

## 应用固相萃取仪测定水中半挥发性有机物

### 1 目的

本方法根据《生活饮用水标准检验方法》有机物指标（GB/T 5750.8-2006）附录B“固相萃取/气相色谱-质谱法测定半挥发性有机化合物”，可满足《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2006）的有机物指标中16种半挥发性有机物指标检测要求，并可同时对其他的半挥发性进行定性或定量检测。

### 2 适用范围

本方法适用于测定生活饮用水、水源地表水和地下水中可被C18固相萃取柱吸附、并具有热稳定性的有机化合物（见附表1）。本方法检测的部分半挥发性有机化合物卫生标准限值见（附表2）。

### 3 原理

水样中有机化合物被C18固相萃取柱吸附、用二氯甲烷和乙酸乙酯洗脱，洗脱液经浓缩；用气相色谱毛细柱分离各个组份后，再以质谱作为检测器，进行水中有机化合物的测定。通过目标组分的质谱图和保留时间与计算机谱库中的质谱图和保留时间作对照进行定性；每个定性出来的组分的浓度取决于其定量离子与内标物定量离子的质谱响应之比。每个样品中含已知浓度的内标化合物，用内标校正程序测定。

### 4 样品处理

#### 4.1 采样要求

4.1.1 每批样品要带一个现场空白。

4.1.2 采集自来水水样时，先打开自来水放水约2min后，调节水流量至500mL/min，用采样瓶采集水样，封好采样瓶。

4.1.3 水样脱氯和保护：样品送到实验室后，加入约40~50mg亚硫酸钠去除余氯（在加酸调pH前必须脱氯），放于冰箱中4℃保存。

4.1.4 样品如果有杂质，要经过0.45μm孔径的滤膜过滤，所有样品必须在采集后14天之内进行固相萃取，萃取液装于密闭玻璃瓶，要避光并储存于4℃以下，并在萃取后30天内完成分析。

#### 4.2 样品前处理，如图一所示

4.2.1 活化：每一个固相萃取柱分别用5mL二氯甲烷，5mL乙酸乙酯，10mL甲醇和10mL水活化，活化时，不要让甲醇和水流干。

图一：AUTO SPE 06C运行程序

| No. | 操作命令  | 溶剂   | 流速<br>(ml/min) | 体积<br>(ml) | 时间(min) | 排废 |
|-----|-------|------|----------------|------------|---------|----|
| 1   | 活化    | 二氯甲烷 | 5.0            | 5          | 6.5     | 溶剂 |
| 2   | 活化    | 乙酸乙酯 | 5.0            | 5          | 6.5     | 溶剂 |
| 3   | 活化    | 甲醇   | 5.0            | 10         | 12.5    | 溶剂 |
| 4   | 活化    | 水    | 5.0            | 10         | 12.5    | 废水 |
| 5   | 上样    |      | 15.0           | 1000       | 66.7    |    |
| 6   | 气推    |      | 20.0           | 5          | 0.3     | 废水 |
| 7   | 吹干    |      |                |            | 15.0    |    |
| 8   | 清洗注射泵 | 甲醇   | 10.0           | 2          | 0.2     | 溶剂 |
| 9   | 清洗注射泵 | 乙酸乙酯 | 10.0           | 2          | 0.2     | 溶剂 |
| 10  | 洗脱    | 二氯甲烷 | 2.0            | 5          | 15.5    |    |
| 11  | 洗脱    | 乙酸乙酯 | 2.0            | 5          | 15.5    |    |
| 12  | 气推    |      | 20.0           | 5          | 0.3     | 收集 |
| 13  | 浓缩样品  |      |                |            | 0.0     |    |
| 14  | 结束    |      |                |            | 151.6   |    |

4.2.2 吸附：把1L水样倒进1L玻璃样品瓶中，用6mol/L的盐酸调pH小于2，加入5mL甲醇，混匀，加入20μL浓度为50μg/mL的内标液，立刻混匀。水样以约15mL/min的流量通过固相萃取柱。

4.2.3 干燥：用氮气干燥固相萃取柱。

4.2.4 洗脱

4.2.4.1 用5mL 二氯甲烷洗脱固相萃取柱，再用5mL乙酸乙酯洗脱固相萃取柱。

4.2.4.2 玻璃样品瓶用5mL二氯甲烷，5mL乙酸乙酯分别洗涤，过无水硫酸钠后与洗脱液合并。

4.2.4.3 洗脱液在45° C 下，用氮气吹至约0.5mL，用乙酸乙酯定容至0.5mL；分析试液中内标物的浓度为1.0 $\mu$ g/mL。

注1：使用自动固相萃取可以不用手动量取1L水样至玻璃样品瓶中，仪器可以自动定量，同时可以省略

4.2.4.2步骤

注2：运行程序中浓缩命令中，浓缩时间为0，表示该仪器带浓缩以及红外定容设备。

注3：运行程序中，吹干柱子的压力为25psi，浓缩压力约为13psi，可根据实际情况调节

5 仪器及条件

5.1 仪器

气相色谱质谱仪：Agilent 7890A+5975C 四级杆气相色谱质谱仪(安捷伦公司)；

固相萃取装置；Reeko AUTO SPE 06C；

固相萃取柱：Waters Sep-Pak C18 (6 mL, 0.5 g) 或者Supelco ENVI-18 (6 mL, 0.5 g)，  
旋涡振荡器；

5.2 色谱条件

色谱柱： Varian VF-5 MS 60m $\times$ 250 $\mu$ m $\times$ 0.25 $\mu$ m； 载气( 氦气)：

1.0ml/min, 恒流；进样口温度：270 $^{\circ}$ C，不分流进样。柱温：起始温度45 $^{\circ}$ C保持1min，以20 $^{\circ}$ C/min 升温至160 $^{\circ}$ C，保持2min，再以5 $^{\circ}$ C/min 升到190 $^{\circ}$ C，保持2min；再以5 $^{\circ}$ C/min 升到215 $^{\circ}$ C，保持6min；再以5 $^{\circ}$ C/min 升到250 $^{\circ}$ C，保持5min，再以12 $^{\circ}$ C/min 升到310 $^{\circ}$ C，保持15min；  
传输线温度：280 $^{\circ}$ C。

