

# 采用气相色谱-质谱联用仪分析

## 水中挥发性有机物

刘鑫顺, 李金文

(广州禾信仪器股份有限公司, 广州 510530)

**摘要:**本文使用禾信 GCMS 1000 气质联用仪和顶空装置, 按照 HJ810-2016 方法对水样进行加标回收实验。实验结果表明, 在 10  $\mu\text{g/L}$ -400  $\mu\text{g/L}$  的浓度范围内, 目标物的标准曲线相关系数  $r$  均大于 0.995, 精密度的 2.65%-14.87%, 水样加标回收率为 70.0%-128.9%, 方法检出限在 1.5  $\mu\text{g/L}$ -6.2  $\mu\text{g/L}$  范围内, 均满足 HJ810-2016 标准要求。

**关键词:** 水; 挥发性有机物

挥发性有机物(VOCs)是指在常温下, 沸点 50°C至 260°C的各种有机化合物, 包括多非甲烷碳氢化合物、含氧有机化合物、卤代烃、含氮有机化合物和含硫有机化合物等几大类。大多数 VOCs 具有令人不适的特殊气味, 并具有毒性、刺激性、致畸性和致癌作用, 特别是苯、甲苯及卤代烃等对人体健康会造成很大的伤害, 因此环境中的挥发性有机物的检测对保障人体健康和保护环境起到非常重要的作用。

本文参考《水质 挥发性有机物的测定 顶空/气相色谱-质谱法》标准(HJ 810-2016), 使用顶空进样器和气相色谱-质谱联用仪进行水中挥发性有机物分析, 通过检出限、精密度和准确度等指标评估仪器性能, 证明 GCMS 1000 满足水中挥发性有机物检测的需要。

## 1 材料和方法

### 1.1 样品制备

顶空瓶中预先加入 4.0g 氯化钠, 加入 10mL 水样, 加入标准品和适量内标, 放置在顶空装置托盘中, 待测。

### 1.2 仪器条件

表1 仪器方法参数

模块	参数	值
顶空进样器	加热平衡温度	70°C
	加热平衡时间	40min
	阀体温度	120°C

色谱	传输线温度	105°C
	进样体积	1mL
	进样口温度	250°C
	进样方式	分流（分流比5:1）
	色谱柱系统	DB-624（30m×0.25mm×1.4μm）
	升温程序	起始温度40°C，保持2 min， 以5 °C/min升至120 °C，保持3min，以10 °C/min升至 230 °C
	载气	氦气
	柱流量	1.0 mL/min 恒流模式
	离子源	EI, 70eV
	离子源温度	250°C
质谱	接口温度	250°C
	检测器电压	-1280V
	质量采集范围	45-300amu
	采集速率	1000amu/s
	采集模式	全扫描

## 2 结果与讨论

### 2.1 仪器性能评价

通过微量注射器移取1μL 25 mg/L四溴氟苯（BFB）的溶液，直接注入气相色谱仪进行分析，得到BFB质谱图，对质谱图进行离子丰度评价。评价结果见图1，BFB各离子丰度比均符合HJ 810-2016标准要求。

