

# GCMS 法测定生活饮用水中半挥发性有机物

## GCMS-358

**摘要：**生活饮用水水质安全对保障人民生活质量具有重要意义。本文采用岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪测定饮用水中 16 种半挥发性有机物。在 0.2-10  $\mu\text{g/mL}$  浓度范围内，标准曲线线性良好，相关系数均在 0.995 以上。在 0.2  $\text{ng/mL}$  的浓度下，连续 7 针进样峰面积相对标准偏差 (RSD) 均小于 6%。在加标浓度为 0.2  $\mu\text{g/L}$  和 2.0  $\mu\text{g/L}$  时，实际样品加标回收率在 72-131% 之间。本方法操作简单、灵敏度高、定量数据准确可靠，可有效应对 2020 版饮用水最新标准中半挥发性有机物的测定。

**关键词：**气相色谱质谱联用仪 半挥发性有机物 饮用水

半挥发性有机物 (SVOCs) 是指沸点在 170~350 $^{\circ}\text{C}$ 、蒸汽压在  $10^{-7}$ -0.1 mmHg 之间的有机物，包括有机磷农药、有机氯农药、邻苯二甲酸酯类塑化剂、氯苯类等。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，可能会含有多种 SVOCs，危害人类健康，因此饮用水标准一般会对个别 SVOCs 组分进行限制，例如在《生活饮用水卫

生标准》(GB5749-2006) 中，对六氯苯的限值为 1  $\text{ng/ml}$ 、对三氯苯的限值为 20  $\text{ng/ml}$ 。

近日，2020 版《生活饮用水卫生标准》即将发布，标注中规定使用气相色谱质谱联用仪 (GCMS) 检测 16 种 SVOCs，本研究利用岛津 GCMS-QP2020 NX 建立了测定饮用水中 16 种 SVOCs 的分析方法以应对新版标准。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪

### 1.2 分析条件

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

柱温程序：50 $^{\circ}\text{C}$  (4 min)\_10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_280 $^{\circ}\text{C}$  (8 min)

进样方式：不分流进样

进样口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

载气控制方式：恒流

色谱柱流量：1  $\text{mL}/\text{min}$

高压进样：150  $\text{kPa}$  (1 min)

进样体积：1  $\mu\text{L}$

离子化方式：EI

离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$

接口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

检测器电压：调谐电压 +0.2  $\text{kV}$

溶剂延迟时间：4 min

采集模式：Scan，离子信息见表 1。

### 1.3 样品前处理

取 1 L 自来水水样，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，待上机分析。具体流程参考图 1。

