

顶空-GCMS 法测定地下水中 34 种挥发性有机物

GCMS-255

摘要：本文利用岛津 HS-20 顶空自动进样器，结合 GCMS-QP2020 气相色谱质谱联用仪，建立了地下水中 34 种挥发性有机物的测定方法。结果表明，在 2.0 $\mu\text{g/L}$ ~40.0 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内目标化合物各组分校准曲线线性良好，相关系数均在 0.999 以上。以目标化合物浓度为 10.0 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准溶液连续进样 6 次，考察仪器重复性，各组分峰面积重复性良好，峰面积 RSD% 小于 5.0 %。对样品进行加标回收率测试，加标浓度为 10.0 $\mu\text{g/L}$ ，加标回收率在 93.7~114.0% 之间，均能满足日常检测的要求。

关键词：顶空 地下水 挥发性有机物

地下水污染主要包括：酸碱污染、重金属污染、非金属污染、有机物污染、微生物污染等。其中有机物污染最为普遍，且其中的挥发性有机物对环境及人们的健康危害非常大。对其进行含量的检测已成为环境部门评价地下水污染程度的重要指标。国家最新的《地下水质量标准》(GB/T14848-2017)对地下水中 26 种挥发性有

有机物提出了标准限值，该标准将于 2018 年 5 月 1 日起正式实施。

本文利用岛津 HS-20 顶空自动进样器，结合 GCMS-QP2020 气相色谱质谱联用仪，建立了地下水中 34 种挥发性有机物的测定方法。

实验部分

1.1 仪器

岛津 HS-20 顶空自动进样器

岛津 GCMS-QP2020 气相色谱质谱联用仪

1.2 分析条件

HS-20 条件：

平衡温度：65 $^{\circ}\text{C}$

定量环温度：100 $^{\circ}\text{C}$

传输线温度：105 $^{\circ}\text{C}$

平衡时间：30 min

进样时间：1 min

GCMS 条件：

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

柱温程序：40 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)_8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _100 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)
_6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _200 $^{\circ}\text{C}$ (8 min)

进样方式：分流，分流比：5:1

载气控制方式：线速度，40 cm/sec

离子源温度：220 $^{\circ}\text{C}$

色谱质谱接口温度：240 $^{\circ}\text{C}$

采集模式：SIM 采集模式。各组分选择离子见表 1。

1.3 样品前处理

顶空瓶中预先加入 4.0 g 氯化钠 (精确至 0.1 g)、加入 10.0 mL 水样，再加入 10.0 μL 的内标使用液，立即密封顶空瓶，轻振摇匀，经顶空处理后，通过气相色谱质谱联用仪进行分析。

结果与讨论

2.1 标准色谱图

标准溶液色谱图如图 1 所示，各组分相关信息见表 1。

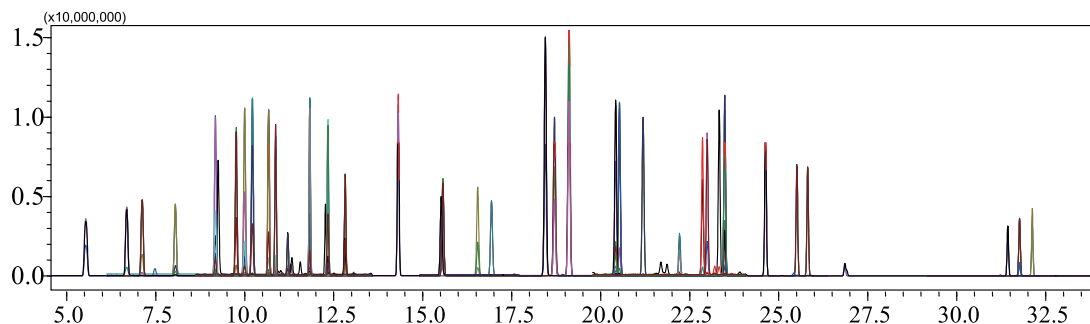


图1 标准溶液色谱图 (20.0 µg/L)

