

中华人民共和国水利行业标准

SL 392—2007

固相萃取气相色谱/质谱分析法 (GC/MS)测定水中半挥发性 有机污染物

Determination of semivolatile organic compounds in water by solid
phase extraction-gas chromatography/mass
spectrometry(GC/MS)

2007-08-20 发布

2007-11-20 实施

中华人民共和国水利部 发布

中华人民共和国水利部
关于批准发布水利行业标准的公告

2007 年第 7 号

中华人民共和国水利部批准以下 5 项标准为水利行业标准，现予以公布。

二〇〇七年八月二十日

序号	标准名称	标准编号	替代标准号	发布日期	实施日期
1	有机分析样品前处理方法	SL 391—2007		2007.08.20	2007.11.20
2	固相萃取气相色谱/质谱分析法 (GC/MS) 测定水中半挥发性有机污染物	SL 392—2007		2007.08.20	2007.11.20
3	吹扫捕集气相色谱/质谱分析法 (GC/MS) 测定水中挥发性有机污染物	SL 393—2007		2007.08.20	2007.11.20
4	铅、镉、钒、磷等 34 种元素的测定	SL 394—2007		2007.08.20	2007.11.20
5	地表水资源质量评价技术规程	SL 395—2007		2007.08.20	2007.11.20

目 次

前言	V
1 范围	1
2 术语	3
3 方法概述	3
4 干扰消除	3
5 仪器及材料	4
6 试剂	4
7 水样的采集与保存	6
8 步骤	6
9 结果处理	10
10 质量保证	11
11 方法的回收率、相对标准偏差和检出限	12

前 言

为满足我国当前水质监测的需要，参考美国环保局标准分析方法 525.2，按照国家技术监督局发布的 GB/T 1.1—2000《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写规则》、GB/T 20001.4—2001《标准编写规则 第4部分：化学分析方法》，编制本标准。

本标准包括以下内容：

- 范围；
- 术语；
- 方法概述；
- 干扰消除；
- 仪器及材料；
- 试剂；
- 水样的采集与保存；
- 步骤；
- 结果处理；
- 质量保证；
- 方法的回收率、相对标准偏差和检出限。

本标准批准部门：中华人民共和国水利部。

本标准主持机构：水利部水文局。

本标准解释单位：水利部水文局。

本标准主编单位：水利部水环境监测评价研究中心。

本标准出版、发行单位：中国水利水电出版社。

本标准主要起草人：周怀东、刘玲花、刘晓茹、高继军、陆瑾、程东升。

本标准审查会议技术负责人：齐文启。

本标准体例格式审查人：乐枚。

固相萃取气相色谱/质谱分析法 (GC/MS) 测定水中半挥发性有机污染物

1 范围

本标准适用于地表水、地下水及饮用水中半挥发性有机物的定性和定量测定。

本标准可检测的 76 种半挥发性有机物见表 1。

表 1 本标准可检测的半挥发性有机物

序号	化 合 物	主要 定量离子	次要 定量离子	化学文摘服务 登记号
1	萘 (Acenaphthylene)*	—	—	208-96-8
2	艾氏剂 (Aldrin)*	—	—	309-00-2
3	蒽 (Anthracene)	178	179,176	120-12-7
4	阿特拉通 (Atraton)*	—	—	1610-17-9
5	阿特拉津 (Atrazine)*	—	—	1912-24-9
6	苯并 (a) 蒽 (Benzo [a] anthracene)	228	229,226	56-55-3
7	苯并 (b) 荧蒽 (Benzo [b] fluoranthene)	252	253,125	205-82-3
8	苯并 (k) 荧蒽 (Benzo [k] fluoranthene)	252	253,125	207-08-9
9	苯并 (a) 芘 (Benzo [a] pyrene)	252	253,125	50-32-8
10	苯并 (g, h, i) 苊 Benzo [g, h, i] perylene	276	—	191-24-2
11	荧蒽 (fluoranthene)	202	101,100	206-44-0
12	邻苯二甲酸丁基苯基酯 (Butylbenzylphthalate) *	—	—	85-68-7
13	α-氯丹 (alpha-Chlordane)*	—	—	5103-71-9
14	γ-氯丹 (gamma-Chlordane)*	—	—	5103-74-2
15	百菌清 (Chlorothalonil)*	—	—	1897-45-6
16	毒死蜱 (Chlorpyrifos)*	—	—	2921-88-2
17	2-氯联苯 (2-Chlorobiphenyl)*	—	—	2051-60-7
18	蒽 (Chrysene)	228	226,229	218-01-9
19	草净津 (Cyanazine)*	—	—	21725-46-2
20	草灭特 (Cycloate)*	—	—	1134-23-2
21	四氯代对苯二甲酸二甲酯 [Dacthal (DCPA)]*	—	—	1861-32-1
22	4, 4'-DDD	235	237,165	72-54-8
23	4, 4'-DDE	246	318,316	72-55-9
24	4, 4'-DDT	235	237,165	50-29-3
25	二嗪农 (Diazinon)*	—	—	333-41-5
26	二苯并 (a, h) 蒽 (Dibenz [a, h] anthracene)	278	139,279	53-70-3
27	邻苯二甲酸二正丁酯 (Di-n-Butylphthalate)*	—	—	84-74-2
28	2, 3-二氯联苯 (2, 3-Dichlorobiphenyl)*	—	—	16605-91-7
29	敌敌畏 (Dichlorvos)	109	185,79	62-73-7
30	狄氏剂 (Dieldrin)	79	81,263	60-57-1

表 1 (续)

