

ICS 13.060.50

Z 16

DB32

江苏省地方标准

DB32/T 3945-2020

水质 挥发性有机物的在线测定 连续吹扫捕集/气相色谱法

Water quality – Determination of volatile organic compounds – continually on-line
purge and trap/gas chromatography spectrometry

2020-12-15 发布

2021-01-15 实施

江苏省市场监督管理局 发布

目 次

前言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 干扰及消除.....	1
5 试剂和材料.....	1
6 仪器和设备.....	2
7 样品.....	2
8 分析步骤.....	2
9 结果计算与表示.....	3
10 精密度和准确度.....	4
11 质量保证和质量控制.....	4
12 废物处理.....	5
13 注意事项.....	5
附录 A（规范性附录） 目标化合物的方法检出限和测定下限	6
附录 B（资料性附录） 目标化合物的色谱图	8
附录 C（资料性附录） 方法精密度和准确度	9

前 言

本文件按 GB/T1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由江苏省生态环境厅提出并归口。

本文件起草单位：江苏省环境监测中心。

本文件主要起草人：曹军、张甦、夏文文、钟声、郭仁庆、郭蓉、秦艳红。

水质 挥发性有机物的在线测定 连续吹扫捕集/气相色谱法

1 适用范围

本文件规定了测定水中挥发性有机物的在线吹扫捕集/气相色谱法。

本文件适用于地表水中 19 种挥发性有机物的连续在线监测。

当取样体积为 1.5L 时，本标准测定的方法检出限为 0.15 $\mu\text{g/L}$ ~0.47 $\mu\text{g/L}$ ，详见附录 A。

2 规范性引用文件

本文件引用了下列文件或其中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB 3838 地表水环境质量标准

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ 686 水质挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱法

HJ 915 地表水自动监测技术规范(试行)

3 方法原理

用氩气或其它惰性气体(吹扫气体)将样品中挥发性有机物带出并吸附富集在捕集柱上，然后经快速升温将挥发性有机物解析并由氩气或其它惰性气体(载气)传输至气相色谱仪(GC)，经气相色谱柱分离后进入电子检测器进行检测分析。以色谱保留时间定性，外标法定量，测定水样中挥发性有机物的含量。

4 干扰及消除

4.1 水质自动监测系统取水及配水管路材质、连接件及胶水等对挥发性有机物分析会有干扰，新建或管路改造后应按水质自动站工作流程持续冲洗管路至少一周，并通过零点漂移等性能测试满足 HJ915 相关要求后，才能开始或继续在线运行进行样品分析。

4.2 当连续运行中出现水质监测数据异常报警，或谱图异常，排除仪器故障后需尽快取异常水样送实验室分析，以确认污染物组分和浓度，排除其它测定干扰。

4.3 其他有机物的干扰，建议使用气相色谱质谱法对样品进行分析。

5 试剂和材料

5.1 空白试剂水：二次蒸馏水或通过纯水设备制备的水。

使用前需经过空白检验，确认在目标化合物的保留时间区间内无干扰峰出现或目标化合物浓度低于方法检出限。

- 5.2 甲醇 (CH₃OH): 色谱纯或其它级别, 使用前应进行空白检验。
- 5.3 19 种挥发性有机物混合标准贮备液: $\rho=2000 \text{ mg/L}$, 市售有证标准溶液, 在避光条件下冷冻或冷藏密封储存。
- 5.4 挥发性有机物标准中间液: 按照 GB3838 中地表水限值浓度倍数配置, 用甲醇 (5.2) 稀释挥发性有机物标准贮备液 (5.3), 配置后的中间液应低温密封保存, 并限于 24h 内使用。
- 5.5 吹扫气和载气: 氩气 (或其他惰性气体, 根据实际情况或检测系统的需要), 纯度 $\geq 99.999\%$ 。
- 5.6 自动核查标准: 甲苯渗透管, 可定量释放甲苯, 用于仪器运行的日常准确度核查。

