

黄招发.顶空气相色谱-质谱法测定土壤和沉积物中的挥发性有机物[J].环境化学,2016,35(12):2626-2628.
Huang Zaofa. The determination of volatile organic compounds in soil by headspace-Gas chromatography/mass spectrometry [J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(12):2626-2628.



顶空气相色谱-质谱法测定土壤和沉积物中的挥发性有机物

黄招发

(珀金埃尔默企业管理(上海)有限公司, 上海, 201203)

摘 要 本文利用顶空自动进样器与气象色谱/质谱仪,对土壤中的 36 种挥发性有机物进行了测定.实验结果表明,本方法具有很好的准确度、精密度和检出限,校准曲线线性相关性均在 0.995 以上.利用此方法可以充分满足土壤和沉积物中挥发性有机物的测定要求.
关键词 气相色谱/质谱仪, 土壤, 挥发性有机物.

挥发性有机物(VOCs)广泛应用于化工原料和有机溶剂中.很多种 VOCs 具有致突变、致癌和致畸效应,或者具有难闻气味且非常难以降解,会对环境和体健康造成很大危害.中国环境保护标准 HJ 642—2013 规定了测定土壤和沉积物中挥发性有机物的顶空-气相色谱质谱法.该标准适用于土壤和沉积物中 36 种挥发性有机物的测定.本文利用石英砂模拟实际土壤,在其中加入标准溶液配制校准曲线,利用 PerkinElmer TurboMatrix HS40 型顶空自动进样器联用 Clarus SQ 8 GC/MS 测定.其中 VOCs 方法具有优异的线性、结果重现性、回收率和检出限,表明该仪器配置具有优异的检测性能,完全可以满足方法需要.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

使用 PerkinElmer Clarus SQ 8 GC-MS(EI 源)与 TurboMatrix HS40 联用分析.

纯水机设备制备用水.基体改进剂:250 mL 实验用水,滴加几滴磷酸,调节 pH≤2.加入 90 g 氯化钠.溶解并混匀.标准溶液(含 37 种 VOCs):直接购买浓度为 1000 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的混标,使用前用甲醇稀释至 100 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$.内标溶液:选用氟苯,氯苯- d_5 和 1,4-二氯苯- d_4 做为内标物,用甲醇配制为 250 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$.替代物:4-溴氟苯(BFB)和甲苯- d_8 ,浓度均为 100 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,溶剂为甲醇(色谱纯).

1.2 校准曲线的配制

取 5 个顶空瓶,分别称取 2.0 g 石英砂于顶空瓶中,各加入 5 mL 基体改进剂,再分别加入 0.5、1、2、5、10 μL 的 100 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 挥发性有机物混标及替代物,2.0 μL 的 250 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的内标,加盖密封.

1.3 实验条件

顶空、气相色谱仪及质谱仪的操作条件:炉温 70 $^{\circ}\text{C}$,平衡时间 50 min,传输线压力 22 psi,取样针温度 95 $^{\circ}\text{C}$,加压时间 1.5 min,瓶压力 30 psi,传输线温度 110 $^{\circ}\text{C}$,进样时间 0.05 min.

Clarus 680 气相色谱参数:色谱柱 Elite-624(60 m×0.32 mm×1.8 μm),载气 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,进样口温度 120 $^{\circ}\text{C}$,升温程序:35 $^{\circ}\text{C}$ 保持 3 min,以速度 4 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 120 $^{\circ}\text{C}$;以速度 8 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 180 $^{\circ}\text{C}$;以温速度 15 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 220 $^{\circ}\text{C}$ 后,保持时间 10 min

Clarus SQ 8 T 质谱条件参数:传输线温度 250 $^{\circ}\text{C}$,离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$,工作方式 Scan and SIR,溶剂延迟 3 min.

2 结果与讨论

根据仪器运行条件,得到 37 种 VOCs 总离子流色谱图和选择离子流图,表 1 所列各组分的出峰顺序、保留时间和定量离子.使用校准样品依次进样,得到各组分的回归系数大于 0.995,显示了方法良好的线性.

