

顶空固相微萃取法同时分析源水中5种极性挥发性有机物

陆国永¹, 吴悦², 赖永忠¹

(1. 汕头市环境保护监测站, 广东 汕头 515041; 2. 汕头职业技术学院 自然科学系, 广东 汕头 515078)

摘要: 建立了饮用水源水中5种极性挥发性有机物同时检测的顶空-固相微萃取-气相色谱/质谱法, 目标物分别为丙烯腈、环氧氯丙烷、吡啶、苯胺和硝基苯; 提出了延长样品保存期限的样品保存方式, 将加入内标物和过量氯化钠的样品在冷冻箱内保存, 保质期至少为72 h。通过试验对影响顶空-固相微萃取效率的主要因素进行了优化, 包括微萃取柱涂层、萃取温度、水样盐度及pH值、搅拌速度和萃取时间等。结果表明, 50/30 μm 二乙烯基苯/碳分子筛/聚二甲基硅氧烷最适合作为同时萃取这5种有机物的微萃取柱涂层, 所有方法参数优化后, 硝基苯的方法检出限为0.14 $\mu\text{g/L}$, 其余目标物介于0.80~3.2 $\mu\text{g/L}$ 。HS-SPME-GC/MS用于实际样品的检测, 回收率和RSD分别介于81.1%~120%和5.89%~12.7%。

关键词: 饮用水源水; 丙烯腈; 环氧氯丙烷; 吡啶; 苯胺; 硝基苯; 顶空固相微萃取

中图分类号: X832 文献标识码: C 文章编号: 1000-4602(2017)12-0123-07

Simultaneous Detection of 5 Kinds of Polar Volatile Organics in Drinking Source Water with Head Space-Solid Phase Microextraction

LU Guo-yong¹, WU Yue², LAI Yong-zhong¹

(1. Shantou Environmental Monitoring Station, Shantou 515041, China; 2. Department of Natural Sciences, Shantou Polytechnic, Shantou 515078, China)

Abstract: Head space-solid phase microextraction method coupled with gas chromatography/mass spectrometry has been developed as a sensitive quantitative method for the detection of 5 polar volatile organic compounds (Acrylonitrile, Epichlorohydrin, Pyridine, Aniline and Nitrobenzene) in drinking source water samples. The internal standard substances and excess amount of sodium chloride were added into samples, and the samples were frozen to prolong preservation period at least 72 h. Many factors of the extractive method, such as SPME coatings, extraction temperature, salinity, pH, stirring rate and extraction time have been investigated to optimize the performance of head space-solid phase microextraction. Results indicated that the Divinylbenzene/Carboxen/Polydimethylsiloxane (DVB/CAR/PDMS) was suitable for simultaneous extraction of 5 targets. The detection limitation for nitrobenzene was 0.14 $\mu\text{g/L}$, and others were 0.80~3.2 $\mu\text{g/L}$. Drinking source water samples were detected by this method with recoveries 81.1%~120% and RSD 5.89%~12.7%.

Key words: drinking source water; acrylonitrile; epichlorohydrin; pyridine; aniline; ni-

trobenzene; head space-solid phase microextraction

适用于水中多种挥发性有机物同时检测的样品前处理技术,自动化程度最高的有静态顶空法和动态顶空法,前者作为国家标准方法可用于乙醛^[1]、丙烯醛^[1]和吡啶^[2]的检测,后者则可用于检测环氧氯丙烷^[3]、丙烯醛^[4]、丙烯腈^[1,4]和硝基苯^[1]。然而,笔者在日常工作中采用 HS 9000 型动态/静态一体顶空进样器的静态顶空进样方式和 GCMS - QP 2010 Ultra 型气相色谱质谱联用仪对 10 mL 纯水中环氧氯丙烷、乙醛、丙烯醛、苯胺和吡啶进行检测时,即使 100 $\mu\text{g/L}$ 标准点也未见明显的仪器响应,硝基苯的方法检出限只约 8 $\mu\text{g/L}$,而《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)表 3 中硝基苯限值为 17 $\mu\text{g/L}$;相同样品前处理仪器和检测仪器,采用动态顶空进样方式时,环氧氯丙烷标准曲线线性关系和结果重复性并不稳定^[5,6],同一时间放入自动进样器的同批次标准点样品,环氧氯丙烷仪器响应值 60 min 内下降至约 50%。可见,针对环氧氯丙烷等监测难点,需建立更适合的检测方法和样品保存方式。

