

孙谦, 范军, 李月琪, 等. GCMS 双柱系统测定水质中的 VOCs 及 SVOCs 含量[J]. 环境化学, 2022, 41(5): 1827-1830.

SUN Qian, FAN Jun, LI Yueqi, et al. Determination of VOCs and SVOCs in water by Twin Line GCMS System[J]. Environmental Chemistry, 2022, 41 (5): 1827-1830.

GCMS 双柱系统测定水质中的 VOCs 及 SVOCs 含量

孙 谦 范 军 李月琪 邓晓丽 黄涛宏

(岛津企业管理(中国)有限公司, 西安, 710060)

摘 要 本文利用岛津公司独有的 GCMS 双柱系统分析水质中的 VOCs 及 SVOCs 含量. 结果表明, 使用双柱系统分析 VOCs 和 SVOCs 在仪器表现上与单柱系统并无明显差异, 而采用采用双柱系统, 可无需更换色谱柱, 即可在分析 VOCs 和 SVOCs 项目之间切换, 使仪器的使用更加简便和高效.

关键词 双柱系统, GCMS, 水质, VOCs, SVOCs.

Determination of VOCs and SVOCs in water by Twin Line GCMS System

SUN Qian FAN Jun LI Yueqi DENG Xiaoli HUANG Taohong

(Shimadzu(China)Co., LTD, Shaanxi, Xi'an, 710060, China)

Abstract This paper uses the Twin Line GCMS system of Shimadzu company to analyze the contents of VOCs and SVOCs in water. The results show that there is no significant difference between the Twin Line GCMS system and the normal GCMS system in the analysis of VOCs and SVOCs. However, the Twin Line GCMS system can switch between the analysis of VOCs and SVOCs without replacing the chromatographic column, making the use of the instrument more simple and efficient.

Keywords twin line system, GCMS, water, VOCs, SVOCs.

挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)是指在常温下,沸点 50℃—260℃ 的各种有机化合物;半挥发性有机物(semi-volatile organic compounds, SVOCs),是指沸点在 170—350℃ 的一类有机化合物^[1]. 其中, VOCs 是造成饮用水污染的核心关键^[2];而大部分 SVOCs 对人体具有毒害作用^[3],因此对于水质质量的监测,通常都会要求检测这两类物质. 这两类化合物由于其挥发性不同,在进行气相色谱质谱分析时,采用的进样方式和色谱柱类型均不同. 因此,对这两类化合物进行分析时,需要在两台仪器上安装不同色谱柱分析,或者在一台气质联用仪上更换不同色谱柱分析. 这两种方式或会增加实验室的采购及维护成本,或因质谱仪的开关机时间较长而影响分析效率.

岛津公司使用超强高效真空系统的气质联用仪,可支持双柱系统,即在仪器上由两个不同进样口同时安装两根不同类型色谱柱接入质谱中,从而实现在一台仪器上无需更换色谱柱的情况下,同时应对 VOCs 和 SVOCs 的检测;且超强高效真空系统在使用双柱系统情况下,也不会影响离子源真空度,从而能保证检测的灵敏度.

本文使用安装双柱系统的岛津气质联用仪 GCMS-QP2020 分析水质中的 VOCs 和 SVOCs 含量. 结果表明,使用双柱系统分析 SVOCs 和 VOCs 在仪器表现上与单柱系统并无明显差异,而采用采用双柱系统,可无需更换色谱柱,即可在分析 VOCs 和 SVOCs 之间切换,使仪器的使用更加简便和高效.

1 实验部分

1.1 仪器及分析条件

气相色谱质谱联用仪: GCMS-QP2020 NX 配双柱系统;顶空自动进样器: HS-20. 顶空参数:平衡温度 65℃;平衡时间 40 min;平衡压力 70 kPa;定量环温度 140℃;传输线温度 150℃. GCMS 参数: VOC 参数: 色谱柱 1 为 Rxi-624Sil MS 60 m×0.25 mmID×1.4 μm;柱温程序: 40℃(2 min)_{5℃·min⁻¹}120℃(3 min)_{10℃·min⁻¹}230℃(5 min);载气线速度 30 cm·s⁻¹;进样方式为分流进样,分流比 5: 1;离子源温度 230℃;接口温度 300℃;质谱采集参数见表 1.

