

吹扫/捕集法结合气质联用仪法测定生活饮用水中VOC含量

GCMS-074

摘要：本文建立了使用吹扫/捕集法结合气质联用仪测定生活饮用水中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：生活饮用水 VOC P&T

生活饮用水安全是影响人体健康和国计民生的重大问题。随着生活水平的提高，人们对饮用水的要求在日益提高，各国对饮用水水质标准的要求也在不断提高，监测指标也在不断扩增。

继1985年《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-1985)之后，我国于2006年12月29日重新颁布了《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)，同时颁布了相应的检验方法《生活饮用水标准检验方法》(GB/T 5750-2006)。水质标准由原来的35项增加至106项，增加了71项，另外修订了8项，并要求全部指标最迟于2012年7月1日实施。

在GB/T 5750-2006《生活饮用水标准检验方法》中基本使用色谱法如气相色谱、液相色谱对有机物、农药和消毒副产物进行分类检测，针对不同组分需要使用不同检测器和不同的样品处理装置。要进行全部指标的检测需要配置多台GC或HPLC，实验室投入较高，检测费时费力。

本文参考美国环保署EPA524.3方法，使用吹扫/捕集样品处理装置(P&T)和GCMS对饮用水卫生标准中27个挥发性有机物(VOC)进行同时检测。

■ 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)

1.2.2 P&T条件

捕集阱：Trap#10(Tenax, Silica gel, CMS)
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2.5 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(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。

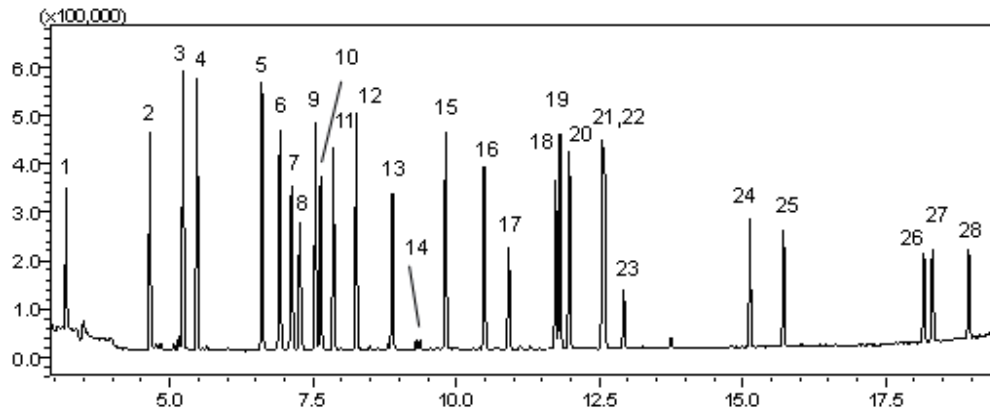


图1 标准溶液TIC图

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	3.180	0.9998	15	甲苯	9.810	0.9998
2	1,1-二氯乙烯	4.647	0.9997	16	四氯乙烯	10.486	0.9996
3	二氯甲烷	5.226	0.9999	17	一氯二溴甲烷	10.913	0.9999
4	反-1,2-二氯乙烯	5.469	0.9998	18	氯苯	11.731	0.9999
5	顺-1,2-二氯乙烯	6.602	0.9999	19	乙苯	11.806	0.9998
6	三氯甲烷	6.915	0.9999	20	m,p-二甲苯	11.969	0.9999
7	1,1,1-三氯乙烷	7.120	0.9997	21	o-二甲苯	12.551	0.9998
8	四氯化碳	7.265	0.9996	22	苯乙烯	12.585	0.9998
9	苯	7.536	0.9998	23	三溴甲烷	12.921	0.9996
10	1,2-二氯乙烷	7.627	0.9999	24	1,4-二氯苯	15.125	0.9999
11	氟苯(内标)	7.849	-	25	1,2-二氯苯	15.712	0.9998
12	三氯乙烯	8.250	0.9998	26	1,2,4-三氯苯	18.160	0.9998
13	二氯一溴甲烷	8.880	0.9999	27	六氯丁二烯	18.313	0.9994
14	环氧氯丙烷	9.362	0.9998	28	1,2,3-三氯苯	18.946	0.9999

