

土壤中 55 种挥发性有机污染物的测定

GCMS-120

摘要：本文建立了土壤中 55 种挥发性有机污染物的测定方法。样品经处理后用 GCMS 进行定性定量分析。55 种挥发性有机污染物在 40 ~ 800 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性良好，相关系数 >0.999 。各个组分检出限为 0.3~1.5 $\mu\text{g/kg}$ 。样品添加回收率为 84.8%~111.7%，能够满足土壤中 55 种挥发性有机污染物的测定。

关键词：土壤 挥发性有机污染物 GCMS

随着化学工业和石油开采业的快速发展，废气和废水对周围土壤都会造成污染，在全国土壤污染状况普查中要求对污水灌溉区域和重点污染企业周边的挥发性有机物的污染状况必须进行监测。但多年来，国内外对大气和水体中的 VOCs 研究报道较多，而对土壤中的 VOCs 研究较少。因此建立高效灵敏分析土壤中的 VOCs 的检测方法尤为重要。

本文提出了一种简便快捷的检测方法，在土壤样品中加入基质修正液，经顶空处理后，用气相色谱质谱联用法对土壤样品中的挥发性有机污染物进行定性定量分析。方法操作简便、准确灵敏、干扰少，从而有效地对土壤污染状况进行风险评估。

载气控制模式：恒线速度

线速度：36.1 cm/sec

离子源温度：200 $^{\circ}\text{C}$

色谱 - 质谱接口温度：235 $^{\circ}\text{C}$

溶剂切除时间：3 min

采集时间：3.5~35 min

采集方式：SIM 模式；

选择离子见表 1：

化合物名称	定量离子	参比离子
vinyl chloride	62	64
1,1-dichloroethene	96	61,63
methylene chloride	84	49,86
trans-1,2-dichloroethene	96	61,98
MTBE	73	45,41
1,1-dichloroethane	63	65,83
cis-1,2-dichloroethene	96	61,98
Bromochloromethane	128	49,130
chloroform	83	85
2,2-dichloropropane	77	97
1,2-dichloroethane	62	98
1,1,1-trichloroethane	97	99,61
1,1-dichloropropene	75	110,77
carbon tetrachloride	117	119
benzene	78	77
Fluorobenzene (IS)	96	77
Dibromomethane	93	174,95
1,2-dichloropropane	63	112
trichloroethene	132	130,95
bromodichloromethane	83	85,127
cis-1,3-dichloropropene	75	110
trans-1,3-dichloropropene	75	110
1,1,2-trichloroethane	83	97,85
Toluene	92	91

实验部分

1.1 仪器与试剂

DANI HSS86.50 顶空进样器

岛津 GCMS-QP2010 Ultra 气质联用仪

1.2 分析条件

1.2.1 DANI HSS86.50 条件：

传输管温度：130 $^{\circ}\text{C}$

进样系统温度：130 $^{\circ}\text{C}$

样品加热温度：80 $^{\circ}\text{C}$

样品加热时间：45 min

振荡速度：FAST

加压时间：10 s

填充取样环时间：10 s

进样体积：1 mL

1.2.2 GCMS-QP 2010 Ultra 参数：

进样口温度：150 $^{\circ}\text{C}$

进样方式：分流（分流比 10 : 1）

载气：氦气（纯度 99.999%）

色谱柱：Rtx-5MS (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm)

柱温：40 $^{\circ}\text{C}$ (5 min) _6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _140 $^{\circ}\text{C}$ (0 min)

_5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _210 $^{\circ}\text{C}$ (0 min) _20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

_230 $^{\circ}\text{C}$ (2 min)

