

GC/MS 法测定黄浦江水中挥发性有机化合物

戴军升, 刘 鸣, 周亚康
(上海市环境监测中心, 上海 200030)

摘 要:采用吹扫捕集装置与 GC/MS 联用仪的全自动恒流控制, 对黄浦江 7 个断面水样中 47 种挥发性有机化合物进行了分析。结果表明, 被查的 47 种挥发性有机化合物基本都有检出, 其中甲苯、异丙苯的绝对检出量最高。四氯化碳的检出值也较高, 吴淞口四氯化碳的平均浓度已经远远超过 GB 3838 - 2002《地表水环境质量标准》, 并且四氯化碳浓度在黄浦江流域各个断面的分布具有一定规律性。

关键词:GC/MS; 吹扫捕集; 挥发性有机化合物; 黄浦江

中图分类号:X832

文献标识码:B

文章编号:1006 - 2009(2004)04 - 0017 - 04

To Detect Volatile Organic Compound in Water in Huangpujiang River With GC/MS

DAI Jun-sheng, LIU Ming, ZHOU Ya-kang

(Shanghai Environmental Monitoring Center, Shanghai 200030, China)

Abstract: Using blowing and arresting device and GC/MS, full automatic permanent current control, 47 kinds of volatile organic compound in water sample from 7 cross section in Huangpujiang River was analyzed. 47 kinds of volatile organic compound were all be detected. The detection rate of toluene and isopropyl benzene were highest, and CCl_4 was high, even in Wusongkou, the mean concentration of CCl_4 was great more than the demand of Surface Water Environment Quality Standard (GB 3838 - 2002). The distribution of CCl_4 in 7 cross section have a certain rule.

Key words: GC/MS; Blowing and arresting device; Volatile organic compound; Huangpujiang River

水体中的挥发性有机化合物(VOC)是环境科学研究的重要课题, 检测黄浦江水中挥发性有机化合物对保护水环境和沿江人民的身体健康有着十分重要的意义, 但目前国内尚无统一的标准方法, 现用吹扫捕集装置与 GC/MS 联用仪的全自动恒流控制(简称吹扫捕集法)对黄浦江 7 个断面中的水样进行分析, 以了解 VOC 的分布情况。

1 实验

1.1 方法简介

根据美国 EPA 8260B 标准方法, 将惰性气体通入水样, 把水样中低水溶性的挥发性有机物及标记化合物吹出, 再将吹扫出的样品成分富集在填充有吸附剂的捕集管内。吹扫结束后, 加热捕集管并用氦气反吹, 解吸被吸附的分析物, 再通过气化引入毛细色谱柱, 毛细色谱柱在程序升温下分离目标

化合物, 然后用质谱仪检测。目标化合物采用电子轰击质谱, 并同标准质谱图比较进行定性识别, 再根据目标化合物的特征离子(定量离子)相对于内标化合物所产生定量离子的质谱响应比例进行定量计算, 每个样品中的标记化合物浓度是已知的, 也用同样的内标校正程序进行测量。

方法检测限测定:取校准曲线最低浓度点的标准溶液为样品, 用 GC/MS 按与分析样品相同的方法测定 7 个样品, 再用 7 个样品的标准偏差 S 乘以 3.14, 即可计算出方法检测限。

方法回收率测定:在 25 mL 去离子水中, 加入 47 种挥发性化合物, 使其浓度分别为 $3 \mu\text{g/L}$, 用与分析样品相同的方法测定, 测定结果见表 1。