2.2 标准曲线

配制浓度分别为0.04, 0.1, 0.5, 2.5, 5, 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)和环氧氯丙烷(限值: 0.4 ng/mL)两个组分标准曲线如下图2、3所示。27个组分标准曲线相关系数如上表1所示。

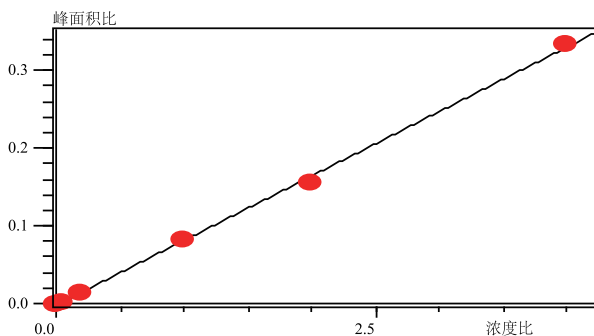


图2 六氯丁二烯标准曲线

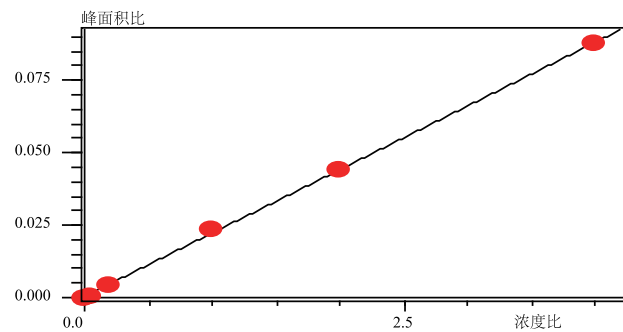


图3 环氧氯丙烷标准曲线

2.3 重现性和检出限

取标准曲线最低浓度点0.04 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。

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	4.98	0.0018	15	甲苯	2.28	0.0003
2	1,1-二氯乙烯	1.60	0.0035	16	四氯乙烯	1.86	0.0029
3	二氯甲烷	6.87	0.0005	17	一氯二溴甲烷	1.58	0.0031
4	反-1,2-二氯乙烯	3.29	0.0027	18	氯苯	3.31	0.0009
5	顺-1,2-二氯乙烯	1.77	0.0035	19	乙苯	2.55	0.0008
6	三氯甲烷	2.03	0.0011	20	m,p-二甲苯	1.77	0.0009
7	1,1,1-三氯乙烷	2.14	0.0040	21	o-二甲苯	1.97	0.0014
8	四氯化碳	3.78	0.0055	22	苯乙烯	2.87	0.0013
9	苯	1.98	0.0046	23	三溴甲烷	3.84	0.0087
10	1,2-二氯乙烷	0.83	0.0021	24	1,4-二氯苯	2.70	0.0009
11	氟苯(内标)	-	-	25	1,2-二氯苯	1.86	0.0015
12	三氯乙烯	3.69	0.0034	26	1,2,4-三氯苯	3.53	0.0022
13	二氯一溴甲烷	1.54	0.0061	27	六氯丁二烯	4.61	0.0132
14	环氧氯丙烷	5.08	0.0290	28	1,2,3-三氯苯	3.85	0.0031

结论

使用P&T进样技术和GCMS对GB/T 5749-2006《生活饮用水卫生标准》中27种VOC组分进行同时检测。本方法灵敏度高，重现性好，0.04 ng/mL浓度标准溶液连续5次进样面积比值RSD均小于7%；在0.04~20 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。