

挥发性有机物在线监测系统在饮用水源地水体监测中的应用

李春玉,滕加泉,李艳萍,夏京,张奇磊,何涛
(常州市环境监测中心,江苏 常州 213001)

摘要:水中挥发性有机物(VOCs)在线监测系统,实现了超声雾化法气液分离,并结合冷阱捕集解析技术,利用气相色谱质谱法监测水中 VOCs。该法在 25 种 VOCs 质量浓度 0.5 ~ 20 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性良好,线性相关系数均 > 0.990,检出限为 0.10 ~ 0.51 $\mu\text{g/L}$,测定下限为 0.40 ~ 2.04 $\mu\text{g/L}$ 。通过与实验室法的比对,说明该法可达实验室监测仪器同等水平。

关键词:挥发性有机物;饮用水源地;在线监测;超声雾化;应用

中图分类号:O657.7⁺;X832

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2018)02-0015-04

Application of Volatile Organic Compounds Online Monitoring System in Water Body Monitoring of Drinking Water Sources

LI Chun-yu, TENG Jia-quan, LI Yan-ping, XIA Jing, ZHANG Qi-lei, HE Tao
(Changzhou Environmental Monitoring Center, Changzhou, Jiangsu 213001, China)

Abstract: The set of volatile organic compounds (VOCs) online monitoring system realized the separation of the gas-liquid by ultrasonic nebulization and used the combination of the cold trap technique was used for analysis of the VOCs in water by gas chromatography-mass spectrometry. The calibration curve of 25 VOCs were liner in the range of 0.5 ~ 20 $\mu\text{g/L}$ with correlation coefficients more than 0.990. The limits of detection and quantitation were in the range of 0.10 ~ 0.51 and 0.40 ~ 2.04 $\mu\text{g/L}$. Through the laboratory test comparison, the method was proved to achieve the same level of laboratory monitoring instruments.

Key words: Volatile organic compounds; Drinking water source; Online monitoring; Ultrasonic nebulization; Application

挥发性有机化合物(Volatile organic compounds, VOCs)是水体中普遍存在且对环境影响较为严重的有机污染物^[1-3]。我国《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)和《生活饮用水卫生标准》(GB 5479—2006)中有 20 多项指标为 VOCs,美国国家环境保护局(EPA)制定的 129 种优先污染物中 VOCs 也占到 31 种^[4-5]。VOCs 组成复杂,虽含量甚微,但其中许多物质具有致癌、致畸、致突变性以及遗传毒性,并可引起“雌性化”,对环境安全和人类生存繁衍构成严重威胁。

近年来随着“大气十条”考核要求的实施,利用气相色谱-质谱联用法测定环境空气中 VOCs 的在线监测设备已在国内许多地区推广使用^[6-7]。而目前水中 VOCs 测量的主要方法还停留在离线气相色谱法(GC)、气相色谱-质谱法(GC-MS)等实验室分析手段和便携式气相色谱-质谱法方

面^[8-10]。离线实验室分析技术在精确测量 VOCs 方面一直发挥着重要作用,但该方法存在局限性,具体表现为:(1)样品预处理耗时费力;(2)样品在采集、运输与储存环节,易产生交叉污染及样品损失;(3)样品监测费用较高。

便携式气相色谱-质谱仪具有便携、功耗低等优势,但是无法实现 24 h 连续监测,实时反映水质 VOCs 动态变化。现利用一套水中 VOCs 在线监测系统,在常州市饮用水源地开展应用研究。旨在建立水体中 VOCs 的检测方法,并用于水质自动站监测,对其在全国范围的推广使用具有重要意义。

收稿日期:2017-12-04;修订日期:2018-01-22

基金项目:国家重大仪器专项基金资助项目(2012YQ06002707)

