余蕾,张小毅.气相色谱 – 三重四极杆质谱法测定地下水中44 种有机物污染物[J]. 岩矿测试,2021,40(3):365 – 374. YU Lei, ZHANG Xiao – yi. Determination of 44 Organic Pollutants in Groundwater by Gas Chromatography – Triple Quadrupole Mass Spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis,2021,40(3):365 – 374. 【DOI: 10.15898/j. cnki.11 – 2131/td. 202008310120】

气相色谱 – 三重四极杆质谱法测定地下水中 44 种有机物污染物

余蕾,张小毅

(新疆维吾尔自治区矿产实验研究所,新疆乌鲁木齐 830000)

摘要:地下水中有机氯、多环芳烃、邻苯二甲酸酯等半挥发性有机污染物对生态环境和人体健康带来潜在威胁,开发高效、准确、快速的检测方法具有现实意义。通过液液萃取、固相萃取等方式将水中有机污染物分类 萃取,利用气相色谱、气相色谱 - 质谱、液相色谱 - 质谱等方法测定,不能在满足低检出限的同时测定多种类 别有机污染物。本文建立了一种改进的 QuECHERS 方法,即在水样中加入少量有机溶剂振荡后直接取有机 相,无需净化,利用灵敏度更高的气相色谱 - 三重四极杆质谱仪多反应监测模式(MRM)进行定性、内标法定 量,实现了 44 种有机污染物的同时测定。实验优化了质谱条件,对比了不同溶剂的提取效果以及传统方法 和 QuECHERS 的优缺点。结果表明:44 种有机物在 1~200µg/L 范围内线性关系良好,各有机物的检出限 和回收率均满足要求。本方法具有前处理简单、检出限低、邻苯二甲酸酯类本底低、多类有机物同时测定等 优点,可应用于地下水中痕量有机物的测定和评估。

关键词:地下水;有机污染物;QuECHERS;气相色谱-三重四极杆质谱法

要点:

(1) 高灵敏度、低干扰的气相色谱 - 三重四极杆质谱的应用是简化前处理流程的关键。

(2) 将 QuECHERS 方法应用到水样中,简化了前处理过程,降低了邻苯二甲酸酯的本底。

(3) 本方法应用于地下水实际工作中,提高了工作效率。

中图分类号: 0657.63; P641 文献标识码: B

现代工业生产中对环境的污染,不仅仅对土壤 和地表水造成危害,作为饮用水源的地下水也受到 了不同程度的污染^[1-2],因此,地下水的污染物分析 越来越体现出重要性^[3-4],加强地下水有机污染物 调查已是环境保护的迫切需求。2017 年国家颁布 的《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017)中有机 指标由原来的2项增加至49项,其中包括挥发性有 机物、多环芳烃、有机氯、多氯联苯、硝基苯、有机磷、 三嗪类、邻苯二甲酸酯类、氨基甲酸酯类、酚类等多 种物质。如何快速、准确地检测这些物质是当前地 下水有机分析领域的重要课题。这些物质中,半挥 发性有机物的种类多、极性差别大,从多环芳烃的弱 极性到有机氯、有机磷的中强极性,难以实现在保证 较低的检出限的情况下同时测定多种类有机物。其 中,邻苯二甲酸酯是一种常用增塑剂,随着塑料制品的大量生产和使用,大量的邻苯二甲酸酯进入土壤、 大气和水体中,对水生生物和人体产生潜在危害。 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯^[5]在相应的制品中 呈游离态,主要依靠氢键和范德华力结合,极易在地 下水样前处理过程中释放至样品中,造成样品的污 染,对其准确测定带来了极大挑战^[6-7]。

目前,国内外研究地下水中半挥发有机物的检测方法主要有液相色谱法^[8]、气相色谱法^[9]、气相 色谱 - 质谱法^[10]、气相色谱 - 三重四极杆质谱法 等^[11]。由于气相色谱 - 三重四极杆质谱的多反应 检测模式(MRM)可以有效降低背景干扰,大幅度提 高分析的灵敏度,近年来已有文献报道应用于水质、 土壤、生物、农产品等检测领域^[12-15]。其中应用于

收稿日期: 2020-08-31; 修回日期: 2020-09-11; 接受日期: 2021-04-11 基金项目: 中国地质环境监测院国家地下水监测工程运行维护项目(WKZB1911BJM300259)

作者简介:余蕾,硕士,工程师,从事环境监测和岩矿分析工作。E-mail: 402969095@qq.com。

水质检测的方法检出限可达 ng/L 级^[10-11],但检测 对象种类较为单一,往往只针对某单一类化合物,如 有机氯类^[11]、邻苯二甲酸酯类^[16]等,难以实现多种 类化合物的同时测定。地下水中半挥发有机物的前 处理方式通常有液液萃取、固相萃取、固相微萃取 等。液液萃取法的流程长,需要消耗大量溶剂^[17]; 固相萃取法的富集过程所需时间长,不能实现快速 分析;固相微萃取法的耗材昂贵^[18-19],操作可控性 差,不适合大批量的样品分析。