集萃取、浓缩、进样于一身的固相微萃取技术可用于水中丙烯腈^[7,8]、环氧氯丙烷^[9~11]、吡啶^[12,13]、苯胺^[12,14~17]和硝基苯^[15,18~26]检测,但未见这几种有机物同时检测的文献报道,已有文献往往只注重个别影响微萃取效率因素的优化研究;笔者在日常工作中,发现采用动态顶空-气相色谱/质谱法(D-GC/MS)或静态顶空-气相色谱/质谱法(HS-GC/MS)检测环氧氯丙烷时,方法重复性较差,而很少有文献对这种现象及其解决办法进行揭示报道。预实验表明,多种固相微萃取涂层对乙醛、丙烯醛的吸附能力有限,原因可能为沸点太低不适合与其他有机物同时检测;环氧氯丙烷、硝基苯、苯胺、丙烯腈和吡啶可实现同时检测,然而同批次多个样品室温放置时,检测结果重复性较差(特别是环氧氯丙烷)。笔者对饮用水源水中环氧氯丙烷、硝基苯、苯胺、丙烯腈和吡啶等五种有机物的顶空固相微萃取-气相色谱/质谱法(HS-SPME-GC/MS)同时分析可行性进行研究,并对实验影响因素进行优化。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

GCMS - QP 2010 Ultra 型气相色谱-质谱联用仪(日本岛津公司);DB - 5MS 毛细管色谱柱(30 m

$\times 0.25\text{ mm} \times 0.50\text{ }\mu\text{m}$,美国安捷伦公司);分别涂有 60 μm 聚乙二醇(Carbowax, CW)、100 μm 聚二甲基硅氧烷(Polydimethylsiloxane, PDMS)、65 μm 聚二甲基硅氧烷-二乙烯基苯(Polydimethylsiloxane/Divinylbenzene, PDMS/DVB)、75 μm 碳分子筛-聚二甲基硅氧烷(CarboxenTM/Polydimethylsiloxane, CAR/PDMS)和 50/30 μm 二乙烯基苯/碳分子筛/聚二甲基硅氧烷(Divinylbenzene/Carboxen/Polydimethylsiloxane, DVB/CAR/PDMS)等涂层的固相微萃取头及配套固定手柄(美国色谱科公司)。DF - 101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器(河南省巩义予华仪器有限公司)。

998 mg/L 丙烯腈标准溶液、5 000 mg/L 环氧氯丙烷标准溶液、1 986 mg/L 吡啶标准溶液和 4 956 mg/L 苯胺标准溶液均来自美国 AccuStandard 公司,1 000 mg/L 硝基苯标准溶液由环境保护部标准样品研究所生产。HS - SPME 条件优化过程所用混合标准使用液由 5 种目标物的标准溶液适量混合而成,各目标物浓度一致;而在标准曲线、方法检出限及样品加标回收率检测等阶段所用的混合标准使用溶液中,各目标物的浓度关系为:丙烯腈和苯胺的浓度一致,吡啶和环氧氯丙烷分别为丙烯腈的 2 倍和 5 倍,硝基苯浓度为丙烯腈浓度的 1/10。

2 036 mg/L 1,2 - 二氯乙烷 - d₄、1 987 mg/L 氟苯和 2 000 mg/L 1,2 - 二氯苯 - d₄ 等内标物由美国 AccuStandard 公司生产,实际使用中,浓度均按 2 000 mg/L 配制成含三种内标物的 1.00 mg/L 内标物混合标准溶液。

高效液相色谱级甲醇(美国 J. T. Baker 公司),分析纯氯化钠、优级纯盐酸(广东光华科技股份有限公司),优级纯氢氧化钠(天津市科密欧化学试剂有限公司)。

1.2 仪器条件

GC 条件:汽化室温度为 260 $^{\circ}\text{C}$,载气流速为 1.5 mL/min;柱温为 35 $^{\circ}\text{C}$ 保持 10 min,后以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 160 $^{\circ}\text{C}$;载气为高纯氦气(纯度 > 99.999%),分流比为 5 : 1。MS 条件:接口温度为 250 $^{\circ}\text{C}$;离子源(EI):能量为 70 eV,温度为 230 $^{\circ}\text{C}$;MS 检测器电压采用调谐电压。目标物和内标物的定性、定量参数见表 1。

