

APPLICATION NOTE



环境土壤中有有机物检测解决方案

GB36600-2018

前言

2022年2月16日，国务院印发《关于开展第三次全国土壤普查的通知》，对我国下一个时期土壤污染防治工作做出了全面的战略部署，为确保国家粮食安全奠定坚实基础，为加快农业农村现代化、全面推进乡村振兴、促进生态文明建设提供有力支撑。检查化合物涉及到VOCs、SVOCs、有机氯农药、PCBs和石油烃类物质等

Abstract

本应用通过吹扫捕集和顶空进样器等前处理设备，搭配使用SCION 8700 SQ气相质谱联用仪检测土壤相关标准中挥发性有机物和半挥发性有机物以及其他物质的含量。方法线性好，重复性和加标回收率良好，满足各个标准的要求。

》》》 我国土壤环境监测技术的发展趋势

近年来,我国的检测水平不断提升,在土壤环境监测技术上也取得较大的发展,为我国环境管理和保护提供了技术支持。目前我国土壤环境监测技术的发展趋势主要有以下几个方向:

- **以监测有机污染物为主**

我国自改革开放以来,社会经济取得了极大的发展,但是我国的环境污染也日益加重,尤其是土壤有机污染物,这种有机污染物影响巨大,可以通过食物链进行传播,对人体造成极大的危害。因此,开展对有机污染物的监测是十分必要的,也是我国未来土壤环境监测工作中重要的方面。

- **提升痕量监测分析精度**

在土壤环境污染中,挥发性有机物,对人体和畜禽会造成严重影响,对人身健康威胁巨大。因此需要发展 GC-MS 法等痕量分析技术,提升我国土壤环境监测精度,对土壤污染进行全面的分析,为土壤环境污染和治理提供依据,控制土壤污染。

》》》 检测化合物与标准

土壤检测的相关测试项目和标准如表 1.1 所示,具体分析如下:

1. 对于基本项目的测试,要根据配置的不同进行区分。测试 VOCs 时,采用顶空的模式,需要 HJ642-2013 和 HJ736-2015 两个标准结合;采用吹扫捕集的模式, HJ605-2011 涵盖了所有测试项目。测试 SVOCs 时, HJ834-2017 可测试所有化合物。
2. 对于其他项目测试, VOCs 和 SVOCs 同基本项目测试一样。有机氯农药类可以采用 HJ835-2017 进行测试, PCBs 采用 HJ743-2015 进行测试,石油烃可采用 HJ1021-2019 进行测试。

表 1.1 土壤检测项目及相关标准参考(仅列举有机物部分)

| 类别 | 待测种类 | 参考标准 | |
|-------|------|-------------|--------------------------------|
| 基本项目 | | | |
| VOCs | 28 | 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 |
| | | HJ736-2015 | 土壤和沉积物 挥发性卤代烃的测定 顶空/气相色谱-质谱法 |
| | | HJ605-2011 | 土壤和沉积物 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法 |
| SVOCs | 11 | HJ834-2017 | 土壤和沉积物 半挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法 |
| 其他项目 | | | |
| VOCs | 4 | 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 |
| | | HJ736-2015 | 土壤和沉积物 挥发性卤代烃的测定 顶空/气相色谱-质谱法 |
| | | HJ605-2011 | 土壤和沉积物 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法 |
| SVOCs | 11 | HJ834-2017 | 土壤和沉积物 半挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法 |
| 有机氯农药 | 14 | HJ835-2017 | 土壤和沉积物 有机氯农药的测定 气相色谱-质谱法 |
| PCBs | 5 | HJ743-2015 | 土壤和沉积物 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法 |
| 石油烃 | 1 | HJ1021-2019 | 土壤和沉积物 总石油烃的测定 气相色谱法 |

》》》 SCION 8700 SQ 气质联用仪

SCION 8500-GC 气相色谱仪

8500-GC 是一位集大成者，将性能、生产力和灵活性与用户体验结合，这使得它可配置多种进样口和检测器。使其能够胜任更复杂的分析挑战。

- 进样口支持：分流/不分流进样口、程序升温进样口、冷柱头进样口、隔垫吹扫填充柱进样口
- 柱温箱升温速率可达 180°C/min，温度可高达 450°C。
- 高精度 EFC 模块（150psi），支持恒流、恒压、线速度三种模式。
- 完全由数据系统反控
- 可选 8400Pro/8410Pro 或 CTC 自动进样器。



图 1.1 SCION 8500-GC

SCION 8700-SQ 质谱系统

SCION 8700-SQ 质谱仪继承了前代小体积、无透镜设计以及多重弯曲降低噪音的优点，并拥有全新的外观设计、创新的离子光学设计、更快的扫描速率、更短的驻留时间以及优秀的多反应监测扫描速率，这些将检测精度提高到一个新的水平。

- 简洁的外观，更小的体积。
- 惰性金属材质离子源，EI、CI 切换便捷
- 无透镜设计以及多重弯曲降低噪音
- EDR 技术检测器
- 超大容量分子涡轮泵



图 1.2 SCION 8700-SQ

通过 MSWorkStation 软件分析质谱采集的大量数据，可以方便快捷的进行分析。独特的 SIM 一键生成模式能大大缩短建立方法的时间。

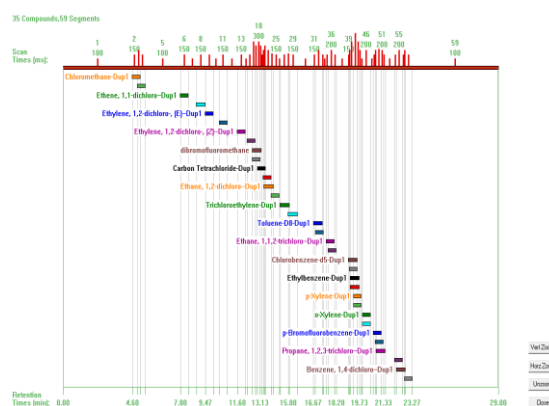


图 1.3 MSWS 软件

挥发性有机物(VOCs)---HJ 605

实验仪器

SCION 8500-GC 气相色谱仪、SCION 8700-SQ 单四级杆质谱仪、Tekmar 吹扫捕集自动进样器。

实验条件

色谱柱: SCION-624MS, 30m×0.25mm×1.4μm
进样口温度: 220℃
进样模式: 恒流, 1.5mL/min
分流比: 30:1
升温程序: 38℃保持 2min;
5℃/min 到 80℃保持 0.5min;
10℃/min 到 120℃保持 0.5min;
15℃/min 到 220℃保持 7min;
质谱传输线温度: 250℃
离子源温度: 300℃
扫描模式: 选择离子扫描 (SIM)
扫描范围: 45~270amu
溶剂延迟: 2min

试剂配置

用甲醇配制 65 种 VOCs 浓度为 10μg/mL 的储备液。用甲醇将氟苯(内标 1)、氯苯-d5(内标 2)和 1,4-二氯苯-d4(内标 3)的内标(IS)混合物稀释至 25μg/mL。

用微量注射器分别移取一定量的标准使用液和替代物标准溶液至空白试剂水中, 配置目标物和替代物质量浓度分别为 5.00 μg/L、20.0 μg/L、50.0 μg/L、100μg/L 和 200 μg/L 的标准系列。移取 5.00mL 上述标准系列至 40mL 样品瓶中, 分别加入 10 μL 内标标准溶液, 使每个点的内标质量浓度为 50.0μg/L。

