

GCMS 法检测水质中 64 种半挥发性有机物

GCMS-400

摘要：本研究采用岛津 GCMS-QP2020 NX 测试了水质中 64 种半挥发性有机物的含量，在 1.0~20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度范围内标准曲线线性良好，线性相关系数均在 0.998 以上。取浓度为 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 混合标准溶液连续 6 针测试，各组分峰面积比的 RSD% 范围在 0.58~6.73% 之间，表明方法的精密度优良。加标浓度为 5.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时，各组分的回收率在 27.2-125.4% 之间，最新发布《水质 半挥发性有机物的测定 气相色谱 - 质谱法（征求意见稿）》中对不同化合物的回收率范围要求在 5.5~125% 之间，本法测试回收率符合征求意见稿的回收率要求。本方法操作简单，定量数据准确可靠，可应用于水中多组分半挥发性有机物的检测。

关键词：气相色谱质谱联用仪 水质 半挥发性有机物

一般将沸点从 240 $^{\circ}\text{C}$ ~260 $^{\circ}\text{C}$ 到 380 $^{\circ}\text{C}$ ~ 400 $^{\circ}\text{C}$ 的有机化合物称为半挥发性有机化合物（Semivolatile Organic Compounds, SVOCs），半挥发性有机化合物种类较多。包括多环芳烃、氯苯类、硝基苯类、硝基甲苯类、邻苯二甲酸酯类、亚硝基胺类、苯胺类、氯代苯胺类、氯代烃类、氯代醚类、联苯胺类、氯代联苯胺类、氯代酚类和硝基酚类等。通常有机氯农药、有机磷农药、其它除草剂等有机物都可归入这类有机物范围内。

由于半挥发性有机物分子量大、沸点高，因此在环境中较挥发性有机物更难降解、存在的时间更长。

饮用水、污水、地表水中的有害半挥发性有机物，如酚类、苯胺类、多环芳烃、酞酸酯类等对环境破坏很大。如果长期接触 SVOCs 类物质，会造成人体慢性中毒，引发癌症，还会直接影响到生殖和神经系统，严重危害人体健康。所以水中的半挥发性有机物的分析是环境分析中的一项重要内容。

本文参考最新发布《水质 半挥发性有机物的测定 气相色谱 - 质谱法（征求意见稿）》，采用岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪，建立分析水质 64 种半挥发性有机物的测定方法，该方法操作简单、灵敏度高，满足标准的要求。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津气相色谱质谱联用仪 GCMS-QP2020 NX

1.2 分析条件

色谱柱：Rtx-5ms (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm)

柱温程序：45 $^{\circ}\text{C}$ (2 min) _20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _265 $^{\circ}\text{C}$ _6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _285 $^{\circ}\text{C}$ _10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _320 $^{\circ}\text{C}$ (4 min)

进样口温度：300 $^{\circ}\text{C}$

离子化方式：EI

载气控制方式：恒压

离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$

压力：100 kPa

接口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

进样方式：不分流进样

检测器电压：调谐电压

进样量：1 μL

采集模式：SCAN (35-500 m/z)

■ 样品前处理

利用液液萃取进行水中 SVOCs 类物质的提取，具体步骤见以下流程图。

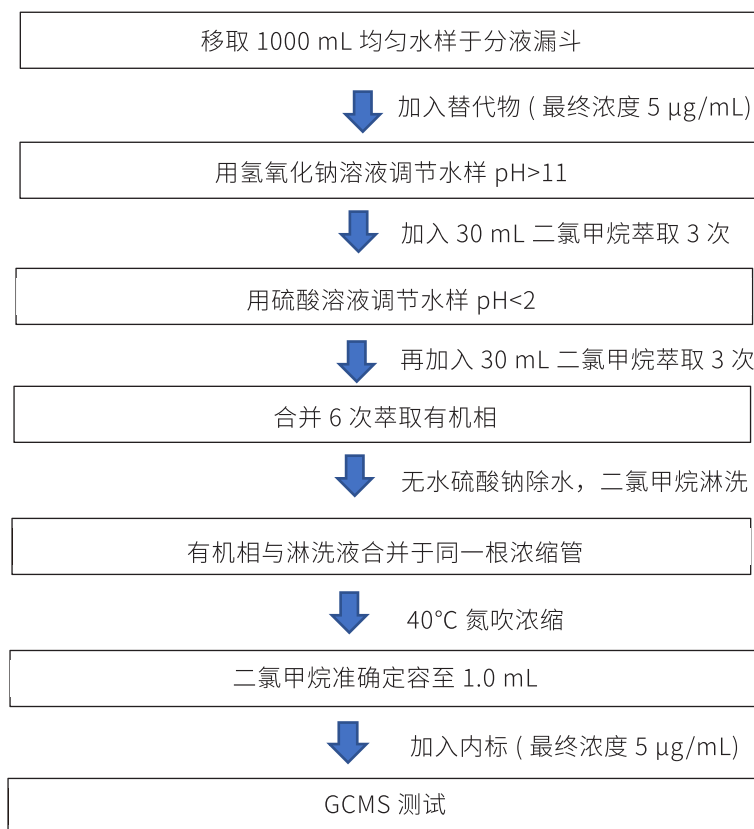


图 1 样品前处理过程图

■ 结果与讨论

3.1 仪器性能检查

按标准要求, 在分析 SVOCs 样品前, 需要检测 GCMS 仪器性能。使用 GCMS 测试所得十氟三苯基膦 (DFTPP、10 µg/mL) 的关键离子丰度结果见图 1, 关键离子 51、68、70、127、197、198、199、275、365、441、442 和 443 的相对丰度均符合标准要求。

质谱检查

- 计数 1

数据	数据文件路径
数据1	D:\数据\2021\20210520-水中SVOCs新标准应用报告数据\raw-data\dftpp.qgd
- DFTPP

m/z	质谱检查评定标准	相对丰度	状态
51	30 - 60 percent of mass 198	31.210983	通过
68	Less than 2 percent of mass 69	1.586501	通过
70	Less than 2 percent of mass 69	0.598387	通过
127	40 - 60 percent of mass 198	45.729666	通过
197	Less than 1 percent of mass 198	0.558955	通过
198	Base peak, 100 percent relative abundance	100.000000	通过
199	5 - 9 percent of mass 198	6.780258	通过
275	10 - 30 percent of mass 198	21.324527	通过
365	Greater than 1 percent of mass 198	1.877742	通过
441	Present but less than mass 443	77.775878	通过
442	Greater than 40 percent of mass 198	77.909985	通过
443	17 - 23 percent of mass 442	19.098070	通过

