

重点行业企业用地地下水中挥发性有机物分析方法探究

秦兴秀, 王来梁, 杨敏娜

(江苏省地质调查研究院, 江苏 南京 210018)

摘要:通过优化顶空条件(氯化钠加入量、顶空平衡温度、顶空平衡时间),对采用顶空-气相色谱-质谱联用法测定地下水中 55 种挥发性有机物的方法进行探究。结果表明:该方法检出限为 0.24 ~ 2.30 $\mu\text{g/L}$, 相对标准偏差为 0.76% ~ 13.2%, 实际样品加标回收率为 82.7% ~ 119%。该方法具有较高的灵敏度、精密度和准确度, 操作简便, 可用于企业用地地下水中挥发性有机物的检测。

关键词:顶空-气相色谱-质谱联用法; 地下水; 挥发性有机物; 企业用地

中图分类号: X832; O657.6

文献标志码: B

文章编号: 1374-6732(2021)01-0025-05

Study on Analytical Methods of Volatile Organic Compounds in Groundwater of Enterprise Land Pollution Investigation

QIN Xing-xiu, WANG Lai-liang, YANG Min-na

(Jiangsu Institute of Geological Survey, Nanjing, Jiangsu 210018, China)

Abstract: In this paper, the headspace-gas chromatography-mass spectrometry method was established to determine 55 volatile organic compounds in groundwater by optimizing conditions of headspace (content of sodium chloride, equilibrium temperature, equilibrium time). The results showed that the detection limits were in the range of 0.24 ~ 2.30 $\mu\text{g/L}$, the relative standard deviation was 0.76% ~ 13.2% and the average recoveries ranged from 82.7% to 119%. This method was simple with high sensitivity, precision and accuracy and was suitable for simultaneous determination of various volatile organic compounds in groundwater of enterprise land.

Key words: Headspace-gas chromatography-mass spectrometry; Groundwater; Volatile organic compounds; Enterprise land

随着工业化进程的加快,企业用地污染日益严重,对人群健康产生不良影响^[1],因此重点行业企业用地调查是全国土壤污染状况详查中的一项重要工作。挥发性有机物(VOCs)作为重要的化工原料广泛应用于化工行业^[2],然而其包含多种致癌、致畸和致突变物质。当环境中的VOCs超过一定浓度时,短时间内就会使人感到头痛、恶心,严重伤害人的肝脏和神经系统。VOCs可在环境中发生迁移、转化和富集,对生态环境和人体健康造成不可逆的影响^[3-5]。

企业用地的地下水中污染物较多,成分复杂,

测定时干扰较大。气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)作为一种高效能、高选择性、高灵敏度和高准确性的分析方法,既可对污染物进行定性分析,又可进行定量检测^[6-7]。静态顶空技术与GC-MS技术相结合,样品无须进行前处理,试剂用量少、环境友好、操作简单、基体干扰少^[8],尤其适用于水样中微量VOCs的测定。现主要介绍了顶空-气相色谱-质谱联用法测定VOCs的全过程,与标准方法^[9]相比,其分析周期更短,检出限更低,可为检测全国重点行业企业用地地下水样品中的VOCs提供有力技术支撑。

收稿日期:2020-12-08;修订日期:2020-12-21

基金项目:耕地环境污染调查成果在基本农田保护修复中的应用试点研究基金资助项目(苏财建[2017]123号)

作者简介:秦兴秀(1991—),女,工程师,硕士,从事环境有机污染物分析研究工作。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

1.1.1 试剂

标准物质:55 种 VOCs 混合标准溶液(2.0 g/L, M-502-10X, 见表 1); 氟苯、氯苯-d5、1,4-二氯苯-d4 内标物混合标准溶液(2.0 g/L, M-8260A-B-1S-10X); 二溴氟甲烷、甲苯-d8、对溴氟苯替代物混合标准溶液(2.0 g/L, M-8260-SS-10X), 以上均购自美国 AccuStandard 公司。

