

实验技术与方法

大体积全自动固相萃取-气相色谱-质谱法同时测定
饮用水中 43 种半挥发性有机物

梁素丹,陈剑刚,林丽玲,张艳,冯翠霞

(珠海市疾病预防控制中心,广东 珠海 519000)

摘要:目的 建立大体积全自动固相萃取-气相色谱-质谱(SPE-GC-MS)法同时测定饮用水中 43 种半挥发性有机物(SVOCs)。方法 1.0 L 饮用水样品经 HLB 固相萃取柱富集、净化后,分别以 2 ml 乙酸乙酯、4 ml 二氯甲烷洗脱,洗脱液氮吹浓缩至 0.5 ml,用乙酸乙酯定容至 1.0 ml,经 HP-5 ms UI 超高惰性毛细管柱(30 m×250 μm, 0.25 μm)分离,采用 GC-MS 的选择离子扫描模式(SIM)分析,以保留时间和特征离子定性,内标法定量。结果 43 种 SVOCs 均得到有效分离,方法的线性关系良好,相关系数 $r^2 \geq 0.995$,方法检出限为 0.000 13~0.008 2 μg/L,定量限为 0.000 42~0.027 μg/L,平均回收率为 70.0%~138%,精密密度为 0.3%~12.1%。应用该方法测定 16 份不同水质样品,结果共检出六氯苯、五氯硝基苯和萘等 10 种 SVOCs。结论 本方法灵敏、高效,适用于饮用水中多种 SVOCs 的同时检测,可为突发公共卫生事件提供依据。

关键词:气相色谱-质谱;饮用水;半挥发性有机物;全自动固相萃取

中图分类号:R155 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2019)06-0533-08

DOI:10.13590/j.cjfh.2019.06.006

**Simultaneous determination of 43 compounds of semi-volatile organic compounds
in drinking water by gas chromatography-mass spectrometry with automatic
bulk solid phase extraction**

LIANG Sudan, CHEN Jiangang, LIN Liling, ZHANG Yan, FENG Cuixia

(Zhuhai Center for Disease Control and Prevention, Guangdong Zhuhai 519000, China)

Abstract; Objective To establish a method for the simultaneous determination of 43 compounds of semi-volatile organic compounds (SVOCs) in drinking water by gas chromatography-mass spectrometry with automatic bulk solid phase extraction (SPE-GC-MS). **Methods** SVOCs in 1.0 L drinking water sample were enriched and purified by HLB solid phase extraction column, eluted by 2 ml ethyl acetate and 4 ml dichloromethane, purged and concentrated to 0.5 ml and volumed to 1.0 ml by ethyl acetate, separated by HP-5 ms ultra-inert capillary column (30 m×250 μm, 0.25 μm), and then analyzed by selective ion scanning mode (SIM) coupled with GC-MS. Qualitative analysis was performed by retention time and characteristic ions, and quantitative analysis was performed by the internal standard method. **Results** Forty-three compounds of SVOCs were effectively separated and showed good linear relationship ($r^2 \geq 0.995$). The detection limits and quantitative limits of the method were 0.000 13-0.008 2 μg/L and 0.000 42-0.027 μg/L. The recoveries and precisions were 70.0%-138% and 0.3%-12.1%. Sixteen samples of different water were determined by the method, and ten compounds of SVOCs such as hexachlorobenzene, pentachloronitrobenzene and naphthalene were detected. **Conclusion** The method was sensitive and efficient, it was suitable for simultaneous detection of SVOCs in drinking water and provide a basis for public health emergencies.

Key words: Gas chromatography-mass spectrometry; drinking water; semi-volatile organic compounds; bulk solid phase extraction

随着我国经济的快速发展,大量工业废弃物、
残留农药、生活垃圾及污水进入水体,导致水体有

机物污染成为当前人们重点关注的环境污染问题
之一。半挥发性有机物(SVOCs)是多环芳烃类、氯
苯类、硝基苯类和邻苯二甲酸酯类等化合物的统
称,大部分为内分泌干扰物(EDCs)具有致畸、致癌
和致突变的“三致”毒性作用,已有学者^[1-3]在生活
饮用水中检出多种 SVOCs,其中有 20 多种已被我国
生态环境部和美国环保部(EPA)列入优先监测的
有机污染物“黑名单”。

收稿日期:2019-10-28

基金项目:珠海市科技计划项目(20171009E030065)

