

# 自动固相微萃取-气相色谱/质谱法快速筛查饮水中45种挥发性和半挥发性有机物

张潜，高舸，王炼，余辉菊，王希希

成都市疾病预防控制中心 成都 610041

**【摘要】**目的：建立自动固相微萃取（SPME）-气相色谱/质谱（GC/MS）法快速筛查饮水中45种挥发性和半挥发性有机物的方法。方法：选用50/30  $\mu\text{m}$  二乙烯苯/炭分子筛/聚二甲基硅氧烷（DVB/CAR/PDMS）萃取纤维，在CTC全自动固相微萃取装置上，对水样中的45种挥发性和半挥发性有机物自动萃取富集，然后插入GC进样口，在250℃下解吸后，采用气相色谱/三重四极杆质谱在全扫描（Full Scan）模式下定性筛查，在选择离子监测（SIM）和多反应监测（MRM）模式下进行外标法定量测定。结果：在100  $\mu\text{g/L}$  浓度水平，45种挥发性和半挥发性有机物被全部定性筛查出来；45种挥发性和半挥发性有机物的检出限为0.00011~2.4  $\mu\text{g/L}$ ，回收率为70.7%~123.0%，相对标准偏差为1.8%~13.1%（ $n=6$ ）。结论：本方法简便、快速、灵敏、准确，适用于突发水污染事件中45种挥发性和半挥发性有机污染物的快速筛查测定。

**【关键词】**固相微萃取；气相色谱-三重四极杆质谱；挥发性有机物；半挥发性有机物；饮用水

## Rapid analysis of 45 volatile and semivolatile organic compounds in drinking water by automated solid phase micro-extraction coupled with gas chromatography- mass spectrometry

Zhang Qian , Gao Ge, Wang Lian, Yu Huiju , Wang Xixi

Chengdu Center for Disease Control and Prevention , Chengdu 610041, China

**Abstract: Objective** To develop a method for the rapid analysis of 45 volatile and semivolatile organic compounds in drinking water by automated solid phase micro-extraction with gas chromatography- mass spectrometry. **Methods** The 45 volatile and semivolatile organic compounds in water were extracted using 50/30 $\mu\text{m}$  Divinylbenzene/Carboxen/PDMS (DVB/CAR/PDMS) fiber, and then the fiber was introduced into the GC injector port and the extracts were desorbed at 250  $^{\circ}\text{C}$  with CTC automated solid phase micro-extraction device. A Full Scan had been done to find the potential pollutants and the detection of 45 volatile and semivolatile organic compounds was carried out by GC-QqQ-MS/MS in the selected ion monitoring (SIM) or the multi-reaction monitoring (MRM) mode and quantified using external standard method.

**Results** At 100  $\mu\text{g/L}$  spiked level, the 45 volatile and semivolatile organic compounds were all qualitative screening out in Full Scan mode; The detection limits ranged from 0.00011~2.4 $\mu\text{g/L}$  with recoveries of 70.7%~123.0% and relative standard deviations of 1.8%~13.1% ( $n=6$ )。 **Conclusion** The results demonstrated that this method is simple, rapid, sensitive and accurate. This method is applicable to confirm the 45 volatile and semivolatile organic compounds in emergent events of drinking water.

**Key words** : solid phase micro-extraction(SPME); Gas chromatography- triple quadrupole mass spectrometry ( GC-QqQ -MS /MS); volatile organic compounds (VOCs) ; semivolatile organic compounds (SVOCs); drinking water

随着挥发性和半挥发性有机化合物在工农业生产、日常生活中的广泛大量使用，使我们赖以生存的饮用水源水受到了不同程度污染，特别是在地震等重大自然灾害、工业生产事故及恐怖袭击事件中，易造成对水源的污染，引起突发饮水安全事件<sup>[1]</sup>。因此，在第一时间快速准确地确定污染物

