

GCMS 法测定地下水中 25 种半挥发性有机物

GCMS-256

摘要：本文利用岛津气质联用仪 GCMS-QP2020 建立了测定地下水中 25 种 SVOCs 的方法。在 10~200 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内建立校准曲线，线性关系良好，相关系数 r 大于 0.995，各组分回收率在 83.55%~98.94% 之间。该方法可用于地下水中 SVOCs 的快速检测。

关键词：GCMS SVOCs 地下水

地下水水质关系到国民的饮水安全和水资源的安全储备，为加强对地下水水质的监测和监管，国土资源部和水利部共同出台新的《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017)。在新的标准中，水质指标由 39 项增加到 93 项，有机物指标由 2 项增加到 49 项，其中半挥发性有机物 (SVOCs) 增加最多。而半挥发性有机物 (SVOCs) 因其分子量大、沸点高、蒸汽压低，在环境中更难降解，更易吸附到颗粒上而被人体吸收，因而是一类能严重危害人类健康的环境污染物。

SVOCs 在地下水中含量较低，测定前需要进行适当的前处理，常用的前处理方法有液液萃取、固相萃取、固相微萃取，常用的分析方法有气相色谱法、气相色谱质谱联用法、液相色谱法等。

本文参考《水和废水监测分析方法》(第四版)中 SVOCs 的检测方法，采用二氯甲烷液液萃取结合岛津 GCMS-QP2020 气质联用仪同时测定地下水中的 25 种 SVOCs，该方法简单快速，灵敏度较高，可用于地下水中 SVOCs 的检测。

实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP2020 气质联用仪

1.2 分析条件

GC-MS 参数：

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

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 $^{\circ}\text{C}$ (10 min)

载气线速度：49.3 cm/sec

进样方式：不分流进样

进样口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

离子源温度：200 $^{\circ}\text{C}$

接口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

检测器电压：1.4 kv

1.3 样品前处理

取 1000 mL 水样，用 10 mol/L 氢氧化钠溶液调节 pH 值大于 11 后转移至分液漏斗中，往样品瓶中加入 60 mL 二氯甲烷，振摇 30 s 冲洗瓶壁后转移至分液漏斗，振摇分液漏斗 5 min 并周期性放气释放压力，静置 10 min，使有机相分层。收集二氯甲烷相于 300 mL 三角烧瓶中，水相中再加入 60 mL 二氯甲烷，重复萃取两次，合并二氯甲烷。

二氯甲烷中加入 1.0 g 无水硫酸钠，放置 25 min 干燥，过滤后浓缩至 0.5 mL，用二氯甲烷定容至 1.0 mL，经 GCMS 分析。

■ 结果与讨论

2.1 标准样品谱图

以二氯甲烷为溶剂配制 25 种 SVOCs 混合标准溶液，取 1.0 μL 标准溶液进样，以 SIM 方式采集，得到标准溶液 TIC 图见图 1。部分组分质量色谱图见图 2。

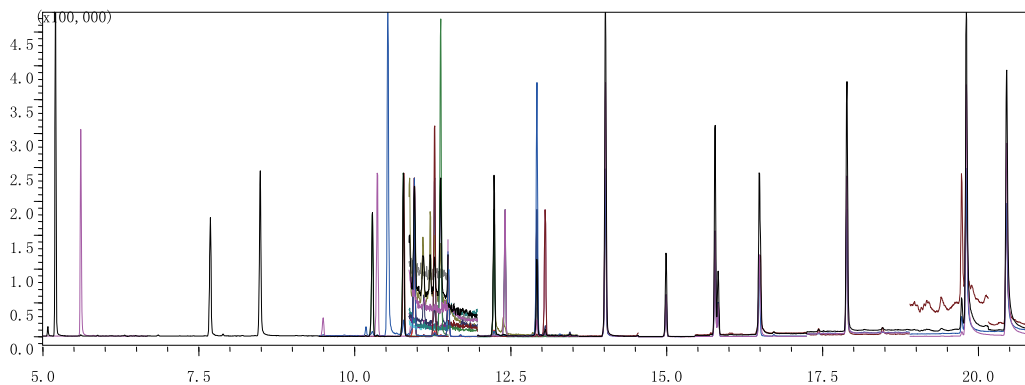


图1 25种SVOCs标准溶液TIC图(100 ng/mL)