图 2 DFTPP 离子相对丰度

3.2 标准溶液色谱图

64 种半挥发性有机物、6 种内标和 6 种替代物的混合标准品色谱图如图 3 所示，各物质组分信息详见表 1。

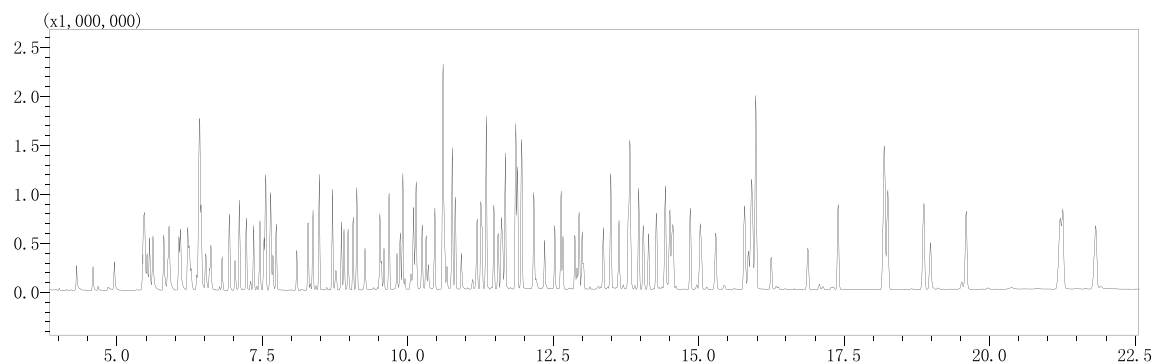
图 3 挥发性有机物色谱图 (20 $\mu\text{g}/\text{mL}$)

表 1 各化合物和内标信息

No.	化合物名称	保留时间 (min)	CAS 号	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)	内标组
1	2- 氟苯酚 (替代物)	4.315	367-12-4	112	64、92	1
2	N- 亚硝基二甲胺	4.590	62-75-9	102	44、42	1
3	苯酚 -d6 (替代物)	5.475	13127-88-3	99	42、71	1
4	苯酚	5.485	108-95-2	94	65、66	1
5	双 (2- 氯乙基) 醚	5.565	111-44-4	93	63、95	1
6	2- 氯苯酚	5.625	95-57-8	128	64、130	1
7	1,3- 二氯苯	5.805	541-73-1	146	148、111	1
8	1,4- 二氯苯 -d4 (内标 1)	5.870	3855-82-1	150	152、150	1
9	1,4- 二氯苯	5.895	106-46-7	146	148、111	1
10	1,2- 二氯苯	6.090	95-50-1	146	148、111	1
11	2- 甲基苯酚	6.235	95-48-7	108	107、45	1
12	双 (2- 氯异丙基) 醚	6.245	108-60-1	121	45、77	1
13	4- 甲基苯酚	6.420	106-44-5	107	108、77	1
14	N- 亚硝基二正丙胺	6.426	621-64-7	130	70、43	1
15	六氯乙烷	6.525	67-72-1	117	119、201	1
16	硝基苯 -d5 (替代物)	6.591	4165-60-0	82	128、54	2
17	硝基苯	6.620	98-95-3	77	123、51	2
18	异氟尔酮	6.940	78-59-1	82	138、54	2
19	2- 硝基苯酚	7.030	88-75-5	139	65、39	2
20	2,4- 二甲基苯酚	7.110	105-67-9	122	107、121	2
21	双 - (2- 氯乙氧基) 甲烷	7.225	111-91-1	93	63、95	2
22	2,4- 二氯苯酚	7.355	120-83-2	162	164、63	2
23	1,2,4- 三氯苯	7.455	120-82-1	180	182、184	2
24	萘 -d8 (内标 2)	7.525	1146-65-2	136	68、108	2
25	萘	7.555	91-20-3	128	127、129	2
26	4- 氯苯胺	7.645	106-47-8	127	162、164	2
27	六氯丁二烯	7.735	87-68-3	225	227、223	2
28	4- 氯 -3- 甲基苯酚	8.285	59-50-7	107	142、77	2
29	2- 甲基萘	8.475	91-57-6	142	141、115	2

