

序号	名称	保留时间 min	目标离子 m/z	参考离子 m/z
20	萘	9.740	128	127、129
21	4-氯苯胺	9.830	127	129、65
22	六氯丁二烯	9.960	225	227、223
23	4-氯-3-甲基苯酚	10.755	107	142、77
24	2-甲基萘	11.080	142	141、115
25	六氯环戊二烯	11.465	237	235、239
26	2,4,6-三氯苯酚	11.795	196	198、132
27	2,4,5-三氯苯酚	11.875	196	198、97
28	2-氯萘	12.370	162	127、164
29	2-硝基苯胺	12.740	138	65、92
30	邻苯二甲酸二甲酯	13.570	163	77、133
31	2,6-二硝基甲苯	13.755	165	63、89
32	萘烯	13.870	152	151、76
33	3-硝基苯胺	14.445	65	92、138
34	萘	14.695	153	154、152
35	2,4-二硝基苯酚	14.970	184	63、154
36	二苯并呋喃	15.525	168	139、169
37	2,4-二硝基甲苯	15.600	165	89、63
38	4-硝基苯酚	15.720	139	65、168
39	邻苯二甲酸二乙酯	17.445	149	177、176
40	芴	17.525	166	165、82
41	4-氯苯基苯基醚	17.775	204	141、77
42	4-硝基苯胺	17.840	65	138、92
43	4,6-二硝基-2-甲基苯酚	18.080	198	105、51
44	偶氮苯	18.740	77	105、182
45	4-溴二苯基醚	18.965	248	250、141
46	六氯苯	20.905	284	286、282
47	五氯苯酚	20.975	266	268、264
48	菲	22.425	178	176、179
49	蒽	23.755	178	176、89
50	喹唑	24.110	167	166、83
51	邻苯二甲酸二正丁酯	25.540	149	150、41
52	芘	29.415	202	101、200
53	荧蒽	32.540	202	200、101
54	邻苯二甲酸丁基苯基酯	34.115	149	91、206
55	苯并[a]蒽	40.910	228	226、240
56	蒎	43.605	228	226、229
57	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	43.890	149	167、57
58	邻苯二甲酸二-正-辛酯	46.105	149	57、150
59	苯并[b]荧蒽	51.010	252	250、126
60	苯并[k]荧蒽	51.405	252	126、250
61	苯并[a]芘	51.635	252	126、250
62	茚并[1,2,3-cd]芘	53.430	276	138、277
63	二苯并[a,h]蒽	60.270	278	276、139
64	苯并[g,h,i]花	61.050	276	138、137

2.2 定量分析

在对目标物定性判断的基础上, 根据定量离子的峰面积, 采用内标法进行定量。当样品中目标化合物的定量离子有干扰时, 可使用辅助离子定量。

2.2.1 标准曲线和检出限

分别量取适量的半挥发性有机物使用液/贮备液、替代物使用液/贮备液、内标贮备液，用正己烷：丙酮（1：1）作溶剂，配制目标化合物浓度分别为 0.5mg/L、1.0mg/L、2.0mg/L、5.0mg/L、10.0mg/L，内标浓度为 2.0mg/L 的标准工作溶液，从低浓度到高浓度依次进样分析，以目标化合物浓度为横坐标，目标化合物和内标化合物定量离子的比值和内标化合物定量离子峰面积的乘积为纵坐标，绘制标准曲线。结果表明，64 中目标化合物在 0.5~10.0 mg/L 范围内具有良好线性，相对响应因子的相对偏差均小于 20%。然后分别于 10g 灰渣样品中配制七个浓度为 0.2mg/kg 的样品，替代物加入量为 0.2mg/kg，通过加压溶剂萃取萃取前处理后进行测定，计算 7 次平行测定的标准偏差 S，方法检出限 MDL=3.14×S，测定下限=4×MDL。得到结果见表 2 所示。

