

文章编号: 0254 - 5357(2010)05 - 0547 - 05

吹扫捕集 - 气相色谱/质谱法测定地下水中的挥发性有机物

李丽君, 汪寅夫, 王娜, 王海娇
(沈阳地质调查中心, 辽宁 沈阳 110032)

摘要: 利用吹扫捕集 - 气相色谱/质谱联用技术, 建立了适用于地下水中氯代烃、苯系物、氯代苯类等 25 种挥发性有机污染物的分析方法。采用选择离子监测与全扫描交替方式进行质谱定性, 内标法定量, 方法检出限为 0.10 ~ 0.20 $\mu\text{g/L}$, 样品加标的平均回收率在 83.9% ~ 104.5%, 相对标准偏差 (RSD, $n = 7$) 在 3.23% ~ 10.1%。方法检出限低, 精密度好, 分析快速, 适用于大批量地下水中挥发性有机物的分析。

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; P641 文献标识码: A

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

LI Li-jun, WANG Yin-fu, WANG Na, WANG Hai-jiao
(Shenyang Geological Survey Center, Shenyang 110032, China)

Abstract: A method for the determination of 25 volatile organic compounds (VOCs) including halohydrocarbons, benzene series, chlorobenzene compounds and etc. in groundwater samples by purge and trap sampling-gas chromatography-mass spectrometry was developed. Selected ion monitoring (SIM) scan and full scan modes were used for qualitative analysis and the internal standard method for quantitative analysis. The detection limits of the method for the VOCs were 0.10 ~ 0.20 $\mu\text{g/L}$. The average recoveries of the method were 83.9% ~ 104.5% with precision of 3.23% ~ 10.1% RSD ($n = 7$). The method provides the advantages of low detection limits, good precision, high efficiency and is suitable for routine analysis of VOCs in groundwater samples.

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, 而挥发性有机物 (VOCs) 是一类非常重要的有机环境污染物, 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的污染物, 对生态环境和人类健康造成严重危害^[1]。我国《地下水污染调查评价规范》^[2] 中将 25 种挥发性有机物列为必测项目, 给出了各组分推荐的检测方法和目标检出限 (0.1 ~ 0.5 $\mu\text{g/L}$)。根据规范的要求, 建立一套灵敏、准确、快速, 适合于大批量地下水检测的分析方法是十分必要的。

目前, 国内外测定 VOCs 的方法主要有直接进

样法、顶空 - 气相色谱/质谱联用法、吹扫捕集 - 气相色谱/质谱法 (P&T - GC - MS) 等^[3-15]。吹扫捕集技术灵敏度高, 不易污染和损失, 且样品需要量少, 富集倍数高, 已经成为挥发性有机物测定中常见的进样技术^[14]。而气相色谱 - 质谱仪由于能同时定性和定量, 已广泛用于 VOCs 测定^[16]。

本文采用 P&T - GC/MS 测定地下水样品中的 VOCs, 采用选择离子监测 (SIM) 和全扫描交替方式进行质谱定性, 内标法定量^[17], 提高了分析的灵敏度和准确度, 可满足地下水污染调查大批量地下水样品中 VOCs 的快速分析。

收稿日期: 2010-01-18; 修订日期: 2010-05-18

基金项目: 国土资源地质大调查——地下水污染测试技术研究项目资助 (1212010634607)

作者简介: 李丽君 (1972 -), 女, 辽宁朝阳人, 高级工程师, 从事地下水有机分析工作。E-mail: llj717297@126.com。

1 实验部分

1.1 仪器和设备

DSQ II型气相色谱-质谱仪(美国热电公司)。

Tekmar Stratum 型吹扫捕集浓缩仪,配 Aquatek 70 液体自动进样器。

5 mL 砂芯式吹扫管,3# 捕集阱(美国安普公司),40 mL VOC 棕色样品瓶,内衬有聚四氟乙烯膜的螺旋盖。

气密性注射器(规格包括 10 μ L、25 μ L、250 μ L、500 μ L、1 mL,美国安捷伦公司,美国 SGE 公司,美国 Hamilton 公司)。

经校准的 A 级容量瓶 50 mL; 2 mL 棕色样品瓶(美国安捷伦公司); 载气为高纯 He, TR-5MS 毛细管色谱柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m)。

