



GB/T 5750.8-2023

《生活饮用水标准检验方法 有机物指标》

55种挥发性有机物 解决方案

参考标准

4.2 吹扫捕集气相色谱质谱法

4.2.1 最低检测质量浓度

水样为 25 mL 时,本方法的最低检测质量浓度分别为:氯乙烯,0.237 $\mu\text{g/L}$;1,1-二氯乙烯,0.241 $\mu\text{g/L}$;二氯甲烷,0.173 $\mu\text{g/L}$;1,2-二氯乙烯(顺或反),0.275 $\mu\text{g/L}$;1,1-二氯乙烷,0.156 $\mu\text{g/L}$;三氯甲烷,0.120 $\mu\text{g/L}$;2,2-二氯丙烷,0.100 $\mu\text{g/L}$;1,1,1-三氯乙烷,0.115 $\mu\text{g/L}$;氯溴甲烷,0.267 $\mu\text{g/L}$;1,1-二氯丙烯,0.215 $\mu\text{g/L}$;四氯化碳,0.130 $\mu\text{g/L}$;1,2-二氯乙烷,0.127 $\mu\text{g/L}$;苯,0.078 $\mu\text{g/L}$;三氯乙烯,0.220 $\mu\text{g/L}$;1,2-二氯丙烷,0.299 $\mu\text{g/L}$;二溴甲烷,0.290 $\mu\text{g/L}$;二氯一溴甲烷,0.290 $\mu\text{g/L}$;顺-1,3-二氯丙烯,0.330 $\mu\text{g/L}$;甲苯,0.230 $\mu\text{g/L}$;反-1,3-二氯丙烯,0.233 $\mu\text{g/L}$;1,1,2-三氯乙烷,0.365 $\mu\text{g/L}$;四氯乙烯,0.190 $\mu\text{g/L}$;1,3-二氯丙烷,0.258 $\mu\text{g/L}$;一氯二溴甲烷,0.251 $\mu\text{g/L}$;1,2-二溴乙烷,0.340 $\mu\text{g/L}$;氯苯,0.125 $\mu\text{g/L}$;1,1,1,2-四氯乙烷,0.230 $\mu\text{g/L}$;乙苯,0.120 $\mu\text{g/L}$;间、对-二甲苯,0.100 $\mu\text{g/L}$;苯乙烯,0.125 $\mu\text{g/L}$;邻-二甲苯,0.066 $\mu\text{g/L}$;异丙苯,0.055 $\mu\text{g/L}$;三溴甲烷,0.251 $\mu\text{g/L}$;1,1,2,2-四氯乙烷,0.230 $\mu\text{g/L}$;1,2,3-三氯丙烷,0.121 $\mu\text{g/L}$;溴苯,0.234 $\mu\text{g/L}$;丙苯,0.125 $\mu\text{g/L}$;2-氯甲苯,0.065 $\mu\text{g/L}$;4-氯甲苯,0.065 $\mu\text{g/L}$;1,2,4-三甲苯,0.067 $\mu\text{g/L}$;叔丁基苯,0.077 $\mu\text{g/L}$;1,3,5-三甲苯 0.083 $\mu\text{g/L}$;仲丁基苯,0.080 $\mu\text{g/L}$;4-甲基异丙苯,0.089 $\mu\text{g/L}$;1,3-二氯苯,0.056 $\mu\text{g/L}$;1,4-二氯苯,0.058 $\mu\text{g/L}$;1,2-二氯苯,0.076 $\mu\text{g/L}$;丁苯,0.076 $\mu\text{g/L}$;1,2-二溴-3-氯丙烷,0.260 $\mu\text{g/L}$;1,2,4-三氯苯,0.070 $\mu\text{g/L}$;六氯丁二烯,0.121 $\mu\text{g/L}$;萘,0.099 $\mu\text{g/L}$;1,2,3-三氯苯,0.075 $\mu\text{g/L}$ 。

本方法仅用于生活饮用水的测定。

4.2.2 原理

水样在吹扫捕集装置的吹脱管中通以氦气,吹脱出的水样中挥发性有机物被装有适当吸附剂的捕集管捕获,捕集管被瞬间加热并用氦气反吹,将所吸附的组分解吸入毛细管气相色谱质谱联用仪分离测定。根据待测物的保留时间和标准质谱图定性,通过待测物的定量离子与内标定量离子的相对强度和工作曲线定量。每个水样中含有已知浓度的内标化合物,通过内标校正程序测定。

4.2.3 试剂或材料

4.2.3.1 高纯氦气: $\varphi(\text{He}) \geq 99.999\%$ 。

4.2.3.2 超纯水:水中干扰物的浓度应低于方法中待测物的检出限。可用二次蒸馏水(或购买市售纯净水)煮沸 15 min,然后用氦气吹脱 15 min,现用现制或储存在干净的有聚四氟乙烯内衬垫螺旋盖的细口玻璃瓶中。

4.2.3.3 甲醇(CH_3OH):优级纯。

4.2.3.4 盐酸溶液(1+1):盐酸为优级纯。将一定体积的盐酸($\rho_{20} = 1.19 \text{ g/mL}$)加入等体积纯水中。

4.2.3.5 抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)。

4.2.3.6 4-溴氟苯($\text{C}_6\text{H}_4\text{BrF}$,简称 BFB):色谱纯或使用有证标准物质。

4.2.3.7 氟苯($\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$):色谱纯或使用有证标准物质。

4.2.3.8 1,2-二氯苯- D_4 ($\text{C}_6\text{Cl}_2\text{D}_4$):色谱纯或使用有证标准物质。

4.2.3.9 55 种挥发性有机物、内标物及回收率指标物:常用质量浓度为 2 000 mg/L ,均为色谱纯,或使用有证标准物质。



4.2.3.10 55种挥发性有机物单标储备溶液:将10 mL容量瓶放在天平上,归零,加入大约9.8 mL甲醇,精确恒量至0.1 mg。使用100 μ L的注射器,迅速加入两滴或两滴以上的标准品于容量瓶中,再称量。加入的标准品液体要直接落入甲醇液体中,不得与容量瓶的瓶颈部分接触;对于沸点在30 $^{\circ}$ C以下的气体标准品,将5 mL气密针内充满标准品至刻度,将针头伸入容量瓶甲醇液面下5 mm处,缓缓将标准品释出。再称量,用甲醇稀释至刻度,盖上瓶盖,混匀。以标准品的净量,计算其于溶液中的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L)。将配制好的55种挥发性有机物的标准储备溶液储存于有聚四氟乙烯内衬垫螺旋盖的棕色玻璃瓶或密闭安瓿瓶中,且上部不留空隙,-10 $^{\circ}$ C~-20 $^{\circ}$ C条件下避光保存。气体标准储备溶液需每周重新配制,其他标准储备溶液则需每月重新配制。

