

气质联用法快速分析环境中半挥发性有机污染物

车金水 赵紫珺 王申
赛默飞世尔科技（中国）有限公司 色谱质谱部

关键词：

ISQ 7000；气质联用仪；快速分析；环境；半挥发性有机物

引言

随着人们环保意识的增强，越来越多的法规、标准相继出台，用于检测环境中各类污染物。其中污染物中半挥发性有机物（SVOC）涵盖较多的有机物，常见的有：有机磷农药、有机氯农药、氯代杀虫剂、多环芳烃类、多氯联苯、酞酸酯、苯胺类等有机物，广泛分布于空气、水质、土壤、沉积物、植物组织等环境中。目前对环境中 SVOC 检测的标准主要有 EPA8270C、HJ834-2017 等方法。参考这些方法，每一针分析时间大致 45 min 左右才能完成。目前环保单位、第三方等样品量巨大，亟需快速、高通量方法解决分析效率的问题。本文参考 EPA8270C 和 HJ834-2017 标准，建立气质联用法，快速分析环境中 64 种 SVOC，提高实验室分析效率。

仪器

Thermo Scientific™ ISQ 7000 单四极杆气质联用仪，包括：

- TRACE 1310 气相色谱，配分流不分流进样口；
- ISQ 7000 单四极杆质谱，配置 AEI 离子源；
- AS1310 自动进样器；

Thermo Scientific™ Chromeleon 7.2.8 数据处理系统。



耗材

Thermo Scientific™ 毛细管色谱柱 TG-5SILMS（10 m × 0.10 mm × 0.10 μm）（P/N 26098-0200）

Thermo Scientific™ 超惰性分流衬管（P/N 453A2265-UI）

Thermo Scientific™ 低流失进样口隔垫（P/N 31303233）

Thermo Scientific™ 气相色谱进样口石墨垫 0.25 mm（P/N 290VA191）

Thermo Scientific™ 2 mL 进样小瓶（P/N 60180-599）

试剂与标准品

丙酮：色谱级。

正己烷：色谱级。

EPA8270 半挥发性有机污染混合标准溶液（AccuStandard），浓度为 1000 μg/mL，溶剂为二氯甲烷 / 苯（v:v=3:1）。

样品制备

该方法适合于环境中水质、土壤、沉积物中 SVOC 的检测。其前处理方法参考 EPA8270C 中对各中基质的萃取、净化方法。

仪器条件

- a) 色谱柱: TG-5SILMS (10 m × 0.10 mm × 0.10 μm) 石英毛细管柱;
- b) 色谱柱温度: 50°C 保持 0.5 min, 以 50°C/min 程序升温至 320°C, 保持 2 min;

- c) 进样体积: 1 μL;
- d) 载气: 氦气, 纯度 ≥ 99.999%, 流速 0.3 mL/min;
- e) 进样口温度: 320°C; 进样方式: 分流进样, 分流比: 20:1 min;
- f) 离子源温度: 300°C; 传输线温度: 300°C;
- g) 测定方式: 定时选择离子监测模式 (T-SIM), 每种化合物的保留时间、定量离子、定性离子及定量离子参见表 1。

