

GCMSMS 法结合顶空进样捕集模式测定水中 9 种苯系物

GCMSMS-262

摘要： 本文使用岛津 GCMS-TQ 8040 NX 结合 HS-20 NX 捕集模式分析水中 9 种苯系物的含量。结果表明，使用捕集模式分析，9 种苯系物线性良好，校准曲线最低点重复性 RSD 均低于 6%，其峰面积比采用定量环模式更高。因此采用捕集模式，可以大大提高水中 9 种苯系物测定的分析检测灵敏度。

关键词： 气相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪 顶空进样 捕集模式 苯系物

技术特点：

- ❖ 使用顶空进样技术可以提升前处理的效率。
- ❖ 捕集模式相较于定量环模式具有更低的检测限。

苯系物是苯及其衍生物的总称，其来源广，易挥发，毒性大，能对人体产生直接危害。现已被列入我国水环境优先控制污染物黑名单。因此准确测定苯系物对环境的保护具有重要意义。

苯系物常规的色谱分析手段是通过直接液体进样方式分析。但此方法由于检出限较高，一般适用于工业废水中苯系物的检测。而顶空进样方式是将水中的挥发性组分分离出来，可以避免非挥发性组分的干扰，在检测苯系物时具有较高的灵敏度。

传统的顶空进样模式为定量环模式 (Loop)。在分析条件一定的情况下，定量环容积决定了峰面积的大小，

要在分析过程中进一步提高灵敏度较为困难。

岛津顶空进样器 HS-20 NX 搭载岛津特有的捕集模式 (Trap)，可以将顶空挥发出来的物质通过设置多元进样次数多次进样，在低温捕集阱冷凝富集，再通过加热脱附的方式达到提高检测灵敏度的效果。

本文考察岛津 GCMS-TQ8040 NX 气相色谱串联质谱联用仪结合 HS-20 NX 顶空进样器捕集模式，建立一种分析水体中 9 种苯系物的检测方法，并考察了线性范围、检出限和重复性等方法学参数，同时与 HS-20 NX 顶空进样定量环模式就峰面积响应进行比较。

■ 实验部分

1.1 仪器

HS-20 NX 顶空自动进样器

GCMS-TQ8040 NX 气相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪

1.2 分析条件

表 1 苯系物分析条件

HS-20 NX 捕集模式参数	HS-20 NX 定量环模式参数	GCMS 参数 (Loop 和 Trap 模式通用)
恒温炉温度：75°C	恒温炉温度：75°C	色谱柱：SH-Stabilwax (30 m×0.25 mm×0.25 μm)
样品流路温度：95°C	样品流路温度：95°C	柱温程序：60°C (6 min)_5°C /min_100°C (1 min)
传输线温度：105°C	传输线温度：105°C	进样口温度：250°C
进样体积：1 mL	进样体积：1 mL	流速控制方式：恒线速度模式
恒温时间：15 min	恒温时间：15 min	线速度：39 cm/sec
样品瓶加压用气压：76 kPa	样品瓶加压用气压：76 kPa	进样方式：分流进样
进样时间：1 min	进样时间：1 min	分流比：50:1
进样针冲洗时间：5 min	进样针冲洗时间：5 min	离子源温度：200°C
捕集阱冷却温度：-20°C		色谱质谱接口温度：230°C

