

## 使用搅拌棒吸附萃取 (SBSE) GC/MS/MS 以 pg/L 级的检测限自动测定《欧盟水框架指令》规定的地表水中的首要污染物



### 摘要

高灵敏度测定地表水中痕量浓度（从小两位数到小三位数 pg/L）的约 100 种污染物，其中包括《欧盟水框架指令》(EU-WFD) 规定的首要化合物以及其他法规规定的物质。利用连续搅拌棒吸附萃取 (SBSE) 法对 100 mL 水样中的分析物进行富集，该方法采用 GERSTEL Twister。将 Twister 热脱附，通过 GC 分离化合物，并利用配备高效离子源 (HES) 的 Agilent 7010 质谱仪通过串联质谱法 (MS/MS) 进行检测。

该分析方法经过全面验证，符合 EU-WFD 对内陆地表水的要求。对加标浓度接近相应分析物 LOQ 的水样进行重复分析表明，相对标准偏差介于 1% 至 15% 之间，平均值为 6.9%。(n = 6) 真实性主要介于 90% 和 110% 之间，平均值为 X。使用有证标准沉积物检测并确认，PAH 等颗粒吸附化合物可得到准确定量。

氯氟菊酯、七氯、环氧七氯以及其他地表水中的三氯杀螨醇是仅有的无法达到所需 LOQ 的化合物。据作者所知，迄今为止没有技术能够达到七氯和环氧七氯所需的 LOQ，即 0.06 pg/L。本文所开发的分析方法成功应用于实际水样分析。

### 作者

Oliver Lerch、Jasmin Zboron,  
GERSTEL GmbH & Co. KG

Ken Brady、Juan-Luis Aybar,  
安捷伦科技公司

### 关键词

首要污染物，环境，GC/MS，  
自动化，水框架指令，EQS

## 前言

### 法规挑战

2000 年，欧共体发布了一项指令，旨在“建立保护内陆地表水、过渡水域、沿海水域和地下水的框架”。2008 年和 2013 年通过的进一步指令对此进行了修订和修改 [1-3]。目标在于减少地表水和地下水污染，“保护和改善水生生态系统状态”并“保护领海和海域”。应追求持续改善水质，以保持“充足的优质地表水和地下水供应，满足可持续、平衡和合理的用水需求”。

为记录现状并验证成果，每个欧盟成员国都有义务检测各个流域地区中地表水的“化学状态”。“化学状态”的含义体现在一份需要定期监测的所谓“首要物质”清单。由毒理学依据得出并长期用于各种欧盟地表水的最大污染物浓度，被定义为所谓的“环境质量标准”(EQS)。确定年均值(AA-EQS)和最大允许浓度(MAC-EQS)，以区分河流和湖泊等“内陆地表水”以及沿海水域等“其他地表水”。

在 EU-WFD 背景下采用的分析方法需要满足特定的性能标准 [4]：“成员国应确保应用的所有分析方法的最低性能标准，是基于相关环境质量标准水平下估算的 50% 或更低 ( $k = 2$ ) 的测量不确定度，以及等于或小于相关环境质量标准 30% 值的定量限。如果任何基质不满足这些标准，则成员国应确保使用最适用且不产生过高成本的技术进行监测。”

萘	600 ng/L
乙基毒死蜱	9 ng/L

由 AA-EQS 计算得出，内陆地表水所需的 LOQ 对于大多数首要化合物而言具有挑战性：萘 600 ng/L，乙基毒死蜱 9 ng/L，p,p'-DDT 3 ng/L，硫丹 1.5 ng/L，敌敌畏 0.18 ng/L，苯并[a]芘 0.051 ng/L，氯氰菊酯 0.024 ng/L，七氯和环氧七氯 0.00006 ng/L。“水 EQS [...] 由整个水样中的总浓度来表示”，意味着颗粒吸附的分析物也必须得到准确定量。

### 用于实施法规要求的分析方法

用于本文所述方法的相关分析物来自上述 EU-WFD、欧盟实施决议 (EU) 2015/495 (“观察清单”) [5]、德国 Oberflächengewässerverordnung (OGewV, 2011 年 7 月版) [6] 及其他来源。其中仅包括那些能够通过聚二甲基硅氧烷 (PDMS) Twister 进行萃取并通过气相色谱法进行分离的化合物。EU-WFD 中的极性物质 (如异丙隆和敌草隆) 需要通过 LC-MS/MS 进行分析，挥发性化合物 (如二氯甲烷) 需要通过顶空 GC-MS 进行分析，而金属离子 (如铅和汞) 则需要通过电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 或原子吸收光谱 (AAS) 进行分析。最终清单主要包括持久性有机污染物 (POP)，如有机氯农药、PAH、PCB 和 PBDE 以及其他农药和工业污染物。

### 适用于 GC/MS 分析的分析物的富集和检测

为实现分析物富集，我们采用 GERSTEL Twister® 进行搅拌棒吸附萃取 (SBSE)。它是一种由玻璃包裹的磁力搅拌棒，涂覆有聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 或乙二醇-聚二甲基硅氧烷 (EG-硅氧烷) 萃取相。在搅拌样品时，分析物分配在萃取相 (本例中为 PDMS) 和液体样品相之间，就像液液萃取一样。随后，在 GERSTEL 热脱附单元 (TDU) 中对 Twister 进行热脱附，使分析物重新聚焦在冷进样系统 (CIS) 中，然后转移至气相色谱柱，并在多反应监测 (MRM) 模式下进行三重四极杆 MS 检测。使用此设置，所有萃取的分析物可完全转移到 GC-MS/MS 上，从而使这种自动化技术具有高灵敏度。



图 1. Twister PDMS 搅拌棒，长 1 cm，萃取相厚度 1 mm

### 将萃取的分析物完全转移到气相色谱柱上

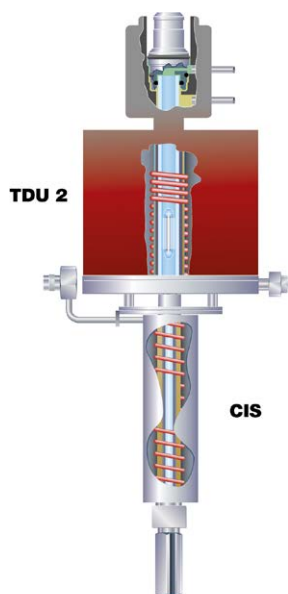


图 2. 用于 Twister 脱附和将分析物转移至 GC 的热脱附单元 (TDU) 以及冷进样系统 (CIS) 的示意图

为获得多种化合物并确保颗粒吸附化合物的萃取，采用了 Ochiai 等人[7] 开发的连续 SBSE 技术。在不同条件下（如添加或不添加盐或溶剂），利用两个 Twister 依次萃取 100 mL 的单个样品等分试样。随后，对两个 Twister 同时脱附，得到涵盖各种分析物的一幅色谱图。

