

吹扫捕集 - 气质联用法测定土壤中 60 种挥发性有机物

车金水 余翀天

赛默飞世尔科技（中国）有限公司

关键词

Trace GC 1310-ISQ 单四极杆气质联用；OI Purge&Trap；土壤；挥发性有机物；EPA8260；

目标

建立一种分析土壤中挥发性有机污染物的检测方法，满足简单、快速、灵敏度高等要求，能够检测出土壤中痕量的挥发性有机物。

引言

随着我国经济社会的发展，城市周边地区土壤中挥发性有机物的广泛存在，对大众健康和环境存在着非常大的威胁。工业成产过程中各类储罐的泄漏，化工厂有机废弃溶剂的不正当处理，药厂、电子元器件场的污水排放等都可能直接导致土壤受到挥发性有机物的污染。同时大气、地下水和废水中的挥发性有机物的迁移也会对土壤造成污染^[1]。

目前各国针对土壤、废弃物中均有相应的检测标准，如美国 EPA 8260C^[2]、EPA 5035^[3]、EPA 5021^[4]；我国也出台了相应的检测标准，如 HJ 605-2011《土壤和沉积物 挥发性有机物的测定 吹扫捕集 - 气相色谱 - 质谱法》^[5]、HJ 642-2013《土壤和沉积物 挥发性有机物的测定 顶空 - 气相色谱 - 质谱法》^[6]。

本文参考 EPA 8260C 和 HJ 605-2011，采用吹扫捕集 - 气相色谱 - 质谱法，对土壤中痕量的 VOCs 进行分析检测。本方法检出限低，重现性好，能够简单而且准确高效的检测土壤中的挥发性有机物。

仪器

Thermo Scientific™ ISQ 单四极杆气质联用仪，包括：

-TRACE 1310 气相色谱，配分流不分流进样口

-ISQ LT 单四极杆质谱

OI 4660 型吹扫捕集及 4552 水土一体自动进样器

Thermo Scientific™ TraceFinder3.2 数据处理系统



试剂与标准品

EPA8260 标准品（60 种化合物，200 µg/mL）购自上海安谱科学仪器有限公司；

甲醇（CH₃OH），HPLC 级（Fisher Scientific P/N A452-4）。

标准溶液的制备

工作曲线溶液：取适量 EPA8260 标准品溶液于 50 mL 容量瓶中，配置成浓度为：0.5、1.0、2.0、4.0、10.0、20.0 µg/L 的标准溶液，摇匀。取 5 mL 标准溶液于 40 mL 吹扫样品瓶中，添加 1 g 氯化钠和 5 g 石英砂（300°C 煅烧后使用），添加 1 粒磁力搅拌子，待分析。

样品前处理

参考 GB/T605-2011，对低含量样品：准确称取 5 g 左右样品于 40 mL 吹扫样品瓶中，添加 1 g 氯化钠和 5 mL 超纯水，添加 1 粒磁力搅拌子，待分析。如果待分析物浓度超过线性范围，降低称样量至 1 g。

对高含量样品：准确称取 5 g 样品至于 40 mL 样品瓶中，添加 10 mL 甲醇，盖好瓶盖振荡 2 min，静止分层。准确量取适量上清液于 40 mL 吹扫样品瓶中，添加 1 g 氯化钠，添加 1 粒磁力搅拌子，待分析。

P&T 条件

Sample Purge Time: 11min

Purge Temp.: 40°C

preheat Temp.: 40 °C

Preheat time: 3 min

Trap: #10

Transfer line Temp.: 150°C

Valve Oven Temp.: 150°C

Water Management Temp.: Purge: 110°C ; Desorb: 0°C ;

Bake: 240°C

Desorb preheat Temp.: 180°C

Desorb Temp.: 190°C 0.5min

Bake Rinse cycles: 2

Bake Cycle: 210°C 10min

GC 条件

色谱柱: Thermo Scientific™ TG-624 (60 m × 0.25 mm × 1.4 μm, PN: 26085-3330)

升温程序: 40 °C (4 min) , 8 °C /min to 230 °C (5 min)

进样口: 进样口温度: 200°C ; 分流进样, 分流比: 10:1;

