

便携式和台式气质联用仪测定水中挥发性有机物的比对研究

封跃鹏

(环境保护部标准样品研究所, 北京 100029)

摘要:建立了便携式顶空-气相色谱-质谱(HS-GC/MS)、台式 HS-GC/MS 和台式吹扫捕集-气相色谱-质谱(P&T-GC/MS)3 种方法测定水中 22 种挥发性有机物(VOCs)。通过测定模拟水样中的 VOCs,比较了 3 种方法测定结果的准确度、精密度和检出限。实验结果表明,台式 HS-GC/MS 和台式 P&T-GC/MS 测定结果的准确度高、精密度好。与前两种方法相比,便携式 HS-GC/MS 测定结果的准确度和精密度相对逊色,但其检出限较低,能够满足应急监测工作的需要。

关键词:便携式 GC/MS;台式 GC/MS;应急监测;水样;挥发性有机物

中图分类号:O 657.63 **文献标志码:**A **文章编号:**1004-2997(2014)02-0179-06

doi:10.7538/zpxb.youxian.2014.0007

Comparing Study of the VOCs in Water Using Portable or Bench-top GC/MS

FENG Yue-peng

(Institute for Reference Materials of Ministry of Environmental Protection, Beijing 100029, China)

Abstract: The methods for portable and bench-top gas chromatography and mass spectrometry (GC/MS) were established to analyze 22 kinds of volatile organic compounds (VOCs) in water. Portable headspace HS-GC/MS, bench-top HS-GC/MS and bench-top purge and trap (P&T)-GC/MS were employed to determine the VOCs in water. The analytic precision, accuracy and limit of detection of three methods were compared. The results show that the bench-top HS-GC/MS and bench-top P&T-GC/MS have excellent precision and accuracy, while the portable HS-GC/MS has lower limit of detection, which can meet the needs for emergency monitoring.

Key words: portable GC/MS; bench-top GC/MS; emergency monitoring; water; volatile organic compounds

挥发性有机物(VOCs)存在于多种环境介质中,尤其以水环境中的污染问题更加突出。近

年来,VOCs 对环境质量和人体健康的影响备受人们的关注,已经成为环保科研工作者重点研

收稿日期:2013-06-20;修回日期:2013-07-28

作者简介:封跃鹏(1964~),男(汉族),河北人,高级工程师,从事标准样品研制和分析测试工作。

E-mail:feng.yuepeng@ierm.com.cn

网络出版时间:2014-01-23;网络出版地址:<http://www.cnki.net/kcms/doi/10.7538/zpxb.youxian.2014.0007.html>

究的对象之一。VOCs 的气相色谱-质谱(GC/MS)分析检测技术已成为研究的热点^[1-6]。近年来,由于经济的快速增长和对安全生产、运输等问题的重视不够,导致影响环境质量事故频发,促使我国许多环境监测部门建立环境污染事故应急预案和开展应急监测技术的研讨^[7-10]。对于环境介质中 VOCs 的应急监测是应急预案中不可缺少的重要组成部分,目前针对 VOCs 的应急监测通常采用实验室分析和现场监测两种方式进行。实验室分析可以对 VOCs 样品进行准确定性和定量,但是需要把检测样品运送到特定的实验室,出具检测结果时间长、时效性差,会影响应急事故迅速及时的处理和处置。VOCs 现场监测主要采用便携式 GC/MS 进行分析检测^[11-15]。便携式 GC/MS 体积小、方便携带,便于现场进行 VOCs 分析检测,可以及时提供需要的结果,在应急监测中发挥了越来越重要的作用。VOCs 的实验室分析和现场监测两种方式的检测结果是否具有一致性和可比性,是有关管理部门和应急监测人员非常关注的问题。为了解决该问题,本研究将以模拟水样中 22 种 VOCs 为研究对象,采用实验室分析(台式顶空 GC/MS、台式吹扫捕集 GC/MS)和现场监测(便携式 GC/MS)3 种技术手段研究其方法的准确度、精密度和检出限。

