

吹扫捕集/气相色谱/质谱联用测定水中30种挥发性有机物

许峰, 邵云飞, 段立红, 尤子睿

(新疆昌源水务科学研究院<有限公司>, 新疆 乌鲁木齐 830000)

摘要: 建立了吹扫捕集/气相色谱/质谱联用法测定水体中30种挥发性有机物的分析方法。通过外标法定量计算,方法检出限为0.11~1.56 $\mu\text{g/L}$,不同浓度下加标回收率均在80%~120%范围之内,标准样品10次测量的相对标准偏差为1.78%~6.78%。结果表明,该方法简单可行,具有较高的灵敏度、精密度和准确度,可满足地表水、地下水和生活饮用水中相关有机物项目的同时检测。

关键词: 吹扫捕集; 气相色谱-质谱联用; 挥发性有机物

中图分类号: TU991 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2017)08-0132-04

Simultaneous Determination of 30 Kinds of Volatile Organic Compounds in Water by Purge and Trap/Gas Chromatography/Mass Spectrometry

XU Feng, SHAO Yun-fei, DUAN Li-hong, YOU Zi-rui

(Xinjiang Changyuan Water Science Research Institute Co. Ltd., Urumqi 830000, China)

Abstract: A method to determine 30 kinds of volatile organic compounds (VOCs) in water by purge and trap/gas chromatography/mass spectrometry was established. The external standard method was used in quantitative analysis, and the detection limits for 30 kinds of VOCs were 0.11 to 1.56 $\mu\text{g/L}$. The standard addition recoveries in different concentrations of VOCs were in the range from 80% to 120%. The relative standard deviations (RSD) of ten measurements using standard samples varied from 1.78% to 6.78%. The results showed that the method was simple and feasible, and had the characteristics of high sensitivity, precision and accuracy. The method could be used to detect simultaneously some relevant organics in surface water, groundwater and drinking water.

Key words: purge and trap; GC-MS; VOCs

水体中VOCs组成复杂、种类繁多、含量低微,检测时需对样品进行富集预处理,常用方法有吹扫捕集法、溶剂萃取法、固相微萃取法、顶空法、大孔树脂吸附法等^[1]。其中,吹扫捕集法具有快速、准确、富集效率高、无需有机溶剂、环境友好、样品量少等诸多优点,该方法与气相色谱-质谱联用更加显现出二者的优势,成为诸多检测实验室分析VOCs的标准配置^[2]。

笔者建立了吹扫捕集/气相色谱/质谱联用方法对水体中30种挥发性有机物进行富集、解吸后经色谱分离,采用质谱选择性离子扫描(SIM)方式,外标法定量,同时测定并取得了满意的结果。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Thermofisher Trace1310(GC)-ISQLT(MS)(美国赛默飞世尔公司);OI 4600吹扫捕集(美国OI公

基金项目:乌鲁木齐市水质安全重点实验室建设项目(H151313001)

司),配有 OI 4551 液体自动进样器(25 mL 定量环);DB-624 石英毛细柱(60 m × 0.25 mm × 1.4 μm);高纯水制备系统(法国威立雅 Flex);Eppendorf 移液枪 1 000、200、100、10 μL(德国艾本德公司)。

甲醇(色谱纯,Fisher 公司);25 种 VOCs 标准溶液(100 μg/mL)、三氯苯标准溶液(100 μg/mL,NSI Lab solutions),丙烯腈标准溶液(1 000 μg/mL,中国计量科学研究院),环氧氯丙烷标准溶液(1 000 μg/mL,农业部环境保护科研监测所)。

1.2 吹扫捕集条件

吹扫气为高纯氦气,吹扫气流速为 40 mL/min,吹扫时间为 11 min,传输线和六通阀温度为 120 ℃,捕集阱吸附温度为 25 ℃、脱附温度为 190 ℃,解吸时间 1 min,烘焙温度为 210 ℃,烘焙时间为 10 min。

1.3 色谱条件

载气为高纯氦气,柱流速为 1.0 mL/min,进样口温度为 150 ℃,分流比为 10:1。色谱柱升温程序:起始温度为 45 ℃(保持 3 min),以 8 ℃/min 升温至 90 ℃(保持 4 min),再以 6 ℃/min 升温至 200 ℃(保持 6 min)。

1.4 质谱条件

电子轰击离子源(EI)温度为 280 ℃,传输线温度为 235 ℃,发射电子能:70 eV;使用 GC-MS 自带 Xcalibur 软件,先采用全扫描分析(Scan)模式确定各组分出峰时间,扫描范围为 m/z 45 ~ 300,定量分析时采用自动选择性离子扫描(AutoSim)方法。

