

文章编号: 0254-5357(2012)05-0877-07

气相动态顶空进样-气相色谱-质谱法同时分析 饮用水源水中 57 种挥发性有机物

赖永忠¹, 季彦鋈²

(1. 汕头市环境保护监测站, 广东 汕头 515041; 2. 上海市嘉定区环境监测站, 上海 201822)

摘要: 气相动态顶空进样法是一种简单、环保和高灵敏度的样品前处理方法, 在水样中挥发性有机物监测中的运用还有待研究。本研究应用气相动态顶空进样-气相色谱-质谱联用法测定饮用水源水中 57 种挥发性有机污染物, 通过对比实验, 优化了影响气相动态顶空进样方法灵敏度的主要因素, 确定了较佳的样品盐度(30%)、平衡温度(40℃)、平衡时间(20 min)、吹脱捕集气流速(60 mL/min)及吹脱捕集时间(2 min)等前处理方法参数。采用优化的水样前处理条件, 挥发性有机物标准曲线线性相关系数均大于 0.9930(环氧氯丙烷为 0.9821 除外), 方法检出限为 0.2~7.0 μg/L, 实际饮用水源水样品加标回收率为 82.1%~143%, 精密度(RSD)为 0.1%~24%($n=3$)。建立的气相动态顶空进样法, 水样前处理过程自动化, 可同时对水中几十种挥发性有机物进行分析, 提高了分析效率; 与常见的对水样气相和液相中目标物同时进行吹脱捕集的吹扫捕集法相比, 因无需直接接触水样而减少了样品对仪器的污染。

关键词: 饮用水源水; 挥发性有机物; 气相动态顶空进样; 气相色谱-质谱法

中图分类号: X832; O657.63 **文献标识码:** A

Simultaneous Determination of 57 Kinds of Volatile Organic Compounds in Drinking Water Using A Dynamic Headspace Sampling Method Coupled to Gas Chromatography-Mass Spectrometry

LAI Yong-zhong¹, JI Yan-jun²

(1. Shantou Environmental Monitoring Station, Shantou 515041, China;

2. Shanghai Jiading District Environmental Monitoring Station, Shanghai 201822, China)

Abstract: The Dynamic headspace sampling (D-HS) method is a simple, environmentally friendly and sensitive method. In this paper, we report the measurement of 57 kinds of VOCs in drinking water by using D-HS coupled Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS). Under optimum dynamic headspace sampling conditions, such as 30% salinity of sample, equilibrium temperature at 40℃, equilibrium time for 20 min, purge flow of 60 mL/min and purge time for 2 min, the obtained detection limit was 0.2~7.0 μg/L, with $r>0.9930$ (except for epichlorohydrin at 0.9821). The obtained average recovery ratios were 82.1%~143% ($n=3$) in spiked drinking water samples, with RSD of 0.1%~24% ($n=3$). The D-HS with automatic water pretreatment was applied to simultaneously measure dozens of VOCs in water samples with high efficiency. Compared with the widely applicable purge-and-trap method, the purge needle of D-HS does not contact with the aqueous sample, therefore, the contaminations from sample to instrument is avoided while using D-HS. D-HS, a labor saving method, is suitable for detecting dozens of VOCs in drinking source water.

Key words: drinking source water; volatile organic compounds; dynamic headspace sampling; Gas Chromatography-Mass Spectrometry

收稿日期: 2012-01-17; 接受日期: 2012-04-16

作者简介: 赖永忠, 硕士, 工程师, 主要从事环境监测工作。E-mail: yzhilai@163.com。

具有一定毒性的挥发性有机物(VOCs)主要用作溶剂、清洁剂、推进剂和燃料,在工业和商业得到广泛应用^[1]。我国已将几十种VOCs纳入集中式饮用水源地地表水监测项目^[2],而VOCs在饮用水源地水中的浓度是痕量级的,因此在日常监测中水样前处理技术的灵敏度十分重要。目前主要用于环境水样中VOCs监测的水样前处理方法有直接进样^[3-4]、液液萃取^[5-6]、静态顶空进样^[7-11]、动态顶空进样^[7,12-17]、冷水捕集-动态顶空进样^[18]、水蒸气吹脱捕集-动态顶空进样^[19]、固相微萃取^[20-22]、搅拌棒吸附萃取^[23]、针捕集^[24]、管内提取^[25]、分散液相微萃取^[26]和顶空液相微萃取^[27-28]等,除静态顶空进样和动态顶空进样外,其余方法均不易实现前处理过程的自动化,需较多的人工操作。直接进样法一般用到填充柱,而多组分目标物的同时检测一般使用分离能力更强的毛细管色谱柱;使用液液萃取时,样品摇晃、萃取液的除水及浓缩等过程均容易导致目标物损失,特别是低沸点的挥发性有机物;同时,液液萃取、分散液相微萃取和顶空液相微萃取往往需用到有机溶剂,这些溶剂的出峰时间较早,溶剂峰会干扰目标物的测定。