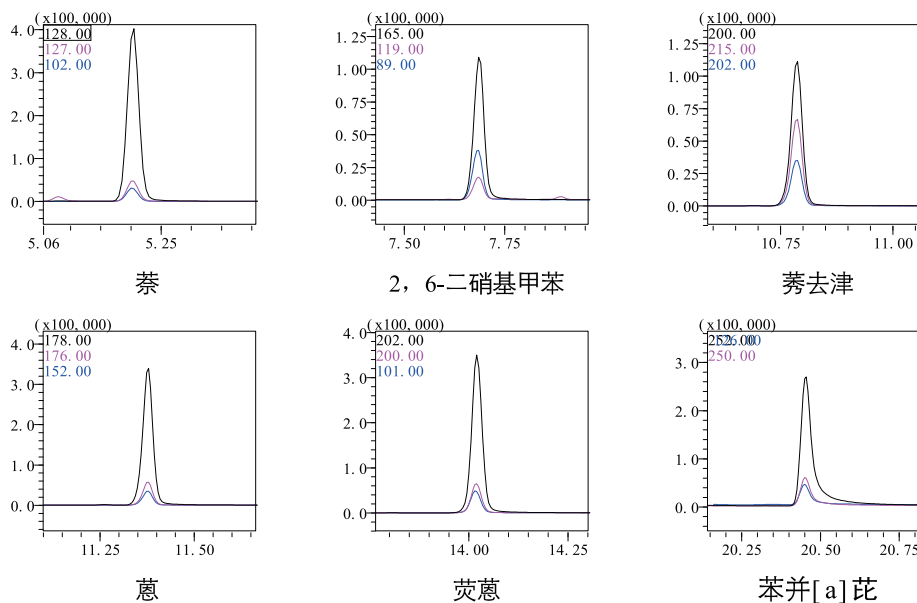


图2 部分组分质量色谱图 (100 ng/mL)

表1 25种SVOCs相关信息

No.	英文名称	中文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	Naphthalene	萘	91-20-3	5.200	128	127、102
2	Dichlorvos	敌敌畏	62-73-7	5.607	109	220、185
3	Toluene, 2,6-dinitro-	2,6-二硝基甲苯	606-20-2	7.685	165	119、89
4	Toluene, 2,4-dinitro-	2,4-二硝基甲苯	121-14-2	8.484	165	119、89
5	alpha.-Lindane	alpha-六六六	319-84-6	10.284	181	219、183
6	Benzene, hexachloro-	六氯苯	118-74-1	10.363	284	282、286
7	Dimethoate	乐果	60-51-5	10.532	87	125、93
8	Atraton	莠去津	1610-17-9	10.788	200	215、202
9	beta.-Hexachlorocyclohexane	beta-六六六	319-85-7	10.782	181	183、219
10	Lindane	gamma-六六六	58-89-9	10.956	181	183、219
11	Tetrachloroisophthalonitrile	百菌清	1897-45-6	11.281	266	264、268
12	Anthracene	蒽	120-12-7	11.376	178	176、152
13	.delta.-Lindane	delta-六六六	319-86-8	11.508	181	183、219
14	Methyl parathion	甲基对硫磷	298-00-0	12.235	263	125、233
15	Heptachlor	七氯	76-44-8	12.41	100	337、272
16	Malathion	马拉硫磷	121-75-5	12.922	173	127、158
17	Chlorpyrifos	毒死蜱	2921-88-2	13.053	314	316、286
18	Fluoranthene	荧蒽	206-44-0	14.021	202	200、101
19	p,p'-DDE	p,p'-DDE	72-55-9	14.993	246	318、248
20	1,1-Dichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl)ethane	p,p'-DDD	72-54-8	15.783	235	237、165
21	o,p'-DDT	o,p'-DDT	789-02-6	15.829	235	237、165
22	p,p'-DDT	p,p'-DDT	50-29-3	16.489	235	237、165
23	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	117-81-7	17.892	149	167、279
24	Benzo[b]fluoranthene	苯并[b]荧蒽	205-99-2	19.806	252	250、113
25	Benzo[a]pyrene	苯并[a]芘	50-32-8	20.453	252	250、126

