

# 基于气相色谱-质谱联用技术的水质污染物检测方法研究

李柯\*, 马维玲, 郑志祥

(甘肃政法大学司法警察学院(公安分院), 兰州 730070)

**摘要:目的** 利用气相色谱-质谱联用技术(GC-MS),研究水质污染物中有机农药及持久性污染物的高效分析方法,提升检测精度和适用性,为环境污染纠纷解决及司法鉴定提供技术支持。**方法** 通过采集工业废水、城市污水和地表水样品,采用液液萃取法进行样品预处理,并优化提取条件以减少基质干扰。经GC-MS分析,调整程序升温条件、选择离子监测模式及多重内标校正策略,验证方法的精密度、灵敏度及基质校正效果。**结果** 校准曲线的线性范围为0.01~500 µg/L(苯系物)、0.02~200 µg/L(PAHs)、0.05~100 µg/L(农药残留物),相关系数( $r^2$ )均大于0.999。检出限分别为苯0.05 µg/L、萘0.02 µg/L、滴滴涕0.03 µg/L,校正后地表水目标物回收率由75.4%提高至91.2%。**结论** GC-MS方法展现出高灵敏度、高精密度及良好的抗基质干扰能力,为水质污染物司法鉴定提供了可靠的技术支持和实践价值。

**关键词:** 水质污染物;气相色谱质谱联用技术;样品前处理

## 0 引言

水资源污染的程度日趋严重,尤其是水中残留的一些毒性较强的有机农药与持久性有机污染物,不仅具有致畸、致癌、致突变性,还具有持久性和迁移性,因此加强水体中农药残留的检测与监控具有重要意义。这些污染物不仅具有化学结构复杂、浓度低的特点,还伴随复杂基质干扰,给分析与鉴定带来极大挑战<sup>[1]</sup>。司法鉴定中,精准识别水体污染物成分并确定污染源头,对于解决环境污染纠纷、保障司法公正具有重要意义。气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)结合了气相色谱的分离能力和质谱的结构鉴定能力,显著提高了检测速度和准确性<sup>[2]</sup>。水质污染物鉴定中,GC-MS能有效检测多种有机污染物,在应对复杂基质干扰和多组分样品时表现出显著优势。然而,目前基于GC-MS的水质污染物司法鉴定方法仍存在标准化程度不足、检测效率与适用范围有限等问题。开发针对特定污染物的高效分析方法,优化样品前处理流程,并提升检测结果的可比性和法律效力,已成为亟待解决的关键课题。本文通过采用GC-MS,针对水质污染物中的有机农药和持久性污染物开展高效分析方法研究,优化样品前处理流程,测定其浓度及分布特性,为环境污染纠纷的科学解决和司法鉴定的规范化提供技术支持与参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验仪器与试剂

气相色谱-质谱联用仪(Agilent 7890A/5975C)作为核心分析设备<sup>[3]</sup>。仪器配置包括高性能毛细管柱(DB-5MS, 30 m×0.25 mm, 0.25 µm)和电子轰击(EI)离子源。辅助设备包括氮吹仪、超声波清洗仪、冷冻离心机(Eppendorf 5415R)以及微量注射器等。

超纯水(Milli-Q系统生产,电导率<0.05 µS/cm)、高纯乙腈(HPLC级, Sigma-Aldrich)、甲醇(HPLC级)、氯仿(分析纯)及内标物(对氯硝基苯)。目标污染物标准品(包括苯系物、多环芳烃及农药残留物)由国家标准物质中心提供,所有试剂和化学品在使用前均通过纯度验证。

### 1.2 样品采集与预处理方法

水样采集自具有代表性的不同污染源,包括工业废水排放口、城市污水处理厂出水口以及地表水体<sup>[4]</sup>。每次采样选取500 mL棕色玻璃瓶,确保瓶内无气泡,并立即加入适量的抗氧化剂(亚硫酸钠)以防止样品中有机物降解。

