

GC/MS结合吹扫捕集仪检测生活饮用水中55种挥发性有机物

姚超 邢江涛

赛默飞世尔科技（中国）有限公司

关键词

GC/MS 生活饮用水 吹扫捕集 挥发性有机物 TRACE1600 ISQ7610

引言

挥发性有机物(VOCs)被证明具有致癌、致畸和致突变作用，易造成饮用水污染。随着科技的进步和工业的发展，在饮用水中越来越多的检测到VOCs的存在。这些VOCs主要来源于受污染的水源水和饮用水加氯消毒过程中产生的消毒副产物，而且这含量普遍不高。

《生活饮用水标准检验方法》(GB5750.8)中主要采用顶空-气相色谱法进行检测，存在检测方法种类多，检出限高的问题。要完成《生活饮用水卫生标准》中要求的挥发性有机物的检测项目往往需要多个检测方法同时分析，增加了实验室的工作量。最新的《生活饮用水标准检验方法》增加了采用吹扫捕集-气质联用法，该方法可以实现一针进样分析水中56种包括苯系物、氯苯类化合物及部分卤代烃在内的挥发性有机物，具有简便、快速、灵敏度高、准确性好等特点，能够更好的满足《生活饮用水标准》的检测需求。



图1 气相色谱质谱仪&吹扫捕集自动进样器

1 实验部分

1.1 仪器及耗材

Thermo Fisher Scientific™ ISQ 7610 气质联用仪，配分流不分流进样口

Thermo Fisher Scientific™ Chromeleon 7.3数据处理系统

Thermo Fisher Scientific™ TG-624SiIMS 色谱柱 (60m*0.25mm*1.4μm, P/N: 26059-3330)

Teledyne Tekmar Atomx XYZ 吹扫捕集仪 (5ml)

55种挥发性有机物标液 (2000mg/L,)

4-溴氟苯：色谱纯或有证标准物质

氟苯：色谱纯或有证标准物质

1,2-二氯苯-D4: 色谱纯或有证标准物质

1.2 仪器方法

1.2.1 吹扫捕集条件

吹扫捕集条件			
吹扫气体:	高纯氦气	反吹时间:	2min
吹扫温度:	室温	解吸温度:	250 °C
吹扫气体的流速:	40 mL/min	解吸时间:	2 min
吹扫时间:	11 min	烘烤温度:	280 °C
吹扫体积:	5 mL	烘烤时间:	2 min
干吹气流速:	50ml/min		

1.2.2 气相色谱质谱条件

进样口			
载气类型:	氦气	进样口温度:	250°C
载气流速:	1ml/min	分流比:	30:1
程序升温	升温速率 (°C/min)	目标温度(°C)	保持时间(min)
程序1	-	35	2
程序2	5	120	0
程序3	10	220	5
运行时间			34
质谱			
传输线温度:	240°C	扫描方式:	选择性离子扫描
离子源温度:	300°C	扫描离子:	参考附表

