

# 车载顶空 - 气相色谱质谱法在水体挥发性有机污染物应急监测中的应用

刘春莉, 胡圆圆\*, 陈慕义, 张棋

(泸州市环境监测中心站, 四川 泸州 646000)

**摘要:**建立了车载顶空 - 气相色谱质谱法(GC/MS)测定水中22种挥发性有机物(VOCs)的方法,顶空平衡温度和平衡时间的最优设置分别为80℃和30 min。该方法各目标化合物分离良好,在目标化合物质量浓度5~100 μg/L范围内,线性良好,相关系数均>0.995,方法的检出限为1.16~2.88 μg/L,RSD为7.71%~26.5%,加标回收率为52.3%~129%,能够满足应急监测工作的需要。

**关键词:**挥发性有机物;车载顶空 - GC/MS;应急监测

中图分类号:X832;O657.7<sup>+1</sup>;O657.63

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2017)02-0027-04

## The Application of Vehicle Headspace - GC/MS for Emergency Monitoring of VOCs in Water

LIU Chun-li, HU Yuan-yuan\*, CHEN Mu-yi, ZHANG Qi

(Luzhou Environmental Monitoring Center, Luzhou, Sichuan 646000, China)

**Abstract:** The method for vehicle headspace-gas chromatography and mass spectrometry (GC/MS) were established to analyze 22 kinds of volatile organic compounds (VOCs) in water. Under the optimal conditions, good linearities were obtained in the range of 5~100 μg/L with correlation coefficients greater than 0.995. The limits were 1.16~2.88 μg/L. The relative standard deviations ranged from 7.71% to 26.5%, and the recoveries were 52.3%~129%. The results showed that the current method could satisfy the demand of emergency monitoring.

**Key words:** VOCs; Vehicle headspace - GC/MS; Emergency monitoring

近年来,挥发性有机物(VOCs)泄漏引起的水环境污染事故时有发生,因此迫切需要一种能够准确快速地判断VOCs种类、污染范围及危害程度的检测方法。

目前,我国常用的测定VOCs的方法有吹扫捕集-气相色谱质谱法/气相色谱法、顶空-气相色谱质谱法/气相色谱法<sup>[1-3]</sup>,这些方法虽能准确测定VOCs,但分析所用仪器通常需要安置在实验室中,无法进行现场分析,结果时效性差。便携式气相色谱质谱联用仪和车载气相色谱质谱联用仪可同时测定水中多组分的VOCs,便于现场监测,在污染事故应急监测中日益受到青睐。

便携式顶空-气相色谱质谱联用法<sup>[4-8]</sup>和车载吹扫捕集-气相色谱质谱联用法<sup>[9-10]</sup>测定水中多组分VOCs的应用,以及便携式顶空-气相色谱质谱联用仪和台式仪器的比对研究<sup>[11-12]</sup>已见报道,车载顶空-气相色谱质谱联用法测定多组分

VOCs的研究还鲜有报道。现就车载顶空-气相色谱质谱法检测VOCs的性能进行研究,为车载顶空-气相色谱质谱联用仪在应急监测中的有效应用提供技术支持。

### 1 试验

#### 1.1 主要仪器与试剂

车载Agilent 5975T LTM - GC/MSD气相色谱质谱联用仪(Agilent公司,美国);Agilent 7694E型自动顶空进样器(Agilent公司,美国)。

22种VOCs混合标准溶液(各组分均为100 mg/L)和氟苯标液(2 000 mg/L)购自美国百灵威科技有限公司。氯化钠(优级纯)购自国药集

收稿日期:2017-01-12;修订日期:2017-02-15

作者简介:刘春莉(1979—),女,工程师,本科,从事环境监测工作。

\* 通讯作者:胡圆圆 E-mail:240107728@qq.com

团化学试剂有限公司。纯水由 Milipore 纯水机制备。

22种 VOCs 混标使用液:22种 VOCs 混合标准溶液(100 mg/L)用甲醇稀释10倍,得到10 mg/L的混标使用液。

内标使用液:将氟苯标液(2 000 mg/L)用甲醇稀释10倍,得到200 mg/L的内标使用液。

氯化钠:在350℃下烘烤6h,冷却后保存于干净的试剂瓶中。

### 1.2 样品的制备

称取3g氯化钠放入20 mL顶空样品瓶中,缓慢注入10 mL水样,加入2 μL内标使用液,若做加标样,则再加入需要量的混标使用液,加盖密封,放入到顶空进样器中待测。

