

顶空/GC-MS/MS 法测定水质中 55 种挥发性有机物

参考标准: 《HJ 810-2016》

1 前言

挥发性有机物 (VOC) 是指熔点低于室温而沸点介于 50-260℃ 之间, 20℃ 时蒸汽压大于 0.01kPa 的一类有机化合物, 其相对分子质量偏小, 一般在 16-250 之间。VOC 的主要组成由烃类、卤代烃、醚类以及醛酮等有机物。VOC 在水质中的检出率较高, 比如挥发性氯苯类化合物和氯代烃, 这些 VOC 往往具有较强的毒性和致癌性, 对人体有刺激性, 因其易挥发的特点, 是一类看不见的“隐形杀手”。而通过在水体等环境载体中的蓄积, VOC 能进入生态循环进而被生物体富集, 对人体造成损伤。为了研究评估水质中 VOC 的环境污染程度, 开发灵敏、可靠的分析方法至关重要。本文参考《HJ 810-2016 水质 挥发性有机物的测定 顶空/气相色谱-质谱法》, 基于自主研发的 GC-MS 平台, 搭配顶空进样器, 开发了 55 种挥发性有机物的快速且高效的应用方法。

2 实验部分

2.1 标准品、试剂和设备

仪器: GC2000 气相色谱、EXPEC 5230 三重四极杆串联质谱仪, 顶空进样器。

标准品: 56 种挥发性有机物类化合物混合标准溶液购自 O2Si, 于 -20℃ 冰箱保存。

试剂: 甲醇为色谱级。



2.2 测试方法

顶空条件	传输线温度	110 °C			
	加热平衡温度	80 °C			
	加热平衡时间	35 min			
	定量环温度	110 °C			
	进样体积	1 mL			
GC 条件	恒流	1 mL/min			
	进样口温度	250 °C			
	分流方式	分流, 分流比 5:1			
	色谱柱	Agilent DB-624 (60m*1.8mm*0.32um)			
	运行时间	48.5 min			
	升温程序	速率 (°C/min)	温度 (°C)	保持时间 (min)	总时间 (min)
		0	35	3	3
4		120	0	24.25	
8		170	18	48.5	
MS 条件	离子源温度	250°C			
	电离能量	70eV			
	GC 接口温度	230°C			
	离子化方式	EI			
	采集方式	SIM			

各化合物监测离子对、碰撞电压(CE)等参数见下图。

MS 循环时间 0.22

中心/固定模式 使用调谐电压 扫描间隔 0.005 数据类型 峰视图

方法片段	开始时间(min)	结束时间(min)	离子化模式	扫描模式
1	0	8.5	EI	MS1 SIM
2	8.5	10.5	EI	MS1 SIM
3	10.5	11.8	EI	MS1 SIM
4	11.8	12.8	EI	MS1 SIM
5	12.8	14.5	EI	MS1 SIM
6	14.5	15.4	EI	MS1 SIM
7	15.4	18.5	EI	MS1 SIM
8	18.5	21.6	EI	MS1 SIM
9	21.6	23.5	EI	MS1 SIM
10	23.5	27	EI	MS1 SIM
11	27	28.6	EI	MS1 SIM
12	28.6	30.5	EI	MS1 SIM
13	30.5	32	EI	MS1 SIM
14	32	37.2	EI	MS1 SIM
15	37.2	40	EI	MS1 SIM
16	40	44.5	EI	MS1 SIM
17	44.5	48	EI	MS1 SIM

化合物名称	扫描质量	驻留时间(s)	分辨率
1 氯乙烯	62	0.1	Unit
2 氯乙烯	64	0.1	Unit

MS 循环时间 0.33

中心/固定模式 使用调谐电压 扫描间隔 0.005 数据类型 峰视图

方法片段	开始时间(min)	结束时间(min)	离子化模式	扫描模式
1	0	8.5	EI	MS1 SIM
2	8.5	10.5	EI	MS1 SIM
3	10.5	11.8	EI	MS1 SIM
4	11.8	12.8	EI	MS1 SIM
5	12.8	14.5	EI	MS1 SIM
6	14.5	15.4	EI	MS1 SIM
7	15.4	18.5	EI	MS1 SIM
8	18.5	21.6	EI	MS1 SIM
9	21.6	23.5	EI	MS1 SIM
10	23.5	27	EI	MS1 SIM
11	27	28.6	EI	MS1 SIM
12	28.6	30.5	EI	MS1 SIM
13	30.5	32	EI	MS1 SIM
14	32	37.2	EI	MS1 SIM
15	37.2	40	EI	MS1 SIM
16	40	44.5	EI	MS1 SIM
17	44.5	48	EI	MS1 SIM

化合物名称	扫描质量	驻留时间(s)	分辨率
1 1,1-二氯乙烯	96	0.1	Unit
2 1,1-二氯乙烯	61	0.1	Unit
3 1,1-二氯乙烯	63	0.1	Unit

MS 循环时间 0.33

中心/固定模式 使用调谐电压 扫描间隔 0.005 数据类型 峰视图

方法片段	开始时间(min)	结束时间(min)	离子化模式	扫描模式
1	0	8.5	EI	MS1 SIM
2	8.5	10.5	EI	MS1 SIM
3	10.5	11.8	EI	MS1 SIM
4	11.8	12.8	EI	MS1 SIM
5	12.8	14.5	EI	MS1 SIM
6	14.5	15.4	EI	MS1 SIM
7	15.4	18.5	EI	MS1 SIM
8	18.5	21.6	EI	MS1 SIM
9	21.6	23.5	EI	MS1 SIM
10	23.5	27	EI	MS1 SIM
11	27	28.6	EI	MS1 SIM
12	28.6	30.5	EI	MS1 SIM
13	30.5	32	EI	MS1 SIM
14	32	37.2	EI	MS1 SIM
15	37.2	40	EI	MS1 SIM
16	40	44.5	EI	MS1 SIM
17	44.5	48	EI	MS1 SIM

