

# Study on the Method for Determining 1,3-Butadiene in Water Bodies Using Gas Chromatography-Mass Spectrometry

Lijuan Tang<sup>1</sup> Qingjie Meng<sup>2\*</sup>

1. Ziyang Ecological Environment Monitoring Center Station, Sichuan Province, Ziyang, Sichuan, 610000, China

2. Sichuan Ecological Environment Monitoring General Station, Sichuan, Chengdu, 610031, China

## Abstract

A comparative study was conducted to establish analytical methods for determining 1,3-butadiene in surface water, groundwater, and wastewater using purge-and-trap/gas chromatography-mass spectrometry (P&T/GC-MS) and headspace/gas chromatography-mass spectrometry (HS/GC-MS). Actual samples were analyzed by adding internal standards and surrogates without acidification, followed by purge-and-trap or headspace introduction into the instrument. The study demonstrated that the purge-and-trap method (using a trap material of Carboxen 1000/Carboxen 1001) outperformed the headspace method for determining 1,3-butadiene in water. Within the linear range of 1-100  $\mu\text{g/L}$ , the linear correlation coefficient exceeded 0.9990, and the detection limit was 0.2  $\mu\text{g/L}$ . At three spiked concentration levels, the following results were obtained: For groundwater: At 1.0  $\mu\text{g/L}$ , the recovery rate ranged from 40.0% to 50.0%, with a relative standard deviation (RSD) of 12.1%. At 5.0  $\mu\text{g/L}$ , the recovery rate ranged from 82.0% to 104%, with an RSD of 8.3%. At 10.0  $\mu\text{g/L}$ , the recovery rate ranged from 81.0% to 92.0%, with an RSD of 4.4%; For surface water: At 1.0  $\mu\text{g/L}$ , the recovery rate ranged from 50.0% to 60.0%, with an RSD of 3.5%. At 5.0  $\mu\text{g/L}$ , the recovery rate ranged from 90.0% to 98.0%, with an RSD of 3.2%. At 10.0  $\mu\text{g/L}$ , the recovery rate ranged from 72.0% to 81.0%, with an RSD of 3.8%; For wastewater: At 1.0  $\mu\text{g/L}$ , the recovery rate ranged from 30.0% to 50.0%, with an RSD of 20.4%. At 5.0  $\mu\text{g/L}$ , the recovery rate ranged from 72.0% to 100%, with an RSD of 13.5%. At 10.0  $\mu\text{g/L}$ , the recovery rate ranged from 54.0% to 62.0%, with an RSD of 5.8%. This method demonstrates significant advantages and meets the requirements for determining 1,3-butadiene in water bodies. It contributes to improving environmental monitoring and ecological safety evaluation systems. The development of a simple, rapid, and efficient detection method holds important practical significance.

## Keywords

Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS); 1,3-Butadiene; Water Bodies; Purge-and-Trap Method; Headspace Method

