

文章编号: 0254-5357(2008)03-0174-05

自然水体和土壤中氯代烃和芳香烃类化合物 分析测试方法研究

沈斌, 汪双清*, 龚迎莉, 孙玮琳
(国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要: 利用内标物、固相萃取剂和选择离子监测气相色谱-质谱分析方法对自然水体和土壤中氯代烃和芳香烃类化合物进行定量检测。分析结果显示, 水样的平均误差基本在 25% 以内, 土壤样品在 10% 以内, 误差随着化合物浓度的降低而增大。方法简化了样品处理程序。

关键词: 固相萃取; 选择性离子监测; 气相色谱-质谱法; 内标; 氯代烃; 芳香烃
中图分类号: O657.71; O657.63; O625.11 文献标识码: A

A Methodological Study on Determination of Chlorinated Hydrocarbons and Aromatics Hydrocarbons in Natural Water and Soil Samples

SHEN Bin, WANG Shuang-qing*, GONG Ying-li, SUN Wei-lin
(National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

Abstract: A method for analysis of chlorinated hydrocarbons and aromatics hydrocarbons in natural water and soil samples by selected ion monitoring GC-MS (SIM) with internal standardization was developed. The analytes in the samples were separated and pre-concentrated by solid phase extraction. The analytical results show that the average errors for the analytes are within 25% in water samples and within 10% in soil samples and the analytical errors enlarge with the decrease of the analyte concentration.

Key words: solid phase extraction; selected ion monitoring; gas chromatography-mass spectrometry; internal standard; chlorinated hydrocarbons; aromatic hydrocarbons

有机污染物在水中的含量一般都很低,但其毒性却不可轻视,相当一部分有机污染物因为具有生物积累性和“三致”(致癌、致畸、致突变)作用或慢性毒性而在国际上被列为优先控制污染物^[1-3]。目前发达国家基本上都有污染物优先控制制度^[4-6]。

我国在环境质量的有机污染物监控方面起步较晚,技术条件和工作基础都比较薄弱,水和土壤中有机污染物的分析测试技术和方法总的来说还比较零乱,科研和监测主要是参照国外的方法,很多分析测试方法没有统一,没有形成自己的体系。所取得的分析测试结果可比性差,不利于数据共享^[7-9]。建立一套完善的、合理的、具有权威性的

水和土壤中有机污染物的分析测试方法体系是我国当前环境监测和科学研究的迫切需要^[10-11]。

本文以提高分析精度为目标,结合固相萃取技术与气相色谱-质谱(GC-MS)分析技术,建立一套分析测试自然水体中六六六、滴滴涕等卤代烃和苯系物等芳烃的方法,并配套和完善分析测试土壤中卤代烃和芳烃类有机污染物的方法。所研究的具体对象包括苯、甲苯、乙苯、苯乙烯等芳香烃和1,4-二氯苯,1,2-二氯苯,六六六(包括 α -六六六、 β -六六六、 γ -六六六、 δ -六六六),滴滴涕(包括 p,p' -DDT、 o,p -DDT、 p,p' -DDE、 p,p' -DDD)以及作为多氯联苯代表的2,2',3,3'-四氯联苯和八氯联苯等氯代烃。

收稿日期: 2007-12-26; 修订日期: 2008-02-18

作者简介: 沈斌(1981-)男,浙江绍兴市人,硕士研究生,分析化学专业。E-mail: shenbin1007@163.com。

通讯作者: 汪双清(1961-)男,湖北武汉市人,研究员,有机地球化学专业。E-mail: wangshuangqing@cags.net.cn。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

Finnigan - MAT MD800 气相色谱 - 质谱联用仪(美国 Finnigan 公司)。

色谱条件:DB-5 石英毛细管柱 30 m × 0.5 mm(ID), 0.25 μm 膜厚;升温程序:25 °C 保持 7 min, 以 10 °C/min 升至 100 °C, 再以 20 °C/min 升至 315 °C 并保留 10 min;分馏/不分馏进样器, 温度 280 °C, 不分馏进样, 载气:氦气。