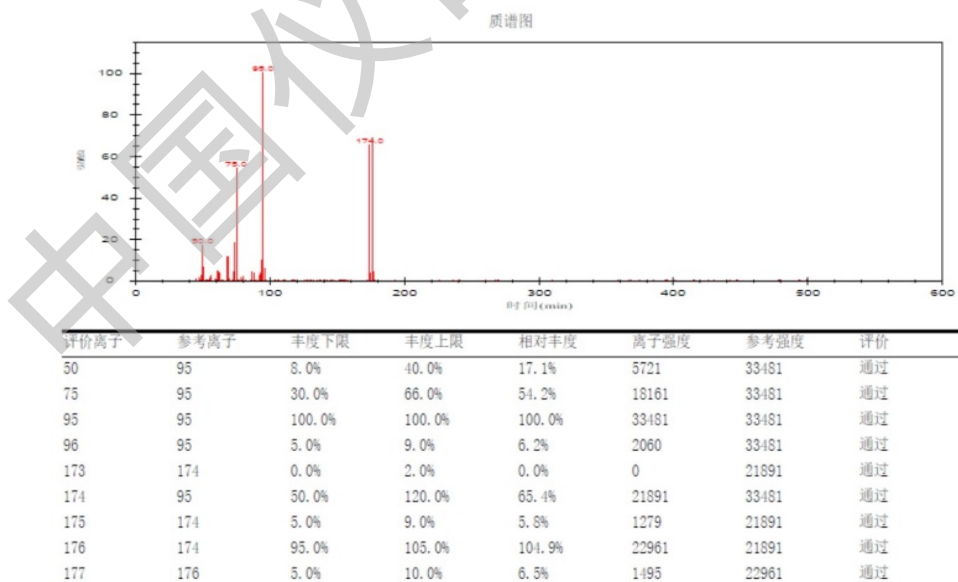


图1 BFB性能评价结果

### 2.2 标准谱图和物质信息

实验总离子流图见图2，水样作为基质，目标化合物加标浓度400 $\mu\text{g/L}$ ，内标加标浓度为200  $\mu\text{g/L}$ 。各目标物和内标出峰顺序、保留时间以及特征离子信息见表2。

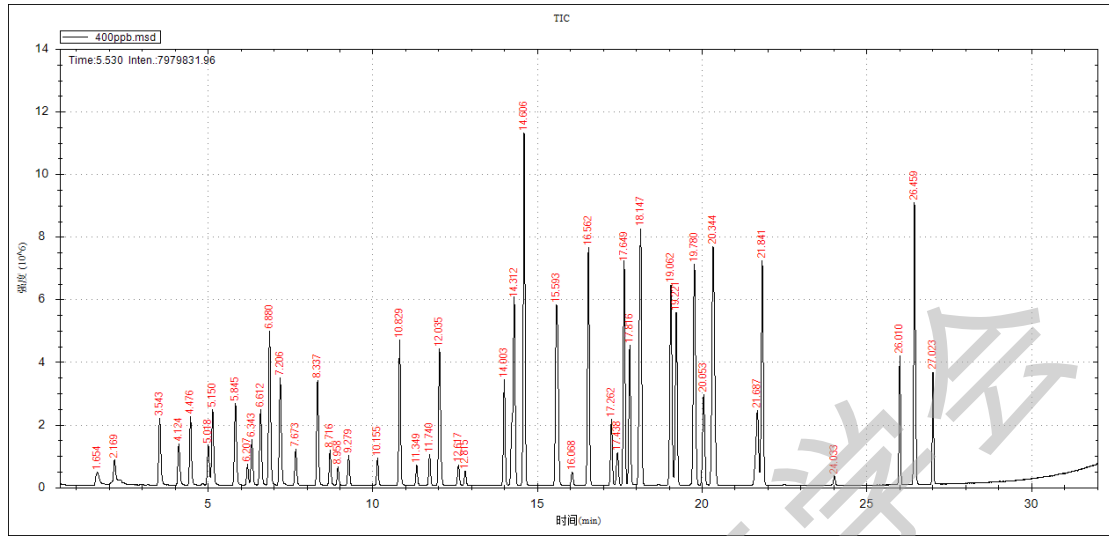


图2 HJ810-2016水样加标实验总离子流图 (400  $\mu\text{g/L}$ )

表2 55种挥发性有机物和2种内标的保留时间和特征离子信息表

序号	化合物	CAS	RT, min	定量离子 m/z	定性离子 m/z
1	氯乙烯	75-01-4	2.178	62.1	64.0
2	1,1-二氯乙烯	75-35-4	3.538	96.0	61.1、63.0
3	二氯甲烷	75-09-2	4.128	84.0	49.1、86.0
4	反式-1,2-二氯乙烯	156-60-5	4.476	96.0	61.0、98.0
5	1,1-二氯乙烷	75-00-3	5.022	63.1	65.1、83.0
6	2,2-二氯丙烷	594-20-7	5.837	77.1	97.0
7	顺式-1,2-二氯乙烯	156-59-2	5.854	96.0	61.0、98.0
8	溴氯甲烷	74-97-5	6.207	127.9	49.0、129.9
9	氯仿	67-66-3	6.343	83.0	85.0、47.0
10	1,1,1-三氯乙烷	71-55-6	6.598	97.0	99.0、61.1
11	1,1-二氯丙烯	563-58-6	6.871	75.1	110.0、77.0
12	四氯化碳	56-23-5	6.880	116.9	118.9、120.9
13	苯	71-43-2	7.206	78.1	77.1、51.1
14	1,2-二氯乙烷	107-06-2	7.232	62.1	64.0、98.0
15	氟苯 (内标1)	462-06-6	7.673	96.1	77.0
16	三氯乙烯	79-01-6	8.342	95.0	130.0、132.0
17	1,2-二氯丙烷	78-87-5	8.716	63.1	62.1
18	二溴甲烷	74-95-3	8.954	93.0	173.9、95.0
19	一溴二氯甲烷	75-27-4	9.279	83.0	85.0、126.9
20	顺-1,3-二氯丙烯	10061-01-5	10.155	75.1	77.1
21	甲苯	108-88-3	10.829	91.1	92.1
22	反-1,3-二氯丙烯	10061-02-6	11.349	75.1	77.1

