Advances in Environmental Protection 环境保护前沿, 2019, 9(2), 203-214
Published Online April 2019 in Hans. http://www.hanspub.org/journal/aep
https://doi.org/10.12677/aep.2019.92030

Hans汉斯

Emergency Monitoring of Volatile Organic Compounds in Water by Portable GC-MS

Yi Shen, Yanbing Xu, Fang Ying*, Huan Chen, Shan Zhou

Hangzhou Environmental Monitoring Center, Hangzhou Zhejiang
Email: *7433187@qq.com

Received: Apr. 1st, 2019; accepted: Apr. 16th, 2019; published: Apr. 23rd, 2019

Abstract

In order to develop a rapid and effective emergency monitoring method, the paper uses headspace sampling/portable GC-MS method for developing the *in-situ* testing method of 25 volatile organic compounds in water. The recovery of 25 volatile organic compounds ranged from 80% to 120%, the linear range was from 0.4 to 39.8 ug/L, the linear correlation coefficient was greater than 0.99, and the relative standard deviation (n = 6) was 20%. The detection limit of the method is between 0.20 ug/L - 1.36 ug/L, which meets the requirements of quality control. Comparing portable gas chromatography mass spectrometer with desktop gas chromatography mass spectrometer, the result shows that the precision of portable gas chromatography mass spectrometer is slightly lower than that of desktop gas chromatography mass spectrometer, but the analysis speed is better than that of desktop gas chromatography mass spectrometer. The detection of low concentration volatile organic compounds in environmental water samples proves that the analysis can be applied in practice. The development of *in-situ* testing method solves the shortcomings of traditional methods, realizes the rapid qualitative and quantitative analysis of pollutants in the field, and provides strong technical support for emergency monitoring.

Keywords

Portable GC-MS, Volatile Organic Compounds, *In-Situ* Testing, Quality Control

便携式GC-MS用于水中挥发性有机物的应急监测

沈　毅，许燕冰，应　方*，陈　欢，周　姗

杭州市环境监测中心站，浙江　杭州
Email: *7433187@qq.com

*通讯作者。

文章引用: 沈毅, 许燕冰, 应方, 陈欢, 周姗. 便携式 GC-MS 用于水中挥发性有机物的应急监测[J]. 环境保护前沿, 2019, 9(2): 203-214. DOI: 10.12677/aep.2019.92030

收稿日期：2019年4月1日；录用日期：2019年4月16日；发布日期：2019年4月23日

摘　要

为建立快速有效的应急监测手段，利用顶空进样结合便携式气质联用仪开发水中25种挥发性有机物的原位检测方法，得到25种挥发性有机物的回收率在80%~120%之间，线性范围在0.4~39.8 μg/L以内，线性相关系数均大于0.99，相对标准偏差(n = 6)均在20%以内，方法的检出限在0.20~1.36 μg/L之间，满足质量控制要求。将便携式气质联用仪与台式气质联用仪进行比对，结果显示便携式气质联用仪方法灵敏度略低于台式气质联用仪，但分析速度显著优于台式气质联用仪。在环境水样中检出低浓度挥发性有机物，证明该方法可以进行实际应用。原位检测方法的建立解决了传统方法的不足，实现了现场对污染物的快速定性定量，为应急监测提供了有力的技术支撑。

关键词

便携式气质联用仪，挥发性有机物，原位检测，质量控制

1. 引言

近年来，化工类等工业园区数量迅猛增长，但缺乏规范建设和配套支撑不健全，导致多起由化工企业泄露引起的环境事故发生，造成了重大经济损失[1] [2]，其中以地表水挥发性有机物污染最为常见，也最容易危及居民和生物的健康安全[3]。

目前，国内面对挥发性有机物水污染事故的应急监测仍主要采用人工采样加实验室台式仪器分析的传统手段。导致事故发生时，大量时间花费在样品运输过程中，不能快速确定挥发性有机物的种类和浓度，直接影响了应急处置的效率，原位检测技术的提出可以有效解决传统方法的不足。

顶空进样结合便携式气质联用技术是环境监测中有效的有机物现场分析技术[4]，可以开发挥发性有机物原位检测方法。李晓旭[5]等在对便携式气质联用仪的研制中已表明了该仪器具有分析快速和定性定量准确等特点。封跃鹏[6]和唐雪惠[7]等进行了相关研究，结果显示该技术在地表水应急监测中具有一定的应用和推广价值。国外相关研究[8] [9]也对便携式气质联用技术在大气和地表水检测中进行了应用，得到了大量实验数据，但未表明便携式气质联用法可以替代传统实验方法。目前对便携式气质联用法用于水和废水中挥发性有机物原位检测缺乏系统的研究，相关验证还不多，急需证明其适用性。