的种类和浓度对于政府科学决策, 采取有效措施保障居民健康显得尤为重要。

目前, 饮用水中有机污染物的分析方法主要有气相色谱法(GC)、气相色谱-质谱(GC-MS)联用法、气相色谱与傅立叶变换红外光谱(GC-FTIR)联用法、高效液相色谱(HPLC)法和液相色谱-质谱(LC-MS)联用法等<sup>[2]</sup>。其中气相色谱-质谱(GC-MS)联用法, 因其同时具有气相色谱的高分离效能和质谱的强鉴定能力, 被广泛用于挥发和半挥发有机物的快速筛查<sup>[3-7]</sup>。在水样前处理上, 顶空技术和固相萃取技术是水中有机污染物分析普遍使用的两种前处理技术, 分别适合于挥发性有机物和半挥发性有机物的分离富集<sup>[2,8-10]</sup>, 但这两种手段只能进行针对性物质分析, 不能同时兼顾水中挥发性有机物和半挥发性有机物的污染状况。固相微萃取技术是在固相萃取的基础上发展起来的绿色环保萃取技术, 不需要有机溶剂且易于实现自动化和野外操作, 集采样、富集、进样于一体, 可大大缩短样品前处理时间, 适用于水中挥发性和半挥发性有机物的萃取<sup>[11-13]</sup>。

本文从我国水中优先控制污染物中<sup>[14]</sup>选择了有代表性的 45 种挥发性和半挥发性有机物, 建立了 SPME-GC/MS 法快速筛查饮水中 45 种挥发性和半挥发性有机物的方法, 分析过程简单、快速, 结果可靠, 适用于突发水污染事件中挥发性和半挥发性有机污染物的快速筛查。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

450GC/320MS 仪(美国 Bruker Daltonics Inc.), CTC combipal 自动进样器带自动固相微萃取(瑞士 CTC 公司), SPME 萃取纤维(Supelco, 美国), 涂层分别为 85 $\mu$ m 聚丙烯酸酯(PA), 100 $\mu$ m 聚二甲基硅氧烷(PDMS), 50/30 $\mu$ m 二乙烯苯/炭分子筛/聚二甲基硅氧烷(DVB/CAR/PDMS), 20ml 顶空瓶(Agilent Technologies), 超纯水机(ELGA Labwater, 法国)。

二氯甲烷、三氯甲烷、1,1,1-三氯乙烷、1,2-二氯乙烷、苯、四氯化碳、三氯乙烯、甲苯、1,1,2-三氯乙烷、四氯乙烯、氯苯、乙苯、邻-二甲苯、间-二甲苯、溴仿、1,1,2,2-四氯乙烷、苯酚、苯胺、1,2-二氯苯、1,4-二氯苯、间甲酚、硝基苯、2,4-二氯酚、对硝基甲苯、敌敌畏、对硝基氯苯、2,4,6-三氯酚、2,4-二硝基甲苯、2,6-二硝基苯胺、 $\alpha$ -666、 $\gamma$ -666、 $\beta$ -666、 $\delta$ -666、p,p'-DDE、o,p'-DDT、p,p'-DDD、p,p'-DDT、六氯苯、2,6-二氯硝基苯胺、甲基对硫磷、对硫磷、除草醚, 以上标准品纯度均不低于 97.5%, 且均购自德国 Dr.Ehrenstorfer 公司。分别准确称取适量上述标准品(准确至 0.1mg), 用甲醇配制成 1000  $\mu$ g/mL 的储备液, 至 4 $^{\circ}$ C 保存; 五氯酚(1000  $\mu$ g/mL, 美国 AccuStandard 公司)、2,4-二硝基氯苯(1000  $\mu$ g/mL, 中国环境保护总局标准样品研究所)、2,4,6-三硝基甲苯(1000  $\mu$ g/mL, 美国 AccuStandard 公司)。根据化合物在仪器上的响应灵敏度, 确定其在混合标准溶液中的浓度, 移取一定量的标准储备液于 10mL 容量瓶中, 用甲醇定容至刻度配制成混合标准应用液, 至 4 $^{\circ}$ C 保存。

甲醇(HPLC 级, 美国 Fisher 公司), 氯化钠(分析纯, 成都市科龙化工试剂厂), 超纯水(由法国 ELGA 公司纯水/超纯水系统制取)。

### 1.2 SPME 操作步骤

在 20mL 顶空瓶中预先加入 4.8g 氯化钠, 取 16mL 水样于顶空瓶中, 迅速加盖后充分溶解, 放置于 CTC combipal 自动进样器 Tray2 盘上, 完成自动固相微萃取和进样操作, 固相微萃取条件为 50 $^{\circ}$ C 振动萃取 (incubation speed 350rpm) 30min, 在 GC 进样口温度 250 $^{\circ}$ C 下解吸 6min。

