

安捷伦固体废物 / 危险废物鉴别检测 解决方案



前言

面对高发的固体废物污染事故及其带来的环境风险，国家高度重视固体废物污染环境。党的十九届五中全会通过的《中共中央关于制定国民经济和社会发展第十四个五年规划和二〇三五年远景目标的建议》中，对固体废物尤其是危险废物、医疗废物污染防治等提出明确要求。2020年4月29日，十三届全国人大常委会第十七次会议审议通过了修订后的《固体废物污染环境防治法》（新“固废法”），自2020年9月1日起施行。2021年5月21日，国务院办公厅发布了《强化危险废物监管和利用处置能力改革实施方案》，又称为“危废十条”，再次强调了危险废物环境风险防控能力的要求。

固体废物（下称“固废”），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、行政法规规定纳入固体废物管理的物品、物质。

经无害化加工处理，并且符合强制性国家产品质量标准，不会危害公众健康和生态安全，或者根据固废鉴别标准和鉴别程序认定为不属于固体废物的除外。固废包括工业固废、农业固废、建筑垃圾、产品类废物、生活垃圾、厨余垃圾、快递包装废物、污水污泥等。

危险废物（下称“危废”），是指列入国家危险废物名录或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。通常指环境污染风险较大的固体废物。

危废给生态环境带来极大风险。危废鉴别是识别固废危险特性的重要手段，也是危废环境管理的技术基础和关键依据。2021年生态环境部发布了《关于加强危险废物鉴别工作的通知（征求意见稿）》，强调依法严格开展危废鉴别，规范危废鉴别流程与鉴别结果应用，强化危废鉴别环境管理。

安捷伦科技作为分析技术领域的全球领导者，在危废鉴别、常见固废 / 危废处置及资源化利用等环节的理化分析及相关环境监测领域中，积累了大量经验和应用方案。无论在检测还是科研方面，均能助您实现成就。



目录

危废鉴别及处置流程中的仪器分析	4
危废鉴别	4
固废 / 危废处置	5
重要固废 / 危废标准汇总	6
危废鉴别分析测试方法解析	7
危废鉴别检测项目典型实验室配置	9
安捷伦全流程服务解决方案	11
固废 / 危废分析文集	12
Agilent 5800 VDV ICP-OES 分析工业废物样品	13
配备 UHMI 的 Agilent 7900 ICP-MS 分析矿石参比物质中的超痕量金属	15
Agilent 8697 顶空进样器分析土壤和沉积物中的挥发性有机化合物	22
使用 Agilent 8890 GC 5977B MSD 系统和吹扫捕集进样器分析土壤和沉积物中的挥发性有机化合物和石油烃 (C6-C9)	30
应用 QuEChERS 方法和气相色谱串联质谱法测定土壤中的多氯联苯	44
采用气质联用法一针进样、同时分析土壤中 147 种半挥发性有机物	50
使用高分辨率 GC/Q-TOF 对地表水中环境污染物进行全面分析	59
对污水污泥中的环境污染物同时进行靶向定量和疑似物筛查	71

危废鉴别及处置流程中的仪器分析

危废鉴别



危废鉴别

固废的危险特性鉴别，需用到 GC/MS、FTIR 等分析仪器对物料进行初筛分析；再根据危废鉴别体系和流程（如图 1、图 2），参照《危险废物鉴别标准》（GB 5085）、《危险废物鉴别技术规范》（HJ 298 — 2019）等标准，对物料浸出毒性、毒性物质含量等项目中规定的各种指标进行鉴别，需要用到 AAS、ICP-OES、ICP-MS、GC/MS、LC/MS 等分析手段。

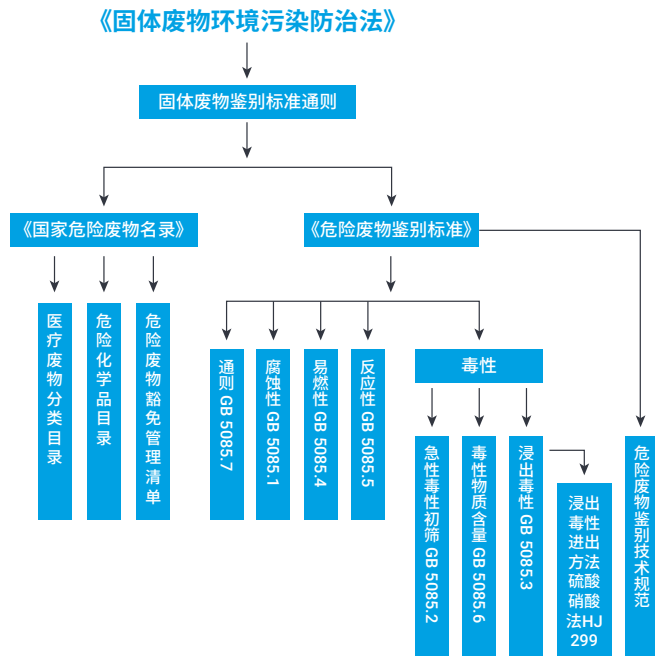


图 1. 危废鉴别体系

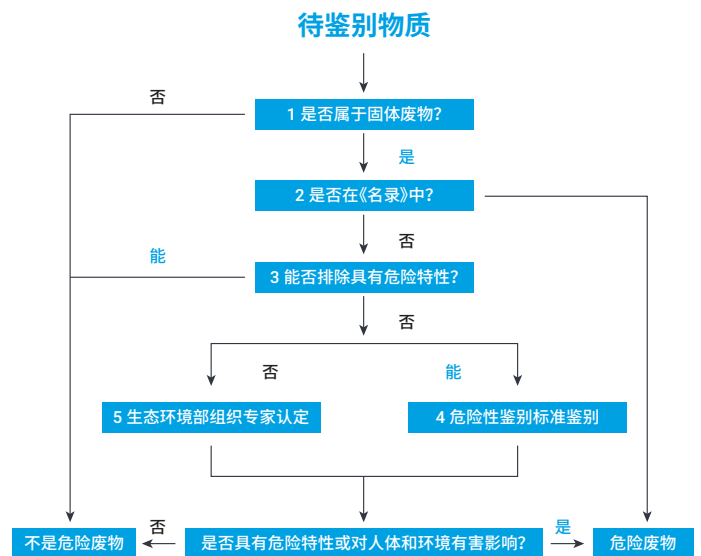


图 2. 危废鉴别流程

危废鉴别及处置流程中的仪器分析

固废 / 危废处置



固废 / 危废处置

固废 / 废物常用处置方式，包括填埋、燃烧、焚烧发电、水泥窑协同处置、固化等无害化或资源化处置（如图 3），很多环节涉及理化分析项目。比如，水泥窑协同处理固废处置前，需要对生料重金属含量进行理化分析，处置后产生的废渣需要再次进行危废鉴别，以确定后期处置方式。并且，在固废处置过程中，需要依照相应特征污染物标准，对废气、土壤、飞灰、地下水、排放废水等进行监测。

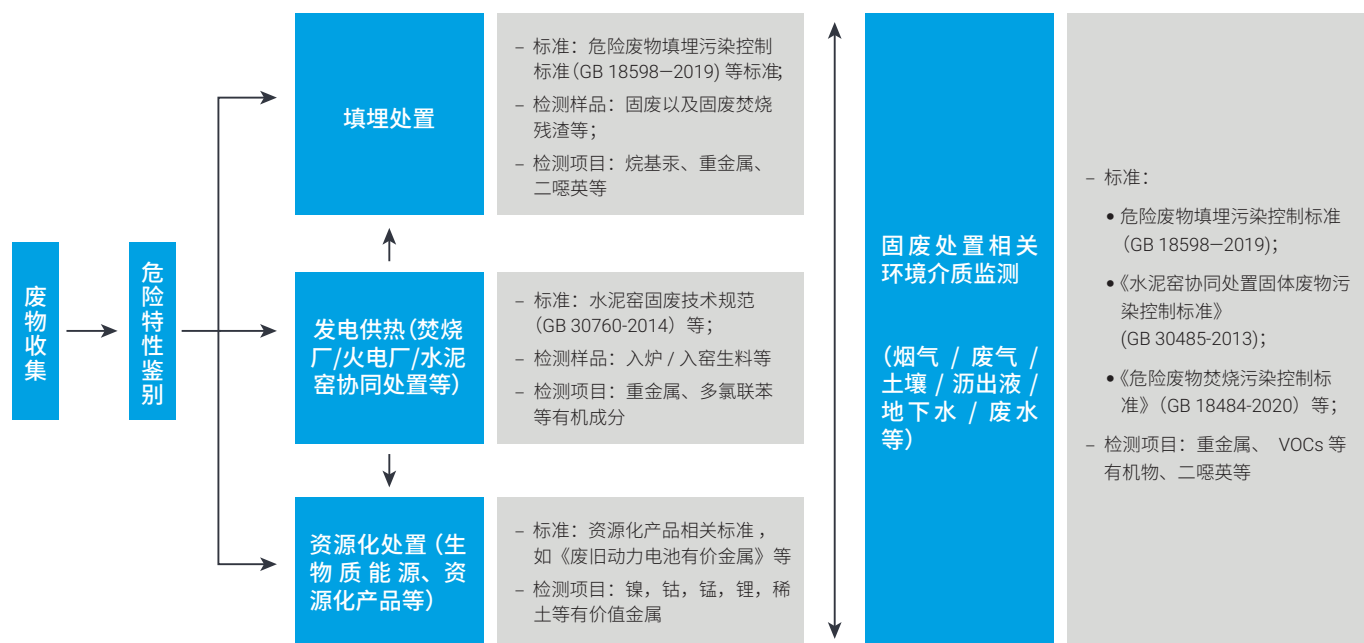


图 3. 固废 / 危废处置流程

重要固废/危废标准汇总



表 1. 近年来颁布固废 / 危废鉴别及固废处置污染控制标准

标准	实施时间
《医疗废物处理处置污染控制标准》GB 39707—2020	2021-07-01 实施
《危险废物焚烧污染控制标准》GB 18484—2020（代替 GB 18484—2001）	2021-07-01 实施
一般工业固体废物贮存和填埋污染控制标准 GB 18599-2020（代替 GB 18599-2001）	2021-07-01 实施
危险废物填埋污染控制标准 GB 18598—2019 代替 GB 18598-2001	2020-06-01 实施
废铅蓄电池处理污染控制技术规范 HJ 519 — 2020 代替 HJ 519-2009	2020-03-26 实施
危险废物鉴别技术规范 HJ 298 — 2019 代替 HJ/T 298-2007	2020-01-01 实施
危险废物鉴别标准 通则 GB 5085.7—2019 代替 GB 5085.7-2007	2020-01-01 实施
低、中水平放射性固体废物近地表处置安全规定 GB 9132—2018 代替 GB 9132 — 1988 GB 16933 — 1997	2019-01-01 实施
进口可用作原料的固体废物环境保护控制标准—废汽车压件 GB 16487.13—2017 替代 GB 16487.13—2005	2018-03-01 实施
进口可用作原料的固体废物环境保护控制标准—废塑料 GB 16487.12—2017 代替 GB 16487.12—2005	2018-03-01 实施
进口可用作原料的固体废物环境保护控制标准—供拆卸的船舶及其他浮动结构体 GB 16487.11—2017 代替 GB 16487.11—2005	2018-03-01 实施
进口可用作原料的固体废物环境保护控制标准—废五金电器 GB 16487.10—2017 代替 GB 16487.10—2005	2018-03-01 实施
进口可用作原料的固体废物环境保护控制标准—废电线电缆 GB 16487.9—2017 代替 GB 16487.9—2005	2018-03-01 实施
进口可用作原料的固体废物环境保护控制标准—废电机 GB 16487.8—2017 代替 GB 16487.8—2005	2018-03-01 实施
进口可用作原料的固体废物环境保护控制标准—废有色金属 GB 16487.7—2017 代替 GB 16487.7—2005	2018-03-01 实施
进口可用作原料的固体废物环境保护控制标准—废钢铁 GB 16487.6—2017 代替 GB 16487.6—2005	2018-03-01 实施
进口可用作原料的固体废物环境保护控制标准—废纸或纸 GB 16487.4—2017 代替 GB 16487.4—2005	2018-03-01 实施
进口可用作原料的固体废物环境保护控制标准—木、木制品废料 GB 16487.3—2017 代替 GB 16487.3—2005	2018-03-01 实施
进口可用作原料的固体废物环境保护控制标准—冶炼渣 GB 16487.2—2017 代替 GB 16487.2—2005	2018-03-01 实施
固体废物鉴别标准 通则 GB 34330—2017	2017-10-10 实施
水泥窑协同处置固体废物环境保护技术规范 HJ 662-2013	2014-03-01 实施
固体废物处理处置工程技术导则 HJ 2035-2013	2013-12-01 实施
危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别 GB 5085.6— 2007	2007-10-01 实施
危险废物鉴别标准 反应性鉴别 GB 5085.5— 2007	2007-10-01 实施
危险废物鉴别标准 易燃性鉴别 GB 5085.4— 2007	2007-10-01 实施
危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别 GB 5085.3—2007 代替 GB 5085.3—1996	2007-10-01 实施
危险废物鉴别标准 急性毒性初筛 GB 5085.2—2007 代替 GB 5085.2—1996	2007-10-01 实施
危险废物鉴别标准 腐蚀性鉴别 GB 5085.1—2007 代替 GB 5085.1—1996	2007-10-01 实施

危废鉴别分析测试方法解析



表 2. 分析测试方案解析 — 农药残留

标准号	化合物种类	采样方式	前处理技术	仪器配置	色谱柱 (推荐安捷伦产品)
HJ 768-2015	有机磷农药	HJ/T20	索氏提取 加压流体萃取	GC/FPD	DB-1701P 30 m × 0.32 mm × 0.25 μm (部件号 123-7732)
HJ 912-2017	有机氯农药	HJ/T20	索氏提取 凝胶色谱	GC/MS	DB-5ms UI 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm (部件号 122-5532UI)
HJ 1025-2019	氨基甲酸酯类农药	-	-	LC	-
HJ 1026-2019	氨基甲酸酯类农药	-	-	LC/MS/MS	-
HJ 963-2018	有机磷农药和菊酯类农药	HJ/T20	索氏提取 加压流体萃取 固相萃取柱净化	GC/MS	DB-1701P 30 m × 0.32 mm × 0.25 μm (部件号 123-7732)
GB	硝基芳烃和硝基胺	-	-	HPLC	-

表 3. 分析测试方法解析 — 重金属

标准号	元素种类	采样方式	样品制备	前处理技术
HJ 687-2014	Cr ⁶⁺	HJ/T20	风干冷冻干燥, 过筛研磨	碱法消解
HJ 749-2015	Cr	HJ/T20	风干冷冻干燥, 过筛研磨	湿法消解 微波消解 AAS
HJ 750-2015	Cr	HJ/T20	风干冷冻干燥, 过筛研磨	湿法消解 微波消解 AAS
HJ 751-2015	Ni Cu	HJ/T20	风干冷冻干燥, 过筛研磨	湿法消解 微波消解 AAS
HJ 752-2015	Be Ni Cu Mo	HJ/T20	风干冷冻干燥, 过筛研磨	湿法消解 微波消解 FAAS
HJ 766-2015	Ag Al As Ba Be Cd Co Cr Cu Hg Mn Mo Ni Pb Sb Se Th Ti V Zn 17 种元素	HJ577	风干冷冻干燥, 过筛研磨	湿法消解微波消解 ICP-MS
HJ 767-2015	Ba	HJ/T20	风干冷冻干燥, 过筛研磨	湿法消解 微波消解 AAS
HJ 781-2016	Ag Al As Ba Be Ca Cd Co Cr Cu Fe K Mg Mn Na Ni Pb Sb Sr Th Ti V Zn 22 种元素	HJ577	风干冷冻干燥, 过筛研磨	湿法消解 微波消解 ICP-OES
HJ 786-2016	Pb Zn Cd	HJ/T20	风干冷冻干燥, 过筛研磨	湿法消解微波消解 AAS
HJ 787-2016	Pb Cd	HJ/T20	风干冷冻干燥, 过筛研磨	湿法消解 微波消解 FAAS

表 4. 分析测试方案解析 — 其它有机物

标准号	化合物种类	采样方式	前处理技术	仪器配置	色谱柱
HJ 77.3-2008	二噁英类		索氏提取和过柱纯化	HRGC/HRMS	DB-5 ms UI, 60 m × 0.25 mm × 0.25 μm (部件号 122-5562UI)
HJ 643-2013	挥发性有机物	HJ/T20	顶空	GC/MS	DB-624 UI, 60 m × 0.25 mm × 1.4 μm (部件号 122-1364UI)
HJ 711-2014	酚类化合物	HJ/T20	索氏提取加压流体萃取超声波	GC/FID	DB-1ms UI, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm (部件号 122-0132UI)
HJ 713-2014	挥发性卤代烃	HJ/T20	吹扫捕集	GC/MS	DB-624 UI, 30 m × 0.25 mm × 1.4 μm (部件号 122-1334UI)
HJ 714-2014	挥发性卤代烃	HJ/T20	顶空	GC/MS	DB-624 UI, 30 m × 0.25 mm × 1.4 μm (部件号 122-1334UI)
HJ 760-2015	挥发性有机物	HJ/T20	顶空	HS-GC	色谱柱 1 DB-624 UI, 60 m × 0.25 mm × 1.4 μm (部件号 122-1364UI) 色谱柱 2 DB-WAX UI, 30 m × 0.32 mm × 0.25 μm (部件号 123-7032)
HJ 874-2017	丙烯醛 丙烯腈 和乙腈	HJ/T20	震荡提取 顶空	GC/FID	色谱柱 1 DB-WAX UI, 30 m × 0.32 mm × 0.5 μm (部件号 123-7013) 色谱柱 2 DB-17 ms, 30 m × 0.32 mm × 0.25 μm (部件号 123-4732)
HJ 891-2017	多氯联苯	HJ/T20	索氏提取 加压流体萃取 GPC	GC/MS	色谱柱 1 DB-5ms UI, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm (部件号 122-5532UI) 色谱柱 2 DB-5ms UI, 60 m × 0.25 mm × 0.25 μm (部件号 122-5562UI)
HJ 892-2017	多环芳烃	HJ/T20	硅胶层析柱净化	HPLC	ZORBAX Eclipse PAH, 4.6 × 250 mm, 5 μm (部件号 959990-918) 或 ZORBAX Eclipse PAH, 4.6 × 50 mm, 1.8 μm (部件号 959941-918)
HJ 750-2018	多环芳烃	HJ/T20	索氏/微波/加压流体等萃取; GPC/层析柱等净化	GC/MS	DB-5ms UI, 30m x 0.25mm x 0.25μm (部件号 122-5532UI)
HJ 951-2018	半挥发性有机物	HJ/T20	索氏提取 加压流体萃取 固相萃取柱净化	GC/MS	色谱柱 1 DB-5ms UI, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm (部件号 122-5532UI)
待发布	二噁英类	HJ/T20	-	GC/MS/MS	-
待发布	多氯联苯混合物	HJ/T20	碱液提取, 液萃取, 浓硫酸净化, 硅胶 净化	GC/ECD	色谱柱 1 DB-1ms, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm 色谱柱 2 DB-1701, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm
GB	非挥发性化合物		-	HPLC-MS/ HPLC/UV	-

危废鉴别检测项目典型实验室配置



表 5. 典型实验室配置 — 农药残留

项目	危废鉴别检测项目典型实验室配置	涉及仪器	推荐型号	备注
农药	固体废物 氨基甲酸酯类农药的测定 液相色谱-串联质谱法 (征求意见稿)	LC/MS/MS	1290II-6470	液相主机、质谱主机、软件、常规耗材
	固体废物 氨基甲酸酯类农药的测定 柱后衍生-液相色谱法 (征求意见稿)	HPLC	1260II	柱后衍生、四元泵、自动进样器、柱温箱、荧光检测器、软件、常规耗材
	固体废物 有机磷农药的测定 气相色谱法 (HJ 768-2015)	GC	8860	主机、分流/不分流进样口、火焰光度检测器、软件、常规耗材
	固体废物 有机氯农药的测定 气相色谱-质谱法 (HJ912-2017)	GC/MS	8860-5977B	气质主机、分流/不分流进样口、日离子源、软件、常规耗材
	固体废物 硝基芳烃和硝基胺的测定 高效液相色谱法	HPLC	1260II	四元泵、自动进样器、柱温箱、紫外检测器、软件、常规耗材
	固体废物 有机磷农药和菊酯类农药的测定 气相色谱-质谱法 (征求意见稿)	GC/MS	8860-5977B	气质主机、分流/不分流进样口、EI 离子源、软件、常规耗材

表 6. 典型实验室配置 — 重金属

项目	危废鉴别标准	涉及仪器	推荐型号	备注
重金属	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)	ICP-MS	7850	主机、软件、自动进样器、冷却循环水、常规耗材
	固体废物 22 种金属元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法 (HJ 781-2016)	ICP-OES	5800	主机、软件、自动进样器、冷却循环水、常规耗材
	固体废物 总铬的测定 石墨炉原子吸收分光光度法 (HJ 750-2015)	AA	240Z/240DUO	主机、软件、自动进样器、冷却循环水、常规耗材
	固体废物 六价铬的测定 碱消解 火焰原子吸收分光光度法 (HJ 687-2014)	AA	240/240FS/240DUO	主机、软件、自动进样器、冷却循环水、常规耗材
	固体废物 铍 镉 铜和钼的测定 石墨炉原子吸收分光光度法 (HJ 752-2015)	AA	240Z/240DUO	主机、软件、自动进样器、冷却循环水、常规耗材
	固体废物 镍和铜的测定 火焰原子吸收分光光度法 (HJ 751-2015)	AA	240/240FS/240DUO	主机、软件、自动进样器、冷却循环水、常规耗材
	固体废物 铅和镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法 (HJ 787-2016)	AA	240Z/240DUO	主机、软件、自动进样器、冷却循环水、常规耗材
	固体废物 总铬的测定 石墨炉原子吸收分光光度法 (HJ750-2015)	AA	240Z/240DUO	主机、软件、自动进样器、冷却循环水、常规耗材
	固体废物 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法 (HJ 749-2015)	AA	240/240FS/240DUO	主机、软件、自动进样器、冷却循环水、常规耗材
固体废物 铅、锌和镉的测定 火焰原子吸收分光光度法 (HJ 786-2016)	AA	240/240FS/240DUO	主机、软件、自动进样器、冷却循环水、常规耗材	

表 7. 典型实验室配置 — 其它有机物

项目	危废鉴别标准	涉及仪器	推荐型号	备注
有机物	固体废物 二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法 (HJ 77.3-2008)	GC/MS/MS	7000D	串接气质主机、分流/不分流进样口、EI 离子源、软件、常规
	固体废物 丙烯醛、丙烯腈和乙腈的测定 顶空-气相色谱法 (HJ 874-2017)	HS-GC	8697-8860-5977B	气质主机、顶空、分流/不分流进样口、EI 离子源、软件、常规耗材
	固体废物 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法 (HJ 891-2017)	GC/MS	8860-5977B	气质主机、分流/不分流进样口、EI 离子源、软件、常规耗材
	固体废物 酚类化合物的测定 气相色谱法 (HJ 711-2014)	GC	8860	主机、分流/不分流进样口、火焰离子化检测器、软件、常规耗材
	固体废物 挥发性卤代烃的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法 (HJ 713-2014)	PT-GC/MS	8860-5977B	吹扫捕集、气质主机、分流/不分流进样口、EI 离子源、软件、常规耗材
	固体废物 挥发性卤代烃的测定 顶空气相色谱-质谱法 (HJ 714-2014)	HS-GC/MS	8697-8860-5977B	
	固体废物 挥发性有机物的测定 顶空气相色谱-质谱法 (HJ 643-2013)	HS-GC/MS	8697-8860-5977B	气质主机、顶空、分流/不分流进样口、EI 离子源、软件、常规耗材
	固体废物 半挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法 (征求意见稿)	GC/MS	8860-5977B	气质主机、分流/不分流进样口、EI 离子源、软件、常规耗材
	固体废物 非挥发性化合物的测定 高效液相色谱/热喷雾/质谱或紫外法	HPLC	1260 II	四元泵、自动进样器、柱温箱、紫外检测器、软件、常规耗材
	固体废物 多环芳烃的测定 高效液相色谱法 (HJ 892-2017)	HPLC	1260 II	四元泵、自动进样器、柱温箱、紫外检测器、荧光检测器、软件、常规耗材
	丙烯醛、丙烯腈和乙腈的测定 顶空-气相色谱法 (HJ 874-2017)	HS-GC	8697-8860-5977B	气质主机、顶空、分流/不分流进样口、EI 离子源、软件、常规耗材

安捷伦全流程服务解决方案



安捷伦致力于为您的实验室提供仪器全生命周期的服务，以及赋予客户的长期价值。包括：

- 领先的仪器产品；
- 数字化赋能的本地解决方案
- 实验室运营等相关的企业级服务；
- 高标准服务的规模以及覆盖能力。

直接为您的需求提供解决方案



CrossLab 服务和顾问

CrossLab 柱子和消耗品

$$\begin{matrix} \text{领先的仪器产品} \\ \text{与安装量} \end{matrix} + \begin{matrix} \text{数字化赋能的} \\ \text{本地解决方案} \end{matrix} + \begin{matrix} \text{企业级服务} \end{matrix} + \begin{matrix} \text{高标准服务的规} \\ \text{模以及覆盖能力} \end{matrix} = \begin{matrix} \text{仪器全生命周期} \\ \text{服务} \end{matrix} + \begin{matrix} \text{安捷伦赋予的客} \\ \text{户长期价值} \end{matrix}$$

图 4. 安捷伦可持续发展战略 - 完善客户全生命周期服务，实现客户长期价值

固废 / 危废分析文集

安捷伦在危废鉴别、常见固废 / 危废处置及资源化利用等环节的理化分析及相关环境监测领域中，积累了大量经验和应用方案。

后续内容是部分已发表的应用文章。

更多固废 / 危废相关文章，请前往安捷伦官网 www.agilent.com.cn 了解更多信息。



使用 Agilent 5800 VDV ICP-OES 分析工业废物样品

用于操作和样品研究的智能工具

分析复杂样品消解物

中国 HJ 781-2015 方法概括了采用四酸微波消解法进行样品前处理的固体废物样品中 22 种元素的测定程序。这种复杂样品消解物中通常包含方法的非靶向元素。如果不考虑这些额外元素（通常是未知元素）的存在，则可能导致光谱干扰。光谱干扰可能导致结果错误并迫使样品重新测量，从而造成时间浪费。

安捷伦的 IntelliQuant 功能可自动识别可能的光谱干扰和未知元素，为样品组成提供有价值的见解。IntelliQuant 可在数秒钟内完成样品中多达 70 种元素的鉴定。可以过滤结果数据，仅显示感兴趣的结果（元素）。

在本研究中，通过对工业废物 NIST SRM 2782 的分析，验证了仪器的性能。结果如表 1 所示。获得的回收率在 $\pm 10\%$ 范围内。

表 1. 采用符合中国标准 HJ 781-2015 的方法，在 Agilent 5800 ICP-OES 上对 NIST SRM 2782 中 22 种元素中的 9 种进行测量的结果。结果的完整列表请参阅安捷伦文档（出版号 5994-1542）

元素与波长 (nm)	MDL (mg/kg)	HJ 781 MDL 指标 (mg/kg)	SRM 测定 值 (mg/kg)	预测值 (mg/kg)	SRM 回收率 (%)
As 188.980	0.0711	-	164	166	99
Cd 228.802	0.0103	0.1	3.82	4.17	92
Cr 267.716	0.0395	0.5	102	109	94
Cu 327.395	0.0337	0.4	2690	2594	104
Fe 273.358	1.96	8.9	267000	269000	99
Mo 204.598	0.0299	-	9.98	10.07	99
Ni 221.648	0.0247	0.4	151	154.1	98
Pb 220.353	0.0571	1.4	533	574	93
Zn 206.200	0.0216	1.2	1200	1254	96

使用 IntelliQuant 进行样品研究

Agilent IntelliQuant 功能的使用有助于实现 SRM 分析的出色回收率。HJ-781 方法规定了三种可能使用的锌发射谱线：213.857、202.548 和 206.200 nm。使用 IntelliQuant 对工业废物 SRM 消解物进行扫描，鉴定出其中两条谱线（213.857 和 202.548 nm）受到干扰，图 1 中 IntelliQuant 对这些谱线给出了一星可信度评级。IntelliQuant 建议使用其他 5 个可能的波长来分析 Zn（如图 1 所示）。对方法中指定的其中一个波长 Zn 206.200 nm 和 Zn 334.502 nm 给出了最高的可信度评级（五星）。然而，在 Zn 206.200 nm 下可实现比 334.502 nm 更高的灵敏度，因此可以提供更佳检测限。Zn 210.442 被视为浓度异常值，仅获得一星评级。使用该波长获得的分析结果不可靠。

Element Used	Flags	Wavelength	Rating	Concentration	Intensity	Background
Zn		213.857	★ 1 ?	1.24E+003	1212579.2	7775.5
		202.548	★ 2 ?	1.15E+003	1062096.4	4446.7
		206.200	★★★★★	1.09E+003	522555.7	2818.9
		334.502	★★★★★	1.23E+003	35244.5	18179.2
		330.258	★★★	1.20E+003	5132.0	6640.6
		210.442	★ 3 ?	1.63E+003	2057.0	2477.1
		207.908	★★★	1.10E+003	1462.8	2605.0

1 分析物: Zn (213.857)
可信度: 非常低
干扰物质: Fe (213.859)
可信度: 非常高

2 分析物: Zn (202.548)
可信度: 非常低
干扰物质: Cu (202.549)
可信度: 非常高

3 分析物: Zn (210.442)
可信度: 非常低
浓度异常值

图 1. IntelliQuant 星级评定系统使用数据分析对同一元素的不同发射波长进行排名。单击“?”符号即可显示波长评级不佳的原因

仪器维护计划由样品载量决定

使用 ICP-OES 样品引入系统难以对工业废物等复杂样品进行分析。这可能导致分析性能降低、消耗品成本高昂以及计划外的仪器停机。根据测量的溶液数量而非运行时间来计划维护任务，可降低这些影响。

Agilent 5800 和 5900 仪器拥有早期维护反馈 (EMF) 功能，允许用户在指定的样品数量之后设置警报以提示维护。可以自动生成针对特定样品类型的建议警报设置。在测量复杂样品时，这将造成更为频繁的仪器维护，从而确保持续出色的分析性能。

自动标记异常结果

为评估分析数据的质量，比较不同波长下同一元素获得的结果具有重要意义。使用异常值条件格式 (OCF) 软件功能完成此项操作。

使用该 OCF 功能发现，在三个 Pb 波长下获得的结果之间的差异超过了指定的精度阈值。标记结果以便于审查（图 2）。

同一元素的三个结果略有不同，使用 IntelliQuant 进行结果鉴定并报告。在本例中，IntelliQuant 算法对 220.353 nm Pb 发射谱线给出了最高的可信度评级，因而被视为最准确结果。

Solution Label	Outlier Summary	Pb 220.353 nm ppm	Pb 283.305 nm ppm	Pb 405.781 nm ppm
Sample 1	F	184.5	390.0	206.5
Sample 2	F	4799.4	5512.0	5402.1
Sample 3	F	466.5	1251.5	502.4
Sample 4	F	374.7	603.1	427.3
Sample 5	F	480.0	1265.6	504.4
Sample 6	F	4890.5	5625.9	5511.1

图 2. 六个样品的所有结果均在“异常值总结”列中标记。这向分析人员表明，使用不同波长测定的 Pb 浓度存在差异

使用 ICP-MS 分析矿石参比物质中的超痕量金属

测量酸消解地质样品中的痕量元素和高浓度元素



作者

Tetsushi Sakai
安捷伦科技（日本）有限公司

Steve Wilbur
安捷伦科技（美国）有限公司

前言

地质调查和采矿业在样品数量、元素数量、时间/成本限制和复杂基质方面提出了高分析要求。根据元素和浓度的范围不同，一些样品需要分析两次：浓度较高的元素采用 ICP-OES（电感耦合等离子体发射光谱）分析，而痕量元素采用 ICP-MS 测量。对于这些样品，单次分析可提高效率，并降低每个样品的成本。尽管 ICP-MS 是一种能够测量所有必需痕量元素的技术，但是岩石消解液中宽范围的分析物浓度、高酸浓度和高总溶解固体 (TDS) 对这项技术提出了挑战。

Agilent 7900 ICP-MS 包含三种关键技术，专门设计用于提高复杂、高基质样品分析的性能和速度。包括：

1. 采用安捷伦集成样品引入系统的不连续进样 (ISIS-DS) 技术。不连续进样仅在实际测量过程中引入样品，尽可能减少仪器对样品的暴露；同时对清洗耗费的分析循环时间进行平衡。不连续进样也很快速，因为数据采集与样品提升和清洗的时间相重叠，而其流速则不受限于雾化器或 ICP-MS 接口组件
2. 采用安捷伦超高基质进样 (UHMI) 系统的气溶胶稀释技术。在分析高基质样品时，UHMI 使用优化的等离子体条件、样品深度和气溶胶稀释，以显著减少基质效应，并提高长期稳定性。UHMI 系统将气溶胶稀释的范围扩展了 100 倍，可耐受的 TDS 水平最高可达 25% (比上一代 HMI 高 10 倍)，这一基质水平是传统 ICP-MS 系统可接受限度的 100 倍^[1]
3. 第四代八极杆反应池系统 (ORS⁴) 在氦气碰撞模式 (He 模式) 下运行，能够减少干扰，并扩展动态范围。传统上，矿物实验室并未采用碰撞/反应池 (CRC) 技术去除干扰，而倾向于依靠数学上的干扰校正方法。这一决策背后的驱动因素是分析效率。CRC 模式依赖反应气体，在一组池条件下，不适用于同时测量复杂基质中的大量元素；而多种池模式显著增加了分析的测量时间。另外，与反应模式相比，He 模式的优势在于能够普遍有效地避免所有多原子干扰。因此，相比于无气体方法，He 模式作为气体模式仅增加了少量额外的分析时间，却增加了不少优势，如在干扰元素存在下获得更出色的检测限和更高的分析可信度。He 模式还具有其他优势，如将低质量数高浓度元素 (Na、K、Ca、Mg 等) 的响应降低一个或多个数量级，从而将这些元素的线性范围上限有效提升至数千 ppm。

