

GCMS 结合吹扫捕集测定土壤中 60 种挥发性有机物

GCMS-323

摘要：本文使用岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪结合吹扫捕集 CDS 7000E 建立了土壤中 60 种挥发性有机物的测定方法。样品置于棕色吹扫捕集瓶中，挥发性有机物经吹扫捕集富集后用 GCMS 进行分析，以 SIM 方式进行采集，内标法定量。60 种 VOCs 在 0.5~20 $\mu\text{g/L}$ 的浓度范围内相关系数 R 在 0.99 以上。2.0 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液连续进样，峰面积 RSD% 为 0.68~5.10%。加标浓度为 1.0 $\mu\text{g/kg}$ 时，平行试验 3 次，各组分的回收率在 71.60~126.37% 之间。该方法前处理简单、灵敏度高，满足土壤中挥发性有机物的检测要求。

关键词：气相色谱质谱联用仪 吹扫捕集 土壤 挥发性有机物

挥发性有机物 (Volatile Organic Compounds, 简称 VOCs) 指熔点低于室温而沸点在 50-260 $^{\circ}\text{C}$ 之间、相对分子质量范围在 16~250、20 $^{\circ}\text{C}$ 时蒸汽压大于 0.01kPa 的一类有机化合物，其主要成分为烃类、卤代烃、醚类、醛酮类等有机物。近年来随着经济的快速发展，有机溶剂泄漏、工厂废液处理不当时有发生，使得土壤中 VOCs 污染越来越严重。对土壤中 VOCs 进行定性定量的检测分析，对于了解土壤的污染状况有极其重要的意义。

由于土壤样品中的 VOCs 浓度较低，一般在 $\mu\text{g/kg}$ ~ ng/kg 水平，所以在分析和检测之前对土壤中的 VOCs 进行富集是非常必要的。吹扫捕集适合痕量、超痕量 VOCs 的富集。因此本文采用吹扫捕集结合 GCMS 法，将土壤中的 VOCs 经高纯氮气吹扫富集于捕集管中，加热捕集管并以高纯氮气反吹，被热脱附出来的组分进入气相色谱仪分离后，采用质谱检测器进行检测，建立了土壤中 60 种挥发性有机物的测定方法。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津气质谱联用仪 GCMS-QP2020 NX
CDS 7400 水土一体自动进样器
CDS 7000E 吹扫捕集

1.2 分析条件

吹扫捕集条件：

吹扫气：高纯氮气

吹扫温度：40 $^{\circ}\text{C}$

吹扫流速：40 mL/min

吹扫时间：11 min

脱附温度：190 $^{\circ}\text{C}$

脱附时间：2 min

烘烤温度：240 $^{\circ}\text{C}$

烘烤时间：10 min

GCMS 条件：

色谱柱：SH-Rtx-624 (60 m \times 0.32 mm \times 1.8 μm)

柱温程序：35 $^{\circ}\text{C}$ (2 min) _5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _170 $^{\circ}\text{C}$ _15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _240 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)

进样口温度：220 $^{\circ}\text{C}$

载气控制方式：恒线速度

线速度：36.1 cm/s

进样方式：分流进样

分流比：10:1

离子化方式：EI

离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$

接口温度：220 $^{\circ}\text{C}$

检测器电压：调谐电压 +0.1 kV

采集模式：SIM

■ 样品前处理

称取 5.00 g 土壤样品放入棕色吹扫捕集瓶中，加入 10 μ L 内标溶液（浓度为 5 μ g/mL），迅速拧紧瓶盖。将棕色吹扫捕集瓶放置于 CDS 7400 自动进样器中，设定加入 5 mL 水，氦气将脱附的 VOCs 载入到气相色谱-质谱联用仪内，按照 1.2 分析条件进行分析。

■ 结果与讨论

3.1 仪器性能检查

取 2 μ L 4-溴氟苯标准溶液（浓度为 25 μ g/mL），放入棕色吹扫捕集瓶中，迅速拧紧瓶盖，采用吹扫捕集装置进样，用 GCMS 进行分析（调谐文件采用标准调谐模式）。4-溴氟苯的关键离子丰度结果见图 1，质量数 50、75、95、96、173、174、175、176 和 177 相对丰度均符合要求。

