



安捷伦科技2014年 水质分析方法推介方案



The Measure of Confidence



Agilent Technologies

Agilent 公司简介

美国安捷伦科技公司是一家多元化的高科技跨国公司，它于1999年从惠普公司分离出来，主要致力于通讯和生命科学两个领域内产品的研制开发、生产销售和技术服务等工作。

安捷伦科技公司是分析仪器系统的领导供应商，其产品正在化学、环保、食品、医药和生命科学领域中广泛使用。安捷伦具有世界最先进的化学分析仪器，丰富的法规适应性和专业技术经验，以及优良的支持服务系统，这些都能够帮助您的实验室超前应对分析的挑战。其产品气相色谱仪、液相色谱仪、气质联用仪、液质联用仪、电感耦合等离子体质谱仪，微阵列生物芯片系统，微阵列扫描仪以及强大的原子光谱和分子光谱产品等被广泛地应用在中国的食品安全、环境保护、石油化工、医药分析和生命科学等各个领域。尤其是近两年来，安捷伦频频把代表世界一流水准的最新产品和解决方案第一时间带到中国，如：6000系列液-质联用平台、高分离快速液相色谱（1290_UHPLC）、7890A气相色谱、7000系列GC_QQQ、5975C_SQ气-质联用仪以及7700系列ICP-MS等等各种最新的实验室仪器以及信息学软件和消耗品，赢得了中国用户的广泛赞誉。针对水质分析中的相关应用，安捷伦拥有全套的水质分析方面的仪器、软件和消耗品，为您带来全面的解决方案。



目 录

水质分析相关法规介绍	1-2
水质分析仪器配置及色谱柱选择指南	3

第一章 气相色谱篇

气相色谱及其附件介绍	4-5
1, 1- 二氯乙烯	6-16
1, 2- 二氯乙烯	6-16
1, 1, 1- 三氯乙烯	6-16
1, 2- 二氯乙烷	6-16
二氯甲烷	6-16
三氯甲烷	6-16
四氯化碳	6-16
三氯乙烯	6-16
一溴二氯甲烷	6-16
二溴一氯甲烷	6-16
四氯乙烯	6-16
三溴甲烷	6-16
苯	17-20
甲苯	17-20
乙苯	17-20
二甲苯(邻/间/对)	17-20
异丙苯	17-20
苯乙烯	17-20
氯苯	21-24
1, 2-二氯苯	21-24
1, 4-二氯苯	21-24
三氯苯(1, 3, 5-三氯苯、1, 2, 4-三氯苯、1, 2, 3-三氯苯)	21-24
四氯苯(1, 2, 3, 5-四氯苯、1, 2, 4, 5-四氯苯、1, 2, 3, 4-四氯苯)	21-24
六氯苯	21-24
硝基苯	25-30
二硝基苯(邻/间/对)	25-30

硝基氯苯(邻/间/对)	25-30
2,4-二硝基甲苯	25-30
2,4-二硝基氯苯	25-30
2,4,6-三硝基甲苯	25-30
敌敌畏	31-36
乐果	31-36
甲基对硫磷	31-36
马拉硫磷	31-36
对硫磷	31-36
内吸磷	35-36
毒死蜱	35-36
六六六(α -六六六、 β -六六六、 γ -六六六)	37-41
百菌清	37-39
林丹	37-41
环氧七氯	37-41
滴滴涕	37-41
七氯	40-41
灭草松	42-43
2,4-滴	42-43
2,4-二氯酚	44-47
2,4,6-三氯酚	44-47
五氯酚	44-47
三氯乙醛	48-49
二氯乙酸	50-51
三氯乙酸	50-51
丙烯酰胺	52-53
环氧氯丙烷	54-55
邻苯二甲酸二丁酯	56-57
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	56-57
丙烯腈	58-60
丙烯醛	58-60
乙醛	59-60

吡啶	61-63
苯胺	63
松节油	64-65
苦味酸	66-67
甲基汞	68-69
多氯联苯	70-71

第二章 液相色谱篇

呋喃丹	73-74、79-80
草甘膦	75-76
莠去津	77-78
甲萘威	79-80
苯并[a]芘	81-82
微囊藻毒素-LR	83-84

第三章 气相色谱质谱联用篇

GCMS及其附件介绍	85-86
VOCs 分析	87-100
SVOC 分析	101-118
灭草松	119-120
2,4-滴	119-120
环氧氯丙烷	123-124
丙烯酰胺	125-126
二氯乙酸	127-128
三氯乙酸	127-128
苦味酸	129
甲基汞	130-131

引用文献

本文集所有文献资料	132-135
-----------	---------

水质分析相关法规介绍

随着水体中各种污染物对人体危害的认识不断深化，水质检验技术不断的进步以及人民生活要求不断的提高，我国颁布并修订了多种水质环境标准，来应对越来越严峻的水质安全问题。

我们针对目前应用最广泛，监测内容最全面，检测目标化合物个数最多，检测方法最新的两项标准《GB5749-2006 生活饮用水卫生标准》和《GB3838-2002 地表水环境质量标准》，提出了全面的检测方法检索参考方案。本方案同时也适用于最新的《集中式生活饮用水地表水源地特定项目月监测优选方案》和《GB/T 14848-93 地下水质量标准》。

GB5749-2006《生活饮用水卫生标准》由卫生部、国家标准化管理委员会于2006年12月29日颁布，并已于2007年7月1日正式实施。本标准中水质指标总共106项，具体分类如下：

指标分类	GB5749-2006
微生物	6
消毒剂	4
无机物	21
有机物	53
感官和一般化学	20
放射性	2
合计	106

其中，毒理指标中无机化合物由10项增至21项，有机化合物由5项增至53项，按照GB/T5750-2006《生活饮用水标准检验方法》归纳为以下几类：

检验项目		标准检验方法
无机非金属	氟化物、氰化物、硝酸盐、溴酸盐、亚氯酸盐、氯酸盐、氯化氰	UV
金属元素	砷、硒、汞、镉、铬、铅、银、铋、钡、铍、硼、钼、镍、铊	火焰（石墨炉）原子吸收、ICP/OES、ICP/MS
有机物	甲醛	AHMT分光光度法
	氯仿、四氯化碳、三卤甲烷、二氯甲烷、1,1,1-三氯乙烷、1,2-二氯乙烷、三溴甲烷、一氯二溴甲烷、二氯一溴甲烷、环氧氯丙	

	烷、氯乙烯、1,1-二氯乙烯、1,2-二氯乙烯、三氯乙烯、四氯乙烯、六氯丁二烯、二氯乙酸、三氯乙酸、三氯乙醛、苯、甲苯、二甲苯、乙苯、苯乙烯、2,4,6-三氯酚、氯苯、1,2-二氯苯、1,4-二氯苯、三氯苯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯、丙烯酰胺、灭草松、百菌清、溴氰菊酯、乐果、2,4-滴、七氯、六氯苯、林丹、对硫磷、甲基对硫磷、马拉硫磷、五氯酚、六六六、敌敌畏、毒死蜱、滴滴涕	GC/FID/ECD/FPD 或 GC/MS
	微囊藻毒素-LR、呋喃丹、绣去津、草甘膦、苯并(a)芘、溴氰菊酯	HPLC/VWD/DAD/FLD

GB3838-2002《地表水环境质量标准》由国家环保总局于2002年4月28日发布，并已于2006年6月1日正式实施。本标准中项目共计 109 项，其中地表水环境质量标准基本项目24项，集中式生活饮用水地表水源地补充项目5项，集中式生活饮用水地表水源地特定项目80项。具体分类如下：

GC/FID/ECD/FPD 或 GC/MS	共60 项	三氯甲烷、四氯化碳、三溴甲烷、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、环氧氯丙烷、氯乙烯、1,1-二氯乙烯、1,2-二氯乙烯、三氯乙烯、四氯乙烯、氯丁二烯、六氯丁二烯、苯乙烯、乙醛、丙烯醛、三氯乙醛、苯、甲苯、乙苯、二甲苯、异丙苯、氯苯、1,2-二氯苯、1,4-二氯苯、三氯苯、四氯苯、六氯苯、硝基苯、二硝基苯、2,4-二硝基甲苯、2,4,6-三硝基甲苯、硝基氯苯、2,4-二硝基氯苯、2,4-二氯苯酚、2,4,6-三氯苯酚、五氯酚、苯胺、联苯胺、丙烯酰胺、丙烯腈、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯、吡啶、松节油、苦味酸、滴滴涕、林丹、环氧七氯、对硫磷、甲基对硫磷、马拉硫磷、乐果、敌敌畏、敌百虫、内吸磷、百菌清、溴氰菊酯、阿特拉津、甲基汞、多氯联苯
LC/VWD/DAD/FLD	共4 项	邻苯二甲酸二丁酯、甲萘威、苯并(a)芘、微囊藻毒素-LR
IC	共4 项	硫酸盐、氯化物、硝酸盐、氟化物
AA	共16 项	铜、锌、硒、汞、镉、铅、铁、锰、钼、钴、铍、锑、镍、钡、钒、铊
UV	共17 项	氨氮、总磷、总氮、砷、铬、氰化物、挥发酚、硫化物、甲醛、水合肼、四乙基铅、活性氯、丁基黄原酸、黄磷、硼、钛、阴离子表面活性剂
其他8 项为水温、pH值、溶解氧、高锰酸盐指数、化学需氧量、五日生化需氧量、石油类、粪大肠菌群		

GB/T 14848-93 《地下水质量标准》由国家技术监督局于1993年12月30日批准，并已于1994年10月01日实施。本标准规定了地下水的质量分类，地下水质量监测、评价方法和地下水质量保护；本标准适用于一般地下水，不适用于地下热水、矿水、盐卤水。检测项目共39项，其中必测项目17项，选测项目18项，其他项目4项。

GC/ECD 或 GCMS	共2 项	滴滴涕、六六六
AA	共13 项	铁、锰、锌、铜、钼、钴、汞、硒、镉、铅、铍、钡、镍
UV	共7 项	挥发性酚类、阴离子合成洗涤剂、氨氮、碘化物、氰化物、砷、铬
IC	共6 项	硫酸盐、氯化物、高锰酸盐、硝酸盐、亚硝酸盐、氟化物
其他11 项为色度、嗅和味、浑浊度、肉眼可见物、pH、总硬度、溶解性总固体、总大肠菌落、细菌总数、总 α 放射性、总 β 放射性		

根据GB/T5750-2006《生活饮用水标准检验方法》及 GB3838-2002《地表水环境质量标准》中有机物检验的要求，安捷伦公司提供了全面的检测方法参考解决方案。

水质分析仪器配置及色谱柱选择指南

仪器	化合物类别	检测器	色谱柱	备注
GC VOCs + P&T 或 HS	卤代烃	μ ECD	DB-624 或 类似极性	① DB-5 等色谱柱也可使用 ② FID 检测器也可使用，但灵敏度相对较低
	苯系物	FID	DB-5 或 HP-INNOWAX DB-WAX 或 类似极性	① DB-5 等弱极性色谱柱，无法分离对二甲苯、间二甲苯
	氯苯类	μ ECD	DB-5 或 DB-624 或 类似极性	① DB-5 色谱柱无法分离1, 2, 4, 5-四氯苯、1, 2, 3, 5-四氯苯 ② 一氯苯在ECD检测器上灵敏度较低
	硝基苯类	μ ECD	DB-5 或 DB-624 或 类似极性	① DB-5 色谱柱为优选柱
	农药	μ ECD FPD	DB-1701 或 DB-5	① DB-5 色谱柱无法分离 $\rho, \rho' - \text{DDD}$ 、 $o, \rho' - \text{DDT}$
	多氯联苯	μ ECD	DB-5 或 类似极性	
LC	甲萘威 绣去津 微囊藻毒素-LR	VWD 或 DAD	C18 液相柱	
	呋喃丹 草甘膦 苯并(a)芘	FLD	C18 液相柱	① 草甘膦的测定有些也采用阳离子交换柱或阴离子交换柱 ② 草甘膦也可用VWD或DAD检测器测定
GC/MS	VOCs	MS	DB-624 或 DB-VRX 类似极性	① VOCs 分析可以配置吹扫捕集 (P&T) 或顶空 (HS)
	SVOC	MS	DB-5MS 或 类似极性	

解决方案一：气相/液相色谱解决方案

1. 气相色谱水质检测项目及配置要求

气相色谱用于检测饮用水中多种有机物和农药残留，包括卤代烷烃、卤代烯烃、芳香烃和卤代芳香烃等挥发性和半挥发性有机物，以及绝大部分有机磷和有机氯农药残留。主要检测项目及仪器配置要求如下：

序号	检测项目类别	仪器配置要求
1	VOC	HS/P&T/GC/FID/ECD
2	SVOC	GC/FID/ECD
3	有机磷农药	GC/FPD
4	有机氯农药/多氯联苯	GC/ECD
5	邻苯二甲酸酯类	GC/FID

2. 仪器配置及性能介绍

2.1 气相色谱及检测器

• 7890A GC为您提供了一切，包括先进的分离能力，强大的新功能和智能化实时自监测，从而将您实验室的GC和GC/MS性能提升到一个新水平。

• 更快的柱箱降温速率，在4min内从450°C降到50°C，使您的分析时间更短，效率更高。

• 第五代电子气路控制(EPC)和数字电路为压力设定和保留时间锁定(RTL)的精度(0.001psi) 设置了新的标准，使安捷伦7890GC具有前所未有的可靠性。

• 多种检测器可供选择，包括FID、TCD、 μ ECD、FPD、NPD、SCD、NCD等等。

• 强大而友好的操作界面，简化了方法设置和系统操作，缩短了培训时间；您可选择符合您实验室需求的软件包。

2.2 进样装置及附件

2.2.1 Agilent 7693A 液体自动进样器(ALS)

• 模块式设计便于进样器在GC之间灵活移动，可最多承载 150个2mL 样品瓶，允许更长时间的无人执守操作。

• 可加热整个样品盘或将其冷却至环境温度以下，满足不同实验室需求。

2.2.2 Agilent 7697A顶空进样器

• 111 个样品瓶的容量适合大容量序列分析，其中包括三个优先位置，让您在任何时间都可运行紧急样品。

• 全自动样品瓶测漏功能可在加压的过程中检查每个样品瓶——无需耗时的校准过程。

• 可支持10 mL、20 mL或22 mL等多种规格的样品瓶。

• 同时，针对样品量较小的实验室，我们也有12位的7697A顶空进样器可供选择。

2.2.3 吹扫捕集

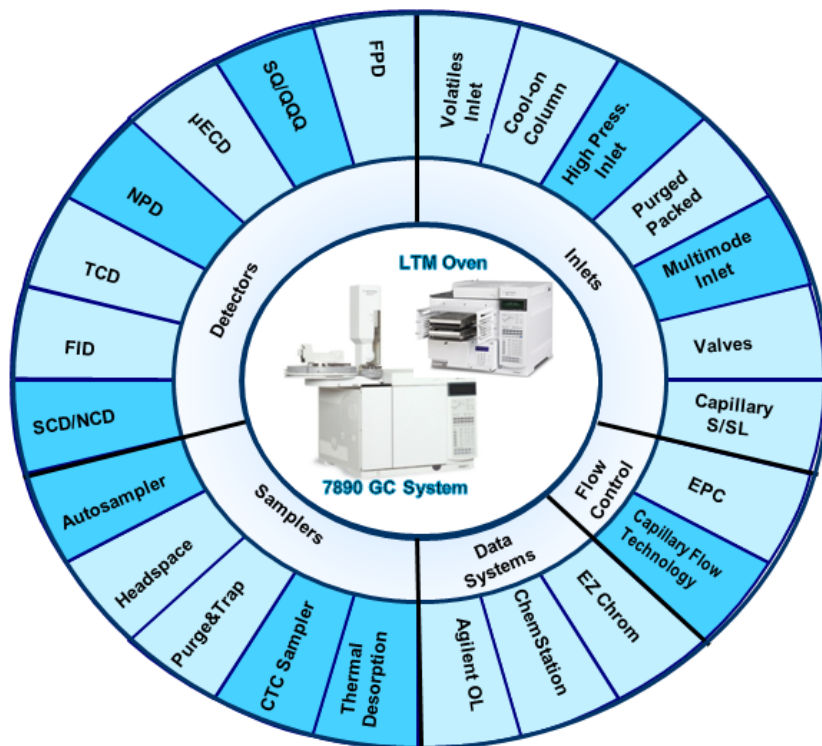
- 由安捷伦全球合作伙伴Teledyne Tekmar 公司提供，可直接从安捷伦公司购买。
- Stratum PTC 样品浓缩器
- AquaTek 70 样品瓶自动进样器
- SOLATek 72 多基质样品自动进样器

2.2.4 Archon吹扫捕集自动进样器

- Archon独特的性能为水和土壤分析提供最终的自动化解决方案。
- 用氦气进行高达10次的100℃的通路冲洗
- 程序化控制内标和基质导入
- 水样自动稀释高达100倍
- 高沸点化合物的动态顶空采样
-

3. 气相色谱在GB5749-2006《生活饮用水卫生标准》中的应用

目前测定挥发性有机物的方法主要为顶空毛细管气相色谱法和吹扫捕集气相色谱法，由于后者能对样品中的有机物进行富集，可用于测定饮用水中的痕量卤代烃而受到更多的重视。



3.1 吹扫捕集/气相色谱法测定饮用水中15种挥发性卤代烃的方法研究

3.1.1 仪器

安捷伦GC 7890A气相色谱仪，带有 μ ECD检测器；TEKMAR自动吹扫捕集仪，40 ml样品管；色谱柱：HP-5石英毛细管柱（30 m \times 320 μ m \times 0.25 μ m）。

3.1.2 测定条件

3.1.2.1 吹扫捕集条件

吹扫时间11 min，解吸温度220 $^{\circ}$ C，解吸时间2 min，烘烤温度250 $^{\circ}$ C，烘烤时间3 min。

3.1.2.2 气相色谱条件

进样口：150 $^{\circ}$ C，流速：1.0 ml/min，分流比：10:1，检测器温度：300 $^{\circ}$ C，尾吹：25 ml/min，程序升温：40 $^{\circ}$ C保持5 min，以15 $^{\circ}$ C/min升温至180 $^{\circ}$ C，保持4 min。

3.1.3 结果与讨论

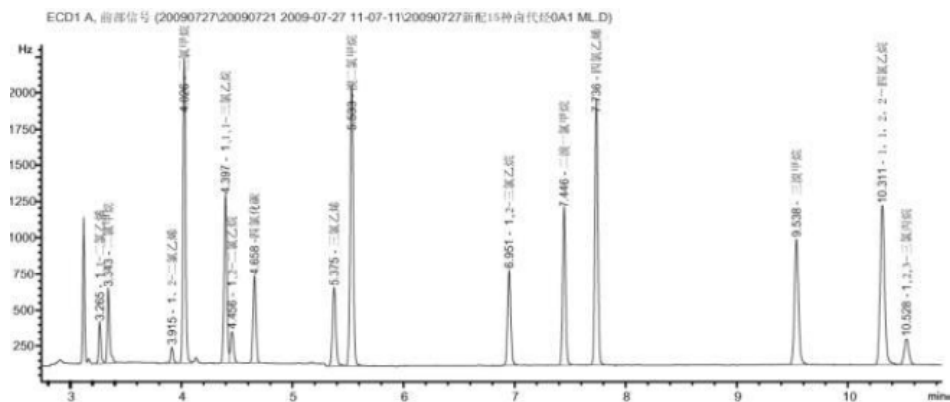


图1 15种卤代烃标准图谱

3.1.3.1 标准曲线的线性关系、线性范围及检出限

本方法的标准曲线回归方程、相关系数、线性范围、检出限见表1。

表1 15种挥发性卤代烃的线性范围及相关系数

组分名称	标准曲线回归方程	相关系数	线性范围(μ g/L)	检出限(μ g/L)
1、1- 二氯乙烯	$y = 238.82x + 22.835$	0.9995	0.5~20.0	0.15
二氯甲烷	$y = 2278.5x + 39.193$	0.9991	0.5~30.0	0.20
1、2- 二氯乙烯	$y = 57.656x + 32.3$	0.9996	1.0~100.0	0.50
三氯甲烷	$y = 840.26x - 7.685$	0.9997	0.1~10.0	0.03
1、1、1- 三氯乙烷	$y = 8682.9x - 79.772$	0.9999	0.2~20.0	0.05
1、2- 二氯乙烷	$y = 75.97x + 13.841$	0.9999	1.0~100.0	0.50

四氯化碳	$y=23797x+84.881$	0.9990	0.01~2.0	0.002
三氯乙烯	$y=4838.8x+136.48$	0.9996	0.05~10.0	0.01
一溴二氯甲烷	$y=17169x-21.913$	0.9998	0.1~10.0	0.02
1, 1, 2- 三氯乙烷	$y=962.68x+58.312$	0.9997	0.5~10.0	0.10
二溴一氯甲烷	$y=12620x-236.66$	0.9998	0.1~10.0	0.02
四氯乙烯	$y=14647x-158.72$	0.9995	0.05~10.0	0.01
三溴甲烷	$y=5252.6x-131.82$	0.9994	0.1~20.0	0.05
1, 1, 2, 2- 四氯乙烷	$y=3413.8x+111.22$	0.9992	0.1~10.0	0.03
1, 2, 3- 三氯丙烷	$y=519.92x+22.758$	0.9991	0.50~20.0	0.10

3.1.3.2 方法的精密度与准确度

在自来水加入一定量混合标准溶液振荡摇匀，配制成人工合成水样，平行测定 6 次，得各组分相对标准偏差为 1.09% ~ 5.45%，平均加标回收率为 87.9% ~ 101.4%。

3.2 吹扫捕集-毛细管气相色谱法测定饮用水中的挥发性有机物

3.2.1 仪器

Agilent 6890N气相色谱仪，带有ECD 检测器；OI 4660 型吹扫捕集(P&T)装置，配 4552型自动进样器；色谱柱：DB-624 石英毛细管柱，30.0 m × 0.32 mm × 1.8 μm。

3.2.2 测定条件

3.2.2.1 吹扫捕集条件

吹扫时间6 min，捕集管温度20℃；烘培时间20min，捕集管温度200℃；脱附时间：2 min，捕集管温度180℃。

3.2.2.2 气相色谱条件

程序升温：初温40℃，9 min后以10℃ / min升至150℃，保持9 min；进样口温度：250℃，载气为高纯氮(纯度>99.999%)，流量1.5 ml / min，分流进样，分流比为50:1；ECD检测器温度：300℃，尾吹：60 ml/min。

3.2.3 结果与讨论

3.2.3.1 标准样品的色谱图

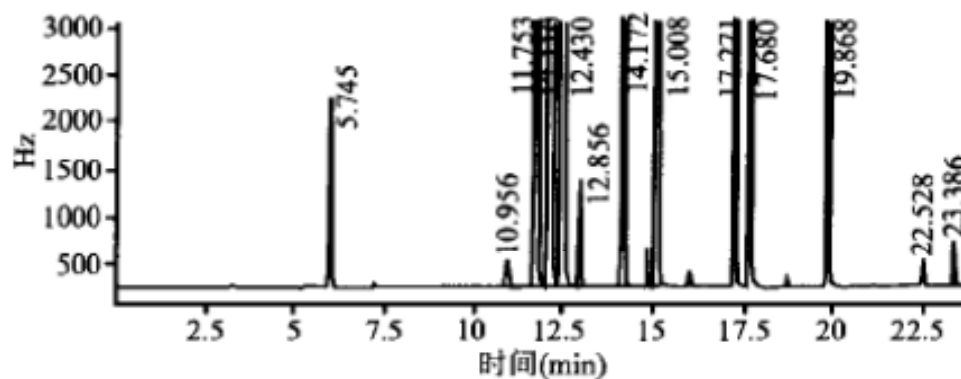


图1 11种挥发性卤代烃和2种氯苯类标准样品的色谱图

出峰顺序为：1，1-二氯乙烯、1，2-二氯乙烯、氯仿、1，1，1-三氯乙烷、四氯化碳、1，2-二氯乙烷、三氯乙烯、二氯一溴甲烷、四氯乙烯、一氯二溴甲烷、三溴甲烷、对二氯苯、邻二氯苯

3.2.3.2 方法的线性和检出限

表1 回归方程和相关系数及最低检测浓度

化合物	回归方程	相关系数	最低检出浓度 (mg/L)
1, 1-二氯乙烯	$y = 167.78256 - 171.75965x$	0.99933	0.001
1, 2-二氯乙烯	$y = 24.44552 - 42.67182x$	0.99925	0.001
氯仿	$y = 2748.83933 - 2206.53292x$	0.99928	0.0001
1, 1, 1-三氯乙烷	$y = 5548.17483 - 2580.48010x$	0.99910	0.0001
四氯化碳	$y = 25388.02500 - 9813.66667x$	0.99921	0.0001
1, 2-二氯乙烷	$y = 50.70284 - 27.62160x$	0.99925	0.001

三氯乙烯	$y = 3352.99754 - 3116.40095x$	0.99911	0.0001
二氯一溴甲烷	$y = 14666.10639 - 12739.39137x$	0.99915	0.0001
四氯乙烯	$y = 9381.83881 - 7012.13356x$	0.99900	0.0001
一氯二溴甲烷	$y = 12030.09287 - 8459.40104x$	0.99940	0.0001
三溴甲烷	$y = 3276.49622 - 462.95536x$	0.99920	0.0001
对二氯苯	$y = 140.42507 - 149.96523x$	0.99925	0.001
邻二氯苯	$y = 248.33520 - 250.37135x$	0.99945	0.001

3.2.3.3 方法的准确度和精密度

取一份空白水样作为本底样品，分别加入一定浓度的标准溶液后，连续进样6次测定，做回收率试验和精密度试验，回收率均在98.5%~103.0%之间，RSD均低于6.0%，测定结果见表2。

表2 加标回收率和精密度试验结果(n=6)

化合物	实际添加值 (μg/L)	测定值 (μg/L)	RSD(%)	平均回收率 (%)
1, 1-二氯乙烯	30.0	30.8	3.8	102.8
	12.0	11.9	3.3	99.5
1, 2-二氯乙烯	50.0	49.9	0.9	99.8
	20.0	19.9	2.5	99.7
氯仿	20.0	20.2	1.0	101.1
	8.0	8.0	1.1	100.5
1, 1, 1-三氯乙烷	20.0	20.4	4.6	102.1
	8.0	8.2	3.0	102.0
四氯化碳	20.0	20.4	5.6	102.1
	8.0	8.2	2.8	103.0
1, 2-二氯乙烷	50.0	50.5	1.3	101.0
	20.0	19.9	1.8	99.4
三氯乙烯	20.0	20.3	3.7	101.5
	8.0	8.1	2.0	101.5
二氯一溴甲烷	20.0	20.1	1.2	100.3
	8.0	7.9	0.7	99.3
四氯乙烯	20.0	20.6	4.9	102.8
	8.0	8.2	1.9	102.5
一氯二溴甲烷	20.0	20.1	0.8	100.3
	8.0	7.9	2.3	98.5
三溴甲烷	20.0	20.1	1.0	100.6
	8.0	8.1	2.2	101.5
对二氯苯	30.0	29.8	1.4	99.3
	12.0	12.0	3.3	100.0
邻二氯苯	30.0	29.8	1.2	99.5
	12.0	12.1	3.3	100.8

3.4 吹扫捕集-气相色谱法测定水中挥发性有机物

3.4.1 仪器

Agilent 6890N气相色谱仪, FID 检测器; TELEDYNE TEKMAR吹扫捕集器及自动进样器。色谱柱: : HP-624 毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 1.4 μm)。

3.4.2 测定条件

3.4.2.1 吹扫捕集条件

水样取样量为40.0 ml, 进样量为25.0 ml, 吹扫气为氮气, 通用型捕集管, 吹扫时间11 min, 温度40 °C, 吹扫流速40 ml / min, 热解析温度225 °C, 解析流速为200 ml / min, 解析时间2 min, 解析后捕集并在230 °C 焙烤8 min。

3.4.2.1 气相色谱条件

分流比5: 1; 柱箱程序升温, 40 °C(保持1 min), 每分钟4 °C 升到100 °C, 保持6 min, 然后每分钟10 °C 升到200°C, 保持5 min; 检测器温度 250°C, H₂ 35.0 ml / min, Air 350 ml / min, 尾吹气45 ml / min; 进样口温度 200 °C; 恒流模式, 流速1.0 ml / min。

3.4.3 结果与讨论

3.4.3.1 标准色谱图分离结果

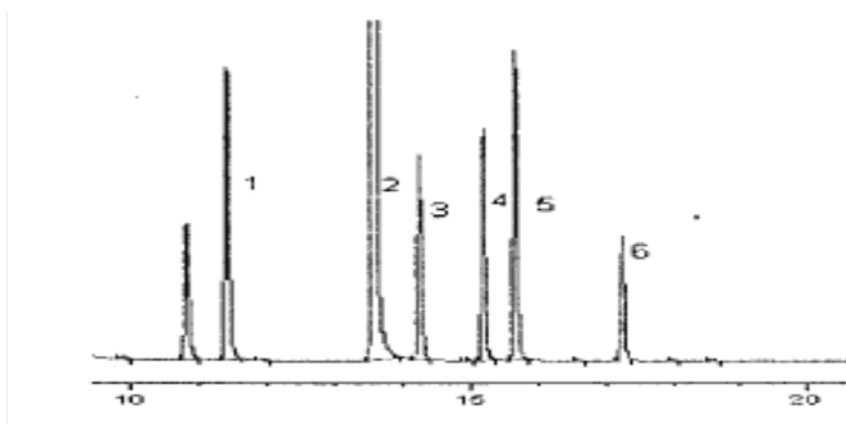


图1 部分挥发性有机物标准溶液色谱图

1. 反-1, 2-二氯乙烯; 2. 顺-1, 2-二氯乙烯; 3. 氯仿; 4. 四氯化碳; 5. 1, 2-二氯乙烷; 6. 三氯乙烯

3.4.3.2 标准曲线及检出限

样品检出限为: 取校准曲线最低浓度点附近溶液样品7次测定结果来计算标准偏差。它的3.14倍作为该法的检出限。样品分析的线性范围、相关系数及检出限见表2。

表2 10种挥发性有机物线性范围、相关系数及检出限

化合物	线性范围 (μg/L)	相关系数r	检出限 (μg/L)
氯仿	25~250	0.9902	33

四氯化碳	100~1000	0.9913	82
三氯乙烯	15~100	0.9983	10
四氯乙烯	20~200	0.9916	34
三溴甲烷	50~500	0.9996	23
吡啶	250~2500	0.9984	31
1,1-二氯乙烯	100~1250	0.9922	80
反-1,2-二氯乙烯	0.04~0.50	0.9928	0.065
顺-1,2-二氯乙烯	0.04~0.50	0.9966	0.040
1,2-二氯乙烷	10~125	0.9971	12

3.4.3.2 精密度及加标回收率

取实验用水，加入一定量的标准溶液，按本文实验方法进行回收率实验。平行测定6次得到平均加标回收率及相对标准偏差，结果见表3。

表3 加标回收率及精密度测定结果(n=6)

化合物	加标量 (μg/L)	相对标准偏差 (%)	平均加标回收率 (%)
氯仿	100	13	103
四氯化碳	250	25	140
三氯乙烯	25	20	119
四氯乙烯	50	36	138
三溴甲烷	150	7	90
吡啶	500	15	95
1,1-二氯乙烯	750	24	62
反-1,2-二氯乙烯	0.30	34	97
顺-1,2-二氯乙烯	0.30	31	97
1,2-二氯乙烷	75	27	59

通过实验数据发现，某些挥发性卤代烃精密度和检出限数据不尽如人意。其原因如下：VOCs物质众多且特性各异，综合考虑各种因素而选用的色谱柱和检测器实验配置(弱极性DB-624色谱柱和FID检测器及通用型捕集管)直接导致对某些挥发性有机物灵敏性响应不高。

3.5 水中26种卤代烃的顶空气相色谱测定法

3.5.1 仪器

Agilent G1888A 型顶空自动进样系统; Agilent 6890N 型气相色谱仪, 带有ECD 检测器; 色谱柱: Rtx-1701 型石英毛细管色谱柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm)。

3.5.2 测定条件

3.5.2.1 顶空进样系统条件

温度: 炉温为70 °C, 定量管温度为80 °C, 传输线温度为90 °C; 压力: 传输线压力为73 kPa, 顶空瓶压力为74 kPa; 时间: 样品平衡时间为15 min, 充压时间为0.15 min, 充入定量管时间为0.15 min, 定量管平衡时间为0.10 min, 进样时间为1.0 min; 进样量为3.0 ml; 高速振荡。取10.0 ml 混标, 加入20 ml顶空瓶中, NaCl 溶液的浓度为380 g/L。

3.5.2.2 气相色谱条件

柱温控制程序: 初始温度为40 °C, 保持5.5 min, 以10 °C/min 升温至100 °C, 再以25 °C/min 升温至200 °C, 保持6.0 min, 总运行时间为21.5 min; 载气流量0.8 ml/min, 载气为氮气 (N₂ 纯度99.999%); 分流进样, 进样口温度为250 °C, 分流比为1:1。

3.5.3 结果与讨论

3.5.3.1 标准样品谱图分离效果

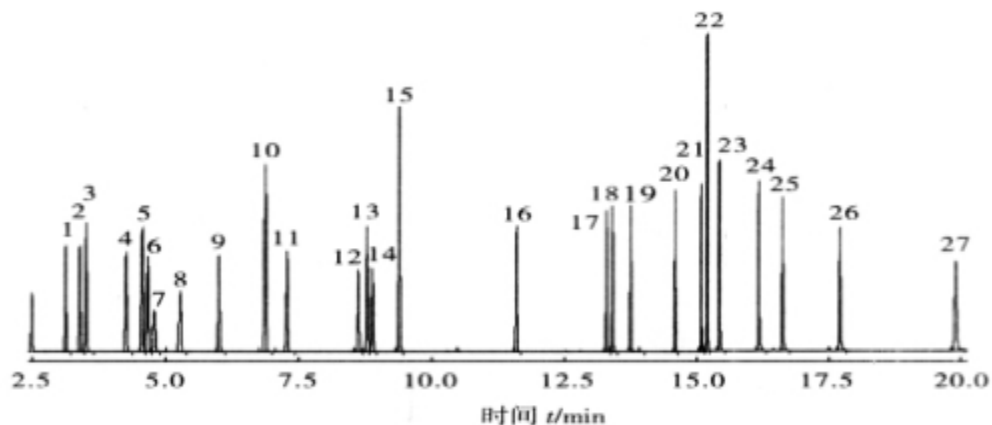


图1 26种卤代烃的色谱图分离效果

1. 1,1-二氯乙烯; 2. 二氯甲烷; 3. 反1,2-二氯乙烯; 4. 顺1,2-二氯乙烯; 5. 三氯甲烷; 6. 1,1,1-三氯乙烷; 7. 四氯化碳; 8. 1,2-二氯乙烷; 9. 三氯乙烯; 10. 二氯一溴甲烷; 11. 反1,2-二溴乙烯; 12. 顺1,2-二溴乙烯; 13. 四氯乙烯; 14. 1,1,2-三氯乙烷; 15. 一氯二溴甲烷; 16. 三溴甲烷; 17. 1,3-二氯苯; 18. 1,4-二氯苯; 19. 1,2-二氯苯; 20. 1,3,5-三氯苯; 21. 1,2,4-三氯苯; 22. 六氯丁二烯; 23. 1,2,3-三氯苯; 24. 1,2,4,5-四氯苯; 25. 1,2,3,4-四氯苯; 26. 五氯苯; 27. 六氯苯

3.5.3.2 线性范围及检出限

按最佳分析条件测定含1, 1-二氯乙烯等26种卤代烃的混合标准溶液系列的峰面积, 求得线性回归方程及相关系数。以仪器的3倍信噪比计算方法的检出限, 以仪器的10倍信噪比计算方法的定量下限。

表3 水中26种卤代烃的回归方程、相关系数、线性范围及检出限、定量下限

卤代烃	线性范围($\mu\text{g/L}$)	回归方程	相关系数	检出限($\mu\text{g/L}$)	定量下限($\mu\text{g/L}$)
1, 1-二氯乙烯	0.25~60.46	$y=54.09x+17.33$	0.999 8	0.061	0.20
二氯甲烷	1.85~369.3	$y=4.634x+77.95$	0.999 1	0.60	1.99
反1, 2-二氯乙烯	2.56~512.5	$y=5.322x+10.72$	0.999 9	0.72	2.36
顺1, 2-二氯乙烯	3.71~742.4	$y=3.096x+65.92$	0.999 5	1.10	3.63
三氯甲烷	0.19~37.80	$y=408.1x+39.73$	0.999 8	0.009 7	0.032
1, 1, 1-三氯乙烷	0.043~8.66	$y=804.8x-5.498$	0.999 9	0.005 6	0.018
四氯化碳	0.013~2.66	$y=2491x-6.148$	0.999 8	0.001 7	0.005 6
1, 2-二氯乙烷	3.50~700.0	$y=3.008x+73.66$	0.998 7	0.87	2.87
三氯乙烯	0.053~10.53	$y=536.3x+33.34$	0.999 9	0.007 3	0.024
二氯一溴甲烷	0.13~25.11	$y=872.1x+34.98$	0.999 9	0.004 5	0.015
反1, 2-二溴乙烯	0.094~18.88	$y=313.2x+72.47$	0.999 6	0.011	0.036
顺1, 2-二溴乙烯	0.094~18.88	$y=245.8x+56.43$	0.999 7	0.009 7	0.032
四氯乙烯	0.014~2.87	$y=2481x-17.04$	0.999 9	0.001 5	0.004 8
1, 1, 2-三氯乙烷	0.73~146.5	$y=31.68x+62.93$	0.999 7	0.069	0.23
一氯二溴甲烷	0.24~47.79	$y=535.6x+50.36$	0.999 9	0.004 8	0.016
三溴甲烷	0.24~46.96	$y=124.6x+81.49$	0.999 4	0.011	0.036
1, 3-二氯苯	0.63~126.6	$y=41.23x+70.59$	0.999 3	0.028	0.093
1, 4-二氯苯	1.33~266.7	$y=18.78x+95.53$	0.999 1	0.022	0.073
1, 2-二氯苯	0.78~155.7	$y=34.99x+54.92$	0.999 3	0.022	0.072
1, 3, 5-三氯苯	0.082~16.47	$y=343.9x+42.84$	0.999 2	0.003 6	0.012
1, 2, 4-三氯苯	0.12~24.55	$y=223.8x+83.56$	0.999 6	0.003 6	0.003 9
六氯丁二烯	0.022~4.48	$y=2210x-33.64$	0.999 3	0.001 2	0.008 5
1, 2, 3-三氯苯	0.072~14.42	$y=395.1x+92.08$	0.999 1	0.002 6	0.017
1, 2, 4, 5-四氯苯	0.094~18.72	$y=340.7x+54.05$	0.999 2	0.005 1	0.009 7
1, 2, 3, 4-四氯苯	0.043~8.56	$y=653.0x+74.83$	0.999 3	0.002 9	0.009 6
五氯苯	0.041~8.16	$y=694.1x+98.57$	0.999 7	0.002 9	0.021
六氯苯	0.062~12.36	$y=533.3x+127.5$	0.999 9	0.006 5	0.012

3.5.3.3 加标回收试验

在超纯水中分别加入高、中、低3个浓度的混合标准溶液进行加标回收试验, 结果见表4。

由表4可见, 该方法的平均回收率为85.2%~113.8%, RSD为1.7%~7.1%。

表4 水中26种卤代烃的顶空气相色谱测定法的精密度试验结果(n=6)

卤代烃	高浓度加标				中浓度加标				低浓度加标			
	加标值 ($\mu\text{g/L}$)	测定值 ($\bar{x}\pm s, \mu\text{g/L}$)	平均回收率 (%)	RSD (%)	加标值 ($\mu\text{g/L}$)	测定值 ($\bar{x}\pm s, \mu\text{g/L}$)	平均回收率 (%)	RSD (%)	加标值 ($\mu\text{g/L}$)	测定值 ($\bar{x}\pm s, \mu\text{g/L}$)	平均回收率 (%)	RSD (%)
1,1-二氯乙烯	60.5	65.0 \pm 2.4	107.4	3.7	20.2	19.5 \pm 0.9	96.5	4.6	5.04	5.58 \pm 0.20	110.7	3.6
二氯甲烷	369.0	382.5 \pm 14.3	103.7	3.7	148.0	141.6 \pm 6.5	95.7	4.4	36.9	34.3 \pm 1.0	93.0	2.9
反1,2-二氯乙烯	512.0	491.6 \pm 16.8	96.0	3.4	205.0	198.7 \pm 9.2	96.9	4.6	51.2	55.2 \pm 1.9	107.8	3.4
顺1,2-二氯乙烯	742.0	799.3 \pm 28.5	107.7	3.6	297.0	317.9 \pm 14.8	107.0	4.7	74.2	82.8 \pm 2.7	111.6	3.3
三氯甲烷	37.8	40.5 \pm 1.6	107.1	3.7	15.1	16.0 \pm 0.7	106.0	4.4	3.78	3.55 \pm 0.09	93.9	2.5
1,1,1-三氯乙烷	8.66	8.92 \pm 0.31	103.0	3.5	3.46	3.69 \pm 0.15	106.6	4.1	0.866	0.796 \pm 0.022	91.9	2.8
四氯化碳	2.66	2.50 \pm 0.13	94.0	5.2	1.06	1.13 \pm 0.05	106.6	4.4	0.266	0.248 \pm 0.012	93.2	4.8
1,2-二氯乙烷	700.0	726.9 \pm 28.1	103.8	3.9	280.0	288.1 \pm 11.4	102.9	4.0	70.0	71.4 \pm 2.1	102.0	2.9
三氯乙烯	10.5	11.6 \pm 0.4	110.5	3.4	4.21	4.52 \pm 0.25	107.4	5.5	1.05	0.911 \pm 0.025	86.8	2.7
二氯一溴甲烷	25.1	27.6 \pm 1.0	110.0	3.6	10.0	10.4 \pm 0.52	104.0	5.0	2.51	2.63 \pm 0.07	104.8	2.6
反1,2-二溴乙烯	18.9	18.0 \pm 0.6	95.2	3.3	7.55	7.40 \pm 0.29	98.0	3.9	1.89	1.95 \pm 0.06	103.2	3.1
顺1,2-二溴乙烯	18.9	20.3 \pm 0.6	107.4	3.0	7.55	8.33 \pm 0.35	110.3	4.2	1.89	1.99 \pm 0.07	105.3	3.5
四氯乙烯	2.87	2.56 \pm 0.08	89.2	3.1	1.15	1.10 \pm 0.05	95.7	4.5	0.287	0.302 \pm 0.011	105.2	3.6
1,1,2-三氯乙烷	146.0	158.6 \pm 4.5	108.6	2.8	58.6	64.5 \pm 2.9	110.1	4.5	14.6	15.6 \pm 0.5	106.8	3.2
一氯二溴甲烷	47.8	49.9 \pm 2.0	104.3	4.0	19.1	21.0 \pm 0.8	109.9	3.8	4.78	4.85 \pm 0.16	101.5	3.3
三溴甲烷	47.0	52.2 \pm 1.2	111.7	2.3	18.8	21.4 \pm 0.8	113.8	3.7	4.70	4.68 \pm 0.17	99.6	3.6
1,3-二氯苯	127.0	110.5 \pm 5.8	87.0	5.2	50.7	46.9 \pm 2.4	92.5	5.1	12.7	11.1 \pm 0.5	87.4	4.5
1,4-二氯苯	267.0	231.7 \pm 11.5	86.8	5.0	107.0	92.5 \pm 4.5	86.4	4.9	26.7	23.0 \pm 1.0	86.1	4.3
1,2-二氯苯	156.0	139.5 \pm 7.8	89.4	5.6	62.3	58.3 \pm 2.2	93.6	3.8	15.6	14.3 \pm 0.5	91.7	3.5
1,3,5-三氯苯	16.5	14.8 \pm 0.4	89.7	2.7	6.59	6.36 \pm 0.36	96.5	5.7	1.65	1.44 \pm 0.04	87.3	2.8
1,2,4-三氯苯	24.6	21.7 \pm 1.1	88.2	5.1	9.82	11.0 \pm 0.5	112.0	4.5	2.44	2.25 \pm 1.02	92.2	4.5
六氯丁二烯	4.48	3.86 \pm 2.03	86.2	5.3	1.79	1.62 \pm 0.09	90.5	5.6	0.448	0.469 \pm 0.008	104.7	1.7
1,2,3-三氯苯	14.4	13.1 \pm 0.4	91.0	3.1	5.77	5.99 \pm 0.33	103.8	5.5	1.44	1.28 \pm 0.05	88.9	3.9
1,2,4,5-四氯苯	18.7	16.0 \pm 0.8	85.6	5.0	7.49	7.05 \pm 0.50	94.1	7.1	1.87	1.73 \pm 0.05	92.5	2.9
1,2,3,4-四氯苯	8.56	7.32 \pm 0.33	85.5	4.5	3.42	3.29 \pm 0.17	96.2	5.2	0.856	0.767 \pm 0.021	89.6	2.7
五氯苯	8.16	6.95 \pm 0.30	85.2	4.3	3.26	2.85 \pm 0.18	87.4	6.3	0.816	0.792 \pm 0.039	97.10	4.9
六氯苯	12.4	11.2 \pm 0.6	90.3	5.4	4.94	4.40 \pm 0.26	89.1	5.9	1.24	1.30 \pm 0.08	104.8	6.2

3.6 顶空毛细管气相色谱法同时测定水中十种挥发性卤代烃

3.6.1 仪器

Agilent 6890N 气相色谱仪，配电子捕获检测器(ECD)；Agilent 7694E 自动顶空进样器，100 μ l 定量环，20 ml 顶空瓶及带聚四氟乙烯衬底的瓶盖；色谱柱：DB-624 (30 m \times 0.32 mm \times 1.8 μ m)。

3.6.2 测定条件

3.6.2.1 顶空进样系统条件

顶空瓶平衡温度：50 $^{\circ}$ C；定量环温度：65 $^{\circ}$ C；传输线温度：75 $^{\circ}$ C；样品平衡时间：35 min，充压时间：0.50 min，充入定量环时间为0.20 min；定量环平衡时间为0.20 min，进样时间为1.0 min；进样量为100 μ l；高速振荡。取水样5.0 ml(玻璃瓶采集)于20 ml 的顶空瓶中，加入1.8 g NaCl，混匀，自动顶空测定。

3.6.2.2 气相色谱条件

柱温：50 $^{\circ}$ C(保持1 min)，以20 $^{\circ}$ C/min 的速度上升到180 $^{\circ}$ C(保持3 min)；进样口温度：200 $^{\circ}$ C；分流进样，分流比5 : 1；ECD 检测器温度：250 $^{\circ}$ C；尾吹：30 ml/min；进样体积：100 μ L；载气：高纯氮气1.0 ml/min。

3.6.3 结果与讨论

3.6.3.1 标准色谱分离图

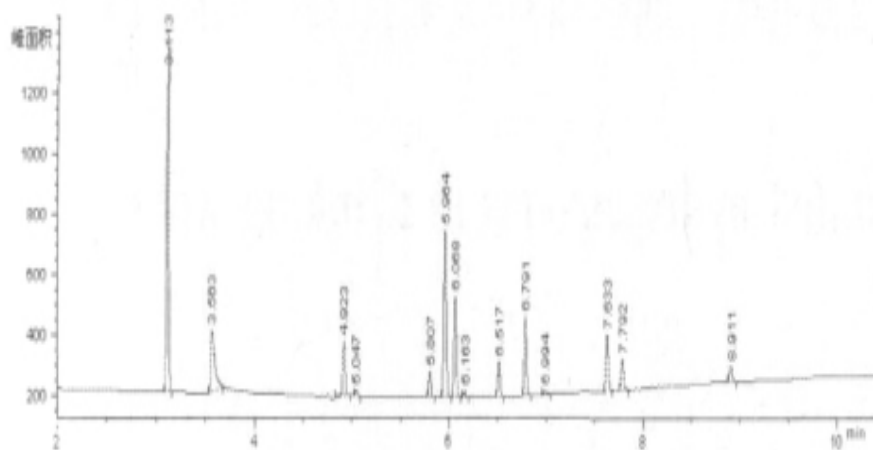


图1 10 种卤代烃标准色谱分离图

出峰顺序：二氯甲烷 4.923 min，三氯甲烷 5.807 min，四氯化碳 5.964 min，三氯乙烷 6.068 min，1, 2-二氯乙烷 6.163 min，三氯乙烯 6.517 min，一溴二氯甲烷 6.791 min，四氯乙烯 7.633 min，二溴一氯甲烷 7.792 min，三溴甲烷 8.911 min.