表1 目标物和内标物的定性、定量参数

Tab. 1 Qualitative and quantitative parameters of targets and internal standard substances

项 目	保留时间 t_r min	定量离子 m/z	定性离子 m/z
丙烯腈	3.661	78	77
1,2-二氯乙烷-d4 [*]	3.956	96	70
氟苯 [*]	7.213	98	98
环氧氯丙烷	7.408	91	92
吡啶	12.963	91	106
苯胺	13.320	91	106
1,2-二氯苯-d4 [*]	13.375	91	106
硝基苯	14.102	104	78
注: * 为内标物。			

1.3 实验方法

取20 mL实际水样或超纯水至100 mL烧杯内,用0.25 mol/L氢氧化钠溶液滴加至水样pH值介于8~9,期间水样持续摇晃混匀,记录0.25 mol/L氢氧化钠溶液用量,此用量用于样品测定时的pH值调节。

取20 mL水样或超纯水于预加有磁力搅拌子和适量氯化钠的40 mL棕色顶空玻璃瓶中,滴加适量0.25 mol/L氢氧化钠溶液,旋盖密封。顶空瓶内打入1.00 mg/L内标物混合标准使用液5.0 μ L,使浓度为0.50 μ g/L,混匀;顶空瓶放入带磁力搅拌功能水浴锅内,水浴温度及磁力搅拌速度萃取前已稳定在设定参数。

2 结果与讨论

2.1 萃取条件优化

因部分萃取头在萃取过程中不能接触水样,且样品复杂基体对萃取头寿命有负面影响,因此本研究采用顶空萃取模式。如无特别说明,萃取条件优化阶段水样均由超纯水配制而成,目标物配制浓度均为10.0 μ g/L;各项影响萃取效率因素在详细优化前,分别为萃取温度40 $^{\circ}$ C、水样盐度0%、水样pH值不调节、磁力搅拌速度调至最大、萃取时间30 min。因上述影响因素均对目标物的仪器响应值存在不同程度影响,因此优化实验过程中,所测样品均为现配现测,以免其他因素带来不确定影响。

2.1.1 微萃取头涂层

现有文献用于丙烯腈、环氧氯丙烷、吡啶、苯胺、硝基苯萃取的涂层主要为65 μ m PDMS/DVB^[9,12,14,22,25]、75 μ m CAR/PDMS^[10,11,13,23]和50/

30 μ m DVB/CAR/PDMS^[19],也有采用100 μ m PDMS^[7,15]、85 μ m PA^[8]、多壁碳纳米管^[16]、自制离子液体^[17]、聚苯胺^[18]、活性炭^[20]、硅氧烷-聚氨酯共聚物^[21]、沸石^[24]、酸功能化多壁碳纳米管^[26]和功能化UiO-67金属有机骨架^[27]等萃取涂层的文献报道。本研究系统对比了60 μ m CW、100 μ m PDMS、65 μ m PDMS/DVB、75 μ m CAR/PDMS和50/30 μ m DVB/CAR/PDMS等市售萃取涂层对5种目标物的吸附效果,结果见图1。结果表明,60 μ m CW、100 μ m PDMS和65 μ m PDMS/DVB对10.0 μ g/L丙烯腈并无明显的吸附作用;60 μ m CW和100 μ m PDMS对10.0 μ g/L环氧氯丙烷和吡啶吸附效果非常微弱;100 μ m PDMS对10.0 μ g/L苯胺的吸附效果不尽人意。由于50/30 μ m DVB/CAR/PDMS包含了3种萃取涂层,因而兼顾了3种涂层的吸附性能,除丙烯腈外,对其余4种目标物吸附效果均优于65 μ m PDMS/DVB和75 μ m CAR/PDMS,后两者是大部分文献中所采用的萃取涂层。最终选择50/30 μ m DVB/CAR/PDMS作为后续试验所用萃取头。

