

DOI: 10.11766/trxb20130150030

# 优化顶空-气相色谱/质谱联用法测定水中苯系物\*

陈虹 韩勇 王曦 钟明 靳伟

(中国科学院南京土壤研究所土壤与环境分析测试中心, 南京 210008)

**摘要** 采用 VF-5ms 和 CP-8ms 毛细管色谱柱、顶空-气相色谱/质谱联用法测定水中的苯系物, 并对实验条件, 尤其是顶空条件进行了优化。结果表明, 含有水样的 10 ml 顶空瓶在加热阱以  $500 \text{ r min}^{-1}$  振摇 20 s, 停 90 s, 液气比为 6:4, 加盐 (NaCl) 量为  $0.4 \text{ g ml}^{-1}$ , 于  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  时平衡 30 min, 即可达到顶空的最佳实验结果; 且本方法的仪器精密密度为 1.41% ~ 6.52%, 检出限为  $0.10 \sim 0.13 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  不等, 实验得出各目标物的标准曲线线性相关性均为  $r \geq 0.999$ , 加标样品回收率为 98.4% ~ 100.2%, 完全符合有机分析的要求。

**关键词** 优化; 顶空-气相色谱/质谱法; 水; 苯系物

**中图分类号** O65 **文献标识码** A

苯系物具有强烈芳香气味, 常温下易挥发为蒸气, 易燃有毒, 主要为煤焦油分馏或石油的裂解产物, 已被世卫组织确定为强烈致癌物质。苯系物在环境中的污染不容小觑, 主要表现为相关企业周边的大气、土壤及水环境; 室内装饰之后室内环境等。其中对水体的影响也值得关注, 目前苯系物在我国大部分水系均有检出, 其中甲苯、乙苯的检出频率高达 70%<sup>[1]</sup>。

水中苯系物的测定方法主要有气相色谱法<sup>[2-6]</sup>和气相色谱-质谱联用法<sup>[7-9]</sup>; 针对其强挥发性, 其前处理方法则主要表现为顶空<sup>[3-7]</sup>、吹扫捕集<sup>[8-9]</sup>及固相微萃取法<sup>[10]</sup>, 随着仪器技术的快速发展, 传统的液液萃取法则用的越来越少。相对来说, 顶空法则用的更广泛, 较为经济易得, 其既可避免传统法在除去溶剂时引起挥发物的损失, 又可降低共提物引起的噪音, 具更高灵敏度和分析速度, 对分析人员和环境危害小, 操作简便, 是一种符合“绿色分析化学”要求的分析手段。尽管样品的前处理及分析仪器新技术得以较快完善地发展, 但本身为国标方法<sup>[2]</sup>的顶空法却一直未有更新跟进, 这为广大分析者统一方法带来一定的难度。

顶空分析方法随气相色谱分析方法的发展在不断更新和发展, 现代顶空分析方法已形成一个相对较为完善的分析体系。顶空分析法主要分为静态顶空分析、动态顶空分析或者吹扫捕集、以及顶

空-固相微萃取三类。而静态顶空是顶空分析发展中所出现的最早形态; 静态顶空分析法在仪器模式上可以分为三类: 顶空气体直接进样模式、平衡加压采样模式和加压定容采样模式。本研究根据现有仪器条件, 采用的是静态顶空分析中顶空气体直接进样模式, 并对分析过程中所涉及的一系列分析条件进行了优化, 充分体现了该方法操作简便, 环境友好 (无任何有机溶剂损耗), 分析结果可靠等优势。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 主要仪器与试剂材料

**仪器:** 气相色谱-质谱联用仪 (Varian GC (CP3800)/MS Saturn2200, 美国), 带 CombiPAL 自动顶空/固相微萃取及液体进样系统 (CTC Analytics, 瑞士); 马弗炉 (SX<sub>2</sub>-4-10, 上海经济区华康实验仪器有限公司)。

**标样及试剂:** 苯系物 (甲醇中苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯和苯乙烯), 国家环境保护总局标准样品研究所。氯化钠 (NaCl 分析纯), 市售。蒸馏水, 由本单位所属的开发公司统一制备供应。

**材料:** 毛细管色谱柱 VF-5ms (CP8944, 相当于 DB-5, Varian 美国),  $30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm ID DF} = 0.25$

