

气相色谱-质谱联用法测定土壤中半挥发性有机物

1 前言

半挥发性有机物种类繁多，主要包括氯代烃类、邻苯二甲酸酯类、亚硝胺类、醚类、卤醚类、酮类、苯胺类、吡啶类、喹啉类、硝基芳香烃类、酚类、有机氯农药类、多环芳烃类等，半挥发性有机物特点是容易被土壤颗粒吸附、富集，不易被分解，易被农作物吸收，从而危害人类健康。本文参考环境标准 HJ834-2017 建立了 GC-MS 法同时检测土壤中半挥发性有机物的分析方法。组分经气相色谱分离后，用质谱仪进行检测。根据质谱图、保留时间、碎片离子质荷比及其丰度定性，内标法定量。

2 实验部分

2.1 主要设备与试剂

GC-MS 3200 型气相色谱-质谱联用仪

色谱柱：Equity-5 (30m×0.25mm×0.25 μ m) 毛细管色谱柱。

载气：高纯氦气。

试剂：二氯甲烷、丙酮（色谱纯）。

标样：64 种半挥发性有机物混标，6 种内标物混标，6 种替代物混标。

2.2 仪器条件

2.2.1 气相色谱仪条件

色谱柱：Equity-5 (30m×0.25mm×0.25 μ m) 石英毛细管柱；不分流进样，进样量：1 μ L，

载气：高纯氦气，恒流模式，柱流量：1mL/min，进样口：280 $^{\circ}$ C；吹扫流量：2 mL/min。

柱箱温度：35 $^{\circ}$ C保持 5min，以 20 $^{\circ}$ C/min 升至 95 $^{\circ}$ C，再以 5 $^{\circ}$ C/min 升至 205 $^{\circ}$ C，以 10 $^{\circ}$ C/min 升