表1 目标化合物的中英文名称、保留时间、选择离子和CAS号

No.	化合物名称	英文名称	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)	CAS 号
1	1,1-二氯乙烯	1,1-Dichloroethylene	5.539	96	61、63	75-35-4
2	二氯甲烷	Dichloromethane	6.689	84	49、86	75-09-2
3	反-1,2-二氯乙烯	trans-Di-1,2-Chloroethylene	7.121	96	61、98	156-60-5
4	1,1-二氯乙烷	1,1-Dichloroethane	8.051	63	65、83	75-34-3
5	顺-1,2-二氯乙烯	cis-Di-1,2-Chloroethylene	9.179	96	61、98	156-59-2
6	三氯甲烷	Trichloromethane	9.763	83	85、47	67-66-3
7	1,1,1-三氯乙烷	Chlorotene	9.999	97	99、61	71-55-6
8	四氯化碳	Tetrachloromethane	10.217	117	119、121	56-23-5
9	苯	Benzene	10.671	77	78、51	71-43-2
10	1,2-二氯乙烷	1,2-dichloroethane	10.869	62	49、64	107-06-2
11	氟苯 (内标)	Fluorobenzene	11.211	96	70、50	462-06-6
12	三氯乙烯	Trichloroethylene	11.827	95	130、132	79-01-6
13	1,2-二氯丙烷	1,2-Dichloropropane	12.339	63	62、41	78-87-5
14	一溴二氯甲烷	Dichlorobromomethane	12.825	83	85、43	75-27-4
15	甲苯	Toluene	14.315	92	91、65	108-88-3
16	1,1,2-三氯乙烷	1,1,2-Trichloroethane	15.521	97	83、99	79-00-5
17	四氯乙烯	Tetrachloroethylene	15.569	166	129、164	127-18-4
18	二溴一氯甲烷	Chlorodibromomethane	16.546	129	127、131	124-48-1
19	1,2-二溴乙烷	sym-Dibromoethane	16.934	107	109、44	106-93-4
20	氯苯	Chlorobenzene	18.447	112	77、114	108-90-7
21	乙苯	Ethylbenzene	18.704	91	106	100-41-4
22/23	间-二甲苯+对-二甲苯	m-Xylene+ p-Xylene	19.111	106	91	108-38-3/106-42-3
24	邻二甲苯	o-Xylene	20.422	106	91	95-47-6

25	苯乙烯	Styrene	20.528	104	78、103	100-42-5
26	三溴甲烷	Tribromomethane	21.191	173	171、175	75-25-2
27	1,1,2,2-四氯乙烷	S-Tetrachloroethane	22.860	83	85、95	79-34-5
28	1,2,3-三氯丙烷	Trichlorohydrin	22.990	75	77、110	96-18-4
29	1,3,5-三甲基苯	1,3,5-Trimethylbenzene	23.486	120	105、77	108-67-8
30	1,2,4-三甲基苯	1,2,4-Trimethylbenzene	24.633	120	105、119	95-63-6
31	1,3-二氯苯	1,3-Dichlorobenzene	25.512	146	148、111	541-73-1
32	1,4-二氯苯	1,4-Dichlorobenzene	25.816	146	148、111	106-46-7
33	1,2-二氯苯-D4 (内标)	1,2-Dichlorobenzene-D4	26.860	152	115	2199-69-1
34	1,2,4-三氯苯	1,2,4-Trichlorobenzene	31.437	180	182、145	120-82-1
35	六氯丁二烯	Hexachlorobutadiene	31.767	225	227、223	87-68-3
36	萘	Naphthalene	32.125	128	127、129	91-20-3

