

# 使用安捷伦自动化样品前处理平台结合 GC-MS/MS 对地下水中的 35 种半挥发性有机化合物进行分析



## 作者

刘茜  
安捷伦科技（中国）有限公司

## 摘要

本文介绍了一种利用安捷伦自动化样品前处理平台结合 GC-MS/MS 测定地下水中的半挥发性有机物的分析方法。相比于常规液液萃取或者固相萃取前处理方法，自动化样品前处理平台操作简单，节省人力，分析效率高，可减少有机试剂使用；配合气相色谱多模式进样口 (Multi-Mode Inlet, MMI) 大体积进样模式，不仅可以省去样品前处理过程中的浓缩步骤，而且显著提高了检测灵敏度。利用 GC-MS/MS 多反应监测 (Multiple Reaction Monitoring, MRM) 模式，可有效去除样品基质带来的干扰，同样提高检测灵敏度。该方法通过一次进样即可完成 35 种半挥发性有机化合物的定性和定量分析。该方法对苯并 [a] 芘的检测限为 0.5 ng/L，其他所有化合物的检测限在 0.5–5.0 ng/L 之间。

## 前言

现代工业和城市化的快速发展导致大量工业废水和生活污水排入江河流域，使得水体中的有毒有害物质不断聚集，造成水体污染。这些受到污染的水渗入地下后，不可避免地对地下水质量造成影响。因此，地下水中有毒有害物质的分析成为一个备受关注的环境议题。

2017 年颁布的 GB/T 14848-2017《地下水质量标准》中按照地下水组分含量高低，将地下水分为 I-V 类，并在毒理学指标中列明了需要检测的无机元素和有机化合物及其限值。其中有 35 种半挥发性有机化合物 (SVOC) 适合用气相色谱 - 质谱法进行检测。传统的水样前处理使用液液萃取或固相萃取。前者所需的水样体积大（通常为 1.0 L），所使用的萃取有机溶剂达到几百毫升，如此多的有机溶剂不仅可能损害操作人员的身体健康，而且也会造成环境污染。后者同样需要大体积水样，但是有机溶剂的使用量大大减少。但是为了保证固相萃取小柱对水中有毒有害物质的有效吸附，过柱流速不能太快，这就导致水样过柱的时间比较长。无论采用哪种前处理方法，经过萃取后，为保证检测灵敏度，均需要对提取液进行浓缩。这一步骤不仅耗时，而且容易导致目标化合物损失。因此，快速、简单、可靠、灵敏度高的样品前处理方法一直是分析工作者持续关注的焦点。

本应用简报介绍了一种全新的分析地下水半挥发性有机化合物的方法。该方法对标地下水质量标准中要求最高的 I 类水限值，使用 Agilent PAL RTC 样品前处理平台和新型有机溶剂对水样进行自动化液液萃取。样品前处理方法简单、易用，萃取程序自动化程度高、方法重现性好、节约人力成本、节省溶剂、环境友好。然后利用配备 MMI 进样口和溶剂放空模式的 GC-MS/MS 系统进行分析。分析采用大体积进样，不仅能保证检测灵敏度，有效降低基质干扰，而且省去了样品浓缩步骤。

## 实验部分

### 试剂和样品

9 种 SVOC 混合标准品 (100 mg /L, 1 mL 甲醇溶液)，9 种农残混合标准品 (100 mg /L, 1 mL 甲醇溶液)，9 种多氯联苯 (PCB) 混合标准品 (100 mg /L, 1 mL 甲醇溶液)，8 种有机氯混合标准品 (100 mg /L, 1 mL 甲醇溶液)，均购于 AccuStandard，为有证标准品。

4 种内标：苊 -d10，菲 -d10，磷酸三苯酯，䓛 -d12，均购于 AccuStandard，为有证标准品。

磷酸氢二钠、磷酸二氢钾、氯化铵购自 Sigma-Aldrich。缓冲盐配制为  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  g,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  g,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  g。

甲基叔丁基醚、甲醇均为色谱纯，购自 Merck。所用实验用水为现制备的超纯水。样品为某地地下水。

### 仪器和设备

Agilent PAL RTC 自动样品前处理平台，包含涡旋混匀器、大体积洗针模块。

250  $\mu\text{L}$  进样针以及对应自动进样针套件，2.5 mL 进样针以及对应自动进样针套件。

Agilent 7890B 气相色谱 /7000D 串联四极杆质谱联用系统。

### 自动化样品前处理流程

在 Agilent PAL RTC 自动化样品前处理平台上完成液液萃取。将称取好的水样加缓冲剂封存好，然后置于 PAL RTC 平台的样品模块盘上，启动样品前处理程序（见下表）。

表 1.

操作步骤	动作描述
1	使用甲基叔丁基醚作为洗针溶剂清洗 2.5 mL 自动进样针 (清洗 3 次, 每次 1.75 mL)
2	用 2.5 mL 自动进样针从溶剂模块中移取 1 mL 甲基叔丁基醚，并加入样品盘中放置样品的顶空瓶中
3	将以上样品瓶加入涡旋混匀器，以 1500 转/min 的速度震荡萃取 600 s
4	将样品瓶从涡旋震荡器取出，放置在之前样品盘上，静置 300 s，待其分层
5	用 2500 $\mu\text{L}$ 自动进样针移取上层清液 200/(200-X) $\mu\text{L}$ 于放置内插管的 2 mL 样品瓶中
6	使用甲基叔丁基醚作为洗针溶剂清洗 250 $\mu\text{L}$ 自动进样针 (清洗 3 次)
7	用 250 $\mu\text{L}$ 进样针从溶剂瓶位内移取 10 $\mu\text{L}$ 内标溶液，加入含内插管的样品瓶中
8	使用甲基叔丁基醚作为洗针溶剂清洗 250 $\mu\text{L}$ 自动进样针 (清洗 3 次)
9	移取标准品 X $\mu\text{L}$ 于含有内插管的样品瓶中
10	利用进样针对样品盘 2 位置的带有玻璃内衬管的样品收集瓶进行混匀
11	将样品瓶放回于原样品位
12	准备进样分析