我们方法开发目的是利用 SBSE-TDU-GC-MS/MS 在单次分析运行中实现约 100 种分析物的测定。应达到 EU-WFD 中列出的化合物所需的 LOQ，同时样品前处理方法应尽可能简单直接。最后，应根据 EU-WFD 的要求确保颗粒吸附化合物的萃取和准确定量。

## 实验部分

### 材料与溶剂

在样品萃取过程中，利用 1 cm/1 mm（长度/萃取相厚度）的 PDMS Twister（GERSTEL 部件号 011333-001-00）。使用 GERSTEL® 管调节器 (TC 2) 将 Twister 置于 280 °C 下的氮气流中过夜活化，使用前将其储存在原始储存样品瓶中。将样品加入单独的 100 mL 样品瓶 (GERSTEL 093640-062-00) 中，然后将 Twister 加入各个样品瓶中，并加盖钳口盖 (GERSTEL 011912-002-00)。利用加热搅拌板以及专用 Twister 拆卸工具 (GERSTEL 013820-001-00) 和干燥装置 (GERSTEL 049000-200-00) 进行 Twister 萃取 (GERSTEL 049000-000-NS)。利用配备 50 mL 移液管 (GERSTEL 049000-101-00) 的多通道分配器 (GERSTEL 049000-100-00) 加入用于第二萃取步骤的有机改性剂。

为减小背景污染，所有玻璃器皿在使用前均置于实验室烘箱中，在 300 °C 下过夜加热。通过相同的方式，在 120 °C 下对移液管进行加热处理。

使用的所有溶剂均为分析级，购自不同的供应商，包括 Merck、LGC Standards、Alfa Aesar 和 Carl Roth。

## 样品和校准标样前处理

为实现校准，溶于丙酮中的多分析物标样由认证参比标准品以及由单个纯化合物组成的溶液制得。根据每种分析物的相应 LOQ 来调整浓度。利用该储备溶液中稀释得到三种工作溶液，用于校准样品加标。由溶于丙酮中的氘代或  $^{13}\text{C}$  标记的分析物类似物配制多组分内标溶液。

对整个分析方法进行校准。为避免外部污染，在不使用移液管或类似装置的情况下直接从初级瓶中称取 100 g 纯水。随后，添加不同量的工作溶液和 30  $\mu\text{L}$  内标溶液。与最低校准浓度相比，由水基质和实验室周围样品得到的背景分析物峰应较小。另外，用于校准的水应尽可能与实际样品的水相似。因此，发现非常干净的地下水、自来水或矿泉水适用于校准，而地下水在分析值的真实性方面提供了最出色的结果。待分析样品的 pH 值应介于 5.5 和 7 之间。如有必要，可添加 0.1 mol/L 盐酸或 0.1 mol/L 氢氧化钾溶液调节 pH 值。再次称取 100 g 试样，并在萃取之前加入 30  $\mu\text{L}$  内标溶液。

将 1 cm/1 mm PDMS Twister 加入样品瓶中，加盖钳口盖，置于 Twister 搅拌板上，在 1000 rpm 的转速下萃取 5 小时。然后将 Twister 在 HPLC 级水中略微清洗，转移至干净的脱附管中，并在氮气流中干燥约 10 秒。因为我们发现，使用无绒棉纸的标准干燥程序在本例中容易污染 Twister。将脱附管无污染地储存在多功能进样器 (MPS) 的 TDU 支架上。为了在连续 SBSE 方法中执行第二步，将 15 mL 有机改性剂加入每个样品瓶中，随后用第二个 PDMS Twister 在 1000 rpm 的转速和高温下萃取 17 小时。用 HPLC 级水进行清洗后，将第二个 Twister 与来自第一次萃取的 Twister 在同一根脱附管中混合，并按照所述方法进行干燥。在自动热脱附之前，将置于 TDU 管中的 Twister 储存在 MPS 上的密封 TDU 支架中。

## 仪器

使用 7890 GC 与 7010 三重四极杆 MS (均得自安捷伦科技公司) 联用系统以及热脱附单元 (TDU 2)、冷进样系统 (CIS 4) 和多功能进样器 (MPS 自动化系统) (均来自 GERSTEL) 执行分析。

MPS 自动将脱附管中装载的 Twister 从储存架输送至 TDU。在热脱附过程中，分析物在 CIS 中重新聚焦于填充有玻璃毛的标准去活衬管上。利用 Agilent HP-5ms 超高惰性色谱柱 (长 30 m, 直径 0.25 mm, 膜厚 0.25  $\mu\text{m}$ ) 进行化合物分离。使用甲基毒死蜥进行保留时间锁定 (锁定在 18.111 min 处)。采用氦气作为载气和 MS 碰撞池中的淬灭气体，并采用氮气作为碰撞气体。



图 3. 用于本应用的分析系统包括: GERSTEL® 多功能进样器 (MPS 自动化系统)、热脱附单元 (TDU 2)、冷进样系统 (CIS 4) 以及 Agilent® Technologies 7890 GC 与 7010 三重四极杆 MS 联用系统

## 分析条件

TDU:	
温度	90 °C; 80 °C/min; 300°C (6 min)
气路	溶剂放空/干气吹扫 2 min
CIS:	
温度	-40 °C; 12 °C/s; 300°C (5 min); 12 °C/s; 280 °C (37 min)
气路	溶剂放空, 80 mL/min, 柱头压力下 3.01 min 时分流到出口的吹扫流速 200 mL/min 载气节省流速 100 mL/min, 13 min 时开启
衬管	填充有玻璃毛的标准去活衬管
GC:	
温度	60 °C (1 min); 40 °C/min; 120 °C; 5 °C/min; 310 °C, 后运行 325 °C
气路	He, 1 mL/min, 恒流, 以 1.5 mL/min 的流速后运行 3 min 使用甲基毒死蜱进行保留时间锁定在 18.111 min 处
色谱柱	HP-5ms 超高惰性色谱柱, 30 m, 直径 0.25 mm, 膜厚 0.25 μm (PN)
MS/MS:	
离子化	电子轰击 (EI) 模式, 70 eV, 氯氟菊酯和苯并[a]芘除外 (它们采用 110 eV)
模式	多反应监测 (MRM), 见表 1
离子源温度	300 °C
四极杆温度	150 °C
碰撞气体	氮气, 1.5 mL/min
淬灭气体	氦气, 4 mL/min
传输线温度	300 °C