化合物名称	扫描质量	驻留时间(s)	分辨率
1 二氯甲烷	84	0.1	Unit
2 二氯甲烷	86	0.1	Unit
3 二氯甲烷	49	0.1	Unit

MS 循环时间 0.33

中心/固定模式 使用调谐电压 扫描间隔 0.005 数据类型 峰视图

方法片段	开始时间(min)	结束时间(min)	离子化模式	扫描模式
1	0	8.5	EI	MS1 SIM
2	8.5	10.5	EI	MS1 SIM
3	10.5	11.8	EI	MS1 SIM
4	11.8	12.8	EI	MS1 SIM
5	12.8	14.5	EI	MS1 SIM
6	14.5	15.4	EI	MS1 SIM
7	15.4	18.5	EI	MS1 SIM
8	18.5	21.6	EI	MS1 SIM
9	21.6	23.5	EI	MS1 SIM
10	23.5	27	EI	MS1 SIM
11	27	28.6	EI	MS1 SIM
12	28.6	30.5	EI	MS1 SIM
13	30.5	32	EI	MS1 SIM
14	32	37.2	EI	MS1 SIM
15	37.2	40	EI	MS1 SIM
16	40	44.5	EI	MS1 SIM
17	44.5	48	EI	MS1 SIM

化合物名称	扫描质量	驻留时间(s)	分辨率
1 反式-1,2-二氯乙烯	96	0.1	Unit
2 反式-1,2-二氯乙烯	61	0.1	Unit
3 反式-1,2-二氯乙烯	98	0.1	Unit

MS 循环时间 0.33

中心/固定模式 使用调谐电压 扫描间隔 0.005 数据类型 峰视图

方法片段	开始时间(min)	结束时间(min)	离子化模式	扫描模式
1	0	8.5	EI	MS1 SIM
2	8.5	10.5	EI	MS1 SIM
3	10.5	11.8	EI	MS1 SIM
4	11.8	12.8	EI	MS1 SIM
5	12.8	14.5	EI	MS1 SIM
6	14.5	15.4	EI	MS1 SIM
7	15.4	18.5	EI	MS1 SIM
8	18.5	21.6	EI	MS1 SIM
9	21.6	23.5	EI	MS1 SIM
10	23.5	27	EI	MS1 SIM
11	27	28.6	EI	MS1 SIM
12	28.6	30.5	EI	MS1 SIM
13	30.5	32	EI	MS1 SIM
14	32	37.2	EI	MS1 SIM
15	37.2	40	EI	MS1 SIM
16	40	44.5	EI	MS1 SIM
17	44.5	48	EI	MS1 SIM

化合物名称	扫描质量	驻留时间(s)	分辨率
1 1,1-二氯乙烯	63	0.1	Unit
2 1,1-二氯乙烯	65	0.1	Unit
3 1,1-二氯乙烯	63	0.1	Unit

GC MS

开罐撞气 MCA模式 智能MCM 添加片段 插入片段 删除片段

方法片段序	开始时间(min)	结束时间(min)	离子化模式	扫描模式
1	0	8.5	ET	MS1 SIDM
2	8.5	10.5	ET	MS1 SIDM
3	10.5	11.8	ET	MS1 SIDM
4	11.8	12.6	ET	MS1 SIDM
5	12.8	14.5	ET	MS1 SIDM
6	14.5	15.4	ET	MS1 SIDM
7	15.4	18.5	ET	MS1 SIDM
8	18.5	21.6	ET	MS1 SIDM
9	21.6	23.5	ET	MS1 SIDM
10	23.5	27	ET	MS1 SIDM
11	27	28.6	ET	MS1 SIDM
12	28.6	30.5	ET	MS1 SIDM
13	30.5	32	ET	MS1 SIDM
14	32	37.2	ET	MS1 SIDM
15	37.2	40	ET	MS1 SIDM
16	40	44.5	ET	MS1 SIDM
17	44.5	48	ET	MS1 SIDM

中心/跨度模式 使用调谐电压 扫描间隔 0.005 s 数据类型 峰状图

循环时间 0.42

化合物名称	扫描质量	驻留时间(s)	分辨率
1 顺式-1,2-二氯乙烯	96	0.06	Unit
2 顺式-1,2-二氯乙烯	61	0.06	Unit
3 顺式-1,2-二氯乙烯	98	0.06	Unit
4 2,2-二氯丙烷	77	0.06	Unit
5 2,2-二氯丙烷	41	0.06	Unit
6 2,2-二氯丙烷	97	0.06	Unit

GC MS

开罐撞气 MCA模式 智能MCM 添加片段 插入片段 删除片段

方法片段序	开始时间(min)	结束时间(min)	离子化模式	扫描模式
1	0	8.5	ET	MS1 SIDM
2	8.5	10.5	ET	MS1 SIDM
3	10.5	11.8	ET	MS1 SIDM
4	11.8	12.8	ET	MS1 SIDM
5	12.8	14.5	ET	MS1 SIDM
6	14.5	15.4	ET	MS1 SIDM
7	15.4	18.5	ET	MS1 SIDM
8	18.5	21.6	ET	MS1 SIDM
9	21.6	23.5	ET	MS1 SIDM
10	23.5	27	ET	MS1 SIDM
11	27	28.6	ET	MS1 SIDM
12	28.6	30.5	ET	MS1 SIDM
13	30.5	32	ET	MS1 SIDM
14	32	37.2	ET	MS1 SIDM
15	37.2	40	ET	MS1 SIDM
16	40	44.5	ET	MS1 SIDM
17	44.5	48	ET	MS1 SIDM