23	1,1,2-三氯乙烷	79-00-5	11.736	83.0	97.0、85.0
24	四氯乙烯	127-18-4	12.040	165.9	128.9、167.9
25	1,3-二氯丙烷	142-28-9	12.084	76.1	78.1
26	二溴一氯甲烷	124-48-1	12.617	128.9	126.9、131.0
27	1,2-二溴乙烷	106-93-4	12.815	106.9	109.0、187.9
28	氯苯	108-90-7	14.003	112.0	77.1、114.0
29	1,1,1,2-四氯乙烷	630-20-6	14.237	131.0	133.0、118.9
30	乙苯	100-41-4	14.307	91.1	106.1
31/32	间, 对-二甲苯	108-38-3/ 106-42-3	14.606	106.1	91.1
33	邻-二甲苯	95-47-6	15.584	106.1	91.1
34	苯乙烯	100-42-5	15.633	104.1	103.1、78.1
35	三溴甲烷	75-25-2	16.068	172.9	174.9、253.8
36	异丙苯	98-82-8	16.562	105.1	120.1
37	溴苯	108-86-1	17.262	156.1	77.1、158.0
38	1,1,2,2-四氯乙烷	79-34-5	17.425	83.0	85.0、131.0
39	1,2,3-三氯丙烷	96-18-4	17.455	75.1	110.0、77.1
40	正丙苯	103-65-1	17.649	91.1	120.1
41	2-氯甲苯	95-49-8	17.816	91.1	126.1
42	4-氯甲苯	106-43-4	18.111	91.1	126.1
43	1,3,5-三甲基苯	108-67-8	18.155	105.1	120.1
44	叔丁基苯	98-06-6	19.062	119.1	91.1、134.2
45	1,2,4-三甲基苯	95-63-6	19.221	105.1	120.1
46	仲丁基苯	193-39-5	19.776	105.1	134.2
47	1,3-二氯苯	541-73-1	20.053	146.0	148.1、111.0
48	4-异丙基甲苯	99-87-6	20.335	119.1	134.1、91.1
49	1,4-二氯苯	106-46-7	20.383	146.0	148.0、111.0
50	1,2-二氯苯-D4 (内标2)	2199-69-1	21.638	150.1	152.0、115.1
51	1,2-二氯苯	95-50-1	21.695	146.0	148.0、111.0
52	正丁基苯	104-51-8	21.841	91.1	92.1、134.2
53	1,2-二溴-3-氯丙烷	96-12-8	24.033	157.0	75.0、155.0
54	1,2,4-三氯苯	120-82-1	26.041	179.9	182.0、145.0
55	六氯丁二烯	87-68-3	26.459	224.9	226.8、222.9
56	萘	91-20-3	26.494	128.1	127.2、129.1
57	1,2,3-三氯苯	87-61-6	27.023	180.0	182.0、144.9

### 2.3 标准曲线

纯水作为基质, 分别配制目标物浓度为 10 $\mu$ g/L、40 $\mu$ g/L、100 $\mu$ g/L、200 $\mu$ g/L、400 $\mu$ g/L, 内标浓度为 200 $\mu$ g/L 的混合标准曲线溶液进行分析。55 种挥发性有机物的线性相关系数  $r$  均大于 0.995, 显著优于标准的要求校准曲线的相关系数 $\geq 0.99$ 。

