

# GC-MS/MS 法测定地下水中 25 种半挥发性有机物

## GCMSMS-131

**摘要：**本文利用岛津公司的 GCMS-TQ8040 三重四极杆气质联用仪，建立了一种地下水中 25 种半挥发性有机物的测定方法。地下水样品经二氯甲烷提取后浓缩，用 GC-MS/MS 检测。在 5~200  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内各组分线性关系良好，各组分相关系数均达到 0.999 以上，检出限在 0.013~0.32  $\text{ng/L}$  之间。5  $\mu\text{g/L}$  标准品溶液连续进样 6 针，各组分峰面积 RSD% 在 1.67-8.81% 之间，重复性良好。该方法简便快速，检出限低，能够有效检测地下水中半挥发性有机物的含量。

**关键词：**GCMS-TQ8040 三重四极杆气质联用仪 地下水 半挥发性有机物

地下水作为我国宝贵的水资源，其不仅为人类提供可观的饮用水源，而且支持着农业种植和工业生产活动。近年来，由于人类活动的影响，特别是城市生活污水及垃圾堆放、工业“三废”等的排放，农业大量使用化肥、农药等，导致地下水污染问题日益突出，严重影响人类供水水源水质。为此，国务院办公厅在 2013 年 1 月发布了《实行最严格水资源管理制度考核办法》，以制度的形式提出具体管理措施，全面部署工作任务，落实有关责任，促进水资源合理开发利用和节约保护，保障经济社会可持续发展。在我国实施最严格的水资源保护制度背景下，民众对地下水等地质环境保护意识显著提高，

但我国现行的地下水质量国家标准已形成多年，对于解决日益复杂的地下水等地质环境问题具有相当大的局限性，已经无法满足要求。国家最新的《地下水质量标准》(GB/T14848-2017) 将水质中有机物指标由 2 项增加到 49 项，新增了很多针对地下水中半挥发性有机物 (SVOCs) 的标准限值，该标准将于 2018 年 5 月 1 日起正式实施。

本文利用岛津 GCMS-TQ8040 三重四极杆气质联用仪，建立了地下水中 25 种半挥发性有机物 (SVOCs) 的测定方法。该方法简便准确，能有效监测地下水中 SVOCs 的含量。

## 实验部分

### 1.1 仪器

GCMS-TQ8040 三重四极杆气相色谱 - 质谱联用仪

### 1.2 分析条件

色谱柱：Rtx-5Sil MS(30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ )

柱温程序：50 $^{\circ}\text{C}$  (1 min) 25 $^{\circ}\text{C}$  /min 125 $^{\circ}\text{C}$   
\_10 $^{\circ}\text{C}$  /min 300 $^{\circ}\text{C}$  (15 min)

进样口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

流速控制方式：恒线速度方式

线速度：49.3 cm/sec

进样方式：不分流进样

进样量：1  $\mu\text{L}$

离子化方式：EI

离子源温度：200 $^{\circ}\text{C}$

色谱质谱接口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

检测器电压：调谐电压 +0.6 kv

采集模式：MRM，离子信息见表 1。

### 1.3 样品前处理

取 1000 mL 水样，用氢氧化钠 (10 mol/L) 将水样的 pH 值调节至大于 11，然后转移至分液漏斗中，样品瓶中再加入 60 mL 二氯甲烷，振摇 30 s 冲洗瓶壁，之后转移至分液漏斗中。振动分液漏斗 5 min 并周期性放气释放压力，静置 10 min，使有机相分层。将二氯甲烷相收集在 300 mL 三角烧瓶中，然后水相中再加入 60 mL 二氯甲烷，再重复萃取两次。合并二氯甲烷，二氯甲烷相中加入 1.0 g 无水硫酸钠，放置 25 min 干燥，过滤并浓缩至 0.5 mL，用二氯甲烷定容至 1.0 mL，进行 GC-MS/MS 分析。