30	六氯环戊二烯	8.700	77-47-4	237	274、270	3
31	2,4,6- 三氯苯酚	8.855	88-06-2	196	198、97	3
32	2,4,5- 三氯苯酚	8.900	95-95-4	196	198、97	3
33	2- 氟联苯 (替代物)	8.970	321-60-8	172	171、170	3
34	蒗烯	9.675	208-96-8	152	151、76	3
35	邻苯二甲酸二甲酯	9.525	131-11-3	163	77、164	3
36	2- 氯萘	9.120	91-58-7	162	127、164	3
37	蒗 -d10 (内标 3)	9.865	15067-26-2	164	162、160	3
38	2- 硝基苯胺	9.265	88-74-4	138	65、92	3
39	2,4- 二硝基苯酚	9.550	51-28-5	165	76、122	3
40	蒗	9.910	83-32-9	153	154、152	3
41	3- 硝基苯胺	9.815	99-09-2	92	65、138	3
42	4- 硝基苯酚	10.054	100-02-7	139	109、65	3
43	2,6- 二硝基苯	10.125	606-20-2	165	89	3
44	二苯并呋喃	10.140	132-64-9	168	139、169	3
45	邻苯二甲酸二乙酯	10.465	84-66-2	149	177、222	3
46	芴	10.600	86-73-7	166	165、204	3
47	2,4- 二硝基甲苯	10.602	121-14-2	165	89、90	3
48	4- 氯联苯醚	10.605	7005-72-3	204	141、206	3
49	4- 硝基苯胺	10.643	100-01-6	138	108、92	3
50	4- 氨基联苯	10.675	92-67-1	169	168、167	4
51	偶氮苯	10.815	103-33-3	77	182、105	4
52	2,4,6- 三溴苯酚 (替代物)	10.920	118-79-6	330	332、328	4
53	4- 溴联苯醚	11.255	101-55-3	248	250、141	4
54	六氯苯	11.350	118-74-1	284	286、282	4
55	五氯苯酚	11.610	87-86-5	169	266、268	4
56	菲 -d10 (内标 4)	11.855	1517-22-2	188	94、160	4
57	菲	11.885	85-01-8	178	176、179	4
58	蒽	11.955	120-12-7	178	176、89	4
59	咪唑	12.170	86-74-8	167	166、83	4
60	邻苯二甲酸二正丁酯	12.635	84-74-2	149	150、223	5
61	荧蒽	13.490	206-44-0	202	101	5
62	芘	13.815	129-00-0	202	200、203	5
63	对三联苯 -d14 (替代物)	14.045	1718-51-0	244	245、122	5
64	邻苯二甲酸丁苄酯	14.860	85-68-7	149	91、206	5
65	苯并 [a] 蒽	15.905	56-55-3	228	149、226	5
66	蒎 -d12 (内标 5)	15.935	1719-03-5	240	120、236	5
67	蒎	15.985	218-01-9	228	149、226	6
68	邻苯二甲酸二 (2- 乙基己基) 酯	15.980	117-81-7	149	167、279	6
69	邻苯二甲酸二正辛酯	17.400	117-84-0	149	279、57	6
70	苯并 [b] 荧蒽	18.180	205-99-2	252	250、253	6
71	苯并 [k] 荧蒽	18.274	207-08-9	252	253、125	6
72	苯并 [a] 芘	18.880	50-32-8	252	250、253	6
73	芘 -d12 (内标 6)	18.985	1520-96-3	264	260、265	6
74	茚并 [1,2,3-cd] 芘	21.207	193-39-5	276	138	6
75	二苯并 [a,h] 蒽	21.275	53-70-3	278	276、279	6
76	苯并 [g,h,i] 芘	21.845	191-24-2	276	277、274	6

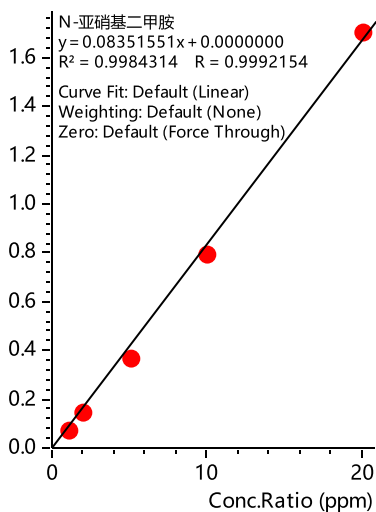
3.3 标准曲线

配置目标物浓度为 1.0、2.0、5.0、10 和 20 $\mu\text{g/mL}$ 的 SVOCs 标准系列，内标浓度为 5.0 $\mu\text{g/mL}$ ，以浓度为横坐标，峰面积比为纵坐标建立标准曲线，部分化合物标准曲线及质量色谱图如图 4 所示。表 2 给出了各 SVOCs 组分的标准曲线的线性相关系数。

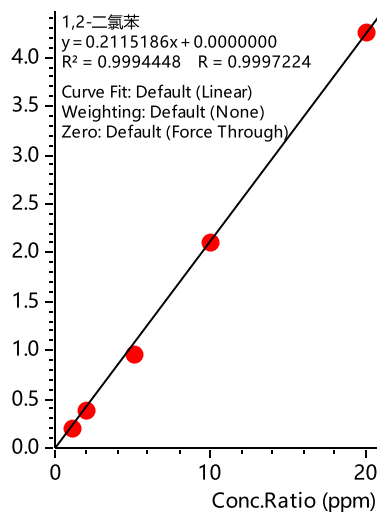
表 2 各化合物标准曲线信息

No.	化合物名称	相关系数	No.	化合物名称	相关系数
1	2- 氟苯酚 (替代物)	/	39	2,4- 二硝基苯酚	0.999
2	N- 亚硝基二甲胺	0.999	40	蒽	0.999
3	苯酚 -d6 (替代物)	/	41	3- 硝基苯胺	0.998
4	苯酚	0.999	42	4- 硝基苯酚	0.998
5	双 (2- 氯乙基) 醚	0.999	43	2,6- 二硝基苯	0.999
6	2- 氯苯酚	0.999	44	二苯并呋喃	0.999
7	1,3- 二氯苯	0.999	45	邻苯二甲酸二乙酯	0.999
8	1,4- 二氯苯 -d4 (内标 1)	/	46	芴	0.998
9	1,4- 二氯苯	0.999	47	2,4- 二硝基甲苯	0.998
10	1,2- 二氯苯	0.999	48	4- 氯联苯醚	0.999
11	2- 甲基苯酚	0.999	49	4- 硝基苯胺	0.998
12	双 (2- 氯异丙基) 醚	0.999	50	4- 氨基联苯	0.999
13	4- 甲基苯酚	0.999	51	偶氮苯	0.999
14	N- 亚硝基二正丙胺	0.999	52	2,4,6- 三溴苯酚 (替代物)	/
15	六氯乙烷	0.999	53	4- 溴联苯醚	0.999
16	硝基苯 -d5 (替代物)	/	54	六氯苯	0.999
17	硝基苯	0.999	55	五氯苯酚	0.999
18	异氟尔酮	0.999	56	菲 -d10 (内标 4)	/
19	2- 硝基苯酚	0.998	57	菲	0.999
20	2,4- 二甲基苯酚	0.999	58	蒽	0.999
21	双 - (2- 氯乙氧基) 甲烷	0.999	59	咪唑	0.999
22	2,4- 二氯苯酚	0.999	60	邻苯二甲酸二正丁酯	0.999
23	1,2,4- 三氯苯	0.999	61	荧蒽	0.999
24	萘 -d8 (内标 2)	/	62	芘	0.999
25	萘	0.999	63	对三联苯 -d14 (替代物)	/
26	4- 氯苯胺	0.999	64	邻苯二甲酸丁苄酯	0.999
27	六氯丁二烯	0.999	65	苯并 [a] 蒽	0.999
28	4- 氯 -3- 甲基苯酚	0.999	66	蒎 -d12 (内标 5)	/
29	2- 甲基萘	0.999	67	蒎	0.999
30	六氯环戊二烯	0.998	68	邻苯二甲酸二 (2- 乙基己基) 酯	0.999
31	2,4,6- 三氯苯酚	0.999	69	邻苯二甲酸二正辛酯	0.999
32	2,4,5- 三氯苯酚	0.999	70	苯并 [b] 荧蒽	0.999
33	2- 氟联苯 (替代物)	/	71	苯并 [k] 荧蒽	0.999
34	蒽烯	0.999	72	苯并 [a] 芘	0.999
35	邻苯二甲酸二甲酯	0.999	73	芘 -d12 (内标 6)	/
36	2- 氯萘	0.999	74	茚并 [1,2,3-cd] 芘	0.999
37	蒽 -d10 (内标 3)	/	75	二苯并 [a,h] 蒽	0.999
38	2- 硝基苯胺	0.998	76	苯并 [g,h,i] 芘	0.999

