



重点行业企业用地地下水中 60 种挥发性有机物的测定分析方法研究

李丽君¹, 马健生¹, 张泽宇¹, 刘 强¹, 陈 静²

1. 中国地质调查局 沈阳地质调查中心, 辽宁 沈阳 110034; 2. 贵州省地质环境监测院, 贵州 贵阳 550001

摘 要: 建立了吹扫捕集-气相色谱质谱法测定重点行业企业用地地下水中 60 种挥发性有机物的分析方法. 采用屈臣氏双蒸水作为空白水, 选择离子与全扫描模式交替方式进行定性定量, 确定了保护剂的种类和用量, 优化了吹扫捕集条件. 方法检出限范围在 0.3~1.2 $\mu\text{g/L}$. 该方法的线性范围为 0~250 $\mu\text{g/L}$, 相关系数 R^2 在 0.9907~0.9999 之间, 3 种不同浓度的加标平均回收率为 87.2%~117%, 相对标准偏差在 1.7%~9.7% 之间, 优于《重点行业企业用地调查质量保证与质量控制技术规范(试行)》对地下水挥发性有机物的质控要求. 本方法增加了 VOCs 的测试种类, 线性范围宽, 灵敏度高, 适合于各类重点行业企业用地地下水中 60 种挥发性有机物的快速批量分析.

关键词: 企业用地; 地下水; 吹扫捕集; 气相色谱质谱法; 挥发性有机物

DETERMINATION OF 60 VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN GROUNDWATER OF ENTERPRISE LAND OF KEY INDUSTRIES

LI Li-jun¹, MA Jian-sheng¹, ZHANG Ze-yu¹, LIU Qiang, CHEN Jing²

1. Shenyang Center of China Geological Survey, Shenyang 110034, China; 2. Guizhou Geological Environment Monitoring Institute, Guiyang 550001, China

Abstract: The purge and trap gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) is established for the determination of 60 volatile organic compounds (VOC) in groundwater of enterprise land of key industries. The purge and trap conditions are optimized by selecting Watsons double-distilled water as blank water, ion and full scanning alternating mode for qualitative-quantitative analysis and determination of types and dosages of protective agent. The detection limit of the method is 0.3~1.2 $\mu\text{g/L}$, with the linear range of 0~250 $\mu\text{g/L}$, and correlation coefficient (R^2) of 0.9907~0.9999. The spiked average recovery of three different concentrations are 87.2%~117%, with the relative standard deviation of 1.7%~9.7%, which is better than the quality control requirements of "Technical Specifications on Quality Assurance and Control of Survey for Enterprise Land of Key Industries (Trial)" for VOCs in groundwater. The method adds test types of VOCs, with wide linear range and high sensitivity, suitable for rapid batch analysis of 60 VOCs in groundwater of enterprise land of various key industries.

Key words: enterprise land; groundwater; purge and trap; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); volatile organic compound (VOC)

收稿日期:2021-05-07; 修回日期:2021-07-11. 编辑:张哲.

基金项目:中国地质调查局项目“松嫩平原水文地质调查”(DD20190340).

作者简介:李丽君(1972—),女,硕士,高级工程师,从事环境测试及分析方法研究,通信地址 辽宁省沈阳市皇姑区黄河北大街 280 号, E-mail//475876904@qq.com

通信作者:陈静(1968—),女,高级工程师,主要从事地质环境保护与矿业权评估工作,通信地址 贵州省贵阳市观山湖区云潭南路, E-mail//cj892-gy@qq.com

0 前言

挥发性有机物(VOCs)是一类在室温下易挥发的重要有机污染物^[1],常见的环境中VOCs有烷烃、炔烃、烯烃、芳香烃以及各种卤代烃、含氧烃和低沸点多环芳烃等^[2].当环境中的VOCs超过一定浓度时,短时间内就会使人感到头痛、恶心,严重伤害人的肝脏和神经系统^[3],在环境中发生迁移、转化和富集,对生态环境和人体健康造成不可逆的影响^[4].《全国地下水污染防治规划(2011—2020年)》指出,中国的地下水不同程度遭受有机和无机有毒有害污染物的污染,已呈现由点向面、由浅到深、由城市到农村不断扩展和污染程度日益严重的趋势^[5].厂矿、加油站等各类企业用地污染物泄漏对地下水造成的污染也越来越严重.由于地下水流动缓慢,自净能力低,一旦受到污染难以有效恢复^[6-9].企业用地地下水污染调查作为重点行业企业用地污染调查的重要部分^[10-12],地下水基质复杂,污染物浓度高,环境干扰因素多,VOCs种类较多,对重点行业企业用地地下水中VOCs开展监测分析、研究其污染特征和健康风险,对于地下水的污染防治和保护人体健康至关重要^[13].

