

# GCMS 双柱系统测定生活饮用水中 VOCs 和 SVOCs 含量

## GCMS-472

**摘要：** 本文考察岛津 GCMS-QP2020 NX 双柱系统分析生活饮用水中挥发性有机物 (VOCs) 和半挥发性有机物 (SVOCs) 的含量。结果表明，使用双柱系统分析 VOCs 和 SVOCs 在仪器表现上与单柱系统并无明显差异，而采用双柱系统，无需更换色谱柱，即可在分析 VOCs 和 SVOCs 之间切换，使仪器的使用更加简便和高效。

**关键词：** 气相色谱质谱联用仪 双柱系统 挥发性有机物 半挥发性有机物

我国新版 GB 5749-2022《生活饮用水卫生标准》已于 2022 年 3 月 15 日正式发布，其中明确规定了挥发性有机物和半挥发性有机物的检测项目和限值要求。这两类化合物由于其挥发性不同，在使用 GCMS 分析时，采用的进样方式和色谱柱都不一样，因此，对这两类化合物进行分析时，需要两台安装不同色谱柱的 GCMS，或者在一台 GCMS 上更换不同色谱柱来实现。但是，在样品量不饱和的状态下，购买两台仪器无疑增大了实验室的仪器采购及维护成本，而如果在一台 GCMS 上频繁更换色谱柱，检测效率也会受到很大影响。

岛津气质联用仪 GCMS-QP2020 NX 搭载全新“大容量超高效真空系统”- 离子源和四极杆质量分

析器差动排气的涡轮分子泵，可支持双柱系统，即在仪器上由两个进样口同时安装两根不同色谱柱并一同接入质谱检测器，从而实现在一台仪器上对 VOCs 和 SVOCs 进行检测。超强高效真空系统在使用双柱系统情况下，也不会影响离子源真空度，从而能保证检测的灵敏度。

本文考察了安装双柱系统的岛津气质联用仪 GCMS-QP2020 NX 在分析生活饮用水中的 VOCs 和 SVOCs 的表现。结果表明，使用双柱系统分析 VOCs 和 SVOCs 在仪器表现上与单柱系统并无明显差异，而采用双柱系统，无需更换色谱柱，即可在分析 VOC 和 SVOC 之间切换，使仪器的使用更加简便和高效。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

气质联用仪：GCMS-QP2020 NX

TEKMAR Atomx XYZ 吹扫捕集仪

### 1.2 分析条件

VOCs 和 SVOCs 测定条件如下表所示。进样量：1  $\mu$ L

表 1 VOCs 和 SVOCs 分析条件

VOCs 吹扫捕集参数	VOCs 分析 GCMS 参数	SVOCs 分析 GCMS 参数
吹扫气：高纯氦气	色谱柱 1: SH-Rtx-624Sil MS (60 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 1.80 $\mu$ m)	色谱柱 2: SH-Rxi-5Sil MS (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 $\mu$ m)
吹扫温度：20 $^{\circ}$ C	柱温程序：35 $^{\circ}$ C (2 min)_5 $^{\circ}$ C /min _120 $^{\circ}$ C _10 $^{\circ}$ C /min _250 $^{\circ}$ C (5 min)	柱温程序：40 $^{\circ}$ C (2 min)_30 $^{\circ}$ C /min _130 $^{\circ}$ C _10 $^{\circ}$ C /min _300 $^{\circ}$ C (5 min)
吹扫流速：40 mL/min	/	进样口温度：280 $^{\circ}$ C
吹扫时间：11 min	载气线速度：36.0 cm/s	载气线速度：36.1 cm/s
脱附温度：250 $^{\circ}$ C	进样方式：分流进样，分流比 10:1	进样方式：不分流进样，进样量：1 $\mu$ L
脱附时间：2 min	离子源温度：230 $^{\circ}$ C；接口温度：280 $^{\circ}$ C	离子源温度：230 $^{\circ}$ C；接口温度：300 $^{\circ}$ C
烘烤温度：280 $^{\circ}$ C	采集方式：SIM，离子信息见表 2	采集方式：SIM，离子信息见表 3
烘烤时间：2 min	检测器电压：调谐电压 +0.3 KV	检测器电压：调谐电压 +0.3 KV

### 1.3 样品前处理

#### 1.3.1 VOCs 样品前处理

将水样转移至 40 mL 棕色吹扫瓶中，加满至上部无空气，拧紧瓶盖，放入吹扫捕集仪自动进样盘。样品分析时，5 mL 水样被自动吸入吹扫管，之后按上述条件进行吹扫并导入 GCMS 分析。