在这种情况下，通常需要使用 ICP-OES 分析的元素可在 ICP-MS 中运行，显著降低每个样品的分析成本。尽管 He 模式可以应用于几乎整个元素表，但这样做将增加运行时间，因为在 He 模式下需要的积分时间稍长一些。因此，在典型的采矿样品中，只有那些容易受到多原子干扰的元素才会在 He 模式 (包括高能量 He 模式) 下进行分析

实验部分

标准品与样品

标准品由储备液在 3% HCl/2% HNO₃ 中进行配制，并用超纯水稀释得到。标准元素列于表 3 中。所有校准元素在各自校准水平下的浓度如下：Hg 和 Au (0、0.1、1、5 和 10 ppb)，Ca、Ti 和 Fe (0、10、100、500、1000 和 5000 ppb)，其余元素 (0、1、10、50、100 和 500 ppb)。

如表 1 所示，样品由 6 种磨碎的地质有证标准物质 (CRMs) 组成。首先，将 20 mL 75% 王水 (HCl:HNO₃:H₂O = 9:3:4) 加入装有 2 g 各种 CRM 的 PFA 消解瓶中。静置 15–30 分钟后，将样品瓶置于电炉上，并在 160–210 °C 下加热 60–90 分钟。冷却约 15 分钟后，将样品混合，然后转移至 50 mL 聚丙烯自动进样器管中，并用去离子水将总重量调至 50 g，静置。上清液不经过滤可直接分析。每个样品重复配制 4 份。每批次配制两份空白。通过含 100 µg/L Rh 和 Ir 的在线内标溶液，将丁醇 (1%) 加入所有标准品、样品和空白中。研究表明，添加有机碳可改善 As、Se 和 Te 等几种关键元素的检测限。此外，丁醇提供了低质量数内标 (碳)，而这个内标在本分析中并不存在，因为最常见的低质量数内标 ⁶Li 可能存在于矿物样品中。

表 1. 所用的六种地质标准物质 (RM)。OREAS 物质购自 Ore Research and Exploration, Bayswater North, Victoria, Australia。矿石级和中等多元元素 CRMs 由 ALS Minerals, Vancouver, BC, Canada 提供

材料	描述
OREAS 24b	花岗闪长岩/空白
OREAS 501	Au-Cu-Mo-S 矿石 RM
OREAS 502	Au-Cu-Mo-S 矿石 RM
OREAS 902	Cu 矿石 RM
OGGeo08	矿石级多元元素 CRM
MRGeo08	中等多元元素 CRM

仪器

配备标准镍锥、MicroMist 玻璃同心雾化器和 UHMI 系统的 Agilent 7900 ICP-MS 用于所有测量。Agilent 7900 配备了安捷伦集成样品引入系统 (ISIS)，此系统用于不连续进样 (DS)。UHMI 系统在稳定模式下运行。ORS⁴ 在 He 模式下运行，以此减少多原子干扰，提高几种元素的检测限，并且完全无需数学干扰校正。它还可通过池中的离子散射降低 Ca 和 Fe 等低质量数元素的响应，从而扩展它们的动态范围上限。仪器条件如表 2a 和 2b 所示。

表 2a. 用于所有分析的仪器条件

参数	设置
ICP-MS	
RF 功率 (W)	1600
采样深度 (mm)	10
载气流速 (L/min)	0.80
稀释气体流速 (L/min)	0.25
雾化器泵速 (rps)	0.5
雾化室温度 (°C)	2
提取电压 1 (V)	-2
ISIS	
加载时间 (s)	5
加载速度 (%)	40
稳定时间 (s)	8
冲洗时间 (s)	10
冲洗速度 (%)	60
采集	
每个峰的点数	1
重复次数	3
扫描/重复次数	10
总采集时间 (s)	49

表 2b. 不同碰撞池模式下的仪器条件

参数	无气体模式	He 模式
ICP-MS		
氦气流速 (mL/min)	0	4.3/10
动能歧视电压 (V)	5	5/7

结果与讨论

表 3 展示了性能系数，包括仪器在线检测溶液以及原始岩石样品在指定范围内的校准线性和方法检测限 (3σ , 对 DL 估算值附近的标准品重复测定 10 次)。一些元素在无气体模式 (即反应池不加压) 下采集。He 模式适用于常量元素 Ca 和 Fe 以及那些通常需要数学校正来控制多原子干扰的元素 (Ti、V、Cr、Ni、Cu、As 和 Se)。

表 3. 分析物元素和同位素、内标、池模式、积分时间和方法检测限 (MDL)

元素	同位素	内标	池模式	积分时间 (s)	仪器 MDL ($\mu\text{g/L}$) ¹	样品 MDL ($\mu\text{g/kg}$) ²
Li	7	¹³ C	无气体	0.1	0.072	1.8
Be	9	¹³ C	无气体	0.3	0.039	1.0
B	11	¹³ C	无气体	0.1	0.796	20
Ca	44	¹³ C	He	0.1	83.6	2089
Sc	45	¹⁰³ Rh	He	0.3	0.221	6
Ti	47	¹⁰³ Rh	He	0.1	2.0	51
V	51	¹⁰³ Rh	He	0.1	0.421	11
Cr	52	¹⁰³ Rh	He	0.1	0.481	12
Mn	55	¹⁰³ Rh	He	0.1	0.171	4
Fe	56	¹⁰³ Rh	He	0.1	1.0	26
Co	59	¹⁰³ Rh	He	0.1	0.054	1.3
Ni	60	¹⁰³ Rh	He	0.1	0.7	18
Cu	65	¹⁰³ Rh	He	0.1	0.484	12
Zn	66	¹⁰³ Rh	He	0.1	0.569	14
Ga	71	¹⁰³ Rh	无气体	0.1	0.159	4
Ge	74	¹⁰³ Rh	无气体	0.3	0.211	5
As	75	¹⁰³ Rh	He	0.3	0.073	2
Se	80	¹⁰³ Rh	He	1.0	0.264	7
Rb	85	¹⁰³ Rh	He	0.1	0.218	5
Sr	88	¹⁰³ Rh	He	0.1	0.076	1.9
Y	89	¹⁰³ Rh	He	0.2	0.018	0.5
Zr	90	¹⁰³ Rh	He	0.2	0.122	3.0
Nb	93	¹⁰³ Rh	He	0.3	0.006	0.1
Mo	95	¹⁰³ Rh	He	0.3	0.059	1
Ag	107	¹⁰³ Rh	He	0.3	0.033	0.8
Cd	111	¹⁰³ Rh	He	0.5	0.017	0.4
In	115	¹⁰³ Rh	He	0.3	0.012	0.3
Sn	118	¹⁰³ Rh	He	0.3	0.110	3
Sb	121	¹⁰³ Rh	He	0.3	0.106	3
Te	126	¹⁰³ Rh	He	0.5	0.093	2.3
Cs	133	¹⁰³ Rh	He	0.3	0.013	0.3
Ba	137	¹⁰³ Rh	He	0.1	0.085	2.1
La	139	¹⁰³ Rh	He	0.1	0.027	0.7
Ce	140	¹⁰³ Rh	He	0.1	0.018	0.4
Hf	178	¹⁰³ Rh	He	0.3	0.011	0.3
Ta	181	¹⁹³ Ir	He	1.0	0.001	0.04
W	182	¹⁹³ Ir	He	0.3	0.021	0.5
Re	185	¹⁹³ Ir	He	0.5	0.003	0.1
Au	197	¹⁹³ Ir	He	0.5	0.024	0.6
Hg	201	¹⁹³ Ir	He	0.5	0.050	1.3
Tl	205	¹⁹³ Ir	无气体	0.1	0.010	0
Pb	208	¹⁹³ Ir	无气体	0.1	0.063	1.6
Bi	209	¹⁹³ Ir	无气体	0.1	0.038	0.9
Th	232	¹⁹³ Ir	无气体	0.1	0.007	0.2
U	238	¹⁹³ Ir	无气体	0.1	0.010	0.3

1. “仪器上”检测限是指所测量溶液的检测限

2. “样品中”检测限是指初始样品重量和最终体积的校正，并反映未消解岩石样品中的实际浓度

表 4. OGGeo08 和 MRGeo08 CRMs 中所有标准元素的平均浓度测定值、% 回收率和测量精密度 (%RSD, n = 37)

同位素	OGGeo 08				MRGeo 08			
	均值 (µg/L)	RSD%	标准值 (µg/L)	回收率 %	均值 (µg/L)	RSD%	标准值 (µg/L)	回收率 %
⁷ Li	989.1	3.8	1328	74.5	1110.2	7.4	1348	82.4
⁹ Be	28.7	3.7	30	95.8	32.2	4.0	32	100.6
⁴⁴ Ca	384213.8	4.1	367700	104.5	467241.9	3.5	448000	104.3
⁴⁵ Sc	212.9	2.5	272	78.3	261.2	2.2	320	81.6
⁴⁷ Ti	110314.9	2.2	129440	85.2	143301.0	2.0	157960	90.7
⁵¹ V	2872.9	2.4	3308	86.8	3803.9	1.9	4160	91.4
⁵² Cr	2615.5	2.5	3360	77.8	3038.0	2.8	3760	80.8
⁵⁵ Mn	12869.7	2.7	16640	77.3	14500.1	2.5	17920	80.9
⁵⁶ Fe	1705500.1	2.3	2143960	79.5	1265282.6	2.3	1504680	84.1
⁵⁹ Co	3323.4	3.0	4000	83.1	681.2	1.8	780	87.3
⁶⁰ Ni	303528.9	2.1	338560	89.7	25968.6	2.1	27480	94.5
⁶⁵ Cu	295759.1	2.1	342200	86.4	23770.8	1.9	25920	91.7
⁶⁶ Zn	227420.3	2.3	284120	80.0	26826.8	2.1	31240	85.9
⁷¹ Ga	294.8	2.8	360	81.9	345.8	2.1	404	85.6
⁷⁴ Ge	9.9	3.2	13.2	75.2	8.5	3.6	8.4	101.5
⁷⁵ As	4087.7	2.3	4840	84.5	1191.0	1.9	1288	92.5
⁸⁰ Se	372.8	2.5	440	84.7	35.8	2.8	48	74.5
⁸⁵ Rb	4278.5	2.3	5240	81.7	5325.0	1.8	5880	90.6
⁸⁸ Sr	2643.8	3.4	2752	96.1	3350.1	2.6	3360	99.7
⁸⁹ Y	608.2	2.9	708	85.9	753.7	2.1	844	89.3
⁹⁰ Zr	881.0	2.5	940	93.7	900.4	1.7	904	99.6
⁹⁵ Mo	34602.2	2.2	37400	92.5	572.6	1.6	584	98.0
¹⁰⁷ Ag	705.9	2.1	808.0	87.4	165.0	1.8	174.0	94.8
¹¹¹ Cd	703.8	2.2	776.0	90.7	82.0	1.8	90.0	91.1
¹¹⁵ In	54.4	2.2	59.6	91.3	6.5	2.1	6.5	99.4
¹¹⁸ Sn	477.5	2.4	552	86.5	128.6	2.0	140	91.9
¹²¹ Sb	996.5	3.4	720.0	138.4	163.9	2.7	120.0	136.6
¹²⁶ Te	6.3	9.0	5.8	107.9	1.0	15.9	0.8	130.0
¹³³ Cs	361.0	5.3	388	93.0	434.3	4.9	440	98.7
¹³⁷ Ba	2273.3	4.7	3240	70.2	17644.9	4.0	17320	101.9
¹³⁹ La	1155.1	4.2	1192	96.9	1452.8	4.0	1428	101.7
¹⁴⁰ Ce	1707.1	3.5	2520	67.7	2107.0	3.2	3000	70.2
¹⁷⁶ Hf	36.1	4.4	32.8	110.1	34.8	4.3	30.8	113.1
¹⁸² W	117.7	2.7	123.6	95.3	114.2	2.0	108.0	105.7
¹⁸⁵ Re	53.6	3.3	57.600	93.1	0.4	6.2	0.360	98.6
¹⁹⁷ Au	2.4	2.0	-	-	0.1	8.1	-	-
²⁰¹ Hg	17.3	2.3	19.29	89.6	2.4	5.1	-	-
²⁰⁵ Tl	49.1	2.0	-	-	29.3	2.4	-	-
²⁰⁸ Pb	261431.9	1.9	278920	93.7	39637.1	2.3	41600	95.3
²⁰⁹ Bi	366.0	2.2	440	83.2	25.6	2.4	29	88.3
²³² Th	609.3	2.6	704	86.6	830.6	2.6	868	95.7
²³⁸ U	175.7	2.6	200	87.8	207.3	2.8	220	94.2

优化冲洗方案

几种典型分析物元素（如金）在超痕量水平下会产生严重影响，并且难以冲洗掉。由 3% HCl/2% HNO₃ + 20 mmol/L 硫脲组成的冲洗溶液用于自动进样器流通池清洗口，也用作不连续进样载体溶液。图 3 总结了所有分析物元素在高浓度校准标样后十次空白的交叉污染百分比。空白 2 用来将“粘性”元素 Sb、W、Au、Hg、Pb 和 Bi 清洗至 0.1% 或更低。

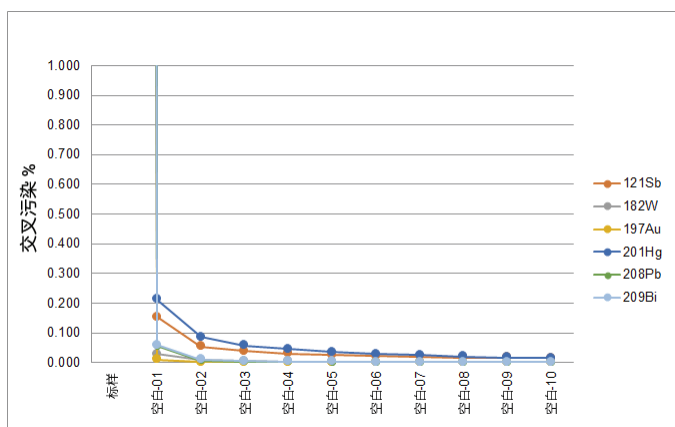


图 3. 高浓度校准标样后第一个空白中“粘性”元素的交叉污染性能

结论

在本研究中，48 种元素（3 种内标和 45 种分析物）采用 ICP-MS 分析，每个样品分析时间为 90 秒，在超过 6 小时内获得了优异的稳定性。

对于高 TDS 岩石消解液的长序列，UHMI 和 ISIS-DS 提供了无与伦比的基质耐受性和极小的漂移。

使用氦模式提高了分析可信度且降低了检测限，而仅增加了极少测量时间。此外，He 模式的使用将低质量数、高浓度元素的动态范围扩展至数千 ppm，因而能够在一次测量中分析这些样品。

对于原始矿石样品，分析简单可靠，检测限处于低 ppb 范围。通过分析一系列矿物有证标准物质，证明该方法具有优异的准确度。

本研究证明配备 UHMI 和 ISIS-DS 的 Agilent 7900 ICP-MS 能够分析酸消解的地质样品，此前这些样品对这项技术具有挑战性。所述仪器用于确定每个地质样品中的某些痕量元素和其他较高浓度元素，而无需通过另一技术进行单独分析。这将提高分析效率并降低每个样品分析的成本。

参考文献

1. 配备 UHMI 的 Agilent 7900 ICP-MS 的高盐基质分析性能，安捷伦出版物 2014，[5991-4257CHCN](#)

使用 Agilent 8697 顶空进样器分析土壤和沉积物中的挥发性有机化合物

作者

Jie Zhang
安捷伦科技（上海）有限公司，中国

摘要

本应用简报介绍了使用 Agilent 8697 顶空进样器、8860 GC 和 5977B GC/MSD 系统分析土壤和沉积物中的挥发性有机化合物。从重现性、线性、检测限、定量限和方法回收率五个方面对系统性能进行了评估，结果良好。峰面积重现性 (RSD) 在 1.0%–4.3% 范围内；石英砂空白的 LOD 和 LOQ 分别为 0.51–1.21 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 1.7–4.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。加标浓度为 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 125 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时，土壤样品的回收率分别为 78.2%–125.9% 和 71.7%–108.7%。在整个检测浓度范围内，线性极佳，所有组分的 R^2 均大于 0.996。检测结果均符合或超出中国国家标准 HJ 642-2013 的要求。

前言

挥发性有机化合物 (VOCs) 在许多行业中被广泛用作溶剂或化学中间体。泄漏或排放到工业废水中的 VOCs 会污染废水流经的土壤和沉积物。考虑到许多 VOCs 都会对环境造成不良影响且土壤修复成本高，因此与污染严重程度和净化相关的决策必须基于准确的 VOC 测量。2018 年 8 月 31 日，全国人民代表大会通过了《土壤污染防治法》，这是中国第一部解决土壤污染问题的综合性框架法，为土地使用权所有人规定了新的义务和潜在责任。该法律要求土地使用权所有人在政府确认了土壤污染风险后调查土壤状况。

顶空和吹扫捕集方法可用于检测土壤和沉积物中的 VOCs 污染，所用方法取决于样品浓度。静态顶空方法操作简单、重现性好，能够使用自动进样器并且最大限度地减少交叉污染。

中国国家标准 HJ 642-2013 是采用顶空 GC/MS 测定土壤和沉积物中 VOCs 的环境保护标准。它提供了采用顶空法时处理土壤和沉积物中 VOCs 的指南。

8697 顶空进样器可以将土壤和沉积物中的 VOCs 引入 GC 或 GC/MSD 平台，按照 HJ 642-2013 标准的要求进行分析。8697 顶空进样器的智能功能可改善用户体验并扩展其诊断功能。8697 顶空进样器具集成通讯功能，能够与安捷伦智能气相色谱连接，包括 8860、8890 和 Intuvo

9000 气相色谱。用户通过访问智能气相色谱或工作站的浏览器用户界面，可以配置或设置顶空参数。与之前的顶空产品相比，8697 顶空进样器拥有更多自动化诊断功能，并且可以通过气相色谱的浏览器用户界面执行。借助这一由用户启动的诊断流程，可以轻松了解 8697 顶空进样器是否正常运行，以及是否已准备好进行样品分析。浏览器用户界面上以文本或图像形式提供了清晰的指导，使顶空维护或故障排除更加简单。除了智能维护和诊断功能外，8697 顶空进样器还可容纳 48 个样品瓶，并提供了 12 位空气浴样品瓶加热炉，在整个平衡时间内可对每个样品进行精确的温度控制，可满足大多数商业检测实验室的常规样品通量需求。

在本应用简报中，按照中国国家标准 HJ 642-2013，在 8697 顶空/8860 GC/5977B GC/MSD 平台上分析了土壤中的 VOCs。评估了 36 种目标 VOCs 的线性、重现性、LOD 和 LOQ，以展示系统在 VOCs 分析中出色的性能。

实验

试剂与标准品

储备液：使用了 36 种挥发性有机化合物 (VOCs) 的混标 (1000 mg/L，溶剂为甲醇)；氟苯、氯苯-d₅ 和 1,2-二氯苯-d₄ 内标 (2000 mg/L，溶剂为甲醇)；以及甲苯-d₈ 和 4-溴氟苯替代标准品 (2000 mg/L，溶剂为甲醇)。

基质改性剂：用磷酸将 500 mL 不含有机物的水调节至 pH ≤ 2，并用分析级氯化钠使其饱和。

工作溶液：将 VOCs 和替代物储备液混合，用甲醇稀释至 10 mg/L 得到工作溶液。用甲醇将 IS 储备液稀释至 50 mg/L 备用。

校准标样和土壤样品前处理

称量 2 g 石英砂，将石英砂和 5 mL 基质改性剂加入 20 mL 顶空样品瓶中。将 VOCs/替代物和 IS 工作溶液快速加入改性剂溶液中，然后立即密封样品瓶并摇匀，使标准品充分混合。最终校准标样浓度约为 4、10、20、50 和 100 μg/L，内标的加标浓度为 50 μg/L。

称量 2 g 土壤样品加入 20 mL 样品瓶中。加入 5 mL 基质改性剂，然后加入 IS 至 50 μg/L。然后迅速密封样品瓶并摇匀。

仪器和分析条件

8860 GC 配备分流/不分流进样口。使用 8697 顶空进样器提取样品中的 VOCs 并将其转移至气相色谱。样品瓶顶空中的气体通过 8697 传输线进入分流/不分流进样口，然后在分析柱上分离。然后使用配备惰性提取离子源的 5977B GC/MSD 分析样品。

使用 Agilent MassHunter 采集软件 10.0 版进行数据采集。MassHunter 定性分析软件 B.08.00 版和 MassHunter 定量分析软件 B.08.00 版用于峰鉴定和定量。

分析条件列于表 1。

结果与讨论

根据 HJ 642-2013，应每天检查 MSD 性能以确保 MS 数据的有效性和可靠性。根据 HJ 642-2013 的质谱质量要求，对 MSD 进行调谐，并对装有 5 μ L 100 μ g/mL BFB 标准品的 20 mL 样品瓶进行顶空气体分析，以确认调谐结果。表 2 列出了调谐评估结果。

表 1. Agilent 8697 顶空进样器/8860 GC/5977B GC/MSD 系统的分析条件

参数	设定值
进样口温度	250 °C
衬管	4 mm 内径超高惰性进样口衬管，分流（部件号 5190-2295），不带玻璃毛
色谱柱流速	恒流，1.2 mL/min
分流比	10:1
柱温箱升温程序	40 °C (2 min)， 以 8 °C/min 升至 90 °C (4 min)， 然后以 6 °C/min 升至 200 °C (10 min)
色谱柱	Agilent J&W DB-624 气相色谱柱，60 m \times 0.25 mm, 1.40 μ m（部件号 122-1364）
MSD 传输线	230 °C
质谱离子源	280 °C
质谱四极杆	150 °C
增益因子	1
拉出极	6 mm
8697 定量环体积	1 mL
样品瓶加压气体	He
顶空定量环温度	100 °C
顶空加热炉温度	80 °C
顶空传输线温度	110 °C
样品瓶平衡时间	50 min
样品瓶规格	20 mL，PTFE/硅胶隔垫（部件号 8010-0413）
样品瓶振荡	7 级，136 次振荡/min，加速度 530 cm/S ²
样品瓶填充模式	默认
样品瓶填充压力	15 psi
定量环填充模式	定制
定量环升压速率	20 psi/min
定量环最终压力	9 psi
定量环平衡时间	0.1 min
载气控制模式	GC 载气控制
萃取后排空	开

表 2. MSD Etune 调谐结果一致性评估

目标质量数	相对质量数	下限 %	上限 %	相对丰度 %	原始丰度	通过/失败
95	95	100	100	100	96889	通过
96	95	5	9	7.3	7109	通过
173	174	--	2	0	0	通过
174	95	50	--	64.3	62,325	通过
175	174	5	9	7.4	4612	通过
176	174	95	105	96.3	60018	通过
177	176	5	10	6.6	3981	通过

在选择离子监测 (SIM) 模式下采集校准标样的数据。图 1 中的总离子流色谱图 (TIC) 显示了对 20 µg/L 标样的分离和检测。

根据分析物绝对响应验证了仪器重现性。由于 HJ 642-2013 使用 ISTD 方法进行定量, 因此基于分析物的定量浓度而非绝对峰面积响应来验证系统线性性能。对装有 20 µg/L 校准溶液的 6 个样品瓶进

行分析, 评估重现性。38 种 VOCs (即 36 种分析物和 2 种替代物) 的响应 RSD% 在 1.0%–4.3% 范围内 (图 2), 证明具有出色的进样和检测精密度。在 5 mL 基质改性剂 (2 g 石英砂作为对照基质) 中, 在 4–100 µg/L 范围内对仪器线性进行评估, 相当于实际样品中分析物为 10–250 µg/kg。所有目标组分均表现出

良好线性, 线性回归公式的相关系数 (R^2) 大于 0.996。在色谱图早期、中期和后期洗脱的 4 种代表性化合物的校准曲线如图 3 所示。这些线性结果是在采用 6 mm MSD 拉出极板时得到的。当使用 3 mm 拉出极板时, 有几种化合物的 R^2 小于 0.99, 不满足 HJ 标准要求。

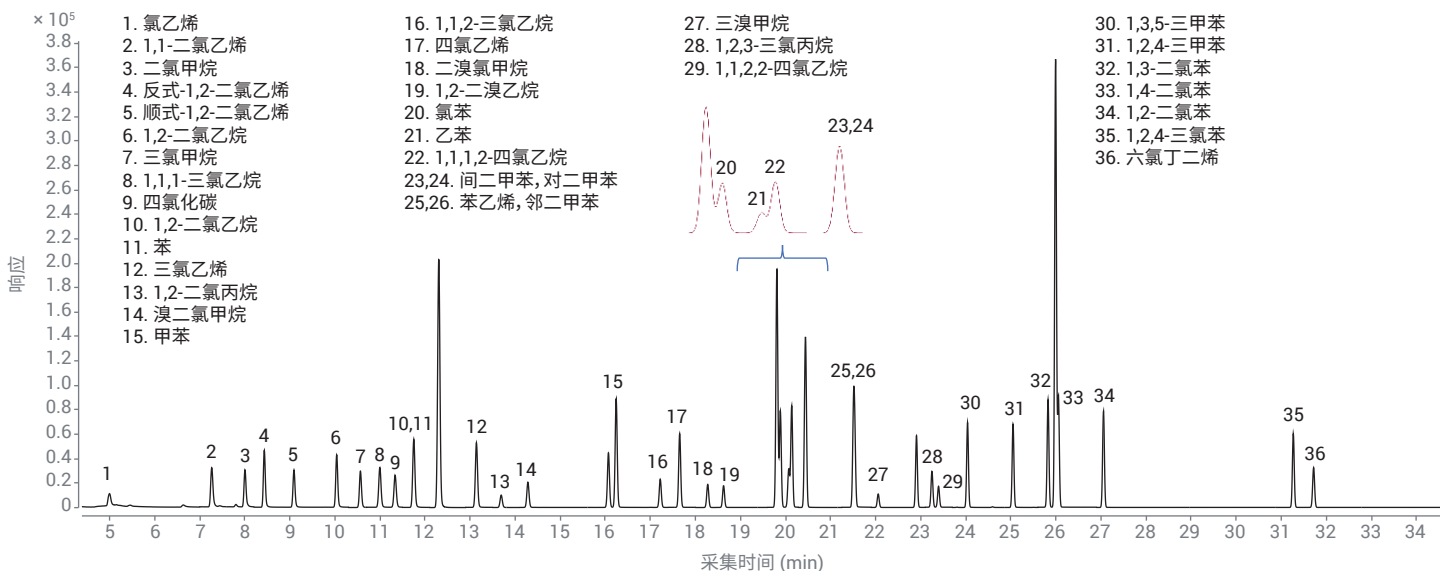


图 1. 5 mL 基质改性剂中 20 µg/L VOCs 标样的 TIC SIM

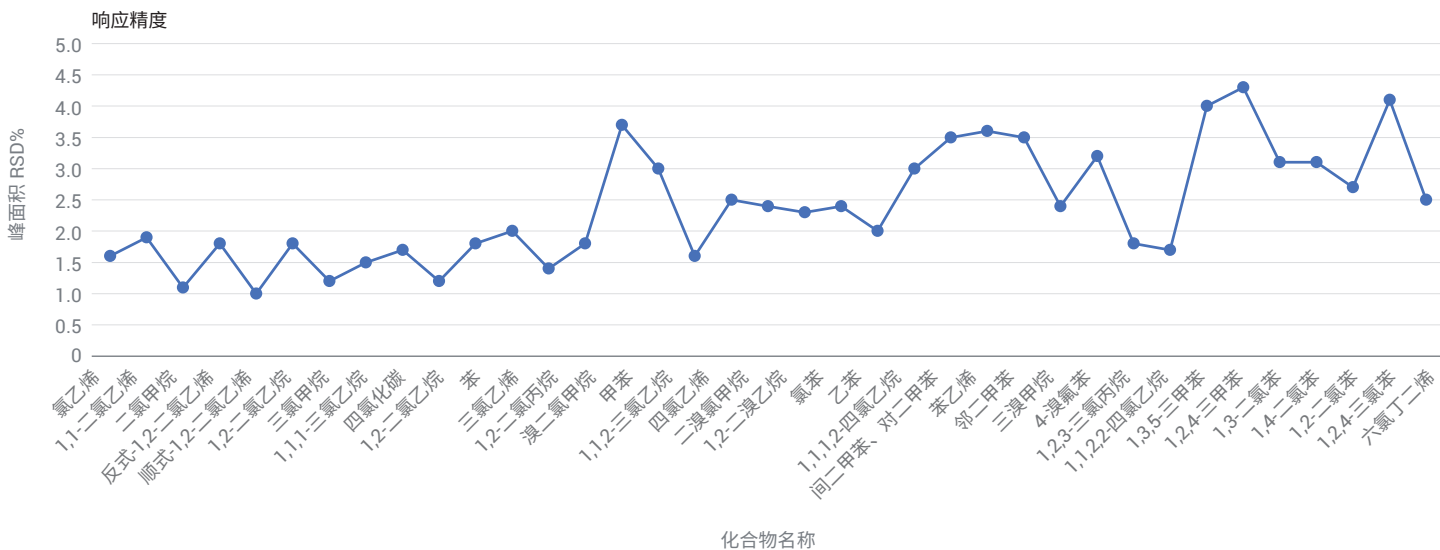


图 2. 5 mL 基质改性剂中, 6 瓶 20 µg/L 校准标样的峰面积精密度

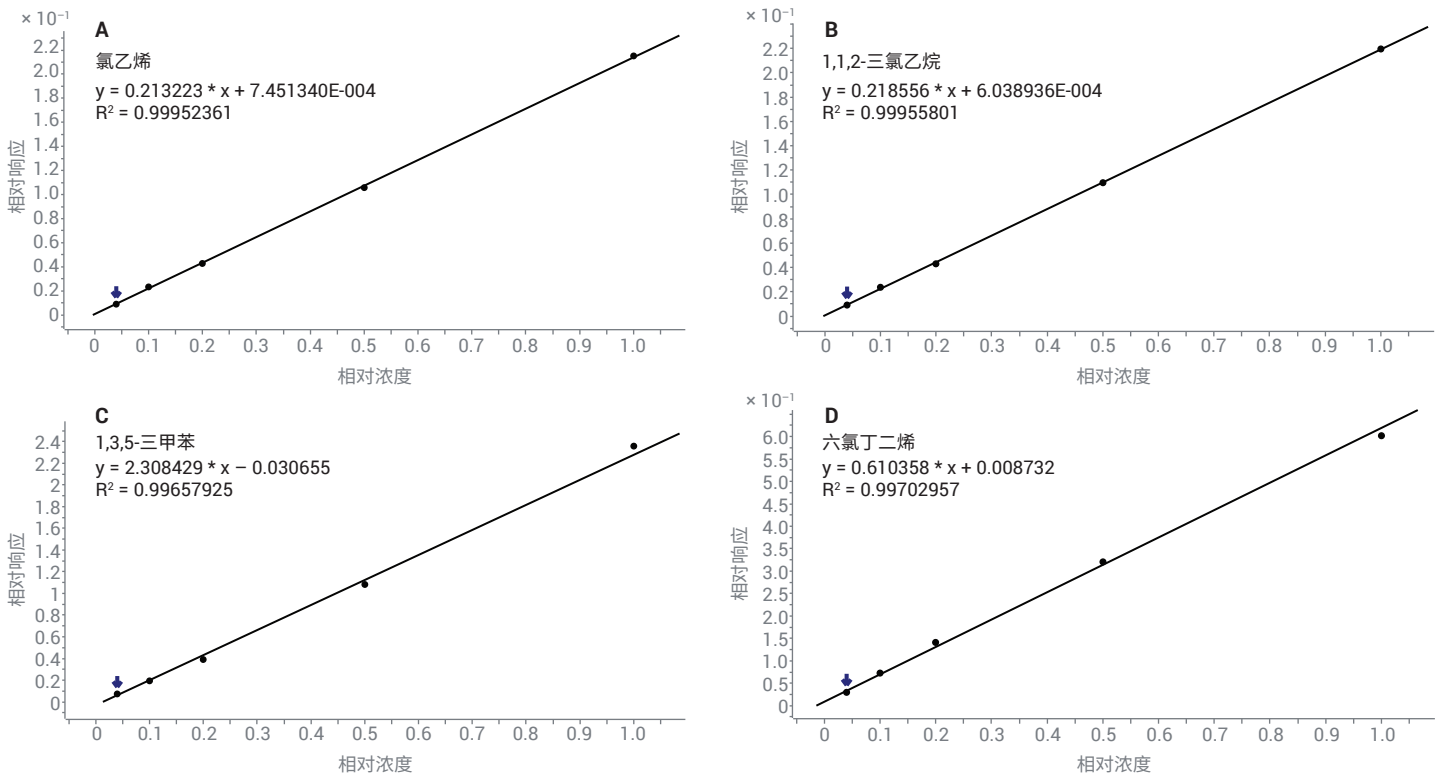


图 3. 代表性化合物的校准曲线(A) 氯乙烯, $R^2 = 0.9995$; (B) 1,1,2-三氯乙烷, $R^2 = 0.9995$; (C) 1,3,5-三甲苯, $R^2 = 0.9965$; (D) 六氯丁二烯, $R^2 = 0.9970$

