

水质 57 种挥发性有机物的检测

摘要：本文针对环境保护标准 HJ 639-2012，采用 OI 4660 型吹扫捕集样品浓缩仪与我公司 GC-MS-3100 联用，制定了水中 57 种挥发性有机物含量检测的解决方案。该方法在(1.0 ~ 40.0)μg/L 浓度范围内线性相关系数 ≥ 0.996 ，样品加标回收率在(81.9 ~ 106.8)%之间，精密度良好，检出限完全满足国标检测要求。结果表明该方法无需样品前处理、操作简单、方便快捷、分离度好、灵敏度高，适合于多种水样中 57 种挥发性有机物的同时检测分析。

关键词：HJ 639-2012；GC-MS-3100；水质；57 种挥发性有机物

挥发性有机物(VOCs)是水中普遍存在且组成复杂的一类有机污染物，主要包括沸点在 50℃~280℃之间，室温下饱和蒸气压超过 133.322Pa 的烃类、氧烃类、含卤烃类、氮烃及硫烃类、低沸点的多环芳烃类等，水中 VOCs 含量过高可能对人体产生致癌、致突变等影响。要准确测定水中的痕量挥发性有机物，需对样品进行富集预处理，常用的富集方法有吹扫捕集法、溶剂萃取法、固相微萃取法、顶空法等。吹扫捕集—气相色谱/质谱联用法(P&T-GC/MS)能同时分析测定多种物质，同时具有污染小、取样量小、富集效率高、灵敏度高、受基体干扰小以及容易实现在线检测等优点，受到环境科学与分析化学界的重视，并得到较为广泛的应用。本文采用吹扫捕集法对水质中 57 种挥发性有机物进行富集，解吸后经色谱分离，以质谱的选择离子测定方式进行定量分析，结果表明，采用该法可对水质中 57 种目标化合物进行准确测定。

1 实验原理

样品中的挥发性有机物经高纯氦气(或氮气)吹扫后吸附于捕集管中，将捕集管加热并以高纯氦气反吹，被脱附出来的组分经气相色谱仪分离后，用质谱仪进行检测。通过与待测目标化合物保留时间和标准质谱图或特征离子相比较进行定性，外标法定量。

2 实验部分

2.1 主要设备与试剂

GC-MS 3100 气质联用仪、OI 4660 型吹扫捕集样品浓缩仪、57 种 VOCs 标准储备液、甲醇(色谱纯)、二次蒸馏水。

2.2 样品采集

海水、地下水、地表水和污水的样品采集分别参考 GB 17378.3、HJ/T 164 和 HJ/T 91 的相关规定执行。所有样品均采集平行双样，每批样品应带一个全程序空白和一个运输空白，采集样品时，应使水样在样品瓶中溢流而不留空间。取样时应尽量避免或减少样品在空气中的暴露。样品采集后冷藏运输，运回实验室后立即放入冰箱中，在 4℃以下保存，14 天内分析完毕，样品存放区应无有机物干扰。

2.3 仪器条件

2.3.1 吹扫捕集仪条件

样品温度：40℃；吹扫时间：11min；吹扫气压力：10.6psi；干吹扫时间：1min；

预脱附温度：180℃；脱附温度：190℃；脱附时间：2min；烘烤温度：210℃；

烘烤时间：10min；传输线温度：130℃；六通阀箱温度：130℃；

水处理器温度：吹扫状态 120℃，脱附状态 0℃，烘焙状态 240℃。

2.3.2 气相色谱仪条件

色谱柱：VF-624 (30m×0.25mm×1.4μm) 石英毛细管柱；载气流量 (氮气)：1ml/min；

柱箱升温程序：35℃ (6min)→5℃/min (22min)→10℃/min (7.5min)→220℃ (3min)；

汽化室：220℃；柱前压：40kPa；进样方式：分流进样，分流比 30:1；吹扫流量：2 ml/min。

2.3.3 质谱仪条件

离子源：EI 源；电子能量：70eV；离子源温度：200℃；接口温度：230℃；

溶剂延迟：1.75min；扫描方式：全扫描定性，扫描范围：35~270u；SIM 扫描定量；监测离子见表 1。

	化合物名称	定量离子	辅助离子	序号	化合物名称	定量离子	辅助离子
1	氯乙烯	62	64	29	氯苯	112	114, 77
2	1,1-二氯乙烯	96	61, 63	30	1,1,1,2-四氯乙烷	131	133, 119
3	二氯甲烷	84	86, 49	31	乙苯	91	106
4	1,2-二氯乙烯(E)	96	61, 98,	32	间对二甲苯	106	91
5	1,1-二氯乙烷	63	65, 83	33	邻二甲苯	91	106
6	2-氯-1,3-丁二烯	53	88	34	苯乙烯	104	78, 103,
7	2,2-二氯丙烷	77	41, 97	35	三溴甲烷	173	175, 254
8	1,2-二氯乙烯(Z)	96	61, 98,	36	异丙苯	105	120

