

吹扫捕集 – 气相色谱质谱法测定土壤中挥发性有机物含量

GCMS-094

摘要：挥发性有机物 (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。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。本文采用吹扫 / 捕集 – 气相色谱质谱联用仪，建立了一种土壤中 VOCs 的检测方法，该方法操作简单，灵敏度高，适用性强，适合于批量样品的分析。

关键词：吹扫捕集 – 气相色谱质谱联用仪 土壤 挥发性有机物

挥发性有机物 (VOCs) 是指沸点 50~260℃、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。挥发性有机物具有渗透、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。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。

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 – 气相色谱质谱法等。吹扫捕集法作为前处理方式，具有富集效率高，受基体干扰小，容易在线检测等优点。其原理是使吹扫气体连续通过样品将其中的挥发性组分吹出后在捕集阱中富集，再进行分析测定，这种方法提取效率高，而且被测物可以被浓缩，使方法灵敏度大大提高。

本文通过优化吹扫捕集仪器及气相色谱质谱分析条件，建立了一种土壤中 VOCs 的检测方法，该方法操作简单，灵敏度高，适用性强，适合于批量样品的分析。

实验部分

1.1 仪器

P&T-GCMS-QP2010 Ultra 吹扫捕集 – 气相色谱质谱联用仪

烘焙时间：25 min

GCMS 参数：

色谱柱：Rtx-624, 60 m × 0.32 mm × 1.8 μm

进样口温度：200℃

1.2 分析条件

O.I 吹扫捕集参数：

捕集阱：Trap10

样品体积：5 mL

样品温度：40℃

吹扫流量：40 mL/min

吹扫时间：11.00 min

解析预热温度：180℃

解析温度：190℃

解析时间：1 min

烘焙温度：210℃

柱温程序：40℃ (1 min)_(10℃ /min)_230℃ (5 min) _(-10℃ /min)_150℃ (10 min)

恒线速度方式：44.4 cm/sec

进样方式：分流进样，分流比 20:1

离子化方式：EI

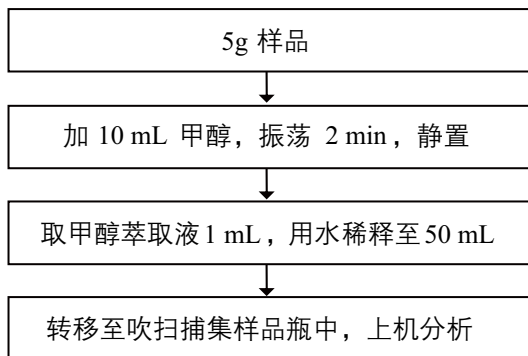
离子源温度：200℃

接口温度：200℃

溶剂延迟时间：1.5 min

采集方式：FASST (Scan/SIM)，具体离子见表 1

1.3 样品前处理



结果讨论

2.1 标准谱图

挥发性有机物混合标准溶液总离子流图如图 1 所示。

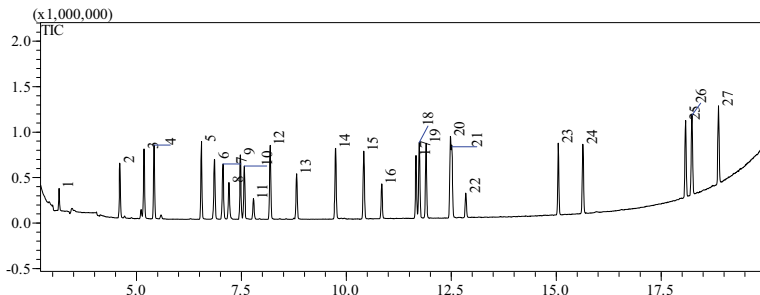


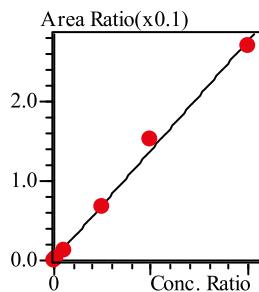
图 1 挥发性有机物混合标准溶液总离子流图 (5 μg/L)