质谱条件离子化方式： EI, 70 eV；

质谱扫描范围： 45 至450 amu；

离子源温度：280 $^{\circ}$ C。

6 试剂与材料

6.1 溶剂：二氯甲烷、乙酸乙酯、丙酮和甲醇，均为农药残留级高纯溶剂。

6.2 纯水：本方法需使用不含有机物的纯水，纯水中干扰物的浓度需低于方法中待测物的检出限。

6.3 盐酸：6 mol/L，优级纯。

6.4 无水硫酸钠：马弗炉中600 $^{\circ}$ C 加热6h。

6.5 标准溶液

6.5.1 标准贮备溶液

标准物质购自AccuStandard 公司及国家标物中心，包括有机磷农药，有机氯农药，多环芳烃，多氯联苯，邻苯二甲酸酯类等化合物，标准物质编号分别是：M-507A，M-507B，M-507C，M-507D，M-507E，M-507F-R2，M-525-1-5X，M-525-2-5X，M-525-4-R-5X，EPA525 Update phthalate Esters Mix，EPA 505/525 Updatepesticides Mix B，GSB G23011-92，GSB G23037-92，GSB 05-1869-2005，GSBG23009-92，GSB G23018-92，GSB G23035-92，GSB G23034-92，GSB G23010-92，GBW (E) 060133，GBW (E) 080473，共计103 种化合物，详见标准物质清单。

6.5.2 标准中间溶液

将标准贮备溶液用乙酸乙酯稀释配制成50.0 $\mu$ g/mL 的标准中间溶液。将标准中间溶液转移到安瓿瓶中于4 $^{\circ}$ C 保存。

6.5.3 标准使用溶液

将标准中间溶液用乙酸乙酯稀释配制成10.00 $\mu$ g/mL 的标准使用溶液。将使用溶液转移到安瓿瓶中于4 $^{\circ}$ C 保存。

#### 6.5.4 内标及标记物添加液

标准替代物：替代物M-525.2-IS 含三种化合物，分别是十氘代二氢萘(Acenaphthene-d10)，十二氘代屈(Chrysene-d12)和十氘代菲(Phenanthrene-d10)。

标准标记物：标准标记物M-525.2-SS 包含1,3-二甲基-2-硝基苯，茈-d12 和三苯基膦三种化合物。内标及标记物添加液用乙酸乙酯稀释配制成50.0 $\mu$ g/mL 的标准使用溶液。放于安瓿瓶中4 $^{\circ}$ C 保存。

注：标准替代物为我们通常所用内标法中之内标物，用于进行内标法计算，需要在样品前处理时加入，而标准标记物则作为测试GC/MS稳定性，在定容前加入。

#### 6.5.5 GC/MS 性能校准溶液

系统性能校准物质M-525.2-TS 包含十氟三苯基膦(DFTPP)，艾氏剂和4,4'-DDT 三种化合物。用二氯甲烷配制浓度为5.0 $\mu$ g/mL 的十氟三苯基膦(DFTPP)，艾氏剂，4,4'-DDT 校准溶液，放于安瓿瓶中4 $^{\circ}$ C 保存。

### 7 操作步骤

#### 7.1 标准曲线的配制

##### 7.1.1 标准系列的配制（使用前配制）

将10.00 $\mu$ g/mL 的标准工作液取出，与室温平衡后，取五个进样瓶，分别标记为S1, S2, S3, S4, S5, 用微量注射器分别加入20 $\mu$ L, 50 $\mu$ L, 100 $\mu$ L, 250 $\mu$ L, 500 $\mu$ L标准工作液。用100 $\mu$ L微量注射器分别取20 $\mu$ L 50.0 $\mu$ g/mL的内标M-525.2-IS使用液，加入S1~S5中，用1mL进样针加入适量乙酸乙酯定容至1mL，混匀，得含半挥发性有机物浓度分别为0.20, 0.50, 1.0, 2.5, 5, $\mu$ g/mL的标准系列，内标浓度均为1.0 $\mu$ g/mL；

#### 7.2 质量控制

##### 7.2.1 GC/MS 系统性能测试

每天分析运行开始时，都必须用浓度为5.0 $\mu$ g/mL 的十氟三苯基膦(DFTPP)检查GC/MS 系统是否达到性能指标要求。性能测试要求仪器参数为：EI 70eV，质量范围35~500amu，确认所有关键质量数是否都达到附表3 的要求。