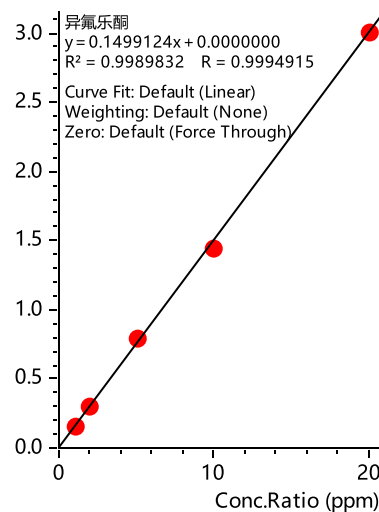
Area Ratio



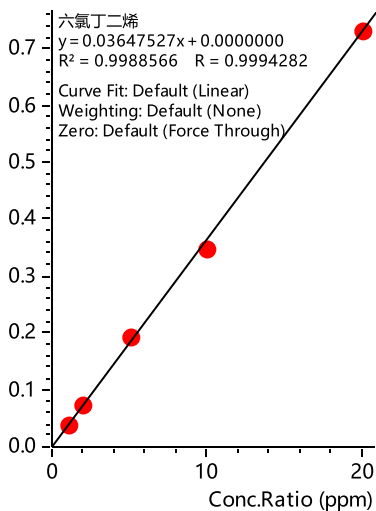
Area Ratio



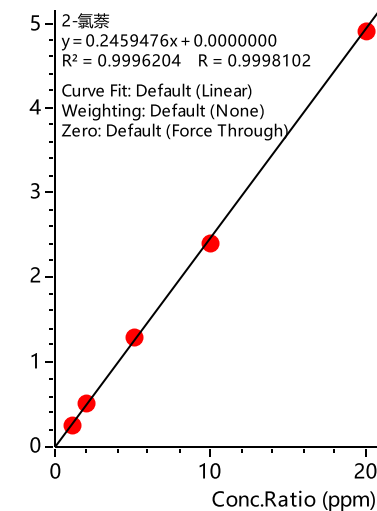
Area Ratio



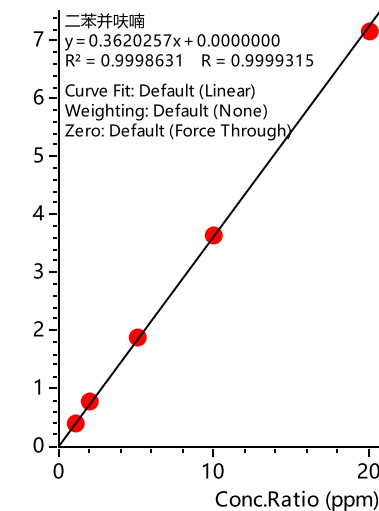
Area Ratio



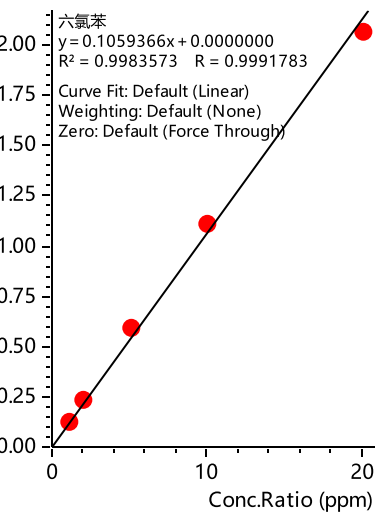
Area Ratio



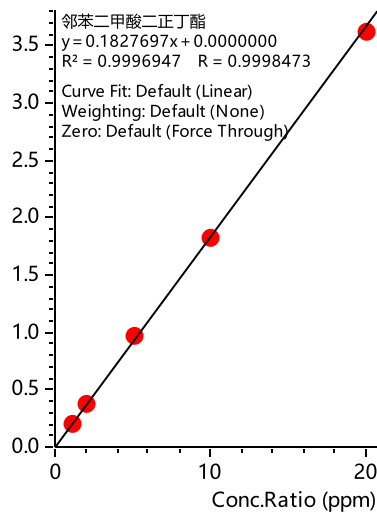
Area Ratio



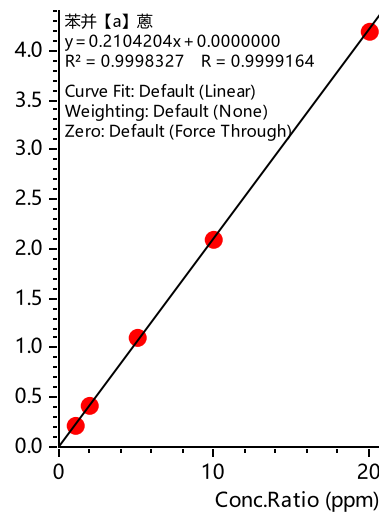
Area Ratio



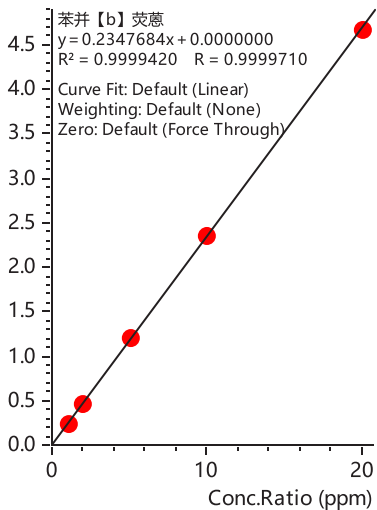
Area Ratio



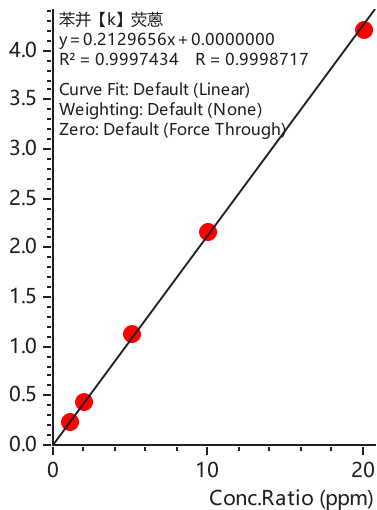
Area Ratio