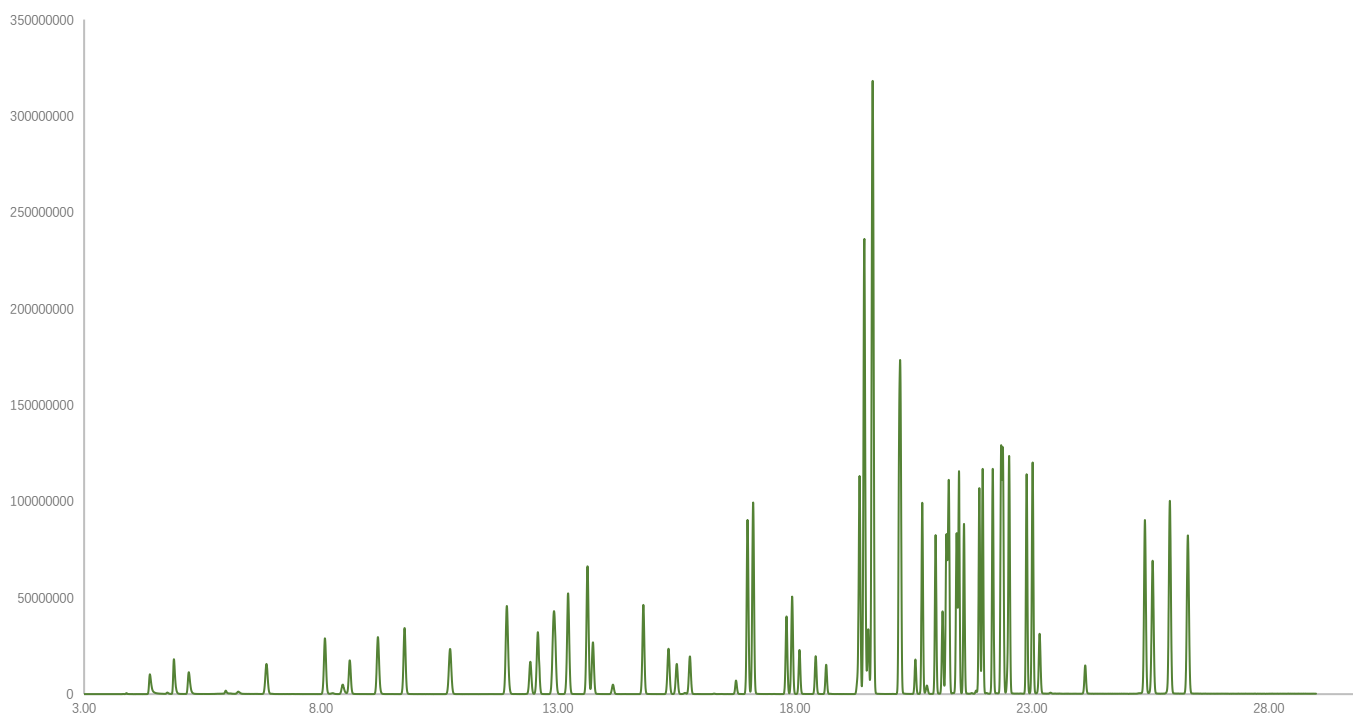


图 2.1 65 种挥发性化合物 TIC 图

实验结果

根据实验条件,得到 65 种 VOCs 的总离子流图如图 2.1 所示。

值得注意的是,在 HJ605 的测试中,二氯二氟甲烷、氯甲烷、氯乙烷、溴甲烷和氯乙烯等物质极易挥发,因此标准液建议现用现配,不易长久储存。

同时,这类低沸点化合物在吹扫补集解析过程中更容易出现谱峰展宽、拖尾等现象,影响定性和定量结果。从前 6.5 分钟的局部放大图(图 2.2)可以发现,搭配 Tekmar XYZ 吹扫补集的 SCION GC-MS 系统,有效保证了低沸点化合物的尖锐的峰形和较好的分离度,完全满足标准要求的测试条件。

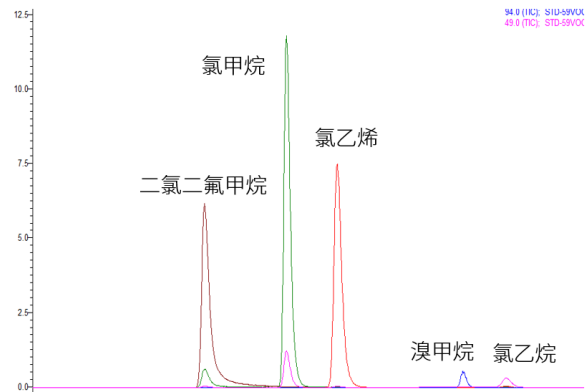
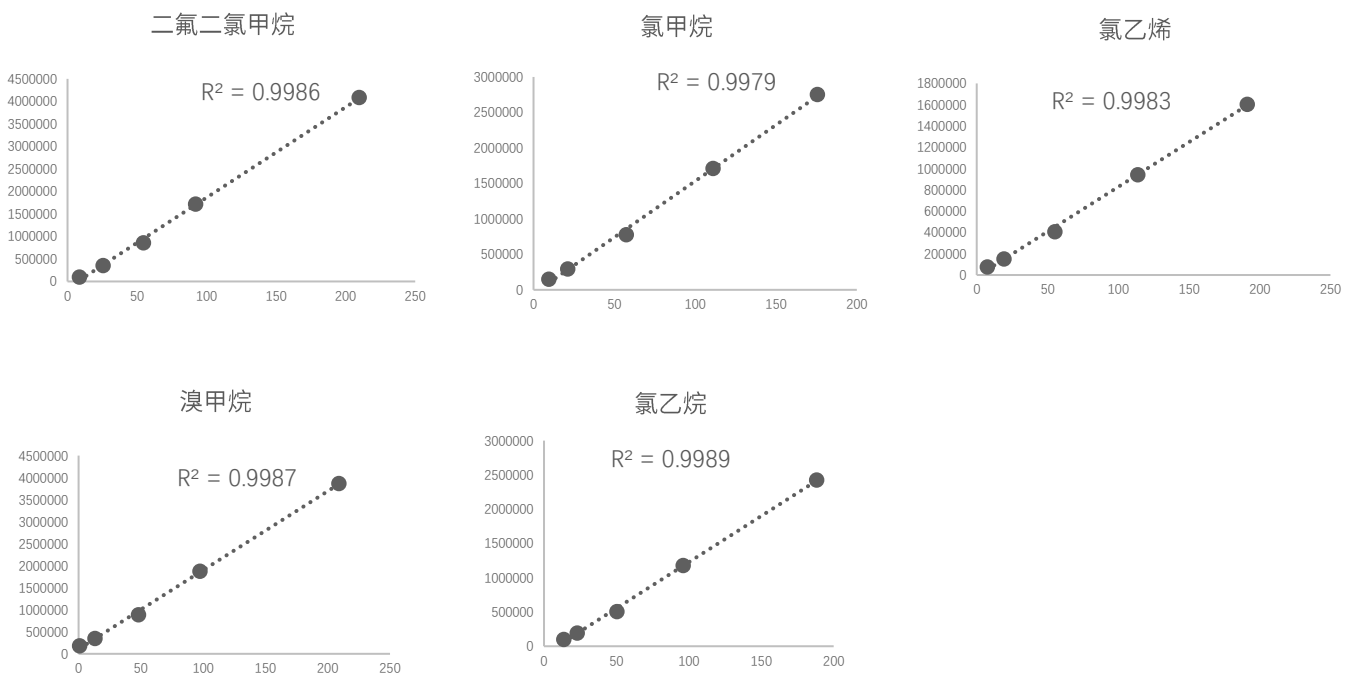


