

· 争鸣与探索 ·

# 便携式 GC - MS 在水体挥发性有机污染物应急监测中的应用

吕天峰<sup>1</sup>, 许秀艳<sup>1</sup>, 梁宵<sup>1</sup>, 张颖<sup>1</sup>, 付强<sup>1</sup>, 张宝<sup>2</sup>

(1. 中国环境监测总站, 北京 100012; 2 北京师范大学环境学院, 北京 100875)

**摘要:**建立了便携式 GC - MS 测定水体中挥发性有机物 (VOCs) 的方法。该方法能快速对水体中的 54 种 VOCs 进行定性和定量, 其相关性  $r > 0.996$ , 检测限为  $0.05 \mu\text{g/L} \sim 0.97 \mu\text{g/L}$ ,  $\text{RSD} < 13.4\%$ , 回收率为  $93.5\% \sim 109\%$ , 适用于水体中 VOCs 的应急监测工作。

**关键词:**便携式 GC - MS; 应急监测; 挥发性有机污染物; 水质

**中图分类号:** O657.63 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-2009(2009)01-0042-04

## The Application of Portable GC-MS for Emergency Monitoring of Volatile Organic Pollutants in Water

LV Tian-feng<sup>1</sup>, XU Xiu-yan<sup>1</sup>, LIANG Xiao<sup>1</sup>, ZHANG Ying<sup>1</sup>, FU Qiang<sup>1</sup>, ZHANG Bao<sup>2</sup>

(1. China State Environmental Monitoring Centre, Beijing 100012, China;

2. School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

**Abstract:** A method for portable gas chromatography and mass spectrometry (GC-MS) was established in order to analyze volatile organic compounds (VOCs) in water. The method was able to qualitatively and quantitatively analyze 54 kinds of VOCs in water quickly. It is suitable for environmental emergency monitoring for analysis of VOCs in water because this method possessed relative  $r > 0.996$ , detection limits  $0.05 \mu\text{g/L} \sim 0.97 \mu\text{g/L}$ ,  $\text{RSD} < 13.4\%$  and the average recoveries  $93.5\% \sim 109\%$ .

**Key words:** Portable GC-MS; Emergency monitoring; Volatile organic pollutants; Water quality

近年来,我国发生多起挥发性有机物 (VOCs) 污染水体的突发环境事故,严重影响当地人民的生活、社会稳定和经济发展。因此,环境监测部门的首要任务就是在尽可能短的时间内正确判断出污染物种类、质量浓度、影响范围及可能造成的危害<sup>[1-2]</sup>。

目前,针对 VOCs 的应急监测主要采用实验室分析和现场监测两种方式。实验室分析<sup>[3-4]</sup>能够对 VOCs 准确定性和定量,但需要样品运输、保存等多个中间环节,使得出具的数据没有及时性。现场监测主要采用便携式 GC<sup>[5]</sup>和便携式 GC - MS, 便携式 GC 采用保留时间定性,而面对种类繁多未知组分的有毒有机物,现场定性比较困难。现建立便携式 GC - MS 测定水体中 VOCs 的方法,对水体中的 54 种 VOCs 快速、有效地定性和定量,并已在水体中 VOCs 应急监测工作中得到有效应用。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器

HAPSITE 便携式气相色谱/质谱仪 (NFICON 公司); SPB - 1 色谱柱 ( $30 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 1.0 \mu\text{m}$ ); HSS 顶空进样器 (HAPSITE 附件, NFICON 公司); 40 mL 顶空瓶 (外径 29 mm, 长 81 mm, 内衬聚四氟乙烯膜的硅橡胶垫, SUPELCO 公司)

#### 1.2 试剂

54 种 VOCs 混合标样 (SUPELCO 公司,  $200 \text{ mg/L}$ ); 内标物: 氟苯, 1, 2 - 二氯苯 -  $d_4$  (SUPELCO 公司,  $2000 \text{ mg/L}$ ); 无 VOCs 超纯水。