3.6.3.2 线性范围及检出限

按最佳分析条件测定卤代烃混合标准溶液系列的峰面积，求得线性回归方程及相关系数。以仪器3 倍噪声值表示方法的检出限，对应的浓度为最低检出浓度；以仪器10 倍噪声值表示方法的定量下限，对应浓度为最低定量浓度。

表1 水中卤代烃测定法的回归方程、相关系数、线性范围及最低检出浓度

化合物	线性范围 ($\mu\text{g/L}$)	回归方程	相关系数r	最低检出浓度 ($\mu\text{g/L}$)	最低定量浓度 ($\mu\text{g/L}$)
二氯甲烷	15 ~ 150	$Y = 8.847X + 1.897$	0.9992	0.3	1.0
三氯甲烷	15 ~ 150	$Y = 34.363X - 1.716$	0.9993	0.2	0.7
四氯化碳	0.5 ~ 5	$Y = 985.577X - 16.495$	0.9991	0.1	0.3
三氯乙烷	5 ~ 50	$Y = 186.408X - 19.419$	0.9993	0.3	1.0
1, 2-二氯乙烷	5 ~ 50	$Y = 12.169X - 0.076$	0.9999	0.2	0.7
三氯乙烯	5 ~ 50	$Y = 49.460X - 2.669$	0.9999	0.1	0.3
一溴二氯甲烷	5 ~ 50	$Y = 1031.058X - 7.211$	0.9997	0.2	0.7
二溴一氯甲烷	5 ~ 50	$Y = 631.128X - 1.881$	0.9995	0.2	0.7
四氯乙烯	2 ~ 20	$Y = 179.708X - 16.782$	0.9994	0.4	1.3
三溴甲烷	10 ~ 100	$Y = 30.173X + 4.184$	0.9991	0.4	1.3

3.6.3.3 加标回收率及精密度实验

向水样中加入高、低两种不同浓度的混合标准溶液，测各组分的回收率及相对标准偏差，其回收率范围为81.3% ~ 113.3%，RSD 为1.91% ~ 10.2%，结果见表2。

表2 挥发性卤代烃测定的回收率及精密度实验(n = 6)

化合物	低浓度加标回收				高浓度加标回收			
	加标值 ($\mu\text{g/L}$)	测定值 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)	RSD (%)	加标值 ($\mu\text{g/L}$)	测定值 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)	RSD (%)
二氯甲烷	1.52	1.49	98.0	5.63	57.8	55.5	96.0	6.22
三氯甲烷	1.04	1.14	109.6	6.38	39.5	40.6	102.8	5.39
四氯化碳	0.54	0.52	96.3	3.66	20.5	19.8	96.6	1.91
三氯乙烷	0.90	0.86	95.5	10.2	34.2	36.9	107.9	3.99
1, 2-二氯乙烷	1.39	1.13	81.3	8.65	52.8	50.3	95.3	2.14
三氯乙烯	0.97	0.90	92.8	6.35	36.8	36.6	99.5	9.67
一溴二氯甲烷	1.76	1.78	101.1	3.78	66.9	66.2	99.0	5.69
二溴一氯甲烷	1.20	1.36	113.3	7.39	45.6	44.3	97.1	3.00
四氯乙烯	0.499	0.456	91.4	4.35	19.0	20.2	106.3	4.22
三溴甲烷	0.975	0.955	97.9	3.46	37.1	39.6	106.7	5.37

3.7 饮用水中11种挥发性有机物的顶空气相色谱测定法

3.7.1 仪器

Agilent 6890 型气相色谱仪，带有FID检测器；Agilent G 1888A型顶空自动进样系统；分流-不分流进样口；色谱柱：Rtx-WAX 石英毛细管色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)。

3.7.2 测定条件

3.7.2.1 顶空进样系统条件

温度：炉温为60 °C，定量管温度为70 °C，传输线温度为80 °C；压力：传输线压力为130kPa，顶空瓶压力为72kPa；时间：样品平衡时间为15 min，充压时间为0.15 min，充入定量管时间为0.15 min，定量管平衡时间为0.10 min，进样时间为1.5 min；进样量为1.0 ml；高速振荡。取水样10.0 ml(玻璃瓶采集)于20 ml的顶空瓶中，加入3.8 g NaCl，混匀，供顶空-气相色谱分析用。

3.7.2.2 气相色谱条件

柱温：初温45 °C，保持2.8 min后以15 °C/min 升至90 °C，保持1.5 min，总运行时间为7.3 min；载气流量控制程序：初始流量为2.0 ml/min，保持4.4 min后以5 ml/min²的降流速率降至0.8 ml/min的流量，保持0.9 min后再以5 ml/min²的升流速率升至2.0 ml/min的流量；载气为高纯氮气，氢气流量为35.0 ml/min；空气流量为350.0 ml/min；进样口温度为220 °C；检测器温度为250 °C，分流进样，分流比为1:1。

3.7.3 结果与讨论

3.7.3.1 标准样品分离效果

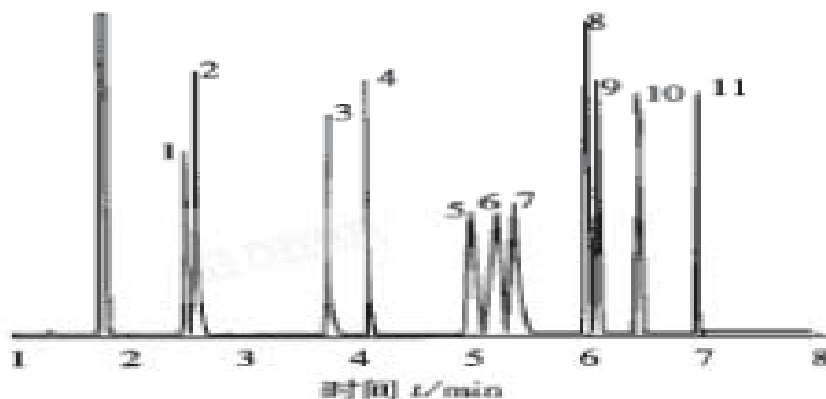


图 1 生活饮用水中11种挥发性有机物分离效果图

出峰顺序：1，二氯甲烷；2，苯；3，甲苯；4，1，2-二氯乙烷；5，乙苯；6，对二甲苯；7，间二甲苯；8，异丙苯；9，邻二甲苯；10，氯苯；11，苯乙烯

3.7.3.2 线性范围及检出限

按最佳分析条件测定含二氯甲烷等11种有机物的混合标准溶液系列的峰面积，求得线性回归方程及相关系数。以仪器3倍噪声值表示方法的检出限，对应的浓度为最低检出浓度；以仪器10倍噪声值表示方法的定量下限，对应浓度为最低定量浓度。

表2 水中11种有机物的回归方程、相关系数、线性范围及最低检出浓度 (n=6)

化合物	回归方程	相关系数	线性范围 ($\mu\text{g/L}$)	最低检出浓度 ($\mu\text{g/L}$)	最低定量浓度 ($\mu\text{g/L}$)
二氯甲烷	$y=0.294x + 0.420$	0.9998	6.2~311.2	5.9	19.8
苯	$y=1.785x - 2.101$	0.9995	2.0~100.0	1.2	4.0
甲苯	$y=1.756x - 1.093$	0.9993	1.6~81.5	0.7	2.5
1, 2-二氯乙烷	$y=0.4784x - 1.283$	0.9996	5.7~282.8	3.1	10.4
乙苯	$y=1.687x - 1.007$	0.9994	1.9~93.4	0.6	2.0
对二甲苯	$y=1.717x - 1.929$	0.9993	1.7~85.4	1.1	3.8
间二甲苯	$y=1.729x - 1.001$	0.9996	1.7~87.2	0.6	2.1
异丙苯	$y=1.772x - 0.993$	0.9994	2.1~103.2	0.6	1.9
邻二甲苯	$y=1.819x - 0.627$	0.9998	1.5~76.3	0.5	1.6
氯苯	$y=1.692x - 0.709$	0.9997	2.2~107.3	0.7	2.2
苯乙烯	$y=1.750x - 0.525$	0.9996	1.9~96.0	0.6	2.0

3.7.3.3 水样分析及加标回收率

向水样中加入高、中、低3种不同浓度的混合标准溶液,测各组分的回收率及相对标准偏差,其回收率范围为8.8%~109.6%,RSD为2.2%~5.9%,均能满足方法学要求,结果见表3。

表3 水中11种有机物的回收率及精密度试验结果

化合物	低浓度加标				中浓度加标				高浓度加标			
	加标值 ($\mu\text{g/L}$)	测定值 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)	RSD (%)	加标值 ($\mu\text{g/L}$)	测定值 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)	RSD (%)	加标值 ($\mu\text{g/L}$)	测定值 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)	RSD (%)
二氯甲烷	31.1	29.85±1.38	96.0	4.6	93.4	87.65±3.02	93.8	3.4	186.7	175.66±9.69	94.1	5.5
苯	10.0	9.49±0.31	94.9	3.3	30.0	30.36±1.03	101.2	3.4	60.0	56.55±1.87	94.3	3.3
甲苯	8.2	7.28±0.43	88.8	5.9	24.5	25.03±1.25	102.2	5.0	48.9	45.23±1.93	92.5	4.3
1, 2-二氯乙烷	28.3	30.21±1.76	106.7	5.8	84.8	90.91±5.11	107.2	5.6	169.7	172.71±9.99	101.8	5.8
乙苯	9.3	8.94±0.45	91.3	5.3	28.0	28.26±1.04	100.9	3.7	56.0	51.02±2.91	91.1	5.7
对二甲苯	8.5	7.68±0.36	90.4	4.7	25.6	25.83±0.95	100.9	3.7	51.3	46.86±2.46	91.3	5.2
间二甲苯	8.7	7.97±0.29	91.6	3.6	26.2	25.88±0.86	98.8	3.3	52.3	49.01±1.97	93.7	4.0
异丙苯	10.3	9.25±0.37	89.8	4.0	31.0	29.99±0.91	96.7	3.0	61.9	56.38±1.88	91.1	3.3
邻二甲苯	7.6	8.33±0.43	109.6	5.2	22.9	23.53±1.06	102.8	4.5	45.8	44.25±1.69	96.6	3.8
氯苯	10.7	10.65±0.28	99.5	2.6	32.2	33.85±0.76	105.1	2.2	64.4	62.06±2.54	96.4	4.1
苯乙烯	9.6	10.38±0.42	108.1	4.0	28.8	30.78±1.26	106.9	4.1	57.6	57.98±2.83	100.6	4.9

3.8 顶空-气相色谱法同时测定饮用水中八中挥发性苯系物

3.8.1 仪器

Agilent GC-7890A 气相色谱仪，配置FID 氢火焰离子化检测器；Agilent G1888 顶空自动进样器；Agilent 22ml 顶空瓶（带有内涂聚四氟乙烯膜的瓶盖和铝密封盖）；色谱柱：HP-INNOWAX 毛细管色谱柱(30 m × 0.32 mm × 0.50 μm)

3.8.2 测定条件

3.8.2.1 顶空进样系统条件

样品加热温度：40℃；定量管温度 50℃；传输线温度：75℃；加热平衡时间 40 min；加压时间 0.5 min；定量管取样时间 0.50 min；进样时间 1.0 min；进样量 1 ml。取10 ml 样品于 22ml 顶空瓶中，加入 3.6 g NaCl，加盖密封。

3.8.2.2 气相色谱条件

柱温：50 ℃保持4 min，以2.5 ℃/min 升温至100 ℃，保持2 min；进样口温度：200 ℃；分流比 1:1；检测器温度：200 ℃；载气：高纯氮气（≥99.999%），流速 1 ml/min；干燥空气；氢气发生器。

3.8.3 结果与讨论

3.8.3.1 标准色谱图的分离

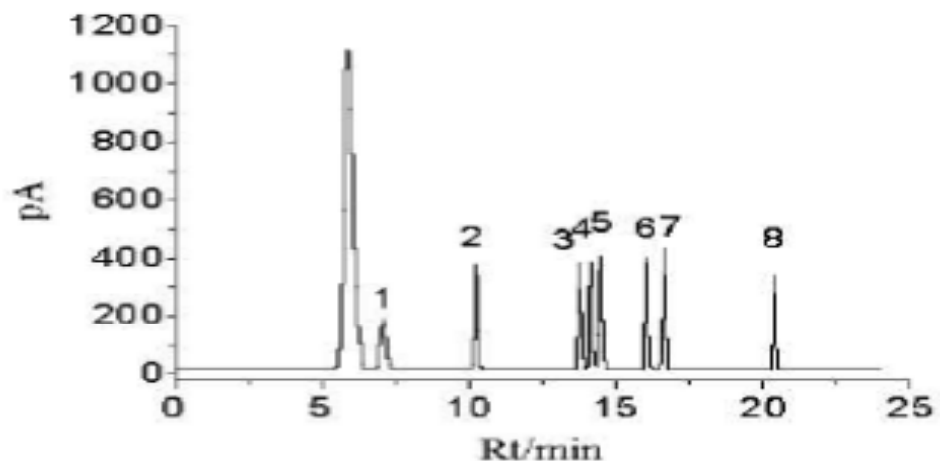


图 1 八种挥发性苯系物的气相色谱图

出峰顺序：1，苯；2，甲苯；3，乙苯；4，对-二甲苯；5，间-二甲苯；6，异丙苯；7，邻-二甲苯；8，苯乙烯。

3.8.3.2 标准曲线及检出限

取标准使用液配制成苯系物浓度分别为1 μg/L、2 μg/L、5 μg/L、10 μg/L、20 μg/L、40 μg/L、60 μg/L的标准系列溶液。按照分析样品的优化条件，用外标法绘制曲线。采用3 倍信噪比计算检出限方法，通过实验测得挥发性苯系物的检测限为0.06 ~ 0.1 μg/L。

表 1 八种挥发性苯系物线性方程、相关系数、方法检出限

组份	线性方程	相关系数 r	方法检出限/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
苯	$Y = 1.16167 X + 3.07462 e^{-1}$	0.99973	0.10
甲苯	$Y = 1.26093 X + 1.81678 e^{-1}$	0.99983	0.06
乙苯	$Y = 1.23754 X + 1.05465 e^{-2}$	0.99989	0.08
对二甲苯	$Y = 1.23728 X + 6.16854 e^{-2}$	0.99989	0.06
间二甲苯	$Y = 1.27236 X + 4.33566 e^{-2}$	0.99980	0.06
异丙苯	$Y = 1.01930 X + 1.39606 e^{-1}$	0.99989	0.06
邻二甲苯	$Y = 1.31480 X - 1.05974 e^{-1}$	0.99984	0.06
苯乙烯	$Y = 1.24884 X - 2.51641 e^{-1}$	0.99984	0.06

3.8.3.3 方法的精密度和回收率

在空白水样中加入 $30 \mu\text{g}/\text{L}$ 的标样，进行重复测定，方法的回收率为 97.4%~106.3% (n=7)，相对标准偏差为 2.55%~3.83% (n=7)，最小检测限为 0.06~0.10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

表 2 方法的精密度和回收率 (n=7)

组 份	水样测定均值 $\mu\text{g}/\text{L}$	加标浓度 $\mu\text{g}/\text{L}$	加标测定均值 $\mu\text{g}/\text{L}$	相对标准偏差 RSD/%	平均回收率 %
苯	N.D.	30.0	29.51	3.27	98.4
甲苯	N.D.	30.0	30.42	2.86	101.4
乙苯	N.D.	30.0	30.67	2.64	102.2
对二甲苯	N.D.	30.0	30.34	2.62	101.1
间二甲苯	N.D.	30.0	30.70	2.79	102.3
异丙苯	N.D.	30.0	31.90	2.93	106.3
邻二甲苯	N.D.	30.0	30.30	2.55	101.0
苯乙烯	N.D.	30.0	29.21	3.83	97.4

注：N.D. (Not-Detected)，未检出。

3.9 毛细管柱气相色谱法快速测定水中11种痕量氯苯类化合物

3.9.1 仪器

Agilent 6890N 气相色谱仪，电子捕获检测器(ECD)，Agilent 7683自动进样器；色谱柱：DB-FFAP(60 m × 0.32 mm × 0.5 μm)。

3.9.2 测定条件

3.9.2.1 气相色谱条件

柱温程序：100 °C保持3 min，以5 °C/min速率升温到160 °C保持6 min，以20 °C/min速率升温至240 °C；载气为高纯氮；进样口温度为280 °C；分流比为1:1；柱流速：1.5 mL/min；检测器温度为300 °C。

3.9.2.2 水样富集

取水样20 mL于分液漏斗中，用2 mL石油醚萃取，取上层萃取液约1.0 mL，进行气相色谱分析，用电子捕获检测器检测检测分析。

3.9.3 结果与讨论

3.9.3.1 标准化合物分离效果

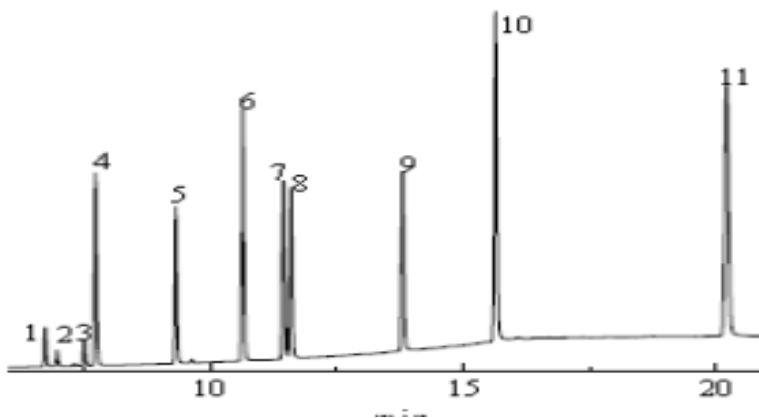


图1 氯苯类化合物在毛细管色谱柱上的标准色谱图

出峰顺序：：间二氯苯(6.722 min)、对二氯苯(6.957 min)、邻二氯苯(7.495 min)、1,3,5-三氯苯(7.717 min)、1,2,4-三氯苯(9.311 min)、1,2,3-三氯苯(10.640 min)、1,2,3,5-四氯苯(11.444 min)、1,2,4,5-四氯苯(11.595 min)、1,2,3,4-四氯苯(13.809 min)、五氯苯(15.653 min)、六氯苯(20.239 min)。

3.9.3.2 标准曲线、方法的精密度和检出限

标准曲线：各0.1 g/L氯苯类化合物标准液分别取0.05、0.10、0.15、0.20、0.25 mL，用异辛烷配制成不同浓度系列的氯苯类标准使用液，分别取2.0 μL，气相色谱进行测定。方法的精密度和检出限：按气相色谱条件对氯苯类浓度为0.005 mg·L⁻¹，间二氯苯、对二氯苯、邻二氯苯、1,3,5-三氯苯、1,2,4-三氯苯、1,2,3-三氯苯、1,2,3,5-四氯苯、1,2,4,5-四氯苯、1,2,3,4-四氯苯、五氯苯、六氯苯的混合标准溶液重复实验7次，结果见表1。

表1 线性回归方程、相关系数、方法的精密度和检出限(n=7)

化合物	回归方程	相关系数	RSD/%	检出限/(mg·L ⁻¹)
对二氯苯	$y = 8.50x + 4.70$	$r = 0.998$	2.1	1×10^{-6}
邻二氯苯	$y = 1.38x - 23.84$	$r = 0.997$	4.5	7×10^{-5}
间二氯苯	$y = 1.91x + 27.99$	$r = 0.997$	2.2	1×10^{-6}
1,3,5-三氯苯	$y = 13.32x + 32.29$	$r = 0.999$	2.8	1×10^{-5}
1,2,4-三氯苯	$y = 9.58x + 44.51$	$r = 0.999$	3.2	1×10^{-6}
1,2,3-三氯苯	$y = 17.11x + 6.32$	$r = 0.999$	3.3	1×10^{-6}
1,2,3,5-四氯苯	$y = 26.48x + 58.41$	$r = 0.999$	2.4	5×10^{-6}
1,2,4,5-四氯苯	$y = 15.60x + 28.03$	$r = 0.999$	1.5	5×10^{-6}
1,2,3,4-四氯苯	$y = 33.60x + 10.60$	$r = 0.999$	3.5	1×10^{-6}
五氯苯	$y = 53.26x + 15.49$	$r = 0.999$	3.8	1×10^{-5}
六氯苯	$y = 60.22x + 50.24$	$r = 0.999$	4.0	1×10^{-7}

3.9.3.3 回收率试验

取水样各20 mL，测定后，加入不同浓度的混合标准溶液，按照方法进行样品处理与测定，回收率结果见表3。各化合物的加标回收率在80 %~105 %之间。

表2 石油醚萃取不同浓度加标水样的回收率

化合物	低浓度		中浓度		高浓度	
	加标浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率/%	加标浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率/%	加标浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率/%
邻二氯苯	1.0	85.5	3.5	90.8	20	95.5
对二氯苯	0.05	98.5	0.25	100.5	1.0	99.5
间二氯苯	0.05	99.5	0.25	102.5	1.0	101.5
1,2,3-三氯苯	0.05	96.8	0.25	98.7	1.0	97.5
1,2,4-三氯苯	0.05	97.9	0.25	99.8	1.0	95.4
1,3,5-三氯苯	0.05	96.8	0.25	99.5	1.0	102.5
1,2,3,4-四氯苯	0.05	98.4	0.25	101.5	1.0	95.8
1,2,3,5-四氯苯	0.05	99.6	0.25	99.9	1.0	102.2
1,2,4,5-四氯苯	0.05	97.5	0.25	98.3	1.0	95.6
五氯苯	0.5	95.6	1.0	99.2	2.5	101.8
六氯苯	0.5	98.5	1.0	99.5	2.5	100.5

3.10 GC_μECD 气相色谱法同时测定饮用水中10 种氯苯类化合物

3.10.1 仪器

Agilent 6890N 型气相色谱仪，配置电子捕获检测器 μECD；色谱柱：HP-5 毛细管色谱柱(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm)

3.10.2 测定条件

3.10.2.1 气相色谱条件

柱温控制：初始温度60 °C保持5 min，以10 °C/min 速率升至200 °C，保持5 min；进样口温度为200 °C；载气为高纯氦气(纯度> 99.999%)，流速为1.2 ml/min；分流进样，分流比为10：1。

3.10.2.2 水中氯苯类化合物的富集

取100 mL 水样置于250 mL分液漏斗中，加入2.5 g NaCl并完全溶解，加入10 mL 石油醚萃取，充分振摇并放气，静置分层，得到萃取液，加入5 g无水硫酸钠脱水，并定容到10 mL容量瓶中，进行色谱分析。

3.10.3 结果与讨论

3.10.3.1 标准样品分离效果

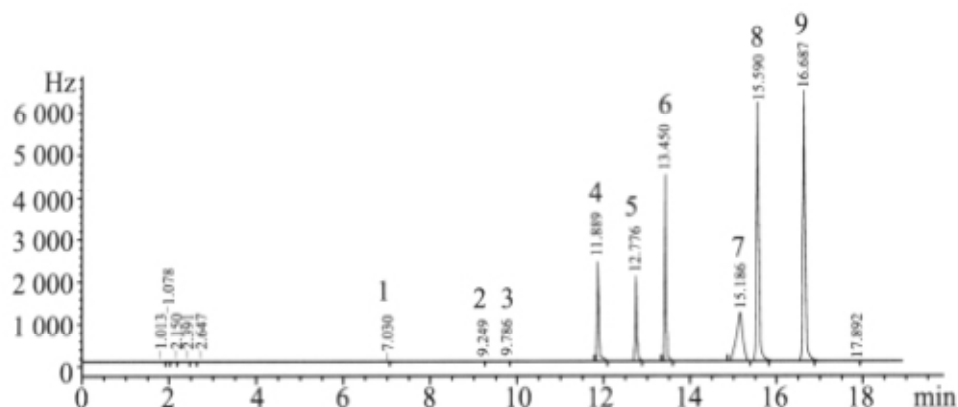


图1 10 种氯苯类化合物的气相色谱谱图

出峰顺序：(1)氯苯；(2)1, 4-二氯苯；(3)1, 2-二氯苯；(4)1, 3, 5-三氯苯；(5)1, 2, 4-三氯苯；(6)1, 2, 3-三氯苯；(7)1, 2, 4, 5-四氯苯和1, 2, 3, 5-四氯苯；(8)1, 2, 3, 4-四氯苯；(9)六氯苯

3.10.3.2 回归方程、相关系数及检出限

按优化好的条件测定，以峰面积对相应组分的浓度进行线性回归，得到各组分的线性方程与相关系数；以3 倍信噪比计算各组分的检出限，结果见表1。

表1 10 种氯苯类化合物的回归分析结果

化合物	回归方程	相关系数(r)	检出限(mg/L)
氯苯	$Y = 71.0X - 2.90$	0.999 6	0.005
1, 4-二氯苯	$Y = 92.9X + 5.47$	0.999 1	0.000 5

1, 2-二氯苯	$Y = 185X + 13.3$	0.999 4	0.000 5
1, 3, 5-三氯苯	$Y = 2\ 249X - 1.93$	0.998 9	0.000 5
1, 2, 4-三氯苯	$Y = 1\ 807X + 0.268$	0.998 9	0.000 5
1, 2, 3-三氯苯	$Y = 3\ 387X - 1.40$	0.999 0	0.000 5
1, 2, 4, 5-四氯苯	$Y = 3\ 437X + 114$	0.998 6	0.000 5
1, 2, 3, 5-四氯苯	$Y = 3\ 437X + 114$	0.998 6	0.000 5
1, 2, 3, 4-四氯苯	$Y = 8\ 059X + 37.1$	0.999 1	0.001
六氯苯	$Y = 6\ 463X + 2.93$	0.999 0	0.000 1

3.10.3.3 样品的加标回收率

取空白水样，将浓度200 mg/L 的标准溶液25 μ L 加到100 mL 样品中，进行前处理浓缩，浓缩比为10: 1，进行10 种氯苯类化合物的加标回收。如表2 可见，回收率为73.3% ~ 97.3%。

表2 氯苯类化合物的加标回收率

化合物	加标量(μ g/L)	测定结果(μ g/L)	回收率(%)	平均回收率(%)
氯苯	5	3.6	72	84
	5	4.6	92	
	5	4.4	88	
1, 4-二氯苯	5	4.3	86	80.7
	5	4.1	82	
	5	3.7	74	
1, 2-二氯苯	5	4.7	94	90.7
	5	4.8	96	
	5	4.1	82	
1, 3, 5-三氯苯	5	4.4	88	79.3
	5	4.0	80	
	5	3.5	70	
1, 2, 4-三氯苯	5	4.2	84	80
	5	4.0	80	
	5	3.8	76	
1, 2, 3-三氯苯	5	4.1	82	88
	5	4.9	98	
	5	4.2	84	
1, 2, 4, 5-四氯苯; 1, 2, 3, 5-四氯苯	5	3.5	70	73.3
	5	3.8	76	
	5	3.7	74	
1, 2, 3, 4-四氯苯	5	4.5	90	97.3
	5	4.9	98	
	5	5.2	104	
六氯苯	5	4.6	92	91.3
	5	4.9	98	
	5	4.2	84	

3.11 毛细管柱气相色谱法测定水中12种硝基苯类化合物

3.11.1 仪器

Agilent 6890N 气相色谱仪，电子捕获检测器(ECD)。色谱柱：HP-5 毛细管色谱柱 30 m×0.32 mm×0.25 μm。

3.11.2 测定条件

3.11.2.1 气相色谱条件

柱温：60℃(0 min)，以10℃/min升温到200℃(0 min)，再以20℃/min升温到290℃(0 min)；载气：氮气(99.999%)，载气流速：3.5 ml/min，恒流模式；气化室温度：280℃；进样方式：不分流进样1μL；检测器温度：300℃，尾吹流量60 mL/min。

3.11.2.2 样品预处理：苯萃取法

摇匀水样，准确量取250 mL水样置于500 mL分液漏斗，加入10.0 mL苯，摇动，放出气体，再振摇萃取3 min~5 min，静置5 min~10 min，两相分层，弃去水相，将萃取液通过无水硫酸钠柱，收集流出液至接收管中，备色谱分析用。

3.11.3 结果与讨论

3.11.3.1 标准样品分离效果

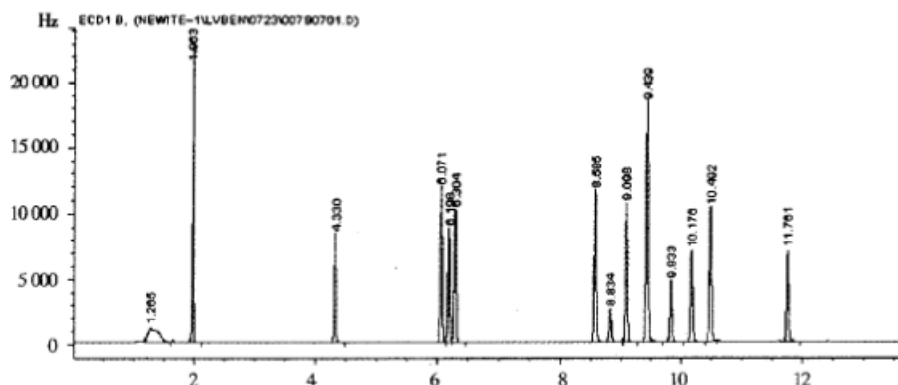


图1 12种硝基苯类化合物的标准色谱图

3.11.3.2 标准曲线及方法检出限

标准曲线浓度10, 50, 100, 200, 300, 500 μg/L，绘制标准曲线，线性相关性良好。本实验对硝基苯100 μg/L，其他11种硝基苯类10 μg/L的标准样品，平行分析6次，根据公式 $MDL=2N/Si$ (N/Si为信噪比的倒数)计算出12种硝基苯类化合物的最低检出限。12种硝基苯类化合物保留时间，标准曲线及方法检出限，结果见表1。

表1 12种硝基苯类化合物保留时间、标准曲线及方法检出限 (n=6)

化合物名称	保留时间 (min)	线性回归方程	相关系数	方法检出限 (μg/L)
硝基苯	4.330	$y = 2.26x + 30.9$	0.999 6	0.064
间硝基氯苯	6.071	$y = 51.9x + 16.9$	0.999 7	0.003
对硝基氯苯	6.108	$y = 39.5x + 102$	0.999 6	0.004
邻硝基氯苯	6.304	$y = 44.9x + 118$	0.999 6	0.004

对二硝基苯	8.585	$y = 56.8x - 217$	0.999 7	0.004
间二硝基苯	8.834	$y = 12.6x + 49.2$	0.999 5	0.014
邻二硝基苯	9.098	$y = 50.9x - 173$	0.999 7	0.005
2, 5-二硝基甲苯	9.439	$y = 79.3x - 114$	0.999 7	0.004
2, 4-二硝基甲苯	9.833	$y = 24.1x + 61.4$	0.999 5	0.010
2, 4-二硝基氯苯	10.176	$y = 36.3x - 189$	0.999 7	0.010
3, 4-二硝基甲苯	10.492	$y = 51.9x - 163$	0.999 5	0.001
2, 4, 6-TNT	11.761	$y = 29.9x - 153$	0.999 8	0.016

3.11.3.3 精密度和加标回收率试验

在水样中分别加入不同量的12种硝基苯类化合物标准溶液，使得水样1#中硝基苯40.0 $\mu\text{g/L}$ ，其他11种硝基苯类化合物4.0 $\mu\text{g/L}$ ；水样2#中硝基苯4.0 $\mu\text{g/L}$ ，其他11种硝基苯类化合物0.40 $\mu\text{g/L}$ 。每个浓度平行处6份，按照本方法分析条件进样分析，测定结果见表2。

表2 12种硝基苯类化合物的精密度和加标回收率试验结果(n=6)

化合物	本底值 ($\mu\text{g/L}$)	添加浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定均值 ($\mu\text{g/L}$)	平均回收率 (%)	RSD (%)
硝基苯	1# ND	40.0	36.6	91.5	4.1
	2# ND	4.00	3.91	97.8	5.0
间硝基氯苯	1# ND	4.00	3.60	90.0	2.8
	2# ND	0.400	0.381	95.2	4.6
对硝基氯苯	1# ND	4.00	3.62	90.5	2.7
	2# ND	0.400	0.382	95.5	4.2
邻硝基氯苯	1# ND	4.00	3.64	91.0	2.6
	2# ND	0.400	0.383	95.8	4.1
对二硝基苯	1# ND	4.00	3.84	96.0	3.0
	2# ND	0.400	0.383	95.8	4.2
间二硝基苯	1# ND	4.00	3.75	93.8	2.8
	2# ND	0.400	0.381	95.2	4.8
邻二硝基苯	1# ND	4.00	3.91	97.8	2.6
	2# ND	0.400	0.381	95.2	4.7
2, 5-二硝基甲苯	1# ND	4.00	3.94	98.5	3.8
	2# ND	0.400	0.390	97.5	4.7
2, 4-二硝基甲苯	1# ND	4.00	3.88	97.0	2.5
	2# ND	0.400	0.382	95.5	4.0
2, 4-二硝基氯苯	1# ND	4.00	3.96	99.0	3.1
	2# ND	0.400	0.380	95.0	5.1
3, 4-二硝基甲苯	1# ND	4.00	3.94	98.5	2.7
	2# ND	0.400	0.381	95.2	4.8
2, 4, 6-TNT	1# ND	4.00	4.16	104	4.0
	2# ND	0.400	0.376	94.0	6.4

3.12 固相萃取-毛细管气相色谱法测定地表水中硝基苯类化合物

3.12.1 仪器

Agilent 6890型气相色谱仪，带电子捕获检测器（ECD）；AutoTrace SPE固相萃取；色谱柱：DB-WAX 毛细管色谱柱(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm)。

3.12.2 测定条件

3.12.2.1 气相色谱条件

柱升温程序：135℃(保持17 min)，以10℃/min升至150℃(保持1.7 min)，再以20℃/min升至190℃(保持18 min)。进样口温度220℃；检测器温度250℃；载气流量1.4 ml/min；尾吹气流量60 ml/min；阳极气流量3 ml/min；分流进样，分流比1:1；进样体积1 μL。

3.12.2.2 水样品前处理

依次用10 mL甲醇和10 mL去离子水活化小柱后，取水样500 mL~1 000 mL，以5 mL/min的流量上样，然后用10 mL去离子水以一定流量过柱，去除干扰物质，再用氮气吹干小柱中残留的水分，最后用3 mL苯溶液浸泡小柱。收集样液至定量管中，并用7 mL苯洗脱小柱，合并苯液，氮吹定容至1 mL待分析。

3.12.3 结果与讨论

3.12.3.1 标准样品分离效果

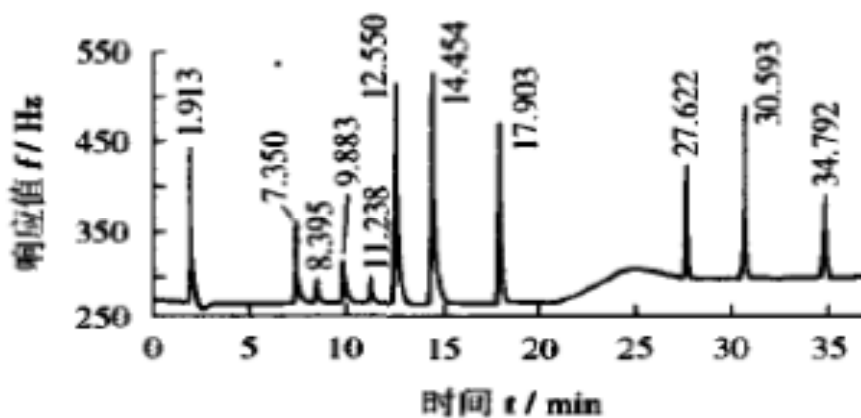


图1 硝基苯类化合物标准色谱峰

3.12.3.2 标准曲线及相关系数

表2 硝基苯类化合物的保留时间与标准曲线

化合物	保留时间 t/(min)	回归方程	相关系数 r
硝基苯	7.350	$y = 0.113x - 2.87$	0.998 8
邻硝基甲苯	8.395	$y = 0.0313x - 0.821$	0.997 3
间硝基甲苯	9.883	$y = 0.0699x - 1.51$	0.999 0

对硝基甲苯	11.238	$y = 0.0479x - 1.49$	0.998 7
间硝基氯苯	12.550	$y = 0.962x + 8.78$	0.999 6
对硝基氯苯	14.454	$y = 1.14x + 13.5$	0.999 5
邻硝基氯苯	17.903	$y = 0.746x + 9.35$	0.999 5
2, 6-二硝基甲苯	27.622	$y = 2.00x - 4.69$	0.999 2
2, 4-二硝基甲苯	30.593	$y = 0.579x - 4.61$	0.999 1
2, 4-二硝基氯苯	34.792	$y = 1.72x - 5.14$	0.998 2

3.12.3.3 方法检出限、加标回收率与精密度

取一定体积的硝基苯类化合物混合标准溶液加入1 L水样中，取100 mL上样，样品及加标样经富集浓缩，定容至1.0 mL测定(n=7)。以3倍标准偏差计算方法检出限，同时统计加标回收率与精密度，结果见表3。

表3 硝基苯类化合物的检出限、加标回收率与精密度

化合物	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)	RSD (%)	检出限 ($\mu\text{g/L}$)
硝基苯	214	95.6 ~ 117	3.9	0.12
邻硝基甲苯	214	96.8 ~ 103	3.1	0.09
间硝基甲苯	214	95.0 ~ 97.9	3.8	0.11
对硝基甲苯	214	90.5 ~ 110	3.3	0.10
间硝基氯苯	107	90.3 ~ 106	2.8	0.09
对硝基氯苯	107	93.8 ~ 105	2.7	0.08
邻硝基氯苯	107	95.4 ~ 101	1.7	0.05
2, 6-二硝基甲苯	10.8	85.3 ~ 91.9	2.5	0.07
2, 4-二硝基甲苯	214	88.4 ~ 98.2	5.0	0.15
2, 4-二硝基氯苯	214	80.8 ~ 97.5	5.0	0.15

3.13 毛细管柱-气相色谱法测定水样中硝基苯类化合物残留量

3.13.1 仪器

Agilent 6890N 气相色谱仪，电子捕获检测器（ECD）；色谱柱：HP-5毛细管色谱柱（30m×0.32mm×0.25 μm）

3.13.2 测定条件

3.13.2.1 气相色谱条件

柱温程序：100℃ 保持3 min，以5℃/min速率升温至160℃，保持6 min；以20℃/min速率升温至240℃；载气为高纯氮；进样口温度为280℃；进样量2 μL；分流比为1:1；柱流量为1.5 ml/min；检测器温度为300℃。