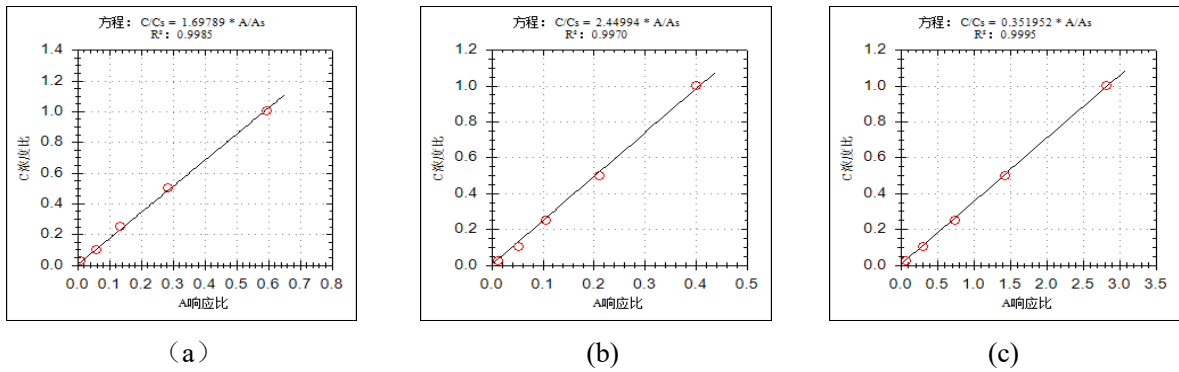


图3 三种代表性物质标准曲线图：(a) 氯乙烯，(b) 1,3-二氯丙烷，(c) 邻二甲苯

表3 55种目标物标准曲线线性相关系数

序号	化合物	线性相关系数 r	序号	化合物	线性相关系数 r	序号	化合物	线性相关系数 r
1	氯乙烯	0.9985	20	甲苯	0.9980	40	2-氯甲苯	0.9998
2	1,1-二氯乙烯	0.9985	21	反-1,3-二氯丙烯	0.9952	41	4-氯甲苯	0.9997
3	二氯甲烷	0.9967	22	1,1,2-三氯乙烷	0.9954	42	1,3,5-三甲基苯	0.9998
4	反式-1,2-二氯乙烯	0.9995	23	四氯乙烯	0.9983	43	叔丁基苯	0.9993
5	1,1-二氯乙烷	0.9996	24	1,3-二氯丙烷	0.9970	44	1,2,4-三甲基苯	0.9998
6	2,2-二氯丙烷	0.9992	25	二溴一氯甲烷	0.9988	45	仲丁基苯	0.9975
7	顺式-1,2-二氯乙烯	0.9992	26	1,2-二溴乙烷	0.9978	46	1,3-二氯苯	0.9992
8	溴氯甲烷	0.9986	27	氯苯	0.9998	47	4-异丙基甲苯	0.9977
9	氯仿	0.9994	28	1,1,1,2-四氯乙烷	0.9989	48	1,4-二氯苯	0.9968
10	1,1,1-三氯乙烷	0.9989	29	乙苯	0.9998	49	1,2-二氯苯	0.9979
11	1,1-二氯丙烯	0.9983	30/31	间, 对-二甲苯	0.9999	50	正丁基苯	0.9984
12	四氯化碳	0.9960	32	邻-二甲苯	0.9995	51	1,2-二溴-3-氯丙烷	0.9956
13	苯	0.9990	33	苯乙烯	0.9976	52	1,2,4-三氯苯	0.9991
14	1,2-二氯乙烷	0.9989	34	三溴甲烷	0.9990	53	六氯丁二烯	0.9957
15	三氯乙烯	0.9992	35	异丙苯	0.9981	54	萘	0.9959
16	1,2-二氯丙烷	0.9986	36	溴苯	0.9961	55	1,2,3-三氯苯	0.9957

17	二溴甲烷	0.9986	37	1,1,2,2-四氯乙烷	0.9961
18	一溴二氯甲烷	0.9982	38	1,2,3-三氯丙烷	0.9960
19	顺-1,3-二氯丙烯	0.9966	39	正丙苯	0.9999

## 2.4 水样加标回收实验

### 1) 精密度

分别对水样进行加标浓度为 20 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$  和 300 $\mu\text{g/L}$  各六次平行实验，对精密度进行评估，具体信息详见下表 4。浓度为 20 $\mu\text{g/L}$  的目标物的相对标准偏差（RSD）在 3.49%-14.76%范围内，浓度为 100 $\mu\text{g/L}$  和 300 $\mu\text{g/L}$  时，RSD 分别在 2.77%-14.87%和 2.65%-9.87%范围内。浓度为 20 $\mu\text{g/L}$  和 100 $\mu\text{g/L}$  的实验结果均优于标准实验室内精密度 RSD 水平 0.50%-24.00%和 0.40%-28.00%。

