

文章编号: 0254-5357(2009)01-0015-06

地下水有机污染物分析测试技术专刊

## 吹扫捕集气相色谱-质谱法测定全国地下水调查样品中挥发性有机污染物

黄毅, 饶竹

(国家地质实验测试中心, 北京 100037)

**摘要:** 利用吹扫捕集气相色谱-质谱法检测地下水中挥发性有机污染物, 建立适用于全国地下水调查中卤代烃、苯系物、氯苯等 25 种必检组分测定的分析流程, 同时增加分析过程的质量控制与质量管理。各组标准曲线线性方程相关系数均在 0.9995 以上, 方法检测限为 0.1~0.4  $\mu\text{g/L}$ 。标准添加样品测定值相对标准偏差为 1.73%~5.53% ( $n=7$ ), 回收率为 88.8%~112.0%。建立的分析方法检测限低、精密度高、方法简便、准确, 适用于地下水调查等大批量挥发性有机污染物的分析。

**关键词:** 吹扫捕集; 气相色谱-质谱法; 地下水; 挥发性有机污染物

**中图分类号:** O657.63; O622 **文献标识码:** A

## Determination of Volatile Organic Compounds in Groundwater Samples by Purge and Trap-Gas Chromatography-Mass Spectrometry

HUANG Yi, RAO Zhu

(National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

**Abstract:** A method for the determination of 25 volatile organic compounds, including halohydrocarbons, benzene series, chlorobenzene and etc., by purge and trap-GC/MS in groundwater samples from China Groundwater Survey Project was developed. The detection limits of the method for VOCs were in the range of 0.1~0.4  $\mu\text{g/L}$  and the recoveries were between 88.8%~112.0% with precision of 1.73%~5.53% ( $n=7$ ). The correlation coefficients of the calibration curve equations for the analytes were better than 0.9995. A quality control procedure for semi-volatile organic compound analysis in groundwater was also proposed. The method provides the advantages of high sensitivity, high accuracy and precision, simple operation and is suitable for batch analysis.

**Key words:** purge and trap; gas chromatography-mass spectrometry; groundwater; volatile organic compounds

目前全世界一半的地下水正面临污染的威胁, 而中国随着经济的飞速发展, 大量有毒有害物质进入土壤和地下水中, 地下水污染的形势也日趋严峻。挥发性有机污染物 (Volatile Organic Compounds, VOCs) 是非常重要的环境污染物, 其中部分挥发性有机物由于其较强的“三致”效应被国

内外列为优先控制污染物, 对生态环境和人类健康产生严重影响<sup>[1-3]</sup>。为了查清全国地下水水质及污染状况, 2005 年我国启动了全国地下水调查评价专项, 其中筛选出卤代烃、苯系物、氯苯等 25 种挥发性有机物为必测组分。全国《地下水污染调查评价规范》将挥发性有机物必测组分方法的检

收稿日期: 2008-08-25; 修订日期: 2008-10-13

基金项目: 国土资源部地质大调查项目资助 (12120105560101, 1212350816015); 国家地质实验测试中心基础性研究项目资助 (200607CSJ11)

作者简介: 黄毅 (1979-), 女, 贵州贵阳人, 苗族, 助理研究员, 从事环境有机污染物分析。E-mail: huangyi@126.com。

测限定在  $0.1 \sim 0.5 \mu\text{g/L}$  以下<sup>[4]</sup>, 因此亟需建立一个灵敏、准确、易于操作、适于批量检测的分析方法。自 1974 年 Bellor 等<sup>[5]</sup> 首先提出吹扫捕集法以来, 该技术一直受到研究者重视, 在环境科学、食品科学、生物科学等领域得到广泛应用<sup>[6-9]</sup>。吹扫-捕集进样技术是目前水质样品分析中最灵敏的分析方法, 它不易污染和损失, 且样品需要量少, 富集倍数高, 特别是与气相色谱-质谱 (GC/MS) 联用可以对待测组分进行准确的定性和定量分析<sup>[10]</sup>。美国国家环保局也将吹扫捕集-GC/MS 分析挥发性有机物列为标准分析方法<sup>[11-13]</sup>。