7.2.2 保留时间：在本方法所规定的条件下，117 种化合物的保留时间见附表1。

##### 7.2.3 检验程序规范

实际样本检测过程中按下程序：标准曲线，固相萃取系统的空白，质控样，样品，质控样重复进样。

##### 7.2.4 固相萃取系统的空白实验

在样品分析之前，或新购固相萃取管后，必须做空白试验，保证分析的化合物不会受到污染。影响检测的潜在污染源是萃取管中有邻苯二甲酸酯，硅酮和其它污染物。尽管固相萃取管是用惰性材料做成，但它们仍有邻苯二甲酸酯类化合物。邻苯二甲酸酯类化合物能溶于二氯甲烷和乙酸乙酯中，使水样本底变化，如果污染物的本底影响测定的准确性和精度，那么实验前就必须进行处理。

##### 7.2.5 实验的准确度和精密度

分析4 到7 个浓度为2~5 $\mu$ g/L 的标准样品，根据仪器的灵敏度，浓度应选择在校正曲线的中间范围。待测化合物和内标化合物的准确度应在70~130% 内，RSD<30%，如果不符合这个标准，应查找问题的来源，配制新的标准样品，重新测定。具体见附表4。

7.2.6 同一批次的样品在12 小时内应做一次空白实验，以确定系统的背景污染状况。当更换新的固相萃取管或试剂时，也要进行本底空白实验。

7.2.7 同一批次的样品可以进行一个标准样品分析。如果样品量超过20 个，应每20 个样品

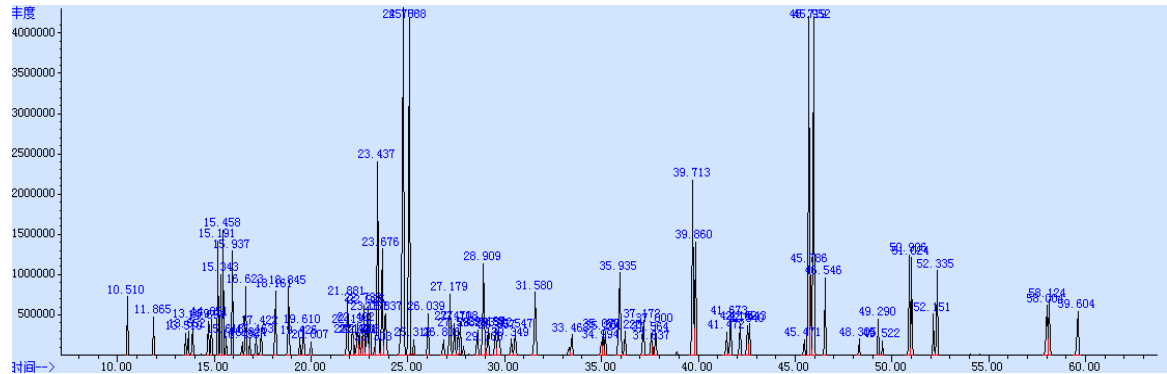
增加一个标准样品分析。如果准确度达不到要求，应查找原因并解决，将结果记录下来，加到质量控制图中。

7.2.8 同一批次的样品应做一个现场试剂空白，以确定污染是由采样现场产生的，还是由样品转运过程中产生的。

### 7.3 标准色谱图

半挥发性有机化合物的标准色谱图见图1。

图1 半挥发性有机化合物的标准色谱图(5μ g/mL )



### 7.4 结果计算

以样品的保留时间和特征离子进行定性，以内标法的相对响应因子（RRF）定量。当标准各浓度水平RRF 值的相对标准偏差（RSD）小于20 时，使用平均RRF<sub>n</sub> 进行定量计算。具体如下：

$$RRF = (A \cdot C_i) / (A_i \cdot C) \quad (1)$$

$$C_n = (A_n \cdot M_s) / (A_s \cdot RRF \cdot S) \quad (2)$$

式中：

RRF: 相对响应因子；

A: 标准系列中各组分定量离子峰面积；

C<sub>i</sub>: 标准系列中加入内标浓度，μ g/mL；

A<sub>i</sub>: 标准系列中内标定量离子峰面积；

C: 标准品被测组分浓度，μ g/mL；

C<sub>n</sub>: 实际样品被测组分浓度，μ g/L；

A<sub>n</sub>: 各组分定量离子峰面积；

M<sub>s</sub>: 加入内标量，2000ng；

A<sub>s</sub>: 内标定量离子峰面积；

S: 水样采样量1000mL。

### 8. 说明

三硫代磷酸三丁酯，萎锈灵和乙拌磷在一小时内开始不稳定。由于化合物在水中不稳定，只可用于定性分析。七天内，在本方法所定义的样品保存条件下，二嗪磷，苯线磷和特丁硫磷有明显的损失。

### 9. 实验结果

本操作程序的制定依据《生活饮用水标准检验方法》有机物指标（GB/T5750.8-2006）附录B 附表1 固相萃取/气相色谱-质谱法测定的半挥发性有机化合物

| 化合物编号 | 化合物名称   | M/Z | 保留时间(分) | R1 | R2 | R3 | RSD |
|-------|---------|-----|---------|----|----|----|-----|
| 替代物   |         |     |         |    |    |    |     |
| 1     | 二氢苊-D10 | 162 | 16.428  | /  | /  | /  | /   |