中心/跨度模式 使用调谐电压 扫描间隔 0.005 s 数据类型 峰状图

循环时间 0.64

化合物名称	扫描质量	驻留时间(s)	分辨率
1 溴氯甲烷	128	0.03	Unit
2 溴氯甲烷	130	0.03	Unit
3 氯仿	83	0.03	Unit
4 氯仿	85	0.03	Unit
5 1,1,1-三氯乙烯	97	0.03	Unit
6 1,1,1-三氯乙烯	99	0.03	Unit
7 1,1,1-三氯乙烯	61	0.03	Unit
8 1,1-二氯丙烷	75	0.03	Unit
9 1,1-二氯丙烷	110	0.03	Unit
10 四氯化碳	117	0.03	Unit
11 四氯化碳	119	0.03	Unit
12 四氯化碳	121	0.03	Unit
13 1,2-二氯乙烯	62	0.03	Unit
14 1,2-二氯乙烯	64	0.03	Unit
15 苯	78	0.03	Unit
16 苯	51	0.03	Unit

GC MS

开罐撞气 MCA模式 智能MCM 添加片段 插入片段 删除片段

方法片段序	开始时间(min)	结束时间(min)	离子化模式	扫描模式
1	0	8.5	ET	MS1 SIDM
2	8.5	10.5	ET	MS1 SIDM
3	10.5	11.8	ET	MS1 SIDM
4	11.8	12.8	ET	MS1 SIDM
5	12.8	14.5	ET	MS1 SIDM
6	14.5	15.4	ET	MS1 SIDM
7	15.4	18.5	ET	MS1 SIDM
8	18.5	21.6	ET	MS1 SIDM
9	21.6	23.5	ET	MS1 SIDM
10	23.5	27	ET	MS1 SIDM
11	27	28.6	ET	MS1 SIDM
12	28.6	30.5	ET	MS1 SIDM
13	30.5	32	ET	MS1 SIDM
14	32	37.2	ET	MS1 SIDM
15	37.2	40	ET	MS1 SIDM
16	40	44.5	ET	MS1 SIDM
17	44.5	48	ET	MS1 SIDM

中心/跨度模式 使用调谐电压 扫描间隔 0.005 s 数据类型 峰状图

循环时间 0.54

化合物名称	扫描质量	驻留时间(s)	分辨率
1 三氯乙烯	95	0.05	Unit
2 三氯乙烯	130	0.05	Unit
3 三氯乙烯	132	0.05	Unit
4 1,2-二氯丙烷	63	0.05	Unit
5 1,2-二氯丙烷	41	0.05	Unit
6 二溴甲烷	93	0.05	Unit
7 二溴甲烷	174	0.05	Unit
8 一溴二氯甲烷	83	0.05	Unit
9 一溴二氯甲烷	85	0.05	Unit

GC MS

开罐撞气 MCA模式 智能MCM 添加片段 插入片段 删除片段

方法片段序	开始时间(min)	结束时间(min)	离子化模式	扫描模式
1	0	8.5	ET	MS1 SIDM
2	8.5	10.5	ET	MS1 SIDM
3	10.5	11.8	ET	MS1 SIDM
4	11.8	12.6	ET	MS1 SIDM
5	12.8	14.5	ET	MS1 SIDM
6	14.5	15.4	ET	MS1 SIDM
7	15.4	18.5	ET	MS1 SIDM
8	18.5	21.6	ET	MS1 SIDM
9	21.6	23.5	ET	MS1 SIDM
10	23.5	27	ET	MS1 SIDM
11	27	28.6	ET	MS1 SIDM
12	28.6	30.5	ET	MS1 SIDM
13	30.5	32	ET	MS1 SIDM
14	32	37.2	ET	MS1 SIDM
15	37.2	40	ET	MS1 SIDM
16	40	44.5	ET	MS1 SIDM
17	44.5	48	ET	MS1 SIDM

中心/跨度模式 使用调谐电压 扫描间隔 0.005 s 数据类型 峰状图

循环时间 0.44

化合物名称	扫描质量	驻留时间(s)	分辨率
1 顺-1,3-二氯丙烷	75	0.1	Unit
2 顺-1,3-二氯丙烷	77	0.1	Unit
3 甲苯	91	0.1	Unit
4 甲苯	92	0.1	Unit

GC MS

开罐撞气 MCA模式 智能MCM 添加片段 插入片段 删除片段

方法片段序	开始时间(min)	结束时间(min)	离子化模式	扫描模式
1	0	8.5	ET	MS1 SIDM
2	8.5	10.5	ET	MS1 SIDM
3	10.5	11.8	ET	MS1 SIDM
4	11.8	12.6	ET	MS1 SIDM
5	12.8	14.5	ET	MS1 SIDM
6	14.5	15.4	ET	MS1 SIDM
7	15.4	18.5	ET	MS1 SIDM
8	18.5	21.6	ET	MS1 SIDM
9	21.6	23.5	ET	MS1 SIDM
10	23.5	27	ET	MS1 SIDM
11	27	28.6	ET	MS1 SIDM
12	28.6	30.5	ET	MS1 SIDM
13	30.5	32	ET	MS1 SIDM
14	32	37.2	ET	MS1 SIDM
15	37.2	40	ET	MS1 SIDM
16	40	44.5	ET	MS1 SIDM
17	44.5	48	ET	MS1 SIDM

