

doi: 10.3969/j.issn.1004-4957.2019.11.002

# 顶空固相微萃取/气相色谱-三重四极杆串联质谱法 测定地表水与饮用水中的挥发性有机物

冯丽丽\*, 胡晓芳

(上海交通大学 环境科学与工程学院, 上海 200240)

**摘要:** 采用部分因子试验设计筛选出顶空固相微萃取的主要影响参数, 利用中心复合设计对主要影响参数的取值进行了优化, 建立了顶空固相微萃取(HS-SPME)结合气相色谱-三重四极杆串联质谱(GC-MS/MS)测定地表水和饮用水中55种挥发性有机物(VOCs)的分析方法。取5.0 mL样品于顶空瓶中, 加入0.75 g NaCl, 使用CAR/PDMS 75  $\mu\text{m}$ 纤维头, 萃取温度40  $^{\circ}\text{C}$ , 萃取时间40 min, 解析温度300  $^{\circ}\text{C}$ , 在GC-MS/MS选择反应监测(SRM)模式下检测, 内标法定量。结果表明, 55种VOCs在0.04~0.40、0.4~4.0、4.0~100  $\mu\text{g/L}$ 质量浓度范围内线性良好, 相关系数( $r^2$ )均大于0.99, 方法的检出限为0.03~80 ng/L, 定量下限为0.1~300 ng/L。55种VOCs在0.2、2.0、40  $\mu\text{g/L}$ 3个加标水平下的平均回收率为77.3%~124%, 相对标准偏差(RSD,  $n=6$ )为1.3%~17%。对3种地表水和3种饮用水进行测定, 地表水中有37种VOCs被检出, 饮用水中有25种VOCs被检出。实验证明, 建立的HS-SPME和GC-MS/MS相结合的检测方法具有准确可靠、简单快速、灵敏度高等优点, 适用于地表水和饮用水中VOCs的同时测定。

**关键词:** 部分因子试验设计; 中心复合设计; 顶空固相微萃取; 气相色谱-三重四极杆串联质谱; 挥发性有机物; 地表水; 饮用水

中图分类号: O657.63; O657.7 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2019)11-1294-07

## Determination of Volatile Organic Compounds in Surface Water and Drinking Water by Gas Chromatography - Triple Quadrupole Tandem Mass Spectrometry with Head Space - Solid Phase Microextraction

FENG Li-li\*, HU Xiao-fang

(School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

**Abstract:** A method was established for the simultaneous determination of volatile organic compounds (VOCs) in surface water and drinking water by gas chromatography - triple quadrupole tandem mass spectrometry (GC - MS/MS) with head space - solid phase microextraction (HS - SPME). The performance of the five fibers was tested in univariate mode whereas the other variables affecting the efficiency of SPME analysis were optimized by factorial design and central composite design. The optimal SPME extraction conditions were as follows: 75  $\mu\text{m}$  of carboxen/polydimethylsiloxane fiber, 5 mL of sample volume, 40 min of extraction time, 40  $^{\circ}\text{C}$  of extraction temperature, 300  $^{\circ}\text{C}$  of desorption temperature, and 15.0% of NaCl. The analytes were determined by GC - MS/MS in selected reaction monitoring (SRM) mode, and the VOCs were quantified by internal standard method. Results showed that there were good linear relationships for 55 VOCs in the ranges of 0.04 - 0.4  $\mu\text{g/L}$ , 0.4 - 4.0  $\mu\text{g/L}$  and 4.0 - 100  $\mu\text{g/L}$ , respectively, with correlation coefficients ( $r^2$ ) all larger than 0.99. The limits of detection (LODs) and limits of quantification (LOQs) were in the range of 0.03 - 80 ng/L and 0.1 - 300 ng/L, respectively. Recoveries at three spiked levels of 0.2, 2.0 and 40  $\mu\text{g/L}$  ranged from 77.3% to 124% with relative standard deviations (RSDs,  $n=6$ ) ranged from 1.3% to 17%. The developed method was applied in the determination of VOCs in surface water and drinking water, in which 37 VOCs and 25 VOCs were detected, respectively. The method is accurate, reliable,

收稿日期: 2019-04-16; 修回日期: 2019-07-19

基金项目: 上海交通大学青年人才科研能力培育专项(16X100100006)

\* 通讯作者: 冯丽丽, 实验师, 研究方向: 气相色谱分析, E-mail: lilifeng@sjtu.edu.cn

ble, simple, rapid and sensitive, and is suitable for the simultaneous detection of VOCs in surface water and drinking water.