QuEChERS 是由美国农业部 Anastassiades 等于 2003年开发的一种用于农产品检测的快速样品前 处理技术^[20]。该技术主要采用乙腈提取,样品经离 心分离、分散固相萃取净化离心后直接测定。该方 法的应用减少了取样量,简化了前处理流程^[21-22], 现已经广泛应用于生物、农产品的检测^[23-26],近年 来也有报道将 QuECHERS 方法应用于水样检测中, 但主要是针对某一类有机物,并且关注的重点在于 QuECHERS 方法的净化能力方面。本文基于气相 色谱-三重四极杆质谱的低干扰和高灵敏度,采用 改进的 QuECHERS 方法对样品进行处理,在水样中 加入内标,使用二氯甲烷萃取,取一定量的二氯甲烷 层溶液上机测定。该方法简化了前处理流程,实现 了一次萃取,有机氯、有机磷、邻苯二甲酸酯类、多环 芳烃、多氯联苯、硝基苯等44种半挥发性有机物的 同时测定。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

Agilent 7890B 气相色谱仪(美国 Agilent 公司)。 Agilent 7000D 三重四极杆串联质谱仪(美国 Agilent 公司)。往复式振荡器。HP – 5ms 弹性石英毛细管 柱(30m×0.25mm×0.25μm)。

标准溶液:9种多氯联苯混合标准、16种多环芳 烃混合标准、10种有机氯农药混合标准、4种有机磷 混合标准、2-4-二硝基甲苯、2-6-二硝基甲苯、 百菌清、克百威、邻苯二甲酸2-(乙基己基)酯标准 品,均购自上海安谱实验科技股份有限公司。

替代物: $\overline{c} - d_{10}$ 、 $\overline{c} - d_{12}$, 均购自上海安谱实验 科技股份有限公司。

二氯甲烷:农残级(美国 ThermoFisher 公司,4L)。

1.2 混合标准溶液的配制

将各标准溶液按照比例混合配制成二氯甲烷介 — 366 — 质,各目标化合物浓度为400ng/mL(多氯联苯类为100ng/mL)的混合标准溶液。将混合标准溶液逐级稀释成1~200ng/mL的标准系列(多氯联苯类稀释为0.25~50ng/mL的标准系列)。

替代物和内标配制成 40μg/mL 二氯甲烷介质 的混合标准溶液。

1.3 气相色谱分析条件

HP-5ms 毛细管柱,柱温 60℃,保持 1min,以 40℃/min 升至 170℃,再以 10℃/min 升至 310℃,保 持 3min。进样口温度 280℃;不分流进样,恒流模 式,柱流量 1mL/min;进样量 1µL。

1.4 质谱分析条件

选择 EI 源;能量 70eV;传输线温度 250℃;离子 源温度 230℃;前级、后级四极杆温度均为 150℃; QQQ 碰撞池氦气(淬灭气)流速 2.25mL/min;氦气 (碰撞气)流速 1.5mL/min;溶剂延迟 3.0min^[11]。

1.5 样品采集和实验方法

使用 1L 棕色玻璃瓶采集新疆国家地下水监测 工程监测井水样,聚四氟乙烯盖密封。采集的样品 在低温下(4℃)保存,14 天内完成测定。空白水样 和加标水样均为二次去离子水,不含待测目标物。

量取 100mL 水样置于带磨口塞的 250mL 玻璃 锥形瓶中,加入 20μL 内标和替代物,准确加入 10mL 二氯甲烷,振荡 10min 后静置 10min 分层,取 二氯甲烷层 1mL 上机测定。

2 结果与讨论

2.1 质谱条件优化

采用气相色谱 - 三重四极杆质谱法测定地下水 中的有机污染物,该方法利用多反应监测模式 (MRM)定性定量、抗干扰和灵敏度高的优势降低检 出限,适合超痕量有机污染物定性和定量分 析^[27-28]。MRM模式在第2个四极杆可除去许多化 学背景,通常情况下出现与碎片离子质量完全相同 的同种干扰的机会微乎其微,所以三重四极杆质谱 对于复杂基质中的低浓度定量比单四极杆可减少更 多的化学噪音^[29-30]。

由于地下水污染物含量低和前处理取样量的减少,本实验选择高灵敏度的气相色谱 - 三重四极杆 质谱进行测定。首先用 1µg/mL 的 44 种混合标准 溶液进行全扫描分析,得到 44 种有机物的保留时 间,考察各化合物的碎片离子及相对丰度,选择质荷 比最大、丰度最高的离子为母离子,对其产生的二级 质谱碎片离子进行扫描,得到子离子扫描质谱图,选 择响应强的2个二级碎片作为子离子对。对不同的母离子、子离子以及碰撞电压进行优化,确定 了这44种有机物的 MRM 模式的最佳质谱分析 条件。44 种有机物的定量和定性离子对、保留时间、碰撞电压及内标列于表1中, MRM 质谱图如图1所示。

表1 多反应监测模式(MRM)下44 种有机物质谱分析条件

i muss spectremente medicinent conditions of i requine compounds in mutil redetion mentoring mode (mit	Table 1	Mass spectrometric	measurement	conditions	of 44	organic	compounds	in multi	- reaction	monitoring	mode ((MRM)
---	---------	--------------------	-------------	------------	-------	---------	-----------	----------	------------	------------	--------	-------	---