9	溴氯甲烷	128	49, 130	37	溴苯	156	77, 158
10	三氯甲烷	85	83, 47	38	1,1,2,2-四氯乙烷	83	131, 85
11	1,1,1-三氯乙烷	97	99, 61	39	1,2,3-三氯丙烷	75	110, 77
12	四氯化碳	117	119,12 ₁	40	正丙苯	91	120,
13	1,1-二氯丙烯	75	110, 77	41	2-氯甲苯	91	126
14	苯	78	77, 51	42	4-氯甲苯	91	126
15	1,2-二氯乙烷	62	64, 98	43	1,3,5-三甲基苯	105	120
16	三氯乙烯	95	130,13 ₂	44	叔丁基苯	119	91, 134
17	1,2-二氯丙烷	63	112	45	1,2,4-三甲基苯	105	120,
18	二溴甲烷	93	95, 174,	46	仲丁基苯	105	134
19	一溴二氯甲烷	83	85, 127	47	1,3-二氯苯	146	111, 148
20	环氧氯丙烷	57	49	48	4-异丙基甲苯	119	134, 91
21	顺-1,3-二氯丙烯	75	39, 77	49	1,4-二氯苯	146	111, 148
22	甲苯	91	92	50	1,2-二氯苯	146	111, 148,
23	反-1,3-二氯丙烯	75	39, 77	51	正丁基苯	91	92, 134
24	1,1,2-三氯乙烷	83	97, 85	52	1,2-二溴-3-氯丙烷	157	75, 155
25	四氯乙烯	166	168,12 ₉	53	1,2,4-三氯苯	180	182, 145
26	1,3-二氯丙烷	76	41, 78	54	六氯-1,3-丁二烯	225	223, 227
27	二溴氯甲烷	129	127,13 ₁	55	萘	128	—
28	1,2-二溴乙烷	107	109,18 ₈	56*	1,2,3-三氯苯	180	182, 145

