

ICS 13.000
Z 16

SL

中华人民共和国水利行业标准

SL 393—2007

吹扫捕集气相色谱/质谱分析法
(GC/MS) 测定水中挥发性
有机污染物

Determination of volatile organic compounds in water
by purge and trap — gas chromatography /mass
spectrometry (GC/MS)

2007-08-20 发布

2007-11-20 实施

中华人民共和国水利部 发布

https://www.sljzjxx.com
水利造价信息网

中华人民共和国水利部
关于批准发布水利行业标准的公告

2007 年第 7 号

中华人民共和国水利部批准以下 5 项标准为水利行业标准，现予以公布。

二〇〇七年八月二十日

<http://www.slzjxx.com>
水利造价信息网

序号	标准名称	标准编号	替代标准号	发布日期	实施日期
1	有机分析样品前处理方法	SL 391—2007		2007. 08. 20	2007. 11. 20
2	固相萃取气相色谱/质谱分析法 (GC/MS) 测定水中半挥发性有机污染物	SL 392—2007		2007. 08. 20	2007. 11. 20
3	吹扫集气相色谱/质谱分析法 (GC/MS) 测定水中挥发性有机污染物	SL 393—2007		2007. 08. 20	2007. 11. 20
4	铅、镉、钒、磷等 34 种元素的测定	SL 394—2007		2007. 08. 20	2007. 11. 20
5	地表水资源质量评价技术规程	SL 395—2007		2007. 08. 20	2007. 11. 20

<http://www.slzjxx.com>
 水利造价信息网

目 次

前言	5
1 范围	6
2 术语	8
3 方法概述	8
4 干扰消除	8
5 仪器及材料	9
6 试剂	9
7 水样的采集与保存	10
8 步骤	10
9 结果处理	13
10 质量保证	14
11 方法的回收率、相对标准偏差和检出限	15

http://www.sizjxx.com
水利造价信息网

前 言

为满足我国当前水质监测的需要，参考美国环保局标准分析方法 525.2，按照国家技术监督局发布的 GB/T 1.1—2000《标准化工作导则 第 1 部分：标准的结构和编写规则》、GB/T 20001.4—2001《标准编写规则 第 4 部分：化学分析方法》，编制本标准。

本标准包括以下内容：

- 范围；
- 术语；
- 方法概述；
- 干扰消除；
- 仪器及材料；
- 试剂；
- 水样的采集与保存；
- 步骤；
- 结果处理；
- 质量保证；
- 方法的回收率、相对标准偏差和检出限。

本标准批准部门：中华人民共和国水利部。

本标准主持机构：水利部水文局。

本标准解释单位：水利部水文局。

本标准主编单位：水利部水环境监测评价研究中心。

本标准出版、发行单位：中国水利水电出版社。

本标准主要起草人：周怀东、刘玲花、高继军、刘晓茹、陆瑾、殷淑华。

本标准审查会议技术负责人：齐文启。

本标准体例格式审查人：乐枚。

吹扫捕集气相色谱/质谱分析法 (GC/MS) 测定水中挥发性有机污染物

1 范围

本标准适用于地表水、地下水及饮用水中挥发性有机物的定性和定量测定。
本标准可检测的 43 种挥发性有机物见表 1。

表 1 本标准可检测的挥发性有机物

序号	化 合 物	主要定量离子	次要定量离子	化学文摘服务号
1	苯 (Benzene)	78	77	71-43-2
2	溴苯 (Bromobenzene)	156	77, 158	108-96-1
3	溴氯甲烷 (Bromochloromethane)	128	49, 130	74-97-5
4	一溴二氯甲烷 (Bromodichloromethane)	83	95, 127	75-27-4
5	溴仿 (Bromoform)	173	175, 262	75-26-2
6	溴甲烷 (Bromomethane) ^a	94	96	74-83-9
7	正丁苯 (n-Butylbenzene)	91	134	104-61-8
8	仲丁苯 (sec-Butylbenzene)	105	134	135-98-8
9	叔丁苯 (Tert-Butylbenzene) ^a	119	91	98-06-6
10	四氯化碳 (Carbon tetrachloride)	117	119	58-23-5
11	氯苯 (Chlorobenzene)	112	77, 114	108-90-7
12	氯乙烷 (Chloroethane) ^a	64	66	75-00-3
13	氯仿 (Chloroform)	83	85	67-66-3
14	氯甲烷 (Chloromethane) ^a	50	52	74-87-3
15	2-氯甲苯 (2-Chlorotoluene)	91	126	95-49-8
16	4-氯甲苯 (4-Chlorotoluene) ^a	91	126	106-43-4
17	二溴氯甲烷 (Dibromochloromethane)	129	127	124-48-1
18	1, 2-二溴-3-氯丙烷 (1, 2-Dibromo-3-chloropropane)	75]] 155, 157	96-12-8	
19	1, 2-二溴乙烷 (1, 2-1, 2-Dibromoethane)	107	109, 188	106-93-4
20	二溴甲烷 (Dibromomethane)	93	95, 174	74-95-3
21	1, 2-二氯苯 (1, 2-Dichlorobenzene)	146	111, 148	95-50-1
22	1, 3-二氯苯 (1, 3-Dichlorobenzene)	146	111, 148	541-73-1
23	1, 4-二氯苯 (1, 4-Dichlorobenzene)	146	111, 148	106-46-7
24	二氯二氟甲烷 (Dichlorodifluoromethane) ^a	85	87	75-71-8
25	1, 1-二氯乙烷 (1, 1-Dichloroethane) ^a	63	65, 83	75-34-3
26	氯仿 (Chloroform) ^a	83	85	67-66-3
27	三氯氟甲烷 (Trichlorofluoromethane) ^a	101	103	75-69-4