1.2 标准和主要试剂

标准物质:54 种 VOCs 混合标准(美国色谱科公司)2000 μ g/mL; 内标和替代物的混合标准:氟苯为内标,替代物为 4-溴氟苯、1,2-二氯苯-d₄(美国迪马公司)2000 μ g/mL; 氯乙烯标准溶液:2000 μ g/mL(美国迪马公司),以上均为甲醇溶液。

甲醇(农残级,美国迪马公司),空白试剂水采用娃哈哈纯净水煮沸 30 min 后,通高纯氮气流冷却备用。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。

1.3 标准溶液的配制

100.0 μ g/mL 氯乙烯和 54 种 VOCs 标准溶液:分别吸取 250 μ L 2000.0 μ g/mL 的 54 种 VOCs 及 250 μ L 2000.0 μ g/mL 的氯乙烯于各自 5 mL 容量瓶中,甲醇定容至刻度,摇匀,移至 2 mL 气相色谱小瓶中,-18 $^{\circ}$ C 下冷冻保存两个月。

10.0 μ g/mL 氯乙烯及 54 种 VOCs 混合标准溶液:吸取 100 μ L 100.0 μ g/mL 的 54 种 VOCs 及氯乙烯混合标准溶液于 900 μ L 甲醇的 2 mL 样品瓶中,混匀,-18 $^{\circ}$ C 下冷冻保存一个月。

25.0 μ g/mL 的内标和替代物的混合标准溶液:吸取 125 μ L 2000.0 μ g/mL 的内标替代物混标溶液于 10 mL 容量瓶中,甲醇定容至刻度,摇匀。倒入 Aqua 70 液体自动进样器的内标管里。

1.4 分析条件

1.4.1 吹扫捕集条件

吹扫气:高纯氮气,经气体过滤器过滤后使用,流速 40 mL/min,室温吹扫时间 11 min,解吸预热温度 170 $^{\circ}$ C,解吸温度 200 $^{\circ}$ C,解吸时间 0.4 min,

烘焙温度 220 $^{\circ}$ C,烘焙流量 400 mL/min,烘焙时间 10 min,阀温度 150 $^{\circ}$ C,传输线温度 150 $^{\circ}$ C。

1.4.2 气相色谱-质谱条件

气相色谱条件:载气为高纯 He,TR-5MS 毛细管色谱柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m),汽化室温度 200 $^{\circ}$ C; 分流进样,分流比 20:1,载气流速 1 mL/min,柱箱温度:初温 35 $^{\circ}$ C,保持 4 min,以 8 $^{\circ}$ C/min 升至 150 $^{\circ}$ C,柱后温度 200 $^{\circ}$ C,保持 3 min,接口温度 250 $^{\circ}$ C。

质谱条件:电子轰击(EI)源,70 eV,离子源温度 250 $^{\circ}$ C,电子倍增器电压 3.0 kV; 扫描范围 45~300 u/s; 选择离子扫描方式,2 min 后切换为全扫描方式,扫描频次为 500 u/s,溶剂延迟时间 1.6 min。

1.5 实验方法

样品分析前需要用全氟三丁胺(FC-43)对仪器进行调谐,调谐通过后,观察样品空白中 4-溴氟苯(BFB)的各质荷比的离子丰度,当满足表 1^[16]的限值后,才进行下一步分析。

表 1 BFB 关键离子丰度标准

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

质荷比	离子丰度标准	质荷比	离子丰度标准
50	15%~40%,质量数 95	174	大于 50%,质量数 95
75	30%~80%,质量数 95	175	5%~9%,质量数 174
95	基峰,相对丰度为 100%	176	95%~101%,质量数 174
96	5%~9%,质量数 95	177	5%~9%,质量数 176
173	小于 2%,质量数 174		

定性分析:通过目标化合物的保留时间和标准谱库进行定性分析,同时结合色谱图各组分的保留时间以及选择离子的丰度确定被测样品中的组分数目及组分名称。各目标化合物和内标、替代物的定量离子见表 2^[16]。

