

# 地表水环境质量标准有机物指标检测分析方法整合

肖洋<sup>1</sup>, 王新娟<sup>2\*</sup>, 韩伟<sup>1</sup>, 崔静<sup>1</sup>, 刘建国<sup>1</sup>

(1. 淄博市环境监测站, 山东 淄博 255043; 2. 淄博市污染物总量控制办公室, 山东 淄博 255030)

**摘要:**分析地表水环境质量标准 68 项有机指标分析方法的不足, 概述其分析方法整合优化的研究现状, 并归纳总结目前地表水中 68 项有机指标的最新分析方法, 结合经典分析方法, 将 68 项有机指标的分析方法由 40 余种整合为 20 种。

**关键词:**地表水; 有机指标; 分析方法

中图分类号: X832

文献标志码: A

文章编号: 1674-6732(2016)02-0029-05

## Integration of Analysis Methods for Determining the Organic Compound Index in Surface Water Environmental Quality Standards

XIAO Yang<sup>1</sup>, WANG Xin-juan<sup>2\*</sup>, HAN Wei<sup>1</sup>, CUI Jing<sup>1</sup>, LIU Jian-guo<sup>1</sup>

(1. Zibo Environmental Monitoring Station, Zibo, Shandong 255043, China; 2. Zibo Total Quantity Control of Pollutants Emission Office, Zibo, Shandong 255030, China)

**Abstract:** The shortage of analysis methods for 68 organic compound indices in Surface Water Environmental Quality Standards (GB 3838—2002) was analyzed. An overview of the research status of integration and optimization of analysis methods was also presented. The latest analysis methods for 68 organic compound indices in surface water were summarized, and the analysis methods for the 68 organic compound indices were integrated from more than 40 into 20 methods in combination with classical analytical methods.

**Key words:** Surface water; Organic compound index; Analysis method

地表水环境质量标准 109 项污染物全分析是水质监测的重要任务, 也是衡量监测站监测能力的重要指标。其中, 68 项有机指标是 109 项全分析的重要组成部分和判定有机污染的指标, 根据文献 [1], 其全部涵盖于集中式生活饮用水地表水源地 80 项特定项目中。68 项有机指标具体涵盖: 12 种卤代烃 13 个组分、6 种苯系物 8 个组分、4 种醛类、6 种氯苯类 10 个组分、6 种硝基苯类 10 个组分、3 种有机氯 6 个组分、7 种有机磷 8 个组分、3 种氯代苯酚类 3 个组分、2 种酞酸酯类 2 个组分, 另外还包括: 环氧氯丙烷、苯胺、联苯胺、丙烯酰胺、丙烯腈、水合肼、四乙基铅、吡啶、松节油、苦味酸、丁基黄原酸、百菌清、甲萘威、溴氰菊酯、阿特拉津、苯并(a)芘、甲基汞、多氯联苯、微囊藻毒素。

根据标准方法进行水中 68 项有机指标的分析, 涉及的分析方法众多, 而且部分方法存在一些问题, 使得针对地表水进行的 68 项有机指标全分析的开展具有一定的难度。现着重对 68 项有机指

标标准分析方法存在的问题进行分析, 针对存在的问题, 对现有的分析方法进行有机合理的分类和整合优化, 简化分析流程, 为环境监测提供参考, 以便于地表水 109 项全分析任务的日常开展。

### 1 存在的问题

文献 [1-2] 分别列出了地表水环境 68 项有机指标的分析方法。通过研究发现针对地表水环境 68 项有机指标的监测存在许多的问题<sup>[3-4]</sup>, 主要为: (1) 尚未形成一套系统配套的分析检测体系, 无法实现多项目快速同时分析, 本可以用一种分析方法就能分析的多个有机物却需要用多个方法来完成; 按照文献 [1] 进行监测, 分析地表水 68

收稿日期: 2015-05-12; 修订日期: 2015-10-09

基金项目: 淄博市科技发展计划项目 (2015kj010071)

