

吹扫捕集-GC-MS 法测定海水中挥发性有机物

韦如意¹ 张魁英² 季刚²

1 青岛职业技术学院 2 青岛斯八达分析测试有限公司

DOI:10.12238/eep.v3i12.1185

[摘要] 建立一种适用于海水中57种挥发性有机物测定的吹扫捕集气相色谱质谱联用检测方法。选用TEKMAR 9800型吹扫捕集器,Agilent 6890-5973型气相色谱质谱联用仪,DB-5MS型30m×0.32mm毛细管柱进行分析。本法可对目标化合物进行定性分析,也可准确测得定量数据结果,加标回收率81.8%–102%,该方法操作简便快速,精密度和准确度高,可满足国家海水相关检测要求。

[关键词] 海水; 挥发性有机物; 吹扫捕集; 气相色谱质谱联用

中图分类号: B845.65 **文献标识码:** A

挥发性有机化合物(VOCs)广泛存在于空气、水、土壤以及其它介质中,其主要成份为脂肪经、芳香烧、卤代烧、醛类和酮类等化合物。在常温下,沸点为50℃—260℃,目前已鉴定出的有300多种,最常见的有苯、甲苯、二甲苯、苯乙烯、三氯乙烯、三氯甲烷、三氯乙烷、二异氰酸酯(TDI)、二异氰甲苯酯等。VOCs的用途非常广泛,许多挥发性有机物用作溶剂,在燃料、油漆、粘合剂、除臭剂、冷冻剂等产品中常含有大量挥发性有机物,一些挥发性有机物来源于化学反应,如用氯气在进行饮用水消毒时,反应产生多种挥发性有机卤化合物。挥发性有机物(VOCs)是一类重要的环境污染物,种类繁多,在环境中扩散迅速,不易阻挡,具有迁移性、持久性和毒性,容易直接对人员和财产造成损害。在生产、销售、储存、处理和使用等过程中挥发性有机物(VOCs)所导致污染事故频发,严重地影响当地的人民生活、社会稳定和经济发展。我国是海洋大国,东部沿海地区工业发达,大量工业废水排放最终都将汇入大海,随着我国经济的增长,工业发展迅速,有机化工、医药、石化、农药等多个行业的工业废水中大量含有VOCs。因此,海水中挥发性有机化合物(VOCs)含量的测定对于应对突发环境事件、保证水质安全、保障人民身体健康和社会经济可持续发展都具有重大意义。

丰度

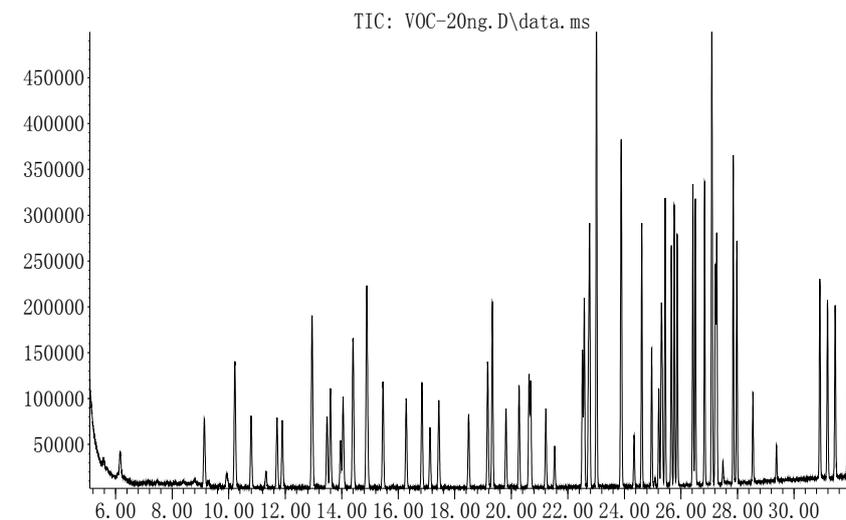


图1 挥发性有机物混标(57种)气相色谱-质谱图

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

1.1.1 气相色谱/质谱仪

6890气相色谱部分具分流/不分流进样口,可程序升温。5973质谱部分具70eV的电子轰击(EI)电离源;每个色谱峰有6次扫描;具NIST质谱图库、手动/自动调谐、数据采集、定量分析及谱库检索等功能。