表 2 目标化合物的定量离子

Table 2 Quantitative ions for the target compounds

化合物	主定量	次定量	化合物	主定量	次定量
	离子 m/z	离子 m/z		离子 m/z	离子 m/z
氯乙烯	62	64	1,1,2-三氯乙烷	83	97,85
1,1-二氯乙烯	96	61,63	一氯二溴甲烷	129	127
二氯甲烷	84	86,49	四氯乙烯	166	168,129
反-1,2-二氯乙烯	96	61,98	4-溴氟苯(替代物)	95	174,176
顺-1,2-二氯乙烯	96	61,98	氯苯	112	77,114
氯仿	83	85	乙苯	91	106
1,1,1-三氯乙烷	97	99,61	间/对-二甲苯	106	91
氟苯(内标)	96	70,95	苯乙烯	104	78
1,2-二氯乙烷	62	98	邻-二甲苯	106	91
四氯化碳	117	119	1,3-二氯苯	146	111,148
苯	78	77	1,2-二氯苯-d ₄ (替代物)	150	115,152
三氯乙烯	95	130,132	溴仿	173	175,252
1,2-二氯丙烷	63	112	1,4-二氯苯	146	111,148
溴二氯甲烷	83	85,127	1,2-二氯苯	146	111,148
甲苯	92	91	1,2,4-三氯苯	180	182,145

定量分析:采用内标法进行定量,利用 GC-MS 仪器工作软件计算目标化合物的含量。当标准曲线 8 个点的校正因子的相对标准偏差小于 20% 时,认为目标化合物的峰面积与内标的峰面积的比值与各化合物浓度的关系为线性。

2 结果与讨论

2.1 吹扫捕集条件优化

2.1.1 解吸时间

由于本实验采用 3# 捕集阱,是 Tenax/硅胶/碳分子筛各占 1/3 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的水分。当样品解吸时水分会随组分进入分析系统,同时由于水中含有一定量的空气,在吹扫过程中也会进入分析系统,解吸时间越长,则在离子流图中显示一个平台,影响 1,1-二氯乙烯的定量结果。实验选择了解吸时间为 0.4 min、0.5 min、4 min,观察平台现象和定量结果(图 1),确定了解吸时间为 0.4 min,在此时间内,各组分能够解吸完全,同时避免了平台的出现,有利于质谱定性和定量。

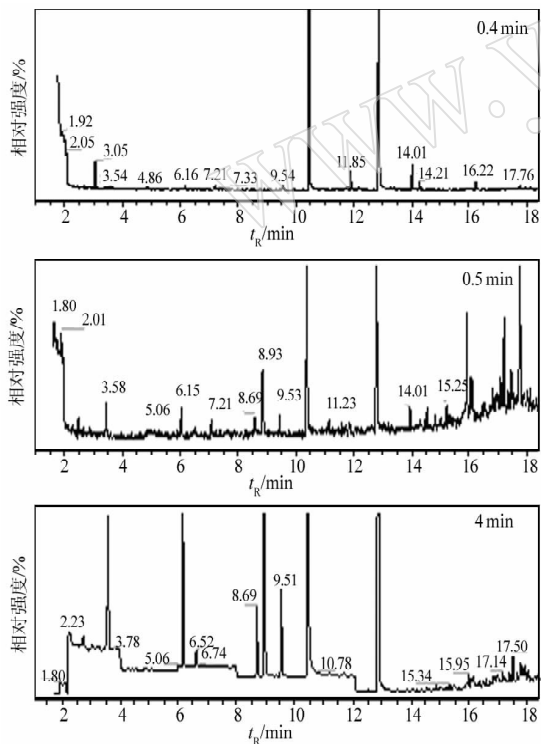


图 1 不同解吸时间的 VOCs 总离子流图

Fig. 1 The total ion chromatograms of VOCs at different desorption times

2.1.2 烘焙温度和时间

由于 3# 捕集阱的最高使用温度为 230 °C,为了

延长使用寿命,同时烘焙效果最佳,实验选择烘焙温度为 220 °C,比较了烘焙时间为 5 min 和 10 min 的吹扫效果,结果表明烘焙时间 10 min 时,分析高浓度的样品溶液后,不影响下一个样品的分析,故选择烘焙时间为 10 min。