将 20 μL 和 50 μL 的 10 mg/L 校准标样加至 2 g 实际土壤样品中 (相当于土壤样品中 VOCs 为 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 125 $\mu\text{g}/\text{kg}$) , 以测试方法回收率。以未加标的土壤样品作为空白, 然后使用加标样品和空白之间的差值计算回收率。土壤空白样品和两个加标土壤样品的色谱图如图 4 所示。替代物的回收率为:

- 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时, 甲苯- d_8 为 103.5%, 4-溴氟苯为 109.7%
- 125 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时, 甲苯- d_8 为 93.6%, 4-溴氟苯为 95.9%

上述结果符合实际样品中替代物回收率的标准要求。50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时, 36 种目标 VOCs 的回收率为 78.2%–125.9%, 125 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时为 71.7%–108.7% (图 5)。回收率结果证明其性能与 HJ 642-2013 标准中的参考结果相当。

根据 8 个样品瓶中 4 $\mu\text{g}/\text{L}$ 标样的定量精密密度, 计算了 36 种目标 VOCs 和两种替代物的仪器检测限 (IDL)。基于 IDL 的空白石英砂中转换后的方法 LOD 和 LOQ (单位: $\mu\text{g}/\text{kg}$) 见表 3 (附录), 作为实际土壤或沉积物样品中 LOD 和 LOQ 的参

考。石英砂中 VOCs 的 LOD 和 LOQ 介于 0.51–1.21 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 1.7–4.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间, 足以按照 HJ 642-2013 的要求检测个位数 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 浓度的目标 VOC 化合物。

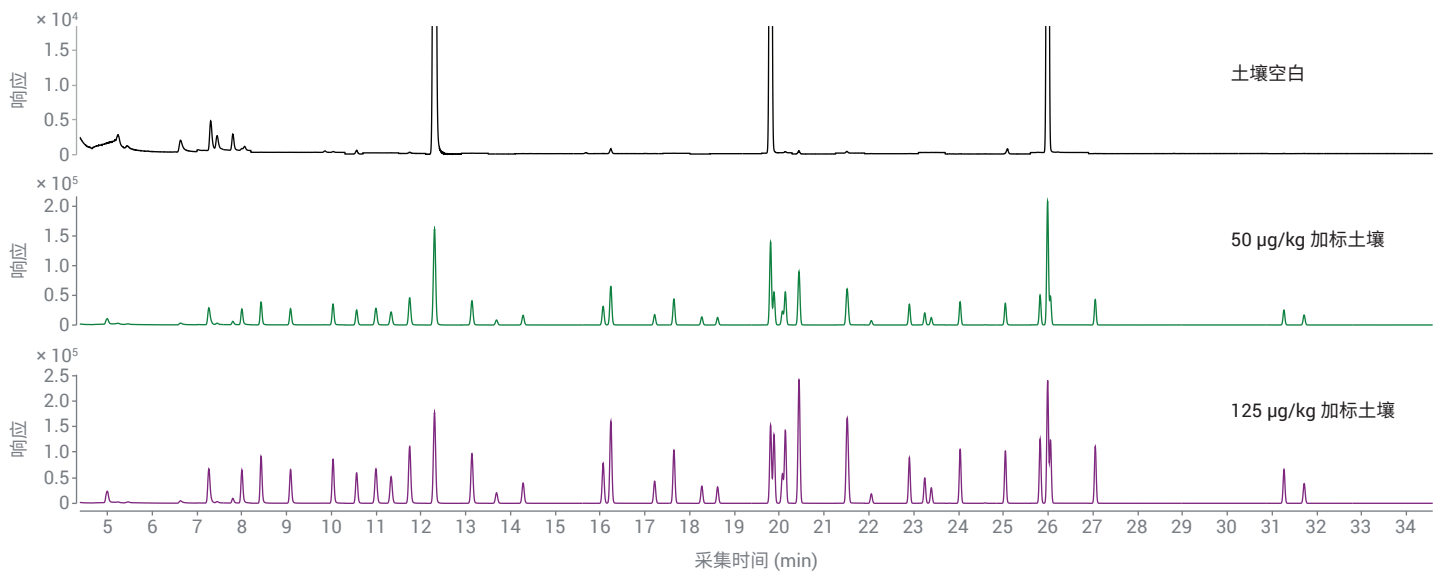


图 4. 土壤空白和加标土壤样品的 TIC

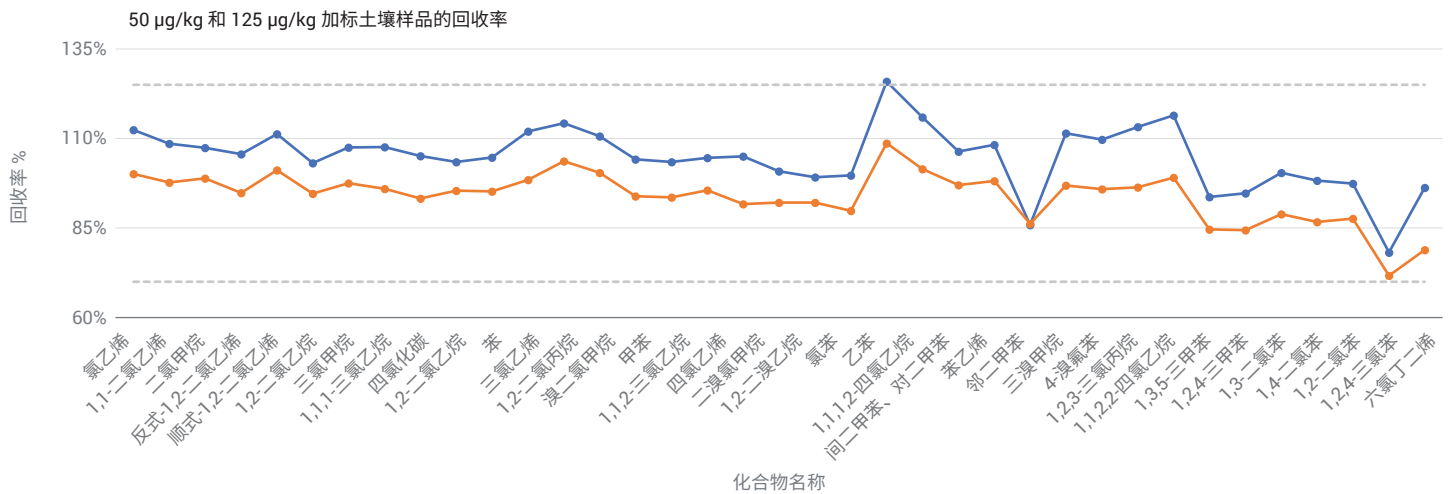


图 5. 加标土壤样品的回收率

结论

本应用简报表明，8697 顶空进样器是将土壤和沉积物中的 VOCs 引入气相色谱进行定性和定量分析的一种出色方法。8697 顶空进样器与 8860 GC 和 5977B GC/MSD 系统联用可提供良好的重现性，38 种 VOCs 的响应精度 (RSD) 为 1.0%–4.3%。目标化合物在检测浓度范围 (4–100 µg/L) 内的校准曲线显示出令人满意的线性，所有相关系数均大于 0.996。在上述系统上获得的 LOD 和 LOQ 表现出与 HJ 642-2013 标准相同的性能。50 µg/kg 和 125 µg/kg 加标土壤样品的回收率分别为 78.2%–125.9% 和 71.7%–108.7%，证明 8697 顶空进样器与 8860 智能气相色谱联用可以对实际土壤和沉积物样品进行可靠、准确的 VOCs 分析。

参考文献

1. 中华人民共和国国家环境保护行业标准 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, 中国环境保护部 (2013 年 1 月 21 日发布)

附录

表 3. 本研究所用操作条件下的仪器线性、LOD、峰面积精密度和回收率

名称	RT/min	CF 公式	CF R ²	响应 RSD%	LOD (µg/kg)	LOQ (µg/kg)	回收率	
							50 µg/kg	125 µg/kg
氯乙烯	4.997	$y = 0.213223 * x + 7.451340E-004$	0.9995	1.6	1.22	4.05	112.4%	100.1%
1,1-二氯乙烯	7.271	$y = 0.280056 * x + 0.002079$	0.9994	1.9	0.62	2.06	108.5%	97.7%
二氯甲烷	8.004	$y = 0.251349 * x + 0.002364$	0.9992	1.1	0.73	2.43	107.4%	98.9%
反式-1,2-二氯乙烯	8.435	$y = 0.287348 * x + 0.002651$	0.9991	1.8	0.83	2.77	105.6%	94.8%
顺式-1,2-二氯乙烯	9.093	$y = 0.397743 * x + 0.003192$	0.9994	1	0.62	2.05	111.3%	101.2%
1,2-二氯乙烷	10.040	$y = 0.297696 * x + 0.002091$	0.9994	1.8	0.75	2.48	103.1%	94.6%
三氯甲烷	10.566	$y = 0.369739 * x + 0.005035$	0.9992	1.2	0.60	1.99	107.5%	97.5%
1,1,1-三氯乙烷	10.999	$y = 0.329690 * x + 0.002463$	0.9995	1.5	0.62	2.06	107.6%	96.0%
四氯化碳	11.336	$y = 0.318289 * x + 0.002059$	0.9996	1.7	0.57	1.89	105.1%	93.3%
1,2-二氯乙烷	11.746	$y = 0.193792 * x + 0.001507$	0.9993	1.2	0.74	2.45	103.4%	95.4%
苯	11.750	$y = 1.051625 * x + 0.006656$	0.9996	1.8	0.72	2.41	104.7%	95.2%
三氯乙烯	13.141	$y = 0.360773 * x + 0.002391$	0.9996	2	0.65	2.15	112.0%	98.5%
1,2-二氯丙烷	13.689	$y = 0.291754 * x + 8.914385E-004$	0.9998	1.4	0.65	2.16	114.3%	103.7%
溴二氯甲烷	14.281	$y = 0.338244 * x + 0.001356$	0.9997	1.8	0.65	2.15	110.6%	100.4%
甲苯	16.069	$y = 1.164353 * x + 0.001734$	0.9997	3.7	0.85	2.85	104.2%	93.9%
甲苯-d8	16.243	$y = 0.883187 * x - 1.193050E-004$	0.9995	3	0.83	2.76	103.5%	93.6%
1,1,2-三氯乙烷	17.217	$y = 0.218556 * x + 6.038936E-004$	0.9996	1.6	0.67	2.24	104.6%	95.5%
四氯乙烯	17.652	$y = 0.384694 * x + 0.002042$	0.9997	2.5	0.68	2.26	105.0%	91.7%
二溴氯甲烷	18.272	$y = 0.287628 * x + 6.739824E-004$	0.9992	2.4	0.71	2.38	100.8%	92.1%
1,2-二溴乙烷	18.622	$y = 0.236576 * x + 2.992586E-004$	0.9991	2.3	0.82	2.74	99.2%	92.1%
氯苯	19.884	$y = 1.062315 * x + 0.003659$	0.9997	2.4	0.68	2.28	99.7%	89.8%
乙苯	20.071	$y = 0.587171 * x + 0.002820$	0.9995	2	0.61	2.04	125.9%	108.7%
1,1,1,2-四氯乙烷	20.135	$y = 2.915519 * x - 0.001669$	0.9997	3	0.62	2.06	115.9%	101.5%
间二甲苯、对二甲苯	20.442	$y = 2.580795 * x - 0.023563$	0.9983	3.5	0.70	2.34	106.4%	97.0%
苯乙烯	21.510	$y = 1.204945 * x - 0.009297$	0.9989	3.6	0.69	2.29	108.2%	98.1%
邻二甲苯	21.537	$y = 1.637392 * x - 0.019908$	0.9974	3.5	0.79	2.64	85.9%	86.2%
三溴甲烷	22.055	$y = 0.350684 * x + 1.159518E-005$	0.9990	2.4	0.78	2.61	111.5%	96.9%
4-溴氟苯	22.902	$y = 0.892720 * x + 0.002945$	0.9998	3.2	0.75	2.49	109.7%	95.9%
1,2,3-三氯丙烷	23.249	$y = 0.801680 * x + 0.002143$	0.9994	1.8	0.75	2.48	113.2%	96.4%
1,1,2,2-四氯乙烷	23.397	$y = 0.617940 * x + 0.001429$	0.9995	1.7	0.74	2.48	116.5%	99.1%
1,3,5-三甲苯	24.037	$y = 2.308429 * x - 0.030655$	0.9966	4	0.72	2.41	93.7%	84.6%
1,2,4-三甲苯	25.046	$y = 2.284967 * x - 0.033058$	0.9963	4.3	0.82	2.74	94.7%	84.4%
1,3-二氯苯	25.823	$y = 1.737283 * x + 0.007524$	0.9997	3.1	0.68	2.26	100.4%	88.9%
1,4-二氯苯	26.054	$y = 1.710684 * x + 0.009649$	0.9997	3.1	0.73	2.45	98.2%	86.7%
1,2-二氯苯	27.052	$y = 1.626089 * x + 0.010158$	0.9995	2.7	0.64	2.12	97.4%	87.6%
1,2,4-三氯苯	31.265	$y = 1.080196 * x + 0.006445$	0.9996	4.1	0.95	3.17	78.2%	71.7%
六氯丁二烯	31.715	$y = 0.610358 * x + 0.008732$	0.9995	2.5	0.51	1.69	96.3%	78.9%

使用 P&T-8890 GC/FID/5977 MSD 系统分析土壤和沉积物中的 VOCs 和石油烃 (C₆-C₉)

HJ 605-2011 和 HJ 1020-2019 方法

作者

Youjuan Zhang
安捷伦科技（上海）有限公司
中国上海，邮编 200131 中国

摘要

中国的环境实验室主要使用 HJ 605-2011 分析土壤和沉积物中的挥发性有机化合物 (VOCs)，同时使用 HJ 1020-2019 测定同一基质中的石油烃 (C₆-C₉)。本应用简报适合同时分析土壤和沉积物中 VOCs 和石油烃 (C₆-C₉) 的实验室。Teledyne Tekmar Atomx XYZ 吹扫捕集 (P&T) 系统以及配置火焰离子化检测器 (FID) 和质谱检测器 (MSD) 的 Agilent 8890 气相色谱仪 (GC) 可提供统一的气相色谱配置，实现在一台仪器上灵活运行 HJ 605 和 HJ 1020 方法。本应用简报的结果符合 HJ 605-2011 和 HJ 1020-2019 方法概述的所有性能标准。

前言

土壤污染日益受到关注，因为其可能是地下水（饮用水）污染的源头，受到污染的土壤还会降低土地开发的可用性。中国环境保护部开发了多种方法来测试环境样品中的污染物，以支持其废弃物管理计划。VOCs 和石油烃是土壤和沉积物中经常检出的污染物。HJ 605-2011 详细介绍了使用 P&T 和 GC/MS 系统测定土壤和沉积物中 VOCs 的方法^[1]。HJ 1020-2019 描述了使用 P&T 和 GC/FID 分析同一基质中石油烃 (C₆-C₉) 的方法^[2]。很多环境实验室使用两台独立的气相色谱系统按照这两个标准检测上述类型的化合物。两种标准品使用相同的样品预处理设备，针对相同基质，但使用不同的气相色谱检测器检测不同分析物。本应用使用配置两个检测器 (FID 和 MSD) 的 Agilent 8890 气相色谱仪来检测 VOCs 和石油烃。使用可吹扫的两通 CFT 设备以 1:1 的比例将色谱柱流出物分流至 MSD 和 FID，构成了适用于常规分析土壤和沉积物样品中两类化合物的通用系统。

本应用简报介绍了一种建立完善的分析方法，使用同时配置 FID 和 MSD 的一套气相色谱系统，分别用于 VOCs 和石油烃 (C₆-C₉) 的分析。在新的组合平台上测试了 65 种目标 VOCs 和石油烃的线性、重现性、方法检测限 (MDL) 和回收率。

实验部分

本系列实验使用 Agilent 8890 气相色谱仪、配置 FID 的 Agilent 5977B MSD 以及 Teledyne Tekmar Atomx XYZ 进样器。使

用可吹扫的两通 CFT 装置将柱流出物 1:1 分流到 FID 和 MSD。系统配置如图 1 所示。表 1 和表 2 列出了参数详细信息。P&T、GC 和 MSD 参数与 HJ 605 和 HJ 1020 方法指南兼容。

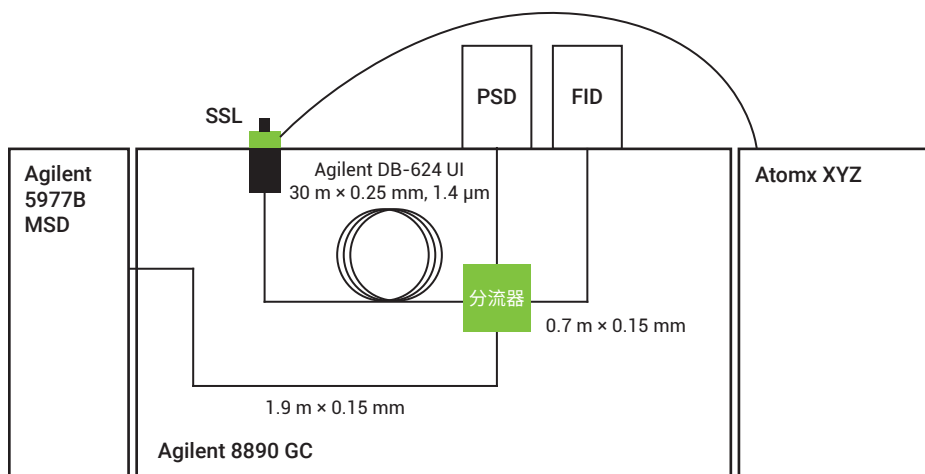


图 1. 系统配置

表 1. Teledyne Tekmar Atomx XYZ 土壤分析方法条件

参数	值	参数	值
待机		脱附	
阀箱温度	140 °C	水针冲洗体积	7 mL
传输线温度	140 °C	吹扫进样针时间	0.25 min
样品塔样品台温度	90 °C	脱附预热温度	245 °C
水加热器温度	90 °C	GC 起始信号	开始脱附
样品杯温度	20 °C	脱附时间	2 min
土壤阀温度	100 °C	排空流速	300 mL/min
待机流速	10 mL/min	脱附温度	250 °C
吹扫就绪温度	40 °C	烘烤	
吹扫		烘烤时间	2 min
水体积	10 mL	烘烤流速	200 mL/min
吹扫混合速度	中等	烘烤温度	280 °C
吹扫时间	11 min	MCS 烘烤温度	180 °C
吹扫流速	40 mL/min	捕集阱	9 号
吹扫温度	20 °C		
MCS 吹扫温度	20 °C		
干气吹扫时间	2 min		
干气吹扫流速	100 mL/min		

化学品、标准品和样品前处理

65 种 VOCs 和石油烃 (C₆-C₉) 混标购自上海安谱科学仪器有限公司。氟苯、氯苯-d₅、1,4-二氯苯-d₄、二溴氟甲烷、甲苯-d₈、4-溴氟苯、2-甲基戊烷和正癸烷的单标物同样购自上海安谱科学仪器有限公司。三份待测土壤样品 (样品 1、样品 2 和样品 3) 来自一家客户实验室。样品 1 和样品 2 用于回收率测试, 而样品 3 用于实际样品分析。

用甲醇配制 65 种 VOCs 浓度为 10 µg/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 25 µg/mL。用甲醇配制 10 µg/mL 二溴氟甲烷、甲苯-d₈ 和 4-溴氟苯的替代混合物。用水稀释 10 µg/mL 储备液和 10 µg/mL 替代物溶液, 制成 5、10、20、50、100 和 200 µg/L 的校准溶液。向 6 个样品瓶 (40 mL) 中各加入 5 mL 校准溶液, 配制各校准浓度的溶液。使用 Atomx XYZ 将 10 µL 内标 (25 µg/mL) 自动加入各样品瓶中。

用甲醇配制浓度为 500 µg/mL 的石油烃储备液。用水稀释储备液, 制成 0、0.1、0.2、1、2 和 6 µg/mL 的校准溶液。向 6 个样品瓶 (40 mL) 中各加入 5 mL 校准溶液, 配制各校准浓度的溶液。

表 2. Agilent 8890 GC 和 5977B MSD 系统条件

Agilent 8890 GC 条件	
进样口	SSL, 250 °C, 分流比 15:1
衬管	直型, 去活, 2 mm 内径 (部件号 5181-8818)
CFT 装置	可吹扫的两路分流器 (部件号 G3180-60501), 分流比 1:1 MSD:FID
PSD	3.8 psi 恒压
色谱柱	Agilent DB-624 超高惰性色谱柱, 30 m × 0.25 mm, 1.4 µm (部件号 122-1334UI)
载气	氮气, 1.5 mL/min, 恒流
柱温箱	1. 根据 HJ 605 方法建议: 38 °C (1.8 min), 随后以 10 °C/min 升至 120 °C, 再以 15 °C/min 升至 240 °C (2 min) 2. 根据 HJ 1020 方法建议: 38 °C (1 min), 随后以 3.8 °C/min 升至 80 °C (1 min), 再以 10 °C/min 升至 105 °C (5 min), 再以 10 °C/min 升至 150 °C (1 min), 再以 10 °C/min 升至 180 °C (5 min)
FID 限流器	0.7 m × 0.15 mm 内径去活熔融石英管线 (部件号 160-2625-10)
MSD 限流器	1.9 m × 0.15 mm 内径去活熔融石英管线 (部件号 160-2625-10)
FID	温度: 250 °C, 氢气: 30 mL/min, 空气: 300 mL/min 色谱柱 + 尾吹气 (N ₂) = 恒定值: 25 mL/min
MSD 传输线温度	250 °C
Agilent 5977B MSD	
离子源类型	EI
离子源温度	230 °C
四极杆温度	150 °C
拉出极	3 mm
调谐文件	Atune.u
采集类型	全扫描

结果与讨论

挥发性有机化合物分析

在 SCAN 模式下采集 VOCs 的 MSD 数据，并通过 Agilent MassHunter 软件进行分析。图 2 显示了 65 种目标化合物在 50 µg/L 浓度下的色谱图。大部分分析物

得到了极好的峰形。6 种早洗脱的化合物极易挥发，与水 and 甲醇发生共洗脱。因此，这些化合物的工作溶液应在进样前新鲜配制。工作溶液中的甲醇量可能会影响分析物的峰形和响应。为获得稳定可靠的响应，应使每种工作溶液中的甲醇量保持恒定。

HJ 605-2011 方法中使用内标定量方法，因此根据内标校正的定量分析结果来验证仪器的重现性和线性性能，而不是使用目标分析物的绝对响应。在 20 µg/L 下连续进行 7 次校准溶液分析。65 种 VOCs 实测浓度的 RSD% 在 0.6%–5.5% 范围内，表现出优异的定量分析精度。表 3 和图 3 显示了所有化合物的详细信息，结果符合 HJ 605 方法要求的 RSD 低于 20% 的标准。

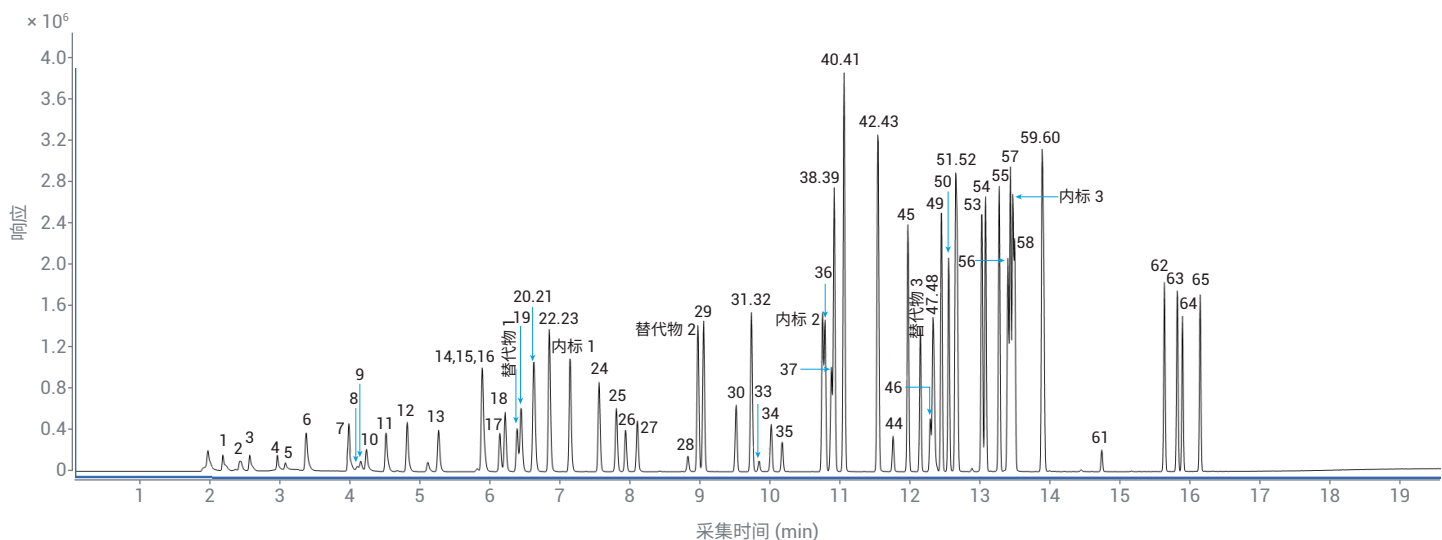


图 2. 65 种目标化合物 (50 µg/L) 的总离子色谱图

表 3. VOCs 分析结果

编号	名称	保留时间	m/z	CF R ²	MDL (µg/kg)	浓度 RSD% (n = 7)	平均回收率 % (n = 4)	
							样品 1	样品 2
1	二氯二氯甲烷	2.182	85.0	0.99984	0.7	2	91.1	90.6
2	氯甲烷	2.429	50.0	0.99987	1.4	4.7	90.9	87.1
3	氯乙烯	2.564	62.0	0.99989	0.6	1.6	89.6	88.0
4	溴甲烷	2.964	94.0	0.99955	0.6	1.8	85.3	90.2
5	氯乙烷	3.076	64.0	0.99810	1.1	5.5	87.1	90.7
6	三氯一氟甲烷	3.376	101.0	0.99987	0.2	4.7	87.2	88.7
7	1,1-二氯乙烯	3.982	96.0	0.99997	0.2	2.5	90.5	90.6
8	丙酮	4.100	58.0	0.99955	0.5	2.1	90.6	119.4
9	碘甲烷	4.152	142.0	0.99902	1.0	1.3	96.6	93.7
10	二硫化碳	4.235	76.0	0.99934	0.3	3.5	92.2	89.6
11	二氯甲烷	4.517	84.0	0.99999	0.2	0.7	94.6	92.1
12	反式-1,2-二氯乙烯	4.817	96.0	0.99974	0.4	0.7	96.2	91.7
13	1,1-二氯乙烷	5.264	63.0	0.99998	0.3	1.2	95.0	94.3
14	顺式-1,2-二氯乙烯	5.888	95.9	0.99995	0.6	0.6	96.4	91.7
15	2,2-二氯丙烷	5.894	77.0	0.99998	0.5	1.1	93.9	95.1
16	2-丁酮	5.923	72.0	0.99921	0.8	3.8	101.0	109.3
17	溴氯甲烷	6.141	130.0	1.00000	0.4	1.2	96.9	93.0
18	三氯甲烷	6.217	83.0	0.99986	0.2	1.4	93.5	92.9
替代物 1	二溴氯甲烷	6.388	111.0	0.99999	0.4	2	94.8	93.2
19	1,1,1-三氯乙烷	6.441	97.0	0.99998	0.3	1.4	92.1	92.7
20	1,1-二氯丙烯	6.623	75.0	0.99988	0.4	1.3	95.4	92.2
21	四氯化碳	6.635	119.0	0.99999	0.5	2.1	93.0	93.3
22	苯	6.846	78.0	0.99998	0.4	1.2	95.1	94.5
23	1,2-二氯乙烷	6.852	62.0	0.99948	0.2	2	94.8	96.6
24	三氯乙烯	7.558	132.0	0.99985	0.3	0.6	96.3	93.6
25	1,2-二氯丙烷	7.805	63.0	0.99997	0.4	1.2	97.0	97.0
26	二溴甲烷	7.935	174.0	0.99981	0.3	1.1	97.8	93.7
27	溴二氯甲烷	8.105	83.0	0.99994	0.4	1.6	95.3	94.8
28	4-甲基-2-戊酮	8.829	85.0	0.99446	3.6	4	113.6	117.7
替代物 2	甲苯-D8	8.970	98.0	0.99979	0.5	1.1	93.5	91.3
29	甲苯	9.052	92.0	0.99995	0.5	1.2	93.2	91.4
30	1,1,2-三氯乙烷	9.517	83.0	0.99998	0.3	1.1	97.1	97.9
31	四氯乙烯	9.735	166.0	0.99974	0.2	1.6	97.1	97.7
32	1,3-二氯丙烷	9.735	76.0	0.99989	0.3	0.9	91.1	87.0
33	2-己酮	9.846	43.0	0.99751	1.0	4.4	103.7	117.6
34	二溴氯甲烷	10.017	129.0	0.99934	0.6	2	95.1	93.7
35	1,2-二溴乙烷	10.176	107.0	0.99960	0.3	1	98.3	96.3
36	氯苯	10.787	112.0	0.99998	0.3	1.5	93.0	89.2
37	1,1,1,2-四氯乙烷	10.876	131.0	0.99984	0.5	1.6	92.6	90.4
38	乙苯	10.917	91.0	0.99866	0.4	1.4	91.7	89.7
39	1,1,2-三氯丙烷	10.923	63.0	0.99897	0.3	1.4	94.5	96.2
40.41	间二甲苯、对二甲苯	11.058	106.0	0.99913	0.3	1.3	91.1	88.5
42	邻二甲苯	11.534	91.1	0.99899	0.5	1.2	92.5	89.6
43	苯乙烯	11.546	104.0	0.99889	0.4	1.5	92.5	87.9

编号	名称	保留时间	m/z	CF R ²	MDL (µg/kg)	浓度 RSD% (n = 7)	平均回收率 % (n = 4)	
							样品 1	样品 2
44	三溴甲烷	11.758	173.0	0.99858	0.6	1.8	97.6	94.9
45	异丙基苯	11.970	105.0	0.99986	0.8	1.6	96.1	91.9
替代物 3	4-溴氟苯	12.146	174.0	0.99924	0.7	1.7	97.9	89.6
46	1,1,2,2-四氯乙烷	12.287	83.0	0.99912	0.4	1.2	101.1	107.7
47	溴苯	12.328	156.0	0.99912	0.5	1	98.2	90.9
48	1,2,3-三氯丙烷	12.346	75.0	0.99986	0.4	1.2	98.8	102.6
49	正丙苯	12.452	91.0	0.99931	0.7	1.3	93.9	90.1
50	2-氯甲苯	12.552	91.0	0.99984	0.5	1.1	94.6	89.9
51	1,3,5-三甲苯	12.652	105.0	0.99959	0.6	1.2	94.4	90.0
52	4-氯甲苯	12.676	91.1	0.99973	0.3	0.8	93.7	89.4
53	叔丁基苯	13.028	119.0	0.99994	0.8	1.4	94.3	89.3
54	1,2,4-三甲苯	13.081	105.0	0.99967	0.5	1.1	94.5	89.2
55	仲丁基苯	13.275	105.0	0.99891	0.6	1.4	92.7	87.3
56	1,3-二氯苯	13.399	146.0	0.99996	0.4	1.2	94.5	85.8
57	对异丙基甲苯	13.434	119.0	0.99901	0.4	1.2	92.4	86.4
58	1,4-二氯苯	13.499	146.0	0.99998	0.2	0.9	94.4	85.6
59	正丁基苯	13.887	91.0	0.99922	0.4	1	90.5	86.0
60	1,2-二氯苯	13.911	146.0	1.00000	0.2	0.8	95.5	87.3
61	1,2-二溴-3-氯丙烷	14.740	157.0	0.99577	0.6	3.4	105.9	106.9
62	1,2,4-三氯苯	15.634	180.0	0.99871	0.7	1.6	93.5	76.7
63	六氯丁二烯	15.822	260.0	0.99789	1.0	2.3	85.7	71.0
64	萘	15.893	128.0	0.99991	1.1	2	100.2	91.9
65	1,2,3-三氯苯	16.146	182.0	0.99870	0.6	1.1	92.8	74.4

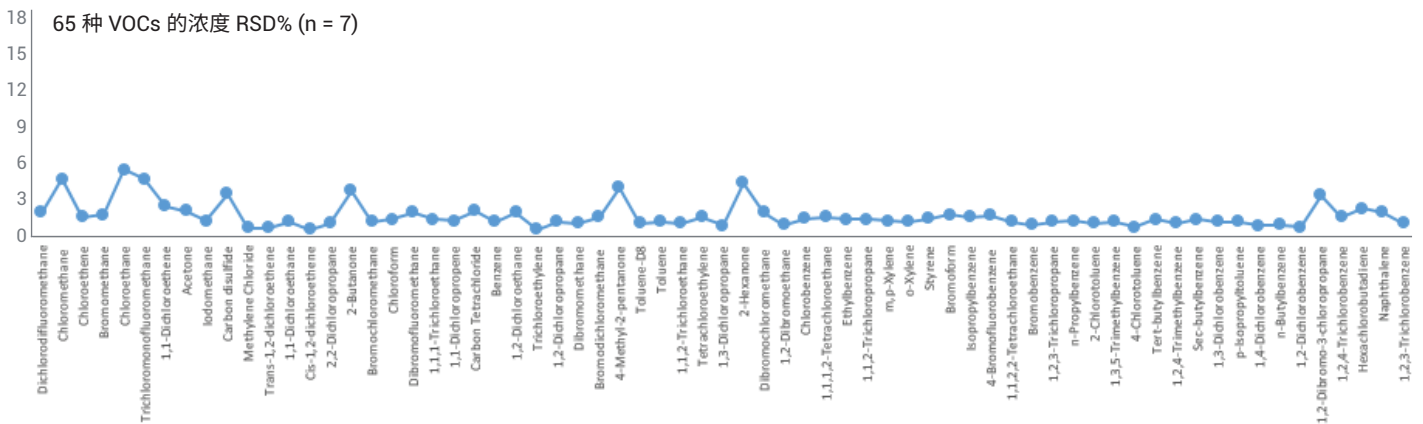


图 3. 20 µg/L 下 65 种 VOCs 的 RSD% 浓度

根据内标方法绘制校准曲线，在 5 µg/L 至 200 µg/L 的范围内取 6 个浓度水平。表 3 列出了 65 种 VOCs 的相关系数 R^2 值。所有化合物的 R^2 值均处于 0.99446–1 范围内，呈良好的线性关系。以 5 µg/L 的最低校准标样浓度重复进样 7 次，根据标准偏差计算 65 种 VOCs 的方法检测限 (MDL)，然后按照 HJ 605-2011 方法要求转化为 MDL (µg/kg)。除 4 种化合物 (氯