至 255℃，以 5℃/min 升至 300℃保持 10min。

2.2.2 质谱仪条件

离子源：EI 源；电子能量：70eV；离子源温度：200℃；接口温度：280℃；

溶剂峰时间：3.75min；全扫描，质量数范围：35u~450u，电子倍增器高压：1100V，扫描周期：0.5s，内标法定量。

2.3 样品谱图

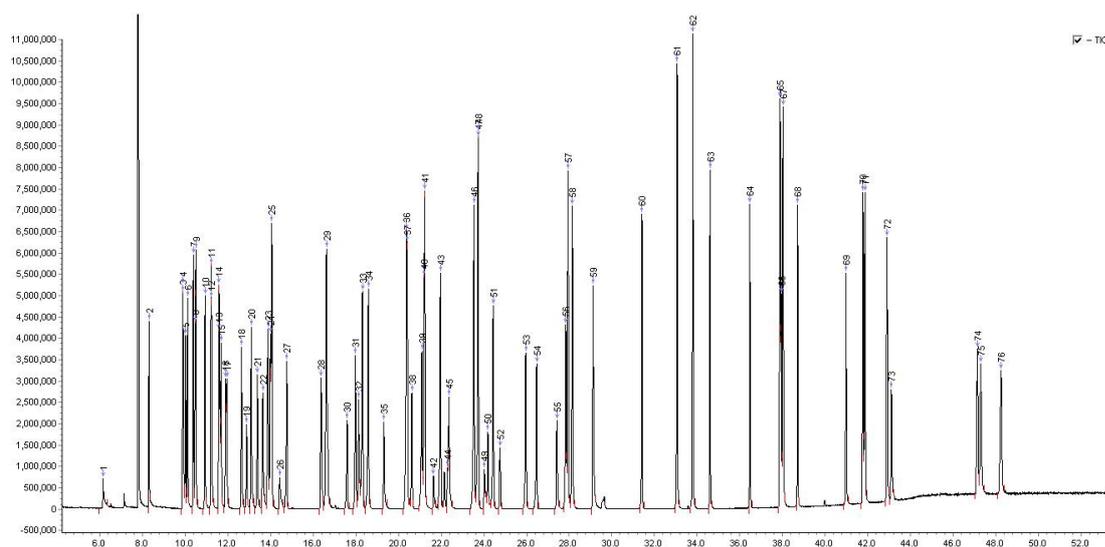


图 1 半挥发性有机物混标全扫描色谱图

表 1 半挥发性有机物定量离子和辅助定性离子

序号	名称	CAS No.	类型	内标索引	定量离子	辅助离子
1	N-亚硝基二甲胺	62-75-9	目标物	1	42	74、43
2	2-氟苯酚（替代物）	367-12-4	替代物	1	112	64、92
3	苯酚-d6（替代物）	13127-88-3	替代物	1	99	71
4	苯酚	108-95-2	目标物	1	94	66、40

序号	名称	CAS No.	类型	内标索引	定量离子	辅助离子
5	双(2-氯乙基)醚	111-44-4	目标物	1	93	63、95
6	2-氯苯酚	95-57-8	目标物	1	128	93、63
7	1,3-二氯苯	541-73-1	目标物	1	146	111、75
8	1,4-二氯苯-D ⁴ (内标1)	3855-82-1	内标1		150	115
9	1,4-二氯苯	106-46-7	目标物	1	146	148、111
10	1,2-二氯苯	95-50-1	目标物	1	146	148、111
11	2-甲基苯酚	95-48-7	目标物	1	108	107、77
12	二(2-氯异丙基)醚	108-60-1	目标物	1	45	121、77
13	4-甲基苯酚	106-44-5	目标物	1	107	108、77
14	N-亚硝基二正丙胺	621-64-7	目标物	1	43	70、130
15	六氯乙烷	67-72-1	目标物	1	117	119、201、166
16	硝基苯-d5 (替代物)	4165-60-0	替代物	1	82	128、54
17	硝基苯	98-95-3	目标物	1	77	123、51
18	异佛尔酮	78-59-1	目标物	1	82	138、54
19	2-硝基苯酚	88-75-5	目标物	2	139	65、81
20	2,4-二甲基苯酚	105-67-9	目标物	2	107	122、77
21	二(2-氯乙氧基)甲烷	111-91-1	目标物	2	93	63、123
22	2,4-二氯苯酚	120-83-2	目标物	2	162	164、63
23	1,2,4-三氯苯	120-82-1	目标物	2	147	74、109
24	萘-d8 (内标2)	1146-65-2	内标2	2	136	108
25	萘	92-20-3	目标物	2	128	129

序号	名称	CAS No.	类型	内标索引	定量离子	辅助离子
26	4-氯苯胺	106-47-8	目标物	2	127	129、65
27	六氯丁二烯	87-68-3	目标物	2	118	260、223
28	4-氯-3-甲基苯酚	59-50-7	目标物	2	107	142、144、77
29	2-甲基萘	91-57-6	目标物	2	142	141、115
30	六氯环戊二烯	77-47-4	目标物	3	237	239、235、130
31	2,4,6-三氯苯酚	88-06-2	目标物	3	196	198、200
32	2,4,5-三氯苯酚	95-95-4	目标物	3	196	198、200
33	2-氟联苯(替代物)	321-60-8	替代物	3	172	171、170
34	2-氯萘	91-58-7	目标物	3	162	127
35	2-硝基苯胺	88-74-4	目标物	3	138	65、92
36	萘烯	208-96-8	目标物	3	152	76
37	邻苯二甲酸二甲酯	131-11-3	目标物	3	163	77
38	2,6-二硝基甲苯	606-20-2	目标物	3	165	63、89
39	萘-d10(内标3)	15067-26-2	内标3	3	164	162、160
40	3-硝基苯胺	99-09-2	目标物	3	138	92、65
41	萘	83-32-9	目标物	3	153	76
42	2,4-二硝基苯酚	51-28-5	目标物	3	184	107 、63、154
43	二苯并呋喃	132-64-9	目标物	3	168	139
44	4-硝基苯酚	100-02-7	目标物	3	139	65、109
45	2,4-二硝基甲苯	121-14-2	目标物	3	165	89、63
46	芴	86-73-7	目标物	3	166	163、82