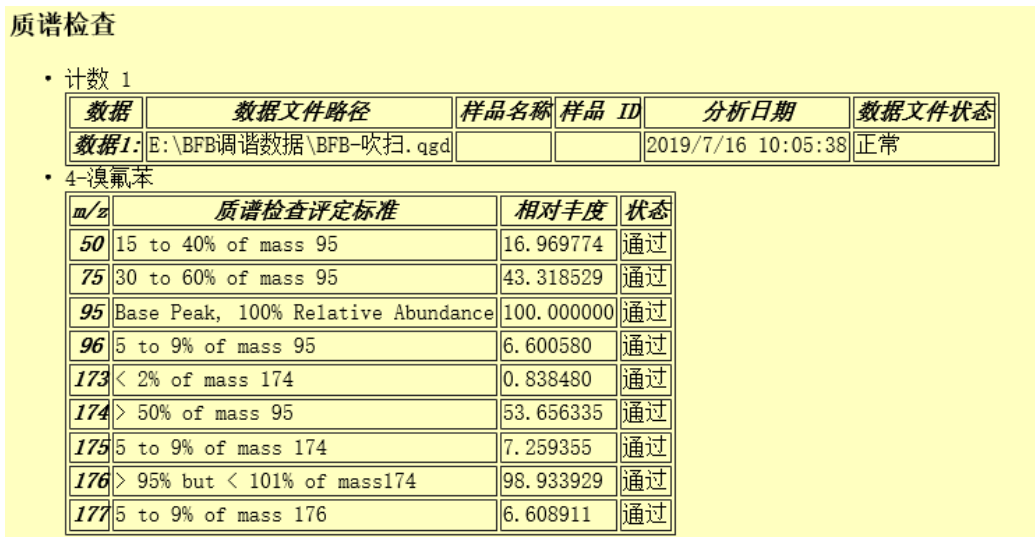


图 1 4- 溴氟苯离子相对丰度

3.2 标准溶液色谱图

60 种挥发性有机物混标溶液总离子流图如图 2 所示，各物质组分信息详见表 1。

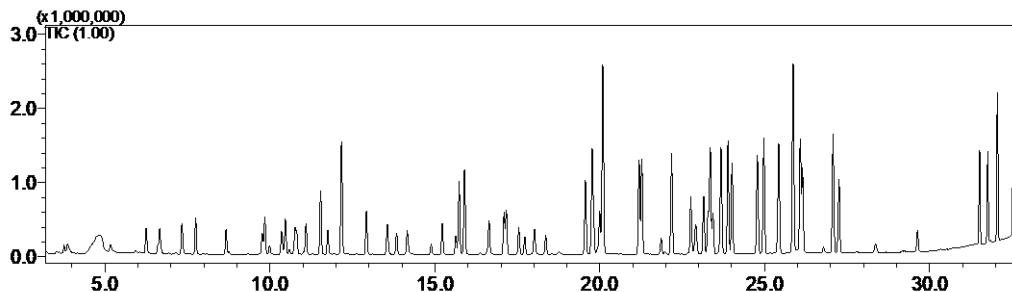


图 2 60 种挥发性有机物 TIC 图 (5.0 μ g/L)

