

土壤中 23 种挥发性氯代烃和苯系物的测定

李丽君¹, 何 炼¹, 边景辉², 孙 宁²

(1. 沈阳地质矿产研究所, 辽宁 沈阳 110032; 2. 沈阳化工股份有限公司, 辽宁 沈阳 110026)

摘 要 建立了同时测定土壤中 23 种挥发性氯代烃和苯系物的吹扫捕集-气相色谱-质谱法. 优化了试验条件, 标准曲线在 0.32×10^{-9} ~ 200.0×10^{-9} 范围内呈线性关系, 方法检出限 (3S/N) 为 0.077×10^{-9} ~ 0.69×10^{-9} , 样品标准添加平均回收率 86.5 %~117.5 %, 相对标准偏差 ($n=7$) 在 1.6 %~8.2 % 之间.

关键词 氯代烃 苯系物 气相色谱-质谱法 吹扫捕集 土壤

SIMULTANEOUS DETERMINATION OF 23 VOLATILE CHLORINATED HYDROCARBONS AND BENZENE SERIES IN SOIL SAMPLES

LI Li-jun¹, HE Lian¹, BIAN Jing-hui², SUN Ning²

(1. Shenyang Institute of Geology and Mineral Resources, CGS, Shenyang 110032, China; 2. Shenyang Chemical Co. Ltd., Shenyang 110026, China)

Abstract : A method for simultaneous determination for 23 volatile chlorinated hydrocarbons and benzene series in soil samples by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) with purge and trap pretreatment is introduced. The conditions of purge and trap, the qualification of GC-MS, and the centrifuge are confirmed. Under the best conditions, the liner range of the standard curve is 0.32 – 200.0 $\mu\text{g/kg}$. The detection limits range of the method for the 23 volatile organic compounds are 0.077 – 0.69 $\mu\text{g/kg}$. The average recoveries are 86.5% to 117.5%, with precision of 1.6% – 8.2% ($n = 7$). This fast and accurate method can be applied to determinate the 23 volatile organic compounds in batch soil samples with satisfactory results.

Key words : chlorinated hydrocarbons; benzene series; gas chromatography-mass spectrometry; purge and trap; soil

挥发性氯代烃和苯系物属于熔点低于室温、沸点范围在 50~260℃ 之间的挥发性有机化合物 (VOCs). 有机溶剂的泄漏、处理不当等均可导致对土壤和水体的污染. 而 VOCs 具有迁移性、持久性和毒性, 对人体有严重的三致作用. 而土壤对挥发性有机物有较强的吸附能力, 所以对土壤中挥发性有机物的定量检测分析, 对于了解当地土壤的污染状况及被测地区的大气、水质等质量评估具有重要的参考价值.

土壤中 VOCs 的检测方法主要有直接进样法、顶空-气相色谱-质谱联用法、吹扫捕集-气相色谱-质谱

法 (P&T-GC/MS) [1-4] 等. 文献 [3] 中针对土壤样品批量分析中的质量控制要求 [5] 实验室空白样品所用的基体做了研究, 表明采用石英砂作为空白样品的基体可以保证方法更加灵敏. 文献 [2] 中对样品进行吹扫时采用土固自动进样器, 要求吹扫气体能够将土壤中的 VOCs 组分充分地吹扫出来, 然后进行捕集, 这将取决于待测定的组分在土壤中的吸附能力. 该方法采用石英砂作为空白基体, 土壤样品和空白基体以及工作曲线在同样的条件下进行测定, 保证了 VOCs 组分的相对提取效率. 方法快速, 但要求专门的仪器, 方法应用受到限

收稿日期 2011-10-31 修回日期 2011-11-14 编辑 李兰英

作者简介 李丽君 (1972—), 女, 高级工程师, 从事地下水有机分析工作, 通信地址 沈阳市北陵大街 26 甲 3 号, E-mail: llj717297@126.com

制.而采用手动方法进样时^[4]方法检出限较高,精密度较低,不利于样品的批量测定.

