

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2015.09.2015011601

姜洋, 房丽萍, 杨刚, 等. 水体中挥发性有机物分析方法研究进展[J]. 环境化学, 2015, 34(9): 1611-1618

JIANG Yang, FANG Liping, YANG Gang, et al. Analytical methods of volatile organic compounds in water samples[J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(9): 1611-1618

水体中挥发性有机物分析方法研究进展*

姜 洋^{1,2} 房丽萍^{2**} 杨 刚² 王 伟² 陈咏梅¹ 田 文²

(1. 北京化工大学, 北京, 100029;

2. 国家环境保护污染物计量和标准样品研究重点实验室(筹), 环境保护部标准样品研究所, 北京, 100029)

摘 要 本文主要对水中挥发性有机物分析的研究进展做了较全面的介绍, 简述了近年来样品的采集与保存技术、前处理方法及分析测试技术. 对采集后的样品进行前处理的方法主要有吹扫捕集法、顶空固相微萃取法、液相微萃取法、动态针捕集阱等; 分析测试技术主要有气相色谱法、气相色谱质谱法、质子转移反应质谱法等, 对比了每种方法的优缺点, 并展望未来分析检测技术的发展方向, 为准确快速测定水中挥发性有机物提供参考.

关键词 水体, 挥发性有机物, 前处理方法, 分析测试技术.

Analytical methods of volatile organic compounds in water samples

JIANG Yang^{1,2} FANG Liping^{2**} YANG Gang² WANG Wei² CHEN Yongmei¹ TIAN Wen²

(1. Beijing University of Chemical Technology, Beijing, 100029, China; 2. State Environmental Protection Key Laboratory of Environmental Pollutant Metrology and Reference Materials, Institute for Environmental Reference Materials, Ministry of Environmental Protection, Beijing, 100029, China)

Abstract: This paper outlines the progress on the analytical methods of Volatile Organic Compounds in water samples. The methods of sample collection and sample preservation from environmental water are summarized. Then, the techniques of sample preparation and analysis are introduced. Frequently employed sample preparation approaches are purge and trap, headspace-solid phase microextraction, liquid phase microextraction and needle trap devices. Analytical methods include gas chromatography, gas chromatography-mass spectrometry and proton transfer reaction-mass spectrometry. Advantages and disadvantages of the mentioned techniques are compared and the existing problems and future development are proposed so as to provide a reference for accurate and rapid determination of VOCs in water.

Keywords: water sample, VOCs, sample preparation methods, analytical techniques.

挥发性有机物(Volatile organic compounds, VOCs)的定义有多种, 美国环保署(EPA)定义 VOCs 是除 CO、CO₂、H₂CO₃、金属碳化物、金属碳酸盐和碳酸铵外, 任何参加大气光化学反应的碳化合物^[1]; 欧盟 2004/42/EC 的定义是在 101.3 kPa 标准压力下, 任何初沸点低于或等于 250℃ 的有机化合物^[2]. 按照世界卫生组织(WHO)的定义, VOCs 是指沸点在 50 — 260℃ 的化合物, 室温下饱和蒸汽压超过 0.1 mmHg (13.33 Pa), 在常温下以蒸汽形式存在于空气中的一类有机物.

VOCs 按化学结构可分为烷类、芳烃类、烯类、卤代烃类、酯类、醛类、酮类和其他化合物等 8 类. VOCs

2015 年 1 月 16 日收稿.

* 国家重大科学仪器设备开发专项(2012YQ060027)资助.

** 通讯联系人, Tel: 010-84634256; E-mail: fang.liping@ierm.com.cn

大多具有致癌性、致突变性、致畸毒性,危害中枢神经系统,引发皮肤病,增加肝、肾的毒性效应,其广泛存在于空气^[3]、水^[4]、食品^[5]中.因此,有效地分析监测 VOCs,对于生态环境系统和人类健康有着极为重要的意义.

我国许多城市的水源水、饮用水中都检测到了 VOCs 的存在^[6],现有国家水质标准中涉及 VOCs 项目的有《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)^[7]和《生活饮用水卫生标准》(GB 5479—2006)^[8],其限值如表 1.近几年,环境保护部门陆续制定了一些检测标准,如《水质 挥发性卤代烃的测定 顶空气相色谱法》(HJ620—2011)^[9]、《水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》(HJ639—2012)^[10]、《水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱法》(HJ686—2014)^[11].

