

VOCs 在线监测远程质量控制可行性研究

薛京洲¹, 李勇^{2*}, 杨任³, 何仁江^{4,5}

(1. 四川省泸州生态环境监测中心站, 四川 泸州 646000; 2. 四川省宜宾生态环境监测中心站, 四川 宜宾 644000; 3. 常州磐诺仪器有限公司, 江苏 常州 213000; 4. 环境健康效应及风险评估泸州市重点实验室, 四川 泸州 646000; 5. 西南医科大学公共卫生学院, 四川 泸州 646000)

摘要:地表水水质自动监测要求对主要监测指标具备远程质量控制功能, 而对挥发性有机物 (VOCs) 在线监测没有明确要求。采用自行设计的标准溶液储存装置和一套吹扫捕集-气相色谱-氢火焰离子化检测器/电子捕获检测器 (P&C-GC-FID/ECD) 在线监测系统对水中 19 种 VOCs 组分开展了远程标准溶液测试。结果表明, 19 种 VOCs 组分在线加标回收率为 88.8%~103.8%, 在线多点线性测试相关系数为 0.995 9~0.999 7, 连续 16 d 标准溶液测试的示值误差范围为 -18.91%~21.91%; VOCs 在线监测系统远程质量控制是可行的, 可实时监控仪器性能, 有效预警预报水质状况。

关键词:挥发性有机物; 气相色谱; 自动监测; 远程质控

中图分类号: X832

文献标志码: B

文章编号: 1674-6732(2024)03-0049-05

Feasibility Study on Remote Quality Control of VOCs Online Monitoring System

XUE Jingzhou¹, LI Yong^{2*}, YANG Ren³, HE Renjiang^{4,5}

(1. Sichuan Luzhou Ecological Environment Monitoring Center, Luzhou, Sichuan 646000, China; 2. Sichuan Yibin Ecological Environment Monitoring Center, Yibin, Sichuan 644000, China; 3. Changzhou Panna Instrument Co., Ltd., Changzhou, Jiangsu 213000, China; 4. Environmental Health Effects and Risk Assessment Key Laboratory of Luzhou, Luzhou, Sichuan 646000, China; 5. School of Public Health of Southwest Medical University, Luzhou, Sichuan 646000, China)

Abstract: The automatic monitoring of surface water quality requires the main monitoring indicators to have remote quality control function, while there is no clear requirement for online monitoring of VOCs. This article conducted remote standard solution testing on 19 VOCs components in water using a self-designed standard solution storage device and an online monitoring system consisting of a purge capture gas chromatography-hydrogen flame ionization detector/electron capture detector (P&T-GC-FID/ECD). The experimental results show that the online spiked recovery rates of 19 VOCs components are 88.8%~103.8%, and the correlation coefficient range of online multi-point linear testing is 0.995 9~0.999 7. The error range of standard solution testing for 16 consecutive days is -18.91%~21.91%. The results show that the remote quality control of the VOCs online monitoring system is feasible, which can achieve real-time monitoring of instrument performance and effective warning and prediction of water quality.

Key words: Volatile organic compounds; Gas chromatography; Automatic monitoring; Remote quality control

随着工业化、城市化和农业发展的不断加速, 地表水体的污染问题日益引起人们的关注^[1]。水质在线自动监测具有连续性、实时性、全天性、自动化等优势^[2], 我国的水质自动监测起步较晚, 但随着国控地表水考核断面实施“自动监测为主、手动

监测为辅”的监测技术路线后, 我国的自动监测技术突飞猛进。特别是近 5 年, 在各重要河流、湖库断面(点位)建设了大量水质自动监测站, 与此同时, 用于水质考核和污染预警的自动监测数据的准确性越来越受到各界的关注, 在线质控装置的生产

收稿日期: 2024-01-17; 修订日期: 2024-03-19

基金项目: 泸州市人民政府-西南医科大学科技战略合作项目(2023LZXNYDJ050); 西南医科大学校级科研项目(2021ZKQN004)

