

第一章 挥发性有机化合物 VOC

顶空-气相色谱法测定土壤和沉积物中 37 种挥发性有机物

摘要：本文利用岛津 HS-10 顶空自动进样器，结合 GC-2010 Plus 气相色谱仪，建立了土壤和沉积物中 37 种挥发性有机物的测定方法。结果表明，在 0.1 μg ~2.0 μg 质量范围内目标化合物各组标准曲线线性良好，相关系数均在 0.999 以上。以目标化合物质量为 0.5 μg 的标准溶液连续进样 5 次，考察仪器重复性，峰面积重现性良好，RSD 小于 7.5%。对土壤和沉积物样品进行了加标回收率测试，土壤和沉积物加标浓度分别为 0.25 $\mu\text{g/g}$ 和 0.50 $\mu\text{g/g}$ ，其中土壤样品加标回收率在 61.0~121.4%之间，沉积物样品加标回收率在 71.0~109.1%之间，均能满足日常检测的要求。

关键词：顶空 土壤 沉积物 挥发性有机物

随着社会经济的发展，在有机化工，农药，医药，涂料等行业中，挥发性有机物（VOCs）作为溶剂或原料被广泛应用。此外，工业废水和自然界的生物过程等也是挥发性有机物的重要来源。挥发性有机物常以气态形式扩散到环境空气中，随气相沉积和湿沉降进入水体、土壤和沉积物中。它们中的许多物质被证实为具有毒性和“三致”作用。而土壤和沉积物中的苯系物类、卤代烃类和氯代苯类等常见的挥发性有机物都对人体健康具有极大危害。因此，对土壤和沉积物中挥发性有机物进行科学的监测非常重要，这对于改善土壤的质量和维护人类的身体健康具有重要意义。为此，环保部制定了相关检测标准《顶空-气相色谱法测定土壤和沉积物中37种挥发性有机物》(HJ 741-2015)，该标准于2015年7月1日起实施。

本文利用岛津 HS-10 顶空自动进样器，结合 GC-2010 Plus 气相色谱仪，建立了土壤和沉积物中 37 种挥发性有机物的测定方法。

1 实验部分

1.1 仪器

HS-10 顶空自动进样器

GC-2010 Plus 气相色谱仪

1.2 分析条件

HS-10条件：

平衡温度：85 $^{\circ}\text{C}$

定量环温度：100 $^{\circ}\text{C}$

传输线温度：110 $^{\circ}\text{C}$

平衡时间：50 min

进样时间：1 min

GC条件：

色谱柱：SH-Rtx-624, 60m \times 0.32mm \times 1.8 μm

柱温程序：40 $^{\circ}\text{C}$ (5min) _8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _100 $^{\circ}\text{C}$ (5min) _6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _200 $^{\circ}\text{C}$ (10min)

进样方式：分流，分流比：5:1

进样口温度：220 $^{\circ}\text{C}$

载气控制方式：线速度，40 cm/sec

FID 检测器温度：240 $^{\circ}\text{C}$

1.3 试剂和材料制备

实验用水：二次蒸馏水

海砂：将海砂用水洗净，置于烧杯中，先加入盐酸（6 mol/L）浸泡并煮沸0.5 h，用水洗至中性，再加入氢氧化钠溶液（6 mol/L）浸泡并煮沸0.5 h，用水洗至中性，放入烘箱，经200℃烘干备用。

标准使用液：配备100 µg/mL的37种挥发性有机物

饱和氯化钠溶液：量取500 mL实验用水于烧杯中，滴加几滴磷酸（优级纯）调节pH≤2，加入100 g氯化钠（优级纯），溶解并混匀，备用。

1.4 样品前处理

称取2.0 g（精确至0.01 g）土壤或沉积物样品置于顶空瓶中，迅速加入10.0 mL饱和氯化钠溶液，密封。在振荡器上振荡10 min，经顶空处理后，通过气相色谱仪进行分析。