6 仪器和设备

- 6.1 气相色谱仪: 样品传输管线使用惰性化材质。柱箱具备程序升温功能, 具备可检测水中 $1 \mu\text{g/L}$ 量级的微氦电离检测器 (或其它满足检出限要求的检测器)。
- 6.2 吹扫捕集装置: 可直接连接气相色谱仪, 具备水温传感器, 可设置吹扫时间、管路净化时间和采样时间。富集浓缩的吸附剂为多空聚合物树脂/硅胶/活性炭三元复合吸附剂, 或者其它等效吸附剂。
- 6.3 毛细管色谱柱: $30 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 4.0 \mu\text{m}$ (100% 二甲基聚硅氧烷固定相), 或使用其它等效毛细管色谱柱, 但必须满足质量控制要求。
- 6.4 微量注射器: $100 \mu\text{L}$; 刻度移液管: 1 ml, 2 ml, 5 ml 和 10 ml。
- 6.5 采样杯: 带有进水口, 出水口和溢流口, 用于自动采集试样进行吹扫预处理, 可定量 1.5L。可根据仪器使用说明, 在不影响样品代表性的前提下, 适当增加或减少取样体积。
- 6.6 一般实验室常用仪器和设备。
- 6.7 整体系统: 具有实时数据上传和质量控制功能, 具备在网络、电路故障恢复后, 自动补传缺失数据功能。

7 样品

按照 HJ 915 中针对挥发性有机物水样的相关要求准备采样器皿, 采集地表水的样品, 倾入仪器采样杯 (6.5), 或随水质自动监测系统采水单位以固定频率采集样品至仪器采样杯 (6.5), 需保证每次监测采样杯为新鲜水样。样品采集后, 手工启动仪器或仪器自动开始分析流程。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 吹扫捕集参考条件

常温吹扫; 顶空时间 5 s, 管线吹净 30 s, 采样时间 60 s。

吹扫温度	吹扫流速	吹扫时间	脱附温度	脱附时间	干吹温度	干吹时间
常温	115-125 ml/min	60 s	300℃	30 s	常温	3 min

8.1.2 气相色谱参考条件

程序升温: 起始温度 60℃, 保留 1min, 4℃/min 升温到 90℃, 然后 6℃/min 升温到 135℃, 最后 20℃/min 升温到 200℃, 并保持 45s, 升温过程共 20min; 阀温: 50℃; 载气压力: 4.27MPa; 检测器温度: 80℃。其余参数按照仪器使用说明书进行设定。

其他符合要求的仪器可依据自身特点或说明书设置相关参数。

8.2 校准

在初次使用仪器, 或仪器经维修、换柱或连续自动核查不合格以及质控必要时需要进行工作曲线的绘制。

8.2.1 仪器性能检查

每次分析前, 需用内标物质进行单独分析, 采用将内置甲苯渗透管渗透出定量甲苯, 经浓缩捕集直接进入色谱分析或配置 10.0 μg/L 甲苯溶液, 经吹扫捕集后, 用色谱进行分析, 测的甲苯浓度应符合质量控制要求。

8.2.2 工作曲线的建立

用水 (5.1) 逐级稀释标准中间液 (5.4), 配制目标化合物质量浓度分别为 0.00 μg/L、1.00 μg/L、2.00 μg/L、5.00 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L 的标准系列。配制好的标准系列样品摇匀后, 注入仪器采样杯, 按照仪器参考条件 (8.1), 由低浓度到高浓度依次进样分析, 记录标准系列目标化合物的峰面积。以目标化合物质量浓度为横坐标, 以其对应的峰面积响应值为纵坐标, 建立工作曲线。

8.3 样品的测定

将采集的样品 (7), 按照与工作曲线的建立 (8.2.2) 相同的仪器条件进行样品的测定。当手工分析高浓度样品或自动运行的监测数据超过 0.5 倍国标限值时, 应分析一个或多个空白样品检查至零点基线恢复正常, 以防交叉污染。

