

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017092403

王正全, 崔云云, 陈力, 等. 气相色谱质谱大体积进样法检测环境水和饮用水中 37 种农药和环境激素的残留[J]. 环境化学, 2018, 37(6): 1362-1375.

WANG Zhengquan, CUI Yunyun, CHEN Li, et al. Determination of 37 pesticides and environmental hormones residues in environmental water and drinking water by large volume injection-gas chromatography-mass spectrometry[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(6): 1362-1375.

气相色谱质谱大体积进样法检测环境水和 饮用水中 37 种农药和环境激素的残留*

王正全^{1,2**} 崔云云¹ 陈力¹ 陈健康¹ 俞骏¹
刘源¹ 汪立平¹ 赵勇² 谢晶³

(1. 上海海洋大学食品学院, 上海, 201306; 2. 农业部水产品贮藏保鲜质量安全风险评估实验室(上海),
上海, 201306; 3. 上海水产品加工及贮藏工程技术研究中心, 上海, 201306)

摘 要 本文建立了环境水和饮用水中 37 种农药和环境激素残留的大体积进样气相色谱质谱检测方法. 环境水和饮用水样经简单净化处理后用两种不同极性有机溶剂萃取, 混合有机相直接浓缩至干并定容检测, 使用内标法定量. 基质方法开发过程中优化了萃取溶剂、大体积进样量、磁力搅拌超声萃取时间、样品量和离心时间等参数, 最终优化的方法确定使用正己烷和二氯甲烷做萃取溶剂, 20 mL 大体积进样量, 5 min 磁力搅拌超声萃取时间, 20 mL 水样品量, 2 min 超高速离心, 且在基质提取液浑浊情况下加 NaCl 和无水硫酸镁辅助萃取时效果最佳. 该方法的最低定量浓度(LOQs)为 0.012—0.141 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 在 5.0—25000.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 线性范围内线性相关系数 r^2 范围在 0.9955—1.0000. 本方法可用于 6 种上海市和北京市地区的环境水和饮用水样基质的检测, 6 种基质加标的平均回收率范围维持在 80%—117%, 6 次平行测定结果相对标准偏差(RSDs)小于 20%. 在针对 2014 年的沪浙闽地区的 16 个及 2015 年的 230 个养殖水样的检测结果显示均为阴性未检出, 该方法是一种简单易操作、低消耗、低污染、快速的检测方法.

关键词 气相色谱质谱, 大体积进样, 农药, 环境激素, 残留, 环境水及饮用水, 液液微萃取.

Determination of 37 pesticides and environmental hormones residues in environmental water and drinking water by large volume injection-gas chromatography-mass spectrometry

WANG Zhengquan^{1,2**} CUI Yunyun¹ CHEN Li¹ CHEN Jiankang¹ YU Jun¹
LIU Yuan¹ WANG Liping¹ ZHAO Yong² XIE Jing³

(1. College of Food Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai, 201306, China;
2. Laboratory of Quality and Safety Risk Assessment for Aquatic Products on Storage and Preservation (Shanghai),
Ministry of Agriculture, Shanghai, 201306, China; 3. Shanghai Engineering Research Center of Aquatic-
Product Processing & Preservation, Shanghai, 201306, China)

Abstract: A method for the determination of 37 pesticides and environmental hormones residues in

2017 年 9 月 21 日收稿(Received: September 21, 2017).

* 国家自然科学基金(31401486), 上海市教育委员会科研(创新)项目(ZZHY13018)和上海海洋大学博士启动基金(A-0209-13-0105345)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (31401486), Innovation Program of Shanghai Municipal Education Commission (ZZHY13018) and Shanghai Ocean University Scientific Research Foundation for Doctor Project (A-0209-13-0105345).

** 通讯联系人, Tel: 021-61900514, E-mail: zq-wang@shou.edu.cn

Corresponding author, Tel: 021-61900514, E-mail: zq-wang@shou.edu.cn

environmental water and drinking water by large volume injection-gas chromatography-mass spectrometry (LVI-GC-MS) was established. Samples were purified with simple operation, extracted with two different polar organic solvents, and then directly concentrated and dried for determination. The parameters such as the extraction solvent, extraction time, ultrasonic extraction time, sample amount and centrifugal time were optimized. As a result, dichloromethane and n-hexane, 20 mL injection volume, 5 min extraction time by using ultrasonic with stir bar, 20 mL water sample amount, 2 min ultra-high speed centrifugation, and NaCl- plus MgSO_4 -assisted extraction in case turbid happens were selected, and the internal standard method was used. The limit of quantifications (LOQs) ranged from 0.012 to 0.141 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, and the correlation coefficients r^2 were 0.9955 to 1.0000 with a linear range of 5.0 to 25000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. This method was successfully applied to the analysis of six different matrices of environmental water and drinking water obtained from Shanghai and Beijing, and the spiked recoveries of 37 pesticides and environmental hormones were maintained at 80% to 117%, while the relative standard deviations (RSDs) of 6 parallel measurements were less than 20%. Furthermore, the aquaculture practice water samples obtained from Shanghai, Zhejiang and Fujian province during 2014 (16)—2015 (230) were also investigated, which showed negative results. The established method is simple, rapid, convenient, efficient and accurate with high sensitivity and low-cost, and is also considered environmental friendly.

Keywords: gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), large volume injection (LVI), environmental hormones, pesticide, residue, environmental water and drinking water, liquid to liquid micro extraction (LLME).

环境水和饮用水水质安全不仅影响基于其生产的农副水产品的质量安全,更直接影响到国家公共卫生安全体系,人民身体健康甚至社会稳定的维持,早在上世纪八十年代国内就有学者对其开展过系统的研究^[1-2].从为了赶上国际研究趋势、破除贸易壁垒、保障国民生命安全并提高其生活质量的角度出发,建立适合国情的快速、简便、有效、环保、高灵敏的环境水和饮用水中农药和环境激素多残留分析技术十分必要.

国内外研究一直关注于开发灵敏度更高、专一性更好、环境友好更显著、操作步骤更简单的新型水样中农药(pesticide)和环境激素的残留测定方法^[3-5].目前水样中的农药与环境激素多残留常用的检测方法主要有气相色谱法如使用气相色谱氢火焰离子检测器(gas chromatography-flame ionization detection, GC-FID)、氮磷检测器(nitrogen-phosphorus detection, NPD)、火焰光度检测器(flame photometric detection, GC-FPD)、高分辨质谱(highresolution mass spectrometry, HRMS)、和大体积进样器(large volume injection system)等,还有液相色谱法如使用液相紫外检测器(high performance liquid chromatographic-ultra violet detector, HPLC-UV)、荧光检测器(HPLC-fluorescence detection, HPLC-FL)和质谱仪(HPLC-MS)等.另外,还有使用配有液体闪烁计数器(liquid scintillation counter, LSC)分析检测的稳定同位素稀释测定法(stable isotope dilution assay, SIDA)、酶联免疫吸附测定法(enzyme-linked immunosorbent assay, ELISA)、薄层色谱法(thin-layer chromatography, TLC)等方法.这些常用方法中液相法适用范围最广泛、气相法耗材消耗最少,其他方法极少使用,较依赖一些特定的前处理方式,如超声萃取(ultrasonic extraction, UE)、中空纤维液相微萃取(hollow fibre liquid-phase microextraction, LPME)、单滴微萃取(single-drop microextraction, SDME)、分散液液微萃取(dispersive liquidliquid microextraction, DLLME)、固相萃取(solid-phase extraction, SPE)、基质分散固相萃取(dispersive solid-phase extraction, d-SPE)、涡旋辅助基质固相分散萃取(vortex-assisted matrix solid phase dispersion, MSPD)、快速多插头过滤装置净化(rapid multi-plug filtration cleanup, m-PFC)、固相微萃取(solid-phase microextraction, SPME)、微波辅助萃取(microwave assisted extraction, MAE)、超声辅助微萃取(ultrasoundassisted microextraction, UAME)、膜辅助溶剂萃取(membrane-assisted solvent extraction, MASE)、顶空(static headspace, HS)、小型均匀液液萃取(miniaturized homogeneous liquid-liquid extraction, MHLLE)、液液萃取(liquid to liquid extraction, LLE)、液液微萃取(liquid to liquid micro extraction, LLME)等,有时还会使

用甲基叔丁基醚(methyl tert-butyl ether, MTBE)、N-丙基乙二胺(primary-secondary amine, PSA)等助剂辅助萃取,如表1所示^[6-28].总体来说,气相色谱法使用频率最高,因其特别适合于沸点低于250℃的易挥发有机物的检测还能保持成本低廉,而对于难挥发或者不挥发的农药一般推荐使用液相色谱法分析.另外,程序升温大体积进样技术(programmable temperature vaporization large volume injection, PTV-LVI)因其溶剂吹扫的能力结合GC-MS可以有效提高检测灵敏度,降低信噪比,而被应用于更多复杂基质中特定有机物的检测等领域,特别是多残留检测^[15-16, 24, 28-29].