表 1 《地表水环境质量标准》和《生活饮用水卫生标准》中涉及的 VOCs 项目

Table 1 Main VOCs involved in GB 3838—2002 and GB 5479—2006					
序号	名称	地表水环境	生活饮用水	序号	名称
		质量标准 (GB 3838—2002)/ (mg·L ⁻¹)	卫生标准 (GB 5749—2006)/ (mg·L ⁻¹)		
1	氯乙烯	0.005	0.005	17	氯苯
2	1,1-二氯乙烯	0.03	0.03	18	乙苯
3	二氯甲烷	0.02	0.02	19	对二甲苯
4	反 1,2-二氯乙烯	0.05	0.05	20	间二甲苯
5	顺 1,2-二氯乙烯	0.05	0.05	21	邻二甲苯
6	三氯甲烷	0.06	0.06	22	苯乙烯
7	四氯化碳	0.002	0.002	23	溴仿
8	苯	0.01	0.01	24	异丙苯
9	1,2-二氯乙烷	0.03	0.03	25	六氯-1,3-丁二烯
10	环氧氯丙烷	0.02	0.0004	26	1,4-二氯苯
11	三氯乙烯	0.07	0.07	27	1,2-二氯苯
12	一氯二溴甲烷	—	0.1	28	1,2,4-三氯苯
13	甲苯	0.7	0.7	29	1,2,3-三氯苯
14	四氯乙烯	0.04	0.04	30	1,3,5-三氯苯
15	氯丁二烯	0.002	—	31	1,1,1-三氯乙烷
16	一溴二氯甲烷	—	0.06		

VOCs 在环境水体中含量低、易挥发、定量分析困难,因此采样保存及前处理过程决定了分析结果的准确性和可靠性.目前采用的前处理方法有直接进样法、吹扫捕集法、顶空固相微萃取法、液相微萃取法等.分析测试技术常用的是气相色谱法(GC)和气相色谱质谱法(GC-MS),随着仪器设备的不断研究与完善,质子转移反应质谱法(PTR-MS)也逐渐被用于测定水中 VOCs.本文着重介绍近年检测与分析水中挥发性有机物的方法,为以后的研究提供参考.

1 样品的采集与保存

采集水样是监测分析环境水质关键的一部分,正确的采样能够真实反映水质情况.EPA 524.3《毛细管柱气相色谱-质谱法检测水中可吹扫有机化合物》^[12]中规定,使用 40 mL VOC 专用样品瓶采集现场水样,加 25 mg 抗坏血酸和 200 mg 马来酸,水样装满样品瓶不留气泡,旋紧瓶盖.每批水样伴随现场空白一个,现场空白为同种环境下不含 VOCs 的空白水.采样取两份,一份用作检测,一份留作备份.若水样含残余氯,每 5 mg·L⁻¹残余氯额外加入 25 mg 抗坏血酸或 3 mg 硫代硫酸钠.《地表水和污水监测规范》(HJ/T 91—2002)^[13]内给出了有关地表水水样的采集方法:测定时用气密性注射器准确吸取 25 mL 地表水样品,通过 0.22 μm 滤膜过滤,加入浓度为 25 mg·L⁻¹的内标 10 μL 后,注入吹扫管,留以分析.样品采集后若不能及时分析,封装后冷藏保存,不能结冰.样品到达实验室前确保温度在 10℃ 下,直至分析;实验室内样品储存在 6℃ 以下,避光,与 VOCs 分开保存.采样完成后 14 d 之内完成分析,否则需重新采样^[12].

2 样品前处理方法

2.1 直接进样法(Direct aqueous injection, DAI)和膜进样法(Membrane inlet, MI)

直接进样法(DAI)无需富集或提取步骤,不需要有机溶剂,不会产生干扰目标物测定的溶剂峰,样品前处理简单.为减少水对色谱柱的损害,可以选择在色谱衬管内填入吸附剂^[14-15],或将色谱柱与去活保护柱联用^[16].

膜进样(MI)是一种无需样品前处理的进样方式,在溶液与膜接触时,组分间不同的渗透速率使组分得到分离,从而进入质谱的电离区.膜进样选用的膜材料主要有硅橡胶(聚二甲基硅氧烷, Polydimethylsiloxane, PDMS)膜和聚偏氟乙烯(Polyvinylidene fluoride, PVDF)膜. PDMS 是目前分析水中 VOCs 应用最多的膜材料,对有机物富集效率高^[17-18],检出限达 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 级^[19].与 PDMS 膜相比, PVDF 膜应用较少,但其抗污染能力强,易清洗,缩短了在线分析周期,是一种有前景的膜材料^[20].

2.2 吹扫捕集法(Purge and Trap, P&T)

吹扫捕集法(P&T)适用于萃取沸点 $<200^{\circ}\text{C}$,溶解度 $<2\%$ 的挥发性或半挥发性有机物,可一针进样同时检测多种 VOCs^[21-23],具有重现性好、取样量少的特点,且分析周期短,免去了大量前处理步骤,是目前水体分析中最常用的前处理方法.影响 P&T 吹扫效率的参数有吹扫温度、吹扫时间、解吸温度、解吸时间等,针对不同的分析物适当优化吹扫条件可以达到理想的检出效果.张芹等^[24]以吹扫温度 40°C 、吹扫时间 12 min、解吸温度 240°C 、解吸时间 3 min 的吹扫条件对 13 种挥发性卤代烃进行分析,样品平均加标回收率为 $94.5\%—106.7\%$,最低检出限为 $0.03—0.28 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.赵慧琴等^[25]采用吹扫 11 min、解吸温度 250°C 、解吸时间 2 min 的条件分析水中苯系物,样品检出限在 $0.13—0.15 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,满足限值要求.