2.2 气相色谱-质谱条件优化

2.2.1 分流比

实验采用吹扫捕集浓缩仪将待测组分浓缩后解吸进行分析,考察了在分流和无分流条件下的离子流图,当采用无分流进样时,样品经六通阀进入进样口,使得组分浓度过高,峰底宽增加,同时组分数目较多,造成不同组分的色谱峰重叠,影响质谱定性和定量。因此实验选择分流进样方式。

在分流进样模式下,试验了分流比为 10:1、20:1、30:1 各组分的响应情况(图 2)。结果表明,分流比为 30:1 时,组分的响应降低;分流比为 10:1,氯代烃各组分分离度低,重叠峰多,峰形不好;而分流比为 20:1,各组分的分离度好,响应灵敏,有利于各组分的定量分析。

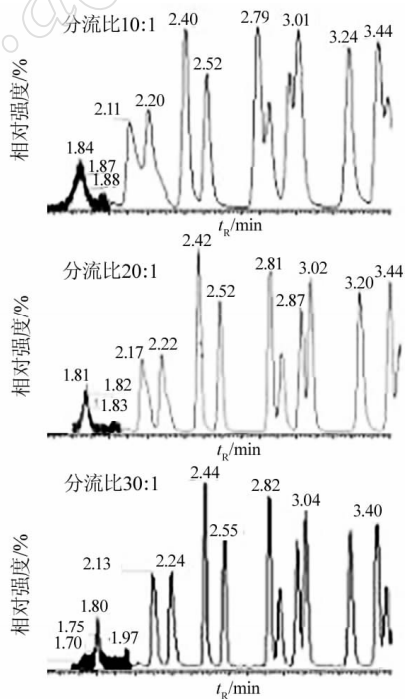


图 2 不同分流比的总离子流图

Fig. 2 The total ion chromatograms of VOCs at different split ratios

2.2.2 扫描方式

由于氯乙烯采用全扫描时灵敏度不高,而选择离子扫描方式能极大地提高灵敏度,因此氯乙烯组分采用 SIM 与全扫描交替方式,全扫描时通过提取氯乙烯的特征质量数以及根据氯乙烯的保留时

间和特征离子的丰度定性。其余 VOCs 组分则采用全扫描方式进行定性。

2.2.3 标准样品总离子流图

按照选择的条件分析标准样品,其总离子流图如图3所示。

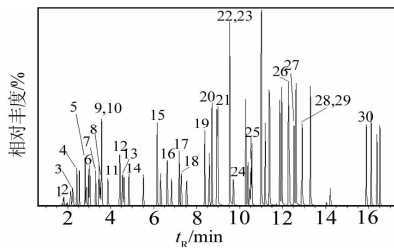


图3 40.0 µg/L 标准样品的总离子流图

Fig.3 The total ion chromatogram of 40.0 µg/L standard sample
出峰顺序:1—氯乙烯; 2—1,1-二氯乙烯; 3—二氯甲烷;
4—顺-1,2-二氯乙烯; 5—反-1,2-二氯乙烯; 6—氯仿;
7—1,1,1-三氯乙烷; 8—1,2-二氯乙烷; 9—四氯化碳; 10—苯;
11—氟苯(内标); 12—三氯乙烯; 13—1,2-二氯丙烷; 14—溴二氯甲烷;
15—甲苯; 16—1,1,2-三氯乙烷; 17—四氯乙烯;
18—二溴氯甲烷; 19—氯苯; 20—乙苯; 21—间/对-二甲苯;
22—邻-二甲苯; 23—苯乙烯; 24—溴仿; 25—4-溴氯苯(替代物);
26—1,4-二氯苯; 27—1,3-二氯苯; 28—1,2-二氯苯-D₄(替代物);
29—1,2-二氯苯; 30—1,2,4-三氯苯。

