

吹扫/捕集法结合气质联用仪法测定环境地表水中VOC含量

GCMS-073

摘要：本文建立了使用吹扫/捕集法结合气质联用仪测定环境地表水中27种挥发性有机物含量的方法。本方法样品处理简单，检测灵敏度高，大部分VOC组分最低检出限在0.01 ng/mL以下，方法重现性好，标准曲线线性良好，相关系数均大于0.999。

关键词：环境地表水 VOC P&T

地表水(Surface water)是指存在于地壳表面，暴露于大气中的水，是河流、冰川、湖泊和沼泽四种水体的总称。它是人类生活用水的重要来源之一，也是各国水资源的主要组成部分。

我国目前针对地表水的质量标准是2002年4月发布的GB 3838-2002《地表水环境质量标准》，于2002年6月1日起实施。该标准涉及项目共计109项，其中地表水环境质量标准基本项目24项，集中式生活饮用水地表水源地补充项目5项，集中式生活饮用水地表水源地特定项目80项。按地表水功能由高到低分为I~V类，其中I类水适用于源头水、国家自然保护区，其水质要求最高，组分限值最低。

本文参考美国环保署EPA 524.3方法，使用吹扫/捕集样品处理装置(P&T)和GCMS对《地表水环境质量标准》中27种挥发性有机物(VOC)进行检测，方法灵敏度高，可以满足地表水质量标准中I类水和其它类地表水限值检测要求。

实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器：岛津GCMS-QP2010 Ultra气质联用仪
P&T装置：O.I. Eclipse 4660+4552自动进样器
试剂：甲醇(P&T级)、水(Volvic天然矿泉水)

1.2 实验条件

1.2.1 GCMS分析条件

色谱柱：Rtx-624(60 m×0.32 mm×1.8 μm)

进样口温度：200℃

柱温程序：40℃(1 min) 10℃/min 230℃(5 min)

线速度：44.4 cm/sec(恒线速度方式)

分流进样，分流比20:1

离子源温度：200℃

接口温度：200℃

采集模式：FASST(SCAN/SIM同时采集)

扫描范围：m/z 35~270

1.2.2 P&T条件

捕集阱：Trap#10(Tenax, Silica gel, CMS)

样品体积：5 mL

样品温度：40℃

吹扫流量：40 mL/min

吹扫时间：11 min

解析预热温度：180℃

解析温度：190℃

解析时间：1 min

烘焙温度：210℃

烘焙时间：25 min

分析结果

2.1 VOC组分出峰谱图

配制5 ng/mL的VOC标准水溶液，4552自动进样器自动吸取5 mL标准水溶液和一定量内标溶液(氟苯)，经检测得到GCMS总离子流图如下图1，各组分保留时间如下表1所示。

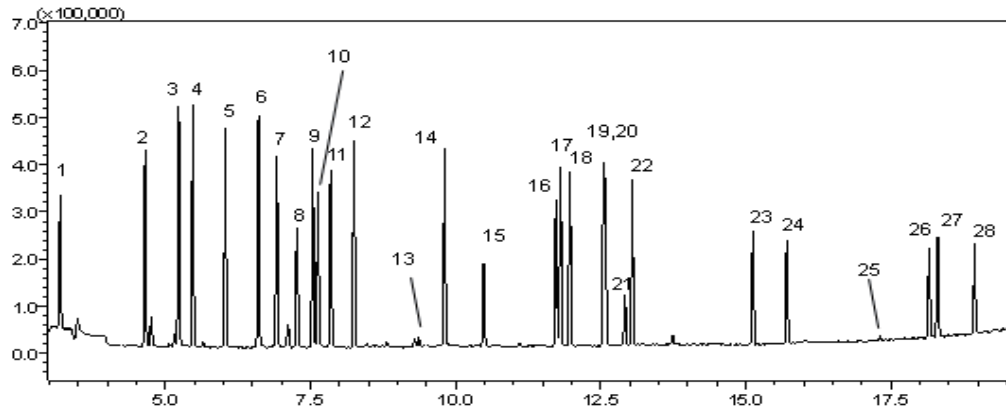


图1 标准溶液TIC图

表1 VOC组分保留时间和标准曲线相关系数

序号	名称	保留时间	相关系数	序号	名称	保留时间	相关系数
1	氯乙烯	3.174	0.9999	15	四氯乙烯	10.479	0.9996
2	1,1-二氯乙烯	4.641	0.9998	16	氯苯	11.724	0.9996
3	二氯甲烷	5.219	0.9998	17	乙苯	11.799	0.9994
4	反-1,2-二氯乙烯	5.463	0.9998	18	m,p-二甲苯	11.962	0.9990
5	氯丁二烯	6.020	0.9998	19	o-二甲苯	12.544	0.9993
6	顺-1,2-二氯乙烯	6.596	0.9998	20	苯乙烯	12.578	0.9995
7	三氯甲烷	6.909	0.9998	21	三溴甲烷	12.915	0.9994
8	四氯化碳	7.257	0.9999	22	异丙苯	13.038	0.9990
9	苯	7.529	0.9998	23	1,4-二氯苯	15.118	0.9992
10	1,2-二氯乙烷	7.620	0.9999	24	1,2-二氯苯	15.705	0.9995
11	氟苯(内标)	7.842	-	25	硝基苯	17.303	0.9990
12	三氯乙烯	8.243	0.9998	26	1,2,4-三氯苯	18.153	0.9994
13	环氧氯丙烷	9.356	0.9995	27	六氯丁二烯	18.305	0.9993
14	甲苯	9.803	0.9996	28	1,2,3-三氯苯	18.939	0.9994