P&T 的缺点是进样管易产生残留,为减少残留可以对捕集管进行烘烤^[26],或在进样前设置空白水样,加长烘烤时间^[27].近年来出现了对 P&T 加以改进的进样方式,例如马慧莲等^[28]构建的一种动态顶空水蒸气富集装置,将 1 L 水样浓缩至 5 mL 后通过吹扫捕集装置进入 GC 分析,方法灵敏度较普通 P&T-GC-MS 提高 1—2 个数量级.

2.3 顶空固相微萃取法(Headspace-solid phase microextraction, HS-SPME)

顶空固相微萃取法(HS-SPME)是近年发展的一种无溶剂样品前处理技术,所需样品量少,操作简便,价格便宜,逐渐成为一种可靠的前处理水体中 VOCs 的方法. HS-SPME 中萃取柱涂层是核心,直接影响萃取过程的灵敏度.目前用在萃取水中 VOCs 的涂层主要有聚二甲基硅氧烷(PDMS),聚二甲基硅氧烷/碳分子筛(PDMS/CAR),聚二甲基硅氧烷/二乙烯基(PDMS/DVB)^[29]. PDMS 是使用最多的一种膜材料,无极性,适合分析多环芳烃或苯系物,周涛等^[30]采用 $100 \mu\text{m}$ PDMS 分析海水中 13 种苯系物; PDMS/CAR 是将碳分子筛填入 PDMS 膜中,膜渗透通量降低,但膜的选择性有所提高,适用于小分子化合物的萃取, Maia 等^[31]采用 $75 \mu\text{m}$ PDMS/CAR 分析水中三卤甲烷; PDMS/DVB 膜是由 DVB 聚合包覆在 PDMS 表面形成的膜材料,中等极性,适合分析 C6—C12 化合物,赖永忠^[32]分析水中 54 种 VOCs 时采用 $65 \mu\text{m}$ PDMS/DVB,原因是 PDMS/DVB 对其中 34 种 VOCs 吸附效果好,且色谱峰无拖尾.

影响 HS-SPME 萃取效率的因素有萃取温度、样品盐度、萃取时间等.萃取温度高有利于缩短平衡时间,但过高的温度会减小分析物在涂层和样品中分配系数,降低灵敏度^[32].增加水样盐度有利于降低有机物在水中溶解度,起到盐析作用,但对于非极性或弱极性化合物,盐析效应并不明显,例如检测苯系物时,研究人员未增加盐度并未影响萃取效果^[30].萃取时间指分析物达到分配平衡所需的时间,它决定萃取量的多少,对于易挥发的 VOCs,适当地延长萃取时间可提高萃取量^[30,32].

2.4 液相微萃取(Liquid-phase microextraction, LPME)

液相微萃取基本原理是目标分析物在样品与微升级的萃取溶剂之间达到分配平衡,从而实现溶质的微萃取,通过优化萃取溶剂、萃取时间、搅拌速度、盐效应等条件可以达到好的检出限.液相微萃取克服了传统液液萃取技术繁琐、浪费、污染等缺点,具有消耗溶剂少(仅需 μL 级),富集倍数大,萃取效率高,操作更简单,便于实现分析的自动化等优点.

顶空单液滴微萃取(Headspace-single drop microextraction, HS-SDME)是 2001 年提出的一种液相微萃取方法,原理是将萃取液滴悬挂在针头上,静置在装有水样的顶空密闭试剂瓶上端,水样中的目标物扩散到液滴中,进样器抽取液滴进样.韩康等^[33]以 $1.5 \mu\text{L}$ 正癸烷作萃取试剂于 60 mL 萃取瓶中萃取

52 mL 苯系物水样, FID 做检测器, 回收率在 97.3%—101.9%. 徐庆娟等^[34]通过优化萃取条件, 得到乙醇、乙酸乙酯、四氢呋喃、苯系物的检出限为 0.0001—1 mg·L⁻¹, 相对标准偏差为 6.62%—19.11%. HS-SDME 适用于分析物容易进入样品上方空间的挥发性或半挥发性有机化合物, 但缺点是萃取过程中液滴易脱落.

中空纤维膜液相微萃取技术 (Hollow-fiber liquid phase microextraction, HF-LPME) 克服了悬在微量进样器针头上的有机液滴在搅拌时易脱落的缺点, 利用中空纤维壁的微孔和内腔支撑萃取溶剂进行萃取, 不直接接触样品溶液, 增大了萃取溶剂与样品溶液中分析物之间的传质面积, 同时也保证了萃取溶剂的稳固性, 避免了溶剂损失^[35]. 但 HF-LPME 技术也有局限性, 如搅拌时易产生气泡附着在纤维壁上, 阻碍传质, 重现性差, 且纤维的选择也有一定的要求.