甲烷、氯乙烷、4-甲基-2-戊酮和萘) 的 MDLs 低于 3.6 µg/kg 之外，所有 MDLs 均低于 1.1 µg/kg。

通过将 25 µL 的 10 mg/L 校准标样加标至 5 g 实际土壤样品中 (相当于土壤样品中 50 µg/kg VOCs) 来测试方法回收率。本研究中的两份土壤样品 (样品 1 和样品 2) 来自客户的实验室。测试了各加标样品的 4 次重复进样，并计算了平均回收率，如

图 4 和表 3 所示。如表 3 所示，样品 1 的回收率在 85.3%–113.6% 之间，样品 2 的回收率在 71.0%–119.4% 之间。考虑到样品 1 和样品 2 中的基质不同，回收率的差异可以接受。样品 2 的基质更为复杂，该样品中后流出组分的回收率相对较低，因为那些化合物的沸点很高，且较难从实际样品中吹扫出来。

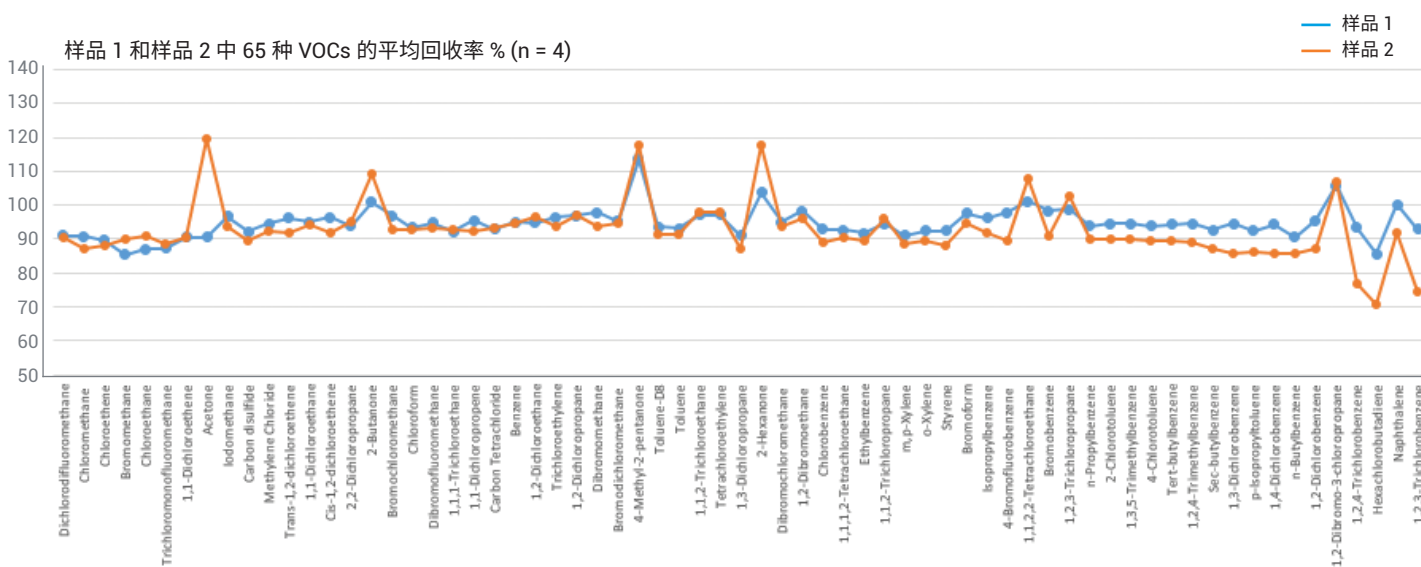


图 4. 样品 1 和样品 2 中 65 种 VOCs 的平均回收率

石油烃 (C₆-C₉) 分析

HJ 1020-2019 方法规定：FID 信号保留时间在 2-甲基戊烷（包括）和正癸烷（不包括）之间的化合物为本实验的目标化合物，并将这些峰鉴定为 C₆-C₉ 的整体积分。在继续进行校准和分析之前，进样 2-甲基戊烷 (C₆H₁₄) 和正癸烷 (C₁₀H₂₂) 的

单标溶液进行定性测试，以确定 C₆-C₉ 的保留时间范围。积分从 2-甲基戊烷信号出现开始，到正癸烷信号出现前结束。使用 MassHunter 软件中的 Area Sum ON/OFF（面积求和开/关）功能进行积分。

图 5 显示了使用 HJ 605 方法的柱温箱升温程序时，由 FID 信号获得的三张色谱图（2-甲基戊烷单标、正癸烷单标以及 C₆-C₉ 混标）的叠加。比较三张色谱图可轻松确定 C₆-C₉ 的保留时间范围。

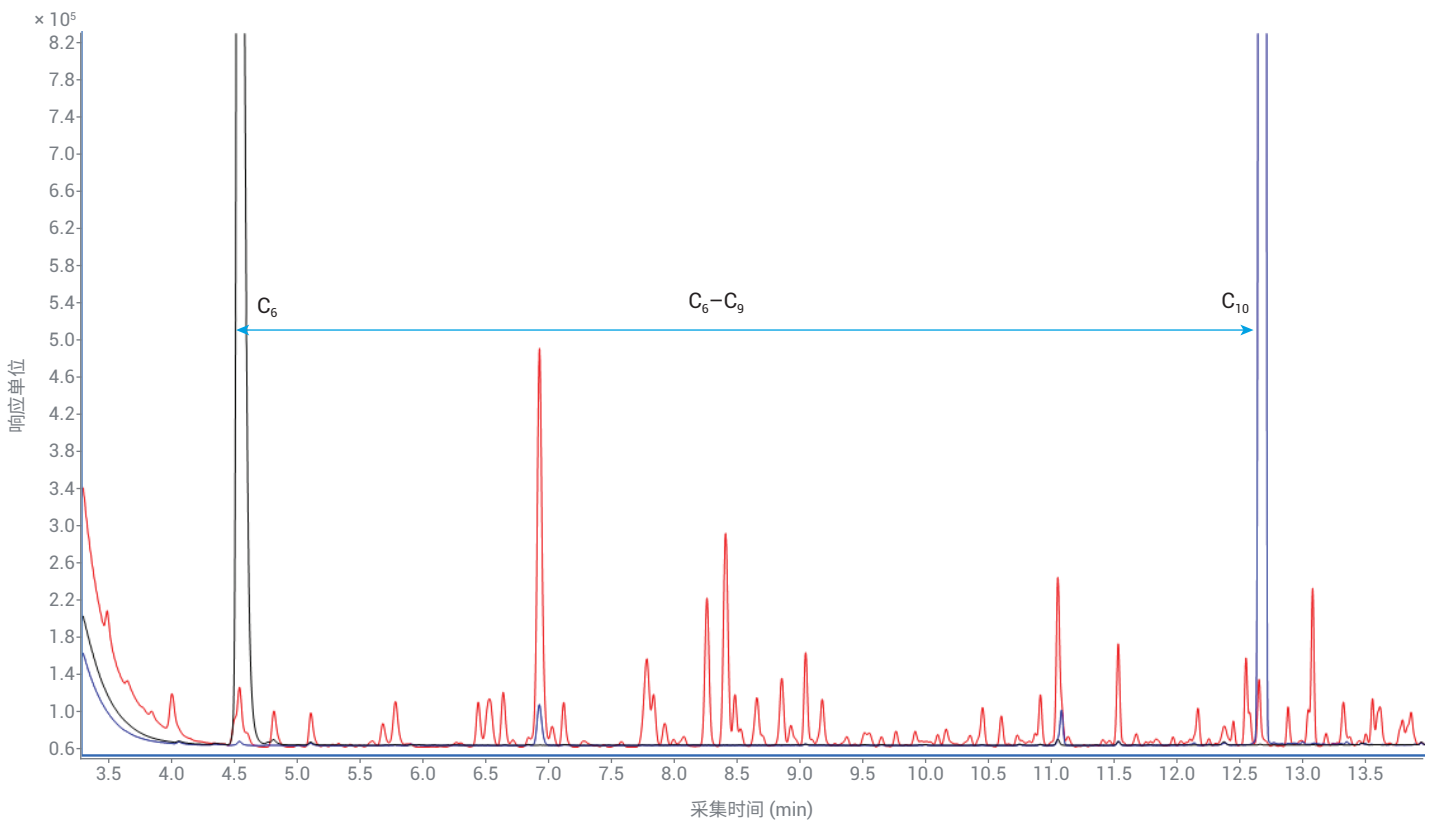


图 5. 使用 HJ 605 柱温箱升温程序从系统中获得的色谱叠加图。黑线表示 2-甲基戊烷 (C₆) 单标溶液；蓝线代表正癸烷 (C₁₀) 单标溶液；红线代表石油烃校准溶液。C₆（包括）和 C₁₀（不包括）之间的峰命名为 C₆-C₉。

图 6 显示了校准性能。0.9997 的相关系数表示在整个校准范围内获得了良好的线性拟合。通过测定 0.1 µg/mL 和 1 µg/mL 两个浓度水平 7 次连续进样的检测器响应，完成了重现性测试。结果如表 4 和图 7 所示。测得的面积相对标准偏差 (RSD) 分别为 3.7% 和 0.8%，远低于 HJ 1020 方法中 RSD 最大 25% 的要求。石油烃的 MDL 同样根据 0.1 µg/mL 最低浓度的校准标样七次重复进样的标准偏差计算得出。为满足 HJ 1020-2019 方法的要求，用 5 g 样品计算 MDL，所得 MDL 相当于 0.02 mg/kg。通过将 10 µL 的 500 mg/L 校准标样加标至 5 g 土壤样品中（相当于土壤样品中 1 mg/kg 石油烃）来测试方法回收率。样品 1 和样品 2

用于回收率测试。测试了各加标样品的 3 次重复进样，并计算了平均回收率。如表 4 所示，样品 1 和样品 2 的回收率分

别为 91.8% 和 89.4%。样品 1 较高的回收率同样证明样品 2 的基质比样品 1 更复杂。

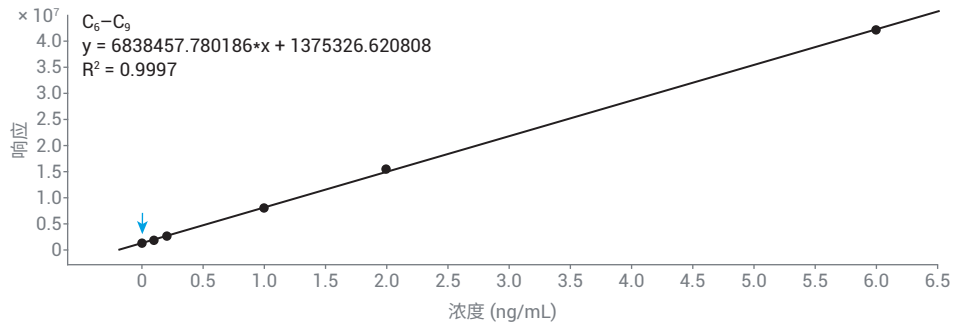


图 6. 石油烃在 0-6 µg/mL 范围内 6 个浓度下的线性校准结果

表 4. 石油碳烃分析结果

名称	CF R ²	RSD (n = 7)		MDL (mg/kg)	平均回收率 % (n = 3)	
		0.1 µg/mL	1 µg/mL		样品 1	样品 2
C ₆ -C ₉	0.9997	3.7	0.8	0.02	91.8	89.4

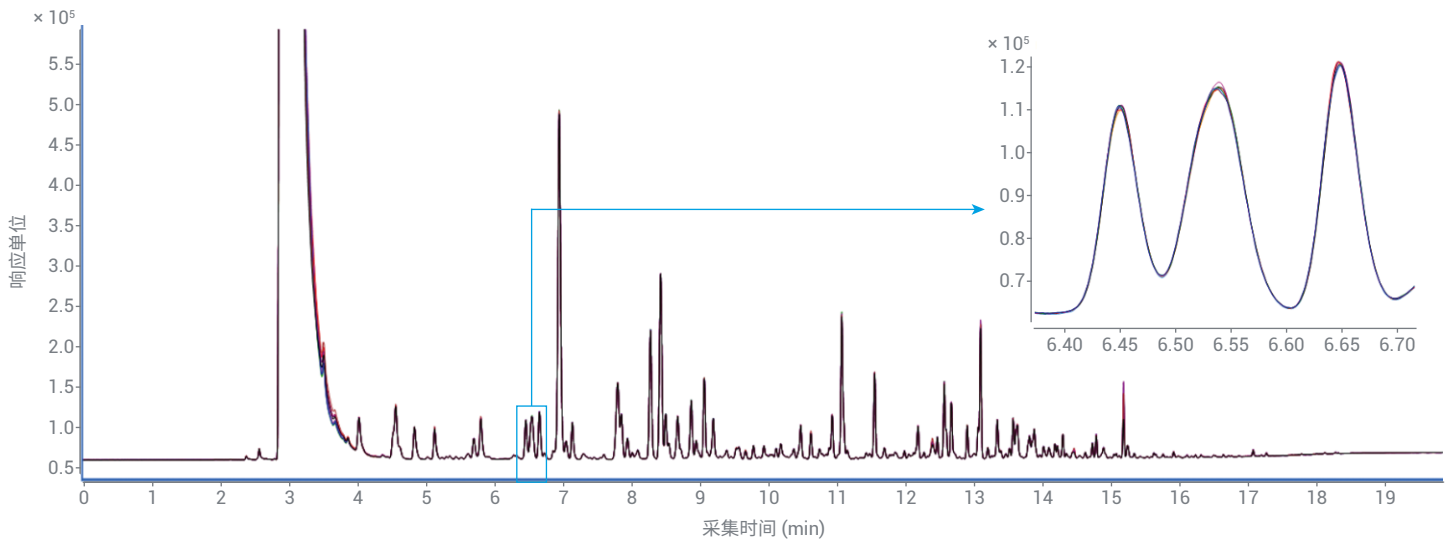


图 7. 1 µg/mL 浓度下重复分析获得的 7 张色谱图的叠加

实际样品分析

使用统一的气相色谱配置分析 VOCs 时，专为 MSD 通道上每种 VOC 化合物选择了特定的定量离子，因此获得了准确的定量结果。但石油烃分析是通过 FID 信号实现定量的。如果土壤样品中存在 VOCs，并在 C₆-C₉ 洗脱窗口内洗脱，其在 FID 上的响应将计入 C₆-C₉ 组峰的积分面积中。因此，这将干扰目标石油烃的定量。为此，可将石油烃实际样品的分析分为两种情况。第一种情况是从疑似含石油烃污

染物的场地获得的样品。第二种是所含污染物未知的样品，可能同时含有石油烃和 HJ 605 方法中提到的 VOCs。

如果是第一种情况的实际样品，那么 HJ 605 方法中的柱温箱升温程序同样也适用于石油烃的分析。如果是第二种情况的实际样品，那么要注意，C₆-C₉ 的定性窗口在采用 HJ 605 方法的柱温箱升温程序和 HJ 1020 方法的柱温箱升温程序是不同的。图 8 展示了 HJ 605 化合物列表中在 C₆-C₉ 保留时间窗口内洗脱的某些

VOCs。根据 HJ 1020 方法的定义，将 C₆（包括）和 C₁₀（不包括）之间的峰命名为 C₆-C₉。如果使用 HJ 605 柱温箱升温程序，HJ 605 中二氯甲烷到 2-氯甲苯之间的 VOCs 和其他石油烃均将鉴定为 C₆-C₉。使用 HJ 1020 方法推荐的柱温箱升温程序时，极性不同的化合物在 Agilent DB-624 超高惰性色谱柱上的保留能力不同，4-氯甲苯和 1,3,5-三甲基苯的洗脱时间早于 C₁₀。

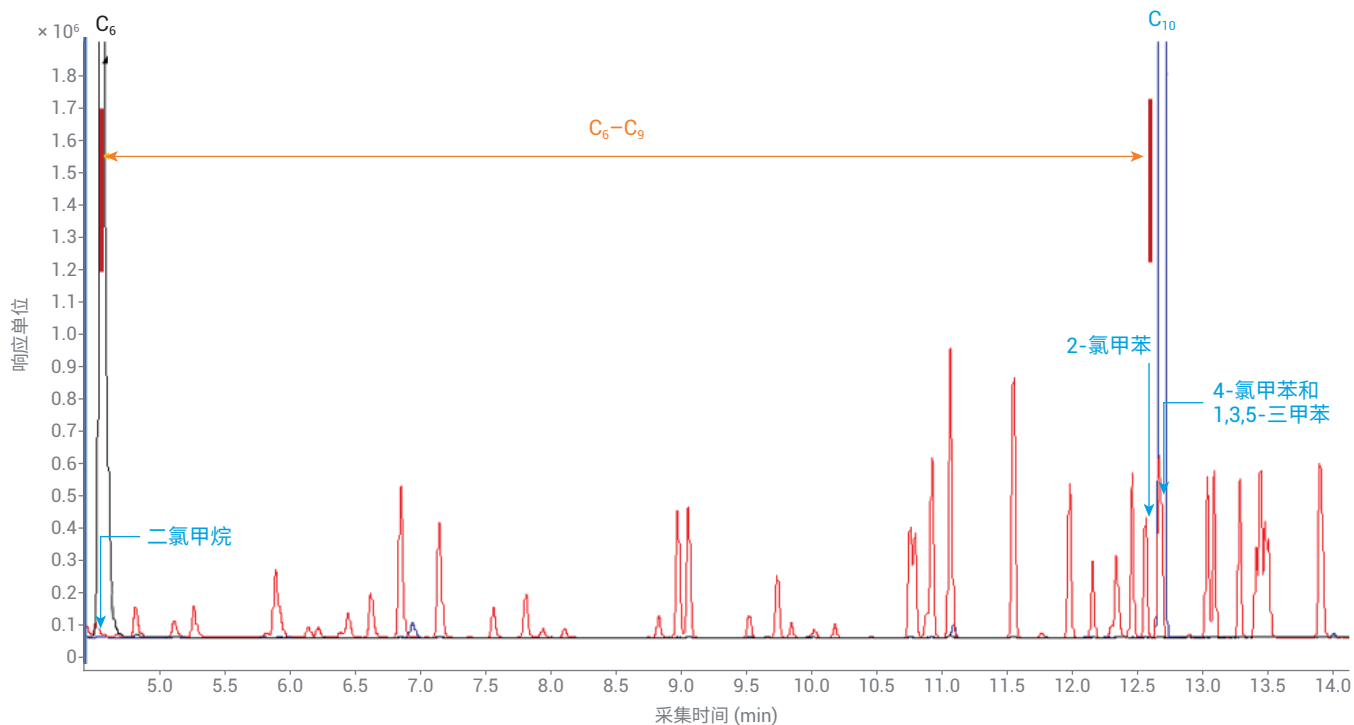


图 8. 从系统中获得的 FID 色谱叠加图。黑线表示 2-甲基戊烷 (C₆) 单标溶液；蓝线代表正癸烷 (C₁₀) 单标溶液；红线代表 65 种 VOCs 校准溶液。使用 HJ 605 柱温箱升温程序时，C₆（包括）和 C₁₀（不包括）之间的峰命名为 C₆-C₉。

如图 9 所示，使用 HJ 1020 柱温箱升温程序时，HJ 605 方法中二氯甲烷和 1,3,5-三甲基苯之间的目标化合物会在 C₆-C₉ 保留时间窗口内洗脱。与在 HJ 605 方法柱温箱温度下实现的分离相比，使用 HJ 1020 柱温箱温度会将额外两种化合物（即 4-氯甲苯和 1,3,5-三甲基苯）鉴定为

C₆-C₉ 烃类。因此，当 VOCs 或沸点较高的 VOCs（如 1,3,5-三甲基苯和 4-氯甲苯）不存在时，可以使用 HJ 605 柱温箱升温程序进行石油烃分析，这么做的好处是，VOCs 和石油烃可以采用同一个采集方法。但如果实际样品中含有沸点较高的 VOCs，为获得可靠的定量结果，还是建

议在石油烃分析过程中使用 HJ 1020 柱温箱升温程序。使用统一系统的另一个优势在于能够使用 MSD 信号报告单独的 BTEX 结果。MSD 信号还可帮助确认石油烃分析结果中是否存在 VOC 干扰。

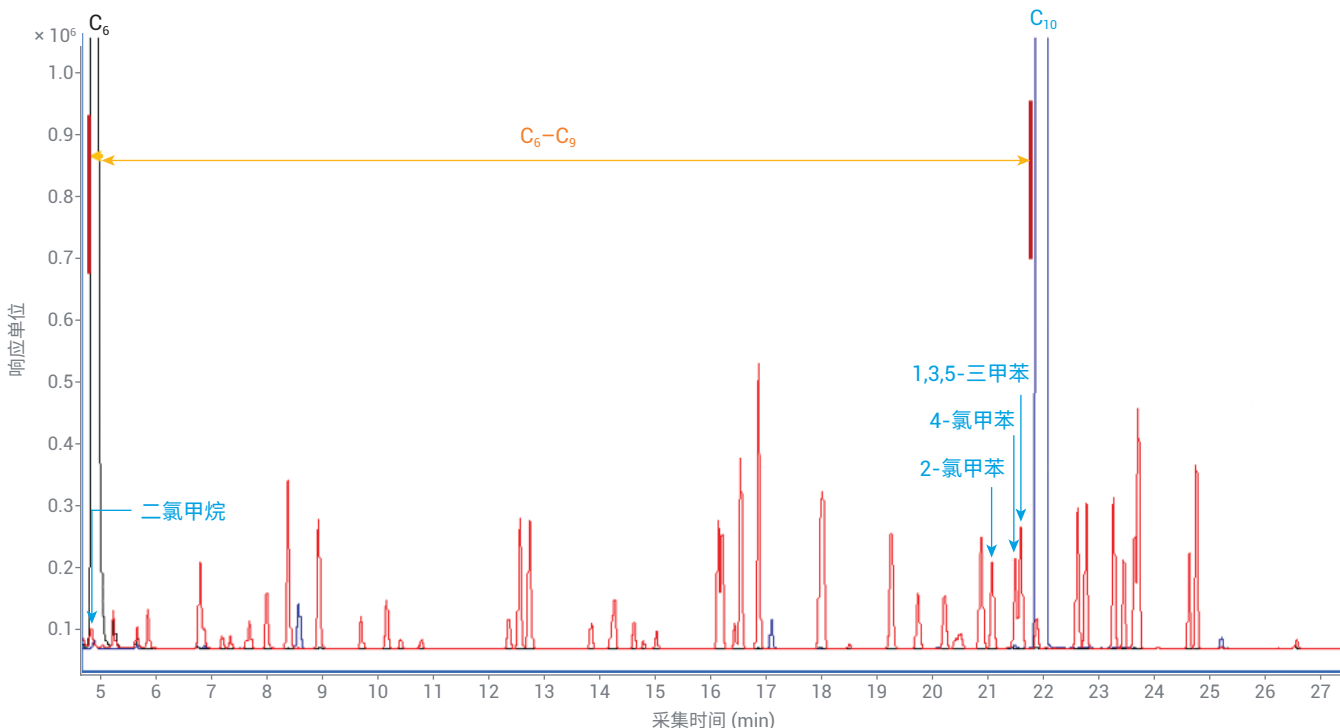


图 9. 从系统中获得的 FID 色谱叠加图。黑线表示 2-甲基戊烷 (C₆) 单标溶液；蓝线代表正癸烷 (C₁₀) 单标溶液；红线代表 VOCs 校准溶液。使用 HJ 1020 柱温箱升温程序时，C₆（包括）和 C₁₀（不包括）之间的峰命名为 C₆-C₉

在相同的实验条件下运行样品 3 以对方法进行评价。样品 3 分为两部分。一部分在加入内标后用于 VOC 分析，不含内标的另一部分用于石油烃分析。建议在样品瓶中使用搅拌子，以确保充分混合并获得真

实样品的一致结果。图 10 显示分析样品 3 产生的 MSD 信号（黑色迹线）和 FID 信号（红色迹线）的叠加。可以根据 VOCs 和石油烃的校准曲线分别对两个信号进行定量。除丙酮、2-己酮和 1,2,4-三氯苯外，

计算得出的所有 VOC 浓度均远低于线性最小值 (5 $\mu\text{g/L}$)。表 5 列出了样品 3 的 VOC 计算结果。根据石油烃 ($\text{C}_6\text{-C}_9$) 的校准曲线， $\text{C}_6\text{-C}_9$ 的浓度远低于 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 。

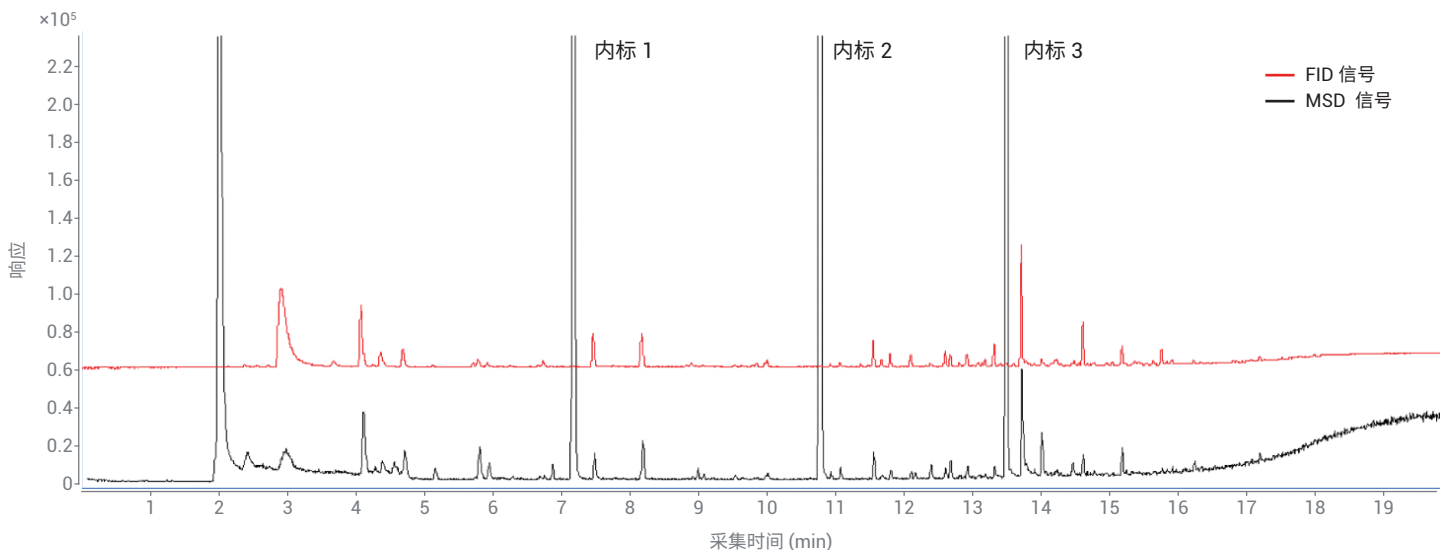


图 10. 使用 HJ 605 柱温箱升温程序时，实际样品（样品 3）的 GC/MS-SCAN 和 FID 色谱图

表 5. 样品 3 的结果

化合物名称	浓度计算值 ($\mu\text{g/L}$)
丙酮	33
2-己酮	8
1,2,4-三氯苯	5

高通量实际样品分析

通过两次分别进样，然后将 MSD 和 FID 信号代入不同的校准曲线，对真实样品中的 VOCs 和石油烃 (C₆-C₉) 进行分析，得到定量结果。这个硬件配置也可以通过一次实际样品的进样，同时采集 MSD 和 FID 信号。图 11 显示了使用 HJ 605 柱温箱升温程序，在含有石油烃和较低沸点 VOCs 的样品中同时采集的 MSD 和 FID 信号。由于使用了内标方法定量分析 VOCs，因此应在样品中添加三个内标。MSD 信号用于 VOC 分析，而 FID 信号用于石油烃分析。对于 FID 信号，在进行定量计算时应扣除内标峰。尽管 VOCs 和石

油烃的校准曲线需要分别取样不同标准溶液来绘制，但对于实际土壤样品，一次进样可用于分析两种类型的化合物。然后可以分别处理数据。

这一高通量方法适用于两种情况：

- 使用 HJ 605 柱温箱升温程序（总运行时间：20 分钟）分析同时含有石油烃和较低沸点 VOCs (DB-624 超高惰性色谱柱上先于 4-氯甲苯洗脱的化合物) 的样品
- 使用 HJ 1020 柱温箱升温程序（总运行时间：35 分钟）分析同时含有石油烃和 VOCs 的样品

如 HJ 方法所述，VOCs 的总运行时间为 20 分钟，石油烃的总运行时间为 35 分钟。因此，两次单独的 VOC 和石油烃分析大约需要 60 分钟。本应用简报展示了运行高通量样品分析需要 20 或 35 分钟。这一新流程大幅缩短了预处理时间，并提高了实验室分析效率。对于希望尽可能提升样品通量并缩短周转时间的实验室而言，这一高通量样品分析特别具有吸引力。

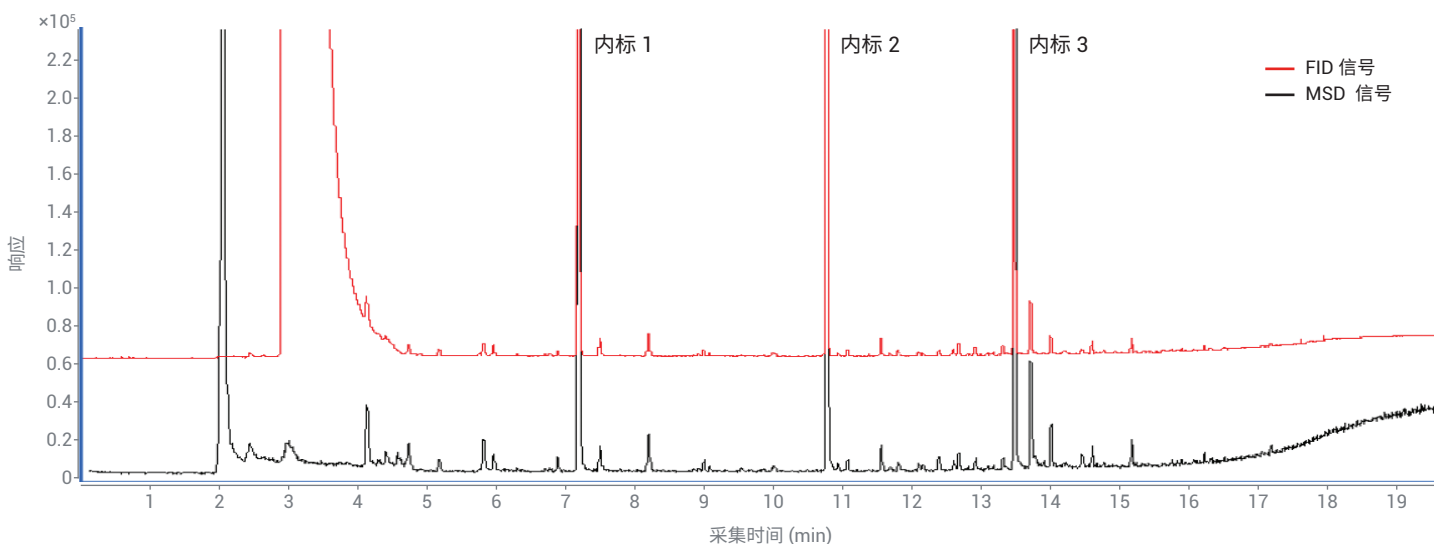


图 11. 使用 HJ 605 柱温箱升温程序时，系统同时获得的实际样品（样品 3）GC/MS-SCAN 和 FID 色谱图

结论

本应用简报展示了使用 P&T/8890 GC/FID 5977B MSD 统一配置可在一台仪器上灵活分析 VOCs 或石油烃 (C₆-C₉)。如需严格遵守 HJ 标准要求, 可使用 HJ 605 和 HJ 1020 方法建议的方法参数, 在同一台系统上分别检测 VOCs 和石油烃。本研究还介绍了快速分析, 对于同时含有石油烃和较低沸点 VOCs 的样品, 可以使用 HJ 605 柱温箱升温程序经一次进样同时分析两类化合物。这一通用系统获得的结果均符合 HJ 605-2011 和 HJ 1020-2019 方法概述的所有性能标准。系统对需要低成本和高灵活性的实验室特别具有吸引力。

参考文献

1. Soil and Sediment-Determination of Volatile Organic Compounds-Purge and Trap Gas Chromatography/Mass Spectrometry Method. HJ 605-2011
2. Soil and Sediment-Determination of Petroleum Hydrocarbons (C₆-C₉)-Purge and Trap Gas Chromatography. HJ 1020-2019