## 气相色谱 – 质谱法测定水体中 1,3- 丁二烯的研究

唐丽娟<sup>1</sup> 孟庆杰<sup>2\*</sup>

1. 四川省资阳生态环境监测中心站, 中国 · 四川 资阳 641300

2. 四川省生态环境监测总站, 中国 · 四川 成都 610031

## 摘 要

建立采用吹扫捕集/气相色谱-质谱法和顶空/气相色谱-质谱法测定地表水、地下水、废水中的1,3-丁二烯分析方法并进行对比研究。实际样品在未加酸条件下加入内标和替代物,经吹扫捕集和顶空的方式上机分析。研究表明,测定水中的1,3-丁二烯的吹扫捕集法(捕集阱材料为Carboxen 1000/Carboxen 1001)优于顶空法,在1~100 $\mu\text{g/L}$ 的线性范围内,线性相关系数大于0.9990,检出限为0.2 $\mu\text{g/L}$ ,在3个加标水平下,地下水加标浓度为1.0 $\mu\text{g/L}$ 时,其回收率在40.0~50.0%之间,相对标准偏差为12.1%;地下水加标浓度为5.0 $\mu\text{g/L}$ 时,其回收率在82.0~104%之间,相对标准偏差为8.3%;地下水加标浓度为10.0 $\mu\text{g/L}$ 时,其回收率在81.0~92.0%之间,相对标准偏差为4.4%;地表水加标浓度为1.0 $\mu\text{g/L}$ 时,其回收率在50.0~60.0%之间,相对标准偏差为3.5%;地表水加标浓度为5.0 $\mu\text{g/L}$ 时,其回收率在90.0~98.0%之间,相对标准偏差为3.2%;地表水加标浓度为10.0 $\mu\text{g/L}$ 时,其回收率在72.0~81.0%之间,相对标准偏差为3.8%;废水加标浓度为1.0 $\mu\text{g/L}$ 时,其回收率在30.0~50.0%之间,相对标准偏差为20.4%;废水加标浓度为5.0 $\mu\text{g/L}$ 时,其回收率在72.0~100%之间,相对标准偏差为13.5%;废水加标浓度为10.0 $\mu\text{g/L}$ 时,其回收率在54.0~62.0%之间,相对标准偏差为5.8%。本方法在具有显著的优势,能满足水体中1,3-丁二烯的测定要求,有利于完善环境监测与生态安全评价体系,开发简单、快速、高效的检测方法具有重要的现实意义。

## 关键词

气相色谱-质谱法; 1,3-丁二烯; 水体; 吹扫捕集法; 顶空法

【作者简介】唐丽娟(1990-),女,中国四川广安人,本科,工程师,从事环境监测研究。

【通讯作者】孟庆杰(1986-),女,中国吉林松原人,硕士,工程师,从事环境监测研究。

## 1 引言

1,3-丁二烯是一种重要的石油化工的基础原料,主要用于合成橡胶、树脂、塑料等产品。CAS号: 106-99-0,物化常数: 沸点: -4.5 $^{\circ}\text{C}$ , 熔点 -109 $^{\circ}\text{C}$ , 相对密度 0.6149 $\text{g/cm}^3$ /25 $^{\circ}\text{C}$ ,

溶于有机溶剂中，水中溶解度 735mg/L/20℃，嗅阈 4mg/m<sup>3</sup>，蒸气压 2110mmHg/25℃。毒性：LD<sub>50</sub> 大鼠经口 5.48g/kg，吸入 285000mg/m<sup>3</sup>/4hr，小鼠经口 3.21g/kg，吸入 270000mg/m<sup>3</sup>/4hr。1,3- 丁二烯具有对实验动物的致癌作用，但对人类的致癌作用还未确定，国际癌症研究中心（IARC）将其归类为 2A，美国环境保护署（EPA）的综合风险信息系统将其归类为 B2，美国政府工业卫生学家协会（ACGIH）将其归类为 A2。美国曾对 1783 个橡胶工人（包括在职及退休的）进行调查，发现有多人死于胃癌、结肠癌、前列腺癌、淋巴肉瘤及白血病，并具有统计学上的意义（ $p < 0.001$ ），吸入对人类有中等程度的中枢神经的抑制作用，但浓度过高地会使人呼吸麻痹而死亡，对皮肤和粘膜有刺激作用。

1,3- 丁二烯作为制药、化工等行业排放的典型的挥发性有机物，对水体、土壤和大气均可造成污染。致癌风险值大小排序为：1,3- 丁二烯>氯仿>四氯化碳>苯> 1,1,2- 三氯乙烷<sup>[1-5]</sup>，

目前，我国对水环境中的 1,3- 丁二烯的检测无国家标准分析方法，因此开展水环境中 1,3 丁二烯的研究，有利于完善环境监测与生态安全评价体系，开发简单、快速、高效的检测方法具有重要的现实意义。

由于水环境中 1,3 丁二烯的浓度较低，仅为 μg/L 级别，故需要对样品进行吹扫或顶空富集后直接进入质谱系统进行分析。本实验基于具有高灵敏度的质谱系统，探索吹扫捕集和顶空不同的富集方式和相同富集方式及不同的捕集阱填料进行对比，验证其检出限、加标回收率，以更好地应用于实际不同类别的样品的分析。