注释：1. X 为配制标样过程中吸取的标准品体积 ( $\mu\text{L}$ )；200-X 为吸取的溶剂的体积 ( $\mu\text{L}$ )。

2. 步骤 8 和 9 仅在配制标准曲线过程中需要，实际样品分析无需此步骤。

## GC-MS/MS 分析条件

自动进样器参数：进样量：20  $\mu\text{L}$ , 进样速度 1.11  $\mu\text{L/s}$

进样口条件：MMI 进样口, 在 40  $^{\circ}\text{C}$  下保持 0.3 min, 以 600  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率升至 325  $^{\circ}\text{C}$

溶剂放空模式：0.3 min 时, 放空流量 80 mL/min, 压力 2 psi  
吹扫：60 mL/min, 在 2.85 min 后开启

色谱柱：Agilent DB- UI 8270D 气相色谱柱, 30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu\text{m}$

升温程序：在 35  $^{\circ}\text{C}$  下保持 5.0 min, 以 40  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率升至 170  $^{\circ}\text{C}$ , 再以 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至 310  $^{\circ}\text{C}$ , 保持 3.0 min

载气类型及流速：He, 恒流模式, 流速 1 mL/min

检测模式：多反应监测模式, 离子对信息见下表

检测器工作参数：

传输线温度：280  $^{\circ}\text{C}$

离子源温度：280  $^{\circ}\text{C}$

表 2. 35 种化合物和 3 种氘代内标离子对及碰撞能量 (续)

编号	化合物		前级离子	产物离子	碰撞能量 (eV)
1	敌敌畏	Dichlorvos	109	79	5
			184.9	93	10
			144.9	109	10
			187.1	93	10
2	2,4,6-三氯酚	Trichlorophenol, 2,4,6-	131.9	97	10
			196	97	30
			198	97	30
			196	132	15
3	2,6-二硝基甲苯	Dinitrotoluene, 2,6-	165	90.1	15
			165	63	25
			165	148.1	5
			121	91.1	5
4	苊-d10	Acenaphthene-d10	162.1	160.1	20
			164.1	162.1	15
			160.1	158.1	20
			160.1	132.1	30
5	2,4-二硝基甲苯	Dinitrotoluene, 2,4-	165	63	45
			165	119	5
			165	90	15
			119	92	5

表 2. 35 种化合物和 3 种氘代内标离子对及碰撞能量 (续)

编号	化合物		前级离子	产物离子	碰撞能量 (eV)
6	$\alpha$ -BHC (六氯化苯)	BHC-alpha (benzene hexachloride)	216.9	181	5
			218.9	183	5
			180.9	145	15
			182.9	147	15
7	六氯苯	Hexachlorobenzene	283.8	213.9	30
			283.8	248.8	15
			281.8	211.9	30
			248.9	214	15
8	乐果	Dimethoate	87	46	20
			125	47	15
			125	79	10
			228.7	87	5
9	克百威	Carbofuran	164.2	149.1	10
			149.1	121.1	5
			149.1	77.1	30
			149.1	103.1	15
10	莠去津	Atrazine	214.9	58.1	10
			214.9	200.2	5
			200	122.1	5
			200	94	20
11	$\beta$ -BHC	BHC-beta	181	145	15
			216.9	181.1	5
			218.9	183.1	5
			183	147	15
12	五氯酚	Pentachlorophenol	265.9	167	25
			265.9	165	25
			267.9	167	25
			165	130	25
13	$\gamma$ -BHC (林丹, $\gamma$ -HCH)	BHC-gamma (Lin-dane, gamma HCH)	216.9	181	5
			181	145	15
			218.9	183.1	5
			183	147	15
14	苊-D10	Phenanthrene-D10	188.2	160.1	30
			184.1	156	30
			188.2	136	40
			188.2	108	40
15	蒽	Anthracene	178.1	152.1	25
			178.1	151.1	30
			176.1	150.1	25
			152.1	151.1	15

表2. 35种化合物和3种氘代内标离子对及碰撞能量(续)

编号	化合物		前级离子	产物离子	碰撞能量(eV)
16	δ-BHC	BHC-delta	217	181.1	5
			181.1	145.1	15
			219	183.1	5
			183.1	147.1	15
17	百菌清	Chlorothalonil	265.9	230.9	20
			265.9	133	45
			265.9	168	30
			109	74	30
18	2,4,4'-三氯联苯(BZ #28)	2,4,4'-Trichlorobiphenyl (BZ #28)	256	186	25
			258	186	25
			186	151	25
			258	188	25
19	甲基对硫磷	Parathion-methyl	262.9	109	10
			125	47	10
			125	79	5
			109	79	5
20	七氯	Heptachlor	271.7	236.9	15
			273.7	238.9	15
			273.7	236.9	15
			236.9	118.8	25
21	2,2',5,5'-四氯联苯(BZ #52)	2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl (BZ #52)	289.9	219.9	25
			255	220	10
			291.9	221.9	25
			291.9	219.9	25
22	马拉硫磷	Malathion	126.9	99	5
			172.9	99	15
			157.8	125	5
			126.9	55	5
23	毒死蜱	Chlorpyrifos	196.9	169	15
			198.9	171	15
			313.8	257.8	15
			313.8	285.8	5
24	荧蒽	Fluoranthene	201.1	200.1	15
			202.1	152.1	30
			202.1	176	30
			200.1	174	25
25	2,2',4,5,5'-五氯联苯(BZ #101)	2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl (BZ #101)	325.9	255.9	30
			253.9	184	35
			325.9	253.9	30
			327.9	255.9	30

编号	化合物		前级离子	产物离子	碰撞能量(eV)
26	p,p'-DDE	DDE-p,p'	246.1	176.2	30
			315.8	246	15
			317.8	246	15
			317.8	248	15
27	2,3',4,4',5-五氯联苯(BZ #118)	2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl (BZ #118)	325.9	255.9	30
			325.9	253.9	30
			327.9	255.9	30
			253.9	184	35
28	p,p'-DDD	DDD-p,p'	237	165.1	25
			165.1	115	35
			237	200.1	15
			199.1	164.1	20
29	o,p'-DDT	DDT-o,p'	235	165.2	20
			237	165.2	20
			235	199.1	15
			199	163.1	35
30	2,2',4,4',5,5'-六氯联苯(BZ #153)	2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl (BZ #153)	359.9	289.9	25
			287.9	217.9	40
			361.9	289.9	25
			359.9	287.8	25
31	p,p'-DDT	DDT-p,p'	235	165.2	20
			237	165.2	20
			235	199.2	15
			165	115.1	30
32	2,2',3,4,4',5'-六氯联苯(BZ #138)	2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobiphenyl (BZ #138)	359.9	289.9	30
			287.9	217.9	40
			361.9	289.9	30
			359.9	324.9	15
33	磷酸三苯酯	Triphenyl phosphate	214.9	168.1	15
			326	325	5
			232.9	215.1	10
			325	169.1	20
34	䓛-d12	Chrysene-d12	240.2	236.2	35
			236.1	232.1	40
			240.2	212.2	30
			241.2	237.1	35
35	2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯(BZ #180)	2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl (BZ #180)	393.8	323.8	30
			393.8	358.8	15
			395.8	325.8	30
			395.8	323.8	30