水质样品中VOCs的测定方法较多,包括顶空-气相色谱法、顶空-气相色谱质谱法^[1,14-19].而吹扫捕集-气相色谱质谱法联用技术测定水质样品中的挥发性有机物,因其更高的灵敏度,在水中痕量至超痕量挥发性有机污染物的测定中得到了更广泛的应用^[20-29].但是上述方法中线性范围较窄,测定的VOCs种类较少,在《水质挥发性有机物的测定——吹扫捕集气相色谱-质谱法》(HJ 639—2012)以及《生活饮用水质量标准》(GB 5479—2006)的标准方法中,均未包含重点行业企业用地地下水中的特征污染物二硫化碳及氯甲烷的检测方法.本文采用吹扫捕集-气相色谱质谱技术,通过对比不同空白水的制备流程,讨论保护剂的种类和用量,对比VOCs的选择离子与全扫描定性定量方式,优化了吹扫捕集条件,建立同时快速测定重点企业用地地下水样品中60种VOCs的测定方法.本方法适合于不同类型重点行业企业用地地下水中60种特征VOCs同时测定的批量快速分析.

1 实验部分

1.1 仪器

气相色谱质谱仪(Thermo Trace Ultra DSQ II,美

国热电公司);吹扫捕集浓缩仪(Atomx XYZ,美国利曼公司);RTX-5 MS 色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm,美国热电公司).具聚四氟乙烯-硅胶衬垫螺旋盖的40 mL棕色玻璃瓶(上海安谱公司);一般实验室常用仪器和设备.

1.2 试剂

低沸点VOC混合标准溶液:2 000 mg/L(上海安谱实验科技股份有限公司);高沸点VOC混合标准溶液:2 000 mg/L(上海安谱实验科技股份有限公司);内标(氟苯、氯苯-d5和1,4-二氯苯-d4):2 000 mg/L(美国O2i公司);替代物(二溴氟甲烷、甲苯-d8和4-溴氟苯):2 000 mg/L(上海安谱实验科技股份有限公司);低沸点及高沸点VOC各组标准使用液:10、100 mg/L,用高浓度标准溶液逐级配制;内标及替代物标准使用液:25 mg/L,用高浓度标准溶液配制;甲醇:(农残级,美国Tedia公司);盐酸;抗坏血酸;空白试剂水(屈臣氏二次蒸馏水,广州屈臣氏有限公司).

1.3 分析条件

1.3.1 吹扫捕集条件

吹扫气体:高纯氮气;吹扫流量:40 mL/min;吹扫温度:50 ℃;预热时间:2 min;吹扫时间:11 min;干吹时间:2 min;预脱附温度:200 ℃;脱附温度:260 ℃;脱附时间:2 min;烘烤温度:280 ℃;烘烤时间:2 min;传输线温度:200 ℃.

1.3.2 气相色谱条件

进样口温度:200 ℃;载气:氦气;分流比:35:1;柱流量(恒流模式):1.0 mL/min;升温程序:35 ℃(4 min) → 8 ℃/min → 150 ℃.

1.3.3 质谱条件

离子源类型:EI源;离子化能量:70 eV;扫描方式:1.0~2.7 min内全扫描与选择离子交替扫描,2.7 min后全扫描;全扫描范围(Full Scan):45~300 amu;选择离子(SIM):50、52、62、64、66、84、85、96;离子源温度250 ℃,接口温度250 ℃.

1.4 样品的采集和保存

重点行业企业用地地下水样品的采集按照《地下水环境监测技术规范》(HJ/T 164)、《地块土壤和地下水中挥发性有机物采样技术导则》(HJ 1019—2019)的相关规定执行.采集平行双样,每批样品应带一个全程序空白和一个运输空白.样品采集后冷藏运输.在4 ℃以

下保存,14 d 内分析完毕. 样品存放区域无有机物干扰.

1.5 质量保证及质量控制

按照《水质挥发性有机物的测定——吹扫捕集气相色谱-质谱法》(HJ 639—2012)的要求,以 20 个样品为一批,所有测试的样品和空白中均加入替代物,替代物的回收率满足 70%~130%. 每批样品进行一次试剂空白和试剂空白加标分析,空白加标回收率满足 80%~120%之间. 每批平行样分析时目标化合物的相对偏差均小于 30%,基体加标回收率均满足 60%~130%之间.

