岛津
SHIMADZU
Excellence in Science

GCMSMS 法测定生活饮用水中半挥发性有机物

GCMSMS-103

摘要：本文利用岛津三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8040 建立了测定生活饮用水中 52 种 SVOC 的方法。在 5~100 μg/L 浓度范围内建立标准曲线，线性关系良好，相关系数 r 大于 0.997，各组分回收率在 50~130% 之间。该方法可用于生活饮用水中 SVOC 的快速检测。

关键词：GPC-GC-MS/MS SVOCs 生活饮用水

半挥发性有机污染物 (SVOCs) 是指沸点在 170~350℃、蒸汽压在 13.3~10-5 Pa 的有机物。主要包括二噁英类、多环芳烃、有机农药类、氯代苯类、多氯联苯类、吡啶类、喹啉类、硝基苯类、领苯二甲酸酯类、亚硝基胺类、苯胺类、苯酚类、多氯萘类和多溴联苯类等化合物。生活饮用水及饮水水源往往受到工业废水、农药和日用化学品等各种有机物的污染，可能会含有 SVOCs，危害人类健康，因此饮用水的标准都会对 SVOCs 进行限制，限值一般在 ng/ml 的浓度级别。如在生活饮用水卫生标准 (GB5749-2006) 中，对六氯苯的限值为 1 ng/ml、对三氯苯的限值为 20 ng/ml。

目前用于检测 SVOCs 的标准方法一般采用气相色谱和单四极杆气质联用仪。由于选择性和灵敏度的限制，在采用气相色谱和单四极杆气质联用仪进行样品分析时，前处理往往需要经过复杂的净化和浓缩过程。而三重四级杆串联气质联用仪拥有良好的选择性和灵敏度，可以很好地弥补气相色谱和单四极杆气质联用仪在这方面的不足，从而简化前处理方法，减小样品分析的工作量。

本文利用岛津 GCMS-TQ8040 三重四极杆气质联用仪建立了测定生活饮用水中 52 种 SVOC 的方法。本方法的前处理只需简单地进行液液萃取，非常方便快捷，各组分的仪器检出限均可达到 1 ng/ml 以下，在提取过程中经过 20 倍的浓缩，方法检出限可达到 0.05 ng/ml 以下。本法简单快速，灵敏度高，可用于生活饮用水中 SVOC 的快速检测。

实验部分

1.1 仪器

GCMS-TQ8040

1.2 分析条件

GC-MS/MS 参数：

色谱柱：Rxi-5Sil MS，30 m×0.25 mmID×0.25 μm

柱温程序：40℃ (4 min)_10℃ /min_300℃ (10 min)

