

# GCMS 结合吹扫捕集测定土壤中 13 种挥发性有机物含量

## GCMS-475

**摘要：**本文采用岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪结合吹扫捕集 PTA 3000 建立了土壤中 13 种挥发性有机物 (VOCs) 的检测方法。样品置于棕色样品瓶中，目标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。13 种 VOCs 的浓度在 5~200  $\mu\text{g/L}$  范围内，各组标准曲线线性良好，线性相关系数均在 0.995 以上。取浓度 20  $\mu\text{g/L}$  标准溶液放入 6 个棕色样品瓶中连续进样，峰面积 RSD% 为 1.4~5.9%，表明方法的精密度良好。加标浓度为 20  $\mu\text{g/kg}$  时，各组分的回收率在 85.0 ~ 107.0% 之间。该方法操作简单，定量数据准确可靠，满足日常土壤样品中 13 种 VOCs 的检测要求。

**关键词：**气相色谱质谱联用仪 吹扫捕集 挥发性有机物 土壤

挥发性有机物，常用 VOCs 表示，是指在常温下，沸点 50°C 至 260°C 的各种有机化合物，通常分为非甲烷烃类、含氧有机物、卤代烃类、含氮有机物、含硫有机物等几大类。大多数 VOCs 有毒，对皮肤黏膜具有刺激作用，可损坏神经系统；部分 VOCs 有致癌性和遗传毒性，并对肾脏和肝脏具有毒性作用。

土壤中 VOCs 的来源很多，工业污染源占主要部分，主要包括石油勘探开发、储存和运输等过程的泄露；化工厂、农药厂等化工生产企业等在生产、分装、药品储存和运输等过程的泄露；印刷、建材、

喷涂等行业排放的原料和废液的泄露等。土壤 VOCs 污染具有隐蔽性、挥发性、毒害性、持久性和多样性等特点。加强土壤中 VOCs 的监测和分析，对于守护人类生命健康，保护生态环境具有重要现实意义。

本文参照青海省标准化协会团体标准《土壤和沉积物 13 种挥发性有机物 (VOCs) 的测定 吹扫捕集 / 气相色谱 - 质谱法》(征求意见稿)，采用岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪结合吹扫捕集 PTA 3000 建立了土壤中 13 种 VOCs 的测定方法。该方法操作简单，定量数据准确可靠，满足日常土壤中 VOCs 的检测要求。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

气质联用仪 GCMS-QP2020 NX  
PTA 3000 吹扫捕集自动进样装置

### 1.2 分析条件

#### 1.2.1 吹扫捕集条件

吹扫气：高纯氮气  
吹扫温度：40°C  
吹扫流速：40 mL/min  
吹扫时间：11 min

捕集阱捕集温度：-35°C  
捕集阱解析时间：2 min  
捕集阱解析温度：200°C  
流路温度：200°C

#### 1.2.2 GCMS 条件

色谱柱：SH-Rtx-624, 60 m  $\times$  0.32 mm  $\times$  1.8  $\mu\text{m}$   
柱温程序：40°C \_5°C /min\_120°C \_40°C /min\_240°C (5 min)  
进样口温度：250°C  
进样方式：分流进样，分流比：20:1  
载气控制方式：线速度，36.7 cm/sec

离子源温度：230°C  
接口温度：240°C  
采集模式：SIM，各化合物参数见表 1

## ■ 样品前处理

称取 5 g 土壤样品放入棕色样品瓶中，加入 5 mL 水和一定体积的内标溶液，迅速拧紧瓶盖，放置于自动进样器中。待测物经过氦气吹扫进入到捕集阱，通过对捕集阱的加热解析，待测物被导入到 GCMS 进行分析。

## ■ 结果与讨论

### 3.1 仪器性能检查

按照前述前处理步骤，将一定浓度的 4-溴氟苯标准溶液通过吹扫捕集装置进样，用 GCMS 进行分析。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。