3.13.2.2 水样富集

取水样200 ml 于分液漏斗中，用苯20 ml萃取，萃取液经过干燥柱，收集流出液，用氮吹仪浓缩至1.0 ml，待分析。

3.13.3 结果与讨论

3.13.3.1 标准样品分离效果

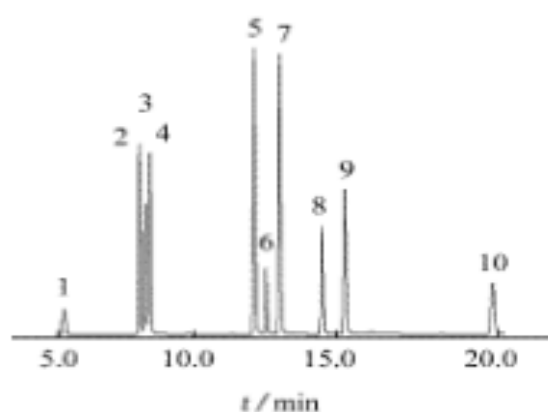


图 1 硝基苯类化合物在毛细管柱上的标准色谱图

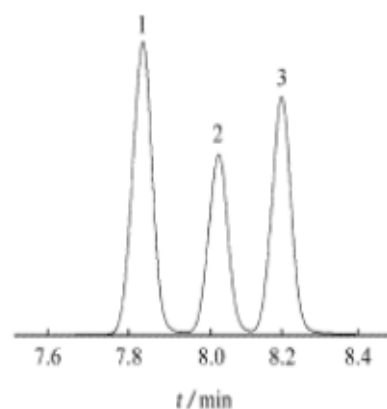


图 2 3种硝基氯苯同分异构体色谱图

出峰顺序：1. 硝基苯；2. 间硝基氯苯；3. 对硝基氯苯；4. 邻硝基氯苯；5. 对二硝基苯；6. 间二硝基苯；7. 邻二硝基苯；8. 2,4-二硝基甲苯；9. 2,4-二硝基氯苯；10. 2,4,6-三硝基甲苯

3.13.3.2 标准曲线和检出限

按气相色谱条件对硝基苯类化合物进行测定，各化合物线性方程和相关系数见表1。样品稀释后进行测定方法的检出限（2 S/N）见表1。

表 1 线性回归方程、相关系数及检出限

化合物	线性回归方程	相关系数	检出限（μg/L）
硝基苯	$y = 6.9x + 56.7$	0.998	0.07
对硝基氯苯	$y = 124.2x - 2.0$	0.995	0.001
间硝基氯苯	$y = 61.2x + 80.2$	0.999	0.001

邻硝基氯苯	$y = 45.3x + 233.7$	0.997	0.001
对二硝基苯	$y = 125.7x - 61.3$	0.999	0.001
间二硝基苯	$y = 41.1x - 89.3$	0.999	0.01
邻二硝基苯	$y = 169.9x - 28.1$	0.997	0.001
2,4-二硝基甲苯	$y = 82.0x - 28.1$	0.999	0.005
2,4-二硝基氯苯	$y = 86.6x - 23.6$	0.998	0.005
2,4,6-三硝基甲苯	$y = 12.2x - 19.2$	0.996	0.01

3.13.3.3 方法精密度

按气相色谱条件对0.1 mg/L硝基苯, 0.010 mg/L的邻硝基氯苯、间硝基氯苯、对硝基氯苯、邻二硝基苯、间二硝基苯、对二硝基苯、2,4-二硝基甲苯、2,4-二硝基氯苯, 0.05 mg/L 2,4,6-三硝基甲苯的混合标准液重复测定7次, 相对标准偏差在1.5% ~ 3.8%范围内。

3.13.3.4 回收率试验

取水样各200 ml, 加入不同浓度的混标, 回收率结果见表3。各硝基苯类化合物的加标回收率在80.2% ~ 104.5%。

表 3 硝基苯类化合物回收率试验结果

化合物	低浓度		中浓度		高浓度	
	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)
硝基苯	1.0	80.2	3.5	86.5	20.0	84.5
邻硝基氯苯	0.05	98.5	0.25	102.5	1.0	99.5
间硝基氯苯	0.05	99.5	0.25	104.5	1.0	101.5
对硝基氯苯	0.05	96.8	0.25	98.7	1.0	97.5
邻二硝基苯	0.05	97.9	0.25	99.8	1.0	95.4
间二硝基苯	0.05	96.8	0.25	99.5	1.0	102.5
对二硝基苯	0.05	98.4	0.25	101.5	1.0	95.8
2,4-二硝基甲苯	0.05	99.6	0.25	99.9	1.0	102.2
2,4-二硝基氯苯	0.05	97.5	0.25	98.3	1.0	95.6
2,4,6-三硝基甲苯	0.5	95.6	1.0	99.2	2.5	101.8

3.14 固相萃取气相色谱法测定地表水中有机磷农药

3.14.1 仪器

Agilent 6890N 型气相色谱仪，配备火焰光度检测器(FPD)；色谱柱：HP-1701 毛细管柱(30 m× 0.32 mm ×0.25 μm)；容积6cc、填料200 mg的HLB 固相萃取柱。

3.14.2 测定条件

3.14.2.1 气相色谱条件

柱温：初始温度110℃，保留2 min以25℃/min升温至150℃，保留2 min；再以15℃/min升温至180℃，保留2 min，最后以10℃/min升温至220℃，保留2min；柱前压：25 psi；进样口温度：230℃；FPD检测器温度：250℃；进样量：1 μl，不分流进样；载气：高纯N₂；燃气：氢气，75 ml/min；助燃气：空气，100 ml/min；尾吹：45 ml/min。

3.14.2.2 样品处理

HLB柱在使用前依次用甲醇、蒸馏水各5ml清洗。加液后开真空泵抽取液体5min，处理完后小柱处于活化状态。调节好真空度使水样过柱的流速恒定在5ml/min，每个小柱处理500ml过滤水样。富集完毕后，将水抽干。以10ml的丙酮-甲醇为淋洗剂，丙酮：甲醇体积比为3：7，分两次淋洗，洗脱到离心管中，用高纯氮气吹至近干，用丙酮溶解至1 ml，供气相色谱分析。

3.14.3 结果与讨论

3.14.3.1 标准样品分离效果

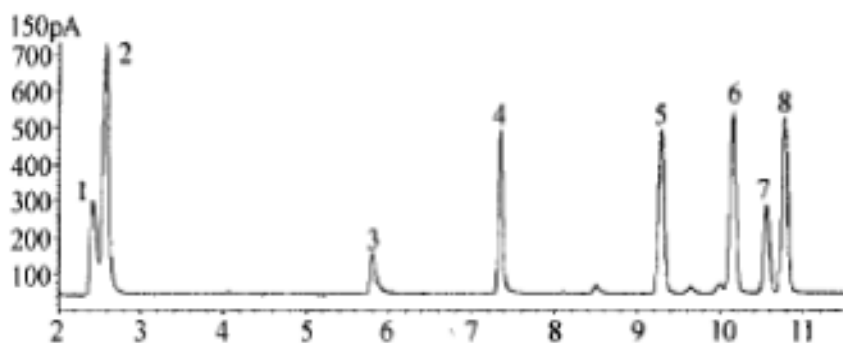


图1 8种有机磷农药色谱分离图

出峰顺序：1-敌敌畏，2-甲胺磷，3-氧化乐果，4-乐果，5-甲基对硫磷，6-马拉硫磷，7-杀螟硫磷，8-对硫磷

3.14.3.2 线性范围与检测限

测定浓度范围在0.01~4.0 μg/ml的有机磷标准混合工作溶液，以峰面积对各自的浓度进行线性回归，计算相关系数，结果见表1。取0.5mg/L的有机磷农药混合标准溶液重复8次测定，根据相应的峰面积计算测定结果的相对标准偏差RSD。

表1 有机磷农药的精密度和检测限

化合物	线性范围 (mg/L)	回归方程	相关系数	精密度 RSD(%)	检测限 ($\mu\text{g/L}$)
敌敌畏	0.01~4.0	$y= 8600.2x - 406.13$	0.9995	3.1	0.09
甲胺磷	0.01~4.0	$y= 7247.1x - 622.52$	0.9984	4.7	0.14
氧化乐果	0.01~4.0	$y= 3374.7x - 287.21$	0.9975	5.9	0.18
乐果	0.01~4.0	$y= 4902.4x - 226.57$	0.9979	9.7	0.26
甲基对硫磷	0.01~4.0	$y= 6652.6x - 438.46$	0.9994	5.2	0.16
杀螟硫磷	0.01~4.0	$y= 4635.1x - 253.48$	0.9996	5.1	0.15
马拉硫磷	0.01~4.0	$y= 6526.7x - 320.57$	0.9997	4.6	0.14
对硫磷	0.01~4.0	$y= 5816.8x - 300.25$	0.9995	7.7	0.23

3.14.3.3 回收率试验

取500ml实际水样分别加入0.1mg/L和0.02mg/L两种浓度的有机磷标准混合溶液(氧化乐果的添加浓度为其余农药2倍),按样品处理步骤制成样品溶液,每个样品测定3次,取平均值;经统计学处理,8种有机磷农药的平均回收率范围在61.3%~103.2%。

表2 有机磷农药的平均加标回收率(n=3)

农药	低浓度加标 ($\mu\text{g/L}$)	平均回收率 (%)	高浓度加标 ($\mu\text{g/L}$)	平均回收率 (%)
敌敌畏	20	70.8	100	80.3
甲胺磷	20	61.3	100	86.8
氧化乐果	40	73.4	200	103.2
乐果	20	66.1	100	76.1
甲基对硫磷	20	72.9	100	88.8
杀螟硫磷	20	78.8	100	89.6
马拉硫磷	20	74.3	100	93.5
对硫磷	20	81.3	100	93.7

3.15 固相萃取-双柱气相色谱法测定水中多种有机磷农药残留

3.15.1 仪器

Agilent 7890A 气相色谱仪，配置火焰光度检测器 (FPD)；色谱柱：DB-35MS 毛细管色谱柱 (30 m×0.32 mm×0.25 μm) 和HP-5 毛细管色谱柱 (30 m×0.32 mm×0.25 μm)。

3.15.2 测定条件

3.15.2.1 气相色谱条件

DB-35MS 和HP-5 色谱柱；载气为高纯氮气；柱流速1.0 mL/min；进样口温度200 °C；程序升温方式为35 °C保持0.75 min，以15 °C/min 速率升温到250 °C并保持4 min；无分流进样；进样量1 μL。

3.15.2.2 固相萃取条件

依次用乙酸乙酯、甲醇和纯水活化固相萃取小柱。调节水样pH 至中性，水样保持一定流速连续通过小柱后，用高纯氮气将小柱吹干的。然后用乙酸乙酯以1 mL/min 的流速洗脱小柱，洗脱液用氮吹仪浓缩后定容至1 mL，用于GC-FPD 测定。

3.15.3 结果与讨论

3.15.3.1 标准样品分离效果

有机磷农药的混合标准经DB-35MS 和HP-5色谱柱测定得到的谱图如图1 所示。由于有机磷农药各组分为具有一定极性的物质，故选取中等极性的DB-35MS 色谱柱作为定性定量柱，以该色谱柱的测定结果作为样品测定的最终结果；非极性的HP-5 色谱柱作为确证柱。

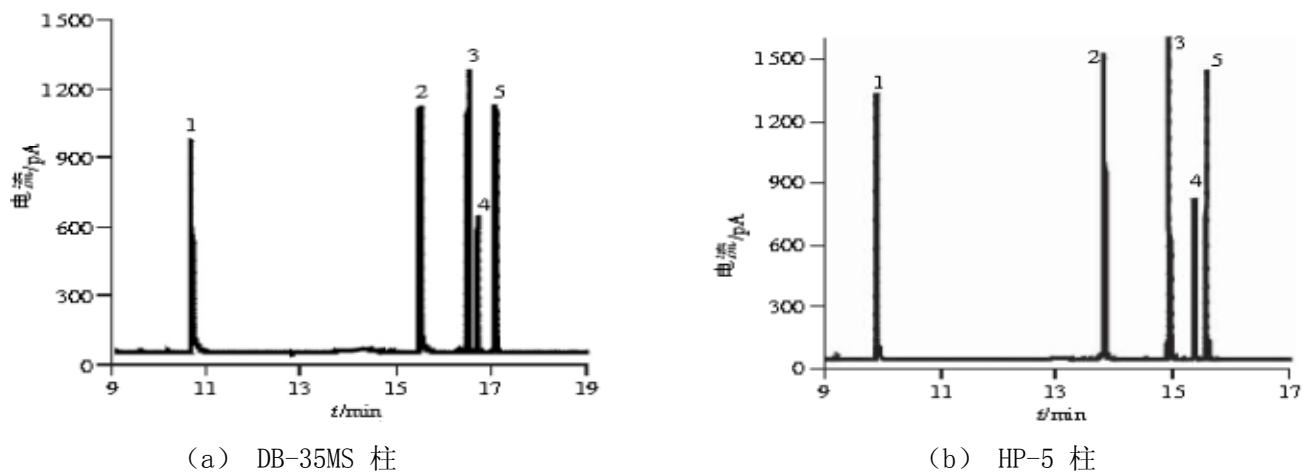


图1 5种有机磷农药标准品的色谱图

出峰顺序：1. 敌敌畏；2. 乐果；3. 甲基对硫磷；4. 马拉硫磷；5. 对硫磷

3.15.3.2 线性关系及方法检出限

以峰面积 (y) 对质量浓度 (x) 绘制标准曲线，如表1、表2 所示。

表1 5种有机磷农药的标准曲线和方法检出限 (DB-35MS 柱)

目标组分	保留时间/min	标准曲线	相关系数	方法检出限/ (mg/L)
敌敌畏	10.707	y=2749.7x-229.5	0.998	0.000 04
乐果	15.524	y=3076.5x-201.5	0.999	0.000 02
甲基对硫磷	16.550	y=3141.7x-41.6	0.999	0.000 03
马拉硫磷	16.741	y=1592.0x-29.8	0.999	0.000 03
对硫磷	17.122	y=3059.2x-38.9	0.999	0.000 02

表2 5种有机磷农药的标准曲线和方法检出限 (HP-5 柱)

目标组分	保留时间/min	标准曲线	相关系数	方法检出限/ (mg/L)
敌敌畏	9.898	y=2 968.1x-119.1	0.999	0.000 04
乐果	13.830	y=3 326.5x-135.3	0.999	0.000 03
甲基对硫磷	14.947	y=3 285.1x-71.4	0.999	0.000 02
马拉硫磷	15.387	y=1 738.8x-46.2	0.999	0.000 02
对硫磷	15.593	y=3 163.5x-74.1	0.999	0.000 02

3.15.3.3 精密度和准确度实验

在空白水中分别添加50 μg 和500 μg 高低2个水平的有机磷农药标准,按优化方法进行加标回收率实验,结果见表3、表4。

表3 空白水中5种有机磷农药的加标回收测定结果 (DB-35MS 柱)

目标组分	添加质量50 μg		添加质量500 μg	
	相对标准偏差/%	平均回收率/%	相对标准偏差/%	平均回收率/%
敌敌畏	6.3	94.1	8.5	118
乐果	3.2	95.8	7.9	104
甲基对硫磷	4.0	86.1	8.6	103
马拉硫磷	3.8	91.2	8.2	96.2
对硫磷	3.7	91.3	8.5	104

表4 空白水中5种有机磷农药的加标回收测定结果 (HP-5 柱)

目标组分	添加质量50 μg		添加质量500 μg	
	相对标准偏差/%	平均回收率/%	相对标准偏差/%	平均回收率/%
敌敌畏	6.4	98.4	9.8	118
乐果	3.6	118	9.5	108
甲基对硫磷	2.2	117	9.4	107
马拉硫磷	1.8	119	9.4	102
对硫磷	2.3	123	9.4	108

3.16 气相色谱法测定水中7种有机磷农药

3.16.1 仪器

Agilent 6890N 气相色谱仪，配置火焰光度检测器 (FPD)；色谱柱：HP-5MS 石英毛细管柱，30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)。

3.16.2 测定条件

3.16.2.1 气相色谱条件

进样口温度：200 °C；检测室：230 °C；不分流进样；柱温条件：60 °C保持1 min，以20 °C / min的速率升温至180 °C，再以4 °C / min的速率升温至280 °C；载气为氮气，柱流速2.0 ml / min；进样体积：1.0 μL。

3.16.2.2 样品处理

取待检测水样200 ml于250 ml分液漏斗中，用二氯甲烷10 ml萃取3 min，二氯甲烷层经盛有无水硫酸钠的小漏斗过滤，滤后备用。

3.16.3 结果与讨论

3.16.3.1 标准样品分离效果

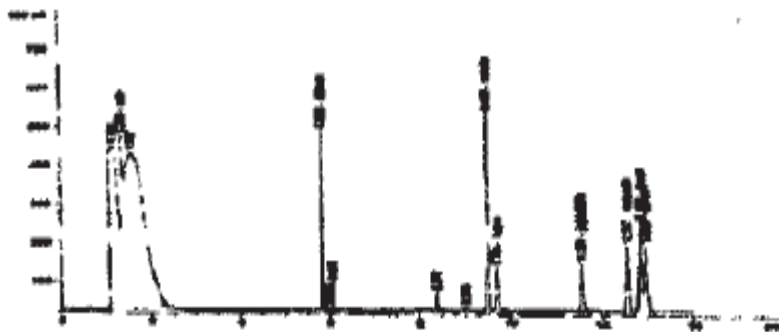


图1 7种有机磷农药的色谱图

出峰顺序：敌敌畏，内吸磷，乐果，甲基对硫磷，马拉硫磷，毒死蜱和对硫磷各色谱峰的保留时间分别为5.823, 9.497, 9.704, 11.567, 12.547, 12.832, 12.950 min。

3.16.3.2 标准曲线绘制

配置浓度分别为0.08, 0.2, 0.4, 1.0, 2.0 mg / L的标准使用溶液，按照优化分析条件测定得到相关的标准曲线，见表1。

表1 7种有机磷农药的标准曲线及相关系数

化合物	回归方程	相关系数 (r)
敌敌畏	$y = 730.9x + 4.9$	0.9998
内吸磷	$y = 1425.5x + 38.0$	0.9996
乐果	$y = 384.6x + 7.6$	0.9991

甲基对硫磷	$y = 473.3x + 9.9$	0.9994
马拉硫磷	$y = 711.3x + 19.4$	0.9995
毒死蜱	$y = 950.6x + 21.3$	0.9997
对硫磷	$y = 772.4x + 15.6$	0.9997

3.16.3.3 回收率试验及精密度

在已测得结果的实际样品中(所测水样均未检出)分别添加高、中、低不同浓度的标准进行加标回收试验。每一个样品重复测定6次。计算7种有机磷农药的平均回收率在86%-110%之间,相对标准差(RSD)为1.97%-4.72%,检测限为0.001-0.0042 mg/L(见表2)。

表2 回收率、精密度及最低检测浓度

化合物	加入量 (mg/L)	测得平均量 (mg/L)	回收率 (%)	相对偏差 (%)	最低检测浓度 (mg/L)
敌敌畏	0.05	0.055	110	3.24	0.0012
	0.5	0.54	108	3.15	
	1.0	1.05	105	2.98	
内吸磷	0.05	0.052	104	2.76	0.001
	0.5	0.53	106	3.56	
	1.0	1.03	103	2.17	
乐果	0.05	0.043	86	3.78	0.005
	0.5	0.45	90	3.61	
	1.0	0.93	93	2.96	
甲基对硫磷	0.05	0.054	104	4.72	0.0042
	0.5	0.53	106	3.61	
	1.0	1.08	108	4.13	
马拉硫磷	0.05	0.054	108	3.59	0.0029
	0.5	0.54	108	2.39	
	1.0	1.03	106	4.28	
毒死蜱	0.05	0.052	104	3.99	0.0024
	0.5	0.53	106	4.63	
	1.0	1.02	102	1.97	
对硫磷	0.05	0.044	88	3.68	0.003
	0.5	0.53	106	2.99	
	1.0	0.97	97	2.07	

3.17 气相色谱法同时测定地表水中的百菌清、环氧七氯和有机氯农药

3.17.1 仪器

Agilent 6890A 型气相色谱仪，配置ECD 检测器；色谱柱：DB-608 毛细管色谱柱（30 m × 0.53 mm × 0.25 μm）。

3.17.2 测定条件

3.17.2.1 气相色谱条件

柱温起始温度95℃，以25℃/min 升温至190℃，再以6℃/min 升温至260℃，保持8 min；进样口温度210℃，不分流进样；检测器温度300℃；柱流速4.0 ml/min，恒流；进样量1 μl。

3.17.2.2 样品前处理

取500 ml 水样于1 000 ml 分液漏斗中，用25 ml 量筒加入20.0 ml 正己烷，用自动脱气萃取仪（12 次/min）萃取10 min，静置10 min，用无水硫酸钠脱水后测定。

3.17.3 结果与讨论

3.17.3.1 标准样品分离效果

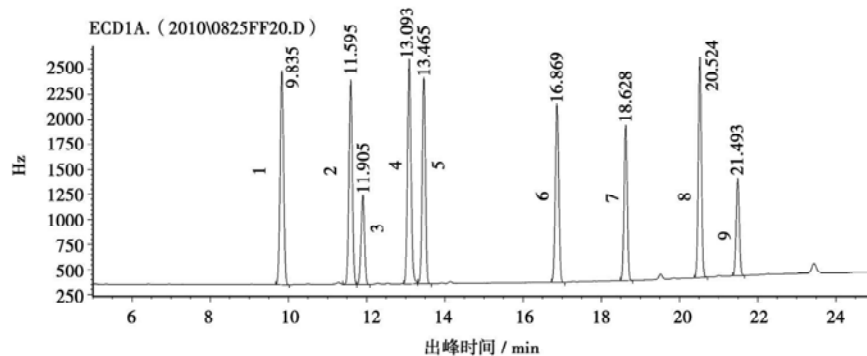


图1 百菌清、环氧七氯、六六六和滴滴涕的标准色谱图

出峰顺序：1 α-六六六；2 γ-六六六；3 β-六六六；4 - 百菌清；5 δ-六六六；6 环氧七氯；7 p, p' - DDE；8 o, p' - DDT + p, p' - DDD；9 p, p' - DDT

3.17.3.2 校准曲线绘制

标准系列浓度为0、5.00、10.0、20.0、30.0、40.0、45.0、50.0 μg/L，各组份的校准曲线测定结果见表1。

表1 各组份校准系列测定结果

序号	组份名称	校准曲线		
		斜率	截距	相关系数
1	α - 六六六	2.39×10^2	95.3	0.999 8
2	γ - 六六六	2.22×10^2	138.0	0.999 6
3	β - 六六六	1.08×10^2	70.3	0.999 5

4	百菌清	2.75×10^2	190.0	0.999 6
5	δ - 六六六	2.19×10^2	115.3	0.999 7
6	环氧七氯	2.00×10^2	211.5	0.999 1
7	p, p' - DDE	1.61×10^2	90.8	0.999 7
8	o, p' - DDT+p, p' - DDD	1.14×10^2	79.9	0.999 8
9	p, p' - DDT	1.01×10^2	-44.7	0.999 8

3.17.3.3 方法的检出限和测定下限

各配制7个500 ml p, p' - DDT 浓度为0.080 $\mu\text{g/L}$, 其余各组份浓度皆为0.040 $\mu\text{g/L}$ 的空白加标水样, 按样品测定步骤进行全程序平行测定, 分别计算7次测定各组份的标准偏差S ($\mu\text{g/L}$), 以标准偏差S 的3.143 倍作为各组份的方法检出限, 测定下限为各组份方法检出限的4 倍, 各组份的方法检出限和测定下限见表2。

表2 各组份的方法检出限和测定下限 (n = 7) $\mu\text{g/L}$

序号	组份名称	测定结果	平均值	标准偏差	检出限	测定下限
1	α - 六六六	0.037~ 0.044	0.040	0.003	0.01	0.04
2	γ - 六六六	0.037~ 0.044	0.040	0.003	0.01	0.04
3	β - 六六六	0.037~ 0.046	0.041	0.004	0.02	0.08
4	百菌清	0.038~ 0.046	0.042	0.003	0.01	0.04
5	δ - 六六六	0.038~ 0.048	0.043	0.003	0.01	0.04
6	环氧七氯	0.037~ 0.044	0.040	0.003	0.01	0.04
7	p, p' - DDE	0.036~ 0.044	0.040	0.003	0.01	0.04
8	o, p' - DDT+ p, p' - DDD	0.073~ 0.085	0.079	0.005	0.02	0.08
9	p, p' - DDT	0.070~ 0.088	0.079	0.006	0.02	0.08

3.17.3.4 方法精密度

配制萃取后萃取液中各组份浓度为校准曲线上限浓度0.1 倍和0.9 倍的水溶液各6 个, 进行精密度实验, 各组份方法精密度的相对标准偏差为1.5% ~ 4.0%, 测定结果见表3。

表3 各组份方法精密度测定结果 (n = 6)

序号	组份名称	配制浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)
1	α - 六六六	5.00	4.82~ 5.02	4.95	0.076	1.5
		45.0	44.7~ 47.0	45.7	1.0	2.3
2	γ - 六六六	5.00	4.83~ 5.03	4.95	0.074	1.5
		45.0	44.8~ 47.0	45.8	1.0	2.2

3	β - 六六六	5.00	4.85~ 5.04	4.97	0.072	1.5
		45.0	44.8~ 46.9	45.7	0.90	2.0
4	百菌清	5.00	4.68~ 5.06	4.89	0.16	3.3
		45.0	43.6~ 46.2	44.8	1.1	2.5
5	δ - 六六六	5.00	4.82~ 5.05	4.93	0.10	2.0
		45.0	44.9~ 47.0	45.5	0.80	1.7
6	环氧七氯	5.00	4.85~ 5.08	4.98	0.089	1.8
		45.0	45.4~ 47.6	45.9	0.90	1.9
7	p, p' - DDE	5.00	4.79~ 5.12	4.98	0.13	2.6
		45.0	44.7~ 47.5	45.5	1.0	2.3
8	o, p' - DDT+ p, p' - DDD	10.0	9.52~ 10.3	9.91	0.33	3.4
		90.0	88.5~ 94.4	90.6	2.2	2.5
9	p, p' - DDT	5.00	4.70~ 5.14	4.90	0.20	4.0
		45.0	44.0~ 46.8	45.1	1.2	2.6

3.17.3.5 样品测定及加标回收率

采集某饮用水水源地水质样品进行2次平行测定,同时各取6个样品进行加标回收测定,实际样品的加标回收率为81.6%~109.6%,样品及加标回收测定结果见表4。

表4 样品及水样加标回收测定结果

序号	组份名称	样品测定结果/(μg/L)	加标量/μg	实测量/μg	加标回收率/%
1	α - 六六六	ND	0.500	0.458~ 0.548	91.6~ 109.6
2	γ - 六六六	ND	0.500	0.472~ 0.540	94.4~ 108.0
3	β - 六六六	ND	0.500	0.450~ 0.512	90.0~ 102.4
4	百菌清	ND	0.500	0.426~ 0.510	85.2~ 102.0
5	δ - 六六六	ND	0.500	0.446~ 0.514	89.2~ 102.8
6	环氧七氯	ND	0.500	0.458~ 0.518	91.6~ 103.6
7	p, p' - DDE	ND	0.500	0.446~ 0.514	89.2~ 102.8
8	o, p' - DDT+ p, p' - DDD	ND	1.00	0.856~ 1.032	85.6~ 103.2
9	p, p' - DDT	ND	0.500	0.408~ 0.516	81.6~ 103.2

3.18 气相色谱法测定地下水中15种有机氯农药

3.18.1 仪器

Agilent 6820 气相色谱仪，配置电子捕获检测器(ECD)；色谱柱：DB-5 毛细管色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)。

3.18.2 测定条件

3.18.2.1 气相色谱条件

升温程序：初始温度80℃保持1 min，以10℃/min升温至210℃保持2 min，以4℃/min升温至250℃保持3 min，再以20℃/min升温至300℃保持7 min；进样口温度250℃，不分流进样，进样量1 μL，柱流量1 mL/min，ECD检测器温度320℃，尾吹流量30 mL/min。

3.18.2.2 水样前处理

将1 L水样转移到预先加入30g NaCl的2 L分液漏斗中。加入30 μL 1.0 μg/mL的2,4,5,6-四氯间二甲苯与二丁基氯菌酸酯混合替代物标准溶液，分次加入60 mL、30 mL、30 mL正己烷萃取3次，每次振摇3 min，静置10 min，收集合并有机相。萃取液经无水Na₂SO₄干燥后过滤，35℃下旋转蒸发浓缩至大约5 mL时转移至25 mL K-D浓缩瓶中，氮气浓缩至不少于0.7 mL，加入10 μL 1.0 μg/mL的内标4,4-二溴八氟联苯，并用正己烷定容至1.00 mL，待上机测定。

3.18.3 结果与讨论

3.18.3.1 标准样品分离效果

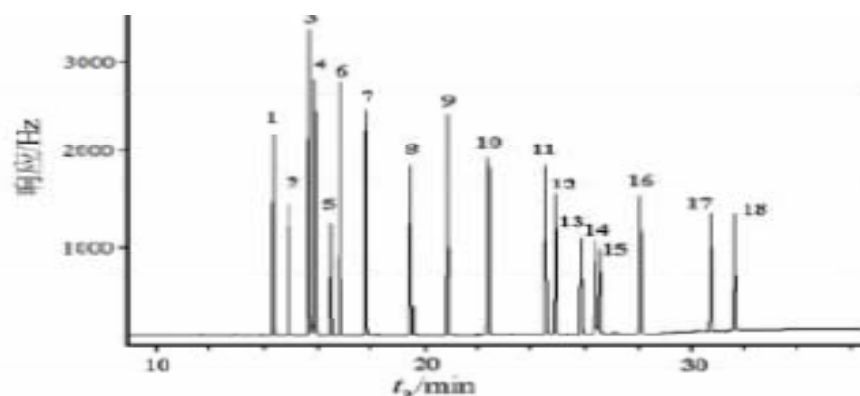


图1 15种有机氯农药标准色谱图

3.18.3.2 标准曲线绘制

配制成2、5、10、20、30、50 μg/L的标准系列。进样1.0 μL经GC-ECD分析，线性回归得到各自的线性方程，标准曲线线性良好，相关系数(r)均≥0.9984(见表1)。配制7个浓度为20 ng/L的模拟水样，上机分析，所得结果计算平均回收率(R)、相对标准偏差(RSD)。结果表明，加标量20 ng/L的1 L模拟样品，各目标物的平均回收率为84.8%~101.0%，RSD为1.9%~5.6%。配制浓度为5 ng/L的模拟水样，平行测定7次，

计算各目标物的RSD 及检出限($LD = 3.14s$, 式中 s 为标准偏差)。表2 结果表明, 加标量为5 ng/L时, 各目标物的RSD 为4.8% ~ 9.5%, 检出限为0.6 ~ 1.4 ng/L。

表1 15 种有机氯农药的线性方程、相关系数、方法检出限、精密度和准确度 (n=7)

组分	线性方程	相关系数	加标量20 ng/L		加标量5 ng/L	
			R/%	RSD/%	RSD/%	$L_D / (ng/L)$
α - HCH	$Y = 1.23700 X - 0.042705$	0.9998	92.5	3.0	6.4	0.9
六氯苯	$Y = 1.11400 X + 0.005067$	0.9999	84.8	5.5	9.5	1.3
β - HCH	$Y = 0.46313 X + 0.012531$	0.9998	98.3	2.6	9.1	1.4
γ - HCH	$Y = 1.05650 X - 0.021349$	0.9998	95.5	2.5	5.7	0.9
δ - HCH	$Y = 1.00100 X - 0.035959$	0.9995	98.0	2.4	6.7	1.1
七氯	$Y = 0.81877 X - 0.001141$	0.9998	95.0	5.0	4.9	0.7
艾氏剂	$Y = 1.01690 X - 0.025807$	0.9998	94.2	4.5	7.3	1.1
环氧七氯	$Y = 0.85553 X + 0.003578$	0.9999	98.2	1.9	4.3	0.6
p, p' - DDE	$Y = 0.94045 X - 0.041843$	0.9991	95.3	5.3	6.7	1.0
狄氏剂	$Y = 0.76896 X + 0.003388$	0.9998	98.9	2.5	4.8	0.7
异狄氏剂	$Y = 0.60167 X + 0.041169$	0.9990	100.3	4.2	5.1	0.9
p, p' - DDD	$Y = 0.57813 X + 0.003878$	0.9994	101.0	4.4	7.9	1.2
o, p' - DDT	$Y = 0.57403 X - 0.008273$	0.9994	99.3	4.9	7.3	1.2
p, p' - DDT	$Y = 0.69376 X - 0.037068$	0.9984	97.5	5.6	6.7	1.1
灭蚁灵	$Y = 0.58806 X + 0.023192$	0.9995	98.7	4.8	5.8	0.9

3.19 气相色谱法测定饮用水及其源水中灭草松和2,4-滴

3.19.1 仪器

Agilent 6890N 气相色谱仪，电子捕获检测器(ECD)；色谱柱：HP - 1701 石英毛细管柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)。

3.19.2 测定条件

3.19.2.1 气相色谱条件

进样口温度：250 °C；色谱柱升温程序：起始温度150 °C，保持2 min，升温速率10 °C，最终温度250 °C，保持1 min；ECD 检测器，温度260 °C；载气：氮气，流量1.5 mL/min，线速40 cm/s；分流比 10:1；尾吹气45 mL/min。

3.19.2.2 水样预处理与衍生

准确量取水样(pH < 1) 200 mL 于500 mL 分液漏斗中，用50 mL 乙酸乙酯萃取3 次，使乙酸乙酯和水溶液充分混合振摇，静置分层，合并有机相，氮吹浓缩近干。

残留物用少量二氯甲烷溶解并转入50 或100 mL 比色管，加入10 mL 碘甲烷-二氯甲烷和10 mL 四丁基硫酸氢铵-NaOH 溶液，超声反应50 min。加冰水控制反应温度在10~20 °C之间。反应完成后，转移反应液至50 mL 分液漏斗，分层，收集有机相。水相再用10 mL 二氯甲烷萃取，合并有机相，用适量的0.5 mol/L H₃PO₄ 洗涤，然后有机相用无水硫酸钠干燥，氮吹浓缩至干，正己烷定容至1 mL。

3.19.3 结果与讨论

3.19.3.1 标准样品色谱图

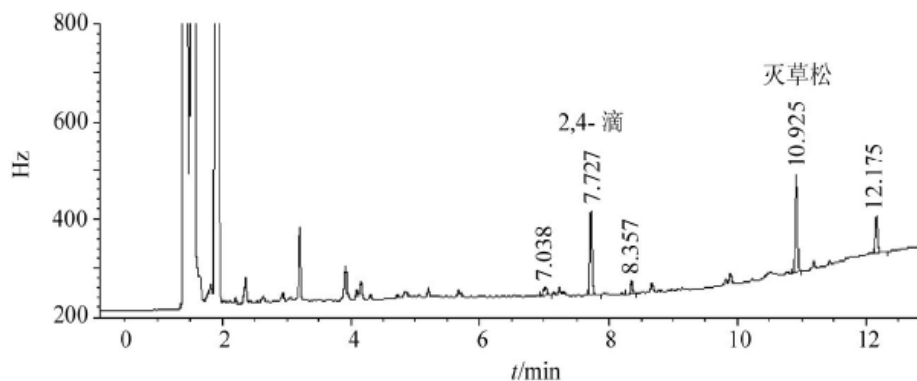


图1 灭草松和2,4-滴标准色谱图

保留时间为：2,4-滴 7.73 min；灭草松 10.93 min

3.19.3.2 线性范围

ECD 检测器的线性范围在两个数量级以内。本法在0.50~5.0 μg/mL 质量浓度范围内配制标准系列，取水样 200 mL，相当于质量浓度范围 ρ=2.5~25 μg/L，结果如表1 所示，两种化合物线性相关系数良好。

表1 标准工作曲线和峰面积关系

$\rho / (\mu\text{g/mL})$	峰面积						相关系数r
	0.50	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	
灭草松	71.8	200	392	627	856	1018	0.9987
2, 4 - 滴	86.8	293	559	845	1105	1420	0.9990

3.19.3.3 标准加入回收实验

在200 mL 水样中加入1.0 μg 和0.5 μg 标准, 相当于标准质量浓度为 $\rho = 5.0 \mu\text{g/L}$, 和2.5 $\mu\text{g/L}$, 按照规定操作步骤进行衍生及其它处理, 最终以正己烷定容至1.0 mL, 进样1 μL 进行分析。7 次测定的回收率结果如表2 所示。

表2 回收率实验结果 (n=7)

化合物	加标浓度 $\rho / (\mu\text{g/L})$	测得浓度 $\rho / (\mu\text{g/L})$				回收率/%			平均回收率/%
灭草松	2.5	2.04	2.16	2.32	2.06	81.6	86.4	92.8	81.6~93.2
		2.33	2.14	2.22		93.2	85.6	88.8	
	5.0	4.18	4.25	4.59	4.93	83.6	85.0	91.8	83.6~98.6
		4.75	4.82	4.37		95.0	96.4	87.4	
2, 4 - 滴	2.5	2.34	2.10	2.44	2.06	93.6	84.0	97.6	81.6~97.6
		2.14	2.04	2.32		85.6	81.6	92.8	
	5.0	4.55	4.27	4.68	4.96	91.0	85.4	93.6	85.4~99.2
		4.35	4.72	4.64		87.0	94.4	82.8	

3.19.3.4 精密度试验

准确配制1.0 $\mu\text{g/mL}$ 的标准溶液, 准确量取1.0 和0.20 mL, 加入到200 mL水样中, 相当于质量浓度5.0 和1.0 $\mu\text{g/L}$, 并按照规定操作步骤进行衍生及其它处理, 最终以正己烷定容至1.0 mL, 进样1 μL 进行分析。7 次平行测定的精密度结果如表3 所示。

表3 精密度实验结果

样品	$\rho / (\mu\text{g/L})$	峰面积响应值							RSD/%
		1	2	3	4	5	6	7	
灭草松	2.5	80.5	83.8	96.4	88.7	85.4	90.3	82.5	6.3
	5.0	157	168	191	170	182	185	175	6.6
2, 4 - 滴	2.5	98.2	105	112	108	110	99.4	107	4.9
	5.0	195	203	197	198	219	223	205	5.4

3.20 衍生化气相色谱法测定水中的氯酚类

3.20.1 仪器

Agilent 6890N 气相色谱仪，电子捕获检测器(ECD)；色谱柱：HP-5 毛细管柱(30 m ×0.25 mm × 0.25 μm)

3.20.2 测定条件

3.20.2.1 气相色谱条件

进样口温度：250 °C；检测器(ECD)温度：300 °C；柱温(程序升温)：60°C(保持2 min)，以10 °C/min 升至210 °C，以20 °C/min 升至 250 °C(保持3 min)；载气：99.999%高纯N₂，流量1.5 mL/min；尾吹气：60 mL/min；进样量：1.0 μL；进样方式：不分流进样，分流时间0.75 min。

3.20.2.2 样品衍生处理

取50 mL均匀水样置于125 mL分液漏斗中，加入10 μL内标，再加1 mL浓H₂SO₄ 混匀，用50 mL萃取剂(正己烷和乙酸乙酯=4+1)液液萃取2min，取有机相并加入10 mL 0.1mol/L 的K₂CO₃。萃取出水相2 次，合并水相并加入1 mL乙酸酐混匀，室温放置10 min后，用5 mL正己烷萃取并用无水Na₂SO₄ 干燥后进样。

3.20.3 结果与讨论

3.20.3.1 标准色谱图、标准曲线与方法检出限

标准曲线：分别取混标 1、10、50、100和500 μL 均加入10 μL内标置于装有20mL 0.1 mol/L的K₂CO₃溶液的烧杯中，各加入1 mL乙酸酐混匀，放置10 min后用5 mL正己烷萃取并用无水Na₂SO₄干燥后进样。

50mL空白水样中添加一定量低浓度的混标，连续测定该空白加标溶液7次，计算其3倍的标准偏差，结果见表1。

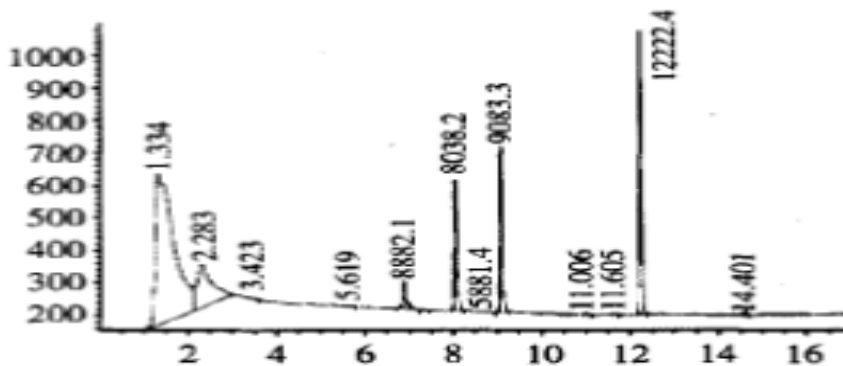


图1 氯酚类标准色谱图

出峰顺序：1. 2, 4-二氯酚；2. 2, 4, 6-三氯酚；3. 2, 4-二溴酚(内标)；4. 五氯酚

表1 氯酚类标准曲线和方法检出限(n=7)

化合物	回归方程(强制过原点)	相关系数r	方法检出限(μg/L)
2, 4-二氯酚	$y = 0.21 x$	0.9992	0.32
2, 4, 6-三氯酚	$y = 0.85 x$	0.9994	0.04
五氯酚	$y = 1.59 x$	0.9998	0.02

3.20.3.2 样品加标回收率与精密度实验

由表2可知，3种氯酚类平均加标回收率在96.8%~120.0%之间，相对标准偏差(RSD)小于5.6%。

表2 样品加标回收率与精密度实验结果(n=6)

化合物	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	测定量 ($\mu\text{g/L}$)	平均回收率 (%)	RSD (%)
2, 4-二氯酚	0.5	0.600 ± 0.033	120.0	5.58
	5	5.218 ± 0.230	104.4	4.40
	20	19.355 ± 0.671	96.8	3.47
2, 4, 6-三氯酚	0.5	0.585 ± 0.027	117.0	4.68
	5	5.122 ± 0.158	102.4	3.09
	20	19.428 ± 0.644	97.1	3.31
五氯酚	0.5	0.578 ± 0.027	115.7	4.69
	5	4.888 ± 0.139	97.8	2.84
	20	19.657 ± 0.413	98.3	2.10

3.21 C₁₈-固相萃取/气相色谱法检测水中氯酚类

3.21.1 仪器

Agilent 7890A 气相色谱仪, 配置电子捕获检测器(μ ECD); 色谱柱: DB-5 毛细管柱(30m \times 0.32 mm \times 1 μ m); SPE 装置为Agilent, 配真空泵及吸管, 10 位。

3.21.2 测定条件

3.21.2.1 气相色谱条件

进样口温度 260 $^{\circ}$ C, 载气N₂ (> 99.999 %), 压力控制12.737 psi, 分流比20:1, 隔垫吹扫3 ml/min, 总流量45 ml/min; 检测器温度300 $^{\circ}$ C, 恒定柱流 + 尾吹40 ml/min; 升温程序:150 $^{\circ}$ C, 以10 $^{\circ}$ C/min 升至 200 $^{\circ}$ C, 保持10 min, 共15 min。

3.21.2.2 样品前处理

取100ml 容量瓶加标后, 用H₂O 定容摇匀, 加负压过C₁₈ 柱, 用6 ml 正己烷- 丙酮(V:V = 1:1) 溶液洗脱小柱, 调节负压使洗脱液逐滴滴下, 洗脱液经无水Na₂SO₄ 脱水后用浓缩仪浓缩定容至1 ml, 待GC测定。

3.21.3 结果与讨论

3.21.3.1 化合物分离效果

实验条件下其它几种常见的有机氯农药并不影响氯酚类的检测, 这几种保留时间相近的有机氯的色谱图如图1 所示, 所以检测水环境样品时不需进行意在消除有机氯农药干扰的酸碱转化操作。

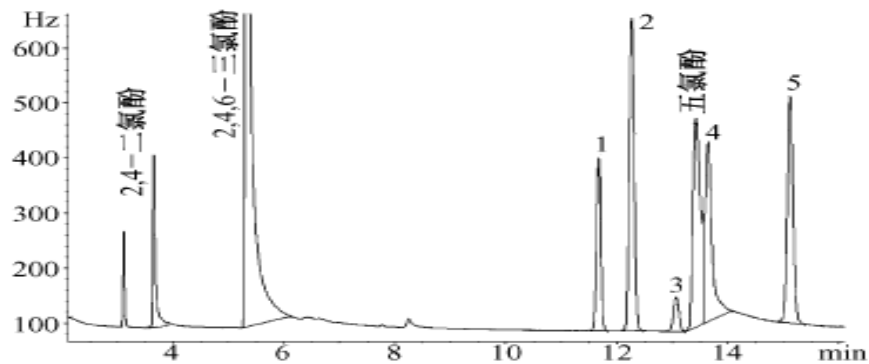


图1 氯酚类与其它有机氯的色谱图

(1. α -BHC, 2. 六氯苯, 3. β -BHC, 4. γ -BHC, 5. δ -BHC)