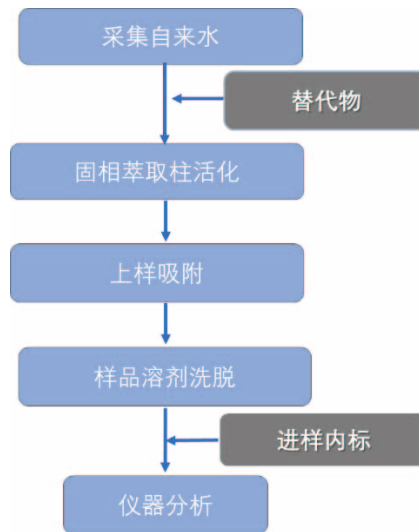


图1 水样前处理流程图

## 结果讨论

### 2.1 标准色谱图

16种SVOCs和内标的标准色谱图如图2所示，各物质组分信息详见表1，部分SVOCs的质量色谱图见图3。

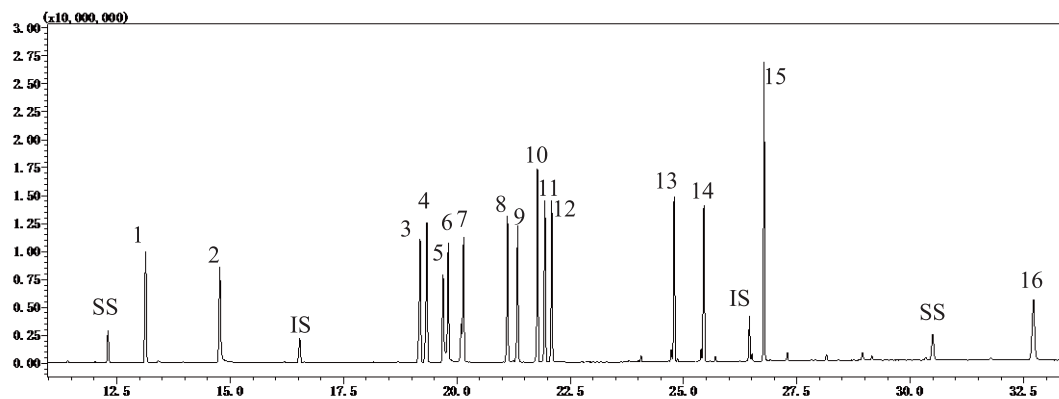


图2 SVOCs和内标的标准色谱图（浓度：10 μg/mL，SS为替代物，IS为内标）

表1 SVOCs和内标信息

No.	组分名称	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	13.15	109	79, 185
2	2,4,6-三氯酚	Phenol, 2,4,6-trichloro-	933-75-5	14.76	196	132, 198
3	六氯苯	Benzene, hexachloro-	118-74-1	19.18	284	282, 286
4	乐果	Dimethoate	60-51-5	19.33	87	93, 125
5	五氯酚	Phenol, pentachloro-	87-86-5	19.69	266	264, 268
6	林丹 (γ-六六六)	Lindane	58-89-9	19.81	181	183, 219
7	百菌清	Tetrachloroisophthalonitrile	1897-45-6	20.14	266	264, 268
8	甲基对硫磷	Methyl parathion	298-00-0	21.11	109	125, 263

9	七氯	Heptachlor	76-44-8	21.34	100	272, 274
10	马拉硫磷	Malathion	121-75-5	21.78	127	125, 173
11	毒死蜱	Chlorpyrifos	2921-88-2	21.94	197	97, 199
12	对硫磷	Parathion	56-38-2	22.09	291	97, 109
13	<i>o,p'</i> -滴滴涕	<i>o,p'</i> -DDT	789-02-6	24.79	235	165, 237
14	<i>p,p'</i> -滴滴涕	<i>p,p'</i> -DDT	50-29-3	25.44	235	165, 237
15	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	117-81-7	26.77	149	150, 167
16	溴氰菊酯	Deltamethrin	52918-63-5	32.71	181	251, 253
替代物	萘 -D8	Naphthalene-D8	1146-65-2	12.30	136	54, 137
内标	蒽 -D10	Acenaphthene-D10	15067-26-2	16.53	164	160, 162
内标	葱 -D10	Anthracene-D10	1719-06-8	20.09	188	80, 94
内标	屈 -D12	Chrysene-D12	1719-03-5	26.45	240	236, 241
替代物	茈 -D12	Perylene-D12	1520-96-3	30.50	264	260, 265

