

# GCMS 法检测固体废弃物中半挥发性有机物

## GCMS-290

**摘要：**本文利用岛津公司 GCMS-QP2020 NX 气相色谱 - 质谱联用仪，建立了一种固体废弃物中半挥发性有机物的测定方法。在 0.05~5 mg/L 浓度范围内各组分线性关系良好，相关系数均达到 0.995 以上，1 mg/L 标准品溶液连续进样 6 针，各组分峰面积 RSD 均小于 6.98%，精密度良好。空白样品在 1 mg/kg 加标浓度时，回收率为 48.48%-126.86%，该方法简单方便，能够有效的检测固体废弃物中半挥发性有机物的含量。

**关键词：**气相色谱 - 质谱联用仪 固体废弃物 半挥发性有机物

随着我国城市化进程的加快及居民生活水平的提高，对资源的需求也逐年增加，使得固体废弃物的总量和种类呈上升趋势。由于固体废弃物产量大、来源分散、组分复杂、形态及性质多变，在堆放过程中不仅占用大量土地和空间，有害物质还有可能污染周边的水体土壤和大气。固体废弃物因暴晒或分解释放出的挥发性及半挥发性有机物，严重破坏生态环境并影响居民日常生活。半挥发性有机物（SVOCs）主要包括：总有机碳、有机磷农药、有机氯农药、氯代除草剂、多环芳烃、邻苯二甲酸酯、多氯联苯、苯酚、总石油烃等等。

SVOCs 因是染料、制药、农药等有机化工的重要原料而被大量应用，其中大多具有三致作用及低水溶性、亲脂性、生物难降解等特性，由于其在环境中的高稳定性以及可以在生物体内累积，被认为是持久性有毒化合物。因此，对固体废弃物中的 SVOCs 进行监测非常重要。

本文参考《HJ 951-2018 固体废物半挥发性有机物的测定 气相色谱 - 质谱法》，建立了一个简便、快速分析固体废物中 SVOCs 检测方法。方法检出限低，重现性好，可以为 SVOCs 的监测和环境治理提供参考。

## ■ 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-5ilMS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)

柱温程序: 35°C (2 min)\_15°C /min\_150°C (5 min)\_ 3°C /min\_290°C (2 min)

进样口温度: 280°C

流速控制方式: 恒线速度

线速度: 36.0 cm/sec

进样方式: 不分流进样

进样时间: 1 min

离子化方式: EI

离子源温度: 230°C

接口温度: 280°C

进样量: 1.0 μL

采集模式: SIM, 离子信息见表 1

### 1.3 样品前处理

准确称取 2.0 g 固体废弃物样品于微波萃取罐内，加入适量替代物标准使用液，再加入 30 mL 二氯甲烷：丙酮 =1:1 (V/V) 混合溶剂。将装有样品的萃取罐放入密封罐中，然后将密封罐放入微波萃取仪中，萃取温度为 110°C，萃取时间为 10 min，萃取完成后，将萃取液用无水硫酸钠除水，然后经旋转蒸发器浓缩至 2 mL 左右，转移至刻度离心管中，再用少量二氯甲烷 - 丙酮混合溶剂将旋转蒸发器底部冲洗 2 次，合并全部浓缩液，氮吹浓缩至 0.5~1 mL，加入适量的内标使用液，定容至 1 mL，混匀上机待测。