2 实验结果

2.1 GC-MS性能试验测试结果

进样后在变色龙序列中调用BFB调谐评价数据处理方法和报告模板, 可直接查询4-溴氟苯(BFB)的调谐结果, 是否满足方法要求, 可极大简化仪器性能检查步骤。

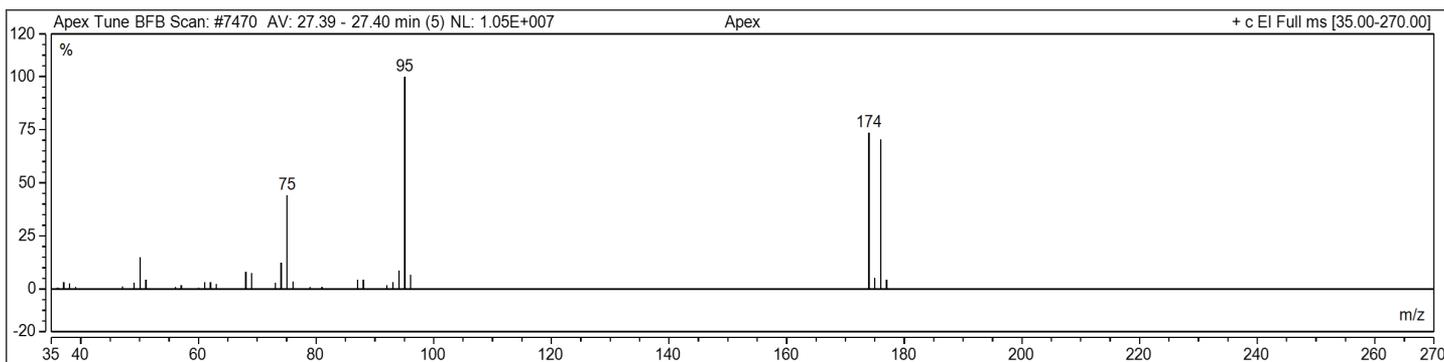


图2. 4-溴氟苯质谱图

1.3 实验步骤

1.3.1 GC-MS性能试验

液体直接进样50 mg/L的4-溴氟苯(BFB) 1 μL于GC中进行分析。GC-MS 系统得到的BFB 关键离子丰度应满足方法的要求, 否则要重新调节质谱仪直至符合要求。

1.3.2 曲线配制

配制质量浓度分别为0.40 μg/L、2.0 μg/L、5.0 μg/L、10 μg/L、20 μg/L 和40 μg/L曲线标准点, 并且内标的质量浓度为5 μg/L。

1.3.3 方法检出限和精密度及准确度测定

(1) 配制0.40μg/L加标样品, 以三倍信噪比(S/N=3)计算各化合物的检出限, 各组分仪器检出限与标准方法检出限比较。

(2) 配制0.5μg/L和30μg/L加标样品分别测定6次, 计算检测测定结果的相对标准偏差。

(3) 用实际样品配制20μg/L加标样品, 分别测定样品和加标样品, 计算加标样品回收率。

1.3.4 样品的测定

测定前, 将水样恢复至室温, 倒入40 mL样品瓶中至满瓶, 可溢流出一部分而不留气泡。加入内标及回收率指示物混合标准使用溶液, 混匀, 使得内标及回收率指示物在水样中的浓度为5 μg/L。置于吹扫捕集装置中, 在室温下进行吹脱、捕集、解吸、自动导入气相色谱质谱仪中, 进行定性及定量分析。

序号	项目	评估值	Operator	参比值 1	参比值 2	结果
1	Base Peak (m/z 95)	100.0	=	100		Passed
2	m/z 96 - 5 to 9% of m/z 95	6.2	between	5	9	Passed
3	m/z 173 - Less than 2% of m/z 174	0.6	<	2		Passed
4	m/z 174 - Greater than 50% of m/z 95	70.7	>	50		Passed
5	m/z 175 - 5 to 9% of m/z 174	6.7	between	5	9	Passed
6	m/z 176 - 93 to 101% of m/z 174	95.4	between	95	101	Passed
7	m/z 177 - 5 to 10% of m/z 176	6.1	between	5	9	Passed
8	m/z 75 - 30 to 80% of m/z 95	44.6	between	30	80	Passed
9	m/z 50 - 15 to 40% of m/z 95	15.0	between	15	40	Passed
Overall Result:						Passed