\* 中国科学院南京土壤研究所所基金支撑课题 (20752010028) 资助

作者简介: 陈虹 (1977—), 女, 江苏沭阳人, 硕士, 工程师, 主要从事仪器分析及研究工作。E-mail: chen hong@issas.ac.cn

收稿日期: 2013-01-15; 收到修改稿日期: 2013-03-20

$\mu\text{m}$ ; 毛细管色谱柱 CP-Sil8 CB Low Bleed/MS (CP5860, 相当于 DB-5, Varian 美国),  $30\text{ m} \times 0.25\text{ mm ID DF} = 0.25\ \mu\text{m}$ ; 10 mL 顶空瓶, 与 CombiPAL 系统配套, 并配有带硅胶垫及铁磁性的压盖。高纯氦气, 纯度  $>99.999\%$ ; 普通氮气, 纯度  $>99.99\%$ ; 均为市售。

## 1.2 水样采集与保存

实际水样采集时应使用干净的玻璃瓶(带密封塞), 先用样品润洗样品瓶两次, 然后将样品装满样品瓶并密封,  $4\text{ }^\circ\text{C}$  冷藏, 并尽快在两周内测定完。本研究的条件优化样品均为加标样品。

## 1.3 实验方法

条件试验样品的准备: 取一系列 10 ml 的顶空瓶, 加入条件试验所需量的蒸馏水和盐 (NaCl, 500  $^\circ\text{C}$  左右烘烤 2~3 h 后冷却使用。), 压上压盖, 用微量注射器加入适量的苯系物标样即得。

仪器具体分析条件为, 气相色谱条件: 气体进样量为 1 ml; 进样口  $250\text{ }^\circ\text{C}$ ; 柱流速  $1.0\text{ ml min}^{-1}$ ; 升温程序为初始  $45\text{ }^\circ\text{C}$ , 保持 3 min, 而后以  $3\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  升至  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , 保留 3 min, 再以  $8\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  升至  $120\text{ }^\circ\text{C}$ , 最后以  $30\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  升至  $250\text{ }^\circ\text{C}$ 。质谱条件: EI 离子源, 扫描范围:  $40 \sim 250\text{ (m z}^{-1})$ , 离子阱温度为  $200\text{ }^\circ\text{C}$ ; 传输线温度为  $270\text{ }^\circ\text{C}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品测定条件优化

由于水中苯系物在测定时影响因素多种多样, 故主要从以下几个方面来对其进行优化。

**2.1.1 色谱柱选择** 选择色谱柱固定相的一个基本原则是分析物与固定相有相似化学性质时才会相互作用。苯系物由 C 和 H 组成, 同时包含不饱和键, 属可极化物质, 可选择含苯基的较强极性和/或极化基团的固定相进行分离, 如 elite-5<sup>[5]</sup>、DB-5<sup>[6]</sup>、CP-8、VF-5 等, 但存在间、对-二甲苯及苯乙烯和邻二甲苯难分离的情况; 选择更强极性的, 如 OV-17<sup>[4]</sup>、HP-1701<sup>[11]</sup> 等, 同样存在间、对二甲苯难分离的情况; 若选择挥发性物质专用柱, 如 DB-624<sup>[6]</sup> 等, 则也存在间、对二甲苯和邻二甲苯、苯乙烯两个难分离对; 若选择极性最强的 AC-20<sup>[4]</sup>、elite-wax<sup>[5]</sup>、BP-20<sup>[6]</sup>、DB-FFAP<sup>[11]</sup> 等, 则可以将典型的 8 种苯系物全部分离。本研究鉴于现有条件, 以及测定结果通常以二甲苯总量为邻、间、对二甲苯的分析要求, 故选用 VF-5 和 CP-8 质谱专用色谱柱。

**2.1.2 振摇方式** 为了使水中的苯系物挥发出来, 需将顶空瓶放入加热阱中加热, 并设置加热阱振摇, 利于水溶液中的苯系物散发出来, 然后静置平衡, 等待进样。依此, 分别设置以下三种振摇方式: 摇 10 s, 停 50 s; 摇 20 s, 停 70 s; 和摇 20 s, 停 90 s。结果表明加热阱振摇 20 s, 停 90 s 这种方式各目标物峰面积响应最高, 故选择该方式。这应该是其他两种振摇方式在设置的平衡时间结束时正好处于振摇时间段或振摇刚结束, 样品体系不够平稳所致, 而振摇 20 s, 停 90 s 这种方式在振摇结束进样前已静置平衡约 20 s, 样品体系相对平稳。

