

顶空-GCMS 测定土壤中的挥发性有机物含量

摘要：土壤样品加入基质修正液，经顶空处理后，用气相色谱质谱法进行定性和定量分析。

关键词：土壤 基质修正液 顶空 气相色谱质谱法

挥发性有机物(VOCs)的主要成分包括烃类、氧烃类、含卤烃类、氮烃类、硫烃类及低沸点多环芳烃类等有机物。近些年来土壤中挥发性有机物污染现象越来越严重。有机溶剂泄露、工厂废液处理不当等均会导致土壤和地下水的污染。而 VOCs 普遍具有迁移性、持久性和毒性，对人体具有致畸变、致癌等作用，对环境存在严重污染。

环境样品中残留的各种挥发性有机物的含量都比较低，国外环境监测中 VOCs 现行检测方法主要有直接进样法、顶空-气相色谱/质谱法、吹扫捕集-气相色谱/质谱法。国内标准 HJ 350-2007 展览会用地土壤环境质量评价标准对土壤中 VOCs 测试是采用吹扫捕集-气相色谱/质谱法，而顶空分析土壤中 54 种 VOCs 国家标准及相关文献报导甚少。

本文参照 EPA5021，在土壤样品中加入基质修正液，经顶空处理后，用气相色谱质谱法对 54 种 VOCs 进行定性和定量分析。方法操作简便、分析快捷、准确灵敏、干扰少，重现性好。

1. 实验部分

1.1 仪器与试剂

GCMS-QP2010 Plus 气相色谱-质谱联用仪，

AOC-5000 自动进样器，

GCMS-Solution 工作站，

54 种 VOCs 混合标液购于安谱公司，氯化钠为优级纯，水为超纯水。

1.2 分析条件

1.2.1 色谱条件

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

进样量：1 mL

分流比：10

柱温程序：40 °C(1 min)-4 °C/min-120 °C(1 min)-5 °C/min-220 °C(3 min)

进样口温度：200 °C

接口温度：220 °C

恒线速度：31.1 cm/sec

离子源温度：200 °C

进样模式：分流进样

扫描范围：40~300 amu

1.2.2 顶空条件

平衡温度：50 °C

震荡速度：250 rpm

平衡时间：40 min

冲洗时间：1 min

注射器温度：60 °C

2. 结果与讨论

2.1 54 种挥发性有机物的色谱图

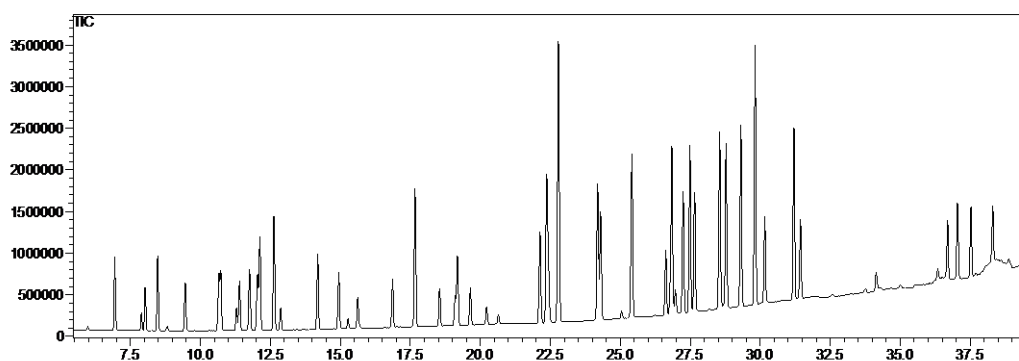


图 1 0.1mg/L 54 种挥发性有机物的 TIC 图

表 1 54 种挥发性有机物名称及保留时间

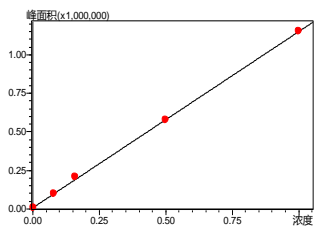
化合物名称	保留时间 (min)	化合物名称	保留时间 (min)	化合物名称	保留时间 (min)
1,1-二氯乙烯	6.942	甲苯	17.667	1,2,3-三氯丙烷	26.967
二氯甲烷	8.025	顺式-1,3-二氯丙烯	18.542	2-氯甲苯	27.242
反式-1,2-二氯乙烯	8.475	1,1,2-三氯乙烷	19.100	1,2,4-三甲苯	27.483
1,1-二氯乙烷	9.458	四氯乙烯	19.183	4-氯甲苯	27.658
2,2-二氯丙烷	10.658	1,3-二氯丙烷	19.642	叔丁苯	28.550
顺式-1,2-二氯乙烯	10.725	二溴氯甲烷	20.225	1,3,5-三甲苯	28.783
溴氯甲烷	11.292	1,2-二溴乙烷	20.650	仲丁苯	29.308
氯仿	11.400	氯苯	22.133	4-异丙基甲苯	29.817
1,1,1-三氯乙烷	11.758	乙苯	22.375	1,4-二氯苯	29.825
四氯化碳	12.042	1,1,1,2-四氯乙烷	22.433	1,3-二氯苯	30.158
1,1-二氯丙烷	12.125	对+间-二甲苯	22.792	正丁苯	31.200
苯	12.625	邻二甲苯	24.192	1,2-二氯苯	31.433
1,2-二氯乙烷	12.867	苯乙烯	24.300	1,2-二溴-3-氯丙烷	34.142
三氯乙烯	14.192	溴仿	25.050	1,2,4-三氯苯	36.692
1,2-二氯丙烷	14.942	异丙苯	25.408	六氯丁二烯	37.042
二溴甲烷	15.275	溴苯	26.625	萘	37.533
溴二氯甲烷	15.625	1,1,2,2-四氯乙烷	26.750	1,2,3-三氯苯	38.308
反式-1,3-二氯丙烯	16.867	正丙苯	26.842		

