

HJ 834-2017 土壤和沉积物 半挥发性有机物的测定

气相色谱质谱法

简介

半挥发性有机物是一大类较挥发性有机物挥发性较慢的有机物，它们更容易在水、土壤、空气、生物等介质中迁移转化，长期存在于水、土壤中，通过生物富集而危害人体健康。其环境归宿通常是土壤和沉积物。这类有机物的共性是脂溶性、易溶于有机溶剂，但也有极性较强的微溶于水（如苯胺、脂类、醛酮类等）。通常，有机氯农药、有机磷农药、其他除草剂、多环芳烃、酞酸酯类、多氯联苯类、苯胺类、酚类、硝基苯类等有机物都可归入这类有机物范围内。

中国环境保护标准 HJ 834-2017 规定了土壤和沉积物挥发性有机物的测定气质联用方法。该标准适用于土壤和沉积物中 64 种半挥发性有机物的测定。本文使用

FULI-CHROMATEC Crystal 9000GC/MS 测定土壤和沉积物中 64 种半挥发性有机物。参考 HJ 834-2017 标准处理样品，从半挥发性有机物的线性，重现性，灵敏度，表明该仪器配置具有优异的检测性能，完全可以满足方法要求。



图 1 FULI-CHROMATEC Crystal 9000GC/MS 外观图

仪器条件

仪器：FULI-CHROMATEC Crystal 9000 GC/MS（浙江福立分析仪器股份有限公司）

色谱柱：DB-5MS，长 30m，内径 0.25mm，膜厚 0.25 μ m，固定相 5% 苯基-95% 二甲基聚硅氧烷。

气相色谱条件

进样口：300℃，不分流。

进样量：1.0μl，柱流量 1.0ml/min（恒流）。

柱箱温度：45℃（2min）→20℃/min→265℃→6℃/min→285℃→10℃/min→320℃（4min）。

柱流量：1.0ml/min

进样量：1.0μl

质谱条件

电子轰击源：EI

扫描方式：全扫描或选择离子扫描（SCAN/SIM）

扫描范围：35~450amu

离子源温度：280℃

传输线温度：280℃

离子能量：70eV

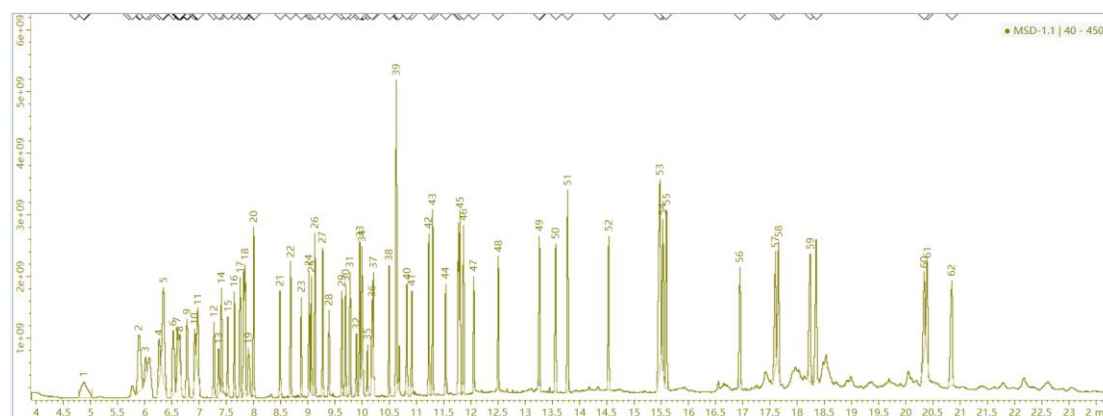
溶剂延迟：3.9min

校准曲线的绘制

取 6 个 1ml 样品瓶，配置浓度为 0.2 mg/L、0.5 mg/L、1.0 mg/L、5.0 mg/L、10.0 mg/L，添加的内标浓度为 1.0 mg/L。