表 1 VOCs 组分信息

No.	中文名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	1,1- 二氯乙烯	1,1-Dichloroethene	75-35-4	6.227	61	96, 98
2	丙酮	Acetone	67-64-1	6.629	58	43
3	碘甲烷	Iodomethane	74-88-4	6.594	142	127, 141
4	二硫化碳	Carbon disulfide	75-15-0	6.64	76	78
5	二氯甲烷	Dichloromethane	75-09-2	7.329	84	49, 86
6	反式 -1,2- 二氯乙烯	trans-1,2-Dichloroethene	156-60-5	7.74	61	96, 98
7	1,1- 二氯乙烷	1,1-Dichloroethane	75-34-3	8.668	63	65, 83
8	2,2- 二氯丙烷	2,2-Dichloropropane	594-20-7	9.772	77	41, 97
9	顺式 -1,2- 二氯乙烯	cis-1,2-Dichloroethene	156-59-2	9.846	96	61, 98
10	2- 丁酮	2-Butanone	78-93-3	9.997	72	43
11	溴氯甲烷	Bromochloromethane	74-97-5	10.358	130	49, 128
12	氯仿	Chloroform	67-66-3	10.47	83	85, 47
13	1,1,1- 三氯乙烷	1,1,1-Trichloroethane	71-55-6	10.761	97	99, 61
14	二溴氟甲烷	Dibromofluoromethane	1868-53-7	10.82	113	111, 192
15	1,1- 二氯丙烯	1,1-Dichloropropene	563-58-6	11.094	75	110, 77
16	苯	Benzene	71-43-2	11.538	78	77, 52
17	1,2- 二氯乙烷	1,2-Dichloroethane	107-06-2	11.757	62	64, 98
18	氟苯 (内标)	Fluorobenzene	462-06-6	12.171	96	70
19	三氯乙烯	Trichloroethene	79-01-6	12.928	130	132, 95
20	1,2- 二氯丙烷	1,2-Dichloropropane	78-87-5	13.563	63	62, 41
21	二溴甲烷	Dibromomethane	74-95-3	13.847	93	174, 95
22	一溴二氯甲烷	Bromodichloromethane	75-27-4	14.163	83	85, 129
23	2- 氯乙基乙烯基醚	2-Chloroethylvinyl ether	110-75-8	14.888	63	106
24	顺式 -1,3- 二氯丙烯	cis-1,3-Dichloropropene	10061-01-5	15.226	75	77, 110
25	4- 甲基 -2- 戊酮	4-Methyl-2-pentanone	108-10-1	15.642	100	43
26	甲苯 -d8	Toluene-d8	2037-26-5	15.737	98	100
27	甲苯	Toluene	108-88-3	15.899	91	92
28	反式 -1,3- 二氯丙烯	trans-1,3- Dichloropropene	10061-02-6	16.645	75	77, 110
29	1,1,2- 三氯乙烷	1,1,2-Trichloroethane	79-00-5	17.1	83	97, 99
30	1,3- 二氯丙烷	1,3-Dichloropropane	142-28-9	17.544	76	41, 78
31	2- 己酮	2-Hexanone	591-78-6	17.728	43	58, 57
32	二溴氯甲烷	Dibromochloromethane	124-48-1	18.029	129	127, 131
33	1,2- 二溴乙烷	1,2-Dibromoethane	106-93-4	18.363	107	109, 188
34	氯苯	Chlorobenzene	108-90-7	19.566	112	77, 114
35	1,1,1,2- 四氯乙烷	1,1,1,2-Tetrachloroethane	630-20-6	19.81	131	133, 119

36	1,1,2- 三氯丙烷	1,1,2-Trichloropropane	598-77-6	19.996	63	62
37	间, 对 - 二甲苯	m,p-Xylene	106-42-3 108-38-3	20.092	106	91, 105
38	邻 - 二甲苯	o-Xylene	95-47-6	21.191	106	91, 105
39	三溴甲烷	Bromoform	75-25-2	21.861	173	175
40	对溴氟苯	4-Bromofluorobenzene	460-00-4	22.76	95	174, 176
41	溴苯	Bromobenzene	108-86-1	23.152	156	77, 158
42	1,1,2,2- 四氯乙烷	1,1,2,2-Tetrachloroethane	79-34-5	23.283	83	85, 131
43	正丙苯	n-Propylbenzene	103-65-1	23.348	91	120
44	1,2,3- 三氯丙烷	1,2,3-Trichloropropane	96-18-4	23.428	75	110, 77
45	2- 氯甲苯	2-Chlorotoluene	95-49-8	23.668	91	126
46	1,3,5- 三甲基苯	1,3,5-Trimethylbenzene	108-67-8	23.887	105	120, 119
47	4- 氯甲苯	4-Chlorotoluene	106-43-4	24.01	91	126, 125
48	叔丁基苯	tert-Butylbenzene	98-06-6	24.778	119	91, 134
49	1,2,4- 三甲基苯	1,2,4-Trimethylbenzene	95-63-6	24.971	105	120, 119
50	仲丁基苯	sec-Butylbenzene	135-98-8	25.422	105	134
51	1,3- 二氯苯	1,3-Dichlorobenzene	541-73-1	25.854	146	111, 148
52	4- 异丙基甲苯	p-Isopropyltoluene	99-87-6	25.86	119	134, 91
53	1,4- 二氯苯-d4(内标)	1,4-Dichlorobenzene-d4	3855-82-1	26.079	152	115, 150
54	1,4- 二氯苯	1,4-Dichlorobenzene	106-46-7	26.148	146	148, 111
55	正丁基苯	n-Butylbenzene	104-51-8	27.069	91	75, 155
56	1,2- 二氯苯	1,2-Dichlorobenzene	95-50-1	27.251	146	148, 111
57	1,2- 二溴 -3- 氯丙烷	1,2-Dibromo-3-chloropropane	96-12-8	29.632	157	75, 155
58	1,2,4- 三氯苯	1,2,4-Trichlorobenzene	120-82-1	31.511	180	182, 145
59	六氯丁二烯	Hexachloro-1,3-butadiene	87-68-3	31.762	225	227, 223
60	萘	Naphthalene	91-20-3	32.048	128	127, 129
61	1,2,3- 三氯苯	1,2,3-Trichlorobenzene	87-61-6	32.53	180	182, 145

