

土壤中15种挥发性卤代有机污染物的测定

GCMS-081

摘要：本文建立了土壤中15种挥发性卤代烃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。15种挥发性卤代烃有机污染物在40~800 μg/L浓度范围内线性良好，相关系数>0.999。对80 μg/L的15种挥发性卤代烃标准溶液进行精密度实验，精密度RSD%在7.70%~10.21%之间。各个组分检出限为1.01~1.51 μg/L。样品添加回收率为75%~125%，能够满足土壤中15种挥发性卤代烃有机污染物的测定。

关键词：土壤 挥发性卤代烃有机污染物 气相色谱-质谱联用仪

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卤代烃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。

实验部分

1.1 仪器

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℃
进样系统温度：130℃
样品加热温度：80℃
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℃
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×0.25 mm×0.25 μm)
柱温：40℃(5 min) 6℃/min 140℃(0 min) 5℃/min
210℃(0 min) 20℃/min 230℃(2 min)
载气控制模式：恒线速度
线速率：36.1 cm/sec
离子源温度：200℃
色谱-质谱接口温度：235℃
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：

表1 目标物的选择离子

化合物名称	检测离子(m/z)
三氯甲烷	83,85
四氯化碳	117,119
1,1,1-三氯乙烷	97,99,61
三氯乙烯	95,130
四氯乙烯	166,168,129
二氯甲烷	84,86
1,2-二氯乙烷	62,98
1,2-二氯乙烯	96,98,61
1,1,2-三氯乙烷	83,97,85
1,2-二氯丙烷	63,112
溴二氯甲烷	83,85,127
一氯二溴甲烷	129,127
溴仿	173,175,252
氯乙烯	62,64
1,1-二氯乙烯	96,61,63

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

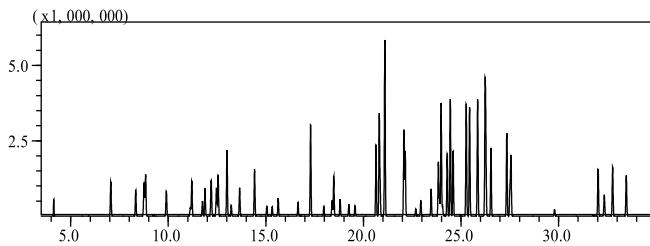


图1 标准品(800 μ g/L)TIC谱图

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15种挥发性卤代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2~17所示。