**2.1.3 液气比选择** 当顶空瓶中的水量占瓶体积的比例不同时, 挥发到瓶中气相体积中的苯系物含量也会不同, 故需对(液相体积: 气相体积)作优化选择。结果如图 1。

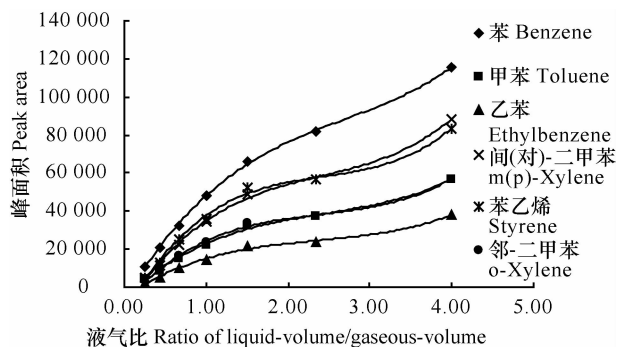


图 1 液气比的选择(VF-5ms 色谱柱)

Fig. 1 Ratio of liquid/gas in volume for choice(VF-5ms column)

由图 1, 曲线基本呈直线上升趋势, 即达到最高液气比时, 各物质响应达最高, 但是重复结果不稳定, 且此时的气相中的水蒸汽含量比较高, 水的极性很强, 会损坏所选的弱极性色谱柱, 同时也会对质谱仪中的离子源有一定的影响, 如可能会缩短灯丝的寿命<sup>[12]</sup>, 故不选择该比例, 而选择前一个, 即液气比为 1.5 的点, 也就是选择液气比为 6:4, 这样二者皆可兼顾。

**2.1.4 加盐量选择** 根据盐析的作用机理, 需在水中加入一定的盐 (NaCl), 以促使水中的苯系物尽可能多地挥发出来。不同的加盐量, 对苯系物的挥发有不同的促进作用, 需对加盐量进行优化。结果如图 2。

由图, 加盐量在  $0.4\text{ g ml}^{-1}$  以下时, 目标物出峰响应值明显增加, 当加盐量大于  $0.4\text{ g ml}^{-1}$  时, 曲线平缓, 故选择加盐量为  $0.4\text{ g ml}^{-1}$  时最佳。

**2.1.5 平衡温度选择** 当水被加热时, 水中挥发

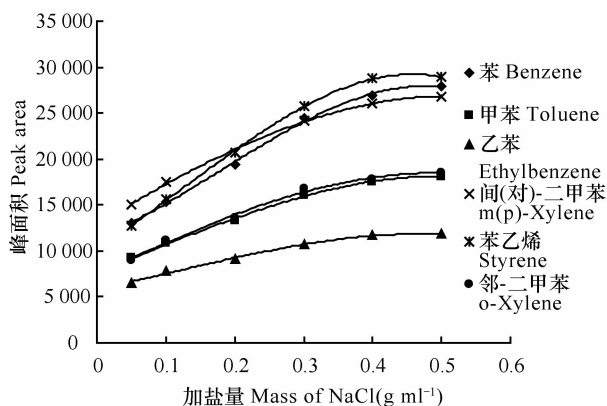


图2 加盐量的选择(VF-5ms 色谱柱)

Fig.2 NaCl amount rates for choice(VF-5ms column)

性有机物如苯系物就会易于散发出来,有利于测定,但不同的水温会有不同量的苯系物散发出来,故需对水样的平衡温度有一个选择,结果如图3所示,60℃的平衡温度为最佳选择。

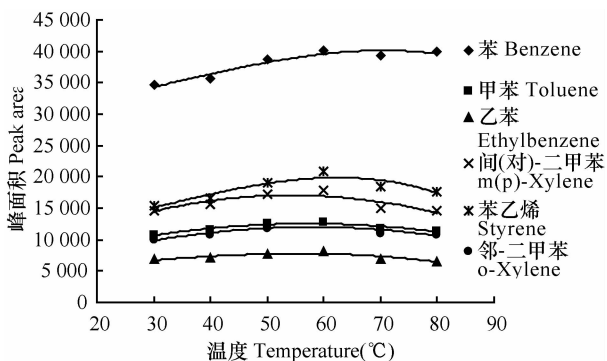


图3 平衡温度优化(VF-5ms 色谱柱)