作者简介:李春玉(1980—),男,工程师,硕士,主要从事环境监测工作。

1 试验部分

1.1 监测系统介绍

水体 VOCs 自动在线监测系统由前处理装置(广州环境保护科学研究院研制)、TH300B 超低温冷阱捕集-热解析装置(武汉天虹仪表有限责任公司研制)、Mars 6100 气相色谱-质谱仪[聚光科技(杭州)股份有限公司研制]和数据传输与监控装置(中日友好环境保护中心研制)构成。其中,超低温冷阱捕集-热解析装置(下文简称冷阱)进行 VOCs 的除水、冷冻富集和热解析,气相色谱-质谱联用仪进行定性定量检测。

1.2 试剂和材料

28 种 VOCs 混合标准溶液(200 mg/L)、氟苯(2 000 mg/L)和 4-溴氟苯标准溶液(2 000 mg/L)均购自美国 o2si 公司,溶剂均为甲醇;甲醇(色谱纯,德国 Merck 公司);空白试剂水。

1.3 前处理进水模式

由于长江水泥沙含量较高,前处理仪器无法实现原水的直接进样,为保障顺利进水,试验设计了进水方式,水样采集流程见图 1。

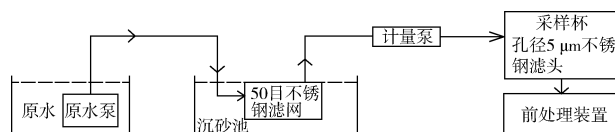


图1 水样采集流程

为保证前处理装置进样的连续性和稳定性,原水先经过沉砂池,后经过 50 目不锈钢滤网,再经过孔径 5 μm 不锈钢滤头,然后进前处理装置进行水样到气样的转化,最终进冷阱富集解析,气相色谱-质谱联用仪分析检测。

1.4 仪器工作条件

1.4.1 雾化捕集条件

进样量为 5 mL,内标进样量为 50 μL ;超声雾化时间为 5 min;载气为氦气,流量为 30 mL/min,共进样 150 mL;设定冷阱的除水阱温度 -10°C ,捕集阱温度 -160°C ,解析温度 110°C ,解析时间设为 3 min;反吹流量为 200 mL/min,时间为 5 min。

1.4.2 气相色谱条件

DB624 GC 柱(柱长 60 m,内径 0.25 mm,壁厚 1.4 μm);隔垫吹扫流量为 3 mL/min;进样口温度为 150°C ;柱流量为 1.5 mL/min;分流比为 5:1;色谱柱升温程序为:起始温度 40°C (保持 3 min),以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 120°C ,再以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 220°C (保持 5 min)。

1.4.3 质谱条件

离子源为 EI 源,离子阱温度 150°C ,气质接口温度 150°C ,真空度 $1.33 \times 10^3 \text{ Pa}$,真空腔温度 40°C ,离子化能量 70 eV,扫描范围 45 ~ 350 u,采用 SIM 扫描模式,溶剂延迟 4.5 min,灯丝电流 10 μA ,电子倍增电压 1 450 V。

1.5 试验方法

完成一次水样的分析过程共需 55 min,故采用整点进样模式,时间分辨率设为 1 h。

2 结果与应用

2.1 色谱分离

在全扫描模式下,用谱库检索方式对目标化合物进行定性分析。为了消除干扰,采用内标法定量,使用氟苯和 4-溴氟苯作为内标,选择目标化合物的定量离子和辅助定性离子,以 SIM 扫描模式进行测定,25 种 VOCs 的总离子流图见图 2。化合物的保留时间、定量离子和辅助定性离子见表 1。