SVOC 参数: 色谱柱 1 为 Rxi-5Sil MS 30 m×0.25 mmID×0.25 μm;柱温程序: 40℃(4 min)_{10℃·min⁻¹}300℃

(10 min);载气线速度 40 cm·s⁻¹;进样方式为不分流进样;进样口温度 300℃;离子源温度 230℃;接口温度 300℃;质谱采集参数见表 2.

表 1 VOCs 各组分保留时间及目标离子

Table 1 Retention time and Ions of VOCs

No.	化合物	保留时间/min	定量离子	参考离子	No.	化合物	保留时间/min	定量离子	参考离子
1	二氯二氟甲烷	4.065	85	87、50	19	四氯乙烯	14.028	95	130、132
2	氯甲烷	4.460	50	52、49	20	1,2-二氯丙烷	14.623	63	62、41
3	氯乙烯	4.759	62	64、61	21	二溴甲烷	14.824	93	174、95
4	溴甲烷	5.502	94	96、93	22	一溴二氯甲烷	15.189	83.00	85、47
5	氯乙烷	5.734	64	66、49	23	顺式-1,3-二氯丙烯	16.209	75.00	39、77
6	三氯氟甲烷	6.256	101	103、66	24	反式-1,3-二氯丙烯	17.579	75.00	39、77
7	1,1-二氯乙烯	7.311	61	96、98	25	1,1,2-三氯乙烷	18.092	97.00	83、99
8	二氯甲烷	8.270	49	84、86	26	四氯乙烯	18.356	166.00	129、164
9	反式-1,2-二氯乙烯	8.819	61	96、98	27	1,3-二氯丙烷	18.533	76.00	41、78
10	二氯乙烷	9.681	63	65、83	28	二溴一氯甲烷	19.140	129.00	127、131
11	顺式-1,2-二氯乙烯	10.810	61	96、98	29	1,2-二溴乙烷	19.521	107.00	109、93
12	2,2-二氯丙烷	10.840	77	41、79	30	1,1,1,2-四氯乙烷	21.327	131.00	133、117
13	溴氯甲烷	11.302	49	130、128	31	三溴甲烷	23.553	173.00	171、175
14	三氯甲烷	11.471	83	85、47	32	1,1,2,2-四氯乙烷	24.849	83.00	85、95
15	1,1,1-三氯乙烷	11.873	97	99、61	33	1,2,3-三氯丙烷	25.015	75.00	110、77
16	二氯丙烯	12.191	75	39、110	34	1,2-二溴-3-氯丙烷	30.030	75.00	157、155
17	四氯化碳	12.206	117	119、121	35	六氯-1,3-丁二烯	31.923	225.00	223、227
18	1,2-二氯乙烷	12.712	62	49、64					

表 2 SVOCs 各组分保留时间及目标离子

Table 2 Retention time and Ions of SVOCs

No.	化合物名称	保留时间/min	定量离子	参考离子	No.	化合物名称	保留时间/min	定量离子	参考离子
1	苯酚	9.340	94	66、65	27	邻硝基苯胺	16.137	138	65、92
2	2,2'-二氯乙醚	9.431	93	63、95	28	1,3-二硝基-2-甲基苯	16.753	165	89、63
3	2-氯苯酚	9.503	128	64、130	29	萜烯	16.806	152	151、150
4	1,3-二氯苯	9.806	146	148、111	30	萜	17.234	153	154、152
5	1,4-二氯苯	9.985	146	148、111	31	二苯并咪喃	17.664	168	139、169
6	1,2-二氯苯	10.329	146	148、111	32	1-甲基-2,4-二硝基苯	17.731	165	89、119
7	2-甲基苯酚	10.694	108	107、79	33	芴	18.493	166	165、164
8	2,2'-二氯异丙醚	10.694	121	77、107	34	4-氯二苯醚	18.555	204	141、77
9	亚硝基二丙胺	10.992	70	130、113	35	偶氮苯	18.936	77	105、182
10	对甲基苯酚	11.066	107	108、77	36	4-溴二苯醚	19.726	141	248、250
11	六氯乙烷	11.092	201	119、66	37	六氯苯	19.826	284	286、282
12	硝基苯	11.309	77	123、51	38	菲	20.800	178	176、152
13	异氟尔酮	11.899	82	138、54	39	蒽	20.926	178	176、179
14	2-硝基苯酚	12.065	139	65、109	40	咔唑	21.374	167	166、139
15	2,4-二甲基苯酚	12.290	107	122、121	41	茈萸	23.690	202	200、101
16	双(2-氯乙氧基)甲烷	12.487	93	63、95	42	芘	24.217	202	200、101
17	2,4-二氯苯酚	12.663	162	164、63	43	邻苯二甲酸丁苯酯	25.995	149	91、206