1 实验部分

1.1 主要仪器与装置

便携式顶空-气相色谱-质谱仪(HS-GC/MS):美国 Inficon 公司产品,配有 SPB-1 毛细管柱(30 m×0.32 mm×1.0 μm),HSS 顶空进样器;GC7890A/MS5975C 台式顶空-气相色谱-质谱仪(HS-GC/MS):美国 Agilent 公司产品,配有 DB624 毛细管柱(60 m×0.32 mm×1.8 μm),自动顶空进样器;Agilent GC7890A/MSD5975C 台式吹扫捕集-气相色谱-质谱(P&T-GC/MS):美国 Agilent 公司产品,配有 DB624 毛细管柱(60 m×0.32 mm×1.8 μm),液固型吹扫捕集进样器。

1.2 标准样品和试剂材料

甲醇中 25 种 VOCs 混合标准溶液(100 mg/L):AccuStandard 公司产品;对溴氟苯内标溶液(1 000 mg/L)、甲醇中 22 种 VOCs 混合标准样品(70.0~142 mg/L):由环境保护部标准

样品研究所提供;纯净水:雀巢公司产品。

1.3 内标溶液的配制

取 4.00 mL 甲醇中对溴氟苯标准溶液(1 000 mg/L)于 20.00 mL 容量瓶中,甲醇稀释并定容,充分摇匀,浓度为 200.0 mg/L,分装、封装好备用。取 0.100 mL 浓度为 200.0 mg/L 甲醇中对溴氟苯于 2 000 mL 容量瓶中,用纯净水稀释、定容,其浓度为 10.00 μg/L,慢慢摇匀,备用。

1.4 标准使用溶液的配制

取 1.00 mL 甲醇中 25 种 VOCs 混合标准溶液(100 mg/L)于 10.00 mL 容量瓶中,在 20 °C,用甲醇稀释并定容,充分摇匀,浓度为 10.00 mg/L。在 100.0 mL 容量瓶中加入约 90 mL 内标溶液,再加入 1.00 mL 上述标准稀释液,用内标溶液稀释并定容,每种化合物的浓度均为 100 μg/L。

1.5 标准曲线的配制

取 5.00 mL 标准溶液,分别置于 250.0、100.0、50.00、25.00 mL 容量瓶中,用内标溶液稀释并定容,缓慢摇匀 1 次,静置 2 min,再重复 1 次。各溶液的浓度分别为 2.00、5.00、10.0、20.0 μg/L,内标化合物的浓度为 10.0 μg/L。

1.6 模拟水样的制备

取甲醇中 22 种 VOCs 标准样品,在室温下平衡 20 min。在 100.0 mL 容量瓶中加入约 90 mL 内标溶液,再加入 1.00 mL 甲醇中 22 种 VOCs 标准样品,用内标溶液稀释、定容,慢慢摇匀。

在 500.0 mL 容量瓶中预先加入约 450 mL 内标溶液,从 100.0 mL 容量瓶中取 5.00 mL 溶液到 500.0 mL 容量瓶中,用内标溶液稀释、定容,慢慢摇匀。该模拟水样内标化合物的浓度为 10.0 μg/L,将直接用于 GC/MS 分析检测。

1.7 实验条件

1.7.1 便携式 HS-GC/MS 色谱条件:60 °C 保持 7 min,以 20 °C/min 升至 150 °C,再以 10 °C/min 升至 180 °C,保持 0.5 min;分析时间 15 min;膜片温度 60 °C;阀温 70 °C。质谱条件:全扫描模式,驻留时间 400 ms,扫描范围 m/z 45~300,电子轰击能量 70 eV。顶空条件:炉温 60 °C,传输线温度 60 °C,平衡温度 60 °C,平衡时间 15 min,进样时间 15 s。

1.7.2 台式 HS-GC/MS 色谱条件:50 °C 保

持 2 min, 以 7 °C/min 升至 120 °C, 再以 12 °C/min 升至 200 °C, 保持 5 min; 进样口温度 250 °C, 分流比 1:10, 进样量 0.8 mL。质谱条件: 全扫描模式, 离子源温度 230 °C, 四极杆质量分析器温度 150 °C, 传输线温度 250 °C, 扫描范围 m/z 45~300, 电子轰击能量 70 eV。顶空条件: 炉温 60 °C, 传输线温度 70 °C, 平衡温度 60 °C, 平衡时间 15 min, 进样时间 15 s。