2 结果讨论

2.1 标准色谱图

标准溶液色谱图如图 1 所示，各组分相关信息见表 1。

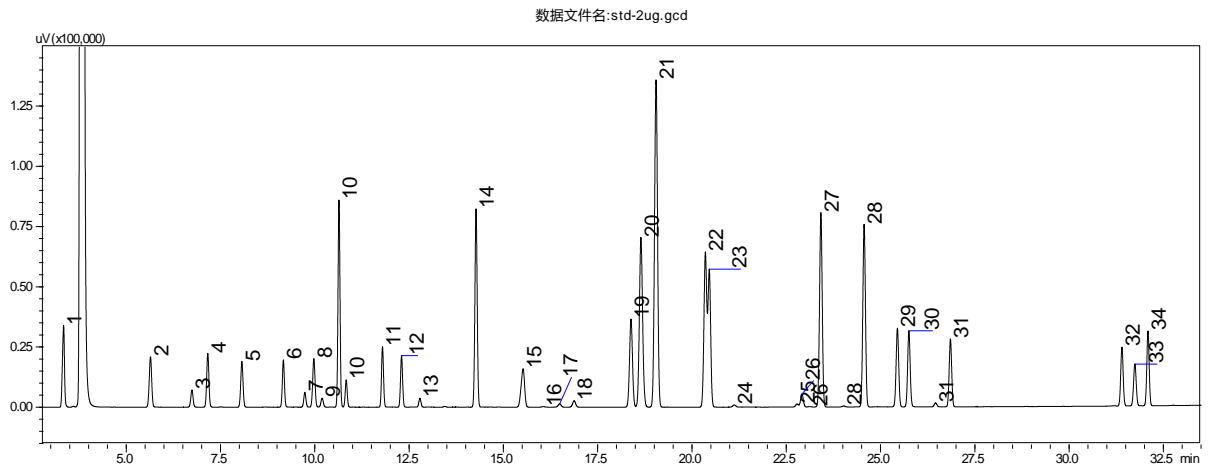


图 1 标准溶液色谱图（2.0 µg）

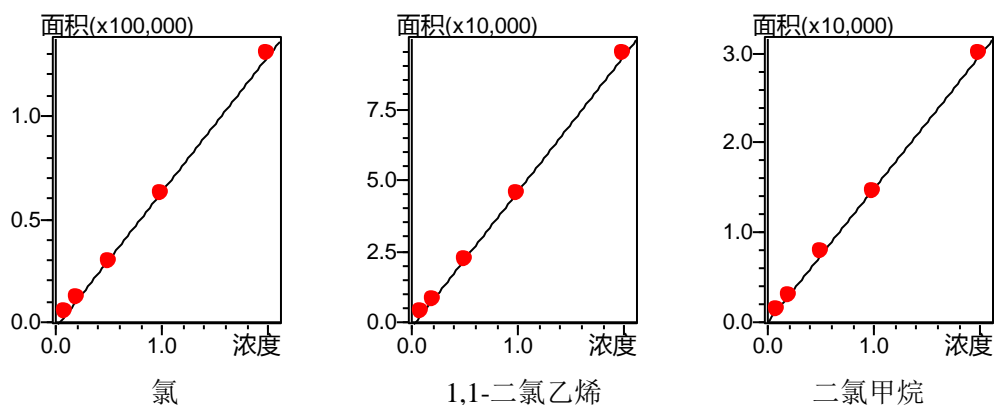
表 1. 目标化合物的保留时间、中英文名称和 CAS 号

No.	化合物名称	英文名称	保留时间	CAS 号
1	氯乙烯	Chloroethylene	3.207	75-01-4
2	1,1-二氯乙烯	1,1-Dichloroethylene	5.533	75-35-4
3	二氯甲烷	Dichloromethane	6.647	75-09-2
4	反-1,2-二氯乙烯	trans-Di-1,2-Chloroethylene	7.075	156-60-5
5	1,1-二氯乙烷	1,1-Dichloroethane	7.992	75-34-3
6	顺-1,2-二氯乙烯	cis-Di-1,2-Chloroethylene	9.107	156-59-2
7	氯仿	Trichloromethane	9.685	67-66-3
8	1,1,1-三氯乙烷	Chlorotene	9.925	71-55-6
9	四氯化碳	Tetrachloromethane	10.144	56-23-5
10	1,2-二氯乙烷+苯	1,2-dichloroethane+Benzene	10.596	107-06-2/71-43-2

