

• 监测技术 •

吹脱捕集 GC/FID 法测定海河水中挥发性有机物^{*}

宫正宇, 孙宗光, 李国刚

(中国环境监测总站, 北京 100029)

摘要: 采用吹脱捕集 GC/FID 法对海河干流水中挥发性有机物进行定性、定量分析。共检测出 39 种挥发性有机物, 不同化合物的回收率为 84.2%~143.2%, 相对偏差为 1.5%~9.6%。当水样体积为 25 mL 时, 方法检测限为 0.001 μg/L~0.4 μg/L。

关键词: 挥发性有机物; 吹脱捕集; GC/FID; 海河

中图分类号: O 657.63(221)

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2001)02-0031-02

To Determine Volatile Organic Compounds in Haihe River by Purge and Trap GC/FID

GONG Zheng-yu, SUN Zong-guang, LI Guo-gang

(China National Environmental Monitoring Center, Beijing 100029, China)

Abstract: To determine volatile organic compounds in the mainstream of Haihe River by purge and trap GC/FID quantitatively and qualitatively. There were 39 kinds of volatile organic compounds were detected. Their recovery rate were between 84.2% and 143.2%, relative standard deviation was 1.5%~9.6%. The detection limit was 0.001 μg/L~0.4 μg/L when volume of sample was 25 mL.

Key words: Volatile organic compounds; Purge and trap; GC/FID; Haihe River

在分析水样中挥发性有机物时, 样品的前处理通常采用树脂吸附法、溶剂萃取法、顶端空间法和吹脱捕集法。吹脱捕集法较其他方法具有样品用量少, 组分损失小, 方法检测限低, 无溶剂污染, 操作方便、快捷等特点。它是将氮或氩等不活性气体通过吹脱管吹脱水样, 把水样中的挥发性有机物不断地吹脱出来, 进入气相带入捕集管, 不断地被吸附捕集。待水样中的挥发性有机物全部吹脱并被捕集后, 停止吹脱, 迅速加热捕集管, 所捕集的有机物逐步被脱附, 进入气相色谱仪。气相色谱仪采用在线冷柱头进样, 使加热脱附出来的有机物冷凝浓缩, 然后快速加热, 完成进样。今参照 EPA502.2 方法^[1], 对海河干流水样中挥发性有机物进行定性和定量检测。

1 实验

1.1 主要仪器和试剂

Shimadzu GC-14B 气相色谱仪, 配氢火焰离子化检测器; TC-Aquatic 毛细管色谱柱, 60 m ×

0.25 mm × 1.0 μm; 吹脱-捕集装置 (Purge & Trap Concentrator) Tekmar LSC-3000J, 配 Tenax/Silica Gel/Charcoal 捕集柱、25 mL 吹脱管和进样器; 54 种 LVOC 混合标样和 24 种 POC 混合标样, Chemservice 公司; 实验用水: 高纯 N₂ 吹 10 min, 需经检验无干扰; 内标物: 对溴氟苯。

1.2 样品采集

先用所采水样荡洗干净的玻璃瓶 3 次, 加入抗坏血酸 25 mg, 将水样沿瓶壁缓缓倒入 (瓶壁不得有气泡) 100 mL, 加盐酸至 pH < 2, 盖上瓶塞, 并使瓶中不留有气泡, 然后将样品瓶放入低温箱中保存。样品应在采样后 14 d 内完成分析。

1.3 分析条件

吹脱捕集: 吹脱气体高纯 N₂; 吹脱流量 40 mL/min; 吹脱时间 8 min; 捕集温度 35 °C; 解吸

* 本课题属国家环保总局主持的国家计委重点课题

收稿日期: 2000-12-20; 修订日期: 2001-03-23

第一作者简介: 宫正宇 (1972-), 男, 辽宁大连人, 硕士, 曾发表论文 6 篇。

温度 180 °C; 解吸时间 6 min; 烘烤温度 220 °C; 烘烤时间 25 min。

色谱分析: 柱温 40 °C (1 min) $\xrightarrow{4\text{C}/\text{min}}$ 100 °C (6 min) $\xrightarrow{10\text{C}/\text{min}}$ 200 °C (5 min); 进样口温度 180 °C; 检测器温度 220 °C; 载气 (高纯 N₂) 1.7 mL/min; H₂ 35 mL/min; Air 350 mL/min; 不分流进样。

1.4 样品测定

用进样器吸取 25 mL 水样, 加入 1 μL 内标物注入吹脱管进行测定。将 LVOC 混标和 POC 混标分别加到 25 mL 实验水中同时进行测定, 记录色谱峰保留时间和峰高。

