

文章编号: 0254-5357(2008)06-0413-05

国土资源地质大调查分析测试技术专刊

吹扫捕集-气相色谱/质谱法测定 土壤中挥发性有机化合物

贾静, 饶竹

(国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要: 建立了吹扫捕集-气相色谱/质谱技术测定土壤中挥发性有机化合物的方法, 对标准模拟样品的基体选择、吹扫捕集条件、色谱条件等实验条件进行了考察。结果表明, 方法检出限为 0.20~0.60 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 精密性(RSD, $n=7$)为 2.78%~9.89%, 基体加标平均回收率为 81.5%~115.2%。方法准确可靠, 用于批量样品的实际分析, 检测结果良好。

关键词: 挥发性有机化合物; 气相色谱-质谱法; 吹扫捕集; 土壤
中图分类号: O622; O657.63; S151.93 文献标识码: A

Determination of Volatile Organic Compounds in Soil Samples by Gas Chromatography-Mass Spectrometry with Purge and Trap Pretreatment

JIA Jing, RAO Zhu

(National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

Abstract: A method for the determination of volatile organic compounds in soil samples by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) with purge and trap pretreatment was established. The factors influencing the determination such as the choice of matrix used as standard simulation sample, the condition of purge and trap and the qualification of GC were discussed. The detection limits of the method for the volatile organic compounds are 0.20~0.60 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and the average recovery of matrix standard addition is 81.5%~115.2% with precision of 2.78%~9.89% RSD ($n=7$). The method has been applied to the determination of volatile organic compounds in soil samples with satisfactory results.

Key words: volatile organic compound; gas chromatography-mass spectrometry; purge and trap; soil

挥发性有机化合物(Volatile Organic Compounds, VOCs)是指沸点 50~260 $^{\circ}\text{C}$ 、室温下饱和蒸汽压超过 133.322 Pa 的易挥发性化合物, 其主要成分为烃类、氧烃类、含卤烃类、氮烃及硫烃类、低沸点的多环芳烃类等有机物。VOCs 具有渗透、脂溶及挥发性等特性, 故极易经由皮肤接触及呼吸系统而对人体造成危害, 刺激人眼睛、皮肤, 引起呼吸系统的疾病, 并且具有致畸、致癌、致突变性, 危害极大, 必须

加以控制。由于土壤对挥发性有机化合物有较强的吸附能力, 所以对土壤中 VOCs 进行定性定量的检测分析, 对于了解当地土壤的污染状况有极其重要的意义。同时, 也对被测地区的大气、水体等质量评估具有重要的参考价值^[1-3]。

国外现行 VOCs 的检测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。由于国内对土

收稿日期: 2008-04-21; 修订日期: 2008-06-25

基金项目: 国土资源地质大调查项目资助(1212010816028)

作者简介: 贾静(1981-), 女, 北京市人, 助理工程师, 环境科学专业, 从事化学分析工作。E-mail: langzho@sina.com。

壤中 VOCs 环境限量值还没有明确规定,所以没有广泛适用于我国国情的批量样品检测方法。国内一般采用顶空-GC/MS 联用技术进行土壤中 VOCs 检测,此方法适用于中等浓度的样品,不能满足痕量浓度样品检测要求,也不适用于种类多达数十种的挥发性有机物的同时测定,且传统的野外采样、实验室处理再上机的检测方法对挥发性样品的检测不利,被测组分易损失。近年来出现的 P&T-GC/MS 法对样品进行了前处理,如将土壤样品中的有机物提取到溶剂中,再对得到的溶剂液体进行 P&T-GC/MS 测定^[4-8]。这种测定方法是利用吹扫捕集作为前处理进行水样分析的扩展方法。同样由于挥发性有机物易挥发的性质,在经过这种复杂前处理后,极易产生损失,不利于样品的准确测定。本文通过利用新型的吹扫捕集仪器,优化 P&T-GC/MS 的分析条件^[9-16],建立了一种土壤中 VOCs 的检测方法,该方法简单、快速、灵敏、准确,线性范围宽,适合于批量样品的分析。

1 实验部分

1.1 仪器

QP2010GC-MS 气相色谱质谱仪(日本岛津公司);DB-5MS 弹性石英毛细管柱(60 m×0.32 mm, 1 μm);吹扫捕集装置(美国 O. I 分析仪器公司);Edipse 4660 吹扫捕集样品浓缩仪,4552 型水/土壤自动进样器,TENAX/硅胶/碳分子筛捕集阱;搅拌磁转子(BEI-ART PRODUCTS 公司)。