气相动态顶空进样技术是一种简单、环保和高灵敏度的样品前处理技术,与气相 & 液相-动态顶空进样技术(即为常见的吹扫捕集技术)的工作原理类似,均利用惰性气体把样品所含目标物吹脱至捕集阱进行捕集浓缩;前者工作时吹气针无需直接接触水样,只对水样气相空间中目标物进行吹脱捕集,而后的吹气针插入水样内部,对水样的气相和液相空间中目标物同时进行吹脱捕集。因此,对比两种技术的工作原理可知,气相动态顶空进样技术应用于水样测定,更有利于减少样品(特别是会起泡的样品)对仪器的污染;同时未通过水样的吹脱气所带的水蒸气较通过水样的吹脱气少,有利于减少进入仪器的水蒸气。基于此,本文选择采用气相动态顶空进样-气相色谱-质谱联用法(D-HS-GC-MS)同时测定饮用水水样品中54种VOCs,有利于提高分析效率。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

GCMS-QP2010 Ultra型气相色谱-质谱联用仪(日本 Shimadzu 公司);DB-5MS型石英毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.5 μm,美国 Agilent 公司);HS9000型动态/静态顶空一体自动进样器(美国 EST 公司),捕集阱填料为 Carboxen B/Carboxen 1000 & 1001。

气相色谱条件:汽化室温度为 250℃,流速控制方式为恒线速度,线速度为 44.3 cm/s;程序升温:起始柱温 40℃(保持 10 min),再以 5℃/min 升至 135℃。载气为高纯氦气(纯度>99.999%),分流比 10:1。

质谱条件:接口温度 250℃;电子轰击(EI)离子源:能量 70 eV,温度 200℃;扫描范围 40~300 a。

气相动态顶空进样条件:样品平衡过程中采用中速旋转混合模式,吹脱针就位时间 10 s,阀箱温度 150℃,传输线温度 155℃,待机时吹脱气流速为 20 mL/min;预捕集阱及捕集阱的待机温度和捕集阱干吹温度均为 40℃,捕集阱干吹时间 1.0 min,吹脱气和干吹气的流速保持一致,捕集阱烘烤时的反吹气流速为 60 mL/min。其他参数优化后确定。

1.2 标准溶液与主要试剂

54种VOCs混合标准溶液(各组分浓度为2000 mg/L,美国 Supelco 公司)。

5000 mg/L 氯乙烯标准溶液(德国 Dr. Ehrenstorfer 公司)。

1000 mg/L 氯丁二烯标准溶液(美国 AccuStandard 公司)。

纯度为 99.0% 的环氧氯丙烷标准品(德国 Dr. Ehrenstorfer 公司)。

含氟苯和 1,2-二氯苯-d₄的替代物混合标准溶液(2000 mg/L,美国 AccuStandard 公司)。

内标为对-溴氟苯(2000 mg/L,美国 AccuStandard 公司)。

甲醇(农残级,美国 Supelco 公司),NaCl(分析纯,广州化学试剂厂)。

1.3 标准溶液的配制

逐级稀释内标标准溶液成 10.0 mg/L 内标标准使用液;等量混合内标标准溶液和替代物标准溶液并逐级稀释成 10.0 mg/L 内标和替代物混合标准使用液。

称取适量的环氧氯丙烷标准品溶于甲醇中,得到浓度为 10.0 g/L 的标准储备溶液。混合适量 VOCs 混合标准溶液、氯乙烯标准溶液、氯丁二烯标准溶液、环氧氯丙烷标准储备液和替代物混合标准溶液,得到含 59 种 VOCs 和替代物的混合标准使用液,其中环氧氯丙烷和氯乙烯的浓度分别是其他 VOCs 浓度的 10 倍和 2 倍。

1.4 实验方法

取 10 mL 水样于预先加有适量 NaCl 的 20 mL 钳口顶空瓶中,用带聚四氟乙烯硅胶垫片的铝盖钳压密封,混匀使 NaCl 溶解。在装有标准曲线浓度系列样品和实际加标样品的顶空瓶内分别注入内标使

用液,使内标的浓度为 10.0 μg/L,同时注入适量的含 59 种 VOCs 和替代物的混合标准使用液;而在测定本底 VOCs 浓度的实际样品中,加入内标和替代物混合标准使用液,使内标和替代物的浓度均为 10.0 μg/L。装有样品的顶空瓶放入动态/静态顶空一体自动进样器的样品盘中准备分析。