2 结果与讨论

2.1 60 种目标物的总离子流图

在仪器调整到最佳条件后,采用 1.3 节分析条件,

RTX-5MS 色谱柱对 60 种目标待测组分、3 种内标物、3 种替代物进行定性定量分析,各物质的色谱峰及保留时间见总离子流图(图 1).

2.2 空白试剂水的选择

在 VOCs 的样品测试中,要求每批样品至少应采集一个运输空白和全程序空白样品. 空白中目标化合物浓度应小于下列条件的最大值: 1) 方法检出限; 2) 相关环保标准限值的 5%; 3) 样品分析结果的 5%. 若空白试验未满足以上要求,则应采取排除污染并重新分析同批样品. 同时,经调查检测,在企业用地地下水样品空白容易为环境中二氯甲烷和三氯甲烷污染. 为确保 VOCs 空白水中目标物的浓度低于方法检出限,消除空白水本底中二氯甲烷、三氯甲烷的影响,本

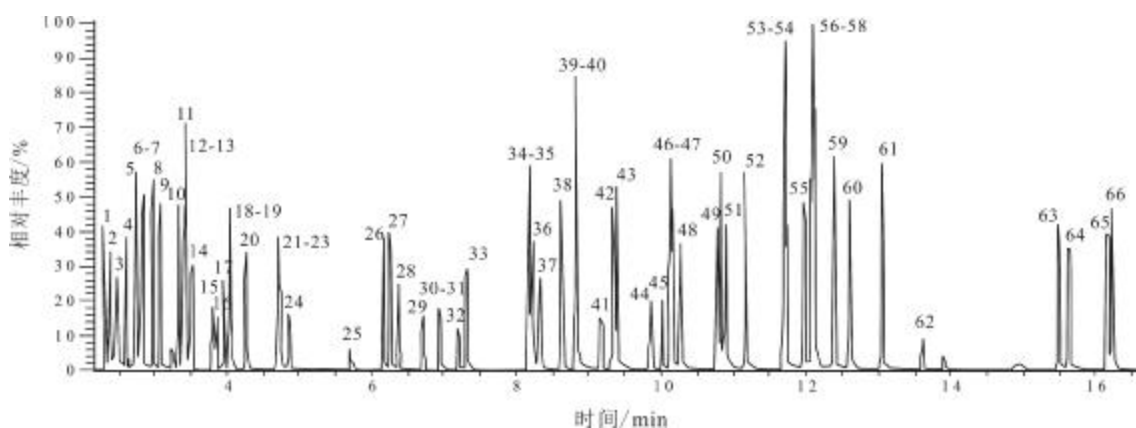


图 1 60 种目标物、3 种内标物和 3 种替代物在 RTX-5MS 色谱柱的总离子流图

Fig. 1 The total ion chromatogram of 60 VOCs, 3 internal standards and 3 substitutes on RTX-5MS column

