

水体中挥发性有机物的气相色谱 – 质谱联用分析

张杰

中矿（天津）岩矿检测有限公司，中国·天津 300270

摘要：水体中挥发性有机物（VOCs）对生态环境和人体健康具有潜在危害，其检测与分析一直是环境科学研究的重点。气相色谱-质谱联用（GC-MS）技术凭借高灵敏度和高选择性，已成为分析水体中 VOCs 的重要手段。论文深入探讨了 GC-MS 技术在水体 VOCs 分析中的应用，包括样品预处理方法、色谱条件优化、质谱解析以及定量分析策略。通过对实际水样中 VOCs 的检测与分析，验证了该方法的可靠性和准确性，为水体污染监测与治理提供了科学依据。

关键词：水体；挥发性有机物；气相色谱-质谱联用；分析

Gas Chromatography-mass Spectrometry Analysis of Volatile Organic Compounds in Water

Jie Zhang

Sinomine Rock and Mineral Analysis (Tianjin) Co., Ltd., Tianjin, 300270, China

Abstract: Volatile organic compounds (VOCs) in water bodies have potential hazards to the ecological environment and human health, and their detection and analysis have always been a focus of environmental science research. Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) technology has become an important means of analyzing VOCs in water due to its high sensitivity and selectivity. This paper delves into the application of GC-MS technology in the analysis of VOCs in water bodies, including sample pretreatment methods, optimization of chromatographic conditions, mass spectrometry analysis, and quantitative analysis strategies. By detecting and analyzing VOCs in actual water samples, the reliability and accuracy of this method have been verified, providing a scientific basis for water pollution monitoring and treatment.

Keywords: water body; volatile organic compounds; gas chromatography-mass spectrometry; analysis

0 前言

随着工业化和城市化进程的加速，水体污染问题日益受到关注。挥发性有机物（VOCs）作为一类重要的水体污染物，因其具有高毒性、易挥发和生物累积性等特点，对生态环境和人类健康构成潜在威胁。准确检测和分析水体中的 VOCs 对于污染源追踪和环境治理具有重要意义。气相色谱-质谱联用技术（GC-MS）以其高分离效率和高灵敏度的优势，成为分析 VOCs 的首选方法。论文将深入探讨 GC-MS 技术在水体 VOCs 分析中的应用，从样品预处理、色谱条件优化到质谱解析和定量分析，系统阐述其在环境监测中的重要作用。

1 气相色谱 – 质谱联用技术概述

1.1 GC-MS 技术原理

气相色谱-质谱联用技术（Gas Chromatography-Mass Spectrometry，简称 GC-MS）是一种结合了气相色谱分离能力和质谱检测灵敏度的分析技术。其核心原理是利用气相色谱将复杂混合物中的各组分按照沸点、极性、物理化学性质进行分离，随后通过质谱检测器对分离后的组分进行定性和定量分析。在气相色谱部分，样品在高温下被气化并被惰性气体（如氦气或氮气）带入色谱柱中，色谱柱内涂覆的

固定相通过范德华力、氢键等作用力与样品分子相互作用，从而实现组分的分离。分离后的组分进入质谱检测器，通过电子轰击（EI）或化学电离（CI）等电离方式将分子离子化为带电离子，随后利用磁场和电场对离子进行质量分析，最终生成质谱图。质谱图中特征离子的质荷比（ m/z ）和相对丰度可用于定性分析，而离子峰的强度则可用于定量分析。GC-MS 技术的关键在于色谱分离的高效性和质谱检测的高灵敏度与高选择性，这使得其在复杂样品分析中表现出独特的优势。