甲醇(色谱纯, 美国 TEDIA 公司), 使用前须做空白检验, 确认无目标化合物或目标化合物含量均低于方法检出限; 实验用水(实验室自制的 Milli-Q 超纯水), 使用前须做空白检验, 确认无目标化合物或目标化合物含量均低于方法检出限; 氯化钠(分析纯, 上海国药集团化学试剂有限公司), 在马弗炉中于 650 °C 烘烤 4 h 后置于干燥器中冷却备用^[10]。

1.1.2 仪器

7697A-Intuvo 9000-5977B 型顶空-气相色谱-质谱联用仪(美国安捷伦公司); DB-624UI 色谱柱(30 m × 250 μm × 1.4 μm, 美国安捷伦公司); Milli-Q 超纯水机(美国 Millipore 公司)。

1.2 样品保存

根据《地下水污染调查评价规范》(DD 2008-01)^[11]的要求, VOCs 样品采集前预先加入几滴 HCl 到 40 mL 棕色样品瓶中, 使 pH 值 ≤ 2, 样品存放在 4 °C 冰柜中, 避光密封保存, 14 d 内完成测定。样品存放区应无 VOCs 干扰, 样品测定前先恢复至室温。

1.3 仪器工作条件

1.3.1 仪器性能检查

样品分析前, 须对 GC-MS 系统进行仪器性能检查, 用 20 μL 质谱调谐液加入到 10 mL 实验用水中, 通过顶空进样器进样, 用四极杆质谱得到的 4-溴氟苯关键离子的相对丰度应符合 VOCs 测定相关要求, 否则须对色谱参数进行调整或清洗离子源^[9]。

1.3.2 顶空进样器条件

加热平衡温度: 60 °C; 加热平衡时间: 30 min; 取样针温度: 80 °C; 传输线温度: 100 °C; 最终定量环压力: 3.4×10^4 Pa; 载气: 氮气, 纯度 ≥ 99.999%。

1.3.3 气相色谱条件

进样口温度: 250 °C; 载气: 氮气, 纯度 ≥ 99.999%; 进样模式: 分流进样(分流比 5:1); 柱流

量: 1.0 mL/min; 升温程序: 35 °C 保持 3 min, 以 5 °C/min 的速率升至 120 °C, 保持 3 min, 再以 10 °C/min 的速率升至 230 °C, 保持 5 min。

1.3.4 质谱条件

离子源: 电子轰击(EI)离子源; 离子源温度: 230 °C; 离子化能量: 70 eV; 接口温度: 280 °C; 四极杆温度: 150 °C; 扫描模式: 全扫描(Scan); 扫描范围: 35~300 u。

1.4 实验方法

1.4.1 VOCs、内标物和替代物混合标准使用液的配制

用甲醇稀释 VOCs 混合标准溶液(2.0 g/L)至 40 mg/L, 冷冻保存 7 d。用甲醇稀释内标物和替代物混合标准使用液至 100 mg/L。

1.4.2 VOCs 标准系列溶液的配制

在顶空瓶中预先加入 4.0 g 氯化钠, 加入 10.0 mL 实验用水, 再用微量注射器分别移取一定体积的 VOCs 混合标准使用液, 配制成目标化合物质量浓度分别为 5, 10, 20, 50, 100 和 200 μg/L 的标准系列溶液, 同时在每个顶空瓶中加入内标物和替代物混合标准使用液, 使其质量浓度为 100 μg/L。立即密闭顶空瓶, 轻微摇匀, 放入顶空进样器中。

1.4.3 样品的测定

在顶空瓶中预先加入 4.0 g 氯化钠, 加入 10.0 mL 实际水样, 再加入 10.0 μL 内标物和替代物混合标准使用液, 使其质量浓度为 100 μg/L。立即密闭顶空瓶, 轻微摇匀, 放入顶空进样器中, 与标准系列在同一条件下测定。

