

固相萃取-气质联用法测定生活饮用水中的半挥发性有机物

史晓磊

赛默飞世尔科技（中国）有限公司

关键词

气质联用仪；ISQ7610；生活饮用水标准检验方法；半挥发性有机物；GB/T5750.8-2022；

引言

《生活饮用水标准检验方法》发布了最新修订版GB/T5750.8-2022，相较于之前的2006版，做了大量的修改，新增了近年来常年污染物的检测方法，这其中就包括15种半挥发性有机物的固相萃取/气相色谱质谱法。半挥发性有机污染物（SVOCs），主要包括有机农药类，多环芳烃类，塑化剂等，这些化合物的沸点一般在170~350℃之间，主要通过工厂废弃物排放，农田滥用农药，生活垃圾随意丢弃等进入土壤，最终进入水环境。哪怕极少量被人体吸收后也会产生毒性副作用，包括致畸性和生殖毒性等。生活饮用水主要来源于地下水和江河水，SVOCs含量低，分析的时候需要大量水，常用固相萃取法进行提取。固相萃取法是使液体样品溶液通过吸附剂，保留其中被测物质，再选用适当强度溶剂冲去杂质，然后用少量溶剂迅速洗脱被测物质，从而达到快速分离净化与浓缩的。然后，再经过气相色谱质谱联用仪（GCMS）进行分析，GCMS具有高通量，定性准，灵敏度高等优势，特别适合生活饮用水中种类多，含量低的SVOCs的分析。



图1 Thermo Scientific ISQ 7610 GCMS

仪器与耗材

Thermo Fisher Scientific™ ISQ 7610 气质联用仪，配分流不分流进样口

Thermo Fisher Scientific™ Chromeleon 7.3数据处理系统

Thermo Fisher Scientific™ TG-5SILMS 色谱柱 (30m*0.25mm*0.25μm, P/N: 26096-1420)

Thermo Fisher Scientific™ RetainPEP固相萃取柱 (P/N:60107-206)

Thermo Fisher Scientific™ 16位真空固相萃取装置 (P/N:60104-232)

Thermo Fisher Scientific™ 氮吹装置 (P/N:TS-18824)

仪器参数

进样口：250℃，不分流进样，不分流时间：1min；

载气：高纯氦气（99.999%），柱流速：1.0mL/min

柱温箱：50℃保持4min，10℃/min升温至280℃，保持8min

质谱参数：传输线温度250℃，离子源温度300℃

扫描方式：Full Scan（40-650）/SIM（离子信息见表1）

样品预处理

参照GB/T 5750.-2022中15.1.5.2进行水样的预处理。

固相萃取柱的活化与除杂质：固相萃取柱依次用5mL二氯甲烷、5mL乙酸乙酯以大约3mL/min的流速缓慢过柱，加压或抽真空尽量让溶剂流干（约0.5min）；然后再依次用10mL甲醇、10mL纯水过柱活化，此过程不能让吸附剂暴露在空气中。

上样吸附: 量取2L制备好的水样, 加入4.0 μ L浓度为500 μ g/mL的内标和回收率指示物, 立刻混匀, 使其在水样中的浓度均为1.0 μ g/L, 然后水样以约15mL/min的流速过固相萃取柱。

脱水干燥: 用氮吹或真空抽吸固相萃取柱至干, 以去除水分。

洗脱: 依次用3mL乙酸乙酯、3mL二氯甲烷、1.5mL甲醇通过固相

萃取柱洗脱, 每种溶剂洗脱时浸泡吸附剂10min至15min, 所有洗脱液收集在同一收集瓶中。若洗脱液有水分需过无水硫酸钠干燥柱除水。

洗脱液浓缩与定容: 在室温下用氮气将洗脱液吹至近干, 再用乙酸乙酯定容至1mL, 待测。

结果与讨论

质谱性能确认: 在进行正式样品分析之前, 先运行一针DFTPP溶液, 对质谱性能进行确认。分析方法与实际样品采用同样的全扫描方法, 获取校正质谱图, 指标需满足GB/T5750.8-2022中15.1.5.2仪器校准的要求, 若无法满足要求, 则需清洗离子源或维护质谱后进行重新尝试。本实验需要验证质谱性能测试, 变色龙软件内置了DFTPP调谐专用模板, 操作简单方便, 可直接查看结果, 如图2所示。