1.2 分析条件

1.2.1 气相色谱条件

进样口温度 190℃;升温程序:起始温度 40℃,保持 2 min,以 10℃/min 升至 180℃,再以 40℃/min 升至 220℃,保持 4 min。

气相色谱载气:高纯氦气、高纯氮气(纯度 99.999%,北京氮普北分气体工业有限公司),流量 1.7 mL/min。恒压方式检测。

1.2.2 质谱条件

离子化方式:电子轰击(EI)电离源;电离电压 70 eV。扫描方式:全扫描;质谱扫描范围: m/z 45~ m/z 280;离子源温度 200℃,接口温度 210℃。

1.2.3 吹扫捕集条件

吹扫气流量 40 mL/min,吹扫时间 11 min;室温捕集;脱附预热时间 2 min,预热温度 40℃;脱附温度 190℃,脱附时间 0.5 min;烘焙温度 220℃,烘

焙时间 10 min;旋风式除水装置温度:吹扫时 110℃,脱附时室温,烘焙时 240℃。

1.3 标准物质及主要试剂

标准物质:氯乙烯(2 000 μg/mL)、苯系物(2 000 μg/mL)、1,2,4-三氯苯(5 000 μg/mL);均购自美国 SUPELCO 公司;卤代烃 VOA 混标(美国 RESTEK 公司);苯乙烯(1 000 μg/mL,购自国家环保总局标样研究所);萘(200 μg/mL,购自国家标准物质研究中心)。

替代物:二溴氟甲烷、氟苯、甲苯-D8、4-溴氟苯、1,2-二氯苯-D4(美国 SUPELCO 公司)。

保护剂:NaHSO₄(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);甲醇(农残级,美国 J. T. Baker 公司)。

试剂水:不含被测目标物的蒸馏水。

1.4 标准溶液的配制

将各种单标按照比例混合配制成各目标化合物浓度为 100 μg/mL 的 33 种 VOCs 标准溶液母液,再逐级稀释至 10 μg/mL、1 μg/mL,备用。

1.5 标准样品的制备

准确称取 5.00 g 基质土(不含被测目标物的替代土)于 40 mL 样品瓶中,加入磁转子,加入 1.00 g NaHSO₄及 5 mL 试剂水,再分别加入不同浓度的标准溶液,封口准备上机分析。

1.6 实际样品的制备

将已加入磁转子、1.00 g NaHSO₄及 5 mL 试剂水的 40 mL 样品瓶称量后备用。现场采集样品时,将样品土约 5 g 尽量快速加入备用样品瓶中,密封静置称量并记录样品质量,冷藏运送回实验室,上机分析。

1.7 化合物的定性定量分析

以检测到的目标化合物的保留时间及标准品质谱图的随机 NIST 库对比进行定性分析,外标法进行定量分析。

2 结果与讨论

2.1 基质土的选择

为了与土壤实际样品性状相匹配,需要在实验室控制下制备模拟样品进行定性定量,因此要对替代土壤的基质土进行选择。本方法在相同的实验条件下,分别使用石英砂(粒度 0.42~0.84 mm)、沙土(粒度小于 0.42 mm 的河沙)、细土壤(粒度小于 0.42 mm 的土壤)进行对比检测,样品制备方法同 1.5 节标准样品的制备方法。对比各个样品中目标化合物的响应值及回收率,结果显示,效果最好的基质土为

石英砂。石英砂基质土较容易制备空白样品,以保证得到较低的检出限,且目标化合物响应值较高,标准曲线线性较好,有利于定量分析。

2.2 吹扫条件优化

分别对吹扫时间和烘焙时间进行优化试验。结果表明,当吹扫时间由2 min增至11 min时,被测目标化合物的响应值达到最大,因此选择吹扫时间为11 min;烘焙时间由0.5 min增至2 min时,已无目标化合物残留释放。但由于实际样品较为复杂,有可能存在其他物质残留影响连续测定的准确度,因此为了保证实际样品的检测效果,本实验选择相对较长而又不至于影响检测效率的烘焙时间10 min为宜。

2.3 柱前压优化

在恒压分析过程中,柱前压直接影响被测样品

中目标化合物的出峰时间、峰形及响应值。本实验分别以压力0.043、0.057、0.071、0.085 MPa进行柱前压分析条件优化。当压力为0.043 MPa、0.057 MPa时,进样流速较慢,出峰时间晚,检测用时较长;压力为0.085 MPa,进样流速快,出峰过于密集,不利于样品的定性定量分析;压力为0.071 MPa,标准样品检测结果出峰完全、快速,满足检测要求。本实验选取柱前压为0.071 MPa。