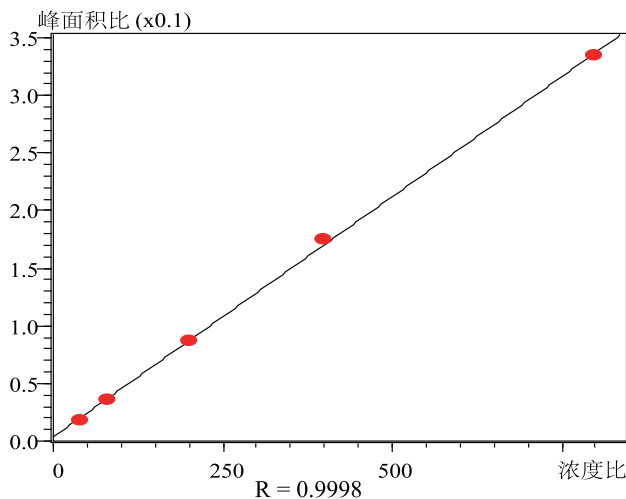


图2 vinyl chloride标准曲线

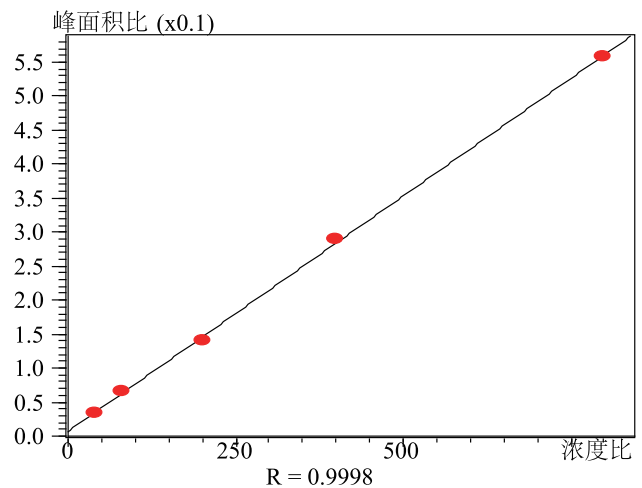


图3 1,1-dichloroethene标准曲线

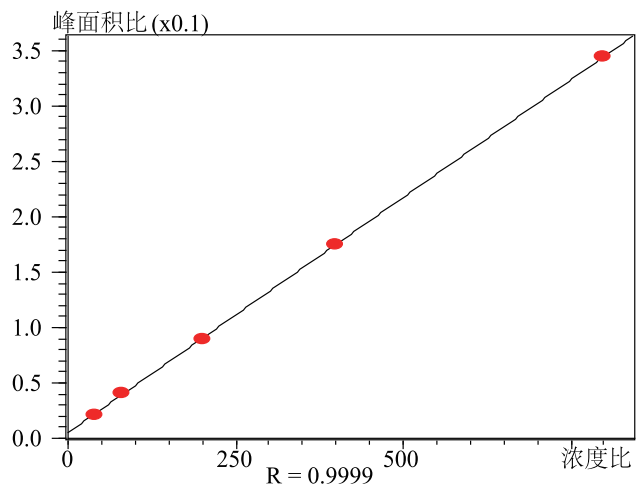


图4 methylene chloride标准曲线

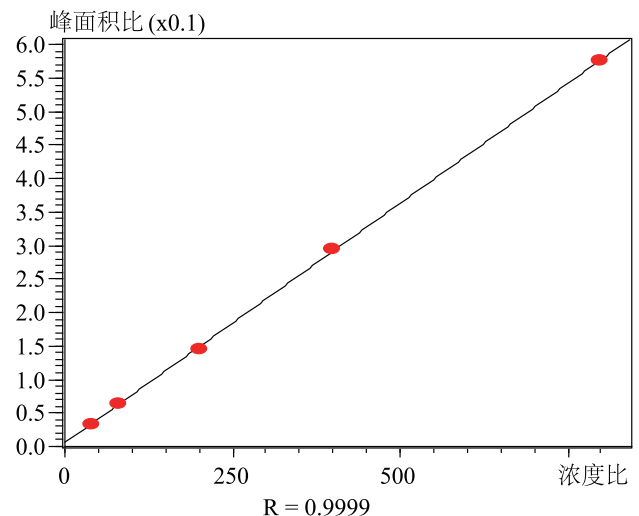


图5 trans-1,2-dichloroethene标准曲线

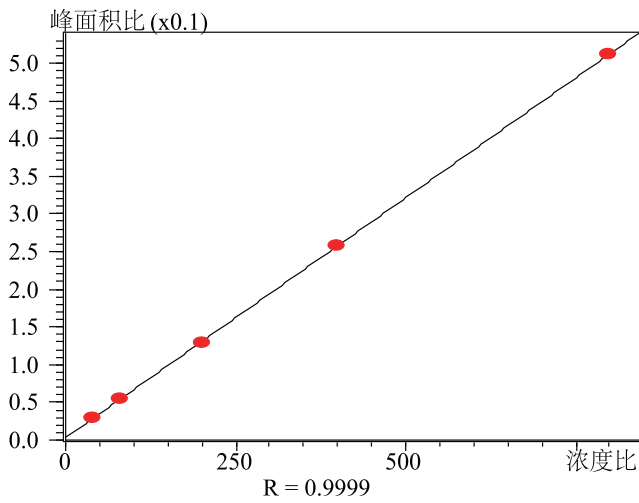


图6 cis-1,2-dichloroethene标准曲线

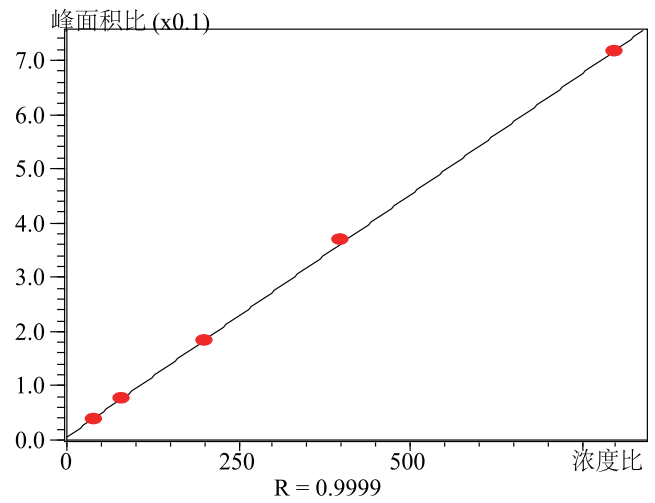


图9 1,1,1-trichloroethane苯标准曲线

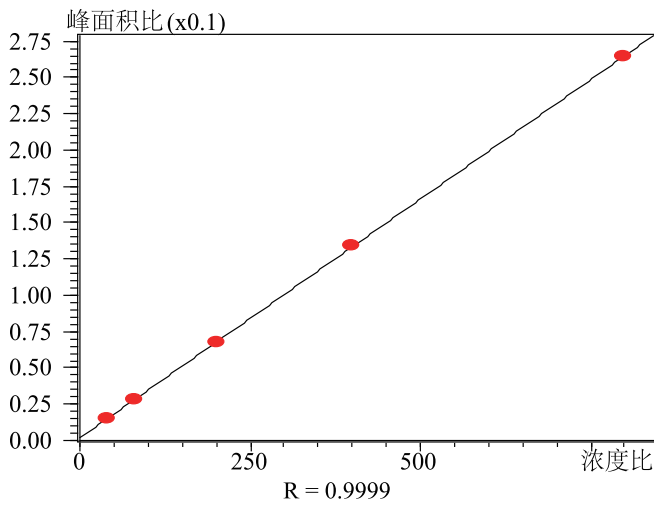


