

GCMS 双柱系统测定生活饮用水中 4 种 异味物质和 SVOCs 含量

GCMS-484

摘要： 本文考察岛津 AOC-6000+GCMS-QP2020 NX 双柱系统分析生活饮用水中 4 种异味物质和半挥发性有机物 (SVOCs) 的含量。结果表明，使用双柱系统分析，异味物质和 SVOCs 在仪器表现上与单柱系统并无明显差异，而采用双柱系统，无需更换色谱柱，即可在分析异味物质和 SVOCs 不同检项之间切换，使仪器的使用更加简便和高效。

关键词： 气相色谱质谱联用仪 双柱系统 异味物质 半挥发性有机物

我国新版 GB 5749-2022《生活饮用水卫生标准》已于 2022 年 3 月 15 日正式发布，其中明确规定了异味物质和半挥发性有机物的检测项目和限值要求。这两类化合物由于其化学性质、限量要求不同，在实际分析时，采用的前处理方式和仪器条件（色谱柱、进样方式等）都不一样，因此，常规对这两类化合物进行分析时，需要两台安装不同色谱柱的 GCMS，或者在一台 GCMS 上更换不同色谱柱来实现。但是，在样品量不饱和的状态下，购买两台仪器无疑增大了实验室的仪器采购及维护成本，而如果在一台 GCMS 上频繁更换色谱柱，检测效率也会受到很大影响。

岛津气质联用仪 GCMS-QP2020 NX 搭载全新“大容量超高效真空系统”- 离子源和四极杆质量分析器

差动排气的涡轮分子泵，可支持双柱系统，即在仪器上由两个进样口同时安装两根不同色谱柱并一同接入质谱检测器，从而实现在一台仪器上对异味组分和 SVOCs 两类物质进行检测。超强高效真空系统在使用双柱系统情况下，也不会影响离子源真空度，从而能保证检测的灵敏度。

本文考察了安装双柱系统的岛津气质联用仪 GCMS-QP2020 NX 在分析生活饮用水中的 4 种异味物质和 SVOCs 的表现。结果表明，使用双柱系统分析异味物质和 SVOCs 在仪器表现上与单柱系统并无明显差异，而采用双柱系统，无需更换色谱柱，即可在分析异味物质和 SVOC 之间切换，使仪器的使用更加简便和高效。

■ 实验部分

1.1 仪器

气质联用仪：GCMS-QP2020 NX

多功能自动进样器 AOC-6000

1.2 分析条件

4 种异味物质和 SVOCs 测定条件如下表所示。

表 1 异味物质和 SVOCs 分析条件

异味分析 SPME Arrow 参数	异味物质分析 GCMS 参数	SVOCs 分析 GCMS 参数
萃取头：DVB/CAR on PDMS	色谱柱 1: InertCap Pure-Wax (30 m×0.25 mm×0.25 μm)	色谱柱 2: SH-Rxi-5Sil MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm)
平衡温度：60°C	柱温程序：50°C (2 min)_10°C /min _230°C (2 min)	柱温程序：50°C (1 min)_30°C /min _130°C _10°C /min _220°C (1 min)_20°C /min _250°C (22.75 min)min
平衡时间：5 min	进样口温度：220°C	进样口温度：250°C

样品萃取时间：20 min	载气柱流量：1 mL/min	载气柱流量：1 mL/min
样品解吸时间：2 min	进样方式：分流进样，分流比 8:1	进样方式：不分流进样，进样量：1 μL
循环时间：30 min	离子源温度：230°C；接口温度：250°C	离子源温度：230°C；接口温度：250°C
	采集方式：SIM，离子信息见表 2	采集方式：SIM，离子信息见表 3
	检测器电压：调谐电压 +0.3 kV	检测器电压：调谐电压

