

文章编号: 0254 - 5357(2013)01 - 0124 - 04

水中挥发性有机物分析的影响因素和常见问题解决办法

左海英^{1,2}, 张琳², 刘菲^{1*}, 桂建业²

(1. 中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 北京 100083;

2. 中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 河北 正定 050803)

摘要: 应用吹扫捕集-气相色谱-质谱法测定水中挥发性有机物, 多种因素影响定量分析的准确性, 包括样品瓶的清洗及标准配制、样品和标准溶液的保存、载气气源的纯度、仪器状态检查及参数选择、分离度及积分方式。本文提出在分析过程中样品瓶必须清洗干净, 以免污染样品; 样品和标准溶液的保存时间过长会降低目标物的回收率; 载气和吹扫气会带入杂质; 分离度的大小将影响峰高和峰面积测量的准确度。针对分析中氯乙烯的回收、二氯甲烷的交叉污染、浑浊样品的处理等常见问题提供了解决方案, 推荐采用选择扫描方式进行分析, 并根据样品基体的情况来选择定量离子, 将分析的初始温度降至40℃以下并保持2~3 min, 以保证氯乙烯的回收率; 实验室保持良好的通风环境, 避免二氯甲烷交叉污染; 色谱柱的最高温度升至220℃以上并保持2~3 min, 可以排除萘及分子烷烃的干扰, 保证分析的连续性; 对于浑浊样品, 推荐在野外取样时进行在线过滤或直接采用静态顶空方式进行测定。

关键词: 水样; 挥发性有机物; 分析准确度; 影响因素

中图分类号: P641; O656.21 **文献标识码:** B

挥发性有机物(VOCs)是一类水中重要的污染物, 主要包括芳香烃、脂肪烃、卤代烃等。这类物质化学性质稳定, 不易分解, 渗入含水层后易造成地下水污染, 而且具有强致癌性、致突变性以及致生殖系统毒性^[1-4], 对VOCs的准确检测具有重要的意义。与固相微萃取法^[5-10]、顶空法^[11-16]、溶剂萃取法^[17-18]等方法相比, 吹扫捕集法^[19-20]具有富集效率高、污染小、取样量小、灵敏度高以及容易实现在线检测的优点, 在环境分析领域得到了较为广泛的应用。气相色谱-质谱(GC-MS)^[21-22]由于具有定性程度高、定量准确的特点, 与吹扫捕集联用在水中VOCs检测工作中发挥着重要作用。

VOCs的测定需要解决的关键问题是排除各种干扰保证定量分析的准确度, 本文以吹扫捕集-GC/MS法测定水中VOCs为例, 探讨了样品瓶的清洗及标准配制、样品和标准溶液的保存、气源的纯度(其中包括载气及吹扫气)、仪器状态检查及参数选择、分离度及积分方式等多种因素对定量分析准确度的实际影响, 对测试过程容易遇到的氯乙烯回收、

二氯甲烷交叉污染、浑浊样品处理等问题进行讨论并推荐了相应的解决方法。

1 影响定量分析准确度的因素

1.1 样品瓶的清洗及标准配制

对微量有机分析来说, 样品瓶的清洗十分关键, 清洗不彻底会对样品造成污染。一般选用铬酸洗液对样品瓶进行清洗并在清洗后于200℃高温下烘干, 且一定要使用带聚四氟乙烯衬垫的瓶垫。标准配制过程中为减少样品挥发造成的损失, 应使用气密性注射器或者微量移液枪, 并且操作要迅速。

1.2 样品的保存

样品瓶应密闭、避光、冷藏(1~5℃)保存。作者在此条件下对几十组标准进行保存期限的实验, 发现低沸点物质及烯烃类化合物变化较大。

1.3 标准溶液的保存

购自国家标准物质研究中心或其他厂家的标准溶液, 装于安瓿瓶内其保存期限依照厂家标识, 不开瓶的情况下在1~2年内可以使用。对于分装在带

收稿日期: 2011-12-29; 接受日期: 2012-08-12

基金项目: 中国地质科学院基本科研业务费项目(SK201110, Q201110)