这早	化合物	保留时间	内标	定量离子对	定性离子对	定量离子对	定性离子对
1, 4	14日10	(min)	N J WD	(m/z)	(m/z)	碰撞电压(eV)	碰撞电压(eV)
1	萘	4.435	萘 - d ₈	128.1/102.1	128.1/78.1	20	20
2	敌敌畏	4.651	萘 – d ₈	109.0/79.0	144.9/109.0	10	10
3	2,6-二硝基甲苯	5.848	萘 – d ₈	165.0/63.0	165.0/148.1	15	25
4	苊烯	5.886	萘 – d ₈	152.1/126.0	152.1/102.1	30	30
5	苊	6.102	萘 – d ₈	153.1/77.0	153.1/127.1	30	45
6	2,4-二硝基甲苯	6.324	萘 – d ₈	165.0/63.0	165.0/119.0	5	15
7	芴	6.764	萘 – d ₈	166.1/165.1	165.1/164.1	15	20
8	$\alpha - 666$	7.606	萘 – d ₈	216.9/181.0	180.9/145.0	5	15
9	六氯苯	7.741	萘 – d ₈	283.8/213.9	283.8/248.8	15	30
10	克百威	7.793	菲 - d ₁₀	149.1/77.1	149.1/121.1	10	5
11	β – 666	7.987	菲 - d ₁₀	181.0/145.0	216.9/181.1	5	5
12	$\gamma - 666$	8.11	菲 - d ₁₀	181.0/145.0	216.9/181.1	5	5
13	菲	8.304	菲 - d ₁₀	178.2/152.1	89.0/63.0	25	10
14	茵	8.379	菲 - d ₁₀	178.1/152.1	178.0/151.1	30	25
15	δ – 666	8.462	菲 - d ₁₀	181.1/145.1	217.0/181.1	5	5
16	百菌清	8.539	菲 - d ₁₀	265.9/133.0	265.9/230.9	20	30
17	2,4,4~-三氯联苯	8.994	菲 - d ₁₀	256.0/186.0	186.0/151.0	25	25
18	甲基对硫磷	9.093	菲 - d ₁₀	262.9/109.0	125.0/79.0	12	5
19	七氯	9.287	菲 - d ₁₀	271.7/236.9	273.7/236.9	15	15
20	2,2,5,5′-四氯联苯	9.557	菲 - d ₁₀	289.9/219.9	255.0/220.0	25	25
21	马拉硫磷	9.683	菲 - d ₁₀	126.9/99.0	157.8/125.0	15	5
22	毒死蜱	9.900	菲 - d ₁₀	196.9/169.0	198.9/171.0	15	15
23	荧蒽	10.664	菲 - d ₁₀	201.1/200.1	202.1/152.1	30	30
24	2,2,4,5,5/-五氯联苯	11.061	菲 - d ₁₀	253.9/184.0	325.9/253.9	30	30
25	芘	11.129	菲 - d ₁₀	201.1/200.0	200.1/150.0	15	25
26	p, p' - DDE	11.557	菲 - d ₁₀	246.1/176.2	315.8/246.0	15	15
27	2,3,4,4,5 - 五氯联苯	12.158	菲 - d ₁₀	325.9/255.9	325.9/253.9	30	30
28	p, p' - DDD	12.299	菲 - d ₁₀	237.0/165.1	237.0/200.1	15	25
29	<i>o</i> , <i>p</i> ′– DDT	12.373	菲 - d ₁₀	237.0/165.2	235.0/199.1	20	15
30	2,2,4,4,5,5-六氯联苯	12.545	菲 - d ₁₀	359.9/289.9	287.9/217.9	25	25
31	p, p' - DDE	12.959	菲 - d ₁₀	235.0/165.2	235.0/199.2	20	15
32	2,2,3,4,4,5-六氯联苯	13.042	菲 - d ₁₀	359.9/289.9	359.9/324.9	15	30
33	苯并[a] 蔥	13.847	苝-d ₁₂	228.1/226.1	114.0/101.1	30	35
34	䓛	13.934	苝-d ₁₂	228.1/226.1	113.1/112.1	30	40
35	2,2,3,4,4,5,5/-七氯联苯	14.212	苝-d ₁₂	393.8/323.8	393.8/358.8	30	15
36	邻苯二甲酸2-(乙基己基)酯	14.321	苝-d ₁₂	149.0/65.0	149.0/93.0	5	20
37	2,2,3,3,4,4,5,5-八氯联苯	15.809	苝-d ₁₂	427.8/357.8	427.8/392.8	15	15
38	苯并[b]荧蒽	16.213	苝-d ₁₂	252.1/250.1	252.1/226.1	35	30
39	苯并[k]荧蒽	16.265	苝-d ₁₂	252.1/250.1	252.1/226.1	30	30
40	2,2,3,3,4,4,5,5,6-九氯联苯	16.452	苝-d ₁₂	461.8/391.7	463.8/428.7	15	30
41	苯并[a]芘	16.851	苝-d ₁₂	252.1/250.1	112.0/111.1	35	10
42	茚并[1,2,3-cd]芘	19.136	苝-d ₁₂	276.1/274.1	137.0/136.0	40	10
43	二苯并[a,h]蔥	19.142	苝-d ₁₂	278.1/276.1	125.0/124.1	35	10
44	苯并[g,h,i]苝	19.628	苝-d ₁₂	276.1/274.1	137.0/136.0	45	15



图1 有机污染物多反应监测模式(MRM)质谱图



2.2 萃取溶剂的选择

地下水中检测的有机物种类繁多,在目前的水 质分析中,常以正己烷、二氯甲烷、乙酸乙酯、丙酮、 乙腈、甲苯等作为提取溶剂^[3]。其中丙酮、乙酸乙 酯属于极性较大溶剂,会与水互溶,不适合作为 QuECHERS处理溶剂,本实验选择正己烷和二氯甲 烷作为提取溶剂。在水样中加入44种有机物混合 标准溶液 0.50μg/L,分别加入正己烷和二氯甲烷各 10mL,平行测定6份,每种物质的平均回收率如图2 所示。由图2可知,当使用正己烷为提取溶剂时,多 环芳烃、有机氯、硝基苯和多氯联苯类的提取效果较 好,而有机磷和百菌清的提取效率较低;二氯甲烷对 这44种半挥发有机物的提取效率都比较好。