#### 1.3.2 SVOCs 样品前处理

取 1 L 水样，用固相萃取柱（填料为聚甲基丙烯酸酯 - 苯乙烯）吸附萃取，待测物经洗脱后浓缩定容，待 GCMS 上机分析。

## ■ 结果与讨论

### 2.1 标准色谱图

VOCs、SVOCs 标准品色谱图如图 1、图 2 所示，化合物相关信息见表 1、表 2，部分化合物质量色谱图见图 3、图 4。

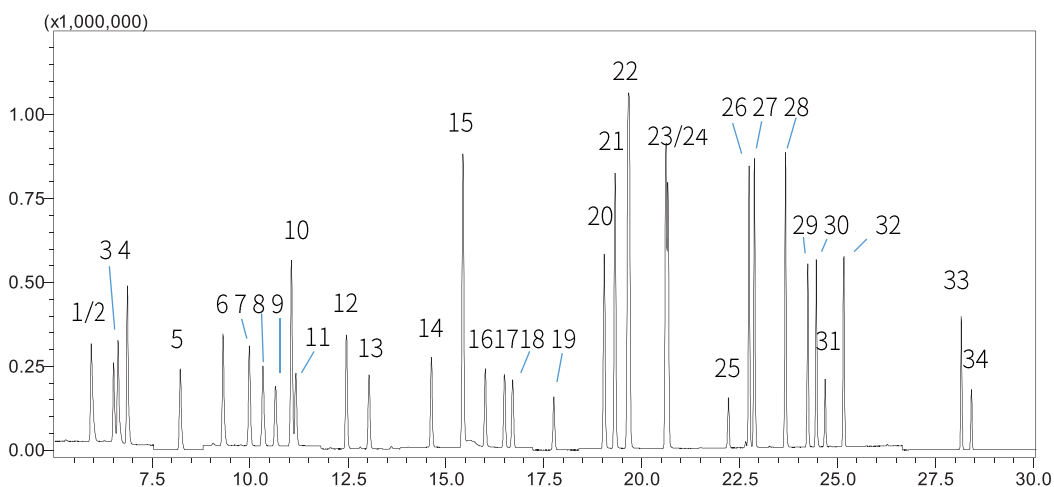


图 1 VOCs 标准品色谱图（浓度为 1.0  $\mu\text{g/L}$ ）

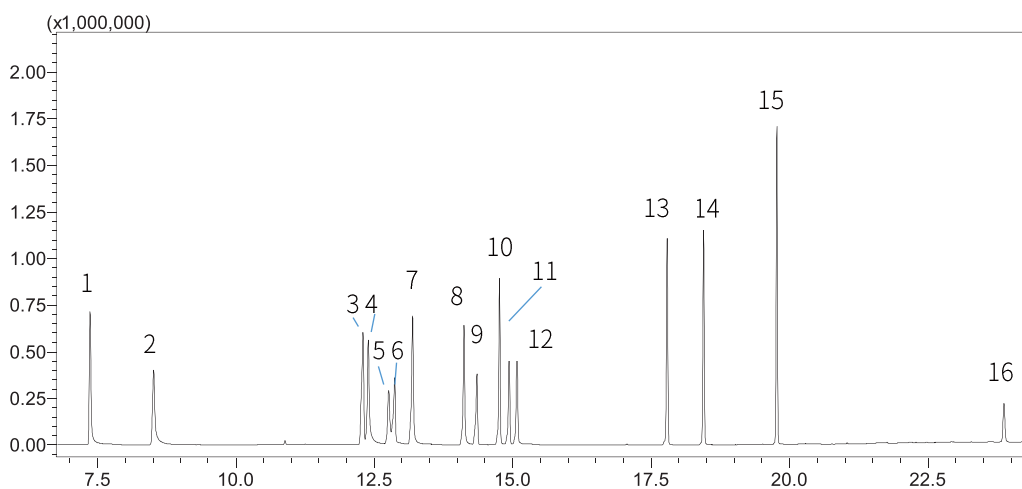


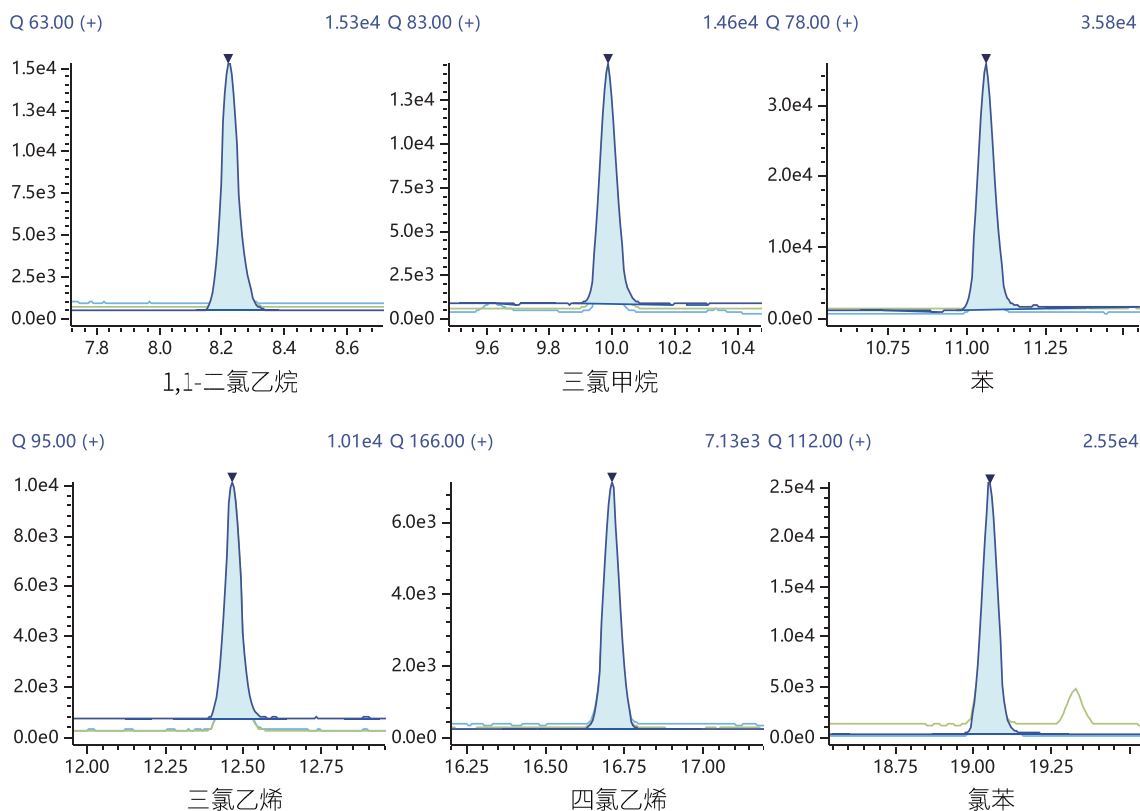
图 2 SVOCs 标准品色谱图（浓度为 1.0  $\text{mg/L}$ ）