1.2 GC-MS 在环境分析中的应用现状

GC-MS 技术在环境分析领域已得到广泛应用，尤其是在挥发性有机物（VOCs）的检测中发挥了重要作用。VOCs 是一类具有高挥发性和潜在毒性的有机化合物，广泛存在于大气、水体和土壤中，其来源包括工业排放、交通运输、农业活动以及自然过程等。由于 VOCs 的种类繁多且浓度较低，传统的分析方法难以满足检测要求，而 GC-MS 技术凭借其高分离效率和高灵敏度，能够有效检测和分析水体中的痕量 VOCs。近年来，随着技术的不断进步，GC-MS 在环境分析中的应用范围不断扩大。例如，固相微萃取（SPME）技术与 GC-MS 联用，简化了样品预处理过程，提高了检测效率和准确性；同时，高分辨质谱（HRMS）与 GC-MS 的结合，

进一步提升了定性和定量分析的精度。然而, 尽管 GC-MS 技术在环境分析中取得了显著进展, 仍面临一些挑战。例如, 复杂基质中 VOCs 的定量分析可能受到基质效应的干扰, 导致定量结果的偏差; 此外, 随着新型 VOCs 的不断出现, 质谱数据库的更新和完善也显得尤为重要。因此, 如何进一步优化 GC-MS 技术以提高其在环境分析中的应用效果, 仍是当前研究的重要方向。

1.3 研究意义与目标

深入研究 GC-MS 技术在水体中挥发性有机物分析中的应用具有重要的科学意义和现实价值。从科学研究角度来看, 准确分析水体中的 VOCs 有助于揭示其来源、迁移转化规律以及环境行为, 为环境化学和生态毒理学研究提供基础数据。从环境监测和管理角度出发, GC-MS 技术能够为水体污染的早期预警、污染源追踪以及环境质量评估提供有力的技术支持。此外, 随着人们对环境质量要求的不断提高, 开发高效、准确的 VOCs 检测方法对于保障公众健康和生态环境安全具有重要意义。因此, 本研究旨在通过优化 GC-MS 分析条件, 提高水体中 VOCs 的检测效率和准确性, 同时探索适合复杂水样分析的预处理方法, 为环境监测和污染治理提供科学依据。

2 水体中挥发性有机物的样品预处理

2.1 预处理方法的选择

水体中挥发性有机物 (VOCs) 的样品预处理是分析过程的关键环节, 其目的是将目标化合物从复杂基质中分离并富集, 以提高检测灵敏度和准确性。传统的预处理方法包括液液萃取 (LLE) 和固相萃取 (SPE), 但这些方法存在操作繁琐、有机溶剂用量大、易引入杂质等缺点。近年来, 固相微萃取 (SPME) 技术因其高效、便捷、无需溶剂等优势逐渐成为 VOCs 预处理的首选方法。SPME 技术通过在纤维涂层上吸附目标化合物, 结合 GC-MS 分析, 可实现快速、灵敏的检测。此外, 顶空进样 (HS) 技术也常用于水体 VOCs 的预处理, 通过加热样品使 VOCs 挥发至气相, 再进行采样分析, 避免了基质干扰, 提高了分析效率。预处理方法的选择需综合考虑目标化合物的性质、水样基质复杂性以及分析仪器的适配性, 以确保分析结果的可靠性和准确性。

2.2 固相微萃取技术的优势与应用

固相微萃取 (SPME) 技术是一种无溶剂的样品预处理方法, 具有高效、快速、操作简便等显著优势。SPME 的核心是萃取纤维, 其表面涂覆有特定的吸附材料, 如聚二甲基硅氧烷 (PDMS)、羧基改性 PDMS 等, 可根据目标化合物的性质选择合适的涂层。在水体 VOCs 分析中, SPME 通过将纤维暴露于样品中, 使目标化合物吸附在纤维涂层上, 随后直接插入 GC-MS 进样口进行热解吸分析。该技术无需有机溶剂, 减少了溶剂污染和样品损失, 同时避免了基质干扰, 提高了检测灵敏度。SPME 的萃取效率受纤维涂层类

型、萃取时间、温度和样品 pH 等因素影响。研究表明, 优化这些参数可显著提高 VOCs 的萃取效率。例如, 对于极性 VOCs, 选择极性涂层 (如 PDMS-DVB) 可获得更好的萃取效果; 适当提高萃取温度和延长萃取时间可增加目标化合物的吸附量。SPME 技术的广泛应用推动了水体 VOCs 分析技术的发展, 为环境监测提供了高效、可靠的预处理手段。