表 2 为重现性(RSD)、检出限(MDL)、测定下限及回收率.检出限及测定下限的测定参照 HJ 168—2010《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》.检出限是采用空白加标(石英砂),加标量为 5 ng(浓度为 2.5 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)时测定下限为 4 倍

检出限.RSD 为向 2 g 土壤或石英砂中加入 5 mL 基体改进剂,并分别加入 2 μL 和 5 μL 的 100 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 标准品和替代物、2.0 μL 的 250 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的内标溶液,得到标准品的浓度为 100、250 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,连续测定 10 次的相对标准偏差.回收率为向 2 g土壤中加入 5 mL 基体改进剂,并分别加入 2 μL 和 5 μL 的 100 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 标准品和替代物、2.0 μL 的 250 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的内标时的回收率.

表 1 各组分的出峰顺序,保留时间和定量离子以及回归系数

化合物	保留时间/min	定量离子	r^2	化合物	保留时间/min	定量离子	r^2
氯乙烯	5.731	62	0.9995	氯苯-d ₅ (IS2)	26.498	117	
1,1-二氯乙烯	9.351	96	0.9994	氯苯	26.609	112	0.9999
二氯甲烷	10.841	84	0.9991	乙苯	26.813	91	0.9997
反-1,2-二氯乙烯	11.451	96	0.9994	1,1,1,2-四氯乙烷	26.848	131	0.9996
1,1-二氯乙烷	12.711	63	0.9997	间,对-二甲苯	27.157	106	0.9993
顺-1,2-二氯乙烯	14.283	96	0.9992	邻-二甲苯	28.292	106	0.9996
氯仿	15.106	83	0.9997	苯乙烯	28.365	104	0.9987
1,1,1-三氯乙烷	15.538	97	0.9997	溴仿	28.958	173	0.9987
四氯化碳	15.882	117	0.9998	4-溴氟苯(Surr)	29.801	95	0.9992
1,2-二氯乙烷	16.809	62	0.9991	1,1,2,2-四氯乙烷	30.229	83	0.9999
苯	16.553	78	0.9998	1,2,3-三氯丙烷	30.392	75	0.9998
氟苯(IS1)	17.30	96		1,3,5-三甲基苯	30.793	105	0.9987
三氯乙烯	18.35	95	0.9995	1,2,4-三甲基苯	31.742	105	0.9995
1,2-二氯丙烷	19.165	63	0.9995	1,3-二氯苯	32.498	146	0.9996
一溴二氯甲烷	19.911	83	0.9994	1,4-二氯苯-d ₄ (IS3)	32.643	152	
甲苯-d ₈ (Surr)	21.944	98	0.999	1,4-二氯苯	32.717	146	0.9991
甲苯	22.154	91	0.9984	1,2-二氯苯	33.547	146	0.9971
1,1,2-三氯乙烷	23.631	83	0.99985	1,2,4-三氯苯	36.727	180	0.9954
四氯乙烯	23.776	166	0.9996	六氯丁二烯	36.927	225	0.995
二溴氯甲烷	24.809	129	0.9992	萘	37.296	128	0.9991
1,2-二溴乙烷	25.236	107	0.9991				