1.7.3 台式 P&T-GC/MS 色谱条件: 38 °C 保持 5 min, 以 5 °C/min 升温至 120 °C, 再以 10 °C/min 升至 220 °C, 保持 2 min; 进样口温度 250 °C, 分流比 1:20。质谱条件: 全扫描模式, 离子源温度 230 °C, 四极杆质量分析器温度 150 °C, 传输线温度 250 °C, 扫描范围 m/z 45~300, 电子轰击能量 70 eV。吹扫捕集条件: 吹扫温度室温, 吹扫时间 11 min, 吹扫干燥时间 2 min, 脱附预热温度 180 °C, 脱附温度 190 °C, 脱附时间

2 min, 烘烤温度 200 °C, 烘烤时间 6 min。

1.8 仪器分析

在分析模拟样品之前需运行 1~2 个空白样品, 确保系统未受污染。用 10 mL 移液管移取 6 次 10 mL 模拟水样(1.6)到 6 个 20 mL 顶空瓶或吹扫捕集样品瓶中, 加盖密封, 供 GC/MS 顶空或吹扫捕集分析。

2 结果与讨论

2.1 分离情况

模拟水样中 22 种 VOCs 便携式 HS-GC-MS 分析的总离子流色谱图示于图 1。由图 1 可见, 在本实验条件下, 目标化合物分离情况良好, 其中 1,1-二氯乙烯和二氯甲烷, 以及对、间二甲苯和溴仿存在共流出现象而不能有效分离, 但可以采用选择离子模式进行定量。

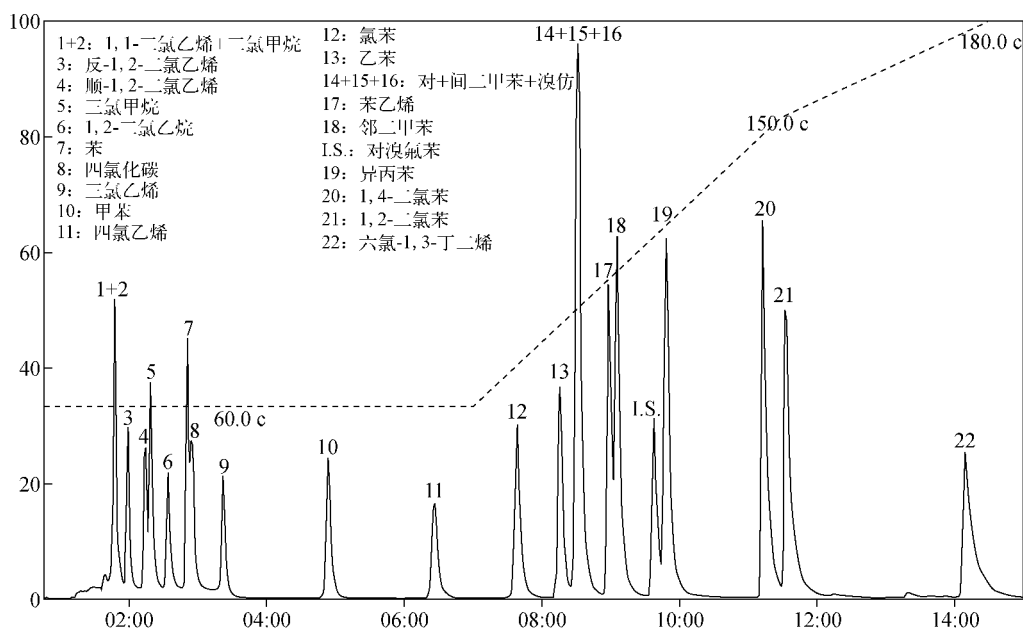


图 1 便携式 HS-GC/MS 测定水中 22 种 VOCs 的总离子流色谱图

Fig. 1 TIC of 22 VOCs in water by portable HS-GC/MS

台式 HS-GC/MS 和台式 P&T-GC/MS 方法使用相同的色谱柱, 升温程序相近, 化合物分离情况大致相同, 并且分离情况好于便携式 HS-GC/MS 方法, 在诸多文献中都有相似的报道, 因此不再重复给出相应的总离子流色谱图。