2 结果与讨论

2.1 总离子流色谱图

55 种 VOCs 的总离子流色谱图见图 1, 图中化合物序号对应表 1 中 55 种 VOCs 的序号。由图 1 可见, 各组分具有良好的分离度。

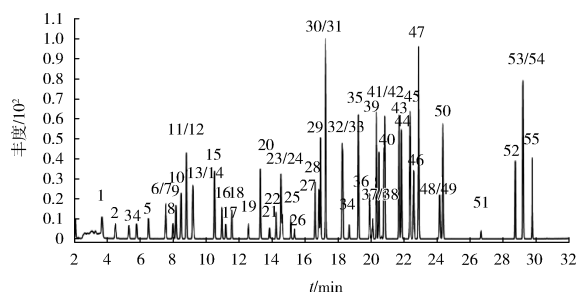


图 1 55 种 VOCs 总离子流色谱图

2.2 顶空条件的选择

2.2.1 氯化钠加入量的影响

在水相中加入氯化钠,基于溶液的盐析作用可以减小有机物在水中的溶解度,促使有机物从液相体系中挥发得更多^[3]。氯化钠加入量与顶空效率之间的关系见图2。由图2可见,随着氯化钠加入量的增加,目标化合物响应值也随之增加,当加入量达到4.0 g时,溶液已达到饱和,此时目标化合物响应值也趋于稳定。

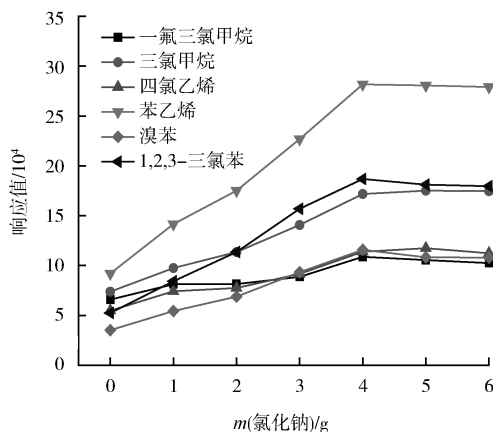


图2 氯化钠加入量与顶空效率的关系

2.2.2 顶空平衡温度的影响

顶空平衡温度分别设置为50, 60, 70, 80, 90 °C,顶空效率与平衡温度的关系见图3。由图3可见,平衡温度达到60 °C时,随着平衡温度的升高,低沸点化合物的响应值会有所减小,而高沸点化合物的响应值随之增大,因此设定60 °C为样品平衡温度。

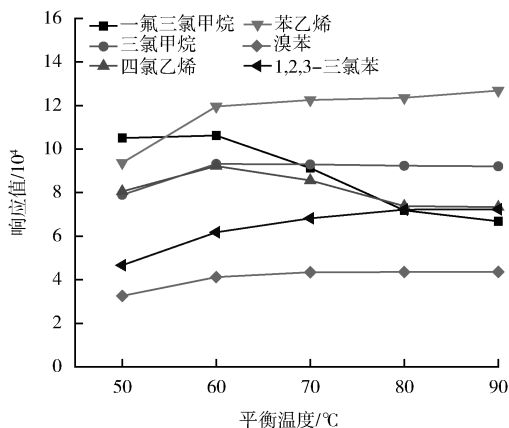


图3 平衡温度与顶空效率的关系

2.2.3 顶空平衡时间的影响

在氯化钠加入量为4.0 g、平衡温度为60 °C的条件下,探究了顶空平衡时间为10, 20, 30, 40和50 min条件下目标化合物的响应值(图4)。由图4可见,当顶空平衡时间超过30 min时,响应值变化趋于平缓,因此选择顶空平衡时间为30 min。