载气: 高纯氮(99.999%), 恒流模式, 流速: 1.5 mL/min

MS 条件

离子源温度: 250 °C

传输线温度: 230 °C

离子化方式: EI, 70 eV

扫描方法: 全扫描模式扫描, 扫描范围: m/z 35-350

表 1.60 种 VOCs 保留时间及特征离子

序号	化合物	CAS No.	保留时间 /min	定量离子	定性离子	定性离子
1	dichlorodifluoromethane	75718	4.12	85	87	50
2	chloromethane	74873	4.53	50	52	49
3	vinyl chloride	75014	4.84	62	64	61
4	bromomethane	74839	5.59	94	96	93
5	chloroethane	75003	5.82	64	66	49
6	trichlorofluoromethane	75694	6.31	101	103	66
7	1,1-dichloroethylene	75354	7.41	61	96	98
8	methylene chloride	75092	8.43	49	84	86
9	trans-1,2-dichloroethylene	156605	8.83	61	96	98
10	1,1-dichloroethylene	75343	9.66	63	65	83
11	2,2-dichloropropane	594207	10.63	77	41	79
12	cis-1,2-dichloroethylene	156592	10.66	61	96	98
13	bromochloromethane	74975	11.08	49	130	128
14	chloroform	67663	11.16	83	85	47
15	1,1,1-trichloroethane	71556	11.44	97	99	61
16	carb tetrchloride	56235	11.66	117	119	121
17	1,1-dichloropropylene	563586	11.7	75	110	77
18	Benzene	71432	12.07	77	78	65
19	1,2-dichloroethane	107062	12.21	62	64	27
20	trichloroethylene	79016	13.11	130	132	95
21	1,2-dichloropropane	78875	13.59	63	62	41
22	dibromomethane	74953	13.82	174	93	95

序号	化合物	CAS No.	保留时间 /min	定量离子	定性离子	定性离子
23	bromodichloromethane	75274	14.01	83	85	47
24	cis-1,3-dichloropropylene	10061015	14.76	75	39	77
25	toluene	108883	15.27	91	106	105
26	trans-1,3-dichloropropylene	10061026	15.72	75	39	77
27	1,1,2-trichloroethane	79005	16.06	97	83	61
28	tetrachloroethylene	127184	16.17	166	164	129
29	1,3-dichloropropane	142289	16.39	76	41	78
30	dibromochloromethane	124481	16.75	129	127	131
31	1,2-dibromoethane	106934	17.02	107	109	81
32	chlorotoluene	108907	17.8	112	114	77
33	ethylbenzene	100414	17.89	91	106	65
34	1,1,1,2-tetrachloroethane	630206	17.98	131	133	117
35	o/p-xylene	95476 106423	18.09	91	106	105
36	m-xylene	108383	18.84	91	106	105
37	styrene	100425	18.88	104	78	77
38	bromoform	75252	19.33	173	171	175
39	1,3,5-trimethylbenzene	98828	19.45	105	120	77
40	isopropylbenzene	108678	19.48	105	120	119
41	1,1,2,2-tetrachloroethane	79345	20.16	83	85	95
42	bromobenzene	108861	20.19	77	156	158
43	n-propylbenzene	103651	20.21	91	120	92
44	1,2,3-trichloropropane	96184	20.28	75	110	77
45	2-chlorotoluene	106434	20.49	91	126	89
46	4-chlorotoluene	95498	20.7	91	126	89
47	tert-butylbenzene	98066	21.17	119	91	134
48	1,2,4-trimethylbenzene	95636	21.25	105	120	77
49	sec-butylbenzene	135988	21.59	105	134	91
50	4-iospropyltoluene	99876	21.84	119	134	91
51	1,3-dichlorobenzene	541731	21.91	146	148	111
52	1,4-dichlorobenzene	106467	22.09	146	148	111
53	n-butylbenzene	104518	22.62	91	92	134
54	1,2-dichlorobenzene	95501	22.82	146	148	111
55	1,2-dibromo-3-chloropropane	96128	24.36	157	75	155
56	1,2,4-trichlorobenzene	120821	25.86	180	182	145
57	hexachlorobutadiene	87683	26.04	225	227	223
58	naphthalene	91203	26.38	128	129	127
59	1,2,3-trichlorobenzene	87616	26.83	180	182	145