表 1 (续)

序号	化 合 物	主要定量离子	次要定量离子	化学文摘服务号
28	1, 2, 3-三氯丙烷 (1, 2, 3-Trichloropropane)	76	77	96-18-4
29	1, 2, 4-三甲苯 (1, 2, 4-Trimethylbenzene) ^a	105	120	95-63-6
30	1, 3, 5-三甲苯 (1, 3, 5-Trimethylbenzene)	105	120	108-87-8
31	氯乙烯 (Vinyl chloride) ^a	62	64	75-01-4
32	邻二甲苯 (o-Xylene) ^a	106	91	95-47-6
33	间二甲苯 (m-Xylene)	106	91	108-38-3
34	对二甲苯 (p-Xylene)	106	91	106-42-3
35	1, 2-二氯乙烷 (1, 2-Dichloroethane)	62	96	107-06-2
36	1, 1-二氯乙烯 (1, 1-Dichloroethene)	61	63, 96	75-35-4
37	顺-1, 2-二氯乙烯 (cis-1, 2-Dichloroethene)	61	93, 97.9	156-59-2
38	反-1, 2-二氯乙烯 (trans-1, 2-Dichloroethene)	61	96, 97.9	156-80-5
39	1, 2-二氯丙烷 (1, 2-Dichloropropane) ^a	63	112	78-87-5
40	1, 3-二氯丙烷 (1, 3-Dichloropropane) ^a	76	721	42-28-9
41	2, 2-二氯丙烷 (2, 2-Dichloropropane) ^a	77	96, 96	90-20-7
42	1, 1-二氯丙烯 (1, 1-Dichloropropene)	75	110, 775	63-68-6
43	顺-1, 3-二氯丙烯 (cis-1, 3-Dichloropropene)	75	110	10061-01-5
44	反-1, 3-二氯丙烯 (trans-1, 3-Dichloropropene)	75	110	10061-02-6
45	乙苯 (Ethylbenzene) ^a	91	106	100-41-4
46	六氯丁二烯 (Hexachlorobutadiene)	225	280	87-68-3
29	异丙苯 (Isopropylbenzene) ^a	105	120	98-82-8
30	4-异丙基甲苯 (4-Isopropyltoluene) ^a	119	134, 91	98-87-6
31	二氯甲烷 (Methylene chloride) ^a	84	86, 49	75-09-2
32	萘 (Naphthalene)	128		91-20-3
33	正丙苯 (n-Propylbenzene)	91	120	108-95-1
34	苯乙烯 (Styrene) ^a	104	78	100-42-5
35	1, 1, 1, 2-四氯乙烷 (1, 1, 1, 2-Tetrachloroethane) ^a	131	133, 119	690-20-6
36	1, 1, 2, 2-四氯乙烷 (1, 1, 2, 2-Tetrachloroethane)	83	131, 85	79-34-5
37	三氯乙烯 (trichloroethene)			79-01-6
38	四氯乙烯 (Tetrachloroethene)	166	168, 129	127-18-4
39	甲苯 (Toluene)	92	91	108-88-3
40	1, 2, 3-三氯苯 (1, 2, 3-Trichlorobenzene)	180	182	87-61-6
41	1, 2, 4-三氯苯 (1, 2, 4-Trichlorobenzene)	180	182	120-82-1
42	1, 1, 1-三氯乙烷 (1, 1, 1-Trichloroethane)	97	99, 61	71-55-6
43	1, 1, 2-三氯乙烷 (1, 1, 2-Trichloroethane)	83	97, 85	79-00-5

^a 未验证有机物。

2 术语

2.1

内标 (IS)

以已知量加入到样品、标准溶液中的纯物质。用于测量待测物和回收率指示物的相对响应值。内标物不应是样品中的组分。

2.2

回收率指示物 (SUR)

以已知量加入到样品中的纯物质。在样品萃取前加入，并应按照分析样品其他组分的程序进行分析，用于监测每个样品分析步骤的执行情况。

2.3

实验室试剂空白 (LRB)

把一份高纯水或其他空白基体按照样品的程序进行处理，用与处理样品时一样的玻璃器皿、仪器设备、溶剂、试剂、内标、回收率指示物。用于检查待测物或其他干扰物质是否在实验室环境、试剂和器皿中存在。

2.4

实验室加标空白 (LFB)

在一份高纯水或其他空白基体中加入已知量的待测物，把实验室加标空白当作一个样品进行处理，用于检查方法是否在控、实验室是否有能力在所要求的方法检出限内进行准确而精密的测量。

