

双通道时序优化控制采样策略及其在水质在线GC-MS分析中的应用

丘文威¹, 宋兴伟², 吴曼曼³, 李凯旋³, 高伟^{1*}

(1. 暨南大学 环境与气候学院, 质谱仪器与大气环境研究所, 广东省大气污染在线源解析系统工程技术研究中心, 广东 广州 510632; 2. 江苏省环境监测中心, 江苏 南京 210036; 3. 广州禾信仪器股份有限公司, 广东 广州 510530)

摘要: 针对水中挥发性有机物(VOCs)与半挥发性有机物(SVOCs)难以高效并行分析的难题, 该研究提出了一种用于水质在线气相色谱-质谱(GC-MS)分析系统的双通道时序优化控制策略, 基于该策略搭建了双通道在线采样装置并考察其实际应用效果。结果表明, 在该策略的控制下, 在线分析系统的分析间隙闲置时间由44.0 min压缩至1.3 min, 单次监测周期缩短28%, 同时避免了待测组分因长时间滞留导致的挥发损失。将在线采样装置与在线分析系统联用进行方法学验证, 对60种VOCs和SVOCs进行分析, 两类物质分别在0.1~20 $\mu\text{g/L}$ 和5~100 ng/L 范围内均呈良好线性($r^2 \geq 0.9959$); 56种VOCs的方法检出限为0.04~0.26 $\mu\text{g/L}$, 4种SVOCs的方法检出限为0.12~0.25 ng/L , 两类物质的加标回收率为88.8%~114%。在为期8 d的河网连续监测应用中, 成功捕获到峰值达130 ng/L 的污染物的瞬时浓度波动。该策略解决了传统串行模式下前处理组合分析耗时过长的问题, 提升了在线GC-MS分析通量, 为复杂水体中突发性复合污染的高频追踪与连续早期预警提供了技术支撑。

关键词: 水质监测; 时序优化控制策略; 挥发性有机化合物; 半挥发性有机化合物; 在线气相色谱-质谱分析

中图分类号: O657.7; X132 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2026)10-0001-10

Dual-channel Time-series Optimization Control Sampling Strategy and Its Application in Online Gas Chromatography-Mass Spectrometry Analysis of Water Quality

QIU Wen-wei¹, SONG Xing-wei², WU Man-man³, LI Kai-xuan³, GAO Wei^{1*}

(1. Guangdong Province Air Pollution Online Source Analysis System Engineering Technology Research Center, Institute of Mass Spectrometry and Atmospheric Environment, College of Environment and Climate, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 2. Environment Monitoring Center of Jiangsu Province, Nanjing 210036, China; 3. Guangzhou Hexin Instrument Co., Ltd., Guangzhou 510530, China)

Abstract: To address the challenge of inefficient parallel analysis of volatile organic compounds (VOCs) and semi-volatile organic compounds (SVOCs) in water, this study proposes a dual-channel time-series optimization control strategy for an online water quality gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) analysis system. Based on this strategy, a dual-channel online sampling device was constructed and its application evaluated. Under the control of this strategy, the idle time between analyses in the online system was reduced from 44.0 min to 1.3 min, which shortened the single monitoring cycle by 28% and simultaneously prevented volatilization losses of target analytes caused by prolonged retention times. Methodological validation was performed by coupling the online sampling device with the online analysis system to analyze 60 VOCs and SVOCs. Both compound classes exhibited excellent linearity with $r^2 > 0.9959$ within the ranges of 0.1–20 $\mu\text{g/L}$ and 5–100 ng/L , respectively. The limits of detection for 56 VOCs ranged 0.04–0.26 $\mu\text{g/L}$, while those for four SVOCs reached 0.12–0.25 ng/L . Spiked recoveries for both compound classes ranged in 88.8%–114%. The

收稿日期: 2026-05-08; 修回日期: 2026-06-25

基金项目: “广东特支计划”本土创新创业团队 2019BT02Z546

* 通讯作者: 高伟, 博士, 副研究员, 研究方向: 质谱仪器, E-mail: gaowei88@jnu.edu.cn

improved operational efficiency resulting from time-series optimization also enabled more frequent monitoring by the system. During an 8-day continuous monitoring campaign in a river network, the monitoring system, using the proposed strategy, successfully captured transient concentration fluctuations of a pollutant with a peak value of 130 ng/L. The dual-channel time-series optimization control strategy proposed in this work resolves the issue of excessive processing time associated with traditional serial pretreatment and combined analysis modes, increases the throughput of online GC-MS analysis, and provides valuable technical support for high-frequency tracking and continuous early warning of sudden composite pollution in complex water bodies.

Key words: water quality monitoring; time-series optimized control strategy; volatile organic compounds; semi-volatile organic compounds; online gas chromatography-mass spectrometry analysis

水质的持续监测是保障用水安全与人体健康的基础^[1]。实际水环境中多种有机污染物混合共存,这就要求在线监测系统具备同步分析多目标物的能力。其中,挥发性有机物(VOCs)和半挥发性有机物(SVOCs)是对水质安全影响较大的两类重点监测目标,且其理化性质有较大差异^[2-4]。源自工农业活动的VOCs表现出强挥发性,且其在环境中检出浓度通常在 $\mu\text{g/L}$ ~ mg/L 之间。而具有极低嗅阈值异味物质的SVOCs,如2-甲基异莰醇(2-MIB)和土臭素(GSM)的挥发能力较弱,且环境存在水平极低,通常为 ng/L 级别^[5-8],是水质异味与饮用水安全的重点关注对象。两类物质复合共存会放大生态与健康风险,传统分批次、单组分的离线监测模式难以捕捉其同步变化规律,无法满足突发性污染的早期预警需求,因此,发展两类污染物同步在线分析技术是实现水体复合污染高效监测的重要方向。目前,气相色谱-质谱(GC-MS)是水中有有机污染物定性定量分析的主流技术。但气相色谱的气体进样特性决定了原水无法直接导入仪器,且 ng/L 级痕量SVOCs需经高效富集后方可获得有效响应,因此在线GC-MS分析系统必须搭配适配的前处理富集单元^[9-11]。但由于VOCs与SVOCs的挥发性与浓度跨度较大,单一前处理技术无法同时兼顾两类目标物的富集效率与检测灵敏度^[12-13],制约了在线GC-MS分析系统在连续水质监测中的应用。因此,构建多技术联用的前处理方案是解决上述难题的关键。