作者简介: 肖洋 (1982—), 男, 高级工程师, 博士, 主要从事环境监测与有机化学研究工作。

\* 通讯作者: 王新娟 E-mail: wangxinjuan27@163.com

项有机指标需40余种方法,且步骤烦琐,自动化程度不高,效率低;(2)部分分析方法老化,有许多是上世纪80年代颁布的方法,仪器设备落后,如很多方法采用填充色谱柱,仅针对一个或少数几个有机物,方法难于掌握,不便于日常监测;(3)项目分析方法繁杂,单个有机物分析列出了多种检测方法,步骤烦琐,分析费时费力,单个有机物用多种方法来检测,虽然一定程度上解决了各地仪器设备配置水平不一的问题,但是也加大了分析工作量。随着各地环境监测设备投入增加以及环境压力带来样品量的迅速增加,迫切需要68项有机指标的分析方法进行合理归类汇总,解决分析方法来源缺乏系统性的问题。

## 2 研究现状

为实现多项目同时快速分析,提高工作效率,部分学者开始对地表水有机指标的分析方法进行优化研究,其大多按照有机物种类<sup>[3, 5-15]</sup>或相似的有机前处理方式与仪器分析方法<sup>[16-17]</sup>进行优化,很少有按同一前处理方式与仪器设备同时分析多种有机物的方式,对68项有机指标系统分组,并优化为数目较少的几种分析方法方面的报道。

按有机物种类进行68项有机物监测指标监测方法优化方面的研究主要集中于:按照卤代烃<sup>[5-6]</sup>、苯系物<sup>[7]</sup>、乙醛和丙烯醛<sup>[8]</sup>、氯苯类<sup>[9]</sup>、硝基苯类<sup>[10]</sup>、有机氯<sup>[11]</sup>、有机磷<sup>[12-13]</sup>、氯代苯酚类<sup>[14]</sup>、酞酸酯类<sup>[15]</sup>进行种类划分,优化监测分析方法。如徐雄飞<sup>[3]</sup>对挥发性卤代烃、苯系物、有机氯、有机磷、硝基苯类等的分析方法进行优化整合,将45项指标中50多个组分的分析方法由原来的22种缩减为7种方法进行检测,简化了流程,节约了时间。然而,除上述有机物种类外,其它有机指标则难以按照有机物种类进行分类研究。

文献<sup>[16-17]</sup>根据相同的有机前处理方式与仪器分析方法对有机物监测项目进行优化整合,明确了有机前处理与仪器分析方法相结合具体能分析哪些有机物。但其仅仅是在前处理方式及仪器分析方法大类的基础上进行的整合,如果在此大类分组基础上,进一步细化具体前处理方式及其配套仪器设备名称与相应检测器种类,分析方法将更加明晰,实用性和操作效率也会大大提高。比如采用溶剂萃取的前处理方式,不同化合物需要不同溶剂

萃取,在进行溶剂萃取大类归类后,进一步明确具体溶剂,优化后的方法将更加实用。

## 3 方法优化

水中挥发性有机物(VOC)监测比较成熟,主要采用吹扫捕集法或顶空法进行有机前处理,然后利用气相色谱-质谱联用仪测定。如文献<sup>[18]</sup>采用吹扫捕集-气相色谱质谱联用法对水中57种VOC进行测定,当样品量为5 mL时,表1所示25种VOC用全扫描方式测定时检出限为0.6~5.0  $\mu\text{g/L}$ ,用选择离子方式扫描监测时检出限为0.2~2.3  $\mu\text{g/L}$ <sup>[18]</sup>。肖洋等<sup>[19]</sup>采用吹扫捕集-气相色谱质谱联用法同时测定水中25种VOC,方法回收率高,为91.6%~102%,准确性较好,相对标准偏差为2.7%~4.6%。王小春<sup>[20]</sup>等建立了捕集阱顶空-气相色谱质谱联用检测地表水中25种VOC的分析方法,方法加标回收率高,为90%~110%,检测灵敏度高,检出限为0.08~0.39  $\mu\text{g/L}$ 。