3 方法概述

本标准是用吹扫捕集—气相色谱/质谱联用仪对水中的挥发性有机物(VOCs)进行定性与定量测定。

用注射器取一定体积的水样，加入内标和回收率指示物，注入吹扫—捕集 (purge n trap, PnT) 装置中，在室温下用高纯惰性气体将挥发性有机物及加入的内标、回收率指示物吹扫出来，输送到捕集阱中，利用吸附管中填料捕集浓缩挥发性有机物、内标及回收率指示物，待吹扫和捕集过程完成之后，快速加热吸附管将其中的挥发性有机物解吸出来，用高纯氮气输送到毛细管柱气相色谱 (GC) 仪中，挥发性有机物、内标和回收率指示物经程序升温色谱分离后，用质谱仪 (MS) 进行检测。

将水样中待测物的保留时间及总离子流质谱图与标准样品中相应待测物的保留时间及总离子流质谱图作对照进行定性分析，每个已定性组分的浓度由其定量离子的质谱响应值与内标的定量离子响应值的比值计算。

4 干扰消除

4.1 吹扫气体中的杂质、捕集管中残留的有机物及实验室中的溶剂蒸汽都有可能造成沾污，避免使用聚四氟乙烯材料管路或含橡胶制品的流速控制器，同时用高纯水进行空白分析，证明分析系统中不含沾污物质，不能从样品检测结果中扣除空白测定结果。

4.2 样品储存及输送的过程中，可能会因挥发性有机物的扩散而造成沾污，因此用现场空白样检测污染干扰的程度，即在样品采集、储存及输送的过程中，携带高纯水伴随储存或运送过程，每一批水样，都应当进行现场空白试验。

4.3 高浓度、低浓度水样穿插分析时，也可能造成沾污，因此每一次分析后应以高纯水清洗吹扫器皿和注射器两次，在高浓度样品分析结束后，要分析一个实验室纯水空白，若判断吹扫管受到沾污，将吹扫管拆下，先用洗液清洗，再用高纯水淋洗干净后，在 105℃ 烘干。

4.4 样品存放区和仪器分析室不能有挥发性有机物污染。

5 仪器及材料

- 5.1** 微量注射器：2 μ L、5 μ L、10 μ L及25 μ L注射器。
- 5.2** 气密性注射器：5mL或25mL。
- 5.3** 分析天平：精确至0.1mg。
- 5.4** 容量瓶：10mL。
- 5.5** 玻璃样品瓶：2mL、15mL，具聚四氟乙烯内衬螺旋盖，供盛装配制的标准溶液。
- 5.6** 采样瓶：40mL、120mL，细口，具聚四氟乙烯内衬螺旋盖棕色玻璃瓶，玻璃瓶在使用前应先用洗液清洗，然后用自来水和蒸馏水冲洗，再在105 $^{\circ}$ C烘1h，放置在无有机物的空间凉至室温。
- 5.7** 吹扫捕集系统：此系统包括吹扫装置、捕集管及脱附装置3个独立的设备。
- 5.7.1** 全玻璃制的吹扫装置：25mL全玻璃吹扫管，盛水管柱高大于5cm（如果水样的浓度较高或GC/MS的灵敏度较高，也可使用5mL全玻璃吹扫管，盛水管柱高大于3cm）。水样上面的气体空间不应超过15mL，以减少滞留体积效应。在样品槽的底部应装多孔玻璃滤片，从而使吹扫气体分裂成直径小于3mm的细微气泡。吹扫气体到入口与盛水管柱底部的距离不应大于5mm。
- 5.7.2** 捕集管：首次使用捕集管时，应在180 $^{\circ}$ C用惰性气体以20mL/min的速度反吹10h，排出的气体不能导入色谱柱中。每天使用前，应在180 $^{\circ}$ C用惰性气体反吹10min，所排出的气体可导入色谱柱中，但色谱柱应设升温程序。
- 5.7.3** 脱附装置：脱附装置应能快速升温至180 $^{\circ}$ C，捕集管中填充的聚合物部分温度不应超过200 $^{\circ}$ C，否则会缩短捕集管的使用寿命，其他部分在烘烤时的温度不应超过220 $^{\circ}$ C。
- 5.8** 气相色谱/质谱联用仪。
- 5.8.1** 气相色谱仪：以分流或不分流进样，具程序升温功能。
- 5.8.2** 毛细管色谱柱：固定相为6%氰丙基苯基—9%二甲基聚硅氧烷，中性，超低流失，对活性化合物有较好的惰性。
- 5.8.3** 质谱仪：能在1s或更短的扫描周期内，从质量35amu扫描至260amu。
- 5.8.4** 数据处理系统。

6 试剂

- 6.1** 高纯水。
- 制备方法：二次蒸馏水（或购买市售纯净水），于90 $^{\circ}$ C水浴中用高纯氮气吹扫15min，现用现制。所得的高纯水应无干扰测定的杂质，或其中的杂质含量小于待测物的方法检出限。
- 6.2** 甲醇：农残级。
- 6.3** (1+1) 盐酸：将一定体积的优级纯浓盐酸加入等量体积的高纯水中。
- 6.4** 抗坏血酸：优级纯。
- 6.5** 氮气：99.999%或更高。
- 6.6** 标准贮备液：购买有证标准溶液。
- 6.7** 标准中间液：用甲醇稀释标准贮备液，配制成含所有待测物的标准中间液。标准中间液的浓度应能很容易稀释成制作标准曲线所需溶液的浓度，将标准中间液储存于具聚四氟乙烯内衬垫螺旋盖的棕色玻璃瓶中，4 $^{\circ}$ C低温避光保存；储存标准中间液时，瓶内液上顶空间应尽量少，避免挥发性有机物的损失。
- 6.8** 内标溶液、回收率指示物溶液、仪器性能检查溶液。
- 6.8.1** 贮备液：购买有证内标溶液、回收率指示物溶液和仪器性能检查溶液。
- 6.8.2** 标准中间液：用甲醇配制5 μ g/mL的氟代苯（内标）、1,2-二氯苯-d₄（回收率指示物）和4-溴氟苯（BFB）（仪器性能检查溶液）（也可以配制其他浓度），该内标、回收率指示物溶液要加入到样