1.3 样品前处理

1.3.1 异味样品前处理

取 10 mL 水样至顶空瓶中，加入内标溶液，压盖后上机分析。

1.3.2 SVOCs 样品前处理

取 1 L 水样，用固相萃取柱（填料为聚甲基丙烯酸酯 - 苯乙烯）吸附萃取，待测物经洗脱后浓缩定容，待 GCMS 上机分析。

■ 结果与讨论

2.1 标准色谱图

异味物质和 SVOCs 标准品色谱图如图 1 和图 2 所示，化合物相关信息见表 1、表 2，部分化合物质量色谱图见图 3、图 4。

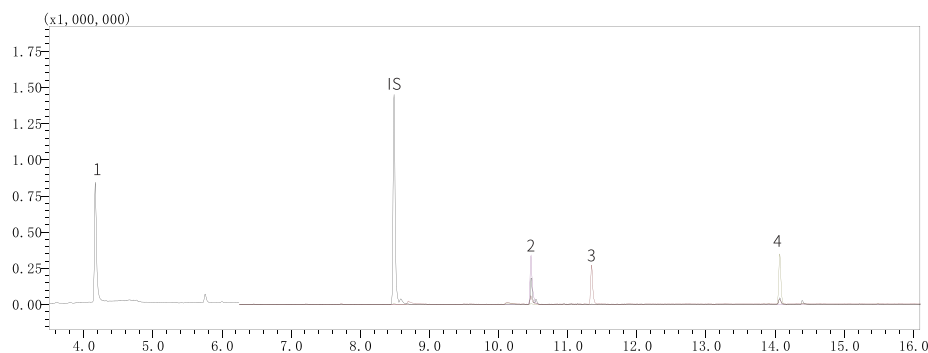


图 1 异味物质标准品色谱图（浓度为 300 ng/L，以土臭素计）

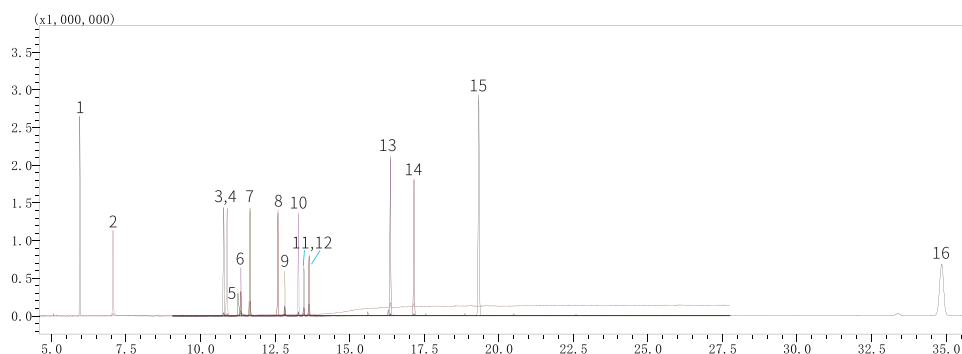


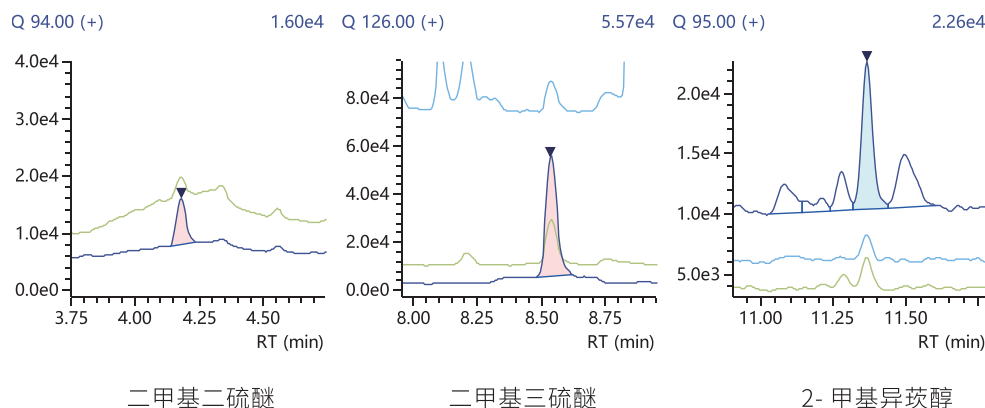
图 2 SVOCs 标准品色谱图（浓度为 5.0 mg/L）

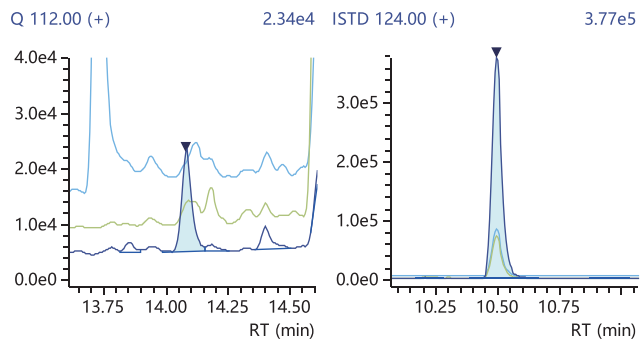
表 2 4 种异味物质和内标的保留时间及相关信息

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	二甲基二硫醚	Dimethyl disulfide	624-92-0	4.17	94	79, 45
2	二甲基三硫醚	Dimethyl trisulfide	3658-80-8	8.52	126	79, 45
3	2- 甲基异莰醇	2-methylisoborneo	2371-42-8	11.36	95	107,108
4	土臭素	Geosmin	19700-21-1	14.07	112	97,111
5	2- 异丁基 -3- 甲基吡嗪 (IS)	2-Isobuty-3-Methylpyrazine	13925-06-5	10.48	124	94,151

表 3 16 种 SVOCs 的保留时间及相关信息

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	敌敌畏	Dichlorvos	62-73-7	5.960	109	79, 185