**Key words:** factorial design; central composite design; head space – solid phase microextraction (HS – SPME); gas chromatography – triple quadrupole tandem mass spectrometry (GC – MS/MS); volatile organic compounds (VOCs); surface water; drinking water

挥发性有机物(VOCs)是一类在室温下易挥发的重要有机污染物,地表水和饮用水中的VOCs主要来源于工业废水、市政污水以及自来水消毒工艺<sup>[1]</sup>。一些挥发性卤代化合物即使浓度很低对人体也有毒害<sup>[2]</sup>,某些难降解的VOCs还会导致生物累积效应,在很大范围上影响生物系统和环境系统<sup>[3]</sup>。因此,饮用水和地表水中VOCs的含量越来越受到关注,开发高效灵敏的VOCs检测技术具有重要的实际意义。

气相色谱-三重四极杆串联质谱(GC-MS/MS)是一种适用于痕量有机物的检测技术,通过消除基质干扰和降低噪声来提高选择性和灵敏度。近年来,GC-MS/MS被广泛应用于环境和食品中有机污染物的检测<sup>[4-7]</sup>,但用于水中VOCs检测的研究鲜见报道。由于VOCs挥发性强,且在环境水体中的浓度很低,通常在ng/L和 $\mu\text{g/L}$ 之间<sup>[3]</sup>,需选择合适的前处理方法进行富集和浓缩。顶空固相微萃取(HS-SPME)富集水中的VOCs具有富集效果好、快速简单、无溶剂污染,且消除了基质干扰<sup>[8-9]</sup>等优点。目前,对顶空固相微萃取进行参数优化通常采用单变量方法,即单独研究某一个变量而其余变量保持定值。但这种传统的优化方法忽视了各变量之间可能存在的交互作用<sup>[10-11]</sup>。而多变量试验设计则弥补了此不足,可获得更好的优化结果<sup>[12-14]</sup>。

本研究将HS-SPME和GC-MS/MS相结合,采用多变量试验设计对HS-SPME进行优化,建立了地表水和饮用水中55种VOCs同时检测的方法,涉及VOCs种类较全,涵盖卤代烃、卤代烯烃、芳香烃、卤代芳烃等毒性较大的VOCs,方法抗干扰能力强、选择性高、灵敏度高,同时采用稳定的内标物进行定量,保证了方法的稳定性和准确性。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

Trace GC Ultra 气相色谱仪及TSQ Quantum XLS 三重四极杆质谱仪(美国Thermo Fisher公司),配电子轰击离子源(EI);22 mL 磁力顶空瓶(美国Thermo Fisher公司);固相微萃取纤维头(美国Supelco公司);超纯水仪(上海森康公司)。

甲醇(UV-IR-HPLC,德国CNW公司);55种VOCs标准品(质量浓度均为2 000 mg/L)及内标(氟苯、1,2-二氯苯- $\text{D}_4$ ,质量浓度均为1 000 mg/L)均购于美国o2si公司。

### 1.2 标准工作溶液的配制

将VOCs标准品用甲醇稀释成一定浓度标准使用液,再用超纯水逐级稀释配成低浓度(0.04、0.08、0.16、0.24、0.32、0.40  $\mu\text{g/L}$ )、中等浓度(0.4、0.8、1.6、2.4、3.2、4.0  $\mu\text{g/L}$ )和高浓度(4.0、8.0、16、24、32、40、80、100  $\mu\text{g/L}$ )的系列标准溶液,以及各自所对应的内标溶液(质量浓度分别为0.20、2.0、20  $\mu\text{g/L}$ )。

### 1.3 顶空固相微萃取条件

取5 mL水样加入22 mL顶空瓶中,再加入0.75 g氯化钠,将磁力瓶盖拧紧放入样品盘。使用CAR/PDMS 75  $\mu\text{m}$ 纤维头,萃取温度为40  $^{\circ}\text{C}$ ,萃取时间40 min,解析温度300  $^{\circ}\text{C}$ ,解析时间5 min。

### 1.4 色谱-质谱条件

色谱条件:RTX-5ms毛细色谱柱(60 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 1.0  $\mu\text{m}$ ),升温程序:初始柱温30  $^{\circ}\text{C}$ ,保持4 min,以5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至150  $^{\circ}\text{C}$ ,保持5 min,再以8  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至200  $^{\circ}\text{C}$ ,保持5 min;载气为高纯氦气(99.999%),柱流速为1.2 mL/min;不分流进样;进样口温度为300  $^{\circ}\text{C}$ 。

质谱条件:电子轰击离子源(EI),离子源温度250  $^{\circ}\text{C}$ ,SRM模式,Q2碰撞气:高纯氩气(纯度 $\geq$ 99.999%);碰撞池压力:0.2 Pa;分辨率(FWHM):0.7;扫描时间(Cycle time):0.2 s;在子离子中选取定量离子(Q)和定性离子(q),根据2种离子的强度比值(Q/q)来确证目标物<sup>[15]</sup>。每种目标物的

$Q/q$  理论值由标准系列的平均值而得。根据欧盟决议<sup>[16]</sup>, 当  $Q/q$  理论值小于 2 时, 误差范围是  $\pm 20\%$ ; 在 2~5 之间时, 误差范围是  $\pm 25\%$ ; 在 5~10 之间时, 误差范围是  $\pm 30\%$ ; 大于 10 时, 误差范围是  $\pm 50\%$ 。55 种目标物的保留时间及优化后的 GC-MS/MS 参数见表 1。

表 1 55 种 VOCs 的保留时间及优化的 GC-MS/MS 参数  
Table 1 Retention time and optimized GC-MS/MS parameters of 55 VOCs