相较于最经典的SPE, LLE是最古老最有效的萃取方法,然而由于消耗巨大且污染环境等问题而被改良为各类型变相的LLE前处理技术,如LPME、SDME、DLLME和LLME等.变化的趋势主要是微型化,即减少萃取溶剂的量和样品的量,如最具代表性的单滴微萃取法仅使用半滴有机溶剂就可以最大限度的富集水样品中的未知物^[11, 20].当然由于操作的难度大失败率高,该类方法仅能应用于定性研究而不适合于大量样品处理的检验检测使用,类似的问题几乎存在于大多数新开发的方法.

本文着重于开发并优化一个基于LLME原理的,可以最大程度减少操作步骤从而规避实验人员系统误差,减少萃取过程中的损失,消耗尽量少的有机溶剂,需求最少的样品量,简单易操作且易重复的针对于环境水和饮用水中农药和环境激素的残留测定方法.

1 材料与方法(Materials and methods)

本研究中使用的水样品均为纯净水、自来水和水产养殖场随机采样的水样,采样方法依据GB/T 5750.2—2006《生活饮用水标准检验方法 水样的采集和保存》的有关要求进行.水样样品经均质混匀后,过0.45 μm有机相滤膜,于-40℃冷冻保存备用.

1.1 材料与试剂

37种农药残留和环境激素单标或者混标标准溶液母液(2000 μg·mL⁻¹,正己烷、甲苯、乙酸乙酯、丙酮及甲醇溶解的37种标准物质,包含有萘、敌敌畏、克百威、亚联苯基、萘己环、茚、2,4-D、氟乐灵、α-六六六、六氯苯、乐果、莠去津、菲、二嗪农、萸、4-壬基苯酚、2,4,4-三氯联苯、乙酰胺、马拉硫磷、甲基枯磷、甲草胺、毒死蜱、莠莠、茈、丙草胺、腈菌唑、醚菌酯、戊唑醇、磷酸三苯酯、苯并菲、三亚苯、联苯菊酯、苯醚菊酯、哒螨酮、苯并[a]蒽菲烯、苯并[k]荧蒹、苯并[e]茈,分别归属几大类典型的低沸点可挥发农药及环境激素的代表物)及对二苯基苯内标溶液(1000 μg·mL⁻¹丙酮溶液)由上海安普科技公司提供,混标配制及梯度稀释使用色谱纯丙酮.色谱纯二氯甲烷、石油醚、氯仿、甲苯、丙酮、乙酸乙酯、甲醇、正己烷均由SIGMA集团提供,分析纯NaCl和无水MgSO₄由国药集团提供,聚合氧化铝(poly aluminum chloride, PAC)由艾杰尔提供,实验用水由Milli-Q提供.

方法开发过程中使用的水样基质均为阴性的上海市浦东新区临港新城夏莲河的环境河水与上海海洋大学采集的自来水1:1比例混合的水样,水样均经过0.45 μm滤膜抽滤,避光4℃保存.

1.2 仪器与设备

Agilent 6890N-5973B 四极杆气质联用仪(美国Agilent公司),HITACHI CR22N 超高速离心机(日本日立公司).具备16℃·s⁻¹升温速率能力的OPTIC 3 Large Volume Injector 可编程温度蒸发大容量注射器(PTV-LVI)(荷兰ATAS GL公司).小型设备有国产低速离心机、磁力搅拌器、氮吹仪、漩涡混合器、超声波清洗仪由上海圣科公司提供,分析天平由美国Sartorius公司提供.

1.3 样品前处理

取样品20.0 mL(精确到0.1 mL),置于50 mL聚四氟乙烯螺旋盖离心管中,先加入500 mg PSA、200 mg PAC和2 g NaCl摇匀后静置3 min过0.45 μm水相滤膜后,再加10 mL二氯甲烷震荡并超声30 s、涡旋1 min后加入10 mL另一有机相,静置5 min后涡旋1 min,震荡并磁力搅拌超声3 min混匀.然后以10000 r·min⁻¹转速离心2 min,取5 mL上清液至玻璃离心管中.剩余水相与有机相再次超高速离心一遍,再次移取5 mL有机相合并于玻璃离心管中.若有机相澄清透明则直接氮吹至干,用2 mL正己烷定容后连续过0.45 μm和0.22 μm有机相滤膜净化并上机检测;若有机相浑浊或有明显颗粒物和悬浮物,则需用2 g NaCl和200 mg MgSO₄简单吸附、盐析和除杂后吹干定容过滤上机检测.优化后的步骤如图1所示.

表 1 水样等液体基质中农药与环境激素的残留检测国内外现状

样品/称样量 Sample/ sample amount	检测物质 Compound	内标物 Internal standard	前处理技术 Pre-treatment technology	辅助吸附剂 Auxiliary adsorbent	萃取溶剂 Extract solvent	设备仪器 Equipment	最低检出限/ 定量限 LOD/LOQs	回收率 Recovery/%	评价 Comments	参考文献 Ref.
水/100 mL	10 种农药残留	外标法	SPE	NaCl/Na ₂ SO ₄	丙酮/二氯 甲烷	GC-NPD	0.174—3.18 g·L ⁻¹ /— ^a	84—99	早期尝试农药	[1]
水/1 L	多环芳烃	— (未记录) ^a	LLE	硅胶	正己烷/异 辛烷	GC-MS	— ^a /0.2 μg·L ⁻¹	94—107	早期尝试多环芳烃	[2]
水/100 mL	有机磷	久效磷	SPE	纳米材料	— ^a	GC-ECD	0.0014—0.024 μg·L ⁻¹ /— ^a	83—110	萃取材料难于获得	[6]
水/20 mL	甲硝唑	— ^a	UAME	— ^a	— ^a	UV-Vis	0.03 mg·L ⁻¹ /0.11 mg·L ⁻¹	97—112	常量分析	[7]
水/2 mL	农药	— ^a	SPE	Na ₂ SO ₄	MTEB	GC-FPD	0.001—0.006 μg·L ⁻¹ /— ^a	>80 ^a	萃取溶剂难于获得	[8]
污水/10 mL	杀菌剂	— ^a	DLME	— ^a	乙腈/氯仿	HPLC- MS/MS	— ^a /0.001 μg·L ⁻¹	86—116 ^a	SPME 重现性不好	[9]
地表水/250 mL	农药	— ^a	SD	— ^a	甲醇	HPLC- MS/MS	0.05—0.3 μg·L ⁻¹ / 0.2—1.0 μg·L ⁻¹	84—100	不适合残留检测	[10]
果汁/2 g	有机磷	毒死蜱	SDME	— ^a	甲苯	GC-FPD	5.0 μg·L ⁻¹ /— ^a	76—108	操作复杂易失误	[11]
水/15 mL	有机磷	对硫磷	MASE	致密聚丙烯	环己烷	GC-FID	0.001—0.023 μg·L ⁻¹ /— ^a	47—100	回收不够稳定	[12]
水/1.5 g	农药	— ^a	MSPD	凡丁质	— ^a	GC-MS	— ^a /5—500 μg·kg ⁻¹	75—123	前处理复杂	[13]
废水地表水/25 mL	农药	— ^a	SPE	— ^a	甲醇	HRMS	— ^a	— ^a	仅有定性结果	[14]
低盐海水/20 mL	农药	— ^a	膜过滤	— ^a	丙酮/甲醇	LVI-GC-MS	0.0005—0.005 μg·L ⁻¹	70—104	对比 EI 和 PCI 电离 方式	[15]
果汁/3 g	90 种农药残留	内环氧七氯	d-SPE	PSA, C ₁₈	乙腈	LVI-GC-MS	<10 μg·kg ⁻¹ / 0.03—1.5 μg·kg ⁻¹	70—119	复杂基质尝试	[16]
酒/20 mL	124 种农药残留	— ^a	d-SPE	— ^a	— ^a	GC-MS/MS	/0.1—5 μg·kg ⁻¹	70—120	需要特殊装置	[17]
果蔬汁/15 g	156 种农药残留	— ^a	SPE	NaAc/MgSO ₄	乙腈/甲苯	HPLC-MS	0.1—56.7 μg·kg ⁻¹ / /0.3—189.2 μg·kg ⁻¹	57—123	探讨基质效应	[18]
水/5 mL	多环芳烃	— ^a	DLLE	NaCl	壬醇	GC-MS	0.022—0.13 μg·L ⁻¹ /— ^a	— ^a	操作较复杂	[19]
水/0.5 mL	氯苯	1,4-二溴苯	SDME	NaCl	— ^a	GC-MS	0.003—0.031 μg·L ⁻¹ /— ^a	— ^a	方法比对 SPE	[20]
水/5 mL	多环芳烃	2-联苯	DLME	— ^a	二氯甲烷/ 丙酮	GC-FTD	0.007—0.03 μg·L ⁻¹ /— ^a	60—111	步骤较多	[21]
水/1 L	多环芳烃	— ^a	LLE+SPE	Na ₂ SO ₄	正己烷	IDMS	2.7—13.8 μg·kg ⁻¹ /— ^a	94—105	设备太罕见,暴露 太久	[22]