序号	化 合 物	主要 定量离子	次要 定量离子	化学文摘服务 登记号
31	邻苯二甲酸二乙酯 (Diethylphthalate)*	—	—	84-66-2
32	己二酸二(2-乙基己基)酯 (Di [2-ethylhexyl] adipate)*	—	—	103-23-1
33	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (Di [2-ethylhexyl] phthalate)*	—	—	117-81-7
34	邻苯二甲酸二甲酯 (Dimethylphthalate)*	—	—	131-11-3
35	2,4-二硝基甲苯 (2,4-Dinitrotoluene)	165	89,63	121-14-2
36	2,6-二硝基甲苯 (2,6-Dinitrotoluene)*	—	—	606-20-2
37	联苯甲酸胺 (Diphenamid)*	—	—	957-51-7
38	乙拌磷 (Disulfoton)*	—	—	298-04-4
39	乙拌磷亚砷 (Disulfoton Sulfoxide)*	—	—	2497-07-6
40	乙拌磷砷 (Disulfoton Sulfone)*	—	—	2497-06-5
41	硫丹 I (Endosulfan I)*	—	—	959-98-8
42	硫丹 II (Endosulfan II)*	—	—	33213-65-9
43	硫丹硫酸酯 (Endosulfan Sulfate)*	—	—	1031-07-8
44	异狄氏剂 (Endrin)	263	81,281	72-20-8
45	异狄氏剂醛 (Endrin Aldehyde)	345	67,347	7421-93-4
46	芴 (Fluorene)	166	165	86-73-7
47	七氯 (Heptachlor)*	—	—	76-44-8
48	环氧七氯 (Heptachlor Epoxide)*	—	—	1024-57-3
49	环氧七氯-异构体 B (heptachlor epoxide - isomer B)	353	355,351	—
50	2,2',3,3',4,4',6-七氯联苯 (2,2',3,3',4,4',6-Heptachloro-biphenyl)*	—	—	52663-71-5
51	六氯苯 (Hexachlorobenzene)*	—	—	118-74-1
52	2,2',4,4',5,6'-六氯联苯 (2,2',4,4',5,6'-Hexachloro-biphenyl)*	—	—	60145-22-4
53	α-六六六 (Hexachlorocyclohexane, alpha)	181	183,219	319-84-6
54	β-六六六 (Hexachlorocyclohexane, beta)	181	183,219	319-85-7
55	马拉硫磷 (Malathion)	173	125,127	121-75-5
56	对硫磷 (Parathion)	291	109,97	56-38-2
57	2,2',3,3',4,5',6,6'-八氯联苯 (2,2',3,3',4,5',6,6'-Octachloro-biphenyl)*	—	—	40186-71-8
58	五氯联苯 (Pentachlorobiphenyl)*	—	—	60233-25-2
59	五氯酚 (Pentachlorophenol)*	—	—	87-86-5
60	菲 (Phenanthrene)*	—	—	85-01-8
61	顺-氯菊酯 (cis-Permethrin)*	—	—	54774-45-7
62	反-氯菊酯 (trans-Permethrin)*	—	—	51877-74-8
63	扑灭通 (Prometon)*	—	—	1610-18-0
64	扑草剂 (Prometryn)*	—	—	7287-19-6
65	毒草安 (Propachlor)*	—	—	1918-16-7
66	扑灭津 (Propazine)*	—	—	139-40-2
67	苙 (Pyrene)	202	101,100	129-00-0
68	西玛津 (Simazine)*	—	—	122-34-9
69	去草净 (Terbutryn)*	—	—	886-50-0

表 1 (续)

序号	化 合 物	主要 定量离子	次要 定量离子	化学文摘服务 登记号
70	2, 2', 4, 4'-四氯联苯 (2, 2', 4, 4'-Tetrachlorobiphenyl) ^a	—	—	2437-79-8
71	毒杀芬 (Toxaphene) ^a	—	—	8001-35-2
72	2, 4, 5-三氯联苯 (2, 4, 5-Trichlorobiphenyl) ^a	—	—	15862-07-4
73	特丁磷 (Tricyclazole) ^a	—	—	41814-78-2
74	氟乐灵 (Trifluralin) ^a	—	—	1582-09-8
75	灭草猛 (Vernolate) ^a	—	—	1929-77-7
76	对硝基氯苯 (p-nitrochlorobenzene)	75	111,157	100-00-5

^a 未验证有机物。

2 术语

2.1

内标 (IS)

以已知量加入到样品、标准溶液中的纯物质。用于测量待测物和回收率指示物的相对响应值。内标物不应是样品中的组分。

2.2

回收率指示物 (SUR)

以已知量加入到样品中的纯物质。在样品萃取前加入，并按照分析样品其他组分的程序进行分析，用于监测每个样品分析步骤的执行情况。

2.3

实验室试剂空白 (LRB)

把一份高纯水或其他的空白基体按照样品的程序进行处理，用与处理样品时一样的玻璃器皿、仪器设备、溶剂、试剂、内标、回收率指示物。用于检查待测物或其他干扰物质是否在实验室环境、试剂和器皿中存在。

2.4

实验室加标空白 (LFB)

在一份高纯水或其他空白基体中加入已知量的待测物，把实验室加标空白当作一个样品进行处理，用于检查方法是否在控、实验室是否有能力在所要求的方法检出限内进行准确而精密的测量。

3 方法概述

本标准是用固相萃取法对水样进行前处理，用气相色谱/质谱联用仪对水中的半挥发性有机物 (SVOCs) 进行定性与定量测定。

取 1L 水样 (水样体积视待测物的浓度而定)，加入回收率指示物，通过 C₁₈ 固相萃取柱吸附，用少量乙酸乙酯和二氯甲烷洗脱，洗脱液经脱水、浓缩，加入内标，定容。取 1μL 注入毛细管柱气相色谱仪中，半挥发性有机物、内标和回收率指示物经程序升温色谱分离后，用质谱仪 (MS) 进行检测。

将水样中待测物的保留时间及总离子流质谱图与标准样品中相应待测物的保留时间及总离子流质谱图作对照进行定性分析，每个已定性组分的浓度由其定量离子的质谱响应值与内标的定量离子响应值的比值计算。

