

DOI :10.3969/j.issn.1004-6933.2011.04.017

吹扫捕集/气相色谱-质谱法监测黄河干流水源地挥发性有机物

杨勋兰,周艳丽,宋庆国,穆伊舟,张 宁

(黄河流域水环境监测中心,河南 郑州 450004)

摘要 :为了全面了解黄河干流重点城市水源地挥发性有机物的污染情况,采用吹扫捕集/气相色谱-质谱法对水源地 38 种挥发性有机物进行定性定量分析。该方法的加标回收率为 94.4% ~ 105.6% ,精密度为 1.7% ~ 24.0% ,检测限为 0.02 ~ 0.04 $\mu\text{g/L}$,满足痕量有机物的分析要求。对 3 个城市水源地丰、平、枯水期进行监测分析。结果表明 3 个水源地分别检出 17、23 和 15 种有机物,其质量浓度范围为 0.06 ~ 3.94 $\mu\text{g/L}$ 。黄河重点城市水源地挥发性有毒有机物均未超标,低于国家标准限值 2 ~ 4 个数量级。

关键词 :黄河干流;水源地;吹扫捕集;气相色谱-质谱;挥发性有机物

中图分类号:X832 文献标识码:A 文章编号:1004-6933(2011)04-0067-03

Application of purge and trap/GC-MS method in detection of volatile organic compounds in water source of Yellow River

YANG Xun-lan, ZHOU Yan-li, SONG Qing-guo, MU Yi-zhou, ZHANG Ning

(Water Environmental Monitoring Center of Yellow River Basin, Zhengzhou 450004, China)

Abstract : In order to understand the pollutant extent of volatile organic compounds in the water sources of important cities of the Yellow River, 38 kinds of volatile organic compounds (VOCs) were analyzed using the purge and trap/GC-MS method. The recovery rate, precision, and detect limits of the method range from 94% to 104%, 1.7% to 24%, and 0.02 $\mu\text{g/L}$ to 0.44 $\mu\text{g/L}$, respectively, which can all meet the requirements of trace organic analysis. Then, the method was applied to determination of VOCs in water sources of three important cities. The results showed that 17, 23 and 15 kinds of organic compounds were detected in the three water sources, respectively, whose mass concentrations ranged from 0.06 $\mu\text{g/L}$ to 3.94 $\mu\text{g/L}$. The mass concentration of the volatile organic compounds in the water sources of important cities of the Yellow River was two to four orders of magnitude lower than the limits of national standard.

Key words : Yellow River; water source; purge and trap; GC-MS; volatile organic compounds

黄河干流兰州、白银、包头、三门峡和郑州等河段的取水口与排污口交错分布,干流重点城市水源地受到明显的污染影响。对黄河水体中 COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 等的常规项目早已开展了定期监测,近年来对黄河重点河段有毒有机物的污染情况也做了一些初步探查^[1-2]。

挥发性有机物沸点低、易挥发,地表水或饮用水中挥发性有机物浓度一般在痕量水平,吹扫捕集技术因具有较高的富集效率和无有机溶剂再污染等优点,而得到较快发展和应用^[3-4]。美国 EPA 分析挥发性有机物的检测方法中的前处理亦是采用吹扫捕集法^[5]。

气相色谱-质谱(GC/MS)联用能同时定性定量分析多种化合物样品,又能做到灵敏度满足要求^[6-7]。笔者采用吹扫捕集/气相色谱-质谱法,对黄河干流重点城市水源地丰、平、枯水期的挥发性有毒有机物进行监测,分析饮用水源水中痕量挥发性有机物种类和量级,为该水源地的污染控制提供理论依据。