11	三氯乙烯	Trichloroethylene	11.761	79-01-6
12	1,2-二氯丙烷	1,2-Dichloropropane	12.270	78-87-5
13	溴二氯甲烷	Dichlorobromomethane	12.760	75-27-4
14	甲苯	Toluene	14.251	108-88-3
15	四氯乙烯	Tetrachloroethylene	15.494	127-18-4
16	1,1,2-三氯乙烷	1,1,2-Trichloroethane	16.040	79-00-5
17	二溴一氯甲烷	Chlorodibromomethane	16.475	124-48-1
18	1,2-二溴乙烷	sym-Dibromoethane	16.857	106-93-4
19	氯苯	Chlorobenzene	18.369	108-90-7
20	1,1,1,2-四氯乙烷+乙苯	Tetrachloroethane+Ethylbenzene	18.635	79-34-5/100-41-4
21	间-二甲苯+对-二甲苯	m-Xylene+ p-Xylene	19.037	108-38-3/106-42-3
22	邻二甲苯	o-Xylene	20.348	95-47-6
23	苯乙烯	Styrene	20.451	100-42-5
24	溴仿	Tribromomethane	21.114	75-25-2
25	1,1,2,2-四氯乙烷	S-Tetrachloroethane	22.782	79-34-5
26	1,2,3-三氯丙烷	Trichlorohydrin	22.913	96-18-4
27	1,3,5-三甲基苯	1,3,5-Trimethylbenzene	23.415	108-67-8
28	1,2,4-三甲基苯	1,2,4-Trimethylbenzene	24.562	95-63-6
29	1,3-二氯苯	1,3-Dichlorobenzene	25.446	541-73-1
30	1,4-二氯苯	1,4-Dichlorobenzene	25.752	106-46-7
31	1,2-二氯苯	1,2-Dichlorobenzene	26.854	95-50-1
32	1,2,4-三氯苯	1,2,4-Trichlorobenzene	31.402	120-82-1
33	六氯丁二烯	Hexachlorobutadiene	31.746	87-68-3
34	萘	Naphthalene	32.094	91-20-3

2.2 标准曲线

向 5 支顶空瓶中依次加入 2.0 g 海砂、10.0 mL 饱和氯化钠溶液和一定量的标准使用溶液，立即盖上瓶盖摇匀，得到目标化合物质量分别为 0.1、0.2、0.5、1.0 和 2.0 μg 的 5 点不同浓度的标准曲线系列。将配制好的混合标准溶液经顶空处理后，按照仪器参考条件依次进样分析，以峰面积为纵坐标，质量 (μg) 为横坐标绘制各组分标准曲线，部分目标化合物标准曲线如图 2 所示，各组分标准曲线相关系数如表 2 所示。



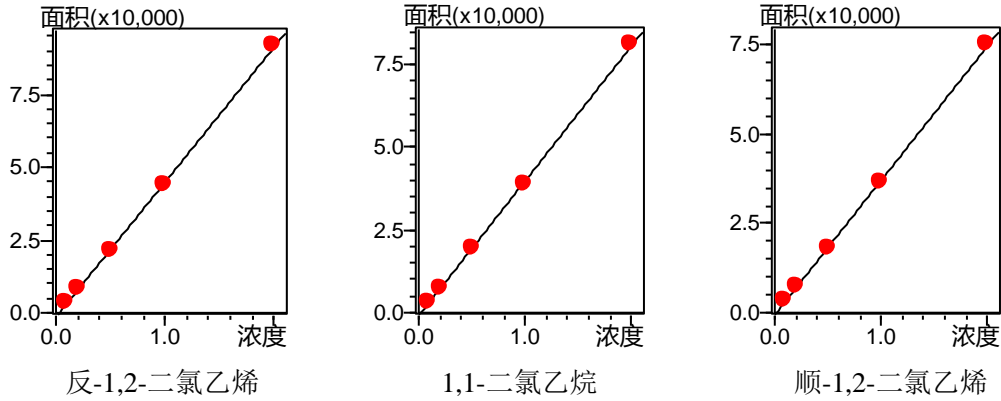


图2 部分目标化合物的标准曲线

2.3 检出限及重复性

当土壤和沉积物样品量为 2.0 g 时, 37 种目标化合物的方法检出限 (按照 3 倍信噪比计算方法检出限) 见表 2。以目标化合物质量为 0.5 μg 的混合标准溶液连续进样 5 次, 考察仪器重复性, 各组峰面积 RSD % 见表 2。

表 2. 各组分检出限及面积重现性 (n=5)

