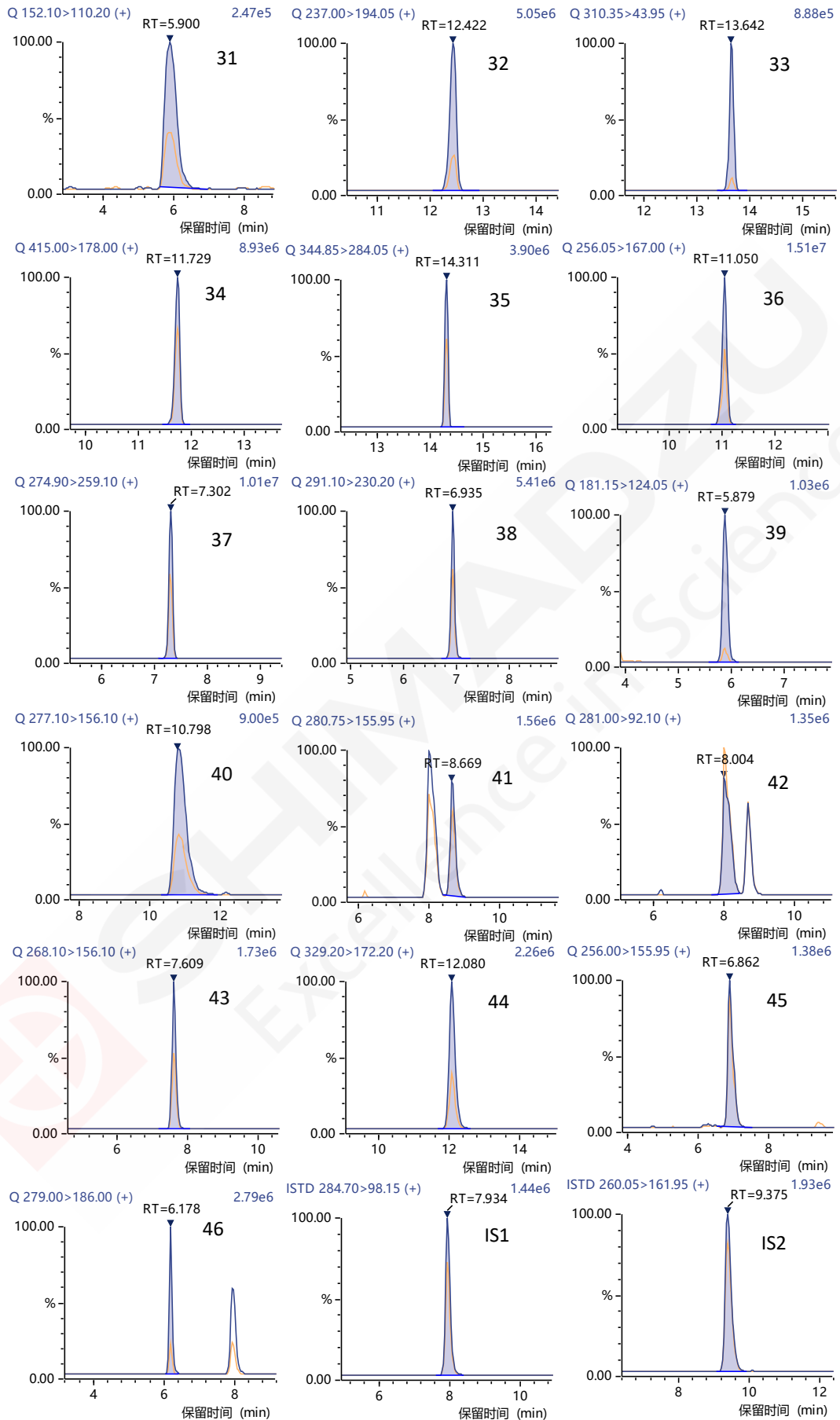


2. 结果与讨论

2.1 标准溶液的MRM色谱图







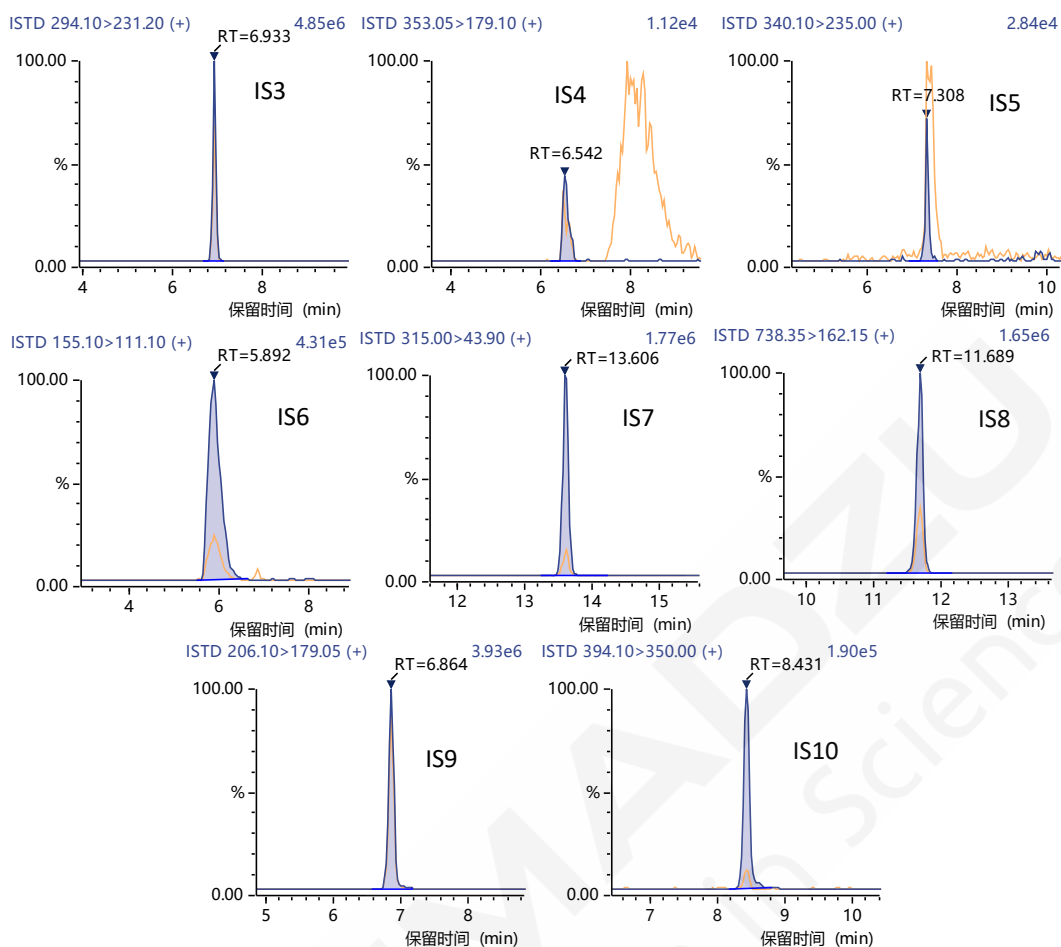


图 1. PPCPs MRM 色谱图 (50 ng/L, 化合物 ID 号同表 3)

2.2 校准曲线

按照1.2项下分析条件，标准系列溶液按照浓度从低到高的顺序依次上机测定，以待测物峰面积与相应内标物质峰面积的比值为纵坐标，其对应的质量浓度比为横坐标，绘制校准曲线，部分化合物校准曲线如图3所示。根据各化合物最低浓度点标样数据，以3倍信噪比计算46种PPCPs检出限，各化合物检出限及线性相关系数如表4所示。

表 4. 各组分相关系数及检出限

序号	化合物名称	线性范围 (ng/L)	相关系数 (r)	检出限 (ng/L)	序号	化合物名称	线性范围 (ng/L)	相关系数 (r)	检出限 (ng/L)
1	青霉素 G	5-500	0.9994	2	24	氟甲喹	0.2-200	0.9993	0.1
2	氨苄西林	5-500	0.9984	2	25	噻唑酸	0.2-200	0.9980	0.1
3	苯唑西林	1-500	0.9987	0.5	26	西诺沙星	0.5-500	0.9999	0.2
4	氯唑西林	5-500	0.9995	2	27	环丙沙星	5-500	0.9954	2
5	头孢拉定	5-500	0.9987	2	28	恩氟沙星	1-500	0.9984	0.5
6	头孢氨苄	5-500	0.9999	2	29	沙拉沙星	2-500	0.9990	1
7	头孢噻唑	5-500	0.9994	2	30	噻菌灵	0.5-500	0.9985	0.2
8	红霉素	0.5-500	0.9962	0.2	31	对乙酰氨基酚	5-500	0.9970	2
9	克拉红霉素	0.5-500	0.9969	0.2	32	卡马西平	0.5-200	0.9990	0.2
10	泰乐菌素	0.5-500	0.9963	0.2	33	氟西汀	1-100	0.9998	0.5
11	磺胺醋酰	5-500	0.9983	2	34	地尔硫卓	0.2-50	0.9982	0.1
12	磺胺吡啶	0.5-500	0.9997	0.2	35	脱氢硝苯地平	0.2-50	0.9987	0.1

13	磺胺嘧啶	0.5-500	0.9984	0.2	36	苯海拉明	0.1-50	0.9985	0.02
14	磺胺甲噁唑	0.5-500	0.9984	0.2	37	奥美普林	0.05-100	0.9989	0.02
15	磺胺甲基嘧啶	0.5-500	0.9992	0.2	38	甲氧苄啶	0.2-500	0.9994	0.1
16	磺胺甲二唑	0.5-500	0.9998	0.2	39	1,7-二甲基黄嘌呤	0.2-500	0.9994	0.1
17	磺胺二甲嘧啶	0.5-500	0.9997	0.2	40	苯甲酰磺胺	0.5-500	0.9992	0.2
18	磺胺对甲氧嘧啶	0.5-500	0.9993	0.2	41	磺胺间甲氧嘧啶	0.5-500	0.9992	0.2
19	磺胺氯哒嗪	0.5-500	0.9996	0.2	42	磺胺甲氧哒嗪	0.5-500	0.9991	0.2
20	磺胺喹噁啉	0.5-500	0.9994	0.2	43	磺胺二甲唑	0.5-500	0.9999	0.2
21	磺胺间二甲氧嘧啶	0.5-500	0.9989	0.2	44	磺胺吡唑	0.5-500	0.9993	0.2
22	磺胺邻二甲氧嘧啶	0.5-500	0.9993	0.2	45	磺胺噻唑	0.5-500	0.9999	0.2
23	磺胺苯吡唑	0.5-500	0.9995	0.2	46	磺胺索嘧啶	0.5-500	0.9990	0.2

2.3 重复性

按照 1.3 步骤配制不同浓度标准溶液，连续进样 6 次，考察分析方法保留时间和峰面积的重复性。46 种 PPCPs 的保留时间和峰面积的 RSD 分别不超过 0.41%和 6.14%，数据表明方法重复性良好。

2.4 基质加标实验及样品测试

取样品，按照 1.4 步骤中制备样品和加标样品，各加标回收点平行测定 3 次。其中样品中未检出 46 种 PPCPs。加标样品测试结果显示:46 种 PPCPs 的加标回收率在 68.3~128.5%之间,相对标准偏差在 1.07~7.99% 之间,说明本方法准确性较好。

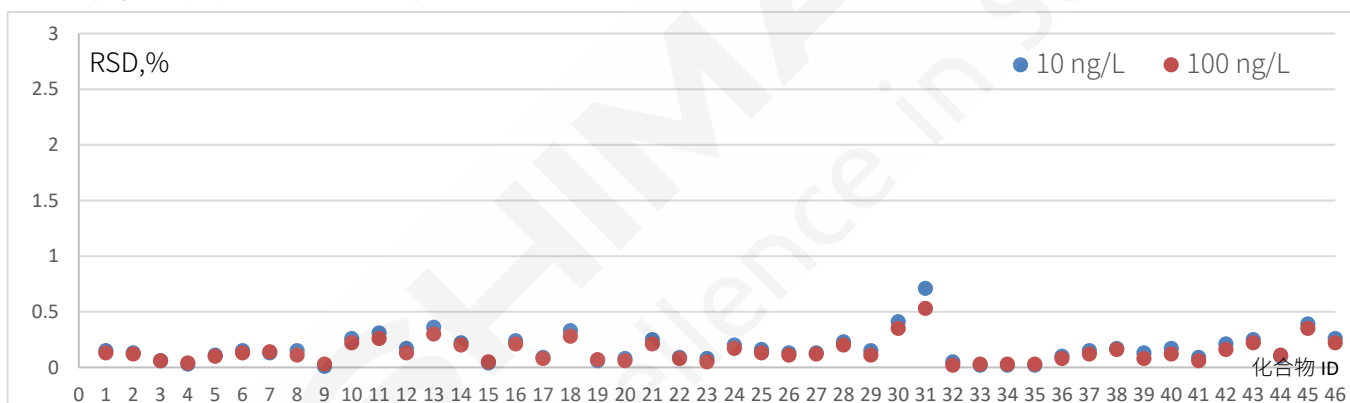


图 2. PPCPs 保留时间重复性(化合物 ID 号同表 3)

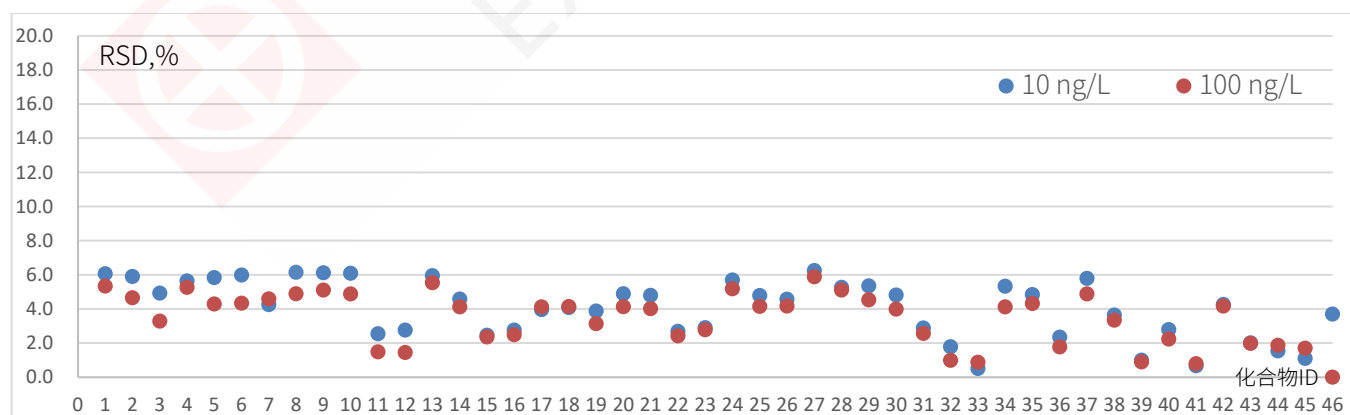


图 3. PPCPs 峰面积重复性(化合物 ID 号同表 3)

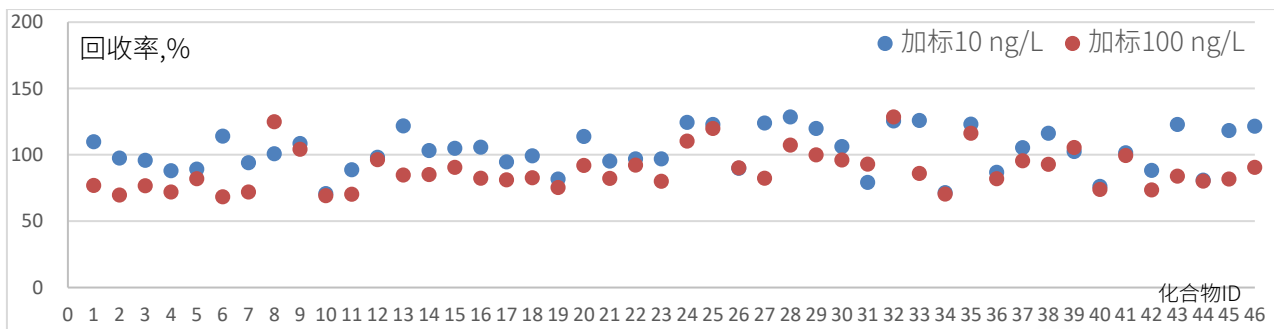


图 4. PPCPs 加标回收率 (化合物 ID 号同表 3)

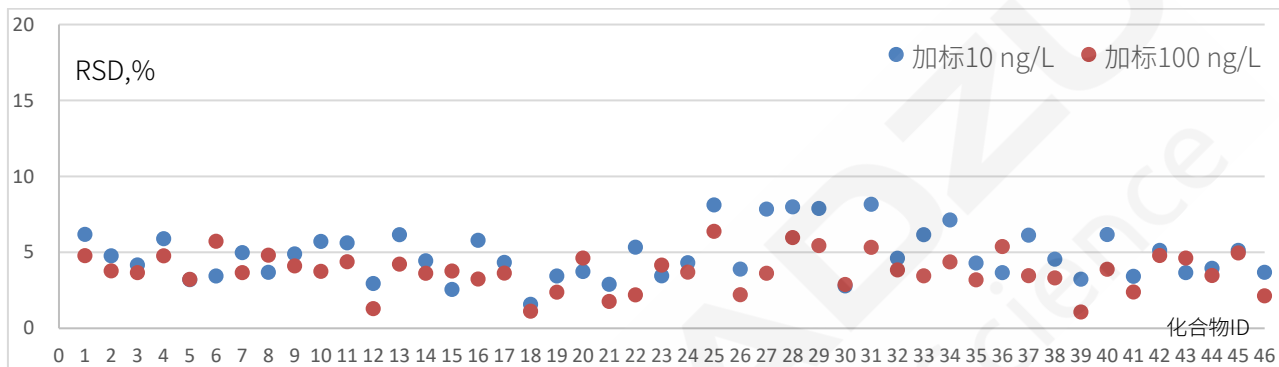


图 5. PPCPs 加标回收 RSD(化合物 ID 号同表 3)

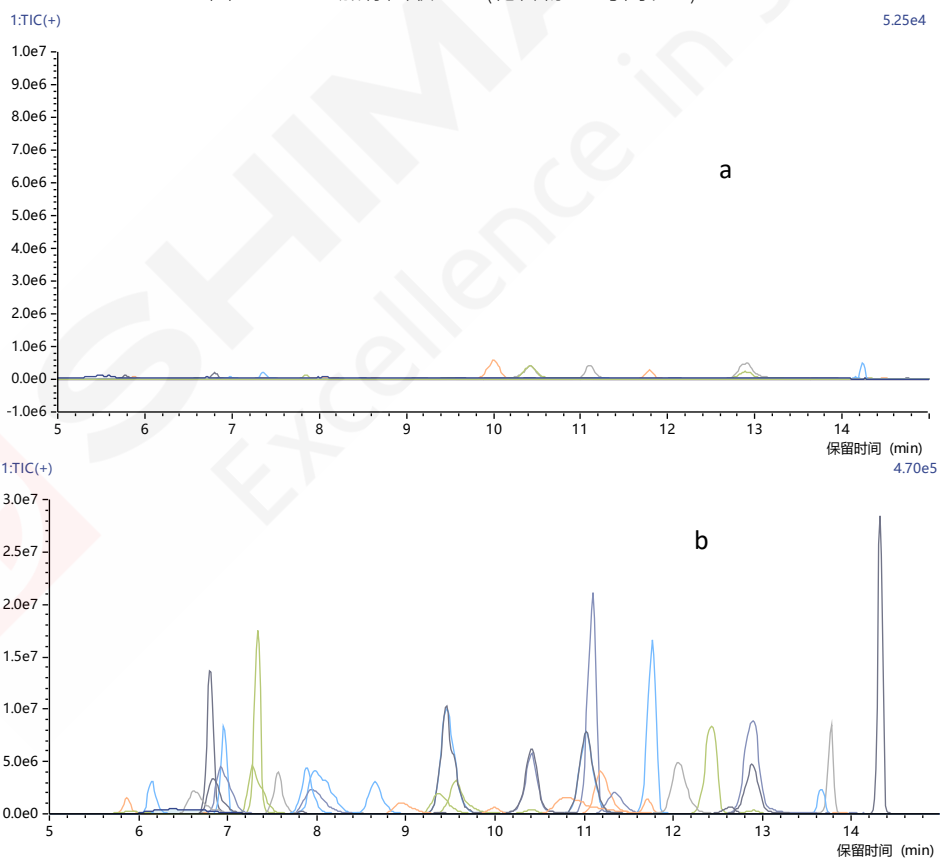


图 6. 生活饮用水样品 (a) 与加标样品 (b) 色谱图

3. 结论

本文利用岛津 AOE 系统和三重四极杆质谱仪 LCMS-8050，建立一种简便、快速的生活饮用水中 46 种 PPCPs 检测方法。该方法采用在线 SPE 富集，大大简化样品前处理，该方法可以为生活饮用水中 PPCPs 污染物检测提供很好的借鉴和参考。



4.4.3 抗生素

超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法测定地表水中的喹诺酮类抗生素残留

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14种喹诺酮类抗生素的方法。地表水样品经固相萃取富集后,用超高效液相色谱LC-30A在7 min内实现快速分离,三重四极杆质谱仪LCMS-8030进行定量分析。使用外标法绘制14种喹诺酮类抗生素的校准曲线,线性良好,相关系数为0.999以上;对不同浓度的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0.437%和4.937%以下,仪器精密度良好。

关键词: 喹诺酮类抗生素 三重四极杆质谱 地表水 富集

喹诺酮类(Quinolones)是一类含有4-喹诺酮母核的化学合成抗菌药,它的抗菌谱广、抗菌活性强,广泛应用于畜牧、水产等养殖业中。然而,喹诺酮类药物有潜在的致癌性和遗传毒性,同时还容易使病菌产生耐药性。近年来,喹诺酮类抗生素在环境水体中的出现、迁移及潜在的生态危害已成为国际上环境领域研究的热点之一,建立准确适用的分析方法则是研究环境中抗生素分布及其环境行为与风险的基础。由于环境介质的复杂性和多样性,目前尚无环境中抗生素类污染物的标准分析方法。

高效液相色谱-串联质谱联用技术是近些年来发展很快的分析技术,具有很高的选择性和灵敏度,对复杂基质中的抗生素类残留具有很强的定性能力,准确度高,是目前超痕量残留分析的首选方法。本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8030 联用测定地表水中 14 种喹诺酮类抗生素的方法。

1. 实验部分

1.1 仪器

本实验使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8030 联用系统。具体配置为 LC-30AD×2 输液泵, DGU-20A₅ 在线脱气机, SIL-30AC 自动进样器, CTO-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

液相条件

色谱柱: Shim-pack XR-ODS III 2.0 mm I.D.× 150 mm L, 2.2 μm

流动相: A—0.2%甲酸水溶液; B—甲醇-乙腈溶液(40:60; V/V)

流速: 0.3 mL/min

柱温: 40℃

进样量: 20 μL

洗脱方式: 梯度洗脱, B 相初始浓度为 20%, 梯度洗脱程序见表 1

表 1. 梯度洗脱程序

Time(min)	Module	Command	Value
4.5	Pumps	Pump BConc.	40
4.6	Pumps	Pump B Conc.	95
5.5	Pumps	Pump B Conc.	95
5.6	Pumps	Pump B Conc.	20
7	Controller	Stop	

质谱条件:

离子化模式: ESI(+)

加热模块温度: 400°C

离子喷雾电压: 4.5 kV

扫描模式: 多反应监测(MRM)

雾化气: 氮气 3.0 L/min

驻留时间: 20 ms

干燥气: 氮气 15 L/min

延迟时间: 3 ms

碰撞气: 氩气

MRM 参数: 见表 2

DL 温度: 250°C

表 2. MRM 优化参数

化合物名称	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bais(V)	CE(V)	Q3 Pre Bais(V)
依诺沙星	321.2	303.1*	-16.0	-20.0	-23.0
		203.9	-16.0	-48.0	-23.0
氧氟沙星	362.2	318.2*	-30.0	-18.0	-24.0
		261.1	-30.0	-28.0	-19.0
诺氟沙星	320.2	302.1*	-16.0	-20.0	-23.0
		231.1	-16.0	-46.0	-28.0
培氟沙星	334.2	316.2*	-13.0	-20.0	-24.0
		290.1	-13.0	-16.0	-22.0
环丙沙星	332.2	314.1*	-13.0	-16.0	-24.0
		231.0	-13.0	-44.0	-18.0
洛美沙星	352.2	265.0*	-18.0	-22.0	-20.0
		308.2	-18.0	-16.0	-23.0
达氟沙星	358.2	340.1*	-14.0	-20.0	-26.0
		255.0	-14.0	-42.0	-29.0
恩诺沙星	360.3	342.2*	-29.0	-20.0	-26.0
		316.2	-29.0	-20.0	-24.0
沙拉沙星	386.2	368.1*	-15.0	-20.0	-28.0
		299.1	-15.0	-25.0	-23.0
噁唑酸	262.1	244.1*	-30.0	-18.0	-30.0
		216.0	-30.0	-32.0	-26.0
氟甲喹	262.1	244.1*	-30.0	-16.0	-18.0
		202.0	-30.0	-36.0	-23.0
吡呱酸	304.2	286.1*	-30.0	-18.0	-22.0
		215.1	-30.0	-38.0	-24.0
萘啶酸	233.1	215.1*	-30.0	-14.0	-26.0
		187.0	-30.0	-28.0	-22.0
西诺沙星	263.1	245.1*	-21.0	-16.0	-19.0
		189.0	-21.0	-30.0	-22.0

注: *表示定量离子

1.3 标准品溶液的配制

标准物质：共 14 种，分别为依诺沙星、氧氟沙星、诺氟沙星、培氟沙星、环丙沙星、洛美沙星、达氟沙星、恩诺沙星、沙拉沙星、噁唑酸、氟甲喹、吡呱酸、萘啶酸和西诺沙星。

标准工作溶液配制：用甲醇配制 20 mg/L 的混合标准中间溶液，用含有 0.2 %甲酸的甲醇水(20:80; V)溶液稀释成不同浓度的混合标准工作液。各标准物质的具体浓度见表 3。

表 3. 混合标准工作液中各标准物质的浓度($\mu\text{g/L}$)

名称	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5	浓度 6
依诺沙星	1	5	10	50	100	500
氧氟沙星	0.5	2.5	5	25	50	250
诺氟沙星	5	25	50	250	500	2500
培氟沙星	1	5	10	50	100	500
环丙沙星	1	5	10	50	100	500
洛美沙星	0.5	2.5	5	25	50	250
达氟沙星	1	5	10	50	100	500
恩诺沙星	1	5	10	50	100	500
沙拉沙星	1	5	10	50	100	500
噁唑酸	0.5	2.5	5	25	50	250
氟甲喹	0.5	2.5	5	25	50	250
吡呱酸	0.5	2.5	5	25	50	250
萘啶酸	0.5	2.5	5	25	50	250
西诺沙星	5	25	50	250	500	2500

1.4 水样前处理方法

固相萃取：取 100 mL 地表水，用磷酸调节 pH4.2 作为待净化水样。分别用 6 mL 甲醇和 pH4.2 去离子水，活化HLB固相萃取小柱(200 mg, 6 mL)。将100 mL待净化水样以5 mL/min的流速过柱。用 3 mL 5%甲醇淋洗，低真空抽干HLB固相萃取小柱。再以甲醇洗脱喹诺酮类抗生素。45°C氮吹仪浓缩至近干，用0.2%甲酸的甲醇水(20:80; V/V)溶液定容至1.0 mL，过滤后进样分析。

2. 结果与讨论

2.1 标准样品一级质谱图和产物离子扫描质谱图

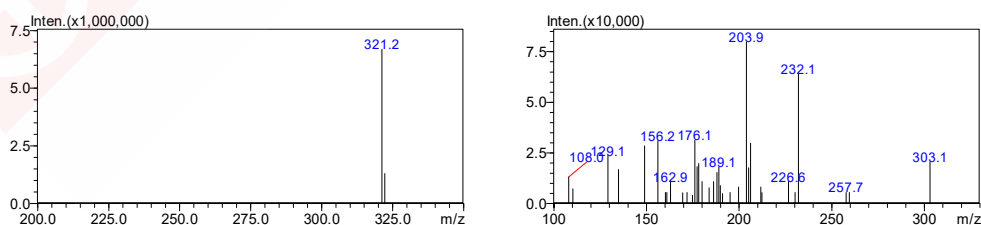


图 1. 依诺沙星的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值-48 V) (右图)

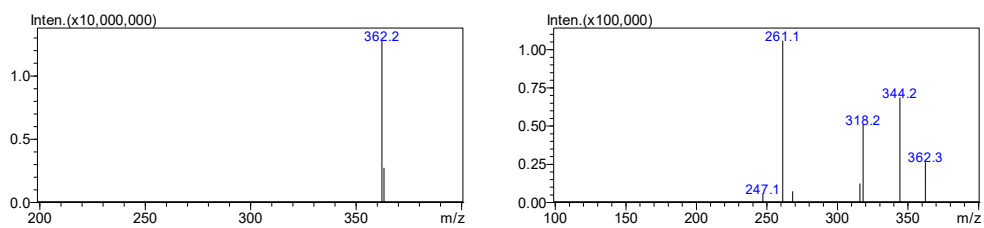


图 2. 氧氟沙星的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值-25 V) (右图)

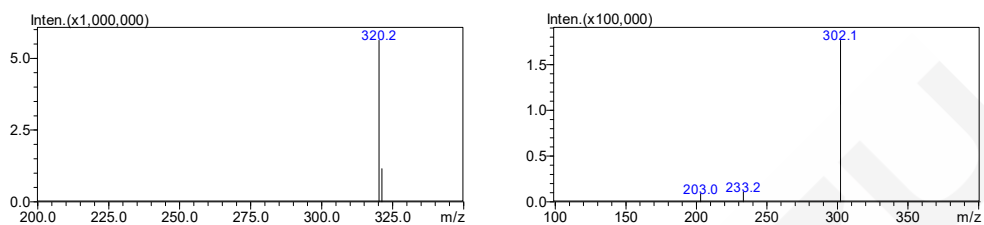


图 3. 诺氟沙星的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值-25 V) (右图)

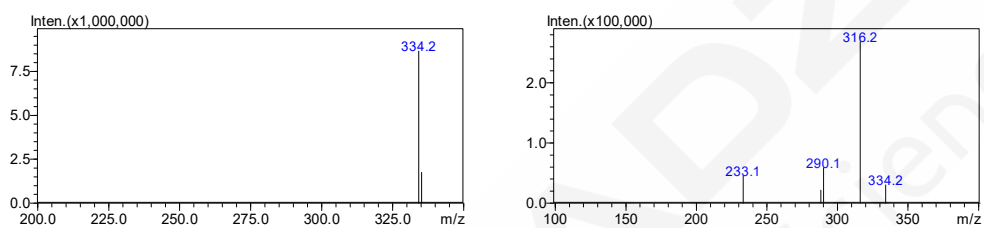


图 4. 培氟沙星的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值-25 V) (右图)

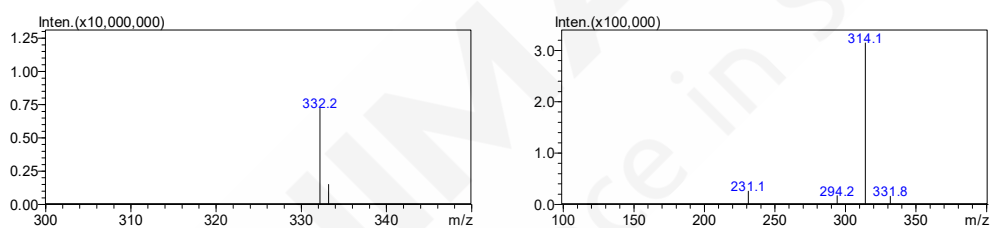


图 5. 环丙沙星的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值-25 V) (右图)

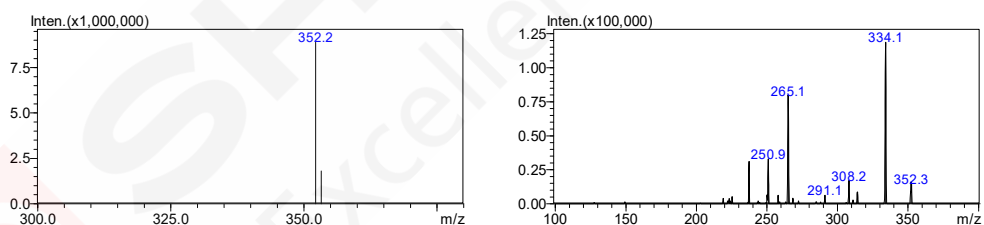


图 6. 洛美沙星的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值-25 V) (右图)

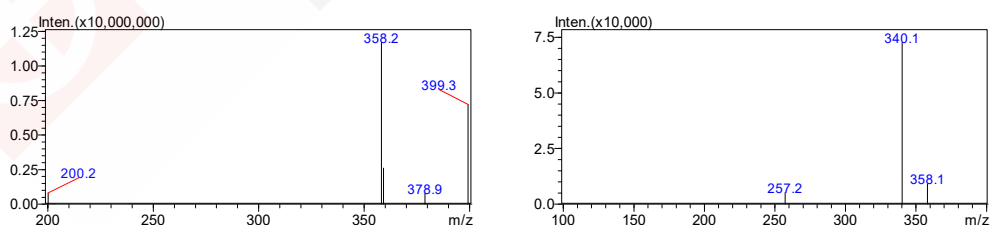


图 7. 达氟沙星的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值-25 V) (右图)

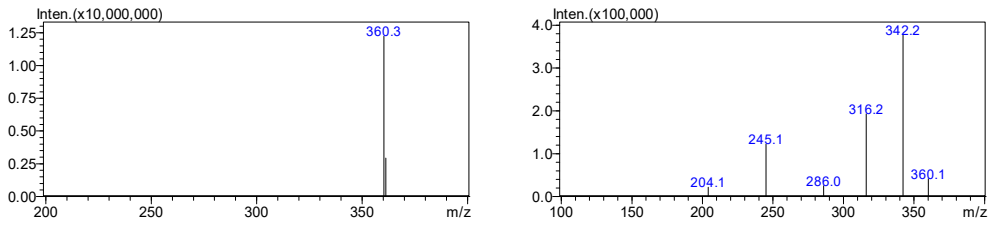


图 8. 恩诺沙星的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值-25 V) (右图)

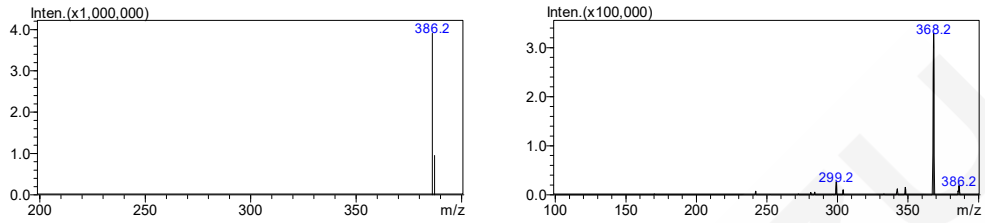


图 9. 沙拉沙星的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值-25 V) (右图)