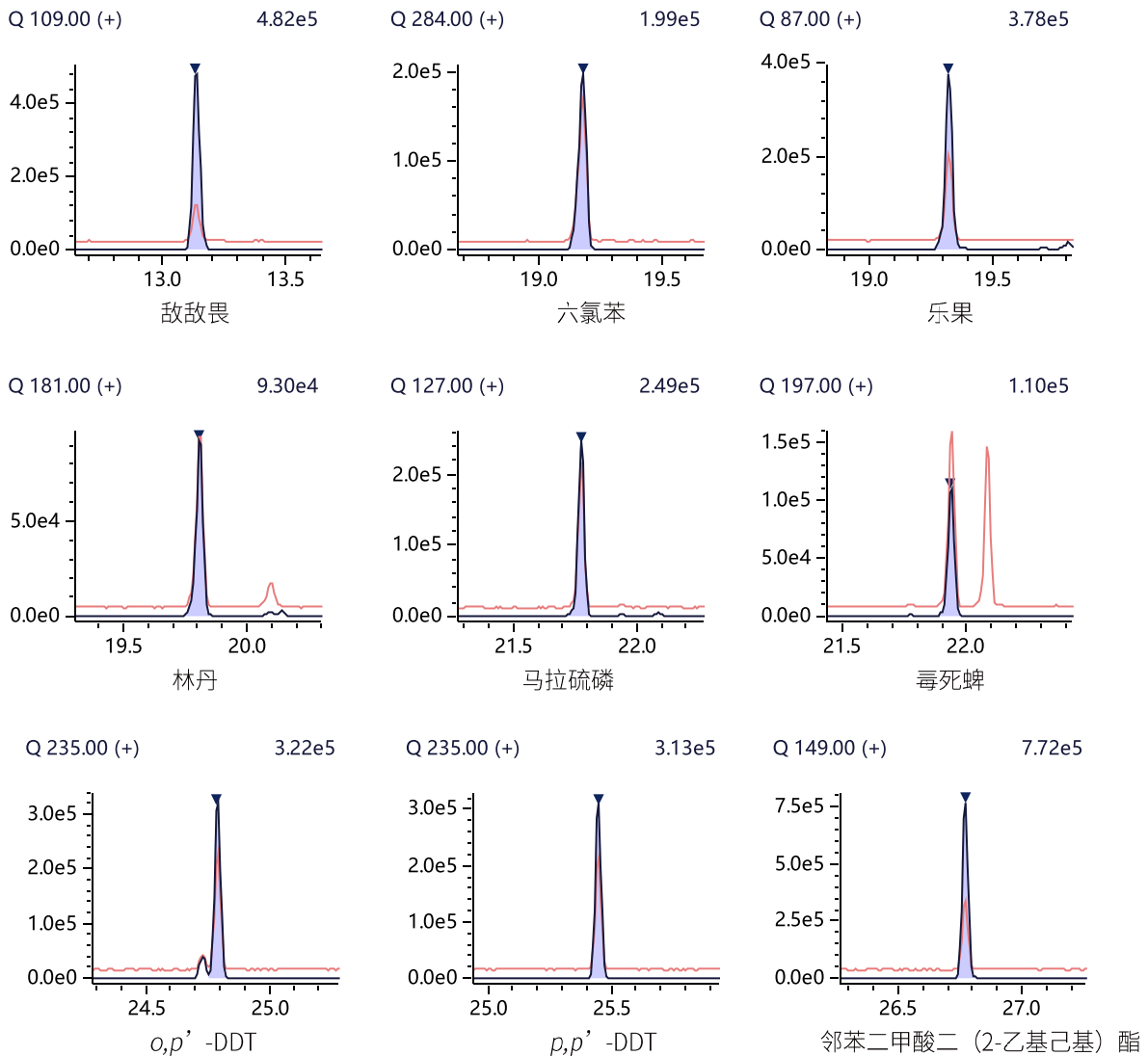


图3 部分 SVOCs 质量色谱图

## 2.2 标准曲线、重复性和检出限

配置 0.2、0.4、1、2、5、10  $\mu\text{g/mL}$  (内标浓度 2  $\mu\text{g/mL}$ ) 的校准曲线, 以浓度比为横坐标, 峰面积比为纵坐标建立校准曲线 (表 2)。部分 SVOCs 的校准曲线见图 4。对 0.2  $\mu\text{g/mL}$  浓度点连续进样 7 次, 考察仪器重复性, 各组分 RSD% 见表 2。参考《HJ-168 技术导则》计算检出限, 各组分仪器检出限结果见表 2。

表 2 各 SVOCs 组分相关系数 (r)、相对标准偏差 (RSD%) 和仪器检出限 (ng)

