

质 谱 技 术 丛 书

有机质谱应用 ——在环境、农业和法庭 科学中的应用

王维国 李重九 李玉兰 徐建中 编著



化学工业出版社

化学与应用化学出版中心

· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

有机质谱应用——在环境、农业和法庭科学中的应用/王维国, 李重九, 李玉兰, 徐建中编著. —北京: 化学工业出版社, 2006. 1
(质谱技术丛书)
ISBN 7-5025-8172-3

I. 有… II. ①王…②李…③李…④徐… III. 有机分析-质谱法-应用-研究 IV. 0657.63

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 002427 号

质谱技术丛书

有机质谱应用——在环境、农业和法庭科学中的应用

王维国 李重九 李玉兰 徐建中 编著

责任编辑: 任惠敏

文字编辑: 傅聪智

责任校对: 陈 静

封面设计: 尹琳琳

*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行
化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京永鑫印刷有限责任公司印刷

三河市前程装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 20½ 字数 387 千字

2006 年 5 月第 1 版 2006 年 5 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-8172-3

定 价: 39.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

有机质谱学是当今国内外最活跃的学科之一。它是一门高技术基础学科，也是现代仪器分析的重要分支，是对有机化合物进行结构鉴定和定性、定量分析的一种高灵敏度、快速、准确的检测方法。目前有机质谱学在我国已经广泛应用于生化、药学、医学、环境科学、石油化工、食品安全、公安刑侦等各个领域，并促进了这些领域相关学科的发展，对我国科研、工农业生产 and 国民经济的发展起着重要作用。

随着我国加入世贸组织，各行各业对提高检测技术和检测方法标准化的需求，使得我国引进有机质谱仪器的数量迅速增长，从事有机质谱分析研究的科技队伍不断壮大。

因此，对科技人员进行系统培训，组织编写相关参考书籍等成为当务之急。本书即为《质谱技术丛书》中之一册，内容涉及环境保护、农副产品安全和公安刑侦三方面内容。

本书作者均为在分析检测第一线从事相关专业质谱分析的科技人员，有几十年丰富的实践经验和理论基础，他们的经验总结可作为相关专业质谱分析工作者的指南，也可作为大专院校有关师生的参考书。

本书编写人员为：第一章王维国，第二章李重九，第三章第一、二、三节李玉兰（秦海燕参与部分工作），第四、五、六、七节徐建中，全书由王维国最后统稿。由于编写人员水平所限，疏漏难免，不妥之处敬请读者指正。

作者
2005 年 9 月

目 录

第一章 有机质谱在环境保护领域的应用	1
第一节 环境有毒化学污染物	1
一、美国优先监测污染物的确立	2
二、日本环境调查及标准的制定	10
三、中国优先监测污染物名单的提出	12
四、2000 年建设部饮用水标准方案及 2001 年卫生部饮用水标准发布	15
五、室内空气质量国家标准	19
六、有关二噁英问题	20
第二节 采样和样品前处理	23
一、水环境的监测	23
二、空气中有机污染物分析	37
三、固体样品分析	41
第三节 GC/MS 的定性鉴定	51
一、定性鉴定的标准	51
二、色谱分离要点	52
三、特征离子在定性中的重要性	53
四、环境特征化合物对定性的作用	53
第四节 定量分析	55
一、我国目前定量分析现状	55
二、定量分析要点	56
三、污染和干扰	57
四、外标和内标法定量	57
五、质量保证和质量控制	58
六、影响定量分析的各种因素	64
参考文献	65
第二章 有机质谱在农业上的应用	67
第一节 质谱在农药研究方面的应用	67
一、有机农药的质谱裂解规律及其特征离子	68