品、标准溶液及试剂空白中。取 5 μ L 该溶液加入 25mL 水中，得到的内标和回收率指示物溶液浓度为 1 μ g/L，取 5 μ L 该溶液于 5mL 水中，得到的内标和回收率指示物溶液浓度为 5 μ g/L。

6.9 实验室试剂空白。

用气密性注射器抽取略大于 25mL (或 5mL) 高纯水，倒转注射器，排除空气使水样体积为 25mL，通过注射器的顶端加入 5 μ L 或 2 μ L (根据实际情况决定) 的内标和回收率指示物溶液，然后注入吹扫捕集装置中。按样品的吹扫捕集步骤进行分析。

6.10 标准曲线工作液。

6.10.1 配制至少 5 个浓度的标准曲线工作液，其中一个接近但高于方法的检出限 (MDL)，或在实际工作范围的最低限处，其余标准曲线的点要对应样品的浓度范围。每个标准曲线工作液中含有相同浓度的内标，回收率指示物的浓度与待测物的浓度一致；若向吹扫捕集装置中加入 25mL 水样，内标的浓度建议为 1 μ g/L；若向吹扫捕集装置中加入 5mL 水样，内标的浓度建议为 5 μ g/L。

6.10.2 标准曲线工作液的配制步骤：向容量瓶中加入适量的 pH 值为 2 的高纯水，然后加入一定量的标准中间液 (6.7)，同时加入内标溶液和回收率指示物溶液 (6.8)，定容。用微量注射器在容量瓶上方快速加入甲醇溶液 (6.2)，盖上塞子，翻转容量瓶 3 次，弃去容量瓶瓶颈部分的溶液。标准曲线工作液放在容量瓶中不稳定，只能保存 1h；将标准曲线工作液储存于具聚四氟乙烯内衬螺旋盖的棕色玻璃样品瓶 (5.5) 中，且上部不留空隙，4 $^{\circ}$ C 低温避光保存，则能保存 24h。

7 水样的采集与保存

7.1 所有水样应采集平行样。每批样品需要一个现场空白，即在实验室中用高纯水 (6.1) 充满采样瓶 (5.6)，封好后与空的采样瓶 (5.6) 一起运至采样点，再与样品一起运回实验室。若要向采集的样品中加入抗坏血酸和盐酸，空白样品也应按与样品相同的步骤操作。

7.2 采样前向每个采样瓶 (5.6) 中加入适量抗坏血酸 (6.4)，每 40mL 水样中加入 25mg 抗坏血酸，然后采集水样至满瓶，但要避免将溶解的抗坏血酸冲出。每 40mL 水样中加入 2~3 滴 (1+1) 盐酸溶液 (6.3)，使水样的 pH 值小于 2，立即用包有聚四氟乙烯薄膜 (或铝箔) 的翻口胶塞或具聚四氟乙烯内衬垫的螺旋盖盖好。样品充满时或封瓶时，水样中不留任何空间。

从水龙头采样：先打开水龙头放水至水温稳定 (一般 10min)，然后调节水流量流速约 500mL/min 进行采样。

从开放水体采样：先用干净大口瓶或 1L 烧杯或不锈钢采样器从有代表性的区域中采样，再小心地把水样倒入样品瓶。

7.3 采样后样品应在 4 $^{\circ}$ C 低温保存，在包装运送过程中应使用足够的冰块，以确保当样品送到实验室时，仍保持在 4 $^{\circ}$ C，样品储存区域不应存在有机溶剂蒸汽。

7.4 采样后应尽快完成样品分析。

8 步骤

8.1 吹扫捕集条件 (仅供参考，可根据实际情况加以调整)

8.1.1 吹扫气体：高纯氮气。

8.1.2 吹扫温度：室温。

8.1.3 吹扫气体的流速：40mL/min。

8.1.4 吹扫时间：10min。

8.1.5 解吸温度：180 $^{\circ}$ C。

8.1.6 解吸反吹气体流速：15mL/min。

8.1.7 解吸时间：4min。

8.1.8 烘烤温度：220 $^{\circ}$ C。

- 8.1.9** 烘烤时间：10min。
- 8.2** 气相色谱条件（仅供参考，可根据实际情况加以调整）
- 8.2.1** 载气：高纯氮气。
- 8.2.2** 柱流量：1.0 mL/min。
- 8.2.3** 进样口温度：180℃。
- 8.2.4** 进样方式：不分流进样。
- 8.2.5** 升温程序：

