

GCMS 结合 HS-20 顶空进样器测定地表水中挥发性有机物

GCMS-168

摘要： 本文利用岛津公司顶空自动进样器 HS-20，结合 GCMS-QP2010 Ultra 气质联用仪，建立了地表水中挥发性有机物的测定方法。在标准曲线浓度范围内各组分线性关系良好，相关系数 r 大于 0.997；峰面积重复性良好，RSD 小于 6.20%。该方法可用于地表水中挥发性有机物的快速定性定量测定。

关键词： 顶空自动进样器 气相色谱质谱联用仪 地表水 挥发性有机物

挥发性有机物 (VOCs) 是指沸点 50~260°C、室温下饱和蒸汽压超过 133.322 Pa 的易挥发性有机物。挥发性有机物对人体健康的影响主要是刺激眼睛和呼吸道，使皮肤过敏，使人产生头痛、咽痛和乏力，其中还包含了较多致癌物质。

我国地表水环境质量不容乐观，地表水污染问题主要来源于工业废水和城镇生活污水的排放。GB 3838-2002 《地表水环境质量标准》中对 20 多种挥发性有机物 (VOCs) 的限定值为 0.6 $\mu\text{g/L}$ ~1.0 mg/L 不等。因此

为了防止水污染，保护地表水水质，保障人体健康，维护良好的生态系统，需要进行挥发性有机物的检测和控制。

现行 VOCs 的检测方法主要有直接进样法、顶空 - 气相色谱质谱联用法、吹扫捕集 - 气相色谱质谱法等。顶空进样法采用气体进样，不需要进行有机溶剂萃取等前处理，且分析速度快。本文建立了一种顶空进样测定地表水中挥发性有机物含量的方法，该方法操作简单，灵敏度高，检出限低，且适用性强。

实验部分

1.1 仪器

HS-20 顶空自动进样器 (岛津公司)

GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱 - 质谱联用仪

1.2 分析条件

HS-20 条件:

顶空瓶平衡温度: 80°C

定量环温度: 110°C

传输线温度: 120°C

平衡时间: 60 min

进样时间: 1 min

GCMS 条件:

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

柱温程序: 40°C (4 min)_5°C /min_

100°C (10 min)_10°C /min_ 220°C (8 min)

