

月旭科技土壤和沉积物 半挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法（完全执行国标 HJ 834-2017）

1、适用范围

适用于土壤（底泥及废弃物）中半挥发有机化合物（SVOCs）的分析，如：总石油烃（TPH C10-36）、酚类化合物、多环芳烃（PAHs）、有机氯、有机磷、多氯联苯（PCBs）等。

2、方法原理

土壤或沉积物中半挥发有机物采用有机溶剂翻转振荡的方式进行提取，然后用凝胶渗透色谱的净化方式对提取液进行净化、浓缩、定容，经气相色谱分离、质谱检测。根据保留时间、碎片离子的质荷比及其丰度定性，内标法定量。

3、试剂和材料

（1）二氯甲烷、乙酸乙酯、丙酮、正己烷、环己烷：农残级或同等级别。

（2）无水硫酸钠：使用前必须经过 400 °C 烘干 4 小时，冷却后装入磨口玻璃瓶中密封，确认无目标化合物或目标化合物浓度低于方法的检出限。

（3）纯水：二次蒸馏水或通过纯水设备制备的水，使用前需通过检验，确认无目标化合物或目标化合物浓度低于方法的检出限。

(4) 内标溶液 (IS): 选用 1,4-二氯苯 D4, 萘 D8, 硝基苯 D5, 2-氟联苯, 2,4,6-三溴苯酚, 对三联苯 D14 作为替代物, 可直接购买有证标准溶液, 用二氯甲烷配置成 $200\mu\text{g/mL}$ 的浓度, 在 4°C 冰箱里保存。

(5) SVOC 标准储备液: 直接购买有证标准溶液, 用二氯甲烷稀释成 $100\mu\text{g/mL}$ 的半挥发有机物标准中间液, 在 4°C 冰箱里保存。

(6) 凝胶渗透色谱校准溶液, 玉米油 (25 mg/mL)、邻苯二甲酸二(2-二乙基己基)酯 (1mg/mL)、甲氧滴滴涕 (200 mg/L)、茛 (20 mg/L) 和硫 (80 mg/L) 的混合溶液。市售。

本实验采用分别购买单标, 然后用 GPC 流动相稀释成凝胶渗透色谱校准溶液混标的浓度。

玉米油标准贮备液: 精密称取玉米油对照品 2.5g 至 10mL 棕色容量瓶中, 加环己烷-乙酸乙酯 (1:1) 溶解, 定容至刻度。

邻苯二甲酸二(2-二乙基己基)酯标准贮备液: 精密称取邻苯二甲酸二(2-二乙基己基)酯对照品 100 mg 至 10 mL 棕色容量瓶中, 加环己烷-乙酸乙酯 (1:1) 溶解, 定容至刻度。

甲氧滴滴涕标准贮备液: 精密称取甲氧滴滴涕对照品 20 mg 至 10 mL 棕色容量瓶中, 加环己烷-乙酸乙酯 (1:1) 溶解, 定容至刻度。

茛标准贮备液: 精密称取茛对照品 4 mg 至 20 mL 棕色容量瓶中, 加环己烷-乙酸乙酯 (1:1) 超声溶解, 定容至刻度。

硫标准贮备液: 精密称取硫对照品 8 mg 至 10 mL 棕色容量瓶中, 加环己烷-乙酸乙酯 (1:1) 超声溶解, 定容至刻度。

混合对照校准溶液： 分别精密移取上述 5 种标准贮备液各 1mL 至 10mL 棕色容量瓶中，加环己烷-乙酸乙酯（1:1）定容至刻度，摇匀，即得。

4、仪器与设备

- （1）样品瓶，2 mL 和 250 mL 玻璃瓶；具有硅橡胶-聚四氟乙烯衬垫螺旋盖；
- （2）微量取样针：10 μ L、25 μ L、50 μ L、100 μ L、500 μ L、1000 μ L，5000 μ L，需要校准体积；
- （3）玻璃纤维滤膜
- （4）旋转蒸发仪
- （5）翻转振荡器：可定时，可调转速
- （6）天平，校准过，可读至 0.01g
- （7）其他玻璃器皿，2L 量筒、短茎漏斗，玻璃吸管、锥形瓶等。
- （8）瓶口移液器

5、提取步骤

- （1）称样：称取 20 g 样品到 250 mL 玻璃瓶中，样品要尽量去除如树叶、树根、石块等杂质，并根据含水量加入足量的无水硫酸钠进行脱水，用瓶口移液器准确加入 100 mL 1:1 的二氯甲烷和丙酮混合液，盖紧瓶盖混合均匀，放入翻转振荡器中 30 速率振荡提取 2 小时，特殊样品应适当减少取样量。

(2) 过滤：在短茎漏斗中折好玻璃纤维滤膜，倒入不超过滤膜的无水硫酸钠，使用前用二氯甲烷润湿，将提取液加入到漏斗中进行过滤，并用二氯甲烷多次清洗玻璃瓶，一并倒入漏斗中进行过滤，收集滤液。

(3) 浓缩，将收集的滤液在旋转蒸发上进行旋蒸，水浴温度为 40 °C，旋转的速率为 70 转/min，将滤液旋蒸至 20 mL~30 mL 左右，

(4) 换相：待到滤液旋蒸 20 mL~30 mL 左右时，加入适量的 1:1 的环己烷和乙酸乙酯混合溶液，一般为 50mL 左右，然后继续旋蒸。环己烷和乙酸乙酯混合溶液加三次，目的是为了确保换相彻底。最后旋蒸至 5 mL 以下（2 mL 左右为佳）。

6、净化步骤

(1) GPC 凝胶渗透色谱柱的校准。网凝胶渗透色谱仪中注入 5 mL 凝胶渗透色谱校准溶液混标，混标的浓度分别为：玉米油（25 mg/mL）、邻苯二甲酸二（2-二乙基己基）酯（1mg/mL）、甲氧滴滴涕（200 mg/L）、芘（20 mg/L）和硫（80 mg/L）的混合溶液。确定玉米油标准物质和硫标准物质的出峰时间，然后确定初步的半挥发性有机物的收集时间。本实验经过 GPC 凝胶渗透色谱校准溶液和半挥发有机物标准中间液共同的校准，得到了收集流出液的时间为从玉米油开始出峰到硫出峰结束。

(2) 提取液的净化：用 1:1 的环己烷和乙酸乙酯混合溶液将换相后的提取液定容至 5mL，然后注入凝胶渗透色谱仪，按照确定后的收集时间进行收集，得到过 GPC 柱净化后的流出液。

(3) GPC 净化后流出液的浓缩, 将收集的 GPC 净化后流出液在旋转蒸发上进行旋蒸, 水浴温度为 40 °C, 旋转的速率为 70 转/min, 将流出液旋蒸至 10 mL 以下, 然后用二氯甲烷将浓缩后的流出液准确定容至 10 mL, 取 200 μ L 样品加入 8 mL 内标溶液上机检测。

7、标准曲线的配置

用二氯甲烷稀释 SVOC 标准储备液配置成 5 个浓度分别为 1、2、5、10、20 μ g/mL 的标准系列, 临用前分别取 200 μ L 加入 8 μ L 内标溶液上机检测。

注: 进行加标回收率实验分别考察了如下情况

(1) 直接将 500 μ L 100 μ g/mL 的 SVOC 标准溶液注入 GPC 仪器, 收集流出液, 然后浓缩并准确定容至 10 mL, 这样其加标浓度为 5 μ g/mL;

(2) 往 20 g 土壤样品直接加入 500 μ L 100 μ g/mL 的 SVOC 标准溶液进行翻转振荡提取, 按照上述步骤进行净化处理, 收集流出液, 然后浓缩并准确定容至 10 mL, 并计算其加标回收率;

