

文章编号: 0254 - 5357(2010)02 - 0127 - 04

吹扫捕集 - 气相色谱/质谱联用同时测定饮用水源地水中痕量挥发性有机物

费勇, 姚恩亲, 张海燕, 徐云, 许健
(湖州市环境保护监测中心站, 浙江 湖州 313000)

摘要: 为满足饮用水源地监测要求, 采用吹扫捕集 - 气相色谱/质谱法同时测定饮用水源地水中乙醛、环氧氯丙烷、丙烯醛、苯系物等 27 种挥发性有机物。实验中运用程序升温, 在 26 min 内完成检测, 采用全扫描(SCAN)方式扫描, 提高了化合物的定性能力。方法检出限均低于我国饮用水源地标准限值, 回收率为 75.6% ~ 111.0%。

关键词: 吹扫捕集 - 气相色谱/质谱法; 同时测定; 挥发性有机物; 饮用水源地水中图分类号: O657.63; O656.21 文献标识码: A

Simultaneous Determination of Trace Volatile Organic Compounds in Water Samples from Drinking Water Sources by Purge-and-Trap Gas Chromatography-Mass Spectrometry

FEI Yong, YAO En-qin, ZHANG Hai-yan, XU Yun, XU Jian
(Huzhou Environmental Monitoring Center, Huzhou 313000, China)

Abstract: In order to meet the monitoring requirements for drinking water sources, purge-and-trap gas chromatography-mass spectrometry (P&T-GC-MS) was used to simultaneously determine 27 kinds of volatile organic compounds (VOCs), such as acetaldehyde, epichlorohydrin, acrolein, benzene series etc. The programmed temperature was used to shorten the running time to 26 minutes for one measurement. Full-scan mode was used to increase the ability for qualitative analysis of VOCs. The detection limits was less than the standard limits for drinking water sources in China and the recovery was 75.6% ~ 111.0%.

Key words: purge-and-trap gas chromatography-mass spectrometry (P&T-GC-MS); simultaneous determination; volatile organic compounds; drinking water source

沸点小于 200 °C、相对分子质量在 16 ~ 250 的有机化合物统称为挥发性有机物 (VOCs), 是水中重要的一类污染物, 如芳香烃、脂肪烃、卤代烃, 醛类和酮类等, 这类物质化学性质稳定, 不易分解, 具有强致癌、致突变性及致生殖系统毒害性, 易造成饮用水污染^[1-2]。吹扫捕集 - 气相色谱/质谱联用 (P&T - GC/MS) 技术因其定性程度高、定量准确的优点, 被广泛应用于水中挥发性有机物的分析。文献[3 - 6]采用 P&T - GC/MS 分析水中大多数挥

发性有机物; 但用此技术同时测定丙烯醛、丙烯腈、乙醛、环氧氯丙烷等水溶性较强的挥发性有机化合物及芳香烃、脂肪烃、卤代烃等挥发性有机物, 国内文献未见报道。此类物质一般采用不同的方法单独分析, 如李东方等^[7]用高效液相色谱法测定水中的乙醛、丙烯醛; 胡恩宇等^[8]用直接进样毛细管气相色谱法测定水中的乙醛和丙烯醛; 许瑛华^[9]用顶空气相色谱法对水中的微量丙烯腈进行测定; 唐励文等^[10]用固相萃取 - FID 气相色谱法测定饮

收稿日期: 2009-05-27; 修订日期: 2009-09-02

作者简介: 费勇(1979 -), 男, 浙江湖州市人, 工程师, 从事环境监测工作。E-mail: 17219610@qq.com。

用水中的环氧氯丙烷。这些各组分单独测定的方法既增加了分析成本,又加大了分析人员的劳动强度。本文采用P&T-GC/MS法同时测定饮用水源地水中的乙醛、环氧氯丙烷、丙烯醛、苯系物等27种挥发性有机物,缩短了分析时间,获得了较低的检出限和较高的回收率,提高了分析效率。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

6890NGC-5973inertMSD型气相色谱/质谱联用仪(美国Agilent公司);4660型吹扫捕集装置(美国OI公司)。

标准溶液:24种挥发性有机物(美国Accustandard公司),丙烯醛(美国Chemservice公司),乙醛(美国Chemservice公司),丙烯腈(中国环境标准样品研究所)。