## 结果与讨论

### 2.1 半挥发性有机物标准溶液谱图

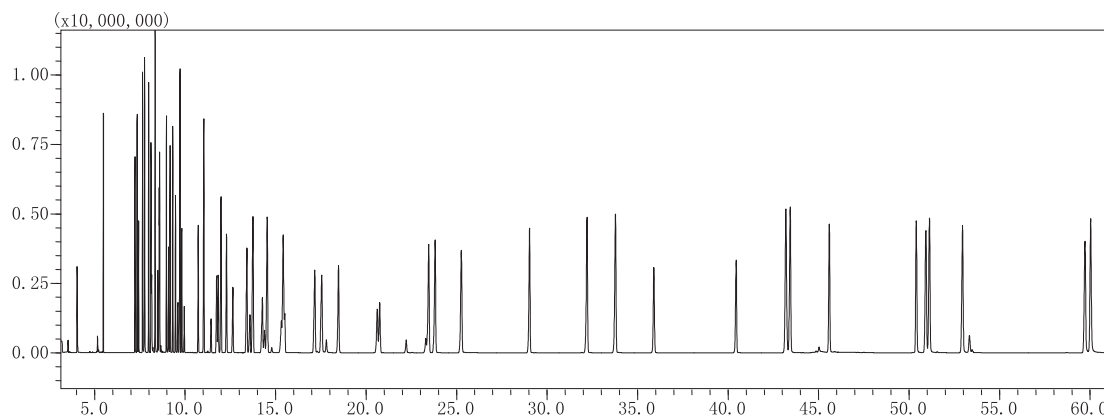


图1 SVOCs标准溶液TIC图 (5 mg/L)  
(包含64种SVOCs、3种替代物、6种内标)

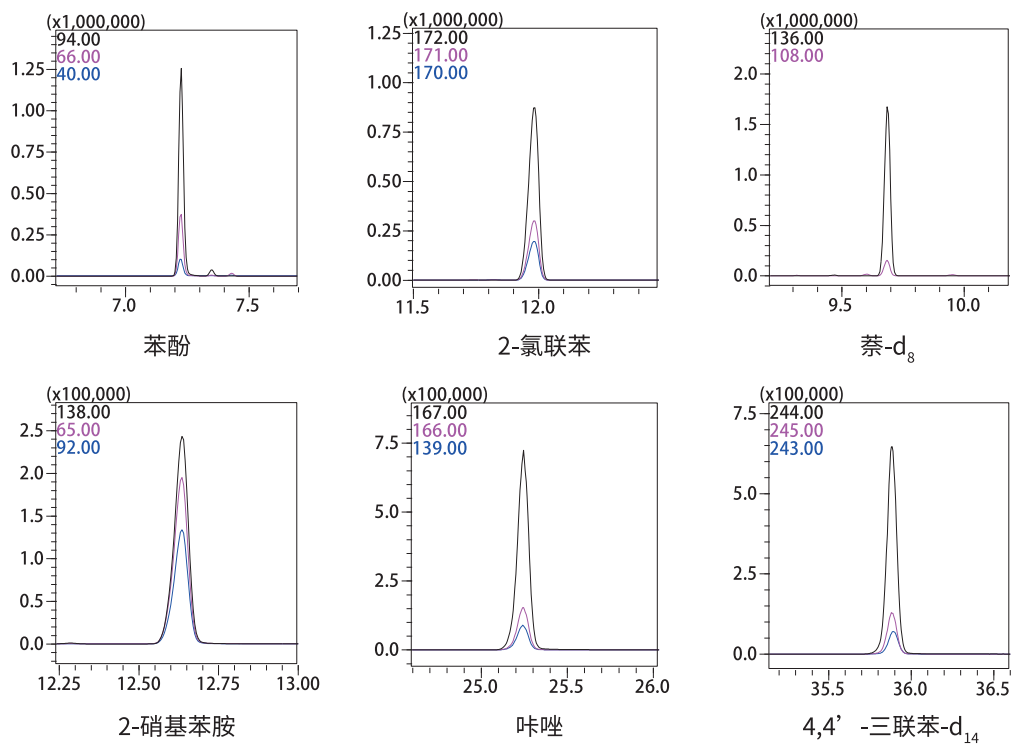


图2 部分SVOCs标准品溶液质量色谱图 (1 mg/mL)