表 2 35 种 VOCs 的保留时间及相关信息

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	1,1,2- 三氯 -1,2,2- 三氟乙烷	1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroethane	76-13-1	5.968	151	101, 103
2	1,1- 二氯乙烯	1,1-Dichlorethene	75-35-4	5.943	61	96, 63
3	氯丙烯	Allyl chloride	107-05-1	6.630	41	39, 76
4	二氯甲烷	Methylene chloride	75-09-2	6.868	49	84, 86
5	1,1- 二氯乙烷	1,1-Dichloroethane	75-34-3	8.219	63	65, 83
6	顺式 -1,2- 二氯乙烯	cis-1,2-Dichloroethene	156-59-2	9.310	61	96, 98
7	三氯甲烷	Trichloromethane	67-66-3	9.983	83	8, 47
8	1,1,1- 三氯乙烷	1,1,1-Trichloroethane	71-55-6	10.331	97	99, 61
9	四氯化碳	Carbon tetrachloride	56-23-5	10.651	117	119, 121
10	苯	Benzene	71-43-2	11.058	78	77, 50
11	1,2- 二氯乙烷	1,2-Dichloroethane	107-06-2	11.169	62	64, 49
12	三氯乙烯	Trichloroethene	79-01-6	12.462	130	132, 95
13	1,2- 二氯丙烷	1,2-Dichloropropane	78-87-5	13.041	63	62, 41
14	顺式 -1,3- 二氯丙烯	cis-1,3-Dichloropropene	542-75-6	14.633	75	39, 77
15	甲苯	Toluene	108-88-3	15.438	91	92, 65
16	反式 -1,3- 二氯丙烯	trans-1,3-Dichloropropene	542-75-6	16.008	75	39, 77
17	1,1,2- 三氯乙烷	1,1,2-Trichloroethane	79-00-5	16.500	97	83, 61
18	四氯乙烯	Tetrachloroethylene	127-18-4	16.706	166	164, 131
19	1,2- 二溴乙烷	Ethylene dibromide	106-93-4	17.758	107	109, 108
20	氯苯	Chlorobenzene	108-90-7	19.048	112	77, 114
21	乙苯	Ethylbenzene	100-41-4	19.321	91	106
22	间, 对 - 二甲苯	m-Xylene/ p-Xylene	108-38-3 106-42-3	19.668	106	91, 105
23	邻 - 二甲苯	o-Xylene	95-47-6	20.619	91	106, 105
24	苯乙烯	Styrene	100-42-5	20.674	104	103, 78
25	1,1,2,2- 四氯乙烷	Tetrachloroethene	79-34-5	22.217	83	85, 95
26	4- 乙基甲苯	p-Ethyltoluene	622-96-8	22.745	105	120, 91
27	1,3,5- 三甲基苯	1,3,5-Trimethylbenzene	108-67-8	22.880	105	120, 119
28	1,2,4- 三甲基苯	1,2,4-Trimethylbenzene	95-63-6	23.674	105	120, 119
29	1,3- 二氯苯	1,3-Dichlorobenzene	541-73-1	24.244	146	148, 111
30	1,4- 二氯苯	1,4-Dichlorobenzene	106-46-7	24.461	146	148, 111
31	苄基苯	Benzyl chloride	100-44-7	24.687	91	126, 65
32	1,2- 二氯苯	1,2-Dichlorobenzene	95-50-1	25.163	146	148, 111
33	1,2,4- 三氯苯	1,2,4-Trichlorobenzene	120-82-1	28.165	180	182, 184
34	六氯丁二烯	Hexachloro-1,3-butadiene	87-68-3	28.423	225	227, 223