2.3 标准曲线、线性范围、响应因子的精密度

吸取 1.0、2.0、5.0、10.0 µL 的 10.0 µg/mL 氯乙烯和 54 种 VOCs 标准溶液,分别加入到装有 50 mL 空白水的容量瓶中,摇匀,迅速转移至 40 mL VOA 棕色瓶中,形成凸液面后迅速盖上盖,倒置待测。另分别吸取 3.0、5.0、10.0、20.0 µL 的 100.0 µg/mL 氯乙烯和 54 种 VOCs 混合标准溶液加入到装有 50 mL 空白水的容量瓶中,摇匀,迅速转移到 40 mL VOA 瓶中,形成凸液面后迅速盖上盖,倒置待测。经上述操作得到浓度分别为 0.2、0.4、1.0、2.0、6.0、10.0、20.0、40.0 µg/L 的标准溶液。利用 Aqua 70 液体自动进样器分别吸取 5 mL 上述各溶液进入吹扫管吹扫,在每个 5 mL 吹扫溶液中自动添加 2.0 µL 的 25.0 µg/L 内标和替代物,使各点的内标和替代物的浓度一致,均为 10.0 µg/L。按照内标法的定量方法绘制各目标化合物标准、内标化合物标准的峰面积之比与其对应浓度比的标准曲线。按照标准曲线的配制方法,进行分析,建立各组分的校正曲线,计算各浓度点的响应因子及其精密度(RSD ≤ 20%),结果见表3。

2.4 检出限

制备 7 个浓度为 0.4 µg/L 的实验室空白加标样品,按照样品步骤分析,计算各化合物浓度的标准偏差 s。按照公式 $L_D = 3.143 \times s$ 计算方法检出限(L_D),同时计算加标样品测定平均值与检出限

的比值,要求比值在 3~5 的化合物数目要大于 50%,比值小于 1 和大于 20 的化合物数目要小于 10%。对于比值不在 3~5 的化合物,要增加或减少加标样品浓度,重新进行 7 个加标样品的平行分析,直至比值在 3~5。选择比值在 3~5 的检出限作为该化合物的检出限^[16],结果见表3。

表3 线性范围、响应因子的精密度和方法检出限

Table 3 The linear ranges, precision and detection limits of the method

化合物	线性范围 $\rho_B/(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	响应因子 RSD/%	方法检出限 $L_D/(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$
氯乙烯	0.2~40.0	9.93	0.16
1,1-二氯乙烯	0.2~40.0	8.83	0.13
二氯甲烷	0.2~40.0	9.72	0.14
反-1,2-二氯乙烯	0.2~40.0	7.62	0.11
顺-1,2-二氯乙烯	0.2~40.0	7.18	0.11
氯仿	0.2~40.0	7.72	0.12
1,1,1-三氯乙烷	0.2~40.0	7.71	0.12
1,2-二氯乙烷	0.2~40.0	6.85	0.10
四氯化碳	0.2~40.0	7.65	0.10
三氯乙烯	0.2~40.0	6.94	0.10
1,2-二氯丙烷	0.2~40.0	7.76	0.12
溴二氯甲烷	0.2~40.0	6.66	0.10
1,1,2-三氯乙烷	0.2~40.0	9.69	0.15
一氯二溴甲烷	0.2~40.0	6.92	0.10
四氯乙烯	0.2~40.0	9.58	0.14
溴仿	0.2~40.0	6.60	0.10
氯苯	0.2~40.0	6.74	0.10
1,3-二氯苯	0.2~40.0	6.56	0.10
1,4-二氯苯	0.2~40.0	6.66	0.10
1,2-二氯苯	0.2~40.0	6.54	0.10
1,2,4-三氯苯	0.2~40.0	6.48	0.10
苯	0.2~40.0	7.18	0.10
甲苯	0.2~40.0	6.89	0.12
乙苯	0.2~40.0	6.68	0.10
间/对-二甲苯	0.2~40.0	6.62	0.20
苯乙烯	0.2~40.0	6.96	0.11
邻-二甲苯	0.2~40.0	6.65	0.10

2.5 准确度和精密度

将一定量的标准溶液添加到空白水中,分别配制得到 VOCs 浓度为 0.5 µg/L、5.0 µg/L 的加标样品,计算方法准确度和精密度(RSD)。由表4结果可知,0.5 µg/L 样品的平均回收率(R)在 83.9%~104.5%,各组分的 RSD(n=7)在 3.91%~10.1%; 5.0 µg/L 样品的平均回收率在 89.1%~103.8%,各组分的 RSD(n=7)在 3.23%~9.05%。

3 实际水样分析

在选择条件下分析监控实际地下水样品,结果见表5。可以看出,平行样品相对偏差和实验室空白加标样品的回收率、替代物回收率等质控指标均满足《地下水污染调查评价规范》^[2]要求。