续表1

样品/称样量 Sample/ sample amount	检测物质 Compound	内标物 Internal standard	前处理技术 Pre-treatment technology	辅助吸附剂 Auxiliary adsorbent	萃取溶剂 Extract solvent	设备仪器 Equipment	最低检出限/ 定量限 LOD/LOQs	回收率 Recovery/%	评价 Comments	参考 文献 Ref.
水/1 L	多环芳烃	- ^a	d-SPME	- ^a	- ^a	GC-MS	0.5—8.7 ng·L ⁻¹ /1.7—28.7 ng·L ⁻¹	84—115	前处理较复杂	[23]
海水/200 mL	防污剂	- ^a	SPE	- ^a	乙酸乙酯	LVI-GC-MS	0.001—0.003 μg·L ⁻¹ / - ^a	82—95	10 mL 进样	[24]
土壤/2 g	多环芳烃	- ^a	MHLLE	- ^a	甲醇/正己烷	HPLC-FL	0.003—0.01 μg·kg ⁻¹ / - ^a	81—92	实践发现上 LOD 达 不到	[25]
废水/5 mL	多环芳烃	芴	LPME	NaCl	- ^a	GC-MS	0.005—0.011 μg·L ⁻¹ / - ^a	63—110	需要特殊萃取材料	[26]
各色茶/10 mL	多环芳烃	- ^a	QuEChERS +LLE	NaCl/PSA /MgSO ₄ /SAX	乙腈/正己烷	GC-MS	0.2—0.4 μg·kg ⁻¹ /0.6—1.2 μg·kg ⁻¹	70—110 ^a	吸附剂步骤多误差大	[27]
环境水/50 mL	57 种农药残留	外标法	SPE	m-PFC/NaCl	- ^a	GC-MS	- ^a /0.0001—0.01 mg·L ⁻¹	74—116	外标法系统误差大	[28]
环境水样/20 mL	37 种农药和 环境激素	对二苯基苯	LLME+UE	滤膜, PSA, PAC	二氯甲烷/正 己烷 10 mL	LVI-GC/MS	- ^a /0.012—0.141 μg·L ⁻¹	81—107	- ^a	[本文]

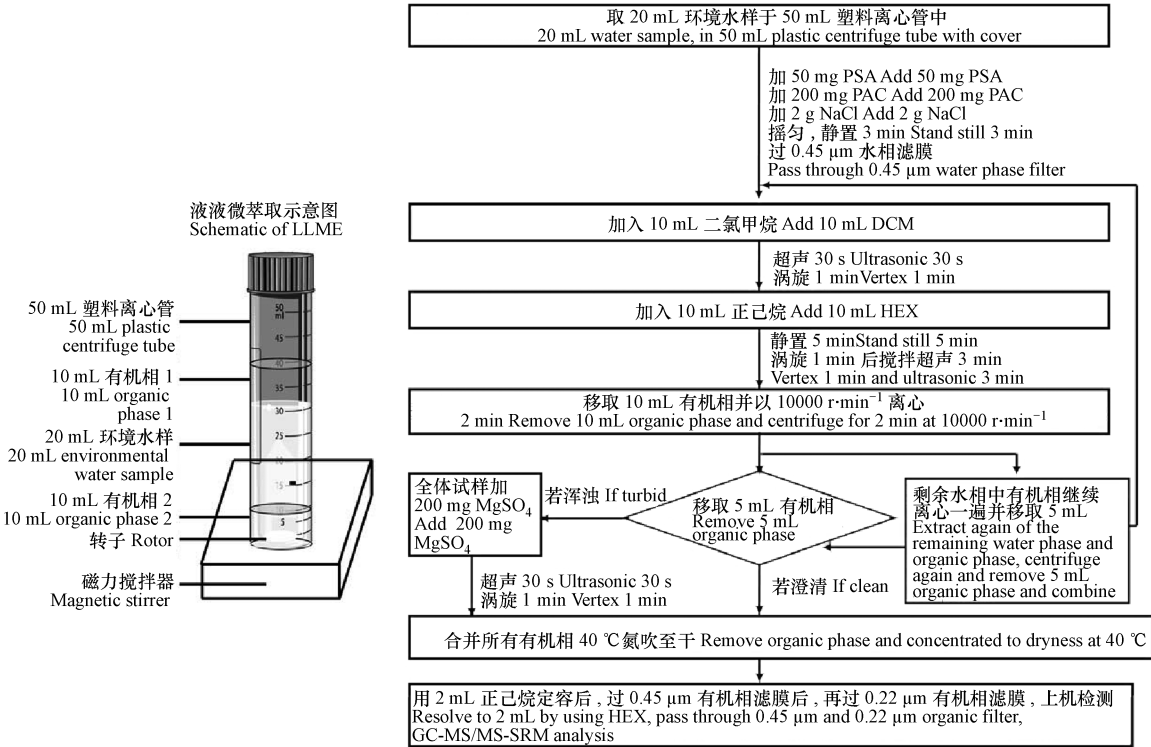


图1 液液微萃取法操作示意图和操作流程

Fig.1 Protocol of the optimized LLME-LVI-GC/MS-SIM method and the schematic, DCM=dichloromethane, HEX =n-hexane

1.4 色谱条件

色谱柱:选用 HP-5 MS 气相色谱柱石英毛细柱(30 m×0.25 mm,0.25 mm);升温程序:60 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min,以 25 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 180 $^{\circ}\text{C}$,保持 0.5 min,再以 3 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 220 $^{\circ}\text{C}$,维持 0.5 min,再以 25 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 280 $^{\circ}\text{C}$,维持 4 min;载气(He)流速 1.0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,进样量 20.0 μL ;大体积进样.

1.5 质谱条件

电子轰击离子源;电子能量 70 eV;传输线温度 280 $^{\circ}\text{C}$;离子源温度 280 $^{\circ}\text{C}$;采集方式选择全扫描(full scan)模式,定量方式选择离子监测模式(selected ion monitoring, SIM);质量扫描范围 m/z 35—500,抽取离子信息参见表 2.

表2 37种农药和环境激素的质谱参数和保留时间

Table 2 Mass spectrometric acquisition parameters and the retention time of the 37 pesticides and environmental hormones

化合物 Compounds	缩写 Abbreviation	保留时间 Retention time/ min^{-1}	定性定量离子 Mass	浓度范围 Concentration range/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	线性系数 r^2	定量限 Limit of quantity/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
萘,naphthalene	Nap	5.3	64, 102, 128	5—5000	0.9990	0.073
敌敌畏,dichlorvos	DDV	5.5	79, 185, 109	10—10000	0.9995	0.031
克百威,carbofuran	CBF	5.9	131, 149, 164	10—10000	0.9996	0.050
亚联苯基,biphenylene	2-PCB	7.1	76, 126, 152	10—10000	0.9991	0.012
萘己环,acenaphthene	Ace	7.4	76, 154, 153	5—5000	0.9997	0.101
芴,fluorene	Fl	8.2	165, 167, 166	5—5000	0.9990	0.102
2,4-滴,2,4-dichlorophenoxyacetic acid	2,4-D	8.6	175, 234, 199	5—5000	0.9998	0.015
氟乐灵,trifluralin	TF	8.9	43, 264, 306	25—25000	0.9988	0.031
α -六六六, α -Hexachlor	BHC	9.5	282, 286, 284	10—10000	0.9991	0.022
六氯苯,benzene	Be	9.7	93, 125, 87	5—5000	0.9994	0.030
乐果,dimethoate	DM	9.8	58, 265, 200	10—10000	1.0000	0.051