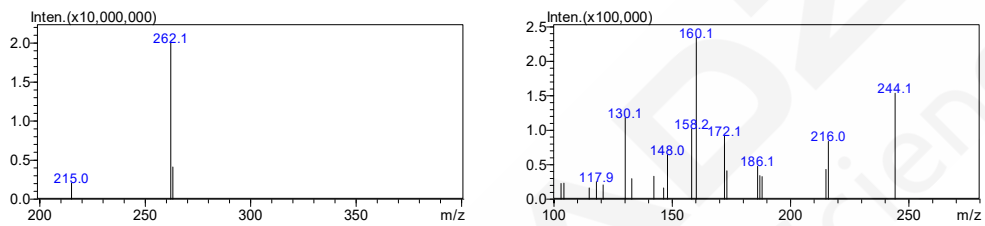


图 10. 噁唑酸的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值-25 V) (右图)

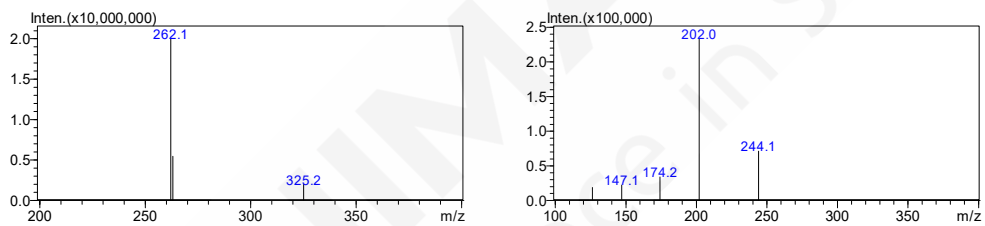


图 11. 氟甲喹的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值-25 V) (右图)

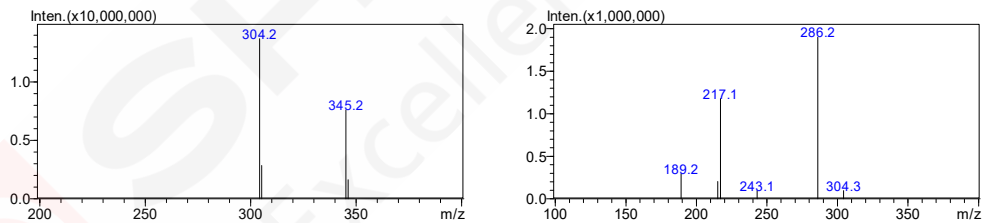


图 12. 吡嗪酸的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值-25 V) (右图)

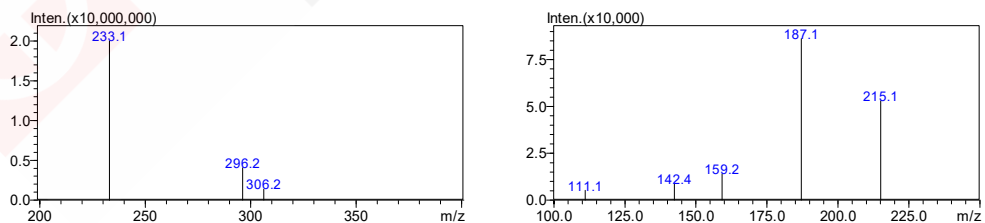


图 13. 萘啶酸的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值-25 V) (右图)

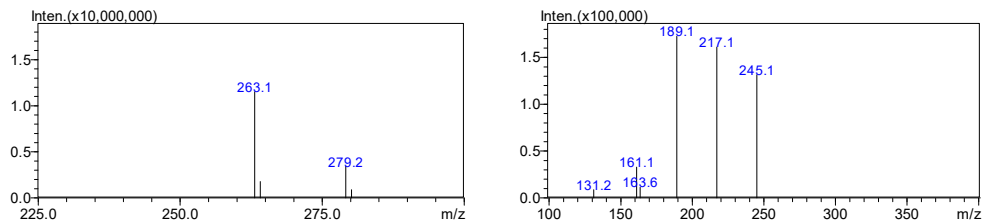


图 14. 西诺沙星的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE 值-25 V）（右图）

2.2 标准样品的 MRM 色谱图

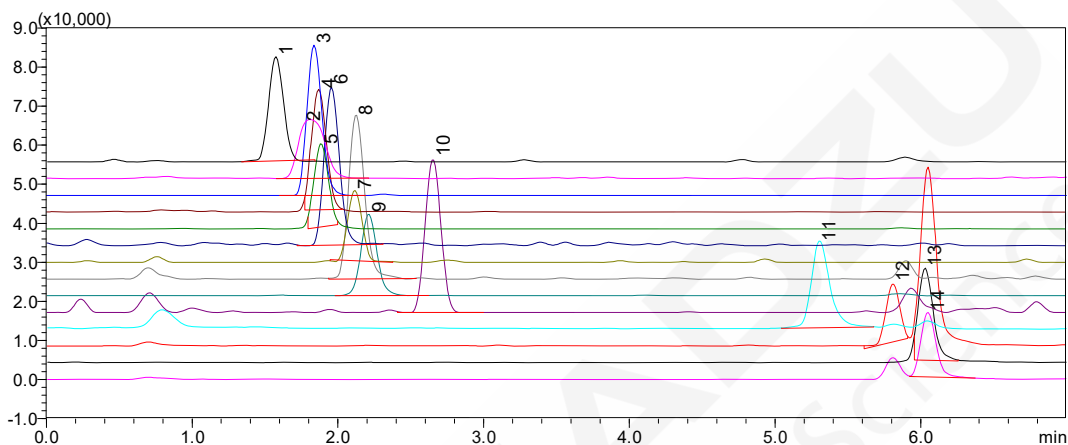


图 15. 标准样品的 MRM 色谱图

(1、2.5 $\mu\text{g/L}$ 吡呱酸；2、5 $\mu\text{g/L}$ 依诺沙星；3、2.5 $\mu\text{g/L}$ 氧氟沙星；4、25 $\mu\text{g/L}$ 诺氟沙星；5、5 $\mu\text{g/L}$ 培氟沙星；6、5 $\mu\text{g/L}$ 环丙沙星；7、2.5 $\mu\text{g/L}$ 洛美沙星；8、5 $\mu\text{g/L}$ 达氟沙星；9、5 $\mu\text{g/L}$ 恩诺沙星；10、5 $\mu\text{g/L}$ 沙拉沙星；11、25 $\mu\text{g/L}$ 西诺沙星；12、2.5 $\mu\text{g/L}$ 噁唑酸；13、2.5 $\mu\text{g/L}$ 萘啶酸；14、2.5 $\mu\text{g/L}$ 氟甲喹)

2.3 线性范围

将不同浓度的混合标准工作液按 1.2 中的分析条件进行测定，外标法定量。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制校准曲线如图 30~43 所示；所得校准曲线线性关系良好，线性方程及相关系数见表 4。

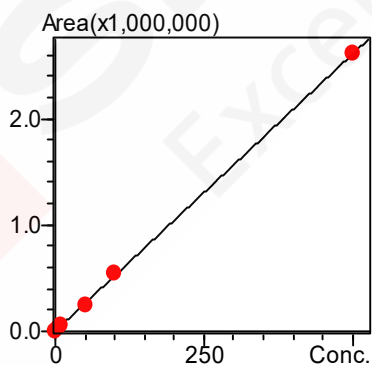


图 16. 依诺沙星的校准曲线

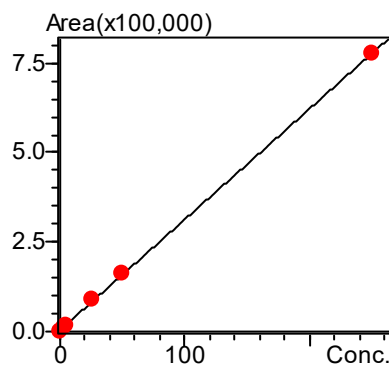


图 17. 氧氟沙星的校准曲线

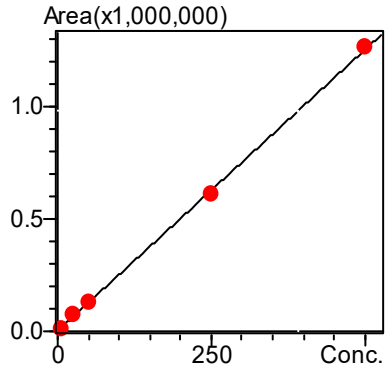


图 18. 诺氟沙星的校准曲线

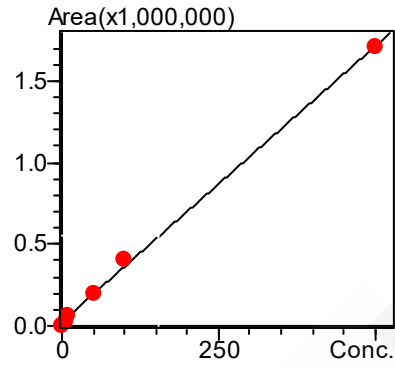


图 19. 培氟沙星的校准曲线

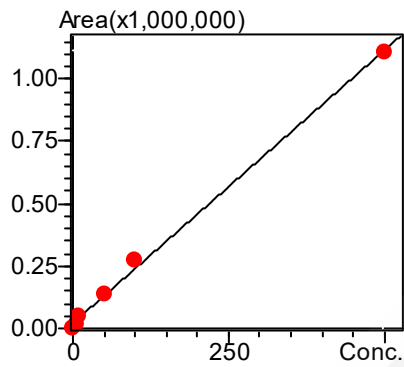


图 20. 环丙沙星的校准曲线图

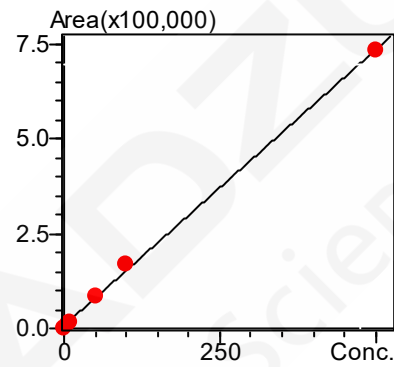


图 21. 洛美沙星的校准曲线

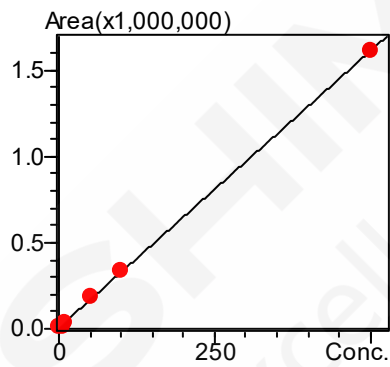


图 22. 达氟沙星的校准曲线

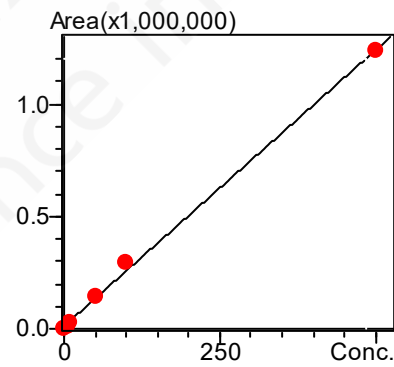


图 23. 恩诺沙星的校准曲线

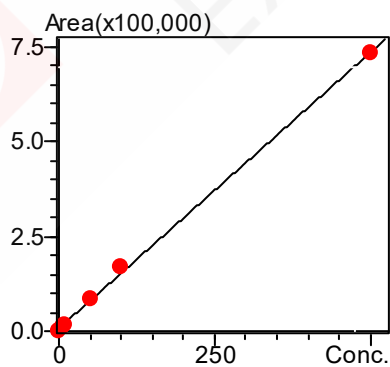


图 24. 沙拉沙星的校准曲线

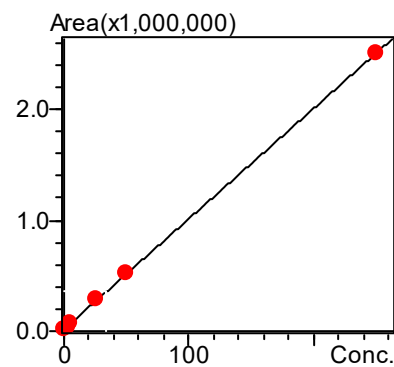


图 25. 噁嗪酸的校准曲线

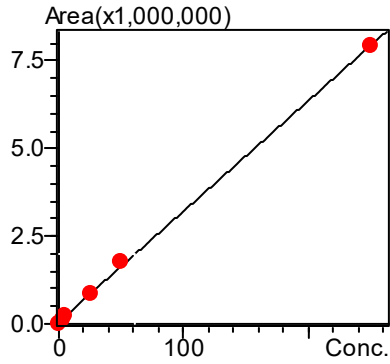


图 26. 氟甲喹的校准曲线图

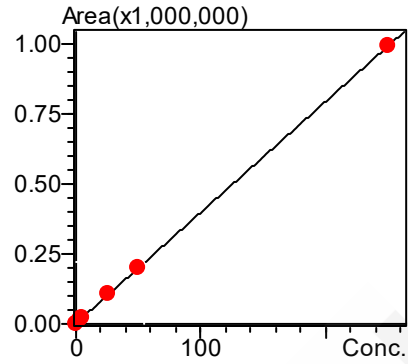


图 27. 吡呱酸的校准曲线

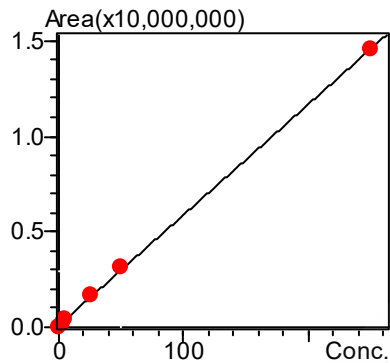


图 28. 吡呱酸的校准曲线图

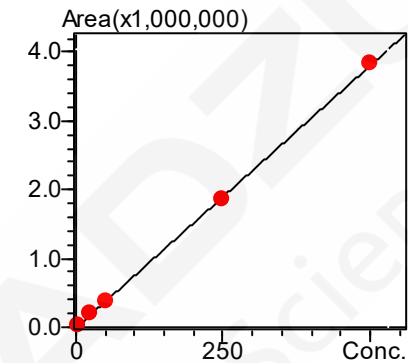


图 29. 西诺沙星的校准曲线

表 4. 校准曲线参数

No.	名称	校准曲线	线性范围 (μg/L)	相关系数 r
1	依诺沙星	$Y = (5210.26)X + (3090.70)$	1.0~500	1.0000
2	氧氟沙星	$Y = (3088.28)X + (4327.79)$	0.5~250	0.9998
3	诺氟沙星	$Y = (2499.58)X + (1672.78)$	5~500	0.9998
4	培氟沙星	$Y = (3370.81)X + (26856.7)$	1.0~500	0.9993
5	环丙沙星	$Y = (2189.90)X + (21093.5)$	1.0~500	0.9992
6	洛美沙星	$Y = (1382.09)X + (3417.15)$	0.5~250	0.9995
7	达氟沙星	$Y = (3207.19)X + (7670.04)$	1.0~500	0.9999
8	恩诺沙星	$Y = (2457.58)X + (12362.3)$	1.0~500	0.9992
9	沙拉沙星	$Y = (1453.99)X + (7474.59)$	1.0~500	0.9994
10	噁嗉酸	$Y = (9946.96)X + (18523.3)$	0.5~250	0.9999
11	氟甲喹	$Y = (31449.4)X + (66461.2)$	0.5~250	0.9998
12	吡呱酸	$Y = (3955.87)X + (2805.99)$	0.5~250	1.0000
13	萘啶酸	$Y = (57834.6)X + (105320)$	0.5~250	0.9999
14	西诺沙星	$Y = (7624.15)X + (-8145.69)$	5~500	0.9998

2.4 精密度实验

对不同浓度混合标准工作液连续测定 6 次，考察仪器的精密度，保留时间和峰面积的重复性结果如表 5 所示。结果显示：不同浓度标准品保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.014 % ~ 0.437 % 和 1.309 % ~ 4.937 % 之间，仪器精密度良好。

表 5. 保留时间和峰面积重复性结果(n=6)

样品名称	RSD% (5 µg/L)		RSD% (10 µg/L)		RSD% (50 µg/L)	
	R.T.	Area	R.T.	Area	R.T.	Area
依诺沙星	0.437	4.576	0.272	3.315	0.152	1.309
培氟沙星	0.158	4.419	0.248	3.974	0.065	1.762
环丙沙星	0.273	4.706	0.163	3.438	0.085	2.81
达氟沙星	0.143	3.545	0.186	3.172	0.079	2.468
恩诺沙星	0.212	4.756	0.225	3.75	0.099	2.719
沙拉沙星	0.238	4.353	0.06	1.918	0.119	2.622
	RSD% (2.5 µg/L)		RSD% (5 µg/L)		RSD% (25 µg/L)	
	R.T.	Area	R.T.	Area	R.T.	Area
氧氟沙星	0.245	4.625	0.3	4.556	0.145	2.719
洛美沙星	0.188	4.937	0.14	4.052	0.119	2.916
噁喹酸	0.023	4.79	0.023	3.308	0.014	2.45
氟甲喹	0.018	2.934	0.014	2.184	0.019	2.251
吡呱酸	0.202	3.765	0.268	3.762	0.036	2.645
萘啶酸	0.057	4.633	0.01	2.592	0.046	2.738
	RSD% (25 µg/L)		RSD% (50 µg/L)		RSD% (250 µg/L)	
	R.T.	Area	R.T.	Area	R.T.	Area
诺氟沙星	0.2	3.989	0.252	2.864	0.069	2.706
西诺沙星	0.046	4.384	0.075	1.782	0.04	1.344

2.5 灵敏度实验

为考察仪器的灵敏度，将低浓度混合标准工作液按 1.2 中的分析条件下进行测定。通过 LabSolutions Ver. 5.41 软件计算信噪比和检出限（以 3 倍信噪比计算），依诺沙星、氧氟沙星、诺氟沙星、培氟沙星、环丙沙星、洛美沙星、达氟沙星、恩诺沙星、沙拉沙星、噁喹酸、氟甲喹、吡呱酸、萘啶酸和西诺沙星的信噪比和方法检出限如表 6 所示。

表 6. 信噪比(S/N)和方法检出限(LOD)

名称	浓度水平(µg/L)	S/N	LOD(ng/L)
依诺沙星	1.00	13.99	2.36
氧氟沙星	0.50	30.66	0.54
诺氟沙星	5.00	38.72	4.26
培氟沙星	1.00	46.99	0.70
环丙沙星	1.00	7.97	4.14
洛美沙星	0.50	50.95	0.32
达氟沙星	1.00	9.50	3.47
恩诺沙星	1.00	32.37	1.02
沙拉沙星	1.00	9.16	3.60
噁喹酸	0.50	39.59	0.42
氟甲喹	0.50	69.69	0.24
吡呱酸	0.50	26.84	0.61
萘啶酸	0.50	44.12	0.37
西诺沙星	5.00	29.67	5.56

2.6 加标回收率实验

以地表水为待测样品，检测 14 种喹诺酮类抗生素。在地表水中检测到萘啶酸，含量为 9.17 ng/L，色谱图如图 30。为了研究该前处理方法对不同浓度水样的提取效率，以 100 mL 水样为研究对象，分别加入不同量萘啶酸标准物质，水样的浓度分别为 50 ng/L、250 ng/L 和 500 ng/L，加标回收率分别为 90.0%、96.2% 和 80.8%。地表水加标样品的色谱图见图 31、图 32 和图 33。

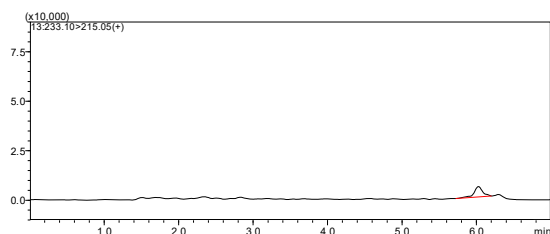


图 30. 地表水样检测到萘啶酸色谱图

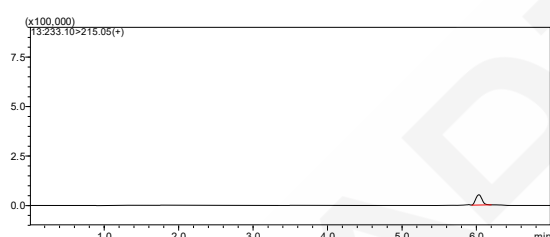


图 31. 地表水样加标(50 ng/L)色谱图

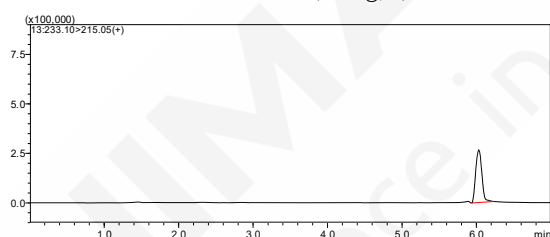


图 32. 地表水样加标(250 ng/L)色谱图

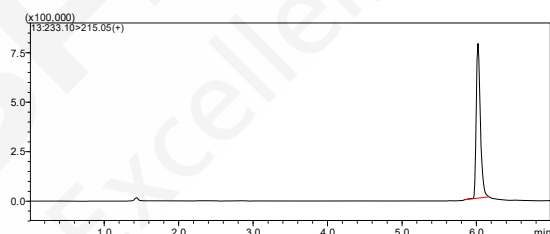


图 33. 地表水样加标(500 ng/L)色谱图

3. 结论

本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪LC-30A和三重四极杆质谱仪LCMS-8030联用测定地表水中 14种喹诺酮类抗生素的方法。该方法在7.0 min 之内完成14 种目标物的分离分析，且精密度高，线性范围宽，校准曲线的相关系数均在0.999以上。在地表水中检测到萘啶酸，含量为9.17 ng/L，萘啶酸的加标回收率在80.8% ~96.2%之间。该方法具有分析速度快、灵敏高的特点，适合大规模环境水体喹诺酮类抗生素污染现状的调研工作。

超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法测定地表水中的四环素类抗生素残留

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 7 种四环素类抗生素残留的方法。地表水样品中的四环素类抗生素经固相萃取富集后, 使用超高效液相色谱 LC-30A 快速分离, 三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 进行定量分析。使用外标法内绘制 7 种四环素类抗生素的校准曲线, 线性范围宽, 校准曲线的相关系数均在 0.999 以上。对 10 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$ 和 100 $\mu\text{g/L}$ 混合标准溶液进行精密度实验, 连续 6 次进样保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.021%~0.208%和 1.165%~3.731%之间, 系统精密度良好。

关键词: 四环素类抗生素 三重四极杆质谱 地表水

四环素类抗生素 (Tetracyclines, TCs) 是临床上重要的一类抗感染药物, 对革兰氏阳性和阴性细菌、立克次氏体等均有抑菌作用, 其作用机理主要是和 30S 核糖体的末端合, 干扰细菌蛋白质的合成。常用的四环素类抗生素有: 四环素、金霉素、土霉素、强力霉素等。在畜禽生产中四环素类抗生素被广泛作为药物添加剂, 这对环境造成潜在威胁。由于残留的抗生素可导致耐药菌, 引起了人们对抗生素在环境中的分布、转归及对环境生物、生态系统和人类健康产生的危害等一系列问题的关注。由于环境介质的复杂性和多样性, 目前尚无环境中抗生素类污染物的标准分析方法。

高效液相色谱-串联质谱联用技术是近些年来发展很快的分析技术, 具有很高的选择性和灵敏度, 对复杂基体中的药物残留具有很强的定性能力, 而且准确度高。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 联用测定地表水中的四环素类抗生素的方法。

1. 实验部分

1.1 仪器

本实验使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用系统。具体配置为 LC-30AD \times 2 输液泵, DGU-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. 5.41 色谱工作站。

1.2 分析条件

液相条件

色谱柱: Shim-pack XR-C8 2.0 mm I.D. \times 100 mm L., 2.2 μm

流动相: A—10 mM 三氟乙酸的水溶液; B—甲醇

流速: 0.3 mL/min

柱温: 35 $^{\circ}\text{C}$

进样量: 20 μL

洗脱方式: 梯度洗脱, B 相初始浓度为 10%, 洗脱程序见表 1。

表 1. 梯度洗脱程序

Time(min)	Module	Command	Value
0.50	Pumps	Pump B Conc.	10
1.00	Pumps	Pump B Conc.	50
3.00	Pumps	Pump B Conc.	65
3.50	Pumps	Pump B Conc.	65
3.60	Pumps	Pump B Conc.	10
5.00	Controller	Stop	

质谱条件:

离子化模式: ESI(+)

加热模块温度: 400°C

离子喷雾电压: 4.5 kV

扫描模式: 多反应监测(MRM)

雾化气: 氮气 3.0 L/min

驻留时间: 10 ms

干燥气: 氮气 15 L/min

延迟时间: 3 ms

碰撞气: 氩气

MRM 参数: 见表 2

DL 温度: 250°C

表 2. MRM 优化参数

化合物名称	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
甲胺四环素	458.2	441.2*	-22	-21	-30
		283.1	-22	-48	-29
土霉素	461.2	426.1*	-22	-19	-30
		443.1	-22	-12	-22
四环素	445.2	410.2*	-22	-19	-29
		427.2	-22	-12	-30
去甲基金霉素	465.1	448.1*	-23	-18	-30
		430.1	-23	-23	-29
金霉素	478.9	444.1*	-24	-21	-30
		462.1	-24	-18	-23
甲烯土霉素	443.2	426.1*	-21	-18	-30
		201.1	-21	-36	-21
强力霉素	445.2	428.2*	-22	-19	-30
		154.1	-22	-32	-30

注: *表示定量离子

1.3 标准品溶液的配制

标准物质: 共 7 种, 分别为二甲胺四环素、土霉素、四环素、去甲基金霉素、金霉素、甲烯土霉素和强力霉素。

标准工作溶液配制: 用甲醇配制 20 mg/L 的混合标准中间溶液, 用甲醇+三氟乙酸水溶液(V/V, 1:19)稀释成不同浓度的混合标准工作液。

1.4 样品前处理方法

固相萃取: 分别用 3 mL 甲醇和 3 mL 去离子水活化 HLB 固相萃取小柱(200 mg, 6 mL), 流量为 5

mL/min。水样上样速度为4 mL/min，上样量为100 mL，3 mL 5%甲醇淋洗，6 mL 甲醇洗脱。氮吹仪浓缩至近干，用甲醇-10 mM三氟乙酸的水溶液(1/9, v/v)溶解定容至1.0 mL，0.22 μm 微孔滤膜过滤后进样分析。

2. 结果与讨论

2.1 标准样品一级质谱图和产物离子扫描质谱图

二甲胺四环素的一级质谱图见图 1，产物离子扫描质谱图见图 2。

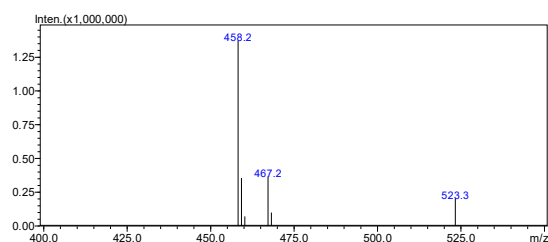


图1. 二甲胺四环素的一级质谱图

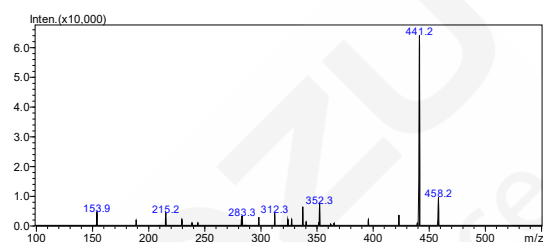


图2. 二甲胺四环素的产物离子扫描图(CE值-22 V)

土霉素的一级质谱图见图 3，产物离子扫描质谱图见图 4。

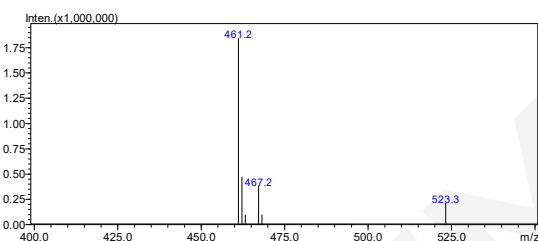


图3. 土霉素的一级质谱图

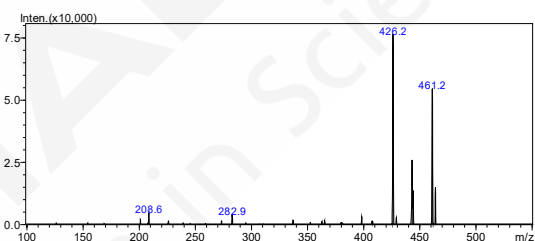


图4. 土霉素的产物离子扫描图(CE值-25 V)

四环素的一级质谱图见图 5，产物离子扫描质谱图见图 6。

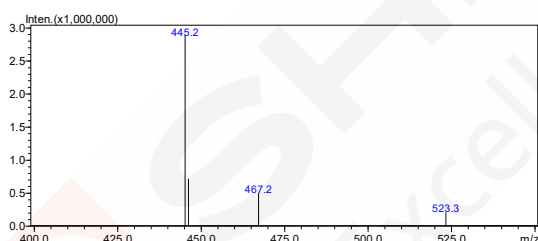


图5. 四环素的一级质谱图

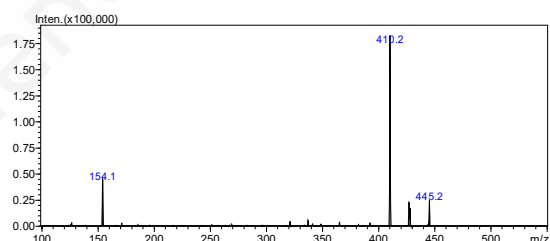


图6. 四环素的产物离子扫描图(CE值-20 V)

去甲基金霉素的一级质谱图见图 7，产物离子扫描质谱图见图 8。

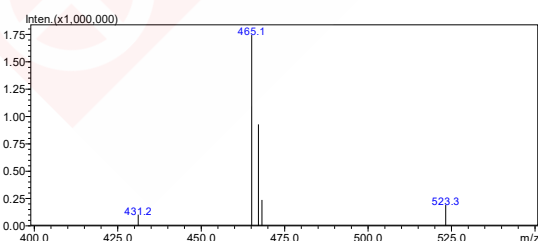


图7. 去甲基金霉素的一级质谱图

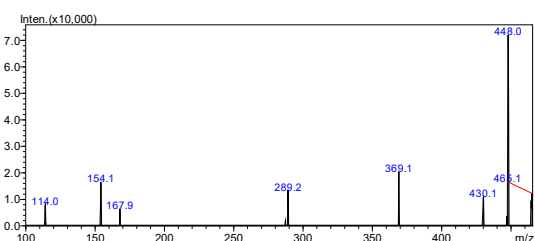


图8. 去甲基金霉素的产物离子扫描图(CE值-20 V)

金霉素的一级质谱图见图 9，产物离子扫描质谱图见图 10。

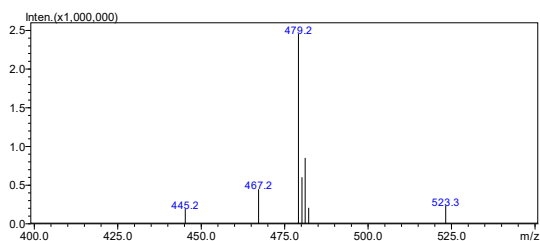


图9. 金霉素的一级质谱图

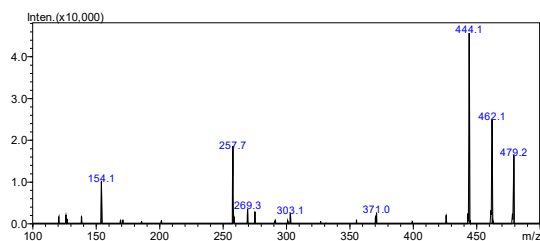


图10. 金霉素的产物离子扫描图(CE值-20 V)

甲烯土霉素的一级质谱图见图 11，产物离子扫描质谱图见图 12。

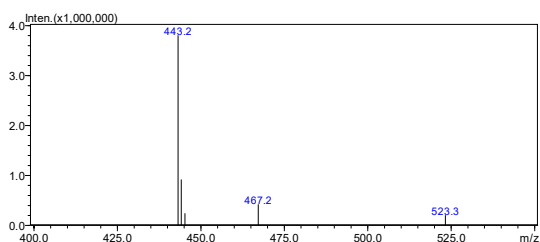


图11. 甲烯土霉素的一级质谱图

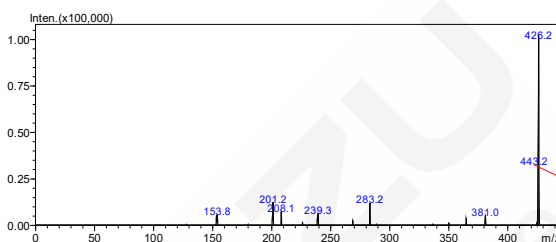


图12. 甲烯土霉素的产物离子扫描图(CE值-20 V)

强力霉素的一级质谱图见图 13，产物离子扫描质谱图见图 14。

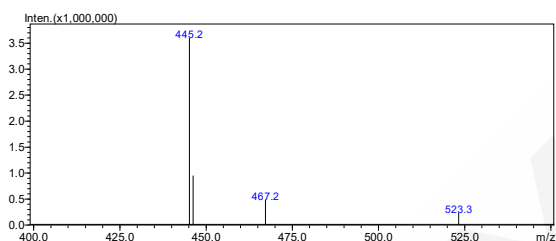


图13. 强力霉素的一级质谱图

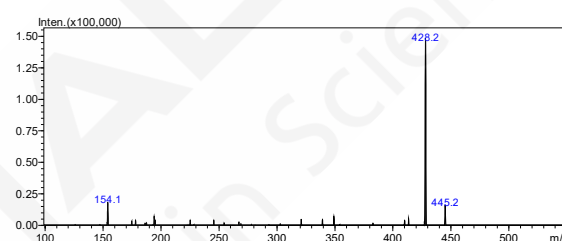


图14. 强力霉素的产物离子扫描图(CE值-21 V)