现有的前处理技术中,吹扫捕集(P&T)和固相微萃取(SPME)凭借其富集优势,已广泛应用于水中有有机污染物分析中^[14-18]。P&T是富集高挥发性VOCs的首选前处理技术,但不适用于SVOCs^[19]。而SPME在痕量SVOCs富集方面表现出色,但对强挥发性组分的富集效率有限^[20]。若采用P&T和SPME对水中VOCs和SVOCs分通道进行前处理,则有望实现VOCs和SVOCs的同时富集并分析^[21]。然而,现有组合方案仅是两种方式的简单串联,即仅在P&T的分析完成后才启动SPME。该联用前处理方案适用于多目标物检测^[22-24],但受限于时序协同调度的缺失^[25-26],系统单次监测周期偏长,水样滞留过程中易造成待测组分挥发,进而引入定量误差,无法实现高频监测。现有优化改进工作大多围绕富集材料与提取工艺展开,较少涉及多通道的时序协同调度机制,串行联用模式下周期长、样品易挥发的问题仍未得到有效解决。

针对上述技术难题和实际监测需求,本研究构建了一套具备时序优化控制策略的双通道在线采样装置。利用基于延迟触发的时序优化算法和双通道交错并行逻辑,解决了VOCs和SVOCs前处理后分析间隙的问题。即在利用低温热力学锁定效应最大化维持样品稳定性的基础上,通过通道启动时间差(Δt)的引入实现VOCs和SVOCs的分析流程无缝衔接,缩短监测周期。时序优化控制策略旨在为水中污染物的综合分析 with 高频监测提供一种新颖的解决方案。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

56种VOCs混标(2 000 mg/L, HJ639-2012/HJ810-2016/HJ1227-2021)、3种内标强化液(2 000 mg/L, EPA 502/524/GB/5750. 8-2023)购于上海安谱实验科技有限公司,组分名称见“2.4”;土臭素(2 mg/L, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司);2-甲基异莰醇(10 $\mu\text{g/mL}$, 上海麦克林生化科技股份有限公司);2-乙基-5, 5-二甲基-1, 3-二氧杂环乙烷(2-EDD, 100 mg/L)、2-乙基-4-甲基-1, 3-二氧戊环(2-EMD, 1 000 mg/L)、2-异丁基-3-甲氧基吡嗪(100 mg/L)、SPME萃取头(2 cm, OD 0.7 mm, SPME手动/SAAA-SPME-12-S)、甲醇($\geq 99.9\%$)购于上海安谱实验科技有限公司;氮气($\geq 99.999\%$)、氦气($\geq 99.999\%$),

广东华特气体有限公司)。

1.2 双通道在线采样装置设计

本研究构建的具有时序优化控制的双通道在线采样装置流路结构与硬件组成如图 1 所示。该装置在物理架构上采用相互独立的传输管路与分通道前处理单元，可避免 P&T 通道高浓度组分对 SPME 痕量分析的交叉污染，保障两类物质检测的独立性。运行过程中，标准溶液由氮气压差驱动并结合注射泵实现精确定量引入；实际环境水样则由外置采样泵实时采集。为抑制易挥发性组分的逸散损失，采集后的水样在进入前处理单元前，需流入 4 °C 的微型制冷单元中低温暂存以维持稳定。内部流路的切换主要依靠三通电磁阀(V1 和 V2)控制。针对连续运行中可能存在的管路残留与记忆效应，装置在单个通道的 GC 分析开始后，自动切换至独立废液流路并执行冲洗程序，对整个流路进行清洗。

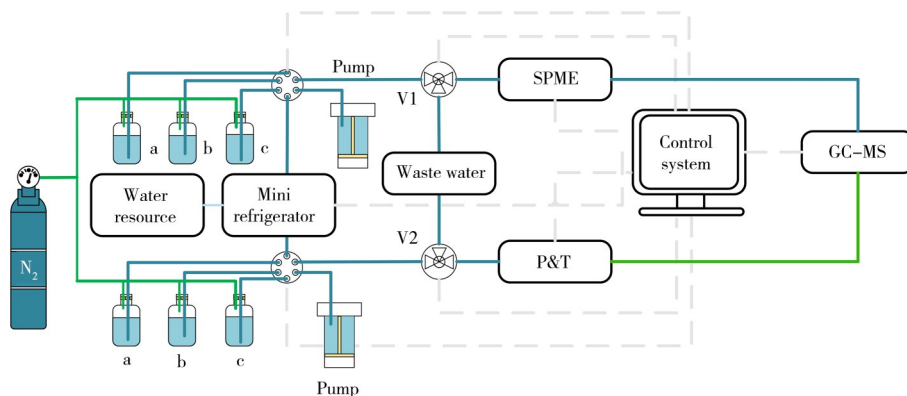


图 1 双通道在线采样装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the dual-channel online sampling device

green, light blue, and gray represent gas, water, and system control paths, respectively; 'a' is a standard sample bottle, 'b' is an internal standard substance bottle, and 'c' is a pure water bottle(绿色、浅蓝色和灰色分别表示气路、水路和系统控制路径; a 为标准样品瓶, b 为内标物质瓶, c 为纯水瓶)

1.3 分析流程和条件

1.3.1 VOCs 分析流程 两种模式下的前处理与分析工作流程如图 2 所示。实际环境水样经采集后暂存于 4 °C 的微型制冷单元中。VOCs 分析流程如图 2A 所示，样品经控制阀 V2 输送至 U 型管内，在 40 mL/min 流速下吹扫 6 min。随后捕集管迅速升温至 250 °C，将目标物热脱附进入 GC 进样口。进样完成后，该通道立即启动独立的管路清洗程序。

1.3.2 SVOCs 分析流程 SVOCs 分析流程如图 2B 所示，定量水样由阀 V1 注入预装 2.0 g NaCl 的样品瓶中，拧紧瓶盖后于 50 °C 下振荡孵化 10 min。随后插入萃取头进行 30 min 萃取。萃取完成后，萃取头移至 250 °C 的 GC 进样口解吸 3 min，进样后该通道自动开始清洗。

1.3.3 时序交错运行机制 分析周期由 P&T 通道率先启动。基于时序优化算法，在 P&T 样品进样完成，GC 开始分析时，系统同步运行 SPME 通道的前处理流程。该策略使 GC 分析时间与不同通道的前处理步骤在时间轴上重叠，实现了双通道的交错并行工作模式。

1.3.4 GC-MS 条件 样品分析使用配备 DB-624 UI 色谱柱(60 m×0.25 mm×0.4 μm, Agilent 公司)的 GC-MS 系统(GC-MS-1500, 广州禾信仪器股份有限公司)。对于 P&T 分析的 VOCs，进样采用分流模式，分流比 10 : 1。柱温箱程序如下：初始温度 35 °C 保持 6 min，以 5 °C/min 升至 150 °C 保持 5 min，再以 20 °C/min 升至 200 °C 保持 5 min。对于 SPME 分析的 SVOCs，进样采用脉冲不分流模式，载气流速 1.0 mL/min。柱温箱程序如下：初始温度 40 °C 保持 5 min，以 10 °C/min 升至 240 °C 保持 5 min。质谱离子源和传输线温度均设定为 250 °C。数据采集采用选择离子监测模式。在 VOCs 分析结束后，柱温箱会迅速降温至 40 °C 达到就绪状态，等待 SPME 完成萃取后进样。