3.21.3.2 绘制标准曲线

配制成二氯酚浓度为0.05、0.1、0.15、0.2、0.25 μ g/L 的标准系列, 进样量为1 μ l, 得到不同浓度与其相应的响应信号值, 得到三种氯酚的标准曲线, 如表1 所示。

表1 氯酚类的标准曲线

化合物	R.T(min)	标准曲线(过原点)a	相关系数 r
二氯酚	3.491	$y = 86.7 x + 0.037$	0.9994

三氯酚	5.010	$y = 1.14 \times 10^3 x - 1.40$	0.9992
五氯酚	12.078	$y = 195 x + 0.286$	0.9980

3.21.3.3 方法检出限及回收率

按照操作步骤重复7次空白加标试验，加标量为预计方法检出限的3~5倍，计算测定结果的标准偏差，方法检出限，方法的定量下限RQL为4倍的MDL。

表2 氯酚类的方法检出限和标准限值 (n=7)

	2,4 - 二氯酚	2,4,6 - 三氯酚	五氯酚
第1次	0.046	0.026	0.048
第2次	0.032	0.029	0.049
第3次	0.035	0.026	0.038
第4次	0.042	0.030	0.039
第5次	0.032	0.025	0.042
第6次	0.030	0.032	0.047
第7次	0.037	0.024	0.034
S.D	0.0059	0.0029	0.0057
D.L (μg/L)	0.0184	0.0029	0.0180
MD.L (mg/L)	1.84×10^{-7}	0.29×10^{-7}	1.80×10^{-7}
RQL (mg/L)	7.36×10^{-7}	1.16×10^{-7}	7.20×10^{-7}
限值 (mg/L)	0.093	0.2	0.009

由试验结果可知，三种氯酚回收率均达到70%以上，其中五氯酚的回收率最高为88.7%，其相对标准偏差为3.0%~4.1%。

表3 水中氯酚类的空白加标回收率及相对标准偏差

化合物	浓度 (mg/L)	相对误差	回收率	均值	RSD%
2,4 - 二氯酚	0.191	-23.6	76.4	76.3	3.4
	0.184	-26.4	73.6		
	0.197	-21.2	78.8		
2,4,6 - 三氯酚	0.176	-28.2	70.4	73.2	4.1
	0.191	-22.0	76.4		
	0.182	-25.7	72.8		
五氯酚	0.220	-7.4	88.0	88.7	3.0
	0.229	-3.6	91.6		
	0.216	-9.1	86.4		

3.22 顶空气相色谱法在测定水中三氯乙醛的应用

3.22.1 仪器

Agilent 7890A气相色谱仪，配备电子捕获检测器（ μ ECD）；Agilent G1888自动顶空进样器。色谱柱：DB-624 交联石英毛细管柱（30 m \times 0.53 mm \times 3.0 μ m）。

3.22.2 测定条件

3.22.2.1 气相色谱条件

柱温：以4 $^{\circ}$ C/m in由 50 $^{\circ}$ C升至90 $^{\circ}$ C，保持1 min，再以20 $^{\circ}$ C /min升至190 $^{\circ}$ C。进样口温度：200 $^{\circ}$ C；柱流量：5 ml/min，不分流。检测器温度（ μ ECD）：300 $^{\circ}$ C。载气：高纯氮（钢瓶）纯度99.999%。

3.22.2.2 顶空条件

自动顶空进样器恒温装置：60 $^{\circ}$ C，样品瓶平衡时间：30 min；顶空瓶 20mL；取样量：10.0ml；进样时间1.5 min。

3.22.2.3 水样衍生处理

在顶空样品瓶中，缓慢注入10.0 mL水样，通过注射针头注入0.04 mL氢氧化钠溶液（浓度100 g/L），盖上带有硅橡胶垫的瓶盖，用封口工具加封，振荡混匀，放入到顶空进样仪中等待测定。

3.22.3 结果与讨论

3.22.3.1 标准样品分离谱图

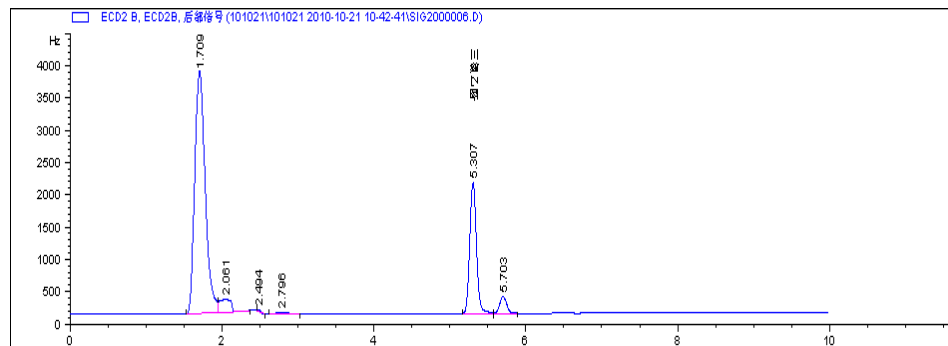


图1：三氯乙醛的标准色谱图

三氯乙醛的保留时间为5.307 min

3.22.3.2 标准曲线绘制

在顶空瓶中加入10.0 mL纯水，配制成浓度为：0.00 μ g/L，1.0 μ g/L，2.0 μ g/L，5.0 μ g/L，8.0 μ g/L，10.0 μ g/L，15.0 μ g/L，20.0 μ g/L标准系列，且在顶空瓶中通过注射针头分别注入0.04 mL氢氧化钠溶液后，用带有硅橡胶垫的瓶盖盖好后，用封口工具加封，振荡混匀。

表1 方法标准曲线

浓度 μ g/L	0.0	1.0	2.0	5.0	8.0	10.0	15.0	20.0
面积	0.00	2227	4061	10284	15705	20253	29017	38722

标准曲线 $y = 1928.9x + 325.94$

相关系数r 0.999

3.22.3.3 方法的检出限

配制质量浓度为0.5 $\mu\text{g/L}$ 的样品溶液连续进样7次, 对照标准曲线获得的质量浓度依次为0.482, 0.472, 0.479, 0.491, 0.455, 0.454, 0.408 $\mu\text{g/L}$, 其标准偏差为0.028 $\mu\text{g/L}$, 检出限计算公式 $L=t_{(a-1,0.99)} \times S$, 其中自由度为6, 单侧99%置信区间的t值为3.143, 算出方法的检出限 $L=0.028 \mu\text{g/L} \times 3.143=0.088 \mu\text{g/L}$, 则三氯乙醛最低检出限浓度为0.2 $\mu\text{g/L}$ 。一般地把方法检出限的4倍作为方法定量浓度的下限, 即三氯乙醛方法定量浓度的下限为 $0.088 \mu\text{g/L} \times 4=0.352 \mu\text{g/L}$ 。

3.22.3.4 精密度和准确度实验

实验室对质量浓度为0.50 $\mu\text{g/L}$ 的三氯乙醛溶液进行重复测定, A类不确定度为6.0%, 标准偏差为0.028 $\mu\text{g/L}$, 见表2; 将浓度为2.0 $\mu\text{g/L}$ 三氯乙醛标样加入10 ml水样, 加标回收率为88.7%~109%, 见表3。

表3 方法精密度

测定次数	1	2	3	4	5	6	7
浓度 $\mu\text{g/L}$	0.482	0.472	0.479	0.491	0.455	0.454	0.408
平均值 $\mu\text{g/L}$	0.463						
标准偏差 $\mu\text{g/L}$	0.028						
测定下限 $\mu\text{g/L}$	0.352						

表4 方法的加标回收率

测定次数	1	2	3	4
加标浓度 $\mu\text{g/L}$	2.0	2.0	2.0	2.0
实测值 $\mu\text{g/L}$	2.18	2.00	1.88	1.77
回收率 %	109	99.8	94.2	88.7

3.23 饮用水中9种卤乙酸的同时测定方法

3.23.1 仪器

Agilent 6890N 气相色谱仪, 配置电子捕获检测器 (ECD); 色谱柱: DB-1701毛细管柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)

3.23.2 测定条件

3.23.2.1 气相色谱条件

柱升温条件: 40 °C保持2 min, 以2.5 °C/min升至65 °C, 10 °C/min升温至90 °C, 20 °C/min升至210 °C, 保持7 min; 进样口温度: 210 °C; 进样量1 μL; 进样方式: 无分流进样; 尾吹气流量30 mL/min; 检测器温度: 300 °C; 载气: 高纯氮气.

3.23.2.2 样品衍生化处理

60 mL样品瓶中加入40mL样品, 1mL浓硫酸, 拧紧瓶盖后振荡, 使pH 值小于0.5; 然后加入15 g无水硫酸钠, 拧紧瓶盖后振荡, 直至无水硫酸钠溶解完全, 加入5 mL MTBE, 振荡5 min后静置至两相分离完全, 把3 mL上层萃取液转移至15 mL样品瓶中; 向15 mL样品瓶中加入3 mL的酸化甲醇溶液(10%). 50 °C水浴2 h, 取出样品瓶马上放入4 °C的冰箱中, 5 min后取出; 向样品瓶中加入7 mL浓度为150 g/L的硫酸钠溶液, 振荡3 min后静置分层, 用移液管去除水相, 使其不多于0.2 mL. 分4次加入1 mL饱和碳酸氢钠溶液, 每次振荡30 s, 共振荡4次, 每次振荡完毕要排出CO₂, 准确移取1 mL上层清液至进样瓶中保存待测.

3.23.3 结果与讨论

3.23.3.1 标准样品分离色谱图和标准曲线

表1 卤乙酸的标准曲线方程和保留时间

目标化合物	保留时间/min	校准曲线	线性相关度(R ²)
MCAA	7.90	y= 0.028x + 0.0349	0.9990
MBAA	10.2	y= 0.0798x - 0.2004	0.9991
DCAA	10.6	y= 0.0631x - 0.2023	0.9991
TCAA	12.5	y= 0.3504x - 0.5053	0.9992
BCAA	13.4	y= 0.2203x - 0.7619	0.9982
BDCAA	14.7	y= 0.1007x - 0.6242	0.9994
DBAA	15.0	y= 0.2458x - 0.5278	0.9997
CDBAA	16.2	y= 0.5756x - 0.9419	0.9989
2, 3-DBPA(回收率指示物)	16.4	y= 0.0246x - 0.1591	0.9991
TBAA	17.4	y= 0.1478x - 2.4636	0.9990

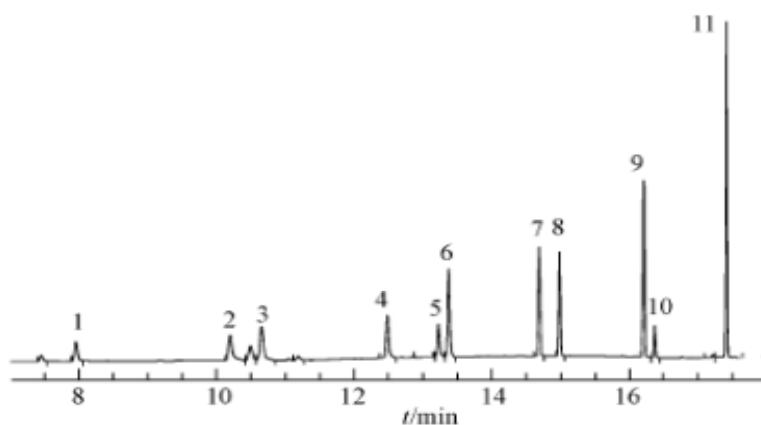


图1 9种卤乙酸甲酯色谱图

1. 一氯乙酸 (MCAA), 2. 一溴乙酸 (MBAA), 3. 二氯乙酸 (DCAA), 4. 三氯乙酸 (TCAA), 5. 内标1,2,3-三氯丙烷 (1,2,3-TCP), 6. 溴氯乙酸 (BCAA), 7. 一溴二氯乙酸 (BDCAA), 8. 二溴乙酸 (DBAA), 9. 二溴一氯乙酸 (CDBAA), 10. 2,3-二溴丙酸 (2,3-DBPA), 11. 三溴乙酸 (TBAA)

3.23.3.2 方法检测限及回收率

重复7次空白加标实验后9种卤乙酸的定量限和回收率如表2所示。9种卤乙酸的回收率在88% - 109% 之间。

表2 9种卤乙酸的方法检测限、回收率和相对标准偏差 (n= 7)

名称	MCAA	MBAA	DCAA	TCAA	BCAA	BDCAA	DBAA	CDBAA	TBAA
MDL / ($\mu\text{g/L}$)	0.04	0.4	0.5	0.2	0.4	0.04	0.02	1.0	2.0
回收率/%	90	96	98	91	89	92	109	106	88
相对标准偏差/%	1.50	1.36	0.38	0.62	0.77	1.43	1.26	1.35	1.66

3.24 气相色谱法测定水中丙烯酰胺

3.24.1 仪器

Agilent 6890 气相色谱仪，带微池电子捕获检测器 (μ ECD)；色谱柱：HP-INOWAX 石英毛细柱，60 m \times 0.32 mm \times 0.25 μ m。

3.24.2 测定条件

3.24.2.1 气相色谱条件

进样口温度：225 $^{\circ}$ C，不分流进样；柱箱温度：初始温度100 $^{\circ}$ C，保持4 min，以30 $^{\circ}$ C/min的速率升至200 $^{\circ}$ C，保持5min，最后以20 $^{\circ}$ C/min的速率升至240 $^{\circ}$ C，保持3 min；检测器温度：250 $^{\circ}$ C；色谱柱流速：2.0 mL/min (恒流模式)；进样量：1 μ L。

3.24.2.2 样品衍生化处理

溴化：准确量取100 mL水样于具塞三角瓶中；加7.5 g溴化钾于水样中，搅匀；加氢溴酸，将pH值调节到1~2之间，用铝箔纸包好(避光)，加2.5mL溴水，搅匀；放在0 $^{\circ}$ C冰箱中，避光反应24h。从冰箱中取出试样，逐滴加入1 mol/L硫代硫酸钠溶液，至试样褪色，加入15 g无水硫酸钠，猛烈摇动。

萃取：将试样转移到250 mL分液漏斗中，并用3 \times 1mL纯水冲洗，洗液也转移至分液漏斗中。用2 \times 10mL乙酸乙酯萃取，每次振摇2 min，萃取液中加入1 g无水硫酸钠干燥有机相。将有机相转移至25 mL棕色容量瓶中，用3 \times 1mL乙酸乙酯洗涤，合并；用乙酸乙酯定容到25 mL，上机备用。

3.24.3 结果与讨论

3.24.3.1 标准样品色谱图

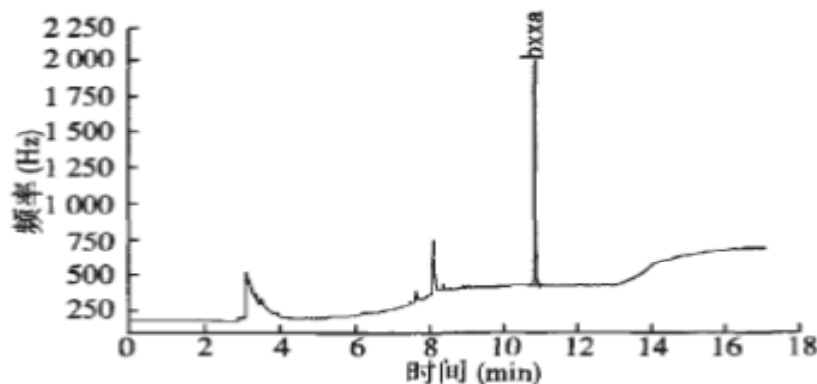


图1 丙烯酰胺标准的气相色谱图

3.24.3.2 线性关系和检测限

配置标准溶液系列的浓度为0.00 μ g/L, 0.50 μ g/L, 1.00 μ g/L, 2.50 μ g/L, 5.00 μ g/L, 12.50 μ g/L。按照样品处理方法和色谱条件测定，通过线性回归，得到回归方程为： $A = 203.50532C + 57.33890$ ，相关系数为 $r = 0.99972$ 。对0.2 μ g/L浓度的水样进行平行测定，方法检测限($S/N=3$)为0.02 μ g/L。

3.24.3.3 精密度和回收率

在纯水中添加丙烯酰胺标准，使水样中丙烯酰胺的添加水平分别为 $1.00\ \mu\text{g}/\text{L}$ ， $2.00\ \mu\text{g}/\text{L}$ ， $4.50\ \mu\text{g}/\text{L}$ ， $6.25\ \mu\text{g}/\text{L}$ 等不同浓度的样品，分别进行12次平行测定，其平均相对标准偏差为0.8%–2.6%。

对纯水进行加标回收率测定，加标量为 $1.00\ \mu\text{g}/\text{L}$ ，平均回收率为104.5%；加标量为 $2.00\ \mu\text{g}/\text{L}$ ，平均回收率为103.5%；加标量为 $7.00\ \mu\text{g}/\text{L}$ ，平均回收率为99.1%。

3.25 气相色谱法测定水中的环氧氯丙烷

3.25.1 仪器

Agilent 6890N 气相色谱仪，带有氢火焰检测器(FID)；色谱柱：DB - 5 石英毛细色谱柱，30 m × 0.32 mm × 0.25 μm。

3.25.2 测定条件

3.25.2.1 气相色谱条件

进样口温度：200 °C；柱箱温度：40 °C，保持4 min，以50 °C/min 升至90 °C，保持1 min，再以30 °C升至230 °C，保持5 min；检测器温度：250 °C；气体流量：氮气2 mL/min，氢气30 mL/min 和空气400 mL/min。

3.25.3 结果与讨论

3.25.3.1 标准样品色谱图

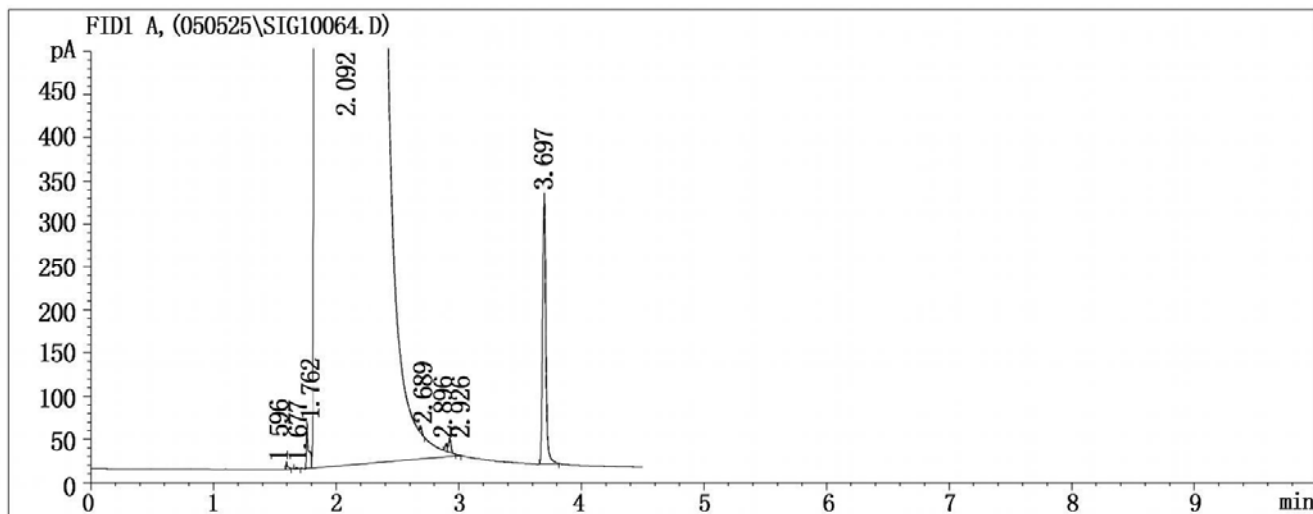


图1 环氧氯丙烷色谱图 环氧氯丙烷3.697 min

3.25.3.2 方法的线性

把环氧氯丙烷标准储备液稀释成1.34 mg/L, 6.70 mg/L, 13.4 mg/L, 33.5 mg/L, 67.0 mg/L, 134 mg/L系列标准使用液，以浓度对峰面积作标准曲线(见表1)。结果表明在1.34~134 mg/L 范围内环氧氯丙烷具有良好的线性关系，其线性方程为： $y= 8.895x$ ， $r= 0.999 9$ 。

3.25.3.3 精密度、准确度实验

对6.70 mg/L的环氧氯丙烷标准溶液连续测定八次，计算八次实验结果的相对标准偏差(见表1)。

表1 环氧氯丙烷相对标准偏差

精密度计算									平均值	RSD/%
测定次数	1	2	3	4	5	6	7	8		
测定值(mg/L)	6.30	6.37	6.27	6.21	6.29	6.25	6.28	6.28	6.28	0.7

称取水样，分别加入环氧氯丙烷3.35 ug、22.4 ug，作加标回收实验，加标回收率范围94.9%~113%。实测水样的监测结果为未检出(见表2)。

表2 环氧氯丙烷加标回收实验

	加入量 (μg)	水样体积 (mL)	加入浓度 ($\mu\text{g/L}$)	原含量 (μg)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标量 (μg)	加标回收率 (%)
环氧氯丙烷	3.35	500	6.70	0	6.36	3.18	94.9
	22.4	500	44.8	0	50.6	25.3	113

3.25.3.4 方法检出限

若取500 mL水样经萃取浓缩后测定，则最低检测质量浓度为0.001 mg/L。

3.26 液液萃取/气相色谱法测定环境水样中邻苯二甲酸酯类化合物

3.26.1 仪器

Agilent 6890 气相色谱仪, 带氢火焰离子化检测器(FID); 色谱柱: DB-5 型石英毛细管柱(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm)。

3.26.2 测定条件

3.26.2.1 气相色谱条件

检测器(FID)温度: 290℃; 进样口温度: 290℃; 柱温: 120℃, 保持2 min, 以5℃/min升至200℃, 继续以10℃/min升至250℃, 保持12 min。继续以10℃/min升至280℃, 保持2 min(总分析时间40 min); 柱流量: 1.5 ml/min(恒流, 高纯氮); 氢气流量: 45 ml/min; 空气流量: 450 ml/min; 尾吹流量: 45 ml/min; 进样方式: 分流进样, 分流比4:1; 进样量: 1 μl。

3.26.3 结果与讨论

3.26.3.1 色谱图分离效果

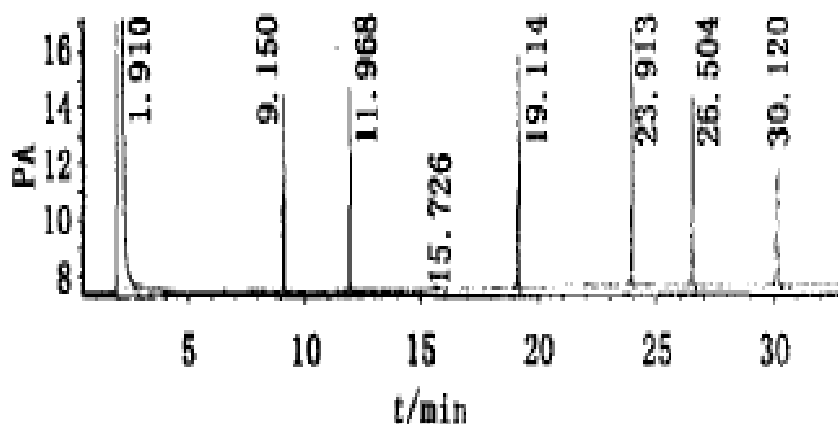


图1 邻苯二甲酸酯混标的气相色谱图

出峰顺序: DMP 9.150 min ; DEP 11.968 min ; DBP 19.114 min ; BBP 23.913 min ; DEHP 26.504 min ; DOP 30.120 min。

3.26.3.2 标准曲线绘制、方法检出限

配置成浓度为0.363、0.724、1.084、1.443、1.800、3.565、6.993、13.468、30.000 mg/L的标准系列, 各组分的回归方程和相关系数见表1。当仪器灵敏度最大时, 以2倍基线噪音作为仪器的最小检测量, 而最小检测量单位体积所对应的浓度即最低检测浓度(萃取水样量为200 ml、二氯甲烷萃取定容至1 ml、气相色谱进样1 μL分析)。

表1 邻苯二甲酸酯标准曲线回归方程、检出限

组份	回归方程	相关系数	最小检测限/ μg	最低检测浓度 / $(\mu\text{g/L})$
DMP	$y = 0.165716 + 2.96394x$	0.99999	5.16×10^{-5}	0.26
DEP	$y = 0.922088 + 3.24950x$	0.99993	4.68×10^{-5}	0.23
DBP	$y = 0.306293 + 3.79531x$	0.99998	3.77×10^{-5}	0.19
BBP	$y = 0.331436 + 3.93186x$	0.99998	3.58×10^{-5}	0.18
DEHP	$y = 0.412113 + 4.25364x$	0.99998	4.91×10^{-5}	0.25
DOP	$y = 0.380797 + 4.10594x$	0.99999	7.83×10^{-5}	0.39

3.26.3.3 精密度和准确度实验

取4种不同浓度的样品各6个，经液液萃取做平行实验进行精密度比对。结果表明，分析方法相对标准偏差小于2%，能够获得较高精密度和良好重复性。见表2、3。

表2 方法精密度（相对标准偏差） %

表3 方法准确度（加标回收率） %

浓度 (mg/L)	0.650	1.300	2.600	4.500	组份	纯水	自来水	湖水
DMP	0.85	1.53	1.04	1.19	DMP	83.5~86.3	95.4~97.5	97.3~103.6
DEP	1.16	1.43	0.77	1.33	DEP	76.7~97.6	99.0~106.1	94.0~103.4
DBP	0.88	1.83	1.15	1.29	DBP	86.7~92.8	92.6~97.2	81.9~114.6
BBP	1.51	1.11	1.30	1.16	BBP	92.3~97.0	97.1~103.2	91.9~96.4
DEHP	1.69	1.19	0.47	1.37	DEHP	96.4~100.1	73.5~83.3	86.1~92.0
DOP	1.64	1.19	1.07	0.73	DOP	90.9~94.7	98.4~101.9	93.3~103.9

3.27 吹扫捕集-气相色谱法测定水中丙烯腈、丙烯醛

3.27.1 仪器

Agilent 6890 型气相色谱仪，配氢火焰离子检测器(FID)；色谱柱：DB-wax毛细管色谱柱(60m×0.53mm×1 μ m)

3.27.2 测定条件

3.27.2.1 气相色谱条件

不分流模式；进样口温度200 °C；柱温为40 °C，以5 °C/min 升至80°C（保持8 min），以50 °C/min 升至190 °C（保持7 min）。检测器温度250 °C；氢气流量30 mL/min；空气流量300 mL/min；载气流量8.1 mL/min。

3.27.2.2 吹扫捕集条件

吹扫时间20 min；吹扫温度50 °C；干吹时间2 min；解析温度190 °C；烘培温度240 °C；烘培时间12 min；脱附时间0.50 min；选用25 mL吹扫管；取样体积为10 mL。

3.27.3 结果与讨论

3.27.3.1 标准样品分离色谱图

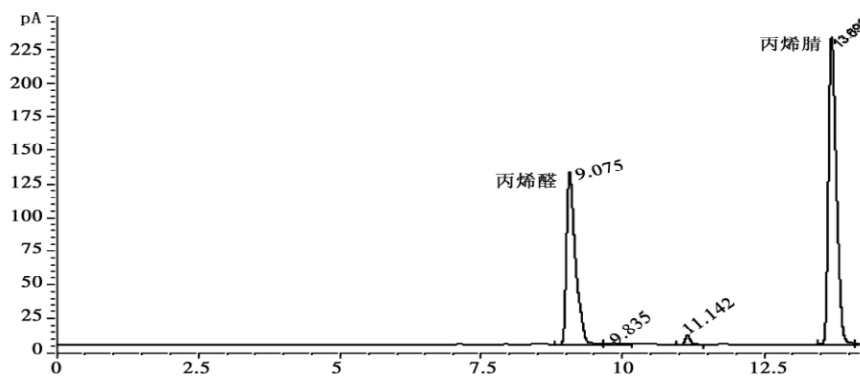


图1 丙烯腈、丙烯醛标准样品色谱图

3.27.3.2 校准曲线绘制

取7 个加入40 ml 蒸馏水(pH4~5) 的VOC 管，依次加入丙烯腈、丙烯醛标准使用液，使其浓度范围在0.000 mg/L~0.250 mg/L，摇匀。以峰面积为纵坐标、质量浓度为横坐标绘制校准曲线，丙烯腈的回归方程为 $y=1.58x - 1.68(\text{ng})$ ，相关系数 $r=0.9999$ 。丙烯醛的回归方程为 $y=1.12x + 29.9(\text{ng})$ ，相关系数 $r=0.9998$ 。

3.27.3.3 方法检出限

用该方法测定7 个丙烯腈浓度为0.025 mg/L、丙烯醛浓度为0.024 5 mg/L 标准样品，丙烯腈的标准偏差 $s=0.000652$ mg/L，按 $\text{MDL} = t(n-1, 0.99) * s$ 计算方法检出限为0.002 mg/L。丙烯醛的标准偏差 $s=0.000891$ ，方法检出限为0.003 mg/L。

3.27.3.4 精密度及加标回收试验

配制并测定6 个丙烯腈浓度为0.2025 mg/L、丙烯醛浓度为0.2100 mg/L 的标准样品，得丙烯腈、丙烯醛的精密度为3.2%。分别对地表水和饮用水样品作加标回收试验，回收率为88.0% ~ 110%。

3.28 顶空气相色谱法同时测定水中乙醛、丙烯醛和丙烯腈

3.28.1 仪器

安捷伦 7890A 气相色谱仪, 配氢火焰离子化检测器 (FID); 安捷伦G1888A 顶空自动进样器; 色谱柱: HP-INNOWAX 毛细管色谱柱(30 m × 0.32 mm × 0.5 μm)。

3.28.2 测定条件

3.28.2.1 气相色谱条件

进样口温度180℃, 分流比4: 1; 恒压, 0.55 bar; 柱温45℃, 保持3 min, 以10℃/min升至80℃, 保持2 min, 以50℃/min升至190℃; 检测器260℃, 氢气流量35 mL/min, 空气流量400 mL/min。

3.28.2.2 顶空条件

平衡温度80℃, 定量管温度90℃, 传输线温度105℃; 样品瓶平衡时间20 min, 加压时间0.2 min, 定量管填充时间0.5 min, 定量管平衡时间0.1 min, 进样时间1 min。进样量1 mL。取水样10 mL于20 mL的顶空瓶中, 加入4 g NaCl。立即密封顶空瓶, 摇动使NaCl充分溶解, 顶空进样分析。

3.28.3 结果与讨论

3.28.3.1 标准色谱图分离效果

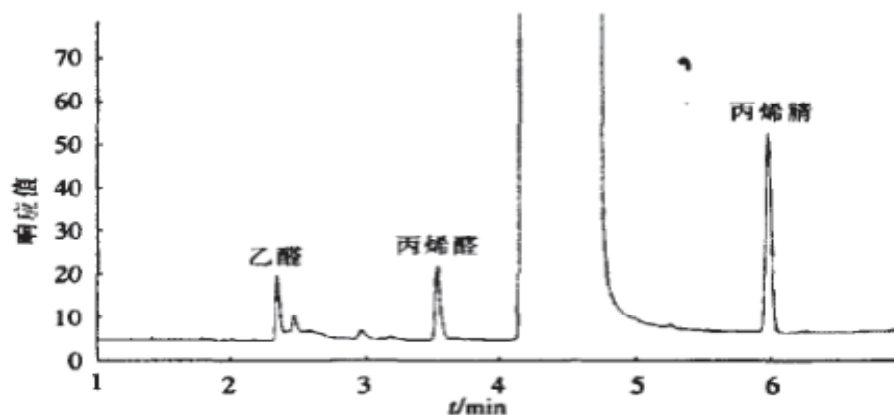


图1 水中乙醛、丙烯醛、丙烯腈标准样品分离色谱

3.28.3.2 工作曲线和检出限

按最佳分析条件测定含乙醛、丙烯醛、丙烯腈混合标准溶液系列的峰面积, 求得线性回归方程及相关系数。以仪器信噪比3 倍的响应值所对应浓度(含量)来计算方法检出限。回归方程、相关系数及检出限见表1。

表1 标准曲线结果及检出限

序号	化合物	回归方程	相关系数	检出限/(mg/L)
1	乙醛	$y = 231x + 1.2$	0.993	0.04
2	丙烯醛	$y = 256x + 0.5$	0.995	0.02
3	丙烯腈	$y = 632x + 2.0$	0.993	0.01

3.28.3.3 实际样品和加标回收的测定

对样品进行加标测定，向水样中加入高、低2种不同浓度的混合标准溶液，进行加标回收实验，平行测定6次。结果见表2。

表2 加标回收测定结果

序号	化合物	空白水样(mg/L)	回收率/%	相对标准偏差/%
1	乙醛	ND.	95.2 ~ 98.7	2.8 ~ 4.2
2	丙烯醛	ND.	95.8 ~ 97.9	2.5 ~ 3.9
3	丙烯腈	ND.	93.2 ~ 96.9	2.8 ~ 4.5

3.29 顶空-毛细管柱气相色谱法测定水中吡啶

3.29.1 仪器

Agilent 6890N 气相色谱仪, 配氢火焰离子检测器(FID); 自动顶空装置7694E; 色谱柱: DB-624 毛细管柱 (30 m × 0.32 mm × 1.8 μm)

3.29.2 测定条件

3.29.2.1 气相色谱条件

进样口温度: 220 °C; 分流比: 1: 1; 检测器温度: 250°C; 柱温: 40 °C, 保持1 min, 以10 °C/min 升至 120 °C, 保持3 min; 载气: 氮气(纯度≥99.999%), 流速为6.0 mL/min; 氢气流速: 40 mL/min(纯度 ≥99.99%); 空气流速: 400 mL/min; 尾吹气: 25 mL/min; 进样量为1 mL。

3.29.2.2 顶空条件

样品瓶(Vial) 85 °C, 定量环(Loop) 90 °C, 传输线(Transfer Line) 95 °C; 平衡时间30 min; 进样时间 0.5 min。准确移10.0 mL 置于20 mL 顶空瓶中, 加入4.0 g 氯化钠, 摇匀后放入自动顶空装置上待分析。

3.29.3 结果与讨论

3.29.3.1 色谱图及标准工作曲线

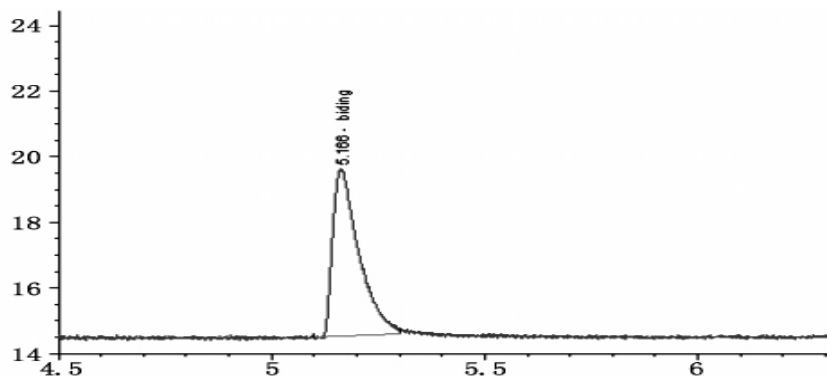


图1 吡啶色谱图 (保留时间为5.166 min)

配制下列系列质量浓度的吡啶溶液: 0.20 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、4.00 mg/L、5.00 mg/L。用自动顶空装置抽取1 mL 液上空间气体, 注入气相色谱仪进行分析, 绘制线性方程。线性方程为 $A = 19.76 C + 1.75$, 相关系数为0.999 5, 检出限按信噪比的2 倍计算为0.03 mg/L。

3.29.3.2 精密度试验

配制1.50 mg/L、2.20 mg/L、4.00 mg/L 三种质量浓度的吡啶溶液, 每个溶液平行处理分析五份, 考察吡啶的精密度, 结果见表1。

表1 精密度实验 (n=5)

目标化合物	浓度/(mg/L)	测得浓度/(mg/L)					平均值/(mg/L)	RSD /%
吡啶	1.50	1.39	1.39	1.50	1.40	1.51	1.44	4.27
	2.20	2.17	2.20	2.19	2.29	2.19	2.21	2.13
	4.00	4.29	4.23	4.25	4.11	4.17	4.21	1.68

3.29.3.3 加标回收率试验

在两组已知浓度的样品中分别进行加标实验，加标样品质量浓度为1.00 mg/L、1.50 mg/L，每组平行分析3个加标样品考察加标回收率，结果见表2。

表2 加标回收率试验

编号	样品含量(mg/L)	加标量(mg/L)	回收量(mg/L)	回收率(%)
1	0	1.00	0.83	78.0 ~ 84.0
	0		0.84	
	0		0.78	
2	1.53	1.50	2.90	91.3 ~ 95.3
	1.61		3.03	
	1.62		3.05	

3.30 固相微萃取气相色谱法测定水样中的苯胺、吡啶

3.30.1 仪器

Agilent 6890N 型气相色谱仪, 配氢火焰离子化检测器(FID); 色谱柱: HP-5 石英毛细管柱(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm); 固相微萃取装置(配65 μm 膜厚PDMS/ DVB 型萃取头)。

3.30.2 测定条件

3.30.2.1 气相色谱条件

柱温: 起始40 °C, 保持2 min, 以5 °C/min 升至80 °C, 以10 °C/min 升至250 °C, 保持2 min; 进样口温度为230 °C; 检测器温度为280 °C。载气: N₂, 恒压57.8 kPa, 流速2.0 mL/min; H₂, 40 mL/min; 空气, 300 mL/min。

3.30.2.2 样品处理

取待测水样10 mL于15 mL 样品瓶中, 密封, 置于磁力搅拌器上, 搅拌, 水浴控温30 °C, 用固相微萃取头萃取30 min后进行气相色谱分析, 解吸3 min。每两次萃取过程之间将萃取头在250 °C下烘烤15 min 以去除残留。

3.30.3 结果与讨论

3.30.3.1 标准样品色谱图分离

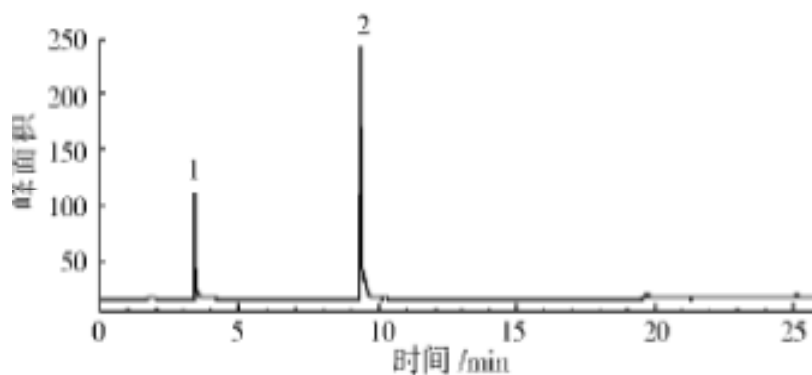


图1 苯胺和吡啶的标准气相色谱图

1 - 苯胺 3.48 min ; 2 - 吡啶 9.36 min

3.30.3.2 方法的线性、精密度和检测限

配制苯胺和吡啶的标准系列浓度, 在优化条件下测定, 得到方法的线性、相对标准偏差和检测限列于表1中。

表1 方法的线性、精密度和检测限

目标化合物	线性范围/(mg/L)	相关系数	相对标准偏差/ %	检测限/(mg/L)
苯胺	0.150 ~ 25.000	0.996 2	6.44	0.050
吡啶	0.200 ~ 15.000	0.995 8	8.67	0.065

3.31 液液萃取气相色谱法测定水中的松节油

3.31.1 仪器

Agilent 6890N 气相色谱仪, 配置氢火焰离子化检测器(FID); 色谱柱: HP-5 石英毛细管柱(30 m × 0.32 mm × 0.5 μm)。

3.31.2 测定条件

3.31.2.1 气相色谱条件

进样口温度: 250℃ 柱温: 50℃保持1 min, 以20℃/min升至150℃, 保持2 min。检测器温度: 350℃; 流速: 1.0 mL/min; 进样方式: 不分流。氢气流速: 30 mL/min; 空气流速: 400 mL/min; 尾吹气(氮气)流速: 15 mL/min; 进样量 1 μL。

3.31.2.2 样品处理

取20 ml水样, 加入2.0 ml二氯甲烷, 振荡萃取, 静置, 直接取1.0 μL下层液体注入气相色谱按标准曲线色谱条件进行分析。

3.31.3 结果与讨论

3.31.3.1 标准样品色谱图

松节油标准样品色谱峰见图1, 保留时间6.036min ~ 7.755 min为松节油的特征峰范围。(其中最高峰为α-蒎烯, 以此为定量计算)。

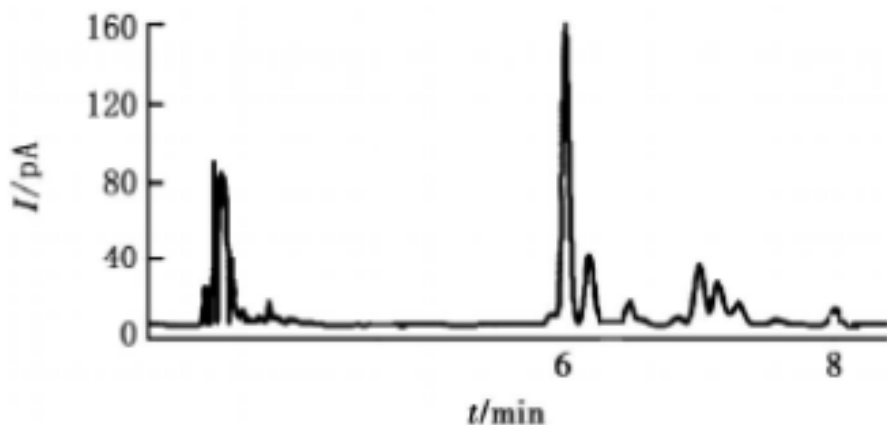


图1 松节油标准样品色谱峰

3.31.3.2 标准曲线绘制

用GC-FID方法测定甲醇中松节油标准溶液系列(0 mg/L、10 mg/L、25 mg/L、50 mg/L、100 mg/L、150 mg/L), 重复分析3次, 以3次测定的峰面积为纵坐标, 质量浓度为横坐标, 绘制标准曲线, 见表1。

表1 松节油的线性方程

化合物	各浓度对应的峰面积						线性方程	相关系数
	0.0 mg/L	10 mg/L	25 mg/L	50 mg/L	100 mg/L	150 mg/L		
松节油-1次	0.0	27.3	68.3	136	284	451	$y = 3.00x - 7.04$	0.999 1
松节油-2次	0.0	26.9	67.5	135	282	449	$y = 2.97x - 6.03$	0.999 3
松节油-3次	0.0	28.1	69.5	138	286	453	$y = 3.00x - 5.04$	0.999 2

3.31.3.3 检出限试验

在水样中加入低浓度松节油标准样品,按实际样品处理方法进行全程序处理,在选定的仪器条件下进样分析使得色谱信号响应信噪比 $S/N = 2 - 3$,此时的浓度确定为测定方法检出限。用气相色谱法测定水中松节油的最低检测浓度为0.010 mg/L。

3.31.3.4 精密度试验与回收试验

用该方法测定8个5.0 mg/L松节油标准样品,测定结果见表2。在20 mL水样中加入甲醇中的松节油标准溶液,使水样中松节油浓度为0.050 mg/L,按照样品处理方法处理,做5个平行水样,测定结果见表3

表2 松节油的精密度试验结果(n=8)

表3 松节油的回收试验结果(n=5)