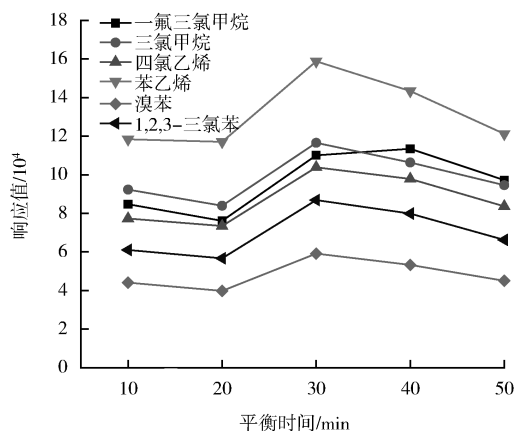


图4 平衡时间与顶空效率的关系

2.2.4 取样针和传输线温度的选择

设置合适的取样针和传输线温度可以避免目标化合物在其中的残留^[12],一般取样针温度设置比平衡温度高15~25 °C,传输线温度设置比取样针温度高15~25 °C。因此取样针温度设置为80 °C,传输线温度设置为100 °C。最终定量环压力选择为 3.4×10^4 Pa。

2.3 标准曲线的绘制

按照1.4.2的步骤配制标准系列溶液,采用内标法和选择离子定量,以目标化合物与内标物定量离子响应值的比值为纵坐标,目标化合物与内标物质量浓度的比值为横坐标,绘制标准曲线,结果见表1。由表1可见,55种VOCs的相关系数均 > 0.996 ,线性关系良好,可用于目标化合物的定量测定。

2.4 方法检出限

配制100 mL低质量浓度(5 μg/L)的VOCs混合标准溶液,分别取10.0 mL上述水样注入7只已装有4.0 g氯化钠的顶空瓶中,按实验方法进行测定。按公式 $MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S$ 计算检出限, S 为标准偏差,当置信概率为99%,自由度为6时,查表得 $t_{(n-1,0.99)} = 3.143$ 。由表1可知,本方法的检出限为0.24~2.30 μg/L,能满足测定要求。

表 1 55 种 VOCs 的特征离子、相关系数、检出限、RSD 和回收率 ($n=7$)