1.1.2 吹扫捕集装置

TEKMAR 9800型吹扫捕集装置直接连接到色谱部分,并能自动启动色谱,带有5ml的吹扫管。捕集管为1/3Tenax、1/3硅胶、1/3活性炭混合吸附剂。

1.1.3 DB-5MS毛细管柱: 30m×0.32mm,或使用其他等效毛细管柱。

1.1.4 气密性注射器: 5ml。

1.1.5 微量注射器: 5、10、25、50、250和500ul。

1.1.6 样品瓶: 40ml棕色玻璃瓶,具硅橡胶-聚四氟乙烯衬垫螺旋盖。

1.1.7 棕色玻璃瓶: 2ml,具聚四氟乙烯-硅胶衬垫和实芯螺旋盖。

1.1.8 容量瓶: A级, 25ml。

1.1.9 挥发性有机物(VOCs)混标 CDGG-120778-03-02。

1.2 试验方法

1.2.1 吹扫捕集条件

吹扫温度: 室温或恒温; 吹扫流速: 40ml/min; 吹扫时间: 11min; 干吹扫时间: 1min; 预脱附温度: 180℃; 脱附温度: 190℃; 脱附时间: 2min; 烘烤温度: 200℃; 烘烤时间: 6min。

1.2.2 气相色谱条件

载气: 氦气; 流量: 1.0ml/min; 进样口温度: 220℃; 进样方式: 分流进样(分流比30:1); 程序升温: 35℃(2min)→5℃/min→120℃→10℃/min→220℃(2min)。

1.2.3 质谱条件

离子源: EI源; 离子源温度: 230℃; 离子化能量: 70eV; 扫描方式: 全扫描或选择离子扫描(SIM)。扫描范围: m/z 35~270amu; 溶剂延迟: 2.0min; 电子倍增电压: 与调谐电压一致; 接口温度: 280℃。

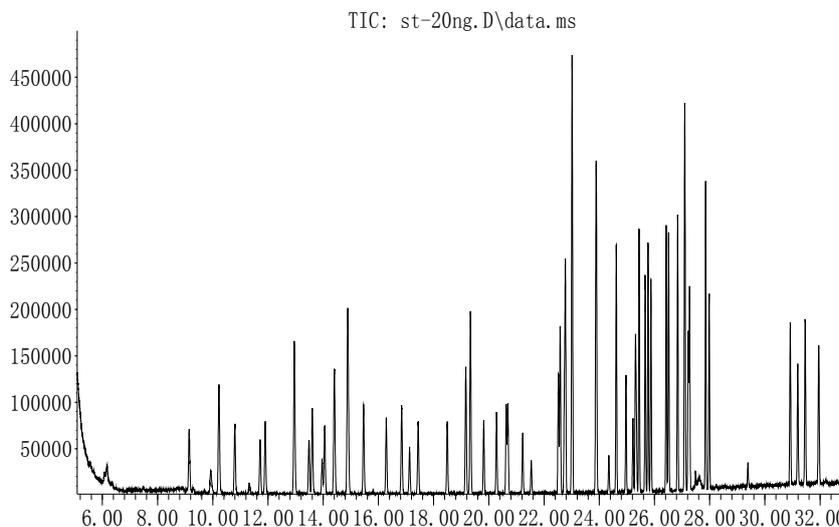
2 结果与讨论

2.1 VOCs定性

本试验方法对VOCs混标CDGG-120778-03-02进行稀释至10mg/L, 通过GC6890进样口直接进样, 进样方式为自动进样, 进样量2μL。本实验条件下, 图1为VOCs混标质谱图。

