吹扫捕集 / 气相色谱 – 质谱法测定饮用水中 12 种挥发性有机物的方法验证

和学智 *

（云南省生态环境厅驻丽江市生态环境监测站，丽江　674100）

摘　要：目的　为进行实验室检测方法验证，确认实验室具备检测饮用水中 12 种挥发性有机物（三氯甲烷、四氯化碳、三氯乙烯、甲苯、苯、四氯乙烯、乙苯、苯乙烯、异丙苯、氯苯、1,4- 二氯苯、1,2– 二氯苯）的能力。方法实验参考《水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集 / 气相色谱 – 质谱法》，依据《环境监测分析方法标准制订技术导则》，从人、机、料、环、法等方面开展方法验证。结果 12 种挥发性有机物检出限、测定下限、精密度、准确度均符合标准方法要求，方法验证过程中的试剂、环境条件、仪器设备均符合检测要求。**结论**　通过此次方法验证实验，证实了实验室具有吹扫捕集 / 气相色谱 – 质谱法测定饮用水中 12 种挥发性有机物的条件和能力。

关键词：挥发性有机物；检测方法验证；吹扫捕集；气相色谱 – 质谱法（GC-MS）

0　引　言

挥发性有机物（VOCs）是一类在室温、地表水和饮用水中易挥发的重要有机污染物，被美国环境保护署列为优先控制污染物，主要来源于工业废水、市政污水以及自来水消毒工艺 [1]。大部分 VOCs 对人体危害较大，具有致癌性、致突变性、致畸性等毒理特征 [2]。水源是维持人类正常生活的重要基础，我国已建立起饮用水水源地保护与管理的基本框架 [3]，开展的集中式生活饮用水水源地水质监测指标涉及多项挥发性有机物，三氯甲烷、四氯化碳、三氯乙烯、甲苯、苯、四氯乙烯、乙苯、苯乙烯、异丙苯、氯苯、1,4- 二氯苯、1,2– 二氯苯等 12 种挥发性有机物（本文简称饮用水中 12 种挥发性有机物），是我国地表水环境质量标准（GB 3838—2002）[4] 中集中式生活饮用水地表水源地特定项目。及时掌握饮用水中的挥发性有机物浓度至关重要。挥发性有机物检测能力的确认，必须对人、机、料、环、法 [5] 等方面综合分析验证，才能确定本实验室是否具备获得可靠检测结果的能力。

气相色谱 – 三重四极杆串联质谱（GC-MS/MS）被广泛应用于环境和食品中有机污染物的检测 [6~9]，吹扫捕集 – 气相色谱质谱联用操作简单，富集效率高，定性准确 [10~12]。因此，本实验参考《水质挥发性有机物的测定吹扫捕集 / 气相色谱 – 质谱法》（HJ 639—2012）[13]，测定了饮用水中 12 种挥发性有机物。依据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ168—2020）[14]，从检出限、测定下限、精密度、准确度等方面对该方法进行验证，以期确保本实验室人员、设备、耗材、环境等满足该标准方法的检测要求，确定本实验室具有吹扫捕集 / 气相色谱 – 质谱法测定饮用水中 12 种挥发性有机物的条件和能力。

1　材料与方法

1.1　材料与试剂

空白试剂水；甲醇（农残级，用于标准溶液稀释）；24 种 VOCs 标准溶液（100 μg/mL, 美国 Agilent，CS-6322）；内标标准溶液：氟苯（2000 μg/mL, 美国 SPEX CertiPrep，TS171204016）；替代物标准溶液：1,4– 二氯苯 –d4，（1000 μg/mL，美国 SPEX CertiPrep，GS190123018）；氦气（纯度≥ 99.999%）；氮气（纯度≥ 99.999%）。

1.2　仪器设备条件及检测方法

气相色谱质谱联用仪（安捷伦 7890B +5977B）；吹扫捕集进样器（Teledyne Tekmar Atomx，配有 25 mL 鼓泡管、1/3Tenax 捕集管）；色谱柱（HP-5MS：30 m×0.25 mm×0.25 μm）；微量注射器（10、25、50、100、250、1000 μL）；40 mL 棕色玻璃瓶（含聚四氟乙烯衬垫螺旋盖）。