本研究将建立便携式气质联用法在地表水中测定25种挥发性有机物的原位检测方法和质量控制，通过仪器性能和实样检测结果与传统方法进行全方面的对比验证，为建立水中挥发性有机物原位检测方法提供技术依据。

2. 方法建立

2.1. 实验试剂

实验所用的化学试剂主要为AccuStandard生产的25种挥发性有机物混标，包含了氯乙烯、1,1-二氯

乙烯、二氯甲烷、(E)-1,2-二氯乙烯、2-氯-1,3-丁二烯、(Z)-1,2-二氯乙烯、三氯甲烷、1,2-二氯乙烷、苯、四氯化碳、三氯乙烯、环氧氯丙烷、甲苯、四氯乙烯、氯苯、乙基苯、间&对二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯、溴仿、异丙基苯、1,4-二氯苯、1,2-二氯苯、六氯-1,3-丁二烯，除环氧氯丙烷的浓度为 500 μg/mL 外，其余物质浓度均为 100 μg/mL，其余试剂为甲醇、4-溴氟苯、氟苯和 1,4-二氯苯-D4，均为色谱纯，以及高纯氦气。

2.2. 实验设备与流程

本实验所用主要实验仪器为 Mars-400 便携式气相色谱质谱联用仪、安捷伦 7890A + 5975C 气相色谱质谱联用仪、HS Smart 顶空/吹扫捕集进样系统、BS224S 分析天平(0.0001 g)和微量移液器(100 μL)。

根据研究人员对便携式气质联用仪方法建立的经验制定标准系列分析的步骤：

1) 准备标准系列样品。打开仪器，并调试稳定。

2) 选择顶空进样方法，设定分析条件，激活方法。将空白样品放入吹扫捕集装置的样品池静置 5 min，然后将插针插入样品中，运行方法。空白样品应该满足待测化合物浓度低于检出限，或者分析结果的 5%。

3) 按照步骤 2)从低到高分析标准系列样品，建立标准曲线。当样品高低浓度交叉分析时，需在中间插入气体空白分析，以防高浓度样品的残留影响低浓度样品分析。

4) 继续按照步骤 2)依次分析加标样品、空白样品、加标样品。两种不同水样间需空白分析，避免交叉影响。

5) 待测所有样品分析完成后输出分析报告，并进行顶空进样系统和仪器的维护。

2.3. 标准样品储备液配制

2.3.1. 标准样品溶液

以甲醇为溶剂，将 100 mg/L 的 25 种混合标准溶液稀释 10 倍，得 10 mg/L 的储备液。再将一定体积的该储备液定容于 40 mL 的样品瓶中，加入内标储备液和替代物储备液，以纯水为溶剂，得到 1、2、5、10、20、40 μg/L 的标准样品，其中内标物的浓度为 10 μg/L。

2.3.2. 内标标准溶液

10 mg/mL 的氟苯和 1,4-二氯苯-D4 混合内标标准溶液：称取 0.1 g 的 1,4-二氯苯-D4 移入 10 mL 容量瓶中，再加入 97 μL 的氟苯，用甲醇定容，得到浓度为 10 mg/mL 内标液。再次用甲醇稀释 1000 倍，得到 10 mg/L 的内标储备液。

2.3.3. 替代物标准溶液

10 mg/mL 的 4-溴氟苯：取 63 μL 的 4-溴氟苯，用甲醇定容至 10 mL，得到 10 mg/mL 替代物标准液。再次用甲醇稀释 1000 倍，得到 10 mg/L 的替代物储备液。