将  $2000 \text{ mg/L}$  内标物标液用水稀释成  $200 \text{ mg/L}$  的内标储备液待用。

收稿日期: 2008 - 09 - 05; 修订日期: 2008 - 11 - 12

作者简介: 吕天峰 (1981—), 男, 河北石家庄人, 助理工程师, 硕士, 从事环境监测技术及分析方法研究。

### 1.3 仪器分析条件

色谱条件: 50 保持 7 min, 以 5 /min 升温到 110 , 再以 20 /min 升温到 180 , 并保持 2.5 min。载气为高纯氮气。

质谱条件: 扫描范围:  $m/z$  为 45 ~ 300, 70 eV, 扫描时间 0.94 s。

### 1.4 顶空进样器条件

样品平衡温度: 60 ; 传输线温度: 60 ; 加热时间: 20 min; 柱冷却时间: 1 min; 进样时间: 15 s。

### 1.5 样品分析

取 20 mL 水样于顶空瓶中, 加入 1  $\mu$ L 内标储备液 (200 mg/L), 溶液中内标物的质量浓度为 10  $\mu$ g/L, 加盖压紧密封。按 1.3 和 1.4 给定的条件分析。

### 1.6 标准曲线的建立

将 54 种 VOCs 混合标样配制成 5 个不同质量浓度混合标液, 分别为 1  $\mu$ g/L、2  $\mu$ g/L、5  $\mu$ g/L、10  $\mu$ g/L、20  $\mu$ g/L, 溶液中内标物的质量浓度为 10  $\mu$ g/L。

根据设定的分析条件测定, 得到 5 个不同质量浓度值的化合物数据文件, 利用 HAPSITE 软件的 calibrate 校准功能建立相应的标准曲线, 得到各待测组分的回归方程。

### 1.7 样品定性与定量分析

待测样品采用与标样分析同样的条件, 得到样品的总离子流图。采用 NIST 库进行谱库检索, 对样品中各组分定性; 根据待测组分质量浓度的响应和标准物质的质量浓度响应成正比进行定量, 通过回归方程计算出待测组分的质量浓度值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 平衡温度对测定结果的影响

随着样品平衡温度的升高, 进入气相的有机物的量增加, 使蒸气分压增大, 响应值增大, 灵敏度提高。但过高的平衡温度会导致水蒸气进入色谱系统, 降低气相中目标化合物的相对质量浓度, 同时影响色谱柱的使用寿命。综合上述因素, 平衡温度选择 60 较为适宜。

### 2.2 平衡时间对测定结果的影响

固定顶空平衡温度为 60 , 在仪器测定条件相同而平衡时间不同的情况下对同种标准样品分析。以 1,2-二氯苯 -  $d_4$  (内标 2) 为代表物, 考察

了平衡时间对测定结果的影响。1,2-二氯苯 -  $d_4$  的响应值 (峰面积) 与平衡时间的关系曲线见图 1。

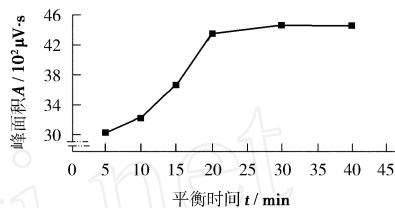


图 1 1,2-二氯苯 -  $d_4$  的峰面积与平衡时间的关系

由图 1 可见, 随着平衡时间的延长, 峰面积不断增大, 当平衡时间为 20 min 时, 基本达到气液两相平衡, 响应值不再随着平衡时间的增加而发生明显变化。因此, 为了提高工作效率, 试验选择平衡时间为 20 min。

### 2.3 标准物质的分离情况

在试验选定的分析条件下, 对 54 种 VOCs 混合标样以及 2 种内标分析, 54 种 VOCs 标样和 2 种内标物的谱图见图 2。

### 2.4 方法的检测限精密度和准确度

美国 EPA SW-846 方法检测限的描述为: 能够被检出并在被分析物质量浓度大于零时能以 99% 置信度报告的最低质量浓度。计算公式<sup>[6]</sup>为:

$$MDL = t \times s$$

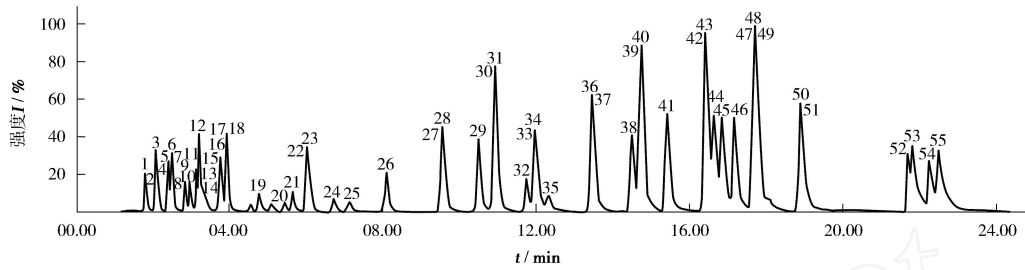
式中:  $t$ ——重复测定 7 次, 置信水平为 99%,  $t$  值为 3.143;

$s$ ——重复测定 7 次的标准偏差。

方法检测限采用下述方法得出: 配制 1  $\mu$ g/L 的标准样品作 7 次平行测定, 计算出每种化合物的检测限, 该方法各组分的检测限为 0.05  $\mu$ g/L ~ 0.97  $\mu$ g/L。

在所选定的分析条件下, 对 8  $\mu$ g/L VOCs 标准样品作重复 6 次测定, 所得 54 种组分的相对标准偏差低于 13.4%, 说明该方法测定水体中 VOCs 的精密性良好。向 6  $\mu$ g/L VOCs 水样中加入 8  $\mu$ g/L VOCs 标准样品, 测得各组分的回收率为 93.5% ~ 109%, 说明该方法测定水体中 VOCs 的准确度较高。

54 种 VOCs 的线性方程, 检测限, 相对标准偏差和回收率见表 1。



1—1,1-二氯乙烯; 2—二氯甲烷; 3—反-1,2-二氯乙烯; 4—1,1-二氯乙烷; 5—顺-1,2-二氯乙烯; 6—溴氯甲烷;  
 7—氯仿; 8—2,2-二氯丙烷; 9—1,2-二氯乙烷; 10—1,1,1-三氯乙烷; 11—1,1-二氯丙烷; 12—苯; 13—四氯化碳;  
 14—氟苯(内标1); 15—二溴甲烷; 16—1,2-二氯丙烷; 17—一溴二氯甲烷; 18—三氯乙烯; 19—顺-1,3-二氯丙烷;  
 20—反-1,3-二氯丙烷; 21—1,1,2-三氯乙烷; 22—甲苯; 23—1,3-二氯丙烷; 24—一氯二溴甲烷; 25—1,2-二溴乙烷;  
 26—四氯乙烯; 27—氯苯; 28—1,1,1,2-四氯乙烷; 29—乙苯; 30—三溴甲烷; 31—间、对二甲苯; 32—苯乙烯;  
 33—邻二甲苯; 34—1,1,2,2-四氯乙烷; 35—1,2,3-三氯丙烷; 36—溴苯; 37—异丙苯; 38—4-氯甲苯; 39—2-氯甲苯;  
 40—正丙苯; 41—1,3,5-三甲苯; 42—叔丁苯; 43—1,2,4-三甲苯; 44—1,3-二氯苯; 45—1,4-二氯苯; 46—仲丁苯;  
 47—1,2-二氯苯-d<sub>4</sub>(内标2); 48—对异丙苯; 49—1,2-二氯苯; 50—正丁苯; 51—1,2-二溴-3-氯丙烷; 52—1,2,4-三氯苯;  
 53—萘; 54—1,2,3-三氯苯; 55—六氯丁二烯。