内标溶液:氟苯(美国Accustandard公司)。

替代物:1,2-二氯苯-d₄(美国Accustandard公司)。

1.2 吹扫捕集条件

吹脱管5 mL,10#捕集阱(Tenax、硅胶和碳分子筛),吹扫流量45 mL/min,吹扫时间11 min,解析温度190℃,传输线温度110℃,解析时间4.0 min,烘焙温度210℃,烘焙时间15 min。

1.3 色谱条件

DB-624色谱柱(30 m×0.32 mm×1.8 μm,美国Agilent公司),进样口温度200℃,分流进样,分流比20:1。

色谱柱升温程序:35℃保持5.0 min,以6℃/min升温至160℃,保持6.0 min,以10℃/min升温至210℃,保持2.0 min。

1.4 质谱条件

质谱采用全扫描(SCAN)模式。离子源温度230℃,四极杆温度150℃,联接杆温度220℃,扫描范围35~300 amu。

2 结果与讨论

2.1 色谱和质谱条件的选择

在保证分离效果的前提下,尽可能缩短分析一个样品所需的时间。经过多次试验,所得色谱条件见1.3节。色谱分离效果见图1。

质谱在选择离子监测(SIM)模式下的灵敏度比SCAN模式下高,已是不争的事实;但由于吹扫捕集灵敏度较高,质谱在分流状态下选择SCAN模式也能达到较好的灵敏度,且更有利于定性,故本文选择SCAN模式。

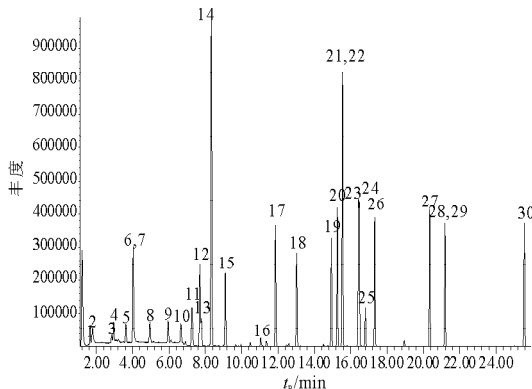


图1 30种挥发性有机物总离子流图

Fig.1 Total ion chromatogram of 30 kinds of VOCs

1—氯乙烯;2—乙醛;3—丙烯醛;4—1,1-二氯乙烯;5—二氯甲烷;6,7—丙烯腈、1,2-二氯乙烯(反);8—氯丁二烯;9—1,2-二氯乙烯(顺);10—三氯甲烷;11—四氯化碳;12—苯;13—1,2-二氯乙烷;14—氟苯(内标);15—三氯乙烯;16—环氧氯丙烷;17—甲苯;18—四氯乙烯;19—氯苯;20—乙苯;21,22—间、对二甲苯;23—邻二甲苯;24—苯乙烯;25—三溴甲烷;26—异丙苯;27—1,4-二氯苯;28,29—1,2-二氯苯、1,2-二氯苯-d₄(替代物);30—六氯丁二烯。

2.2 标准曲线

以甲醇为溶剂,取各标准溶液适量,配制成混合标准储备溶液(其中乙醛为200 mg/L,丙烯腈、丙烯醛均为100 mg/L,环氧氯丙烷为50 mg/L,其余均为10 mg/L)和10 mg/L内标标准储备溶液,再以超纯水为溶剂,用储备溶液逐步稀释,制成5个浓度点系列的混标溶液(其中丙烯腈0.02~0.3 mg/L,乙醛0.06~0.9 mg/L,丙烯醛0.06~0.9 mg/L,环氧氯丙烷0.01~0.15 mg/L,其余化合物均为2.0~30 μg/L,内标溶液浓度2.0 μg/L)。按已设置的吹扫条件(1.2节)、色谱条件(1.3节)、质谱条件(1.4节)进样分析,得每个化合物的平均响应因子(RF)的相对标准偏差(RSD)均小于20%,内标标准曲线可以使用。

