

# 固相微萃取 - 气相色谱法测定水源地水中 SVOC

李春玉, 戴玄吏

(常州市环境监测中心站, 江苏 常州 213001)

**摘要:** 采用固相微萃取 - 毛细管柱电子捕获气相色谱法测定水源地水中 18 种半挥发性有机物, 优化了萃取纤维、时间、温度、pH 值、转子转速、离子强度等萃取条件。方法线性良好, 18 种化合物的检出限为  $0.0002 \mu\text{g/L} \sim 0.1 \mu\text{g/L}$ , 实际水样加标回收率为  $84.3\% \sim 109\%$ 。

**关键词:** 半挥发性有机物; 固相微萃取; 气相色谱法; 水源地水质

**中图分类号:** O657.7<sup>+</sup>1 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-2009(2010)02-0051-04

## Determination of Semi-Volatile Organic Compounds in Source Water by GC/SPME

LI Chun-yu, DAI Xuan-li

(Changzhou Environmental Monitoring Center, Changzhou, Jiangsu 213001, China)

**Abstract:** 18 semi-volatile organic compounds in source water were determined by GC/ECD with solid-phase micro-extraction technology. By optimizing extraction condition of fibers, time, temperature, pH value, rotor speed and ion intensity, the results showed good linearity; detection limits of 18 compounds between  $0.0002 \mu\text{g/L}$  and  $0.1 \mu\text{g/L}$ ; and spiked recoveries of samples between  $84.3\%$  and  $109\%$ .

**Key words:** Semi-volatile organic compounds; Solid-phase micro-extraction (SPME); Gas chromatography; Source water quality

环境水样中的有机污染物浓度较低, 背景干扰大, 传统的样品前处理方法不仅繁琐费时, 还需要使用大量的有机溶剂, 容易产生二次污染。固相微萃取技术 (SPME) 克服了液液萃取难以处理大体积样品及萃取过程中容易乳化等缺点, 回收率和富集倍数高, 有机溶剂用量少, 可消除基体干扰, 无相分离操作, 避免了乳化影响, 操作简便快速<sup>[1-8]</sup>。水源地水质与人体健康密切相关, 今采用固相微萃取 - 气相色谱法 (GC) 测定其中硝基苯类、有机氯农药等 18 种半挥发性有机物 (SVOC), 取得了满意结果。

### 1 试验

#### 1.1 主要仪器与试剂

Varian GC-450 型气相色谱仪, 配 ECD 检测器和自动进样器, 美国 Varian 公司; SPME 手柄及萃取头: 聚二甲基硅氧烷 (PDMS,  $100 \mu\text{m}$ ), 聚丙烯

酸酯 (PA,  $85 \mu\text{m}$ ), 美国 Supelco 公司。

硝基苯、间硝基氯苯、邻硝基氯苯、1, 2, 4, 5 - 四氯苯、1, 2, 3, 4 - 四氯苯、邻二硝基苯、间二硝基苯、对二硝基苯、2, 4 - 二硝基氯苯、六氯苯、-666、-666、-666、-666、*p, p'*-DDE、*p, p'*-DDT、*p, p'*-DDD、*o, p'*-DDT 标准样品, 均购自国家标准物质研究中心; 混合标准中间液: 硝基苯、邻二硝基苯、间二硝基苯、对二硝基苯、2, 4 - 二硝基氯苯 ( $100 \text{ mg/L}$ ), 间硝基氯苯、邻硝基氯苯 ( $25.0 \text{ mg/L}$ ), 1, 2, 4, 5 - 四氯苯、1, 2, 3, 4 - 四氯苯 ( $5.00 \text{ mg/L}$ ), 六氯苯 ( $1.05 \text{ mg/L}$ ), -666、-666、-666、-666、*p, p'*-DDE、*p, p'*-DDT、*p, p'*-DDD、*o, p'*-DDT ( $2.50 \text{ mg/L}$ ); 正己烷, 色谱纯 (95%); 氯化钠、磷酸、氢氧化钠, 分析纯, 购自国

收稿日期: 2009-08-12; 修订日期: 2010-01-20

作者简介: 李春玉 (1980—), 男, 山东莱芜人, 助理工程师, 硕士, 从事仪器分析工作。

药集团化学试剂有限公司;蒸馏水:经苯洗涤,电炉煮沸 3 min ~ 5 min.