图 2.2 低沸点化合物的局部放大图



根据内标方法绘制校准曲线，在 5 μ g/L 至 200 μ g/L 的范围内取 5 个浓度水平。表 2.1 列出了 65 种 VOCs 的相关系数 R² 值。所有化合物的 R² 值均处于 0.997 以上，呈良好的线性关系。

由测试结果可以看出， Tekmar 吹扫捕集自动进样器搭配 SCION 8700 SQ 质谱联用仪测试方法灵敏度高、重复性好，符合标准的要求。

表 2.1 挥发性化合物的质谱扫描条件和线性结果

| 序号 | 保留时间 | 化合物 | CAS 号 | 定性离子 | 定量离子 | R ² |
|-------|--------|--------------|-----------|------|---------|----------------|
| 1 | 4.388 | 二氟二氯甲烷 | 75-71-8 | 85 | 87 | 0.9986 |
| 2 | 4.895 | 氯甲烷* | 74-87-3 | 50 | 52 | 0.9979 |
| 3 | 5.208 | 氯乙烯* | 75-01-4 | 62 | 64 | 0.9983 |
| 4 | 5.985 | 溴甲烷 | 74-83-9 | 94 | 96 | 0.9987 |
| 5 | 6.26 | 氯乙烷 | 75-00-3 | 64 | 66 | 0.9989 |
| 6 | 6.842 | 三氯一氟甲烷 | 75-69-4 | 101 | 103 | 0.9997 |
| 7 | 8.079 | 1,1-二氯乙烯* | 75-35-4 | 96 | 61、63 | 0.9998 |
| 8 | 8.247 | 丙酮 | 67-64-1 | 58 | 43 | 0.9999 |
| 9 | 8.458 | 碘甲烷 | 74-88-4 | 142 | 127、141 | 0.9991 |
| 10 | 8.601 | 二硫化碳 | 75-15-0 | 76 | 78 | 0.9995 |
| 11 | 9.204 | 二氯甲烷* | 75-09-2 | 84 | 86、49 | 0.9998 |
| 12 | 9.770 | 反式-1,2-二氯乙烯* | 156-60-5 | 96 | 61、98 | 0.9998 |
| 13 | 10.726 | 1,1-二氯乙烷* | 75-34-3 | 63 | 65、83 | 0.9998 |
| 14 | 11.921 | 顺式-1,2-二氯乙烯* | 156-59-2 | 96 | 61、98 | 0.9996 |
| 15 | 11.939 | 2,2-二氯丙烷 | 594-20-7 | 77 | 97 | 0.9997 |
| 16 | 12.041 | 2-丁酮 | 78-93-3 | 72 | 43 | 0.9994 |
| 17 | 12.41 | 溴氟甲烷 | 74-97-5 | 128 | 49、130 | 0.9995 |
| 18 | 12.58 | 三氯甲烷 | 67-66-3 | 83 | 85 | 0.9995 |
| 替代物 1 | 12.899 | 二溴氟甲烷 | 1868-53-7 | 113 | - | 0.9994 |
| 19 | 12.935 | 1,1,1-三氯乙烷* | 71-55-6 | 97 | 99、61 | 0.9990 |
| 20 | 13.212 | 1,1-二氯丙烯 | 563-58-6 | 75 | 110、77 | 0.9996 |
| 21 | 13.213 | 四氯化碳* | 56-23-5 | 117 | 119 | 0.9988 |
| 22 | 13.620 | 苯* | 71-43-2 | 78 | 77 | 0.9976 |
| 23 | 13.748 | 1,2-二氯乙烷* | 107-06-2 | 62 | 98 | 0.9974 |
| 内标 1 | 14.161 | 氟苯* | 462-06-6 | 96 | - | - |
| 24 | 14.804 | 三氯乙烯* | 79-01-6 | 95 | 97、130 | 0.9994 |
| 25 | 15.323 | 1,2-二氯丙烷* | 78-87-5 | 63 | 112 | 0.9994 |
| 26 | 15.499 | 二溴甲烷 | 74-95-3 | 93 | 95、174 | 0.9967 |
| 27 | 15.780 | 溴二氯甲烷 | 75-27-4 | 83 | 85、127 | 0.9992 |
| 28 | 16.750 | 4-甲基-2-戊酮 | 108-10-1 | 100 | 43 | 0.9993 |
| 替代物 2 | 17.019 | 甲苯-D8 | 2037-26-5 | 98 | - | 0.9991 |
| 29 | 17.114 | 甲苯* | 108-88-3 | 92 | 91 | 0.9995 |
| 30 | 17.827 | 1,1,2-三氯乙烷* | 79-00-5 | 83 | 97、85 | 0.9993 |
| 31 | 17.93 | 四氯乙烯* | 127-18-4 | 164 | 129、131 | 0.9992 |
| 32 | 18.094 | 1,3-二氯丙烷 | 142-28-9 | 76 | 78 | 0.9989 |

