

GCMS 结合吹扫捕集测定环境水中 57 种挥发性有机物

GCMS-320

摘要：本文使用岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪结合吹扫捕集 CDS 7000E 建立了水质中 57 种挥发性有机物的测定方法。样品置于棕色吹扫捕集瓶中，挥发性有机物经吹扫捕集富集后用 GCMS 进行分析，以 SIM 方式进行采集，内标法定量。57 种 VOCs 在 0.5~20 $\mu\text{g/L}$ 的浓度范围内，相关系数 R 均在 0.99 以上。取浓度为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液放入 5 个棕色吹扫捕集瓶中连续进样，峰面积 RSD% 为 0.39~8.97%。加标浓度为 1.0 $\mu\text{g/L}$ 时，平行试验 3 次，各组分的回收率在 86.33~138.07% 之间。该方法前处理简单、灵敏度高，满足日常环境水中挥发性有机物的检测要求。

关键词：气相色谱质谱联用仪 吹扫捕集 环境水 挥发性有机物

挥发性有机物 (Volatile Organic Compounds, 简称 VOCs) 指熔点低于室温而沸点在 50-260 $^{\circ}\text{C}$ 之间、相对分子质量范围在 16~250、20 $^{\circ}\text{C}$ 时蒸汽压大于 0.01kPa 的一类有机化合物，其主要成分为烃类、卤代烃、醚类、醛酮类等有机物。VOCs 是水质中检出率较高的化合物，其中挥发性氯苯类化合物和卤代烃具有毒性、刺激性、致癌性，在地下水中有蓄积作用，能通过饮水、食物等进入食物链，影响皮肤黏膜，对人体产生急性损害。

由于环境样品中的 VOCs 浓度较低，一般在 $\mu\text{g/L}$ ~ ng/L 水平，所以在分析和检测之前对样品中的 VOCs 进行富集是非常必要的。吹扫捕集适合痕量、超痕量 VOCs 的富集。因此本文采用吹扫捕集结合 GCMS 法，将水质中的 VOCs 经高纯氮气吹扫富集于捕集管中，加热捕集管并以高纯氮气反吹，被热脱附出来的组分进入气相色谱仪分离后，采用 MS 检测器进行检测，建立了环境水中 57 种挥发性有机物的测定方法。

实验部分

1.1 仪器

岛津气质谱联用仪 GCMS-QP2020 NX
CDS 7400 水土一体自动进样器
CDS 7000E 吹扫捕集

1.2 分析条件

吹扫捕集条件：

吹扫气：高纯氮气

吹扫温度：40 $^{\circ}\text{C}$

吹扫流速：40 mL/min

吹扫时间：11 min

脱附温度：190 $^{\circ}\text{C}$

脱附时间：2 min

烘烤温度：200 $^{\circ}\text{C}$

烘烤时间：6 min

GCMS 条件：

色谱柱：SH-Rtx-624 (60 m \times 0.32 mm \times 1.8 μm)

柱温程序：35 $^{\circ}\text{C}$ (2 min) _5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _170 $^{\circ}\text{C}$ _15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _220 $^{\circ}\text{C}$ (2 min)

进样口温度：220 $^{\circ}\text{C}$

载气控制方式：恒线速度

线速度：36.1 cm/s

进样方式：分流进样

分流比：10:1

离子化方式：EI

离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$

接口温度：220 $^{\circ}\text{C}$

检测器电压：调谐电压 +0.2 kV

采集模式：SIM

■ 样品前处理

50 mL 容量瓶中加入 20 μL 内标溶液 ($\rho=25 \mu\text{g/mL}$)，用水样定容至 50 mL，将添加内标的水样转移至 40 mL 棕色吹扫捕集瓶中，放置于 CDS 7400 自动进样器中。5 mL 水样自动吸入，氦气将脱附的 VOCs 载入到气相色谱 - 质谱联用仪内，按照 1.2 分析条件进行分析。