中心/跨度模式 使用调谐电压 扫描间隔 0.005 s 数据类型 峰状图

循环时间 0.7

化合物名称	扫描质量	驻留时间(s)	分辨率
1 反-1,3-二氯丙烷	75	0.04	Unit
2 反-1,3-二氯丙烷	77	0.04	Unit
3 反-1,3-二氯丙烷	77	0.04	Unit
4 1,1,2-三氯乙烯	83	0.04	Unit
5 1,1,2-三氯乙烯	97	0.04	Unit
6 四氯乙烯	166	0.04	Unit
7 四氯乙烯	168	0.04	Unit
8 1,3-二氯丙烷	76	0.04	Unit
9 1,3-二氯丙烷	41	0.04	Unit
10 1,3-二氯丙烷	78	0.04	Unit
11 二溴一氯甲烷	129	0.04	Unit
12 二溴一氯甲烷	127	0.04	Unit
13 1,2-二溴乙烷	107	0.04	Unit
14 1,2-二溴乙烷	109	0.04	Unit

GC MS

开程推气 MCA模式 智能MCM 添加片段 插入片段 删除片段

方法片段值	开始时间(min)	结束时间(min)	离子化模式	扫描模式
1	0	8.5	EI	MS1 SIM
2	8.5	10.5	EI	MS1 SIM
3	10.5	11.8	EI	MS1 SIM
4	11.8	12.8	EI	MS1 SIM
5	12.8	14.5	EI	MS1 SIM
6	14.5	15.4	EI	MS1 SIM
7	15.4	18.5	EI	MS1 SIM
8	18.5	21.6	EI	MS1 SIM
9	21.6	23.5	EI	MS1 SIM
10	23.5	27	EI	MS1 SIM
11	27	28.6	EI	MS1 SIM
12	28.6	30.5	EI	MS1 SIM
13	30.5	32	EI	MS1 SIM
14	32	37.2	EI	MS1 SIM
15	37.2	40	EI	MS1 SIM
16	40	44.5	EI	MS1 SIM
17	44.5	48	EI	MS1 SIM

中心/预置模式 使用调谐电压 扫描间隔 0.005 数据类型 峰视图

循环时间 0.48

化合物名称	扫描质量	驻留时间(s)	分辨率
1 苯	112	0.05	Unit
2 氟苯	114	0.05	Unit
3 1,1,1,2-四氯乙烯	131	0.05	Unit
4 1,1,1,2-四氯乙烯	119	0.05	Unit
5 乙苯	91	0.05	Unit
6 乙苯	106	0.05	Unit
7 对/间-二甲苯	106	0.05	Unit
8 对/间-二甲苯	91	0.05	Unit

GC MS

开程推气 MCA模式 智能MCM 添加片段 插入片段 删除片段

方法片段值	开始时间(min)	结束时间(min)	离子化模式	扫描模式
1	0	8.5	EI	MS1 SIM
2	8.5	10.5	EI	MS1 SIM
3	10.5	11.8	EI	MS1 SIM
4	11.8	12.8	EI	MS1 SIM
5	12.8	14.5	EI	MS1 SIM
6	14.5	15.4	EI	MS1 SIM
7	15.4	18.5	EI	MS1 SIM
8	18.5	21.6	EI	MS1 SIM
9	21.6	23.5	EI	MS1 SIM
10	23.5	27	EI	MS1 SIM
11	27	28.6	EI	MS1 SIM
12	28.6	30.5	EI	MS1 SIM
13	30.5	32	EI	MS1 SIM
14	32	37.2	EI	MS1 SIM
15	37.2	40	EI	MS1 SIM
16	40	44.5	EI	MS1 SIM
17	44.5	48	EI	MS1 SIM

中心/预置模式 使用调谐电压 扫描间隔 0.005 数据类型 峰视图

循环时间 0.54

化合物名称	扫描质量	驻留时间(s)	分辨率
1 邻-二甲苯	106	0.05	Unit
2 邻-二甲苯	91	0.05	Unit
3 苯乙烯	104	0.05	Unit
4 苯乙烯	78	0.05	Unit
5 苯乙烯	103	0.05	Unit
6 三甲苯	173	0.05	Unit
7 三甲苯	175	0.05	Unit
8 异丙苯	105	0.05	Unit
9 异丙苯	120	0.05	Unit

GC MS

开程推气 MCA模式 智能MCM 添加片段 插入片段 删除片段

方法片段值	开始时间(min)	结束时间(min)	离子化模式	扫描模式
1	0	8.5	EI	MS1 SIM
2	8.5	10.5	EI	MS1 SIM
3	10.5	11.8	EI	MS1 SIM
4	11.8	12.8	EI	MS1 SIM
5	12.8	14.5	EI	MS1 SIM
6	14.5	15.4	EI	MS1 SIM
7	15.4	18.5	EI	MS1 SIM
8	18.5	21.6	EI	MS1 SIM
9	21.6	23.5	EI	MS1 SIM
10	23.5	27	EI	MS1 SIM
11	27	28.6	EI	MS1 SIM
12	28.6	30.5	EI	MS1 SIM
13	30.5	32	EI	MS1 SIM
14	32	37.2	EI	MS1 SIM
15	37.2	40	EI	MS1 SIM
16	40	44.5	EI	MS1 SIM
17	44.5	48	EI	MS1 SIM