(3) 往 20 g 土壤样品直接加入 500 μ L 100 μ g/mL 的 SVOC 标准溶液进行翻转振荡提取, 只不过将翻转振荡的时间改为 1 小时, 其他的实验条件均不变。按照上述步骤进行净化处理, 收集流出液, 然后浓缩并准确定容至 10 mL 并计算其回收率。

(4) 将 20 g 土壤样品进行翻转振荡提取，将得到的提取液浓缩，换相后加入 500 μ L 100 μ g/mL 的 SVOC 标准溶液，按照上述步骤进行净化处理，收集流出液，然后浓缩并准确定容至 10 mL 并计算回收率。相当于将提取步骤完成以后再加标，考察其加标回收率。

8、色谱和质谱条件

仪器型号：GC/MS-QP2020

色谱柱：	DB-5MS, 30.0 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m
升温条件	40 $^{\circ}$ C 保持 2 min, 10 $^{\circ}$ C/min 到 120 $^{\circ}$ C 保持 1 min, 25 $^{\circ}$ C/min 到 250 $^{\circ}$ C 保持 2 min, 10 $^{\circ}$ C/min 到 290 $^{\circ}$ C 保持 10min
离子源温度	200 $^{\circ}$ C
连接口温度	280 $^{\circ}$ C
流量	1.0 mL/min
进样口温度	280 $^{\circ}$ C
注意事项	/

凝胶色谱条件如下：

GPC 仪器型号	月旭 Sail 1000 凝胶色谱仪, 包括: 50ml 高压输液泵 (316L, 25Mpa, PCTFE) 分析紫外双波长检测器 7725i 进样阀 5ml 定量环 [EasyChrom1000]色谱软件 溶剂托盘 安装工具包
凝胶色谱柱：	月旭 Bio-Beads S-X3 凝胶色谱柱，规格：25 $\times$ 400 mm
流动相	乙酸乙酯/环己烷(1:1)
流速：	5.0 mL/min
进样量：	5.0 mL



图 1: GPC 装置图

9、色谱图或者加标回收率结果

(1) GPC 过柱流出液色谱图结果

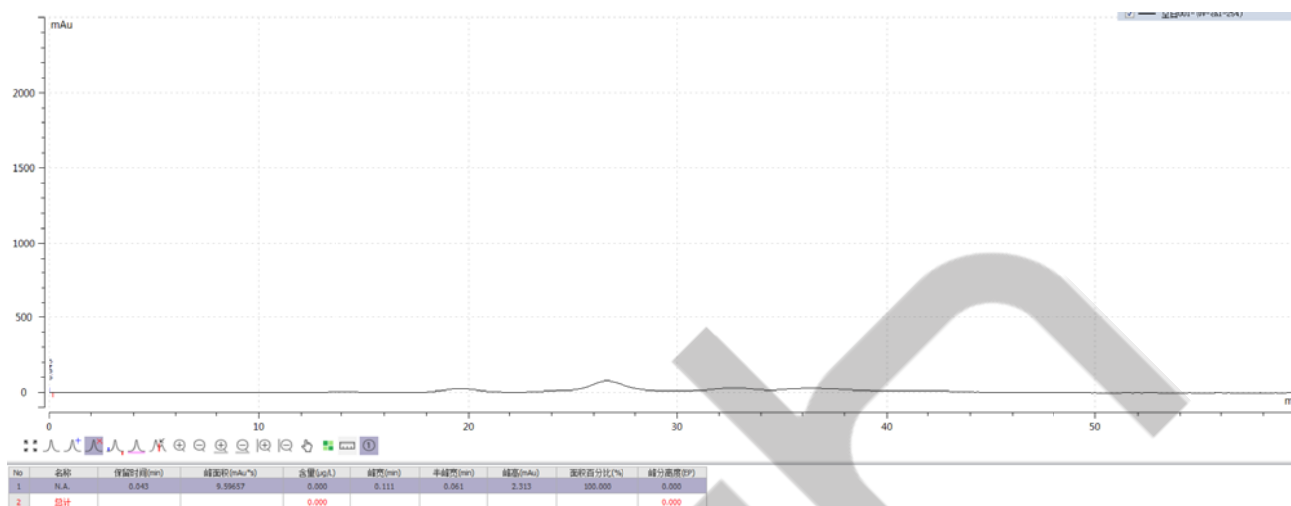


图 2：空白溶剂过 GPC 柱流出液的色谱图（空白溶剂为 1:1 环己烷+乙酸乙酯）

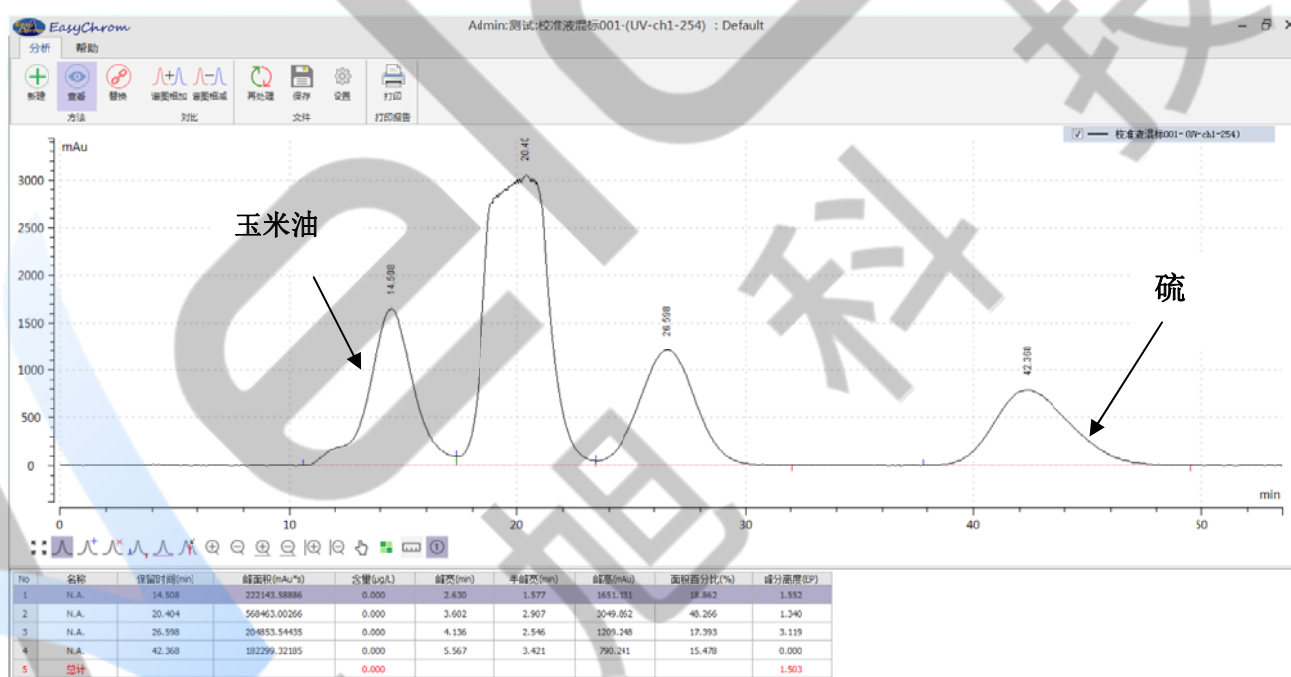


图 3：凝胶渗透色谱校准溶液过 GPC 柱流出液的色谱图（混标的浓度分别为：玉米油 25mg/mL、邻苯二甲酸二（2-二乙基己基）酯 1mg/mL、甲氧滴滴涕 200mg/L、茺 20mg/L 和硫 80mg/L 的混合溶液）