载气线速度：40 cm/sec

进样方式：不分流进样

进样口温度：300℃

离子源温度：230℃

接口温度：300℃

检测器电压：调谐电压 +0.4 kv

表1　各组分保留时间及MRM参数

No.	化合物	保留时间 (min)	定量离子对	CE	定性离子对 1	CE	定性离子对 2	CE
1	2,2'-二氯乙醚	9.491	93.05>63.00	9	95.00>65.00	9		
2	2-氯苯酚	9.534	128.05>64.00	21	128.05>92.00	6	130.05>64.10	21
3	1,3-二氯苯酚	9.872	146.00>111.00	18	146.00>75.00	24	148.00>111.00	18
4	1,4-二氯苯酚	10.049	146.00>111.00	18	146.00>75.10	24	148.00>111.00	18
5	1,2-二氯苯酚	10.394	146.00>111.00	12	146.00>75.00	24	148.00>111.00	12
6	2-甲基苯酚	10.716	107.10>77.00	18	108.10>77.00	30	107.10>79.10	9
7	2,2'-二氯异丙醚	10.760	121.05>45.10	9	121.05>41.00	18	121.05>77.10	12
8	亚硝基二丙胺	11.047	70.10>43.10	6	130.15>113.10	6	70.10>41.00	12
9	对甲基苯酚	11.084	107.10>77.00	15	108.10>77.10	27	107.10>79.00	9
10	六氯乙烷	11.170	200.80>165.80	18	117.00>82.00	27	200.80>163.80	18
11	硝基苯	11.356	77.00>51.00	12	123.00>77.00	15	123.00>51.00	27
12	异氟尔酮	11.955	82.10>54.10	6	82.10>39.10	12	138.15>82.10	9
13	2-硝基苯酚	12.114	139.05>109.00	9	139.05>81.00	15	109.10>81.00	9
14	2,4-二甲基苯酚	12.324	122.10>107.10	12	107.10>77.10	18	122.10>77.00	27
15	双(2-氯乙氧基)甲烷	12.540	93.05>63.00	6	171.05>62.90	18	93.05>61.00	42
16	2,4-二氯苯酚	12.695	162.00>63.00	27	162.00>98.00	18	98.00>63.00	12
17	1,2,4-三氯苯	12.878	179.95>144.90	18	179.95>109.00	24	181.95>146.90	18
18	萘	13.032	128.10>102.10	24	128.10>78.10	24	128.10>76.10	27
19	对氯苯胺	13.227	127.05>65.00	24	127.05>92.00	15	127.05>100.00	12
20	六氯-1,3-丁二烯	13.413	224.85>189.80	18	224.85>154.90	30	224.85>187.80	18
21	4-氯-3-甲基苯酚	14.466	142.05>107.10	12	107.10>77.00	12	142.05>77.10	27
22	2-甲基萘	14.707	141.10>115.10	18	142.10>115.00	30	115.10>89.00	18
23	2,4,6-三氯苯酚	15.427	195.95>97.00	27	195.95>131.90	15	197.95>97.00	27
24	2,4,5-三氯苯酚	15.493	195.95>97.00	24	197.95>97.00	30	195.95>132.00	18
25	2-氯萘	15.857	162.05>127.00	18	162.05>77.00	30	127.10>77.00	18
26	邻硝基苯胺	16.150	138.05>92.00	12	92.10>65.00	9	138.05>65.00	24
27	1,3-二硝基-2-甲基苯	16.770	165.05>148.00	9	165.05>90.00	15	165.05>63.00	24
28	苊烯	16.837	152.10>150.10	30	152.10>126.10	27	152.10>102.00	27
29	间硝基苯胺	17.145	92.05>65.00	9	138.10>92.00	15	138.10>65.10	24
30	苊	17.268	153.10>151.10	27	153.10>127.00	24	153.10>150.00	33
31	二苯并呋喃	17.726	168.10>139.10	9	139.10>89.00	15	168.10>114.00	24
32	1-甲基-2,4-二硝基苯	17.645	165.05>119.00	9	165.05>90.00	9	165.05>63.00	15
33	芴	18.515	166.10>164.10	30	166.10>163.00	39	166.10>115.10	36
34	4-氯二苯醚	18.586	141.10>115.00	18	204.05>141.00	18	204.05>77.10	24
35	偶氮苯	18.958	182.10>77.00	24	105.10>77.00	9	182.10>105.10	6
36	4-溴二苯醚	19.750	141.10>115.00	18	248.00>141.10	18	248.00>77.00	24
37	六氯苯	19.844	283.85>248.70	21	283.85>213.80	30	248.85>213.80	18
38	菲	20.801	178.10>152.10	24	178.10>176.10	24	178.10>150.10	42
39	蒽	20.923	178.10>152.10	24	178.10>176.10	24	178.10>150.10	39