结果

- 1、根据仪器的运行条件，得到 20 mg/L 64 种半挥发性有机物在 SCAN 模式下的总离子流图，如图 2 所示。

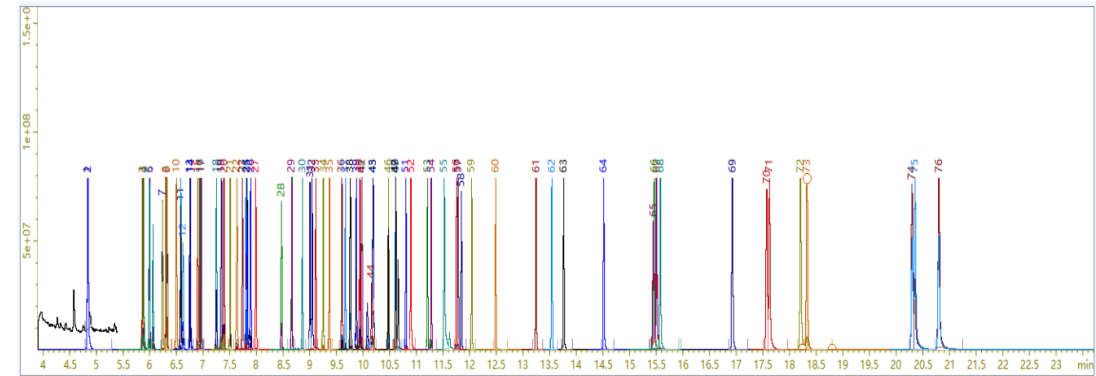


1-2-氟酚;N-亚硝基二甲胺; 2-苯酚-d6;苯酚; 3-双(2-氯乙基)醚;2-氯苯酚; 4-1, 3 二氯苯; 5-1, 4 二氯苯; 6-1, 2 二氯苯; 7-2-甲基苯酚; 8-二(2-氯异丙基)醚; 9-4-甲基苯酚,N-亚硝基二正丙胺; 10-六氯乙烷;硝基苯-d5; 11-硝基苯; 12-异佛尔酮; 13-2-硝基苯酚; 14-2, 4-二甲基苯酚; 15-二(2-氯乙氧基)甲烷; 16-2,4-二氯苯酚; 17-1,2,4-三氯苯; 18-萘; 19-4-氯苯胺; 20-六氯丁二烯; 21-4-氯-3-甲基苯酚; 22-2-甲基萘; 23-六氯环戊二烯; 24-2,4,6-三氯苯酚; 25-2,4,5 三氯苯酚; 26-2-氟联苯; 27-2-氯萘; 28-2-硝基苯胺; 29-邻苯二甲酸二甲酯; 30-2,6-二硝基甲苯; 31-萘烯; 32-3-硝基苯胺; 33-2,4-二硝基苯酚; 34-萘; 35-4-硝基苯酚; 36-2,4-二硝基甲苯; 37-二苯并呋喃; 38-邻苯二甲酸二乙酯; 39-苄基4-氯苯基苯基醚;4-硝基苯胺 4,6-二硝基-2-甲基苯酚; 40-偶氮苯; 41-2,4,6-三溴苯酚; 42-4-溴二苯基醚; 43-六氯苯; 44-五氯苯酚; 45-菲; 46-蒽; 47-咪唑; 48-邻苯二甲酸二正丁酯; 49-蒽; 50-苣; 51-4,4"-三联苯-d14; 52-邻苯二甲酸丁基苯基酯; 53-蒎; 54-苯并[a]蒽; 55-邻苯二甲酸二(2-二乙基己基)酯; 56-邻苯二甲酸二正辛酯; 57-苯并[b]蒽; 58-苯并[k]蒽; 59-苯并[a]苣; 60-苣并[1,2,3-cd]

苊; 61-二苯并(a,h)蒽; 62-苯并[g,h,j]苊;