续表2

化合物 Compounds	缩写 Abbreviation	保留时间 Retention time/min ⁻¹	定性定量离子 Mass	浓度范围 Concentration range/ (μg·L ⁻¹)	线性系数 r ²	定量限 Limit of quantity/ (μg·L ⁻¹)
莠去津, atrazine	Atr	9.9	152, 176, 178	25—25000	0.9955	0.029
菲, phenanthrene	Phe	10.6	176, 152, 178	10—10000	0.9987	0.098
二嗪农, diazinone	Da	10.7	179, 137, 152	10—10000	0.9989	0.034
蒽, anthracene	Ant	10.8	176, 178, 152	10—10000	0.9984	0.081
4-壬基苯酚, 4-nonyl-Phenol	NP	11.7	108, 220, 107	25—25000	0.9991	0.042
2,4,4'-三氯联苯, 2,4,4'-trichlorobiphenyl	2,4,4'-PCB	12.0	186, 258, 256	2.5—2500	0.9999	0.019
乙酰胺, acetamide	Ac	12.2	162, 223, 146	10—10000	0.9990	0.030
马拉硫磷, methyl parathion	MP	12.3	125, 263, 109	25—25000	0.9977	0.045
甲基枯磷, phosphorothioic acid	PTA	12.4	125, 267, 265	5—5000	0.9993	0.066
甲草胺, alachlor	Al	12.5	45, 188, 160	5—5000	0.9979	0.021
毒死蜱, chlorpyrifos	CPF	14.1	199, 314, 197	25—25000	0.9996	0.033
荧蒽, fluoranthene	Flt	15.5	200, 203, 202	5—5000	0.9990	0.100
芘, pyrene	Py	16.5	100, 101, 202	10—10000	0.9987	0.030
丙草胺, pretilachlor	GST	18.0	176, 238, 162	10—10000	0.9993	0.077
腈菌唑, myclobutanil	My	18.4	150, 181, 179	10—10000	0.9988	0.020
醚菌酯, kresoxim-methyl	KM	18.8	131, 206, 116	10—10000	0.9999	0.032
戊唑醇, tebuconazole	TBZ	21.7	70, 125, 256	10—10000	0.9993	0.024
磷酸三苯酯, triphenyl phosphate	TPP	21.8	215, 325, 326	25—25000	0.9987	0.056
苯并菲, benz[a] anthracene	BaA	22.3	113, 238, 226	5—5000	0.9983	0.101
三亚苯, triphenylene	Tp	22.4	113, 238, 226	10—10000	0.9996	0.042
联苯菊酯, talstar	Ta	22.6	165, 166, 181	25—25000	0.9991	0.053
苯醚菊酯, d-Phenothrin	dP	23.0	183, 184, 123	25—25000	0.9995	0.043
吡啶酮, pyridaben	Pr	24.5	117, 148, 147	5—5000	0.9985	0.072
苯并[a] 醋菲烯, benz[a] acephenanthrylene	BeA	25.1	125, 253, 252	5—5000	0.9984	0.127
苯并[k] 荧蒽, benz[k] fluoranthene	BkF	25.2	253, 254, 252	5—5000	0.9995	0.113
苯并[e] 芘, benzo[e] pyrene	BeP	26.1	126, 253, 252	5—5000	0.9990	0.141

1.6 大体积进样参数

进样口的初始温度设为 55 ℃,平衡时间 5 s,以 16 ℃·s⁻¹升温速率快速升温至 280 ℃;载气为高纯氮气,样品吹扫流速、转移流速、初始柱流速和最终柱流速均保持在 1 mL·min⁻¹,转移时间设为 90 s;排空流量为 120 mL·min⁻¹,吹扫流量为 5 mL·min⁻¹.使用溶剂排空模式进样,在低温状态下使用大流量载气吹扫衬管腔体用以挥发多余溶剂并经由分流阀排出,富集后待测物被暂时保留在专用的衬管填充物上,待溶剂挥发完全之后关闭分流阀并迅速升高进样口温度,使吸附在填充物上的待测物迅速解吸附下来并随载气转移到色谱柱中进入气相色谱质谱仪分析.

1.7 结果计算

环境水和饮用水样品中农药和环境激素残留量测定结果按内标标准曲线法计算,计算结果需扣除空白值.

1.8 数据处理

用 Microsoft Excel 2010 和 Origin 8.0 软件进行标准曲线线性回归分析和确认,SPSS 20.0 用于精密度计算.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 方法的开发与优化

本研究选用国内外文献报导过的水体中可能含有的 37 种农药和和环境激素代表标准物质为研究对象,主要关注于可以溶解于水且具有挥发特性的人工合成有机农药和环境激素,涵盖有机氯、有机磷、

氨基甲酸酯、拟除虫菊酯类杀虫剂和选择性除草剂以及多氯联苯和多环芳烃等,其中一半以上归属于持久性有机污染物,可随水体大气迁移,对国际食品贸易有一定影响.另外,选用的 LLME 萃取方法基于最基础的 LLE 萃取原理,精简优化操作步骤和样品量及试剂消耗,可以避开 LLE 的低效率高消耗的固有缺陷的同时保证萃取的稳定性^[25-26].由表 1 可知,从水样基质中萃取农药和环境激素的溶剂主要为丙酮、正己烷、异辛烷、乙腈、甲醇、氯仿、甲苯、环己烷和乙酸乙酯等,其中甲醇、丙酮、乙酸乙酯属于极性较大的溶剂与水互溶不适合 LLME,而甲苯、二氯甲烷、氯仿和正己烷则属于非极性试剂,与水不互溶,可以应用于 LLME.不同的前处理方法选用不同的溶剂或者溶剂组合可以针对某类型有机物达到最好的萃取效果.鉴于二氯甲烷无色透明、微溶于水,且比重大于水的特点,其可在各种浑浊水样基质中迅速分层形成底部清澈有机相层、中部两相界面油污层以及上部水相层,在水样中萃取有机物质的能力优异而多被应用于多残留的检测^[1,2,5,21].另外由于挥发性很强的二氯甲烷被水相层覆盖时几乎不挥发,这使得水样提取操作过程中的毒害下降,所以在方法萃取溶剂的选择上,二氯甲烷成为首选项和必选项.

本研究分别选取了正己烷、石油醚、氯仿和甲苯做为第二萃取溶剂辅助萃取,其中仅有氯仿比重比水大,其余 3 种溶剂比二氯甲烷后加入萃取水样时会出现 3 个分层,即顶部的比重小于水的第二有机相层、中部水相层和底部二氯甲烷层,静置时可以维持三层分布,而涡旋、震荡和超声可以将顶部和底部的有机相层融合为与水相层不同比重的新的另一层有机相层.分别使用 4 种溶剂组合萃取添加过 $5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 37 种农药和环境激素标准品的混合水样基质,气相色谱质谱总离子流图可以清晰地区别相应的萃取效果,其中石油醚辅助萃取效果最差,主要是萃取得到的杂质多而对有机物萃取能力低下,故被首先排除;加入氯仿辅助萃取的结果显示,该溶剂组合选择性萃取了磷酸三苯酯多一些,而保留时间靠后的苯并[e]芘等大分子环境激素则出现了丢失的现象,故也被排除;正己烷和甲苯辅助萃取的效果都很好,细微比较 SIM 模式的定量结果发现,甲苯配合二氯甲烷是最高效的萃取组合,但鉴于甲苯的毒性较大,在两方法差异不明显的情況下,最终选择正己烷配合二氯甲烷组合用以萃取,如图 2 所示.

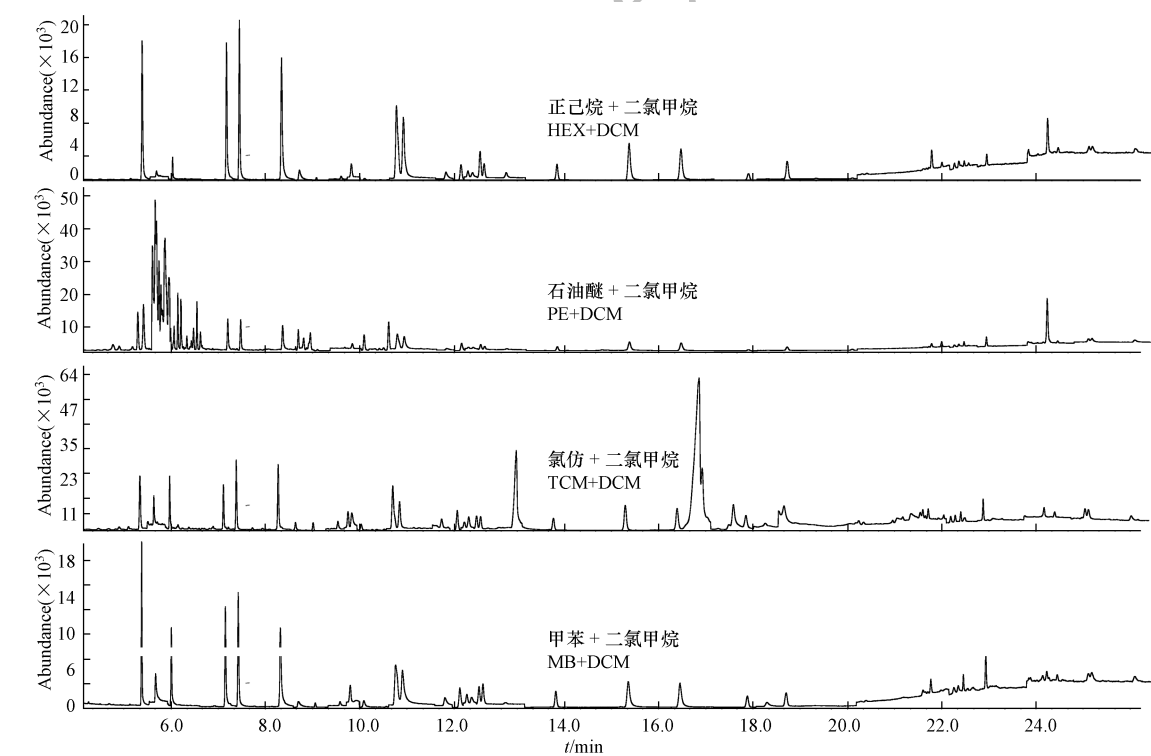


图 2 不同溶剂组合提取 37 种农药、环境激素残留的总离子流图对比
标准物质添加浓度为 $5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,基质为环境水与自来水 1:1 混合阴性水样