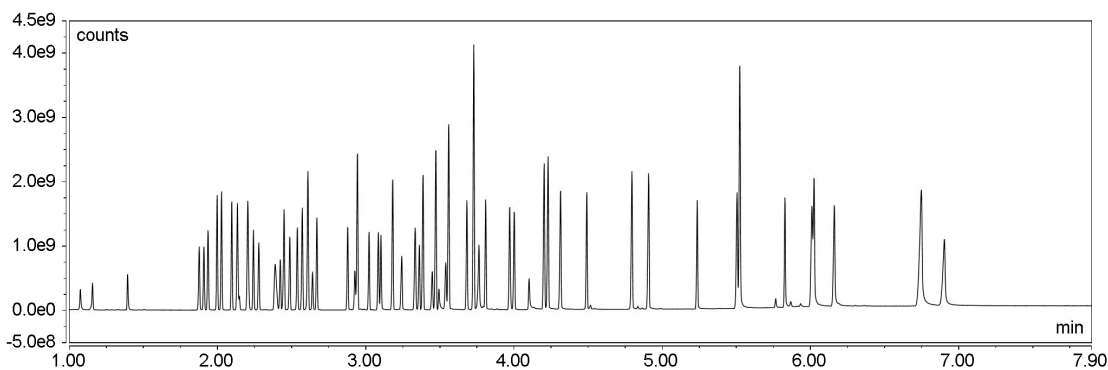


图 1. 64 种半挥发有机物总离子流图

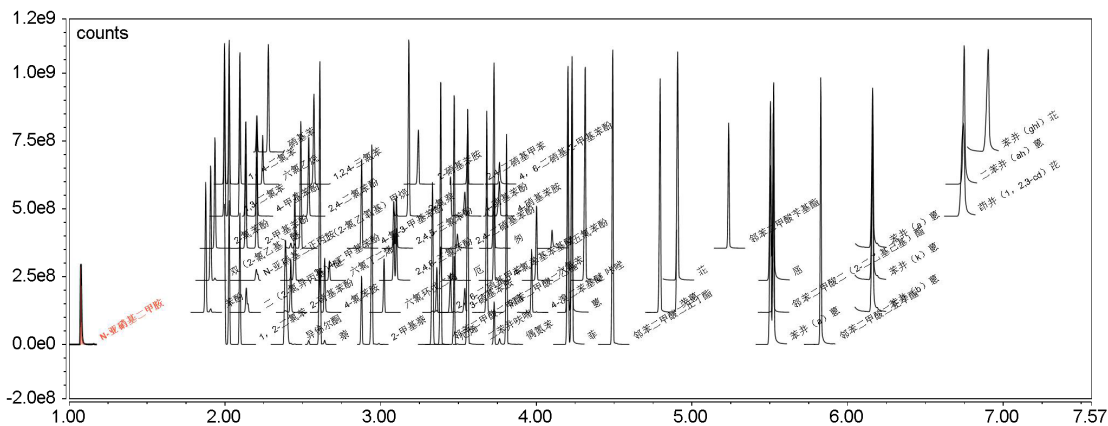


图 2. 64 种半挥发有机物选择离子流图

表 1. 化合物名称、保留时间、定量离子、定性离子

序号	中文通用名	RT/min	Quan Ion	Qual ion1	Qual ion 2
1	N- 亚硝基二甲胺	1.150	74	42	43
2	苯酚	1.880	94	66	40
3	双(2- 氯乙基) 醚	1.911	93	63	95
4	2- 氯苯酚	1.939	128	64	130
5	1,3- 二氯苯	1.999	146	148	111
6	1, 4- 二氯苯	2.029	146	148	111
7	1, 2- 二氯苯	2.098	146	148	111
8	二(2- 氯异丙基) 醚	2.130	121	123	77
9	N- 亚硝基二正丙胺	2.130	43	70	130
10	2- 甲基苯酚	2.138	108	107	79
11	4- 甲基苯酚	2.209	108	107	79
12	六氯乙烷	2.246	117	119	201
13	硝基苯	2.282	77	123	51
14	异佛尔酮	2.395	82	138	54
15	2- 硝基苯酚	2.428	139	65	63
16	2, 4- 二甲基苯酚	2.456	122	107	121
17	二(2- 氯乙氧基) 甲烷	2.494	93	63	95
18	2,4- 二氯苯酚	2.544	162	164	63
19	1,2,4- 三氯苯	2.577	180	182	145
20	萘	2.615	128	129	127
21	4- 氯苯胺	2.646	127	129	65
22	六氯丁二烯	2.676	118	260	223
23	4- 氯 -3- 甲基苯酚	2.884	107	142	77
24	2- 甲基萘	2.950	142	141	115
25	六氯环戊二烯	3.028	237	239	235
26	2,4,6- 三氯苯酚	3.090	196	198	200
27	2,4,5- 三氯苯酚	3.108	196	198	97
28	2- 氯萘	3.187	162	127	164
29	2- 硝基苯胺	3.248	138	65	92
30	邻苯二甲酸二甲酯	3.340	163	77	76
31	2, 6- 二硝基甲苯	3.368	165	63	89
32	萘烯	3.385	152	151	153
33	3- 硝基苯胺	3.455	65	92	138
34	萘	3.479	153	154	152
35	2,4- 二硝基苯酚	3.490	184	63	154
36	4- 硝基苯酚	3.546	65	139	109
37	2,4- 二硝基甲苯	3.561	165	89	65
38	二苯并咪喃	3.566	168	139	169
39	邻苯二甲酸二乙酯	3.689	149	177	150
40	4- 氯苯基苯基醚	3.730	204	141	77
41	芴	3.734	166	165	167
42	4- 硝基苯胺	3.760	65	138	108