表 2 线性回归方程/线性相关系数/检出限/测定下限

序号	名称	线性回归方程	线性相关系数 R ²	检出限 mg/kg	测定下限 mg/kg
1	N-亚硝基二甲胺	y = 67053x + 63610	0.9982	0.02	0.08
2	苯酚	y = 252506x - 78320	0.9992	0.03	0.12
3	双(2-氯乙基)醚	y = 213715x - 51514	0.9992	0.03	0.12
4	2-氯苯酚	y = 191845x - 70127	0.9984	0.04	0.16
5	1,3-二氯苯	y = 201622x - 11807	0.9999	0.03	0.12
6	1,4-二氯苯	y = 208693x - 11475	0.9998	0.03	0.12
7	1,2-二氯苯	y = 198030x - 17980	0.9997	0.04	0.16
8	二(2-氯异丙基)醚	y = 322851x - 32014	0.9997	0.04	0.16
9	2-甲基苯酚	y = 171571x - 59096	0.9977	0.04	0.16
10	N-亚硝基二正亚胺	y = 133814x - 31201	0.9973	0.04	0.16
11	4-甲基苯酚	y = 158967x - 38918	0.9978	0.06	0.24
12	六氯乙烷	y = 57737x - 17138	0.9982	0.04	0.16
13	硝基苯	y = 157602x - 46941	0.9987	0.04	0.16
14	异氟尔酮	y = 362751x - 78903	0.9999	0.04	0.16
15	2-硝基苯酚	y = 362751x - 78903	0.9989	0.08	0.32
16	2,4-二甲基苯酚	y = 161411x - 41944	0.9993	0.04	0.16
17	二(2-氯乙氧基)甲烷	y = 93907x + 9319.2	0.9972	0.04	0.16
18	2,4-二氯苯酚	y = 71142x - 24567	0.9963	0.06	0.24
19	1,2,4-三氯苯	y = 125938x - 11716	0.9998	0.04	0.16
20	萘	y = 577328x - 47130	0.9998	0.04	0.16
21	4-氯苯胺	y = 111400x - 38640	0.9997	0.04	0.16
22	六氯丁二烯	y = 69665x - 1539.1	0.9999	0.05	0.20
23	4-氯-3-甲基苯酚	y = 118628x - 48471	0.9977	0.05	0.20
24	2-甲基萘	y = 366175x - 421.46	0.9997	0.04	0.16
25	六氯环戊二烯	y = 716.2x + 397.07	0.9960	0.08	0.32
26	2,4,6-三氯苯酚	y = 43519x - 21929	0.9960	0.05	0.20
27	2,4,5-三氯苯酚	y = 30141x - 11824	0.9987	0.06	0.24
28	2-氯萘	y = 252399x - 42103	0.9995	0.04	0.16
29	2-硝基苯胺	y = 62994x - 26923	0.9985	0.07	0.28
30	邻苯二甲酸二甲酯	y = 284814x - 62838	0.9994	0.04	0.16
31	2,6-二硝基甲苯	y = 48168x - 21639	0.9960	0.07	0.28
32	萘烯	y = 435053x - 87966	0.9992	0.04	0.16
33	3-硝基苯胺	y = 44051x - 17388	0.9975	0.08	0.32
34	萘	y = 281838x - 28774	0.9998	0.04	0.16
35	2,4-二硝基苯酚	y = 2880.7x - 867.12	0.9982	0.05	0.20
36	二苯并呋喃	y = 312388x - 70952	0.9986	0.04	0.16
37	2,4-二硝基甲苯	y = 45866x - 35303	0.9977	0.09	0.36
38	4-硝基苯酚	y = 137541x - 34199	0.9993	0.04	0.16
39	邻苯二甲酸二乙酯	y = 311384x - 47007	0.9999	0.05	0.20