1,3-dichloropropane	76	78
dibromochloromethane	129	127
1,2-dibromoethane	107	109,188
tetrachloroethene	166	129,168
1,1,1,2-tetrachloroethane	131	133,119
chlorobenzene	112	77,114
Ethylbenzene	91	106
m+p-xylene	106	91
bromoform	173	175,252
Styrene	104	78
1,1,2,2-tetrachloroethane	83	85,131
o-xylene	106	91
1,2,3-trichloropropane	75	77
Isopropylbenzene	105	120
4-bromofluorobenzene (SS1)	95	174,176
bromobenzene	156	77,158
n-propylbenzene	91	120
2-chlorotoluene	91	126
4-chlorotoluene	91	126
1,3,5-trimethylbenzene	105	120
tert-butylbenzene	119	91
1,2,4-trimethylbenzene	105	120
sec-butylbenzene	105	134
1,3-dichlorobenzene	146	148,111
1,4-dichlorobenzene	146	148,111
4-isopropylmethylbenzene	119	134,91
1,2-dichlorobenzene-d4 (SS2)	152	150,115
1,2-dichlorobenzene	146	148,111
n-butylbenzene	91	134
1,2-dibromo-3-chloropropane	75	157,155
1,2,4-trichlorobenzene	180	182
Naphthalene	128	127
hexachlorobutadiene	225	260
1,2,3-trichlorobenzene	180	182

1.3 样品前处理过程

称取土壤试样 2.5 g，置于 10 mL 顶空瓶中，加入 2.5 ml 甲醇，置于振荡器振荡 60 min，转速 175 rpm，静置平衡。用 1000 μ L 注射器准确取 500 μ L 上清液于 20 mL 顶空瓶中，顶空瓶提前加入 9.5 mL 水和 3.6 g NaCl。向配制好的样品中加入 20 μ L 内标 200 μ g/mL 中间溶液。压盖密封。

结果与讨论

2.1 标准样品色谱图

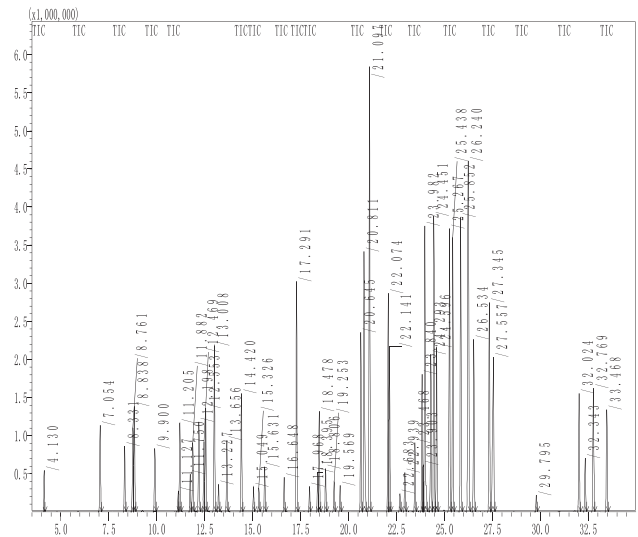


图 1 标准品 (800 μ g/L) TIC 谱图

2.2 标准曲线

取 5 个 20 mL 的顶空瓶，瓶内盛有 10 mL 5% 的甲醇溶液和 3.6 g NaCl 固体，将 55 种挥发性有机污染物配制出系列浓度为 40、80、200、400、800 μ g/L 的混合标准溶液，顶空进样，SIM 方式采集，得到标准曲线如图 2~56 所示。