2 实验部分

2.1 实验仪器与试剂

实验所使用的设备详见表 1。

2.2 标准溶液配置

2.2.1 吹扫捕集

40ml 吹扫瓶中加入 40.0mL 实验用水（取超纯水在电磁炉上加热沸腾 10min，冷却），移液器分别取一定体积

的标准使用液和甲苯 -d8（替代物）标准使用液注入其中，配制成 1,3- 丁二烯和甲苯 -d8 的质量浓度分别为 1.0μg/L、5.0μg/L（甲苯 -d8:4.0μg/L）、10.0μg/L、20.0μg/L、40.0μg/L、50.0μg/L 标准系列，同时分别向吹扫瓶中加入氟苯（内标）标准使用液，使得标准系列中内标的浓度为 10.0μg/L，立即密闭吹扫瓶，轻振摇匀，按照仪器条件，从低到高浓度依次进样分析，记录标准系列目标物和相对应内标的保留时间、定量离子的响应值。以目标化合物浓度与内标化合物浓度的比值为横坐标；以目标化合物定量离子响应值与内标化合物定量离子响应值的比值为纵坐标，绘制校准曲线。

2.2.2 顶空

22mL 顶空瓶中预先加入 1.5g 氯化钠、加入 10.0mL 实验用水（取超纯水在电磁炉上加热沸腾 10min，冷却），再用移液器分别取一定体积的标准使用液和甲苯 -d8（替代物）标准使用液注入其中，配制成 1,3- 丁二烯和甲苯 -d8 的质量浓度分别为 1.0μg/L、2.0μg/L、5.0μg/L（甲苯 -d8:4.0μg/L）、10.0μg/L、20.0μg/L、50.0μg/L 标准系列，同时分别在每个顶空瓶中加入氟苯（内标）标准使用液，使得标准系列中内标的浓度为 20.0μg/L，立即密闭顶空瓶，轻振摇匀，按照仪器条件，从低到高浓度依次进样分析，记录标准系列目标物和相对应内标的保留时间、定量离子的响应值。以目标化合物浓度与内标化合物浓度的比值为横坐标；以目标化合物定量离子响应值与内标化合物定量离子响应值的比值为纵坐标，绘制校准曲线。

2.3 测定方法

2.3.1 色谱和质谱条件

气相色谱和质谱的条件见表 2。

2.3.2 前处理设备条件

前处理设备条件见表 3。

2.4 样品采集和保存

使用 40ml 棕色吹扫瓶采集样品，采集样品时，应使水样在样品瓶中溢流而不留空间，水样成中性时向每个样品中加入 0.5ml 盐酸溶液（1+1），拧紧瓶盖；水样呈碱性时应加入适量盐酸溶液，使样品 pH ≤ 2。样品采集后冷藏运输。运回实验室后应立即放入冰箱，在 4℃以下保存。

表 1 实验仪器与试剂

仪器设备名称	品牌	型号 / 规格
气相色谱质谱仪 1	安捷伦	7890A（气相）/5975C（质谱）
气相色谱质谱仪 2	安捷伦	8890GC（气相）/5977CMS（质谱）
气相色谱质谱仪 3	安捷伦	8890GC（气相）/5977CMS（质谱）
吹扫捕集浓缩仪	美国仪真	EST Evolution 2
全自动固液吹扫捕集仪	莱伯泰科	PT2000
自动顶空进样器	成都科林	Auto HS
氟苯标液（内标）	AccuStandard	0.2mg/mL，甲醇
甲苯 -d8 标液（替代物）	AccuStandard	0.2mg/mL，甲醇
1,3- 丁二烯标液	SITAER	1000mg/L，甲醇
氯化钠	科隆	GR/500g/ 瓶
盐酸	科隆	GR/500mL/ 瓶

