

长江饮用水源地 18 种挥发性有机物的自动监测应用研究

袁海勤¹, 唐松林², 杨旭¹, 黄文婷¹

(1. 常州市环境监测中心, 江苏 常州 213001; 2. 江苏省环境监测中心, 江苏 南京 210036)

摘要:采用全自动监测系统测定长江饮用水源地中 18 种挥发性有机物, 通过动态吹扫捕集气相色谱法快速分析水中的挥发性有机物 (VOCs), 18 种有机物的方法检出限为 0.07 ~ 0.50 $\mu\text{g/L}$, 在 0 ~ 20 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性良好, 混合标准溶液平行测定的 $RSD < 10\%$, 饮用水样品的加标回收率为 72.1% ~ 119.4%。同时, 探索了 4 种监测数据质量控制及质量保证的方法, 建立了数据评价体系。

关键词: 长江; 饮用水; 挥发性有机物; 自动监测; 气相色谱法

中图分类号: X832

文献标识码: A

文章编号: 1674 - 6732 (2014) 06 - 0024 - 03

Study on On-line Determination of 18 Volatile Organic Compounds in Drinking Water Source in the Yangtze River

YUAN Hai-qin¹, TANG Song-lin², YANG Xu¹, HUANG Wen-ting¹

(1. Changzhou Environmental Monitoring Center, Changzhou, Jiangsu 213001, China; 2. Jiangsu Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210036, China)

Abstract: Automatic determining system was used to determine 18 volatile organic compounds in drinking water source in the Yangtze River. VOCs were determined quickly with the gas-stripping chromatographic method. The detection limits of 18 volatile organic compounds were between 0.07 and 0.50 $\mu\text{g/L}$, while the method had a good linearity in the range from 0 to 20 $\mu\text{g/L}$. The RSD of mixed standard solution was less than 10%. The spike recovery of drinking water samples was 72.1% ~ 119.4%. Four kinds of quality control and quality assurance in monitoring data were explored and the data evaluation system was established.

Key words: Yangtze River; Drinking water; VOCs; Automatic monitoring; Gas chromatography

中国地表水环境质量标准中明确规定了集中式生活饮用水地表水源地特定项目标准限值, 将 VOCs 列入 80 种特定项目中^[1]。为加强对长江饮用水源地水质监测预警, 常州市在长江饮用水源地取水口安装了在线水质 VOCs 自动监测系统, 实现了对水质中苯、甲苯、氯苯、苯乙烯、三氯乙烯、三氯甲烷等 18 种强致癌物质的连续监测。在线水质 VOCs 自动监测系统具有分析速度快、灵敏度高、精密度和准确度高等优点, 可以进一步提高饮用水源地环境预警监测能力, 切实保障生活饮用水安全。

1 试验

1.1 主要仪器

INFICON CMS 5000 全自动 VOCs 监测系统。

1.2 标准物质及去离子水

饮用水中 VOCs 分析用标准溶液: 18 种 VOCs, 各化合物质量浓度均为 2 000 mg/L, 标样的溶剂是甲醇。每次打开标样安剖小瓶后立即分装, 并用封口膜封好, 保存在冰箱中备用。

去离子水: 各 $\omega(\text{VOCs}) < 0.5 \times 10^{-9}$, 同实验室 VOCs 分析空白用水要求, 用量 20 L。

1.3 在线仪器工作条件

100% 二甲基聚硅氧烷, 0.32 mm 内径的色谱柱。载气为氩气, 纯度为 99.999%, 气压范围为 414 ~ 689 kPa。

工作条件: 制造顶空时间为 5 s, 管线吹净时间

收稿日期: 2014 - 03 - 27; 修订日期: 2014 - 07 - 27

基金项目: 江苏省环境监测基金资助项目 (1005)。

作者简介: 袁海勤 (1968—), 女, 高级工程师, 本科, 从事环境监测和环境管理工作。

为 30 s,吹扫捕集时间为 60 s。阀温为 50 ℃,内标温度为 55 ℃,检测器温度为 80 ℃,内置减压阀温度为 55 ℃。程序升温起始温度 60 ℃,保留1 min,以 4 ℃/min 升温到 90 ℃,然后以 6 ℃/min 升温到 135 ℃,最后以 20 ℃/min 升温到 200 ℃,保留 45 s,升温过程共 20 min^[2-4]。