2	2,4,6- 三氯酚	Phenol, 2,4,6-trichloro-	933-75-5	7.071	196	132, 198
3	六氯苯	Benzene, hexachloro-	118-74-1	10.782	284	282, 286
4	乐果	Dimethoate	60-51-5	10.895	87	93, 125
5	五氯酚	Phenol, pentachloro-	87-86-5	11.307	266	264, 268
6	林丹 (γ- 六六六)	Lindane	58-89-9	11.354	181	183, 219
7	百菌清	Tetrachloroisophthalonitrile	1897-45-6	11.664	266	264, 268
8	甲基对硫磷	Methyl parathion	298-00-0	12.600	109	125, 263
9	七氯	Heptachlor	76-44-8	12.831	272	100, 274
10	马拉硫磷	Malathion	121-75-5	13.286	173	125, 127
11	毒死蜱	Chlorpyrifos	2921-88-2	13.473	197	97, 199
12	对硫磷	Parathion	56-38-2	13.645	109	97, 291
13	o, p'- 滴滴涕	o,p'-DDT	789-02-6	16.373	235	165, 237
14	p, p'- 滴滴涕	p,p'-DDT	50-29-3	17.164	235	165, 237
15	邻苯二甲酸二 (2- 乙基己基) 酯	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	117-81-7	19.337	149	150, 167
16	溴氰菊酯	Deltamethrin	52918-63-5	34.876	181	251, 253

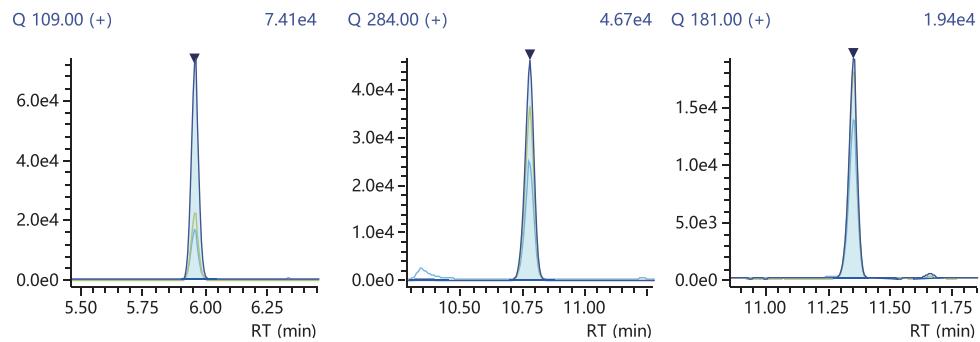




土臭素

2- 异丁基 -3- 甲基吡嗪 (IS)

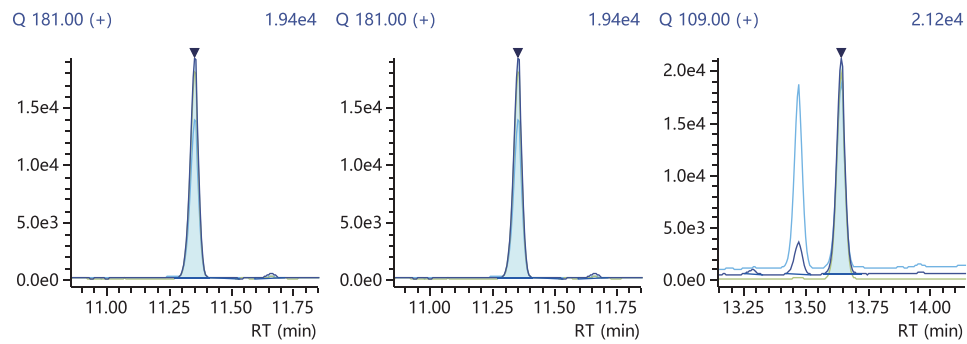
图 3 异味组分质量色谱图 (浓度为 10 ng/L, 以土臭素计)