作者简介: 薛京洲(1986—), 男, 高级工程师, 本科, 从事环境监测和环境保护研究工作。

* 通讯作者: 李勇 E-mail: 493643222@qq.com

与使用应运而生^[3]。

中国环境监测总站发布的《地表水水质自动监测站安装验收技术要求(试行)》规定了高锰酸盐指数、氨氮、总磷和总氮等必测项目“日质控”和“月质控”等远程在线质控功能的具体要求,而对挥发性有机物(VOCs)等选测项目未作规定。VOCs 毒性大、难降解,对人体健康危害较大,会刺激眼睛和呼吸道,使人产生皮肤过敏、头痛、咽痛与乏力等症状,并具有致畸、致突变和致癌等危害^[4]。目前,水体中 VOCs 的污染形势不容乐观^[5-6]。因此,越来越多的水质自动监测站配备 VOCs 在线监测系统,对此类污染物进行监测预警。VOCs 污染物在天然水体一般不存在,故难以通过水质监测结果的波动判断仪器是否工作正常。因 VOCs 标准溶液难以长期储存,目前 VOCs 在线监测系统多为利用测试内标渗透管释放的单一组分来判断仪器性能,无法了解所监测的每种 VOCs 组分的分析准确性。现采用自行设计的标准溶液储存装置和一套吹扫捕集-气相色谱-氢火焰离子化检测器/电子捕获检测器(P&C-GC-FID/ECD)在线分析系统,对 19 种常见的 VOCs 组分开展了远程加标回收率测试、多点线性测试和连续 16 d 的在线标准溶液测试,以验证 VOCs 在线监测系统远程质量控制的可行性。

1 实验部分

1.1 仪器

PN-8700 型水中 VOCs 在线监测系统(常州磐诺公司),该系统由分析单元和控制单元 2 个部分组成。分析单元包括 A91 Plus 型气相色谱仪、FID-P2689 氢火焰离子化检测器、ECD-P0386 电子捕获检测器、PT-80 半自动吹扫捕集仪、GH-380U-4 在线氢气发生器、PA-2000U 空气发生器、A8810 在线除烃系统;控制单元负责对分析单元进行系统控制和数据传输。

1.2 吹扫捕集条件

吹扫捕集阱填料:TA(0.074 g)+硅胶(0.119 g)+C1000(0.07 g);吹扫体积为 25 mL,吹扫温度为 40 ℃,吹扫时间为 11 min,吹扫流量为 40 mL/min;解析温度为 220 ℃,解析时间为 2.5 min,解析流量为 100 mL/min。

1.3 色谱条件

使用 Rtx-1(60 m×0.32 mm×3 μm)和 Rtx-

624(8 m×0.25 mm×1.4 μm)2 种 DB-1 型色谱柱(美国安捷伦公司)进行气相色谱分析。进样口温度为 250 ℃,分流比为 1:5,色谱柱流量为 2.5 mL/min。FID 检测器和 ECD 检测器的温度分别为 250 和 300 ℃,氢气流量为 40 mL/min,空气流量为 400 mL/min,FID 尾吹流量为 25 mL/min,ECD 尾吹流量为 60 mL/min。程序升温步骤:从 40 ℃开始,以 5 ℃/min 升温到 60 ℃,保持 10 min;再以 8 ℃/min 升温到 180 ℃,保持 20 min。

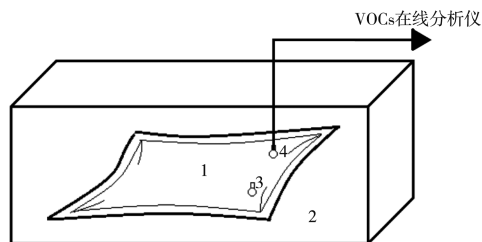
1.4 试剂

VOCs 标准样品为 19 种化合物 VOCs 混合标准溶液(1 000 mg/L,溶剂为甲醇)。组分包括:1,1-二氯乙烯、二氯甲烷、反式-1,2-二氯乙烯、顺式-1,2-二氯乙烯、三氯甲烷、1,2-二氯乙烷、三氯乙烯、四氯乙烯、三溴甲烷、1,4-二氯苯、1,2-二氯苯、苯、甲苯、氯苯、乙苯、间/对二甲苯、苯乙烯、邻二甲苯、异丙苯。

