

关键词

全自动固相萃取；气相色谱-质谱；半挥发性有机物

介绍

半挥发性有机污染物（SVOCs）一般是指沸点在170~350℃之间、蒸汽压在13.3~10⁻⁵ Pa的一类有机物，主要包括二噁英类、多环芳烃类、有机农药类、氯代苯类、多氯联苯类、吡啶类、喹啉类、硝基苯类、邻苯二甲酸酯类、亚硝胺类、苯胺类、苯酚类、多氯萘类和多溴联苯类等化合物。在新版《GB/T 14848-2017 地下水质量标准》中，有机物指标由2项增加到49项，其中半挥发性有机物增加最多。由于这类化合物主要呈油状液体，易持久存在于空气、水、土壤等环境中，具有一定的毒性和生物累积效应，因此必须建立一套快速高效的检测方法对其进行监测。

本文参考《GB/T 5750.8-2006 生活饮用水标准检验方法 有机物指标》附录B中的“固相萃取/气相色谱-质谱法测定半挥发性有机化合物”，采用睿科全自动固相萃取设备对水中的半挥发性有机物进行富集，实现了水中痕量SVOCs的检测。在5 μg/L的加标水平下，大部分化合物的回收率在70-130%之间，RSD值小于10%，表明该方法可满足地下水中半挥发性有机物的检测要求，并可同时对其它的半挥发性有机物进行定性或定量检测。

1. 仪器与耗材

仪器和耗材

睿科 Fotector Plus 高通量全自动固相萃取仪；
 睿科 EVA 80 高通量全自动平行浓缩仪；
 睿科 Auto Prep 200 全自动液体处理工作站；
 GC-MS, Agilent 7890A/5975C 气相色谱/质谱联用仪；
 C₁₈固相萃取柱 (RayCure, 500mg/6mL, 货号: RC-204-16004)；
 气相色谱柱: HP-5MS 气相色谱柱 (60m×0.25mm× 0.25 μ m)

试剂

甲醇 (HPLC)；二氯甲烷 (HPLC)；乙酸乙酯 (HPLC)；超纯水

2. 样品前处理

标准曲线配制

使用睿科 Auto Prep 200 全自动液体处理工作站实现标准品的全自动化配制, 可将购买的混合标液 (100mg/L) 通过工作站的稀释模式, 配制成浓

度为 1mg/L 的工作中间液, 通过程序设置, 吸取该工作液, 配制一条浓度分别为 1.0 μ g/L, 5.0 μ g/L, 10.0 μ g/L, 50 μ g/L 和 100 μ g/L 的标准工作曲线。



图-1 Auto Prep 200 的液体配标程序

固相萃取条件

全自动固相萃取仪	睿科Fotector Plus高通量全自动固相萃取仪
固相萃取柱	C ₁₈ 固相萃取柱 (RayCure, 500mg/6mL)
活化	二氯甲烷、乙酸乙酯、甲醇、水
淋洗	水
洗脱	乙酸乙酯, 二氯甲烷



睿科 Fotector Plus 高通量全自动固相萃取仪

样品富集与净化

取 1000 mL 水样，用盐酸调节 pH<2，加入 20 mL 甲醇，加入替代物，振荡混匀。活化：固相萃取小柱分别用 5 mL 二氯甲烷、5 mL 乙酸乙酯、10 mL 甲醇和 10 mL 水以 5 mL/min 速度活化。上样：以 10 mL/min 的速度上样 1000 mL。淋洗：用 10 mL

水以 10 mL /min 速度淋洗柱子。吹干：调节氮气压力为 25psi，时间为 30 min，吹干小柱中残留的水分。洗脱：分别用 5 mL 乙酸乙酯和 5 mL 的二氯甲烷以 1 mL/min 速度洗脱，收集洗脱液。详细步骤见图-2。

命令	溶剂	排出	流速 (mL/min)	体积 (mL)	时间 (min)
活化	二氯甲烷	有机废液	5	5	1.8
活化	乙酸乙酯	有机废液	5	5	1.6
活化	甲醇	有机废液	5	10	2.6
活化	水	废水	5	10	2.6
大体积上样		废水	10	1030	154.8
淋洗	水	废水	10	10	1.6
气推		废水	80	10	0.9
吹干					30
清洗注射泵	甲醇		60	3	0.4
清洗注射泵	乙酸乙酯		60	5	0.6
洗脱	乙酸乙酯	收集	1	5	5.6
暂停					5
洗脱	二氯甲烷	收集	1	5	5.8
暂停					5
气推		收集	1	2	2.4
气推		收集	80	10	0.9
结束					