已有研究表明,正己烷的极性小,对多环芳烃、 有机氯等弱极性物质的提取效果较好,但对极性大 的有机磷、百菌清的提取效果较差^[17]。根据相似相 溶原理,选择极性大的有机溶剂才能更好地提取极 性大的有机物。在常用有机溶剂中,二氯甲烷的极 性大,与水不互溶,所以用二氯甲烷的提取效果较 好。再者,由于二氯甲烷的密度比水大,可以在各种 浑浊水样基质中迅速分层,另外由于挥发性很强的 二氯甲烷被水相层覆盖,使得在实验操作过程中的 毒害作用下降^[3]。故本文实验确定了选择二氯甲 烷作为 QuECHERS 提取溶剂。

2.3 QuECHERS 方法的应用

通常 QuECHERS 方法主要采用乙腈等溶剂提 取样品,样品经离心分离、分散固相萃取净化离心后 直接进行测定^[31-32]。如前所述, QuECHERS 方法 主要应用于食品、农产品的前处理^[33-34]。本方法在 前人 QuECHERS 方法的基础上加以改进,将此方法 应用于水样处理,简化了前处理过程。具体步骤是: 在处理样品前将内标和替代物同时加入 100mL 水 样中^[35-36],用 10mL 二氯甲烷振荡提取静置分层 后,不需离心和净化,直接抽取一定量二氯甲烷层上 机测定,这样不仅能消除仪器波动带来的影响,还可



图 2 正己烷和二氯甲烷提取有机污染物的平均回收率

Fig. 2 Average recovery rate of organic pollutants extracted by dichloromethane and n – hexane

以消除前处理的损失,准确度显著提高。实验中添 加三种内标和两种替代物,分别在前、中、后段出峰, 以此来监控低、中、高沸点的化合物。内标有针对 性,对检测结果有一定的保证^[37-38]。

对 0.10µg/L、0.50µg/L 和 2.0µg/L 三种浓度 的混合标准溶液,采用本实验改进的 QuECHERS 方 法和液液萃取法进行分析对比,三种浓度水平的平 均回收率见图 3。由图 3 可知,对于改进的 QuECHERS 和液液萃取法,目标物的回收率没有明 显差异;改进的 QuECHERS 方法的回收率在 75% ~ 120%,替代物回收率在 80% ~120%,也能达到传 统液液萃取的水平,但前处理过程大大缩短。

2.4 方法检出限、精密度和回收率

在空白水样中按 0.10μg/L、0.50μg/L 和2.0 μg/L 三个添加水平进行加标回收实验,每个添加水 平做 6 次平行,计算回收率和相对标准偏差;依据 《环境监测研究方法标准制定修订技术导则》 (HJ 168—2010)中检出限实验要求,在空白水样中 按0.05μg/L添加 44 种混合标准溶液平行进行 7 次 实验,计算标准偏差后乘以 3.143 得到方法检出限。 表 2 列出了检出限、回收率和相对标准偏差(RSD), 这些指标能满足地下水《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017)分析方法的技术要求。 与液液萃取对比,改进的 QuECHERS 法的流程 短,所需试剂少,操作简便,使用的器皿少(表3),因 而大大降低了邻苯二甲酸酯的检出限,比常规气相 色谱-质谱法(GC-MS)检出限低5~10 倍^[19]。再 者,本方法更适合地下水中痕量有机物的检测,在精 密度和回收率实验中添加的浓度水平低(最低为 0.10µg/L),其回收率也在可接受的范围内(75%~ 120%)。而目前报道的最低加标浓度一般在1~10 µg/L,回收率范围为80%~120%^[10,16,24],本次实验 添加的浓度比报道中低 10~100 倍,并且研究对象 更加复杂,方法包容性更大,适合大量样品的多组分 痕量检测。

3 实际样品分析

2019—2020年国家启动"全国地下水监测工程运行维护"项目,本项目组承担了新疆维吾尔自治区地下水的检测工作,依据《地下水质量标准》(GB/T14848—2017)和《地下水环境监测技术规范》(HJ164—2020)对地下水进行采集、保存、运输。将本方法应用于该项目中,在实际样品检测中以上44种污染物均未超过地下水污染检出限要求,表明新疆地下水暂不存在安全隐患,相关部门对农药杀虫剂管控措施在地下水保护方面发挥了重大作用。



图 3 采用改进的 QuECHERS 和液液萃取法的平均回收率

Fig. 3 Average recovery of improved QuECHERS and liquid – liquid extraction

表 2 采用改进 QuECHERS 方法的检出限、回收率和相对标准偏差

Table 2 Detection limit, recovery rate and relative standard deviation of the improved QuECHERS method