质谱条件:化学电离(EI)源, 电子能量 70 eV;接口温度 260 °C, 离子源温度 220 °C;全离子扫描范围 m/z 50 ~ m/z 500;多离子扫描质量数 m/z 74, m/z 77, m/z 78, m/z 91, m/z 103, m/z 105, m/z 106, m/z 109, m/z 111, m/z 112, m/z 114, m/z 128, m/z 146, m/z 148, m/z 165, m/z 176, m/z 181, m/z 183, m/z 199, m/z 217, m/z 219, m/z 235, m/z 237, m/z 246, m/z 248, m/z 316, m/z 318, m/z 320;扫描速率 1.5 次/s。

1.2 混合标准溶液的配制及主要试剂

标准物质分别为色谱纯或国内外商品标准物质。萘被作为定量分析的内标物质使用。

所用的固相萃取剂为自制的醋酸纤维型固相萃取剂。

所用溶剂二氯甲烷和正己烷均为分析纯, 经二次重蒸馏、气相色谱检验合格后使用。

以正己烷为溶剂, 通过重量法和稀释法的结合配制混合标准溶液 1 mL。各物质的浓度及与萘的相对质量关系情况见表 1。

1.3 峰面积 - 质量校正系数的测定

取 1.2 节中配制的混合标准溶液 5 份, 每份 5 μL, 分别用正己烷稀释到 10 倍、100 倍、500 倍、2500 倍和 5000 倍。稀释后所得溶液中各化合物的浓度见表 1。

用 1.1 节中的 GC - MS 仪器条件进行多离子扫描 GC - MS 分析, 依次测定以上 5 个浓度下各化合物对内标物萘的峰面积 - 质量校正系数。其计算依据是:

$$\text{设 } m_i/A_i = \alpha_i \cdot m_0/A_0 \quad (1)$$

式(1)中, m_i —化合物 i 的质量; A_i —化合物 i 的 GC - MS 质量色谱峰面积; m_0 —内标物萘的质量; A_0 —内标物萘的 GC - MS 质量色谱峰面积; α_i —化合物 i 对内标物萘的峰面积 - 质量校正系数。

$$\text{则: } \alpha_i = (m_i/A_i)/(m_0/A_0) \\ = (m_i/m_0)/(A_i/A_0)$$

即化合物 i 对内标物萘的 GC - MS 峰面积 -

质量校正系数(α_i)可以通过已知混合物中化合物 i 与内标物萘的质量比值(m_i/m_0)及其相应的 GC - MS 峰面积比值(A_i/A_0)来测定, 即样品中化合物 i 的质量 m_i 可以用式(2)计算:

$$m_i = \alpha_i \cdot m_0 \cdot (A_i/A_0) \quad (2)$$

表 1 混合标准溶液及其稀释溶液中各化合物的浓度

Table 1 Concentration of compounds in standard mixture solutions

化合物	相对萘的质量比值	原浓度 (mg/mL)	稀释后浓度 ρ_B ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)				
			1#样品 (10 倍)	2#样品 (100 倍)	3#样品 (500 倍)	4#样品 (2500 倍)	5#样品 (5000 倍)
苯	0.956	5.16	516.0	51.6	10.3	2.1	1.0
甲苯	0.875	4.72	472.2	47.2	9.4	1.9	0.9
氯苯	0.923	4.98	498.4	49.8	10.0	2.0	1.0
乙苯	0.848	4.58	458.0	45.8	9.2	1.8	0.9
苯乙烯	0.825	4.46	445.6	44.6	8.9	1.8	0.9
1,4-二氯苯	0.956	5.16	516.2	51.6	10.3	2.1	1.0
1,2-二氯苯	1.484	8.01	800.8	80.1	16.0	3.2	1.6
萘	1.000	5.40	539.8	54.0	10.8	2.2	1.1
α -六六六	0.766	5.00	500.0	50.0	10.0	2.0	1.0
γ -六六六	0.926	5.00	500.0	50.0	10.0	2.0	1.0
β -六六六	0.926	5.00	500.0	50.0	10.0	2.0	1.0
δ -六六六	0.926	5.00	500.0	50.0	10.0	2.0	1.0
p,p' -DDE	0.926	5.00	500.0	50.0	10.0	2.0	1.0
o,p' -DDT	0.926	5.00	500.0	50.0	10.0	2.0	1.0
p,p' -DDD	0.926	5.00	500.0	50.0	10.0	2.0	1.0
p,p' -DDT	0.926	5.00	500.0	50.0	10.0	2.0	1.0
2,2',3,3'-四氯联苯	0.964	5.20	520.3	52.0	10.4	2.1	1.0
八氯联苯	0.882	4.76	476.0	47.6	9.5	1.9	1.0