图 2 20 mg/L 64 种半挥发性有机物在 SCAN 模式下的总离子流图

2、根据仪器的运行条件，得到 5.0 mg/L 64 种半挥发性有机物的 SIM 图，如图 3 所示。



1-N-亚硝基二甲胺;2-2-氯酚;3-苯酚-d6;4-苯酚;5-2-氯苯酚;6-双(2-氯乙基)醚;7-1, 3 二氯苯;8-1, 4 二氯苯 d4;9-1, 4 二氯苯;10-1, 2 二氯苯;11-2-甲基苯酚;12-二(2-氯异丙基)醚;13-4-甲基苯酚;14-N-亚硝基二正丙胺;15-六氯乙烷;16-硝基苯-d5;17-硝基苯;18-异佛尔酮;19-2-硝基苯酚;20-2, 4-二甲苯酚;21-二(2-氯乙氧基)甲烷;22-2,4-二氯苯酚;23-1,2,4-三氯苯;24-萘-d8;25-萘;26-4-氯苯胺;27-六氯丁二烯;28-4-氯-3-甲基苯酚;29-2-甲基萘;30-六氯环戊二烯;31-2,4,6-三氯苯酚;32-2,4,5 三氯苯酚;33-2-氟联苯;34-2-氯萘;35-2-硝基苯胺;36-邻苯二甲酸二甲酯;37-2,6-二硝基甲苯;38-萘烯;39-3-硝基苯胺;40-萘-d10;41-2,4-二硝基苯酚;42-萘;43-2,4-二硝基甲苯;44-二苯并呋喃;45-4-硝基苯酚;46-邻苯二甲酸二乙酯;47-芴; 48-4,6-二硝基-2-甲基苯酚; 49-4-氯苯基苯基醚;50-4-硝基苯胺 51-偶氮苯;52-2,4,6-三溴苯酚;53-4-溴二苯基醚;54-六氯苯;55-五氯苯酚;56-菲-d10;57-菲; 58-噁; 59-呋唑; 60-邻苯二甲酸二正丁酯;61-蒽;62-苊;63-4,4"-三联苯-d14;64-邻苯二甲酸丁基苯基酯;65-蒎;66-蒎-d12;67-苯并(a)蒽; 68-邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯;69-邻苯二甲酸二正辛酯;70-苯并[b]蒽;71-苯并[k]蒽;72-苯并[a]苊;73-苊-d12;74-茚并[1,2,3-cd]苊;75-苯并[g,h,j]苊;76-二苯并(a,h)蒽