No.	Compound	$t_R$ (min)	Precursor ion (Da)	Product ion (Da)	Collision energy (eV)	$Q/q$ ratio
1	Vinyl chloride(氯乙烯)	4.91	62	62*, 60	0, 28	34.6
2	1,1-Dichloroethylene(1,1-二氯乙烯)	6.78	96	61*, 60	13, 18	7.22
3	Methylene chloride(二氯甲烷)	7.12	84	49*, 84	7, 0	4.23
4	<i>trans</i> -1,2-Dichloroethylene(反式-1,2-二氯乙烯)	7.96	96	61*, 60	13, 18	15.8
5	1,1-Dichloroethane(1,1-二氯乙烷)	8.33	65	65*, 50	0, 29	8.76
6	<i>cis</i> -1,2-Dichloroethene(顺式-1,2-二氯乙烯)	9.17	96	61*, 60	13, 18	10.9
7	2,2-Dichloropropane(2,2-二氯丙烷)	9.47	77	41*, 49	8, 23	2.55
8	Bromochloromethane(溴氯甲烷)	9.56	128	49*, 50	12, 16	64.2
9	Chloroform(氯仿)	9.68	83	83*, 48	0, 28	4.17
10	1,1,1-Trichloroethane(1,1,1-三氯乙烷)	10.56	97	61*, 63	11, 11	38.8
11	Tetrachloromethane(四氯化碳)	10.56	117	117*, 82	0, 28	6.81
12	1,2-Dichloroethane(1,2-二氯乙烷)	10.72	62	62*, 61	0, 26	28.9
13	1,1-Dichloropropene(1,1-二氯丙烯)	10.88	75	75*, 49	0, 15	1.39
14	Benzene(苯)	11.17	78	78*, 52	0, 10	28.7
15	Trichloroethylene(三氯乙烯)	12.56	130	95*, 60	13, 32	2.32
16	1,2-Dichloropropane(1,2-二氯丙烷)	12.65	63	63*, 48	0, 23	20.9
17	Dibromomethane(二溴甲烷)	12.73	174	95*, 93	18, 27	1.17
18	Bromodichloromethane(一溴二氯甲烷)	13.02	83	83*, 48	0, 28	4.36
19	<i>cis</i> -1,3-Dichloropropene(顺式-1,3-二氯丙烯)	14.07	75	75*, 49	0, 15	1.32
20	<i>trans</i> -1,3-Dichloropropene(反式-1,3-二氯丙烯)	15.10	75	49*, 39	16, 8	2.71
21	Toluene(甲苯)	15.31	92	91*, 65	11, 22	4.61
22	1,1,2-Trichloroethane(1,1,2-三氯乙烷)	15.57	97	61*, 63	11, 11	11.1
23	1,3-Dichloropropane(1,3-二氯丙烷)	15.94	76	41*, 39	6, 14	1.29
24	Dibromochloromethane(二溴一氯甲烷)	16.70	129	94*, 111	18, 6	7.45
25	Tetrachloroethylene(四氯乙烯)	16.95	166	166*, 131	0, 18	1.48
26	1,2-Dibromoethane(1,2-二溴乙烷)	17.13	109	109*, 95	0, 18	17.1
27	Chlorobenzene(氯苯)	18.66	114	77*, 51	13, 26	2.31
28	1,1,2,2-Tetrachloroethane(1,1,2,2-四氯乙烷)	18.76	133	97*, 95	12, 19	2.25
29	Ethylbenzene(乙苯)	19.10	106	91*, 65	11, 25	4.06
30,31	<i>m,p</i> -Xylene(对/间-二甲苯)	19.47	106	91*, 65	11, 25	5.05
32	Styrene(苯乙烯)	20.36	104	78*, 103	15, 6	1.55
33	<i>o</i> -Xylene(邻-二甲苯)	20.40	106	91*, 65	11, 25	5.00
34	Bromoform(三溴甲烷)	20.47	173	173*, 94	0, 35	5.88
35	1,1,2,2-Tetrachloroethane(1,1,2,2-四氯乙烷)	21.17	83	83*, 47	0, 30	6.41
36	1,2,3-Trichloropropane(1,2,3-三氯丙烷)	21.47	75	75*, 49	0, 16	1.37
37	Isopropylbenzene(异丙苯)	21.52	105	77*, 79	13, 8	1.95
38	Bromobenzene(溴苯)	22.07	158	77*, 51	13, 29	2.93
39	<i>n</i> -Propylbenzene(正丙苯)	22.69	120	105*, 91	6, 26	18.5
40	2-Chlorotoluene(2-氯甲苯)	22.73	126	91*, 65	14, 26	4.35
41	4-Chlorotoluene(4-氯甲苯)	22.94	126	91*, 65	14, 26	3.57
42	1,3,5-Trimethylbenzene(1,3,5-三甲基苯)	23.20	120	105*, 79	6, 26	7.04
43	<i>tert</i> -Butylbenzene(叔丁基苯)	24.09	119	91*, 65	10, 24	4.71
44	1,2,4-Trimethylbenzene(1,2,4-三甲基苯)	24.21	120	105*, 79	6, 26	6.15
45	<i>sec</i> -Butylbenzene(仲丁基苯)	24.77	105	77*, 79	13, 8	1.99
46	1,3-Dichlorobenzene(1,3-二氯苯)	24.80	146	111*, 75	12, 15	2.69
47	1,4-Dichlorobenzene(1,4-二氯苯)	25.12	146	111*, 75	12, 15	2.09
48	<i>p</i> -Isopropyltoluene(4-异丙基甲苯)	25.25	119	91*, 77	9, 20	2.60
49	1,2-Dichlorobenzene(1,2-二氯苯)	25.88	146	111*, 75	12, 15	1.63
50	<i>n</i> -Butylbenzene(正丁基苯)	26.37	134	91*, 92	17, 6	1.96
51	1,2-Dibromo-3-chloropropane(1,2-二溴-3-氯丙烷)	27.69	157	77*, 75	10, 6	5.34
52	1,2,4-Trichlorobenzene(1,2,4-三氯苯)	30.84	180	109*, 144	25, 12	20.2
53	Naphthalene(萘)	31.26	128	128*, 102	0, 17	1.27
54	Hexachlorobutadiene(六氯丁二烯)	31.82	225	190*, 155	15, 27	2.40
55	1,2,3-Trichlorobenzene(1,2,3-三氯苯)	31.94	180	109*, 144	25, 12	31.5