4 干扰消除

4.1 所有玻璃器皿应认真清洗。首先用重铬酸钾洗液清洗，然后依次用自来水、高纯水冲洗，最后

用有机溶剂淋洗，风干，铝箔封口，避免沾污。非定量玻璃器皿可在马弗炉中 400℃加热 2h 代替有机溶剂淋洗。

4.2 溶剂、试剂（包括高纯水）、玻璃容器及处理样品所用的其他器皿均应采用全程序空白，验证实验中所用的材料没有受到沾污。

4.3 分析过程中的最大干扰来自试剂和固相萃取装置，因此应做现场空白和实验室试剂空白，也应对不同公司品牌的萃取柱进行试验，确保污染物不会干扰待测物的定性和定量分析。

4.4 高浓度、低浓度样品穿插分析时，也可能造成沾污，因此当高浓度样品分析结束后，应分析试剂空白，证明没有干扰后，方可分析下一个样品，以确保样品分析的准确性。

4.5 水样中的颗粒物会堵塞萃取柱，降低萃取速率，处理方法参见 8.1.1.2。

4.6 避免使用含有酞酸酯的塑料器皿，以防止对测定结果产生干扰。

5 仪器及材料

5.1 样品瓶：1L 带聚四氟乙烯内衬螺旋盖的棕色玻璃瓶或 1L 棕色磨口玻璃瓶。若使用无色玻璃瓶，应用铝箔包于瓶外，避免阳光照射。

5.2 2mL 的棕色玻璃瓶：带聚四氟乙烯内衬螺旋盖，用于盛装标准溶液和洗脱液。

5.3 容量瓶：A 级，带磨砂玻璃盖，2mL、5mL、10mL。

5.4 微量注射器：5 μ L、10 μ L、50 μ L、100 μ L。

5.5 干燥柱：内径约 10mm、长约 300mm 的玻璃管，能盛装 5~7g 无水硫酸钠。

5.6 玻璃棉：用 (1+1) 二氯甲烷和乙酸乙酯混合液洗涤，风干后，在 450℃加热纯化 4h，应进行空白实验，证实玻璃棉中不存在有机杂质。

5.7 天平：能准确称至 0.1mg。

5.8 锥形玻璃离心管：用于收集萃取柱的流出液和干燥柱的流出液。

5.9 固相萃取装置：带有聚四氟乙烯管线（大容量采样器）。

5.10 C₁₈固相萃取柱：500mg。

5.11 过滤装置，当样品浊度较高时使用。

5.11.1 2L 抽滤瓶。

5.11.2 不锈钢板式过滤器。

5.11.3 0.45 μ m 聚四氟乙烯微孔滤膜或 0.45 μ m 玻璃纤维滤膜。

5.11.4 无油隔膜真空泵。

5.11.5 耐压真空管。

5.12 K-D 浓缩管。

5.13 水浴锅，带有温控系统，温度波动范围为 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 。

5.14 pH 试纸。

5.15 250mL 锥形烧瓶。

5.16 量筒。

5.17 气相色谱/质谱联用仪。

5.17.1 气相色谱仪，可以分流或不分流进样，具程序升温功能。

5.17.2 毛细管色谱柱，固定相为（5%苯基）甲基聚硅氧烷，非极性，超低流失，对活性化合物有较好的惰性。

5.17.3 质谱仪，能在 1s 或更短的扫描周期内，从质量 45amu 扫描至 500amu。

5.17.4 数据处理系统。

6 试剂

6.1 高纯水：二次蒸馏水。高纯水中应无干扰测定的杂质，或其中的杂质含量小于待测物的方法检

出限。

6.2 无水硫酸钠：在 450℃ 加热纯化 4h，应进行方法空白实验，证实无水硫酸钠中不存在有机杂质。

6.3 浓盐酸：优级纯。

6.4 抗坏血酸：优级纯。

6.5 有机溶剂：农残级。

6.5.1 二氯甲烷。

6.5.2 甲醇。

6.5.3 乙酸乙酯。

6.5.4 甲苯。

6.5.5 丙酮。

6.6 氮气：99.999% 或更高。

6.7 氦气：99.999%。

6.8 标准储备液 (5g/L)：用高纯度标准物质及溶剂配制，或购买市售的标准溶液。

6.8.1 准确称取各化合物 0.01g (准确至 0.1mg)，用甲醇溶解，并定容至 2mL，也可用乙酸乙酯或丙酮作溶剂。某些多环芳烃不易溶于甲醇、乙酸乙酯或丙酮，因此应用甲苯配制，此标准储备液的浓度为 5g/L。

6.8.2 将上述标准储备液移入带聚四氟乙烯内衬螺旋盖的棕色玻璃瓶中，在 4℃ 或更低温度下避光保存。定期检查该储备液浓度，尤其在用该储备液配制标准曲线工作液时，应先进行浓度检查。

6.8.3 此标准储备液每年至少配制一次。经检查发现浓度发生变化后应立即重新配制。

6.9 标准中间溶液，用标准储备液逐级稀释配制 10mg/L 含多种待测组分的标准中间溶液，也可以直接购买配制好的标准中间溶液。定量移取一定体积的上述标准储备液于容量瓶中，将每种组分标准储备液混合起来，用丙酮或乙酸乙酯作为溶剂，定容。一级稀释浓度为 100mg/L，二级稀释浓度为 10mg/L。将 10mg/L 标准中间溶液移入带聚四氟乙烯内衬螺旋盖的棕色玻璃瓶中，4℃ 低温避光保存。定期检查二级标准中间溶液的浓度，尤其是用该标准中间液制作标准曲线时，应先进行浓度检查。

6.10 内标和回收率指示物溶液，应用高纯度标准物质及溶剂配制，或购买市售的内标和回收率指示物溶液。配制 500ng/μL 的苊-D₁₀，菲-D₁₀，蒾-D₁₂ 于甲醇溶液中，也可用乙酸乙酯或丙酮作溶剂，此为内标溶液，该溶液在配制标准曲线工作液时使用。将此溶液稀释 10 倍，得到内标溶液浓度为 50μg/mL，用于加入到水样浓缩液中。同样地，配制回收率指示物溶液，配制浓度分别为 500ng/μL 和 50ng/μL，将 500ng/μL 的回收率指示物溶液加入到标准曲线工作液中，50ng/μL 的回收率指示物溶液加入到水样中。本方法中使用的回收率指示物为苊-D₁₂，也可以用苊-D₁₀、1,3-二甲基-2-硝基苯或磷酸三苯酯 (triphenyl phosphate) 作为回收率指示物。将内标和回收率指示物溶液分别移入棕色玻璃瓶中，4℃ 低温避光保存。也可将这两种溶液混合成一种溶液。