2.2 标准曲线

配制浓度分别为0.1, 0.5, 1.0, 5, 10, 20 ng/mL的标准溶液(溶剂为Volvic天然矿泉水), 得到各组分标准曲线。VOC组分中标准限值最低的六氯丁二烯(限值: 0.6 ng/mL)、四氯化碳(限值: 2.0 ng/mL)和氯丁二烯(限值: 2.0 ng/mL)三个组分标准曲线如下图2、3、4所示。27个组分标准曲线相关系数如上表1所示。

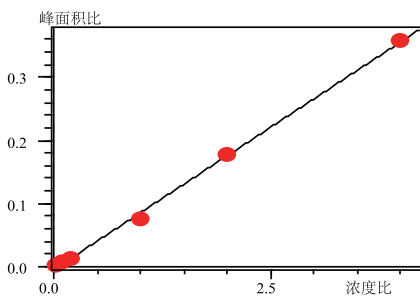


图2 六氯丁二烯标准曲线

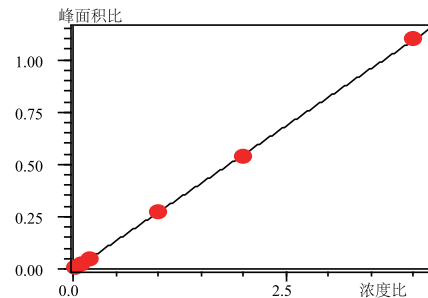


图3 四氯化碳标准曲线

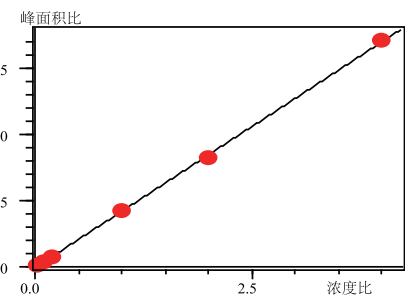


图4 氯丁二烯标准曲线

2.3 重现性和检出限

取标准曲线最低浓度点0.1 ng/mL标准溶液，连续进样5次，以5次进样的组分面积和内标面积比的相对标准偏差(RSD%)考察方法重现性，并以此浓度点数据以3倍信噪比计算方法最低检出限(MDL)，结果如下表2所示。(注：硝基苯重现性及MDL计算以0.25 ng/mL浓度标准溶液考察。)

表2 方法重现性和最低检出限

序号	名称	RSD%	MDL(ng/mL)	序号	名称	RSD%	MDL(ng/mL)
1	氯乙烯	3.27	0.0012	15	四氯乙烯	3.10	0.0029
2	1,1-二氯乙烯	2.85	0.0039	16	氯苯	2.67	0.0014
3	二氯甲烷	4.87	0.0011	17	乙苯	1.27	0.0013
4	反-1,2-二氯乙烯	2.95	0.0043	18	m,p-二甲苯	2.03	0.0017
5	氯丁二烯	1.38	0.0016	19	o-二甲苯	1.32	0.0015
6	顺-1,2-二氯乙烯	1.58	0.0030	20	苯乙烯	1.74	0.0027
7	三氯甲烷	1.66	0.0008	21	三溴甲烷	2.57	0.0120
8	四氯化碳	0.78	0.0039	22	异丙苯	1.25	0.0010
9	苯	1.61	0.0026	23	1,4-二氯苯	2.96	0.0011
10	1,2-二氯乙烷	0.78	0.0025	24	1,2-二氯苯	2.21	0.0018
11	氟苯(内标)	-	-	25	硝基苯	3.99	0.1400
12	三氯乙烯	3.55	0.0039	26	1,2,4-三氯苯	1.93	0.0031
13	环氧氯丙烷	2.82	0.0360	27	六氯丁二烯	3.61	0.0130
14	甲苯	5.02	0.0006	28	1,2,3-三氯苯	3.20	0.0051

结论

使用P&T进样技术和GCMS对GB3838-2002《地表水环境质量标准》中27种VOC组分进行同时检测。本方法灵敏度高，重现性好，0.1 ng/mL浓度标准溶液连续5次进样面积比值RSD均小于6%；在0.1~20 ng/mL浓度范围内，各组分标准曲线相关系数均大于0.999，线性良好。