应用 QuEChERS 方法和气相色谱 串联质谱法测定土壤中的多氯联苯

作者

贺泽英, 王璐, 彭祎, 罗铭,
刘潇威
农业农村部环境保护科研监测所
中国天津, 300191

王雯雯
安捷伦科技(中国)有限公司
中国北京, 100102

摘要

土壤是多氯联苯 (PCB) 污染评估、环境行为和毒性研究的重要对象。加速溶剂萃取和固相萃取通常用于萃取和净化土壤中的 PCB, 但这些过程繁琐而耗时。本应用简报中, 介绍了一种 QuEChERS 流程结合气相色谱 - 三重四极杆质谱的改进方法, 用于测定土壤中的 20 种 PCB 同族体。加标土壤样品的平均回收率在 70%–120% 之间, 所有 PCB 分析物的相对标准偏差均满足准确定量要求。定量限 (LOQ) 范围为 0.01–0.05 ng/g。该方法已成功应用于 66 种农业土壤的分析。该方法不仅简单、灵敏、高效, 而且绿色环保。

前言

多氯联苯 (PCB) 是世界上分布最广的持久性污染物之一^[1]。目前共存在 209 种 PCB 组分 (称为同族体), 因具有持久性和疏水性, 它们会在土壤中累积, 并在土壤中存留数年。因此, 土壤是 PCB 蓄积的主要场所^[2]。由于 PCB 带来的全球性污染以及对环境和人类健康的不利影响^[3], 自 20 世纪 70 年代初以来, 已在全球范围内禁止生产 PCB。尽管 PCB 已被禁用数十年, 但由于其大范围迁移, 在土壤、地表水、沉积物和空气中仍能发现它们的存在^[4]。随着人们愈发关注土壤化学污染, 科学界和国际机构对土壤污染监测与评估的关注也与日俱增。为了研究土壤中 PCB 的环境行为, 开发简单、灵敏、可靠的分析方法至关重要。

快速、简便、经济、高效、耐用和安全 (QuEChERS) 的萃取方法由 Anastassiades 等人于 2003 年首次提出, 用于萃取水果和蔬菜中的农药^[5], 现在其应用已扩展到许多其他基质和污染物。QuEChERS 多残留方法省略或替换了传统方法中的许多复杂分析步骤, 使样品前处理更简单高效。

本研究的目的是开发一种简单、可靠且高效的基于 QuEChERS 的多残留分析方法, 用于测定土壤中的 20 种 PCB。对不同的萃取溶剂、萃取次数以及净化吸附剂进行了实验优化。最终的优化方法为土壤中 PCB 监测及环境行为研究提供了一种新的化学分析方法。本应用简报介绍了最近发表的一项研究, 该研究采用基于 QuEChERS 的方法和气相色谱串联质谱测定了土壤和蚯蚓中的多氯联苯^[6]。它是一种基于 QuEChERS 样品前处理与 GC/MS/MS 检测相结合的快速多残留分析方法, 用于检测土壤中的 PCB。

试剂与标准品

乙腈、正己烷和环己烷为均 HPLC 级。水经由 Milli-Q 系统纯化。20 种 PCB 同族体 (IUPAC 编号 28、52、77、91、95、101、105、114、118、136、138、149、153、157、167、169、176、180、183 和 189, 100 µg/mL, 基体: 异辛烷)、替代物 (¹³C₁₂-PCB 52, 40 µg/mL, 基体: 异辛烷) 和内标 (PCB 202, 100 mg/L, 基体: 异辛烷) 均购自 Accustandard (New Haven, CT, USA)。用环己烷分别配制储备标准溶液 (20 种 PCB 混合溶液) 和替代物溶液 (1 µg/mL)。用环己烷配制 0.1 µg/mL 的内标溶液。陶瓷均质子和分散固相萃取吸附剂 (PSA、C18、MgSO₄) 均购自安捷伦科技公司 (CA, USA)。包含土壤中 7 种 PCB 的有证标准物质购自农业部环境质量监督检验测试中心 (中国天津)。

仪器条件

气相色谱条件

气相色谱系统	Agilent 7890A, 与 Agilent 7693 自动进样器联用
色谱柱	Agilent HP-5 MS UI (30 m × 0.25 mm, 0.25 µm) (部件号 19091S-433 UI)
柱温箱温度	60 °C 下保持 1 分钟, 以 40 °C/min 升至 120 °C, 以 5 °C/min 升至 275 °C
载气	氦气
流速	1.0 mL/min
进样口温度	280 °C
进样量	1.0 µL
进样模式	不分流, 1.5 min 后开启吹扫

质谱条件

质谱系统	Agilent 7000C 三重四极杆气质联用系统
离子源	EI
离子化电压	70 eV
离子源温度	280 °C
四极杆温度	Q1 150 °C Q2 150 °C
接口温度	280 °C
溶剂延迟	10.0 min

表 1 列出了目标 PCB 同族体的保留时间和 MRM 离子对参数。

样品前处理

回收率实验中的土壤采集自中国天津市的农田。土壤在室温下放置风干，研磨后用 2 mm 筛网过筛。土壤的理化性质如下：pH 7.53，含有 1.53% 有机物、16.72% 粘土、43.25% 沙子，以及 39.71% 淤泥。

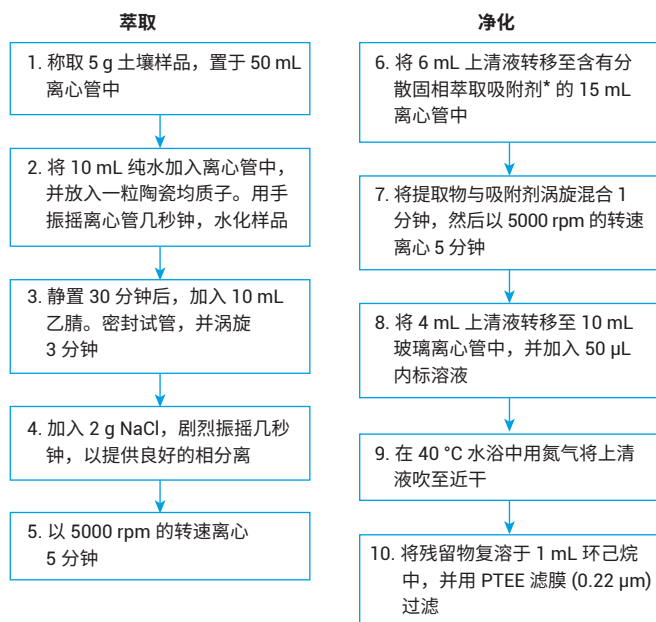
表 1. PCB 同族体的保留时间和 MRM 离子对参数

化合物	t _R (min)	MRM1	CE	MRM2	CE	MRM3	CE
PCB28	17.75	256 → 186	25	258 → 188	25	258 → 186	25
¹³ C ₁₂ -PCB52 ^a	19.05	232 → 162	40	232 → 197	30	304 → 269	15
PCB52	19.06	290 → 220	25	292 → 222	25	292 → 220	25
PCB95	21.46	326 → 256	25	328 → 256	30	326 → 291	15
PCB91	21.69	326 → 256	25	328 → 256	25	326 → 291	15
PCB101	22.31	326 → 256	30	328 → 256	30	326 → 254	30
PCB136	23.53	360 → 290	30	362 → 290	30	360 → 288	30
PCB77	23.63	290 → 220	25	292 → 222	25	220 → 150	35
PCB149	24.51	360 → 290	30	362 → 290	30	360 → 325	15
PCB118	24.57	326 → 256	30	328 → 256	30	326 → 254	30
PCB114	24.97	326 → 256	25	328 → 256	25	326 → 254	25
PCB153	25.39	360 → 290	25	362 → 290	25	360 → 288	25
PCB105	25.52	326 → 256	30	328 → 256	30	326 → 254	30
PCB176	26.16	394 → 324	25	396 → 324	25	396 → 326	25
PCB138	26.37	360 → 290	30	360 → 325	15	362 → 290	30
PCB183	27.14	394 → 324	30	396 → 326	30	396 → 324	30
PCB167	27.36	360 → 290	25	362 → 290	25	360 → 288	30
PCB202 ^b	28.10	428 → 358	30	430 → 360	30	430 → 358	30
PCB157	28.35	360 → 290	30	362 → 290	30	360 → 288	30
PCB180	28.74	394 → 324	30	394 → 359	15	396 → 326	30
PCB169	29.45	360 → 290	30	362 → 290	30	360 → 288	30
PCB189	30.72	396 → 324	30	396 → 326	30	394 → 324	30

^a 替代物标准品

^b 内标

优化的萃取和净化流程



* 土壤分散固相萃取吸附剂试剂盒（部件号 5982-5156）

表 2. 用于土壤加标的 PCB (0.1 ng/g、1 ng/g 和 10 ng/g) 的 LOQ、回收率和相对标准偏差 (RSD)

	0.1 (ng/g)		1 (ng/g)		10 (ng/g)		LOQ (ng/g)
	回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)	
PCB28	112.9	20.1	108.0	2.0	102.6	5.7	0.02
¹³ C ₁₂ -PCB52	105.1	3.7	98.7	2.4	105.5	3.2	0.01
PCB52	115.0	9.0	105.7	1.8	107.8	3.9	0.01
PCB95	108.9	7.9	100.9	1.4	109.6	2.7	0.01
PCB91	108.9	6.0	98.5	2.3	107.7	3.3	0.02
PCB101	116.5	6.7	96.9	1.7	102.3	3.8	0.02
PCB136	114.9	5.2	99.4	0.4	108.9	2.4	0.01
PCB77	94.8	8.7	93.7	1.4	100.7	5.5	0.02
PCB149	105.8	10.2	98.1	0.9	100.1	4.2	0.01
PCB118	95.0	7.3	90.6	0.8	95.3	4.6	0.02
PCB114	93.3	3.4	88.8	1.5	95.9	4.5	0.02
PCB153	99.8	1.9	83.2	3.0	87.1	5.0	0.02
PCB105	115.5	9.8	91.0	5.0	99.9	3.6	0.02
PCB176	110.9	11.5	85.0	2.8	94.7	5.0	0.01
PCB138	117.7	6.1	90.1	5.0	96.1	3.1	0.01
PCB183	96.7	13.6	79.3	2.2	84.1	6.6	0.02
PCB167	80.3	10.7	80.8	5.5	84.6	4.4	0.02
PCB157	98.9	8.7	84.5	2.1	89.2	5.1	0.05
PCB180	89.5	15.8	79.0	2.6	83.0	5.8	0.05
PCB169	92.2	12.2	72.4	3.5	70.1	6.2	0.05
PCB189	83.6	13.1	70.0	2.5	76.2	5.3	0.02

结果与讨论

方法验证

在优化的萃取和净化条件下，考察了线性、定量限 (LOQ)、重现性和回收率等分析参数。为了测定方法准确度，开展了回收率实验。完成全部流程后，将测得的每种 PCB 的浓度与已知加标浓度（分别为 0.1、1 和 10 ng/g）的空白土壤样品进行比较 (n = 5)。对空白土壤样品进行了预分析，以确定不存在目标 PCB。使用加标空白样品测定方法的基质相关 LOQ，其定义为所得信噪比 (S/N) > 10 时的最低加标浓度。使用浓度为 0.1、1、5、10 和 50 ng/mL 的标准溶液计算各个 PCB 的校准曲线。

在 0.1–50 ng/mL 范围内，所有 PCB 同族体均获得了良好的线性，相关系数 (R²) 大于 0.999。表 2 列出了在优化的萃取和净化条件下土壤加标回收率的结果。

浓度为 0.1、1 和 10 ng/g 时，所有回收率均在 70%–120% 之间；在所有浓度下，大多数回收率高于 90%。精密性也获得了满意的结果，大多数 RSD 低于 10%，符合 SANCO/12471/2013 的要求^[7]。通常，含 7 个氯原子的 PCB 的回收率低于含 6 个或更少氯原子的 PCB。土壤中这 20 种 PCB 同族体的 LOQ 介于 0.01–0.05 ng/g 之间，低于此前其他作者报道的结果^[8–10]。表 2 列出了 LOQ 结果。

如上所述，本方法具有低 LOQ 以及良好的回收率和灵敏度，方法性能令人满意。与索氏提取和加速溶剂萃取等传统方法相比，本方法使用的有机溶剂更少（仅需 10 mL 乙腈），萃取时间更短（涡旋 3 分钟）且无需特殊设备，因此更加简单且绿色环保。

有证标准物质分析

为了确保测量结果在时间和空间上具有可比性，计量可追溯性至关重要^[11]。使用有证标准物质 (CRM) 可以确保环境分析的质量，并获得可靠且易于处理的分析结果。为了进一步测试基于 QuEChERS 的方法，我们分析了 CRM BW 3714（土壤中的 7 种 PCB）。表 3 列出了 CRM 中 PCB 的分析结果。基于 QuEChERS 的方法获得的结果与 CRM 标准值高度一致。所有结果均在 CRM 给出的不确定度范围内，并获得了良好的重现性。

表 3. 使用基于 QuEChERS 的方法分析 CRM 获得的结果

PCB	BW3714		分析结果	
	标准值 (ng/g)	不确定度范围 (ng/g)	测定值 (ng/g)	SD (n = 3)
PCB28	7.36	6.63–8.09	6.80	0.03
PCB52	1.40	1.23–1.57	1.33	0.04
PCB101	1.45	1.32–1.58	1.57	0.07
PCB118	4.56	4.20–4.92	4.79	0.10
PCB153	0.64	0.60–0.68	0.64	0.04
PCB138	0.89	0.78–1.00	0.81	0.04
PCB180	0.23	0.18–0.28	0.23	0.03

实际样品的分析

采用该方法分析了山东省不同城市农田中采集的 66 份土壤样品。土壤样品 1–16 分别采集自稻田、葡萄园和苹果园。样品 17–66 采集自寿光县（中国最大的蔬菜生产基地，位于山东省东部）的温室。土壤从上层 (0–30 cm) 采样，运至实验室风干后通过 2 mm 的筛网过筛。称取一定量的土壤样品置于 50 mL 离心管，加入 0.5 mL 替代物 (25 ng/mL)。萃取前，将样品在室温下静置 24 小时。在 16 个土壤样品中鉴定出 20 种 PCB 同族体中的 9 种，其中 4 种为特征 PCB (PCB 28、52、138 和 153)。PCB 的检出率和浓度普遍较低。仅发现 7 个样品中 PCB 同族体的浓度高于相应的 LOQ。大多数检测出的 PCB 的浓度都低于 LOQ。与农田中的低浓度 PCB 相比，电子垃圾场土壤中 PCB 的检出率和浓度都要高得多^[12–13]。

结论

本应用简报展示了 QuEChERS 方法结合 GC/MS/MS 测定土壤中 20 种 PCB 的适用性。获得了令人满意的线性、LOQ 和 RSD，证明了该方法的可行性。采用该方法对 66 种农田土壤进行测定，检测出 20 种 PCB 中的 9 种，浓度均较低。该方法步骤简单、灵敏度高，为土壤中 PCB 监测及环境行为研究提供了一种新的化学分析方法。

参考文献

1. F. E. Ahmed. *Trends in Analytical Chemistry* **22**, 170-185 (2003)
2. M. E. Aydin, A. Tor, S. Özcan. *Analytica Chimica Acta* **577**, 232-237 (2006)
3. M. L. Diamond, et al. *Environ. Sci. & Technol.* **44**, 2777-2783 (2010)
4. M. C. Bruzzoniti, et al. *J. of Chromatog. A* **1265**, 31-38 (2012)
5. M. Anastassiades, et al. *J. of AOAC Int.* **86**, 412-431 (2003)
6. Z. He, et al. *J. of Sep. Sci.* **38**, 3766-3773 (2015)
7. E. C. Dg-sanco. "Guidance document on analytical quality control and validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed" SANCO/12571/2013 (2013)
8. H. R. Norli, A. Christiansen, E. Deribe. *J. of Chromatogr. A* **1218**, 7234-7241 (2011)
9. O. Luzardo, et al. *Anal. Bioanal. Chem.* **405**, 9523-9536 (2013)
10. B. Albero, et al. *J. of Chromatogr. A* **1248**, 9-17 (2012)
11. D. B. Hibbert. *Accredit. Qual. Assur.* **11**, 543-549 (2006)
12. Y. Wang, et al. *Chemosphere* **85**, 344-350 (2011)
13. S. J. Chen, et al. *Environ. Sci. Technol.* **48**, 3847-3855 (2014)

采用气质联用法一针进样、同时分析土壤中 147 种半挥发性有机物

作者

杨进、顾骏、张大为
实朴检测技术服务有限公司

曹茂新
安捷伦科技（中国）有限公司

摘要

由于土壤基质本身较复杂，且常规分析所涉及的半挥发性有机物种类较多，对土壤中半挥发性有机污染物的检测存在一定难度。本方法参考美国 EPA8270D 方法和新国家标准 HJ834-2017、HJ835-2017 的内容，建立了仅需一针进样并能快速筛查、分析土壤中 147 种半挥发性有机物的方法。该方法涵盖了土壤中的苯系物、苯酚类、苯胺类、硝基芳香烃类、氯代芳烃类、多环芳烃类和有机氯农药等半挥发性有机物的分析，并且获得了出色的回收率和检测限，整个实验过程中的样品前处理快速、简便，仪器分析方法快速、稳定。

前言

随着中国社会经济的迅猛发展，工业企业规模不断扩大，长期累积的环境问题开始凸显。土壤作为人类生存和发展的重要环境因素，其污染状况越来越受到人们关注。在此背景下，国家颁布的“土十条”及相关的“分析测试方法技术规定”使土壤污染状况详查成为热点。半挥发性有机物广泛分布于环境土壤中。由于其难以挥发或降解的特性，甚至某些化合物还具有持久性和生物蓄积性，因此会在环境中长期沉积和迁移。

半挥发性有机物种类繁多，特性不一，常见的有苯酚类、苯胺类、硝基芳香烃类、氯代芳烃类、多环芳烃类和有机氯有机磷农药等。因此，有关半挥发性有机物检测的标准方法大多侧重于其中某一类，未见同时测定土壤中 147 种半挥发性有机物的方法。本方法参考美国 EPA 8270D 方法^[1]、最新国家标准《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》^[2] 以及《HJ 835-2017 土壤和沉积物 有机氯农药的测定 气相色谱-质谱法》^[3]，建立了一针进样、同时测定土壤中 147 种半挥发性有机物的气质联用分析方法。

土壤样品的提取和净化在测定土壤中半挥发性有机物的过程中起到关键作用。传统方法大多针对某一类化合物进行提取和净化，各有其优缺点。本方法通过比较实验，最终选用国家标准《HJ 783-2016 土壤和沉积物 有机物的提取 加压流体萃取法》中规定的方法，对土壤中 147 种不同性质的半挥发性有机物进行萃取，不仅精减了样品的净化步骤，还保证了样品的回收率，提高了分析效率。

实验部分

试剂与样品

半挥发性有机物标准品：AccuGrand 64 组分半挥发性有机物混合标准溶液，1000 mg/L 购于 Accustandard；AccuGrand 39 组分半挥发性有机物混合标准溶液，1000 mg/L 购于 Accustandard；22 组分有机氯农药混合标准溶液，2000 mg/L 购于 Accustandard；3 组分 o,p'-滴滴涕混合标准溶液，1000 mg/L 购于 o2si；TCL 联苯胺混合标准溶液，2000 mg/L 购于 Supelco；硝基氯苯混合标准溶液，2000 mg/L 购于 o2si；以及部分由 Dr. Ehrenstorfer 提供的纯物质标准品

8270D 替代物：EPA8270 BNA 替代物标准溶液，4000 mg/L 购于 o2si

8270D 内标物：EPA8270 内标标准溶液，4000 mg/L 购于 o2si

二氯甲烷、丙酮、正己烷，农药残留级，购自 ACS (Anaque Chemicals Supply) 公司。无水硫酸钠，购自国药集团化学试剂有限公司，在 450 °C 下焙烧 4 h，冷却后装瓶保存于干燥器中

土壤样品：来至于用户实地采集土样，包括污染土样与一般土样

仪器和设备

Agilent Intuvo 9000 气相色谱/5977B 单四极杆气质联用系统，EI 离子源，配备 ALS7693 自动进样器。

其它设备：加压流体萃取仪；经典式玻璃索氏提取装置；超声萃取仪；翻转式振荡萃取器；Kuderna-Danish (K-D) 浓缩装置；8 孔恒温水浴锅，温度范围 37–100 °C (± 0.5 °C)。

样品预处理

取空白石英砂，用正己烷反复清洗三次，作为空白样品用于空白加标实验。取实际污染土壤样品，自然风干、研磨后，过 100 目孔径尼龙筛，在 250 mL 玻璃瓶中密封保存，作为实际样品进行加标分析。

样品萃取

索氏萃取法^[4]

准确称取 2.0 g 样品，放入滤纸筒中，如制备加标样品，此时加入标准品和替代物；将滤纸筒置于索氏提取器中，在 500 mL 圆底烧瓶中加入 150 mL 丙酮:二氯甲烷 (1:1, V/V) 混合溶剂，加热回流 18 h，每小时 4–6 次回流；萃取结束后进行过滤，待浓缩。

超声波萃取法^[5]

准确称取 2.0 g 样品置于 100 mL 烧杯中，如制备加标样品，此时加入标准品和替代物；加入约 50 mL 丙酮:二氯甲烷 (1:1, V/V) 混合溶剂，超声波萃取 10 min；离心分离出萃取液，重复 3 次，将 3 次萃取液混合，待浓缩。

翻转振荡萃取法

准确称取 2.0 g 样品置于 250 mL 蓝盖瓶中，如制备加标样品，此时加入标准物质和替代物；加入 100 mL 丙酮:二氯甲烷 (1:1, V/V) 混合溶剂，盖上瓶盖，于翻转振荡器上振摇 2 h，转速 30 r/min \pm 2 r/min；振摇结束后进行过滤，待浓缩。

加压流体萃取法^[6]

准确称取 2.0 g 样品置于 10 mL 的萃取池内，如制备加标样品，此时加入标准物质和替代物；加入丙酮:二氯甲烷 (1:1, V/V) 混合溶剂进行萃取，加速溶剂萃取仪的温度设定为 100 °C，压力设定为 100 bar，预加热平衡 5 min，静态萃取时间为 5 min，溶剂淋洗 60% 萃取池体积，氮气吹扫时间 1 min，循环 2 次，待浓缩。

样品浓缩

所有萃取液转移至 K-D 浓缩装置进行浓缩，最终样品浓缩定容至 1 mL，待上机测试。KD 浓缩装置含 10 mL 接收管、500 mL 加液烧瓶、三球施耐德柱 (Snyder Column) 和两球施耐德柱，使用前需用二氯甲烷润洗一遍，弃去废液后使用。

最终样品浓缩定容至 1 mL 体积，准备上机分析。

色谱条件

色谱柱:	Agilent HP-5MS UI 毛细管柱, 30 m × 250 μm × 0.25 μm
程序升温:	初始温度 45 °C, 保持 2 min, 以 20 °C/min 升温到 265 °C, 以 6 °C/min 升温到 285 °C, 再以 10 °C/min 升温到 320 °C, 保持 4 min
进样口温度:	300 °C
芯片式保护柱温度设置:	跟踪柱温
芯片式流路温度:	320 °C;
载气:	氦气: 1 mL/min
进样量:	1.0 μL, 不分流模式

质谱条件

离子源:	El, 70 eV
离子源温度:	280 °C
四极杆温度:	150 °C
采集模式:	Scan 全扫描
扫描范围:	35–500 m/z
传输线温度:	280 °C
溶剂延迟:	3.9 min

结果与讨论

半挥发性有机物的分离

由于半挥发性有机污染物的沸点在 170–350 °C 的范围内, 因此分离这些物质需要使用具有高温耐受性的色谱柱。美国 EPA 8270D 方法推荐使用 HP-5MS 或类似色谱柱, 本方法采用具有超低柱流失性的 Agilent HP-5MS UI 色谱柱进行目标化合物分离。图 1 为 5 mg/L 混合溶液中 147 种半挥发性有机物标准品、6 种内标和 6 种替代物的总离子流色谱图。从图中可以看出, HP-5MS UI 色谱柱能够很好地分离大部分目标化合物, 且绝大部分化合物均获得了较高的丰度值。

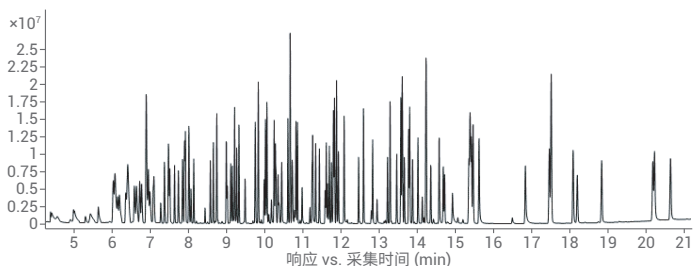


图 1. 5 mg/L 混合溶液中 147 种半挥发性有机物标准品及 6 种内标和 6 种替代物的总离子流色谱图

不同样品萃取方法的比较

对于筛查实验来说, 萃取方法和萃取效率至关重要。本文在土壤 中半挥发性有机物的分析方法开发过程中, 对不同萃取方法所得到的回收率进行了比较。为尽可能减小土壤背景对实验的影响, 取自然风干后的土壤样品, 过 100 目筛后, 经马弗炉 450 °C 烘烤 3 h, 冷却至室温后装瓶密封, 作为萃取方法实验空白土壤样品。将标准溶液用甲醇稀释至一定浓度后, 在萃取前加入空白土壤样品中, 充分混合, 经过上文所述 4 种萃取方法和浓缩方法处理后, 制备得到目标化合物浓度达到 2.5 μg/g 的待测样品。

采用 4 种萃取方法 (索氏萃取、超声波萃取、翻转振荡萃取和 加压流体萃取) 所得到的空白土壤样品中目标化合物的加标回收率结果如表 1 所示。从中可以看出, 四种萃取方法的目标化合物加标回收率结果差异不大, 加压流体萃取方法所得到的回收率略高。综合考虑回收率、萃取样品所需的时间、仪器自动化程度及可操作性等因素, 本文选用加压流体萃取法作为最佳样品萃取方法。

表 1. 4 种萃取方法的空白土壤样品中目标化合物加标回收率结果的比较

化合物	索氏萃取	超声波萃取	翻转振荡萃取	加压流体萃取
	回收率/%	回收率/%	回收率/%	回收率/%
2-氟苯酚	70.34–78.70	72.84–90.89	71.81–78.87	71.60–109.40
苯酚-d ₆	86.47–98.76	79.41–103.95	75.79–89.49	74.53–90.07
硝基苯-d ₅	70.05–94.52	83.67–111.06	73.20–90.70	85.18–96.85
2-氟联苯	71.56–92.10	89.04–112.67	73.20–93.69	85.10–93.96
2,4,6-三溴苯酚	70.79–90.80	73.18–94.87	75.09–86.80	71.20–80.40
三联苯-d ₁₄	90.80–103.20	88.68–115.48	85.33–100.33	85.17–94.44

仪器稳定性测试

由于本文涉及多种类型化合物的筛查分析，考虑到目标化合物的多样性和复杂性，在样品前处理过程中省去了样品净化步骤，以避免净化过程造成某些化合物的损失或丢失，从而引起筛查结果不准确。但是，由于省去了净化步骤，萃取浓缩后的样品基质极其复杂，对仪器造成污染的可能性大大提高，因此需要对仪器的稳定性和耐用性进行考察。

根据 EPA 方法 3500C^[7]，采用包含 11 种化合物的基质加标溶液作为考察仪器稳定性的质控样品。这 11 种化合物涵盖碱性、中性和酸性化合物，在样品分析序列中，每隔 20 个样品分析一次质控样品。碱性/中性化合物为萘、苊、2,4-二硝基甲苯、N-亚硝基二丙胺、1,2,4-三氯苯、1,4-二氯苯；酸性化合物为苯酚、4-氯-3-甲基苯酚、2-氯酚、4-硝基苯酚、五氯酚。

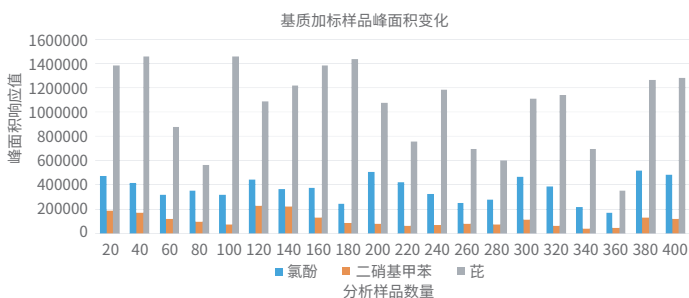


图 2. 2-氯酚、2,4-二硝基甲苯、苊质控样品化合物峰面积响应值变化注：图中纵坐标是峰面积响应值，横坐标是样品分析的个数

图 1 为 11 种质控化合物中出峰位置在前、中、后的三个化合物的峰面积响应值变化趋势。在总共 400 个样品连续分析的过程中，每 80 个样品左右，更换一次衬管，共更换了 5 根衬管、约 400 个样品左右，更换一个芯片式保护柱。从图 1 中峰面积变化趋势可以看出，每次更换衬管后质控化合物的响应值均能够回到或接近初始状态，表明仪器的灵敏度得到了恢复，也证明了色谱柱芯片式保护柱能够保护色谱柱及质谱检测器，大大减少了未经净化的土壤样品对色谱柱及质谱检测器的污染。衬管和芯片式保护柱的更换，需要根据实际样品的情况以及质控化合物的结果来判断。

校准曲线响应因子相对标准偏差及检测限

校准曲线响应因子相对标准偏差

分别配制浓度为 0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0 mg/L 的校准标准溶液，同时分别加入适量内标准溶液，使其在混合标准溶液中的浓度达到 5.0 mg/L，浓度从低到高进行分析，并绘制校准曲线。针对某些响应较低的化合物，可以适当提高曲线最低点的浓度值范围。通过计算曲线的响应因子和各响应因子的相对标准偏差，得到化合物的相对响应因子的相对标准偏差 (RSD%) 均小于 30%，具体结果见表 2。方法开发需要进行系统设计，按照一定的流程逐步开展，如预实验、参数筛选、方法调整和优化、方法放缩与转移、实验验证等过程。根据方法开发与优化目的，也可以选择其中某个或某几个阶段。

$$\text{相对响应因子 (RRF}_i\text{) 计算: } \text{RRF}_i = \frac{A_s \rho_{is}}{A_{is} \rho_s}$$

注：RRF_i — 相对响应因子 ρ_s — 目标物浓度
A_s — 目标物峰面积 ρ_{is} — 内标物浓度 A_{is} — 内标物峰面积

方法检测限

连续分析 7 个低浓度的实验室空白平行加标样品，加标浓度为 0.1 mg/kg，计算其检测浓度的标准偏差 (S)，再根据下列公式计算得出方法检测限，所得结果如表 2 所示。根据表 2 中数据所示，该方法完全能够满足 EPA8270D 对土壤中多种半挥发性有机物同时筛查分析的方法检测限要求，同时也能够满足标准 HJ 834-2017 的要求。

$$\text{MDL} = S t_{(n-1, 0.99)}$$

其中， $t_{(n-1, 0.99)}$ 为置信度为 99%、自由度为 n-1 时的 t 值；n 为平行分析的样品数。

加标回收率和精密度

分别称取 7 份同样的空白样品各 20.0 g，加入替代物溶液和混合标准溶液，使其加标浓度为 0.1 mg/kg，按照实验部分进行样品前处理和仪器分析，计算得到各化合物的测定浓度相对标准偏差和加标平均回收率，结果见表 2。从表中可以看出，除了酚类、硝基苯类、苯胺类有个别化合物的测定浓度相对标准偏差和加标平均回收率偏大一些，但仍能满足筛查定量的要求，其余绝大多数化合物的测定浓度相对标准偏差 $\leq 20\%$ ，加标平均回收率在 60%–130% 之间。根据实验所得的结果，说明了从样品的前处理方式，到仪器系统的应用分析，整个过程可以较好地实现土壤中多种半挥发性有机物同时筛查的目的。

表 2. 校准曲线 RF 值相对标准偏差、样品加标平均回收率、方法检测限

化合物	RT /min	RSD(RF) /%	测定平均浓度 /mg/kg	RSD /%	平均加标回收率 /%	MDL /mg/kg
N-亚硝基二甲胺	4.164	9.7	0.098	12.9	98.1	0.040
N-亚硝基甲基乙胺	4.265	13.7	0.110	7.4	110.4	0.023
2-甲基吡啶	4.351	10.1	0.062	17.1	62.1	0.053
甲磺酸甲酯	4.513	6.6	0.064	32.5	64.4	0.100
2-氟苯酚	4.611	3.8	0.139	5.4	139.0	0.017
N-亚硝基二乙胺	5.292	9.7	0.110	6.7	110.0	0.021
甲磺酸乙酯	5.635	7.5	0.081	22.2	81.2	0.068
苯酚-d6	6.020	7.3	0.124	4.1	124.3	0.013
苯酚	6.030	7.7	0.088	11.9	88.2	0.037
五氯乙烷	6.063	3.1	0.081	10.8	80.9	0.033
苯胺	6.073	17.3	0.060	26.4	60.4	0.081
双(2-氯乙基)醚	6.143	9.6	0.077	8.4	77.4	0.026
2-氯酚	6.186	2.2	0.085	8.7	84.7	0.027
1,3-二氯苯	6.351	4.2	0.087	18.4	87.1	0.057
1,4-二氯苯	6.351	3.9	0.082	16.3	81.5	0.050
1,2-二氯苯	6.410	2.7	0.086	10.7	86.4	0.033
2-甲基苯酚	6.581	10.9	0.077	19.3	77.1	0.059
苯甲醇	6.720	18.9	0.125	26.3	125.3	0.081
二氯异丙基醚	6.769	13.5	0.090	5.0	90.1	0.015
3-甲基苯酚和 4-甲基苯酚	6.886	5.4	0.145	11.6	145.4	0.036
N-亚硝基吡咯烷	6.892	11.8	0.153	4.8	153.2	0.015
1,3,5-三甲苯	6.894	15.2	0.066	8.1	66.1	0.025
苯乙酮	6.897	3.2	0.096	6.0	95.5	0.018
1,2,4-三甲苯	6.897	11.3	0.103	4.7	102.7	0.015
N-亚硝基吗啉	6.908	10.6	0.109	13.7	108.5	0.042
N-亚硝基二正丙胺	6.929	19.3	0.110	5.4	110.4	0.017
邻甲苯胺	6.945	17.9	0.060	20.9	59.7	0.064
六氯乙烷	6.988	6.9	0.082	14.0	81.6	0.043
硝基苯-d5	7.073	7.4	0.136	2.1	135.8	0.007
硝基苯	7.095	5.0	0.096	6.6	96.0	0.020