|     |             |     |        |       |       |       |       |
|-----|-------------|-----|--------|-------|-------|-------|-------|
| 38  | 菲-D10       | 188 | 24.584 | /     | /     | /     | /     |
| 91  | 屈-D12       | 240 | 45.765 | /     | /     | /     | /     |
| 目标物 |             |     |        |       |       |       |       |
| 2   | 异佛尔酮        | 82  | 10.505 | 76.5  | 75.8  | 76.3  | 0.39  |
| 3   | 敌敌畏         | 109 | 11.853 | 74.7  | 73.4  | 74.8  | 0.79  |
| 4   | 六氯代环戊二烯     | 237 | 13.498 | 56.1  | 54.1  | 55.5  | 1.00  |
| 5   | 菌草敌         | 128 | 13.641 | 111.2 | 110.5 | 111.6 | 0.56  |
| 6   | 2, 4, 6-三氯酚 | 196 | 13.865 | 121.4 | 119.9 | 120.6 | 0.75  |
| 7   | 速灭磷         | 127 | 14.682 | 86.2  | 84.1  | 86.4  | 1.27  |
| 8   | 丁草敌         | 146 | 14.839 | 101.6 | 99.0  | 99.8  | 1.33  |
| 9   | 灭草敌         | 128 | 15.182 | 110.6 | 108.7 | 110.8 | 1.14  |
| 10  | 邻苯二甲酸二甲酯    | 163 | 15.329 | 92.5  | 91.8  | 92.0  | 0.33  |
| 11  | 克草猛         | 128 | 15.449 | 110.1 | 108.3 | 110.1 | 1.05  |
| 12  | 2, 6-二硝基甲苯  | 128 | 15.595 | 54.3  | 31.2  | 48.5  | 12.00 |
| 13  | 茚           | 152 | 15.927 | 104.9 | 101.8 | 102.9 | 1.59  |
| 14  | 2-氯联苯       | 188 | 16.611 | 90.9  | 90.1  | 86.1  | 2.60  |
| 15  | 丁噻隆         | 156 | 16.81  | 119.6 | 129.0 | 120.3 | 5.19  |
| 16  | 2, 4-二硝基甲苯  | 165 | 17.149 | 53.9  | 52.3  | 54.3  | 1.09  |
| 17  | 禾草敌         | 126 | 17.409 | 114.7 | 113.9 | 116.3 | 1.20  |
| 18  | 邻苯二甲酸二乙酯    | 149 | 18.148 | 121.5 | 124.9 | 125.2 | 2.03  |
| 19  | 茚           | 166 | 18.829 | 108.3 | 105.5 | 107.2 | 1.40  |
| 20  | 灭线磷         | 158 | 19.412 | 123.7 | 120.2 | 125.9 | 2.84  |
| 21  | 环草敌         | 83  | 19.597 | 114.2 | 113.2 | 116.0 | 1.40  |
| 22  | 氯苯胺灵        | 127 | 19.995 | 128.8 | 98.1  | 153.6 | 27.77 |
| 23  | alpha-666   | 181 | 21.844 | 115.2 | 114.6 | 116.0 | 0.69  |
| 24  | 2, 3-二氯联苯   | 222 | 21.87  | 93.0  | 92.1  | 90.2  | 1.42  |
| 25  | 六氯苯         | 184 | 22.121 | 79.2  | 77.5  | 75.6  | 1.80  |
| 26  | 乐果          | 87  | 22.371 | 39.3  | 39.1  | 39.6  | 0.26  |
| 27  | 莠去通         | 196 | 22.174 | 76.3  | 76.0  | 77.0  | 0.50  |
| 28  | 扑灭通         | 225 | 22.45  | 114.8 | 114.8 | 117.5 | 1.56  |
| 29  | 西玛津 1       | 201 | 22.661 | 72.3  | 73.4  | 73.1  | 0.56  |
| 30  | 莠去津         | 200 | 22.872 | 113.3 | 114.4 | 114.9 | 0.79  |
| 31  | 扑灭津         | 214 | 23.03  | 114.5 | 115.3 | 116.6 | 1.08  |
| 32  | beta-666    | 181 | 23.254 | 114.2 | 114.5 | 115.9 | 0.91  |
| 33  | 五氯酚         | 266 | 23.399 | 130.1 | 132.1 | 139.5 | 4.99  |
| 34  | 特丁硫磷        | 231 | 23.662 | 110.7 | 106.5 | 110.9 | 2.52  |
| 35  | lindane     | 181 | 23.768 | 114.7 | 114.9 | 116.2 | 0.81  |
| 36  | 二嗪磷         | 137 | 23.82  | 93.1  | 93.8  | 94.7  | 0.80  |
| 37  | 拿草特         | 173 | 23.86  | 119.2 | 117.8 | 121.3 | 1.78  |
| 39  | 百菌清         | 266 | 24.656 | 107.8 | 109.2 | 111.4 | 1.80  |
| 40  | 菲           | 178 | 24.727 | 104.7 | 103.9 | 105.5 | 0.79  |
| 41  | 乙拌磷         | 88  | 25.044 | 101.4 | 101.2 | 100.1 | 0.69  |
| 42  | 葱           | 178 | 25.044 | 100.2 | 100.1 | 99.0  | 0.65  |