6.11 GC/MS 性能校核溶液，购买或配制 5ng/μL 的十氟三苯基膦 (DFTPP)、异狄氏剂和 4,4'-DDT 于二氯甲烷溶剂中，放在棕色玻璃瓶中，4℃ 低温保存。DFTPP 在二氯甲烷中比在丙酮或乙酸乙酯中稳定。

6.12 标准曲线工作液。

6.12.1 每个标准曲线工作液中含有相同浓度的内标。

6.12.2 用乙酸乙酯 (6.5.3) 为溶剂配制 5 种浓度的标准曲线工作液 (五氯酚、毒杀芬以及多氯联苯化合物除外)，标准曲线工作液是用标准中间溶液 (6.9) 和 500ng/μL 内标和回收率指示物溶液 (6.10) 配制而成的，推荐的标准曲线工作液浓度如下：10ng/μL、5ng/μL、1ng/μL、0.5ng/μL、0.1ng/μL，每个标准曲线工作液中的内标浓度为 5ng/μL。所有的标准曲线工作液中应至少含有 80% 的乙酸乙酯，以免产生色谱峰分叉问题。如果要分析本方法中所有的组分，应配制 2~3 套标准曲线

工作液，即不能将所有的组分配在同一工作溶液中。该溶液中五氯酚浓度是其他待测物浓度的4倍，毒杀芬混合标液要单独配制，其浓度为250ng/ μ L、200ng/ μ L、100ng/ μ L、50ng/ μ L、25ng/ μ L和10ng/ μ L；多氯联苯混合标液也要单独配制，浓度为25ng/ μ L、10ng/ μ L、5ng/ μ L、2.5ng/ μ L、1.0ng/ μ L、0.5ng/ μ L和0.2ng/ μ L，将这些溶液储存在棕色玻璃瓶中（5.2），4℃低温避光保存，经常检查该标准曲线工作液，确保没有降解，例如蒽氧化会产生蒽醌。

7 水样的采集与保存

- 7.1 采集自来水时，打开水龙头，直至流出水温稳定（通常需要3~5min）后，采集水样。
- 7.2 从开放水体采集水样时，选择有代表性的区域用干净烧杯采集水样，小心倒入采样瓶中（5.1）。若用采样器采集样品，采样器与水接触部分应是惰性材料，如不锈钢等，不能含有塑料管、橡胶垫片等。采样器在使用前，应清洗干净。
- 7.3 采集完样品后，在富集之前保持样品瓶密封。
- 7.4 所有样品从采集后到富集前，应在4℃下低温避光保存。在采样瓶装满样品后，每升水样中加入100mg抗坏血酸（6.4），并混合均匀，以除去余氯，然后向水样中加入1~2滴浓盐酸（6.3），使水样的pH值小于2，防止某些待测组分的生物降解，这也符合样品富集提取时的pH值要求。
- 7.5 如果要分析草净津（cyanazine），需要单独采样，在样品保存期间，不能加抗坏血酸，也不能将水样酸化，因为在酸性条件下，草净津会降解。但这些水样在回收率指示物并进行富集前，要加入与7.4相同量的盐酸和抗坏血酸。
- 7.6 在pH值为2时，阿特拉通（Atraton）和扑灭通（prometon）的萃取效率不高，因为它们在酸性条件下容易离子化。为了精确测定这两种组分，需要单独采样，加入抗坏血酸除余氯，但不要酸化，在中性条件下富集萃取。
- 7.7 所有样品应在采集后14d内富集萃取，样品萃取液在4℃以下低温保存，从样品萃取后到分析完成最多可保存30d。
- 7.8 现场空白样。
- 7.8.1 在实验室向采样瓶中加入高纯水（6.1），密封，与采样瓶一起带到采样现场，最后与采集的样品一起带回实验室。
- 7.8.2 若要向采集的样品中加入抗坏血酸和盐酸，空白样品也应按与样品相同的步骤操作。

8 步骤

8.1 样品前处理。

8.1.1 样品的制备。

8.1.1.1 用量筒（5.16）量取1L水样（根据样品中待测物浓度高低，可适当增减水样体积），并同时取现场空白样（即高纯水）。

8.1.1.2 若水样中的颗粒物较多，用0.45 μ m聚四氟乙烯微孔滤膜或0.45 μ m玻璃纤维滤膜（5.11.3）过滤水样，并记录水样体积，用少量甲醇（6.5.2）清洗滤膜，清洗液合并到水样中。

8.1.1.3 用pH试纸（5.14）检查水样的pH值，保证pH值小于2。

8.1.1.4 向水样及空白样中加入5mL甲醇（6.5.2），并加入一定体积50ng/ μ L的回收率指示物溶液（6.10），得到回收率指示物的浓度为5 μ g/L，水样用铝箔密封，等待用固相萃取柱富集。

8.1.2 固相萃取柱的清洗。

将C₁₈固相萃取柱（5.10）安装在固相萃取装置（5.9）上，分别向每个萃取柱中加入5mL乙酸乙酯（6.5.3），不要启动真空泵，让乙酸乙酯自然流出。再用5mL二氯甲烷（6.5.1）重复上述清洗过程，清洗结束后，放掉所有的溶剂。

8.1.3 固相萃取柱的活化。

萃取柱的活化过程非常重要，会对方法的精密度和准确度产生很大影响。如果在活化的过程中萃取柱变干，应重新进行活化。

8.1.3.1 用甲醇活化，向每个萃取柱中加入 10mL 甲醇（6.5.2），从现在开始直到萃取结束，不要让萃取柱变干，即萃取柱中要始终充满溶液。

8.1.3.2 用高纯水活化，在吸附剂暴露于空气之前，加入 10mL 高纯水（6.1），让水慢慢流出。在吸附剂上方还剩约 1mL 高纯水时，关闭出口阀，准备开始加水样富集。