4.2.3.11 内标物储备溶液:本方法用氟苯及4-溴氟苯作为内标物,质量浓度为1 000 mg/L,配制过程可参考4.2.3.10。在满足方法要求并不干扰待测组分测定的前提下,也可用其他化合物作为内标。

4.2.3.12 回收率指示物储备溶液:本方法用1,2-二氯苯- D_1 作为回收率指示物,质量浓度为1 000 mg/L,配制过程可参考4.2.3.10。在满足方法要求且并不干扰待测组分测定的前提下,也可用其他化合物作为回收率指示物。

4.2.3.13 55种挥发性有机物混合标准使用溶液:取适量55种挥发性有机物的标准储备溶液于同一个容量瓶中,用甲醇定容至刻度。此混合标准使用溶液中55种挥发性有机物的质量浓度均为200 μ g/L。将此混合标准使用溶液置于聚四氟乙烯封口的螺口瓶中,或密闭安瓿瓶中,尽量减少瓶内的液上空,避光于0 $^{\circ}$ C~4 $^{\circ}$ C冷藏条件下保存5 d。

4.2.3.14 内标物及回收率指示物混合标准使用溶液:取0.5 mL内标物储备溶液和0.5 mL回收率指示物储备溶液于同一个100 mL容量瓶中,用甲醇定容至刻度。此混合标准使用溶液中内标、回收率指示物的质量浓度均为5 mg/L。

4.2.4 仪器设备

4.2.4.1 气相色谱质谱联用仪:气相色谱仪为可以分流或不分流进样,具程序升温功能;色谱柱为HP-VOC(60 m $\times$ 0.20 mm,1.12 μ m)弹性石英毛细管柱,或其他等效色谱柱;质谱仪为使用电子电离源(EI)方式离子化,标准电子能量为70 eV。能在1 s或更短的扫描周期内,从35 u扫描至300 u;化学工作站和数据处理系统带质谱图库。

4.2.4.2 吹扫捕集装置:配有自动进样器。

4.2.4.3 标准储备瓶:2 mL带聚四氟乙烯内衬螺旋盖的棕色玻璃瓶,用于盛装标准溶液。

4.2.4.4 样品瓶:40 mL棕色玻璃瓶,带聚四氟乙烯内衬螺旋盖。

4.2.4.5 微量注射器:1 μ L、5 μ L、10 μ L、50 μ L和100 μ L。

4.2.4.6 气密针:5 mL或25 mL。

4.2.5 样品的采集与保存



4.2.5.1 水样的采集

用水样将样品瓶与瓶盖润洗至少 3 次后方可采集样品。采样时,使水样在瓶中溢流出一部分且不留气泡。所有样品均采集平行样。若从水龙头采样,应先打开龙头至水温稳定,从流水中采集平行样;若从开放的水体中采样,先用 1 L 的广口瓶或烧杯从有代表性的区域中采样,再把水样从广口瓶或烧杯中倒入样品瓶中。每批样品要进行空白样品的采集(空白样品包括现场空白、运输空白、全程序空白和实验室空白)。

4.2.5.2 水样的保存

4.2.5.2.1 对于不含余氯的样品及对应的全程序空白,每 40 mL 水样中加 4 滴 4 mol/L 的盐酸溶液作固定剂,以防水样中发生生物降解。要确保盐酸中不含痕量有机杂质。对于含余氯的样品及对应的全程序空白,在样品瓶中先加入抗坏血酸(每 40 mL 水样加 25 mg),待样品瓶中充满水样并溢流后,每 40 mL 样品中加入 1 滴 4 mol/L 盐酸溶液,调节样品 $\text{pH} < 2$,再密封样品瓶。注意垫片的聚四氟乙烯(PTFE)面朝下。

4.2.5.2.2 采样后需将样品于 $0\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷藏保存,样品存放区域不得存在有机物干扰,保存时间为 12 h。

4.2.6 试验步骤

4.2.6.1 仪器参考条件

4.2.6.1.1 吹扫捕集参考条件

4.2.6.1.1.1 吹脱气体:高纯氦气[$\varphi(\text{He}) \geq 99.999\%$]。

4.2.6.1.1.2 吹脱温度:室温。

4.2.6.1.1.3 吹脱气体的流速:40 mL/min。

4.2.6.1.1.4 吹脱时间:10 min。

4.2.6.1.1.5 吹脱体积:5 mL 或 25 mL。

4.2.6.1.1.6 解吸温度:225 $^{\circ}\text{C}$ 。

4.2.6.1.1.7 解吸反吹气体流速:15 mL/min。

4.2.6.1.1.8 解吸时间:4 min。

4.2.6.1.1.9 烘烤温度:250 $^{\circ}\text{C}$ 。

4.2.6.1.1.10 烘烤时间:5 min。

4.2.6.1.2 色谱参考条件

4.2.6.1.2.1 进样口温度:180 $^{\circ}\text{C}$ 。

4.2.6.1.2.2 柱温:初始温度 35 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min,再以 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率升温至 150 $^{\circ}\text{C}$,保持 4 min,再以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率升温至 235 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min。

4.2.6.1.2.3 载气:高纯氦气[$\varphi(\text{He}) \geq 99.999\%$]。

4.2.6.1.2.4 柱流量:1.0 mL/min,分流比 20 : 1。



4.2.6.1.3 质谱参考条件

4.2.6.1.3.1 质谱扫描范围:35 u~300 u。

4.2.6.1.3.2 离子源温度:230 ℃。

4.2.6.1.3.3 界面传输温度:280 ℃。

4.2.6.1.3.4 电离电压:70 eV。

4.2.6.1.3.5 扫描时间:≤0.45 s,全扫描模式(Scan 模式)。

4.2.6.1.3.6 定量离子:参考表 1。

表 1 55 种挥发性有机物、内标物及回收率指示物的分子量和定量离子

序号	组分	分子式	分子量 ^a	定量离子(m/z)	特征离子(m/z)
1	氯乙烯	C_2H_3Cl	62	62	64
2	苯	C_6H_6	78	78	77
3	溴苯	C_6H_5Br	156	156	77,158
4	一氯二溴甲烷	$CHBr_2Cl$	206	129	48
5	二氯一溴甲烷	$CHBrCl_2$	162	83	85,127
6	三溴甲烷	$CHBr_3$	250	173	175,252
7	丁苯	$C_{10}H_{14}$	134	91	134
8	仲丁基苯	$C_{10}H_{14}$	134	105	134
9	叔丁基苯	$C_{10}H_{14}$	134	119	91
10	四氯化碳	CCl_4	152	117	119
11	氯苯	C_6H_5Cl	112	112	77,114
12	三氯甲烷	$CHCl_3$	118	83	85
13	氯溴甲烷	CH_2BrCl	128	128	49,130
14	2-氯甲苯	C_7H_7Cl	126	91	126
15	4-氯甲苯	C_7H_7Cl	126	91	126
16	1,4-二氯苯	$C_6H_4Cl_2$	146	146	111,148