2 结果与讨论

2.1 挥发性有机物的定性与定量分析

在设定的色谱条件下,各种目标物的总离子流图见图 1。目标物、内标和替代物的定性参数见表 1,监测离子及部分同分异构体的出峰顺序主要参考文献[13,20]。

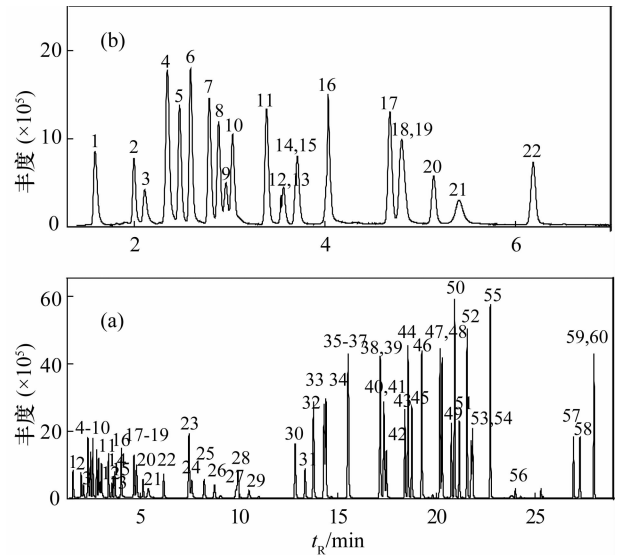


图 1 挥发性有机物的总离子流图

Fig. 1 Total ion current chromatogram of VOCs

图为挥发性有机物的总离子流图; (b)—(a) 图中保留时间在 1.3 ~ 7.0 min 之间的挥发性有机物总离子流图。

2.2 气相动态顶空进样条件的优化

样品平衡温度、吹脱气流速、吹脱时间、解吸温度及解吸时间均会影响气相 & 液相-动态顶空进样技术的灵敏度^[17]。预实验表明,随着解吸温度的提高(200 ~ 260℃,260℃为仪器最高解吸温度),色谱峰的峰形逐渐改善。对比发现,当解吸时间由 3 min 提高至 5 min 时,峰面积并未发生明显变化;同时,当解吸时间与烘烤时间之和等于 10 min 时,可使捕集阱中目标物的残留减少至 0.5% 以下。因此确定解吸温度为 260℃,解吸时间 3 min,烘烤温度 270℃,烘烤时间 7 min。

以下主要对样品盐度、平衡温度、平衡时间、吹脱气流速、吹脱捕集时间等样品前处理方法参数进行优化,优化过程使用 10.0 μg/L 标准点水样(其中氯乙烯和环氧氯丙烷的浓度分别为 20 μg/L 和 100 μg/L),水样体积为 10 mL。

2.2.1 样品盐度的选择

增加样品盐度可提高气相空间中目标物的浓度,进而提高方法的灵敏度,这种盐析作用在一些使用顶空方法的文献报道^[7,10,20]中已得到运用。本文考察了 10 mL 浓度为 10.0 μg/L 的标准点水样中添加不同质量的 NaCl(0.00、1.00、2.00、3.00、3.50 和 4.00 g)对 VOCs 的盐析效应。结果表明,NaCl 添加量为 1.00 ~ 4.00 g 时,绝大部分 VOCs 的吹脱捕集效率随盐度的增加而增加。NaCl 添加量为 3.00、3.50 和 4.00 g 的吹脱捕集效率接近;当添加量为 3.50 g 时,样品应适当加热才能使所加 NaCl 完全溶解;而当添加量增至 4.00 g 时,样品即使适当加热也不能完全溶解。最终确定 10 mL 样品中较佳的 NaCl 添加量为 3.00 g。

2.2.2 平衡温度及平衡时间的选择

提高平衡温度有利于加快目标物在气液两相的平衡速度^[29],同时可提高目标物的蒸汽压,特别是较高沸点的有机物,使得气相空间目标物的浓度获得提高。但过高的平衡温度容易导致样品瓶内压力过高及大量水蒸气进入捕集管和 GC-MS 系统。本文对比了不同的平衡温度(40 ~ 70℃),结果发现随着平衡温度的提高,出峰时间介于氯丁二烯和甲苯之间的 16 种 VOCs 的吹脱捕集效率逐渐降低;与 40℃ 时相比,平衡温度为 60℃ 和 70℃ 时,吹脱捕集效率降幅达到 50% 及以上的 VOCs(出峰时间早于甲苯的 VOCs)分别有 9 种和 21 种,严重影响到测试灵敏度。可见,太高的平衡温度对相对分子质量较小的 VOCs 的吹脱捕集效率不利,本文将后续实验的平衡温度定为 40℃。

一般认为,目标物在气相空间的浓度随平衡时间增加而增加。当样品的平衡温度为 40℃ 时,随着平衡时间从 10 min 增加至 20 min,大部分 VOCs 的响应值增加,增加幅度在 5% ~ 27%;平衡时间为 30 min 时的捕集效率与 20 min 差别不大,因此本文选择 20 min 的平衡时间。