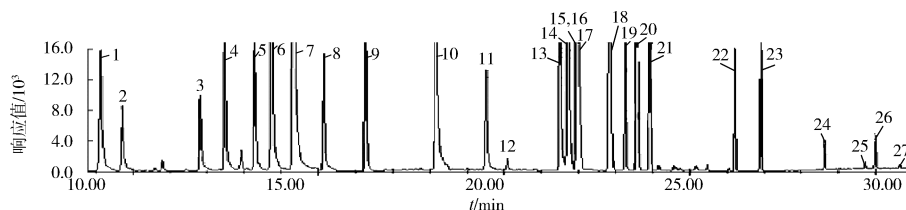


图2 25种VOCs的总离子流图

表 1 25 种 VOCs 及内标物的保留时间、定量离子和辅助定性离子				
出峰顺序	化合物	保留时间/min	质荷比 m/z	
			定量离子	辅助离子
1	二氯甲烷	9.10	84	86, 49
2	反式-1,2-二氯乙烯	9.69	96	61, 98
3	顺式-1,2-二氯乙烯	11.80	96	61, 98
4	三氯甲烷	12.44	83	85, 47
5	四氯化碳	13.25	117	119, 121
6	苯	13.72	78	77, 51
7	氟苯(内标物)	14.29	96	77
8	三氯乙烯	15.10	95	130, 132
9	一溴二氯甲烷	16.22	83	85, 127
10	甲苯	18.12	91	92
11	四氯乙烯	19.48	166	168, 129
12	二溴一氯甲烷	20.06	129	127, 131
13	氯苯	21.46	112	77, 114
14	乙苯	21.68	91	106
15,16	间,对-二甲苯	21.91	106	91
17	邻-二甲苯	22.78	106	91
18	苯乙烯	22.82	104	78, 103
19	三溴甲烷	23.24	173	175, 254
20	异丙苯	23.56	105	120
21	4-溴氟苯(内标物)	23.90	95	174, 176
22	1,4-二氯苯	26.20	146	111, 148
23	1,2-二氯苯	26.89	146	111, 148
24	1,3,5-三氯苯	28.61	182	180, 145
25	1,2,4-三氯苯	29.70	182	180, 145
26	六氯丁二烯	29.96	225	223, 227
27	1,2,3-三氯苯	30.64	182	180, 145

2.2 标准曲线、检出限、精密度及回收率

配制质量浓度分别为 0.5, 5, 20 $\mu\text{g/L}$ 的混合标样, 每个浓度梯度平行测定 2 次, 以氟苯和 4-溴氟苯为内标, 用内标法定量。从低浓度到高浓度依次进样测定, 结果表明, 25 种 VOCs 的质量浓度与仪器响应信号均在一定范围内呈线性相关。依据《HJ 168—2010》, 按照样品分析的步骤, 连续分析 7 次 0.5 $\mu\text{g/L}$ 空白加标样品, 计算标准偏差 S , 确定检出限。25 种 VOCs 标准曲线的相关系数为 0.990 9~0.999 7, 方法检出限为 0.10~0.51 $\mu\text{g/L}$, 测定下限为 0.40~2.04 $\mu\text{g/L}$, 满足实际水样分析要求。

对空白水样和实际水样进行加标试验, 25 种 VOCs 加标量均为 5.0 $\mu\text{g/L}$, 平行测定 6 次, 测得实际水样本底值中二氯甲烷为 0.24 $\mu\text{g/L}$, 其余 24 种 VOCs 均未检出, 测量结果相对标准偏差为 2%~6.5%, 实际水样加标回收率为 75.2%~126.3%, 空白水样的加标回收率为 89.5%~104.1%。25 种 VOCs 的线性回归方程、相关系数、检出限、相对标准偏差及回收率见表 2。