表 3 16 种 SVOCs 的保留时间及相关信息

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	敌敌畏	Dichlorvos	62-73-7	7.337	109	79, 185
2	2,4,6-三氯酚	Phenol, 2,4,6-trichloro-	933-75-5	8.505	196	132, 198
3	六氯苯	Benzene, hexachloro-	118-74-1	12.289	284	282, 286
4	乐果	Dimethoate	60-51-5	12.416	87	93, 125
5	五氯酚	Phenol, pentachloro-	87-86-5	12.786	266	264, 268
6	林丹 (γ-六六六)	Lindane	58-89-9	12.871	181	183, 219
7	百菌清	Tetrachloroisophthalonitrile	1897-45-6	13.212	266	264, 268
8	甲基对硫磷	Methyl parathion	298-00-0	14.144	109	125, 263
9	七氯	Heptachlor	76-44-8	14.365	100	272, 274
10	马拉硫磷	Malathion	121-75-5	14.793	127	125, 173
11	毒死蜱	Chlorpyrifos	2921-88-2	14.961	197	97, 199
12	对硫磷	Parathion	56-38-2	15.110	291	97, 109
13	o, p'-滴滴涕	o,p'-DDT	789-02-6	17.835	235	165, 237
14	p, p'-滴滴涕	p,p'-DDT	50-29-3	18.503	235	165, 237
15	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	117-81-7	19.848	149	150, 167
16	溴氰菊酯	Deltamethrin	52918-63-5	24.055	181	251, 253



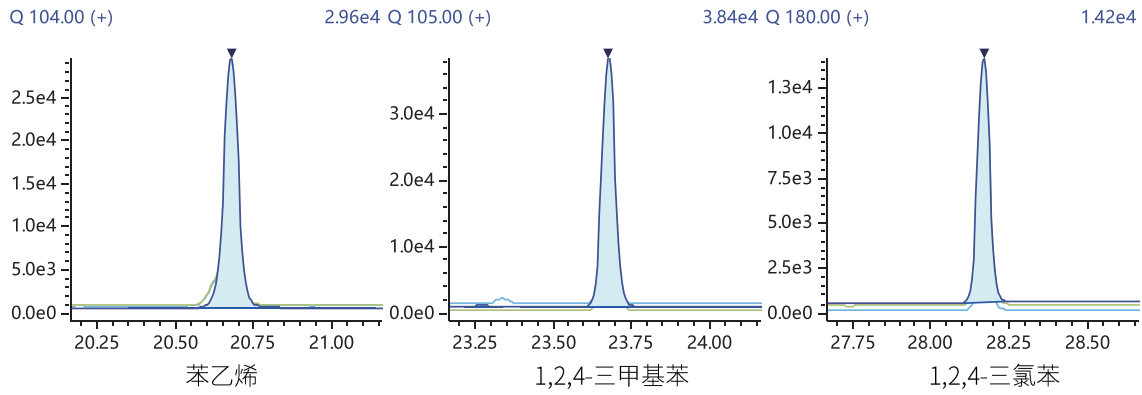


图3 部分 VOCs 组分质量色谱图 (浓度为 0.1 μg/L)

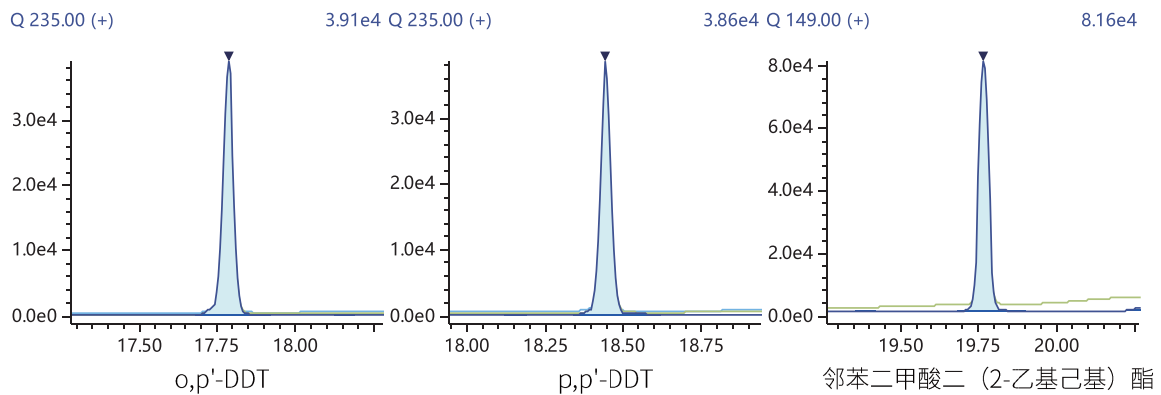
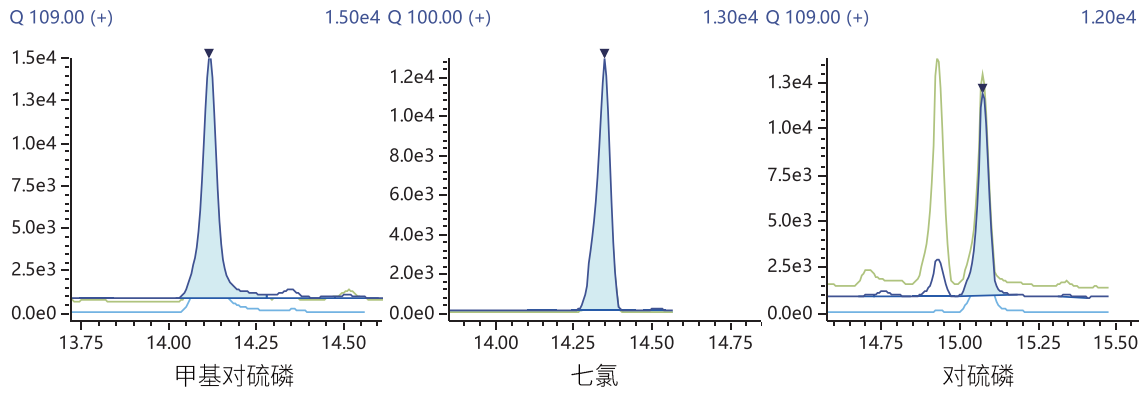
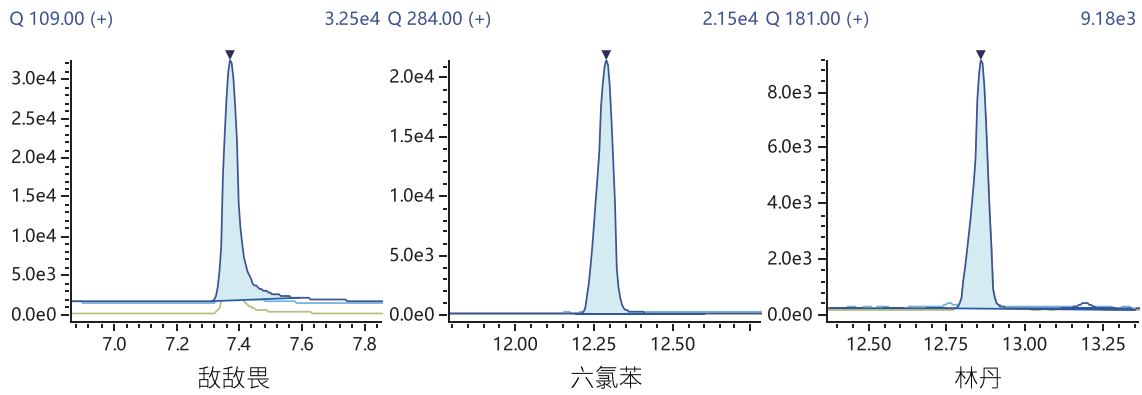