二、农药的多级质谱分析	82
第二节 色质联机在农药残留分析中的应用	85
一、农药残留分析概况及其意义	85
二、农药残留分析方法的建立	87
三、色质联用仪与农药残留分析	93
第三节 色质联机在兽药残留分析中的应用	139
一、兽药残留分析方法的建立	140
二、质谱技术在兽药残留分析中的应用实例	142
参考文献	153
第三章 有机质谱在法庭科学中的应用	156
第一节 概论	156
一、有机质谱在法庭科学中的应用进展	156
二、法庭科学鉴定中的有机质谱技术	158
三、法庭科学质谱分析中的其他技术	159
四、质谱技术在我国法庭科学分析中的应用	161
第二节 药毒物及其代谢物的质谱分析	164
一、挥发性毒物的质谱分析	164
二、生物试样中巴比妥类药物的质谱分析	168
三、混合碱性药物及其主要代谢物的质谱检验	171
四、其他精神药物的质谱分析	182
五、天然有毒动植物的质谱分析	188
六、质谱在麻醉毒品鉴定中的应用	192
第三节 生物试样中农药及其代谢降解物的质谱分析	208
一、生物试样中有机磷农药及其代谢、降解物的质谱分析	209
二、氨基甲酸酯类农药的质谱分析	218
三、拟除虫菊酯农药的质谱分析	225
四、除草剂的质谱分析	229
五、生物试样中杀鼠剂的 GC/MS 检验	233
第四节 质谱法在爆炸残留物检测中的应用	239
一、炸药的分类	239
二、炸药残留物的提取	240
三、GC/MS 检测炸药残留物	242
四、直接进样方式检测炸药	245
第五节 GC/MS 在矿物油检测中的应用	264
一、矿物油的性质	264
二、矿物油检材的提取	265

三、GC/MS 检测轻质矿物油 267

四、GC/MS 检测重质矿物油 278

五、利用生物标记化合物鉴定矿物油..... 280

六、GC/MS/MS 检测汽油残留物 286

第六节 GC/MS 在动植物油检测中的应用 287

一、动植物油脂的成分..... 288

二、动植物油的提取与衍生化..... 288

三、采用 GC/MS 检测动植物油 289

第七节 PY-GC/MS 在 高 分 子 化 合 物 检 测 中 的 应 用 292

一、PY-GC/MS 在检测油漆方面的应用 294

二、PY-GC/MS 在检测橡胶方面的应用 298

三、PY-GC/MS 在检测油脂方面的应用 300

参考文献..... 302

附录

I 常见毒物的碎片离子表..... 308

II 国家规定管制的麻醉药品、精神药品品种目录..... 312

III 列入特别管制的易制毒化学品..... 315

IV 特别监视的 74 种化学品 315

第一章 有机质谱在环境保护领域的应用

第一节 环境有毒化学污染物

环境与物质是人类赖以生存的基础。

随着生产的发展和科学技术的进步，人类获取的物质越来越多。在各种物质生产中，化学品的发展尤为迅猛。资料表明，目前世界上已知的化学物质达1200万种之多，并正以每年1000种的速度增长着。化学品的生产丰富了人类物质世界，给人类带来巨大的利益和享受。

然而，化学品并非只给人类带来福音，一些化学品有毒，会给环境和人体健康带来危害，它们对环境的污染包括以下几个方面。

① 人类活动产生的废弃物（包括工业废弃物、生活废弃物、商业废弃物等），由于处置不当，其所含有害（毒）化学物质经各种途径进入环境。

② 化学品生产、排放、流通、使用过程中，一些有毒化学品及有害副产物进入环境。

③ 一些本来不具毒性或毒性不大的化学品在进入环境后，经历某些反应生成有毒的二次产物。

④ 环境自身天然释放的有毒化学物质，如亚硝胺、某些重金属等。

就有毒污染物的控制而言，人们的认识有一个过程，采取的措施与生产和科学技术发展水平密不可分。早期制定标准的项目大多是基于该污染物生产量大（或浓度高），毒性强。当时毒性多以急性毒性来反映，因其数据容易获得，有机污染物则以综合指标（BOD、TOC等）来反映。随着生产和科学技术的发展，人们对环境问题的认识逐步深化，越来越感到只靠常规项目，并不足以说明环境问题，更不能客观的反映环境质量状况。一批危害环境和人体健康的有毒污染物，特别是占有毒化学物质绝大多数的有机化合物没有包括在内。而现代医学的发展恰恰证明，即使在低浓度下，有毒有机物也可能对人体健康和环境造成严重的，甚至是不可逆转的影响。其中有些有毒污染物往往难于降解，并具有生物积累性和三致（致癌、致畸、致突变）作用或慢性毒性。近些年来，研究人员发现其中一些污染物可以模仿天然激素的作用，扰乱人类和野生动物的内分泌系统的正常功能，从而可能对人类和野生动物构成极大的威胁。这些可以扰乱这一复杂