1.4 系统综合评价和方法学验证

为全面评估本研究提出的时序优化控制策略及双通道装置联用在线 GC-MS 分析系统，通过对比两种前处理技术对目标污染物的富集响应差异，并完成单通道检测性能基准测试，明确构建双通道联用

系统的可行性;其次,考察样品暂存留时间对组分稳定性的影响规律,验证策略在抑制待测组分挥发损失方面的有效性;最后,对在线 GC-MS 分析系统开展方法学验证,综合评估方法的整体检测性能。

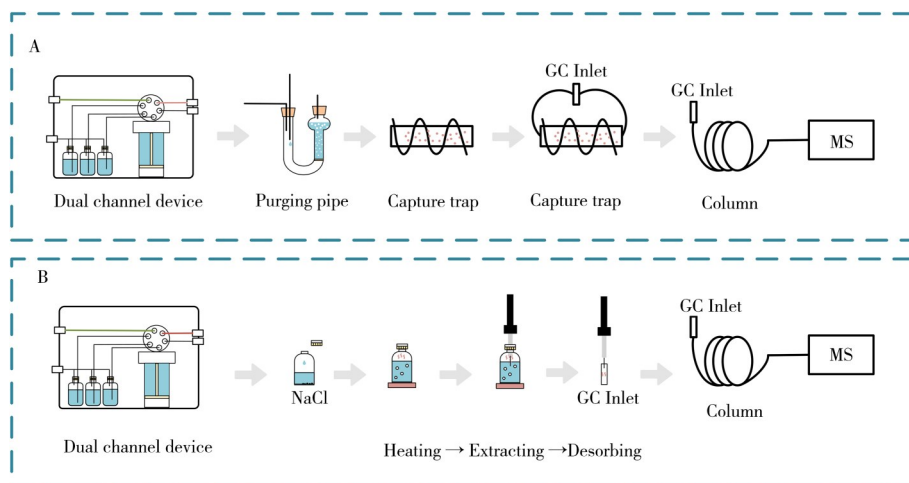


图2 VOCs(A)与SVOCs(B)分析流程示意图

Fig. 2 Schematic diagrams of analysis process for VOCs(A) and SVOCs(B)

1.4.1 对比测试样品的制备 采用超纯水将 56 种 VOCs 混标溶液与 2-EDD、2-EMD 单组分溶液进行稀释配制,分别得到 VOCs 和 SVOCs 目标物质量浓度均为 $10 \mu\text{g/L}$ 的混合样品溶液。同时设置高低两个加标浓度水平(VOCs 分别为 1 、 $20 \mu\text{g/L}$, SVOCs 分别为 5 、 100 ng/L),用于单通道检测性能基准测试,以测定方法检出限(LOD)与精密度(即相对标准偏差, RSD)。

1.4.2 样品驻留稳定性实验 将 100 ng/L 2-MIB 样品置于双通道在线采样装置的 4°C 微型制冷单元中。通过控制系统,分别设定样品的驻留时间为 10 、 30 、 50 min ,达到规定时间后自动触发 SPME 的前处理程序及分析流程。此外,采用另一台相同型号具有独立进样的 SPME-GC-MS 设备以建立对照组实验,对同批次样品进行连续 7 次进样分析。

1.4.3 P&T 通道的方法学验证 采用 25 mL 吹扫体积,以内标法绘制 $0.1\sim 20 \mu\text{g/L}$ 范围内的校准曲线。利用加标浓度分别为 1 、 $0.1 \mu\text{g/L}$ 的标准溶液平行测定 7 次,分别评估方法 LOD 和 RSD。向空白水样中分别添加 0.5 、 2 、 $10 \mu\text{g/L}$ 目标物,通过测定加标回收率评价方法准确度。内标物质量浓度均为 $2 \mu\text{g/L}$ 。

1.4.4 SPME 通道的方法学验证 采用 10 mL 水样体积,以内标(50 ng/L)法绘制 $5\sim 100 \text{ ng/L}$ 浓度范围内的校准曲线。利用加标浓度为 5 ng/L 的标准溶液平行测定 7 次,同步完成 LOD 和 RSD 测试。在空白水样中分别添加 10 、 20 、 50 ng/L 目标物进行回收率测试。内标物质量浓度均为 50 ng/L 。

2 结果与讨论

2.1 P&T 和 SPME 对目标物的富集响应

选取代表性组分对 P&T 与 SPME 两种技术的富集响应特征与方法学指标进行对比分析。依据沸点梯度选取苯(低沸点,约 80°C)、乙苯(中沸点,约 136°C)以及萘(高沸点,约 218°C)作为代表性 VOCs 类化合物。同时,选取具有低亨利系数的 2-EDD 和 2-EMD 作为代表性 SVOCs 类化合物。富集响应强度结果见表 1,采用归一化法处理数据,以每种化合物在两种模式下测得的较大峰面积均值作为 100% 基准,计算另一种模式下的相对富集效率。

实验数据显示, P&T 对 VOCs 的相对富集效率远高于 SPME。在 $10 \mu\text{g/L}$ 浓度下, SPME 对苯、乙苯、萘的相对提取效率分别为 0.74% 、 4.89% 、 77.00% 。这一差异源于两者截然不同的富集机制: P&T 依赖连续气流驱动的动态传质过程,能持续打破气液平衡^[27-29],从而将易挥发组分高效转入气相;而 SPME 依赖静态热力学分配平衡,受限于有限的涂层体积,其在达到平衡后所能富集的 VOCs 含量较少。然而,在富集 SVOCs 代表物时, P&T 对 2-EDD 和 2-EMD 的相对提取效率均为 0.00% 。此类 SVOCs 分子结构中存在醚键,结构上的氧原子带有电子对,可与水分子形成氢键,这使它们具有较强的亲水

性和低亨利系数。在气液平衡体系中, SVOCs 组分绝大部分分配在液相而非气相, 使得传统的物理吹扫方式难以有效。SPME 技术完全不依赖于目标物的挥发性, 而是利用涂层浸入水相后与目标物之间形成的氢键或偶极作用力, 通过特异性化学亲和力将 SVOCs 从水中固定到涂层上, 从而成功实现了高效富集^[30-31]。