注：* 为 GB36600-2018 所要求检测的 28 项 VOCs 组分<基础项目>

续表 2.1 质谱采集扫描条件和线性结果

| 序号 | 保留时间 | 化合物 | CAS 号 | 定性离子 | 定量离子 | R ² |
|--------|--------|---------------|-----------------------|------|---------|----------------|
| 32 | 18.094 | 1,3-二氯丙烷 | 142-28-9 | 76 | 78 | 0.9989 |
| 33 | 18.104 | 2-己酮 | 591-78-6 | 43 | 58、57 | 0.9987 |
| 34 | 18.429 | 二溴氟甲烷 | 124-48-1 | 129 | 127 | 0.9988 |
| 35 | 18.656 | 1,2-二溴乙烷 | 106-93-4 | 107 | 109,188 | 0.9995 |
| 内标 2 | 19.317 | 氯苯-D5 | 3114-55-4 | 117 | - | - |
| 36 | 19.366 | 氯苯* | 108-90-7 | 112 | 77、114 | 0.9998 |
| 37 | 19.462 | 1,1,1,2-四氯乙烷* | 630-20-6 | 131 | 133、119 | 0.9997 |
| 38 | 19.463 | 乙苯* | 100-41-4 | 106 | 91 | 0.9996 |
| 39 | 19.55 | 1,1,2-三氯丙烷* | 598-77-6 | 63 | - | 0.9999 |
| 40, 41 | 19.649 | 间二甲苯、对二甲苯* | 108-38-3、 106-42-3 | 106 | 91 | 0.9999 |
| 42 | 20.216 | 邻二甲苯* | 95-47-6 | 106 | 91 | 0.9995 |
| 43 | 20.236 | 苯乙烯* | 100-42-5 | 104 | 78 | 0.9997 |
| 44 | 20.537 | 三溴甲烷 | 75-25-2 | 173 | 175、254 | 0.9996 |
| 45 | 20.688 | 异丙基苯 | 98-82-8 | 105 | 120 | 0.9995 |
| 替代物 3 | 20.966 | 4-溴氟苯 | 460-00-4 | 95 | 174、176 | 0.9994 |
| 46 | 21.121 | 1,1,2,2-四氯乙烷* | 79-34-5 | 83 | 131、85 | 0.9994 |
| 47 | 21.202 | 溴苯 | 108-86-1 | 156 | 77、158 | 0.9992 |
| 48 | 21.24 | 1,2,3-三氯丙烷* | 96-18-4 | 75 | 77 | 0.9989 |
| 49 | 21.246 | 正丙烷 | 103-65-1 | 91 | 120 | 0.9988 |
| 50 | 21.416 | 2-氯甲苯 | 95-49-8 | 91 | 126 | 0.9993 |
| 51 | 21.462 | 1,3,5-三甲苯 | 108-67-8 | 105 | 120 | 0.9994 |
| 52 | 21.568 | 4-氯甲苯 | 106-43-4 | 91 | 126 | 0.9995 |
| 53 | 21.894 | 叔丁基苯 | 98-06-6 | 119 | 91、134 | 0.9989 |
| 54 | 21.964 | 1,2,4-三甲苯 | 95-63-6 | 105 | 120 | 0.9988 |
| 55 | 22.182 | 仲丁基苯 | 135-98-8 | 105 | 134 | 0.9986 |
| 56 | 22.382 | 1,3-二氯苯* | 541-73-1 | 146 | 111、148 | 0.9988 |
| 57 | 22.351 | 对异丙基甲苯 | 99-87-6 | 119 | 134、91 | 0.9965 |
| 内标 3 | 22.359 | 1,4-二氯苯-D4 | 3855-82-1 | 152 | 115、150 | - |
| 58 | 22.523 | 1,4-二氯苯 | 106-46-7 | 146 | 111、148 | 0.9991 |
| 59 | 22.897 | 正丁基苯 | 104-51-8 | 91 | 92、134 | 0.9993 |
| 60 | 23.019 | 1,2-二氯苯* | 95-50-1 | 146 | 111、148 | 0.9997 |
| 61 | 24.112 | 1,2-二溴-3-氯丙烷 | 96-12-8 | 75 | 155、157 | 0.9994 |
| 62 | 25.395 | 1,2,4-三氯苯 | 120-82-1 | 180 | 182、145 | 0.9996 |
| 63 | 25.543 | 六氯丁二烯 | 87-68-3 | 225 | 223、227 | 0.9992 |
| 64 | 25.916 | 萘 | 91-20-3 | 128 | - | 0.9994 |
| 65 | 26.289 | 1,2,3-三氯苯 | 87-61-6 | 180 | 182、145 | 0.9996 |

注：* 为 GB36600-2018 所要求检测的 28 项 VOCs 组分<基础项目>

》》》 半挥发性有机物(SVOCs)---HJ 834

本标准规定了测定土壤和沉积物中半挥发性有机物的气相色谱-质谱法。本方法适用于土壤和沉积物中氯代烃类、邻苯二甲酸酯类、亚硝胺类、醚类、卤醚类、酮类、苯胺类、吡啶类、喹啉类、硝基芳香烃类、酚类包括硝基酚类、有机氯农药类、多环芳烃类等半挥发性有机物的筛查鉴定和定量分析,对于特定类别的化合物,应在此筛选基础上选用专属的分析方法测定。

实验仪器

SCION 8500-GC 气相色谱仪 (配备 8400Pro 自动进样器)、
SCION 8700-SQ 质谱仪

试剂和样品

标准品: 64 种半挥发性有机物混标

替代物: 2-氟酚, 苯酚-d₆, 硝基苯-d₅, 2-氟联苯, 2,4,6-三
溴苯酚, 4,4'-三联苯 d₁₄

内标化合物: 1,4-二氯苯-d₄, 萘-d₈, 蒎-d₁₀, 菲-d₁₀, 蒽-d₁₂,
茈-d₁₂

标准溶液配制: 在容量瓶内预先加入 2mL 的二氯甲烷溶剂, 分别量取适量的半挥发性有机物、替代物和内标物储备液, 使用二氯甲烷定容混匀。标准溶液浓度分别为 1.0μg/mL、5.0μg/mL、10.0μg/mL、20.0μg/mL、40μg/mL, 内标物浓度为 40.0μg/mL。

实验条件

| | |
|----------|--|
| 色谱柱: | SCION-5MS, 30m×0.25mm×0.25μm |
| 载气流速: | 恒流, 1mL/min |
| 进样口温度: | 280°C |
| 分流比: | 20:1 |
| 升温程序: | 35°C保持 2min; 15°C/min 到 150°C保持 5min; 3°C/min 到 290°C保持 2min |
| 质谱传输线温度: | 280°C |
| 离子源温度: | 300°C |
| 扫描模式: | 选择离子 (SIM) |
| 扫描范围: | 35~450amu |
| 溶剂延迟: | 3.7min |

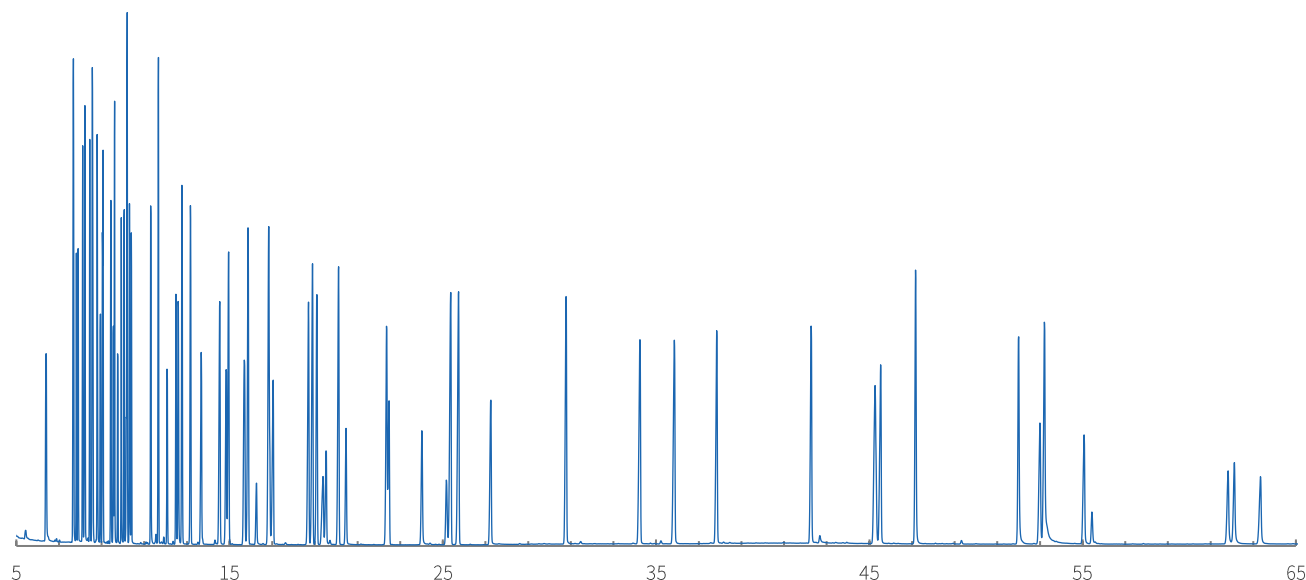


图 3.1 HJ834 标准溶液(10.0 μg/mL)的 TIC 图

实验结果

使用上述的仪器条件，64 种半挥发性化合物的总离子流图 (10.0 µg/mL) 如图 3.1 所示，可见各色谱峰均能得到有效的分离。

从低到高浓度依次测定标准溶液，并以峰面积做内标工作曲线，同时选取最低浓度点测定方法重复性。实验结果见表 3.1，RSD 值均小于 5%，所得到的相关系数也均在 0.999 以上。