系统发挥正常功能的化学物质被称为“内分泌扰乱化学物质——EDCs”或“环境激素”。

它们分布面极广，可能就潜在于你所喝的水中，呼吸的空气中，吃的粮食、蔬菜、水果、鱼肉蛋中，植物生长的土壤中。有的通过迁移、转化、富集，浓度水平可能提高数倍甚至数百倍，对生态环境和人体健康是一种直接的威胁。因而，日益受到人们的普遍重视。科学技术的发展，为人们控制和监测有毒化学物质污染创造了前提。直到 20 世纪 60 年代末，有机污染物的监测分析，包括美国在内，无论是制定的标准还是实行的监测与控制，都还只有综合指标，如 COD、TOC 等。只是到了 20 世纪 70 年代，色谱和色谱-质谱联用技术等痕量有机分析测试技术发展起来后，有毒有机物的监测与控制才真正列入美国环保局（U. S. EPA）污染防治计划，并得以付诸实施^[1]。

由于有毒污染物为数众多，不管出于什么样的控制目的，均不可能对每一种污染物都制定标准，都限制排放，而只能是针对性极强地从中选出一些重点污染物予以控制。也就是说，都必须确定一个筛选原则（每个国家制定的原则可能不同），对众多有毒污染物进行分级排队，从中筛选出对环境和人类危害大的作为控制对象，提出一份控制名单。我们把这些优先选出的有毒污染物称为环境优选污染物，简称为优先污染物（priority pollutants）。对于环境分析监测人员来说，即为优先监测污染物。

下面就美国、日本及我国对环境优先污染物的控制和标准的制定加以简述。

一、美国优先监测污染物的确立

1. 污染源调查——GC/MS 的应用

1976 年，美国自然资源保护委员会、环境保护基金会、国家奥克洛朋（Auclobon）学会、对公众利益关心的实业家及要得到更好环境的公民们，控告美国环保局（U. S. EPA）未能履行联邦水质污染控制条例（公共法 92-500，即清洁水法前身）的某些条款，法院对此控告做出裁决，这个裁决通常称为“环保局协议法令（EPA Consent Decree）”。法令要求 EPA 对各工业类型的污染源和排放的有毒污染物及其处理技术和排放限制做出规定。

法令要求环保局颁布有毒污染物名单，作为公共法 92-500 中第 307 节（a）的有毒污染物名单。公布了 21 个工业类型点源（表 1-1）的 65 个化合物及其化合物类的名单，并为控制它们建立一套基础技术规定。

但是，环保局的化学家们发现实际上存在许多难以解决的问题。要把 65 个化合物及化合物类变为具体化合物，种类要达上千种，而且有机样品的采集、保存、复杂废水中的标准分析方法等都没有很好解决。但是，必须执行联邦法院的裁决，环保局的化学家们就清单中的一些分析问题于 1976 年 11 月在堪萨斯城开会认为：GC/MS 是当时唯一可利用的技术，能在 $\mu\text{g/L}$ 级水平上完成对污染物的鉴定和进行半定量，建议以 $10\mu\text{g/L}$ 作为分析工业废水中排放浓度的合理水平，并以合同实验室计划（CLP）对工业污染源进行大规模实测。

表 1-1 21 个工业类型点源

类 型 点 源	公布规章日期	类 型 点 源	公布规章日期
木材产品加工	12/1979	医药	7/1980
火力发电厂	12/1979	炸药制造	7/1980
皮革鞣制和精加工	8/1979	机器及机械产品制造	
钢铁冶炼	5/1980	铝产品制造	10/1980
石油炼制	10/1979	电池制造	10/1980
无机化学品制造	4/1980	电线包皮	3/1980
纺织厂	12/1979	铜产品制造	11/1980
有机化学品制造	8/1980	铸造	5/1980
有色金属冶炼	3/1980	塑料加工	5/1981
铺路及屋顶材料	1/1980	瓷器及搪瓷	5/1980
油漆和油墨配方及印刷		机械产品	10/1980
油漆和油墨	4/1980	电器及电子学元件	10/1980
印刷与出版	8/1980	塑料和合成材料制造	8/1980
肥皂与洗涤剂制造	1/1980	纸浆和纸板厂及纸产品	8/1980
自动与其他洗衣厂	7/1980	橡胶加工	1/1980
杂类化学品		电镀	10/1980
胶黏剂	8/1980	矿石开采和选矿	7/1980
胶及木材化学品	3/1980	采煤	6/1980
杀虫剂	10/1980		