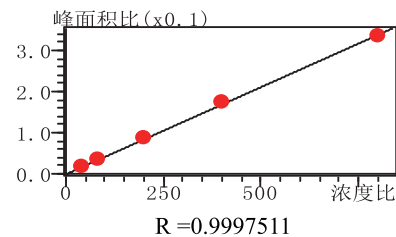


图 2 vinyl chloride 标准曲线

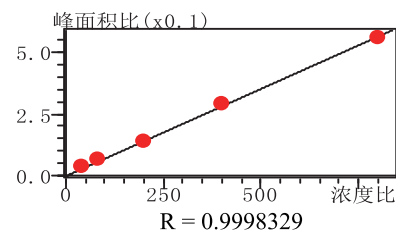


图 3 1,1-dichloroethene 标准曲线

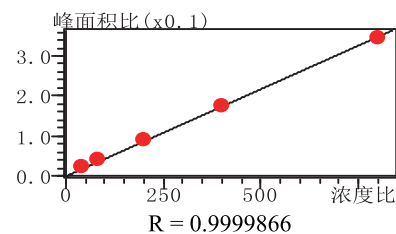


图 4 methylene chloride 标准曲线

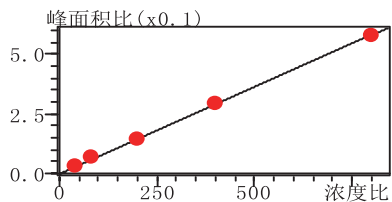

 $R = 0.9999433$

图5 trans-1,2-dichloroethene 标准曲线

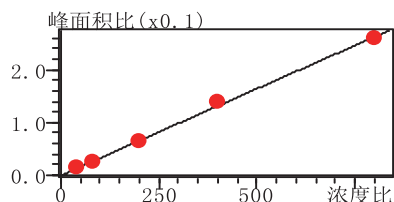

 $R = 0.9994183$

图11 2,2-dichloropropane 标准曲线

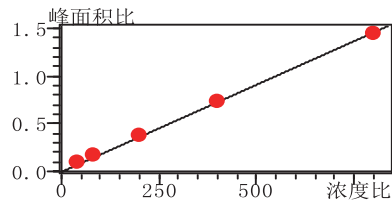

 $R = 0.9999917$

图6 MTBE标准曲线

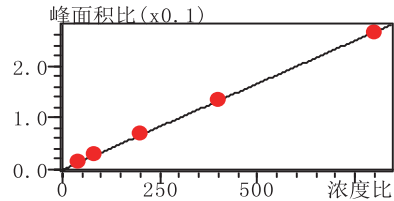

 $R = 0.9999966$

图12 1,2-dichloroethane 标准曲线

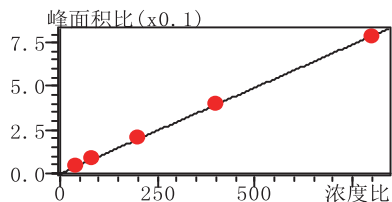

 $R = 0.9999873$

图7 1,1-dichloroethane 标准曲线

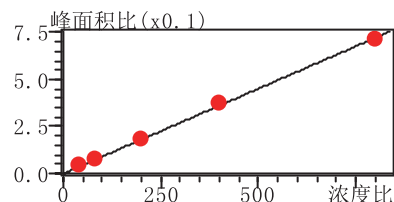

 $R = 0.9998952$

图13 1,1,1-trichloroethane 标准曲线

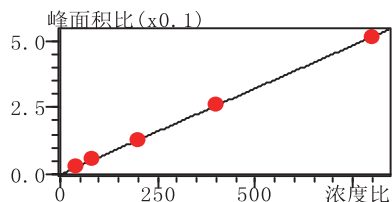

 $R = 0.9999818$

图8 cis-1,2-dichloroethene 标准曲线

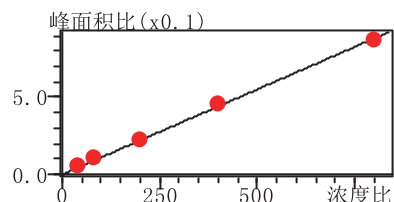

 $R = 0.9999059$

图14 1,1-dichloropropene 标准曲线

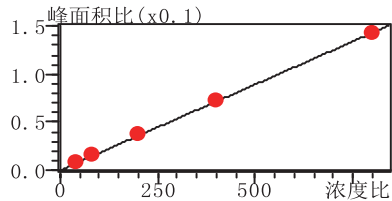

 $R = 0.999989$

图9 Bromochloromethane 标准曲线