2.2 标准样品的 MRM 色谱图

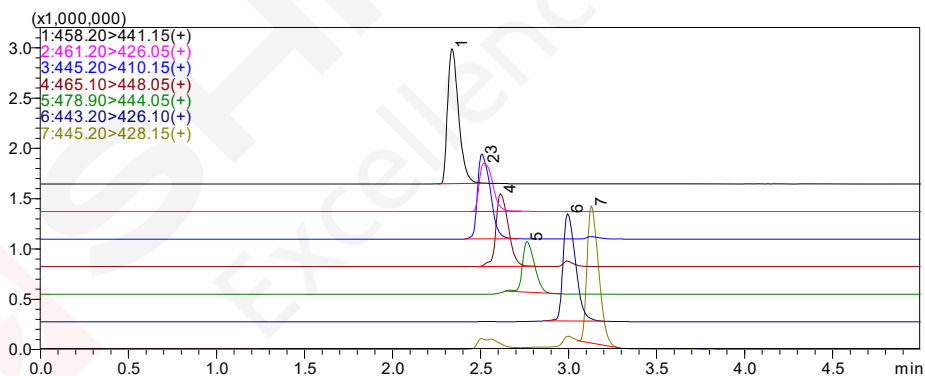


图 15. 标准样品的 MRM 色谱图(500 µg/L)

(1、二甲胺四环素；2、土霉素；3、四环素；4、去甲基金霉素；5、金霉素；6、甲烯土霉素；7、强力霉素)

2.3 线性范围

将 1 µg/L、3 µg/L、5 µg/L、10 µg/L、50 µg/L、100 µg/L 和 500 µg/L 不同浓度的混合标准工作液按 1.2 中的分析条件进行测定，外标法定量。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制校准曲线如图 16~22 所示；所得校准曲线线性关系良好，线性方程及相关系数见表 3。

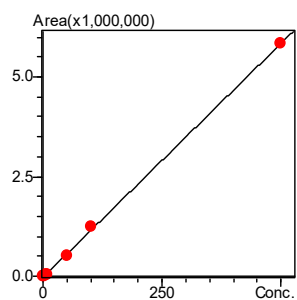


图 16. 二甲胺四环素的校准曲线

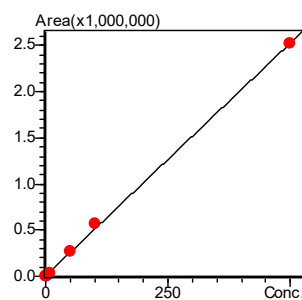


图 17. 土霉素的校准曲线

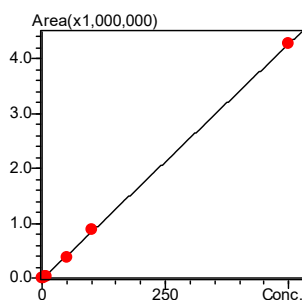


图 18. 四环素的校准曲线

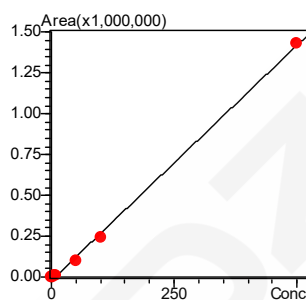


图 19. 去甲基金霉素的校准曲线

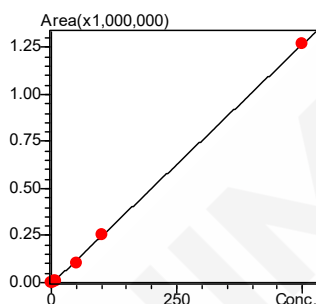


图 20. 金霉素的校准曲线

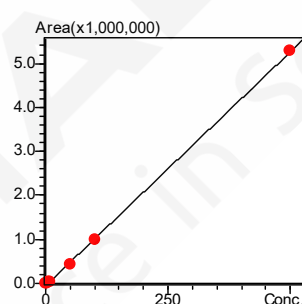


图 21. 甲烯土霉素的校准曲线

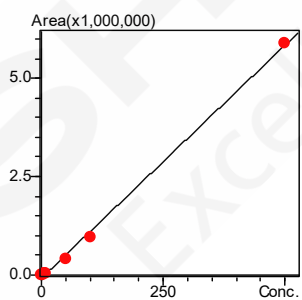


图 22. 强力霉素的校准曲线

表 3. 校准曲线参数

No.	名称	校准曲线	线性范围 (µg/L)	相关系数 r
1	二甲胺四环素	$Y = (11739.6)X + (-28443.4)$	1.0~500	0.9997
2	土霉素	$Y = (5044.19)X + (5932.37)$	1.0~500	0.9995
3	四环素	$Y = (8591.11)X + (-22142.1)$	1.0~500	0.9998
4	去甲基金霉素	$Y = (2883.03)X + (-20841.3)$	1.0~500	0.9994
5	金霉素	$Y = (2549.80)X + (-8631.14)$	1.0~500	0.9998
6	甲烯土霉素	$Y = (10613.5)X + (-50409.7)$	1.0~500	0.9998
7	强力霉素	$Y = (11844.3)X + (-82438.8)$	1.0~500	0.9993

2.4 精密度实验

对不同浓度混合标准工作液连续测定 6 次，考察仪器的精密度，保留时间和峰面积的重复性结果如表 4 所示。结果显示：不同浓度标准品保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.021%~0.208%和 1.165%~3.731%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% (10 µg/L)		RSD% (50 µg/L)		RSD% (100 µg/L)	
	R.T.	Area	R.T.	Area	R.T.	Area
二甲胺四环素	0.068	1.469	0.147	2.017	0.031	1.750
土霉素	0.091	3.103	0.208	2.360	0.033	2.443
四环素	0.044	3.731	0.117	1.165	0.040	2.037
去甲基金霉素	0.117	3.552	0.161	1.560	0.021	2.673
金霉素	0.146	3.363	0.075	2.690	0.052	2.953
甲烯土霉素	0.069	1.769	0.136	2.305	0.056	1.858
强力霉素	0.030	3.361	0.110	1.319	0.042	1.682

2.5 检出限

为了考察仪器灵敏度，配制浓度为2.0 µg/L测试样品7份，平行进样7次分析结果，色谱图如图23所示。由7次进样测定的标准偏差(S)计算出检测限和最低定量浓度，此时检出限MDL=3.14×S×10，定量下限LOQ=4×MDL。测定结果如表5所示。

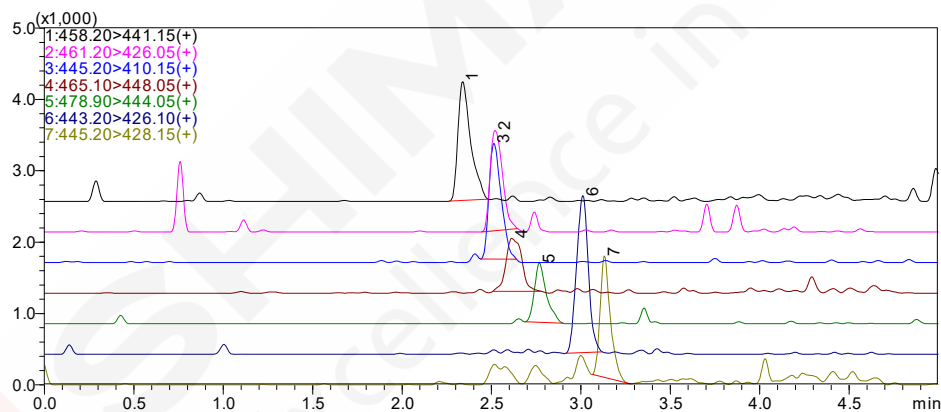


图 23. 测试样品(2.0 µg/L)的 MRM 色谱图

(1、二甲胺四环素；2、土霉素；3、四环素；4、去甲基金霉素；5、金霉素；6、甲烯土霉素；7、强力霉素)

表 5. 四环素类抗生素的检出限和定量下限

No.	名称	标准偏差(S)	检出限(ng/L)	定量下限(ng/L)
1	二甲胺四环素	0.186	5.84	23.37
2	土霉素	0.183	5.76	23.02
3	四环素	0.120	3.77	15.10
4	去甲基金霉素	0.193	6.07	24.26
5	金霉素	0.199	6.24	24.98
6	甲烯土霉素	0.200	6.29	25.16
7	强力霉素	0.142	4.46	17.82

2.6 回收率实验

以地表水为待测样品，检测7种四环素类抗生素。在地表水样中未检出四环素类抗生素，色谱图如图24。为了研究该前处理方法对地表水样中四环素类抗生素的提取效率，以100 mL水样为研究对象，加入7种四环素类抗生素标准物质，使最终浓度为0.20 μg/L，加标色谱图如图25所示，加标回收率见表6。

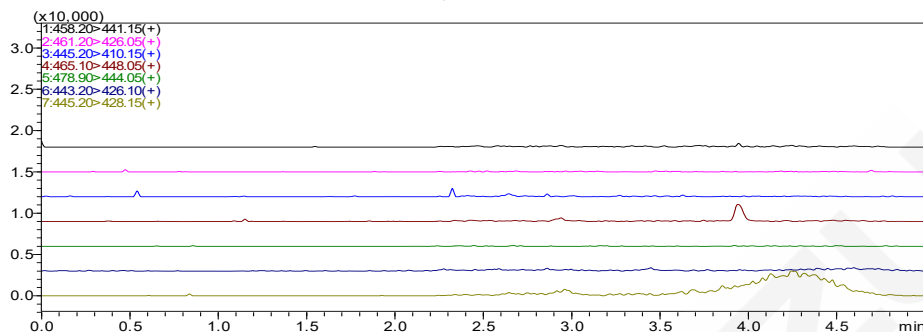


图 24. 地表水样的 MRM 色谱图 (未检出)

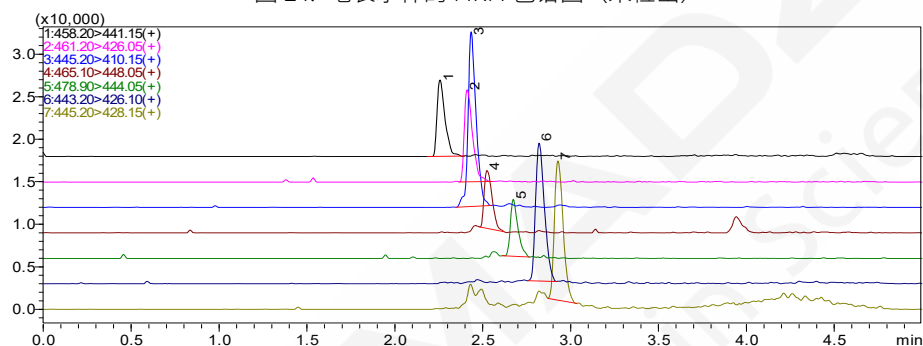


图 25. 地表水样加标(0.20 μg/L)的 MRM 色谱图

(1、二甲胺四环素；2、土霉素；3、四环素；4、去甲基金霉素；5、金霉素；6、甲烯土霉素；7、强力霉素)

表 6. 四环素类抗生素加标回收率结果

No.	名称	样品 1 实测浓度(μg/L)	样品 2 实测浓度(μg/L)	平均回收率 (%)
1	二甲胺四环素	0.145	0.141	71.5
2	土霉素	0.126	0.153	69.8
3	四环素	0.141	0.155	74.1
4	去甲基金霉素	0.130	0.140	67.5
5	金霉素	0.111	0.127	59.4
6	甲烯土霉素	0.080	0.082	40.6
7	强力霉素	0.075	0.077	38.0

3. 结论

本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用测定地表水中的四环素类抗生素残留量的检测方法。该方法在 5 min 之内完成 7 种目标物的分离分析，且线性范围宽，校准曲线的相关系数均在 0.999 以上。对 10 μg/L、50 μg/L 和 100 μg/L 混合标准溶液进行精密度实验，连续 6 次进样保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.021% ~ 0.208% 和 1.165% ~ 3.731% 之间，仪器精密度良好。该方法具有分析速度快、灵敏高的特点，适合大规模环境水体四环素类抗生素污染现状的调研工作。

超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法测定地表水中磺胺类药物残留

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 12 种磺胺类药物残留的方法。地表水样品中的磺胺类药物经固相萃取富集后, 使用超高效液相色谱 LC-30A 快速分离, 三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 进行定量分析。使用外标法内绘制 12 种磺胺类药物的校准曲线, 线性范围宽, 校准曲线的相关系数均在 0.999 以上。对 5 $\mu\text{g/L}$ 、10 $\mu\text{g/L}$ 和 50 $\mu\text{g/L}$ 混合标准溶液进行精密度实验, 连续 6 次进样保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.027%~0.590%和 1.833%~5.140%之间, 系统精密度良好。

关键词: 磺胺类药物 三重四极杆质谱 地表水

近百年来, 抗生素被广泛的应用于人类和动物各种疾病的预防和治疗中。磺胺类药物(sulfa drugs)是一类人工合成的抗菌药。因磺胺类药物抗菌谱广、使用方便、价格低廉, 为了提高养殖产量, 在饲料添加和动物生长中被广泛使用。研究表明, 人体或动物摄入体内的抗生素大部分以原药和代谢产物的形式经由动物的粪便和尿液排出体外, 从而进入水环境中。残留的抗生素将引起病原体抗性, 使得抗生素治疗疾病的能力不断下降, 因此, 在水环境中的污染及其潜在危害已经成为全球关注焦点。

目前, 我国尚未将抗生素列入水环境质量和废水排放标准的监测项目, 且未形成相关的标准监测方法。本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用测定地表水中的磺胺类药物的方法。

1. 实验部分

1.1 仪器

本实验使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用系统。具体配置为 LC-30AD \times 2 输液泵, DGU-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. 5.41 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. \times 50 mm L., 1.6 μm

流动相: A 相-5 mM 醋酸铵-0.1%甲酸水溶液; B 相-乙腈

流速: 0.4 mL/min

柱温: 40 $^{\circ}\text{C}$

进样量: 5 μL

洗脱方式: 梯度洗脱, B 相初始浓度为 10%, 洗脱程序见表 1。

表 1. 梯度洗脱程序

Time(min)	Module	Command	Value
3.50	Pumps	Pump B Conc.	30
4.50	Pumps	Pump B Conc.	30
4.60	Pumps	Pump B Conc.	55
5.00	Pumps	Pump B Conc.	55

5.01	Pumps	Pump B Conc.	10
6.00	Controller	Stop	

质谱条件:

离子化模式: ESI(+)	加热模块温度: 400°C
离子喷雾电压: 4.5 kV	扫描模式: 多反应监测(MRM)
雾化气: 氮气 3.0 L/min	驻留时间: 12 ms
干燥气: 氮气 15 L/min	延迟时间: 3 ms
碰撞气: 氩气	MRM 参数: 见表 2
DL 温度: 250°C	

表 2. MRM 优化参数

化合物名称	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
磺胺醋酰	215	156 ⁺	-23	-10	-29
		92	-23	-23	-17
磺胺嘧啶	251	156 ⁺	-30	-15	-29
		92	-30	-25	-17
磺胺噻唑	256	156 ⁺	-30	-14	-30
		92	-30	-28	-17
磺胺吡啶	250	156 ⁺	-30	-16	-29
		92	-30	-27	-17
磺胺甲基嘧啶	265	156 ⁺	-30	-17	-28
		92	-30	-28	-17
磺胺二甲嘧啶	279	186 ⁺	-30	-17	-20
		92	-30	-31	-17
磺胺甲氧哒嗪	281	156 ⁺	-30	-17	-30
		92	-30	-30	-17
磺胺氯哒嗪	285	156 ⁺	-30	-14	-29
		92	-30	-29	-17
磺胺甲噁唑	254	156 ⁺	-30	-16	-29
		92	-30	-28	-17
磺胺二甲基异噁唑	268	156 ⁺	-30	-13	-16
		92	-30	-27	-17
磺胺间二甲氧嘧啶	311	156 ⁺	-23	-22	-29
		92	-23	-35	-17
磺胺喹噁啉	301	156 ⁺	-23	-17	-29
		92	-23	-30	-17

1.3 标准品溶液的配制

标准物质: 共 12 种, 分别为磺胺醋酰、磺胺嘧啶、磺胺噻唑、磺胺吡啶、磺胺甲基嘧啶、磺胺二甲嘧啶、磺胺甲氧哒嗪、磺胺氯哒嗪、磺胺甲噁唑、磺胺二甲基异噁唑、磺胺间二甲氧嘧啶和磺胺喹噁啉。

标准工作溶液配制: 用甲醇配制 1.0 mg/L 的混合标准中间溶液, 用甲醇+醋酸铵-甲酸水溶液(V/V, 1:9) 稀释成 0.5 µg/L、1 µg/L、5 µg/L、10 µg/L、50 µg/L 和 100 µg/L 不同浓度的混合标准工作液。

1.4 样品前处理方法

取水样 500 mL，使用硫酸调节 pH 为 3，用 0.45 μm 滤膜去除水中悬浮颗粒物，加入 Na_2EDTA 0.4 g，然后水样通过 500 mg/6 mL HLB 固相萃取小柱。HLB 小柱上样前依次用 4 mL 甲醇、4 mL 水和 4 mL 2 g/L Na_2EDTA 溶液淋洗，流速 3~5 mL/min，使水样匀速通过 HLB 固相萃取柱。待样品完全流出后，依次用 4 mL 水和 4 mL 10% 甲醇的水清洗 HLB 固相萃取柱，弃去全部流出液。开通真空泵，干燥 HLB 固相萃取柱 30 min，然后用 8 mL 甲醇淋洗，收集洗脱液于 10 mL 试管中，40 $^\circ\text{C}$ 条件下氮吹浓缩至近干。使用甲醇水溶液(V/V, 1:9)定容至 1 mL，将定容后的溶液过 0.22 μm 微孔滤膜，进样分析检测。

2. 结果与讨论

2.1 标准样品一级质谱图和产物离子扫描质谱图

磺胺醋酰的一级质谱图见图 1，产物离子扫描质谱图见图 2。

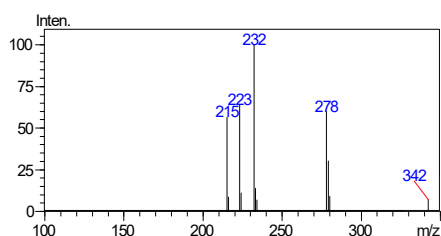


图1. 磺胺醋酰的一级质谱图

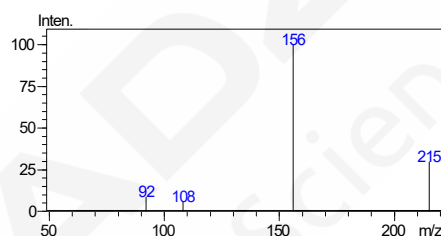


图2. 磺胺醋酰的产物离子扫描图(CE值-10 V)

磺胺嘧啶的一级质谱图见图 3，产物离子扫描质谱图见图 4。

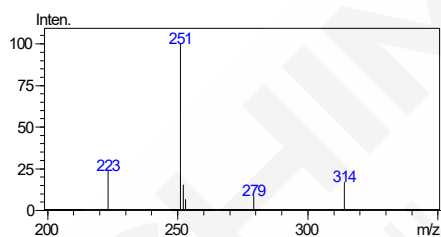


图3. 磺胺嘧啶的一级质谱图

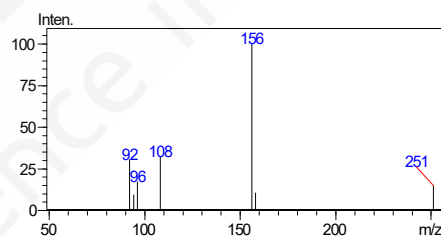


图4. 磺胺嘧啶的产物离子扫描图(CE值-18 V)

磺胺噻唑的一级质谱图见图 5，产物离子扫描质谱图见图 6。

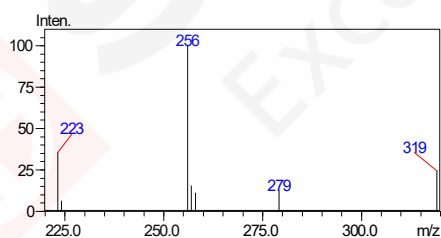


图5. 磺胺噻唑的一级质谱图

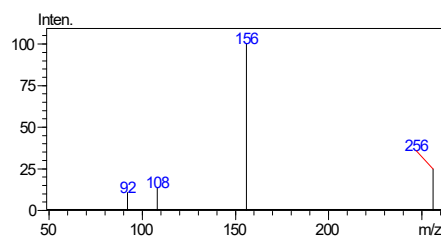


图6. 磺胺噻唑的产物离子扫描图(CE值-15 V)

磺胺吡啶的一级质谱图见图 7，产物离子扫描质谱图见图 8。

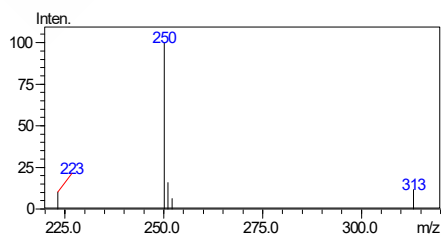


图7. 磺胺吡啶的一级质谱图

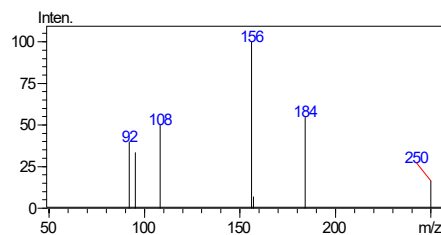


图8. 磺胺吡啶的产物离子扫描图(CE值-20 V)

磺胺甲基嘧啶的一级质谱图见图 9，产物离子扫描质谱图见图 10。

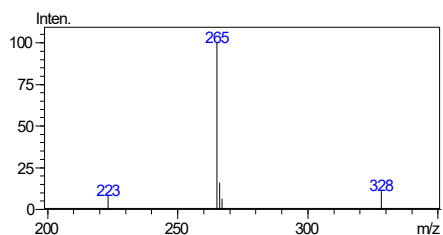


图9. 磺胺甲基嘧啶的一级质谱图

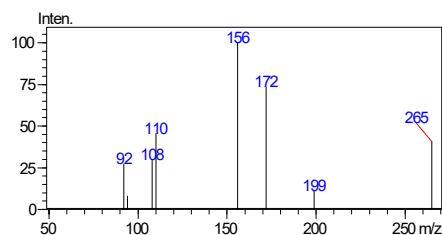


图10. 磺胺甲基嘧啶的产物离子扫描图(CE值-18 V)

磺胺二甲嘧啶的一级质谱图见图 11，产物离子扫描质谱图见图 12。

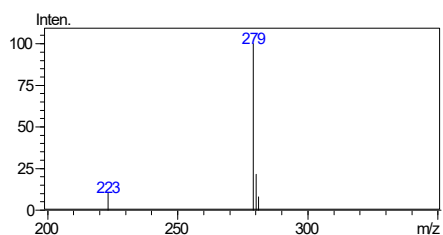


图11. 磺胺二甲嘧啶的一级质谱图

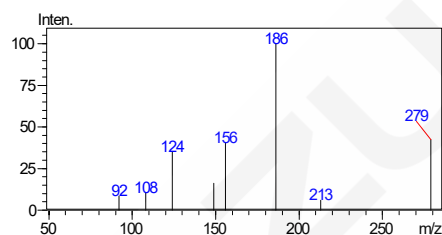


图12. 磺胺二甲嘧啶的产物离子扫描图(CE值-18 V)

磺胺甲氧嘧啶的一级质谱图见图 13，产物离子扫描质谱图见图 14。

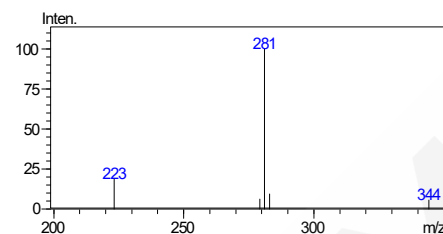


图13. 磺胺甲氧嘧啶的一级质谱图

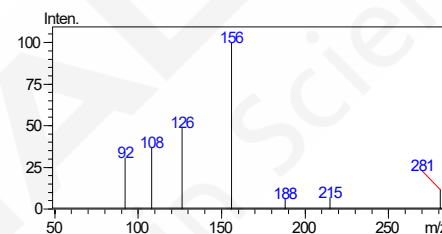


图14. 磺胺甲氧嘧啶的产物离子扫描图(CE值-20 V)

磺胺氯嘧啶的一级质谱图见图 15，产物离子扫描质谱图见图 16。

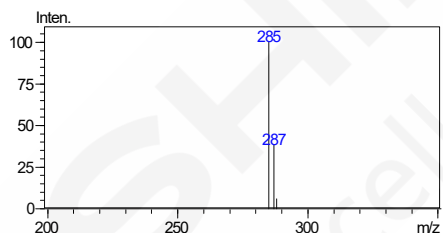


图15. 磺胺氯嘧啶的一级质谱图

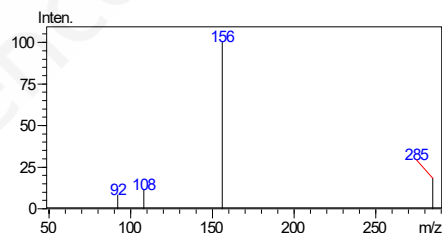


图16. 磺胺氯嘧啶的产物离子扫描图(CE值-15 V)

磺胺甲噁唑的一级质谱图见图 17，产物离子扫描质谱图见图 18。

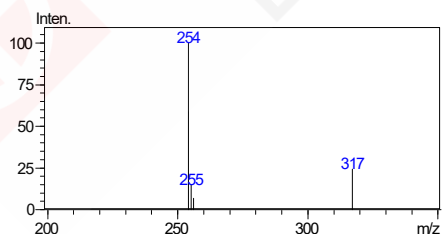


图17. 磺胺甲噁唑的一级质谱图

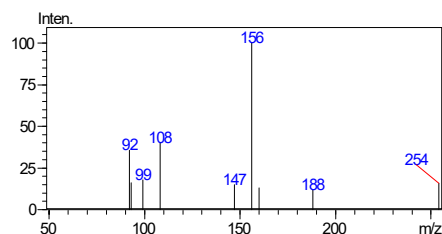


图18. 磺胺甲噁唑的产物离子扫描图(CE值-18 V)

磺胺二甲基异噁唑的一级质谱图见图 19，产物离子扫描质谱图见图 20。

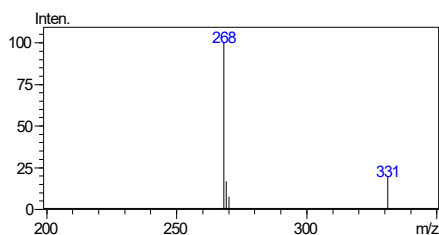


图19. 磺胺二甲基异噁唑的一级质谱图

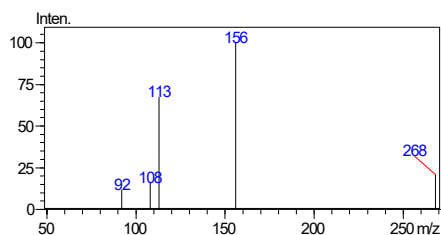


图20. 磺胺二甲基异噁唑产物离子扫描图(CE值-15 V)

磺胺间二甲氧嘧啶的一级质谱图见图 21，产物离子扫描质谱图见图 22。

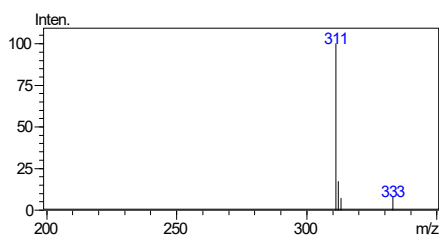


图21. 磺胺间二甲氧嘧啶的一级质谱图

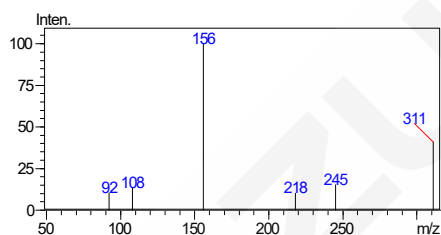


图22. 磺胺间二甲氧嘧啶的产物离子扫描图(CE值-20V)

磺胺喹噁啉的一级质谱图见图 23，产物离子扫描质谱图见图 24。

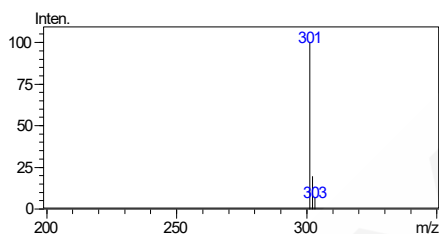


图23. 磺胺喹噁啉的一级质谱图

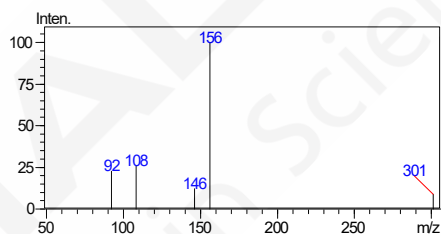


图24. 磺胺喹噁啉的产物离子扫描图(CE值-20 V)

2.2 标准样品的MRM 色谱图

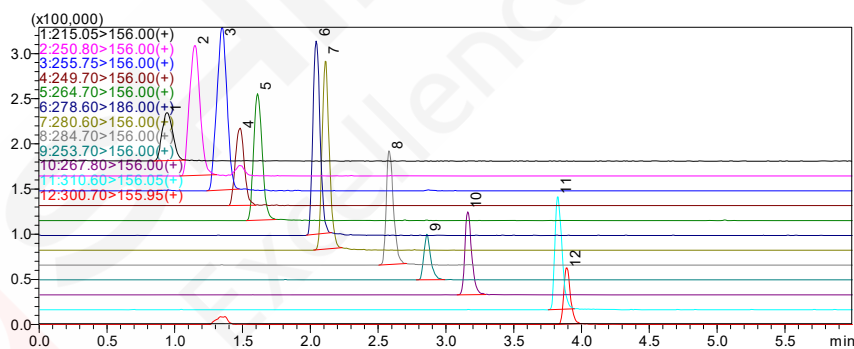


图 25. 标准样品的 MRM 色谱图(100 µg/L)

(1、磺胺醋酰；2、磺胺嘧啶；3、磺胺噻唑；4、磺胺吡啶；5、磺胺甲基嘧啶；6、磺胺二甲嘧啶；7、磺胺甲氧哒嗪；8、磺胺氯哒嗪；9、磺胺甲噁唑；10、磺胺二甲基异噁唑；11、磺胺间二甲氧嘧啶；12、磺胺喹噁啉)

2.3 线性范围

将 0.5 µg/L、1 µg/L、5 µg/L、10 µg/L、50 µg/L 和 100 µg/L 不同浓度的混合标准工作液按 1.2 中的分析条件进行测定，外标法定量。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制校准曲线如图 26~37 所示；所得校准曲线线性关系良好，线性方程及相关系数见表 3。

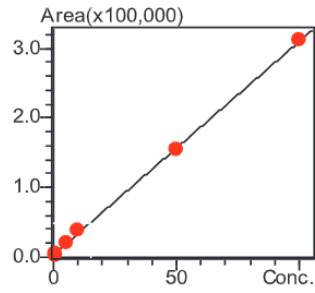


图 26. 磺胺醋酰的校准曲线

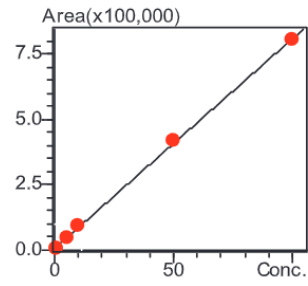


图 27. 磺胺嘧啶的校准曲线

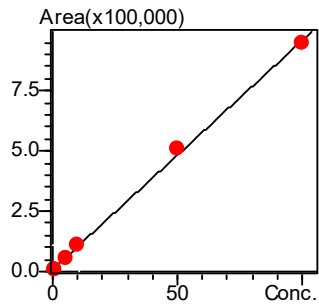


图 28. 磺胺噻唑的校准曲线

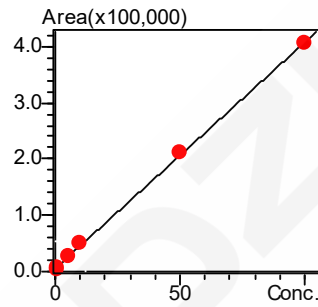


图 29. 磺胺吡啶的校准曲线

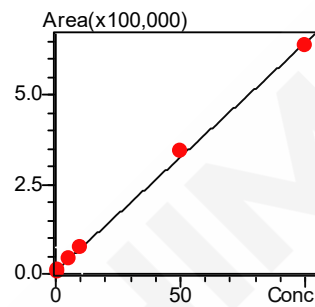


图 30. 磺胺甲基嘧啶的校准曲线

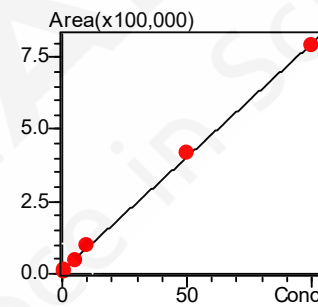


图 31. 磺胺二甲嘧啶的校准曲线

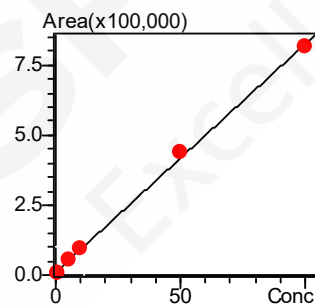


图 32. 磺胺甲氧哒嗪的校准曲线

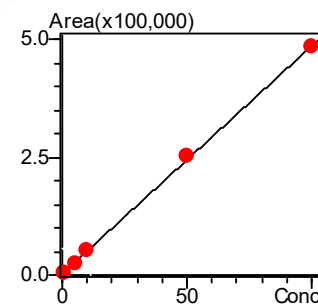


图 33. 磺胺氯哒嗪的校准曲线

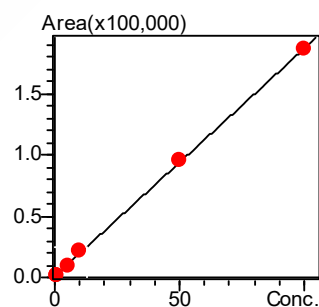


图 34. 磺胺甲噁唑的校准曲线

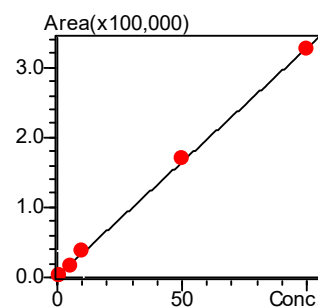


图 35. 磺胺二甲基异噁唑的校准曲线

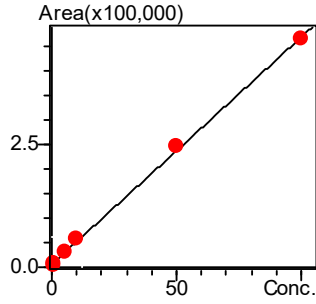


图 36. 磺胺间二甲氧嘧啶的校准曲线

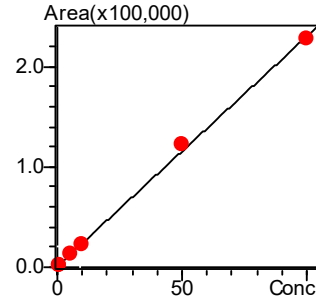


图 37. 磺胺喹噁啉的校准曲线

表 3. 校准曲线参数

No.	名称	校准曲线	线性范围 (μg/L)	相关系数 r
1	磺胺醋酰	$Y = (3061.68)X + (3718.98)$	0.5~100	0.9996
2	磺胺嘧啶	$Y = (8031.87)X + (6423.65)$	0.5~100	0.9997
3	磺胺噻唑	$Y = (9490.25)X + (8972.01)$	0.5~100	0.9993
4	磺胺吡啶	$Y = (4022.92)X + (5243.83)$	0.5~100	0.9996
5	磺胺甲基嘧啶	$Y = (6370.07)X + (7407.14)$	0.5~100	0.9993
6	磺胺二甲嘧啶	$Y = (7869.28)X + (11010.3)$	0.5~100	0.9993
7	磺胺甲氧哒嗪	$Y = (8156.44)X + (9987.91)$	0.5~100	0.9992
8	磺胺氯哒嗪	$Y = (4848.19)X + (2650.69)$	0.5~100	0.9998
9	磺胺甲噁唑	$Y = (1859.52)X + (988.441)$	0.5~100	0.9999
10	磺胺二甲基异噁唑	$Y = (3253.93)X + (2022.74)$	0.5~100	0.9998
11	磺胺间二甲氧嘧啶	$Y = (4633.31)X + (5730.41)$	0.5~100	0.9995
12	磺胺喹噁啉	$Y = (2287.45)X + (1074.47)$	0.5~100	0.9993