表 4 准确度和精密度

Table 4 Recovery and precision tests of the method

化合物	0.5 μg/L			5.0 μg/L		
	RSD/%	测定平均值	平均回收	RSD/%	测定平均值	平均回收
		$\rho_B/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	率/%		$\rho_B/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	率/%
氯乙烯	6.37	0.48	96.0	9.05	5.17	103.4
1,1-二氯乙烯	4.23	0.49	97.9	3.39	5.18	103.5
二氯甲烷	3.91	0.43	86.0	4.62	4.56	91.2
反-1,2-二氯乙烯	7.39	0.47	93.2	4.59	4.74	94.8
顺-1,2-二氯乙烯	5.51	0.46	92.6	3.96	5.17	103.3
氯仿	7.00	0.48	95.3	3.94	4.60	92.1
1,1,1-三氯乙烷	6.47	0.49	97.2	3.46	5.01	100.2
1,2-二氯乙烷	8.78	0.46	92.4	3.23	4.49	89.7
四氯化碳	6.76	0.50	101.0	4.34	5.19	103.8
三氯乙烯	8.10	0.47	93.9	4.05	4.95	98.9
1,2-二氯丙烷	6.49	0.48	95.1	4.72	4.56	91.2
溴二氯甲烷	4.46	0.47	94.3	4.22	4.63	92.6
1,1,2-三氯乙烷	10.1	0.45	90.5	3.84	4.53	90.5
一氯二溴甲烷	7.77	0.43	85.1	4.87	4.56	91.1
四氯乙烯	9.10	0.50	99.8	4.09	5.10	102.0
溴仿	8.56	0.42	83.9	4.07	4.45	89.1
氯苯	6.41	0.45	90.8	4.29	4.65	93.1
1,3-二氯苯	6.86	0.45	90.0	4.04	4.51	90.3
1,4-二氯苯	6.97	0.46	91.7	4.33	4.59	91.7
1,2-二氯苯	6.46	0.49	97.5	3.63	4.58	91.6
1,2,4-三氯苯	6.75	0.47	93.5	4.38	4.71	94.2
苯	6.40	0.48	95.8	3.84	4.62	92.4
甲苯	6.40	0.52	104.5	4.58	4.62	92.4
乙苯	6.47	0.48	96.1	3.99	4.65	93.0
间/对-二甲苯	6.53	0.94	93.8	3.52	9.25	92.5
苯乙烯	6.40	0.45	90.5	3.73	4.58	91.6
邻-二甲苯	6.48	0.48	95.1	3.66	4.60	92.0

表 5 样品分析^①

Table 5 Analytical results of VOCs in samples

化合物	$\rho_B/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$			平行样相对 标准偏差 RSD/%	空白加标 回收率 R/%
	实验室 空白	样品 1	样品 2		
	氯乙烯	<0.16	<0.16		
1,1-二氯乙烯	<0.13	<0.13	<0.13	-	88.4
二氯甲烷	<0.14	7.41	7.35	0.81	92.2
反-1,2-二氯乙烯	<0.11	<0.11	<0.11	-	95.0
顺-1,2-二氯乙烯	<0.11	<0.11	<0.11	-	99.4
氯仿	<0.12	7.15	7.19	0.56	94.8
1,1,1-三氯乙烷	<0.12	<0.12	<0.12	-	89.2
1,2-二氯乙烷	<0.10	<0.10	<0.10	-	92.4
四氯化碳	<0.10	8.05	8.06	0.12	87.2
三氯乙烯	<0.10	7.40	7.42	0.27	92.5
1,2-二氯丙烷	<0.12	<0.12	<0.12	-	95.1
溴二氯甲烷	<0.10	<0.10	<0.10	-	94.8
1,1,2-三氯乙烷	<0.15	<0.15	<0.15	-	94.0
一氯二溴甲烷	<0.10	<0.097	<0.097	-	93.6
四氯乙烯	<0.14	7.25	7.29	0.55	91.5
溴仿	<0.10	<0.090	<0.090	-	93.8
氯苯	<0.10	<0.10	<0.10	-	96.0
1,3-二氯苯	<0.10	7.73	7.65	1.04	95.2
1,4-二氯苯	<0.10	7.47	7.42	0.67	96.2
1,2-二氯苯	<0.10	7.35	7.32	0.41	94.0
1,2,4-三氯苯	<0.10	7.52	7.46	0.80	100.4
苯	<0.10	6.17	6.21	0.65	89.1
甲苯	<0.12	6.21	6.18	0.48	91.3
乙苯	<0.10	6.24	6.18	0.97	91.3
间/对-二甲苯	<0.20	12.53	12.42	0.88	91.9
苯乙烯	<0.11	<0.11	<0.11	-	92.4
邻-二甲苯	<0.10	6.28	6.15	-	91.5
替代物	回收率 R/%				
4-溴氟苯	83.6	98.4	100.3	-	94.7
1,2-二氯苯-d ₄	88.0	105.3	115.3	-	105.4