作者简介: 左海英, 博士研究生, 主要从事环境样品中有机污染物检测研究。E-mail: ihegzuo@163.com。

通讯作者: 刘菲, 教授, 长期从事有机污染监测与地下水污染治理研究工作。E-mail: feiliu@cugb.edu.cn。

有支架和衬垫的标准瓶中的标准溶液,实验表明在4个月之内各组分变化小于10%;对于配制好的低浓度混合标准溶液,可以使用一周左右。

不同浓度的标准溶液经不同时间存放后,测定其回收率,一般来说低沸点物质的回收率低于高沸点物质,烯烃类化合物的回收率低于烷烃类化合物(见表1)。

表1 不同存放时间后标准溶液的回收率

Table 1 The recoveries of standard solutions after different storage time

化合物	回收率/%					
	1	2	3	4	5	6
氯乙烯	108.3	95.7	88.2	61.7	55.3	66.2
1,1-二氯乙烯	96.8	96.7	78.9	62.1	59.1	83.3
二氯甲烷	105.3	105.5	79.6	73.5	68.7	99.4
1,2-二氯乙烯	104.7	102.8	85.8	82.8	71.0	91.6
1,1-二氯乙烷	107.7	105.3	89.8	83.8	81.6	96.0
氯仿	109.9	104.8	93.9	82.1	76.8	101.5
1,1,1-三氯乙烷	99.4	92.1	89.7	86.2	80.7	86.2
四氯化碳	96.3	95.9	89.5	84.9	78.8	81.2
苯	108.5	96.5	89.1	85.5	80.9	96.6
1,2-二氯乙烷	107.9	104.0	84.4	80.9	75.7	102.5
三氯乙烯	101.6	93.2	87.4	83.2	75.1	91.7
1,2-二氯丙烷	104.0	92.7	82.1	79.8	77.5	95.5
溴二氯甲烷	105.1	92.5	89.2	87.8	77.0	96.8
反-1,3-二氯丙烷	99.4	91.2	89.5	73.3	58.7	91.2
甲苯	100.9	97.2	94.9	88.7	77.2	88.3
顺-1,3-二氯丙烷	101.1	93.3	81.4	74.3	62.7	91.7
1,1,2-三氯乙烷	103.3	91.7	87.8	86.7	77.0	94.2
四氯乙烯	94.5	95.3	85.2	87.2	64.0	83.4
氯二溴甲烷	101.0	96.5	89.3	91.1	76.6	93.0
氯苯	98.7	102.2	87.6	92.2	76.3	88.0
乙苯	100.0	96.7	93.2	92.2	78.4	85.7
间/对二甲苯	99.1	97.2	96.9	92.5	97.1	85.7
邻二甲苯	99.4	95.5	95.1	94.2	79.8	86.8
苯乙烯	99.4	90.5	88.5	80.9	64.4	87.1
溴仿	101.6	94.3	92.6	89.5	71.3	90.2
1,1,2,2-四氯乙烷	109.1	99.5	96.2	94.0	84.3	97.7
间二氯苯	104.6	95.3	96.3	93.1	78.4	88.8
对二氯苯	104.9	95.3	94.4	92.4	76.9	88.8
邻二氯苯	105.1	95.4	96.6	95.1	81.3	90.0
1,2,4-三氯苯	92.9	92.2	90.7	87.8	64.4	79.6

注:回收率1为分装浓标在4个月后测得,回收率2,3,4,5分别为配制于40 mL样品中的6.0 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液在3天、7天、14天、21天后测得,回收率6为6.0 $\mu\text{g/L}$ 样品溶液经过定量滤纸过滤后测得。

1.4 载气气源的纯度

GC-MS联用仪的载气一般选用高纯氮气,为节约成本,吹扫气可以采用氮气。须尽可能地选用

高纯度的载气和吹扫气(纯度在99.999%以上),并且在载气进入仪器前要进行过滤,一是防止载气中的杂质气体干扰目标物,二是防止对仪器造成污染。另外,在每次换气瓶时须用干净的滤纸或石英棉将接口处擦拭干净,并在载气接入仪器前将管路中的少量气体排空。

1.5 仪器状态检查及参数选择

以目标物的响应信号为主要参考指标,对仪器的主要参数进行设定,并对其进行维护,主要内容如下。

(1)吹扫流量及吹扫时间。要保证在40 mL/min的流量下持续11 min以上,否则会对分析结果造成负误差;烘焙的温度和时间,要保证在温度大于220 $^{\circ}\text{C}$ 条件下烘焙3 min以上,否则会对下一次的分析结果造成影响。解析时间对分析结果影响较小,一般解析0.5 min以上即可使回收率达到95%。

(2)分流比的选择。在一般意义上选择不分流或者低分流比可以提高仪器的灵敏度,但是由于在吹扫捕集-GC/MS分析中使用了吹扫捕集浓缩仪,灵敏度已经不是影响挥发性有机物分析的主要因素,一般在分流比小于50时均可将各组分的检出限控制在0.5 $\mu\text{g/L}$ 以下;相反,如果选择不分流进样,会导致部分峰形展宽、拖尾,反而影响分析结果。在某些特殊要求时,如果采用不分流进样,使用“溶剂排空”模式可以使峰展宽和拖尾现象得到改善。