Fig.2 Total ion chromatograms (TIC) of the 37 pesticides and environmental hormones ($5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) in matrix by using 10 mL different extraction solvents, matrix was the negative environmental water and tap water mixture (1:1)

大体积进样可以有效提高化合物的色谱响应并最大限度的降低信噪比,配合气相色谱质谱法可以

满足各类情况下的残留检测^[15-16, 24, 28-29].因为不同的 PTV-LVI 厂家生产的产品种类繁多,进样条件需要优化,其中最重要的参数是进样量的大小.本实验使用 OPTIC3 进样系统拥有特制的填料大容量玻璃衬管,可以承接 150 mL 的极限进样量,但实际操作过程中发现该类衬管针对水果汁液等高糖分样品大体积进样的能力有限,主要是糖类物质易于碳化而影响衬管寿命并削弱有机物响应,故本实验选择了固定含量(10 pg)的混合标准品添加基质的 5、10、20、50 mL 的上样体积测试,结果显示 50 mL 进样时所有有机物的响应与基线同时大幅升高,5、10、20 mL 进样不会明显提升基线响应而 20 mL 的效果最好,故最终选用 20 mL 进样体积,如图 3 所示.

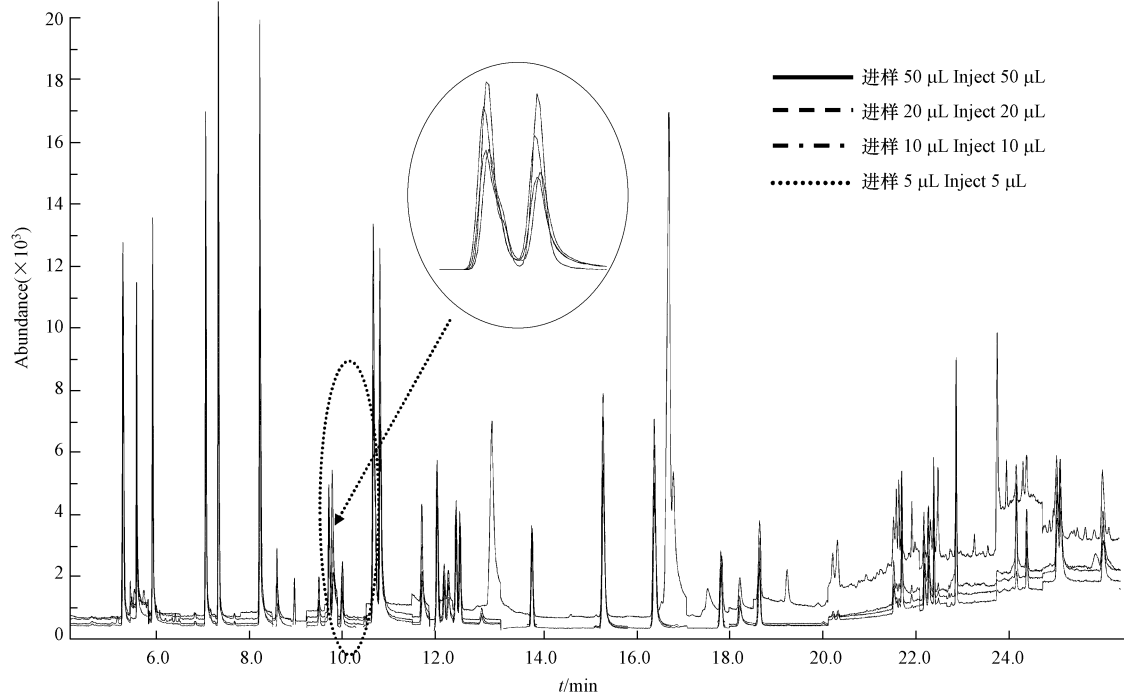


图 3 优化大体积进样量,进样为 10 pg,总离子流图
基质为环境水与自来水 1:1 混合阴性水样

Fig.3 Optimization of injection volume by using large volume injector, spiked amount is 10 pg, TIC,
matrix was the negative environmental water and tap water mixture (1:1)

由表 1 可知,有文献报道使用转子和超声的方式可以提高有机物的回收率^[3],因此本研究在转子转速为 50 r·min⁻¹的条件下对超声 1、3、10、20 min 进行了测试,结果显示长时间超声无助于提升有机物萃取率,3 min 超声萃取已经可以达到最佳萃取效果,如图 4 所示.

另外,LLME 相较于经典 LLE 方法的缺陷是样品量太小误差大,特别是样品非均一体系时影响最大,甚至出现假阴性的情况,为此,本研究对于适合微操作条件下的样品量进行扩大化测试.受限于 50 mL 聚四氟乙烯螺旋盖离心管的固有容量,在保证有机相绝对多于待测水样的前提条件下,确保两种有机相各为 10 mL 的体积后,对 5、10 和 20 mL 固定含量(10 pg)水样基质加标检测结果显示,20 mL 水样可以充分被萃取出来,如图 5 所示.

最后,个别水样基质会出现浑浊,由于 LLME 方法非常简单,没有类似于 QuEChERS、SPE 或者纳米材料方法那样具有针对性的吸附有机质或腐殖质的助剂,所以不能充分的解决乳化的问题,需要针对性优化^[6, 14, 22, 24, 27-28].因此,在 4000 r·min⁻¹的高速离心条件下无法澄清的有机相可能包含脂溶性杂质或小颗粒物,本研究根据盐析促回收率的原理进行了方法改良,需要对有机相加入 2 g NaCl 和 200 mg MgSO₄ 简单吸附,随后使用 10000 r·min⁻¹的超高速离心机在 4 ℃ 环境下重新分离杂质和有机相,可显著改良回收效果如图 6 所示,该检测结果需要使用同样操作的基质加标曲线定量^[19, 25].优化后的前处理步骤和操作示意图如图 1 所示.

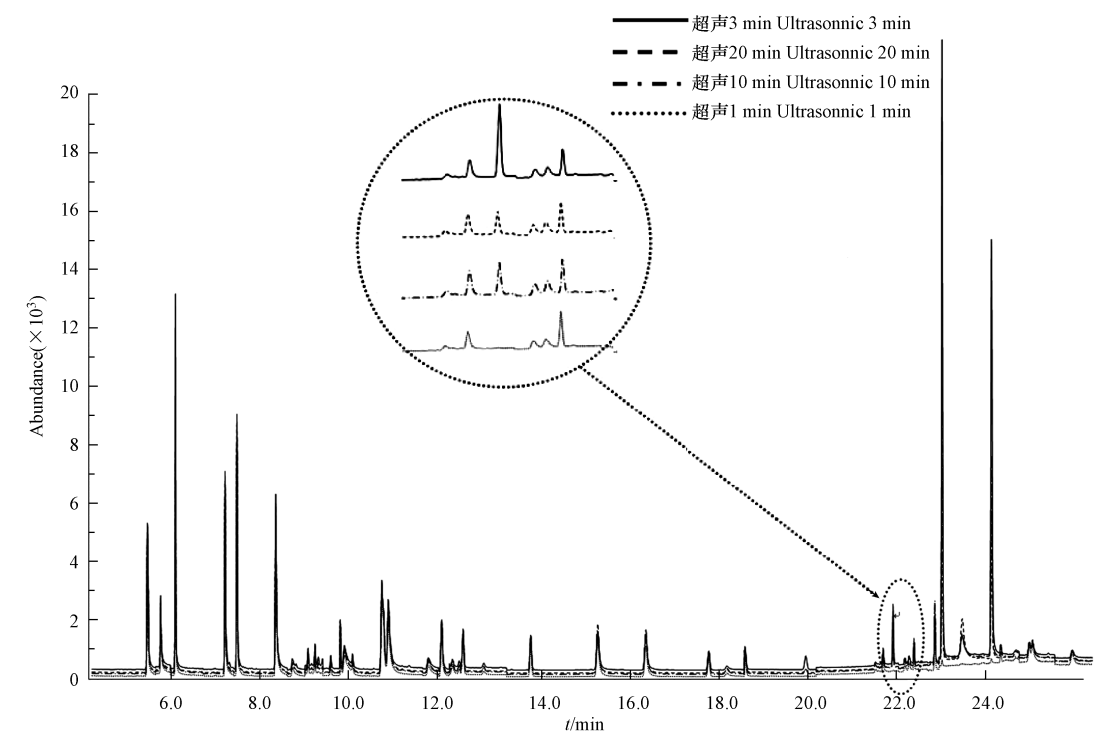


图 4 优化超声萃取时间,基质加标浓度为 $10\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,转子转速为 $50\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,总离子流图
基质为环境水与自来水 1:1 混合阴性水样