序号	名称	CAS No.	类型	内标索引	定量离子	辅助离子
47	邻苯二甲酸二乙酯	84-66-2	目标物	3	149	177
48	4-氯苯基苯基醚	7005-72-3	目标物	3	204	141、77
49	4-硝基苯胺	100-01-6	目标物	3	138	65、108
50	4,6-二硝基-2-甲基苯酚	534-52-1	目标物	3	198	51、105
51	偶氮苯	103-33-3	目标物	3	77	182、51
52	2,4,6-三溴苯酚(替代物)	118-79-6	替代物	3	330	332、62、141、 222
53	4-溴二苯基醚	101-55-3	目标物	4	248	250、141、77
54	六氯苯	118-74-1	目标物	4	284	286、282
55	五氯苯酚	87-86-5	目标物	4	266	184
56	菲-d10(内标4)	1517-22-2	内标4	4	188	80
57	菲	85-01-8	目标物	4	178	176、179
58	蒽	120-12-7	目标物	4	178	176、179
59	咪唑	86-74-8	目标物	4	167	166、139
60	邻苯二甲酸二正丁酯	84-74-2	目标物	4	149	150、76
61	荧蒽	206-44-0	目标物	4	202	200、203
62	芘	129-00-0	目标物	5	202	200、201
63	4,4'-三联苯-d ¹⁴ (替代物)	1718-51-0	替代物	5	244	245、243
64	邻苯二甲酸丁基苄基酯	85-68-7	目标物	5	149	91、206
65	苯并(a)蒽	56-55-3	目标物	5	228	226、229
66	蒽-d12(内标5)	1719-03-5	内标5	5	240	236、241

序号	名称	CAS No.	类型	内标索引	定量离子	辅助离子
67	蒽	218-01-9	目标物	5	228	226、229
68	邻苯二甲酸二(2-二乙基己基)酯	117-81-7	目标物	5	149	167、57
69	邻苯二甲酸二正辛酯	117-84-0	目标物	6	149	279
70	苯并(b)荧蒽	205-99-2	目标物	6	252	126、250
71	苯并(k)荧蒽	207-08-9	目标物	6	252	126、250
72	苯并(a)芘	50-32-8	目标物	6	252	250、253
73	芘-d12(内标6)	1520-96-3	内标6	6	264	260、263
74	茚并(1,2,3-cd)芘	193-39-5	目标物	6	276	138、274
75	二苯并(ah)蒽	53-70-3	目标物	6	278	139、276
76	苯并(ghi)花	191-24-2	目标物	6	276	138、274

注：红色标注的为与国标不同之处。

2.4 标准曲线

取4个10mL容量瓶,预先加入适量的二氯甲烷:丙酮(1:1)溶剂,分别准确量取100 μ L、200 μ L、400 μ L、800 μ L目标物中间液(100 μ g/mL)和替代物中间液(100 μ g/mL);250 μ L内标物中间液(200 μ g/mL)于容量瓶中,摇匀后配制成目标物和替代物的浓度分别为1 μ g/mL、2 μ g/mL、4 μ g/mL、8 μ g/mL,内标物质量浓度均为5 μ g/mL。上机分析进行测定,以目标物浓度和内标物浓度比值作为纵坐标,相应的目标物定量离子峰面积与内标物定量离子峰面积比值为横坐标绘制标准曲线。