### 1.2 色谱条件

DB - 35ms石英毛细管柱 (30 m × 0.32 mm × 0.25 μm);高纯氮气 (99.999%);柱温:起始温度 60 ,保持 1 min,以 15 /min 升至 210 ,保持 1 min,再以 5 /min 升至 260 ,保持 2 min;进样口温度 260 ;检测器温度 300 ;进样方式:不分流进样。

### 1.3 试验方法

分别从萃取纤维、时间、温度、pH 值、转子转速、离子强度等方面优化固相微萃取条件。取萃取专用顶空瓶,准确加入 10 mL 无目标污染物的蒸馏水和一定体积混合标准中间液,配制成硝基苯、2,4-二硝基氯苯 (10.0 μg/L),邻二硝基苯、间二硝基苯、对二硝基苯 (5.00 μg/L),间硝基氯苯、邻硝基氯苯 (2.50 μg/L),1,2,4,5-四氯苯、1,2,3,4-

-四氯苯 (0.500 μg/L),六氯苯 (0.105 μg/L),-666、-666、-666、-666, *p, p'*-DDE, *p, p'*-DDT, *p, p'*-DDD, *o, p'*-DDT (0.250 μg/L) 等多瓶模拟待测水样,加入磁力搅拌子,充分混匀。将固相微萃取头在气相色谱仪进样口活化 15 min 后,设定试验条件,将萃取针管插入萃取瓶,保持萃取头在液面上空顶空萃取样品,然后经气相色谱解析后 ECD 检测器测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 标准色谱峰

将配制好的混合标准溶液经涂有 100 μm PDMS 的固相微萃取头萃取 30 min 后,直接在气相色谱仪进样口进样,解吸 3 min。在上述色谱条件下,18 种 SVOC 均得到了较好的分离,标准色谱峰见图 1。

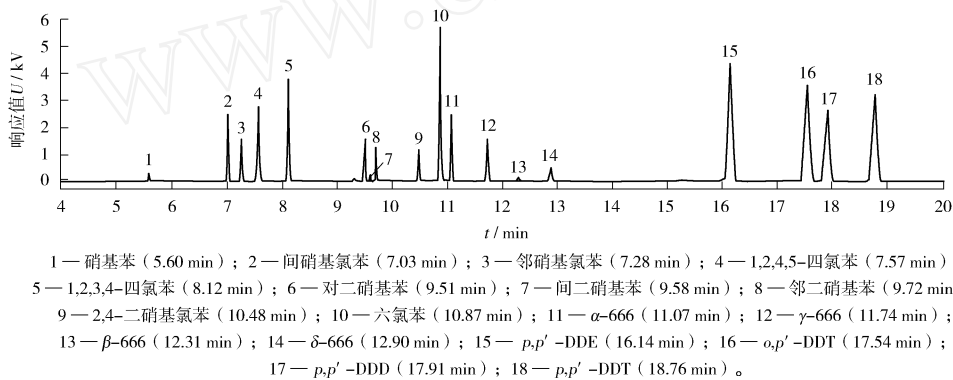


图 1 18 种 SVOC 的标准色谱峰

Fig 1 Chromatogram of 18 SVOCs

## 2.2 萃取条件优化

### 2.2.1 萃取纤维的选择

不同的萃取纤维对待测物的富集作用不同,解析后在 ECD 检测器上的响应值也不同。查阅相关文献 [3 - 5],再结合实验室自身条件,该试验选择耐用、坚固、抗恶劣操作环境能力强的 PDMS 涂层萃取纤维。

### 2.2.2 萃取时间

取混合标准中间液,用无目标污染物的蒸馏水配制 4 份平行样,分别经涂有 100 μm PDMS 的固相微萃取头萃取 5 min、15 min、30 min、45 min 后 GC 分析。试验结果表明,四氯苯、六氯苯、有机氯