### 1.3 仪器操作条件

色谱条件: 色谱柱 (DB-5MS, 30m $\times$ 0.25mm $\times$ 0.25 $\mu$ m); 进样口温度 250 $^{\circ}$ C; 升温程序: 初始温度 35 $^{\circ}$ C, 保持 6min, 以 40 $^{\circ}$ C/min 的升温速率升至 130 $^{\circ}$ C, 再以 12 $^{\circ}$ C/min 的升温速率升至 180 $^{\circ}$ C, 再以 7 $^{\circ}$ C/min 的升温速率升至 240 $^{\circ}$ C, 再以 12 $^{\circ}$ C/min 的升温速率升至 270 $^{\circ}$ C; 载气为高纯氦气 ( $\geq 99.999\%$ ), 流速 1.0mL/min, 分流比: 20:1。

质谱条件: EI 源, 电离能量 70eV, 离子源温度 230 $^{\circ}$ C, 接口温度 260 $^{\circ}$ C, 溶剂延迟时间 1.5min, 碰撞气 (高纯氦气) 2.00 mTorr。色谱保留时间、特征离子及碰撞能量见表 1。

## 2 结果与讨论

## 2.1 质谱条件的优化

在Full Scan模式下扫描混合标准溶液，以确定各待测组分的出峰时间和一级特征离子，扫描质量范围为35–500amu。采用Full Scan模式可以获得化合物全面的质谱信息，与标准谱库匹配，进行待测组分的初步筛查。为提高信号采集的灵敏度和信噪比，采用SIM和MRM扫描模式，MRM模式较SIM模式有更强的抗干扰能力，但对低分子量化合物而言，其子离子特征性不强且响应不及SIM模式，故最终采取分段扫描方式，对低分子量的前半段出峰化合物采用SIM扫描模式，后半段分子量相对较大的化合物则采用MRM模式进行测定，在优化的色谱条件下对标准溶液进行分析，选择恰当的母离子和子离子及最佳碰撞能量，以获得最佳的响应值进行定性定量。在优化色谱质谱条件下，SPME进样，45种化合物在选择离子监测（SIM）模式下或多反应监测（MRM）模式下的总离子流图见图1。

表 1 45 种目标化合物的色谱保留时间和质谱采集参数

序号	化合物名称	保留时间 (min)	SIM 模式	MRM 模式		
			特征离子 (m/z)	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碰撞能量 (ev)
1	二氯甲烷	1.99	49 <sup>a</sup> , 84, 86	-	-	-
2	三氯甲烷	2.64	83 <sup>a</sup> , 85, 47	-	-	-
3	1,1,1-三氯乙烷	2.90	97 <sup>a</sup> , 99, 61	-	-	-
4	1,2-二氯乙烷	3.02	62 <sup>a</sup> , 64, 98	-	-	-
5	苯	3.14	78 <sup>a</sup> , 77, 51	-	-	-
6	四氯甲烷	3.14	117 <sup>a</sup> , 119, 121	-	-	-
7	三氯乙烯	3.86	132 <sup>a</sup> , 95, 130	-	-	-
8	甲苯	5.99	91 <sup>a</sup> , 92, 65	-	-	-
9	1,1,2-三氯乙烷	6.35	97 <sup>a</sup> , 99, 83	-	-	-
10	四氯乙烯	6.90	166 <sup>a</sup> , 164, 129	-	-	-
11	氯苯	7.55	112 <sup>a</sup> , 77, 114	-	-	-
12	乙苯	7.74	106 <sup>a</sup> , 91, 65	-	-	-
13	间-二甲苯	7.86	91 <sup>a</sup> , 106, 105	-	-	-
14	溴仿	8.09	173 <sup>a</sup> , 175, 252	-	-	-
15	邻-二甲苯	8.09	106 <sup>a</sup> , 91, 105	-	-	-
16	1,1,2,2-四氯乙烷	8.37	83 <sup>a</sup> , 131, 85	-	-	-
17	苯酚	8.83	94 <sup>a</sup> , 66, 65	-	-	-
18	苯胺	8.84	93 <sup>a</sup> , 66, 65	-	-	-
19	1,4-二氯苯	9.16	-	146	75 111 <sup>a</sup>	25 13
20	1,2-二氯苯	9.30	-	146	75 111 <sup>a</sup>	25 13
21	间甲酚	9.53	-	107 108	77 107 <sup>a</sup>	13 15
22	硝基苯	9.70	-	77 123	51 77 <sup>a</sup>	17 13
23	2,4-二氯酚	10.30	-	162	63 <sup>a</sup> 98	23 15
24	对硝基甲苯	10.70	-	91 137	65 107 <sup>a</sup>	10 7
25	敌敌畏	10.81	-	109 185	79 93 <sup>a</sup>	8 15
26	对硝基氯苯	10.91	-	111 157	75 <sup>a</sup> 127	12 8
27	2,4,6-三氯酚	11.83	-	196	97 <sup>a</sup> 132	25 15
28	2,4-二硝基甲苯	13.45	-	165	119 <sup>a</sup> 90	8 15
29	2,4-二硝基氯苯	13.75	-	110 202	75 <sup>a</sup> 109	10 30
30	2,6-二硝基苯胺	14.67	-	183 153	153 <sup>a</sup> 107	8 15