2.2.3 吹脱气流速及吹脱捕集时间的选择

在一定的平衡条件下,适当提高吹脱气的总量可提高吹脱效率,但吹脱气体总量过大可使已吸附在捕集阱的目标物解吸。在标准方法^[12-13]或行业

表 1 目标物的定性、定量参数及方法检出限

Table 1 The detect limitations, qualitative and quantitative parameters of VOCs

序号	目标物	保留时间 <i>t_R</i> /min	监测离子 <i>m/z</i>	相关 系数	检出限/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	序号	目标物	保留时间 <i>t_R</i> /min	监测离子 <i>m/z</i>	相关 系数	检出限/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
1	氯乙烯	1.592	62,64	0.9969	1.0	31	1,1,1,2-四氯乙烷	13.349	131,133,119	0.9998	0.3
2	1,1-二氯乙烯	2.000	96,61	0.9992	0.4	32	乙苯	13.772	91,106,77	0.9994	0.4
3	二氯甲烷	2.111	84,86	0.9932	2.0	33	间二甲苯	14.308	106,105,91	0.9995	0.4
4	反-1,2-二氯乙烯	2.348	96,98	0.9995	0.4	34	对二甲苯	14.399	106,105,91	0.9993	0.4
5	1,1-二氯乙烷	2.477	65,63	0.9974	0.3	35	苯乙烯	15.507	104,78,103	0.9996	0.4
6	氯丁二烯	2.593	88,53,52	0.9987	0.4	36	邻二甲苯	15.538	106,91,105	0.9996	0.4
7	顺-1,2-二氯乙烯	2.788	96,98	0.9997	0.4	37	三溴甲烷	15.563	173,175,252	0.9994	0.4
8	2,2-二氯丙烷	2.887	77,97,99	0.9995	0.3	38	1,1,2,2-四氯乙烷	17.110	83,85	0.9995	0.4
9	溴氯甲烷	2.962	128,130	0.9995	0.5	39	异丙苯	17.147	105,120,77	0.9991	0.4
10	三氯甲烷	3.032	83,85,118	0.9962	2.0	40	对-溴氟苯	17.332	95,174,176	-	-
11	1,1,1-三氯乙烷	3.390	97,99	0.9995	0.4	41	1,2,3-三氯丙烷	17.376	110,75	0.9995	0.2
12	1,2-二氯乙烷	3.540	62,64,100	0.9994	0.4	42	溴苯	17.462	156,158	0.9999	0.4
13	1,1-二氯丙烯	3.566	110,75	0.9995	0.3	43	2-氯甲苯	18.401	91,126,89	0.9994	0.4
14	苯	3.708	78,77,51	0.9996	0.4	44	正丙苯	18.559	91,120,65	0.9991	0.4
15	四氯化碳	3.721	117,119	0.9995	0.4	45	4-氯甲苯	18.754	91,126,65	0.9994	0.4
16	氟苯	4.035	96,70	0.9997	0.3	46	1,3,5-三甲苯	19.254	105,77,120	0.9989	0.4
17	三氯乙烯	4.683	130,95,132	0.9997	0.3	47	叔丁苯	20.179	119,91,120	0.9988	0.4
18	1,2-二氯丙烷	4.802	63,62,112	0.9996	0.4	48	1,2,4-三甲苯	20.286	120,119	0.9992	0.4
19	二溴甲烷	4.831	174,93	0.9986	0.5	49	1,3-二氯苯	20.757	146,148,111	0.9998	0.2
20	溴二氯甲烷	5.141	83,85,127	0.9995	0.4	50	仲丁苯	20.924	105,134,91	0.9988	0.4
21	环氧氯丙烷	5.409	57,49,62	0.9821	7.0	51	1,4-二氯苯	21.158	146,148,111	0.9995	0.2
22	顺-1,3-二氯丙烯	6.184	75,39,110	0.9994	1.0	52	对异丙基甲苯	21.553	119,134,91	0.9987	0.4
23	甲苯	7.469	92,91	0.9997	0.4	53	1,2-二氯苯-d ₄	21.762	152,150	0.9999	0.2
24	反-1,3-二氯丙烯	7.605	110,75	0.9996	1.0	54	1,2-二氯苯	21.832	146,148,111	0.9997	0.2
25	1,1,2-三氯乙烷	8.242	83,97,85	0.9989	0.4	55	正丁苯	22.724	91,92,134	0.9991	0.4
26	1,3-二氯丙烷	8.758	76,78	0.9994	0.4	56	1,2-二溴-3-氯丙烷	23.998	157,75,155	0.9994	0.4
27	二溴氯甲烷	9.849	127,129,131	0.9988	0.5	57	1,2,4-三氯苯	26.941	182,180,145	0.9997	0.4
28	四氯乙烯	9.953	166,168	0.9996	0.2	58	萘	27.266	128,127,129	0.9998	0.2
29	1,2-二溴乙烷	10.503	107,109	0.9982	0.4	59	1,2,3-三氯苯	27.978	180,182,145	0.9998	0.3
30	氯苯	12.843	112,77,114	0.9998	0.2	60	六氯丁二烯	27.977	225,227,260	0.9990	0.3