2.4. 便携式仪器分析条件

根据使用仪器的性能，并参考付柳淑等[10]、肖洋等[11]和吕天峰等[12]的研究结果，优化仪器分析条件。

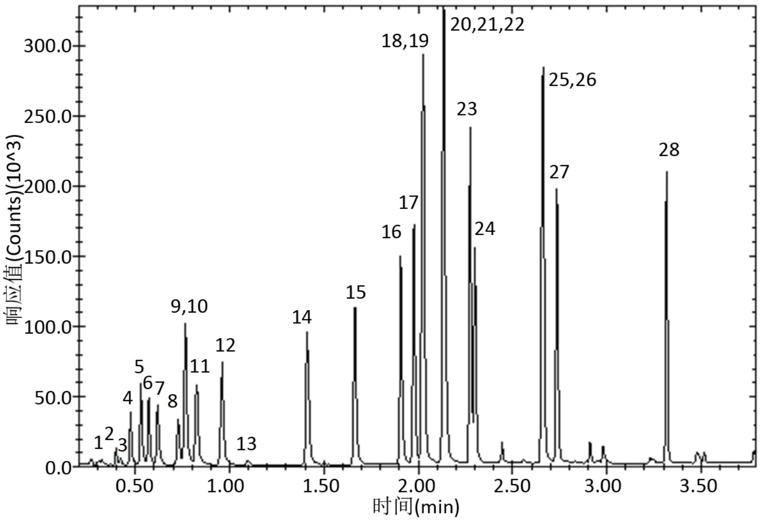
吹扫捕集条件：吹扫气为高纯氦气，吹扫流量为 100 mL/min，吹扫时间为 1.5 min，干吹时间为 0.5 min，样品采集量 220 mL，吸附管吸附温度为常温，吸附管解析温度为 300℃。

色谱条件：色谱柱为 DB-5 MS，5 m × 0.1 mm × 0.4 μm，载气流量为 0.2 mL/min，分流比为 100:1，质谱传输线温度为 150℃，气质接口温度为 150℃，升温程序为 60℃保持 3 min，以 10℃/min 升至 80℃，再以 30℃/min 升至 230℃，保持 1 min。

质谱条件：离子源为 3D 离子阱，温度为 80℃，扫描范围为 40 amu~300 amu (full scan)。

2.5. 标准曲线制作

从浓度低到浓度高分析标准系列样品，每组浓度平行分析 3 组。本试验采用特征离子定量法进行定量。采用对溴氟苯作为替代物(第 24 号色谱峰)，氟苯、1,4-二氯苯-D4 作为内标。以样品浓度与内标浓度的比值作为横坐标，以样品特征离子峰面积与内标特征离子峰面积的比值作为纵坐标，绘制内标标准曲线，具体见图 1 和表 1。



1——氯乙烯；2——1,1 二氯乙烯；3——二氯甲烷；4——(E)-1,2-二氯乙烯；5——2-氯-1,3-丁二烯；6——(Z)-1,2-二氯乙烯；7——三氯甲烷；8——1,2-二氯乙烷；9——苯；10——四氯化碳；11——氟苯；12——三氯乙烯；13——环氧氯丙烷；14——甲苯；15——四氯乙烯；16——氯苯；17——乙基苯；18——间二甲苯；19——对二甲苯；20——邻二甲苯；21——苯乙烯；22——溴仿；23——异丙基苯；24——对溴氟苯；25——1,4-二氯苯-D4；26——1,4-二氯苯；27——1,2-二氯苯；28——六氯-1,3-丁二烯

Figure 1. Total ion chromatogram of the twenty-five species of VOCs
图 1. 25 种挥发性有机物的总离子流图

Table 1. The regression equation and correlation coefficient of the twenty-five kinds of VOCs
表 1. 25 种挥发性有机物内标法线性回归方程及参数

化合物	分子式	定量离子(m/z)	标准曲线	线性相关系数	线性范围(μg/L)
氯乙烯	C_2H_3Cl	62	Y = 0.186X + 0.043	0.9960	1.0~38.2
1,1-二氯乙烯	$C_2H_2Cl_2$	96	Y = 0.282X + 0.010	0.9990	0.8~38.8
二氯甲烷	CH_2Cl_2	84	Y = 0.548X + 0.009	0.9946	1.1~37.4
(E)-1,2-二氯乙烯	$C_2H_2Cl_2$	96	Y = 0.492X + 0.022	0.9969	1.0~36.2
2-氯-1,3-丁二烯	C_4H_5Cl	53	Y = 0.873X − 0.003	0.9983	0.9~39.2
(Z)-1,2-二氯乙烯	$C_2H_2Cl_2$	96	Y = 0.653X − 0.008	0.9989	0.8~39.4
三氯甲烷	$CHCl_3$	83	Y = 0.990X − 0.001	0.9986	0.9~38.5
1,2-二氯乙烷	$C_2H_4Cl_2$	62	Y = 0.644X − 0.011	0.9973	0.8~37.3
苯	C_6H_6	78	Y = 1.189X + 0.019	0.9995	1.0~39.5
四氯化碳	CCl_4	117	Y = 0.450X − 0.017	0.9999	0.6~39.8

