

Study on the factors affecting the determination of volatile organic compounds in water by portable headspace /GC-MS

Xiangyu Shen

Yancheng Dafeng Ecological Environment Monitoring Station, Yancheng, Jiangsu, 224100, China

Abstract

Portable gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) technology has demonstrated unique advantages in on-site detection of volatile organic compounds (VOCs) in water. This article systematically explores the influencing factors of HAPSITE portable headspace/GC-MS determination of volatile organic compounds in water, and analyzes and studies the influencing factors of experimental conditions, headspace conditions, chromatography-mass spectrometry conditions, and other factors. By summarizing existing research and combining it with relevant standards issued by the Ministry of Ecology and Environment, this study analyzed the specific influencing factors of portable headspace/GC-MS determination of volatile organic compounds in water and proposed control points for the corresponding influencing factors, providing theoretical support for improving the practical reliability of HAPSITE portable headspace/GC-MS determination of volatile organic compounds in water.

Keywords

volatile organic compounds; Portable headspace /GC-MS method; Emergency monitoring; Water quality analysis

便携式顶空 /GC-MS 测定水中挥发性有机物的影响因素探讨

沈翔宇

盐城市大丰生态环境监测站, 中国 · 江苏 盐城 224100

摘要

便携式气相色谱-质谱联用技术 (GC-MS) 在水体挥发性有机物 (VOCs) 的现场检测中展现出独特优势。本文系统针对 HAPSITE 便携式顶空/GC-MS 测定水中挥发性有机物影响因素进行探讨, 针对实验条件、顶空条件、色谱质谱条件和其他因素几方面影响因素进行分析研究。通过总结现有研究结合现阶段国家生态环境部发布的相关标准分析了便携式顶空/GC-MS 测定水中挥发性有机物的具体影响因素并对相应的影响因素提出了控制要点, 为提升 HAPSITE 便携式顶空/GC-MS 测定水中挥发性有机物的现实可靠性提供理论支撑。

关键词

挥发性有机物; 便携式顶空/GC-MS法; 应急监测; 水质分析

1 引言

水中挥发性有机物应急监测指的是突发环境事件中地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中甲苯等 56 种及其余挥发性有机物的现场应急测定。近年来, 随着工业化和城市化进程的加速, 水体中挥发性有机物^[1] (VOCs) 污染事件频发, 对生态环境和人类健康构成严重威胁。VOCs 因其高挥发性、强迁移性及潜在致癌性, 成为全球环境监测的重点对象。传统实验室检测方法 (如吹扫捕集-气相色谱质谱联用法^[2]) 虽具备高灵敏度, 但其局限性在应急场景中尤为突出。为突破上述瓶颈, 便携式顶空气相色谱质谱联用技术应运而生。该技术通过集成动态顶空富集、微型化质谱模块和快速分离系统, 实现了“采样-分析-决策”

的现场闭环。其中, HAPSITE ER 便携式顶空 /GC-MS^[3] 作为代表性设备, 凭借其轻量化设计、宽温域工作能力及内置定位功能, 成为应急监测的核心工具。

HAPSITE 综合气相色谱、质谱两种分析技术分离、鉴别和测量样品的有机组分。使用惰性气体为载气, 经过气相色谱仪执行样品化合物的分离从而获得保留时间用以定性识别。分离次序主要以化合物沸点的不同为区别, 经过程序升温, 从而使不同化合物在不同时间流出到质谱仪。在质谱仪中, 不同化合物的气体流受到电子的轰击, 电子将分子分裂为较小分子的特性化组合或质量裂片。质谱仪测量这些离子裂片的响应, 并以波峰的形式组合显示为质谱图。将许多化合物的混合物直接导入 MS 产生复杂与非特性化的质谱图, 产生的离子碎片与内置的 NIST 质谱库进行比较来识别化合物。然而, 由于 GC 已将气体大致分离, MS 通常在少数共淘析化合物之间差分。这个差分提供很精确的鉴别, 并