图7 chloroform标准曲线

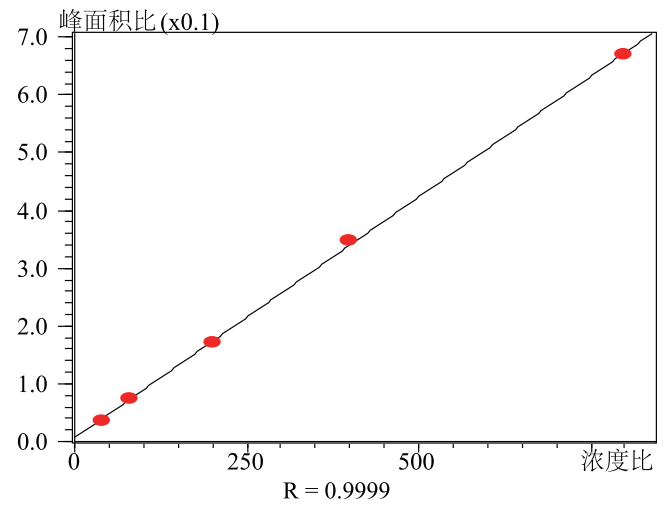


图10 carbon tetrachloride标准曲线

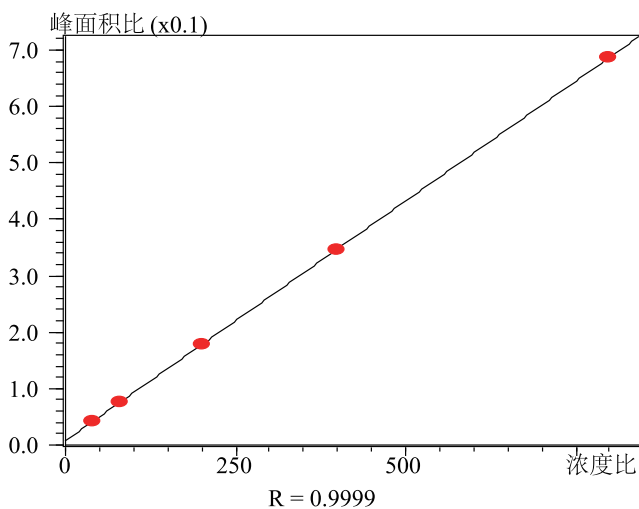


图8 1,2-dichloroethane标准曲线

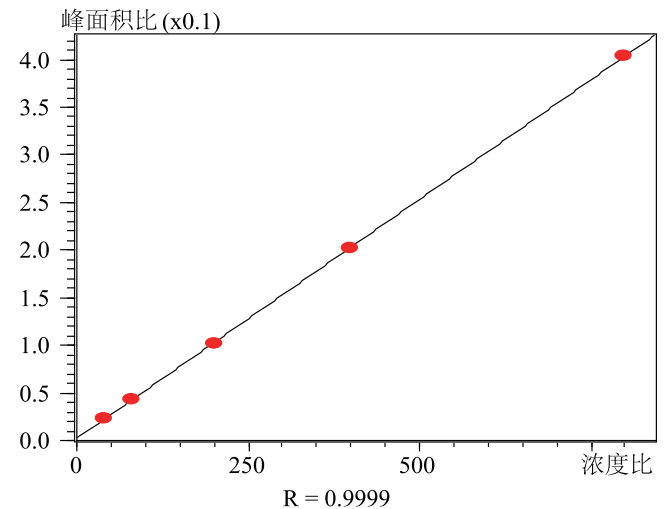


图11 1,2-dichloropropane标准曲线

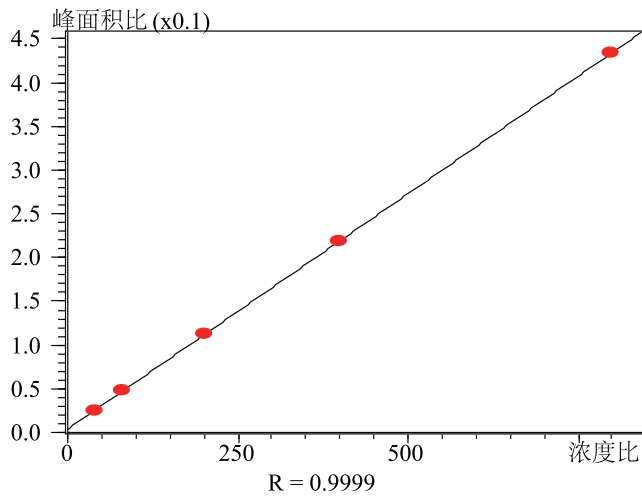


图12 trichloroethene标准曲线

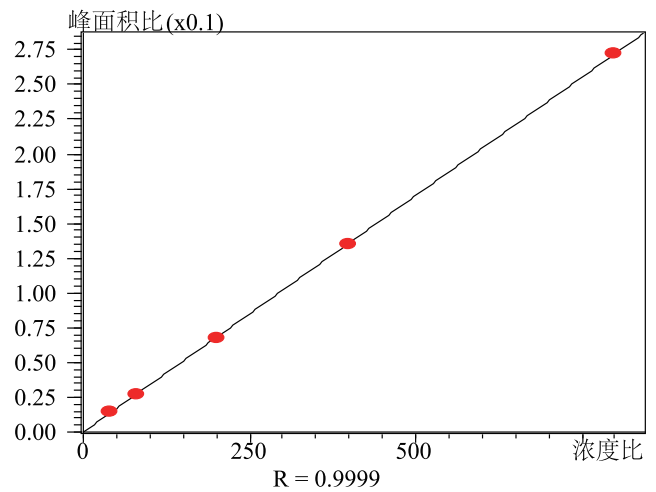


图15 dibromochloromethane标准曲线

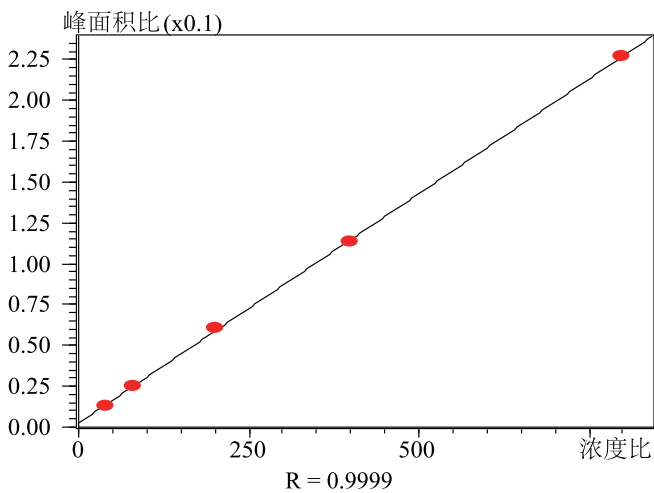


图13 bromodichloromethane标准曲线