|    |                   |     |        |       |       |       |       |
|----|-------------------|-----|--------|-------|-------|-------|-------|
| 43 | 甲基对氧磷             | 109 | 24.733 | 102.6 | 86.6  | 104.8 | 9.92  |
| 44 | 特草定               | 161 | 25.296 | 116.6 | 124.6 | 119.4 | 4.06  |
| 45 | delta-666         | 181 | 25.296 | 110.1 | 111.5 | 111.1 | 0.72  |
| 46 | 2,4,5-三氯联苯        | 256 | 26.025 | 81.0  | 79.6  | 78.8  | 1.10  |
| 47 | 噻草酮               | 198 | 26.806 | 56.7  | 59.2  | 57.9  | 1.22  |
| 48 | 甲基对硫磷             | 109 | 27.169 | 110.8 | 106.5 | 114.0 | 3.76  |
| 49 | 甲草胺               | 160 | 27.144 | 111.1 | 111.1 | 111.4 | 0.17  |
| 50 | 西草净               | 213 | 27.39  | 81.6  | 82.0  | 81.0  | 0.54  |
| 51 | 七氯                | 272 | 27.864 | 81.8  | 75.1  | 78.8  | 3.37  |
| 52 | 莠灭净               | 227 | 27.578 | 114.8 | 113.1 | 116.0 | 1.41  |
| 53 | 扑草净               | 241 | 27.702 | 111.5 | 111.4 | 111.6 | 0.12  |
| 54 | 特丁净               | 226 | 28.574 | 113.2 | 113.2 | 114.3 | 0.63  |
| 55 | 除草定               | 205 | 28.897 | 143.2 | 145.2 | 143.9 | 1.05  |
| 56 | 邻苯二甲酸二正丁酯         | 149 | 28.892 | 109.1 | 100.1 | 109.9 | 5.47  |
| 57 | 马拉硫磷              | 173 | 29.116 | 115.9 | 115.4 | 117.9 | 1.33  |
| 58 | 2,2',4,4'-四氯联苯    | 292 | 29.504 | 73.3  | 71.3  | 73.7  | 1.31  |
| 59 | 异丙甲草胺             | 162 | 29.635 | 113.0 | 113.1 | 114.2 | 0.65  |
| 60 | 毒死蜱               | 197 | 29.723 | 104.5 | 105.5 | 107.0 | 1.24  |
| 61 | 艾氏剂               | 263 | 30.329 | 76.5  | 72.0  | 74.4  | 2.21  |
| 62 | 对硫磷               | 291 | 30.333 | 103.7 | 99.6  | 106.1 | 3.30  |
| 63 | 三唑酮               | 208 | 30.528 | 119.9 | 119.7 | 123.5 | 2.11  |
| 64 | 双苯酰草胺             | 167 | 31.55  | 113.0 | 115.3 | 113.3 | 1.24  |
| 65 | 增效胺               | 164 | 31.573 | 106.9 | 106.1 | 104.0 | 1.47  |
| 66 | 环氧七氯              | 353 | 33.303 | 104.6 | 105.1 | 105.6 | 0.50  |
| 67 | 2,2',3',4,6'-无氯联苯 | 326 | 33.451 | 74.5  | 71.9  | 76.6  | 2.35  |
| 68 | alpha-氯丹          | 373 | 34.975 | 87.2  | 86.1  | 89.4  | 1.70  |
| 69 | 杀虫畏               | 329 | 35.068 | 134.0 | 134.3 | 136.7 | 1.43  |
| 70 | 丁草胺               | 176 | 35.189 | 116.0 | 116.5 | 116.9 | 0.48  |
| 71 | 苊                 | 202 | 35.913 | 99.9  | 105.2 | 104.4 | 2.87  |
| 72 | gamma-氯丹          | 373 | 35.854 | 94.4  | 93.9  | 98.5  | 2.54  |
| 73 | 反式九氯              | 409 | 36.01  | 80.3  | 79.2  | 83.3  | 2.12  |
| 74 | 苯线磷               | 303 | 35.941 | 71.4  | 76.3  | 58.4  | 9.23  |
| 75 | 敌草胺               | 72  | 36.207 | 118.6 | 120.9 | 120.7 | 1.25  |
| 76 | 三环唑               | 189 | 37.132 | 87.6  | 97.4  | 93.6  | 4.93  |
| 77 | P,p'-DDE          | 246 | 37.159 | 75.8  | 75.2  | 80.9  | 3.13  |
| 78 | 狄氏剂               | 79  | 37.624 | 104.2 | 106.7 | 107.4 | 1.67  |
| 79 | 22'44'56'-六氯联苯    | 360 | 37.556 | 64.4  | 52.7  | 67.1  | 7.63  |
| 80 | 萎锈灵               | 143 | 37.785 | 109.2 | 116.3 | 110.0 | 3.87  |
| 81 | 异狄氏剂              | 263 | 38.917 | 137.2 | 133.8 | 97.0  | 22.28 |
| 82 | P,p'-DDD          | 235 | 39.737 | 74.9  | 77.1  | 75.6  | 0.74  |
| 83 | O,p'-DDT          | 235 | 39.882 | 72.5  | 67.5  | 79.2  | 5.86  |
| 84 | 氟草敏               | 145 | 41.459 | 119.2 | 129.8 | 126.7 | 5.43  |