8.1.4 样品的吸附萃取。

将待分析样品（8.1.1）、质量控制样品以及空白样品通过聚四氟乙烯管线与萃取柱相连，拧紧，防止空气进入。将聚四氟乙烯管线的另一端放入待测样品瓶、质量控制样品瓶及空白样品瓶的底部。打开真空泵，调节水样的流出速度约为 10mL/min。在萃取结束之前，不要让萃取柱中的吸附剂变干。当所有的样品穿过萃取柱后，继续真空抽吸 10min，使柱子干燥。如果真空抽吸超过 10min，可能会影响硝基苯和 1,3-二甲基-2-硝基苯的回收率。干燥完毕后，关闭真空泵。

吸附水样后的固相萃取柱，若不能及时洗脱，应在低温下保存，可减少吸附剂上有机物的损失。

8.1.5 萃取柱的洗脱。

保持连接管线相连，打开真空歧管装置的顶部，将锥形玻璃离心管放在萃取缸中收集洗脱液。加 5mL 乙酸乙酯（6.5.3）到样品瓶中，摇晃样品瓶，清洗瓶子的内部，打开真空泵，让乙酸乙酯流过聚四氟乙烯连接管线，进入萃取柱，浸泡萃取柱中的吸附剂 30s。在较低的真空压力下，让洗脱液慢慢滴流至收集管中，同样方法用 5mL 二氯甲烷（6.5.1）清洗样品瓶，洗脱萃取柱，收集洗脱液，然后去掉连接管线，分别用 3mL（1+1）二氯甲烷和乙酸乙酯混合液洗脱萃取柱两次，收集洗脱液。

8.1.6 洗脱液脱水。

洗脱液中可能含有水分。在干燥柱（5.5）底部放置少许玻璃棉（5.6），填入 5~10cm 高的无水硫酸钠（5~7g）（6.2），用适量（1+1）二氯甲烷和乙酸乙酯混合液预淋洗无水硫酸钠干燥柱两次，弃去这部分溶液。在干燥柱下方放置带刻度的 K-D 浓缩管（5.12），将提取液加入干燥柱中，用 3mL（1+1）二氯甲烷和乙酸乙酯混合液清洗干燥柱两次，一并收集洗脱液至 K-D 浓缩管中。

8.1.7 洗脱液的浓缩。

将洗脱液（8.1.6）放在不高于 40℃ 的水浴锅（5.13）上，用氮气吹脱浓缩至 0.5~1mL，不要将洗脱液浓缩至 0.5mL 以下，这样会影响某些有机物的回收率。加入 100μL 50ng/μL 的内标溶液（6.10），在 K-D 浓缩管中定容至 1.0mL，用于 GC/MS 分析。

8.2 气相色谱条件（仅供参考，可根据实际情况加以调整）。

8.2.1 载气：高纯氮气。

8.2.2 柱流量：1.0mL/min。

8.2.3 进样口温度：250℃。

8.2.4 进样方式：不分流进样。

8.2.5 进样量：1μL。

8.2.6 多级升温程序：

50℃(1min) $\xrightarrow{\text{快速升温}}$ 130℃(3min) $\xrightarrow{12^\circ\text{C}/\text{min}}$ 180℃ $\xrightarrow{7^\circ\text{C}/\text{min}}$ 240℃ $\xrightarrow{12^\circ\text{C}/\text{min}}$ 300℃。在 4min 时开始数据收集。

8.2.7 单级升温程序：

50℃(1min) $\xrightarrow{\text{快速升温}}$ 160℃(3min) $\xrightarrow{6^\circ\text{C}/\text{min}}$ 300℃(2min)。在 3min 时开始数据收集。

8.3 质谱条件（仅供参考，可根据实际情况加以调整）。

8.3.1 质谱扫描范围：45~500amu。

8.3.2 离子源温度：280℃。

8.3.3 界面传输温度：280℃。

8.3.4 扫描时间：1s/次或更少，每个峰至少应有5次扫描。

8.4 仪器校准。

8.4.1 根据仪器厂商的要求对质谱仪进行调谐，直到调谐报告达到要求。

8.4.2 用校正化合物 DFTPP 校正质谱的质量和丰度。方法是：用微量注射器直接向气相色谱中注入 1μL 5ng/μL 的 DFTPP (6.11)，用上述气相色谱及质谱条件获取质谱图，其质谱图应符合表 2 的要求。

表 2 DFTPP 关键离子和离子丰度指标

质量数	离子丰度指标	检验的目的
51	是基峰质量数的 10%~80%	低质量数的灵敏度
68	小于 69 质量数的 2%	低质量数的分辨率
70	小于 69 质量数的 2%	低质量数的分辨率
127	是基峰质量数的 10%~80%	低至中等质量数的灵敏度
197	小于 198 质量数的 2%	中等质量数的分辨率
198	基峰或大于 442 质量数的 50%	中等质量数的灵敏度和分辨率
199	是 198 质量数的 5%~9%	中等质量数的分辨率和同位素比
275	是基峰质量数的 10%~60%	中等至高质量数的灵敏度
365	大于基峰质量数的 1%	基线的阈值
441	出现，但小于 443 质量数的丰度	高质量数的分辨率
442	基峰或大于 198 质量数的 50%	高质量数的分辨率和灵敏度
443	是 442 质量数的 15%~24%	高质量数的分辨率和同位素比