1—二氯二氟甲烷(dichlorodifluoromethane); 2—氯甲烷(chloromethane); 3—氯乙烯(chloroethylene); 4—氯乙烷(chloroethane); 5—1,1-二氯乙烯(1,1-dichloroethylene); 6—二氯甲烷(dichloromethane); 7—二硫化碳(carbon disulfide); 8—反式-1,2-二氯乙烯(trans-1,2-dichloroethylene); 9—1,1-二氯乙烷(1,1-dichloroethane); 10—顺式-1,2-二氯乙烯(cis-1,2-dichloroethylene); 11—2,2-二氯丙烷(2,2-dichloropropane); 12—溴氯甲烷(bromochloromethane); 13—氯仿(chloroform); 14—二溴氟甲烷(dibromofluoromethane)(替代物 1); 15—1,1,1-三氯乙烷(1,1,1-trichloroethane); 16—1,2-二氯乙烷(1,2-dichloroethane); 17—1,1-二氯丙烯(1,1-dichloropropene); 18—苯(benzene); 19—四氯化碳(carbon tetrachloride); 20—氟苯(fluorobenzene)(内标 1); 21—1,2-二氯丙烷(1,2-dichloropropane); 22—三氯乙烯(trichloroethylene); 23—二溴甲烷(dibromomethane); 24—一溴二氯甲烷(bromodichloromethane); 25—4-甲基-2-戊酮(4-methyl-2-pentanone); 26—甲苯-D8(toluene-D8)(替代物 2); 27—甲苯(toluene); 28—1,1,2-三氯乙烷(1,1,2-trichloroethane); 29—1,3-二氯丙烷(1,3-dichloropropane); 30—2-己酮(2-hexanone); 31—二溴氯甲烷(dibromochloromethane); 32—1,2-二溴乙烷(1,2-dibromoethane); 33—四氯乙烯(tetrachloroethylene); 34—1,1,2-三氯丙烷(1,1,2-trichloropropane); 35—氯苯-D5(chlorobenzene-D5)(内标 2); 36—氯苯(chlorobenzene); 37—1,1,1,2-四氯乙烷(1,1,1,2-tetrachloroethane); 38—乙苯(ethylbenzene); 39+40—间、对-二甲苯(m, p-xylene); 41—溴仿(bromoform); 42—苯乙烯(styrene); 43—邻-二甲苯(o-xylene); 44—1,1,2,2-四氯乙烷(1,1,2,2-tetrachloroethane); 45—1,2,3-三氯丙烷(1,2,3-trichloropropane); 46—4-溴氟苯(4-bromofluorobenzene)(替代物 3); 47—异丙苯(isopropylbenzene); 48—溴苯(bromobenzene); 49—2-氯甲苯(2-chlorotoluene); 50—正丙苯(n-propylbenzene); 51—4-氯甲苯(4-chlorotoluene); 52—1,3,5-三甲基苯(1,3,5-trimethylbenzene); 53—叔丁基苯(tert-butylbenzene); 54—1,2,4-三甲基苯(1,2,4-trimethylbenzene); 55—1,3-二氯苯(1,3-dichlorobenzene); 56—1,4-二氯苯-D4(1,4-dichlorobenzene-D4)(内标 3); 57—仲丁基苯(sec-butylbenzene); 58—1,4-二氯苯(1,4-dichlorobenzene); 59—4-异丙基甲苯(4-p-Isopropyltoluene); 60—1,2-二氯苯(1,2-dichlorobenzene); 61—正丁基苯(n-butylbenzene); 62—1,2-二溴-3-氯丙烷(1,2-dibromo-3-chloropropane); 63—1,2,4-三氯苯(1,2,4-trichlorobenzene); 64—萘(naphthalene); 65—1,2,3-三氯苯(1,2,3-trichlorobenzene); 66—六氯丁二烯(hexachlorobutadiene)

实验对比了屈臣氏双蒸水、娃哈哈纯净水、实验室自制蒸馏水 3 种空白试剂水, 考察了 3 种空白备用水中目标物的检出情况及空白水的制备流程, 选择屈臣氏双蒸水作为空白试剂水作为 VOCs 测定及质量控制用空白水(表 1)。

2.3 扫描方式选择

本方法中目标物二氯二氟甲烷、氯甲烷、氯乙烯、氯乙烷、1,1-二氯乙烯、二氯甲烷 6 种低沸点 VOCs, 属于易挥发性有机物, 在样品吹扫捕集和气质测定过程中容易挥发, 测定结果具有一定的不稳定性, 在实际样品中其含量通常较低, 因此对方法的灵敏度提出了更高的要求。本实验采用全扫描模式和选择离子模式, 对比了 6 种 VOCs 的加标回收率和方法检出限。结果可知, 采用 SIM 模式, 能够极大地提高方法灵敏度, 故此 6 种化合物的测定采用选择离子模式。对于沸点相对较高的其他待测目标物, 虽然选择离子模式的灵敏度也高于全扫描模式, 但是在目标物的定性上则不如全扫描模式优越。整体考虑, 其他的 VOCs 选择全扫描模式进行定性和定量分析。

2.4 保护剂种类的选择和用量

地下水样品采集时加入保护剂, 以提高样品的保存时间及防止样品因微生物降解^[17]。本实验考察了盐酸、抗坏血酸、氯化钠及无水硫酸钠对 60 种 VOCs 回收率的影响, 结果如图 2 所示。从图 2 可知上述 4 种保护剂均改善 VOCs 在水中的脱附能力, 确保 VOCs 的回收率在 80%~120%之间, 其中二硫化碳在 4 种保护剂的使用条件下, 回收率波动范围较宽, 加入盐酸保护剂的回收率偏低, 加入无水硫酸钠保护剂回收率最高。由于企业用地地下水样品基体复杂, 地下水中含有的余氯与企业环境中有机物有关。为消除地下水样品中余氯的影响及盐类对于 VOCs 的盐析作用, 本实验选择抗坏血酸及无水硫酸钠为混合保护剂。