2.4 精密度实验

对不同浓度混合标准工作液连续测定 6 次，考察仪器的精密度，保留时间和峰面积的重复性结果如表 4 所示。结果显示：不同浓度标准品保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.027%~0.590%和 1.173%~5.140%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% (5 μg/L)		RSD% (10 μg/L)		RSD% (50 μg/L)	
	R.T.	Area	R.T.	Area	R.T.	Area
磺胺醋酰	0.483	4.897	0.495	3.907	0.303	3.017
磺胺嘧啶	0.574	2.795	0.590	3.993	0.302	2.964
磺胺噻唑	0.579	4.169	0.160	3.489	0.336	3.102
磺胺吡啶	0.535	4.200	0.125	3.133	0.145	2.777
磺胺甲基嘧啶	0.396	4.523	0.131	2.273	0.147	2.195
磺胺二甲嘧啶	0.109	4.874	0.094	1.859	0.121	2.678
磺胺甲氧哒嗪	0.234	4.366	0.142	3.979	0.113	1.173
磺胺氯哒嗪	0.243	4.945	0.129	1.973	0.090	3.325
磺胺甲噁唑	0.176	3.726	0.133	3.961	0.052	2.785
磺胺二甲基异噁唑	0.161	4.755	0.118	3.911	0.051	2.401
磺胺间二甲氧嘧啶	0.136	3.429	0.090	2.922	0.027	2.749
磺胺喹噁啉	0.155	5.140	0.068	5.034	0.050	3.635

2.5 灵敏度实验

为了考察仪器灵敏度，配制浓度为1.0 µg/L测试样品7份，平行进样7次分析结果，色谱图如图38所示。由7次进样测定的标准偏差(S)计算出检测限和最低定量浓度，此时检出限MDL=3.14×S，定量下限LOQ=4×MDL。测定结果如表5所示。

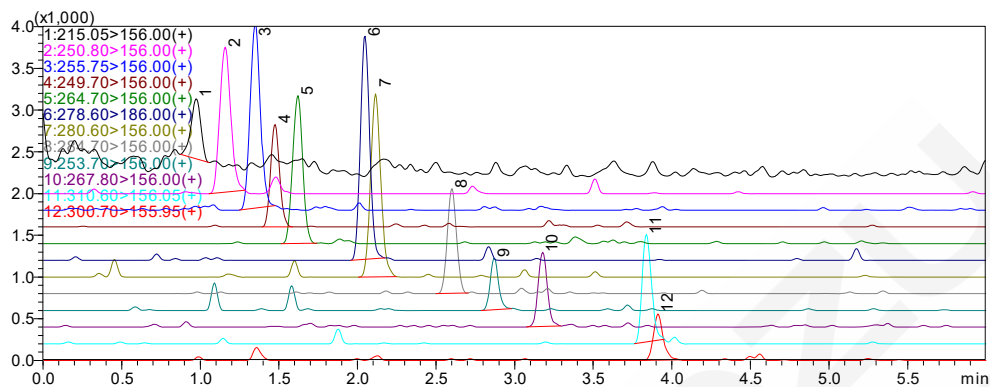


图 38. 测试样品(1.0 µg/L)的MRM 色谱图

(1、磺胺醋酰；2、磺胺嘧啶；3、磺胺噻唑；4、磺胺吡啶；5、磺胺甲基嘧啶；6、磺胺二甲嘧啶；7、磺胺甲氧哒嗪；8、磺胺氯哒嗪；9、磺胺甲噁唑；10、磺胺二甲基异噁唑；11、磺胺间二甲氧嘧啶；12、磺胺喹噁啉)

表 5. 磺胺类药物检出限和定量下限

No.	名称	标准偏差(S)	检出限(µg/L)	定量下限(µg/L)
1	磺胺醋酰	0.047	0.147	0.589
2	磺胺嘧啶	0.065	0.203	0.812
3	磺胺噻唑	0.065	0.204	0.816
4	磺胺吡啶	0.022	0.070	0.282
5	磺胺甲基嘧啶	0.017	0.054	0.216
6	磺胺二甲嘧啶	0.041	0.127	0.510
7	磺胺甲氧哒嗪	0.055	0.172	0.689
8	磺胺氯哒嗪	0.095	0.298	1.191
9	磺胺甲噁唑	0.136	0.427	1.707
10	磺胺二甲基异噁唑	0.078	0.245	0.979
11	磺胺间二甲氧嘧啶	0.018	0.058	0.230
12	磺胺喹噁啉	0.060	0.188	0.751

2.6 回收率实验

以地表水为待测样品，检测12种磺胺类药物。在地表水样中有检出部分磺胺类药物，色谱图如图39。为了研究该前处理方法对不同浓度水样的提取效率，以500 mL水样为研究对象，加入12种磺胺类药物标准物质，使最终浓度为0.02 µg/L，加标色谱图如图40所示。地表水中磺胺类药物检测与加标回收率结果见表6。

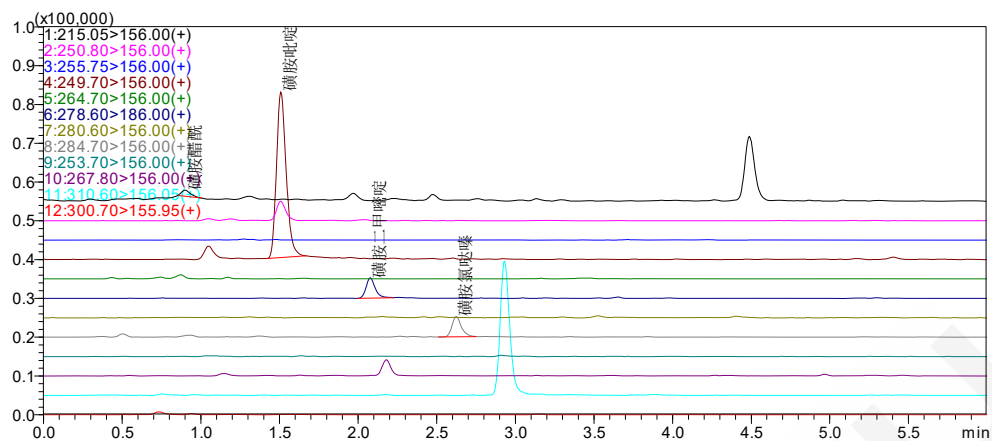


图 39. 地表水样的MRM 色谱图

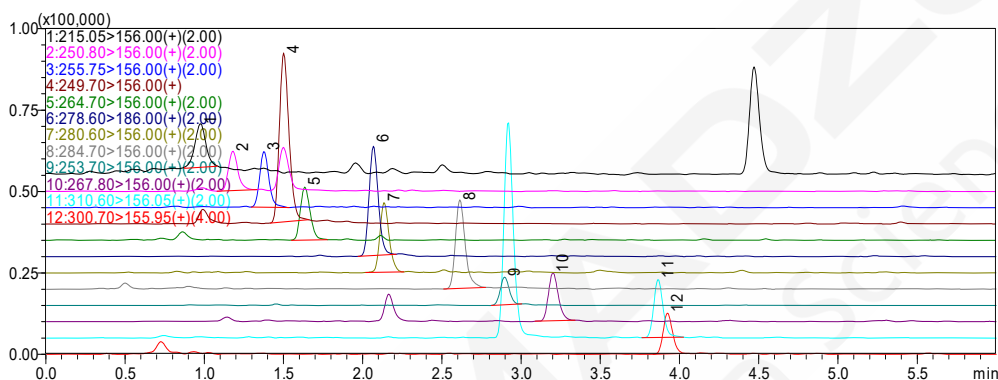


图 40. 地表水样加标(0.02 µg/L)的MRM 色谱图

(1、磺胺醋酰；2、磺胺嘧啶；3、磺胺噻唑；4、磺胺吡啶；5、磺胺甲基嘧啶；6、磺胺二甲嘧啶；7、磺胺甲氧哒嗪；8、磺胺氯哒嗪；9、磺胺甲噁唑；10、磺胺二甲基异噁唑；11、磺胺间二甲氧嘧啶；12、磺胺喹噁啉)

表 6. 地表水中磺胺类药物检测与加标回收率结果

No.	名称	地表水检测浓度(ng/L)	样品加标浓度(µg/L)	实测浓度(µg/L)	回收率(%)
1	磺胺醋酰	5.67	0.02	9.06	62.2
2	磺胺嘧啶	N.D.	0.02	3.05	30.5
3	磺胺噻唑	N.D.	0.02	3.01	30.1
4	磺胺吡啶	89.12	0.02	56.76	122.1
5	磺胺甲基嘧啶	N.D.	0.02	4.17	41.7
6	磺胺二甲嘧啶	2.44	0.02	7.19	59.7
7	磺胺甲氧哒嗪	N.D.	0.02	4.02	40.2
8	磺胺氯哒嗪	8.18	0.02	11.40	73.1
9	磺胺甲噁唑	N.D.	0.02	8.45	84.5
10	磺胺二甲基异噁唑	N.D.	0.02	8.54	85.4
11	磺胺间二甲氧嘧啶	N.D.	0.02	6.36	63.6
12	磺胺喹噁啉	N.D.	0.02	5.13	51.3

注：N.D.表示未检出

3. 结论

本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用测定地表水中的 12 种磺胺类药物残留量的检测方法。该方法在 6 min 之内完成 12 种目标物的分离分析，且线性范围宽，校准曲线的相关系数均在 0.999 以上。对 5 $\mu\text{g/L}$ 、10 $\mu\text{g/L}$ 和 50 $\mu\text{g/L}$ 混合标准溶液进行精密度实验，连续 6 次进样保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.027% ~ 0.590% 和 1.173% ~ 5.140% 之间，仪器精密度良好。该方法具有分析速度快、灵敏高的特点，适合大规模环境水体磺胺类药物污染现状的调研工作。



4.4.4 微塑料 (MPs)

岛津红外显微镜定性分析土壤中的微塑料

摘要: 红外显微镜可以对常规无法测试的微小样品进行测试, 非常适合微塑料定性分析。本文参考中华人民共和国国家生态环境标准 HJXXX-20XX 《土壤和沉积物 微塑料的测定 傅立叶变换显微红外光谱仪 (报批稿)》, 使用岛津自动化的高性能红外显微镜 AIM-9000 对土壤中的微塑料进行了定性分析, 为土壤微塑料组分鉴定提供有力支持。

关键词: 微塑料 土壤 红外显微镜

研究显示, 暴露在自然界中的大块塑料, 在紫外线照射、海浪拍打、化学侵蚀等物理和化学因素作用下, 会层层分解, 由大变小, 由小变微, 从而形成了环境中的微塑料。最终, 不同来源的微塑料进入海洋, 或悬浮在海水中, 或沉积到海底融入沉积物中, 使得土壤环境和沉积物成为微塑料环境汇集的地方。作为一种新型环境污染物, 微塑料可在土壤中存在数年到数百年, 并在物理、化学与生物等多因素的相互作用下, 发生不同尺度的迁移、转化, 对土壤理化性质、微生物群落、土壤动植物生长等产生不利影响, 损害土壤健康, 影响农业生产和农产品质量, 对食品安全和人体健康构成潜在威胁。因此, 快速、高效地检测微塑料对于了解它的毒理和生态影响至关重要。

本文参考中华人民共和国国家生态环境标准 HJXXX-20XX 《土壤和沉积物 微塑料的测定 傅立叶变换显微红外光谱仪 (报批稿)》, 使用岛津自动化的高性能红外显微镜 AIM-9000 对土壤中的微塑料进行了定性分析, 为土壤微塑料组分鉴定提供有力支持。

1. 实验部分

1.1 原理

土壤样品经碘化钠浮选、芬顿试剂消解、密度分离后提取。分离提取后的待测样品在体视显微镜下观测尺寸、形态、颜色等物理特征, 使用傅立叶变换显微红外光谱仪检测成分。

1.2 仪器

岛津 AIM-9000 红外显微镜



图 1. 岛津红外显微镜系统 AIM-9000

1.3 测试条件

波长范围: $4000\sim 700\text{ cm}^{-1}$

扫描次数: 50

分辨率: 8 cm^{-1}

切趾函数: Happ-Genzel

1.4 样品

土壤样品

1.5 样品的采集和制备

按照HJ/T 166-2004的相关规定进行样品采集。采集的样品宜用铝箔自封袋保存。除去样品中的异物(枝棒、叶片、石子等),按照HJ/T 166-2004的相关规定进行样品风干。样品风干后,采用陶瓷研磨杵或木锤将土壤样品压碎至全部通过5 mm不锈钢土壤筛,混匀后的样品装于铝箔自封袋中,样品一份用于测定干物质含量,另一份用于制备试样。

1.6 样品前处理

按照 HJXXX-20XX 《土壤和沉积物 微塑料的测定 傅立叶变换显微红外光谱仪(报批稿)》中 7.4 样品分离提取部分,分别对样品进行浮选、过滤、消解、密度分离、过滤收集。

1.7 测试

将收集到的疑似微塑料的目标物,随机挑取三个,使用傅立叶变换显微红外光谱仪进行化学成分鉴定,将检测目标物的红外光谱图和相应红外光谱谱图库的标准图谱进行一致性比对。

2. 结果与讨论

2.1 1#样品

2.1.1 样品红外显微镜下图片,微米级别尺寸



图 2. 1#样品显微镜下照片

2.1.2 红外谱图

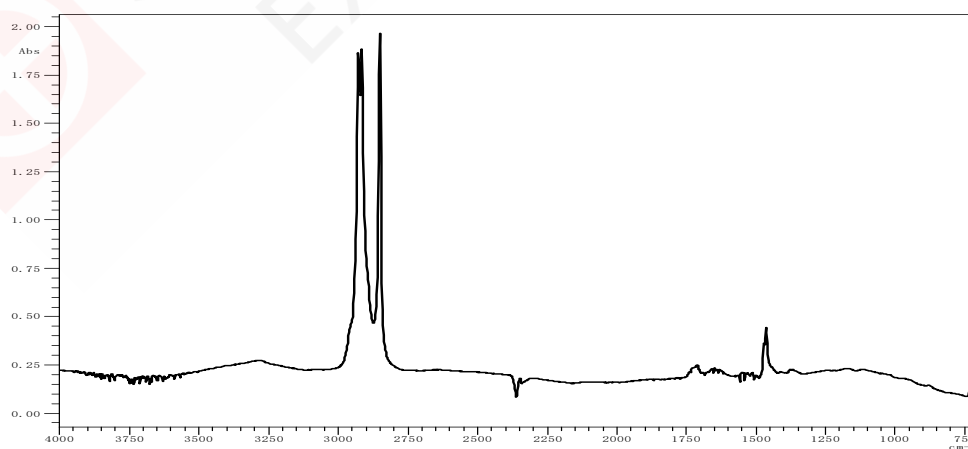


图 3. 1#样品红外谱图

2.1.3 和标准谱图比对

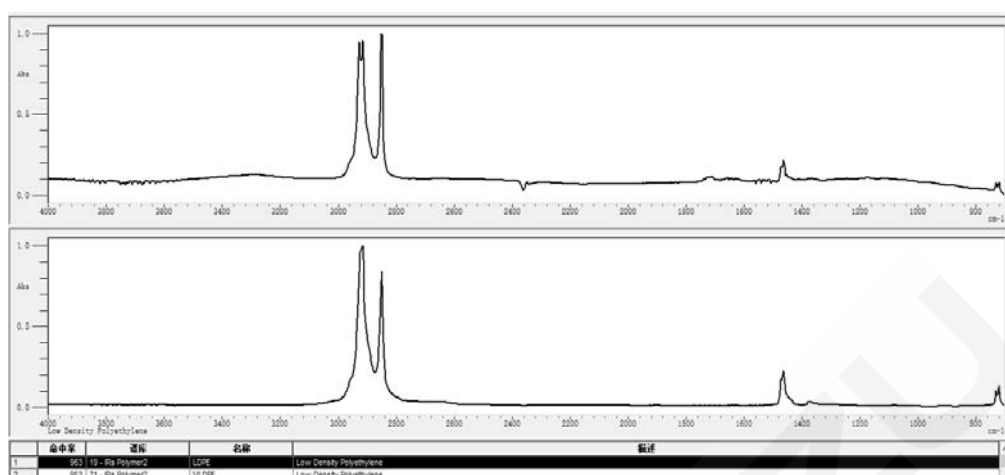


图 4. 1#样品谱图检索结果

土壤中该微塑料主要成分为聚乙烯。

2.2 2#样品

2.2.1 样品红外显微镜下图片，微米级别尺寸

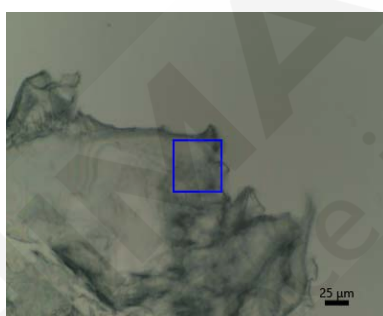


图 5. 2#样品显微镜下照片

2.2.2 红外谱图

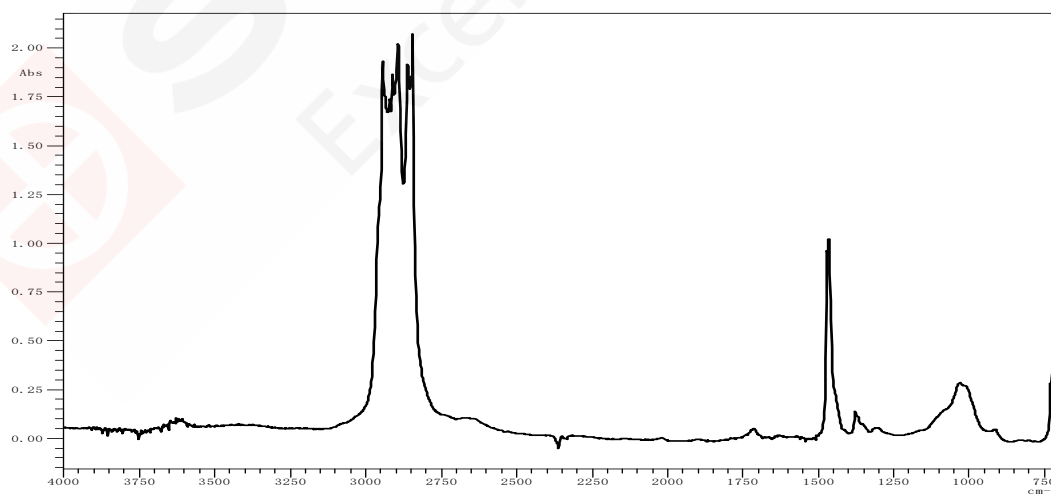


图 6. 2#样品红外谱图

2.2.3 和标准谱图比对

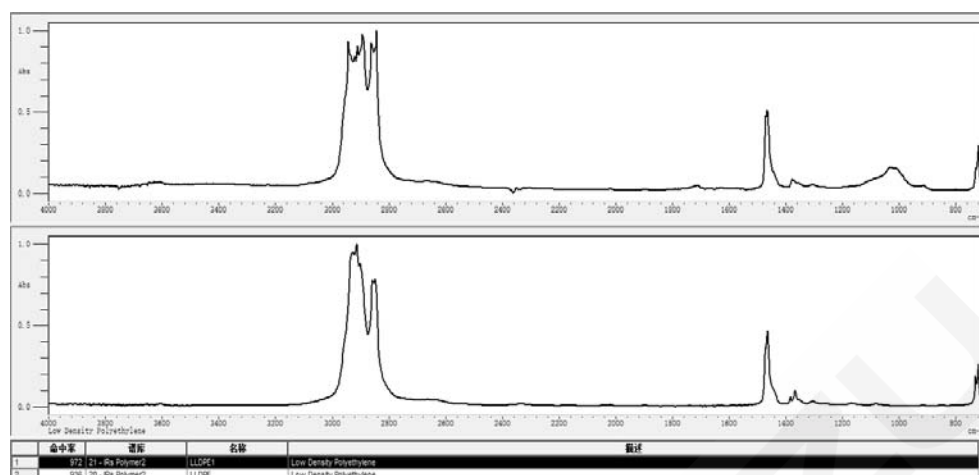


图 7.2#样品谱图检索结果

土壤中该微塑料主要成分为聚乙烯。

2.3 3#样品

2.3.1 样品红外显微镜下图片，微米级别尺寸



图 8.3#样品显微镜下图片

2.3.2 红外谱图

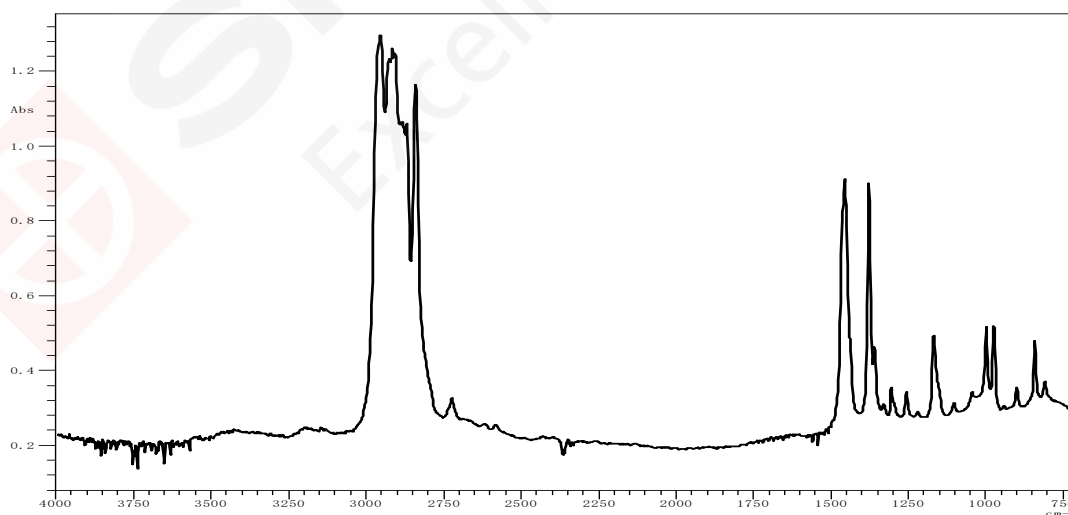


图 9.3#样品红外谱图

2.3.3 和标准谱图比对

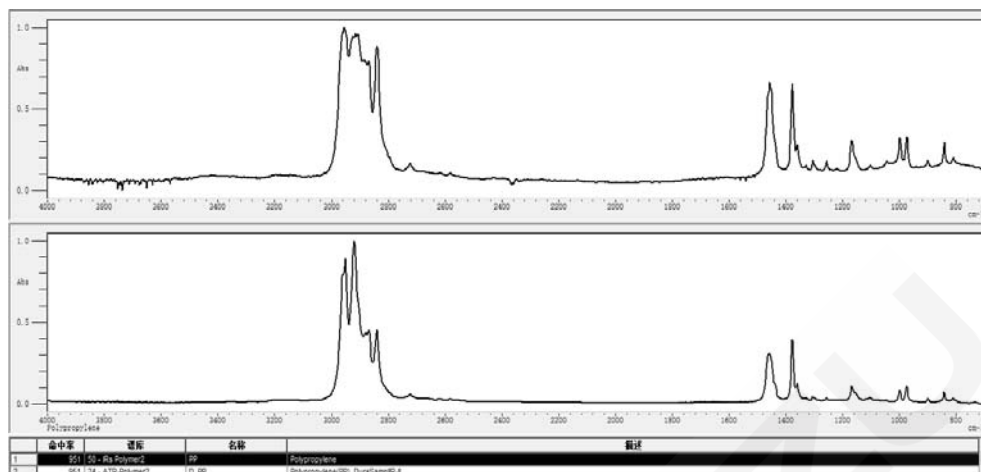


图 10.3#样品谱图检索结果

土壤中该微塑料主要成分为聚丙烯。

2.4 结果讨论

土壤样品参考标准处理完成之后，随机挑取三个收集的疑似微塑料，使用岛津全自动红外显微镜系统 AIM-9000 进行测定，结果表明该土壤中随机选取的三个微塑料分别为聚乙烯、聚乙烯和聚丙烯。

3. 结论

微塑料是一种全球性的环境污染物，它们不仅存在于水相环境中，也广泛分布于土壤环境中，土壤中的微塑料可能会对土壤质量、作物生长、土壤生物等产生不利的影响。快速、高效地检测微塑料对于了解它的毒理和生态影响至关重要。岛津自动化的高性能红外显微镜 AIM-9000 检测出该土壤样品中微塑料含有聚乙烯和聚丙烯，对土壤中微塑料组分鉴定提供有力科学数据支撑。

利用加热老化塑料谱库对微塑料进行定性分析

摘要：傅立叶变换红外光谱仪被广泛应用于河流排放的塑料的定性分析等，但是环境中很多的微塑料因为紫外线照射而出现老化变化，使用FTIR的标准数据库分析时，可能无法完全匹配。本文使用岛津FTIR和加热老化的塑料库对微塑料进行了定性分析，可以快速分析老化塑料材质。

关键词：加热老化塑料库 微塑料 定性分析

我们将大小为几微米到5毫米的微小塑料称为微塑料。近年来，微塑料作为可能对沿岸以及海洋的生态系统造成不良影响，进而对人类健康造成潜在影响的海洋环境问题，已经成为世界性的课题。为了保护地球环境，需要尽快采取应对措施，在确定微塑料的来源、研究改善措施的过程中，需要使用各种分析手段。

微塑料可以分为一次微塑料和二次微塑料两种。一次微塑料是指在工业用研磨剂、洗涤剂中作为原料使用的塑料，常用的材质有聚乙烯（PE）、聚丙烯（PP）。二次微塑料是指大块塑料产品因为紫外线照射等外界因素影响而变成5mm以下大小的塑料，涉及多种塑料。

本文使用岛津FTIR和加热老化的塑料库对微塑料进行了定性分析，快速分析老化塑料材质。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津小巧型 IRSpirit 傅立叶变换红外光谱仪和金刚石晶体 ATR 附件



图 1. IRSpirit 和 ATR 附件的外观

1.2 测试条件

波长范围：4000~700 cm^{-1}

分辨率：4 cm^{-1}

扫描次数：40

切趾函数：Happ-Genzel

检测器：DLATGS

1.3 测试样品

在海岸采集的形状不同，颜色各异的微塑料



图 2. 在海岸采集的微塑料

1.4 加热老化塑料库的建立

加热老化塑料数据库收录了13种塑料的未加热和在200°C~400°C条件下加热老化的数据。由热或者光能引起碳氢键的氢解离，形成碳自由基开始，塑料便开始老化。当氧与自由基反应时，在一个链反应中，形成额外的自由基和离解，并通过成对的自由基之间的键合形成惰性物质。伴随着分子的分裂和交联，塑料老化。紫外线老化和热老化进度方面存在较大的差异，但影响老化进度的因素基本相同。在红外光谱中出现的变化通常也是相同的，因此热老化塑料数据库很多情况下可以用于鉴定紫外线老化的微塑料。

图 3 所示为用紫外线照射过的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS) 树脂的红外光谱图，图 4 所示为加热过的 ABS 树脂的红外光谱图。可以看到，无论哪种方式老化，ABS 树脂红外光谱图都会出现 OH 基团和 C=O 基团的伸缩振动的峰，表明该树脂因为紫外线或加热而发生了氧化老化。

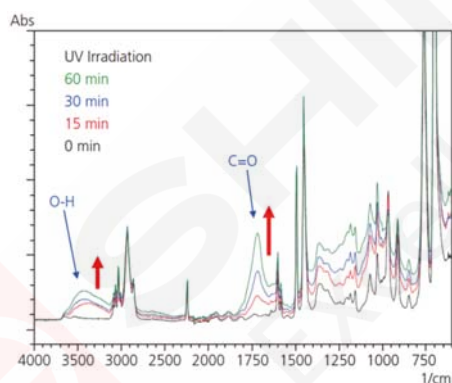


图 3. 紫外线照射过的 ABS 树脂的红外光谱图



图 4. 加热过的 ABS 树脂的红外光谱图

2. 测定结果

在从海岸采集的微塑料中，测定了大小为5mm以下的样品。样品图像和测定结果如图5、6所示。在图5的白色微塑料中，从加热老化塑料数据库中发现了在200°C条件下加热4小时的聚丙烯 (PP)，在图6的红色微塑料发现了在200°C条件下加热2小时的聚乙烯 (PE)。可以推断两种微塑料均由紫外线照射导致的氧化老化。

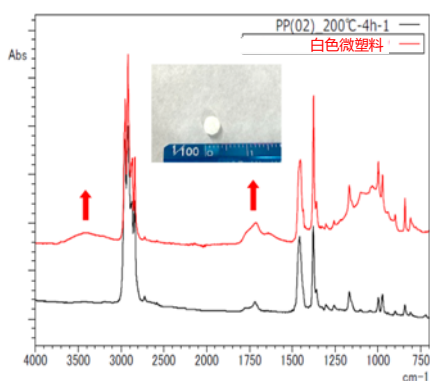


图 5. 白色微塑料数据库检索结果

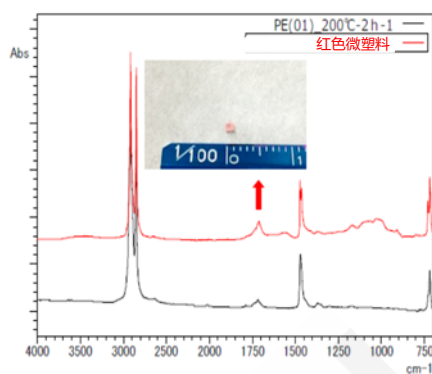


图 6. 红色微塑料数据库检索结果

3. 结论

使用岛津小巧型傅立叶变换红外光谱仪IRSpirit测定了在海岸采集的微塑料。采用ATR法可以简便地进行测定。另外，通过使用本公司独有的加热老化塑料数据库，可以迅速鉴定老化的微塑料。如果希望采用更加可靠的方法进行鉴定，建议测定通过照射紫外线使之老化的塑料，并和实际样品进行比较。

4. 参考文献

- [1] 山野井博. (2007) 《高分子材料的老化、变色机制及其稳定化技术》材料寿命学会刊物, 19 (3), 103~108
- [2] 冲庆雄. (1973) 《塑料材料的老化》金属表面技术, 24 (4), 229~238.