作者简介:梁素丹 女 副主任技师 研究方向为水质和食品及工
作场所等毒物分析 E-mail:lsudan@126.com

通信作者:陈剑刚 男 主任技师 研究方向为水质和食品及工
作场所等毒物分析 E-mail:davidchenjg@sina.com

水中 SVOCs 含量低、种类复杂,各组分的理化性质相差较大,传统的检验方法多采用气相色谱法^[4-7],需要采用不同的有机溶剂进行样品前处理,然后选用电子捕获检测器(ECD)、火焰光度检测器(FPD)等不同的检测器分别测定,方法不统一且不具备定性确证能力,不能满足突发公共卫生事件涉及毒物多样性的快速筛查。而大体积全自动固相萃取(solid phase extraction, SPE)作为一种新型的样品前处理技术已广泛应用于水中痕量有机污染物的富集和浓缩,在很大程度上弥补了传统预处理方法的不足,与气相色谱-质谱联用技术相结合能更好地分离和检测有机物^[8-11]。本试验结合我国近年来水质污染状况,以多环芳烃、硝基苯类、有机氯和有机磷等 43 种 SVOCs 作为研究目标,参考美国 EPA 的方法^[12],在 GB/T 5750.8—2006《生活饮用水标准检验方法 有机物指标》附录 B^[4]的基础上,对仪器性能、内标回收率等进行了严格的质量控制(QC)和质量保证(QA),对固相萃取柱和仪器条件等进行方法学研究及探讨,建立了饮用水中多种 SVOCs 高通量的前处理技术和快速检测方法,结果准确可靠。

1 材料与方 法

1.1 主要仪器与试剂

7890A-5975C 气相色谱-质谱(GC-MS)联用仪、HP-5 ms UI 超高惰性毛细管色谱柱(30 m×250 μm, 0.25 μm)、超惰性不分流衬管(5190-2293)均购自美国 Agilent, ASPE 799 全自动固相萃取仪(日本 GL Sciences), OA-HeatTM 氮吹仪, HLB 固相萃取柱(200 mg/6 ml)、C₁₈固相萃取柱(500 mg/6 ml)均购自美国 Waters。

二氯甲烷为农残级,乙酸乙酯、甲醇均为色谱纯,盐酸溶液(6 mol/L),试验用纯水(干扰物的浓度低于方法中待测物的检出限),脱氯剂为抗坏血酸或硫代硫酸钠。

A 组标准品(30 种):敌敌畏、乐果、甲基对硫磷、马拉硫磷、对硫磷均购自农业部环境保护科研检测所,浓度均为 100 μg/ml,均溶于丙酮;毒死蜱、2,4,6-三氯酚均购自中国计量科学研究院,浓度均为 1 000 μg/ml,均溶于甲醇;16 种多环芳烃均购自美国 O2Si,浓度均为 2 000 mg/L,均溶于二氯甲烷-苯溶液(1:1, V/V)。硝基苯、1,2-二硝基苯、1,3-二硝基苯、1,4-二硝基苯、2,6-二硝基甲苯、2,3-二硝基甲苯、2,4-二硝基甲苯标准物质均购自美国 AccuStandard,纯度均大于 99%,分别称取一定量上述 7 种硝基苯标准物质,用甲醇溶解并配制成 1 000 μg/ml 标准储备液。分别吸取一定量的上述

标准储备液配成混合标准使用液 A,浓度为 6~30 μg/ml,溶剂为丙酮-甲醇混合液(4:1, V/V)。

B 组标准品(13 种):六六六、滴滴涕(DDT)等 8 种混合标准溶液(40~100 μg/ml),百菌清、七氯、甲氰菊酯、五氯硝基苯标准溶液(100 μg/ml)均溶于正己烷,六氯苯标准溶液(100 μg/ml)溶于异辛烷,均购自农业部环境保护科研检测所。分别吸取一定量的上述标准溶液配成混合标准使用液 B,浓度为 6~75 μg/ml,溶剂为正己烷-异辛烷(7:1, V/V)。

内标及标记物添加液:浓度均为 500 μg/ml,内标 M-525.2-IS 含 3 种化合物,分别为萘-D10、蒽-D12 和菲-D10;标准标记物 M-525.2-SS 含 3 种化合物,分别为 1,3 二甲基-2-硝基苯、萘-D12 和三苯基膦;内标及标记物均购自美国 AccuStandard。内标及标记物分别用甲醇稀释成浓度为 10 和 25 μg/ml 的使用液。

GC-MS 性能校准溶液:浓度为 500 μg/ml, M-525.2-TS 含 3 种化合物,分别为十氟三苯基膦(DFTPP)、异狄氏剂和 4,4'-DDT,均购自美国 AccuStandard。用二氯甲烷稀释成浓度为 5 μg/ml 的使用液。

1.2 方 法

1.2.1 标准曲线绘制

分别吸取混合标准使用液 A、B 以及标记物使用液(25 μg/ml)各 10、20、40、60、100 μl,加入内标使用液(10 μg/ml)40 μl,用乙酸乙酯准确定容至 1.0 ml,配成不同浓度的混合标准工作溶液,混匀,均含内标浓度为 0.40 μg/ml。吸取 1.0 μl 进样测定,分别以目标离子与内标物的峰面积比值对目标离子的浓度作图,绘制标准曲线。

1.2.2 采样及样品前处理

采样:应放水约 2 min 后,调节水流量至 500 ml/min,用棕色玻璃瓶采样,封好采样瓶。脱氯:样品送至实验室后,向 1 L 水样中加入约 100 mg 抗坏血酸,混合摇匀,用 6 mol/L 盐酸溶液将水样 pH 值调至小于 2,4 ℃ 保存。除杂质:如果有杂质,要经过 0.45 μm 的玻璃纤维滤膜过滤。所有样品应在采集后 24 h 内过 HLB 固相萃取柱进行富集,洗脱液浓缩后用乙酸乙酯定容至 1.0 ml,置于样品瓶 4 ℃ 以下避光保存,在 30 d 内完成分析。