## 结果与讨论

完备的方法开发对于应对本应用所面临的所有挑战至关重要。对许多参数进行评估和优化, 使各种化合物 (如极性和非极性、挥发性和非挥发性化合物) 获得最佳灵敏度。我们通过实验设计方法探讨了 TDU/CIS 参数, 为每种化合物选择最佳 MRM, 并测试了不同改性剂对于获得颗粒吸附分析物的影响。使用最终方法, 我们测定了地表水中亚 ng/L 范围内的约 100 种相关化合物。采集了全面的验证数据, 并将该方法成功应用于实际样品的分析。除氯氟菊酯、七氯和环氧七氯以外 (这三种化合物无法达到所需的 LOQ, 即 0.06 pg/L 和 2.4 pg/L), 所有包含的分析物均满足 EU-WFD 对内地地表水的要求。

### 定量限

根据 DIN 32645 的要求, 利用预期 LOQ 附近的校准曲线计算定量限和检测限 [8]。如果空白分析中表现出显著的分析物峰, 则基于空白样品的重复分析 ( $n = 8$ ) 来确定 LOQ。在 LOQ 下, 对于至少一种定性离子, 定量离子/定性离子峰面积比必须处于预期比率 80% 和 120% 之间的范围内。此外, 在 LOQ 浓度下重复分析的相对标准偏差 (%RSD) 必须低于 20%, 且真实性介于 80% 和 120% 之间。如果在计算得出的 LOQ 下未满足这些附加指标, 则 LOQ 值将提高至满足所有指标的浓度。

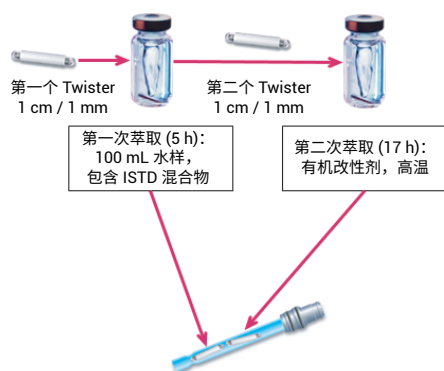


图 4. 用于分析地表水样品的连续 SBSE 萃取工作流程

如果可行，即如果分析物的背景浓度较低，则在确定 LOQ 时使用河水作为基质。对于某些化合物（如 PAH），可用河水的背景值过高。在这些情况下，使用自来水或矿泉水作为 LOQ 测定的基质。通常，所有验证数据在很大程度上取决于背景污染程度及其均一性。此外，实验室的背景污染以及分析人员的技能和经验将影响验证数据的质量。

下表列出了所有分析物的测得 LOQ 以及 EU-WFD 和其他法规所要求的 LOQ。在 EQS 指多种分析物的总和的情况下，针对这些分析物中的每一种分别计算所需的 LOQ。这是一种非常严格的解释，假设只存在一种相应的分析物，而其他所有分析物都不存在。

<<参见附录中的表 2 结果>>

氯氟菊酯的 LOQ 为 0.12 ng/L，不满足所需的内陆地表水 LOQ (0.024 ng/L)，二者相差 5 倍。通过采用负离子化学电离 (NCI) 代替 EI，可能实现所需的 LOQ。迄今为止，对于内陆地表水中的七氯和环氧七氯，可能根本没有技术能够达到所需的 LOQ，即 0.06 pg/L。