续表 2

No.	化合物名称	保留时间/min	定量离子	参考离子	No.	化合物名称	保留时间/min	定量离子	参考离子
18	1,2,4-三氯苯	12.820	180	182、145	44	苯并[a]蒽	27.151	228	226、229
19	萘	12.976	128	127、129	45	蒎	27.232	228	226、229
20	对氯苯胺	13.196	127	129、65	46	邻苯二甲酸二正辛酯	28.963	149	150、57
21	六氯-1,3-丁二烯	13.339	225	227、223	47	苯并[b]荧蒽	29.599	252	250、253
22	4-氯-3-甲基苯酚	14.448	107	142、77	48	苯并[k]荧蒽	29.657	252	250、253
23	2-甲基萘	14.661	142	141、115	49	苯并[a]芘	30.271	252	250、253
24	2,4,6-三氯苯酚	15.396	196	198、97	50	茚并[1,2,3-cd]芘	33.078	276	277、274
25	2,4,5-三氯苯酚	15.474	196	198、97	51	二苯并[a,h]蒽	33.145	278	276、139
26	2-氯萘	15.819	162	127、164	52	苯并[ghi]芘	33.861	276	138、274

1.2 样品前处理

VOCs 样品制备: 取 10 mL 超纯水至 20 mL 顶空瓶中, 加入 4 g 氯化钠, 加入 VOCs 标准品配制相应浓度标样后迅速封口, 顶空进样分析。

SVOCs 样品制备: 用二氯甲烷配置一系列标准溶液标准系列, 装入 1.5 mL 进样小瓶, 待用。

2 结果与讨论

2.1 标准色谱图

VOCs、SVOCs 标准样品上机测试, 2 ng·mL⁻¹ 浓度 VOCs 标准溶液和 100 ng·mL⁻¹ 浓度的 SVOCs 标准溶液 TIC 图见图 1。

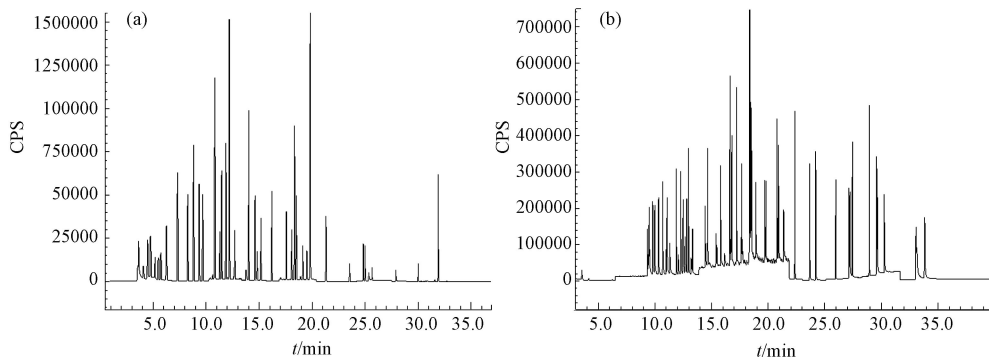


图 1 2 ng·mL⁻¹ VOCs(a) 和 100 ng·mL⁻¹ SVOCs(b) 标准溶液 TIC 图

Fig.1 TIC of standard solution of VOCs(2 ng·mL⁻¹)(a) and SVOCs(100 ng·mL⁻¹)(b)

2.2 重复性结果

500 ng·mL⁻¹ 的 SVOCs 标准样品连续进样 6 次所得峰面积及 RSD%, 其各物质的 RSD% 在 0.41%—11.78% 之间, 表明其双柱系统的重复性很好。

