

饮用水中挥发性有机物（VOCs）全面解决方案

摘要

本文采用 Scion SQ 单四极杆气质联用仪，与 Tekmar Atomx™全自动吹扫捕集浓缩仪联用，建立了一种饮用水中挥发性有机污染物常规分析的方法。Scion SQ 具有超高的灵敏度及扫描速率，工作站简单易用，是您在应对 EPA 524.3 及 HJ 等标准的不二之选。

关键词：饮用水，VOCs，GCMS

1. 引言

随着工业的发展，有毒有害化学物质正在威胁着生态环境及人类生存环境。饮用水安全与居民生活息息相关。为保障饮用水安全，美国 EPA 出台多项标准监测饮用水中 VOC，卤代烃，芳香烃，亚硝胺等污染物。我国在 2002 年颁布实施了新的《地表水环境质量标准》，2005 年又施行了新的《城市供水水质标准》，同时颁布了多项水质监测标准方法，如表 1 所示。

表 1 水质安全监测标准汇总

污染物	标准	标准名称	仪器
挥发性有机物	HJ639-2012	水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法	P&T-GCMS
	HJ810-2016	水质 挥发性有机物的测定 顶空/气相色谱-质谱法	HS-GCMS
	HJ686-2014	水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱法	GCFID或GCECD
硝基苯类	HJ 592-2010	水质 硝基苯类化合物的测定 气相色谱法	GCFID
	HJ 648-2013	水质 硝基苯类化合物的测定 液液萃取/固相萃取-气相色谱法	GCECD
	HJ 716-2014	水质 硝基苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法	GCMS
氯苯类	HJ/T 74-2001	水质 氯苯的测定 气相色谱法	GC-FID
	HJ 621-2011	水质 氯苯类的测定 气相色谱法	GCECD
	HJ 699-2014	水质 有机氯农药和氯苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法	GCMS
有机氯农药	HJ 699-2014	水质 有机氯农药和氯苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法	GCMS
多氯联苯	HJ 715-2014	水质 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法	GCMS
酚类化合物	HJ 744-2015	水质 酚类化合物的测定 气相色谱-质谱法	GCMS
	HJ 676-2013	水质 酚类化合物的测定 液液萃取/气相色谱法	GCFID
丙烯腈	HJ/T 73	水质 丙烯腈的测定 气相色谱法	GC-FID
	HJ 806-2016	水质 丙烯腈和丙烯醛的测定 吹扫捕集-气相色谱法	GC-FID或GCMS
丙烯醛	HJ 806-2016	水质 丙烯腈和丙烯醛的测定 吹扫捕集-气相色谱法	GC-FID或GCMS
半挥发性有机物	《水和废水监测分析方法》（第四版增补版）	第四篇 第三章 二、半挥发性有机物 气相色谱-质谱法（GC-MS）	GCMS
烷基汞	GB/T 14204-93	水质 烷基汞的测定 气相色谱法	GC-ECD
丙烯酰胺	HJ 697-2014	水质 丙烯酰胺的测定 气相色谱法	GCECD
吡啶	GB/T 14672-93	水质 吡啶的测定 气相色谱法	水浴HS-GCFID
挥发性卤代烃	HJ 620-2011	水质 挥发性卤代烃的测定 顶空气相色谱法	HS-GCECD
乙腈	HJ 788-2016	水质 乙腈的测定 吹扫捕集/气相色谱法	P&T-GC-FID或NPD
六六六、滴滴涕	GB 7492-1987	水质 六六六、滴滴涕的测定 气相色谱法	GC-ECD
有机磷农药	GB/T 14552-93	水和土壤质量 有机磷农药的测定 气相色谱法	GC-NPD
	GB 13192-91	水质 有机磷农药的测定 气相色谱法	GC-FPD

天美(中国)科学仪器有限公司
北京市朝阳区天畅园7号楼(100107)

t 010-64010651
f 010-64060202
e techcomp@techcomp.cn
w www.techcomp.cn

由表 1 知，GCMS 是饮用水中挥发性有机污染物监测的常用方法。SIM 扫描灵敏度高，是 GCMS 非常重要的扫描方式，实际样品测试过程中，为了避免假阳性，常常需要 SCAN 扫描作为补充确证。即使用 SCAN-SIM 同时扫描，以得到更低的检出限。