图 3 5.0 mg/L 64 种半挥发性有机物的 SIM 图

3、根据仪器的运行条件，5.0 mg/L 半挥发性有机物标准溶液重复测定 6 次的谱图叠加，如图 4 所示。

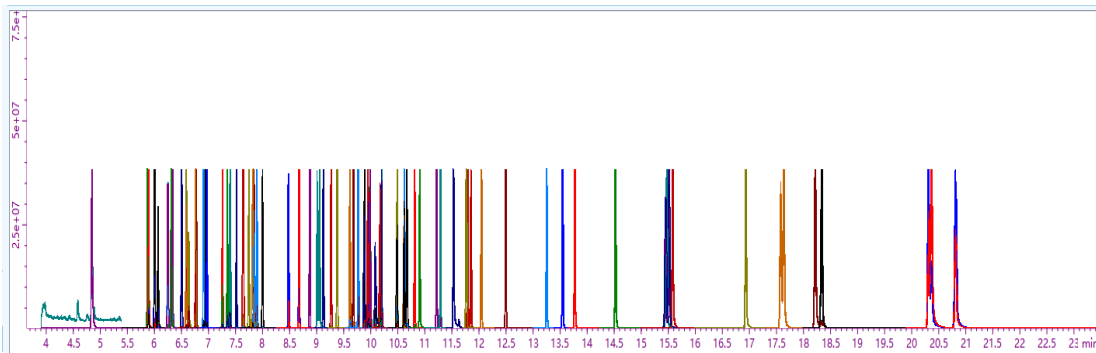


图 4 5.0ppm 半挥发性有机物标准溶液重复测定 6 次的谱图叠加

4、使用校准溶液依次进样，得到各组分的出峰顺序，标准曲线和线性回归系数如下表 1 所示。

表 1 各组分出峰顺序，标准曲线和线性回归系数

序号	目标化合物	保留时间(min)	线性方程
1	2-氟酚	4.841	$Y = 1.256e-02 \cdot X - 8.784e-05$
2	N-亚硝基二甲胺	4.843	$Y = 1.092e+00 \cdot X - 5.094e-03$
3	苯酚-d6	5.874	$Y = 9.157e-01 \cdot X - 3.752e-03$
4	苯酚	5.887	$Y = 1.221e+00 \cdot X - 5.445e-03$
5	双(2-氯乙基)醚	6.0	$Y = 1.285e+00 \cdot X - 3.382e-03$
6	2-氯苯酚	6.001	$Y = 1.085e+00 \cdot X - 2.957e-03$
7	1, 3 二氯苯	6.247	$Y = 1.310e+00 \cdot X - 3.234e-03$
8	1, 4 二氯苯	6.331	$Y = 1.751e+00 \cdot X + 7.308e-03$
9	1, 2 二氯苯	6.506	$Y = 1.461e+00 \cdot X - 1.748e-03$
10	2-甲基苯酚	6.589	$Y = 2.825e-01 \cdot X - 3.275e-04$
11	二(2-氯异丙基)醚	6.63	$Y = 1.414e+00 \cdot X - 6.028e-03$
12	4-甲基苯酚	6.76	$Y = 1.715e+00 \cdot X - 8.665e-03$
13	N-亚硝基二正丙胺	6.768	$Y = 2.150e-01 \cdot X - 8.454e-04$
14	六氯乙烷	6.906	$Y = 5.719e-01 \cdot X - 2.153e-03$
15	硝基苯-d5	6.948	$Y = 1.037e+00 \cdot X - 6.373e-03$
16	硝基苯	6.967	$Y = 1.239e+00 \cdot X - 7.689e-03$
17	异佛尔酮	7.254	$Y = 1.400e+00 \cdot X - 7.011e-03$
18	2-硝基苯酚	7.349	$Y = 3.919e-01 \cdot X - 2.665e-03$
19	2, 4-二甲基苯酚	7.4	$Y = 1.288e+00 \cdot X - 6.578e-03$
20	二(2-氯乙氧基)甲烷	7.514	$Y = 1.329e+00 \cdot X - 3.732e-03$
21	2,4-二氯苯酚	7.634	$Y = 9.760e-01 \cdot X - 5.782e-03$
22	1,2,4-三氯苯	7.739	$Y = 3.640e-01 \cdot X - 4.192e-04$
23	萘	7.838	$Y = 2.167e+00 \cdot X + 2.460e-03$
24	4-氯苯胺	7.891	$Y = 1.100e+00 \cdot X - 5.915e-03$
25	六氯丁二烯	7.996	$Y = 4.990e-01 \cdot X - 8.630e-04$
26	4-氯-3-甲基苯酚	8.472	$Y = 1.231e+00 \cdot X - 8.371e-03$
27	2-甲基萘	8.672	$Y = 2.779e+00 \cdot X - 8.724e-03$
28	六氯环戊二烯	8.872	$Y = 1.523e-01 \cdot X - 1.582e-03$
29	2,4,6-三氯苯酚	9.007	$Y = 4.835e-01 \cdot X - 4.165e-03$
30	2,4,5 三氯苯酚	9.049	$Y = 5.608e-01 \cdot X - 5.453e-03$
31	2-氟联苯	9.12	$Y = 1.458e+00 \cdot X - 5.079e-03$
32	2-氯萘	9.263	$Y = 1.032e+00 \cdot X - 3.690e-03$
33	2-硝基苯胺	9.374	$Y = 3.266e-01 \cdot X - 2.790e-03$
34	邻苯二甲酸二甲酯	9.612	$Y = 9.713e-01 \cdot X - 4.030e-03$
35	2,6-二硝基甲苯	9.674	$Y = 3.069e-01 \cdot X - 2.893e-03$
36	蒎烯	9.763	$Y = 1.163e+00 \cdot X - 5.206e-03$