Continued

氟苯(内标)	C_6H_5F	93	——	——	——
三氯乙烯	C_2HCl_3	95	Y = 1.306X − 0.096	0.9981	1.1~36.9
环氧氯丙烷	C_3H_5ClO	57	Y = 0.118X + 0.002	0.9974	1.9~32.4
甲苯	C_7H_8	92	Y = 3.044X − 0.076	0.9994	0.4~38.4
四氯乙烯	C_2Cl_4	166	Y = 1.766X − 0.147	0.9990	1.0~36.5
氯苯	C_6H_5Cl	112	Y = 2.415X − 0.027	0.9975	1.2~35.8
乙基苯	C_8H_{10}	91	Y = 2.990X + 0.235	0.9917	1.4~33.2
间&对二甲苯	C_8H_{10}	106	Y = 3.843X + 0.392	0.9931	1.3~33.7
邻二甲苯	C_8H_{10}	106	Y = 3.704X + 0.307	0.9903	1.4~32.1
苯乙烯	C_8H_8	104	Y = 4.390X − 0.211	0.9996	0.5~38.9
溴仿	$CHBr_3$	83	Y = 0.663X + 0.019	0.9956	0.8~37.4
异丙基苯	C_9H_{12}	105	Y = 3.909X − 0.061	0.9994	0.7~39.2
对溴氟苯(替代物)	C_6H_4BrF	95	Y = 1.673X − 0.031	0.9992	0.8~38.3
1,4-二氯苯-D4(内标)	$C_6D_4Cl_2$	146	——	——	——
1,4-二氯苯	$C_6H_4Cl_2$	146	Y = 2.965X − 0.175	0.9964	0.9~36.4
1,2-二氯苯	$C_6H_4Cl_2$	146	Y = 2.689X − 0.135	0.9974	0.8~38.7
六氯-1,3-丁二烯	C_4Cl_6	225	Y = 0.622X + 0.029	0.9946	1.0~37.3

从表 1 可以看出，所有物质线性相关系数都大于 0.99，其中 1,1-二氯乙烯、苯、甲苯、四氯乙烯、苯乙烯、异丙基苯的线性线性相关系数大于 0.999，线性拟合较好，线性范围在 0.4 μg/L~39.8 μg/L。

3. 方法质量控制

3.1. 方法精密度

精密度采用低浓度 5 μg/L 的 25 种 VOCs 标准溶液做 6 组平行实验，根据公式计算其相对标准偏差，得到方法的精密度，实验结果见表 2。

Table 2. Precision of the twenty-five kinds of VOCs
表 2. 25 种挥发性有机物的方法精密度

化合物	分子式	保留时间/min	平均值/μg/L	RSD (n = 6)
氯乙烯	C_2H_3Cl	0.375	4.38	11.87
1,1-二氯乙烯	$C_2H_2Cl_2$	0.397	5.54	18.73
二氯甲烷	CH_2Cl_2	0.425	5.62	12.14
(E)-1,2-二氯乙烯	$C_2H_2Cl_2$	0.48	4.57	15.86
2-氯-1,3-丁二烯	C_4H_5Cl	0.535	5.38	14.60
(Z)-1,2-二氯乙烯	$C_2H_2Cl_2$	0.576	5.21	15.25
三氯甲烷	$CHCl_3$	0.623	4.66	17.01
1,2-二氯乙烷	$C_2H_4Cl_2$	0.74	5.02	10.85
苯	C6H6	0.775	5.27	12.19

Continued

四氯化碳	CCl_4	0.775	5.15	11.29
三氯乙烯	C_2HCl_3	0.971	5.06	7.47
环氧氯丙烷	C_3H_5ClO	1.131	26.95	5.39
甲苯	C_7H_8	1.426	4.63	9.64
四氯乙烯	C_2Cl_4	1.68	4.92	9.48
氯苯	C_6H_5Cl	1.924	5.21	19.22
乙基苯	C_8H_{10}	1.989	4.85	11.88
间&对二甲苯	C_8H_{10}	2.039	9.37	14.43
苯乙烯	C_8H_8	2.147	5.02	8.62
邻二甲苯	C_8H_{10}	2.147	4.96	11.31
溴仿	$CHBr_3$	2.147	5.13	12.85
异丙基苯	C_9H_{12}	2.287	4.80	13.83
对溴氟苯(替代物)	C_6H_4BrF	2.313	5.04	18.45
1,4-二氯苯	$C_6H_4Cl_2$	2.689	5.24	9.10
1,2-二氯苯	$C_6H_4Cl_2$	2.749	5.05	11.67
六氯-1,3-丁二烯	C_4Cl_6	3.33	6.46	4.21