化合物	RT /min	RSD(RF) /%	测定平均浓度 /mg/kg	RSD /%	平均加标回收率 /%	MDL /mg/kg
N-亚硝基哌啶	7.271	9.5	0.105	5.4	105.3	0.017
异佛尔酮	7.368	4.9	0.093	6.7	93.2	0.021
2-硝基苯酚	7.469	21.1	0.080	6.0	80.3	0.019
1,3,5-三氯苯	7.475	8.5	0.085	7.0	85.1	0.021
2,4-二甲基苯酚	7.507	11.1	0.057	24.0	56.9	0.074
双(2-氯乙氧基)甲烷	7.635	3.8	0.090	7.4	90.0	0.023
2,4-二氯苯酚	7.737	12.2	0.080	9.6	80.4	0.030
1,2,4-三氯苯	7.844	6.8	0.088	6.4	87.7	0.020
萘	7.919	8.1	0.094	6.5	93.7	0.020
4-氯苯胺	8.009	15.7	0.064	29.0	64.4	0.089
2,6-二氯苯酚	8.015	0.6	0.070	16.8	70.1	0.052
六氯丙烯	8.063	12.5	0.068	11.2	68.1	0.035
敌敌畏	8.074	16.9	0.060	14.5	59.6	0.045
六氯丁二烯	8.138	6.4	0.089	6.9	88.9	0.021
N-亚硝基二丁胺	8.432	13.0	0.114	11.3	113.8	0.035
4-氯-3-甲基苯酚	8.571	3.8	0.090	8.3	90.2	0.026
1-氯-3-硝基苯	8.571	6.8	0.065	26.6	65.1	0.082
1-氯-4-硝基苯	8.651	16.0	0.145	32.1	145.2	0.099
顺式异黄樟素	8.651	3.7	0.091	7.1	90.8	0.022
2-甲基萘	8.742	4.2	0.090	6.2	90.1	0.019
1-氯-2-硝基苯	8.742	3.6	0.155	32.1	155.2	0.099
1,2,4,5-四氯苯	8.994	4.7	0.089	6.6	89.2	0.020
反式异黄樟素	8.999	13.6	0.081	35.2	80.8	0.109
六氯代环戊二烯	9.020	15.0	0.051	22.6	50.9	0.070
2,4,6-三氯苯酚	9.111	13.4	0.083	11.1	82.6	0.034
2,4,5-三氯苯酚	9.149	4.2	0.081	9.1	81.0	0.028
2-氟联苯	9.208	2.8	0.141	2.0	141.1	0.006
黄樟素	9.266	3.6	0.082	12.2	82.4	0.038
2-氯萘	9.325	7.2	0.093	5.6	92.9	0.017
久效磷	9.325	8.5	0.064	34.8	64.4	0.107
2-硝基苯胺	9.486	11.0	0.092	7.9	92.1	0.024
邻苯二甲酸二甲酯	9.748	5.1	0.143	7.6	142.6	0.023
1,3-二硝基苯	9.759	20.6	0.129	10.7	128.9	0.033
2,6-二硝基甲苯	9.828	8.6	0.091	6.3	90.5	0.020
萘烯	9.833	8.4	0.100	7.4	99.9	0.023
3-硝基苯胺	9.983	11.3	0.096	22.6	96.3	0.070
二氯萘	10.058	7.3	0.094	6.6	94.1	0.020
2,4-二硝基苯酚	10.106	7.7	0.068	19.7	67.9	0.061
4-硝基苯酚	10.176	22.6	0.078	8.4	77.7	0.026
二苯并咪唑	10.245	3.2	0.090	6.6	90.4	0.020
五氯苯	10.277	4.2	0.089	6.0	89.1	0.019
2,4-二硝基甲苯	10.293	13.6	0.088	7.7	87.6	0.024
1-萘胺	10.347	17.5	0.046	25.4	46.2	0.078

化合物	RT /min	RSD(RF) /%	测定平均浓度 /mg/kg	RSD /%	平均加标回收率 /%	MDL /mg/kg
2-萘胺	10.438	19.8	0.044	28.6	43.9	0.088
2,3,4,6-四氯苯酚	10.448	13.5	0.084	10.5	83.5	0.032
邻苯二甲酸二乙酯	10.609	9.3	0.093	6.7	93.1	0.021
芴	10.662	8.8	0.096	6.9	95.9	0.021
4-氯苯基苯基醚	10.668	11.1	0.092	6.9	91.6	0.021
5-硝基邻甲苯胺	10.716	23.9	0.095	16.5	94.7	0.051
4-硝基苯胺	10.727	8.4	0.100	14.5	100.4	0.045
4,6-二硝基-2-甲基苯酚	10.780	20.8	0.060	9.1	59.9	0.028
二苯胺和亚硝基二苯胺	10.818	13.2	0.105	30.6	105.1	0.094
偶氮苯	10.860	2.1	0.107	7.4	106.6	0.023
2,4,6-三溴酚	10.978	9.6	0.138	9.2	137.8	0.028
1,3,5-三硝基甲苯	11.187	15.8	0.076	6.8	76.0	0.021
非那西丁	11.240	12.6	0.106	11.5	106.1	0.035
4-溴苯基苯基醚	11.256	5.4	0.091	7.4	91.3	0.023
乐果	11.256	12.5	0.057	14.1	56.6	0.043
戊炔草胺	11.256	7.2	0.105	17.7	104.8	0.055
α-BHC	11.336	6.6	0.091	7.5	90.5	0.023
六氯苯	11.433	8.9	0.092	7.2	91.6	0.022
4-氨基联苯	11.582	11.2	0.053	26.7	52.7	0.082
拿草特	11.608	12.2	0.150	22.3	150.0	0.069
β-BHC	11.609	7.5	0.092	7.6	91.6	0.023
五氯酚	11.647	18.9	0.082	12.8	81.7	0.039
西玛津	11.647	12.7	0.100	10.3	99.7	0.032
γ-BHC	11.695	9.3	0.091	5.9	90.9	0.018
五氯硝基苯	11.749	5.9	0.096	7.2	95.9	0.022
菲	11.828	6.0	0.097	7.4	96.6	0.023
葱	11.882	8.2	0.095	7.3	95.0	0.023
δ-BHC	11.930	9.2	0.096	5.9	95.5	0.018
唑啉	12.080	12.2	0.123	6.4	123.1	0.020
七氯	12.460	13.1	0.079	7.1	79.1	0.022
邻苯二甲酸二正丁酯	12.588	8.2	0.140	10.0	139.9	0.031
4-硝基氮氧化喹啉	12.797	16.4	0.069	10.3	69.0	0.032
艾氏剂	12.829	6.9	0.097	7.5	97.1	0.023
盐酸美沙吡林	12.941	16.0	0.056	15.4	55.5	0.047
环氧七氯	13.219	2.5	0.095	7.8	95.1	0.024
荧葱	13.283	9.7	0.105	7.2	105.2	0.022
反式氯丹	13.461	0.7	0.092	6.5	91.6	0.020
芘	13.572	8.8	0.099	6.4	99.2	0.020
硫丹 1	13.604	6.5	0.093	9.6	93.2	0.030
顺式氯丹	13.615	5.0	0.092	5.6	92.4	0.017
顺式九氯	13.663	6.4	0.096	5.9	96.1	0.018
4,4'-DDE	13.770	4.4	0.091	7.0	90.8	0.022

化合物	RT /min	RSD(RF) /%	测定平均浓度 /mg/kg	RSD /%	平均加标回收率 /%	MDL /mg/kg
o,p'-DDE	13.771	3.6	0.089	8.4	88.6	0.026
三联苯-d14	13.802	5.1	0.141	1.7	140.6	0.005
狄氏剂	13.872	2.7	0.099	5.9	99.1	0.018
联苯胺	13.872	11.8	0.130	6.6	129.6	0.020
二甲基氨基偶氮苯	14.020	16.2	0.063	34.3	63.4	0.106
异狄氏剂	14.128	7.8	0.085	5.5	84.9	0.017
硫丹 2	14.225	9.7	0.090	7.0	89.9	0.022
o,p'-DDD	14.234	4.1	0.064	8.6	64.0	0.027
4,4'-DDD	14.235	2.8	0.105	6.3	104.5	0.019
o,p'-DDT	14.237	8.6	0.071	9.5	70.8	0.029
反式九氯	14.353	7.8	0.096	6.1	96.4	0.019
邻苯二甲酸丁苄酯	14.572	14.6	0.101	5.8	100.6	0.018
4,4'-DDT	14.679	8.6	0.061	5.4	61.3	0.017
硫酸硫丹	14.717	10.9	0.102	5.3	102.1	0.016
N-2-乙酰氨基苄	14.925	15.7	0.096	6.6	96.4	0.020
异狄氏醛	15.353	12.3	0.095	5.9	94.8	0.018
3,3-二氯联苯胺	15.353	10.3	0.094	6.1	93.5	0.019
异狄氏剂酮	15.354	8.4	0.093	6.3	93.4	0.019
甲氧滴滴涕	15.375	11.6	0.063	7.3	63.2	0.022
苯并[a]葱	15.466	1.8	0.095	6.5	94.6	0.020
蒽	15.466	7.5	0.095	6.3	94.9	0.019
双(2-乙基己基)邻苯二甲酸酯	15.621	7.6	0.149	16.7	148.9	0.052
灭蚁灵	15.990	8.3	0.125	8.3	125.2	0.026
邻苯二甲酸二正辛酯	16.835	12.3	0.104	5.9	104.1	0.018
苯并[b]荧蒽	17.466	8.5	0.101	6.1	101.3	0.019
苯并[k]荧蒽	17.514	10.6	0.100	5.8	99.6	0.018
7,12-二甲基苯并(a)葱	17.514	12.7	0.079	10.5	78.9	0.032
苯并[a]芘	18.086	11.4	0.096	6.6	96.1	0.020
3-甲基胆蒽	18.835	14.1	0.059	24.1	59.4	0.074
茚并[1,2,3-cd]芘	20.178	9.6	0.092	5.8	91.9	0.018
苯并[g,h,i]花	20.178	7.4	0.094	5.9	94.4	0.018
二苯并[a,h]葱	20.226	3.8	0.098	5.4	97.7	0.017

结论

本文成功开发了同时分析土壤样品中多种半挥发性有机物的方法。通过对不同萃取方法所得回收率进行比较,发现加压流体萃取法更适合批量样品的处理,萃取速度快、自动化程度高,节省溶剂和时间。此外,为保证化合物的回收率和检出率,在样品前处理过程中省去了净化步骤,经萃取和浓缩后直接进样分析,节省了样品预处理的时间。本文采用最新的 Agilent Intuvo 9000 GC/5977B GC/MS,配备了独特的芯片式保护柱和直接加热技术,既提高了分析速度,又能够有效地耐基质污染,适用于经过简单前处理的批量样品筛查分析。芯片式保护柱可以使色谱柱和质谱检测器承受的污染大大减少,只需更换芯片式保护柱,无需切割色谱柱,保证系统的稳定性;而普通气相色谱质谱系统,无法避免频繁切割色谱柱和清洗质谱离子源的工作;直接加热技术有效地提高了样品分析的速度,本文中分析方法时间总共 22 min,而根据 EPA8270D 或 HJ 834-2017 标准中提供的分析方法时间为 40 min 左右,节省了约 50% 的时间。总体而言,整个实验方法简单、快速、稳定,并能够满足现行标准要求。

参考文献

1. EPA 8270D 《SEMIVOLATILE ORGANIC COMPOUNDS BY GAS CHROMATOGRAPHY/MASS SPECTROMETRY》. 2014
2. 《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》
3. 《HJ 835-2017 土壤和沉积物 有机氯农药的测定 气相色谱-质谱法》
4. EPA Method 3540C (SW-846), Soxhlet Extraction. 1996
5. EPA Method 3550C (SW-846), Ultrasonic Extraction. 2007
6. EPA Method 3545A (SW-846), Pressurized Liquid Extraction. 2007
7. EPA 3500C 《ORGANIC EXTRACTION AND SAMPLE PREPARATION》. 2007

使用高分辨率 GC/Q-TOF 对地表水中的环境污染物进行全面分析

作者

Sofia Nieto 和 Kai Chen
安捷伦科技有限公司

Chris Alaimo 和
Thomas Young
加利福尼亚大学戴维斯分校土木与环境工程系，
美国加利福尼亚州

摘要

地表水中环境污染物的监测是一项极具挑战性的任务，因为污染物的数量众多，它们与环境的相关性不断变化，并且低浓度下的毒性化合物（例如，拟除虫菊酯和一些有机磷农药）需要采用具有低检测限的方法来进行检测^[1]。使用精确质量高分辨率质谱 (HRMS) 技术表征样品中的已知和未知污染物的方法越来越受欢迎。然而，一些环境污染物分子量低，具有挥发性或为非极性，这使得它们更适合通过 GC 而不是 LC 进行分析。

因此，为实现高灵敏度并扩大分析范围，我们采用了一种全面的工作流程，包括基于高分辨率精确质量 GC/Q-TOF 的靶向定量分析、疑似物筛查以及非靶向方法对水样中的环境污染物进行了筛查。

前言

有机微量污染物的研究是环境质量评估的一个重要方面。此监测的传统方法涉及使用质谱法分析确定数量的目标化合物，此时仪器在选定的数据采集模式下运行以分析目标分析物。然而有证据表明，与更全面的非靶向筛查相比，这种方法可能大大低估了污染物的暴露和风险。

近年来，质谱技术的不断发展使其分析范围也逐渐扩大，在全谱采集模式下运行高分辨率精确质量仪器不再受灵敏度或选择性的限制。精确质量信息可提供更多详细信息，从而实现目标和非目标组分的测定。

这些信息丰富的数据所带来的挑战之一是，要确定哪些样品需要进行更详细的研究。本应用简报提供了一种工作流程，采用精确质量高分辨率 GC/Q-TOF 分析目标样品中的环境污染物。本研究也可为未知化合物的鉴定提供指导。

实验部分

样品前处理

在位于北加利福尼亚萨克拉曼多-圣华金河三角洲的 Cache Slough Complex 的多个地点进行采样。预测点源微量污染物和面源污染物的主要来源是通过 Ulatis 河。所有样品在运输过程中均冷藏，并在提取之前于 4 °C 避光保存。

通过 GF/F 过滤器对 1 L 地表水进行提取。让滤液通过聚合物固相萃取 (SPE) 小柱。干燥 1 小时后，用 10 mL 乙酸乙酯对小柱进行洗脱。使用己烷/丙酮对过滤器进行萃取，然后用乙酸乙酯进行部分溶剂交换。

数据采集与预处理

在配置有柱中反吹（图 1，用于减少离子源污染，缩短运行时间以及减少交叉污染）的 Agilent 7890B 气相色谱仪上进行样品分离后，使用高分辨率 Agilent 7250 GC/Q-TOF 系统进行数据采集。在 20 分钟法中，将甲基毒死蜱的保留时间锁定 (RTL) 至 9.143 分钟，以确保 RT 与农药和环境污染物的 GC/Q-TOF 精确质量谱库一致。表 1 描述了 GC/Q-TOF 参数。

将采集的数据文件转换为 SureMass 格式^[2]，用于所有下游数据处理。

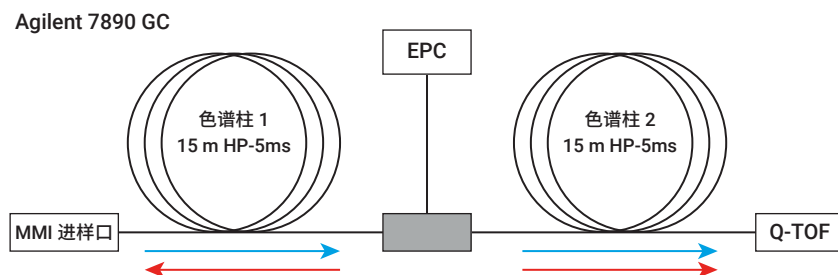


图 1. 柱中反吹配置。红色箭头表示运行结束时反吹过程中的氮气流路。吹扫两通接头处的压力升高，而进样口压力降低。这使得第一根色谱柱中的气流反向，使高沸点化合物通过分流出出口排出

疑似物筛查和非靶向筛查工作流程

使用结合了靶向定量分析和疑似物筛查的工作流程来鉴定水和过滤器提取物中的污染物（图 2）。在此一体化工作流程中采用了 Agilent MassHunter 定量分析软件 10.1 中的 GC/Q-TOF 筛查功能。疑似物筛查基于安捷伦农药和环境污染物 GC/Q-TOF 精确质量个人化合物数据库与谱库 (PCDL)，其中包含 1000 多种化合物的 RT 和谱图。筛查方法使用从每个 PCDL 谱图中自动选择的最具特异性的精确质量离子。根据 SANTE 和 FDA 指南^[3,4] 选择筛查方法参数，例如谱库匹配得分、RT 窗口、共流出得分和质量数误差等。

为鉴定 PCDL 范围之外的污染物，采用 MassHunter 定量分析软件 10.1 提供的 Agilent MassHunter 未知物分析软件进行了色谱解卷积和 NIST17.L 谱库搜索。然后使用未知物分析软件的 ExactMass 工具，根据单位质量 NIST17 谱库匹配，对解卷积精确质量 GC/Q-TOF 谱图进行碎片分子式标注。此步骤有助于根据精确质量偏差消除假阳性匹配。

表 1. GC/Q-TOF 采集参数

GC	Agilent 7890B 气相色谱仪
惰性流路配置	柱中反吹
色谱柱	2 根 Agilent J&W HP-5ms 超高惰性柱, 15 m, 0.25 mm 内径, 0.25 μm 膜厚
进样口	MMI, 4 mm UI 单锥衬管, 带玻璃毛
进样量	1 μL
进样模式	冷不分流
进样升温程序	60 °C 保持 0.2 分钟
	以 600 °C/min 升至 300 °C, 保持
	330 °C, 后运行
进样口流速 (色谱柱 1)	1.0 mL/min (甲基毒死蜱锁定在 9.143 min 处)
PUU 流速 (色谱柱 2)	色谱柱 1 流速 + 0.2 mL/min
柱温箱升温程序	60 °C (保持 1 分钟)
	再以 40 °C/min 升至 170 °C,
	然后以 10 °C/min 升至 310 °C (保持 3 分钟)
运行时间	20.75 分钟
传输线温度	280 °C
柱中反吹	
时间	后运行期间持续 5 分钟
柱温箱温度	310 °C
辅助 EPC 压力	约 50 psi
进样口压力	约 2 psi
MS	Agilent 7250 Q-TOF
离子源温度	280 °C
四极杆温度	150 °C
碰撞池气体流速	1 mL/min N ₂
	4 mL/min He
电子能量	70 eV (标准 EI)
	15 eV (低能量 EI)
采集质量数范围	m/z 45–550
谱图采集速率	5 张谱图/秒



图 2. 污染物筛查工作流程，结合了使用 GC/Q-TOF PCDL 的靶向和疑似物筛查方法以及使用 NIST 谱库且随后进行未知物结构解析的非靶向筛查

未知物鉴定

未知物鉴定的第一步是找到分子离子的 m/z 。为鉴定未知物软电离的分子离子，采用了 GC/Q-TOF 的低电子能量模式。确认了分子离子后，将初步鉴定的分子离子 m/z 作为母离子，在靶向 MS/MS 模式下生成未知物的精确质量产物离子谱图。然后将 MS/MS 数据导入分子结构关联 (MSC) 软件，帮助进行结构解析。

结果与讨论

疑似物筛查结果

使用 GC/Q-TOF 筛查工作流程和 GC/Q-TOF PCDL 对每个水提取物（采集于雨后第三天）中的大量（超过 100 种）农药和环境污染物进行了鉴定和确认。部分用于化合物验证的标准为： < 5 ppm 的精确质量、谱库匹配和共流出得分均 > 70 且 $S/N > 3$ 。

图 3 为 GC/Q-TOF 筛查（上图）和定量结果（下图）窗口的示例。对筛查结果表进行设置，使其仅显示经验证的化合物（标记为绿色）和初步鉴定的化合物（标记为橙色）。初步鉴定的化合物（在当前视图中不可见）是指不满足一个或多个标准（例如，RT 差值），但仍然可能为真正匹配的化合物。需要手动审查这些初步匹配的化合物以对其进行验证。筛查汇总表下方的两个镜像图分别显示了全谱或仅特定离子（由上图和下图图中显示的筛选器选择）的解卷积（蓝色，上）与 PCDL（绿色，下）化合物谱图。

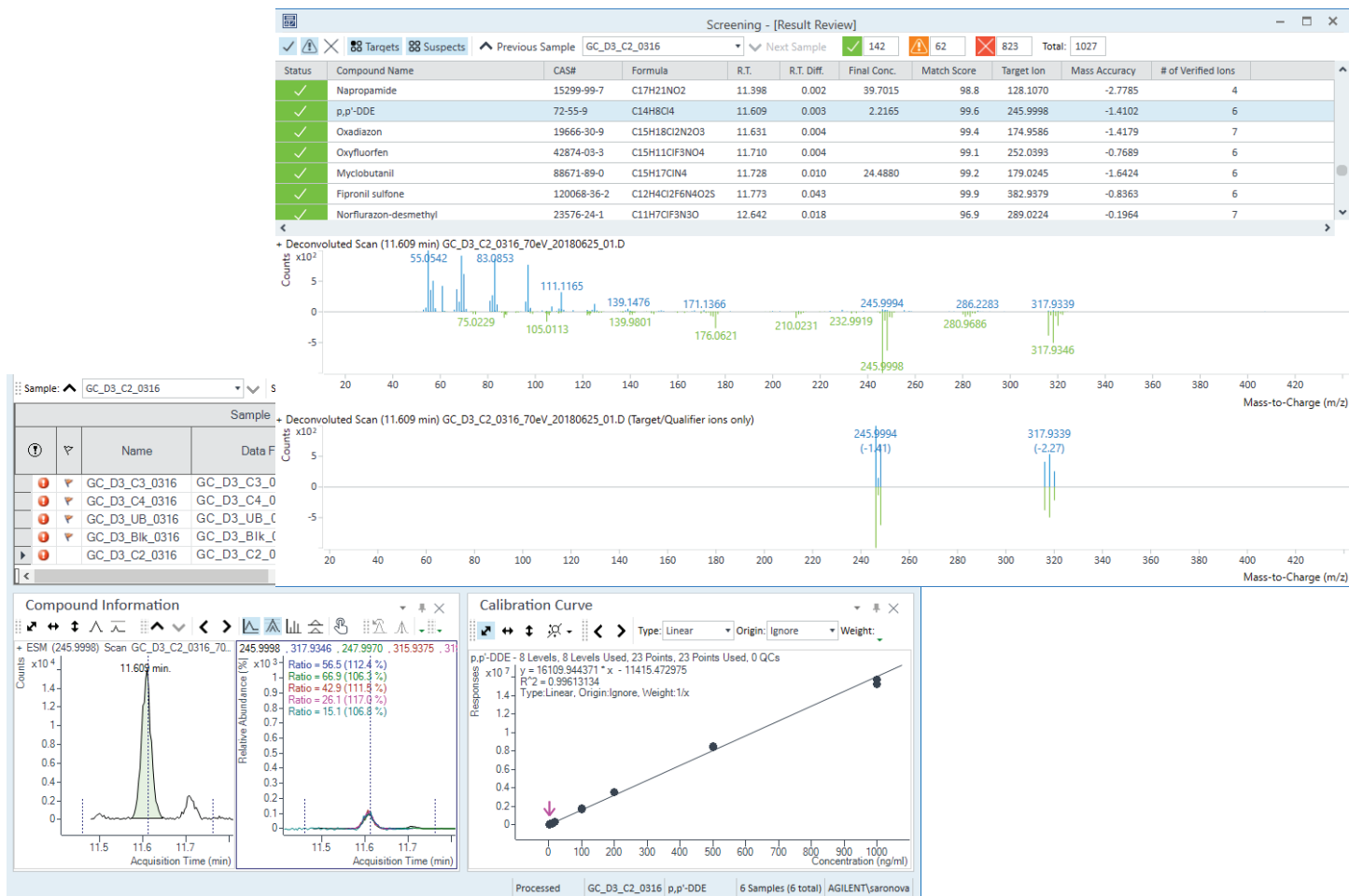


图 3. Agilent MassHunter 定量分析软件 10.1 中的疑似物筛查。筛查和定量结果窗口结合在一起，以简化审查过程

表 2 总结了本研究中最上游 (UB) 采样点的靶向定量分析和疑似物筛查结果。此列表不包括在空白提取物中同样鉴定出的污染物。鉴定出的污染物主要为除草剂 (36%)，其次为杀真菌剂 (25%) 和杀虫剂 (21%)，考虑到采样点临近农业开发区，因此这一结果并不奇怪 (图 4)。

表 2. UB 采样点的靶向和疑似物筛查结果汇总。报告含量为进样溶液中的浓度

化合物名称	碎片离子比得分	质量数误差 (ppm)	含量或疑似物 ID (ng/mL)
2,4,6-三溴苯甲醚	99.6	1.68	仅 ID
2-苯基苯酚	86.2	0.59	仅 ID
葱醌	93.7	2.35	仅 ID
莠去津	98.5	0.77	6.5
脱乙基莠去津	90.1	3.41	仅 ID
脱异丙基莠去津	94.4	2.42	仅 ID
啉菌酯	99.9	0.89	95.1
BAM/二氯苯甲酰胺	84.3	0.57	仅 ID
啶酰菌胺	99.8	0.03	仅 ID
除草定	99.4	0.53	116.5
香芹酮	86.6	3.5	仅 ID
氯虫苯甲酰胺	96.1	0.59	304.6
地茂散	96.1	0.57	仅 ID
百菌清	99.9	0.83	7.3
蝇毒磷	88.4	0.47	仅 ID
啉菌环胺	99.7	1.53	仅 ID
DCPA/氯酞酸二甲酯	99.4	2.06	仅 ID
避蚊胺 (DEET)	99.7	1.47	仅 ID
二嗪农 (敌匹硫磷)	86.5	0.86	265
二嗪磷氧同系物	99.5	0.21	仅 ID
敌草腈	98.1	1.24	仅 ID
苯醚甲环唑 (I)	95.7	1.32	26.1
甲酚噻草胺-P	99	1.11	仅 ID
乐果	98.6	2.03	1048.1
麦草畏甲酯	67.9	2.44	仅 ID
氟硫草定	99.8	1.38	仅 ID
敌草隆代谢物 [3,4-二氯苯基异氰酸酯]	100	0.64	仅 ID
腈苯唑	92.8	0.64	仅 ID
氟虫腈	91.9	1.26	仅 ID
氟虫腈亚砷	99.6	0.27	仅 ID
氟虫腈砷	99.9	0.06	仅 ID
氟啶虫酰胺	89.1	0.73	仅 ID
丙炔氟草胺	96.6	0.26	仅 ID
氟吡菌酰胺	99.1	1.11	仅 ID
氟啶草酮	96.1	1.43	仅 ID
氟啉醇	92.6	2.3	仅 ID
氟酰胺	78.5	0.34	仅 ID
氟唑菌酰胺	99.3	0.9	仅 ID
四氯苯酞	84.9	1.22	仅 ID
环嗪酮	84.4	1.89	仅 ID
茚虫威	71.6	1.5	37.9
异丙二酮 (异菌脲)	99.4	0.78	仅 ID

化合物名称	碎片离子比得分	质量数误差 (ppm)	含量或仅疑似物 ID (ng/mL)
异恶酰草胺	88.1	1.46	仅 ID
马拉硫磷	94.5	0.98	7.9
甲霜灵	90.4	0.59	11.6
异丙甲草胺	99.1	0.21	178
噻草酮	97.4	2.98	仅 ID
腈菌唑	99.5	1.22	10
N-(2,4-二甲苯基)甲酰胺	80.9	3.27	仅 ID
敌草胺	90.7	0.47	11.5
三氯甲基吡啶	72.2	2.84	仅 ID
氟草敏	96.3	0.98	仅 ID
脱甲基氟草敏	94.7	0.75	仅 ID
辛噻酮	94.3	1.06	仅 ID
氧化乐果	98.5	0.19	31.8
氨磺乐灵	99.8	0.35	仅 ID
恶草酮	99.9	0.78	仅 ID
乙氧氟草醚	99.2	0.27	仅 ID
<i>p,p'</i> -DDE	99.8	1.41	1.9
PCP/五氯酚	72.8	1.35	3.1
二甲戊乐灵 (Penoxalin)	99.8	0.54	仅 ID
五氯苯甲醚	89.8	0.09	仅 ID
菲	99.5	1.76	仅 ID
吩噻嗪	87.5	1.43	仅 ID
亚胺硫磷 (Imidan)	80.6	1.79	仅 ID
苯酞	94.5	2.81	仅 ID
氨氟乐灵	99.9	0.31	仅 ID
扑灭通	90.1	1.04	仅 ID
丙环唑 (I)	99.3	1.13	仅 ID
丙环唑 (II)	99.4	0.42	仅 ID
戊炔草胺 (拿草特)	80.1	1.07	2.2
唑菌胺酯	93.8	0.71	仅 ID
啞霉胺	88.6	2.26	仅 ID
西玛津	99.8	0.27	仅 ID
甲磺草胺	99.9	0.32	仅 ID
戊唑醇 (I)	91.4	1.03	仅 ID
丁噻隆	90.4	0.89	仅 ID
氟醚唑	84.3	1.74	仅 ID
敌稻瘟	86.5	3.98	仅 ID
噻虫嗪	97.1	1.24	34.1
三氯生	95.7	1.15	仅 ID
肟菌酯	87	1.27	仅 ID
氟乐灵	95.8	2.22	仅 ID
磷酸三(2-丁氧基乙基)酯	96	2.02	仅 ID
磷酸三(3-氯丙基)酯	98.6	2.63	仅 ID
磷酸三(2-氯丙基)酯	99.1	0.9	仅 ID

除水样外，还对过滤器填料颗粒进行了萃取。大多数污染物存在于水提取物中，但也有少量污染物存在于过滤器提取物中（图 5）。有趣的是，一些拟除虫菊酯和 PAH 仅在过滤器提取物中鉴定出。它们对过滤器填料颗粒的强亲和性可以通过其强疏水性来解释。

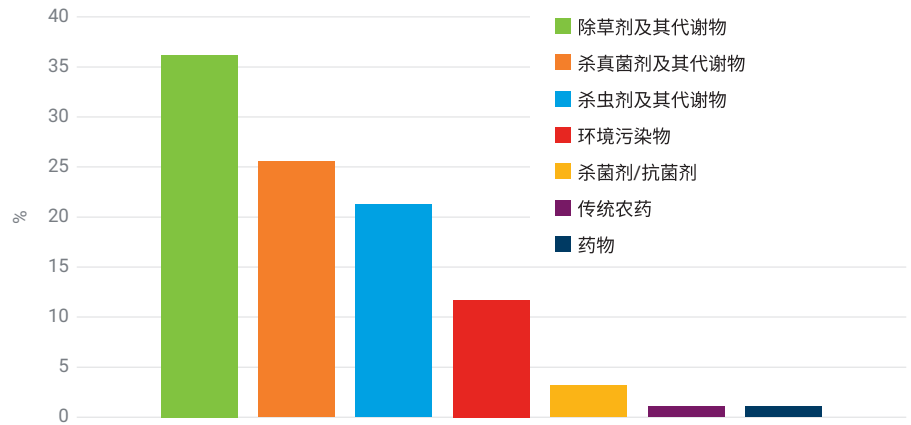
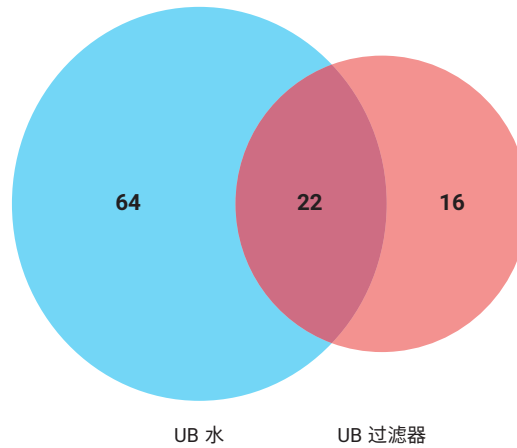


图 4. 通过 GC/Q-TOF 筛查工作流程和 PCDL 鉴定出的 UB 采样点的污染物分布

A



B

仅在 UB 过滤器提取物中鉴定出的化合物:

- | | |
|-----------|---------------|
| 二苯胺 (DFA) | 联苯菊酯 |
| 六氯苯 | 蒎 |
| 五氯苯胺 | 顺式氯菊酯 |
| 茚萘 | 反式氯菊酯 |
| 茈 | 苯并[b]茚萘 |
| 反式九氯 | 苯并[a]茈 |
| p,p'-DDD | 邻苯二甲酸二壬酯 |
| 邻苯二甲酸二己酯 | 茈并[1,2,3-cd]茈 |

图 5. 来自 UB 采样点的水和过滤器提取物之间的污染物分布

对通过靶向和疑似物筛查方法在不同采样点的水提取物中鉴定出的污染物进行了比较。采用 PCDL 筛查方法在来自 C2 采样点的水提取物中鉴定出的污染物数量最多。在所有鉴定出的污染物中，约一半同时存在于 UB、C2 和 C4 采样点 (图 6A 和 6B)。还在 3D 区域图中绘制了在所有采样点中鉴定出的污染物的相对含量，以便更好地查看空间趋势 (图 7)。