进样方式: 分流, 分流比: 20:1

载气: 氦气

载气控制方式: 恒线速度, 40.0 cm/sec

接口温度: 230°C

离子源温度: 200°C

离子化方式: EI

采集方式: SIM

1.3 样品前处理

精密称取 10 mL 水样, 加入 1 g 氯化钠后密封, 待测。

结果讨论

2.1 标准谱图

26 种挥发性有机物混标溶液总离子流图如图 1 所示。

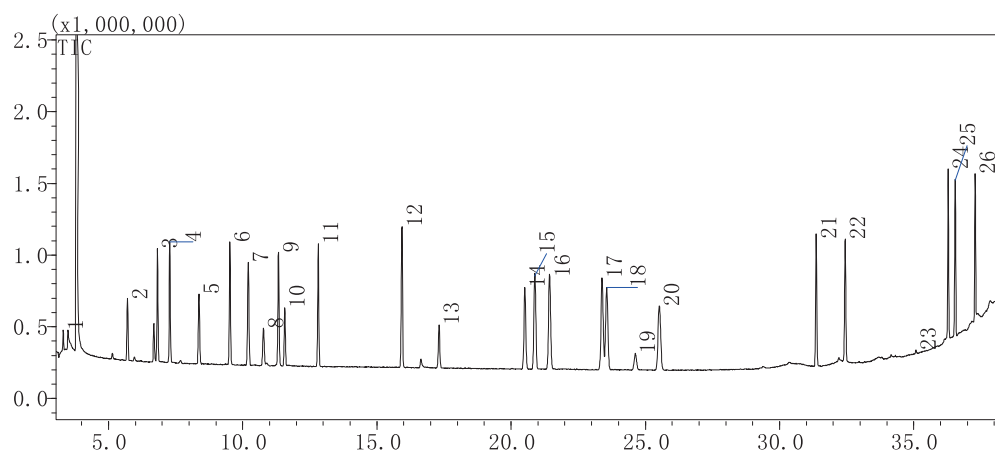


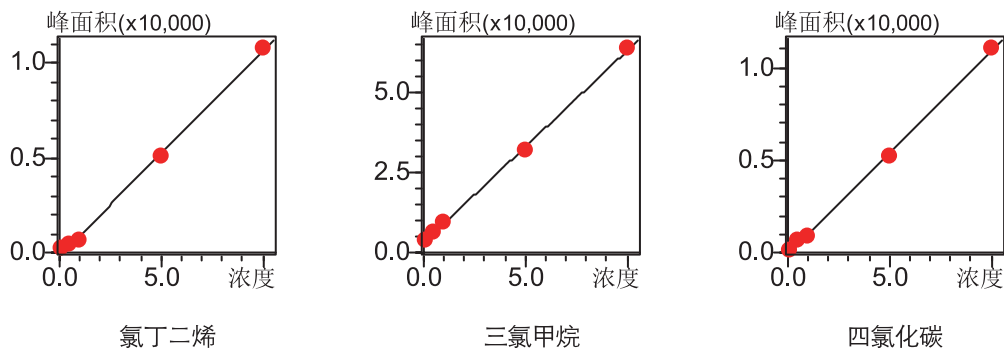
图1 标准溶液色谱图(100 µg/L)

表1 组分保留时间、中英文名称和CAS号

No.	名称	英文名称	CAS#	保留时间 (min)	定量离子	参考离子
1	氯乙烯	Vinyl chloride	75-01-4	3.308	62	64
2	1,1-二氯乙烯	Vinylidene chloride	75-35-4	5.706	96	61,63
3	二氯甲烷	Methylene dichloride	75-09-2	6.818	84	49,86
4	反-1,2-二氯乙烯	trans-1,2-Dichloroethylene	156-60-5	7.277	96	61,98
5	氯丁二烯	Chloroprene	126-99-8	8.364	88	53,90
6	顺-1,2-二氯乙烯	cis-1,2-Dichloroethene	156-59-2	9.520	96	61,98
7	三氯甲烷	Trichloromethane	67-66-3	10.201	83	47,85
8	四氯化碳	Tetrachloromethane	56-23-5	10.772	117	119,121
9	苯	Benzene	71-43-2	11.327	78	51,77
10	1,2-二氯乙烷	1,2-Dichloroethane	107-06-2	11.564	98	49,62
11	三氯乙烯	Trichloroethylene	79-01-6	12.811	132	95,130
12	甲苯	Toluene	108-88-3	15.929	91	65,92
13	四氯乙烯	Perchloroethylene	127-18-4	17.316	166	131,164
14	氯苯	Chlorobenzene	108-90-7	20.509	112	77,114
15	乙苯	ethylbenzene	100-41-4	20.881	91	65,106
16	邻二甲苯	o-Xylene	95-47-6	21.432	91	105,106
17	对二甲苯	p-Xylene	106-42-3	23.390	91	105,106
18	苯乙烯	Styrene	100-42-5	23.559	104	78,103
19	三溴甲烷	Bromoform	75-25-2	24.632	173	171,175
20	异丙苯	Isopropylbenzene	98-82-8	25.521	105	79,120
21	1,4-二氯苯	1,4-dichlorobenzene	106-46-7	31.370	146	111,148
22	1,2-二氯苯	1,2-dichlorobenzene	95-50-1	32.447	146	111,148
23	硝基苯	Nitrobenzene	98-95-3	35.081	123	51,77
24	1,2,4-三氯苯	1,2,4-Trichlorobenzene	120-82-1	36.285	180	182,145
25	六氯丁二烯	Hexachlorobutadiene	87-68-3	36.546	225	223,227
26	1,2,3-三氯苯	1,2,3-Trichlorobenzene	87-61-6	37.290	180	145,182

2.2 标准曲线

使用纯水配制挥发性有机物混合标准系列，浓度分别为 0.1、0.5、1.0、5.0、10.0 $\mu\text{g/L}$ ，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，制作标准曲线。因篇幅所限，部分溶剂组分标准曲线如下所示，各组分标准曲线相关系数如表 2 所示。