的吸附平衡时间为 20 min ~ 30 min,其他组分 20 min 后也基本达到最大值。在保证方法灵敏度的前提下,应尽可能缩短分析时间,简化操作步骤,故该试验选择萃取时间为 20 min。

### 2.2.3 萃取温度

选择 45、55、65、75 4 个温度点,对 4 份平行样固相微萃取,结果表明,当温度为 65 时,混合物质的萃取效率基本达到最大值,见图 2。

### 2.2.4 pH 值

将 4 份平行样分别用磷酸和氢氧化钠溶液调节 pH 值为 2、4、7、9,经涂有 100 μm PDMS 的固相微萃取头萃取 20 min 后 GC 分析。试验结果表明,

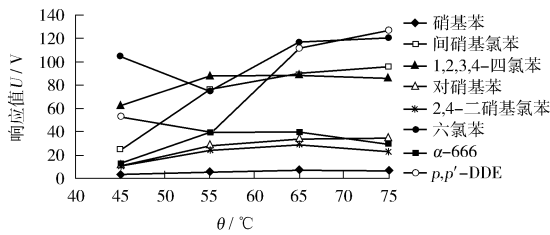


图 2 不同温度对萃取效果的影响

Fig 2 Effect on extraction efficiency by temperature

2,4-二硝基氯苯和有机氯农药在酸性条件下吸附率明显提高,其他组分受 pH 值变化的影响不明显。

2.2.5 转子转速

将 4 份平行样分别在转子转速 200 r/min、400 r/min、600 r/min、800 r/min 条件下萃取 20 min 后 GC 分析,发现除 DDT 受转速影响较大外,其他组分未见明显影响。综合考虑各组分的萃取效果,该试验选择转子转速为 400 r/min。

2.2.6 离子强度

在 4 份平行样中分别加入 0 g、1 g、2 g、3 g 氯化钠,充分混匀,经涂有 100 μm PDMS 的固相微萃取头萃取 20 min 后 GC 分析。试验结果表明,除六

六六的萃取效率随溶液离子强度增强而变低外,其他组分的萃取效率均随离子强度增强而变高,当氯化钠质量浓度为 200 g/L 时基本达到平衡,该试验选择加入氯化钠 2 g。离子强度对萃取效果的影响见图 3。