值得注意的是，部分化合物活性较强，如硝基酚类等等，更易在进样口发生降解，所以需要对进样口和衬管部分进行惰性化处理，如出现结果异常或线性较差的情况时，建议及时更换衬管。另外对于多环芳烃类高沸点化合物，需要较高的离子源温度，避免谱峰发生拖尾。

表 3.1. 64 种半挥发性有机物及 8 种替代物的采集条件、线性 and 重复性结果

| No. | 保留时间 | 化合物 | 定量离子 | 定性离子 | R ² | RSD |
|-----|--------|-------------------------------|------|---------------|----------------|-------|
| 1 | 4.762 | N-亚硝基二甲胺 | 42 | 74, 43 | 0.9995 | 3.05% |
| 2 | 6.407 | 2-氟酚 (替代物) | 112 | 64, 92 | 0.9992 | 2.35% |
| - | 7.361 | 苯胺* | 93 | 65, 66 | 0.9980 | 4.92% |
| 3 | 7.661 | 苯酚-d ₆ (替代物) | 71 | 99 | 0.9987 | 2.72% |
| 4 | 7.678 | 苯酚 | 66 | 40, 94 | 0.9983 | 2.42% |
| 5 | 7.808 | 双 (2-氯乙基) 醚 | 95 | 63, 93 | 0.9997 | 2.41% |
| 6 | 7.892 | 2-氯苯酚 | 128 | 93, 63 | 0.9994 | 2.42% |
| 7 | 8.101 | 1,3-二氯苯 | 148 | 75, 111, 146 | 0.9974 | 2.25% |
| 8 | 8.187 | 1,4-二氯苯-d ₄ (内标 1) | 150 | 115 | - | - |
| 9 | 8.213 | 1,4-二氯苯 | 146 | 148, 111 | 0.9988 | 3.72% |
| 10 | 8.436 | 1,2-二氯苯 | 113 | 146, 148, 111 | 0.9981 | 4.55% |
| 11 | 8.559 | 2-甲基苯酚 | 90 | 107, 108, 77 | 0.9981 | 3.16% |
| 12 | 8.575 | 二(2-氯异丙基)醚 | 121 | 123 | 0.9993 | 3.40% |
| 13 | 8.78 | N-亚硝基二正丙胺 | 130 | 70, 43 | 0.9988 | 3.81% |
| 14 | 8.781 | 4-甲基苯酚 | 70 | 107, 108, 77 | 0.9969 | 4.29% |
| 15 | 8.933 | 六氯乙烷 | 166 | 117, 201 | 0.9994 | 3.77% |
| 16 | 9.028 | 硝基苯-d ₅ (替代物) | 128 | 82, 54 | 0.9996 | 2.74% |
| 17 | 9.056 | 硝基苯* | 123 | 51, 77 | 0.9994 | 2.81% |
| 18 | 9.404 | 异佛尔酮 | 82 | 54, 138 | 0.9993 | 4.73% |
| 19 | 9.545 | 2-硝基苯酚 | 139 | 65, 81 | 0.9995 | 4.80% |
| 20 | 9.597 | 2,4-二甲基苯酚 | 107 | 122, 77 | 0.9993 | 2.59% |
| 21 | 9.739 | 二 (2-氯乙氧基) 甲烷 | 94 | 63, 123, 93 | 0.9989 | 4.46% |
| 22 | 9.925 | 2,4-二氯苯酚 | 166 | 162, 164, 63 | 0.9987 | 4.32% |
| 23 | 10.045 | 1,2,4-三氯苯 | 147 | 74, 109 | 0.9995 | 3.76% |
| 24 | 10.155 | 萘-d ₈ (内标 2) | 108 | 136 | - | - |
| 25 | 10.177 | 萘* | 102 | 128, 129 | 0.9986 | 4.68% |
| 26 | 10.318 | 4-氯苯胺 | 127 | 65, 129 | 0.9994 | 4.19% |
| 27 | 10.389 | 六氯丁二烯 | 262 | 118, 223, 260 | 0.9999 | 2.59% |
| 28 | 11.309 | 4-氯-3-甲基苯酚 | 142 | 107, 77 | 0.9989 | 4.37% |
| 29 | 11.649 | 2-甲基萘 | 115 | 141, 142 | 0.9991 | 4.40% |

注：* 为 GB36600-2018 所要求检测的 11 项 SVOCs 组分<基础项目>

续表 3.1. 64 种半挥发性有机物及 8 种替代物的采集条件、线性和重复性结果

| No. | 保留时间 | 化合物 | 定量离子 | 定性离子 | R ² | RSD |
|-----|--------|--------------------------------|------|---------------|----------------|-------|
| 30 | 12.064 | 六氯环戊二烯 | 132 | 235, 239 | 0.9999 | 3.60% |
| 31 | 12.482 | 2,4,6-三氯苯酚 | 196 | 198, 200 | 0.9998 | 3.41% |
| 32 | 12.602 | 2,4,5-三氯苯酚 | 196 | 198, 200 | 0.9993 | 3.47% |
| 33 | 12.746 | 2-氟联苯 (替代物) | 170 | 171, 172 | 0.9993 | 1.18% |
| 34 | 13.144 | 2-氯萘 | 162 | 127, 162 | 0.9999 | 1.31% |
| 35 | 13.64 | 2-硝基苯胺 | 65 | 138, 92 | 0.9994 | 3.66% |
| 36 | 14.494 | 邻苯二甲酸二甲酯 | 163 | 77 | 0.9999 | 2.11% |
| 37 | 14.772 | 2,6-二硝基甲苯 | 165 | 63, 89 | 0.9992 | 3.06% |
| 38 | 14.929 | 蒎烯 | 152 | 151, 76 | 0.9994 | 1.13% |
| 39 | 15.607 | 3-硝基苯胺 | 65 | 92, 138 | 0.9998 | 4.80% |
| 40 | 15.642 | 蒎-d ₁₀ (内标 3) | 162 | 164, 160 | - | - |
| 41 | 15.834 | 蒎 | 153 | 76 | 0.9995 | 1.07% |
| 42 | 16.261 | 2,4-二硝基苯酚 | 184 | 63, 154 | 0.999 | 0.27% |
| 43 | 16.787 | 二苯并呋喃 | 168 | 139 | 0.9995 | 0.67% |
| 44 | 16.81 | 4-硝基苯酚 | 109 | 65 | 0.9995 | 0.72% |
| 45 | 16.972 | 2,4-二硝基甲苯 | 89 | 165, 63 | 0.9996 | 3.43% |
| 46 | 18.638 | 邻苯二甲酸二乙酯 | 149 | 177 | 0.9999 | 2.41% |
| 47 | 18.831 | 芴 | 166 | 163, 82 | 0.9999 | 1.29% |
| 48 | 19.05 | 4-氯苯基苯基醚 | 204 | 141, 77 | 0.9996 | 1.23% |
| 49 | 19.295 | 4-硝基苯胺 | 92 | 65, 138, 108 | 0.9995 | 4.77% |
| 50 | 19.441 | 4,6-二硝基-2-甲基苯酚 | 168 | 51, 105, 198 | 0.9994 | 3.12% |
| 51 | 20.055 | 偶氮苯 | 77 | 51, 181 | 0.9996 | 1.37% |
| 52 | 20.421 | 2,4,6-三溴苯酚 (替代物) | 62 | 332, 143 | 0.9992 | 3.67% |
| 53 | 22.305 | 4-溴二苯基醚 | 250 | 77, 141 | 0.9999 | 1.62% |
| 54 | 22.398 | 六氯苯 | 284 | 286, 282 | 0.9999 | 1.25% |
| 55 | 23.993 | 五氯苯酚 | 95 | 266, 165, 230 | 0.9988 | 5.55% |
| 56 | 25.16 | 菲-d ₁₀ (内标 4) | 188 | 80 | - | - |
| 57 | 25.296 | 菲 | 176 | 178, 179 | 0.9992 | 1.14% |
| 58 | 25.665 | 蒽 | 176 | 178, 179 | 0.9993 | 1.39% |
| 59 | 27.211 | 唑啉 | 139 | 166, 167 | 0.9989 | 3.14% |
| 60 | 30.728 | 邻苯二甲酸二正丁酯 | 206 | 149, 150, 76 | 0.9991 | 4.81% |
| 61 | 34.173 | 荧蒽 | 203 | 202, 200 | 0.999 | 0.90% |
| 62 | 35.785 | 芘* | 200 | 202, 201 | 0.9993 | 1.77% |
| 63 | 37.797 | 4,4'-三联苯-d ₁₄ (替代物) | 245 | 243, 244 | 0.9981 | 2.01% |
| 64 | 42.225 | 邻苯二甲酸丁基苄基酯 | 149 | 91, 206 | 0.9996 | 4.31% |
| 65 | 45.217 | 苯并 (a) 蒽* | 228 | 226, 229 | 0.9999 | 1.83% |
| 66 | 45.449 | 蒎-d ₁₂ (内标 5) | 240 | 236, 241 | - | - |
| 67 | 45.449 | 蒎* | 228 | 226, 229 | 0.9995 | 1.58% |
| 68 | 47.132 | 邻苯二甲酸二 (2-二乙基己基) 酯 | 149 | 167, 57 | 0.9994 | 4.83% |
| 69 | 51.942 | 邻苯二甲酸二正辛酯 | 149 | 279 | 0.9985 | 4.34% |
| 70 | 52.929 | 苯并 (b) 荧蒽* | 252 | 250, 126 | 0.9993 | 6.70% |
| 71 | 53.124 | 苯并 (k) 荧蒽* | 252 | 250, 126 | 0.9999 | 4.26% |
| 72 | 54.993 | 苯并 (a) 芘* | 252 | 250, 253 | 0.9997 | 4.84% |
| 73 | 55.407 | 芘-d ₁₂ (内标 6) | 264 | 260, 263 | - | - |
| 74 | 61.735 | 茚并 (1,2,3-cd) 芘* | 276 | 138, 274 | 0.9992 | 2.79% |
| 75 | 62.039 | 二苯并 (ah) 蒽 | 278 | 276, 139 | 0.9993 | 4.91% |
| 76 | 63.231 | 苯并 (ghi) 芘* | 276 | 138, 274 | 0.9997 | 3.50% |