注：对-溴氟苯表示内标物，监测离子中的第一个为定量离子。

规范^[7]中,液相 & 气相动态顶空进样法的吹脱气流量通常采用 40 mL/min,吹脱捕集时间采用11 min。文献[14-17]报道的吹脱气流量为 40~45 mL/min,吹脱捕集时间为 11~16 min。本文研究表明,吹脱捕集时间为 4 min 时,在 20~60 mL/min的吹脱气流速下,大部分 VOCs 的吹脱捕集效率随吹脱气流速的增加而增加;而吹脱气流速为 60 mL/min,吹脱捕集时间为 2 min 时,大部分 VOCs 的吹脱捕集效率好于吹脱捕集时间为 4 min 的结果。因此本文确定较佳的吹脱气流速为 60 mL/min,吹脱捕集时间为 2 min。

2.3 标准曲线及方法检出限

氯乙烯和环氧氯丙烷的标准曲线浓度点设置范围分别为 1~40.0 $\mu\text{g/L}$ 和 10~200 $\mu\text{g/L}$,其他目标物为 0.5~20.0 $\mu\text{g/L}$,线性关系见表 1。各种目标

物的线性范围:氯乙烯和环氧氯丙烷分别为 2~40 $\mu\text{g/L}$ 和 20~200 $\mu\text{g/L}$,二氯甲烷和三氯甲烷均为 5~20 $\mu\text{g/L}$,溴氯甲烷、二溴氯甲烷和二溴甲烷均为 1.0~20.0 $\mu\text{g/L}$,顺-1,3-二氯丙烯和反-1,3-二氯丙烯均为 2~20 $\mu\text{g/L}$,其余 VOCs 则为 0.5~20.0 $\mu\text{g/L}$;标准曲线线性相关系数除环氧氯丙烷外,均大于 0.9930(表 1)。

测定氯乙烯和环氧氯丙烷的方法检出限所用的样品分别为 4.0 和 10.0 $\mu\text{g/L}$ 标准点水样各 7 个,其他项目用 1.0、2.0 或 5.0 $\mu\text{g/L}$ 标准点水样各 7 个。以测得浓度标准偏差(*s*)的 3.143 倍定为方法检出限(3.143 × *s*)^[30]。结果表明,所有 57 种 VOCs 的方法检出限均小于国家标准^[2]中对应的集中式生活饮用水地表水源地特定项目标准限值,其

中氯乙烯、顺-1,3-二氯丙烯和反-1,3-二氯丙烯的方法检出限为 1.0 μg/L,二氯甲烷和三氯甲烷为2.0 μg/L,环氧氯丙烷为 7.0 μg/L,其他目标物的方法检出限介于 0.2~0.5 μg/L(表 1)。

3 饮用水源水实际样品分析

应用建立的方法对广东省潮州市韩江流域庵埠断面和汕头市秋风水库取水口断面的饮用水源水进行监测。样品中 VOCs 的本底浓度均小于对应的方法检出限,当饮用水源水实际样品的加标浓度为 5.0 μg/L 和 10.0 μg/L 时,对应的回收率均值(*R*)

分别介于 82.1%~126% 和 82.9%~143% (*n*=3);精密度(RSD)分别介于 0.9%~24% 和 0.1%~8.2%,其中约 92.8% 的 RSD<10% (*n*=3,见表 2 和表 3)。国家标准方法,即吹脱捕集-气相色谱-质谱法^[5]对实验室加标空白的回收率均值要求为 80%~120% 及 RSD<20%,对出峰时间较早和较晚组分的要求则低些。本研究 96.6% 的有机物回收率均值介于 80%~120%,99% 的 RSD<10%,可见应用气相动态顶空进样-气相色谱-质谱法分析实际样品,具有非常好的准确度和精确度,符合相关的质量控制要求。

表 2 庵埠断面水样中挥发性有机物的本底浓度及回收率测定

Table 2 Analytical results of VOCs in actual samples from Anbu river and interior spike