35℃ (1min) $\xrightarrow{4^\circ\text{C}/\text{min}}$ 180℃ (3min)。

- 8.3** 质谱条件（仅供参考，可根据实际情况加以调整）

- 8.3.1** 质谱扫描范围：35~260amu。
- 8.3.2** 离子源温度：280℃。
- 8.3.3** 界面传输温度：280℃。
- 8.3.4** 扫描时间：1s/次或更少，每个峰至少有5次扫描。

8.4 仪器校准

- 8.4.1** 根据仪器厂商的要求对质谱仪进行调谐，直到调谐报告达到要求。
- 8.4.2** 用校正化合物4-溴氟苯（BFB）校正质谱的质量和丰度。方法：用微量注射器直接向气相色谱（GC）中加入25ng 4-溴氟苯（BFB）（6.8.2），或将25ng 4-溴氟苯（BFB）加入到25mL（或5mL）水中。再注入吹扫捕集装置中，用上述吹扫捕集、气相色谱及质谱条件获取质谱图，其质谱图应符合表2的要求。

表2 4-溴氟苯（BFB）的离子丰度值要求

离子质量	相对丰度
50	是质量数为 85 的离子丰度的 15%~40%
75	是质量数为 95 的离子丰度的 30%~80%
95	基峰，相对丰度为 100%
96	是质量数为 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	是质量数为 174 的离子丰度的 5%~9%
176	大于质量数为 174 的离子丰度的 95%，小于 101%
177	是质量数为 176 的离子丰度的 5%~9%

- 8.4.3** 向吹扫捕集装置中加入一个中间浓度的标准曲线工作液如 10~20μg/L，使用上述吹扫捕集、气相色谱及质谱条件吹扫、分离，用全扫描（Scan）方法获取全范围的总离子流质谱图，如图1所示。

8.4.3.1 色谱性能：如果色谱峰对称，且没有拖尾，则认为色谱柱分离效果很好。

8.4.3.2 质谱灵敏度：色谱联机的色谱峰辨认软件在对应的保留时间窗口内能识别标准曲线工作液中的每个化合物，否则，系统需要重新调整。

8.4.3.3 用总离子流图对样品组分进行定性分析（9.1），在总离子流质谱图中，将相对强度最大的3个离子称为特征离子。

8.5 标准曲线的绘制

8.5.1 在仪器维修、换柱或连续校准不合格时都需要重新绘制标准曲线。

8.5.2 标准曲线建议浓度为：0μg/L、0.4μg/L、1μg/L、2μg/L、5μg/L、10μg/L。

8.5.3 根据8.4.3中的总离子流质谱图（SCAN）获得每个组分包括内标和回收率指示物的特征离子和

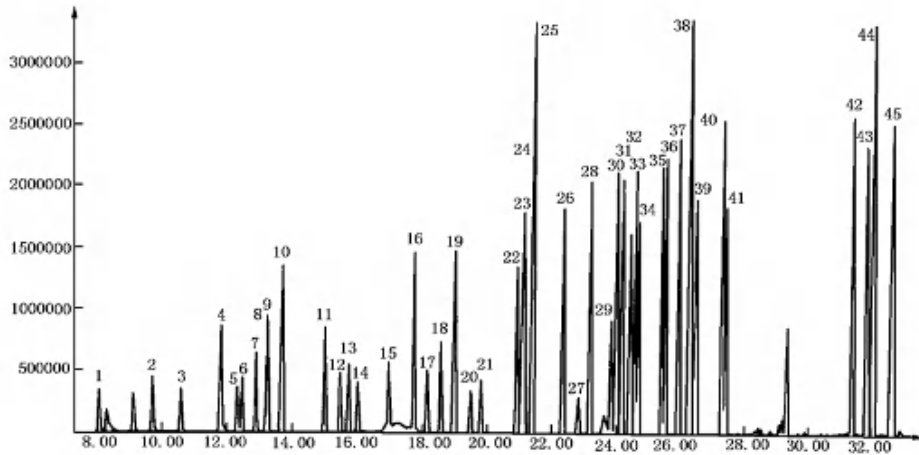


图1 挥发性有机物 (VOCs) 的标准总离子流 (TIC) 图

1—1, 1-二氯乙烯; 2—反-1, 2-二氯乙烯; 3—1, 1-二氯乙烷; 4—顺-1, 2-二氯乙烯; 5—溴氯甲烷; 6—氯仿;
 7—1, 1, 1-三氯乙烯; 8—1, 1-二氯丙烷; 9—四氯化碳; 10—苯; 11—三氯乙烯; 12—1, 2-二氯丙烷; 13—
 二溴甲烷; 14—溴二氯甲烷; 15—顺-1, 3-二氯丙烷; 16—甲苯; 17—反-1, 3-二氯丙烷; 18—1, 1, 2-三
 氯乙烷; 19—四氯乙烯; 20—二溴氯甲烷; 21—1, 2-二溴乙烷; 22—氯苯; 23—乙苯; 24—间二甲苯; 25—对
 二甲苯; 26—溴仿; 27—1, 2, 3-三氯丙烷; 28—1, 1, 2, 2-四氯乙烷; 29—溴苯; 30—正-丙苯; 31—2-
 二甲苯; 32—1, 3, 5-三甲苯; 33—四氯苯; 34—叔丁基苯; 35—1, 2, 4-三甲苯; 36—仲丁基苯;
 37—1, 3-二氯苯; 38—1, 4-二氯苯; 39—正丁苯; 40—1, 2-二氯苯; 41—1, 2-二溴-3-氯
 丙烷; 42—1, 2, 4-三氯苯; 43—六氯丁二烯; 44—萘; 45—1, 2, 3-三氯苯