注: * 为 GB36600-2018 所要求检测的 11 项 SVOCs 组分<基础项目>

》》》 有机氯农药---HJ 835

本标准规定了测定土壤和沉积物中有机氯农药的气相色谱-质谱法。本方法适用于土壤和沉积物中 23 种有机氯农药的测定，目标物包括： α -六六六、六氯苯、 β -六六六、 γ -六六六、 δ -六六六、七氯、艾氏剂、环氧化七氯、 α -氯丹、 α -硫丹、 γ -氯丹、狄氏剂、p,p-DDE、异狄氏剂、 β -硫丹、p,p-DDD、硫丹硫酸酯、异狄氏剂醛、o,p-DDT、异狄氏剂酮，p,p-DDT、甲氧滴滴涕、灭蚁灵。

实验仪器

SCION 8500-GC 气相色谱仪（配备 8400Pro 自动进样器）、SCION 8700-SQ 质谱仪

试剂和样品

标准品：按照标准要求购买农残级的标液

标准溶液配制：在容量瓶内预先加入一定量溶剂，分别量取适量的标准品溶液，定容混匀。标准溶液浓度分别为 1.0ug/mL、5.0ug/mL、10.0ug/mL、20.00ug/mL、30.00ug/mL、50ug/mL

实验条件

| | |
|--------|---|
| 色谱柱： | SCION-5MS, 30m×0.25mm×0.25 μ m |
| 载气流速： | 恒流, 1mL/min |
| 进样口温度： | 280°C |
| 分流比： | 100:1 |
| 升温程序： | 120°C保持 2min; 12°C/min 到 180°C保持 5min; 7°C/min 到 240°C保持 1min; 1°C/min 到 250°C保持 2min; 10°C/min 到 280°C保持 2min; |
| 传输线温度： | 280°C |
| 离子源温度： | 300°C |
| 扫描模式： | 选择离子 (SIM) |
| 扫描范围： | 35~450amu |
| 溶剂延迟： | 5.0min |

SCION 8700-SQ 与众不同的特点

轴向离子源
(抗污染, 易维护)

大容量分子涡轮泵
(高效率, 快速抽真空, 兼容CI源)

具有“动态范围扩展”技术的检测器
(防止检测器饱和, 更宽的线性范围)

q0弯曲, 可加热, 具有主动聚焦功能
(更高的灵敏度)

无透镜光路设计
(无需调谐并提高灵敏度)

检测器杆采用双曲面设计, 达到理想的离子传输效率

a) Lens-free interface
b) Three-lens interface

EDR ON
EDR OFF

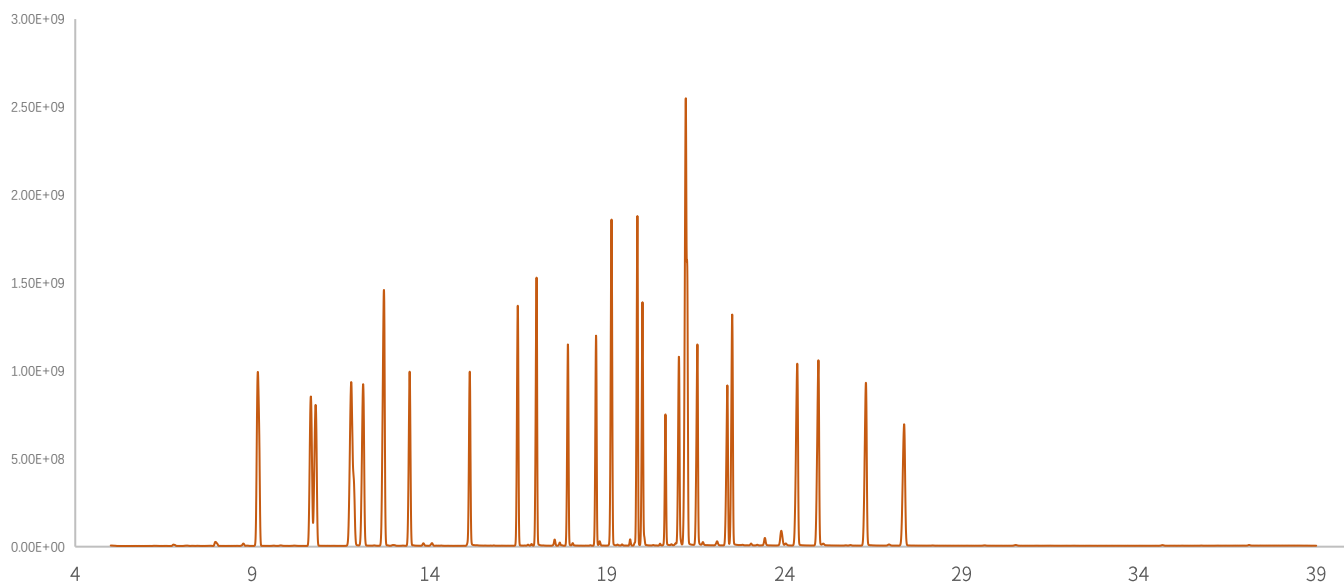


图 4.1 HJ835 化合物 TIC 图

实验结果

依据上述实验条件，所得到的总离子流图如图 4.1 所示，表 4.1 展示了该方法的线性、重复性 (RSD) 和检出限 (MDL) 结果，从结果可看出，本应用所建立的实验方法，具备良好的精密度 (RSD 值均小于 4%)、检出限和线性结果(0.999)，完全满足标准的要求。

