

顶空气相色谱法测定土壤和沉积物中的挥发性芳香烃

GC-040

摘要：本文介绍了一种测定土壤和沉积物中 12 种挥发性芳香烃的顶空气相色谱法的方法。该方法线性良好，回收率结果令人满意。当样品量为 2 g 时，12 种目标物的方法检出限为 2.0~4.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，定量限为 8.0~16.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，方法的灵敏度满足相关标准的要求。

关键词：顶空气相色谱法 土壤 沉积物 挥发性芳香烃

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、沉积物造成污染。挥发性芳香烃具有迁移性、持久性和毒性，是一类重要的环境污染物，通过呼吸道、消化道和皮肤进入人体而产生危害，对人体具有致畸、致突变和致癌等作用。因此如何判断土壤、沉积物是否受到挥发性芳香烃的污染，其含量是多少，就必须建立土壤、沉积物中挥发性芳香烃的分析方法。

本方法参照 EPA 有关标准 (EPA 5021 和 EPA 8020A、EPA 8021A、EPA 8260B、8260C)，采用顶空前处理装置，可以减少其它水溶性有机物和难挥发性有机物的干扰，从而使气相色谱定性结果更加准确可靠。

实验部分

1.1 仪器

PE TurboMatrix 40 顶空进样器
GC-2010 气相色谱仪

1.2 分析条件

1.2.1 顶空分析条件

加热平衡温度：85°C
加热平衡时间：50 min
取样针温度：100°C
传输线温度：110°C
压力化平衡时间：1 min
进样时间：0.1 min
拔针时间：0.4 min
顶空瓶压力：15 psi

1.2.2 气相色谱分析条件

进样口温度：220°C
载气：氮气
进样口压力：5 psi
色谱柱：SUPELCO WAX10 (30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μm)

柱温：35°C (6 min) 5°C/min 150°C (5 min) 20°C / min 200°C (5 min)

进样方式：分流进样 (分流比 5:1)

检测器：FID

检测器温度：240°C

氢气流量：45 mL/min

空气流量：450 mL/min

尾吹气流量：30 mL/min

1.3 基体改性剂的配制

量取 500 mL 超纯水滴加几滴磷酸调节 $\text{pH} \leq 2$ ，称取 180 g 氯化钠，溶解并混匀，于 4°C 条件下保存。

1.4 标准储备液的配制

用色谱纯甲醇配制浓度为 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的苯、甲苯、乙苯、间-二甲苯、对-二甲苯、邻-二甲苯、异丙苯、苯乙烯、氯苯、1,3-二氯苯、1,4-二氯苯、1,2-二氯苯的标准储备液。

1.5 校准曲线的配制

分别量取 25、50、100、250、500 μL 标准贮备液于已装有少量甲醇的 5 mL 容量瓶中，然后用甲醇定容，得到标准溶液浓度分别为 5.00、10.0、20.0、50.0、100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，冷冻保存。向 5 支顶空瓶中依次加入 2.0 g 石英砂、10 mL 基体改性剂和 10.0 μL 上述标准溶液，配制浓度分别为 5.00、10.0、20.0、50.0、100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 标准系列，绘制校准曲线。

1.6 样品的采集

将已称重的顶空瓶带到现场，用采样器采集约 2 g 的样品于顶空瓶中，加入 10 mL 基体改性剂，立即密封，置于冷藏箱内，带回实验室待测。

1.7 样品的制备

1.7.1 低含量试样的制备

取出装有样品的顶空瓶，待恢复至室温后称重，计

算样品重量。在振荡器上振荡 10 min，待测。

1.7.2 高含量试样的制备

取出装有高含量样品的样品瓶，使其恢复到室温，从中取出适量样品。准确称取 2 ~ 10 g 样品置于 22 mL 顶空瓶中，迅速加入 10.0 mL 甲醇，密封，在振荡器上振荡 10 min。静置沉降后，移取约 1 mL 甲醇提取液至 2 mL 玻璃瓶中。向空的顶空瓶中加入 2 g 石英砂、10 mL 基体改性剂和 10.0 ~ 100 μ L 甲醇提取液。密封，振荡 10 min，待测。

