

采用固相萃取技术对环境水中多种半挥发性有机物进行样品前处理

作者

邢可欣, 高尚, 盖文红
北京市水文地质工程地质大队

王凯, 吴华
安捷伦科技(中国)有限公司

摘要

本文采用 Bond Elut PPL 固相萃取小柱萃取水中多种环境半挥发性有机物 (SVOC), 并利用 DB-UI 8270D 色谱柱进行快速分离, 建立了同时检测水中 22 种 SVOC 的气质联用方法。该方法在 5-200 ng/ml 浓度范围内线性良好, 相关系数 $R^2 \geq 0.995$; 加标回收率在 85.8%–101.9% 的范围内; 相对标准偏差为 2.2%–10.6% ($n=6$); 方法检测限 $\leq 1.0 \times 10^{-5}$ mg/L; 在 18 min 内即可完成快速分离与高灵敏度分析检测。

前言

为保障环境水资源的安全, 中国先后颁布了多项水质质量标准, 其中 GB/T 14848-2017 《地下水质量标准》^[1] 规定了地下水的质量分类、指标及限值等内容, 为地下水污染调查评估和质量监测管理提供了依据。与早期的质量标准相比, 新版标准的检测项目明显增加, 其中有机污染物的指标增至 45 项 (34 项为半挥发性有机物)。

由于目前针对水中 SVOC 的检测标准按照污染物类别划分, 为缓解实际样品分析过程中样品前处理环节的压力, 利用 Agilent Bond Elut PPT 小柱开发出适用于环境水样中多种 SVOC 的固相萃取样前处理方法。该方法适合一次性萃取多种多类别 SVOC。此外, 该方法还采用 Agilent DB-UI 8270D 专用型色谱柱, 以便获得更快速的分离和更优异的峰形。方法验证和实际应用结果表明, 该方法具有可靠的使用效果。

实验部分

标准品和试剂

标准品：34 种有机氯和氯苯混标，1000 mg/L；3 种内标混标（1,4-二氯苯-d4、菲-d10、屈-d12），100 mg/L；十氯联苯和四氯间二甲苯标准品，1000 mg/L；18 种 PCB 标准品，10 mg/L；硝基苯类化合物标准品，1000 mg/L；百菌清标准品，100 mg/L；这些标准品均购自 o2Si。

试剂：甲醇、乙酸乙酯和二氯甲烷有机试剂，均为农残级，购自 Honeywell。实验用纯水为屈臣氏蒸馏水。

仪器和设备

本研究采用 Agilent 7890B 气相色谱/5977C 气质联用系统，该系统配置如下：

- 固相萃取柱：Agilent Bond Elut PPT，500 mg/6 mL，部件号 12255001
- 气相色谱柱：Agilent DB-UI 8270D, 20 m × 0.18 mm × 0.36 μm，部件号 121-9723
- 进样口衬管：超高惰性不分流衬管，部件号 5190-2293

样品提取

- 1) 样品准备
向 1 L 水样中加入适当比例的甲醇和 HCl，并混匀。
- 2) 固相萃取步骤
活化与平衡：依次采用乙酸乙酯、二氯甲烷、甲醇和纯水。
上样：过柱流速控制在 5-10 mL/min。
洗脱：依次用乙酸乙酯和二氯甲烷进行洗脱，合并洗脱液；通过氮吹，使其体积达到 1 mL，以备分析。

仪器方法

- 色谱条件：
- 进样口：250 °C
 - 进样量：1 μL 脉冲不分流
 - 色谱柱：DB-UI 8270D, 20 m × 0.18 mm × 0.36 μm
 - 流速：1.0 mL/min，恒流
 - 程序升温：40 °C（保持 3 min），以 20 °C/min 的速率升至 320 °C（保持 1 min）
- 质谱条件：
- 溶剂延迟：6.0 min
 - 传输线：300 °C
 - 离子源：230 °C
 - 四极杆：150 °C

校准曲线的绘制

参考 GB/T 14148-2017《地下水质量标准》^[1] 限值，以纯水制备的空白作为稀释液，配制浓度为 5、10、20、50、100、200 ng/mL 的系列校准混标。