68项有机指标中,半挥发性有机物(SVOC)包括:苯胺、硝基苯类、氯苯类、氯代苯酚类、酞酸酯。水中SVOC检测大多采用气相色谱-质谱联用法。张莉等<sup>[21]</sup>采用液液萃取,气相色谱质谱联用法测定水中SVOC,二氯甲烷对苯胺和氯苯类化合物的提取率较高,苯胺回收率为89.0%,氯苯类收率为103%~127%;苯对硝基苯类和酚类提取率较高,硝基苯类回收率为106%~126%,酚类回收率为32.5%~45.6%。吕天峰等<sup>[22]</sup>以85  $\mu\text{m}$ 聚丙烯酸酯纤维作为微萃取头的涂层,采用固相微萃取-气相色谱质谱联用法测定水中24种SVOC,检测准确度和灵敏度高,RSD < 16%,检出限为0.11~0.39  $\mu\text{g/L}$ 。叶伟红<sup>[23]</sup>建立了膜式固相萃取-气相色谱质谱联用法分析地表水中26种SVOC的方法,包括表1所示23种SVOC及溴氰菊酯,固相萃取选用8270专用盘,在中性条件下二氯甲烷淋洗2次,丙酮淋洗1次,检出限为0.02~0.17  $\mu\text{g/L}$ 。

根据文献<sup>[24]</sup>采用液液萃取高效液相色谱法检测苯并(a)芘,方法检出限为 $4.0 \times 10^{-3}$   $\mu\text{g/L}$ ,高于地表水环境质量标准的控制限值( $2.8 \times 10^{-3}$   $\mu\text{g/L}$ ),因而不适合作为地表水中苯并(a)芘的检测方法。相比液液萃取高效液相色谱法,固相萃取高效液相色谱法测定效果较好,检出限为 $4.0 \times 10^{-4}$   $\mu\text{g/L}$ 。

乙醛、丙烯醛和丙烯腈现行国标方法均为气相色谱法,直接进样且进样体积较大,容易造成固定

液流失,分离效果差,方法的检出限难以满足地表水分析的要求<sup>[25-27]</sup>。吡啶采用巴比妥酸分光光度法检测时,如果样品浓度很低或存在干扰物质时需要对样品进行蒸馏,工作量较大<sup>[26]</sup>。松节油采用二硫化碳萃取预处理-气相色谱分析,需要使用大量有机溶剂且步骤烦琐<sup>[26]</sup>。相比较,韩英等<sup>[28]</sup>建立的75℃顶空气相色谱法可一次性同时测定地表水中乙醛、丙烯醛、丙烯腈、吡啶、松节油,加标回收率为87%~110%,方法的精密度较好,乙醛、丙烯醛、丙烯腈、松节油、吡啶的相对标准偏差分别为7.0%,8.1%,5.6%,6.5%,6.3%。

王超等<sup>[29]</sup>建立了固相萃取/超高压液相色谱测定水中痕量甲萘威和阿特拉津的方法,并对色谱流动相和紫外检测条件、固萃小柱和上样速度、滤器材质进行了优化,优化后的方法对3种化合物实现基线分离。甲萘威和阿特拉津检出限分别为0.003和0.004 μg/L,方法回收率为74%~94%。

易睿<sup>[30]</sup>建立了液液萃取-气相色谱质谱同时测定饮用水中百菌清和联苯胺的方法,以二氯甲烷作为萃取剂,百菌清和联苯胺回收率分别为107%和90.1%,回收率高、操作简单。

甲醛、水合肼和丁基黄原酸国标法均采用分光光度法进行检测<sup>[26,31]</sup>,显色剂、检测波长不同,无法整合,仍采用逐个单独分析的方法。三氯乙醛<sup>[25]</sup>、丙烯酰胺<sup>[32]</sup>、苦味酸<sup>[33]</sup>、四乙基铅<sup>[34-35]</sup>、甲基汞<sup>[36-37]</sup>、多氯联苯<sup>[38]</sup>、微囊藻毒素<sup>[39-40]</sup>由于性质差异,衍生化方法不同也不能进行整合,只能采取单一逐个分析的方法。