\* quantitative ion

## 2 结果与讨论

### 2.1 色谱-质谱参数优化

采用 100 μg/L 混合标准溶液进行 MS/MS 方法优化。首先对 55 种目标物进行全扫描，获得其总离子流图(图 1)，再根据质谱图，选取  $m/z$  大、信号响应强的离子(如基峰)作母离子，以不同的碰撞能(5~40 eV)剧烈碰撞使其断裂形成子离子，选取 2 个信号响应强的离子作为子离子，其中一个强度较大的为定量离子( $Q$ )，另外一个为定性离子( $q$ )(表 1)。研究发现，55 种 VOCs 中有 17 种目标物仅一个子离子，可采用假选择反应监测(pseudo-SRM)模式<sup>[17-18]</sup>，以母离子作为其中的一个子离子，将优化碰撞能设定为 0 eV。

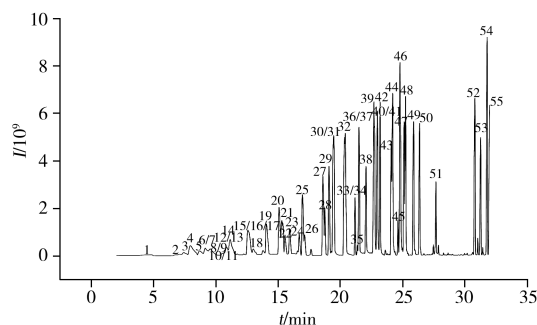


图 1 全扫描模式下 55 种 VOCs 的总离子流图  
Fig. 1 TIC of 55 VOCs in full scan mode

### 2.2 顶空固相微萃取条件优化

**2.2.1 萃取纤维头的选择** 固相微萃取的萃取效果在很大程度上取决于目标物在样品和纤维头涂层材料之间的分配系数<sup>[19]</sup>。因此，实验考察了聚二甲硅氧烷(PDMS, 100 μm)、聚二甲硅氧烷/二乙烯苯(PDMS/DVB, 65 μm)、二乙烯苯/碳分子筛/聚二甲硅氧烷(DVB/CAR/PDMS, 50/30 μm)、碳分子筛/聚二甲硅氧烷(CAR/PDMS, 75 μm)、聚丙烯酸酯(PA, 85 μm) 5 种不同纤维头涂层对 5 mL 20 μg/L 混合标准溶液的富集效果。结果显示，CAR/PDMS 和 DVB/CAR/PDMS 所对应的总峰面积高于其余 3 种。为进一步选择合适萃取纤维头，选取其中 24 种同类型中常见的 VOCs 的峰面积进行比较，发现 CAR/PDMS 对此类 VOCs 具有较高灵敏度，富集效果更好。因此，本研究选择 CAR/PDMS 为萃取纤维头进行方法优化和分析测定。

**2.2.2 多因素试验设计** 影响顶空固相微萃取效果的因素主要为萃取温度、样品体积、解析温度、氯化钠的百分含量、萃取时间<sup>[12-13]</sup>。本研究采用统计软件 Minitab 16 进行实验设计。首先，筛选重要因子。分别给 5 个因子设定高值和低值，采用部分因子试验设计( $2^{5-1}$ )，设 2 个区组，每个区组的中心点数为 3，得到 22 次试验(表 2)。采用 20 μg/L 标准溶液进行试验，以得到的目标物峰面积的几何平均值为响应值<sup>[20]</sup>，绘制标准化效应的 Pareto 图(图 2)。图中的垂直线是 95% 的置信水平，超出垂直线为作用显著。因此，根据图 2 结果，选择样品体积和萃取时间为重要因子。

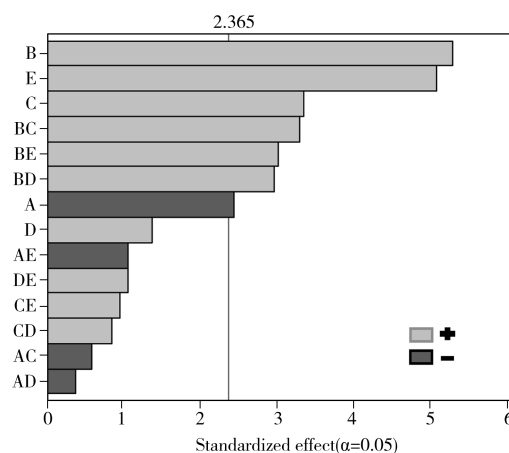


图 2 标准化效应的 Pareto 图

Fig. 2 Standardized Pareto chart

A. extraction temperature(°C); B. sample volume(mL);  
C. desorption temperature(°C); D. NaCl(%);  
E. extraction time(min)

