

## GC/MS 法检测苯系物

宋 鸣<sup>1</sup>, 王成明<sup>2</sup>

(1. 辽宁省刑事科学技术研究所, 辽宁 沈阳 110032; 2. 阜新市公安局刑侦支队, 辽宁 阜新 123000)

### Detection of Aromatic Hydrocarbon Compounds in Water by GC/MS

SONG Ming<sup>1</sup>, WANG Cheng-ming<sup>2</sup>

(1. Liaoning Criminal Science and Technology Research Institute, Shenyang 110032, China;

2. Fuxin Municipal Public Security Bureau, Fuxin 123000, China)

**Abstract:** A method was developed for determining aromatic hydrocarbon compounds in polluted water. The aromatic hydrocarbon compounds were isolated and enriched from water samples by solid-phase extraction with C<sub>18</sub> cartridge and detected by gas chromatography-mass spectrometry. Several aromatic hydrocarbon compounds including trimethylbenzene, tetramethylbenzenes and diethylbenzene in polluted water samples could be detected simultaneously. The detection limit for toluene, trimethylbenzene and tetramethylbenzene were 10 μg·L<sup>-1</sup>. Detected by this method, several aromatic hydrocarbon compounds were detected in a polluted water sample.

**Keywords:** gas chromatography-mass spectrometry; solid-phase extraction; aromatic hydrocarbon compounds

中图分类号: O657.63 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997 (2007) 增刊-36-02

从水中提取有机物的常用方法为有机溶剂液-液提取法, 此法操作繁琐, 且由于苯系物具较大的挥发性, 在挥散溶剂时易造成被测组分损失。固相萃取法在柱上净化富集样品, 具有提取效率高、基质干扰小等特点, 适用于水中苯系物的提取<sup>[1]</sup>, 是近年来应用广泛的样品提取技术。气相色谱-质谱联用法 (GC/MS) 集色谱的高分辨能力与质谱的高鉴定能力于一体, 依据化合物的质谱碎片定性, 可不需要标准品的比对, 在定性分析中具有专属性强的特点, 尤其适合污染水样的检测。本工作采用 C<sub>18</sub> 小柱固相提取, 气相色谱-质谱测定法, 在某化工厂附近的污染水中检测多种芳香烃类化合物。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

Finnigan SSQ710 四极杆质谱仪; Varian 气相色谱仪; DB-5 石英毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm); 初始柱温 80 °C, 以 15 °C·min<sup>-1</sup> 的速度升温至 260 °C, 保持 10 min; 进样口温度 260 °C; 传输线温度 260 °C; 电子轰击 70 eV; 扫描范围  $m/z$  50~400。C<sub>18</sub>MT 型样品净化富集柱; 甲苯、1, 2, 3-三甲苯、1, 3, 5-三甲苯、1, 2, 4, 5-四甲苯、萘、甲醇均为分析纯。

### 1.2 样品处理

取水样 100 mL, 过已活化的 C<sub>18</sub> 小柱, 用 10 mL 水洗柱, 吹干, 用 1.0 mL 甲醇洗脱, 弃去前两滴流出物, 收集流出液, 取 1 μL 进 GC/MS 检测。

## 2 结果和讨论

在总离子流图中 (图略), 保留时间 6.62~9.05 min 范围内, 共出现 7 个峰, 其中峰 1 及峰 2 具有相同的质谱图, 分子离子峰的质荷比为  $m/z$  120, 碎片离子有  $m/z$  105、91、77、65、51, 为甲基

取代苯的质谱碎片, 经与标准相比较, 峰1及峰2分别为1, 2, 3-三甲苯及1, 2, 4-三甲苯。峰3至峰6的4个峰均可产生质荷比为  $m/z$  134、119、105、91、77、65、51的碎片离子, 其中  $m/z$  134为四碳烷基取代苯的分子离子峰, 其中峰3的质谱图中  $m/z$  105有较强的丰度, 而其他几个峰的  $m/z$  105则很弱, 表明峰3为二乙基苯, 其  $m/z$  105为分子中去掉一个乙基后的碎片离子, 其他3个峰分别为四甲苯的三个异构体, 其中峰6的保留时间及质谱碎片与1, 2, 4, 5-四甲苯相同; 另二个峰分别为1, 2, 3, 4-四甲苯和1, 2, 3, 5-四甲苯; 峰7主要产生  $m/z$  134、132、119、117、105、91、77、65、51的质谱碎片, 分析此峰为乙基二甲基苯和乙烯基二甲基苯的混合物, 其中  $m/z$  134为乙基二甲基苯的分子离子,  $m/z$  132为乙烯基二甲基苯的分子离子,  $m/z$  119和117分别为两个化合物的分子脱去甲基后产生的碎片离子。