表4 55种目标物水样加标精密度

序号	化合物	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )			序号	化合物	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )		
		20	100	300			20	100	300
1	氯乙烯	4.50%	9.77%	4.58%	28	1,1,1,2-四氯乙烷	5.99%	6.17%	6.79%
2	1,1-二氯乙烯	5.67%	11.12%	2.83%	29	乙苯	10.70%	12.01%	5.92%
3	二氯甲烷	7.25%	5.82%	4.63%	30/31	间, 对-二甲苯	9.08%	12.43%	5.26%
4	反式-1,2-二氯乙烯	8.06%	8.68%	3.19%	32	邻-二甲苯	5.96%	10.69%	5.84%
5	1,1-二氯乙烯	8.87%	6.44%	2.74%	33	苯乙烯	5.14%	8.23%	5.29%
6	2,2-二氯丙烷	11.14%	8.05%	9.62%	34	三溴甲烷	14.76%	6.61%	8.91%
7	顺式-1,2-二氯乙烯	5.35%	4.87%	2.91%	35	异丙苯	11.35%	14.02%	4.16%
8	溴氯甲烷	11.29%	2.89%	6.50%	36	溴苯	5.33%	5.40%	5.48%
9	氯仿	8.30%	5.20%	2.65%	37	1,1,2,2-四氯乙烷	11.71%	4.85%	3.32%
10	1,1,1-三氯乙烷	12.32%	10.47%	5.49%	38	1,2,3-三氯丙烷	10.90%	6.08%	9.87%
11	1,1-二氯丙烯	8.03%	11.58%	5.01%	39	正丙苯	11.01%	6.73%	4.87%
12	四氯化碳	5.51%	12.56%	4.72%	40	2-氯甲苯	7.43%	5.96%	4.51%
13	苯	7.04%	7.54%	3.11%	41	4-氯甲苯	5.64%	11.79%	4.23%
14	1,2-二氯	14.03%	3.88%	5.12%	42	1,3,5-三甲	10.42%	14.07%	4.41%

15	乙烷 三氯乙烯	8.04%	10.33%	4.07%	43	基苯 叔丁基苯	9.48%	14.66%	4.35%
16	1,2-二氯 丙烷	6.04%	3.97%	3.25%	44	1,2,4-三甲 基苯	9.05%	13.53%	4.78%
17	二溴甲烷	12.87%	6.37%	5.37%	45	仲丁基苯	8.87%	14.54%	3.99%
18	一溴二氯 甲烷	10.34%	4.84%	3.47%	46	1,3-二氯苯	4.91%	9.50%	3.61%
19	顺-1,3-二 氯丙烯	10.22%	3.87%	3.90%	47	4-异丙基 甲苯	8.26%	14.87%	4.99%
20	甲苯	8.16%	8.36%	4.01%	48	1,4-二氯苯	4.95%	8.94%	3.30%
21	反-1,3-二 氯丙烯	10.10%	5.17%	5.58%	49	1,2-二氯苯	5.65%	6.80%	3.92%
22	1,1,2-三 氯乙烷	9.74%	3.49%	4.11%	50	正丁基苯	8.24%	12.92%	4.15%
23	四氯乙烯	10.69%	11.53%	5.37%	51	1,2-二溴 -3-氯丙烷	9.01%	6.13%	8.80%
24	1,3-二氯 丙烷	12.29%	3.86%	4.24%	52	1,2,4-三氯 苯	3.49%	10.10%	6.12%
25	二溴一氯 甲烷	11.51%	4.92%	3.92%	53	六氯丁二 烯	8.89%	7.91%	8.16%
26	1,2-二溴 乙烷	14.27%	5.67%	3.96%	54	萘	14.73%	2.77%	4.95%
27	氯苯	5.30%	8.37%	5.80%	55	1,2,3-三氯 苯	6.65%	7.23%	5.45%

## 2) 准确度

分析 10mL 水样加标（浓度分别为 20 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、300 $\mu\text{g/L}$ ），对方法回收率进行评估，具体信息详见下表 5。加标浓度为 20 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$  和 300 $\mu\text{g/L}$  水样基质的回收率分别为 70.2%-128.1%、70.3%-128.9%、70.0%-127.8%，均符合标准基体加标回收率 70.0%-130.0%水平。