表 2 SPME 参数筛选的部分因子设计矩阵

Table 2 Design matrix of half-fractional factorial design for screening of SPME parameters

Exp.	Extraction temperature (°C)	Sample volume (mL)	Desorption temperature (°C)	NaCl (%)	Extraction time (min)
1	60	2	250	0.0	15
2	50	5	275	7.5	25
3	50	5	275	7.5	25
4	40	8	300	0.0	35
5	40	8	250	0.0	15
6	60	2	300	0.0	35
7	40	8	250	15.0	35

(续表 2)

Exp.	Extraction temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	Sample volume (mL)	Desorption temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	NaCl (%)	Extraction time (min)
8	60	2	250	15.0	35
9	60	2	300	15.0	15
10	40	8	300	15.0	15
11	50	5	275	7.5	25
12	50	5	275	7.5	25
13	50	5	275	7.5	25
14	40	2	300	15.0	35
15	60	8	300	15.0	35
16	60	8	300	0.0	15
17	60	8	250	15.0	15
18	40	2	250	0.0	35
19	50	5	275	7.5	25
20	60	8	250	0.0	35
21	40	2	300	0.0	15
22	40	2	250	15.0	15

然后, 利用响应曲面设计优化重要因子。分别给样品体积和萃取时间设定高值和低值, 选择中心复合设计类型(CCD), 设 2 个区组, 合计中心点数为 6, 得到 14 次试验(表 3)。其余参数根据 Pareto 图设为固定值(如果是正作用即设为最大值, 负作用则设为最小值)。因此本研究中氯化钠的百分含量设为 15%, 萃取温度设为  $40^{\circ}\text{C}$ , 解析温度设为  $300^{\circ}\text{C}$ 。采用  $20\ \mu\text{g/L}$  的混合标准溶液进行试验, 以得到的目标物峰面积的几何平均值为响应值, 绘制样品体积和萃取时间的响应曲面图(图 3)。结果显示, 当样品体积为 5 mL, 萃取时间为 40 min 时, 响应值的预期为最大。

表 3 SPME 参数优化的中心复合设计矩阵

Table 3 Design matrix of central composite design for optimization of SPME parameters

Exp.	Sample volume(mL)	Extraction time(min)
1	2	15
2	8	15
3	2	45
4	8	45
5	5	30
6	5	30
7	5	30
8	2	30
9	8	30
10	5	15
11	5	45
12	5	30
13	5	30
14	5	30

## 2.3 方法学验证

**2.3.1 线性关系与检出限** 取“1.2”配制的低( $0.04$ 、 $0.08$ 、 $0.16$ 、 $0.24$ 、 $0.32$ 、 $0.40\ \mu\text{g/L}$ )、中( $0.4$ 、 $0.8$ 、 $1.6$ 、 $2.4$ 、 $3.2$ 、 $4.0\ \mu\text{g/L}$ )、高( $4.0$ 、 $8.0$ 、 $16$ 、 $24$ 、 $32$ 、 $40$ 、 $80$ 、 $100\ \mu\text{g/L}$ )系列浓度的 55 种 VOCs 混合标准溶液, 在优化条件下测定, 采用内标法绘制标准曲线。结果显示, 在  $0.04\sim 0.4$ 、 $0.4\sim 4.0$ 、 $4.0\sim 100\ \mu\text{g/L}$  质量浓度范围内, 各组分的定量离子与内标物定量离子的峰面积比值与其浓度呈良好的线性, 相关系数( $r^2$ )均大于 0.99。

采用标准添加法, 以 3 倍和 10 倍信噪比( $S/N$ )计算得 55 种 VOCs 的检出限(LOD)和定量下限(LOQ)分别为  $0.03\sim 80\ \text{ng/L}$  和  $0.1\sim 300\ \text{ng/L}$ (表 4)。

**2.3.2 准确性与精密度** 向空白矿泉水中分别添加质量浓度为  $0.2$ 、 $2.0$ 、 $40\ \mu\text{g/L}$  的 55 种 VOCs 混合标准溶液, 每个浓度平行实验 6 次, 在优化条件下测定, 计算各目标化合物的平均回收率和相对标准偏差(RSD)。结果显示, 55 种 VOCs 在低、中、高 3 个加标水平下的回收率为  $77.3\%\sim 124\%$ , RSD 为  $1.3\%\sim 17\%$ 。

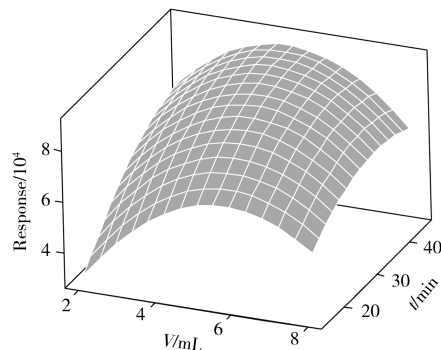


图 3 样品体积和萃取时间的响应曲面图  
Fig. 3 Response surface obtained for sample volume and extraction time