捕集阱加热温度: 280°C

检测器电压: 调谐电压 +0.6 kv

多元进样次数: 2 次

扫描方式: MRM

干吹扫气压: 10 kPa

干吹扫时间: 1 min

样品前处理

取 1 mL 的水样至顶空瓶中, 压盖后上机分析。

结果与讨论

3.1 苯系物标准溶液谱图

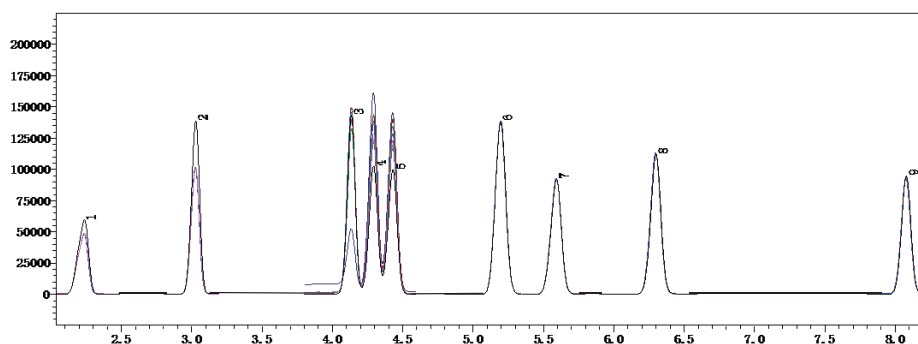


图 1 苯系物标准溶液质量色谱图 (10 ng/mL)