表1 SVOCs和替代物及内标物各组分信息

No.	中文名称	保留时间	定量离子	定性离子
1	N-亚硝基二甲胺	4.000	42	74, 43
2	苯酚	7.201	94	66, 40
3	二-(2-氯乙基)醚	7.330	93	63, 95
4	2-氯苯酚	7.405	128	93, 63
5	1,3-二氯苯	7.635	146	111, 75
6	1,4-二氯苯 d <sub>4</sub>	7.720	150	115
7	1,4-二氯苯	7.745	146	148, 111
8	1,2-二氯苯	7.977	146	148, 111
9	2-甲基苯酚	8.110	108	107, 77
10	二(2-氯异丙基)醚	8.153	121	123, 79
11	4-甲基苯酚	8.344	107	108, 77
12	N-亚硝基二正丙胺	8.345	43	70, 130
13	六氯乙烷	8.496	117	109, 201
14	硝基苯-d <sub>5</sub>	8.563	82	128, 54
15	硝基苯	8.592	77	123, 51
16	异佛尔酮	8.973	82	138, 54
17	2-硝基苯酚	9.096	139	65, 81
18	2,4-二甲基苯酚	9.175	107	122, 77
19	二(2-氯乙氧基)甲烷	9.323	93	63, 123
20	2,4-二氯苯酚	9.475	162	164, 63
21	1,2,4-三氯苯	9.612	147	74, 109
22	萘 d <sub>8</sub>	9.695	136	108
23	萘	9.728	128	129
24	4-氯苯胺	9.823	127	129, 65
25	六氯-1,3-丁二烯	9.961	118	260, 223
26	四氯-3-甲基苯酚	10.735	107	142, 144
27	2-甲基萘	11.045	142	141, 115
28	六氯环戊二烯	11.447	130	239, 235
29	2,4,6-三氯苯酚	11.751	196	198, 200
30	2,4,5-三氯苯酚	11.835	196	198, 200
31	2-氟联苯	11.999	172	171, 170
32	2-氯萘	12.305	162	127
33	2-硝基苯胺	12.653	138	65, 92
34	邻苯二甲酸二甲酯	13.423	163	77
35	2,6-二硝基甲苯	13.595	165	63, 89

36	卞烯	13.759	152	76
37	3-硝基苯胺	14.278	65	92, 138
38	卞- d <sub>10</sub>	14.404	164	162, 160
39	卞	14.552	153	76
40	2,4-二硝基苯酚	14.796	184	63, 154
41	4-硝基苯酚	15.321	139	65, 109
42	二苯并呋喃	15.434	168	139
43	2,4-二硝基甲苯	15.514	165	89, 63
44	芴	15.512	166	163, 82
45	邻苯二甲酸二乙酯	17.169	149	177
46	4-硝基苯胺	17.564	65	138, 108
47	4-氯苯基-苯基醚	17.552	204	144, 77
48	4,6-二硝基-2-甲基苯酚	17.813	198	51, 105
49	偶氮苯	18.488	77	182, 51
50	4-溴苯基-苯基醚	20.630	250	141, 77
51	六氯苯	20.767	284	286, 282
52	五氯苯酚	22.226	266	165, 230
53	菲- d <sub>10</sub>	23.318	188	80
54	菲	23.472	178	176, 179
55	蒽	23.824	178	176, 179
56	唑啉	25.273	167	166, 139
57	邻苯二甲酸二正丁酯	29.043	149	150, 76
58	荧蒽	32.214	202	200, 203
59	芘	33.787	202	200, 201
60	4,4'-三联苯- d <sub>14</sub>	35.914	244	245, 243
61	邻苯二甲酸丁酯卞基酯	40.453	149	91, 206
62	苯并[a]蒽	43.208	228	226, 229
63	屈- d <sub>12</sub>	43.256	240	236, 241
64	屈	43.439	228	226, 229
65	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	45.599	149	167, 57
66	邻苯二甲酸二正辛酯	50.407	149	279
67	苯并[b]荧蒽	50.934	252	126, 250
68	苯并[k]荧蒽	51.129	252	126, 250
69	苯并[a]芘	52.951	250	252, 253
70	芘- d <sub>12</sub>	53.362	264	260, 263
71	茚并[1,2,3-cd]芘	59.721	276	138, 274
72	二苯并[a,h]蒽	60.038	278	139, 276
73	苯并[g,h,i]芘	61.071	276	138, 274