## 1 样品采集与保存

地下水样品采样时应缓慢将样品导入预先加入 4 滴 6 mol/L HCl 的 40 mL VOC 棕色样品瓶 (挥发性有机物专用) 中, 保证样品 pH < 2。样瓶装满形成凸液面后盖上盖, 将样品瓶倒置轻敲检查是否有气泡 (如有气泡需重新采集样品)。每批样品需现场空白样一个, 所有空白均为不含有待测 VOCs 的试剂空白水。采集时采集双样, 一份采集样品; 一份留作备份样品。样品采集好后标明采样信息, 存放至 4℃ 冷藏设备中, 14 d 内测定<sup>[14]</sup>。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与装置

QP2010 GC/MS 气相色谱质谱仪 (日本岛津公司); Eclipse 4660 吹扫捕集自动进样器, 配 5 mL 砂芯吹扫管, 10\* 捕集阱 (美国 OI 公司); 40 mL VOC 棕色样品瓶, 内衬有聚四氟乙烯膜的螺旋盖; 气密注射器 (规格有 10  $\mu\text{L}$ 、50  $\mu\text{L}$ 、250  $\mu\text{L}$ 、1 mL, 美国 SGE 公司); 经校准的 A 级容量瓶 (50 mL、100 mL)。2 mL 棕色样品瓶及 100  $\mu\text{L}$  带聚四氟乙烯支座内衬管 (美国 Agilent 公司)。

### 2.2 试剂与材料

甲醇 (农残级, 美国 Fisher 公司), 盐酸 (优级纯, 北京试剂化工厂), 空白试剂水采用蒸馏水通高纯氮气流煮沸 30 min, 冷却后使用。甲醇和空白试剂水应远离其他有机试剂保存, 防止实验室内二氯甲烷等常用试剂的污染, 使用前进行空白检测。

标准溶液主要有氯乙烯、1,2,4-三氯苯、苯系物混标 (美国 Supcelo 公司)、挥发性有机物混标 (美国 Restek 公司)、苯乙烯 (国家环保总局标准样品研究所); 内标选用 EPA 524 混标 (美国 Supcelo 公司); 替代物选用 EPA 8260 替代物混标及调谐所

用 4-溴氟苯, 均购自美国 Supcelo 公司。

### 2.3 标准溶液的配制

在 50 mL 容量瓶中先加入 5 滴 6 mol/L HCl, 并用空白水定容, 气密注射器移取适量 VOCs 标准溶液于定容的容量瓶中 (注射器针头伸入液面下), 加标后迅速封盖, 摇匀, 并转移至 40 mL VOC 专用密封瓶中, 形成凸液面后迅速盖上盖, 瓶内不留气泡, 配制成待测的标准溶液。

### 2.4 分析条件

#### 2.4.1 吹扫-捕集分析条件

吹脱气 (高纯氮气), 流速 40 mL/min, 吹扫时间 11 min; 10\* 捕集阱, 解析预热温度 180℃, 解析温度 190℃, 烘焙温度 220℃。解析时间 0.5 min, 烘焙时间 10 min, 样品加热温度 40℃。阀温 110℃, 传输线温度 110℃。

#### 2.4.2 气相色谱-质谱分析条件

气相色谱条件: Restek 502.2 毛细管色谱柱 (60 m  $\times$  0.32 mm  $\times$  1.8  $\mu\text{m}$ )。汽化室温度 190℃, 分流进样, 分流比 20:1。柱箱温度: 初温 45℃, 保持 2 min, 以 6℃/min 升至 150℃, 再以 12℃/min 升至 220℃, 保持 3 min。柱前压 74.2 kPa。

质谱条件: 电子轰击 (EI) 离子源温度 200℃, 接口温度 220℃。电子倍增器电压 1.02 kV, 扫描速度 660 amu/s, 扫描范围 45 ~ 350 amu/s, 溶剂切除时间 180 s。

### 2.5 实验方法

#### 2.5.1 仪器调谐

样品分析前需要用全氟三丁胺 (DFTBA) 对仪器进行调谐。当调谐通过后, 再分析 25 ng 的 4-溴氟苯 (BFB) 进一步调谐, 当满足表 1 的限值后, 才进行下一步分析。