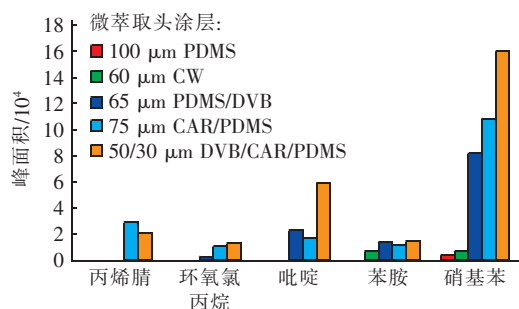


图1 萃取涂层对萃取效率的影响

Fig. 1 Effect of SPME coatings on the extraction efficiency

2.1.2 萃取温度

萃取温度对萃取效率的影响见图2,萃取温度从30 $^{\circ}$ C逐步提高至60 $^{\circ}$ C时,丙烯腈的微萃取效率不断下降,特别是萃取温度高于40 $^{\circ}$ C后下降幅度更大;40 $^{\circ}$ C是环氧氯丙烷微萃取效率转折点,呈现先增后降的变化趋势,温佐钧等^[11]报道转折萃取温度为58 $^{\circ}$ C;苯胺微萃取效率随萃取温度上升呈总体增长趋势,60 $^{\circ}$ C时微萃取效率较50 $^{\circ}$ C的增幅较小,而文献采用的苯胺萃取温度主要介于25~50 $^{\circ}$ C^[12,14~17];吡啶和硝基苯因较强的极性,萃取温度提高对其微萃取效率有显著的促进作用,与文献[13]和[27]报道的吡啶和硝基苯变化趋势一致,Li

等^[18]和麻寒娜等^[20]报道硝基苯微萃取效率转折萃取温度点分别为60℃和45℃。为保证丙烯腈和环氧氯丙烷的检测灵敏度,最终选择萃取温度为40℃。

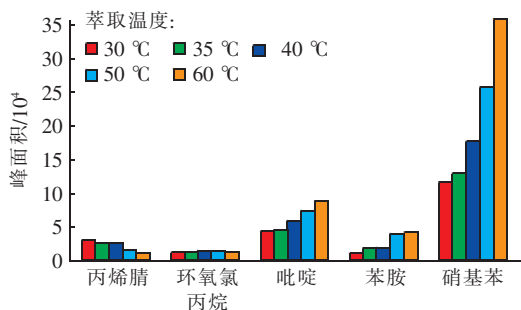


图2 萃取温度对萃取效率的影响

Fig. 2 Effect of extraction temperature on the extraction efficiency

2.1.3 样品盐度

在有机物检测中,提高水体中离子强度,可减小有机物在水体中溶解度,进而增加气相空间中有机物浓度;特别是极性较大有机物,这种盐析作用更为明显。盐析作用对环氧氯丙烷的效果较不明显(见图3),对于其他4种目标物,微萃取效率均随水中盐度增加而明显增加,当氯化钠含量为40%时,水中氯化钠已达饱和状态,最终采用40%的盐度。部分报道也采用了高盐度水平,如环氧氯丙烷/30%氯化钠^[9]、苯胺/32%氯化钠^[15]或40%氯化钠^[17]、硝基苯/30%~36%氯化钠^[15,23,24,27]、硝基苯/饱和氯化钠^[20]等。

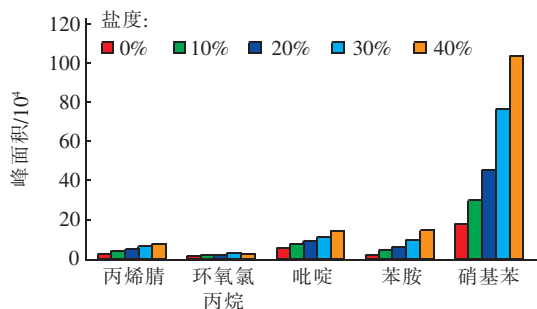


图3 盐度对萃取效率的影响

Fig. 3 Effect of salinity on the extraction efficiency

2.1.4 样品 pH 值

水中酸度对部分极性化合物溶解度有一定影响,实验结果见图4。可见,在pH值为1.80~10.34的顺序变化中,丙烯腈和硝基苯微萃取效率并无明显变化趋势;吡啶、环氧氯丙烷和苯胺,在pH值为

1.80的强酸性条件下,微萃取效率几乎为零,即使在pH值为4.10的弱酸性条件下,吡啶和苯胺微萃取效率也小于中性及碱性条件的50%。可见样品酸度对吡啶和苯胺的影响较大,这与它们较大的电离常数有关,如吡啶为8.83、苯胺为9.38。在吡啶^[12]、苯胺^[12,15,17]、硝基苯^[15,20,25]的测定中均有类似报道;Yan等^[14]研究表明,只有在pH值≥11的强碱性条件下,苯胺萃取效率达到较大值,而本研究发现吡啶、苯胺和硝基苯在pH值8~10间的萃取效率差别不大。最终采用样品pH值为8~10。