表 1 57 种目标物的定量离子和辅助离子

注 由于间二甲苯和对二甲苯无法分离，按 1 个峰计算两者的浓度和，所以上表显示为 56 种物质

3 实验结果

3.1 标样谱图

57 种 VOCs 混合标样在选择离子扫描模式下的总离子流色谱图见图 1。

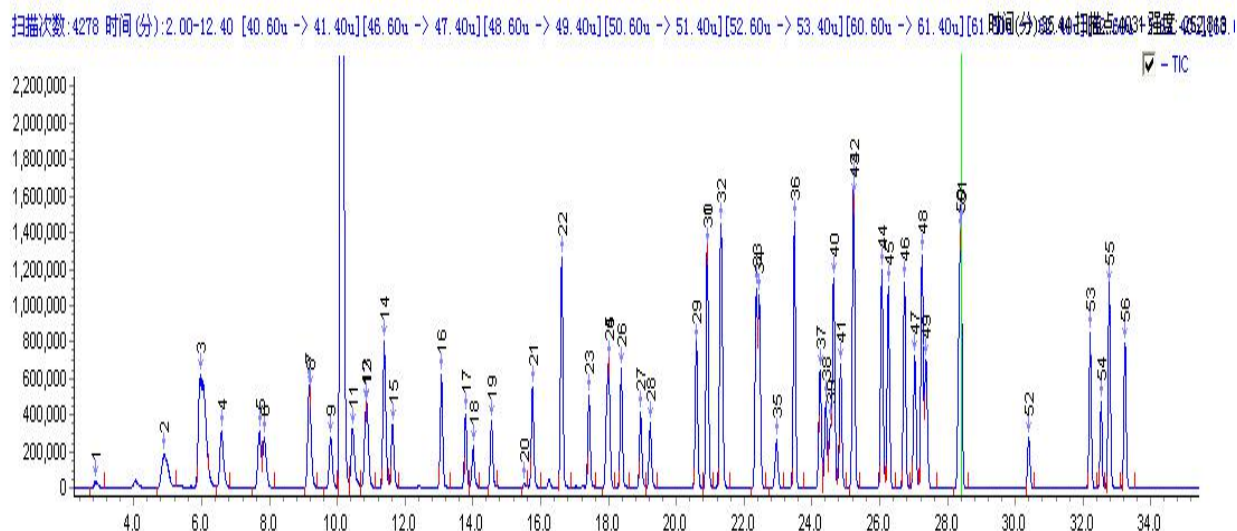


图 1 57 种目标化合物的总离子流色谱图

3.2 标准曲线的绘制

准确移取一定量的 57 种混合标准储备液（若浓度过高需先配制标准中间液）于 50mL 容量瓶中，用二次蒸馏水定容，配置浓度为 1.0、4.0、10.0、20.0、40.0 $\mu\text{g/L}$ 的系列标准溶液。然后用 5mL 气密性注射器吸取标准溶液 5mL 注入吹扫捕集仪，按照上述仪器条件从低浓度到高浓度进行测定，绘制标准曲线，曲线方程见表 2。

序号	化合物名称	保留时间 /min	线性方程	线性相关系数
1	氯乙烯	2.94	$Y=0.000075X+1.137154$	0.999
2	1,1-二氯乙烯	5.04	$Y=0.000024X+0.756566$	0.998
3	二氯甲烷	6.18	$Y=0.000005X+0.242141$	0.998
4	1,2-二氯乙烯(E)	6.83	$Y=0.000017X+0.211963$	0.999
5	1,1-二氯乙烷	7.95	$Y=0.000009X+0.052505$	0.999

序号	化合物名称	保留时间 /min	线性方程	线性相关系数
6	2-氯-1,3-丁二烯	8.13	$Y=0.000012X+0.642582$	0.999
7	2,2-二氯丙烷	9.40	$Y=0.000022X+0.054538$	0.999
8	1,2-二氯乙烯(Z)	9.42	$Y=0.000013X+0.028526$	0.999
9	溴氯甲烷	10.05	$Y=0.000025X+0.064828$	0.999
10	三氯甲烷	10.37	$Y=0.000001X-0.72602$	0.999
11	1,1,1-三氯乙烷	10.70	$Y=0.000013X+0.500148$	0.999
12	四氯化碳	11.04	$Y=0.000014X+0.300547$	0.998
13	1,1-二氯丙烯	11.10	$Y=0.000013X+0.419396$	0.998
14	苯	11.61	$Y=0.000003X+0.223186$	0.999
15	1,2-二氯乙烷	11.85	$Y=0.000014X-0.452737$	0.998
16	三氯乙烯	13.30	$Y=0.000016X+0.093561$	0.999
17	1,2-二氯丙烷	14.04	$Y=0.000015X+0.42749$	0.999
18	二溴甲烷	14.26	$Y=0.000024X+0.127866$	0.999
19	一溴二氯甲烷	14.80	$Y=0.000013X-0.273262$	0.999
20	环氧氯丙烷	15.89	$Y=0.000106X+0.375974$	0.998
21	顺-1,3-二氯丙烯	16.12	$Y=0.000008X+0.933023$	0.998
22	甲苯	16.99	$Y=0.000004X-1.062928$	0.999
23	反-1,3-二氯丙烯	17.78	$Y=0.000012X-0.906445$	0.998
24	1,1,2-三氯乙烷	18.19	$Y=0.000015X+1.084547$	0.998
25	四氯乙烯	18.27	$Y=0.000012X+0.668294$	0.999