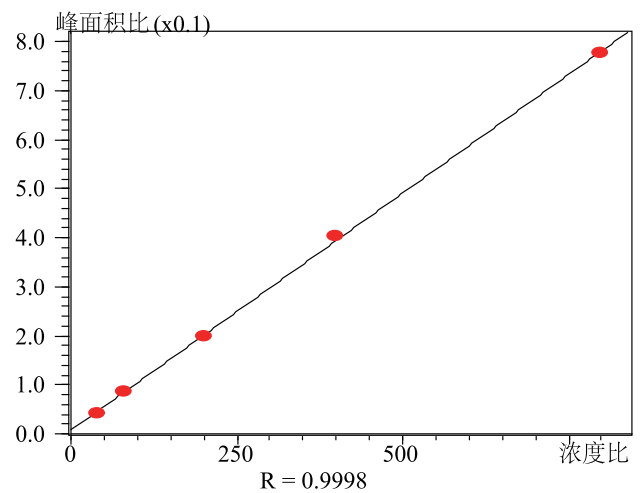


图16 tetrachloroethene标准曲线

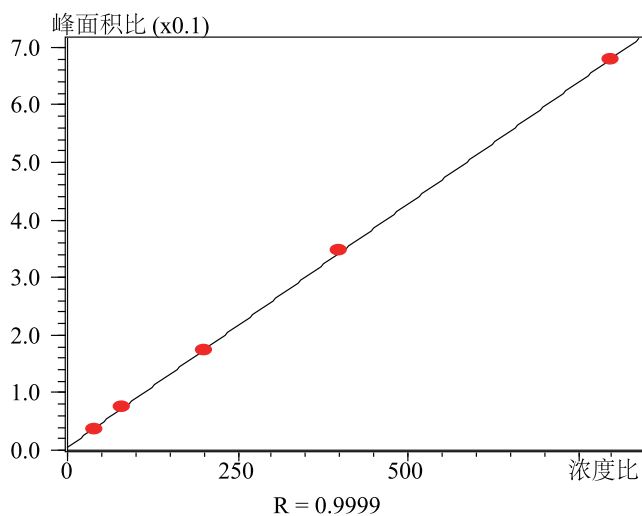


图14 1,1,2-trichloroethane标准曲线

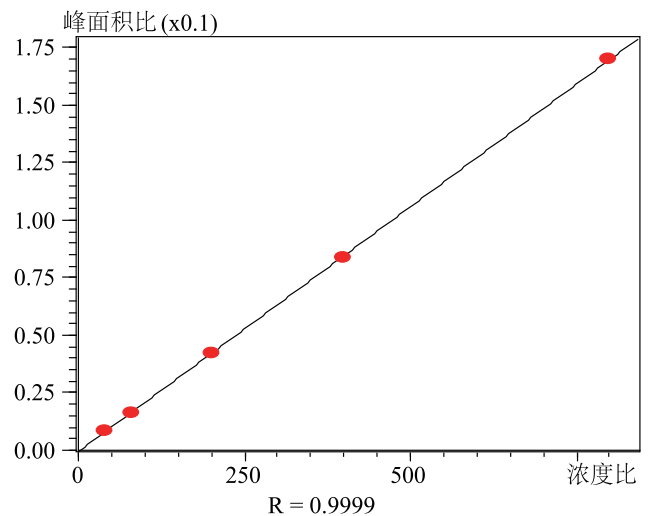


图17 bromoform标准曲线

2.3 仪器精密度测试

平行测定浓度为80 µg/L的混合标准溶液7次。溶液中15种挥发性卤代烃重复性结果见表2。

表2 重复性结果

组分	RSD%
三氯甲烷	9.06
四氯化碳	9.09
1,1,1-三氯乙烷	8.76
三氯乙烯	10.21
四氯乙烯	8.40
二氯甲烷	7.97
1,2-二氯乙烷	8.55
顺-1,2-二氯乙烯	7.91
反-1,2-二氯乙烯	7.59
1,1,2-三氯乙烷	8.05
1,2-二氯丙烷	7.70
溴二氯甲烷	9.31