2 实验方案

2.1 标准溶液储存

为了实现在线核查标准溶液的功能,本系统解决了容量瓶中溶液挥发的问题,开发了一套标准溶液储存装置(图 1)。该方法先将 4 ℃的 2 L 空白水定容后装入 3 L 聚四氟乙烯薄膜气袋后抽真空,再用注射器将相应浓度的混合标液通过气袋孔注入气袋,超声混匀后冷藏至 K25-2 型半导体冷热箱(内部尺寸为 425 mm×320 mm×252 mm,金华科敏公司)中,冷藏温度设置为 4 ℃,冷热箱采用 UPS 电源供电,确保温度稳定。标定阀进样管穿过冰箱盖板开孔(直径为 3 mm)连接到气袋出口,打开气袋阀,仪器便可抽取气袋内的标准溶液进行标定或核查。由于气袋为易变形材质,每次进样时气袋上部均不会存有空气,从而防止有机物的挥发。



注:1—氟膜采样袋;2—半导体冷热箱;3—空白水样及标准溶液注入口;4—标准溶液出口。

图 1 VOCs 标准溶液储存装置

2.2 在线质控步骤

经过软、硬件的升级改造,本系统可周期性或远程触发式启动加标回收率测试、多点线性测试和标准溶液测试。系统收到指令后,按照设定的程序从装有标准溶液的气袋中抽取样品,注射泵抽取一定量样品(0~25 mL 可调)注入吹扫管,吹扫捕集仪通入氮气,将水样中的 VOCs 吹脱并吸附在填料捕集阱上,吸附后快速升温解吸,将 VOCs 送入分析仪,在色谱柱上分离,然后由检测器检测,得到各组分的定性、定量结果,上位机软件保存并上传结果到“四川省水环境污染负荷自动监测监控预报预警系统”平台,可实现在线质控和远程查看仪器性能。典型的水中 VOCs 色谱图(ECD)见图 2,典型的水中 VOCs 色谱图(FID)见图 3,组分序号同表 1。

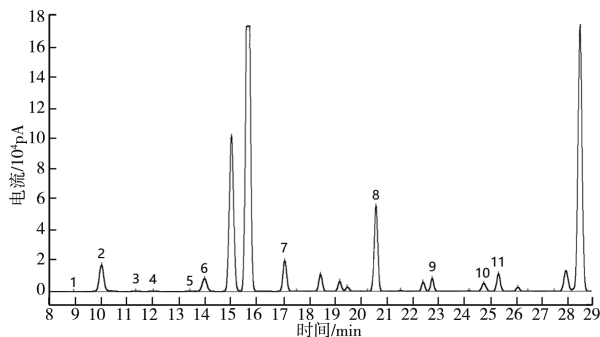


图 2 典型的水中 VOCs 色谱图(ECD)

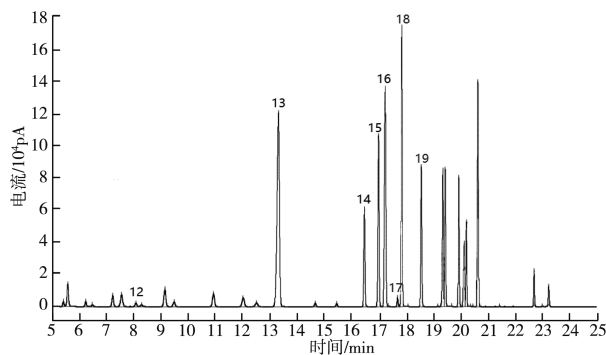


图 3 典型的水中 VOCs 色谱图(FID)

3 结果和讨论

3.1 在线加标回收率测试

加标回收率自动测试是水质自动站的一项重要在线质控措施,实施频次为每月 1 次。为评估在线加标回收测试中进样系统和分析设备的影响,本实验在气袋中标准溶液存放 8 d 后,远程控制实现气袋中标准溶液与水质自动站采集的实际水样进行混合配置,加标量为 50% 气袋中标准溶液浓度。水中 19 种 VOCs 组分在线加标回收率测试结果见表 1。由表 1 可见,19 种水中 VOCs 组分加标回收率为 88.8%~103.8%,回收率明显优于《水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱法》(HJ 686—2014)中样品加标测定回收率(70%~120%)的要求^[7]。