表 2 半挥发性有机物线性方程和线性相关系数

序号	名称	保留时间	线性方程	线性相关系数
1	N-亚硝基二甲胺	6.30	$y=2.251926*x+0.274178$	0.9956
2	2-氟苯酚(替代物)	8.29	$y=1.340518*x+0.118192$	0.9996
3	苯酚-d6(替代物)	9.88	$y=0.93962*x+0.117374$	0.9998
4	苯酚	9.90	$y=1.001104*x-0.017499$	0.9941
5	双(2-氯乙基)醚	10.00	$y=1.195307*x-0.019027$	0.9972
6	2-氯苯酚	10.09	$y=1.114033*x+0.019213$	0.9991
7	1,3-二氯苯	10.38	$y=1.106385*x-0.054615$	0.9988
8	1,4-二氯苯-D4(内标1)	10.48	内标1	无
9	1,4-二氯苯	10.49	$y=1.073691*x-0.070531$	0.9983
10	1,2-二氯苯	10.92	$y=1.136532*x-0.064558$	0.9986
11	2-甲基苯酚	11.20	$y=1.15173*x+0.037146$	0.9996
12	二(2-氯异丙基)醚	11.22	$y=0.928355*x-0.064687$	0.9987
13	4-甲基苯酚	11.57	$y=0.930165*x+0.059381$	0.9996
14	N-亚硝基二正丙胺	11.58	$y=2.022182*x+0.049349$	0.9992
15	六氯乙烷	11.68	$y=3.05756*x-0.088575$	0.9975
16	硝基苯-d5(替代物)	11.90	$y=1.472255*x+0.018051$	0.9994
17	硝基苯	11.94	$y=1.318588*x-0.010696$	0.9988
18	异佛尔酮	12.64	$y=0.685424*x+0.030051$	0.9998
19	2-硝基苯酚	12.87	$y=4.946093*x+0.142193$	0.9999
20	2,4-二甲基苯酚	13.09	$y=2.725288*x+0.099467$	0.9998

序号	名称	保留时间	线性方程	线性相关系数
21	二(2-氯乙氧基)甲烷	13.38	$y=2.116162*x+0.042361$	0.9995
22	2,4-二氯苯酚	13.63	$y=3.221318*x+0.147218$	0.9990
23	1,2,4-三氯苯	13.88	$y=2.895183*x-0.0297$	0.9992
24	萘-d8 (内标 2)	13.99	内标 2	无
25	萘	14.05	$y=0.818509*x-0.020625$	0.9994
26	4-氯苯胺	14.42	$y=4.873125*x+0.285196$	0.9950
27	六氯丁二烯	14.76	$y=5.414813*x-0.015274$	0.9990
28	4-氯-3-甲基苯酚	16.36	$y=3.015867*x+0.18306$	0.9994
29	2-甲基萘	16.62	$y=1.240902*x-0.006783$	0.9993
30	六氯环戊二烯	17.59	$y=3.94138*x+0.047635$	0.9995
31	2,4,6-三氯苯酚	17.98	$y=2.177885*x+0.141956$	0.9996
32	2,4,5-三氯苯酚	18.13	$y=1.986194*x+0.202263$	0.9969
33	2-氟联苯 (替代物)	18.31	$y=0.731565*x-0.008757$	0.9992
34	2-氯萘	18.58	$y=0.777434*x+0.002749$	0.9993
35	2-硝基苯胺	19.31	$y=2.292119*x+0.254778$	0.9948
36	蒎烯	20.37	$y=0.478066*x+0.013234$	0.9995
37	邻苯二甲酸二甲酯	20.39	$y=0.696773*x+0.027305$	0.9997
38	2,6-二硝基甲苯	20.63	$y=3.031574*x+0.137997$	0.9995
39	蒎-d10 (内标 3)	21.09	内标 3	无
40	3-硝基苯胺	21.21	$y = 4.986x + 0.143$	0.9939
41	蒎	21.23	$y=0.734013*x-0.012783$	0.9993