■ 结果与讨论

3.1 仪器性能检查

取 20 μL 4- 溴氟苯标准溶液 ($\rho=25 \mu\text{g/mL}$)，用 Volvic (富维克) 天然矿泉水定容至 50 mL，转移至 40 mL 棕色吹扫捕集瓶中，吹扫捕集装置进样，用 GCMS 进行分析 (调谐文件采用标准调谐模式)。4- 溴氟苯的关键离子丰度结果见图 1，质量数 50、75、95、96、173、174、175、176 和 177 相对丰度均符合要求。

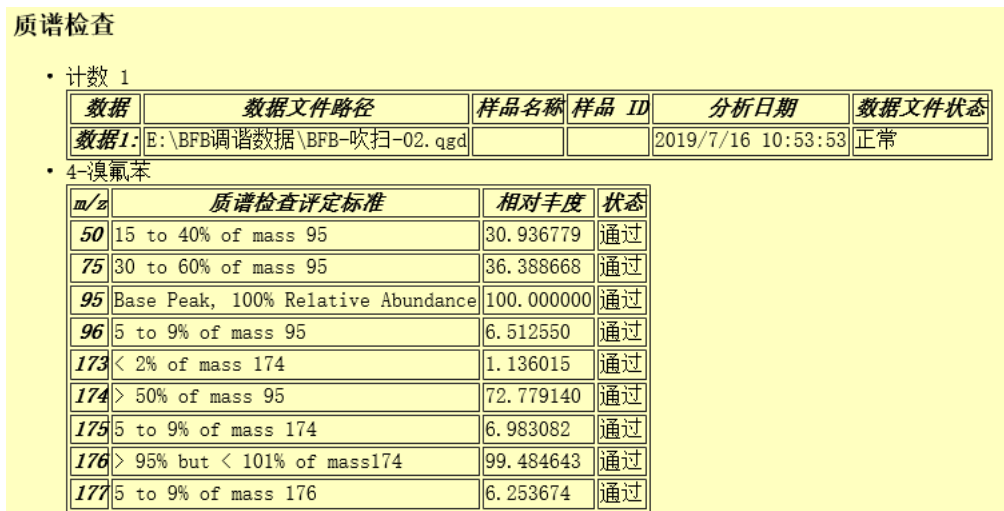


图 1 4- 溴氟苯离子相对丰度

3.2 标准溶液色谱图

57 种挥发性有机物混标溶液总离子流图如图 2 所示，各物质组分信息详见表 1。

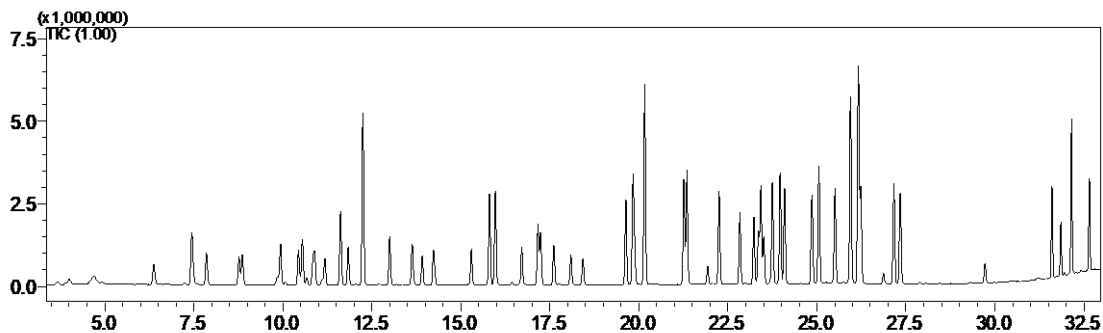


图 2 57 种挥发性有机物 TIC 图 (5.0 $\mu\text{g/L}$)