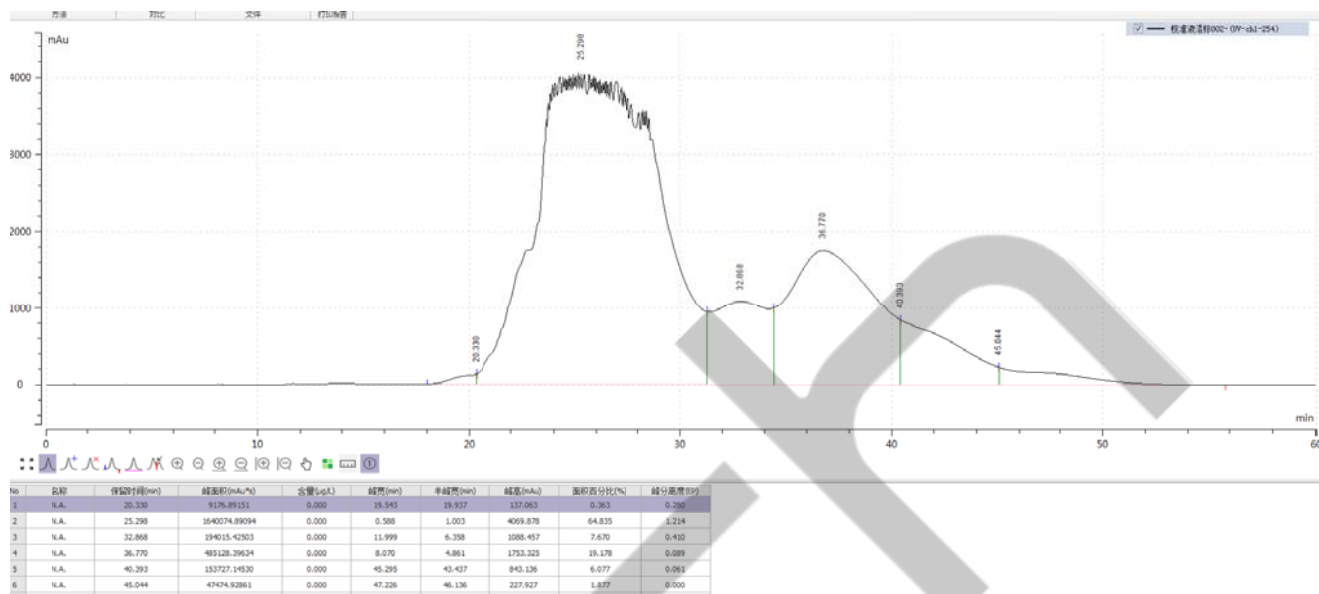


图 4：半挥发性有机物标准中间液过 GPC 柱流出液的色谱图（第一次实验）

注：有机物标准中间液加入的体积和浓度：体积 500 μL ，浓度 100 $\mu\text{g/mL}$ 。本实验相当于考察 GPC 柱本身的净化后对 64 种 SOVC 目标物的回收率影响。

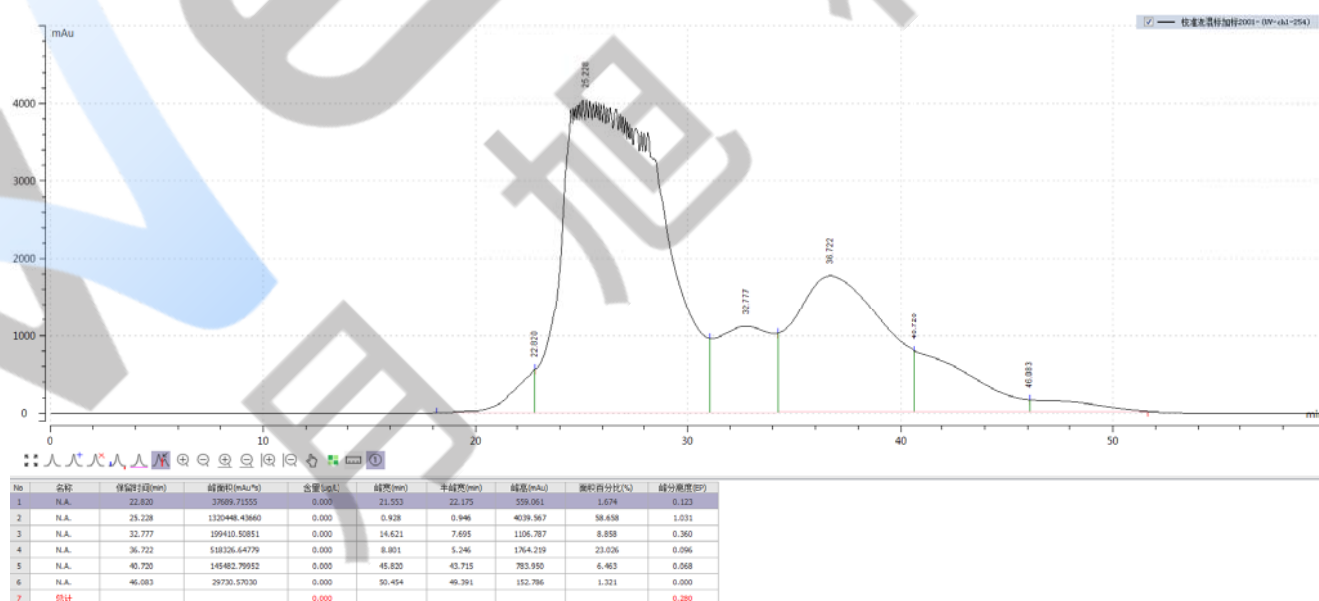


图 5：半挥发性有机物标准中间液过 GPC 柱流出液的色谱图（第二次实验）

注：有机物标准中间液加入的体积和浓度：体积 500μL，浓度 100μg/mL。本实验相当于考察 GPC 柱本身的净化后对 64 种 SOVC 目标物的回收率影响。