目标物	浓度 $\rho_B/$ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标量 5.0 $\mu\text{g/L}$		加标量 10.0 $\mu\text{g/L}$		目标物	浓度 $\rho_B/$ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标量 5.0 $\mu\text{g/L}$		加标量 10.0 $\mu\text{g/L}$	
		<i>R</i> /%	RSD/%	<i>R</i> /%	RSD/%			<i>R</i> /%	RSD/%	<i>R</i> /%	RSD/%
氯乙烯	<1	109	6.2	94.1	4.9	1,1,1,2-四氯乙烷	<0.3	95.5	12	97.6	0.7
1,1-二氯乙烯	<0.4	85.3	17	108	0.6	乙苯	<0.4	102	7.7	100	0.4
二氯甲烷	<2	92.1	24	123	1.0	间二甲苯	<0.4	108	5.9	101	0.6
反-1,2-二氯乙烯	<0.4	99.0	9.4	120	2.7	对二甲苯	<0.4	108	5.9	93.4	0.4
1,1-二氯乙烷	<0.3	102	6.4	109	3.1	苯乙烯	<0.4	102	3.5	96.5	0.4
氯丁二烯	<0.4	98.0	9.9	102	1.6	邻二甲苯	<0.4	102	3.1	100	0.4
顺-1,2-二氯乙烯	<0.4	99.1	9.5	98.7	1.4	三溴甲烷	<0.4	89.7	7.0	98.1	0.5
2,2-二氯丙烷	<0.3	94.8	11	108	0.9	1,1,2,2-四氯乙烷	<0.4	84.6	14	98.6	0.4
溴氯甲烷	<0.5	90.0	14	105	0.9	异丙苯	<0.4	106	4.1	104	0.4
三氯甲烷	<2	82.1	22	108	0.9	1,2,3-三氯丙烷	<0.2	89.0	8.0	94.3	0.3
1,1,1-三氯乙烷	<0.4	101	8.7	107	0.6	溴苯	<0.4	96.3	2.8	100	0.3
1,2-二氯乙烷	<0.4	92.8	12	111	0.6	2-氯甲苯	<0.4	100	2.0	97.3	0.5
1,1-二氯丙烯	<0.3	104	3.5	104	0.5	正丙苯	<0.4	102	1.6	101	0.4
苯	<0.4	95.2	8.2	104	0.5	4-氯甲苯	<0.4	99.6	2.4	97.4	0.3
四氯化碳	<0.4	92.1	12	116	0.8	1,3,5-三甲苯	<0.4	104	4.2	98.1	0.4
氟苯	<0.3	104	7.6	106	0.5	叔丁苯	<0.4	99.9	5.2	99.6	0.5
三氯乙烯	<0.3	98.8	11	107	0.5	1,2,4-三甲苯	<0.4	99.1	4.7	97.7	0.5
1,2-二氯丙烷	<0.4	101	7.2	104	0.6	1,3-二氯苯	<0.2	111	6.6	93.7	0.5
二溴甲烷	<0.5	91.0	11	105	0.4	仲丁苯	<0.4	111	6.3	97.7	0.4
溴二氯甲烷	<0.4	83.0	18	103	0.6	1,4-二氯苯	<0.2	111	7.3	93.8	0.4
环氧氯丙烷	<7	111	14	143	8.2	对异丙基甲苯	<0.4	106	5.7	97.8	0.5
顺-1,3-二氯丙烯	<1	93.6	5.2	101	0.8	1,2-二氯苯- <i>d</i> ₄	<0.2	107	6.2	96.9	0.2
甲苯	<0.4	105	9.5	105	0.5	1,2-二氯苯	<0.2	109	7.8	94.5	0.4
反-1,3-二氯丙烯	<1	93.2	8.8	102	0.7	正丁苯	<0.4	115	6.1	97.4	0.4
1,1,2-三氯乙烷	<0.4	83.2	18	105	0.4	1,2-二溴-3-氯丙烷	<0.4	101	11	101	0.7
1,3-二氯丙烷	<0.4	90.1	11	104	0.4	1,2,4-三氯苯	<0.4	117	6.4	93.4	0.6
二溴氯甲烷	<0.5	88.8	15	103	0.5	萘	<0.2	106	7.3	95.1	0.5
四氯乙烯	<0.2	102	5.1	100	0.4	1,2,3-三氯苯	<0.3	117	6.0	91.1	0.7
1,2-二溴乙烷	<0.4	94.1	9.4	102	0.4	六氯丁二烯	<0.3	115	6.0	97.0	0.6
氯苯	<0.2	99.7	5.4	102	0.5						

注:“<”表示检测结果低于方法检出限;氯乙烯的两个加标量分别为 10 和 20 μg/L;环氧氯丙烷的两个加标量分别为 50 μg/L 和 100 μg/L;下表同。

表3 秋风水库水样中挥发性有机物的本底浓度及回收率测定

Table 3 Analytical results of VOCs in water samples from Qiufeng reservoir and interior spike