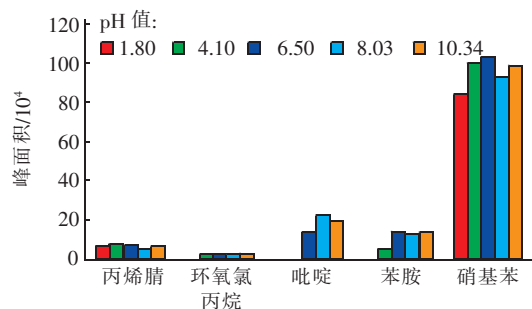


图4 pH值对萃取效率的影响

Fig. 4 Effect of pH on the extraction efficiency

2.1.5 搅拌速度

不同搅拌速度下的微萃取效率见图5。可见,在800、1200 r/min搅拌速度下,丙烯腈微萃取效率随搅拌速度增加而提高,但过高搅拌速度(1600~2400 r/min)下,微萃取效率有所下降;环氧氯丙烷则在1200~2400 r/min下,微萃取效率随搅拌速度增加而下降。吡啶、苯胺和硝基苯微萃取效率均随搅拌速度(800~2000 r/min)增加而增加,2400 r/min时,吡啶继续保持增长趋势。与1600 r/min相比,2000 r/min下硝基苯微萃取效率增幅较环氧氯丙烷的跌幅大,最终选择搅拌速度为2000 r/min。

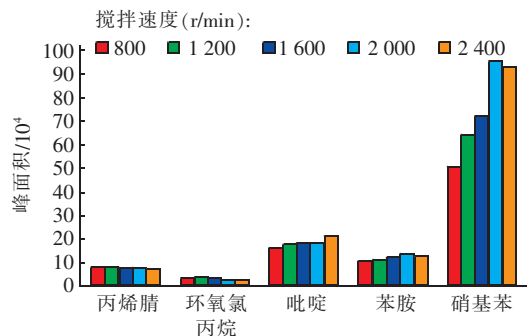


图5 搅拌速度对萃取效率的影响

Fig. 5 Effect of stirring rate on the extraction efficiency

2.1.6 萃取时间

不同文献所报道萃取时间差别较大,大部分采用30~40 min,如丙烯腈30 min^[8]、环氧氯丙烷30 min^[11]、吡啶40 min^[13]、苯胺30 min^[12]或40 min^[17]、硝基苯30 min^[20,23,25,27]或40 min^[18]。实验结果见图6,可见吡啶、苯胺和硝基苯的萃取效率随萃取时间(10~50 min)延长而增加,40 min后增幅明显变缓;当时间为60 min时,吡啶微萃取效率继续增加,而苯胺和硝基苯微萃取效率有所下降;丙烯腈和环氧氯丙烷随着萃取时间(30~50 min)增加,其微萃取效率变化不大。综合考虑,最终采用40 min的萃取时间。

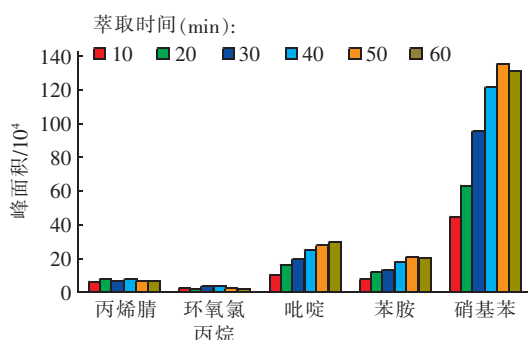


图6 萃取时间对萃取效率的影响

Fig. 6 Effect of extraction time on the extraction efficiency

2.1.7 优化后 HS-SPME 条件汇总

用于实际样品定量分析的 HS-SPME 最终优化条件:40 mL 样品瓶、水样体积为20 mL、萃取柱涂层为50/30 μm DVB/CAR/PDMS、萃取温度为40 ℃、水样盐度为40%、水样 pH 值为8~10、搅拌速度为2 000 r/min、萃取时间为40 min。