样品前处理:量取 1 L 水样,加入 10 ml 甲醇,混匀,加入 400 ng 内标,立即混匀,水样以 15 ml/min 的速度通过预先活化好的 HLB 固相萃取柱(分别用 5 ml 二氯甲烷、10 ml 甲醇和 10 ml 纯水进行活化)。再用氮气干燥固相萃取柱 45 min,以完全除去水分。依次用 2 ml 乙酸乙酯、2 ml 二氯甲烷、2 ml 二氯甲

烷洗脱,每种溶剂洗脱时浸泡吸附剂 2 min,洗脱流速 0.5 ml/min,干燥 1 min。收集洗脱液后用氮气浓缩至约 0.5 ml,最后用乙酸乙酯定容至 1.0 ml,此时内标浓度为 0.4 μg/ml,定容液待上 GC-MS 测定。

1.2.3 仪器条件

色谱:色谱柱:HP-5 ms UI 超高惰性毛细管柱(30 m×250 μm,0.25 μm);柱温:程序升温,起始温度 45 ℃,保持 1 min;以 15 ℃/min 升至 135 ℃,保持 2 min;以 12 ℃/min 升至 195 ℃,保持 2 min;以

10 ℃/min 升至 245 ℃,保持 5 min;以 10 ℃/min 升至 325 ℃,保持 4 min。载气为氦气,恒流,1.0 ml/min,进样口温度为 280 ℃,进样方式为不分流进样,进样体积为 1 μl。

质谱:离子源:电子轰击离子源(EI),电子能量 70 eV,离子源温度为 230 ℃,四级杆温度为 150 ℃,传输线温度为 280 ℃。采集方式:全扫描(SCAN)方式,扫描质量范围 45~450 amu;选择离子扫描(SIM)方式,特征离子见表 1,溶剂延迟时间为 5 min。

表 1 SVOCs 的保留时间、特征离子和参比化合物

Table 1 Retention time, characteristic ions and reference compounds of SVOCs

序号	化合物	CAS	保留时间/min	特征离子	参比化合物
1	硝基苯	98-95-3	6.15	77 [*] ,123,65	A
2	萘	91-20-3	7.18	128 [*] ,129,127	A
3	敌敌畏	62-73-7	7.87	109 [*] ,185,79	A
4	2,4,6-三氯酚	88-06-2	9.46	196 [*] ,198,200	A
5	1,4-二硝基苯	100-25-4	10.63	75 [*] ,168,122	A
6	1,3-二硝基苯	99-65-0	10.95	76 [*] ,168,92	A
7	萘烯	208-96-8	10.95	152 [*] ,151,153	A
8	2,6-二硝基甲苯	606-20-2	11.08	165 [*] ,89,121	A
9	1,2-二硝基苯	528-29-0	11.23	168 [*] ,76,92	A
10	萘	83-32-9	11.39	152 [*] ,151,153	A
11	2,3-二硝基甲苯	602-01-7	11.95	165 [*] ,135,63	A
12	2,4-二硝基甲苯	121-14-2	12.04	165 [*] ,89,63	A
13	苄	86-73-7	12.67	166 [*] ,165,167	A
14	α-666	319-84-6	13.98	181 [*] ,219,111	B
15	六氯苯	118-74-1	14.13	284 [*] ,286,142	B
16	乐果	60-51-5	14.28	87 [*] ,93,125	B
17	γ-666(林丹)	608-73-1	14.71	181 [*] ,219,111	B
18	β-666	319-85-7	14.78	181 [*] ,219,111	B
19	五氯硝基苯	82-68-8	14.78	237 [*] ,249,214	B
20	菲	85-01-8	14.91	178 [*] ,179,176	B
21	萸	120-12-7	15.07	178 [*] ,179,176	B
22	δ-666	319-86-8	15.36	181 [*] ,219,111	B
23	百菌清	1897-45-6	15.49	266 [*] ,264,268	B
24	甲基对硫磷	298-00-0	16.39	109 [*] ,263,125	B
25	七氯	76-44-8	16.55	100 [*] ,272,274	B
26	马拉硫磷	121-75-5	17.45	125 [*] ,173,93	B
27	毒死蜱	2921-88-2	17.73	197 [*] ,97,199	B
28	对硫磷	311-45-5	17.76	109 [*] ,291,97	B
29	荧蒹	206-44-0	18.68	202 [*] ,101,100	B
30	芘	129-00-0	19.28	202 [*] ,101,100	B
31	p,p'-DDE	72-55-9	19.97	246 [*] ,318,176	B
32	p,p'-DDD	53-19-0	20.90	235 [*] ,237,165	B
33	o,p'-DDT	789-02-6	20.94	235 [*] ,237,165	B
34	p,p'-DDT	50-29-3	21.74	235 [*] ,237,165	B
35	苯并(a)萸	56-55-3	22.99	228 [*] ,226,229	C
36	蒽	218-01-9	23.14	228 [*] ,226,229	C
37	甲氧菊酯	39515-41-8	23.40	97 [*] ,181,125	C
38	苯并(b)荧蒹	205-99-2	27.96	252 [*] ,125,253	C
39	苯并(k)荧蒹	207-08-9	28.06	252 [*] ,253,125	C
40	苯并(a)芘	50-32-8	29.09	252 [*] ,253,125	C
41	茚并(1,2,3-cd)芘	193-39-5	32.25	276 [*] ,138,277	C
42	二苯并(a,h)萸	53-70-3	32.35	278 [*] ,139,279	C
43	苯并(g,h,i)芘	191-24-2	32.80	276 [*] ,138,277	C
a	1,3-二甲基-2-硝基苯	81-20-9	7.17	79 [*] ,134,106	A
b	三苯基膦	58079-51-9	22.24	326 [*] ,325,215	B
c	芘-D12	1520-96-3	29.29	264 [*] ,260,265	C
A	萘-D10	15067-26-2	11.34	164 [*] ,162,160	—
B	菲-D10	1517-22-2	14.84	188 [*] ,189,184	—
C	蒽-D12	1719-03-5	23.04	240 [*] ,236,241	—