No.	组分名称	相关系数 (r)	定量结果 RSD%	检出限 (ng)
1	敌敌畏	0.9996	1.6	0.010
2	2,4,6- 三氯酚	0.9993	4.38	0.028
3	六氯苯	0.9998	1.17	0.007
4	乐果	0.9995	1.78	0.011
5	五氯酚	0.9979	2.38	0.015
6	林丹 ( $\gamma$ - 六六六)	0.9998	2.79	0.018
7	百菌清	0.9996	3.29	0.021
8	甲基对硫磷	0.9988	3.52	0.022
9	七氯	0.9997	1.89	0.012
10	马拉硫磷	0.9997	1.95	0.012
11	毒死蜱	0.9997	5.67	0.036
12	对硫磷	0.9987	1.94	0.012
13	o, p'- 滴滴涕	0.9998	2.27	0.014
14	p, p'- 滴滴涕	0.9997	1.93	0.012
15	邻苯二甲酸二 (2- 乙基己基) 酯	0.9997	1.69	0.011
16	溴氰菊酯	0.9996	4.38	0.028

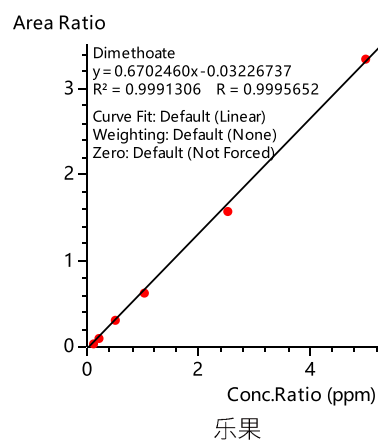
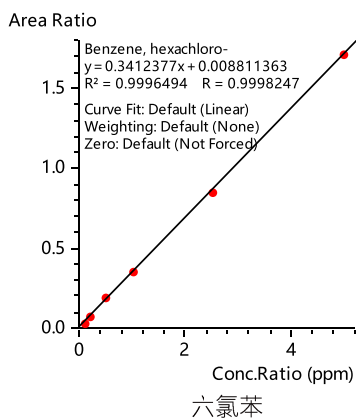
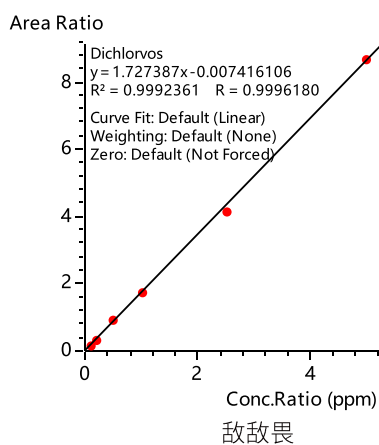




图 4 部分组分校准曲线

### 2.3 加标回收率

分别取 1 L 水样, 分别加入浓度为 1.0 和 10  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的标准品 (200  $\mu\text{L}$ ), 加标浓度分别为 0.2  $\mu\text{g}/\text{L}$  和 2.0  $\mu\text{g}/\text{L}$ 。按上文前处理方式进行处理后, 定容体积为 1 mL, 平行测定 3 次, 计算加标回收率, 其结果见表 3 所示。各组分回收率范围在 72-131% 之间。

表 3 样品加标回收率 (%)

No.	组分名称	低浓度加标 (0.2 $\mu\text{g}/\text{L}$ )			高浓度加标 (2.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ )		
		#1	#2	#3	#1	#2	#3
1	敌敌畏	89	87	88	78	79	81
2	2,4,6- 三氯酚	94	95	98	79	80	81
3	六氯苯	92	93	94	84	82	81
4	乐果	81	87	89	84	83	84
5	五氯酚	92	104	99	88	88	88
6	林丹 ( $\gamma$ - 六六六)	93	93	99	88	83	84
7	百菌清	93	94	93	85	83	84
8	甲基对硫磷	72	84	95	80	78	80
9	七氯	89	92	94	81	79	83
10	马拉硫磷	102	93	85	106	102	103
11	毒死蜱	101	101	101	85	83	85
12	对硫磷	64	67	78	81	81	83
13	o, p'- 滴滴涕	92	96	98	90	87	90
14	p, p'- 滴滴涕	100	103	104	94	92	94
15	邻苯二甲酸二 (2- 乙基己基) 酯	131	124	121	84	80	83
16	溴氰菊酯	82	88	78	85	81	80