2.2 校准曲线及灵敏度

使用 GCMS-QP2020 测定 10、20、50、100、200 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，制作校准曲线。部分化合物校准曲线见图 3，相关系数及信噪比见表 2。

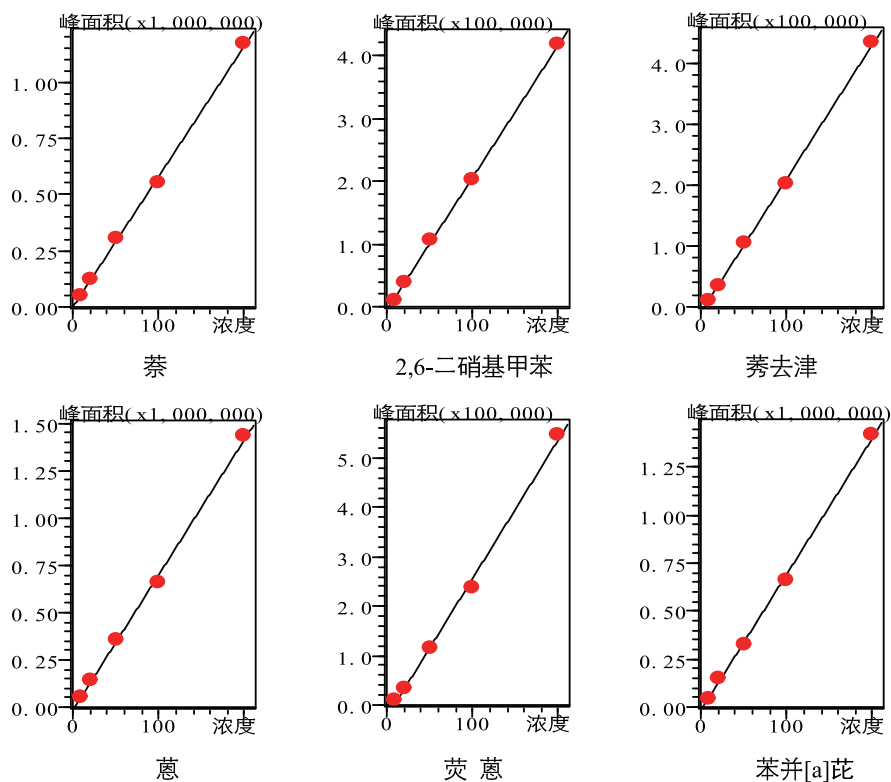


图3 校准曲线

表2 相关系数和信噪比

No.	化合物名称	相关系数	信噪比 (10 ng/mL)	No.	化合物名称	相关系数	信噪比 (10 ng/mL)
1	萘	0.998	328	14	甲基对硫磷	0.995	104
2	敌敌畏	0.9991	84	15	七氯	0.998	21
3	2,6-二硝基甲苯	0.9992	127	16	马拉硫磷	0.998	22
4	2,4-二硝基甲苯	0.9994	59	17	毒死蜱	0.998	70
5	alpha-六六六	0.998	29	18	荧蒽	0.998	168
6	六氯苯	0.998	114	19	p,p'-DDE	0.9991	122
7	乐果	0.9994	94	20	p,p'-DDD	0.998	117
8	莠去津	0.9991	155	21	o,p'-DDT	0.998	47
9	beta-六六六	0.998	34	22	p,p'-DDT	0.998	470
10	gamma-六六六	0.998	28	23	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	0.996	50
11	百菌清	0.997	123	24	苯并[b]荧蒽	0.9995	165
12	萘	0.998	246	25	苯并[a]芘	0.998	78
13	delta-六六六	0.9991	21				