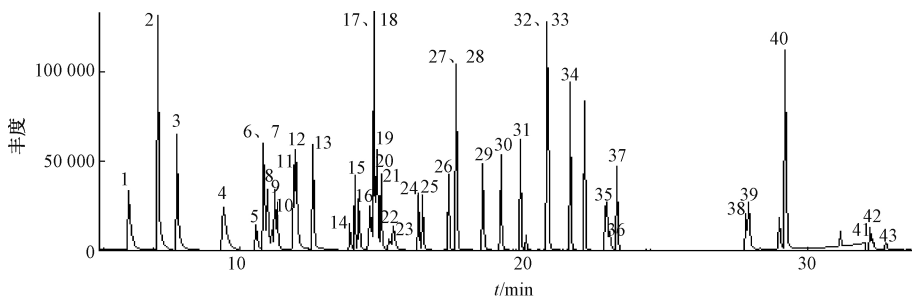
注: * 为定量离子;a,b,c 均为标记物;A,B,C 均为参比化合物;—表示无参比化合物

2 结果与分析

2.1 仪器条件选择

43种SVOCs总离子流图见图1,虽然硝基苯、萘和敌敌畏3个色谱峰稍微拖尾,但是综合考虑整体分离效果和分析时间,HP-5 ms UI超惰性毛细管色谱柱完全可以满足分离的要求。经试验发现,用普通的HP-5 ms毛细管色谱柱和衬管分离的非-D10色谱峰峰型严重拖尾(见图2a),影响积分的准确性,对以非-D10为内标的目标物准确定

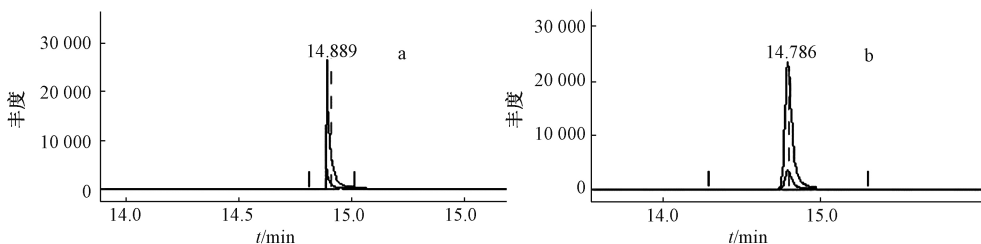
量有很大的影响。而用HP-5 ms UI超惰性毛细管色谱柱(30 m×250 μm, 0.25 μm)和超惰性玻璃衬管(5190-2293)对非-D10峰型有很大的改善(见图2b),化合物的定量结果更加准确。用SCAN方式对目标化合物进行分析得到质谱图,选择具有结构特征的碎片,并考察其丰度比得到相应的特征离子,各目标化合物的保留时间、特征离子和参比化合物见表1。



注:1~43对应表1中相应化合物

图1 43种SVOCs混合标准溶液的TIC图

Figure 1 TIC chart of 43 SVOCs mixed standard solutions



注:a为用普通HP-5 ms毛细管色谱柱和衬管分离的色谱图;b为用HP-5 ms UI超惰性毛细管色谱柱和超惰性玻璃衬管分离的色谱图

图2 不同质谱条件下非-D10色谱峰的比较

Figure 2 Comparison of phenanthrene-D10 chromatographic peaks under different mass spectrometric conditions

2.2 净化柱的选择以及上样后的干燥时间

通过对C₁₈固相萃取柱与HLB固相萃取柱的净化效果进行比较,发现C₁₈柱对强极性化合物如硝基苯类和敌敌畏的萃取效率极差,回收率只有10%~40%。同时固相萃取柱洗脱前的充分干燥十分重要,水分的存在直接影响分析物的洗脱效果。经试验,最终选择HLB固相萃取小柱(200 mg/6 ml),干燥时间为45 min。