1.4 水样的制备及固相萃取

(1) 准确移取 1.2 节中配制的混合标准溶液 125 μL, 置于 2500 mL 容量瓶中, 用蒸馏水定容。常温下电磁搅拌 2 h 使有机质充分溶解, 得 1#水样。

(2) 分别移取 100.0 mL、50.0 mL、10.0 mL、5.0 mL 和 1.0 mL 的 1#水样, 置于 250 mL 容量瓶中, 用蒸馏水定容。常温下磁力搅拌 2 h, 分别得 2#、3#、4#、5#、6#水样。

(3) 各水样分别转入 250 mL 锥形瓶中, 加入 1 g 自制的条状醋酸纤维型固相萃取剂及 25 g 分析纯 NaCl。50 °C 下磁力搅拌 1 h。

(4) 取出固相萃取剂, 迅速置于 2 mL 具塞样品瓶中, 加入 200 μL 正己烷, 密封, 边摇动边置于超声波下超声 3 min。将所得溶液移入微量样品瓶中, 密封。及时分析。

1.5 土壤样品的制备及固相萃取

(1) 自然土壤用二氯甲烷索氏抽提 72 h。风干并经 105 °C 烘干后充分碾细。

(2) 称取充分碾细的土壤 500 g 和 1000 g 各

一份,分别置于1000 mL和2500 mL锥形瓶中。准确移取1.2节中配制的混合标准溶液50 μL和7.5 μL,分别加入其中,密封,充分振摇使混合均匀。常温下放置48 h以上,得土壤样品。

(3)称取25 g土壤样品,置于250 mL锥形瓶中。加入250 mL经二氯甲烷饱和的蒸馏水,加入1 g醋酸纤维型固相萃取剂及25 g分析纯NaCl。50℃下强力搅拌2 h。

(4)取出固相萃取剂,迅速置于2 mL具塞样品瓶中,加入200 μL正己烷,密封。边摇动边置于超声波下超声3 min。将所得溶液移入微量样品瓶中,密封,并及时分析。

2 结果与讨论

2.1 峰面积-质量校正系数的测定

准确测定各待测化合物对于内标物的峰面积-质量校正系数(α_i)是实现其GC-MS分析测试的基础。由于2,2',3,3'-四氯联苯和八氯联苯出现在六六六和滴滴涕的气相色谱保留时间范围内(见图1),异构体众多的多氯联苯在实际样品中极可能与其发生色谱峰重叠。鉴于此,为了便于在同一样品提取物中同时检出多氯联苯和六六六、滴滴涕等化合物的各异构体,运用选择性离子监测GC-MS分析方法。从这一观点出发,对标样混合物中各化合物进行了针对萘为内标物的选择性多离子监测GC-MS分析的峰面积-质量校正系数测定。

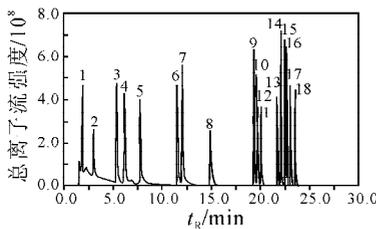


图1 标样混合物多离子扫描质量色谱图

Fig.1 The total ion chromatogram of aromatic hydrocarbons and chlorinated hydrocarbons in standard mixture detected with SIM