序号	化合物名称	保留时间 /min	线性方程	线性相关系数
26	1,3-二氯丙烷	18.62	$Y=0.00001X+0.014054$	0.999
27	二溴氯甲烷	19.20	$Y=0.000014X+0.040644$	0.999
28	1,2-二溴乙烷	19.48	$Y=0.000015X-0.596417$	0.999
29	氯苯	20.84	$Y=0.000006X-0.986435$	0.997
30	1,1,1,2-四氯乙烷	21.16	$Y=0.000016X-0.437065$	0.999
31	乙苯	21.16	$Y=0.000002X+1.998941$	0.996
32	间对二甲苯	21.57	$Y=0.000004X-0.432149$	0.999
33	邻二甲苯	22.61	$Y=0.000004X-0.587508$	0.999
34	苯乙烯	22.69	$Y=0.000006X-0.736884$	0.999
35	三溴甲烷	23.20	$Y=0.000015X-0.466238$	0.999
36	异丙苯	23.72	$Y=0.000003X-0.182643$	0.999
37	溴苯	24.51	$Y=0.000011X+0.442217$	0.999
38	1,1,2,2-四氯乙烷	24.66	$Y=0.000009X-0.247559$	0.999
39	1,2,3-三氯丙烷	24.78	$Y=0.000012X-0.343779$	0.999
40	正丙苯	24.89	$Y=0.000003X+0.19852$	0.998
41	2-氯甲苯	25.10	$Y=0.000005X+0.131437$	0.997
42	4-氯甲苯	25.47	$Y=0.000004X+0.956873$	0.998
43	1,3,5-三甲基苯	25.47	$Y=0.000004X-0.535428$	0.998
44	叔丁基苯	26.31	$Y=0.000004X-0.072016$	0.998

序号	化合物名称	保留时间 /min	线性方程	线性相关系数
45	1,2,4-三甲基苯	26.50	$Y=0.000003X+1.104422$	0.998
46	仲丁基苯	26.97	$Y=0.000003X+0.30703$	0.999
47	1,3-二氯苯	27.29	$Y=0.000005X+0.548614$	0.999
48	4-异丙基甲苯	27.48	$Y=0.000004X-0.136926$	0.999
49	1,4-二氯苯	27.61	$Y=0.000006X+0.332998$	0.999
50	1,2-二氯苯	28.57	$Y=0.000005X+0.359315$	0.999
51	正丁基苯	28.65	$Y=0.000004X+0.462578$	0.999
52	1,2-二溴-3-氯丙烷	30.59	$Y=0.000023X-0.554094$	0.999
53	1,2,4-三氯苯	32.37	$Y=0.000007X-0.57862$	0.999
54	六氯-1,3-丁二烯	32.69	$Y=0.000014X+0.048013$	0.998
55	萘	32.93	$Y=0.000002X-1.258599$	0.998
56	1,2,3-三氯苯	33.37	$Y=0.000006X+0.27417$	0.999