2.4 线性范围

将浓度为1、4、10、20、40、80、100、120 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的33种VOCs的混合标准系列以选定分析条件进行测定,标准样品总离子流图见图1。对各目标物的含量及对应峰面积进行线性回归,方法的线性范围和相关系数见表1,结果表明线性关系良好。

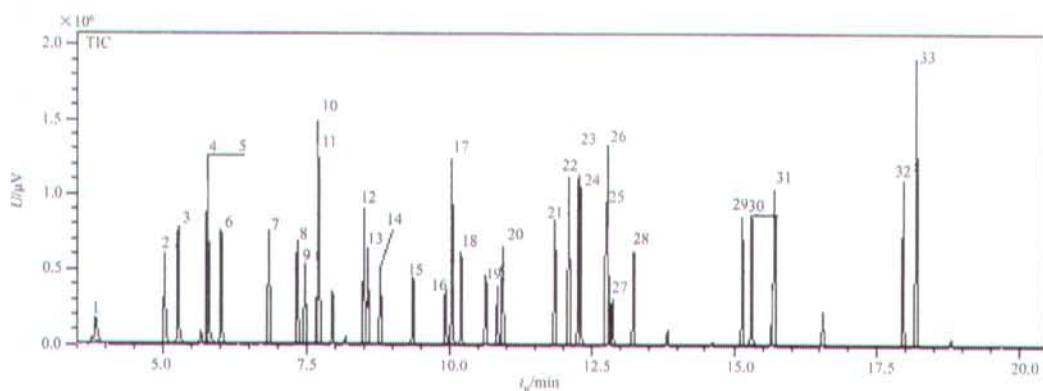


图1 总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatogram

1—氯乙烯; 2—1,1-二氯乙烯; 3—二氯甲烷; 4—甲基叔丁基醚; 5—反-1,2-二氯乙烯; 6—1,1-二氯乙烷;
7—氯仿; 8—1,1,1-三氯乙烷; 9—1,2-二氯乙烷; 10—苯; 11—四氯化碳; 12—三氯乙烯; 13—1,2-二氯丙烷; 14—溴二氯甲烷;
15—顺-1,3-二氯丙烯; 16—反-1,3-二氯丙烯; 17—甲苯; 18—1,1,2-三氯乙烷; 19—二溴氯甲烷; 20—四氯乙烯; 21—氯苯;
22—乙苯; 23—*m*-二甲苯; 24—*p*-二甲苯; 25—苯乙烯; 26—*o*-二甲苯; 27—溴仿; 28—1,1,1,2-四氯乙烷; 29—1,3-二氯苯;
30—1,4-二氯苯; 31—1,2-二氯苯; 32—1,2,4-三氯苯; 33—萘。

2.5 方法检出限、回收率和精密度

以目标化合物的3~5倍信噪比的峰度对应的浓度为检出限(L_D)。以不含目标化合物的实际样品添加检出限浓度3~5倍的目标化合物标准,按选定分析条件进行测定。分别以浓度为4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、12 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、40 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的目标化合物进行基体加标回收试验,并进行7次平行实验,得到不同添加浓度下的回收率(R)和方法精密度,表1结果表明,各目标化合物平均回收率(\bar{R})为81.5%~115.2%,相对标准偏差(RSD)为2.78%~9.89%。

3 质量控制

在进行批量样品的检测中,必须对样品采集、样品检测及结果报出进行质量控制。实验室检测方法规定了具体的控制指标及控制方法。每个样品中均须加入替代物,并保证替代物回收率满足实验室要求。当进行批量样品分析检测时,每分析20个样品需插入空白样品、控制样加标样品,并进行平行样品检测。上报样品检测数据应满足以下控制指标:样品中替代物回收率为60%~130%;控制样加标回收率为65%~130%;空白样品中

表1 方法的线性范围、相关系数、检出限、基体加标平均回收率和精密度

Table 1 Linear range, correlation coefficient, detection limits, average recovery and precision of the method