中心/预置模式 使用调谐电压 扫描间隔 0.005 数据类型 峰视图

循环时间 0.56

化合物名称	扫描质量	驻留时间(s)	分辨率
1 1,1,2,2-四氯乙烯	83	0.03	Unit
2 1,1,2,2-四氯乙烯	86	0.03	Unit
3 溴苯	156	0.03	Unit
4 溴苯	158	0.03	Unit
5 1,2,3-三氯丙烷	75	0.03	Unit
6 1,2,3-三氯丙烷	110	0.03	Unit
7 正丙苯	91	0.03	Unit
8 正丙苯	120	0.03	Unit
9 2-氯甲苯	91	0.03	Unit
10 2-氯甲苯	126	0.03	Unit
11 1,3,5-三甲苯	105	0.03	Unit
12 1,3,5-三甲苯	120	0.03	Unit
13 4-氯甲苯	91	0.03	Unit
14 4-氯甲苯	126	0.03	Unit

GC MS

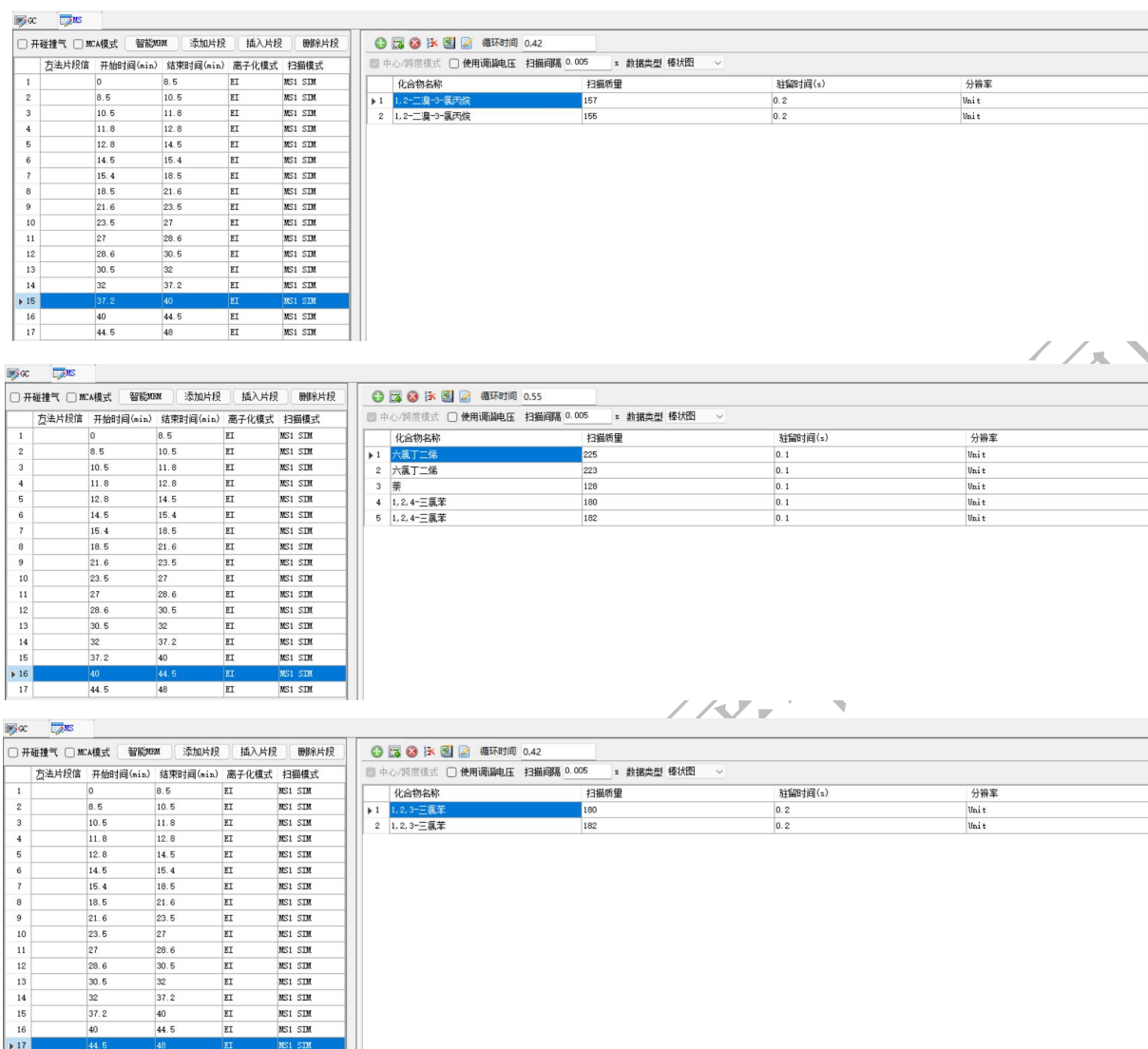
开程推气 MCA模式 智能MCM 添加片段 插入片段 删除片段

方法片段值	开始时间(min)	结束时间(min)	离子化模式	扫描模式
1	0	8.5	EI	MS1 SIM
2	8.5	10.5	EI	MS1 SIM
3	10.5	11.8	EI	MS1 SIM
4	11.8	12.8	EI	MS1 SIM
5	12.8	14.5	EI	MS1 SIM
6	14.5	15.4	EI	MS1 SIM
7	15.4	18.5	EI	MS1 SIM
8	18.5	21.6	EI	MS1 SIM
9	21.6	23.5	EI	MS1 SIM
10	23.5	27	EI	MS1 SIM
11	27	28.6	EI	MS1 SIM
12	28.6	30.5	EI	MS1 SIM
13	30.5	32	EI	MS1 SIM
14	32	37.2	EI	MS1 SIM
15	37.2	40	EI	MS1 SIM
16	40	44.5	EI	MS1 SIM
17	44.5	48	EI	MS1 SIM