吹扫条件：样品进样 25 mL；室温吹扫 10 min；200℃ 解析 2 min；250℃ 烘烤 10 min。色谱条件：进样口温度 220℃；

* **通信作者：**和学智，硕士，工程师，综合室主任，研究方向为水、气、声、土等环境监测。E-mail: 963998264@qq.com

分流比 10∶1；程序升温 40℃ 保持 2 min，15℃/min 升温至 100℃，3℃/min 升温至 110℃，保持 0.5 min，5℃/min 升温至 220℃，保持 5 min。质谱条件：离子源温度 230℃；四极杆温度：150℃；传输线温度 250℃；溶剂延迟 0 min；扫描模式 SIM。

2 结果与分析

2.1 标准曲线

在本研究的吹扫捕集 / 气相色谱 – 质谱法中要求以目标化合物和相对应内标的响应值比为纵坐标，浓度比为横坐标，用最小二乘法建立校准曲线，建立的线性校准曲线的相关系数小于 0.990 为合格。分别准确移取 2、4、10、20、40 μL 混合标准使用液到一组装有 40 mL 空白试剂水的进样瓶中，浓度分别为 1、2、5、10、20 μg/mL，加入内标后按照仪器参考条件从低浓度到高浓度依次测定。三氯甲烷、四氯化碳、三氯乙烯、甲苯、苯、四氯乙烯、乙苯、苯乙烯、异丙苯、氯苯、1,4– 二氯苯、1,2– 二氯苯相关系数均大于 0.990，符合方法要求。12 种挥发性有机物标准曲线检测结果见表 1。

表 1 12 种挥发性有机物标准曲线

挥发性有机物	标准曲线	相关系数
三氯甲烷	响应值比 = 0.7794× 浓度比	0.995
四氯化碳	响应值比 = 0.6365× 浓度比 +0.01609	0.997
三氯乙烯	响应值比 = 0.4619× 含浓度比 +0.00901	0.997
甲苯	响应值比 = 1.472× 浓度比 –0.000353	0.996
苯	响应值比 = 1.618× 浓度比	0.995
四氯乙烯	响应值比 = 0.3352× 浓度比 –0.007168	0.998
乙苯	响应值比 = 1.795× 浓度比 –0.04154	0.996
苯乙烯	响应值比 = 1.109× 浓度比 –0.06101	0.997
异丙苯	响应值比 = 1.893× 浓度比 –0.05213	0.996
氯苯	响应值比 = 0.9242× 浓度比 –0.02543	0.997
1,4– 二氯苯	响应值比 = 0.8245× 浓度比 –0.01604	0.997
1,2– 二氯苯	响应值比 = 0.7136× 浓度比 –0.02735	0.997

2.2 方法检出限和测定下限

本实验属于空白试验中未检测出目标物的情况，符合标准方法“空白中目标化合物浓度应小于方法检出限”的要求。因此，根据配制浓度值为估计方法检出限值 3~5 倍的样品进行测试。取 8 份空白样品，分别加入标准使用溶液，进行 8 次空白加标实验，上机测试，计算 8 次平行测定的标准偏差，按公式(1)计算检出限，检出限 4 倍为测定下限，检出限、测定下限测试结果见表 2。

$$MDL = t_{(n-1,\ 0.99)} \times SD \quad (1)$$

式中，MDL 为方法检出限；n 为样品的平行测定次数；t 为自由度，为 $n-1$；SD 为 n 次平行测量的标准偏差。自由度为 $n-1$、置信水平为 99% 时的 t 值，平行测定 8 次时的 t 值为 2.998。

表 2 检出限、测定下限测试结果

挥发性有机物	标准偏差 SD	t 值	检出限 MDL(μg/L)	测定下限 (μg/L)
三氯甲烷	0.013	2.998	0.038	0.154
四氯化碳	0.011	2.998	0.032	0.129
三氯乙烯	0.011	2.998	0.034	0.135
甲苯	0.008	2.998	0.023	0.094
苯	0.012	2.998	0.037	0.146
四氯乙烯	0.008	2.998	0.024	0.096
氯苯	0.006	2.998	0.018	0.07
乙苯	0.004	2.998	0.012	0.046
苯乙烯	0.003	2.998	0.008	0.032
异丙苯	0.003	2.998	0.01	0.039
1,4– 二氯苯	0.004	2.998	0.013	0.052
1,2– 二氯苯	0.004	2.998	0.013	0.053

