

# 顶空固相微萃取气质联用法测定 地表水中2-甲基萘

沈毅, 朱英俊\*, 吴小彬, 陈峰, 张宝锋

浙江省杭州生态环境监测中心, 浙江 杭州

收稿日期: 2023年5月17日; 录用日期: 2023年6月18日; 发布日期: 2023年6月26日

## 摘要

建立了顶空固相微萃取气质联用法测定地表水中2-甲基萘的方法。优化了色谱质谱条件和固相微萃取条件, 比如色谱柱、萃取头、水样pH、萃取时间与温度。结果表明本方法在50~1000 ng/L线性范围具有良好的线性,  $r > 0.9991$ , 2-甲基萘检出限为8.9 ng/L; 3个加标水平下, 实际水样中2-甲基萘的加标平均回收率为85.6%~91.4%, 相对标准偏差为5.8%~9.8%。本方法可简便、准确地测定地表水中痕量2-甲基萘。

## 关键词

2-甲基萘, 地表水, 固相微萃取, 气质联用, 顶空

# Determination of 2-Methylnaphthalene in Surface Water by Headspace Solid-Phase Micro Extraction-Chromatography-Mass Spectrometry

Yi Shen, Yingjun Zhu\*, Xiaobin Wu, Feng Chen, Baofeng Zhang

Hangzhou Environmental Monitoring Center of Zhejiang Province, Hangzhou Zhejiang

Received: May 17<sup>th</sup>, 2023; accepted: Jun. 18<sup>th</sup>, 2023; published: Jun. 26<sup>th</sup>, 2023

## Abstract

A method was established to determine 2-methylnaphthalene in surface water by headspace sol-  
\*通讯作者。

文章引用: 沈毅, 朱英俊, 吴小彬, 陈峰, 张宝锋. 顶空固相微萃取气质联用法测定地表水中 2-甲基萘[J]. 环境保护前沿, 2023, 13(3): 649-654. DOI: 10.12677/aep.2023.133080

id-phase micro extraction-chromatography-mass spectrometry. The analytical conditions of chromatographic-mass spectrometry and solid-phase microextraction were optimized, such as chromatographic column, SPME fiber, pH of water sample, extraction time and temperature. The results indicate that, the calibration curve shows a good linearity for 2-methylnaphthalene ( $r > 0.9991$ ) in the range of 50~1000 ng/L. the detection limit of 2-methylnaphthalene is 8.9 ng/L when using 10.0 mL surface water sample. At 3 different concentration levels, the average recoveries of 2-methylnaphthalene in spiked practical surface water sample are in the range of 85.6%~91.4% with relative standard deviation of 5.8%~9.8%. The modified method can simply and accurately monitor 2-methylnaphthalene in surface water.

## Keywords

2-Methylnaphthalene, Surface Water, Solid-Phase Micro Extraction, GC-MS, Headspace

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

2-甲基萘是一种白色或浅黄色单斜晶体或熔融状结晶体，有类似萘气味，能与蒸气一同挥发，易燃，沸点 241℃，相对密度 1.0058 (20/4℃)，易溶于乙醇和乙醚等有机溶剂，不溶于水，在医药上用作生产维生素 K3 的中间体，氧化制取 2-萘酚，作长效或短效口服避孕药，可合成植物生长调节剂、DDT 乳化剂、化学催化剂[1] [2] [3] [4] [5]；经磺化后能作去垢剂，还可用作纤维助染剂、润湿剂、表面活性剂等的原料[6] [7]。2-甲基萘通过生活污水、工业废水、地表径流和气体蒸发等多种途径进入地表水或空气中[8] [9] [10]。因此，探索水中 2-甲基萘的检测方法具有重要意义。