**结果与讨论**

2.1 半挥发性有机物标准溶液谱图

25 种 SVOCs 标准溶液 TIC 如图 1 所示，各组分质量色谱图如图 2 所示。

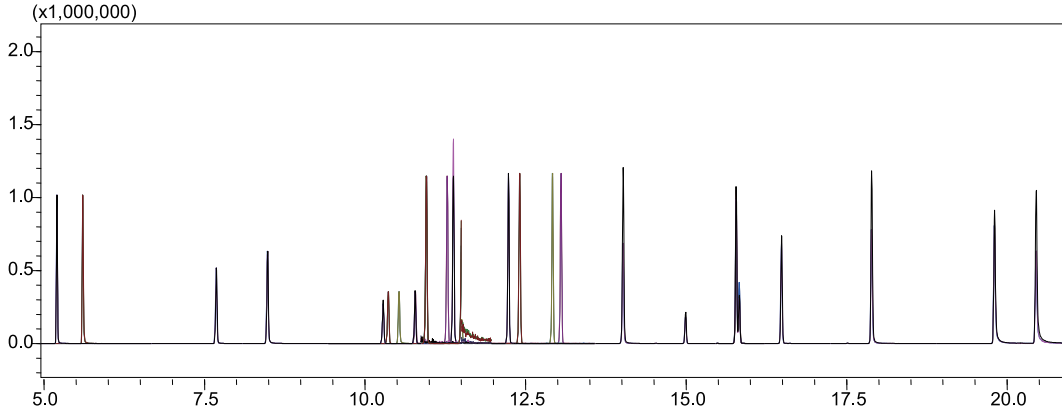


图1 半挥发性有机物标准溶液TIC图 (200 µg/L)

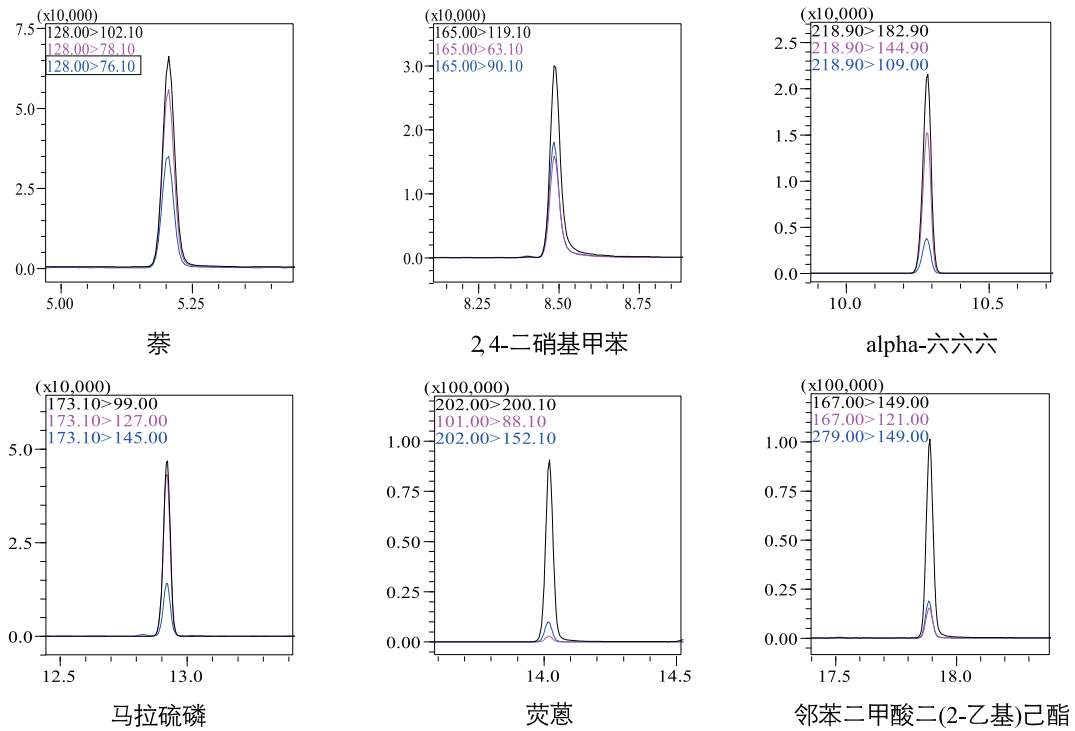


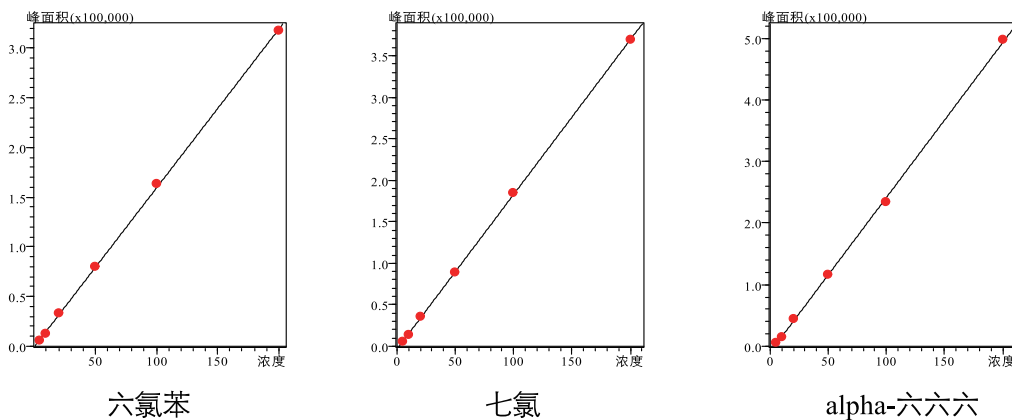
图2 半挥发性有机物部分组分质量色谱图 (20 µg/L)