Fig.3 Optimal temperature for equilibrium(VF-5ms column)

**2.1.6 平衡时间选择** 水中的挥发性有机物苯系物在放置不同的时间时,其挥发出来的量会不

同,当挥发达到平衡时,挥发出来的量会基本不变,故寻求这个平衡时间。结果如图4。

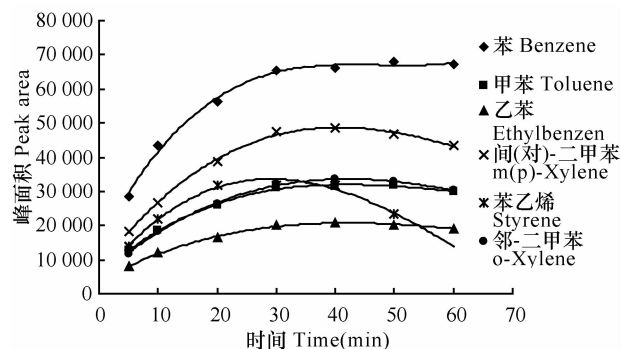


图4 平衡时间优化曲线(VF-5ms 色谱柱)

Fig.4 Optimal equilibrium time(VF-5ms column)

由图,在30 min时,苯系物的挥发基本达到平衡,故选择30 min这个平衡时间。

## 2.2 仪器的精密度和准确度

**校准曲线:**分别配制浓度为0、5、10、30、50、100  $\mu\text{g L}^{-1}$ 的标准样品,按最优化条件测定,得校准曲线如表1所示,可看出,满足有机分析的要求。1  $\text{mg L}^{-1}$ 标准样品的选择离子流色谱图见图5。

**仪器精密性:**加标浓度为30  $\mu\text{g L}^{-1}$ ,连续测7个加标样,各目标物的相应面积的精密性为1.41%~6.52%(表2)。

**仪器检出限:**以 $S/N = 5$ ,并与较低的相近浓度的标样信号值相比较,算得仪器的检出限为0.10~0.13  $\mu\text{g L}^{-1}$ 。该检出限均远低于饮用水的卫生标准<sup>[13]</sup>苯系物含量限值(表2)。

**样品加标回收率:**加标量为20  $\mu\text{g L}^{-1}$ ,连续测定7个加标样,按表1的线性方程算得相应目标物的测定浓度,得回收率为98.4%~100.2%,符合有机样品的分析要求(表2)。

表1 标准曲线及线性相关性(CP-8ms 色谱柱)

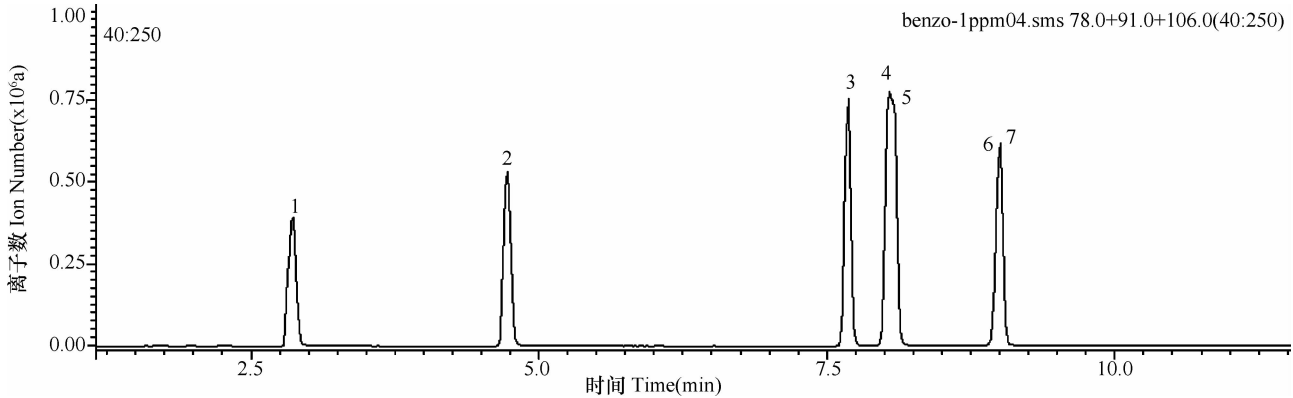
Table 1 Standard curve and linear relationship(CP-8ms column)