试验结果(mg/L)				平均值(mg/L)	RSD (%)	序号	水样浓度	加标量	测得量	回收率(%)
								(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
5.02	4.98	5.01	4.88	4.96	1.2	1	ND	0.050	0.051	102
4.91	5.01	4.89	4.95			2	ND	0.050	0.053	106
						3	ND	0.050	0.049	98.0
						4	ND	0.050	0.047	94.0
						5	ND	0.050	0.052	104

3.32 气相色谱法测定水中的苦味酸

3.32.1 仪器

Agilent 6890N 气相色谱仪，带有电子捕获检测器（ μ ECD）；色谱柱：DB-5 石英毛细管柱（30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m）

3.32.2 测定条件

3.32.2.1 气相色谱条件

进样口温度：200 $^{\circ}$ C，采用分流模式进样，分流比为10:1；检测器温度：300 $^{\circ}$ C；色谱柱流速：1.5 ml/min（恒流模式）；柱箱温度：初始温度50 $^{\circ}$ C，保持4 min，以10 $^{\circ}$ C/min 的速率升至150 $^{\circ}$ C，保持2min，再以30 $^{\circ}$ C/min 的速率升至220 $^{\circ}$ C。进样量1 μ L。

3.32.2.2 样品处理

取10 ml 水样于25 ml具塞比色管中，加入次氯酸钠溶液2.0 ml，塞紧瓶塞振荡均匀，在室温下反应60 min后，加2 ml正己烷，在振荡器上快速振荡5 min，静置分层，用移液枪取上层有机相通过少量无水硫酸钠脱水后供气相色谱测定。

3.32.3 结果与讨论

3.32.3.1 标准样品及加标样品色谱图

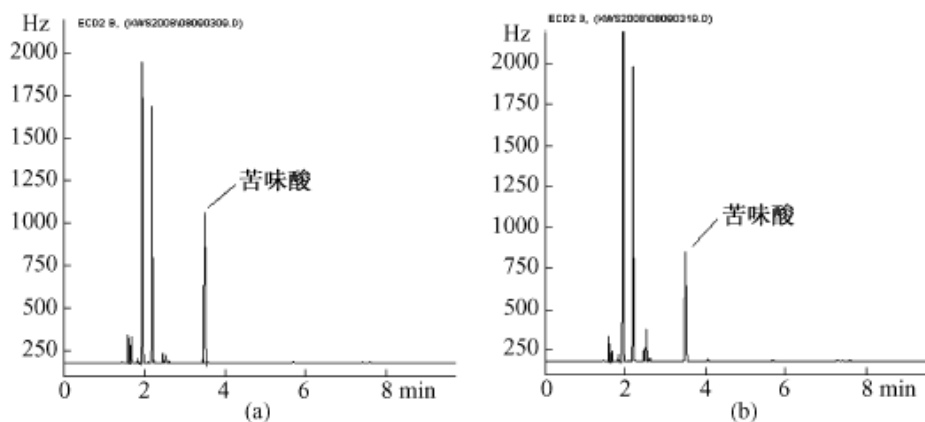


图1 苦味酸的标准溶液(a)和加标水样(b)的色谱图

3.32.3.2 标准工作曲线绘制

配制浓度依次为25、50、100、250、500 μ g/L 的系列标准溶液，按照样品处理方法处理分析。以标准系列各点测定的色谱峰响应值（峰高或峰面积）为纵坐标，以相应的标准系列浓度值为横坐标，绘制工作曲线，其线性回归方程为 $y = 19.91x - 50.48$ ，相关系数为 0.9996。

3.32.3.3 回收率和精密度

在上述优化的实验条件下，采用标准添加法，在空白水样中添加高、中、低三个浓度水平的苦味酸标准溶液，每个水平下平行测定10次，实验数据见表1。

表1 方法的回收率和精密度 (n= 10)

组 分	加入量 (μ g/L)	测定值 (μ g/L)	回收率 (%)	RSD (%)
苦味酸	1.0	0.83	83.0	2.54
	50.0	45.87	91.74	3.82
	500.0	446.72	89.34	1.79

3.32.3.3 检测限与定量限

采用同样的检测方法，分别以3 倍信噪比 (S/N= 3) 和10 倍信噪比 (S/N= 10) 确定本方法的最低检出限和定量限。当水样取样量为10 ml，用正己烷萃取定容至2 ml时，可计算得到方法的检出浓度为0.4 μ g/L。

3.33 气相色谱法测定地表水中的甲基汞

3.33.1 仪器

Agilent 6890N 气相色谱仪，具备电子捕获检测器 (ECD)；色谱柱：DB-1701 石英毛细管柱 (30 m × 320 μm × 0.25 μm)

3.33.2 测定条件

3.33.2.1 气相色谱条件

进样口温度：220 °C。炉温：160°C 保持8 min；检测器温度：250 °C；载气流速：1.0 mL/min；分流比：10:1；尾吹气(氮气)流速：60 mL/min；进样量 1 μL。

3.33.2.2 样品处理

将制备好的巯基棉称取0.5 g后，填入6 mL固相萃取空柱中，先用10 mL盐酸(2 mol/L)溶液淋洗。再用10mL蒸馏水淋洗，取5L水样，通过手动固相萃取装置，富集于巯基棉固相萃取柱上，或使用自动固相萃取装置完成水样富集。用10 mL解析液(2 mol/L NaCl+1 mol/L HCl)洗脱巯基棉固相萃取柱，让水样流速保持在20 ~ 25 ml/min，待吸附完毕，用吸耳球压出吸附管内残存的水滴。将10 mL洗脱液转移到25 mL比色管中，并用2 mL甲苯溶液充分振荡10 min，静置分层。将洗脱液弃去，保留萃取液，加入少量无水硫酸钠脱水，放入10 mL氮吹管中，氮吹浓缩到0.5 mL之后进行色谱测定。

3.33.3 结果与讨论

3.33.3.1 标准样品色谱图

以标准色谱图中氯化甲基汞的保留时间对水样中氯化甲基汞进行定性。氯化甲基汞保留时间 1.864 min。

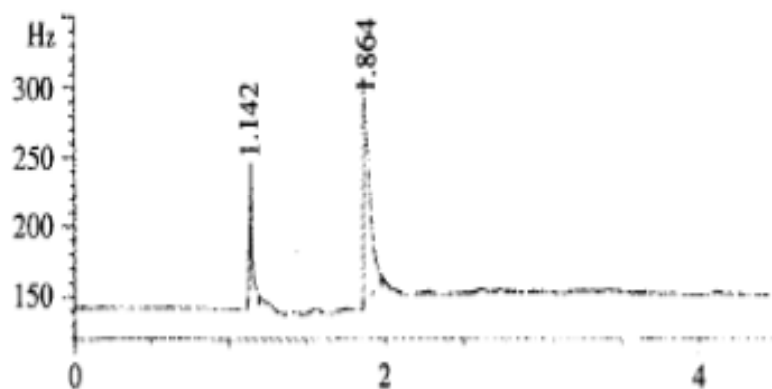


图1 10ug / L 氯化甲基汞标准样品

3.33.3.2 标准曲线绘制

用甲苯配制成氯化甲基汞标准工作溶液，相应浓度分别为0.00、1.00、2.00、5.00、10.0、20.0 ug/L。重复分析3次，以3次测定的峰面积为纵坐标，质量浓度为横坐标，绘制标准曲线，见表1。

表 1 甲基汞的线性方程

项 目	各浓度对应的峰面积 (μg/L)						线性方程	相关系数
	0.0	1.00	2.00	5.0	10.0	20.0		
甲基汞-1次	0.0	40.9	81.2	200.2	414.7	892.5	y= 44.5x -10.4	0.9991
甲基汞-2次	0.0	38.7	79.8	199.4	405.9	890.6	y= 44.4x - 12.0	0.9987
甲基汞-3次	0.0	41.5	82.4	201.5	415.4	893.4	y= 44.5x - 9.70	0.9992

3.33.3.3 检出限试验

以不含有机物的纯水做空白，在5L水样中加入微量甲基汞标准溶液(1000 ug/L)，按实际样品处理方法进行全程序处理，平行处理7份水样，均定容至0.5 ml，在选定的仪器条件下进样分析。结果计算中标准偏差 $s=0.00004 \text{ ug/L}$ ，按 $MDL= t(n-1, 0.99) \times s$ 计算方法检出限为 0.0001 μg/L 。即当取5L水样时，用气相色谱法测定水中甲基汞的最低检测浓度为 0.1 ng/L 。

3.33.3.4 精密度试验与回收试验

对实际地表水样品进行加标实验。在水样中加入甲基汞溶液(1000 ug/L) 2.5 uL，此时水样中甲基汞浓度为 0.50 ng/L ，按照样品处理方法处理，做7个平行水样，测定结果如表2。

表 2 甲基汞回收试验结果

序号	水样浓度 (ng/L)	加标量 (ng/L)	测得量 (ng/L)	回收率 (%)	平均值 (ng/L)	RSD(%)
1	ND	0.50	0.320	64.0	0.350	6.6
2	ND	0.50	0.392	78.4		
3	ND	0.50	0.337	67.4		
4	ND	0.50	0.344	68.8		
5	ND	0.50	0.365	73.0		
6	ND	0.50	0.354	70.8		
7	ND	0.50	0.342	68.4		

3.34 气相色谱法测定水中的多氯联苯

3.34.1 仪器

Agilent 6890N 型气相色谱仪：带有电子捕获检测器（ECD）；色谱柱：HP-5 石英毛细管色谱柱（30 m × 0.32 mm × 0.25 μm）。

3.34.2 测定条件

3.34.2.1 气相色谱条件

检测器温度：320 °C；尾吹气流量：58.5 mL/min(载气：高纯氮)；进样口温度：250°C，分流进样(分流比为1:1)；柱流量：1.5 mL/min (恒流)；柱温：80 °C 保持2 min，以30 °C/min升至200 °C，保持 15 min；在以10 °C/min，升至 300 °C (总分析时间31 min)；进样量：1 μL。

3.34.2.2 样品处理

用5 mL吸管从40 mL螺口样品瓶中吸取5.0 mL样品弃去，在剩下的35 mL样品中加入6.0 g NaCl，摇匀，加入2.0 mL正己烷，旋紧瓶盖，剧烈振摇3 min，静置15 min，取上层有机相0.5 mL，待分析。

3.34.3 结果与讨论

3.34.3.1 标准样品色谱图分离效果

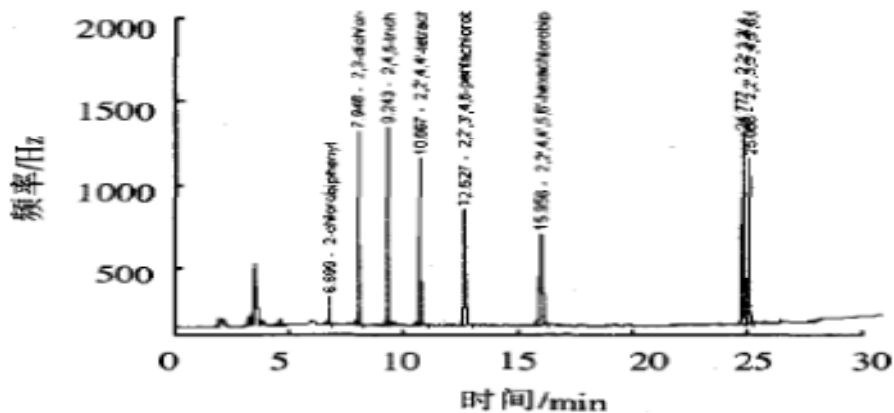


图1 8个多氯联苯标准样品气相色谱

3.34.3.2 标准曲线绘制

配制各组分质量浓度分别为5, 10, 20, 50, 100 μg/L的系列标准溶液，经色谱分析，得出PCB中8个组分多氯联苯的标准曲线，见表1。

表1 8个组分多氯联苯的标准曲线测定结果

序号	组分	保留时间	标准曲线	相关系数r
1	2 - 一氯联苯	6.699	$y = 2.040x + 2.014$	0.999 8
2	2,3 - 二氯联苯	7.947	$y = 21.87x + 41.76$	0.999 6
3	2,4,5 - 三氯联苯	9.242	$y = 30.12x + 58.52$	0.999 6
4	2,2',4,4' - 四氯联苯	10.663	$y = 34.26x + 70.32$	0.999 6
5	2,2',3',4,6 - 五氯联苯	12.662	$y = 33.78x + 77.38$	0.999 2
6	2,2',4,4',5,6' - 六氯联苯	15.947	$y = 39.67x + 76.03$	0.999 2
7	2,2',3,3',4,4',6 - 七氯联苯	24.773	$y = 73.18x + 126.85$	0.999 9
8	2,2',3,3',4,5',6,6 - 八氯联苯	25.062	$y = 56.62x + 123.52$	0.999 9

3.34.3.3 方法检出限

质量浓度为5 $\mu\text{g/L}$ 标准样品8次平行测定结果的标准偏差在0.07~0.57 $\mu\text{g/L}$ 之间。按照3倍标准偏差计算。8种PCB的最小检出限为0.22~1.71 $\mu\text{g/L}$ 。实际样品测试中，当取样量为35 mL时，方法最低检测的质量浓度为0.01~0.10 $\mu\text{g/L}$ ，见表2。

表2 多氯联苯方法检测限测定质量浓度结果 $\mu\text{g/L}$

测定次数	一氯联苯	二氯联苯	三氯联苯	四氯联苯	五氯联苯	六氯联苯	七氯联苯	八氯联苯
1	5.26	4.70	4.72	4.67	4.68	4.68	4.71	4.66
2	5.02	4.74	4.67	4.72	4.50	4.59	4.79	4.69
3	5.01	4.77	4.66	4.70	4.47	4.48	4.40	4.48
4	5.01	4.67	4.59	4.58	4.56	4.47	4.57	4.53
5	5.57	4.91	4.76	4.71	4.57	4.58	3.76	3.92
6	5.44	4.68	4.65	4.66	4.53	4.58	4.62	4.58
7	5.13	4.87	4.75	4.68	4.47	4.57	3.78	3.80
8	5.83	5.45	5.00	4.85	4.70	4.65	3.23	3.12
平均值	5.28	4.85	4.72	4.70	4.56	4.58	4.23	4.22
$3\delta_{n-1}$	0.91	0.77	0.37	0.23	0.26	0.22	1.71	1.68
最低检测线	0.05	0.04	0.02	0.01	0.01	0.01	0.10	0.10

3.34.3.4 精密度与加标回收率

8种多氯联苯6次平行测定值的相对标准差在0.37%~2.49%之间；加标回收率在83.7%~101.6%之间。

液相色谱方案要求

1. 液相色谱水质检测项目及配置要求

根据水质检测方面的标准，液相色谱主要用于一些农药以及其他的少数有机物的检测，代表性的为微囊藻毒素-LR、呋喃丹、绣去津、草甘膦、苯并(a)芘、溴氰菊酯，等等。主要配置为：HPLC/DAD(VWD)/FLD
液相色谱 + 二极管阵列检测器（或 紫外检测器）+ 荧光检测器

2. 仪器配置及性能介绍

2.1 1290 Infinity LC 在色谱性能方面已臻完善，可提供最快速度、最高分离度和灵敏度的强大分析能力。

- 最高耐压达1200 bar — 可采用任何类型的填料、任何规格的色谱柱，以及任何流动相与固定相。
- 从常规HPLC 到RRLC 和UHPLC，具有无限的方法灵活性 — 在一个系统上运行现有的方法、解决您所有的液相色谱和液/质联用问题。
- 降低总体运营成本 — 以相当于HPLC 仪器的服务价格获得UHPLC 的效率。

2.2 1260 Infinity LC 提高了HPLC 标准。使效率、数据质量和耐用性达到了新水平，无限信心。

- 600 bar 标准泵压力、80 Hz 标准检测器采集速率和提高了10 倍的UV 检测灵敏度，可让您轻松享受UHPLC 与RRLC 的高性能——为应对今天和明天的挑战做好了准备。
- 与您所有的HPLC 方法完全兼容 — 确保对现有仪器的替代无任何风险。

2.3 1220 Infinity LC 是一套用于常规HPLC 和先进的RRLC 分析的高质量集成系统，无限超值。

- 流量最高达5 mL/min下，600 bar 的分析能力，检测器速率80 Hz — 让您的实验室可以利用最先进的液相色谱柱技术，实现UHPLC 与RRLC 分离性能。
- 与1200 Infinity 系列的所有其它检测器和6100 系列四极杆质谱完全兼容 — 可运行任何现有的HPLC 或 RRLC 方法。
- 使用与1260 和1290 Infinity LC 相同的技术和部件。



1290 Infinity LC



1260 Infinity LC



1220 Infinity LC

3.35 高效液相色谱-柱后衍生法检测水中呋喃丹残留量的方法研究

3.35.1 仪器

Agilent 1100 系列液相色谱仪，带自动进样器，FLD 荧光检器；色谱柱：Agilent TC-C18 反相色谱柱，4.6 mm × 150 mm × 5 μm。

3.35.2 测定条件

3.35.2.1 液相色谱条件

流动相：梯度洗脱。

检测器：荧光检测器设定的激发波长 $E_x=339$ nm, 发射波长

时间/min 甲醇/% 纯水/%

$E_m=445$ nm;

0~5 42 58

流动相流量：1.0 mL/min

5~12 55 45

12~15 60 40

15~18 42 58

3.35.2.2 制备衍生试剂

衍生剂1：倒入945 mL 邻苯二甲醛溶液于试剂瓶中，通氮气至少10 min；再分别用10 mL 色谱级的甲醇溶解100 mg 邻苯二甲醛固体以及用5 mL次氯酸盐溶液溶解2 g 巯基乙醇于两个洁净、干燥的烧杯中；关闭气体，打开瓶盖，把刚配制好的上述两种溶液分别倒入上述盛有邻苯二甲醛溶液试剂瓶中，摇匀，盖上瓶盖，继续通入氮气几分钟，待用。

衍生剂2：倒入945 mL 次氯酸盐溶液于另一个试剂瓶中，摇匀，盖上瓶盖，通氮气至少10 min，待用。

3.35.3 结果与讨论

3.35.3.1 呋喃丹的标准色谱图

用甲醇配制10 μg/L 呋喃丹标准溶液，进样10 μL 时的标准色谱图，其中相对保留时间为8.351 min。

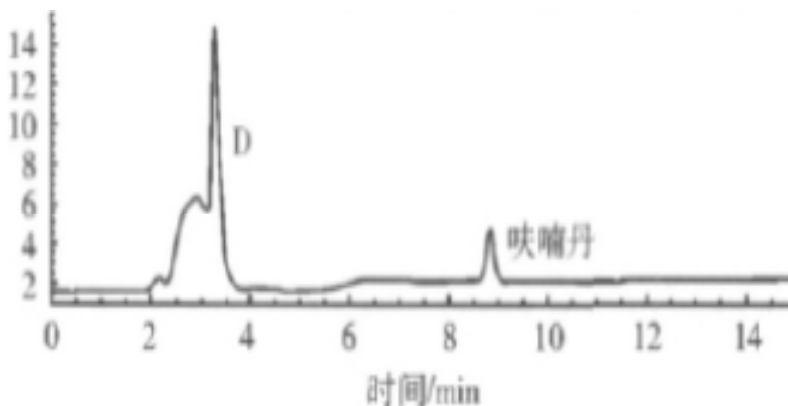


图1 呋喃丹标准色谱图

3.35.3.2 线性关系、重复性和检出限

标准曲线：配置50 μg/L、100 μg/L、300 μg/L、500 μg/L、1 000 μg/L五种浓度，各进样10 μL，由工

作站绘制成工作曲线， $Y=0.043X+0.035$ ，相关系数 $r=0.9999$ 。

重复性：对浓度为 $50\ \mu\text{g/L}$ 和 $500\ \mu\text{g/L}$ 上述两种高低浓度的呋喃丹标准溶液，各进样10次进行测定，考察它们的峰面积情况。 $50\ \mu\text{g/L}$ 的标准溶液的相对标准偏差（RSD）为2.3%； $500\ \mu\text{g/L}$ 的标准溶液的相对标准偏差（RSD）则为1.6%。

检出限：根据 $50\ \mu\text{g/L}$ 标准溶液的测定结果，按2倍的信噪比计算仪器的检出限（LOD），LOD约为 $0.033\ \mu\text{g/L}$ 。

3.35.3.3 回收率和精密度

在纯水和饮用水中加入呋喃丹标准溶液，配制呋喃丹浓度分别为 $0.1\ \mu\text{g/L}$ 和 $0.5\ \mu\text{g/L}$ 的水样，经过富集、洗脱和浓缩后，6次测定的结果见表1。

表1 饮用水和纯水中加标试验的精密度和准确度

加标浓度 / $(\mu\text{g/L})$	饮用水中平均回收率/%	相对标准偏差RSD/%	纯水中平均回收率/%	相对标准偏差RSD/%
0.1	107.8	13.5	84.4	9.5
0.5	98.8	9.2	98.1	6.8

3.36 草甘膦含量液相色谱检测衍生化条件的优化筛选

3.36.1 仪器

Agilent HP 1100系列液相色谱仪，带自动进样器，VWD检测器；色谱柱：ODS—C18色谱柱 4.6 mm × 150 mm × 5 μm。

3.36.2 测定条件

3.36.2.1 液相色谱条件

流动相：0.05 mol/L Na₂HPO₄ 缓冲液(pH5.5)：甲醇(80+20 等梯度)。流速：0.8 mL/min。柱温：室温。检测波长：240 nm。进样量：10 ul。

3.36.2.2 样品衍生化

取草甘膦标准品20 mg溶解于10 mL的缓冲液，置于50 mL锥形瓶中；另取对甲基苯磺酰氯(TSCL) 100 mg，溶解于2 mL的乙腈中，与草甘膦溶液混合。混合液体置于50℃水浴中加热30 min(期间轻摇若干次)；取出后冷却，5 mL乙酸乙酯萃取两次以去除过量的TSCL及其水解物，定容至100 mL。

3.36.3 结果与讨论

3.36.3.1 草甘膦样品色谱图

草甘膦TSCL衍生物的典型HPLC色谱图见图1。衍生物的保留时间为8.9 min左右。

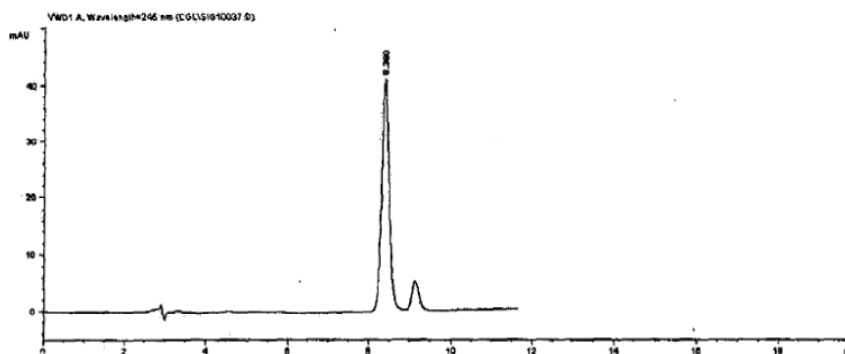


图1 草甘膦TSCL衍生物的典型HPLC色谱图

3.36.3.2 标准曲线绘制

按优化后的衍生化反应条件制备母液，并分别稀释至1、2、5、10、20、100 mg/L，上样分析，以峰面积对应浓度绘制标准曲线。浓度与峰面积关系回归方程为 $Y=0.0406x - 0.5224$ ， $R = 0.9999$ 。

3.36.3.3 方法精密度

同一样品重复进样5次，计算变异系数RDS以考察方法的精密度。

表1 方法精密度测定结果

测定次数	1	2	3	4	5	RSD %
峰面积	2454.2	2482.9	2485.9	2461.3	2477.6	0.56

3.36.3.4 方法回收率及检测限

将草甘膦标准品的水溶液添加到水样，使其终浓度分别为1、5、10、20、100 ppm，过滤后直接衍生化测定。

表2 方法回收率测定结果

样品	加标浓度 (mg/L)	测得浓度 (mg/L)	回收率 (%)
水样	4	3.69	92.25
	20	19.43	97.15
	100	96.74	96.74

理论最小检测限计算得到为0.017 mg/L。

3.37 固相萃取富集-高效液相色谱法测定水中莠去津

3.37.1 仪器

Agilent 1100 型高效液相色谱仪，配紫外检测器VWD；色谱柱：C18 (250 mm × 4.6 mm × 5 μm)。

3.37.2 测定条件

3.37.2.1 液相色谱条件

流动相：甲醇/水 等梯度(体积比为60:40)；流速：0.8 mL/min；进样量：10 μL；柱温：25 °C；紫外检测波长：220 nm。

3.37.2.2 样品处理

取200 mL污染水样经0.45 μm的过滤膜过滤，依次用甲醇和蒸馏水活化润湿萃取小柱，在萃取柱抽空前加入50 mL过滤后的水样，以5 mL/min的流速通过SPE柱进行富集。用甲醇洗脱分析组分，浓缩，最后定容至1 mL。

3.37.3 结果与讨论

3.37.3.1 样品分离色谱柱

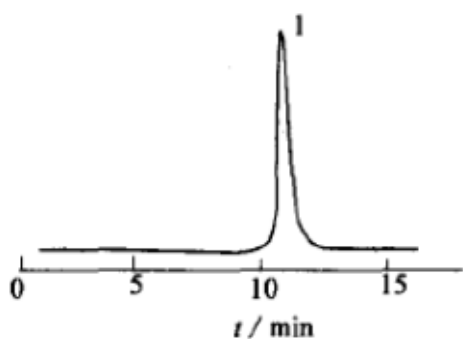


图1 莠去津标准溶液色谱图

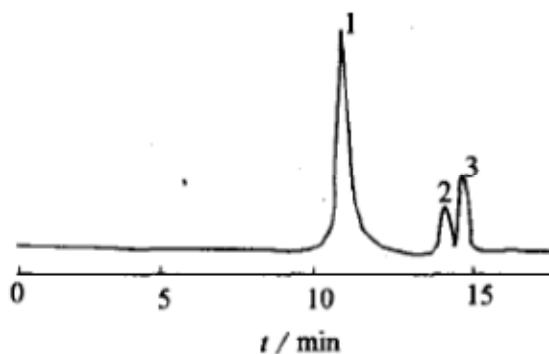


图2 污染水样的液相色谱图

1- 莠去津；2、3-水样中的杂质

3.37.3.2 线性范围和检出限

配制莠去津浓度分别为0、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 μg/L的系列标准溶液，在确定的分离条件下，进行测定。在0.1 ~ 5.0 mg/L范围内，线性方程为 $A = 1035c - 25.1$ ，相关系数 $r = 0.9995$ 。信噪比 $S/N=3$ 时，检出限为0.1 μg/L。

3.37.3.3 精密度试验

取配制好的浓度为0.5 mg/L的莠去津标准溶液，按样品处理方法、在色谱条件下进行测定，重复进样6次，测定结果列于表1。

表1 精密度试验结果

测定结果 mg/L			平均值 mg/L	RSD / %
0.502	0.481	0.470	0.487	1.3
0.490	0.501	0.476		

3.37.3.4 加标回收试验

在已测莠去津浓度的样品中，准确加入适量莠去津标准溶液，按照样品处理方法，在色谱条件下进行平行测定，测定结果列于表2。

表2 回收试验结果

本底值 mg/L	加入量 mg/L	测定值 mg/L			回收率 / %
0.12	0.08	0.187	0.185	0.185	82.0
0.12	0.10	0.210	0.209	0.212	90.3
0.12	0.12	0.223	0.222	0.225	86.1

3.38 对呋喃丹和甲萘威标准检测方法的改进

3.38.1 仪器

Agilent 1100 系列高效液相色谱仪, 配有荧光检测器 (FLD); 色谱柱: C18柱 (4.0 mm × 250 mm × 5 μm, 氨基甲酸酯分析柱)

3.38.2 测定条件

3.38.2.1 液相色谱条件

柱温: 42 °C; 流动相: 甲醇: 水= 55 : 45, 等梯度洗脱; 荧光检测器: 激发波长为330 nm, 发射波长为465 nm; 进样量: 10 μL。

3.38.2.2 样品衍生试剂

邻苯二甲醛OPA, OPA稀释液, Thiofluor (N,N - 二甲基- 2 - 巯基乙胺 · HCl)

取400 mL水样于500 mL的分液漏斗中, 加入5 g氯化钠, 接着加入15 mL 二氯甲烷, 振摇萃取3 min, 静置分层后收集下层二氯甲烷于带磨口塞的尖底小试管中, 放入浓缩仪中, 40 °C水浴下用氮气吹干至体积 < 1 mL, 在原分液漏斗中再加入15 mL二氯甲烷, 振摇萃取3 min, 静置分层, 合并两次二氯甲烷层再放入浓缩仪中, 40 °C水浴下用氮气吹至近干 (不能完全吹干), 以甲醇定容至1.0 mL, 上色谱仪测定。

3.38.3 结果与讨论

3.38.3.1 标准样品分离色谱图

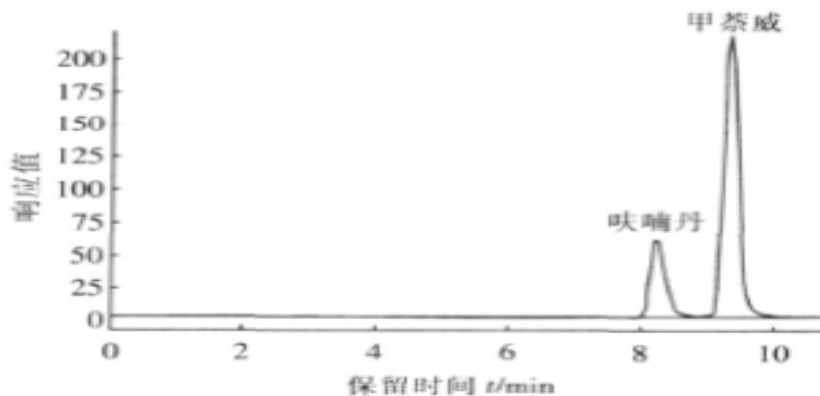


图1 呋喃丹和甲萘威的高效液相色谱图

3.38.3.2 线性关系与检出限

配置呋喃丹浓度为1.0、10.0、25.0、50.0、100.0 μg/mL, 甲萘威标准浓度为2.0、20.0、50.0、100.0、200.0 μg/mL, 进样分析。测定结果表明, 线性方程和相关系数如下: 呋喃丹 $Y = 8.862 2X - 1.157 3$, 相关系数 $r = 1.000 0$; 甲萘威 $Y = 17.041 2X - 7.456 2$, 相关系数 $r = 0.999 9$ 。

在空白水样中添加一定浓度标样, 逐渐稀释标准溶液浓度, 经仪器检测, 至 $S/N = 3$, 从而得到呋喃丹、甲萘威的最低检出限分别为0.025、0.010 μg/L。

3.38.3.3 回收率和精密度

在3 组各6 个空白水样中分别加入1.0、2.0、5.0 mL混标溶液，测定后计算回收率和精密度，结果见表1。

表1 回收率和精密度测定结果(n = 6)

项 目	加入量/ μg	回收量/ μg	回收率/%	RSD /%
呋喃丹	1.0	0.89	89.3	7.91
	2.0	1.73	86.5	4.54
	5.0	4.68	93.6	5.70
甲萘威	2.0	1.86	93.0	9.20
	5.0	3.53	88.2	5.28
	10.0	10.22	102.2	6.30

3.39 液液萃取-高效液相色谱法测定水中苯并[a]芘

3.39.1 仪器

Agilent HPLC-1100 液相色谱仪, 配置荧光检测器FLD; 反相分析柱: Eclipse XDB-C18, 4.6 mm × 150 mm × 5 μm 不锈钢柱。

3.39.2 测定条件

3.39.2.1 液相色谱条件

流动相: 甲醇:水=85:15 等度洗脱; 柱温40 °C; 进样量 10 μL。荧光检测器检测波长: 激发波长266 nm, 发射波长412 nm。

3.39.2.2 样品前处理

量取1 000mL水样置于分液漏斗中, 加入20.0 g NaCl, 用25 mL丙酮洗样品瓶后转入分液漏斗中, 加入50mL正己烷, 加入一定量的替代物(对三联苯-D14), 振摇20min进行萃取。有机相干燥脱水后用N₂吹扫浓缩至0.5 mL, 加入乙腈2 mL, 再用N₂吹扫浓缩至0.5 mL, 如此反复2次, 最后用乙腈定容到1 mL。

3.39.3 结果与讨论

3.39.3.1 标准样品色谱分离效果

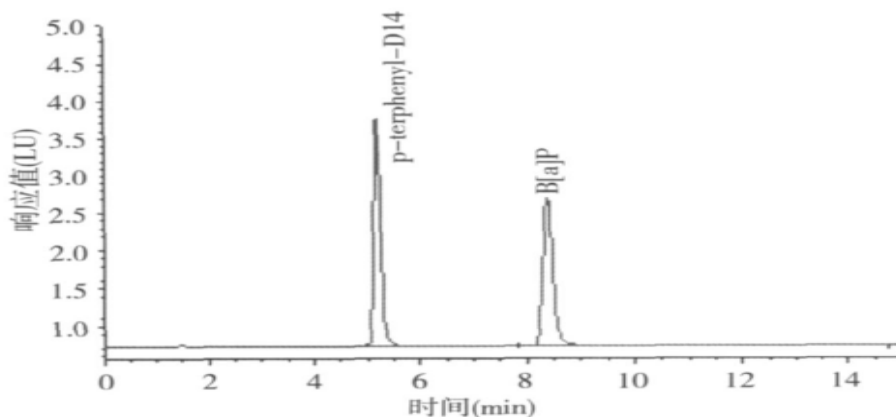


图 1 B[a]P 标准样品色谱图

出峰顺序: 对三联苯-D14; B[a]P

3.39.3.2 标准曲线线性关系

配置浓度分别为1.34 ng/mL、2.68 ng/mL、6.70 ng/mL、13.4 ng/mL、26.8 ng/mL、53.6 ng/mL、107 ng/mL的B[a]P标准溶液, 得到线性关系方程: $y = ax + b$ ($a = 1.745\ 460\ 15$, $b = 0.011\ 909\ 7$), 相关系数 $R = 0.999\ 98$ (注: y 为峰面积响应值, x 为化合物浓度)。

3.39.3.3 方法准确度和精密度

水中加标浓度分别为536 ng/L和13.4ng/L。分析7 个空白加标重复, 得到测定结果如下。

表1 水样提取后方法回收率直接测定结果

B[a]P	1	2	3	4	5	6	7	平均值
加标浓度/(ng/L)	536	536	536	536	536	536	536	
回收率(n=7) /%	97.7	101	96.4	93.1	97.5	103	125	102
加标浓度/(ng/L)	13.4	13.4	13.4	13.4	13.4	13.4	13.4	
回收率(n=7) /%	97.0	95.6	99.2	97.6	94.4	101	96.1	97.3

表2 水样提取后方法精密度直接测定结果

B[a]P	1	2	3	4	5	6	7	S/%	RSD /%
加标浓度/(ng/L)	13.4	13.4	13.4	13.4	13.4	13.4	13.4		
测定值/(ng/L)	13.0	12.8	13.3	13.1	12.7	13.6	12.9	0.34	2.60

3.39.3.4 方法检出限

根据美国EPA, 方法检出限为 $MDL = S \times t_{(n, 1-\alpha)}$, 若重复测定7次, 置信水平为99%, 查t值为3.14。本研究的方法检出限 $MDL (\mu g/L) = S \times t_{(n, 1-\alpha)} = 0.34 \times 3.14 / 1000 = 0.001 \mu g/L$ 。

3.40 高效液相色谱法测定水体中四种微囊藻毒素

3.40.1 仪器

Agilent 1100 LC高效液相色谱仪，带二极管阵列检测器（DAD），色谱柱：ZBX-C18，5 μm \times 4.6 mm \times 250 mm。

3.40.2 测定条件

3.40.2.1 液相色谱条件

流动相：60 %乙醇/ 40 %水，梯度洗脱至40 %乙醇/ 60 %水；流速：1.0 ml / min；检测波长：239 nm；柱温：35 $^{\circ}\text{C}$ 进样量：100 μl 。

3.40.2.2 水样品富集

取水样5.0L滤纸过滤后，经恒流蠕动泵，以4~6 ml / min速度富集到已经甲醇活化好的Oasis C18 SPE富集小柱；用100ml纯水冲洗富集样品的柱子，用30%甲醇水溶液20 mL冲洗小柱，再用70%甲醇水溶液50 ml洗脱柱子，收集洗脱液，并用0.45 μm 有机相膜过滤，收集到浓缩瓶内，置于旋转蒸发仪上，35 $^{\circ}\text{C}$ 水浴浓缩至干，用0.3 ml 100%甲醇溶解，以供测定用。

3.40.3 结果与讨论

3.40.3.1 标准样品色谱分离效果

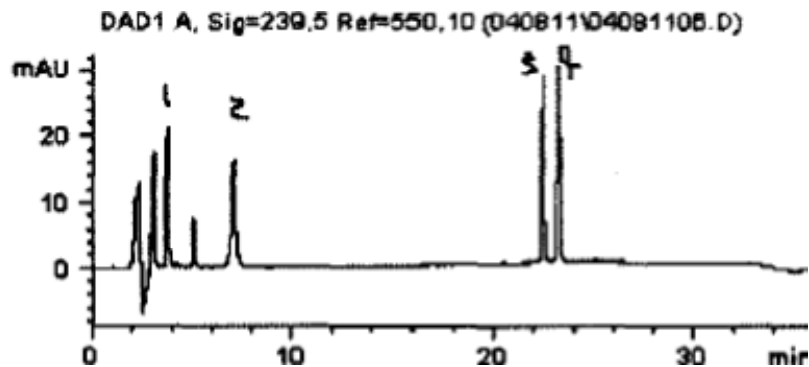


图1 微囊藻毒素标准样品色谱图

(1. MC-LR 2. MC-RR 3. MC-LF 4. MC-LW)

3.40.3.2 标准曲线、方法检出限

根据实验选定条件作低浓度加标回收试验，按照6次加标回收值的标准偏差的3.747倍计算检出限。

表1 标准曲线、方法标准偏差、方法测定限

化合物	线性回归	相关系数	方法标准偏差	方法检测限(ng / L)
MC-LR	$y = 2.44780E-1x + 1.12272E-2$	0.99996	0.240	0.90
MC-RR	$y = 1.80436E-1x + 3.12986E-2$	0.99987	0.207	0.78
MC-LW	$y = 1.90943E-1x + 8.25290E-2$	0.99983	0.412	1.54
MC-LF	$y = 1.91807E-1x + 3.79438E-2$	0.99997	0.200	0.75

3.40.3.3 准确度实验

本方法采用在样品中加入标准溶液，进行加标回收实验来验证方法的准确度，结果见表2。

表2 四种藻毒素的回收率

化合物	本底值(ng)	加标量(ng)	加标测量值(ng)	回收率(%)
MG-LR	16.3	10.0	24.1	78
MC-RR	11.2	10.0	19.5	83
MC-LW	1.2	10.0	10.8	96
MC-LF	0.8	10.0	10.6	98

3.40.3.4 精密度实验

本方法对各组份含量样品进行6次测量，结果见表3。

表3 四种藻毒素的精密度实验

化合物	加标量 (ng/L)	测量值 (ng/L)						标准偏差
		1	2	3	4	5	6	
MC-LR	10	7.92	8.19	8.36	8.01	7.82	8.41	0.240
MC-RR	10	9.07	8.11	8.24	8.36	8.47	8.60	0.207
MC-LW	10	9.67	8.92	8.54	8.63	8.97	9.21	0.412
MC-LF	10	9.46	9.05	9.37	9.51	9.06	9.38	0.200

解决方案二：气相色谱质谱解决方案

1. GC/MS水质分析项目及配置要求

水质分析标准中绝大多数化合物的检测都可以通过GC/MS来完成，包括VOCs、SVOC、农药、多氯联苯以及其他的有机物。由于GC/MS具有很好的定性和定量能力，同时能够消除一些基质干扰的影响，近年来，在水质分析当中越来越得到广泛的应用。其配置要求如下：

检测项目类别	仪器配置要求	色谱柱
VOCs	P&T-GCMS (主要) 或 HS-GCMS (较少)	DB-624、DB-VRX、HP-VOC等一些类似的极性、中等极性柱
SVOC、农药、PCB以及其他一些有机物	ALS-GCMS	DB-5MS、HP-1701(农药)等极性类似的色谱柱

2. 仪器配置及性能介绍

2.1 5975C 系列GC/MSD

- 350 °C的惰性离子源。安捷伦独有的双灯丝设计提高了分析效率，同时降低了维护频率。尤其适合于复杂基体样品的分析。离子源由整体惰性材料做成-没有镀层-可程序升温至350 °C，这样的设计可以减少连续分析大量“脏”样品时对离子源的污染。
- 专利整体式镀金石英四极杆。可以加热至200 °C，减少了高沸点及复杂样品的分析对四极杆的污染，保持四极杆始终处于最佳的分析状态。因此降低了重新调谐的频率和维护频率。
- 高信噪比的两次离轴检测器。新一代两次离轴检测器和三通道电子倍增管大大降低了中性噪音，因而进一步提高了痕量水平目标化合物的灵敏度。
- SIM/Scan 数据同步采集。在快速采集全扫描谱图的同时，选择性地监测感兴趣的离子以获得最高的灵敏度。

2.2 7693A 气相色谱自动进样器

- 新系统利用当今最新技术，提供优异的可靠性、卓越的性能和灵活性。无论您分析的样品是数以百计(最大150位)或者只是几个，7693A 系统均能为您提供同类产品中最优的样品处理和进样功能。

2.3 CTC 气相色谱自动进样器

- 更大的样品盘容量，更高的样品分析通量，更长时间的无人监管操作。
- 灵活性更大，采用同一自动进样器可以实现液体、顶空和SPME 进样。
- 与安捷伦GC 和GC/MS 化学工作站以及EZChrom Elite 完美集成的软件。

2.4 StratUm 吹扫-捕集进样器

- 电子流量控制，确保吹扫、干吹和烘烤气体流量的准确性。

- 样品前“聚焦”功能（专利）可改善前出峰的峰形，降低交叉污染的可能，提高峰面积/峰高比。
- 大流量除湿和Dry flow™ 水份捕集阱（专利）可有效去除被捕集样品中的水份，避免对分析结果的影响。
- 具备泡沫检测及自动除泡功能。
- 整个样品前处理时间显著减少，提高分析效率。
- 智能诊断。
- 自动检漏确保整个流路的密封性。
- 电子压力监测，在流路压力出现异常时可自动关闭。

2.5 7697 顶空自动进样器

- 111 个样品瓶的容量适合大容量序列分析，其中包括三个优先位置，让您在任何时间都可运行紧急样品。
- 全自动样品瓶测漏功能可在加压的过程中检查每个样品瓶——无需耗时的校准过程。
- 可支持10 mL、20 mL或22 mL等多种规格的样品瓶。
- 同时，针对样品量较小的实验室，我们也有12位的7697A顶空进样器可供选择。



3.41 饮用水中挥发性有机物的吹扫捕集-气相色谱/质谱测定法

3.41.1 仪器

Agilent 7890A-5975C 气相色谱/质谱联用仪；吹扫捕集装置(TeledyneTekmar Velocity-XPT)；色谱柱：DB-624 石英毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 1.4 μm)。

3.41.2 测定条件

3.41.2.1 色谱条件

柱压：20 psi；柱流量：1.0 ml/min；柱温：40 °C（保持3 min）→ 10 °C/min → 100 °C（保持0 min）→ 15 °C/min → 225 °C（保持1 min）；进样口：150 °C；分流比：30 : 1。

3.41.2.2 质谱条件

接口温度：250 °C；离子源温度：230 °C；四极杆温度：150 °C；EM 电压：1165；溶剂延迟：0 min。扫描范围：35 ~ 260 aum。采用SCAN定性，SIM定量。

3.41.2.3 吹扫条件

吹扫样品量：25 ml；吹扫时间：11 min；吹扫流量：40 ml/min；解吸温度：245 °C；解吸流量：300 ml/min；解吸时间：2.00 min；Pressurize Time 和 Sample Transfer Time 设为0.5 min。