表 1 4-溴氟苯质量强度准则<sup>①</sup>

Table 1 Ion abundance criteria for 4-bromofluorobenzene (BFB)

质荷比 ( $m/z$ )	相对丰度指标
50	质量为 95 离子丰度的 15% ~ 40%
75	质量为 95 离子丰度的 30% ~ 80%
95	基峰, 相对丰度为 100%
96	质量为 95 离子丰度的 5% ~ 9%
173	小于质量为 174 离子丰度的 2%
174	大于质量为 95 离子丰度的 50%
175	质量为 174 离子丰度的 5% ~ 9%
176	质量为 174 离子丰度的 95% ~ 101%
177	质量为 176 离子丰度的 5% ~ 9%

① BFB 调谐准则参考 US EPA 方法 524<sup>[15]</sup>。

2.5.2 定性定量方法

通过待测组分的保留时间和标准谱库对待测组分进行定性,各待测组分定性离子见表 2。

表 2 目标化合物特征离子  
Table 2 Characteristic ions (*m/z*) for target volatile organic compounds

化合物	<i>m/z</i>		化合物	<i>m/z</i>	
	定量离子	定性离子		定量离子	定性离子
氯乙烯	62	64,47	甲苯	92	91,65
1,1-二氯乙烯	61	96,98	1,1,2-三氯乙烷	83	97,99
二氯甲烷	84	49,86	四氯乙烯	166	164,129
反-1,2-二氯乙烯	61	96,98	二溴氯甲烷	129	127,131
氯仿	83	85,47	氯苯	112	114,77
二溴氯甲烷(替代物)	111	113,192	乙苯	91	106,65
1,1,1-三氯乙烷	97	99,61	二甲苯(间、对、邻)	91	106,105
四氯化碳	117	119,121	苯乙烯	104	78,63
1,2-二氯乙烷	62	64,49	溴仿	173	175,171
苯	78	77,51	4-溴氟苯(替代物)	95	174,176
氟苯(内标)	96	70,95	1,3-二氯苯	146	148,111
三氯乙烯	95	130,132	1,4-二氯苯	146	148,111
1,2-二氯丙烷	63	62,65	1,2-二氯苯 D <sub>4</sub> (内标)	150	115,152
溴二氯甲烷	83	85,127	1,2-二氯苯	146	148,111
甲苯-D <sub>8</sub> (替代物)	98	100,70	1,2,4-三氯苯	180	182,145

采用内标法进行全扫描,利用 GC-MS 仪器工作软件,对 5 个浓度水平标准溶液及其对应响应值进行线性回归,通过回归方程计算样品含量。

3 结果与讨论

3.1 吹扫捕集条件的优化

Tenax/硅胶/碳分子筛组合的复合捕集阱,能有效捕集极性、非极性挥发性有机物;但亲水性硅胶在捕集待测组分时会吸附一定量水分。当样品脱附时水分随组分进入分析系统,脱附时间越长带入水分越多,会影响质谱分析结果。图 1 显示,脱附时间为 0.5 min 时 VOCs 已经脱附完全,故最终将方法脱附时间定为 0.5 min。升高样品吹扫温度有利于提高高沸点组分的回收率。当在室温下吹扫时,苯乙烯、三溴甲烷、1,2,4-三氯苯等回收率仅有 70% 左右;而吹扫温度提高至 40 ℃ 后,溴化物和高沸点 VOCs 吹扫效率均得到提高,回收率升至 90% 左右。

3.2 气相色谱-质谱分析条件优化

毛细管色谱柱是色谱分析最关键的条件之一。色谱柱的填料及其配比直接关系到待测组分的分离和灵敏度。特别是对于沸点较低的挥发性有机物,毛细管柱的填料对其保留能力起到了非常关键的作用,因此,挥发性卤代烃分析必须使用挥发性有机污染物的专用毛细管柱,否则氯乙烯、二氯甲烷等强挥