3.3 标准曲线、检出限及重复性实验

5 个棕色吹扫捕集瓶中分别加入 2.5 μL 、5 μL 、10 μL 、50 μL 、100 μL VOCs 标准溶液（浓度为 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ），再加入 10 μL 内标溶液，迅速拧紧瓶盖，放置在 CDS 7400 自动进样器上，设定加入 5 mL 水。5 个棕色吹扫捕集瓶中 VOCs 标液浓度分别为 0.5、1.0、2.0、10、20 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，以浓度比为横坐标，峰面积比为纵坐标建立标准曲线，部分 VOCs 标准曲线如图 3 所示。

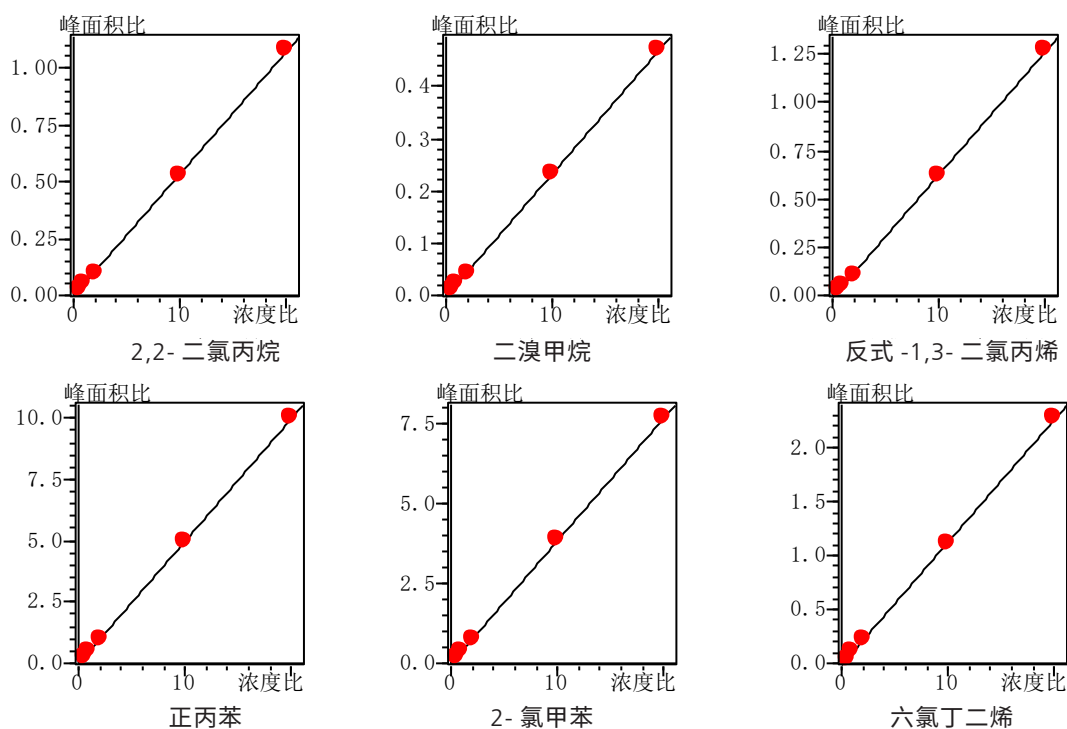


图3 部分 VOCs 标准曲线

根据 0.5 $\mu\text{g/L}$ 标样数据，以 3 倍信噪比计算 60 种 VOCs 方法检出限；5 个棕色吹扫捕集瓶中分别放入 10 μL VOCs 标准溶液（吹扫捕集瓶中 VOCs 实际浓度为 2.0 $\mu\text{g/L}$ ），再加入 10 μL 内标溶液，连续进样，考察仪器的重复性。各化合物相关系数、检出限以及峰面积 RSD% 值如表 2 所示。