图 6：实际土壤样品过 GPC 柱流出液的色谱图

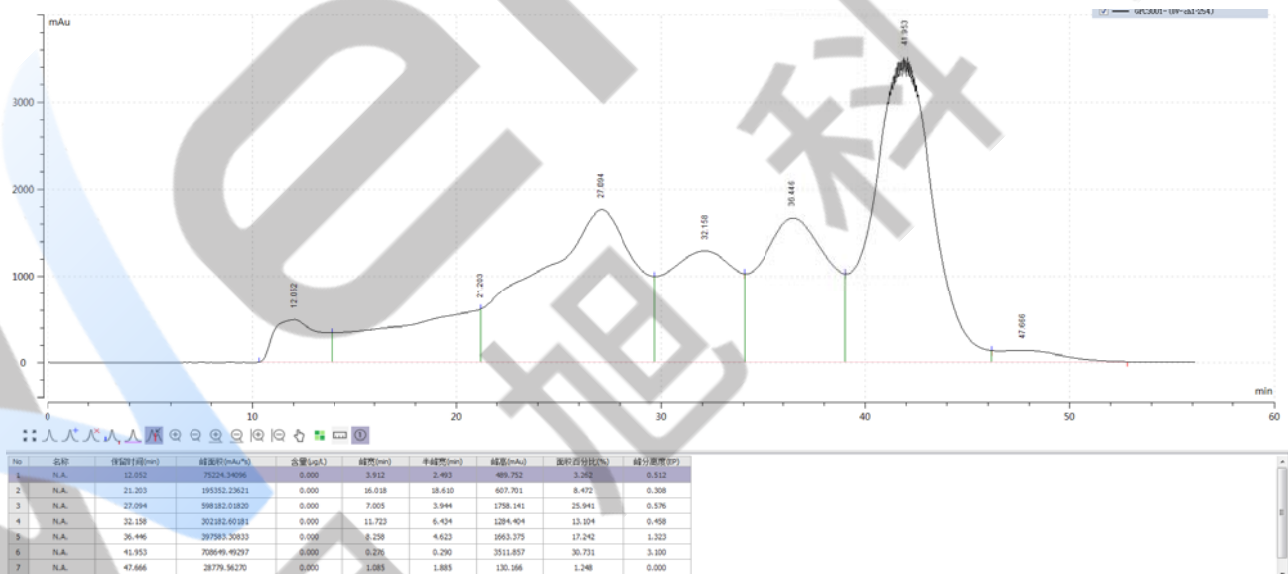


图 7：实际土壤样品加标后再提取、浓缩并换相后过 GPC 柱流出液的色谱图（第一次实验）

注：往实际样品的加入有机物标准中间液，体积和浓度：体积 500μL，浓度 100μg/mL。本实验相当于实际土壤样品的加标回收率。

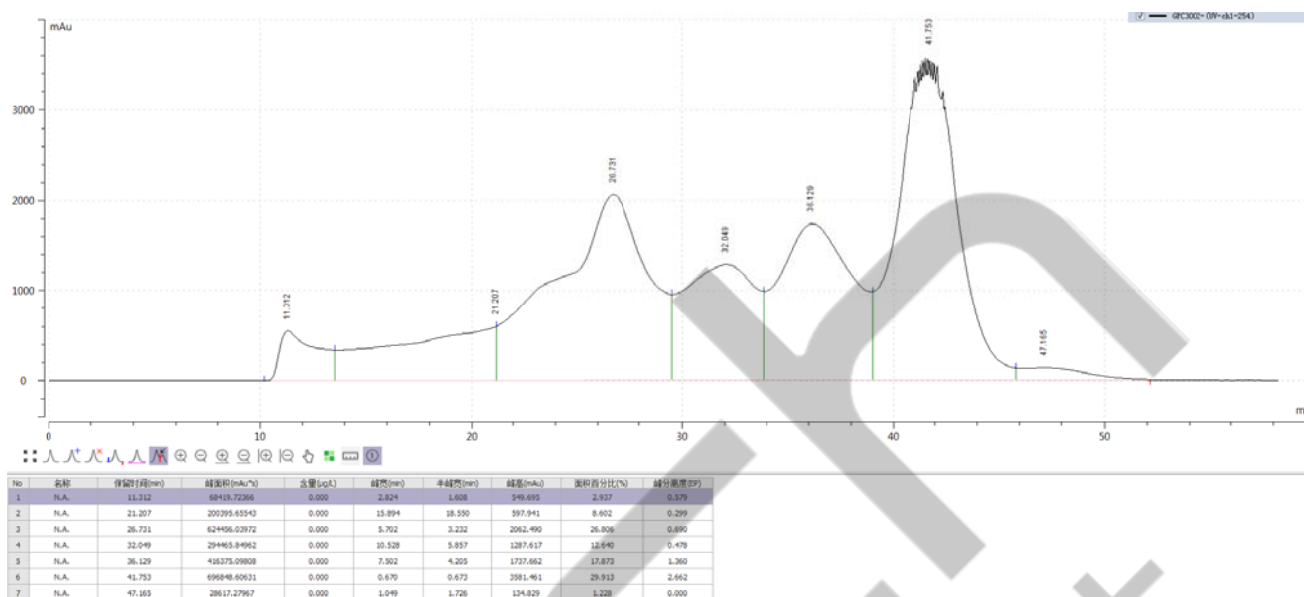


图 8：实际土壤样品加标后再提取、浓缩并换相后过 GPC 柱流出液的色谱图（第二次实验）

注：往实际样品的加入有机物标准中间液，体积和浓度：体积 500μL，浓度 100μg/ mL）。本实验相当于实际土壤样品的加标回收率。

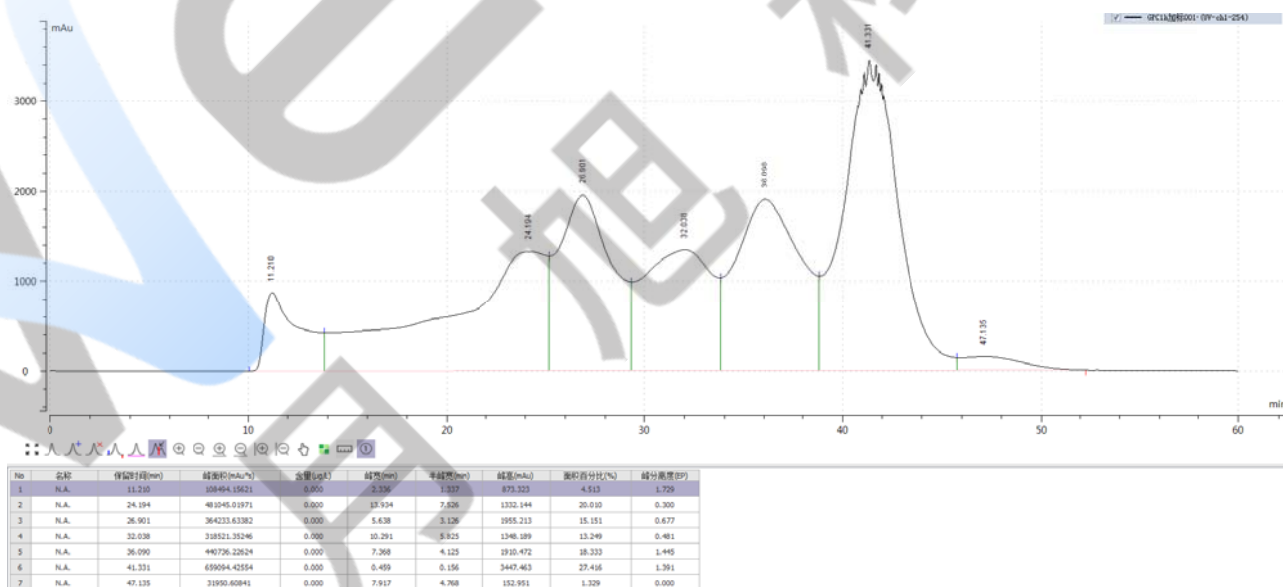


图 9：实际土壤样品加标后再提取、浓缩并换相后过 GPC 柱流出液的色谱图（第三次实验）

注：所有的前处理步骤均和图 6 和图 7 的步骤一样，只不过翻转振荡的时间缩短为 1 小时。往实际样品的加入有机物标准中间液，体积和浓度：体积 500 μ L，浓度 100 μ g/ mL）。本实验相当于实际土壤样品的加标回收率，只不过将提取的时间缩短为 1 小时。

