

## 建立饮水中 54 种挥发性有机物的 HS-GC/MS 快速定性筛查方法

杨元 高玲 宋红焕<sup>1</sup> 譙斌宗<sup>2</sup>

成都市疾病预防控制中心,成都 610041

**摘要:**目的 建立饮水中 54 种挥发性有机物的 HS-GC/MS 快速筛查方法。方法 采用顶空分离技术和气相色谱/质谱法快速定性测定。结果 测定 54 种挥发性有机物的 SCAN 模式检出限为 0.0055 ~ 0.23 mg/L, SIM 的检出限为 0.00010 ~ 0.013 mg/L, 工作曲线相关系数在 0.9935 以上。结论 所建立的方法操作简单、分析速度快、定性准确,可作为饮用水中挥发性有机物快速测定的方法。

**关键词:**水 挥发性有机物 顶空气相色谱 顶空气相色谱/质谱技术 饮水卫生

中图分类号:O657.63 R123.1

文献标识码:A

近年来,随着工农业的迅速发展,种类繁多的挥发性有机化合物(volatile organic compounds, VOCs)得以广泛应用,致使饮用水水源受到不同程度污染,特别是在地震自然灾害,以及火灾、沉船、翻车、恶意倾废等人为事故,易造成 VOCs 对水源污染,引发公共卫生事件。因此,在第一时间掌握污染物品类,建立快速定性筛查水源水中 VOCs 的方法,控制污染的范围,提供安全的饮用水显得尤为重要。

目前对饮用水中多种 VOCs 的检测方法主要有静态顶空气相色谱法(HS-GC)<sup>[1-5]</sup>、吹扫捕集-气相色谱法<sup>[6-8]</sup>、固相微萃取气相色谱法<sup>[9-11]</sup>等。但上述方法只能对已知的或特指的 VOCs 进行定量测定,无法对于未知 VOCs 进行快速筛查。美国 EPA524.2 法<sup>[12]</sup>采用吹扫富集-GC-MS 方法测定水中 60 种 VOCs。但是,吹扫捕集需要昂贵的专用仪器,不易普及,满足不了突发公共卫生事件时效性的要求。

本文采用 HS-GC/MS 联用技术,建立了水中 54 种 VOCs 的快速定性筛查方法,本法简便、快速、灵敏、准确,符合欧盟 2002-657-EC 规定的有机残留物和污染物的确认方法。适用于突发公共卫生事件水源水和饮用水中 VOCs 的快速定性筛查。

### 1 材料与方法

#### 1.1 仪器与试剂

HP6890GC-5973MSD 气相色谱-质谱仪; DB-624 (60m × 0.25mm × 1.4μm) 色谱柱;自动顶空进样器(成都科林公司), 20ml 顶空瓶;优普 UPT-III-20L 纯水仪(成都超纯科技有限公司)。VOCs 标准溶液,含 VOCs 54 种(品种见表 1),购自 SUPELCO 公司,浓度为 2000mg/L。应用液:取适当量的 VOCs 标准溶液,用色谱纯甲醇稀释为 40mg/L 的标准。应用液置样品瓶密封,在 4℃ 冰箱避光保存;甲醇:色谱纯;实验用水为不含 VOCs 的 18.2MΩ 新鲜离子交换水,若检测实验用

水含 VOCs,需重蒸。

#### 1.2 分析条件

**1.2.1 自动顶空进样器条件** 压力:250kPa;针温:150℃;传输线温度:150℃;炉温:80℃;进样时间:6s;恒温时间:50min;循环时间:55min;放空时间:20s。

**1.2.2 色谱/质谱条件** 柱温程序升温:起始温度 50℃,保留 2min,以 4℃/min 升至 135℃,保持 6min,以 6℃/min 升至 210℃,保持 5min;载气:氦气,流量 1.0ml/min,线速度 21cm/s,恒流模式;进样口温度 210℃;进样方式:分流模式,分流比 1:1;MSD 检测器:接口温度 280℃;四极杆温度 150℃;离子源温度 150℃,70eV。

#### 1.3 标准曲线的制备

取 20ml 顶空瓶 5 个,缓缓置入浓度为 0.1、0.25、0.5、1.0 及 2.0mg/L 的 VOCs 标准溶液 8ml,迅速密封,震荡混匀,放入样品盘待测。

#### 1.4 样品采集与保存

用于本研究的样品采集、保存及注意事项,按照国家生活饮用水标准检验方法 GB/T 5750.2—2006、GB/T 5750.8—2006 规定进行。

#### 1.5 样品测定

准确量取水样 8ml 于顶空瓶中,迅速将顶空瓶密封,置于自动进样器样品盘上,按上述 HS-GC/MS 工作条件进行质谱扫描定性分析。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 顶空自动进样系统条件优化