表5 55种目标物水样加标回收率

序号	化合物	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )			序号	化合物	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )		
		20	100	300			20	100	300
1	氯乙烯	72.1%	79.5%	70.5%	28	1,1,1,2-四 氯乙烷	89.8%	90.4%	91.1%
2	1,1-二氯 乙烯	72.4%	77.3%	73.8%	29	乙苯	75.0%	81.6%	78.7%
3	二氯甲 烷	75.0%	77.8%	74.6%	30/31	间, 对-二 甲苯	76.6%	82.1%	78.8%
4	反式 -1,2-二 氯乙烯	76.7%	83.0%	81.2%	32	邻-二甲 苯	82.1%	87.0%	85.6%

5	1,1,-二 氯乙烷	82.3%	87.3%	88.9%	33	苯乙烯	88.4%	91.6%	91.0%
6	2,2-二氯 丙烷 顺式	77.4%	87.7%	71.4%	34	三溴甲烷	93.0%	82.9%	85.0%
7	-1,2-二 氯乙烷	88.1%	91.6%	93.2%	35	异丙苯	71.8%	74.3%	73.3%
8	溴氯甲 烷	94.2%	87.4%	92.5%	36	溴苯	98.9%	99.7%	96.6%
9	氯仿	85.6%	91.6%	94.2%	37	1,1,2,2-四 氯乙烷	128.1%	128.9%	127.8%
10	1,1,1-三 氯乙烷	71.3%	82.1%	80.1%	38	1,2,3-三 氯丙烷	109.1%	100.1%	101.6%
11	1,1-二氯 丙烯	73.7%	78.9%	77.5%	39	正丙苯	72.3%	73.3%	76.2%
12	四氯化 碳	70.2%	75.8%	76.2%	40	2-氯甲苯	80.3%	83.0%	84.0%
13	苯	85.2%	91.2%	92.1%	41	4-氯甲苯	81.7%	85.3%	83.4%
14	1,2-二氯 乙烷	99.8%	95.1%	97.1%	42	1,3,5-三 甲基苯	74.6%	80.7%	79.5%
15	三氯乙 烯	70.3%	76.7%	75.8%	43	叔丁基苯	73.0%	72.6%	74.8%
16	1,2-二氯 丙烷	93.2%	97.5%	99.5%	44	1,2,4-三 甲基苯	76.5%	82.5%	82.4%
17	二溴甲 烷	98.6%	90.2%	93.2%	45	仲丁基苯	70.5%	70.3%	70.8%
18	一溴二 氯甲烷 顺-1,3-	90.9%	91.1%	94.6%	46	1,3-二氯 苯	91.0%	88.8%	85.7%
19	二氯丙 烯	103.2%	100.9%	97.1%	47	4-异丙基 甲苯	70.8%	70.5%	71.4%
20	甲苯 反-1,3-	83.2%	93.1%	93.5%	48	1,4-二氯 苯	96.0%	92.3%	87.3%
21	二氯丙 烯	107.9%	99.7%	95.2%	49	1,2-二氯 苯	99.0%	96.2%	94.0%
22	1,1,2-三 氯乙烷	105.8%	100.2%	103.7%	50	正丁基苯	72.3%	70.8%	70.0%
23	四氯乙 烯	71.7%	79.2%	78.24%	51	1,2-二溴 -3-氯丙烷	114.8%	105.0%	108.1%
24	1,3-二氯 丙烷	107.8%	101.8%	104.9%	52	1,2,4-三 氯苯	92.9%	86.4%	84.6%
25	二溴一 氯甲烷	94.2%	88.7%	96.0%	53	六氯丁二 烯	71.2%	71.0%	70.4%



26	1,2-二溴乙烷	103.9%	93.7%	98.5%	54	萘	115.5%	109.3%	114.6%
27	氯苯	86.3%	86.5%	87.1%	55	1,2,3-三氯苯	106.2%	98.8%	98.9%

### 3) 检出限

方法 HJ 810 建议对 10mL 水样进行实验。在全扫模式下，实验的方法检出限与标准检出限作对比。从下表 6 可知，方法检出限范围 1.5 $\mu$ g/L-6.2 $\mu$ g/L，全部物质检出限均显著优于 HJ 810-2016 标准要求的 3.0 $\mu$ g/L -10.0 $\mu$ g/L。