Fig.4 Optimization of extraction time by using ultrasonic with stir bar, rotor speed is $50\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, spiked level is $10\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, TIC, matrix was the negative environmental water and tap water mixture (1:1)

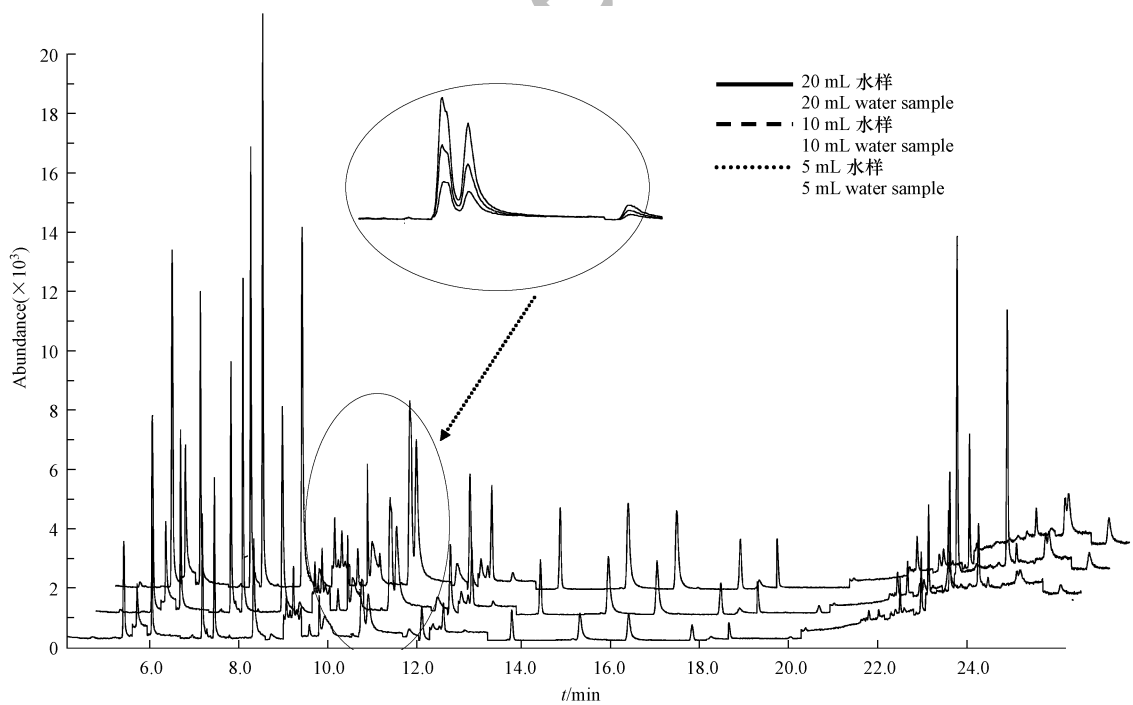


图 5 萃取样品量的优化,基质加标量为 10 pg ,总离子流图,基质为环境水与自来水 1:1 混合阴性水样

Fig.5 Optimization of sample amount, spiked amount is 10 pg , TIC, matrix was the negative environmental water and tap water mixture (1:1)

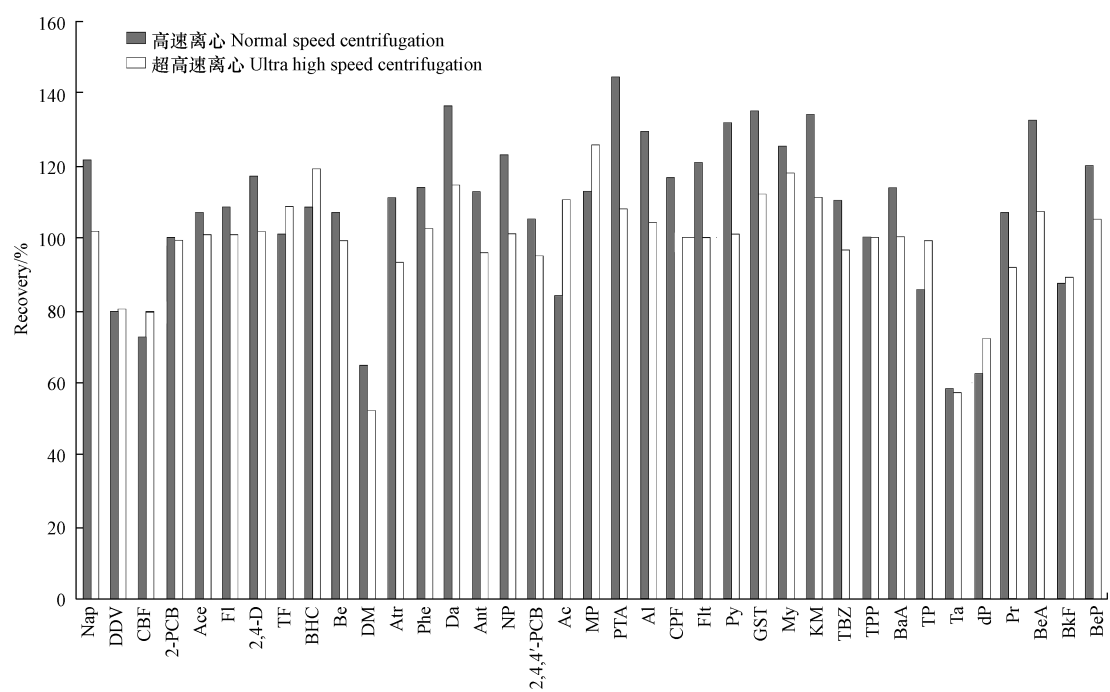


图 6 优化离心模式并对比回收率

基质加标浓度为 $10\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 基质为环境水与自来水 1:1 混合阴性水样

Fig.6 Optimization of centrifugation and comparison of their recoveries,

matrix was the negative environmental water and tap water mixture (1:1), spiked level is $10\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

2.2 方法的回收率、检测限、精密度、稳定性和重现性

在本次研究中开展了 $5.0\text{—}25000.0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度范围的农药和环境激素内标法添加实验,内标物为对二苯基苯(226, 228, 229),添加浓度为 $5.0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,同时对照空白实验,获得方法回收率和精密度如表 2 所示.结果表明,37 种农药和环境激素的 LOQ 范围为 $0.012\text{—}0.141\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,其相关系数 r^2 范围为 $0.9955\text{—}1.0000$.

本方法被应用于 6 种不同的环境水和饮用水基质的测试,包含有北京市自来水、小清河河水、青岛啤酒以及上海市自来水、滴水湖湖水和可口可乐.3 个添加浓度范围的 6 种基质的加标实验添加回收率范围为 $80\%\text{—}117\%$,6 次平行测定结果 RSD 小于 20%,方法符合线性特征,如表 3 所示.添加回收率和 LOQ 与表 1 中的国内外研究相比,相较于最稳定的传统 SPE,本研究方法的 LOQ 明显优于部分常量分析的检测方法^[1],10 倍至 30 倍优于常规 GC-MS 检测方法^[16, 18, 27-28]和使用 MHLLE 前处理技术的检测方法^[25-26],相当于使用 ECD 和 FPD 的气相针对性检测有机磷和有机氯的检测方法^[6, 8],回收率则优于大部分传统方法.在近似的添加水平或 LOQ 的方法比对下,本方法 LOQ 接近于最高灵敏度的检测方法^[6, 8, 20],但本研究涵盖 37 种农药和环境激素,研究对象更加复杂,方法包容性更大.因此,本研究方法属于比较灵敏的方法,方法回收率也可接受,如果 PTV-LVI 可以耦合气象色谱串联质谱(GC-MS/MS)在选择离子监测(SRM)模式下检测,LOQ 更会有数量级的提升.