应旦	小人帖加	检出限	I 类水毒理学指标	回收率	RSD
1, 4	化合物	(µg/L)	(µg/L)	(%)	(%)
1	茶	0.07	1.0	86.6~115.3	3.3~6.8
2	敌敌畏	0.02	0.05	75.4 ~ 121.6	2.8~4.8
3	2,6-二硝基甲苯	0.07	0.10	89.5~110.4	2.6~5.9
4	苊烯	0.01	-	84.4 ~ 108.6	1.7~4.6
5	苊	0.01	-	79.2 ~ 100.8	2.3~6.4
6	2,4-二硝基甲苯	0.10	0.10	84.4 ~ 104.0	3.2~6.4
7	芴	0.01	-	78.6~101.5	2.1~5.8
8	α – 666	0.01	0.01(666 总量)	80.0~112.4	3.9~10.5
9	六氯苯	0.01	0.01	87.6~104.7	2.8~6.0
10	克百威	0.04	0.05	86.3 ~110.3	3.8~9.4
11	β – 666	0.01	0.01(666 总量)	88.1 ~108.8	4.1~9.7
12	$\gamma - 666$	0.01	0.01	83.5~114.4	4.6~10.2
13	菲	0.01	-	82.6~115.1	2.7~5.8
14	蔥	0.02	1.0	86.9 ~99.4	3.3~6.1
15	δ – 666	0.01	0.01(666 总量)	84.2 ~ 104.8	3.7~8.7
16	百菌清	0.01	0.05	82.4~104.6	6.1~10.2
17	2,4,4~-三氯联苯	0.01	0.05(多氯联苯总量)	81.8 ~96.7	1.8~4.1
18	甲基对硫磷	0.02	0.05	78.3 ~110.3	2.4~4.7
19	七氯	0.01	0.01	86.1 ~103.7	3.2~6.2
20	2,2,5,5′-四氯联苯	0.01	0.05(多氯联苯总量)	82.3 ~ 103.4	2.3~5.0
21	马拉硫磷	0.02	0.05	80.6~109.7	4.2~7.2
22	毒死蜱	0.02	0.05	85.6~1016	4.4~8.3
23	荧蒽	0.02	1.0	79.5 ~112.5	3.7~6.9
24	2,2,4,5,5~-五氯联苯	0.01	0.05(多氯联苯总量)	84.5 ~108.0	2.4~6.3
25	芘	0.01	-	81.2 ~114.4	2.0~5.5
26	p, p'-DDE	0.01	0.01(滴滴涕总量)	81.6~104.3	3.6~9.4
27	2,3,4,4,5 - 五氯联苯	0.01	0.05(多氯联苯总量)	89.8 ~98.7	2.5~5.1
28	p, p' - DDD	0.01	0.01(滴滴涕总量)	81.5 ~ 107.9	6.6~10.2
29	o, p' - DDT	0.01	0.01(滴滴涕总量)	79.8 ~114.1	4.1~9.6
30	2,2,4,4,5,5-六氯联苯	0.01	0.05(多氯联苯总量)	83.5 ~ 108.1	2.5~5.3
31	p, p' - DDT	0.01	0.01(滴滴涕总量)	81.4 ~111.5	5.1~7.8
32	2,2,3,4,4,5~- 六氯联苯	0.01	0.05(多氯联苯总量)	91.4 ~ 105.3	1.9~4.2
33	苯并[a] 蔥	0.01	-	84.2 ~ 107.4	2.6~6.8
34	薜	0.01	-	86.4 ~98.7	3.4~7.4
35	2,2,3,4,4,5,5-七氯联苯	0.01	0.05(多氯联苯总量)	87.9 ~99.4	2.3~6.5
36	邻苯二甲酸2-(乙基己基)酯	0.07	3.0	88.2 ~ 120.7	5.8~12.7
37	2,2,3,3,4,4,5,5′-八氯联苯	0.01	0.05(多氯联苯总量)	90.1 ~108.7	2.0~6.3
38	苯并[b]荧蒽	0.02	0.10	86.9 ~111.4	4.1~6.3
39	苯并[k]荧蒽	0.01	-	81.9 ~ 102.5	5.2~7.5
40	2,2,3,3,4,4,5,5,6-九氯联苯	0.01	0.05(多氯联苯总量)	92.8 ~110.7	3.0~5.6
41	苯并[a]芘	0.001	0.002	86.4 ~ 104.8	2.5~6.9
42	茚并[1,2,3-cd]芘	0.01	-	82.4 ~ 107.3	4.1~9.5
43	二苯并[a,h]	0.01	-	83.6~105.1	5.2~10.6
44	苯并[g,h,i]苝	0.01	-	84.1 ~114.2	3.7~8.4

表 3 本文方法和液液萃取方法优缺点对比

Table 3 Comparison of advantages and disadvantages between the improved QuECHERS method and liquid – liquid extraction method

方法对比项目	液液萃取法	本文方法
前处理耗费时间	长	短
有机试剂消耗	大(60~100mL)	小(约10mL)
操作步骤	复杂(萃取、旋蒸、氮吹、定容)	简单(振荡、抽取)
器皿消耗	多(分液漏斗、具塞三角瓶、 旋蒸瓶、K-D瓶)	少(具塞三角瓶)
回收率	声	高

4 结论

针对地下水有机污染物的低浓度和多组分的特点,本文建立了基于改进的 QuECHERS 前处理,气相色谱-三重四极杆质谱测定地下水中 44 种有机污染物的方法。本方法取样量小,使用的有机试剂和器皿少,降低了邻苯二甲酸酯空白本底,在简化了前处理流程的同时也能保证低检出限。

本方法解决了地下水中有机污染物多组分同时 测定时检出限欠佳的问题,同时通过采用改进的 QuECHERS 前处理方式也解决了水样前处理的大 体积取样、流程长的问题。本方法涵盖44 种有机污 染物,包容性更大,适用于大批量水样痕量分析,可 为地下水、地表水的有机污染物监测提供参考。

5 参考文献

- Zhu K, Liu Y C, Sun Q, et al. Determination of volatile fuel oxygenates in water by gas chromatography – triple quadrupole mass spectrometry: Effect of automated sample preparation techniques [J]. Water, 2020, 12: 2266 – 2276.
- [2] 孙英,周金龙,曾妍妍,等. 新疆库尔勒市平原区地下水有机污染评价[J]. 环境化学,2018,37(7): 1501-1507.