从表 2 可以看出，所有物质的相对标准偏差都在 20%的标准范围内，其中三氯乙烯、环氧氯丙烷、甲苯、四氯乙烯、苯乙烯、1,4-二氯苯和 1,2-二氯苯的 RSD 都在 10%以内。

3.2. 方法准确度

采用地表水为基体，分别加入 5 μg/L、20 μg/L 和 40 μg/L 的 25 种 VOCs 标准溶液，通过加标回收实验验证低、中、高浓度的方法准确度，结果见表 3。

Table 3. Accuracy of the twenty-five kinds of VOCs
表 3. 25 种挥发性有机物的方法准确度

化合物	加标前浓度/μg/L	低浓度加标回收率/%	中浓度加标回收率/%	高浓度加标回收率/%
氯乙烯	0	104.10	100.61	92.20
1,1-二氯乙烯	0	95.76	101.13	96.01
二氯甲烷	0	105.21	98.02	100.46
(E)-1,2-二氯乙烯	0	108.69	101.72	101.25
2-氯-1,3-丁二烯	0	93.92	98.85	93.19
(Z)-1,2-二氯乙烯	0	102.22	101.15	99.44
三氯甲烷	0	104.11	103.75	101.17
1,2-二氯乙烷	0	108.50	100.55	103.27
苯	0	113.81	96.19	103.60
四氯化碳	0	96.87	98.14	101.66
三氯乙烯	0	101.15	100.85	102.68

Continued

环氧氯丙烷	0	112.52	111.38	105.15
甲苯	0	100.95	101.05	106.72
四氯乙烯	0	97.40	100.35	103.41
氯苯	0	115.27	102.75	102.74
乙基苯	0	95.50	101.21	112.78
间&对二甲苯	0	92.08	97.89	109.08
苯乙烯	0	103.47	99.05	104.64
邻二甲苯	0	98.84	99.79	98.27
溴仿	0	99.75	93.34	99.09
异丙基苯	0	96.57	102.08	108.05
对溴氟苯	0	102.93	103.25	102.89
1,4-二氯苯	0	98.85	100.82	106.63
1,2-二氯苯	0	98.18	97.28	103.53
六氯-1,3-丁二烯	0	101.71	103.87	103.87

实验结果显示，25 种挥发性有机物在低浓度时，加标回收率在 92.08%~115.27%之间；中浓度时，加标回收率在 93.34%~111.38%；高浓度时，加标回收率在 92.20%~112.78%；加标回收率均已达到 80%~120 %的允许限值，能够保证实验数据的准确性。

3.3. 方法检出限

根据方法检出限的实验方法，以 1 μg/L 标准样品溶液为待测样品，按照《环境监测分析方法标准修订技术导则》(HJ168-2010)中方法检出限的实验步骤，样品以优化的前处理方法处理水样，重复 n 次(n = 7)，测定标准偏差，结果见表 4。

Table 4. MDL of the twenty-five kinds of VOCs
表 4. 25 种挥发性有机物的方法检出限

化合物	标准偏差(SD)	MDL(μg/L)	环境质量标准值(μg/L)
氯乙烯	0.079	0.24	5
1,1-二氯乙烯	0.158	0.50	30
二氯甲烷	0.182	0.57	20
(E)-1,2-二氯乙烯	0.169	0.53	50
2-氯-1,3-丁二烯	0.134	0.42	2
(Z)-1,2-二氯乙烯	0.174	0.55	50
三氯甲烷	0.218	0.69	60
1,2-二氯乙烷	0.258	0.81	30
苯	0.182	0.57	10
四氯化碳	0.160	0.50	2
三氯乙烯	0.148	0.47	70

Continued

环氧氯丙烷	0.454	1.36	20
甲苯	0.116	0.36	700
四氯乙烯	0.179	0.56	40
氯苯	0.264	0.83	300
乙基苯	0.201	0.63	300
间&对二甲苯	0.376	1.13	500
苯乙烯	0.160	0.50	20
邻二甲苯	0.167	0.52	500
溴仿	0.157	0.49	20
异丙基苯	0.189	0.59	250
对溴氟苯	0.217	0.68	—
1,4-二氯苯	0.154	0.48	30
1,2-二氯苯	0.199	0.63	1000
六氯-1,3-丁二烯	0.065	0.20	0.6

从表 4 中可以看到，25 种挥发性有机物的方法的检出限在 0.20~1.36 μg/L 之间，均达到《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)中规定的检出限级别。