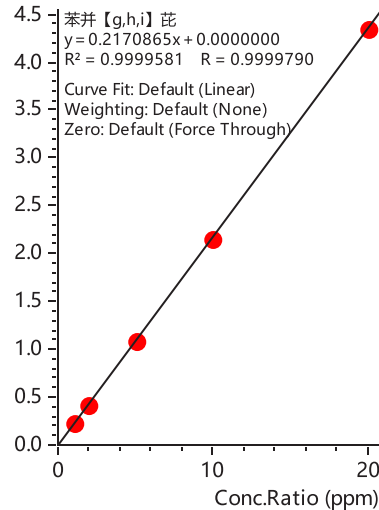
Area Ratio



Area Ratio

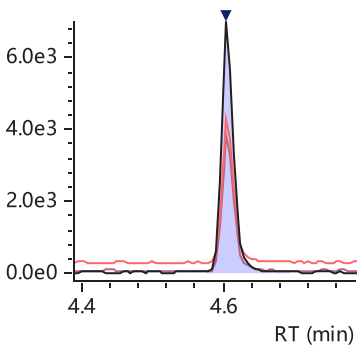


Area Ratio



Q 102.00 (+)

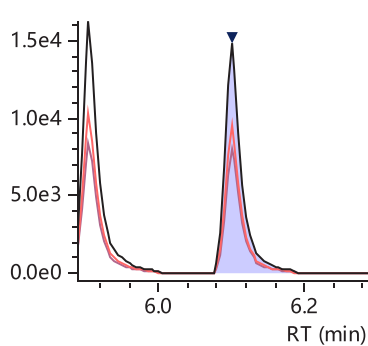
7.02e3



N-亚硝基二甲胺

Q 146.00 (+)

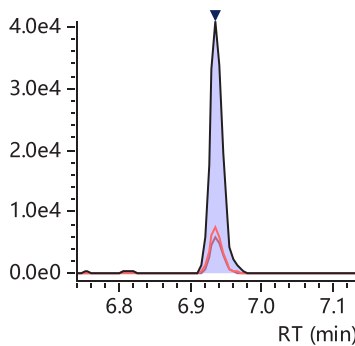
1.63e4



1,2-二氯苯

Q 82.00 (+)

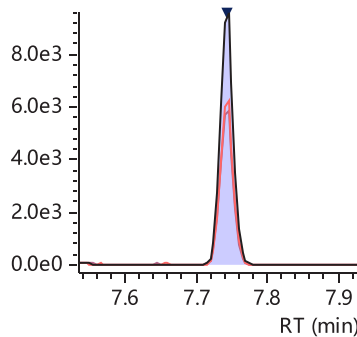
4.10e4



异氟尔酮

Q 225.00 (+)

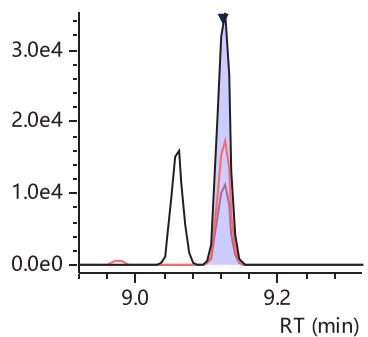
9.58e3



六氯丁二烯

Q 162.00 (+)

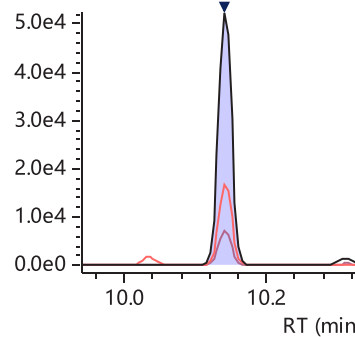
3.52e4



2-氯萘

Q 168.00 (+)