表 2. 35 种化合物和 3 种氘代内标离子对及碰撞能量 (续)

编号	化合物		前级离子	产物离子	碰撞能量 (eV)
36	2,2',3,3',4,4',5,5'-八氯联苯 (BZ #194)	2,2',3,3',4,4',5,5'-Octachlorobiphenyl (BZ #194)	427.8	357.8	30
			427.8	392.8	15
			429.8	394.8	15
			429.8	359.8	30
37	苯并[b]荧蒽	Benzo[b]fluoranthene	252.1	250.1	35
			126	113.1	10
			252.1	226.1	30
			113	112.1	10
38	2,2',3,3',4,4',5,5'-九氯联苯 (BZ #206)	2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nonachlorobiphenyl (BZ #206)	461.8	391.7	30
			463.8	393.7	30
			463.8	428.7	15
			463.8	391.7	30
39	苯并[a]芘	Benzo[a]pyrene	252.1	250.1	35
			125	124.1	10
			112	111.1	10
			250.1	248	40

## 样品处理

准确量取 10 mL 水样于 20 mL 磁性盖顶空瓶中, 加入磷酸盐缓冲剂 0.167 g (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 0.0017 g, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0.1643 g, NH<sub>4</sub>Cl 0.001 g), 再加入 4 g NaCl, 密闭混匀, 待上机分析。

## 结果与讨论

### 标准样品的总离子流色谱图

将目标化合物和内标物的标准品配制成 2 μg/L 的标准混合溶液, 在上述实验条件下进样分析, 所得到的总离子流图结果如图 1 所示。

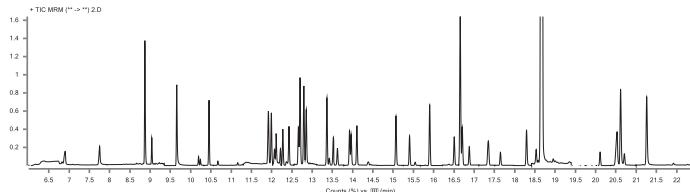


图 1. 2.0 μg/L 混合标液的总离子流色谱图

## 进样口参数的优化

对于 MMI 进样口来说, 有多种进样模式可供选择, 包括: 常规分流 / 不分流、加压分流 / 不分流、溶剂放空等。本方法为提高检测灵敏度, 采用溶剂放空大体积进样模式。溶剂放空模式的工作原理是: 进样口初始保持较低温度, 分流口处于开启状态, 样品被缓慢注射到进样口当中。进样过程中不断有溶剂通过分流口排出。进样完成后, 进样口切换至不分流模式并迅速升温, 浓缩的样品瞬间气化, 并被转移至色谱柱。柱温箱初始温度低于溶剂沸点至少 10 °C, 以保证溶剂可以在色谱柱上重新聚焦, 从而获得良好的峰形。

在溶剂放空过程中需要对溶剂放空流量和溶剂放空时间进行优化。合适的放空流量及放空时间需要兼顾高、低沸点化合物的响应以及方法的重现性。本方法在其它条件不变的情况下, 分别考察了放空流量为 40、60、80、100 mL/min 时各化合物的响应, 结果如图 2 所示; 同样情况下, 考察了放空时间为 0.2、0.3、0.4、0.5 min 时各化合物响应, 结果如图 3 所示。从保证绝大多数化合物响应的角度出发, 最终确定的放空流量为 80 mL/min, 放空时间为 0.3 min。

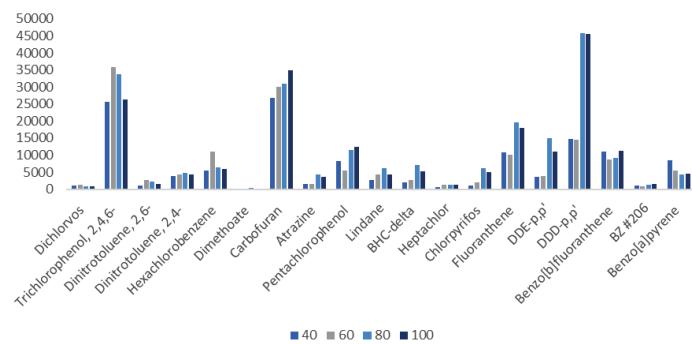


图 2. 19 种 0.01 ppb SVOC 在不同排空流量条件下的响应

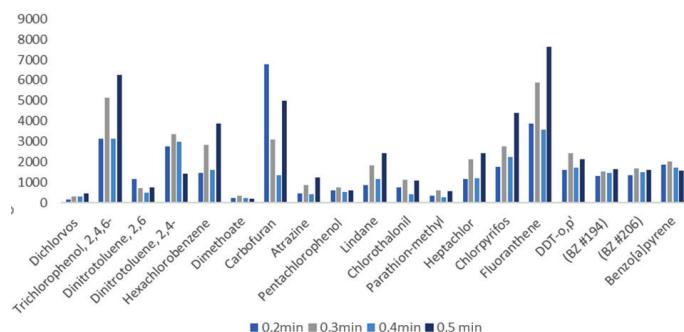


图 3. 19 种 0.01 ppb SVOC 在不同排空时间条件下的响应

## 不同进样量的比较

《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017) 规定的 I 类水体中的绝大部分 SVOC 的限值在 0.01-1.0  $\mu\text{g}/\text{L}$  的范围内, 且苯并 [a] 芘的限量低至 0.002  $\mu\text{g}/\text{L}$ , 这就要求分析方法具有极高的灵敏度。本方法采用溶剂放空大体积进样模式。大体积进样不仅省去了样品前处理过程中的浓缩步骤, 而且能够显著提高目标化合物检测灵敏度。图 4 为不同进样量下部分化合物的响应。结果表明, 当进样量增加时, 低沸点化合物的响应增加不明显, 高沸点化合物的响应则显著增强。苯并 [a] 芘的沸点高, 通过增加进样量可有效提高对这种化合物的检测灵敏度。当进样量增加至 20  $\mu\text{L}$  时, 即可以满足对苯并 [a] 芘检测灵敏度的要求, 同时又能保证优异的稳定性, 因此最终选择的进样量为 20  $\mu\text{L}$ 。