甲醛采用乙酰丙酮分光光度法<sup>[31]</sup>测定。水合肼采用对二甲氨基苯甲醛分光光度法<sup>[26]</sup>分析。丁基黄原酸采用铜试剂亚铜分光光度法<sup>[26]</sup>测定。三氯乙醛需要借助衍生后产物进行间接测定,其标准分析方法为顶空-毛细管气相色谱法<sup>[25]</sup>,加碱使三氯乙醛转化为三氯甲烷,再用电子捕获检测器检测,减去原水样中的三氯甲烷得三氯乙醛。

丙烯酰胺国际上采用衍生化液液萃取-气相色谱法分析,近几年有不同程度的改进,但仍需衍生化,文献<sup>[32]</sup>推荐了一种采用活性炭固相萃取-高效液相色谱法,此法无需衍生化,可避免萃取溶剂的浪费。

苦味酸气相色谱法测定<sup>[26]</sup>原理是将苦味酸与次氯酸钠反应衍生为氯化苦,萃取后由气相色谱仪电子捕获检测器间接测定苦味酸,分析步骤多,涉

及衍生效率和萃取效率及分离等问题。孙淑琴<sup>[33]</sup>采用高效液相色谱法直接测定水中的苦味酸含量,选用Waters Symmetry RP8色谱柱,样品经滤膜过滤后直接进入液相色谱分析,该方法无需衍生化,操作简便,测定下限为2.3 μg/L,相对标准偏差为1.28%~4.5%,加标回收率为92.8%~104%。

文献<sup>[34]</sup>中采用双硫脲比色法对四乙基铅进行测定,该法操作烦琐,易受干扰出现假阳性。刘劲松等<sup>[35]</sup>采用吹扫捕集-气相色谱质谱分析方法测定水中四乙基铅,回收率为82%~105%。

甲基汞测定标准方法《GB/T17132-1997》为巯基棉富集后进气相色谱电子捕获检测器检测,方法步骤烦琐,检出限高,回收率低,试剂毒性大。以低毒性的半胱氨酸为流动相和萃取液成为研究热点<sup>[36]</sup>,杨坪<sup>[37]</sup>等人建立了二氯甲烷萃取,半胱氨酸-乙酸铵反萃取,液相色谱原子荧光联用法测定甲基汞的方法,检出限为0.3 ng/L,满足文献<sup>[1]</sup>中甲基汞标准限值的要求。

文献<sup>[1]</sup>中测定多氯联苯采用的是气相色谱电子捕获检测器检测,该法样品色谱峰和标准物质色谱峰存在偏差,定性不太准确。朱文萍等<sup>[38]</sup>建立了正己烷液液萃取-三重串联四级杆气相质谱同时测定饮用水源地水体中痕量18种多氯联苯的方法,检出限为0.29~0.57 ng/L,相对于气相色谱-电子捕获检测和气相色谱质谱-选择离子检测具有更高的灵敏度和准确度。

目前微囊藻毒素检测方法以高效液相色谱法紫外检测器应用最为普遍,薛罡<sup>[39]</sup>建立了简便、实用的固相萃取-高效液相色谱-紫外联机快速测定水中微囊藻毒素的方法,但灵敏度和选择性有待提高。虞锐鹏<sup>[40]</sup>通过固相萃取富集微囊藻毒素,并采用液相色谱-电喷雾电离质谱测定水中的微囊藻毒素-RR,-LR,方法灵敏度相对较高,检出限为0.01 μg/L。

胡恩宇<sup>[41]</sup>建立了正己烷萃取-气相色谱电子捕获检测器测定地表水中滴滴涕、林丹、环氧七氯等17种有机氯农药的方法,当水样取样体积为200 mL时,检出限为0.01~0.08 μg/L,回收率为89.5%~96.5%,相对标准偏差<8%。

李世安<sup>[42]</sup>等采用正己烷液液萃取水中对硫磷、甲基对硫磷、马拉硫磷、乐果、敌敌畏、敌百虫。使用1701毛细柱气相色谱法同时测定6种有机磷农药,回收率为85.6%~109.8%。