**2.1.1 平衡温度的优化** 温度对不同组分气液两相间的平衡影响不尽相同,本文配制相同浓度 VOCs 溶液 6 只,在 40、50、60、70、80 和 90℃ 时,考察平衡温度对响应值的影响。结果表明,平衡温度太低,高沸点组分响应值下降,平衡温度太高,水蒸汽蒸汽压太高,影响组分的响应值,因此本实验确定最佳平衡温度在 80℃。

**2.1.2 恒温时间的优化** 恒温时间对不同组分在气液两相间的平衡影响较大,低沸点组分达到平衡时间较短,高沸点组分达到平衡时间略长。配制相同浓度 VOCs 溶液 7 只,分别恒温 10、20、30、40、50、60 和 70min 进行实验,结果当恒温时间在 10 ~ 30min 时,随恒温时间延长,响应值逐渐增高,

基金项目:四川省医学重点实验室和成都市医学重点实验室建设基金项目

作者简介:杨元,男,主任技师,研究方向:卫生检验应用研究,  
E-mail:zx2132@163.com

1 江苏省疾病预防控制中心

2 成都市食品药品检验中心

40min 后基本平衡,变化较小,因此本实验确定最佳平衡时间为 40min。

**2.1.3 载气压力的优化** 分别选择载气压力为 140、160、180、210 和 250kPa 进行试验,结果压力小于 180kPa 时,色谱仪与顶空进样器压力不匹配,色谱仪无法正常工作;压力在 180~250kPa 时,仪器工作正常;而压力 250kPa 时,仪器最为稳定,因此本法载气压力选择在 250kPa。

**2.1.4 针温传输线温度的优化** 本实验考察了在 105、120 和 150℃ 的温度对灵敏度的影响,结果发现,较高的针温和传输线温度可避免高沸点组分冷凝滞留,因此本文选择针温和传输线温度均为 150℃。

**2.1.5 进样时间的优化** 自动顶空进样系统一般通过改变进样时间来调节进样量。进样时间过短,进样量较少,方法的

灵敏度降低;进样时间过长,色谱峰扩展,组分不能有效分离,实验对进样时间进行优化,为兼顾方法的灵敏度与色谱分离,选定进样时间为 6s。

**2.1.6 样品量的优化** 不同气液体积比对测定结果有较大的影响,实际工作中需兼顾重复性及灵敏度,选定合适的气液比。本实验选用的顶空瓶的体积为 20ml,实验发现,样品量太低,灵敏度下降,样品量高于 10ml,有进样器接触液面的危险,最终选定样品量为 8ml。

## 2.2 色谱条件的优化选择

由于水中 VOCs 种类繁多,本实验选用 60m × 0.25mm × 1.4μm 的 DB-624 毛细管分析柱进行试验研究。结果 54 种 VOCs 组分得到较好的分离,总离子流图见图 1。

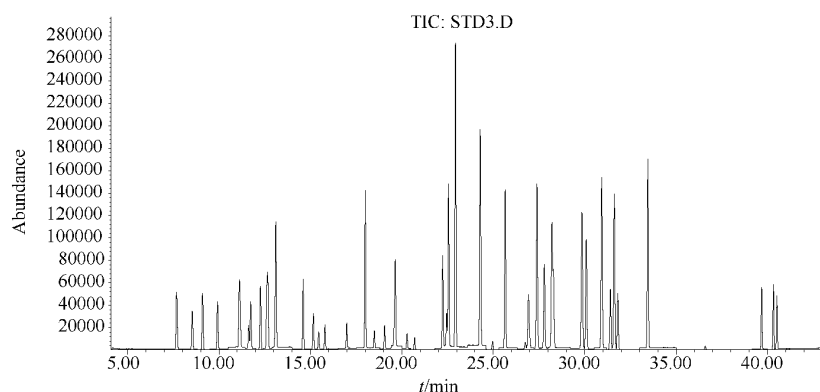


图 1 54 种 VOCs 总离子流图

本文对进样口的温度进行了考察,进样口温度过高,可导致部分挥发性有机物分解,温度过低,又会致高沸点组分不能全部汽化,灵敏度下降。分别设定进样口温度在 180、200、210、220 和 240℃ 进行考察。结果显示,在 180、200℃ 时灵敏度较低,210、220、240℃ 时灵敏度较高且 3 个温度下灵敏度变化不大,考虑到对色谱柱的保护作用,本文采用进样口温度为 210℃。