8.4.3 向气相色谱中注入 1μL 浓度为 5ng/μL 的异狄氏剂和 4, 4'-DDT 溶液 (6.11)，用上述气相色谱条件 (8.2) 和质谱条件 (8.3) 进行分析，根据保留时间和定量离子确定异狄氏剂的降解产物 [异狄氏剂酮 (EK) 和异狄氏剂醛 (EA)] 和 4, 4'-DDT 的降解产物 (4, 4'-DDE 和 4, 4'-DDD)。异狄氏剂酮位于异狄氏剂保留时间的 1.1 倍至 1.2 倍处，特征离子为 67 和 317。如果异狄氏剂或 DDT 任何一项的降解超过 20%，则需要对气相色谱进样口及色谱柱进行维护。根据总离子流 (TIC) 图的峰面积，按公式 (1) 和公式 (2) 计算降解率：

$$4,4'-\text{DDT 降解率} \% = \frac{\sum \text{DDT 降解产物(DDE + DDD) 的 TIC 峰面积}}{\sum \text{总 DDT(DDT + DDE + DDD) 的 TIC 峰面积}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{异狄氏剂降解率} \% = \frac{\sum \text{异狄氏剂降解产物(EA + EK) 的 TIC 峰面积}}{\sum \text{总异狄氏剂(异狄氏剂 + EA + EK) 的 TIC 峰面积}} \times 100 \quad (2)$$

8.4.4 向气相色谱仪中加入一个中间浓度的标准曲线工作液 (6.12)，如 0.5~2ng/μL，使用上述气相色谱条件 (8.2) 分离，用上述质谱条件 (8.3) 及全扫描 (Scan) 方式获取全范围的总离子流质谱图，如图 1 所示。

8.4.4.1 色谱性能：如果色谱峰对称，且没有拖尾，则认为柱分离效果很好。

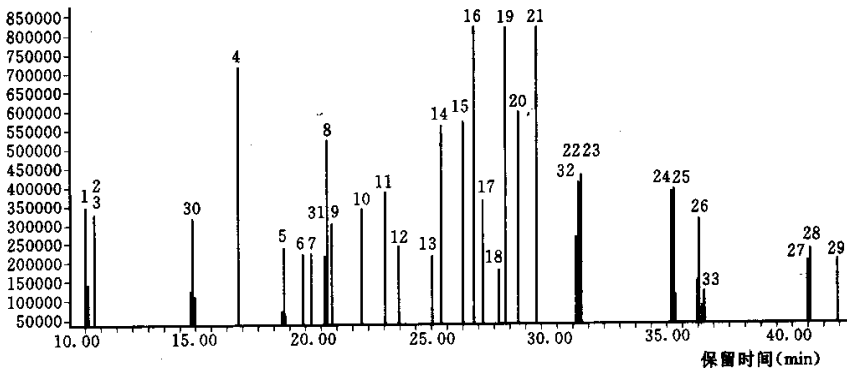
8.4.4.2 质谱灵敏度：质谱联机的色谱峰辨认软件在对应的保留时间窗口内能识别标准曲线工作液中的每个化合物，否则，系统需要重新调整。

8.4.4.3 用总离子流图对样品组分进行定性分析，定性分析方法 (9.1)，在总离子流质谱图中，将相对丰度最大的 3 个离子称为特征离子。

8.5 标准曲线的绘制。

8.5.1 在仪器维修、换柱或连续校准不合格时都需要重新绘制标准曲线。

8.5.2 标准曲线建议浓度为：0.05ng/μL、0.1ng/μL、0.2ng/μL、0.5ng/μL、1ng/μL、5ng/μL。



- | | | | |
|--------------|---------------|---------------|---------------------|
| 1—对硝基甲苯; | 10—甲基对硫磷; | 18—异狄氏剂; | 26—苯并(a)芘; |
| 2—敌敌畏; | 11—马拉硫磷; | 19—4, 4'-DDD; | 27—吡啶(1, 2, 3-cd)芘; |
| 3—对硝基氯苯; | 12—对硫磷; | 20—异狄氏剂醛; | 28—二苯并(a, h)蒽; |
| 4—芴; | 13—环氧七氯-异构体B; | 21—4, 6'-DDT; | 29—苯并(ghi)芘; |
| 5—α-六六六; | 14—荧蒹; | 22—苯并(a)蒹; | 30—10-氘代芘; |
| 6—δ-六六六(林丹); | 15—芘; | 23—蒽; | 31—10-氘代蒹; |
| 7—β-六六六; | 16—4, 5'-DDE; | 24—苯并(b)荧蒹; | 32—12-氘代蒹; |
| 8—蒹; | 17—狄氏剂; | 25—苯并(k)荧蒹; | 33—12-氘代芘 |
| 9—γ-六六六; | | | |

图1 半挥发性有机物(SVOCs)的标准总离子流(TIC)图

8.5.3 根据8.4.4中的总离子流质谱图(SCAN)获得每个组分包括内标和回收率指示物的特征离子和保留时间,表1给出了每个待测物的定量离子,表3是内标和回收率指示物的定量离子(参考)。

表3 内标和回收率指示物的定量离子

序号	化合物	主要定量离子	次要定量离子
内标	芘-d ₁₀ (acenaphlene-d ₁₀)	164	162, 160
内标	蒹-d ₁₀ (anthracene-d ₁₀)	188	—
内标	蒽-d ₁₂ (chrysene-d ₁₂)	240	—
回收率指示物	芘-d ₁₂ (perylene-d ₁₂)	264	—

8.5.4 用微量注射器向气相色谱仪中注入1μL的标准曲线工作液(6.12),用相同的气相色谱及质谱条件分离每一个标准曲线工作液,用选择离子质谱(Selected Ion Mass, SIM)法采集所有标准曲线工作液的选择离子谱图。毒杀芬混合标液、多氯联苯混合标液应单独注射到气相色谱仪中。

8.5.5 计算响应因子。

8.5.5.1 用数据软件调出所有标准溶液的选择离子质谱图,用内标按公式(3)计算每个标准曲线工作液中每个待测物的响应因子(Response Factor, RF)。

$$RF = \frac{(A_X)(C_{IS})}{(A_{IS})(C_X)} \quad (3)$$

式中:

RF——待测物的响应因子;

A_X——待测物定量离子的峰面积或峰高;

A_{IS}——内标定量离子的峰面积或峰高;

C_X——加入仪器中的待测物的量, ng, 或浓度, ng/μL;