40	咔唑	21.357	167.10>139.10	27	167.10>115.10	30	167.10>165.20	27
41	荧蒽	23.661	202.10>200.10	30	202.10>152.10	27	202.10>176.10	24
42	芘	24.184	202.10>200.10	33	202.10>151.00	42	202.10>175.00	36
43	邻苯二甲酸丁苄酯	25.968	149.05>65.10	24	149.05>93.00	18	206.10>149.00	15
44	苯并[a]蒽	27.086	228.10>226.00	24	228.10>224.90	42	228.10>202.10	24
45	䓛	27.168	228.10>226.10	24	228.10>225.00	42	228.10>202.10	24
46	邻苯二甲酸二正丁酯	28.914	149.05>65.10	24	149.05>93.00	18	149.05>121.00	15
47	苯并[b]荧蒽	29.498	252.10>249.90	36	252.10>225.90	33	252.10>224.00	45
48	苯并[k]荧蒽	29.556	252.10>249.90	36	252.10>224.00	42	252.10>225.90	36
49	苯并[a]芘	30.158	252.10>250.00	36	252.10>226.00	33	252.10>224.00	45
50	茚并[1,2,3-cd]芘	32.843	276.15>273.90	42	276.15>271.90	42	276.15>250.00	30
51	二苯并[a,h]蒽	32.931	278.15>276.00	36	278.15>274.00	45	278.15>252.00	33
52	苯并[ghi]苝	33.592	276.15>273.90	39	276.15>272.00	45	276.15>247.90	45

1.3 样品前处理

取 100 ml 水样置于 250 ml 分液漏斗中，加入 6 g 氯化钠，再加入 5 ml 二氯甲烷，盖好盖后振摇 2 分钟，振摇过程中注意打开分液漏斗阀排出产生气体。振摇完成后静置 10 分钟，待分层后收集下层二氯甲烷相于 15 ml 离心管中，加入 0.5 g 无水硫酸钠，振荡、离心，取上层清液上机测试。

结果讨论

2.1 标准样品谱图

以二氯甲烷为溶剂配制标准溶液系列，浓度为 5、10、20、50、100 ng/ml。5 ng/ml 浓度的标准溶液 TIC 图见图 1，5 ng/ml 浓度标准溶液的部分组分质量色谱图见图 2。