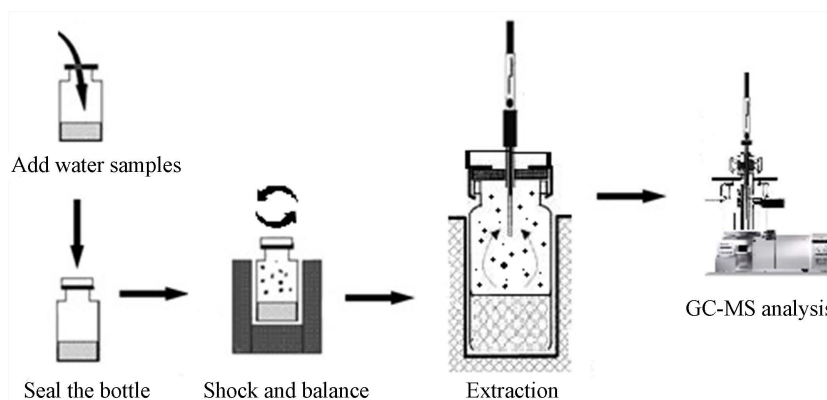


Figure 1. Schematic diagram of HS-SPME-GC-MS

图 1. 顶空固相微萃取气质联用技术原理图

然而，我国生活饮用水卫生标准中尚无 2-甲基萘的卫生标准和检测方法，国内外对检测水中 2-甲基萘的方法也鲜有研究。本文采用顶空固相微萃取气质联用技术开展对地表水中痕量 2-甲基萘的检测方法进行探讨。顶空固相微萃取气质联用技术如图 1 所示，它包括取样、加盐、振动后平衡、萃取和气质联用仪分析等步骤。其原理是将待测样本置于恒温密闭容器中，通过加热升温使得挥发性组分从样本中挥

发出来；当顶空瓶里面的气液(气固)两相中达到热力学平衡之后直接抽提顶部气体，同时采用涂有固定相的熔融石英纤维来进行吸附、富集，然后再解吸打入气相色谱质谱仪器中进行分离分析；从而进行一些挥发性有机物的检测。该技术集吸附、浓缩、解吸、进样、定性、定量等功能于一体，无需人工预浓缩，预处理效率高，是一种环境友好、易于操作的分析技术。

## 2. 实验部分

### 2.1. 仪器、试剂及标准物质溶液

实验主要仪器如下：1) 安捷伦公司的气相色谱(6890+)质谱(5973N)联用仪；2) 瑞士 CTC 公司 SPME 自动装置。

实验所用的溶剂为农残级甲醇(美国 TEDIA)；超纯水由美国 Millipore Milli-Q A10 超纯水系统制备。氯化钠(优级纯)在 400℃ 马弗炉中烘烤 6 h。用甲醇对 2-甲基萘标准物质(美国 Chemservice 公司)进行稀释，得到质量浓度为 2.00 mg/L 的中间储备液，使用时用超纯水稀释成 50.0、100、200、500、1000 ng/L 标准工作溶液。

### 2.2. GC-MS 分析测试条件

气相色谱仪(6890+)色谱条件：色谱柱：DB-624 柱(30 m × 0.32 mm, 1.8 μm, 安捷伦公司)；载气：氦气，流量 1.5 mL/min，恒定；进样口温度：200℃，程序升温：起始温度 40℃ 保持 1 min，以 8℃/min 升温速率升至 190℃，再以 5℃/min 升至 200℃，保持 5 min。

质谱仪(5973N)测定条件：电子轰击离子源(EI)温度：230℃，四极杆温度：150℃，气质接口温度：200℃，溶剂延迟时间：6 min；选择离子扫描(SIM)。

### 2.3. 顶空固相微萃取前处理

采集后的样品立即加 HCl 酸化至 pH 约为 2 低温(4℃)下保存。准确移取 10.0 mL 水样于 CTC 专用顶空瓶中，立即密封，用 CTC 自动进样器进行前处理，SPME 萃取头每次使用后可在 CTC 固相微萃取模块装置中老化 8 min，老化温度 250℃。

### 2.4. 实验流程

- 1) 准备标准系列样品；
- 2) 打开仪器并调试稳定，选择顶空固相微萃取进样方式，设定分析条件，激活方法。将空白样品放入顶空固相微萃取装置，运行方法；
- 3) 按照步骤 2 从低到高分析标准系列样品，建立标准曲线；
- 4) 继续按照步骤 2 依次分析空白样品和地表水样；
- 5) 待测所有样品分析完成后输出分析报告，并进行顶空固相微萃取进样系统和仪器的维护。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 色谱质谱条件的优化