收稿日期: 2003 - 11 - 18; 修订日期: 2004 - 06 - 24

作者简介: 戴军升(1976 -), 男, 上海人, 助理工程师, 大学, 从事环境监测气相色谱质谱联用仪的分析工作。

表 1 方法目标组分的定量离子、方法检测限和回收率结果

序号	名 称	第一定量离子	第二定量离子	检测限 $\rho/(\mu\text{g L}^{-1})$	回收率 / %
1	1,1-二氯乙烯	96	61	0.50	89.3
2	二氯甲烷	49	86	0.20	119.7
3	反式-1,2-二氯乙烯	96	61	0.03	
4	1,1-二氯乙烷	63	65	0.04	104.3
5	2,2-二氯丙烷	77	97	0.04	138.3
6	顺式-1,2-二氯乙烯	96	61	0.04	96.8
7	溴氯甲烷	128	49	0.06	101.2
8	氯仿	83	85	0.06	102.3
9	1,1,1-三氯乙烷	97	99	0.07	121.6
10	四氯化碳	117	119	0.05	116.7
11	1,1-二氯丙烯	75	110	0.06	103.6
12	苯	78	-	0.05	93.6
13	1,2-二氯乙烷	62	98	0.07	99.2
14	三氯乙烯	95	97	0.04	108.0
15	1,2-二氯丙烷	63	112	0.04	94.8
16	二溴甲烷	93	95	0.05	115.2
17	溴二氯甲烷	83	85	0.05	111.9
18	甲苯	92	91	0.09	95.1
19	1,1,2-三氯乙烷	83	97	0.06	109.1
20	四氯乙烯	164	129	0.08	93.3
21	1,3-二氯丙烷	76	78	0.07	92.8
22	二溴氯甲烷	129	127	0.07	92.0
23	1,2-二溴乙烷	107	109	0.08	103.2
24	氯苯	112	77	0.08	92.1
25	1,1,1,2-四氯乙烷	131	133	0.07	97.1
26	乙苯	91	106	0.07	98.0
27	间-二甲苯/对-二甲苯	106	91	0.08	96.8
28	邻-二甲苯	106	91	0.06	91.7
29	苯乙烯	104	78	0.06	102.4
30	溴仿	173	175	0.08	98.5
31	异丙苯	105	120	0.06	88.3
32	溴苯	156	77	0.07	89.9
33	1,2,3-三氯丙烷	75	77	0.06	110.4
34	1,1,2,2-四氯乙烷	83	131	0.06	112.8
35	正丙苯	91	120	0.05	89.9
36	2-氯苯	91	126	0.08	92.5
37	4-氯苯	91	126	0.08	106.4
38	1,3,5-三甲苯	105	120	0.08	99.3
39	叔丁苯	119	91	0.05	88.7
40	1,2,4-三甲苯	105	120	0.07	98.7
41	仲丁苯	105	134	0.05	86.9
42	1,3-二氯苯	146	111	0.07	98.0
43	1,4-二氯苯	146	111	0.09	96.8
44	对异丙甲苯	119	134	0.08	92.5
45	1,2-二氯苯	146	111	0.07	102.8
46	正丁苯	91	92	0.07	79.7
47	1,2-二溴-3-氯丙烷	75	155	0.08	77.7

从表 1 可以看到,利用吹扫捕集法测定 47 种挥发性化合物的 MDL 及回收率的结果均较理想,表明该测定方法方便、准确。

1.2 主要仪器和试剂

GCQ GC/MS 色/质联用仪;Tekmar LSC 2000 和 Tekmar 2016 吹扫捕集自动进样装置;弹性石英毛细管柱 DB-62 430 m ×0.32 mm ×1.4 μm;甲醇(进口农残级);4-溴氟苯溶液;1 L 盐酸。

配制试剂所用的无 VOC 水是将去离子水加热,煮沸 15 min 并在加热过程中用高纯氮吹制而得。

1.3 样品采集和保存

对于测定挥发性有机物的水样,采样时用带聚四氟乙烯(VOA)盖的 40 mL 小瓶采集,待采样瓶充样至溢流,每 20 mL 样品加入 1 滴 1 L 盐酸将水样调节成 pH<2,再密封采样瓶口。样品采集后放在 4 (±2) 环境中保存。保存在 VOA 采样瓶中的样品在 14 d 内分析完毕。

1.4 样品的吹扫捕集

吹扫捕集预处理流程如下:取水样 25 mL 至吹扫管中(同时加入内标化合物及代用品),在低于 38 后,用高纯氮吹扫 11 min 至吸附柱(吸附柱填充硅胶、活性炭、Tenax GC 和 OV-17),加热吸附柱至 180 ,解析 4 min 后,进 GC/MS 分析,再至 200 烘烤 7 min。

1.5 分析条件

色谱条件:30 (4 min) $\xrightarrow{4\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}}$ 150 (1 min) $\xrightarrow{20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}}$ 200 (2 min)。

质谱条件:离子源温度 180 ;进样口温度 200 ;传输线温度 200 ;电子能量 70 eV;倍增器电压 1 600 V;扫描范围 35 amu ~ 300 amu;扫描速率 1 次/s。

DCFP 条件:恒流控制,流速为 1.0 mL/min。

1.6 GC/MS 测定

BFB(4-溴氟苯)的质谱强度见表 2。
先用 BFB(4-溴氟苯)对质谱仪进行校正,当其质谱图符合表 2 要求后,可进行标准曲线绘制及样品的测定。BFB(4-溴氟苯)质谱强度实验采用 5 点标准曲线内标定量法,用目标化合物的特征质谱图及标样的保留时间进行定性分析,用目标化合物的特征主离子质量色谱峰的峰面积与内标峰面

表 2 BFB(4-溴氟苯)的质谱强度

质荷比	离子丰度	实际调谐结果 / %
50	m/z 95 峰的 15 %到 40 %	38.1
75	m/z 95 峰的 30 %到 60 %	51.7
95	基峰,100 %的相对强度	100.0
96	m/z 95 峰的 5 %到 9 %	613.0
173	< m/z 174 峰的 2 %	0.81
174	> m/z 95 峰的 50 %	30.2
175	m/z 174 峰的 5 %到 9 %	7.5
176	> m/z 174 峰的 95 %,但 < m/z 174 峰的 101 %	98.3
177	m/z 176 峰的 5 %到 9 %	6.6

质荷比是质量与电荷数(离子)的比值,由 m/z 表示。

积的比值进行定量分析,该实验采取平均相对响应因子(RF)定量。分析样品的同时进行了一系列仪器空白、实验室试剂空白、实验室空白加标、实验室样品加标和平行样测定等质控措施。实际样品及标样的总离子谱图见图 1,图 2。