发性有机物很难达到理想的吸附、分离、检测效果。各家公司生产或同一公司生产的毛细管柱由于使用的填料及配比不同,其分离效果、灵敏度不尽相同,特别是多组分、同分异构体的分析与毛细管柱选择有着较大关系。本实验对毛细管柱进行优化,挑选分析 VOCs 常用的 DB-624 毛细管色谱柱(60 m × 0.32 mm × 1.8 μm)和 Restek 502.2 毛细管色谱柱(60 m × 0.32 mm × 1.8 μm),采用同样升温程序,对相同浓度标准溶液配制的模拟样品进行分析。图 2 显示,两柱对挥发性有机物都有较好的分离;但相对而言,Restek 502.2 柱的色谱峰响应较强,峰形对称性较好,对高沸点化合物尤为明显。因此选择 Restek 502.2 毛细管色谱柱建立分析方法。

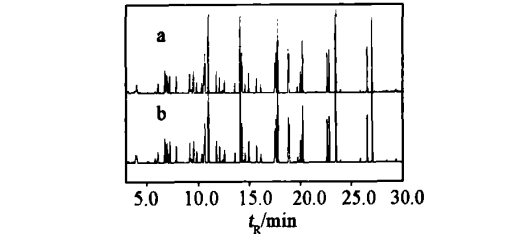


图 1 不同脱附时间分析 VOCs 总离子流图  
Fig. 1 The total ion chromatograms of VOCs at different desorption time  
a—脱附时间 0.5 min; b—脱附时间 4.0 min。

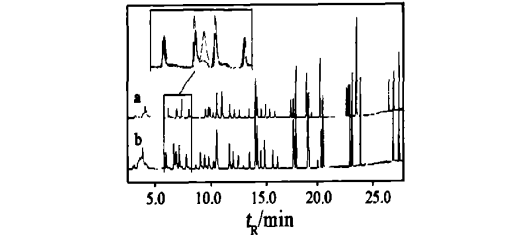


图 2 不同毛细管色谱柱分析 VOCs 总离子流图  
Fig. 2 The total ion chromatograms of VOCs with DB-624 and Restek 502.2 capillary columns  
a—DB-624 毛细管色谱柱; b—Restek 502.2 毛细管色谱柱。

结合目标化合物沸点低、易挥发的特点,重点试验了色谱柱初始柱温在 30 ℃、40 ℃、45 ℃、50 ℃ 时的出峰情况,多数目标物在 45 ℃ 时响应值最高,分离效果良好。经优化后本方法选定 45 ℃ 为初始温度。在确定初始柱温后,研究了在汽化温度 130 ~ 200 ℃ 对 VOCs 响应的影响。结果表明,在 180 ℃ 时氟苯类

和苯系物各化合物峰响应值最大,沸点较低化合物峰响应值没有随温度变化产生显著波动,其中氯乙烯、二氯甲烷等沸点较低化合物波动最小,在190℃响应值略有增大。综合考虑不同化合物,确保低沸点化合物的响应值,确定汽化温度为190℃。

色谱分析中分流比对色谱峰形和响应都有影响,是建立分析方法中的一个关键参数。

试验了不分流进样和分流比为0.2:1、5:1、15:1、30:1、40:1的不同分流状态。不分流进样时,吹扫捕集仪脱附使柱前压瞬时发生较大变化,样品被气流同时带入进样口和分流阀,分流阀关闭或流路较小时,样品又被气流带入进样口,出现二次进样,使得总离子流图中峰形成双峰(见图3);当分流比为0.2:1时,仍然有双峰出现。如图4所示,当分流比为5:1时,压力平衡较好,无双峰出现,低沸点化合物峰形较宽,响应强度较分流比为15:1、30:1、40:1时间响应强度大。不同分流比响应强度并不完全线性响应。综合考虑峰形及响应强度,选择分流比15:1。

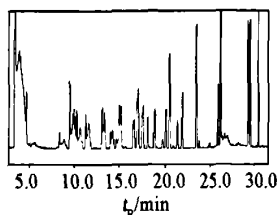


图3 不分流进样的总离子流图

Fig.3 The total ion chromatogram of VOCs with splitless injection

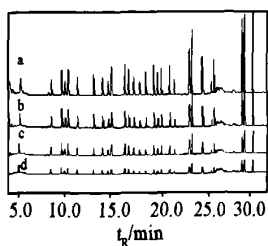


图4 不同分流比进样的总离子流图

Fig.4 The total ion chromatograms of VOCs with different split ratio injection

a—分流比5:1; b—分流比15:1; c—分流比30:1; d—分流比40:1。

### 3.3 方法稳定性

采用基体加标浓度为20 μg/L的VOCs标准样品连续20 d进行测定,所有目标物回收率(R)均在80%~120%,受图示所限,仅选择10种目标化合物(氯乙烯、1,1-二氯乙烯、二氯甲烷、1,2-