Scion SQ 基于化合物筛查（CBS）的独特功能，能够从 SCAN 方法自动生成和优化 SIM 方法，尤其在待测物种种类繁多的情况下，这一功能可以显著减少繁琐的手动输入工作。CBS 功能是利用谱库来实现的，谱库存储有化合物的保留时间、扫描窗口、定量离子以及定性离子等重要信息。化合物及其信息可以自动加载到方法中，数据采集和处理表格也可以同时生成。CBS 功能使管理大量的目标物质的 SIM-SCAN 方法变得非常简单。

2. 实验部分

本文采用 Scion SQ 与 Atomx™吹扫捕集浓缩仪联用，以实现高度自动、稳健的 VOC 分析解决方案。仪器条件如表 2 所示。

表 2 仪器条件

GCMS	SCION 456 SQ (部件号 SCIONSQPRE512)		
色谱柱	Rxi-624ms , 30 m x 0.25 mm x 1.4 um (部件号 RT13868)		
进样口	惰性分流不分流进样口, 180°C		
分流比	100:1		
程序升温	初温 35°C, 保持 2min, 以 10°C/min 升到 170°C, 再以 50°C/min 升到 240°C, 保持 1min; 共 17.9min		
GCMS 传输线	240°C		
离子源	200°C		
扫描方式	SCAN-SIM 同时扫描		
吹扫捕集	Atomx 全自动吹扫捕集仪 (部件号 15-0000-200)		
阀箱温度	150°C	样品预热时间	1 min
吹扫捕集传输线	150°C	预热温度	40°C
样品温度	60°C	吹扫时间	11 min
捕集阱温度	40°C	吹扫流速	40 mL/min
捕集阱吹扫温度	20°C	干吹时间	0 min
预吹扫流速	40 mL/min	解析预热温度	245°C
GC 启动时间	开始解析	解析时间	1 min
烘烤时间	7 min	解析温度	250°C
烘烤温度	260°C	解析流速	100 mL/min
烘烤流速	300 mL/min	捕集阱烘烤温度	200°C

按照方法要求，使用对溴氟苯 BFB 调谐，结果如图 1 所示。工作站具有目标离子比调谐功能。

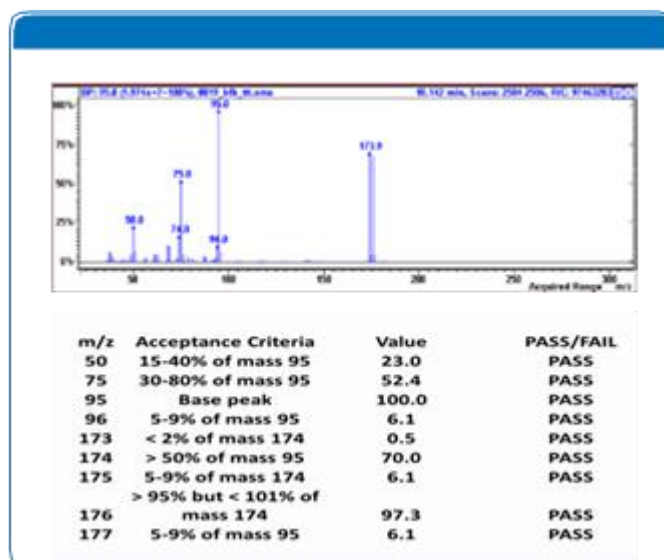


图 1 BFB 的调谐结果

使用工作站 CBS 功能，从谱库中自动加载化合物的特征离子、离子比等信息，从而轻松建立 SIM-SCAN 混合模式扫描方法。色谱图中最重要信息是保留时间和扫描窗口，CBS 功能能够优化运行方法中 SIM 的离子以及扫描窗口，以获得最高的灵敏度。方法中 SIM-SCAN 同时扫描的扫描时间图片如图 2 所示。



图 2 目标物质的 SCAN-SIM 扫描时间图

配置浓度为 0.1, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20 和 40 ppb 的标准样品进样，获得标准曲线。实际样品取样量为 5mL。