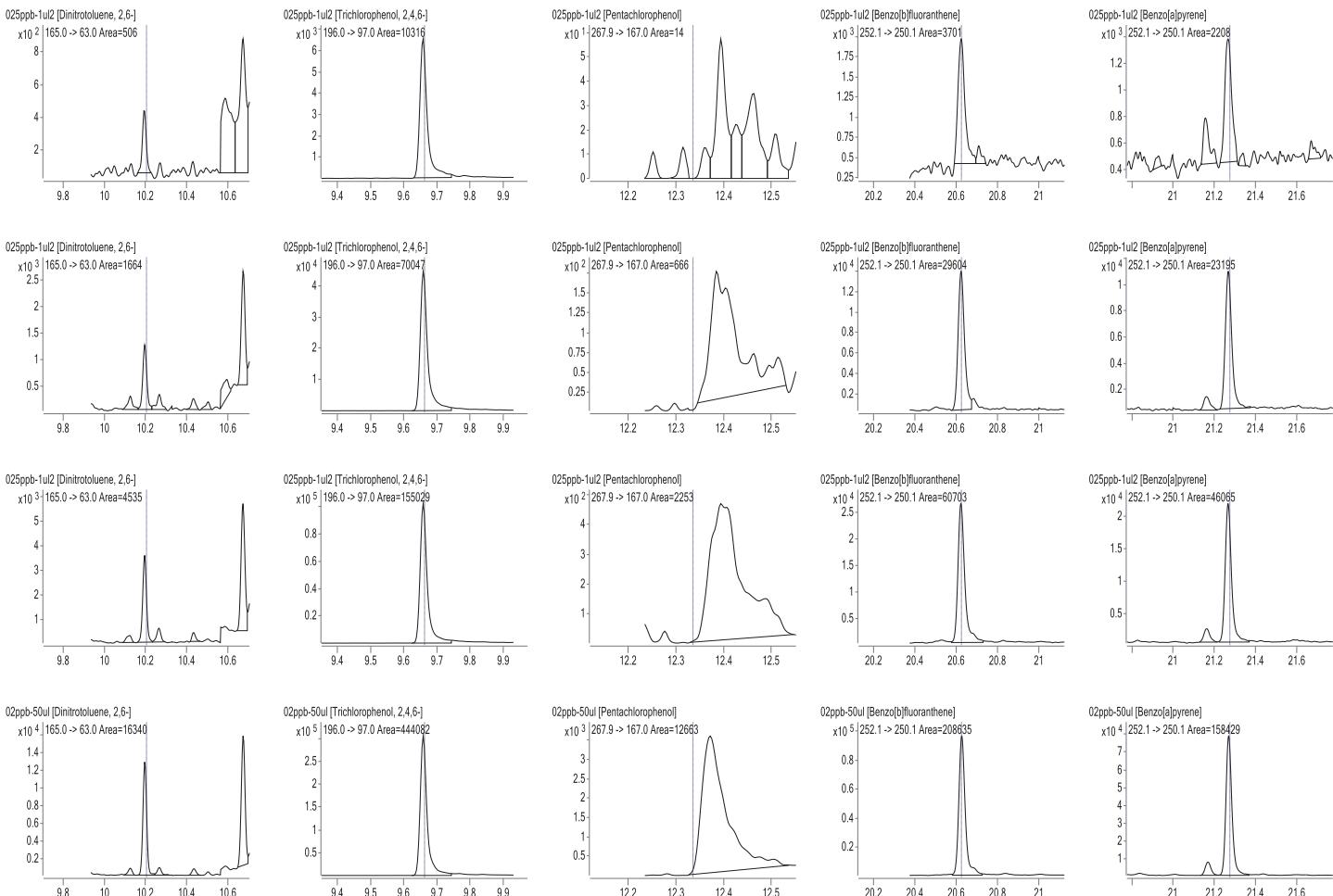


图 4. 从上至下, 进样量依次为 1  $\mu\text{L}$ 、10  $\mu\text{L}$ 、20  $\mu\text{L}$  和 50  $\mu\text{L}$ ; 从左到右, 化合物依次为 2,6-二硝基甲苯、2,4,6-三氯酚、五氯酚、苯并[b]荧蒽和苯并[a]芘

## 基质效应的影响

最初考虑到地下水基质相对干净, 实验中采用溶剂标准溶液绘制校准曲线计算回收率, 但结果发现回收率结果明显偏高, 表明可能存在显著的样品基质效应。因此尝试采用基质匹配标准溶液绘制校准曲线, 结果可以很好地消除基质效应。实验中采用加标浓度为 0.01 μg/L 的五个平行样进行回收率测试, 如下为基质匹配标准溶液与溶剂标准溶液的回收率比较如表 3 所列。