37	3-硝基苯胺	9.876	$Y = 3.802e-01 \cdot X - 3.159e-03$
38	2,4-二硝基苯酚	9.982	$Y = 8.111e-01 \cdot X - 1.554e-03$
39	茈	9.984	$Y = 9.765e-01 \cdot X - 2.836e-03$
40	4-硝基苯酚	10.074	$Y = 2.023e-01 \cdot X + 9.758e-04$
41	2, 4-二硝基甲苯	10.163	$Y = 4.183e-01 \cdot X - 2.877e-03$
42	二苯并呋喃	10.193	$Y = 1.397e+00 \cdot X - 1.695e-03$
43	邻苯二甲酸二乙酯	10.481	$Y = 9.097e-01 \cdot X - 4.574e-03$
44	芴	10.607	$Y = 1.218e+00 \cdot X - 4.225e-03$
45	4-氯苯基苯基醚	10.612	$Y = 8.988e-01 \cdot X - 3.428e-03$
46	4-硝基苯胺	10.617	$Y = 4.996e-01 \cdot X - 4.638e-03$
47	4,6-二硝基-2-甲基苯酚	10.619	$Y = 9.515e-02 \cdot X - 2.089e-04$
48	偶氮苯	10.807	$Y = 1.064e+00 \cdot X - 6.669e-03$
49	2,4,6-三溴苯酚	10.902	$Y = 2.260e-01 \cdot X - 2.416e-03$
50	4-溴二苯基醚	11.212	$Y = 8.455e-01 \cdot X - 3.311e-03$
51	六氯苯	11.283	$Y = 1.251e+00 \cdot X - 4.266e-03$
52	五氯苯酚	11.526	$Y = 1.320e-01 \cdot X - 1.582e-03$
53	菲	11.787	$Y = 2.887e+00 \cdot X + 6.786e-03$
54	蒽	11.849	$Y = 2.852e+00 \cdot X - 6.964e-03$
55	咪唑	12.04	$Y = 2.534e+00 \cdot X - 9.439e-03$
56	邻苯二甲酸二正丁酯	12.492	$Y = 2.043e+00 \cdot X - 1.206e-02$
57	荧蒽	13.248	$Y = 3.285e+00 \cdot X - 1.350e-02$
58	芘	13.541	$Y = 1.509e+00 \cdot X - 2.889e-03$
59	4,4"-三联苯-d14	13.765	$Y = 1.196e+00 \cdot X - 3.826e-03$
60	邻苯二甲酸丁基苄基酯	14.517	$Y = 5.868e-01 \cdot X - 5.568e-03$
61	蒎	15.447	$Y = 1.708e+00 \cdot X - 3.256e-03$
62	苯并[a]蒽	15.513	$Y = 1.787e+00 \cdot X - 2.564e-03$
63	邻苯二甲酸二(2-二乙基己基)酯	15.58	$Y = 6.661e-01 \cdot X - 7.258e-03$
64	邻苯二甲酸二正辛酯	16.928	$Y = 7.460e-01 \cdot X - 8.494e-03$
65	苯并[b]荧蒽	17.577	$Y = 1.975e+00 \cdot X - 1.332e-02$
66	苯并[K]荧蒽	17.63	$Y = 2.550e+00 \cdot X - 1.473e-02$
67	苯并[a]芘	18.213	$Y = 1.784e+00 \cdot X - 1.291e-02$
68	茚并[1,2,3-cd]芘	20.356	$Y = 7.604e-01 \cdot X - 3.683e-03$
69	二苯并(a,h)蒽	20.358	$Y = 1.073e+00 \cdot X - 6.922e-03$
70	苯并[g,h,j]芘	20.807	$Y = 9.115e-01 \cdot X - 3.433e-03$

