

# 固相萃取/气相色谱-质谱法测定生活饮用水中半挥发性有机物的方法改进研究

闫亚楠

南京远古水业股份有限公司, 江苏南京, 210000;

**摘要:** 随着生态环境的不断恶化, 水资源受到污染的程度也日益严重。在众多污染物中, 有机物, 特别是半挥发性有机物, 占了相当大的比例。本文探讨了不同样品的采集、保存、提取和检测分析方法, 并建立了一种用于测定饮用水中7种半挥发性有机化合物(SVOCs)的全自动大体积固相萃取—气相色谱/质谱联用法。本方法利用大体积固相萃取仪对水样进行提取、净化和浓缩, 优化了快速固相萃取及样品前处理条件, 并通过气相色谱-质谱联用(GC-MS)进行定性定量测定。结果表明本方法快速、灵敏、高效, 适用于同时检测饮用水中的多种SVOCs, 为水质中痕量半挥发污染物的快速监测与治理提供了有力依据。

**关键词:** 生活饮用水; 快速固相萃取; 半挥发性有机物; 气相色谱—质谱法

**DOI:** 10.69979/3041-0673.25.01.047

## 引言

半挥发性有机污染物是指沸点介于170℃和350℃之间的有机化合物, 涵盖了多环芳烃、有机农药、氯代苯类化合物等多种物质<sup>[1-3]</sup>。这类化合物广泛存在于环境中, 尤其是在生活饮用水中, 对人体健康具有潜在威胁, 因此其检测和监测至关重要。固相萃取技术(SPE)因其具有高效的萃取能力、良好的富集效果以及易于自动化操作等特点, 成为一种较为理想的替代方法。固相萃取不仅能够显著提高样品中痕量有机污染物的提取效率, 而且可以有效缩短样品预处理的时间<sup>[4]</sup>。此方法能够有效提高样品的处理效率, 减少溶剂消耗, 并且具有较高的检测灵敏度和准确性。

本文提出的方法不仅简化了操作流程, 提高了处理效率, 还显著地减少了有机溶剂的使用量, 降低了环境和操作人员的风险, 大幅缩短了检测时间。综上所述, 本文提出的方法优点如下:

- (1) 高效性: 通过固相萃取技术, 实现了高效的样品分离和富集。
- (2) 简便性: 操作步骤简单, 降低了人工干预, 提高了实验重复性和准确性。
- (3) 自动化: 样品前处理过程自动化, 节省了人力成本, 提升了处理效率。
- (4) 环保性: 减少了有机溶剂的使用量, 符合绿色化学的要求。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 方法所需仪器设备要求

- (1) 固相萃取装置: 赛默飞 At280. C18 固相萃取柱。
- (2) 浓缩装置: 定量平行浓缩仪 (MultiVap-10)。
- (3) 微量注射器: 10 μL、25 μL、50 μL、100 μL、1000 μL。
- (4) 小样品瓶: 2mL, 供配制标准品用。
- (5) 样品瓶: 1000mL, 带螺旋盖及聚四氟乙烯垫片的棕色玻璃瓶。
- (6) 气质联用仪 (GC-MS): 安捷伦 (8890-5977B)。
- (7) 气相色谱柱: 毛细管柱 HP-5MS (30m\*25um\*0.25um)。

### 1.2 方法所需仪器设备操作条件

#### 1.2.1 色谱条件

- (1) 前进样口加热温度: 270℃, 隔垫吹扫流量 3 mL/min。
- (2) 仪器 GC 程序升温: 初始温度 60℃, 保持 1min 后运行 1min。然后以 40℃/min 的速度上升到 160℃, 保持 0min, 运行 3.5min。然后以 15℃/min 的速度上升到 260℃, 保持 8min, 运行 18.17min。
- (3) MS 传输线温度: 280℃, 柱温箱温度: 260℃。
- (4) 载气: 氦气, 不分流方式进样。