2.3 方法精密度

取丙烯腈80 μg/L、乙醛160 μg/L、环氧氯丙烷40 μg/L、丙烯醛150 μg/L,其余组分均为8 μg/L的混合标准溶液,重复6次P&T-GC/MS测定,所得结果计算的相对标准偏差(RSD)在2.1%~9.2%,均在小于10%的范围内,显示方法精密度较好(见表1)。

2.4 方法检出限

将标准系列中最低浓度点的混合标准溶液平行测定7次,计算每种化合物标准偏差(s),按3s计算方法检出限。各目标化合物的方法检出限为0.2~20.0 μg/L(见表1)。

表1 27种挥发性有机物的分析

Table 1 Analytical results of 27 kinds of VOCs

饮用水源地 挥发性有机物/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	保留 时间 t_R/min	定量 离子 (m/z)	RSD/%		检出限 L_D / ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
			平均响应 因子	同一浓度 6次测定	
三氯甲烷	6.63	83	6.2	7.3	0.3
四氯化碳	7.26	117	3.7	5.4	0.4
三溴甲烷	16.81	173	11.5	3.2	0.6
二氯甲烷	3.61	84	6.5	5.1	0.6
1,2-二氯乙烷	7.77	62	6.5	2.1	0.5
环氧氯丙烷	11.03	57	7.4	9.2	3.0
氯乙烯	1.63	62	5.4	8.5	0.6
1,1-二氯乙烯	2.94	61	6.1	3.5	0.7
1,2-二氯乙烯(顺)	5.94	96	10.5	6.6	0.7
1,2-二氯乙烯(反)	4.02	61	5.2	6.1	0.7
三氯乙烯	9.09	130	3.9	8.3	0.5
四氯乙烯	13.02	166	3.9	4.6	0.2
氯丁二烯	4.94	53	7.0	3.8	0.7
六氯丁二烯	25.56	225	5.6	3.2	0.3
苯乙烯	16.47	104	19.3	8.9	0.4
乙醛	1.76	44	5.8	6.8	20.0
丙烯醛	2.85	56	10.7	6.5	20.0
丙烯腈	4.00	53	7.7	6.8	5.0
苯	7.69	78	3.8	5.3	0.2
甲苯	11.86	91	10.3	3.2	0.3
乙苯	15.26	91	16.7	7.5	0.2
邻二甲苯	16.43	91	17.9	7.1	0.4
间,对二甲苯	15.55	91	14.2	4.9	0.2
异丙苯	17.33	105	17.6	8.2	0.4
氯苯	14.93	112	7.6	4.9	0.3
1,2-二氯苯	21.19	146	9.8	4.2	0.4
1,4-二氯苯	20.35	146	13.1	5.9	0.4