2.2 样品保存条件

4 ℃冷藏常作为检测有机物样品的保存方式,然而4 ℃冰箱在开关箱门过程易导致冰箱内温度大幅度变化,很难保证保存温度稳定,因此需重新确定样品保存方式。当水样放至0 ℃以下温度环境时,可能存在结冰甚至样品瓶破裂现象,因此须寻找避免水样结冰的方法;改变水样盐度或有机物(特别是与水互溶的溶剂)含量是比较可行的方法。实验室常用的低于0 ℃环境为-18 ℃冷冻环境,而添加过饱和氯化钠是相对环保的措施,这种保存方式报道较少。

2.2.1 样品室温放置对仪器响应值影响

预实验表明,同时配制、室温放置5个20.0 μg/L 标准点样品,室温放置时间延长至44 min时,环

氧氯丙烷仪器响应值降至53.2%,2.9 h后降至20.9%,其他4种目标物则仍保持83.9%及以上仪器响应值。可见,室温环境不宜作为检测环氧氯丙烷水样的保存环境,同批次室温放置样品数的总检测时间不宜超过40 min。因此,需对样品保存环境进行优化,特别是需检测环氧氯丙烷的样品。

2.2.2 水样冷冻保存对仪器响应值影响

统一配制多个实际水样加标样品,放入冷冻箱内冷冻保存,结果发现环氧氯丙烷仪器响应值在6.5 h内逐渐下降至初始值的76.9%,50 h后下降至71.8%,72 h后至62.9%,硝基苯也存在类似的情况;而丙烯腈、吡啶和苯胺在存放72 h后分别保留了88.0%、74.5%和86.3%的仪器响应值;加标样品中所加内标物1,2-二氯乙烷-d4、氟苯、1,2-二氯苯-d4的仪器响应值存在类似变化趋势,放置72 h后仍保留69.5%~73.7%的仪器响应值。内标物一般用于定量分析,而实际工作中可出现准备好的同批次多个样品2~3 d才能完成检测的情况,特别是半挥发性有机物,往往萃取液浓缩至小体积后加入内标物,定容后置于特定环境保存几天后再检测;同时大体积样品中加入大量氯化钠后,会影响样品体积。因此,检测挥发性有机物水样,定量移取至样品瓶后,加入内标物和氯化钠,存放于-18 ℃环境,符合一定实际工作情况。

因此,将样品放入-18 ℃冷冻箱内保存,可延长样品检测有效期;加入内标物后保存,其变化趋势可一定程度上反映目标物变化情况。因此,建议样品加入过饱和氯化钠并混匀后,加入内标物,加标检测样品同时加入适量目标物标准使用液,放入-18 ℃冷冻箱内存放,以延长样品在实验室的保存时间。

2.3 GC 进样口条件优化

当进样时间由3 min降至1 min,且进样口温度由250 ℃提高至260 ℃时,苯胺和硝基苯峰型获得明显改善,因此后续实验中进样口温度设为260 ℃,进样时间1 min,1 min后分流比自动提高至100:1以尽量减小萃取头中目标物残留对峰型的影响。当有机物浓度为50.0 μg/L时,萃取头在进样口解吸5 min后,丙烯腈、环氧氯丙烷、吡啶、1,2-二氯乙烷-d4和氟苯无任何残留,苯胺、硝基苯和1,2-二氯苯-d4残留率介于2.9%~5.6%,因此当检测高浓度样品时,应适当延长解吸时间至10 min;检测实际样品前,应确保萃取头无目标物和内标物残留。

2.4 标准曲线及方法检出限

丙烯腈和苯胺标准曲线浓度梯度为 1.25、2.50、5.00、10.0、15.0、20.0、25.0 $\mu\text{g/L}$,吡啶和环氧氯丙烷分别为丙烯腈浓度的 2 倍和 5 倍,硝基苯浓度为丙烯腈浓度的 1/10;后续试验中,当加标浓度为 2.50 $\mu\text{g/L}$ 时,表示丙烯腈和苯胺加标质量浓度均为 2.50 $\mu\text{g/L}$,吡啶为 5.00 $\mu\text{g/L}$,环氧氯丙烷

为 12.5 $\mu\text{g/L}$,硝基苯为 0.25 $\mu\text{g/L}$ 。

统计方法检出限时,以 2.50 $\mu\text{g/L}$ 标准点水样作为低浓度纯水加标样品,配制前纯水均调节 pH 值至 8~9,20 mL 纯水中加入 8 g 氯化钠,样品现配现测;每天测定一个样品,以 7 个不同批次样品测定结果标准偏差的 3.143 倍作为方法检出限^[28]。标准曲线、方法精密度、方法检出限测定结果见表 2。