中心/预置模式 使用调谐电压 扫描间隔 0.005 数据类型 峰视图

循环时间 0.72

化合物名称	扫描质量	驻留时间(s)	分辨率
1 叔丁基苯	119	0.03	Unit
2 叔丁基苯	91	0.03	Unit
3 叔丁基苯	134	0.03	Unit
4 1,2,4-三甲苯	105	0.03	Unit
5 1,2,4-三甲苯	120	0.03	Unit
6 仲丁基苯	105	0.03	Unit
7 仲丁基苯	134	0.03	Unit
8 1,3-二氯苯	146	0.03	Unit
9 1,3-二氯苯	111	0.03	Unit
10 4-异丙基甲苯	119	0.03	Unit
11 4-异丙基甲苯	91	0.03	Unit
12 1,4-二氯苯	146	0.03	Unit
13 1,4-二氯苯	111	0.03	Unit
14 正丁基苯	91	0.03	Unit
15 正丁基苯	92	0.03	Unit
16 正丁基苯	134	0.03	Unit
17 1,2-二氯苯	146	0.03	Unit
18 1,2-二氯苯	111	0.03	Unit



3. 结果

3.1 线性和检出限

配制系列梯度挥发性有机物类化合物的混合标样溶液 (2 ug/L、5 ug/L、10 ug/L、20 ug/L、50ug/L)，以各目标物的定量离子色谱峰面积为纵坐标，目标物标准溶液的质量浓度($\mu\text{g/L}$)为横坐标，建立标准曲线，拟合后的标准曲线如图 1 所示，在对应的线性范围内，55 种挥发性有机物类化合物的线性系数 r 均在 0.99 以上，线性良好。以 2 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液进样，按照 $S/N=10$ 和 $S/N=3$ 计算定量限和检出限，结果如下表 1 所示，本实验的最低检出限完全满足《HJ 810-2016 水质 挥发性有机物的测定 顶空/气相色谱-质谱法》的要求。