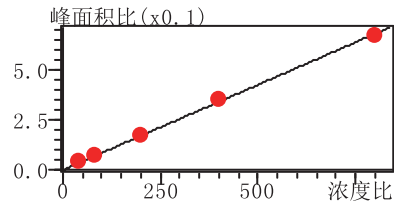

 $R = 0.9998732$

图15 carbon tetrachloride 标准曲线

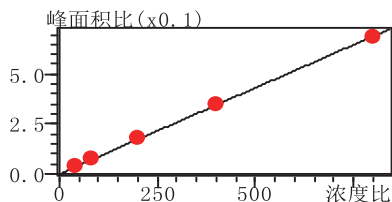

 $R = 0.9999949$

图10 chloroform 标准曲线

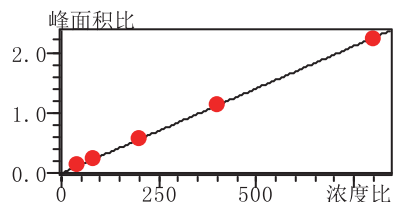

 $R = 0.9999901$

图16 benzene 标准曲线

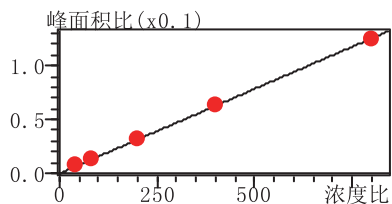

 $R = 0.9999988$

图 17 Dibromomethane标准曲线

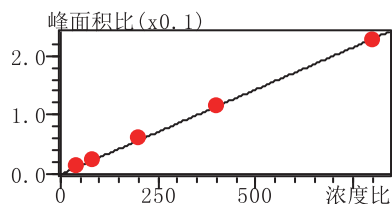

 $R = 0.9999201$

图 23 1,1,2-trichloroethane标准曲线

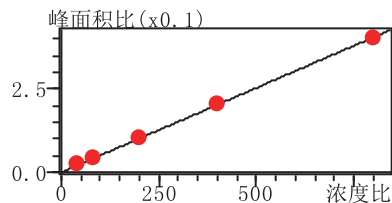

 $R = 0.9999994$

图 18 1,2-dichloropropane标准曲线

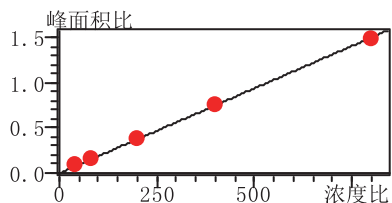

 $R = 0.9999582$

图 24 Toluene标准曲线

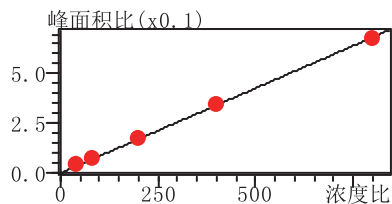

 $R = 0.9999435$

图 19 trichloroethene 标准曲线

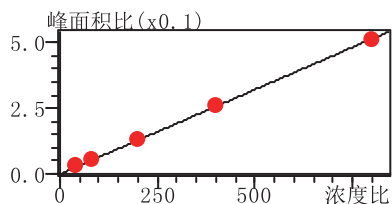

 $R = 0.999$

图 25 1,3-dichloropropane 标准曲线

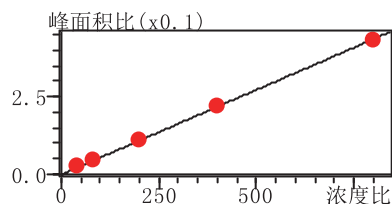

 $R = 0.9999974$

图 20 bromodichloromethane 标准曲线

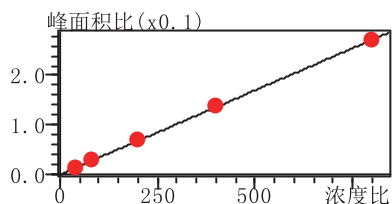

 $R = 0.999$

图 26 dibromochloromethane 标准曲线

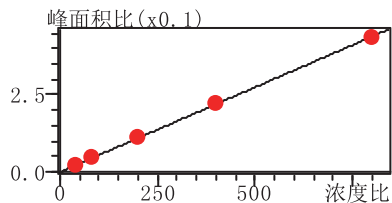

 $R = 0.999941$