二氯乙烯、1,1,2-三氯乙烷、溴仿、1,2-二氯苯、1,2,4-三氯苯、间/对二甲苯、苯乙烯)回收率(R)绘图(见图5),符合70%~130%的检测要求<sup>[4]</sup>,说明分析系统、方法稳定,重现性良好。

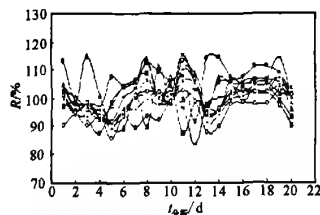


图5 连续标准添加样品回收率

Fig.5 The spike recovery of VOCs from successive determination in 20 days

### 3.4 方法线性范围、相关系数及检测限

分别配制0.2、1、5、10、30、80 μg/L混合标准(氯乙烯浓度分别为0.4、2、10、20、60、160 μg/L)进行分析,建立各组分校正曲线,经线性回归得到线性方程。表3表明,目标化合物线性方程相关系数均在0.9996以上,满足全国《地下水污染调查评价规范》要求<sup>[4]</sup>。方法检测限采用经多次测定3倍信噪比时信号对应的浓度的平均值,本方法VOCs的检测限( $L_D$ )为0.1~0.4 μg/L。

表3 方法的线性范围、相关系数及检测限

Table 3 The linear ranges, correlation coefficients and detection limits of the method for the analytes

组分	线性方程	线性范围 $\rho_B/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	相关 系数	$L_D/$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
氯乙烯	$y=5.072 \times 10^{-2}x+2.21 \times 10^{-3}$	0.40~160	0.9996	0.40
1,1-二氯乙烯	$y=6.175 \times 10^{-2}x-3.24 \times 10^{-3}$	0.20~80	0.9999	0.10
二氯甲烷	$y=7.454 \times 10^{-2}x-1.29 \times 10^{-3}$	0.20~80	0.9999	0.10
反-1,2-二氯乙烯	$y=6.646 \times 10^{-2}x+1.14 \times 10^{-3}$	0.20~80	0.9999	0.10
三氯甲烷	$y=6.867 \times 10^{-2}x+3.58 \times 10^{-3}$	0.20~80	0.9999	0.10
1,1,1-三氯乙烷	$y=5.471 \times 10^{-2}x-4.26 \times 10^{-3}$	0.20~80	0.9999	0.10
四氯化碳	$y=4.181 \times 10^{-2}x-1.69 \times 10^{-3}$	0.20~80	0.9999	0.10
1,2-二氯乙烷	$y=5.108 \times 10^{-2}x+4.00 \times 10^{-3}$	0.20~80	0.9999	0.10
苯	$y=0.205x-3.10 \times 10^{-3}$	0.20~80	0.9999	0.10
三氯乙烯	$y=4.314 \times 10^{-2}x-2.17 \times 10^{-3}$	0.20~80	0.9999	0.10
1,2-二氯丙烷	$y=5.214 \times 10^{-2}x-2.46 \times 10^{-3}$	0.20~80	0.9999	0.10
溴二氯甲烷	$y=4.982 \times 10^{-2}x-5.75 \times 10^{-3}$	0.20~80	0.9999	0.10
甲苯	$y=0.121x-1.55 \times 10^{-2}$	0.20~80	0.9999	0.10
1,1,2-三氯乙烷	$y=3.041 \times 10^{-2}x-2.92 \times 10^{-3}$	0.20~80	0.9999	0.10
四氯乙烯	$y=4.090 \times 10^{-2}x-7.41 \times 10^{-3}$	0.20~80	0.9998	0.10
二溴氯甲烷	$y=3.622 \times 10^{-2}x-8.10 \times 10^{-3}$	0.20~80	0.9999	0.10
氯苯	$y=0.117x-3.46 \times 10^{-2}$	0.20~80	0.9998	0.10
乙苯	$y=0.200x-5.04 \times 10^{-2}$	0.20~80	0.9998	0.10
间/对二甲苯	$y=0.158x-3.83 \times 10^{-2}$	0.20~80	0.9999	0.10
邻二甲苯	$y=0.180x-4.47 \times 10^{-2}$	0.20~80	0.9999	0.10
苯乙烯	$y=0.152x-6.13 \times 10^{-2}$	0.20~80	0.9995	0.10
三溴甲烷	$y=2.569 \times 10^{-2}x-7.28 \times 10^{-3}$	0.20~80	0.9997	0.20
1,3-二氯苯	$y=0.100x-3.34 \times 10^{-2}$	0.20~80	0.9997	0.10
1,4-二氯苯	$y=0.102x-3.09 \times 10^{-2}$	0.20~80	0.9998	0.10
1,2-二氯苯	$y=0.103x-2.35 \times 10^{-2}$	0.20~80	0.9998	0.10
1,2,4-三氯苯	$y=8.091 \times 10^{-2}x-1.30 \times 10^{-2}$	0.20~80	0.9999	0.10