2 试验方法

2.1 校正曲线

用移液枪分别取 25 种 VOCs、三氯苯、丙烯腈、环氧氯丙烷标准溶液 10、10、50、50 μL 定容到 10 mL 甲醇中,得到混合标准溶液使用液,浓度分别为 1.0、1.0、5.0、5.0 mg/L;分别取使用液 25、50、100、200、400、500、1 000 μL 定容到 50 mL 纯水中,混匀后快速转移至 VOCs 专用样品瓶中(40 mL,棕色,带聚四氟乙烯垫片空心螺旋盖),得到的 25 种 VOCs 和三氯苯标准溶液浓度分别为 0.5、1.0、2.0、4.0、8.0、10.0、20.0 μg/L,丙烯腈和环氧氯丙烷标准溶液浓度分别为 2.5、5.0、10.0、20.0、40.0、50.0、100.0 μg/L。仪器运行时,自动吸取 25.00 mL 上述标准溶液传送至吹扫管,混合标准溶液现用现配。

2.2 样品采集

使用硬质玻璃瓶(带聚四氟乙烯内衬螺旋盖)

采样时,样品沿瓶壁注入,防止有气泡产生,采样瓶充满,不留液上空间,加入 1:10 盐酸调节 pH 值约为 2,迅速盖好,旋紧瓶盖。对于现场检测有余氯的样品,以每 100 mL 样品加入 0.5 g 抗坏血酸去除余氯。每批样品带一个全程序空白,采集完样品交接至实验室后应立即检测,如不能,则将样品置于无有机物干扰区域的 4 ℃ 冰箱冷藏,在 2 周内分析完毕。

2.3 样品分析

将采样瓶中水样转移至 VOCs 专用样品瓶中,由仪器自行吸取 25.00 mL 水样,与标准样品一同分析,每十个样品带一个平行样和质控样,同时做实验室空白样品。

3 实验结果与讨论

3.1 30 种 VOCs 标准混合样品分离情况

图 1 是 30 种 VOCs 标准混合样品在 Sim 模式下的总离子流图,其中 1,2-二氯乙烷和苯、间二甲苯和对二甲苯、苯乙烯和邻二甲苯是难分离物质对,在 DB-624 色谱柱上未能实现基线分离,但由于各物质定量离子不同,并不影响其准确定量分析。根据文献介绍,若想得到分离良好的各物质,可更换极性较大色谱柱(如 DB-WAX)^[3]。

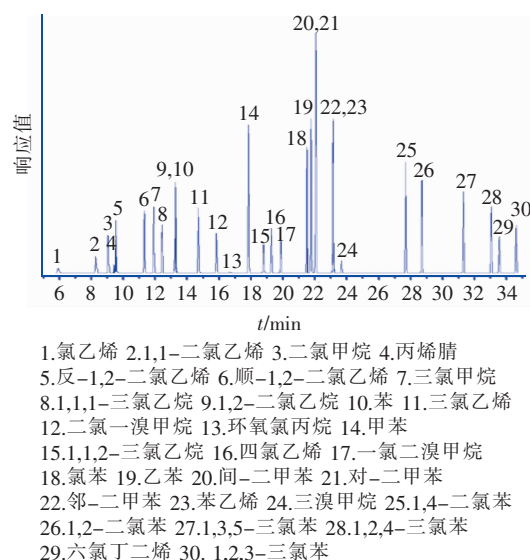


图 1 30 种 VOCs 混合标准样品总离子流图(Sim 模式)

Fig.1 GC-MS total ions chromatogram of 30 kinds of volatile organic compounds standard sample (Sim model)

3.2 30 种 VOCs 的工作曲线和定量计算

Xcalibur 软件用各个目标化合物定量离子和参考离子设置定量参数,进行多点校正,得到线性回归

方程,各目标化合物的线性相关系数见表 1。其中,氯乙烯由于极易挥发,相关系数为 0. 991 9;环氧氯丙烷在此色谱柱上响应值低,相关系数为 0. 996 8;丙烯腈水溶性强,相关系数为 0. 993 5;其余 27 种挥

发性有机物的线性相关系数均在 0. 998 以上。受本实验室条件限制,本次试验的定量方法选择外标法,结果表明,回收率和多次测量的相对标准偏差均能得到有效控制,可满足相关标准的要求。

表 1 30 种 VOCs 的保留时间、定量离子、相关系数、检出限、精密度和回收率

Tab. 1 Retention time, quantitative ion, correlation coefficient, detection limit, precision and recovery of 30 kinds of volatile organic compounds