2. 优先监测污染物

美国环保局根据实测检出率、污染物毒性、环境效应和经济效益等因素，于1977 年 6 月从 65 种化合物及化合物类中筛选出 129 种污染物作为水中优先监测及控制的污染物（表 1-2）。其中 15 种无机物（以重金属为主），31 种挥发性有机物，46 种在碱中性介质中可萃取的有机物，11 种在酸性介质中可萃取的化合物以及 26 种杀虫剂和多氯联苯。

表 1-2 美国环保局优先污染物表

序号	化 合 物 名 称	英 文 名 称
1	二氢萘	acenaphthene
2	丙烯醛	acrolein
3	丙烯腈	acrylonitrile
4	苯	benzene
5	联苯胺	benzidine
6	四氯化碳	carbon tetrachloride
7	氯苯	chlorobenzene
8	1,2,4-三氯苯	1,2,4-trichlorobenzene
9	六氯苯	hexachlorobenzene
10	1,2-二氯乙烷	1,2-dichloroethane
11	1,1-二氯乙烷	1,1-dichloroethane
12	1,1,1-三氯乙烷	1,1,1-trichloroethane
13	1,1,2-三氯乙烷	1,1,2-trichloroethane
14	六氯乙烷	hexachloroethane

续表

序号	化 合 物 名 称	英 文 名 称
15	1,1,2,2-四氯乙烷	1,1,2,2-tetrachloroethane
16	氯乙烷	chloroethane
17	二(氯甲基)醚	bis(chloromethyl) ether
18	二(氯乙基)醚	bis(chloroethyl) ether
19	2-氯乙基乙烯基醚	2-chloroethyl vinyl ether
20	2-氯萘	2-chloronaphthalene
21	2,4,6-三氯苯酚	2,4,6-trichlorophenol
22	对氯间甲酚	<i>p</i> -chloro- <i>m</i> -cresol
23	氯仿	chloroform
24	2-氯苯酚	2-chlorophenol
25	1,2-二氯苯	1,2-dichlorobenzene
26	1,3-二氯苯	1,3-dichlorobenzene
27	1,4-二氯苯	1,4-dichlorobenzene
28	3,3'-二氯联苯胺	3,3'-dichlorobenzidine
29	1,1-二氯乙烯	1,1-dichloroethylene
30	反-1,2-二氯乙烯	<i>trans</i> -1,2-dichloroethylene
31	2,4-二氯苯酚	2,4-dichlorophenol
32	1,2-二氯丙烷	1,2-dichloropropane
33	反-1,3-二氯丙烯	<i>trans</i> -1,3-dichloropropene
34	2,4-二甲基苯酚	2,4-diniethylphenol
35	2,4-二硝基甲苯	2,4-dinitrotoluene
36	2,6-二硝基甲苯	2,6-dinitrotoluene
37	1,2-二苯胼	1,2-diphenylhydrazine
38	乙苯	ethylbenzene
39	荧蒽	fluoranthene
40	4-氯苯基苯醚	4-chlorophenyl phenyl ether
41	4-溴苯基苯醚	4-bromophenyl phenyl ether
42	双(2-氯异丙基)醚	bis(2-chloroisopropyl) ether
43	双(2-氯乙氧基)甲烷	bis(2-chloroethoxy) methane
44	二氯甲烷	methylenechloride
45	氯甲烷	methylchloride
46	溴甲烷	methylbromide
47	溴仿	bromoform
48	二氯二溴甲烷	dichlorodibromomethane
49	三氯氟甲烷	trichlorofluoromethane
50	二氯二氟甲烷	dichlorodifluoromethane
51	氯溴甲烷	chlorobromomethane
52	六氯丁二烯	hexachlorobutadiene
53	六氯环戊二烯	hexachlorocyclopentadiene
54	异佛尔酮	isophorone
55	萘	naphthalene
56	硝基苯	nitrobenzene
57	2-硝基苯酚	2-nitrophenol
58	4-硝基苯酚	4-nitrophenol
59	2,4-二硝基苯酚	2,4-dinitrophenol