【作者简介】沈翔宇 (1987-), 男, 中国江苏盐城人, 本科, 工程师, 从事环境监测研究。

测量每种化合物的含量。定性鉴别可由比较未知化合物的谱线与 NIST 质谱库得到。定量鉴别可由分析未知浓度的标准和创建浓度响应曲线的靶化合物库中计算获得。

HAPSITE 便携式顶空/GC-MS 其动态顶空进样技术通过加压-泄压模式结合盐析效应,富集效率提升 3 倍,基质干扰降低至 5% 以下。此外,设备内置 NIST 谱库与智能解析软件,可在 10 分钟内完成 56 种 VOCs 的分离与定性,经内标法定量计算,定性定量准确率超 95%,显著优于传统手工图谱比对方式。2019 年江苏响水天佳宜爆炸事故中,该设备通过现场快速监测分析,为应急部门划定隔离区提供了关键数据支持。

文章将对 HAPSITE 便携式顶空/GC-MS 测定水中挥发性有机物的影响因素进行一些探讨。

2 实验设备及试剂要求

实验用水中使用二次蒸馏水或通过纯水设备制备的水,使用前应经过空白检验,确认在目标化合物的保留时间内无干扰峰出现或目标化合物浓度低于方法检出限。现场监测中需进行空白样品测定确认实验用水中不含定性分析确定的目标化合物或可能会干扰目标化合物测定的物质。

涉及的化学试剂应根据标准的要求进行选择。若试剂纯度不能满足测定要求则可能会引入干扰目标化合物测定的杂质,从而影响测定结果。如用于稀释挥发性有机物标准贮备液的甲醇若选用实验室常用的优级纯可能会含有微量的二氯甲烷、三氯甲烷、酮类等有机物影响结果准确性,所以甲醇要选用液相色谱纯才能保证校准曲线的准确性。

根据生态环境部发布的水中挥发性有机物现场应急监测标准《水质 挥发性有机物的应急测定 便携式顶空/气相色谱-质谱法》HJ1227-2021 要求,绘制标准曲线所需的标准溶液和内标物质要购买有证标准溶液,按照说明书要求保存。

HAPSITE 便携式顶空/GC-MS 设备气相色谱-质谱部分应具有吸附热脱附模块、气相色谱模块(具程序升温功能),以及四极杆或离子阱质谱模块。质谱模块具有 70 eV 电子轰击(EI)离子源,有全扫描/选择离子扫描、自动/手动调谐、谱库检索及定量分析等功能,性能指标应符合 GB/T32210 要求。所有样品经过的管路和接头均应进行惰性化处理。HAPSITE 气相色谱-质谱部分内选用的毛细管色谱柱规格应为 15 m×0.25 mm×1.0 μm 或 10 m×0.1 mm×0.4 μm,固定相为 100% 二甲基聚硅氧烷,也可使用其他等效毛细管色谱柱;内置吸附管为装填 Tenax 和 Tri-Bed 吸附剂的吸附管。HAPSITE 顶空进样器部分能加热温度控制在室温至 80℃之间,温度控制精度为 ±1℃。

3 样品的采集与保存

含有挥发性有机物的水样采集与保存^[4]是影响检测结果的重要因素。采样时要选用具硅橡胶-聚四氟乙烯衬垫螺

旋盖的 40ml 棕色玻璃瓶。聚乙烯材质采样瓶由于表面易吸附有机物,会干扰挥发性有机物的测定,不可选用。容器需预先清洗,确保无残留污染。

采集样品时,应使水样充满具硅橡胶-聚四氟乙烯衬垫螺旋盖的 40ml 棕色玻璃瓶且不留液上空间,并使样品在采样瓶中呈溢流状态,防止产生大量气泡,并加盖密封。此举旨在防止水样中的挥发性有机物向气相态逸散而导致水样中的挥发性有机物含量降低。同时,现场监测采集样品时要避免搅动水体,缓慢采集水样,减少因搅动导致挥发性有机物的挥发损失。对于高浊度水样,需现场用 0.45 μm 的滤膜过滤后分装,防止颗粒物吸附 VOCs;对于含余氯的水样,需加入抗坏血酸去除余氯,防止其与 VOCs 反应;对于需酸化保存的水样,加入盐酸溶液(体积比 1:1)调节 pH≤2,可抑制微生物的活动。在现场监测过程中,还需要为质控做准备,携带现场空白样和运输空白样,以评估采样及运输过程中的污染风险。