3.41.3 结果与讨论

3.41.3.1 标准样品色谱图分离

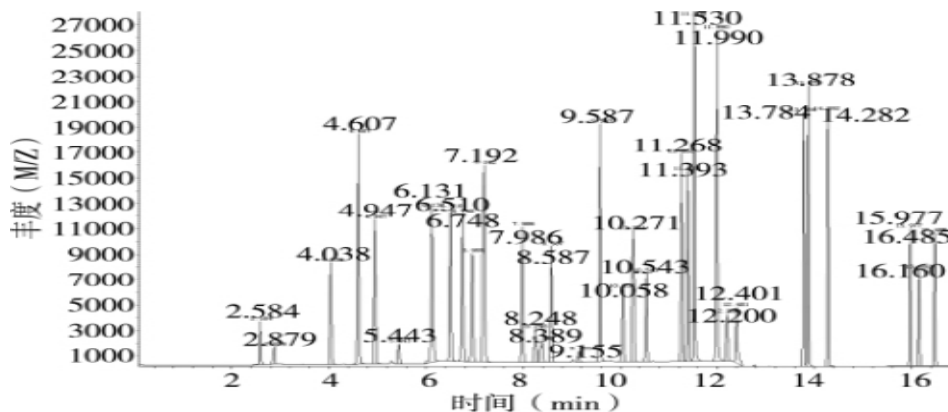


图1 28种挥发性有机物色谱图

3.41.3.2 标准曲线线性范围与检出限

将28种VOCs的标准物质用纯水稀释成0.0、0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0 μg/L标准系列，在建立的SIM方法下测得峰面积，以浓度为横坐标、峰面积为纵坐标绘制标准曲线。线性范围、回归方程、相关系数；见表1。每种化合物的3倍噪声对应的浓度值为该化合物在此方法下的检出限，10倍噪声对应的浓度值为该化合物在此方法下的定量限；见表1。

3.41.3.3 方法的精密度和回收率

浓度0.5、2和5 μg/L的标准溶液6次平行测定，精密度见表1；其加标回收，回收率见表1。

表1 28种挥发性有机化合物的线性范围、检出限、精密度和回收率

化合物名称	保留时间 (min)	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	定量限 ($\mu\text{g/L}$)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)	相关系数 (r)	线性范围 ($\mu\text{g/L}$)	RSD (%)	回收率 (%)
氯乙烯	2.58	0.040	0.14	62	64	0.999	0.2~10	7.97	108.4
1,1-二氯乙烯	4.04	0.020	0.07	96	61、63	0.998	0.1~10	8.13	106.5
二氯甲烷	4.61	0.020	0.07	84	49	0.999	0.1~10	4.31	96.5
1,2-二氯乙烯	4.95	0.010	0.03	96	61、98	0.998	0.1~10	6.02	105.8
1,1-二氯乙烷	5.44	0.100	0.30	62	98	0.998	0.2~10	4.53	104.5
三氯甲烷	6.51	0.005	0.02	83	85	0.999	0.1~10	3.91	106.2
1,1,1-三氯乙烷	6.75	0.020	0.07	97	99、61	0.999	0.1~10	7.53	98.4
四氯化碳	6.95	0.020	0.07	117	119	0.999	0.1~10	8.23	93.3
苯	7.19	0.010	0.03	78	77	0.999	0.1~10	5.81	99.9
三氯乙烯	7.99	0.020	0.07	95	130、132	0.999	0.1~10	5.67	93.6
二氯一溴甲烷	8.58	0.010	0.03	83	85、127	0.999	0.1~10	3.37	96.7
环氧氯丙烷	9.15	0.150	0.50	57	49、62	0.997	0.5~10	5.43	100.7
甲苯	9.59	0.010	0.03	92	91	0.998	0.1~10	7.11	100.9
1,1,2-三氯乙烷	10.06	0.020	0.07	97	99、61	0.999	0.1~10	2.93	93.8
四氯乙烯	10.27	0.020	0.07	166	168、129	0.999	0.1~10	6.23	96.5
一氯二溴甲烷	10.54	0.070	0.20	129	127、131	0.999	0.2~10	2.73	90.7
氯苯	11.27	0.020	0.07	112	77、114	0.998	0.1~10	5.27	98.2
乙苯	11.39	0.020	0.07	91	106	0.999	0.1~10	6.01	100.7
间二甲苯	11.53	0.010	0.03	106	91	0.999	0.1~10	4.93	102.4
对二甲苯	11.98	0.030	0.10	106	91	0.999	0.1~10	5.49	94.7
苯乙烯	11.99	0.020	0.07	104	78	0.999	0.1~10	4.73	95.7
三溴甲烷	12.20	0.100	0.30	173	175、252	0.999	0.2~10	3.77	100.8
1,3-二氯苯	13.78	0.010	0.03	146	111、148	0.998	0.1~10	5.99	106.7
1,4-二氯苯	13.87	0.010	0.03	146	111、148	0.998	0.1~10	6.01	101.5
1,2-二氯苯	14.28	0.010	0.03	146	111、148	0.998	0.1~10	5.83	102.4
1,3,5-三氯苯	15.98	0.020	0.07	180	182	0.999	0.1~10	5.83	92.4
六氯丁二烯	16.16	0.020	0.07	225	260	0.998	0.1~10	7.03	97.7
1,2,3-三氯苯	16.48	0.020	0.07	180	182	0.998	0.1~10	5.73	95.9

3.42 气质联用法测定饮用水中29种挥发性有机物

3.42.1 仪器

Agilent 7890A-5975C 气相色谱/质谱联用仪；吹扫装置为tekmar cs9800型#9号捕集阱，AQUATeK 70 自动进样器，5.0 mL 吹扫管；色谱柱：DB-624 毛细管柱（30 m × 0.25 mm × 1.4 μm）。

3.42.2 测定条件

3.42.2.1 色谱条件

程序升温35℃（保持4 min），以5℃/min升至55℃后，再以2℃/min升至57℃（保持1 min），以6℃/min升至111℃，再以1℃/min升至112℃（保持1 min）后，以8℃/min升至176℃（保持2 min），后运行温度190℃（保持2 min）；前进样口温度：150℃；载气：高纯氦气，1.0 mL/min，恒流，分流比20：1。

3.42.2.2 质谱条件

离子化方式EI，70 eV；质谱扫描范围35至265 amu；离子源温度200℃；传输线温度250℃。采用SCAN定性，SIM定量。

3.42.2.3 吹扫条件

以高纯氦气(99.999%)为吹扫气；吹扫时间11 min，流速40 mL/min，温度45℃；解析时间1 min，温度200℃；烘焙时间2 min，流速200 mL/min，温度230℃。

3.42.3 结果与讨论

3.42.3.1 标准样品分离谱图

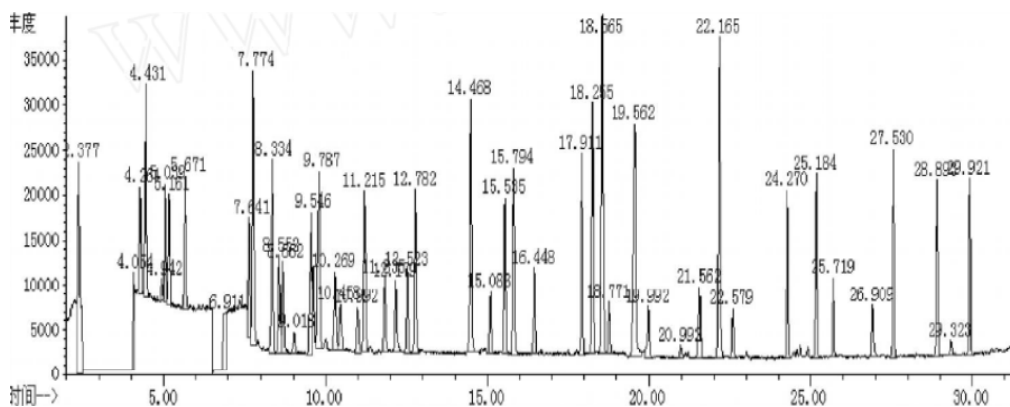


图1 VOCs标准混合样品的总离子流图

3.42.3.2 方法线性范围、标准曲线的相关系数

按内标法要求绘制标准工作曲线，化合物的线性相关系数在0.9958~0.9999之间（见表1），满足检测标准方法要求。水中VOCs含量较低，0~8 μg/L的检测范围已能满足要求。

3.42.3.3 方法检出限、精密度和回收率

配制七份浓度为0.5 μg/L（其中六氯丁二烯浓度为0.05 μg/L）的31种VOCs混标进行7次平行测定，计算每种化合物的标准偏差δ，采用美国EPA SW-846中规定方法计算检出限(MDL) = 3.143 δ（δ重复测定7次），各组分的方

法检出限在0.02~0.28 $\mu\text{g/L}$ 。各组分测定的相对标准偏差为3.2%~16.1%，加标回收率在94.8%~106.3%之间。以该法为质控依据，测定的相对误差RE范围在2.6%~16%，RSD范围为1.4%~10.1%。

表1 化合物的保留时间、相关系数、精密度、回收率、相对误差及检出限

序号	化合物名称	保留时间 $t_R(\text{min})$	相关系数	相对标准偏差 RSD(% , 4 $\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	相对误差 RE _{质控} (%)	相对标准偏差 RSD _{质控} (%)
1	氯乙烯	2.377	0.9988	6.9	106.9	0.28	5.8	3.1
2	1,1-二氯乙烯	4.261	0.9998	5.1	102.3	0.06	4.4	3.5
3	1,1-二氯乙烷	5.161	0.9999	4.7	105.1	0.03	2.6	1.4
4	反式1,2-二氯乙烯	5.671	0.9987	3.2	110.2	0.02	3.6	1.6
5	顺式1,2-二氯乙烯	7.641	0.9985	4.5	111.5	0.03	5.6	3.2
6	三氯甲烷	8.334	0.9991	3.6	98.6	0.05	6.0	3.0
7	1,1,1-三氯乙烷	8.662	0.9996	5.2	94.8	0.04	6.4	3.3
8	四氯化碳	9.018	0.9998	4.9	106.3	0.08	7.2	4.2
9	苯	9.546	0.9991	7.6	105.5	0.03	5.2	4.2
10	1,2-二氯乙烷	9.615	0.9992	5.6	96.8	0.06	6.4	6.3
11	三氯乙烯	11.215	0.9985	7.6	103.8	0.06	8.6	6.2
12	二氯一溴甲烷	12.541	0.9973	8.8	96.1	0.07	8.0	5.6
13	甲苯	14.468	0.9998	4.3	105.5	0.1	4.8	3.9
14	1,1,2-三氯乙烷	15.535	0.9989	5.3	103.8	0.07	4.8	4.2
15	四氯乙烯	15.794	0.9995	7.7	99.6	0.08	6.0	3.0
16	一氯二溴甲烷	16.448	0.9965	10.1	96.8	0.08	8.0	4.7
17	氯苯	17.911	0.9992	9.7	105.8	0.14	7.2	6.4
18	乙苯	18.255	0.9993	4.5	105.8	0.05	4.6	4.1
19	对二甲苯	18.565	0.9999	4.8	103.2	0.05	5.6	4.5
20	间二甲苯	18.565	0.9999	4.8	103.2	0.05	5.6	4.5
21	邻二甲苯	19.584	0.9999	6.3	103.2	0.06	6.4	6.3
22	苯乙烯	19.594	0.9989	7.3	103.5	0.07	5.0	6.9
23	溴仿	19.992	0.9965	9.0	97.8	0.08	8.6	8.7
24	1,4-二氯苯	24.270	0.9996	9.0	103.2	0.1	6.4	5.3
25	1,2-二氯苯	25.184	0.9991	7.5	101	0.08	9.6	7.5
26	1,3,5-三氯苯	27.530	0.9958	13.3	99.2	0.11	5.6	9.1
27	1,2,4-三氯苯	28.893	0.9964	12.8	99.4	0.07	7.2	8.8
28	六氯丁二烯	29.323	0.9999	10.1	100.1	0.03	16.0	13.0
29	1,2,3-三氯苯	29.921	0.9963	16.1	101.8	0.1	11.6	10.1

3.43 吹扫捕集-气相色谱/质谱联用同时测定饮用水源地水中痕量挥发性有机物

3.43.1 仪器

Agilent 6890N-5973inert 型气相色谱质谱联用仪；OI 4660型吹扫捕集装置；色谱柱：DB-624 毛细管柱（30 m × 0.32 mm × 1.8 μm）。

3.43.2 测定条件

3.43.2.1 色谱条件

进样口温度200 °C；分流进样，分流比20:1；升温程序：35 °C保持5.0 min，以6 °C/min升温至160 °C，保持6.0 min，以10 °C/min升温至210 °C，保持2.0 min。

3.43.2.2 质谱条件

离子源温度230 °C，四极杆温度150 °C，联接杆温度220 °C，扫描范围35 ~ 300 amu；采用SCAN定性定量。

3.43.2.3 吹扫条件

吹扫管5 ml，10#捕集阱（Tenax、硅胶和碳分子筛），吹扫流量45 ml/min，吹扫时间11 min，解析温度190 °C，传输线温度110 °C，解析时间4.0 min，烘焙温度210 °C，烘焙时间15 min。

3.43.3 结果与讨论

3.43.3.1 标准样品色谱图分离

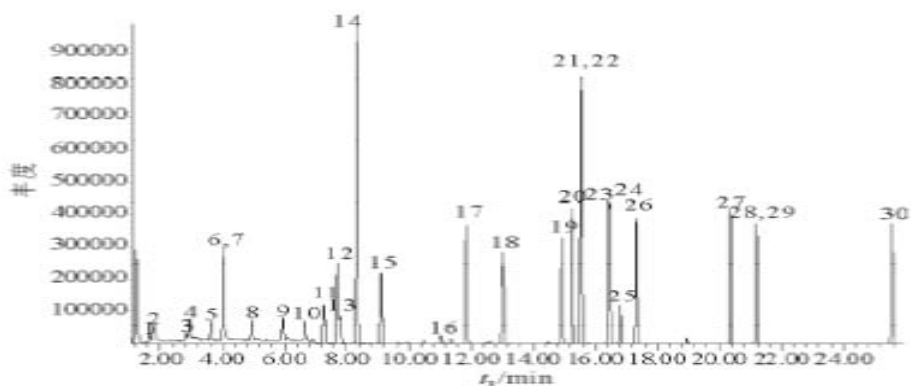


图 1 30种挥发性有机物总离子流图

3.43.3.2 标准曲线绘制

以甲醇为溶剂，配置5个点浓度（其中丙烯腈0.02~0.3 mg/L，乙醛0.06~0.9 mg/L，丙烯醛0.06~0.9 mg/L，环氧氯丙烷0.01~0.15 mg/L，其余化合物均为2.0~30 μg/L，内标浓度2.0 μg/L）。按照优化条件分析，得到每个化合物的平均响应因子（RF）的相对标准偏差（RSD）均小于20%，内标曲线可用。

3.43.3.3 方法精密度、检出限、加标回收率

取丙烯腈80 μg/L、乙醛160 μg/L、环氧氯丙烷40 μg/L、丙烯醛150 μg/L，其余组份均为8 μg/L的混标，重复6次测定，得到RSD在2.1%~9.2%之间。将标准系列中最低浓度点的混合标准溶液平行测定7次，计算每

种化合物标准偏差 (s) 按3s 计算方法检出限。各目标化合物的方法检出限为0.20~20.0 μg/L, 见表1。对实际地表水样品进行6次加标回收率测定, 各化合物回收率在75.6%~111.0%。

表1 27种挥发物有机物的分析

化合物	保留 时间 t _R /min	定量离子 (m/z)	RSD/%		检出限 (μg/L)	加标浓度1		加标浓度2		加标浓度3	
			平均响应 因子	测定 6次		ρ B/ (μg/L)	回收率 R/%	ρ B/ (μg/L)	回收率 R/%	ρ B/ (μg/L)	回收率 R/%
三氯甲烷	6.63	83	6.2	7.3	0.3	2.0	103	8.0	101.0	24	97.9
四氯化碳	7.26	117	3.7	5.4	0.4	2.0	94.8	8.0	108.0	24	99.4
三溴甲烷	16.81	173	11.5	3.2	0.6	2.0	92.6	8.0	108.0	24	101.0
二氯甲烷	3.61	84	6.5	5.1	0.6	2.0	99.7	8.0	87.2	24	95.6
1,2-二氯乙烷	7.77	62	6.5	2.1	0.5	2.0	95.5	8.0	86.1	24	90.4
环氧氯丙烷	11.03	57	7.4	9.2	3.0	10	87.9	40	97.3	120	93.0
氯乙烯	1.63	62	5.4	8.5	0.6	2.0	84.8	8.0	87.9	24	81.6
1,1-二氯乙烯	2.94	61	6.1	3.5	0.7	2.0	93.4	8.0	89.7	24	90.9
顺1,2-二氯乙烯	5.94	96	10.5	6.6	0.7	2.0	97.3	8.0	111.0	24	95.5
反1,2-二氯乙烯	4.02	61	5.2	6.1	0.7	2.0	92.8	8.0	96.7	24	99.7
三氯乙烯	9.09	130	3.9	8.3	0.5	2.0	88.6	8.0	82.7	24	90.1
四氯乙烯	13.02	166	3.9	4.6	0.2	2.0	86.9	8.0	86.1	24	86.1
氯丁二烯	4.94	53	7.0	3.8	0.7	2.0	94.8	8.0	91.2	24	93.5
六氯丁二烯	25.56	225	5.6	3.2	0.3	2.0	90.9	8.0	94.7	24	94.7
苯乙烯	16.47	104	19.3	8.9	0.4	2.0	95.4	8.0	88.1	24	91.3
乙醛	1.76	44	5.8	6.8	20.0	80	86.5	160	97.1	960	92.6
丙烯醛	2.85	56	10.7	6.5	20.0	40	99.6	80	105.0	240	94.3
丙烯腈	4.00	53	7.7	6.8	5.0	20	101.0	80	99.7	240	96.3
苯	7.69	78	3.8	5.3	0.2	2.0	92.1	8.0	93.4	24	95.4
甲苯	11.86	91	10.3	3.2	0.3	2.0	83.8	8.0	75.6	24	90.6
乙苯	15.26	91	16.7	7.5	0.2	2.0	94.3	8.0	81.9	24	88.5
邻二甲苯	16.43	91	17.9	7.1	0.4	2.0	95.6	8.0	89.0	24	93.5
间、对二甲苯	15.55	91	14.2	4.9	0.2	2.0	79.6	8.0	86.4	24	88.4
异丙苯	17.33	105	17.6	8.2	0.4	2.0	83.7	8.0	91.3	24	88.8
氯苯	14.93	112	7.6	4.9	0.3	2.0	96.3	8.0	90.5	24	93.5
1,2-二氯苯	21.19	146	9.8	4.2	0.4	2.0	88.7	8.0	93.5	24	90.5
1,4-二氯苯	20.35	146	13.1	5.9	0.4	2.0	93.3	8.0	93.9	24	91.8

3.44 吹扫捕集和GC-MS 测定水中26种挥发性有机物

3.44.1 仪器

Agilent 7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪；TEKMAR Stratum Purge&Trap 配AQUATEK 70 自动进样器；色谱柱：DB-5MS 毛细管柱（60 m × 0.25 mm × 0.25 μm）。

3.44.2 测定条件

3.44.2.1 色谱条件

进样口温度250℃，分流比10：1，载气（99.999%高纯氦气）流速0.9 mL/min；程序升温，起始温度45℃保持7 min，以5℃/min 升温至160℃后保持5 min，以50℃/min升温至220℃保持8 min。

3.44.2.2 质谱条件

EI 源，电子能量70 eV，质量范围20~550 u，质谱检测器采用离子扫描方式，扫描速度2.91 s/次，离子源温度230℃，四极杆温度150℃；采用SIM方式定量。

3.44.2.3 吹扫条件

吹扫气为高纯氦气，流量40 mL/min，吹扫温度30℃，吹扫时间11 min，脱附温度190℃，脱附时间2 min，烘烤温度220℃，烘烤时间10 min；吹扫管5 mL。

3.44.3 结果与讨论

3.44.3.1 标准样品色谱图分离

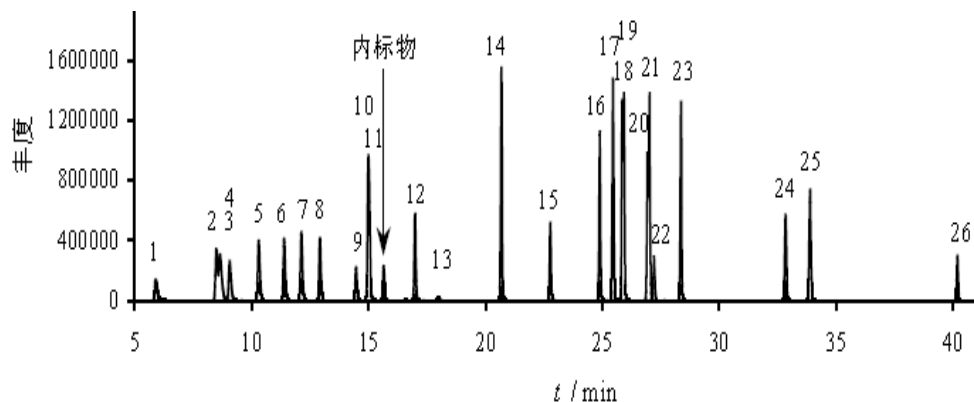


图1 26种挥发性有机物和内标物总离子流图

3.44.3.2 校准曲线与检出限

配制0.0、2.0、5.0、10.0、20.0、40.0、50.0 μg/L 标准液，用全扫描方式确定各组分特征离子与辅助离子，采用选择离子色谱图对组分进行定量分析。各VOCs 组分在2.0~50.0 μg/L质量浓度范围内线性关系良好，相关系数均在0.99 以上。取7 个0.3 μg/L 的标准样品进行平行测定，计算每种化合物的相对标准偏差（RSD），方法的最低检出限（MDL），见表1。

3.44.3.3 方法的精密度和回收率

在空白纯净水中加入挥发性有机物混合标储备液，配制成质量浓度为20.0 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液，再按照方法中的仪器条件分别测定6次，测定结果计算得出精密度，见表1。

在实际样品中加入20.0 $\mu\text{g/L}$ 的挥发性有机物标准溶液，分别对原样与加标样品按实验设定的条件分别分析6次，该方法的加标回收率在87.33%~116.68%之间。

表1 26种挥发性组分的保留时间、标准限值、检出限、精密度和加标回收率

化合物	保留时间 t/min	标准限值 w/(mg/L)	检出限 w/ ($\mu\text{g/L}$)	精密度 / %	加标回收率 / %	检索相似度 / %
氯乙烯	5.91	0.005	0.55	4.43	116.68	83
1,1-二氯乙烯	8.53	0.03	0.33	3.24	105.51	91
丙烯腈	8.71	0.1	0.28	3.49	100.28	91
二氯甲烷	9.10	0.02	0.25	3.45	97.37	83
反1,2-二氯乙烯	10.35	0.05	0.08	3.35	102.73	91
1,3-氯丁二烯	11.44	0.002	0.34	1.45	94.60	91
顺-1,2-二氯乙烯	12.18	0.05	0.29	2.11	97.20	91
三氯甲烷	12.97	0.06	0.16	1.77	95.44	91
1,2-二氯乙烷	14.52	0.03	0.26	1.71	87.33	91
苯	15.04	0.01	0.26	1.83	98.35	91
四氯化碳	15.10	0.002	0.23	3.58	98.73	93
三氯乙烯	17.04	0.07	0.29	3.20	95.88	96
环氧氯丙烷	18.06	0.02	0.91	4.02	90.38	92
甲苯	20.73	0.70	0.29	3.50	95.73	97
四氯乙烯	22.83	0.04	0.35	3.13	103.03	91
氯苯	24.93	0.30	0.29	2.19	97.05	97
乙苯	25.50	0.30	0.14	0.96	103.12	91
对二甲苯	25.89	0.50	0.39	1.59	92.29	97
间二甲苯	25.89	0.50	0.39	1.59	92.29	97
苯乙烯	26.98	0.02	0.19	3.29	94.69	95
邻二甲苯	27.05	0.50	0.19	2.04	95.60	97
三溴甲烷	27.24	0.10	0.15	1.47	92.03	99
异丙苯	28.40	0.25	0.27	2.60	94.51	94
1,4-二氯苯	32.87	0.30	0.40	4.18	100.39	97
1,2-二氯苯	33.91	1.00	0.30	4.65	98.49	97
六氯丁二烯	40.19	0.0006	0.30	1.63	100.48	99

3.45 吹扫捕集-GC/MS联用同时测定水中53种挥发性有机物

3.45.1 仪器

Agilent 6890N-5973inert 型气相色谱质谱联用仪；OI公司Eclipse4660吹扫捕集样品浓缩仪(#10捕集管，吸附剂为Tenax / 硅胶 / 碳分子筛)；色谱柱：DB-VRX 石英毛细管柱(60 m × 0.25 mm × 1.4 μm)。

3.45.2 测定条件

3.45.2.1 色谱条件

分流/不分流进样口；分流衬管，无玻璃纤维；分流比50:1；进样口温度250℃；载气，氦气(≥99.999%)；柱温，40℃保持12 min，5℃/min升至60℃，保持1 min，再以10℃/min升至210℃，保持5 min。

3.45.2.2 质谱条件

传输线温度，280℃；离子源温度，230℃；四级杆温度，150℃；溶剂延时，0 min。采用Scan定性，SIM定量。

3.45.2.3 吹扫条件

样品温度，40℃；吹扫时间，11 min；吹扫流速40 mL/min；捕集阱温度：吹扫阶段20℃；解析预热阶段180℃，解析阶段200℃，烘焙阶段220℃；解析流速：40 mL/min；解析时间，1.5 min；烘焙时间，20 min；六口阀温度，150℃；传输管线温度，150℃；5 mL吹扫管。

3.45.3 结果与讨论

3.45.3.1 标准样品分离效果

53种挥发性有机物出峰次序见表1，使用DB-VRX柱除对二甲苯与间二甲苯、1,1,2,2-四氯乙烯与邻二甲苯为共流出物外，其余均可得到完全分离。

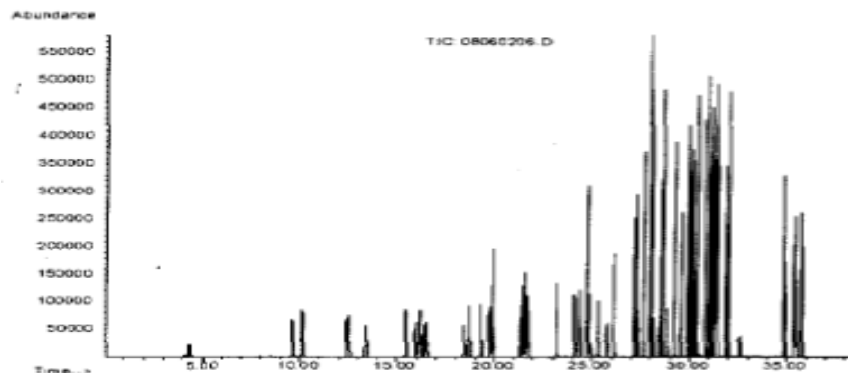


图1 53种挥发性有机物GC / MS总离子流图

3.45.3.2 标准曲线绘制和方法检出限

配成浓度分别为0.20、1.00、10.00、20.00、50.00、100.00、200.00 μg/L的混合标准水溶液。按实验参数分析，得到的工作曲线线性良好，均在0.9990以上，见表1。将浓度为0.20 μg/L混合标准水溶液平行测定6次，计算每种化合物的相对标准偏差s(μg/L)，则方法检出限为MDL(μg/L)=3S，结果表明各目标化合物的方法检出限为0.04~0.20 μg/L(见表1)，

3.45.3.3 精密度实验

取100 $\mu\text{g/L}$ 混标水溶液重复6次吹扫捕集-GC/MS测定，所得结果计算RSD，以此评价精密度，结果表明，各目标化合物测定的RSD为3.9%~9.3%，均在10%范围内。

表1 吹扫捕集-气质联用分析53种挥发性有机物的分析性能

序号	化合物	保留时间 /min	定量离子 /(m/z)	特征离子 /(m/z)	相关系数	响应因子	RSD / %	检出限 /($\mu\text{g/L}$)
1	1,1-二氯乙烯	9.650	61	96,98	0.9992	683	6.4	0.13
2	二氯甲烷	10.137	49	84,86	0.9998	610	5.9	0.09
3	反1,2-二氯乙烯	12.503	61	96,98	0.9998	588	6.1	0.06
4	1,1-二氯乙烷	13.410	63	65,83	0.9999	715	6.4	0.06
5	顺1,2-二氯乙烯	15.478	61	96,98	0.9998	570	6.2	0.08
6	溴氯甲烷	15.995	49	130,128	0.9999	3233	6.8	0.11
7	氯仿	16.226	83	85,47	0.9999	746	6.5	0.12
8	2,2-二氯丙烷	16.476	77	41,97	0.9997	603	5.2	0.09
9	1,2-二氯乙烷	18.459	62	64,49	0.9998	452	5.9	0.11
10	1,1,1-三氯乙烷	18.739	97	99,61	0.9996	725	6.4	0.08
11	1,1-二氯丙烯	19.335	75	39,110	0.9996	497	6.4	0.07
12	四氯化碳	19.779	117	119,121	0.9997	646	4.1	0.10
13	苯	19.919	78	77,51	0.9997	1440	5.5	0.06
14	二溴甲烷	21.349	174	93,95	0.9996	182	6.2	0.13
15	1,2-二氯丙烷	21.476	63	62,41	0.9998	353	6.1	0.11
16	三氯乙烯	21.592	95	130,132	0.9993	391	6.4	0.05
17	一溴二氯甲烷	21.689	83	85,47	0.9997	530	7.1	0.08
18	顺1,3-二氯丙烯	23.210	75	39,77	0.9995	488	5.9	0.05
19	反1,3-二氯丙烯	24.135	75	39,77	0.9994	371	5.1	0.06
20	1,1,2-三氯乙烷	24.409	97	83,61	0.9997	238	6.5	0.09
21	甲苯	24.786	91	92,65	0.9996	1450	7.7	0.08
22	1,3-二氯丙烷	24.883	76	41,78	0.9996	422	5.8	0.09
23	二溴一氯甲烷	25.346	129	127,131	0.9993	323	6.1	0.17
24	1,2-二溴乙烷	25.796	107	109	0.9997	234	6.6	0.17
25	四氯乙烯	26.130	166	164,131	0.9998	385	8.3	0.08
26	1,1,1,2-四氯乙烷	27.195	131	133,117	0.9995	439	6.6	0.09
27	氯苯	27.317	112	77,114	0.9996	963	6.9	0.06
28	乙苯	27.676	91	106,51	0.9995	1710	7.0	0.05
29	对二甲苯	28.010	91	106,105	0.9996	1350	6.9	0.05
30	间二甲苯	28.144	173	171,175	0.9992	196	6.3	0.17

31	苯乙烯	28.533	104	103, 78	0.9992	786	7.2	0.11
32	1, 1, 2, 2-四氯乙烷	28.649	83	85, 95	0.9997	298	5.4	0.16
33	邻二甲苯	28.649	91	106, 105	/	/	/	/
34	1, 2, 3-三氯丙烷	28.868	75	110, 61	0.9998	221	5.8	0.16
35	异丙苯	29.239	105	120, 77	0.9996	1730	7.3	0.06
36	溴苯	29.604	77	156, 158	0.9993	481	7.0	0.08
37	正丙苯	29.927	91	120, 65	0.9996	2160	5.4	0.04
38	2-氯甲苯	30.066	91	126, 89	0.9997	1390	5.3	0.08
39	4-氯甲苯	30.188	91	126, 89	0.9996	1190	7.9	0.05
40	1, 3, 5-三甲苯	30.377	105	120, 91	0.9990	1530	6.0	0.12
41	叔丁苯	30.803	119	91, 134	0.9993	1370	7.8	0.11
42	1, 2, 4-三甲苯	30.973	105	120, 119	0.9990	1620	6.6	0.10
43	仲丁苯	31.137	105	134, 91	0.9994	1810	7.5	0.15
44	1, 3-二氯苯	31.241	146	148, 111	0.9991	959	6.5	0.08
45	1, 4-二氯苯	31.344	146	148, 111	0.9992	936	6.7	0.09
46	2-甲基异丙苯	31.411	119	134, 91	0.9992	1600	7.2	0.18
47	1, 2-二氯苯	31.879	146	148, 111	0.9995	918	8.8	0.09
48	正丁苯	32.019	91	92, 134	0.9995	1460	7.5	0.12
49	1, 2-二溴-3-氯丙烷	32.591	75	157, 155	0.9998	56.3	7.9	0.20
50	1, 2, 4-三氯苯	34.897	180	182, 145	0.9996	691	5.8	0.20
51	萘	35.384	128	102, 127	0.9991	1150	6.5	0.18
52	六氯丁二烯	35.481	225	227, 223	0.9990	216	6.4	0.19
53	1, 2, 3-三氯苯	35.779	180	182, 145	0.9992	590	6.2	0.19

3.46 吹扫捕集-气相色谱质谱联用测定水中挥发性有机物

3.46.1 仪器

Agilent 6890N-5975 型气相色谱质谱联用仪；0.1 Eclipse4660/4522吹扫捕集样品浓缩仪；色谱柱：DB-624 石英毛细管柱(60 m × 0.25 mm × 1.4 μm)。

3.46.2 测定条件

3.46.2.1 色谱条件

柱流量：1.0 mL/min，载气：氦气。起始柱温35 °C，保持5 min，以6 °C/min 升温到160 °C，保持6 min，再以20 °C/min 升温到210 °C，保持2 min。

3.46.2.2 质谱条件

质量扫描范围：35~300 amu；离子源：EI源，离子源温度：200 °C；传输线温度280°C；离子化能量：70 eV。

3.46.2.3 吹扫条件

捕集阱：Trap-10；吹扫气：高纯氮气；吹脱时间：11 min，解析温度：180 °C，解析时间：4 min，焙烤温度：210 °C，焙烤时间：8 min。采用5 mL吹扫管。

3.46.3 结果与讨论

3.46.3.1 标准曲线绘制

配置质量浓度为0.0、10.0、20.0、50.0、100.0、200.0 μg/L等6个标准溶液，其中内标物的质量浓度恒为5 μg/L，按照样品分析条件，将组分的响应与内标物响应之比作为纵坐标，将组分的质量浓度与内标物质量浓度之比作为横坐标绘制校准曲线，见表1。

3.46.3.2 方法检出限、精确度

超纯水中加入标准中间液和内标及标记物，使其质量浓度为5 μg/L。进样量5 mL时，重复测定该样品6次，计算方法检出限和精密度，结果见表1。样品加标浓度5 μg/L，进样量5 mL，回收率测定结果见表1。

表1 标准曲线及方法的检出限、精密度

序号	化合物	保留时间 /min	水样 /(μg/L)	加标样 /(μg/L)	回收率 /%	工作曲线 相关系数	5 μg/L加标测定 平均值 (n=6)	标准偏差 SD	检出限 /(μg/L)
1	1,1-二氯乙烯	9.95	0.0	54.5	109	0.9966	5.44	0.25	0.79
2	二氯甲烷	11.45	0.0	47.0	94	0.9939	2.04	0.26	0.81
3	反-1,2-二氯乙烯	12.28	0.0	52.9	106	0.9989	3.80	0.43	1.34
4	1,1-二氯乙烷	13.53	0.0	43.2	86	0.9945	3.80	0.34	1.08
5	顺-1,2-二氯乙烯	15.23	0.0	53.4	107	0.9996	2.99	0.10	0.32
6	2,2-二氯丙烷	15.24	0.0	49.1	98	0.9967	3.91	0.35	1.10
7	一氯一溴甲烷	15.92	0.0	49.5	99	0.9957	2.20	0.29	0.92
8	氯仿	16.15	53.8	103.5	99	0.9984	3.57	0.22	0.71
9	1,1,1-三氯乙烷	16.73	0.0	50.7	101	0.9992	2.73	0.12	0.36

10	1,1-二氯丙烯	17.21	0.0	54.0	108	0.9987	5.66	0.14	0.45
11	四氯化碳	17.23	73.9	119.3	91	0.9995	3.95	0.19	0.61
12	苯	17.82	58.4	111.3	106	0.9999	3.80	0.10	0.32
13	1,2-二氯乙烷	17.85	0.0	48.3	97	0.9986	5.03	0.56	1.75
14	三氯乙烯	19.74	45.2	89.0	87	0.9986	8.33	0.10	0.33
15	1,2-二氯丙烷	20.41	0.0	47.7	95	0.9998	4.22	0.19	0.58
16	二溴甲烷	20.77	0.0	46.0	92	0.9999	4.22	0.29	0.92
17	二氯一溴甲烷	21.25	0.0	49.6	99	0.9989	6.78	0.16	0.51
18	顺-1,3-二氯丙烯	22.63	0.0	44.3	89	0.9985	7.95	0.12	0.38
19	甲苯	23.73	48.7	101.0	104	0.9960	5.07	0.31	0.96
20	反-1,3-二氯丙烯	24.38	0.0	48.4	97	0.9994	3.63	0.11	0.33
21	1,1,2-三氯乙烷	24.99	0.0	46.6	93	0.9978	4.02	0.31	0.96
22	1,3-二氯丙烷	25.54	0.0	47.2	94	0.9979	4.42	0.31	0.97
23	四氯乙烯	25.52	50.6	94.5	88	0.9991	6.32	0.12	0.39
24	一氯二溴甲烷	26.30	0.0	49.3	99	0.9978	4.13	0.20	0.63
25	二溴乙烷	26.71	0.0	46.6	93	0.9992	3.94	0.22	0.68
26	氯苯	28.36	0.0	48.3	97	0.9997	3.24	0.04	0.13
27	1,1,1,2-四氯乙烷	28.63	0.0	49.4	99	0.9994	3.34	0.07	0.22
28	乙苯	28.74	45.2	95.6	101	0.9983	3.27	0.12	0.38
29	对二甲苯	29.13	34.9	79.5	89	0.9991	3.38	0.17	0.53
30	间二甲苯	29.13	34.9	79.5	89	0.9991	3.38	0.17	0.53
31	邻二甲苯	30.52	42.7	91.1	97	0.9992	2.69	0.05	0.15
32	苯乙烯	30.55	0.1	48.8	97	0.9994	2.28	0.04	0.14
33	三溴甲烷	31.19	0.0	47.8	96	0.9995	4.96	0.11	0.36
34	异丙苯	31.81	0.0	50.8	102	0.9988	3.01	0.12	0.37
35	1,1,2,2-四氯乙烷	32.82	0.0	62.7	125	0.9995	6.26	0.15	0.48
36	溴苯	32.88	0.0	51.4	103	0.9998	6.46	0.13	0.42
37	1,2,3-三氯丙烷	32.99	0.0	52.9	106	0.9962	2.66	0.32	0.99
38	正丙苯	33.27	0.0	53.3	107	0.9992	4.24	0.19	0.59
39	2-氯甲苯	33.58	0.0	53.0	106	0.9995	4.30	0.16	0.50
40	1,3,5-三甲苯	33.91	0.0	53.6	107	0.9995	3.73	0.13	0.41
41	4-氯甲苯	33.96	0.0	52.2	104	0.9994	2.76	0.13	0.40
42	叔丁基苯	35.09	0.0	56.1	112	0.9993	4.37	0.17	0.55
43	1,2,4-三甲苯	35.26	0.0	52.8	106	0.9995	3.36	0.13	0.40
44	异丁基苯	35.89	0.0	54.2	108	0.9992	3.96	0.18	0.55
45	1,3-二氯苯	36.27	0.0	50.6	101	0.9999	5.64	0.15	0.46
46	对甲基异丙苯	36.42	0.0	52.3	105	0.9996	5.04	0.20	0.63

47	1,4-二氯苯	36.60	0.0	50.3	101	0.9999	5.50	0.15	0.47
48	正丁苯	38.01	0.0	50.8	102	0.9990	4.47	0.22	0.69
49	1,2-二氯苯	38.05	0.0	50.8	102	0.9998	4.67	0.15	0.46
50	1,2-二溴-3-氯丙烷	41.59	0.0	53.7	107	0.9963	4.28	0.29	0.90
51	1,2,4-三氯苯	44.93	0.0	48.7	97	0.9994	8.20	0.16	0.51
52	六氯丁二烯	45.51	0.0	49.4	99	0.9988	8.19	0.24	0.76
53	萘	45.68	0.0	52.2	104	0.9956	3.10	0.25	0.79
54	1,2,3-三氯苯	46.46	0.0	50.0	100	0.9996	6.78	0.18	0.58

3.47 固相萃取/气相色谱-质谱法同时测定24种水质非常规指标

3.47.1 仪器

Agilent 6890N-5973inert 型气相色谱质谱联用仪；色谱柱：J&W DB - 5ms (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)。

3.47.2 测定条件

3.47.2.1 色谱条件

柱温60 °C保持1 min，后以10 °C/min升温到280 °C，保持10 min；进样口温度250 °C；不分流进样；氦气 1 ml/min；

3.47.2.2 质谱条件

接口温度280 °C；离子源与四级杆温度分别为230 °C和150 °C；选择离子(SIM)监测，定性、定量。

3.47.2.3 样品处理

SPE柱制备：于预先填有少量脱脂棉的玻璃柱中加入1g XAD - 2填料，加3 ml丙酮，用滴管轻轻搅动赶走气泡，上层加约0.5 cm高的海砂；活化：依次用10 ml 乙酸乙酯、5 ml 丙酮和10 ml纯水淋洗；提取：取1 L水，加0.1 ml内标混和使用液，混匀，用6 mol/L 盐酸调pH值小于3，以约15 ml/min 的流量通过固相萃取柱，待快流干时用50 ml纯水清洗容器一并加入SPE柱，并弃去，之后抽真空0.2 min。加2 ml乙酸乙酯洗涤容器并加入到SPE柱中，以约1 ml/min 的流量洗脱，待快流干时再加入8 ml乙酸乙酯继续洗脱，收集全部洗脱液。于洗脱液中加入约2 g 无水硫酸钠，混匀，静置10 min，离心，上清液用氮气于室温水浴吹到1 ml待上机测定。

3.47.3 结果与讨论

3.47.3.1 内标与内标分组

本文采用d4 - 1, 2 - 二氯苯、d10 - 毒死蜱、d10 - 萘和d12 - 屈四种同位素标记物作为内标，根据三种浓度下(表1所示标准使用液分别取0.5、0.1、0.05 ml)的加标绝对回收的变化分类，最终确定表1所示的4组内标定量法。

3.47.3.2 方法学参数

以取样1 L 计算，方法检出限见表1，各组分的检出限都低于限量值。六氯丁二烯的方法回收率虽然只有50 %左右，但是不同加标浓度下具有较好的重现性，所以计算时可以考虑用回收率来校正。其它组分的回收率都能满足方法学要求，不需要校正。灭草松和五氯酚的峰形存在拖尾，所以检测限相对较高，不同浓度下的多次测定的相对标准偏差在7.6% ~21%之间。

表1 方法学参数

名称 ^a	特征离子 ^b	混标浓度 (μg/ml)	平均回收率 (%, n= 6)	相对标准偏差 (%, n= 6)	检出限 (μg/L)	线性范围 (μg/ml)	相关系数 r
d4-1, 2-二氯苯	150、152	1.00	/	/	/	/	/
1, 4 - 二氯苯	146、148	1.00	92.5	4.3	0.005	0.01~1.00	0.999
1, 2 - 二氯苯	146、148	1.00	104	4.5	0.005	0.01~1.00	0.999