陈峰等<sup>[43]</sup>建立了氯仿液液萃取-气相色谱法测定地表水中内吸磷的方法。两种内吸磷化合物能有效分离,方法检出限均为 0.3 μg/L,回收率为 98.3%~107.4%,相对标准偏差为 2.1%~3.9%,甲基对硫磷、对硫磷、马拉硫磷、乐果、敌敌畏不干扰

内吸磷的测定,且彼此间分离良好。

综上所述,将文献[1]中 68 项有机指标的分析方法按照同一有机前处理方式与仪器设备进行归纳,整合为 20 种分析方法,整合结果见表 1。

表 1 地表水环境质量标准 68 项有机指标分析方法合并优化

序号	类别	监测合并项目	项数	同分异构体	优化分析方法
1	挥发性有机物 (VOC) 包括: 卤代烃、苯系物、氯苯类	25 种 VOC 包括: 氯乙烯、1,1-二氯乙烯、二氯甲烷、反式-1,2-二氯乙烯、氯代-1,3-丁二烯、顺式-1,2-二氯乙烯、三氯甲烷、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、苯、三氯乙烯、环氧氯丙烷、甲苯、四氯乙烯、氯苯、乙苯、间二甲苯、对二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯、三溴甲烷、异丙苯、1,4-二氯苯、1,2-二氯苯、六氯-1,3-丁二烯	22	1,2-二氯乙烯 2 种、二甲苯 3 种	吹扫捕集-GC-MS <sup>[18-19]</sup> 、或捕集阱顶空-GC-MS <sup>[20]</sup>
2	半挥发性有机物 (SVOC) 包括: 苯胺、硝基苯类、氯苯类、氯代苯酚类、酞酸酯	23 种 SVOC 包括: 苯胺、硝基苯、1,2,3-三氯苯、2,4-二氯苯酚、1,2,4-三氯苯、1,3,5-三氯苯、间硝基氯苯、对硝基氯苯、邻硝基氯苯、1,2,3,4-四氯苯、1,2,3,5-四氯苯、2,4,6-三氯苯酚、1,2,4,5-四氯苯、邻二硝基苯、对二硝基苯、间二硝基苯、2,4-二硝基甲苯、2,4-二硝基氯苯、2,4,6-三硝基甲苯、六氯苯、五氯苯酚、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸(2-乙基己基)酯	15	三氯苯 3 种、四氯苯 3 种、二硝基苯 3 种、硝基氯苯 3 种	二氯甲烷萃取-GC-MS <sup>[21]</sup> 、或固相萃取-GC-MS <sup>[23]</sup>
3	菊酯农药	溴氰菊酯	1		固相萃取-GC-MS <sup>[23]</sup>
4	多环芳烃	苯并(a)芘	1		固相萃取-HPLC <sup>[24]</sup>
5	醛类	甲醛 三氯乙醛	1 1		乙酰丙酮分光光度法 <sup>[31]</sup> 顶空-GC-ECD <sup>[25]</sup>
6	醛类、含氮化合物、杂环类、萜烯类	乙醛、丙烯醛、丙烯腈、吡啶、松节油	5		顶空-GC-FID <sup>[28]</sup>
7	三嗪类除草剂、氨基甲酸酯农药	阿特拉津、甲萘威	2		固相萃取-超高压液相色谱 <sup>[29]</sup>
8	杀菌剂、有机胺	百菌清、联苯胺	2		二氯甲烷萃取-GC-MS <sup>[30]</sup>
9	胍	水合胍	1		对二甲氨基苯甲醛分光光度法 <sup>[26]</sup>
10	丁基黄药	丁基黄原酸	1		铜试剂亚铜分光光度法 <sup>[26]</sup>
11	酰胺类	丙烯酰胺	1		固相萃取-HPLC <sup>[32]</sup>
12	硝基酚类	苦味酸	1		滤膜过滤直接进样-HPLC <sup>[33]</sup>
13	有机铅	四乙基铅	1		吹扫捕集-GC-MS <sup>[35]</sup>
14	烷基汞	甲基汞	1		二氯甲烷萃取-半胱氨酸-乙酸铵反萃取-液相色谱原子荧光联用法 <sup>[37]</sup>
15	多氯联苯	多氯联苯	1		正己烷萃取-三重串联四级杆 GC-MS <sup>[38]</sup>
16	生物毒素小肽	微囊藻毒素-LR	1		固相萃取-HPLC-MS <sup>[40]</sup>
17	有机氯农药	滴滴涕、林丹、环氧七氯	3	滴滴涕 4 种	正己烷萃取-GC-ECD <sup>[41]</sup>
18	有机磷农药	对硫磷、甲基对硫磷、马拉硫磷、乐果、敌敌畏、敌百虫	6		正己烷萃取-GC-FPD <sup>[42]</sup>
19	有机磷农药	内吸磷	1	内吸磷 2 种	氯仿萃取-GC-FPD <sup>[43]</sup>