5、参照 HJ 168-2010《环境监测分析方法标准制修订技术导则》。检出限时采用空白加标，取样量为 20g 加标浓度为 0.5 mg/L，测定下限为 4 倍检出限。重现性使用浓度为 0.5 mg/L 和 10.0 mg/L 标准溶液得到的加标样品，连续测定六次得到相对标准偏差。

表 2. 各组分的检出限，测定下限和重现性结果

序号	目标化合物	保留时间 RSD%	峰面积 RSD%		结果 RSD%		检出限 μg/kg	测定下限 μg/kg
			0.5 mg/L	10 mg/L	0.5 mg/L	10 mg/L		
1	2-氟酚	0.049	3.1	3.4	2.7	1.4	2.1	8.4
2	N-亚硝基二甲胺	0.078	2.7	2.4	2.2	1.8	1.6	6.4
3	苯酚-d6	0.054	3.0	2.4	1.4	0.5	1	4
4	苯酚	0.085	3.0	2.5	1.5	0.8	1.1	4.4
5	双(2-氯乙基)醚	0.084	2.9	2.3	1.8	0.5	1.3	5.2
6	2-氯苯酚	0.084	3.0	2.6	1.6	0.6	1.1	4.4
7	1, 3 二氯苯	0.072	2.4	2.4	1.3	0.7	0.9	3.6
8	1, 4 二氯苯	0.069	2.1	2.3	1.6	0.6	1.2	4.8
9	1, 2 二氯苯	0.056	2.2	2.5	1.1	0.7	0.9	3.6
10	2-甲基苯酚	0.056	4.7	2.6	3.8	0.8	2.6	10.4
11	二(2-氯异丙基)醚	0.044	2.9	3.7	2.2	2.7	1.6	6.4
12	4-甲基苯酚	0.067	3.0	2.4	1.4	0.7	1.1	4.4
13	N-亚硝基二正丙胺	0.079	2.4	2.9	4	8.4	8.4	33.6
14	六氯乙烷	0.068	2.7	2.2	1.5	1	1.3	5.2
15	硝基苯-d5	0.069	3.6	1.8	1.8	2.5	1.7	6.8
16	硝基苯	0.062	3.8	1.7	1.9	1.4	1.9	7.6
17	异佛尔酮	0.065	3.8	1.5	2.1	1	1.6	6.4
18	2-硝基苯酚	0.069	3.7	1.8	1.9	2.2	1.9	7.6
19	2, 4-二甲基苯酚	0.044	3.8	2.4	2	1.3	1.4	5.6
20	二(2-氯乙氧基)甲烷	0.062	2.9	2.3	2.1	1.8	1.5	6
21	2,4-二氯苯酚	0.079	4.3	2.2	2.4	2.1	1.8	7.2
22	1,2,4-三氯苯	0.072	2.9	2.7	2.2	2.3	1.5	6
23	萘	0.049	2.5	2.3	2.1	2	1.5	6
24	4-氯苯胺	0.077	3.4	2.2	2	2.1	1.6	6.4
25	六氯丁二烯	0.048	2.4	1.8	1.6	1.6	1.2	4.8
26	4-氯-3-甲基苯酚	0.053	5.7	2.0	3.2	1.8	2.4	9.6
27	2-甲基萘	0.056	2.6	1.6	1.9	1.3	1.3	5.2
28	六氯环戊二烯	0.057	7.8	1.0	2.6	2.1	2	8
29	2,4,6-三氯苯酚	0.053	2.7	1.1	1.2	2.6	1.2	4.8
30	2,4,5 三氯苯酚	0.059	4.1	1.7	1.7	2.3	1.2	4.8
31	2-氟联苯	0.05	2.8	1.7	1.6	0.9	1.2	4.8
32	2-氯萘	0.051	2.8	2.0	1.7	0.7	1.2	4.8
33	2-硝基苯胺	0.053	4.4	1.4	1.8	3.1	1.6	6.4