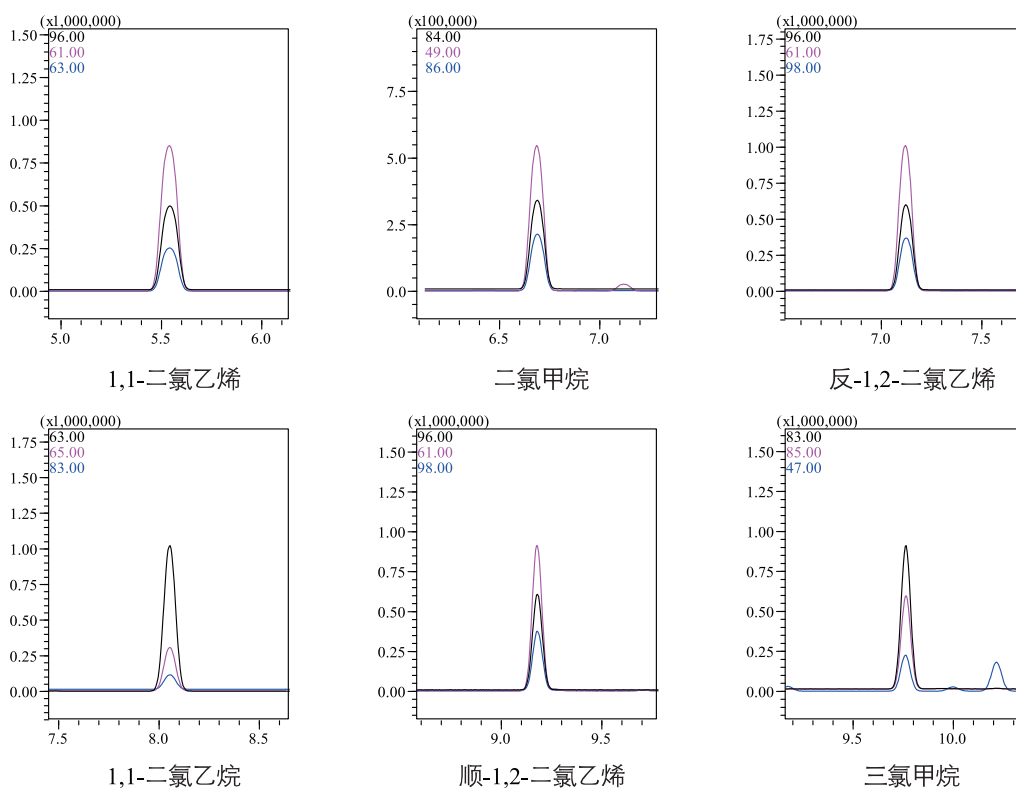


图2 部分目标化合物的质量色谱图 (20.0 µg/L)

2.2 标准曲线

向 5 支顶空瓶中预先加入 4.0 g 氯化钠 (精确至 0.1 g)、10.0 mL 实验用水, 再分别移取一定体积的标准使用液注入其中, 配制目标化合物质量浓度分别为 2.0、4.0、10.0、20.0 和 40.0 µg/L 的 5 个浓度点标准系列, 同时分别在每个顶空瓶中加入 10.0 µL 的内标使用液, 使得标准系列中的内标浓度为 20.0 µg/L, 立即密封顶空瓶, 轻振摇匀, 将配制好的混合标准溶液经顶空处理后, 按照仪器参考条件从低浓度到高浓度依次进样分析, 以目标化合物浓度与内标化合物浓度的比值为横坐标; 以目标化合物定量离子响应值与内标化合物定量离子响应值的比值为纵坐标, 绘制校准曲线。部分目标化合物标准曲线如图 2 所示, 各组分校准曲线相关系数如表 2 所示。