此外，本应用涉及的 23 种有机氯农残化合物中，DDT 和异狄氏剂易在进样口发生降解，其中 DDT 降解成 DDE 和 DDD，而异狄氏剂降解成异狄氏醛和异狄氏酮，故需要进样口惰性化处理之外，仍需定期进行仪器性能检查。根据标准要求，降解率不应超过 15%，如果衰减过多或出现较差的色谱图，必须清洗和维护进样口，同时截取毛细管前端 5cm，曲线重新校准。

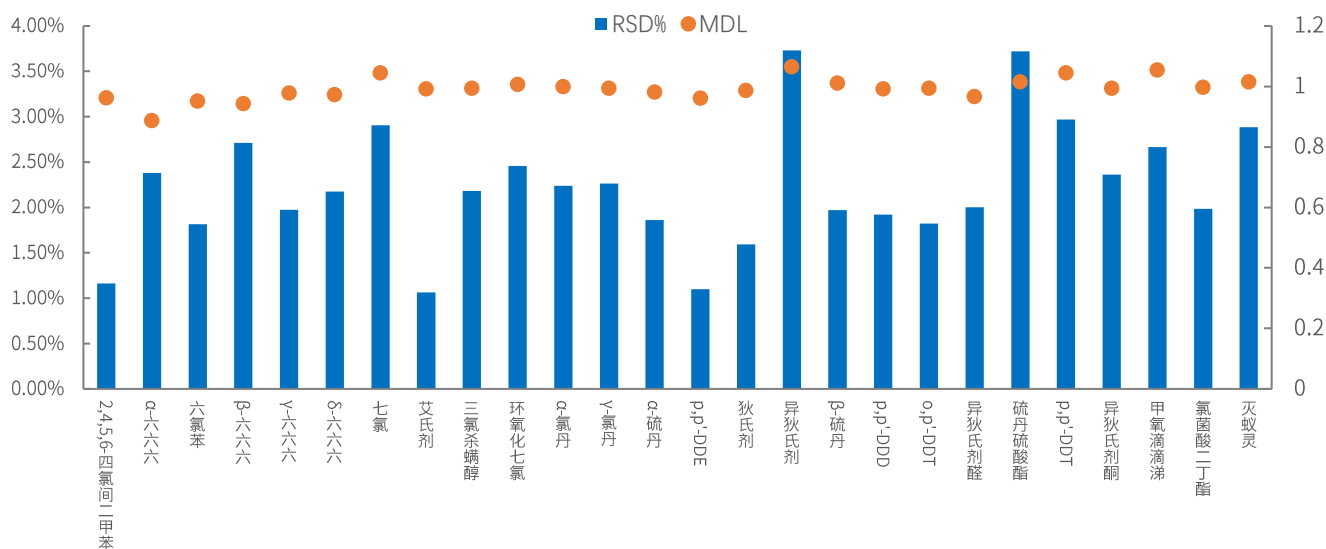


图 4.2 各化合物的重复性和检出限结果

表 4.1 有机氯农药的重复性、线性和检出限结果

| 保留时间 | 化合物 | 定量离子 | 定性离子 | RSD | R ² | MDL |
|--------|----------------|------|---------|-------|----------------|-------|
| 9.140 | 2,4,5,6-四氯间二甲苯 | 207 | 209、244 | 1.16% | 0.999 | 0.963 |
| 10.628 | α-六六六 | 181 | 183、219 | 2.38% | 0.999 | 0.887 |
| 10.76 | 六氯苯 | 284 | 286、282 | 1.81% | 0.999 | 0.952 |
| 11.758 | β-六六六 | 181 | 183、109 | 2.71% | 0.999 | 0.944 |
| 11.833 | 五氯硝基苯 | 237 | 295、249 | - | - | - |
| 12.099 | γ-六六六 | 181 | 183、219 | 1.97% | 0.999 | 0.978 |
| 12.688 | 菲-D10 | 188 | 189、187 | - | - | - |
| 13.414 | δ-六六六 | 109 | 219、183 | 2.18% | 0.999 | 0.973 |
| 15.111 | 七氯 | 100 | 272、274 | 2.90% | 0.996 | 1.045 |
| 16.463 | 艾氏剂 | 66 | 263、265 | 1.06% | 0.999 | 0.992 |
| 16.987 | 三氯杀螨醇 | 139 | 111、141 | 2.18% | 0.999 | 0.994 |
| 17.876 | 环氧化七氯 | 353 | 81、355 | 2.46% | 0.999 | 1.007 |
| 18.670 | α-氯丹 | 373 | 375、377 | 2.24% | 0.999 | 1.000 |
| 19.098 | γ-氯丹 | 373 | 375、377 | 2.26% | 0.999 | 0.994 |
| 19.102 | α-硫丹 | 241 | 195、239 | 1.86% | 0.997 | 0.982 |
| 19.829 | p,p'-DDE | 246 | 248、318 | 1.10% | 0.998 | 0.961 |
| 19.976 | 狄氏剂 | 79 | 81、263 | 1.59% | 0.999 | 0.987 |
| 20.629 | 异狄氏剂 | 81 | 263、82 | 3.73% | 0.991 | 1.065 |
| 21.002 | β-硫丹 | 195 | 241、339 | 1.97% | 0.999 | 1.011 |
| 21.186 | p,p'-DDD | 235 | 237、165 | 1.92% | 0.999 | 0.992 |
| 21.187 | o,p'-DDT | 235 | 237、165 | 1.82% | 0.999 | 0.994 |
| 21.509 | 异狄氏剂醛 | 67 | 345、250 | 2.00% | 0.999 | 0.967 |
| 22.358 | 硫丹硫酸酯 | 387 | 272、274 | 3.72% | 0.998 | 1.015 |
| 22.499 | p,p'-DDT | 235 | 237、165 | 2.97% | 0.996 | 1.045 |
| 24.323 | 异狄氏剂酮 | 67 | 317、315 | 2.36% | 0.999 | 0.994 |
| 24.924 | 甲氧滴滴涕 | 227 | 228、152 | 2.67% | 0.992 | 1.055 |
| 26.269 | 氯菌酸二丁酯 | 57 | 388、99 | 1.98% | 0.998 | 0.998 |
| 27.350 | 灭蚁灵 | 272 | 274、270 | 2.88% | 0.999 | 1.015 |

○

》》》 多氯联苯---HJ 743

本标准规定了测定土壤和沉积物中多氯联苯的气相色谱-质谱法。本方法适用于土壤和沉积物中 20 种多氯联苯的测定，目标物包括：2,4,4-三氯联苯、2,2,5,5-四氯联苯、2,2,4,5,5-五氯联苯、3,4,4,5-四溴联苯醚、3,3,4,4-四氯联苯、五氯联苯、2,3,4,4,5-五氯联苯、2,3,3,4,4-五氯二苯酚等。