下列色谱图（图 5a-q）显示了在其相应的 LOQ 附近的代表性分析物峰（定量离子和定性离子 MRM）。

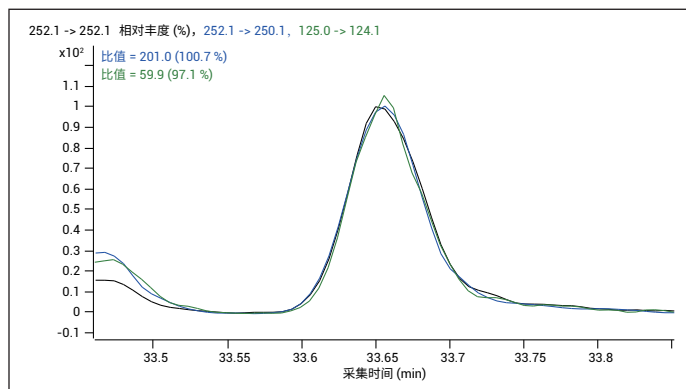


图 5a. 矿泉水中浓度为 0.040 ng/L 的苯并[a]芘峰。LOQ: 0.033 ng/L

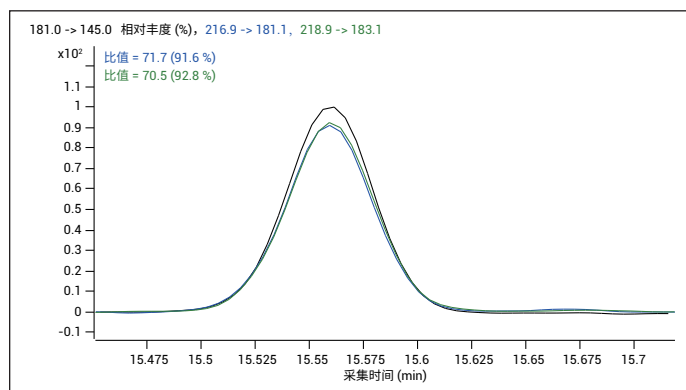


图 5b. 矿泉水中浓度为 0.052 ng/L 的  $\gamma$ -HCH 峰。LOQ: 0.052 ng/L

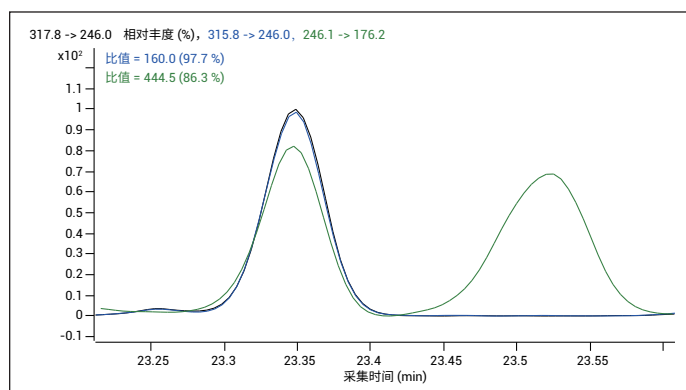


图 5c. 矿泉水中浓度为 0.026 ng/L 的 p,p'-DDE 峰。LOQ: 0.017 ng/L

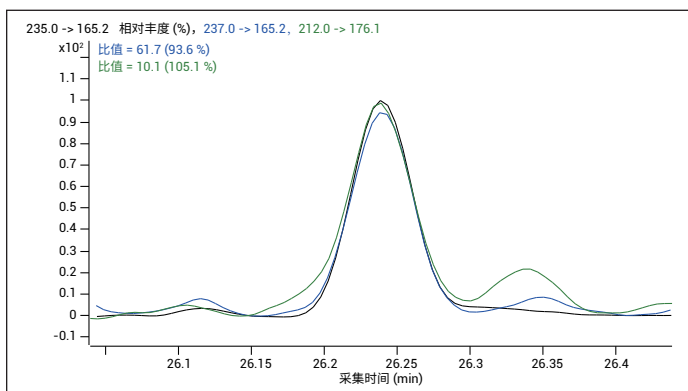


图 5d. 河水中浓度为 0.068 ng/L 的 p,p'-DDT 峰。LOQ: 0.067 ng/L

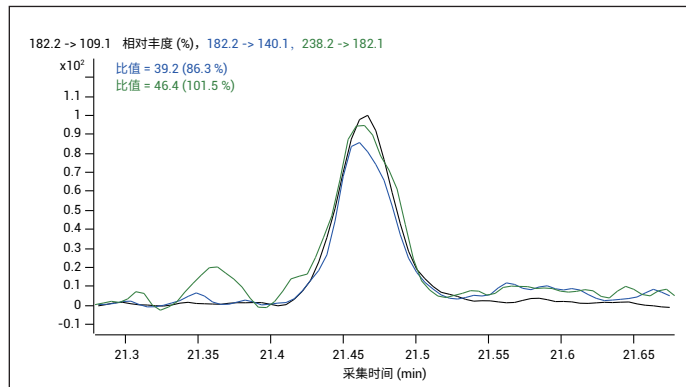


图 5g. 矿泉水中浓度为 0.030 ng/L 的 2-叔丁氨基-4-环丙氨基-6-甲基-s-三嗪峰。LOQ: 0.030 ng/L

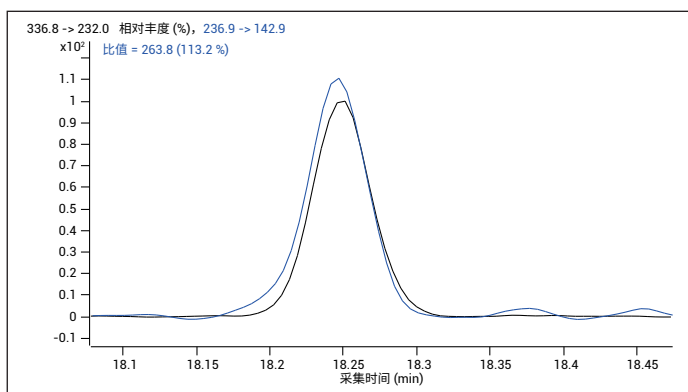


图 5e. 河水中浓度为 0.052 ng/L 的七氯峰。LOQ: 0.052 ng/L

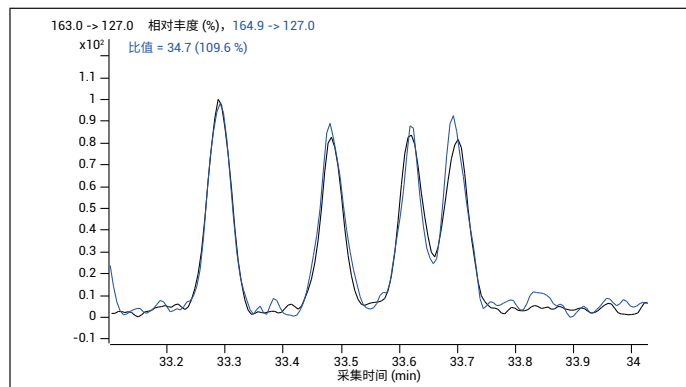


图 5h. 河水中浓度为 0.12 ng/L 的氯氟菊酯峰。LOQ: 0.12 ng/L

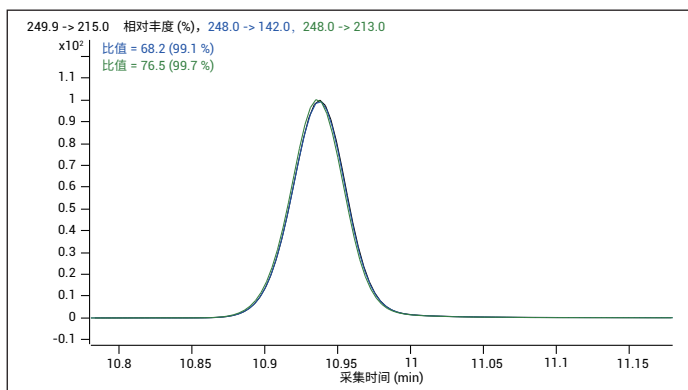


图 5f. 河水中浓度为 0.16 ng/L 的五氯苯峰。LOQ: 0.075 ng/L

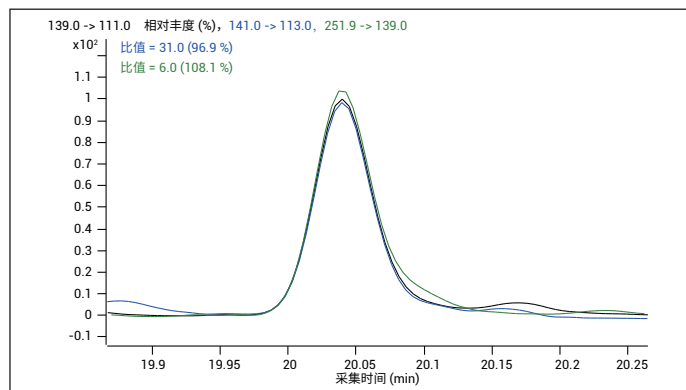