敌敌畏

六氯苯

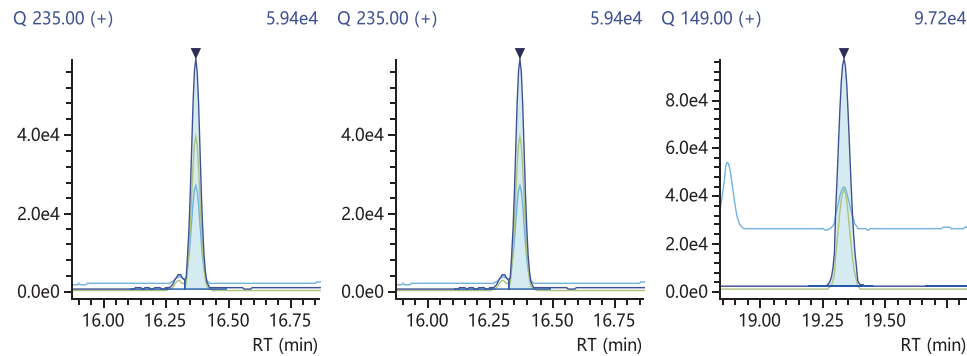
林丹



甲基对硫磷

七氯

对硫磷



o,p'-DDT

p,p'-DDT

邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯

图 4 部分 SVOC 组分质量色谱图 (浓度为 200 μg/L)

2.2 标准曲线和重复性

异味物质配置七个浓度校准曲线，其中土臭素和2-甲基异莰醇浓度为5、10、20、40、100、300和500 ng/L；硫醚浓度为25、50、100、200、500、1500和2500 ng/L；内标浓度为400 ng/L。以浓度比为横坐标，定量离子峰面积为纵坐标进行线性拟合，制作标准曲线。SVOCs目标物浓度为0.2、0.4、1.0、2.0、5.0和10 mg/L标准系列，以浓度为横坐标，定量离子峰面积为纵坐标进行线性拟合，制作标准曲线。分别取低点标样连续进样6次考察仪器重复性。各物质标准曲线相关系数及重复性如下表4、表5所示，部分物质校准曲线见图5、图6。