(3)吹扫管路的维护。样品中难免会有小的悬浮物或颗粒物,在大批量样品测试过程中要注意时刻检查管路的畅通性及系统的气密性,防止堵塞管路,造成进样量减少造成负误差。吹扫管也要注意清洗,如果过滤式吹扫管底部的过滤砂片被阻塞会造成气流不畅,使吹扫效率下降。

1.6 分离度及积分方式的影响

分离度的大小将影响峰高和峰面积测量的准确度,从而影响色谱定量分析的准确度。在实验时一般要求分离度 >1.2 ,通过优化升温条件及选择不同定量离子,可使30多种组分均达到了较好分离(间/对二甲苯除外)。相对来说,分离度对峰面积的影响比对峰高的影响大,在色谱峰对称且分离较好的情况下,采用峰面积定量与采用峰高定量的差异不大,但是当峰不对称(峰前展或者拖尾时)、没有完全分离以及基线发生较明显漂移时,以峰高定量准确度较高;而在峰形对称的情况下,半峰宽较大的色谱峰(如保留时间较长的组分)以峰面积定量较为准确。

2 常见问题及解决办法

2.1 氯乙烯的回收

由于氯乙烯的沸点很低,分子量也很小,在一般的色谱柱及分离条件下分离时间很快,通常为1.3~2 min,这样就会导致两个问题:一是初温太高或者升温太快会导致测试的负误差;二是溶剂峰问题,因为溶剂分子及其他小分子有机化合物会与氯乙烯一同馏出,导致峰拖尾从而形成正误差,且这种情况在进行全扫描时会更明显。因此推荐采用选择扫描方式进行分析,并根据样品基体的情况来选择定量离子,同时将分析的初始温度降到40℃以下并保持2~3 min,以保证氯乙烯的回收率。

2.2 二氯甲烷的交叉污染

二氯甲烷是实验室的常用溶剂,它的挥发度很高,因此很容易溶解在样品和大气中,从而造成对样品的污染,因此要求实验室须保持良好的通风环境。

2.3 萘及分子烷烃的干扰

随着环境的不断恶化,水中的高沸点、大分子污染化合物也越来越多,虽然在设定的升温程序下,最后一种目标物1,2,4-三氯苯在11 min之前就已经馏出,但样品中还可能存在着萘及一些大分子烷烃保留在柱子中,因此建议将色谱柱的最高温度升至220℃以上并且保持2~3 min,以保证分析的连续性。

2.4 浑浊样品的处理

吹扫捕集的管路非常细,样品含有的细砂、泥垢或其他颗粒物及胶状物质都会阻塞管路或者阻塞过滤式吹扫管的砂片,造成定量不准确甚至损坏仪器。如果在实验室过滤会导致回收率降低,本文推荐在野外取样时对样品进行在线过滤或直接采用静态顶空方式进行分析测定。

3 结语

本文结合作者实际的分析检测工作经验,对采用吹扫捕集-GC/MS法分析水中挥发性有机物测定过程中的影响因素和常见问题进行了讨论并推荐了解决方法。在选择适当的仪器参数,合理维护保养仪器的情况下,本实验室自2007年对6000多组地下水、地表水样品进行了检测,方法稳定可靠,表明吹扫捕集-GC/MS法用于大批量水样中挥发性有机物的检测具有明显的技术优势。

4 参考文献

[1] EPA method 8260B, Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry[S].