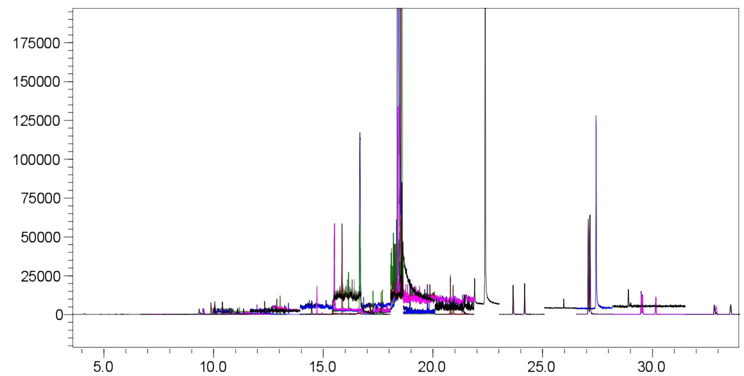
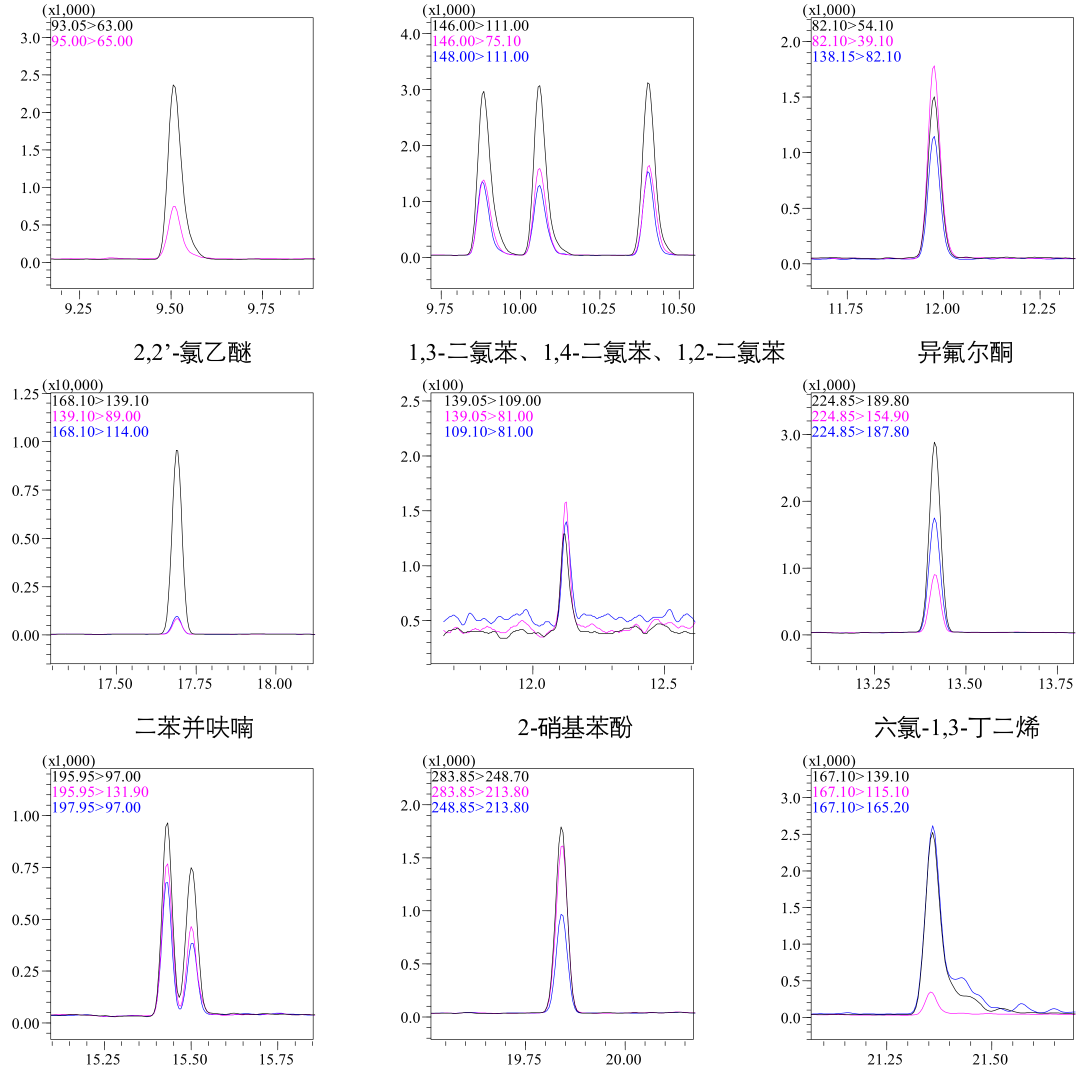


图1　5 ng/ml标准溶液TIC图

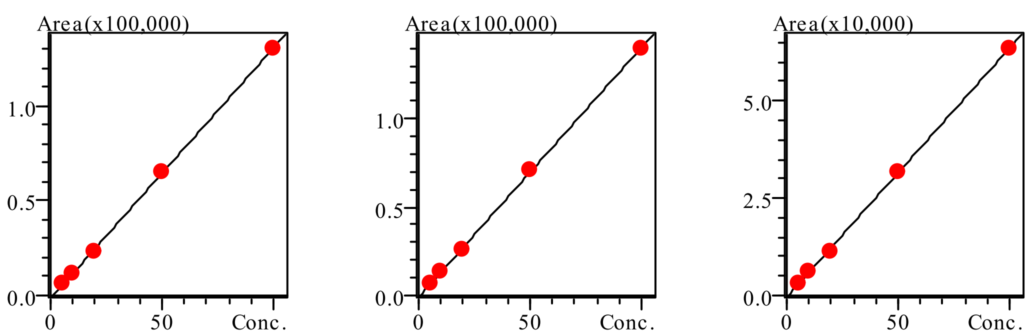


2,4,6-三氯苯酚、2,4,5-三氯苯酚　　六氯苯　　咔唑

图2　5 ng/mL标准溶液部分化合物质量色谱图

2.2 校准曲线及灵敏度

使用 GCMS-TQ8040 测定 5、10、20、50、100 ng/ml 系列浓度的标准溶液，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，制作标准曲线。部分化合物标准曲线见图 3，回归方程、相关系数、1 ng/ml 标样结果信噪比见表 2。