表 3. 溶剂标准溶液与基质标准溶液对加标回收率的影响结果

化合物名称		基质匹配校准曲线计算回收率 (%)					纯溶剂校准曲线计算回收率(%)				
敌敌畏	Dichlorvos	89.5	92.7	84.3	85.9	80.6	117.8	114.7	133.5	132.1	174.4
2,4,6-三氯酚	Trichlorophenol, 2,4,6-	90.3	90.2	90.6	99.4	98.2	123.6	94.8	92.4	107.9	128.4
2,6-二硝基甲苯	Dinitrotoluene, 2,6-	109.5	106.7	120.1	118.2	109.6	166.2	154.5	176.0	158.9	190.9
2,4-二硝基甲苯	Dinitrotoluene, 2,4-	79.1	71.5	68.1	80.1	80.8	124.6	130.0	131.8	146.3	142.0
α-BHC	BHC-alpha	84.1	98.0	84.6	95.7	84.8	126.7	125.5	134.2	124.4	141.5
六氯苯	Hexachlorobenzene	57.6	53.6	52.1	53.8	57.8	76.0	82.2	93.8	94.0	97.5
乐果	Dimethoate	65.9	61.3	62.1	76.0	63.7	119.5	121.1	121.1	118.9	154.3
克百威	Carbofuran	89.4	99.0	94.4	92.3	97.3	142.0	135.0	138.5	122.2	151.0
莠去津	Atrazine	104.8	105.6	104.7	101.6	100.2	119.7	115.8	127.3	110.8	133.1
β-BHC	BHC-beta	97.8	105.3	92.5	96.4	92.1	125.9	127.3	138.8	131.4	144.7
五氯酚	Pentachlorophenol	102.6	116.1	98.8	100.6	100.5	395.3	330.7	307.8	333.8	279.4
林丹	Lindane	100.0	111.4	97.9	110.1	104.8	129.7	125.7	143.6	134.2	150.0
百菌清	Chlorothalonil	95.9	98.8	93.0	103.9	98.8	160.6	165.0	163.9	164.4	180.4
蒽	Anthracene	70.5	73.6	79.3	76.9	77.9	135.5	127.3	115.6	148.1	1428.3
δ-BHC	BHC-delta	97.1	108.2	87.7	106.5	89.5	129.3	137.0	150.8	133.3	150.2
(BZ #28)	(BZ #28)	64.4	63.5	61.4	63.7	60.6	96.8	99.5	111.4	105.6	116.1
甲基对硫磷	Parathion-methyl	118.3	80.1	95.0	94.1	93.7	302.2	278.8	270.7	265.0	297.3
七氯	Heptachlor	79.6	77.3	75.6	76.2	76.5	125.7	122.5	152.8	130.4	143.7
(BZ #52)	(BZ #52)	71.2	76.2	70.6	78.8	70.3	97.0	97.8	107.0	96.9	118.1
马拉硫磷	Malathion	86.2	96.4	89.6	99.3	82.4	175.4	177.1	200.4	181.0	189.6
毒死蜱	Chlorpyrifos	88.5	96.5	91.7	97.3	88.5	162.5	147.9	162.5	148.7	171.4
荧蒽	Fluoranthene	91.9	93.7	84.5	94.7	87.5	148.3	158.8	160.6	159.9	163.9
(BZ #101)	(BZ #101)	74.5	84.7	77.1	77.9	77.1	113.6	125.5	125.2	121.5	128.0
p,p'-DDE	DDE-p,p'	84.4	91.4	81.3	81.3	77.9	120.6	130.8	136.4	120.0	137.2
(BZ #118)	(BZ #118)	87.4	88.7	82.5	89.1	83.3	133.6	132.4	137.6	124.3	141.5
p,p'-DDD	DDD-p,p'	91.7	96.6	87.0	94.3	86.6	119.8	122.1	140.3	125.6	143.4
o,p'-DDT	DDT-o,p'	79.3	90.3	69.8	86.0	85.7	191.8	185.2	196.8	194.7	213.4
(BZ #153)	(BZ #153)	73.6	88.1	76.8	79.1	70.9	124.7	122.3	135.8	125.8	131.0
p,p'-DDT	DDT-p,p'	84.2	90.4	87.5	103.4	80.6	316.0	322.5	332.4	294.2	298.4
(BZ #138)	(BZ #138)	83.9	91.4	88.7	88.3	80.0	116.6	115.1	131.0	112.7	128.9
(BZ #180)	(BZ #180)	84.9	88.0	88.7	89.5	81.7	107.1	113.0	117.7	107.6	136.0
(BZ #194)	(BZ #194)	84.8	92.1	81.2	89.2	82.1	134.0	128.9	133.1	126.1	149.0
苯并[b]荧蒽	Benzo[b]fluoranthene	90.7	95.5	86.7	94.3	89.3	114.1	118.9	125.6	115.9	133.4
(BZ #206)	(BZ #206)	92.7	100.4	91.4	101.9	79.9	119.3	121.4	137.6	116.2	130.7
苯并[a]芘	Benzo[a]pyrene	80.2	86.7	78.2	86.1	76.8	119.3	123.6	129.4	115.2	136.2

## 与单四极杆结果的比较

GB/T14848-2017 建议采用 GC-MS 单四极杆方法检测 SVOC。本方法则采用三重串联四极杆质谱进行分析。三重串联四极杆可有效降低基质干扰，提高方法灵敏度，同时还可以简化前处理流程。实验考察了单四极杆与三重串联四极杆分析结果的差异，由两种方法得到的定量及定性离子（对）如图 5 所示。以敌敌畏和 2,4,6- 三氯酚为例，其中图 5-A 为利用三重串联四极杆系统在 MRM 模式得到的结果，图 5-B 为利用单四极杆系统在 SIM 模式下得到的结果。后者受到明显的基质干扰，灵敏度大大降低。

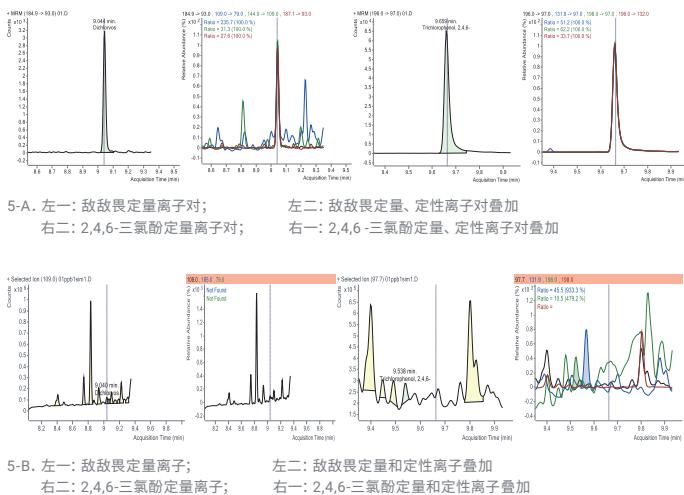


图 5. 0.1 μg/L 敌敌畏和三氯酚在不同类型质谱上的分析结果比较，5-A：串联质谱，5-B：单四极杆质谱

## 方法的线性范围

将蒸馏水样液液萃取后，准确量取 1 mL 上层有机相，作为基质溶液配制校准曲线。目标物浓度水平分别为 0.01、0.02、0.05、0.1、0.2、1.0 和 2.0 μg/L，其中多氯联苯类化合物浓度为 0.005、0.01、0.025、0.05、0.1、0.5 和 1.0 μg/L，内标浓度为 0.5 μg/L。以目标物与内标的浓度比值为横坐标、目标物与内标的峰面积比值为纵坐标绘制校准曲线。结果表明，该方法用于测定水中的 35 种 SVOC 时表现出良好的线性，各种化合物的线性相关系数 ( $R^2$ ) 均高于 0.99（见表 4）。