C_{IS}——加入仪器中的内标量, ng, 或浓度, ng/μL。

8.5.5.2 计算每个待测物和回收率指示物的平均响应因子 (\overline{RF})，计算其标准偏差 (SD) 和相对标准偏差 (RSD)， RSD 的计算见公式 (4)。在测定的浓度范围内，若任何待测物或回收率指示物的平均响应因子的相对标准偏差超过 20%，应重新分析标准曲线工作液获得满意的相对标准偏差，或采取必要的措施提高 GC/MS 的性能；若响应因子的相对偏差小于 20%，用平均响应因子进行定量分析，平均响应因子是所有标准曲线浓度 RF 的平均值。

$$RSD\% = \frac{SD}{\overline{RF}} \times 100 \quad (4)$$

式中：

SD ——标准偏差；

\overline{RF} ——平均响应因子。

8.5.6 内标标准曲线法。

绘制 C_x 对 $\frac{A_x}{A_{IS}}C_{IS}$ 的标准曲线，用回归方法得出的标准曲线方程进行定量计算。

8.6 连续校准 (CC)。

8.6.1 连续校准是用中间浓度的标准曲线工作液进行再校准，评价仪器的灵敏度和线性变化情况，每 8h 进行一次连续校准。

8.6.2 使用与标准曲线相同的条件分析连续校准溶液，内标定量离子的峰面积或峰高的变化量不得超过上一次连续校准的 30%，或不得超过标准曲线平均值的 50%。

8.6.3 校准溶液中待测物和回收率指示物的浓度与其真值的相对误差在 30% 以内。

8.7 实验室试剂空白。

8.7.1 实验室试剂空白是指向高纯水中加入回收率指示物，按照样品分析的步骤进行前处理和仪器分析，实验室试剂空白分析值应低于方法检出限。

8.7.2 实验室试剂空白分析频率：每个工作日分析一次，应在连续校准之后、样品分析之前完成。

8.8 样品分析。

用微量注射器向气相色谱中注入 1 μ L 洗脱液 (8.1.7)，用与标准曲线相同的色谱质谱条件对样品进行分析。

9 结果处理

9.1 定性分析。

9.1.1 用总离子流质谱图 (SCAN) 对样品组分进行定性分析。在总离子流质谱图中，将相对强度最大的 3 个离子称为特征离子。定性分析的方法是将水样组分的保留时间与标准样品组分的保留时间进行比较，同时将样品组分的质谱与数据库内标准质谱进行比较，应符合下列条件：

9.1.2 样品中待测物的保留时间与标准溶液中该待测物的保留时间的误差不应超过 5s。

9.1.3 样品中待测物特征离子的相对强度与标准溶液中该待测物特征离子强度的相对误差在 30% 以内，例如，若标准质谱图中某离子的强度为 50%，则样品组分中该离子的强度应在 20%~80% 范围内。有些离子特别是分子离子非常重要，即使它的相对丰度小于 10%，也应进行定性分析。

9.1.4 产生类似质谱图的同分异构体，若两个异构体重叠处低谷的高度低于两个尖峰高度和的 25%，则认为两个峰分开了，可以分别定量。否则，应判定其为所有同分异构体的总量。

9.2 定量分析。

用选择离子质谱图 (SIM) 对组分进行定量分析，有如下两种定量分析方法。

9.2.1 响应因子定量法。

一旦待测物被确认后，就用选择离子的峰值对其进行定量。本标准采用内标定量法，按公式 (5) 计算待测组分浓度：

$$C_x = \frac{(A_x)(C_{IS})}{(A_{IS})(\overline{RF})(V)} \quad (5)$$

式中：

A_x ——待测物定量离子的峰面积或峰高；

A_{IS} ——内标定量离子的峰面积或峰高；

C_x ——待测物在水样中的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

C_{IS} ——加入仪器中的内标浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

\overline{RF} ——待测物的平均响应因子；

V ——水样体积，L。

9.2.2 标准曲线定量法：根据 8.5.6 所述的标准曲线的回归方程计算待测物的浓度。

9.2.3 多组分分析物（如毒杀芬和多氯联苯）的定量可用如下两种方法：

a) 方法 1，用标准溶液的全范围扫描总离子流色谱图（SCAN），确定每个分析物的 2~3 个定量离子，在每个分析物的保留时间范围内，用选择离子质谱法获取不同浓度标准曲线工作液中这 2~3 个定量离子的选择离子质谱图（SIM），用所有峰面积之和计算每个多组分分析物的平均响应因子或线性回归方程。

b) 方法 2，用标准曲线工作液确定每个分析物的 3~6 个最强且重现性较好的峰，找出这些峰的定量离子，然后在每个样品的保留时间范围内，提取这些峰的选择离子质谱图，用其面积之和计算每个多组分分析物的平均响应因子或线性回归方程。

c) 当对样品中的多组分分析物进行定量时，注意不能有其他的干扰峰。在分析多氯联苯和毒杀芬时，如果干扰峰较明显，方法 1 则不适合。

10 质量保证

10.1 实验室质量控制的要求是首先证明实验室的分析能力，并在实验室例行检验中进行实验室试剂空白、现场试剂空白及实验室加标空白分析。实验室试剂空白是指向高纯水中加入内标和回收率指示物，实验室加标空白是指向高纯水中加入已知量的待测物、内标和回收率指示物。

10.2 本底污染可能来自固相萃取柱，因为固相萃取柱可能释放酞酸酯等化合物至乙酸乙酯和二氯甲烷中。在分析样品之前或每次使用新批号的萃取柱时，都要做试剂空白，确保没有污染源。本底污染也可能来自溶剂、试剂和玻璃器皿。更换溶剂后，应进行空白分析。如果试剂空白在待测物的停留时间附近出现峰值，影响了待测物的分析，在分析之前，找出污染原因，进行消除。

10.3 实验室的精密度和准确度：制备和分析 5~7 个加待测物的平行空白样，其浓缩液浓度大概在标准曲线的中间范围内（1~5ng/ μL ）。加标平行空白样的准备方法是将适量含所有待测物的标准溶液加入 1L 高纯水中，再加入 100 μL 50ng/ μL 的回收率指示物。按样品的操作步骤进行富集、脱水、浓缩等处理，并进行 GC/MS 分析。