表1 半挥发性有机物各组分保留时间及MRM参数

No.	中文名称	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	萘	5.204	128.00>102.10	21.00	128.00>78.10	24.00	128.00>76.10	30.00
2	敌敌畏	5.611	185.00>93.00	14.00	185.00>109.00	14.00	185.00>63.00	22.00
3	2,6-二硝基甲苯	7.688	165.00>148.10	9.00	165.00>63.10	21.00	165.00>90.10	15.00
4	2,4-二硝基甲苯	8.489	165.00>119.10	6.00	165.00>63.10	24.00	165.00>90.10	15.00
5	alpha-六六六	10.286	218.90>182.90	8.00	218.90>144.90	20.00	218.90>109.00	28.00
6	六氯苯	10.364	283.80>248.80	24.00	283.80>213.80	28.00	283.80>176.90	38.00
7	乐果	10.535	125.00>79.00	8.00	125.00>47.00	14.00	125.00>62.00	10.00
8	莠去津	10.785	215.10>58.00	14.00	215.10>200.10	6.00	215.10>173.10	6.00
9	beta-六六六	10.784	218.90>182.90	8.00	218.90>144.90	20.00	218.90>109.00	28.00
10	gamma-六六六	10.958	218.90>182.90	8.00	218.90>144.90	20.00	218.90>109.00	28.00
11	百菌清	11.283	265.90>230.80	14.00	265.90>168.00	22.00	265.90>133.00	28.00
12	萸	11.380	178.00>152.10	21.00	178.00>176.10	24.00	176.00>150.10	21.00
13	delta-六六六	11.509	218.90>182.90	8.00	218.90>144.90	20.00	218.90>109.00	28.00
14	甲基对硫磷	12.235	263.00>109.00	14.00	263.00>136.00	8.00	263.00>246.00	6.00
15	七氯	12.411	271.80>236.90	20.00	273.80>238.90	16.00	271.80>117.00	32.00
16	马拉硫磷	12.923	173.10>99.00	14.00	173.10>127.00	6.00	173.10>145.00	6.00
17	毒死蜱	13.056	313.90>257.90	14.00	313.90>285.90	8.00	313.90>193.90	28.00
18	荧蒹	14.023	202.00>200.10	36.00	101.00>88.10	27.00	202.00>152.10	36.00
19	p,p'-DDE	14.994	246.00>176.00	30.00	317.90>248.00	24.00	246.00>211.00	22.00
20	p,p'-DDD	15.781	235.00>165.00	24.00	237.00>165.00	28.00	235.00>199.00	16.00
21	o,p'-DDT	15.829	235.00>165.00	24.00	237.00>165.00	28.00	235.00>199.00	19.00
22	p,p'-DDT	16.488	235.00>165.00	24.00	237.00>165.00	28.00	235.00>199.00	16.00
23	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	17.892	167.00>149.00	5.00	167.00>121.00	20.00	279.00>149.00	15.00
24	苯并[b]荧蒹	19.807	252.00>250.00	42.00	250.00>248.00	36.00	126.00>113.10	12.00
25	苯并[a]芘	20.453	252.00>250.00	36.00	126.00>113.10	33.00	253.00>251.00	42.00

## 2.2 标准曲线

分别配制 5、10、20、50、100、200  $\mu\text{g/L}$  的 SVOCs 混合标准溶液，取 1  $\mu\text{L}$  进样，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，制作标准曲线，部分组分标准曲线如图 3 所示，各组分标准曲线相关系数如表 2 所示。



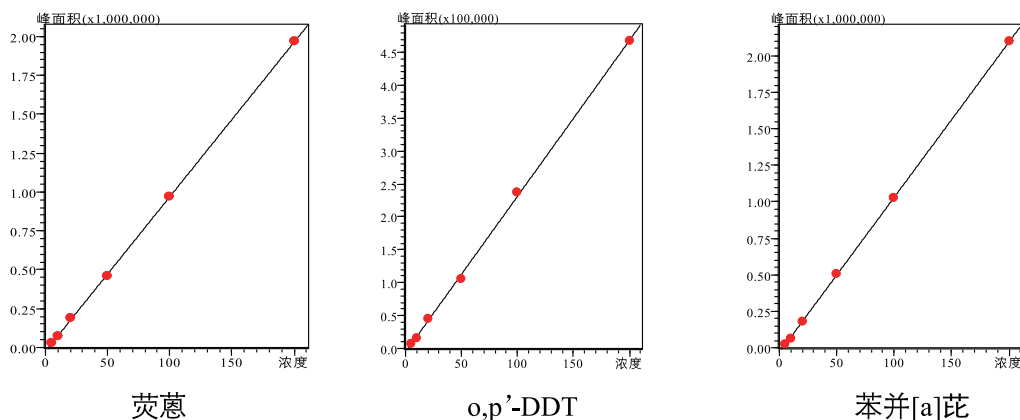


图3 半挥发性有机物部分组分标准曲线

### 2.3 检出限和重复性

取 5  $\mu\text{g/L}$  标准品溶液, 连续进样 6 次, 考察仪器的重复性, 根据 5  $\mu\text{g/L}$  标准溶液数据, 参照前处理过程计算检出限 (以 3 倍信噪比计算), 测定结果见表 2。