保护剂的不同添加量可能影响 VOCs 的吹扫脱附效果, 本实验中抗坏血酸用量 25 mg, 考察无水硫酸钠

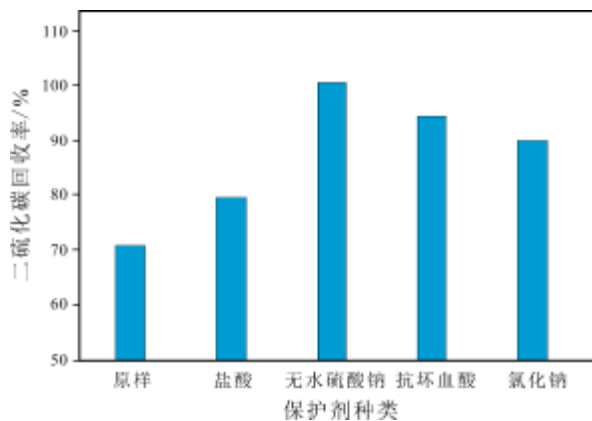


图 2 样品中添加不同保护剂对二硫化碳回收率的影响
Fig. 2 Effect of different protective agents on recovery of carbon disulfide

的添加量对 60 种 VOCs 脱附能力的影响, 选择添加 10、20、25、30、40、50 mg 的无水硫酸钠进行加标回收实验。结果如图 3 所示, 加 50 mg 无水硫酸钠保护剂时, 60 种 VOCs 回收率均符合要求, 其中二硫化碳的回收率最高, 脱附效果最好。本实验选择保护剂用量为抗坏血酸 25 mg, 无水硫酸钠 50 mg。

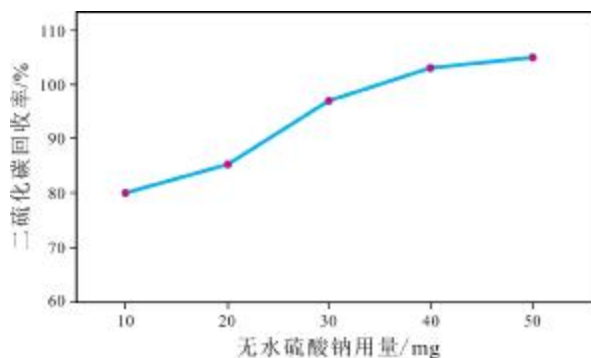


图 3 无水硫酸钠添加量对二硫化碳回收率的影响
Fig. 3 Effect of anhydrous sodium sulfate on recovery of carbon disulfide

2.5 吹扫捕集条件优化

捕集阱的填料对目标组分的捕集效果有很大影响^[15], 本实验选用 OV-1/Tenax/硅胶/活性炭填料的 5#

表 1 空白试剂水的选择

Table 1 Selection of blank reagent water

试剂水	屈臣氏双蒸水	娃哈哈纯净水	实验室自制蒸馏水
处理过程	高纯氮气通气 30 min	高纯氮气通气 30 min	煮沸 10 min 后, 高纯氮气通气 30 min
二氯甲烷、三氯甲烷的检出情况	未检出	二氯甲烷检出	二氯甲烷、三氯甲烷均有检出

捕集阱,与常用的3#捕集阱(Tenax/硅胶/活性炭)相比,增加了OV-1的填料,对低沸点及非极性的烷烃挥发性有机物捕集效果增加,疏水性增强,热稳定性提高.由于60种VOCs水中的溶解度不同,低沸点的氯代烃溶解度相对较高,亲水性较强,在吹扫时间不变的情况下考察了常温及40、50、60℃的吹扫温度对VOCs回收率的影响,结果表明吹扫温度50℃以上的情况下低沸点VOCs的回收率最高,对于高沸点VOCs,则回收率基本无变化.考虑到吹扫温度升高,捕集的水分偏高,解析温度随之增高,对捕集阱的寿命不利,因此吹扫温度选择50℃,而吹扫时间的延长不利于批量样品的测定.综合考虑,本实验吹扫捕集条件为吹扫温度50℃,吹扫时间11 min,解析温度260℃,解析时间2 min.

2.6 标准曲线的配制

用气密性注射器分别移取一定量的标准中间液快速加到装满空白试剂水的40 mL VOA瓶中,混合均匀,放置20 min,配制成目标化合物浓度分别为0、5、25、50、75、100、125、200 μg/L的标准系列.吹扫捕集浓缩仪器自动吸取5 mL水样品至吹扫管后,同时自动加入5.0 μL浓度为50 mg/L的内标和替代物溶液,按照1.3节条件从低浓度到高浓度依次测定,内标法定量.要求目标化合物相对响应因子的RSD应小于等于20%,或者校准曲线相关系数大于等于0.990.