3.5 方法精密度和回收率

将标准溶液添加到地下水样品中,分别配制 VOCs 浓度为 2 μg/L、20 μg/L 和 60 μg/L 的模拟样品(其中氯乙烯浓度分别为 4 μg/L、40 μg/L 和 120 μg/L),重复分析 7 次,以考查方法的精密度和准确性,表 4 结果表明,各浓度相对标准偏差 (RSD)在 1.73% ~ 5.53%,标准添加样品平均回收率( $\bar{R}$ )在 88.8% ~ 112.0%。

表 4 方法的精密度和回收率  
Table 4 Precision and recovery tests of the method

组分	添加浓度 2 μg/L (氯乙烯 4 μg/L)		添加浓度 20 μg/L (氯乙烯 40 μg/L)		添加浓度 60 μg/L (氯乙烯 120 μg/L)	
	RSD/%	测定值	R/%	RSD/%	测定值	R/%
氯乙烯	5.44	4.30	108	3.00	44.6	112
1,1-二氯乙烯	3.82	1.91	95.5	4.33	21.3	107
二氯甲烷	1.73	1.96	98.0	2.04	20.3	102
反-1,2-二氯乙烯	3.28	1.89	94.5	3.25	21.3	107
三氯甲烷	2.43	1.91	95.5	3.73	20.7	104
1,1,1-三氯乙烷	3.08	1.97	98.5	4.27	20.4	102
四氯化碳	4.88	1.97	98.5	2.81	20.2	101
1,2-二氯乙烷	3.18	1.91	95.5	3.30	20.8	104
苯	3.60	1.89	94.5	4.86	20.4	102
三氯乙烯	3.71	1.93	96.5	3.71	20.6	103
1,2-二氯丙烷	3.41	1.92	96.0	4.35	20.4	102
溴二氯甲烷	4.93	1.90	95.0	4.35	20.3	102
甲苯	2.97	1.90	95.0	3.84	20.0	100
1,1,2-三氯乙烷	2.68	1.97	98.5	4.29	19.9	100
四氯乙烯	2.35	1.99	99.5	2.59	19.8	99.0
二溴氯甲烷	4.05	1.92	96.0	5.47	19.8	99.0
氯苯	1.84	1.99	99.5	4.22	19.5	97.5
乙苯	2.22	1.89	94.5	2.76	19.5	97.5
间、对二甲苯	2.56	3.68	92.0	3.78	39.5	98.8
邻二甲苯	1.91	1.87	93.5	3.02	19.8	99.0
苯乙烯	3.52	1.92	96.0	4.12	19.2	96.0
三溴甲烷	4.00	1.97	98.5	3.57	19.7	98.5
1,3-二氯苯	2.96	2.03	102	4.80	19.4	97.0
1,4-二氯苯	2.71	1.99	99.5	4.35	19.5	97.5
1,2-二氯苯	2.44	2.02	101	4.67	19.7	98.5
1,2,4-三氯苯	2.37	1.92	96.0	5.53	20.7	104