5.22e4



二苯并呋喃

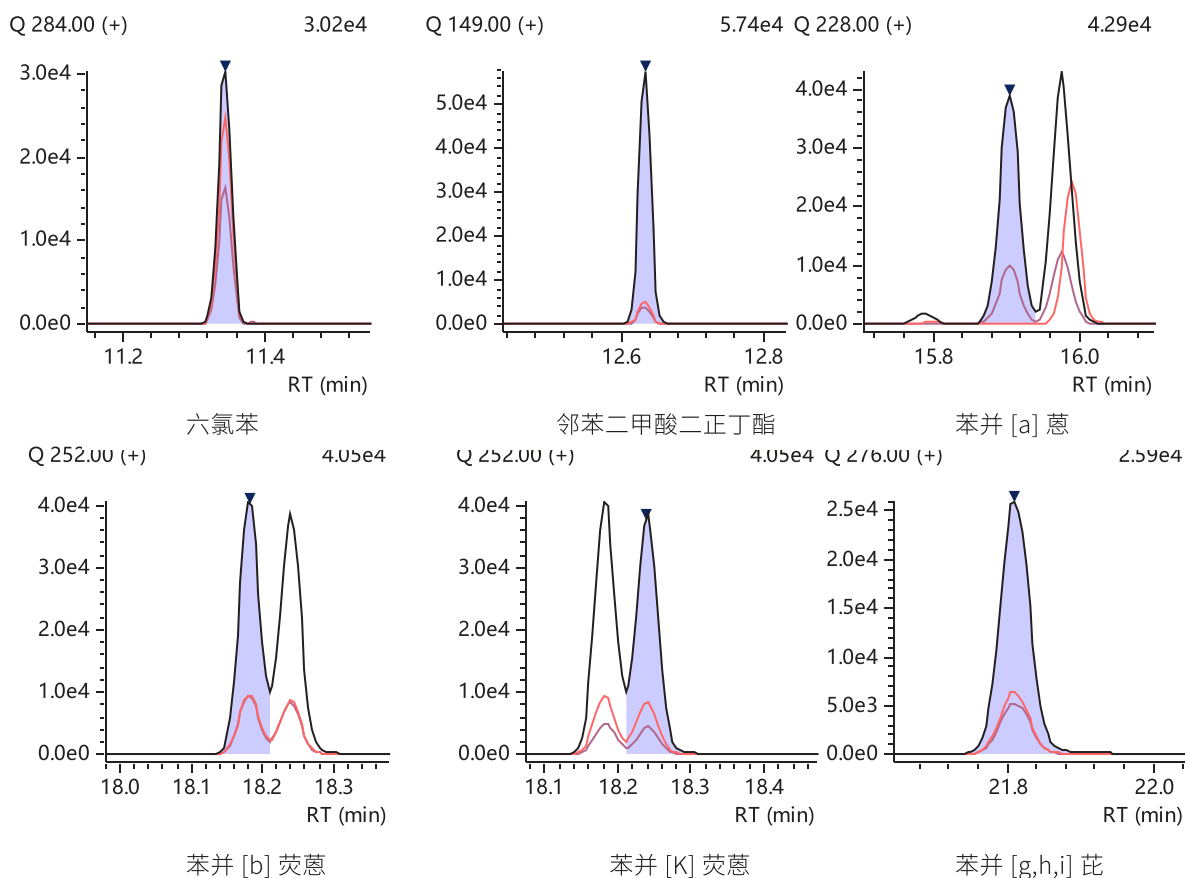


图 4 部分组分标准曲线及质量色谱图 (1.0 µg/mL)

3.4 重复性和检出限

取浓度为 1.0 µg/mL 混合标准溶液重复进样 6 次, 各组分峰面积比重复性数据见表 3 所示。以 3 倍信噪比计算方式得到的检出限结果同样展示在表 3 中。

表 3 重复性和检出限结果 (n=6)

No.	化合物名称	RSD (%)	检出限 (µg/mL)	No.	化合物名称	RSD (%)	检出限 (µg/mL)
1	2- 氟苯酚 (替代物)	/	/	39	2,4- 二硝基苯酚	6.31	0.060
2	N- 亚硝基二甲胺	2.48	0.023	40	蒽	0.96	0.005
3	苯酚 -d6 (替代物)	/	/	41	3- 硝基苯胺	6.56	0.049
4	苯酚	2.01	0.006	42	4- 硝基苯酚	0.79	0.130
5	双 (2- 氯乙基) 醚	0.86	0.008	43	2,6- 二硝基苯	6.73	0.065
6	2- 氯苯酚	2.66	0.010	44	二苯并呋喃	0.89	0.004
7	1,3- 二氯苯	1.36	0.009	45	邻苯二甲酸二乙酯	2.41	0.005
8	1,4- 二氯苯 -d4 (内标 1)	/	0.003	46	芴	0.93	0.005
9	1,4- 二氯苯	1.17	0.009	47	2,4- 二硝基甲苯	0.98	0.006
10	1,2- 二氯苯	0.91	0.010	48	4- 氯联苯醚	1.10	0.007
11	2- 甲基苯酚	1.54	0.008	49	4- 硝基苯胺	4.54	0.099
12	双 (2- 氯异丙基) 醚	1.03	0.037	50	4- 氨基联苯	0.65	0.005
13	4- 甲基苯酚	2.61	0.005	51	偶氮苯	0.83	0.005
14	N- 亚硝基二正丙胺	3.67	0.065	52	2,4,6- 三溴苯酚 (替代物)	/	/
15	六氯乙烷	2.06	0.037	53	4- 溴联苯醚	1.35	0.011

16	硝基苯 -d5 (替代物)	/	/	54	六氯苯	0.70	0.007
17	硝基苯	6.39	0.019	55	五氯苯酚	5.75	0.021
18	异氟尔酮	1.22	0.004	56	菲 -d10 (内标 4)	/	/
19	2- 硝基苯酚	5.38	0.048	57	菲	1.90	0.003
20	2,4- 二甲基苯酚	3.49	0.009	58	蒽	0.67	0.003
21	双 - (2- 氯乙氧基) 甲烷	1.20	0.006	59	呋唑	1.19	0.004
22	2,4- 二氯苯酚	5.47	0.011	60	邻苯二甲酸二正丁酯	1.69	0.003
23	1,2,4- 三氯苯	1.34	0.011	61	荧蒽	1.97	0.002
24	萘 -d8 (内标 2)	/	/	62	芘	1.30	0.002
25	萘	1.38	0.003	63	对三联苯 -d14 (替代物)	/	/
26	4- 氯苯胺	5.76	0.015	64	邻苯二甲酸丁苄酯	1.29	0.010
27	六氯丁二烯	2.00	0.017	65	苯并 [a] 蒽	1.24	0.004
28	4- 氯 -3- 甲基苯酚	5.75	0.011	66	蒾 -d12 (内标 5)	/	/
29	2- 甲基萘	1.32	0.004	67	蒾	0.58	0.004
30	六氯环戊二烯	6.48	0.052	68	邻苯二甲酸二 (2- 乙基己基) 酯	1.31	0.007
31	2,4,6- 三氯苯酚	5.22	0.017	69	邻苯二甲酸二正辛酯	0.89	0.005
32	2,4,5- 三氯苯酚	5.65	0.021	70	苯并 [b] 荧蒽	0.45	0.005
33	2- 氟联苯 (替代物)	/	/	71	苯并 [k] 荧蒽	1.34	0.005
34	蒗烯	0.84	0.004	72	苯并 [a] 芘	1.10	0.005
35	邻苯二甲酸二甲酯	2.63	0.005	73	芘 -d12 (内标 6)	/	/
36	2- 氯萘	0.76	0.004	74	茚并 [1,2,3-cd] 芘	1.24	0.006
37	蒗 -d10 (内标 3)	/	/	75	二苯并 [a,h] 蒽	1.59	0.004
38	2- 硝基苯胺	5.62	0.055	76	苯并 [g,h,i] 芘	1.58	0.006