表 1 55 种挥发性有机物、内标物及回收率指示物的分子量和定量离子 (续)

序号	组分	分子式	分子量 ^a	定量离子(<i>m/z</i>)	特征离子(<i>m/z</i>)
17	1,2-二溴-3-氯丙烷	C ₃ H ₅ Br ₂ Cl	234	75	155,157
18	1,2-二溴乙烷	C ₂ H ₄ Br ₂	186	107	109,188
19	二溴甲烷	CH ₂ Br ₂	172	93	95,174
20	1,2-二氯苯	C ₆ H ₄ Cl ₂	146	146	111,148
21	1,3-二氯苯	C ₆ H ₄ Cl ₂	146	146	111,148
22	1,1-二氯乙烷	C ₂ H ₄ Cl ₂	98	63	65,83
23	1,2-二氯乙烷	C ₂ H ₄ Cl ₂	98	62	98
24	1,1-二氯乙烯	C ₂ H ₂ Cl ₂	96	96	61,63
25	顺-1,2-二氯乙烯	C ₂ H ₂ Cl ₂	96	96	61,98
26	反-1,2-二氯乙烯	C ₂ H ₂ Cl ₂	96	96	61,98
27	1,2-二氯丙烷	C ₃ H ₆ Cl ₂	112	63	112
28	1,3-二氯丙烷	C ₃ H ₆ Cl ₂	112	76	78
29	2,2-二氯丙烷	C ₃ H ₆ Cl ₂	112	77	97
30	1,1-二氯丙烯	C ₃ H ₄ Cl ₂	110	75	110,77
31	顺-1,3-二氯丙烯	C ₃ H ₄ Cl ₂	110	75	110
32	反-1,3-二氯丙烯	C ₃ H ₄ Cl ₂	110	75	110
33	乙苯	C ₈ H ₁₀	106	91	106
34	六氯丁二烯	C ₄ Cl ₆	258	225	260
35	异丙苯	C ₉ H ₁₂	120	105	120
36	4-甲基异丙苯	C ₁₀ H ₁₄	134	119	134,91
37	二氯甲烷	CH ₂ Cl ₂	84	84	86,49
38	萘	C ₁₀ H ₈	128	128	—
39	丙苯	C ₉ H ₁₀	120	91	120
40	苯乙烯	C ₈ H ₈	104	104	78
41	1,1,1,2-四氯乙烷	C ₂ H ₂ Cl ₄	166	131	133,119
42	1,1,2,2-四氯乙烷	C ₂ H ₂ Cl ₄	166	83	131,85
43	四氯乙烯	C ₂ Cl ₄	164	166	168,129
44	甲苯	C ₇ H ₈	92	92	91
45	1,2,3-三氯苯	C ₆ H ₃ Cl ₃	180	180	182
46	1,2,4-三氯苯	C ₆ H ₃ Cl ₃	180	180	182
47	1,1,1-三氯乙烷	C ₂ H ₃ Cl ₃	132	97	99,61
48	1,1,2-三氯乙烷	C ₂ H ₃ Cl ₃	132	83	97,85
49	三氯乙烯	C ₂ HCl ₃	130	95	130,132
50	1,2,3-三氯丙烷	C ₃ H ₃ Cl ₃	146	75	77



表 1 55 种挥发性有机物、内标物及回收率指示物的分子量和定量离子 (续)

序号	组分	分子式	分子量 ^a	定量离子(m/z)	特征离子(m/z)
51	1,2,4-三甲苯	C ₉ H ₁₂	120	105	120
52	1,3,5-三甲苯	C ₉ H ₁₂	120	105	120
53	邻-二甲苯	C ₈ H ₁₀	106	106	91
54	间-二甲苯	C ₈ H ₁₀	106	106	91
55	对-二甲苯	C ₈ H ₁₀	106	106	91
56	氟苯(内标物)	C ₆ H ₅ F	96	96	77
57	4-溴氟苯(内标物)	C ₆ H ₄ BrF	174	95	174, 176
58	1,2-二氯苯-D ₂ (回收率指示物)	C ₆ Cl ₂ D ₂	150	152	115, 150

^a 根据具有最小质量数的同位素的原子质量计算的单同位素分子量。

4.2.6.2 校准

4.2.6.2.1 GC-MS 性能试验: 直接导入 5 mg/L 的 4-溴氟苯(BFB)5 μ L 于 GC 中进行分析。GC-MS 系统得到的 BFB 关键离子丰度应满足表 2 的要求, 否则要重新调节质谱仪直至符合要求。

表 2 4-溴氟苯(BFB)的离子丰度指标要求

质荷比	相对丰度指标
50	质量数为 95 的离子丰度的 15%~40%
75	质量数为 95 的离子丰度的 30%~80%
95	基峰, 相对丰度为 100%
96	质量数为 95 的离子丰度的 5%~9%
173	小于质量数为 174 的离子丰度的 2%
174	大于质量数为 95 的离子丰度的 50%
175	质量数为 174 的离子丰度的 5%~9%
176	质量数为 174 的离子丰度的 95%~101%
177	质量数为 176 的离子丰度的 5%~9%

4.2.6.2.2 工作曲线的校准方法、要求和绘制如下。

- 定量分析中的校准方法: 内标法。
- 工作曲线的要求: 工作曲线至少有 5 个浓度, 根据样品浓度适当调整。在工作曲线中, 每个点含有相同的内标浓度和回收率指示物浓度, 建议内标和回收率指示物的质量浓度为 5 μ g/L。
- 工作曲线的绘制:
 - 分别取 0.10 mL、0.50 mL、1.25 mL、2.50 mL、5.00 mL 和 10.0 mL 的 55 种挥发性有机物混合标准使用溶液于 6 个 50 mL 容量瓶中, 再在每个容量瓶中加入 50 μ L 的内标及回收率指示物混合标准使用溶液, 用超纯水逐级稀释成 55 种挥发性有机物的标准系列溶液。此标准系列溶液中 55 种挥发性有机物的质量浓度分别为 0.40 μ g/L、2.0 μ g/L、5.0 μ g/L、10 μ g/L、20 μ g/L 和 40 μ g/L, 内标的质量浓度为 5 μ g/L, 回收率指示物的质量



浓度为 5 μg/L;

- 2) 标准系列溶液放在容量瓶中不稳定,应储存于标准储备瓶中,且上部不留空隙,0℃~4℃避光保存,可保存 12 h;
- 3) 将标准系列溶液依次倒入 40 mL 样品瓶中至满瓶,可溢流出一部分而且不留气泡。置于吹扫捕集自动进样装置,在室温下进行吹脱、捕集、脱附、自动导入气相色谱质谱仪测定。用全扫描模式获取不同浓度标准溶液的总离子流图。以测得的峰面积比值对相应的浓度绘制工作曲线。