Sun Y, Zhou J L, Zeng Y Y, et al. Evaluation of groundwater organic pollution in the plain area of Korla city, Xinjiang [J]. Environmental Chemistry, 2018, 37 (7):1501 – 1507.

 [3] 朱帅,沈亚婷,贾静,等.环境介质中典型新型有机污染物分析技术研究进展[J].岩矿测试,2018,37(5): 586-606.

Zhu S, Shen Y T, Jia J, et al. Review on the analytical methods of typical emerging organic pollutants in the environment [J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37 (5):586-606.

[4] Kuzukiran O, Yurdakok – Dikmen B, Totan F E, et al.

Analytical method development and validation for some persistent organic pollutants in water and sediments by gas chromatography mass spectrometry [J]. International Journal of Environmental Research, 2016, 10 (3): 401-410.

- [5] Bogdanovic D S, Anđelkovi D H, Kosti I S, et al. The effects of temperature and ultrasound on the migration of di - (2 - ethylhexyl) phthalate from plastic packaging into dairy products[J]. Bulgarian Chemical Communi cations, 2019, 51(2):242 - 248.
- [6] 朱丹尼, 邹胜章, 周长松, 等. 岩溶高原地区农业地膜中邻苯二甲酸二乙基己酯的释放及其对覆膜土壤的影响[J]. 岩矿测试, 2019, 38(3): 297 304.
 Zhu DN, Zou SZ, Zhou CS, et, al. Release of di (2 ethylhexyl) phthalate from agricultural plastic film in the Karst plateau area and its effect of film covered soil [J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38 (3): 297 304.
- [7] 王兴磊,李芳,刘云庆,等. 快速溶剂萃取/气相色谱 质谱联用法测定土壤中 15 种邻苯二甲酸酯类增塑剂
 [J]. 环境化学,2018,37(5):1157 1164.
 Wang X L, Li F, Liu Y Q, et al. Determination of 15 phthalate esters residues in soil by accelerated solvent extraction/gas chromatography mass spectrometry[J]. Environmental Chemistry,2018,37(5):1157 1164.
- [8] Virginia P F, Lucia M R, Pierpaolo T, et al. Recent advancements and future trends in environmental analysis:Sample preparation, liquid chromatography and mass spectrometry [J]. Analytica Chimica Acta, 2017, 983:9-41.
- [9] 郭晓辰,饶竹,高冉. 气相色谱法测定地下水中拟除虫 菊酯有机氯百菌清等 24 种农药残留[J]. 岩矿测试, 2014,33(3):411-417.
 Guo X C, Rao Z, Gao R. Determination of 24 pesticides

including pyrethroids, organochlorines and chlorothalonil in underground water by gas chromatography [J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(3):411-417.

- [10] 王正全,崔云云,陈力,等. 气相色谱质谱大体积进样 法检测环境水和饮用水中 37 种农药和环境激素的残 留[J]. 环境化学,2018,37(6):1362-1375.
 Wang Z Q, Cun Y Y, Chen L, et al. Determination of 37 pesticides and environmental hormones residues in environmental water and drinking water by large volume injection – gas chromatography – mass spectrometry[J]. Environmental Chemistry,2018,37(6):1362-1375.
- [11] 范磊,黄素华,何日安,等. 气相色谱 三重四极杆质 谱法测定水中持久性有机氯污染物[J]. 中国环境监 测,2013,29(6):139-143.

Fan L, Huang S H, He R A, et al. Determination of persistent organochlorine pollutants in water by gas chromatography coupled to tandem quadrupole mass spectrometry [J]. Environmental Monitoring in China, 2013,29(6):139-143.

- [12] Kwon Y S, Choi S G, Lee S M, et al. Gas chromatography - triple quadrupole mass spectrometry analysis of dioxins in soil [J]. Acta Chromatographica, 2019, 31 (3): 235 - 240.
- [13] Li J X, He Q P, Wu L J, et al. Ultrasensitive speciation analysis of mercury in waters by headspace solid – phase microextraction coupled with gas chromatography – triple quadrupole mass spectrometry [J]. Microchemical Journal, 2019, doi:10.1016/j.microc.2019.104459.
- [14] Mohammad A A S, Ali M A, Khaled M M. A gas chromatography – triple quadrupole mass spectrometry assay for the quantification of opiates in human blood samples[J]. Journal of Analytical Toxicology, 2019, 43: 188 – 195.
- [15] 郭蓉,孙谦,赵宇鑫,等. 三重四极杆气质联用法测定 熟肉及其制品中多组分β-受体激动剂残留量[J].
 环境化学,2019,38(1):231-234.

Guo R, Sun Q, Zhou Y X, et al. Determination of muti – component beta – agonist residues in meat and its products by triple quadrupole gas chromatography – mass spectrometry [J]. Environmental Chemistry, 2019, 38 (1):231–234.

 [16] 梁大鹏,方媛萍,刘文杰,等. 电喷雾萃取电离质谱法 直接检测环境水样中的邻苯二甲酸二(2-乙基己 基)酯[J].分析化学,2018,46(6):883-888.

Liang D P, Fang Y P, Liu W J, et al. Direct detection of di - 2 - ethylhexy phthalate in environmental water sample based on extractive electrospray ionization mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2018, 46(6):883-888.