表4 55种VOCs的线性系数、加标回收率、相对标准偏差( $n=6$ )、检出限与定量下限  
Table 4 Correlation coefficients( $r^2$ ), spiked recoveries, relative standard deviations(RSDs,  $n=6$ ), limits of detection(LODs) and limits of quantification(LOQs) of 55 VOCs

Compound	$r^2$			Spiked ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	Recoveries/%	RSD/%	LOD/ ( $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ )	LOQ/ ( $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ )
	0.04~0.4/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	0.4~4.0/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	4.0~100/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )					
Vinyl chloride	0.996 9	0.991 7	0.997 6	0.2,2.0,40	104,117,105	6.2,5.8,4.8	10	40
1,1-Dichloroethylene	0.990 1	0.994 3	0.991 4	0.2,2.0,40	92.3,116,87.1	4.1,5.3,7.2	10	40
Methylene chloride	0.998 5	0.998 8	0.997 0	0.2,2.0,40	103,121,111	10,14,4.3	1	4
<i>trans</i> -1,2-Dichloroethylene	0.993 2	0.990 4	0.996 2	0.2,2.0,40	113,113,109	2.0,12,5.1	10	40
1,1-Dichloroethane	0.998 1	0.994 6	0.996 0	0.2,2.0,40	114,117,107	7.9,7.0,2.4	6	20
<i>cis</i> -1,2-Dichloroethene	0.995 1	0.997 8	0.996 0	0.2,2.0,40	94.2,109,107	12,17,12	8	30
2,2-Dichloropropane	0.992 5	0.991 7	0.992 8	0.2,2.0,40	120,90.8,105	9.3,7.8,2.4	10	40
Bromochloromethane	0.999 5	0.999 8	0.998 4	0.2,2.0,40	103,96.3,112	13,5.0,9.1	2	8
Chloroform	0.991 0	0.998 6	0.999 1	0.2,2.0,40	78.2,100,84.7	3.3,10,12	20	80
1,1,1-Trichloroethane	0.997 9	0.993 9	0.992 6	0.2,2.0,40	109,98.0,80.4	12,6.3,8.4	4	20
Tetrachloroethane	0.991 1	0.992 9	0.997 3	0.2,2.0,40	109,121,83.1	9.0,13,4.1	10	40
1,2-Dichloroethane	0.994 7	0.997 4	0.996 7	0.2,2.0,40	123,111,87.8	4.4,1.3,6.2	10	40
1,1-Dichloropropene	0.998 7	0.995 9	0.999 1	0.2,2.0,40	121,102,86.6	6.2,3.2,5.9	3	10
Benzene	0.991 4	0.992 3	0.999 3	0.2,2.0,40	103,105,101	9.0,7.2,3.9	4	20
Trichloroethylene	0.996 4	0.992 8	0.999 8	0.2,2.0,40	120,105,105	10,9.2,3.4	8	30
1,2-Dichloropropane	0.993 2	0.996 8	0.998 9	0.2,2.0,40	112,102,93.0	7.0,6.8,7.4	5	20
Dibromomethane	0.998 2	0.998 0	0.994 4	0.2,2.0,40	107,97.2,112	10,3.2,5.7	10	40
Bromodichloromethane	0.994 2	0.991 5	0.998 6	0.2,2.0,40	100,111,90.1	3.3,7.7,8.0	8	30
<i>cis</i> -1,3-Dichloropropene	0.998 1	0.992 6	0.999 4	0.2,2.0,40	114,123,83.9	10,10,9.2	80	300
<i>trans</i> -1,3-Dichloropropene	0.991 1	0.992 8	0.998 9	0.2,2.0,40	108,104,89.1	3.0,6.1,2.3	10	40
Toluene	0.991 3	0.995 2	0.990 7	0.2,2.0,40	121,115,91.0	11,13,6.1	0.03	0.1
1,1,2-Trichloroethane	0.994 8	0.996 1	0.999 5	0.2,2.0,40	120,101,114	11,4.3,11	3	10
1,3-Dichloropropane	0.996 9	0.994 2	0.995 1	0.2,2.0,40	118,109,85.7	3.4,8.0,6.3	4	20