表2 标准曲线、方法精密度及方法检出限测定结果

Tab.2 Results of standard curve, precision and limitation test

项 目	线性范围/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	标准曲线参数			标准点水样($n=7$)			
		a	b	r	配制浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	测定均值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	RSD/ %	L_D / ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
丙烯腈	1.25 ~ 25.0	0.141 4	0.082 0	0.997 4	2.50	1.82	14.0	0.80
环氧氯丙烷	6.25 ~ 125	0.041 5	0.071 6	0.999 5	12.5	10.6	9.7	3.2
吡啶	2.50 ~ 50.0	-0.141 2	0.027 7	0.998 4	5.00	5.86	11.7	2.2
苯胺	1.25 ~ 25.0	-0.094 3	0.057 0	0.997 4	2.50	2.25	19.9	1.4
硝基苯	0.125 ~ 2.50	-0.008 8	0.290 2	0.998 9	0.25	0.22	20.7	0.14

2.5 实际样品分析

采集潮州市与汕头市交界地表水断面(庵埠断面)水样,样品送达实验室后,取 20 mL 样品至 100 mL 烧杯内,用 0.25 mol/L 氢氧化钠溶液滴加至水样 pH 值介于 8~9,期间水样持续摇晃混匀;记录 0.25 mol/L 氢氧化钠溶液用量,尽快移取 20 mL 水样至预加有磁力搅拌子和 8 g 氯化钠的 40 mL 棕色顶空瓶内,滴加所需 0.25 mol/L 氢氧化钠溶液;顶空瓶盖紧后打入内标物,加标样品同时打入目标物标准使用液,混匀使氯化钠大部分溶解,放入 -18 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱内保存备测。样品检测结果见表 3,样品中 5 种目标物均未检出,平均加标回收率介于 81.1%~120%,对应 RSD 介于 5.89%~12.7%。可见,本研究所建立 SPME-GCMS 法用于地表水实际样品检测,具有良好精密度和准确度。

表3 庵埠断面水样本底浓度及回收率测定结果

Tab.3 Analytical results of Anbu river sample

项 目	浓度 ρ_B / ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标样品($n=8$)		
		加标量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率/%	RSD/%
丙烯腈	<0.80	10.0	97.7	5.89
环氧氯丙烷	<3.2	50.0	81.1	5.96
吡啶	<2.2	20.0	91.9	6.79
苯胺	<1.4	10.0	120	12.7
硝基苯	<0.14	1.00	105	10.3

注:“<”表示样品检测结果均值($n=3$)小于目标物方法检出限。

3 结论

环氧氯丙烷、丙烯腈、吡啶、苯胺和硝基苯等作为 GB 3838—2002 中挥发性有机物分析难点项目,对它们同时检测的方法开发非常重要,以节省大量人力物力。本研究通过实验得出具有良好准确度和精密度的 SPME-GCMS 法,样品加入内标物和过量氯化钠后,在冷冻条件下保存,可显著延长样品在实验室的保存期限及明显改善检测方法精密度(特别是环氧氯丙烷),该方法可推广使用。

参考文献:

- [1] GB/T 5750.8—2006,生活饮用水标准检验方法 有机物指标[S]. 北京:中国标准出版社,2007.
- [2] GB/T 14672—1993,水质 吡啶的测定 气相色谱法[S]. 北京:中国标准出版社,1994.
- [3] HJ 639—2012,水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱法-质谱法[S]. 北京:中国环境科学出版社,2013.
- [4] HJ 806—2016,水质 丙烯腈和丙烯醛的测定 吹扫捕集/气相色谱法[S]. 北京:中国环境科学出版社,2016.
- [5] 赖永忠,季彦璠. 气相动态顶空进样-气相色谱-质谱法同时分析饮用水源水中 57 种挥发性有机物[J]. 岩矿测试,2012,31(5):877-883.
- [6] 赖永忠,王一刚. 气相动态顶空进样同时分析饮用水源水中 17 种有机物[J]. 中国给水排水,2013,29(14):94-98.