图4 部分 SVOC 组分质量色谱图 (浓度为 100 μg/L)

## 2.2 标准曲线和重复性

配置 VOCs 目标物浓度为 0.1、0.2、0.5、1.0 和 5.0  $\mu\text{g/L}$  标准系列，SVOCs 目标物浓度为 0.1、0.2、0.5、1.0 和 2.0  $\text{mg/L}$  标准系列，以浓度为横坐标，定量离子峰面积为纵坐标进行线性拟合，制作标准曲线。分别取最低点标样连续进样 6 次考察仪器重复性。各物质标准曲线相关系数及重复性如下表 4、表 5 所示，部分物质校准曲线见图 5、图 6。

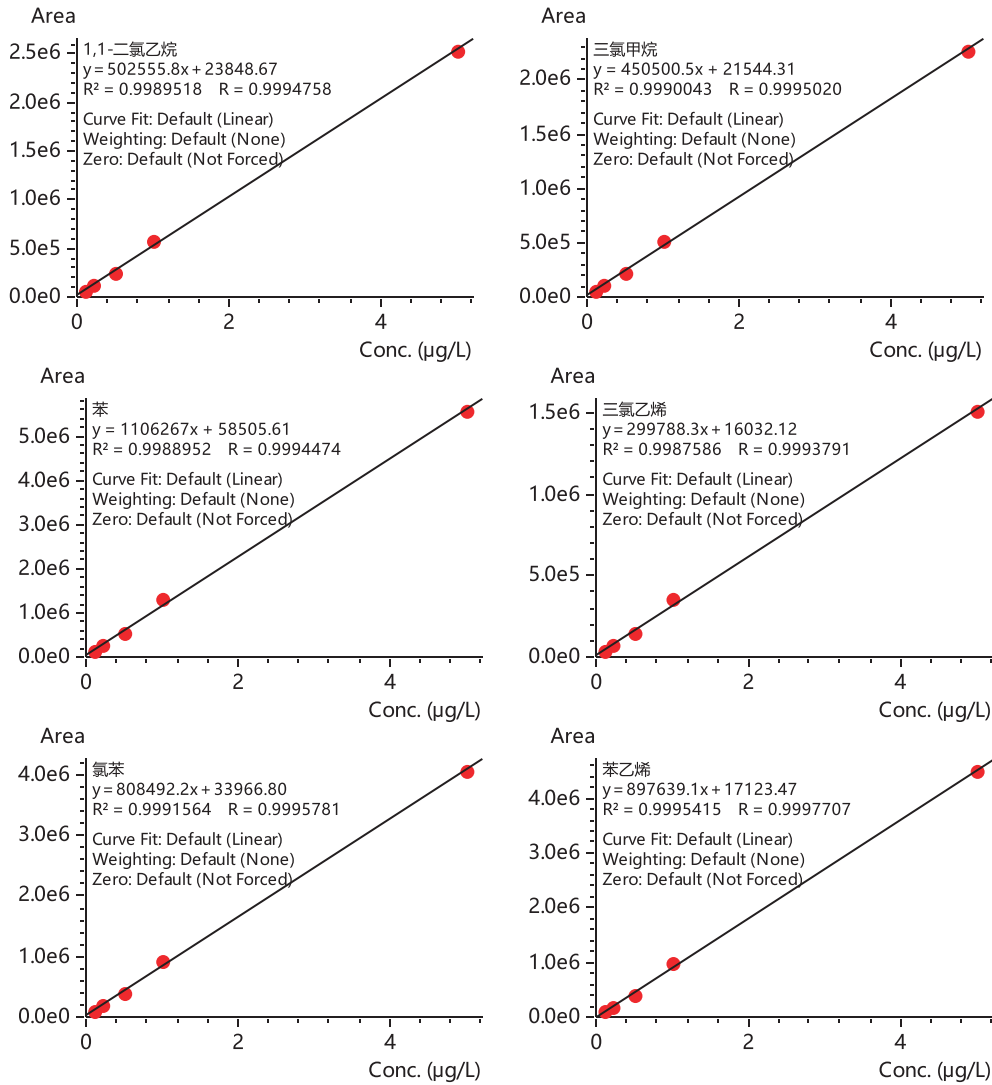


图 5 部分 VOCs 组分校准曲线

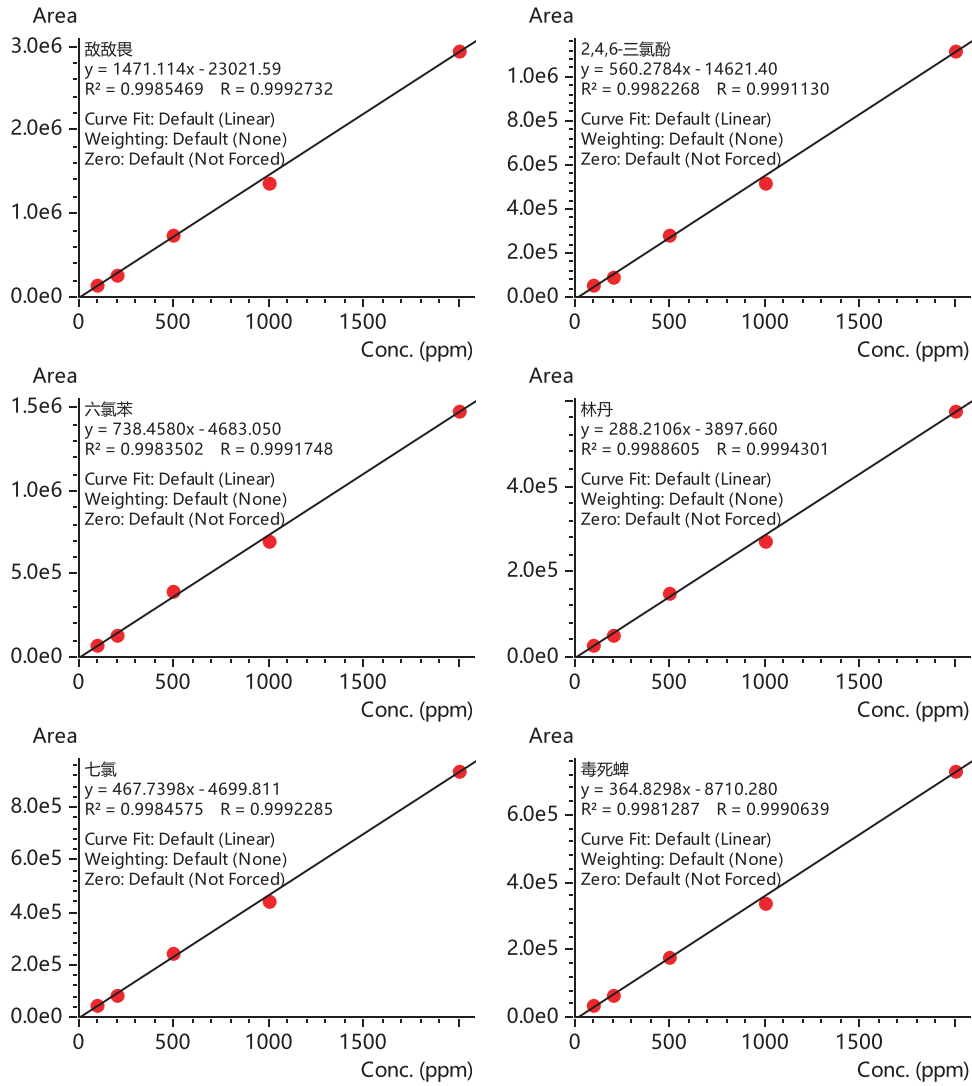


图 6 部分 SVOCs 组分校准曲线

表 4 VOCs 各组分相关系数、重复性数据

No.	化合物名称	峰面积						RSD (%)	相关系数 (R)
		1	2	3	4	5	6		
1	1,1- 二氯乙烯	39218	38232	39694	38690	38237	39184	1.5	0.9992
2	1,1,2- 三氯 -1,2,2- 三氟乙烷	14017	14307	14481	14861	14127	14826	2.4	0.9991
3	氯丙烯	55483	59456	61621	59863	59931	55474	4.4	0.9995
4	二氯甲烷	230105	204651	215764	228505	210302	218522	4.6	0.9992
5	1,1- 二氯乙烷	61030	56537	58680	56300	56833	60639	3.6	0.9994
6	顺式 -1,2- 二氯乙烯	50830	47339	49321	47474	47807	52873	4.5	0.9992
7	三氯甲烷	61565	57786	60063	57214	56153	60834	3.7	0.9995
8	1,1,1- 三氯乙烷	39816	36665	38420	36133	36163	38422	4.0	0.9995
9	四氯化碳	28852	27013	27309	26980	26291	28111	3.3	0.9996