1.5 定性和定量

将 P&T 与 GC/MS 联用对 VOCs 混合标样中的

组分进行定性, 然后 P&T 与 GC/FID 联用, 在相同仪器条件下, 比对 P & T 与 GC/MS 的测定结果, 对标样和水样中 VOCs 进行定性。以峰高外标法定量²⁾。

2 结果与讨论

2.1 工作曲线、准确度和精密度

取适量 LVOC 混标, 用实验水配成 0.4 μg/L、0.8 μg/L、4.0 μg/L、10.0 μg/L 和 50.0 μg/L 标准溶液; 另取适量 POC 混标, 用水配成 0.1 μg/L、1.0 μg/L、5.0 μg/L、10.0 μg/L 和 50.0 μg/L 标准溶液, 分别进样, 记录保留时间和峰高作工作曲线。将 0.4 μg/L LVOC 混合标样和 5.0 μg/L POC 混合标样分别测定 7 次, 其标准偏差为 1.5% ~ 9.6%, 回收率为 84.2% ~ 143.2%, 结果见表 1。

表 1 海河干流采样点水样中的 VOCs

名 称						μg/L	
	二岔口	三岔口	柳林	a*	b*	检测限	回收率 ± RSD ω/ %
乙醚	0.41	0.46	0.33			0.02	105.0 ± 5.1
丙酮	1.4	1.3	1.4			0.2	130.5 ± 7.3
氯丙烯、碘甲烷	0.26	0.46	0.25			0.07	102.8 ± 4.5
二氯甲烷	5.54	2.40	2.18	√	0.005	0.02	143.2 ± 5.2
乙腈、甲基叔丁基醚	0.04	0.10	0.04			0.02	102.8 ± 6.4
反 1,2- 二氯乙烯	ND	0.050	ND	√		0.005	101.5 ± 2.0
2- 丁酮	0.7	0.6	0.4			0.2	101.8 ± 5.4
2,2- 二氯丙烷	0.14	ND	ND			0.01	98.6 ± 5.3
丙腈	ND	ND	0.8			0.2	101.1 ± 5.8
甲基丙炔腈	ND	ND	0.11			0.04	101.4 ± 5.2
丙烯酸甲酯	0.14	4.45	ND			0.07	101.6 ± 3.9
四氢呋喃	1.1	1.2	1.8			0.2	102.2 ± 5.2
苯	0.140	0.025	0.046	√	0.005	0.002	102.1 ± 3.3
三氯乙烯	ND	0.173	0.111	√	0.005	0.007	102.9 ± 1.7
1,2- 二氯丙烷	0.130	0.128	0.066	√		0.007	102.4 ± 2.0
2- 硝基丙烷	ND	3.5	ND			0.2	84.2 ± 6.0
甲苯	0.170	0.031	0.099	√	0.1	0.002	104.4 ± 4.3
甲基丙烯酸乙酯	ND	ND	0.05			0.02	101.5 ± 5.1
四氯乙烯	ND	ND	0.080	√	0.005	0.009	103.4 ± 9.4
二溴氯甲烷	ND	1.08	ND	√		0.05	143.8 ± 4.5
氯苯	0.030	0.022	0.015	√	0.03	0.003	102.8 ± 1.7
乙苯、1,1,1,2- 四氯乙烷	0.020	0.025	0.018	√	0.01	0.002	102.8 ± 1.6
对- 二甲苯、间- 二甲苯	0.150	0.016	0.025		0.5	0.001	102.5 ± 1.7
邻- 二甲苯	0.210	0.018	0.024		0.5	0.002	103.3 ± 1.0
1,2,3- 三氯丙烷	ND	ND	8.78			0.04	107.0 ± 4.1
1,2,5- 三甲基苯、2- 氯甲苯	ND	0.01	ND			0.001	105.7 ± 2.6
1,2,4- 三甲苯	ND	ND	0.017			0.002	106.7 ± 2.5
五氯乙烷	0.21	ND	ND			0.05	99.0 ± 9.6
4- 异丙基甲苯	0.020	ND	0.013			0.002	112.5 ± 4.9
1,3- 二氯苯	0.040	ND	ND	√		0.004	105.6 ± 3.0
1,4- 二氯苯	0.050	0.046	ND	√	0.005	0.004	106.2 ± 3.0
1,2- 二氯苯	ND	ND	0.113	√	0.085	0.006	105.6 ± 2.5
六氯乙烷	0.06	ND	ND	√		0.03	103.7 ± 2.8
硝基苯	ND	ND	1.6	√	0.017	0.4	99.5 ± 6.8