近年来, 液相微萃取主要应用于水中半挥发性有机物的测定, VOCs 方面目前着重于水中苯系物的前处理, 若要进行水中多种 VOCs 的前处理还需要对液相微萃取法进行深入的研究.

2.5 动态针捕集阱 (Needle trap devices, NTDs)

动态针捕集阱 (NTDs) 是一种先进的无溶剂化的环境样品前处理技术, 其工作原理是将提取吸附剂相填充入一支特殊的针内, 使针与注射器或采样泵相连, 采样时通过外动力使气样穿过针内, 目标分析物被吸附浓缩, 然后将针捕集阱插入气相色谱高温进样口中, 经 0.5—1 min 后热解吸出的分析组分被带入色谱柱中, 实现样品目标物的分离分析.

NTD 可以现场采样, 无需溶剂, 但其分析对象为气态化合物, 因此分析水样时需将目标物从水样中吹出, 常用的方法是将顶空或吹扫捕集与 NTD 结合使用, Alonso 等^[36]、Mesarchaki 等^[37]采用 HS-NTD 方法萃取水中 VOCs, 检出限均在 ng·L⁻¹级; 高松等^[38]对比 HS-NTD 与固相微萃取前处理法萃取地下水中 7 种苯系物, 得到 HS-NTD 检出限在 0.06—0.09 μg·L⁻¹, 相对标准偏差 (RSD) 小于 7%, 灵敏度高于 SPME; Ueta 等^[39]优化吹扫捕集萃取针内填料, 与 NTD 结合分析自来水中 23 种 VOCs, 结果检测三卤甲烷检出限为 0.1—0.3 μg·L⁻¹, 其它 VOCs 的检出限为 0.01—0.05 μg·L⁻¹, 且重复性好.

2.6 前处理方法对比

表 2 比较了各种水中 VOCs 前处理方法的优缺点. 由表 2 看出吹扫捕集法以其不使用有机溶剂、易于实现自动化的优势被广泛使用, 顶空固相微萃取法由于成本比吹扫捕集低也成为检测 VOCs 的一种常用的前处理方法, 液相微萃取法目前只局限于测定水中苯系物类, 并未扩展到检测多种 VOCs, 新型前处理技术动态针捕集阱逐渐受到重视, 未来前处理方法主要围绕无溶剂、成本低、微型、全自动化方向发展, 预期得到更低检出限与更高的灵敏度.

表 2 水中 VOCs 前处理方法的比较
Table 2 Comparison of pretreatment methods of VOCs in aqueous matrices

前处理方法	优点	缺点	参考文献
直接进样法	无需富集或提取步骤, 无溶剂峰干扰目标物测定	长期处理水质样品对 GC 造成损害	[14-16]
吹扫捕集法	不使用有机溶剂, 一针进样同时检测多种 VOCs, 分析周期短, 易实现自动化	操作复杂, 进样管易产生残留, 成本高	[21, 26-27]
顶空固相微萃取法	无溶剂萃取, 操作简便, 快速, 适用于分析痕量样品	不同分析物选取不同萃取纤维, 否则影响萃取效率	[29, 31]
液相微萃取	有机溶剂使用量少, 萃取时间短, 半挥发性有机物的前处理方面应用较多	萃取溶剂选取麻烦, 操作繁琐需专业人士, 挥发性有机物方面鲜有应用.	[33, 35]
动态针捕集阱	无溶剂萃取, 操作快速, 灵敏度高	分析水样时需与 HS、PT 结合使用	[36, 38-39]

3 质量保证和质量控制

VOCs 在环境中含量低、易挥发, 因此给定量分析测试带来很大的困难. 作为监测水体污染的一个指标, VOCs 的研究不应仅仅停留在定性分析上, 更应该对定量分析进行质量保证和质量控制. 常用的质量保证与质量控制措施有全程序空白、加标回收、分析质量控制样品.

为了检查仪器的污染情况,样品配制过程的准确性,需要进行空白实验.赵洪兵等^[27]用试验空白水配制已知浓度标准溶液,重复测定 6 次,计算空白加标回收率为 81.5%—123.0%,方法重复性较好,准确度能够达到要求.

为了考察检测仪器的灵敏度,需对检出限进行质量规范.常用的计算检出限方法有两种,一种是计算 3 倍信噪比^[20,30],另一种通过平行测定标准溶液 7 次得到的标准偏差计算得到^[6,23].在对实际水样进行分析时,计算得到的检出限都应满足《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中各项标准限值的要求.

为了考察水体对目标 VOCs 测定的干扰,采用实际水样加标回收方式进行质量控制.加标回收率结果可以反映测试结果的准确度和精密度,常用方法有向实际采集的水样中加入已知浓度的标准溶液,连续测定 6 次得到加标回收率^[6,20],或加入替代物二溴氟甲烷,甲苯-D₈,4-溴氟苯平行测定 6 次得到加标回收率^[32].