表1.化合物信息

No.	名称	英文名称	CAS No.	保留时间 (min)	定量离子	参考离子	检测限 ug/L	回归系数 R ²
1	敌敌畏	Dichlorvos	62-73-7	12.65	109	185,79,220	0.05	0.999
2	2,4,6-三氯酚	2,4,6-Trichlorophenol	88-06-2	14.27	196	198,97,132	0.2	0.998
3	苊-D10 (内标物)	Acenaphthene- D10	15067-26-2	16.01	164	162,160,80	-	-
4	六氯苯	Hexachlorbenzene	118-74-1	18.66	284	286,142	0.02	0.997
5	乐果	Dimethoate	60-51-5	18.83	87	93,125	0.1	0.999
6	五氯酚	Pentachlorophenol	87-86-5	20.81	266	264,268,167	0.08	0.995
7	林丹 (γ -六六六)	LINDANE	58-89-9	19.29	181	219,109,111	-	-
8	菲-D10 (内标物)	PHENANTHRENE-D10	1517-22-2	19.55	188	187,94,184	-	-
9	百菌清	Chlorothalonil	1897-45-6	19.62	266	264,268	0.1	0.995
10	甲基对硫磷	Parathion-methyl	298-00-0	20.61	109	125,263	0.09	0.993
11	七氯	HEPTACHLOR	76-44-8	20.80	100	272,274,237	0.1	0.996
12	马拉硫磷	Malathion	121-75-5	21.28	127	173,99,125	1.6	0.994
13	毒死蜱	Chlorpyrifos	2921-88-2	21.44	197	97,199,125	0.6	0.998
14	对硫磷	Parathion	56-38-2	21.58	291	97,109,137	2.9	0.995
15	苊-D10 (回收率指示物)	PYRENE-D10	1718-52-1	24.90	212	106,211,213	-	-
16	滴滴涕	2,4'-DDT/4,4'-DDT	789-02-6 /50-29-3	24.207 /24.262	235	237,165,282	0.03	0.992
17	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	117-81-7	26.278	149	167,150	0.05	0.997
18	屈-D12 (内标物)	CHRYSENE-D12	1719-03-5	25.900	240	236,239,241,120	-	-
19	溴氰菊酯	Deltamethrin	52918-63-5	31.529	181	253,77,93	0.4	0.997