4.2.6.2.3 工作曲线的初始校准如下。

- a) 响应因子和平均响应因子:内标计算每个标准系列溶液中待测物(包括各组分和回收率指示物)的响应因子(RF)和平均响应因子($\overline{RF}$)。标准系列溶液第*i*点中待测物的响应因子(RF_i)按照公式(1)计算。待测物在标准系列溶液各点中得到的响应因子的平均值即为待测物的平均响应因子。

$$RF_i = \frac{A_{xi} \times \rho_{is}}{A_{is} \times \rho_{xi}} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

RF_i ——标准系列溶液中第*i*点待测物的响应因子;

A_{xi} ——标准系列溶液中第*i*点待测物的定量离子的响应值(峰面积或高度);

ρ_{is} ——标准系列溶液中内标的质量浓度,单位为微克每升(μg/L);

A_{is} ——标准系列溶液中第*i*点与待测物相对应的内标定量离子的峰面积或高度;

ρ_{xi} ——标准系列溶液中第*i*点待测物的质量浓度,单位为微克每升(μg/L)。

- b) 初始校准需同时满足以下 3 个条件,否则需要重新绘制工作曲线。
 - 1) 色谱图:每一个标准系列溶液测定得到的色谱图,如果各组分的色谱峰窄而对称,且多数色谱峰没有拖尾,则认为柱分离效果很好。如果多数峰型宽或峰与峰之间分离不好,可能是色谱柱选择性不好,需要对色谱柱进行处理并重新绘制工作曲线。
 - 2) 质谱灵敏度:色质联机的色谱峰辨认软件可通过全扫描总离子流图识别标准溶液中的每个化合物,而且多数化合物的匹配度不能低于 90%,否则,需要重新绘制工作曲线。
 - 3) 待测物(各组分)、回收率指示物响应因子的相对标准偏差(RSD)不得超过 20%,否则需要重新进行仪器的校准和重新绘制工作曲线。

4.2.6.2.4 工作曲线的连续校准如下。

- a) 每 12 h 需进行一次连续校准。取中间浓度标准系列溶液(推荐质量浓度为 10 μg/L),在初始校准相同条件下进行测定,得到待测物(包括各组分和回收率指示物)定量离子的峰面积、响应因子。根据公式(2)计算待测物(包括各组分和回收率指示物)连续校准响应因子与初始校准平均响应因子之间的偏差,即 RF 偏差。

$$RFD = \frac{RF_c - \overline{RF}}{\overline{RF}} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

RFD——待测物连续校准响应因子与初始校准平均响应因子之间的偏差,%;

RF_c ——待测物连续校准的响应因子;

$\overline{RF}$ ——待测物最近一次初始校准的平均响应因子。

- b) 每一种待测物连续校准响应因子与最近一次初始校准平均响应因子之间的 RF 偏差均不得超过 30%。每一种待测物连续校准响应因子与第一次初始校准平均响应因子之间的 RF 偏差不得超过 50%。否则,需要重新进行连续校准。多次连续校准都不能达到上述条件,则需要重新绘制工作曲线。



4.2.6.3 样品测定

测定前,将水样恢复至室温,倒入 40 mL 样品瓶中至满瓶,可溢流出一部分而且不留气泡。加入内标物及回收率指示物混合标准使用溶液,混匀,使得内标物及回收率指示物在水样中的质量浓度为 5 $\mu\text{g/L}$ 。置于吹扫捕集装置中,在室温下进行吹脱、捕集、解吸、自动导入气相色谱质谱仪中,进行定性及定量分析。

4.2.6.4 空白测定

4.2.6.4.1 现场空白:将现场采集的超纯水空白按与样品相同的分析步骤进行处理和测定,用于检查样品现场采样到分析的过程是否受到污染。空白结果要低于待测物的最低检测质量浓度。

4.2.6.4.2 实验室加标空白:在一份超纯水中加入已知量的待测组分,使用与样品相同的分析步骤进行处理和测定。测定实验室加标空白的目的是检查该实验室是否有能力在所要求的最低检测质量浓度内进行准确而精密的测量。

4.2.6.4.3 实验室空白:实验室空白是在测试的前一天,取实验室的超纯水于 100 mL 的烧杯中,敞口放置过夜。测试当天按与样品相同的分析步骤进行处理和测定。空白结果要低于待测物的最低检测质量浓度。

4.2.6.4.4 运输空白:将现场采集的运输空白按与样品相同的分析步骤进行处理和测定,用于检查运输全过程中是否受到污染。空白结果要低于待测物的最低检测质量浓度。

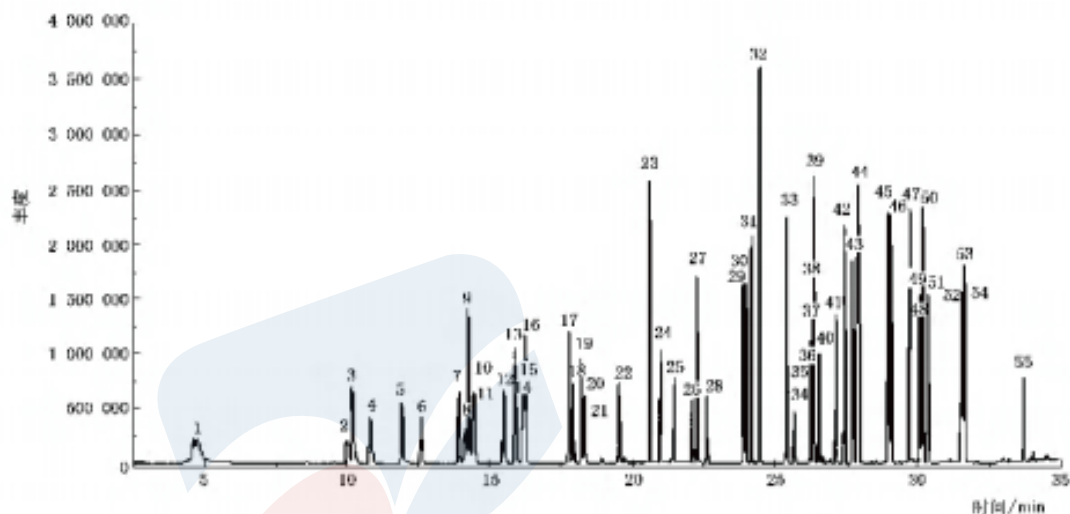
4.2.6.4.5 全程序空白:将现场采集的全程序空白按与样品相同的分析步骤进行处理和测定,用于检查样品采集到分析的全过程是否受到污染。空白结果要低于待测物的最低检测质量浓度。