#### 1.2.2 质谱条件

- (1) 离子源: EI。 (SIM) 模式, SCAN 数据定性, 定量时都为 SIM 采集的数据。
- (2) 质谱扫描范围: 45amu~450amu, 4min 溶剂延迟后时开始采集数据。 (5) 溶剂延迟: 4min
- (3) 离子源温度设置为 260℃, 四极杆温度设置为 150℃。 (6) 进样体积: 1 μL
- (4) 扫描方式: 全扫描 (SCAN) 和选择离子模式 信息见表 1。 (7) 半挥发性有机化合物的定量离子和定性离子

表 1 定量离子和定性离子信息表

序号	组分英文名称	组分中文名称	化学式	CAS	保留时间	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)	
1	六氯苯	Benzene, hexachloro-	C6Cl6	118-74-1	9.631	284	282	286
2	莠去津	Atrazine	C8H14ClN5	1912-24-9	9.889	200	215	58
3	百菌清	Tetrachloroisophthalonitrile	C8Cl4N2	1897-45-6	10.760	266	264	268
4	七氯	Heptachlor	C10H5Cl7	76-44-8	11.742	272	274	100
5	毒死蜱	Chlorpyrifos	C9H11Cl3NO3PS	2921-88-2	12.686	197	199	97
6	2, 4, 6 三氯苯酚	Phenol, 2,4,6-trichloro-	C6H3Cl3O	88-06-2	6.213	200	160	162
7	五氯苯酚	Phenol, pentachloro-	C6HCl5O	87-86-5	10.062	266	264	268

### 1.3 方法所需试剂要求

除非另有说明, 分析均使用符合国家标准的气相色谱试剂和超纯水。

(1) 载气: 高纯氮气, 纯度为 ≥99.999%, 高纯氮气: 纯度为 ≥99.999%。

(2) 纯水: 本方法要求使用不含有机物的超纯水, 且纯水中所有潜在干扰物的浓度必须低于待测物的检出限。

(3) 溶剂: 二氯甲烷、乙酸乙酯、甲醇、均为气相色谱级试剂。

(4) 盐酸:  $C(HCl) = 6\text{mol/L}$ 。

(5) 无水硫酸钠: 将样品置于马弗炉中, 在 400℃ 条件下烘烤 4 小时, 随后取出冷却至室温。冷却后, 将样品装入磨口玻璃瓶中密封。

### 1.4 方法所需标准物质要求

(1) 标准储备溶液: 可直接购买具有标准物质证书的标准溶液, 组分包含六氯苯、莠去津、百菌清、七氯、毒死蜱、2, 4, 6 三氯苯酚、五氯苯酚等因子。

(2) 标准中间溶液: 将标准储备溶液用乙酸乙酯稀释, 制备浓度为 100 μg/mL 的标准中间溶液。随后, 进一步逐级稀释, 得到浓度为 10 mg/L 的混合标准使用溶液。将标准使用溶液转移至安瓿瓶中, 并存放于 0℃~4℃ 的低温环境中冷藏保存。

(3) 内标标准溶液: 直接购买具有标准物质证书

的内标标准溶液 (4000 μg/mL), 将内标液稀释 40 倍后, 使其浓度为 100 μg/mL。该混合液要加到标准曲线点、样品和空白中。内标液放于安瓿瓶中 0℃~4℃ 冷藏保存。

(4) 标准使用溶液: 用乙酸乙酯将一定量的标准中间液配制成浓度分别为 0.05g/mL、0.1g/mL、0.2g/mL、0.5g/mL、0.8g/mL、1.0 g/mL 的曲线点, 别分加入内标液, 内标物浓度均为 0.5 g/mL。

(5) GC-MS 性能校准溶液: 使用二氯甲烷配制浓度为 5.0 g/mL 的十氟三苯基膦 (DFTPP)、艾氏剂和 4, 4'-滴滴涕校准溶液。将配制好的溶液转移至安瓿瓶中密封, 并存放于 0℃~4℃ 的低温环境中冷藏保存, 以确保其稳定性。