1 实验部分

1.1 实验仪器

Trace GC-DSQ MS 气相色谱-质谱联用仪(Thermo

Finnigan 公司),Xcalibur 质谱数据工作站,色谱柱为 HP-VOC 石英毛细管柱。

Tekmar 3100 吹扫捕集装置(美国 Tekmar 公司), 配备 25 mL 吹扫管和 25 mL 注射器。

1.2 仪器条件

a. 吹扫捕集,吹扫气体:氮气;吹扫时间: 10 min,吹扫气流:40 mL/min,解吸温度:180℃,解吸时间:4 min,烘烤温度:225℃,烘烤时间:15 min,进样量:25 mL。

b. 气相色谱仪,色谱柱:HP-VOC,60 m×0.32 mm×1.8 μm;载气:高纯氦气(99.999%);流速:1.0 mL/min,恒流模式,进样口温度:250℃,进样模式:不分流进样,程序升温:初始温度 30℃,保持 10 min,2℃/min 升温到 90℃,6℃/min 升温到 140℃,2℃/min 升温到 180℃,最后 10℃/min 升温到 200℃。

c. 质谱仪,离子化方式(电离能量):EI(70 eV);质谱扫描范围:35~260 amu,离子源温度:230℃,传输线温度:280℃,扫描方式:选择离子扫描(SIM)。

1.3 标准样品配制

挥发性有机物 VOCs 混合标准样品为 EPA502 混标,质量浓度为 200 mg/L,用超纯水、标准溶液配制成 5 个质量浓度梯度的标准工作液,分别为 0.5、1.0、2.0、5.0、10.0 μg/L,现用现配。

1.4 水样采集

水样的采集容器为 40 mL 的棕色玻璃瓶,样品采集前先加入 25 mg 的抗坏血酸,采集水样至满瓶,滴加 4 滴浓盐酸酸化,使水样的 pH 小于 2,立即盖上瓶盖,并用聚四氟乙烯薄膜密封,在 4℃ 以下密闭冷藏,避免剧烈振动,在 7 d 内完成分析。

1.5 分析步骤

取 25 mL 标准样品或水样注入吹扫管,进入样品富集过程,然后进样到 GC-MS 系统,程序升温,数据采集分析,最后进行数据处理。

2 结果与讨论

2.1 目标化合物色谱分离结果

标准混合样品中 38 种目标化合物色谱分离结果如图 1 所示。由图 1 可知,除对二甲苯和间二甲苯这一对难分离物质不能分开外,其他物质都能得到较好的分离。

采用选择性离子扫描定量分析方式(SIM),提高了仪器分析的灵敏度。每个化合物有 1 个定量离子,还有 1 个或 2 个辅助定量离子,辅助定量离子的作用主要用于辅助确认目标化合物。在定性定量分析时,除了采用保留时间,还采用了质谱图中定量离子进行目标化合物的确认,充分避免了测试结果假