结果讨论

2.1 挥发性芳香烃的谱图

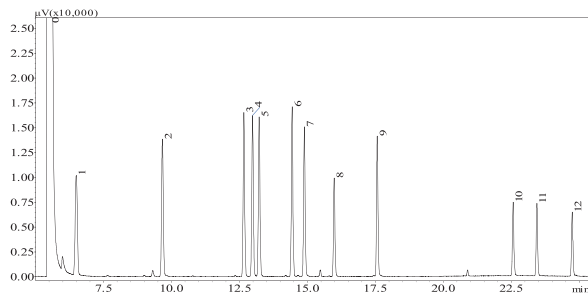


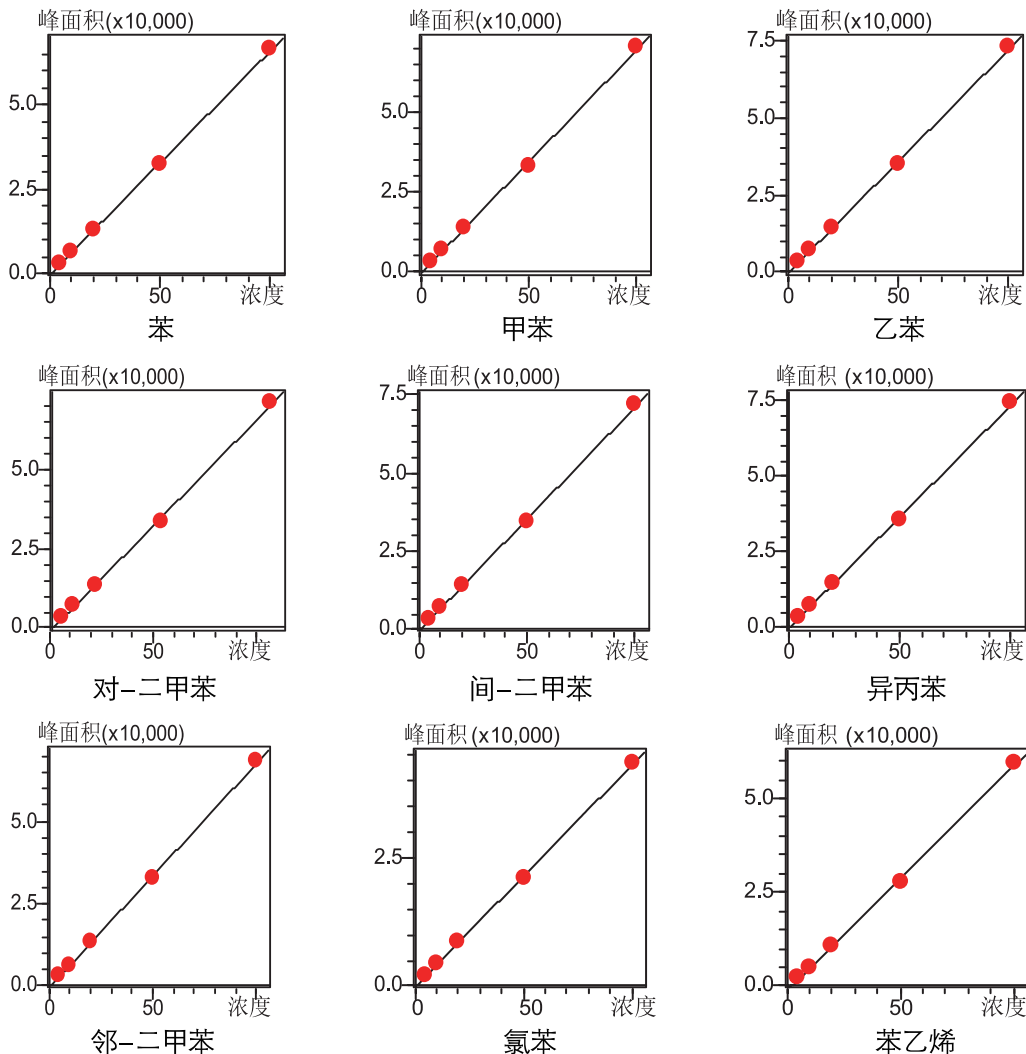
图 1 挥发性芳香烃的色谱图

2.2 标准曲线

12 种挥发性芳香烃的标准色谱图见图 1，校准曲线见图 2，曲线线性关系见表 1。从结果来看，各组份在 5.00 ~ 100 μ g/mL 范围内的相关系数在 0.9992 ~ 0.9999 之间，曲线的线性关系良好。

2.3 标准曲线

12 种挥发性芳香烃的标准色谱图见图 1，校准曲线见图 2，曲线线性关系见表 1。从结果来看，各组份在 5.00 ~ 100 μ g/mL 范围内的相关系数在 0.9992 ~ 0.9999 之间，曲线的线性关系良好。