表2 实际样品加标回收率^①

Table 2 Recovery test for samples

化合物	m/ng		加标浓度1		加标浓度2		加标浓度3	
	空白	实际 样品	ρ_B / ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率 R/%	ρ_B / ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率 R/%	ρ_B / ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率 R/%
三氯甲烷	nd	nd	2.0	103.0	8.0	101.0	24	97.9
四氯化碳	nd	nd	2.0	94.8	8.0	108.0	24	99.4
三溴甲烷	nd	nd	2.0	92.6	8.0	108.0	24	101.0
二氯甲烷	nd	nd	2.0	99.7	8.0	87.2	24	95.6
1,2-二氯乙烷	nd	nd	2.0	95.5	8.0	86.1	24	90.4
环氧氯丙烷	nd	nd	10	87.9	40	97.3	120	93.0
氯乙烯	nd	nd	2.0	84.8	8.0	87.9	24	81.6
1,1-二氯乙烯	nd	nd	2.0	93.4	8.0	89.7	24	90.9
1,2- 二氯乙烯(顺)	nd	nd	2.0	97.3	8.0	111.0	24	95.5
1,2- 二氯乙烯(反)	nd	nd	2.0	92.8	8.0	96.7	24	99.7
三氯乙烯	nd	nd	2.0	88.6	8.0	82.7	24	90.1
四氯乙烯	nd	nd	2.0	86.9	8.0	86.1	24	86.1
氯丁二烯	nd	nd	2.0	94.8	8.0	91.2	24	93.5
六氯丁二烯	nd	nd	2.0	90.9	8.0	94.7	24	94.7
苯乙烯	nd	nd	2.0	95.4	8.0	88.1	24	91.3
乙醛	nd	nd	80	86.5	160	97.1	960	92.6
丙烯醛	nd	nd	40	99.6	80	105.0	240	94.3
丙烯腈	nd	nd	20	101.0	80	99.7	240	96.3
苯	nd	nd	2.0	92.1	8.0	93.4	24	95.4
甲苯	nd	nd	2.0	83.8	8.0	75.6	24	90.6
乙苯	nd	nd	2.0	94.3	8.0	81.9	24	88.5
对二甲苯	nd	nd	2.0	95.6	8.0	89.0	24	93.5
间邻二甲苯	nd	nd	2.0	79.6	8.0	86.4	24	88.4
异丙苯	nd	nd	2.0	83.7	8.0	91.3	24	88.8
氯苯	nd	nd	2.0	96.3	8.0	90.5	24	93.5
1,2-二氯苯	nd	nd	2.0	88.7	8.0	93.5	24	90.5
1,4-二氯苯	nd	nd	2.0	93.3	8.0	93.9	24	91.8
1,2-二氯苯-d ₄ (替代物)	nd	nd	2.0	90.1	8.0	94.8	24	97.0

① nd 表示未检出。

2.5 加标回收率

按照实验部分的分析条件进行参数设定,对实际地表水样品进行6次加标回收率测定,各化合物回收率在75.6%~111.0%(见表2),回收率较好。

3 实际样品测定

按照实验部分进行参数设定,对某地区3个饮用水源地地表水样品进行测定,结果见表3,与饮用水源地水国标规定限值相比,本地区饮用水源地受挥发性有机物污染状况较轻。

表3 饮用水源地水样中挥发性有机物的测定^①

Table 3 Analytical results of VOCs in drinking headwater area

化合物	$\rho_B/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$			饮用水源地 国标限值 $\rho_B/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$
	1#水源地	2#水源地	3#水源地	
三氯甲烷	0.6	0.8	nd	60
四氯化碳	1.0	0.6	nd	2
三溴甲烷	nd	nd	nd	100
二氯甲烷	0.7	1.0	nd	20
1,2-二氯乙烷	nd	nd	nd	30
环氧氯丙烷	nd	nd	nd	20
氯乙烯	nd	nd	nd	5
1,1-二氯乙烯	nd	nd	nd	30
1,2-二氯乙烯(顺)	nd	nd	nd	50
1,2-二氯乙烯(反)	nd	nd	nd	50
三氯乙烯	nd	nd	nd	70
四氯乙烯	nd	nd	nd	40
氯丁二烯	nd	nd	nd	2
六氯丁二烯	nd	nd	nd	0.6
苯乙烯	nd	nd	nd	20
乙醛	nd	nd	nd	50
丙烯醛	nd	nd	nd	100
丙烯腈	nd	nd	nd	100
苯	nd	nd	nd	10
甲苯	nd	nd	nd	700
乙苯	nd	nd	nd	300
对二甲苯	nd	nd	nd	500
间邻二甲苯	nd	nd	nd	500
异丙苯	nd	nd	nd	250
氯苯	nd	nd	nd	300
1,2-二氯苯	nd	nd	nd	1000
1,4-二氯苯	nd	nd	nd	300

① nd 表示未检出。

4 结语

采用吹扫捕集-气相色谱/质谱联用技术测定引用水源地水中痕量挥发性有机物,分离效果较好,内标标准曲线线性良好,精密度较高,检出限低。方法回收率高,能够有效、快捷地同时测定水中乙醛等27种挥发性有机物,符合饮用水源地水的监测要求。