表 1 挥发性有机物组分保留时间和特征离子

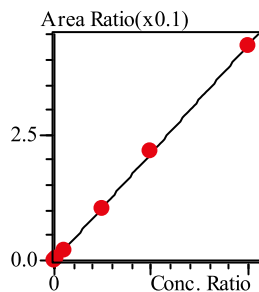
序号	名称	保留时间 (min)	定量离子	参考离子
1	氯乙烯	3.150	62	64
2	1,1-二氯乙烯	4.605	96	61, 63
3	二氯甲烷	5.180	84	49, 86
4	反-1,2-二氯乙烯	5.420	96	61, 98
5	顺-1,2-二氯乙烯	6.545	96	61, 98
6	三氯甲烷	6.855	83	85, 47
7	1,1,1-三氯乙烷	7.060	97	99, 61
8	四氯化碳	7.205	117	119, 121
9	苯	7.475	78	77, 51
10	1,2-二氯乙烷	7.565	98	62, 49
11	氟苯	7.790	96	70
12	三氯乙烯	8.185	132	130, 95
13	二氯一溴甲烷	8.820	83	85, 47
14	甲苯	9.745	91	92, 65
15	四氯乙烯	10.415	166	164, 129
16	一氯二溴甲烷	10.845	129	127, 131
17	氯苯	11.660	112	77, 114
18	乙苯	11.735	91	106, 65
19	m,p-二甲苯	11.900	91	106, 105
20	o-二甲苯	12.485	91	106, 105
21	苯乙烯	12.515	104	78, 103
22	三溴甲烷	12.850	173	171, 175
23	1,4-二氯苯	15.055	146	148, 111
24	1,2-二氯苯	15.635	146	148, 111
25	1,2,4-三氯苯	18.085	180	182, 145
26	六氯丁二烯	18.240	225	223, 227
27	1,2,3-三氯苯	18.870	180	182, 145

2.2 标准曲线

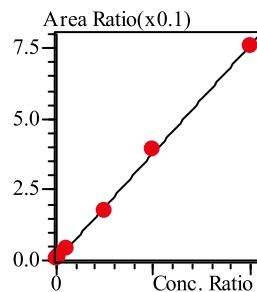
使用甲醇溶液配制挥发性有机物混合标准系列，浓度分别为 0.04、0.2、1.0、5.0、10 和 20 $\mu\text{g/L}$ ，再分别添加浓度为 5 $\mu\text{g/L}$ 的氟苯作为内标，各组标准曲线如下所示。