表 2 VOCs 相关系数、检出限及 RSD%

No.	组分名称	相关系数 (R)	检出限 ($\mu\text{g/kg}$)	峰面积 RSD(%)
1	1,1- 二氯乙烯	0.9992	0.0106	4.50
2	丙酮	0.9997	0.0024	3.47
3	碘甲烷	0.9993	0.0083	2.43
4	二硫化碳	0.9995	0.0017	3.34
5	二氯甲烷	0.9999	0.0014	2.72
6	反式 -1,2- 二氯乙烯	0.9999	0.0043	3.32
7	1,1- 二氯乙烷	0.9997	0.0041	3.25
8	2,2- 二氯丙烷	0.9999	0.0115	3.84
9	顺式 -1,2- 二氯乙烯	0.9999	0.0953	2.58
10	2- 丁酮	0.9995	0.0053	2.18
11	溴氯甲烷	0.9999	0.0079	4.04
12	氯仿	0.9999	0.0019	1.43
13	1,1,1- 三氯乙烷	0.9999	0.0135	2.40

14	二溴氟甲烷	0.9999	0.0082	3.17
15	1,1- 二氯丙烯	0.9999	0.0169	3.95
16	苯	0.9999	0.0023	1.98
17	1,2- 二氯乙烷	0.9999	0.0035	2.90
18	三氯乙烯	0.9999	0.0026	1.73
19	1,2- 二氯丙烷	0.9999	0.0043	3.40
20	二溴甲烷	0.9999	0.0083	3.17
21	一溴二氯甲烷	0.9991	0.0629	4.57
22	2- 氯乙基乙烯基醚	0.9994	0.0098	5.10
23	顺式 -1,3- 二氯丙烯	0.9997	0.0067	2.09
24	4- 甲基 -2- 戊酮	0.9994	0.0309	2.40
25	甲苯 -d8	0.9998	0.0023	3.36
26	甲苯	0.9999	0.0023	2.68
27	反式 -1,3- 二氯丙烯	0.9998	0.0367	2.19
28	1,1,2- 三氯乙烷	0.9999	0.0101	2.95
29	1,3- 二氯丙烷	0.9999	0.0032	2.95
30	2- 己酮	0.9991	0.0152	2.16
31	二溴氯甲烷	0.9998	0.0130	4.02
32	1,2- 二溴乙烷	0.9999	0.0074	2.83
33	氯苯	0.9999	0.0013	2.72
34	1,1,1,2- 四氯乙烷	0.9996	0.0112	1.97
35	1,1,2- 三氯丙烷	0.9999	0.0150	2.32
36	间, 对 - 二甲苯	0.9999	0.0009	2.49
37	邻 - 二甲苯	0.9999	0.0073	2.25
38	三溴甲烷	0.9995	0.0156	0.68
39	对溴氟苯	0.9999	0.0383	2.15
40	溴苯	0.9999	0.0112	2.30
41	1,1,2,2- 四氯乙烷	0.9998	0.0623	2.85
42	正丙苯	0.9999	0.0104	2.60
43	1,2,3- 三氯丙烷	0.9997	0.0486	1.45
44	2- 氯甲苯	0.9999	0.0633	2.72
45	1,3,5- 三甲基苯	0.9999	0.0061	2.44
46	4- 氯甲苯	0.9999	0.0081	2.76
47	叔丁基苯	0.9999	0.0026	2.12
48	1,2,4- 三甲基苯	0.9999	0.0128	2.62
49	仲丁基苯	0.9999	0.0242	2.37
50	1,3- 二氯苯	0.9999	0.0022	2.89
51	4- 异丙基甲苯	0.9999	0.0028	2.52