表 2 气相色谱和质谱的条件

仪器	条件参数
气相色谱质谱仪 (与 EST 连接)	气相条件: 进样口温度: 230℃、分流比 30:1、色谱柱流量 1.0mL/min、控制模式: 恒定流量、色谱柱: Agilent DB-624(60m×250μm×1.4 μm) 质谱条件: 传输线温度 240℃、采集模式 :SIM、溶剂延迟 (min):1.5、离子源温度: 230℃、四极杆温度: 150℃。 定量离子 (m/z) 39, 辅助离子 (m/z) 53、27, 保留时间: 2.06min。
气相色谱质谱仪 (与莱伯泰科连接)	气相条件: 进样口温度: 230℃、分流比 30:1、色谱柱流量 1.0mL/min、控制模式: 恒定流量、色谱柱: Agilent DB-624(60m×250μm×1.4 μm) 质谱条件: 传输线温度 240℃、采集模式 :SIM、溶剂延迟 (min):1、离子源温度: 230℃、四极杆温度: 150℃。 定量离子 (m/z) 39, 辅助离子 (m/z) 53、27, 保留时间: 6.27min。
气相色谱质谱仪 3 (与顶空连接)	气相条件: 进样口温度: 230℃、分流比 5:1、色谱柱流量 1.0mL/min、控制模式: 恒定压力、色谱柱: Agilent DB-624(60m×250μm×1.4 μm) 质谱条件: 传输线温度 240℃、采集模式 :SIM、溶剂延迟 (min):1、离子源温度: 230℃、四极杆温度: 150℃。 定量离子 (m/z) 39, 辅助离子 (m/z) 53、27, 保留时间: 6.45min。

表 3 前处理设备条件

仪器	条件参数
吹扫捕集浓缩仪 (EST)	阀箱温度 150℃、GC 传输线温度 150℃、捕集阱就绪温度 35℃、除湿阱就绪温度 35℃、就绪流量 10mL/min、取样体积 5mL、预吹扫时间 0 分钟、预吹扫流量 40mL/min、预加热温度 50℃、预加热时间 2 分钟、吹扫管温度 40℃、吹扫时间 8 分钟、吹扫流量 40mL/min、捕集阱干吹温度 40℃, 干吹时间 0.5min、干吹流量 200mL/min、解析预加热温度 250℃、解析温度 250℃、解析时间 2min、捕集阱烘烤温度 260℃、除湿阱烘烤温度 260℃、烘烤时间 8 分钟, 烘烤流量 250mL/min、吹扫管清洗水清洗 2 次。
全自动固液吹扫捕集仪 (莱伯泰科)	阀箱温度 150℃、GC 传输线温度 150℃、捕集阱就绪温度 35℃、除湿阱就绪温度 35℃、就绪流量 10mL/min、取样体积 5mL、预吹扫时间 0 分钟、预吹扫流量 40mL/min、吹扫管温度 40℃、吹扫时间 11 分钟、吹扫流量 40mL/min、捕集阱干吹温度 40℃, 干吹时间 0.5min、干吹流量 200mL/min、解析预加热温度 245℃、解析温度 250℃、解析时间 0.5min、捕集阱烘烤温度 260℃、除湿阱烘烤温度 210℃、烘烤时间 8 分钟, 烘烤流量 85mL/min、吹扫管清洗水清洗 2 次。
自动顶空进样器	取样体积: 10.0mL、恒温时间: 20 分钟、加压置换时间 80s、进样时间 3 秒、放空时间 0 秒、瓶温: 80℃、针温 110℃、传输线温度 130℃。

3 结果与讨论

3.1 分析方法的优化

3.1.1 不同前处理方式的选择

实验采用吹扫捕集 (EST 品牌) 和顶空两种前处理方式 进行比对分析。经过对两种前处理方式参数的不断优化, 按照吹扫捕集和顶空两种设备的最优参数对空白加标、实际 样品 (地下水、地表水、废水) 加标回收率进行对比, 同时 加入替代物 (甲苯 -d8) 监控前处理和分析过程, 吹扫捕集 法加入替代物的含量为 10.0μg/L, 顶空法加入替代物的含量 为 20.0μg/L。分析得出吹扫捕集方法的加标量为 1.0μg/L 时, 空白加标回收率在 70~80%; 加标量为 5.0μg/L 时, 回收率 在 94.0~102% 之间, 相较于顶空方法加标量为 1.0μg/L 时空 白加标回收率在 40.0~70.0%; 加标量为 5.0μg/L 时, 回收率 在 72.0~94% 之间具有较高的回收率, 且吹扫捕集方法的相 对标准偏差也优于顶空方法<sup>[1]</sup>。

对于地下水、地表水、废水的实际样品, 加入量为 1.0μg/L 时, 吹扫捕集法的回收率在 37.1~54.3% 之间, 顶空 法的回收率在 10.0~25.7% 之间; 加入量为 5.0μg/L 时, 吹 扫捕集法的回收率在 80.9~94.0% 之间, 顶空法的回收率在 49.7~55.4% 之间; 加入量为 10.0μg/L 时吹扫捕集法的回收