2.2 测定结果

采用便携式 HS-GC/MS、实验室常规台式

HS-GC/MS 和实验室常规台式 P&T-GC/MS 三种气相色谱-质谱仪, 分别进行 6 个模拟水样的测定, 每个样品测定 1 次, 将测定结果汇总, 按照不同的仪器方法分别统计测定均值、相对标准偏差(RSD)和测定均值与配制值的比值, 结果列于表 1。

表 1 3 种仪器方法的测定结果

Table 1 The results of determination by the three methods

化合物	配制值/ ($\mu\text{g/L}$)	便携式 HS-GC/MS			实验室台式 HS-GC/MS			实验室台式 P&T-GC/MS		
		测定均值/ ($\mu\text{g/L}$)	RSD/%	测定均值/ 配制值	测定均值/ ($\mu\text{g/L}$)	RSD/%	测定均值/ 配制值	测定均值/ ($\mu\text{g/L}$)	RSD/%	测定均值/ 配制值
1-二氯乙烯	11.0	9.97	10.0	0.91	12.1	3.2	1.10	11.0	8.5	1.00
二氯甲烷	10.8	8.82	4.2	0.82	11.1	3.1	1.03	11.3	2.8	1.05
反-1,2-二氯乙烯	10.7	9.96	8.4	0.93	10.7	3.2	1.00	10.6	6.8	0.99
顺-1,2-二氯乙烯	10.6	9.89	5.7	0.94	10.5	2.6	0.99	10.6	4.4	1.00
三氯甲烷	14.2	13.1	7.7	0.92	14.2	3.6	1.00	14.0	5.0	0.98
1,2-二氯乙烷	9.73	8.99	5.7	0.92	10.2	4.2	1.05	10.4	2.3	1.07
苯	7.18	6.90	6.6	0.96	7.22	4.2	1.01	7.30	6.0	1.02
四氯化碳	12.9	10.3	9.6	0.80	13.4	5.6	1.03	12.9	8.3	1.00
三氯乙烯	10.7	9.60	8.4	0.90	10.6	3.6	1.00	10.5	7.5	0.98
甲苯	7.14	7.46	4.5	1.04	7.08	3.3	0.99	7.12	6.5	1.00
四氯乙烯	10.9	9.70	8.6	0.89	10.8	4.4	0.99	10.9	7.9	1.00
氯苯	8.65	8.88	3.2	1.03	8.47	3.2	0.98	8.70	5.2	1.00
乙苯	7.05	7.32	4.4	1.04	6.88	3.6	0.98	6.84	7.0	0.97
对+间二甲苯	11.7	12.2	5.1	1.04	11.6	3.6	0.99	11.6	6.9	0.99
溴仿	13.0	13.8	4.8	1.06	13.2	2.7	1.02	13.6	3.0	1.05
苯乙烯	7.01	7.08	4.2	1.01	6.88	2.8	0.98	6.93	4.9	0.99
邻二甲苯	7.03	7.10	6.8	1.01	6.92	3.2	0.98	6.87	6.0	0.98
异丙苯	7.16	7.22	8.3	1.01	7.65	4.1	1.07	7.43	7.8	1.04
1,4-二氯苯	8.68	8.38	5.5	0.97	8.39	3.2	0.97	8.52	4.4	0.98
1,2-二氯苯	8.83	8.88	4.4	1.01	8.87	2.8	1.00	8.95	3.5	1.01
六氯-1,3-丁二烯	13.4	13.0	15.7	0.97	14.1	4.8	1.05	14.8	9.5	1.10

由表 1 可见, 便携式 HS-GC/MS 测定模拟水样中 22 种目标化合物, 6 次进样的相对标准偏差(RSD)在 3.2%~15.7% 之间, 测定均值与配制值的比值在 0.80~1.06 之间, 除了二氯甲烷和四氯化碳外, 其它 20 个目标化合物的测定均值与配制值的比值均在 0.89~1.06 之间, 准确度良好。该方法与吕天峰等^[14]的研究结果基本一致。