34	邻苯二甲酸二甲酯	0.047	3.0	1.9	1.7	1.2	1.2	4.8
35	2,6-二硝基甲苯	0.065	4.5	1.3	2	2.8	1.5	6
36	茚烯	0.064	3.4	2.0	1.7	1	1.2	4.8
37	3-硝基苯胺	0.068	5.3	6.0	2.5	4	2.1	8.4
38	2,4-二硝基苯酚	0.041	2.6	3.3	2.3	1.5	7.4	29.6
39	茈	0.041	3.4	2.3	1.8	1.5	1.3	5.2
40	4-硝基苯酚	0.06	3.5	1.1	2	4.5	1.6	6.4
41	2, 4-二硝基甲苯	0.059	4.5	1.8	2.1	3.1	1.5	6
42	二苯并呋喃	0.041	3.2	1.6	2.7	1.4	2.1	8.4
43	邻苯二甲酸二乙酯	0.063	3.6	1.3	1.9	0.5	1.3	5.2
44	芴	0.056	3.6	1.7	2.1	0.9	1.5	6
45	4-氯苯基苯基醚	0.056	3.3	0.9	2.2	3.1	1.5	6
46	4-硝基苯胺	0.062	3.2	1.3	2.3	3.8	1.7	6.8
47	4,6-二硝基-2-甲基苯酚	0.038	3.7	0.9	1.3	0.9	1.2	4.8
48	偶氮苯	0.052	3.9	1.5	1.8	0.8	1.3	5.2
49	2,4,6-三溴苯酚	0.049	3.8	1.6	1.5	3.3	1.4	5.6
50	4-溴二苯基醚	0.05	3.7	1.7	1.7	1.7	1.2	4.8
51	六氯苯	0.049	3.5	0.9	1.6	1.1	1.1	4.4
52	五氯苯酚	0.043	3.8	1.9	0	4.9	0	0
53	菲	0.042	3.1	1.0	1.5	1.1	1.1	4.4
54	蒽	0.042	4.1	1.4	1.8	1.5	1.3	5.2
55	咔唑	0.045	3.0	1.2	0.9	1.4	0.6	2.4
56	邻苯二甲酸二正丁酯	0.042	3.5	1.2	1.1	1.5	0.8	3.2
57	荧蒽	0.04	4.0	1.2	1.5	1.4	1.1	4.4
58	芘	0.05	3.5	1.1	1.7	2	1.1	4.4
59	4,4"-三联苯-d14	0.054	3.1	1.2	1.7	2	1.1	4.4
60	邻苯二甲酸丁基苄基酯	0.046	4.7	1.4	0.9	2	0.8	3.2
61	蒎	0.049	5.6	2.1	1.7	0.8	1.2	4.8
62	苯并[a]蒽	0.03	5.7	2.6	1.4	1.2	1.1	4.4
63	邻苯二甲酸二(2-二乙基己基)酯	0.03	5.9	3.1	1.1	1.8	1.2	4.8
64	邻苯二甲酸二正辛酯	0.037	6.6	5.6	1.1	4	1.1	4.4
65	苯并[b]荧蒽	0.033	3.2	3.8	1.5	2.8	1	4
66	苯并[K]荧蒽	0.035	3.1	3.5	1.4	1.1	1	4
67	苯并[a]芘	0.036	3.0	3.9	1	1.7	0.7	2.8
68	茚并[1.2.3-cd]芘	0.084	2.8	2.4	2.2	1.4	2.4	9.6

69	二苯并(a,h)蒽	0.033	2.4	3.9	1.6	1.7	8.9	35.6
70	苯并[g,h,j]芘	0.039	4.3	4.1	3.3	2	2.2	8.8

小结

实验结果表明使用 FULI-CHROMATEC Crystal 9000 GC/MS 测定土壤中 64 种挥发性有机物很容易实现 HJ 834-2017 方法所设定的性能标准。本文建立的方法具有很好的准确度，精密度和检出限，该仪器配置具有优异的检测性能，完全可以满足方法需要。