率在 57.4~85.0% 之间, 顶空法的回收率在 43.7~53.0% 之间。

对于替代物 甲苯 -d8, 吹扫捕集法的回收率在 77.3~104% 之间, 顶空法的回收率在 81.1~94.8% 之间, 都 具有较好的回收率。

3.1.2 不同捕集阱材料的选择

实验采用不同填料的吹扫捕集设备进行比对分析。其 中吹扫捕集浓缩仪 (EST) 的填料为 Carbopack B/Carboxen 1000/Carboxen 1001( 简称填料 A), 全自动固液吹扫捕集仪 (莱伯泰科) 的填料 Tenax TA/Carboxin1000/Carboxin1001( 简称填料 B)。按照吹扫捕集前处理设备的相同的参数对空白 加标、实际样品 (地下水、地表水、废水) 加标回收率进行 对比, 同时加入替代物 (甲苯 -d8) 浓度为 10.0μg/L 监控前 处理和分析过程<sup>[2]</sup>。

加标量为 1.0μg/L 时, 填料 A 空白加标回收率在 70~80%; 加标量为 5.0μg/L 时, 回收率在 94.0~102% 之 间, 相较于填料 B 加标量为 1.0μg/L 时空白加标回收率在 50.0~70.0%; 加标量为 5.0μg/L 时, 回收率在 62.0~78.0% 之 间具有较高的回收率, 且相对标准偏差也优于填料 B。

对于地下水、地表水、废水的实际样品, 加入量为 1.0μg/L 时, 填料 A 的回收率在 37.1~54.3% 之间, 填料 B 的回收率 在 28.6~40.0% 之间; 加入量为 5.0μg/L 时, 填料 A 回收率

在 80.9~94.0% 之间, 填料 B 的回收率在 60.9~72.9% 之间; 加入量为 10.0 $\mu\text{g/L}$  时, 填料 A 的回收率在 57.4~85.0% 之间, 填料 B 的回收率在 64.0~68.7% 之间, 详见图 1。

对于替代物甲苯-d8, 填料 A 的回收率在 77.3~104% 之间, 填料 B 回收率在 72.1~77.0% 之间, 都具有较好的回收率, 详见图 2。

### 3.1.3 基体的酸性对吹扫捕集 / 顶空效率的影响

实验对采取加盐酸 ( $\text{pH} \leq 2$ ) 和未加盐酸的实际样品(地下水、地表水、废水) 进行对比分析 ( $N=3$ )。从图 3 中可以看出顶空法对于样品中 1,3- 丁二烯分析测定的回收率影响不大, 吹扫捕集法样品未加酸的回收率相对优于加酸的样品回收率。