#### 色谱柱的优化

选用 HP-5 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)、DB-624 (30 m × 0.32 mm × 1.8 μm)两种不同极性的毛细管色谱柱来测试 2-甲基萘与 SUPELCO 公司生产的 EPA502/524 挥发性有机物(VOCs)标准溶液(54 种，质量浓度为 200 μg/mL)的分离度。按 1.2 实验条件将 2-甲基萘与 EPA502/524 标准的混合稀释样进样，结果发现

DB-624 柱分离效果优于 HP-5 柱。因此, 使用中性柱 DB-624 (30 m × 0.32 mm × 1.8 μm) 对低质量浓度 2-甲基萘标准水样进行了分析测定, 总离子流图如图 2 所示。

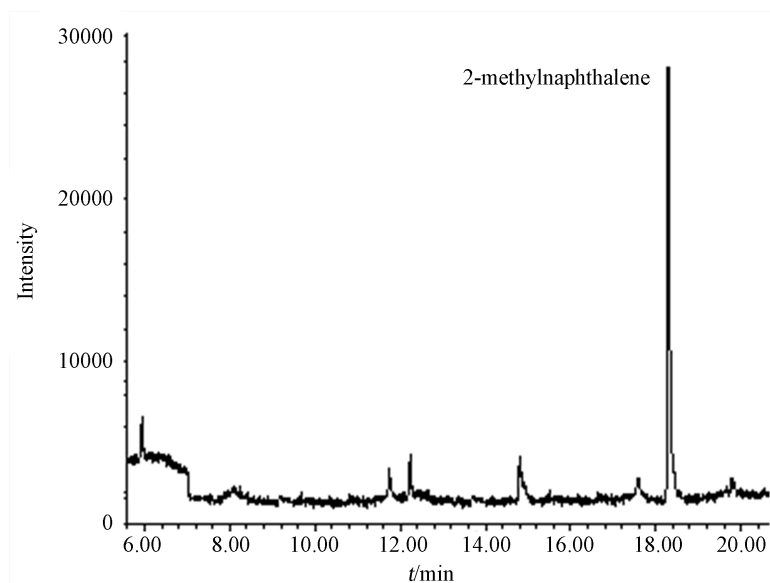


Figure 2. Total ion chromatogram of 2-methylnaphthalene  
图 2. 2-甲基萘的总离子流图

### 3.2. 顶空固相微萃取条件的优化

影响顶空固相微萃取分析的主要因素有水样 pH、萃取头的萃取效率、萃取时间与温度。

水样 pH 对萃取效率有一定影响。用 HCl 溶液调节模拟水样酸度, 研究了 pH 为 2、4、6、8、10 时对活性炭纤维萃取量的影响, 在 pH 为 2 时 2-甲基萘达到最大萃取量。

4 种商品化萃取头 CAR/PDMS (85 μm)、PDMS/DVB (65 μm)、PDMS (100 μm)、PA (85 μm) 对 2-甲基萘的萃取效率各不相同。在相同萃取条件下以绝对响应值作为比较参数, 结果显示 PDMS (100 μm) 萃取头对水中 2-甲基萘的萃取率最高。

萃取温度和时间对萃取效率也是重要参数。研究了萃取温度为 50℃、60℃、70℃、80℃、90℃ 时对活性炭纤维萃取量的影响, 在萃取温度为 80℃ 时 2-甲基萘达到最大萃取量。在其他条件不变的情况下, 研究不同萃取时间 (5 min、10 min、20 min、30 min、40 min) 下 2-甲基萘萃取量的变化, 结果表明萃取时间超过 20 min 时, 绝对响应值不再增加。

### 3.3. 方法的线性范围、检出限

对方法的线性范围、检出限进样分析, 标准工作曲线涉及 50.0、100、200、500、1000 ng/L 浓度点, 检出限用 7 个浓度值为 30.0 ng/L 的模拟加标水样进行平行测定, 结果见表 1, 本方法在 50~1000 ng/L 线性范围具有良好的线性 ( $r = 0.9991$ ), 检出限按公式  $MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S$  计算为 8.9 ng/L。