31	三硝基甲苯	15.15	-	210	164 <sup>a</sup>	7
				89	63	13
32	$\alpha$ -666	15.32	-	181	145 <sup>a</sup>	17
				217	181	10
33	六氯苯	15.40	-	284	249 <sup>a</sup>	20
				206	214	30
34	2,6-二氯硝基苯胺	15.56	-	176	176 <sup>a</sup>	10
				181	148	10
35	$\gamma$ -666	15.83	-	217	145 <sup>a</sup>	17
				165	181	10
36	五氯酚	15.91	-	266	130	20
				181	165 <sup>a</sup>	25
37	$\beta$ -666	16.06	-	217	145 <sup>a</sup>	17
				181	181	10
38	$\delta$ -666	16.67	-	181	145 <sup>a</sup>	17
				217	181	10
39	甲基对硫磷	17.53	-	263	109 <sup>a</sup>	15
					125	15
40	对硫磷	18.72	-	291	109 <sup>a</sup>	13
					137	8
41	pp'-DDE	21.09	-	316	246	18
				246	176 <sup>a</sup>	33
42	除草醚	21.67	-	202	139 <sup>a</sup>	25
				283	202	10
43	o,p'-DDT	22.10	-	235	165 <sup>a</sup>	20
					200	10
44	p,p'-DDD	22.17	-	235	165	20
					200 <sup>a</sup>	10
45	p,p'-DDT	22.93	-	235	165 <sup>a</sup>	20
					200	10

注：<sup>a</sup> 定量离子

## 2.2 样品前处理条件的优化

2.2.1 萃取纤维头的选择 通常极性萃取纤维头更有效地萃取极性分析物，而非极性萃取纤维头更有效地萃取非极性分析物，高分子材料能增加萃取头固定相的表面积，从而增强对小的极性分子的萃取。通过实验比较了聚二甲基硅氧烷（PDMS，100  $\mu\text{m}$ ）、聚丙烯（PA，85  $\mu\text{m}$ ）和二乙烯苯/炭分子筛/聚二甲基硅氧烷（DVB/CAR/PDMS，50/30  $\mu\text{m}$ ）三种纤维头对待测组分的萃取效率，结果表明 PDMS 纤维头对苯胺、间甲酚、硝基苯、二氯酚等极性较强的待测组分萃取能力差，DVB/CAR/PDMS 纤维头中的有机炭分子筛（CAR）对挥发性待测组分的萃取有明显优势，其萃取效果明显优于 PA 和 PDMS 纤维头，综合考虑，最终选择二乙烯苯/炭分子筛/聚二甲基硅氧烷（DVB/CAR/PDMS，50/30  $\mu\text{m}$ ）纤维头进行固相微萃取。

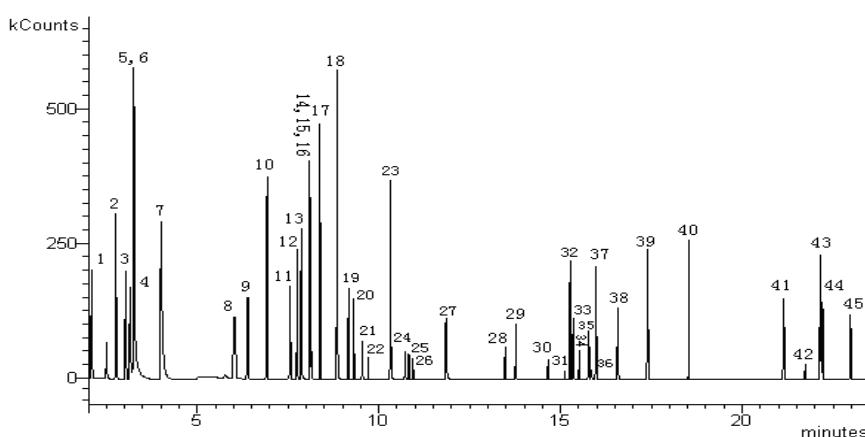


图1 45种目标化合物加标水样经 SPME 后的总离子流图

2.2.2 萃取时间的选择 实验中选定萃取温度为50℃，对6份平行加标水样分别萃取10 min, 20 min, 30 min, 40 min, 50 min, 60 min，考察DVB/CAR/PDMS（50/30  $\mu\text{m}$ ）纤维头对45种化合物萃取量的变化。结果表明，总体上萃取量随萃取时间增加而增加，30min后增速变缓，随着萃取时间的增加，部分组分的萃取量有下降趋势，对个别挥发性强的有机物，如二氯甲烷、三氯甲烷、1,2-二氯乙烷、