9 结果计算与表示

9.1 目标化合物的定性分析

对于每一个目标化合物, 应使用标准溶液或通过校准曲线经过多次进样建立保留时间窗口, 保留时间窗口为 ± 3 倍的保留时间标准偏差, 样品中目标化合物的保留时间应在保留时间的窗口内

在本标准规定的测定条件下, 标准色谱图见附录 B。

9.2 目标化合物的定量分析

根据目标化合物保留时间内的峰面积响应值进行定量。

样品中目标化合物质量浓度 W_i (μg/L), 按照公式 (1) 计算。

$$W_i = (A_i - b) / a \dots\dots\dots (1)$$

式中：

W_i —样品中目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ 。

A_i — i 样品所对应色谱峰的峰面积。

a —工作曲线中的斜率。

b —工作曲线中的截距。

9.3 结果表示

当测定结果小于 $10 \mu\text{g/L}$ 时，保留小数点后 2 位，当测定结果大于等于 $10 \mu\text{g/L}$ 时，保留 3 位有效数字。

注：使用本标准推荐的毛细管色谱柱（6.3），间（对）二甲苯为合峰，它们的含量为两者之和。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

6 家实验室对含 19 种目标化合物浓度为 $10.0 \mu\text{g/L}$ 的统一样品进行了 6 次重复测定：实验室内的相对标准偏差为 1.3%~9.9%，实验室间的相对标准偏差为 5.5%~8.3%；实验室内的重复性限为 $1.37 \mu\text{g/L}$ ~ $2.93 \mu\text{g/L}$ ，再现性限为 $1.57 \mu\text{g/L}$ ~ $4.52 \mu\text{g/L}$ 。

精密度汇总数据参见附录 C.1。

10.2 准确度

6 家实验室对加标浓度分别为 $1.00 \mu\text{g/L}$ 、 $5.00 \mu\text{g/L}$ 、 $10.0 \mu\text{g/L}$ 的地表水样进行加标回收实验，平均加标回收率分别为 85.5%~111.8%，100.0%~109.3%，99.1%~106.5%；加标回收率最终值范围分别为 $85.5\% \pm 40.8\%$ ~ $111.8\% \pm 14.4\%$ ， $100.0\% \pm 19.6\%$ ~ $109.3\% \pm 26.2\%$ ， $99.1\% \pm 9.6\%$ ~ $106.5\% \pm 15.0\%$ 。

准确度汇总数据参见附录 C.2。

11 质量保证和质量控制

11.1 校准

校准用的工作曲线应至少包括覆盖样品浓度范围的 5 个浓度点（含零浓度点），曲线的相关系数应 ≥ 0.995 ，否则，应查找原因，重新绘制工作曲线。

11.2 空白核查

必要时，需同时手工核查 2 个空白样，确认在目标化合物的保留时间区间内无干扰峰出现或目标化合物浓度低于方法检出限。

11.3 自动标样核查

为保证在线连续分析结果的准确性，利用仪器内置核查标准（5.6）每日运行至少 1 次，并自动对分析结果进行核查，其分析结果与已知浓度的相对误差应在 $\pm 30\%$ 。

11.4 有证标样核查

每月采用有证标准样品，按 8.3 同样条件测定，核查分析结果准确性，其分析结果与已知浓度的相对误差范围参考 10.2。

12 废物处理

现场实验中产生的废液和废物应集中收集，收集容器上应有明显标识，委托有资质的单位进行处理。

13 注意事项

13.1 现场分析环境应远离挥发性有机物污染源。

13.2 样品测定过程期间，因断电运行中止，会对下一次的分析结果造成影响，来电重启后应对系统进行自动清洗，以消除上一次中止运行的残留。

提示：实验中使用的溶剂和标准样品均为易挥发的有毒化合物，其溶液配制过程应在通风柜内进行；操作时应按要求佩带防护器具，避免接触皮肤和衣物。

附录 A

(资料性附录)