苯系物 BTEXs	线性方程 Linear equation	相关系数 $r$ Correlation coefficient $r$	选择离子 Extracted ion
苯 Benzene	$y = 1530.9x + 541.61$	0.9995	78
甲苯 Toluene	$y = 1811.19x + 322.92$	0.9998	91
乙苯 Ethylbenzene	$y = 1857.40x + 220.43$	0.9985	91 + 106
间(对)二甲苯 m(p)-Xylene	$y = 1651.85x + 238.73$	0.9991	91 + 106
苯乙烯 Styrene	$y = 822.89x + 111.96$	0.9989	91 + 104
邻二甲苯 o-Xylene	$y = 3304.98x + 386.54$	0.9987	91 + 106

表 2 仪器精密度及方法检出限、回收率 (CP-8ms 色谱柱)

Table 2 Instrument precision, detection limit and recovery rate of the method (CP-8ms column)

苯系物 BTEXs	精密度 Instrument precision (%)	检出限 Detection limit ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	回收率 Recovery rate (%)
苯 Benzene	5.65	0.10	100.0
甲苯 Toluene	3.07	0.12	98.5
乙苯 Ethylbenzene	1.41	0.10	100.2
间(对)二甲苯 m(p)-Xylene	6.52	0.10	100.0
苯乙烯 Styrene	2.26	0.12	98.4
邻二甲苯 o-Xylene	5.15	0.13	99.9



注: 1. 苯, 2. 866 min; 2. 甲苯, 4. 728 min; 3. 乙苯, 7. 686 min; 4. 间-二甲苯, 8. 042 min; 5. 对-二甲苯, 8. 075 min; 6. 苯乙烯, 8. 989 min; 7. 邻-二甲苯, 9. 005 min Note: 1. Benzene, 2. 866 min; 2. Toluene, 4. 728 min; 3. Ethylbenzene, 7. 686 min; 4. m-Xylene, 8. 042 min; 5. p-Xylene, 8. 075 min; 6. Styrene, 8. 989 min; 7. o-Xylene, 9. 005 min

图 5 加标浓度为  $1 \text{ mg L}^{-1}$  的标准水样的选择离子流色谱图 (CP-8ms 色谱柱)Fig. 5 Extracted Ion Chromatogram (EIC) of the standard aqueous solution added  $1 \text{ mg L}^{-1}$  BTEXs (CP-8ms column)

### 2.3 实际样品测定

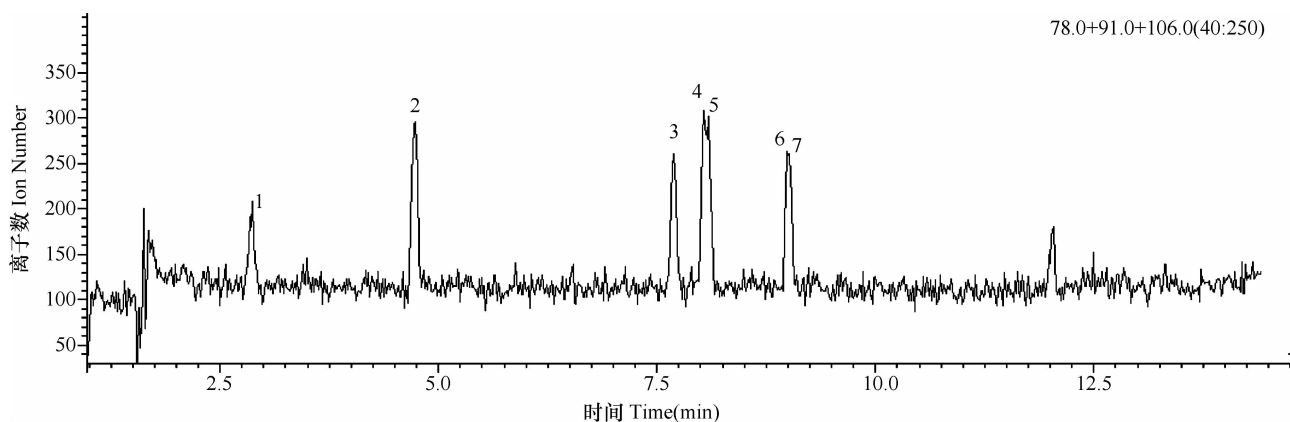
采用以上实验中最优化的条件来测定实际采集的 4 个水样, 其中 2 个采自南京玄武湖, 均未检出, 表明该湖水中苯系物含量低于本方法的检出限, 不会产生苯系物带来的危害。另外 2 个分别采自南京紫金山北麓泄洪沟 (S3) 和南京城内珍珠河 (S4), 有部分苯系物检出, 以甲苯为主, 测定结果见表 3。同时, 又测定了 2 个土壤的水提取液 (S5 和 S6), 即取 20 目风干土 (外来土壤样品) 以水: 土 =  $0.42 \text{ ml g}^{-1}$  的比例搅拌, 高速离心获得水提取液; 同