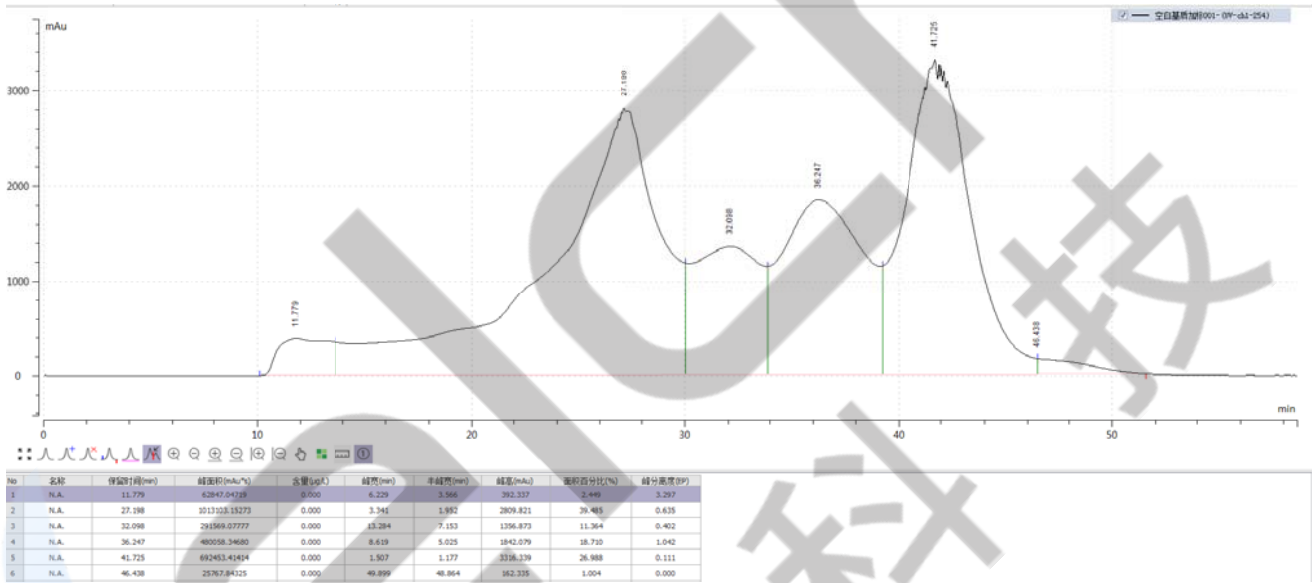


图 10：实际土壤样品先提取、浓缩并换相后再加标过 GPC 柱流出液的色谱图

注：具体操作步骤为实际土壤样品先翻转振荡提取，然后浓缩并换相，再加标后过 GPC 色谱柱净化。有机物标准中间液加入的体积和浓度：体积 500 μ L，浓度 100 μ g/ mL）。本实验相当于对土壤空白基质进行加标，目的是为了考察提取这一步是否会造成 64 种 SOVC 目标物损失。

(2) 质谱图结果

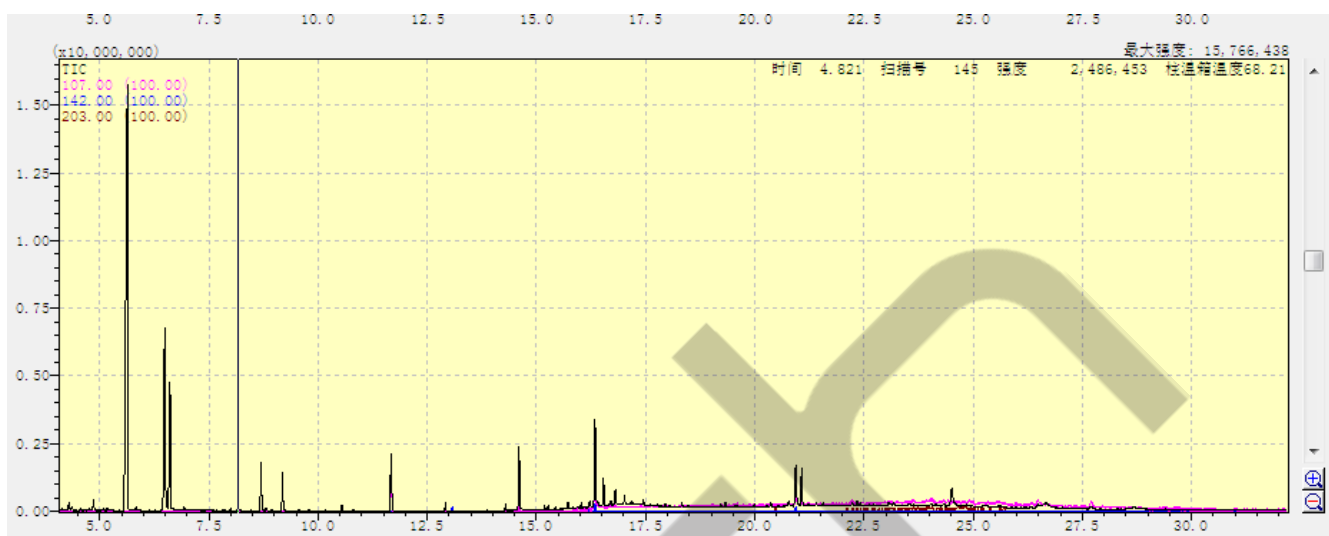


图 11: 空白溶剂 GPC 过柱流出液的质谱图 (1:1 环己烷+乙酸乙酯)