3. 结果与讨论

待测物标准曲线的相关系数和 RSD 见表 3。所有目标物质的标曲范围是 0.1~40 ppb。平均标准偏差 (RSD) 为 7.35%，相关系数 0.9991。

表 3 标准曲线的 RSD 及相关系数

Compound Name	Corr. Coeff.	Avg. RRF	% RSD
Dichlorodifluoromethane	0.9869	0.0733	13.56
Chloromethane	0.9972	0.2829	8.05
Vinyl chloride	0.9986	0.2507	4.81
Bromomethane	0.9968	0.3446	22.04
Chloroethane	0.9982	0.2173	5.38
Trichlorofluoromethane	0.9979	0.2719	6.66
1,1-Dichloroethene	0.9991	0.6014	3.38
Methylene chloride	0.9995	0.3270	1.86
cis-1,2-dichloroethene	0.9996	0.7666	3.49
1,1-Dichloroethane	0.9996	0.6523	2.68
2,2-Dichloropropane	0.9986	0.3364	3.63
trans-1,2-dichloroethene	0.9996	0.9507	2.15
Bromochloromethane	0.9998	0.3645	3.25
Chloroform	0.9999	1.0559	4.64
1,1,1-Trichloroethane	0.9996	0.4772	8.20
Carbon Tetrachloride	0.9994	0.6219	16.29
1,1-Dichloropropene	0.9991	0.5530	5.69
Benzene	0.9995	1.2990	1.68
1,2-Dichloroethane	0.9997	0.7074	2.52
Trichloroethene	0.9996	0.9517	4.30
1,2-Dichloropropane	0.9998	0.5672	2.80
Dibromomethane	0.9999	0.1636	8.64
Bromodichloromethane	0.9993	0.6403	15.27
trans-1,3-dichloropropene	0.9995	0.4606	13.60
Toluene	0.9997	1.3013	2.40
cis-1,3-dichloropropene	0.9993	0.4375	15.05
1,1,2-trichloroethane	0.9999	0.3189	2.74

Compound Name	Corr. Coeff.	Avg. RRF	% RSD
1,2-Dibromoethane (EDB)	0.9999	0.6577	9.37
Chlorobenzene	0.9999	1.1600	2.51
1,1,1,2-Tetrachloroethane	0.9995	0.6940	10.42
Ethylbenzene	0.9999	2.6085	4.04
m,p-Xylene	0.9998	4.6190	5.29
o-Xylene	0.9999	2.3739	5.24
Styrene	0.9998	1.0651	11.14
Bromoform	0.9945	0.1715	22.75
Isopropylbenzene	0.9998	1.7781	6.58
Bromobenzene	0.9999	1.3909	3.64
1,1,2,2-Tetrachloroethane	0.9997	1.0195	14.87
1,2,3-Trichloropropane	0.9998	1.0271	7.95
trans-1,4-Dichlorobutene	0.9995	0.8606	10.12
n-Propylbenzene	0.9998	2.3916	8.03
2-Chlorotoluene	1.0000	1.6695	6.19
4-Chlorotoluene	1.0000	2.0170	6.16
1,3,5-Trimethylbenzene	0.9999	1.4536	9.45
tert-Butylbenzene	0.9997	1.2789	6.37
1,2,4-Trimethylbenzene	0.9998	1.3999	8.65
sec-Butylbenzene	0.9998	1.7028	9.23
1,3-Dichlorobenzene	1.0000	0.6896	4.52
p-Isopropyltoluene	0.9999	3.1700	5.76
1,4-Dichlorobenzene	0.9999	1.8504	3.67
1,2-Dichlorobenzene	1.0000	1.8145	2.97
n-Butylbenzene	0.9998	3.6870	8.03
1,2-Dibromo-3-chloropropane (DBCP)	0.9951	0.5154	17.88
1,2,4-Trichlorobenzene	0.9998	1.6642	3.14
Hexachlorobutadiene	0.9997	0.4132	6.25
Naphthalene	0.9996	1.0391	6.65
1,2,3-Trichlorobenzene	1.0000	1.6357	3.14