本文在文献的基础上,增加取样量,采用水自动进样器,将土壤中的 VOCs 经过放置浸泡,超声提取到水中,离心提高方法灵敏度,转变为测定水中的 VOCs 的组分的原理,利用吹扫捕集-气相色谱-质谱分析技术建立了土壤中 23 种挥发性氯代烃和苯系物同时测定的方法.该方法快速、准确,线性范围宽,适用性更广,适合于批量土壤样品的分析.

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

GC-MS DSQ II 气相色谱质谱仪;Tekmar Stratum 吹扫捕集浓缩仪,配 AquateK 70 液体自动进样器, KQ5200E 超声波清洗器;Anke TDL-5 高速离心机.甲醇为农残级,空白试剂水,石英砂.

氯乙烯标准溶液,23 种 VOCs 混合标准溶液:2000 $\mu\text{g/mL}$ 内标和替代物的混合标准溶液.氯苯为内标;替代物 4-溴氯苯、1,2-二氯苯-D4,2000 $\mu\text{g/mL}$;氯乙烯标准溶液 2000 $\mu\text{g/mL}$.以上均为甲醇介质.

1.2 校准曲线的绘制

分别吸取 2.0、5.0、10.0 μL 的 10.0 $\mu\text{g/mL}$ 氯乙烯和 23 种 VOCs 混合标准溶液以及 3.0、5.0、10.0、20 μL 的 100.0 $\mu\text{g/mL}$ 的氯乙烯和 23 种 VOCs 混合标准溶液于加有 10 g 石英砂的 40 mL VOA 瓶中,然后加入 35 mL 空白水,4 滴 (1+1) 盐酸溶液,倒置放置 30 min 后超声 10 min,取出后以 3500 r/s 离心 5 min.配成浓度分别为 2×10^{-9} 、 5×10^{-9} 、 10×10^{-9} 、 30×10^{-9} 、 50×10^{-9} 、 100×10^{-9} 、 200.0×10^{-9} (质量分数) 的混合标准溶液.余下操作同 1.4.1 节.

按照内标法的定量方法绘制各化合物的峰面积与内标的峰面积的比值和各化合物的浓度的工作曲线.

1.3 仪器工作条件

1.3.1 吹扫-捕集条件

吹扫气为高纯氮气,经气体过滤器过滤后使用,流量 40 mL/min.吹扫时间 11 min;捕集阱,解析预热温度 170 $^{\circ}\text{C}$,解析温度 200 $^{\circ}\text{C}$,解析时间 0.4 min.烘焙温度 215 $^{\circ}\text{C}$,烘焙流量 400 mL/min,烘焙时间 10 min;阀温度 150 $^{\circ}\text{C}$,传输线温度 150 $^{\circ}\text{C}$.

1.3.2 气相色谱-质谱条件

色谱条件 载气为高纯氮气,TR-5 ms 毛细管色谱柱 (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm),汽化室温度 200 $^{\circ}\text{C}$,分流进样,分流比 20:1,载气流量 1 mL/min,程序升温,初温 35 $^{\circ}\text{C}$,保持 4 min,以 8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 150 $^{\circ}\text{C}$,柱后老化温度 260 $^{\circ}\text{C}$,保持 3 min.

质谱条件:EI 源,离子源温度 250 $^{\circ}\text{C}$,接口温度 250 $^{\circ}\text{C}$,电子倍增器电压 3.0 kV,扫描范围 45~300 amu/s;全扫描与选择离子交替扫描方式.溶剂延迟时间 1.6 min.

1.4 样品的采集

每个采样点需采集 3 瓶土壤.采样方法分 2 种.按方法 1 在同一地点顺序采集两个样品作为正、副样.按方法 2 在上述同一点采集一个.

1.4.1 方法 1

(1) 样品采集 将已加入 10 mL 空白水、4 滴盐酸保护剂的 40 mL VOA 瓶称量后备用.现场采集样品时,准确称取样品土 10 g 尽量快速加入样品瓶中后,加入 25 mL 的空白水,并立即擦净螺纹口上粘附的土壤,迅速盖紧盖,清除瓶身外侧粘附的土壤,采集好的样品放入带密封条的塑料袋中密封后倒置放入低温冷藏箱中尽快送实验室检测.若样品不能及时送达实验室,应将样品放入 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱内保存,样品在 14 d 内测定.