No.	化合物名称	相关系数	检出限 ($\mu\text{g/g}$)	RSD%(n=5)
1	氯乙烯	0.9997	0.004	2.46
2	1,1-二氯乙烯	0.9999	0.006	1.91
3	二氯甲烷	0.9997	0.016	3.08
4	反-1,2-二氯乙烯	0.9998	0.006	1.86
5	1,1-二氯乙烷	0.9998	0.007	1.33
6	顺-1,2-二氯乙烯	0.9998	0.007	1.72
7	氯仿	0.9998	0.019	1.24
8	1,1,1-三氯乙烷	0.9998	0.006	1.48
9	四氯化碳	0.9999	0.030	2.31
10	1,2-二氯乙烷+苯	0.9996	0.002	1.43
11	三氯乙烯	0.9993	0.005	2.65
12	1,2-二氯丙烷	0.9997	0.006	1.20
13	溴二氯甲烷	0.9997	0.030	3.59
14	甲苯	0.9996	0.002	1.62
15	四氯乙烯	0.9996	0.007	1.27
16	1,1,1,2-四氯乙烷	0.9998	0.102	7.50
17	二溴一氯甲烷	0.9996	0.079	1.62
18	1,2-二溴乙烷	0.9997	0.046	2.79
19	氯苯	0.9997	0.004	1.28
20	1,1,1,2-四氯乙烷+乙苯	0.9996	0.002	1.27
21	间-二甲苯+对-二甲苯	0.9995	0.001	1.51
22	邻二甲苯	0.9995	0.002	1.76
23	苯乙烯	0.9996	0.002	1.38

24	溴仿	0.9996	0.083	5.29
25	1,1,2,2-四氯乙烷	0.9998	0.038	6.00
26	1,2,3-三氯丙烷	0.9999	0.021	3.87
27	1,3,5-三甲基苯	0.9995	0.002	1.51
28	1,2,4-三甲基苯	0.9995	0.002	1.55
29	1,3-二氯苯	0.9997	0.004	1.55
30	1,4-二氯苯	0.9997	0.004	1.58
31	1,2-二氯苯	0.9997	0.005	2.38
32	1,2,4-三氯苯	0.9997	0.005	2.01
33	六氯丁二烯	0.9996	0.008	2.41
34	萘	0.9991	0.005	2.10

2.4 样品测试及加标回收率

按照 1.4 步骤进行样品处理，顶空进样，经气相色谱仪分析。得到样品色谱图，见图 3、图 4。测试结果见表 3、表 4。对土壤和沉积物样品进行加标回收率测试，其中土壤加标浓度为 0.25 $\mu\text{g/g}$ ，沉积物加标浓度为 0.50 $\mu\text{g/g}$ ，平行试验 3 次，回收率结果见表 3、表 4。