① <0.16、<0.13 等表示均低于检出限；“-”表示无需计算。

4 结语

采用全密闭自动吹扫捕集-气相色谱-质谱法测定地下水中 25 种必测项目的挥发性有机物,方法检出限低,满足《地下水污染调查评价规范》中目标物检出限的要求,方法灵敏、快速、准确,适用于大批量样品中挥发性有机污染物的分析。

5 参考文献

- [1] 黄毅,饶竹. 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[J]. 岩矿测试, 2009, 28(1): 15-20.
- [2] DD 2008-01, 地下水污染调查评价规范(1: 50000-1: 250000) [S].
- [3] 张荣贤,孙桂芳. GC/FTIR-FID 测定石化废水中挥发性有机物[J]. 中国环境监测, 2001, 17(1): 28-32.
- [4] Hewitt A D, Miyares P H, Leggett D C, Jenkins T F. Comparison of analytical methods for determination of volatile organic compounds [J]. *Environmental Science and Technology*, 1992, 26: 1932-1938.
- [5] 饶竹,李松,佟柏龄,吴淑琪,李迎春. 顶空气相色谱法测定地层水中的苯系物[J]. 岩矿测试, 2004, 23(2): 97-101.
- [6] 汪鑫,李洋,栾和林,姚文,李继梅. 土壤中挥发性有机物的 GC-MS 测定[J]. 稀有金属, 2006, 30(Z1): 23-25.
- [7] 胡璟珂,沈加林,马健生. 吹扫捕集-气相色谱-质谱法测定地下水中挥发性有机物[J]. 理化检验:化学分册, 2009, 45(3): 281-283.
- [8] 秦宏兵,顾海东,尹燕敏. 吹扫捕集气相色谱质谱法测定土壤中挥发性有机物[J]. 中国环境监测, 2009, 25(4): 38-41.
- [9] 崔亚伟,陈金发. 地下水有机污染物监测技术的研究现状[J]. 地下水, 2009, 31(2): 23-26.
- [10] 饶竹,李松,吴淑琪,黄毅,王苏明,宋淑玲,谢原利,贾静,田芹. 地质调查中有机物分析方法研究及应用[J]. 地球学报, 2009, 30(3): 291-300.
- [11] 路国慧,杨永亮,刘晓端,黄毅,何俊,徐清,黄园英. 沈阳地区河水及沿岸地下水中卤代烃的污染特征[J]. 岩矿测试, 2009, 28(4): 316-320.
- [12] 沈斌,汪双清,龚迎莉,孙玮琳. 自然水体和土壤中氯代烃和芳香烃类化合物分析测试方法研究[J]. 岩矿测试, 2008, 27(3): 174-178.
- [13] 贾静,饶竹. 吹扫捕集-气相色谱/质谱法测定土壤中挥发性有机化合物[J]. 岩矿测试, 2008, 27(6): 413-417.
- [14] 卓海华,郑红艳. 吹扫捕集装置在测定地表水中挥发有机物的最佳测试条件[J]. 环境监测管理与技术, 2005, 17(5): 44-45.
- [15] 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.
- [16] U S EPA Method 524, Measurement of purgeable organic compounds in water by capillary column gas chromatography/mass spectrometry [S].
- [17] 左海英,张莉,张永涛,桂建业. 挥发性有机物检测中内标法与外标法的比较[J]. 南水北调与水利科技, 2009, 7(4): 67-69.