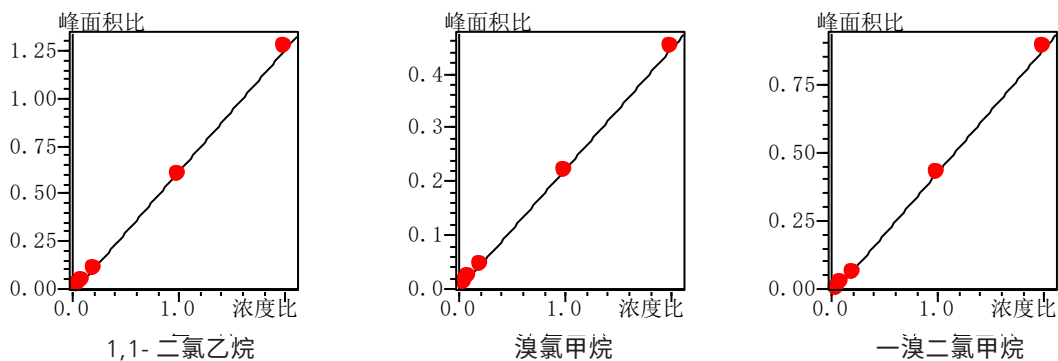
表 1 VOCs 组分信息

No.	中文名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	氯乙烯	Vinyl chloride	75-01-4	3.991	62	64
2	1,1- 二氯乙烯	1,1-Dichloroethene	75-35-4	6.367	61	96, 98
3	二氯甲烷	Dichloromethane	75-09-2	7.436	84	49, 86
4	反式 -1,2- 二氯乙烯	trans-1,2-Dichloroethene	156-60-5	7.847	61	96, 98
5	1,1- 二氯乙烷	1,1-Dichloroethane	75-34-3	8.761	63	65, 83
6	氯丁二烯	2-Chloro-1,3-butadiene	126-99-8	8.854	53	88
7	2,2- 二氯丙烷	2,2-Dichloropropane	594-20-7	9.854	77	41, 97
8	顺式 -1,2- 二氯乙烯	cis-1,2-Dichloroethene	156-59-2	9.928	96	61, 98
9	溴氯甲烷	Bromochloromethane	74-97-5	10.434	130	49, 128
10	氯仿	Chloroform	67-66-3	10.543	83	85, 47
11	1,1,1- 三氯乙烷	1,1,1-Trichloroethane	71-55-6	10.841	97	99, 61
12	四氯化碳	Carbon tetrachloride	56-23-5	10.89	117	119, 121
13	1,1- 二氯丙烯	1,1-Dichloropropene	563-58-6	11.173	75	110, 77
14	苯	Benzene	71-43-2	11.612	78	77, 52
15	1,2- 二氯乙烷	1,2-Dichloroethane	107-06-2	11.825	62	64, 98
16	氟苯 (内标)	Fluorobenzene	462-06-6	12.242	96	70
17	三氯乙烯	Trichloroethene	79-01-6	12.995	130	132, 95
18	1,2- 二氯丙烷	1,2-Dichloropropane	78-87-5	13.626	63	62, 41
19	二溴甲烷	Dibromomethane	74-95-3	13.91	93	174, 95
20	一溴二氯甲烷	Bromodichloromethane	75-27-4	14.223	83	85, 129
21	环氧氯丙烷	1-Chloro-2,3-epoxypropane	106-89-8	15.207	57	62
22	顺式 -1,3- 二氯丙烯	cis-1,3-Dichloropropene	10061-01-5	15.285	75	77, 110
23	甲苯	Toluene	108-88-3	15.959	91	92
24	反式 -1,3- 二氯丙烯	trans-1,3-Dichloropropene	10061-02-6	16.701	75	77, 110
25	1,1,2- 三氯乙烷	1,1,2-Trichloroethane	79-00-5	17.157	83	97, 99
26	四氯乙烯	Tetrachloroethene	127-18-4	17.231	166	129, 168
27	1,3- 二氯丙烷	1,3-Dichloropropane	142-28-9	17.601	76	41, 78
28	二溴氯甲烷	Dibromochloromethane	124-48-1	18.086	129	127, 131
29	1,2- 二溴乙烷	1,2-Dibromoethane	106-93-4	18.422	107	109, 188
30	氯苯	Chlorobenzene	108-90-7	19.627	112	77, 114
31	乙苯	Ethylbenzene	100-41-4	19.825	91	106
32	1,1,1,2- 四氯乙烷	1,1,1,2-Tetrachloroethane	630-20-6	19.87	131	133, 119
33	间, 对 - 二甲苯	m,p-Xylene	106-42-3 108-38-3	20.154	106	91, 105
34	邻 - 二甲苯	o-Xylene	95-47-6	21.257	106	91, 105
35	苯乙烯	Styrene	100-42-5	21.338	104	103, 78