另外,使用对二苯基苯作为内标物检测环境水和饮用水样中的农药和环境激素时,基质效应影响并不如个别研究的那样明显,可能由于混合水样基质较为干净所致.本方法几乎没有设计净化过程,仅通过简单的采样时的过滤和样品上机检测前的双层滤膜过滤的形式进行简单净化,可能会引入杂质到气相系统,仪器的维护需要依赖定期更换玻璃衬管的方式完成.

2.3 实际样品检测结果

本方法应用于 6 种不同的环境水和饮用水基质的测试显示,除可口可乐基质的磷酸三苯酯严重阳性检出和滴水湖湖水腐殖质干扰高分子量的环境激素出峰以外,其余化合物残留检测不受基质干扰,本方法能够满足 6 种基质中 37 种农药和环境激素的同时残留检测的需求,总离子流图如图 7 所示.另外,本方法已成功应用于 2014—2015 年度排查的沪浙闽地区 16 个和 230 个养殖场水样,检测结果均为

阴性.

表 3 6 种基质中 37 种农药和环境激素的加标回收率及相对标准偏差 (n=6)

Table 3 Recoveries and relative standard deviations (RSDs) of the 37 pesticides and environmental hormones spiked in six different matrices (n=6)

化合物 Compounds	添加浓度 Spiked/ (μg·L ⁻¹)	6 基质回收 率范围 Range of recovery/%	6 基质相对 标准偏差 范围 Range of RSDs/%	化合物 Compounds	添加浓度 Spiked/ (μg·L ⁻¹)	6 基质回收 率范围 Range of recovery/%	6 基质相对 标准偏差 范围 Range of RSDs/%	化合物 Compounds	添加浓度 Spiked/ (μg·L ⁻¹)	6 基质回收 率范围 Range of recovery/%	6 基质相对 标准偏差 范围 Range of RSDs/%
Nap	5	86—107	4—10	Da	10	82—112	4—16	My	10	87—111	2—6
	50	81—110	2—8		100	88—116	1—7		100	101—117	3—11
	500	90—105	6—12		1000	90—107	6—11		1000	85—106	1—10
DDV	10	80—97	3—10	Ant	10	89—114	2—6	KM	10	94—102	3—9
	100	89—103	2—7		100	81—115	1—6		100	83—111	2—10
	1000	84—100	5—9		1000	80—108	8—11		1000	87—103	6—17
CBF	10	91—108	1—6	NP	25	87—109	2—7	TBZ	10	84—115	3—8
	100	85—116	3—8		250	91—100	3—9		100	91—110	4—11
	1000	97—104	7—11		2500	84—111	2—7		1000	92—105	2—7
2-PCB	10	93—111	5—13	2,4,4'-PCB	2.5	85—113	1—5	TPP	25	97—114	3—9
	100	89—108	6—9		25	90—99	2—8		250	99—116	1—7
	1000	84—99	4—8		250	83—110	5—14		2500	92—103	1—11
Ace	5	87—112	2—10	Ac	10	92—107	1—4	BaA	5	81—105	1—9
	50	92—108	6—11		100	87—99	6—13		50	93—106	2—7
	500	83—100	4—14		1000	91—105	3—11		500	80—99	2—10
Fl	5	81—106	5—9	MP	25	97—116	1—12	TP	10	92—108	2—12
	50	93—117	1—5		250	93—105	5—8		100	96—111	3—9
	500	94—110	6—11		2500	90—100	2—9		1000	93—104	2—11
2,4-D	5	90—99	4—9	PTA	5	84—111	3—13	Ta	25	89—109	2—8
	50	86—115	7—13		50	89—102	5—7		250	90—106	3—10
	500	93—111	6—10		500	99—115	9—13		2500	95—112	1—7
TF	25	92—104	5—8	Al	5	92—103	1—5	dP	25	89—113	4—13
	250	87—107	2—7		50	83—104	4—7		250	80—116	3—7
	2500	93—103	7—14		500	90—112	7—11		2500	81—104	2—8
BHC	10	89—109	4—11	CPF	25	81—97	4—6	Pr	5	84—105	5—18
	100	93—115	3—10		250	91—107	6—14		50	97—109	4—11
	1000	97—102	1—6		2500	90—115	1—10		500	89—96	6—16
Be	5	99—116	5—9	Flt	5	97—111	3—8	BeA	5	92—111	5—12
	50	91—114	5—8		50	92—102	4—11		50	89—114	4—10
	500	86—99	3—6		500	91—108	2—4		500	97—106	4—8
DM	10	83—105	8—13	Py	10	80—97	5—9	BkF	5	85—107	3—12
	100	94—100	4—7		100	83—95	6—11		50	89—112	5—8
	1000	86—92	1—4		1000	92—101	7—18		500	93—100	1—9
Atr	25	92—105	3—9	GST	10	81—98	2—7	BeP	5	84—105	3—12
	250	81—116	7—10		100	93—102	3—6		50	81—109	2—7
	2500	84—111	8—14		1000	95—114	1—8		500	87—101	1—6
Phe	10	97—109	3—5								
	100	81—104	7—10								
	1000	84—95	1—6								

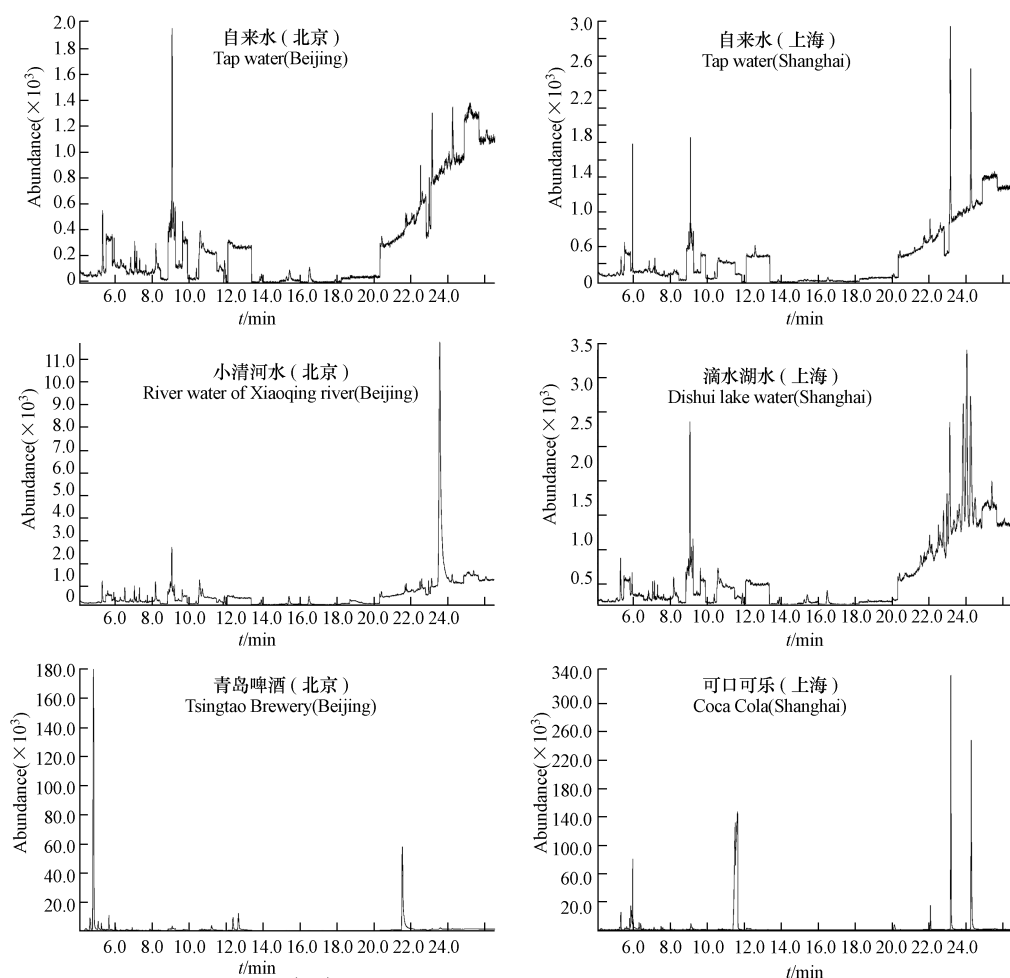


图 7 液液微萃取法应用于 6 种代表性水样基质检测的总离子流图

Fig.7 Determination of the 37 pesticides and environmental hormones in six different matrices by using LLME-LVI-GC/MS method, TIC

3 结论 (Conclusion)

本研究针对 37 种农药和环境激素的残留开发了一种基于 LLME 原理的低成本、简便、有效、易操作、低毒害、高灵敏的大体积进样气质联用方法,该方法获得了一定的优化,并被应用于多种复杂基质和高糖高酒精含量的水样基质,最低定量浓度可达 $0.012\text{--}0.141\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,在 $5.0\text{--}25000.0\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 线性范围内回收率良好.在 2014—2015 年间共计 246 个实际水产养殖水样检测中显示沪浙闽地区市售水产品养殖水水源相对安全.