1, 1, 2-三氯乙烷等在20min萃取基本达到平衡，40min后萃取量呈下降趋势。综合考虑，本实验最终将萃取时间选定为30min。

2. 2. 3 萃取温度的选择 保持其它条件不变，选择30min萃取时间，在30℃、40℃、50℃、60℃、70℃，考察了DVB/CAR/PDMS (50/30 μm) 纤维头对45种化合物的萃取量与萃取温度的关系。结果表明，对卤代烃、苯系物等挥发性较强的待测组分30℃萃取效果最好，且萃取量随温度升高呈下降趋势，但对多数半挥发性待测组分，其萃取量随温度升高而增加，当温度上升到50℃时，增速放缓，鉴于两种不同的变化趋势，综合考虑，本实验最终选取50℃为萃取温度。

2. 2. 4 氯化钠对萃取效率的影响 样品中加入氯化钠能提高溶液的离子强度，降低某些分析物的溶解度，对许多分析物，尤其是极性化合物，加盐可以大大提高萃取效率。实验比较了不加氯化钠和加入30%氯化钠对萃取效率的影响，结果表明，对挥发性有机物和酚类化合物等极性较强的待测物，氯化钠能大大提高其萃取效率，实验最终选择加入30%的氯化钠。

2. 2. 5 搅拌频率的选择 通常情况下，搅拌可加快分析物质量传递与扩散的速度，从而缩短萃取平衡时间。根据CTC combipal自动固相微萃取装置的设置，分别试验了0rpm，250rpm，350rpm三种搅拌频率，比较了不同搅拌频率对萃取量的影响，结果表明，45种化合物萃取量随搅拌频率增加而增加，最终选择350rpm条件下进行萃取实验。

2. 3 方法的评价

在实验用水中加入一定体积1.1节所述混合标准应用液，配制标准系列水溶液，质量浓度范围见表2，外标法定量，考察本方法对水中45种化合物的检测线性范围。结果表明，在该范围内，所测定的45种化合物有较好的线性，其线性相关系数为0.9906~0.9995，检出限为0.00011~2.4 μg/L，结果见表2。

向自来水中加入45种化合物混合标准溶液进行加标回收试验，添加水平为标准曲线中间浓度，平行测定6次。表3可见，该方法的回收率为70.7%~123.0%，RSD为1.8%~13.1%。

2. 4 实际样品的测定

取自来水水样，加入混和标准溶液，使其浓度为0.1mg/L。按1.2所述条件进行固相微萃取后，在Full Scan模式下测定，45种化合物全部从标准谱库中定性筛查出，除2,4-二硝基甲苯、2,6-二硝基苯胺和2,4,6-三硝基甲苯匹配度在80%以上外，其余组分匹配度均在90%以上。

用本法对自来水、桶装矿泉水进行测定，在自来水中检测出三氯甲烷，测定结果低于GB5749-2006《生活饮用水卫生标准》中的限量值0.06mg/L。

3 结语

建立自动固相微萃取（SPME）-气相色谱/质谱（GC/MS）法快速筛查饮水中45种挥发性和半挥发性有机物的方法。该方法分析过程简单、快速，结果可靠，可用于突发水污染事件中挥发性和半挥发性有机污染物的快速筛查。