4.2.6.4.6 实验室试剂空白:实验室试剂空白是指向超纯水中加入试剂、内标物和回收率指示物,按与样品相同的分析步骤进行处理和测定。空白结果要低于待测物的最低检测质量浓度。

4.2.6.5 色谱图的考察

挥发性有机物的总离子流图,见图 2。





标引序号说明：

- | | | |
|-----------------|-------------------|-------------------|
| 1——氯乙烯； | 20——甲苯； | 38——溴苯； |
| 2——1,1-二氯乙烯； | 21——反-1,3-二氯丙烯； | 39——丙苯； |
| 3——二氯甲烷； | 22——1,1,2-三氯乙烷； | 40——2-氯甲苯； |
| 4——顺-1,2-二氯乙烯； | 23——1,3-二氯丙烷； | 41——4-氯甲苯； |
| 5——反-1,2-二氯乙烯； | 24——一氯二溴甲烷； | 42——叔丁基苯； |
| 6——1,1-二氯乙烷； | 25——四氯乙烯； | 43——1,3,5-三甲苯； |
| 7——2,2-二氯丙烷； | 26——1,2-二溴乙烷； | 44——1,2,4-三甲苯； |
| 8——三氯甲烷； | 27——氯苯； | 45——仲丁基苯； |
| 9——氯溴甲烷； | 28——1,1,1,2-四氯乙烷； | 46——1,4-二氯苯； |
| 10——1,1,1-三氯乙烷； | 29——邻二甲苯； | 47——4-甲基异丙苯； |
| 11——1,2-二氯乙烷； | 30——乙苯； | 48——1,3-二氯苯； |
| 12——1,1-二氯丙烷； | 31——对二甲苯； | 49——1,2-二氯苯； |
| 13——四氯化碳； | 32——苯乙烯； | 50——丁苯； |
| 14——苯； | 33——间二甲苯； | 51——1,2-二溴-3-氯丙烷； |
| 15——三氯乙烯； | 34——三溴甲烷； | 52——1,2,4-三氯苯； |
| 16——1,2-二氯丙烷； | 35——1,1,2,2-四氯乙烷； | 53——萘； |
| 17——二溴甲烷； | 36——异丙苯； | 54——六氯丁二烯； |
| 18——二氯一溴甲烷； | 37——1,2,3-三氯丙烷； | 55——1,2,3-三氯苯。 |
| 19——顺-1,3-二氯丙烯； | | |

图2 挥发性有机物的总离子流图(Scan模式,质量浓度均为0.4 μg/L)

4.2.7 试验数据处理

4.2.7.1 定性分析

4.2.7.1.1 各组分的出峰顺序和时间分别为：氯乙烯,4.872 min;1,1-二氯乙烯,9.993 min;二氯甲烷,10.085 min;顺-1,2-二氯乙烯,10.835 min;反-1,2-二氯乙烯,11.927 min;1,1-二氯乙烷,12.587 min;2,2-二氯丙烷,13.800 min;三氯甲烷,13.921 min;氯溴甲烷,14.105 min;1,1,1-三氯乙烷,14.410 min;1,2-二氯乙烷,14.511 min;1,1-二氯丙烷,15.632 min;四氯化碳,15.967 min;苯,16.203 min;三氯乙



烯,16.239 min;1,2-二氯丙烷,16.671 min;二溴甲烷,17.592 min;二氯一溴甲烷,17.613 min;顺-1,3-二氯丙烯,18.699 min;甲苯,18.707 min;反-1,3-二氯丙烯,18.716 min;1,1,2-三氯乙烷,19.87 min;1,3-二氯丙烷,20.993 min;一氯二溴甲烷,21.200 min;四氯乙烯,21.299 min;1,2-二溴乙烷,21.872 min;氯苯,22.118 min;1,1,1,2-四氯乙烷,22.586 min;邻-二甲苯,23.791 min;乙苯,23.802 min;对-二甲苯,23.911 min;苯乙烯,24.017 min;间-二甲苯,25.512 min;三溴甲烷,25.938 min;1,1,2,2-四氯乙烷,26.201 min;异丙苯,26.244 min;1,2,3-三氯丙烷,26.300 min;溴苯,26.321 min;丙苯,26.422 min;2-氯甲苯,26.842 min;4-氯甲苯,26.988 min;叔丁基苯,27.307 min;1,3,5-三甲苯,27.589 min;1,2,4-三甲苯,27.611 min;仲丁基苯,28.821 min;1,4-二氯苯,28.891 min;4-甲基异丙苯,29.180 min;1,3-二氯苯,30.027 min;1,2-二氯苯,30.082 min;丁苯,30.835 min;1,2-二溴-3-氯丙烷,31.102 min;1,2,4-三氯苯,31.520 min;萘,31.547 min;六氯丁二烯,31.991 min;1,2,3-三氯苯,33.755 min。

4.2.7.1.2 用全扫描模式获得的总离子流图对样品组分进行定性分析,将水样组分的保留时间与标准样品组分的保留时间进行比较,同时将样品组分的质谱与数据库内标准质谱进行比较,要符合下列条件:

- 计算工作曲线中各组分保留时间的标准偏差,样品组分的保留时间漂移应在该组分标准偏差的3倍范围以内;
- 样品溶液里组分的特征离子的相对强度与相应浓度标准溶液里的组分特征离子强度的相对误差在20%以内;
- 产生类似质谱图的同分异构体,若两个异构体重叠处低谷的高度低于两个尖峰高度和的25%,则认为两个峰分开了,可以分别定量。否则,应判定其为所有同分异构体的总量。

4.2.7.2 定量分析

4.2.7.2.1 用选择离子图对组分进行定量分析,本方法用内标定量法。

4.2.7.2.2 待测组分的质量浓度按公式(3)进行计算:

$$\rho_r = \frac{A_r \times \rho_{is}}{A_{is} \times RF} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

- ρ_r ——水样中待测组分的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);
- A_r ——待测组分定量离子的峰面积或峰高;
- ρ_{is} ——内标物的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);
- A_{is} ——内标定量离子的峰面积或峰高;
- RF ——待测组分的平均响应因子。

4.2.8 精密度和准确度

4家实验室在实际水样中进行加标回收试验,55种挥发性有机物的加标质量浓度为0.4 $\mu\text{g/L}$ ~40.0 $\mu\text{g/L}$,得到的相对标准偏差和回收率结果详见表3。

表3 吹扫捕集气相色谱质谱法的相对标准偏差和回收率结果

序号	组分	加标浓度/($\mu\text{g/L}$)	RSD/%	回收率/%
1	氯乙烯	0.4~40.0	3.5~3.6	92.0~98.8
2	1,1-二氯乙烯	0.4~40.0	4.4~4.6	91.3~99.3