Dibromochloromethane	0.998 2	0.993 5	0.996 3	0.2,2.0,40	106,99.0,106	5.0,10,2.4	10	40
Tetrachloroethylene	0.998 6	0.996 2	0.998 7	0.2,2.0,40	121,119,89.8	13,14,8.8	10	40
1,2-Dibromoethane	0.994 8	0.992 6	0.998 6	0.2,2.0,40	103,93.2,91.1	6.9,11,6.6	10	40
Chlorobenzene	0.994 9	0.996 0	0.996 5	0.2,2.0,40	77.3,95.8,92.6	2.4,5.0,3.2	10	40
1,1,2,2-Tetrachloroethane	0.998 5	0.995 4	0.999 8	0.2,2.0,40	112,110,105	13,6.9,2.4	5	20
Ethylbenzene	0.992 9	0.994 5	0.998 2	0.2,2.0,40	113,104,90.3	12,4.0,3.4	0.1	0.4
<i>m,p</i> -Xylene	0.990 8	0.992 7	0.994 5	0.2,2.0,40	117,109,91.1	13,13,4.1	0.2	0.8
Styrene	0.991 5	0.998 8	0.993 6	0.2,2.0,40	104,103,90.6	6.2,6.0,10	0.1	0.4
<i>o</i> -Xylene	0.992 0	0.993 9	0.997 0	0.2,2.0,40	107,97.5,91.4	6.4,3.3,3.8	0.2	0.8
Bromoform	0.991 7	0.999 2	0.996 4	0.2,2.0,40	119,114,87.8	7.2,14,12	7	30
1,1,2,2-Tetrachloroethane	0.991 9	0.993 0	0.998 1	0.2,2.0,40	93.2,96.6,87.2	11,8.7,5.6	5	20
1,2,3-Trichloropropane	0.996 1	0.995 2	0.994 2	0.2,2.0,40	102,98.2,96.8	9.0,7.8,4.5	2	8
Isopropylbenzene	0.995 8	0.995 1	0.997 9	0.2,2.0,40	94.2,121,86.1	5.7,3.3,4.2	0.4	2
Bromobenzene	0.995 7	0.997 3	0.996 6	0.2,2.0,40	123,110,92.0	10,16,12	5	20
<i>n</i> -Propylbenzene	0.999 6	0.998 0	0.993 5	0.2,2.0,40	109,109,84.2	5.2,5.6,6.3	10	40
2-Chlorotoluene	0.991 5	0.997 2	0.996 9	0.2,2.0,40	102,83.0,88.3	3.3,7.8,7.1	10	40
4-Chlorotoluene	0.999 3	0.998 1	0.998 1	0.2,2.0,40	112,96.2,107	5.0,5.4,6.2	10	40
1,3,5-Trimethylbenzene	0.998 5	0.996 0	0.998 0	0.2,2.0,40	117,92.1,122	10,10,4.2	0.3	1
<i>tert</i> -Butylbenzene	0.994 8	0.991 1	0.995 4	0.2,2.0,40	102,105,106	10,4.4,7.2	0.2	0.8
1,2,4-Trimethylbenzene	0.993 3	0.993 6	0.994 0	0.2,2.0,40	97.7,82.6,122	13,3.9,4.8	0.2	0.8
<i>sec</i> -Butylbenzene	0.999 9	0.994 8	0.995 2	0.2,2.0,40	91.1,120,120	5.1,10,6.3	0.2	0.8
1,3-Dichlorobenzene	0.998 7	0.993 9	0.996 1	0.2,2.0,40	110,123,115	7.1,2.0,1.4	10	40
1,4-Dichlorobenzene	0.992 9	0.991 6	0.998 0	0.2,2.0,40	105,100,80.3	6.0,9.3,13	8	30
<i>p</i> -Isopropyltoluene	0.997 8	0.998 3	0.994 7	0.2,2.0,40	90.0,111,91.2	8.7,6.3,2.4	0.1	0.4
1,2-Dichlorobenzene	0.994 3	0.998 3	0.997 1	0.2,2.0,40	111,110,86.6	12,3.3,4.2	8	30
<i>n</i> -Butylbenzene	0.998 7	0.993 1	0.996 5	0.2,2.0,40	124,91.6,80.2	4.9,8.2,14	0.4	2
1,2-Dibromo-3-chloropropane	0.991 4	0.996 5	0.993 6	0.2,2.0,40	97.5,104,118	5.0,8.1,2.0	20	80
1,2,4-Trichlorobenzene	0.992 6	0.992 2	0.998 4	0.2,2.0,40	104,95.2,84.3	6.3,6.8,14	0.1	0.4
Naphthalene	0.995 5	0.998 5	0.996 1	0.2,2.0,40	124,95.1,116	1.0,3.9,3.2	0.1	0.4
Hexachlorobutadiene	0.990 4	0.994 7	0.995 1	0.2,2.0,40	105,109,90.0	10,2.4,4.1	0.1	0.4
1,2,3-Trichlorobenzene	0.996 5	0.998 7	0.993 6	0.2,2.0,40	105,105,80.3	7.4,9.2,8.3	0.1	0.4