5 参考文献

- [1] 耿师科. 谈挥发性有机物对人类生存环境的影响[J]. 内蒙古石油化工, 2006, 32(12): 93-94.
- [2] Bianchi A P, Varney M S, Philips J. Analysis of volatile organic compounds in estuarine sediments using dynamic headspace and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography*, 1991(542): 413-450.
- [3] 左海英, 桂建业, 张琳. 吹扫捕集-气相色谱/质谱联用测定水中30种挥发性有机物[J]. 南水北调与水利科技, 2008, 6(6): 81-83.
- [4] 高继军, 刘晓茹, 刘玲花, 周怀东. 饮用水源水中痕量挥发性有机物分析方法研究[J]. 中国水利水电科学研究院学报, 2005, 3(3): 234-237.
- [5] 张文芸, 晋卫军. 气相色谱/质谱法测定饮用水中挥发性有机物[J]. 山西大学学报: 自然科学版, 2004, 27(3): 279-282.
- [6] 刘劲松, 傅军, 金旭东. 吹扫捕集与气相色谱-质谱法联用测定饮用水和地表水中挥发性有机物[J]. 中国环境监测, 2000, 16(4): 18-22.
- [7] 李东方, 贾微, 张秀丽, 庞东溟, 赵怀清. 高效液相色谱测定水中甲醛、乙醛、丙烯醛[J]. 中国公共卫生, 2003, 19(12): 107-109.
- [8] 胡恩宇, 杨丽莉, 母应锋, 王丽媛. 直接毛细管气相色谱法测定水中乙醛和丙烯醛[J]. 化学分析计量, 2008, 17(4): 61-62.
- [9] 许瑛华. 用顶空气相色谱法测定水中微量丙烯腈的研究[J]. 华南预防医学, 2003, 29(4): 54-55.
- [10] 唐励文, 陈小辉, 刘丽仪, 陈锋, 华勃. 饮用水中环氧氯丙烷分析方法的研究[J]. 分析试验室, 2008, 27(Z1): 145-146.

仪器信息网“新品”栏目改版通知

仪器新品代表了当前及未来一段时间仪器最新技术的发展方向和相关应用领域的最新需求。为了让广大用户及时了解每年推向市场的仪器新品, 仪器信息网于2004年开通了“新品”栏目, 该栏目自开通以来已经向广大仪器用户及时、全面地展示了约1000台当年在中国市场上推出的最新仪器及设备。2009年12月“新品”栏目进行了全面改版, 目前其基本功能如下。

(1) “新品”栏目以大图片、分类形式展示当前最新上市的仪器, 广大仪器用户通过该栏目可以随时随地了解自己感兴趣的最新仪器(包括仪器介绍、技术参数、主要特点、主要技术创新等信息); 也可以通过搜索仪器名称或厂商名称来查询最新上市的仪器设备。

(2) “网上仪器展”的注册厂商可以第一时间在“新品”栏目发布最新上市的产品, 经审核被批准之后在仪器信息网“新品”栏目、相关“仪器专场”、“网上仪器展”首页、《仪器新视界》电子杂志等进行集中展示; 另外《仪器快讯》、仪器信息网首页也对新品进行不定期展示。

(3) 新品新闻, 发布最新上市的新产品相关新闻。

(4) 新品讨论, 论坛网友关于最新上市新产品讨论。

(5) 批准之后的新品可参与“年度科学仪器优秀新产

品”的评选活动。

为了大力推动仪器新产品的技术创新和应用, 仪器信息网“新品”栏目每年从申报的仪器新品中评选出上一年度的“科学仪器优秀新产品”。该活动从2004年开始, 已经连续举办了3届, 从2008年以后每年举办一次; 历届活动的盛况和获奖新产品的详细信息可以通过登录仪器信息网“新品”栏目进行了解。

“科学仪器优秀新产品”的评选坚持“自愿参加, 完全免费”的原则。评审委员会由全国范围内多年在第一线从事仪器研发和仪器应用研究的40~50位专家组成。最终获奖的优秀新产品在每年召开的“中国科学仪器发展年会(ACCSI)”上举行隆重的颁证仪式, 并在多家媒体公布最终评选结果。

“新品”栏目网址:

<http://www.instrument.com.cn/newproduct/>

栏目咨询电话: 010-51654077-8032 刘博士

传真: 010-82051730

电子信箱: xinpin@instrument.com.cn

(仪器信息网供稿)