2.3 有机改进剂的选择

有机改进剂的添加会使柱填料键合相表面含有一定浓度的有机溶剂薄层,从而改善强憎水组分在柱填料表面的吸附能力,同时,有机改进剂还可以增加非极性有机物在水溶液中的溶解度,减少其在容器壁上的吸附,能够大幅度提高物质的回收率。而低毒的甲醇作为改进剂已被广泛应用^[4,8-9]。试验在装有1.0 L空白水样的样品瓶中分别加入5、10和15 ml甲醇,再添加中浓度加标水平的标准溶液,比较改进剂加入量对SVOCs回收率的影响,结

果发现加入10和15 ml甲醇的回收率没有明显区别,其六氯苯、苯并(k)荧蒽和苯并(a)芘等化合物回收率从加入5 ml甲醇改进剂时的60%增加到80%左右,所以选择改进剂加入量为10 ml。

2.4 洗脱剂的选择

不少学者比较了正己烷、丙酮、甲醇、二氯甲烷和乙酸乙酯对已富集SVOCs的色谱柱的洗脱效果,研究表明乙酸乙酯-二氯甲烷混合溶液洗脱效果最好^[8-9]。本试验比较了洗脱液中乙酸乙酯和二氯甲烷的比例,结果表明:采用乙酸乙酯-二氯甲烷混合溶液(1:2, V/V)时效果最好,尤其对苯并(b)荧蒽、苯并(k)荧蒽、茚并(1,2,3-cd)芘等多环芳烃组分的回收率影响最大,回收率在73.0%~118%之间,满足检测要求。

2.5 方法的线性方程、检出限、定量限、回收率和精密度

为了消除干扰以及更准确反映目标化合物与响应值间的对应关系,本试验采用内标法,用标准

工作曲线中目标化合物定量离子的峰面积与相应的内标物定量离子的峰面积之比对目标化合物的浓度进行线性回归。结果表明,43 种 SVOCs 线性关系良好,相关系数(r^2)均 ≥ 0.995 。用最低浓度

混合标准工作溶液跨 4 d 检测,按 3 倍信噪比和 10 倍信噪比计算方法最低检出限和定量限,方法检出限为 0.000 13 ~ 0.008 2 $\mu\text{g/L}$,定量限为 0.000 42 ~ 0.027 $\mu\text{g/L}$,见表 2。