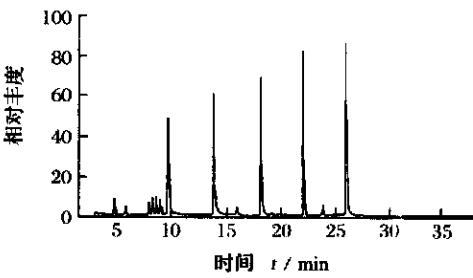


图 1 实际水样总离子图

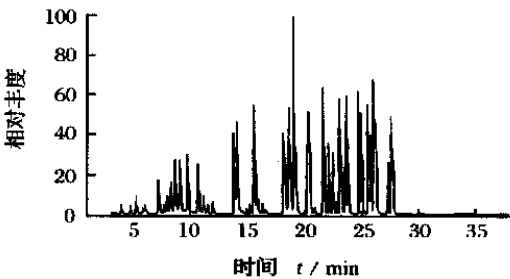


图 2 标样总离子图

2 结果与讨论

用吹扫捕集法对黄浦江流域包括水源地 7 个断面共 89 个样品分析后,被查的 47 种挥发性有机物基本都有检出。主要检出的挥发性有机物及各断面样品的平均浓度见表 3。

表 3 主要检出的挥发性有机物及各断面样品的平均浓度							μg/L
名 称	淀 峰	松浦大桥	闵行水厂	临 江	南市水厂	杨浦大桥	吴淞口
二氟甲烷	0.43	1.30	2.83	8.80	0.82	3.64	氯仿
四氯化碳	0.76	0.75	0.72	1.60	1.20	1.76	4.35
苯	0.18	0.11	0.08	0.10	0.06		0.08
1,2-二氯乙烷	0.14	0.67	0.59	0.33	3183	甲苯	8.20
氯苯				0.25	0.24	0.11	0.16
乙苯				0.33	0.09	0.07	0.76
间-二甲苯/ 对-二甲苯				0.11	0.17	0.09	1.49
邻-二甲苯				0.32	0.20	0.19	0.81
异丙苯				0.34	20.1	20.7	8.31
1,3,5-三甲苯				0.16	0.21	0.18	0.41
1,2,4-三甲苯				0.33	0.35	0.31	0.90
1,4-二氯苯				0.09	0.19	0.14	0.11
对异丙甲苯				0.09	0.63	0.76	0.13
1,2-二氯苯	0.08	0.07		0.09	0.15	0.10	0.21
正丁苯				0.18	0.43	0.34	0.23

从表 3 看出,主要检出的挥发性有机物之间的浓度变化较大,其中甲苯、异丙苯的绝对检出量最高。四氯化碳的检出值也较高,吴淞口四氯化碳的平均浓度(4.35 μg/L)已经远远超过 GB 3838 - 2002《地表水环境质量标准》,临江、杨浦大桥断面的平均浓度(1.60 μg/L、1.76 μg/L)也已接近标准限值。并且四氯化碳在黄浦江流域各个断面的浓度分布具有一定规律性。

[参考文献]

[1] 戴树桂,王菊先. 天津南排污河水及底泥中有机污染物的 GC/ MS 鉴定[J]. 中国环境科学,1987,7(1):49-53.

[2] 金 子,李善日,李青山. 松花江水中有机污染物的 GC/ MS 定性定量分析[J]. 质谱学报,1998,19(1):33-42.

[3] 安胜姬,郑松志. 北京昆明湖水中有机污染物的分析及去除 [J]. 环境化学,2000,19(3):284-287.

本栏目责任编辑 张启萍

· 简讯 ·

中国环境监测总站举办全国水环境监测技术规范标准宣贯培训班

2004 年 3 月、4 月、5 月,中国环境监测总站分别在昆明、武汉、杭州举办了三期全国水环境监测技术规范标准宣贯培训班,有关省市监测站技术人员参加了培训。国家环境保护总局科技司刘宪兵就环境质量标准工作的思路、基本原则和环境标准管理改革的初步设想等作了专题发言,中国环境监测总站齐文启博士讲解了《地表水和污水监测技术规范》和《水污染物排放总量监测技术规范》中的技术内容及常规水质监测中存在的问题。

大连市环境监测中心站建立“ 服务质量评议卡 ”

近日,大连市环境监测中心站为响应大连市委、市政府关于建设服务型政府的号召,推进政务公开,促进依法行政,在站内建立了“服务质量评议卡”制度,在委托监测、咨询监测及各项监督性监测工作中均向服务对象发放“评议卡”。该“评议卡”以中国邮政明信片的方式印制,由客户对监测中心站的服务态度、办事效率、服务质量及廉政情况按好、中、差三个等级评价,同时,设有意见与建议栏。“服务质量评议卡”的设立在监测中心站与服务对象之间架设了沟通的桥梁,树立了良好的公众形象,为创建服务型政府迈出了坚实的一步。

摘自中国环境监测总站《环境监测信息简报》2004 年第 4 期