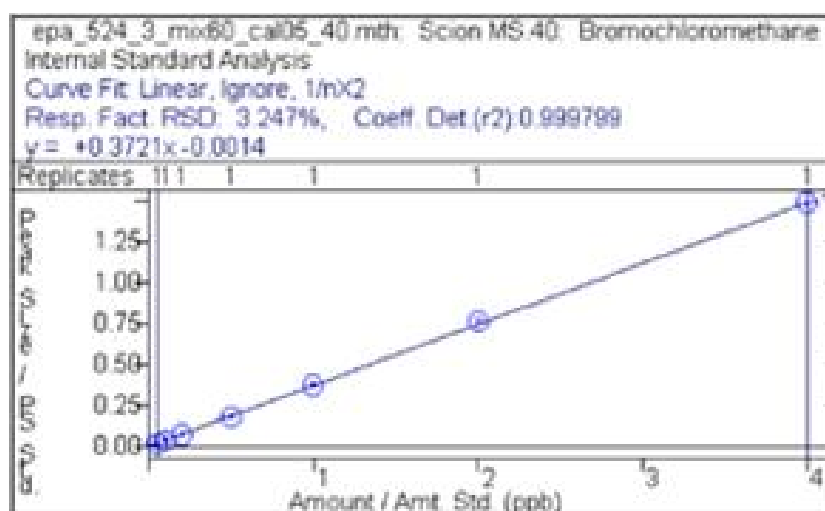


图 3 溴氯甲烷标准曲线 scan 模式

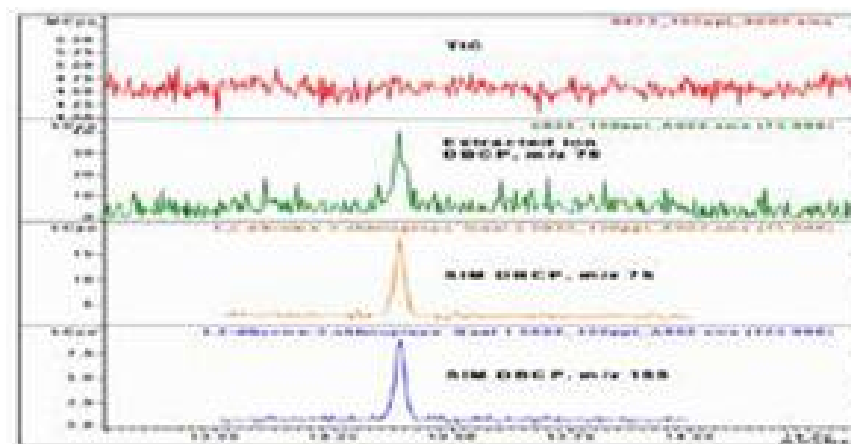


图 4 二溴氯丙烷的 SIM-SCAN 混合扫描离子图

SIM 模式下，100 ppt 浓度的二溴氯丙烷具有良好的灵敏度，特征离子 75 m/z 和 155 m/z 的选择离子流图如上图所示。1,2-二溴乙烷（EDB），1,2-二溴-3-氯丙烷（DBCP），以及 1,2,3-三氯丙烷采用 SIM 模式定量。100 ppt 的 DBCP 离子流图如图 4 所示。从 SCAN 模式的色谱图得到的提取离子流图的噪音比专门的 SIM 模式选择离子流图的噪音大，灵敏度低。

重复进样 7 次，计算方法检出限，如表 4 所示。

$$DL = S \times t_{(n-1, 1-\alpha=0.99)}$$

$t_{(n-1, 1-\alpha=0.99)}$ ——在 99% 的置信区间下， $n-1$ 个自由度下的 t 值。此处 t 值为 3.143。

n ——重复试验次数。

S ——重复试验的相对标准偏差。

样品报告和质控是试验必须工作的最后一步。针对环境样品，Scion 提供环境监测插件，例如 EnviroPro™ 方法包，这是一个数据库，能够生成 EPA 524 及其他 EPA 方法所需的所有报告模式。例如调谐标准、方法检出限计算、初次校正曲线报告以及连续校正曲线修正。打印色谱图和目标化合物时，有多种选择，还可选择是否报告未知峰（非目标物）。



图 5 环境监测插件 EnviroPro™ 软件包

表 4 方法的重复性 (n=7)