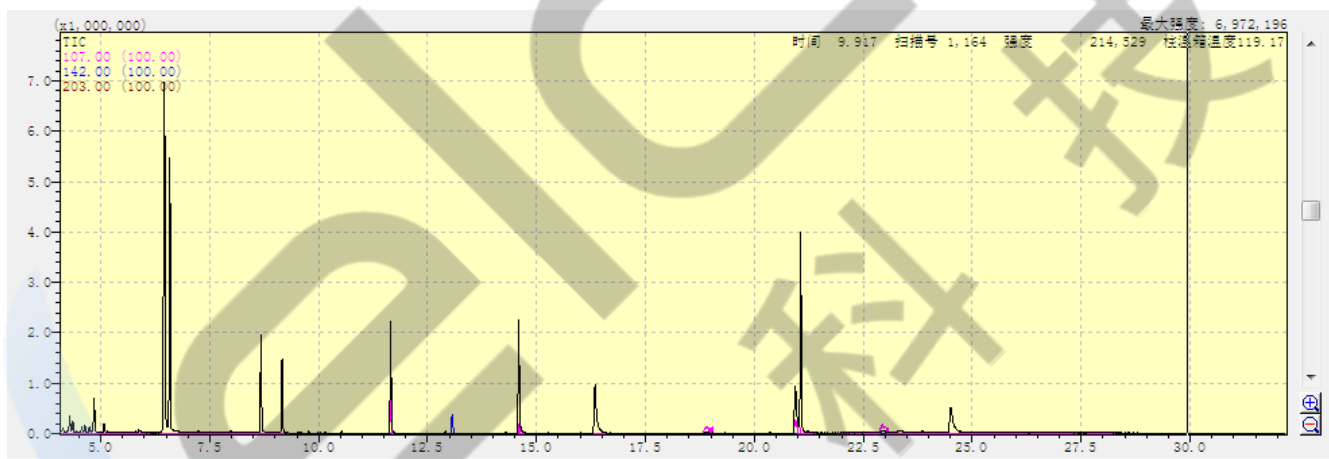


图 12: 实际土壤样品过 GPC 过柱流出液的质谱图

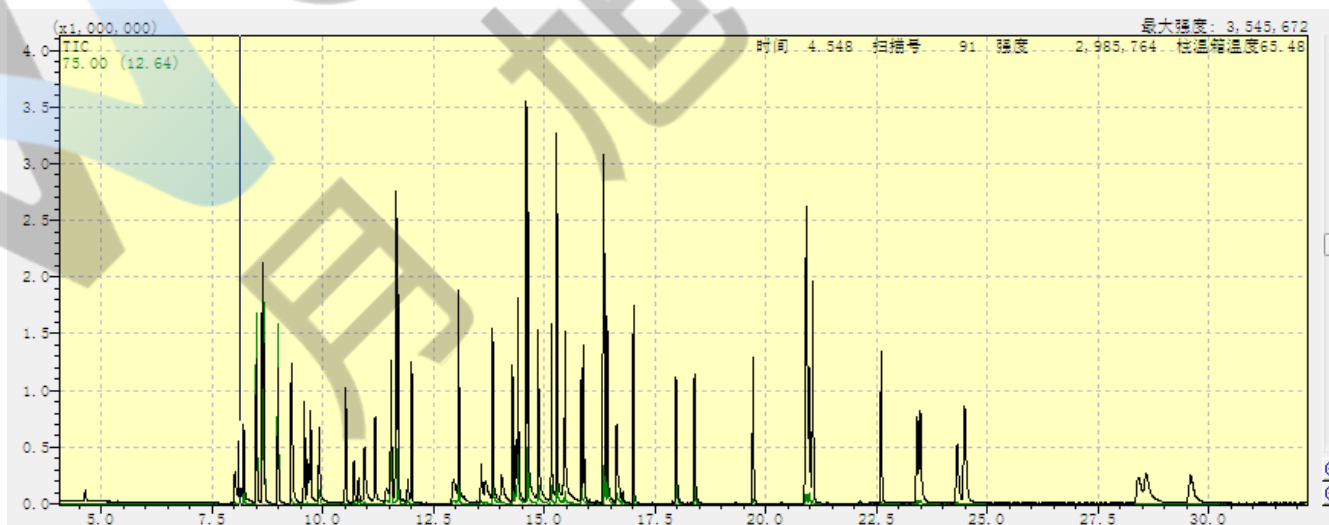


图 13: 5 ppm 标准溶液直接进样质谱图

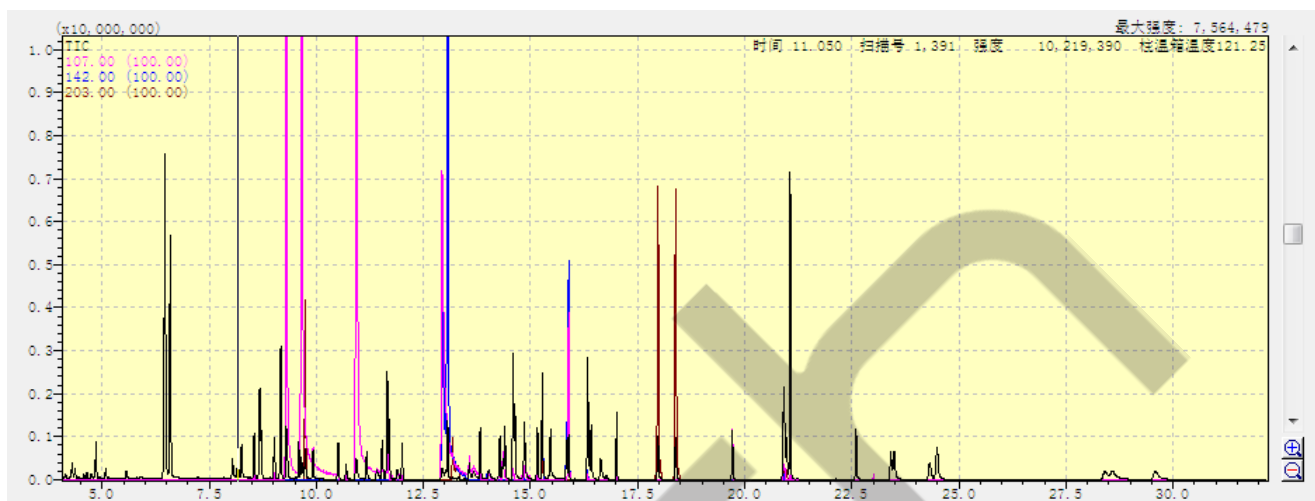


图 14:半挥发性有机物标准中间液 GPC 过柱后流出液的质谱图（第一次实验）

注：有机物标准中间液加入的体积和浓度：体积 500 μL ，浓度 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。本实验相当于考察 GPC 柱本身的净化后对 64 种 SOVC 目标物的回收率影响。

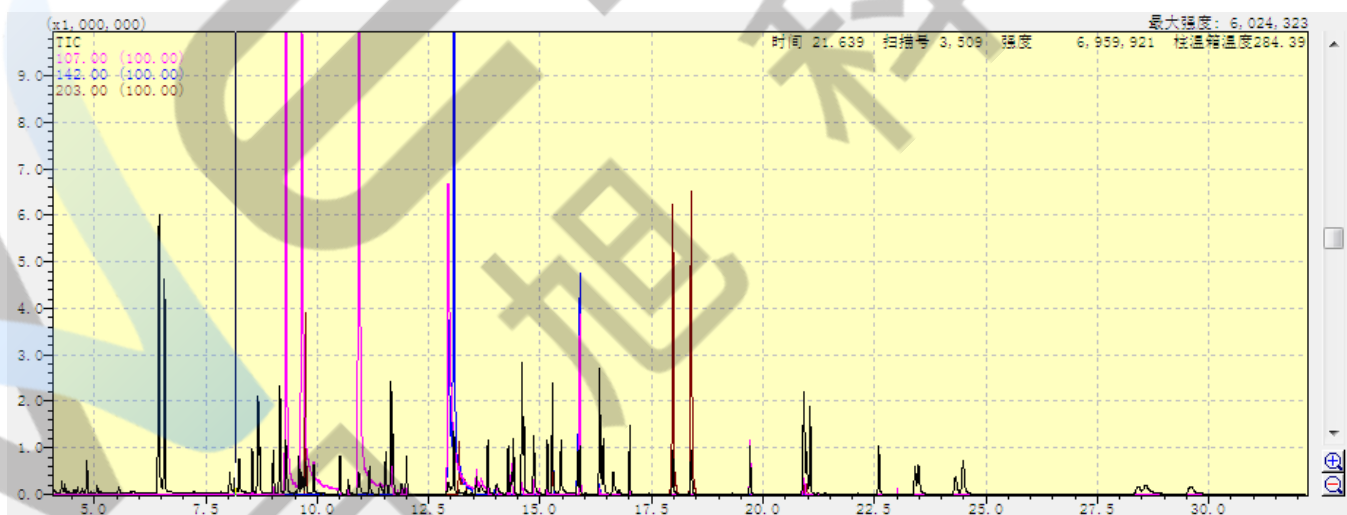


图 15:半挥发性有机物标准中间液 GPC 过柱后流出液的质谱图（第二次实验）

注：有机物标准中间液加入的体积和浓度：体积 500 μ L，浓度 100 μ g/
mL。本实验相当于考察 GPC 柱本身的净化后对 64 种 SOVC 目标物
的回收率影响。