## 2.2 标准曲线和检出限

分别配制 0.05、0.1、0.5、1、2 和 5 mg/L 的 SVOCs 和替代物混合标准溶液，其中 2,4-二硝基苯酚和 4,6-二硝基-2-甲基苯酚的标准溶液浓度分别为 0.5、1、2、5 和 10 mg/L，内标加入量为 100  $\mu$ L。取 1  $\mu$ L 进样，以浓度比为横坐标，目标物和内标物峰面积比为纵坐标做标准曲线，部分化合物标准曲线如图 3 所示。根据 0.5 mg/L 标准品数据，计算 64 种 VOC 和 3 种替代物检出限，各化合物检出限以及线性相关系数如表 2 所示。

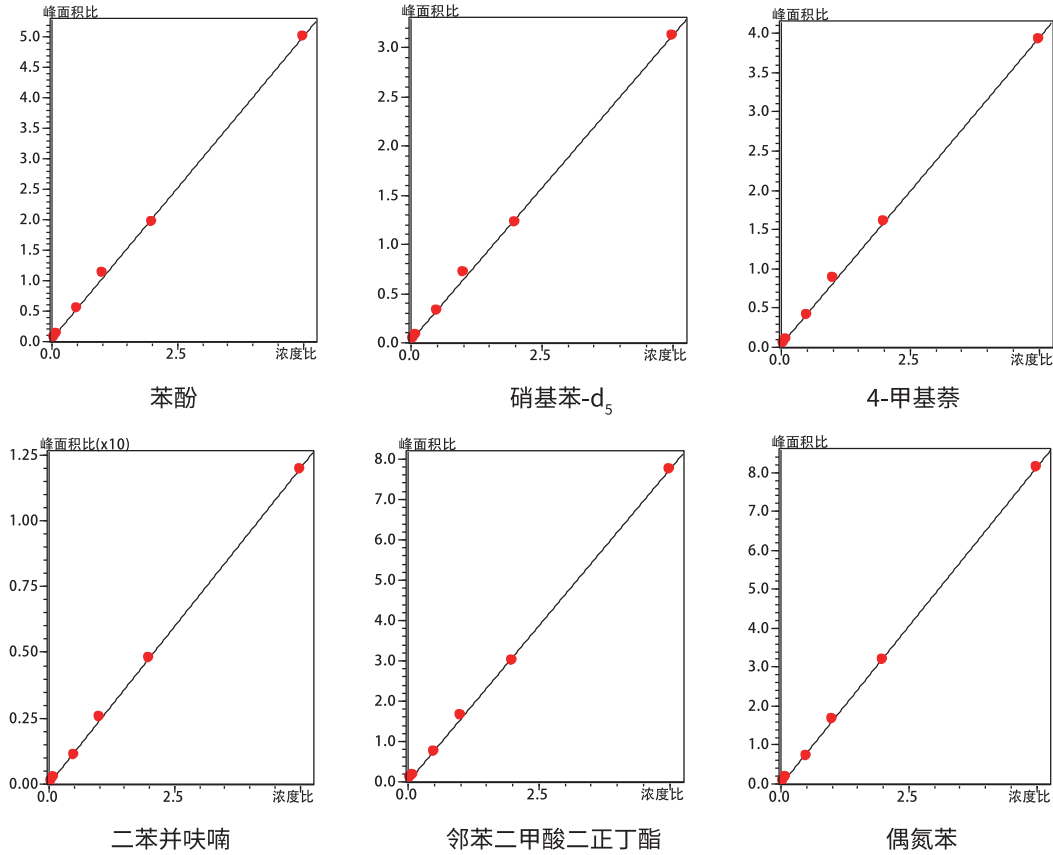


图3 部分SVOCs标准曲线

表2 各组分相关系数及检出限

ID	组分名称	相关系数 (R)	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	ID	组分名称	相关系数 (R)	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )
1	N-亚硝基二甲胺	0.9994	6.66	38	蒎-d <sub>10</sub>	-	-
2	苯酚	0.9995	0.37	39	蒎	0.9998	2.22
3	二-(2-氯乙基)醚	0.9994	0.60	40	2,4-二硝基苯酚	0.9950	339.37
4	2-氯苯酚	0.9994	0.26	41	4-硝基苯酚	0.9983	3.03
5	1,3-二氯苯	0.9993	0.16	42	二苯并呋喃	0.9998	0.45
6	1,4-二氯苯 d <sub>4</sub>	-	-	43	2,4-二硝基甲苯	0.9996	1.56
7	1,4-二氯苯	0.9992	0.17	44	芴	0.9998	8.54
8	1,2-二氯苯	0.9993	1.38	45	邻苯二甲酸二乙酯	0.9998	0.53
9	2-甲基苯酚	0.9994	2.81	46	4-硝基苯胺	0.9996	2.06
10	二-(2-氯异丙基)醚	0.9994	29.09	47	4-氯苯基-苯基醚	0.9998	3.25
11	4-甲基苯酚	0.9994	2.11	48	4,6-二硝基-2-甲基苯酚	0.9979	13.26
12	N-亚硝基二正丙胺	0.9991	48.87	49	偶氮苯	0.9998	2.49
13	六氯乙烷	0.9996	1.11	50	4-溴苯基-苯基醚	0.9998	2.25