* a: EPA 环境优先污染物; b: GHZB 1- 1999 中地表水 I、II、III 类水域有机化学物质特定项目标准值, mg/L。

(下转第 36 页)

$$\begin{aligned}
 \text{如图 2, } S_{\text{渠}} &= H \times B \\
 &= (P + h_{\text{max}}) B \\
 &= (2h_{\text{max}} + h_{\text{max}}) B \\
 &= 3h_{\text{max}} B
 \end{aligned}$$

根据基本要求(4), $S_{\text{渠}} \geq 8S_{\Delta EFG}$,

则 $3h_{\text{max}} B \geq 8h_{\text{max}}^2$, $B \geq \frac{8}{3} h_{\text{max}}$, 取 $B = 3 h_{\text{max}}$

则 $B' = B + 2d$ (d 为镶入明渠部分的宽度)

确定明渠长度 L :

根据基本要求(5), 明渠长度 $L \geq 20 h_{\text{max}}$

确定三角堰高度 H (明渠深度):

$$\begin{aligned}
 \text{如图 1, } H &= h_{\text{max}} + P \\
 &= 3 h_{\text{max}}
 \end{aligned}$$

但是考虑到暴雨等情况, 实际工作中应适当增加明渠深度以确保雨水顺利通过。

4 注意事项

(1) 三角堰所用材料应尽可能的薄, 切角厚度 $\sigma \leq 3$ mm, 否则所测流量误差会增大。

(2) 读取堰上水头时, 应在堰上游(3~4) h 处, 此处水流较为平稳, 读数误差较小。

(3) 三角堰与明渠接触部位应密封, 不应有漏水现象。

(4) 明渠做得要平整、顺直, 否则容易产生湍流, 大大降低测流精度。

(上接第 32 页)

2.2 方法检测限

将 0.4 $\mu\text{g/L}$ LVOC 混合标样和 1.0 $\mu\text{g/L}$ POC 混合标样进行测定, 由所测峰高与最小杂质峰高对比计算得各化合物检测限为 0.001 $\mu\text{g/L}$ ~ 0.4 $\mu\text{g/L}$ 不等, 见表 1。

2.3 海河干流水样的测定

主要在海河干流规划区布设了 3 个采样点位, 进行采样分析, 其中柳林是干流断面(天津下游), 二岔口和三岔口分别为 1 级支流断面和干流断面(天津上游), 测定结果见表 1。由表 1 可以看出, 海河干流的 3 个监测点位共检出挥发性有机物 39 种, 其中有 16 种化合物检出率为 100%。在 39 种挥发性有机物中, 卤代烃类化合物有 13 种, 苯系物类有 10 种, 氯代苯类有 5 种及硝基苯类等化合物, 其中有 15 种属于美国环保局(USEPA)确定的环境优先污染物^[3], 这些化合物都是有毒有害物质,

因此开展环境水体中有机物的监测很有必要。

另外, 我国 GHZB 1-1999 地表水环境质量标准中列出的有机物监测指标较少, 在检出的挥发性有机物中, 有相应国家水质标准的约占 1/3, 其余均没有制定标准, 应尽快加以制定完善。

[参考文献]

- [1] EPA Method 502.2 Volatile Organic Compounds in Water by Purge and Trap Capillary Column Gas Chromatography with Photo Ionization and Electrolytic Conductivity Detectors in Series[S]. Revision 3.0. National Exposure Research Laboratory Office of Research and Development, M. S. Environment Protection Agency Cincinnati, OH IO 45268, 1989.
- [2] 吴邦灿, 费龙. 现代环境监测技术[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1999. 71~74.
- [3] 中国环境优先监测研究课题组. 环境优先污染物[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989. 6~16.

• 简讯 •

南京市环保局组织召开全市环境监测工作会议

2001 年 2 月 15 日, 南京市环保局组织召开了全市环境监测工作会议。会议由市环保局监控处丁光远处长主持。会上, 南京市环保局孙永深局长对全市环境监测工作提出了 4 项要求。一是转变观念, 牢固树立主战场意识; 二是紧贴中心、强化工作; 三是加强队伍和能力建设, 提高技术水平; 四是做好“十五”总体规划, 突出重点、因地制宜、分步实施。包洪新副局长在会上对全市环境监测工作做了总结, 布置了 2001 年监测工作要点和“十五”规划草案。市环境监测中心站王永宁站长在会上回顾了 2000 年的监测工作, 并宣读了第四届区、县环境监测站技术大比武的表彰决定。

陈宝琳