红外拉曼一体式显微镜对紫外线降解塑料的评价

在拉曼光谱中，散射强度与激发波长的四次方成反比（瑞利散射定律）。因此，拉曼信号强度取决于激光器的波长。通常使用较短的波长获取更强的信号强度，但也可能导致荧光。样品吸收了来自短波激光器的紫外可见光时产生的荧光可以掩盖较弱的拉曼信号。在这种情况下，诱导较少荧光的长波激光器可以减少荧光的影响。AIRsight 红外拉曼一体式显微镜（见图 1）有 532 nm 和 785 nm 激光器作为标准配置，用户可以选择最适合样品的激光波长。本文介绍了 AIRsight 使用拉曼的两种激光器评估紫外线降解塑料的测量结果。当通过 FTIR 光谱法进行评价时，已知塑料因 UV 辐照而受损时，塑料的光谱形状会发生改变。

1. 实验部分

1.1 实验仪器



图 1. IRTracer-100 (左) 和 AIRsight (右)

1.2 实验条件

仪器	IRTracer-100、AIRsight	仪器	RF-6000
测定次数	10	激发波长	532 nm/380 nm
曝光时间	5 sec	荧光波长范围	545~700 nm/400~700 nm
物镜	50x	采样间隔	1.0 nm
激发波长	532 nm, 785 nm	扫描速度	600 nm/min
检测器	CCD	狭缝宽	Ex 3.0 nm, Em 5.0 nm
		灵敏度	低

1.3 样品

本次测量所用塑料为尼龙（聚酰胺：PA）、聚乙烯（PE）和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物（ABS）。图 2 显示了 UV 辐照前（未辐照）和 UV 辐照后的测量样品。

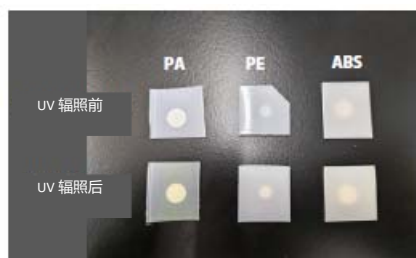


图 2. 样品照片

2. 测定结果

2.1 PA 测定结果

图 3 显示了 532 nm 和 785 nm 激光条件下辐照前的 PA 样品的拉曼光谱。尽管 532 nm 激光条件下仍可识别出信号峰（图 3 中的黑线），但由于荧光的影响，基线略微升高。相比之下，使用 785 nm 激光获得的光谱（图 3 中的红线）中，基线没有升高。值得注意的是，与 785 nm 激光相比，使用 532 nm 激光可以测量更宽范围的波数，在 4000-3000 cm^{-1} 波数范围内产生信号的羟基 (-OH)、亚氨基 (-NH) 和氨基 (-NH₂) 能够检测到。

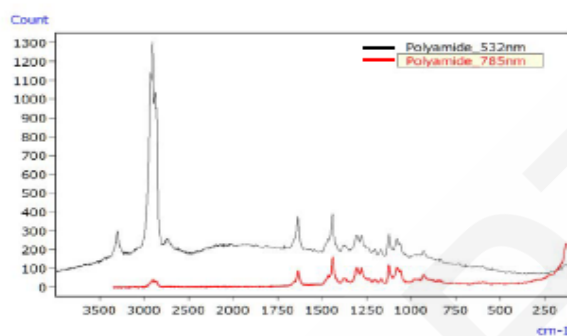


图 3. 辐照前 PA 的拉曼光谱

图 4 显示了 532 nm（黑线）和 785 nm（红线）激光条件下辐照后的 PA 样品的拉曼光谱。受荧光的影响，532 nm 激光条件下产生了非常高的基线，信号峰难以辨别。相比之下，使用 785 nm 激光获得的光谱中几乎没有受荧光的影响，并且具有易于识别的信号峰。

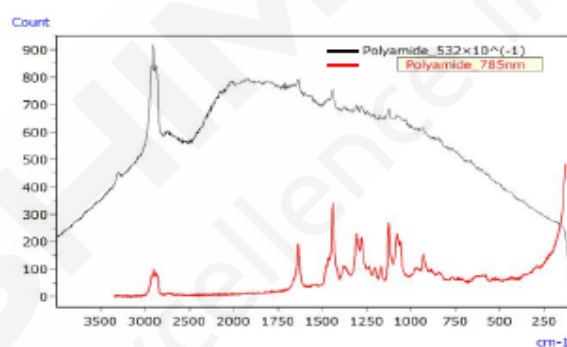


图 4. 辐照后 PA 的拉曼光谱 (532 nm 数据除以 10)

2.2 PE 测定结果

图 5 显示了 532 nm 和 785 nm 激光条件下辐照前 PE 样品的拉曼光谱。两种激光器测试的谱图基线均未升高，并都有可识别的信号峰。

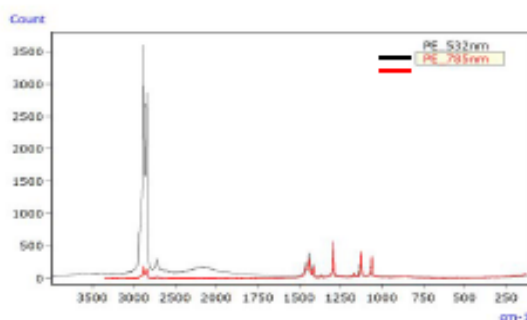


图 5. 辐照前 PE 的拉曼光谱

图 6 显示了 532 nm 和 785 nm 激光条件下辐照后的 PE 样品的拉曼光谱。由于受荧光的影响，两种激

光器均产生了基线升高的光谱。在这种情况下，可设置光漂白降低荧光。

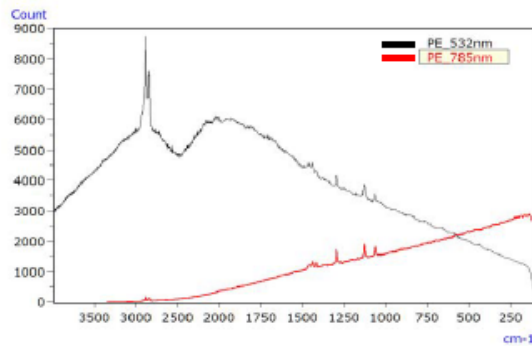


图 6. 辐照后 PE 的拉曼光谱

图 7 显示了图 6 中的拉曼光谱以及在光漂白时间为 180 秒条件下进行相同分析后记录的拉曼光谱。表面可以通过设定光漂白时间来减少荧光的影响。

* 在信号测量开始前，设置漂白时间。

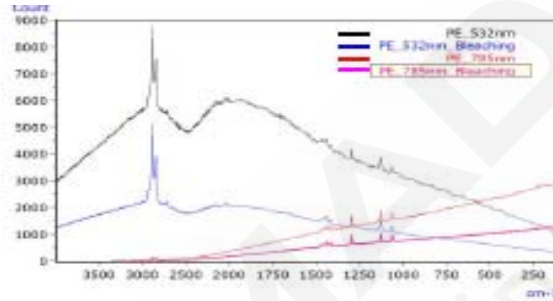


图 7. 辐照后 PE 的拉曼光谱 (光漂白: 180 秒)

2.3 ABS 测定结果

图 8 显示了 532 nm 和 785 nm 激光条件下辐照前 ABS 样品的拉曼光谱。532 nm 激光条件下获得的拉曼光谱受荧光影响明显，信号峰难以辨别。

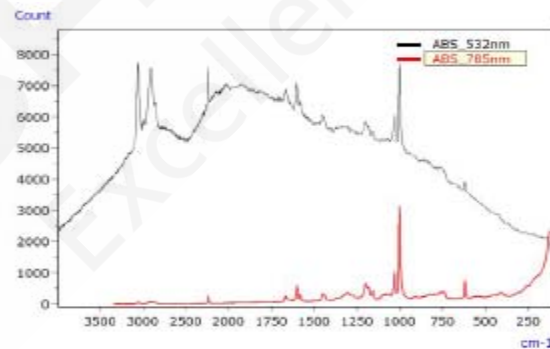


图 8. 辐照前 ABS 的拉曼光谱

图 9 显示了 532 nm 和 785 nm 激光条件下辐照后 ABS 样品的拉曼光谱。与 PE 一样，通过设定光漂白时间减少荧光的影响。

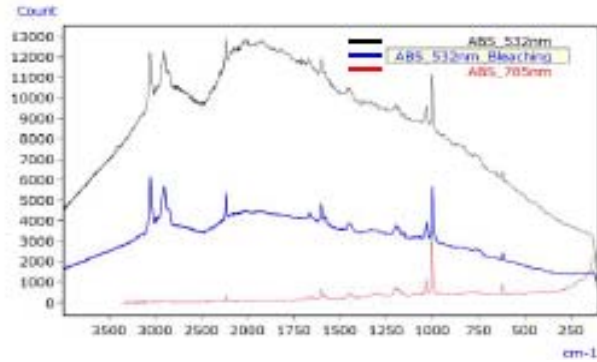


图 9. UV 辐照后 ABS 的拉曼光谱

辐照前和辐照后的 ABS 样品在 532 nm 激发时均有荧光影响，因此使用荧光分光光度计（Shimadzu RF-6000）测试样品的荧光光谱（见图 10）。采用表 2 所示的测定条件进行荧光光谱分析。

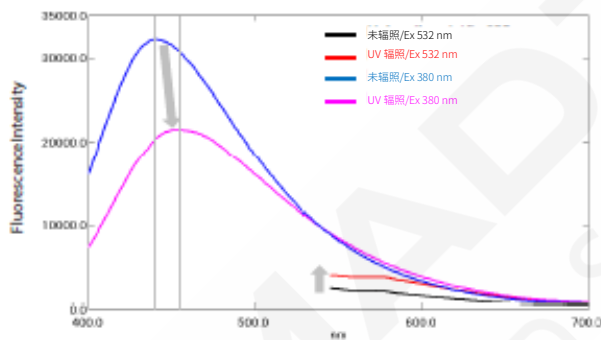


图 10. ABS 的荧光光谱

此处未给出 3D 光谱测试结果，但是 3D 结果表明，ABS 用 380 nm 激发时发出高强度荧光。荧光光谱结果也与拉曼数据一致，即 ABS 在 532 nm 激发时发射荧光。此外，紫外线降解 ABS 的荧光光谱数据显示在 380 nm 激发波长下，与辐照前 ABS 相比荧光峰强度降低；荧光峰向较长波长移动；在 532 nm 激发波长下，与辐照前 ABS 相比，荧光峰强度增加。

3. 结论

本报告使用 AIRsight 红外拉曼一体式显微镜 532 nm 和 785 nm 激光测量了三种塑料。测量表明，与 532 nm 激光相比，使用 785 nm 激光时荧光对信号数据的影响降低，并且也可以通过设定光漂白时间来减少荧光的影响。AIRsight 有两个激光器作为标准配置，用户可以根据样品和目标波数范围选择最适合的激光器。

使用红外拉曼一体式显微镜测试微塑料成分和尺寸

河流和海洋的微塑料污染在全球范围内不断扩大，对生物造成的影响令人担忧。近年来，对海洋进行了监控调查及研究，获取了世界很多国家的微塑料分布情况及其他科学问题。排放至环境中的塑料暴露在紫外线、风、雨中，以及受到物理摩擦而变得脆弱，破碎之后变得更加细小，形成微塑料（上述微塑料称为次级微塑料）。

关键词：加热老化塑料库 微塑料 定性分析 尺寸

通常情况下，评价微塑料的项目包含观察外观、测量个数、尺寸以及鉴别材质等。在这些评价项目中，鉴别材质是确定产生微塑料来源的主要项目之一，由于微塑料尺寸逐年减小，需要选择适当的分析设备。不同尺寸的微塑料分析方法如图 1 所示。显微拉曼光谱法可测定比显微红外光谱法更小的尺寸，相比热裂解气相色谱质谱分析法更简单。

本文介绍的 AIRSight 红外拉曼显微镜是一款在红外显微镜内部加入拉曼组件的全新显微镜。红外拉曼显微镜可以在不移动样品的情况下，使用同一台仪器获得样品同一位置的红外光谱和拉曼光谱。本文将介绍使用 AIRSight 测定环境中微塑料的应用。

1. 实验部分

1.1 仪器



图 1. IRXross (左) 和 AIRSight (右) 的外观

1.2 测试条件

设备: IRXross、AIRSight

红外光谱测定		拉曼光谱测定	
分辨率	8 cm ⁻¹	扫描次数	40
扫描次数	30	曝光时间	5.0 sec
切趾函数	Happ-Genzel	物镜	100 倍
光圈大小	25 μm	激发波长	785 nm
检测器	T2SL	检测器	CCD

1.3 测试样品

水中的微塑料通过 PTFE（聚四氟乙烯）滤纸过滤并收集在滤纸上（PTFE 仅在 1200 cm⁻¹附近有红外吸收，微塑料可直接收集在滤纸上，利用透射法测定）。将收集在滤纸上的微塑料放置于红外拉曼显微镜

AIRsight 的载物台，进行了红外测定及拉曼测定。使用红外测定及拉曼测定用物镜拍摄的滤纸上微塑料图像如图 3 所示。本文共测定了 3 个不同尺寸的微塑料(a)、(b)、(c)。

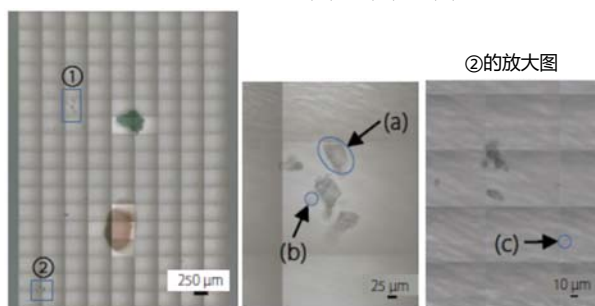


图 2. 使用物镜拍摄的微塑料图像

2. 测定结果

2.1 红外测试结果

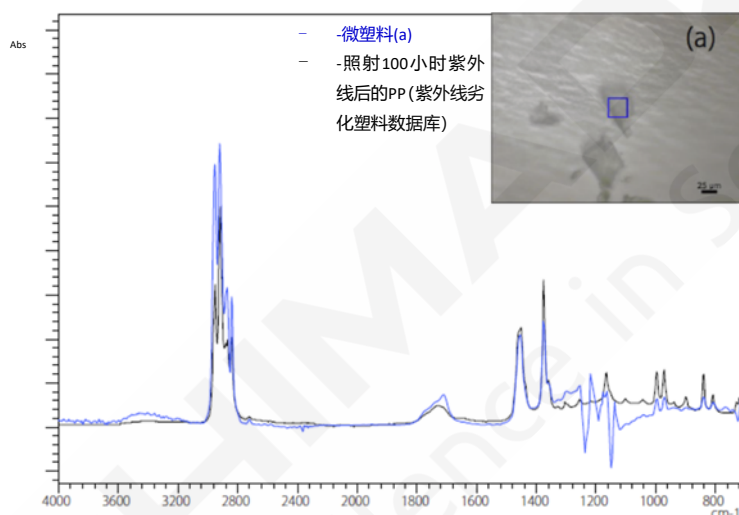


图 3. 滤纸上微塑料(a)的红外光谱

利用红外显微透射法测定收集在滤纸上的微塑料(a)，微塑料(a)与紫外线照射 100 小时后的 PP（聚丙烯）具有类似的光谱。1200 cm^{-1} 附近的噪声是滤纸材料 PTFE 的吸收产生的。

2.2 拉曼测试结果

拉曼显微镜可以测试红外显微镜无法测试的微小样品。拉曼光谱法通常在 532 nm 激发波长下进行测定，此处拉曼散射很强，虽然可以获得足够的谱峰强度，但是测定可以产生荧光的样品时会受到荧光的影响，导致基线上升，难以获得良好的数据。已知许多受紫外线照射老化的微塑料会在 532 nm 激发波长下产生荧光，因此本文在 785 nm 激发波长下进行了测定。在 785 nm 激发波长进行测定时，与在 532 nm 激发波长进行测定时相比，785 nm 测定具有更短的波数范围，具有受到荧光影响小的优点。

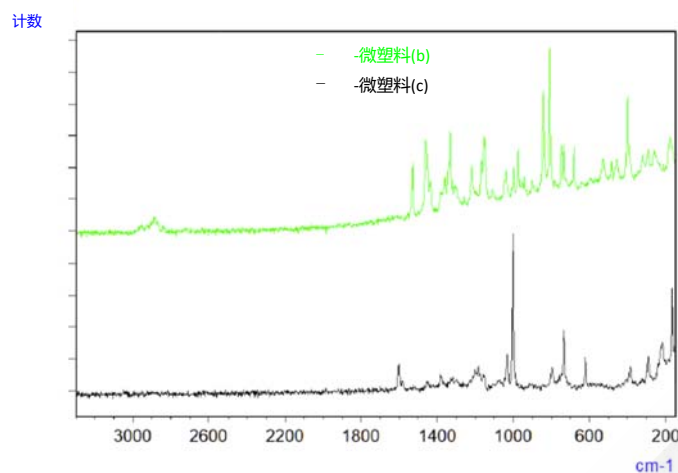


图 4. 滤纸上微塑料(b)及(c)的拉曼光谱

此处虽未标注检索结果，但根据得到的拉曼光谱，可知微塑料(b)为 PE（聚乙烯），微塑料(c)为 PS（聚苯乙烯）。

2.3 长度测量功能

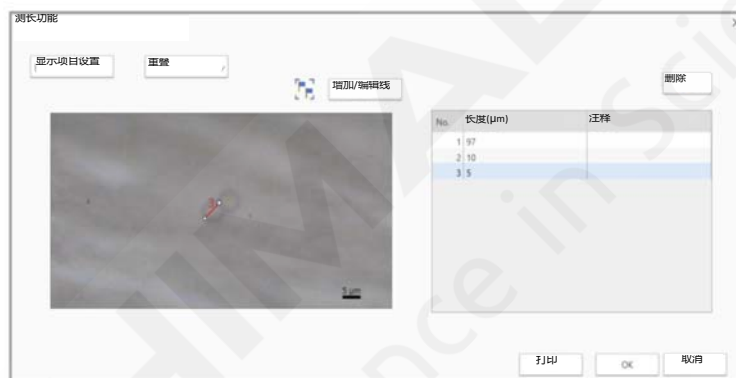


图 5. 长度测量功能的操作界面

使用测定的微塑料图像介绍 AIRSight 软件 AMsolution 的新功能，即长度测量功能。针对大视野相机和红外测定及拉曼测定用物镜得到的样品图像，可以设置起点和终点，测量长度。操作界面如图 7 所示。使用本功能，不仅可以获得微塑料的材质信息，还可以获得尺寸信息。本文测定的微塑料(a)、(b)、(c)的长径分别为 97 μm 、10 μm 、5 μm 。

3. 结论

本文使用红外拉曼显微镜 AIRSight，测定了不同尺寸的微塑料，确定了其材质。使用显微红外光谱法可以测定最小 10 μm 的微小微塑料，辅以显微拉曼光谱法，还可以测定显微红外光谱法难以测定的 10 μm 以下的微小样品。此外，针对这些测定结果，使用长度测量功能，不仅可以确定微塑料的材质，还可以获得尺寸信息。

PY-GCMS 及 GC-MS/MS 筛查微塑料中的典型有机污染物

摘要： 微塑料内部及表面含有多种有毒有害化合物，例如多氯联苯（PCBs）、多溴联苯（PBBs）、多环芳烃（PAHs）、邻苯二甲酸酯（PAEs）及有机氯农药（OCPs）等，这些化合物可以被海洋生物摄入并通过食物链富集进入人体。本研究使用丙酮对微塑料样品进行溶解，对于不可溶部分样品，使用 PY-GCMS 筛查其中典型有机污染物；对于可溶部分样品，使用 GC-MS/MS 筛查其中典型有机污染物。方法简单高效，可以快速对微塑料中典型有机污染物进行定性筛查。

关键词： 热裂解仪 气相色谱质谱联用仪 微塑料 有机污染物

研究证明，粒径小于5 mm的微塑料在海洋中普遍存在，且由于其粒径小、可被浮游动物、贝类、鱼类、海鸟和哺乳动物等海洋生物摄食并随食物链迁移。生物摄入微塑料的危害包括对生物体自身的危害和对食物链危害，自身危害主要是与亚致死效应有关的生理影响，影响生殖和个体生长、减弱适应性、内部脏器损伤和替代食物影响营养摄入等。

微塑料中的有毒有害物质主要来自塑料制品生产过程中引入的添加剂及表面吸附的有机污染物。为了使塑料具有一定的特殊物理性质，在生产过程中常加入一些添加剂、如增塑剂、阻燃剂等。其中很多添加剂具有毒性或是内分泌干扰物之一，如PCBs、PAEs、PBDEs等。这些添加剂并不与聚合物分子结合，因此，随着时间的推移，这些物质很可能从微塑料中释放出来，对环境和生物造成危害。

此外，研究证明：环境中的微塑料能与疏水性有机污染物结合，常见的疏水性有机污染物包括有机农药、PCBs、PBDEs和PAHs等。并且，疏水性有机污染物易释放于水体、土壤及沉积物中，随食物链富集对人体造成伤害。

微塑料样品体积小，性状差异大，不便于精确称量并进行复杂的样品前处理工作。本研究使用热裂解-气质联用（PY-GCMS）和气相色谱-三重四极杆质谱仪（GC-MS/MS）分别筛查不溶于有机试剂和溶于有机试剂微塑料样品中重点关注的多氯联苯（PCBs）和多环芳烃（PAHs）两类化合物。方法简单高效，可以快速对微塑料中典型有机污染物进行定性筛查。

1. 实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP2020 NX 气质联用仪

GCMS-TQ8040 NX 气相色谱-三重四极杆质谱联用仪

PY-3030D 热裂解仪

1.2 分析条件

1.2.1 热裂解仪条件

裂解模式：single shot

裂解时间：0.2 min

裂解温度：600°C

Interface 温度：320°C

1.2.2 分析仪器条件

色谱柱：DB-5MS Ultra Inert (30 m×0.25 mm×0.25 μm)

柱温程序：60°C(1 min)_40°C/min_120°C_5°C/min_300°C(3 min)

进样口温度：280℃

载气控制方式：恒定流量

色谱柱流量：1.0 mL/min

进样方式：不分流进样/分流进样

离子化方式：EI

离子源温度：230℃

色谱质谱接口温度：280℃

检测器电压：调谐电压+0.4 kV

采集模式：MRM/SIM，离子信息见表 1

备注：PY-GCMS与GC-MS/MS分析条件中，PY-GCMS采用分流进样模式，分流比为20；GC-MS/MS采用不分流进样模式，其余分析方法参数均完全相同。

2. 样品前处理

实验所用微塑料样品由合作用户提供，样品经清洗、浮选后干燥备用，使用红外显微镜判断确认为微塑料样品。切取约2 mm³体积样品于5 mL丙酮中超声溶解5 min，溶解液过0.22 μm有机滤膜待GC-MS/MS分析；对于不溶于丙酮的样品，将样品使用超纯水清洗后干燥备用，切取约0.5 mg样品使用PY-GCMS分析。

3. 结果与讨论

3.1 目标组分标准溶液谱图

本研究选择 28 种 PCBs 和 16 种 PAHs 为目标组分，使用 DB-5MS Ultra Inert 色谱柱可以对目标组分实现良好分离，且色谱峰型良好，三种目标组分 TIC 图如下：

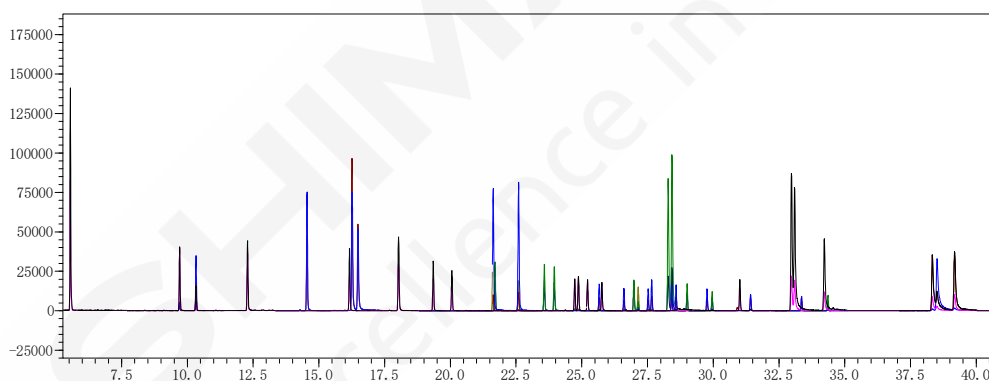


图 1. 28 种 PCBs 和 16 种 PAHs 总离子流图 (50 μg/L)

表 1. 各组分仪器参数信息

No.	化合物	保留时间	GC-MS/MS 离子对信息			GCMS 离子信息		
			目标离子	CE	参考离子	CE	目标离子	参考离子
1	Naphthalene	5.551	128.10>102.10	20	128.10>78.00	20	128.00	126.00
2	Acenaphthylene	9.706	152.10>150.10	28	152.10>126.10	28	152.00	150.00
3	Acenaphthene	10.329	153.10>151.10	28	153.10>127.10	28	153.00	151.00
4	Fluorene	12.389	165.10>163.10	28	165.10>115.10	28	165.00	163.00
5	PCB8	14.656	222.00>152.00	24	224.00>152.00	24	222.00	220.00
6	PCB18	16.279	255.90>186.00	26	257.90>186.00	26	256.00	258.00
7	Phenanthrene	16.373	178.10>176.10	28	178.10>152.10	20	178.00	176.00
8	Anthracene	16.600	178.10>176.10	28	178.10>152.10	20	178.00	176.00
9	PCB28	18.156	255.90>186.00	26	257.90>186.00	26	256.00	258.00
10	PCB52	19.485	289.90>219.90	26	291.90>221.90	26	290.00	292.00
11	PCB44	20.187	289.90>219.90	26	291.90>221.90	26	290.00	292.00
12	Fluoranthene	21.758	202.10>200.10	30	200.10>198.10	30	202.00	200.00

13	PCB66	21.831	289.90>219.90	26	291.90>221.90	26	290.00	292.00
14	PCB101	22.721	323.90>253.90	26	325.90>255.90	26	324.00	326.00
15	Pyrene	22.729	202.10>200.10	30	200.10>198.10	30	202.00	200.00
16	PCB81	23.710	289.90>219.90	26	291.90>221.90	26	290.00	292.00
17	PCB77	24.092	289.90>219.90	26	291.90>221.90	26	290.00	292.00
18	PCB123	24.870	323.90>253.90	26	325.90>255.90	26	324.00	326.00
19	PCB118	25.008	323.90>253.90	26	325.90>255.90	26	324.00	326.00
20	PCB114	25.358	323.90>253.90	26	325.90>255.90	26	324.00	326.00
21	PCB153	25.803	359.90>289.90	28	361.90>291.90	28	360.00	362.00
22	PCB105	25.904	323.90>253.90	26	325.90>255.90	26	324.00	326.00
23	PCB138	26.747	359.90>289.90	28	361.90>291.90	28	360.00	362.00
24	PCB126	27.125	323.90>253.90	26	325.90>255.90	26	324.00	326.00
25	PCB187	27.292	393.80>323.90	28	395.80>325.90	28	394.00	396.00
26	PCB128	27.523	359.90>289.90	28	361.90>291.90	28	360.00	362.00
27	PCB167	27.658	359.90>289.90	28	361.90>291.90	28	360.00	362.00
28	Benzo(a)anthracene	28.430	228.10>226.10	32	226.10>224.10	32	228.00	226.00
29	PCB156	28.583	359.90>289.90	28	361.90>291.90	28	360.00	362.00
30	Chrysene	28.577	228.10>226.10	32	226.10>224.10	32	228.00	226.00
31	PCB157	28.732	359.90>289.90	28	361.90>291.90	28	360.00	362.00
32	PCB180	29.154	393.80>323.90	28	395.80>325.90	28	394.00	396.00
33	PCB169	29.956	359.90>289.90	28	361.90>291.90	28	360.00	362.00
34	PCB170	30.109	393.80>323.90	28	395.80>325.90	28	394.00	396.00
35	PCB189	31.166	393.80>323.90	28	395.80>325.90	28	394.00	396.00
36	PCB195	31.573	427.80>357.80	28	429.80>359.80	28	428.00	430.00
37	Benzo(b)fluoranthene	33.092	252.10>250.10	36	250.10>248.10	36	252.00	250.00
38	Benzo(k)fluoranthene	33.256	252.10>250.10	36	250.10>248.10	36	252.00	250.00
39	PCB207	33.520	461.70>391.80	30	463.70>393.80	30	462.00	464.00
40	Benzo(a)pyrene	34.384	252.10>250.10	32	250.10>248.10	32	252.00	250.00
41	PCB209	34.527	497.70>427.80	30	499.70>429.80	30	498.00	500.00
42	Indeno(1,2,3-cd)pyrene	38.509	276.10>274.10	36	274.10>272.10	36	276.00	274.00
43	Dibenzo(a,h)anthracene	38.673	278.10>276.10	36	276.10>274.10	36	278.00	276.00
44	Benzo(g,h,i)perylene	39.378	276.10>274.10	36	274.10>272.10	36	276.00	274.00

3.2 微塑料样品筛查结果

选取10份微塑料样品，参照前文所述方法使用丙酮溶解，其中有7份样品未能溶于丙酮，使用PY-GCMS对7份样品进行筛查。结果表明：7份样品中PCBs类化合物均未检出、两份样品均检出Phenanthrene(菲)，一份样品检出Acenaphthene(萵)。

使用GC-MS/MS对3份可溶于丙酮样品进行筛查，结果表明：PCBs类化合物均未检出，一份样品检出包括naphthalene (萘)、fluorene(芴)等10种PAHs，一份检出benzo(a)anthracene (苯并(a)萵) 和chrysene(蒽)两种PAHs。

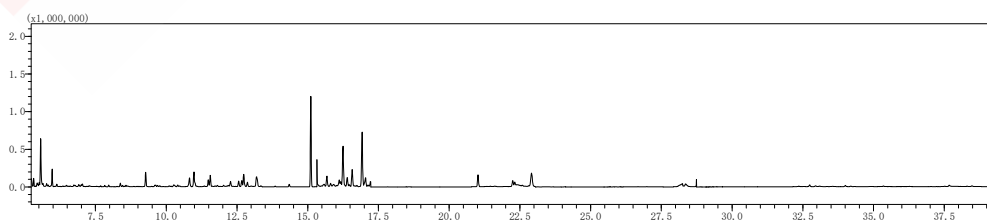


图2. PY-GCMS分析微塑料样品总离子流图

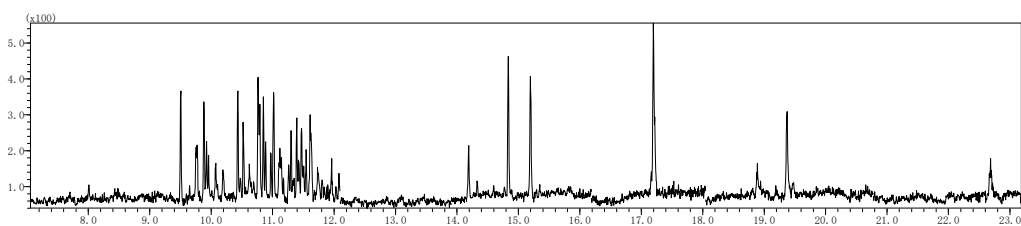


图3. GC-MS/MS分析微塑料样品总离子流图

4. 结论

本研究使用 PY-GCMS 及 GC-MS/MS 对微塑料样品中典型有机污染物进行分析,选择 PCBs 和 PAHs 为目标组分。对于不溶于丙酮的微塑料样品,使用 PY-GCMS 将微塑料裂解导入 GCMS 进行分析;对于可溶于丙酮的微塑料样品,使用 GC-MS/MS 对微塑料样品溶解液进行分析。GC-MS/MS 与 PY-GCMS 结合筛查微塑料中典型有机污染物,方法简单快速,前处理简单,可以用于微塑料中典型有机污染物快速定性筛查。

Py-GCMS 法测定海洋塑料中抗氧化剂和紫外线稳定剂

摘要: 本文采用岛津 Py-GCMS 建立了海洋微塑料中 3 种抗氧化剂和 5 种紫外线稳定剂的筛查方法, 采用 100 mg/kg 固体标准品建立单点校准曲线, 并将 100 mg/kg 标准品重复分析 6 次, 各组分峰面积 RSD 均小于 7%, 重复性良好。筛查分析实际海洋微塑料样品, 部分紫外线稳定剂有检出。

关键词: 热裂解 海洋微塑料 抗氧化剂 紫外线稳定剂

微塑料是指粒径小于 5 mm 的塑料, 其作为海洋环境中一类新型污染物正受到越来越多的关注。海洋中微塑料主要来源于阳光、风浪和海流等作用下的海上塑料垃圾的分解, 其不但会影响藻类生物的光合作用, 还会影响一些海洋生物的产卵量和繁殖能力。此外, 塑料中的有毒添加剂, 如塑化剂、阻燃剂、抗氧化剂、紫外线稳定剂等也会对海洋生物产生复合复兴, 微塑料及其添加剂在生物体内富集并进一步随食物链传递, 从而对海洋生物的生存及人类健康造成严重威胁。

添加剂中苯并三唑类紫外线稳定剂和人工合成的酚类抗氧化剂是使用较为广泛的两类添加剂, 如 UV326、UV327、UV328 等紫外线稳定剂和二丁基羟基甲苯等抗氧化剂。本文利用岛津 Py-GCMS 系统建立了 5 种紫外线稳定剂和 3 种抗氧化剂的热裂解气相色谱质谱测定方法。

1. 实验部分

1.1 仪器

气相色谱-质谱联用仪: GCMS-QP2020 NX

裂解器: PY-3030D

1.2 分析条件

热裂解条件:

炉温程序: 200°C_20°C/min_340°C (2 min)

GCMS 条件:

色谱柱: Rtx-1HT, (15 m×0.25 mm×0.1 μm)

柱温程序: 80°C_20°C/min_300°C(5 min)

分流比: 50:1

载气控制模式: 恒线速度

离子源温度: 230°C

线速度: 52.1 cm/sec

检测器电压: 调谐电压+0.1 kV

进样方式: 分流进样

采集方式: SCAN/SIM (离子信息见表1)

1.3 样品及固体标准品制备

固体标准品制备: 配制空白聚碳酸酯溶液, 浓度为 50 mg/mL。配制抗氧化剂和紫外线混合标准溶液, 浓度为 5 mg/L。将上述两种溶液 1:1 混合均匀, 得到 100 mg/kg 的聚碳酸酯基质标准品。准确移取 20 μL 基质标准品至 Eco 杯中, 溶剂挥发, 填充少量石英棉后上机分析, 标准品质量为 0.5 mg。

样品制备: 称取 0.4~0.6 mg 样品至 Eco 杯中, 填充少量石英棉后上机分析。

2. 结果讨论

2.1 标准品色谱图及化合物信息

分析1.3节制备的100 mg/kg的8种化合物聚碳酸酯基质标准品，得到总离子流图见图1，质量色谱图如图2所示，化合物信息见表1。

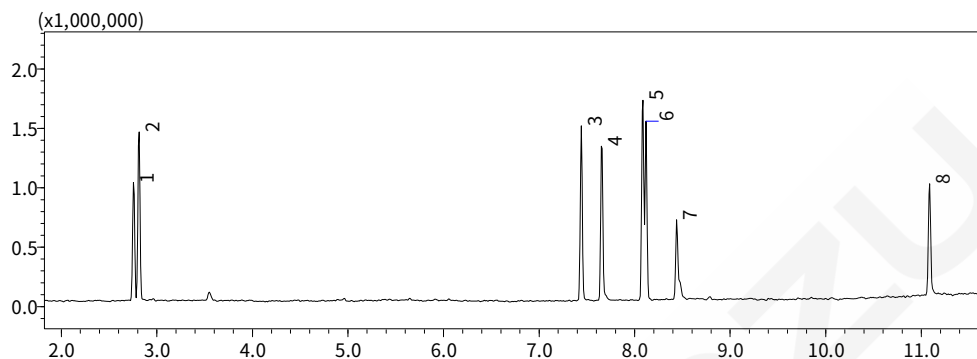
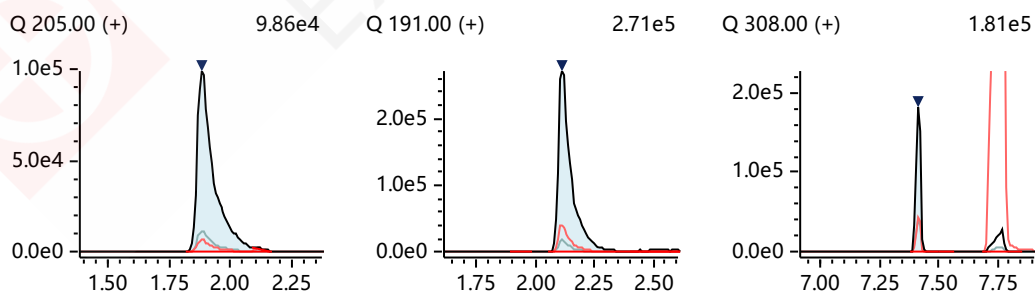


图1. 3种抗氧化剂和5种紫外线稳定剂总离子流图
表 1. 3种抗氧化剂和 5种紫外线稳定剂化合物信息

No.	化合物名称	简称	添加剂类型	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子	参考离子
1	2,6-二叔丁基对甲酚	BHT	抗氧化剂	128-37-0	1.872	205	145,220
2	2,4-二叔丁基苯酚	2,4-DTBP	抗氧化剂	96-76-4	2.107	191	192,163
3	2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苯基)-苯并三唑	UV 320	紫外线稳定剂	3846-71-7	7.413	308	323,309
4	2-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基苯基)-5-氯苯并三唑	UV 326	紫外线稳定剂	3896-11-5	7.641	300	302,315
5	2-(2-羟基-3,5-二特戊基苯基)苯并三唑	UV 328	紫外线稳定剂	25973-55-1	8.059	322	323,351
6	2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苯基)-5-氯代苯并三唑	UV 327	紫外线稳定剂	3864-99-1	8.094	342	343,344
7	2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮	UV 531	紫外线稳定剂	1843-05-6	8.415	213	137,214
8	β -(4-羟基-3,5-二叔丁基苯基)丙酸正十八酯	Irganox 1076	抗氧化剂	2082-79-3	11.065	219	531,516



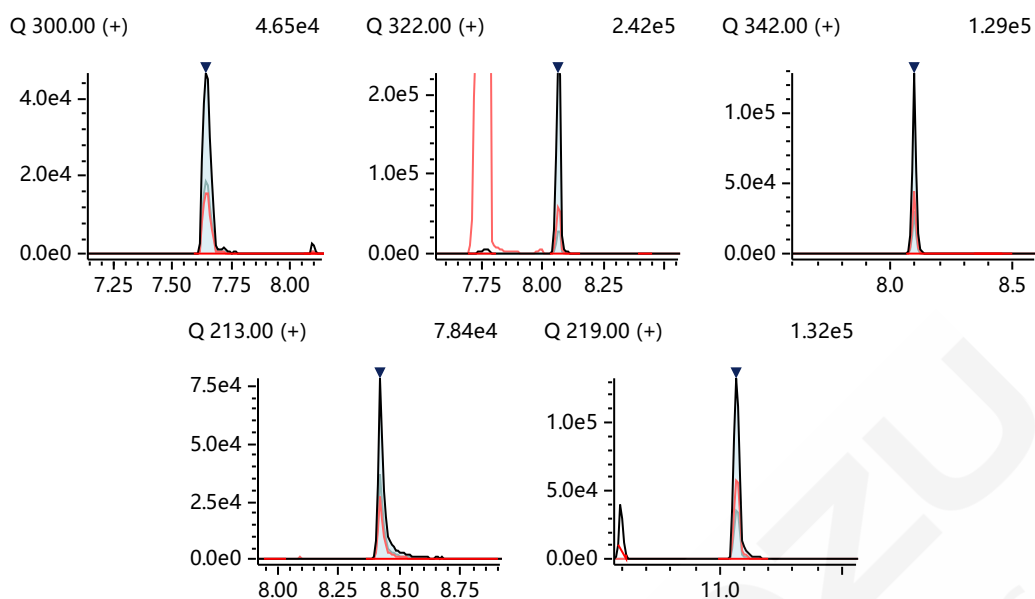


图 2. 目标组分质量色谱图 (浓度为 100 mg/kg)

2.2 重复性结果

将100 mg/kg标准品重复分析6次, 考察仪器重复性, 8种化合物峰面积的相对标准偏差均小于7%, 具体结果见表2。

表2. 重复性实验结果 (n=6)

No.	化合物名称	峰面积						RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	
1	BHT	473830	457773	509328	509297	500264	509192	4.5
2	2,4-DTBP	1063916	1032439	1104926	1089975	1101074	1122302	3.0
3	UV320	217492	216986	224840	236104	225103	221415	3.1
4	UV326	108748	109401	113712	115658	114892	111646	2.6
5	UV328	293566	285222	286231	313191	293153	281046	3.9
6	UV327	164173	152579	165040	175599	163885	158248	4.7
7	UV531	151063	146014	157570	156481	153048	154315	2.7
8	Irganox 1076	170808	162119	167571	193481	172368	160808	6.9

2.3 实际样品测试及加标回收率结果

按照 1.3 的样品制备方法, 分析某采集到的海洋微塑料样品, 其中有两种紫外线稳定剂检出, 质谱图如图 3 所示, 浓度如表 3 所示。

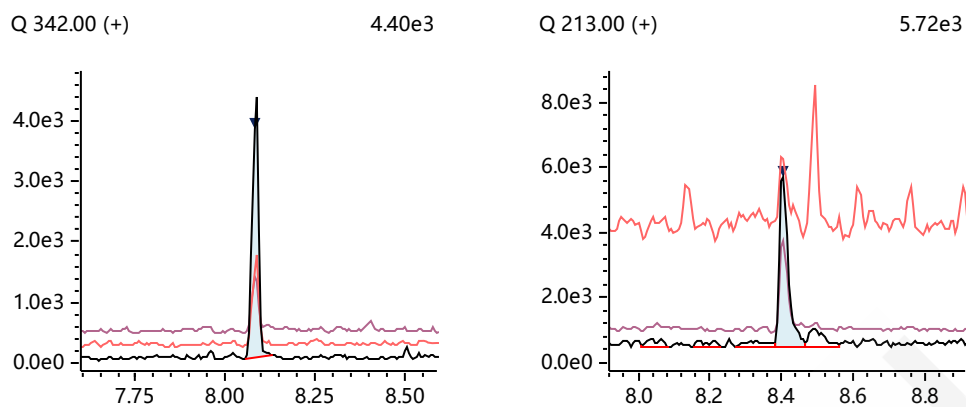


图 3. 实际样品中检出化合物色谱图

表 3. 样品测定结果

No.	化合物	样品浓度(mg/kg)
1	BHT	N.D.
2	2,4-DTBP	N.D.
3	UV 320	N.D.
4	UV 326	N.D.
5	UV 328	N.D.
6	UV 327	5.02
7	UV 531	9.29
8	Irganox 1076	N.D.