2.2 标准样品谱图

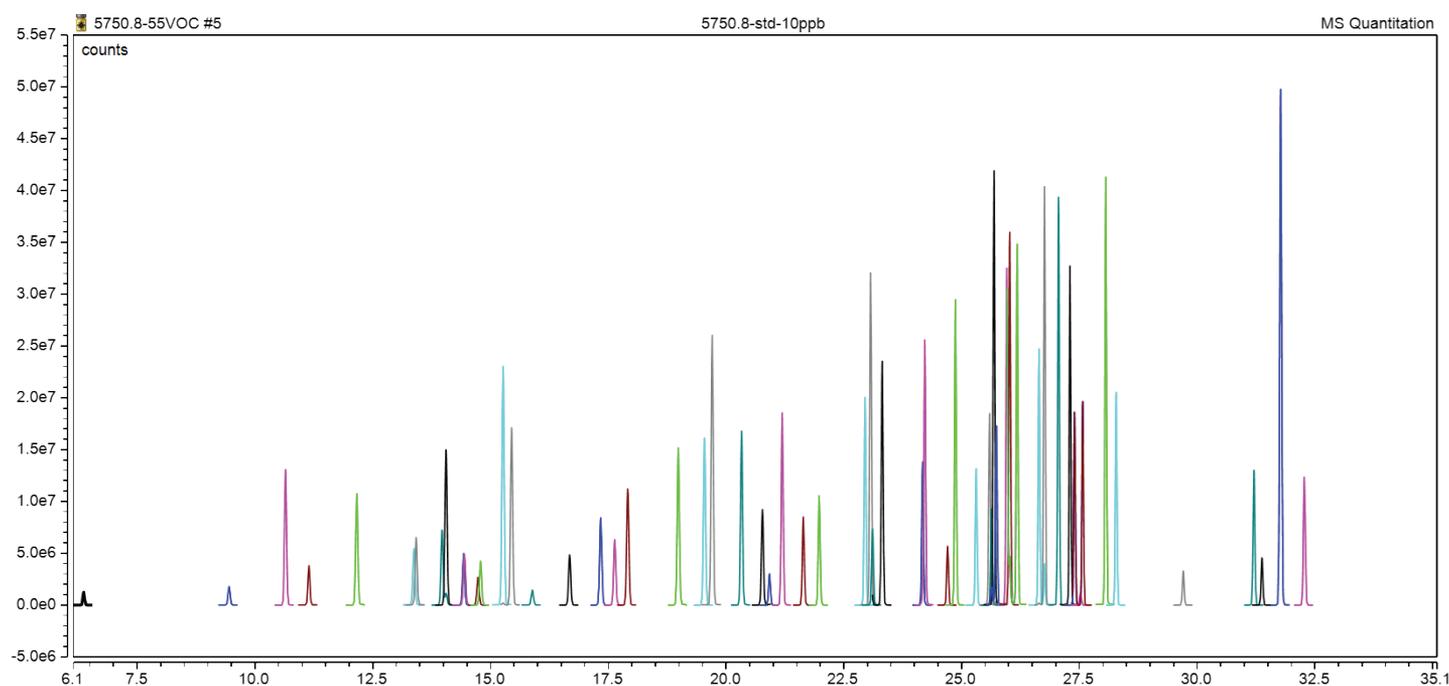


图3 55种VOCs标准品定量通道图

2.3 校准点平均相对响应因子及标准偏差和检出限结果

序号	物质名称	保留时间	定量离子	平均RF	RF (%RSD)	检出限 (µg/L)	方法检出限 (µg/L)
1	氯乙烯	6.37	62	0.690	13.2	0.045	0.237
2	1,1-二氯乙烯	9.45	96	0.310	13.0	0.063	0.241
3	二氯甲烷	10.65	49	0.977	18.3	0.051	0.173
4	反式-1,2-二氯乙烯	11.15	61	0.480	11.8	0.056	0.275
5	1,1-二氯乙烷	12.16	63	1.130	8.9	0.080	0.156
6	2,2-二氯丙烷	13.38	77	0.675	8.9	0.011	0.100
7	顺式-1,2-二氯乙烯	13.42	61	0.095	5.5	0.046	0.275
8	溴氯甲烷	13.97	128	0.216	8.4	0.081	0.267
9	氯仿	14.06	83	1.050	8.4	0.070	0.120
10	1,1,1-三氯乙烷	14.45	97	0.541	15.5	0.030	0.115
11	四氯化碳	14.74	117	0.348	10.3	0.025	0.130
12	1,1-二氯丙烯	14.79	75	0.365	5.3	0.066	0.215
13	苯	15.27	78	1.510	4.7	0.040	0.078
14	1,2-二氯乙烷	15.45	62	0.680	6.2	0.062	0.127
15	三氯乙烯	16.68	130	0.279	11.2	0.061	0.22
16	1,2-二氯丙烷	17.34	63	0.508	13.1	0.058	0.299
17	二溴甲烷	17.64	93	0.326	7.6	0.060	0.290