4. 方法对比

4.1. 仪器性能对比

将便携式气质联用仪与台式气质联用仪的主要设备参数、实验条件和质控数据进行对比，见表 5。

Table 5. The quality control data compasion of the twenty-five VOCs
表 5. 25 种挥发性有机化合物的质控数据对比

目标物	便携式气质联用仪			台式气质联用仪		
	检出限/μg/L	线性范围/μg/L	RSD/%	检出限/μg/L	线性范围/μg/L	RSD/%
氯乙烯	0.24	1.0~38.2	11.87	0.28	0.3~40.0	6.17
1,1-二氯乙烯	0.50	0.8~38.8	18.73	0.09	0.1~39.4	8.23
二氯甲烷	0.57	1.1~37.4	12.14	0.05	0.1~40.0	5.32
(E)-1,2-二氯乙烯	0.53	1.0~36.2	15.86	0.11	0.1~40.0	7.46
2-氯-1,3-丁二烯	0.42	0.9~39.2	14.60	0.09	0.2~38.4	3.86
(Z)-1,2-二氯乙烯	0.55	0.8~39.4	15.25	0.32	0.3~37.6	3.78
三氯甲烷	0.69	0.9~38.5	17.01	0.05	0.1~40.0	2.35
1,2-二氯乙烷	0.81	0.8~37.3	10.85	0.05	0.1~39.2	4.24
苯	0.57	1.0~39.5	12.19	0.10	0.2~37.1	8.63
四氯化碳	0.50	0.6~39.8	11.29	0.05	0.1~39.8	9.29
三氯乙烯	0.47	1.1~36.9	7.47	0.10	0.4~37.2	2.34
环氧氯丙烷	1.36	1.9~32.4	5.39	0.45	0.7~35.7	5.23

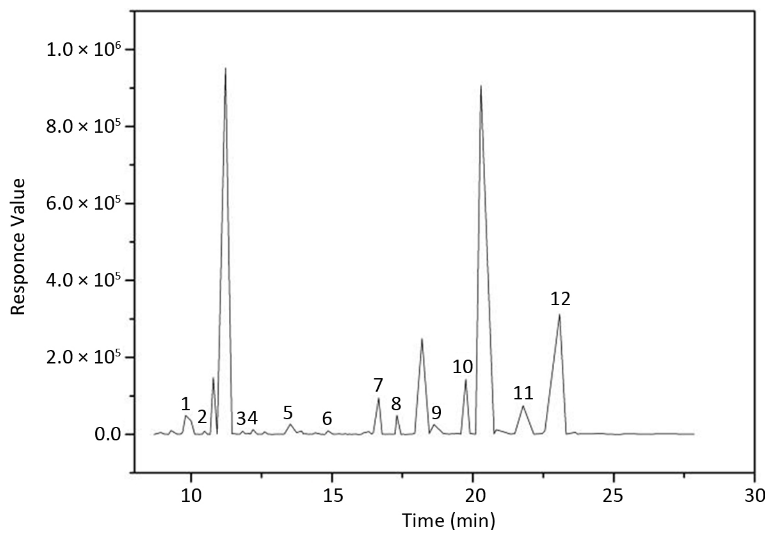
Continued

甲苯	0.36	0.4~38.4	9.64	0.09	0.1~40.0	1.13
四氯乙烯	0.56	1.0~36.5	9.48	0.09	0.2~40.0	4.25
氯苯	0.83	1.2~35.8	19.22	0.09	0.2~38.3	14.52
乙基苯	0.63	1.4~33.2	11.88	0.09	0.1~40.0	6.32
间&对二甲苯	1.13	1.3~33.7	14.43	0.09	0.2~39.2	10.07
苯乙烯	0.50	1.4~32.1	8.62	0.09	0.2~40.0	3.26
邻二甲苯	0.52	0.5~38.9	11.31	0.09	0.2~40.0	5.23
溴仿	0.49	0.8~37.4	12.85	0.28	0.4~34.2	5.89
异丙基苯	0.59	0.7~39.2	13.83	0.10	0.1~40.0	8.92
对溴氟苯	0.68	0.8~38.3	18.45	0.24	0.3~37.8	11.53
1,4-二氯苯	0.48	0.9~36.4	9.10	0.11	0.4~35.7	6.59
1,2-二氯苯	0.63	0.8~38.7	11.67	0.10	0.3~38.6	8.81
六氯-1,3-丁二烯	0.20	1.0~37.3	4.21	0.10	0.1~40.0	1.69