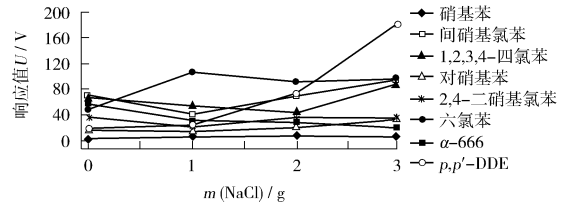


图 3 离子强度对萃取效果的影响

Fig 3 Effect on extraction efficiency by ion intensity

2.3 标准曲线与方法检出限

配制 18 种 SVOC 的标准溶液系列,以峰面积为纵坐标、质量浓度为横坐标,绘制标准曲线,结果见表 1。

以 3 倍标准偏差计算 18 种 SVOC 的方法检出限,结果见表 1。

表 1 18 种 SVOC 的标准曲线与方法检出限

Table 1 Standard curves of 18 SVOCs and detection limits of method

化合物	标准点 / (μg · L <sup>-1</sup> )	回归方程	相关系数 r	检出限 / (μg · L <sup>-1</sup> )
硝基苯	0, 1.00, 5.00, 10.0, 25.0, 50.0	y = 89.0x + 131	0.999	0.1
间硝基氯苯	0, 0.250, 1.25, 2.50, 6.25, 12.5	y = 1.44 × 10 <sup>3</sup> x + 164	0.999	0.025
邻硝基氯苯	0, 0.250, 1.25, 2.50, 6.25, 12.5	y = 674x + 165	0.992	0.025
1,2,4,5-四氯苯	0, 0.050, 0.250, 0.500, 1.25, 2.50	y = 1.48 × 10 <sup>3</sup> x + 89.7	0.995	0.005
1,2,3,4-四氯苯	0, 0.050, 0.250, 0.500, 1.25, 2.50	y = 1.42 × 10 <sup>3</sup> x + 140	0.990	0.005
对二硝基苯	0, 0.100, 0.500, 1.00, 2.50, 5.00	y = 667x + 63.7	0.998	0.01
间二硝基苯	0, 0.100, 0.500, 1.00, 2.50, 5.00	y = 161x + 24.8	0.996	0.1
邻二硝基苯	0, 0.100, 0.500, 1.00, 2.50, 5.00	y = 447x + 82.0	0.999	0.01
2,4-二硝基氯苯	0, 0.100, 0.500, 1.00, 2.50, 5.00	y = 548x + 49.0	0.999	0.01
六氯苯	0, 0.001, 0.005, 0.010, 0.025, 0.050	y = 3.92 × 10 <sup>4</sup> x + 63.9	0.990	0.000 2
- 666	0, 0.025, 0.125, 0.250, 0.625, 1.25	y = 1.05 × 10 <sup>3</sup> x + 67.7	0.990	0.001
- 666	0, 0.025, 0.125, 0.250, 0.625, 1.25	y = 778x + 46.7	0.995	0.001
- 666	0, 0.025, 0.125, 0.250, 0.625, 1.25	y = 578x + 28.0	0.995	0.005
- 666	0, 0.025, 0.125, 0.250, 0.625, 1.25	y = 467x + 6.66	0.997	0.001
p, p'-DDE	0, 0.025, 0.125, 0.250, 0.625, 1.25	y = 1.67 × 10 <sup>4</sup> x - 517	0.997	0.000 2
α, p'-DDT	0, 0.025, 0.125, 0.250, 0.625, 1.25	y = 1.65 × 10 <sup>4</sup> x - 637	0.993	0.000 5
p, p'-DDD	0, 0.025, 0.125, 0.250, 0.625, 1.25	y = 1.60 × 10 <sup>4</sup> x - 765	0.990	0.001
p, p'-DDT	0, 0.025, 0.125, 0.250, 0.625, 1.25	y = 1.61 × 10 <sup>4</sup> x - 674	0.995	0.000 5

2.4 实际样品分析与加标回收试验

移取 10 mL 待分析水样至预先加入氯化钠的

专用顶空瓶中,密封摇匀,在优化条件下萃取后 GC 分析,同时在水样中加入适量混合标准中间液,做加标回收试验。常州市 A、B、C 3 个水源地水中 18 种 SVOC 的测定结果与加标回收试验结果见表 2。

表 2 实际样品分析与加标回收试验结果

Table 2 Test results of sample analysis and spiked recovery

化合物	测定值 / ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )			加标回收率 / %
	A	B	C	
硝基苯	—	—	—	92.3
间硝基氯苯	0.040	0.039	0.031	85.7
邻硝基氯苯	0.289	0.255	0.199	88.4
1,2,4,5-四氯苯	0.046	0.064	0.059	86.3
1,2,3,4-四氯苯	0.033	0.023	0.020	89.4
对二硝基苯	0.219	0.150	0.205	90.2
间二硝基苯	1.16	—	0.587	88.6
邻二硝基苯	0.643	1.16	1.40	84.3
2,4-二硝基氯苯	0.882	0.714	0.790	104
六氯苯	0.026	0.015	0.012	90.1
-666	—	—	—	91.3
-666	0.017	—	—	90.4
-666	0.073	0.049	0.051	85.8
-666	—	0.027	0.026	89.7
p,p'-DDE	0.066	0.039	0.020	109
o,p'-DDT	0.052	0.024	0.013	90.8
p,p'-DDD	0.049	0.018	—	93.3
p,p'-DDT	0.061	0.033	0.017	90.4

(上接第 50 页)