图1中57种挥发性有机物(VOCs)分别为1—氯乙烯; 2—1,1-二氯乙烯; 3—二氯甲烷; 4—反式-1,2-二氯乙烯; 5—1,1-二氯乙烷; 6—氯丁二烯; 7—顺式-1,2-二氯乙烯; 8—2,2-二氯丙烷; 9—溴氯甲烷; 10—氯仿; 11—1,1,1-三氯乙烷; 12—1,1-二氯丙烯; 13—四氯化碳; 14—苯; 15—1,2-二氯乙烷; 16—三氯乙烯; 17—1,2-二氯丙烷; 18—二溴甲烷; 19—一溴二氯甲烷; 20—环氧氯丙烷; 21—顺式-1,3-二氯丙烯; 22—甲苯; 23—反式-1,3-二氯丙烯; 24—1,1,2-三氯乙烷; 25—四氯乙烯; 26—1,3-二氯丙烷; 27—二溴氯甲烷; 28—1,2-二溴乙烷; 29—氯苯; 30—1,1,1,2-四氯乙烷; 31—乙苯; 32—间-二甲苯; 33—对-二甲苯; 34—邻-二甲苯; 35—苯乙烯; 36—溴仿; 37—异丙苯; 38—溴苯; 39—1,1,2,2-四氯乙烷;

丰度



时间—>

图2 标准海水加标回收气相色谱质谱图

40—1,2,3-三氯丙烷; 41—正丙苯; 42—2-氯甲苯; 43—4-氯甲苯; 44—1,3,5-三甲基苯; 45—叔丁基苯; 46—1,2,4-三甲基苯; 47—仲丁基苯; 48—1,3-二氯苯; 49—4-异丙基甲苯; 50—1,4-二氯苯; 51—1,2-二氯苯; 52—正丁基苯; 53—1,2-二溴-3-氯丙烷; 54—1,2,4-三氯苯; 55—六氯丁二烯; 56—萘; 57—1,2,3-三氯苯。

2.2 海水样品加标

对5mL标准海水样品中加入2μL10mg/LVOCs混标, 采用吹扫捕集装置进样, 本实验条件下气相色谱-质谱图如图2。57种VOCs加标回收率最高为102%, 最低为81.8%

对比图1图2谱图及数据结果, 海水加标挥发性有机物(VOCs)出峰时间与顺序与混标直接进样基本一致, 且丰度响应值降低幅度较小, 回收率良好, 为实际海水测试提供了合理的参考方法。

3 结论

通过优化测试方法, 对VOCs混合标准物质和标准海水加标样品进行定性和定量分析, 谱图数据结果表明, 本方法可对57种挥发性有机物(VOCs)进行同时测定, 前处理简单, 结果准确, 精确度高, 可满足国家海水相关检测要求, 能够实现

一次性快速检测海水中57种挥发性有机物(VOCs)。

[参考文献]

[1]祁玉刚,李永亮.基于吹扫捕集技术的气相色谱及气相色谱/质谱用于测定水中挥发性有机物的研究进展[J].电镀与涂饰,2020,39(13):893-895.

[2]陈岱琳.吹扫捕集-气相色谱质谱法测定水中挥发性有机物方法研究[J].化学工程与装备,2020,(2):213-215.

[3]刘涛.炼化企业循环水系统VOCs核算及溯源方法研究[D].中国石油大学(华东),2017.

[4]郑文婷.吹扫捕集/气质联用法测定水中29种挥发性有机物[J].环境与发展,2019,31(02):82-83.

[5]朱冬梅.水中挥发性有机物监测方法与污染控制[J].中国资源综合利用,2019,37(02):163-165.

[6]徐燕,王余萍,姚铭栋,王志强.吹扫捕集GC-MS/MS法同时检测水中57种挥发性有机物[J].海峡预防医学杂志,2018,24(05):60-63.

[7]张艳勤.吹扫捕集/气相色谱-质谱法测定水中59种挥发性有机物[J].广东化工,2018,45(04):150-152.