43	4, 6-二硝基-2-甲基苯酚	3.770	198	51	105
44	偶氮苯	3.814	77	51	182
45	4-溴二苯基醚	3.977	248	250	141
46	六氯苯	4.008	284	286	282
47	五氯苯酚	4.107	266	268	264
48	菲	4.209	178	176	179
49	蒽	4.235	178	176	179
50	咔唑	4.320	167	166	139
51	邻苯二甲酸二正丁酯	4.497	149	150	
52	荧蒽	4.801	202	203	200
53	茈	4.913	202	203	200
54	邻苯二甲酸苄基酯	5.241	149	91	206
55	苯并(a)蒽	5.510	228	114	229
56	邻苯二甲酸二(2-二乙基己基)酯	5.524	149	167	91
57	屈	5.527	228	226	229
58	邻苯二甲酸二正辛酯	5.820	149	167	
59	苯并(b)蒽	6.147	252	253	250
60	苯并(k)蒽	6.147	252	253	250
61	苯并(a)芘	6.150	252	253	250
62	茚并(1,2,3-cd)芘	6.720	276	138	274
63	二苯并(ah)蒽	6.730	278	139	276
64	苯并(ghi)茈	6.870	276	138	274

结果与讨论

快速分析方法建立

参考 EPA 8270 和 HJ 834-2017 方法，分析 SVOC 一针分析时间需要 45 min 左右。而本方法分析时间 8 min，相比较标准方法，效率提高近 6 倍，大大提高了样品通量，适合于样品通量高的第三方实验室。

在快速分析方法中，需要质谱有超高的扫描速度以及稳定性。ISQ 7000 具有独特的 t-SIM 扫描模式，无需分组即可帮助客户快速建立方法。且具有驻留时间自动优化功能，只需要输入目标峰的最小峰宽以及期望采集点数，软件即可智能化优化驻留时间，即使在化合物出峰最密集的时间段也能得到最佳的采集点数以及仪器稳定性，保证快速分析能够顺利进行。

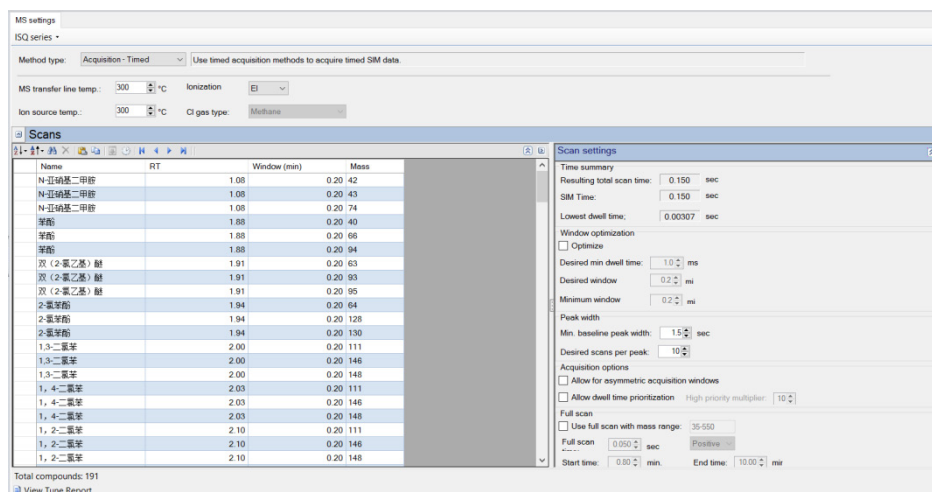


图 3. t-SIM 设置界面

方法学数据

64 种 SVOC 在 5.0-200.0 g/L 范围内，所有化合物线性相关系数大于 0.995，线性良好，根据 3 倍信噪比计算仪器检出限，仪器检出限在 0.01~2.83 µg/L 范围之间，满足国内外各种法规的限量要求。为考察方法稳定性，采用 10 µg/L 标准溶液连续进样 8 针，实验结果表明，64 种化合物 RSD 为 1.00-5.52% 之间，仪器稳定性良好。

表 2. 方法学数据 (n=8)