序号	物质名称	保留时间	定量离子	平均RF	RF (%RSD)	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)
18	溴二氯甲烷	17.91	83	0.636	13.0	0.033	0.290
19	顺式-1,3-二氯丙烯	18.99	75	0.745	4.3	0.065	0.330
20	甲苯	19.71	91	2.000	5.4	0.081	0.230
21	反式-1,3-二氯丙烯	20.33	75	0.295	7.2	0.095	0.233
22	1,1,2-三氯乙烷	20.77	83	0.391	5.7	0.032	0.365
23	四氯乙烯	20.92	166	0.527	3.9	0.092	0.190
24	1,3-二氯丙烷	21.19	76	0.830	7.2	0.023	0.258
25	二溴氯甲烷	21.64	129	0.359	15.9	0.023	0.251
26	1,2-二溴乙烷	21.98	107	0.394	5.5	0.070	0.340
27	氯苯	22.95	112	0.983	5.2	0.090	0.125
28	乙苯	23.07	91	1.770	9.6	0.090	0.120
29	1,1,1,2-四氯乙烷	23.11	131	0.224	17.1	0.070	0.230
30/31	间、对二甲苯	23.31	106	0.728	11.8	0.053	0.100
32	邻二甲苯	24.17	106	0.741	7.8	0.031	0.066
33	苯乙烯	24.22	104	1.310	9.3	0.045	0.125
34	三溴甲烷	24.7	173	0.181	17.9	0.050	0.251
35	异丙苯	24.87	105	1.810	10.0	0.011	0.055
36	1,1,1,2-四氯乙烷	25.59	83	0.793	14.4	0.060	0.230
37	溴苯	25.64	77	1.860	7.4	0.070	0.234
38	正丙苯	25.69	91	4.130	7.9	0.062	0.125
39	1,2,3-三氯丙烷	25.74	75	2.800	6.2	0.072	0.121
40	2-氯甲苯	25.96	91	2.690	6.1	0.016	0.065
41	1,3,5-三甲苯	26.02	105	2.800	6.2	0.023	0.083
42	4-氯甲苯	26.18	91	2.850	6.6	0.013	0.065
43	仲丁基苯	26.64	105	3.480	6.0	0.054	0.080
44	1,2,4-三甲苯	26.76	105	2.930	6.8	0.022	0.067
45	叔丁基苯	27.06	119	2.310	8.0	0.021	0.077
46	对异丙基甲苯	27.3	119	2.650	8.8	0.018	0.089
47	1,3-二氯苯	27.4	146	1.620	6.1	0.013	0.056
48	1,4-二氯苯	27.57	146	1.790	9.7	0.015	0.058
49	正丁基苯	28.06	91	3.140	11.9	0.021	0.076
50	1,2-二氯苯	28.28	146	1.590	6.9	0.035	0.076
51	1,2-二溴-3-氯丙烷	29.71	157	0.165	8.9	0.116	0.648
52	1,2,4-三氯苯	31.2	180	0.914	13.2	0.031	0.07
53	六氯丁二烯	31.38	225	0.051	15.2	0.036	0.121
54	萘	31.77	128	2.830	9.3	0.053	0.099
55	1,2,3-三氯苯	32.27	180	0.939	10.2	0.033	0.075