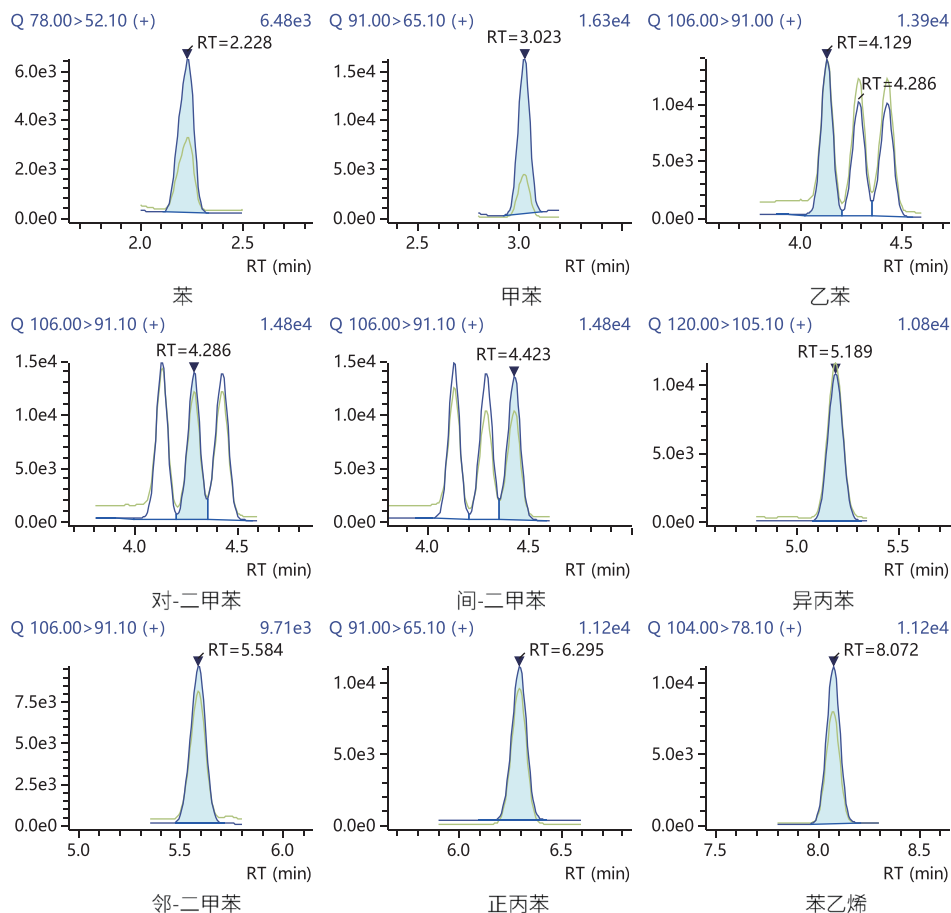


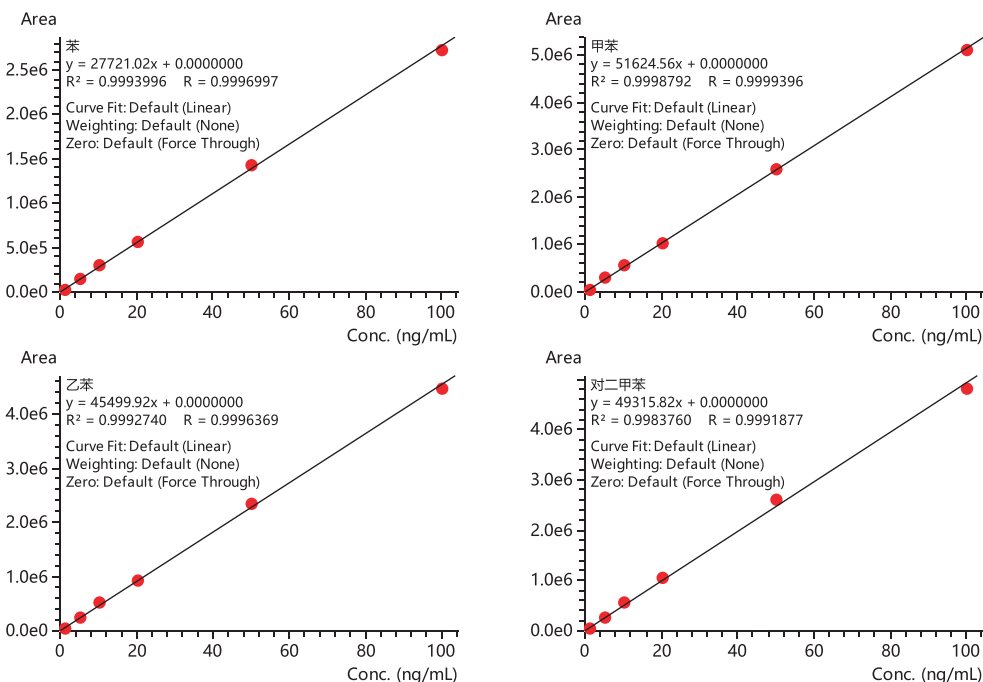
图 2 9 种苯系物标准品溶液质量色谱图 (1 ng/mL)

表 2 苯系物各组分信息

No.	中文名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子对	碰撞电压 (V)	定性离子对	碰撞电压 (V)
1	苯	Benzene	71-43-2	2.248	78.00>52.10	15	77.00>51.00 78.00>63.00	12 24
2	甲苯	Toluene	108-88-3	2.955	91.00>65.10	15	92.00>65.10 91.00>63.10	24 21
3	乙苯	Ethylbenzene	100-41-4	4.140	106.00>91.00	9	91.00>65.00 106.00>65.10	15 27
4	对 - 二甲苯	p-dimethylbenzene	106-42-3	4.277	106.00>91.00	12	91.00>65.10 105.00>77.10	15 12
5	间 - 二甲苯	m-dimethylbenzene	108-38-3	4.407	106.00>91.00	12	91.00>65.10 106.00>65.20	12 27
6	异丙苯	Isopropylbenzene	98-82-8	5.160	120.00>105.10	9	105.00>77.10 105.00>79.10	15 9
7	邻 - 二甲苯	o-dimethylbenzene	95-47-6	5.554	106.00>91.10	18	91.00>65.10 106.00>65.10	12 27
8	正丙苯	Propylbenzene	103-65-1	6.251	91.00>65.10	12	120.00>91.10 120.00>65.00	9 30
9	苯乙烯	Styrene	100-42-5	8.051	104.00>78.10	12	103.00>77.00 78.00>52.10	12 18

3.2 标准曲线和检出限

使用纯水分别配制浓度为 1、5、10、20、50、100 ng/mL 的苯系物标准溶液，取 1 mL 标准溶液加入顶空进样瓶进样（捕集模式），以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标做标准曲线，各组分标准曲线如图 3 所示。根据 1 ng/mL 标样的数据，以 3 倍信噪比计算 9 种苯系物方法检出限，各化合物检出限以及线性相关系数如表 3 所示。