图 21 cis-1,3-dichloropropene 标准曲线

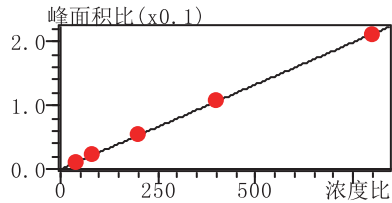

 $R = 0.999$

图 27 1,2-dibromoethane 标准曲线

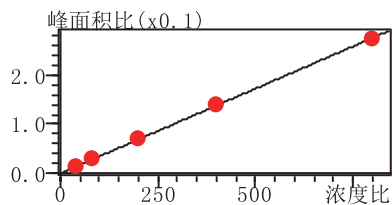

 $R = 0.9998851$

图 22 trans-1,3-dichloropropene 标准曲线

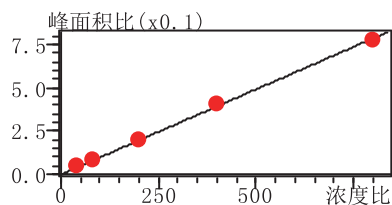

 $R = 0.999$

图 28 tetrachloroethene 标准曲线

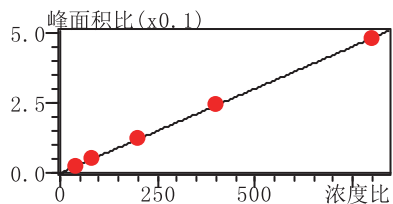

 $R = 0.999$

图 29 1,1,1,2-tetrachloroethane 标准曲线

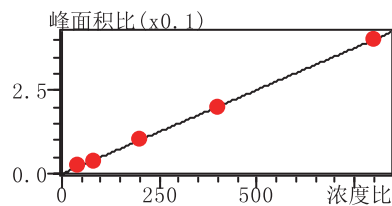

 $R = 0.999$

图 35 1,1,1,2-tetrachloroethane 标准曲线

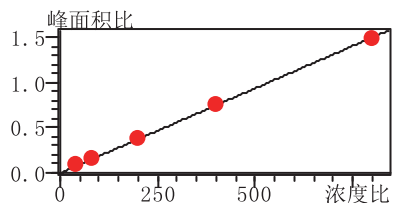

 $R = 0.999$

图 30 chlorobenzene 标准曲线

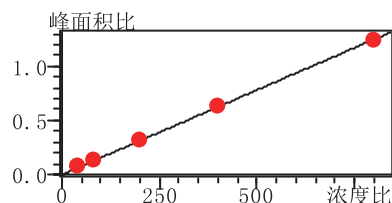

 $R = 0.999$

图 36 o-xylene 标准曲线

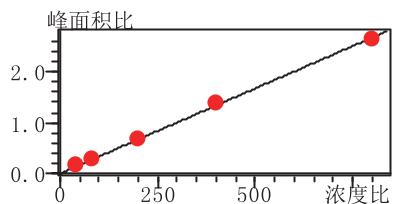

 $R = 0.999$

图 31 Ethylbenzene 标准曲线

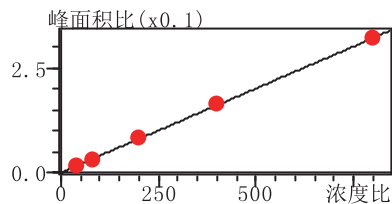

 $R = 0.9999517$

图 37 1,2,3-trichloropropane 标准曲线

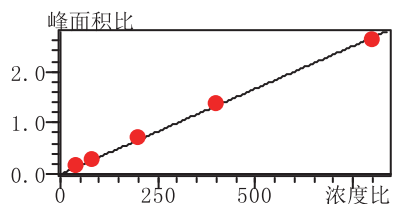

 $R = 0.999$

图 32 m&p-xylene 标准曲线

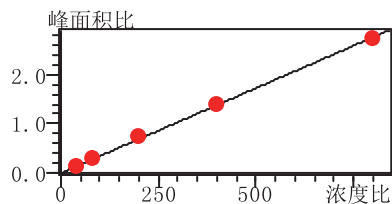

 $R = 0.9999164$

图 38 Isopropylbenzene 标准曲线

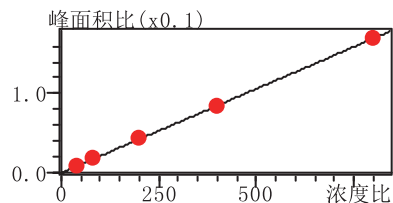