表 2 SVOCs 的线性方程、检出限、定量限

Table 2 Linear equations, detection limits, quantitative limits of SVOCs

序号	化合物	曲线范围/ $(\mu\text{g/L})$	线性方程	相关系数 r^2	检出限/ $(\mu\text{g/L})$	定量限/ $(\mu\text{g/L})$
1	硝基苯	200 ~ 2 000	$y = 0.4339x - 0.0007777$	0.999	0.003 2	0.011
2	萘	60 ~ 600	$y = 1.367x + 0.00506$	1.000	0.001 8	0.006 0
3	敌敌畏	160 ~ 1 600	$y = 0.7256x - 0.09866$	0.998	0.000 33	0.001 1
4	2,4,6-三氯酚	240 ~ 2 400	$y = 0.3730x - 0.10440$	0.998	0.000 80	0.002 7
5	1,4-二硝基苯	200 ~ 2 000	$y = 0.1247x - 0.02782$	0.999	0.003 6	0.012
6	1,3-二硝基苯	200 ~ 2 000	$y = 0.1768x - 0.04360$	0.998	0.006 0	0.020
7	蒎烯	60 ~ 600	$y = 1.295x - 0.10370$	0.998	0.000 84	0.002 8
8	2,6-二硝基甲苯	200 ~ 2 000	$y = 0.2640x - 0.08554$	0.998	0.002 5	0.008 3
9	1,2-二硝基苯	200 ~ 2 000	$y = 0.1016x - 0.02417$	0.999	0.003 8	0.013
10	蒎	60 ~ 600	$y = 0.3998x - 0.01019$	1.000	0.001 3	0.004 2
11	2,3-二硝基甲苯	200 ~ 2 000	$y = 0.1893x - 0.07604$	0.998	0.004 9	0.016
12	2,4-二硝基甲苯	200 ~ 2 000	$y = 0.3921x - 0.1536$	0.998	0.008 2	0.027
13	苊	60 ~ 600	$y = 0.8893x - 0.02869$	1.000	0.001 4	0.004 5
14	α -666	60 ~ 600	$y = 0.1498x - 0.00307$	1.000	0.001 1	0.003 6
15	六氯苯	125 ~ 1 250	$y = 0.2128x + 0.00066$	1.000	0.000 18	0.000 61
16	乐果	160 ~ 1 600	$y = 0.1674x - 0.04029$	0.995	0.002 0	0.006 7
17、18	β -666、 γ -666	240 ~ 2 400	$y = 0.1092x - 0.01324$	0.999	0.002 1	0.007 0
19	五氯硝基苯	750 ~ 7 500	$y = 0.08953x - 0.07901$	0.999	0.001 3	0.004 4
20	菲	60 ~ 600	$y = 0.7516x - 0.00468$	1.000	0.000 26	0.000 86
21	蒽	60 ~ 600	$y = 0.6852x - 0.03135$	0.999	0.001 1	0.003 5
22	δ -666	90 ~ 900	$y = 0.1173x - 0.00495$	1.000	0.002 0	0.006 8
23	百菌清	125 ~ 1 250	$y = 0.1482x - 0.03334$	0.996	0.002 3	0.007 7
24	甲基对硫磷	160 ~ 1 600	$y = 0.1152x - 0.03249$	0.996	0.001 9	0.006 2
25	七氯	125 ~ 1 250	$y = 0.1376x - 0.01568$	0.999	0.000 81	0.002 7
26	马拉硫磷	160 ~ 1 600	$y = 0.1673x - 0.04679$	0.996	0.001 5	0.004 9
27	毒死蜱	300 ~ 3 000	$y = 0.1505x - 0.05262$	0.999	0.003 4	0.011
28	对硫磷	160 ~ 1 600	$y = 0.1598x - 0.04059$	0.997	0.001 3	0.004 4
29	荧蒽	60 ~ 600	$y = 0.7458x - 0.04246$	0.999	0.000 69	0.002 3
30	茚	60 ~ 600	$y = 0.7851x - 0.03979$	1.000	0.000 32	0.001 1
31	p,p'-DDE	120 ~ 1 200	$y = 0.2292x - 0.01886$	0.999	0.000 13	0.000 42
32	p,p'-DDD	150 ~ 1 500	$y = 0.3383x - 0.07858$	0.997	0.000 33	0.001 1
33	o,p'-DDT	150 ~ 1 500	$y = 0.2787x - 0.05002$	0.999	0.000 53	0.001 8
34	p,p'-DDT	225 ~ 2 250	$y = 0.2154x - 0.07873$	0.998	0.000 55	0.001 8
35	苯并(a)蒽	60 ~ 600	$y = 0.5944x - 0.05184$	0.997	0.000 69	0.002 3
36	蒎	60 ~ 600	$y = 0.4795x + 0.00936$	1.000	0.000 79	0.002 6
37	甲氧菊酯	150 ~ 1 500	$y = 0.2274x - 0.05486$	0.995	0.001 5	0.005 2
38	苯并(b)荧蒽	60 ~ 600	$y = 0.4938x - 0.04716$	0.997	0.000 28	0.000 94
39	苯并(k)荧蒽	60 ~ 600	$y = 0.7845x + 0.01067$	0.998	0.000 91	0.003 0
40	苯并(a)茚	60 ~ 600	$y = 0.5326x - 0.06641$	0.997	0.001 4	0.004 5
41	茚并(1,2,3-cd)茚	60 ~ 600	$y = 0.3584x - 0.00291$	0.995	0.000 34	0.001 2
42	二苯并(a,h)蒽	60 ~ 600	$y = 0.2676x - 0.02203$	0.999	0.002 1	0.007 0
43	苯并(g,h,i)茚	60 ~ 600	$y = 0.2893x - 0.00684$	1.000	0.001 5	0.005 0
a	1,3-二甲基-2-硝基苯	250 ~ 2 500	$y = 0.3577x - 0.05669$	0.999	0.000 86	0.002 9
b	三苯基膦	250 ~ 2 500	$y = 0.1774x - 0.06988$	0.996	0.000 34	0.001 1
c	茚-D12	250 ~ 2 500	$y = 0.7939x - 0.1831$	1.000	0.000 18	0.000 60

分别在 1 L 纯水中添加低、中、高三种不同浓度水平混合使用液和标记物,再加入 40 μl 内标使用液

(10 $\mu\text{g/ml}$),按 1.2.2 进行前处理后测定,做回收试验,每个浓度水平分别作 6 次重复测定,结果见表 3。

表3 SVOCs的加标回收率和精密度($n=6$)