表2 水中45种目标化合物的线性范围、线性方程、相关系数和检出限

化合物	线性范围 (μg/L)	线性方程	相关系数 (r)	检出限 (μg/L)
二氯甲烷	5-50	$Y=1.0642 \times 10^4 X + 6.7295 \times 10^4$	0.9939	$5.9 \times 10^{-3}$
三氯甲烷	5-50	$Y=1.7745 \times 10^4 X + 9.6304 \times 10^4$	0.9963	$1.5 \times 10^{-3}$
1,1,1-三氯乙烷	5-50	$Y=1.1299 \times 10^4 X + 1.8621 \times 10^5$	0.9984	$6.1 \times 10^{-3}$
1,2-二氯乙烷	10-100	$Y=1802.9X + 5.5245 \times 10^4$	0.9961	$3.6 \times 10^{-3}$
苯	1-10	$Y=6.273 \times 10^4 X - 5.9178 \times 10^4$	0.9973	$1.8 \times 10^{-3}$
四氯甲烷	1-10	$Y=3.5078 \times 10^4 X - 3.0149 \times 10^4$	0.9906	$2.9 \times 10^{-3}$
三氯乙烯	0.5-5	$Y=9.8988 \times 10^5 X + 2.1695 \times 10^5$	0.9951	$5.3 \times 10^{-4}$
甲苯	0.5-5	$Y=1.8429 \times 10^6 X + 6.8425 \times 10^5$	0.9966	$3.0 \times 10^{-4}$
1,1,2-三氯乙烷	1-10	$Y=3.5138 \times 10^4 X - 3.0802 \times 10^4$	0.9967	$1.2 \times 10^{-3}$
四氯乙烯	0.5-5	$Y=2.6872 \times 10^6 X + 8.8518 \times 10^5$	0.9987	$5.6 \times 10^{-4}$
氯苯	0.5-5	$Y=1.2457 \times 10^6 X + 3.3554 \times 10^5$	0.9994	$5.3 \times 10^{-4}$

乙苯	0.5-5	$Y=8.0633 \times 10^5 X + 2.5377 \times 10^5$	0.9982	$5.9 \times 10^{-4}$
间-二甲苯	0.5-5	$Y=6.1165 \times 10^6 X + 4.1094 \times 10^5$	0.9972	$1.1 \times 10^{-4}$
溴仿	0.5-5	$Y=5.7542 \times 10^4 X + 4576.4 \times 10^6$	0.9967	$3.1 \times 10^{-4}$
邻-二甲苯	0.5-5	$Y=1.1802 \times 10^6 X + 3.8178 \times 10^5$	0.9995	$1.7 \times 10^{-4}$
1,1,2,2-四氯乙烷	0.5-5	$Y=1.2991 \times 10^5 X + 4423.1$	0.9952	$8.7 \times 10^{-4}$
苯酚	5-50	$Y=3.4309 \times 10^4 X - 1.3292 \times 10^4$	0.9990	$7.5 \times 10^{-2}$
苯胺	5-50	$Y=8531.9 X - 3858.2$	0.9970	$1.1 \times 10^{-2}$
1,4-二氯苯	1-10	$Y=1.9287 \times 10^5 X - 4.6252 \times 10^4$	0.9956	$2.4 \times 10^{-3}$
1,2-二氯苯	1-10	$Y=1.9275 \times 10^5 X - 4.6778 \times 10^4$	0.9950	$2.5 \times 10^{-3}$
间甲酚	25-250	$Y=5256.2 X - 1.2814 \times 10^4$	0.9956	$4.3 \times 10^{-1}$
硝基苯	25-250	$Y=3.8751 \times 10^4 X - 7.8349 \times 10^4$	0.9939	$2.3 \times 10^{-2}$
2,4-二氯酚	5-50	$Y=2.8831 \times 10^4 X - 1.1183 \times 10^5$	0.9963	$4.1 \times 10^{-2}$
对硝基甲苯	5-50	$Y=1.7395 \times 10^4 X - 7.3869 \times 10^4$	0.9961	$1.2 \times 10^{-3}$
敌敌畏	10-100	$Y=1763.7 X + 9771.5$	0.9973	$4.3 \times 10^{-1}$
对硝基氯苯	5-50	$Y=4070.2 X - 678.6$	0.9952	$1.4 \times 10^{-3}$
2,4,6 三氯酚	5-50	$Y=2.0421 \times 10^4 X - 9.4942 \times 10^4$	0.9960	$1.3 \times 10^{-2}$
2,4-二硝基甲苯	10-100	$Y=3.0238 \times 10^4 X - 2.2781 \times 10^4$	0.9952	$2.8 \times 10^{-2}$
2,4-二硝基氯苯	50-500	$Y=6.2883 \times 10^4 X - 5.8126 \times 10^4$	0.9917	0.32
2,6-二硝基苯胺	50-500	$Y=2.3417 \times 10^4 X - 2.2903 \times 10^4$	0.9908	0.85
三硝基甲苯	50-500	$Y=1.3244 \times 10^4 X - 1.2980 \times 10^4$	0.9939	2.4
$\alpha$ -666	1-10	$Y=2.0436 \times 10^4 X - 1.4025 \times 10^4$	0.9995	$1.6 \times 10^{-3}$
六氯苯	1-10	$Y=1.4421 \times 10^4 X + 1.7857 \times 10^4$	0.9967	$1.6 \times 10^{-2}$
2,6-二氯硝基苯胺	2-20	$Y=4.5421 \times 10^4 X + 5.8037 \times 10^4$	0.9989	$7.1 \times 10^{-2}$
$\gamma$ -666	1-10	$Y=9757.9 X - 7269.3$	0.9966	$6.2 \times 10^{-3}$
五氯酚	10-100	$Y=4344.0 X - 2.3883 \times 10^4$	0.9920	$1.8 \times 10^{-1}$
$\beta$ -666	1-10	$Y=1.9067 \times 10^4 X - 1.6320 \times 10^4$	0.9983	$2.4 \times 10^{-3}$
$\delta$ -666	1-10	$Y=1.0811 \times 10^4 X - 1.0177 \times 10^4$	0.9959	$2.9 \times 10^{-3}$
甲基对硫磷	2-20	$Y=1.6122 \times 10^4 X - 3.1607 \times 10^4$	0.9980	$2.7 \times 10^{-2}$
对硫磷	2-20	$Y=1.3614 \times 10^4 X - 2.4028 \times 10^4$	0.9989	$1.7 \times 10^{-2}$
pp' -DDE	1-10	$Y=5.8110 \times 10^5 X + 6.4083 \times 10^5$	0.9983	$3.8 \times 10^{-4}$
除草醚	50-500	$Y=3.4975 \times 10^5 X - 1.6127 \times 10^6$	0.9910	0.13
o,p'-DDT	1-10	$Y=4.0262 \times 10^5 X - 8.8890 \times 10^5$	0.9951	$4.1 \times 10^{-4}$
p,p'-DDD	1-10	$Y=4.2314 \times 10^5 X - 6.0195 \times 10^4$	0.9954	$4.6 \times 10^{-4}$
p,p'-DDT	1-10	$Y=1.8854 \times 10^5 X + 2.1202 \times 10^5$	0.9946	$8.4 \times 10^{-4}$