3. 结论

本文采用岛津热裂解+GCMS 建立了海洋微塑料中 3 种抗氧化剂和 5 种紫外线稳定剂的筛查方法，采用 100 mg/kg 固体标准品建立单点校准曲线，并将 100 mg/kg 标准品重复进样 6 次，各组分峰面积 RSD 均小于 7%，重复性良好。筛查分析实际海洋微塑料样品，部分紫外线稳定剂有检出。

使用热裂解-GCMS 分析路肩沉积物中的微塑料

微塑料(MPs)是一种直径小于 5 毫米的塑料颗粒，近年来热裂解-GCMS(Py-GCMS) 技术被用于 MPs 的化学性质评估定量和定性分析。因轮胎磨损而残留在路上的轮胎碎屑被风和雨等冲刷而流到海里，污染海洋，漂浮在空气中导致大气污染，成为环境中产生 MPs 污染物的主要原因之一。这些 MPs 的粒径小，并且与多种颗粒混合在一起，因此很难将 MPS 从环境样本中分离出来。在本文中介绍对混有沙子和泥土的路肩沉积物中的 MPs 进行单独的定性和简单定量分析的事例，在该分析中，使用支持环境中 MPs 的定性和定量分析的质谱搜索软件 F-SearchMPs2.0(Frontier Lab 公司) 以及 Py-GC-MS，无需前处理即可从样本中分离 MPs。

1. 实验部分

1.1 实验仪器



图 1. Py-GC-MS 的装置外观

1.2 实验条件

表 1. 分析条件

表 1. 分析条件	
裂解炉	多发射裂解炉/EGA/PY-3030D (Frontier Lab 公司)
	自动发射进样器/AS-1020E (Frontier Lab 公司)
GC-MS	GCMS-QP 2020 NX
色谱柱	UAMP 色谱柱 (Frontier Lab 公司)
[裂解炉]	
加热炉温度	600°C
接口温度	300°C
[GC]样本气化室温度	300°C
载气	He
进样方法	分流
分流比	1:50
控制模式	压力 (150 kPa)
柱温箱温度	40 °C (2.0 min)-20 °C/min -280 °C (10 min)-40 °C/min -320 °C (15 min)
[MS 条件]	
离子源温度	230°C
接口温度	300°C

电离法	EI
测定模式	Scan (m/z 29-350)
事件时间	0.2 sec

表 2. 定量分析中使用的定量离子

#	树脂*	热裂解产物	定量离子 [m/z]
1	PE	1,20-二十一碳二烯	82
2	PP	2,4-二甲基-1-庚烯	126
3	PS	苯乙烯三聚体	91
4	ABS	2-苯乙基-4-苯基戊-4-烯腈	170
5	SBR	4-苯基环己烯	104
6	PMMA	甲基丙烯酸甲酯	100
7	PC	4-异丙烯基苯酚	134
8	PVC	萘	128
9	PU	4,4'-亚甲基二苯胺	198
10	PET	二苯甲酮	182
11	N-6	ϵ -己内酰胺	113
12	N-66	环戊酮	84

*1 PE (聚乙烯)、PP (聚丙烯)、PS (聚苯乙烯)、ABS (丙烯腈-苯乙烯-丁二烯共聚物板)、SBR (苯乙烯-丁二烯橡胶)、PMMA (聚甲基丙烯酸甲酯)、PC (聚碳酸酯)、PVC (聚氯乙烯)、PU (聚氨酯)、PET (聚对苯二甲酸乙二醇酯)、N-6 (尼龙-6)、N-66 (尼龙-6,6)

1.3 样品制备

用于定性和定量分析的标准样本采用了由世界上产量最多的 12 种树脂构成的 MP 校准标准样本 (MPs-CaCO₃, (Frontier Lab 公司)。将 0.4、2.0、4.0 mg 的 MP 校准标准样本放于样本杯中, 为防止飞散加入石英棉进行了分析。

未知样本采集路肩沉积物进行了制备 (图 2)。沉积物中混有沙子和泥土。在样本杯中加入约 4.1 mg 的沉积物和 4 mg 的 CaCO₃, 为防止飞散加入石英棉进行了分析。



图 2. 路肩的沉积物

2. 测试结果

2.1 标准曲线

使用 F-Search MPs 2.0 对 MP 校准标准样本中含有的 12 种树脂分别创建了标准曲线。12 种标准曲线的线性 R 均达到 0.995 以上, 结果良好。图 3 显示了 0.4、2.0、4.0 mg 的 MP 校准标准样本中 PE 的 MS

色谱图叠加，图 4 显示了 PE 的标准曲线。

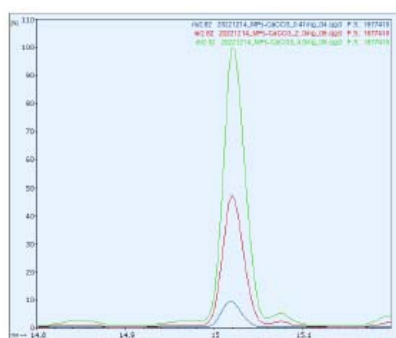


图 3.0.4. 2.0、4.0 mg MP 校准标准样本的叠加 (PE, m/z 82)

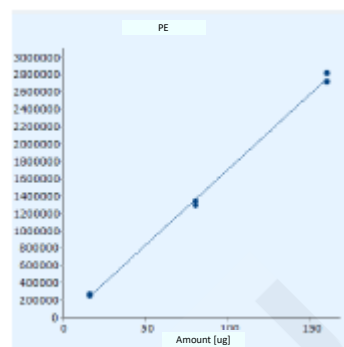


图 4. PE 的标准曲线 (m/z 82、n=2)

2.2 路肩沉积物的测定结果

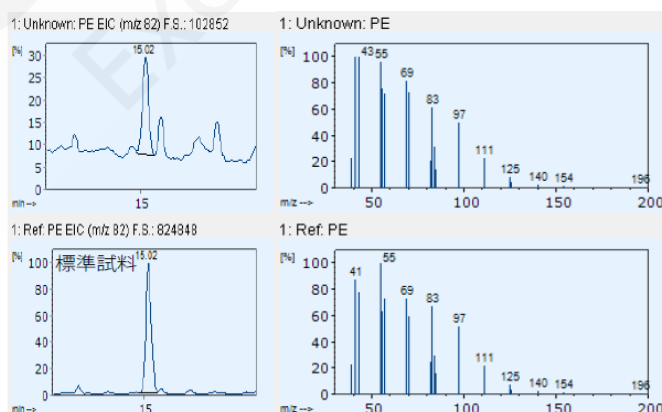
测定路肩的沉积物 (未知样本) 并对检测到的峰进行了定性。结果, PMMA、N66、SBR、PET、PE、PS 六种树脂的匹配率达到了 90%以上。对于匹配率为 90%以上的树脂, 根据创建的标准曲线计算了定量值和比例 (表 3)。占比较大的 PE 来源于容器包装材料、农业薄膜等, SBR 用于轮胎部分 (与地面直接接触的部分), 推测来源于轮胎磨损引起的轮胎碎屑。图 5 显示了匹配率为 90%以上的 PE 和 SBR 的未知样本和标准样本 (MP 校准标准样本 2.0 mg) 的 SIM 色谱图及其质谱的比较。

表 3. 定性及定量结果

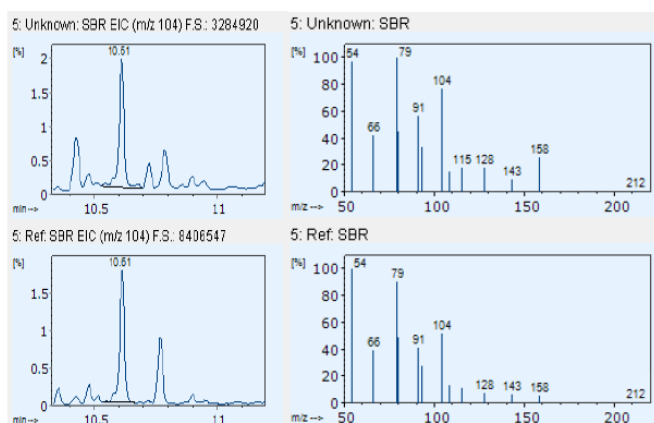
树脂	保留时间 [min]	定量值 ^{*2} [µg]	比例 ^{*3} [%]	匹配率 [%]
PMMA	3.77	(0.062)	0.66	98.3
N66	5.18	(0.47)	5.0	99.8
SBR	10.61	3.5	37	95.4
PET	12.82	(1.0)	11	90.8
PE	15.02	(4.2)	44	98.6
PS	19.05	(0.25)	2.6	97.9

*2 是根据标准曲线的外推计算得出的。

*3 将匹配率为 90%以上的全部树脂的定量值合计作为 100%进行了计算。



PE 的解析结果



SBR 解析结果

图 5. 未知样本和标准样本的 SIM 色谱图及其质谱的比较
(左: SIM 色谱图, 右: 质谱)

3. 结论

在本文中, 在未进行预处理的情况下, 使用 Py-GC-MS 分析了路肩沉积物中的 MPs。使用 MP 校准标准样本创建的标准曲线得到了良好的结果。使用热裂解-GC-MS 和 F-SearchMPs2.0, 可以对环境样本中存在的多种 MPs 单独进行定性分析并进行简单的定量分析。本分析方法不需要复杂的预处理, 可以提高分析的简便性和高效性。

通过 PY-GC/MS 对环境样品中微塑料进行定量分析的自动化工作流程

摘要: 随着塑料用量的增加, 筛选微塑料 (MP) 已成为一个紧迫的问题。科学界也正在开发鉴别和测量这些污染物的分析方法。虽然有些方法在微塑料鉴别方面都很成功, 但仍缺乏快速和自动化的工作流程来定量复杂基质中的微塑料。这项工作是鉴别和测量水体中微塑料研究的第二阶段。在本研究阶段, 使用岛津 GCMS-QP2020 NX 联合 Frontier Py-3030D 热裂解器验证对基于其在环境中的存在程度选择的 12 种微塑料聚合物的定量分析。五点外部校准曲线显示所有化合物具有线性, 测定线性相关系数 (r^2) >0.9947 。使用重量为 0.2 和 3 mg 标准品, 对校准范围的下限和上限进行了重复性试验 ($n=7$)。各种聚合物在 0.2 mg 时的相对标准偏差百分比 (RSD%) 在 3.6~23.6 之间, 而在 3 mg 时 RSD% 在 2.3~12.1 之间。还进行了准确度评估, 结果显示 0.2 mg 标准品的每种聚合物的回收率在 66.4 ~145.1% 之间, 3 mg 回收率在 92.2~102.8% 之间。定量下限 (LLOQ) 实验确定了可测量的目标聚合物的最低浓度。本研究中的 LLOQ 是每种聚合物的校准曲线的最低点, 范围为 0.1 ~7.29 μg (0.2 mg 标准品重量)。此外, 还进行了持续校准检查 (CCC) 试验, 以确保实验期间没有校准漂移。结果显示, 所有化合物的漂移百分比均小于 20%。这些结果表明, 在新分析方法开发过程中传统评估的仪器质量控制 (QC) 参数在可接受水平之内。

本应用说明中的方法验证结果可作为正在进行的微塑料研究的 Py-GC/MS 方法条件指南, 由 ASTM 委员会 D19 和 ISO TC147 SC2 JWG 1 用于起草和验证水中微塑料分析的新方法。此外, 结果可作为环境科学家分析环境样品中微塑料的参考

关键词: PY-GC/MS 环境 微塑料 定量 自动化

塑料在环境中的普遍存在和持久性可能会带来潜在不利问题。大的塑料碎片不仅会堵塞雨水管道, 还会分解成微粒和纳米颗粒, 成为其他污染物的吸附点, 包括农药等化学品和微生物。这些微塑料和纳米塑料可被水生生物摄入, 在食物链的上游生物累积到人体中。由于需要减轻塑料污染, 研究人员正在努力了解塑料对环境的影响, 开发监测和缓解方案。

热裂解-GCMS (Py-GC/MS) 是一种创新技术, 是微塑料鉴别和定量的一种准确、精密的替代方法, 通过缩短许多常规实验室样品制备步骤, 提供了一种快速工作流程。一些传统的微塑料方法需要进行样品制备、基质分离和溶剂萃取。聚乙烯 (PE) 和聚丙烯 (PP) 等聚合物不容易溶解在溶剂中, 从初始材料中的回收率可能很低。因此, 这些传统方法进行微塑料分析可能会存在挑战。由于 Py-GC/MS 直接分析固体样品, 样品制备比传统的微塑料分析方法更容易^[4]。此外, 工作流程中可能无需溶剂萃取步骤, 因为可按原样取出固体并将其放入样品杯中进行分析。使用 Py-GC/MS 可以最大限度地减少溶剂消耗, 缩短分析时间以及减少针对各种塑料的方法差异。将制备的样品放入样品 eco 杯中进行分析, 并以质量浓度 ($\mu\text{g/L}$) 进行报告, 这与光谱法不同, 光谱法会对颗粒进行计数, 且必须推断质量浓度。专业软件 Frontier MP-search 进一步增强 Py-GC/MS 更快的工作流程, 其使用保留指数轻松鉴别目标化合物的特征热裂解物。

本文说明验证了使用岛津 GCMS-QP2020 NX 联合 Frontier PY-3030D 热裂解器系统对 12 种微塑料进行快速、准确、灵敏和精确的分析。

1. 实验部分

1.1 实验仪器

Frontier lab multi-shot 热裂解器 (Py) 连接 Shimadzu GCMS (图 1)。本应用的系统配置包括 Shimadzu GCMS QP2020 NX 型、Frontier multi-shot 热裂解器 EGA/PY-3030D 型、自动进样器 AS-1020E 型、Frontier Lab ultra-alloy microplastics (UAMP) 柱、免破真空 GC/MS 适配器和 F-Search MP 库软件。耗材包括由 12 种聚合物组成的校准标准品混合物、eco-cup LF 样品杯和填充进样口衬管。



图 1. 岛津 GCMS-QP2020 NX 和 Frontier multi-shot 热裂解器 EGA/PY-3030D

1.2 实验条件

表 1. GCMS 和热裂解器运行条件

气相色谱仪	Nexis GC-2030
进样口模式	分流模式；50:1 分流比
进样口压力	150 kPa
载气	氦气
进样口温度	300 °C
色谱柱：Frontier Lab UAMP 柱	UA precolumn 50: Ultra Alloy-50 (2 m × 0.25 mmID × 1.0 μm) 和分离柱：Ultra Alloy-5 (30 m × 0.25 mmID × 0.5 μm)
流量控制模式	恒压
柱温箱温度	40°C (保持 2 分钟)、20°C/min 至 280°C (保持 10 分钟)、40°C/min 至 320°C (保持 60 分钟)
质谱仪	QP2020 NX
接口温度	300 °C
离子源温度	230 °C
检测器电压	相对于 Tune 0 kV
阈值	0
扫描范围	m/z 29 至 350；事件时间 0.2 s
热裂解器	EGA/PY-3030D
单纯瞬间裂解炉温度	600 °C
接口温度	300 °C
自动进样器吹扫气体	氦气
自动进样器吹扫时间	10 sec

1.3 样品信息

本研究中分析的聚合物有聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP)、聚氯乙烯 (PVC)、聚碳酸酯 (PC)、聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、尼龙-6 (N-6)、聚苯乙烯 (PS)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (ABS)、丁苯橡胶 (SBR)、尼龙-6,6 (N-66) 和 MDI-聚氨酯 (PU)。

2. 测试结果

2.1 标准品测试

使用 Frontier MPs-CaCO₃ 标准品制备了五点校准曲线^[1]。图 2 显示了 MPs-CaCO₃ 标准品中聚合物的分布百分比以及 CaCO₃ 稀释剂中 4 mg 标准品中每种分析物的质量。

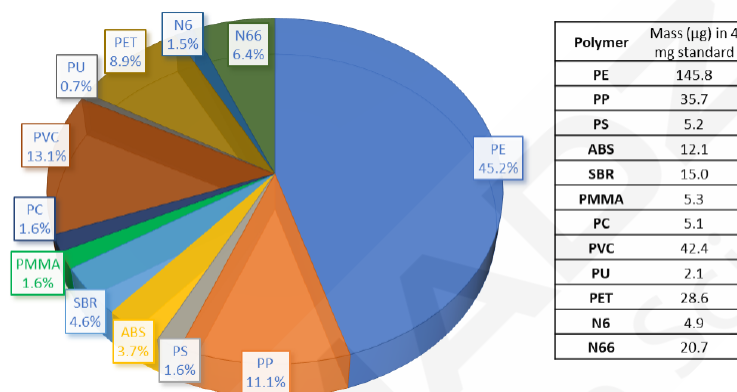


图 2. 聚合物组成百分比以及 4 mg MPs-CaCO₃ 分析标准品 (CaCO₃ 稀释剂) 中每种分析物的质量。

使用电子微量天平，在 eco 样品杯中重复称取 0.2、0.4、0.8、2.0 和 4.0 mg 校准标准品 (n=4)。随后，将 1 至 2 mg 石英棉放入每个样品杯中，然后将其放在自动进样器转盘上。首先用最低浓度分析空白 eco 杯，然后分析样品。将每个样品杯放入热裂解炉中，使标准品发生热化学分解。图 3 显示了 4 mg 标准品的裂解图。

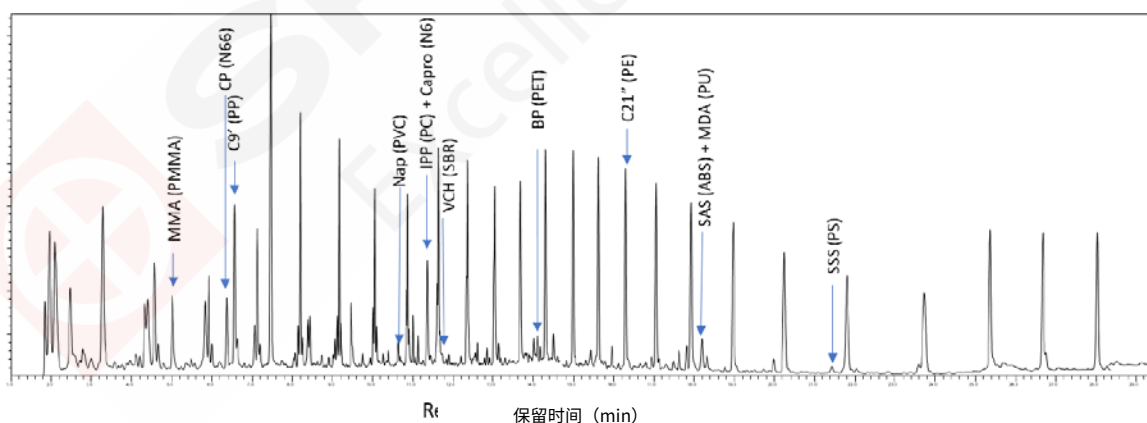


图 3. 12 种特征热裂解物洗脱顺序的 4 mg 标准品的裂解图

2.2 验证实验

数据处理采用 Frontier MP-search 软件。在该过程中，根据特征热裂解物鉴别目标聚合物 (图 3)。热裂解物的主要定量离子用于定量分析，而参考离子用于每种聚合物的定性确认。MP-search 软件根据重复分析得到的平均峰面积与相应测得的平均质量自动创建校准曲线。通过分析校准范围下限 (0.2 mg) 的 7 次重复和上限 (3 mg) 的 7 次重复，进行短期重复性试验。计算每一项的相对标准偏差百分比 (RSD%)。使

用 0.2 mg 和 3 mg 水平范围内的每种成分的理论浓度计算每种标准品的准确度或回收率。通过以 0.1、0.2、0.4、0.6 和 1 mg 总标准品质量进行五次进样，实验获得了方法定量下限 (LLOQ)。LLOQ 在 0.2 mg 标准品质量下确定，其中对于灵敏度最低的化合物，信噪比 (S/N) 高于 10。分析了一种由中范围校准标准品组成的连续校准检查标准品，以评估分析中初始校准曲线的有效性。表 1 列出了在单纯瞬间裂解模式下操作时 GC-MS 和 Py 系统的实验参数。

2.2.1 低系统背景的初始验证

作为一项质量控制措施，在开发校准曲线之前，对低系统背景进行了初始验证。分析了空白样品杯，认为系统无污染。

2.2.2 初始校准

为混合聚合物分析生成了一个跨越线性范围的五点初始外部校准图 (图 4 和图 5)。分析了每个浓度水平的四份重复样品，计算了四个点的平均值，绘制成校准曲线，并测定了相关系数。校准结果显示所有化合物具有良好线性。图 5 显示了灵敏度最低的聚合物的校准曲线，即 $S/N > 10$ 的聚合物信号。尽管这些化合物的灵敏度较低，但所有 12 种聚合物的决定系数 (R^2) > 0.9947 (表 2)。

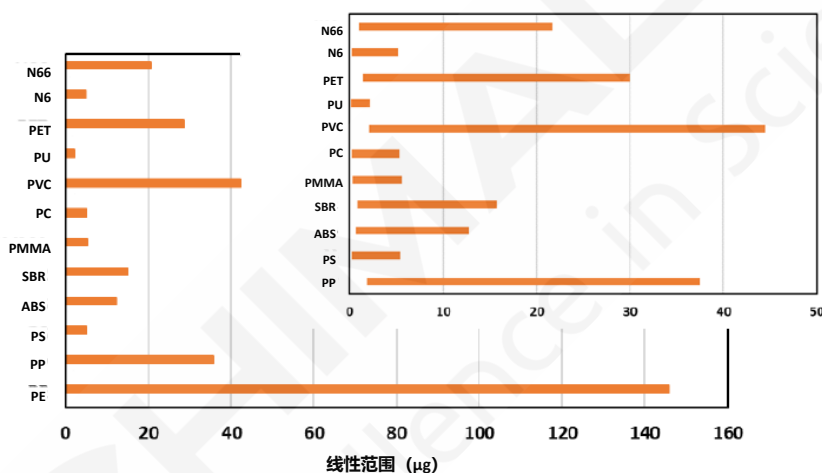


图 4. 每种微塑料化合物的校准曲线线性范围

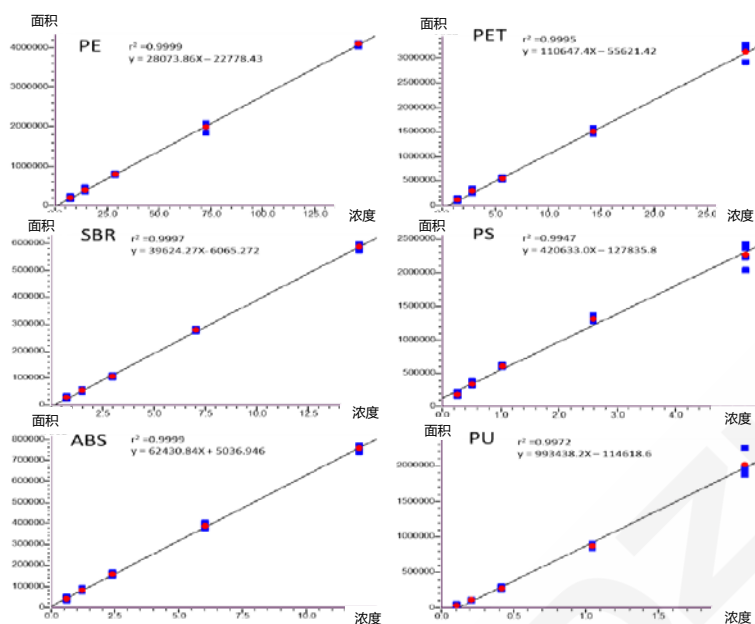


图 5. 灵敏度最低聚合物的校准曲线

表 2. 校准曲线的统计分析

微塑料聚合物	特征热裂解物, 定量离子	参考离子	线性 (r ²)
PE	1,20-二十一碳二烯, 82	41, 55,97	0.9999
PP	2,4-二甲基-1-庚烯, 126	43,55,70	0.9999
PS	苯乙烯三聚体, 91	117,207,312	0.9947
ABS	2-苯乙基-4-苯基戊-烯腈, 170	91,115,118	0.9999
SBR	4-苯基环己烯, 104	79,66	0.9997
PMMA	甲基丙烯酸甲酯, 100	69,41,99	0.9985
PC	4-异丙烯基苯酚, 134	91,119	0.9999
PVC	萘, 128	102	0.9997
PU	4,4'-亚甲基二苯胺, 198	106,182,197	0.9972
PET	二苯甲酮, 105	51,77,182	0.9995
N6	ε-己内酰胺, 113	30,55,85	0.9998
N66	环戊酮, 84	39,55,56	>0.999

2.2.3 精密度实验

在校准曲线的下限和上限进行了重复性试验。将 0.2 和 3 mg 的 MPs-CaCO₃ 标准品放入七个单独的样品杯中, 并按顺序 (即进样 1 至 7) 进行分析。使用初始校准曲线计算每次重复实验中每种分析物的浓度。聚合物重复分析在 0.2 mg 和 3 mg 标准品重量下的 RSD 百分比分别在 3.6-23.6 和 2.3-12.1 范围内 (图 6), 大多数化合物的 RSD 均在 10% 以内。

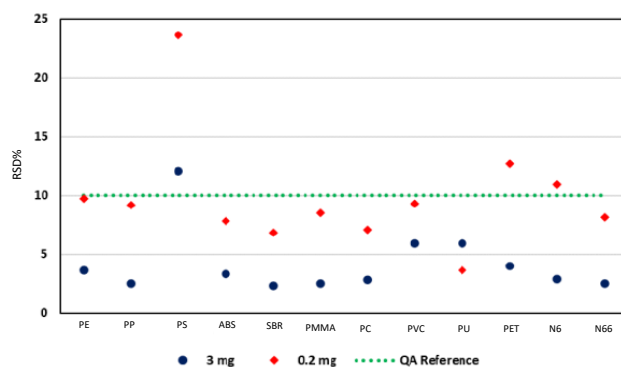


图 6. 精密度试验 RSD% (n=7)。

2.2.4 定量下限 (LLOQ)

在半微量天平上称量混合标准品的各质量，在系统上进行分析，直至获得灵敏度最低聚合物的 S/N > 10。LLOQ 被任意定义为最低校准点，在本研究中，确定为混合聚合物的 0.2 mg 标准品重量。所有聚合物的 LLOQ 范围为 0.1 - 7.3 μg (图 7)。

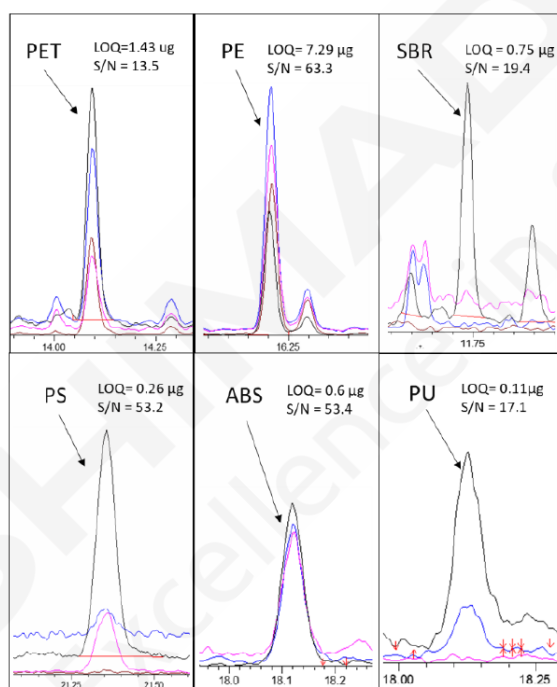


图 7. 本研究中灵敏度最低的聚合物的定量限

2.2.5 准确度的初始验证

确定了来自重复性试验的所有重复中每种分析物的平均浓度。该平均浓度和理论浓度用于计算 0.2 和 3 mg 标准品质量时的回收率百分比 (表 3)。0.2 mg 标准品质量的每种聚合物的回收率百分比在 66.4 - 145.1 之间，3 mg 回收率百分比在 92.2 - 102.8 之间。

2.2.6 持续校准检查

在批次结束时 (42 次进样) 分析了 CCC，以验证研究期间使用的校准的有效性。使用 CCC 标准品的漂移百分比评估整个批次中校准的适用性。使用以下公式计算漂移%：

$$\% \text{ 漂移} = \frac{\text{计算浓度} - \text{理论浓度}}{\text{理论浓度}} \times 100$$

使用中点校准水平 (0.8 mg) 评估漂移百分比。监测连续校准检查的定量离子峰面积。指定最大漂移 20%

以验证使用的校准曲线。结果显示，CCC 中所有化合物的漂移百分比均小于 20%，符合试验标准（表 3）。该结果表明初始校准曲线在整个批次分析期间均有效。

表 3. 方法性能总结

聚合物	回收率% (n=7)		保留时间 (分钟)	LLOQ (µg)	漂移% (0.8 mg)
	3 mg	0.2 mg			
PE	99.0	99.9	16.2	7.3	-16.9
PP	99.6	111.2	6.6	1.8	-11.4
PS	92.2	66.4	21.3	0.3	-9.3
ABS	92.9	107.3	18.1	0.6	-18.1
SBR	96.0	121.8	11.7	0.8	-8.7
PMMA	102.8	103.6	5.0	0.3	-6.5
PC	97.2	123.0	11.4	0.3	-10.8
PVC	97.5	114.1	10.6	2.1	-9.6
PU	94.9	145.1	18.1	0.1	-19.8
PET	95.0	126.7	14.1	1.4	-18.2
N6	100.1	112.0	11.4	0.3	-11.0
N66	100.8	121.5	6.4	1.0	-7.2