4 检测方法

用于测定 VOCs 的方法常用的有气相色谱法(GC)和气相色谱质谱法(GC-MS),使用的检测器有电子捕获检测器(ECD),氢火焰离子化检测器(FID),质谱检测器(MS),光离子化检测器(PID).其中 GC-FID、GC-MS 为分析 VOCs 最常用的方法,PID 为一种快速便携式分析 VOCs 的检测仪,目前国外应用较多.除此以外,近年质子转移反应质谱仪(PTR-MS)成为检测大气中 VOCs 的一种设备,随着不断研究与完善,逐渐用于水中 VOCs 的检测.

4.1 气相色谱法(GC)

GC 具有分离效率高、分析速度快、选择性高、应用范围广等特点,常与氢火焰离子化器(FID)、电子捕获器(ECD)、火焰光度检测器(FPD)连接检测.FID 能检测大多数含碳有机化合物,响应速度快,线性范围宽,操作简单.Liu^[26]等采用 P&T-GC-FID 对废水中丙酮、氯仿、三氯乙烯、萘等 VOCs 进行实时定量检测,检出限为 0.32—2.39 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,RSD 在 2%—13.4%之间.FID 缺点是不能检测永久性气体、水、CO、CO₂、氮氧化物、硫化氢等.ECD 主要对具有电负性有机物质(如含卤素、硫、磷、氰等)检测有很高的灵敏度,Maia 等^[31]采用 HS-SPME-GC-ECD 法检测游泳池水中三卤甲烷,但 ECD 线性范围窄,易受操作条件的影响,重现性差.FPD 对含磷、硫有机化合物具有高选择性和高灵敏度,一般用于大气、水中痕量硫化物及有机磷、有机硫农药残留量的测定.Yu^[16]等采用 DAI-GC-FPD 法测定水中二硫化物,得到的检出限在 0.088—0.211 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,线性范围在 0.601—240.4 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间.

光离子化检测仪(Photoionization detector,简称 PID)是近 20 余年快速发展起来的一种高灵敏度、高选择性检测仪,已被美国 EPA 列为分析饮用水(EPA 502.2)、废水(EPA 602)标准方法.PID 具有较宽的线性范围,分析时间短,便于携带,可在野外进行多点在线分析,Cavalcante 等^[40]采用 HS-GC-PID-FID 对 Fortaleza 海沿岸海水进行 VOCs 监测, R^2 在 0.9983—0.9993 之间,检出限为 0.22—7.48 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,RSD 在 5.62%—9.63%之间.Liaud^[41]等采用便携式 GC-PID 对苯系物进行分析,不仅检出限低(苯的检出限为 0.05 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,甲苯、乙苯、二甲苯均小于 0.1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$),而且缩短了分析时间(12 min 内完成对 6 种苯系物的分离与定量).

4.2 气相色谱质谱联用法(GC-MS)

GC-MS 是目前最常用的一种色谱-质谱联用方法,它在测定水中 VOCs 时分离能力、定性能力及回收率均优于气相色谱法^[42],逐渐成为测定水中痕量挥发性有机物的重要手段.

GC-MS 中质谱常用的质量分析器有四极杆、离子阱、三重四极杆等.四极杆是目前最成熟应用最普遍的质量分析器,可依据内置标准谱库(如 NIST)或有证标准样品进行定性,选用 SIM 模式对分析物进行定量分析,在检测水质中 VOCs 方面应用最广^[32,43-45].随着仪器设备的发展,离子阱或三重四极杆质量分析器逐渐应用于水质中 VOCs 的检测,它们具有高选择性高灵敏度,可以通过选择反应监测(Selected reaction monitoring, SRM)模式清楚地识别各目标分析物,且可从二级质谱图中进行定性确证和线性计算,Regueiro 等^[46]采用离子阱串联质谱分析水中氯苯类化合物得到的检出限达到 $\text{pg}\cdot\text{L}^{-1}$ 级,精密度 RSD <12%;Cervera 等^[47]通过多次改变三重四极杆质谱运行时碰撞电压以达到同时分析所有 VOCs 组分;目

前国内已自主研发一款离子阱串联质谱仪^[48],能够自动分析复杂基质中痕量超痕量目标化合物,邓丰涛等^[49]将其应用于测定水中 VOCs,测得的检出限低于《生活饮用水标准检验方法 有机物指标》^[50]中规定的方法检出限两个数量级,精密度 RSD 在 1.341%—12.26%之间.

4.3 质子转移反应质谱法(PTR-MS)

PTR-MS 是一种实时、在线检测痕量挥发性有机物的方法,它采用 CI 源化学电离产生大量分子离子,无需色谱分离,缩短检测时间,提高灵敏度及选择性.PTR-MS 已实现与四极杆、离子阱、飞行时间质量器(TOF)的结合使用^[51-55],目前主要应用于大气中 VOCs 的检测^[54],在水体中 VOCs 的应用仍在起步阶段,Jurschik 等^[51]研制水溶液直接进样质子转移反应质谱(DAI-PTR-MS),实现了对水质中 VOCs 的在线监测;Kameyama 等^[52]研制平衡器进样系统,与 PTR-MS 结合检测海水中 VOCs;Beale 等^[53]采用膜进样方式与 PTR-MS 结合监测水中含氧 VOCs,检出限低于同条件下 P&T-GC-FID 方法.