图-2 Fotector Plus 水中半挥发性有机物固相萃取方法

浓缩

用睿科 EVA 80 高通量全自动平行浓缩仪在 40° C 的条件下将洗脱液浓缩至约 0.5mL，用乙酸

乙酯定容至 1mL，转移至进样小瓶进行 GC/MS 检测。

3. 检测条件

气相色谱-质谱联用条件

进样量	1 μ L
进样口温度	270 °C，不分流进样
柱流速	1.0 mL/min，恒流模式
升温程序	起始温度 45 °C 保持 1 min；以 20 °C/min 升温至 160 °C，保持 2min；再以 5 °C/min 升到 190 °C，保持 2 min；再以 5 °C/min 升到 215 °C，保持 6 min；再以 5 °C/min 升到 250 °C，保持 5 min；再以 12 °C/min 升到 310 °C，保持 15 min

传输线温度	280 °C
离子化方式	EI, 70 eV
离子源温度	280 °C
四级杆温度	150 °C
采集方式	SIM 选择离子扫描。具体参数见表-1
溶剂延迟时间	4 min

表-1 半挥发性有机物的定量离子和定性离子

编号	化合物名称	保留时间(min)	目标离子	辅助离子
1	二氢萘-D10 (内标)	16.428	164	162、160
2	菲-D10 (内标)	24.584	188	80
3	蒽-D12 (内标)	45.765	240	236、241
4	异佛尔酮	10.505	82	95、138
5	敌敌畏	11.853	109	185、79、145
6	六氯代环戊二烯	13.498	237	239、130
7	菌草敌	13.641	128	189、132
8	2, 4, 6-三氯酚	13.865	196	198、200
9	速灭磷	14.682	127	192、164
10	丁草敌	14.839	146	156、217
11	灭草敌	15.182	128	146、03
12	邻苯二甲酸二甲酯	15.329	163	77
13	2, 6-二硝基甲苯	15.595	128	63、89
14	茈	15.927	152	76
15	丁噻隆	16.81	156	171、157
16	2, 4-二硝基甲苯	17.149	165	89、63
17	禾草敌	17.409	126	187、158
18	邻苯二甲酸二乙酯	18.148	149	177
19	芬	18.829	166	163、82
20	灭线磷	19.412	158	200、242、168
21	环草敌	19.597	83	186、215
22	氯苯胺灵	19.995	127	171、153
23	alpha-666	21.844	181	183、221
24	2, 3-二氯联苯	21.87	222	152
25	六氯苯	22.121	184	286、282
26	乐果	22.371	87	143、229
27	扑灭通	22.45	225	225、168
28	西玛津	22.661	201	186、173
29	莠去津	22.872	200	215、173
30	扑灭津	23.03	214	229、172
31	beta-666	23.254	181	217、181
32	五氯酚	23.399	266	184
33	特丁硫磷	23.662	231	153、288、186

35	林丹	23.768	181	219、254
36	二嗪磷	23.82	137	304、179
37	百菌清	24.656	266	264、268
38	菲	24.727	178	176、179
39	乙拌磷	25.044	88	274、186
40	葱	25.044	178	176、179
41	甲基对氧磷	24.733	109	247、200
42	特草定	25.296	161	160、117
43	delta-666	25.296	181	219、254
44	2,4,5-三氯联苯	26.025	256	258、260
45	噻草酮	26.806	198	199、144
46	甲基对硫磷	27.169	109	233、246
47	甲草胺	27.144	160	237、269
48	西草净	27.39	213	170、198
49	七氯	27.864	272	237、337
50	莠灭净	27.578	227	212、185
51	扑草净	27.702	241	184、226
52	特丁净	28.574	226	241、185
53	除草定	28.897	205	207、231
54	邻苯二甲酸二正丁酯	28.892	149	150、76
55	马拉硫磷	29.116	173	158、143
56	2,2',4,4'-四氯联苯	29.504	292	290、220、222
57	异丙甲草胺	29.635	162	238、240
58	毒死蜱	29.723	197	258、286
59	艾氏剂	30.329	263	269、293、369
60	对硫磷	30.333	291	186、235、263
61	三唑酮	30.528	208	265、293、329
62	双苯酰草胺	31.55	167	239、165
63	增效胺	31.573	164	66
64	环氧七氯	33.303	353	355、351
65	2,2',3',4,6'-五氯联苯	33.451	326	328、254、256
66	alpha-氯丹	34.975	373	355、377
67	杀虫畏	35.068	329	331、333
68	丁草胺	35.189	176	160、188
69	苄	35.913	202	200、201
70	gamma-氯丹	35.854	373	355、377
71	反式九氯	36.01	409	407、411
72	苯线磷	35.941	303	154、288、217
73	三环唑	37.132	189	162、161
74	p,p'-DDE	37.159	246	318、316
75	狄氏剂	37.624	79	263、279
76	2,2',4,4',5,5'-六氯联苯	37.556	360	362、290、288