表 2 VOCs 标准曲线、检出限、精密度及回收率							
化合物	标准曲线方程	相关系 数 R^2	检出限/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	测定下限/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	相对标准 偏差/%	加标回收率/%	
						实际水样	空白样
二氯甲烷	$y = 0.033\ 89\ x + 0.059\ 13$	0.999 7	0.11	0.44	3.0	126.3	98.7
反式-1,2-二氯乙烯	$y = 0.076\ 56\ x - 0.003\ 37$	0.992 0	0.12	0.48	5.3	78.6	101.1
顺式-1,2-二氯乙烯	$y = 0.232\ 12\ x + 0.024\ 11$	0.997 1	0.10	0.40	4.0	80.6	101.1
三氯甲烷	$y = 0.118\ 38\ x + 0.211\ 86$	0.999 4	0.14	0.56	2.7	114.3	96.8
四氯化碳	$y = 0.043\ 84\ x + 0.092\ 17$	0.996 2	0.20	0.80	3.0	112.1	99.4
苯	$y = 0.306\ 95\ x + 0.325\ 18$	0.999 6	0.11	0.44	2.7	81.7	100.9
三氯乙烯	$y = 0.072\ 95\ x + 0.103\ 41$	0.999 1	0.47	1.88	4.7	89.6	100.5
一溴二氯甲烷	$y = 0.156\ 05\ x + 0.064\ 27$	0.994 6	0.15	0.60	3.3	117.1	96.7
甲苯	$y = 0.269\ 58\ x + 0.234\ 51$	0.990 9	0.10	0.40	2.7	112.7	99.4
四氯乙烯	$y = 0.125\ 87\ x + 0.033\ 13$	0.991 9	0.15	0.60	4.7	75.2	101.2
二溴一氯甲烷	$y = 0.159\ 79\ x + 0.039\ 10$	0.996 0	0.15	0.60	4.5	83.2	89.5
氯苯	$y = 0.366\ 86\ x + 0.130\ 01$	0.993 8	0.12	0.48	2.3	104.7	99.8
乙苯	$y = 0.378\ 01\ x + 0.203\ 67$	0.994 9	0.19	0.76	2.3	89.3	100.5
间、对二甲苯	$y = 0.426\ 94\ x + 0.425\ 11$	0.994 5	0.21	0.84	2.0	106.9	99.7
邻二甲苯	$y = 0.238\ 53\ x + 0.080\ 52$	0.999 4	0.21	0.84	2.7	103.4	95.6
苯乙烯	$y = 0.471\ 54\ x + 0.056\ 39$	0.999 6	0.10	0.40	2.7	87.9	90.9
三溴甲烷	$y = 0.0749\ 6\ x + 0.006\ 47$	0.999 5	0.24	0.96	3.3	102.8	99.9
异丙苯	$y = 0.268\ 69\ x + 0.111\ 30$	0.992 5	0.16	0.64	2.7	86.6	100.7
1,4-二氯苯	$y = 0.061\ 62\ x + 0.013\ 95$	0.999 4	0.12	0.48	3.3	90.8	100.5
1,2-二氯苯	$y = 0.073\ 53\ x - 0.009\ 48$	0.999 3	0.17	0.68	3.0	94.5	100.3
1,3,5-三氯苯	$y = 0.008\ 01\ x + 0.004\ 26$	0.997 4	0.23	0.92	6.5	81.3	104.1
1,2,4-三氯苯	$y = 0.002\ 67\ x + 0.002\ 06$	0.991 0	0.26	1.04	5.5	81.4	90.2
六氯丁二烯	$y = 0.001\ 18\ x + 0.001\ 59$	0.992 3	0.51	2.04	3.3	88.9	92.5
1,2,3-三氯苯	$y = 0.002\ 17\ x + 0.001\ 87$	0.992 3	0.28	1.12	5.2	83.4	91.3

2.3 实验室比对

开展比对的实验室方法为《水质挥发性有机物的测定吹扫捕集/气相色谱-质谱法》,28 种 VOCs 的方法检出限为 0.03 ~ 0.20 μg/L,测定下限为 0.12 ~ 0.80 μg/L,各项指标的精密密度为 5% ~ 8%,实际水样加标回收率为 86% ~ 124%。原水中检出的物质为二氯甲烷和 1,2-二氯苯,检出频次分别为 2 次和 1 次,质量浓度分别为 0.64 和 0.63 μg/L。