图 5i. 河水中浓度为 0.15 ng/L 的三氯杀螨醇峰。LOQ: 0.15 ng/L

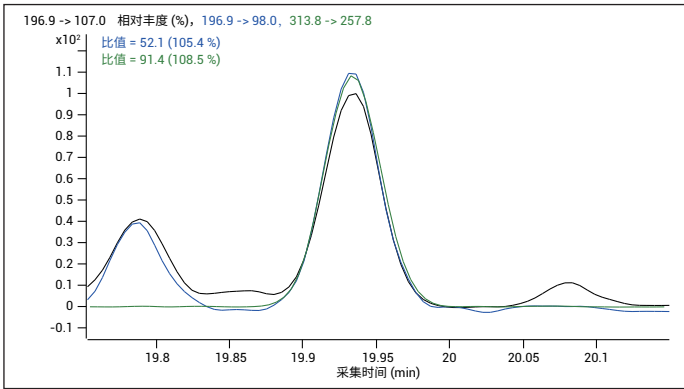


图 5j. 河水中浓度为 0.024 ng/L 的乙基毒死蜱峰。LOQ: 0.024 ng/L

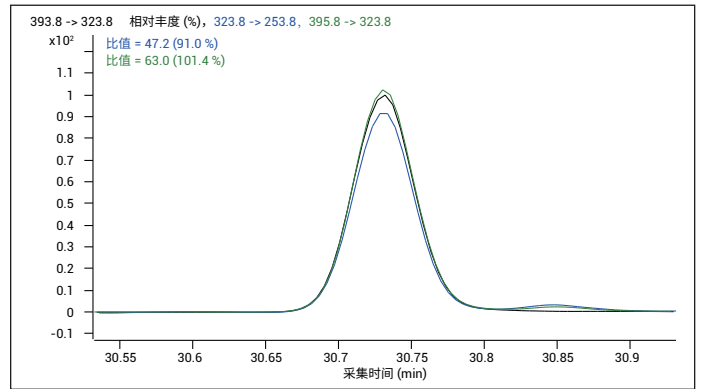


图 5m. 河水中浓度为 0.060 ng/L 的 PCB 189 峰。LOQ: 0.054 ng/L

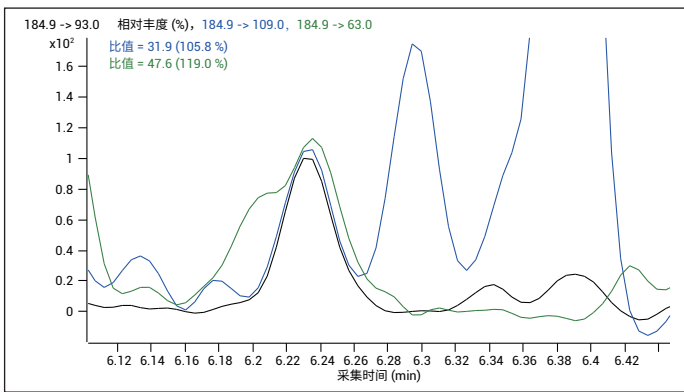


图 5k. 河水中浓度为 0.073 ng/L 的敌敌畏峰。LOQ: 0.073 ng/L

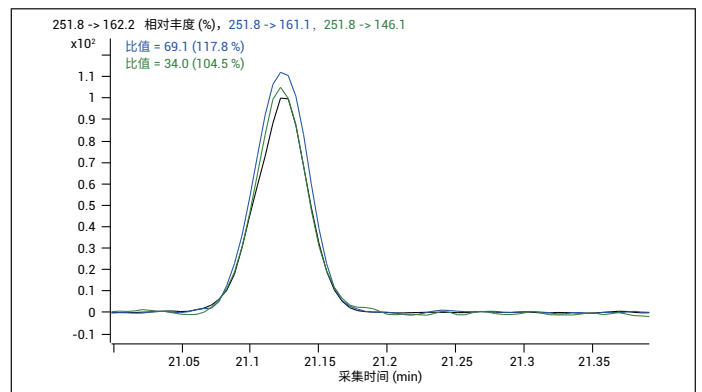


图 5n. 河水中浓度为 0.10 ng/L 的二甲戊乐灵峰。LOQ: 0.094 ng/L

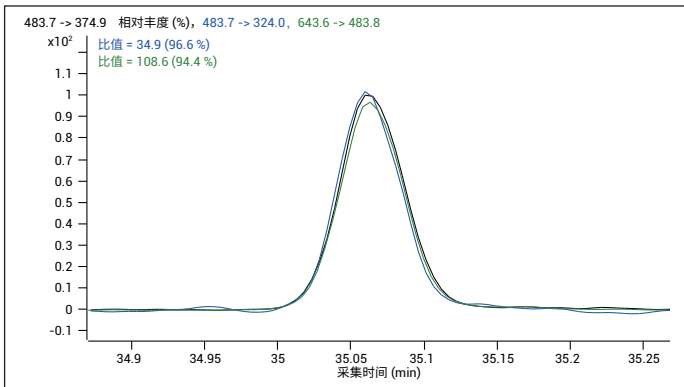


图 5l. 河水中浓度为 0.021 ng/L 的 PBDE 154 峰。LOQ: 0.020 ng/L

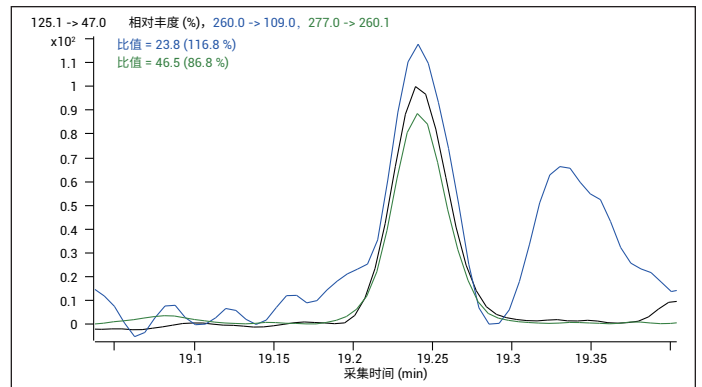


图 5o. 河水中浓度为 0.027 ng/L 的杀螟硫磷峰。LOQ: 0.024 ng/L

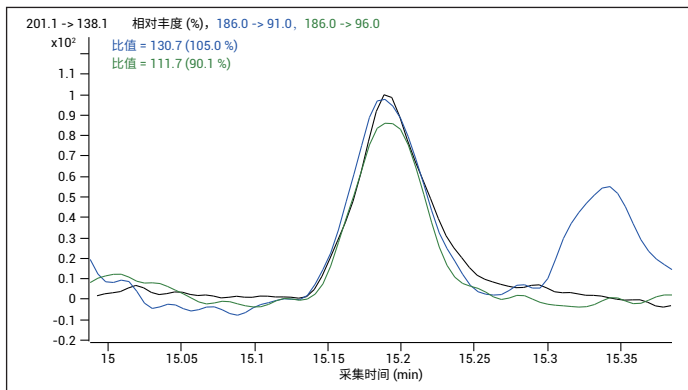


图 5p. 河水中浓度为 2.4 ng/L 的西玛津峰。LOQ: 1.9 ng/L

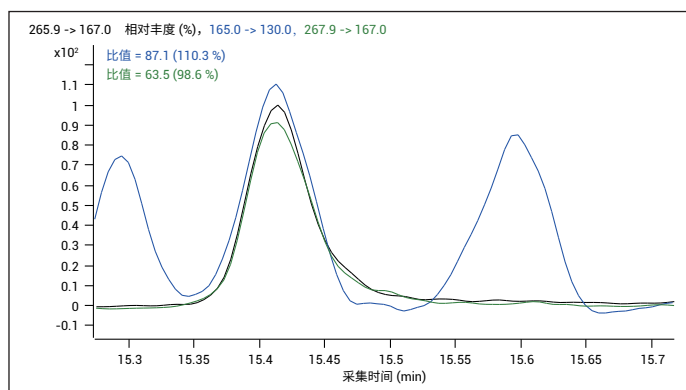


图 5q. 矿泉水中浓度为 6.4 ng/L 的五氯酚峰。LOQ: 3.0 ng/L

### 重现性和真实性

对接近相应 LOQ 的浓度加标的矿泉水样品的重复分析 (n = 6) 结果显示, 所有化合物的相对标准偏差介于 1% 和 15% 之间, 平均值为 6.9%。对于大多数分析物, 真实性介于 90% 和 110% 之间。