• 4-溴氟苯

m/z	质谱检查评定标准	相对丰度	状态
50	15 to 40% of mass 95	19.955662	通过
75	30 to 60% of mass 95	49.066205	通过
95	Base Peak, 100% Relative Abundance	100.000000	通过
96	5 to 9% of mass 95	6.791844	通过
173	< 2% of mass 174	0.712895	通过
174	> 50% of mass 95	50.886769	通过
175	5 to 9% of mass 174	7.333575	通过
176	> 95% but < 101% of mass 174	95.940460	通过
177	5 to 9% of mass 176	6.680656	通过

图 1 4-溴氟苯离子相对丰度

### 3.2 标准溶液色谱图

13 种 VOCs 及内标物色谱图如图 2 所示。

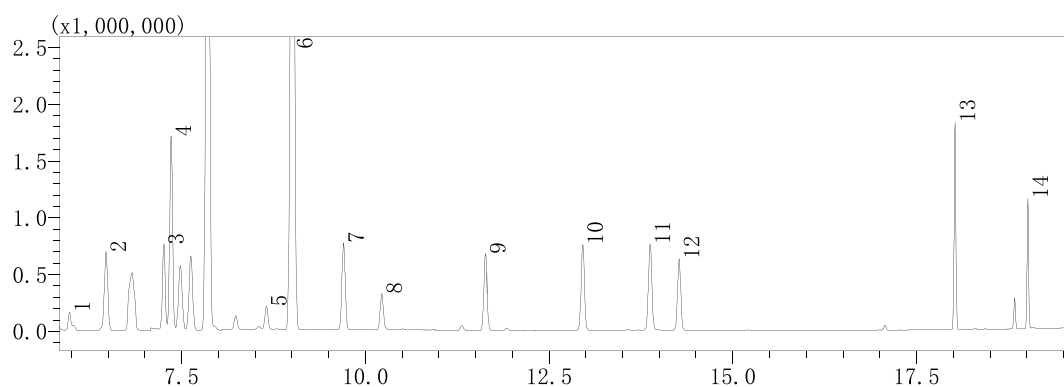


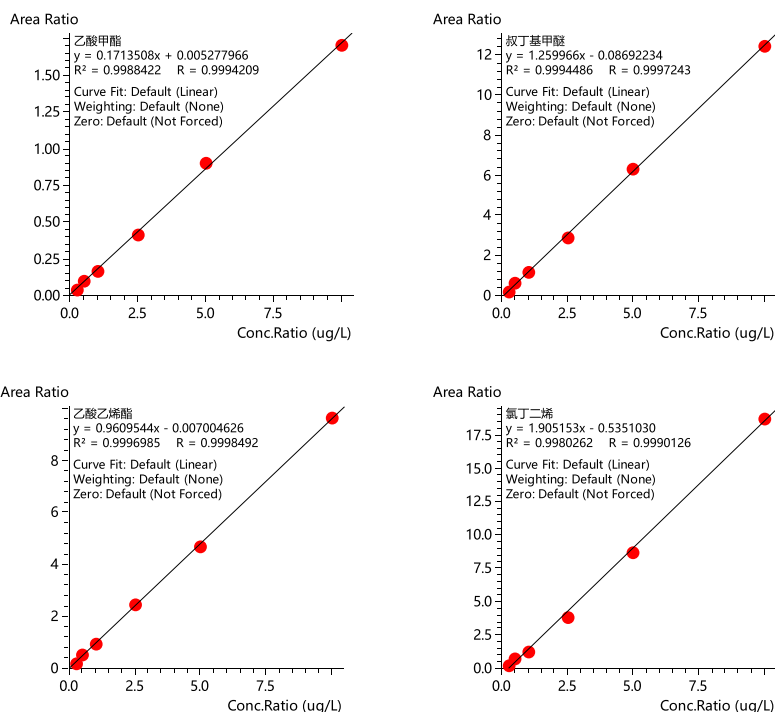
图 2 13 种 VOCs 色谱图 (浓度 50 µg/L)