样以最优化条件测定样品, 所得的总离子流色谱图 (TIC) 中未显示有 BTEXs 检出, 而采用选择离子流色谱图 (EIC) 则显示有检出, 测定结果见表 3, 表明土壤水提取液中含有微量的苯系物。所得样品的测定结果均远低于饮用水的卫生标准<sup>[13]</sup> 中苯系物含量限值 (表 3), 表明常规的非污染环境水样中的苯系物含量均在安全范围内, 同时也证明该方法可以用来测定常规水样。S5 和 S6 的选择离子流色谱图 (EIC) 见图 6、图 7。

表 3 土壤样品水提取液中苯系物含量 (CP-8ms 色谱柱)

Table 3 BTEX Content in soil water extracts (CP-8ms column)

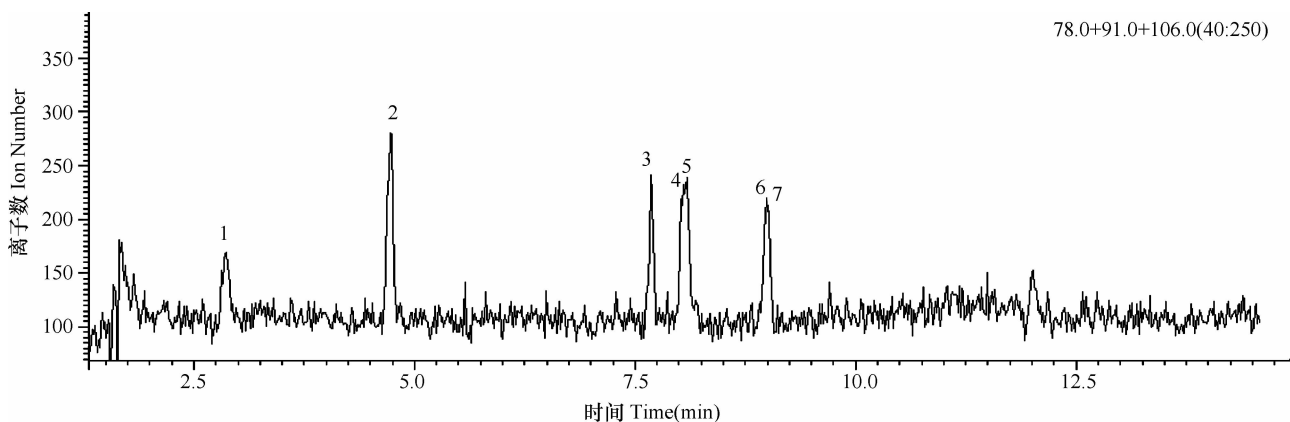
苯系物 BTEXs	S3 ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	S4 ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	S5 ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	S6 ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	GB 5749-2006 饮用水中 BTEXs 含量限值 GB 5749-2006 BTEXs content limit in drinking water ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
苯 Benzene	未检出	未检出	< 0.10	< 0.10	10
甲苯 Toluene	1.16	1.95	0.42	0.40	700
乙苯 Ethylbenzene	未检出	0.11	0.17	0.16	300
间(对)二甲苯 m(p)-Xylene	< 0.10	0.43	0.65	0.32	500 (总量)
邻二甲苯 o-Xylene	未检出	< 0.13	< 0.13	< 0.13	
苯乙烯 Styrene	未检出	未检出	0.34	0.25	20