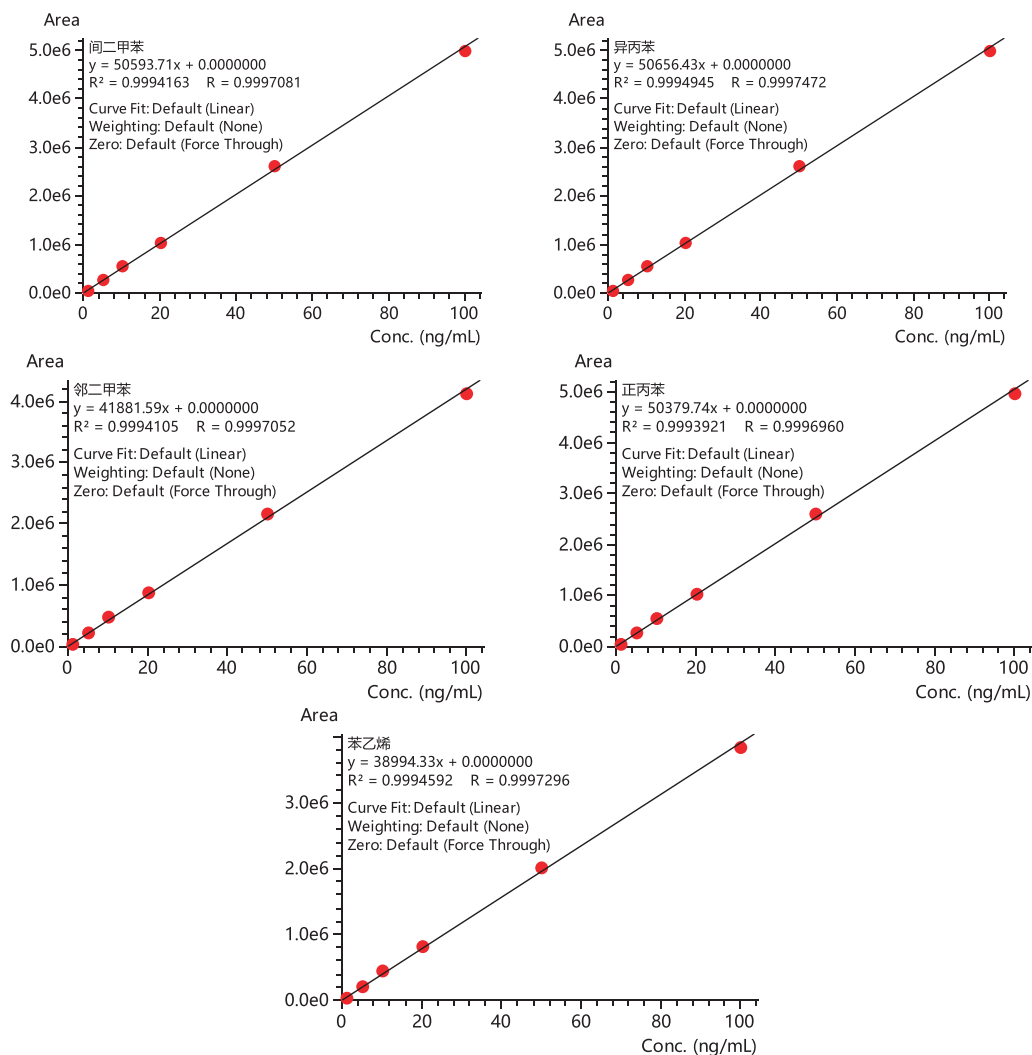


图 3 苯系物各组分标准曲线

表 3 各组分相关系数及检出限

No.	组分名称	相关系数 (R)	检出限 (ng/mL)
1	苯	0.9997	0.021
2	甲苯	0.9999	0.012
3	乙苯	0.9996	0.030
4	对 - 二甲苯	0.9992	0.027
5	间 - 二甲苯	0.9997	0.023
6	异丙苯	0.9997	0.007
7	邻 - 二甲苯	0.9997	0.019
8	正丙苯	0.9997	0.033
9	苯乙烯	0.9997	0.011