非靶向筛查结果和初步匹配的验证

采用非靶向分析 (靶向和疑似物筛查的互补方法)，在水提取物中鉴定出了其他一些化合物。图 8 显示了通过未知物分析和 NIST17.L 谱库，在 UB 采样点的提取物中初步鉴定出的化合物示例。由于 NIST17.L 为单位质量谱库，因此在进行谱库匹配时不会自动考虑精确质量数据。

然而，当与 NIST 匹配的分子式相关联时，未知物分析软件可以根据精确质量信息帮助确认初步匹配的鉴定结果或使假阳性结果无效。此步骤使用未知物分析软件的 ExactMass 功能进行。如图 8 所示，每一个初步匹配中的大多数离子均可通过质量误差在 5 ppm 之内的一组匹配分子式得以解释。

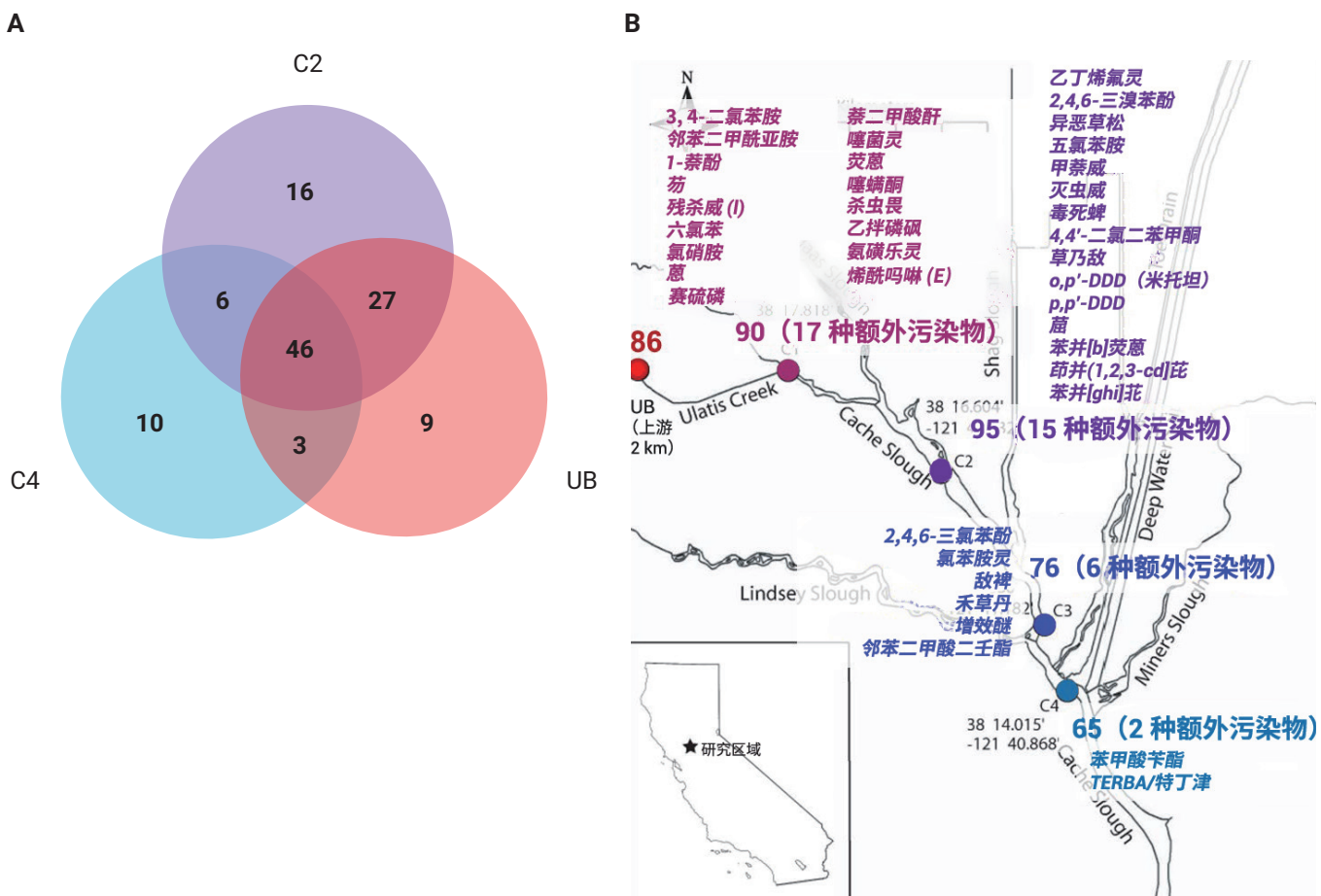


图 6. 污染物的地理分布。UB、C2 和 C4 采样点鉴定出的污染物的比较 (A)。采样地图显示了鉴定出的污染物数量以及每个采样点水流中增加的新污染物的数量 (B)

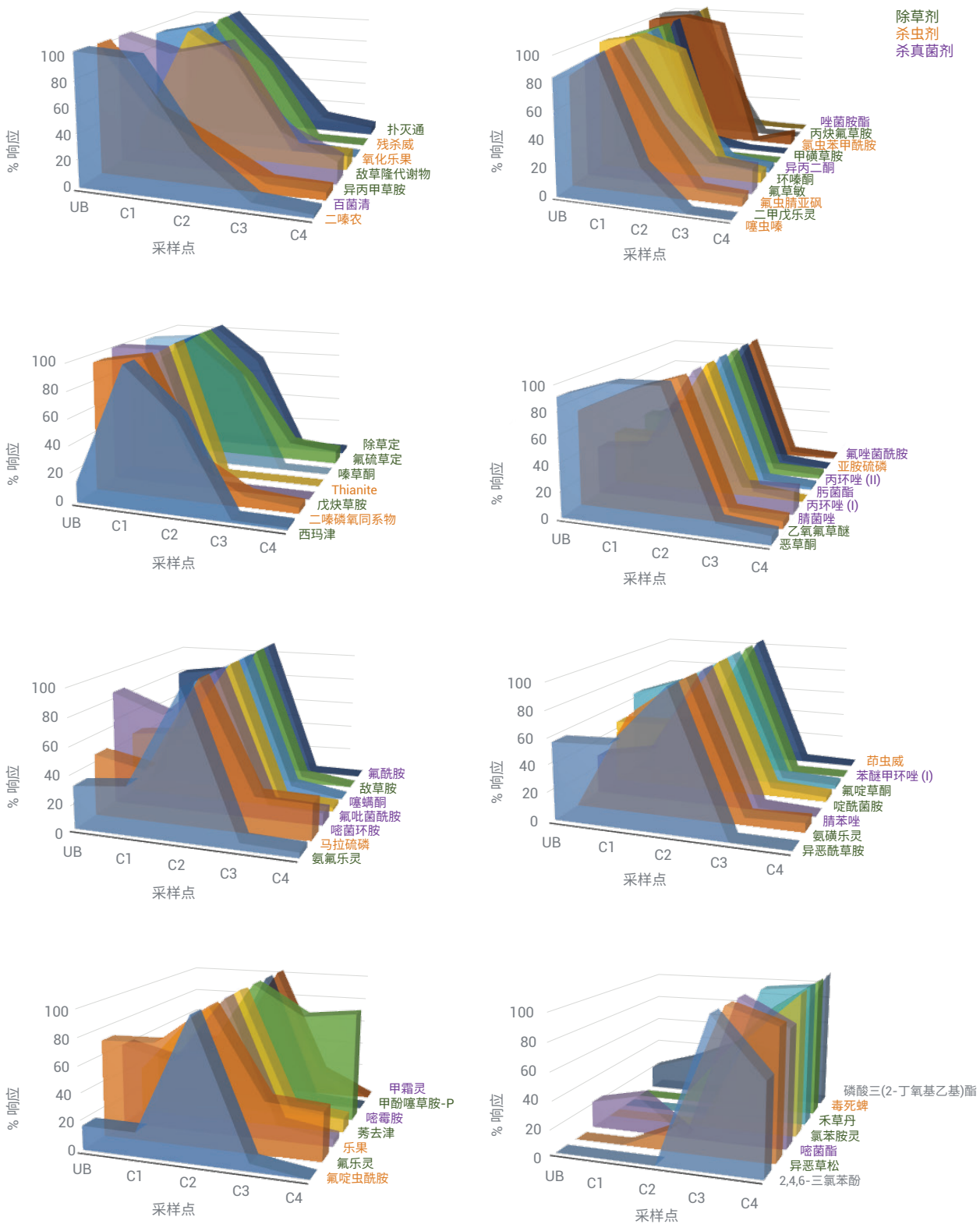
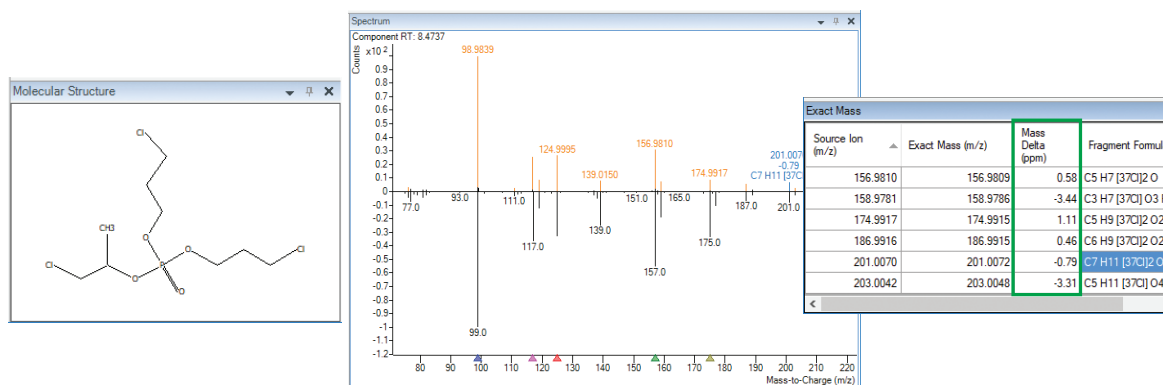
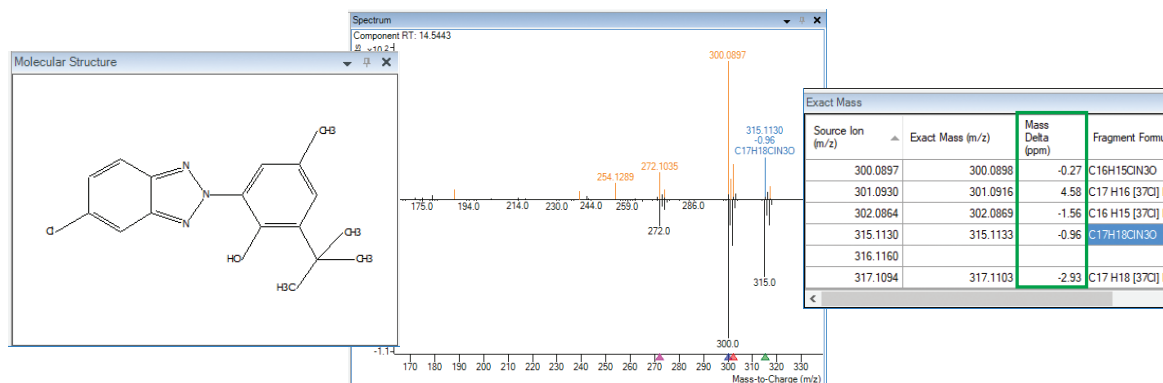


图 7. 所有采样点鉴定出的污染物的相对含量。根据化合物的地理分布情况对其进行分组

初步匹配：磷酸二(3-氯-2-丙基)(1-氯-2-丙基)酯 (C₉H₁₈Cl₃O₄P)



初步匹配：布美三唑 (C₂₇H₁₈ClN₃O)



初步匹配：甲氧沙林 (C₁₂H₈O₄)

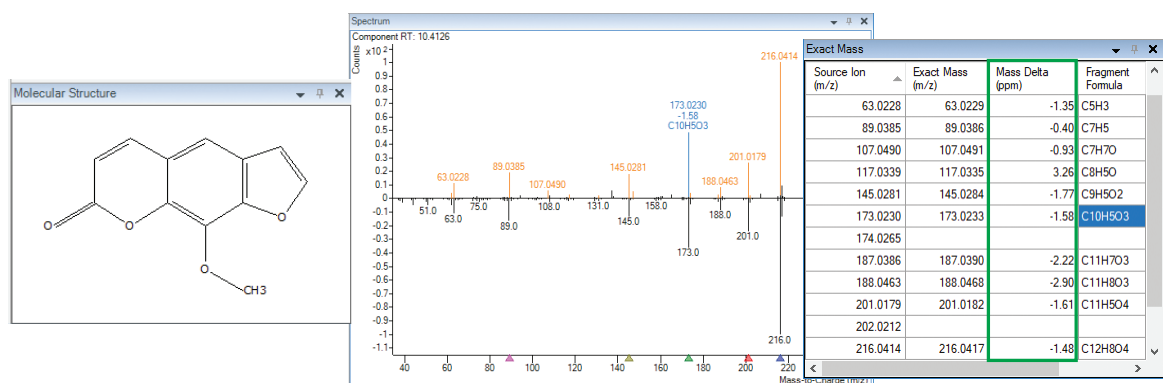


图 8. 使用 Agilent MassHunter 未知物分析软件和 NIST17.L 谱库初步鉴定出的 UB 采样点的污染物示例。解卷积谱图中碎片的低质量误差为确认匹配分子式提供了额外的依据

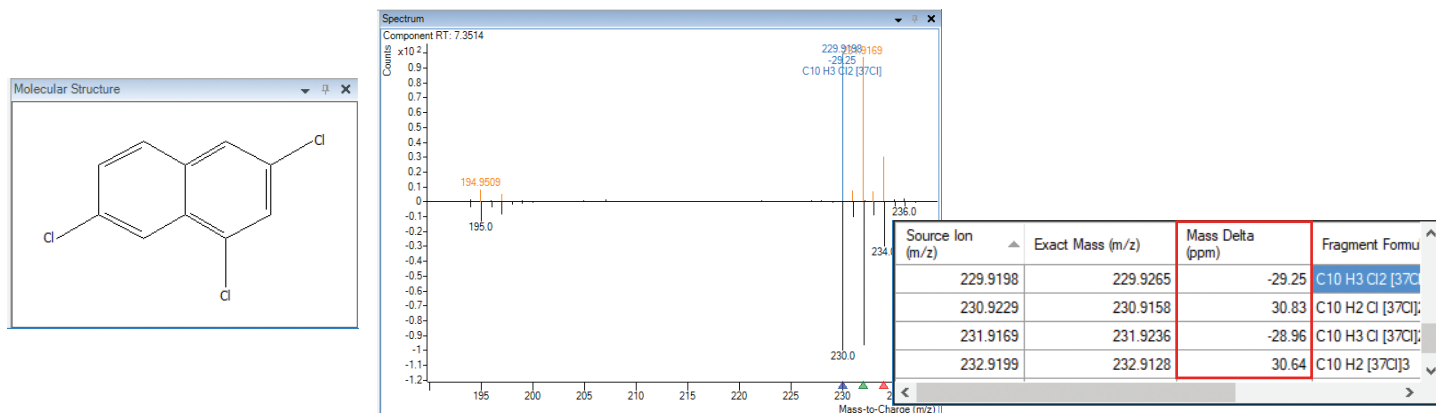
未知物鉴定

一些初步匹配结果由于质量误差较大而未得到确认，有待进一步研究。图 9 为此类情况的一个示例。经 NIST 谱库初步鉴定为 1,3,7-三氯萘（谱库匹配得分为

73.9）的一项匹配结果，在经 ExactMass 功能评估后，由于化合物谱图离子与理论离子（与该匹配结果的分子离子同位素簇相对应）之间存在较大的质量数差异（约 30 ppm）而被排除。

为鉴定该化合物，使用低电子能量 (15 eV) 确认了分子离子，并使用 MassHunter 定性分析软件的分子式生成 (MFG) 功能对初步分子离子的同位素簇进行了标注 (图 9B, 第 1 步)。接下来，将初步分子

A 初步 NIST17 匹配: 1,3,7-三氯萘 ($C_{10}H_5Cl_3$)



B 第 1 步: 确认 M+ → 第 2 步: 确认碎片离子 → 第 3 步: 候选物结构解析

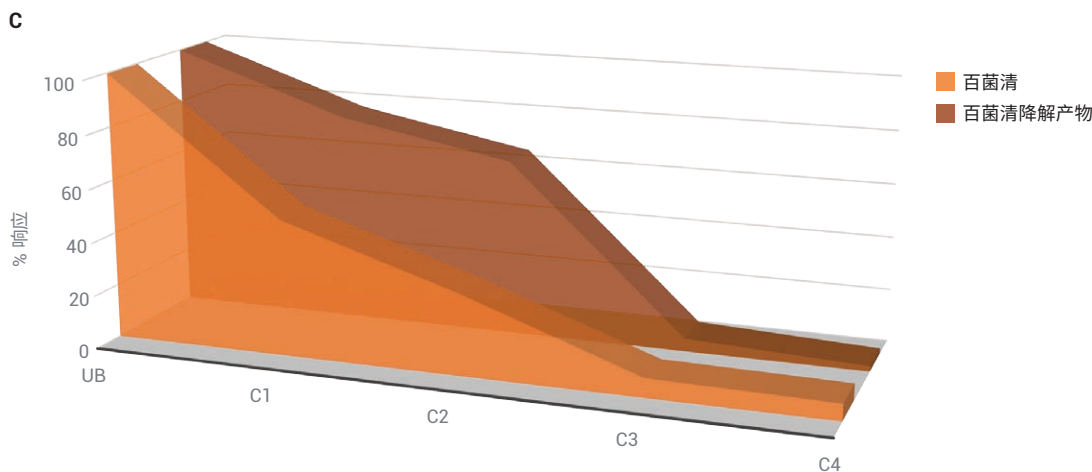
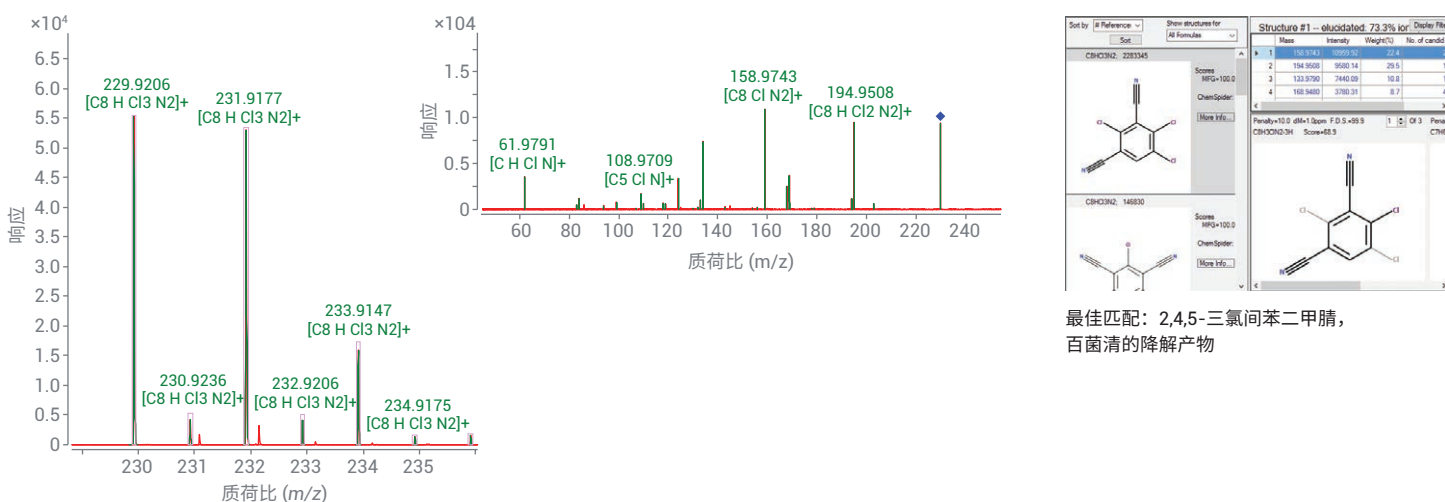


图 9. 一项初步匹配结果的鉴定确认和结构解析。明显的质量误差表明化合物鉴定错误 (A)。使用分子结构关联工具, 以精确质量产物离子谱图作为起始条件对化合物进行了鉴定 (B)。百草清及其降解产物 2,4,5-三氯间苯二甲腈在各采样点的分布 (C)

离子作为母离子进行了 MS/MS 分析 (图 9B, 第 2 步)。然后使用分子结构关联软件对 MS/MS 数据进行了处理, 以推测这种未知化合物的结构 (图 9B, 第 3 步)。根据大量的参考可知, 最可能的结构为 2,4,5-三氯间苯二甲腈 (百菌清的一种降解产物)。值得注意的是, 百菌清的分布特征与其降解产物极其相似 (图 9C)。

结论

使用包括靶向定量、基于 GC/Q-TOF 精确质量 PCDL 的疑似物筛查以及非靶向方法的全面工作流程, 在地表水样品中鉴定出了大量农药和其他环境污染物。

低能量 EI 和精确质量 MS/MS 有助于非靶向筛查的化合物鉴定和未知物的结构解析。其中一种未知物被初步鉴定为 2,4,5-三氯间苯二甲腈 (百菌清的一种降解产物)。

参考文献

1. Geissen, V.; *et al.* Emerging Pollutants in the Environment: A Challenge for Water Resource Management. *International Soil and Water Conservation Research* **2015**, *3(1)*, 57–65
2. Agilent SureMass, 安捷伦科技公司技术概述, 出版号 5991-8048CHCN, **2017**
3. SANTE/11945/2015. Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed (**2015**)
4. Food and Drug Administration. Department of Health and Human Services. Memorandum: Acceptance Criteria for Confirmation of Identity of Chemical Residues using Exact Mass Data within the Office of Foods and Veterinary Medicine (**2015**)

对污水污泥中的环境污染物同时进行 靶向定量和疑似物筛查

Agilent 6546 LC/Q-TOF

作者

James S. Pyke
安捷伦科技有限公司
Santa Clara CA USA

Gabrielle Black
美国加州大学戴维斯分校

Kai Chen
安捷伦科技有限公司
Santa Clara, CA, USA

Tarun Anumol
安捷伦科技有限公司
Santa Clara, CA USA

Thomas M. Young
美国加州大学戴维斯分校

摘要

环境污染物列表内容不断增加，法规也日益严格。各种环境监管机构都需要快速、准确且高灵敏度的分析工具。环境实验室经常遇到需要进行一系列分析的样品：从高毒性污染物的痕量分析（以保护生态系统），到筛查庞大的新型污染物（常规生产并超出预期使用期限持久存在）库。目前已经针对数据采集、定量分析和报告结果制定了相应的技术和程序，通常使用靶向 LC-TQ 技术。但监测日益增加的新型环境毒物列表仍在不断向环境科学家们发起挑战。

本应用简报使用 Agilent 6546 LC/Q-TOF MS 系统评估定量分析和筛查的综合工作流程。6546 同时具有扩展动态范围和高质量分辨率功能，还具有无与伦比的采集速率。该工作流程结合安捷伦个人化合物数据库和谱库 (PCDL) 中经过高度优化的 MS/MS 谱图和保留时间，以及更新的 MassHunter 定量分析软件，可同时进行无缝靶向定量与疑似物筛查。软件增强功能和硬件功能可快速简化受监管化合物的定量分析，同时根据一次进样即可筛查数千种新型污染物。

前言

污水污泥是一种由许多化合物浓缩而成的复杂混合物，大多数情况下将其处理后用于农田应用。对农田应用的污水污泥而言，对来源于消费品的持久性有毒化学物质所进行的监管监测有限。然而，许多上述化合物的毒性值仍属未知，这表明需要研究并减轻排放下游生态系统影响的风险。问题在于随着可用的产品越来越多，毒物及其转化产物的列表也在不断增加。对上述化合物进行广泛筛查可以更全面地了解来源于消费品的高度持久性化学物质，以及使用稳定的废物处理技术无法去除这些化学物质时对下游的影响。

内分泌干扰物是对生物系统（受激素控制）具有干扰作用的化学物质，因此在污水处理厂的工艺流程中进行监测。目前更新了规定污水污泥中内分泌活性有机环境污染物分析的分析方法^[1]，以充分利用 6546 四极杆飞行时间 (Q-TOF) 系统。6546 LC/Q-TOF 同时具有扩展动态范围和高质量分辨率功能，且采集速率不受影响。与 Agilent 1290 Infinity II 液相色谱 (LC) 系统联用可通过快速 LC 梯度提高色谱分离度，同时确保运行时间适合高通量运行。

这些功能的组合能够快速定量已知毒物，同时监测许多其他可疑毒物是否存在，从而提升已完成工作的价值。数据非依赖型采集 (DIA) 功能还允许在发现新毒物时对数据进行回顾性分析。

我们将精心挑选的化合物加标至污水污泥基质中，以此评估 6546 LC/Q-TOF 系统的定量分析能力：将之前在污水污泥中检测到疑似具有内分泌活性特征的化合物汇编为约 50 种化合物的列表。在这些化合物中，选择 12 个替代物用于方法验证，其代表列表中大部分化合物的理化性质。由于加标的替代物化学性质各不相同，足以涵盖整个色谱洗脱过程，因此，我们将替代化合物的保留时间 (RT) 与已发表用于测量相同化合物的分析方法相关联。然后使用模型预计同一数据文件中各种毒物的 RT。此外，还监测了不存在 RT 相关性的化合物。

除加标的替代物外，总共监测了 4856 种具有高度优化的 MS/MS 谱图的化合物。数据分析工作流程极为简单，根据高质量分辨率数据从高度优化的化合物库中提取化合物的已知母离子和碎片离子质量数，然后：

- 测量质量数准确度和提取质量数的共洗脱
- 将已知的理论同位素模式与准确测量的同位素模式进行比较
- 将已知或预计的 RT 与测量的 RT 进行比较

SANTE 指南^[3] 建议，推断鉴定应遵循基本的鉴定标准，同时软件应侧重于审查过程并减少可能的假阳性结果。通过传统定量分析流程（与 LC/TQ 工作流程相似）发现和定量加标的替代物来验证工作流程之后，我们将通过进一步向经高度优化的化合物数据库中扩充新毒物，回顾性地不断发现可疑污染物。

实验部分

在可能的情况下，污水污泥样品的样品前处理步骤应特意设置为不具备化学选择性，从而检测各种环境污染物。使用高质量溶剂和消耗品，减少引入可能导致错误结果的化合物。

试剂与化学品

使用安捷伦 LC/MS 级乙腈 (部件号 G2453-85050)、甲酸 (Merck, 5330020050) 和氟化铵 (Sigma-Aldrich, 338869) 配制溶剂。将 100 μ L Agilent HP-0921 和 200 μ L 嘌呤 (部件号 G1969-85001) 加入 100 mL 5% 水的乙腈溶液中，配制参比质量溶液。按照仪器手册中的规定配制 ESI-L 校准溶液。用 20% 甲醇水溶液在加州大学戴维斯分校配制标样。

标样和样品前处理

表 1 列出了目标化合物。为了评估 6546 Q-TOF LC/MS 系统的动态范围和灵敏度，用 20% 甲醇水溶液配制标样，校准浓度为 1000、750、500、250、100、50、25、10、5、2.5、1、0.5、0.25 和 0.1 ppb。未使用内标对数据进行归一化。样品来自美国加利福尼亚州的污水处理厂，如前所述进行前处理^[1]，在样品前处理前后加标 200 ppb 的目标化合物，评估回收率和样品基质抑制效应。

仪器

将包含表 2 中所述模块的 Agilent 1290 Infinity II 液相色谱系统与 6546 Q-TOF LC/MS 系统 (G6546A) 联用。

表 1. 目标化合物

名称	CAS	分子式	中性质量数
AHTN/吐纳麝香	1506-02-1	C ₁₈ H ₂₆ O	258.19837
卡马西平	298-46-4	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	236.09496
DEET/避蚊胺	134-62-3	C ₁₂ H ₁₇ NO	191.13101
双氯芬酸	15307-86-5	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂	295.01668
二氢茉莉酸甲酯	24851-98-7	C ₁₃ H ₂₂ O ₃	226.15690
依法韦仑	154635-17-3	C ₁₄ H ₉ ClF ₃ NO ₂	315.02739
氟尼辛	38677-85-9	C ₁₄ H ₁₁ F ₃ N ₂ O ₂	296.07726
氟西汀	54910-89-3	C ₁₇ H ₁₈ F ₃ NO	309.13405
氟伏沙明	54739-18-3	C ₁₅ H ₂₁ F ₃ N ₂ O ₂	318.15551
拉莫三嗪	84057-84-1	C ₉ H ₇ Cl ₂ N ₅	255.00785
甲芬那酸	61-68-7	C ₁₅ H ₁₅ NO ₂	241.11028
美托洛尔	37350-58-6	C ₁₈ H ₂₅ NO ₃	267.18344
咪康唑	22916-47-8	C ₁₈ H ₁₄ Cl ₄ N ₂ O	413.98602
甲基炔诺酮	797-63-7	C ₂₁ H ₂₈ O ₂	312.20893
磺胺甲恶唑	723-46-6	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	253.05211
三氯卡班	101-20-2	C ₁₃ H ₉ Cl ₃ N ₂ O	313.97805
甲氧苄啶	738-70-5	C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O ₃	290.13789
雌酮 (E1)	53-16-7	C ₁₈ H ₂₂ O ₂	270.16198
炔雌醇 (EE2)	57-63-6	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	296.17763
2-苯基苯酚 (邻苯基苯酚)	90-43-7	C ₁₂ H ₁₀ O	170.07316
吉非罗齐	25812-30-0	C ₁₅ H ₂₂ O ₃	250.15689
雌三醇	50-27-1	C ₁₈ H ₂₄ O ₃	288.17254
4-叔-辛基酚 (4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-苯酚)	140-66-9	C ₁₄ H ₂₂ O	206.16707

表 2. Agilent 1290 Infinity II UHPLC 条件

模块	正离子参数	负离子参数
高速泵 (G7120A)	溶剂 A1) 0.1% 甲酸水溶液 溶剂 B1) 0.1% 甲酸乙腈溶液	溶剂 A2) 1 mmol/L 氟化铵水溶液 溶剂 B2) 乙腈
	流速: 0.4 mL/min 最大压力限值: 1300 bar (操作压力低于 450 bar)	
	梯度: 时间 (min) %B 0.00 2.00 0.50 2.00 15.50 100.00 19.50 100.00 20.00 2.00	
	停止时间: 20.00 分钟 后运行时间: 1.00 min	
Multisampler (G7167B)	进样量: 1 µL 多重清洗: 先后采用 100% 异丙醇、100% 乙腈、100% 水反冲针座和清洗针头各 5 秒	
大容量柱温箱 (G7116B)	柱温: 30 °C 色谱柱: Agilent InfinityLab Poroshell EC -C18 2.1 × 100 mm, 1.9 µm (部件号 685775-924)	

表 2 中所列参数产生的液相色谱梯度如图 1A 所示。160 次进样污水污泥、空白和校准品得到的泵压力曲线重叠 (图 1B)。图 1C 所示为正离子模式 (红色) 和负离子模式 (黑色) 下得到的代表性总离子流 (TIC) 色谱图。

表 3 列出了在 6546 LC/Q-TOF 系统上以 DIA 模式测量化合物所用的条件。

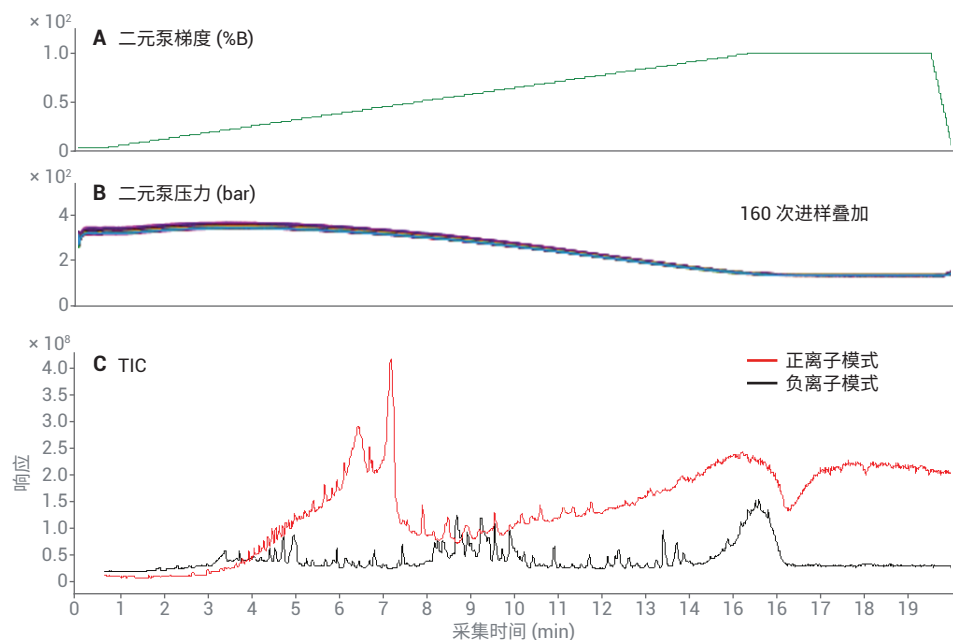


图 1. 污水污泥进样至 1290 Infinity II 液相色谱系统得到的色谱结果

表 3. 6546 LC/Q-TOF LC/MS 系统 (G6546A) 条件

参数	正离子参数	负离子参数
安捷伦喷射流离子源		
干燥气温度	225	
干燥气流速	12	
雾化器	30	
鞘气温度	350	
鞘气流速	350	
毛细管电压	3500	
喷嘴电压	500	
碎裂电压	110	
调谐模式		
离子极性	正离子	负离子
质量数范围	低 (1700 m/z)	
限幅器模式	高分辨率	
采集模式		
	50 - 1050 m/z	
速率	8 张谱图/秒	
碰撞能量	0、10、20、40 V	
参比质量校正	采用样品瓶 A 启用	
参比质量	121.050873 (M+H) ⁺ 嘌呤加合物 922.009798 (M+H) ⁺ HP-0921 加合物	119.03632 (M-H) ⁻ 嘌呤加合物 940.001473 (M+F) ⁻ HP-0921 加合物