4.4 检测方法的对比

表 3 为检测方法对比分析.从表 3 看出,气相色谱法中不同的检测器适用于分析不同种类的 VOCs,由于质谱检测器提供化合物的质荷比信息,因此 GC-MS 定性能力强于气相色谱,如今已成为一种分析检测水质多种 VOCs 混合的重要手段.PTR-MS 现已应用于大气中 VOCs 的监测,但不能直接应用于水质 VOCs 的检测,目前已有平衡进样系统、水溶液直接进样系统、膜进样系统等方式实现水体 VOCs 的检测.

表 3 检测方法对比
Table 3 Comparison of detertion methods

检测方法	优点	缺点	参考文献
GC-FID	检测大多数有机化合物,响应速度快,操作简单.	不能检测永久性气体、水、CO、CO ₂ 、氮的氧化物、硫化氢.	[26]
GC-ECD	对电负性有机物具有很高的灵敏度.	线性范围窄,重现性差.	[31]
GC-FPD	适用于大气、水中痕量硫化物及有机磷、有机硫农药残留的测定.	只对含磷、硫有机化合物有高选择性和高灵敏度.	[16]
GC-PID	较宽的线性范围,分析时间短,便于携带.	只能针对已知化合物进行检测.	[40]
GC-MS	能够准确定性定量分析多种组分,数据可靠.	含氧含氮类水溶性高、反应活性强的 VOCs 灵敏度不高,分析时间长.	[43-45]
PTR-MS	实时监测能力高,高分辨率,灵敏度高	无法直接检测水质 VOCs	[51-53]

5 结语

VOCs 已经被纳入减排控制对象,主要来源于工业废气、汽车尾气及日常有机溶剂的使用,目前我国许多城市的水源水、饮用水中都检测到了 VOCs 的存在,为了人类的健康及生态系统的稳定,监测及处理 VOCs 是迫在眉睫的任务.分析人员通过《毛细管柱气相色谱-质谱法检测水中可吹扫有机化合物》(EPA524.3)、《地表水和污水监测规范》(HJ/T 91—2002)中提到的采样与保存方法从环境中采集水样进行 VOCs 的监测分析.目前前处理方法应用最广泛的为 P&T 和 HS-SPME,基于液相微萃取法的新型微萃取法主要应用于水体中苯系物的检测,若应用于水体中多种 VOCs 的前处理还需要不断完善,近年来得到关注的 NTD 前处理技术需要顶空条件下进行前处理,因此在检测水体中 VOCs 时与 P&T、SPME 结合使用.由于 VOCs 在环境中含量低、易挥发、定量分析困难,需要通过全程序空白、加标回收、分析质量控制样品等措施对检测分析过程进行质量保证和质量控制.

VOCs 的检测方法目前有气相色谱法(GC)、气相色谱质谱法(GC-MS)、质子转移反应质谱法(PTR-MS).GC 与 GC-MS 是目前较成熟的检测方法,已被广泛应用于水体中 VOCs 的检测,PTR-MS 是一种新兴的检测痕量 VOCs 的技术,能够快速分析化合物,具有高分辨率、高灵敏度,为定性定量分析多种 VOCs 组分带来新的发展空间,但 PTR-MS 检测对象多为大气中 VOCs,在水体中的应用仍处于起步阶段,未来的研究着重于对进样装置进行完善,使其成为一种快速可靠地检测水体中 VOCs 的重要手段.