序号	化合物	保留时间/ min	定量离子	辅助定量 离子	相关系数	检出限/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	RSD/%	回收率/%		
								低	中	高
1	氯乙烯	5. 92	62	64	0. 991 9	0. 12	5. 89	107	84. 2	85. 8
2	1,1-二氯乙烯	8. 28	96	61,63	0. 998 5	0. 19	3. 04	112	83. 9	101
3	二氯甲烷	9. 05	84	86,49	0. 999 4	0. 25	4. 25	111	84. 5	96. 9
4	丙烯腈	9. 42	53	52	0. 993 5	1. 56	6. 78	80. 6	90. 1	91. 5
5	反-1,2-二氯乙烯	9. 53	96	61,98	0. 998 3	0. 22	3. 33	108	80. 9	96. 8
6	顺-1,2-二氯乙烯	11. 32	96	61,98	0. 999 2	0. 26	4. 32	112	84. 7	99. 8
7	三氯甲烷	11. 91	83	85,47	0. 999 2	0. 17	2. 78	107	86. 8	96. 6
8	1,1,1-三氯乙烷	12. 43	97	99,61	0. 998 6	0. 20	3. 24	108	87. 9	104
9	1,2-二氯乙烷	13. 23	62	64,98	0. 998 5	0. 24	4. 23	99. 2	89. 6	101
10	苯	13. 26	78	77,51	0. 999 0	0. 22	3. 53	108	84. 1	102
11	三氯乙烯	14. 70	95	130,132	0. 999 3	0. 16	2. 62	106	87. 6	101
12	二氯一溴甲烷	15. 83	83	85,127	0. 998 5	0. 26	4. 45	97. 5	87. 5	99. 3
13	环氧氯丙烷	16. 67	57	49	0. 996 8	0. 31	3. 11	113	87. 0	98. 1
14	甲苯	17. 84	91	92	0. 999 3	0. 16	2. 63	108	85. 4	99. 4
15	1,1,2-三氯乙烷	18. 79	83	97,85	0. 998 8	0. 23	3. 89	93. 7	89. 9	100
16	四氯乙烯	19. 27	166	168,129	0. 999 6	0. 14	4. 50	107	89. 4	104
17	一氯二溴甲烷	19. 86	129	127,131	0. 998 7	0. 22	3. 89	81. 3	91. 2	102
18	氯苯	21. 50	112	77,114	0. 999 4	0. 44	4. 27	82. 9	91. 5	108
19	乙苯	21. 76	91	106	0. 999 4	0. 19	3. 08	111	86. 4	101
20	间-二甲苯	22. 06	106	91	0. 999 6	0. 15	2. 41	106	90. 2	101
21	对-二甲苯	22. 06	106	91	0. 999 6	0. 19	3. 03	105	90. 2	101
22	邻-二甲苯	23. 13	106	91	0. 999 8	0. 15	2. 35	106	90. 6	98. 4
23	苯乙烯	23. 15	104	78,103	0. 999 0	0. 24	4. 02	96. 3	90. 6	99. 5
24	三溴甲烷	23. 67	173	175,254	0. 999 3	0. 21	3. 50	90. 8	89. 5	97. 0
25	1,4-二氯苯	27. 69	146	111,148	0. 999 3	0. 29	4. 63	98. 4	91. 3	98. 5
26	1,2-二氯苯	28. 69	146	111,148	0. 998 9	0. 27	4. 42	96. 0	91. 5	98. 7
27	1,3,5-三氯苯	31. 30	180	182,145	0. 999 8	0. 13	2. 03	99. 8	96. 7	98. 6
28	1,2,4-三氯苯	33. 04	180	182,145	0. 999 7	0. 27	4. 31	103	96. 7	98. 7
29	六氯丁二烯	33. 54	225	223,227	0. 998 1	0. 11	1. 78	112	95. 7	98. 9
30	1,2,3-三氯苯	34. 60	180	182,145	0. 999 8	0. 30	4. 81	106	95. 3	99. 8

3. 3 方法检出限

对所用的纯水进行空白试验,结果表明其中不含目标 VOCs。向纯水中加入混合标准溶液使用液,配制成 25 种 VOCs 和三氯苯浓度为 1. 0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、丙烯腈和环氧氯丙烷浓度为 5. 0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的标准混合溶液,重复测定该浓度混合标准溶液 10 次,根据下式计算方法检出限^[4]:

$$\text{MDL} = t_{(n-1,0.99)} S \tag{1}$$

式中 MDL——方法检出限, $\mu\text{g}/\text{L}$

t ——满足一定的置信度下的值

n ——测定次数

S —— n 次平行测定的标准偏差

查表得知:当 n 为 10 时, t 为 2. 821。结果表明,30 种 VOCs 在该方法下的检出限为 0. 11 ~ 1. 56 $\mu\text{g}/\text{L}$,符合相关标准要求。