富集效率的差异会直接反映为方法检测性能的区别。为进一步量化两种技术的实际检测能力, 分别在单通道独立运行与联用交错运行两种模式下, 对各通道对应代表组分的 LOD 与 RSD 进行对比测试, 结果如表 2 所示。以单一 P&T 技术作为 VOCs 组分的对照方法, 单一 SPME 技术作为 SVOCs 组分的对照方法, 联用模式下两类组分仍由对应通道独立完成富集与检测。数据显示, 两类组分在联用模式下的 LOD 以及两个加标浓度下的 RSD, 均与单通道独立运行时处于同一水平, 说明双通道时序交错调度未对各通道的检出能力与定量稳定性造成明显干扰, 联用架构可在完整保留两种前处理技术原有检测性能的基础上, 实现 VOCs 与 SVOCs 的同步检测, 从方法学层面验证了双通道联用方案的可行性。

综上, 单一 P&T 或 SPME 均难以独立覆盖理化性质差异较大的全部目标污染物; 双通道联用方案在保持各通道检测性能与传统单独模式等效、不引入额外检测误差的前提下, 实现了 VOCs 与 SVOCs 的同步覆盖, 为后续通过时序优化压缩分析周期、提升监测频次提供了可靠的方法基础。

表 1 两种前处理技术对目标物质富集响应强度的比较

Table 1 Comparison of response intensity of target substance enrichment between two preprocessing techniques

Concentration	Component	Area peak		Boiling point/°C	Henry coefficient/(atm·m ³ ·mol ⁻¹ , 25 °C)
		SPME	P&T		
10 µg/L	Benzene	2 510. 2	338 120. 8	80	5. 55×10 ⁻³
	Ethylbenzene	19 547. 3	399 780. 2	136	7. 20×10 ⁻³
	Naphthalene	62 691. 7	81 416. 3	218	4. 00×10 ⁻⁴
	2-EDD	17 011. 4	ND	154	2. 80×10 ⁻⁴
	2-EMD	17 220. 5	ND	116	9. 50×10 ⁻⁵

ND: not detected

表 2 不同运行模式下代表组分的检测性能对比

Table 2 Comparison of detection performance of representative components under different operation modes

Component	LOD		RSD/%(n=7)			
	Alone	Unite	Alone		Unite	
			Low	High	Low	High
Benzene	0. 09 µg/L	0. 08 µg/L	3. 0	1. 8	3. 5	2. 6
Ethylbenzene	0. 12 µg/L	0. 10 µg/L	2. 7	2. 2	2. 2	1. 9
Naphthalene	0. 11 µg/L	0. 13 µg/L	4. 6	4. 0	5. 1	4. 4
2-EDD	0. 13 ng/L	0. 12 ng/L	0. 72	1. 2	0. 50	0. 65
2-EMD	0. 23 ng/L	0. 25 ng/L	1. 6	1. 4	1. 6	1. 4

low concentration levels were 1 µg/L and 5 ng/L; high concentration levels were 20 µg/L and 100 ng/L

2.2 时序优化控制策略的设计

为解决传统联用技术检测 VOCs 和 SVOCs 因依次进样导致的运行效率受限问题, 本研究通过缩短双通道分析中的衔接闲置时间(Downtime), 达到提高 VOCs 和 SVOCs 检测效率的目的。传统 VOCs 和 SVOCs 串行检测模式如图 3A 所示, 由于 P&T 通道(运行周期 61. 7 min)与 SPME 通道(运行周期 87. 0 min)的进样时序未有效衔接, GC-MS 在前一通道分析结束与后一通道进样准备完成之间存在 44. 0 min 的闲置时间, 总分析周期延长至 151. 7 min。如图 3B 所示, 在时序优化控制策略下的并行模式下, SPME 通道的前处理过程提前启动, 闲置时间从 44. 0 min 压缩至 1. 3 min, 总分析周期随之缩短至 109. 2 min。传统串行模式导致 GC-MS 在两次分析之间存在 44. 0 min 的闲置状态, 制约了系统的整体分析通量, 并增加了额外的载气与电能消耗。

针对上述问题, 本研究以通道间的启动时间差 Δt 作为核心控制参数。现有的商业多功能前处理装置大多仅支持同类前处理步骤的并行排队, 难以协调不同原理分析模块的衔接。本研究基于各步骤实际耗时推算出 Δt 。由 P&T 通道率先触发, 将 P&T 前处理时间、GC 分析时间以及 GC 降温就绪时间的总和记为 T_1 ; 再将后启动 SPME 通道所需的样品采集加标和前处理总时间记为 T_2 。为确保 GC 降温就绪时, SPME 萃取恰好完成, 系统理想的延迟触发时间即为 $\Delta t = |T_1 - T_2|$ 。

本研究也讨论了偏离该 Δt 设置时的影响。对于 SPME 前处理而言, 萃取结束后会立即在 GC 进样口解析。如果设定的 Δt 小于优化值, SPME 前处理会提前完成。此时 GC-MS 仍处于前一样品的分析流程中, 系统资源被占用。因此, 控制逻辑会迫使 SPME 萃取头在未就绪的进样口外等待, 这不仅破坏了萃取热力学平衡的重现性, 还可能引发进样失败。反之, 若 Δt 大于优化值, 则会增加进样之前的仪器闲置时间, 削弱交错运行带来的省时效果。

优化结果表明, 采用时序优化控制策略后, SPME 的前处理与 P&T 的分析流程实现了时间轴上的重叠。系统在两次进样间的 GC-MS 等待时间由初始的 44.0 min 缩短为 1.3 min, 单次监测周期的总耗时由初始的 151.7 min 缩短至 109.2 min, 时间降幅为 28%。这种建立在参数优化基础上的并行调度模式, 在提升分析通量的同时, 减少了仪器待机阶段的载气与电能损耗^[32]。