续表

序号	化 合 物 名 称	英 文 名 称
60	4,6-二硝基邻甲酚	4,6-dinitro- <i>o</i> -cresol
61	<i>N</i> -亚硝基二甲胺	<i>N</i> -nitrosodimethylamine
62	<i>N</i> -亚硝基二苯胺	<i>N</i> -nitrosodiphenylamine
63	<i>N</i> -亚硝基二正丙胺	<i>N</i> -nitrosodi- <i>n</i> -propylamine
64	五氯苯酚	pentachlorophenol
65	苯酚	phenol
66	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	di(2-ethylhexyl)phthalate
67	邻苯二甲酸丁基苄基酯	butylbenzyl phthalate
68	邻苯二甲酸二正丁酯	di- <i>n</i> -butyl phthalate
69	邻苯二甲酸二正辛酯	di- <i>n</i> -octyl phthalate
70	邻苯二甲酸二乙酯	diethyl phthalate
71	邻苯二甲酸二甲酯	dimethyl phthalate
72	苯并[<i>a</i>]蒽	benzo[<i>a</i>]anthracene
73	苯并[<i>a</i>]芘	benzo[<i>a</i>]pyrene
74	3,4-苯并荧蒽	3,4-benzofluoranthene
75	苯并[<i>k</i>]荧蒽	benzo[<i>k</i>]fluoranthene
76	蒎	chrysene
77	蒎	acenaphthylene
78	蒎	anthacene
79	苯并[<i>ghi</i>]芘	benzo[<i>ghi</i>]perylene
80	芴	fluorene
81	菲	phenanthrene
82	二苯并[<i>a,b</i>]蒽	dibenzo[<i>a,b</i>]anthracene
83	茚并[1,2,3- <i>cd</i>]芘	indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pyrene
84	芘	pyrene
85	四氯乙烯	tetrachloroethylene
86	甲苯	toluene
87	三氯乙烯	trichloroethylene
88	氯乙烯	vinylchloride
89	艾氏剂	aldrin
90	狄氏剂	dieldrin
91	氯丹	chlordan
92	4,4'-滴滴滴	4,4'-DDD
93	4,4'-滴滴依	4,4'-DDE
94	4,4'-滴滴涕	4,4'-DDT
95	α -硫丹	alpha-endosulfan
96	β -硫丹	beta-endosulfan
97	硫丹硫酸酯	endosulfan sulfate
98	异狄氏剂	endrin
99	异狄氏醛	endrin aldehyde
100	七氯	heptachlor
101	七氯环氧化物	heptachloro epoxide
102	α -六六六	alpha-BHC
103	β -六六六	beta-BHC
104	γ -六六六	gamma-BHC

续表

序号	化 合 物 名 称	英 文 名 称
105	δ-六六六	delta-BHC
106	多氯联苯-1242	PCB-1242
107	多氯联苯-1254	PCB-1254
108	多氯联苯-1221	PCB-1221
109	多氯联苯-1232	PCB-1232
110	多氯联苯-1248	PCB-1248
111	多氯联苯-1260	PCB-1260
112	多氯联苯-1016	PCB-1016
113	毒杀芬	toxaphene
114	锑	antimony
115	砷	arsenic
116	石棉	asbestos
117	铍	beryllium
118	镉	cadmium
119	铬	chromium
120	铜	copper
121	氰化物	cyanide
122	铅	lead
123	汞	mercury
124	镍	nickel
125	硒	selemium
126	银	silver
127	铊	thallium
128	锌	zine
129	2,3,7,8-四氯二苯并对二噁英	2,3,7,8-tetrachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin

1979 年有关部门鉴于在水处理中有些污染物不易降解，增加了一个协议法令“附件 4（c）段”，又引入 56 个化合物，并于 1982 年公布（表 1-3）。

表 1-3 “协议法令”第 4（c）段规定的污染物

序号	污 染 物 名 称	英 文 名 称
1	苯并蒽酮	benzanthrone
2	2,3-苯并芴	2,3-benzofluorene
3	硫蒽	thianaphthene
4	2-溴氯苯	2-bromochlorobenzene
5	3-溴氯苯	3-bromochlorobenzene
6	4-溴二苯醚	4-bromodiphenyl ether
7	咔唑	carbazol
8	氯乙腈	chloroacetonitrile
9	4-氯-2-硝基苯胺	4-chloro-2-nitroaniline
10	1-氯-3-硝基苯	1-chloro-3-nitrobenzene
11	胆固醇	cholesterol
12	二苯并呋喃	dibenzofuran
13	二苯并[<i>a,b</i>]噻吩	dibenzo[<i>a,b</i>]thiophene