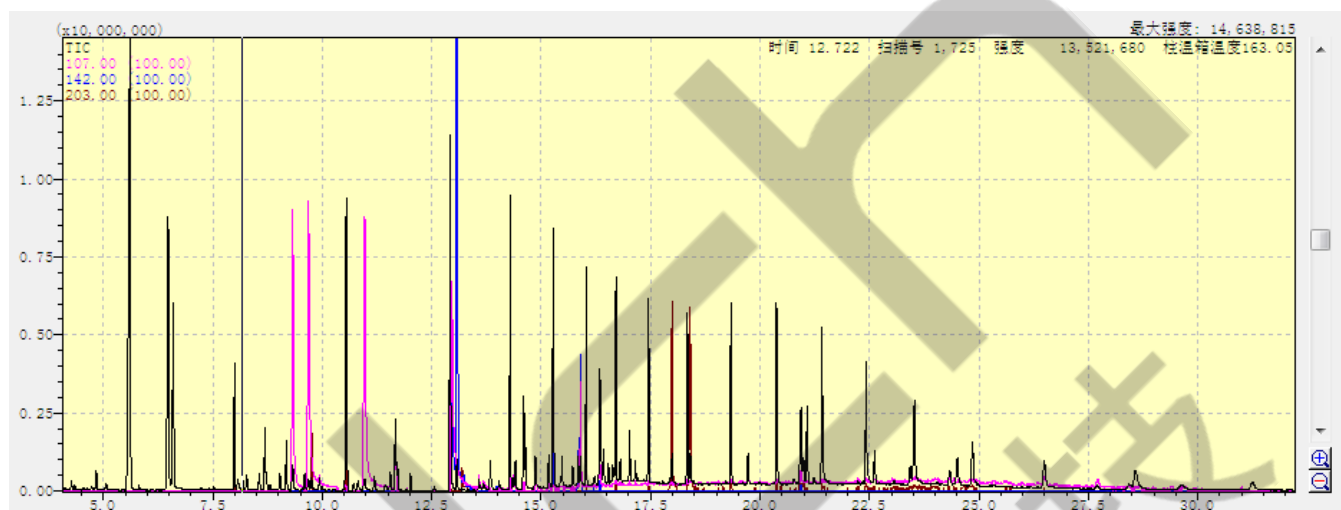


图 16：实际土壤样品加标后再提取、浓缩后过 GPC 柱的流出液的质谱图（第一次实验）

注：往实际样品的加入有机物标准中间液，体积和浓度：体积 500 μ L，
浓度 100 μ g/ mL）。本实验相当于实际土壤样品的加标回收率。

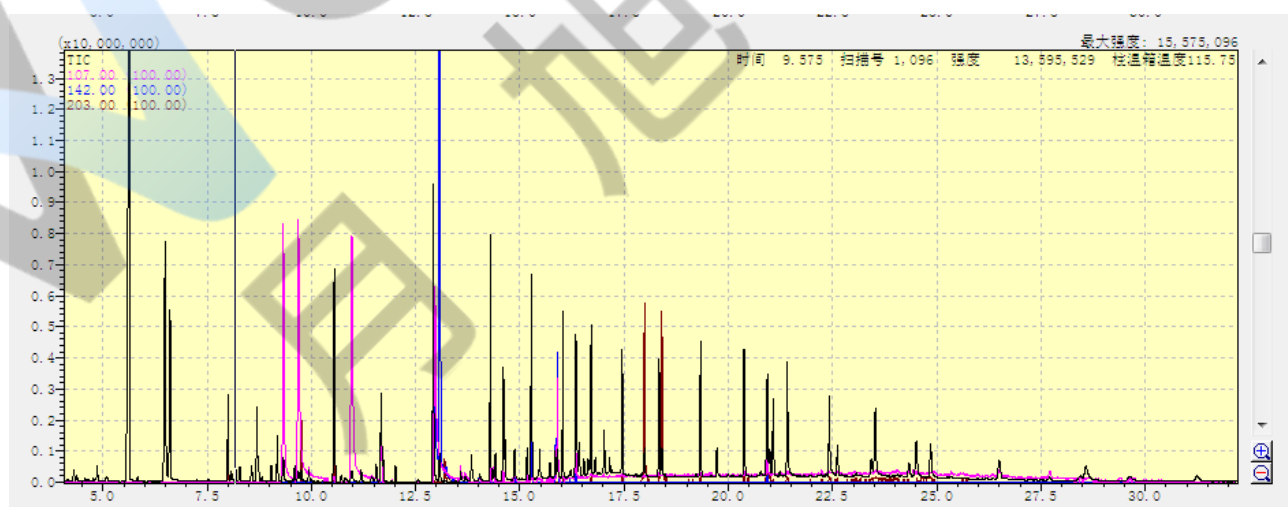


图 17：实际土壤样品加标后再提取、浓缩后过 GPC 柱的流出液的质谱图（第二次实验）。

注：往实际样品的加入有机物标准中间液，体积和浓度：体积 500 μL ，浓度 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）。本实验相当于实际土壤样品的加标回收率。

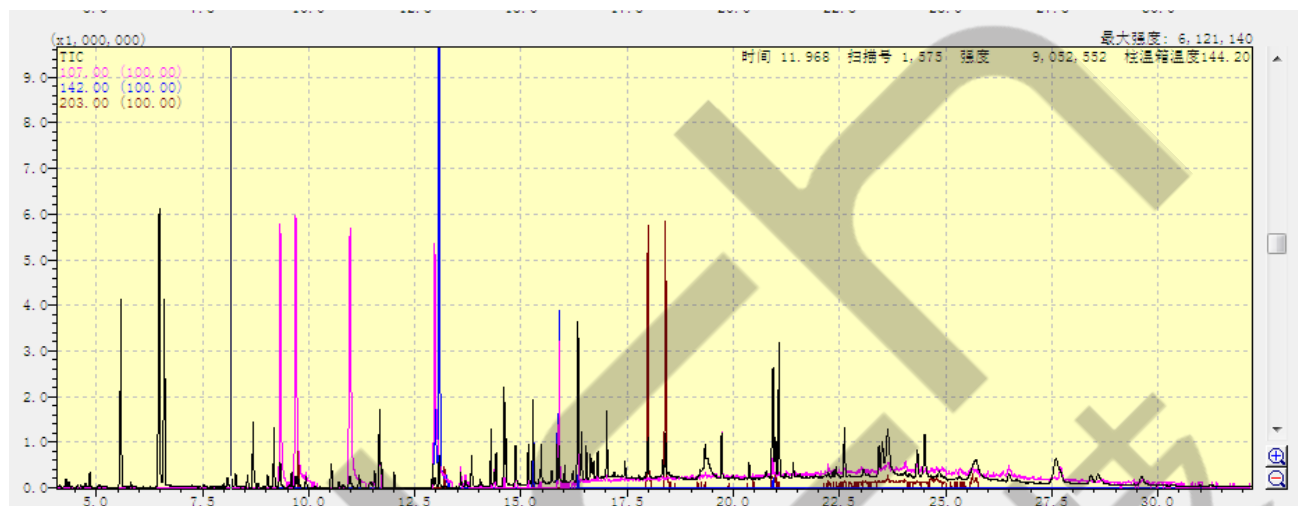


图 18：实际土壤样品加标后再提取、浓缩并换相后过 GPC 过柱的流出液的质谱图（第三次实验）

注：所有的前处理步骤均和图 16 和图 17 的步骤一样，只不过翻转振荡的时间缩短为 1 小时。往实际样品的加入有机物标准中间液，体积和浓度：体积 500 μL ，浓度 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。本实验相当于实际土壤样品的加标回收率，只不过将提取的时间缩短为 1 小时。

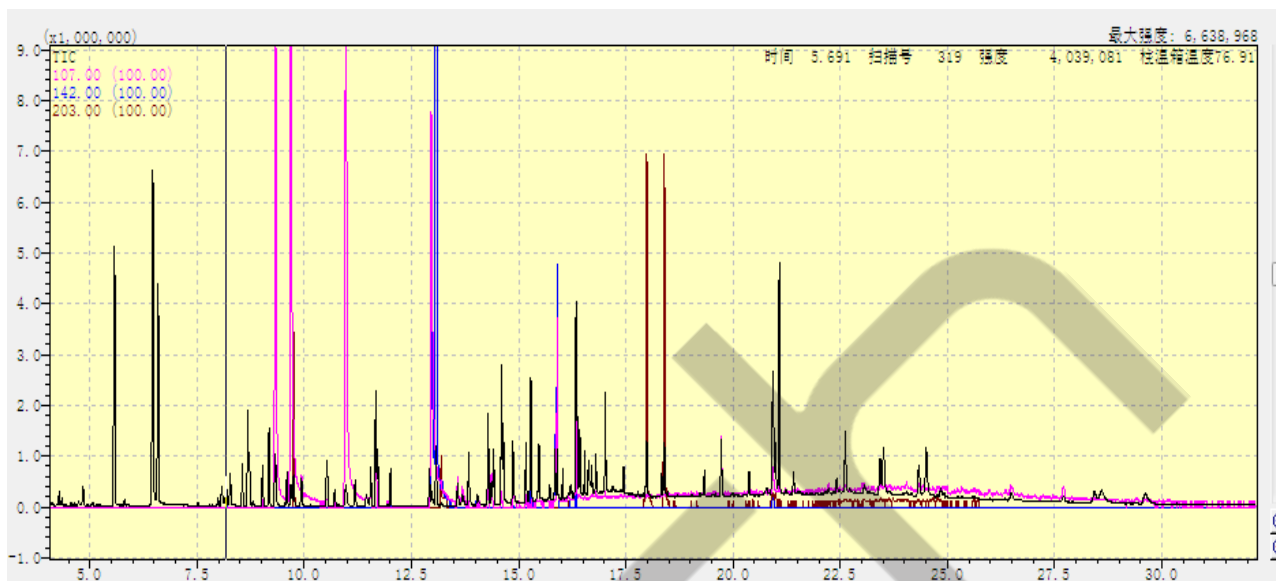


图 19: 实际土壤样品先提取、浓缩并换相后再加标过 GPC 柱的流出液的质谱图

注: 具体操作步骤为实际土壤样品先翻转振荡提取, 然后浓缩并换相, 再加标后过 GPC 色谱柱净化。有机物标准中间液加入的体积和浓度: 体积 500 μL , 浓度 100 $\mu\text{g/mL}$ 。本实验相当于对土壤空白基质进行加标, 目的是为了考察提取这一步是否会造成 64 种 SOVC 目标物损失。