标准方法中三氯甲烷、四氯化碳、三氯乙烯、甲苯、苯、四氯乙烯、乙苯、苯乙烯、异丙苯、氯苯、1,4– 二氯苯、1,2– 二氯苯的检出限分别为：0.4、0.4、0.4、0.3、0.4、0.2、0.2、0.3、0.2、0.3、0.4、0.4 μg/L，通过实验所测得水中的检出限和测定下限，均低于标准方法要求的限值。测定结果满足标准方法要求。

2.3 精密度

取 6 份饮用水样品，加入浓度为 20 μg/mL 的标准溶液 2 μL 配制成浓度为 1 μg/L 的水样，进行低浓度单一样品平行测定 6 次。取 6 份饮用水样品，加入浓度为 20 μg/mL 的标准溶液 10 μL 配制成浓度为 5 μg/L 的水样，进行中浓度单一样品平行测定 6 次。计算样品中测定结果的平均值、标准偏差和相对标准偏差，验证水中 12 种挥发性有机物的精密度。计算参考公式(2)、参考公式(3)。测试结果见表 3、表 4。

$$SD = \sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}(x_i - \bar{x})^2} \quad (2)$$

$$RSD(\%) = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100\% \quad (3)$$

式中，n 为样品的平行测定次数，SD 为 n 次平行测量的标准偏差。x_i 为第 i 个某一浓度水平样品测试值，x 为某一浓度水平样品测试的平均值。RSD 为 n 次平行测量的相对标准偏差。

由表 3、表 4 可知，12 种挥发性有机物的低、中 2 个浓度样品 6 次测试结果所得的相对标准偏差范围分别为 2.5%~7.0%、2.3%~7.0%。标准方法中精密度情况为：实验室内相对标准偏差范围在 0.4%~20%。本次实验的相对标准偏差均在精密度要求范围内，精密度符合标准方法的要求。

表 3 低浓度精密度测试结果

挥发性有机物	平均值 $\bar{x}$	标准偏差 SD	相对标准偏差 RSD(%)
三氯甲烷	1.129	0.041	3.6
四氯化碳	0.599	0.042	7.0
三氯乙烯	0.821	0.048	5.8
甲苯	0.761	0.040	5.3
苯	1.121	0.045	4.0
四氯乙烯	0.917	0.036	3.9
氯苯	0.889	0.033	3.7
乙苯	0.696	0.034	4.9
苯乙烯	0.921	0.023	2.5
异丙苯	0.703	0.032	4.6
1,4– 二氯苯	0.806	0.036	4.5
1,2– 二氯苯	0.969	0.027	2.8

表 4 中浓度精密度测试结果

挥发性有机物	平均值 $\bar{x}$	标准偏差 SD	相对标准偏差 RSD(%)
三氯甲烷	5.07	0.12	2.4
四氯化碳	4.3	0.10	2.3
三氯乙烯	4.58	0.22	4.8
甲苯	4.69	0.13	2.8
苯	4.97	0.19	3.8
四氯乙烯	4.23	0.22	5.2
氯苯	4.40	0.31	7.0
乙苯	4.47	0.23	5.1
苯乙烯	4.46	0.27	6.1
异丙苯	4.47	0.2	4.5
1,4– 二氯苯	4.61	0.26	5.6
1,2– 二氯苯	4.43	0.31	7.0

2.4 正确度

取 6 份饮用水样品（该饮用水样品中未检出目标物），加入浓度为 20 μg/mL 的标准溶液 4 μL 配制成浓度为 2 μg/L 的水样，进行平行测定 6 次，计算加标回收率。12 种挥发性有机物加标回收率见表 5。