77	萎锈灵	37.785	143	87、235
78	异狄氏剂	38.917	263	317、345
79	p,p'-DDD	39.737	235	237、165、199
80	o,p'-DDT	39.882	235	237、165、199
81	氟草敏	41.459	145	303、102
82	邻苯二甲酸丁基苄基酯	41.667	149	91、206
83	p,p'-DDT	42.164	235	237、246、165
84	环嗪酮	42.526	171	252、128
86	2,2',3,3',4,4',6-七氯联苯	45.46	294	396、398
87	苯并(a)蒽	45.709	228	226、229
88	甲氧滴滴涕	45.785	227	228、152、274
89	蒎	45.939	228	226、229
90	2,2',3,3',4,4',5,6,6'-八氯联苯	45.737	430	428
91	邻苯二甲酸(2-乙基己基)酯	46.545	149	167、57
92	氯苯嘧啶醇	48.3	139	219、330
93	顺氯菊酯	49.286	183	184、255
94	反氯菊酯	49.286	183	184、255
95	苯并(b)荧蒽	50.89	252	126、250
96	苯并(k)荧蒽	50.89	252	126、250
97	苯并(a)芘	52.318	252	250、253
98	茚并(123-cd)芘	57.975	276	138、274
99	二苯(a,h)并蒽	58.099	278	139、276
100	苯并(g,h,i)芘	59.569	276	138、274

色谱图

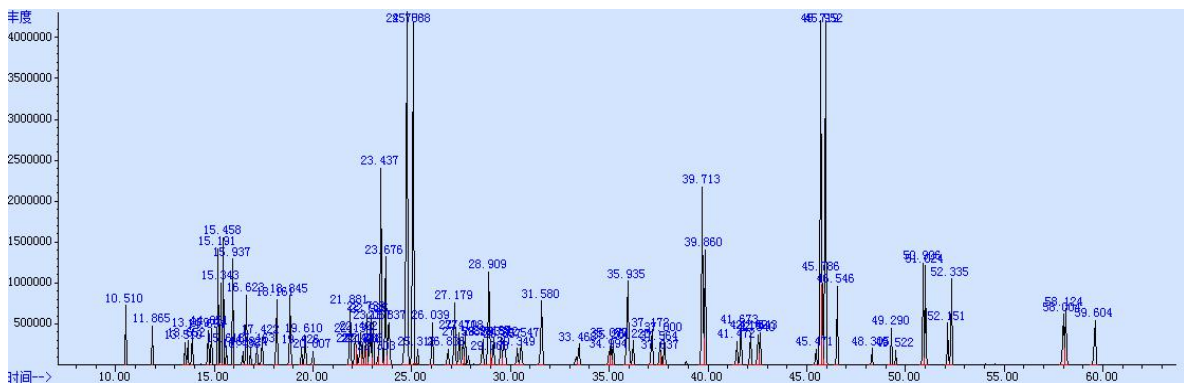


图-3 半挥发性有机物的总离子流图(1mg/L)

4. 方法可行性验证

为了验证该方法的回收率，本实验向自来水(1000 mL)中加入半挥发性有机物混标(100 ug/L, 50 μL)进行加标回收验证(n=3)，实验结果

如表-2 所示。大部分化合物的回收率在 70-130% 之间，RSD 值小于 10%，满足实验标准要求。

表-2 半挥发性有机物的加标回收率及 RSD 值(5 $\mu\text{g/L}$)