2.3 重复性

连续 6 次重复分析浓度为 20 ng/mL 的标准样品，计算峰面积相对标准偏差，所得结果列于表 3。

表3 峰面积重复性结果

No.	化合物	Area1	Area2	Area3	Area4	Area5	Area6	RSD%
1	萘	158111	165400	169741	169212	169070	152278	4.40
2	敌敌畏	53657	56743	58729	55211	57384	50431	5.39
3	2,6-二硝基甲苯	38734	41347	42128	42688	42760	36348	6.36
4	2,4-二硝基甲苯	42147	43952	45807	45973	45443	40211	5.29
5	alpha-六六六	25652	27500	28153	28903	28928	24900	6.22
6	六氯苯	19154	20288	20880	21722	20948	19181	5.07
7	乐果	65129	67519	70058	71057	73811	66899	4.58
8	莠去津	36923	38626	40985	41265	42025	39683	4.76
9	beta-六六六	27684	28977	29846	30048	29713	26050	5.46
10	gamma-六六六	15100	15967	16117	16597	16571	14308	5.72
11	百菌清	33478	35227	36540	38226	39661	37947	6.08
12	蒽	154981	165561	170198	174381	176571	170295	4.57
13	delta-六六六	11349	12169	11984	12002	12207	10536	5.57
14	甲基对硫磷	27481	29007	29136	29936	30274	26022	5.61
15	七氯	15930	16919	16922	17483	17787	15907	4.62
16	马拉硫磷	44397	46306	47903	48770	49386	46857	3.84
17	毒死蜱	9074	9602	9708	10026	10120	9736	3.81
18	荧蒽	162341	169593	174008	179856	182878	178862	4.36
19	p,p'-DDE	23155	23830	24478	25160	25814	24275	3.86
20	p,p'-DDD	47802	49921	51229	53288	55148	52628	5.04
21	o,p'-DDT	17578	18297	18626	19033	18889	18040	2.98
22	p,p'-DDT	124698	130995	135422	139923	142524	131946	4.82
23	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	116260	120301	124351	128419	134426	127928	5.14
24	苯并[b]荧蒽	212663	220162	208764	211228	216507	225452	2.88
25	苯并[a]芘	180438	185408	178437	175096	194131	195282	4.53

2.4 加标回收率

选取空白水样进行加标回收率试验，加标浓度折合为水样中的浓度为 0.05 ng/mL，按照上述前处理方法平行制备 3 份进样分析，所得各组分浓度及回收率见表 4。

表4 样品加标回收率

No.	化合物	浓度 (ng/mL)	回收率%	No.	化合物	浓度 (ng/mL)	回收率%
1	萘	49.27	98.53	14	甲基对硫磷	41.78	83.55
2	敌敌畏	44.23	88.47	15	七氯	48.59	97.18
3	2,6-二硝基甲苯	43.10	86.19	16	马拉硫磷	42.31	84.62
4	2,4-二硝基甲苯	43.36	86.71	17	毒死蜱	46.21	92.42
5	alpha-六六六	47.03	94.07	18	荧蒹	48.64	97.29
6	六氯苯	49.47	98.94	19	p,p'-DDE	48.99	97.97
7	乐果	43.22	86.43	20	p,p'-DDD	46.65	93.30
8	莠去津	44.34	88.68	21	o,p'-DDT	48.43	96.85
9	beta-六六六	44.87	89.74	22	p,p'-DDT	47.68	95.35
10	gamma-六六六	46.23	92.46	23	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	48.86	97.71
11	百菌清	42.57	85.14	24	苯并[b]荧蒹	47.30	94.59
12	蒽	48.63	97.26	25	苯并[a]芘	46.36	92.72
13	delta-六六六	44.76	89.53				

结论

本文利用岛津 GCMS-QP2020 气质联用仪建立了测定地下水中 25 种 SVOCs 的方法, 在 10~200 ng/mL 浓度范围内建立校准曲线, 线性关系良好, 相关系数 r 大于 0.995。20 ng/mL 标样连续 6 次进样, 各组分峰面积 RSD 均小于 10%。0.05 ng/mL 加标样品回收率在 83.55%~98.94% 之间。本法简单快速, 灵敏度高, 可用于地下水中 SVOCs 的快速检测。