值得一提的是,在该方法下环氧氯丙烷的检出

限可以达到 $0.31 \mu\text{g/L}$,有效解决了使用常规液液萃取后经气相色谱法检测该物质的弊端(GB 5750—2006 中规定的方法最低检测质量浓度为 0.02 mg/L ,标准限值为 $0.000 4 \text{ mg/L}$)^[5]。另外,该方法也弥补了《地表水环境质量标准》中规定丙烯腈的标准限值和最低检出限相同的不足之处(GB 3838—2002 中规定丙烯腈的标准限值和最低检出限为 0.1 mg/L)。

3.4 方法精密度和回收率

本次方法精密密度实验以标准曲线第三个级别点浓度为实验浓度,重复测定 10 次,计算相对标准偏差。结果表明:除氯乙烯和丙烯腈外,其余 28 种目标化合物的相对标准偏差均小于 5%,这可能和氯乙烯极易挥发、丙烯腈亲水性强有关系,导致二者多次测量结果波动性偏大。以高、中、低三种浓度做回收率试验,分别选择标准曲线第二、第四、第六级别点作为实验浓度。结果表明:低浓度回收率为 $80.6\% \sim 113\%$;中浓度回收率为 $80.9\% \sim 96.7\%$;高浓度回收率为 $85.8\% \sim 108\%$,反映出该方法准确度良好,具体回收率见表 1。

4 实际样品测定结果

分别采集乌鲁木齐市地表水水样和实验室自来水(管网末梢水)做实际样品测试,实验谱图见图 2。由图 2 可看出,地表水水样中主要检出三氯甲烷、苯、甲苯、乙苯、二甲苯和苯乙烯物质,但没有超出标准限值,说明地表水有轻度污染,可能因为工矿企业的“三废”排放导致地表水污染;实验室自来水中主要检出了三氯甲烷和二氯甲烷,可能来自于自来水消毒工艺引进的消毒副产物(DBPs)。

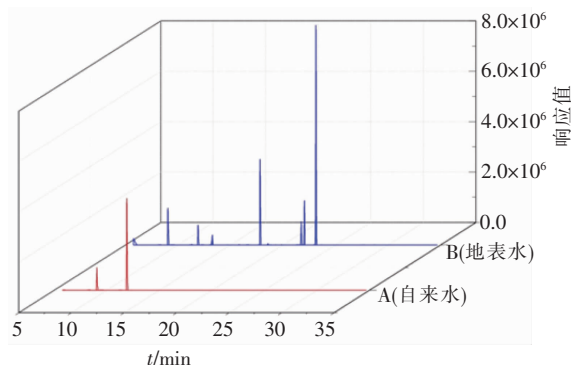


图 2 自来水和地表水水样总离子流图

Fig. 2 Total ion chromatograms of tap water and surface water samples

5 结论

① 采用吹扫捕集/气相色谱/质谱联用法测定水中 30 种挥发性有机物,除 1,2-二氯乙烷和苯、间二甲苯和对二甲苯、苯乙烯和邻二甲苯在 DB-624 色谱柱上未能实现基线分离外,其余挥发性有机物均能得到有效分离。

② 本方法中 30 种 VOCs 的检出限为 $0.11 \sim 1.56 \mu\text{g/L}$,样品加标回收率在 $80\% \sim 120\%$ 范围之内,10 次测量的相对标准偏差为 $1.78\% \sim 6.78\%$,说明该方法具有较高的灵敏度、精密度和准确度。

③ 该方法操作简单、无需有机溶剂萃取,可同时分析地表水、地下水或生活饮用水中的 VOCs。

参考文献:

- [1] 李国媛. 吹扫捕集-气相色谱/质谱法测定水中 27 种挥发性有机物[J]. 环境科学导刊,2012,31(3):88-90,93.
- [2] 孙晓慧,吕怡兵,潘荷方,等. 吹扫捕集/气相色谱/质谱法测定水体中 54 种常见挥发性有机物的研究[J]. 环境污染与防治,2009,31(11):58-61.
- [3] 龙加洪,谭菊,王燕,等. 吹扫捕集-气相色谱法测定水中乙醛、丙烯醛和丙烯腈的方法研究[J]. 环境科学与管理,2013,38(2):128-132.
- [4] HJ 168—2010,环境监测 分析方法标准制订修订技术导则[S]. 北京:中国环境科学出版社,2010.
- [5] GB 5749—2006,生活饮用水卫生标准[S]. 北京:中国标准出版社,2007.



作者简介:许峰(1986—),男,河南信阳人,硕士,实验师,主要从事水中新型污染物研究。

E-mail:202xufeng@163.com

收稿日期:2016-08-29