采用实验室常规台式 HS-GC/MS 测定 6 个模拟水样, 22 种目标化合物 6 次进样的 RSD 在 2.6%~5.6% 之间。测定均值与配制值的比值在 0.97~1.10 之间, 除 1,1-二氯乙烯和异丙苯外, 其它 20 个目标化合物的测定均值与配制值的比值均在 0.98~1.05 范围内, 该方法的准确度高于陶文靖等^[15]的研究结果。

采用实验室常规台式 P&T-GC/MS 测定 6 个模拟水样, 22 种目标化合物 6 次进样 RSD 在 2.3%~9.5% 之间; 测定均值与配制值的比值范围为 0.97~1.1, 除 1,2-二氯乙烷和六氯-1,3-丁二烯外, 其它 20 个目标化合物的测定均值与配制值的比值均在 0.97~1.05 范围内, 准确度良好。该方法与黄毅等^[1]的研究结果基本一致, 略好于唐雪惠等^[3]的研究结果。

2.3 方法准确度和精密度

测定方法的准确度用 6 次测定均值与水样配制值的比值表示, 该比值越接近 1 越好。测定方法的精密度可用测定结果的相对标准偏差来表达, 该值越小越好。

便携式顶空 GC/MS、台式顶空 GC/MS 和台式吹扫捕集 GC/MS 三种仪器方法测定结果的准确度示于图 2。便携式顶空 GC/MS 测定结果的准确度明显低于台式顶空 GC/MS 和台式吹扫捕集 GC/MS 的准确度, 但是对于现场应急监测来说, 这个准确度已经足够了。而台式顶空 GC/MS 和台式吹扫捕集 GC/MS 测定结果的准确度基本一致, 并且大部分化合物测定结果的准确度均在 1.00 ± 0.05 范围内, 结果非常理想。

便携式顶空 GC/MS、台式顶空 GC/MS 和台式吹扫捕集 GC/MS 三种仪器方法测定结果的精密度示于图 3。由图 3 可以看出, 便携式顶空 GC/MS 测定结果的精密度略差, 波动范围为 3.2%~15.7%; 台式吹扫捕集 GC/MS 测定结果的精密度居中, 变化范围为 2.3%~9.5%; 台式顶空 GC/MS 测定结果的精密度最好, 浮动范围为 2.6%~5.6%。