表6 55种目标物全扫模式方法检出限与标准限值信息表

序号	化合物	方法检出限 ( $\mu$ g/L)	标准检出限 ( $\mu$ g/L)	序号	化合物	方法检出限 ( $\mu$ g/L)	标准检出限 ( $\mu$ g/L)
1	氯乙烯	3.8	5.0	28	1,1,1,2-四氯乙烷	2.9	6.0
2	1,1-二氯乙烯	2.4	6.0	29	乙苯	3.1	4.0
3	二氯甲烷	5.5	7.0	30	间, 对-二甲苯	2.9	8.0
4	反式-1,2-二氯乙烯	3.0	4.0	31			
5	1,1-二氯乙烷	4.2	5.0	32	邻-二甲苯	2.9	4.0
6	2,2-二氯丙烷	2.2	3.0	33	苯乙烯	2.8	5.0
7	顺式-1,2-二氯乙烯	4.4	7.0	34	三溴甲烷	6.0	6.0
8	溴氯甲烷	5.1	6.0	35	异丙苯	2.7	3.0
9	氯仿	2.1	3.0	36	溴苯	3.3	4.0
10	1,1,1-三氯乙烷	2.8	3.0	37	1,1,2,2-四氯乙烷	6.0	7.0
11	1,1-二氯丙烯	3.0	4.0	38	1,2,3-三氯丙烷	6.1	8.0
12	四氯化碳	2.4	3.0	39	正丙苯	3.6	4.0
13	苯	3.2	4.0	40	2-氯甲苯	2.7	3.0
14	1,2-二氯乙烷	1.6	3.0	41	4-氯甲苯	2.6	5.0
				42	1,3,5-三甲苯	3.5	4.0

15	三氯乙 烯	3.8	6.0	43	叔丁基苯	2.3	3.0
16	1,2-二氯 丙烷	4.1	5.0	44	1,2,4-三甲 基苯	2.8	3.0
17	二溴甲 烷	2.8	4.0	45	仲丁基苯	3.5	4.0
18	一溴二 氯甲烷	2.6	3.0	46	1,3-二氯 苯	2.9	3.0
19	顺-1,3- 二氯丙 烯	3.8	7.0	47	4-异丙基 甲苯	2.8	3.0
20	甲苯	2.8	3.0	48	1,4-二氯 苯	3.9	5.0
21	反-1,3- 二氯丙 烯	5.5	8.0	49	1,2-二氯 苯	1.8	3.0
22	1,1,2-三 氯乙烷	3.9	5.0	50	正丁基苯	2.5	3.0
23	四氯乙 烯	2.8	3.0	51	1,2-二溴 -3-氯丙烷	6.2	10.0
24	1,3-二氯 丙烷	2.7	5.0	52	1,2,4-三氯 苯	4.5	6.0
25	二溴一 氯甲烷	3.6	4.0	53	六氯丁二 烯	4.5	7.0
26	1,2-二溴 乙烷	4.8	5.0	54	萘	4.8	8.0
27	氯苯	2.9	4.0	55	1,2,3-三氯 苯	5.3	8.0

## 2.5 结论

本文依据标准 HJ 810-2016，采用禾信 GCMS 1000 和顶空进样器联用分析了水样中挥发性有机物。实验结果：55 种挥发性有机物的线性相关系数  $r$  均大于 0.995，符合标准要求；浓度为 20 $\mu\text{g/L}$  和 100 $\mu\text{g/L}$  的加标精密度 RSD 分别在 3.49%-14.76%和 2.77%-14.87%范围，实验结果均优于相同浓度的标准实验室内精密度 RSD 水平（0.50%-24.00%和 0.40%-28.00%）；水样加标回收率在 70.0%-128.9%范围，符合标准基体加标回收率水平（70.0%-130.0%）。目标物方法检出限在 1.5 $\mu\text{g/L}$ -6.2 $\mu\text{g/L}$  范围内，显著优于 HJ810-2016 标准要求的 3.0 $\mu\text{g/L}$  -10.0 $\mu\text{g/L}$ 。上述结果表明禾信 GCMS 1000 具有优异的重现性和检测灵敏度，完全满足 HJ810-2016 标准要求。

## 参考文献

[1] HJ810-2016 水质 挥发性有机物的测定 顶空/气相色谱-质谱法

中国仪器仪表学会