表 5 正确度测试结果

检测次数检测项目	三氯甲烷	四氯化碳	三氯乙烯	甲苯	苯	四氯乙烯	氯苯	乙苯	苯乙烯	异丙苯	1,4– 二氯苯	1,2– 二氯苯
1	1.845	1.385	1.59	2.138	1.908	1.58	1.455	1.382	1.495	1.422	1.558	1.540
2	1.895	1.428	1.685	1.69	1.985	1.658	1.588	1.478	1.61	1.498	1.695	1.702
3	1.978	1.498	1.768	1.693	2.072	1.728	1.665	1.548	1.685	1.562	1.792	1.770
4	2.085	1.562	1.853	1.748	2.155	1.780	1.722	1.608	1.738	1.63	1.855	1.822
5	2.09	1.598	1.885	1.788	2.19	1.818	1.755	1.648	1.77	1.662	1.898	1.848
6	1.848	1.315	1.593	1.51	1.91	1.56	1.545	1.375	1.555	1.392	1.672	1.702
平均值(μg/L)	1.958	1.465	1.73	1.76	2.038	1.688	1.622	1.508	1.642	1.528	1.745	1.730
加标量(μL)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
加标量(μg)	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
加标回收率(%)	97.8	73.2	86.5	88.1	101.8	84.4	81.1	75.3	82.1	76.4	87.2	86.5

检测结果表明，三氯甲烷、四氯化碳、三氯乙烯、甲苯、苯、四氯乙烯、乙苯、苯乙烯、异丙苯、氯苯、1,4– 二氯苯、1,2– 二氯苯的加标回收率均在 73%~102% 之间。标准方法中规定“每批样品应进行一次平行样分析和基体加标分析”“基体加标回收率应在 60%~130% 之间”，本次实验满足其要求。本研究中饮用水样品各指标加标回收率如图 1 所示，加标回收率从高到低排序为：苯＞三氯甲烷＞甲苯＞ 1,4– 二氯苯＞ 1,2– 二氯苯＞三氯乙烯＞四氯乙烯＞苯乙烯＞氯苯＞异丙苯＞乙苯＞四氯化碳。加标回收率高低表明该物质损失程度，加标回收率低的物质在一定程度说明了该物质挥发较快，可为实验人员进行样品检测及方法验证提供一些思路。

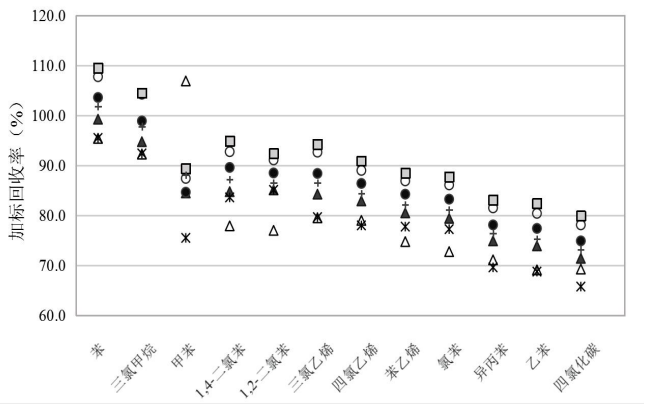

图 1 12 种挥发性有机物各指标加标回收率

3 讨论与结论

3.1 空白标液的配制

由于此次实验室空白水样中 12 种挥发性有机物浓度均未检出，空白样品未检出目标物浓度的情况下无法开展检出限验证。因此在进行检出限验证时，以空白试剂水中加入标准物质的方式配制出较低浓度的空白样品进行平行测定，以检测结果作为空白样品的浓度并计算检出限。在其他检测方法的验证实验中，若无符合要求的空白样品，可参考空白水样加入适量标准的方式开展验证，也可稀释标准溶液配制成空白样品。

3.2 加标回收率的判定

加标回收率反映出标准物质回收的比例，评估分析方法的准确性和精密度。根据方法验证对正确度的要求，样品未检出目标物时，加标浓度应尽可能包含适用的标准限值的浓度，但三氯甲烷、四氯化碳、三氯乙烯、甲苯、苯、四氯乙烯、乙苯、苯乙烯、异丙苯、氯苯、1,4– 二氯苯、1,2– 二氯苯的标准限值有明显差异，导致混合标准溶液无法同时满足每种目标物的相应加标量。多组分的分析方法中，样品加标浓度全部包含标准限值的浓度难以实现，应充分考虑有机物的挥发性，目标物加标回收率均合格或者质控样合格即可认定为正确度满足方法验证要求。

3.3 基体干扰

仅用标准物质测量质控情况不能合理的判断基体干扰情况，因此本实验中正确度验证通过样品加标回收率完成。在真实饮用水样品基体条件下进行加标测量，各指标回收率在 73%~102% 之间，说明在本次实验过程中无明显的基体干扰。