目标化合物的方法检出限和测定下限

表 A.1 给出 19 种目标化合物的中英文名称及在 8.1 条件下色谱图的保留时间参考值；
表 A.2 给出在取样体积为 1.5L 时，在 8.1 条件下目标化合物的方法检出限和测定下限。

表 A.1 19 种目标化合物的中英文名称、保留时间

序号	化合物名称	保留时间	英文对照表
1	二氯甲烷	3min31s	Methylene chloride
2	反式1,2-二氯乙烯	4min13s	Trans-1,2-Dichloroethene
3	顺式1,2-二氯乙烯	5min05s	cis-1,2-Dichloroethene
4	三氯甲烷	5min20s	Trichloromethane
5	1,2-二氯乙烷	6min05s	1,2-Dichloroethane
6	苯	6min53s	Benzene
7	1,2-二氯丙烷	7min50s	1,2-dichloropropane
8	三氯乙烯	8min07s	Trichloroethylene
9	甲苯	10min46s	Toluene
10	四氯乙烯	12min34s	Tetrachloroethylene
11	氯苯	13min43s	Chlorobenzene
12	乙苯	14min21s	Ethylbenzene
13,14	*对间二甲苯	14min42s	M-Xylene,P-Xylene
15	苯乙烯	15min21s	Styrene
16	邻二甲苯	15min35s	O-Xylene
17	异丙苯	16min40s	Isopropylbenzene
18	1,4-二氯苯	18min51s	1,4-dichlorobenzene
19	1,2-二氯苯	19min21s	1,2-dichlorobenzene