表 1 水中 19 种 VOCs 组分在线加标回收率测试结果

组分序号	组分名称	ρ (加标前)/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	ρ (加标后)/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标量/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标回收率/ %
1	1,1-二氯乙烯	0	0.029 1	0.03	97.0
2	二氯甲烷	0	0.019 6	0.02	98.0
3	反式-1,2-二氯乙烯	0	0.050 1	0.05	100.2
4	顺式-1,2-二氯乙烯	0	0.051 9	0.05	103.8
5	三氯甲烷	0.001 2	0.061 1	0.06	99.8
6	1,2-二氯乙烷	0	0.030 9	0.03	103.0
7	三氯乙烯	0	0.067 9	0.07	97.0
8	四氯乙烯	0	0.037 5	0.04	93.8
9	三溴甲烷	0.002 7	0.101 1	0.10	98.4
10	1,4-二氯苯	0	0.270 3	0.30	90.1
11	1,2-二氯苯	0	0.912 9	1.00	91.3
12	苯	0	0.009 7	0.01	97.0
13	甲苯	0.038 9	0.660 5	0.70	88.8
14	氯苯	0.011 9	0.279 1	0.30	89.1
15	乙苯	0.006 1	0.278 7	0.30	90.9
16	间/对二甲苯	0.008 6	0.464 6	0.50	91.2
17	苯乙烯	0	0.019 9	0.02	99.5
18	邻二甲苯	0.004 8	0.464 4	0.50	91.9
19	异丙苯	0	0.233 1	0.25	93.2

3.2 在线多点线性核查

多点线性核查是水质自动站必测项目的一项重要在线质控措施,实施频次为每月 1 次。本实验通过计算机控制 VOCs 在线监测系统,自动调整从气袋中抽取标准溶液和加入空白稀释样的量,实现自动配置不同浓度的标准溶液。气袋中标准溶液存放 8 d 后,采用在线多点线性核查功能分别测试体积分数为 25%,50%,75%,100% 的标准溶液,将各组分标准溶液配置体积分数与测试峰面积拟合得到相关系数。水中 19 种 VOCs 组分的线性方程及相关系数(r)见表 2。由表 2 可见,19 种水中

表 2 水中 19 种 VOCs 组分的线性方程及相关系数(r)

组分序号	线性方程	r
1	$y = 1.82 \times 10^{-8}x - 0.0015$	0.9994
2	$y = 1.00 \times 10^{-7}x - 0.0013$	0.9988
3	$y = 1.98 \times 10^{-7}x - 0.0032$	0.9996
4	$y = 3.31 \times 10^{-7}x + 0.0033$	0.9965
5	$y = 1.13 \times 10^{-9}x - 0.0034$	0.9972
6	$y = 1.47 \times 10^{-7}x - 0.0005$	0.9973
7	$y = 6.85 \times 10^{-10}x + 0.0077$	0.9965
8	$y = 9.74 \times 10^{-11}x + 0.0033$	0.9988
9	$y = 6.72 \times 10^{-10}x + 0.0145$	0.9971
10	$y = 4.02 \times 10^{-8}x + 0.0150$	0.9972
11	$y = 1.26 \times 10^{-8}x + 0.2105$	0.9959
12	$y = 1.01 \times 10^{-8}x + 0.0006$	0.9996
13	$y = 9.85 \times 10^{-9}x - 0.0053$	0.9995
14	$y = 1.42 \times 10^{-8}x - 0.0002$	0.9996
15	$y = 1.02 \times 10^{-8}x + 0.0017$	0.9978
16	$y = 1.02 \times 10^{-8}x + 0.0032$	0.9973
17	$y = 1.02 \times 10^{-8}x + 0.0010$	0.9997
18	$y = 1.00 \times 10^{-8}x + 0.0029$	0.9981
19	$y = 1.23 \times 10^{-8}x + 0.0050$	0.9969