序号	名称	线性回归方程	线性相关系数 R ²	检出限 mg/kg	测定下限 mg/kg
40	芴	y = 236969x - 45147	0.9991	0.04	0.16
41	4-氯苯基苯基醚	y = 122129x - 13974	0.9997	0.04	0.16
42	4-硝基苯胺	y = 8890.6x - 4445.9	0.9977	0.06	0.24
43	4,6-二硝基-2-甲基苯酚	y = 1568.3x - 373.05	0.9996	0.08	0.32
44	偶氮苯	y = 247316x - 89950	0.9973	0.05	0.20
45	4-溴二苯基醚	y = 71166x - 27404	0.9984	0.06	0.24
46	六氯苯	y = 110528x - 13815	0.9997	0.03	0.12
47	五氯苯酚	y = 8156.1x - 3812.5	0.9974	0.10	0.40
48	菲	y = 298998x - 126362	0.9979	0.04	0.16
49	蒽	y = 260529x - 90455	0.9983	0.04	0.16
50	喹唑	y = 178902x - 100404	0.9978	0.04	0.16
51	邻苯二甲酸二正丁酯	y = 521899x - 118923	0.9992	0.06	0.24
52	芘	y = 273521x - 148567	0.9967	0.04	0.16
53	荧蒽	y = 273803x - 132113	0.9985	0.04	0.16
54	邻苯二甲酸丁基苄基酯	y = 150167x - 91091	0.9971	0.05	0.20
55	苯并[a]蒽	y = 35936x - 20035	0.9972	0.05	0.20
56	蒾	y = 117316x - 82012	0.9973	0.04	0.16
57	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	y = 235232x - 144635	0.9965	0.09	0.36
58	邻苯二甲酸二-正-辛酯	y = 206233x - 104866	0.9976	0.06	0.24
59	苯并[b]荧蒽	y = 24289x - 11298	0.9976	0.05	0.20
60	苯并[k]荧蒽	y = 43990x - 20616	0.9980	0.11	0.44
61	苯并[a]芘	y = 26222x - 12043	0.9987	0.06	0.24
62	茚并[1,2,3-cd]芘	y = 21250x - 10238	0.9979	0.06	0.24
63	二苯并[a,h]蒽	y = 12044x - 2490.6	0.9987	0.07	0.28
64	苯并[g,h,i]芘	y = 22745x - 11923	0.9974	0.05	0.20

2.2.2 精密度和准确度验证

于10.0g灰渣样品中分别配制浓度为0.2mg/kg和1.0mg/kg的六个平行样品,替代物加入量为0.2mg/kg和1.0mg/kg,通过加压溶剂萃取前处理后进行测定,用内标法定量,计算6次平行测定的平均值及相对标准偏差,用以评价本方法的精密度和准确度。各目标物质方法精密度和回收率见表3所示。

表3 灰渣样品精密度和准确度结果

序号	名称	测定值(mg/kg)						平均值(mg/kg)	SD(%)	RSD(%)	回收率(%)
		1	2	3	4	5	6				
1	N-亚硝基二甲胺	0.125	0.131	0.128	0.118	0.155	0.158	0.136	0.017	12.5	68
		0.494	0.434	0.513	0.430	0.479	0.422	0.462	0.038	8.2	46
2	苯酚	0.149	0.156	0.157	0.150	0.158	0.158	0.155	0.004	2.6	78
		0.773	0.608	0.741	0.628	0.743	0.614	0.685	0.075	10.9	69
3	二(2-氯乙基)醚	0.154	0.179	0.157	0.173	0.155	0.175	0.166	0.011	6.6	83
		0.659	0.585	0.658	0.594	0.651	0.571	0.620	0.041	6.6	62
4	2-氯苯酚	0.190	0.180	0.197	0.167	0.195	0.173	0.184	0.012	6.5	92
		0.776	0.691	0.761	0.707	0.771	0.704	0.735	0.038	5.2	74
5	1,3-二氯苯	0.139	0.147	0.140	0.143	0.138	0.141	0.141	0.003	2.1	71
		0.609	0.510	0.597	0.514	0.597	0.503	0.555	0.051	9.2	56
6	1,4-二氯苯	0.141	0.145	0.142	0.143	0.142	0.144	0.143	0.001	0.7	72
		0.594	0.505	0.592	0.519	0.593	0.501	0.551	0.047	8.5	55
7	1,2-二氯苯	0.147	0.153	0.151	0.148	0.146	0.150	0.149	0.003	2.0	75
		0.622	0.525	0.615	0.537	0.605	0.527	0.572	0.047	8.2	57
8	二(2-氯异丙基)醚	0.167	0.173	0.166	0.171	0.169	0.172	0.170	0.003	1.8	85
		0.671	0.598	0.669	0.602	0.663	0.596	0.633	0.038	6.0	63
9	2-甲基苯酚	0.124	0.116	0.121	0.121	0.124	0.121	0.121	0.003	2.5	61
		0.763	0.682	0.753	0.694	0.758	0.703	0.726	0.036	5.0	73