- 1—苯;2—甲苯;3—氯苯;4—乙基苯;5—苯乙烯;
- 6—对二氯苯;7—邻二氯苯;8—萘;9— α -六六六;
- 10— γ -六六六;11— β -六六六;12— δ -六六六;
- 13—2,2',3,3'-四氯联苯;14— p -DDE;15— o -DDT;
- 16— p -DDD;17— p -DDT;18—八氯联苯。

以进样量1 μL对1.3节中所配制的5个浓度的标样混合物(参见表1)直接进行多离子扫描GC-MS分析。从每个浓度的标样混合物的4次分析结果(参见表2)来看,重现性随溶液浓度的降低而变差;但是,即使在溶液中单化合物的浓度为

1 μg/mL时,即绝对进样量为1 ng左右的情况下,各待测物对萘的峰面积比(A_i/A_0)对于其平均值的相对误差绝大部分在8%以下,个别的最大误差为17.2%(见表3)。

表2 化合物组分峰面积-质量校正系数的多离子扫描GC-MS测定

Table 2 Peak area-mass calibration coefficients of the compounds measured by GC-MS with SIM

化合物	峰面积-质量校正系数(α_i)						α_i 值对平均值的相对误差 RE/%				
	1#样	2#样	3#样	4#样	5#样	平均值	1#样	2#样	3#样	4#样	5#样
苯	1.30	1.31	1.30	1.28	1.28	1.29	0.7	1.1	0.3	-0.9	-1.2
甲苯	1.62	1.62	1.62	1.63	1.64	1.63	-0.2	-0.5	-0.7	0.2	1.1
氯苯	0.76	0.77	0.76	0.78	0.78	0.77	-0.7	0.0	-1.5	1.1	1.0
乙苯	0.71	0.71	0.71	0.72	0.72	0.71	-0.1	-0.7	-1.3	1.1	1.0
苯乙烯	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	-0.1	0.2	-0.6	0.3	0.2
1,4-二氯苯	0.81	0.81	0.82	0.82	0.81	0.81	0.0	0.0	0.2	0.4	-0.5
1,2-二氯苯	1.06	1.05	1.05	1.06	1.06	1.05	0.4	-0.2	-0.4	0.2	0.1
α -六六六	0.83	0.84	0.82	0.82	0.81	0.82	0.6	1.6	0.1	-0.7	-1.7
γ -六六六	0.79	0.80	0.81	0.79	0.79	0.80	-0.1	0.4	1.6	-0.9	-1.0
β -六六六	1.21	1.21	1.20	1.19	1.19	1.20	0.6	1.2	0.1	-0.8	-1.0
δ -六六六	1.13	1.13	1.14	1.13	1.13	1.13	0.3	0.0	0.5	-0.3	-0.5
p -DDE	0.39	0.38	0.38	0.40	0.40	0.39	-0.1	-2.4	-2.2	2.7	2.0
o -DDT	0.40	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	-1.3	-0.3	-0.3	1.2	0.7
p -DDD	0.47	0.48	0.47	0.47	0.47	0.47	0.4	1.9	-1.3	-0.4	-0.6
p -DDT	1.04	1.05	1.03	1.05	1.05	1.04	0.1	0.2	-1.4	0.6	0.4
2,2',3,3'-四氯联苯	1.20	1.19	1.20	1.20	1.19	1.20	0.4	-0.5	0.2	0.1	-0.2
八氯联苯	0.87	0.86	0.87	0.87	0.87	0.87	0.1	-0.7	0.1	0.3	0.1

从表2进一步可以看到,按峰面积比(A_i/A_0)平均值计算的各待测物的峰面积-质量校正系数(α_i)在进样量为1~800 ng内有很好的稳定性,对于其平均值的相对误差<3%(绝大部分在2%以下)。

2.2 水样分析

水样分析结果的正确性明显与水中化合物的浓度有关。浓度较高时,误差小。随浓度降低,误差增大。当单化合物浓度大于0.1 mg/L时,平均相对误差基本上在7%以内;浓度高于0.005 mg/L时,平均相对误差在24%以内;而当浓度降至0.001 mg/L时,平均相对误差剧增,最高达67.2%(见表4)。其中,仪器的系统误差可能占有相当的份额。