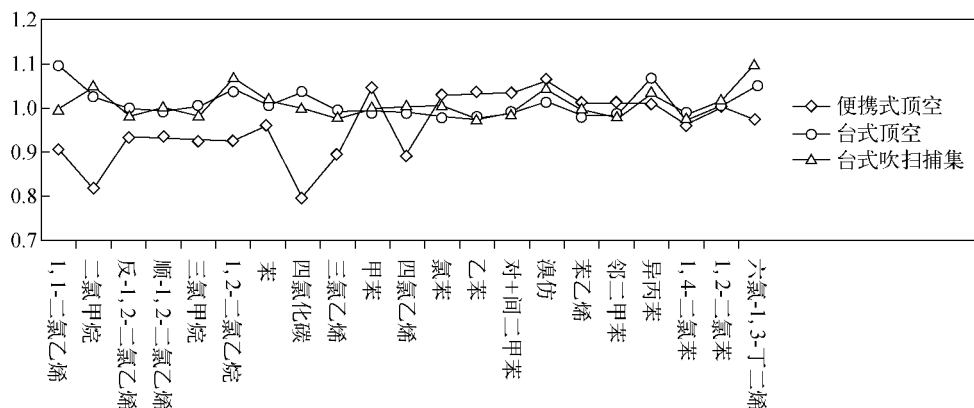


图2 方法准确度比较

Fig. 2 The comparison of the accuracy

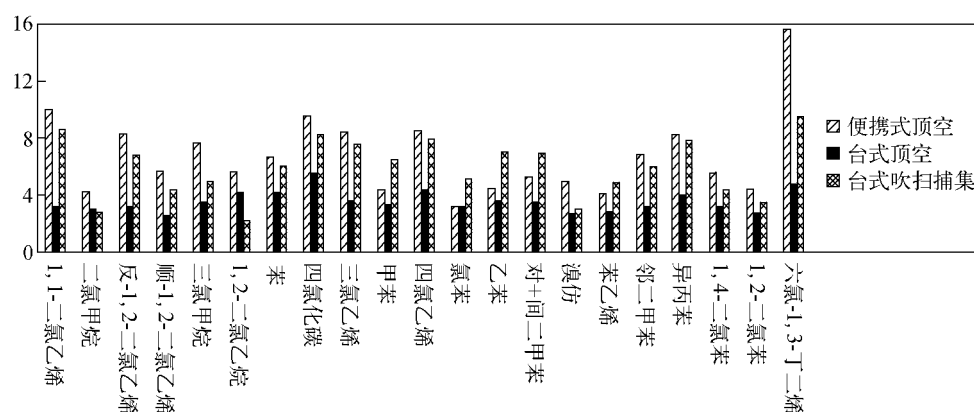


图3 方法精密度比较

Fig. 3 The comparison of the precision

2.4 方法检出限

配制浓度为 $1.0 \mu\text{g/L}$ 水中 VOCs 实验样品,连续平行测定 7 次,计算每种化合物的检出限(以 3 倍标准偏差所对应的浓度)。便携式顶空 GC/MS 方法的检出限范围为 $0.26 \sim 0.70 \mu\text{g/L}$,台式顶空 GC/MS 的检出限范围为 $0.27 \sim 1.21 \mu\text{g/L}$,台式吹扫捕集 GC/MS 的检出限范围为 $0.56 \sim 1.1 \mu\text{g/L}$ 。在本实验条件下,比较 3 种仪器方法的检出限,便携式顶空 GC/MS 方法的检出限比较低,台式顶空 GC/MS 的检出限居中,台式吹扫捕集 GC/MS 的检出限比较高。

2.5 实际水样测定

使用本研究建立的便携式 HS-GC/MS 方法对某饮用水样进行检测分析。检测结果表明,水样中含有痕量的甲苯 ($0.28 \mu\text{g/L}$)、乙苯 ($0.26 \mu\text{g/L}$)、三氯甲烷 ($0.32 \mu\text{g/L}$) 和四氯乙

烯 ($0.21 \mu\text{g/L}$),但其含量均远远低于《生活饮用水卫生标准》(GB5749—2006)限值标准。

3 结论

台式顶空 GC/MS 和台式吹扫捕集 GC/MS 测定结果的准确度高、精密度好,并且具有很好的一致性。与前两种方法相比,便携式顶空 GC/MS 测定结果的准确度和精密度相对逊色,但是其检出限相对较低,并好于前两种方法,对于现场应急监测工作,它具有操作简便、快速的特点,因此能够满足应急监测工作的需要,可为突发环境事件应急响应的现场监测提供重要的数据支持。

参考文献:

- [1] 黄毅,李国傲,饶竹,等.城市环境地下水调查样品中挥发性有机物测定[J].质谱学报,2012,33(5):301-307.