挥发性有机化合物 (VOCs)	定量离子 m/z	线性范围 $w_B/(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$	相关 系数	检出限 $L_D/(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$	基体加标平均回收率和精密度					
					4 $\mu\text{g}/\text{kg}$		12 $\mu\text{g}/\text{kg}$		40 $\mu\text{g}/\text{kg}$	
					$\bar{R}/\%$	RSD/ $\%$	$\bar{R}/\%$	RSD/ $\%$	$\bar{R}/\%$	RSD/ $\%$
氯乙烯	62	2.00~120.0	0.9966	0.60	111.0	3.53	111.2	9.58	111.6	9.58
1,1-二氯乙烯	61	1.00~100.0	0.9988	0.20	97.3	9.89	97.8	5.89	91.5	5.14
二氯甲烷	49	1.00~100.0	0.9994	0.20	98.2	9.36	101.3	3.95	95.1	3.65
甲基叔丁基醚	73	1.00~100.0	0.9999	0.30	95.3	7.32	100.3	3.88	92.5	4.16
反-1,2-二氯乙烯	61	1.00~100.0	0.9990	0.20	95.0	6.16	100.0	4.62	91.1	3.48
1,1-二氯乙烷	63	1.00~100.0	0.9991	0.20	97.8	3.14	102.6	4.73	92.6	3.59
氯仿	83	1.00~100.0	0.9992	0.30	100.2	4.67	103.2	4.65	93.1	3.72
1,1,1-三氯乙烷	97	1.00~100.0	0.9991	0.20	99.1	3.91	101.8	3.66	96.4	3.27
1,2-二氯乙烷	62	1.00~100.0	0.9998	0.20	95.2	3.79	103.9	5.18	92.0	5.06
苯	78	1.00~80.0	0.9995	0.20	94.6	5.00	103.8	4.65	88.4	3.92
四氯化碳	119	1.00~100.0	0.9992	0.20	97.7	3.09	100.7	2.95	94.9	2.78
三氯乙烯	95	1.00~100.0	0.9997	0.30	96.5	5.52	102.4	4.23	87.6	3.71
1,2-二氯丙烷	63	1.00~100.0	0.9998	0.30	98.8	5.42	104.8	5.19	89.0	4.56
溴二氯甲烷	83	1.00~100.0	0.9998	0.30	97.5	5.28	107.9	5.12	90.5	4.66
顺-1,3-二氯丙烯	75	1.00~100.0	0.9998	0.30	97.6	5.42	104.1	4.96	86.6	4.83
反-1,3-二氯丙烯	75	1.00~100.0	0.9997	0.30	98.1	5.87	104.1	5.54	89.2	5.72
甲苯	92	1.00~80.0	0.9997	0.20	96.2	5.64	104.1	4.80	87.7	4.16
1,1,2-三氯乙烷	83	1.00~100.0	0.9998	0.30	96.1	4.63	106.3	5.94	92.8	6.12
二溴甲烷	129	1.00~100.0	0.9996	0.30	98.5	6.71	107.5	5.24	91.0	5.39
四氯乙烯	166	1.00~100.0	0.9997	0.30	94.3	6.89	98.8	3.23	89.4	3.58
氯苯	112	1.00~100.0	0.9995	0.20	96.8	5.13	104.3	4.60	89.8	4.53
乙苯	91	1.00~80.0	0.9996	0.30	96.9	6.51	103.1	4.15	89.8	3.95
p-二甲苯/m-二甲苯	91	1.00~80.0	0.9997	0.20	96.7	6.46	112.5	8.17	89.3	9.08
苯乙烯	104	1.00~80.0	0.9998	0.20	97.8	6.96	105.4	4.89	88.4	5.12
o-二甲苯	91	1.00~80.0	0.9997	0.20	95.8	5.70	102.4	3.82	93.1	3.99
溴仿	173	1.00~100.0	0.9990	0.30	96.6	6.31	110.6	5.40	89.3	5.67
1,1,2,2-四氯乙烷	83	1.00~100.0	0.9998	0.30	97.6	5.43	110.2	6.12	81.5	6.72
1,3-二氯苯	146	1.00~100.0	0.9995	0.20	97.6	6.23	102.8	4.47	85.1	4.76
1,4-二氯苯	146	1.00~100.0	0.9993	0.20	95.3	4.41	104.5	4.81	88.0	5.20
1,2-二氯苯	146	1.00~100.0	0.9998	0.20	99.6	3.75	106.7	3.89	96.1	4.28
1,2,4-三氯苯	180	1.00~100.0	0.9998	0.30	97.3	5.20	101.0	8.27	94.2	5.23
萘	128	1.00~100.0	0.9991	0.30	101.7	4.94	115.2	7.22	98.3	7.78

目标化合物低于检出限;平行样相对偏差应满足检测结果 $\leq 3L_D$ 时小于100%,检测结果 $> 3L_D$ 时小于50%。本实验结果符合上述质量控制标准。

4 实际样品分析

按1.6节方法对野外采集的实际土壤及河底泥样品进行处理,用本文建立的吹扫捕集-气相色谱/质谱联用方法检测,测得样品中各组分的峰面积后,用校准曲线进行定量分析,计算样品中挥发性组分的浓度及替代物回收率,结果见表2和表3,表明本方法可以满足不同土壤及河底泥等样品的分析检测,结果符合质量控制标准要求。