表 4. 35 种 SVOC 的保留时间及线性相关系数

编号	化合物名称	保留时间 (min)	$R^2$	线性范围 (μg/L)	
1	敌敌畏	Dichlorvos	0.904	0.999	0.01-2
2	2,4,6-三氯酚	Trichlorophenol, 2,4,6-	9.66	0.997	0.01-2
3	2,6-二硝基甲苯	Dinitrotoluene, 2,6-	10.21	0.995	0.01-2
4	2,4-二硝基甲苯	Dinitrotoluene, 2,4-	10.68	0.992	0.01-2
5	$\alpha$ -BHC	BHC-alpha	11.92	0.999	0.01-2
6	六氯苯	Hexachlorobenzene	12.00	0.999	0.01-2
7	乐果	Dimethoate	12.08	0.998	0.01-2
8	克百威	Carbofuran	12.13	0.996	0.05-2
9	莠去津	Atrazine	12.22	0.998	0.01-2
10	$\beta$ -BHC	BHC-beta	12.28	0.998	0.01-2
11	五氯酚	Pentachlorophenol	12.34	0.997	0.05-2
12	$\gamma$ -BHC	BHC-gamma	12.44	0.998	0.01-2
13	百菌清	Chlorothalonil	12.67	0.998	0.01-2
14	蒽	Anthracene	12.80	0.994	0.01-2
15	$\delta$ -BHC	BHC-delta	12.85	0.998	0.01-2
16	2,4,4'-三氯联苯 (BZ #28)	2,4,4'-Trichlorobiphenyl (BZ #28)	13.37	0.998	0.005-1
17	甲基对硫磷	Parathion-methyl	13.44	0.995	0.01-2
18	七氯	Heptachlor	13.64	0.999	0.01-2
19	2,2',5,5'-四氯联苯 (BZ #52)	2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl (BZ #52)	13.93	0.998	0.005-1
20	马拉硫磷	Malathion	13.97	0.997	0.01-2
21	毒死蜱	Chlorpyrifos	14.12	0.999	0.02-2
22	荧蒽	Fluoranthene	15.08	0.994	0.05-2
23	2,2',4,5,5'-五氯联苯 (BZ #101)	2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl (BZ #101)	15.42	0.999	0.005-1
24	p,p'-DDE	DDE-p,p'	15.91	0.999	0.01-2
25	2,3',4,4',5-五氯联苯 (BZ #118)	2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl (BZ #118)	16.52	0.996	0.005-1
26	p,p'-DDD	DDD-p,p'	16.67	0.999	0.01-2
27	o,p'-DDT	DDT-o,p'	16.73	0.999	0.01-2
28	2,2',4,4',5,5'-六氯联苯 (BZ #153)	2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl (BZ #153)	16.89	0.998	0.005-1
29	p,p'-DDT	DDT-p,p'	17.35	0.991	0.01-2
30	2,2',3,4,4',5-六氯联苯 (BZ #138)	2,2',3,4,4',5-Hexachlorobiphenyl (BZ #138)	17.36	0.998	0.005-1
31	2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯 (BZ #180)	2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl (BZ #180)	18.54	0.999	0.005-1
32	2,2',3,3',4,4',5,5'-八氯联苯 (BZ #194)	2,2',3,3',4,4',5,5'-Octachlorobiphenyl (BZ #194)	20.12	0.998	0.005-1
33	苯并[b]荧蒽	Benz[a]fluoranthene	20.63	0.999	0.01-2
34	2,2',3,3',4,4',5,5',6-九氯联苯 (BZ #206)	2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nonachlorobiphenyl (BZ #206)	20.72	0.998	0.005-1
35	苯并[a]芘	Benz[a]pyrene	21.28	0.999	0.01-2

## 方法的重现性和检测限

图 6 为浓度为 0.01  $\mu\text{g}/\text{L}$  的 35 种 SVOC 的定量离子对提取离子流图。从图中可以看出，所得峰形良好。对该浓度水平的标液重复测定 8 次，计算出 35 种 SVOC 定量结果的标准偏差，并据此计算方法检测限 (MDL)，结果如表 5 所列。