厂污水站附近空气中二氯甲烷、三氯甲烷、甲苯、二甲苯的质量浓度分别为  $458 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $296 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $647 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $102 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ;袍江工业区环境空气中普遍存在苯、甲苯、二甲苯等有机污染物,新装修房屋室内空气中 1,2-二氯乙烷、甲苯、二甲苯、苯乙烯质量浓度较高,空气质量明显较差。

### 3 结语

(1)采用便携式 GC/MS 热脱附法定性、定量分析环境空气中的 VOCs,方法快速、准确、可靠,具有较高的灵敏度。

(2)在应急监测中,可使用该方法提高对污染事故现场环境空气中 VOCs 的分析速度,为妥善处置事故提供快速、准确的技术支持。

(3)该方法操作简便,移动性强,不仅能够满足污染事故现场环境空气中 VOCs 的直接监测,还

### 3 结语

采用固相微萃取 - 毛细管柱电子捕获气相色谱法测定水源地水中 18 种 SVOC,具有操作简便、省时、污染小、回收率较高等优点,检出限能满足《地表水环境质量标准》(GB 3838 - 2002)的要求,可用于地表水中半挥发性有机污染物的测定。

#### [参考文献]

- [1] CHENJ, PAWL ISZYN. Solid-phase microextraction coupled to high-performance liquid chromatography[J]. Analytical Chemistry, 1995, 67 (15): 2530 - 2533.
- [2] JNNOK, MURAMATSUT, SA IIOY, et al Analysis of pesticides in environmental water samples by solid-phase microextraction and high-performance liquid chromatography[J]. Chrom Ator A, 1996, 754 (1 - 2): 127 - 135.
- [3] 靳茂霞. 固相微萃取技术及其在环境监测中的应用[J]. 环境监测管理与技术, 2000, 12 (5): 10 - 13.
- [4] 邵超, 齐永安. 固相微萃取 - 气相色谱法测定水中痕量有机氯农药[J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19 (5): 26 - 29.
- [5] 杨红斌, 王若苹. 固相微萃取 - 毛细管气相色谱法快速分析水中有机氯农药[J]. 中国环境监测, 2000, 16 (特刊): 91 - 93.
- [6] 王若苹, 杨红斌. 固相微萃取 - 毛细管气相色谱法快速分析水中苯系物[J]. 现代科学仪器, 2002, 83 (3): 45 - 47.
- [7] 王若苹, 杨红斌. 固相微萃取 - 毛细管气相色谱法快速分析水中酚类化合物[J]. 中国环境监测, 2002, 18 (4): 29 - 32.
- [8] 杨通在, 罗顺忠. 固相微萃取技术的现状与进展[J]. 环境监测与研究, 2006, 19 (1): 1 - 7.

能对室内外环境空气中 VOCs 现场监测。

#### [参考文献]

- [1] 谭培功, 金丽莎, 于彦彬. 环境污染事故应急监测的对策[J]. 环境监测管理与技术, 2005, 17 (5): 38 - 39.
- [2] 杨翠萍, 连进军, 谭培功, 等. 环境污染事故中挥发性有机物快速定量方法[J]. 化学分析计量, 2006, 15 (6): 35 - 37.
- [3] 陈士, 赵小敏. 气质联用在环境突发事件中的应用[J]. 环境科学与管理, 2008, 33 (1): 155 - 158.
- [4] 应红梅, 朱丽波, 徐能斌. 空气中挥发性有机物 (VOCs) 的监测方法研究[J]. 中国环境监测, 2003, 19 (4): 24 - 29.
- [5] 梁榕源. 预冷冻浓缩系统与气相色谱 - 质谱联用测定空气中挥发性有机物[J]. 中国环境监测, 2008, 24 (1): 17 - 20.
- [6] 李辰, 李菊白, 梁冰, 等. 吸附/一级热解吸/气相色谱联用测定室内空气的挥发性有机物[J]. 分析科学学报, 2005, 21 (1): 42 - 44.
- [7] 刘刚, 虞爱旭, 吴龙. 用吸附管采集分析室内空气中挥发性有机物[J]. 中国公共卫生, 2004, 20 (7): 819 - 820.