表2 各组分检出限及峰面积重复性(n=6)

No.	化合物	相关系数	检出限 (ng/L)	RSD%(5 $\mu\text{g/L}$ )
1	萘	0.9993	0.12	3.19
2	敌敌畏	0.9998	0.042	3.85
3	2,6-二硝基甲苯	0.9996	0.039	2.78
4	2,4-二硝基甲苯	0.9995	0.055	4.27
5	alpha-六六六	0.9996	0.32	3.81
6	六氯苯	0.9997	0.053	2.50
7	乐果	0.9990	0.17	7.39
8	莠去津	0.9996	0.13	3.90
9	beta-六六六	0.9999	0.017	6.02
10	gamma-六六六	0.9998	0.099	6.19
11	百菌清	0.9990	0.18	8.80
12	葱	0.9994	0.071	4.05
13	delta-六六六	0.9998	0.12	8.81
14	甲基对硫磷	0.9993	0.033	5.49
15	七氯	0.9999	0.038	3.97
16	马拉硫磷	0.9990	0.031	3.93
17	毒死蜱	0.9996	0.093	1.73
18	茛葱	0.9999	0.15	2.08
19	p,p'-DDE	0.9998	0.066	3.17
20	p,p'-DDD	0.9992	0.013	2.56
21	o,p'-DDT	0.9996	0.034	5.57
22	p,p'-DDT	0.9993	0.025	1.67
23	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	0.9992	0.021	2.42
24	苯并[b]茛葱	0.9994	0.021	1.81
25	苯并[a]芘	0.9999	0.059	2.39

## 2.4 加标回收率

将 SVOCs 混标溶液添加到空白地下水样品中，加标浓度为 0.05  $\mu\text{g/L}$ ，按照样品前处理方法制备，平行处理三个样品，回收率结果见表 3。

表3 样品中25种半挥发性有机物的回收率结果

No.	化合物	添加浓度 0.05 $\mu\text{g/L}$			平均回收率 (%)
		回收率 1(%)	回收率 2(%)	回收率 3(%)	
1	萘	98.02	96.37	98.61	97.67
2	敌敌畏	96.40	93.66	96.33	95.47
3	2,6-二硝基甲苯	98.59	98.60	99.22	98.80
4	2,4-二硝基甲苯	89.46	91.08	91.63	90.73
5	alpha-六六六	98.44	101.35	101.81	100.54
6	六氯苯	96.14	100.43	101.35	99.31
7	乐果	89.74	85.44	91.05	88.74
8	莠去津	98.42	98.93	97.59	98.32
9	beta-六六六	99.18	103.28	103.01	101.83
10	gamma-六六六	98.82	100.89	103.06	101.26
11	百菌清	91.40	94.45	97.78	94.55
12	葱	94.20	90.75	95.93	93.63
13	delta-六六六	98.26	101.30	101.17	100.25
14	甲基对硫磷	93.82	97.17	98.67	96.56
15	七氯	95.88	103.52	101.30	100.23
16	马拉硫磷	94.72	95.38	95.17	95.10
17	毒死蜱	97.82	99.44	101.36	99.54
18	荧蒹	93.64	100.56	96.92	97.05
19	p,p'-DDE	95.70	100.30	97.57	97.86
20	p,p'-DDD	93.70	95.44	94.38	94.50
21	o,p'-DDT	91.84	93.79	92.62	92.76
22	p,p'-DDT	95.50	99.18	99.67	98.12
23	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	90.92	95.76	97.14	94.61
24	苯并[b]荧蒹	88.68	91.00	92.29	90.72
25	苯并[a]芘	89.92	93.73	89.04	90.90

## 结论

本方法采用岛津 GCMS-TQ8040 检测地下水中的 25 种 SVOCs，在 5~200  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.999 以上，检出限在 0.013~0.32  $\text{ng/L}$  之间。5  $\mu\text{g/L}$  标准品溶液连续进样 6 针，峰面积 RSD% 在 1.67-8.81% 之间，重复性良好，在 0.05  $\mu\text{g/L}$  加标水平下，各组分平均回收率在 88.74-101.83% 之间，该方法简单准确，灵敏度高，能够有效的检测地下水中的 SVOCs 含量。