|     |                                 |     |        |       |       |       |       |
|-----|---------------------------------|-----|--------|-------|-------|-------|-------|
| 85  | 邻苯二甲酸丁基苄基酯                      | 149 | 41.667 | 113.0 | 118.1 | 116.5 | 2.57  |
| 86  | P, p'-DDT                       | 235 | 42.164 | 91.7  | 88.6  | 99.2  | 5.48  |
| 87  | 环嗪酮                             | 171 | 42.526 | 115.0 | 122.6 | 118.0 | 3.84  |
| 88  | 己二酸二(2-乙基己基)酯                   | 129 | 42.635 | 95.8  | 96.0  | 105.2 | 5.36  |
| 89  | 2, 2' 3, 3' 4, 4', 6-七氯联苯       | 294 | 45.46  | 79.1  | 83.9  | 91.7  | 6.37  |
| 90  | 苯并(a)蒽                          | 228 | 45.709 | 84.7  | 97.9  | 96.6  | 7.25  |
| 92  | 甲氧滴滴涕                           | 227 | 45.785 | 136.8 | 124.2 | 133.1 | 6.48  |
| 93  | 屈                               | 228 | 45.939 | 102.0 | 101.8 | 108.7 | 3.93  |
| 94  | 2, 2', 3, 3', 4, 5', 6, 6'-八氯联苯 | 430 | 45.737 | 94.8  | 86.0  | 93.1  | 4.67  |
| 95  | 邻苯二甲酸(2-乙基己基)酯                  | 149 | 46.545 | 119.6 | 115.0 | 119.1 | 0.44  |
| 96  | 氯苯嘧啶醇                           | 139 | 48.3   | 145.0 | 133.9 | 135.2 | 6.09  |
| 97  | 顺氯菊酯                            | 183 | 49.286 | 114.3 | 104.9 | 119.4 | 7.34  |
| 98  | 反氯菊酯                            | 183 | 49.286 | 152.0 | 142.7 | 157.6 | 7.53  |
| 99  | 苯并(b)荧蒽                         | 252 | 50.89  | 91.5  | 97.0  | 59.7  | 20.13 |
| 100 | 苯并(k)荧蒽                         | 252 | 50.89  | 95.8  | 101.3 | 64.1  | 20.07 |
| 101 | 氟苯酮                             | 328 | 52.127 | 139.5 | 149.8 | 145.0 | 5.15  |
| 102 | 溴氧菊酯                            | 181 | 52.228 | 89.4  | 97.2  | 91.1  | 2.45  |
| 103 | 苯并(a)芘                          | 252 | 52.318 | 82.2  | 90.1  | 83.5  | 4.21  |
| 104 | 茚并(123-cd)芘                     | 276 | 57.975 | 91.9  | 99.2  | 98.0  | 3.94  |
| 105 | 二苯(a, h)并蒽                      | 278 | 58.099 | 96.7  | 137.0 | 136.4 | 23.12 |
| 106 | 苯并(g, h, i)花                    | 276 | 59.569 | 98.1  | 107.9 | 103.7 | 4.96  |

质量数离子丰度指标 质量数离子丰度指标

|     |                 |     |                   |
|-----|-----------------|-----|-------------------|
|     |                 |     |                   |
| 51  | 198 质量数的30%~60% | 199 | 198 质量数的5%~9%     |
| 68  | 小于69 质量数的2%     | 275 | 198 质量数的10%~30%   |
| 70  | 小于69 质量数的2%     | 365 | 大于198 质量数的1%      |
| 127 | 质量数的40%~60%     | 441 | 出现, 但小于443 质量数的丰度 |
| 197 | 小于198 质量数的1%    | 442 | 大于198 质量数的40%     |
| 198 | 基峰, 相对丰度为100%   | 443 | 442 质量数的17%~23%   |

GB 5749-2006 规定的部分半挥发性有机化合物指标及限值

| 序号 | 名称          | 限值 (μg/L) |
|----|-------------|-----------|
| 1  | 2, 4, 6-三氯酚 | 200       |
| 2  | 百菌清         | 10        |
| 3  | 滴滴涕         | 1         |
| 4  | 敌敌畏         | 1         |
| 5  | 毒死蜱         | 30        |
| 6  | 对硫磷         | 3         |

|    |                |     |
|----|----------------|-----|
| 7  | 甲基对硫磷          | 20  |
| 8  | 邻苯二甲酸(2-乙基己基)酯 | 8   |
| 9  | 林丹             | 2   |
| 10 | 六六六(总量)        | 5   |
| 11 | 六氯苯            | 1   |
| 12 | 马拉硫磷           | 250 |
| 13 | 七氯             | 0.4 |
| 14 | 五氯酚            | 9   |
| 15 | 溴氰菊酯           | 20  |
| 16 | 莠去津            | 2   |

注：邻苯二甲酸酯类物质为扣除本底后的回收率，本底值高，如果需要用本方法检测邻苯二甲酸酯类必须做本底验证。

## 二：微囊藻毒素

### 1 目的

本方法根据GB/T 20466-2006 “水中微囊藻毒素的测定”，可满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)的有机物指标中微囊藻指标检测要求。

### 2 适用范围

本方法适用于测定生活饮用水、湖泊水，河水和地表水中微囊藻毒素-LR, 微囊藻毒素-RR, 微囊藻毒素-YR。

### 3 原理

水样中有微囊藻毒素被C18 固相萃取柱吸附、用甲醇洗脱，洗脱液经浓缩；用液相色谱进行分离后，再以串联三重四级杆质谱作为检测器，进行水中微囊藻的测定，用外标校正程序测定。

### 4 样品处理

#### 4.1 采样要求

用采水器采集1500mL~2000mL水样（水样采集完毕后应该于4h内进行前处理步骤），用500目的不锈钢筛网过滤，除去大部分的浮游生物和悬浮物，取过滤后的水样减压过滤过0.45 μm膜，取1200mL备用。