在 25 种挥发性有机物的分析方法上，台式气质联用仪的检出限更低，线性范围更宽，精密度更高。综上所述，台式气质联用仪在仪器性能和方法精度优于便携式气质联用仪，但便携式气质联用仪拥有响应时间快，耗材用量少，移动性强的优势。

4.2. 环境水样分析对比

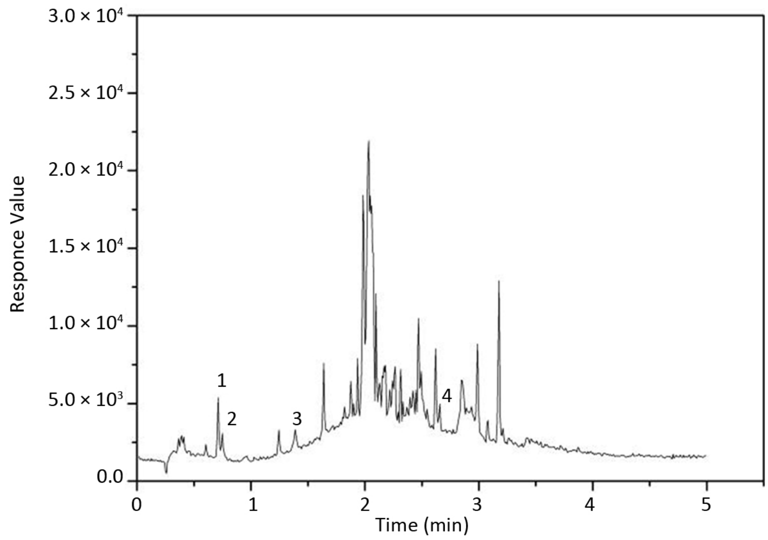
选取某化工园区内的地表水样作为分析样品，同时采用便携式气质联用仪和台式气质联用仪分析，并将结果进行比对，分析谱图见图 2、图 3，分析结果见表 6。



1——二氯甲烷；2——三氯甲烷；3——1,2-二氯乙烷；4——四氯化碳；5——苯；6——三氯乙烯；7——甲苯；8——四氯乙烯；9——间&对二甲苯；10——邻二甲苯；11——苯乙烯；12——1,4-二氯苯

Figure 2. The spectrum by Table GC-MS

图 2. 台式气质联用仪谱图



1——1,2-二氯乙烷；2——苯；3——甲苯；4——1,4-二氯苯

Figure 3. The spectrum by Protable GC-MS
图 3. 便携式气质联用仪谱图

Table 6. The monitoring results compasion of WL
表 6. 监测结果对比

化合物	台式仪器结果(μg/L)	便携式仪器结果(μg/L)
二氯甲烷	0.539	ND
三氯甲烷	0.079	ND
1,2-二氯乙烷	1.06	0.948
四氯化碳	0.278	ND
苯	0.305	0.860
三氯乙烯	0.452	ND
甲苯	0.477	0.372
四氯乙烯	0.518	ND
间&对二甲苯	0.411	ND
邻二甲苯	0.315	ND
苯乙烯	0.170	ND
1,4-二氯苯	0.719	0.892

从实验结果来看，水样中台式气质联用仪检测到的挥发性有机物种类要多于便携式气质联用仪，便携式气质联用仪检测到的物质均被台式气质联用仪检出。共同检测到的物质有 1,2-二氯乙烷、苯、甲苯和 1,4-二氯苯，1,2-二氯乙烷的相对误差在 10.9%，苯的相对误差在 182%，甲苯的相对误差在 22.0%，1,4-二氯苯的相对误差在 24.1%。从台式仪器检测数据来看，便携式仪器未检测到的物质均在其检出限以下。苯的相对误差大，原因是其浓度已经超过便携式仪器方法标准曲线的线性范围。

4.3. 特征污染水样分析对比

以苯作为特征污染物，用苯的标样配置 10、20、40 μg/L 的标准样品，将标准样品同时使用便携式气

质联用仪和台式气质联用仪分析，分析结果与标准溶液计算相对偏差，通过相对偏差比较两台仪器在不同浓度下的分析结果的差异，结果见表 7。

Table 7. The monitoring results of characteristic pollution
表 7. 特征污染水样监测结果

标准样品浓度(μg/L)	便携式仪器结果(μg/L)	相对偏差(%)	台式仪器结果(μg/L)	相对偏差(%)
10	11.026	10.3	10.897	9.0
20	20.985	4.9	20.846	4.2
40	42.202	5.5	41.642	4.1