目标物	浓度 $\rho_B/$ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标量		加标量		目标物	浓度 $\rho_B/$ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标量		加标量	
		5.0 $\mu\text{g/L}$		10.0 $\mu\text{g/L}$				5.0 $\mu\text{g/L}$		10.0 $\mu\text{g/L}$	
		R/%	RSD/%	R/%	RSD/%			R/%	RSD/%	R/%	RSD/%
氯乙烯	<1	116	5.1	95.0	2.4	1,1,1,2-四氯乙烷	<0.3	109	5.2	99.8	0.4
1,1-二氯乙烯	<0.4	104	4.1	96.8	1.1	乙苯	<0.4	115	5.7	90.5	0.6
二氯甲烷	<2	115	6.9	119	0.7	间二甲苯	<0.4	116	6.0	90.6	0.5
反-1,2-二氯乙烯	<0.4	110	3.9	95.3	1.0	对二甲苯	<0.4	117	5.5	84.4	0.8
1,1-二氯乙烷	<0.3	107	3.6	88.3	0.7	苯乙烯	<0.4	113	7.4	96.3	0.3
氯丁二烯	<0.4	109	5.9	87.9	0.8	邻二甲苯	<0.4	115	6.7	104	0.2
顺-1,2-二氯乙烯	<0.4	108	5.6	100	0.7	三溴甲烷	<0.4	104	6.8	90.4	0.3
2,2-二氯丙烷	<0.3	108	4.2	96.9	0.9	1,1,2,2-四氯乙烷	<0.4	93.3	1.2	86.0	0.9
溴氯甲烷	<0.5	101	2.4	109	0.6	异丙苯	<0.4	109	0.9	106	0.1
三氯甲烷	<2	101	4.1	109	0.7	1,2,3-三氯丙烷	<0.2	95.9	1.6	97.1	0.3
1,1,1-三氯乙烷	<0.4	113	4.2	98.5	0.8	溴苯	<0.4	98.4	1.1	104	0.1
1,2-二氯乙烷	<0.4	103	3.6	105	0.8	2-氯甲苯	<0.4	104	1.3	91.0	0.4
1,1-二氯丙烯	<0.3	112	4.9	92.3	0.9	正丙苯	<0.4	107	1.4	87.9	1.0
苯	<0.4	105	4.3	100	0.5	4-氯甲苯	<0.4	105	1.9	91.9	0.3
四氯化碳	<0.4	110	3.8	101	0.9	1,3,5-三甲苯	<0.4	109	3.6	85.4	1.0
氟苯	<0.3	111	5.4	101	0.5	叔丁苯	<0.4	112	4.2	85.2	1.2
三氯乙烯	<0.3	113	4.8	102	0.6	1,2,4-三甲苯	<0.4	110	4.3	89.0	0.6
1,2-二氯丙烷	<0.4	106	3.8	104	0.4	1,3-二氯苯	<0.2	114	4.3	93.4	0.3
二溴甲烷	<0.5	102	5.5	111	0.3	仲丁苯	<0.4	118	4.4	83.2	1.3
溴二氯甲烷	<0.4	98.0	2.9	107	0.5	1,4-二氯苯	<0.2	114	4.8	95.1	0.2
环氧氯丙烷	<7	122	2.2	132	4.1	对异丙基甲苯	<0.4	119	5.0	83.9	1.3
顺-1,3-二氯丙烯	<1	101	5.9	104	0.4	1,2-二氯苯-d ₄	<0.2	112	5.6	98.5	0.4
甲苯	<0.4	116	5.5	98.1	0.6	1,2-二氯苯	<0.2	112	5.9	99.7	0.2
反-1,3-二氯丙烯	<1	102	4.1	103	0.4	正丁苯	<0.4	121	6.7	84.6	1.2
1,1,2-三氯乙烷	<0.4	96.9	3.7	108	0.4	1,2-二溴-3-氯丙烷	<0.4	106	7.9	104	0.4
1,3-二氯丙烷	<0.4	98.2	4.7	106	0.2	1,2,4-三氯苯	<0.4	124	9.4	95.8	0.1
二溴氯甲烷	<0.5	101	5.4	105	0.5	萘	<0.2	112	8.5	99.0	0.2
四氯乙烯	<0.2	117	5.4	91.3	0.5	1,2,3-三氯苯	<0.3	126	7.8	94.4	0.2
1,2-二溴乙烷	<0.4	102	5.1	106	0.4	六氯丁二烯	<0.3	121	8.8	82.9	1.8
氯苯	<0.2	109	5.2	101	0.3						

4 结语

动态顶空进样技术是一种环保、方便和灵敏的样品前处理技术,其中的样品气相空间吹脱捕集方式与常见的样品液相及气相同时吹脱捕集的方式相比,可避免复杂的样品基体(特别是会起泡的样品)对吹脱针和前处理仪器管路的污染;同时,气相空间吹脱捕集方式只需较少的吹脱捕集时间,可减少进入捕集系统和气相色谱-质谱联用系统的水蒸气。本文对样品气相空间进行吹脱捕集的气相动态顶空进样条件进行了优化,使得方法具有较高的灵敏度、较好的精密度和准确度,适用于饮用水源水中多种挥发性有机物的监测。

5 参考文献

[1] Wejnerowska G, Gaca J. Application of headspace solid-phase microextraction for determination of chloroorganic

compounds in sewage samples [J]. *Toxicology Mechanisms and Methods*, 2008, 18: 543-550.

[2] 国家环境保护总局,国家质量监督检验检疫总局. GB 3838,地表水环境质量标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社,2002.

[3] Kubinec R, Adamuscin J, Jurdakova H, Foltin M, Ostrovsky I, Kraus A, Sojak L. Gas chromatographic determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes using flame ionization detector in water samples with direct aqueous injection up to 250 μ L [J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1084(1): 90-94.

[4] Aeppli C, Berg M, Hofstetter T B, Kipfer R, Schwarzenbach R P. Simultaneous quantification of polar and non-polar volatile organic compounds in water samples by direct aqueous injection-gas chromatography/mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2008, 1181(1-2): 116-124.