Table 1. Linear range and detection limit of the method

表 1. 方法线性范围与检出限

Compound	Linear range/(ng/L)	Correlation coefficient (r)	Detection limit/(ng/L)
2-methylnaphthalene	50~1000	0.9991	8.9

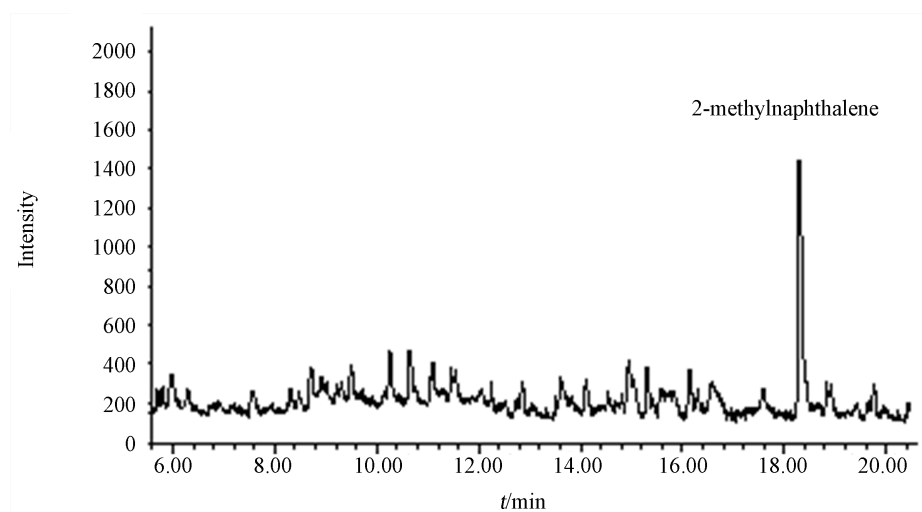
### 3.4. 方法精密度、准确度与实际水样分析

向 3 个不同的 1 L 实际地表水中分别加入 50.0 ng、500 ng、2000 ng 的 2-甲基萘标准物质, 各取出 6 个 10.0 mL 水样分别加入到 18 个顶空瓶中。对 3 个加标水平的实际加标水样进行测定, 结果如表 2。3 个加标水平下, 实际水样中 2-甲基萘的加标平均回收率为 85.6%~91.4%, 相对标准偏差为 5.8%~9.8%。受杭州市农业和社会发展科研项目(20180533B15)支持, 2019 年 3 月至 2020 年 4 月, 分别采集杭州市地表水水样 68 个, 按照上述方法, 利用上述方法对实际地表水样品进行分析测定, 发现存在 2 个实际水样检出一定质量浓度的 2-甲基萘, 检出质量浓度为 16.5 ng/L 和 38.4 ng/L, 某一实际水样测定的色谱质谱图如图 3 所示。

**Table 2.** The analysis of method precision and accuracy (n = 6)

**表 2.** 方法精密度和准确度分析(n = 6)

Sample	Background/(ng/L)	Added/(ng)	Found/(ng/L)	Mean value/(ng/L)	RSD/%	Recovery/%
1 #	0	50.0	38.9~45.2	42.8	9.8	85.6
2 #	16.5	500	386~502	452	7.5	90.4
3 #	38.4	2000	1750~1926	1828	5.8	91.4



**Figure 3.** The chromatographic mass spectra of practical surface water sample

**图 3.** 实际水样测定的色谱质谱图

## 4. 结论

1) 本文建立了顶空固相微萃取气质联用法测定地表水中 2-甲基萘方法。优化了固相微萃取、色谱质谱条件, 对检出限、实际加标样品分析的相对标准偏差与加标回收率等进行研究, 经验证该方法能满足质量控制的要求, 可实现地表水中 2-甲基萘的监测应用;