序号	中文通用名	线性范围 /g/L	线性相关系数 /%	仪器检出限 /g/L	RSD /%
1	N-亚硝基二甲胺	5.0-200.0	0.9985	2.10	1.44
2	苯酚	5.0-200.0	0.9992	0.13	1.94
3	双(2-氯乙基)醚	5.0-200.0	0.9992	0.08	1.43
4	2-氯苯酚	5.0-200.0	0.9988	0.15	1.50
5	1,3-二氯苯	5.0-200.0	0.9988	0.02	1.14
6	1,4-二氯苯	5.0-200.0	0.9986	0.02	1.20
7	1,2-二氯苯	5.0-200.0	0.9989	0.03	1.01
8	二(2-氯异丙基)醚	5.0-200.0	0.9986	0.05	1.51
9	N-亚硝基二正丙胺	5.0-200.0	0.9991	0.23	1.13
10	2-甲基苯酚	5.0-200.0	0.9973	0.11	4.12
11	4-甲基苯酚	5.0-200.0	0.9976	0.11	2.06
12	六氯乙烷	5.0-200.0	0.9992	0.24	1.18
13	硝基苯	5.0-200.0	0.9995	0.12	1.73
14	异佛尔酮	5.0-200.0	0.9988	0.02	4.51
15	2-硝基苯酚	5.0-200.0	0.9980	2.34	1.49
16	2,4-二甲基苯酚	5.0-200.0	0.9965	0.09	2.04
17	二(2-氯乙氧基)甲烷	5.0-200.0	0.9972	0.31	3.28
18	2,4-二氯苯酚	5.0-200.0	0.9970	0.16	2.76
19	1,2,4-三氯苯	5.0-200.0	0.9990	0.06	2.49
20	萘	5.0-200.0	0.9996	0.07	1.41
21	4-氯苯胺	5.0-200.0	0.9992	0.18	1.92
22	六氯丁二烯	5.0-200.0	0.9979	0.14	1.55
23	4-氯-3-甲基苯酚	5.0-200.0	0.9985	0.07	2.75
24	2-甲基萘	5.0-200.0	0.9988	0.03	1.29
25	六氯环戊二烯	5.0-200.0	0.9977	0.67	1.11
26	2,4,6-三氯苯酚	5.0-200.0	0.9964	0.77	1.90
27	2,4,5-三氯苯酚	5.0-200.0	0.9971	0.77	3.13
28	2-氯萘	5.0-200.0	0.9991	0.10	1.94
29	2-硝基苯胺	5.0-200.0	0.9980	0.33	2.52
30	邻苯二甲酸二甲酯	5.0-200.0	0.9984	0.26	1.93
31	2,6-二硝基甲苯	5.0-200.0	0.9979	0.34	1.63
32	萘烯	5.0-200.0	0.9985	0.75	1.48
33	3-硝基苯胺	5.0-200.0	0.9981	0.80	1.61
34	萘	5.0-200.0	0.9958	1.17	1.82
35	2,4-二硝基苯酚	5.0-200.0	0.9961	0.11	2.54
36	4-硝基苯酚	5.0-200.0	0.9963	1.46	1.75

37	2,4- 二硝基甲苯	5.0-200.0	0.9983	0.10	4.78
38	二苯并呋喃	5.0-200.0	0.9961	0.33	1.56
39	邻苯二甲酸二乙酯	5.0-200.0	0.9964	0.35	2.16
40	4- 氯苯基苯基醚	5.0-200.0	0.9958	0.03	1.32
41	芴	5.0-200.0	0.9969	0.04	1.30
42	4- 硝基苯胺	5.0-200.0	0.9956	0.80	1.98
43	4, 6- 二硝基 -2- 甲基苯酚	5.0-200.0	0.9954	1.95	1.00
44	偶氮苯	5.0-200.0	0.9952	0.30	1.91
45	4- 溴二苯基醚	5.0-200.0	0.9982	0.64	2.54
46	六氯苯	5.0-200.0	0.9992	0.11	1.52
47	五氯苯酚	5.0-200.0	0.9982	2.83	2.35
48	菲	5.0-200.0	0.9984	0.02	1.10
49	蒽	5.0-200.0	0.9984	0.02	2.07
50	咔唑	5.0-200.0	0.9968	0.03	1.51
51	邻苯二甲酸二正丁酯	5.0-200.0	0.9978	0.01	1.25
52	荧蒽	5.0-200.0	0.9989	0.02	1.57
53	花	5.0-200.0	0.9982	0.02	1.62
54	邻苯二甲酸苄基酯	5.0-200.0	0.9985	0.33	1.31
55	苯并 (a) 蒽	5.0-200.0	0.9985	0.01	2.95
56	邻苯二甲酸二 (2- 二乙基己基) 酯	5.0-200.0	0.9969	0.01	2.12
57	屈	5.0-200.0	0.9983	0.07	1.34
58	邻苯二甲酸二正辛酯	5.0-200.0	0.9978	0.15	1.41
59	苯并 (b) 蒽	5.0-200.0	0.9962	0.15	5.52
60	苯并 (k) 蒽	5.0-200.0	0.9965	0.15	1.23
61	苯并 (a) 芘	5.0-200.0	0.9961	0.09	1.36
62	茚并 (1, 2,3-cd) 芘	5.0-200.0	0.9983	0.03	1.52
63	二苯并 (ah) 蒽	5.0-200.0	0.9973	0.04	1.74
64	苯并 (ghi) 花	5.0-200.0	0.9985	0.03	1.96

结论

采用 ISQ 7000 气质联用仪快速分析环境中 64 种半挥发性有机污染物, 8 分析之内分析 64 个化合物, 效率为常规方法的 6 倍。同时本方法具有分析时间短, 仪器灵敏度高, 稳定性好等特点。



赛默飞
官方微信



赛默飞色谱
和质谱中国

热线 800 810 5118
电话 400 650 5118
www.thermofisher.com

ThermoFisher
SCIENTIFIC