注:1. 苯;2. 甲苯;3. 乙苯;4. 间-二甲苯;5. 对-二甲苯;6. 苯乙烯;7. 邻-二甲苯 Note: 1. Benzene; 2. Toluene; 3. Ethylbenzene; 4. m-Xylene; 5. p-Xylene; 6. Styrene; 7. o-Xylene

图 6 S5 的选择离子流色谱图(CP-8ms 色谱柱)

Fig. 6 Extracted Ion Chromatogram (EIC) of S5 (CP-8ms column)



注:1. 苯;2. 甲苯;3. 乙苯;4. 间-二甲苯;5. 对-二甲苯;6. 苯乙烯;7. 邻-二甲苯 Note: 1. Benzene; 2. Toluene; 3. Ethylbenzene; 4. m-Xylene; 5. p-Xylene; 6. Styrene; 7. o-Xylene

图 7 S6 的选择离子流色谱图(CP-8ms 色谱柱)

Fig. 7 Extracted Ion Chromatogram (EIC) of S6 (CP-8ms column)

### 3 结 论

由上述条件优化实验及样品测试结果,确定顶空-气相色谱/质谱联用法测定水中苯系物前处理的顶空最优条件为:10 ml 顶空瓶在加热阱中振摇 20 s,停 90 s,顶空瓶内液气比为 6:4,加盐(NaCl)量为  $0.4 \text{ g ml}^{-1}$ ,并于  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  时平衡 30 min;而色谱柱通常以固定相为 5% 二苯基-95% 二甲基聚硅氧烷的毛细管柱即可,如本研究所述的 VF-5ms 柱、CP-8ms 柱、DB-5 柱等类似的色谱柱;若分析者在条件允许的情况下,可尽量选择固定相为聚乙二醇的色谱柱,这可使两个难分离对得以分离;本方法的校准曲线、仪器精密度、检出限及回收率均可达有机分

析要求,完全可以用来测定实际水样,且该方法杂质干扰少、灵敏度高、环境友好,操作简便。

### 参 考 文 献

- [1] 魏复盛,徐晓白,阎吉昌,等.水和废水监测分析方法指南(下).北京:中国环境科学出版社,1997:320—334. Wei F S, Xu X B, Yan J C, et al. The guide of water and wastewater monitoring analytical methods (Volume II) (In Chinese). Beijing: China Environmental Science Press, 1997: 320—334
- [2] 国家环境保护总局. GB 11890-89 水质苯系物的测定气相色谱法,1989. The Central People's Government of the People's Republic of China. GB 11890-89 Gas Chromatographic method for determination of BTEXs in water (In Chinese), 1989
- [3] 谢精精,周相娟,赵玉琪,等.顶空法测定饮用水中 5 种苯系物条件的优化.现代农业科技,2010(2):13—14. Xie J J, Zhou X J, Zhao Y Q, et al. Optimum condition of determining on