编号	化合物名称	R ₁ (%)	R ₂ (%)	R ₃ (%)	Avg (%)	RSD (%)
1	异佛尔酮	76.5	75.8	76.3	76.2	0.39
2	敌敌畏	64.7	63.4	64.8	64.3	0.79
3	六氯环戊二烯	66.1	54.1	65.5	61.9	6.76
4	菌草敌	111.2	110.5	111.6	111.1	0.56
5	2, 4, 6-三氯酚	121.4	119.9	120.6	120.6	0.75
6	速灭磷	86.2	84.1	86.4	85.6	1.27
7	丁草敌	101.6	99.0	99.8	100.1	1.33
8	灭草敌	110.6	108.7	110.8	110.0	1.14
9	邻苯二甲酸二甲酯	92.5	91.8	92.0	92.1	0.33
10	2, 6-二硝基甲苯	74.3	51.2	68.5	64.7	12.00
11	茚	104.9	101.8	102.9	103.2	1.59
12	丁噻隆	119.6	129.0	120.3	123.0	5.19
13	2, 4-二硝基甲苯	63.9	62.3	64.3	63.5	1.09
14	禾草敌	114.7	113.9	116.3	115.0	1.20
15	邻苯二甲酸二乙酯	121.5	124.9	125.2	123.9	2.03
16	芴	108.3	105.5	107.2	107.0	1.40
17	灭线磷	123.7	120.2	125.9	123.3	2.84
18	环草敌	114.2	113.2	116.0	114.5	1.40
19	氯苯胺灵	108.8	98.1	93.6	100.2	7.80
20	alpha-666	115.2	114.6	116.0	115.3	0.69
21	2, 3-二氯联苯	93.0	92.1	90.2	91.8	1.42
22	六氯苯	79.2	77.5	75.6	77.4	1.80
23	乐果	39.3	39.1	39.6	39.3	0.26
24	扑灭通	114.8	114.8	117.5	115.7	1.56
25	西玛津	72.3	73.4	73.1	72.9	0.56
26	莠去津	113.3	114.4	114.9	114.2	0.79
27	扑灭津	114.5	115.3	116.6	115.5	1.08
28	beta-666	114.2	114.5	115.9	114.9	0.91
29	五氯酚	130.1	132.1	139.5	133.9	4.99
30	特丁硫磷	110.7	106.5	110.9	109.4	2.52
31	林丹	114.7	114.9	116.2	115.3	0.81
32	二嗪磷	93.1	93.8	94.7	93.9	0.80
33	百菌清	107.8	109.2	111.4	109.5	1.80
34	菲	104.7	103.9	105.5	104.7	0.79
35	乙拌磷	101.4	101.2	100.1	100.9	0.69
36	噻	100.2	100.1	99.0	99.8	0.65
37	甲基对氧磷	102.6	86.6	104.8	98.0	9.92
38	特草定	116.6	124.6	119.4	120.2	4.06
39	delta-666	110.1	111.5	111.1	110.9	0.72
40	2,4,5-三氯联苯	81.0	79.6	78.8	79.8	1.10

41	噻草酮	66.7	69.2	67.9	67.9	1.22
42	甲基对硫磷	110.8	106.5	114.0	110.4	3.76
43	甲草胺	111.1	111.1	111.4	111.2	0.17
44	西草净	81.6	82.0	81.0	81.5	0.54
45	七氯	81.8	75.1	78.8	78.6	3.37
46	莠灭净	114.8	113.1	116.0	114.6	1.41
47	扑草净	111.5	111.4	111.6	111.5	0.12
48	特丁净	113.2	113.2	114.3	113.6	0.63
49	除草定	143.2	145.2	143.9	144.1	1.05
50	邻苯二甲酸二正丁酯	119.1	110.1	119.9	116.4	5.47
51	马拉硫磷	115.9	115.4	117.9	116.4	1.33
52	2,2',4,4'-四氯联苯	73.3	71.3	73.7	72.8	1.31
53	异丙甲草胺	113.0	113.1	114.2	113.4	0.65
54	毒死蜱	104.5	105.5	107.0	105.7	1.24
55	艾氏剂	76.5	72.0	74.4	74.3	2.21
56	对硫磷	103.7	99.6	106.1	103.1	3.30
57	三唑酮	119.9	119.7	123.5	121.0	2.11
58	双苯酰草胺	113.0	115.3	113.3	113.9	1.24
59	增效胺	106.9	106.1	104.0	105.7	1.47
60	环氧七氯	104.6	105.1	105.6	105.1	0.50
61	2,2',3',4,6'-无氯联苯	74.5	71.9	76.6	74.3	2.35
62	alpha-氯丹	87.2	86.1	89.4	87.6	1.70
63	杀虫畏	134.0	134.3	136.7	135.0	1.43
64	丁草胺	116.0	116.5	116.9	116.5	0.48
65	莠	99.9	105.2	104.4	103.2	2.87
66	gamma-氯丹	94.4	93.9	98.5	95.6	2.54
67	反式九氯	80.3	79.2	83.3	80.9	2.12
68	苯线磷	71.4	76.3	58.4	68.7	9.23
69	三环唑	87.6	97.4	93.6	92.9	4.93
70	p,p'-DDE	75.8	75.2	80.9	77.3	3.13
71	狄氏剂	104.2	106.7	107.4	106.1	1.67
72	2,2',4,4',5,5'-六氯联苯	64.4	52.7	67.1	61.4	7.63
73	萎锈灵	109.2	116.3	110.0	111.8	3.87
74	异狄氏剂	109.7	112.8	115.7	112.7	2.70
75	p,p'-DDD	64.9	77.1	85.6	75.9	10.07
76	o,p'-DDT	72.5	67.5	79.2	73.1	5.86
77	氟草敏	119.2	129.8	126.7	125.2	5.43
78	邻苯二甲酸丁基苄基酯	113.0	118.1	116.5	115.9	2.57
79	p,p'-DDT	91.7	88.6	99.2	93.2	5.48
80	环噻酮	115.0	122.6	118.0	118.5	3.84
81	2,2',3',3',4,4',6'-七氯联苯	79.1	83.9	91.7	84.9	6.37
82	苯并(a)蒽	84.7	97.9	96.6	93.1	7.25