色谱分离中炉温的优选非常重要。本文涉及的 54 种 VOCs 中,部分组分离理化性质比较接近,采用等温程序无法得到有效的分离,故采用程序升温模式。实验中发现,当起始温度 50℃,保留 2min,以 4/min 升至 135℃,保持 6 分钟,以 6℃/min 升至 210℃,保持 5min 分离效果最佳,故本文选用此升温程序升温。

柱流量也是色谱有效分离的重要条件,本次实验分别在多种柱流量下考察色谱分离效果以及方法的灵敏度,结果表明,柱流量 1.0ml/min,线速度 21cm/s 时,色谱分离效果好,灵敏度较高。

## 2.3 方法性能指标考察

**2.3.1 方法工作曲线线性回归** GC/MS 有两种检测模式,一种是 SCAN 模式,一种是 SIM 模式。在 SCAN 检测模式下,仪器按操作者设定的扫描质量范围,逐个质量数进行扫描检测,此时获得的定性信息最为丰富,定性准确度高。取 20ml 顶空瓶 5 个,按 1.3 项下操作,SCAN 检测模式相关系数在 0.9935~0.9995 之间;SIM 检测模式相关系数在 0.9968~0.9999 之间实验结果。

**2.3.2 方法检出限** 按基线 3 倍信噪比(S/N)所对应的待测物浓度计算方法检出限,结果 SCAN 模式检出限为 0.0055~0.23mg/L;SIM 模式检出限为 0.00010~0.013mg/L,结果见表 1。

**2.3.3 方法的重现性和准确度** 本文对方法的重现性和准确度进行了实验考查,采用样品加标方法。取自来水水样,加入 54 种 VOCs 混标,使其浓度为 0.1mg/L。准确吸取 8ml 水样,分别置于 20ml 顶空瓶中,平行 5 份,迅速密封,震荡混匀,置于自动顶空进样样品盘,按 SCAN 工作条件测定,计算方法精密度和回收率,结果方法的回收率在 93.6%~118.5%;精密密度相对标准偏差 RSD 在 1.26%~12.83% 范围内,显示出良好的重现性和较高的准确度。

## 2.4 实际水样分析

取自来水水样,加入 54 种 VOCs 混标,使其浓度为 0.1mg/L。按 1.5 样品测定项下操作。所有加入的 54 种 VOCs 都能准确定性检出,除 2-二氯丙烷外,其余 53 种化合物检索匹配度在 90% 以上。

采用本文研究的方法对地震灾后水质异常的水样进行了监测,结果检出苯、甲苯、二甲苯、萘等污染物,为相关部门快速解决饮水污染,保障灾区饮水安全,提供了技术支持。

## 2.5 小结

本文采用顶空进样技术,建立了水中 54 种 VOCs 的 HS-GC-MS 快速定性筛查方法。该方法操作简单,分析速度快,定性准确,适用于水源水及生活饮用水中 VOCs 污染快速定性筛查。

表1 工作曲线相关系数及回归方程

组分名称	保留时间 (min)	SCAN 模式相关系数	SCAN 模式检出限 (mg/L)	SIM 模式相关系数	SIM 模式检出限 (mg/L)
1,1-二氯乙烯	7.691	0.9993	0.056	0.9978	0.00055
二氯甲烷	8.54	0.9992	0.089	0.9978	0.00077
反-1,2-二氯乙烯	9.102	0.9994	0.049	0.9973	0.00056
1,1-二氯乙烷	9.92	0.9989	0.075	0.9981	0.00066
2,2-二氯丙烷	11.12	未有效	—	—	—
顺-1,2-二氯乙烯	11.12	分离	—	—	—
溴氯甲烷	11.62	0.9983	0.064	0.9999	0.0014
氯仿	11.73	0.9984	0.0055	0.9973	0.00067
1,1,1-三氯乙烷	12.271	0.9991	0.046	0.9968	0.00049
1,1-二氯丙烯	12.64	未有效	—	—	—
四氯化碳	12.64	分离	—	—	—
1,2-二氯乙烷	13.11	未有效	—	—	—
苯	13.11	分离	—	—	—
三氯乙烯	14.615	0.9973	0.033	0.9983	0.00038
1,2-二氯丙烷	15.169	0.9992	0.073	0.9986	0.00085
二溴甲烷	15.456	0.9991	0.15	0.9984	0.0017
一溴二氯甲烷	15.796	0.9990	0.096	0.9986	0.0013
顺式-1,3-二氯丙烯	16.99	0.9985	0.11	0.9989	0.0012
甲苯	18.004	0.9992	0.024	0.9986	0.00019
反式-1,3-二氯丙烯	18.496	0.9966	0.12	0.9990	0.0017
1,1,1-三氯乙烷	19.065	0.9994	0.083	0.9992	0.0013
四氯乙烯	19.63	未有效	—	—	—
1,3-二氯丙烷	19.63	分离	—	—	—
溴氯甲烷	20.29	0.9994	0.14	0.9989	0.0021
1,2-二溴乙烷	20.709	0.9986	0.23	0.9989	0.0026
氯苯	22.241	0.9989	0.034	0.9990	0.00033
1,1,1,2-四氯乙烷	22.456	0.9987	0.060	0.9989	0.00096
乙苯	22.563	0.9992	0.019	0.9986	0.00019
对二甲苯	22.936	未有效	—	—	—
间二甲苯	22.936	分离	—	—	—
邻二甲苯	22.936	分离	—	—	—
苯乙烯	24.29	0.9989	0.016	0.9989	0.00014
溴仿	24.966	0.9992	0.0065	0.9987	0.0040
异丙基苯	25.656	0.9993	0.020	0.9989	0.00019
1,1,2,2-四氯乙烷	26.758	0.9980	0.18	0.9971	0.013
1,2,2-三氯丙烷	26.93	未有效	—	—	—
溴苯	26.93	分离	—	—	—
正丙苯	27.391	0.9990	0.021	0.9990	0.00019
2-氯甲苯	27.799	0.9986	0.035	0.9995	0.00036
1,3,5-三甲苯	28.211	0.9984	0.006	0.9994	0.00024
4-氯甲苯	28.29	0.9971	0.010	0.9996	0.00032
叔丁基苯	29.852	0.9992	0.023	0.9996	0.00022
1,2,4-三甲苯	30.089	0.9989	0.026	0.9996	0.00028
仲丁基苯	30.928	0.9994	0.019	0.9997	0.00017