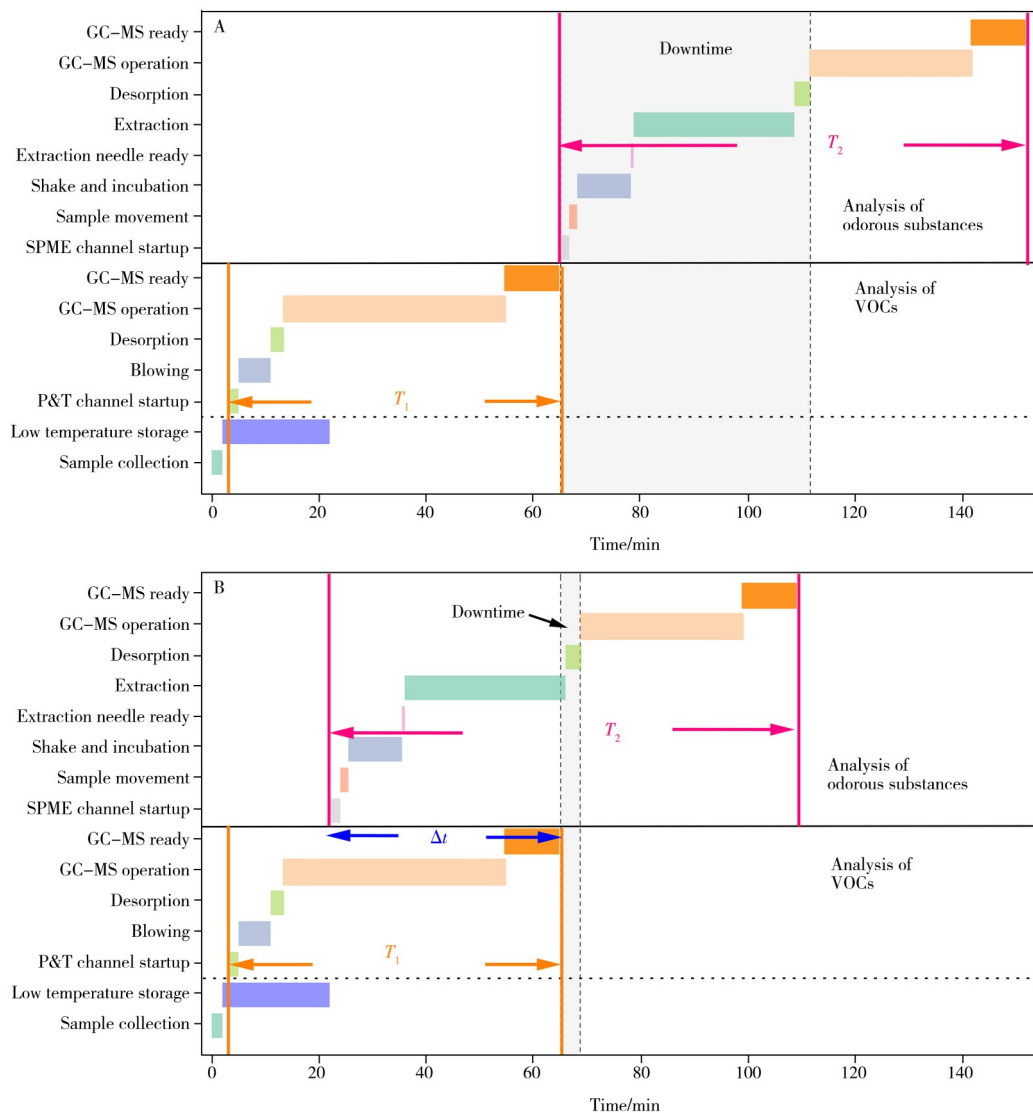


图 3 双通道分析周期的操作时间线图

Fig. 3 Operational timeline chart of dual-channel analysis cycle

A: traditional serial dual-channel analysis; B: dual-channel analysis for timing optimization

(A: 传统串行双通道分析; B: 时序优化双通道分析)

2.3 样品驻留时间对样品稳定性的影响

为探索时序优化控制策略在防止目标组分挥发方面的作用, 考察了 2-MIB 在不同驻留时间下的稳定性。结果如图 4 所示, 当样品驻留 10 min 时, 其峰面积强度波动在 $\pm 10\%$ 内; 当驻留时间延长至 30 min 后, 部分测量结果偏差超出 10% 的误差范围。因此, 将 30 min 确定为维持该监测系统稳定性的时间临界点。

在时序优化控制策略下，本研究的 Δt 为 19 min，即 SPME 通道从样品采集到前处理开始前的实际等待时间。该时间小于实验测得的 30 min 临界点，确保了目标物的响应强度偏差维持在 10% 以内。而若采用传统串行模式，样品的等待时间长达 61.7 min，即 P&T 通道的全分析时长，会导致严重的测量误差。这一对比证明，时序优化控制策略通过缩短样品驻留时间，使得在线监测数据更可靠。

2.4 时序优化控制策略下的在线方法评估

56 种 VOCs 和 4 种 SVOCs 的色谱图如图 5 所示，各目标物的峰形对称，均实现了基线分离。表明双通道间的时序控制与阀门切换过程未对色谱分离效果产生负面影响。图 5B 中出现的杂峰源于 SPME 萃取头涂层在高温解吸时的微量流失，杂峰虽包含与目标物相同的特征离子，但因保留时间与目标物完全错开，故不影响定性与定量分析。方法学验证结果见表 3，60 种目标分析物均呈现良好的线性关系(r^2 为 0.995 9~0.999 9)。56 种 VOCs 和 4 种 SVOCs 的 LOD 分别为 0.04~0.26 $\mu\text{g/L}$ 、0.12~0.25 ng/L ，均符合 GB/T 5750-2023《生活饮用水标准检验方法》^[33]的要求。所有目标物的 RSD 均小于 12%，且在低、中、高 3 个加标浓度水平下的加标回收率为 88.8%~114%。结果表明，双通道在线分析系统具有良好的精密度、准确度和灵敏度，说明时序优化控制策略未对方法学性能造成不利影响。

根据方法学验证结果，双通道在线采样装置与 GC-MS 联用系统在时序优化控制策略的调度下表现出稳健的分析性能，可在单一分析周期内对 VOCs 与 SVOCs 进行定性与定量。在策略控制下的在线分析方法为环境水体中浓度跨度较大的复合污染物筛查提供了一种可行的在线检测方案。联用系统各通道的检测性能与传统单一前处理方法相当，等效性验证结果详见“2.1”。