### 2.4 样品测试

对实际水样进行分析。代表性样品色谱图如图 5 所示, 样品测定结果见表 3。

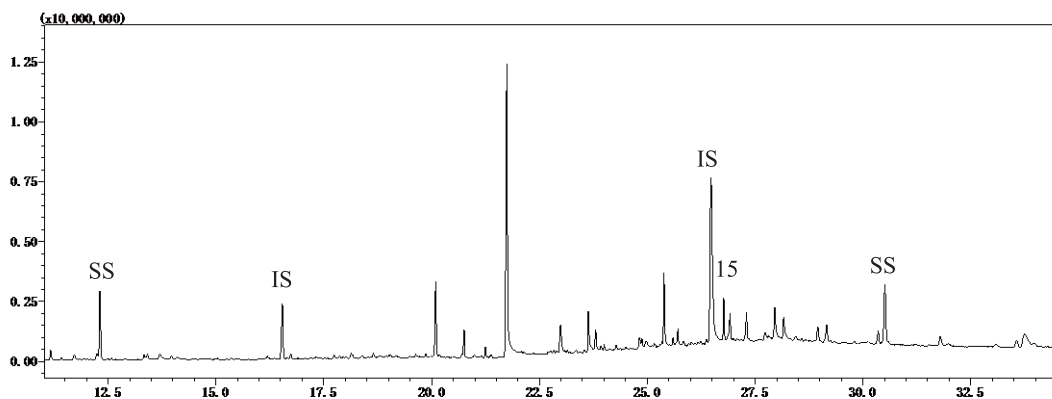


图5 样品色谱图

表3 样品中16种SVOCs浓度 (µg/L)

No.	组分名称	样品 #1	样品 #2	样品 #3
1	敌敌畏	N.D.	N.D.	N.D.
2	2,4,6- 三氯酚	N.D.	N.D.	N.D.
3	六氯苯	N.D.	N.D.	N.D.
4	乐果	N.D.	N.D.	N.D.
5	五氯酚	N.D.	N.D.	N.D.
6	林丹 (γ- 六六六)	N.D.	N.D.	N.D.
7	百菌清	N.D.	N.D.	N.D.
8	甲基对硫磷	N.D.	N.D.	N.D.
9	七氯	N.D.	N.D.	N.D.
10	马拉硫磷	N.D.	N.D.	N.D.
11	毒死蜱	N.D.	N.D.	N.D.
12	对硫磷	N.D.	N.D.	N.D.
13	o, p'- 滴滴涕	N.D.	N.D.	N.D.
14	p, p'- 滴滴涕	N.D.	N.D.	N.D.
15	邻苯二甲酸二 (2- 乙基己基) 酯	0.64	0.55	0.54
16	溴氰菊酯	N.D.	N.D.	N.D.

注: N.D. 表示未检出

## ■ 结论

本方法采用岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪测定饮用水中 16 种 SVOCs。标准品在 0.2-10 µg/mL 浓度范围内标准曲线线性良好, 相关系数均在 0.995 以上, 所有组分在 0.2 µg/mL 的浓度下, RSD% 均小于 6%。在加标浓度为 0.2 µg/L 和 2.0 µg/L 时, 样品加标回收率在 72-131% 之间。综上, 该方法操作简单、灵敏度高、定量数据准确可靠, 可有效应对 2020 版饮用水最新标准中 SVOCs 的测定。

岛津应用云