36	三溴甲烷	Bromoform	75-25-2	21.927	173	175
37	异丙苯	Isopropylbenzene	98-82-8	22.244	105	120
38	溴苯	Bromobenzene	108-86-1	23.221	156	77, 158
39	1,1,2,2-四氯乙烷	1,1,2,2-Tetrachloroethane	79-34-5	23.351	83	85, 131
40	正丙苯	n-Propylbenzene	103-65-1	23.417	91	120
41	1,2,3-三氯丙烷	1,2,3-Trichloropropane	96-18-4	23.498	75	110, 77
42	2-氯甲苯	2-Chlorotoluene	95-49-8	23.74	91	126
43	1,3,5-三甲苯	1,3,5-Trimethylbenzene	108-67-8	23.958	105	120, 119
44	4-氯甲苯	4-Chlorotoluene	106-43-4	24.082	91	126, 125
45	叔丁基苯	tert-Butylbenzene	98-06-6	24.851	119	91, 134
46	1,2,4-三甲苯	1,2,4-Trimethylbenzene	95-63-6	25.046	105	120, 119
47	仲丁基苯	sec-Butylbenzene	135-98-8	25.499	105	134
48	1,3-二氯苯	1,3-Dichlorobenzene	541-73-1	25.932	146	111, 148
49	4-异丙基甲苯	p-Isopropyltoluene	99-87-6	25.939	119	134, 91
50	1,4-二氯苯-d4 (内标)	1,4-Dichlorobenzene-d4	3855-82-1	26.158	152	115, 150
51	1,4-二氯苯	1,4-Dichlorobenzene	106-46-7	26.227	146	148, 111
52	正丁基苯	n-Butylbenzene	104-51-8	27.152	91	75, 155
53	1,2-二氯苯	1,2-Dichlorobenzene	95-50-1	27.334	146	148, 111
54	1,2-二溴-3-氯丙烷	1,2-Dibromo-3-chloropropane	96-12-8	29.716	157	75, 155
55	1,2,4-三氯苯	1,2,4-Trichlorobenzene	120-82-1	31.597	180	182, 145
56	六氯丁二烯	Hexachloro-1,3-butadiene	87-68-3	31.85	225	227, 223
57	萘	Naphthalene	91-20-3	32.143	128	127, 129
58	1,2,3-三氯苯	1,2,3-Trichlorobenzene	87-61-6	32.647	180	182, 145

3.3 标准曲线、检出限及重复性实验

用 Volvic(富维克)天然矿泉水分别配制浓度为 0.5、1.0、2.0、10、20 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的 VOCs 标准溶液,内标浓度为 10 $\mu\text{g}/\text{L}$,以浓度比为横坐标,峰面积比为纵坐标建立标准曲线,部分 VOCs 标准曲线如图 3 所示。



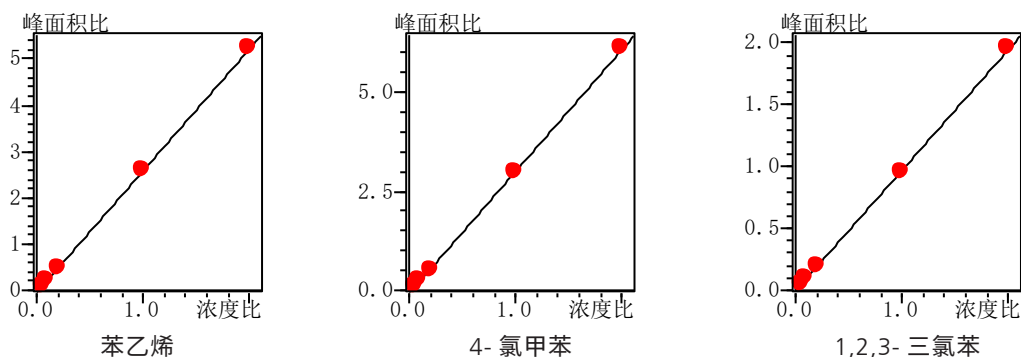


图3 部分 VOCs 标准曲线

根据 0.5 $\mu\text{g/L}$ 标样数据, 以 3 倍信噪比计算 57 种 VOCs 方法检出限, 取浓度为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液, 放入 5 个 40mL 棕色吹扫捕集瓶中, 连续进样, 考察仪器的重复性。各化合物相关系数、检出限以及峰面积 RSD% 值如表 2 所示。