保留时间。表1给出了每个待测物的定量离子,表3是内标、仪器校正液和回收率指示物的定量离子(参考)。

表3 内标、仪器校正液和回收率指示物的定量离子

化合物	主要定量离子	次要定量离子
内标 (IS), 氟代苯 (Fluorobenzene)	96	77
仪器校正液: 4-溴氟苯 (4-Bromofluorobenzene)	96	174, 176
回收率指示物 (1, 2-Dichlorobenzene-d ₄)	152	115, 150

8.5.4 向吹扫捕集装置中加入 5mL 或 25mL 标准曲线工作液 (6.10), 用相同的吹扫捕集、气相色谱及质谱条件吹扫和分离每一个标准曲线工作液, 用选择离子质谱 (Selected Ion Mass, SIM) 法采集所有标准曲线工作液的选择离子谱图。

8.5.5 计算响应因子法

8.5.5.1 用数据软件调出所有标准溶液的选择离子质谱图, 用内标氟代苯按公式 (1) 计算每个标准曲线工作液中每个待测物的响应因子 (Response Factor, RF)。

$$RF = \frac{(A_x)(C_B)}{(A_B)(C_x)} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- RF——每个待测物的响应因子;
- A_x ——待测物定量离子的峰面积或峰高;
- A_B ——内标定量离子的峰面积或峰高;
- C_x ——吹入仪器中的待测物量, ng, 或浓度, ng/ μ L;
- C_B ——吹入仪器中的内标量, ng, 或浓度, ng/ μ L。

8.5.5.2 计算每个待测物和回收率指示物的平均响应因子 (\overline{RF})，计算其标准偏差 (SD) 和相对标准偏差 (RSD)， RSD 的计算见公式(2)。在测定的浓度范围内，若任何待测物或回收率指示物的平均响应因子的相对标准偏差超过 30%，应重新分析标准曲线工作液获得满意的相对标准偏差，或采取必要的措施提高 GC/MS 的性能，若响应因子的相对偏差小于 20%，用平均响应因子进行定量分析，平均响应因子是所有标准曲线浓度 RF 的平均值。

$$RSD\% = \frac{SD}{\overline{RF}} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

SD ——标准偏差；

\overline{RF} ——平均响应因子。

8.5.6 内标标准曲线法。

绘制 C_x 对 $\frac{A_x}{A_B} C_B$ 的标准曲线，用回归方法得出的标准曲线方程进行定量计算。

8.6 连续校准 (CC)

8.6.1 连续校准是用中间浓度的标准曲线工作液 (6.10) 进行校核，评价仪器的灵敏度和线性变化情况。连续校准液中待测物和回收率指示物的浓度宜为 $5\mu\text{g/L}$ 。应 8h 进行一次连续校准。

8.6.2 使用与标准曲线相同的条件吹扫并分析连续校准溶液，内标定量离子的峰面积或峰高的变化量不应超过上一次连续校准的 30%，或不应超过标准曲线平均值的 50%。

8.6.3 校准溶液中待测物和回收率指示物的浓度与其真值的相对误差在 30% 以内。

8.7 实验室试剂空白

8.7.1 实验室试剂空白是指向高纯水中加入内标和回收率指示物，按照样品分析的步骤进行吹扫、捕集和仪器分析，实验室试剂空白分析值应低于方法检出限。

8.7.2 实验室试剂空白分析频率：每个工作日分析一次，应在连续校准之后、样品分析之前完成。

8.8 样品分析

8.8.1 样品的导入与吹扫

样品温度恢复至室温后，开启样品瓶，用 25mL 气密性注射器 (5.2) 抽出略大于 25mL 的水样 (若进样量为 5mL ，则用 5mL 注射器取略大于 5mL 的水样)，倒转注射器，排除空气使水样体积为 25mL ，通过注射器的顶端加入适量的内标和回收率指示物溶液 (内标和回收率指示物浓度一般与标准曲线的中间浓度一致) (6.8.2)，立即注入吹扫捕集装置中，在室温下以 40mL/min 的气流吹扫 10min 。

8.8.2 样品解吸

8.8.2.1 非低温接口：10min 吹扫完成后，让吹扫捕集系统处于解吸模式，并将捕集器预热至 180°C ，但不通解吸气。之后，让解吸气体以 15mL/min 的速度反吹 4min ，同时开始气相色谱升温程序及收集数据。

8.8.2.2 低温接口：10min 吹扫完成后，让吹扫捕集系统处于解吸模式，并将低温接口设置为 -150°C 或更低，快速加热捕集器至 180°C ，同时让惰性气体以 4mL/min 的速度反吹 5min 。5min 后快速加热低温口至 250°C ，同时开始气相色谱升温程序及收集数据。