① 测定次数 n=7。

3.6 标准样品总离子流图及出峰顺序

按照优化后方法进行分析,得到 VOCs 标准样品总离子流图如图 6 所示。

4 实际样品分析

采用优化后方法对实际地下水样品进行分析,测定结果和质量控制结果见表 5。从表中看出,平行样品相对标准偏差和标准添加样品回收率、替代物回收率等质控指标满足质量控制要求。

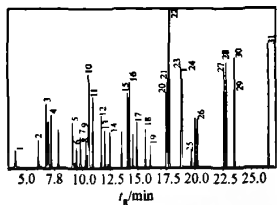


图 6 标准样品总离子流图  
Fig. 6 The total ion chromatogram of standard spike sample  
出峰顺序:1—氯乙烯;2—1,1-二氯乙烯;3—二氯甲烷;4—反-1,2-二氯乙烯;5—氯仿;6—二溴氯代甲烷(替代物);7—1,1,1-三氯乙烯;8—四氯化碳;9—1,2-二氯乙烯;10—苯;11—氯苯(内标);12—三氯乙烯;13—1,2-二氯丙烷;14—溴二氯甲烷;15—甲苯-D<sub>8</sub>(替代物);16—甲苯;17—1,1,2-三氯乙烯;18—四氯乙烯;19—二溴氯甲烷;20—氯苯;21—乙苯;22—p/m-二甲苯;23—o-二甲苯;24—苯乙烯;25—溴仿;26—4-溴氯苯(替代物);27—1,3-二氯苯;28—1,4-二氯苯;29—1,2-二氯苯-D<sub>4</sub>(内标);30—1,2-二氯苯;31—1,2,4-三氯苯。

表 5 实际样品分析  
Table 5 Analytical results of volatile organic compounds in groundwater samples

组分	$\rho_B/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$					平行样相 对偏差/%	控制样加标 回收率/%
	空白	W1	W1'	W2	W3		
氯乙烯	<0.40	<0.40	<0.40	<0.40	<0.40	-	114.0
1,1-二氯乙烯	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	-	109.0
二氯甲烷	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	-	103.0
1,2-二氯乙烯	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	-	105.0
氯仿	<0.10	1.61	1.60	0.20	0.81	0.31	99.3
1,1,1-三氯乙烯	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	-	107.0
四氯化碳	<0.10	18.2	18.5	<0.10	<0.10	0.82	111.0
1,2-二氯乙烷	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	-	96.6
苯	<0.10	1.20	1.21	0.34	<0.10	0.41	97.3
三氯乙烯	<0.10	<0.10	0.22	<0.10	<0.10	-	100.0
1,2-二氯丙烷	<0.10	1.33	1.34	<0.10	0.22	0.37	94.6
溴二氯甲烷	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	-	101.0
甲苯	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	-	94.4
1,1,2-三氯乙烷	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	-	93.0
四氯乙烯	<0.10	<0.10	<0.10	0.21	0.18	-	104.0
二溴氯甲烷	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	-	97.3
氯苯	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	-	94.3
乙苯	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	-	91.5
p-二甲苯/m-二甲苯	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	0.41	-	92.7
o-二甲苯	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	-	87.2
苯乙烯	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	-	86.6
溴仿	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	-	93.1
1,3-二氯苯	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	-	94.1
1,4-二氯苯	<0.10	<0.10	<0.10	0.22	<0.10	-	95.5
1,2-二氯苯	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	-	93.1
1,2,4-三氯苯	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	-	92.5

替代物	替代物回收率/%					控制样加标
	空白	W1	W1'	W2	W3	
二溴氯代甲烷	103	95.0	82.9	92.8	95.1	97.7
甲苯-D <sub>8</sub>	88.2	87.4	89.2	84.1	91.4	103.0
4-溴氯苯	83.3	87.7	90.1	83.6	88.4	104.0

① W1—1 号水样; W1'—1 号水样平行样; W2—2 号水样; W3—3 号水样。测定结果 <0.10、<0.20 和 <0.40 表示均低于检测限;“-”代表无需计算。