52	1,4- 二氯苯	0.9999	0.0012	1.88
53	正丁基苯	0.9999	0.0036	2.79
54	1,2- 二氯苯	0.9999	0.0036	2.67
55	1,2- 二溴 -3- 氯丙烷	0.9982	0.0098	4.01
56	1,2,4- 三氯苯	0.9998	0.1033	3.47
57	六氯丁二烯	0.9999	0.0051	2.43
58	萘	0.9998	0.0014	2.21
59	1,2,3- 三氯苯	0.9999	0.1111	2.83

注：间,对-二甲苯共流出，两组分结果合并计算。

3.4 回收率实验

土壤中添加 VOCs 混标，添加浓度为 1.0 µg/kg，按照步骤 2 平行处理 3 份，60 种 VOCs 加标平均回收率及 RSD% 结果见表 3。

表 3 VOCs 加标回收率

编号	组分名称	平均回收率 %	RSD%	编号	组分名称	平均回收率 %	RSD%
1	1,1- 二氯乙烯	71.60	5.37	31	二溴氯甲烷	73.43	5.69
2	丙酮	80.20	12.25	32	1,2- 二溴乙烷	99.07	5.43
3	碘甲烷	88.07	4.29	33	氯苯	95.73	4.71
4	二硫化碳	79.80	7.46	34	1,1,1,2- 四氯乙烷	94.60	5.96
5	二氯甲烷	116.23	6.84	35	1,1,2- 三氯丙烷	89.00	4.38
6	反式 -1,2- 二氯乙烯	95.60	1.97	36	间,对 - 二甲苯	100.23	12.60
7	1,1- 二氯乙烷	112.27	1.88	37	邻 - 二甲苯	110.15	11.20
8	2,2- 二氯丙烷	72.17	2.92	38	三溴甲烷	104.80	5.64
9	顺式 -1,2- 二氯乙烯	102.73	2.56	39	对溴氟苯	89.23	3.65
10	2- 丁酮	110.13	2.67	40	溴苯	101.10	3.72
11	溴氯甲烷	102.87	3.87	41	1,1,2,2- 四氯乙烷	101.07	6.04
12	氯仿	96.35	4.46	42	正丙苯	106.20	12.77
13	1,1,1- 三氯乙烷	87.57	2.75	43	1,2,3- 三氯丙烷	98.30	6.91
14	二溴氟甲烷	97.53	3.32	44	2- 氯甲苯	92.67	3.77
15	1,1- 二氯丙烯	95.57	2.58	45	1,3,5- 三甲基苯	95.77	4.54
16	苯	104.33	3.34	46	4- 氯甲苯	93.40	4.49
17	1,2- 二氯乙烷	98.53	3.06	47	叔丁基苯	97.73	4.77
18	三氯乙烯	97.40	2.88	48	1,2,4- 三甲基苯	98.27	4.00
19	1,2- 二氯丙烷	98.13	2.83	49	仲丁基苯	95.50	4.28
20	二溴甲烷	101.33	3.63	50	1,3- 二氯苯	95.23	4.58
21	一溴二氯甲烷	95.80	1.02	51	4- 异丙基甲苯	95.40	4.69
22	2- 氯乙基乙烯基醚	100.37	7.29	52	1,4- 二氯苯	92.90	4.89
23	顺式 -1,3- 二氯丙烯	89.60	3.00	53	正丁基苯	93.33	4.05

24	4-甲基-2-戊酮	94.83	5.57	54	1,2-二氯苯	94.67	4.31
25	甲苯-d8	99.10	3.19	55	1,2-二溴-3-氯丙烷	99.93	10.43
26	甲苯	110.30	3.74	56	1,2,4-三氯苯	92.17	4.69
27	反式-1,3-二氯丙烯	84.33	4.16	57	六氯丁二烯	98.57	4.95
28	1,1,2-三氯乙烷	101.63	4.18	58	萘	89.00	6.89
29	1,3-二氯丙烷	99.40	5.42	59	1,2,3-三氯苯	85.87	5.21
30	2-己酮	126.37	4.25				