8.8.2.3 捕集解吸过程完成后，放空吹扫管，并用 25mL 高纯水 (6.1) 清洗两次，之后，让进样口阀门处于开启状态，以便吹扫气体从进样口处放空。

8.8.3 气相色谱质谱分析

用与标准曲线相同的色谱质谱条件，对样品进行分析。

9 结果处理

9.1 定性分析

用总离子流质谱图对样品组分进行定性分析。在总离子流质谱图中，将相对强度最大的 3 个离子称为

特征离子。定性分析的方法是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：

9.1.1 样品中待测物的保留时间与标准溶液中该待测物的保留时间的误差不应超过 **5s**。

9.1.2 样品中待测物特征离子的相对强度与标准溶液中该待测物特征离子强度的相对误差应在 **30%** 以内，例如，若标准质谱图中某离子的强度为 **50%**，则样品组分中该离子的强度在 **20%~80%** 内，有些离子特别是分子离子非常重要，即使它的相对丰度小于 **10%**，也应进行定性分析。

9.1.3 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。

9.2 定量分析

用选择离子质谱图对组分进行定量分析，有如下两种定量分析方法。

9.2.1 响应因子定量法

一旦待测物被确认后，就用选择离子的峰值对其进行定量。本标准方法采用内标定量法，按公式

(3) 计算待测物浓度：

$$C_x = \frac{(A_x)(C_B)}{(A_B)(RF)(V)} \times 1000 \quad \text{..... (3)}$$

式中：

C_x ——样品中待测物的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

A_x ——待测物定量离子的峰面积或峰高；

A_B ——内标定量离子的峰面积或峰高；

C_B ——加入水样中的内标量， μg ；

RF ——待测物的平均响应因子；

V ——水样体积， mL 。

9.2.2 标准曲线定量法：根据 8.5.6 所述的标准曲线的回归方程计算待测物的浓度。

10 质量保证

10.1 实验室质量控制的要求是首先证明实验室的分析能力，并在实验室例行检验中进行实验室试剂空白、现场试剂空白及实验室加标空白分析。实验室试剂空白是指向高纯水中加入内标和回收率指示物，实验室加标空白是指向高纯水中加入已知量的待测物、内标和回收率指示物。

10.2 实验室的精密度和准确度：制备和分析 **5~7** 个加待测物的平行空白样，其浓度大概在校准曲线的中间范围内 (**2~5 $\mu\text{g/L}$**)。加标平行空白样的准备方法是将适量含所有待测物的标准溶液加入 **25mL** 高纯水中，再加入 **5 μL** 内标和回收率指示物。按样品的操作步骤分析。

10.2.1 计算每个组分的测定浓度、平均浓度、回收率（相对误差）和精密度（相对标准偏差），每种组分及回收率指示物的回收率（以真值平均百分比表示）应在 **80%~120%** 之间。

10.2.2 出峰较早的组分和最后出来的高沸点组分的回收率和精密度可能低于其他组分，但所有组分及回收率指示物的平均相对误差应在 **$\pm 20%$** 以内，即平均回收率应在 **80%~120%** 范围内，重复分析的相对标准偏差应小于 **20%**。

10.3 确定方法的最低检出限：制备和分析至少 **7** 个加标空白，建议加标浓度范围为 **0.1~0.5 $\mu\text{g/L}$** ，或者根据标准曲线的数据估计加标浓度，加标水平大概是噪音信号的 **3~5** 倍，按样品的操作步骤分析。最低检出限的计算公式为：

$$MDL = S t_{(n-1, 1-\alpha=0.99)} \quad \text{(4)}$$

式中：

$t_{(n-1, 1-\alpha=0.99)}$ ——自由度为 $n-1$ ，置信度为 **99%** 时的 t 值；

n ——重复分析的数目；

S ——重复分析的标准偏差。

10.4 每个样品中的内标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%**。

10.5 每天分析样品前，应进行实验室试剂空白分析以检测背景污染，并进行标准曲线校核，确认标准曲线的适用性。

10.6 每批样品分析的中间应做加标空白样品，确保分析的准确性。回收率应在**70%~130%**之内。

10.7 一组现场样品应做一个现场试剂空白，以确定样品在采样、运输和保存的过程中是否受到沾污。如果测定结果表明有不可忽略的沾污，应重复进行实验室试剂空白测定，以查明污染源进行消除。

10.8 至少每**3**个月分析一个外部质量控制样，如果测量结果达不到应有的回收率，应检查整个分析步骤，找出问题所在。

11 方法的回收率、相对标准偏差和检出限

单一实验室每种组分的回收率、相对标准偏差和方法检出限见表**3**和表**4**。

表4 方法的回收率和相对标准偏差

化 合 物	真值 ($\mu\text{g/L}$)	7次分析测定的 平均值 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)	相对标准偏差 (%)
1,1-二氯乙烯	4.8	3.81	79	7.23
反-1,2-二氯乙烯	4.8	3.54	74	5.74
1,1-二氯乙烷	4.8	3.94	82	5.86
顺-1,2-二氯乙烯	4.8	4.04	84	5.69
溴氯甲烷	4.8	3.71	77	11.06
氯仿	4.8	4.60	96	6.13
1,1,1-三氯乙烷	4.8	4.90	102	4.87
1,1-二氯丙烯	4.8	3.69	77	6.82
四氯化碳	4.8	4.89	102	4.96
苯	4.8	3.80	79	4.21
三氯乙烯	4.8	4.02	84	7.86
1,2-二氯丙烷	4.8	3.90	81	6.65
二溴甲烷	4.8	4.77	99	6.61
一溴二氯甲烷	4.8	4.25	89	8.15
顺-1,3-二氯丙烯	4.8	4.22	88	7.96
甲苯	4.8	3.96	82	6.17
反-1,3-二氯丙烯	4.8	4.71	98	10.08
1,1,2-三氯乙烷	4.8	4.57	95	10.09
四氯乙烯	4.8	4.11	86	5.45
二溴氯甲烷	4.8	5.26	110	11.17
1,2-二溴乙烷	4.8	4.57	95	9.15
氯苯	4.8	4.28	89	8.22
乙苯	4.8	4.27	89	7.24