3.4 人员、设备、实验室环境

本实验室专业技术人员在新方法验证前经过专业培训，具备吹扫捕集 / 气相色谱 – 质谱法的相关专业知识、技能，在培训后需参加考核，持证上岗，对检测数据执行谁监测谁负责的准则。本实验室严格按照质量管理体系，大型仪器专人操作，对操作员进行大型仪器设备的使用授权，执行谁使用谁管理的规定。吹扫捕集器、气相色谱 – 质谱联用仪的操作室配有空调等环境条件控制措施，并与其他实验室隔断，避免交叉污染。从人员、设备、实验室环境来看，本实验室具备吹扫捕集 / 气相色谱 – 质谱法测定饮用水中挥发性有机物的条件。

综上所述，通过计算检出限、测定下限、精密度和准确度等，本实验室的检测流程和结果满足《水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集 / 气相色谱 – 质谱法》(HJ 639—2012)的要求。方法验证的各指标均满足《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020)的规定。本实验室具有吹扫捕集 / 气相色谱–质谱法测定饮用水中三氯甲烷、四氯化碳、三氯乙烯、甲苯、苯、四氯乙烯、乙苯、苯乙烯、异丙苯、氯苯、1,4– 二氯苯、1,2– 二氯苯的条件和能力。本实验为各检验检测机构扩项进行有机物方法验证提供了技术支持。

参考文献

[1] 冯丽丽,胡晓芳.顶空固相微萃取/气相色谱–三重四极杆串联质谱法测定地表水与饮用水中的挥发性有机物[J].分析测试学报,2019,38(11):1294-1300.

[2] 周裕敏,郝郑平,王海林.北京地区城乡结合部大气挥发性有机物污染及来源分析[J].环境科学,2011,32(12):3560-3565.

[3] 邓瑞,邓志民,王孟等.长江流域重要饮用水水源地保护长效机制[J].长江科学院院报,2024,41(07):8-15.

[4] 中华人民共和国生态环境部.地表水环境质量标准:GB 3838—2002[S].北京:中华人民共和国生态环境部,2002.

[5] 朱良琪,陈良骥,尼庆伟,等.“人、机、料、法、环”在水质移动监测实验室管理中的应用研究[J].环境科学与管理,2024,49(03):33-38.

[6] 冯丽丽,胡晓芳,于晓娟,等.热脱附–气相色谱–三重四极杆串联质谱法测定环境空气中的挥发性有机物[J].色谱,2016,34(02):209-214.

[7] PITARCH E, PORTOLÉS T, MARÍN JM, *et al*. Analytical strategy based on the use of liquid chromatography and gas chromatography with triple-quadrupole and time-of-flight MS analyzers for investigating organic contaminants in wastewater [J]. Anal Bioanal Chem,2010,397(07):2763-2776.

[8] CERVERA MI,MEDINA C,PORTOLÉS T, *et al*. Multi-residue determination of 130 multiclass pesticides in fruits and vegetables by gas chromatography coupled to triple quadrupole tandem mass spectrometry [J]. Anal Bioanal Chem. 2010,397(07):2873-2891.

[9] 甘静妮,程雪梅,莫晓君,等.分散固相萃取/气相色谱–三重四极杆串联质谱测定蔬菜和水果中 67 种农药残留[J].分析测试学报,2016,35(12):1528-1534.

[10] 魏麟欢,王宏伟,郭维静.生活饮用水中多种挥发性有机物的检测方法与应用[J].预防医学论坛,2020,26(01):76-78.

[11] 刘波,黄为红,朱铭洪,等.吹扫捕集气相色谱–质谱联用法同时测定饮用水中 16 种硫醇类致嗅物[J].江苏预防医学,2017,28(06):626-628.

[12] 依力哈木•扎依尔,杨艳伟,朱英,等.自动固相萃取–气相色谱–质谱法测定生活饮用水中 60 种半挥发性有机物[J].环境卫生学杂志,2020,10(01):81-88.

[13] 水质挥发性有机物的测定吹扫捕集/气相色谱–质谱法:HJ 639—2012[S].北京:中国环境科学出版社,2013.

[14] 中华人民共和国生态环境部.环境监测分析方法标准制订技术导则:HJ 168—2020[S].北京:中国环境科学出版社,2020.