序号	化合物名称	定量离子	定性离子	相关系数	检出限/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	RSD/ %	回收率/%		
							10 $\mu\text{g/L}$	50 $\mu\text{g/L}$	100 $\mu\text{g/L}$
1	一氟三氯甲烷	101	103	0.999 7	1.84	9.33	86.0	97.0	94.5
2	1,1-二氯乙烯	96	61	0.997 3	1.54	7.96	90.1	113	109
3	二氯甲烷	84	86	0.998 6	1.73	13.2	90.4	115	111
4	反式-1,2-二氯乙烯	61	96	0.997 1	1.82	11.2	111	114	110
5	1,1-二氯乙烷	63	65	0.998 9	1.91	12.1	91.6	118	113
6	顺式-1,2-二氯乙烯	96	61	0.996 4	1.18	6.34	88.5	109	104
7	2,2-二氯丙烷	77	41	0.999 2	0.84	4.38	117	114	110
8	氯溴甲烷	128	49	0.998 7	1.95	10.8	108	101	114
9	三氯甲烷	83	85	0.999 4	0.91	5.72	95.9	111	116
10	1,1,1-三氯乙烷	97	99	0.999 1	1.24	7.35	89.9	104	112
11	1,1-二氯丙烯	75	110	0.996 3	2.10	10.7	115	107	104
12	四氯化碳	117	119	0.999 3	1.12	5.43	91.4	123	113
13	苯	78	77	0.998 5	0.73	3.71	116	119	112
14	1,2-二氯乙烷	62	64	0.999 6	1.31	9.18	99.5	119	113
15	三氯乙烯	95	130	0.999 3	1.49	7.96	109	115	107
16	1,2-二氯丙烷	63	41	0.998 8	1.75	8.97	109	116	112
17	二溴甲烷	93	174	0.999 6	1.50	9.28	105	114	112
18	一溴二氯甲烷	83	85	0.999 4	0.86	5.19	105	117	117
19	顺-1,3-二氯丙烯	75	39	0.999 1	1.23	7.54	102	104	103
20	甲苯	91	92	0.999 2	0.96	5.89	116	122	111
21	反-1,3-二氯丙烯	75	39	0.999 5	1.39	8.64	101	109	108
22	1,1,2-三氯乙烷	83	97	0.999 2	1.78	10.8	104	119	110
23	四氯乙烯	166	129	0.997 3	1.33	7.64	103	111	109
24	1,3-二氯丙烷	76	41	0.996 5	1.00	6.56	102	113	118
25	一氯二溴甲烷	129	127	0.998 4	1.47	8.48	101	115	116
26	1,2-二溴乙烷	107	109	0.998 2	2.16	11.7	97.9	113	112
27	氯苯	112	77	0.997 6	0.51	2.72	102	111	114
28	1,1,1,2-四氯乙烷	131	133	0.999 2	0.47	2.52	113	124	117
29	乙苯	91	106	0.998 3	0.99	5.99	115	123	110
30/31	对/间-二甲苯	106	91	0.999 1	0.24	0.76	114	112	115
32	邻-二甲苯	106	91	0.996 1	1.15	7.59	113	118	109
33	苯乙烯	104	103	0.998 3	1.12	6.78	118	125	116
34	溴仿	173	175	0.998 9	2.01	12.8	112	119	105
35	异丙苯	105	120	0.998 1	1.34	7.93	116	102	111
36	溴苯	156	77	0.997 5	0.87	5.55	112	101	114
37	1,1,2,2-四氯乙烷	83	85	0.996 4	1.16	8.13	112	103	103
38	1,2,3-三氯丙烷	75	110	0.999 3	1.43	8.57	118	107	104
39	正丙苯	91	120	0.999 1	1.08	6.48	116	106	112
40	2-氯甲苯	91	126	0.999 5	0.58	3.51	102	112	116
41	4-氯甲苯	91	126	0.999 2	0.58	3.49	105	107	113
42	1,3,5-三甲基苯	105	120	0.999 8	0.79	4.46	105	117	116
43	叔丁基苯	119	91	0.998 6	1.04	6.01	110	103	112
44	1,2,4-三甲基苯	105	120	0.999 7	0.59	3.54	107	113	116
45	仲丁基苯	105	134	0.999 4	1.36	7.86	107	106	113
46	1,3-二氯苯	146	148	0.999 4	0.73	4.18	105	106	115
47	对异丙基甲苯	119	134	0.998 4	1.35	7.58	90.2	118	103
48	1,4-二氯苯	146	148	0.998 7	0.88	5.4	92.0	108	116
49	1,2-二氯苯	146	148	0.999 1	0.50	3.38	118	104	119
50	正丁基苯	91	92	0.998 4	1.73	10.8	113	111	118
51	1,2-二溴-3-氯丙烷	157	155	0.999 8	1.44	8.55	88.4	112	113
52	1,2,4-三氯苯	180	182	0.997 8	1.13	7.64	118	111	109
53	六氯丁二烯	225	227	0.997 4	2.21	11.5	99.9	103	105
54	萘	128		0.996 9	2.30	13.1	82.7	95.5	117
55	1,2,3-三氯苯	180	182	0.998 6	1.27	7.64	88.6	117	118

2.5 方法的精密度和准确度

配制质量浓度为 5 $\mu\text{g/L}$ 的模拟水样,在最优条件下顶空进样,平均测定 7 次,测定结果见表 1。由表 1 可见,相对标准偏差(RSD)为 0.76% ~ 13.2%,说明方法的精密度较高。对江苏某地区企业用地地下水低、中、高 3 个质量浓度(10, 50 和 100 $\mu\text{g/L}$)的实际样品进行加标回收实验,回收率为 82.7% ~ 119%,说明方法的准确度较高。