表 3 水中 45 种目标化合物的加标回收率和相对标准偏差 (n=6)

化合物	本底值 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标值 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定值 ( $\bar{x} \pm s$ , $\mu\text{g/L}$ )	回收率 (%)	RSD (%)
二氯甲烷	-	25	$18.45 \pm 1.64$	73.8	8.9
三氯甲烷	40.60	25	$59.75 \pm 1.08$	76.6	1.8
1,1,1-三氯乙烷	-	25	$17.68 \pm 0.65$	70.7	3.7
1,2-二氯乙烷	-	50	$38.50 \pm 1.00$	77.0	2.6
苯	-	5	$4.92 \pm 0.15$	98.4	3.0
四氯甲烷	-	5	$3.99 \pm 0.12$	79.8	3.0
三氯乙烯	-	2.5	$2.67 \pm 0.10$	106.8	3.7
甲苯	-	2.5	$2.77 \pm 0.19$	110.8	6.9
1,1,2-三氯乙烷	-	5	$4.30 \pm 0.09$	86.0	2.1
四氯乙烯	-	2.5	$2.66 \pm 0.19$	106.4	7.1
氯苯	-	2.5	$2.87 \pm 0.21$	114.8	7.3
乙苯	-	2.5	$2.86 \pm 0.25$	114.4	8.7
间-二甲苯	-	2.5	$2.94 \pm 0.35$	117.6	11.9