2.3 预处理过程中的质量控制

在水体 VOCs 的样品预处理过程中, 质量控制是确保分析结果准确性和可靠性的关键环节。首先, 预处理方法的重复性和再现性需通过多次平行实验进行验证, 以确保样品处理过程的一致性。其次, 对于 SPME 等技术, 萃取纤维的使用寿命和稳定性直接影响分析结果。纤维在使用前需进行条件化处理, 以去除残留杂质并稳定涂层; 使用过程中应避免纤维污染, 每次使用后需进行适当清洗和老化处理。最后, 水样中的杂质和基质效应可能干扰目标化合物的检测, 因此需通过添加内标物或使用同位素标记化合物进行校正, 以消除基质干扰。同时, 预处理过程中的样品保存条件也需严格控制, 避免 VOCs 的挥发损失或降解。通过建立标准化的操作流程和质量控制体系, 可有效提高样品预处理的准确性和可靠性, 为后续的 GC-MS 分析提供高质量的样品。

3 GC-MS 分析方法的优化与应用

3.1 色谱条件的优化

在水体中挥发性有机物 (VOCs) 的气相色谱-质谱联用 (GC-MS) 分析过程中, 色谱条件的优化是确保分离效率和检测灵敏度的核心环节。色谱柱的选择对分离效果起着决定性作用, 因为色谱柱的极性、固定相类型以及内径和长度等因素会直接影响待测物质的保留时间和分离度。对于 VOCs 的分析, 通常优先选用极性或弱极性的毛细管柱, 这类色谱柱能够提供良好的分离能力, 尤其适用于低沸点和易挥发的有机化合物。毛细管柱具有高柱效和低样品容量的特点, 能够在较短的时间内实现复杂样品中多种组分的有效分离, 从而提高分析效率。

载气的选择及其流速的控制同样对分离效果产生显著影响。载气的性质, 如纯度、扩散系数以及与样品的相互作用等, 会直接影响色谱峰的形状和分离效果。氦气因其高纯度、低扩散系数以及良好的化学惰性, 常被用作载气。其流速的优化需要综合考虑色谱柱的内径、长度以及目标化合物的性质。合适的流速可以确保样品在色谱柱内的有效传输, 同时避免因流速过快导致的分离不完全或因流速过慢导致的分析时间过长。通过精确控制载气流速, 可以在保证分离效果的前提下, 最大限度地缩短分析周期。

进样口温度和柱温程序的优化也是提高分析效率的重要因素。进样口温度的设置需确保样品能够快速气化并均匀地进入色谱柱, 以避免样品分解或冷凝。通常, 进样口温度被设置在 250℃ 左右, 这一温度范围既能保证样品的快速气

化,又能防止热不稳定化合物的分解。柱温程序的优化则需要根据目标化合物的沸点范围进行精细调整。合理的柱温程序可以有效改善分离效果,使不同沸点的 VOCs 在色谱柱内得到充分的分离。例如,采用梯度升温的方式,从较低的初始温度开始,逐步升高至较高温度,以适应不同沸点化合物的分离需求。这种升温策略能够在较宽的温度范围内实现对多种 VOCs 的有效分离,同时避免因温度过高导致的色谱峰展宽或重叠。通过综合优化色谱柱的选择、载气流速的控制以及进样口温度和柱温程序的调整,可以显著提升 VOCs 的分离效率和检测灵敏度,从而为水体中挥发性有机物的准确分析提供可靠的技术保障。