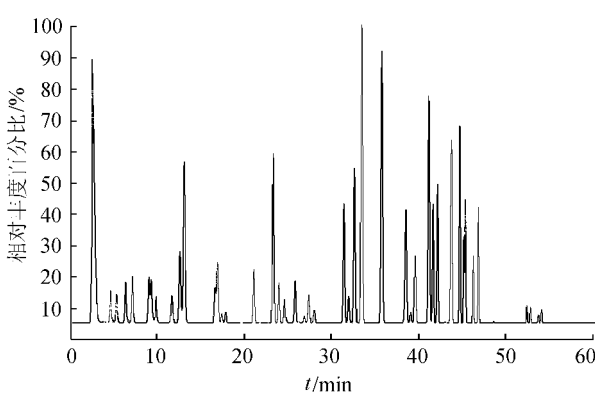


图 1 38 种挥发性有机物的总离子流

阳性现象的发生。

2.2 方法性能测试

取 20 μg/L 的挥发性有机物标准溶液重复测定 8 次,各目标化合物的加标回收率、相对标准偏差及检测限如表 1 所示。

表 1 38 种挥发性有机物分析方法性能测试

序号	化合物名称	加标回收率/%	相对标准偏差/%	检测限/(μg·L ⁻¹)
1	1,1-二氯乙烯	103.3	12.7	0.13
2	二氯甲烷	100.7	10.7	0.14
3	反-1,2-二氯乙烯	103.5	10.1	0.10
4	1,2-二氯乙烷	103.0	7.8	0.08
5	2,2-二氯丙烷	103.7	6.9	0.07
6	顺-1,2-二氯乙烯	102.5	10.3	0.10
7	溴氯甲烷	101.5	10.2	0.10
8	1,1,1-三氯乙烷	103.7	14.6	0.15
9	1,1,1-二氯丙烷	102.5	4.3	0.04
10	苯	103.2	2.1	0.02
11	三氯乙烯	103.0	13.8	0.14
12	1,2-二氯丙烷	102.4	4.8	0.05
13	一溴二氯甲烷	99.9	22.2	0.32
14	二溴甲烷	101.1	19.2	0.29
15	顺-1,3-二氯丙烷	101.4	6.1	0.06
16	甲苯	103.7	2.2	0.02
17	反-1,3-二氯丙烷	101.0	8.1	0.08
18	1,1,2-三氯乙烷	100.7	12.4	0.12
19	1,3-二氯丙烷	100.6	7.2	0.07
20	四氯乙烯	100.9	24.0	0.44
21	二溴氯甲烷	105.6	14.8	0.15
22	1,2-二溴乙烷	100.0	22.9	0.23
23	氯苯	102.9	2.9	0.03
24	1,1,1,2-四氯乙烷	99.9	13.6	0.13
25	乙苯	104.4	2.5	0.03
26	二甲苯	104.2	2.5	0.03
27	苯乙烯	102.6	2.3	0.02
28	异丙苯	102.9	3.4	0.03
29	溴苯	99.0	24.8	0.25
30	正丙苯	101.6	4.6	0.05
31	1,3,5-三甲基苯	104.0	1.7	0.02
32	2-氯甲苯	103.1	6.9	0.07
33	1,2,4-三甲基苯	102.2	7.1	0.07
34	仲丁苯	101.6	2.0	0.02
35	对异基甲苯	101.9	2.6	0.03
36	正丁苯	99.4	5.4	0.07
37	1,2-二溴-3-氯丙烷	94.4	5.2	0.24
38	1,2,3-三氯苯	100.9	7.1	0.33

由表 1 可知,在挥发性有机物测试过程中,采用

选择离子扫描(SIM)的方式进行定量分析 ,38 种目标化合物 8 次平行分析结果的精密度都在 24% 以内 ,表明方法具有良好的实用性和重现性 ,其精密度能满足分析要求。同时可知回收率范围为 94.4% ~ 105.6% ,检测限范围为 0.02 ~ 0.44 $\mu\text{g/L}$,低于国标方法的检测限 2 ~ 4 个数量级 ,均能满足分析要求。

2.3 质量保证和质量控制

挥发性有机物定量测试过程中的质量保证和控制措施包括 :①在监测分析前检查 GC-MS 系统 ,用 4-溴氟苯(BFB)对 GC-MS 系统进行检查 ,使目标离子及其离子丰度符合表 2 的要求 ,以保证挥发性有机物的测试要求。②样品分析前对实验室试剂进行分析测试 ,各挥发性目标化合物的检测浓度不应高于方法的检出限。③确保分析方法有足够的准确性 ,每批样品分析一个标准溶液 ,所得到的相对响应因子不能超过预期响应因子的 10%。④防止测试过程中各种有机试剂的干扰 ,在分析仪器室内不能放置有机溶剂。⑤每批样品分析一个实验室空白加标样品和水样基体加标样品。

表 2 4-溴氟苯关键离子及其丰度标准

质量数	离子丰度标准	质量数	离子丰度标准
50	质量数 95 丰度的 15% ~ 40%	174	大于质量数 95 丰度的 50%
75	质量数 95 丰度的 30 ~ 60%	175	质量数 174 丰度的 5% ~ 9%。
95	基 峰 ,相 对 丰 度 100%	176	质量数 174 丰度的 95% ~ 101%
96	质量数 95 丰度的 5% ~ 9%	177	质量数 176 丰度的 5% ~ 9%
173	小于质量数 174 丰度的 2%		