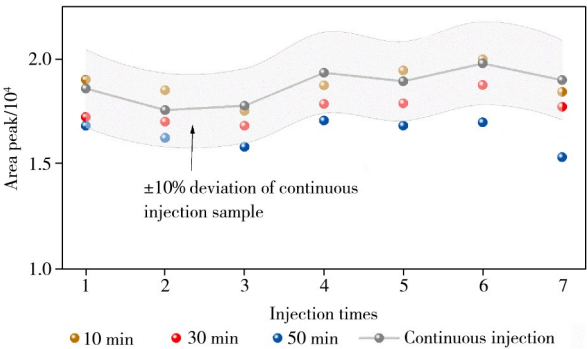


图 4 前处理样品稳定性随时间的变化图

Fig. 4 Variations in pretreated sample stability over time

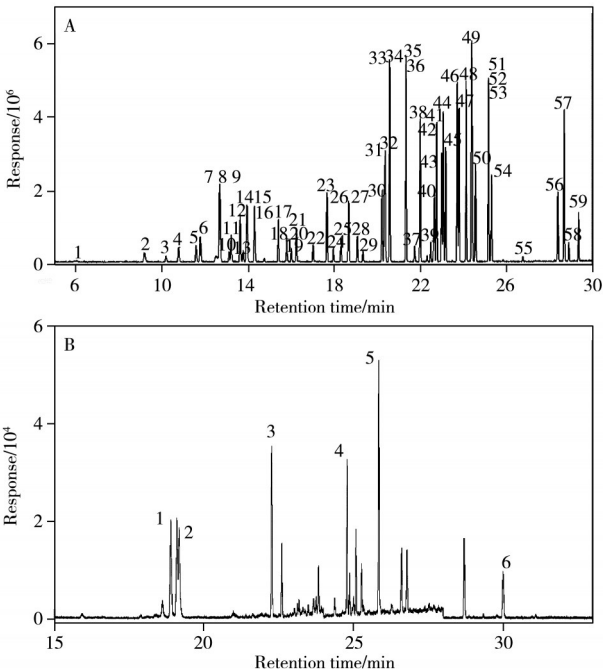


图 5 时序优化控制策略下 56 种 VOCs (A) 和 4 种 SVOCs (B) 的色谱图

Fig. 5 Chromatograms of 56 VOCs (A) and 4 (SVOCs) (B) under temporal optimization control strategy

表 3 VOCs 和 SVOCs 分析的方法学结果
Table 3 The methodology results of VOCs and SVOCs analysis

No.	Component	t_{R}/min	r^2	RSD/%($n=7$)	Recovery/%			LOD/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
1	Vinylchloride(氯乙烯)	6.020	0.998 8	8.1	101	90.9	99.8	0.11
2	1, 1-Dichloro-ethylen(1, 1-二氯乙烯)	9.188	0.999 2	3.8	97.2	94.6	99.0	0.14
3	Dichloromethane(二氯甲烷)	10.169	0.999 1	4.3	99.2	100	101	0.13
4	<i>trans</i> -1, 2-Dichloroethylene(反式-1, 2-二氯乙烯)	10.772	0.998 8	3.7	107	103	99.3	0.09
5	1, 1-Dichloroethane(1, 1-二氯乙烷)	11.579	0.999 9	2.3	109	95.6	98.2	0.10
6	2-Chloro-1, 3-butadiene(氯丁二烯)	11.779	0.999 9	6.3	114	96.6	97.1	0.08
7	Fluorobenzene(氟苯)*	12.670	—	—	—	—	—	—
8	2, 2-Dichloropropane(2, 2-二氯丙烷)	12.673	0.999 6	6.1	113	95.1	101	0.06
9	<i>cis</i> -1, 2-Dichloroethene(顺式-1, 2-二氯乙烯)	12.675	0.998 5	5.3	101	96.9	99.5	0.14
10	Bromochloromethane(溴氯甲烷)	13.097	0.998 8	7.0	112	103	99.3	0.15
11	Chloroform(氯仿)	13.225	0.995 9	3.8	104	99.9	98.3	0.20

(续表3)