3.5 样品测试

称取 4.98 g 土壤样品，按照步骤 2 处理样品，样品色谱图如图 4 所示，测试结果如表 4 所示。

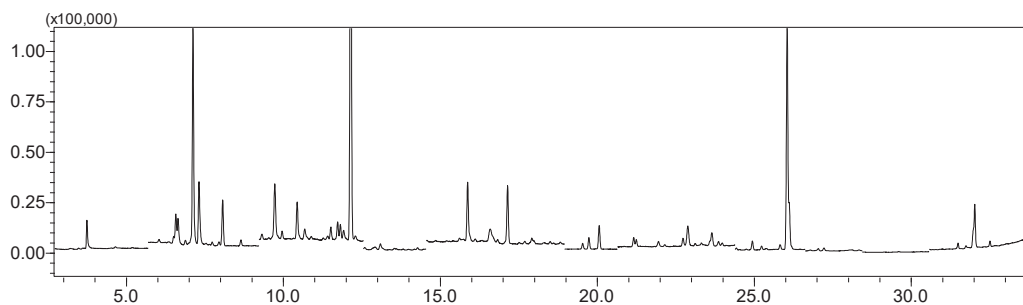


图 4 样品色谱图

表 4 样品测试结果

编号	组分名称	含量 (μg/ kg)	编号	组分名称	含量 (μg/ kg)
1	1,1-二氯乙烯	N.D.	31	二溴氯甲烷	N.D.
2	丙酮	N.D.	32	1,2-二溴乙烷	N.D.
3	碘甲烷	N.D.	33	氯苯	0.11
4	二硫化碳	0.27	34	1,1,1,2-四氯乙烷	N.D.
5	二氯甲烷	1.11	35	1,1,2-三氯丙烷	N.D.
6	反式-1,2-二氯乙烯	N.D.	36	间,对-二甲苯	N.D.
7	1,1-二氯乙烷	0.30	37	邻-二甲苯	N.D.
8	2,2-二氯丙烷	N.D.	38	三溴甲烷	N.D.
9	顺式-1,2-二氯乙烯	0.21	39	对溴氟苯	0.22
10	2-丁酮	N.D.	40	溴苯	0.19
11	溴氯甲烷	0.12	41	1,1,2,2-四氯乙烷	N.D.
12	氯仿	N.D.	42	正丙苯	N.D.
13	1,1,1-三氯乙烷	N.D.	43	1,2,3-三氯丙烷	N.D.
14	二溴氟甲烷	N.D.	44	2-氯甲苯	N.D.
15	1,1-二氯丙烯	N.D.	45	1,3,5-三甲基苯	0.12
16	苯	0.15	46	4-氯甲苯	0.15

17	1,2- 二氯乙烷	0.39	47	叔丁基苯	0.12
18	三氯乙烯	0.13	48	1,2,4- 三甲基苯	0.23
19	1,2- 二氯丙烷	0.13	49	仲丁基苯	N.D.
20	二溴甲烷	0.16	50	1,3- 二氯苯	0.22
21	一溴二氯甲烷	N.D.	51	4- 异丙基甲苯	0.14
22	2- 氯乙基乙烯基醚	N.D.	52	1,4- 二氯苯	0.95
23	顺式 -1,3- 二氯丙烯	0.36	53	正丁基苯	0.15
24	4- 甲基 -2- 戊酮	N.D.	54	1,2- 二氯苯	0.19
25	甲苯 -d8	0.16	55	1,2- 二溴 -3- 氯丙烷	N.D.
26	甲苯	0.36	56	1,2,4- 三氯苯	0.39
27	反式 -1,3- 二氯丙烯	N.D.	57	六氯丁二烯	0.24
28	1,1,2- 三氯乙烷	0.12	58	萘	0.51
29	1,3- 二氯丙烷	N.D.	59	1,2,3- 三氯苯	0.28
30	2- 己酮	N.D.			

注：N.D. 表示未检出

结论

本方法采用岛津 GCMS-QP2020 NX 结合吹扫捕集 CDS 7000E 分析土壤中 60 种挥发性有机物的含量，在 0.5~20 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.99 以上。2.0 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液连续进样，峰面积 RSD% 为 0.68~5.10%，表明方法的精密度良好。加标浓度为 1.0 $\mu\text{g/kg}$ 时，各组分的回收率在 71.60~126.37% 之间。该方法前处理简单、灵敏度高，满足土壤中挥发性有机物的检测要求。