2.4 方法精密度及加标结果

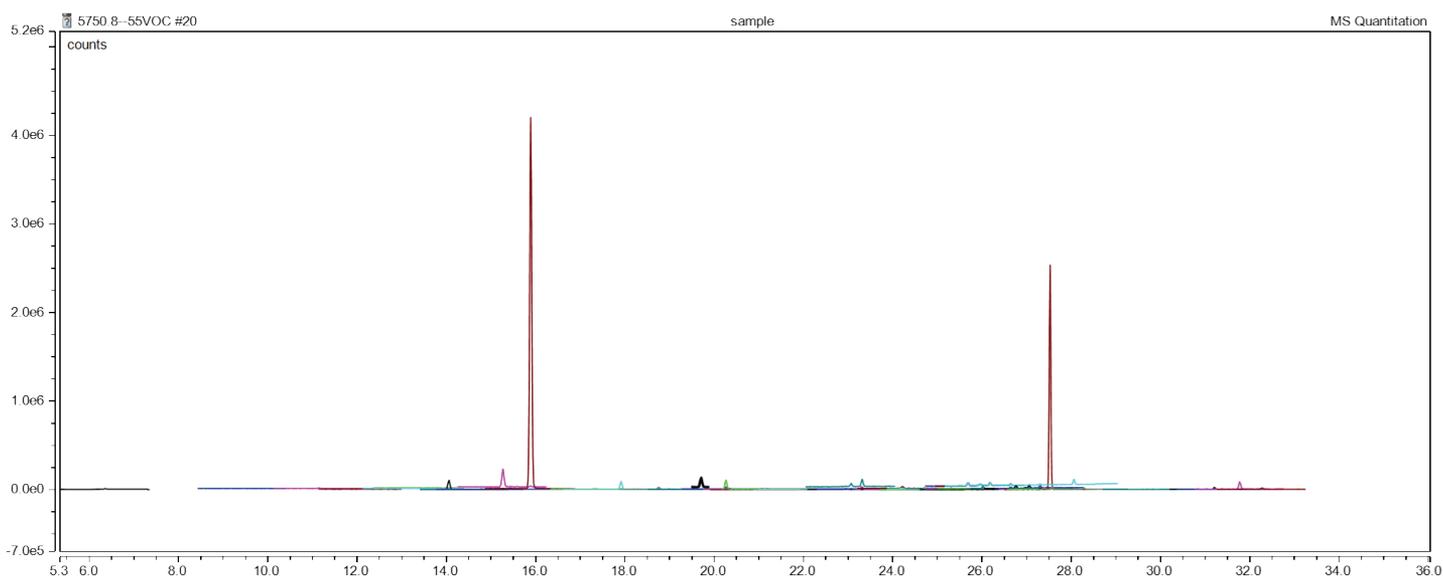


图4 自来水纯净水样品定量通道图

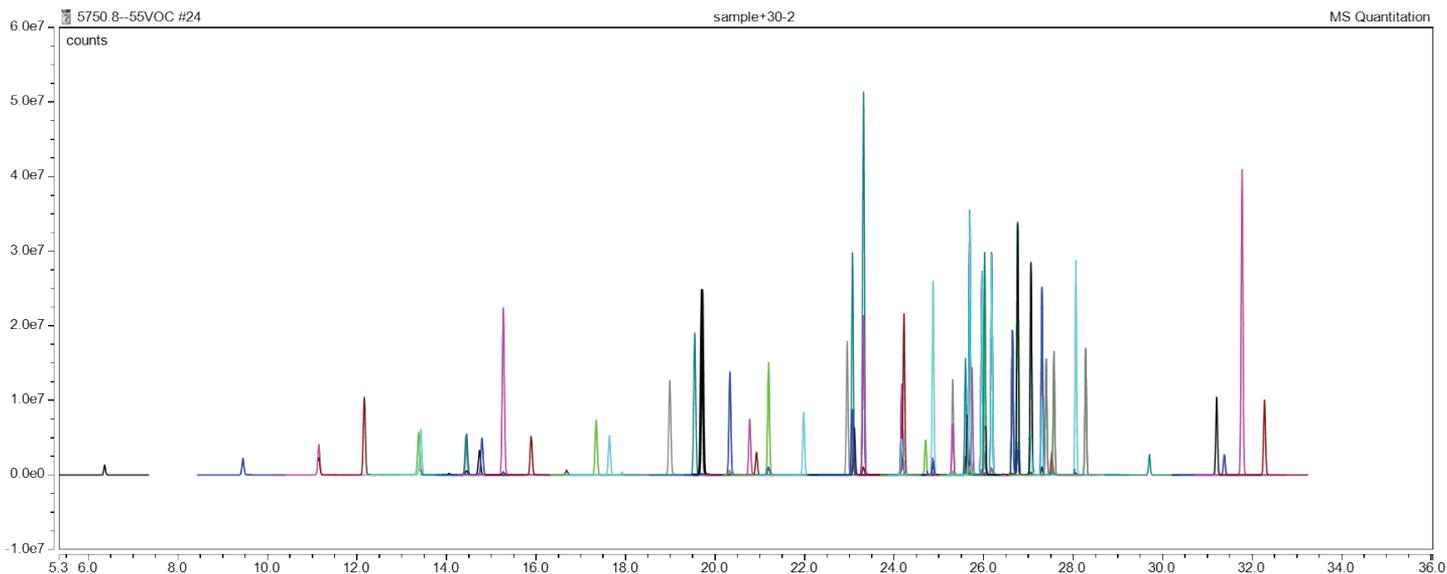


图5 自来水纯净水加标20 μ g/L样品定量通道图

序号	物质名称	(0.5 μ g/L) 精密度RSD (%)	(30 μ g/L) 精密度RSD (%)	样品检测结果 (μ g/L)	加标回收率 (20 μ g/L)
1	氯乙烯	5.7	5.3	0.0030	98.6
2	1,1-二氯乙烯	7.3	6.4	0.0020	96.3
3	二氯甲烷	2.6	6.2	0.0032	97.3
4	反式-1,2-二氯乙烯	6.3	6.9	0.0039	100.2
5	1,1-二氯乙烷	4.9	5.0	0.0060	94.7
6	2,2-二氯丙烷	2.1	6.7	0.0011	89.5
7	顺式-1,2-二氯乙烯	8.7	5.2	0.0039	93.5
8	溴氯甲烷	7.7	5.1	0.0021	94.7
9	氯仿	4.6	5.3	0.0085	96.9
10	1,1,1-三氯乙烷	2.8	5.8	0.0032	99.0
11	四氯化碳	12.5	5.8	0.0018	86.3
12	1,1-二氯丙烯	5.0	5.5	0.0000	108.2
13	苯	2.8	3.6	0.0056	98.4
14	1,2-二氯乙烷	3.7	5.9	0.0000	96.1
15	三氯乙烯	3.7	4.7	0.0000	95.2
16	1,2-二氯丙烷	4.5	3.7	0.0000	98.7
17	二溴甲烷	4.0	5.3	0.0000	96.6
18	溴二氯甲烷	2.1	5.4	0.0036	98.7
19	顺式-1,3-二氯丙烯	3.9	3.0	0.0012	107.3
20	甲苯	4.8	4.2	0.0036	94.0
21	反式-1,3-二氯丙烯	7.5	2.5	0.0000	94.2
22	1,1,2-三氯乙烷	1.7	2.0	0.0013	97.5
23	四氯乙烯	5.6	6.3	0.0025	107.0
24	1,3-二氯丙烷	1.7	2.9	0.0016	96.5
25	二溴氯甲烷	1.5	2.6	0.0076	95.8
26	1,2-二溴乙烷	4.9	2.9	0.0065	95.0
27	氯苯	5.4	2.6	0.0046	95.4
28	乙苯	5.2	2.8	0.0080	97.5
29	1,1,1,2-四氯乙烷	5.2	4.8	0.0043	99.8
30/31	间、对二甲苯	6.5	1.8	0.0015	98.0
32	邻二甲苯	5.5	2.4	0.0039	98.6
33	苯乙烯	6.3	2.5	0.0046	97.3
34	三溴甲烷	4.4	3.8	0.0061	103.1
35	异丙苯	5.8	3.0	0.0000	97.6