苯酚　　1,2-二氯苯　　异氟尔酮

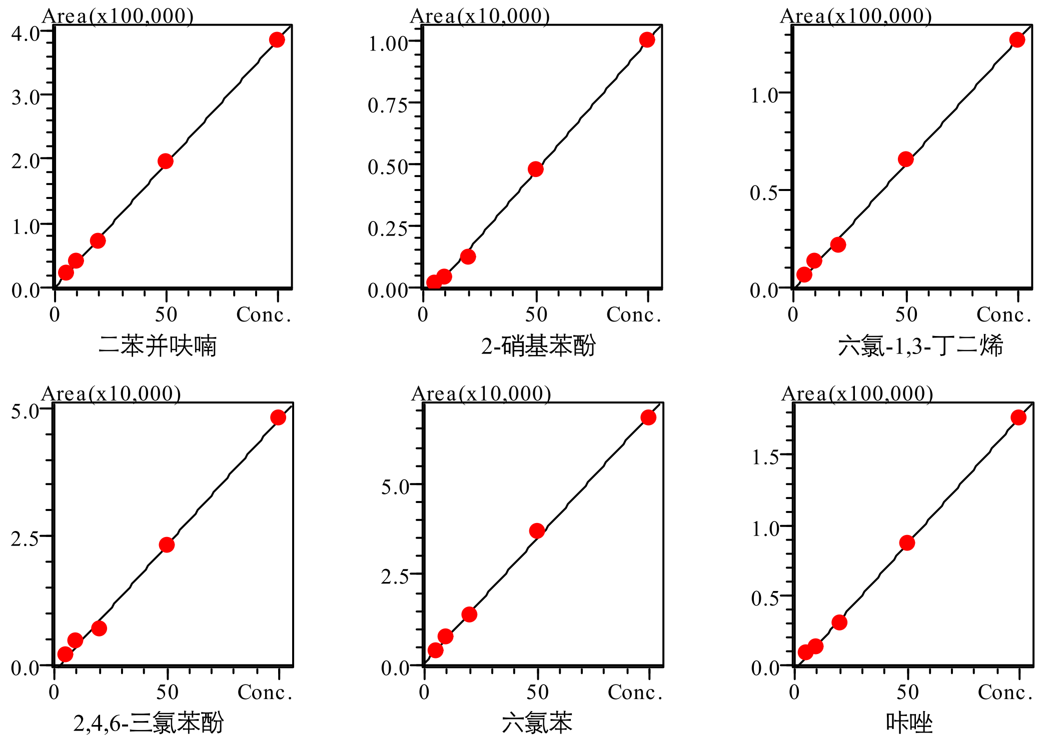


图3 校准曲线

表2 回归方程和相关系数

No.	化合物	回归方程(Y: 响应; X: 浓度)	相关系数 R	信噪比（1 ng/ml）
1	2,2'-二氯乙醚	Y = 1319.746X - 1547.388	0.9998	177
2	2-氯苯酚	Y = 1099.559X - 1078.473	0.9994	135
3	1,3-二氯苯酚	Y = 1736.054X - 164.1877	0.9996	174.33
4	1,4-二氯苯酚	Y = 1630.984X + 400.3867	0.9993	262.67
5	1,2-二氯苯酚	Y = 1414.697X - 940.3803	0.9998	151.5
6	2-甲基苯酚	Y = 631.1814X + 338.6885	0.9993	15.08
7	2,2'-二氯异丙醚	Y = 234.5521X - 914.6278	0.9993	12
8	亚硝基二丙胺	Y = 81.56311X + 49.16505	0.9993	3.43
9	对甲基苯酚	Y = 847.7871X + 32.47896	0.9997	22.27
10	六氯乙烷	Y = 904.1861X - 605.8851	0.9993	167
11	硝基苯	Y = 634.9218X + 1729.692	0.9986	5.79
12	异氟尔酮	Y = 640.3235X - 410.3681	0.9998	106.67
13	2-硝基苯酚	Y = 106.6136X - 607.9029	0.9989	12.5
14	2,4-二甲基苯酚	Y = 963.7176X - 546.5526	0.9997	151
15	双(2-氯乙氧基)甲烷	Y = 1074.972X - 187.3762	0.9997	166.33
16	2,4-二氯苯酚	Y = 607.7733X - 899.0121	0.9996	289
17	1,2,4-三氯苯	Y = 1321.707X - 1345.163	0.9996	264
18	萘	Y = 1374.431X + 293.8625	0.9997	87.73
19	对氯苯胺	Y = 615.7456X - 2493.388	0.9995	40.33
20	六氯-1,3-丁二烯	Y = 1284.664X - 923.3649	0.9991	205

21	4-氯-3-甲基苯酚	Y = 759.4756X - 1754.996	0.9992	247.5
22	2-甲基萘	Y = 2515.713X + 3350.415	0.9998	58.12
23	2,4,6-三氯苯酚	Y = 489.9594X - 1195.897	0.9988	282.5
24	2,4,5-三氯苯酚	Y = 405.1812X - 1696.706	0.9987	136