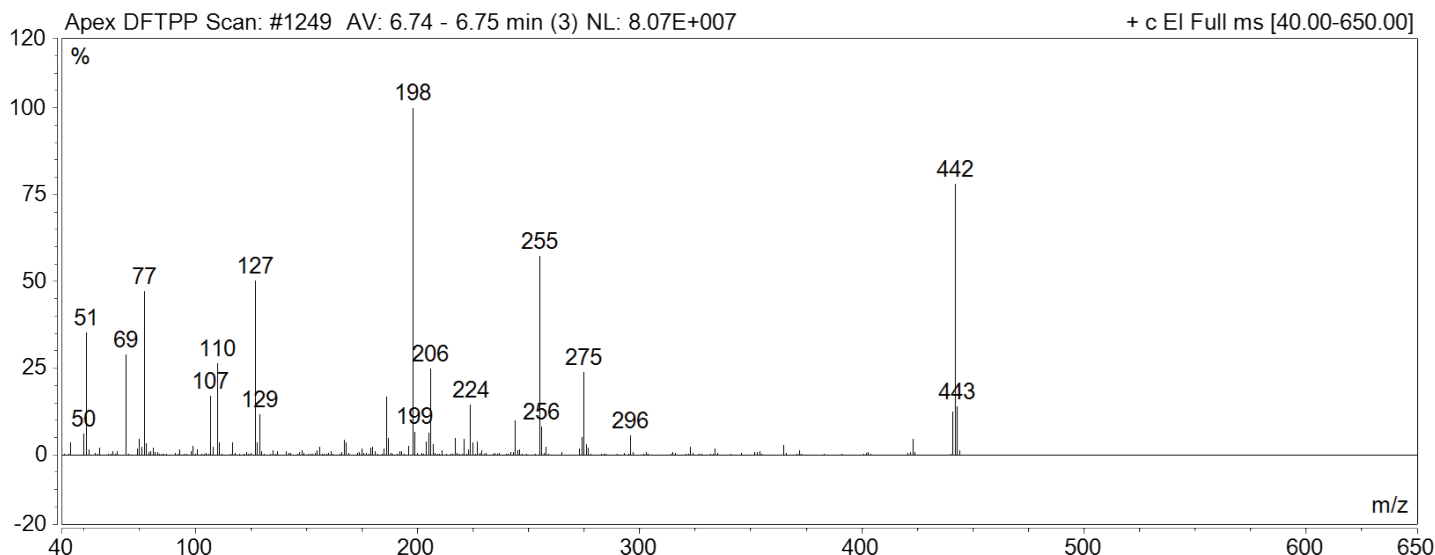


图2. 十氟三苯基磷 (DFTPP) 质谱图 (5mg/L)

No.	Name	Eval. Result	Operator	Ref. Value 1	Ref. Value 2	Result
1	m/z 51 - 30 to 60% of m/z 198	35.3	between	30	60	Passed
2	m/z 68 - Less than 2% of m/z 69	0.3	<	2		Passed
3	m/z 70 - Less than 2% of m/z 69	0.2	<	2		Passed
4	m/z 127 - 40 to 60% of m/z 198	50.1	between	40	60	Passed
5	m/z 197 - Less than 1% of m/z 198	0.0	<	1		Passed
6	m/z 198 - Base Peak	100.0	=	100		Passed
7	m/z 199 - 5 to 9% of m/z 198	6.7	between	5	9	Passed
8	m/z 275 - 10 to 30% of m/z 198	23.7	between	10	30	Passed
9	m/z 365 - Greater than 1% of m/z 198	2.9	>	1		Passed
10	m/z 441 - Present	9863960.1	>	0		Passed
11	m/z 441 - Less than m/z 443	88.9	<	100		Passed
12	m/z 442 - Greater than 40% of m/z 198	78.1	>	40		Passed
13	m/z 443 - 17 to 23% of m/z 442	17.7	between	17	23	Passed
					Overall Result:	Passed

图3. 仪器性能测试结果

标准溶液：采集一针10mg/L的SVOCs混合标准溶液（包含15种目标化合物，3种内标，1种回收率指示物），色谱图如图4所示，每种化合物的提取离子图如图5所示，配制成 0.2 µg/mL、0.4 µg/mL、0.8 µg/mL、1.0 µg/mL 和 2.0 µg/mL 五个浓度的标准溶液梯度，各化合物的标准曲线如图6所示，以RMS的方式计算信噪比，并以3倍信噪比作为检出限，各化合物检出限如表1所示。。