结果与讨论

标准品色谱图

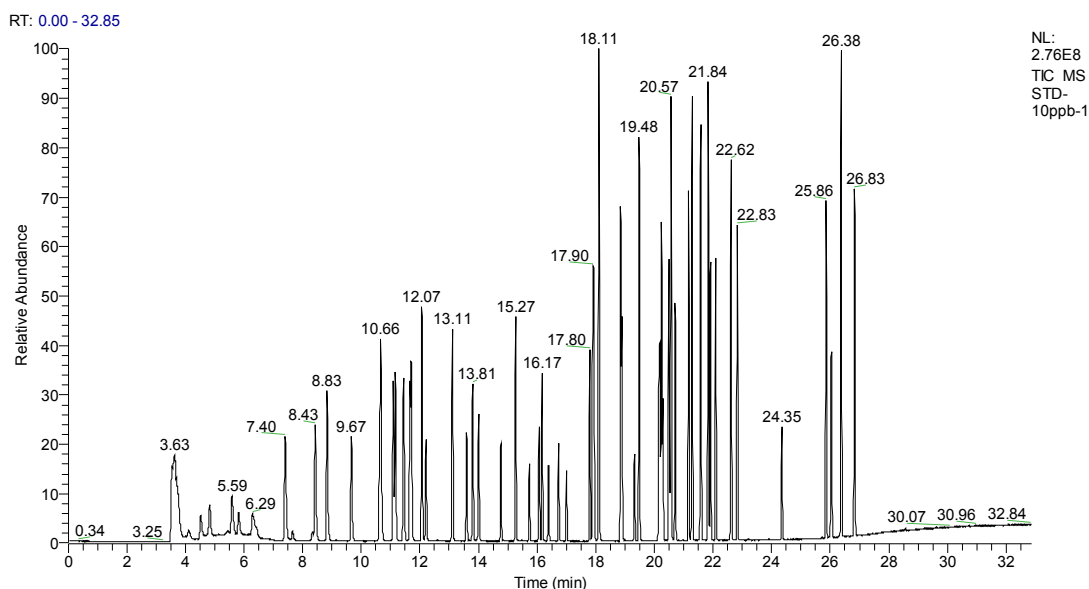


图 1. 标准溶液全扫描总离子流图 (10 $\mu\text{g/L}$)

线性、检出限及 RSD

配置混合标准溶液，各浓度分别为 0.5、1.0、2.0、4.0、10.0、20.0 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液，采用上述方法分别进样分析，考察各组分的线性。实验结果表明 60 种组分在 0.5-20.0 $\mu\text{g/L}$ 线

性关系良好，线性相关系数均大于 0.995（见表 2）。对浓度为 1.0 $\mu\text{g/L}$ 标准样品平行测试 5 针，RSD 在 0.71-8.02% 之间，重复性良好。该方法检出限分别 0.01-0.08 $\mu\text{g/kg}$ 之间，仪器灵敏度高（见表 2）。

表 2. 保留时间、线性及检出限数据 (n=5)

序号	化合物	保留时间 /min	线性范围 / $\mu\text{g/L}$	R^2	检出限 / $\mu\text{g/kg}$	RSD/%
1	dichlorodifluoromethane	4.12	0.5-20.0	0.9979	0.05	3.81
2	chloromethane	4.53	0.5-20.0	0.9987	0.05	1.06
3	vinyl chloride	4.84	0.5-20.0	0.9995	0.03	1.88
4	bromomethane	5.59	0.5-20.0	0.9991	0.05	4.26
5	chloroethane	5.82	0.5-20.0	0.9988	0.05	4.30
6	trichlorofluoromethane	6.31	0.5-20.0	0.9989	0.06	7.29
7	1,1-dichloroethylene	7.41	0.5-20.0	0.9988	0.03	1.62
8	methylene chloride	8.43	0.5-20.0	0.9999	0.02	1.56
9	trans-1,2-dichloroethylene	8.83	0.5-20.0	0.9998	0.03	1.01
10	1,1-dichloroethane	9.66	0.5-20.0	0.9999	0.01	1.10
11	2,2-dichloropropane	10.63	0.5-20.0	0.9998	0.03	3.63
12	cis-1,2-dichloroethylene	10.66	0.5-20.0	0.9995	0.02	0.95
13	bromochloromethane	11.08	0.5-20.0	0.9998	0.02	2.88
14	chloroform	11.16	0.5-20.0	0.9998	0.01	2.24
15	1,1,1-trichloroethane	11.44	0.5-20.0	0.9989	0.01	1.68
16	carb tetrchloride	11.66	0.5-20.0	0.9992	0.01	2.95
17	1,1-dichloropropylene	11.7	0.5-20.0	0.9987	0.03	8.02