表 3 吹扫捕集气相色谱质谱法的相对标准偏差和回收率结果 (续)

序号	组分	加标浓度/($\mu\text{g/L}$)	RSD/%	回收率/%
3	二氯甲烷	0.4~40.0	4.1~4.8	92.3~105
4	反-1,2-二氯乙烯	0.4~40.0	6.2~7.1	100~108
5	顺-1,2-二氯乙烯	0.4~40.0	3.6~4.6	92.0~106
6	1,1-二氯乙烷	0.4~40.0	3.9~4.0	93.7~107
7	三氯甲烷	0.4~40.0	4.3~4.9	91.4~109
8	2,2-二氯丙烷	0.4~40.0	2.8~3.9	93.3~109
9	1,1,1-三氯乙烷	0.4~40.0	3.6~3.7	95.0~107
10	氯溴甲烷	0.4~40.0	5.1~5.9	91.0~107
11	1,1-二氯丙烷	0.4~40.0	4.4~5.0	96.0~104
12	四氯化碳	0.4~40.0	3.6~4.0	90.5~104
13	1,2-二氯乙烷	0.4~40.0	1.9~3.2	88.0~99.1
14	苯	0.4~40.0	2.9~4.5	88.2~106
15	三氯乙烯	0.4~40.0	2.9~3.7	85.1~103
16	1,2-二氯丙烷	0.4~40.0	3.9~5.0	90.4~111
17	二溴甲烷	0.4~40.0	2.2~3.5	88.0~102
18	二氯一溴甲烷	0.4~40.0	3.0~3.5	88.5~99.3
19	顺-1,3-二氯丙烯	0.4~40.0	2.7~4.5	85.2~104
20	甲苯	0.4~40.0	3.9~5.6	92.1~102
21	反-1,3-二氯丙烯	0.4~40.0	3.6~5.8	93.1~105
22	1,1,2-三氯乙烷	0.4~40.0	2.7~3.5	96.0~104
23	四氯乙烯	0.4~40.0	2.8~3.8	94.6~106
24	1,3-二氯丙烷	0.4~40.0	4.7~5.0	88.0~104
25	一氯二溴甲烷	0.4~40.0	3.3~4.5	86.4~102
26	1,2-二溴乙烷	0.4~40.0	3.1~3.3	85.1~104
27	氯苯	0.4~40.0	1.3~2.4	94.7~104
28	1,1,1,2-四氯乙烷	0.4~40.0	1.8~4.3	95.1~106
29	乙苯	0.4~40.0	3.0~3.3	90.1~102
30	间-二甲苯	0.4~40.0	4.5~5.4	95.1~116
31	对-二甲苯	0.4~40.0	3.0~4.2	94.0~115
32	苯乙烯	0.4~40.0	2.7~3.0	88.4~115
33	邻-二甲苯	0.4~40.0	3.6~4.8	94.0~117
34	异丙苯	0.4~40.0	3.3~4.7	88.0~105
35	三溴甲烷	0.4~40.0	3.0~3.8	90.0~110
36	1,1,2,2-四氯乙烷	0.4~40.0	1.7~2.3	89.7~105



表 3 吹扫捕集气相色谱质谱法的相对标准偏差和回收率结果 (续)

序号	组分	加标浓度/($\mu\text{g/L}$)	RSD/%	回收率/%
37	1,2,3-三氯丙烷	0.4~40.0	3.9~4.5	90.0~119
38	溴苯	0.4~40.0	2.2~2.4	89.2~110
39	丙苯	0.4~40.0	3.6~4.8	88.3~107
40	2-氯甲苯	0.4~40.0	2.4~3.4	89.9~115
41	4-氯甲苯	0.4~40.0	2.0~2.9	87.5~104
42	1,2,4-三甲苯	0.4~40.0	2.7~3.0	93.0~118
43	叔丁基苯	0.4~40.0	4.3~4.5	88.7~106
44	1,3,5-三甲苯	0.4~40.0	2.9~5.6	86.0~104
45	仲丁基苯	0.4~40.0	3.4~4.6	87.0~104
46	4-甲基异丙苯	0.4~40.0	2.9~4.8	90.0~102
47	1,3-二氯苯	0.4~40.0	2.0~3.3	90.0~118
48	1,4-二氯苯	0.4~40.0	3.1~4.2	87.0~99.8
49	1,2-二氯苯	0.4~40.0	3.8~4.7	93.0~110
50	丁苯	0.4~40.0	3.7~4.8	86.7~99.8
51	1,2-二溴-3-氯丙烷	0.4~40.0	3.9~4.7	91.0~112
52	1,2,4-三氯苯	0.4~40.0	4.0~5.1	88.1~107
53	六氯丁二烯	0.4~40.0	3.8~4.5	89.0~111
54	萘	0.4~40.0	4.5~4.8	88.0~106
55	1,2,3-三氯苯	0.4~40.0	3.1~3.5	95.0~102

4.2.9 质量控制

4.2.9.1 试验环境的质量控制:样品存放区和仪器分析室不能有溶剂污染,如实验室常用的二氯甲烷、四氯化碳和三氯甲烷等。特别是二氯甲烷会穿透聚四氟乙烯管或铜管进入样品,造成污染。

4.2.9.2 吹扫捕集系统的吹脱管、捕集阱等可能带来本底污染。第一次使用吹扫捕集装置时,要用 20 mL/min 惰性气体在 180 $^{\circ}\text{C}$ 下反吹捕集管 12 h,以后在每天使用后老化 10 min。在分析样品之前或每次使用新的捕集阱时,都要用超纯水进行仪器系统空白分析,检测结果低于检出限,确保系统没有污染。

4.2.9.3 吹脱气体中的杂质、捕集管中残留的有机物及实验室中的溶剂蒸气都会造成干扰,避免使用非聚四氟乙烯材料管路或含橡胶的流速控制器,同时用超纯水进行空白分析。

4.2.9.4 溶剂、试剂可能带来本底污染。每一种溶剂或试剂更换后,都要进行空白分析。如果溶剂或试剂的空白在待测物的保留时间附近出现峰值,影响了待测物的分析,在分析之前,要找出污染原因,进行消除。即使在高纯度的甲醇中,都有可能含有微量酮、二氯甲烷以及其他溶剂,因此在用甲醇配制标准溶液时,需要评估甲醇可能造成的污染。检验方法是取 20 mL 甲醇加入超纯水中,进行吹脱分析观察甲醇纯度是否满足要求。各溶剂和试剂的空白结果均应低于待测物的最低检测质量浓度。

4.2.9.5 在试验过程中要避免使用塑料制品。玻璃器皿也可能带来本底污染。所有玻璃器皿先用重铬酸钾洗液清洗,不含有机物的超纯水依次冲洗干净后,置 180 $^{\circ}\text{C}$ 烘 4 h,冷却后用纯化过的乙烷、石油醚