Parameter	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Rep 4	Rep 5	Rep 6	Rep 7	mean	sd	Calculated MDL	Target concentration
Dichlorodifluoromethane	0.203	0.203	0.196	0.209	0.201	0.199	0.199	0.198	0.00812	0.026	0.2
Chloromethane	0.175	0.211	0.200	0.202	0.180	0.203	0.182	0.193	0.01596	0.044	0.2
Vinyl chloride	0.201	0.216	0.193	0.206	0.207	0.195	0.180	0.200	0.01106	0.037	0.2
Bromomethane	0.210	0.211	0.203	0.239	0.216	0.215	0.219	0.223	0.01632	0.051	0.2
Chloroethane	0.092	0.073	0.094	0.101	0.090	0.098	0.111	0.088	0.01709	0.058	0.1
Trichlorofluoromethane	0.082	0.119	0.121	0.081	0.110	0.124	0.121	0.110	0.02026	0.064	0.1
1,1-Dichloroethane	0.068	0.076	0.079	0.055	0.073	0.078	0.076	0.073	0.00875	0.026	0.1
Methylene chloride	0.091	0.089	0.096	0.078	0.100	0.096	0.096	0.093	0.00748	0.024	0.1
cis-1,2-dichloroethane	0.078	0.100	0.096	0.090	0.104	0.105	0.103	0.096	0.01190	0.037	0.1
1,1-Dichloroethane	0.081	0.088	0.107	0.094	0.081	0.087	0.102	0.091	0.01508	0.032	0.1
2,2-Dichloropropane	0.069	0.107	0.134	0.081	0.146	0.117	0.099	0.108	0.02748	0.086	0.1
trans-1,2-dichloroethane	0.094	0.105	0.120	0.111	0.125	0.105	0.106	0.117	0.01977	0.062	0.1
Bromochloromethane	0.094	0.091	0.090	0.089	0.091	0.087	0.083	0.085	0.00858	0.027	0.1
Chloroform	0.077	0.110	0.099	0.109	0.103	0.109	0.096	0.099	0.01285	0.040	0.1
1,1,1-Trichloroethane	0.064	0.109	0.109	0.103	0.095	0.112	0.080	0.096	0.01791	0.056	0.1
Carbon Tetrachloride	0.071	0.118	0.100	0.115	0.107	0.110	0.111	0.105	0.01588	0.050	0.1
1,1-Dichloropropane	0.077	0.087	0.082	0.104	0.121	0.106	0.109	0.099	0.01546	0.049	0.1
Benzene	0.078	0.107	0.110	0.096	0.095	0.090	0.094	0.094	0.01127	0.035	0.1
1,2-Dichloroethane	0.103	0.088	0.096	0.102	0.096	0.102	0.096	0.096	0.00524	0.016	0.1
Trichloroethane	0.077	0.107	0.081	0.087	0.087	0.109	0.085	0.090	0.01253	0.039	0.1
1,2-Dichloropropane	0.067	0.091	0.088	0.081	0.114	0.105	0.112	0.094	0.01726	0.054	0.1
Dibromomethane	0.093	0.096	0.091	0.102	0.112	0.104	0.103	0.100	0.01572	0.034	0.1
Bromodichloromethane	0.071	0.113	0.103	0.086	0.105	0.105	0.091	0.097	0.01421	0.045	0.1
trans-1,3-dichloropropene	0.076	0.080	0.079	0.086	0.073	0.089	0.080	0.078	0.00709	0.022	0.1
Toluene	0.067	0.094	0.093	0.095	0.102	0.096	0.091	0.091	0.01136	0.036	0.1
cis-1,3-dichloropropene	0.090	0.096	0.104	0.082	0.094	0.101	0.100	0.095	0.00775	0.024	0.1
1,1,2-Trichloroethane	0.084	0.079	0.093	0.097	0.086	0.123	0.106	0.093	0.01892	0.059	0.1
Tetrachloroethane	0.068	0.112	0.096	0.093	0.127	0.127	0.119	0.106	0.02146	0.067	0.1
1,3-dichloropropane	0.083	0.078	0.097	0.110	0.097	0.087	0.093	0.093	0.01077	0.034	0.1
Dibromodichloromethane	0.111	0.104	0.107	0.110	0.125	0.109	0.106	0.110	0.00703	0.022	0.1
1,2-Dibromopropane (DBP)	0.103	0.106	0.121	0.100	0.092	0.092	0.110	0.103	0.01026	0.032	0.1