(2) 空白样品采集 样品采集完全与实际样品相同.将空白样品放入带密封条的塑料袋中密封后倒置放入低温冷藏箱,并随本样品一起送往实验室检测,旅途中间不能分开.

(3) 平行样采集 采集方法完全和样品采集一样,只是对采集平行样的样品取样时尽量取自同一点,可尽快简单混匀后采样.

(4) 使用后的采样工具需用不含 VOC 洁净的空白水清洗干净后再用于下一个样品采集.

1.4.2 方法 2

当采样点位置确认后,迅速将要采集的土壤 (岩石样品要现场破碎成粉末状) 样品装入 40 mL VOC 小瓶中,尽可能不留空隙,并立即擦掉螺纹口上粘附的样品,立即封盖.做好记录,放入方法 1 采集的同一样品塑料袋中,再次迅速放入低温冷藏箱中,并尽快送实验室检测.

1.5 试验方法

1.5.1 样品的测定

样品测定前,从冰箱中取出放置到室温,超声 10 min,以 3500 r/s 离心 5 min,利用 Aqua 70 液体自动进样器分别吸取 5 mL 上述各溶液进入吹扫管吹扫,在每个 5 mL 吹扫溶液中自动添加 2.0 μL 的 25.0 $\mu\text{g/L}$ 内标和替代物,使各点的内标和替代物的浓度一致,均为 10.0 $\mu\text{g/L}$ 。

1.5.2 实验室空白的测定

称取石英砂 10.0 g 于 40 mL 样品瓶中,加入空白水 35 mL,4 滴 (1+1) 盐酸溶液,密封倒置 10 min 后,超声 10 min,余下操作同 1.4.1 节。

以目标化合物的保留时间及标准品质谱图的随机 NIST 库对比进行定性分析,内标法进行定量分析。当 7 个点的校正因子的相对标准偏差小于 20% 时,认为目标化合物的峰面积与内标的峰面积的比值与各化合物的浓度的关系为线性。

2 结果与讨论

2.1 吹扫捕集条件的优化

由于试验采用 3# 捕集阱,是 Tenax/硅胶/碳分子筛各占 1/3 的复合捕集阱,能有效捕集极性、非极性挥发性有机物,但亲水性硅胶在捕集待测组分时会吸附一定量的水分。当样品解析时水分会随组分进入分析系统,同时由于水中含有一定量的空气,在吹扫过程中也会进入分析系统,解析时间越长则在离子流图中显示一个平台,影响 1,1-二氯乙烯的定量结果。试验分别考察了解析时间、烘焙温度、时间、流量,确定最佳条件为:解析时间 0.4 min,烘焙温度为 215 $^{\circ}\text{C}$,烘焙时间 10 min,烘焙流量为 400 mL/min。

2.2 气相色谱-质谱条件的优化

2.2.1 分流比

在分流进样模式下,考察了分流比为 10:1、20:1、30:1 的条件下各组分的响应情况。结果表明,分流比为 30:1 时,组分的响应降低;分流比 10:1 时,氯代烃各组分分离度低,重叠峰多,峰形不好;而分流比 20:1 时各组分的分离度好,响应灵敏,有利于各组分的定量分析。

2.2.2 扫描方式

由于氯乙烯容易挥发,采用全扫描时灵敏度不高,而选择离子扫描方式能极大地提高灵敏度,因此氯乙烯组分采用全扫描与选择离子交替扫描方式进行定性。其余组分则采用全扫描方式进行定性。

2.3 超声时间

按照样品采集方法分别制备 6 份 10 g 土壤样品平行样,每份加入一定量的混合标准溶液后,加入 25 mL 的空白试剂水,密封倒置 10 min (实验证明,VOA 瓶稍有少量空隙不影响测定结果),分别在超声震荡 0、5、10、20、30、60 min 的条件下,测定待测组分的回收率。结果表明,超声 10 min 以上时平均回收率达到 80%~120%。时间增加,回收率无明显变化。为提高分析效率,选择 10 min 为最佳超声时间。

