

车金水,余翀天.吹扫捕集-气质联用法测定土壤中 60 种挥发性有机物[J].环境化学,2015,34(9):1768-1770

ThermoFisher
SCIENTIFIC

吹扫捕集-气质联用法测定土壤中 60 种挥发性有机物

车金水 余翀天

(赛默飞世尔科技(中国)有限公司,上海,201206)

摘 要 本文采用吹扫捕集-气质联用法(P&T-GC/MS)测定土壤中的 60 种挥发性有机污染物,方法检出限可达 $0.01\text{--}0.08\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,方法灵敏度高,满足简单、快速、灵敏度高要求,能够检测出土壤中痕量的挥发性有机物.

关键词 Trace GC 1310-ISQ 单四极杆气质联用, OI Purge&Trap, 土壤, 挥发性有机物, EPA8260

随着我国经济社会的发展,城市周边地区土壤中挥发性有机物的广泛存在,对大众健康和环境存在着非常大的威胁.工业成产过程中各类储罐的泄漏,化工厂有机废弃溶剂的不正当处理,药厂、电子元器件场的污水排放等都可能直接导致土壤受到挥发性有机物的污染.同时大气、地下水和废水中的挥发性有机物的迁移也会对土壤造成污染.

目前各国针对土壤、废弃物中均有相应的检测标准,如美国 EPA 8260C、EPA 5035、EPA 5021;我国也出台了相应的检测标准,如 HJ 605-2011《土壤和沉积物 挥发性有机物的测定 吹扫捕集-气相色谱-质谱法》、HJ 642-2013《土壤和沉积物 挥发性有机物的测定 顶空-气相色谱-质谱法》.

本文参考 EPA 8260C 和 HJ 605-2011,采用吹扫捕集-气相色谱-质谱法,对土壤中痕量的 VOCs 进行分析检测.本方法检出限低,重现性好,能够简单而且准确高效的检测土壤中的挥发性有机物.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Thermo Scientific™ ISQ 单四极杆气质联用仪,包括:TRACE 1310 气相色谱,配分流不分流进样口-ISQ LT 单四极杆质谱,OI 4660 型吹扫捕集及 4552 水土一体自动进样器,Thermo Scientific™ TraceFinder3.2 数据处理系统

EPA8260 标准品(60 种化合物, $200\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)购自上海安谱科学仪器有限公司;甲醇(CH_3OH),HPLC 级.工作曲线溶液:取适量 EPA8260 标准品溶液于 50mL 容量瓶中,配置成浓度为:0.5、1.0、2.0、4.0、10.0、20.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的标准溶液,摇匀.取 5mL 标准溶液于 40 mL 吹扫样品瓶中,添加 1 g 氯化钠和 5 g 石英砂(300 °C 煅烧后使用),添加 1 粒磁力搅拌子,待分析.

1.2 样品前处理

参考 GB/T605-2011,对低含量样品:准确称取 5 g 左右样品于 40 mL 吹扫样品瓶中,添加 1 g 氯化钠和 5 mL 超纯水,添加 1 粒磁力搅拌子,待分析.如果待分析物浓度超过线性范围,降低称样量至 1 g.

对高含量样品:准确称取 5 g 样品至于 40 mL 样品瓶中,添加 10 mL 甲醇,盖好瓶盖振荡 2 min,静止分层.准确量取适量上清液于 40 mL 吹扫样品瓶中,添加 1 g 氯化钠,添加 1 粒磁力搅拌子,待分析.

1.3 分析方法

吹扫捕集法条件 吹扫时间:11 min,吹扫时阱温度.: 40 °C , 预热温度:40 °C;预热时间:3 min;冷阱类型:#10;传输线温度:150 °C;阀体温度:150 °C;水管理器温度:吹扫温度:110 °C;解析温度:0 °C;烘烤温度:240 °C;冷阱解析预热温度:180 °C;解析温度:190 °C;解析时间:0.5 min;烘烤循环次数:2 次;烘烤温度:210 °C;烘烤时间:10 min.