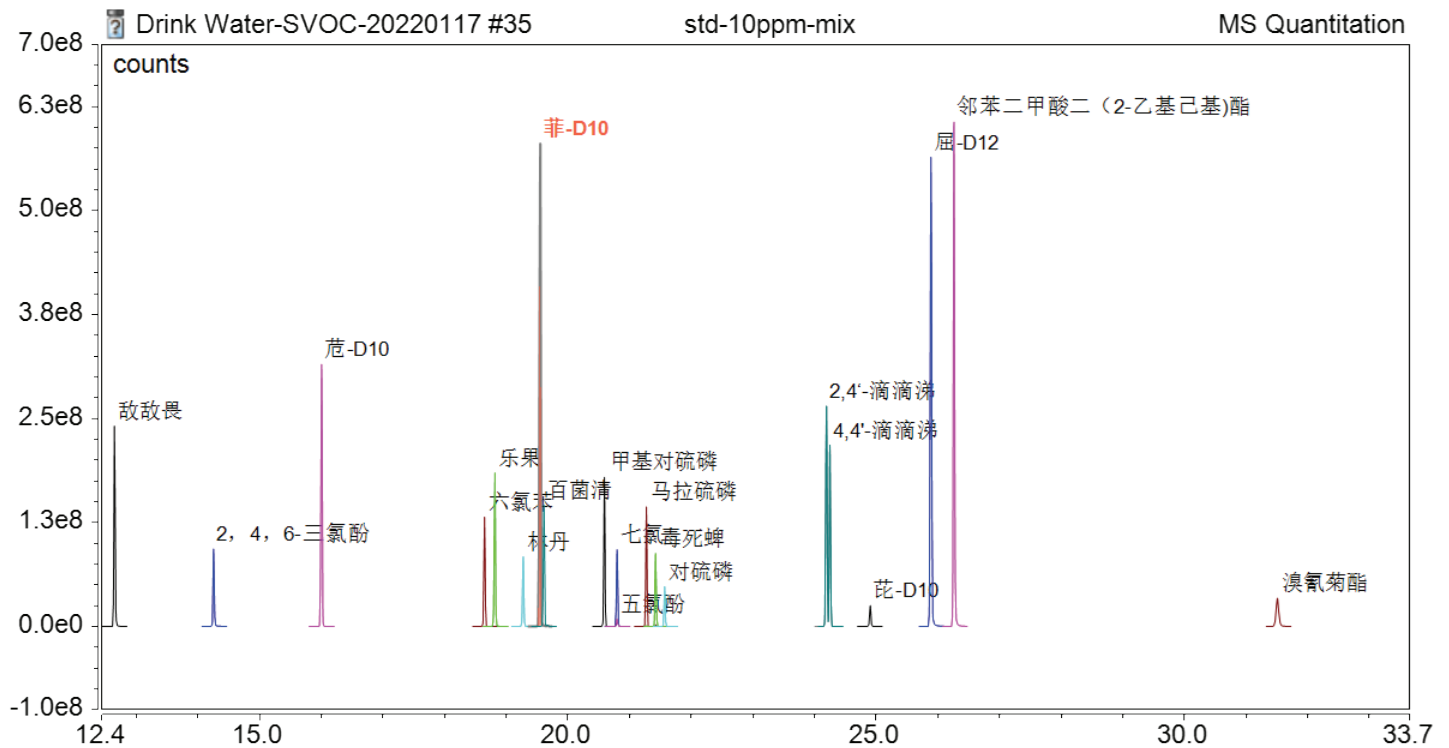


图4. 15种SVOCs标准品定量通道图(10mg/L)