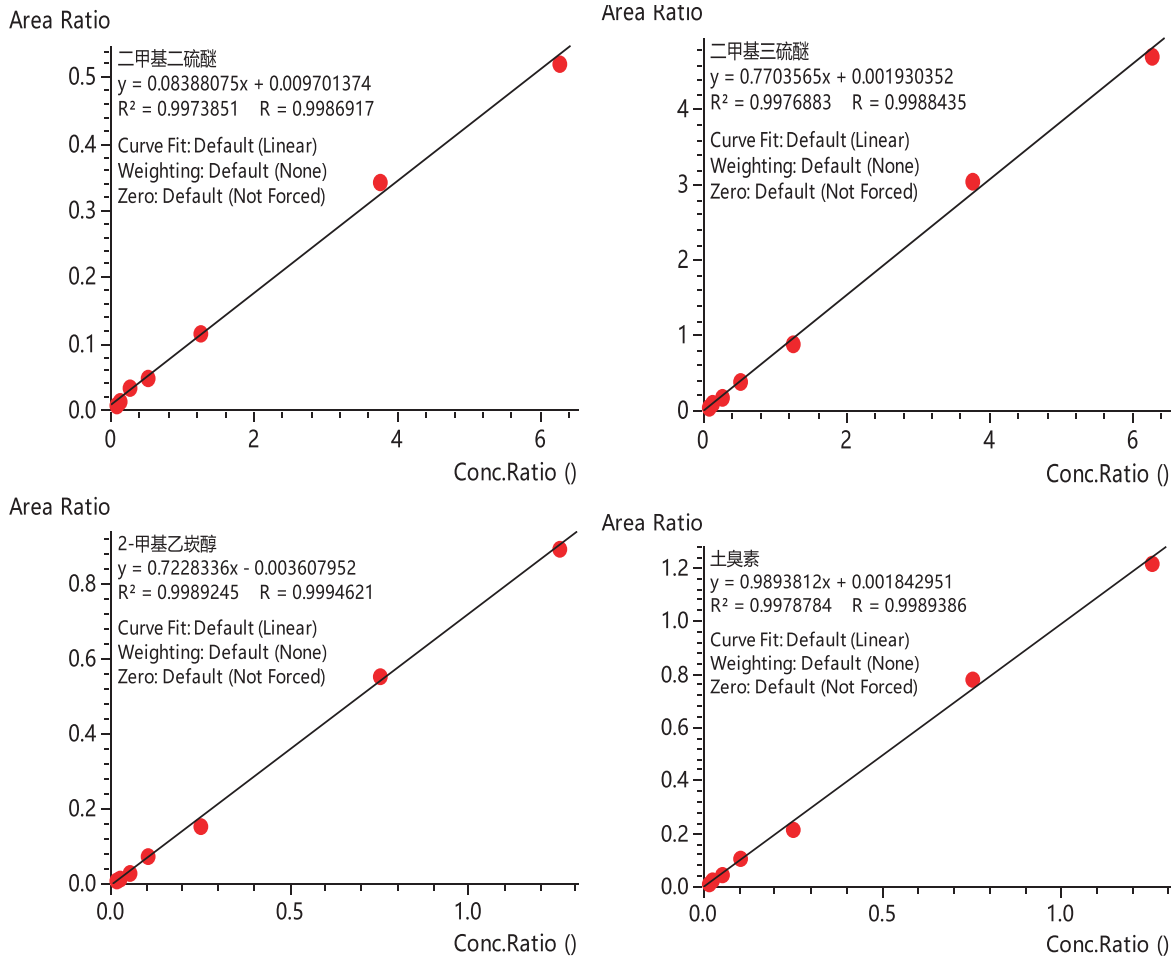
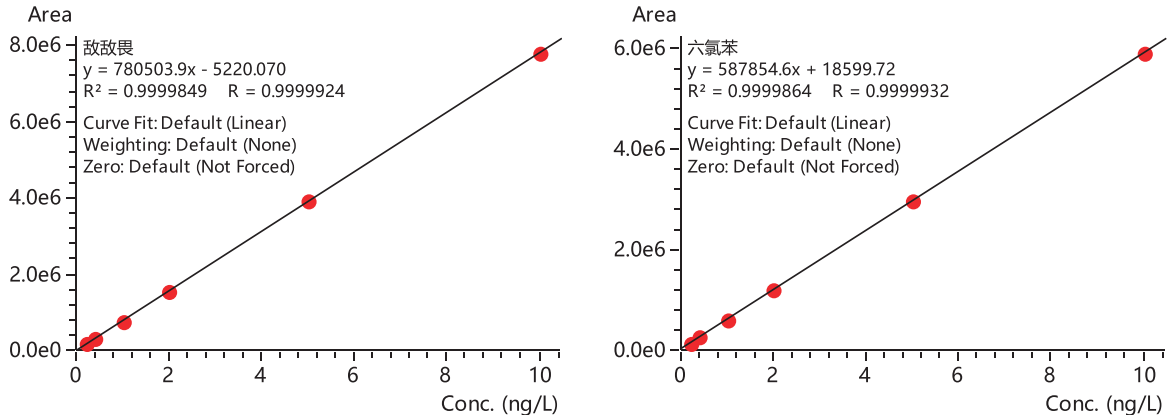