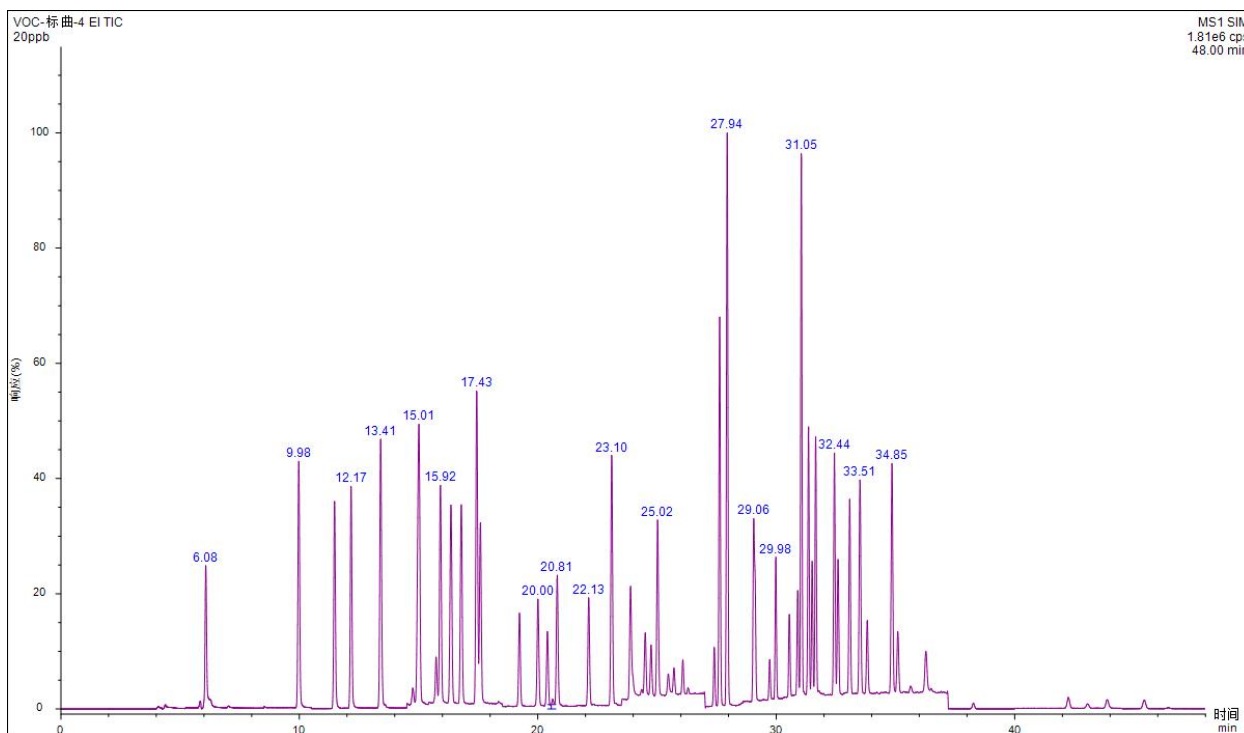


图 2 五十五种挥发性有机物类化合物色谱图

表 1 挥发性有机物各组分保留时间、信噪比、检出限和定量限

化合物名称	保留时间(min)	信噪比(S/N)	检出限 (µg/L)	定量限 (µg/L)
氯乙烯	6.05	145.68	0.041	0.137
1,1-二氯乙烯	9.86	1237.62	0.005	0.016
二氯甲烷	11.39	745.87	0.008	0.027
反式-1,2-二氯乙烯	12.08	769.54	0.008	0.026
1,1-二氯乙烷	13.33	823.11	0.007	0.024
2,2-二氯丙烷	14.89	155.15	0.039	0.129
顺式-1,2-二氯乙烯	14.94	325.93	0.018	0.061
溴氯甲烷	15.66	176.63	0.034	0.113
氯仿	15.84	652.80	0.009	0.031
1,1,1-三氯乙烷	16.28	418.72	0.014	0.048
四氯化碳	16.69	86.91	0.069	0.230
1,1-二氯丙烯	16.71	283.52	0.021	0.071
苯	17.36	590.33	0.010	0.034
1,2-二氯乙烷	17.52	644.32	0.009	0.031
三氯乙烯	19.16	1607.10	0.004	0.012
1,2-二氯丙烷	19.93	464.10	0.013	0.043
二溴甲烷	20.33	510.41	0.012	0.039
一溴二氯甲烷	20.75	607.05	0.010	0.033
顺-1,3-二氯丙烯	22.07	59.83	0.100	0.334
甲苯	23.03	993.25	0.006	0.020

反-1,3-二氯丙烯	23.82	136.39	0.044	0.147
1,1,2-三氯乙烷	24.45	149.90	0.040	0.133
四氯乙烯	24.69	264.27	0.023	0.076
1,3-二氯丙烷	24.97	383.07	0.016	0.052
二溴一氯甲烷	25.65	110.30	0.054	0.181
1,2-二溴乙烷	26.03	105.57	0.057	0.189
氯苯	27.35	279.60	0.021	0.072
1,1,1,2-四氯乙烷	27.57	61.05	0.098	0.328
对/间-二甲苯	27.57	637.63	0.009	0.031
乙苯	27.90	483.31	0.012	0.041
邻-二甲苯	29.01	159.14	0.038	0.126
苯乙烯	29.07	267.86	0.022	0.075
三溴甲烷	29.69	141.77	0.042	0.141
异丙苯	29.94	315.29	0.019	0.063
溴苯	30.85	162.68	0.037	0.123
1,1,2,2-四氯乙烷	30.87	113.50	0.053	0.176
1,2,3-三氯丙烷	31.00	86.26	0.070	0.232
正丙苯	31.02	84.93	0.071	0.235
2-氯甲苯	31.32	54.39	0.110	0.368
1,3,5-三甲基苯	31.47	53.11	0.113	0.377
4-氯甲苯	31.62	76.38	0.079	0.262
4-异丙基甲苯	33.03	19.62	0.306	1.019
仲丁基苯	33.04	120.06	0.050	0.167
1,2,4-三甲基苯	32.55	45.37	0.132	0.441
1,3-二氯苯	33.50	197.88	0.030	0.101
1,4-二氯苯	33.77	62.20	0.096	0.322
正丁基苯	34.80	36.89	0.163	0.542
叔丁基苯	32.40	113.99	0.053	0.175
1,2-二氯苯	35.04	37.14	0.162	0.539
1,2-二溴-3-氯丙烷	38.21	22.20	0.270	0.901
1,2,4-三氯苯	42.18	124.34	0.048	0.161
六氯丁二烯	42.99	25.97	0.231	0.770
萘	43.81	124.12	0.048	0.161
1,2,3-三氯苯	45.35	39.36	0.152	0.508

3.2 重复性

使用 10 ug/L 挥发性有机物的混合标样溶液，连续进样 6 次，考察保留时间、峰面积和计算浓度的重复性。10 ug/L 下的相对标准偏差如下图所示，各挥发性有机物化合物的保留时间相对标准偏差均小于 0.1%，峰面积结果的相对标准偏差均小于 10%。

Table with 12 columns: 样品信息, 氯乙烯, 1,1-二氯乙烯, 二氯甲烷, 反式-1,2-二氯乙烯, 1,1-二氯乙烯, 2,2-二氯乙烯, 顺式-1,2-二氯乙烯, 溴氯甲烷. Rows include 1-6, Min, Max, AVG, SD, RSD, IDL.

Table with 12 columns: 样品信息, 氯仿, 1,1,1-三氯乙烯, 四氯化碳, 1,1-二氯丙烷, 苯, 1,2-二氯乙烯, 三氯乙烯, 1,2-二氯丙烷. Rows include 1-6, Min, Max, AVG, SD, RSD, IDL.

Table with 12 columns: 样品信息, 二溴甲烷, 一溴二氯甲烷, 顺-1,3-二氯丙烷, 甲苯, 反-1,3-二氯丙烷, 1,1,2-三氯乙烯, 四氯乙烯, 1,3-二氯丙烷. Rows include 1-6, Min, Max, AVG, SD, RSD, IDL.

Table with 12 columns: 样品信息, 二溴一氯甲烷, 1,2-二溴乙烷, 氯苯, 1,1,1,2-四氯乙烯, 对/间-二甲苯, 乙苯, 邻-二甲苯, 苯乙烯. Rows include 1-6, Min, Max, AVG, SD, RSD, IDL.