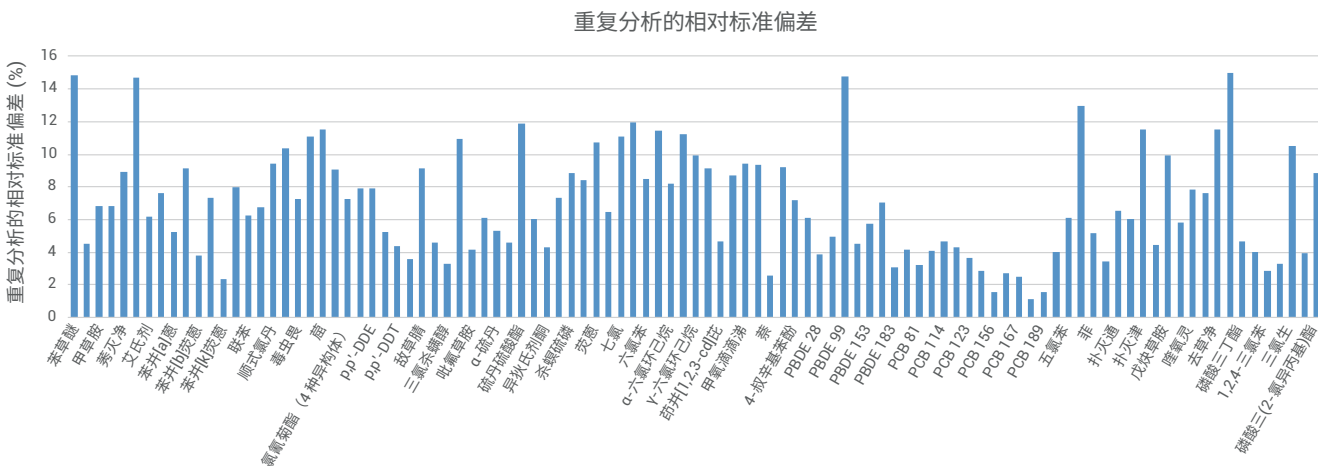


图 6. 接近相应 LOQ 的加标矿泉水分析值的相对标准偏差 (n = 6)

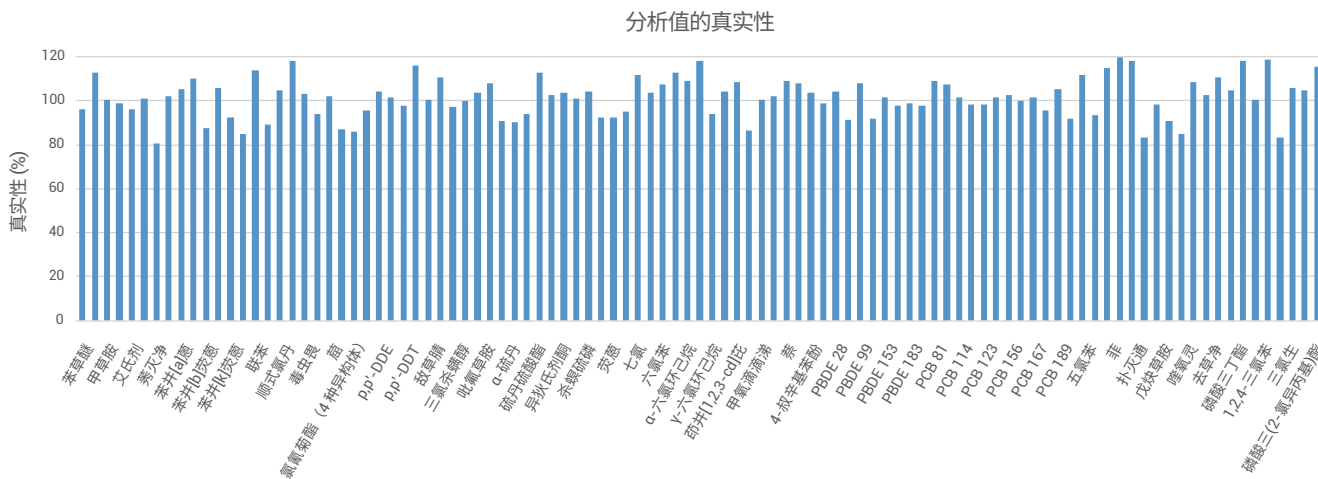


图 7. 接近相应 LOQ 的加标矿泉水分析值的平均真实性 (n = 6)

## 测量不确定度

借助德国斯图加特大学的 Excel 表格 (Freeware, © 2015 Dr. M. Koch, Institut für Siedlungswasserbau, Universität Stuttgart, www.aqsbw.de [9]), 由六次重复分析计算测量结果的相对不确定度。根据 2009/90/EC [4], 相应 EQS 测量结果的相对不确定度不得超过 50%, 这符合 EU-WFD 对分析物的要求。

<<参见附录中的表 3 结果>>

## 校准

校准范围取决于化合物 LOQ, 对于大多数化合物, 校准范围为 LOQ 的 50 倍至 250 倍。

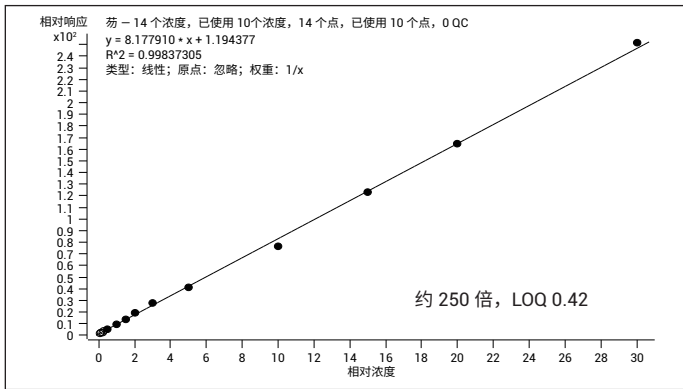


图 8a. 在 0.5 至 30 ng/L 范围内芬的线性拟合校准函数

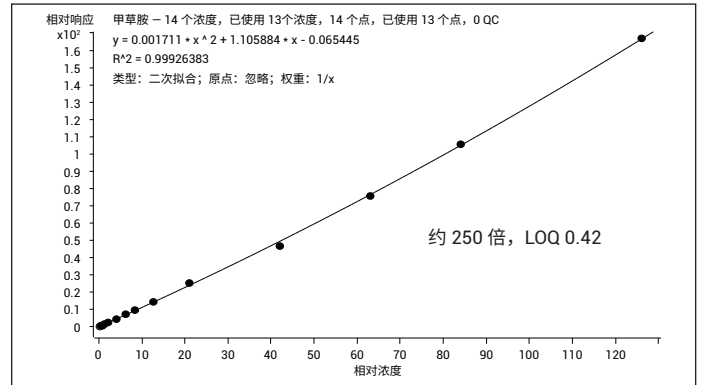


图 8b. 在 0.53 至 126 ng/L 范围内甲草胺的大斜率二次拟合校准函数

## 颗粒吸附分析物的定量分析

借助认证标准沉淀物 (WEPAL SETOC 745, 河道污泥), 检测并确认颗粒吸附化合物 (如 PAH) 得到准确定量。证书给出了 PAH 和一些 OCP 的分析结果。