表 1 化合物信息

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	乙酸甲酯	Methyl acetate	79-20-9	5.966	74	59
2	叔丁基甲醚	Methyl tertbutyl ether	1634-04-4	6.462	73	45
3	乙酸乙烯酯	Vinyl acetate	108-05-4	7.249	43	86、42
4	氯丁二烯	2-Chloro-1,3-butadiene	126-99-8	7.348	53	88、51
5	四氢呋喃	Tetrahydrofuran	109-99-9	8.646	42	41、72
6	环己烷	Cyclohexane	110-82-7	8.999	56	84、41
7	乙酸异丙酯	Isopropyl acetate	108-21-4	9.695	43	61、41
8	氟苯 (内标)	Fluorobenzene	462-06-6	10.215	96	70、50
9	乙酸正丙酯	n-Propyl acetate	109-60-4	11.625	43	61、73
10	顺式 -1,3- 二氯丙烯	CIS-1,3-Dichloropropene	10061-01-5	12.951	75	39、77
11	乙酸异丁酯	Isobutyl Acetate	110-19-0	13.865	43	56、73
12	反式 -1,3- 二氯丙烯	E-1,3-Dichloropropene	10061-02-6	14.260	75	39、77
13	乙酸戊酯	Pentyl acetate	628-63-7	18.018	43	70、42
14	甲基丙烯酸正丁酯	Butyl Methacrylate	97-88-1	19.009	41	69、87

### 3.3 标准曲线、检出限及重复性实验

配置目标物浓度为 5、10、20、50、100和 200  $\mu\text{g/L}$  标准系列，内标浓度为 20  $\mu\text{g/L}$ ，以浓度比为横坐标，定量离子峰面积比为纵坐标进行线性拟合，各组分标准曲线如图 3 所示。各组分标准曲线相关系数如表 2 所示。根据最低点标样数据，以 3 倍信噪比计算各组分仪器检出限。各组分检出限如表 2 所示。取浓度点 20  $\mu\text{g/L}$  标准溶液，重复进样 6 次，考察仪器重复性，各组分峰面积 RSD% 值如表 2 所示。