表 5. 35 种 SVOC 连续八针定量结果 RSD 及方法检测限

化合物名称		定量离子对	保留时间 (min)	浓度 ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	样品 RSD	MDL ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )
敌敌畏	Dichlorvos	184.9 -> 93.0	9.04	0.01	6.6	0.0041
2,4,6-三氯酚	Trichlorophenol, 2,4,6-	196.0 -> 97.0	9.66	0.01	4.7	0.0026
2,6-二硝基甲苯	Dinitrotoluene, 2,6-	165.0 -> 63.0	10.21	0.01	7.9	0.0052
2,4-二硝基甲苯	Dinitrotoluene, 2,4-	165.0 -> 63.0	10.68	0.01	9.9	0.0059
$\alpha$ -BHC	BHC-alpha	180.9 -> 145.0	11.92	0.01	9.8	0.0070
六氯苯	Hexachlorobenzene	281.8 -> 211.9	12.00	0.01	8.9	0.0051
乐果	Dimethoate	87.0 -> 46.0	12.08	0.20	8.9	0.049
克百威	Carbofuran	149.1 -> 121.1	12.13	0.20	5.6	0.058
莠去津	Atrazine	200.0 -> 94.0	12.22	0.20	6.3	0.035
$\beta$ -BHC	BHC-beta	181.0 -> 145.0	12.28	0.20	4.7	0.026
五氯酚	Pentachlorophenol	267.9 -> 167.0	12.34	0.20	6.8	0.051
$\gamma$ -BHC	BHC-gamma	216.9 -> 181.0	12.44	0.01	9.9	0.0056
百菌清	Chlorothalonil	265.9 -> 133.0	12.67	0.20	7.6	0.044
蒽	Anthracene	178.1 -> 152.1	12.80	0.01	4.0	0.0023
$\delta$ -BHC	BHC-delta	217.0 -> 181.1	12.85	0.01	9.0	0.0050
2,4,4'-三氯联苯	2,4,4'-Trichlorobiphenyl	256.0 -> 186.0	13.37	0.01	5.8	0.0032
甲基对硫磷	Parathion-methyl	125.0 -> 47.0	13.44	0.20	7.2	0.048
七氯	Heptachlor	271.7 -> 236.9	13.64	0.20	6.4	0.038
2,2',5,5'-四氯联苯	2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl	291.9 -> 219.9	13.93	0.01	8.9	0.0050
马拉硫磷	Malathion	157.8 -> 125.0	13.97	0.20	5.6	0.031
毒死蜱	Chlorpyrifos	313.8 -> 257.8	14.12	0.20	8.7	0.053
荧蒽	Fluoranthene	200.1 -> 174.0	15.08	0.01	5.2	0.0029
2,2',4,5,5'-五氯联苯	2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl	327.9 -> 255.9	15.42	0.01	9.0	0.0057
p,p'-DDE	DDE-p,p'	317.8 -> 248.0	15.91	0.01	4.8	0.0027
2,3,4,4',5-五氯联苯	2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl	253.9 -> 184.0	16.52	0.01	8.1	0.0049
p,p'-DDD	DDD-p,p'	237.0 -> 165.1	16.67	0.01	5.2	0.0036
o,p'-DDT	DDT-o,p'	235.0 -> 199.1	16.73	0.01	7.7	0.0042
2,2',4,4',5,5'-六氯联苯	2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl	287.9 -> 217.9	16.89	0.01	7.2	0.0040
p,p'-DDT	DDT-p,p'	235.0 -> 165.2	17.35	0.01	9.3	0.0052
2,2',3,4,4',5-六氯联苯	2,2',3,4,4',5-Hexachlorobiphenyl	359.9 -> 289.9	17.36	0.01	9.1	0.0068
2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯	2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl	395.8 -> 323.8	18.54	0.01	6.3	0.0046
2,2',3,3',4,4',5,5'-八氯联苯	2,2',3,3',4,4',5,5'-Octachlorobiphenyl	429.8 -> 359.8	20.12	0.01	7	0.0039
苯并[b]荧蒽	Benzo[b]fluoranthene	252.1 -> 250.1	20.63	0.01	8.4	0.0060
2,2',3,3',4,4',5,5'-九氯联苯	2,2',3,3',4,4',5,5'-Nonachlorobiphenyl	463.8 -> 393.7	20.72	0.01	7.6	0.0067
苯并[a]芘	Benzo[a]pyrene	252.1 -> 250.1	21.28	0.01	5.0	0.0028

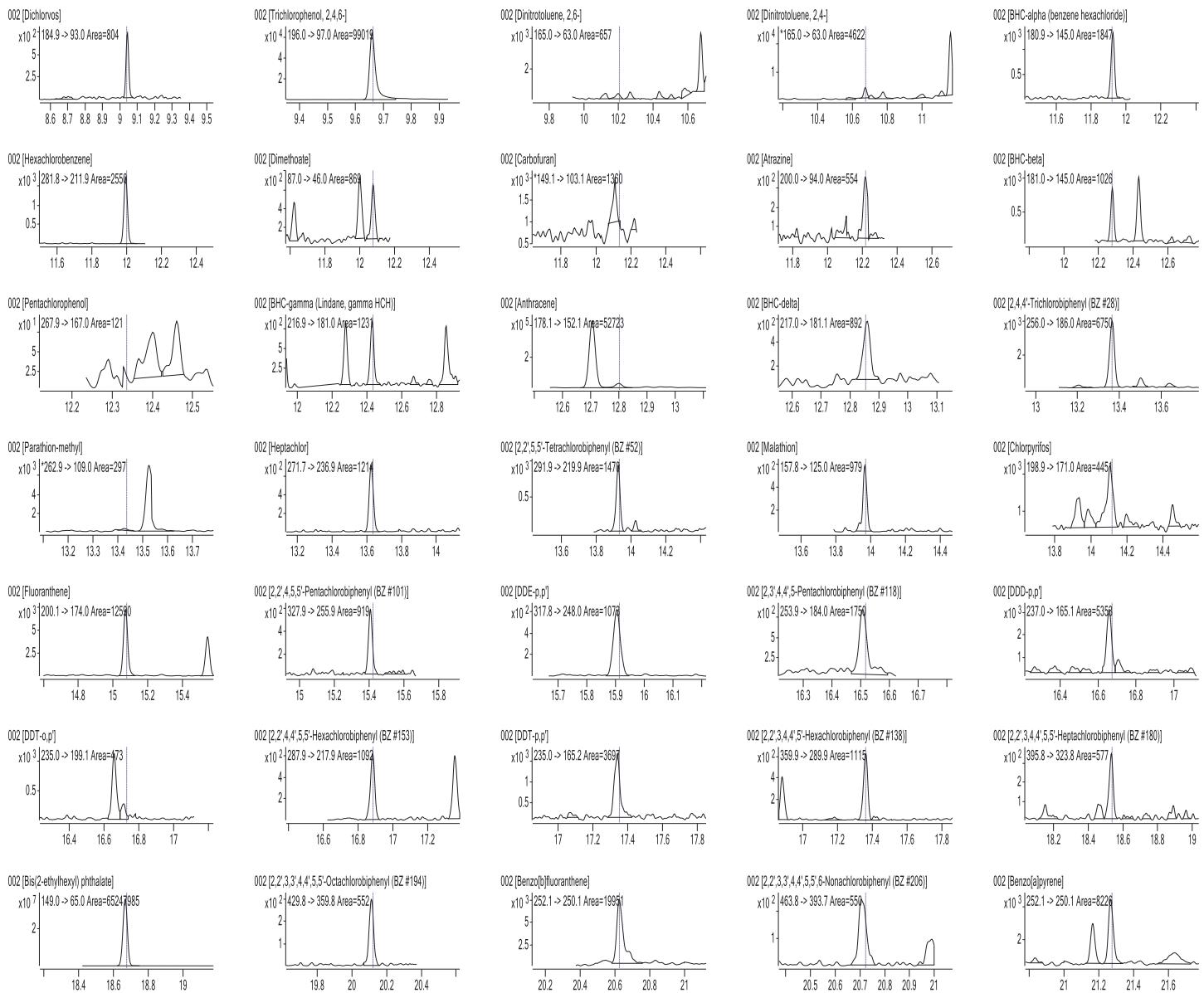


图 6. 35 种 0.01 μg/L SVOC 的定量离子提取离子流图

## 实际样品检测

取某地下水样，采用本方法对该水样进行测定，其总离子流色谱图如图 7 所示。检出的化合物包括：2,4,6-三氯酚、2,6-二硝基甲苯、2,4-二硝基甲苯、六氯苯、五氯酚、DDE-pp'、蒽、菲、苯并 (b) 荧蒽、苯并 [a] 芘及 9 种多氯联苯化合物。定量结果均在 0.0005–0.001  $\mu\text{g}/\text{L}$  之间，均低于 GB/T14848-2017 中对 I 类地下水相应化合物的限值要求。