图5 异味物质校准曲线



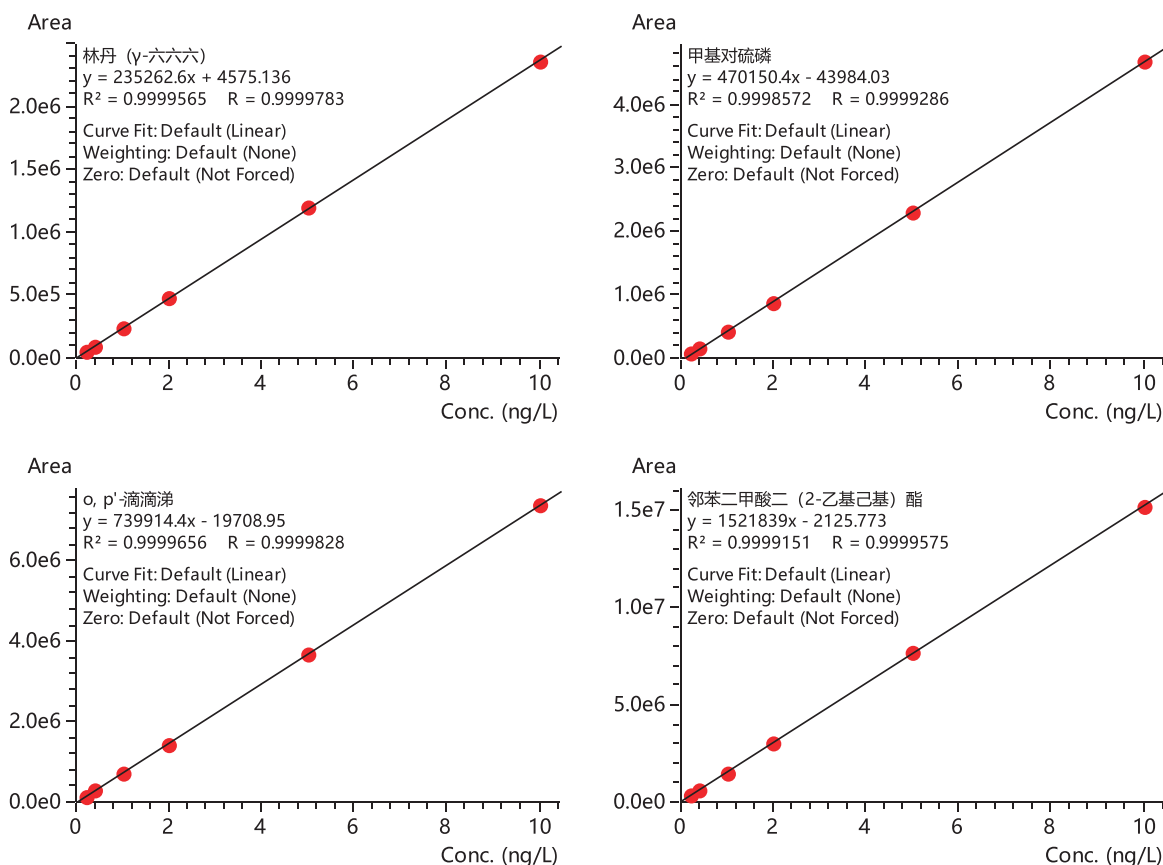


图 6 部分 SVOCs 组分校准曲线

表 4 异味物质各组分相关系数、重复性数据 (浓度 40 ng/L, 以土臭素计)

No.	化合物名称	峰面积						RSD(%)	相关系数 (R)
		1	2	3	4	5	6		
1	二甲基二硫醚	0.047	0.046	0.043	0.044	0.047	0.043	4.7	0.9986
2	二甲基三硫醚	0.373	0.357	0.310	0.326	0.352	0.310	7.8	0.9988
3	2- 甲基异茨醇	0.071	0.066	0.063	0.062	0.059	0.063	6.7	0.9994
4	土臭素	0.109	0.095	0.096	0.099	0.084	0.096	8.2	0.9989

表 5 SVOCs 各组分相关系数、重复性数据 (浓度 0.2 mg/L)

No.	化合物名称	峰面积						RSD(%)	相关系数 (R)
		1	2	3	4	5	6		
1	敌敌畏	764553	748934	790564	750102	754736	769324	2.1	0.9999
2	2,4,6- 三氯酚	425800	424512	441900	424840	423516	428292	1.6	0.9999
3	六氯苯	589692	577966	612313	582939	580647	593924	2.1	0.9999
4	乐果	522058	501657	528300	510108	503763	528476	2.3	0.9998
5	五氯酚	148691	156196	148443	148669	141609	140937	3.8	0.9997
6	林丹	237528	235215	244515	231993	234575	237590	1.8	0.9999
7	百菌清	506725	482762	511480	485302	483316	503965	2.7	0.9998

8	甲基对硫磷	428938	412968	437126	411609	410241	429372	2.7	0.9999
9	七氯	217102	210958	223896	210922	212040	218526	2.4	0.9999
10	马拉硫磷	453096	438182	461984	437829	438935	453929	2.3	0.9999
11	毒死蜱	229713	224396	235028	224245	224116	230119	2.0	0.9999
12	对硫磷	286649	277009	294234	275888	276657	288193	2.7	0.9999
13	o,p'-DDT	702858	679755	715386	685197	687029	709037	2.1	0.9999
14	p,p'-DDT	668521	645930	664632	649643	646975	666599	1.6	0.9998
15	邻苯二甲酸二 (2-乙基己基) 酯	1511509	1475754	1528503	1479370	1468941	1526979	1.8	0.9992
16	溴氰菊酯	235769	239766	235658	238767	239559	240267	0.9	0.9995