## 2 样品采集与保存

### 2.1 样品采集与保存

(1) 在采集自来水水样前, 先打开水龙头放水约 2 分钟, 以排除管道中可能残留的杂质。随后, 将水流调节至 500 mL/min, 并使用洁净的采样瓶收集水样。采样完成后, 立即封闭采样瓶, 确保水样不受污染, 以备后续分析。

(2) 水样脱氯和保护: 样品送至实验室后, 先加入 40 mg~50 mg 亚硫酸钠以去除残留氯 (需在调节 pH 值前完成脱氯过程), 然后将样品置于 0℃~4℃ 条件下冷藏保存, 以确保样品稳定性并减少可能的化学变化。

(3)所有样品应在采集后24小时内完成固相萃取。萃取后的溶液需转移至密闭玻璃瓶中,避免光照影响,并在4℃以下冷藏储存,确保在2天内完成分析。吸附水样后的小柱若不能及时洗脱,可在室温下短期保存,一般不超过10d,最好在0℃以下低温保存。

(4)每批样品要带一个现场空白。

## 2.2 样品前处理

(1)活化:在大体积固相萃取仪上安装C18萃取柱,并依次使用5.00 mL二氯甲烷、5.00 mL乙酸乙酯、10.00 mL甲醇和10.00 mL水进行活化。各溶剂的活化流速均控制在5 mL/min,以确保萃取柱达到最佳使用状态。

(2)吸附:将1L水样以15 mL/min的流速全部加载至萃取柱,并加入适量的内标液和标记物添加液。随

后,用10.00 mL纯水以5 mL/min的流速进行淋洗,并采用气流推动10 min,使萃取柱充分吹干,再继续吹干15 min。接着,以10 mL/min的流速分别用2.00 mL甲醇和2.00 mL乙酸乙酯清洗注射泵。之后,依次使用5.00 mL乙酸乙酯和5.00 mL二氯甲烷进行两次洗脱,洗脱流速控制在2 mL/min,并收集洗脱液。为确保样品充分回收,向样品瓶中加入3.00 mL乙酸乙酯,清洗瓶壁后,将清洗液合并至洗脱液中。最后,采用红外浓缩定容至1.00 mL,待测。

## 3 回归方程、线性范围、检出限和检测限

绘制标准曲线时7种半挥发性有机物在(0.0~1.00) mg/L含量范围内具有较好的响应因子,其平均响应因子RSD≤30%。线性范围、回归方程、平均响应因子和检出限见表2。

表2 线性范围、回归方程、平均响应因子及检出限表

序号	化合物	线性范围 (mg/L)	回归方程	平均响应因子 RSD	检出限 (mg/L)
1	六氯苯	0.0~1.00	$Y=0.230776*x$	3.7	0.00013
2	莠去津	0.0~1.00	$Y=0.133466*x$	15.3	0.000078
3	百菌清	0.0~1.00	$Y=0.163016*x$	16.0	0.00012
4	七氯	0.0~1.00	$Y=0.051592*x$	9.0	0.00015
5	毒死蜱	0.0~1.00	$Y=0.056480*x$	20.9	0.000044
6	2, 4, 6 三氯苯酚	0.0~1.00	$y=0.120388*x$	14.5	0.00040
7	五氯苯酚	0.0~1.00	$y=0.087572*x$	12.6	0.00099

## 4 准确度和精密度

在样品中分别设置低、中、高三个浓度水平的加标实验,加标浓度分别为0.1 mg/L、0.50 mg/L和1.0 mg/L。每个浓度水平均进行6次平行测定,并计算平均回收率及相对标准偏差(RSD)。实验结果表明,7种目

标化合物的平均回收率范围为79.9%~117%,RSD范围为0.2%~1.5%,均符合《生活饮用水标准检验方法第8部分:有机物指标 固相萃取-气相色谱/质谱法》(GB/T 5750.8-2023)附录B规定的回收率要求(70%~130%)和RSD<30%的标准。各化合物的具体回收率和相对标准偏差详见表3。