*注：使用本标准推荐的毛细管色谱柱（6.3），间二甲苯和对二甲苯为合峰，它们的含量为两者之和。

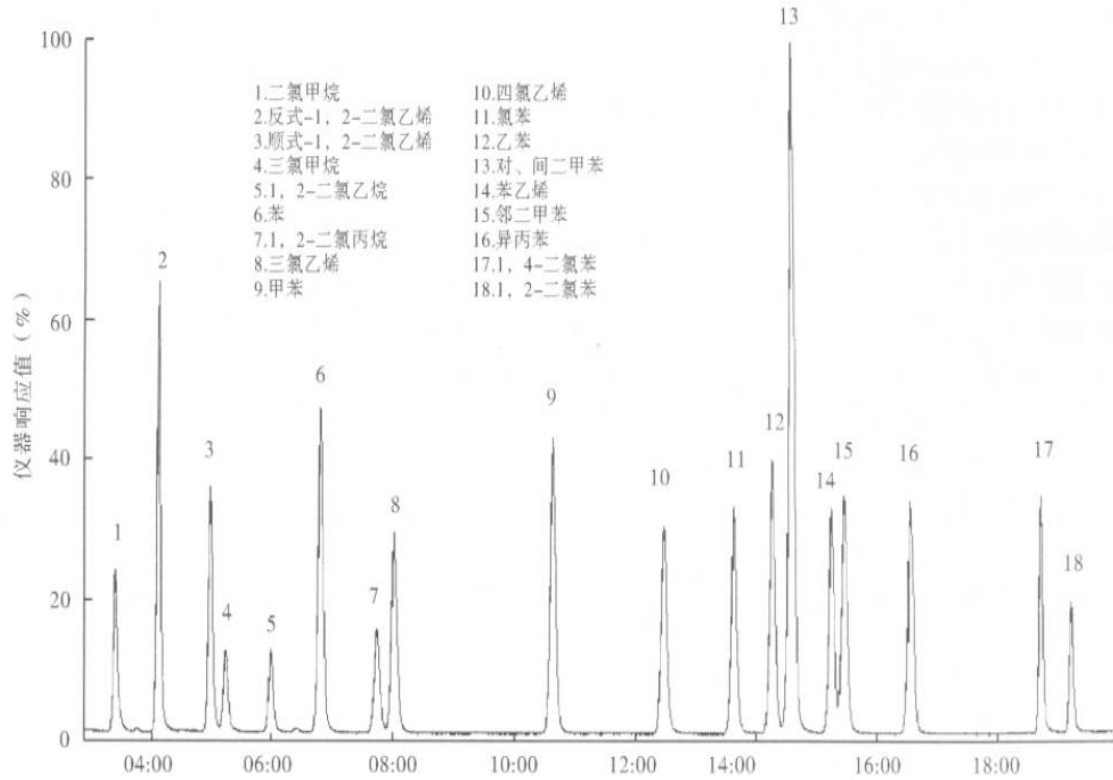
以下同理。

表 A.2 目标化合物的方法检出限和测定下限

序号	化合物名称	检出限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)
1	二氯甲烷	0.47	1.88
2	反式1,2-二氯乙烯	0.22	0.88
3	顺式1,2-二氯乙烯	0.18	0.72
4	三氯甲烷	0.25	1.00
5	1,2-二氯乙烷	0.29	1.16
6	苯	0.23	0.92
7	1,2-二氯丙烷	0.41	1.64
8	三氯乙烯	0.32	1.28
9	甲苯	0.31	1.24
10	四氯乙烯	0.22	0.88
11	氯苯	0.28	1.12
12	乙苯	0.25	1.00
13,14	对间二甲苯	0.36	1.44
15	苯乙烯	0.38	1.52
16	邻二甲苯	0.28	1.12
17	异丙苯	0.26	1.04
18	1,4-二氯苯	0.23	0.92
19	1,2-二氯苯	0.15	0.60

附录 B
(资料性附录)
目标化合物的参考色谱图

按照仪器参考条件 (8.1), 使用 30 m×0.32 mm, 膜厚 4.0 μm (100% 甲基聚硅氧烷) 毛细管柱分析的参考色谱图。



*注: 使用本标准推荐的毛细管色谱柱 (6.3) 分离后的色谱图, 共 18 个色谱峰, 其中#13 为间 (对) 二甲苯两种物质的合峰, 共 19 种挥发性有机物 (VOCs)。

图 B.1 目标化合物的参考色谱图

附录 C
(资料性附录)
方法精密度和准确度

表 C.1 中给出了方法的精密度指标，表 C.2 给出了方法的准确度指标。

表 C.1 方法的精密度

序号	化合物名称	精密度统计结果				
		均值(μg/L)	实验室内相对标准偏差(%)	实验室间相对标准偏差(%)	重复性限 r (μg/L)	再现性限 R (μg/L)
1	二氯甲烷	10.24	2.0-7.2	8.3	1.38	2.51
2	反式 1,2-二氯乙烯	10.06	1.8-7.7	7.3	1.46	2.12
3	顺式 1,2-二氯乙烯	9.96	2.2-6.0	5.5	1.37	1.57
4	三氯甲烷	9.94	1.7-8.6	6.0	1.58	1.71
5	1,2-二氯乙烷	10.23	3.8-7.8	8.0	1.48	2.41
6	苯	9.96	1.7-9.4	7.7	1.59	2.22
7	1,2-二氯丙烷	9.93	2.6-7.8	5.9	1.57	1.64
8	三氯乙烯	10.02	1.3-8.9	7.3	1.64	2.12
9	甲苯	9.91	1.8-6.7	7.6	1.66	2.18
10	四氯乙烯	10.06	1.8-8.0	8.3	1.64	2.45
11	氯苯	9.94	2.1-7.0	6.4	1.53	1.81
12	乙苯	9.93	1.7-9.9	7.9	1.76	2.27
13,14	间(对)二甲苯	20.40	1.6-7.1	7.6	2.93	4.52
15	苯乙烯	9.98	2.1-8.7	7.4	1.59	1.96
16	邻二甲苯	9.81	2.2-8.4	7.0	1.78	2.11
17	异丙苯	9.83	1.4-9.4	8.0	1.80	2.26
18	1,4-二氯苯	10.04	2.1-8.4	6.0	1.48	1.72
19	1,2-二氯苯	10.21	2.3-9.0	6.1	1.57	1.78