VOCs 组分远程多点线性测试 r 为范围为 0.9959~0.9997,各组分多点线性测试结果均较好,验证了在线多点线性核查功能的可行性。

3.3 在线标准溶液核查

水质自动监测站每日均会开展零点核查和跨度核查,为验证该系统标准溶液储存装置的实际效果、在线标准溶液核查功能的可行性以及系统长期测试的稳定性。于 2023 年 5 月 18 日—6 月 2 日在四川某省级水质自动监测站采用该 VOCs 在线监测系统进行了连续 16 d 的在线标准溶液核查,在线测试期间未对该系统进行任何维护,测试结果见表 3(组分序号同表 1)。由表 3 可见,16 d 内 19 种 VOCs 组分测试结果的相对误差变化范围在 $\pm 10\%$ 以内的有 13 个,在 $\pm 10\% \sim \pm 15\%$ 以内的有 4 个,超过 $\pm 15\%$ 的有 2 个。相对误差最大的三溴甲烷测试结果有 15 d 为正误差,且整体呈现升高趋势,分析原因为该组分密度为 2.89 g/cm^3 ,分析过程中组分下沉富集,抽样时取到下部较高质量浓度液体,造成测量结果整体较高,同时还有 5 个密度大于水的组分也呈现相同特征。由此可见,分析过程中溶液的均匀程度对测试结果代表性影响较大。四氯乙烯的密度也显著大于水的密度,但在测试过程中该物质测试结果却整体呈现明显的下降趋势。四氯乙烯的不稳定性与其分子结构有关。分子中的 $\text{C}=\text{C}$ 键在一定条件下能被打开是其内因,而空气(氧)、光、热、水分等环境因素是促其分解的外因,在光共存条件下有其自身催化作用,一旦发生分解就会连锁地进行下去^[8]。本研究中,四氯乙烯长时间处于水溶液中,水中的溶解氧、配置过程中的光照影响等均易造成四氯乙烯分解并持续进行下去,造成四氯乙烯质量浓度逐步下降。

表 3 水中 19 种 VOCs 组分连续 16 d 的在线标准溶液相对误差

项目	组分序号																			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
$\rho(\text{标液})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0.03	0.02	0.05	0.05	0.06	0.03	0.07	0.04	0.1	0.3	1	0.01	0.7	0.3	0.3	0.5	0.02	0.5	0.25	
相对误差/%	1 d	-1.7	0.1	-1.6	9.1	0.1	1.6	-1.2	-2.7	-0.8	-1.4	-1.4	-2.5	-2.1	-2.4	-3.0	-4.1	-2.6	-0.9	-3.7
	2 d	0.2	4.5	-0.1	8.9	2.8	3.3	-0.3	-2.6	5.7	2.1	4.6	-1.4	-1.2	-0.4	-1.7	-1.8	0.3	1.7	-1.5
	3 d	-0.9	4.7	-0.7	9.9	2.9	6.7	-1.1	-4.8	9.4	3.1	5.5	-2.8	-2.2	-0.5	-3.0	-3.3	0.5	1.2	-3.2
	4 d	0.1	3.8	-1.4	8.3	2.6	3.0	-0.8	-5.2	3.1	-1.8	0.6	-1.0	-1.4	-2.5	-2.5	-3.1	-3.3	0.4	-2.6
	5 d	-1.2	3.1	-2.9	8.9	2.2	3.0	-1.9	-7.2	4.3	-1.9	1.8	-1.0	-1.5	-1.5	-2.8	-3.4	-2.9	0.7	-2.9
	6 d	-2.5	4.3	-3.9	9.1	3.4	7.9	-2.8	-9.6	10.4	0.9	4.7	-1.7	-2.5	-1.3	-4.2	-4.9	-0.3	0.5	-4.6
	7 d	-2.9	5.0	-4.8	8.8	3.7	8.7	-3.8	-11.3	12.3	0.9	6.3	-3.4	-3.7	-2.0	-5.7	-7.6	-0.9	-0.4	-6.1
	8 d	-1.9	3.9	-3.4	10.1	3.7	4.6	-2.4	-10.7	5.4	-3.9	0	-1.1	-3.0	-2.7	-4.5	-5.5	-3.6	-0.6	-4.8