表 4 (续)

化 合 物	真值 ($\mu\text{g/L}$)	7 次分析测定的 平均值 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)	相对标准偏差 (%)
间二甲苯	4.8	4.45	93	7.87
对二甲苯	4.8	4.69	96	9.35
溴仿	4.8	5.53	115	13.47
1,2,3-三氯丙烷	4.8	4.81	100	7.87
1,1,2,2-四氯乙烷	4.8	5.10	106	14.52
溴苯	4.8	5.14	107	11.09
正-丙苯	4.8	4.43	92	8.61
2-二氯甲苯	4.8	4.86	101	10.39
1,3,5-三甲苯	4.8	4.50	94	11.08
四氯苯	4.8	4.70	98	10.72
叔丁基苯	4.8	4.54	95	9.38
1,2,4-三甲苯	4.8	4.84	101	12.79
仲丁基苯	4.8	4.41	92	8.94
1,3-二氯苯	4.8	5.06	105	14.78
1,4-二氯苯	4.8	5.14	107	14.96
正丁苯	4.8	4.46	93	9.47
1,2-二氯苯	4.8	5.28	110	15.59
1,2-二溴-3-氯丙烷	4.8	5.85	122	17.68
1,2,4-三氯苯	4.8	5.55	116	22.36
六氯丁二烯	4.8	4.94	103	9.65
萘	4.8	4.77	99	13.54
1,2,3-三氯苯	4.8	4.61	96	10.01

表 5 方法检出限

化 合 物	真值 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 <i>RSD</i> (%)	标准偏差 <i>STD</i> ($\mu\text{g/L}$)	方法检出限 <i>MDL</i> ($\mu\text{g/L}$)
1,1-二氯乙烯	0.5	10.31	0.024	0.09
反-1,2 二氯乙烯	0.5	6.60	0.016	0.06
1,1-二氯乙烷	0.5	4.91	0.017	0.06
顺-1,2-二氯乙烯	0.5	4.61	0.016	0.06
溴氯甲烷	0.5	5.14	0.017	0.06
氯仿	0.5	3.95	0.018	0.07
1,1,1-三氯乙烷	0.5	6.49	0.021	0.08
1,1-二氯丙烯	0.5	8.30	0.018	0.07
四氯化碳	0.5	6.33	0.020	0.07
苯	0.5	4.32	0.013	0.05
三氯乙烯	0.5	6.99	0.020	0.07
1,2-二氯丙烷	0.5	5.40	0.016	0.06
二溴甲烷	0.5	3.40	0.016	0.06
一溴二氯甲烷	0.5	4.25	0.015	0.06

表 5 (续)

化 合 物	真值 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 <i>RSD</i> (%)	标准偏差 <i>STD</i> ($\mu\text{g/L}$)	方法检出限 <i>MDL</i> ($\mu\text{g/L}$)
顺-1,3-二氯丙烯	0.5	6.13	0.020	0.07
甲苯	0.5	4.54	0.016	0.06
反-1,3-二氯丙烯	0.5	4.28	0.017	0.06
1,1,2-三氯乙烷	0.5	6.02	0.025	0.09
四氯乙烯	0.5	6.14	0.018	0.07
二溴氯甲烷	0.5	4.36	0.020	0.07
1,2-二溴乙烷	0.5	4.34	0.017	0.06
氯苯	0.5	4.04	0.017	0.06
乙苯	0.5	5.35	0.019	0.07
间二甲苯	0.5	3.62	0.013	0.05
对二甲苯	0.5	5.59	0.021	0.08
溴仿	0.5	3.08	0.017	0.06
1,2,3-三氯丙烷	0.5	4.92	0.019	0.07
1,1,2,2-四氯乙烯	0.5	3.96	0.019	0.07
溴苯	0.5	4.33	0.019	0.07
正-丙苯	0.5	2.36	0.010	0.04
2-二氯甲苯	0.5	4.21	0.018	0.07
1,3,5-三甲基苯	0.5	4.02	0.016	0.06
四氯苯	0.5	5.03	0.020	0.07
叔丁基苯	0.5	3.65	0.013	0.05
1,2,4-三甲苯	0.5	5.78	0.026	0.10
仲丁基苯	0.5	3.77	0.013	0.05
1,3-二氯苯	0.5	6.02	0.028	0.10
1,4-二氯苯	0.5	5.89	0.029	0.11
正丁苯	0.5	2.29	0.008	0.03
1,2-二氯苯	0.5	6.08	0.028	0.10
1,2-二溴-3-氯丙烷	0.5	6.52	0.031	0.12
1,2,4-三氯苯	0.5	3.83	0.024	0.09
六氯丁二烯	0.5	5.40	0.022	0.08
萘	0.5	6.39	0.040	0.15
1,2,3-三氯苯	0.5	7.66	0.040	0.15