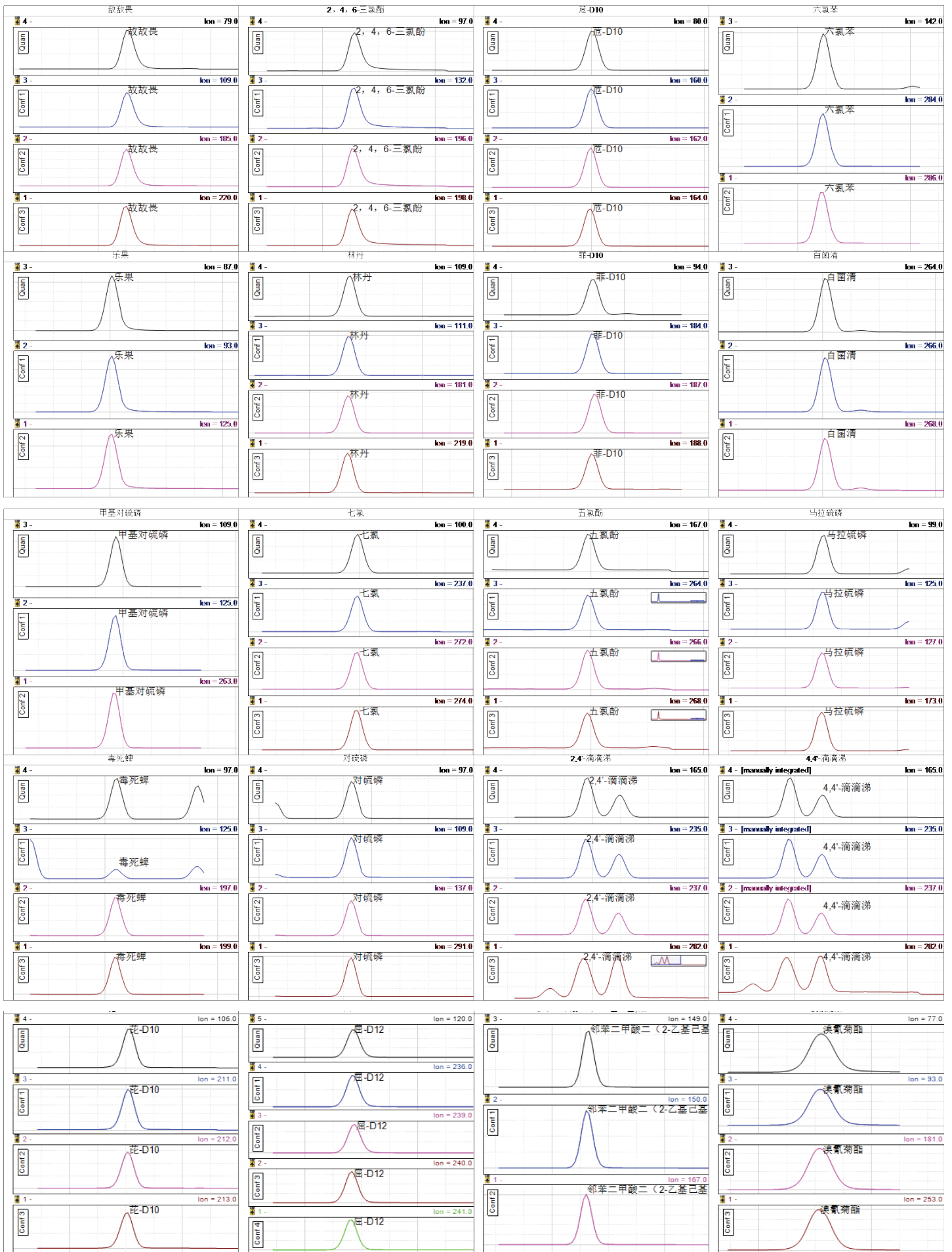


图5. 15种SVOCs标准品定量通道图(1mg/L)

