

吹扫捕集-气质联用测定土壤中挥发性有机物

李双双 姚佳

江苏省镇江环境监测中心

DOI:10.12238/eep.v4i6.1482

[摘要] 建立吹扫捕集-气质联用法同时测定土壤中57种挥发性有机物的方法。以保留时间和特征离子质谱图定性,内标法定量。样品量为5g时,方法检出限为:0.2~1.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$,所有组分相对标准偏差<10%,加标回收率为79~104%,方法符合HJ605-2011质控要求。

[关键词] 吹扫捕集; 气质联用; 挥发性有机物

中图分类号: X83 文献标识码: A

Determination of 57 Kinds of Volatile Organic Compounds in Soil by GC/MS Coupled to Purge and Trap Method

Shuangshuang Li Jia Yao

Jiangsu Zhenjiang Environmental Monitoring Center

[Abstract] A GC/MS coupled to purge and trap method was established for determination of 57 VOCs in soil. Retention time and characteristic ion mass spectrometry were used for qualitative analysis and internal standard method for quantitative analysis. When the sample amount is 5g, the detection limit of the method is 0.2 ~ 1.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$, the relative standard deviation of all components is less than 10%, and the recovery rate is 79 ~ 104%. The method meets the quality control requirements of HJ 605-2011.

[Key words] purge and trap; GC/MS; volatile organic compounds

1 概述

挥发性有机物(VOCs)是一类标准大气压下,沸点在250℃以下的所有有机化合物的总称,主要包含烃类,酯类,醛酮类等^[1]。VOCs化学性质较活泼,易在紫外线的照射下,生成游离基,在NO_x和PM₁₀的辅助下,与环境中的氧作用,生成臭氧,是重要的臭氧前驱物^[2]。同时由于本身的带电性,易与PM_{2.5}形成包覆颗粒物,随风吹雨淋,迁移扩散到水体和土壤中污染环境^[3]。在VOCs的循环往复下,大量有毒有害物质可通过生物链富集在人体,损害身体健康^[4]。

我国生态环境部目关于VOCs的标准,大都集中在环境空气的采样和排放上。涉及土壤VOCs的控制标准主要有HJ/T 25-1999《工业企业土壤环境质量风险评价基准》和HJ 350-2007《展览会用地土壤环境质量评价标准(暂行)》,分别规定了33种VOCs的风险评价基准值,和24种

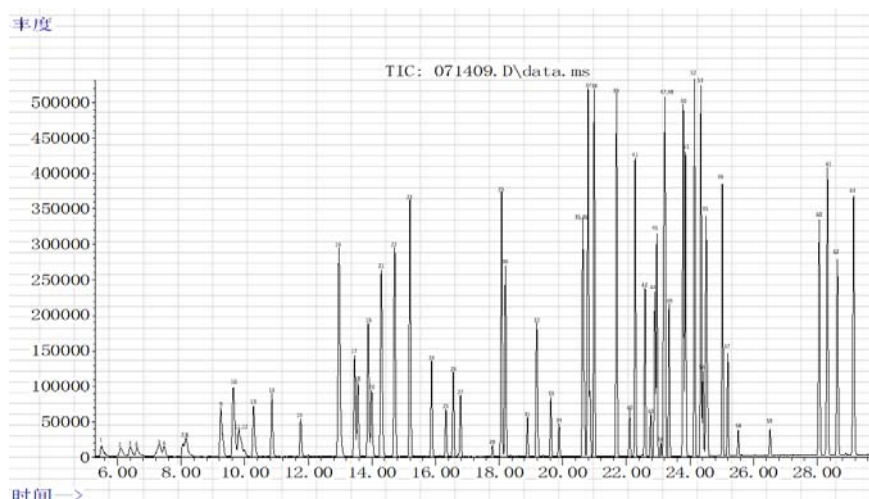


图1 目标物总离子流色谱图

VOCs的土壤环境质量标准限值^[5-6]。VOCs的监测方法的主要是HJ605-2011《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》,规定了土壤和沉积物中65种VOCs的监测分析方法^[7]。本研究主要是用实验室现有仪器和手段,来