Table 3 Recoveries and precisions of SVOCs

序号	有机物名称	低浓度加标			中浓度加标			高浓度加标		
		加标量 /($\mu\text{g/L}$)	回收率 /%	<i>RSD</i> /%	加标量 /($\mu\text{g/L}$)	回收率 /%	<i>RSD</i> /%	加标量 /($\mu\text{g/L}$)	回收率 /%	<i>RSD</i> /%
1	硝基苯	0.20	110	4.7	0.80	105	1.8	2.0	115	3.6
2	萘	0.080	121	12.1	0.32	83.3	1.6	0.80	104	5.1
3	敌敌畏	0.16	125	3.9	0.64	106	3.5	1.6	111	3.0
4	2,4,6-三氯酚	0.28	126	3.3	1.1	108	3.8	2.8	114	2.6
5	1,4-二硝基苯	0.20	110	5.7	0.80	108	3.6	2.0	121	4.5
6	1,3-二硝基苯	0.20	114	5.4	0.80	99.1	3.8	2.0	106	8.1
7	萘烯	0.080	117	5.2	0.32	94.7	2.3	0.80	106	1.2
8	2,6-二硝基甲苯	0.20	126	4.7	0.80	104	2.4	2.0	114	3.0
9	1,2-二硝基苯	0.20	104	2.7	0.80	107	1.7	2.0	105	5.6
10	萘	0.080	104	3.5	0.32	93.2	1.1	0.80	107	3.3
11	2,3-二硝基甲苯	0.20	123	2.1	0.80	94.6	6.7	2.0	98.8	4.4
12	2,4-二硝基甲苯	0.20	119	4.9	0.80	101	5.2	2.0	111	3.4
13	芴	0.080	116	4.5	0.32	101	2.2	0.80	107	1.3
14	α -666	0.060	95.8	1.5	0.24	92.4	1.3	0.60	107	3.4
15	六氯苯	0.13	85.8	5.0	0.52	71.0	2.5	0.75	74.8	0.3
16	乐果	0.16	122	3.5	0.64	90.4	6.7	1.6	106	4.6
17、18	β -666, γ -666	0.24	109	5.3	0.96	106	2.6	2.4	122	7.1
19	五氯硝基苯	0.75	109	4.3	3.0	84.3	3.1	7.5	90.4	3.9
20	菲	0.080	116	3.6	0.32	98.7	0.9	0.80	109	3.4
21	萸	0.080	110	5.1	0.32	93.0	2.9	0.80	101	4.4
22	δ -666	0.090	102	5.9	0.36	106	2.6	0.90	109	8.7
23	百菌清	0.13	81.2	8.2	0.52	79.3	4.1	1.3	83.0	3.2
24	甲基对硫磷	0.16	135	2.6	0.64	98.3	6.0	1.6	130	3.3
25	七氯	0.13	106	5.8	0.52	74.5	5.6	0.75	77.7	1.1
26	马拉硫磷	0.16	138	3.1	0.64	103	4.3	1.6	123	0.7
27	毒死蜱	0.32	132	3.8	1.3	108	0.8	3.2	121	0.7
28	对硫磷	0.16	137	2.8	0.64	103	2.2	1.6	133	1.4
29	荧蒹	0.080	120	3.4	0.32	101	1.5	0.80	111	0.3
30	茈	0.080	113	4.3	0.32	97.2	2.9	0.80	109	0.8
31	p,p'-DDE	0.12	108	6.1	0.48	70.3	1.4	0.72	75.9	1.5
32	p,p'-DDD	0.15	121	4.6	0.60	82.8	3.6	0.90	77.3	2.0
33	o,p'-DDT	0.15	114	8.0	0.60	73.8	1.8	0.90	77.6	3.4
34	p,p'-DDT	0.23	119	4.0	0.92	73.0	4.4	1.4	70.0	1.2
35	苯并(a)萸	0.080	130	3.8	0.32	95.8	2.2	0.80	115	8.6
36	蒽	0.080	99.6	4.3	0.32	98.9	3.7	0.80	114	5.9
37	甲氧菊酯	0.15	112	5.9	0.60	75.0	1.5	1.5	82.7	4.8
38	苯并(b)荧蒹	0.080	118	6.0	0.32	91.3	3.2	0.80	109	3.8
39	苯并(k)荧蒹	0.080	80.4	4.9	0.32	75.7	4.9	0.80	107	5.0
40	苯并(a)茈	0.080	107	6.7	0.32	82.8	10.4	0.80	97.1	8.3
41	茈并(1,2,3-cd)茈	0.080	76.7	5.7	0.32	84.3	5.9	0.80	104	8.7
42	二苯并(a,h)萸	0.080	86.0	4.3	0.32	73.0	2.7	0.80	90.8	7.2
43	苯并(g,h,i)茈	0.080	85.6	3.3	0.32	78.2	3.5	0.80	104	4.8
a	1,3-二甲基-2-硝基苯	0.25	108	7.0	1.0	91.0	1.3	2.5	105	5.1
b	三苯基磷	0.25	122	3.2	1.0	104	3.4	2.5	119	4.1
c	茈-D12	0.25	81.5	3.4	1.0	72.3	2.2	2.5	108	5.2

43种SVOCs的回收率在70.0%~138%之间,相对标准偏差(*RSD*)为0.3%~12.1%,该方法具有较好的回收率和精密度。

从表3可以看出甲基对硫磷、马拉硫磷、毒死蜱、对硫磷等组分回收率明显偏高,分析其原因可能是有机磷基质效应的影响,基质效应与基质种类、色谱分析条件和有机磷农药种类等因素有关。曾有学者^[13]研究添加分析保护剂以降低基质效应的影响,综合所

有检测项目考虑,本试验对象为饮用水,基质相对单一,其回收率在可接受范围,故基质效应可以忽略。

同时试验发现DDT、六氯苯和七氯等组分添加浓度大于1.0 $\mu\text{g/L}$ 时,回收率只有45%~63%,这些难与水互溶的非极性物质会在上样过程中被样品瓶吸附而影响回收率。GB/T 5750.8—2006附录B中提到除添加有机改进剂外,过完固相萃取柱后要用洗脱剂手动洗涤样品瓶壁并收集,所以回收率