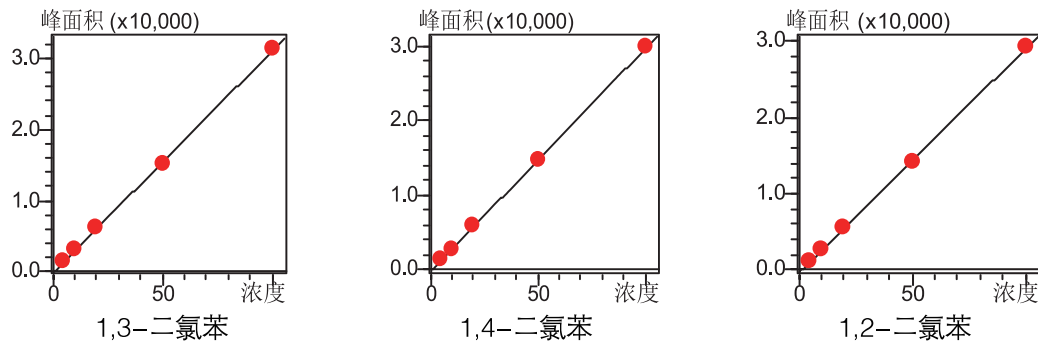


图2 挥发性芳香烃的校准曲线

2.4 方法的灵敏度

方法的灵敏度以检出限和定量限表示。检出限定义为信噪比为 3 时所能检测到的浓度，定量限为信噪比为 10 时所能检测到的浓度，方法灵敏度的结果见表 1。12 种目标物的方法检出限为 2.0~4.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，定量限为 8.0~16.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，方法的灵敏度满足要求。

表 1 方法的灵敏度

编号	化合物名称	保留时间(min)	R	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	定量限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
1	苯	6.508	0.9999	3.1	12.4
2	甲苯	9.675	0.9999	3.2	12.8
3	乙苯	12.671	0.9999	2.5	10.0
4	对-二甲苯	12.991	0.9999	2.5	10.0
5	间-二甲苯	13.233	0.9999	2.8	11.2
6	异丙苯	14.443	0.9998	3.3	13.2
7	邻-二甲苯	14.894	0.9999	4.3	17.2
8	氯苯	15.993	0.9997	3.4	13.6
9	苯乙烯	17.578	0.9997	3.0	12.0
10	1,3-二氯苯	22.575	0.9999	3.1	12.4
11	1,4-二氯苯	23.448	0.9998	2.5	10.0
12	1,2-二氯苯	24.747	0.9992	3.1	12.4

2.5 方法的准确度及精密度

分别对土壤和沉积物按照三个不同的浓度水平进行标准品的添加实验，每个样品设定 6 次重复实验，以此结果计算三个浓度水平下方法的平均回收率及相对标准偏差 (RSD%) 来分别代表方法的准确度及精密度，结果见表 2。

表 2 方法的准确度和精密度

编号	化合物名称	添加含量 ($\mu\text{g}/\text{Kg}$)		平均回收率 (%)		RSD (%)	
		土壤	沉积物	土壤	沉积物	土壤	沉积物
1	苯	17.2	3.6	68.7	102	3.6	3.6
		90.6	2.1	90.6	105	2.1	2.1
		369	1.3	73.7	96.5	1.3	1.3
2	甲苯	14.7	3.3	58.8	95.7	3.3	3.3
		84.9	2.7	84.9	105	2.7	2.7
		327	2.0	65.3	94.9	2.0	2.0

3	乙苯	14.6	2.4	58.5	100	2.4	2.4
		82.8	2.7	82.8	106	2.7	2.7
		310	1.7	62.0	93.4	1.7	1.7
4	对-二甲苯	14.1	3.4	56.5	100	3.4	3.4
		79.5	3.4	79.5	104	3.4	3.4
		304	1.9	60.8	92.1	1.9	1.9
5	间-二甲苯	14.2	4.0	56.7	98.4	4.0	4.0
		80.7	2.9	80.7	104	2.9	2.9
		302	1.5	60.4	94.4	1.5	1.5
6	异丙苯	14.7	3.0	58.9	98.2	3.0	3.0
		82.7	2.4	82.7	104	2.4	2.4
		312	2.0	62.3	89.5	2.0	2.0
7	邻-二甲苯	13.8	4.6	55.3	98.5	4.6	4.6
		77.5	2.9	77.5	104	2.9	2.9
		299	1.9	59.8	91.7	1.9	1.9
8	氯苯	10.9	6.4	43.5	92.6	6.4	6.4
		67.5	4.7	67.5	98.2	4.7	4.7
		262	2.8	52.4	90.2	2.8	2.8
9	苯乙烯	11.1	7.1	44.3	80.0	7.1	7.1
		60.1	6.3	60.1	83.8	6.3	6.3
		241	4.8	48.2	80.4	4.8	4.8
10	1,3-二氯苯	8.83	6.1	35.3	84.5	6.1	6.1
		53.0	6.4	53.0	88.9	6.4	6.4
		203	4.1	40.5	79.5	4.1	4.1
11	1,4-二氯苯	8.97	9.6	35.9	77.9	9.6	9.6
		49.4	7.8	49.4	87.9	7.8	7.8
		192	4.3	38.4	78.6	4.3	4.3
12	1,2-二氯苯	8.94	10	35.8	87.0	10	10
		49.3	7.4	49.3	87.0	7.4	7.4
		189	4.6	37.8	80.0	4.6	4.6

结论

从方法验证结果可以看出，本方法检出限最大值 4.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，而我国土壤相关标准中涉及到的可用本方法测定的挥发性芳香烃评价标准限值最小的化合物为苯，其限值为 0.2 mg/kg ，所以本方法检出限满足其环保标准的要求。同时，方法精密度和准确度统计结果也能够满足方法特性指标要求。