Chlorobenzene	0.090	0.109	0.117	0.113	0.106	0.112	0.099	0.107	0.00929	0.029	0.1
1,1,1,2-Tetrachloroethane	0.094	0.117	0.124	0.125	0.120	0.113	0.104	0.114	0.01131	0.036	0.1
Ethylbenzene	0.066	0.094	0.106	0.097	0.099	0.097	0.086	0.092	0.01298	0.041	0.1
m,p-Xylene	0.070	0.110	0.102	0.105	0.118	0.109	0.100	0.102	0.01631	0.048	0.1
o-Xylene	0.100	0.113	0.125	0.121	0.103	0.104	0.108	0.111	0.00995	0.030	0.1
Styrene	0.083	0.090	0.093	0.083	0.101	0.101	0.099	0.089	0.01137	0.036	0.1
Bromoform	0.091	0.099	0.091	0.086	0.080	0.074	0.093	0.088	0.00844	0.027	0.1
Isopropylbenzene	0.067	0.113	0.114	0.098	0.104	0.112	0.098	0.101	0.01642	0.052	0.1
Bromobenzene	0.113	0.109	0.099	0.099	0.117	0.124	0.115	0.111	0.00928	0.029	0.1
1,1,2,2-Tetrachloroethane	0.117	0.106	0.108	0.099	0.120	0.102	0.084	0.105	0.01201	0.038	0.1
1,2,3-Trichloropropane	0.085	0.081	0.068	0.075	0.081	0.076	0.059	0.074	0.01016	0.032	0.1
trans-1,4-Dichlorobutene	0.093	0.101	0.094	0.096	0.111	0.106	0.081	0.097	0.00978	0.031	0.1
n-Propylbenzene	0.087	0.114	0.107	0.103	0.112	0.124	0.106	0.108	0.01139	0.036	0.1
2-Chlorotoluene	0.066	0.089	0.090	0.067	0.075	0.093	0.076	0.079	0.01121	0.035	0.1
4-Chlorotoluene	0.073	0.104	0.084	0.081	0.081	0.102	0.093	0.088	0.01166	0.037	0.1
1,3,5-Trimethylbenzene	0.088	0.095	0.104	0.099	0.090	0.120	0.104	0.100	0.01082	0.034	0.1
tert-Butylbenzene	0.083	0.114	0.109	0.116	0.110	0.126	0.111	0.111	0.01376	0.043	0.1
1,2,4-Trimethylbenzene	0.082	0.099	0.096	0.096	0.108	0.100	0.086	0.095	0.00877	0.028	0.1
sec-Butylbenzene	0.082	0.130	0.104	0.110	0.111	0.115	0.093	0.104	0.02147	0.067	0.1
1,3-Dichlorobenzene	0.084	0.122	0.111	0.104	0.098	0.105	0.084	0.101	0.01386	0.044	0.1
p-Isopropyltoluene	0.080	0.143	0.128	0.121	0.108	0.136	0.125	0.120	0.02089	0.066	0.1
1,4-Dichlorobenzene	0.090	0.107	0.085	0.097	0.097	0.094	0.090	0.095	0.00685	0.022	0.1
1,2-Dichlorobenzene	0.091	0.109	0.124	0.113	0.123	0.115	0.093	0.110	0.01323	0.042	0.1
n-Butylbenzene	0.081	0.107	0.119	0.090	0.129	0.124	0.104	0.108	0.01774	0.056	0.1
1,2-Dibromo-3-chloropropane (DBCP)	0.151	0.132	0.107	0.177	0.113	0.116	0.170	0.138	0.02809	0.088	0.1
1,2,4-Trichlorobenzene	0.069	0.072	0.118	0.105	0.105	0.099	0.108	0.096	0.01853	0.058	0.1
Hexachlorobutadiene	0.078	0.108	0.077	0.095	0.095	0.127	0.144	0.103	0.02487	0.078	0.1
Naphthalene	0.083	0.092	0.108	0.098	0.117	0.097	0.096	0.099	0.01098	0.035	0.1
1,2,3-Trichlorobenzene	0.085	0.082	0.099	0.083	0.072	0.099	0.090	0.087	0.00972	0.031	0.1

4. 结论

采用 Scion SQ 与 Tekmar Atomx 吹扫捕集浓缩仪联用，建立了 EPA 524.3 饮用水中 VOCs 检测的全面解决方案。SCAN-SIM 同时扫描的方法，基于工作站的 CBS 功能。试验结果证明，此系统是对 EPA 524.3 的完美解读和解决。

5. 致谢

感谢 Ed George 博士的研究工作。

感谢 Teledyne Tekmar 公司提供 Atomx™ 全自动吹扫捕集仪。

作者：Ed George

翻译、编写：李丕

审核人：姜振喜

本文仅用于研究，不可用于过程诊断。