2.4 离心条件

为防止土壤样品颗粒堵塞吹扫系统进样针,试验考察了样品瓶分别在 2000、2500、3000、3500、5000 r/s 的离心转速下的离心效果。结果表明,当转速为 5000 r/s 时,样品瓶易碎;在 3000 r/s 以下时,土壤颗粒离心不完全;而当 3000 r/s 时,离心时间增加。为节省时间,选择 3500 r/s 转速,离心 5 min。

2.5 标准样品总离子流图

表 1 方法的线性范围和检出限

Table 1 Linear ranges and detection limits of the method

化合物	线性范围	方法检出限
氯乙烯	0.45~200.0	0.20
1,1- 二氯乙烯	0.39~200.0	0.36
二氯甲烷	0.32~200.0	0.077
反-1,2- 二氯乙烯	0.53~200.0	0.16
顺-1,2- 二氯乙烯	0.56~200.0	0.17
氯仿	0.69~200.0	0.21
1,1,1- 三氯乙烷	1.25~200.0	0.38
1,2- 二氯乙烷	0.43~200.0	0.13
四氯化碳	1.09~200.0	0.33
三氯乙烯	1.39~200.0	0.42
1,2- 二氯丙烷	0.86~200.0	0.26
溴二氯甲烷	0.50~200.0	0.15
1,1,2- 三氯乙烷	0.89~200.0	0.27
一氯二溴甲烷	0.40~200.0	0.12
四氯乙烯	2.28~200.0	0.69
溴仿	0.69~200.0	0.21
苯	0.92~200.0	0.28
甲苯	1.02~200.0	0.31
乙苯	0.63~200.0	0.19
间+对- 二甲苯	0.36~200.0	0.11
苯乙烯	0.46~200.0	0.14
邻- 二甲苯	0.40~200.0	0.12

含量单位: 10^{-9} (质量分数), $n=7$

按选择的试验条件进行分析,添加标准的土壤样品总离子流图见图 1.

2.6 线性范围和方法检出限

按仪器工作条件对标准系列进行测定. 线性范围和检出限 (3S/N) 标准曲线在 $0.25\times10^{-9}\sim200.0\times10^{-9}$ (质量分数) 范围内呈线性关系; 方法检出限 (3S/N) 为 $0.077\times10^{-9}\sim0.69\times10^{-9}$. 结果见表 1.

2.7 回收率和精密度

向土壤样品中添加氯代烃和苯系物标准溶液进行加标实验,测定其含量,并计算回收率和精密度. 结果表明,平均回收率 86.5 %~117.5 %,相对标准偏差 ($n=7$) 在 1.6 %~8.2 %之间. 结果见表 2.

2.8 样品分析

在最佳工作条件下对土壤样品进行分析, 每个样品中的替代物 (4-溴氟苯、1,2-二氯苯-D4) 的回收

率均在 70 %~130 %之间, 满足质量控制要求. 结果见表 3.

表 3 样品分析结果

Table 3 Analysis results of the samples

化合物名称	空白	样品 1	样品 2
氯乙烯	<0.20	<0.20	<0.20
1,1- 二氯乙烯	<0.36	<0.36	<0.36
二氯甲烷	<0.077	0.91	0.92
反 - 1,2- 二氯乙烯	<0.16	0.57	0.62
顺 - 1,2- 二氯乙烯	<0.17	<0.17	<0.17
氯仿	<0.21	0.95	1.22
1,1,1- 三氯乙烷	<0.38	<0.38	<0.38
1,2- 二氯乙烷	<0.13	0.22	0.25
四氯化碳	<0.33	<0.33	<0.33
三氯乙烯	<0.42	<0.42	<0.42
1,2- 二氯丙烷	<0.26	1.50	1.48
溴二氯甲烷	<0.15	<0.15	<0.15
1,1,2- 三氯乙烷	<0.27	<0.27	<0.27
一氯二溴甲烷	<0.12	<0.12	<0.12
四氯乙烯	<0.69	<0.69	<0.69
溴仿	<0.21	3.67	3.95
氯苯	<0.11	<0.11	<0.11
苯	<0.28	0.79	0.88
甲苯	<0.31	2.22	2.16
乙苯	<0.19	1.04	0.98
间 + 对 - 二甲苯	<0.11	1.74	1.68
苯乙烯	<0.14	0.41	0.44
邻 - 二甲苯	<0.12	0.73	0.71

含量单位 : 10^{-9} (质量分数) .