## 2.4 实际样品测定

分别采集典型的 3 种地表水(Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ类)和 3 种饮用水(自来水、纯净水、净化水),在优化条件下测定。结果显示,地表水中检出 37 种 VOCs,其中苯系物(甲苯和苯乙烯)检出浓度(19.1  $\mu\text{g/L}$ )最高,其次为氯仿和 1,2,3-三氯苯(0.244~6.26  $\mu\text{g/L}$ )。饮用水(自来水)中检出 25 种 VOCs,氯仿的检出浓度最高,达 2.10  $\mu\text{g/L}$ (图 4)。该方法可用于实际样品中 VOCs 的定量分析。

## 3 结论

本研究采用部分因子试验设计和中心复合设计对 HS-SPME 的影响参数进行了优化,结合 GC-MS/MS 建立了同时检测地表水和饮用水中 55 种 VOCs 的分析方法。该方法灵敏度高、选择性强、准确可靠,可为地表水和饮用水中 VOCs 的测定提供技术支撑。

### 参考文献:

- [1] Zhao D, Shen Z, Yan X H, Wu D P, Ding K, Guan Y F. *Chin. J. Anal. Chem.*, **2013**, 41(8): 1153-1158.
- [2] Spyros K G, Themistokles D L, Anastasia D N. *Chemosphere*, **2001**, 45: 275-284.
- [3] Safarova V I, Sapelnikova S B, Djazhenko E V, Teplova G I, Shajdulina G F, Kudasheva F K. *J. Chromatogr. B*, **2004**, 800: 325-330.
- [4] Feng L L, Hu X F, Yu X J, Zhang W Y. *Chin. J. Chromatogr.* (冯丽丽, 胡晓芳, 于晓娟, 张文英. 色谱), **2016**, 34(2): 209-214.
- [5] Pitarch E, Portolés T, Marín J M, Ibáñez M. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2010**, 397: 2763-2776.
- [6] Cervera M I, Medina C, Portolés T, Pitarch E, Beltrán J, Serrahima E, Pineda L, Muñoz G, Centrich F, Hernández F. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2010**, 397: 2873-2891.
- [7] Gan J N, Cheng X M, Mo X J, He J A, Wu C M. *J. Instrum. Anal.* (甘静妮, 程雪梅, 莫晓君, 何建安, 吴春梅. 分析测试学报), **2016**, 35(12): 1528-1534.
- [8] Kotowska U, Zalikowski M, Isidorov V A. *Environ. Monit. Assess.*, **2012**, 184: 2893-2907.
- [9] Antoniou C V, Koukouraki E E, Diamadopoulou E. *J. Chromatogr. A*, **2006**, 1132: 310-314.
- [10] Chen Y, Xu X Y, Wang C, Lü Y B. *Chin. J. Anal. Chem.* (陈焜, 许秀艳, 王超, 吕怡兵. 分析化学), **2015**, 43(7): 1009-1015.
- [11] Li J X, Sun M Y, Hu X Y, Wu X Q, Chang Q Y, Fan C L. *J. Instrum. Anal.* (李建勋, 孙梦圆, 胡雪艳, 吴兴强, 常巧英, 范春林. 分析测试学报), **2017**, 36(11): 1339-1345.
- [12] Risticvic S, Carasek E, Pawliszyn J. *Anal. Chim. Acta*, **2008**, 617: 72-84.
- [13] Suchara E A, Budziak D, Martendal E, Costa L L F, Carasek E. *Anal. Chim. Acta*, **2008**, 613: 169-176.
- [14] Ribeiro J S, Teófilo R F, Augusto F, Ferreira M M C. *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **2010**, 102: 45-52.
- [15] Hernández F, Portolés T, Pitarch E, Francisco J, López F J, Beltrán J, Vázquez C. *Anal. Chem.*, **2005**, 77: 7662-7672.
- [16] The European Commission. Commission Decision of 12 August 2002 Implementing Council Directive 96/23/EC Concerning the Performance of Analytical Methods and the Interpretation of Results. (2002-08-12)[2019-4-16]. [http://eur-lex.europa.eu/search.html?qid=1451535483152&wOJ=NO\\_OJ%3D221, YEAR\\_OJ%3D2002&type=advanced&lang=en&SUBDOM\\_INIT=ALL\\_ALL&DB\\_COLL\\_OJ=oj-1](http://eur-lex.europa.eu/search.html?qid=1451535483152&wOJ=NO_OJ%3D221, YEAR_OJ%3D2002&type=advanced&lang=en&SUBDOM_INIT=ALL_ALL&DB_COLL_OJ=oj-1).
- [17] Haug L S, Thomsen C, Becher G. *J. Chromatogr. A*, **2009**, 1216: 385-393.
- [18] Klaassen T, Szwandt S, Kapron J T, Roemer A. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2009**, 23: 2301-2306.
- [19] Wardencki W, Michulec M, Curylo J. *Int. J. Food Sci. Technol.*, **2004**, 39: 703-717.
- [20] Cervera M I, Beltran J, Lopez F J, Hernandez F. *Anal. Chim. Acta*, **2011**, 704: 87-97.

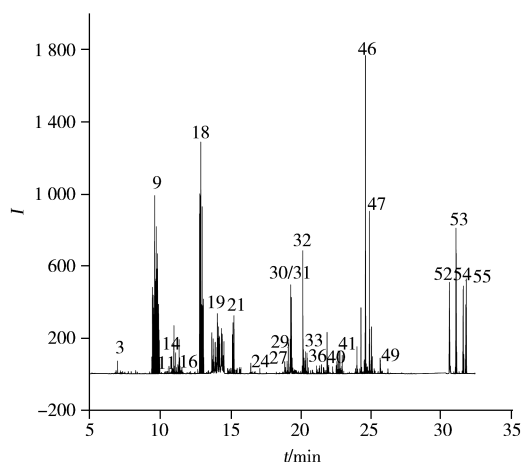


图 4 自来水的 SRM 色谱图

Fig. 4 SRM chromatogram of tap water  
the number 1-55 were the same as those in Table 1