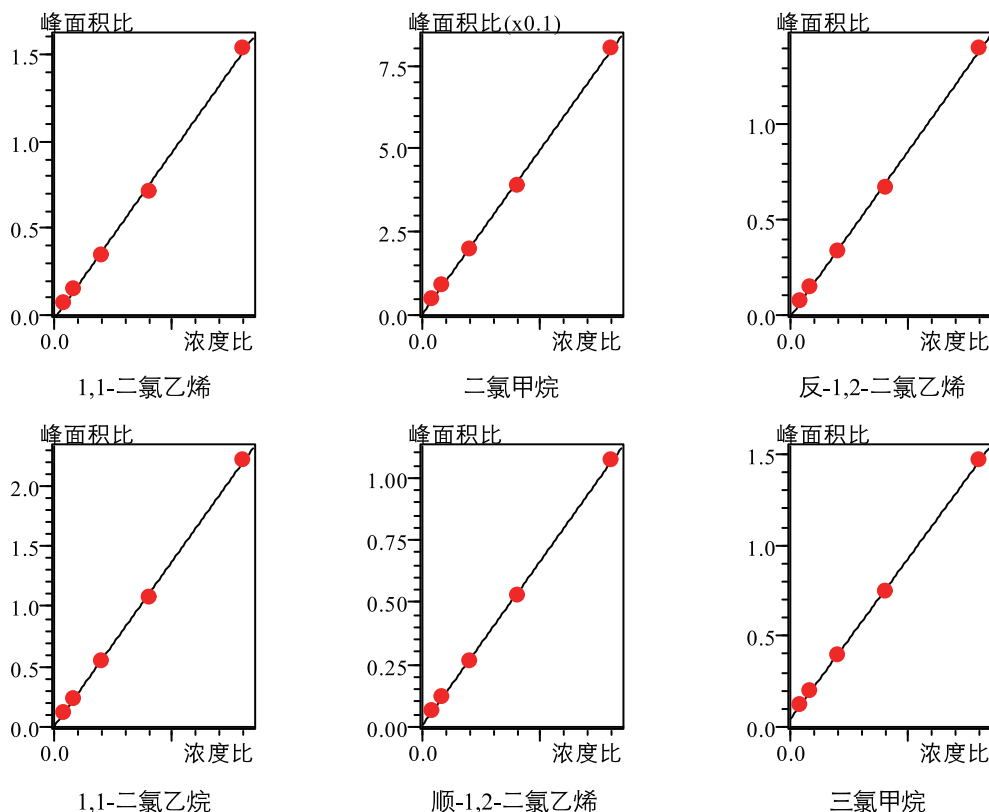


图3 部分目标化合物的标准曲线

2.3 检出限及重复性

当取样体积为 10.0 mL 时，目标化合物的方法检出限（按照 3 倍信噪比计算方法检出限）见表 2。以目标化合物质量浓度为 10.0 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准溶液连续进样 6 次，考察仪器重复性，各组分峰面积 RSD% 见表 2。

表2 各组分检出限及面积重现性(n=6)

No.	化合物名称	标准曲线 相关系数	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	RSD%(n=6)
1	1,1-二氯乙烯	0.9991	0.029	2.16
2	二氯甲烷	0.9997	0.064	4.42
3	反-1,2-二氯乙烯	0.9995	0.045	1.75
4	1,1-二氯乙烷	0.9998	0.008	2.30
5	顺-1,2-二氯乙烯	0.9998	0.061	2.50
6	三氯甲烷	0.9999	0.066	3.63
7	1,1,1-三氯乙烷	0.9996	0.059	1.73
8	四氯化碳	0.9994	0.027	2.13
9	苯	0.9999	0.247	2.61
10	1,2-二氯乙烷	0.9999	0.023	3.31
11	三氯乙烯	0.9998	0.043	1.90
12	1,2-二氯丙烷	0.9999	0.031	3.16
13	一溴二氯甲烷	0.9999	0.071	3.58
14	甲苯	0.9999	0.004	2.90

15	1,1,2-三氯乙烷	0.9999	0.153	3.63
16	四氯乙烯	0.9996	0.014	2.08
17	二溴一氯甲烷	0.9999	0.050	4.32
18	1,2-二溴乙烷	0.9999	0.082	4.98
19	氯苯	0.9994	0.009	2.85
20	乙苯	0.9991	0.008	3.02
21/22	间-二甲苯+对-二甲苯	0.9993	0.004	3.03
23	邻二甲苯	0.9996	0.014	3.08
24	苯乙烯	0.9995	0.012	3.41
25	三溴甲烷	0.9998	0.072	1.78
26	1,1,2,2-四氯乙烷	0.9998	0.144	3.83
27	1,2,3-三氯丙烷	0.9998	0.078	4.15
28	1,3,5-三甲基苯	0.9992	0.023	3.15
29	1,2,4-三甲基苯	0.9995	0.009	3.17
30	1,3-二氯苯	0.9996	0.005	2.36
31	1,4-二氯苯	0.9996	0.010	2.54
32	1,2,4-三氯苯	0.9999	0.009	1.93
33	六氯丁二烯	0.9992	0.020	1.84
34	萘	0.9999	0.007	4.32

2.4 样品测试及加标回收率

按照 1.3 步骤进行样品处理，顶空进样，经气相色谱质谱联用仪分析。得到样品色谱图，见图 4。测试结果见表 3。对样品进行加标回收率测试，加标浓度为 10.0 $\mu\text{g/L}$ ，平行测试 3 次，回收率结果见表 3。

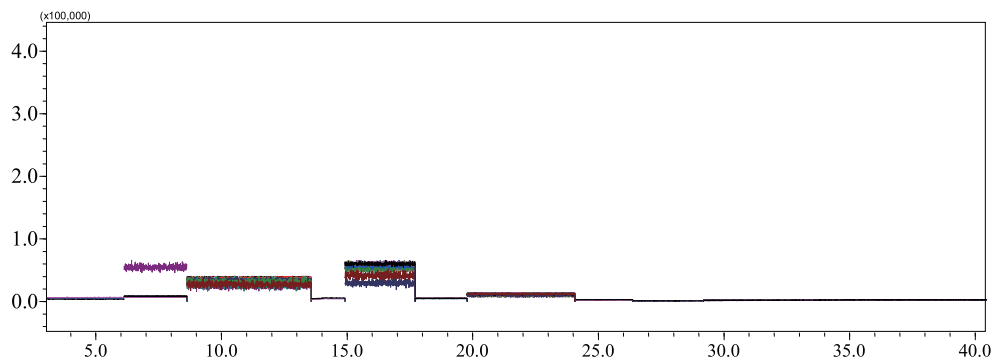


图4 地下水样品色谱图

表3 地下水样品测试结果及加标回收率 (%)