3 结论

采用吹扫捕集-气相色谱-质谱法对土壤中 23 种挥发性氯代烃和苯系物有机化合物进行测定,检测结果符合质量控制要求. 方法准确、快速,极大地提高了样品分析的效率,满足批量样品的检测需求.

参考文献:

[1] EPA Method 5035. Closed-system purge and trap and extraction for volatile organics in soil and waste samples [S] .
[2] 贾静,饶竹. 吹扫捕集-气相色谱 / 质谱法测定土壤中挥发性有机化合物 [J] . 岩矿测试,2008,27 (4) : 413—417.
[3] 刘梅, 贾静, 饶竹,等. 土壤样品挥发性有机物定量分析时基体的选择及处理研究 [J] . 分析试验室,2009,28 (3) : 32—35.
[4] 卢迎红. 土壤中挥发性有机物的测定——吹脱-捕集 GC/MS 法 [J] . 辽

表 2 方法的回收率和精密度

Table 2 Recovery and precision of the method

化合物名称	空白	样品	添加浓度	实测值	平均回收率 /%	RSD/%
氯乙烯	<0.20	<0.20	2.0	2.04	102.0	4.0
1,1- 二氯乙烯	<0.36	<0.36	2.0	2.02	101.0	4.6
二氯甲烷	<0.077	1.08	2.0	3.36	114.0	3.0
反 - 1,2- 二氯乙烯	<0.16	<0.16	2.0	2.06	103.0	3.1
顺 - 1,2- 二氯乙烯	<0.17	<0.17	2.0	1.98	99.0	2.9
氯仿	<0.21	1.27	2.0	3.43	108.0	4.5
1,1,1- 三氯乙烷	<0.38	<0.38	2.0	2.01	100.5	4.4
1,2- 二氯乙烷	<0.13	<0.13	2.0	2.08	104.0	2.2
四氯化碳	<0.33	<0.33	2.0	1.93	96.5	3.9
三氯乙烯	<0.42	<0.42	2.0	2.05	102.5	4.8
1,2- 二氯丙烷	<0.26	<0.26	2.0	2.11	105.5	6.2
溴二氯甲烷	<0.15	<0.15	2.0	2.09	104.5	3.0
1,1,2- 三氯乙烷	<0.27	<0.27	2.0	2.12	106.0	3.0
一氯二溴甲烷	<0.12	<0.12	2.0	1.89	94.5	3.2
四氯乙烯	<0.69	<0.69	2.0	1.73	86.5	8.2
溴仿	<0.21	3.66	2.0	5.61	97.5	3.8
氯苯	<0.11	<0.11	2.0	2.05	102.5	1.9
苯	<0.28	2.81	2.0	5.03	111.0	3.5
甲苯	<0.31	<0.31	2.0	2.35	117.5	3.1
乙苯	<0.19	<0.19	2.0	2.12	106.0	2.1
间 + 对 - 二甲苯	<0.11	<0.11	4.0	4.07	101.8	2.2
苯乙烯	<0.14	<0.14	2.0	2.07	103.5	1.6
邻 - 二甲苯	<0.12	<0.12	2.0	2.08	104.0	2.1

含量单位 : 10^{-9} (质量分数) . $n=7$.

宁农业科学, 2005, (2): 22—24.

[6] 汪鑫, 李洋, 栾和林, 等. 土壤中挥发性有机物的 GC-MS 测定 [J]. 稀

[5] DD 2008-01. 地下水污染调查评价规范 (1:50000-1:250000) [S].

有金属, 2006, 30 (Z1): 23—25.