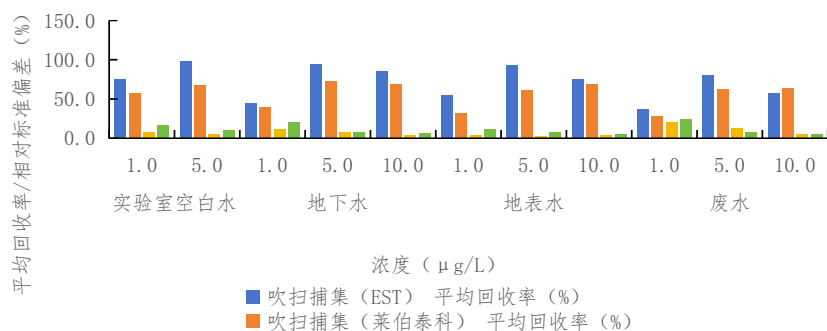


图 1 不同填料捕集法测定样品中 1,3- 丁二烯的加标平均回收率和相对标准偏差

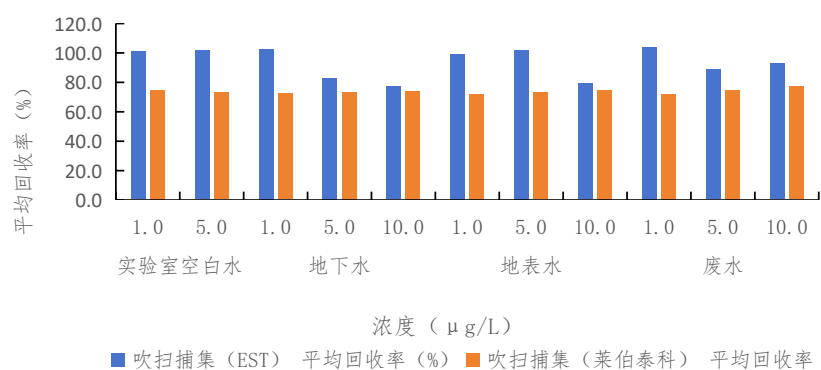


图 2 不同填料捕集法测定样品中替代物 (甲苯-d8) 的加标平均回收率和相对标准偏差

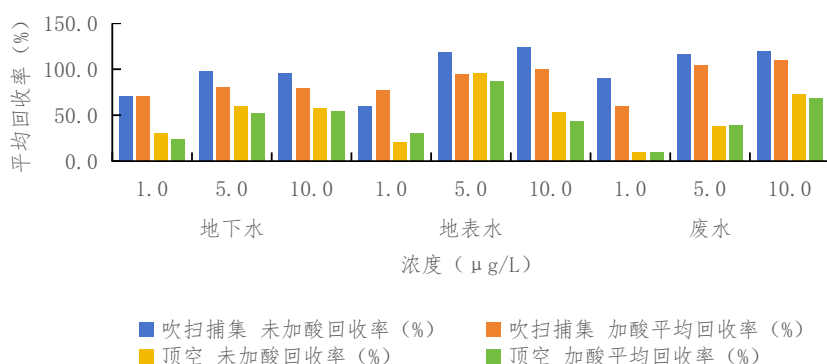


图 3 酸性条件基质对加标回收率的影响

### 3.1.4 水样中氯化钠浓度的优化

顶空法测定 1,3 丁二烯时, 氯化钠的含量对于分析测定有较大影响, 当未加入氯化钠时, 标准曲线的线性较差,  $r=0.986$ 。实验采取对地表水和废水两种类型对氯化钠的加入量进行研究, 分别加入 1.0g、1.5g、2.0g、2.5g、3.0g、4.0g 氯化钠, 加入 1,3 丁二烯标准溶液浓度为 5.0 $\mu\text{g/L}$  进行分析测定。当氯化钠的加入量为 1.5g 时, 废水和地表水都有最

高的回收率 (地表水 80.0%、废水 44.0%), 当加入的 4.0g 氯化钠时, 氯化钠已不能全部溶解, 影响样品的回收率, 所以顶空法测定 1,3- 丁二烯时, 氯化钠的最佳加入量为 1.5g。

## 4 方法验证

### 4.1 方法的线性方程、检出限

吹扫捕集法: 按照 1.2 方法分别建立吹扫捕集和顶空方



法的校准曲线，基于实验空白水中未检出 1,3- 丁二烯，实验采用空白加标的方式确定方法检出限，吹扫捕集法的空白加标浓度为 1.0μg/L，顶空法的空白加标浓度为 2.0μg/L，线性方程和检出限如表 4 显示，1,3- 丁二烯和甲苯 -d8 在 1.0~50.0μg/L 范围内线性关系良好，相关系数均在 0.999 以上。分别以信噪比为 3 时对应的浓度计算吹扫捕集法检出限 0.2μg/L、顶空法 0.4μg/L，定量限分别为 0.8、1.6μg/L，表明吹扫捕集法测定 1,3- 丁二烯灵敏度较高。

表 4 1,3- 丁二烯和替代物（甲苯 -d8）的回归方程、相关系数、检出限、定量限

方式	回归方程	相关系数	检出限 (μg/L)	定量限 (μg/L)
吹扫捕集法	y=0.251644x	0.9998	0.2	0.8
吹扫捕集法 甲苯 -d8	y=1.294616x	0.9996	/	/
顶空法	y=0.318449 x	0.9994	0.4	1.6
顶空法 甲苯 -d8	y= 0.928269x	0.9998	/	/