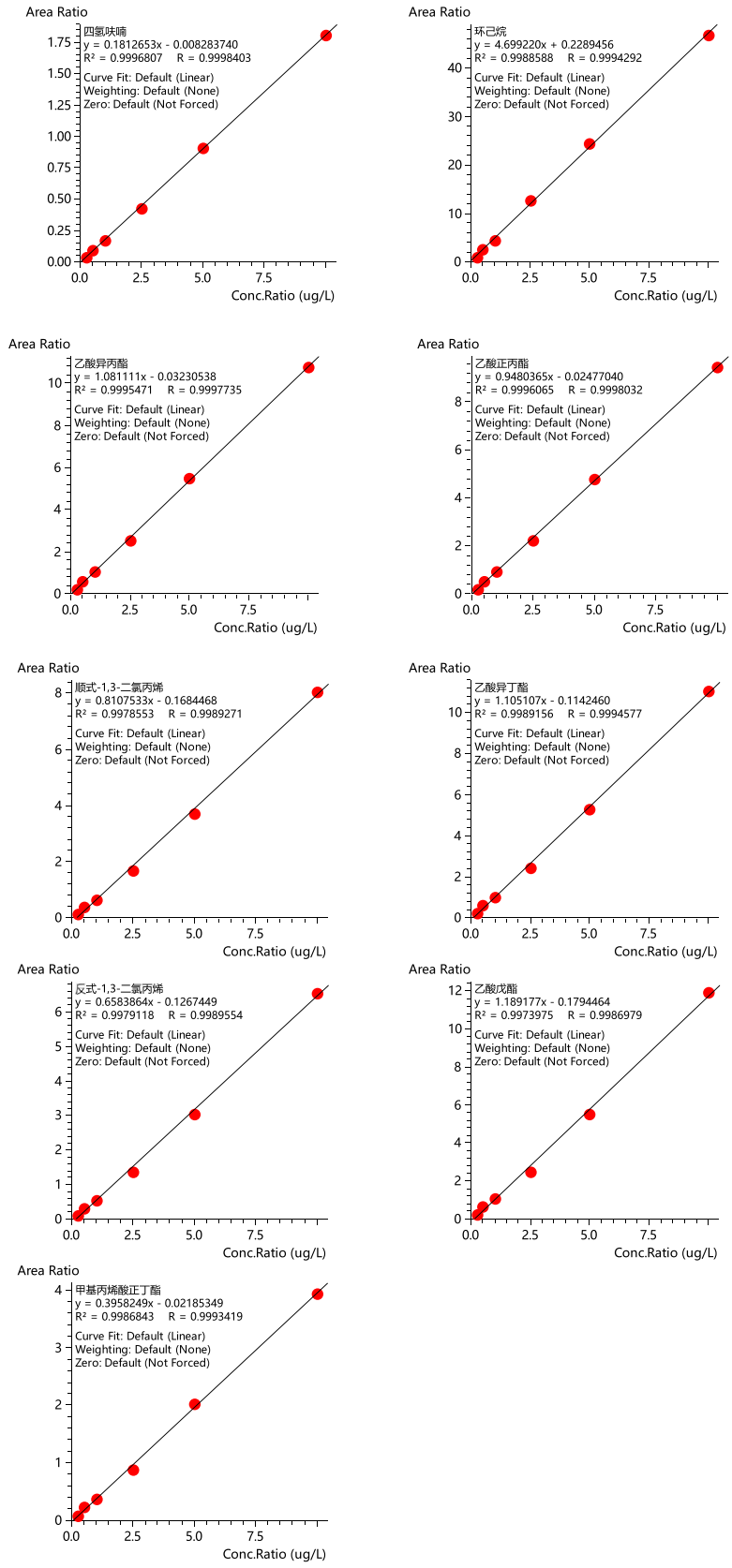
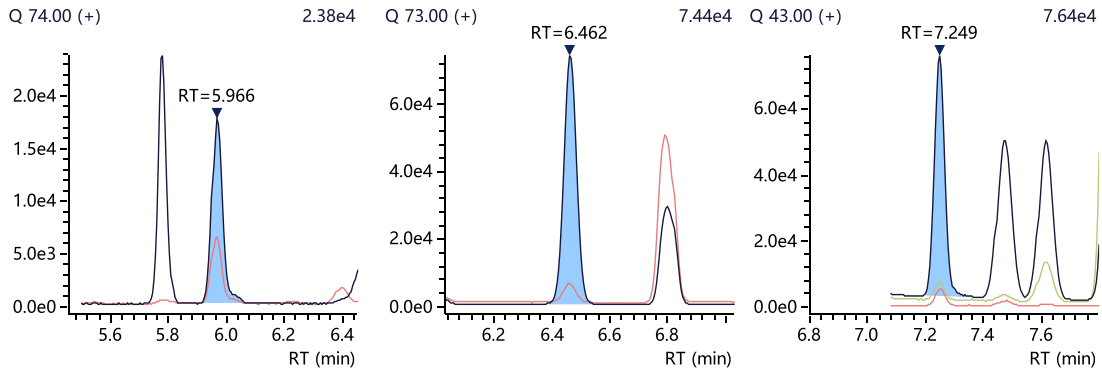