14	硝基苯-d <sub>5</sub>	0.9995	6.25	51	六氯苯	0.9998	0.60
15	硝基苯	0.9995	24.86	52	五氯苯酚	0.9988	0.57
16	异佛尔酮	0.9995	2.02	53	菲-d <sub>10</sub>	-	-
17	2-硝基苯酚	0.9997	0.93	54	菲	0.9998	3.33
18	2,4-二甲基苯酚	0.9997	2.57	55	蒽	0.9998	2.77
19	二(2-氯乙氧基)甲烷	0.9997	0.66	56	咔唑	0.9998	4.14
20	2,4-二氯苯酚	0.9998	0.83	57	邻苯二甲酸二正丁酯	0.9998	3.86
21	1,2,4-三氯苯	0.9996	3.18	58	荧蒽	0.9998	0.56
22	萘 d <sub>8</sub>	-	-	59	芘	0.9998	0.41
23	萘	0.9996	0.41	60	4,4'-三联苯-d <sub>14</sub>	0.9998	5.59
24	4-氯苯胺	0.9993	27.72	61	邻苯二甲酸丁酯卞基酯	0.9998	6.11
25	六氯-1,3-丁二烯	0.9994	2.72	62	苯并[a]蒽	0.9998	5.89
26	四氯-3-甲基苯酚	0.9998	0.73	63	屈-d <sub>12</sub>	-	-
27	2-甲基萘	0.9997	1.15	64	屈	0.9998	3.71
28	六氯环戊二烯	0.9992	17.89	65	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	0.9998	8.23
29	2,4,6-三氯苯酚	0.9998	0.98	66	邻苯二甲酸二正辛酯	0.9998	0.44
30	2,4,5-三氯苯酚	0.9998	0.77	67	苯并[b]荧蒽	0.9997	3.51
31	2-氟联苯	0.9998	0.31	68	苯并[k]荧蒽	0.9996	4.80
32	2-氯萘	0.9998	2.05	69	苯并[a]芘	0.9996	10.27
33	2-硝基苯胺	0.9996	1.30	70	芘-d <sub>12</sub>	-	-
34	邻苯二甲酸二甲酯	0.9998	1.80	71	茚并[1,2,3-cd]芘	0.9997	3.37
35	2,6-二硝基甲苯	0.9996	1.63	72	二苯并[a,h]蒽	0.9998	5.30
36	卞烯	0.9998	1.19	73	苯并[g,h,i]花	0.9995	0.38
37	3-硝基苯胺	0.9998	1.88				