计算每个组分的测定浓度、平均浓度、回收率（与真值的平均相对误差）和相对标准偏差，每个待测物和回收率指示物的回收率应在 70%~130% 之间，相对标准偏差小于 30%。

10.4 确定方法的最低检出限：制备和分析至少 7 个加标空白，建议加标浓度为 0.1~0.5ng/ μL ，或者根据标准曲线的数据估计加标浓度，加标水平大概是噪音信号的 3~5 倍，按样品的操作步骤进行富集、脱水、浓缩等处理，并进行 GC/MS 分析，按公式（6）计算最低检出限：

$$MDL = St_{(n-1, 1-\alpha=0.99)} \quad (6)$$

式中：

$t_{(n-1, 1-\alpha=0.99)}$ ——自由度为 $n-1$ ，置信度为 99% 时的 t 值；

n ——重复分析的数目；

S ——重复分析的标准偏差。

10.5 每个样品中的内标和回收率指示物的定量离子峰面积在一段时间内应相对稳定，其漂移不应大于50%。

10.6 每天分析样品前，应进行实验室试剂空白分析以检测背景污染，并应进行标准曲线校核，确认标准曲线的适用性。

10.7 至少应对10%的样品进行回收率检验，即加入回收率指示物，以便对分析数据进行评估，回收率应在70%~130%之内。

10.8 一组现场样品应做一个现场试剂空白，以确定样品在采样、运输和保存的过程中是否受到沾污。如果测定结果表明有不可忽视的沾污，应重复进行实验室试剂空白测定，以查明污染源进行消除。

10.9 至少每3个月分析一个外部质量控制样，如果测量结果达不到应有的准确度，应检查整个分析步骤，找出问题所在。

10.10 每批样品分析的中间应做加标空白样品，确保分析的准确性。

11 方法的回收率、相对标准偏差和检出限

用标准溶液配制7个浓度相同的模拟样（采用深层无污染地下水配制），各待测物浓度在6~38 $\mu\text{g/L}$ 之间，通过分析测定得出方法的回收率、相对标准偏差。用标准溶液配制7个浓度约为0.1 $\mu\text{g/L}$ 的模拟样，通过分析测定得出方法检出限。方法的回收率、相对标准偏差见表4，方法的检出限见表5。

表4 方法的精密度和准确度

化合物名称	真值 ($\mu\text{g/L}$)	7次分析测定的平均值 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)	相对标准偏差 (%)
2,4-二硝基甲苯	6.25	6.21	99.33	2.94
敌敌畏	6.20	7.49	120.84	3.01
对硝基氯苯	7.50	6.34	84.54	3.98
莠	6.30	4.67	74.18	6.66
α -六六六	6.28	4.66	74.28	2.98
δ -六六六	6.28	4.72	75.14	1.24
β -六六六	6.28	4.75	75.63	2.29
萘	6.30	4.55	72.18	2.16
γ -六六六(林丹)	6.28	4.92	78.28	1.44
甲基对硫磷	6.30	4.92	78.17	1.77
马拉硫磷	6.30	5.09	80.82	0.82
对硫磷	6.30	4.70	74.63	1.19
环氧七氯-异构体B	6.28	4.88	77.73	7.87
莠	6.30	5.09	80.81	6.82
莠	6.30	5.05	80.18	6.02
4,4'-DDE	12.53	9.97	79.53	6.95
狄氏剂	12.53	10.26	81.87	7.37
异狄氏剂	12.53	10.87	86.75	7.30
4,4'-DDD	37.60	30.68	81.58	5.08
异狄氏剂醛	37.60	30.80	81.91	4.80
4,4'-DDT	37.60	30.37	80.76	4.51
苯并(a)萘	6.30	5.25	83.39	0.26

表 4 (续)

化合物名称	真 值 ($\mu\text{g/L}$)	7 次分析测定的平均值 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)	相对标准偏差 (%)
麝	6.30	5.40	85.79	1.00
苯并 (b) 荧蒽	6.30	5.21	82.62	1.36
苯并 (k) 荧蒽	6.30	5.24	83.12	2.17
苯并 (a) 芘	6.30	4.95	78.56	0.91
茚并 (1, 2, 3-cd) 芘	6.30	5.22	82.89	1.73
二苯并 (a, h) 蒽	6.30	5.23	82.98	3.26
苯并 (ghi) 芘	6.30	5.24	83.13	1.40

表 5 方法的检出限

化 合 物	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)
2, 4-二硝基甲苯	0.05	7.82	0.19
敌敌畏	0.01	1.77	0.03
对硝基氯苯	0.02	4.26	0.07
莠	0.01	1.75	0.04
α -六六六	0.02	2.77	0.09
δ -六六六	0.01	1.64	0.04
β -六六六	0.01	2.00	0.05
蒽	0.01	1.23	0.03
γ -六六六 (林丹)	0.01	1.44	0.03
甲基对硫磷	0.02	2.70	0.07
马拉硫磷	0.03	3.59	0.11
对硫磷	0.03	5.19	0.12
环氧七氯-异构体 B	0.04	4.24	0.16
荧蒽	0.04	4.61	0.16
芘	0.03	3.84	0.12
4, 4'-DDE	0.03	4.26	0.13
狄氏剂	0.05	4.92	0.18
异狄氏剂	0.05	4.92	0.20
4, 4'-DDD	0.04	5.56	0.18
异狄氏剂醛	0.04	4.64	0.18
4, 4'-DDT	0.04	5.08	0.17
苯并 (a) 蒽	0.01	0.80	0.02
麝	0.01	1.18	0.03
苯并 (b) 荧蒽	0.02	3.03	0.08
苯并 (k) 荧蒽	0.02	3.39	0.09
苯并 (a) 芘	0.01	1.78	0.04
茚并 (1, 2, 3-cd) 芘	0.02	2.70	0.07
二苯并 (a, h) 蒽	0.02	2.99	0.09
苯并 (ghi) 芘	0.01	1.39	0.04