4 结语

地表水环境质量标准 109 项全分析中 68 项有机指标的水质环境监测涉及的有机目标化合物种类及数量多,分析难度大,分析方法来源缺乏系统性,且部分分析方法老化。为解决地表水环境质量

监测中面临的难题,我国环境保护监测分析人员做了大量研究、进行方法优化与分类整合工作。在前人研究的基础上,依据最新分析方法进展结合经典分析方法,将 68 项有机指标分析方法按照同一有机前处理方式与仪器设备分析进行归纳,整合为

20种分析方法。整合后的方法操作相对容易、灵敏度高、准确度好,可同时测定多种物质,节约人力物力,提高分析效率,对于地表水环境质量标准109项全分析能力的建设及其整合优化具有很好的现实意义。随着便携式气相色谱质谱联用仪等便携式仪器、在线气相色谱、三重串联四级杆气质谱等大型仪器设备的开发利用及相关测试技术的快速发展,68项有机指标分析方法将得到进一步整合优化。

#### [参考文献]

- [1] 国家环境保护总局,国家质量监督检验检疫总局.地表水环境质量标准:GB 3838-2002[S].北京:中国环境科学出版社,2002.
- [2] 中国环境监测总站.水环境监测技术[M].北京:中国环境出版社,2014.
- [3] 许雄飞.地表水环境质量标准109项分析方法优化[D].长沙:中南大学,2010.
- [4] 胡冠九.我国环境监测技术存在的问题及对策[J].环境监测管理与技术,2007,19(4):1-3.
- [5] 胡明友.饮用水中7种挥发性卤代烃测定的顶空气相色谱法[J].浙江预防医学,2011,23(8):95-96.
- [6] 许雄飞,梁逸曾,王燕,等.地表水样品中10种卤代烃测定方法的优化[J].环境监测管理与技术,2010,22(3):62-64.
- [7] 陈虹,韩勇,王曦,等.优化顶空-气相色谱/质谱联用法测定水中苯系物[J].土壤学报,2013,50(5):991-996.
- [8] 胡恩宇,杨丽莉,母应锋,等.直接进样毛细管气相色谱法测定水中乙醛和丙烯醛[J].化学分析计量,2008,17(4):61-62.
- [9] 曹美玲,徐立,张启生,等.大口径毛细管气相色谱法测定生活饮用水中11种氯苯类化合物[J].中国卫生检验杂志,2012,22(5):1009-1011.
- [10] 李利荣,魏恩棋,王艳丽,等.固相萃取气相色谱法测定水中15种硝基苯类化合物[J].环境监测管理与技术,2012,24(3):60-63.
- [11] 储险峰,徐洁,康长安,等.中空纤维膜萃取-气相色谱法测定水中有机氯农药[J].环境监测管理与技术,2014,30(3):140-143.
- [12] 王艳丽,周阳.固相微萃取-气相色谱-质谱法测定水中痕量有机磷和阿特拉津农药[J].中国环境监测,2013,29(1):112-115.
- [13] 刘玉红,孙仕萍.水中12种有机磷农药的毛细管气相色谱测定法[J].环境与健康杂志,2008,2(4):343-345.
- [14] 王京平,陶为华,孔祥燕,等.预衍生化气相色谱法测定工业废水中氯苯酚类化合物[J].理化检验-化学分册,2008,44(5):464-466.
- [15] 付善良,丁利,戴华,等.磁固相萃取/气相色谱-质谱法分析水样中的13种邻苯二甲酸酯类化合物[J].分析测试学报,2011,30(8):847-852.
- [16] 杨丽莉,胡恩宇,王美飞,等.地表水特定项目优化检测技术研究[J].中国环境监测,2012,27(增刊):23-29.
- [17] 陈斌,王业耀.地表水环境质量标准109项全分析技术难点研究.[M].北京:化学工业出版社,2012.
- [18] 环境保护部.水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法:HJ 639-2012[S].北京:中国环境科学出版社,2013.