25	2-氯萘	Y = 2530.49X + 294.0712	0.9996	819
26	邻硝基苯胺	Y = 177.7534X - 180.4757	0.9978	16.33
27	1,3-二硝基-2-甲基苯	Y = 112.9892X - 109.3989	0.9983	5.67
28	苊烯	Y = 2230.915X - 258.8568	0.9995	187.71
29	间硝基苯胺	Y = 177.9735X - 1237.306	0.9983	7.2
30	苊	Y = 3089.172X + 1627.836	0.9997	85.56
31	二苯并呋喃	Y = 3851.161X + 780.4369	0.9997	585.25
32	1-甲基-2,4-二硝基苯	Y = 129.188X - 443.157	0.9982	9.5
33	芴	Y = 3513.789X + 306.4191	0.9994	800.33
34	4-氯二苯醚	Y = 1108.511X + 674.4749	0.9993	15.49
35	偶氮苯	Y = 623.9709X - 260.9223	0.9995	95.67
36	4-溴二苯醚	Y = 864.0985X + 190.9539	0.9998	7.72
37	六氯苯	Y = 683.1403X + 687.6092	0.9993	124
38	菲	Y = 1907.873X + 2997.488	0.9994	248.38
39	蒽	Y = 1507.669X + 1492.244	0.9991	138
40	咔唑	Y = 1806.244X - 3887.434	0.9996	254.33
41	荧蒽	Y = 4456.16X + 6135.285	0.9998	353
42	芘	Y = 4842.288X + 2395.161	0.9999	350.38
43	邻苯二甲酸丁苄酯	Y = 621.9827X - 1.159385	0.9998	6.92
44	苯并[a]蒽	Y = 3969.661X + 969.7549	0.9996	1168.67
45	䓛	Y = 4605.835X - 1309.681	0.9998	1882.5
46	邻苯二甲酸二正丁酯	Y = 1432.235X - 1744.893	0.9995	9.01
47	苯并[b]荧蒽	Y = 3682.659X - 3396.397	0.9995	706.5
48	苯并[k]荧蒽	Y = 3578.29X - 2894.535	0.9994	968.33
49	苯并[a]芘	Y = 3391.29X - 4484.717	0.9995	409.17
50	茚并[1,2,3-cd]芘	Y = 2803.244X - 6570.04	0.9991	589.67
51	二苯并[a,h]蒽	Y = 2902.894X - 10159.68	0.9988	918
52	苯并[ghi]苝	Y = 3976.308X - 8300.981	0.9995	583.75