将 5、10 或 15 mg 参比沉淀物和 30  $\mu$ L 内标溶液加入 100 mL 干净的自来水样品中。这对应于颗粒含量水平为 50、100 或 150 mg/L, 代表了实际地表水样品中的实际范围。所得的水中污染物浓度 (如果所有污染物从颗粒中 100% 释放出来) 将处于 0.05–10.7 ng/L 的范围内。

将加标样品的四次重复分析所获得的平均分析结果与由沉积物证书计算得出的理论分析值进行比较。几乎所有化合物均获得了良好的一致性, 尽管其浓度非常低。

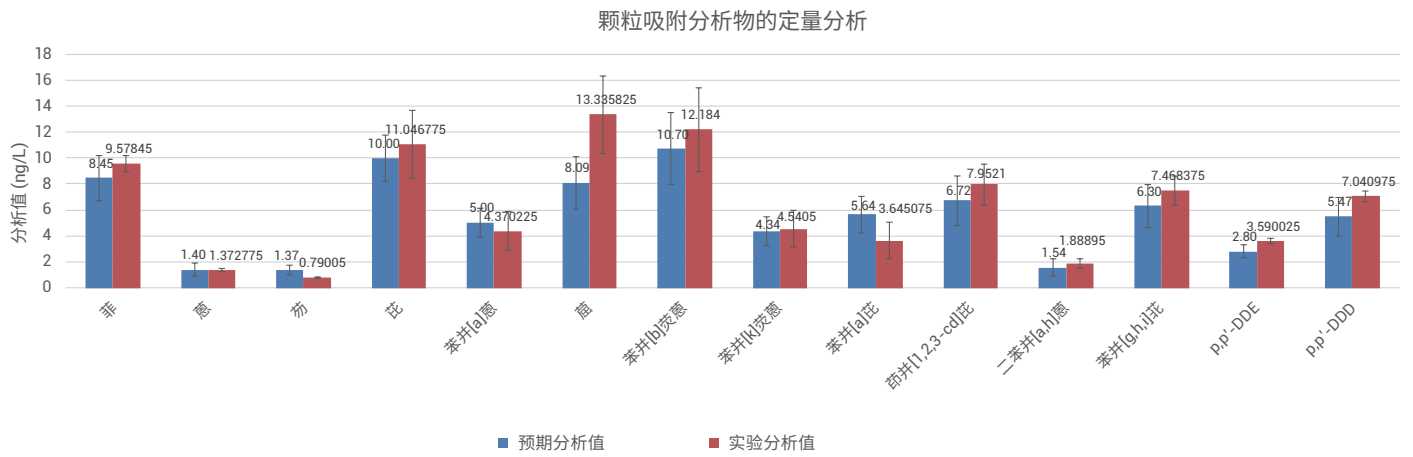


图 9a. 浓度为每升水样 100 mg 颗粒的认证标准沉淀物 (WEPAL SETOC 745, 河道污泥) 所得到的颗粒吸附分析物的定量分析结果。由证书计算得出的理论分析值与实验分析值之间的比较。误差线表示测量结果的标准偏差

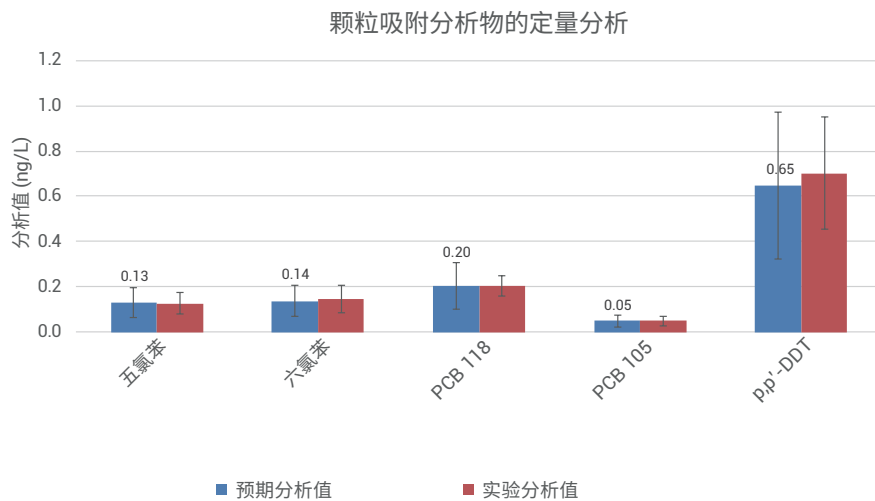


图 9b. 浓度为每升水样 100 mg 颗粒的认证标准沉淀物 (WEPAL SETOC 745, 河道污泥) 所得到的颗粒吸附分析物的定量分析结果。由证书计算得出的理论分析值与实验分析值之间的比较。误差线表示测量结果的标准偏差

## 在实际样品中的应用

分析表明，实际样品具有良好的重现性，就加标样品而言，检测到的含量与加标浓度非常一致。从图 10 中可以看出这一结果，该图显示了加入 40 多种农药的地下水样品的分析结果。使用该地下水样品执行校准并应用于加标的实际水样，几乎能够使所有化合物获得具有良好真实性的分析值。如果在相应的水样中存在化合物背景浓度，则从加标样品的分析值中扣除该背景浓度。这可能导致实验分析值的真实性较低，例如对于 4-壬基酚、4-叔辛基苯酚或三(2-氯异丙基)磷酸酯 (TCPP)。如果背景浓度接近或甚至超过加标浓度，则省略相应水样的值（图中缺少相应的数据条），见图 11。

分析实际水样（例如河流、地面水、自来水、矿泉水和污水处理厂的污水）毫无问题（表 4）。因为没有分析物是定量离子对中的主要共流出物；并且每种分析物都具有至少一个不存在共流出的定性离子对。