结果与讨论

固相萃取小柱的选择

固相萃取是萃取水中污染物的常用样品前处理技术^[2]。本文分别考察了 Bond Elut 18、Bond Elut Plexa、Bond Elut PPL 三种非极性吸附模式的固相萃取小柱的加标回收结果。结果显示，利用改性的苯乙烯-二乙烯基苯基质填料的 Bond Elut PPL 小柱，获得的总体回收率结果最出色。在大体积进样过程中，Bond Elut PPL 小柱流速均匀，未出现堵塞现象，保证了 SPE 固相萃取（手动或自动）的简便、顺畅。采用专利的非极性表面极性改善的 Bond Elut PPL 小柱对极性酚类化合物、有机磷农药等也有优异的萃取效果^[4, 5]。

固相萃取方法的优化

影响固相萃取效果的另一方面是进样前对水样进行一些调整，例如在水样中加入一定量的 HCl，有助于保留偏酸性化合物（例如酚类）。对于多环芳烃、多氯联苯等非极性化合物，水样中存在的有机溶剂可以保证这类化合物在水中的溶解，防止它们在固相萃取过程中吸附到可能接触的聚合物材质管线、管壁、接头等。本研究通过优化有机溶剂的种类和比例提高了非极性化合物的回收率，且不影响极性化合物在固相萃取小柱上的吸附。

本研究还对洗脱溶剂及用量进行了优化，首先用乙酸乙酯洗脱极性萃取物，然后用二氯甲烷洗脱非极性萃取物，获得了理想的回收率。

分离效果

本实验采用 0.18 mm 内径的快速分离色谱柱，可在 18 min 内完成 22 种 SVOC 的分离，如图 1 所示。DB-UI 8270D 超高惰性去活固定相为所有化合物提供了优异的峰形。

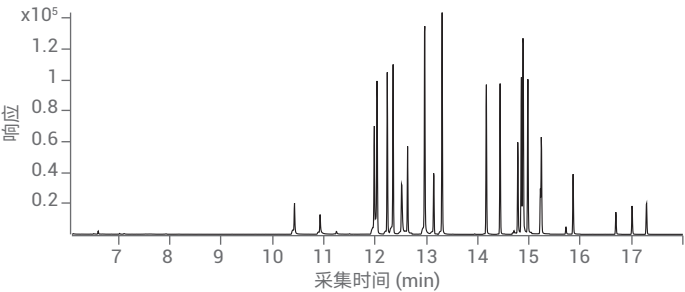


图 1. 22 种 SVOC 在 DB-UI 8270D 色谱柱上的分离情况

校准曲线与相关系数

如图 2 所示，该方法在 5-200 ng/ml 浓度范围内 22 种 SVOC 的线性相关性良好，相关系数均 $R^2 \geq 0.995$ 。

表 1. 22 种 SVOC 的校准曲线与相关系数

化合物	校准曲线	相关系数 (R²)
2,6-二硝基甲苯	y = 0.046899x - 0.001587	0.9992
2,4-二硝基甲苯	y = 0.085535x - 0.004279	0.9977
甲体六六六	y = 0.138068x + 0.002308	0.9965
六氯苯	y = 0.406357x - 0.000270	0.9995
乙体六六六	y = 0.096268x - 0.006736	0.9961
丙体六六六	y = 0.109113x - 0.000903	0.9983
百菌清	y = 0.203470x - 0.010235	0.9970
丁体六六六	y = 0.094637x - 0.005090	0.9973
PCB28	y = 1.793822x + 0.061075	0.9963
七氯	y = 0.129376x - 0.005903	0.9976
PCB52	y = 1.065613x + 0.031980	0.9976
PCB101	y = 1.104192x + 0.012484	0.9980
p,p'-DDE	y = 0.332842x - 0.004766	0.9995
PCB118	y = 1.549793x + 0.047472	0.9977
p,p'-DDD	y = 0.364222x - 0.017553	0.9974
o,p'-DDT	y = 0.175133x - 0.009089	0.9982
PCB153	y = 1.03422x + 0.028775	0.9977
p,p'-DDT	y = 0.127305x - 0.010071	0.9957
PCB138	y = 0.961420x + 0.021650	0.9979
PCB180	y = 0.772805x + 0.015241	0.9989
PCB194	y = 0.450148x + 0.005212	0.9990
PCB206	y = 0.408537x - 0.013258	0.9991