3.2 质谱解析与定性分析

质谱解析是气相色谱-质谱联用(GC-MS)分析中实现定性检测的关键环节。在质谱检测过程中,目标化合物通过电子轰击(EI)电离,生成一系列特征离子碎片,这些离子碎片及其相对丰度构成了质谱图,为化合物的定性分析提供了重要依据。对于水体中的挥发性有机物(VOCs),质谱数据库,如 NIST 库,提供了丰富的标准谱图资源。通过将实验获得的质谱图与标准谱图进行匹配,可以快速而准确地鉴定目标化合物。这种基于谱图匹配的定性方法不仅提高了分析效率,还减少了人为误差,是现代 GC-MS 分析中不可或缺的工具。

在实际分析中,选择离子监测(SIM)模式常被用于提高定性分析的灵敏度和准确性。SIM 模式允许质谱检测器仅监测目标化合物的特征离子,从而显著减少背景干扰,降低检测限。这种模式特别适用于复杂基质中低浓度 VOCs 的定性分析,因为它能够有效避免基质中其他成分的干扰,提高目标化合物的信号强度和信噪比。然而,在复杂基质中进行 VOCs 的质谱解析时,还需考虑基质效应和离子碎片的干扰。基质效应可能导致目标化合物的离子化效率发生变化,进而影响定性分析的准确性。因此,优化离子化参数和选择合适的内标物是提高定性分析可靠性的重要手段。内标物的选择应基于其与目标化合物相似的化学性质和色谱行为,以确保在相同的分析条件下能够获得可靠的定量和定性结果。通过综合应用质谱解析技术、优化检测模式和参数,以及合理选择内标物,可以显著提升 GC-MS 在水体中 VOCs 定性分析中的准确性和可靠性,为环境监测和污染研究提供有力的技术支持。

3.3 定量分析方法与准确性验证

定量分析是 GC-MS 分析的重要应用之一,其准确性直接影响环境监测和污染评估的结果。在水体 VOCs 的定量分析中,外标法和内标法是最常用的方法。外标法通过建立标准曲线,将样品峰面积或峰高与标准曲线进行对比,从而计算目标化合物的浓度。内标法则通过在样品中添加已知浓度的内标物,利用内标物与目标化合物的响应比进行定量分析,有效消除了样品处理和仪器漂移带来的误差。

为了验证定量分析的准确性,通常采用加标回收率和相对标准偏差(RSD)进行评估。加标回收率实验通过在实际水样中添加已知浓度的标准物质,分析其回收率,以评估方法的准确性和可靠性。一般要求加标回收率在 80%~120%,RSD 小于 10%,以确保定量分析结果的可靠性。此外,通过与标准方法的比对和重复性实验,可以进一步验证 GC-MS 分析方法的准确性和稳定性,为水体中 VOCs 的定量分析提供科学依据。

4 结语

GC-MS 技术在水体 VOCs 分析中表现出显著的优势,能够为环境监测、污染源追踪和环境质量评估提供有力的技术支持。然而,随着新型 VOCs 的不断出现,质谱数据库的更新和完善仍需进一步加强,以适应复杂水样分析的需求。未来的研究方向应聚焦于进一步优化 GC-MS 技术,提高其在复杂基质中的应用效果,并拓展其在新型污染物检测中的应用范围。

参考文献:

- [1] 和莹,孙谦,周玉海,等.苏马罐-预浓缩仪-气相色谱质谱联用分析环境空气中117种挥发性有机物[J].环境化学,2023,42(6): 2128-2131.
- [2] 程小艳,张渝.多次顶空-捕集阱捕集/气相色谱质谱联用分析皮革中的挥发性有机物[J].分析试验室,2016,35(10):1195-1199.
- [3] 贾静,李国傲.热脱附-吹扫捕集-气相色谱质谱联用在大气挥发性有机物分析中的应用探索[J].分析试验室,2012,31(12):61-65.
- [4] 康莉,杨俊,李瑞园.自来水中28种挥发性有机物的吹扫捕集气相色谱质谱联用分析[J].中国卫生检验杂志,2009,19(11): 2528-2530.
- [5] 张卓曼,李攻科,刘丽,等.顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用分析纺织品中挥发性有机物[J].分析试验室,2006(1):103-106.