### 1.3 仪器条件

色谱条件:DB-VRX 色谱柱(20 m × 0.18 mm × 1.0 μm);柱温:35℃保持4 min,以5℃/min升

温至100℃,以20℃/min升温至200℃;分析时间为23 min;分流比为10:1;柱流量为1.5 mL/min。

质谱条件:进样口温度为200℃;辅助温度为250℃;离子源温度为230℃;四级杆温度为150℃;溶剂延迟1.2 min;增益因子为1.0;全扫描模式,扫描范围(m/z)为30~300。

顶空条件:顶空瓶平衡温度为80℃;定量环温度为90℃;传输线温度为120℃;加热平衡时间为30 min;循环时间为32 min;载气压力为0.103 MPa;加压时间为0.5 min;进样时间为1.0 min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 特征离子的选择及色谱分离结果

22种 VOCs 及内标物的定量离子和定性离子见表1。22种 VOCs 的标准总离子流图见图1,图中各峰号对应化合物同表1。由图1可见,各目标化合物分离良好,其中间二甲苯和对二甲苯共流出。

表1 22种 VOCs 及内标物的定量离子和定性离子

峰号	化合物	定量离子	定性离子	峰号	化合物	定量离子	定性离子
1	氯乙烯	62	64	12	甲苯	91	92
2	二氯甲烷	84	86/49	13	四氯乙烯	166	168/129
3	顺式-1,2-二氯乙烯	96	61/98	14	氯苯	112	77/114
4	2-氯-1,3-丁二烯	53	88	15	乙苯	91	106
5	反式-1,2-二氯乙烯	96	61/98	16	间二甲苯、对二甲苯	106	91
6	三氯甲烷	83	85/47	17	苯乙烯	104	78/103
7	1,2-二氯乙烷	62	64/98	18	邻二甲苯	106	91
8	四氯化碳	117	119/121	19	异丙苯	105	120
9	苯	78	77/51	20	1,4-二氯苯	146	111/148
10	氟苯	96	77	21	1,2-二氯苯	146	111/148
11	三氯乙烯	95	130/132	22	六氯丁二烯	225	223/227

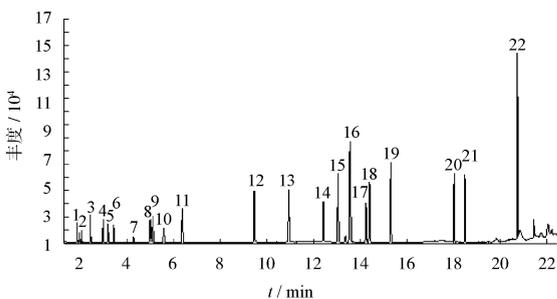


图1 22种 VOCs 标准总离子流图

数。现对这2个参数进行优化。

配制100 μg/L的22种 VOCs 混合水样6份,分别设定顶空瓶平衡温度为50,60,70,80,90和100℃,进样分析,考察平衡温度对测定的影响。结果显示,随着平衡温度的升高,各目标化合物的仪器响应值普遍呈增强趋势,其中六氯丁二烯仪器响应增强最显著;平衡温度为80℃时,大部分目标化合物仪器响应值最强,温度再升高,信号值反而有所下降,并在谱图中出现很大的溶剂峰,表明来自水蒸气的影响明显增大。因此,选定平衡温度为80℃。

配制100 μg/L的22种 VOCs 混合水样5份,在80℃平衡温度下,分别设定顶空瓶平衡时间为10,20,30,40和50 min,进样分析,考察平衡时间

### 2.2 顶空条件优化

平衡温度会影响挥发进入气相中的有机物含量,足够的平衡时间才能保证目标物在水相和气相间达到平衡。因此,这2个参数是顶空的最主要参

对测定的影响。结果显示,各目标化合物随平衡时间的延长,对应的仪器响应值有所增加,平衡时间为30 min时,仪器响应值达到最大,继续延长平衡时间,各目标化合物的仪器响应值不再增加。故选择平衡时间为30 min。

定量环温度和传输线温度根据顶空瓶平衡温度确定,分别设定为90和120℃。载气压力和加压时间,按照仪器推荐值设定。考虑到盐析效应,每个样品中加3 g氯化钠。

## 2.3 方法性能指标

### 2.3.1 标准曲线

取6个20 mL的顶空瓶,均加入3 g氯化钠、10 mL纯水和2 μL内标使用液,同时再分别加入5,10,20,40,80和100 μL的22种VOCs混标使用液,得到质量浓度为5,10,20,40,80和100 μg/L的22种VOCs混合标准溶液系列,其中内标化合物质量浓度均为40 μg/L,按照优化好的条件进行分析,并以目标化合物和内标物的质量浓度比值为横坐标,峰面积比值为纵坐标,绘制标准曲线,得到标准曲线和相关系数结果见表2。结果显示,该方法在目标化合物质量浓度5~100 μg/L范围内,线性良好,相关系数均>0.995。