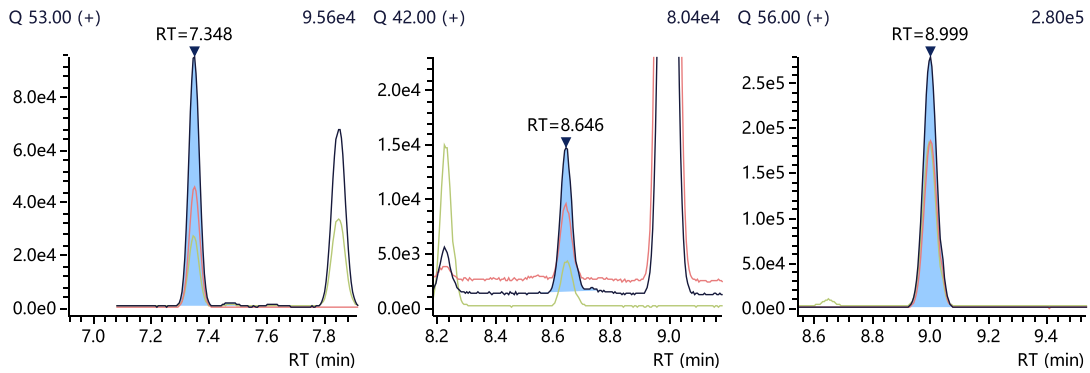
图 3 13 种 VOCs 标准曲线



乙酸甲酯

叔丁基甲醚

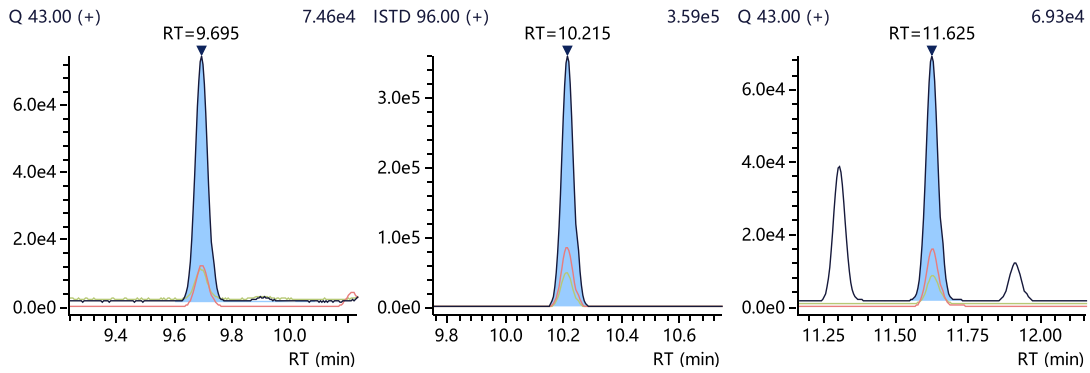
乙酸 乙酯



氯丁二烯

四氢呋喃

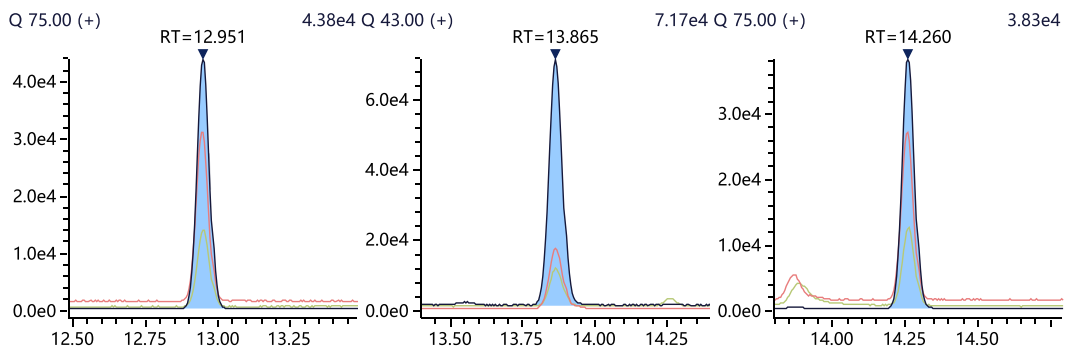
环己烷



乙酸异丙酯

氟苯 (内标)

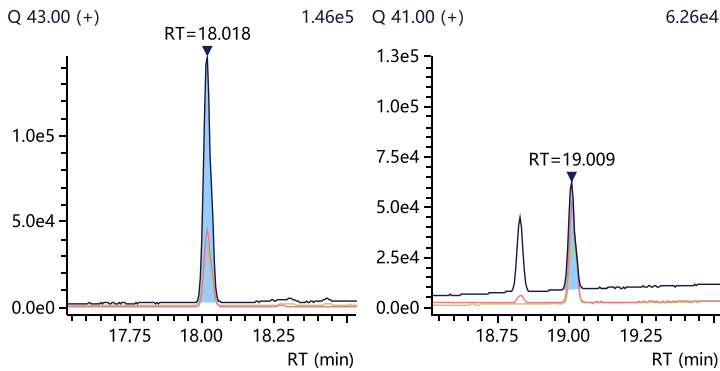
乙酸正丙酯



顺式 -1,3- 二氯丙烯

乙酸异丁酯

反式 -1,3- 二氯丙烯



乙酸戊酯

甲基丙烯酸正丁酯

图 4 13 种 VOCs 及内标物质量色谱图 (浓度 5  $\mu\text{g/L}$ )