序号	化合物	保留时间 /min	线性范围 / $\mu\text{g/L}$	R^2	检出限 / $\mu\text{g/kg}$	RSD/%
18	Benzene	12.07	0.5-20.0	0.9995	0.03	0.71
19	1,2-dichloroethane	12.21	0.5-20.0	1.0000	0.01	1.95
20	trichloroethylene	13.11	0.5-20.0	0.9961	0.01	4.98
21	1,2-dichloropropane	13.59	0.5-20.0	0.9995	0.03	1.49
22	dibromomethane	13.82	0.5-20.0	0.9951	0.01	1.83
23	bromodichloromethane	14.01	0.5-20.0	0.9999	0.01	2.20
24	cis-1,3-dichloropropylene	14.76	0.5-20.0	0.9950	0.03	7.78
25	toluene	15.27	0.5-20.0	0.9963	0.03	5.48
26	trans-1,3-dichloropropylene	15.72	0.5-20.0	0.9991	0.02	6.42
27	1,1,2-trichloroethane	16.06	0.5-20.0	0.9958	0.02	2.24
28	tetrachloroethylene	16.17	0.5-20.0	0.9958	0.03	1.78
29	1,3-dichloropropane	16.39	0.5-20.0	0.9981	0.03	2.79
30	dibromochloromethane	16.75	0.5-20.0	0.9965	0.01	2.10
31	1,2-dibromoethane	17.02	0.5-20.0	0.9969	0.02	3.59
32	chlorotoluene	17.8	0.5-20.0	0.9967	0.01	8.00
33	ethylbenzene	17.89	0.5-20.0	0.9951	0.05	4.63
34	1,1,1,2-tetrachloroethane	17.98	0.5-20.0	0.9989	0.01	4.08
35	o/p-xylene	18.09	0.5-20.0	0.9957	0.05	1.34
36	m-xylene	18.84	0.5-20.0	0.9953	0.05	5.44
37	styrene	18.88	0.5-20.0	0.9967	0.06	1.65
38	bromoform	19.33	0.5-20.0	0.9957	0.01	1.85
39	1,3,5-trimethylbenzene	19.45	0.5-20.0	0.9958	0.06	4.85
40	isopropylbenzene	19.48	0.5-20.0	0.9963	0.06	4.94
41	1,1,2,2-tetrachloroethane	20.16	0.5-20.0	0.9984	0.01	3.34
42	bromobenzene	20.19	0.5-20.0	0.9950	0.05	3.15
43	n-propylbenzene	20.21	0.5-20.0	0.9963	0.03	1.88
44	1,2,3-trichloropropane	20.28	0.5-20.0	0.9984	0.03	1.64
45	2-chlorotoluene	20.49	0.5-20.0	0.9958	0.05	3.53
46	4-chlorotoluene	20.7	0.5-20.0	0.9958	0.08	1.29
47	tert-butylbenzene	21.17	0.5-20.0	0.9953	0.08	4.56
48	1,2,4-trimethylbenzene	21.25	0.5-20.0	0.9953	0.05	2.46
49	sec-butylbenzene	21.59	0.5-20.0	0.9969	0.05	1.66
50	4-isopropyltoluene	21.84	0.5-20.0	0.9971	0.05	1.93
51	1,3-dichlorobenzene	21.91	0.5-20.0	0.9959	0.02	3.64
52	1,4-dichlorobenzene	22.09	0.5-20.0	0.9957	0.02	1.50
53	n-butylbenzene	22.62	0.5-20.0	0.9951	0.05	2.12
54	1,2-dichlorobenzene	22.82	0.5-20.0	0.9959	0.02	4.13
55	1,2-dibromo-3-chloropropane	24.36	0.5-20.0	0.9961	0.03	4.28
56	1,2,4-trichlorobenzene	25.86	0.5-20.0	0.9955	0.03	2.95
57	hexachlorobutadiene	26.04	0.5-20.0	0.9974	0.03	2.85
58	naphthalene	26.38	0.5-20.0	0.9982	0.01	1.65
59	1,2,3-trichlorobenzene	26.83	0.5-20.0	0.9958	0.03	6.13