 $R = 0.999$

图 33 bromoform 标准曲线

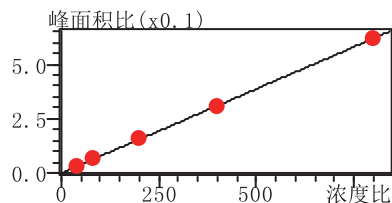

 $R = 0.9999811$

图 39 bromobenzene 标准曲线

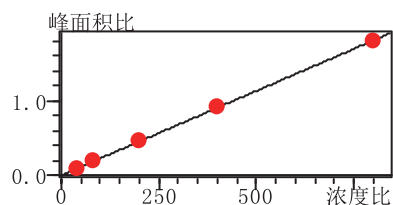

 $R = 0.999$

图 34 Styrene 标准曲线

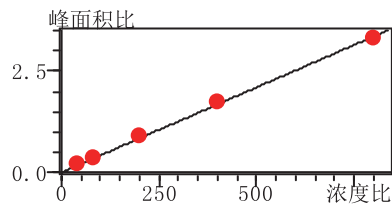

 $R = 0.9998969$

图 40 n-propylbenzene 标准曲线

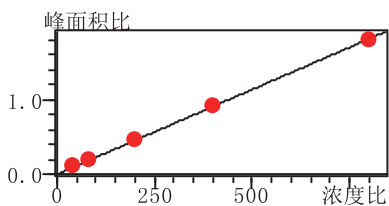

 $R = 0.9999788$

图 41 2-chlorotoluene 标准曲线

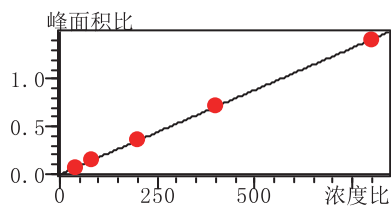

 $R = 0.999995$

图 47 1,3-dichlorobenzene 标准曲线

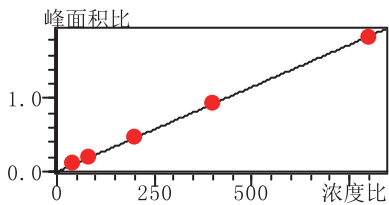

 $R = 0.9999768$

图 42 4-chlorotoluene 标准曲线

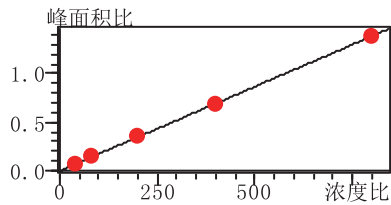

 $R = 0.9999796$

图 48 1,4-dichlorobenzene 标准曲线

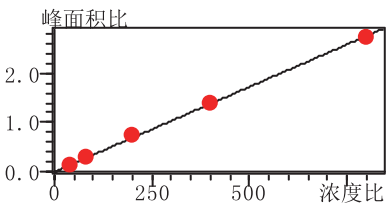

 $R = 0.9999164$

图 43 1,3,5-trimethylbenzene 标准曲线

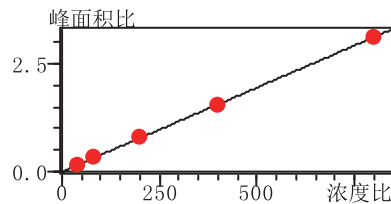

 $R = 0.9998862$

图 49 4-isopropylmethylbenzene 标准曲线

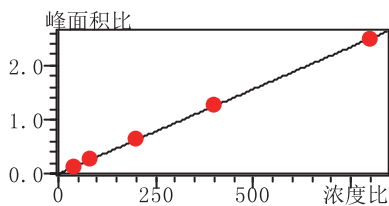

 $R = 0.9999809$

图 44 tert-butylbenzene 标准曲线

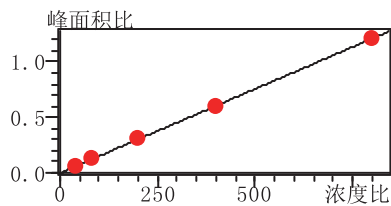

 $R = 0.9999567$

图 50 1,2-dichlorobenzene 标准曲线