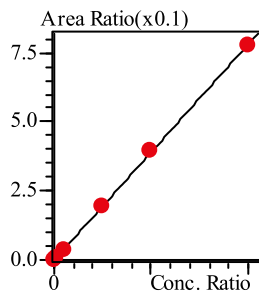
氯乙烯 R = 0.9981



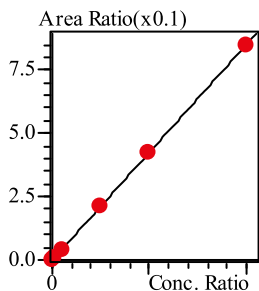
1,1 二氯乙烯 R = 0.9999



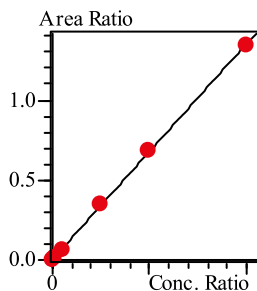
二氯甲烷 R = 0.9995



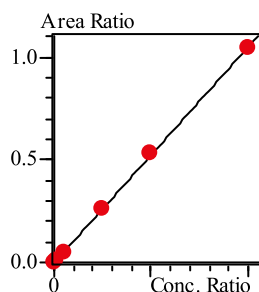
反-1,2-二氯乙烯 R = 0.9999



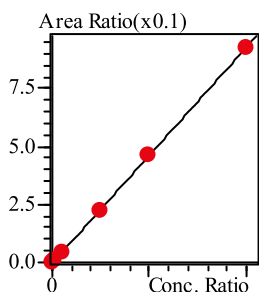
顺-1,2-二氯乙烯 R = 0.9999



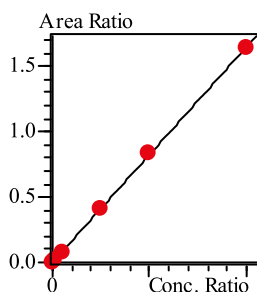
三氯甲烷 R = 0.9999



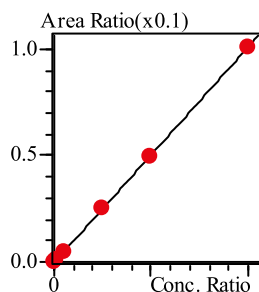
1,1,1-三氯乙烷 R = 0.9999



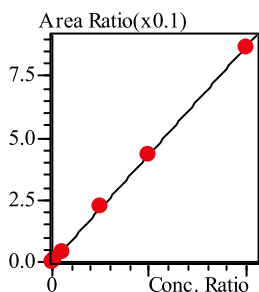
四氯化碳 R = 0.9999



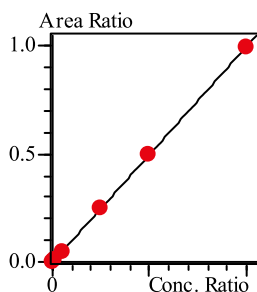
苯 R = 0.9999



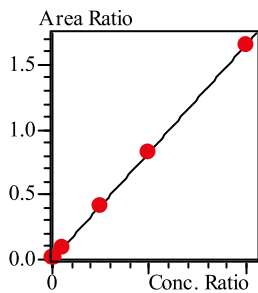
1,2-二氯乙烷 R = 0.9999



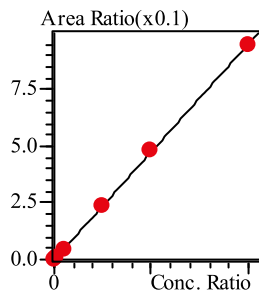
三氯乙烯 R = 0.9999



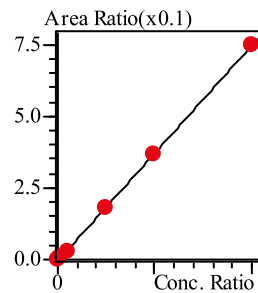
二氯一溴甲烷 R = 0.9999



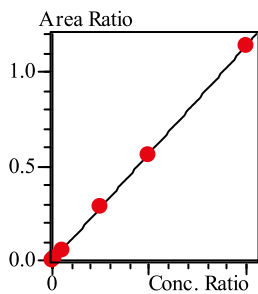
甲苯 R = 0.9999



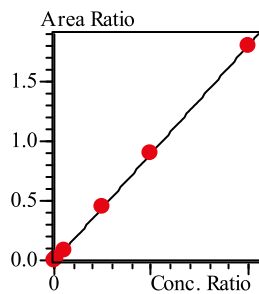
四氯乙烯 R = 0.9999



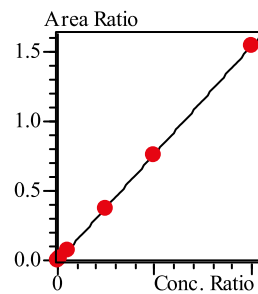
一氯二溴甲烷 R = 0.9998



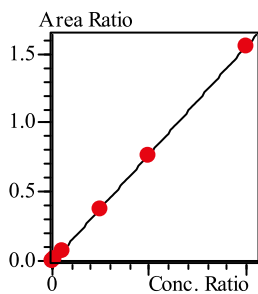
氯苯 R = 0.9999



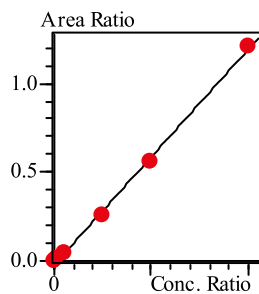