2.3 双柱系统灵敏度与单柱系统的比较

100 ng·mL⁻¹ SVOCs 标准样品在双柱系统及单柱系统上进行测试, 各组分峰面积对比见表 3。单柱系统与双柱系统灵敏度并无明显差异。

表 3 100 ng·mL⁻¹ SVOCs 各组分峰面积对比

Table 3 Comparison of peak area of each component of SVOCs in 100 ng·mL⁻¹

No.	化合物	双柱峰响应	单柱峰响应	No.	化合物	双柱峰响应	单柱峰响应
1	苯酚	44933	56454	27	邻硝基苯胺	9551	13798
2	2,2'-二氯乙醚	31954	41970	28	1,3-二硝基-2-甲基苯	9841	9246
3	2-氯苯酚	38694	40871	29	蒎烯	91311	93001
4	1,3-二氯苯	38967	41999	30	蒎	60757	59249
5	1,4-二氯苯	40519	42690	31	二苯并呋喃	81432	78854
6	1,2-二氯苯	39476	40702	32	1-甲基-2,4-二硝基苯	7422	9666

续表 3

No.	化合物	双柱峰响应	单柱峰响应	No.	化合物	双柱峰响应	单柱峰响应
7	2-甲基苯酚	31764	35345	33	芴	63067	62756
8	2,2'-二氯异丙醚	11975	11571	34	4-氯二苯醚	33478	33924
9	亚硝基二丙胺	22090	28337	35	偶氮苯	60536	70147
10	对甲基苯酚	35636	43527	36	4-溴二苯醚	15282	17455
11	六氯乙烷	10756	9117	37	六氯苯	25229	23341
12	硝基苯	24615	32466	38	菲	96056	93614
13	异氟尔酮	78483	70820	39	蒽	89837	92220
14	2-硝基苯酚	12973	11771	40	咔唑	155542	83317
15	2,4-二甲基苯酚	38150	40677	41	荧蒽	193660	107015
16	双(2-氯乙氧基)甲烷	41328	48983	42	芘	174193	111128
17	2,4-二氯苯酚	24647	26704	43	邻苯二甲酸丁苯酯	46321	37765
18	1,2,4-三氯苯	29240	29739	44	苯并[a]蒽	85402	106537
19	萘	100387	103623	45	蒎	107830	97038
20	对氯苯胺	19392	39992	46	邻苯二甲酸二正辛酯	137800	106522
21	六氯-1,3-丁二烯	14756	13829	47	苯并[b]荧蒽	9551	13798
22	4-氯-3-甲基苯酚	33041	35166	48	苯并[k]荧蒽	9841	9246
23	2-甲基萘	63283	66283	49	苯并[a]芘	91311	93001
24	2,4,6-三氯苯酚	12539	17282	50	茚并[1,2,3-cd]芘	60757	59249
25	2,4,5-三氯苯酚	15028	14570	51	二苯并[a,h]蒽	81432	78854
26	2-氯萘	62943	63387	52	苯并[ghi]芘	7422	9666

3 结论

本文考察了安装双柱系统的岛津气质联用仪 GCMS-QP2020 分析水样中 SVOCs 和 VOCs 的表现. 结果表明, 安装双柱系统的 GCMS-QP2020 具有良好的重复性. 在分析低浓度样品时, 双柱系统灵敏度与单柱系统并无明显差异. 因此, 双柱系统完全可以满足分析 SVOCs 和 VOCs 的要求, 且采用采用双柱系统, 可无需更换色谱柱, 即可在分析 VOC 和 SVOC 之间切换, 可以节省购买维护仪器在经济和时间上的消耗.

参考文献 (References)

- [1] 张春雨. 固相萃取气相色谱-质谱法测定饮用水中半挥发性有机物 [J]. 中国卫生标准管理, 2021, 12(22): 22-25.
- [2] 史芳. 饮用水中挥发性有机物的检测分析 [J]. 化工设计通讯, 2021, 1(47): 68-69.
- [3] 温永汉, 陈忆霞, 高绮倩, 等. GC-MS法测定陶瓷片密封水嘴用润滑油脂中58种SVOCs [J]. 广州化工, 2020, 12(24): 96-99.