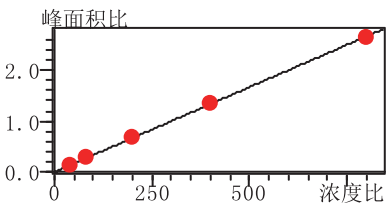

 $R = 0.9999544$

图 45 1,2,4-trimethylbenzene 标准曲线

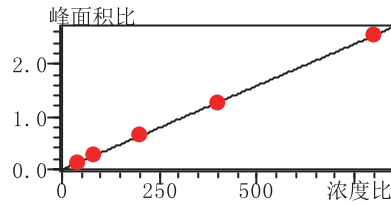

 $R = 0.9997851$

图 51 n-butylbenzene 标准曲线

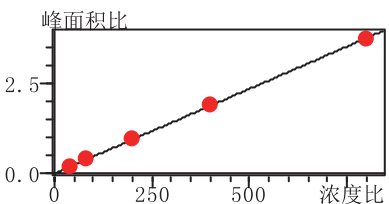

 $R = 0.9999597$

图 46 sec-butylbenzene 标准曲线

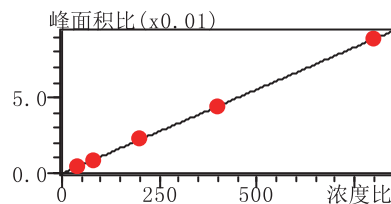

 $R = 0.9999618$

图 52 1,2-dibromo-3-chloropropane 标准曲线

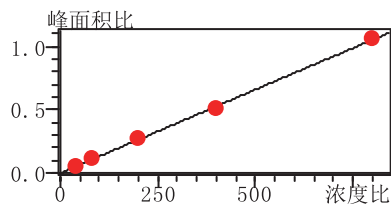


图 53 1,2,4-trichlorobenzene 标准曲线

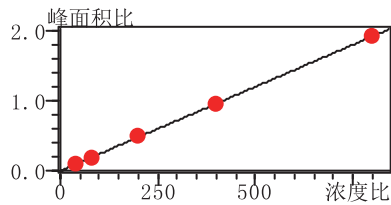


图 54 Naphthalene 标准曲线

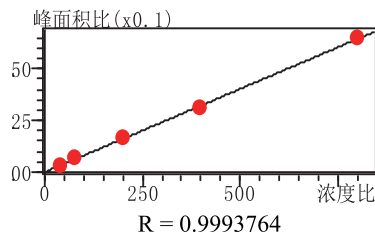


图 55 hexachlorobutadiene 标准曲线

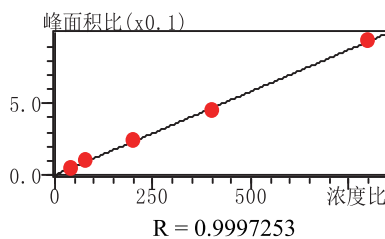


图 56 1,2,3-trichlorobenzene 标准曲线

2.3 检出限与定量限

以 $S/N=3$ 计算最低检出限 (LOD), 以信噪比 $S/N=10$ 计算定量限 (LOQ), 结果见表 2。

表 2 55 种组分的检出限及定量限

组分	LOD ($\mu\text{g/kg}$)	LOQ ($\mu\text{g/kg}$)
vinyl chloride	0.1	0.4
1,1-dichloroethene	0.1	0.3
methylene chloride	0.3	1.0
trans-1,2-dichloroethene	0.2	0.8
MTBE	0.2	0.5
1,1-dichloroethane	0.2	0.6
cis-1,2-dichloroethene	0.3	1.0
Bromochloromethane	0.4	1.2
chloroform	0.3	0.9