2.3 重复性

以 20 ng/ml 标准样品连续 6 次进样结果计算峰面 RSD，所得结果列于表 3。

表3 20 ng/ml标样6次重复进样RSD%

No.	化合物	Area1	Area2	Area3	Area4	Area5	Area6	RSD%
1	2,2'-二氯乙醚	23461	23561	23348	23436	24559	23867	1.92
2	2-氯苯酚	18976	18386	17371	18013	17856	17913	3.01
3	1,3-二氯苯酚	31544	30477	30584	31340	31119	30536	1.49
4	1,4-二氯苯酚	30521	30350	29841	31299	30109	30662	1.65
5	1,2-二氯苯酚	26548	24203	24302	25155	25626	25292	3.47
6	2-甲基苯酚	12006	11188	12003	11767	11579	11545	2.68
7	2,2'-二氯异丙醚	3578	3963	3423	3722	3229	3538	7.03
8	亚硝基二丙胺	1333	1415	1212	1293	1397	1389	5.77
9	对甲基苯酚	15836	15122	15224	14935	14823	14095	3.79
10	六氯乙烷	15449	14722	14460	15491	13758	14384	4.54
11	硝基苯	13549	11430	12137	12279	12720	12711	5.69
12	异氟尔酮	11393	11149	11580	10596	10478	11066	3.93
13	2-硝基苯酚	1,392	1,197	1,565	1,452	1,214	1,424	10.41
14	2,4-二甲基苯酚	16791	16392	17462	15367	15310	15278	5.73
15	双(2-氯乙氧基)甲烷	20014	19269	19967	19901	19204	20040	1.96
16	2,4-二氯苯酚	9992	9107	9977	9108	8678	9201	5.66
17	1,2,4-三氯苯	23756	21938	23678	22185	21643	23771	4.42
18	萘	26045	24788	26211	24927	24876	25335	2.46
19	对氯苯胺	8207	8306	8558	8076	8098	7929	2.67
20	六氯-1,3-丁二烯	23485	21131	24214	20129	20332	22929	7.86
21	4-氯-3-甲基苯酚	12714	11780	12586	12017	12579	11413	4.32
22	2-甲基萘	50318	48192	51909	47250	50099	51437	3.65
23	2,4,6-三氯苯酚	8352	7012	8285	7667	8502	7734	7.10
24	2,4,5-三氯苯酚	6224	5038	5703	6082	6613	5784	9.09
25	2-氯萘	50747	43976	47101	46501	47229	47937	4.64
26	邻硝基苯胺	2,888	2,602	2,521	3,115	3,353	3,178	11.27
27	1,3-二硝基-2-甲基苯	1,891	1,626	1,622	2,074	1,763	2,083	11.27
28	苊烯	44045	39872	42431	41240	43006	42693	3.46
29	间硝基苯胺	1,805	1,655	1,730	1,988	2,285	2,206	13.32
30	苊	60580	56483	59279	61016	62697	61945	3.68
31	二苯并呋喃	76625	67017	74053	75903	74214	74134	4.65
32	1-甲基-2,4-二硝基苯	2,420	1,828	1,741	2,486	2,348	2,190	14.51
33	芴	70281	62713	68773	67634	68397	67059	3.82
34	4-氯二苯醚	21881	21531	21513	23345	21092	22299	3.63
35	偶氮苯	11853	10921	10936	11015	11086	10733	3.53
36	4-溴二苯醚	16891	16164	16100	17082	15771	16042	3.19
37	六氯苯	14524	14748	13556	13738	14152	13772	3.38
38	菲	37176	37504	34427	38577	35858	34620	4.59