- [19] 肖洋,王新娟,姜雪松.气相色谱-质谱法测定水中25种挥发性有机物及其在污水厂应急溯源中的应用[J].理化检验-化学分册,2015,51(5):634-637.
- [20] 王小春,张德亮,崔小丽.捕集阱顶空-气相色谱/质谱法检测地表水中25种挥发性有机物[J].四川环境,2014,33(5):100-105.
- [21] 张莉,王芳.气相色谱-质谱联用快速测定饮用水源水中半挥发性有机物[J].化学分析计量,2011,20(5):41-43.
- [22] 吕天峰,张宝,滕恩江,等.固相微萃取-气相色谱-质谱法测定水体中半挥发性有机污染物[J].理化检验-化学分册,2013,49(8):957-960.
- [23] 叶伟红,潘荷芳,刘劲松,等.地表水中半挥发性有机物的固相萃取GC-MS方法研究[J].中国环境监测,2010,26(4):40-44.
- [24] 环境保护部.水质 多环芳烃的测定 液液萃取和固相萃取高效液相色谱法:HJ 478-2009[S].北京:中国环境科学出版社,2009.
- [25] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会.生活饮用水标准检验方法 消毒副产物指标:GB/T 5750.10-2006[S].北京:中国标准出版社,2007.
- [26] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会.生活饮用水标准检验方法 有机物指标:GB/T 5750.8-2006[S].北京:中国标准出版社,2007.
- [27] 国家环境保护总局.水质 丙烯腈的测定气相色谱法:HJ/T 73-2001[S].北京:中国环境科学出版社,2002.
- [28] 韩英,陈瑞燕.顶空气相色谱法测定地表水中的有机物特定项目[J].科技传播,2014,(14):122-123.
- [29] 王超,高海鹏,李婷,等.固相萃取/超高压液相色谱测定水中痕量咪喃丹、甲萘威及阿特拉津[J].分析测试学报.2012,31(12):1567-1571.
- [30] 易睿.液液萃取-气相色谱-质谱法同时测定饮用水中的酞酸酯、百菌清和联苯胺[J].环境监控与预警.2014,6(2):21-24.
- [31] 环境保护部.水质 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法:HJ 601-2011[S].北京:中国环境科学出版社,2011.
- [32] 罗毅.地表水环境质量监测实用分析方法[M].北京:中国环境科学出版社,2009.
- [33] 孙淑琴,马颖.高效液相色谱法测定地表水中的苦味酸[J].中国给水排水,2013,29(8):100-102.
- [34] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会.生活饮用水标准检验方法 金属指标:GB/T 5750.6-2006[S].北京:中国标准出版社,2007.

(下转第36页)

续表

标气	第1天	第2天	第3天	第4天	第5天	第6天	第7天
300 $\mu\text{mol/mol}$	99.9	92.4	98.4	98.2	96.7	90.9	95.9
800 $\mu\text{mol/mol}$	99.8	90.9	89.9	94.2	94.1	95.0	93.6

### 3 结语

气体样品保存容器常见的有:玻璃注射器、真空瓶、苏码罐、镀有铝涂层的聚乙烯采集袋(铝塑气袋)和聚四氟乙烯采集袋等。苏码罐价格昂贵,真空瓶体积大、易碎、携带不便,在监测工作中大量采集气体样品,玻璃注射器和惰性气袋依然是首选。