2) 顶空固相微萃取气质联用法测 2-甲基萘较气相色谱法等其他检测方法, 前处理更简单、分析效率高、定性方面更精准。在实际水样监测中, 已能检测出较低浓度的 2-甲基萘, 证明该监测方法精密度也足够高, 是成熟可行的检测方法;

3) 顶空固相微萃取气质联用法测地表水中 2-甲基萘的方法建立, 填补了国内水中 2-甲基萘检测方法的空白, 为水中 2-甲基萘的检测提供了技术支撑和应用前景, 今后可继续深入研究, 建立标准方法。

## 基金项目

杭州市农业和社会发展科研项目《杭州市固定污染源中挥发性有机物现场监测技术的开发和验证》项目编号：20180533B15。

杭州市农业和社会发展科研项目《杭州水土生态环境质量评估及对策研究》项目编号：20201203B146。

## 参考文献

- [1] Fatih, G., Farooq, S. and Ali, K. (2019) Catalytic Performance of Cu- and Zr- Modified Beta Zeolite Catalysts in the Methylation of 2-Methylnaphthalene. *Petroleum Science*, **16**, 161-172. <https://doi.org/10.1007/s12182-018-0278-2>
- [2] Gao, X.Q., Zhang, F., Yu, Y., *et al.* (2019) Effect of Mo Loading on 2-Naphthaldehyde Formation from Vapor Phase Oxidation of 2-Methylnaphthalene with V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> Catalysts. *Catalysis Communications*, **122**, 47-51. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2018.12.019>
- [3] Li, W.P., Yang, S.H., Guo, X.Y., *et al.* (2018) The Effect of Operating Conditions on Acylation of 2-Methylnaphthalene in a Microchannel Reactor. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **26**, 1307-1311. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.01.004>
- [4] Li, J.H., Gong, Q., Lian, H., *et al.* (2019) Transalkylation of C10 Aromatics with 2-Methylnaphthalene for 2, 6-Dimethylnaphthalene Synthesis: High-Efficiently Shape-Selective & Synergistic Catalysis over a Multifunctional SiO<sub>2</sub>-Mo-HBeta catalyst. *Journal of Catalysis*, **378**, 144-152. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.08.030>
- [5] Sheng, Y.T., Vidya, S.S. and Wen, B.T. (2019) Cation Vibrations of 1-Methylnaphthalene and 2-Methylnaphthalene through Mass-Analyzed Threshold Ionization Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry A*, **123**, 5969-5979. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.9b03756>
- [6] Mohammed, A.S., Oki, M., Teruoki, T., *et al.* (2016) Development of Mesoporous ZSM-12 Zeolite and Its Application in Alkylation of 2-Methylnaphthalene. *Research on Chemical Intermediates*, **42**, 6437-6448. <https://doi.org/10.1007/s11164-016-2473-3>
- [7] Olga, V.Z., Vasiliy, Y.E., Gennadii, M.M., *et al.* (2015) Selective Oxidation of Pseudocumene and 2-Methylnaphthalene Withaqueous Hydrogen Peroxide Catalyzed by  $\gamma$ -Keggin Divanadium-Substituted Polyoxotungstate. *Journal of Organometallic Chemistry*, **793**, 210-216. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2015.04.020>
- [8] Wu, R.R., Li, Y., Pan, S.S., Wang, S.N., *et al.* (2015) The Atmospheric Oxidation Mechanism of 2-Methylnaphthalene. *PCCP: Physical Chemistry Chemical Physics*, **17**, 23413-23422. <https://doi.org/10.1039/C5CP02731D>
- [9] Sviatlana, M., Armin, H.M., Alfredo, P., Mehdi, G., *et al.* (2019) Mass Transfer Limitation during Slow Anaerobic Biodegradation of 2-Methylnaphthalene. *Environmental Science & Technology*, **53**, 169481-169490. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b01152>
- [10] Chen, C.L., Mary, K., Tang, P., *et al.* (2016) SOA Formation from Naphthalene, 1-Methylnaphthalene, and 2-Methylnaphthalene Photooxidation. *Atmospheric Environment*, **131**, 424-433. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.02.007>