3. 结论

本研究证明岛津 GCMS-QP2020 NX 联合 Frontier Py-3030D 热裂解器用于定量所选塑料具有令人满意的性能。本应用说明中的方法验证结果可作为正在进行的微塑料研究的 Py-GC/MS 方法条件指南。在本应用中，开发了一种快速、精确的工作流程来定量十二种聚合物。校准结果显示所有化合物均呈线性，决定系数(r^2)>0.9959。使用 0.2 和 3 mg 的 7 个重复标准品，进行了精密度实验。聚合物重复分析在 0.2 mg 和 3 mg 下的 RSD 百分比分别在 3.6-23.6 和 2.3-12.1 范围内。准确度评估显示，0.2 mg 标准品质量的每种聚合物的回收率在 66.4 - 145.1% 之间，3 mg 回收率在 92.2 - 102.8% 之间。所有聚合物的 LLOQ 范围为 0.1 - 7.3 (0.2 µg)。除此之外，还进行了 CCC 试验。进样 42 次后，所有化合物的漂移百分比均小于 20%。

GC-MS/MS 和 LC-MS/MS 分析微塑料吸附的有毒有害物质

有报道指出，环境中微塑料（MP）可吸附有毒化学物质，这些物质可从 MP 中释放出来，迁移到生物体中，并在这些生物体中富集，进而可能影响生态系统。

岛津在分析 MP(1), (2)的过程中对化学物质的吸附特性进行了评估。我们在本文中介绍一个示例：评估多环芳烃（PAH）和全氟/多氟烷基化合物（PFAS）的 MP 吸附特性，这两种物质已知具有生物毒性和生物富集特性。将市售的颗粒聚丙烯（PP）、聚苯乙烯（PS）和聚乙烯（PE）作为 MP 样本，运用 GC-MS/MS 法和 LC-MS/MS 法定量评估水中各种塑料上吸附的 PAH 和 PFAS 含量。

1. MP 样本

将下述三种类型的塑料颗粒用作 MP 样本：1) 聚丙烯（PP）；2) 聚苯乙烯（PS）；3) 聚乙烯（PE）。利用立体显微镜图像计算出每种类型颗粒的长径和短径，以确认使用材料的尺寸小于 5 mm，符合 MP 的定义。表 1 列出了上述塑料颗粒 1) 到 3) 的外观和显微图像，以及随机采样的 10 种颗粒的平均尺寸。测量时使用了下述仪器：

显微镜数码相机系统：Moticam 1080
立体显微镜：STZ-171-TP





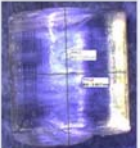
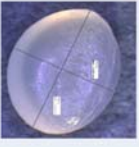
2. 测试方法

首先，对 MP 样本开展 PAH 和 PFAS（全氟/多氟烷基化合物）（*）的吸附测试。图 1 显示了吸附测试系统的示意图。将 MP 浸入 300 mL 超纯水中，内含 100 ng PAH 和 8 ng PFAS，轻轻搅拌水，持续 24 小时以促进吸附。

图 2 显示了测试流程。吸附测试之后，从测试系统中移除 MP 并干燥。对一些样本，用己烷超声法提取 PAH，和甲醇超声法提取 PFAS。将获得的提取物分别进样到 GC-MS/MS 系统和 LC-MS/MS 系统，以定量分析 PAH 和 PFAS。

（*）有关类似物，请参见 EPA 方法 537.1 和 EPA 方法 533。

表 1. 实验使用的 MP 样本

材料		PP	PS	PE
外观				
	显微镜图像			
尺寸 [mm]	长径	4.899 ± 0.151	3.191 ± 0.149	4.331 ± 0.194
	短径	3.606 ± 0.151	2.888 ± 0.144	3.564 ± 0.125

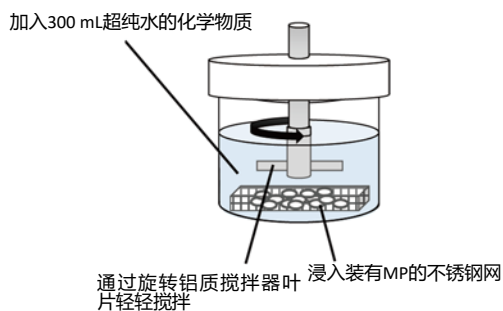


图 1. 吸附测试系统示意图

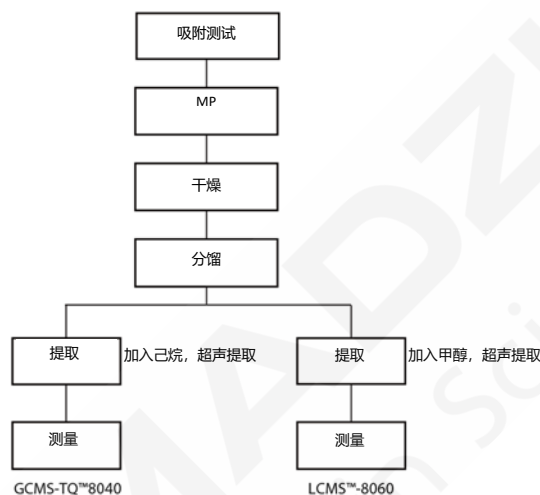


图 2. 测试流程

3. GC-MS/MS 法测定 PAH

测定PAH使用的仪器为GCMS-TQ8040 NX三重四极杆气相色谱质谱仪（图3）。表2列出了GCMS-TQ8040 NX的测试条件。

在高选择性 MRM 模式下开展测定。根据校准曲线线性和峰的信噪比，化合物的定量下限范围为 0.5 至 2 ng/mL。图 4 显示了 PAH 标准溶液（各 2 ng/mL）的 MS 色谱图。采用内标法开展定量计算。

表 2. GCMS-TQ8040 NX 测定条件

GC	
色谱柱	DB-5ms (Agilent Technologies/J&W) (30 m × 0.25 mm 内径, 0.25 μm)
柱温箱温度程序	60 °C (1分钟) – 15 °C/min – 200 °C (0分钟) – 8 °C/min – 320 °C (10分钟)
进样模式	不分流
蒸发室温度	300 °C
进样量	2 μL
载气	氦气 (1.0 mL/min)
MS	
电离方法	El
电离电压	70 eV
接口温度	300 °C
测定模式	MRM
测试离子 (m/z)	

化合物 (目标物质)	定量离子	参考离子	化合物 (内标)	定量离子	参考离子
萘	128>128	128>102	萘- d_8	136>136	136>108
蒽	152>152	152>151	蒽- d_{10}	160>160	160>158
芴	153>153	153>152	芴- d_{10}	162>162	162>160
芘	165>165	165>164	芘- d_{10}	174>174	174>171
苊	178>178	178>152	苊- d_{10}	188>188	188>160
菲	178>178	178>152	菲- d_{10}	188>188	188>160
荧蒽	202>202	202>200	荧蒽- d_{10}	212>212	212>208
芘	202>202	202>200	芘- d_{10}	212>212	212>208
苯并[a]苊	228>228	228>226	苯并[a]苊- d_{12}	240>240	240>236
苝	228>228	228>226	苝- d_{12}	240>240	240>236
苯并[b]荧蒽	252>252	252>250	苯并[b]荧蒽- d_{12}	264>264	264>260
苯并[k]荧蒽	252>252	252>250	苯并[k]荧蒽- d_{12}	264>264	264>236
苯并[a]芘	252>252	252>250	苯并[a]芘- d_{12}	264>264	264>260
苯并[ghi]花	276>276	276>274	苯并[ghi]花- d_{12}	288>288	288>284
茚并[1 2 3-cd]芘	276>276	276>274	茚并[1 2 3-cd]芘- d_{12}	288>288	288>284
二苯并[a, h]苊	278>278	278>276	二苯并[a, h]苊- d_{14}	292>292	292>288
-	-	-	六氯苯- $^{13}C_6$	292>292	292>292



图 3. GCMS-TQ™ 8040 NX 三重四极杆气相色谱质谱仪

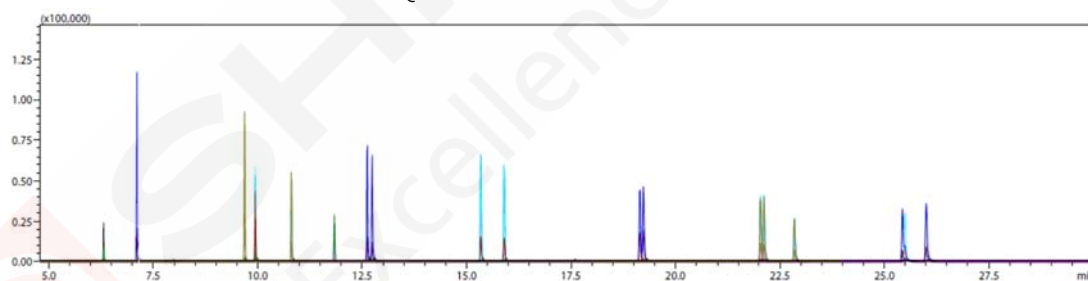


图 4. PAH 标准溶液 (各 2 ng/mL) 的 MRM 色谱图 (仅目标物质)

4. LC-MS/MS 法测定 PFAS

测定 PFAS 使用的仪器为 LCMS-8060 三重四极杆液相色谱质谱仪 (图 5)。表 3 列出了测试条件。在高选择性 MRM 模式下开展测定。根据校准曲线线性和峰的信噪比,假定化合物的定量下限为 0.01 至 0.5 ng/mL。图 6 显示了 PFAS 标准溶液 (各 0.5 ng/mL) 的 MS 色谱图。采用内标法开展定量计算。

表 3. LCMS-8060 测定条件

仪器	LC: Nexera™ X2 MS: LCMS-8060 三重四极杆液相色谱质谱仪				
LC					
色谱柱	Inertsil ODS-SP (GL Sciences) (150 mm × 2.1 mm内径, 3 μm)				
柱温	40 °C				
进样量	10 μL				
流动相A	10 mmol/L醋酸铵水溶液				
流动相B	乙腈				
流动相流速	0.2 mL/min				
梯度	B 浓度 0% (0 分钟) → 10% (1 分钟) → 40% (7 分钟) → 95% (31-38 分钟) → 10% (47 分钟)				
MS					
电离方法	ESI				
极性	负离子				
测定模式	MRM				
MRM 通道					
化合物 (目标物质)	定量离子	参考离子	化合物 (内标)	定量离子	参考离子
PFHxA	313>269	313>119	PFHxA- ¹³ C ₅	318>273	318>121
PFHpA	363>319	363>169	PFHpA- ¹³ C ₄	367>322	367>169
PFOA	413>369	413>169	PFOA- ¹³ C ₈	421>376	421>172
PFNA	463>419	463>219	PFNA- ¹³ C ₉	472>427	472>223
PFDA	513>469	513>219	PFDA- ¹³ C ₆	519>474	519>219
PFUnDA	563>519	563>269	PFUnDA- ¹³ C ₇	570>525	570>274
PFDoDA	613>569	613>269	PFDoDA- ¹³ C ₂	615>570	615>169
PFTTrDA	663>619	663>169	-	-	-
PFTeDA	713>669	713>169	PFTeDA- ¹³ C ₂	715>670	715>169
PFHxDA	813>769	813>169	PFHxDA- ¹³ C ₂	815>770	815>169
PFOcDA	913>869	913>169	-	-	-
PFBS	299>80	299>99	PFBS- ¹³ C ₃	302>80	302>99
PFPeS	349>80	349>99	-	-	-
PFHxS	399>80	399>99	PFHxS- ¹³ C ₃	402>80	402>99
PFHpS	449>80	449>99	-	-	-
PFOS	499>80	499>99	PFOS- ¹³ C ₈	507>80	507>99
PFNS	549>80	549>99	-	-	-
PFDS	599>80	599>99	-	-	-
PFDoS	699>80	699>99	-	-	-



图 5. LCMS™-8060 三重四极杆液相色谱质谱仪

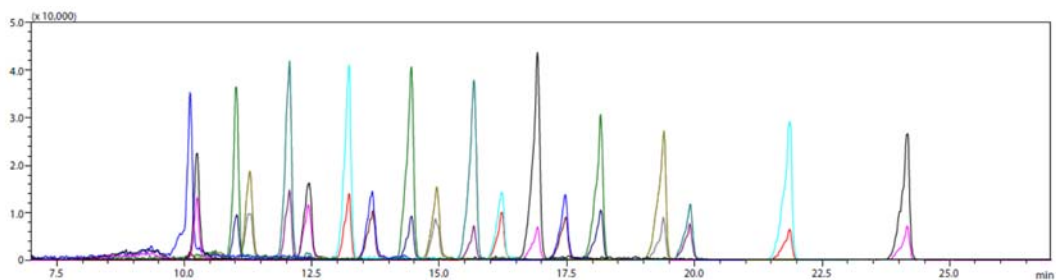


图 6. PFAS 标准溶液 (各 0.5 ng/mL) 的 MRM 色谱图 (仅目标物质)

5. 分析结果

图 7 显示了采用 GC-MS/MS 法分析 PAH 的结果，图 8 显示了采用 LC-MS/MS 法分析 PFAS 的结果。各种 MP 对 PAH 物质都有一定的吸附，其中 PP 和 PE 对 PAH 的吸附量较大。对于 PFAS 化合物而言，在同一种吸附材料上，各种 PFAS 的吸附差异很大，与化合物的性质有关。

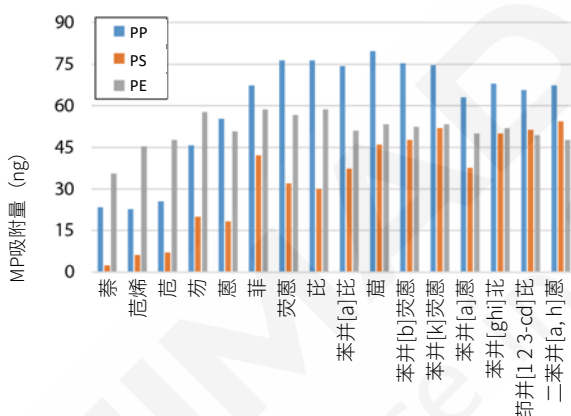


图 7. GC-MS/MS 分析结果: PAH

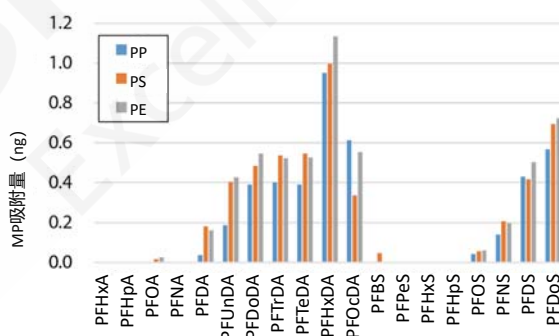


图 8. LC-MS/MS 分析结果: PFAS

6. 结论

为了阐明 MP 对化学物质的吸附特性，采用 GC-MS/MS 法和 LC-MS/MS 法对水中 MP 上的 PAH 和 PFAS 吸附量做了定量评估。结果发现，MP 对每种化学物质的吸附特性均有所不同。另外还发现，各种化学物质的疏水性是影响其吸附率的重要因素之一。因此，认为 MP 对化合物的吸附特性主要取决于它们的疏水相互作用。我们考察了正辛醇/水分配系数 (Log Kow)⁽¹⁾和脂-水分布系数 (Log D)⁽²⁾，证明了化合物存在疏水

性。此外，研究了化合物向 MP 的迁移率。将趋向 MP 的迁移率定义为 MP 上的 PAH 或 PFAS 吸附量除以这些物质添加到水中的量所获得的值。图 9 显示了化合物的疏水性与其趋向 MP 的迁移率之间的关系。该图从上到下分别显示了 PP、PS 和 PE 的迁移率。从这些结果可以看出，迁移率与 MP 类型无关，但会随着 Log Kow 和 Log D 值的增大而升高。

(¹) Log Kow: 辛醇/水分配系数

(²) Log D: 是指某种化合物的分配系数，其中考虑了水中电解离解（电离）的影响。此处，对测试时 pH 值为 6.4 的水计算了该系数。

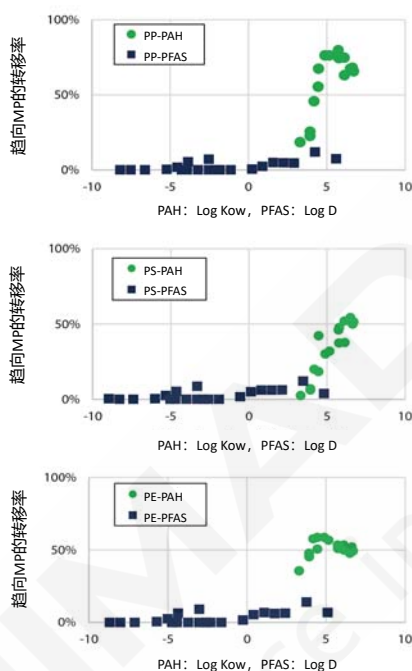


图9. 化学物质的疏水性及趋向MP的转移率
(上: PP, 中: PS, 下: PE)

7. 参考文献

[1] Makoto Yasojima, Haruna Mizuka, Takaki Mine, Hiroaki Takemori, Shinji Takeuchi, Yoshihide Yasui, “微塑料对化学物质的吸附特性”，日本水环境学会第 22 届学术讨论会论文集(2019)

[2] Makoto Yasojima, Haruna Mizuka, Takaki Mine, Hiroaki Takemori, “浸入河流中的微塑料上吸附的未知化学物质和微塑料对化学物质的吸附特性”，第 56 届环境工程研究论坛的论文集(2019)

利用 FTIR 和 EDX 分析海洋垃圾中的微塑料

海洋垃圾不仅包括漂浮在海水中的微塑料（微细的塑料），还包括塑料制品因紫外线等外部因素而破碎的相对大尺寸的塑料碎片，以及如图1所示的钓鱼线等的渔具碎片。



图1. 渔具实例

抛网、拖网和钓鱼线等渔具以前是用天然材料制成的，现在一般采用合成树脂。这是因为合成树脂使得渔具有着更好的功能。另一方面，这些材料如果管理和处理不当，就会成为海洋垃圾，造成对环境的破坏。因此，最好能够收集这种海洋垃圾，并将其重新用作新渔具的原料。

导致渔网变质或破坏的主要因素包括分布于海洋或海滩上的鱼类、藻类，与石头的接触、以及来自太阳的紫外线照射等。为了防止这种自然原因导致的损害，确保渔网能够长时间使用，如图2所示，用于水产养殖的渔网的表面涂有铜保护膜1)。

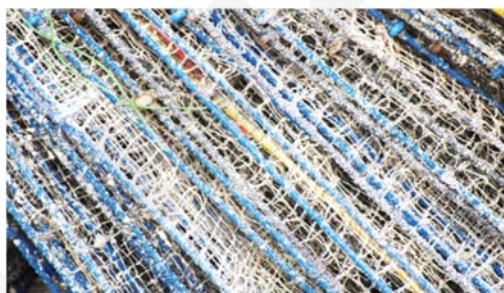


图2. 用于水产养殖的渔网

用作保护膜的重元素铜（Cu）具有抗菌作用，不仅可以保护水产养殖网免受细菌和病毒的侵害，而且还具有防止污染的功能，在渔网中承担着重要的作用。铜不仅可以保持渔网的强度，而且还赋予渔网优异的功能，但近年来有报告指出，铜存在对鱼类和海洋环境产生不利影响的可能性，人们开始担心铜的使用问题。

在本文中，我们将介绍从西班牙马略卡岛的普拉亚德穆罗海滩和荷兰特塞尔岛珍珠9号海滩上收集的实际渔网以及从回收利用工厂获取的渔网，利用FTIR和EDX进行分析的事例。

1. 铜对鱼类的影响

过去，由有毒三丁基锡（船舶用防污涂料）制成的涂料被用作渔网的保护膜，但基于环境保护考虑，现在已经开始使用铜。然而，近年来也有铜对鱼类造成不利影响的报告。根据Marina Nikolaou等人的文献，对于罗非鱼（鲈鱼目慈鲷科的淡水鱼）来说，当硫酸铜达到58 mg/L时就会造成影响，而对于鲶鱼来说，当硫酸铜达到70 mg/L时就会造成影响。这表明，如果鱼类长期暴露于高浓度的硫酸铜之中，可能会对鳃、肝、肾和神经系统造成损害2)。

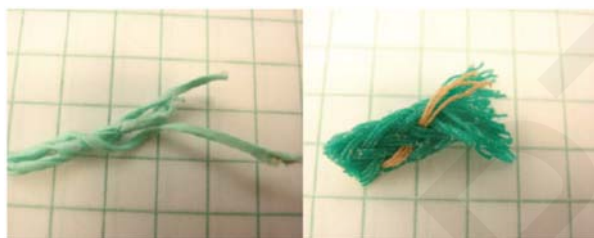
2. 回收利用时所存在的问题

回收利用渔场使用的渔网时，需要对渔网的材料、用于保护的铜和其他有害物质进行严格控制，同时需要根据回收利用的目的，利用分析设备进行测定。

FTIR可以识别渔网和渔线中使用的纤维的材质，EDX可以轻松完成保护膜中所使用的铜等的元素分析，因此应用于回收利用原料的管理。

3. 测定试样

测定试样是像钓鱼线这种单一的纤维和将纤维结成束的网类。图3 (a) ~ (d) 是在西班牙马略卡岛和荷兰特塞尔岛采集的渔网和钓鱼线。图4 (a) ~ (d) 是在回收利用工厂获取的渔网。



(a)在马略卡岛的普拉亚德穆罗海滩采集 (b)在马略卡岛的普拉亚德穆罗海滩采集



(c)在马略卡岛的普拉亚德穆罗海滩采集 (d)在特塞尔岛珍珠9号海滩采集

图3. (a)~(d)在海滩采集的渔网和钓鱼线



(a)

(b)



(c)

(d)

图4. (a)~(d)在回收利用工厂获取的渔网

4. 使用装置和测定条件

使用在傅立叶变换红外分光光度计IRTracerTM-100上安装附件单次反射型ATR测定装置Quest的系统、以及荧光X射线分析装置EDX-8000进行了分析。各装置的外观如图5、6所示，测定条件如表1、2所示。如图3、4所示，在未对测定试样进行加工和特殊预处理的情况下进行了分析。



图5. IRTracer-100 (左)、Quest (右)



图6. EDX-8000

表1. 测定条件

装置	IRTracer-100 金刚石晶体ATR附件	装置	EDX-8000
分辨率	4 cm ⁻¹	X射线管靶材	Rh
扫描次数	45	电压/电流	50 kV (Al-U) / Auto 15 kV (C-Sc) / Auto
切趾函数	Happ-Genzel	氛围	真空
检测器	DLATGS	分析直径	3 mmφ

ATR方法是Attenuated Total Reflection (全反射测定方法)的简称。通过在试样表面测定全反射光线，可以得到试样表面的吸收光谱。光的穿透深度为几μm。测定的情形如图7所示。

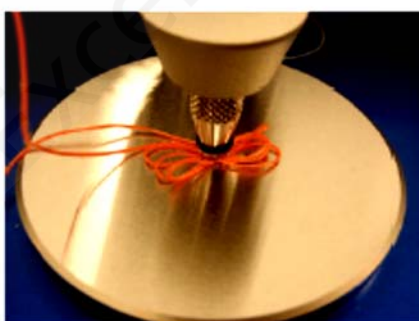


图7. ATR测定的情形

荧光X射线分析方法是对试样照射X射线，通过测定试样中所含元素产生的荧光X射线，对其成分进行分析的方法。准直器（照射直径）根据试样大小，选择了3 mmφ的产品。测定氛围为真空。

5. 利用FTIR和EDX的测定结果

图8、9所示为利用FTIR和EDX的测定结果。

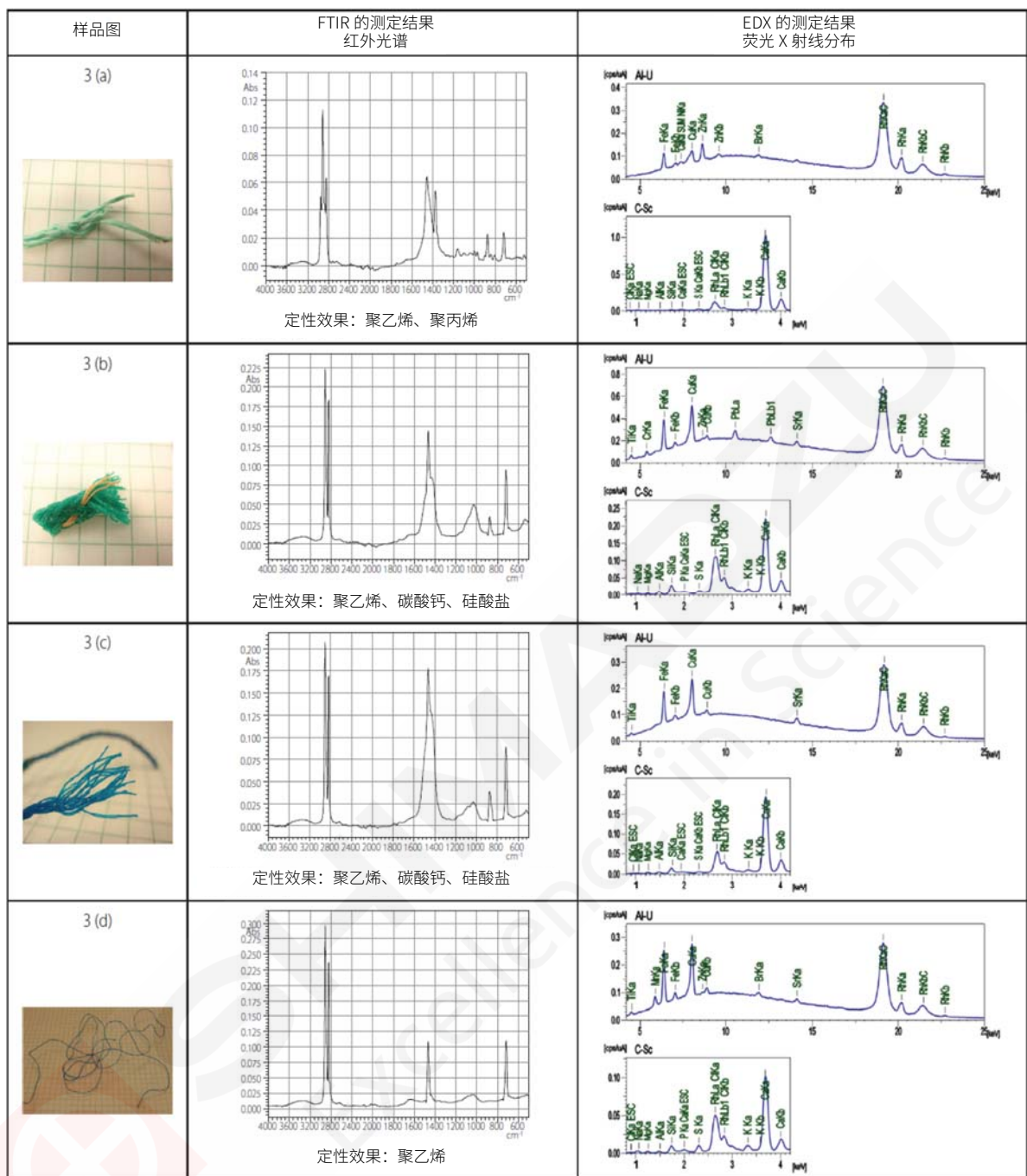


图 8. 测定结果

由FTIR的测定结果可知，图3 (a) ~ (d) 是以聚乙烯为主要成分的物质，其他试样中包含聚丙烯、以及作为添加剂的碳酸钙和硅酸盐。通过EDX的定性和定量分析表明，图3 (a) ~ (d) 的铜含量较低，均小于0.03 wt%，并且没有铜保护膜。

另一方面，我们发现，图4 (a) ~ (d) 使用了聚乙烯、聚丙烯和聚酰胺等的各种聚合物。另外，图4 (a) 的铜含量为15 wt%，图4 (b) 的铜含量为8 wt%，多于其他试样，可以推测是具有铜保护膜的

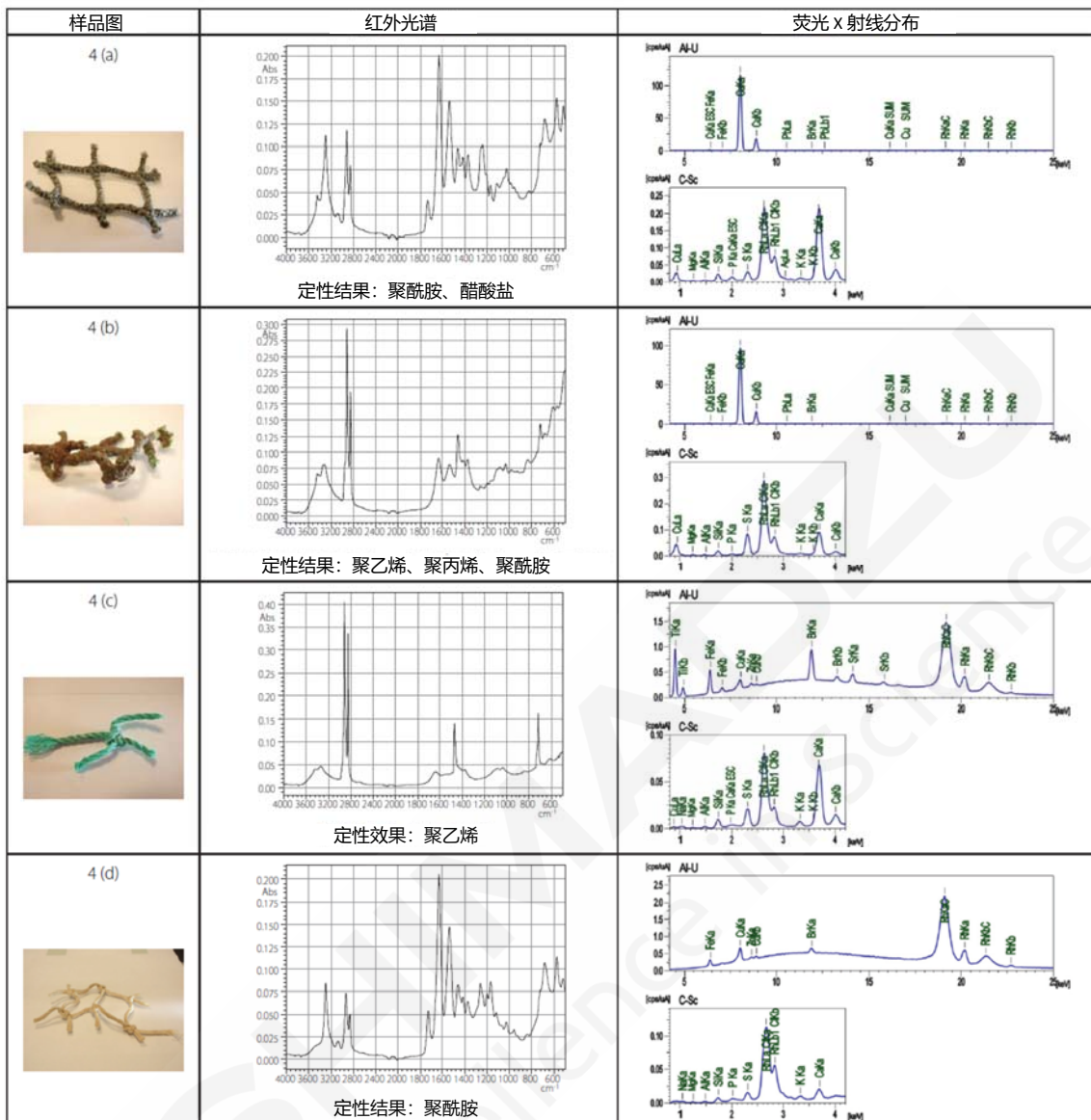


图 9. 测定结果

6. 总结

在本文中，我们分析了在海滩上收集的海洋垃圾（塑料渔网）和在回收利用工厂获取的渔网。从结果来看，渔网的材料大量使用了聚乙烯、聚丙烯和聚酰胺。这些材料重量轻，漂浮在海中，易于到达海滩，并且很容易作为海洋垃圾收集起来。

FTIR可以对有机物和部分无机物进行定性，因此可以快速确定渔网的主要成分。另外，通过EDX获得的元素信息可以更详细地显示渔网的特征，例如是否存在保护膜。

7. 参考文献

- [1] Ishimura, T.; Iwai, I.; Matsui, K.; Mattonai, M.; Watanabe, A.; Robberson, W.; Cook, A.; Allen, H.L.; Pipkin, W.; Teramae, N.; Ohtani, H.; Watanabe, C. Qualitative and quantitative analysis of mixture of microplastics in the presence of calcium carbonate by Pyrolysis-GC/MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2021 (157): 105188.
- [2] WK67788 - New Test Method for Identification of Polymer Type and Quantity (Mass) Measurement of Microplastic

Particles and Fibers in Waters with High-to-Low Suspended Solids Using Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry: Py-GC/MS.

[3] Joint ISO/TC 147/SC 2 - ISO/TC 61/SC 14 WG: Plastics (including microplastics) in waters and related matrices.

[4] Pipkin, W.; Belganeh, R.; Robberson, W.; Allen, H.L.; Cook, A.; Watanabe, A. Identification of Microplastics in Environmental Monitoring Using Pyrolysis-GC-MS Analysis. LCGC North America. **2021** April 01; 39(4):179-186.