图 2 标准样品总离子流图谱

表 1 54种挥发性有机物的测定结果

组分	线性方程	相关系数	(MDL) / (μg · L <sup>-1</sup> )	RSD / %	回收率 / %
1, 1 - 二氯乙烯	y = 2.200x + 0.021	0.999	0.21	6.9	94.0
二氯甲烷	y = 2.051x - 0.070	0.997	0.43	5.1	102
反 - 1, 2 - 二氯乙烯	y = 1.045x + 0.002	0.998	0.26	5.0	103
1, 1 - 二氯乙烷	y = 1.142x + 0.036	0.999	0.05	6.0	102
顺 - 1, 2 - 二氯乙烯	y = 1.136x - 0.002	0.999	0.09	8.2	100
溴氯甲烷	y = 3.854x + 0.026	0.998	0.29	7.7	98.9
氯仿	y = 0.855x - 0.002	0.999	0.68	3.8	105
2, 2 - 二氯丙烷	y = 2.474x + 0.049	0.997	0.21	3.7	97.3
1, 2 - 二氯乙烷	y = 0.995x + 0.014	0.999	0.30	12.8	103
1, 1, 1 - 三氯乙烷	y = 1.803x + 0.015	0.998	0.17	4.5	102
1, 1 - 二氯丙烷	y = 0.816x + 0.034	0.997	0.34	4.6	98.0
苯	y = 0.317x - 0.004	0.998	0.27	4.3	100
四氯化碳	y = 2.163x + 0.017	0.997	0.27	5.3	98.7
二溴甲烷	y = 2.264x + 0.025	0.999	0.59	8.2	105
1, 2 - 二氯丙烷	y = 1.502x + 0.023	0.998	0.16	6.7	99.5
一溴二氯甲烷	y = 1.006x + 0.015	0.996	0.97	5.5	106
三氯乙烯	y = 1.243x + 0.002	0.999	0.17	3.5	100
顺 - 1, 3 - 二氯丙烷	y = 1.403x + 0.041	0.999	0.17	5.1	105
反 - 1, 3 - 二氯丙烷	y = 2.370x + 0.045	0.998	0.85	4.0	101
1, 1, 2 - 三氯乙烷	y = 2.484x + 0.038	0.998	0.57	5.1	103
甲苯	y = 0.355x + 0.019	0.999	0.16	6.0	102
1, 3 - 二氯丙烷	y = 1.184x + 0.042	0.999	0.40	8.6	101
一氯二溴甲烷	y = 2.217x - 0.001	0.997	0.50	9.2	96.5
1, 2 - 二溴乙烷	y = 1.785x + 0.119	0.999	0.44	6.7	102
四氯乙烯	y = 1.117x + 0.016	0.998	0.30	7.3	101
氯苯	y = 0.365x + 0.035	0.999	0.06	3.3	99.8
1, 1, 1, 2 - 四氯乙烷	y = 1.324x + 0.042	0.998	0.24	6.4	103
乙苯	y = 0.239x - 0.007	0.999	0.06	4.2	102
三溴甲烷	y = 6.125x - 0.032	0.999	0.68	7.2	107
间、对二甲苯	y = 0.256x - 0.049	0.999	0.20	10.8	93.5
苯乙烯	y = 1.516x - 0.015	0.998	0.20	13.2	101
邻二甲苯	y = 0.507x - 0.039	0.999	0.31	6.5	98.2

续表

组分	线性方程	相关系数	(MDL) / ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	RSD / %	回收率 / %
1, 1, 2, 2 - 四氯乙烷	$y = 3.378x + 0.015$	0.998	0.41	13.4	104
1, 2, 3 - 三氯丙烷	$y = 4.542x - 0.020$	0.999	0.35	6.9	101
溴苯	$y = 0.712x + 0.020$	0.999	0.27	7.9	95.0
异丙苯	$y = 0.388x - 0.019$	0.999	0.31	6.4	97.3
4 - 氯甲苯	$y = 0.517x + 0.023$	0.999	0.51	7.4	100
2 - 氯甲苯	$y = 1.005x - 0.002$	0.997	0.39	8.1	103
正丙苯	$y = 0.182x - 0.058$	0.999	0.44	9.5	101
1, 3, 5 - 三甲基苯	$y = 0.401x - 0.016$	0.998	0.48	10.8	98.8
叔丁苯	$y = 0.409x - 0.005$	0.999	0.24	12.4	99.4
1, 2, 4 - 三甲基苯	$y = 0.371x - 0.039$	0.998	0.19	8.4	101
1, 3 - 二氯苯	$y = 0.779x - 0.023$	0.999	0.16	4.5	102
1, 4 - 二氯苯	$y = 0.561x - 0.020$	0.999	0.22	3.8	102
仲丁苯	$y = 0.307x - 0.001$	0.998	0.21	9.8	105
对异丙苯	$y = 0.328x - 0.019$	0.999	0.17	11.4	101
1, 2 - 二氯苯	$y = 0.743x + 0.007$	0.999	0.09	3.1	103
正丁苯	$y = 0.347x - 0.014$	0.998	0.23	7.7	109
1, 2 - 二溴 - 3 - 氯丙烷	$y = 1.235x + 0.016$	0.996	0.49	13.4	101
1, 2, 4 - 三氯苯	$y = 1.104x + 0.011$	0.998	0.19	5.0	106
萘	$y = 0.569x - 0.005$	0.998	0.49	4.8	105
1, 2, 3 - 三氯苯	$y = 1.365x + 0.043$	0.999	0.24	7.9	102
六氯丁二烯	$y = 5.279x + 0.013$	0.998	0.39	5.3	97.1