一氯二溴甲烷	8.39
溴仿	8.33
氯乙炔	8.47
1,1-二氯乙烯	8.57

从测试结果可以看出，除三氯乙烯外，所有挥发性卤代有机物RSD%均在10%以内。三氯乙烯的亨利常数要比其他卤代有机物的高两个数量级。相比之下，在水中的溶解性较高，平衡气体分压小，精密度可能因此较低。

2.4 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3。

表3 15种组分的检出限及定量限

组分	LOD(µg/g)	LOQ(µg/g)
三氯甲烷	0.37	1.24
四氯化碳	0.07	0.24
1,1,1-三氯乙烷	0.38	1.25
三氯乙烯	0.43	1.43
四氯乙烯	0.07	0.23
二氯甲烷	0.34	1.13
1,2-二氯乙烷	0.08	0.28
顺-1,2-二氯乙烯	0.14	0.47
反-1,2-二氯乙烯	0.10	0.34
1,1,2-三氯乙烷	0.30	1.01
1,2-二氯丙烷	0.31	1.04
溴二氯甲烷	0.37	1.23
一氯二溴甲烷	0.33	1.11
溴仿	0.32	1.06
氯乙炔	0.12	0.40
1,1-二氯乙烯	0.15	0.51

2.5 回收率测试

以80µg/L浓度进行回收率实验，回收率测试结果见表4。

表4 15种组分的回收率测试结果

组分	回收率(%)
三氯甲烷	94
四氯化碳	110
1,1,1-三氯乙烷	125
三氯乙烯	96
四氯乙烯	98
二氯甲烷	99
1,2-二氯乙烷	117
顺-1,2-二氯乙烯	85
反-1,2-二氯乙烯	98
1,1,2-三氯乙烷	107
1,2-二氯丙烷	115
溴二氯甲烷	91
一氯二溴甲烷	92
溴仿	111
氯乙炔	81
1,1-二氯乙烯	75

结论

本文采用顶空进样，气相色谱质谱联用仪对土壤中15种挥发性卤代烃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，15种挥发性卤代烃曲线线性良好，相关系数均在0.999以上。对土壤中挥发性卤代有机污染物的监测具有较强的实用性。