GC 条件 色谱柱: Thermo Scientific™ TG-624(60 m×0.25 mm×1.4 μm , 升温程序: 40 °C (4 min), 8 °C·mL⁻¹到230 °C (5 min);进样口温度:200 °C;分流进样,分流比:10:1;载气高纯氮(99.999%),恒流模式,流速:1.5 mL·mL⁻¹

MS 条件 离子源温度: 250 °C,传输线温度: 230 °C,离子化方式: EI, 70 eV,扫描方法: 全扫描模式扫描,扫描范围:m/z 35–350

2 结果与讨论

2.1 线性、检出限及 RSD

配置混合标准溶液,各浓度分别为 0.5、1.0、2.0、4.0、10.0、20.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的标准溶液,采用上述方法分别进样分析,考察

各组分的线性.实验结果表明,60 种组分在 0.5—20.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 线性关系良好,线性相关系数均大于 0.995(见表 1).对浓度为 1.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 标准样品平行测试 5 针,RSD 在 0.71%—8.02 %之间,重复性良好.该方法检出限分别 0.01—0.08 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,仪器灵敏度高(表 1).

表 1 60 种 VOCs 保留时间及特征离子、保留时间、线性及检出限* ($n=5$)

序号	化合物	保留时间/min	定量离子	定性离子	R^2	检出限/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	RSD/%
1	dichlorodifluoromethane	4.12	85	87,50	0.9979	0.05	3.81
2	chloromethane	4.53	50	52,49	0.9987	0.05	1.06
3	vinyl chloride	4.84	62	64,61	0.9995	0.03	1.88
4	bromomethane	5.59	94	96,93	0.9991	0.05	4.26
5	chloroethane	5.82	64	66,49	0.9988	0.05	4.30
6	trichlorofluoromethane	6.31	101	103,66	0.9989	0.06	7.29
7	1,1-dichloroethylene	7.41	61	96,98	0.9988	0.03	1.62
8	methylene chloride	8.43	49	84,86	0.9999	0.02	1.56
9	trans-1,2-dichloroethylene	8.83	61	96,98	0.9998	0.03	1.01
10	1,1-dichloroethlane	9.66	63	65,83	0.9999	0.01	1.10
11	2,2-dichloropropane	10.63	77	41,79	0.9998	0.03	3.63
12	cis-1,2-dichloroethylene	10.66	61	96,98	0.9995	0.02	0.95
13	bromochloromethane	11.08	49	130,128	0.9998	0.02	2.88
14	chloroform	11.16	83	85,47	0.9998	0.01	2.24
15	1,1,1-trichloroethane	11.44	97	99,61	0.9989	0.01	1.68
16	carb tetrchloride	11.66	117	119,121	0.9992	0.01	2.95
17	1,1-dichloropropylene	11.7	75	110,77	0.9987	0.03	8.02
18	Benzene	12.07	77	78,65	0.9995	0.03	0.71
19	1,2-dichloroethane	12.21	62	64,27	1.0000	0.01	1.95
20	trichloroethylene	13.11	130	132,92	0.9961	0.01	4.98
21	1,2-dichloropropane	13.59	63	62,41	0.9995	0.03	1.49
22	dibromomethane	13.82	174	93,95	0.9951	0.01	1.83
23	bromodichloromethane	14.01	83	85,47	0.9999	0.01	2.20
24	cis-1,3-dichloropropylene	14.76	75	39,77	0.9950	0.03	7.78
25	toluene	15.27	91	106,105	0.9963	0.03	5.48
26	trans-1,3-dichloropropylene	15.72	75	39,77	0.9991	0.02	6.42
27	1,1,2-trichloroethane	16.06	97	83,61	0.9958	0.02	2.24
28	tetrachloroethylene	16.17	166	164,129	0.9958	0.03	1.78
29	1,3-dichloropropane	16.39	76	41,78	0.9981	0.03	2.79
30	dibromochloromethane	16.75	129	127,131	0.9965	0.01	2.10
31	1,2-dibromoethane	17.02	107	109,81	0.9969	0.02	3.59
32	chlorotoluene	17.8	112	114,77	0.9967	0.01	8.00
33	ethylbenzene	17.89	91	106,65	0.9951	0.05	4.63
34	1,1,1,2-tetrachloroethane	17.98	131	133,117	0.9989	0.01	4.08
35	o/p-xylene	18.09	91	106,105	0.9957	0.05	1.34
36	m-xylene	18.84	91	106,105	0.9953	0.05	5.44
37	styrene	18.88	104	78,77	0.9967	0.06	1.65
38	bromoform	19.33	173	171,175	0.9957	0.01	1.85
39	1,3,5-trimethylbenzene	19.45	105	120,77	0.9958	0.06	4.85
40	isopropylbenzene	19.48	105	120,119	0.9963	0.06	4.94
41	1,1,2,2-tetrachloroethane	20.16	83	85,95	0.9984	0.01	3.34
42	bromobenzene	20.19	77	156,158	0.9950	0.05	3.15
43	n-propylbenzene	20.21	91	120,92	0.9963	0.03	1.88
44	1,2,3-trichloropropane	20.28	75	110,77	0.9984	0.03	1.64