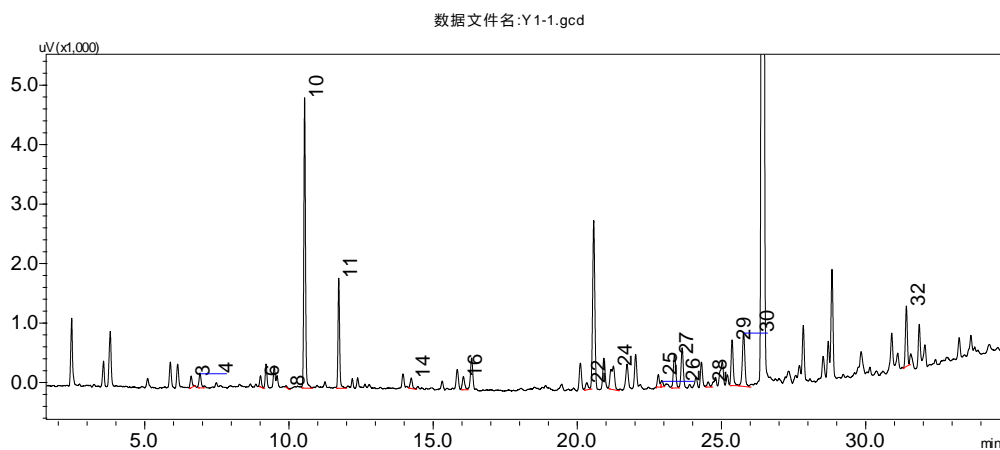


图 3 土壤样品色谱图

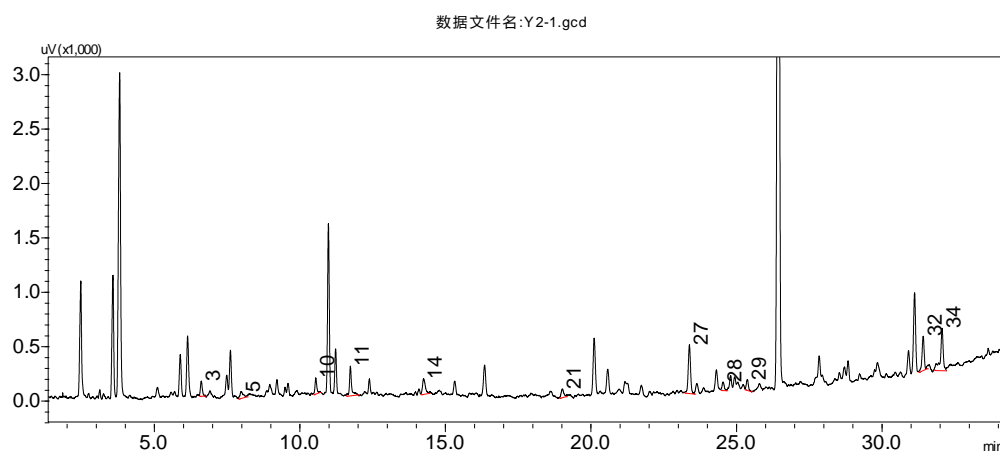


图 4 沉积物样品色谱图

表 3. 土壤样品测试结果及加标回收率 (%)

No.	化合物名称	检测结果 ($\mu\text{g/g}$)	回收率 1	回收率 2	回收率 3	平均回收率	RSD%(n=3)
1	氯乙烯	N.D.	91.2	98.6	102.2	97.3	6.31
2	1,1-二氯乙烯	N.D.	96.2	102.8	110.0	103.0	7.27
3	二氯甲烷	0.024	93.4	103.2	91.6	96.1	5.92
4	反-1,2-二氯乙烯	0.028	89.2	96.8	91.0	92.3	4.04
5	1,1-二氯乙烷	N.D.	99.4	97.6	100.4	99.1	1.54
6	顺-1,2-二氯乙烯	0.018	97.8	93.2	94.6	95.2	2.35
7	氯仿	N.D.	103.6	99.6	101.0	101.4	2.03
8	1,1,1-三氯乙烷	0.018	99.0	100.2	104.6	101.3	2.94
9	四氯化碳	N.D.	101.8	101.8	116.8	106.8	8.65
10	1,2-二氯乙烷+苯	0.061	82.2	85.4	87.6	85.1	2.64
11	三氯乙烯	0.090	85.8	79.8	85.2	83.6	2.90
12	1,2-二氯丙烷	N.D.	101.6	96.0	97.2	98.3	3.12
13	溴二氯甲烷	N.D.	104.2	98.2	109.0	103.8	5.19
14	甲苯	0.026	91.2	89.0	92.6	90.9	1.90
15	四氯乙烯	N.D.	98.8	106.6	111.2	105.5	6.22
16	1,1,2-三氯乙烷	1.042	89.2	5.0	88.8	61.0	10.52
17	二溴一氯甲烷	N.D.	98.6	97.8	102.4	99.6	2.37
18	1,2-二溴乙烷	N.D.	89.6	93.8	90.0	91.1	2.51
19	氯苯	N.D.	93.8	91.2	93.4	92.8	1.67
20	1,1,1,2-四氯乙烷+乙苯	N.D.	97.8	98.8	102.8	99.8	2.92
21	间-二甲苯+对-二甲苯	N.D.	98.8	100.0	103.4	100.7	2.67
22	邻二甲苯	0.024	96.4	88.8	90.2	91.8	4.36
23	苯乙烯	N.D.	93.0	90.2	94.0	92.4	2.35
24	溴仿	0.240	99.0	106.6	104.0	103.2	2.05
25	1,1,2,2-四氯乙烷	0.181	130.6	109.0	124.6	121.4	5.71
26	1,2,3-三氯丙烷	0.025	95.0	107.0	105.8	102.6	6.14
27	1,3,5-三甲基苯	0.033	90.8	90.8	95.8	92.5	2.99
28	1,2,4-三甲基苯	0.027	87.0	90.4	89.8	89.1	2.01
29	1,3-二氯苯	0.033	90.8	99.0	89.6	93.1	5.12
30	1,4-二氯苯	0.041	91.0	105.0	89.0	95.0	8.23
31	1,2-二氯苯	N.D.	90.2	89.6	86.0	88.6	2.74
32	1,2,4-三氯苯	0.040	94.4	96.0	91.4	93.9	2.26
33	六氯丁二烯	N.D.	91.0	99.2	103.4	97.9	7.21
34	萘	N.D.	85.2	85.8	88.6	86.5	2.24