10	苯	161573	157812	161304	149457	153078	158896	3.1	0.9994
11	1,2- 二氯乙烷	41130	38297	39363	37979	37669	40190	3.5	0.9995
12	三氯乙烯	40599	37724	38972	37672	37163	40299	3.8	0.9993
13	1,2- 二氯丙烷	38681	35878	37108	35321	35146	38085	4.0	0.9995
14	顺式 -1,3- 二氯丙烯	54568	51275	53257	50849	49549	54956	4.2	0.9997
15	甲苯	293817	272069	278162	267155	265119	281447	3.8	0.9996
16	反式 -1,3- 二氯丙烯	47027	43403	44894	44118	42760	47540	4.3	0.9997
17	1,1,2- 三氯乙烷	30189	28488	29012	28272	27644	29441	3.1	0.9995
18	四氯乙烯	28451	26363	27260	26700	26478	29098	4.1	0.9995
19	1,2- 二溴乙烷	30979	29022	29628	28731	28239	30511	3.6	0.9995
20	氯苯	109658	102047	107720	104093	103144	112666	3.9	0.9995
21	乙苯	166179	153584	160815	155365	152395	170035	4.5	0.9996
22	间, 对 - 二甲苯	270238	248774	260922	251773	249546	276151	4.5	0.9996
23	邻 - 二甲苯	137696	126665	130975	127109	125509	138638	4.4	0.9996
24	苯乙烯	115059	107193	112785	108330	107616	118124	4.0	0.9997
25	1,1,2,2- 四氯乙烷	27850	24870	25656	25637	24345	26386	4.8	0.9998
26	4- 乙基甲苯	140770	129387	136651	131179	130483	144624	4.6	0.9998
27	1,3,5- 三甲基苯	129325	118532	124458	119106	118421	128613	4.1	0.9998
28	1,2,4- 三甲基苯	130996	120591	127252	121102	122444	133899	4.4	0.9998
29	1,3- 二氯苯	71079	65274	69337	67444	66626	73496	4.4	0.9998
30	1,4- 二氯苯	71853	66601	70902	69013	68559	74161	3.8	0.9998
31	苄基苯	32374	30532	32294	32897	33091	35047	4.5	0.9999
32	1,2- 二氯苯	70904	65574	69741	67544	66568	73635	4.4	0.9998
33	1,2,4- 三氯苯	48947	45207	47849	47335	47345	47489	2.6	0.9998
34	六氯丁二烯	20813	19498	20297	19993	19675	21143	3.2	0.9997

表 5 SVOCs 各组分相关系数、重复性数据

No.	化合物名称	峰面积						RSD (%)	相关系数 (R)
		1	2	3	4	5	6		
1	敌敌畏	131359	130659	130016	132958	132368	133081	1.0	0.9992
2	2,4,6- 三氯酚	47461	46127	46688	47737	47047	47518	1.3	0.9991
3	六氯苯	68063	67728	66558	69139	68704	68681	1.4	0.9991
4	乐果	52811	51013	53556	52581	54947	55524	3.1	0.9995
5	五氯酚	6491	5789	5891	6374	6005	6413	4.9	0.9999
6	林丹	27333	26555	26104	25124	26495	26087	2.8	0.9994
7	百菌清	49229	46782	48505	51310	48578	49334	3.0	0.9995
8	甲基对硫磷	36566	37082	34891	34601	33656	37672	4.4	0.9990
9	七氯	41028	40628	41087	41965	41678	42560	1.7	0.9992
10	马拉硫磷	47796	46585	46751	49146	47366	47060	2.0	0.9992
11	毒死蜱	24591	23832	23866	24281	25041	25400	2.6	0.9990

12	对硫磷	25391	25147	24666	24345	24650	25778	2.2	0.9995
13	o,p'-DDT	91690	89737	90784	93099	92438	93028	1.4	0.9992
14	p,p'-DDT	86669	84331	85645	86576	85794	87682	1.3	0.9993
15	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	179604	176658	180434	184653	182006	187233	2.1	0.9992
16	溴氰菊酯	28120	28492	27285	27878	29624	29729	3.4	0.9995

### 2.3 双柱系统灵敏度与单柱系统对比

取 0.1 µg/L 的 VOCs 标准溶液和 0.1 mg/L 的 SVOCs 标准溶液分别在双柱系统和单柱系统上进行测试，各组分峰面积见下图 7、图 8 所示，双柱系统灵敏度较单柱系统无明显差异。