参考文献 (References)

- [1] 黄士忠, 张俊亭, 李治祥, 等. 水、土中 10 种有机氮农药的多残留分析方法的研究[J]. 环境化学, 1989, 8(3): 48-68.
HUANG S Z, ZHANG J T, LI Z X, et al. A study on multiresidue analysis for 10 organonitrogen pesticides in soil and water using gas chromatographic method[J]. Environmental Chemistry, 1989, 8(3): 48-68 (in Chinese).
- [2] 康君行, Hing-Biu Lee. 天然水中氯苯、多氯联苯、多环芳烃和邻苯二甲酸酯的分析[J]. 环境化学, 1987, 6(5): 52-58.
KANG J X, LEE H B. Analysis of chlorobenzenes, polychlorinated biphenyls, polynuclear aromatic hydrocarbons, and phthalate esters in natural water[J]. Environmental Chemistry, 1987, 6(5): 52-58 (in Chinese).
- [3] QUINTANA J B, RODRÍGUEZ I. Strategies for the microextraction of polar organic contaminants in water samples[J]. Analytical & Bioanalytical Chemistry, 2006, 384(7-8): 1447-1461.
- [4] LAMBROPOULOU D A, ALBANIS T A. Liquid-phase micro-extraction techniques in pesticide residue analysis[J]. Journal of Biochemical & Biophysical Methods, 2008, 70(2): 195-228.

- [5] PÉREZ-FERNÁNDEZ V, MAINERO R L, TOMAI P, et al. Recent advancements and future trends in environmental analysis: Sample preparation, liquid chromatography and mass spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2017, 983: 9-41.
- [6] RASHIDI N H, Wan I W, KAMBOH M A, et al. New magnetic graphene-based inorganic-organic sol-gel hybrid nanocomposite for simultaneous analysis of polar and non-polar organophosphorus pesticides from water samples using solid-phase extraction [J]. *Chemosphere*, 2017, 166: 21-30.
- [7] BAZRAFSHAN A A, GHAEDI M, RAFIEE Z, et al. Nano-sized molecularly imprinted polymer for selective ultrasound-assisted microextraction of pesticide Carbaryl from water samples: Spectrophotometric determination[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2017, 498: 313-322.
- [8] LÓPEZ F J, BELTRAN J, FORCADA M, et al. Comparison of simplified methods for pesticide residue analysis. Use of large-volume injection in capillary gas chromatography[J]. *Journal of Chromatography A*, 1998, 823(1-2): 25-33.
- [9] PASTORBELDA M, GARRIDO I, CAMPILLO N, et al. Combination of solvent extractants for dispersive liquid-liquid microextraction of fungicides from water and fruit samples by liquid chromatography with tandem mass spectrometry[J]. *Food Chemistry*, 2017, 233: 69-76.
- [10] RAMOS A M, WHELAN M J, COSGROVE S, et al. A multi-component method to determine pesticides in surface water by liquid-chromatography tandem quadrupole mass spectrometry: A multi-component method[J]. *Water & Environment Journal*, 2017, 31: 380-387.
- [11] ZHAO E, HAN L, JIANG S, et al. Application of a single-drop microextraction for the analysis of organophosphorus pesticides in juice[J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1114(2): 269-273.
- [12] SCHELLIN M, HAUSER B, POPP P. Determination of organophosphorus pesticides using membrane-assisted solvent extraction combined with large volume injection-gas chromatography-mass spectrometric detection[J]. *Journal of Chromatography A*, 2004, 1040(2): 251-258.
- [13] SOARES K L, CALDAS S S, PRIMEL E G. Evaluation of alternative environmentally friendly matrix solid phase dispersion solid supports for the simultaneous extraction of 15 pesticides of different chemical classes from drinking water treatment sludge[J]. *Chemosphere*, 2017, 182: 547-554.
- [14] ROUSIS N I, BADE R, BIJLSMA L, et al. Monitoring a large number of pesticides and transformation products in water samples from Spain and Italy[J]. *Environmental Research*, 2017, 156: 31-38.
- [15] STEEN R J C A, FRERIKS I L, COFINO W P, et al. Large-volume injection in gas chromatography-ion trap tandem mass spectrometry for the determination of pesticides in the marine environment at the low ng/l level[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1997, 353(2-3): 153-163.
- [16] 张弛, 宋莹, 潘家荣, 等. 气相色谱-质谱大体积进样法测定果汁中 90 种农药残留[J]. *分析化学*, 2015, 43(8): 1154-1161.
- [16] ZHANG C, SONG Y, PAN J R, et al. Determination of 90 pesticide residues in fruit juices using QuEChERS cleanup and programmable temperature vaporizer-based large volume injection by gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2015, 43(8): 1154-1161(in Chinese).
- [17] HAN Y, SONG L, LIU S, et al. Simultaneous determination of 124 pesticide residues in Chinese liquor and liquor-making raw materials (sorghum and rice hull) by rapid Multi-plug Filtration Cleanup and gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Food Chemistry*, 2018, 241: 258-267.
- [18] 李岩, 郑锋, 王明林, 等. 液相色谱-串联质谱法快速筛查测定浓缩果蔬汁中的 156 种农药残留[J]. *色谱*, 2009, 27(2): 127-137.
- [18] LI Y, ZHENG F, WANG M L, et al. Rapid screening and confirmation of 156 pesticide residues in concentrated fruit and vegetable juices using liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2009, 27(2): 127-137(in Chinese).
- [19] TSENG W C, CHEN P S, HUANG S D. Optimization of two different dispersive liquid-liquid microextraction methods followed by gas chromatography-mass spectrometry determination for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) analysis in water[J]. *Talanta*, 2014, 120: 425-432.
- [20] VIDAL L, CANALS A, KALOGERAKIS N, et al. Headspace single-drop microextraction for the analysis of chlorobenzenes in water samples[J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1089(1): 25-30.
- [21] REZAEI M, ASSADI Y, MILANI HOSSEINI M R, et al. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction[J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1116(1-2): 1-9.
- [22] BERCARU O, ULBERTH F, EMONS H, et al. Accurate quantification of PAHs in water in the presence of dissolved humic acids using isotope dilution mass spectrometry.[J]. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, 2006, 384(5): 1207-1213.
- [23] BENEDÉ J L, ANDERSON J L, CHISVERT A. Trace determination of volatile polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters by magnetic ionic liquid-based stir bar dispersive liquid microextraction[J]. *Talanta*, 2018, 176: 253-261.
- [24] AGÜERA A, PIEDRA L, HERNANDO M D, et al. Multiresidue method for the analysis of five antifouling agents in marine and coastal waters by gas chromatography-mass spectrometry with large-volume injection[J]. *Journal of Chromatography A*, 2000, 889(1): 261-269.
- [25] SHAMSIPUR M, HASSAN J. A novel miniaturized homogenous liquid-liquid solvent extraction-high performance liquid chromatographic-fluorescence method for determination of ultra traces of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment samples [J]. *Journal of Chromatography A*, 2010, 1217(30): 4877-4882.
- [26] CHARALABAKI M, PSILLAKIS E, MANTZAVINOS D, et al. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in wastewater treatment plant effluents using hollow fibre liquid-phase microextraction[J]. *Chemosphere*, 2005, 60(5): 690-698.
- [27] ANNA S R, MAGDALENA S, EWA C. Comparison of different modifications on QuEChERS sample preparation method for PAHs determination in black, green, red and white tea [J]. *Environmental Science & Pollution Research International*, 2014, 21(2): 1326-1338.
- [28] 刘玲, 奉夏平, 梁劲, 等. PTV-GC/MSD 同时测定环境水中 57 种农药残留[J]. *中国卫生检验杂志*, 2005, 15(9): 1030-1032.
- [28] LIU L, FENG X P, LIANG J, et al. Determination 57 pesticide residues in environment water using PTV-GC/MS[J]. *Chinese Journal of Health Laboratory Technology* 2005, 15(9): 1030-1032(in Chinese).
- [29] 袁安政, 吴大为. 气相色谱 PSS 和大体积进样技术的原理和优点[J]. *现代科学仪器*, 2004(2): 46-48.
- [29] YUAN A Z, WU D W. Principle and Advantages of PSS and Large Volume Injection in Gas Chromatographic Analysis[J]. *Modern Scientific Instruments*, 2004(2): 46-48(in Chinese).