表 2 化合物标准曲线相关系数、仪器检出限和重复性结果

No.	化合物名称	相关系数 R	检出限 ( $\mu\text{g/kg}$ )	峰面积 RSD% (n=6)
1	乙酸甲酯	0.9994	0.037	1.4
2	叔丁基甲醚	0.9997	0.016	1.6
3	乙酸乙烯酯	0.9998	0.027	5.9
4	氯丁二烯	0.9990	0.012	4.0
5	四氢呋喃	0.9998	0.197	1.8
6	环己烷	0.9994	0.006	4.3
7	乙酸异丙酯	0.9997	0.027	1.4
8	乙酸正丙酯	0.9978	0.011	1.5
9	顺式 -1,3- 二氯丙烯	0.9989	0.027	2.8
10	乙酸异丁酯	0.9994	0.021	1.6
11	反式 -1,3- 二氯丙烯	0.9989	0.053	2.5
12	乙酸戊酯	0.9986	0.025	2.0
13	甲基丙烯酸正丁酯	0.9993	0.025	2.6

### 3.4 标准溶液色谱图

在空白样品中添加目标组分标准溶液，加标浓度为 20  $\mu\text{g/kg}$ ，平行处理 3 份，样品加标回收率结果见表 3。

表 3 回收率结果

No.	化合物名称	平均回收率 (%)	RSD (%)
1	乙酸甲酯	92.8	6.4
2	叔丁基甲醚	96.4	6.0
3	乙酸乙烯酯	85.0	5.0
4	氯丁二烯	91.6	4.0
5	四氢呋喃	107.0	5.8
6	环己烷	88.4	3.8
7	乙酸异丙酯	96.4	6.6
8	乙酸正丙酯	96.5	6.4

9	顺式 -1,3- 二氯丙烯	94.2	5.5
10	乙酸异丁酯	99.1	6.0
11	反式 -1,3- 二氯丙烯	94.3	5.8
12	乙酸戊酯	106.0	5.1
13	甲基丙烯酸正丁酯	97.3	5.9

### 3.5实际样品测试

取某土壤样品，采用以上方法进行检测，得到样品色谱图如图 5，样品中未检测出以上 13种 VOCs。

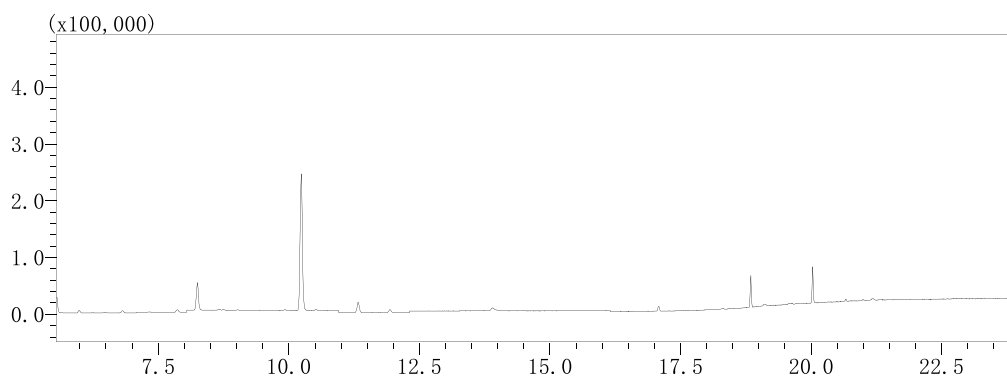


图 5 样品色谱图

## ■ 结论

本文采用岛津 GCMS-QP2020 NX气质联用仪结合 PTA 3000 吹扫捕集建立了土壤中 13种 VOCs的测定方法。13种 VOCs浓度在 5~200  $\mu\text{g/L}$ 范围内，各组分校准曲线线性良好，线性相关系数均在 0.995以上。取 20  $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液连续进样 6次，峰面积 RSD%为 1.4~5.9%，表明方法的精密度良好。加标浓度为 20  $\mu\text{g/kg}$ 时，各组分的回收率在 85.0~ 107.0%之间。该方法操作简单，定量数据准确可靠，满足日常土壤样品中 13种 VOCs的检测要求。

岛津应用云