续表

序号	污 染 物 名 称	英 文 名 称
14	1,2-二溴乙烷	1,2-dibromoethane
15	2,3-二氯苯胺	2,3-dichloroaniline
16	2,6-二氯-4-硝基苯胺	2,6-dichloro-4-nitroaniline
17	2,3-二氯硝基苯	2,3-dichloronitrobenzene
18	N,N-二甲基甲酰胺	N,N-dimethylformamide
19	2,7-二甲基菲	2,7-dimethylphenanthrene
20	3,6-二甲基菲	3,6-dimethylphenanthrene
21	二甲基砷	dimethyl sulfone
22	二甲基亚砷	dimethyl sulfoxide
23	1,3-二硝基苯	1,3-dinitrobenzene
24	对二噁烷	p-dioxane
25	二苯基硫	diphenyl sulfide
26	2,6-二叔丁基对苯醌	2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinone
27	2-异丙基萘	2-isopropyl-naphthalene
28	长叶烯	longifolene
29	2-甲基苯并噻唑	2-methylbenzothiazole
30	4,5-亚甲基菲	4,5-methylenephenanthrene
31	1-甲基芴	1-methylfluorene
32	4-甲基芴	4-methylfluorene
33	1-甲基菲	1-methylphenanthrene
34	9-甲基菲	9-methylphenanthrene
35	2-亚硝基甲基苯胺	2-nitrosomethylphenylamine
36	2-(甲硫基)苯并噻唑	2-(methylthio)benzothazole
37	对硝基苯胺	p-nitroaniline
38	五甲基苯	pentamethylbenzene
39	苈	perylene
40	吩噻嗪	phenothiazine
41	1-苯基萘	1-phenylnaphthalene
42	2-苯基萘	2-phenylnaphthalene
43	1,2,4,5-四氯苯	1,2,4,5-tetrachlorobenzene
44	1,1,1,2-四氯乙烷	1,1,1,2-tetrachloroethane
45	四甲基铅	tetramethyllead
46	2,3,4,6-四氯酚	2,3,4,6-tetrachlorophenol
47	噻吨-9-烯	thioxanthe-9-ene
48	1,2,3-三氯苯	1,2,3-trichlorobenzene
49	2,4,5-三氯酚	2,4,5-trichlorophenol
50	2,3,6-三氯酚	2,3,6-trichlorophenol
51	3,4,5-三甲氧基苯甲醛	3,4,5-trimethoxybenzaldehyde
52	1,2,3-三甲氧基苯	1,2,3-trimethoxybenzene
53	苯并[9,10]菲	triphenylene
54	三聚丙烯乙二醇甲醚	tripropylene-glycol-methylether
55	1,3,5-三噻烷	1,3,5-trithiane
56	阿瓜林	aqualene

3. EPA600 系列分析方法的建立

对于优先监测污染物，美国环保局的分析化学家逐渐开发出相应的分析方法^[2~4]，经过各合同实验室的验证，制定出标准方法——即 EPA600 系列方法（表 1-4）。其中方法 624（挥发性有机污染物），方法 625（半挥发性有机污染物）和分析 2,3,7,8-TCDD 的方法 613 为 GC/MS 方法。由于这些方法可以同时分析多种化合物，定性准确性高，在成本核算上可与色谱法相比，故目前在美国 EPA 合同实验室中，GC/MS 已成为常规分析方法，每天都在进行大量样品的检测。

表 1-4 EPA600 系列分析方法

EPA 方法	污 染 物 分 类	前 处 理	检 测 器
601	挥发性卤代烃	吹扫-捕集	GC-ELCD
602	挥发性芳香烃	吹扫-捕集	GC-PID
603	丙烯醛、丙烯腈	吹扫-捕集	GC-FID
604	酚类	液-液萃取(衍生)	GC-ECD
605	联苯胺类	液-液萃取	HPLC
606	邻苯二甲酸酯类	液-液萃取	GC-FID
607	亚硝胺类	液-液萃取	GC-NPD
608	含氯农药及多氯联苯	液-液萃取	GC-ECD
609	硝基芳香烃和异佛尔酮	液-液萃取	GC-ECD、FID
610	多环芳烃类	液-液萃取	HPLC
611	卤代醚	液-液萃取	GC-ELCD
612	卤代烃	液-液萃取	GC-ECD
613	二噁英	液-液萃取	GC/HRMS
624	挥发性有机物	吹扫-捕集	GC/MS
625	半挥发性有机物	液-液萃取	GC/MS