4.5 其他



固体废弃物中除了上文中的有毒有害物质以外，还有一部分固废是可以进行再回收利用的。再回收和利用是有效减少固废产生和环境污染的重要手段。通过回收和再利用废纸、废塑料、废金属等再生资源，不仅减少了废物量，还节约了原材料资源。因此，应加强固体废物回收的管理和监督。本章内容介绍了岛津 XPS、EPMA 等仪器在固体废物回收监管分析方面可能会应用的案例，以供相关行业人员参考。

通过受控酸蚀对卡林型金矿石中“隐形金”进行 XPS 定量表征

摘要：黄铁矿表面通常具有厚达几百纳米的贫金层，其金含量远低于 XPS 的常规检出限 (~0.1 at%) 且厚度远大于 XPS 的检测深度 (~10 nm)，该贫金层的存在导致无法直接采用 XPS 技术获得其内部富金环带的有效信息。本文以贵州贞丰水银洞金矿样品为例，采用非氧化性酸简单有效地去除了屏蔽 XPS 信号的贫金层（位于含砷黄铁矿最外层）以及干扰 XPS 金信号的含镁矿物（如白云石），首次采用 XPS 获得了“隐形金”的一系列重要定量数据。

关键词：含砷黄铁矿 金 XPS

卡林型金矿的显著特征是金在载金矿物（主要为含砷黄铁矿）中常以晶格金 (Au^+) 和纳米级包体金 (Au^0) 的形式赋存，因无法通过光学显微镜观察而被称为“隐形金”。“隐形金”的量化表征是卡林型金矿研究的热点，理解“隐形金”赋存状态有利于改善卡林型金矿的选冶，以及完善金的微观成矿机制。然而，“隐形金”难以通过常规方法进行分离和分析，目前关于卡林型金矿中不同赋存状态金量化表征的工作鲜有发表，该研究方向急需分析技术与方法的突破。

基于此，中国科学院地球化学研究所研究员万泉及其团队采用逐级酸蚀与 XPS 相结合的手段建立了有效且可靠定量表征卡林型金矿中金赋存状态的方法，并以贵州贞丰水银洞金矿样品为例，获得了一系列金赋存状态的定量化数据。该方法采用非氧化性酸去除了造成 XPS 金信号屏蔽的贫金层（位于含砷黄铁矿最外层）以及造成 XPS 金信号干扰的 Mg（主要来源于白云石），并首次采用 XPS 获得了“隐形金”的定量数据，包括 Au、As 含量、 Au^+ 与 Au^0 的比例、 Au^0 纳米颗粒的尺寸以及上述参数随黄铁矿颗粒不同深度的变化规律。该方法通过检测酸蚀溶液中的 Fe、As、Au 含量，计算出各次酸蚀被溶解的表层黄铁矿中 Au、As 的含量，并估算出被溶解黄铁矿的厚度。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津光电子能谱仪 (AXIS Supra)



图 1. 岛津 AXIS Supra 型光电子能谱仪

1.2 分析条件

激发源：单色 Al 靶 (Al K α , 1486.6 eV)

通能：精细谱 40 eV

X 射线电压：15kV

扫描速度：精细谱 0.1 eV

2. 结果与讨论

按照酸蚀方案（见图2）从矿石样品中依次去除一定数量的可溶解材料（中间方框周围阴影区域用来表示表面层厚度），产生一系列固体样品（即 Py_n , $n=0-4$ ）用于XPS分析，溶液样品（即 $Py_{n\text{et(aq)}}$, $n=0-4$ ）用于元素分析。例如 Py_3 是指经过3次酸蚀循环后的粉末样品，而 $Py_{3\text{et(aq)}}$ 表示溶解后含有 Py_3 最顶层黄铁矿层（表示为 $Py_{3\text{et(s)}}$ ）的溶液。

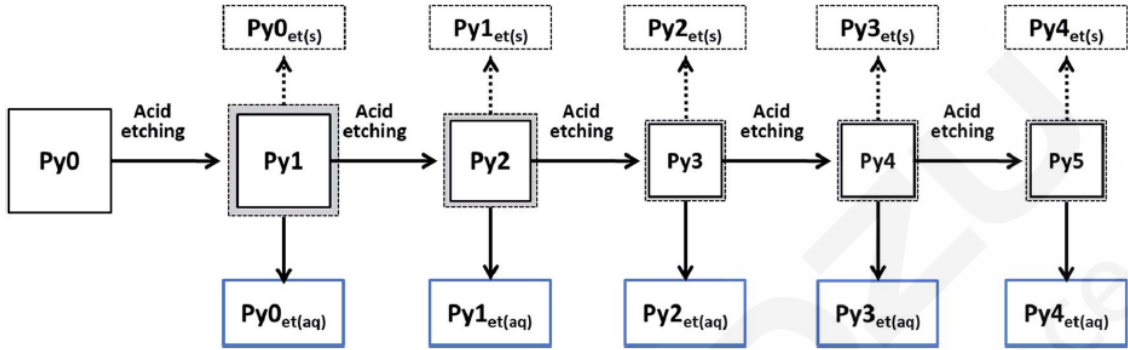


图2. 酸蚀流程图：得到一系列固体样品（ Py_n , $n=0-5$ ）与液体样品（ $Py_{n\text{et(aq)}}$, $n=0-4$ ），同时估算酸蚀掉的黄铁矿（ $Py_{n\text{et(s)}}$, $n=0-4$ ）厚度

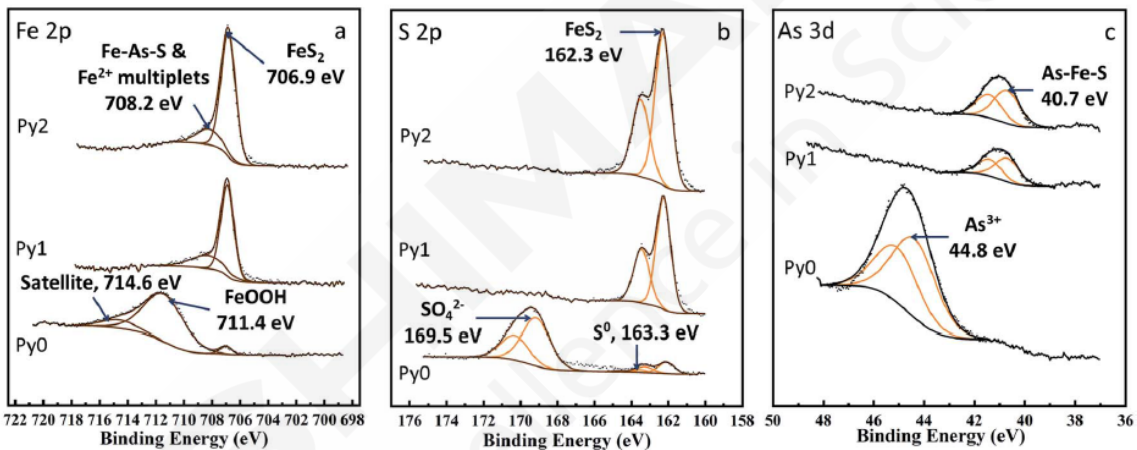


图3. Py_0 , Py_1 及 Py_2 样品的Fe 2p (a), S 2p (b)及As 3d (c)的XPS谱图

图3显示了样品 Py_0 、 Py_1 和 Py_2 的Fe 2p、S 2p和As 3d XPS谱图。对于 Py_1 和 Py_2 ，位于706.9和708.2 eV的两个Fe 2p_{3/2}峰分别归属为 FeS_2 及 $Fe-As-S$ 。162.3 eV的S 2p归属于 FeS_2 中的S物种，40.7 eV处的As 3d峰归属为 $As-Fe-S$ 。上述XPS结果表明 Py_1 和 Py_2 不存在表面氧化层，说明通过酸蚀可有效去除表面氧化的物质。同样， Py_3 - Py_4 样品表面也不含有氧化层（本文未给出图谱）。对于 Py_0 ，Fe、S和As相应谱峰移至更高结合能，这表明 Py_0 中存在显著的表面氧化，Fe 2p_{3/2}峰位于711.4 eV以及卫星峰位于714.6 eV，归属为 Fe^{3+} ，可能为氢氧化物。相应地，169.5 eV的S 2p_{3/2}峰可归属为氧化生成的硫酸盐，163.3 eV的弱峰归因于黄铁矿氧化的单质态硫，As 3d结合能(44.8 eV)可归属为 As_2O_3 。

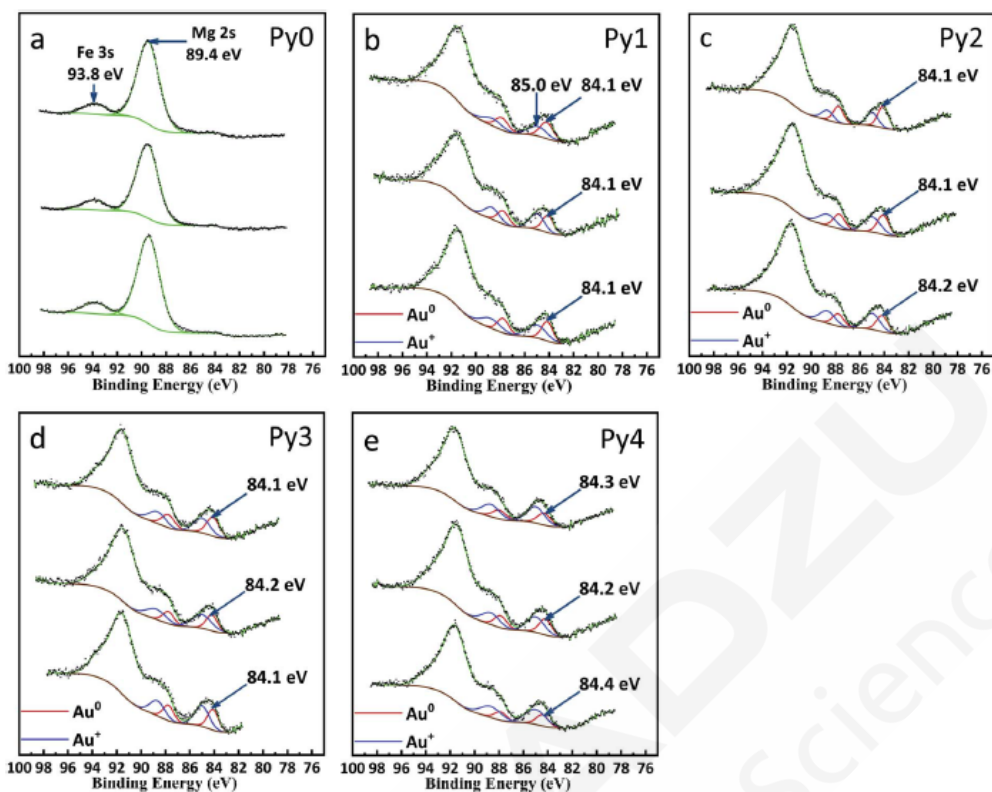


图4. 在样品Py0 (a)、Py1 (b)、Py2 (c)、Py3 (d)和Py4 (e)的三个不同位置收集的Au 4f谱图。

图4给出了Py0-Py4样品的Au 4f谱图，每个样品在不同的采样位置分别进行三次测量。对于Py0样品（图4a），在93.8 eV处的弱峰为Fe³⁺ 3s峰，在89.4 eV处的强峰为Mg 2s（来自白云石），亦可能存在微弱的Au 4f信号，但几乎完全被Mg 2s峰尾所覆盖。Mg 2s峰对Au 4f信号存在严重干扰，卡林型矿石中Mg浓度比Au高近乎200倍，因此这也是该系列样品进行XPS表征时存在困难的原因之一。相比之下，高质量的金信号如图4b-e所示，说明酸蚀可有效去除表面信号阻挡层和含镁碳酸盐。图4b-e的所有谱图在~84.5 eV的结合能处显示出明显的Au 4f_{7/2}峰，88.2 eV的Au 4f_{5/2}峰与Mg 2s峰、Fe 3s峰部分重叠。使用3.67 eV的自旋轨道分裂和峰面积比为4:3作为约束条件，Au 4f谱峰可拟合为Au⁺和Au⁰两种化学态（Carlin型金矿床中两种被普遍接受的化学状态）。基于Au⁰ 4f_{7/2}结合能位置受尺寸影响，与块状金属金（Au⁰ 4f_{7/2}峰值为84.0 eV）相比，预计该样品中金纳米粒子的平均尺寸大多低至6 nm（84.1 eV），最小尺寸可能达到1-2 nm（84.4 eV）。显然，如此小尺寸的金纳米粒子以及ppm级的浓度在很大程度上导致“隐形金”在显微镜和光谱学上的表征极具挑战性。根据通过谱峰拟合获得的峰面积比（Au⁺/Au⁰），可以估计Au⁺和Au⁰的相对含量（图5），其中Au⁰纳米粒子占比的平均值为31.2至59.8%，表明从一个采样区域到另一个采样区域的Au物种分布有些不均匀，与从其他技术（例如TEM）推断的相应值（范围从最小到高达95%）相比，从XPS数据拟合得出的结果被认为具有优越的抽样代表性和统计意义。

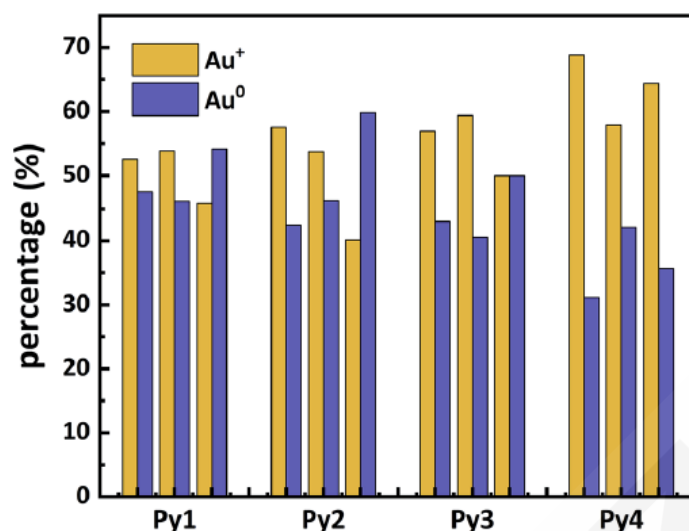


图5. Py1-Py4的Au 4f XPS谱峰拟合估计的Au⁺和Au⁰态百分比。每对条形代表来自一个采样位置的Au⁺（黄色）和Au⁰（蓝色）的百分比结果。

上述讨论的Au⁺/Au⁰比、Au⁰纳米粒子的尺寸对Carlin型金矿的研究具有重要意义，因为它们对金纳米粒子的形成机制、矿液演化和整体成矿模型等问题提出了新的见解。通过氧化和酸蚀有效去除信号阻挡的金贫瘠层和干扰信号的碳酸镁是实现“隐形金”成功XPS表征的关键样品制备步骤。

3. 结论

卡林型金矿石中“隐形金”的XPS表征，定量地证明了离子Au⁺和纳米颗粒Au⁰的共存，揭示了卡林型矿石研究领域的许多令人困惑的问题。除了公认的低（ppm级）金浓度和矿石中金物种的极小（纳米级）尺寸外，还发现了黄铁矿的信号阻挡表面层（C_{Au}<0.1 at%；厚度>数百纳米）和干扰信号的碳酸镁组分是造成XPS表征困难的主要原因。首次实现了采用XPS对卡林型矿石中金元素化学态进行了定量分析。由于样品中金含量低、分布不均且谱峰间存在互相干扰，因此利用XPS表面敏感的特征结合合理的样品表面前处理方法才能得到较好的测试结果，采用岛津AXIS Supra仪器测试的XPS，利用其大功率的特性，得到了信噪比较好的谱峰数据，有效推动了研究进展。

以上内容来源于以下合作文章

[1] M.Z. Yang, Q. Wan, X. Nie, S. X. Luo, Y. H. Fu, P. Zeng and W. Q. Luo; J. Anal. At. Spectrom., 2021, 36, 1900.

资源化回收废旧锂电池正负极材料浮选 EPMA 表征案例

摘要：利用各类改性处理针对性地破除电极材料表面的有机膜，以恢复颗粒表面的疏水性差异，进而提高浮选效果，是实现废旧锂电池高效资源化循环利用的重要环节。岛津电子探针兼顾高灵敏度与高分辨率，可通过对超轻元素 F 的分布特征进行有效表征，进而实现电极颗粒表面有机膜破除效果评价以及为工艺优化、机理研究提供科学可靠的指导。

关键词：锂电池 资源化回收 浮选 EPMA 岛津

技术特点：

- ❖ 可以通过F元素的分布特征来表征有机膜的赋存状态。
- ❖ 岛津电子探针兼顾高灵敏度、高分辨率特性，可有效表征电极材料中超轻元素F。

随着新能源电动汽车的快速兴起以及电子产品的不断更新换代，锂离子电池的用量日益增长，随之而来，锂离子电池的报废量也急剧上升^[1]。据报道，2020 年仅中国就有超过 250 亿块、重量达 50 万吨的废旧锂离子电池需要处理。从环境保护和资源回收再利用的角度分析，废旧锂离子电池的资源化回收具有重要的现实意义。

在工业化处理过程中，废旧锂电池经机械破碎处理后，正、负极电极材料混合在一起，正、负极电极材料的高效分选是实现两者高效资源化循环利用的重要环节。如正、负极电极材料不能预先分离，则会在一定程度上降低后续冶金的效率，增加后续处理流程的复杂程度。

浮选法对微细粒物料的分选来说是一种有效的技术手段，分选物料表面的亲疏水性差异是浮选技术应用的前提，物料本身的物理结构以及表面化学性质是决定物料颗粒表面亲疏水性差异的关键因素。锂电池负极电极材料石墨属于分子晶体，呈现层状结构，断裂面以分子键为主，不饱和程度较低，表面极性较弱，对水分子偶极作用较小，因而具有较强的天然的疏水特性；而正极材料如钴酸锂等属于离子晶体，断裂面以离子键为主，具有较高的不饱和键能，极性较强，对极性水分子具有较大的吸引力，因此具有较强的天然亲水性。基于此，采用浮选技术实现正、负极电极材料的分选具有理论可行性。

然而，正、负极活性物质是通过有机粘结剂（聚偏氟乙烯、PVDF）粘附在集流体表面，常规机械破碎处理后，难以实现电极材料颗粒与有机粘结剂的解离；亦即，正、负极颗粒表面仍包裹了一层具有相似组成的有机质膜，这层有机膜掩盖了正、负极材料颗粒原有的表面亲疏水性质，使得常规的浮选难以使得二者分选开来。

因此，为针对性的破除电极材料表面的有机膜，以恢复颗粒表面的疏水性差异，进而提高浮选效果各类改性浮选法应运而生。目前，改性浮选回收废弃锂离子电池电极材料方法主要有焙烧改性浮选、Fenton 改性浮选、磨矿浮选等。

岛津电子探针集成有兼具高分辨率和高灵敏度的电子成像系统及波谱成分分析系统，可实现对电极材料颗粒“可视化”显微形貌观察及微区成分分析，可有效评价电极颗粒表面有机膜破除效果进而指导工艺优化。

1. 仪器

岛津EPMA-8050G场发射型电子探针显微分析仪



2. 结果与讨论

电极材料中有机粘结剂主要为聚偏氟乙烯 (PVDF)，F元素是聚偏氟乙烯的特征元素，且电极材料原表面并不含有F元素。因此，可以用F元素的分布特征来表征有机膜的赋存状态。

2.1 焙烧改性浮选EPMA测试案例

焙烧改性，即通过焙烧或者热解的方法在高温下使得有机粘结剂材料分解，从而暴露出电极材料颗粒的原始表面进而极大的提高后续浮选的效率^[2]。

对某焙烧改性前后电极颗粒物，分别在酒精中超声波震荡分散后，取适量悬浮液滴在载玻片上，自然风干后用导电胶带粘取少量粉末进行 EPMA元素面分析，原样及焙烧后样品测试结果分别见图1所示 (a)、(c) 及图1 (b)、(d)。

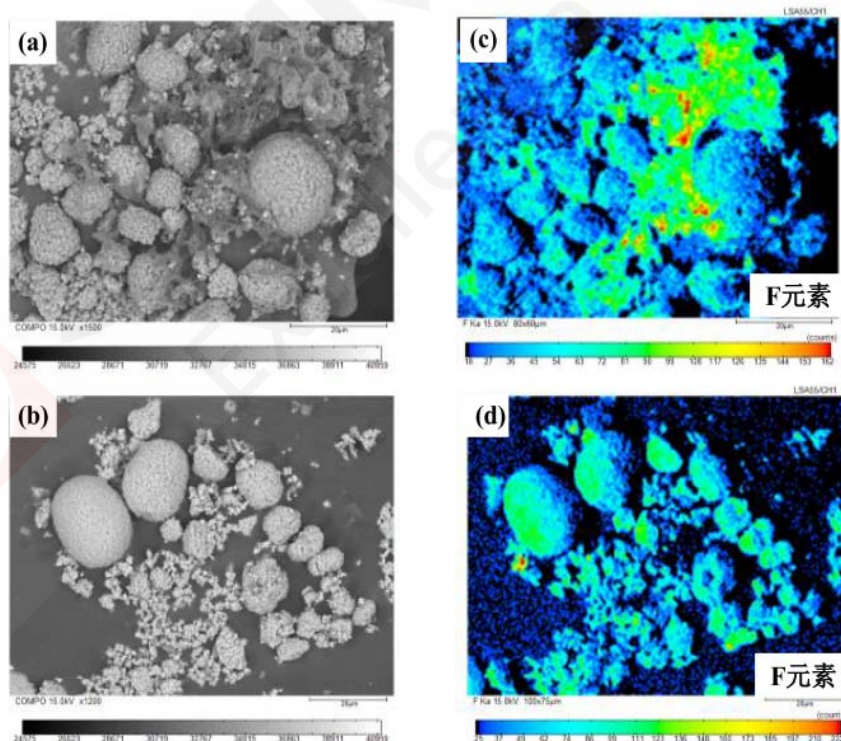


图1. 电极材料焙烧改性前、后EPMA面分析

背散射电子像图1(a)、图1(c)对比显示，电极材料原样团聚现象明显，经焙烧处理后，电极材料颗粒间的团聚现象明显降低，且部分球状电极材料颗粒被破坏，产生了粒度较小的颗粒；结合图1(b)F元素的分布

特征，可知电极材料原样颗粒周围包覆有大量无序化的粘结剂，图1(d)显示，焙烧后电极材料颗粒间的粘结剂含量明显降低，颗粒解离程度提高。

2.2 低温研磨改性浮选EPMA测试案例

低温下有机粘结剂会出现脆化现象，高弹态的有机粘结剂在达到了玻璃态转化温度后会变成玻璃态，有机粘结剂的粘性和力学性能极大的削弱了，在外力的作用下很容易破碎^[3]，因此，低温研磨也是当前浮选改性的研究方向之一。

图2为某经低温研磨处理前后的钴酸锂废旧电池破碎物颗粒EPMA测试结果，对比F元素分布特征，表明低温研磨有效的去除了钴酸锂颗粒表面上的PVDF粘结剂。

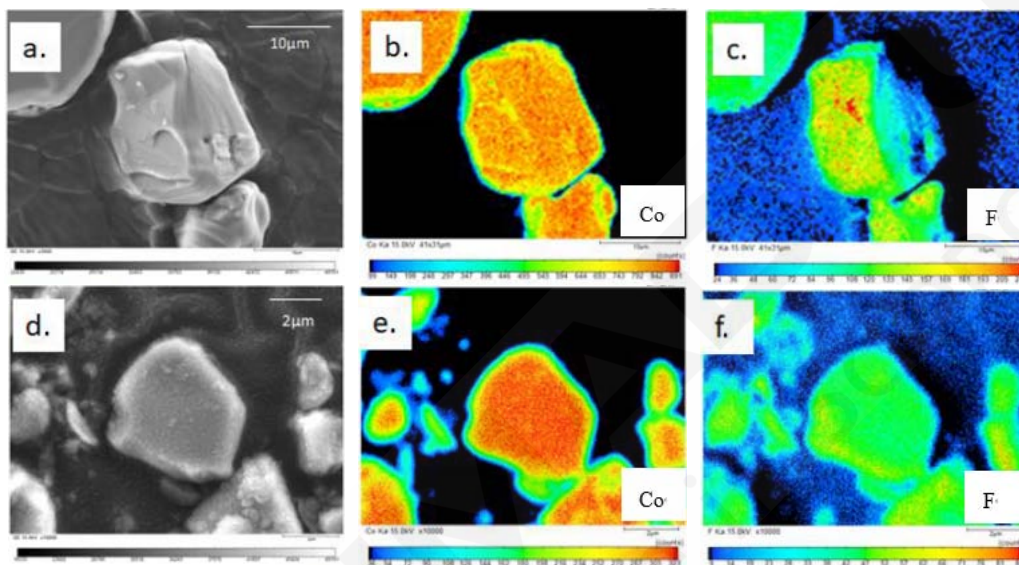


图2. 低温研磨改性前、后EPMA面分析

2.3 Fenton改性浮选EPMA测试案例

Fenton法改性是利用Fenton试剂（硫酸亚铁、双氧水等）中二价铁离子(Fe^{2+})、和双氧水之间的链反应催化生成氧化性极强的羟基自由基，将破碎筛分后获得的细粒级电极材料颗粒表面的PVDF粘结剂等有机物大分子破坏为小分子，降解为水和二氧化碳，进而达到有效去除有机膜、改善浮选效果的工艺处理^[4]。

图3为某经Fenton改性处理后的钴酸锂废旧电池破碎物颗粒EPMA测试结果，F元素面分布图（图3c）显示，Fenton处理后，钴酸锂颗粒只有右上部分有明显的F元素富集，表明该位置仍残留有部分有机膜，其余部分有机膜均发生反应并得到有效去除。Fe元素分布图（图3e）显示，钴酸锂颗粒表面明显有包裹态形式的Fe元素富集，推测可能是Fenton试剂中的铁离子以反应产物形式包覆在了电极颗粒的表面。

经过Fenton处理后，虽然电极材料表面的有机质膜基本被去除，但生成了含铁包裹物。这层含铁包裹物可能会带来颗粒的疏水性质变化，进而影响浮选效果，此外，还会降低电极材料纯度，增加电极材料后续冶金处理的难度。

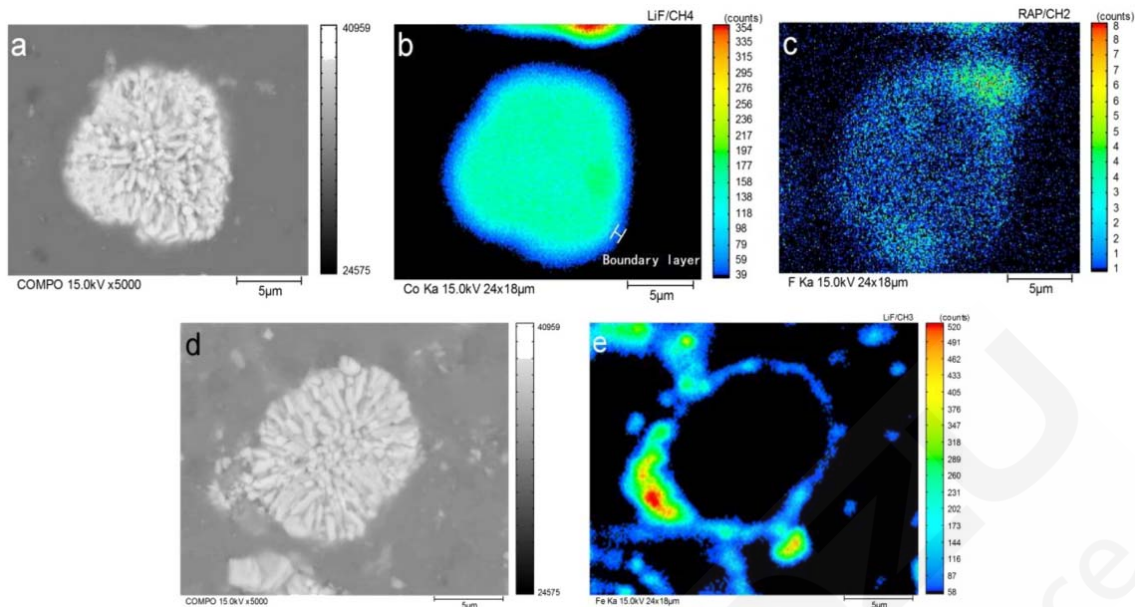


图3. Fenton改性后EPMA面分析

3. 结论

锂电池电极有机粘结剂聚偏氟乙烯的特征元素F，作为超轻元素，其特征X射线具有特征能量弱、荧光产额低、易吸收以及谱峰易受到重元素副峰重叠干扰等特点，对检测仪器的灵敏度、分辨率均有着较高的要求。岛津电子探针通过配置兼具灵敏度及分辨率的统一4英寸罗兰圆半径的全聚焦分光晶体以及52.5°高位特征X射线检出角，同时采用大尺寸晶面间距的超轻元素测试专用分光晶体，可以有效对锂电池电极颗粒的F元素分布特征进行表征，进而完成废旧锂电池各类改性浮选工艺效果评价，以及为相关机理深入研究提供科学可靠的指导。

致谢：案例素材来源于由中国矿业大学化工学院何亚群教授团队。

4. 参考文献

- [1] 张涛. 废弃锂离子电池破碎及富钴产物浮选的基础研究[D]. 中国矿业大学, 2015
- [2] Zhang T, He Y, Wang F. Surface analysis of cobalt-enriched crushed products of spent lithium-ion batteries by X-ray photoelectron spectroscopy[J]. Separation Purification Technology, 2014, 138: 21-27.
- [3] 王晕. PVDF粘结剂在锂离子电池中的应用研究[D]. 复旦大学, 2013.
- [4] Yu J, He Y. A promising physical method for recovery of LiCoO₂ and graphite from spent lithium-ion batteries: Grinding flotation[J]. Separation Purification Technology, 2018, 190: 45-52.

附录 固废危废检测方法和岛津仪器应对一览表

序号	检测项目	分析方法	对应仪器	页码
1	挥发性有机物 VOCs	顶空气相色谱质谱法测定固体废物中挥发性卤代烃	GCMS-QP2020 NX	13
2		顶空气相色谱法测定固体废物中挥发性有机物	GC-2010 Pro	18
3		顶空气相色谱质谱法测定固体废物中挥发性有机物分析	GCMS-QP2020 NX	27
4		顶空-气相色谱质谱法测定固体废物中的苯系物	GCMS-QP2020 NX	37
5	半挥发性有机物 SVOCs	超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法测定土壤中 20 种氨基甲酸酯类农药残留	LCMS-8045	43
6		柱后衍生系统测定固体废物中的氨基甲酸酯类农药	Prominence 氨基甲酸酯分析系统	56
7		GCMS-TQ8050 应用于土壤中二噁英(PCDD/Fs)的检测	GCMS-TQ8050	61
8		气相色谱质谱法测定固体废物中多氯联苯含量	GCMS-QP2020 NX	68
9		GCMS 法检测固体废物中 16 种多环芳烃	GCMS-QP2020 NX	75
10	无机元素及化合物	原子吸收分光光度法测定固定废弃物铬渣中的总铬含量	AA-7000	83
11		碱消解-火焰原子吸收分光光度法测定固体废物中的六价铬	AA-7000	86
12		ICPMS-2030 系列测定矿渣类固体废物中的金属元素含量	ICPMS-2030 系列	89
13		ICP-OES 法测定固体废物中 22 种金属元素的含量	ICPE-9820	93
14		岛津 EDX-7200 对工业固固定性-定量分析	EDX-7200	97
15		能量色散型 X 射线荧光光谱仪分析废旧锂电池中三元正极回收料的成分	EDX-7200	100
16		离子色谱法测定固体废弃物中水溶性阴离子的含量	HIC-ESP	104
17		离子色谱法测定水质中 8 种无机阴离子的含量	Essentia IC-16	109
18		紫外可见分光光度计测试土壤中氨氮含量	UV-2600i	113
19		紫外分光光度法测定土壤中的氰化物含量	UV-2700i	116
20	新污染物	LCMS-QTOF 测定水质中氯化石蜡	LCMS-9050	120
21		超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法测定水质中 17 种全氟化合物	LCMS-8050	125
22		三重四极杆质谱测定土壤中的 3 种六溴环十二烷异构体	LCMS-8040	132
23		GCMSMS 法测定生活饮用水中多氯联苯含量	GCMS-TQ8050	136
24		GC-MS/MS 同位素内标法测定土壤中多溴联苯醚	GCMS-TQ8050	142
25		GC-MS/MS 法测定土壤中 23 种有机氯农药含量	GCMS-TQ8040	148
26		GCMS 负化学电离法测定环境水中得克隆残留量	GCMS-QP2020 NX	154
27		GCMSMS 测定环境水中得克隆残留量	GCMS-TQ8050	158
28		气相色谱-质谱法测定土壤中的多氯联苯	GCMS-QP2010 Ultra	162
29		GCMS 负化学电离法测定土壤中的短链氯化石蜡	GCMS-QP2020 NX	167

30		GCMSMS 测定土壤中 5 种液晶单体化合物含量	GCMS-TQ8050 NX	174
31	新污染物	超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法测定水中 7 种环境雌激素	LCMS-8050	179
32		超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法测定水中 101 种药品和个人护理用品物质 (PPCPs)	LCMS-8050	186
33		LC-MS/MS 法测定水源水中六溴环十二烷和四溴双酚 A	LCMS-8045	202
34		AOE 系统与 LC-MS/MS 联用分析生活饮用水中 46 种 PPCPs	LCMS-8050	207
35		超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法测定地表水中的喹诺酮类抗生素残留	LCMS-8030	219
36		超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法测定地表水中的四环素类抗生素残留	LCMS-8040	229
37		超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法测定地表水中的磺胺类药物残留	LCMS-8040	236
38		岛津红外显微镜定性分析土壤中的微塑料	AIM-9000	246
39		利用加热老化塑料谱库对微塑料进行定性分析	IRSpirit	251
40		红外拉曼一体式显微镜对紫外线降解塑料的评价	IRTracer-100+AIRsight	254
41		使用红外拉曼一体式显微镜测试微塑料成分和尺寸	IRXross+AIRsight	258
42		PY-GCMS 及 GC-MS/MS 筛查微塑料中的典型有机污染物	GCMS-QP2020 NX、 GCMS-TQ8040 NX	261
43		Py-GCMS 法测定海洋塑料中抗氧化剂和紫外线稳定剂	GCMS-QP2020NX	265
44		使用热裂解-GCMS 分析路肩沉积物中的微塑料	GCMS-QP 2020 NX	269
45		通过 PY-GC/MS 对环境样品中的微塑料进行定量分析的自动化工作流程	GCMS-QP2020 NX	273
46		GC-MS/MS 和 LC-MS/MS 分析微塑料吸附的有毒有害物质	GCMS-TQ8040 NX	280
47		利用 FTIR 和 EDX 分析海洋垃圾中的微塑料	IRTracer-100+ EDX-8000	286
48		形貌及价态	通过受控酸蚀对卡林型金矿石中“隐形金”进行 XPS 定量表征	AXIS Supra
49	资源化回收废旧锂电池正负极材料浮选 EPMA 表征案例		EPMA -8050G	297

分析测试仪器客服热线电话: 800-810-0439
400-650-0439

本公司在此对中国地图标注信息的行为仅限于表明本公司在中国各地分支机构区域分布状况, 不作为任何测绘、绘制或其他用途。

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: 2024

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)8525-2310/2312 传真: (010)8525-2531

沈阳

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: 024-23255577 传真: (024)2325-5577

西安

西安市锦业一路56号研祥城市广场A座501
邮政编码: 710065
电话: 029-62737878 传真: (029) 6273-7879

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

上海市徐汇区宜州路180号华鑫慧享城B2栋
邮政编码: 200233
电话: (021)3419-3888 传真: (021)3419-3666

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

南京市鼓楼区汉中路2号亚太商务楼27层B座
邮政编码: 210005
电话: (025)8689-0258 传真: (025)8689-0237

重庆

重庆市渝中区长滨路2号来福士A座601
邮政编码: 400011
电话: (023)6380-6057 传真: (023)6380-6551

武汉

武汉市武昌区临江大道96号武汉万达中心31层3112室
邮政编码: 430060
电话: (027) 5908-0488 传真: (027) 5908-0470

广州

广州市天河区高唐路230号广电智慧大厦
邮政编码: 510656
电话: (020) 3718-3888 传真: (020) 3718-3804

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

长沙

湖南省长沙市芙蓉区解放西路188号国金中心T1大楼3115室
邮政编码: 410005

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

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。