图 2 所示为目标化合物的提取离子色谱图 (EIC)。

数据分析工作流程

自动化常规工作流程使用 Agilent MassHunter 采集软件 (10.0.111 版) 在正负离子模式下采集全离子 MS/MS 数据, 该软件使用 Agilent SureMass 技术^[3] 进行自动处理, 以便快速准确地定量分析目标化合物, 同时通过 MassHunter 定量分析 (适用于 TOF, 10.1 版原型) 检测可疑化合物。

通过从安捷伦高度优化的个人化合物数据库和谱库 (PCDL) 中导入化合物设置 MassHunter 定量方法。文献中概述了安捷伦 PCDL 中数据的质量数检查以及添加未来新型污染物的推荐步骤^[4]。将定量离子设置为母离子, 且每种化合物至少设置两个 MS/MS 碎片离子为定性离子。

如之前的分析方法^[5] 所述, 安捷伦高度优化的环境水质筛查 PCDL 具有经优化的 RT。图 4 中的文氏图总结了相关内容。

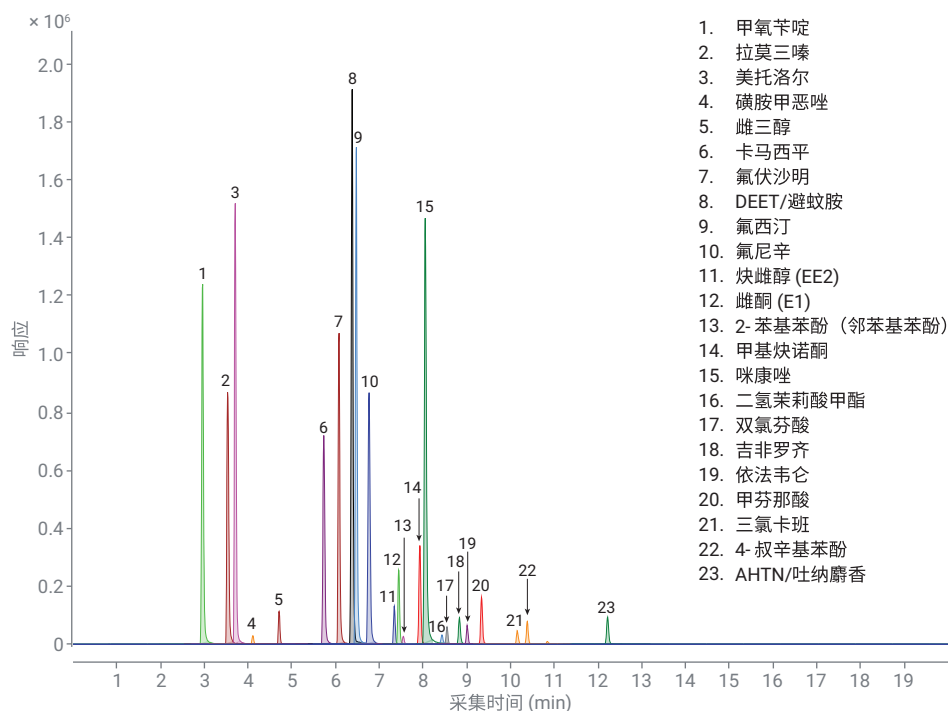


图 2. 表 1 中定义的目标化合物的提取离子色谱图

带 Study Manager 的 MassHunter 采集软件



图 3. 靶向定量分析和疑似物筛查工作流程

水质筛查分析仪 PCDL 目录

总化合物 = 1451 种

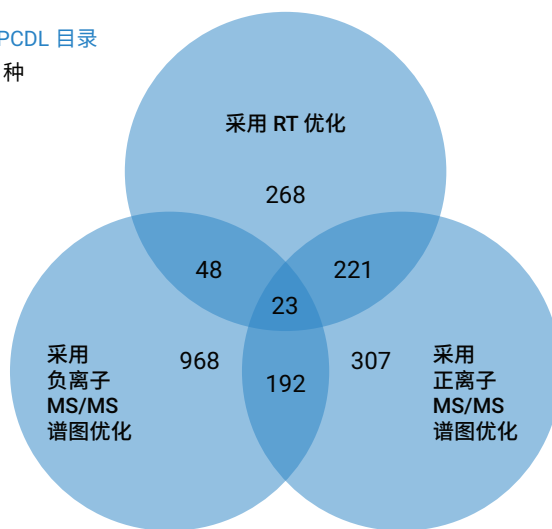


图 4. 水质筛查个人化合物数据库和谱库内容

由于本应用中使用的液相色谱方法与环境水质筛查 PCDL 中优化 RT 使用的方法不同，因此使用两种分析中的常见目标化合物对本分析中可疑化合物的 RT 进行建模。图 5 显示了 RT 在两种方法中皆已知的 9 种化合物（以黑色圆圈表示）、曲线强制性拟合到原点的能力，以及采用本应用简报中所述液相色谱方法分析时环境水质筛查 PCDL 中化合物的可疑 RT。图中预计的 RT 以蓝色圆圈表示，并用误差线表示搜索到的可疑化合物的 RT 窗口。

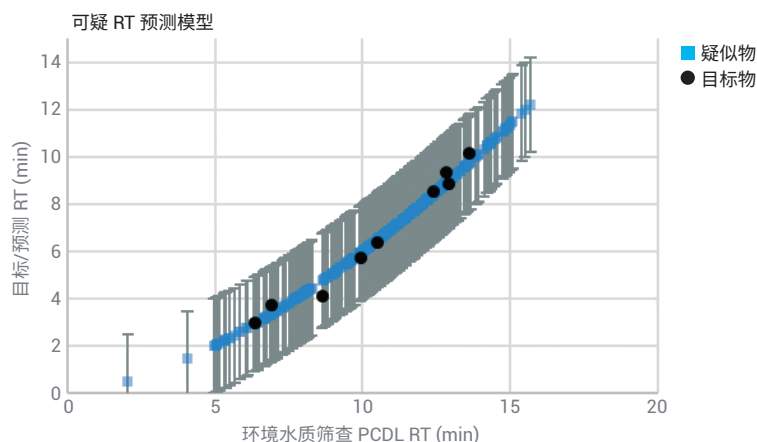


图 5. 不同分析方法之间相同的替代物保留时间相关性

结果与讨论

靶向定量分析能力

通过监测污水污泥中加标的替代物，我们评估了采用 6546 LC/Q-TOF 系统的分析方法的定量分析能力。利用 0.1 - 1000 ppb 范围内校准标样的线性回归结果评估表 4 中所列化合物的线性动态范围。表 4 中报告了将信噪比 (S/N) 低于 3 的校准浓度排除后得到的检测下限 (LLOD)，其中最低校准浓度的 S/N ≥ 3 。表 4 中报告的饱和极限 (LOS) 为线性动态范围上限；除去高浓度校准点，直至决定系数 (R^2) > 0.99，当线性曲线拟合 $1/x$ 加权（其中 x 为浓度）时，每个校准品的定量准确度 $< \pm 20\%$ 。

表 4. 6546 LC/Q-TOF 的定量分析能力

名称	定量离子	R^2	LLOD (ppb)	LOS (ppb)
AHTN/吐纳麝香	(M+H) ⁺	> 0.99	5.0	1000
卡马西平	(M+H) ⁺	> 0.99	1.0	250
DEET/避蚊胺	(M+H) ⁺	> 0.99	0.50	500
双氯芬酸	(M+H) ⁺	> 0.99	25	> 1000
二氢茉莉酸甲酯	(M+H) ⁺	> 0.99	50	> 1000
依法韦仑	(M+H) ⁺	> 0.99	5.0	> 1000
氟尼辛	(M+H) ⁺	> 0.99	0.50	2500
氟西汀	(M+H) ⁺	> 0.99	0.50	> 1000
氟伏沙明	(M+H) ⁺	> 0.99	1.0	> 1000
拉莫三嗪	(M+H) ⁺	> 0.99	0.10	100
甲芬那酸	(M+H) ⁺	> 0.99	5.0	> 1000
美托洛尔	(M+H) ⁺	> 0.99	0.50	> 1000
咪康唑	(M+H) ⁺	> 0.99	0.50	500
甲基炔诺酮	(M+H) ⁺	> 0.99	2.5	750
磺胺甲恶唑	(M+H) ⁺	> 0.99	50	> 1000
三氯卡班	(M+H) ⁺	> 0.99	50	> 1000
甲氧苄啶	(M+H) ⁺	> 0.99	0.10	100
雌酮 (E1)	(M-H) ⁻	> 0.99	2.5	> 1000
炔雌醇 (EE2)	(M-H) ⁻	> 0.99	5.0	> 1000
2-苯基苯酚 (邻苯基苯酚)	(M-H) ⁻	> 0.99	25	> 1000
吉非罗齐	(M-H) ⁻	> 0.99	5.0	> 1000
雌三醇	(M-H) ⁻	> 0.99	5.0	> 1000
4-叔-辛基酚 (4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-苯酚)	(M-H) ⁻	> 0.99	5.0	> 1000

在大多数情况下，当拟合的线性曲线包含 权 $1/x$ ，其中 x 为浓度）时，除了拉莫 可包含更高的校准点以准确定量浓度高达 1000 ppb 校准样品时，未观察到 LOS。 三嗪（一种基本有效电离的化合物）之 1000 ppb 的化合物。图 6 所示为本分析 但是，当化合物拟合非线性曲线回归（加 外，进样 0.5 μL 时，其他所有化合物均 中目标化合物的校准曲线。

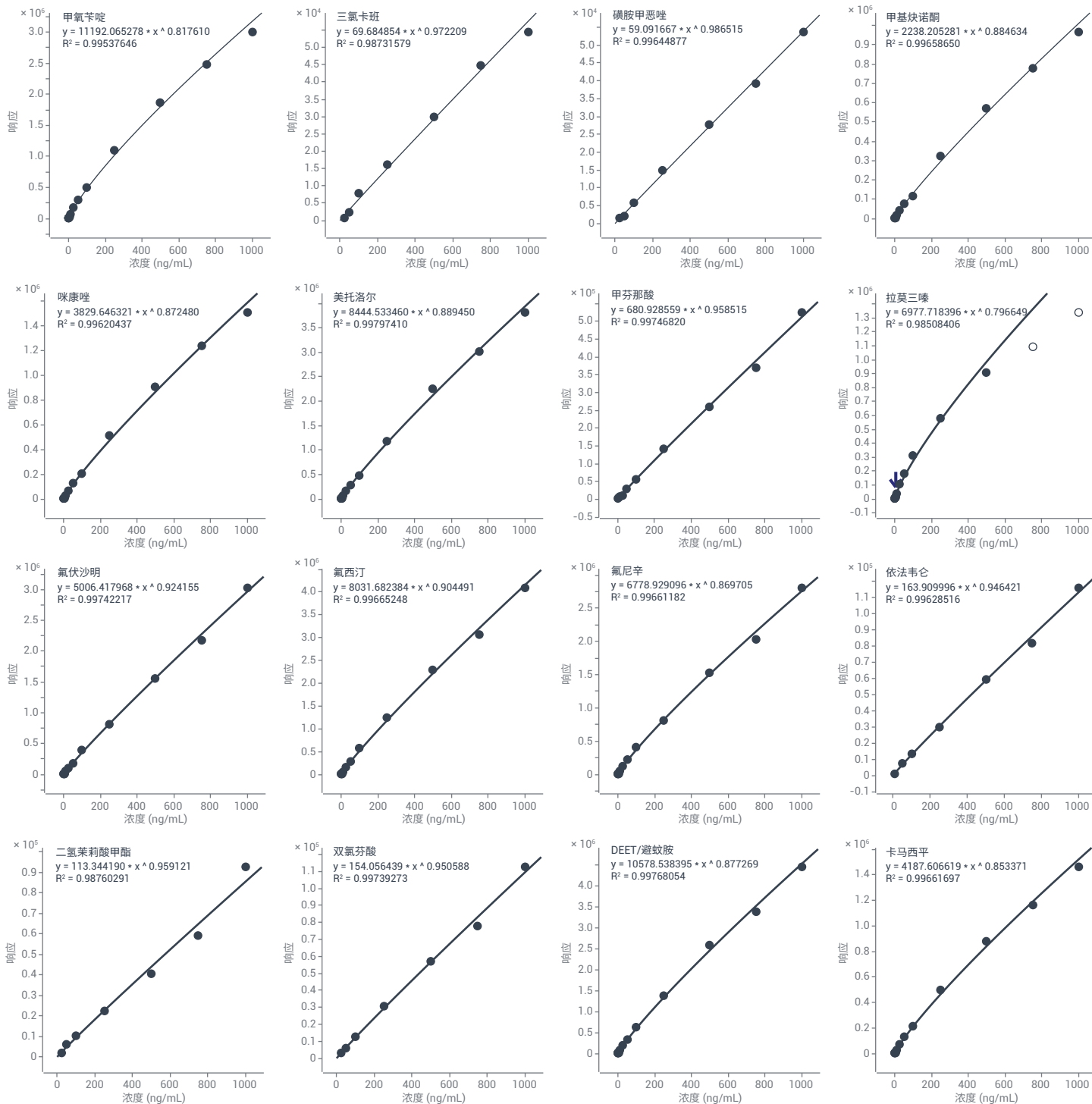


图 6. 目标化合物的校准曲线

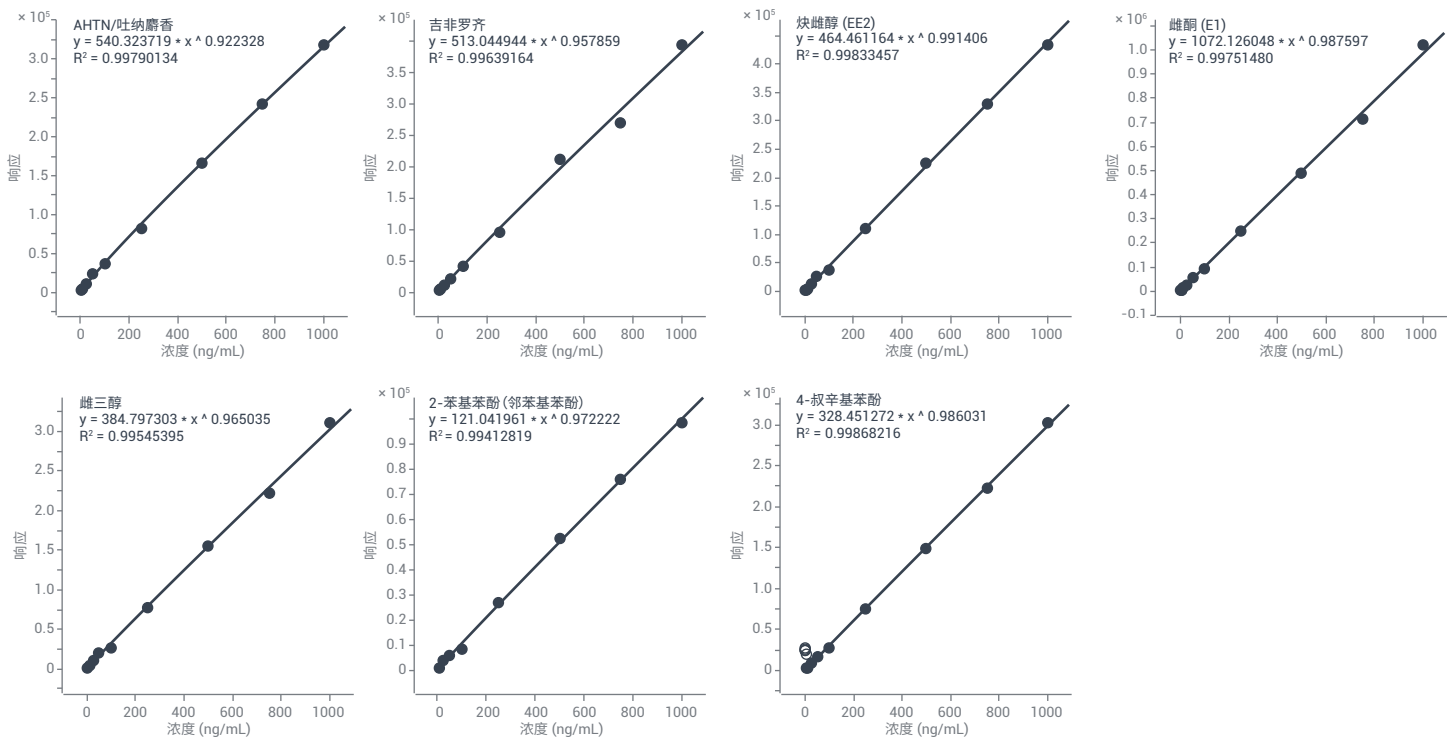


图 6. 目标化合物的校准曲线 (续)

对于拉莫三嗪, 未观察到检测限 (LOD), 因为当进样最低浓度校准品 (0.1 ppb) 时, 该峰的 $S/N > 3$ 。分析方法中使用的进样体积为 $1.0 \mu\text{L}$, 因此 100 ppb 的浓度相当于柱上进样 100 pg。

使用与 LC-TQ 数据相同的方式显示目标化合物结果 (如图 7)。LC/TQ 和 LC/Q-TOF 采集方法之间的定量离子积分和预期 RT (图 7A) 以及定性离子的共洗脱 (图 7B, 根据由校准品确定的预期比例进行缩放) 相同。在已知化学式和天然同位素丰度的

情况下, 精确质量数测量额外增加的小数位以及比较预期同位素模式 (图 7C, 红色框) 与实测同位素模式 (图 7C, 黑色光谱) 的能力可大幅提高化合物鉴定的结果可信度。

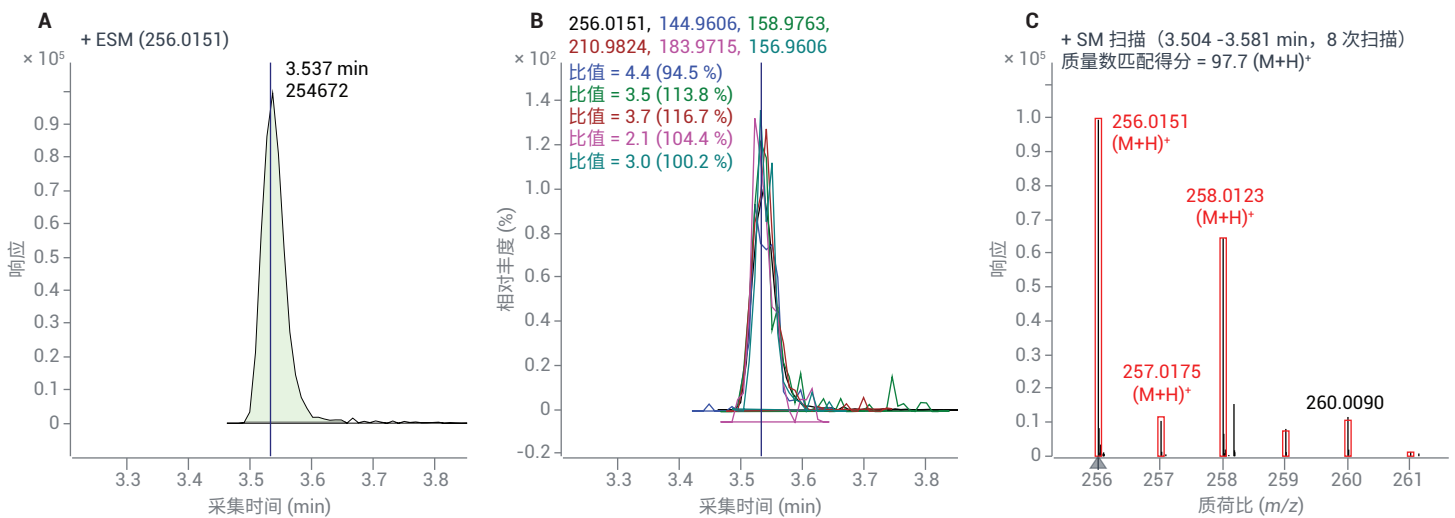


图 7. 500 ppb 加标污水污泥中的拉莫三嗪结果

疑似物筛查

MassHunter 定量分析软件内置的 LC Screener 工具可根据代表 SANTE 指南^[2] 的标准对推断鉴定进行颜色编码。在图 8 中,绿色表示有两种以上的离子(母离子和/

或碎片离子)经测量符合预期的质量数准确度,发生共洗脱且在预期 RT 范围内(已知时)。此外,还验证了母离子的同位素模式。如图 8 所示,验证了预计在负离子模式下测量的所有六种目标化合

物。还在负离子模式下验证了其他两种化合物。橙色表示该化合物需要审查,红色表示该化合物未在所选样品中检测到。

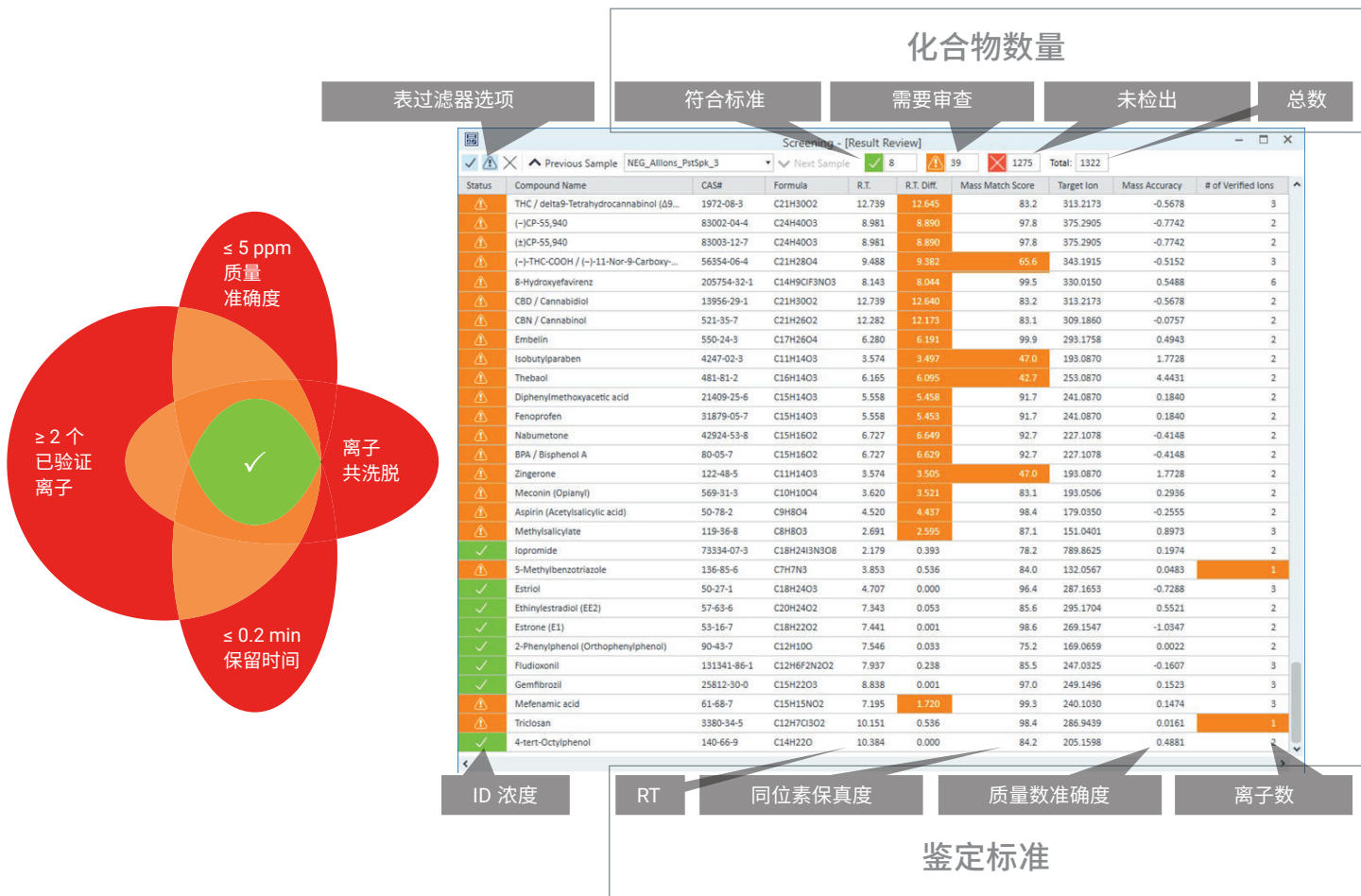


图 8. 显示推断鉴定可疑化合物所用标准的 LC Screener 工具

通过在污水污泥中检测加标的替代物来验证数据分析工作流程后，报告了加标化合物和其他推断鉴定的负离子化合物，截取

部分如图 9 所示。表 4 总结了负离子和正离子化合物的完整报告。

表 4. 经过验证、需要审查以及在加标的污水污泥样品中未检出的化合物汇总

电离模式	经过验证	需要审查	未检出
正离子	18	159	3998
负离子	8	47	1267

Screening Summary Report



Sample name:		NEG_AllIons_PstSpk_3		Good	8	Warning	47	Error	1267
Status	Screening Summary Report	Formula	R.T.	R.T. Diff.	Match Score	Target Ion	Mass Accuracy	# of Qualified Ions	Final Conc.
!	Xanthohumol	C21H22O5	9.411	9.310		353.1394	-0.61 PPM	3	
!	Lauryl hydrogen sulfate	C12H26O4S	8.249	8.144		265.1479	0.11 PPM	2	
!	Harmine	C13H12N2O	4.923	4.825		211.0877	-1.28 PPM	3	
!	THC / delta9-Tetrahydrocannabinol (Δ9-THC)	C21H30O2	12.739	12.645		313.2173	-0.57 PPM	3	
!	(-)-CP-55,940	C24H40O3	8.981	8.890		375.2905	-0.77 PPM	2	
!	(±)CP-55,940	C24H40O3	8.981	8.890		375.2905	-0.77 PPM	2	
!	(-)-THC-COOH / (-)-11-Nor-9-Carboxy-tetrahydrocannabinol	C21H28O4	9.488	9.382		343.1915	-0.52 PPM	3	
!	4-Methylphenol (p-Cresol)	C7H8O	7.370	7.290		107.0502	7.94 PPM	2	
!	Fenofibric acid	C17H15ClO4	5.606	5.498		317.0586	-1.73 PPM	2	
!	Bisphenol E	C14H14O2	4.634	4.532		213.0921	0.19 PPM	2	
!	BPS / Bisphenol S	C12H10O4S	4.522	4.415		249.0227	0.02 PPM	4	
!	Silibinin	C25H22O10	5.707	5.610		481.1140	-1.58 PPM	3	
!	Losartan	C22H23ClN6O	5.482	5.379		421.1549	-0.12 PPM	2	
!	Veratramine	C27H39NO2	14.185	14.087		408.2908	-0.96 PPM	2	
!	BKF (Cyanox 2246) (2,2'-methylene-bis(6-tert-butyl-4-methylphenol))	C23H32O2	12.898	12.796		339.2330	0.43 PPM	2	
!	Curcumin	C21H20O6	8.113	8.011		367.1187	0.45 PPM	2	
!	Iloprost	C22H32O4	6.119	6.037		359.2228	-0.23 PPM	2	
!	Phenylpyruvic acid	C9H8O3	1.530	1.424		163.0401	1.24 PPM	3	
!	THC-COOH / 11-Nor-9-Carboxy-tetrahydrocannabinol	C21H28O4	9.488	9.382		343.1915	-0.52 PPM	3	
!	8-Hydroxyefavirenz	C14H9ClF3NO3	8.143	8.044		330.0150	0.55 PPM	6	
!	CBD / Cannabidiol	C21H30O2	12.739	12.640		313.2173	-0.57 PPM	2	
!	CBN / Cannabinol	C21H26O2	12.282	12.173		309.1860	-0.08 PPM	2	
!	Embelin	C17H26O4	6.280	6.191		293.1758	0.49 PPM	2	
!	Isobutylparaben	C11H14O3	3.574	3.497		193.0870	1.77 PPM	2	
!	Thebaol	C16H14O3	6.165	6.095		253.0870	4.44 PPM	2	
!	Diphenylmethoxyacetic acid	C15H14O3	5.558	5.458		241.0870	0.18 PPM	2	
!	Fenopropfen	C15H14O3	5.558	5.453		241.0870	0.18 PPM	2	
!	Nabumetone	C15H16O2	6.727	6.649		227.1078	-0.41 PPM	2	
!	BPA / Bisphenol A	C15H16O2	6.727	6.629		227.1078	-0.41 PPM	2	
!	Zingerone	C11H14O3	3.574	3.505		193.0870	1.77 PPM	2	
!	Meconin (Opianyl)	C10H10O4	3.620	3.521		193.0506	0.29 PPM	2	
!	Aspirin (Acetylsalicylic acid)	C9H8O4	4.520	4.437		179.0350	-0.26 PPM	2	
!	Caffeic acid	C9H8O4	4.520	4.425		179.0350	-0.26 PPM	2	
!	Phenacetamide	C9H10N2O2	3.982	3.906		177.0670	0.79 PPM	2	
!	2-Phenylphenol	C12H10O	7.546	7.478		169.0659	0.00 PPM	2	
!	Homogentisic acid	C8H8O4	3.471	3.348		167.0350	-0.37 PPM	2	
!	Methylsalicylate	C8H8O3	2.691	2.595		151.0401	0.90 PPM	3	
!	Iopromide	C18H24I3N3O8	2.179	0.393		789.8625	0.20 PPM	2	
!	Primidone	C12H14N2O2	4.406	0.717		217.0983	4.33 PPM	1	
!	5-Methylbenzotriazole	C7H7N3	3.853	0.536		132.0567	0.05 PPM	1	
!	Estriol	C18H24O3	4.707	0.000		287.1653	-0.73 PPM	3	225.9218
!	Oxazepam	C15H11ClN2O2	6.267	0.261		285.0436	-1.38 PPM	1	
!	Isooroturon	C12H18N2O	6.942	0.186		205.1346	-0.42 PPM	1	
!	Diuron	C9H10Cl2N2O	6.517	0.250		231.0097	1.20 PPM	1	
!	Naproxen	C14H14O3	6.835	0.390		229.0870	0.92 PPM	1	
!	Butyl 4-hydroxybenzoate (Butylparaben)	C11H14O3	6.913	0.463		193.0870	1.19 PPM	1	
!	Ethinylestradiol (EE2)	C20H24O2	7.343	0.053		295.1704	0.55 PPM	2	166.2993
!	Estrone (E1)	C18H22O2	7.441	0.001		269.1547	-1.03 PPM	2	163.2462
!	2-Phenylphenol (Orthophenylphenol)	C12H10O	7.546	0.033		169.0659	0.00 PPM	2	215.1786
!	Fludioxonil	C12H6F2N2O2	7.937	0.238		247.0325	-0.16 PPM	3	
!	Gemfibrozil	C15H22O3	8.838	0.001		249.1496	0.15 PPM	3	382.1097
!	Mefenamic acid	C15H15NO2	7.195	1.720		240.1030	0.15 PPM	3	
!	Triclosan	C12H7Cl3O2	10.151	0.536		286.9439	0.02 PPM	1	
!	Fipronil	C12H4Cl2F6N4O5	9.522	0.102		434.9314	-2.36 PPM	1	
!	4-tert-Octylphenol	C14H22O	10.384	0.000		205.1598	0.49 PPM	2	413.4864

图 9. 在负离子模式下检测加标目标化合物的污水污泥进行推断鉴定的化合物

结论

本工作流程能够定量分析加标至污水样品中的目标化合物。由于 6546 LC/Q-TOF 系统的分辨率和动态范围提升，在 PCDL 的 4856 种筛查化合物中，8 种化合物经验证在负离子模式下具有高可信度，18 种化合物在正离子模式下具有高可信度。159 种正离子化合物和 47 种负离子化合物需要验证 RT 或审查谱图。许多需要验证的化

合物与使用大麻有关，这在采样地点是合法的。有些化合物（如黄腐酚）在正负离子模式下均具有优化的谱图，因此在正负离子模式下均能检测到，进一步提高了其鉴定可信度。还检测到保留时间与预期一致的化合物，如噻菌灵。通过使用保留时间预测和新毒物进一步优化我们的 PCDL，用户可以回顾性地不断发现可疑污染物。预测或预计更多 RT 可能会进一步减少需

要审查的化合物数量，但该工作流程确实排除了大量不太可能符合 SANTE 可疑物鉴定标准的化合物，从而减少了审查工作量。

随着环境毒物列表不断增加，非靶向分析提高了传统 LC-TQ 技术的价值，提供了监测新化合物的能力（甚至进行回顾性监测），同时对定量分析能力基本没有影响。

参考文献

1. Black, G. P.; Anumol, T.; Young, T. M.;
Analyzing a broader spectrum
of endocrine active organic
contaminants in sewage sludge
with High Resolution LC-QTOF-MS
suspect screening and QSAR toxicity
prediction (In preparation)
2. European Commission, Directorate
General for Health and Food
Safety. SANTE/11813/2017.21–22
November **2017** rev.0
3. Agilent SureMass 技术概述,
安捷伦科技公司技术概述, 出版号
5991-8048CHCN, **2017**
4. Rennie, E. E. 等人, 安捷伦科技公司,
出版号 5991-8580ZHCN, **2017**
5. Berset, J. D.; Rennie, E. E.; Glauner, T.
安捷伦科技公司, 出版号
5991-6627CHCN, **2016**

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn



微信搜一搜

安捷伦视界

www.agilent.com

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本文中的信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2021
2021年8月，中国出版
5994-4021ZH-CN