N.D.表示未检出。

表 4. 沉积物样品测试结果及加标回收率 (%)

No.	化合物名称	检测结果 ($\mu\text{g/g}$)	回收率 1	回收率 2	回收率 3	平均回收率	RSD%(n=3)
1	氯乙烯	N.D.	75.0	69.2	74.4	72.9	4.61
2	1,1-二氯乙烯	N.D.	81.5	75.5	83.8	80.3	5.63
3	二氯甲烷	0.018	82.5	72.9	91.9	82.4	7.70
4	反-1,2-二氯乙烯	N.D.	78.3	71.1	78.9	76.1	5.93
5	1,1-二氯乙烷	0.014	77.0	74.0	83.7	78.2	6.31
6	顺-1,2-二氯乙烯	N.D.	90.9	84.4	98.6	91.3	7.92
7	氯仿	N.D.	82.1	79.9	88.0	83.3	5.05
8	1,1,1-三氯乙烷	N.D.	84.9	80.1	85.5	83.5	3.70
9	四氯化碳	N.D.	89.4	86.6	90.5	88.8	2.36
10	1,2-二氯乙烷+苯	0.020	75.0	70.1	68.0	71.0	5.08
11	三氯乙烯	0.029	87.2	84.7	95.1	89.0	5.98
12	1,2-二氯丙烷	N.D.	81.9	78.9	87.9	82.9	5.62
13	溴二氯甲烷	N.D.	85.6	87.5	93.7	88.9	4.80
14	甲苯	0.026	116.8	108.0	102.6	109.1	6.52
15	四氯乙烯	N.D.	87.9	82.3	88.9	86.4	4.24
16	1,1,2-三氯乙烷	N.D.	109.9	87.1	108.1	101.7	5.67
17	二溴一氯甲烷	N.D.	102.7	94.5	101.3	99.5	4.34
18	1,2-二溴乙烷	N.D.	86.3	80.1	92.6	86.3	7.23
19	氯苯	N.D.	81.2	77.0	86.8	81.7	6.25
20	1,1,1,2-四氯乙烷+乙苯	N.D.	83.3	79.1	84.9	82.4	3.84
21	间-二甲苯+对-二甲苯	0.028	78.3	73.8	79.2	77.1	3.78
22	邻二甲苯	N.D.	83.5	82.2	86.0	83.9	2.44
23	苯乙烯	N.D.	79.6	86.2	85.3	83.7	4.48
24	溴仿	N.D.	85.9	94.1	95.7	91.9	6.07
25	1,1,2,2-四氯乙烷	N.D.	67.4	67.5	69.2	68.0	1.44
26	1,2,3-三氯丙烷	N.D.	89.2	84.0	100.1	91.1	9.25
27	1,3,5-三甲基苯	0.032	81.8	76.7	82.3	80.3	3.80
28	1,2,4-三甲基苯	0.027	81.6	76.3	82.0	80.0	4.02
29	1,3-二氯苯	0.019	81.3	77.5	86.5	81.8	5.48
30	1,4-二氯苯	N.D.	85.3	81.2	88.4	85.0	4.39
31	1,2-二氯苯	N.D.	96.2	82.0	91.0	89.7	8.19
32	1,2,4-三氯苯	0.023	89.2	84.6	90.2	88.0	3.31
33	六氯丁二烯	N.D.	94.8	87.1	90.9	90.9	4.48
34	萘	0.027	89.1	85.4	98.6	91.0	7.34

N.D.表示未检出。

3. 结论

本文利用岛津 HS-10 顶空自动进样器, 结合 GC-2010 Plus 气相色谱仪, 建立了土壤和沉积物中 37 种挥发性有机物的测定方法。在 0.1 μg ~2.0 μg 质量范围内目标化合物各组分校准曲线线性良好, 相关系数均在 0.999 以上。当土壤和沉积物样品量为 2.0 g 时, 37 种目标化合物的方法检出限 (按照 3 倍信噪比计算方法检出限) 在 0.001~0.1 $\mu\text{g/g}$ 范围。对土壤和沉积物样品进行了样品加标回收率测试, 土壤和沉积物加标浓度分别为 0.25 $\mu\text{g/g}$ 和 0.50 $\mu\text{g/g}$, 其中土壤样品加标回收率在 61.0~121.4% 之间, 沉积物样品加标回收率在 71.0~109.1% 之间。结果表明, 该方法适用于土壤及沉积物中 37 种挥发性有机物的测定。