1.4 样品采集

CMS 5000 全自动 VOCs 监测系统无需对水样进行预处理或过滤。水质自动站采样系统将水源地水样通过水管引入安装在 CMS 5000 底部的采样杯中,多余的水通过溢流口排出。实验每 2 h 采集 1 次水源地水样,先用水样冲洗采样杯,再采集 2 L 水源地水样,然后用氩气吹扫,当氩气气泡上升时,一部分 VOCs 被氩气吹脱从水相变为气相,仪器内置采样泵会把吹扫出来的置于样品采集管顶部的 VOCs 富集到仪器的浓缩管里,然后经过高温解析进入气相色谱(GC)进行分离分析,再利用微氩电离检测器(MAID)检测,通过与标准物质色谱图比较,得到水中各种 VOCs 浓度。

2 结果与讨论

2.1 方法检出限

配制 6 个混合样品质量浓度为 1.0 μg/L 的水样,分别进行测定,计算混合标样中各有机化合物测量值的标准偏差,以 3 倍标准偏差确定方法检出限,结果见表 1。

表 1 CMS 5000 测定 VOCs 的方法检出限 μg/L			
化合物名称	检出限	化合物名称	检出限
二氯甲烷	0.07	四氯乙烯	0.44
反式 1,2-二氯乙烯	0.14	氯苯	0.41
顺式 1,2-二氯乙烯	0.20	乙苯	0.42
三氯甲烷	0.43	对间二甲苯	0.49
1,2-二氯乙烷	0.25	邻二甲苯	0.43
苯	0.50	苯乙烯	0.40
1,2-二氯丙烷	0.32	异丙苯	0.31
三氯乙烯	0.18	1,4-二氯苯	0.39
甲苯	0.41	1,2-二氯苯	0.47

由表 1 可知,18 种 VOCs 检出限在 0.07 ~ 0.50 μg/L 之间,满足痕量 VOCs 分析要求。

2.2 线性范围

配制 6 个不同浓度(0,1,2,5,10,20 μg/L)的 VOCs 水样。根据设定的分析条件,得到 6 个不同浓度值的化合物数据文件,利用软件建立标准曲

线,相关性结果见表 2。

表 2 CMS 5000 测定 VOCs 的相关系数

化合物名称	相关系数	化合物名称	相关系数
二氯甲烷	0.999	四氯乙烯	0.996
反式 1,2-二氯乙烯	0.994	氯苯	0.999
顺式 1,2-二氯乙烯	0.999	乙苯	0.999
三氯甲烷	0.999	对间二甲苯	0.993
1,2-二氯乙烷	0.999	邻二甲苯	0.999
苯	0.997	苯乙烯	0.999
1,2-二氯丙烷	0.998	异丙苯	0.996
三氯乙烯	0.998	1,4-二氯苯	0.999
甲苯	0.997	1,2-二氯苯	0.999

由表 2 可知,18 种 VOCs 的相关系数在 0.994 ~0.999之间,线性良好。

2.3 精密度试验

分别配制 6 个 1 μg/L 挥发性有机物(VOCs)标准混合样品进行测试,结果见表 3。由表 3 可知,各组分浓度为 10 μg/L 时,相对标准偏差介于 1.95% ~9.72% 之间。基本符合痕量 VOCs 分析精密度质量控制要求。

表 3 CMS 5000 测定 VOCs 的精密度实验结果

化合物名称	在线仪测定值/ (μg·L ⁻¹)	实验室测定值/ (μg·L ⁻¹)	相对误差/%
二氯甲烷	9.38	11.20	-16.3
反式 1,2-二氯乙烯	10.47	12.85	-18.6
顺式 1,2-二氯乙烯	9.70	11.85	-18.2
三氯甲烷	9.89	11.40	-13.2
1,2-二氯乙烷	9.15	11.10	-17.6
苯	9.52	11.00	-13.5
1,2-二氯丙烷	9.35	10.70	-12.6
三氯乙烯	9.98	11.10	-10.1
甲苯	9.51	9.15	4.0
四氯乙烯	10.10	10.50	-3.8
氯苯	9.02	9.95	-9.3
乙苯	9.28	8.90	4.3
对间二甲苯	9.91	10.50	-5.6
邻二甲苯	11.05	9.75	13.3
苯乙烯	11.02	9.50	15.9
异丙苯	9.78	9.40	4.0
1,4-二氯苯	9.16	9.45	-3.1
1,2-二氯苯	9.56	9.05	5.6

2.4 加标回收实验

以实际水样为本底,加入已知量 VOCs 标准混合样品,分别配置成质量浓度为 1,5,10 μg/L 的 VOCs 标准混合样品各 6 个进行测试,对检测结果的数据进行统计处理,计算加标回收率结果见表 4。