实验仪器

SCION 8500-GC 气相色谱仪（配备 8400Pro 自动进样器）、SCION 8700-SQ 质谱仪。

试剂和样品

标准溶液配制：在容量瓶内预先加入一定量溶剂，分别量取适量的标准品溶液，定容混匀。标准溶液浓度分别为 10.0ug/L、20.0ug/L、100.0ug/L、200.0ug/L、500.0ug/L

实验条件

| | |
|--------|---|
| 色谱柱： | SCION-5MS, 30m×0.25mm×0.25μm |
| 载气流速： | 恒流, 1mL/min |
| 进样口温度： | 270°C |
| 分流比： | 100:1 |
| 升温程序： | 120°C保持 0min; 20°C/min 到 180°C保持 0min; 5°C/min 到 280°C保持 5min |
| 传输线温度： | 280°C |
| 离子源温度： | 300°C |
| 扫描模式： | 全扫模式(SCAN) |
| 扫描范围： | 45~450amu |
| 溶剂延迟： | 3.7min |

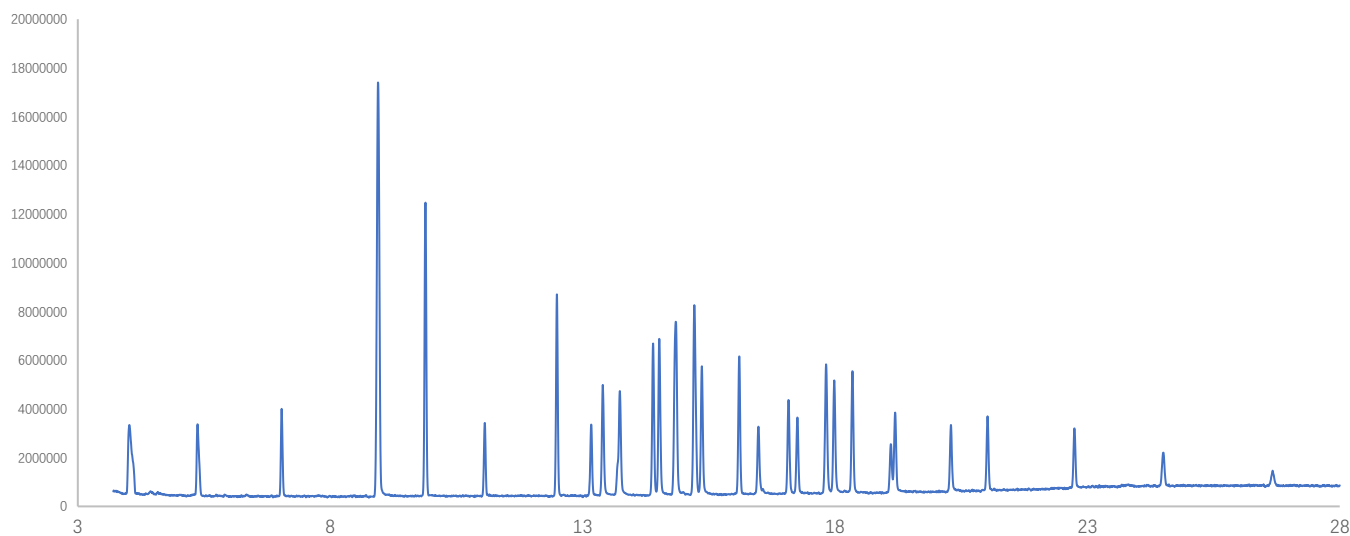


图 5.1 多氯联苯标准溶液的 TIC 图

实验结果

TIC 谱图如图 5.1 所示,可以看出各谱峰均得到了有效的分离,并使用内标法进行校准定量,依次从低浓度到高浓度进行测定,以峰面积做内标工作曲线,线性拟合结果见表 5.1,相关回归系数均大于 0.995。

同时选取 10.0ug/L 浓度级别的标准样品,重复进样 6 针,计算重复性结果, RSD 值均小于 5%满足标准要求。

表 5.1 多氯联苯的重复性、线性和检出限结果

| 保留时间 | 化合物 | 定量离子 | 定性离子 | RSD | MDL | R ² |
|--------|----------------------------|------|---------|-------|--------|----------------|
| 8.926 | 2,4,4'-三氯联苯-2',3',5',6'-d4 | 264 | 266、186 | 3.91% | 9.874 | 0.9999 |
| 8.949 | 2,4,4'-三氯联苯 | 186 | 256、258 | 3.76% | 10.081 | 0.9999 |
| 9.882 | 2,2',5,5'-四氯联苯 | 290 | 292、220 | 3.03% | 10.163 | 0.9995 |
| 12.486 | 2,2',4,5,5'-五氯联苯 | 326 | 254、328 | 2.86% | 10.950 | 0.9999 |
| 13.394 | 3,4,4',5-四溴联苯醚 | 292 | 290、220 | 3.04% | 10.403 | 0.9992 |
| 13.687 | 2,3',4,4'-四氯联苯-D6 | 300 | 302、226 | - | - | - |
| 13.731 | 3,3',4,4'-四氯联苯 | 292 | 290、220 | 4.24% | 10.390 | 0.9998 |
| 14.515 | 2',3,4,4',5-五氯联苯 | 326 | 328、256 | 3.00% | 11.169 | 0.9987 |
| 14.517 | 五氯联苯 | 325 | 328、324 | 3.56% | 11.118 | 0.9985 |
| 14.82 | 2,3,4,4',5-五氯联苯-D4 | 334 | 336、332 | 3.72% | 11.827 | 0.9979 |
| 14.848 | 2,3,4,4',5-五氯联苯 | 326 | 328、324 | 3.75% | 11.639 | 0.9983 |
| 15.205 | 2,2,3,4,4,5-六氯联苯 | 359 | 362、290 | 2.56% | 11.175 | 0.9995 |
| 15.355 | 2,3,3',4,4'-五氯二苯酚 | 326 | 328、256 | 3.29% | 11.102 | 0.9987 |
| 16.098 | 六氯联苯 | 360 | 362、290 | 2.93% | 10.972 | 0.9993 |
| 16.475 | 3,3',4,4',5-五溴联苯醚 | 326 | 328、254 | 3.26% | 10.443 | 0.9998 |
| 17.074 | 2,3',4,4',5,5'-六氯联苯 | 359 | 362、358 | 3.54% | 10.738 | 0.9999 |
| 17.804 | 2,3,3',4,4',5-六氯联苯-D3 | 365 | 363、293 | - | - | - |
| 17.822 | 2,3,3',4,4',5-六氯联苯 | 360 | 362、358 | 3.04% | 10.800 | 0.9989 |
| 17.852 | 2,3,3',4,4',5'-六溴联苯醚 | 360 | 363、290 | 3.68% | 11.039 | 0.9999 |
| 18.341 | 2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯 | 396 | 394、324 | 2.83% | 10.941 | 0.9995 |
| 19.098 | 3,3,4,4,5,5-六氯联苯 | 360 | 362、358 | 2.84% | 11.358 | 0.9997 |
| 20.288 | 2,3,3',4,4',5,5'-七氯联苯 | 394 | 396、324 | 3.06% | 10.990 | 0.9999 |

400-810-7898
www.techcomp.cn
www.techcomp.com.hk



天美集团官方网站



天美集团官方微信