乙苯 R = 0.9999



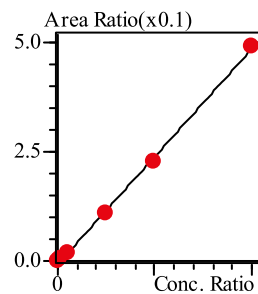
m,p-二甲苯 R = 0.9999



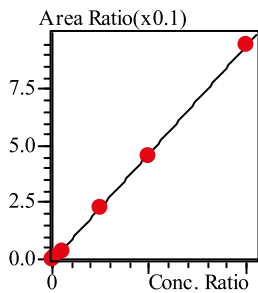
o-二甲苯 R = 0.9999



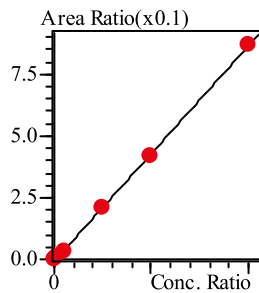
苯乙烯 R = 0.9990



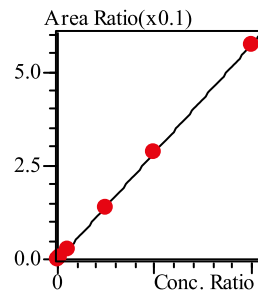
三溴甲烷 R = 0.9991



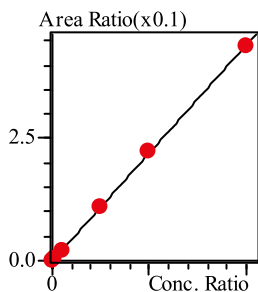
1,4-二氯苯 R = 0.9997



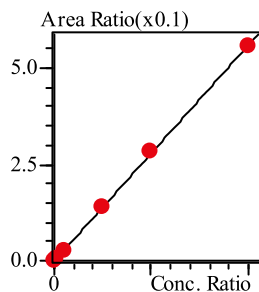
1,2-二氯苯 R = 0.9997



1,2,4-三氯苯 R = 0.9999



六氯丁二烯 R = 0.9999



1,2,3-三氯苯 R = 0.9999

2.3 检出限

根据 0.04 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液数据, 计算方法检出限 (3 倍噪声计算)。各组分检出限见表 2。

表 2 挥发性有机物各组分检出限

名称	检出限($\mu\text{g/kg}$)	名称	检出限($\mu\text{g/kg}$)
氯乙烯	0.72	四氯乙烯	1.04
1,1-二氯乙烯	0.85	一氯二溴甲烷	1.03
二氯甲烷	0.57	氯苯	0.20
反-1,2-二氯乙烯	0.30	乙苯	0.22
顺-1,2-二氯乙烯	1.25	m,p-二甲苯	0.40
三氯甲烷	0.48	o-二甲苯	0.45
1,1,1-三氯乙烷	1.22	苯乙烯	0.53
四氯化碳	1.15	三溴甲烷	1.45
苯	0.15	1,4-二氯苯	0.32
1,2-二氯乙烷	0.29	1,2-二氯苯	0.55
三氯乙烯	0.66	1,2,4-三氯苯	0.28
二氯一溴甲烷	1.09	六氯丁二烯	1.18
甲苯	0.05	1,2,3-三氯苯	0.17

2.4 重现性测试

取 5 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液进行重现性测试, 结果见表 3, 结果表明重现性良好。