- HUANG Yi, LI Guoao, RAO Zhu, et al. Determination of volatile organic compounds in city groundwater by GC/MS with purge and trap sample[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2012, 33(5): 301-307 (in Chinese).
- [2] 马先锋, 刘慕凡, 施敏芳, 等. 吹扫捕集-气相色谱/质谱法分析汉江有机污染物[J]. 分析科学学报, 2011, 27(4): 536-538.
- MA Xianfeng, LIU Mufan, SHI Minfang, et al. Determination of organic pollutants in the Hanjiang river using purge-and-trap (P&T) concentration coupled to gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Analytical Science, 2011, 27(4): 536-538 (in Chinese).
- [3] 唐雪惠, 李朝晖, 邓凤妮. 气质联用法测定饮用水中 29 种挥发性有机物[J]. 化学研究与应用, 2010, 22(7): 939-942.
- TANG Xuehui, LI Chaohu, DENG Fengni. Determination of 29 volatile organic compounds in drinking water by GC/MS [J]. Spectrometry Chemical Research and Application, 2010, 22(7): 939-942 (in Chinese).
- [4] 王芳, 陆梅, 张莉. 吹扫捕集/气相色谱-质谱联用测定水中挥发性有机物[J]. 化学分析计量, 2009, 18(6): 77-78.
- WANG Fang, LU Mei, ZHANG Li. Determination of volatile organic compounds in water using purge-and-trap (P&T) concentration coupled to gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chemical Analytical and Meterage, 2009, 18(6): 77-78 (in Chinese).
- [5] 胡璟珂, 沈加林, 马健生. 吹扫捕集-气相色谱-质谱法测定地下水中挥发性有机物[J]. 理化检验: 化学分册, 2009, 45(3): 281-283.
- HU Jingke, SHEN Jialin, MA Jiansheng. Determination of volatile organic compounds in groundwater using purge-and-trap (P&T) concentration coupled to gas chromatography-mass spectrometry [J]. PTCA-Part B: Chem Anal, 2009, 45(3): 281-283 (in Chinese).
- [6] 张晓晖. 吹扫捕集气相色谱-质谱联用测定地表水中挥发性有机物[J]. 分析实验室, 2009, 28(Z1): 233-235.
- ZHANG Xiaohui. Determination of volatile organic compounds in surface water using purge-and-trap (P&T) concentration coupled to gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2009, 28(Z1): 233-235 (in Chinese).
- [7] 陆炜炜. 强化环境应急管理应对突发性环境事件[J]. 污染防治技术, 2010, 23(5): 40-41.
- LU Weiwei. Strengthening environmental emergency management to cope with environmental accidents[J]. Pollution Control Technology, 2010, 23(5): 40-41 (in Chinese).
- [8] 黄慧. 论我国突发环境事件应急预案制度[D]. 济南: 山东大学, 2012.
- [9] 王文宝, 顾晓霞. 关于提升环境污染突发事件应急能力的探讨[J]. 环境研究与监测, 2009, (2): 48-51.
- WANG Wenbao, GU Xiaoxia. Discussion about enhancing the emergency handling ability of environmental pollution accidents[J]. Environmental Research and Monitoring, 2009, (2): 48-51 (in Chinese).
- [10] 马健. 环境污染事故应急预案研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2007.
- [11] 邹云娣. 便携式 GC/MS 在有机气体应急监测中的优越性[J]. 环境科技, 2007, 20(6): 44-45.
- ZOU Yundi. The Superiority on portable GC-MS in organic air emergent monitoring [J]. Jiangsu Environmental Science and Technology, 2007, 20(6): 44-45 (in Chinese).
- [12] 钱凤珍. 便携式 GC-MS 在环境应急监测中的应用[J]. 北方环境, 2011, (3): 104-105.
- QIAN Fengzhen. The application of portable GC-MS for environmental emergency monitoring [J]. North Environment, 2011, (3): 104-105 (in Chinese).
- [13] 刘晔, 陈浥尘, 王古月. 便携式气相色谱-质谱仪在应急监测中的应用[J]. 环境监控与预警, 2010, 2(3): 14-17.
- LIU Ye, CHEN Yichen, WANG Guyue. Application of portable GC-MS in emergency monitoring [J]. Environmental Monitoring and Forewarning, 2010, 2(3): 14-17 (in Chinese).
- [14] 吕天峰, 许秀艳, 梁宵, 等. 便携式 GC-MS 在应急监测中的应用[J]. 中国环境监测, 2010, 26(6): 36-41.
- LU Tianfeng, XU Xiuyan, LIANG Xiao, et al. The application of portable GC/MS in emergency monitoring [J]. Environmental Monitoring in China, 2010, 26(6): 36-41 (in Chinese).
- [15] 陶文靖, 黄勤, 李胜生. 顶空进样-气相色谱-质谱法测定地下水中 25 种挥发性有机污染物[J]. 岩矿测试, 2010, (5): 543-546.
- TAO Wenjing, HUANG Qin, LI Shengsheng. Determination of 25 volatile organic pollutants in groundwater by gas chromatography-mass spectrometry with headspace sampling [J]. Rock and Mineral Analysis, 2010, (5): 543-546 (in Chinese).