表2 22种VOCs的标准曲线和检出限

序号	化合物	标准曲线	相关系数( <i>r</i> )	检出限/(μg·L <sup>-1</sup> )
1	氯乙烯	$y = 0.580 4x - 0.004 1$	0.997 4	1.80
2	二氯甲烷	$y = 0.255 6x + 0.015 3$	0.998 9	2.88
3	顺式-1,2-二氯乙烯	$y = 0.441 7x + 0.005 8$	0.997 6	2.29
4	2-氯-1,3-丁二烯	$y = 0.416 3x - 0.006 6$	0.996 9	2.10
5	反式-1,2-二氯乙烯	$y = 0.321 3x + 0.005 8$	0.998 3	2.56
6	三氯甲烷	$y = 0.539 7x + 0.020 7$	0.998 8	2.29
7	二氯乙烷	$y = 0.177 9x - 0.009 7$	0.998 5	1.32
8	四氯化碳	$y = 0.818 6x - 0.005 4$	0.997 4	1.72
9	苯	$y = 1.463 8x - 0.001 2$	0.999 0	1.16
10	三氯乙烯	$y = 0.602 4x - 0.007 8$	0.998 4	1.86
11	甲苯	$y = 1.784 3x - 0.023 3$	0.998 8	2.04
12	四氯乙烯	$y = 0.813 1x - 0.013 6$	0.997 7	1.61
13	氯苯	$y = 1.044 4x + 0.002 0$	0.999 1	1.66
14	乙苯	$y = 2.194 4x - 0.054 6$	0.998 5	1.82
15	间二甲苯、对二甲苯	$y = 3.411 8x - 0.102 8$	0.998 3	1.72
16	苯乙烯	$y = 0.869 1x - 0.014 0$	0.998 9	1.70
17	邻二甲苯	$y = 1.572 2x - 0.041 1$	0.998 8	2.14
18	异丙苯	$y = 2.530 0x - 0.092 6$	0.998 0	1.65
19	1,4-二氯苯	$y = 0.950 2x + 0.013 1$	0.999 1	2.15
20	1,2-二氯苯	$y = 0.782 3x + 0.002 9$	0.999 3	2.14
21	六氯丁二烯	$y = 0.787 2x - 0.007 9$	0.998 1	1.48

### 2.3.2 方法检出限

按照样品分析的过程,纯水中各目标化合物均为未检出,对各目标化合物加标量为5 μg/L的纯水加标样重复测定7次,计算7次平行测定的标准偏差,按照公式 $MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S$ 计算方法检出限( $t$ 查表为3.143)<sup>[13]</sup>。22种目标化合物的检出限结果见表2。结果显示,除六氯丁二烯外,其余化合物的检出限均低于《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)表3规定的标准限值。

### 2.3.3 准确度和精密度

以长江水和工业废水作为实际样品,分别做3个质量浓度水平的加标实验。加标前长江水和工业废水样品中各目标化合物均未检出。每个质量浓度水平的样品平行测定6次,相对标准偏差(RSD)和加标回收率结果见表3。

由表3可知,地表水和废水加标样品精密度良好,RSD分别为7.71%~23.5%和11.2%~26.5%,22种物质在地表水和废水中加标回收率分别为53.3%~129%和52.3%~110%。