续表

项目	组分序号																		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
9 d	-2.1	4.0	-5.0	10.2	3.9	5.8	-3.2	-11.8	7.8	-3.7	0.8	-1.5	-2.5	-2.4	-4.5	-6.8	-2.0	-0.3	-5.0
10 d	-2.2	5.4	-5.4	9.3	3.5	5.7	-4.0	-13.4	7.8	-4.0	1.1	-2.8	-3.7	-3.5	-5.7	-7.3	-2.9	-1.0	-5.6
11 d	-4.1	5.3	-7.4	11.2	3.6	8.3	-5.7	-15.5	12.8	-1.8	4.5	-2.7	-4.4	-3.2	-6.9	-8.2	-2.8	-1.2	-8.7
12 d	-5.6	6.0	-8.3	11.4	2.6	10.2	-7.7	-17.9	14.1	-2.5	3.5	-2.6	-4.4	-2.9	-7.2	-8.5	-1.7	-1.1	-8.0
13 d	-6.6	6.3	-10.1	11.7	2.6	11.8	-8.7	-18.8	15.8	-1.9	5.6	-3.0	-5.0	-2.9	-8.1	-9.5	-1.5	-1.3	-9.0
14 d	-6.0	7.6	-10.5	11.7	5.1	14.2	-7.7	-17.5	21.9	-0.4	9.3	-3.5	-5.8	-3.3	-9.1	-11.5	-1.6	-1.8	-10.0
15 d	-5.8	5.4	-9.9	9.8	4.8	8.8	-6.2	-18.9	12.3	-6.4	0.9	-2.4	-4.8	-4.4	-8.0	-9.8	-3.8	-2.3	-8.9
16 d	-3.9	3.4	-8.8	0.1	3.6	2.4	-5.1	-17.4	7.0	-8.4	-2.0	-0.2	-2.9	-3.5	-5.2	-6.3	-3.2	-2.4	-5.1

4 结语

采用自行设计的 P&C-GC-FID/ECD 在线分析系统,对 19 种常见的 VOCs 组分开展远程质控实验。结果表明,该系统的加标回收率和多点线性在线核查结果均较好,表明该系统在线远程进样测试的准确度和精密度较高;连续 16 d 的在线标准溶液核查示值误差均在 $\pm 30\%$ 以内,可满足 VOCs 标准溶液在线质控测试的要求。

但在连续测试中也发现一些组分浓度变化较大,提出以下优化建议:(1)针对比重较大组分下沉的问题,可增加超声波或机械蠕动等装置定期对溶液进行混匀;(2)针对某些组分易分解的问题,在配置和使用标准溶液过程中应尽量减少光照时间,同时采取调整标准溶液 pH 值或加入稳定剂的方式提高相应组分的稳定性^[9],并通过实验验证其可行性;(3)通过长期的在线标准溶液测试结果,进一步找出标准溶液浓度随时间的变化规律,为后续出台 VOCs 在线质控技术规范提供依据。综合以上研究成果,通过采用聚四氟乙烯薄膜采样袋和半导体冷热箱设计的一套标准溶液长期保存装置,并按照本研究规定的样品配置和保存方法,在线 VOCs 监测系统可以实现远程质控功能,实时监控仪器性能,有效预警预报水质状况。

[参考文献]

- [1] 严志榜. 水质在线质控仪在地表水水质自动监测中的应用探讨[J]. 黑龙江环境通报, 2023, 36(7): 157-159.
- [2] 刘婷婷, 焦卫华, 徐万秀, 等. 水质在线质控仪在地表水水质自动监测中的应用探讨[J]. 皮革制作与环保科技, 2022, 3(21): 102-104.
- [3] 李晓明, 李东一, 王延军, 等. 水质自动监测质控装置性能指标现状研究[J]. 中国环保产业, 2021(6): 66-69.
- [4] 张泽林. 生活饮用水中挥发性有机物检测方法的研究及应用[J]. 中国环境监测, 2008, 24(1): 13-16.
- [5] ZHANG K F, CHANG S, FU Q, et al. Occurrence and risk assessment of volatile organic compounds in multiple drinking water sources in the Yangtze River Delta Region, China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 225(1): 112741.
- [6] LI Z K, CHANG F Y, SHI P, et al. Occurrence and potential human health risks of semi-volatile organic compounds in drinking water from cities along the Chinese coastland of the Yellow Sea[J]. *Chemosphere*, 2018(206): 655-662.
- [7] 环境保护部. 水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱法: HJ 686—2014[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2014.
- [8] 吴志坚. 四氯乙烯 pH 提升探讨[J]. 技术与市场, 2020, 27(1): 99-100.
- [9] 苗乃芬, 付炳伟, 王继彦, 等. 一种四氯乙烯稳定化方法[J]. 氯碱工业, 2014, 50(9): 34-37, 40.