玻璃注射器采样简便快捷,但运输回实验室过程中容易破损,且气密性较差,容易与外界空气发生交换,造成样品保存效果不佳。对4批不同厂家生产的玻璃注射器(价格20~60元/支不等)进行气密性检验,只有约20%可通过严格的气密性检验,因此使用玻璃注射器保存样品,需做严格筛选。

在固定污染源有组织排放监测采样时,需要在烟道采集样品,考虑到过滤除尘、加热去湿及负压存在的因素影响,优先考虑采用烟气采样器动力采样,采样容器具体可参考文献[7]中9.3图29的真空瓶或图30的注射器或文献[8]中的采样气袋;无组织排放可直接使用玻璃注射器采集,再注入惰性气袋中保存,即简便快捷,又有利于保存运输,对环评等连续监测和监测地偏远的具有较强实践意义。

#### [参考文献]

[1] 李典典,丛玉艳. 植物添加剂对反刍动物甲烷气体产生调控作用的研究[J]. 当代畜牧, 2014(5): 30-32.

[2] 解淑艳,王胜杰,王瑞斌. 1994—2010年东亚地区CO<sub>2</sub>浓度变化特征及成因分析[J]. 环境监控与预警, 2014, 6(2): 35-39.

[3] 赵学亮,郭建强,史云,等. 二氧化碳地质储存动态监测研究[J]. 环境监控与预警, 2011, 3(6): 4-7.

[4] 国家环境保护总局《空气和废气监测分析方法》编委会. 空气和废气监测分析方法[M]. 4版增补版. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.

[5] 国家环境保护总局. 固定污染源排气中非甲烷总烃的测定 气相色谱法: HJ/T 38-1999[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2000.

[6] ISO 25139-2011 Stationary source emissions - Manual method for the determination of the methane concentration using gas chromatography[S].

[7] 国家环境保护局,国家技术监督局. 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法: GB/T 16157-1996[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1996.

[8] 环境保护部. 固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法: HJ 732-2014[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2015.

[9] ISO 6975:1997 Natural gas - Extended analysis - Gas - chromatographic method[S].

[10] SAE J 1151-2011 Methane Measurement Using Gas Chromatography[S].

[11] ISO 25140:2010 Stationary source emissions - Automatic method for the determination of the methane concentration using flame ionisation detection (FID) [S].

[12] EPA Method 3C Determination of Carbon Dioxide, Methane, Nitrogen, and Oxygen From Stationary Sources[S].

[13] 环境保护部. 环境空气 总烃的测定 气相色谱法: HJ 604-2011[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2011.

(上接第33页)

[35] 刘劲松,马荻荻,叶伟红,等. 地表水中四乙基铅吹扫捕集-气相色谱/质谱分析方法研究及其应用[J]. 中国环境监测, 2010, 26(4): 20-22.

[36] 朱霞萍,张勇,汪模辉,等. 毛细管气相色谱法测定生物样品中痕量甲基汞[J]. 理化检验-化学分册, 2006, 42(5): 344-346.

[37] 杨坪,钱蜀,等. 环境样品分析新方法及其应用[M]. 1版. 北京: 科学出版社, 2010.

[38] 朱文萍,吕康乐,陈迪云. 三重串联四级杆气相质谱联用仪测定饮用水源地水体中的多氯联苯[J]. 中国环境监测, 2012, 28(2): 61-64.

[39] 薛罡,杨林,龚清杰,等. 高效液相色谱法测定水中微囊藻毒素[J]. 中国给水排水, 2009, 25(22): 90-92.

[40] 虞锐鹏,陶冠军,秦方,等. 液相色谱-电喷雾电离质谱法测定水中的微囊藻毒素[J]. 分析化学, 2003, 31(12): 1462-1464.

[41] 胡恩宇,杨丽莉,母应锋,等. 气相色谱法测定地表水中17种有机氯农药[J]. 现代科学仪器, 2010(1): 83-86.

[42] 李世安,莫少华. 水中敌百虫等有机磷农药的测定方法探讨[J]. 中外健康文摘, 2010, 7(8): 214-215.

[43] 陈峰,唐访良,徐建芬,等. 气相色谱法测定地表水中的内吸磷[J]. 光谱实验室, 2012, 29(6): 3452-3455.