续表

组分名称	保留时间 (min)	SCAN 模式相关系数	SCAN 模式检出限 (mg/L)	SIM 模式相关系数	SIM 模式检出限 (mg/L)
1,4-二氯苯	31.404	未有效	—	—	—
1,3-二氯苯	31.413	分离	—	—	—
对-异丙基甲苯	31.62	0.9991	0.019	0.9996	0.00019
1,2-二氯苯	31.81	0.9982	0.044	0.9997	0.00054
正丁基苯	33.456	0.9991	0.013	0.9997	0.00016
1,2-二溴-3-氯丙烷	36.591	0.9935	0.19	0.9996	0.0093
1,2,4-三氯苯	39.687	0.9977	0.034	0.9996	0.00049
六氯丁二烯	40.323	0.9992	0.021	0.9995	0.00047
萘	40.513	0.9989	0.036	0.9993	0.00054
1,2,3-三氯苯	41.328	0.9978	0.045	0.9990	0.00076

## 参考文献

- 甘平胜,黄聪,于鸿,等. 顶空毛细管柱气相色谱法测定饮用水中12种挥发性卤代有机物[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(10): 2009-2011.
- 林华影,盛丽娜,李一丹,等. 顶空气相色谱法测定饮用水中12种挥发性有机物[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(10): 2153-2154.
- 陈建丽,孙仕萍. 顶空气相色谱法测定饮用水中卤代烃的研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(9): 1782-1783, 1801.
- 张泽林. 生活饮用水中挥发性有机物检测方法的研究及应用[J]. 中国环境监测, 2008, 24(1): 13-16.
- 王臻,赖少阳,叶敏. 自动顶空气相色谱法测定水中苯系物的研究[J]. 中国热带医学, 2008, 8(1): 128-129.
- 甘凤娟,陈砚朦,钟淑婷,等. 吹扫捕集-毛细管气相色谱法测定饮用水中的挥发性有机物[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(1): 92-93.
- 芮振荣,盛英杰,卢大胜,等. 吹扫捕集气相色谱分析水中挥发性卤代烃类有机物研究[J]. 上海预防医学, 2006, 18(12): 619-620.
- 许瑛华,朱炳辉,杨业,等. 吹扫捕集-气相色谱法测定生活饮用水中挥发性有机物[J]. 卫生研究, 2006, 35(5): 644-646.
- 刘红河,黎源倩. 顶空固相微萃取-气相色谱法测定环境中挥发性有机物[J]. 中国公共卫生, 2002, 18(8): 979-981.
- 陈明,阴永光,郇超,等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用快速测定环境水样中的硝基苯、苯和苯胺[J]. 科学通报, 2006, 51(6): 1359-1362.
- USEPA. Method 502. 2 volatile organic compounds in water by purge and trap capillary column gas chromatography with photoionization and electrolytic conductivity detectors in series [S]. Cincinnati, Ohio: USEPA, 1995.
- USEPA. Method 524. 2 measurement of purgeable organic compounds in water by capillary column gas chromatography/mass spectrometry [S]. Cincinnati, Ohio: USEPA, 1995.

收稿日期:2010-02-10