3.5 回收率实验

在空白样品中添加 SVOCs 混标, 添加浓度为 5.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 各 SVOCs 组分加标回收率见表 4。同时列出意见征求稿中允许的加标回收范围做参考。

表 4 样品加标回收率结果

No.	化合物名称	加标测试浓度 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	回收率 (%)	允许回收率范围 (%)
1	2- 氟苯酚 (替代物)	/	/	/
2	N- 亚硝基二甲胺	2.33	46.6	23.8 ~ 63.0
3	苯酚 -d6 (替代物)	/	/	/
4	苯酚	2.29	45.8	21.9 ~ 113
5	双 (2- 氯乙基) 醚	2.38	47.6	34.5 ~ 99.6
6	2- 氯苯酚	2.12	42.4	36.8 ~ 106
7	1,3- 二氯苯	2.36	47.2	32.6 ~ 67.7
8	1,4- 二氯苯 -d4 (内标 1)	/	/	/
9	1,4- 二氯苯	2.40	47.9	31.8 ~ 75.2
10	1,2- 二氯苯	2.44	48.7	32.4 ~ 99.2
11	2- 甲基苯酚	2.51	50.2	26.5 ~ 103
12	双 (2- 氯异丙基) 醚	2.22	44.4	28.9 ~ 106
13	4- 甲基苯酚	2.52	50.4	25.4 ~ 110
14	N- 亚硝基二正丙胺	2.54	50.8	34.2 ~ 113
15	六氯乙烷	2.10	42.0	30.0 ~ 84.5
16	硝基苯 -d5 (替代物)	/	/	/

17	硝基苯	2.63	52.6	30.8 ~ 99.5
18	异氟尔酮	2.66	53.1	37.5 ~ 114
19	2-硝基苯酚	2.51	50.2	41.3 ~ 91.8
20	2,4-二甲基苯酚	2.94	58.9	5.5 ~ 106
21	双-(2-氯乙氧基)甲烷	2.78	55.6	41.2 ~ 90.1
22	2,4-二氯苯酚	2.75	55.0	46.3 ~ 109
23	1,2,4-三氯苯	2.77	55.5	36.3 ~ 87.0
24	萘-d8 (内标 2)	/	/	/
25	萘	2.97	59.4	46.2 ~ 92.8
26	4-氯苯胺	2.50	50.0	32.1 ~ 104
27	六氯丁二烯	2.82	56.5	26.8 ~ 78.3
28	4-氯-3-甲基苯酚	2.67	53.4	56.9 ~ 110
29	2-甲基萘	3.36	67.3	50.0 ~ 105
30	六氯环戊二烯	1.36	27.2	14.0 ~ 82.5
31	2,4,6-三氯苯酚	2.84	56.8	62.4 ~ 108
32	2,4,5-三氯苯酚	3.61	72.1	66.3 ~ 111
33	2-氟联苯 (替代物)	/	/	/
34	萘烯	3.52	70.3	56.9 ~ 99.1
35	邻苯二甲酸二甲酯	3.65	73.0	66.9 ~ 89.9
36	2-氯萘	3.20	63.9	55.0 ~ 96.5
37	萘-d10 (内标 3)	/	/	/
38	2-硝基苯胺	3.29	65.8	52.4 ~ 99.6
39	2,4-二硝基苯酚	3.12	62.3	16.4 ~ 81.1
40	萘	3.57	71.3	53.6 ~ 76.6
41	3-硝基苯胺	3.30	66.0	51.9 ~ 105
42	4-硝基苯酚	3.99	79.9	44.3 ~ 74.2
43	2,6-二硝基苯	2.74	54.7	66.5 ~ 90.5
44	二苯并呋喃	3.65	73.1	61.8 ~ 92.1
45	邻苯二甲酸二乙酯	3.86	77.1	64.7 ~ 96.2
46	芴	4.09	81.7	62.7 ~ 93.3
47	2,4-二硝基甲苯	4.05	80.9	44.3 ~ 74.2
48	4-氯联苯醚	4.01	80.3	60.9 ~ 86.3
49	4-硝基苯胺	3.09	61.9	61.2 ~ 102
50	4-氨基联苯	4.25	85.1	20.5 ~ 95.7
51	偶氮苯	3.71	74.2	53.4 ~ 87.2
52	2,4,6-三溴苯酚 (替代物)	/	/	/
53	4-溴联苯醚	4.19	83.8	65.3 ~ 93.5
54	六氯苯	4.51	90.1	67.3 ~ 94.2
55	五氯苯酚	4.02	80.5	15.8 ~ 77.0
56	菲-d10 (内标 4)	/	/	/
57	菲	4.39	87.8	63.4 ~ 94.5
58	蒽	4.45	88.9	62.6 ~ 98.3
59	咪唑	4.43	88.6	62.6 ~ 108
60	邻苯二甲酸二正丁酯	4.90	98.0	64.4 ~ 99.1
61	荧蒽	4.74	94.8	45.2 ~ 92.6

62	芘	4.86	97.1	67.7 ~ 88.5
63	对三联苯 -d14 (替代物)	/	/	/
64	邻苯二甲酸丁苄酯	4.43	88.5	65.0 ~ 87.1
65	苯并 [a] 蒽	4.43	88.6	45.8 ~ 83.2
66	蒎 -d12 (内标 5)	/	/	/
67	蒎	5.00	100.0	69.9 ~ 107
68	邻苯二甲酸二 (2- 乙基己基) 酯	6.27	125.4	74.1 ~ 110
69	邻苯二甲酸二正辛酯	4.66	93.1	73.6 ~ 122
70	苯并 [b] 荧蒽	4.54	90.9	47.7 ~ 101
71	苯并 [k] 荧蒽	4.82	96.4	66.5 ~ 105
72	苯并 [a] 芘	4.64	92.8	69.5 ~ 114
73	芘 -d12 (内标 6)	/	/	/
74	茚并 [1,2,3-cd] 芘	4.44	88.7	74.9 ~ 125
75	二苯并 [a,h] 蒽	4.54	90.9	68.1 ~ 106
76	苯并 [g,h,i] 芘	4.23	84.5	66.1 ~ 115