为减少基质干扰并浓缩目标污染物,采用液液萃取法处理样品。每次将200 mL水样与等体积氯仿分三次萃取,合并有机相后,加入无水硫酸钠干燥以去除残余水分。随后,经氮吹仪浓缩至1 mL,作为GC-MS分析的进

\* 通信作者:李柯,硕士,研究方向为微量物证。E-mail: 2755801741@qq.com

样品。为保证萃取过程的稳定性和可重复性,严格控制萃取条件,包括氯仿体积比、混合时间及干燥剂用量。

### 1.3 GC-MS 检测条件及优化

#### 1.3.1 气相色谱分离及质谱检测条件

采用程序升温法优化污染物分离条件,柱箱初温设定为 50°C,保持 1 分钟后以每分钟 10°C 升温至 200°C,再以每分钟 5°C 升温至 300°C,保持 5 min。分流比设为 10:1,载气为高纯氦气,流速为 1 mL/min。

采用电子轰击(EI)离子源,离子化能量为 70 eV,扫描模式选择 SIM(选择离子监测)以提高灵敏度。质量范围设置为 50~500 *m/z*,采集速率为 3 次/秒。目标污染物的定性通过比对 NIST 质谱数据库确认,定量则采用内标法计算。

#### 1.3.2 方法优化

优化内容包括减少背景干扰以提升信号强度,同时通过合理调整样品处理流程确保目标物的检测灵敏度达到较高水平。此外,重点改进了样品制备中的关键环节,以最大限度降低基质效应对检测结果的影响。

### 1.4 方法学验证

为验证方法的可靠性和适用性,重点评估了精密度、灵敏度及抗基质干扰能力。精密度通过重复多次测定目标化合物的信号响应进行验证,结果表明响应信号的变异系数较小,方法具有良好的重复性<sup>[5]</sup>。检出限(LOD)依据信噪比(S/N)为 3 的标准设定,定量限(LOQ)则依据信噪比为 10 的最低浓度确定。针对复杂基质的干扰,通过空白加标实验和标准加入法校正,并采用多重内标法提升数据的准确性和样品间的可比性。

以上优化和验证步骤确保了 GC-MS 在复杂基质样品分析中的高灵敏度和高可靠性,为司法鉴定中的水质污染物检测提供了技术支持。

## 2 结果与分析

### 2.1 水质污染物检测结果

通过 GC-MS 分析,检测到的主要污染物包括苯系物、多环芳烃(PAHs)、农药残留物等<sup>[6]</sup>。表 1 汇总了各类污染物在不同样品中的浓度范围及标准偏差( $\mu\text{g/L}$ )。这些数据清晰地反映了不同类型水样中污染物的浓度水平,为后续分析提供了重要参考。

### 2.2 GC-MS 方法的分离与灵敏度表现

在样品分析中,GC-MS 展现了卓越的分离能力,能够有效解析复杂基质中的多种污染物。苯系物、多环芳烃和农药残留物在保留时间上显示出明显的差异,其分离度均大于 1.5,充分满足定性和定量分析的要求。

为评估方法灵敏度,对标准物质建立校准曲线。校准曲线的线性范围分别为 0.01~500  $\mu\text{g/L}$ (苯系物)、

0.02~200  $\mu\text{g/L}$ (PAHs)和 0.05~100  $\mu\text{g/L}$ (农药残留物),相关系数( $r^2$ )均大于 0.999。表 2 汇总了目标污染物的 LOD 和 LOQ,进一步验证了方法的高灵敏度。优化后的 GC-MS 方法在灵敏度和线性范围上显著优于传统方法,为复杂水样的高效分析提供了技术保障。

表 1 各类水质污染物浓度分布及标准偏差(单位:  $\mu\text{g/L}$ )

污染物类别	工业废水( $n=5$ )	地表水( $n=5$ )	城市污水( $n=5$ )
苯系物	124.5±12.3	4.7±1.1	17.9±3.5
PAHs	56.2±6.8	0.15±0.05	9.6±2.1
农药残留物	32.1±5.2	1.3±0.3	7.4±1.8