Table with 12 columns: 样品信息, 三溴甲烷, 异丙苯, 溴苯, 1,1,2,2-四氯乙烯, 1,2,3-三氯丙烷, 正丙苯, 二氯甲苯, 1,3,5-三甲苯. Rows include 1-6, Min, Max, AVG, SD, RSD, IDL.

样品信息				4-氯甲苯		4-异丙基甲苯		仲丁基苯		1,2,4-三甲苯		1,3-二氯苯		1,4-二氯苯		正丁基苯		叔丁基苯		
!	▼	数据文件	定量方法	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	
1	▼	✓	VOC-精密度5	VOC标曲-1	31.62	727871.90	33.03	183270.20	33.04	776712.40	32.55	548055.30	33.50	219802.00	33.77	219642.20	34.80	569013.20	32.40	489773.10
2	▼	✓	VOC-精密度6	VOC标曲-1	31.60	647350.20	33.02	191296.00	33.03	685023.60	32.54	478498.40	33.47	189973.70	33.76	194417.80	34.79	484024.40	32.39	417988.50
3	▼	✓	VOC-精密度7	VOC标曲-1	31.61	673720.90	33.03	173337.80	33.03	717096.10	32.55	488579.00	33.48	197169.80	33.76	199133.00	34.79	501843.00	32.39	445558.40
4	▼	✓	VOC-精密度8	VOC标曲-1	31.61	644069.10	33.03	158917.80	33.04	691365.60	32.55	473655.80	33.48	190224.10	33.77	186636.30	34.80	479453.80	32.40	434009.30
5	▼	✓	VOC-精密度9	VOC标曲-1	31.63	642123.20	33.05	173836.80	33.05	669555.70	32.57	463127.00	33.51	191834.90	33.78	194041.10	34.82	495969.00	32.42	421395.30
6	▼	✓	VOC-精密度10	VOC标曲-1	31.60	651968.40	33.02	159986.60	33.03	678668.30	32.54	466571.90	33.47	184421.60	33.76	195338.00	34.79	495467.90	32.39	437131.50
Min					31.60	642123.20	33.02	158917.80	33.03	669555.70	32.54	463127.00	33.47	184421.60	33.76	186636.30	34.79	479453.80	32.39	417988.50
Max					31.63	727871.90	33.05	191296.00	33.05	776712.40	32.57	548055.30	33.51	219802.00	33.78	219642.20	34.82	569013.20	32.42	489773.10
AVG					31.61	664517.30	33.03	173440.90	33.04	703070.30	32.55	486414.60	33.49	195571.00	33.77	198201.40	34.80	504295.20	32.40	440976.00
SD					0.01	33076.63	0.01	12708.45	0.01	39500.00	0.01	31514.31	0.01	12552.97	0.01	11261.89	0.01	32770.96	0.01	25989.60
RSD					0.03	4.98	0.04	7.33	0.03	5.62	0.04	6.48	0.04	6.42	0.03	5.68	0.03	6.50	0.03	5.89
IDL					0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

样品信息				1,2-二氯苯		1,2-二溴-3-氯丙烷		1,2,4-三氯苯		六氯丁二烯		萘		1,2,3-三氯苯		
!	▼	数据文件	定量方法	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	
1	▼	✓	VOC-精密度5	VOC标曲-1	35.04	222778.50	38.21	83816.39	42.18	343351.30	42.99	217003.30	43.81	767231.20	45.35	356869.50
2	▼	✓	VOC-精密度6	VOC标曲-1	35.03	191768.90	38.19	71779.63	42.17	282859.60	42.98	178257.10	43.79	638445.90	45.33	297721.70
3	▼	✓	VOC-精密度7	VOC标曲-1	35.04	206401.80	38.21	74817.56	42.17	308005.20	42.98	193156.80	43.80	690614.50	45.34	324540.10
4	▼	✓	VOC-精密度8	VOC标曲-1	35.04	190686.30	38.20	69446.78	42.17	284206.40	42.99	180957.40	43.80	625195.30	45.35	291692.10
5	▼	✓	VOC-精密度9	VOC标曲-1	35.07	188492.10	38.23	70015.94	42.19	283540.50	43.00	176867.70	43.81	647619.90	45.35	299673.60
6	▼	✓	VOC-精密度10	VOC标曲-1	35.04	197515.30	38.20	72365.40	42.17	297425.80	42.99	184443.30	43.80	661897.10	45.35	312313.20
Min					35.03	188492.10	38.19	69446.78	42.17	282859.60	42.98	176867.70	43.79	625195.30	45.33	291692.10
Max					35.07	222778.50	38.23	83816.39	42.19	343351.30	43.00	217003.30	43.81	767231.20	45.35	356869.50
AVG					35.05	199607.20	38.20	73706.95	42.17	299898.10	42.98	188447.60	43.80	671834.00	45.34	313801.70
SD					0.01	13053.89	0.01	5305.11	0.01	23512.25	0.01	15150.45	0.01	51823.41	0.01	24163.49
RSD					0.03	6.54	0.03	7.20	0.02	7.84	0.02	8.04	0.02	7.71	0.02	7.70
IDL					0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

4. 结论

本文考察了水质中挥发性有机物测定的线性、精密度和灵敏度等，结果表明：55种挥发性有机物类化合物在检测范围内线性良好，相关系数r均大于0.995，方法精密度高，标准曲线线性相关系数r和灵敏度均符合国家标准要求。使用高灵敏、高抗污染能力的EXPEC 5230系统，可以对水质中挥发性有机物类化合物残留进行灵敏、准确的定量检测。