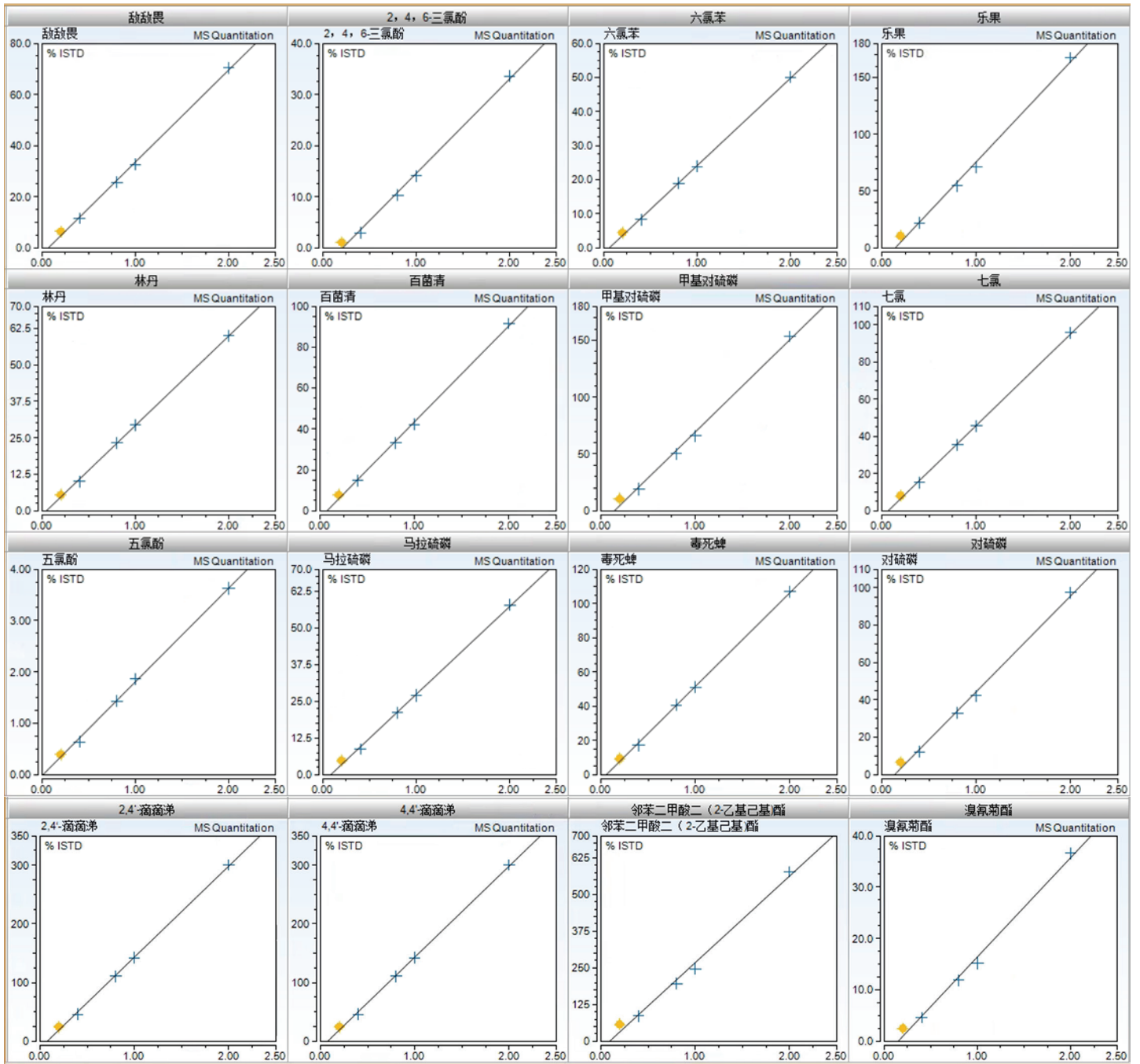


图6. 15种SVOCs 标准溶液校准曲线 (0.2-2mg/L)