此外,从水样分析的结果还可以看到,测试结果总体偏低,尤其是对于苯来说,随浓度降低,测试结果偏低现象有明显的加剧趋势。这可能是由于苯的挥发性相对于萘高得多。对于其他挥发性较高组分的测试浓度的偏低也可以给予同样的解释。氯代烃组分测试浓度偏低则可能是由于其较高的水溶性,即其在水与固相萃取剂之间的分配系数与萘的差异所致。因此,用已知浓度水样来测定峰面积-质量校正系数更合适,可以提高测试结果的准确度。

表 3 标样混合物 GC-MS 分析 A_i/A_0 相对误差^①
Table 3 The relative error of A_i/A_0 for ratio error of aromatic hydrocarbons and chlorinated hydrocarbons in standard mixture measured with GC-MS

化合物	1 [#] 样 A_i/A_0 相对误差 RE/%				2 [#] 样 A_i/A_0 相对误差 RE/%				3 [#] 样 A_i/A_0 相对误差 RE/%				4 [#] 样 A_i/A_0 相对误差 RE/%				5 [#] 样 A_i/A_0 相对误差 RE/%			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
苯	-1.08	0.53	1.74	-1.19	-0.30	-3.95	1.11	3.14	0.39	-0.24	-0.80	0.65	12.62	-3.11	-8.51	-1.00	-1.23	-4.00	-3.16	8.38
甲苯	0.80	0.84	0.70	-2.34	0.81	1.89	-3.07	0.37	-0.21	-2.92	3.27	-0.14	-5.26	5.19	5.08	-5.01	-4.49	-7.97	6.29	6.18
氯苯	1.75	1.29	-1.41	-1.63	-4.70	-2.88	7.57	0.01	8.79	-3.48	-6.20	0.89	-4.29	8.34	-6.64	2.58	-4.43	2.57	8.38	-6.51
乙苯	1.39	-0.84	-1.47	0.92	-3.93	3.98	3.30	-3.34	8.02	-2.05	-5.77	-0.21	-8.43	-5.22	-3.61	17.26	-8.46	17.22	-5.23	-3.52
苯乙烯	0.42	3.96	-3.64	-0.74	-0.73	-1.17	4.53	-2.63	3.61	-1.50	-4.12	2.01	-0.52	-6.17	-1.22	7.91	-0.59	7.88	-6.18	-1.10
1,4-二氯苯	-0.48	2.51	-2.06	0.03	7.10	-2.28	1.53	-6.34	4.67	0.20	-4.58	-0.29	1.28	-3.54	0.29	1.97	0.22	2.44	-2.01	-0.65
1,2-二氯苯	-0.88	0.79	0.40	-0.31	-0.25	-0.60	0.94	-0.09	7.19	-1.18	-1.52	-4.49	12.08	-8.12	-2.37	-1.58	11.91	-1.64	-8.08	-2.20
α -六六六	0.31	-0.09	-1.01	0.79	-0.68	3.07	-2.07	-0.31	-2.98	4.21	-4.88	3.65	11.28	1.20	-6.13	-6.35	3.23	-7.05	0.30	3.52
γ -六六六	-1.72	-0.66	0.65	1.74	-0.93	6.66	1.35	-7.08	1.27	3.42	-4.61	-0.07	-2.16	4.54	6.96	-9.34	-2.28	-9.30	4.49	7.09
β -六六六	-1.43	0.43	3.91	-2.91	2.57	-0.86	-3.90	2.19	-1.73	-3.25	4.48	0.50	-2.28	-1.11	-3.55	6.94	-2.49	7.05	-1.13	-3.44
δ -六六六	-0.99	1.40	0.52	-0.93	-4.29	-2.44	3.09	3.64	1.85	-0.78	6.31	-7.37	1.66	-6.18	-2.00	6.51	1.31	7.10	-6.26	-2.15
<i>p p'</i> -DDE	-0.86	0.68	1.63	-1.44	1.23	0.27	-2.66	1.16	-5.60	3.18	6.92	-4.49	3.86	-0.38	8.37	-11.86	3.29	-12.24	-0.77	9.72
<i>o p'</i> -DDT	-0.84	0.59	-0.97	1.22	4.94	-4.51	1.64	-2.07	-1.67	7.08	-2.51	-2.90	5.51	-4.11	2.89	-4.28	4.96	-4.53	-3.24	2.82
<i>p p'</i> -DDD	-2.20	0.19	1.48	0.53	0.52	-1.63	1.95	-0.84	-1.93	-2.99	0.85	4.07	-1.82	-3.29	3.37	1.73	-1.96	1.70	-3.48	3.74
<i>p p'</i> -DDT	1.61	-1.59	-0.23	0.21	-1.93	5.19	-5.14	1.89	3.12	-7.45	-1.66	5.98	-13.04	15.64	-1.45	-1.16	5.09	-1.10	-2.61	-1.38
2,2',3,3'-四氯联苯	-2.43	2.12	0.32	0.00	-1.36	1.88	0.51	-1.03	4.83	-7.28	-6.36	8.81	-11.12	0.18	6.64	4.31	-11.15	4.24	0.19	6.72
八氯联苯	-1.94	1.79	1.40	-1.25	-0.35	-0.18	-1.21	1.75	3.96	-5.23	-1.68	2.95	-13.31	7.18	13.08	-6.96	-13.39	-6.91	7.11	13.20