No.	化合物名称	检测结果 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 1	回收率 2	回收率 3	平均回收率	RSD%(n=3)
1	1,1-二氯乙烯	N.D.	100.8	104.3	95.5	100.2	4.68
2	二氯甲烷	N.D.	114.2	116.1	97.8	109.4	9.05
3	反-1,2-二氯乙烯	N.D.	102.3	105.2	97.1	101.5	4.11
4	1,1-二氯乙烷	N.D.	105.4	106.6	98.2	103.4	4.37
5	顺-1,2-二氯乙烯	N.D.	107.0	107.6	98.6	104.4	4.72
6	三氯甲烷	N.D.	112.4	113.4	98.5	108.1	6.91
7	1,1,1-三氯乙烷	N.D.	104.6	105.5	97.4	102.5	4.31
8	四氯化碳	N.D.	100.7	102.0	96.4	99.7	2.99
9	苯	N.D.	103.3	104.7	99.1	102.4	2.78
10	1,2-二氯乙烷	N.D.	111.0	109.5	99.7	106.8	5.43
11	三氯乙烯	N.D.	104.2	105.1	98.4	102.6	3.49
12	1,2-二氯丙烷	N.D.	109.3	109.0	99.6	105.9	5.00
13	一溴二氯甲烷	N.D.	112.5	112.3	100.0	108.2	6.17
14	甲苯	N.D.	97.5	97.3	99.0	97.9	0.89
15	1,1,2-三氯乙烷	N.D.	113.9	112.8	100.5	109.1	6.36
16	四氯乙烯	N.D.	102.7	103.6	97.3	101.2	3.39
17	二溴一氯甲烷	N.D.	99.8	98.3	101.1	99.7	1.26
18	1,2-二溴乙烷	N.D.	121.4	120.2	100.3	114.0	9.72
19	氯苯	N.D.	99.0	99.6	95.8	98.1	2.16
20	乙苯	N.D.	92.6	93.5	95.1	93.7	1.38
21/22	间-二甲苯/对-二甲苯	N.D.	92.7	93.6	95.5	93.9	1.55
23	邻二甲苯	N.D.	93.6	93.5	96.2	94.4	1.60
24	苯乙烯	N.D.	93.6	93.1	96.1	94.3	1.74
25	三溴甲烷	N.D.	99.9	98.5	97.7	98.7	1.09
26	1,1,2,2-四氯乙烷	N.D.	113.2	112.5	97.6	107.8	7.94
27	1,2,3-三氯丙烷	N.D.	110.9	109.9	97.5	106.1	6.94
28	1,3,5-三甲基苯	N.D.	92.8	93.1	95.5	93.8	1.63
29	1,2,4-三甲基苯	N.D.	93.0	93.2	96.2	94.1	1.91
30	1,3-二氯苯	N.D.	102.7	103.1	96.6	100.8	3.60
31	1,4-二氯苯	N.D.	103.2	103.3	96.6	101.1	3.78
32	1,2,4-三氯苯	N.D.	104.0	104.9	98.0	102.3	3.48
33	六氯丁二烯	N.D.	98.8	100.6	95.2	98.2	2.93
34	萘	N.D.	96.9	95.3	99.7	97.3	2.02

N.D.表示未检出

■ 结论

本文利用岛津 HS-20 顶空自动进样器, 结合 GCMS-QP2020 气相色谱质谱联用仪, 建立了地下水中 34 种挥发性有机物的测定方法。在 2.0 $\mu\text{g/L}$ ~40.0 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内目标化合物各组分校准曲线线性良好, 相关系数均在 0.999 以上。当取样体积为 10.0 mL 时, 34 种目标化合物的方法检出限 (按照 3 倍信噪比计算方法检出限) 在 0.004~0.247 $\mu\text{g/L}$ 范围。对地下水样进行加标回收率测试, 加标浓度为 10.0 $\mu\text{g/L}$, 加标回收率在 93.7~114.0% 之间。结果表明, 该方法适用于地下水中 34 种挥发性有机物的测定。