### 3 应急监测应用实例

#### 3.1 汶川地震灾区水体中 VOCs 的应急监测

汶川地震后,抗震救灾环境应急监测小组用便携式 GC - MS 分别对紫平铺水库及部分地区的地下水进行了现场监测<sup>[7]</sup>。

结果表明,紫平铺水库和川西化工厂、久业化工厂地下水中检出痕量的苯系物和卤代烃,但污染物值低于《地表水环境质量标准》(GB 3838 - 2002) 类标准值。紫平铺水库中甲苯为  $0.54 \mu\text{g/L}$ 、乙苯  $0.33 \mu\text{g/L}$ 、1, 3 - 二氯苯  $0.50 \mu\text{g/L}$ 、1, 4 - 二氯苯  $0.27 \mu\text{g/L}$ 。川西化工厂地下水中 1, 3, 5 - 三甲基苯为  $0.66 \mu\text{g/L}$ 、1, 2, 4 - 三甲基苯  $1.35 \mu\text{g/L}$ 。久业化工厂地下水中苯为  $1.88 \mu\text{g/L}$ 、甲苯  $0.25 \mu\text{g/L}$ 、1, 3, 5 - 三甲基苯  $0.68 \mu\text{g/L}$ 。

#### 3.2 洋河水库应急监测

洋河水库是河北省秦皇岛市主要水源地之一,2007 年 7 月初,水质突然出现异味。结果表明,用便携式 GC - MS 对洋河水库样品现场分析,水体中只含有痕量的苯、甲苯、四氯乙烯、乙苯和邻二甲苯,其质量浓度未超过《地表水环境质量标准》

(GB 3838 - 2002) 类标准,排除了由挥发性有机物造成异味的可能。

#### [参考文献]

- [1] 杨翠萍, 连进军, 谭培功, 等. 环境污染事故中挥发性有机物快速定量方法 [J]. 化学分析计量, 2006 年, 15 (6): 35 - 37.
- [2] 陈士, 赵小敏. 气质联用在环境突发事件中的应用 [J]. 环境科学与管理, 2008, 33 (1): 155 - 158.
- [3] 林琳, 叶剑峰, 张寿荣, 等. 吹扫捕集 GC - MS 测定生活污水及饮用水中的挥发性有机物 [J]. 分析试验室, 2008, 27 (SI): 307 - 308.
- [4] 孙仕萍, 邢大荣, 段江平, 等. 饮用水中 11 种挥发性有机物的顶空气相色谱测定法 [J]. 环境与健康, 2007, 24 (8): 630 - 632.
- [5] 许红梅, 俞杰, 朱丽波, 等. 便携式气相色谱顶空法现场测定水体中的苯系物 [J]. 浙江科技学院学报, 2003, 15 (SI): 48 - 49.
- [6] GLASER J A., FOERST D L, MCKEE G D, et al. Trace Analyses for Wastewaters [J]. Environ Sci Technol, 1981, 15, 1426 - 1429.
- [7] 钱瑾, 陈建文. 吹扫捕集 - 气相色谱法测定汽油类有机化合物 [J]. 环境监测管理与技术, 2004, 16 (6): 27 - 28.