表 4 VOCs 在线仪与实验室测定值的误差 %			
化合物名称	1 μg/L 加标回收率	5 μg/L 加标回收率	10 μg/L 加标回收率
二氯甲烷	98.6	105.1	102.2
反式 1,2 - 二氯乙烯	123.9	119.4	111.3
顺式 1,2 - 二氯乙烯	105.3	111.1	107.4
三氯甲烷	119.5	103.3	113.0
1,2 - 二氯乙烷	95.1	109.4	101.4
苯	92.1	119.4	92.3
1,2 - 二氯丙烷	87.2	100.8	99.4
三氯乙烯	106.7	107.4	104.2
甲苯	84.8	100.5	87.7
四氯乙烯	90.2	110.9	109.5
氯苯	81.0	114.4	91.0
乙苯	72.1	114.9	87.1
对间二甲苯	96.8	108.1	94.9
邻二甲苯	74.8	111.0	82.0
苯乙烯	77.7	116.2	86.8
异丙苯	84.2	114.5	93.1
1,4 - 二氯苯	91.1	110.7	97.4
1,2 - 二氯苯	88.4	114.0	88.1

由表 4 可知,在质量浓度为 1 μg/L 时,各组分加标回收率为 72.1% ~ 123.9%;在质量浓度为 5 μg/L 时,各组分加标回收率为 103.3% ~ 119.4%;在质量浓度为 10 μg/L 时,各组分加标回收率为 82.0% ~ 113.0%。说明该在线仪器测定 VOCs 的准确度较高。

2.5 VOCs 在线仪和实验室测试比对研究

选择 20 组样品测试 20 次,分别用 VOCs 在线仪和实验室测试(吹脱捕集 GC - MS)2 种方法进行加标回收测定,计算 2 种方法测定值的平均值,然后以实验室测定值为真值,计算相对误差,结果见表 5。

表 5 CMS 5000 测定 VOCs 的加标回收实验 %			
化合物名称	相对标准偏差	化合物名称	相对标准偏差
二氯甲烷	2.23	四氯乙烯	3.22
反式 1,2 - 二氯乙烯	2.35	氯苯	7.93
顺式 1,2 - 二氯乙烯	3.29	乙苯	8.53
三氯甲烷	3.72	对间二甲苯	8.72
1,2 - 二氯乙烷	1.95	邻二甲苯	8.96
苯	8.64	苯乙烯	8.41
1,2 - 二氯丙烷	3.60	异丙苯	9.72
三氯乙烯	2.96	1,4 - 二氯苯	7.78
甲苯	8.35	1,2 - 二氯苯	6.52

由表 5 可知,18 种物质的相对误差都在 ±20% 以内。由此可见,VOCs 在线仪和实验室测试结果对比,相对误差在可接受范围内。

2.6 数据评价体系的建立

全自动 VOCs 监测系统探索了 4 种质量控制的方式:(1)仪器内部集成了用作校验标准的甲苯渗透管,每 24 h 进行自动校准;(2)不定期随机抽取 1 ~ 3 组样品进行 VOCs 在线监测和实验室测试比对,若发现任何有机物浓度相对误差在 30% 以上,则对在线仪器进行重新校准;(3)不定期选取 1 ~ 2 个特征污染物进行加标回收实验,若加标回收率在 70% ~ 130% 以外,则对在线仪器进行重新校准;(4)遇到异常数据,立即取样进行实验室分析。

依据文献[1]评价某时段内的水质类别,列出污染物的检出率,该时段的最大值、最小值、平均值,主要超标污染物名称,超标个数及超标倍数,将评价结果存储在地表水水质评价结果表中,并且形成监测结果报表。监测结果报表包括日均值数据表、月均值数据表、季均值数据表、年均值数据表等。监测人员可以通过选择不同的统计方法,实现对监测项目任意时段内的数据统计分析,并对水质类别、水质均值等进行评价。

3 结语

全自动 VOCs 监测系统性能测试结果表明,该仪器性能稳定,能实现对水体 VOCs 连续自动监测,该方法线性、检出限、准确度和精密度都能满足水质自动监测的需要,且满足文献[1]对 VOCs 限值的要求。

[参考文献]

[1] GB 3838 - 2002 地表水环境质量标准[S].
[2] 刘伟,翟崇治,余家燕,等. 自动监测地表水中挥发性有机物的应用研究[J]. 宁夏农林科技, 2012, 53 (10): 130 - 132,134.
[3] 张岚,蒋兰,鄂学礼,等. 饮用水中痕量挥发性有机物吹扫捕集 - 气质联用测定法[J]. 环境与健康杂志, 2008, 25 (5): 431 - 432.
[4] 卓海华,郑红艳. 吹扫捕集装置在测定地表水中挥发性有机物的最佳测试条件[J]. 环境监测管理与技术, 2005, 17 (5): 44 - 45.