表3 方法的准确度和精密度

%

序号	化合物	地表水						废水					
		加标量 5 $\mu\text{g/L}$		加标量 20 $\mu\text{g/L}$		加标量 80 $\mu\text{g/L}$		加标量 5 $\mu\text{g/L}$		加标量 20 $\mu\text{g/L}$		加标量 80 $\mu\text{g/L}$	
		回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD
1	氯乙烯	88.2	11.2	70.1	11.7	117	17.1	55.2	16.8	96.2	17.1	108	24.1
2	二甲甲烷	57.7	23.5	129	12.1	91.8	10.8	98.0	24.3	93.4	16.3	85.6	18.4
3	顺式-1,2-二氯乙烯	75.8	20.0	87.8	12.3	102	14.1	60.9	26.5	91.1	17.3	97.1	21.8
4	2-氯-1,3-丁二烯	91.6	15.8	95.0	11.2	104	16.0	74.3	13.2	94.3	16.6	96.4	22.6
5	反式-1,2-二氯乙烯	69.8	21.3	100	12.9	98.1	11.5	67.1	23.6	90.6	15.4	93.1	19.9
6	三氯甲烷	62.3	23.3	105	13.6	99.4	12.1	52.3	24.0	92.4	17.6	96.1	21.0
7	二氯乙烷	53.3	21.2	109	15.9	110	11.7	53.7	25.3	97.4	19.5	110	15.2
8	四氯化碳	91.2	13.2	104	13.3	109	16.8	72.5	15.4	104	15.9	106	21.4
9	苯	83.8	7.71	101	13.1	98.8	13.4	72.9	20.9	92.3	17.2	89.5	21.3
10	三氯乙烯	90.5	13.5	108	13.0	96.9	14.1	79.8	15.2	96.0	16.4	92.1	22.7
11	甲苯	91.0	14.5	109	12.9	95.5	12.9	83.2	16.1	92.8	16.4	85.1	22.6
12	四氯乙烯	92.2	11.5	112	12.0	98.3	14.9	84.3	12.9	99.9	15.9	94.9	22.8
13	氯苯	72.9	13.8	111	15.0	94.9	10.5	70.6	17.4	88.7	15.8	85.0	20.3
14	乙苯	98.1	10.5	114	12.6	94.7	13.6	94.5	15.2	92.5	14.9	84.1	23.3
15	间二甲苯、对二甲苯	96.8	11.0	113	12.5	94.6	12.9	94.1	11.2	90.3	15.3	82.8	23.0
16	苯乙烯	78.2	13.8	108	12.1	93.5	11.9	82.1	12.5	82.2	15.3	78.3	20.0
17	邻二甲苯	93.0	12.8	112	11.8	91.8	11.7	93.3	15.6	88.9	15.4	79.5	22.3
18	异丙苯	105	9.13	114	11.4	95.1	14.4	101	13.0	93.5	14.6	84.7	23.3
19	1,4-二氯苯	63.6	21.0	111	13.1	95.5	11.8	65.7	20.4	84.6	16.3	83.3	21.1
20	1,2-二氯苯	72.6	17.6	110	13.3	94.7	12.2	73.5	17.7	84.8	15.8	81.7	18.7
21	六氯丁二烯	94.2	10.4	122	11.9	98.9	15.9	88.2	15.4	104	17.3	97.6	20.4

### 3 结语

车载顶空-气相色谱质谱法测定水中 22 种 VOCs,除六氯丁二烯外,其他化合物的检出限均低于《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)表 3 规定的标准限值,方法的精密度和准确度均在可接受范围内,作为移动式检测手段,方便现场检测,能够快速得到结果,因此能够满足应急监测工作的需要,可为突发环境事件应急响应提供重要的数据支持。

#### [参考文献]

[1] 姜洋,房丽萍,杨刚,等. 水体中挥发性有机物分析方法研究进展[J]. 环境化学,2015,34(9):1611-1618.

[2] 许秀艳,朱擎,谭丽,等. 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.

[3] 普学伟,施艳峰. 吹扫捕集-气相色谱/质谱法同时测定水中的 27 种挥发性有机物[J]. 环境监控与预警,2016,8(3):21-24.

[4] 吕天峰,许秀艳,梁宵,等. 便携式 GC-MS 在水体挥发性有机污染物应急监测中的应用[J]. 环境监测管理与技术,2009,21(1):42-45.

[5] 史绵红,张劲松,张敏,等. 便携式气质联用仪在环境污染事件中的应用实例[J]. 环境科学导刊,2009,28(6):99-101.

[6] 姚亮,胡科先,杨丹丹. 便携式质谱联用仪快速定量测定水中 7 种苯系物[J]. 油气田环境保护,2015,25(6):68-70.

[7] 孙晓慧,吕怡兵,谭丽,等. 应急监测中便携式顶空/GC-MS 法测定水中 VOCs 的初步研究[J]. 环境科学研究,2010,23(12):1511-1515.

[8] 吕天峰,许秀艳,梁宵,等. 便携式 GC-MS 在应急监测中的应用[J]. 中国环境监测,2010,26(6):36-41.

[9] 李宗来,龚道孝,赵素丽,等. 采用安捷伦车载 5975T LTM GC/MSD 系统对供水过程水样中挥发性有机化合物(VOC)进行现场检测[J]. 环境化学,2014,33(5):865-867.

[10] 金玲仁,曹方方,颜涛,等. CFCs 生产企业废水及产品成分快速检测分析[J]. 中国环境监测,2015,31(6):125-128.

[11] 季蕴佳,吴诗剑,周婷,等. 便携式气相色谱、质谱的特点及与实验室仪器的比较[J]. 环境科学导刊,2008,27(2):94-96.

[12] 封跃鹏. 便携式和台式气质联用仪测定水中挥发性有机物的比对研究[J]. 质谱学报,2014,35(2):179-184.

[13] 环境保护部. 环境监测分析方法标准制修订技术导则:HJ 168—2010[S]. 北京:中国环境科学出版社,2010.