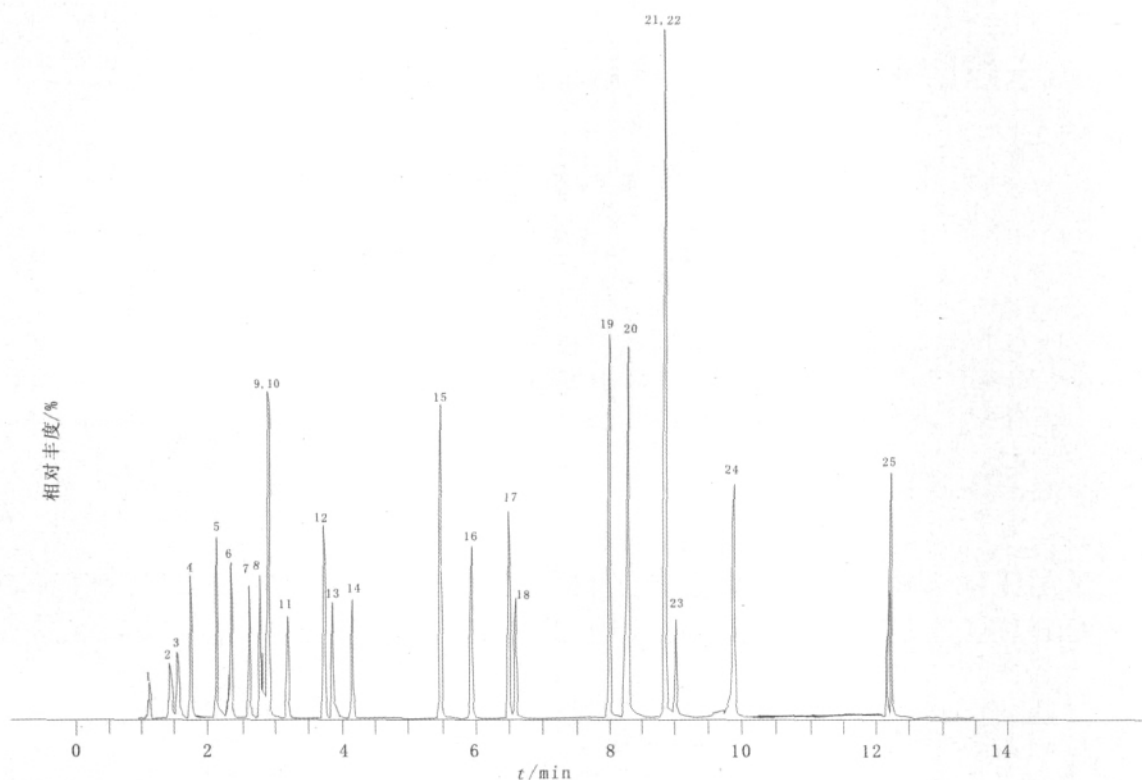


图 1 加标的土壤样品总离子流图

Fig. 1 TIC for soil standard samples

出峰顺序 (numbers of the peaks): 1—氯乙烯 (vinyl chloride); 2—1,1-二氯乙烯 (1,1-dichloroethene); 3—二氯甲烷 (methylene chloride); 4—顺-1,2-二氯乙烯 (1,2-dichloroethene [E]); 5—反-1,2-二氯乙烯 (1,2-dichloroethene [Z]); 6—氯仿 (chloroform); 7—1,1,1-三氯乙烷 (1,1,1-trichloroethane); 8—1,2-二氯乙烷 (1,2-dichloroethane); 9—四氯化碳 (carbon tetrachloride); 10—苯 (benzene); 11—氟苯 (fluorobenzene); 12—三氯乙烯 (trichloroethene); 13—1,2-二氯丙烷 (1,2-dichloropropane); 14—溴二氯甲烷 (bromodichloromethane); 15—甲苯 (toluene); 16—1,1,2-三氯乙烷 (1,1,2-trichloroethane); 17—四氯乙烯 (tetrachloroethene); 18—二溴氯甲烷 (dibromochloromethane); 19—乙苯 (ethylbenzene); 20—p/m-二甲苯 (1,3-xylene 1,4-xylene); 21—o-二甲苯 (1,2-xylene); 22—苯乙烯 (styrene); 23—溴仿 (bromoform); 24—4-溴氟苯 (bromofluorobenzene); 25—1,2-二氯苯-D4 (1,2-dichlorobenzene-D4)