表 2 VOCs 相关系数、检出限及 RSD%

No.	组分名称	相关系数 (R)	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	峰面积 RSD(%)
1	氯乙烯	0.9949	0.0080	6.75
2	1,1- 二氯乙烯	0.9959	0.0024	2.30
3	二氯甲烷	0.9995	0.0045	4.23
4	反式 -1,2- 二氯乙烯	0.9988	0.0021	1.05
5	1,1- 二氯乙烷	0.9997	0.0018	0.39
6	氯丁二烯	0.9946	0.0048	1.07
7	2,2- 二氯丙烷	0.9962	0.0542	4.15
8	顺式 -1,2- 二氯乙烯	0.9998	0.0675	1.47
9	溴氯甲烷	0.9999	0.0027	1.20
10	氯仿	0.9998	0.0021	1.57
11	1,1,1- 三氯乙烷	0.9960	0.0620	1.34
12	四氯化碳	0.9960	0.0714	1.08
13	1,1- 二氯丙烯	0.9937	0.0130	1.15
14	苯	0.9997	0.0022	0.44
15	1,2- 二氯乙烷	0.9999	0.0023	1.95
16	三氯乙烯	0.9982	0.0011	4.46
17	1,2- 二氯丙烷	0.9999	0.0019	0.98
18	二溴甲烷	0.9998	0.0025	3.60
19	一溴二氯甲烷	0.9999	0.0294	4.59
20	环氧氯丙烷	0.9983	0.0624	8.97
21	顺式 -1,3- 二氯丙烯	0.9998	0.0036	1.26

22	甲苯	0.9994	0.0025	2.05
23	反式-1,3-二氯丙烯	0.9997	0.0474	2.83
24	1,1,2-三氯乙烷	0.9998	0.0054	2.15
25	四氯乙烯	0.9932	0.0022	2.01
26	1,3-二氯丙烷	0.9998	0.0013	2.14
27	二溴氯甲烷	0.9996	0.0164	3.19
28	1,2-二溴乙烷	0.9998	0.0031	3.11
29	氯苯	0.9998	0.0008	1.14
30	乙苯	0.9988	0.0018	1.31
31	1,1,1,2-四氯乙烷	0.9994	0.0323	2.92
32	间,对-二甲苯	0.9997	0.0020	1.41
33	邻-二甲苯	0.9998	0.0021	0.93
34	苯乙烯	0.9999	0.0021	1.02
35	三溴甲烷	0.9992	0.0045	3.20
36	异丙苯	0.9981	0.0018	1.40
37	溴苯	0.9999	0.0028	1.10
38	1,1,1,2-四氯乙烷	0.9998	0.0392	2.26
39	正丙苯	0.9995	0.0069	1.55
40	1,2,3-三氯丙烷	0.9998	0.0088	2.76
41	2-氯甲苯	0.9999	0.0538	1.38
42	1,3,5-三甲基苯	0.9993	0.0045	1.24
43	4-氯甲苯	0.9999	0.0050	1.11
44	叔丁基苯	0.9972	0.0025	1.56
45	1,2,4-三甲基苯	0.9998	0.0100	1.44
46	仲丁基苯	0.9965	0.0179	1.74
47	1,3-二氯苯	0.9999	0.0017	0.97
48	4-异丙基甲苯	0.9980	0.0029	1.81
49	1,4-二氯苯	0.9999	0.0016	1.01
50	正丁基苯	0.9971	0.0031	2.54
51	1,2-二氯苯	0.9999	0.0021	0.82
52	1,2-二溴-3-氯丙烷	0.9996	0.0056	2.50
53	1,2,4-三氯苯	0.9999	0.0028	2.14
54	六氯丁二烯	0.9962	0.0057	3.23
55	萘	0.9982	0.0022	2.22
56	1,2,3-三氯苯	0.9999	0.0058	2.11