3.3 重复性实验

取浓度为 1 ng/mL 标准溶液 1 mL 于顶空瓶中，连续进样 6 次（捕集模式），考察仪器的重复性，测定结果见表 4。

表 4 各组分重复性结果

No.	化合物名称	峰面积						RSD(%)
		1	2	3	4	5	6	
1	苯	24175	27620	24827	24390	25690	24041	5.41
2	甲苯	46944	52216	47926	47395	49649	46382	4.48
3	乙苯	43835	49283	45778	45963	46453	43542	4.53
4	对 - 二甲苯	44819	50465	45566	47160	48481	45481	4.60
5	间 - 二甲苯	48230	52305	49852	49085	50097	47029	3.64
6	异丙苯	43821	49419	46247	46185	47362	44071	4.53
7	邻 - 二甲苯	38689	42629	39800	39893	40782	38510	3.79
8	正丙苯	43604	49472	46283	45979	46520	43626	4.75
9	苯乙烯	38641	42266	37908	38823	39802	38010	4.15

3.4 捕集模式和定量环模式灵敏度对比

取 1 ng/mL 的苯系物标准溶液 1 mL 分别采用顶空捕集模式 (多元进样次数为 2 次) 和定量环模式下进行分析, 取峰面积平均值作柱状图, 各组分峰面积比较见图 4, 结果显示捕集模式各组分平均峰面积明显高于定量环模式, 因而检出限更低。

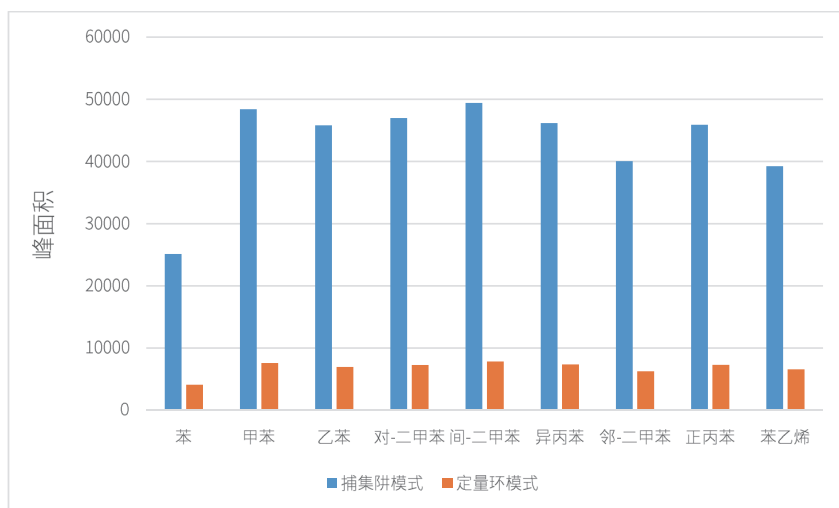


图 4 浓度 1 ng/mL 的苯系物各组分在捕集模式和定量环模式下的平均峰面积比较

■ 结论

本方法采用岛津 GCMS-TQ8040 NX 结合 HS-20NX 捕集模式检测水体中 9 种苯系物, 在 1-100 ng/mL 浓度范围内标准曲线线性良好, 相关系数均在 0.999 以上。1 ng/mL 标准品溶液顶空进样 6 针, 峰面积 RSD 均小于 6%。与定量环模式相比, 捕集模式具有更高的灵敏度, 能更有效地监测水体中 9 种苯系物的含量。

岛津应用云