4.2 精密度和回收率

选取四川省某地区的地表水、地下水、废水（工业废水）都未检出目标物，分别加入不同体积的标准溶液，吹扫捕集法加入内标和替代物的浓度为 10.0μg/L，顶空法加入内标和替代物的浓度为 20.0μg/L，在浓度点 1.0、5.0、10.0μg/L 平行测定 7 次，进行加标回收率的测试和精密度试验。由表 5 可知，吹扫捕集法的地下水加标浓度为 1.0μg/L 时，其回收率在 40.0~50.0% 之间；地下水加标浓度为 5.0μg/L 时，其回收率在 82.0~104% 之间；地下水加标浓度为 10.0μg/L 时，其回收率在 81.0~92.0% 之间；地表水加标浓度为 1.0μg/L 时，其回收率在 50.0~60.0% 之间；地表水加标浓度为 5.0μg/L 时，其回收率在 90.0~98.0% 之间；地表水加标浓度为 10.0μg/L 时，其回收率在 72.0~81.0% 之间；废水加标浓度为 1.0μg/L 时，其回收率在 30.0~50.0% 之间；废水加标浓度为 5.0μg/L 时，其回收率在 72.0~100% 之间；废水加标浓度为 10.0μg/L 时，其回收率在 54.0~62.0% 之间<sup>[3]</sup>。

顶空法的地下水加标浓度为 1.0μg/L 时，其回收率在 20.0~40.0% 之间；地下水加标浓度为 5.0μg/L 时，其回收率在 52.0~58.0% 之间；地下水加标浓度为 10.0μg/L 时，其回

收率在 47.0~60.0% 之间；地表水加标浓度为 1.0μg/L 时，其回收率在 20.0~30.0% 之间；地表水加标浓度为 5.0μg/L 时，其回收率在 46.0~58.0% 之间；地表水加标浓度为 10.0μg/L 时，其回收率在 42.0~54.0% 之间；废水加标浓度为 1.0μg/L 时，其回收率在 10.0% 左右；废水加标浓度为 5.0μg/L 时，其回收率在 46.0~54.0% 之间；废水加标浓度为 10.0μg/L 时，其回收率在 37.0~48.0% 之间<sup>[4]</sup>。

5 结论

采用内标法定量，建立了吹扫捕集和顶空法测定水中 1,3- 丁二烯的 GC/MS 方法。实验结果显示，吹扫捕集法测定 1,3- 丁二烯的检出限为 0.2μg/L，在未加酸的情况下，地下水加标浓度为 1.0μg/L 时，其回收率在 40.0~50.0% 之间，相对标准偏差为 12.1%；地下水加标浓度为 5.0μg/L 时，其回收率在 82.0~104% 之间，相对标准偏差为 8.3%；地下水加标浓度为 10.0μg/L 时，其回收率在 81.0~92.0% 之间，相对标准偏差为 4.4%；地表水加标浓度为 1.0μg/L 时，其回收率在 50.0~60.0% 之间，相对标准偏差为 3.5%；地表水加标浓度为 5.0μg/L 时，其回收率在 90.0~98.0% 之间，相对标准偏差为 3.2%；地表水加标浓度为 10.0μg/L 时，其回收率在 72.0~81.0% 之间，相对标准偏差为 3.8%；废水加标浓度为 1.0μg/L 时，其回收率在 30.0~50.0% 之间，相对标准偏差为 20.4%；废水加标浓度为 5.0μg/L 时，其回收率在 72.0~100% 之间，相对标准偏差为 13.5%；废水加标浓度为 10.0μg/L 时，其回收率在 54.0~62.0% 之间，相对标准偏差为 5.8%。本方法在具有显著的优势，能满足水体中 1,3- 丁二烯的测定要求，有利于完善环境监测与生态安全评价体系，开发简单、快速、高效的检测方法具有重要的现实意义。

参考文献

[1] 周静博,李亚卿,洪纲,等.石家庄市制药行业VOCs排放特征分析及健康风险评价.生态毒理学报, 2015, 04: 177-186.

[2] 律国黎.制药行业挥发性有机物（VOCs）污染特性研究.[河北科技大学硕士学位论文].河北: 河北科技大学, 2013.

[3] 郭斌,宋玉,律国黎,等.制药企业密集区空气中 VOCs污染特性及健康风险评价.环境化学, 2014, 08: 1354-1360.

[4] 李嫣,王浙明,宋爽,等.化学合成类制药行业工艺废气 VOCs排放特征与危害评估分析.环境科学, 2014, 10: 3663-3668.