实际样品及样品加标

于某湖泊附近取泥土样品，去掉大颗粒砂石后，准确称取 1.0 g 样品，参考本方法进行分析检测。实验结果表明，该样品中含有的挥发性有机物为氯仿 (19.28 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、溴二氯甲烷 (5.98 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、氯甲苯 (0.53 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、二溴氯甲烷 (1.90 $\mu\text{g}/\text{kg}$)，且检出化合物质谱图和标准溶液质谱图

一致 (图 3)。

同时对该样品进行加标实验，准确称取 1.0 g 样品于 40 mL 吹扫样品瓶中，添加 1 g 氯化钠，添加 1 粒磁力搅拌子，快速加入 10.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的标准溶液 100 μL (折算样品加标浓度为 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$)，考察加标回收。实验结果表明，加标回收率均在 80-110% 之间，满足分析检测要求见图 2。

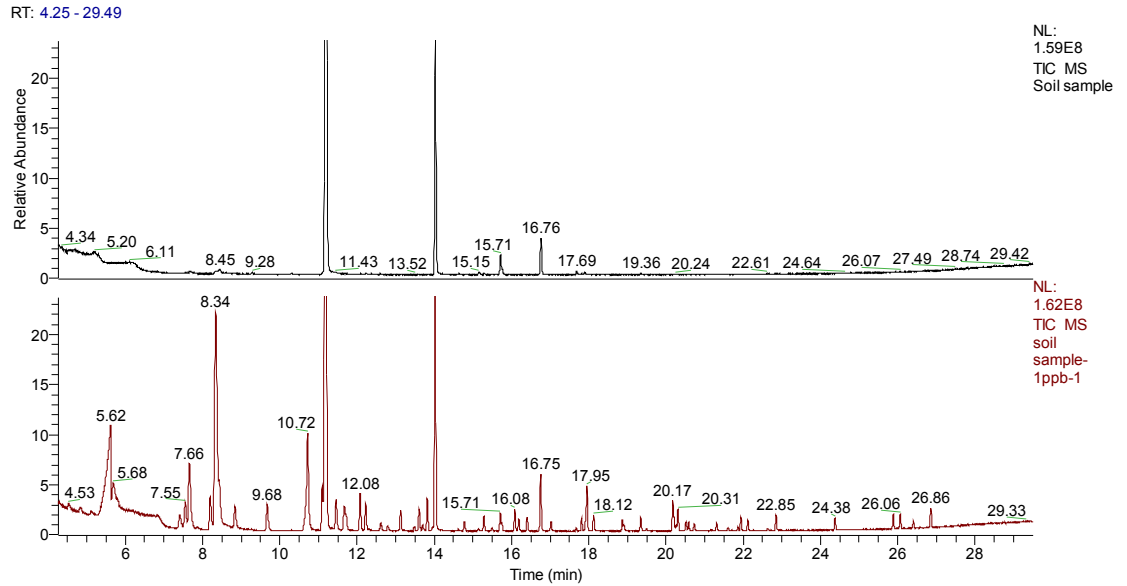


图 2. 样品及样品加标总离子流图 (加标量为 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$)