1, 3, 5 - 三氯苯	180、182	0.50	97.2	5.1	0.005	0.01~0.50	0.999
1, 2, 4 - 三氯苯	180、182	1.00	114	5.7	0.005	0.01~1.00	0.999
1, 2, 3 - 三氯苯	180、182	0.50	114	4.9	0.005	0.01~0.50	0.999
六氯丁二烯	225、227	1.00	55.5	6.4	0.01	0.02~1.00	0.999
敌敌畏	109、185	2.00	110	9.7	0.01	0.02~2.00	0.999
乐果	87、125	4.00	105	10.8	0.04	0.1~4.0	0.996
d10 - 萘	164、162	1.00	/	/	/	/	/
2, 4, 6 - 三氯酚	196、198	1.00	110	11.7	0.02	0.04~1.00	0.998
α - 666	219、217	2.00	96.0	8.7	0.02	0.04~2.00	0.999
六氯苯	284、286	1.00	85.5	7.6	0.005	0.01~1.00	0.999
呋喃丹	164、149	2.00	97.4	9.4	0.02	0.04~2.00	0.999
β - 666	219、217	2.00	90.0	8.8	0.02	0.04~2.00	0.999
γ - 666 (林丹)	219、217	2.00	92.0	9.4	0.02	0.04~2.00	0.999
δ - 666	219、217	2.00	103	9.0	0.02	0.04~2.00	0.999
莠去津	200、215	2.00	87.4	8.4	0.02	0.04~2.00	0.999
七氯	272、274、337	2.00	87.2	10.6	0.02	0.04~2.00	0.999
灭草松	198、119	20.0	93.4	18.9	0.5	1.00~20.0	0.995
pp - DDE	246、248、318	2.00	95.1	8.27	0.005	0.01~2.00	0.999
pp - DDD	235、237、165	2.00	93.4	9.25	0.005	0.01~2.00	0.999
溴氰菊酯- 1	181、253、251	2.50	89.3	8.20	0.02	0.04~2.50	0.999
溴氰菊酯- 2	181、253、251	2.50	94.5	7.46	0.02	0.04~2.50	0.999
d10 - 毒死蜱	324	1.00	/	/	/	/	/
五氯酚	266、268	10.0	106	11.79	0.1	0.2~10.0	0.992
百菌清	266、264	1.00	91.3	9.98	0.02	0.04~1.00	0.996
甲基对硫磷	109、263、125	2.00	93.0	9.38	0.02	0.04~2.00	0.995
马拉硫磷	173、125、127	2.00	103	8.49	0.02	0.04~2.00	0.996
毒死蜱	314、199、316	2.00	98.0	8.98	0.02	0.04~2.00	0.997
对硫磷	291、109	4.00	93.1	8.09	0.04	0.08~4.00	0.994
op - DDT	235、237、165	2.00	112	8.07	0.005	0.01~2.00	0.994
pp - DDT	235、237、165	2.00	93.9	8.02	0.01	0.02~2.00	0.999
d12 - 屈	240	1.00	/	/	/	/	/
邻苯二甲酸二异辛酯	149、167、279	5.00	122	12.20	0.02	0.04~5.00	0.997
苯并芘	252、250、253、126	0.50	114	8.56	0.005	0.01~0.50	0.994

3.48 地表水中半挥发性有机物的固相萃取GC-MS方法研究

3.48.1 仪器

Agilent 7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪；色谱柱：DB - 5ms (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)。

3.48.2 测定条件

3.48.2.1 色谱条件

进样口温度300 °C，不分流进样；载气：He 0.9 ml/min；柱温：45 °C保持1 min，以10 °C/min升到130 °C保持3 min，以12 °C/min升到180 °C，以10 °C/min升到240 °C，以20 °C/min升到325 °C保持2 min。

3.48.2.2 质谱条件

选择离子检测；溶剂延迟 4.3 min；离子源温度230 °C；扫描起始时间4.3min，扫描离子64, 66, 71, 93, 99, 112；扫描起始时间11.3 min，扫描离子54, 77, 82, 111, 123, 157, 162, 164, 180, 182；扫描起始时间18 min，扫描离子50, 75, 168, 172, 196, 198, 214, 216；扫描起始时间23.5 min，扫描离子75, 89, 165, 188, 202, 210, 264, 266, 284, 286, 330, 332, 173, 200, 215；扫描起始时间28.5 min，扫描离子92, 149, 167, 184, 244, 252, 181, 251, 253。

3.48.2.3 样品处理

固相萃取：采用EPA8270专用盘（填料：聚苯乙烯-二乙烯基苯树脂基质），分别用二氯甲烷、丙酮、甲醇、水活化萃取膜，水样上样量为1L，在中性条件即pH6-7下，用二氯甲烷淋洗2次，丙酮淋洗1次，用无水硫酸钠除去水分后氮吹浓缩至0.8ml左右，加入内标，用二氯甲烷定容至1ml，进仪器分析。

3.48.3 结果与讨论

3.48.3.1 标准样品分离效果

27种SVOC的选择离子色谱图见图1。绝大多数化合物都能得到很好的分离。只有在20min左右2,4,6-三氯苯酚和菲-d10（内标）、27min左右阿特拉津和五氯酚不能完全分离，但它们的定量离子不同因而不会影响定量结果。

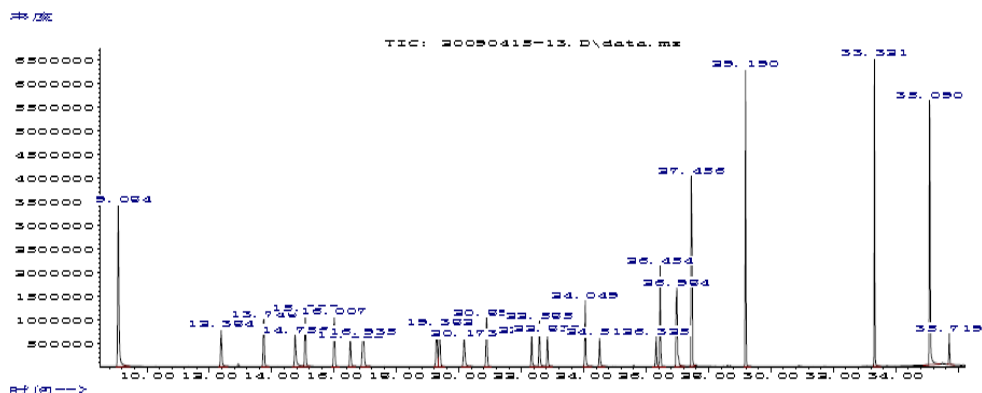


图1 选择离子模式下SVOC的谱图

3.48.3.2 校正因子、精密度及检出限

对5个工作曲线浓度进行分析，得出相应的校正因子、校正因子精密度、仪器精密度（6次平行结果）。按照HJ168-2009中有关规定计算方法最低检出限，结果见表1。其中23种物质校正因子的RSD在30%以下，有4种物质校正因子的RSD超过了30%，分别介于30.6-32.2%之间。实际水样中27种SVOC的方法检出限可以达到0.02-0.17 $\mu\text{g/L}$ 。

表1 SVOC标准样品的校正因子、精密度和最低检出限

序号	化合物	保留时间 (min)	定量 离子	校正因子	校正因子 RSD%	RSD %	方法最低检 出限(ug/L)
1	苯胺	9.08	93	0.6069	4.16	2.08	0.06
2	硝基苯	12.39	77	0.3933	10.4	0.28	0.06
3	1,2,3-三氯苯	13.75	180	0.5398	2.77	0.57	0.03
4	2,4-二氯苯酚	14.78	162	0.2631	20.8	0.50	0.05
5	1,2,4-三氯苯	15.08	180	0.5066	7.39	0.43	0.03
6	1,3,5-三氯苯	16.01	180	0.4984	2.47	0.42	0.02
7	m-硝基氯苯	16.53	111	0.2299	18.4	0.52	0.03
8	(p+o)-硝基氯苯	16.94	111	0.3418	14.0	0.21	0.03
9	1,2,3,4-四氯苯	19.29	216	0.5733	5.05	3.77	0.03
10	1,2,3,5-四氯苯	19.38	216	0.5733	5.05	3.36	0.02
11	2,4,6-三氯苯酚	20.19	196	0.2114	25.8	1.46	0.06
12	1,2,4,5-四氯苯	20.89	216	0.5303	2.83	0.44	0.02
13	o-二硝基苯	22.35	168	0.0625	21.3	1.03	0.07
14	p-二硝基苯	22.60	168	0.0937	32.2	0.73	0.05
15	m-二硝基苯	22.84	168	0.0951	31.1	0.58	0.03
16	2,4-二硝基甲苯	24.06	165	0.1343	29.9	1.58	0.05
17	2,4-二硝基氯苯	24.54	202	0.0571	32.0	1.60	0.04
18	2,4,6-三硝基甲苯	26.34	210	0.0539	28.5	2.68	0.02
19	六氯苯	26.46	284	0.4608	3.63	1.31	0.05
20	阿特拉津	26.99	215	0.1267	29.9	2.06	0.07
21	五氯酚	27.05	266	0.0516	17.1	5.19	0.04
22	邻苯二甲酸二丁酯	29.19	149	0.8296	24.4	1.56	0.06
23	联苯胺	30.87	184	0.4298	30.0	2.85	0.05
24	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	33.32	149	0.3134	30.6	3.09	0.17

25	苯并(a)芘	35.09	252	1.0445	20.2	2.22	0.07
26	溴氰菊酯	35.60	181	0.0450	5.44	2.77	0.16
27	菲-d10 (内标)	20.13	188	/	/	/	/

3.48.3.3 回收率试验

选用最佳膜萃取条件对6个空白水样和6个实际水样进行加标回收率试验，水样量1000ml，水中加标浓度为除联苯胺为2.5 ug/L外，其它物质均为10ug/L，结果见表2。

表2 空白水样及实际水样回收率试验 (n=6)

化合物	空白水样回收率 (%)	实际水样回收率 (%)	回收率参考范围 (%)	化合物	空白水样回收率 (%)	实际水样回收率 (%)	回收率参考范围 (%)
苯胺	53.2±4.9	45.8-72.6	/	p-二硝基苯	87.0±5.3	74.8-102	/
硝基苯	80.8±6.5	60.2-75.9	35-180	m-二硝基苯	88.3±5.5	78.5-114	/
1,2,3-三氯苯	60.1±4.7	36.5-60.5	/	2,4-二硝基甲苯	83.5±5.9	73.9-107	39-139
2,4-二氯苯酚	55.0±9.3	48.5-63.0	39-135	2,4-二硝基氯苯	89.1±6.7	73-103.9	/
1,2,4-三氯苯	63.8±5.2	45.7-65.0	44-142	2,4,6-三硝基甲苯	86.6±6.0	63.1-100	/
1,3,5-三氯苯	64.6±5.7	42.1-67.3	/	六氯苯	66.1±4.5	59.8-83.0	D-152
m-硝基氯苯	79.2±6.8	51.2-78.1	/	阿特拉津	74.5±5.3	71.6-98.7	/
(p+o)-硝基氯苯	81.3±7.0	58.5-94.0	/	五氯酚	40.5±6.5	17.5-35.3	14-176
1,2,3,4-四氯苯	51.7±6.7	42.0-66.0	/	邻苯二甲酸二丁酯	65.2±6.8	82.8-111	1-118
1,2,3,5-四氯苯	62.1±5.3	42.9-66.8	/	联苯胺	14.5±4.0	4.0-14.8	/
2,4,6-三氯苯酚	54.6±6.0	26.7-66.0	37-144	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	80.2±3.5	73.3-123	8-158
1,2,4,5-四氯苯	63.4±5.2	47.3-68.4	/	o-二硝基苯	85.5±5.7	69.2-92.9	/
苯并(a)芘	70.0±4.1	57.9-106	17-163				
溴氰菊酯	87.7±6.2	71.4-140	/				

3.49 GC-MS法测定水源水中的半挥发性有机物

3.49.1 仪器

Agilent 6890N-5973inert 型气相色谱质谱联用仪；色谱柱：DB - 5ms (60 m × 0.25 mm × 0.25 μm)。

3.49.2 测定条件

3.49.2.1 色谱条件

载气：高纯氦气；柱流速：1 mL/min；检测器：质谱检测器；进样口温度：250 °C；进样方式：无分流进样；进样量：1 μL。柱初温：45 °C (1 min)，以30 °C/min升至130 °C (3 min)，以12 °C/min 升至180 °C，再以7 °C/min 升至240 °C，最后以12 °C/min 升至320 °C (15 min)。

3.49.2.2 质谱条件

质量范围：45~450u；电离方式：EI；电子能量：70eV；接口温度：280 °C；离子源温度：230 °C；四极杆温度150 °C；扫描方式：SIM；选择离子及保留时间如表1所示。

3.49.2.3 样品处理

活化：分别用乙酸乙酯和二氯甲烷各5 mL预洗C18小柱。用10 mL甲醇分两次活化小柱，再用10 mL纯水分两次活化小柱，在活化过程中，不要让萃取柱变干，柱床上方始终保持至少1mL溶液。富集：取水样1L，调节pH<2，加入7 mL甲醇溶液，混匀。使水样以20 mL/min的速度流过萃取小柱，不要让小柱流干。上样结束继续抽吸10 min。洗脱：分别用乙酸乙酯和二氯甲烷各5 mL清洗样品瓶内部，并缓慢流过小柱，在用3 mL二氯甲烷和乙酸乙酯混合液(体积比1:1)洗提萃取柱，用无水硫酸钠脱水后，在40 °C水浴中氮吹浓缩至1 mL，加入内标，待分析。

3.49.3 结果与讨论

3.49.3.1 色谱图分离效果

采用SIM扫描方式，36个组分分离效果较好见图1，只有对硝基甲苯和敌敌畏两个组分没有完全分开。

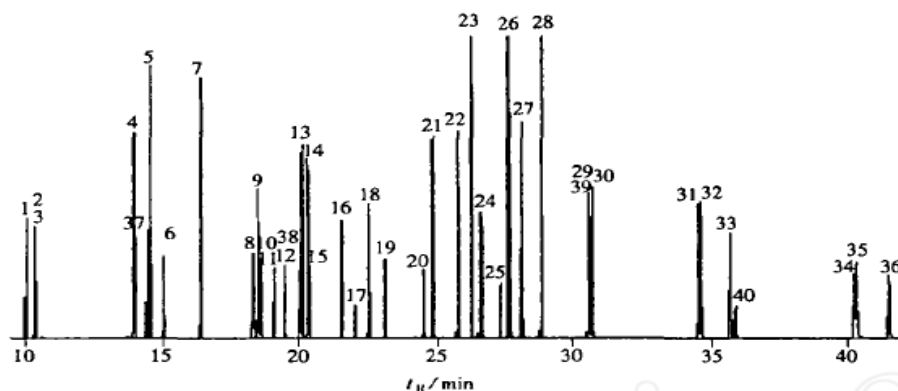


图1 36种半挥发性有机物的SIM总离子流图

3.49.3.2 标准曲线绘制

本研究采用的是内标法定量，内标化合物为10-氘代萘、12-氘代蒽、12-氘代菲。样品的校正曲线采用5点法，其质量浓度范围为1~12 mg/L，进样量1 μL，即绝对进样量1~12 ng。相关系数范围0.994~0.999。

3.49.3.3 加标回收率、仪器检出限和方法检出限

加人质量浓度为5 μg/L SVOC混标, 加surrogate 茛-d12, 加人质量浓度为2.5 μg/L, 按照方法进行分析测定, 回收率范围均在51%~118%之间, 相对标准偏差在1.90%~9.79%之间, 详见表1所示。取样量为1 L条件下, 方法检出限为0.02~0.32 μg/L, 仪器检出限为0.40~27.3 pg。

表1 方法测定结果

序号	组分	定量离子	保留时间 t/min	回收率 R/%	RSD(n=6) s, /%	方法检出限 ρ / (μg/L)	仪器检出限 m/pg
1	对硝基甲苯	91、137、65	10.07	99.33	6.44	0.19	8.40
2	敌敌畏	109、185、79	10.16	117.89	3.66	0.03	-
3	对硝基氯苯	75、111、157	10.41	84.54	9.25	0.07	2.80
4	茛烯	152	14.46	55.13	5.06	0.08	0.60
5	茛	153、154、152	14.57	51.61	8.36	0.15	1.10
6	2,4-二硝基甲苯	165、89、63	15.04	62.57	5.68	0.32	3.30
7	茛	166、165	16.41	74.18	6.59	0.04	3.00
8	α-六六六	181、183、219	18.30	74.28	4.69	0.09	2.50
9	六氯苯	284、286、282	18.47	58.22	9.79	0.04	0.70
10	内吸磷	88、60、170	18.53	67.15	2.93	0.10	27.3
11	δ-六六六	181、219、183	19.09	75.14	2.74	0.04	1.70
12	β-六六六	181、219、183	19.47	75.63	3.85	0.05	2.20
13	葱	178	20.10	72.18	6.57	0.03	0.80
14	菲	178	20.30	67.35	1.90	0.02	1.10
15	γ-六六六	181、183、219	20.37	78.28	2.98	0.03	3.30
16	甲基对硫磷	263、109、125	21.54	78.17	2.90	0.07	2.30
17	七氯	272、273、100	22.02	60.08	8.47	0.03	2.50
18	马拉硫磷	173、125、127	22.54	80.93	1.98	0.11	7.00
19	对硫磷	291、109、97	23.13	74.63	4.75	0.12	1.80
20	环氧七氯	353、355、351	24.50	77.73	9.16	0.16	1.60
21	荧葱	202	24.85	80.81	8.07	0.16	0.60
22	茛	202	25.75	80.18	7.66	0.12	0.70
23	4,5'-DDE	246、318、316	26.24	79.53	7.99	0.13	0.40
24	狄氏剂	79、81、263	26.61	81.87	8.17	0.18	2.60

25	异狄氏剂	263、81、281	27.31	86.75	7.98	0.20	3.30
26	4,4'-DDD	235、237、165	27.58	81.58	6.23	0.18	0.70
27	异狄氏剂醛	345、67、347	28.07	81.91	5.57	0.18	1.70
28	4,6'-DDT	235、237、165	28.79	80.76	6.12	0.17	1.90
29	苯并(a)蒽	228	30.55	83.39	5.64	0.02	0.60
30	蒽	228	30.69	85.79	4.96	0.03	2.10
31	苯并(b)荧蒽	252	34.56	82.62	5.49	0.08	1.50
32	苯并(k)荧蒽	252	34.66	83.12	5.37	0.09	3.70
33	苯并(a)芘	252	35.72	78.56	5.88	0.04	4.30
34	茚并(1,2,3-cd)芘	276	40.23	82.89	5.19	0.07	2.10
35	二苯并(a,h)蒽	278	40.33	82.98	6.34	0.09	3.10
36	苯并(ghi)芘	276	41.47	83.13	4.89	0.04	3.50
37	蒽-d10	164、162、160	14.46	-	-	-	-
38	蒽-d10	188	20.01	-	-	-	-
39	蒽-d10	240	30.59	-	-	-	-
40	芘-d12	264	35.92	76.50	3.45		

3.50 气相色谱-质谱联用快速测定饮用水源水中半挥发性有机物

3.50.1 仪器

Agilent 6890N-5973inert 型气相色谱质谱联用仪；色谱柱：HP-5MS 石英毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.32 μm)。

3.50.2 测定条件

3.50.2.1 色谱条件

进样口温度：270℃；不分流进样；升温程序：初始温度40℃，以15℃/min 升至250℃并保持3 min，再以10℃/min 升至280℃并保持6 min；载气：高纯氮气，恒定流速为1.0 mL/min。

3.50.2.2 质谱条件

接口温度：280℃；EI 离子源；电子能量：70 eV；离子源温度：230℃；四极杆温度：150℃；质量扫描范围：50 ~ 450 amu；溶剂延迟：6.5 min。定性选用Scan；定量选用SIM。

3.50.2.3 样品处理

在250 mL 水中加NaOH(调节至pH > 11)，用15 mL 苯分3次提取，每次振摇时间分别为5、10、15 min，静置10 min，合并萃取物，此为碱中性组分。再取250 mL水加硫酸(调节至pH < 2)，用15 mL 苯分3次提取，方法同上，此为酸性组分。合并碱中性组分和酸性组分中全部有机溶剂，并加入少量无水硫酸钠，放置25 min 干燥，过滤并氮吹至约1 mL。

3.50.3 结果与讨论

3.50.3.1 标准样品分离效果

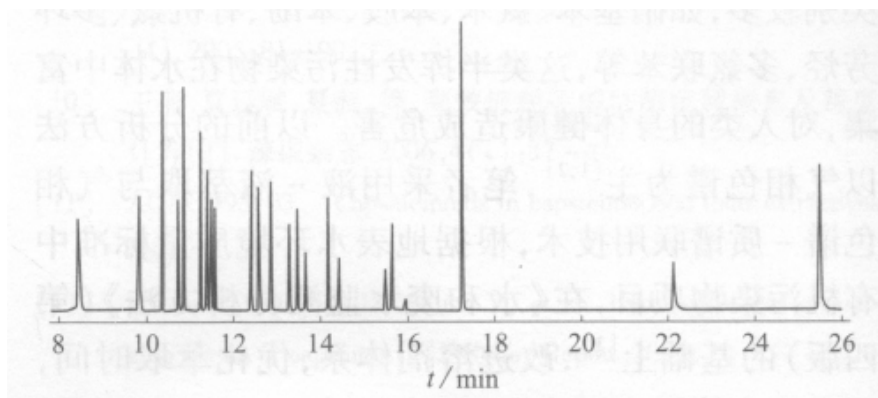


图1 SVOC 选择离子色谱图

3.50.3.2 标准曲线绘制及响应因子RSD

标准系列的浓度为0、0.5、1.0、2.5、5.0、10 mg /L，内标浓度为1.0 mg /L。各半挥发性有机物的选择离子检测质量数(m/z)、平均响应因子、响应因子的标准偏差见表1。

3.50.3.3 加标回收率及检出限

用苯对5 个水样进行液-液萃取，并将10 μL 浓度为500 $\mu\text{g/mL}$ 标准混合溶液加到250 mL水样中，进行加标回收试验，测定结果(n = 7) 如表1所示。

表1 各半挥发性有机物的SIM质量数(m/z)、平均响应因子、响应因子的标准偏差、回收率及检出限

序号	化合物	保留时间 /min	目标离子 (m/z)	平均 RF	RF的RSD /%	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 /%	RSD /%
1	苯胺	8.424	93, 66	1.45	0.59	0.15	66.8	5.27
2	硝基苯	9.825	77, 123, 51	1.08	10.9	0.12	111	3.72
3	1, 3, 5-三氯苯	10.347	180	1.16	9.29	0.08	75.2	1.53
4	2, 4-二氯苯酚	10.728	162	0.61	14.8	0.12	43.6	2.57
5	1, 2, 4-三氯苯	10.850	180, 145, 184	1.10	6.77	0.08	78.8	1.58
6	1, 2, 3-三氯苯	11.236	180, 145	1.05	7.21	0.08	82.4	1.63
7	对硝基氯苯	11.377	111, 157, 75	0.57	16.5	0.15	106	1.53
8	间硝基氯苯	11.485	111, 157, 75	0.43	12.4	0.15	106	1.76
9	邻硝基氯苯	11.565	111, 157, 75	0.40	10.0	0.15	109	1.73
10	1, 2, 4, 5-四氯苯 1, 2, 3, 5-四氯苯	12.388	216	1.05	0.74	0.08	115	1.76
11	2, 4, 6-三氯苯酚	12.580	196, 198	0.20	16.6	0.12	45.6	3.53
12	1, 2, 3, 4-四氯苯	12.853	216	0.87	12.4	0.08	85.2	1.55
13	对二硝基苯	13.267	168, 75, 50	0.14	5.40	0.20	113	2.02
14	间二硝基苯	13.450	168, 75, 50	0.20	9.93	0.15	111	2.62
15	邻二硝基苯	13.643	168, 75, 50	0.16	6.64	0.20	114	2.53
16	2, 4-二硝基甲苯	14.165	165, 89	0.32	15.2	0.12	126	5.30
17	2, 4-二硝基氯苯	14.405	202, 75, 110	0.22	18.4	0.20	117	4.26
18	2, 4, 6-三硝基甲苯	15.482	210, 89	0.15	10.4	0.20	117	4.36
19	六氯苯	15.651	284	0.53	9.86	0.15	114	1.26
20	五氯苯酚	15.952	266, 268, 165	0.08	11.8	0.50	32.5	6.55
21	邻苯二甲酸二丁酯	17.250	149	2.51	8.83	0.08	142	3.85
22	邻苯二甲酸(2-乙基己基)酯	22.131	149, 167	0.99	14.5	0.20	156	4.02
23	苯并[a] 芘	25.465	252	0.59	15.8	0.02	111	1.23

3.51 气相色谱质谱法测定饮用水源中60种半挥发性有机物

3.51.1 仪器

Agilent 6890N-5973inert 型气相色谱质谱联用仪；色谱柱：DB-5MS 石英毛细管柱(60 m × 0.25 mm × 0.5 μm)。

3.51.2 测定条件

3.51.2.1 色谱条件

载气为氦气，流量为1.0 mL/min；不分流进样，进样量为1 μL；进样口温度为280 °C；柱温，初温为90 °C，3 min后以3.5 °C/min升温至180 °C，保持5 min，再以8 °C/min升温至250 °C，保持8 min，最后以10 °C/min升温至315 °C，保持18 min。

3.51.2.2 质谱条件

离子化方式(EI)；离子化能量为70 eV；离子化电流为300 μA；离子源温度300 °C；电子倍增电压为1706 V。

3.51.2.3 样品处理

用二氯甲烷液液萃取法对样品进行前处理。将1 L自然沉清的水样移入2 L分液漏斗中，加入30 g NaCl，轻轻振摇至NaCl完全溶解。再加入60 mL二氯甲烷，液液萃取10 min，然后静置10 min，转移有机相；调节水样至pH>11，重复上述萃取过程；调节水样至pH=7，第三次重复上述萃取过程；调节水样至pH<2，最后一次重复上述萃取过程，合并萃取有机相；用适量(大于3 g)的无水硫酸钠干燥柱干燥有机萃取相。35~40 °C水浴中旋转蒸发浓缩有机相，当样品浓缩至8~10 mL时，将蒸发瓶从水浴中取出，室温下继续旋转蒸发，直至样品体积为2~3 mL。转移浓缩液至氮吹浓缩管，氮吹浓缩至0.5 mL左右，加入正己烷6~8 mL，再氮吹浓缩至0.5 mL左右，重复3次，最后用正己烷定容至1 mL，GC-MS测定。

3.51.3 结果与讨论

3.51.3.1 标准样品分离效果

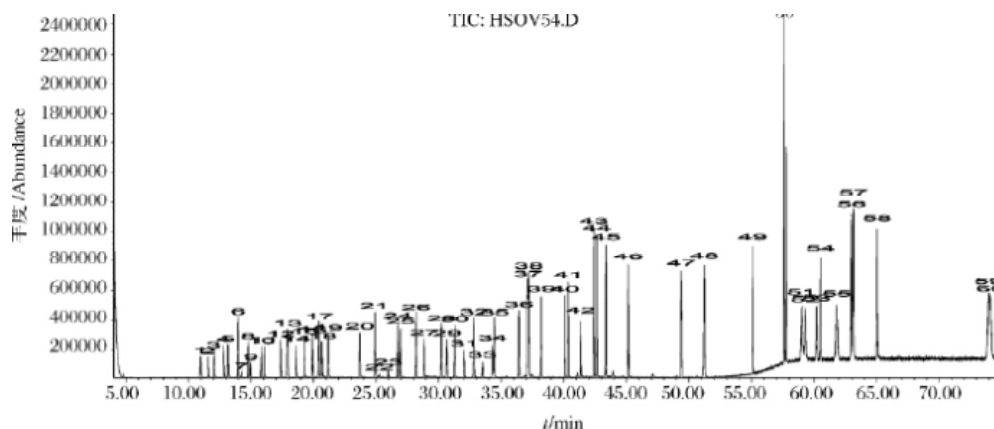


图1 60种SVOCs总离子流图

3.51.3.2 标准曲线绘制、检出限、回收率

用外标法对60种SVOCs进行定量分析。配制浓度分别为0.05、0.10、0.20、0.50、1.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准样品各1 mL，根据检测的峰面积，绘制浓度—峰面积校准曲线。结果表明，目标化合物在0.05~1.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度范围内有较好的线性关系，曲线拟合度 $R^2 > 0.99$ 。不断降低标准浓度进行测定，以信噪比 $S/N=3$ 计，即目标物峰面积（或峰高）达到噪音能产生的3倍峰面积（或峰高）时目标物的进样量即为检出限，见表1。在空白水样中加入SVOCs标准物使其浓度为0.10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，按本文实验方法进行加标回收试验，结果见表1。

表1 保留时间，检出限和样品加标回收率

序号	有机物名称	保留时间 (t/min)	加标量 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	测定浓度 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	R S D (%, n=5)	回收率 (%)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)
1	N-亚硝基二甲胺	10.97	0.10	0.090, 0.098, 0.092, 0.090, 0.088	4.2	92	0.020
2	苯酚	11.60	0.10	0.088, 0.090, 0.092, 0.096, 0.090	3.3	91	0.005
3	双(2-乙己基)醚	12.05	0.10	0.096, 0.098, 0.090, 0.096, 0.092	3.5	93	0.0057
4	2-氯苯酚	12.84	0.10	0.092, 0.090, 0.098, 0.086, 0.090	4.8	91	0.0033
5	1,2-二氯苯	13.14	0.10	0.096, 0.096, 0.092, 0.096, 0.092	2.3	91	0.010
6	1,3-二氯苯	13.98	0.10	0.094, 0.098, 0.088, 0.096, 0.094	4.0	90	0.010
7	1,4-二氯苯	14.26	0.10	0.096, 0.098, 0.092, 0.092, 0.088	4.2	90	0.009
8	2-甲基苯酚	14.78	0.10	0.090, 0.088, 0.086, 0.096, 0.086	4.6	89	0.010
9	双(2-氯异丙基)醚	14.97	0.10	0.090, 0.088, 0.092, 0.088, 0.090	1.9	90	0.0057
10	4-甲基苯酚	15.82	0.10	0.088, 0.090, 0.090, 0.088, 0.086	1.9	88	0.010
11	N-亚硝基二正丙苯	16.07	0.10	0.092, 0.090, 0.092, 0.092, 0.090	1.2	91	0.010
12	六氯乙烷	17.39	0.10	0.088, 0.092, 0.092, 0.090, 0.088	2.2	90	0.0016
13	硝基苯	17.95	0.10	0.090, 0.098, 0.094, 0.096, 0.094	3.1	94	0.0019
14	异氟尔酮	18.61	0.10	0.096, 0.094, 0.092, 0.096, 0.090	2.8	94	0.0022
15	2-硝基苯酚	19.30	0.10	0.090, 0.088, 0.090, 0.090, 0.092	1.6	90	0.0036
16	2,4-二甲基苯酚	19.91	0.10	0.096, 0.098, 0.092, 0.096, 0.088	4.3	94	0.0027
17	双(2-氯乙氧基)甲烷	20.45	0.10	0.092, 0.094, 0.090, 0.096, 0.090	2.8	92	0.0053
18	2,4-二氯苯酚	20.67	0.10	0.092, 0.092, 0.092, 0.094, 0.090	4.5	92	0.0027
19	1,2,4-三氯苯	21.17	0.10	0.096, 0.098, 0.090, 0.096, 0.092	3.5	94	0.001
20	萘	23.71	0.10	0.090, 0.088, 0.092, 0.090, 0.088	1.9	90	0.0016
21	4-氯苯胺	24.93	0.10	0.096, 0.098, 0.094, 0.096, 0.090	3.2	95	0.002
22	六氯丁二烯	25.96	0.10	0.088, 0.086, 0.092, 0.086, 0.086	3.0	88	0.00009
23	4-氯-3-甲基苯酚	26.76	0.10	0.092, 0.094, 0.092, 0.090, 0.088	2.5	91	0.003
24	2-甲基萘	26.97	0.10	0.092, 0.088, 0.090, 0.090, 0.088	1.9	90	0.012
25	六氯环戊二烯	28.22	0.10	0.096, 0.098, 0.092, 0.096, 0.088	4.3	94	0.010
26	2,4,6-三氯苯酚	28.86	0.10	0.090, 0.092, 0.092, 0.092, 0.088	2.0	91	0.0027
27	2,4,5-三氯苯酚	30.24	0.10	0.096, 0.098, 0.090, 0.094, 0.090	3.8	94	0.010
28	2-氯萘	30.69	0.10	0.096, 0.098, 0.092, 0.096, 0.088	4.3	94	0.010

29	2-硝基苯胺	31.30	0.10	0.092, 0.090, 0.092, 0.094, 0.092	1.5	92	0.005
30	邻苯二甲酸二甲酯	32.07	0.10	0.096, 0.098, 0.092, 0.096, 0.088	4.3	94	0.0016
31	2,6-二硝基甲苯	32.83	0.10	0.094, 0.092, 0.094, 0.096, 0.090	2.4	93	0.0001
32	萘烯	33.53	0.10	0.096, 0.098, 0.092, 0.096, 0.088	4.3	94	0.0025
33	3-硝基苯胺	34.33	0.10	0.092, 0.094, 0.092, 0.098, 0.092	2.8	94	0.050
34	二氢萘	34.48	0.10	0.094, 0.096, 0.090, 0.092, 0.092	2.5	93	0.0025
35	4-硝基苯酚	36.43	0.10	0.090, 0.092, 0.090, 0.088, 0.092	1.9	90	0.0024
36	2,4-二硝基甲苯	37.14	0.10	0.094, 0.096, 0.094, 0.096, 0.094	1.2	95	0.0001
37	二苯并呋喃	37.20	0.10	0.096, 0.098, 0.092, 0.096, 0.088	4.3	94	0.0065
38	邻苯二甲酸二乙酯	38.21	0.10	0.096, 0.098, 0.092, 0.096, 0.094	2.4	95	0.0016
39	芴	40.11	0.10	0.096, 0.098, 0.092, 0.096, 0.088	4.3	94	0.00005
40	4-氯二苯基醚	40.38	0.10	0.094, 0.096, 0.092, 0.090, 0.088	3.4	92	0.0042
41	偶氮苯	41.36	0.10	0.096, 0.096, 0.092, 0.096, 0.092	2.3	94	0.012
42	4-溴二苯基醚	42.42	0.10	0.092, 0.098, 0.092, 0.096, 0.088	4.2	93	0.0019
43	六氯苯	42.65	0.10	0.096, 0.092, 0.096, 0.098, 0.092	2.8	95	0.0019
44	五氯苯酚	43.40	0.10	0.096, 0.098, 0.092, 0.096, 0.088	4.8	94	0.0036
45	菲	45.16	0.10	0.096, 0.098, 0.092, 0.094, 0.096	2.4	95	0.00004
46	蒽	49.40	0.10	0.096, 0.098, 0.092, 0.094, 0.096	2.4	95	0.00005
47	咪唑	51.24	0.10	0.096, 0.094, 0.092, 0.096, 0.092	2.1	94	0.0005
48	邻苯二甲酸二正丁酯	55.10	0.10	0.096, 0.098, 0.092, 0.094, 0.098	2.7	95	0.00025
49	荧蒽	57.60	0.10	0.096, 0.094, 0.092, 0.096, 0.090	2.8	94	0.00002
50	芘	57.76	0.10	0.096, 0.094, 0.096, 0.094, 0.094	1.1	95	0.00009
51	丁基苄基邻苯二甲酸酯	59.02	0.10	0.096, 0.098, 0.092, 0.096, 0.096	2.3	96	0.00025
52	苯并(a)蒽	59.32	0.10	0.096, 0.094, 0.092, 0.096, 0.090	2.8	94	0.00008
53	蒎	60.20	0.10	0.096, 0.098, 0.092, 0.096, 0.094	2.4	95	0.00005
54	双(2-乙己基)邻苯二甲酸酯	60.53	0.10	0.096, 0.098, 0.092, 0.096, 0.088	4.3	94	0.0004
55	邻苯二甲酸二正辛酯	61.83	0.10	0.096, 0.092, 0.094, 0.096, 0.098	2.4	95	0.00025
56	苯并(a)荧蒽	63.00	0.10	0.094, 0.096, 0.094, 0.098, 0.092	2.4	95	0.00008
57	苯并(k)荧蒽	63.17	0.10	0.096, 0.098, 0.092, 0.096, 0.094	2.4	95	0.00002
58	苯并(a)芘	65.06	0.10	0.098, 0.094, 0.092, 0.094, 0.098	2.8	95	1.2×10 ⁻⁶
59	茚并(1,2,3cd)芘	73.98	0.10	0.096, 0.098, 0.094, 0.096, 0.096	1.5	96	0.00005
60	二苯并(a,h)蒽	74.11	0.10	0.096, 0.098, 0.092, 0.094, 0.094	2.4	95	0.00005

3.52 液液萃取-气相色谱-质谱联用法测定饮用水中19种农药残留量

3.52.1 仪器

Agilent 7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪；色谱柱：HP - 5ms (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)。

3.52.2 测定条件

3.52.2.1 色谱条件

进样口温度280℃；载气为高纯氮，恒流控制，流量为1.2 mL/min，无分流进样，0.8 min 后开启分流阀，吹扫流量20 mL/min，溶剂延迟时间4.5 min，进样量1.0 μL；柱温程序：初始温度90℃，保持1 min，以15℃/min速率升至180℃，再以40℃/min速率升至260℃，保持15 min。

3.52.2.2 质谱条件

电子轰击离子源(EI)，质量扫描范围35~400 amu，电离能70 eV，离子源温度230℃，传输线温度260℃，四极杆温度150℃，采用选择离子扫描(SIM)模式。

3.52.2.3 样品处理

取水样250 mL于500 mL分液漏斗中，加入内标溶液菲d10，(使水样经萃取浓缩后内标物质量浓度为0.5 mg/L)，加二氯甲烷20 mL，振摇2 min，静置分层，放出下层萃取液于浓缩瓶中。按此法分别用二氯甲烷萃取两次(每次用量为10 mL)，合并萃取液于同一浓缩瓶中，旋转蒸发浓缩，于水浴20~25℃浓缩至0.8~1.0 mL。取下浓缩瓶，用少量二氯甲烷冲洗瓶壁，加二氯甲烷至1.0 mL，待测。

3.52.3 结果与讨论

3.52.3.1 标准样品色谱图分离

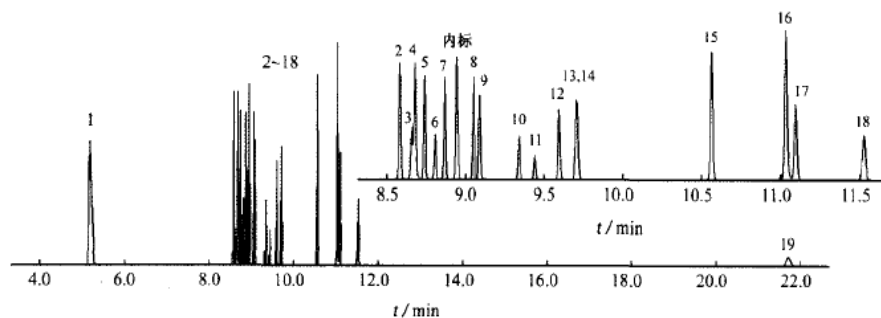


图1 19种农药混合标准的选择离子色谱图

出峰顺序：1. 敌敌畏；2. α-六六六；3. 六氯苯；4. 乐果；5. 秀去津；6. β-六六六；7. γ-六六六；8. δ-六六六；9. 百菌清；10. 甲基对硫磷；11. 七氯；12. 马拉硫磷；13. 毒死蝉；14. 对硫磷；15. P,P'-DDE；16. P,P'-DDD；17. O,P'-DDT；18. P,P'-DDT；19. 溴氰菊酯

3.52.3.2 线性范围、检出限和回收率

按仪器工作条件对各农药标准溶液系列进行测定，19种农药的线性范围及方法的检出限(3S/N)见表1。在不含农药的250 mL自来水中分别加入适量农药标准，按试验方法处理后进行测定，回收试验结果见表1。

表1 方法的线性范围及检出限、回收率 (n=6)

化合物	定量离子	定性离子	线性范围 (mg/L)	检出限 (mg/L)	加标量 μg	回收率%	RSD%
敌敌畏	109	186	0.5~3.0	0.008	125	97.8	7.2
α -六六六	181	219	0.1~1.0	0.002	25	100.0	0.25
六氯苯	284	284	0.05~0.5	0.005	12.5	81.1	7.4
乐果	125	87	0.3~2.0	0.002	75	98.7	3.8
秀去津	200	215	0.1~1.0	0.002	25	98.7	3.5
β -六六六	181	219	0.1~1.0	0.006	25	92.7	3.6
γ -六六六	181	219	0.1~1.0	0.002	25	92.4	1.9
δ -六六六	181	219	0.1~1.0	0.003	25	93.3	3.6
百菌清	266	266	0.05~0.5	0.002	12.5	101.0	3.7
甲基对硫磷	263	109	0.1~1.0	0.007	25	98.0	3.2
七氯	272	100	0.05~0.4	0.005	12.5	91.7	7.7
马拉硫磷	125	173	0.1~1.0	0.005	25	99.8	3.5
毒死蝉	197	97	0.1~1.0	0.005	25	94.2	2.5
对硫磷	291	97	0.1~1.0	0.005	25	98.4	5.2
P, P' -DDE	246	318	0.1~1.0	0.002	25	96.2	1.6
P, P' -DDD	235	165	0.1~1.0	0.002	25	97.1	2.4
O, P' -DDT	235	165	0.1~1.0	0.003	25	103.0	2.6
P, P' -DDT	235	165	0.1~1.0	0.007	25	97.6	4.2
溴氰菊酯	181	253, 209	1.0~4.0	0.1	250	90.2	3.2

3.53 饮水中57种农药的GC/MS 确证检验方法

3.53.1 仪器

Agilent 6890N-5973inert 型气相色谱质谱联用仪；色谱柱：DB-1701P (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)。

3.53.2 测定条件

3.53.2.1 色谱条件

柱温起始温度50 °C，保持2 min，以20 °C/min 升至150 °C，以3 °C/min 升至235 °C，以30 °C/min 升至280 °C，保持12 min；载气：He，流速1.2 ml/min；进样口温度280 °C，不分流进样。

3.53.2.2 质谱条件

质谱检测器接口温度280 °C；四极杆温度150 °C；离子源温度230 °C，70 eV。采用SCAN定性，SIM定量。

3.53.2.3 样品处理

准确量取200 ml水样于500 ml分液漏斗中，加氯化钠1 克，用10 ml、7ml、7 mL 二氯甲烷分三次萃取，并用二氯甲烷准确定容至20 ml比色管刻度，混匀(实验观察到，三次萃取使用二氯甲烷量为24 ml，但萃取分离后二氯甲烷量不足20 ml，估计部分二氯甲烷溶于水)。按上述色谱-质谱工作条件进样分析。

3.53.3 结果与讨论

3.53.3.1 标准样品分离效果

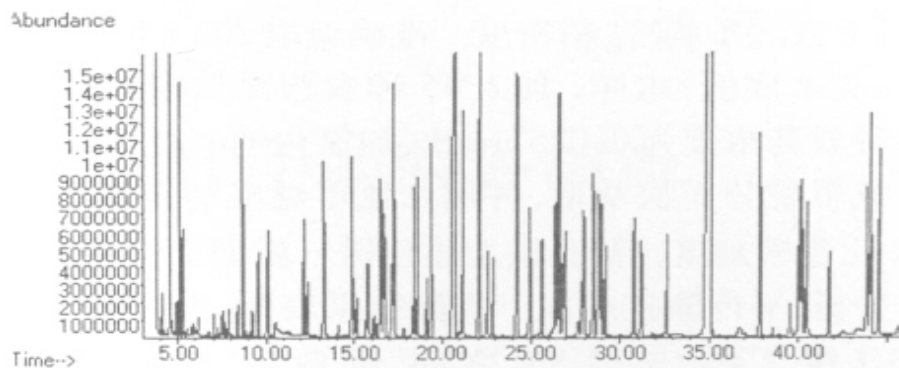


图1 57种农药的TIC 图

3.53.3.2 方法的灵敏度、准确度、精密度、检出限

采用SCAN 和SIM 模式进行检测，以3 倍噪声所对应的农药浓度(mg/L)计算检出限。因前处理时样品浓缩了10 倍，所以方法检出限比仪器检出限高10倍。结果SCAN 检测模式的检出限在0.3 μg/L ~ 4 μg/L之间，SIM检测模式的检出限在0.07 μg/L ~ 8 μg/L之间。其中灭多威、甲胺磷、扑派威、敌百虫、乙酰甲胺磷、氧化乐果、毒死蜱、乙嘧硫磷、久效磷等9 种农药估计因水解而未检出。在水样中加入57种农药混标，使每种农药浓度为0.025 mg/L，平行测定5 次。实验结果见表1。