39	蒽	27641	28234	26666	27396	26263	26926	2.62
40	咔唑	28939	27824	25868	26538	27114	26329	4.15
41	荧蒽	87194	88427	79543	86092	84480	79973	4.44
42	芘	88719	92692	79138	87529	85399	82562	5.55
43	邻苯二甲酸丁苄酯	10738	10818	10919	10006	10160	9225	6.29
44	苯并[a]蒽	63656	72772	58832	60135	56767	55992	10.13
45	䓛	72711	82571	69587	69381	65370	64247	9.35
46	邻苯二甲酸二正丁酯	23225	23376	20765	20846	20682	21537	5.74
47	苯并[b]荧蒽	57530	61043	63865	55796	60237	61183	4.79
48	苯并[k]荧蒽	55839	58423	60244	53220	58053	55768	4.36
49	苯并[a]芘	54566	53910	52937	50742	51137	51583	2.98
50	茚并[1,2,3-cd]芘	43560	39620	39147	37732	38292	37873	5.54
51	二苯并[a,h]蒽	39814	34488	35195	33704	32594	32482	7.81
52	苯并[ghi]苝	66758	62463	63220	62460	62642	61559	2.90

2.4 加标回收率

在 100 ml 超纯水中加入 5 ug/ml 标准品 40 µl，折合水样中各组分浓度为 2 ng/ml。将此加标样品按照前述前处理方法进行处理后上机分析，所得各组分浓度及回收率见表 4。

表4 各组分加标样品回收率

No.	化合物	回收率(%)	No.	化合物	回收率(%)
1	2,2'-二氯乙醚	110.76	28	1,3-二硝基-2-甲基苯	124.18
2	2-氯苯酚	91.68	28	苊烯	112.66
3	1,3-二氯苯酚	73.48	29	间硝基苯胺	97.32
4	1,4-二氯苯酚	72.48	30	苊	108.42
5	1,2-二氯苯酚	80.97	31	二苯并呋喃	112.93
6	2-甲基苯酚	74.77	32	1-甲基-2,4-二硝基苯	127.05
7	2,2'-二氯异丙醚	114.55	33	芴	116.11
8	亚硝基二丙胺	115.76	34	4-氯二苯醚	111.58
9	对甲基苯酚	66.69	35	偶氮苯	119.44
10	六氯乙烷	58.50	36	4-溴二苯醚	113.00
11	硝基苯	115.69	37	六氯苯	109.56
12	异氟尔酮	116.26	38	菲	117.36
13	2-硝基苯酚	129.11	39	蒽	110.43
14	2,4-二甲基苯酚	105.18	40	咔唑	118.68
15	双(2-氯乙氧基)甲烷	118.16	41	荧蒽	120.22
16	2,4-二氯苯酚	122.09	42	芘	117.51
17	1,2,4-三氯苯	80.32	43	邻苯二甲酸丁苄酯	122.60
18	萘	103.16	44	苯并[a]蒽	121.60
19	对氯苯胺	101.11	45	䓛	120.12
20	六氯-1,3-丁二烯	53.64	46	邻苯二甲酸二正丁酯	104.83
21	4-氯-3-甲基苯酚	109.17	47	苯并[b]荧蒽	119.55
22	2-甲基萘	99.76	48	苯并[k]荧蒽	119.32
23	2,4,6-三氯苯酚	129.16	49	苯并[a]芘	117.80
24	2,4,5-三氯苯酚	129.13	50	茚并[1,2,3-cd]芘	116.96
25	2-氯萘	101.90	51	二苯并[a,h]蒽	119.87
26	邻硝基苯胺	113.86	52	苯并[ghi]苝	120.07

结论

本文利用岛津 GCMS -TQ8040 三重四极杆气质联用仪建立了测定生活饮用水中 52 种 SVOC 的方法，在 5~100 ng/ml 浓度范围内建立的标准曲线，线性关系良好，相关系数 r 大于 0.997。20 ng/ml 标样连续 6 次进样，绝大多数组分峰面积 RSD 均小于 10%，所有组分峰面积 RSD 小于 15%。2 ng/ml 加标样品回收率在 53.64~129.16% 之间。本法简单快速，灵敏度高，可用于生活饮用水中 SVOC 的快速检测。