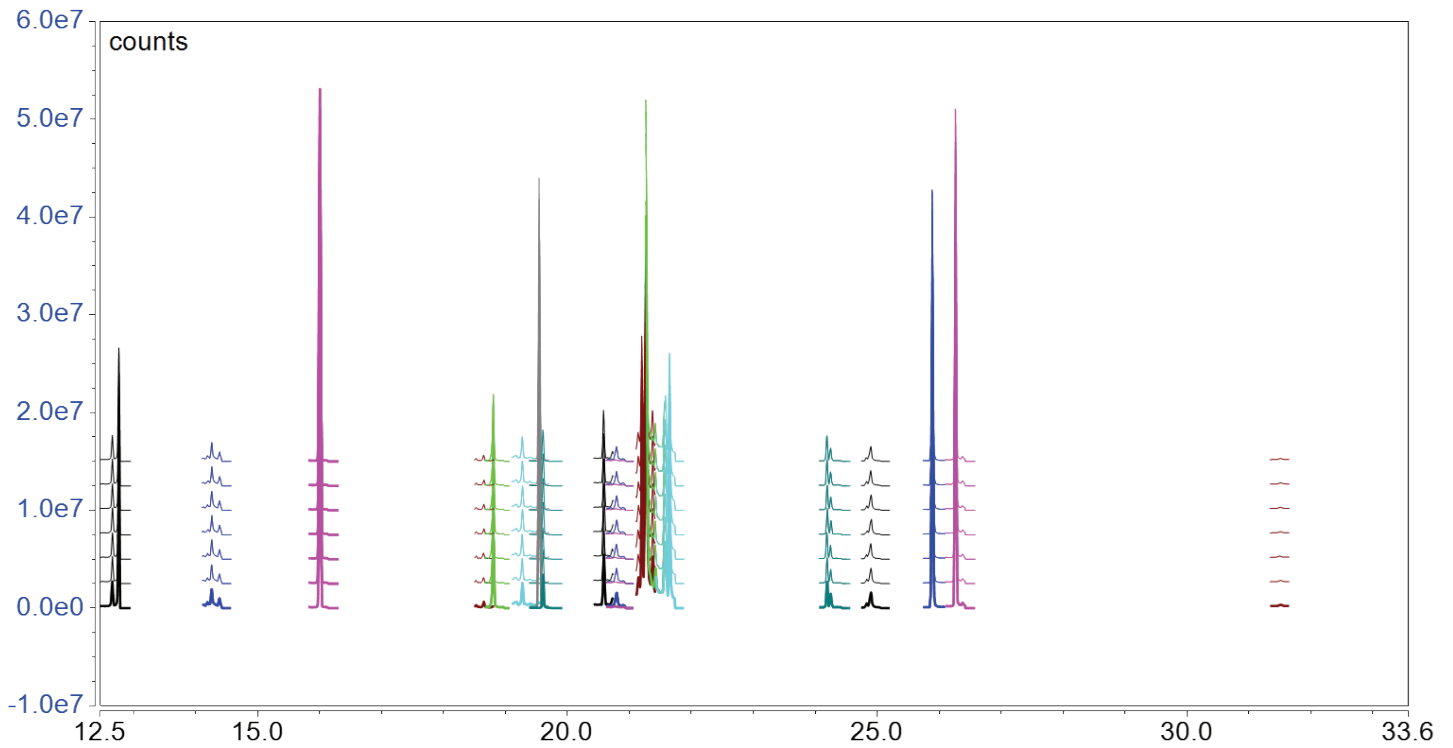


图7. 15种SVOCs(0.2mg/L) 连续进样谱图叠加

实际样品: 在空白水中添加标准溶液, 最终添加的浓度水平为0.2 μ g/L和1.0 μ g/L, 每个浓度水平重复三次, 按照上述前处理进行, 使用内标法计算结果, 内标信息见表1, 最终的回收率结果如表2所示, 为了考察仪器稳定性, 连续进样6针0.2mg/L的混合标准溶液, 标准偏差结果表2所示。

表2. 15种SVOCs重复性及添加回收结果

No.	名称	峰面积RSD (%) (n=6)	回收率 (%)		标准偏差 (%) (n=3)	
			0.2 μ g/L	1.0 μ g/L	0.2 μ g/L	1.0 μ g/L
1	敌敌畏	0.81	105	98	3.8	2.8
2	2,4,6-三氯酚	3.89	99	101	1.1	2.4
3	六氯苯	1.04	95	102	2.0	1.8
4	乐果	4.33	85	93	0.8	1.1
5	五氯酚	0.96	87	90	1.3	3.9
6	林丹 (γ -六六六)	1.75	96	87	3.2	2.7
7	百菌清	2.53	83	86	4.1	3.2
8	甲基对硫磷	1.70	90	101	3.3	2.5
9	七氯	2.29	96	105	2.6	3.1
10	马拉硫磷	3.08	88	83	1.9	2.4
11	毒死蜱	4.24	82	87	2.2	1.5
12	对硫磷	0.83	85	91	1.7	3.1
13	滴滴涕	1.28	94	98	2.3	0.7
14	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	2.45	95	92	3.5	1.2
15	溴氰菊酯	1.19	90	97	3.0	2.6

结论

本文采用Thermo Scientific™ ISQ 7610气质联用仪测定《生活饮用水标准检验方法》GB/T575.8-2022新增加的15种半挥发性有机物，在目标物浓度0.2~2mg/L的线性范围内，15种化合物相关系数均大于0.99，线性关系良好，0.2mg/L的标准样品连续进样6次，RSD均小于5%，在空白水样进行添加回收测试，0.2~2 μ g/L浓度水平下，回收率范围在80~110%以上，化合物的检出限在0.02~2.9 μ g/L之间，本文该方法操作简单，灵敏度高、能够满足《生活饮用水标准检验方法》GB/T5750.8-2022新增加的15种半挥发性有机物的测试需求。



赛默飞
官方微信

热线 800 810 5118
电话 400 650 5118
www.thermofisher.com

Thermo Fisher
S C I E N T I F I C