① 1、2、3、4 为分析测试次序号。

表 4 水样测定^①
Table 4 Analytical results of aromatic hydrocarbons and chlorinated hydrocarbons in water samples

化合物	标样浓度 $\rho_B /$ (mg · mL ⁻¹)	1 [#] 水样		2 [#] 水样		3 [#] 水样		4 [#] 水样		5 [#] 水样		6 [#] 水样	
		实配水样 浓度 (mg/L)	相对误差 RE/%										
苯	5.16	0.258	-6.46	0.103	-10.85	0.0516	-11.50	0.0103	-11.82	0.00516	-16.67	0.00103	27.33
甲苯	4.72	0.236	-4.42	0.094	-5.76	0.0472	-11.76	0.0094	-18.82	0.00472	-10.35	0.00094	46.48
氯苯	4.98	0.249	-0.88	0.100	-4.36	0.0498	-9.71	0.0100	-20.41	0.00498	-9.71	0.00100	-43.52
乙苯	4.58	0.229	2.48	0.092	-2.11	0.0458	-9.75	0.0092	-18.49	0.00458	-21.40	0.00092	-28.86
苯乙烯	4.46	0.223	-1.56	0.089	-5.37	0.0446	-10.23	0.0089	-11.73	0.00446	-13.23	0.00089	-1.86
1,4-二氯苯	5.16	0.258	-0.94	0.103	1.71	0.0516	-8.95	0.0103	-20.25	0.00516	7.19	0.00103	-15.05
1,2-二氯苯	8.01	0.400	-1.52	0.160	-1.97	0.0801	-4.26	0.0160	-10.09	0.00801	-18.83	0.00160	-23.01
α -六六六	5.00	0.250	-3.60	0.100	-1.00	0.0500	0.00	0.0100	13.00	0.00500	-24.67	0.00100	67.20
γ -六六六	5.00	0.250	0.13	0.100	-3.33	0.0500	-12.00	0.0100	-22.67	0.00500	12.67	0.00100	49.10
β -六六六	5.00	0.250	2.00	0.100	-6.00	0.0500	-3.33	0.0100	-2.00	0.00500	-24.67	0.00100	-25.37
δ -六六六	5.00	0.250	-1.07	0.100	-0.33	0.0500	-12.67	0.0100	-8.33	0.00500	-15.33	0.00100	55.10
<i>p p'</i> -DDE	5.00	0.250	-6.00	0.100	0.00	0.0500	-10.00	0.0100	-9.67	0.00500	18.67	0.00100	-34.20
<i>o p'</i> -DDT	5.00	0.250	-0.67	0.100	-3.33	0.0500	-6.00	0.0100	-25.67	0.00500	-3.33	0.00100	-38.67
<i>p p'</i> -DDD	5.00	0.250	-3.20	0.100	-7.00	0.0500	5.33	0.0100	-6.67	0.00500	0.00	0.00100	21.43
<i>p p'</i> -DDT	5.00	0.250	-3.73	0.100	-4.67	0.0500	-10.67	0.0100	-12.67	0.00500	-12.00	0.00100	-34.43
2,2',3,3'-四氯联苯	5.20	0.260	-5.70	0.104	-4.55	0.0520	-14.16	0.0104	-20.24	0.00520	-5.83	0.00104	-29.79
八氯联苯	4.76	0.238	-5.59	0.095	1.55	0.0476	-11.76	0.0095	-14.21	0.00476	-14.56	0.00095	3.79