- [7] 杜达安,许瑛华. 顶空固相微萃取-气相色谱法测定水中的丙烯腈[J]. 卫生研究,2005,34(4):510-511.
- [8] 穆肃. 固相微萃取-毛细管气相色谱法测定水中有机污染物[J]. 环境科学与技术,2006,29(3):48-49.
- [9] Lasa M, Garcia R, Millán E. A convenient method for epichlorohydrin determination in water using headspace-solid-phase microextraction and gas chromatography[J]. J Chromatogr Sci,2006,44(7):438-443.
- [10] Gaca J, Wejnerowska G. Determination of epichlorohydrin in water and sewage samples[J]. Talanta,2006,70(5):1044-1050.
- [11] 温佐钧,赖永忠. 顶空固相微萃取法用于饮用水源水中环氧氯丙烷的测定[J]. 广东化工,2011,38(5):301-302.
- [12] 钟明,孙成,李想. 固相微萃取气相色谱法测定水样中的苯胺、吡啶[J]. 环境污染与防治,2006,28(3):233-235.
- [13] 赖永忠. 顶空进样-固相微萃取测定饮用水源水中吡啶[J]. 岩矿测试,2011,30(5):596-600.
- [14] Yan C T, Jen J F. Determination of aniline in water by microwave-assisted headspace solid-phase microextraction and gas chromatography[J]. Chromatogr,2004,59(7):517-520.
- [15] 陈明,阴永光,邵超,等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用快速测定环境水样中的硝基苯、苯和苯胺[J]. 科学通报,2006,51(11):1359-1362.
- [16] 冯喜兰,田孟魁,荆瑞俊,等. 固相微萃取测定水样中苯胺类化合物[J]. 河南科技学院学报,2011,39(5):51-54.
- [17] 胡庆兰,张杰. 自制离子液体键合固相微萃取涂层分析水样中的苯胺类化合物[J]. 湖北第二师范学院学报,2016,33(2):12-15.
- [18] Li X, Chen J, Du L. Analysis of chloro- and nitrobenzenes in water by a simple polyaniline-based solid-phase microextraction coupled with gas chromatography[J]. J Chromatogr A,2007,1140(1/2):21-28.
- [19] Jain A, Reddy-Noone K, Pillai A K, et al. Conversion to isothiocyanates via dithiocarbamates for the determination of aromatic primary amines by headspace-solid phase microextraction and gas chromatography[J]. Anal Chim Acta,2013,801(4):48-58.
- [20] 麻寒娜,朱梦雅,王亚林,等. 活性炭纤维固相微萃取-气相色谱法测定海水中的硝基苯类和环酮类化合物[J]. 色谱,2009,27(3):341-345.
- [21] 申书昌,宋文成,贾鹏禹. 硅氧烷-聚氨酯共聚物的制备及其作为固相微萃取头涂层用于分离水中芳香族化合物[J]. 理化检验:化学分册,2010,46(12):1444-1446.
- [22] 刘静,曾兴宇,烟卫. 自动顶空固相微萃取气相色谱法同步分析水中17种有机物[J]. 分析试验室,2010,29(12):55-58.
- [23] 郭景海,李锡清. 顶空固相微萃取气相色谱法测定地下水中硝基苯[J]. 吉林化工学院学报,2011,28(11):91-94.
- [24] Fu H, Zhu D. In situ hydrothermal grown silicalite-1 coating for solid-phase microextraction[J]. Anal Chem,2012,84(5):2366-2372.
- [25] Lima J F B, Da costa A G, Silva C M, et al. Solid phase microextraction method for characterizing the organic fraction of an industrial brine stream[J]. Desalination Water Treat,2013,51(22/24):4630-4637.
- [26] Golsefidi M A, Es' hagh Z, Sarafrazayazdi A. Carbon nanotube assisted Sol-Gel based hollow fiber solid phase microextraction combined with pre-heating injection high performance liquid chromatography as a novel sample preparation method to determination of nitro aromatics[J]. Sample Prep,2013,(1):1-9.
- [27] Zang X H, Zhang X, Chang Q Y, et al. Metal-organic framework UiO-67-coated fiber for the solid-phase microextraction of nitrobenzene compounds from water[J]. J Sep Sci,2016,39(14):2770-2776.
- [28] HJ 168—2010,环境监测 分析方法标准制修订技术导则[S]. 北京:中国环境科学出版社,2010.



作者简介:陆国永(1987-),男,广东肇庆人,硕士,助理工程师,主要从事环境监测工作。

E-mail:stluguoyong@163.com

收稿日期:2016-12-06