36	1,1,1,2-四氯乙烷	3.8	7.7	0.0400	88.9
37	溴苯	3.9	6.4	0.0000	95.5
38	正丙苯	5.6	5.6	0.0000	97.0

序号	物质名称	(0.5µg/L) 精密度RSD (%)	(30µg/L) 精密度RSD (%)	样品检测结果 (µg/L)	加标回收率 (20µg/L)
39	1,2,3-三氯丙烷	4.8	7.6	0.0024	94.5
40	2-氯甲苯	4.2	5.8	0.0000	97.2
41	1,3,5-三甲苯	4.8	5.6	0.0063	100.7
42	4-氯甲苯	6.0	6.1	0.0029	97.1
43	仲丁基苯	6.3	6.3	0.0040	99.5
44	1,2,4-三甲苯	5.9	5.3	0.0040	101.0
45	叔丁基苯	6.2	5.3	0.0000	94.2
46	对异丙基甲苯	8.0	5.4	0.0000	101.0
47	1,3-二氯苯	7.7	5.6	0.0043	93.3
48	1,4-二氯苯	6.7	5.8	0.0027	93.2
49	正丁基苯	11.2	5.7	0.0034	99.5
50	1,2-二氯苯	4.3	5.6	0.0000	98.0
51	1,2-二溴-3-氯丙烷	7.2	5.8	0.0000	94.6
52	1,2,4-三氯苯	13.6	5.6	0.0047	99.3
53	六氯丁二烯	13.6	5.5	0.0000	96.1
54	萘	6.9	5.8	0.0350	100.0
55	1,2,3-三氯苯	9.7	5.8	0.0000	97.3

3 结论

本文采用Thermo Scientific™ ISQ 7610气质联用仪测定《生活饮用水标准检验方法》GB/T5750.8新增加的使用吹扫捕集&气质方法检测生活饮用水中55种挥发性有机物，经测试，在目标物浓度0.4~40µg/L的线性范围内，55种化合物的相对响应因子标准偏差均小于20%，55种化合物的检出限均小于方法检出限，0.5µg/L和30µg/L的加标样品连续进样6次，RSD均小于20%，水样进行添加20µg/L标样测试，55种化合物回收率均在在80~120%之间，本文该方法操作简单，灵敏度高、能够满足《生活饮用水标准检验方法》GB/T5750.8新增加的55种VOCs的检测方法。

4 参考文献

- [1] 《生活饮用水检验方法 第8部分：有机物指标》(GB/T 5750.8-征求意见稿)
- [2] 《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2022)
- [3] 《生活饮用水标准检验方法水质分析质量控制》(GB/T 5750.3-征求意见稿)



赛默飞
官方微信

热线 800 810 5118
电话 400 650 5118
www.thermofisher.com

Thermo Fisher
SCIENTIFIC