注：间,对-二甲苯共流出，两组分结果合并计算。

3.4 回收率实验

水样中添加 VOCs 混标，添加浓度为 1.0 µg/L，平行处理 3 份，57 种 VOCs 加标平均回收率及 RSD% 结果见表 3。

表 3 VOCs 加标回收率

No.	组分名称	回收率 (%)	RSD(%)	No.	组分名称	回收率 (%)	RSD(%)
1	氯乙烯	131.00	1.09	29	氯苯	110.00	1.35
2	1,1- 二氯乙烯	128.80	0.71	30	乙苯	123.93	2.53
3	二氯甲烷	129.90	10.96	31	1,1,1,2- 四氯乙烷	114.10	1.68
4	反式 -1,2- 二氯乙烯	117.33	0.08	32	间, 对 - 二甲苯	114.57	2.14
5	1,1- 二氯乙烷	109.80	0.20	33	邻 - 二甲苯	110.53	1.69
6	氯丁二烯	134.43	0.13	34	苯乙烯	106.87	2.49
7	2,2- 二氯丙烷	131.87	0.82	35	三溴甲烷	115.47	1.30
8	顺式 -1,2- 二氯乙烯	109.80	0.07	36	异丙苯	124.57	1.23
9	溴氯甲烷	100.03	1.30	37	溴苯	106.23	1.29
10	氯仿	123.87	4.85	38	1,1,2,2- 四氯乙烷	101.93	2.46
11	1,1,1- 三氯乙烷	130.30	0.95	39	正丙苯	116.83	1.48
12	四氯化碳	130.60	0.72	40	1,2,3- 三氯丙烷	99.87	2.59
13	1,1- 二氯丙烯	137.60	0.42	41	2- 氯甲苯	109.53	1.57
14	苯	110.37	0.19	42	1,3,5- 三甲基苯	117.57	1.31
15	1,2- 二氯乙烷	101.80	0.95	43	4- 氯甲苯	108.87	1.60
16	三氯乙烯	125.07	1.89	44	叔丁基苯	129.33	1.44
17	1,2- 二氯丙烷	104.07	0.56	45	1,2,4- 三甲基苯	112.30	1.46
18	二溴甲烷	100.17	1.64	46	仲丁基苯	132.70	1.44
19	一溴二氯甲烷	106.07	1.72	47	1,3- 二氯苯	105.60	1.41
20	环氧氯丙烷	114.97	3.41	48	4- 异丙基甲苯	126.20	1.34
21	顺式 -1,3- 二氯丙烯	110.03	0.60	49	1,4- 二氯苯	107.47	1.59
22	甲苯	117.47	1.75	50	正丁基苯	129.57	1.30
23	反式 -1,3- 二氯丙烯	113.00	0.33	51	1,2- 二氯苯	105.43	1.64
24	1,1,2- 三氯乙烷	104.30	0.98	52	1,2- 二溴 -3- 氯丙烷	105.00	2.13
25	四氯乙烯	138.07	8.40	53	1,2,4- 三氯苯	106.93	0.31
26	1,3- 二氯丙烷	103.50	0.62	54	六氯丁二烯	134.80	1.09
27	二溴氯甲烷	113.97	0.81	55	萘	86.33	1.69
28	1,2- 二溴乙烷	106.17	0.90	56	1,2,3- 三氯苯	106.73	0.23