参 考 文 献

- [1] US Environmental Protection Agency. Code of Federal Regulations, 40: Chapter 1, Subchapter C, Part 51, Subpart F, 51100[S]. [2015-1-20]. <http://cfr.vlex.com/vid/19784887>
- [2] European Commission, Council Directive 2004/42/CE of the European Parliament and of the Council of 21 April 2004 on the limitation of emissions of volatile organic compounds due to the use of organic solvents in certain paints and varnishes and vehicle refinishing products[S]. Off. J. Eur. Union L143.2004
- [3] Demeestere K, Dewulf J, Witte B D, et al. Sample preparation for the analysis of volatile organic compounds in air and water matrices[J]. Journal of chromatography A, 2007, 1153:130-144
- [4] Richardson S D, Ternes T A. Water analysis: emerging contaminants and current issues[J]. Analytical Chemistry, 2014, 86, 2813-2848
- [5] Montesinos I, Gallego M. How the inclusion of treated water in Beverages influences the appearance of halogenated volatile organic compounds[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62; 10240-10247
- [6] 戴军升, 王一峰, 周亚康, 等. 集中式生活饮用水源地中挥发性有机物测定[J]. 环境科学与技术, 2009, 32(3): 116-118
- [7] GB 3838-2002. 地表水环境质量标准[S]. 2002
- [8] GB 5479-2006. 生活饮用水卫生标准[S]. 2006
- [9] HJ 620-2011. 水质 挥发性卤代烃的测定 顶空气相色谱法[S]. 2011
- [10] HJ 639-2012. 水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法[S]. 2012
- [11] HJ 686-2014. 水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱法[S]. 2014
- [12] US EPA524-3. Measurement of purgeable organic compounds in water by capillary column gas chromatography/mass spectrometry[S]. 2009
- [13] HJ/T 91-2002. 地表水和污水监测技术规范[S]. 2002
- [14] Kubínek R, Adamuščin J, Jurdáková H, et al. Gas chromatographic determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes using flame ionization detector in water samples with direct aqueous injection up to 250 μL [J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1084(1): 90-94
- [15] Aeppli C, Berg M, Hofstetter T B, et al. Simultaneous quantification of polar and non-polar volatile organic compounds in water samples by direct aqueous injection-gas chromatography/mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2008, 1181(1): 116-124
- [16] Yu B F, Song Y H, Han L, et al. Optimizations of packed sorbent and inlet temperature for large volume-direct aqueous injection-gas chromatography to determine high boiling volatile organic compounds in water[J]. Journal of Chromatography A, 2014, 1356: 221-229
- [17] Louarn E, Hamrouni A, Colbeau-Justin C, et al. Characterization of a membrane inlet interfaced with a compact chemical ionization FT-ICR for real-time and quantitative VOC analysis in water[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2013, 353; 26-35
- [18] 崔华鹏, 侯可勇, 吴庆浩, 等. 连续测量水中挥发性有机物的膜进样-单光子电离-质谱仪的研制及其应用[J]. 分析化学, 2010, 38(5): 760-764
- [19] 谭国斌, 高伟, 洪义, 等. 高灵敏度膜进样 VOCs 在线检测质谱仪的研制[J]. 现代科学仪器, 2011 (5): 59-62
- [20] 赵迪, 沈铮, 闫晓辉, 等. 多孔膜萃取/微捕集方法及在线测定水中挥发性有机物[J]. 分析化学, 2013, 41(8): 1153-1158
- [21] 刘莹, 孙力平, 高士奇. 吹扫捕集-GC/MS 法检测饮用水中十三种常见挥发性有机物[J]. 环境工程, 2011, 29(2): 242-244
- [22] 袁青, 艾明, 应洪波, 等. 吹扫捕集-气相色谱质谱联用法测定生活饮用水中 27 种挥发性有机物[J]. 现代科学仪器, 2014, 3: 217-220
- [23] 费勇, 姚恩亲, 张海燕, 等. 吹扫捕集-气相色谱/质谱联用同时测定饮用水源地水中痕量挥发性有机物[J]. 岩矿测试, 2010, 29(2): 127-130
- [24] 张芹, 王少青. 吹扫捕集 GC-MS 联用法测定水中挥发性卤代烃的方法优化[J]. 热带作物学报, 2013, 34(9): 1831-1835
- [25] 赵慧琴, 李侃, 王红卫, 等. 吹扫捕集/气相色谱-质谱联用法同时测定水中苯甲醚和 8 种苯系物[J]. 中国卫生检验杂志, 2014, 24(12): 1701-1709
- [26] Liu H W, Liu Y T, Wu B Z, et al. Process sampling module coupled with purge and trap-GC-FID for in situ auto-monitoring of volatile organic compounds in wastewater[J]. Talanta, 2009, 80: 903-908
- [27] 赵洪兵, 乔梁, 徐俊, 等. 吹扫捕集-气相色谱质谱(GC-MS)测定地表水环境中常见 VOCs 的方法优化研究[J]. 安徽农业科学, 2013, 41(29): 11802-11805
- [28] 马慧莲, 张海军, 田玉增, 等. 新型水蒸气顶空富集装置在饮用水中痕量挥发性有机物非目标筛查中的应用[J]. 色谱, 2011, 29(9): 912-917
- [29] Spietelun A, Pilarczyk M, Kloskowski A, et al. Current trends in solid-phase microextraction (SPME) fibre coatings[J]. Chem Soc Rev, 2010, 39, 4524-4537
- [30] 周涛, 韩彬, 白红妍, 等. 顶空-固相微萃取/气相色谱-质谱联用法快速分析海水中 13 种苯系物[J]. 分析测试学报, 2014, 33(1): 1-6
- [31] Maia R, Correia M, Pereira I M, et al. Optimization of HS-SPME analytical conditions using factorial design for trihalomethanes determination in swimming pool water samples[J]. Microchemical Journal, 2014, 112: 167-171
- [32] 赖永忠. 固相微萃取法同时分析源水中 54 种挥发性有机物[J]. 中国给水排水, 2012, 28(8): 94-102