注：方法改进一直在进行。可在 EPA 网站上查到最新的版本。

4. 方法的扩展

自 EPA600 系列方法建立后，在环境监测分析上有了一个质的飞跃。以此为基础，结合不同环境法规，开发出相应的标准分析方法。

(1) 饮用水中污染物分析方法——EPA500 系列方法 由工业废水分析方法（EPA600 方法）向饮用水水质分析扩展而开发的标准方法，对检出限提出了更高的要求，在样品前处理上也进行了某些改进，经各有关部门验证后形成 EPA500 系列方法（表 1-5）。

(2) EPA8000 系列方法（固体废弃物分析） 由于有害废物的二次污染对环境产生的严重影响，建立了一套标准分析方法进行固废的检测，如美国 EPA 的 SW-846（评价固体废弃物的实验方法）。其中 8240、8250、8260、8270、8280、8290 等为 GC/MS 方法（表 1-6）。

(3) EPA TO 系列分析方法（空气中有害污染物分析） 空气中有机污染物分析监测，是环境监测工作中的难点。这是因为气体流动性大，受气候、工作状态、工厂排放方式等因素影响。加上对采样代表性的要求，使得对大气中有机污

染物的控制开展的较晚，直到 1990 年，美国在“清洁空气法”的修正案中才提出 189 种空气中有害污染物作为优先控制物^[5]。并陆续建立起相应分析方法。使用 GC/MS 的已有 TO-1、TO-2、TO-14/15 和 TO-17 等方法（表 1-7）。

表 1-5 EPA500 系列分析方法

EPA 方法	污染物分类	前 处 理	检 测 器
501	二卤甲烷	吹扫-捕集	GC-ELCD
		液-液萃取	GC-ECD
502	挥发性卤代物	吹扫-捕集	GC-ELCD
503	挥发性芳烃及不饱和烃	吹扫-捕集	GC-PID
504	1,2-二溴乙烷	微萃取	GC-ECD
	1,2-二溴-3-氯丙烷		
505	含氯农药及多氯联苯	微萃取	GC-ECD
506	邻苯二甲酸酯、己二酸酯	液-固提取	GC-FID
507	含氮、磷农药	液-液萃取	GC-NPD
513	二噁英	液-液萃取	GC/HRMS
515	含氯除草剂	液-液萃取	GC-ECD
524	挥发性有机物	吹扫-捕集	GC/MS
525	半挥发性有机物	液-液萃取	GC/MS
531	<i>n</i> -甲基氨基甲酸酯	直接进样	HPLC
	<i>n</i> -甲基氨基甲酸酯		
547	Glgphosate	直接进样	HPLC
548	Endothall	液-固提取	GC-ECD
549	杀虫快、百草枯	液-固提取	HPLC
550	多环芳烃	液-固提取	HPLC
551	氯化消毒副产物	液-液萃取	GC-ECD
552	卤代乙酸	液-液萃取(衍生)	GC-ECD

注：方法最新版本请登录 EPA 网站查询。

表 1-6 EPA8000 系列方法（GC/MS 部分）

EPA 方法	污染物分类	前 处 理	检 测 器
8240	挥发性有机物	吹扫-捕集	GC/MS
8260	挥发性有机物	吹扫-捕集	GC/MS
8250	半挥发性有机物	液-液萃取,固相提取	GC/MS
8270	半挥发性有机物	液-液萃取,固相提取	GC/MS
8280	二噁英	液-液萃取,固相提取	GC/LRMS
8290	二噁英	液-液萃取,固相提取	GC/HRMS

表 1-7 EPA TO 系列方法（GC/MS 部分）

EPA 方法	污染物种类	前 处 理	检 测 器
TO-1	挥发性有机物(80~200℃)	吸附阱/热解析	GC/MS
TO-2	易挥发性有机物(－15~120℃)	吸附阱/热解析	GC/MS
TO-14/15	危险空气污染物	Canister/冷冻热脱附	GC/MS
TO-17	危险空气污染物	吸附阱/冷冻热脱附	GC/MS

二、日本环境调查及标准的制定

1. 环境调查及 GC/MS 的应用

日本环境厅于 1974 年开始进行了“化学物质环境安全性综合调查”，其主要环节是了解重要污染物在环境中的残留水平。为此，日本环境厅组织了遍及日本列岛范围的大规模环境普查，仅 1974~1985 年，调查过的化学污染物就达 600 种，检出有毒污染物 189 种，以后每年以 100 种的速度进行。在环境调查中，GC/MS 作为主要的分析手段，起到了决定性的作用^[6,7]。

在调查的基础上，结合污染物的毒性、降解性、生物体中富集等环境效应，筛选出重点控制污染物加以管理。

2. 环境水质基准^[8,9]