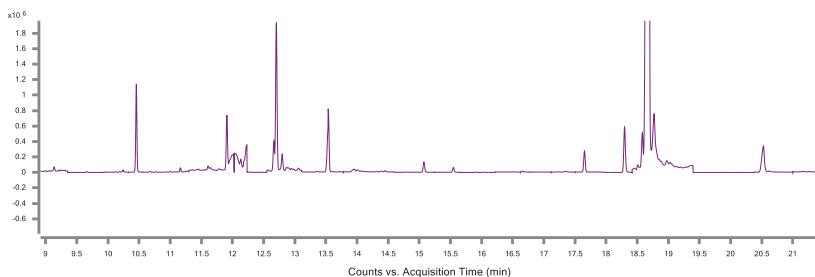


图 7. 实际地下水样的总离子流色谱图

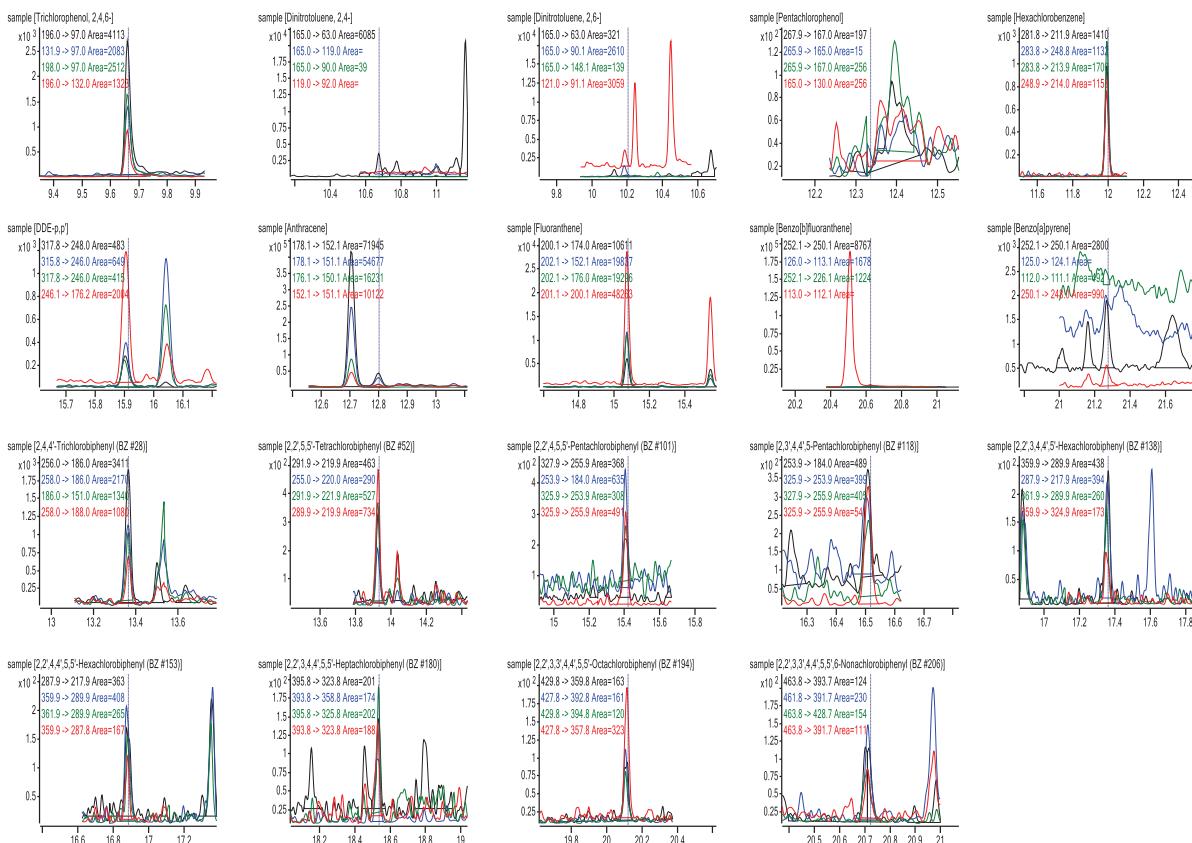


图 8. 实际样品中检测到的 19 种目标化合物提取离子流图

## 结论

本研究利用 PAL RTC 样品前处理平台，结合安捷伦气相色谱 / 三重串联四极杆质谱联用系统建立了一种快速测定地下水 中 35 种半挥发性有机化合物的方法。该方法适用于对 GB/T 14848-2017 规定的 I 类地下水中的半挥发性有机化合物进行分析。其具有以下优点：

1. 采用 PAL RTC 样品前处理平台实现了样品前处理的自动化，这种高效、连续、省时省力的样品前处理流程简化了大批量样品的分析，同时有机溶剂使用量大幅减少，有助于减少环境污染并保护操作人员的健康；
2. MMI 大体积进样模式不仅保证了检测灵敏度，而且省去了样品浓缩步骤，节省时间，保证回收率；
3. 相较于单四极杆质谱，串联四极杆质谱能有效排除基质干扰，改善方法检测限，并获得可靠的定性和定量结果。

查找当地的安捷伦客户中心：

[www.agilent.com/chem/contactus-cn](http://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](mailto:LSCA-China_800@agilent.com)

在线询价：

[www.agilent.com/chem/erfq-cn](http://www.agilent.com/chem/erfq-cn)



[www.agilent.com](http://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, 2020  
2020年7月, 中国出版  
5994-2061ZHCN