① 每个水样测量 3 次,用 3 次测量水样平均值与实配水样浓度求取相对误差。

2.3 土壤样品分析

对土壤样品的测试方便快捷,而且很有效。由表 5 结果可见,当土壤中单化合物的含量高于 0.5 mg/kg 时,平均测试误差基本上在 8% 以内;当土壤中单化合物的含量为 0.04 mg/kg 时,平均测试误差基本上在 10% 以内。从误差趋势来看,组分的挥发性和极性对分析结果的准确度有重要的趋势性影响。较高的挥发性组分趋向于导致负误差,

如苯、甲苯、氯苯、乙苯和苯乙烯;而较高极性的氯代烃趋向于获得正误差。

2.4 分析成本和检测下限

本方法用于土壤和水体样品的分析测试成本,除测试仪器和样品处理器材损耗外,固相萃取剂的成本很低。此外,除内标物萘和 NaCl 外,几乎没有溶剂等其他化学试剂消耗。平均每样次分析的化学试剂成本不足人民币 1 元。

除苯并(a)芘外,本法对水和土壤中目标化合物的检测能力满足《生活饮用水卫生标准》^[1]的规定值要求(见表6)。

表5 土壤样品的测定

Table 5 Analytical results of aromatic hydrocarbons and chlorinated hydrocarbons in soil samples

化合物	1#土样		2#土样	
	土壤中含量 (mg/kg)	测定相对误差 RE/%	测定相对误差 RE/%	土壤中含量 (mg/kg)
苯	0.516	-6.93	0.0387	-12.66
甲苯	0.472	-7.67	0.0354	-2.51
氯苯	0.498	-8.26	0.0374	-2.56
乙苯	0.458	-4.37	0.0344	-5.24
苯乙烯	0.446	-2.27	0.0334	-5.52
1,4-二氯苯	0.516	2.53	0.0387	4.93
1,2-二氯苯	0.801	1.27	0.0601	5.27
α-六六六	0.500	-1.50	0.0375	5.20
γ-六六六	0.500	-1.50	0.0375	9.73
β-六六六	0.500	0.25	0.0375	9.00
δ-六六六	0.500	-1.95	0.0375	6.87
p,p'-DDE	0.500	4.35	0.0375	13.87
o,p'-DDT	0.500	1.15	0.0375	4.73
p,p'-DDD	0.500	3.20	0.0375	7.13
p,p'-DDT	0.500	2.60	0.0375	2.27
2,2',3,3'-四氯联苯	0.520	0.28	0.039	0.00
八氯联苯	0.476	-1.51	0.0357	-5.31

表6 水和土壤中目标化合物检测下限

Table 6 Detection limits for aromatic hydrocarbons and chlorinated hydrocarbons in water and soil samples