序号	名称	保留时间	线性方程	线性相关系数
42	2,4-二硝基苯酚	21.64	$y = 7.74x + 0.102$	0.9949
43	二苯并咪喃	21.97	$y=0.519015*x+0.004948$	0.9995
44	4-硝基苯酚	22.35	$y = 4.669x + 0.026$	0.9939
45	2,4-二硝基甲苯	22.36	$y=2.110837*x+0.189786$	0.9997
46	芴	23.53	$y=0.657211*x+0.01152$	0.9996
47	邻苯二甲酸二乙酯	23.72	$y=0.723752*x+0.046513$	0.9999
48	4-氯苯基苯基醚	23.73	$y=1.187163*x-0.008965$	0.9992
49	4-硝基苯胺	24.02	$y = 3.920x + 0.122$	0.9929
50	4,6-二硝基-2-甲基苯酚	24.19	$y = 4.067x + 0.133$	0.9938
51	偶氮苯	24.44	$y=0.77419*x+0.030639$	0.9993
52	2,4,6-三溴苯酚 (替代物)	24.76	$y=8.798261*x+0.164752$	0.9998
53	4-溴二苯基醚	25.97	$y=4.736328*x+0.017019$	0.9989
54	六氯苯	26.47	$y=6.149076*x-0.043553$	0.9990
55	五氯苯酚	27.43	$y = 4.988x + 0.160$	0.9941
56	菲-d10 (内标 4)	27.84	内标 4	无
57	菲	27.94	$y=0.796002*x+0.00405$	0.9993
58	蒽	28.15	$y=0.827639*x+0.047658$	0.9996
59	咔唑	29.12	$y=0.931054*x+0.156477$	0.9987
60	邻苯二甲酸二正丁酯	31.42	$y=0.79919*x+0.112972$	0.9994
61	荧蒽	33.06	$y=0.729489*x+0.032325$	0.9996
62	芘	33.80	$y=0.51112*x-0.002054$	0.9978

序号	名称	保留时间	线性方程	线性相关系数
63	4,4'-三联苯-d14 (替代物)	34.61	$y=0.887028*x+0.066348$	0.9999
64	邻苯二甲酸丁基苄基酯	36.48	$y=1.511376*x+0.20587$	0.9960
65	苯并(a)蒽	37.89	$y=0.585695*x+0.081569$	0.9997
66	蒽-d12 (内标5)	37.94	内标5	无
67	蒽	38.03	$y=0.609725*x+0.013477$	0.9998
68	邻苯二甲酸二(2-二乙基己基)酯	38.72	$y=1.148399*x+0.209513$	0.9950
69	邻苯二甲酸二正辛酯	40.98	$y = 0.459x + 0.308$	0.9945
70	苯并(b)荧蒽	41.78	$y=0.519387*x+0.112238$	0.9993
71	苯并(k)荧蒽	41.87	$y=0.557067*x+0.026168$	0.9996
72	苯并(a)芘	42.91	$y=0.619701*x+0.119763$	0.9994
73	芘-d12 (内标6)	43.12	内标6	无
74	茚并(1,2,3-cd)芘	47.15	$y=0.882842*x+0.159321$	0.9990
75	二苯并(ah)蒽	47.31	$y=0.892881*x+0.17322$	0.9988
76	苯并(ghi)芘	48.26	$y=0.870659*x+0.110426$	0.9996

2.5 结果与讨论

本文参考环境标准 HJ834-2017 标准方法，采用国产 GC-MS3200 型气相色谱-质谱联用仪建立了同时检测土壤中 64 种半挥发性有机物的分析方法。采用 Equity-5 (30m×0.25mm×0.25μm) 石英毛细管柱对各组分进行分离，分离效果良好，在测定浓度范围内线性关系良好，满足其分析检测要求。

表 3 实验所用标样参考信息

序号	产品货号	产品名称	规格	品牌	参考价格	厂家
1	CDGG-110115-02	64 种半挥发性有机物混标 8270BNA 混标 (HJ834-2017)	1000mg/L 于二氯甲 烷 1ml	O2Si	1350	上海 安谱
2	CDGG-110001-19-1mL	6 种内标物 (HJ834-2017)	1000mg/L 于二氯甲 烷：丙酮 1:1, 1mL	O2Si	1011	上海 安谱
3	CDGG-110450-09-1mL	6 种替代物 (HJ834-2017)	1000mg/L 于二氯甲 烷：丙酮 1:1, 1mL	O2Si	1236	上海 安谱