- [17] 潘玉虎,毕兴,简永远. 气相色谱法分析水质中有机 磷农药的研究[J]. 环境与发展,2020(3):108-109.
 Pan Y H, Bi X, Jian Y Y, et al. Study on analysis of organophosphorus pesticides in water by gas chromato graphy[J]. Environmental and Development, 2020(3): 108-109.
- [18] 王园园,宋晓明,温玉娟,等. 固相萃取 衍生化 气 相色谱 - 质谱联用测定不同水体中类固醇雌激素方 法研究[J]. 岩矿测试,2017,36(5):519 - 528.
 Wang Y Y,Song X M, Wen Y J, et al. Determination of steroid estrogens in different water samples using SPE -

steroid estrogens in different water samples using SPE – derivatization coupled with GC – MS [J]. Rock and Mineral Analysis,2017,36(5):519 – 528.

- [19] 张少倩. 固相萃取 气相色谱法测定水中邻苯二甲酸酯类化合物[J]. 化学工程师,2019(12):28-31.
 Zhang S Q. Determination of phthalates esters in water by SPE coupled with gas chromatography [J]. Chemical Engineer,2019(12):28-31.
- [20] 黄合田,谢双,涂祥婷,等. Sin QuEChERS 结合超高效液相色谱 高分辨质谱法快速筛查绿茶中农药及代谢物残留[J].分析化学,2020,48(3):423-430.
 Huang H T, Xie S, Tu X T, et al. Rapid screening of pesticide and metabolites residues in green tea by Sin QuEChERS with ultra performance liquid chromatography high resolution mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry,2020,48(3): 423-430.
- [21] 杨沈力. QuEChERS 气相色谱法测定水中7种指示性多氯联苯[J].化学工程师,2019(5):40-43.
 Yang S L. Determination of 7 PCBs in water using QuEChERS extraction and gas chromatography [J]. Chemical Engineer,2019(5):40-43.
- [22] 张凯,秦宇,卞华,等. QuEChERS 超高效液相色谱
 串联质谱法检测羊肉中 8 种抗真菌药[J]. 色谱,
 2018,36(10):999-1004.

Zhang K, Qin Y, Bian H, et al. Determination of eight antifungal drugs in mutton by QuEChERS coupled with ultra – performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2018, 36(10):999 – 1004.

- [23] 杜小强,王玉,周劝娥,等. QuEChERS 气相色谱法 同时测定水果蔬菜中 8 种有机磷农药残留[J].中国 食品药品监管,2020(6):58-64.
 Du X Q, Wang Y, Zhou Q E, et al. Determination of 8 organophosphorus pesticide residues in fruits and vegetables by QuEChERS - gas chromatography [J].
 China Food & Administration Magazine, 2020(6): 58-64.
- [24] 林涛,魏茂琼,余积东,等. QuEChERS 超高效液相 色谱-三重四极杆质谱测定野生食用菌中尼古丁
 [J]. 色谱,2019,37(5):512-517.
 Lin T, Wei M Q, Yu J D, et al. Determination of nicotine in wild edible fungi by QuEChERS - ultra performance liquid chromatography - triple quadrupole mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2019,37(5):512-517.
- [25] 司露露,梁杨琳,吕春秋,等.QuEChERS 气相色谱
 串联质谱法和高效液相色谱 串联质谱法快速检测蔬菜中 267 种香港规例中的农药残留量[J].食品 安全质量检测学报,2021,12(1):122 136.
 Si L L, Liang Y L, Lv C Q, et al. Rapid determination of

267 kinds of Hong Kong regulatory pesticide residues in vegetables by QuEChERS combined with gas chromatography – tandem mass spectrometry and high performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2021,12(1):122-136.

[26] 刘小波,王乐力. QuEChERS - 气相色谱法测定地表 水中氯丹和硫丹[J]. 化学分析计量,2019,28(6): 78-81.

Liu X B, Wang L L. Determination of endosulfan and chlordane in surface water by gas chromatography coupled with QuEChERS [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2019, 28(6): 78-81.

[27] 徐芷怡,陈梦婷,侯锡爱,等. QuEChERS - 高效液相
 色谱 - 串联质谱法同时测定芝麻油中7种农药残留
 [J].分析化学,2020,48(7):928-936.

Xu Z Y, Chen M T, Hou X A, et al. Simultaneous determination of seven pesticide residues in sesame oil using QuEChERS – high performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2020, 48 (7): 928–936.

- [28] 金婷,孙欣,李卓瓦,等. QuEChERS 气相色谱-三重四极杆质谱法检测石榴中的 19 种含磷农药残留
 [J].食品与发酵工业,2019,45(3):275-280.
 Jin T, Sun X, Li Z W, et al. Determination of 19 organophosphorus pesticide residues in pomegranates using QiEChERS coupled with gas chromatography triple quadrupole mass spectrometry [J]. Food and Fermentation Industries,2019,45(3):275-280.
- [29] Turan N B, Maltepe E, Chormey D S, et al. Determination of fenazaquin in water and tomato matrices by GC – MS after a combined QuEChERS and switchable solvent liquid phase microextraction [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2020, 192(2):72 – 80.
- [30] 邵林,李福敏,孙钢,等. 气相色谱 三重四极杆串联 质谱结合 QuEChERS 测定三七中有机磷农药残留
 [J]. 分析试验室,2020,39(4):459-464.

Shao L,Li F M,Sun G,et al. Simultaneous determination of organophosphorus pesticide residues in panaxnoto – ginseng by gas chromatography – triple quadrupole tandem mass spectrometry with QuEChERS[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory,2020,39(4):459-464.