[5] 中国国家标准化管理委员会. GB/T 5750.8,生活饮用

- 水卫生标准;有机物指标[S].北京:中国标准出版社,2006:36-39.
- [6] 陈国征,王炫征,钱洪智,蒋斌.正己烷萃取气相色谱法测定水中苯系物[J].中国卫生检验杂志,2006,16(4):491-492.
- [7] 水和废水监测分析方法编辑委员会.水和废水监测分析方法[M].4版.北京:中国环境科学出版社,2002:512-516.
- [8] 饶竹,李松,佟柏龄,吴淑琪,李迎春.顶空气相色谱法测定地层水中的苯系物[J].岩矿测试,2004,23(2):97-101.
- [9] 高玲,杨元,宋红焕,譙斌宗.水中54种挥发性有机物的顶空-气相色谱法研究[J].中国卫生检验杂志,2010,20(7):1645-1748.
- [10] Safarova V I, Sapelnikova S V, Djazhenko E V, Teplova G I, Shajdulina G F, Kudasheva F K. Gas chromatography-mass spectrometry with headspace for the analysis of volatile organic compounds in waste water [J]. *Journal of Chromatography B*, 2004, 800(1-2): 325-330.
- [11] Gaca J, Wejnerowska G. Determination of propane chloroderivatives in environmental samples [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 540(1): 55-60.
- [12] GB/T 5750.8(附录A),生活饮用水卫生标准;有机物指标[S].2006:91-100.
- [13] EPA method 8260B, Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS) [S]. 1996.
- [14] 费勇,姚恩亲,张海燕,徐云,许健.吹扫捕集-气相色谱/质谱联用同时测定饮用水源地水中痕量挥发性有机物[J].岩矿测试,2010,29(2):127-130.
- [15] 郑能雄,林华影,柯华,徐幽琼,盛丽娜,李一丹,张琼,林瑶,王春兰,林侃,肖明发.吹扫捕集/气相色谱-质谱联用法同时测定水中62种挥发性有机物[J].中国卫生检验杂志,2010,20(6):1268-1270,1489.
- [16] 许秀艳,朱擎,谭理,梁宵,张颖,滕恩江.水中挥发性有机物的分析方法综评[J].环境科学,2011,32(12):3606-3612.
- [17] Lee M R, Lee J S, Hsiang W S, Chen C M. Purge-and-trap gas chromatography-mass spectrometry in the analysis of volatile organochlorine compounds in water [J]. *Journal of Chromatography A*, 1997, 775(1-2): 267-274.
- [18] Huybrechts T, Dewulf J, van Langenhove H. Priority volatile organic compounds in surface waters of the southern North Sea [J]. *Environmental Pollution*, 2005, 133(2): 255-264.
- [19] 马慧莲,张海军,田玉增,王龙星,陈吉平.新型水蒸气顶空富集装置在饮用水中痕量挥发性有机物非目标筛查中的应用[J].色谱,2011,29(9):912-917.
- [20] 赖永忠.固相微萃取法同时分析源水中54种挥发性有机物[J].中国给水排水,2012,28(8):94-98,102.
- [21] Santos F J, Galceran M T, Fraisse D. Application of solid-phase microextraction to the analysis of volatile organic compounds in water [J]. *Journal of Chromatography A*, 1996, 742(1-2): 181-189.
- [22] Bahri M, Driss M R. Development of solid-phase microextraction for the determination of trihalomethanes in drinking water from Bizerte, Tunisia [J]. *Desalination*, 2010, 250(1): 414-417.
- [23] Brown M A, Emmert G L. On-line monitoring of trihalomethane concentrations in drinking water distribution systems using capillary membrane sampling gas chromatography [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 555(1): 75-83.
- [24] Alonso M, Cerdan L, Godayol A, Anticó E, Sanchez J M. Headspace needle-trap analysis of priority volatile organic compounds from aqueous samples: Application to the analysis of natural and waste waters [J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(45): 8131-8139.
- [25] Laaks J, Jochmann M A, Schilling B, Schmidt T C. In-tube extraction of volatile organic compounds from aqueous samples: An economical alternative to purge and trap enrichment [J]. *Analytical Chemistry*, 2010, 82(18): 7641-7648.
- [26] Sarafray-Yazdi A, Amiri A H, Ehaghi Z. Separation and determination of benzene, toluene, ethylbenzene and o-xylene compounds in water using directly suspended droplet microextraction coupled with gas chromatography-flame ionization detector [J]. *Talanta*, 2009, 78(3): 936-941.
- [27] 罗三姗,张占恩.水中氯苯类污染物的顶空液相微萃取GC-MS法测定[J].分析测试学报,2007,26(6):817-819.
- [28] Ghasemi E, Sillanpää M, Najafi N M. Headspace hollow fiber protected liquid-phase microextraction combined with gas chromatography-mass spectroscopy for speciation and determination of volatile organic compounds of selenium in environmental and biological samples [J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(3): 380-386.
- [29] Peñalver A, Pocurull E, Borrull F, Marcé R M. Trends in solid-phase microextraction for determining organic pollutants in environmental samples [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 1999, 18(8): 557-568.
- [30] Glaser J A, Foerst D L, McKee G D, Quave S A, Budde W L. Trace analyses for wastewaters [J]. *Environmental Science and Technology*, 1981, 15(12): 1426-1435.