注：内标物未计算检出限。

### 2.3 重复性和回收率实验

取 1 mg/L 标准品溶液，连续进样 6 次，考察仪器的重复性。另取空白石英砂样品，加标浓度为 1 mg/kg，按照前处理过程平行处理三个样品，考察回收率。两个实验测定结果均见表 3。

表3 各组分重复性及回收率结果

No.	中文名称	峰面积 RSD%	回收率 (1 mg/kg)	No.	中文名称	峰面积 RSD%	回收率 (1 mg/kg)
1	N-亚硝基二甲胺	3.75	54.61	38	蒾-d10	5.35	-
2	苯酚	5.79	83.72	39	蒾	2.71	76.47
3	二-(2-氯乙基)醚	5.87	66.57	40	2,4-二硝基苯酚	6.98	126.86
4	2-氯苯酚	5.82	76.84	41	4-硝基苯酚	6.55	89.21
5	1,3-二氯苯	3.55	56.79	42	二苯并呋喃	1.30	81.95
6	1,4-二氯苯 d <sub>4</sub>	4.33	-	43	2,4-二硝基甲苯	3.52	79.93
7	1,4-二氯苯	3.53	59.87	44	芴	3.18	88.96
8	1,2-二氯苯	3.58	60.60	45	邻苯二甲酸二乙酯	4.51	82.37
9	2-甲基苯酚	3.86	87.25	46	4-硝基苯胺	4.85	89.66
10	二(2-氯异丙基)醚	4.07	58.55	47	4-氯苯基-苯基醚	1.15	77.70
11	4-甲基苯酚	4.31	97.89	48	4,6-二硝基-2-甲基苯酚	1.60	106.59
12	N-亚硝基二正丙胺	3.36	112.97	49	偶氮苯	2.75	86.05
13	六氯乙烷	1.73	48.48	50	4-溴苯基-苯基醚	2.69	75.82
14	硝基苯-d <sub>5</sub>	2.41	70.59	51	六氯苯	4.43	81.20
15	硝基苯	3.17	79.17	52	五氯苯酚	2.99	83.52
16	异佛尔酮	3.51	84.38	53	菲-d10	3.78	-
17	2-硝基苯酚	6.52	80.73	54	菲	0.91	86.85
18	2,4-二甲基苯酚	3.51	93.29	55	蒽	1.01	78.13
19	二(2-氯乙氧基)甲烷	5.51	80.17	56	咔唑	1.39	87.61
20	2,4-二氯苯酚	1.65	97.94	57	邻苯二甲酸二正丁酯	4.59	105.75
21	1,2,4-三氯苯	1.66	82.80	58	荧蒽	1.63	83.84
22	萘 d <sub>8</sub>	1.81	-	59	芘	1.64	79.61
23	萘	3.65	103.75	60	4,4'-三联苯-d14	6.68	66.16
24	4-氯苯胺	6.03	112.37	61	邻苯二甲酸丁酯卞基酯	4.21	74.09
25	六氯-1,3-丁二烯	3.24	74.77	62	苯并[a]蒽	1.22	79.99
26	四氯-3-甲基苯酚	3.33	91.48	63	屈-d12	5.98	-
27	2-甲基萘	2.93	88.27	64	屈	1.19	78.00
28	六氯环戊二烯	4.49	78.35	65	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	4.14	93.46
29	2,4,6-三氯苯酚	2.91	79.80	66	邻苯二甲酸二正辛酯	3.61	68.72
30	2,4,5-三氯苯酚	3.05	79.98	67	苯并[b]荧蒽	2.12	67.34
31	2-氟联苯	1.02	74.11	68	苯并[k]荧蒽	1.97	71.00
32	2-氯萘	3.28	82.33	69	苯并[a]芘	1.50	72.09
33	2-硝基苯胺	5.32	74.20	70	芘-d12	6.19	-
34	邻苯二甲酸二甲酯	2.55	87.23	71	茚并[1,2,3-cd]芘	2.98	72.12
35	2,6-二硝基甲苯	3.50	86.22	72	二苯并[a,h]蒽	3.07	70.96
36	卞烯	3.11	75.58	73	苯并[g,h,i]芘	2.93	69.66
37	3-硝基苯胺	4.87	98.12				