- [33] 韩康, 周建科, 张前莉, 等. 顶空单液滴微萃取-气相色谱法测定水中苯系物[J]. 理化检验-化学分册, 2008, 44(2):154-156
- [34] 徐庆娟, 冯宇辉, 吴学. 顶空单液滴相微萃取与 GC-MS 联用测定易挥发溶剂[J]. 延边大学学报(自然科学版), 2011, 37(2): 144-147
- [35] Yazdi A S, Amiri A H, Es'haghi Z. BTEX determination in water matrices using HF-LPME with gas chromatography-flame ionization detector[J]. *Chemosphere*, 2008, 71: 671-676
- [36] Alonso M, Cerdan Laura, Godayol A, et al. Headspace needle-trap analysis of priority volatile organic compounds from aqueous samples: Application to the analysis of natural and waste waters[J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218: 8131-8139
- [37] Mesarchaki E, Yassaa N, Hein D, et al. A novel method for the measurement of VOCs in seawater using needle trap devices and GC-MS [J]. *Marine Chemistry*, 2014, 159:1-8
- [38] 高松, 张兰英, 王琳, 等. Needle trap-顶空进样-气相色谱法分析地下水中的苯系物[J]. 岩矿测试, 2010, 29(5):508-512
- [39] Ueta I, Razak N A, Mizuguchi A, et al. Needle-type extraction device for the purge and trap analysis of 23 volatile organic compounds in tap water[J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1317: 211-216
- [40] Cavalcante R M, Andrade M V F, Marins R V, et al. Development of a headspace-gas chromatography (HS-GC-PID-FID) method for the determination of VOCs in environmental aqueous matrices: Optimization, verification and elimination of matrix effect and VOC distribution on the Fortaleza Coast, Brazil[J]. *Microchemical Journal*, 2010, 96:337-343
- [41] Liaud C, Nguyen N T, Nasreddine R, et al. Experimental performances study of a transportable GC-PID and two thermo-desorption based methods coupled to FID and MS detection to assess BTEX exposure at sub-ppb level in air[J]. *Talanta*, 2014, 127:33-42
- [42] 范慧群. 气相与气质联用测定地表水中 VOC 的方法比较[J]. 环境保护科学, 2013, 39(4):108-111
- [43] Ahn J W, Pandey S K, Kim K H. Comparison of GC-MS calibration properties of volatile organic compounds and relative quantification without calibration standards[J]. *Journal of chromatographic science*, 2011, 49(1): 19-28
- [44] 钱立立, 范军, 邓晓丽, 等. 顶空自动进样器结合气质联用仪测定地表水中挥发性有机物[J]. 环境化学, 2013, 32(10): 2005-2006
- [45] 黄健, 王传博, 郭春涛, 等. 水质有机污染物 GC/MS 分析专家系统测定地表水中 55 种挥发性有机物[J]. 现代科学仪器, 2014, 2:112-117
- [46] Regueiro J, Llompart M, Jares C G, et al. Development of a solid-phase micro- extraction-gas chromatography-tandem mass spectrometry method for the analysis of chlorinated toluenes in environmental waters[J]. *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216(14): 2816-2824
- [47] Cervera M I, Beltran J, Lopez F J, et al. Determination of volatile organic compounds in water by head space-solid-phase microextraction gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry with triple quadrupole analyzer[J]. *Analytica Chimica Acta* 2011, 704(1): 87-97
- [48] 俞建成, 闻路红, 李晓旭, 等. 离子阱气相色谱质谱联用仪的研制和应用[J]. 仪器仪表学报, 2012, 33(9):8-13
- [49] 邓丰涛, 吴先伟, 罗志琴. 吹扫捕集-气相色谱-离子阱串联质谱法测定饮用水中 26 种挥发性有机物[J]. 分析仪器, 2014, 1: 28-3
- [50] GB/T 5750.8-2006. 生活饮用水标准检验方法: 有机物指标[S]. 2006
- [51] Jurschik S, Tani A, Sulzer P, et al. Direct aqueous injection analysis of trace compounds in water with proton-transfer-reaction mass spectrometry[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2010, 289: 173-176
- [52] Kameyama S, Tanimoto H, Inomata S, et al. High-resolution measurement of multiple volatile compounds dissolved in seawater using equilibrator inlet-proton transfer reaction-mass spectrometry(EI-PTR-MS)[J]. *Marine Chemistry*, 2010, 122:59-73
- [53] Beale R, Liss P S, Dixon J L, et al. Quantification of oxygenated volatile organic compounds in seawater by membrane inlet-proton transfer reaction/mass spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2011, 706:128-134
- [54] Cappellin L, Karl T, Probst M, et al. On quantitative determination of volatile organic compound concentrations using proton transfer reaction time- of-flight mass spectrometry[J]. *Environmental Science & Technology*. 2012, 46: 2283-2290
- [55] 武小梅, 彭真, 董俊国, 等. 在线监测挥发性有机物的质子转移反应飞行时间质谱仪的研制[J]. 质谱学报, 2015, 36(1): 1-7