表 2 方法的重现性(RSD)、检出限(MDL)、测定下限及回收率

化合物	回收率(RSD)/% ($n=10$)		MDL/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	测定下限/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
	100 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	250 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$		
氯乙烯	102.72(2.08)	100.91(3.25)	0.97	3.86
1,1-二氯乙烯	107.3(3.18)	102.32(3.27)	0.85	3.40
二氯甲烷	92.72(3.53)	97.71(4.22)	1.11	4.44
反-1,2-二氯乙烯	104.81(2.51)	102.19(3.30)	0.58	2.34
1,1-二氯乙烷	100.95(2.79)	100.19(4.57)	0.84	3.35
顺-1,2-二氯乙烯	100.25(2.78)	99.85(3.44)	0.62	2.47
氯仿	98.82(3.32)	99.90(4.63)	0.80	3.18
1,1,1-三氯乙烷	108.86(3.22)	105.22(4.83)	0.70	2.81
四氯化碳	106.61(3.12)	105.88(4.66)	0.79	3.14
1,2-二氯乙烷	87.95(3.47)	99.15(4.37)	1.09	4.36
苯	100.60(2.06)	101.81(3.03)	0.54	2.17
三氯乙烯	108.49(2.78)	105.65(3.39)	1.07	4.28
1,2-二氯丙烷	100.22(3.42)	100.28(3.88)	0.92	3.66
一溴二氯甲烷	95.59(3.84)	98.82(4.06)	1.00	4.01
甲苯-D8	93.23(8.76)	105.18(7.87)	—	—
甲苯	106.71(1.67)	106.52(2.20)	0.75	2.98
1,1,2-三氯乙烷	89.55(4.58)	96.16(3.63)	1.16	4.66
四氯乙烯	99.98(2.86)	102.41(2.85)	0.95	3.79

续表2

化合物	回收率(RSD)/% (n=10)		MDL/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	测定下限/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
	100 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	250 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$		
二溴氯甲烷	90.03 (4.53)	97.53 (3.24)	1.24	4.95
1,2-二溴乙烷	86.47 (4.93)	94.58 (3.01)	1.16	4.64
氯苯	101.08 (2.90)	99.14 (2.15)	0.77	3.07
乙苯	105.94 (1.52)	104.79 (2.00)	0.92	3.68
1,1,1,2-四氯乙烷	102.38 (3.63)	92.60 (4.31)	0.60	2.40
间,对-二甲苯	103.51 (1.56)	107.39 (2.07)	0.76	3.02
邻-二甲苯	110.14 (1.59)	100.90 (1.83)	0.82	3.28
苯乙烯	97.83 (1.79)	98.30 (1.79)	0.73	2.91
溴仿	86.96 (7.22)	92.51 (3.54)	1.24	4.95
4-溴氟苯	97.70 (4.98)	102.00 (6.14)	—	—
1,1,2,2-四氯乙烷	75.69 (3.08)	91.49 (2.58)	1.08	4.30
1,2,3-三氯丙烷	74.92 (3.17)	89.56 (2.67)	1.02	4.06
1,3,5-三甲基苯	108.75 (1.55)	103.70 (3.34)	0.79	3.18
1,2,4-三甲基苯	109.87 (1.48)	102.42 (2.89)	0.84	3.36
1,3-二氯苯	100.52 (2.06)	93.09 (2.88)	0.71	2.85
1,4-二氯苯	99.47 (1.91)	92.63 (2.55)	0.91	3.63
1,2-二氯苯	93.70 (2.25)	89.50 (2.78)	0.89	3.57
1,2,4-三氯苯	104.24 (2.35)	106.21 (7.27)	1.18	4.71
六氯丁二烯	117.51 (3.40)	106.41 (8.94)	1.17	4.69
萘	93.18 (1.90)	102.34 (2.47)	2.07	8.27

如表 2 所示,两种加标浓度下,加标样品 RSD%分别为 1.48%—8.76%和 1.79%—8.94%,在标准(HJ642—2013)要求的 1.1%—15%内.加标回收率分别为 74.92%—117.51%和 89.50%—106.52%,优于标准(HJ642—2013)回收率(100 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 回收率为65.2%—134%和 250 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 回收率为 73.3%—107%).根据本文实验条件,检出限为 0.54—2.07 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,测定下限为 2.17—8.27 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$.优于标准(HJ642—2013)方法中的值:检出限 0.8—4 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,测定下限为 3.2—14 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$.

3 结 论

实验结果表明,使用 PerkinElmer TurboMatrix HS40 联用 Clarus SQ 8 GC/MS 测定土壤中 VOCs 很容易实现 HJ642—2013 方法所设定的性能标准.本文建立的方法具有很好的准确度,精密度和检出限,该仪器配置具有优异的检测性能,完全可以满足方法需要.