## 2.4 样品测试结果

取固体废弃物样品 1 和样品 2，按照上述前处理方法进行样品前处理，测定结果如下：

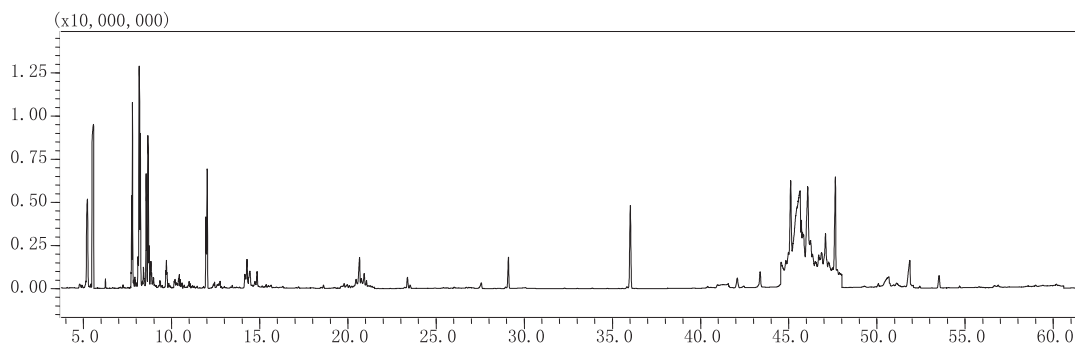


图4 样品1色谱图

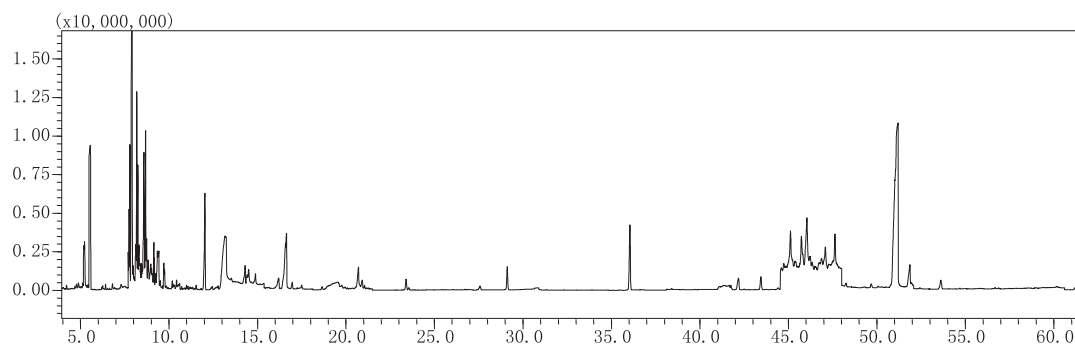


图5 样品2色谱图

表4 样品测定结果(mg/kg)