No.	Component	t_R/min	r^2	RSD/%($n=7$)	Recovery/%			LOD/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
12	1, 1, 1-Trichloroethane(1, 1, 1-三氯乙烷)	13.623	0.999 2	6.2	108	95.5	98.0	0.10
13	1, 1-Dichloropropene(1, 1-二氯丙烯)	13.904	0.999 6	7.5	97.2	96.6	97.5	0.11
14	Carbon tetrachloride(四氯化碳)	13.914	0.998 3	3.9	95.6	94.1	99.2	0.09
15	Benzene(苯)	14.283	0.999 7	3.5	102	94.1	98.6	0.08
16	1, 2-Dichloroethane(1, 2-二氯乙烷)	14.287	0.999 8	6.3	105	99.4	98.5	0.04
17	Trichloroethylene(三氯乙烯)	15.409	0.999 8	6.3	105	98.4	98.3	0.11
18	1, 2-Dichloropropane(1, 2-二氯丙烷)	15.795	0.999 9	2.5	104	100	97.6	0.13
19	Dibromomethane(二溴甲烷)	15.999	0.999 7	5.8	110	97.6	99.1	0.19
20	4-Bromofluorobenzene(4-溴氟苯)*	16.000	—	—	—	—	—	—
21	Bromodichloromethane(一溴二氯甲烷)	16.234	0.999 8	4.8	102	101	97.8	0.09
22	<i>cis</i> -1, 3-Dichloropropene(顺-1, 3-二氯丙烯)	17.011	0.999 8	4.9	111	98.1	96.2	0.09
23	Toluene(甲苯)	17.639	0.999 0	10	110	103	95.4	0.09
24	<i>trans</i> -1, 3-Dichloropropene(反-1, 3-二氯丙烯)	17.951	0.999 4	3.1	112	98.3	100	0.08
25	1, 1, 2-Trichloroethane(1, 1, 2-三氯乙烷)	18.304	0.998 0	4.8	112	102	100	0.19
26	1, 3-Dichloropropane(1, 3-二氯丙烷)	18.632	0.998 4	3.0	113	98.3	99.6	0.05
27	Tetrachloroethylene(四氯乙烯)	18.677	0.998 9	5.2	112	96.2	97.7	0.07
28	Dibromochloromethane(二溴氯甲烷)	19.010	0.999 3	4.3	100	98.5	98.1	0.10
29	1, 2-Dibromoethane(1, 2-二溴乙烷)	19.314	0.998 1	2.9	103	101	99.0	0.18
30	Chlorobenzene(氯苯)	20.215	0.998 4	2.9	112	101	99.7	0.13
31	1, 1, 1, 2-Tetrachloroethane(1, 1, 1, 2-四氯乙烷)	20.347	0.998 5	2.7	97.6	98.2	98.9	0.15
32	Ethylbenzene(乙苯)	20.363	0.998 5	2.2	106	101	99.3	0.10
33/34	<i>m</i> -Xylene/ <i>p</i> -Xylene(间, 对-二甲苯)	20.567	0.999 5	4.4	101	103	99.5	0.06
35	<i>o</i> -Xylene(邻-二甲苯)	21.318	0.999 6	8.0	110	97.2	99.9	0.06
36	Styrene(苯乙烯)	21.380	0.999 5	2.6	113	88.8	100	0.04
37	Bromoform(溴仿)	21.732	0.999 1	10	110	102	95.6	0.10
38	Cumene(异丙苯)	21.983	0.998 6	4.4	100	95.1	99.0	0.06
39	1, 1, 2, 2-Tetrachloroethane(1, 1, 2, 2-四氯乙烷)	22.483	0.998 2	5.1	103	94.2	103	0.08
40	1, 2, 3-Trichloropropane(1, 2, 3-三氯丙烷)	22.640	0.999 1	5.0	108	97.3	98.9	0.11
41	Bromobenzene(溴苯)	22.652	0.999 9	3.3	112	101	99.5	0.09
42	Propylbenzol(正丙苯)	22.759	0.999 2	2.9	114	99.7	99.3	0.07
43	2-Chlorotoluene(2-氯甲苯)	22.989	0.999 4	7.0	109	94.5	99.0	0.08
44	Mesitylene(1, 3, 5-三甲基苯)	23.064	0.998 6	4.3	110	96.6	96.4	0.06
45	4-Chlorotoluene(4-氯甲苯)	23.173	0.999 5	2.5	97.2	95.4	97.2	0.05
46	<i>tert</i> -Butylbenzene(叔丁基苯)	23.700	0.999 4	6.1	99.6	93.3	105	0.06
47	1, 2, 4-Trimethylbenzene(1, 2, 4-三甲基苯)	23.800	0.999 4	2.6	97.6	98.7	99.0	0.08
48	Benzene, <i>sec</i> -butyl(仲丁基苯)	24.124	0.998 9	6.4	101	95.0	98.2	0.06
49	1, 3-Dichlorobenzene(1, 3-二氯苯)	24.405	0.999 6	4.2	111	98.8	97.8	0.08
50	1, 4-Dichlorobenzene(1, 4-二氯苯)	24.566	0.999 8	2.9	103	101	99.2	0.06
51	<i>p</i> -Cymene(4-异丙基甲苯)	25.160	0.999 4	6.6	103	94.8	101	0.06
52	Butylbenzene(正丁基苯)	25.166	0.999 2	3.2	106	99.4	95.0	0.06
53	1, 4-Dichlorobenzene-D ₄ (1, 4-二氯苯-D ₄)*	25.263	—	—	—	—	—	—
54	1, 2-Dichlorobenzene(1, 2-二氯苯)	25.309	0.999 8	4.0	104	98.2	97.6	0.07
55	1, 2-Dibromo-3-chloropropane(1, 2-二溴-3-氯丙烷)	26.781	0.998 9	12	112	98.3	98.2	0.26
56	1, 2, 4-Trichlorobenzene(1, 2, 4-三氯苯)	28.380	0.999 2	3.7	97.6	100	96.3	0.12
57	Hexachloro-1, 3-butadiene(六氯丁二烯)	28.692	0.999 4	7.2	96.0	94.4	98.3	0.13
58	Naphthalene(萘)	28.896	0.998 7	5.1	109	94.0	98.6	0.13
59	1, 2, 3-Trichlorobenzene(1, 2, 3-三氯苯)	29.354	0.997 8	4.2	112	97.3	96.4	0.07
60	<i>cis</i> -2-Ethyl-4-methyl-1, 3-dioxolane (顺式2-乙基-4-甲基-1, 3-二氧戊环)	18.888	0.999 0	1.6	105	101	98.1	0.25
61	<i>trans</i> -2-Ethyl-4-methyl-1, 3-dioxolane (反式2-乙基-4-甲基-1, 3-二氧戊环)	19.170	0.999 8	1.1	102	99.7	102	0.18
62	2-Ethyl-5, 5-dimethyl-1, 3-dioxane (2-乙基-5, 5-二甲基-1, 3-二氧杂环己烷)	22.265	0.998 1	0.51	99.3	99.5	98.1	0.12
63	2-Methylisopropanol(2-甲基异丙醇)	24.789	0.999 2	0.99	108	101	99.3	0.16
64	2-Methoxy-3-isobutyl pyrazine (2-异丁基-3-甲氧基吡嗪)内标	25.844	—	—	—	—	—	—
65	Geosmin(土臭素)	30.003	0.997 9	1.3	97.6	99.9	97.3	0.21

*internal standard substance

2.5 时序优化控制策略实际应用

为验证时序优化控制策略在真实场景下的实际效果,将该系统部署于中国广东省某处复杂河网节点。该点位周边分布有电子加工及精细化工企业,且水质受工业排放的影响波动较大。选择该区域旨在考察系统在复杂基质干扰及多源污染并存环境下对多目标物的动态跟踪能力。

在连续8 d的在线监测中(监测时间段为2025年8月1日至8月8日),目标污染物的浓度变化呈现显著差异。如图6A所示,在8月4日至8日期间,2-EDD和2-EMD表现出明显的浓度波动,2-EDD的浓度出现两次峰值,分别达到130、85 ng/L。同时,2-MIB的浓度也从3日晚间起超出10 ng/L的安全阈值,并在后续监测中浓度持续增长。而在监测后期2-MIB和GSM均出现了显著增长,质量浓度分别达到110、60 ng/L,至监测结束前均持续增长。

由于2-MIB和GSM主要来源于藻类代谢或底泥释放,其后期的增长可能与该时段内气温回升或河道流量减缓诱发的生物活性增加有关。如图6B所示,监测期间VOCs组分整体处于较低的本底水平(<0.8 $\mu\text{g/L}$),且未观察到明显浓度波动,始终在安全阈值内,图6B仅展示部分物质。

实际应用结果表明,本研究提出的时序优化策略有效地协调了P&T与SPME的运行逻辑。系统通过缩短监测周期,成功捕捉到持续时间仅约10 h的2-EDD浓度高峰以及2-MIB和GSM的持续变化,证明了该策略在获取高密度的监测数据、水质实时预警方面的实际应用价值,为水中污染物的综合分析 with 高频监测提供了一种新颖的解决方案。

3 结 论

针对传统P&T与SPME串行联用周期长、样品易挥发损失的技术局限,本研究提出的双通道时序优化控制策略,将GC-MS分析间隙闲置时间由44.0 min压缩至1.3 min,单次监测周期缩短28%,分析通量优于传统串行方案。单次分析周期可同步覆盖60种VOCs与SVOCs,兼顾 $\mu\text{g/L}$ 至 ng/L 的宽浓度跨度,方法灵敏度、准确度均满足国标水质检测标准要求;搭配低温暂存单元可有效降低样品挥发带来的定量偏差,可实现复杂水体瞬时污染的高频捕捉,为复合有机污染在线监测与预警提供了更高效的技术路径。

参考文献:

- [1] Pachaiappan R, Cornejo-Ponce L, Rajendran R, Manavalan K, Femilaa Rajan V, Awad F. *Bioengineered*, **2022**, 13(4): 8432–8477.
- [2] Ellis P A, Rivett M O. *J. Contam. Hydrol.*, **2007**, 91(1/2): 107–127.
- [3] Di Cagno R, Pontonio E, Buchin S, De Angelis M, Lattanzi A, Valerio F, Gobetti M, Calasso M. *Appl. Environ. Microbiol.*, **2014**, 80(10): 3161–3172.
- [4] Ponsin V, Buscheck T E, Hunkeler D. *J. Chromatogr. A*, **2017**, 1492: 117–128.
- [5] Sharma A, Saha B K, Kumar R, Varadwaj P K. *Nucleic Acids Res.*, **2022**, 50(D1): D678–D686.
- [6] Fang J J, Yang N, Cen D Y, Shao L M, He P J. *Waste Manag.*, **2012**, 32(7): 1401–1410.
- [7] Lewkowska P, Cieřlik B, Dymerski T, Konieczka P, Namieřnik J. *Environ. Res.*, **2016**, 151: 573–586.
- [8] Wang L, Tang P, Zhang P, Lu J, Chen Y F, Xiao D G, Guo X W. *Trends Food Sci. Technol.*, **2024**, 146: 104376.
- [9] Chai F, Li P, Li L, Qiu J P, Han Y P, Yang K X. *Environ. Res.*, **2022**, 209: 112879.
- [10] Lin J, Zhao H, Cao H, Zhao Y H, Chen C C. *Sci. Total Environ.*, **2022**, 822: 153397.
- [11] Zhong M, Lao Z, Tan J, Yu G Z, Liu Y, Liang Y. *J. Hazard. Mater.*, **2022**, 428: 128227.
- [12] Li H Y, Zhang W J, Han Q R, Ding H Y, Yu H C, Luo Y C. *J. Instrum. Anal.* (李昊洋, 张文骥, 韩祺瑞, 丁海媛, 于汇川, 罗颖超. 分析测试学报), **2024**, 43(9): 1442–1449.

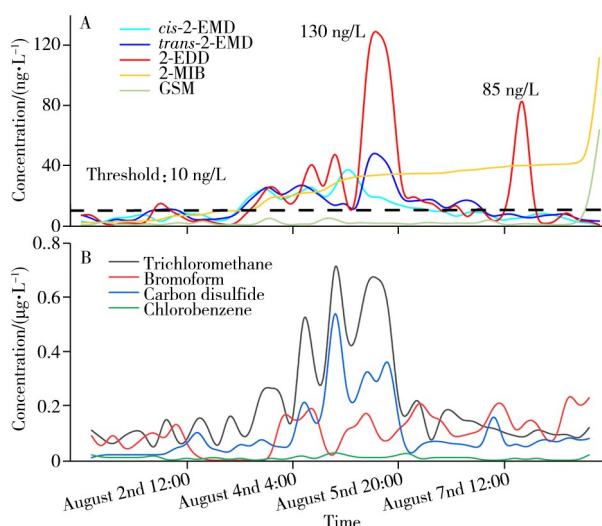


图6 8天内监测物质的浓度变化图

Fig. 6 Changes in monitored substance concentrations over 8 days
A: SVOCs; B: VOCs

- [13] Li F D, Wang X, Shi Y D, Li T, Qian J. *J. Instrum. Anal.* (李丰铎, 王洵, 石亚东, 李涛, 钱进. 分析测试学报), **2024**, 43(4): 582–589.
- [14] Rodríguez-Bencomo J J, Kelebek H, Sonmezdag A S, Rodríguez-Alcalá L M, Fontecha J, Selli S. *J. Agric. Food Chem.*, **2015**, 63(35): 7830–7839.
- [15] Güzel B, Canlı O. *J. Mass Spectrom.*, **2020**, 55(12): e4672.
- [16] Horii Y, Minomo K, Ohtsuka N, Motegi M, Nojiri K, Kannan K. *Sci. Total Environ.*, **2017**, 586: 56–65.
- [17] Schulz E, Woollam M, Vashistha S, Agarwal M. *Anal. Chim. Acta*, **2024**, 1301: 342468.
- [18] Caleb O, Rux G, Geyer M, Herppich W, Mahajan P. *Acta Hortic.*, **2018**(1194): 275–282.
- [19] Gallego E, Perales J F, Calaf J M. *Atmos. Environ.*, **2023**, 299: 119657.
- [20] Lerner B M, Gilman J B, Aikin K C, Atlas E L, Goldan P D, Graus M, Hendershot R, Isaacman–VanWertz G A, Koss A, Kuster C, Lueb R A, McLaughlin R J, Peischl J, Sueper D, Ryerson T B, Tokarek T W, Warneke C, Yuan B, De Gouw J A. *Atmos. Meas. Tech.*, **2017**, 10(1): 291–313.
- [21] Huang F, Xu Z, Liu F. *Appl. Geochem.*, **2025**, 180: 106276.
- [22] Jin X, Wu Y, Santhamoorthy M, Nhi Le T T, Le V T, Yuan Y, Xia C L. *Chemosphere*, **2022**, 308: 136182.
- [23] Béné A, Luisier J L, Fornage A. *Chimia*, **2002**, 56(6): 289–291.
- [24] Jahangir I, Koley G. *Sci. Rep.*, **2016**, 6(1): 28735.
- [25] Dubois L M, Aczon S, Focant J F, Perrault K A. *Anal. Chem.*, **2020**, 92(14): 10091–10098.
- [26] Wu M, Ma Q, Li M, Zhou Z, Xu J W, Waterhouse G I N, Song N H, Zhao W W, Chen G X. *J. Chromatogr. A*, **2024**, 1726: 464963.
- [27] Rashid M T, Liu K, Wei D Z, Jatoti M A, Li Q Y, Sarpong F. *Ultrason. Sonochem.*, **2023**, 98: 106468.
- [28] Jiao M, Zhang Y, Pei G, Li Z Y, Lv X W. *Mater. Des.*, **2025**, 253: 113945.
- [29] Sequeira M C M, Nogueira B A, Caetano F J P, Diogo H P, Fareleira J M N A, Fausto A. *Int. J. Thermophys.*, **2024**, 45(2): 28–49.
- [30] Ahmed A K M A, Raynie D E. *Adv. Sample Prep.*, **2024**, 10: 100112.
- [31] Kurmanbayeva T, Bukenov B, Rymzhanova Z, Kazhkenova N, Imangabassov A, Smail A, Karimkyzy N, Kenessov B. *Adv. Sample Prep.*, **2024**, 10: 100117.
- [32] Alahmad W, Kaya S I, Cetinkaya A, Varanusupakul P, Ozkan S A. *Adv. Sample Prep.*, **2023**, 5: 100053.
- [33] GB/T 5750.8–2023. Standard Test Methods for Drinking Water Part 8: Organic Matter Index. National Standards of the People's Republic of China(生活饮用水标准检验方法 第8部分: 有机物指标. 中华人民共和国国家标准).

(责任编辑: 丁 岩)