2.7 方法的线性范围及方法检出限

向40 mL的空白水中分别加入10 mg/L的低沸点及高沸点的VOCs混合标准溶液20 μL,配制成5.0 μg/L的混合VOCs样品,倒置静置30 min后,吸取5 mL水样,仪器自动加入50 μL浓度为50 mg/L的内标和替代物标准溶液,采用1.3节条件分析测定,平行测定7次,计算方法的检出限和测定下限.测定结果如表2(扫描首页OSID二维码可见).

从表2可知,60种VOCs的检出限范围为0.3~1.2 μg/L,每种VOCs的检出限均小于HJ 639—2012中对应的方法检出限,表明本方法的灵敏度更高,线性范围更宽.

2.8 方法准确度和精密度

分别向若干40 mL的空白水配制添加浓度分别为25、75、100 μg/L的VOCs标准溶液,静置30 min后,吸取5 mL水样,自动加入一定量的内标和替代物

标准溶液,按照1.3节条件进行分析测定,每个浓度的样品分别平行测定7次,计算方法的准确度和精密度.测定结果如表3(扫描首页OSID二维码可见).

从表3可以看出,60种VOCs的3种不同浓度的加标回收率在87.2%~117%之间,相对标准偏差在1.7%~9.7%之间,满足质控要求.

2.9 实际样品的测定

为验证方法的适用性,采集“某市重点行业企业用地调查采样布点及检测”项目不同类型的重点行业企业用地的近500件地下水样品,按照优化后的条件进行测试,测试结果如表4(扫描首页OSID二维码可见).

表4表明,在不同性质的行业企业用地地下水中,均有VOCs检出,主要包括10种苯系物、12种氯代烃、3种氯苯类、萘、2-己酮及六氯丁二烯,能够反映出不同企业用地的类型及污染情况^[24].企业用地的地下水样品中个别指标超过《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)中限值,《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017)Ⅲ类水限值,不适宜饮用.分析测试前、测试中及测试后的质量控制均满足要求.本方法适用于不同重点行业企业用地的地下水样品的批量分析.

3 结论

1)通过吹扫捕集-气相色谱质谱联用技术,建立了重点行业企业用地地下水中60种VOCs同时测定的方法.采用屈臣氏双蒸水作为空白试剂水,确定了保护剂的种类及用量,优化了吹扫捕集条件.通过选择离子与全扫描交替扫描模式提高了方法灵敏度.方法的检出限低,线性范围宽,准确度和精密度满足要求,适用于重点行业企业用地地下水中60种VOCs的批量快速测定.

2)本实验增加了吹扫捕集-气相色谱质谱法测定地下水中VOCs的种类,将二硫化碳与低沸点VOCs同时测定,提高了工作效率.

3)由于氯甲烷与氯乙烯的保留时间接近,对峰面积的积分有一定的影响,可选择其他适合的色谱柱进一步研究.

参考文献(References):