No.	中文名称	样品 1	样品 2	No.	中文名称	样品 1	样品 2
1	N-亚硝基二甲胺	N.D	N.D	38	萘-d <sub>10</sub>	-	-
2	苯酚	N.D	N.D	39	萘	N.D	N.D
3	二-(2-氯乙基)醚	N.D	N.D	40	2,4-二硝基苯酚	N.D	N.D
4	2-氯苯酚	N.D	N.D	41	4-硝基苯酚	N.D	N.D
5	1,3-二氯苯	N.D	N.D	42	二苯并呋喃	N.D	N.D
6	1,4-二氯苯 d <sub>4</sub>	-	-	43	2,4-二硝基甲苯	N.D	N.D
7	1,4-二氯苯	N.D	N.D	44	芴	N.D	N.D
8	1,2-二氯苯	N.D	N.D	45	邻苯二甲酸二乙酯	N.D	N.D
9	2-甲基苯酚	N.D	N.D	46	4-硝基苯胺	N.D	N.D
10	二-(2-氯异丙基)醚	N.D	N.D	47	4-氯苯基-苯基醚	N.D	N.D
11	4-甲基苯酚	N.D	N.D	48	4,6-二硝基-2-甲基苯酚	N.D	N.D
12	N-亚硝基二正丙胺	N.D	N.D	49	偶氮苯	N.D	N.D
13	六氯乙烷	N.D	N.D	50	4-溴苯基-苯基醚	N.D	N.D
14	硝基苯-d <sub>5</sub>	N.D	N.D	51	六氯苯	N.D	N.D
15	硝基苯	N.D	N.D	52	五氯苯酚	N.D	N.D
16	异佛尔酮	N.D	N.D	53	菲-d <sub>10</sub>	-	-

17	2-硝基苯酚	N.D	N.D	54	菲	N.D	N.D
18	2,4-二甲苯酚	N.D	N.D	55	蒽	N.D	N.D
19	二(2-氯乙氧基)甲烷	N.D	N.D	56	咔唑	N.D	N.D
20	2,4-二氯苯酚	N.D	N.D	57	邻苯二甲酸二正丁酯	5.85	1.36
21	1,2,4-三氯苯	N.D	N.D	58	荧蒽	N.D	N.D
22	萘 d <sub>8</sub>	-	-	59	芘	N.D	N.D
23	萘	N.D	N.D	60	4,4'-三联苯-d <sub>14</sub>	N.D	N.D
24	4-氯苯胺	1.43	N.D	61	邻苯二甲酸丁酯卞基酯	N.D	N.D
25	六氯-1,3-丁二烯	N.D	N.D	62	苯并[a]蒽	N.D	N.D
26	四氯-3-甲基苯酚	N.D	N.D	63	屈-d <sub>12</sub>	-	-
27	2-甲基萘	N.D	N.D	64	屈	N.D	N.D
28	六氯环戊二烯	N.D	N.D	65	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	N.D	N.D
29	2,4,6-三氯苯酚	N.D	N.D	66	邻苯二甲酸二正辛酯	N.D	N.D
30	2,4,5-三氯苯酚	N.D	N.D	67	苯并[b]荧蒽	N.D	N.D
31	2-氟联苯	2.05	N.D	68	苯并[k]荧蒽	N.D	N.D
32	2-氯萘	N.D	N.D	69	苯并[a]芘	N.D	N.D
33	2-硝基苯胺	N.D	N.D	70	芘-d <sub>12</sub>	-	-
34	邻苯二甲酸二甲酯	N.D	N.D	71	茚并[1,2,3-cd]芘	N.D	N.D
35	2,6-二硝基甲苯	N.D	N.D	72	二苯并[a,h]蒽	N.D	N.D
36	厄烯	N.D	N.D	73	苯并[g,h,i]芘	N.D	N.D
37	3-硝基苯胺	N.D	N.D				

注: N.D为未检出

## 结论

本方法采用岛津 GCMS-QP2020 NX 测定固体废弃物中半挥发性有机物, 在 0.05~5 mg/L 浓度范围内标准曲线线性良好, 相关系数均在 0.995 以上。1 mg/L 标准品溶液连续进样 6 针, 峰面积 RSD 均小于 6.98%, 精密度良好。加标浓度为 1 mg/kg 时, 回收率为 48.48%-126.86%。该方法简单方便, 能有效的检测固体废弃物中半挥发性有机物的含量。