表 2 57 种目标物的线性方程和线性相关系数

3.3 水样分析

按照 2.2 样品采集方法,分别采集自来水和莲石湖水,并用吹扫捕集-气相色谱/质谱联用仪进行检测,谱图和检测结果如下。

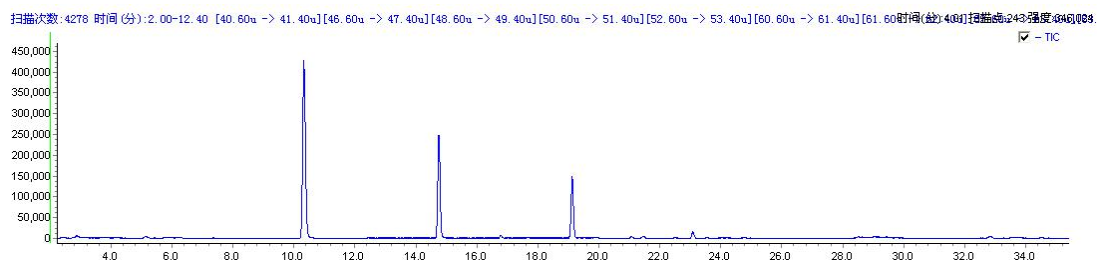


图 2 自来水总离子流色谱图

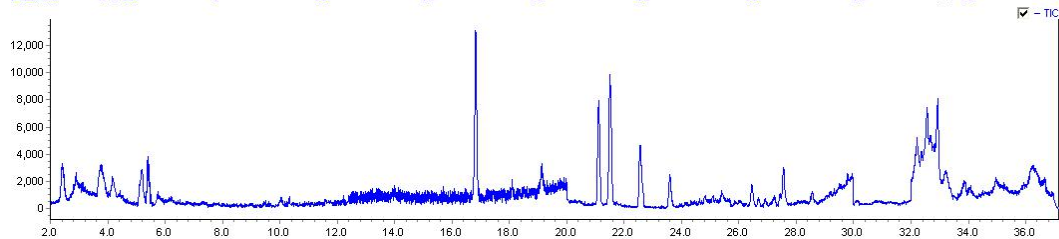


图 3 莲石湖水总离子流色谱图

序号	名称	检测结果 ($\mu\text{g/L}$)	
		自来水	莲石湖水
1	氯乙烯	N.D	N.D
2	1,1-二氯乙烯	N.D	N.D
3	二氯甲烷	N.D	N.D
4	1,2-二氯乙烯(E)	N.D	N.D
5	1,1-二氯乙烷	N.D	N.D
6	2-氯-1,3-丁二烯	N.D	N.D
7	2,2-二氯丙烷	N.D	N.D
8	1,2-二氯乙烯(Z)	N.D	N.D
9	溴氯甲烷	N.D	N.D
10	三氯甲烷	0.80	N.D
11	1,1,1-三氯乙烷	N.D	N.D
12	四氯化碳	N.D	N.D
13	1,1-二氯丙烯	N.D	N.D
14	苯	N.D	N.D
15	1,2-二氯乙烷	N.D	N.D

16	三氯乙烯	N.D	N.D
17	1,2-二氯丙烷	N.D	N.D
18	二溴甲烷	N.D	N.D
19	一溴二氯甲烷	15.47	N.D
20	环氧氯丙烷	N.D	N.D
21	顺-1,3-二氯丙烯	N.D	N.D
22	甲苯	N.D	0.20
23	反-1,3-二氯丙烯	N.D	N.D
24	1,1,2-三氯乙烷	N.D	N.D
25	四氯乙烯	N.D	N.D
26	1,3-二氯丙烷	N.D	N.D
27	二溴氯甲烷	7.94	N.D
28	1,2-二溴乙烷	N.D	N.D
29	氯苯	N.D	N.D
30	1,1,1,2-四氯乙烷	N.D	N.D
31	乙苯	2.06	2.10
32	间对二甲苯	N.D	0.10
33	邻二甲苯	N.D	0.18
34	苯乙烯	N.D	N.D
35	三溴甲烷	0.88	N.D
36	异丙苯	N.D	N.D
37	溴苯	N.D	N.D

38	1,1,2,2-四氯乙烷	N.D	N.D
39	1,2,3-三氯丙烷	N.D	N.D
40	正丙苯	N.D	N.D
41	2-氯甲苯	N.D	N.D
42	4-氯甲苯	N.D	N.D
43	1,3,5-三甲基苯	N.D	N.D
44	叔丁基苯	N.D	N.D
45	1,2,4-三甲基苯	N.D	N.D
46	仲丁基苯	N.D	N.D
47	1,3-二氯苯	N.D	0.62
48	4-异丙基甲苯	N.D	N.D
49	1,4-二氯苯	N.D	N.D
50	1,2-二氯苯	N.D	N.D
51	正丁基苯	N.D	N.D
52	1,2-二溴-3-氯丙烷	N.D	N.D
53	1,2,4-三氯苯	N.D	N.D
54	六氯-1,3-丁二烯	N.D	N.D
55	萘	N.D	N.D
56	1,2,3-三氯苯	N.D	N.D

表 3 水样检测结果

注：N.D 表示未检出，其中 32 间对二甲苯为间二甲苯和对二甲苯的浓度和

3.4 精密度、准确度和检出限

对浓度为 10µg/L 的样品进行了 3 次测定，相对标准偏差为 (1.0~9.9) %。

对自来水加标浓度为 20 $\mu\text{g/L}$ 时, 平均加标回收率为 (81.9 ~ 106.8) % 之间, 见表 4。

采用标准溶液逐级稀释的方法确定方法的检测限, 在该方法下, 当样品量为 5mL 时, 用选择离子方式测定, 57 种 VOCs 的方法检出限为 (0.02 ~ 0.5) $\mu\text{g/L}$, 测定下限为 (0.08 ~ 2.0) $\mu\text{g/L}$ (见表 4), 完全满足标准检测要求。

序号	化合物名称	精密度 (n=3) (%)	回收率 (%)	选择离子扫描方式	
				检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)
1	氯乙烯	9.0	106.7	0.50	2.00
2	1,1-二氯乙烯	6.9	101.5	0.20	0.80
3	二氯甲烷	7.8	88.6	0.10	0.40
4	1,2-二氯乙烯(E)	4.3	89.0	0.10	0.40
5	1,1-二氯乙烷	1.8	93.3	0.10	0.40
6	2-氯-1,3-丁二烯	7.6	96.2	0.10	0.40
7	2,2-二氯丙烷	9.9	97.1	0.10	0.40
8	1,2-二氯乙烯(Z)	1.0	93.5	0.10	0.40
9	溴氯甲烷	3.2	92.9	0.10	0.40
10	三氯甲烷	3.2	98.3	0.05	0.20
11	1,1,1-三氯乙烷	8.1	93.6	0.10	0.40
12	四氯化碳	9.3	101.5	0.10	0.40
13	1,1-二氯丙烯	8.2	97.0	0.10	0.40
14	苯	2.7	94.1	0.05	0.20
15	1,2-二氯乙烷	8.2	97.3	0.10	0.40