为验证现场应用仪器测定数据的准确性和可靠性,在上述方法比对的基础上,对 28 种 VOCs 进行了实验室内和实验室间相对误差的比对实验。同一时段、同一水样加 10 μg/L VOCs 混合标准样品,分别在现场、实验室 A 和实验室 B 进行比对,比对的相对误差分别为 -23% ~ 10%,3% ~ 30% 和 -15% ~ 1%。因氯乙烯、1,1-二氯乙烯和 1,2-二氯乙烷 3 种物质在现场测试中不能准确定量,无法计算相对误差。已测得的 25 种 VOCs,实验室内及实验室间的比对结果整体较好,见表 3。

表 3 实验室内和实验室间比对结果

指标	现场	实验室 A	实验室 B
测得指标数/个	25	28	28
相对误差/% ^①	-23 ~ 10	3 ~ 30	-15 ~ 1

①与标准样品的相对误差

2.4 特征废水监测及稳定性试验

常州某水源地的东南方向为工业园区,内有多家化工、塑料、纺织、玻璃制造等企业。系统校准完成后,在工业园内某纺织厂采集经处理后的排放废水,采样时用聚四氟乙烯瓶,瓶内不留空气。采集废水样于 6 h 之内进行分析,每个水样平行测定 2 次,取平均值。

由表 4 可见,纺织厂废水中质量浓度最高的 2 种物质为四氯乙烯(15.01 μg/L)和三氯甲烷(5.62 μg/L),2 种 VOCs 占所测得 VOCs 质量浓度的 90% 以上,是纺织厂排放废水的特征 VOCs,此外,顺式-1,2-二氯乙烯和甲苯也有检出。现场测试和实验室测试结果表明,纺织厂废水中质量浓度最高的 2 种物质均为四氯乙烯和三氯甲烷,2 种物质的相对偏差分别为 -8.0% 和 -28.5%,测定结果的符合性较好。

表 4 纺织厂废水 VOCs 质量浓度 μg/L

VOCs 物种	现场测试	实验室测试
二氯甲烷	—	0.20
三氯甲烷	5.62	6.11
四氯化碳	—	—
顺式-1,2-二氯乙烯	0.70	1.11
三氯乙烯	—	0.60
四氯乙烯	15.01	21.0
甲苯	0.44	0.80

2016 年 6 月 10—28 日连续在线监测长江水中 VOCs,结果见图 3。二氯甲烷检出率最高,有 13 次检出,最高质量浓度为 0.35 μg/L,甲苯、二甲苯偶有检出,最高质量浓度为 0.36 μg/L,其余 VOCs 未被检出。长江水中 VOCs 质量浓度水平整体较低,且远低于集中式生活用水、地表水源地国家标准限值。

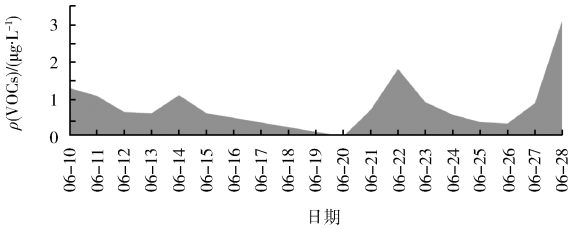


图 3 长江水连续测定 VOCs 质量浓度

3 结语

VOCs 在线监测系统实现了超声雾化法气液分离,首次结合冷阱捕集解析技术,利用气相色谱质谱法分析水中 25 种 VOCs。具有定性准确、分离效果好、检出限低、方法回收率高等优点,能够快速、有效、准确地测定水中 VOCs,满足水样在线监测的分析要求。

通过现场测试、实验室测试和第三方实验室比对工作的开展,在能够检出的各项物质中,系统性能指标达到了水质自动监测的需求,部分性能指标(如方法检出限、加标回收率)已达到实验室监测仪器同等水平。

现阶段大气和水中 VOCs 在线监测需求增长都很快,水气循环互动研究已经是未来研究的重点方向。后续可进一步优化系统的软硬件配置和数据解析模块,加强集成方面的研究,为未来环境水体中挥发性有机物的自动监测提供技术支撑。

(下转第 39 页)