验证标准方法中除醛酮类外的57种VOCs在本实验室条件下的分析应用。

2 实验

2.1 主要仪器与试剂

仪器: 安捷伦8890气相色谱-5977B单四极杆质谱联用仪; DB-624 (60m*0.25

表1 化合物校准曲线、方法检出限、相对标准偏差和加标回收率

序号	组份	平均相对响应因子标准曲线	响应因子 相对标准偏差%	方法检出限 μg/Kg	相对标准 偏差%	加标回收 率%
1	二氯二氟甲烷	Y=0.313X	7.6	0.4	3.0	97.0
2	氯甲烷	Y=0.360X	8.1	1.0	2.9	97.8
3	氯乙烯	Y=0.374X	7.6	1.0	3.4	98.0
4	溴甲烷	Y=0.316X	7.6	1.1	2.6	93.3
5	氯乙烷	Y=0.237X	7.8	0.8	3.6	94.7
6	三氯氟甲烷	Y=0.636X	7.8	1.1	2.4	101
7	2,2-二氯丙烷	Y=0.342X	6.9	1.0	3.7	97.9
8	二氯甲烷	Y=0.409X	9.7	1.5	2.6	91.9
9	反式-1,2-二氯乙烯	Y=0.341X	7.3	1.4	3.3	96.0
10	1,1-二氯乙烷	Y=0.498X	8.8	1.2	2.8	92.1
11,12	1,1-二氯乙烯 顺式-1,2-二氯乙烯	Y=0.470X	8.6	1.3	3.4	98.5
13	溴氯甲烷	Y=0.222X	9.9	1.4	2.4	88.5
14	氯仿	Y=0.608X	8.1	1.1	1.9	91.9
15	1,1,1-三氯乙烷	Y=0.581X	7.4	1.3	3.0	96.7
16	四氯化碳	Y=0.525X	7.4	1.3	2.7	96.4
17	1,1-二氯丙烯	Y=0.339X	6.3	1.2	2.9	97.9
18	苯	Y=0.101X	7.5	1.9	2.1	92.9
19	二溴氟甲烷	Y=0.101X	7.5	1.9	2.1	92.9
20	1,2-二氯乙烷	Y=0.405X	9.7	1.3	2.1	90.4
21	三氯乙烯	Y=0.277X	7.0	1.2	2.5	93.1
22	1,2-二氯丙烷	Y=0.202X	13	1.1	1.2	83.9
23	二溴甲烷	Y=0.181X	11	1.2	2.3	89.5
24	一溴二氯甲烷	Y=0.364X	15	1.1	1.7	79.9
25	氟苯	Y=0.211X	8.6	1.0	2.0	99
26	1,1,2-三氯乙烷	Y=0.249X	9.9	1.2	1.8	93.7
27	四氯乙烯	Y=0.464X	7.6	1.4	2.2	104
28	1,3-二氯丙烷	Y=0.468X	9.6	1.1	1.6	92.6
29	甲苯-D8	Y=0.122X	4.1	2.0	1.9	97
30	甲苯	Y=0.164X	8.0	1.3	2.7	101
31	氯苯-D5	Y=0.222X	8.8	1.2	2.0	94.5
32	氯苯	Y=0.102X	8.6	1.2	2.2	91.0
33	1,1,1,2-四氯乙烷	Y=0.717X	12	1.2	3.5	93.8
34	乙苯	Y=0.496X	9.3	1.2	2.5	91.5
35,36	邻-二甲苯苯乙烯	Y=0.807X	11	5.0	4.2	85.1
37	二溴氯甲烷	Y=0.458X	14	1.1	2.0	83.8
38	1,2-二溴乙烷	Y=0.303X	10	1.1	2.8	91.3
39	异丙苯	Y=0.228X	9.9	1.2	3.5	96.4
40	4-溴氟苯	Y=0.767X	10	1.1	1.8	92.5
41	溴苯	Y=0.951X	15	1.3	3.8	82.0
42	间,对-二甲苯	Y=0.601X	9.2	1.2	3.1	182
43	溴仿	Y=0.246X	18	1.5	2.8	77.9
44	2-氯甲苯	Y=0.310X	12	1.3	2.8	88.4
45	4-氯甲苯	Y=0.189X	13	1.3	2.8	85.1
46	叔丁基苯	Y=0.452X	16	1.2	3.0	82.3
47,48	1,3,5-三甲苯 1,2,4-三甲苯	Y=0.434X	13	1.4	3.7	87.5
49	1,1,2,2-四氯乙烷	Y=0.870X	16	1.2	1.9	89.7

mm*1.40um)毛细色谱柱; O. I. A4100型全自动吹扫捕集仪; O. I. A 4760型全自动进样器; OREM 2000标准溶液配置仪; 40mL棕色具聚四氟乙烯衬垫螺旋盖吹扫瓶,微量注射器,移液枪等。

试剂: 标准品(65种VOCs混标, 2000 mg/L); 内标(氟苯、氯苯D5、和1,4-二氯苯-D4混标, 2000mg/L); 替代物(二溴氟甲烷、甲苯-D8、4-溴氟苯混标, 2000 mg/L); 石英砂, 氯化钠等。

2.2分析条件

吹扫捕集法条件样品: 40℃, 1min; 吹脱: 120℃, 11min; 捕集: 20℃, 时间11min; 烘烤: 210℃, 10min; 解析: 190℃, 1min。

气相色谱条件进样口: 200℃; 分流比20:1; 程序升温: 40℃ (2min)-5℃/min-90℃-12℃/min-220℃ (5min); 载气: 高氮; 流速: 1.0mL/min。