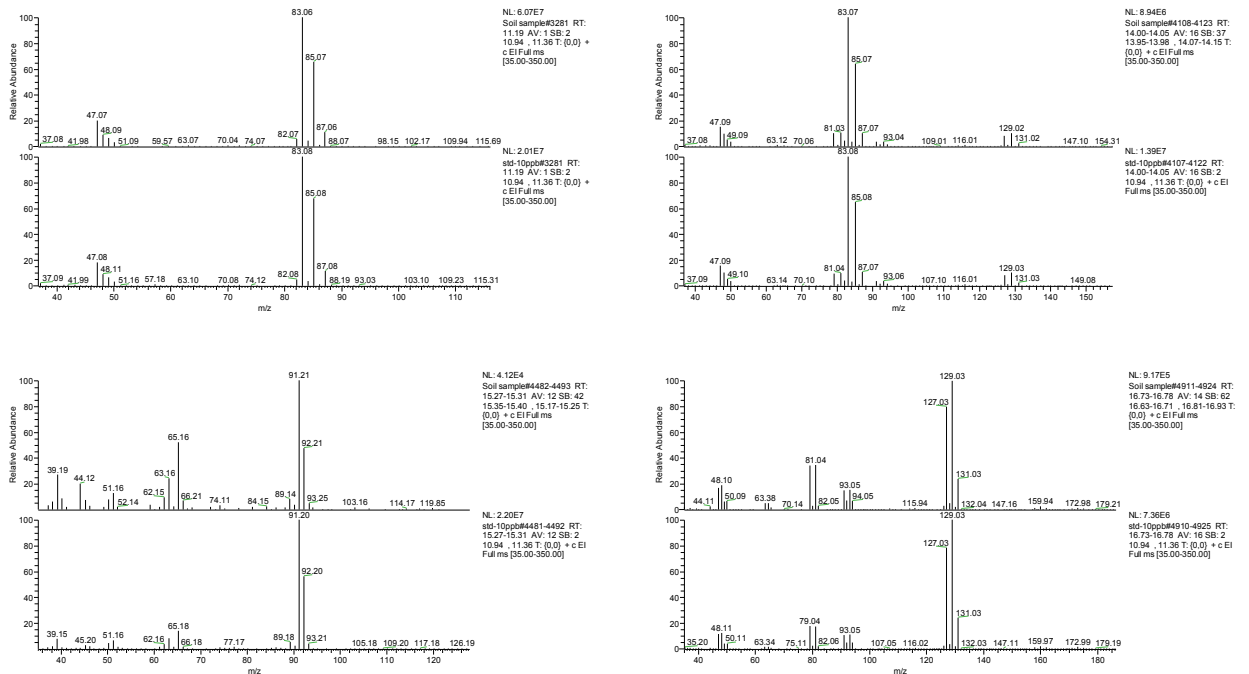


图 3. 4 种检出化合物质谱图和标准溶液质谱图比较
(左上图氯仿、右上图溴二氯甲烷、左下图氯甲苯、右下图二溴氯甲烷)

结论

本文采用吹扫捕集 - 气质联用法 (P&T-GC/MS) 测定土壤中的 60 种挥发性有机污染物。该方法具有如下特点:

1. 方法灵敏度高, 方法检出限可达 0.01-0.08 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 远高于中 HJ 605-2011 检出限为 0.2-3.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的要求 (称样量为 5 g)。
2. 方法重复性好, 对浓度为 1.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 标准样品平行测试 5 针, RSD 在 0.71-8.02 % 之间, 满足分析检测要求。
3. 方法加标回收率高, 在加标量为 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时, 加标回收率在 80-110% 之间, 能够满足 HJ 605-2011 中加标回收 70-130% 的要求。
4. 采用 TraceFinder3.2 数据处理系统, 结合数据库 (CDB) 功能, 使得方法建立更加简单方便, 数据处理更加智能化, 流程化。

参考文献

- [1] 梅明, 郭兆云. 土壤挥发性有机物分析方法概述 [J]. 武汉工程大学学报, 2013, 35(3): 18-24.
- [2] US EPA. Method 8260C, Volatile organic compound by gas chromatography/mass spectrometry(GC/MS)[S]. Washington DC; Standards press of USA, 2006.
- [3] US EPA. Method 5035, Closed-system purge-and-trap and extraction for volatile organics in soil and waste samples[S]. Washington DC; Standards press of USA, 1996.
- [4] US EPA. Method 5021, volatile organic compounds in soil and other soil matrices using equilibrium headspace analysis[S]. Washington DC; Standards press of USA, 1996.
- [5] 环境保护部. HJ 605-2011 土壤和沉积物 挥发性有机物的测定 吹扫捕集 - 气相色谱 - 质谱法 [S]. 北京; 中国环境科学出版社, 2011.
- [6] 环境保护部. HJ 642-2013 土壤和沉积物 挥发性有机物的测定 顶空 - 气相色谱 - 质谱法 [S]. 北京; 中国环境科学出版社, 2013.

赛默飞世尔科技 (中国) 有限公司

免费服务热线: 800 810 5118
400 650 5118 (支持手机用户)

ThermoFisher
S C I E N T I F I C