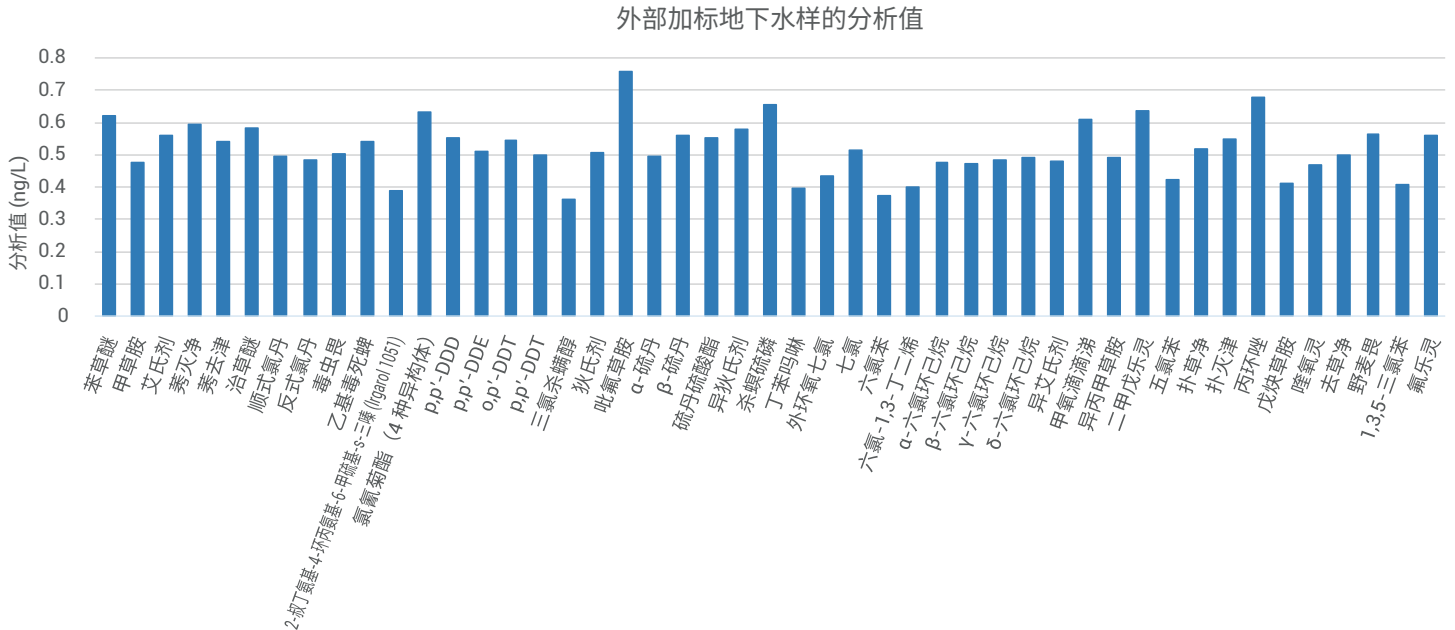


图 10. 加入 0.5 ng/L 各种所示农药的干净地下水的分析值。在客户的实验室中，在样品中加入与方法验证实验不同的标准溶液。在相同的地下水中配制校准样品



图 11. 以中等浓度加标（每种分析物单独加标）的三个不同实际水样分析值的真实性。在干净的地下水中配制校准样品。如果某种化合物在相应的水样中具有一定的背景浓度，则从加标样品的分析值中扣除该背景浓度。这可能导致实验分析值的真实性较低，例如对于 4-壬基酚、4-叔辛基苯酚或三(2-氯异丙基)磷酸酯 (TCPP)。如果背景浓度接近或甚至超过加标浓度，则省略相应水样的值（图中缺少相应的数据条）

<<参见附录中的表 4 结果>>

## 结论

本文所开发的 Twister-TDU-GC-MS/MS 方法能够在单次分析运行中, 仅利用 100 mL 地表水样品即实现其中约 100 种相关污染物 (包括颗粒吸附化合物) 的测定。Agilent 7010 三重四极杆 MS 和 GERSTEL Twister 代表了达到绝大多数分析物的小两位数到低三位数 pg/L 范围内 LOQ 的理想组合。采集了全面的验证数据, 并将该方法成功应用于实际样品的分析。当浓度接近 LOQ 时, 通过 N = 6 的重复测定得到的所有化合物的相对标准偏差处于 1% 至 15% 之间, 平均值为 6.9%。真实性主要介于 90% 和 110% 之间 (提供平均值)。所有分析物均满足 EU-WFD 对内陆地表水的要求, 但氯氟菊酯、七氯和环氧七氯除外, 这三种化合物所需的 LOQ 极低。EU-WFD 提到的沿海水域等“其他地表水”未通过本分析工作流程进行测试。所开发的方法简单直接, 只需很少的手动操作。该方法非常灵活, 可轻松用于测定与水分析领域相关的更多污染物。

## 致谢

作者感谢来自德国鲁尔河畔米尔海姆 IWW 水中心 (IWW Water Centre, Mülheim an der Ruhr, Germany) 的 Peter Balsaa 博士以及德国杜伊斯堡能源与环境技术研究所 (Institute of Energy and Environmental Technology e.V., Duisburg, Germany, IUTA) 的 Jochen Türk 博士和 Andrea Börgers 博士提供水样和富有成效的讨论。

## 下载附录

[http://www.chem.agilent.com/edm/2017/11/emeai\\_comms/Documents/Appendix\\_5994-0016EN.pdf](http://www.chem.agilent.com/edm/2017/11/emeai_comms/Documents/Appendix_5994-0016EN.pdf)

## 参考文献

- [1] DIRECTIVE 2000/60/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy
- [2] DIRECTIVE 2008/105/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy, amending and subsequently repealing Council Directives 82/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC, 84/491/EEC, 86/280/EEC and amending Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council
- [3] DIRECTIVE 2013/39/EU OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy
- [4] COMMISSION DIRECTIVE 2009/90/EC of 31 July 2009 laying down, pursuant to Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council, technical specifications for chemical analysis and monitoring of water status
- [5] COMMISSION IMPLEMENTING DECISION (EU) 2015/495 of 20 March 2015 establishing a watch list of substances for Union-wide monitoring in the field of water policy pursuant to Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council
- [6] Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässer-Verordnung - OGewV), July 20th 2011
- [7] N. Ochiai, K. Sasamoto, H. Kanda: "A Novel Extraction Procedure for Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE): Sequential SBSE for Uniform Enrichment of Organic Pollutants in Water Samples", GERSTEL AppNote 12/2008
- [8] DIN 32645:2008-11, Chemische Analytik - Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen - Begriffe, Verfahren, Auswertung
- [9] <http://www.iswa.uni-stuttgart.de/ch/aqs/download/freeware.html>, accessed February 9th 2018

[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, 2018  
2018 年 4 月 20 日, 中国出版  
5994-0016ZHCN