表3 化合物回收和相对标准偏差信息

序号	化合物	低浓度加标 0.1mg/L		中浓度加标 0.50 mg/L		高浓度加标 1.0 mg/L	
		回收率%	RSD%	回收率%	RSD%	回收率%	RSD%
1	六氯苯	99.4	0.4	96.3	0.2	102	0.2
2	莠去津	85.1	0.8	109	0.7	113	0.3
3	百菌清	83.4	0.9	105	0.4	110	0.2
4	七氯	90.1	0.6	103	0.5	106	0.4
5	毒死蜱	79.9	0.7	105	0.8	117	0.7
6	2, 4, 6 三氯苯酚	87.3	0.5	102	0.9	112	0.4
7	五氯苯酚	84.7	1.5	110	0.7	106	0.6

## 5 空白样品测定

按照标准方法GB/T 5750.8-2023附录B固相萃取气相色谱质谱法测定半挥发性有机物的要求对实验室空白水

样进行测定，测定结果均低于标准检出限浓度，满足方法要求，合格。测定结果详见表4：单位（mg/L）

表4 测定结果信息

序号	化合物	空白样品测定浓度				标准检出限浓度	是否合格
		实验室空白-1	实验室空白-2	实验室空白-3	实验室空白-4		
1	六氯苯	0.00000049	0.00000047	0.000052	0.000098	0.00013	合格
2	莠去津	0.00000016	0.00000011	0.0000035	0.0000023	0.000078	合格
3	百菌清	0.00000018	0.000000058	0.000012	0.00000022	0.00012	合格
4	七氯	0.000000042	0.000000045	0.000025	0.0000036	0.00015	合格
5	毒毙死	0.00000048	0.00000025	0.000202	0.0000023	0.000044	合格
6	2, 4, 6 三氯苯酚	0.00000075	0.00000050	0.000010	0.0000023	0.00040	合格
7	五氯苯酚	0.0000029	0.0000019	0.00033	0.0000088	0.00099	合格

## 6 实际样品测定

按照《生活饮用水标准检验方法 第3部分：有机物指标》（GB/T 5750.3-2023）附录B中规定的固相萃取-气相色谱/质谱法，对某地区采集的10份生活饮用水样品进行半挥发性有机物的测定分析。实验结果显示，所有样品中目标化合物的测定值均低于《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2006）所规定的限值，表明该地区生活饮用水未受到半挥发性有机物的污染。在符合国家标准的检测方法下，研究进一步验证了该区域水质的安全性，为当地饮用水质量监测和环境健康评估提供了科学依据。

## 7 小结

本研究建立了一种基于自动固相萃取-气相色谱-质谱联用技术的分析方法，用于检测生活饮用水中的7种半挥发性有机物。该方法在样品前处理过程中引入自动化固相萃取技术，大幅提高了分析效率，并减少了有机溶剂的使用，确保了检测过程的标准化和重复性。实验结果表明，该方法在目标化合物的定性和定量分析方面具有较高的灵敏度和精密度。其方法检出限均符合

《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2006）中对半挥发性有机物的限值要求，能够满足生活饮用水中微量污染物的监测需求。该方法的建立为饮用水质量监测提供了高效、可靠的技术支持，可进一步推广应用于环境水体检测和饮用水安全评价。

## 参考文献

- [1] 杨艳伟, 朱英, 胡小键, 陆一夫等. 自动固相萃取-气相色谱-质谱法测定生活饮用水中60种半挥发性有机物[J]. 环境卫生学杂志, 2020, 10(1): 81-88.
- [2] 林野, 方志青. 固相萃取气相色谱-质谱法测定饮用水中17种半挥发性有机物[J]. 微量元素与健康研究, 2020, 37(10): 56-58.
- [3] 张玉美, 张明洪. 固相萃取-气相色谱-质谱法测定生活饮用水中23种半挥发性有机物的含量[J]. 理化检测-化学分册, 2019, 55(10): 1168-1173.
- [4] 张玉美, 张明洪, 李红梅. 固相萃取-气相色谱-质谱法测定生活饮用水中23种半挥发性有机物的含量[J]. 理化检测-化学分册, 2019, 55(10): 1168-1173.