3 调查监测结果与分析

应用吹扫捕集/气相色谱-质谱联用技术 ,对黄河干流重点城市水源地丰水高温期(7—10 月)、枯水低温期(1、2、11、12 月)、枯水农灌期(3—6 月)的挥发性有毒有机物进行监测分析 ,重点调查监测了黄河干流新城桥水源地(供水城市为兰州市)、三门峡公路桥水源地(供水城市为三门峡市)和花园口水源地(供水城市为郑州市) ,将监测结果和 GB 3838—2002《地表水环境质量标准》中集中式生活饮用水地表水源地特定项目的标准限值进行比较。

各水源地检出有机物种类及检出率如表 3 所示。新城桥水源地共检出 17 种目标有机物 ,其质量浓度范围为 0.09 ~ 1.82 $\mu\text{g/L}$,该水源地主要受汇入支流庄浪河(劣Ⅳ类)和兰州维尼纶厂等化工企业排污影响。三门峡水源地共检出 23 种目标有机物 ,其质量浓度范围为 0.09 ~ 3.91 $\mu\text{g/L}$,主要受汇入支流

汾河(劣Ⅴ类)、渭河(劣Ⅴ类)及城镇的工业和生活污染源的影响 ,三门峡库区沿河所建工矿企业较多 ,废污水的排放对水源地水质影响很大。花园口水源地共检出 15 种目标有机物 ,其质量浓度范围为 0.06 ~ 3.94 $\mu\text{g/L}$,主要污染源来自伊洛河下游的洛阳、偃师、巩义和沁蟒河流域的孟州、温县等市县的工业和生活污水。从定量结果来看 ,浓度水平均较低 ,低于饮用水标准限值 2 ~ 4 个数量级。

表 3 黄河干流 3 个水源地有机物种类及检出率

检出率/%	有机物种类		
	新城桥	三门峡	花园口
100.0	4	3	4
66.7	6	6	4
33.3	7	14	7
合计	17	23	15

4 结 论

a. 建立了吹扫捕集/气相色谱-质谱联用法定性定量检测水源地痕量挥发性有机物的分析方法 ,方法的灵敏度、精密度和回收率均能满足有毒有机物痕量分析的要求 ,为黄河流域有毒有机物的水质监测工作奠定了基础。

b. 在黄河干流新城桥、三门峡和花园口水源地 38 种目标化合物分别检测出 17、23 和 15 种 ,其中 100% 检出的分别有 4、3 和 4 种 ,其质量浓度范围为 0.06 ~ 3.94 $\mu\text{g/L}$,浓度水平为痕量级 ,低于饮用水标准限值 2 ~ 4 个数量级。水源地挥发性有毒有机物均未超标 ,生活饮用水是安全的 ,不过存在潜在威胁 ,但需要加强对工矿企业污水和生活污水排放的管理。

参考文献 :

[1] 蒋廉洁. 黄河流域水污染分析与水环境保护措施[J]. 水资源保护 , 2006 2X(1) :64-67.

[2] 刘昕宇 ,冯玉君 ,刘玲花. 黄河重点河段水环境有毒有机物污染现状浅析[J]. 水资源保护 , 2004 2X(2) :37-38.

[3] 高继军 ,刘晓茹 ,刘玲花 ,等. 饮用水源水中痕量挥发性有机物分析方法研究[J]. 中国水利水电科学研究院学报 , 2005 X(3) :234-237.

[4] 王梅 ,张莘民. 我国环境中有机污染物分析方法及痕量富集技术的进展[J]. 环境监测管理与技术 , 2004 ,16(1) :13-16.

[5] MUNCH J W. Measurement of purgeable organic compounds in water by capillary column gas chromatography/mass spectrometry[S]. EPA Method 524.2 ,1995 :1-48.

[6] 金子 ,李善日 ,白炎. GC/MS 法分析水中有机污染物[J]. 水资源保护 ,199X(2) :27-32.

[7] 刘劲松 ,傅军 ,金旭忠. 吹扫捕集与气相色谱-质谱联用测定饮用水和地表水中挥发性有机污染物[J]. 中国环境监测 , 2000 ,16(4) :19-22.

(收稿日期 2010-06-18 编辑 徐 娟)