83	甲氧滴滴涕	136.8	124.2	133.1	131.4	6.48
84	蒎	102.0	101.8	108.7	104.2	3.93
85	2,2',3,3',4,5',6,6'-八氯联苯	94.8	86.0	93.1	91.3	4.67
86	邻苯二甲酸(2-乙基己基)酯	119.6	125.0	139.1	127.9	12.44
87	氯苯嘧啶醇	145.0	133.9	135.2	138.0	6.09
88	顺氯菊酯	114.3	104.9	119.4	112.9	7.34
89	反氯菊酯	152.0	142.7	157.6	150.8	7.53
90	苯并(b)荧蒹	93.4	83.8	85.1	87.4	6.00
91	苯并(k)荧蒹	95.4	83.9	92.6	90.6	6.60
92	苯并(a)芘	82.2	90.1	83.5	85.3	4.21
93	茚并(123-cd)芘	91.9	99.2	98.0	96.4	3.94
94	二苯并(a,h)蒽	78.0	86.2	78.6	80.9	5.60
95	苯并(g,h,i)芘	98.1	107.9	103.7	103.2	4.96

5. 结果与讨论

有些水溶性较大的化合物如乐果用C₁₈柱做回收率偏低，因为这些化合物极性较大，在C₁₈柱上保留能力较弱，建议用HLB柱效果会有改善。对于邻苯类化合物的检测需注意实验过程中塑料滴管等塑料制品。

多环芳烃、多氯联苯和大部分有机氯农药在水中的溶解度比较低，在进行高浓度加标实验时易在

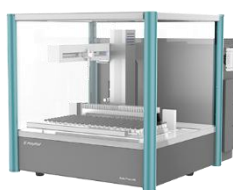
样品瓶壁上吸附，在睿科Fotector Plus高通量全自动固相萃取仪将水样抽干后，建议用二氯甲烷或乙酸乙酯清洗瓶壁，合并洗脱液后过无水硫酸钠再进行浓缩，可减小瓶壁吸附的影响。

用氮气将固相萃取柱吹干的过程中，不同品牌的柱子吹干时间有所差异，若发现洗脱液中有水分残留，可以将吹干时间适当延长。

6. 总结

标准曲线的配制使用睿科 AP 200 全自动液体样品处理工作站，可实现混标制备、标准曲线制备、样品添加和分液等液体样品处理功能，全程无需人员值守。

净化过程采用睿科Fotector Plus高通量全自动固相萃取仪，同时搭配睿科Auto EVA 80高通量全自动平行浓缩仪进行浓缩，准确性和平行性均满足实验要求，而且能够到无人值守。



全自动液体样品处理工作站
标曲配制



全自动固相萃取仪
净化



全自动平行浓缩仪
浓缩



睿科集团股份有限公司
RayKol Group Corp., Ltd.

智能化、自动化实验室整体解决方案

网址: www.raykol.com

电话: 400-885-1816

邮箱: info@raykol.com



本文中的信息、说明和技术指标如有变更,恕不另行通知

© 睿科集团股份有限公司

2021年8月版