2,2-dichloropropane	0.3	1.1
1,2-dichloroethane	0.2	0.6
1,1,1-trichloroethane	0.4	1.2
1,1-dichloropropene	0.4	1.2
carbon tetrachloride	0.2	0.8
benzene	0.1	0.5
Dibromomethane	0.2	0.7
1,2-dichloropropane	0.3	1.0
trichloroethene	0.3	0.9
bromodichloromethane	0.3	1.1
cis-1,3-dichloropropene	0.2	0.8
trans-1,3-dichloropropene	0.4	1.3
1,1,2-trichloroethane	0.1	0.4
Toluene	0.2	0.6
1,3-dichloropropane	0.1	0.5
dibromochloromethane	0.1	0.3
1,2-dibromoethane	0.4	1.2
tetrachloroethene	0.3	0.9
1,1,1,2-tetrachloroethane	0.2	0.6
chlorobenzene	0.2	0.7
Ethylbenzene	0.4	1.2
m+p-xylene	0.4	1.4
bromoform	0.3	1.0
Styrene	0.4	1.3
1,1,2,2-tetrachloroethane	0.2	0.7
o-xylene	0.5	1.5
1,2,3-trichloropropane	0.4	1.5
Isopropylbenzene	0.1	0.3
bromobenzene	0.4	1.3
n-propylbenzene	0.3	1.0
2-chlorotoluene	0.2	0.7
4-chlorotoluene	0.2	0.8
1,3,5-trimethylbenzene	0.4	1.3
tert-butylbenzene	0.5	1.5
1,2,4-trimethylbenzene	0.3	0.9
sec-butylbenzene	0.4	1.2
1,3-dichlorobenzene	0.2	0.6
1,4-dichlorobenzene	0.4	1.3
4-isopropylmethylbenzene	0.4	1.2
1,2-dichlorobenzene	0.1	0.3
n-butylbenzene	0.3	1.1
1,2-dibromo-3-chloropropane	0.2	0.8
1,2,4-trichlorobenzene	0.2	0.6

Naphthalene	0.2	0.7
hexachlorobutadiene	0.3	1.1
1,2,3-trichlorobenzene	0.4	1.3

2.4 回收率测试

以 80 µg/L 浓度进行回收率实验，回收率测试结果见表 3。

表 3 55 种组分的回收率测试结果

组 分	回收率 (%)
vinyl chloride	88.9
1,1-dichloroethene	94.4
methylene chloride	94.6
trans-1,2-dichloroethene	97.4
MTBE	111.7
1,1-dichloroethane	99.0
cis-1,2-dichloroethene	100.6
Bromochloromethane	101.4
chloroform	94.8
2,2-dichloropropane	98.0
1,2-dichloroethane	102.9
1,1,1-trichloroethane	97.3
1,1-dichloropropene	90.7
carbon tetrachloride	93.5
benzene	93.2
Dibromomethane	103.5
1,2-dichloropropane	100.2
trichloroethene	101.1
bromodichloromethane	95.0
cis-1,3-dichloropropene	91.3
trans-1,3-dichloropropene	91.4
1,1,2-trichloroethane	97.7
Toluene	101.3
1,3-dichloropropane	94.5
dibromochloromethane	100.0
1,2-dibromoethane	96.1
tetrachloroethene	94.5
1,1,1,2-tetrachloroethane	101.3
chlorobenzene	94.2

Ethylbenzene	100.4
m+p-xylene	99.7
bromoform	96.7
Styrene	97.8
1,1,2,2-tetrachloroethane	89.4
o-xylene	97.8
1,2,3-trichloropropane	84.8
Isopropylbenzene	99.5
bromobenzene	97.5
n-propylbenzene	100.2
2-chlorotoluene	101.5
4-chlorotoluene	101.1
1,3,5-trimethylbenzene	99.5
tert-butylbenzene	94.9
1,2,4-trimethylbenzene	99.6
sec-butylbenzene	97.1
1,3-dichlorobenzene	95.6
1,4-dichlorobenzene	95.5
4-isopropylmethylbenzene	93.7
1,2-dichlorobenzene	96.8
n-butylbenzene	97.5
1,2-dibromo-3-chloropropane	95.4
1,2,4-trichlorobenzene	95.5
Naphthalene	101.2
hexachlorobutadiene	89.0
1,2,3-trichlorobenzene	96.7

■ 结论

本文采用顶空进样，气相色谱质谱联用仪对土壤中 55 种挥发性有机污染物进行测定，方法灵敏度高、重复性好，在 40 ~ 800 µg/L 浓度范围内，55 种挥发性有机污染物曲线线性良好，相关系数均在 0.999 以上。对土壤中挥发性有机污染物的监测具有较强的实用性。