表2 土壤及河底泥样品中挥发性有机化合物的测定

Table 2 Analytical results of volatile organic compounds in soil and river bed mud samples

挥发性有机化合物 (VOCs)	$w_B/(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$		
	样品1	样品2	样品3
	(葡萄园土)	(工厂内土)	(河底泥)
甲基叔丁基醚	<0.30	<0.30	0.68
氯仿	<0.30	<0.30	0.66
1,2-二氯乙烷	0.52	0.70	<0.20
苯	2.12	2.48	7.02
1,2-二氯丙烷	0.32	0.37	<0.30
甲苯	2.91	1.87	13.4
四氯乙烯	<0.30	<0.30	1.28
乙苯	0.74	1.16	3.92
p-二甲苯/m-二甲苯	1.63	2.52	13.7
苯乙烯	<0.20	0.52	<0.20
o-二甲苯	0.88	1.03	4.34
萘	0.85	8.03	1.07

表3 替代物回收率

Table 3 Recovery test of substitutes

替代物	回收率 R/%		
	样品1 (葡萄园土)	样品2 (工厂内土)	样品3 (河底泥)
二溴氟甲烷	84.2	73.1	105.2
氟苯	66.7	77.6	97.2
甲苯-D8	85.0	73.4	95.0
4-溴氟苯	96.3	72.6	89.3
1,2-二氯苯-D4	67.5	67.3	77.7

5 结语

采用吹扫捕集-气相色谱/质谱联用技术建立的土壤中挥发性有机化合物的检测方法,能同时对33种挥发性有机化合物进行定性定量分析,具有较宽的浓度线性范围及良好的精密度,对微量及痕量组分的检测更加准确,并能满足多种类型土壤样品的分析,检测结果符合质量控制要求。方法准确、快速,极大地提高了样品分析的效率,满足批量样品的检测需求。

6 参考文献

- [1] 张焕珠,宋伟民.挥发性有机化合物对小鼠神经行为功能的影响[J].环境与职业医学,2005,22(2):112-115.
- [2] 罗添,周志荣,林少彬.吹扫捕集气相色谱质谱法测定饮用水中挥发性有机物[J].卫生研究,2006,35(4):504-507.
- [3] 李凌波,林大泉,曾向东,籍伟,戴竹青.某石油化工厂区有机污染物的表征 I.土壤[J].石油学报:石油加工,2001,17(4):87-96.
- [4] Hewitt A D, Miyares P H, Leggett D C, Jenkins T F. Comparison of analytical methods for determination of volatile organic compounds [J]. *Envir Sci Technol*, 1992,26:1932-1938.
- [5] James L Booker, Huang Virginia. 静态和动态收集与富集挥发性有机物的方法在医学中的应用[J]. 分析化学, 1985,13(12):31-34.
- [6] 陈宝生.吹洗和捕集色/质联机法定量分析水中挥发性有机物[J].分析测试通报,1992,11(4):44-48.
- [7] 邹惠仙,陶钢.GC/MS内标法测定水中挥发和半挥发有机物的质量控制[J].环境监测管理与技术,1999,11(3):31-34.
- [8] 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(增刊):23-25.
- [9] EPA Method 5035. Closed-system purge-and-trap and extraction for volatile organics in soil and waste samples [S].
- [10] EPA Method 8260B. Volatile organic compounds by chromatography/mass spectrometry (GC/MS) [S].
- [11] Siegrist R L, Jenssen P D. Evaluation of sampling method effects on volatile organic compound measurements in contaminated soils[J]. *Envir Sci Technol*, 1990,24:1387-92.
- [12] Liikala T I., Olsen K B, Teel S S, Lanigan D C. Volatile organic compounds; Comparison of two sample collection and preservation methods [J]. *Envir Sci Technol*, 1996,30:3441-3447.
- [13] Magdalena Ligor, Boguslaw Buszewski. Study of VOC distribution in citrus fruits by chromatographic analysis [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2003(376):668-672.
- [14] Rao B P S, Ansari F, Ankam S, Kumar A, Pandit V, Nema P. Estimating fugitive emission budget of volatile organic carbon (VOC) in a petroleum refinery [J]. *Environ Contam Toxicol*, 2005(75):127-134.
- [15] Massold E, Bahr C, Salthammer T, Brown S K. Determination of VOC and TVOC in air using thermal desorption GC-MS-practical implications for test chamber experiments [J]. *Chromatographia*, 2005(62):75-85.
- [16] Geldermann J, Treitz M, Schollenberger H, Rentz O. Evaluation of VOC recovery strategies [J]. *OR Spectrum*, 2006(28):3-20.