注：如果减压过滤后的水样不能立即分析，可置于玻璃容器中，在-20℃保存，可保存30d

#### 4.2 样品前处理，如图一所示

4.2.1 活化：每一个固相萃取柱分别用10mL 甲醇和10mL 水活化，活化时，不要让甲醇和水流干。

图一：AUTO SPE 06C运行程序

| No. | 操作命令  | 溶剂    | 流速<br>(ml/min) | 体积<br>(ml) | 时间(min) | 排废 |
|-----|-------|-------|----------------|------------|---------|----|
| 1   | 活化    | 甲醇    | 5.0            | 10         | 14.53   | 溶剂 |
| 2   | 活化    | 水     | 5.0            | 10         | 14.53   | 废水 |
| 3   | 上样    |       | 8.0            | 1000       | 125.33  |    |
| 4   | 淋洗    | 水     | 10.0           | 10         | 8.53    | 废水 |
| 5   | 淋洗    | 20甲醇水 | 10.0           | 10         | 8.53    | 溶剂 |
| 6   | 清洗注射泵 | 甲醇    | 10.0           | 2          | 0.73    | 溶剂 |
| 7   | 洗脱    | 甲醇    | 2.0            | 10         | 32.53   |    |
| 8   | 气推    |       | 20.0           | 5          | 3.37    | 收集 |
| 9   | 浓缩样品  |       |                |            | 30.00   |    |
| 10  | 结束    |       |                |            | 238.10  |    |

4.2.2 吸附：把1L 水样倒进1L 玻璃样品瓶中，水样以约8~10mL/min 的流量通过固相萃取



柱。

4.2.3 淋洗，依次用10mL，10mL 20%甲醇水溶液清洗固相萃取柱

4.2.4 洗脱

4.2.4.1 用10mL 甲醇洗脱固相萃取柱。

4.2.4.2 洗脱液在40° C 下，用氮气吹至约近干，用1mL甲醇分两次溶解残留物，混匀后用  
小股氮气流吹干，用100μ L 50%甲醇水定容。

## 5 试剂与仪器

5.1 溶剂：

5.1.1 甲醇 (HPLC TEDIA)。

5.1.2 水：超纯水，电阻率大于 18.2MΩ。

5.1.3 20%甲醇水溶液：20mL甲醇与80mL水混合。

5.1.4 50%甲醇水溶液：50mL甲醇与50mL水混合

5.1.5 标准物质：微囊藻毒素-LR, 微囊藻毒素-RR, 微囊藻毒素-YR纯度不低于95%。

5.1.6 标准储备液：称取适量的标准物质 (5.1.5)，用甲醇定容成10mg/L的标准储备液。

5.1.7 标准使用液：量取适量的标准储备液 (5.1.6)，用甲醇稀释成500μ g/L的标准使用液

5.1.8 标准系列，吸取适量的标准使用液，用50%甲醇水溶液定容，配制浓度为1μ g/L, 2.5 μ g/L, 5μ g/L, 10μ g/L, 50μ g/L的标准系列。

6 仪器及条件

6.1 仪器

液相色谱-串联四级杆质谱：Agilent 1260+6410 三重四级杆串联质谱仪(安捷伦公司)

固相萃取装置；Reeko AUTO SPE 06C；固相萃取柱：Waters Sep-Pak C18 (6 mL, 0.5 g)，

漩涡振荡器；不锈钢滤网 500目；针孔抽滤瓶装置；0.45μ m滤膜；

6.2 色谱条件：

6.2.1 色谱柱：Proshell 120 EC-C18 2.7um；3.0\*50mm； P.N. 699975-302

6.2.2 洗脱梯度： A相：纯水 B相：0.1%甲酸乙腈

| 时间   | B%   |
|------|------|
| 0.01 | 40%  |
| 4    | 40%  |
| 5    | 45%  |
| 5.01 | 100% |
| 7.5  | 100% |
| 7.51 | 40%  |
| 10   | 40%  |

6.3 质谱条件

GAS TEMP 350°C

GAS FLOW 10L/MIN

NUBULIZER 15psi

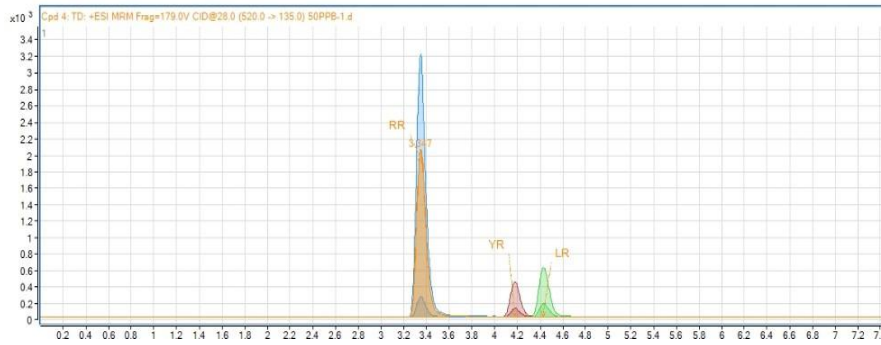
Capillary 4000V

Positive ion mode

| Compound | Product ion | Dwell time (ms) | Frag V | CE V |
|----------|-------------|-----------------|--------|------|
| MCs-YR   | 1045.5>213  | 80              | 159    | 71   |
| MCs-LR   | 995.6>213   | 80              | 182    | 71   |
| MCs-RR   | 520>213     | 80              | 179    | 33   |
|          | 520>135     | 80              | 179    | 28   |