样品采集后需立即置于 4℃冷藏箱中避光保存,避免温度波动和光照导致 VOCs 降解。运输时使用冰袋或干冰维持低温,但禁止冷冻,以防止容器破裂。样品应尽快送检并防止受到其他挥发性有机物的污染。

4 顶空条件的影响

在使用 HAPSITE ER 便携式 GC-MS 分析水中挥发性有机物 VOCs 时,顶空条件^[5]是影响实验结果的核心因素之一。顶空进样的参数设置直接影响挥发性有机物 VOCs 从液相到气相的转移效率和色谱-质谱检测的灵敏度。结合便携式顶空/GC-MS 测定方法 HJ1227-2021 标准及设备特性,以下是顶空条件的关键影响因素:

4.1 平衡温度/时间

在顶空进样器前处理样品过程中,升高温度可增强 VOCs 的挥发,但过高的温度可能导致部分化合物分解或吸附管过载。顶空平衡时间不足会导致 VOCs 未充分挥发至气相,时间过长可能引起高挥发性 VOCs(如苯)的损失或吸附管穿透。

《水质 挥发性有机物的应急测定 便携式顶空/气相色谱-质谱法》HJ1227-2021 中推荐顶空平衡温度为 50℃,加热平衡时间为 10 min,取样针温度:50℃;传输线温度:60℃。例如,高挥发性 VOCs(如氯甲烷)适用较低温度(60℃),而低挥发性 VOCs(如萘)需更高温度(80℃)。实际水样监测中,通过对不同物质的分离对比,平衡温度控制在 60 摄氏度,平衡时间控制在 15 分钟的检测效果最佳。

4.2 进样体积与分流比

分流比是指进入色谱柱的载气与通过分流出口排出的载气的比例。在气相色谱-质谱联用(GC-MS)分析中,气体分流比是一个平衡灵敏度、分离度和分析效率的核心参数,直接影响分析结果的灵敏性、分离度、峰形和分析效率。

进样体积过大会导致色谱柱过载, 体积过小则灵敏度不足。分流比: 高分流比(如 40:1)可减少基质干扰, 但会降低低浓度 VOCs 的检测限。HJ1227-2021 规定: 气体进样体积为 8 ml (不分流模式) 或 100 ml (分流比 40:1)。

实际应急现场使用便携式 GC-MS 分析时, 顶空进样瓶中样品体积为 20.0ml, 气体进样体积为 100 ml, 分流比为 40:1, 该分流模式(40:1)可避免柱过载, 但会降低检测灵敏度(尤其是痕量分析); 顶空进样瓶中样品体积为 10.0 ml, 气体进样体积为 8 ml, 不分流, 该模式可提高灵敏度, 但可能导致色谱柱过载或峰展宽。

5 气相色谱 - 质谱条件的影响

5.1 程序升温

程序升温在便携式 GC-MS 中是检测分析的一个重要部分。根据 GC 分离原理, 当柱温较低时, 低沸点组分可较好地分离; 柱温较高时, 高沸点组分则会在柱温达到相应温度时流出色谱柱。通过控制柱温的高低, 气相色谱部分可以将不同沸点的组分分离。实际现场应急使用便携式 GC-MS 法监测水中挥发性有机物通常采用程序升温。

标准 HJ1227-2021 中, 建议分程序升温条件为初始温度 60℃ 保持 1min, 以 6℃/min 升至 80℃, 再以 12℃/min 升至 118℃, 最后以 28℃/min 升至 180℃, 保持 18s; 或者初始温度 60℃ 保持 1min, 以 20℃/min 升至 80℃, 再以 40℃/min 升至 220℃, 保持 1 min。在实际现场监测中, 由于低沸点 VOCs (如氯乙烯、苯) 在 40~50℃ 时分离度较好, 日常设定的程序升温通常为初始温度 40~50℃, 保持 1~2 分钟, 保留低沸点 VOCs, 再以 10~15℃/min 升至 200~250℃, 保持 1min, 确保高沸点化合物洗脱。

5.2 质谱条件^[6]