表 1: 加标回收率结果

注: 限于篇幅原因, 本次实验回收率结果仅将实际样品直接加标后提取, 浓缩并换相, 再过 GPC 色谱柱净化后的回收率结果放上去。如果对更多的实验结果感兴趣, 请咨询月旭科技技术服务热线:

400-810-6969

名称	实际土壤样品加标 5 ppm 后再提取、浓缩并换相后 过 GPC 柱净化后回收率 结果（第一次实验）	实际土壤样品加标 5 ppm 后再提取、浓缩并换相后 过 GPC 柱净化后回收率 结果（第二次实验）
	回收率（%）	回收率（%）
二氯乙醚	87.16	81.46
苯酚	108.31	96.80
2-氯苯酚	108.05	94.86
1,3-二氯苯	71.77	70.06
1,4-二氯苯	72.89	69.94
1,2-二氯苯	74.57	71.40
二氯异丙醚	114.15	100.82
2-甲酚	111.78	96.69
六氯乙烷	83.74	81.15
N-亚硝基二丙胺	108.64	96.87
4-甲酚	112.51	95.35
硝基苯	83.54	95.12
异氟尔酮	123.74	106.68
2-硝基苯酚	70.39	64.41
2,4-二甲基苯酚	77.08	71.73
双(2-氯乙氧基)甲烷	96.14	84.23
1,2,4-三氯苯	83.58	73.61
2,4-二氯酚	56.37	46.78
萘	70.63	64.80
六氯丁二烯	83.86	72.10
4-氯苯胺	76.56	68.08
2-甲基萘	92.33	85.62
4-氯-3-甲酚	74.54	70.63
六氯环戊二烯	#VALUE!	#VALUE!
2,4,6-三氯苯酚	27.21	20.46
2-氯萘	86.60	78.77
2,4,5-三氯苯酚	40.55	39.15
2-硝基苯胺	55.22	41.93
邻苯二甲酸二甲酯	161.22	123.47
萘烯	81.66	72.19
2,6-二硝基甲苯	48.39	43.85
萘	86.55	77.67
3-硝基苯胺	48.59	35.83
二苯并呋喃	84.57	72.88
2,4-二硝基苯酚	#VALUE!	#VALUE!
2,4-二硝基甲苯	46.26	41.92
邻苯二甲酸二乙酯	96.90	85.50
芴	112.25	94.04

4-氯二苯醚	127.75	96.74
4-硝基苯酚	34.25	26.46
偶氮苯	93.69	81.61
4,6-二硝基邻甲酚	108.36	97.91
4-硝基苯胺	10.44	24.26
4-溴联苯醚	112.77	91.38
六氯苯	110.18	88.61
五氯酚	#VALUE!	#VALUE!
菲	86.12	74.09
蒽	81.40	70.32
咔唑	71.63	63.63
邻苯二甲酸二丁酯	99.30	77.37
荧蒽	89.03	76.13
芘	113.81	92.10
邻苯二甲酸丁苄酯	118.29	92.74
苯并(a)蒽	123.18	97.30
邻苯二甲酸双(2-乙基己基)酯	78.36	61.44
屈	119.69	92.69
邻苯二甲酸二辛酯	106.71	80.43
苯并(b)荧蒽	109.59	83.64
苯并(k)荧蒽	118.59	84.77
苯并(a)芘	89.86	73.45
苯并(1,2,3-cd)芘	55.04	48.45
苯并(a,h)蒽	62.25	54.85
苯并(ghi)荧蒽	82.45	73.31

10、项目所需仪器和耗材

序号	名称	规格	货号
1	月旭 GPC 凝胶色谱仪	Sail 1000。包括：50ml 高压输液泵（316L，25Mpa，PCTFE） 分析紫外双波长检测器 7725i 进样阀 5ml 定量环 [EasyChrom1000]色谱软件 溶剂托盘 安装工具包	-
2	月旭 Bio-Beads	25×400 mm	00823-00002

	S-X3 凝胶色谱柱		
3	64 种 SVOC 标准储备液 (HJ 834-2017)	1mL	CDGG-110115-02, 购于上海安谱
4	6 种内标标准溶液	1mL	CDGG-110450-02, 购于上海安谱
5	旋转蒸发仪	上海亚荣旋转蒸发器 0.5-2 升	RE-52AA
6	电子天平	最大称量(g): 120, 分度值(g): 0.0001	FR124CN
7	翻转振荡器		
8	自动进样小瓶	2ml 透明短螺纹广口样品瓶 带书写处 11.6*32mm 100 只/盒	00821-40927
		预切口红色特氟龙/白色硅胶隔垫, 9mm 蓝色短螺纹开口, 美国进口一体式盖垫, 100 套/包	00821-53951
9	玻璃瓶: 具有硅橡胶-聚四氟乙烯衬垫螺旋盖	250 ml	00821-21951
10	微量取样针	Hamilton 701SNR 10ul SYR (22s/2"/3)	80365
11	微量取样针	Hamilton 750SNR 500ul SYR (22/2"/3)	80865
12	微量取样针	Hamilton 1001 LTN 1mL Syr(22/51/2)	81317
13	旋蒸瓶	250ml	RE-52AA-1
14	旋蒸瓶	1000ml	RE-52AA-2
15	玻璃纤维滤纸	Whatman 玻璃纤维滤纸 934-AH 11CM*1.5um 100/PK	1827-110
16	量筒	2L	00821-80013
17	短颈玻璃短标三角漏斗	150mm 加厚	00821-80017
18	玻璃吸管	5ml	00821-80018
19	瓶口移液器	10-60ml	00835-00105
20	棕色容量瓶	10ml	00835-10010
21	棕色容量瓶	20ml	00835-10021
22	进样针	Hamilton 1005 LTN 5mL Syr(22/51/3)	81516
23	烧杯	50ml	00821-80019
24	浓缩管	标配 10ml, 19#磨口	00821-80020
25	乙酸乙酯	农残级, 1L	E116140-1L

26	丙酮	农残级	-
27	二氯甲烷	农残级, 4L	D116154-4L
28	环己烷	农残级, 500ml	C100586-500ml
29	无水硫酸钠	分析纯, 500g	S112268-500g
30	玉米油	纯品型	GBW(E)100124, 北京万佳首化生物有限公司
31	邻苯二甲酸二(2-二乙基己基)酯	纯品型	117-81-7, 北京万佳首化生物有限公司
32	甲氧滴滴涕	纯品型	72-43-5, 北京万佳首化生物有限公司
33	茚	纯品型	198-55-0, 北京万佳首化生物有限公司
34	硫磺	纯品型	7704-34-9, 北京万佳首化生物有限公司