溴仿	-	2.5	2.65±0.10	106.0	3.8
邻-二甲苯	-	2.5	2.55±0.25	102.0	9.8
1,1,2,2-四氯乙烷	-	2.5	2.10±0.07	84.0	3.3
苯酚	-	25	17.80±0.61	71.2	3.4
苯胺	-	25	18.08±1.55	72.3	8.6
1,4-二氯苯	-	5	5.27±0.54	105.4	10.2
1,2-二氯苯	-	5	4.75±0.62	95.0	13.1
间甲酚	-	125	88.75±2.04	71.0	2.3
硝基苯	-	125	136.96±7.81	109.6	5.7
2,4-二氯酚	-	25	18.60±0.58	74.4	3.1
对硝基甲苯	-	25	29.46±1.86	117.8	6.3
敌敌畏	-	50	45.40±2.22	90.8	4.9
对硝基氯苯	-	25	24.40±1.61	97.6	6.6
2,4,6 三氯酚	-	25	19.18±1.25	76.7	6.5
2,4-二硝基甲苯	-	50	49.87±4.09	99.7	8.2
2,4-二硝基氯苯	-	250	252.25±15.89	100.9	6.3
2,6-二硝基苯胺	-	250	219.00±18.62	87.6	8.5
三硝基甲苯	-	250	225.50±19.17	90.2	8.5
α -666	-	5	4.40±0.14	88.0	3.2
六氯苯	-	5	5.00±0.53	100.0	10.6
2,6-二氯硝基苯胺	-	10	12.30±0.60	123.0	4.9
γ -666	-	5	4.57±0.21	91.4	4.6
五氯酚	-	50	40.12±2.89	80.2	7.2
β -666	-	5	4.34±0.17	86.8	3.9
δ -666	-	5	3.84±0.20	76.8	5.2
甲基对硫磷	-	10	8.36±0.45	83.6	5.4
对硫磷	-	10	8.23±0.49	82.3	6.0
pp´ -DDE	-	5	4.43±0.48	88.6	10.8
除草醚	-	250	181.25±12.33	72.5	6.8
o,p'-DDT	-	5	4.03±0.29	80.6	7.2
p,p'-DDD	-	5	3.88±0.34	77.6	8.8
p,p'-DDT	-	5	4.11±0.37	82.2	9.0

#### 【参考文献】

- [1]李君文, 晁福寰, 刘超, 等. 突发公共卫生事件下的饮水安全[J]. 癌变. 畸变. 突变, 2007, 19(3): 184-187.
- [2]全霞. 饮用水中有机物监测分析技术研究进展[J]. 绿色科技, 2011, 8: 171-173.
- [3] Bianchin JN, Nardini G, Merib J, et al. Screening of volatile compounds in honey using a new sampling strategy combining multiple extraction temperatures in a single assay by HS-SPME-GC-MS[J]. Food Chem., 2014, 45 (15) : 1061-1065.
- [4]张利飞, 中川胜博, 周丽, 等. 一种水体中有机污染物快速筛查与半定量的方法及其应用[J]. 分析测试学报, 2012, 31 (11) : 1390-1395.
- [5]杨元, 高玲, 宋红焕, 等. 建立饮水中54种挥发性有机物的HS-GC/MS快速定性筛查方法[J]. 卫生研究, 2010, 39 (6) : 781-783.
- [6]李宗来, 龚道孝, 赵素丽, 等. 采用安捷伦车载 5975TLTM GC/MSD 系统对供水过程水样中挥发性有机化合物(VOC)进行现场检测[J]. 环境化学, 2014, 33 (5) : 865-867.
- [7]黄剑明, 陈小辉, 华勃, 等. 突发性水源污染致异味水样的快速检测方法[J]. 中国给水排水, 2011, 27 (2) : 95-98.
- [8]张秋勉, 侯宝芹. 吹扫捕集-气质联用测定饮用水国标中 VOC 类项目[J]. 西南给排水, 2014, 36 (4) : 69-72.
- [9]USEPA. Method 524. 2 measurement of purgeable organic compounds in water by capillary column gas chromatography

/mass spectrometry [S] . Cincinnati, Ohio:USEPA, 1995.

[10]郑能雄, 林华影, 柯华, 等. 固相萃取/气相色谱-质谱联用法同时测定水中116种半挥发性有机物[J]. 中国卫生检验杂志, 2010, 20(7): 1593-1596.

[11]吕天峰, 张宝, 滕恩江, 等. 固相微萃取-气相色谱-质谱法测定水体中半挥发性有机污染物[J]. 理化检验-化学分册. 2013, 48(8): 957-960.

[12] Bianchin JN, Nardini G, Merib J, et al. Simultaneous determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and benzene, toluene, ethylbenzene and xylene in water samples using a new sampling strategy combining different extraction modes and temperatures in a single extraction solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry procedure [J]. J Chromatogr A, 2012, 1233: 22-29.

[13] Huang S, He S, Xu H, et al. Monitoring of persistent organic pollutants in seawater of the Pearl River Estuary with rapid on-site active SPME sampling technique. Environ. Pollut, 2015, 200: 149-158.

[14]周文敏, 傅德黔, 孙宗光. 水中优先控制污染物黑名单[J]. 中国环境监测, 1990, 6(4): 1-3.