- five benzene series in drinking water by Headspace-Gas Chromatography (In Chinese). *Modern Agricultural Science and Technology*, 2010(2): 13—14
- [ 4 ] 朱春丽,梁宁,侯晓红,等. 顶空气相色谱法测定污水中的苯系物. *石油化工*, 2011, 40(4): 444—449. Zhu C L, Liang N, Hou X H, et al. Determination of benzene series in sewage water by Headspace Gas Chromatography (In Chinese). *Petrochemical Engineering*, 2011, 40(4): 444—449
- [ 5 ] 向传宝,孙力平,高士奇,等. 顶空-毛细管柱气相色谱法测定水中八种苯系物的研究. *天津城市建设学院学报*, 2011, 17(1): 44—47. Xiang C B, Sun L P, Gao S Q, et al. Study on measuring eight volatile Benzene series compounds in water by Headspace-Gas Chromatography (In Chinese). *Journal of Tianjin Institute of Urban Construction*, 2011, 17(1): 44—47
- [ 6 ] 饶竹,李松,佟柏龄,等. 顶空气相色谱法测定地层水中的苯系物. *岩矿测试*, 2004, 23(2): 97—101. Rao Z, Li S, Tong B L, et al. Determination of BTEXs in stratum water by Headspace-Gas Chromatography (In Chinese). *Roch and Mineral Analysis*, 2004, 23(2): 97—101
- [ 7 ] 解光武,王焕香. 便携式顶空/气相色谱/质谱联用法快速测定水中苯系物. *中国环境监测*, 2009, 25(5): 17—19. Xie G W, Wang H X. Fast determination of BTEX in water by the Portable Headspace/GC/MS (In Chinese). *Environmental Monitoring in China*, 2009, 25(5): 17—19
- [ 8 ] 华树岸,黄秋艳,李志涛. 吹扫捕集-气相色谱-质谱联用测定城市饮用水中苯系物. *光谱实验室*, 2005, 22(3): 641—643. Hua S A, Huang Q Y, Li Z T. Monitoring of the benzoid compound in city drinking water by Gas Chromatography-Mass Spectrometry with Purge-and-Trap (In Chinese). *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 2005, 22(3): 641—643
- [ 9 ] 许瑛华,罗振奎,李少霞. 吹扫捕集-GC/MS法测定生活饮用水中13种苯系物的方法研究. *中国卫生检验杂志*, 2006, 16(8): 914—915, 949. Xu Y H, Luo Z K, Li S X. Study on rapid determination of 13 benzene series in drinking water by purge and trap in combination with Gas Chromatograph/Mass Spectrometry (In Chinese). *Chinese Journal of Health Laboratory Technology*, 2006, 16(8): 914—915, 949
- [ 10 ] 徐晓安,屈文峰. 固相微萃取-气相色谱法测定水中苯系物. *江西化工*, 2011(4): 62—64. Xu X A, Qu W F. Solid-phase microextraction GC Determination of Benzenes in the Water (In Chinese). *Jiangxi Chemical Engineering*, 2011, (4): 62—64
- [ 11 ] 梁定鸿. 顶空毛细管柱气相色谱法测定水中苯系物的研究. *广东化工*, 2007, 34(7): 122—125. Liang D H. Study on the analysis of BTEX in water by Headspace Gas Chromatography (In Chinese). *Guangdong Chemical Engineering*, 2007, 34(7): 122—125
- [ 12 ] 蔡冠梁. 气相色谱-质谱仪离子源灯丝的修复. *分析仪器*, 1995(4): 53—54. Cai G L. Repair of ion source filament of GC-MS (In Chinese). *Journal of Analytical Instruments*, 1995(4): 53—54
- [ 13 ] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. GB 5749-2006 生活饮用水卫生标准. 北京:中国标准出版社, 2006. Ministry of Health of the People's Republic of China, Standardization administration of the People's Republic of China. GB 5749-2006, Hygienic Standard for Drinking Water (In Chinese). Beijing: China Standards Press, 2006

## OPTIMIZED DETERMINATION OF BTEXS IN WATER SAMPLES WITH HEADSPACE-GAS CHROMATOGRAPHY/MASS SPECTROMETER

Chen Hong Han Yong Wang Xi Zhong Ming Jin Wei

(Soil and Environment Analysis Center, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing, 210008, China)

**Abstract** BTEXs in water samples were determined with VF-5 ms and CP-8ms capillary-column and Headspace-Gas Chromatography/Mass spectrometer (HS-GC/MS) under modified conditions, especially with the headspace. Results show that when 10 ml flasks with water sample accounting for 60% of each flask in volume were agitated for 20 sec. at a rate of 500 r min<sup>-1</sup>, in the heated shaker, then kept still for 90 sec. mixed with 2.4 g NaCl in each flask and left for equilibrium for 30 min. under 60 °C, optimal results could be obtained. The BTEXs detection limits of the method varied the range of 0.10 ~ 0.13 μg l<sup>-1</sup>; the standard curve correlation coefficient (*r*) of each BTEXs target was more than or equal to 0.999; and the sample recovery rate lingered in the rang of 98.4% ~ 100.2% with precision being 1.41% ~ 6.52% (*n* = 7). All demonstrate that the method meets the requirements of organic analysis.

**Key words** Optimized; HS-GC/MS; Water sample; BTEXs

(责任编辑:檀满枝)