序号	化合物名称	精密度 (n=3) (%)	回收率 (%)	选择离子扫描方式	
				检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)
16	三氯乙烯	0.6	94.9	0.10	0.40
17	1,2-二氯丙烷	9.2	90.0	0.10	0.40
18	二溴甲烷	8.2	105.5	0.10	0.40
19	一溴二氯甲烷	5.0	93.7	0.10	0.40
20	环氧氯丙烷	5.0	101.5	0.30	1.20
21	顺-1,3-二氯丙烯	7.2	88.8	0.10	0.40
22	甲苯	9.3	93.1	0.05	0.20
23	反-1,3-二氯丙烯	8.2	100.5	0.10	0.40
24	1,1,2-三氯乙烷	5.6	99.2	0.10	0.40
25	四氯乙烯	8.4	91.2	0.10	0.40
26	1,3-二氯丙烷	7.0	93.3	0.10	0.40
27	二溴氯甲烷	2.0	95.2	0.10	0.40
28	1,2-二溴乙烷	9.2	97.3	0.10	0.40
29	氯苯	3.1	100.2	0.05	0.20
30	1,1,1,2-四氯乙烷	2.8	94.0	0.10	0.40
31	乙苯	3.8	91.4	0.04	0.16
32	间对二甲苯	5.6	90.1	0.05	0.20
33	邻二甲苯	4.6	94.5	0.05	0.20
34	苯乙烯	5.0	90.3	0.05	0.20

序号	化合物名称	精密度 (n=3) (%)	回收率 (%)	选择离子扫描方式	
				检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)
35	三溴甲烷	5.1	92.3	0.10	0.40
36	异丙苯	4.5	89.5	0.04	0.16
37	溴苯	6.0	81.9	0.05	0.20
38	1,1,2,2-四氯乙烷	8.0	96.2	0.10	0.40
39	1,2,3-三氯丙烷	3.3	90.4	0.10	0.04
40	正丙苯	5.1	89.1	0.03	0.12
41	2-氯甲苯	2.2	106.8	0.05	0.20
42	4-氯甲苯	5.8	101.0	0.05	0.20
43	1,3,5-三甲基苯	4.2	88.8	0.05	0.21
44	叔丁基苯	4.8	94.3	0.05	0.20
45	1,2,4-三甲基苯	8.6	85.3	0.05	0.20
46	仲丁基苯	7.5	105.2	0.04	0.16
47	1,3-二氯苯	8.2	86.2	0.05	0.20
48	4-异丙基甲苯	5.0	88.9	0.05	0.20
49	1,4-二氯苯	4.4	88.2	0.05	0.20
50	1,2-二氯苯	5.1	88.2	0.05	0.20
51	正丁基苯	8.7	87.8	0.05	0.20
52	1,2-二溴-3-氯丙烷	2.6	97.7	0.10	0.40
53	1,2,4-三氯苯	3.8	90.7	0.05	0.20

序号	化合物名称	精密度 (n=3) (%)	回收率 (%)	选择离子扫描方式	
				检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)
54	六氯-1,3-丁二烯	5.4	88.1	0.10	0.40
55	萘	1.6	90.2	0.02	0.08
56	1,2,3-三氯苯	2.2	89.0	0.05	0.20

表4 57种VOCs的精密度、回收率、检出限和测定下限

4 结论

吹扫捕集-气相色谱/质谱联用法(P&T-GC/MS)可用于水质中57种挥发性有机物的同时测定。本方法无需样品前处理,具有操作简单、方便快捷等优点。实验结果:在(1.0~40.0) $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性相关系数 ≥ 0.996 ,样品加标回收率在(81.9~106.8)%之间,相对标准偏差为(1.0~9.9)%,检出限完全满足标准检测要求。结果表明该方法操作简便、快速、分离度好、灵敏度高,适合于多种水样中57种挥发性有机物的同时检测分析。