化合物	水(mg/L)			土壤(mg/kg)			
	标准限值		本法检测 下限	标准限值			本法检测 下限
	I ^[1]	II ^[2]		一级 ^[3]	二级 ^[3]	三级 ^[3]	
苯	-	0.01	<0.001	-	-	-	<0.04
甲苯	-	0.7	<0.001	-	-	-	<0.04
氯苯	-	0.3	<0.001	-	-	-	<0.04
乙苯	-	0.3	<0.0009	-	-	-	<0.04
苯乙烯	-	0.02	<0.0009	-	-	-	<0.04
1,4-二氯苯	-	0.3	<0.0016	-	-	-	<0.06
1,2-二氯苯	-	1.0	<0.001	-	-	-	<0.04
六六六	0.005		<0.001 ^①	0.05	0.5	1.0	<0.04 ^①
滴滴涕	0.001	0.001	<0.001 ^①	0.05	0.5	1.0	<0.04 ^①
多氯联苯	-	2.0×10 ⁻⁵	<0.001 ^①	-	-	-	<0.04 ^①

① 单化合物检测值。

3 结语

建立的固相萃取-内标-选择性离子监测气相色谱-质谱分析方法有效地实现了土壤和水体中氯代烃和芳香烃类化合物的分析测试,方法具有操作简单、成本低、重现性好的优点,其测试成本显著低于液相萃取-外标分析法。对水样的检测下限低于《生活饮用水

卫生标准》^[1]的规定值,且分析结果的相对误差<8%。

(1) 固相萃取法不仅可以有效地应用于水体中有机污染物的分析测试,而且可以应用于土壤中有机污染物的分析测试,但是,本项目中所用的固相萃取剂对不同化合物的萃取效果有一定的非均等性,建议开发其他固相萃取剂以改进萃取效果,同时也为不同的分析目的提供多种产品选择。

(2) 内标法对于水体和土壤中有机污染物定量分析具有良好的发展前景。用萘作为水体和土壤中氯代烃和芳香烃类化合物分析测试的内标物,取得了较好的分析效果。它的优点在于其优良的定量效果,还在于其对于气相色谱-质谱、气相色谱火焰离子检测和高效液相色谱等多种检测手段的适用性,因而对于样品的多项目分析能够减少所需标样的数目。不足之处是其萃取率与待测化合物稍有差距,建议用人工制备的标准水、土壤样品分析代替直接标样的仪器测定来确定峰面积-质量校正系数(α_i)。

(3) 选择性多离子监测GC-MS测试方法是一种广谱性有机污染物检测手段,能有效地实现氯代烃和芳香烃类化合物的选择性检测,简化样品处理程序,其灵敏度高,但当被检测物的量少时,检测结果的稳定性较差。

4 参考文献

- [1] GB 5749—2006 生活饮用水卫生标准[S].
- [2] GB 3838—2002 地表水环境质量标准[S].
- [3] GB 15618—1995 土壤环境质量标准[S].
- [4] US EPA 525.2 8270 半挥发性有机物分析方法[S].
- [5] Ferrarir, Nilsson, Arenar, et al. Inter-laboratory validation of solid-phase microextraction for the determination of triazine herbicides and their degradation products at ng/L level in water sample[J]. *J Chromatogr A* 1998 795(2):371-376.
- [6] Magdics, Boyd-Boland A, Jinnok, et al. Analysis of organophosphorus insecticides from environmental samples using solid-phase microextraction[J]. *J Chromatogr A* 1996 736:219-228.
- [7] 李志红,倪海燕,金霞,等.固相微萃取与气相色谱联用在农业环境监测中的应用[J].农业环境与发展,2001 6(3):45-46.
- [8] 刘晓茹,高继军,刘玲花,等.GC-MS法测定水源水中的半挥发性有机物[J].分析测试学报,2004 23(S1):183-185.
- [9] 郭志峰,李艳菊,安秋荣.饮用水中有机物的GC-MS分析测定[J].质谱学报,2001 22(3):71-75.
- [10] 殷月芬,文凌飞,李必芬,等.土壤中挥发性有机化合物的GC-MS测定[J].分析测试学报,2003 22(1):86-88.
- [11] 郎印海,蒋新, Martens D,等.固相流体热萃取-GC/MS分析土壤中氯苯类有机污染物[J].分析试验室,2003 22(6):64-66.