质谱条件EI离子源: 温度230℃; 离子化能量70ev; 扫描方式: 全扫描; 扫描范围: m/z35-300amu; 四级杆温度150℃。

2.3校准曲线的绘制

用标准稀释仪配制VOCs混标浓度分别为5.00、20.0、50.0、100、200 μg/L的标准系列。移液枪移取5.0ml上述标准系列至40ml吹扫瓶中, 仪器添加50 μg/L内标混标(氟苯, 氯苯-D5, 1,4-二氯苯-D4)和替代物(二溴氟甲烷, 甲苯-D8和4-溴氟苯)混标10ul。以20.0 μg/L为例, 57种目标VOCs, 3种内标和3种替代物的总离子流图谱见图1。

样品中的VOCs经高纯氮气(或氦气)吹扫后吸附于捕集管中, 将捕集管加热并以高纯氮气反吹, 被热脱附出来的组分经气相色谱分离后, 由质谱仪进行检测。以标准图谱相对保留时间(RT±0.06、min)和特征离子标准质谱图定性, 以内标法定量, 即以目标化合物和对应内标的响应比值为纵坐标, 以目标物和相对应内标的浓度比为横坐标, 采用最小二乘法绘制标准曲线, 若响应因子相对标准偏差>20%, 则需重新绘制标曲。各组分标曲见下表1。

2.4样品分析

准确称取5g样品(精确至0.01g)和1.0g氯化钠于40mL棕色吹扫瓶中, 量取

表1 化合物校准曲线、方法检出限、相对标准偏差和加标回收率

序号	组份	平均相对响应因子标准曲线	响应因子 相对标准偏差%	方法检出限 μg/Kg	相对标准 偏差%	加标回收 率%
50	1,2,3-三氯丙烷	Y=0.670X	12	1.2	2.7	93.4
51	正丙苯	Y=0.372X	11	1.2	2.4	90.9
52	1,4-二氯苯-D4	Y=0.234X	4.5	1.0	1.8	96.5
53	1,4-二氯苯	Y=0.166X	9.0	1.5	3.5	92.1
54	1,3-二氯苯	Y=0.168X	10	1.5	3.2	90.3
55	4-异丙基甲苯	Y=0.489X	13	1.3	3.8	86.5
56	仲丁基苯	Y=0.581X	14	1.1	3.6	86.9
57	正丁基苯	Y=0.324X	9.9	1.7	3.8	94.6
58	1,2-二氯苯	Y=0.214X	10	1.5	2.3	89.9
59	1,2-二溴-3-氯丙烷	Y=0.213X	13	1.9	4.8	100
60	1,2,4-三氯苯	Y=0.285X	9.3	0.3	5.5	97.6
61	六氯丁二烯	Y=0.187X	15	1.6	3.7	79.1
62	萘	Y=0.658X	13	0.4	4.1	103
63	1,2,3-三氯苯	Y=0.356X	12	0.2	4.4	97.9

5. 0mL超纯水于40mL, 放一粒磁力搅拌子, 用具聚四氟乙烯衬垫螺旋盖密封, 贴标签。仪器自动加入10. 0uL内标标准溶液和10. 0uL替代物标准溶液, 按1. 2分析条件进行测定。空白样品测定以石英砂代替样品, 其余步骤和样品分析一致。

2. 5方法检出限、精密度和回收率

在7个空白样品中加入最低浓度点为5. 0 μg/L的57种VOCs混标, 平行测定, 计算每种化合物的标准偏差s, 采用EPA

方法计算检出限 ($MDL=3. 143 \times s$)^[8], 方法检出限为0. 2~1. 9 μg/kg。以各组分测定结果的相对标准偏差(RSD%)表示精密度的, 结果均<10%, 并计算空白加标回收率在79~104%之间。计算结果见表1。

3 结论

本文依据HJ605-2011方法, 以实验室现有仪器和试剂, 建立了吹扫捕集/气相色谱-质谱法测定土壤中57种挥发性有机物实验结果表明该方法的检出限,

精密度和加标回收率均满足标准质控要求。同时, 该方法对土壤和沉积物中挥发性有机物的测定具有简便, 快捷, 准确等优点, 具有较好的应用价值。

[参考文献]

[1]《中国环境监测》首届金笔奖评选结果[J].中国环境监测,2021,37(5):208.

[2]董煜.生态环境保护促进绿色循环经济发展[J].今日财富,2021,(8):7-8.

[3]谢晓芸.环境化学课程思政教育的探索与实践[J].中国现代教育装备,2021,(21):84-85+92.

[4]石油化工技术与经济简介[J].石油化工技术与经济,2020,36(02):64.

[5]HJ/T25-1999,工业企业土壤环境质量风险评价基准[D].北京:环境保护部,1999.

[6]HJ350-2007,展览会用地土壤环境质量评价标准(暂行)[D].北京:环境保护部,2007.

[7]HJ605-2011,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[D].北京:环境保护部,2011.

[8]EPA Method 5035, Closed system p& T and Extraction for Volatile Organic in Soil and Waste samples.