相对较高。本试验将以上组分的高浓度加标水平控制在一定范围内且能满足国家标准要求(见表3),回收率可达70%~78%,虽然回收率相对较低,但是既可以简化操作又实现全自动固相萃取。如样品中上述组分浓度大于1 μg/L时,建议稀释后再进行前处理以保证结果的准确度。

2.6 质量保证和质量控制

2.6.1 质量保证

每天分析运行开始时取含 DFTPP、异狄氏剂和 4,4'-DDT 的性能校准物 1 μl (5 μg/ml),以质量 45 amu 扫描到 450 amu,得到 DFTPP 质谱图校准特征离子及离子丰度指标须符合方法要求^[4]。

2.6.2 质量控制措施

SVOCs 难挥发、难降解,试验前需用乙酸乙酯

对玻璃器皿反复清洗、烘烤后再用。分析样品时必须同步进行试验过程空白和加标回收试验,以确保结果的准确性。

1,3-二甲基-2-硝基苯、茈-D12 和三苯基磷三种标记物分别对应内标茈-D10、茈-D12 和菲-D10,作为内标物的回收率指示物,内标加在所有样品中,其分析结果对分析质量有明显影响。试验结果显示,三种标记物回收率分别为 101.3%、115.2%、87.1%,回收率良好。

2.7 实际样品检测

应用本试验方法对 2019 年珠海市不同地点采集的 8 份自来水和 8 份出厂水进行 43 种 SVOCs 检测,结果共检出六氯苯、五氯硝基苯和多种多环芳烃等 10 个组分,其他组分均未检出,结果见表 4。

表 4 不同水样检出的 SVOCs 的种类和含量/(μg/L)
Table 4 Kinds and content of SVOCs in different water samples

样品类型	六氯苯	五氯硝基苯	萘	芴	菲	蒽	苯并(a)蒽	茈	苯并(b)荧蒽	苯并(k)荧蒽
自来水 1	0.016	0.38	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
自来水 2	0.019	0.37	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
自来水 3	0.006 8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
自来水 4	0.016	0.36	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
自来水 5	0.007 5	ND	ND	ND	ND	ND	0.048	0.009 1	0.051	0.008 3
自来水 6	0.016	0.36	ND	0.021	0.012	0.029	0.058	0.019	ND	ND
自来水 7	0.012	0.36	0.030	0.020	0.015	0.032	0.050	0.009	ND	ND
自来水 8	0.006 2	ND	0.14	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
出厂水 1	0.003 0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
出厂水 2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
出厂水 3	0.003 3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
出厂水 4	0.004 1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
出厂水 5	0.009 2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
出厂水 6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
出厂水 7	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
出厂水 8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

注:ND 表示未检出

3 小结

本试验采用大体积固相萃取富集、净化、浓缩水样,结合 GC-MS 联用技术,建立了同时测定饮用水中 43 种 SVOCs 的方法,与 GB/T 5750—2006 方法比较,具有有机溶剂用量小、灵敏度高、富集率高、操作简单、多组分同时定性定量测定等优点,而且检出限、线性关系、回收率和重复性等方法学指标均能满足水中痕量 SVOCs 的检测要求,可为突发公共卫生事件提供准确可靠的依据。

参考文献

[1] 杨静,李珊珊,蒋铁锋,等.运用 SPE/GC-MS 检测杭州市水源的半挥发性有机物[J].广东化工,2013,40(12):161-162,169.

[2] 郑浩,于洋,费娟,等.江苏省主要水源地水及出厂水中 113 种有机物的现状调查[J].环境与健康杂志,2015,32(3):

222-224.

[3] 郑志周,李海燕.水环境中多环芳烃的污染现状及研究进展[J].环境监测管理与技术,2017,29(5):1-6.

[4] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会.生活饮用水标准检验方法:GB/T 5750.8—2006[S].北京:中国标准出版社,2006.

[5] 张春雷,曹秘,颜慧.毛细管柱气相色谱法测定水中 12 种硝基苯类化合物[J].环境科学与管理,2010,35(4):149-151.

[6] 王娜.液-液萃取富集-气相色谱法测定水中有机氯农药和多氯联苯[J].理化检验(化学分册),2011,47(3):327-330.

[7] 王秀丽,董民强.固相萃取-毛细管柱-气相色谱法测定水中 11 种有机磷农药[J].理化检验(化学分册),2014,50(2):220-223.

[8] 郑能雄,林华影,柯华,等.固相萃取/气相色谱-质谱联用法同时测定水中 116 种半挥发性有机物[J].中国卫生检验杂志,2010,20(7):1593-1596.

[9] 誉绚仪,陈小辉,华勃,等.SPE-GCMS 法快速测定水中半挥发性有机物的研究[J].供水技术,2013,7(4):52-57.

[10] 欧桂秋,欧嘉辉,曹良堪.固相萃取-气相色谱质谱法测定水中硝基苯类化合物[J].广东化工,2013,40(13):190-191,153.