表 3 面积重现性测试

化合物名称	面积比 1	面积比 2	面积比 3	面积比 4	面积比 5	RSD (%)
氯乙烯	0.0644	0.0686	0.0701	0.0672	0.0702	3.53
1,1-二氯乙烯	0.0963	0.0962	0.0961	0.0988	0.0953	1.37
二氯甲烷	0.2039	0.2078	0.2086	0.2136	0.2126	1.88
反-1,2-二氯乙烯	0.1979	0.1999	0.1988	0.2017	0.1983	0.77
顺-1,2-二氯乙烯	0.2208	0.2235	0.2232	0.2262	0.2240	0.86
三氯甲烷	0.3534	0.3610	0.3609	0.3667	0.3661	1.47
1,1,1-三氯乙烷	0.2515	0.2563	0.2534	0.2547	0.2496	1.04
四氯化碳	0.2007	0.2045	0.2011	0.2014	0.1985	1.08
苯	0.4288	0.4318	0.4322	0.4334	0.4378	0.75
1,2-二氯乙烷	0.0259	0.0258	0.0261	0.0262	0.0269	1.59
三氯乙烯	0.2211	0.2207	0.2204	0.2195	0.2210	0.29
二氯一溴甲烷	0.2588	0.2586	0.2621	0.2606	0.2681	1.48
甲苯	0.4175	0.4105	0.4177	0.4101	0.4244	1.42
四氯乙烯	0.2207	0.2171	0.2186	0.2123	0.2208	1.60
一氯二溴甲烷	0.1936	0.1892	0.1932	0.1855	0.1979	2.45
氯苯	0.2937	0.2877	0.2912	0.2842	0.2973	1.75
乙苯	0.4466	0.4407	0.4458	0.4346	0.4518	1.47
m,p-二甲苯	0.3769	0.3716	0.3763	0.3677	0.3818	1.44
o-二甲苯	0.3848	0.3839	0.3875	0.3778	0.3914	1.30
苯乙烯	0.2787	0.2727	0.2763	0.2667	0.2783	1.81
三溴甲烷	0.1124	0.1078	0.1102	0.1048	0.1136	3.24
1,4-二氯苯	0.2306	0.2272	0.2307	0.2242	0.2342	1.66
1,2-二氯苯	0.2104	0.2095	0.2112	0.2072	0.2154	1.42
1,2,4-三氯苯	0.1367	0.1373	0.1414	0.1379	0.1469	3.05
六氯丁二烯	0.0951	0.0946	0.0971	0.0905	0.0990	3.35
1,2,3-三氯苯	0.1345	0.1370	0.1425	0.1403	0.1511	4.52

2.5 回收率测试

将挥发性有机物混合标准溶液添加到土壤中，按照样品前处理方法制备，加标样品最终浓度分别为 0.02 和 0.4 mg/kg。每浓度加标样品分别平行制样 3 次。回收率结果见表 4。

表 4 挥发性有机物组分加标回收率

序号	名称	加标 1 平均回收率%	RSD%	加标 2 平均回收率%	RSD%
		0.02 mg/kg	(n=3)	0.4 mg/kg	(n=3)
1	氯乙烯	88.54	4.87	99.46	7.97
2	1,1-二氯乙烯	98.86	1.91	97.18	2.85
3	二氯甲烷	128.85	11.09	99.94	2.03
4	反-1,2-二氯乙烯	92.53	0.84	93.08	2.03
5	顺-1,2-二氯乙烯	91.99	0.58	91.47	1.31
6	三氯甲烷	106.52	3.42	93.00	1.58
7	1,1,1-三氯乙烷	93.59	2.35	93.46	2.63
8	四氯化碳	96.30	1.91	95.49	2.69
9	苯	100.04	13.50	91.09	1.02
10	1,2-二氯乙烷	75.22	13.94	88.23	0.45
11	三氯乙烯	92.91	2.17	76.20	1.35
12	二氯一溴甲烷	95.07	1.18	92.16	0.95
13	甲苯	117.15	10.18	103.67	1.12
14	四氯乙烯	99.12	2.74	97.75	1.74
15	一氯二溴甲烷	90.25	1.33	88.41	1.08
16	氯苯	96.01	2.22	95.06	2.13
17	乙苯	119.18	10.02	98.35	2.18
18	m,p-二甲苯	128.91	5.94	98.88	2.10
19	o-二甲苯	112.22	5.65	96.63	2.17
20	苯乙烯	108.25	3.34	99.85	1.48
21	三溴甲烷	87.97	2.39	85.96	2.04
22	1,4-二氯苯	110.42	3.31	102.08	3.30
23	1,2-二氯苯	100.76	2.49	101.66	3.53
24	1,2,4-三氯苯	95.64	4.22	107.17	4.68
25	六氯丁二烯	119.23	7.50	113.66	2.38
26	1,2,3-三氯苯	87.90	4.28	103.80	6.76

结论

采用岛津公司气相色谱质谱联用仪 (GCMS-QP2010 Ultra) 结合吹扫捕集仪分析土壤中的挥发性有机物，方法操作简单，检测灵敏度高，重现性好。本方法可以用于土壤中挥发性有机物的全面监测。