从上述结果显示，在高浓度样品中，两种方法检测结果相对偏差均小于 10%，便携式气质联用仪检测结果的相对偏差略高于台式气质联用仪。

5. 总结

a) 本研究应用顶空进样/便携式气质联用仪建立水中 25 种挥发性有机物的原位检测方法，25 种挥发性有机物回收率在 80%~120%，线性相关系数在 0.99 以上，线性范围在 0.4~39.8 μg/L，RSD 都在 20%的标准范围内，方法的检出限在 0.20~1.36 μg/L 之间，经验证该检测方法能满足质量控制的需求。

b) 通过便携式气质联用仪与台式气质联用仪的对比，性能上便携式气质联用仪拥有响应速度快和耗材使用少的优势，但灵敏度略低于台式仪器。实际应用中，原位检测法已能检测到地表水中较低浓度的污染物，且在高浓度水样中能达到传统方法的精密度，证明原位检测方法可以替代传统方法作为应急监测的技术手段。

c) 顶空进样/便携式气质联用方法的建立丰富了应急监测手段，解决了传统方法的不足，实现了对污染水样的现场原位监测，为应急处置提供了有利的技术支撑。针对不同的污染物，今后可以继续开发和应用，建立完整的原位检测体系。

致　谢

我历时将近四个月时间终于把这篇论文写完了，在论文的写作过程中遇到了无数的困难和障碍，都在所有参与者的帮助下度过了。尤其要强烈感谢应博士对我论文的帮助，没有他对我进行了不厌其烦的指导和帮助，无私地为我进行论文的修改和改进，就没有我这篇论文的最终完成。在此，我向指导和帮助过我的同事们表示最衷心的感谢！

同时，我也要感谢本论文所引用的各位学者的专著，如果没有这些学者研究成果的启发和帮助，我将无法完成本篇论文的最终写作。至此，我也要感谢我的领导和同事，他们在我写论文的过程中给予我了很多有用的素材，也在论文的排版和撰写过程中提供热情的帮助！金无足赤，人无完人。由于我的学术水平有限，所写论文难免有不足之处，恳请各位专家批评和指正！

参考文献

[1] 陈瑶, 辛志伟, 付军, 等. 基于新环境保护法要求下的化工园区水环境管理政策[J]. 化工环保, 2017, 37(1): 110-115.

[2] 朱蓓, 肖军. 德国工业园可持续发展特征及其管理政策[J]. 环境科学与技术, 2008, 31(3): 140-144.

[3] 赵艳民, 秦延文, 郑丙辉, 等. 突发性水污染事故应急健康风险评价[J]. 中国环境科学, 2014, 34(5): 1328-1335.

[4] 范慧群. 便携式气质联用仪在应急监测中的应用[J]. 环境监测管理与技术, 2011(S1): 66-69.

[5] 李晓旭, 刘立鹏, 马乔, 等. 便携式气相色谱-质谱联用仪的研制及应用[J]. 分析化学, 2011, 39(10): 1476-1481.

[6] 封跃鹏. 便携式和台式气质联用仪测定水中挥发性有机物的比对研究[J]. 质谱学报, 2014, 35(2): 179-184.

[7] 唐雪惠, 李朝晖, 邓凤妮. 气质联用法测定饮用水中 29 种挥发性有机物[J]. 化学研究与应用, 2010, 22(7): 939-942.

[8] Bednar, A.J., Russell, A.L., Hayes, C.A., *et al.* (2012) Analysis of Munitions Constituents in Groundwater Using a Field-Portable GC-MS. *Chemosphere*, **87**, 894-901. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.01.042

[9] Cropper, P.M., Overson, D.K., Cary, R.A., *et al.* (2017) Development of the GC-MS Organic Aerosol Monitor (GC-MS OAM) for In-Field Detection of Particulate Organic Compounds. *Atmospheric Environment*, **169**, 258-266. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.09.019

[10] 付柳淑, 王艳萍, 马胜. 便携式气相色谱-质谱联用仪结合吹扫捕集快速检测水中挥发性有机物的方法研究[J]. 中国化工贸易, 2015(30): 153-153, 155.

[11] 肖洋, 王新娟, 韩伟, 等. 顶空进样-便携式气相色谱-质谱法快速测定水中挥发性有机物[J]. 理化检验-化学分册, 2016, 52(7): 825-827.

[12] 吕天峰, 许秀艳, 梁宵, 付强, 张颖, 张宝. 便携式 GC-MS 在挥发性有机物应急监测中的应用[J]. 分析测试学报, 2009, 28(1): 116-119.