表 2 GC-MS 方法的 LOD 和 LOQ

污染物类别	LOD/ $(\mu\text{g/L})$	LOQ/ $(\mu\text{g/L})$
苯系物	0.01	0.05
PAHs	0.02	0.10
农药残留物	0.05	0.20

### 2.3 基质干扰分析与校正措施

复杂基质对污染物检测的影响是水质分析的关键问题<sup>[7]</sup>。地表水和城市污水样品中高浓度天然有机物(如腐殖质)可能干扰目标污染物的信号检测。为评估基质效应,采用标准加入法对不同样品进行分析。结果表明,基质效应在工业废水样品中不显著(偏差<10%),而地表水样品中目标物信号强度平均降低了 25%。为消除基质干扰,采用多重内标法进行校正。内标物的选择依据与目标污染物的保留时间接近且质谱响应稳定,表 3 汇总了基质干扰的校正效果。

表 3 基质效应校正前后目标污染物的回收率(单位: %)

样品类型	校正前回收率	校正后回收率
工业废水	92.3±3.1	95.6±2.8
地表水	75.4±5.8	91.2±3.7
城市污水	81.7±4.6	94.3±3.2

## 3 讨论与结论

### 3.1 GC-MS 方法在水质污染物鉴定中的核心优势

GC-MS 在水质污染物检测中展现了无可替代的技术优势。其极高的灵敏度和分辨率使其能够在复杂基质背景中识别痕量污染物,即使是浓度低至 ng/L 级别的目标化合物也能准确检测<sup>[8]</sup>。此外,其强大的定性能力,使快速识别复杂样品中未知污染物的分子结构成为可能,这对于司法鉴定中需要明确污染物来源的场景尤为重要。

在定量方面,GC-MS 支持内标法、外标法等多种定量策略,确保了结果的高重复性和准确性<sup>[9]</sup>。尤其是在分析高挥发性、低极性的有机污染物时,表现尤为突出。结合高效样品前处理技术,GC-MS 还能有效应对复杂水样中的基质干扰,进一步提升分析精度。GC-MS 作为一种高效、准确的分析手段,在多个领域发挥着重要作用。虽然设备

成本投入较高,但其高通量、高灵敏度的检测功能,已经成为支撑科学、系统的安全检测监管体系的有力工具。

### 3.2 水质污染物检测的关键问题与改进策略

水质污染物的检测面临着多重技术和操作挑战。首先,复杂基质效应对检测结果的影响较为显著。其次,污染物种类的多样性以及浓度分布的不均匀性增加了检测难度。例如,工业废水中目标物浓度较高,而地表水中的污染物则往往以痕量存在,需要更灵敏的检测策略<sup>[10]</sup>。

为应对上述问题,多个改进策略已被提出并应用于检测流程。一方面,针对基质效应问题,采用多重内标校正法对检测信号进行补偿,显著提高了结果的准确性。另一方面,在样品前处理环节,通过使用多步萃取与分层浓缩技术,优化目标物的提取效率,减少样品损失<sup>[11]</sup>。在仪器参数设置上,选择离子监测模式用于特定污染物的精确定量,结合程序升温策略以提高分离能力。这些技术改进提高了分析效率,还增强了复杂水样检测的可靠性<sup>[12]</sup>。

### 3.3 方法适用性的评估与局限性分析

GC-MS在水质污染物分析中的适用性得到了充分验证<sup>[13]</sup>。分析工业废水、地表水和城市污水样品的结果显示,该方法能够高效处理多种类型的污染物,无论是低浓度的多环芳烃,还是高浓度的苯系物,均实现了精准的定性和定量。尤其是在复杂基质的样品中,经过优化的样品前处理和仪器参数调整,GC-MS表现出优异的稳定性和重复性,其回收率与检出限指标均达到国际公认标准。

该方法的局限性在某些特定应用场景中显得尤为明显。对于高盐度样品或污染严重的污泥浸出液,其基质效应对目标物信号的干扰难以完全消除。此外,在检测极性较大的化合物或高沸点污染物时存在局限。可以将GC-MS与其他分析技术(如液相色谱-质谱联用)结合,以提高检测的全面性和覆盖范围<sup>[14]</sup>。未来,应继续优化样品前处理方法和仪器性能,探索新型污染物的适用性,以更好服务于司法鉴定和环境保护领域。