1993 年 3 月 8 日，日本环境厅公布了环境水质基准，大大丰富了原水质标准中有机污染分析监测项目（表 1-8）。

表 1-8 日本环境水质基准（有机物部分）

项 目	标准值/(mg/L)	前处理方法	检 测 方 法
三氯乙烯	0.03	PT	GC(ECD) GC/MS
		HS	GC(ECD) GC/MS
		LLE	GC(ECD)
四氯乙烯	0.01	PT	GC(ECD) GC/MS
		HS	GC(ECD) GC/MS
		LLE	GC(ECD)
四氯化碳	0.002	PT	GC(ECD) GC/MS
		HS	GC(ECD) GC/MS
		LLE	GC(ECD)
二氯甲烷	0.02	PT	GC(FID) GC/MS
		HS	GC/MS
1,2-二氯乙烷	0.004	PT	GC(ECD,FID) GC/MS
		HS	GC/MS
1,1,1-三氯乙烷	1.0	PT	GC(ECD) GC/MS
		HS	GC(ECD) GC/MS
		LLE	GC(ECD)
1,1,2-三氯乙烷	0.006	PT	GC(ECD) GC/MS
		HS	GC(ECD) GC/MS
		LLE	GC(ECD)
1,1-二氯乙烯	0.02	PT	GC(FID) GC/MS
		HS	GC/MS
顺-1,2-二氯乙烯	0.04	PT	GC(FID) GC/MS
		HS	GC/MS
1,3-二氯丙烯	0.002	PT	GC(FID) GC/MS
		HS	GC/MS
秋兰姆(福美双)	0.006	LLE	HPLC
		SPE	HPLC
西玛津	0.003	LLE	GC(FTD) GC/MS
		SPE	GC(FTD) GC/MS

续表

项 目	标准值/(mg/L)	前处理方法	检 测 方 法
杀草丹	0.02	LLE	GC(FTD,ECD) GC/MS
		SPE	GC(FTD,ECD) GC/MS
苯	0.01	PT	GC(FID) GC/MS
		HS	GC/MS
氯仿	0.06	PT	GC(ECD) GC/MS
		HS	GC/MS
反-1,2-二氯乙烯	0.04	PT	GC(ECD) GC/MS
		HS	GC/MS
1,2-二氯丙烷	0.06	PT	GC(ECD) GC/MS
		HS	GC/MS
对二氯苯	0.3	PT	GC(ECD) GC/MS
		HS	GC/MS
异噁唑硫磷	0.008	LLE	GC(FPD,FTD) GC/MS
		SPE	GC(FPD,FTD) GC/MS
地亚农(二嗪农)	0.005	LLE	GC(FPD,FTD) GC/MS
		SPE	GC(FPD,FTD) GC/MS
杀螟松	0.003	LLE	GC(FPD,FTD) GC/MS
		SPE	GC(FPD,FTD) GC/MS
富士一号	0.04	LLE	GC(ECD) GC/MS
		SPE	GC(ECD) GC/MS
喔星铜	0.04	LLE	HPLC
		SPE	HPLC
百菌清	0.04	LLE	GC(ECD) GC/MS
		SPE	GC(ECD) GC/MS
快敌稗(拿草特)	0.008	LLE	GC(ECD) GC/MS
		SPE	GC(ECD) GC/MS
苯硫磷	0.006	LLE	GC(FTD,FPD) GC/MS
		SPE	GC(FTD,FPD) GC/MS
敌敌畏	0.01	LLE	GC(ECD,FTD) GC/MS
		SPE	GC(ECD,FTD) GC/MS
丁苯威	0.02	LLE	GC(FPD,FTD) GC/MS
		SPE	GC(FPD,FTD) GC/MS
异稻瘟净	0.008	LLE	GC(FPD,FTD) GC/MS
		SPE	GC(FPD,FTD) GC/MS
草枯醚	0.005	LLE	GC(ECD) GC/MS
		SPE	GC(ECD) GC/MS
甲苯	0.6	PT	GC(FID) GC/MS
		HS	GC/MS
二甲苯	0.4	PT	GC(FID) GC/MS
		HS	GC/MS
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	0.06	LLE	GC(FID) GC/MS
		SPE	GC(FID) GC/MS

注：PT——吹扫-捕集；HS——顶空；LLE——液-液萃取；SPE——固相提取。

此为试读，需要完整版，请访问：www.cn-tongbook.com