2.6 实际样品测定

根据《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017)^[13],地下水质量常规指标中有三氯甲烷、四氯化碳、苯、甲苯 4 种挥发性物质指标。使用本方法对江苏某地区 5 个不同地块的地下水样本进行检测,样本中替代物的回收率为 78% ~ 126%,4 种挥发性物质均有检出。由此可见,本方法满足地下水中 VOCs 的检测要求。

2.7 与标准方法的比较

与标准方法《水质 挥发性有机物的测定 顶空/气相色谱-质谱法》(HJ 810—2016)^[9]相比较,本方法进一步优化了顶空条件和色谱条件(降低顶空加热平衡温度、减少顶空加热平衡时间、调整氯化钠加入量),缩短了样品分析周期,并且使得低沸点化合物峰型得到改善,检出限也更低。在顶空条件探讨过程中,选取氟利昂系列(文献[9]中未提及)以及饱和卤代烃、卤代烯烃、苯系物几类具有代表性的挥发性有机物进行探讨,为后期工作中分析单一类别或任意几种类别化合物的顶空条件调整提供有力依据。

3 结语

通过优化顶空条件,采用顶空-气相色谱-质谱联用法,可同时测定 55 种 VOCs,具有操作简单、检出限低、准确度高、精密度好等优点,能够满足重

点行业企业用地地下水调查中 VOCs 组分的检测要求,也适用于其他日常水质检测工作。

[参考文献]

- [1] 生态环境部,国家市场监督管理总局. 土壤环境质量建设用土壤污染风险管控标准:GB 36600—2018[S]. 北京:中国环境出版社,2018.
- [2] 叶露,俞华明,邵菁菁,等. 自动在线监测仪测定地表水中 19 种挥发性有机物的适用性探讨[J]. 环境监控与预警,2019,11(1):26-31.
- [3] 盘杨桂,韦英亮. 顶空毛细管柱气质联用法测定饮用水中 15 种挥发性有机物[J]. 化学分析计量,2014,23(5):60-63.
- [4] 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.
- [5] RICHARDSON S D, TERNES T A. Water analysis: emerging contaminants and current issues[J]. Analytical Chemistry,2011,83(12):4614-4648.
- [6] 葛淑萍,程治良,杨岗. 顶空-气质联用法测定水中的甲苯[J]. 广东化工,2016,43(21):150-151.
- [7] 袁海勤,唐松林,杨旭,等. 长江饮用水源地 18 种挥发性有机物的自动监测应用研究[J]. 环境监控与预警,2014,6(6):24-26.
- [8] 王尚德,张明,阚锦晴,等. 顶空-气质联用技术测定高分子材料中的挥发性组分[J]. 山东化工,2013,42(11):78-80.
- [9] 环境保护部. 水质 挥发性有机物的测定 顶空/气相色谱-质谱法: HJ 810—2016[S]. 北京:中国环境出版社,2016.
- [10] 高翔云. 地下水污染调查中水样有机组分分析质量控制[J]. 岩矿测试,2010,29(5):593-596.
- [11] 中国地质调查局. 地下水污染调查评价规范: DD 2008—01[S]. 北京:中国地质调查局出版社,2008.
- [12] 薛建平,林宁婷,连秋燕,等. 顶空-气质联用法测定纺织品中 3 种含氧杂环类化合物[J]. 福建轻纺,2019(1):32-35.
- [13] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 地下水质量标准: GB/T 14848—2017[S]. 北京:中国标准出版社,2017.

声 明

本刊已加入中国学术期刊网络出版总库、中国学术期刊综合评价数据库、万方数据-数字化期刊群、中国核心期刊(遴选)数据库和中文科技期刊数据库。凡被本刊录用的稿件将同时通过因特网进行网络出版或提供信息服务,稿件一经刊用将一次性支付作者著作权使用报酬,如作者不同意将自己的文章被以上期刊数据库收录,请在来稿中声明,本刊将作适当处理。