加标回收率

添加浓度为 100 ng/L，进行 6 次平行测定，计算 6 次平行测定结果的平均回收率及相对标准偏差。22 种 SVOC 的加标回收率均在 85.8%–101.9% 范围内，具体结果如表 2 所示。

方法检测限

参照 HJ 168-2010《环境监测 分析方法标准制修订技术指导》^[3]附录 A，因空白试样中无目标化合物，配制浓度为预估检测限 2–5 倍的样品进行 7 次平行测定，计算 7 次平行测定的标准偏差及检测限。

表 2. 目标化合物保留时间、方法检测限、添加回收率及 RSD% 结果

化合物	保留时间 (min)	检测限 (ng/L)	回收率 (%)	RSD% (n = 6)
2,6-二硝基甲苯	10.396	3.08	97.8	10.6
2,4-二硝基甲苯	11.007	5.04	93.9	9.9
甲体六六六	11.985	9.41	98.1	9.2
六氯苯	12.048	6.67	95.4	9.1
乙体六六六	12.242	8.55	97.9	9.4
丙体六六六	12.357	7.16	95.4	8.9
百菌清	12.550	7.70	96.8	10.6
丁体六六六	12.639	8.89	101.9	8.8
PCB28	12.980	8.83	90.6	2.2
七氯	13.141	5.59	90.6	8.8
PCB52	13.312	9.28	91.8	5.0
PCB101	14.175	6.94	94.7	5.2
p,p'-DDE	14.437	1.18	92.2	2.5
PCB118	14.787	7.04	85.8	3.9
p,p'-DDD	14.853	1.35	92.2	6.3
o,p'-DDT	14.889	2.38	93.3	6.2
PCB153	14.979	8.84	89.8	6.8
p,p'-DDT	15.223	1.34	90.1	5.3
PCB138	15.246	9.21	91.7	2.5
PCB180	15.865	7.91	93.0	8.8
PCB194	16.699	6.05	99.3	4.4
PCB206	17.015	7.82	97.8	10.6

实验结果显示，采用 Bond Elut PPL 固相小柱可以有效地萃取水中多种 SVOC。参照 GB/T 14848-2017《地下水质量标准》^[1]中地下水质量非常规指标及限值，本方法的检测灵敏度完全可以满足 III 类地下水质的检测要求。

结论

本研究采用 Agilent 7890B 气相色谱/5977C 气质联用系统, 通过 Bond Elut PPL 小柱对水中的多种 SVOC 进行固相萃取前处理, 并结合 DB-UI 8270D 色谱柱快速分离目标分析物, 成功实现了对水中 22 种半挥发性有机污染物的灵敏、快速、准确的定量分析。所开发的方法能够满足相关法规监测的要求。

参考文献

1. GB/T 14148-2017. 地下水质量标准. 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局、中国国家标准化管理委员会发布, 2017
2. SL 392-2007. 固相萃取气相色谱/质谱分析法 (GC/MS) 测定水中半挥发性有机污染物. 中华人民共和国水利部发布, 2007
3. HJ 168-2010. 环境监测 分析方法标准制修订技术指导. 环境保护部发布. 2010
4. US EPA Method 528. DETERMINATION OF PHENOLS IN DRINKING WATER BY SOLID PHASE EXTRACTION AND CAPILLARY COLUMN GAS CHROMATOGRAPHY/MASS SPECTROMETRY
5. Marica Beggio, Michele Pozzebon. 使用 Agilent Bond Elut PPL 对水中的有机磷农药进行固相萃取, 安捷伦科技公司. 5991-5304CHCN. 2014

查找当地的安捷伦客户中心：

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

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn



微信搜一搜

Q 安捷伦视界

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 20 日，中国出版
5994-2246ZHCN