续表1

序号	化合物	保留时间/min	定量离子	定性离子	R^2	检出限/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	RSD/%
45	2-chlorotoluene	20.49	91	126,89	0.9958	0.05	3.53
46	4-chlorotoluene	20.7	91	126,89	0.9958	0.08	1.29
47	tert-butylbenzene	21.17	119	91,134	0.9953	0.08	4.56
48	1,2,4-trimethylbenzene	21.25	105	120,77	0.9953	0.05	2.46
49	sec-butylbenzene	21.59	105	134,91	0.9969	0.05	1.66
50	4-iodopropyltoluene	21.84	119	134,91	0.9971	0.05	1.93
51	1,3-dichlorobenzene	21.91	146	148,111	0.9959	0.02	3.64
52	1,4-dichlorobenzene	22.09	146	148,111	0.9957	0.02	1.50
53	n-butylbenzene	22.62	91	92,134	0.9951	0.05	2.12
54	1,2-dichlorobenzene	22.82	146	148,111	0.9959	0.02	4.13
55	1,2-dibromo-3-chloropropane	24.36	157	75,155	0.9961	0.03	4.28
56	1,2,4-trichlorobenzene	25.86	180	182,145	0.9955	0.03	2.95
57	hexachlorobutadiene	26.04	225	227,223	0.9974	0.03	2.85
58	naphthalene	26.38	128	129,127	0.9982	0.01	1.65
59	1,2,3-trichlorobenzene	26.83	180	182,145	0.9958	0.03	6.13

* 线性范围:0.5—20.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

2.2 实际样品及样品加标

于某湖泊附近取泥土样品,去掉大颗粒砂石后,准确称取 1.0 g 样品,参考本方法进行分析检测.实验结果表明,该样品中含有的挥发性有机物为氯仿($19.28\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)、溴二氯甲烷($5.98\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)、氯甲苯($0.53\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)、二溴氯甲烷($1.90\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$),且检出化合物质谱图和标准溶液质谱图一致.

对该样品进行加标实验,准确称取 1.0 g 样品于 40 mL 吹扫样品瓶中,添加 1 g 氯化钠,添加 1 粒磁力搅拌子,快速加入 $10.0\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的标准溶液 100 μL (折算样品加标浓度为 $1\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$),考察加标回收.实验结果表明,加标回收率均在 80%—110%之间,满足分析检测要求.

3 结论

本文采用吹扫捕集-气质联用法(P&T-GC/MS)测定土壤中的 60 种挥发性有机污染物.方法灵敏度高,方法检出限可达 $0.01\text{—}0.08\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,远高于中 HJ 605-2011 检出限为 $0.2\text{—}3.2\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的要求(称样量为 5 g).方法重复性好,对浓度为 $1.0\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 标准样品平行测试 5 针, RSD 在 0.71%—8.02 %之间,满足分析检测要求.方法加标回收率高,在加标量为 $1.0\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,加标回收率在 80%—110% 之间,能够满足 HJ 605—2011 中加标回收 70%—130% 的要求.采用 TraceFinder3.2 数据处理系统,结合数据库(CDB)功能,使得方法建立更加简单方便,数据处理更加智能化,流程化.