## 5 结语

采用全密闭自动吹扫捕集气相色谱-质谱联用测定地下水中25种必测挥发性有机污染物,方法性能指标满足中国地质调查局《地下水污染调查评价规范(1:50 000-1:250 000)》<sup>[4]</sup>中的要求。经大批量实际样品的验证考察,方法灵敏、准确、稳定性好,易于操作,能有效避免样品挥发损失和污染,适用于地下水调查等大批量样品中挥发性有机污染物的分析。

## 6 参考文献

- [1] 刘征涛. 环境安全与健康[M]. 北京:化学工业出版社,2005:212-223.
- [2] Ramanathan K, Deblor V L, Kosusko M. Evaluation of control strategies for volatile organic compounds in indoor air[J]. *Environmental Progress*, 1988, 7(4): 230-235.
- [3] Otto D, Hundell H, House D. Exposure of humans to a volatile organic mixture: I. Behavioural assessment[J]. *Archives of Environmental Health*, 1992, 47(1): 23-30.
- [4] 中国地质调查局. 地下水污染调查评价规范(1:50 000-1:250 000)[Z]. 2006.
- [5] Bellor A, Lichtenberg J J. The determination of volatile organic compounds in water at the  $\mu\text{g/L}$  level in water by gas chromatography [J]. *Amer Water Works Ass*, 1974, 66:739.
- [6] Tom Huybrechts, Jo Dewulf, Olivier Moerman, Herman Van Langenhove. Evaluation of purge-and-trap-high-resolution gas chromatography-mass spectrometry for the determination of 27 volatile organic compounds in marine water at the ng/L concentration level[J]. *J Chromatogr A*, 2000, 893:367-382.
- [7] Saskia M van Ruth, Jacques P Roozen. Gas chromatography/sniffing port analysis of aroma compounds released under mouth conditions[J]. *Talanta*, 2000, 52(2): 253-259.
- [8] Patrick Roose, Udo A Th Brinkman. Determination of volatile organic compounds in marine biota [J]. *J Chromatogr A*, 1998, 799:233-248.
- [9] 黄毅,饶竹,王超. 吹扫捕集气相色谱-质谱法定性分析人尿中挥发性有机物[J]. 分析测试学报, 2007, 26(增刊): 64-66.
- [10] 李攻科,胡玉玲,阮华贵. 样品前处理仪器与装置[M]. 北京:化学工业出版社, 2007:207-220.
- [11] US EPA Method 5030C, Purge-and-trap for aqueous samples[S].
- [12] US EPA Method 5035, Closed-system purge and tap and extraction for volatile organics in soil and waste samples [S].
- [13] US EPA Method 8260B, Volatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) [S].
- [14] 国家环保总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京:中国环境科学出版社, 2002:554-555.
- [15] US EPA Method 524, Measurement of purgeable organic compounds in water by capillary column gas chromatography/mass spectrometry [S].

## 中国地学期刊网——中国地学期刊门户网站

(http://www.geojournals.cn)

中国地学期刊网——中国地学期刊门户网站(http://www.geojournals.cn)于2008年经《地质学报》、《地质论评》试点使用,现已建设成为具有中国特色的地学期刊网站。该网站涉及地学领域专业门类广,涵盖了中国地学233个期刊,是国内地学界唯一的容纳期刊最多的网站,也是国内首次集中单学科所有刊物共同使用的办公系统。

《岩石学报》、《地质通报》、《中国地质》、《岩矿测试》等众多知名地学期刊已经与中国地学期刊网实现链接。自运行以来近7个月的点击率《地质学报》中文版达到96 000次、《地质学报》英文版53 000次、《地质论评》196 000次、《岩石学报》171 000次。

“中国地学期刊网”在稿件采编,远程处理,读者、作者、审稿专家信息查询,搜索引擎等技术整合方面已在国内单学科期刊网络系统建设领域走在了前列。

《岩矿测试》(远程稿件采编系统http://www.ykcs.ac.cn)是中国地学期刊网(http://www.geojournals.cn)旗下的刊物之一。《岩矿测试》将与中国地学期刊网众多期刊共同建设多刊共用数据库,提高中国地学期刊的核心竞争力。