表1 方法定性检测离子、加标回收率、检出限结果

农药名称	保留时间 (min)	定性离子	加标量/(mg/L)	测定均值/(mg/L)	RSD/%	回收率/%
敌敌畏	9.382	109、145、185、220	0.025	0.0242	14.49	103.31
克百威	9.874	149、164、165、221	0.125	0.130	3.57	104.03
速灭磷	12.909	127、164、192	0.025	0.028	9.27	112.19
六氯苯	16.242	282、284、286	0.025	0.024	4.41	95.82
灭虫威	17.002	109、153、168、225	0.050	0.0546	9.98	109.27
仲丁威	17.312	107、121、160	0.025	0.0223	8.83	89.05
残杀威	17.972	110、111、152	0.025	0.0229	7.98	91.72
甲拌磷	18.095	121、153、231、260	0.025	0.0257	10.73	102.85
α -林丹	18.92	183、219、221、254	0.025	0.0233	9.02	93.40
五氯硝基苯	19.095	237、249、265、295	0.025	0.0241	5.69	96.49
恶虫威	19.169	126、151、166、223	0.025	0.0234	7.98	93.53
猛杀威	19.392	135、136、152、207	0.025	0.0248	10.40	99.05
二嗪磷	20.161	137、179、304	0.025	0.0232	8.73	92.86
γ -林丹	21.15	183、219、221、254	0.025	0.0232	6.71	92.78
虫螨威	21.439	149、164、165、221	0.025	0.0231	6.47	92.45
抗蚜威	22.884	138、166、238	0.025	0.0251	3.99	100.25
乐果	23.674	125、143、157、229	0.075	0.081	7.79	108.03
艾氏剂	23.792	261、263、293、300	0.025	0.0234	7.15	93.64
虫螨磷	24.999	276、290、305	0.025	0.0234	6.15	93.73
β -林丹	25.752	109、181、183、219	0.025	0.0233	6.70	93.26
甲基对硫磷	26.425	200、233、246、263	0.025	0.024	3.87	95.95
δ -林丹	26.982	181、217、219、254	0.025	0.0238	4.56	95.25
倍硫磷	27.165	153、169、278	0.025	0.0252	9.98	100.84
马拉硫磷	27.396	125、158、173、256	0.025	0.0236	10.68	94.35
杀螟硫磷	27.601	109、125、260、277	0.025	0.0238	4.28	95.07
甲萘威	27.717	115、116、144、201	0.025	0.0254	5.02	101.51
七氯	28.046	217、237、253、353	0.025	0.0243	2.59	97.07
烯丙菊酯	28.622	107、123、136、168	0.025	0.0243	6.23	97.22
对硫磷	28.748	186、235、263、291	0.025	0.0243	9.37	97.06

啶硫磷	29.575	129、146、157、241	0.025	0.0237	4.62	94.77
P, P-DDE	30.77	176、246、248、318	0.025	0.0243	2.39	97.16
狄氏剂	31.443	263、277、380、345	0.025	0.0237	6.42	94.73
杀虫威	31.569	109、329、331、333	0.025	0.0228	14.44	91.40
杀扑磷	31.97	125、145、146、302	0.025	0.0234	4.73	93.78
O, P-DDT	33.302	165、199、235、237	0.025	0.0242	3.66	96.81
克线磷	33.393	154、217、288、303	0.025	0.0238	5.38	95.26
乙硫磷	35.548	153、231、233、384	0.05	0.0474	3.89	94.71
P, P' -DDT	36.073	165、199、235、237	0.025	0.0239	4.93	95.44
胺菊酯	37.97	164、135、232	0.025	0.0236	6.74	94.56
甲氰菊酯	38.04	265、181、349	0.025	0.0251	7.58	100.43
双氧威	38.174	116、186、255、301	0.025	0.0254	13.55	101.63
亚胺硫磷	38.868	160、161、192、317	0.025	0.0246	4.02	98.22
二氯苯醚菊酯	40.176	127、163、165、183	0.025	0.0232	6.80	92.96
氰戊菊酯	45.901	167、181、269、419	0.025	0.0232	7.09	92.95
α -氰戊菊酯	46.771	167、181、269、419	0.025	0.023	6.60	91.86

3.54 固相萃取-柱前衍生-气相色谱-质谱联用法测定水中2,4-滴和灭草松

3.54.1 仪器

Agilent 6890N-5973inert 型气相色谱质谱联用仪；色谱柱：HP-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)。

3.54.2 测定条件

3.54.2.1 色谱条件

柱温为程序升温，起始温度为150 °C，保持2 min，以10 °C/min速率升温至230 °C，进样口温度为250 °C，分流进样，分流比为10:1，载气为高纯氦气，流量为1.5 mL/min。

3.54.2.2 质谱条件

电离方式为电子轰击，电压70 eV，质谱全扫描范围为30~300 amu，传输线温度为280 °C，离子源温度为230 °C，四极杆温度为150 °C，选择离子检测(SIM) 模式。

3.54.2.3 样品处理

取Oasis HLB 小柱，分别用甲基叔丁基醚-甲醇(90+10) 溶液9 mL，甲醇3 mL 活化，用纯水3 mL 平衡。量取水样(pH<1) 200 mL，以1.5 mL/min速率过小柱，然后用氮气吹干小柱，用甲基叔丁基醚-甲醇(90+10) 溶液9 mL 分3 次淋洗小柱，收集并合并淋洗液，用氮气吹至干。

衍生化：用少量二氯甲烷溶解残留物并转入50 mL 比色管，加入碘甲烷-二氯甲烷溶液10 mL，四丁基硫酸氢铵-氢氧化钠溶液10 mL，超声反应50 min。加冰水控制反应温度在10~20 °C 之间。反应完成后，转移反应液至50 mL 分液漏斗，静置分层后收集有机相。水相再用二氯甲烷10 mL 萃取，合并有机相，用适量0.5 mol/L 磷酸溶液洗涤，然后用无水硫酸钠干燥，用氮气吹浓缩至干，用正己烷定容至1.0 mL，上机测定。

3.54.3 结果与讨论

3.54.3.1 标准样品分离谱图

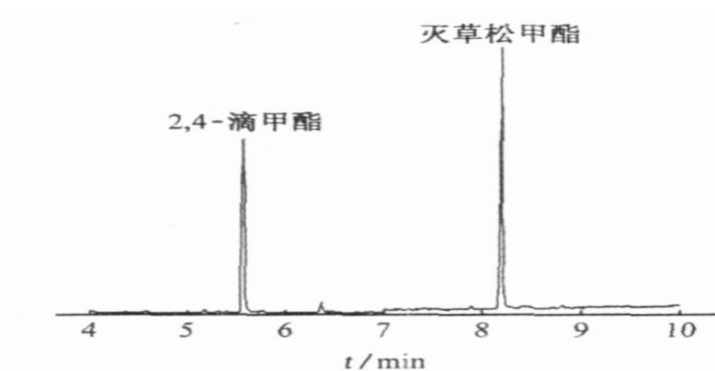


图1 2,4-滴和灭草松衍生后产物的SIM 色谱图

3.54.3.2 标准曲线与检出限

以峰面积为纵坐标，质量浓度为横坐标绘制工作曲线。在质量浓度为0.1~5.0 mg/L范围内，2,4-滴和灭草松的线性回归方程分别为 $y = 3.485x + 7.367$ 和 $y = 4.775x + 204.5$ ，相关系数分别为0.9991，0.9990。当用200 mL水样进行分析时，测得2,4-滴和灭草松的测定下限(10S/N)分别为0.02，0.10 $\mu\text{g/L}$ 。

3.54.3.3 精密度与回收率试验

取3份不含2,4-滴和灭草松的水样200 mL，分别加入不同量的标准工作溶液，按试验条件进行前处理和测定，平行测定6次得到其平均加标回收率及相对标准偏差(RSD)，结果见表1。

表1 方法的回收率及精密度测定结果(n=6)

化合物名称	定性离子	标准加入量/($\mu\text{g/L}$)	回收量/($\mu\text{g/L}$)	回收率/ %	RSD/ %
2, 4-滴	145, 161, 175, 199, 234	0.20	0.16	80.0	4.43
		2.00	1.67	83.5	4.77
		5.00	4.12	82.4	3.58
灭草松	105, 133, 175, 212, 254	0.20	0.17	85.0	3.92
		2.00	1.61	80.5	4.31
		5.00	4.07	81.4	4.76

3.55 水中酚类化合物的固相萃取-气质联用法测定

3.55.1 仪器

Agilent 6890N-5973inert 型气相色谱质谱联用仪；色谱柱：HP-5MS (30 m × 0.25 mm × 1.4 μm)。

3.55.2 测定条件

3.55.2.1 色谱条件

进样口温度250 °C，载气为氦气，流速1 mL/min，不分流进样；柱温箱起始温度50 °C，保持1 min，以10 °C/min升至250 °C。

3.55.2.2 质谱条件

采用EI离子源，温度230°C，电子轰击能量70 eV，Scan模式检测，扫描范围m/z 45~500，溶剂延迟5 min。

3.55.2.3 样品处理

取1 000mL水样，滴加HCl溶液调pH至2左右；依次用叔丁基醚、甲醇、超纯水活化Oasis HLB固相萃取柱，水样以5~10 mL/min经固相萃取柱富集，以5 mL叔丁基醚洗脱得萃取液，氮吹定容1 mL，待测。

3.55.3 结果与讨论

3.55.3.1 标准样品分离谱图

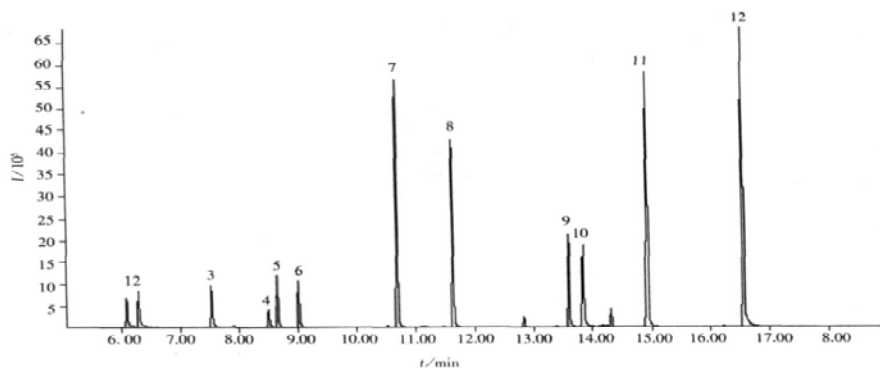


图1 12种酚类化合物的GCMS总离子流图

出峰顺序：1. 苯酚，2. 2-氯酚，3. 3-甲酚，4. 2-硝基酚，5. 2, 4-二甲酚，6. 2, 4-二氯酚，7. 4-氯-3-甲基酚，8. 2, 4, 6-三氯酚，9. 2, 4-二硝基酚，10. 4-硝基酚，11. 4, 6-二硝基邻甲酚，12. 五氯酚

3.55.3.2 标准曲线与方法检出限

配制12种酚的混合标准系列进行测试。以峰面积定量，得出工作曲线和相关系数。连续测量7次，以 $MDL=3.14 \times SD$ (SD为7次检测的标准偏差)计算方法检出限(见表1)。

3.55.3.3 方法回收率与稳定性

对实际水样采用标准加入法，固相萃取测定本方法的回收率和稳定性，连续测定7次，其结果见表1。

表1 酚类化合物标准曲线、方法检出限、加标回收率和精密度 (n=7)

化合物	定量离子	线性范围 (mg/L)	线性回归	相关系数 (r)	MDL (μ g/L)	水样 (μ g/L)	加入量 (μ g/L)	测得量 (μ g/L)	回收率 /%	RSD /%
苯酚	94	0.10~10	$Y= 7.44 \times 10^5 X - 7.41 \times 10^4$	0.999 2	0.10	0.11	1.00	0.95	84	5.3
2-氯酚	128	0.10~10	$Y= 7.45 \times 10^5 X - 1.12 \times 10^5$	0.999 8	0.10	0.00	1.00	1.19	119	3.8
3-甲酚	108	0.10~10	$Y= 5.77 \times 10^5 X - 1.45 \times 10^5$	0.998 8	0.08	0.00	1.00	1.16	116	1.5
2-硝基酚	139	0.30~30	$Y= 7.45 \times 10^5 X - 1.07 \times 10^5$	0.999 2	0.17	0.00	3.00	3.66	122	5.6
2, 4-二甲酚	107	0.10~10	$Y= 4.69 \times 10^5 X - 1.49 \times 10^5$	0.999 5	0.07	0.11	1.00	1.02	91	1.6
2, 4-二氯酚	162	0.10~10	$Y= 6.43 \times 10^5 X - 1.51 \times 10^5$	0.999 6	0.06	0.08	1.00	1.18	110	1.8
4-氯-3-甲基酚	142	0.50~50	$Y= 4.74 \times 10^5 X - 3.35 \times 10^5$	0.999 7	0.26	0.00	5.00	6.02	120	1.7
2, 4, 6-三氯酚	196	0.30~30	$Y= 5.22 \times 10^5 X - 4.43 \times 10^5$	0.999 0	0.15	0.00	3.00	3.22	107	2.1
2, 4-二硝基酚	154	1.0~100	$Y= 1.11 \times 10^5 X - 2.46 \times 10^6$	0.999 2	0.56	0.00	10.00	11.26	113	3.4
4-硝基酚	139	0.50~50	$Y= 2.78 \times 10^5 X - 3.95 \times 10^5$	0.999 5	0.42	0.00	5.00	4.68	94	8.2
4,6-二硝基邻甲酚	121	1.0~100	$Y= 2.11 \times 10^5 X - 3.75 \times 10^6$	0.997 1	0.69	0.00	10.00	11.20	112	8.1
五氯酚	266	0.50~50	$Y= 4.41 \times 10^5 X - 6.28 \times 10^5$	0.999 5	0.24	0.00	5.00	5.02	100	6.2

3.56 气相色谱-质谱联用法测定水中的环氧氯丙烷方法初探

3.56.1 仪器

Agilent 7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪；色谱柱：HP-5ms, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm。

3.56.2 测定条件

3.56.2.1 色谱条件

载气为高纯氦气(99.999%)；恒流模式，流速1.2 mL/min。进样口温度150 °C，无分流进样，0.8 min后开启分流阀，分流比20:1；进样量2.0 μL；柱温：初温30 °C，保持5 min，20 °C/min升至260 °C，保持3 min。

3.56.2.2 质谱条件

质谱检测器接口温度160 °C，四级杆温度150 °C，离子源(EI)：70 eV，温度230 °C；SIM 模式选择m/z = 57 作为定量离子，m/z =62 和m/z =49 作为辅助定性离子；溶剂延迟3.50 min。

3.56.2.3 样品处理

取200~400 mL 水样于500 mL 分液漏斗中，加入10 g 氯化钠，振摇使其完全溶解，加5 mL 二氯甲烷，振摇2 min，静置分层，放出有机层于浓缩管中，按此法分别用二氯甲烷3 mL、2 mL 依次萃取水样，合并萃取液于同一浓缩管中。将浓缩液放入KD 浓缩器中，于35~40 °C 水浴中浓缩至1.0 mL刻度，供气相色谱-质谱分析。

3.56.3 结果与讨论

3.56.3.1 标准样品色谱图

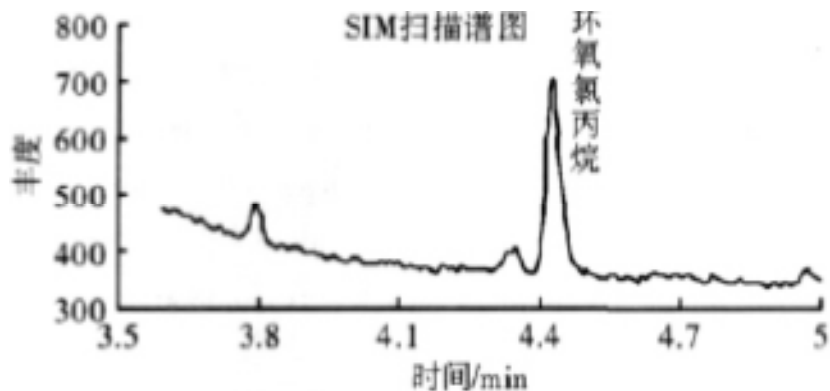


图1 环氧氯丙烷溶液(0.1 mg/L)SIM 模式扫描的谱图

3.56.3.2 标准曲线及检出限

将环氧氯丙烷标准溶液用二氯甲烷配制成浓度分别为0.05、0.10、0.50、1.00 和2.00 mg/L 的系列标准工作溶液，在上述仪器条件下分别进样，用特征离子m/z = 57 的峰面积y 对环氧氯丙烷浓度x 作标准曲线，回归方程为 $y = 5.535x - 1.728$ ，相关系数r 为0.999 6，线性关系良好。

在400 mL 空白实验用水中添加环氧氯丙烷标准溶液，按样品处理方法处理后进样测定，并不断减小添加量，直到谱图中环氧氯丙烷的出峰峰高为基线噪音的3倍(S/N=3)，对应的浓度为方法的最低检出浓度。实验测得本法的检出限为0.1 μg/L。

3.56.3.3 加标回收率与精密度

在200 mL 未检出环氧氯丙烷的实际水样中分别加入环氧氯丙烷0.05、0.20 和0.50 μg ，相当于质量浓度分别0.25、1.00 和2.50 $\mu\text{g/L}$ ，按样品预处理方法进行处理，每个浓度平行实验6次，进样测定，考察方法的平均加标回收率和相对标准偏差(RSD)，结果如表1所示。

表1 环氧氯丙烷加标回收测定结果与相对标准偏差(n=6)

化合物	加标浓度/ $(\mu\text{g/L})$	实测浓度/ $(\mu\text{g/L})$						平均回收率/%	RSD/%
环氧氯丙烷	0.25	0.21	0.23	0.23	0.21	0.20	0.22	86.7	5.59
	1.00	0.83	0.85	0.91	0.85	0.84	0.87	85.8	3.33
	2.50	2.23	2.05	2.14	2.22	1.98	2.31	86.2	5.71

3.57 水中痕量丙烯酰胺的气相色谱-质谱测定法

3.57.1 仪器

Agilent 6890N-5973inert 型气相色谱质谱联用仪；色谱柱：DB-5MS (30 m × 0.32 mm × 0.25 μm)。

3.57.2 测定条件

3.57.2.1 色谱条件

进样口温度为250 °C；进样方式不分流进样；色谱柱升温程序：初始温度65 °C，保持1 min，以15 °C/min升温至210 °C，保持2 min。

3.57.2.2 质谱条件

离子源温度为230 °C，四级杆温度为150 °C。选择离子：2, 3-DBP (m/z) 为152, 150, 108, 以m/z 定量。

3.57.2.3 样品处理

吸取100 ml水样置于250 ml碘量瓶中，加入6.0 ml硫酸溶液混匀，置于冰箱30 min。从冰箱中取出上述碘量瓶，然后加入15 g 溴化钾，溶解后加入10 ml溴酸钾溶液混匀，于冰箱中静置30 min，再从冰箱中取出试样，加入1.0 ml 硫代硫酸钠溶液，移入250 ml 分液漏斗中，分别用25 ml乙酸乙酯萃取两次，每次振摇2 min，合并萃取液至于100 ml 锥形瓶中，经无水硫酸钠脱水后，浓缩成1 ml溶液。

3.57.3 结果与讨论

3.57.3.1 标准样品色谱图

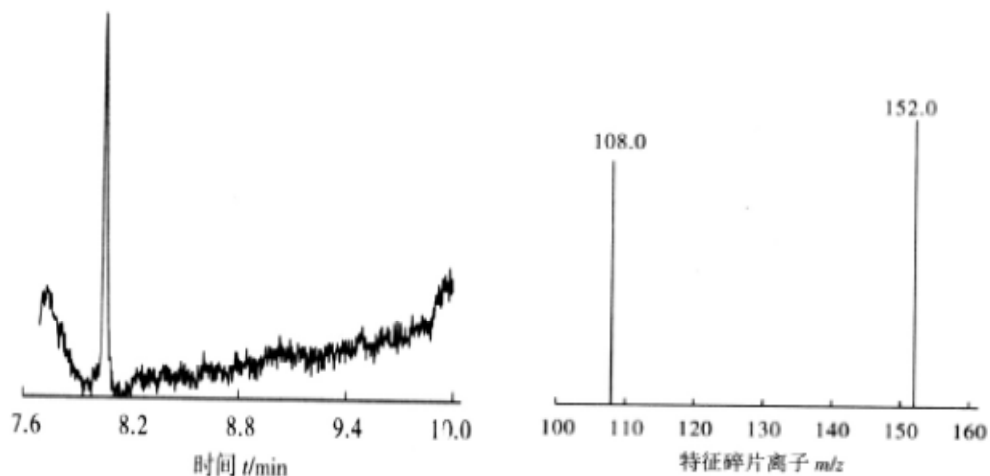


图1 2,3-DBP 的选择离子总离子流图 (保留时间为8.12 min)

3.57.3.2 线性方程与检出限

用乙酸乙酯稀释标准液成0、0.1、0.3、0.5、0.7、1.2、2.0 μg/ml 的标准系列溶液。所得2, 3-DBP的线性回归方程为 $y = 281.979x + 71366.794$ ，呈良好的线性关系， $r = 0.99952$ 。以3倍信噪比计算检出限，为0.03 μg/L，低于国标的检出限 (0.05 μg/L)。

3.57.3.3 加标回收率与精密度实验

取纯水、自来水、河水水样，每件水样分别加入低（0.5 μg/L）、中（2.5 μg/L）、高（10 μg/L）3个丙烯酰胺标准溶液，分别平行进样6次，结果见表1。

表1 水中痕量丙烯酰胺的气相色谱-质谱法测定的加标回收试验（n=6）

水样	低浓度加标			中浓度加标			高浓度加标		
	平均测定值 (μg/L)	平均回收率 (%)	RSD (%)	平均测定值 (μg/L)	平均回收率 (%)	RSD (%)	平均测定值 (μg/L)	平均回收率 (%)	RSD (%)
纯水	0.431±0.04	86.2	0.41	2.412±0.18	96.5	2.23	9.81±0.37	98.1	3.01
自来水	0.442±0.06	88.4	0.42	2.407±0.32	96.3	2.52	10.24±0.40	102.4	3.07
河水	0.429±0.07	86.0	0.45	2.507±0.25	100.2	2.32	9.84±0.25	98.4	2.95

3.58 气相色谱-质谱法测定饮用水中的卤乙酸

3.58.1 仪器

Agilent 6890N-5973inert 型气相色谱质谱联用仪；色谱柱：HP-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)。

3.58.2 测定条件

3.58.2.1 色谱条件

载气：高纯氦气，流速：1.0 mL/min；进样量：1.0 μL；进样方式：无分流进样；进样口温度：200 °C；升温程序：初始温度为35 °C，保持10 min，再以2 °C/min的速率升温至65 °C，保持5 min；后运行温度260 °C，3 min。

3.58.2.2 质谱条件

质谱检测器接口温度：280 °C；离子源：电子轰击离子源 (EI)；电子能量：70 eV；温度230 °C。检测模式：选择离子检测 (SIM)。定量离子：DCAA、TCAA为M/Z 59，1,2-二溴丙烷为M/Z 41。溶剂延迟7 min。

3.58.2.3 样品处理

取水样30 mL，加入1.5 mL硫酸，13.5 g 硫酸钠，3 mL甲基叔丁基醚 (MTBE)，振荡5 min，静置，加入3.0 mL 10%硫酸-甲醇溶液，在50 °C下水浴2 h；4°C下冷却10 min；加入7.0 mL硫酸钠 (150g/L)；取上层液体，加入1.0 mL饱和碳酸钠溶液，振荡5 min，放出气体；取1 mL分析。

3.58.3 结果与讨论

3.58.3.1 标准样品谱图

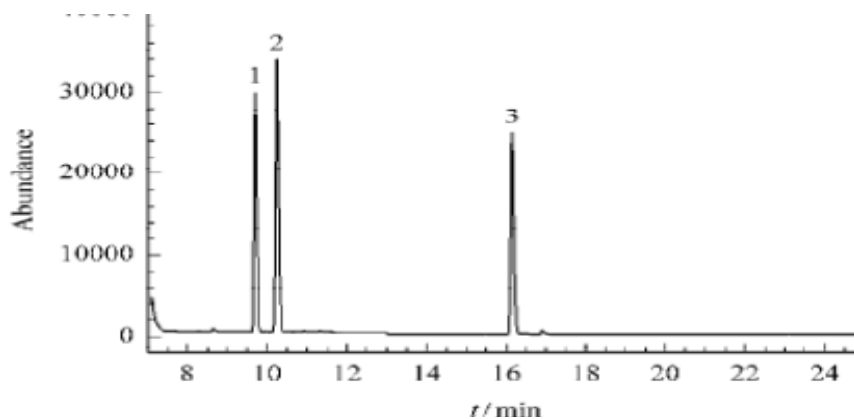


图1 SIM模式下100 μg/L HAA_s混合标准溶液的色谱图

3.58.3.2 标准曲线绘制

用水稀释混合标准液，配制成7个质量浓度水平 (5, 10, 20, 40, 60, 80, 100 μg/L) 的校正标准液，用于制作标准工作曲线。DCAA曲线为 $y = 9.127x$ (过原点)，相关系数为0.9996；TCAA曲线为 $y = 7.4793x$ (过原点)，相关系数为0.9999。

3.58.3.3 检测限、精密度试验

采用以纯水配制的标准贮备液时，本方法的检测限 (MDL) 小于1.0 μg/L (见表1)。

取用标准贮备液配制的7 个高纯水加标 (5 $\mu\text{g/L}$) 样品进行平行测定, 分别计算DCAA和TCAA两种组分的含量及其标准偏差 (SD)、相对标准偏差 (RSD), 结果如表1所示。

3.58.3.4 回收率试验

配制分别含高、中、低3 个浓度水平 (80, 40, 5 $\mu\text{g/L}$) 的自来水样品溶液, 测定其回收率。DCAA 的加标回收率浓度从高到低依次为101.87 %, 93.91 %, 82.07 %; TCAA 的加标回收率浓度从高到低依次为103.95 %, 98.56 %, 94.65 %。

表1 高纯水加标 (5 $\mu\text{g/L}$) 样品中HAAs的检测结果 (n=7)

化合物	平均测定值 ($\mu\text{g/L}$)	SD / ($\mu\text{g/L}$)	MDL / ($\mu\text{g/L}$)	RSD / (%)
DCAA	4.77	0.23	0.72	4.8
TCAA	4.94	0.14	0.44	2.8

3.59 二氯甲烷萃取与气相色谱-质谱结合新方法测定饮用水源地水中的苦味酸

3.59.1 仪器

Agilent 7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪；色谱柱：HP-5ms, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm。

3.59.2 测定条件

3.59.2.1 色谱条件

初始温度50℃，保持2 min，以15℃/min升温至80℃，保持0 min，后运行温度260℃，时间1 min；进样口温度170℃；载气为氦气，流速1 ml/min，恒流方式；分流比(5:1)进样。

3.59.2.2 质谱条件

EI离子源，MS四级杆150℃，离子源温度230℃，离子化能量70 eV，倍增器电压1259 V，传输线温度280℃。

3.59.2.3 样品处理

取10 ml水样或苦味酸溶液于60 mL分液漏斗中，加入2 mL次氯酸钠溶液，震荡摇匀，在室温下反应30 min，加入1.5 mL二氯甲烷，萃取4min，静置分层，取二氯甲烷层待测，再用GC-MSD进行检测分析。

3.59.3 结果与讨论

3.59.3.1 标准曲线绘制

用蒸馏水稀释标准样品，使其浓度分别为0, 1.0, 2.0, 4.0, 10, 15, 20 μg/L，按操作步骤进行测定。以峰高为纵坐标，浓度为横坐标绘制标准曲线。线性方程： $y = 340.89x + 312.47$, $r = 0.999$ 。

3.59.3.2 准确度、精密度及检出限测定

平行取2份未知水样各10 ml，其中一份加入1.6 g苦味酸，再按照上述萃取浓缩和分析方法操作，以外标法进行加标回收率测定。测得加标样品中苦味酸的量为149.01 μg/L。计算得到回收率为93.16%。

配制10份浓度约为7.0 μg/L的苦味酸水样，与次氯酸钠反应后用二氯甲烷萃取，按照上述实验步骤进行萃取与分析，结果见表1。

本实验采用的气相色谱-质谱联用仪响应水样出峰面积以及信噪比确定检出限，信噪比(S/N)2:1或3:1时的浓度，结果表明，新方法的检出限为0.4 μg/L。

表1 7.0 μg/L的苦味酸加标水样的精密度试验

测定次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	RSD/ %
测得浓度 (μg/L)	6.52	6.40	6.49	6.51	6.45	6.63	6.56	6.78	6.42	6.67	1.8

3.60 气相色谱-质谱法检测基围虾中的甲基汞（参考）

3.60.1 仪器

Agilent 6890N-5973inert 型气相色谱质谱联用仪；色谱柱：HP-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)。

3.60.2 测定条件

3.60.2.1 色谱条件

升温程序；150 °C保持0 min，以10 °C/min升至230 °C，保持5 min，以30°C/min升至280°C，保持1 min；载气(He)流速1.0 mL/min，进样口温度250°C，进样量1μL。

3.60.2.2 质谱条件

电子轰击(EI)离子源；电子能量70 eV；传输线温度280 °C；离子源温度230 °C；四级杆温度，150°C。选择离子扫描(SIM)：m/z=279, 292, 294

3.60.2.3 样品衍生化

把0.2 mL 0.1%四苯硼钠水溶液，0.1mL 0.1%硫酸，2 mL去离子水，适量的氯化甲基汞标液和1 mL正己烷依次加到10 mL离心管中，振荡30 min后，以4000 r/min的转速离心5 min，吸取上层进样。

3.60.3 结果与讨论

3.60.3.1 标准样品色谱图

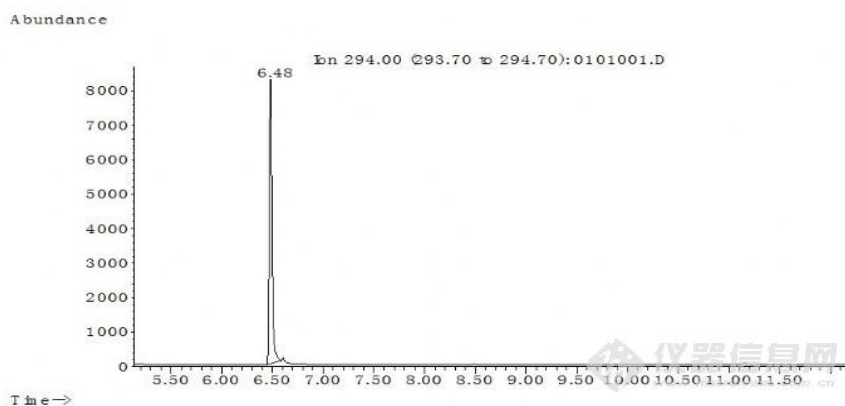


图1 0.5 ug/g的苯化甲基汞定量离子294的色谱图

3.60.3.2 方法的线性范围，回收率以及检出限

配置浓度分别为0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 ug/ml的苯化甲基汞的标准曲线。方法的线性回归方程为 $y = 160.3x + 3197$ ，相关系数 $r=0.999$ ，线性范围为0.05~1 ug/ml。

在样本中添加标准溶液(0.05, 0.1, 0.5 ug/g三个梯度)，重复5次测定，得到各不同添加水平的回收率及相对标准偏差(RSD)(见表1)，检测限和定量限根据由添加0.05 ug/g的谱图计算给出，按照3倍信噪比设定检出限，根据10倍信噪比平设定量限，信噪比都由仪器工作站给出。

表1 苯化甲基汞的检测限，定量限，回收率和相对标准偏差 (n=5)

样品本底 (mg/kg)	加入量 (ug/g)	LOD (ug/kg)	LOQ (ug/kg)	回收率 %	RSD %
0.01	0.05	0.4	1.3	109	13.2
0.01	0.1			89.9	11.7
0.01	0.5			102	7.5

引用文献

- [1] 吹扫捕集气相色谱法测定饮用水中15种挥发性卤代烃的方法研究. 张艳萍, 肖兵, 丁国清, 戚慕怡. 中国卫生检验杂志2010年9月 第20卷 第9期: 2187-2188.
- [2] 吹扫捕集-毛细管气相色谱法测定饮用水中的挥发性有机物. 甘凤娟, 陈砚朦, 钟淑婷, 张少彬, 周明灿. 中国卫生检验杂志2008年1月 第18卷 第1期: 92-93.
- [4] 吹扫捕集-气相色谱法测定水中挥发性有机物. 张凤磊, 唐莺. 福建分析测试 2010, 19(4), 33-35.
- [5] 水中26种卤代烃的顶空气相色谱测定法. 孙仕萍, 段江平, 周学猛, 苏豪浩. 环境与健康杂志2011年2月 第28卷第2期: 169-172.
- [6] 顶空毛细管气相色谱法同时测定水中十种挥发性卤代烃. 李继革, 王玉飞, 施家威. 中国卫生检验杂志2011年11月第21卷第11期: 2637-2640.
- [7] 饮用水中11种挥发性有机物的顶空气相色谱测定法. 孙仕萍, 邢大荣, 段江平, 周学猛, 张岚. 环境与健康杂志2007年8月 第24卷 第8期: 630-633.
- [8] 顶空-气相色谱法同时测定饮用水中八种挥发性苯系物. 曾东宝. 广州化学 2008年6月 第33卷 第2期: 48-54.
- [9] 毛细管柱气相色谱法快速测定水中11种痕量氯苯类化合物. 何立志, 阳智敏, 周春义. 广东化工 2010年 第11期 第37卷: 151-152.
- [10] GC- μ ECD 气相色谱法同时测定饮用水中10种氯苯类化合物. 张莉. 《仪器仪表与分析监测》2011年 第2期: 42-44.
- [11] 毛细管柱气相色谱法测定水中12种硝基苯类化合物. 张春雷, 曹秋, 颜慧. 环境科学与管理 2010年 4月 第35卷 第4期: 149-151.
- [12] 固相萃取-毛细管气相色谱法测定地表水中硝基苯类化合物. 苏晓燕. 环境监测管理与技术 2008年 4月 第20卷 第2期: 30-33.
- [13] 毛细管柱-气相色谱法测定水样中硝基苯类化合物残留量. 何立志, 罗娟, 罗蓉. 理化检验-化学分册 2010年 第46卷 1-4.
- [14] 固相萃取气相色谱法测定地表水中有机磷农药. 万译文, 康天放, 张雁. 中国环境监测 2008年 12月 第24卷 第6期: 40-44.
- [15] 固相萃取-双柱气相色谱法测定水中多种有机磷农药残留. 陈烨, 许秀艳, 吕怡兵, 等. 中国测试 2011年9月 第37卷 第5期: 53-56.
- [16] 气相色谱法测定水中7种有机磷农药. 于鸿, 黄聪, 甘平胜, 李晓晶. 中国卫生检验杂志 2008年11月 第18卷 第11期: 2258-2259.
- [17] 气相色谱法同时测定地表水中的百菌清、环氧七氯和有机氯农药. 徐建芬, 阮东德, 唐访良. 干旱环境监测 2011年9月 第25卷 第3期: 130-134.
- [18] 气相色谱法测定地下水中15种有机氯农药. 王敏捷, 周姣花, 曹立峰. 岩矿测试 2010年10月 Vol. 29, No. 5, 628 ~ 630.

- [19] 气相色谱法测定饮用水及其源水中灭草松和2,4-滴. 周珊, 雒丽娜, 马腾蛟. 分析试验室 2007 年3 月 第26 卷 第3 期: 84-87.
- [20] 衍生化气相色谱法测定水中的氯酚类. 汤颈, 汪浩, 马武生. 化学工程师 2009年第11期 33-36.
- [21] C18-固相萃取/气相色谱法检测水中氯酚类. 马云云, 李红莉, 时 杰. 中国环境监测 2009 年8 月 第25 卷 第4 期:46-48.
- [22] 顶空气相色谱法在测定水中三氯乙醛的应用. 朱剑禾 朱月芳. 环境监测 1-5.
- [23] 饮用水中9 种卤乙酸的同时测定方法. 张子秋, 罗茜等. 环境化学 2011年2月 第30卷 第2期:500-506.
- [24] 气相色谱法测定水中丙烯酰胺. 张宗祥, 杨文武, 陈军. 地质学刊, 33(2). 196-198, 2009
- [25] 气相色谱法测定水中的环氧氯丙烷. 孙欣阳, 陈晓娟, 王逸虹. 环境科学与管理 2009 年5 月 第34卷 第5 期:112-114.
- [26] 液液萃取/气相色谱法测定环境水样中邻苯二甲酸酯类化合物. 戚文炜, 朱培瑜, 吴薇. 干旱环境监测 2006 年12月 第20卷 第4期:196-200.
- [27] 吹扫捕集-气相色谱法测定水中丙烯腈、丙烯醛. 张建萍, 王臻, 谢争. 环境科学与管理 2011 年3 月 第36 卷 第3 期: 100-103.
- [28] 顶空气相色谱法同时测定水中乙醛、丙烯醛和丙烯腈. 於香湘, 缪建军, 吴鹏. 环境科技 2011年6月 第24 卷增刊 第1 期: 74-78.
- [29] 顶空-毛细管柱气相色谱法测定水中吡啶. 钱玉亭, 颜慧, 陆野. 环境科学与管理 2011 年9 月 第36 卷 第9 期: 125-128.
- [30] 固相微萃取气相色谱法测定水样中的苯胺、吡啶. 钟明, 孙成, 李想. 环境污染与防治 2006 年3 月 第28 卷 第3 期: 233-235.
- [31] 液液萃取气相色谱法测定水中的松节油. 林芳, 陆梅. 环境科学与管理 2010年7月 第35卷 第7期:135-137.
- [32] 气相色谱法测定水中的苦味酸. 倪刘建, 杨文武, 李江 等. 中国环境监测 2009 年10 月 第25 卷 第5 期: 47-50.
- [33] 气相色谱法测定地表水中的甲基汞. 林芳, 陆梅, 王芳. 环境研究与监测 2010年9月 第3期: 37-39.
- [34] 气相色谱法测定水中的多氯联苯. 李爱强, 陈 军, 张宗祥. 江苏环境科技 2007年4月 第20卷 第2期:56-58.
- [35] 高效液相色谱-柱后衍生法检测水中呋喃丹残留量的方法研究. 施俭, 俞红俭, 傅荣杰. 净水技术 2009, 28 (6): 69-72.
- [36] 草甘膦含量液相色谱检测衍生化条件的优化筛选. 史怀, 丘文忠, 蔡少强 等. 武夷科学 2006年12月 第22 卷: 59-65.
- [37] 固相萃取富集-高效液相色谱法测定水中莠去津. 杨立芳, 蒋俊树, 金葆康. 化学分析计量 2007年 第16 卷 第2 期: 53-54.
- [38] 对呋喃丹和甲萘威标准检测方法的改进. 李丽萍, 张文海. 中国给水排水 2008年10月 第24卷第20期:79-81.

- [39] 液液萃取-高效液相色谱法测定水中苯并[a]芘. 杨敏娜, 王来梁, 高孝礼. 地质学刊 2010年 第34卷 第4期: 412-414.
- [40] 高效液相色谱法测定水体中四种微囊藻毒素. 邓义敏, 周皖云, 周俊杰 等. 水质分析与监测 2006年 第1期: 41-42.
- [41] 饮用水中挥发性有机物的吹扫捕集-气相色谱/质谱测定法. 李晔. 职业与健康 2011年6月 第27卷 第12期: 1370-1373.
- [42] 气质联用法测定饮用水中29种挥发性有机物. 唐雪惠, 李朝晖, 邓凤妮. 化学研究与应用 2010年7月 第22卷 第7期: 939-942.
- [43] 吹扫捕集-气相色谱/质谱联用同时测定饮用水源地水中痕量挥发性有机物. 费勇, 姚恩亲, 张海燕. 岩矿测试 2010年4月 第29卷 第2期: 127-130.
- [44] 吹扫捕集和GC-MS 测定水中26种挥发性有机物. 瞿白露, 许雄飞, 陈军. 广州化学 2010年12月 第35卷 第4期: 39-44.
- [45] 吹扫捕集-GC/MS联用同时测定水中53种挥发性有机物. 王凌云, 汪澍. 皮革科学与工程 2009年4月 第19卷 第2期: 68-72.
- [46] 吹扫捕集-气相色谱质谱联用测定水中挥发性有机物. 叶露, 封晓杰, 冯瑞俊. 环境科技 2010年12月 第23卷 增刊 第2期: 50-53.
- [47] 固相萃取/气相色谱-质谱法同时测定24种水质非常规指标. 徐小民, 赵永信¹, 韩见龙 等. 中国卫生检验杂志 2009年8月 第19卷 第8期: 1704-1707.
- [48] 地表水中半挥发性有机物的固相萃取GC-MS方法研究. 叶伟红, 潘荷芳, 刘劲松. 浙江省环境监测中心.
- [49] GC-MS法测定水源水中的半挥发性有机物. 刘晓茄, 高继军, 刘玲花. 分析测试学报 2004年 9月第23卷 增刊: 183-186.
- [50] 气相色谱-质谱联用快速测定饮用水源水中半挥发性有机物. 张莉, 王芳. 化学分析计量 2011年, 第20卷, 第5期: 41-43.
- [51] 气相色谱质谱法测定饮用水源中60种半挥发性有机物. 胡华勇, 胡军, 邓正新 等. 冶金分析, 2011年, 31(6): 71-76.
- [52] 液液萃取-气相色谱-质谱联用法测定饮用水中19种农药残留量. 理化检验 化学分册. 张雪梅, 杨华梅. 2011年 第47卷: 774-778.
- [53] 饮水中57种农药的GC/MS 确证检验方法. 中国卫生检验杂志. 高玲, 杨元, 景露. 2011年8月第21卷第8期: 1847-1850.
- [54] 固相萃取-柱前衍生-气相色谱-质谱联用法测定水中2,4-滴和灭草松. 理化检测 化学分册. 彭敏, 刘传生. 2009年 第45卷 第7期: 791-794.
- [55] 水中酚类化合物的固相萃取-气质联用法测定. 分析测试学报. 苏宇亮, 胡克武. 2008年11月 第27卷 增刊: 127-130.

- [56] 气相色谱-质谱联用法测定水中的环氧氯丙烷方法初探. 巢猛, 曾东宝 等. 净水技术 2008, 27 (5): 64-65, 68.
- [57] 水中痕量丙烯酰胺的气相色谱-质谱测定法. 许欢, 巢猛, 李慧. 环境与健康杂志 2009 年10 月 第26 卷 第10 期: 917-930.
- [58] 气相色谱-质谱法测定饮用水中的卤乙酸. 汪昆平, 邓荣森, 李伟民 等. 色谱 chinese journal of chromatography 2006年1 月 VoL. 24 No. 1 26-29.
- [59] 二氯甲烷萃取与气相色谱-质谱结合新方法测定饮用水源地水中的苦味酸. 叶鹏飞, 刘蕾, 何德文. 干旱环境监测 2010年6月 第24卷 第2期: 65-69.
- [60] 气相色谱-质谱法检测基围虾中的甲基汞. 李永刚, 宋瑞霞, 赵扬 等. 2008年<<第十届全国青年分析测试学术报告会>>会议论文.



更多信息

更多有关安捷伦环境问题的解决方案的信息,请访问

www.agilent.com/chem/environmental.cn

查找当地的安捷伦客户中心:

www.agilent.com/chem/contactus.cn

安捷伦客户服务中心:

免费专线: 800-820-3278

400-820-3278 (手机用户)

本资料中的信息如有变更, 恕不另行通知。

© 安捷伦科技(中国)有限公司,

2014年7月,中国印刷



Agilent Technologies