#### 6.4 微囊藻毒素 TIC图

图二 三种微囊藻毒素TIC图 (50ng/L)



#### 7 加标实验实验结果

准确量取1L水样 (4.1)，加入100 $\mu$ L标准使用液，按照4.2方法进行分析，检测结果如表1所示

表 1 三种微囊藻毒素标准添加 (50ng/L) 回收率 (%)

| 化合物      | R1   | R2   | R3   | Avg  | RSD |
|----------|------|------|------|------|-----|
| 微囊藻毒素 LR | 99.6 | 89.2 | 93.4 | 94.1 | 5.2 |
| 微囊藻毒素 RR | 84.4 | 91.6 | 96.4 | 90.8 | 6.1 |
| 微囊藻毒素 YR | 87.8 | 89.1 | 97.9 | 91.6 | 5.5 |



#### 三：2,4-D 与灭草松:

注：2,4-D 与灭草松为客户现场进行的实验 demo，所以只有简报，请谅解

##### 摘要:

利用 Auto SPE-06C 全自动固相萃取仪和 Sepulco ENVI-18 固相萃取柱分析饮用水中 3 种氯酚类，取得了较好的结果。在 10 $\mu$ g/L 的加标水平下，2,4-D 的回收率在 89%~93%之间 RSD (n=3) =2.0；在 4 $\mu$ g/L 的加标水平下灭草松的回收率在 84%~90%之间，RSD (n=3) =2.7。

##### 仪器与耗材:

带浓缩的全自动固相萃取仪 (Reeko Auto SPE-06C), 液相色谱仪 (Waters 2695) 带二极管阵列检测器。

Sepulco ENVI-18 固相萃取柱 (6mL, 500mg), 甲醇 (色谱纯, TEDIA), 硫酸 (1+1)。混合标准物质: 2,4-D 浓度 25mg/L、灭草松浓度 10mg/L。

实验方法: 取 500mL 纯水，加入混合标准物质 200 $\mu$ L，用硫酸溶液 (1+1) 调节至 PH<2，混匀。参照 EPA555 的固相萃取条件，利用 Auto SPE-06C 按照图 1 中的固相萃取程序同时处理 3 个样品，用甲醇定容至 1mL，液相色谱色分析。

| No. | 操作命令 | 溶剂 | 流速<br>(ml/min) | 体积<br>(ml) | 时间(min) | 排废 | 演示                       |
|-----|------|----|----------------|------------|---------|----|--------------------------|
| 1   | 活化   | 甲醇 | 10.0           | 5          | 3.5     | 溶剂 | <input type="checkbox"/> |
| 2   | 活化   | 水  | 10.0           | 5          | 3.5     | 废水 | <input type="checkbox"/> |
| 3   | 上样   |    | 10.0           | 500        | 50.0    |    | <input type="checkbox"/> |
| 4   | 淋洗   | 水  | 10.0           | 5          | 6.5     | 废水 | <input type="checkbox"/> |
| 5   | 吹干   |    |                |            | 10.0    |    | <input type="checkbox"/> |
| 6   | 洗脱   | 甲醇 | 2.0            | 5          | 15.5    |    | <input type="checkbox"/> |
| 7   | 气推   |    | 10.0           | 10         | 1.0     | 收集 | <input type="checkbox"/> |
| 8   | 浓缩样品 |    |                |            | 15.0    |    | <input type="checkbox"/> |
| 9   | 结束   |    |                |            | 105.0   |    | <input type="checkbox"/> |

图 1 Reeko Auto SPE-06 固相萃取程序

### 实验结果与讨论

- 2,4-D 和灭草松在液相色谱上有比较好的分离与响应，见图 2。

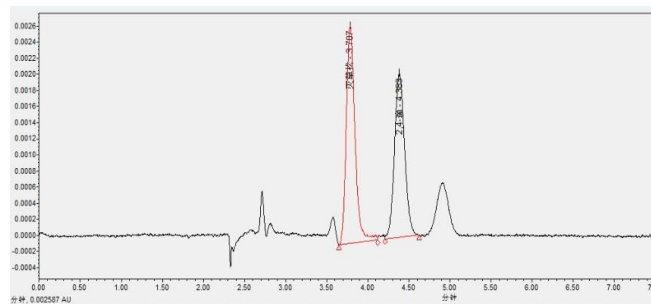


图 2 2,4-D (5mg/kg) 和灭草松 (2mg/kg) 液相色谱图

- 在 2,4-D 10 $\mu$ g/kg、灭草松 4 $\mu$ g/kg 的加标水平下，获得了非常稳定的回收率（表 1），完全满足分析的要求。本实验利用 Reeko Auto SPE-06 全自动固相萃取仪取得了手动固相萃取无法获得的 RSD 结果，主要有以下几个原因：a. 正压上样，活化、洗脱、上样流速稳定可控。b. 利用精密的注射泵控制活化和洗脱的体积，实验做得比手动更精细。c. 多个通道同步进行萃取，也是 RSD 小的一个影响因素。

表 1 2,4-D 与灭草松标准添加回收率(%)

| 化合物   | R1   | R2   | R3   | Avg  | RSD |
|-------|------|------|------|------|-----|
| 2,4-d | 92.3 | 93.2 | 89.5 | 91.7 | 2.0 |
| 灭草松   | 84.6 | 85.8 | 89.7 | 86.7 | 2.7 |

- AutoSPE-06C 自动固相萃取系统集活化，富集，洗脱，浓缩一步到位，方便省事。