2.3 双柱系统灵敏度与单柱系统对比

取 200 ng/L (以土臭素计) 的异味物质标准溶液和 1.0 mg/L 的 SVOCs 标准溶液分别在双柱系统和单柱系统上进行测试, 各组分峰面积见下图 7、图 8 所示, 双柱系统灵敏度较单柱系统无明显差异。

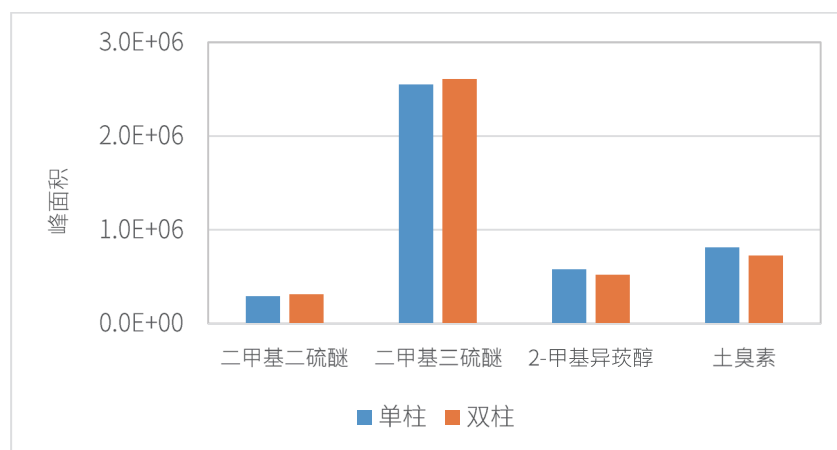


图 7 异味物质各组分在双柱系统和单柱系统中峰面积比较

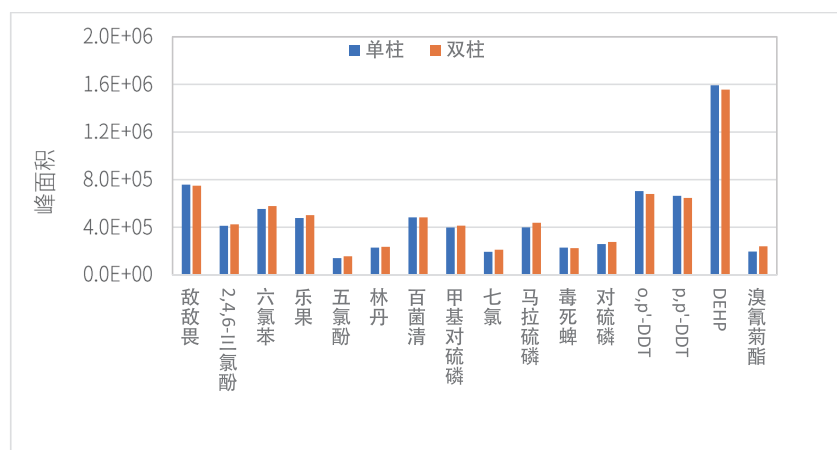


图 8 SVOCs 各组分在双柱系统和单柱系统中峰面积比较

■ 结论

本文采用岛津 AOC-6000+GCMS-QP2020 NX 双柱系统分析生活饮用水中 4 种异味物质和 SVOCs 组分，并且对比双柱系统和单柱系统分析异味物质和 SVOCs 的差异，考察双柱系统的灵敏度和适用性。结果表明，安装双柱系统的 GCMS-QP2020 NX 具有良好的线性和重复性，异味物质和 SVOCs 各组分线性相关系数分别能达到 0.995 和 0.999 以上，取校准曲线低点连续六次进样，异味物质各组分与内标的峰面积比值 RSD 均小于 10%；SVOCs 峰面积 RSD 均小于 5%。在分析低浓度样品时，双柱系统灵敏度与单柱系统并无明显差异。因此，双柱系统完全可以满足分析异味物质和 SVOCs 的要求，采用双柱系统，无需更换色谱柱，即可在分析异味物质和 SVOCs 之间切换，实现在一台仪器上分析两个项目的要求，大大提升了检测效率。

岛津应用云