- [2] 李义,董建芳,张宇. 地下水中挥发性有机物的吹扫捕集-气相色谱-质谱法测定[J]. 岩矿测试,2010,29(5): 513-517.
- [3] 左海英,张莉,张永涛,桂建业. 挥发性有机物检测中内标法与外标法的比较[J]. 南水北调与水利科技,2009,7(4): 67-73.
- [4] 周密,刘德全,林旭,李少艾. 吹扫捕集/气相色谱法测定空气中挥发性有机物[J]. 中国环境监测,2004,20(4): 12-14.
- [5] 黄健祥,胡玉玲,李攻科. 选择性固相微萃取涂层的研究进展[J]. 分析科学学报,2008,24(1): 97-102.
- [6] 申书昌,宋文成,贾鹏禹. 硅氧烷-聚氨酯共聚物的制备及其作为固相微萃取头涂层用于分离水中芳香族化合物[J]. 理化检验:化学分册,2010,46(12): 1444-1446.
- [7] 李晓晶,贺小平,黄聪,甘平胜,于鸿. 固相微萃取-气相色谱法同时测定饮用水中27种有机磷农药[J]. 中国卫生检验杂志,2009,19(6): 1231-1233.
- [8] 秦宏兵,顾海东,孙欣阳,朱健禾. 顶空固相微萃取-气相色谱法测定水中四乙基铅[J]. 中国环境监测,2012(4): 82-84.
- [9] 曾丹丹,陈宏,黄国方,廖建萌,罗林. 固相微萃取技术在挥发性有机物分析中的应用研究进展[J]. 广东化工,2009,36(8): 315-316.
- [10] 李文超,王永花,孙成,杨绍贵. 分子印迹技术与固相微萃取技术联用的研究进展[J]. 环境化学,2011,30(9): 1663-1671.
- [11] 刘静,曾兴宇,烟卫. 自动顶空固相微萃取气相色谱法同步分析水中17种有机物[J]. 分析试验室,2012,29(12): 55-58.
- [12] 何小波,刘秀华,林涛. 饮用水中氯仿和四氯化碳的顶空固相微萃取气相色谱测定法[J]. 环境与健康杂志,2010,27(7): 629-631.
- [13] 孔娜,邹小兵,黄锐,夏之宁,魏欣旸. 微波辅助-顶空液相微萃取在线联用-高效液相色谱法测定环境水样中的敌敌畏[J]. 色谱,2010,28(12): 1200-1203.
- [14] 余胜兵,朱炳辉,许瑛华. 聚氯乙烯(PVC)管材中氯乙烯单体的溶解沉淀-顶空-气相色谱法测定[J]. 分析测试学报,2010,29(10): 1083-1086.
- [15] Huang S P, Huang S D. Determination of organochlorine pesticides in water using solvent cooling assisted dynamic hollow-fiber-supported headspace liquid-phase microextraction [J]. *Journal of Chromatography A*, 2007,1176: 19-25.
- [16] Bordajandi L R, Ramosl J J, Sanz J, Gonzalez M J, Ramos L. Comprehensive two-dimensional gas chromatography in the screening of persistent organohalogenated

- pollutants in environmental samples [J]. *Journal of Chromatography A*, 2008, 1186: 312 - 324.
- [17] 唐巧玉,周毅峰. 快速溶剂萃取法提取水芹中总黄酮工艺研究[J]. 食品科学, 2010, 31(22): 190 - 193.
- [18] 周延生,王涵文,关亚风. 加压溶剂萃取法萃取大气颗粒物中的烷烃[J]. 分析化学, 2004, 32(8): 983 - 987.
- [19] 陈云霞,游静,梁冰,王国俊. 吹扫/捕集 - 热脱附气相色谱法研究吸附剂富集水中痕量挥发性有机物的效果[J]. 分析化学, 27(10): 1186 - 1189.
- [20] 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.
- [21] 郭永泽,张玉婷,李娜,刘磊,邵辉,李辉,程奕. 农产品中多种农药残留的气相色谱 - 质谱联用法测定[J]. 分析测试学报, 2010, 29(12): 1186 - 1195.
- [22] 章晴,邹积鑫,石高军. 超高效液相色谱 - 质谱联用法与气相色谱 - 质谱联用法分析水性印油印记的主要成分[J]. 色谱, 2010, 28(12): 1132 - 1136.

Main Influencing Factors and Solutions in the Analysis of Volatile Organic Compounds in Water

ZUO Hai-ying^{1,2}, ZHANG Lin², LIU Fei^{1*}, GUI Jian-ye²

(1. School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China;
2. Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Shijiazhuang 050803, China)

Abstract: Purge and Trapping-Gas Chromatography-Mass Spectrometry was used to determine volatile organic compounds in water. The accuracy of the quantitative analysis was affected by several factors, including standard preparation, preservation of samples and standard solution, and gas purity during analysis, sample bottles should be kept as clean as possible to avoid pollution. The preservation of samples and standard solution over long time can reduce the recoveries of target compounds. Impurities arise from the carrier gas and sweep gas and the separating degree affects the accuracy of the measurements of peak height and peak area, which consequently affects analysis precision. The solution to this problem is presented in this paper. Selected ion monitoring (SIM) was chosen generally, and a quantitative ion was selected according to the matrix. The initial temperature was dropped to 40°C, and maintained for 2 - 3 minutes, in order to assure the recovery of vinyl chloride. The laboratory should have a good ventilation environment to avoid cross contamination from methylene chloride. The highest temperature of the chromatographic column was increased to 220°C, and maintained for 2 - 3 minutes, in order to ensure the continuity of the analysis and eliminate interference from alkanes and naphthalene. For turbidity samples, an on-line filter in the field or using Static Headspace-Gas Chromatography technique directly is recommended.

Key words: water sample; volatile organic compounds; analysis accuracy; influencing factors