[1]冯丽丽,胡晓芳.顶空固相微萃取/气相色谱-三重四极杆串联质谱

- 法测定地表水与饮用水中的挥发性有机物[J]. 分析测试学报, 2019, 38(11): 1294-1300.
- Feng L L, Hu X F. Determination of volatile organic compounds in surface water and drinking water by gas chromatography-triple Quadrupole tandem mass spectrometry with head space-solid phase microextraction[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2019, 38(11): 1294-1300.
- [2]李秋萱, 刘玲花, 王学东, 等. 地下水中挥发性有机物的样品预处理与分析检测综述[J]. 首都师范大学学报(自然科学版), 2022, 43(1): 91-96.
- Li Q X, Liu L H, Wang X D, et al. Sample pretreatment and analysis detection of volatile organic compounds in groundwater[J]. Journal of Capital Normal University (Natural Science Edition), 2022, 43(1): 91-96.
- [3]梁小明, 孙西勃, 徐建铁, 等. 中国工业源挥发性有机物排放清单[J]. 环境科学, 2020, 41(11): 4767-4775.
- Liang X M, Sun X B, Xu J T, et al. Industrial Volatile Organic Compounds (VOCs) emission inventory in China[J]. Environmental Science, 2020, 41(11): 4767-4775.
- [4]秦兴秀, 王来梁, 杨敏娜. 重点行业企业用地地下水中挥发性有机物分析方法探究[J]. 环境监控与预警, 2021, 13(1): 25-29.
- Qin X X, Wang L L, Yang M N. Study on analytical methods of volatile organic compounds in groundwater of enterprise land pollution investigation[J]. Environmental Monitoring and Forewarning, 2021, 13(1): 25-29.
- [5]封跃鹏, 杨刚, 房丽萍, 等. 地下水检测典型挥发性有机物标准样品研究[J]. 分析实验室, 2016, 35(12): 1419-1423.
- Feng Y P, Yang G, Fang L P, et al. Development of certified reference materials for typical volatile organic compounds in groundwater[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2016, 35(12): 1419-1423.
- [6]Alquwaizany A S, Alfadul S M, Khan M A, et al. Occurrence of organic compounds in groundwater of Saudi Arabia[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2019, 191(10): 601.
- [7]Kang B, Wang D, Du S H. Source identification and degradation pathway of multiple persistent organic pollutants in groundwater at an abandoned chemical site in Hebei, China[J]. Exposure and Health, 2017, 9(2): 135-141.
- [8]Liu G, Niu J J, Zhang C, et al. Characterization and assessment of contaminated soil and groundwater at an organic chemical plant site in Chongqing, Southwest China[J]. Environmental Geochemistry and Health, 2016, 38(2): 607-618.
- [9]Liu Y, Hao S R, Zhao X R, et al. Distribution characteristics and health risk assessment of volatile organic compounds in the groundwater of Lanzhou City, China[J]. Environmental Geochemistry and Health, 2020, 42(11): 3609-3622.
- [10]徐桂茹, 韦晨, 王帆, 等. 某金属冶炼企业场地环境污染现状调查与分析[J]. 上海船舶运输科学研究所学报, 2019, 42(4): 70-77.
- Xu G R, Wei C, Wang F, et al. Investigation and analysis of site pollution in a metal smelter[J]. Journal of Shanghai Ship and Shipping Research Institute, 2019, 42(4): 70-77.
- [11]吕晓立, 邵景力, 刘景涛, 等. 某石油化工污染场地地下水中挥发性有机物污染特征及成因分析[J]. 水文地质工程地质, 2012, 39(6): 97-102.
- Lv X L, Shao J L, Liu J T, et al. Contamination characteristics and causes of volatile organic compounds in the groundwater at a petrochemical contaminated site[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2012, 39(6): 97-102.
- [12]谭冰, 王铁宇, 李奇锋, 等. 农药企业场地土壤中苯系物污染风险及管理对策[J]. 环境科学, 2014, 35(6): 2272-2280.
- Tan B, Wang T Y, Li Q F, et al. Risk assessment and countermeasures of BTEX contamination in soils of typical pesticide factory[J]. Environmental Science, 2014, 35(6): 2272-2280.
- [13]昌盛, 赵兴茹, 刘琰, 等. 滹沱河冲洪积扇地下水中挥发性有机物的分布特征与健康风险[J]. 环境科学研究, 2016, 29(6): 854-862.
- Chang S, Zhao X R, Liu Y, et al. Distribution characteristics and health risk assessment of volatile organic compounds in Groundwater of Hutuo River Pluvial Fan[J]. Research of Environmental Sciences, 2016, 29(6): 854-862.
- [14]张茜, 刘伟伦, 路亚楠, 等. 顶空气相色谱-质谱联用技术的应用进展[J]. 色谱, 2018, 36(10): 962-971.
- Zhang X, Liu W L, Lu Y N, et al. Recent advances in the application of headspace gas chromatography-mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2018, 36(10): 962-971.
- [15]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 Y, Fang L P, Yang G, et al. Analytical methods of volatile organic compounds in water samples[J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(9): 1611-1618.
- [16]葛璇, 战锡林, 陈燕朋, 等. 水中 25 种挥发性有机物的固相微萃取-气相色谱-质谱测定法[J]. 环境与健康杂志, 2020, 37(3): 251-254.
- Ge X, Zhan X L, Chen Y P, et al. Determination of 25 volatile organic compounds in water by solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Environment and Health, 2020, 37(3): 251-254.
- [17]张样盛, 肖霏, 吕萍. 自动顶空-气相色谱法测定水中二硫化碳的研究[J]. 环境科学导刊, 2017, 36(5): 80-83, 90.
- Zhang Y S, Xiao F, Lv P. Study on determination of carbon disulfide in water by automatic headspace gas chromatography[J]. Environmental Science Survey, 2017, 36(5): 80-83, 90.
- [18]胡恩宇, 杨丽莉, 王美飞, 等. 顶空-气相色谱-质谱法测定地表水和废水中 55 种挥发性有机物含量[J]. 理化检验(化学分册), 2016, 52(10): 1131-1137.