在水中添加甲苯后测定, 其保留时间为4:36, 质谱碎片包括  $m/z$  91、77、65、51, 其中  $m/z$  91的丰度很强, 说明苯基苯的分子离子峰很稳定。

从各化合物质谱图可见, 烷基取代苯均可产生  $m/z$  91的离子, 并且苯环碎片离子顺次失去  $C_2H_2$ , 如  $m/z$  91产生的  $m/z$  65和  $m/z$  77产生的  $m/z$  51的碎片离子。由此可见, 混合物含烷基苯时, 一般可见  $m/z$  51、65、77、91等质谱碎片。

从各化合物的质谱图中还可见, 芳香烃化合物异构体的色谱保留时间不同, 但质谱图基本相同, 说明取代基在苯环上的位置对化合物的质谱碎片没有什么影响<sup>[2]</sup>。

在空白水样中加入甲苯、三甲基苯和四甲基苯后测定, 以  $s/n=3$  为检测限, 水样中四种化合物的检测限均可达  $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

采用  $C_{18}$  小柱固相提取样品, 集分离、净化、富集于一体, 避免了常规的液-液提取法提取效率低及挥发溶剂时被测组分易损失的弱点。对洗脱溶剂的用量进行了实验, 结果表明, 用1 mL 甲醇即可将待测物全部洗脱。由于在前两滴洗脱液中不含被测组分, 故将其弃去, 以进一步除去小柱中可能残留的水份。

综上所述, 本工作建立了简便、快速、专属性强、灵敏度高的气相色谱-质谱法检测水中多种芳香烃类化合物的方法, 并从理论上对各化合物的质谱图进行了解析。用本方法检测了污染水中存在的多种芳香烃类化合物。实践证明本法适用于水样中多种有机物的同时检测。

#### 参考文献:

- [1] ZYGMUNT B, NAMIESNIK J. Solid-phase microextraction-gas chromatographic determination of volatile monoaromatic hydrocarbons in soil[J]. J Anal Chem, 2001, 370 (8): 1 096-1 099.
- [2] F.W.麦克拉弗蒂. 质谱解析[M]. 3版. 北京:化学工业出版社, 1990, 203.

#### 欢迎订阅《现代科学仪器》双月刊

《现代科学仪器》是在有关领导人和著名科学家的指导和大力支持下诞生的。它是国内唯一以介绍和评论国内外科学仪器为主的综合性的科技期刊, 是国内权威性的科学仪器论坛, 也是一份具有参考价值的指南。

《现代科学仪器》对国内外仪器进行综述和评论; 及时介绍现代仪器国际前沿的动态和成果; 报道国内仪器研制成果, 分析测试技术和方法; 交流仪器升级改造、选购、使用和维护保养等方面的知识和经验; 各种仪器的应用论文及仪器的介绍。读者对象为各行各业实验室、试验室、研究室应用仪器的科技人员及购置仪器设备的管理人员; 从事高技术及其产品研制开发的科技人员; 各级有关管理决策人员; 大专院校师生等。

《现代科学仪器》是**中国科技核心期刊**, 双月刊, 每双月出版, 12元/期, 72元/年, 国内外公开发行。国外发行代号: 4536BM, 国内邮发代号: 82-65。读者可到全国各地邮局订阅, 亦可直接到编辑部订阅, 按以下地址将款邮寄至编辑部或通过银行汇款均可。

编辑部地址: 北京市西三环北路27号理化实验楼512室; 邮编: 100089。

电话: 010-68410137; 传真: 010-68410137; E-mail: gj@instrumentation.com.cn。