3.5 样品测试

按照步骤 2 处理样品，样品色谱图如图 4，测试结果如表 4 所示。

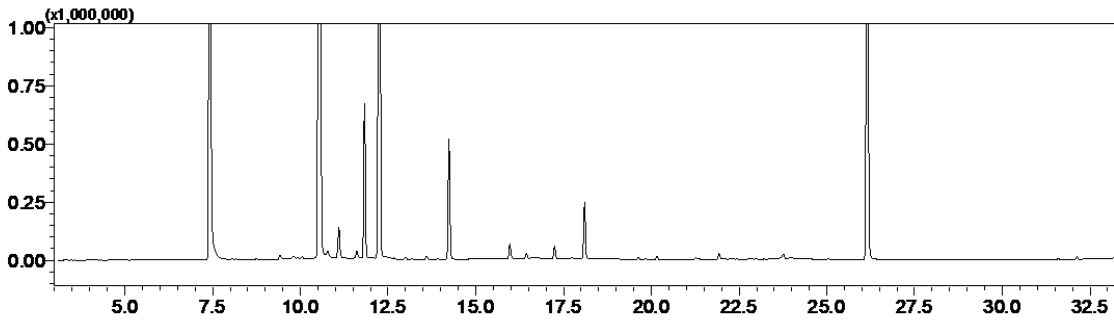


图 4 样品色谱图

表 4 样品测试结果

No.	组分名称	含量 (µg/L)	No.	组分名称	含量 (µg/L)
1	氯乙烯	N.D.	29	氯苯	0.27
2	1,1- 二氯乙烯	0.56	30	乙苯	0.47
3	二氯甲烷	5.98	31	1,1,1,2- 四氯乙烷	N.D.
4	反式 -1,2- 二氯乙烯	0.51	32	间, 对 - 二甲苯	0.35
5	1,1- 二氯乙烷	0.37	33	邻 - 二甲苯	0.30
6	氯丁二烯	N.D.	34	苯乙烯	0.20
7	2,2- 二氯丙烷	N.D.	35	三溴甲烷	0.69
8	顺式 -1,2- 二氯乙烯	N.D.	36	异丙苯	0.57
9	溴氯甲烷	N.D.	37	溴苯	N.D.
10	氯仿	20.00	38	1,1,2,2- 四氯乙烷	N.D.
11	1,1,1- 三氯乙烷	N.D.	39	正丙苯	N.D.
12	四氯化碳	3.52	40	1,2,3- 三氯丙烷	N.D.
13	1,1- 二氯丙烯	N.D.	41	2- 氯甲苯	N.D.
14	苯	0.36	42	1,3,5- 三甲基苯	N.D.
15	1,2- 二氯乙烷	1.79	43	4- 氯甲苯	N.D.
16	三氯乙烯	0.26	44	叔丁基苯	N.D.
17	1,2- 二氯丙烷	N.D.	45	1,2,4- 三甲基苯	0.35
18	二溴甲烷	N.D.	46	仲丁基苯	N.D.
19	一溴二氯甲烷	1.20	47	1,3- 二氯苯	N.D.
20	环氧氯丙烷	N.D.	48	4- 异丙基甲苯	N.D.
21	顺式 -1,3- 二氯丙烯	N.D.	49	1,4- 二氯苯	N.D.
22	甲苯	0.29	50	正丁基苯	N.D.
23	反式 -1,3- 二氯丙烯	N.D.	51	1,2- 二氯苯	N.D.
24	1,1,2- 三氯乙烷	N.D.	52	1,2- 二溴 -3- 氯丙烷	N.D.
25	四氯乙烯	N.D.	53	1,2,4- 三氯苯	0.10

26	1,3- 二氯丙烷	N.D.	54	六氯丁二烯	0.54
27	二溴氯甲烷	1.42	55	萘	N.D.
28	1,2- 二溴乙烷	N.D.	56	1,2,3- 三氯苯	N.D.

注：N.D. 表示未检出

■ 结论

本方法采用岛津 GCMS-QP2020 NX 结合吹扫捕集 CDS 7000E 分析水质中 57 种挥发性有机物的含量，在 0.5~20 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.99 以上。取浓度 2.0 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液放入 5 个棕色吹扫捕集瓶中连续进样，峰面积 RSD% 为 0.39~8.97%，表明方法的精密度良好。加标浓度为 1.0 $\mu\text{g/L}$ 时，各组分的回收率在 86.33~138.07% 之间。该方法操作简单，定量数据准确可靠，满足日常水质中挥发性有机物的检测要求。