3.6 样品测试

对实际环境水样品，采用以上方法进行 SVOCs 化合物的测定，测试得到的谱图如图 5 所示，具体测试结果如表 5 所示。

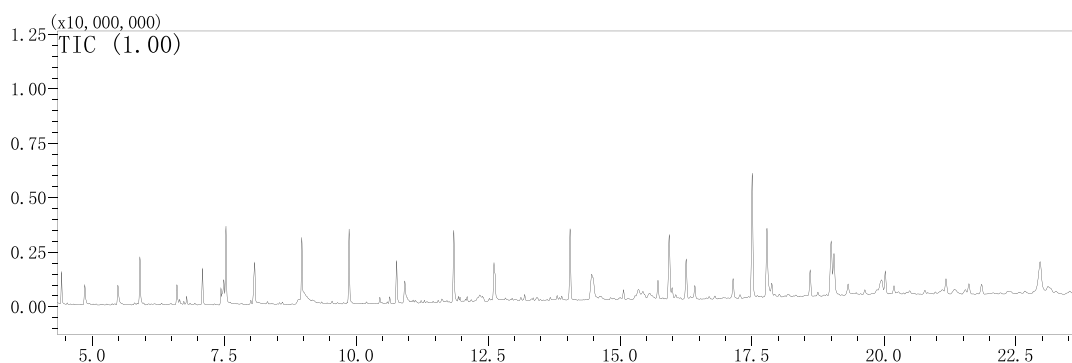


图 5 实际样品色谱图

表 5 实际样品中的 SVOCs 测定结果

No.	化合物名称	样品含量 (µg/mL)	No.	化合物名称	样品含量 (µg/mL)
1	2- 氟苯酚 (替代物)	3.18	39	2,4- 二硝基苯酚	N.D.
2	N- 亚硝基二甲胺	N.D.	40	芘	N.D.
3	苯酚 -d6 (替代物)	3.13	41	3- 硝基苯胺	N.D.
4	苯酚	N.D.	42	4- 硝基苯酚	N.D.
5	双 (2- 氯乙基) 醚	N.D.	43	2,6- 二硝基苯	N.D.
6	2- 氯苯酚	N.D.	44	二苯并呋喃	N.D.
7	1,3- 二氯苯	N.D.	45	邻苯二甲酸二乙酯	N.D.
8	1,4- 二氯苯 -d4 (内标 1)	/	46	芴	N.D.
9	1,4- 二氯苯	N.D.	47	2,4- 二硝基甲苯	N.D.
10	1,2- 二氯苯	N.D.	48	4- 氯联苯醚	N.D.
11	2- 甲基苯酚	N.D.	49	4- 硝基苯胺	N.D.
12	双 (2- 氯异丙基) 醚	N.D.	50	4- 氨基联苯	N.D.
13	4- 甲基苯酚	N.D.	51	偶氮苯	N.D.

14	N-亚硝基二正丙胺	N.D.	52	2,4,6-三溴苯酚(替代物)	4.68
15	六氯乙烷	N.D.	53	4-溴联苯醚	N.D.
16	硝基苯-d5(替代物)	3.37	54	六氯苯	N.D.
17	硝基苯	N.D.	55	五氯苯酚	N.D.
18	异氟尔酮	N.D.	56	菲-d10(内标4)	/
19	2-硝基苯酚	N.D.	57	菲	N.D.
20	2,4-二甲基苯酚	N.D.	58	葱	N.D.
21	双-(2-氯乙氧基)甲烷	N.D.	59	唑啉	N.D.
22	2,4-二氯苯酚	N.D.	60	邻苯二甲酸二正丁酯	1.72
23	1,2,4-三氯苯	N.D.	61	荧蒽	N.D.
24	萘-d8(内标2)	/	62	芘	N.D.
25	萘	N.D.	63	对三联苯-d14(替代物)	4.55
26	4-氯苯胺	N.D.	64	邻苯二甲酸丁苄酯	N.D.
27	六氯丁二烯	N.D.	65	苯并[a]葱	N.D.
28	4-氯-3-甲基苯酚	N.D.	66	蒎-d12(内标5)	/
29	2-甲基萘	N.D.	67	蒎	N.D.
30	六氯环戊二烯	N.D.	68	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	0.86
31	2,4,6-三氯苯酚	N.D.	69	邻苯二甲酸二正辛酯	N.D.
32	2,4,5-三氯苯酚	N.D.	70	苯并[b]荧蒽	N.D.
33	2-氟联苯(替代物)	3.42	71	苯并[k]荧蒽	N.D.
34	萘烯	N.D.	72	苯并[a]芘	N.D.
35	邻苯二甲酸二甲酯	N.D.	73	芘-d12(内标6)	/
36	2-氯萘	N.D.	74	茚并[1,2,3-cd]芘	N.D.
37	芘-d10(内标3)	/	75	二苯并[a,h]葱	N.D.
38	2-硝基苯胺	N.D.	76	苯并[g,h,i]芘	N.D.

注：N.D.表示未检出，参考意见征求稿中相关检出限要求，结果 $< 0.2 \mu\text{g}/\text{mL}$ 即表示未检出。

■ 结论

本方法采用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪测试水质中 64 种半挥发性有机物的含量，在 $1.0 \sim 20 \mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.998 以上。取浓度为 $1.0 \mu\text{g}/\text{mL}$ 混合标准溶液连续 6 针测试，各组峰面积比的 RSD% 范围在 0.58 ~ 6.73% 之间，表明方法的精密度优良。加标浓度为 $5.0 \mu\text{g}/\text{mL}$ 时，各组分的回收率在 27.2 ~ 125.4% 之间，符合意见征求稿的要求，意见征求稿中对不同化合物的回收率要求在 5.5 ~ 125% 范围之间。该方法操作简单，定量数据准确可靠，可应用于水中多组分半挥发性有机物的检测。

岛津应用云