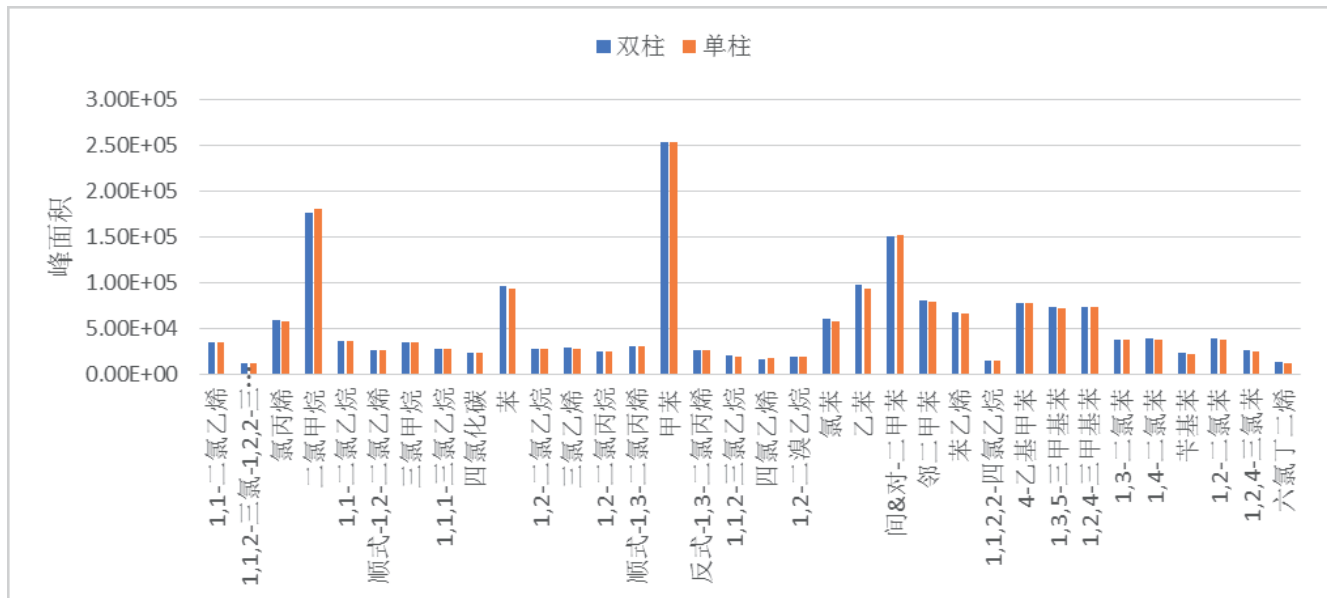


图 7 VOCs 各组分在双柱系统和单柱系统中峰面积比较

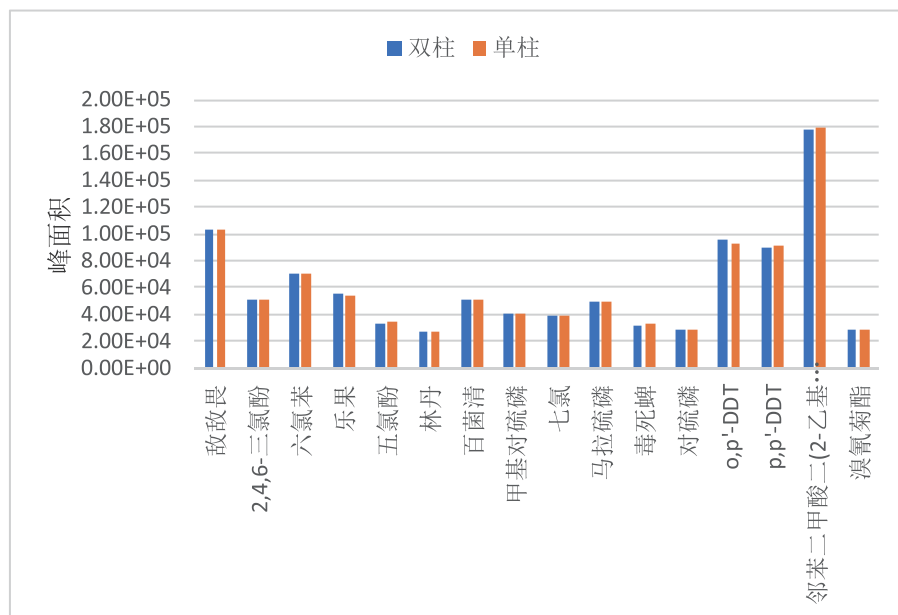


图 8 SVOCs 各组分在双柱系统和单柱系统中峰面积比较

## ■ 结论

本文采用岛津气质联用仪 GCMS-QP2020 NX 双柱系统分析生活饮用水中 VOCs 和 SVOCs 组分，并且对比双柱系统和单柱系统分析 VOCs 和 SVOCs 的差异，考察双柱系统的灵敏度和适用性。结果表明，安装双柱系统的 GCMS-QP2020 NX 具有良好的线性和重复性，VOCs 和 SVOCs 各组分线性相关系数均能达到 0.999 以上，取校准曲线最低点连续六次进样，各组分峰面积 RSD 均小于 5%。在分析低浓度样品时，双柱系统灵敏度与单柱系统并无明显差异。因此，双柱系统完全可以满足分析 VOCs 和 SVOCs 的要求，采用双柱系统，无需更换色谱柱，即可在分析 VOCs 和 SVOCs 之间切换，实现在一台仪器上分析两个项目的要求，大大提升了检测效率。

岛津应用云