- [31] Fanning T. Quantitative analysis of benzodiazepines in whole blood by QuEChERS and LC - MS/MS [J]. LC - GC North America, 2018, 36(9):713 - 714.
- [32] Reichert B, Nunes M G P, Pizzutti I R, et al. Pesticide residues determination in common bean using an

optimized QuEChERS approach followed by solvent exchange and GC – MS/MS analysis[J]. Journal of the Science of Food & Agriculture, 2020, 100 (6): 2425 – 2434.

- [33] 刘志荣,张明童,谢楠,等.改进 QuEChERS 超高效 液相色谱 - 串联质谱法同时测定甘草种 86 种农药残 留[J].质谱学报,2020,41(6):624-636.
 Liu Z R, Zhang M T, Xie N, et al. Simultaneous determination of 86 pesticide residues in Glycyrrhiza uralensis by improved QuEChERS - UPLC - MS/MS
 [J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2020,41(6):624-636.
- [34] 孔祥一,庄丽丽,方恩华,等. QuEChERS 同位素稀释 气相色谱 串联质谱法测定动物源性食品种9种N-亚硝胺类化合物[J]. 色谱,2021,39(1):96-103.

Kong X Y, Zhuang L L, Fang E H, et al. Determination of nine *N* – nitrosamines in animal derived foods by QuEChERS – isotope dilution combined with gas chromatography – tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2021, 39(1):96 – 103.

- [35] 王敏,韩芳,张蕾,等. 高效液相色谱 串联质谱同位 素内标法测定茶叶中 25 种有机磷农药残留[J]. 分析试验室,2013,32(4):76-81.
 Wang M, Han F, Zhang L, et al. Determination of 25 organophosphorus pesticide residues in tea by isotope labelled internal standard quantitation and high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analysis
- [36] 江丰,余婷婷,李珉,等.加速溶剂萃取同步净化-同位素内标-气相色谱-高分辨质谱测定水产品中32种多氯联苯[J].色谱,2020,38(7):853-860.
 Jiang F, Yu T T, Li M, et al. Determination of 32 polychlorinated biphenyls in aquatic products by gas chromatography high resolution mass spectrometry with accelerated solvent extraction purification simultaneously coupled to isotope internal standard method[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2020, 38(7):853-860.

Laboratory, 2013, 32(4): 76-81.

- [37] 王建国,万丽葵,魏玉霞,等. 气相色谱 串联质谱同 位素内标法测定中草药中 124 种农药及其代谢物残 留[J]. 分析试验室,2017,36(2):220-225.
 Wang J G, Wan L K, Wei Y X, et al. Determination of 124 pesticide residues in Chinese medicinal herbs by GC - MS - MS with isotope internal standard[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory,2017,36(2):220-225.
- [38] 林麒,刘丽菁,陈华峰,等.稳定同位素内标-全自动

固相膜萃取 - 气相色谱质谱联用测定水中多氯联苯 [J]. 卫生研究,2020,49(1):112-117. Lin Q, Liu L J, Chen H F, et al. Determination of polychlorinated biphenyls in water by stable isotope dilution through automatic solid – phase extraction membrane coupled to gas chromatography – mass spectrometry[J]. Journal of Hygiene Research, 2020, 49 (1):112-117.

Determination of 44 Organic Pollutants in Groundwater by Gas Chromatography – Triple Quadrupole Mass Spectrometry

YU Lei, ZHANG Xiao – yi

(Xinjiang Research Institute of Mineral Resources, Urumuqi 830000, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The application of gas chromatography triple quadrupole mass spectrometry with high sensitivity and low interference was the key to simplify the pretreatment.
- (2) The application of QuECHERS method to the water sample treatment simplified the pretreatment and reduced the background of phthalate.
- (3) The method was applied to the practical work of groundwater, and the work efficiency was improved.

ABSTRACT

BACKGROUND: Organic pollutants such as organochlorine, polycyclic aromatic hydrocarbons and phthalate in groundwater are potential threats to the ecological environment and human health. The development of efficient, accurate and rapid detection methods has practical significance. The organic pollutants in water are extracted by liquid – liquid extraction and solid – phase extraction, for example, and are determined by gas chromatography, gas chromatography – mass spectrometry, and liquid chromatography – mass spectrometry. It is not possible to measure multiple types of organic pollutants with low detection limits.

OBJECTIVES: To establish a rapid and accurate method for simultaneous determination of multiple semi – volatile organic compounds.

METHODS: An improved QuECHERS method was proposed to pretreat the sample. The organic phase was taken directly from the water sample after a small amount of organic solvent was added to the water sample without purification. Multi – reaction monitoring mode (MRM) of triple quadrupole mass spectrometer was used for qualitative analysis and internal standard method for quantitative analysis. The improved method achieved the simultaneous determination of 44 organic pollutants. The conditions of mass spectrometry were optimized, the extraction effects of different solvents were compared, and the advantages and disadvantages of traditional methods and QuECHERS were compared.

RESULTS: The results showed that the linear relationship of 44 organic compounds was good in the concentration range of $1 - 200 \mu g/L$, and the detection limit and recovery of each organic compound met the requirements.

CONCLUSIONS: The method has the advantages of simple pretreatment, high sensitivity, low background of phthalate and simultaneous determination of multiple types of organics and can be effectively applied to the determination and evaluation of trace organic matter in groundwater.

KEY WORDS: groundwater; organic pollutants; QuECHERS; gas chromatography – triple quadrupole mass spectrometry