2.3 检出限及重复性

根据 0.1 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液数据，计算方法检出限（3 倍信噪比计算）。各组分检出限见表 2。0.5 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液连续进样 5 针，计算面积 RSD% 以考察仪器重复性，结果如表 2 所示。

表2 各组分检出限及面积重复性(n=5)

No.	化合物	相关系数	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	%RSD	No.	化合物	相关系数	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	%RSD
1	氯乙烯	0.9992	0.02	3.68	14	氯苯	0.9996	0.01	4.55
2	1,1-二氯乙烯	0.9993	0.08	7.75	15	乙苯	0.9994	0.02	1.56
3	二氯甲烷	0.9994	0.03	1.98	16	邻二甲苯	0.9980	0.02	4.50
4	反-1,2-二氯乙烯	0.9998	0.06	4.04	17	对二甲苯	0.9983	0.04	2.78
5	氯丁二烯	0.9991	0.08	3.98	18	苯乙烯	0.9992	0.02	2.99
6	顺-1,2-二氯乙烯	0.9999	0.06	3.98	19	三溴甲烷	0.9992	0.01	4.71
7	三氯甲烷	0.9991	0.03	2.74	20	异丙苯	0.9996	0.02	3.77
8	四氯化碳	0.9992	0.07	4.72	21	1,4-二氯苯	0.9994	0.01	2.41
9	苯	0.9993	0.06	4.99	22	1,2-二氯苯	0.9991	0.02	1.46
10	1,2-二氯乙烷	0.9997	0.01	5.00	23	硝基苯	0.9989	0.02	5.75
11	三氯乙烯	0.9999	0.03	3.49	24	1,2,4-三氯苯	0.9991	0.01	6.20
12	甲苯	0.9994	0.01	4.63	25	六氯丁二烯	0.9979	0.03	4.80
13	四氯乙烯	0.9994	0.02	5.14	26	1,2,3-三氯苯	0.9993	0.01	5.97

2.4 回收率

将挥发性有机物混标溶液分别添加到地表水样品中，按照样品前处理方法制备，样品中加标浓度分别为 1.0 $\mu\text{g/L}$ 。水样空白和加标样品回收率结果见表 3。

表3 样品测试结果及加标回收率

No.	化合物名称	地表水		
		检测结果 ($\mu\text{g/L}$)	回收率%	RSD% (n=3)
1	氯乙烯	N.D.	95.15	5.16
2	1,1-二氯乙烯	N.D.	94.49	4.89
3	二氯甲烷	N.D.	85.46	3.04
4	反-1,2-二氯乙烯	N.D.	99.48	6.87
5	氯丁二烯	N.D.	84.44	5.96
6	顺-1,2-二氯乙烯	N.D.	92.36	2.43
7	三氯甲烷	34.66	97.63	2.95
8	四氯化碳	N.D.	97.88	1.50
9	苯	N.D.	94.21	2.30
10	1,2-二氯乙烷	N.D.	91.41	3.44
11	三氯乙烯	N.D.	92.93	1.31
12	甲苯	N.D.	103.90	0.93
13	四氯乙烯	N.D.	103.15	6.38
14	氯苯	N.D.	109.03	1.23
15	乙苯	N.D.	95.11	1.27
16	邻二甲苯	N.D.	102.37	2.41
17	对二甲苯	N.D.	92.95	1.02
18	苯乙烯	N.D.	99.06	6.46
19	三溴甲烷	5.35	88.74	5.73
20	异丙苯	N.D.	97.91	6.49
21	1,4-二氯苯	N.D.	104.32	4.98
22	1,2-二氯苯	N.D.	108.99	2.39
23	硝基苯	N.D.	69.57	6.64
24	1,2,4-三氯苯	N.D.	104.47	5.91
25	六氯丁二烯	N.D.	75.59	5.58
26	1,2,3-三氯苯	N.D.	101.35	3.43

结论

采用岛津公司 HS-20 结合气相色谱质谱联用仪 (GCMS-QP2010 Ultra) 分析地表水中的挥发性有机物, 方法操作简单, 在 0.1~10.0 $\mu\text{g/L}$ 标准曲线范围内线性良好, 样品加标回收率为 75.59~109.03%。本方法可以用于地表水中挥发性有机物的定性定量检测。