清洗数次,用铝箔封口,放在干净地方,避免污染。定量用的玻璃器皿清洗干净后,倒置,放在干净地方,自然风干。

4.2.9.6 实验室在开展本方法前应进行实验室加标空白的测定。加标回收率应在70%~130%,否则说明实验室不具备本方法的检测能力。

4.2.9.7 每次测定前均应进行实验室空白的测定。空白结果要低于待测物的最低检测质量浓度,否则说明实验室环境达不到方法的要求。

4.2.9.8 每批样品测定前应进行运输空白的测定和全程序空白的测定。空白结果要低于待测物的最低检测质量浓度,否则需要重新采样。

4.2.9.9 每一次的初始校准或连续校准合格后,需进行一次实验室试剂空白的测定。空白结果要低于待测物的最低检测质量浓度方可进行样品分析,否则需要重新校准。

4.2.9.10 每批样品分析时,应至少对10%的样品进行加标回收试验。同时,每批样品分析的中间要做全程序空白的加标回收试验,若全程序空白的样品量不足,可用实验室加标空白替代。加标回收率应在80%~120%,否则需要重新分析该批次样品。

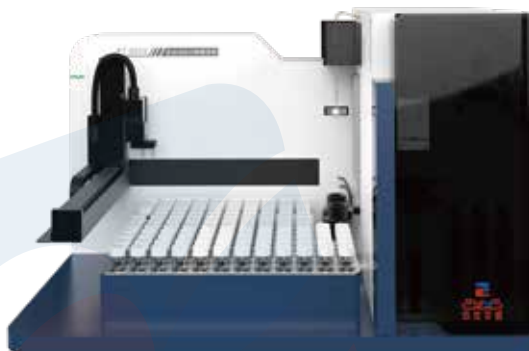
4.2.9.11 高浓度、低浓度水样穿插分析时可能造成污染。因此,每一次分析后应以超纯水清洗吹脱器皿和进样器两次,在分析完高浓度样品后需进行一次实验室试剂空白的测定,检查系统是否受到污染。若吹脱管受到污染,应将吹脱管拆下清洗。先用洗液清洗,再用超纯水淋洗干净后,在105℃下烘干。吹脱系统的捕集管和其他部位也易被污染,要经常烘烤、吹脱整个系统。

4.2.9.12 工作曲线需定期校核。在仪器维修、换柱或连续校准不合格时都需要重新绘制工作曲线,并进行初始校准。

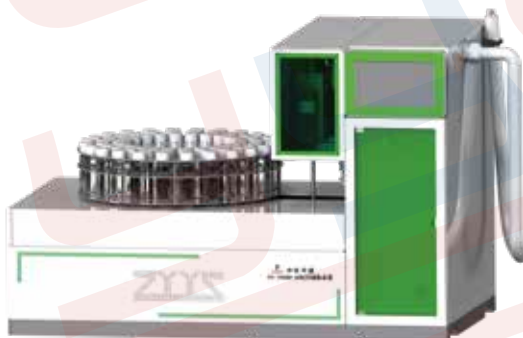
4.2.9.13 每个样品中的内标物和回收率指示物的定量离子峰面积在一段时间内应相对稳定,其漂移不能大于50%。



推荐仪器



PT-8200 全自动吹扫捕集装置



PT-7900D-II 全自动吹扫捕集装置



PT-8030 全自动吹扫捕集装置



解决方案

仪器和设备：

气相色谱仪：具毛细管柱分流/不分流进样口，能对载气进行电子压力控制，可程序升温

质谱仪：电子轰击(EI)电离源，具NIST质谱图库、定量分析及谱库检索等功能

吹扫捕集装置：中仪宇盛PT-8200 全自动吹扫捕集装置

1、仪器条件：

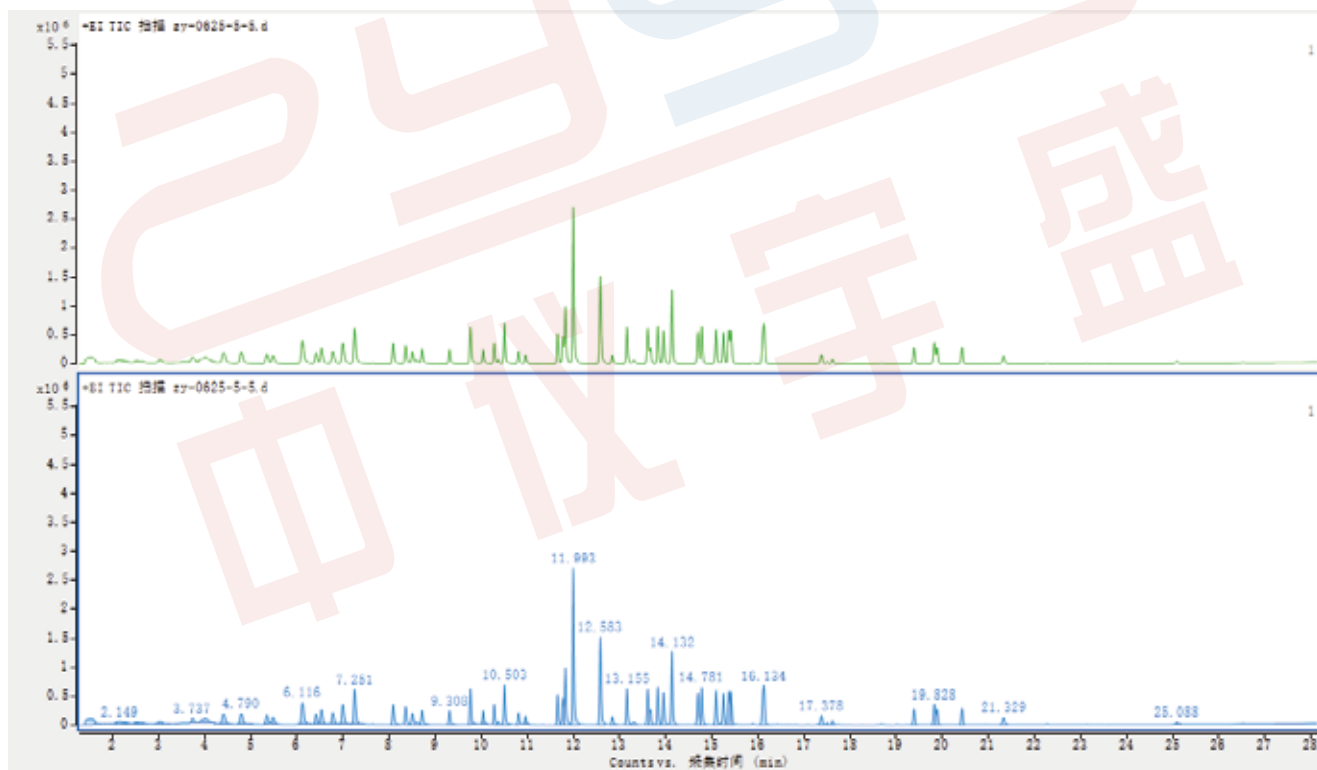
吹扫条件：取样量：5mL；阀箱温度：140℃；管线温度：160℃；捕集阱温度：30℃；除水阱温度：30℃；吹扫流量：40mL/min；吹扫时间：11min；干吹时间：2min；干吹流量：40mL/min；解吸温度：220℃；解吸时间：0.3min；进样时间：2min；反吹时间：5min；反吹流量：200mL/min。