HAPSITE 便携式 GC-MS 测定水中挥发性有机物通常采用全扫描(SCAN)模式和选择离子监测(SIM)模式。现场监测通常先试用 SCAN 模式快速筛查确定特征污染物, 再通过 SIM 模式定量分析。全扫描 SCAN 模式适合未知物筛选, 捕获所有离子信息, 但灵敏度较低, 易受基质干扰。SCAN 模式下还需设置灯丝延迟时间。灯丝延迟是分析起始后, 在将灯丝电源开启之前必需的延迟时间。作为灯丝的保护应设定这个延迟时间, 并且应设定足够长的延迟时间来允许空气峰或溶剂的组分在灯丝开启之前通过质谱仪。选择离子监测 SIM 模式适合聚焦目标离子, 提升信噪比(检测限可达 PPT 级), 但需预先确定目标特征离子, 可能会遗漏非目标化合物。

6 其他因素

①选用的标准溶液必须为市售有证标准溶液, 并确保处于有效期内, 具备计量溯源且含量明确。使用标准溶液测定绘制的标准曲线的线性区间应包含样品的浓度区间, 否则可能会造成定量不准确。在应急监测现场, 若校准核查不符

合相关要求, 应重新绘制至少包含 2 个非零浓度点的校准曲线。

②现场条件的影响和监测人员操作的规范度、熟练度对于监测结果均有可能产生影响。应急监测现场受制于实验条件的不完善, 人员业务水平待提高, 都会使测定结果产生偏差。挥发有机物易挥发的特性这就决定了娴熟的操作能力的必要性。

③每测定 20 个样品或每批次(≤20 个样品) 应分析 1 个空白样品, 空白样品中目标物化合物浓度应小于方法测定下限。样品存在高低不同浓度时, 分析一个高浓度样品后, 应至少分析一个空白样品检查系统残留。

④ HAPSITE 质谱系统必须处于真空条件。是因为质谱系统中离子从离子源通过四极杆场进电子倍增器行程中, 必须不与其他分子发生碰撞; 被分析的气体必须不受到其他未知气体的干扰; 产生电子的热灯丝不能经受存在氧的大气环境。因此 HAPSITE 设备至少每三周运行一次来保证质谱系统的真空度。

⑤设备状态。定期对仪器进行校准核查, 内标与校准曲线中间点内标的保留时间变化不超过 10s, 定量离子峰面积变化在 60%~140% 之间。定期对设备进行保养维护, 确保仪器设备及各部分配件处于良好状态。

7 结论

HAPSITE 便携式顶空/GC-MS 测定水中挥发性有机物的影响因素有实验设备及试剂、样品采集与保存、顶空条件、气相色谱-质谱色谱条件等。在应急现场使用 HAPSITE 便携式顶空/GC-MS 测定水中挥发性有机物时, 为确保现场监测结果的准确性, 应从四个方面进行严格控制。一是现场监测设备质量保证要符合监测规范的要求。二是应急样品的采集、转运与保存要按照相应采样检测规范要求全流程规范操作。三是加强设备管理并对分析人员进行培训, 提高操作水平。四是定期对仪器进行校准核查, 提高测定结果的准确性。

参考文献

- [1] 张峰. 便携式气相色谱-质谱法测定环境空气中挥发性有机物的方法验证[J]. 广东化工, 2024, 51(13): 110-114+93.
- [2] 雷琼, 赵海玲, 何娟. 吹扫捕集-气相色谱-质谱法同时测定水中多种挥发性有机物的试验研究[J]. 中国资源综合利用, 2024, 42(11): 48-53.
- [3] 谢东海, 薛英, 刘统亮. HAPSITE 便携式气质谱联用仪使用及维护[J]. 广州化工, 2012, 40(20): 115-116+122.
- [4] 王玉祥, 丁金美, 杨文武, 等. 突发性水环境应急监测中快速定性未知有机污染物及案例分析[J]. 环境监测与预警, 2019, 11(03): 23-26.
- [5] 姚常浩, 贾立明, 魏庆彬, 等. 液体浸出-顶空进样-便携 GC/MS 法测定土壤中挥发性有机物[J]. 化学工程师, 2013, 27(09): 19-21.
- [6] 李黎明, 李家兵, 廖焱钢, 等. 便携式顶空-气相色谱/质谱现场测定水环境中的三氯乙醛方法研究[J]. 广州化工, 2024, 52(14): 85-87.