- Hu E Y, Yang L L, Wang M F, et al. Headspace GC-MS determination of 55 volatile organic compounds in surface water and waste water[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2016, 52(10): 1131-1137.
- [19] 普学伟, 邵应春, 施艳峰, 等. 顶空-气相色谱-质谱法测定水中25种挥发性有机物的含量[J]. *理化检验(化学分册)*, 2015, 51(8): 1194-1198.
- Pu X W, Shao Y C, Shi Y F, et al. Headspace GC-MS determination of 25 volatile organic compounds in water[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2015, 51(8): 1194-1198.
- [20] 黄毅, 李国傲, 饶竹, 等. 城市环境地下水调查样品中挥发性有机物测定[J]. *质谱学报*, 2012, 33(5): 301-307.
- Huang Y, Li G A, Rao Z, et al. Determination of volatile organic compounds in city groundwater by GC/MS with purge and trap sampling [J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2012, 33(5): 301-307.
- [21] 刘美美, 张小辉, 马娅妮, 等. 吹扫捕集-气相色谱-质谱联用法测定地下水中27种挥发性有机物[J]. *岩矿测试*, 2012, 31(3): 495-500.
- Liu M M, Zhang X H, Ma Y N, et al. Determination of 27 volatile organic compounds in groundwater by gas chromatography-mass spectrometry with purge and trap sampling [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2012, 31(3): 495-500.
- [22] 冯丽, 李诚, 张彦, 等. 吹扫捕集/气相色谱-质谱法测定地下水中30种挥发性有机物[J]. *岩矿测试*, 2012, 31(6): 1037-1042.
- Feng L, Li C, Zhang Y, et al. Determination of 30 volatile organic compounds in groundwater samples by purge and trap-gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2012, 31(6): 1037-1042.
- [23] 贾静, 杨志鹏. 吹扫捕集-气相色谱/质谱法测定地下水中1,4-二恶烷[J]. *岩矿测试*, 2014, 33(4): 556-560.
- Jia J, Yang Z P. Determination of 1,4-dioxane in groundwater by purge and trap-gas chromatography/mass spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2014, 33(4): 556-560.
- [24] 刘倩, 谷东杰. 气相色谱-质谱法测定地下水中30种挥发性有机物[J]. *山东化工*, 2020, 49(9): 102-103.
- Liu Q, Gu D J. Determination of 30 volatile organic compounds in groundwater by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Shandong Chemical Industry*, 2020, 49(9): 102-103.
- [25] 杜作灵, 邓昭祥, 邓云江. 吹扫捕集/气相色谱-质谱法测定地下水中56种挥发性有机物[J]. *广州化工*, 2021, 49(12): 105-107.
- Du Z L, Deng Z X, Deng Y J. Determination of 56 volatile organic compounds in groundwater by purge and trap/gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2021, 49(12): 105-107.
- [26] 林诗云, 杨梅, 李禹, 等. 吹扫捕集-气相色谱-质谱法测定水中丁基黄原酸及27种挥发性有机物[J]. *理化检验(化学分册)*, 2016, 52(4): 436-439.
- Lin S Y, Yang M, Li Y, et al. GC-MS Determination of butylxanthic acid and 27 volatile organic compounds in water with purging and trapping [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2016, 52(4): 436-439.
- [27] 肖刚, 李丽君, 杨柳, 等. 气相色谱-质谱法同时测定地下水中55种挥发性有机物[J]. *环境化学*, 2012, 31(12): 2024-2025.
- Xiao G, Li L J, Yang L, et al. Simultaneous determination of 55 volatile organic compounds in groundwater by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 31(12): 2024-2025. (in Chinese)
- [28] 王娜, 李丽君, 宋丽华, 等. 吹扫捕集-气相色谱-质谱法测定地下水中的挥发性有机物[J]. *理化检验(化学分册)*, 2016, 52(5): 607-611.
- Wang N, Li L J, Song L H, et al. Determination of volatile organic compounds in groundwater by GC-MS with purge and trap sampling [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2016, 52(5): 607-611.
- [29] 徐延勤, 石洪波, 雷建彬, 等. 吹扫捕集-气相色谱-质谱联用技术测定化工废水中挥发性有机物[J]. *石化技术与应用*, 2021, 39(3): 213-218.
- Xu Y Q, Shi H B, Lei J B, et al. Determination of volatile organic compounds in chemical wastewater by combined technology of purge and trap-gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Petrochemical Technology & Application*, 2021, 39(3): 213-218.