### 3.4 未来发展方向与技术展望

GC-MS在水质污染物检测中已取得重要进展,但技术改进和应用拓展仍有广阔空间。未来可重点发展以下方向:在样品前处理方面,引入高效自动化设备(如固相微萃取)和智能化处理方案,以提升复杂基质样品的处理效率和目标物提取率<sup>[15]</sup>。在质谱技术上,结合高分辨质谱或三重四极杆质谱,进一步提高检测精度和灵敏度,并增强对未知化合物的结构解析能力。此外,GC-MS与其他分析方法的联用,有助于构建多维污染物检测体系。

数据智能化处理将成为发展的关键所在。利用机器学习与人工智能对质谱数据处理流程进行优化,能显著提升数据分析的速度和精确度,同时简化定性步骤。随着技术

进步,GC-MS在环境污染治理和司法领域的应用前景将更加广阔,为水质污染物鉴定提供高效、可靠的技术支持。

### 参考文献

- [1] 李佳雨,钱雨果,周伟奇,等. 社会-生态综合视角下海岸带生态监管框架与应用——以深圳为例[J]. 生态学报, 2023, 43(10): 4212-4225.
- [2] 张丽君,王丹,王育娇,等. 基于气相色谱-质谱联用技术的代谢组学在农产品产地溯源中的应用[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(6): 2197-2203.
- [3] 赵文艳,李祥,种芬芬. 环保水质检测准确可靠性的保障研究[J]. 产品可靠性报告, 2023, (3): 42-43.
- [4] 李朱新. 提升水质检测结果的可靠性及稳定性研究[J]. 皮革制作与环保科技, 2023, 4(9): 47-49.
- [5] 郭思言,丁涛,殷耀,等. 高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱对水产品中未知污染物的非定向快速筛查与测定[J]. 色谱, 2019, 37(1): 15-20.
- [6] 刘淑娟,李国文,李元,等. 焦化企业周边地表水中16种多环芳烃气相色谱-质谱分析方法建立及应用[J]. 化学研究与应用, 2024, 36(1): 211-219.
- [7] 郭芷琳,马瑞,张勇,等. 地下水污染物在高度非均质介质中的迁移过程: 机理与数值模拟综述[J]. 中国科学: 地球科学, 2021, 51(11): 1817-1836.
- [8] 肖作为,万文娇,刘佳,等. 基于车载大型设备的水质移动监测车快速检测技术在突发性水质事件中的应用及展望[J]. 净水技术, 2024, 43(8): 175-180.
- [9] 王文佳,吴凡,丁伟,等. GC-MS内标法测定正己烷中7种微量杂质[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2020, 40(17): 54-56.
- [10] 吕琛山,曹艺璇,穆晓茜,等. 地表水中34种新兴污染物的超高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱快速筛查[J]. 法医学杂志, 2024, 40(1): 30-36.
- [11] 马帅,梁刚,满燕,等. 基于磁性多壁碳纳米管的磁性固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定农产品中22种真菌毒素[J]. 分析化学, 2024, 52(4): 550-558.
- [12] 张博超,章丽萍,王大伟,等. 全二维气相色谱-飞行时间质谱(GC×GC-TOFMS)非靶向筛查水源中微量有机污染物[J]. 环境化学, 2023, 42(4): 1109-1117.
- [13] 周豪杰. 气相色谱——质谱联用技术在环境中持久性有机污染物分析中的应用研究[J]. 葡萄酒, 2023, (15): 85-87.
- [14] 陈楚泽,赵夏婷,陈浩然,等. 质谱及其联用技术在水中消毒副产物识别和分析中的应用[J]. 环境监控与预警, 2021, 13(6): 1-10.
- [15] 李慧敏,周或琛,肖玉芳,等. 冷辅助固相微萃取技术在复杂基质样品分析中的应用[J]. 分析化学, 2022, (9): 1289-1298.