表 C.2 方法的准确度

序号	化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	\bar{p} (%)	S_p	$\bar{p} \pm 2 S_p$
1	二氯甲烷	1.0	104	9.6	103.6 \pm 9.2
		5.0	105	7.9	105.1 \pm 5.8
		10.0	103	4.8	102.9 \pm 9.6
2	反式 1,2-二氯乙烯	1.0	102	8.5	102.0 \pm 7.0
		5.0	109	15.8	108.8 \pm 31.6
		10.0	105	6.8	105.3 \pm 3.6
3	顺式 1,2-二氯乙烯	1.0	104	6.2	104.3 \pm 2.4
		5.0	104	9.1	104.0 \pm 8.2
		10.0	101	5.1	100.6 \pm 0.2
4	三氯甲烷	1.0	102	2.2	102.4 \pm 4.4
		5.0	103	6.6	103.3 \pm 3.2
		10.0	100	5.0	100.6 \pm 0.0
5	1,2-二氯乙烷	1.0	112	7.2	111.8 \pm 4.4
		5.0	102	11.6	102.3 \pm 23.2
		10.0	100	3.5	100.7 \pm 7.0
6	苯	1.0	107	5.1	107.0 \pm 0.2
		5.0	109	13.1	109.3 \pm 26.2
		10.0	104	7.5	103.8 \pm 5.0
7	1,2-二氯丙烷	1.0	102	4.5	101.5 \pm 9.0
		5.0	104	8.6	103.6 \pm 7.2
		10.0	100	1.3	100.2 \pm 2.6
8	三氯乙烯	1.0	111	13.6	111.0 \pm 27.2
		5.0	107	12.1	107.2 \pm 24.2
		10.0	103	4.7	102.7 \pm 9.4
9	甲苯	1.0	108	3.2	108.0 \pm 6.4
		5.0	109	12.6	108.5 \pm 25.2
		10.0	104	7.2	103.7 \pm 4.4
10	四氯乙烯	1.0	111	14.2	110.5 \pm 28.2
		5.0	106	18.9	106.4 \pm 37.8
		10.0	105	8.2	105.1 \pm 6.4
11	氯苯	1.0	104	5.1	104.4 \pm 0.2
		5.0	106	8.9	106.2 \pm 7.8
		10.0	101	4.6	101.3 \pm 9.2
12	乙苯	1.0	102	6.8	102.0 \pm 3.6
		5.0	106	11.9	106.2 \pm 23.8
		10.0	103	5.7	103.0 \pm 11.4
13,14	对间二甲苯	1.0	110	7.1	110.1 \pm 4.2
		5.0	108	13.1	108.2 \pm 26.2
		10.0	107	7.5	106.5 \pm 5.0
15	苯乙烯	1.0	98.8	11.6	98.8 \pm 23.2
		5.0	104	11.1	103.9 \pm 22.2
		10.0	99.8	5.4	99.8 \pm 0.8

序号	化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	\bar{p} (%)	S_p	$\bar{p} \pm 2 S_p$
16	邻二甲苯	1.0	85.5	20.4	85.5 \pm 40.8
		5.0	100	9.8	100.0 \pm 19.6
		10.0	99.1	4.8	99.1 \pm 9.6
17	异丙苯	1.0	108.3	3.5	108.3 \pm 7.0
		5.0	108	12.7	109.3 \pm 25.4
		10.0	104	7.0	104.3 \pm 14.0
18	1,4-二氯苯	1.0	90.4	19.9	90.4 \pm 39.8
		5.0	103	9.4	103.4 \pm 18.8
		10.0	101	4.5	101.0 \pm 9.0
19	1,2-二氯苯	1.0	101	3.4	101.2 \pm 6.8
		5.0	103	9.4	102.9 \pm 18.8
		10.0	100	6.2	100.2 \pm 12.4