色谱条件：进样口温度：200℃；检测器温度：250℃；色谱柱流量：恒流1.5mL/min；分流比：30:1；色谱柱温度：初始温度35℃保持3min，以10℃/min升至120℃，再以6℃/min升至185℃，共计22.333min。

2、实验流程：

配制好500mL5ug/L水中挥发性有机物溶液，准备6个40mL吹扫瓶，向每个吹扫瓶中分别加入40mL水中挥发性有机物溶液，设置好仪器条件，队列进样测试仪器重复性。

3、谱图及数据：



名称	RT	面积 1	面积 2	面积 3	面积 4	面积 5	面积 6	RSD%
二氯二氟甲烷	1.84	54841	58220	54263	57350	57543	57779	2.95
氯甲烷	2.05	82840	89000	87626	88806	90100	88472	2.92
氯乙烯	2.19	196150	201097	191990	202165	201966	202148	2.13
溴甲烷	2.57	20196	20937	20116	21086	21259	21453	2.68
氯乙烷	2.69	51924	53162	50830	50299	54071	52385	2.71
三氯氟甲烷	3.07	193900	195066	185884	197651	194546	198877	2.34
1,1-二氯乙烯	3.76	145673	144042	140824	146562	145535	146130	1.47
二氯甲烷	4.41	151625	153480	146337	154904	153867	155531	2.20
反式-1,2-二氯乙烯	4.78	121105	121677	121737	129386	125749	122745	2.61
1,1-二氯乙烷	5.33	198803	200747	197719	202149	192891	207250	2.40
氯丁二烯	5.46	130700	128494	125389	128452	129290	129126	1.37
顺式-1,2-二氯乙烯	6.09	136214	138399	131849	143337	140189	141614	2.98
2,2-二氯丙烷	6.08	100025	102665	100761	103938	100573	105939	2.25
溴氯甲烷	6.38	93116	88686	91372	92199	92640	96367	2.70
氯仿	6.50	274446	267198	263649	274809	261261	276194	2.37
1,1,1-三氯乙烷	6.74	184862	181892	188973	188181	185998	189759	1.58
1,1-二氯丙烯	6.95	151424	152295	153814	162413	159189	154368	2.76
四氯化碳	6.95	164040	160715	161302	165820	164406	170471	2.14
苯	7.21	536806	528301	520191	533787	527788	548760	1.83
1,2-二氯乙烷	7.21	197806	193472	195779	197475	190645	205876	2.63
三氯乙烯	8.04	139731	138439	134270	137874	139233	138382	1.40
1,2-二氯丙烷	8.31	115627	115542	112644	115191	116587	119795	2.00
二溴甲烷	8.45	100305	98366	97294	104207	98280	103246	2.85
一溴二氯甲烷	8.66	168506	165993	160193	164394	165687	165401	1.66
顺 1,3-二氯丙烯	9.25	131649	131163	127379	132837	130929	131456	1.41
甲苯	9.70	526965	529480	514953	545120	536808	541838	2.08



反 1,3-二氯丙烯	9.99	128075	124386	120076	123734	127231	122372	2.41
1,1,2-三氯乙烷	10.22	117317	115853	113726	113092	118663	114552	1.87
四氯乙烯	10.44	188695	185298	179356	188951	188108	188649	2.01
1,3-二氯丙烷	10.44	215239	213560	217845	228673	213864	224100	2.82
二溴氯甲烷	10.74	138937	136291	133075	138729	139087	144276	2.67
1,2-二溴乙烷	10.89	147372	145631	149624	145356	141224	145100	1.91
氯苯	11.59	383993	388015	383926	409949	394438	406477	2.88
1,1,1,2-四氯乙烷	11.71	152224	146437	140334	151490	147644	148361	2.89
乙苯	11.75	554214	562500	537056	568088	578784	565560	2.53
间,对-二甲苯	11.93	534672	531372	553605	561889	548898	565901	2.56
邻二甲苯	12.51	243467	243659	253729	252866	244695	250686	1.92
苯乙烯	12.52	412310	405493	409091	417935	410983	432324	2.30
溴仿	12.77	110877	113615	107209	114103	109461	109656	2.38
异丙苯	13.08	543439	560928	552466	558046	569962	583573	2.49
1,1,2,2-四氯乙烷	13.53	264564	261839	251572	264535	260961	259003	1.86
溴苯	13.54	195011	192475	196185	206215	196622	202666	2.61
1,2,3-三氯丙烷	13.59	200541	212683	197906	201009	209675	207209	2.86
正丙苯	13.75	708373	707711	696284	745364	722138	740008	2.71
2-氯甲苯	13.88	472594	486308	480500	500941	478650	492177	2.11
1,3,5-三甲基苯	14.06	583975	597297	572970	603649	600630	602677	2.08
4-氯甲苯	14.06	568083	576859	558806	592217	588754	600857	2.73
叔丁基苯	14.62	437608	450011	429176	460671	455470	459027	2.82
1,2,4-三甲基苯	14.70	589645	613642	580404	616945	614880	603699	2.50
仲丁基苯	15.02	678110	714669	687554	724607	718314	714876	2.66
1,3-二氯苯	15.17	397395	411128	405804	421301	416668	424557	2.46
4-异丙基甲苯	15.29	656487	691590	652133	690041	688616	684184	2.65
1,4-二氯苯	15.34	432947	455298	444161	462461	461893	460130	2.62
1,2-二氯苯	16.01	358853	377903	364311	379494	377719	381198	2.49
正丁基苯	16.05	581593	586426	569150	589044	591642	587754	1.39
1,2-二溴-3-氯丙烷	17.53	52251	51195	49942	52578	51733	50043	2.16
1,2,4-三氯苯	19.30	200691	208918	211931	208866	204268	204174	2.00
六氯丁二烯	19.73	149053	155505	156881	160502	161440	159579	2.90
萘	19.79	560300	568037	563093	590896	562005	594135	2.67
1,2,3-三氯苯	20.33	234585	232394	230885	241045	245822	241855	2.51

4、结果：

12针进样测试各组分峰面积RSD%≤3%。