2.2 线性范围

54 种 VOCs 混合标液用甲醇配制成一标准储备液，依此标准储备液配制出系列浓度，工作曲线则是将标准样加入到含 10 mL 基质修正液（基质修正液是用 500 mL 纯水用磷酸调成

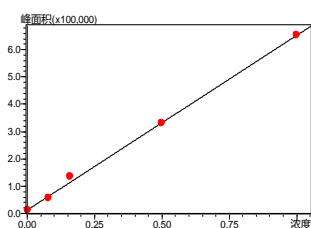
pH 为 2，再加入 180 g NaCl 溶解）的顶空瓶中。得系列浓度为 0.004, 0.08, 0.16, 0.5, 1.0 mg/L。以 SIM 方式采集，各组分定量离子见表 2，各组分标准曲线及线性相关系数如下所示：

1,1-二氯乙烯



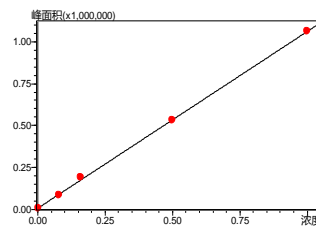
R=0.9997975

二氯甲烷



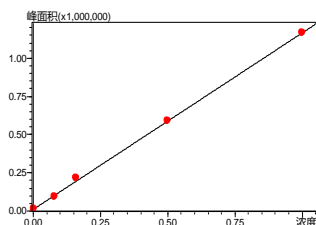
R = 0.9998028

反式-1,2-二氯乙烯



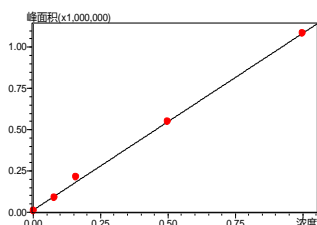
R=0.9991562

1,1-二氯乙烷



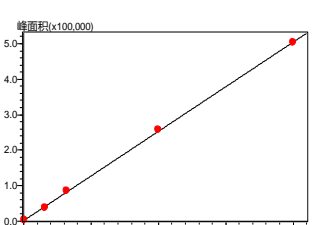
R = 0.9997342

2,2-二氯丙烷



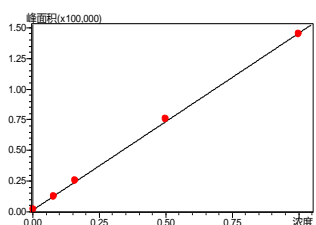
R = 0.9994808

顺式-1,2-二氯乙烯



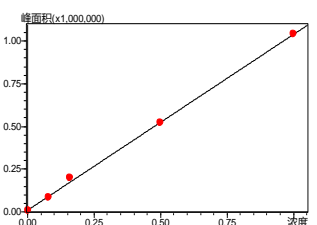
R = 0.999855

溴氯甲烷



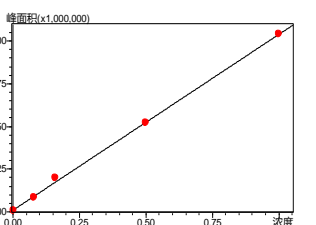
R = 0.9997736

氯仿



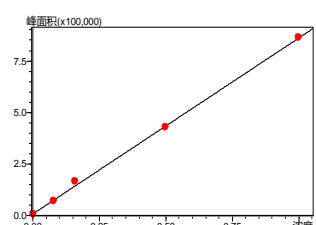
R = 0.9995971

1,1,1-三氯乙烷



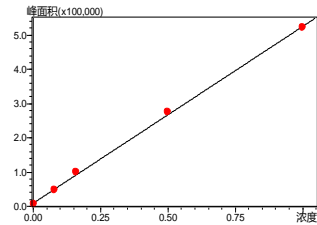
R = 0.9995338

四氯化碳



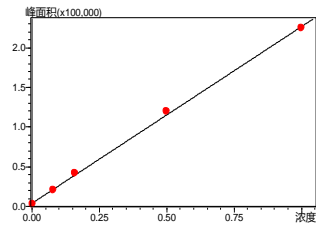
R = 0.9995404

1,1-二氯丙烯



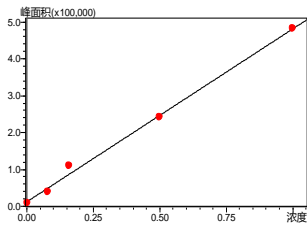
R = 0.9998443

苯



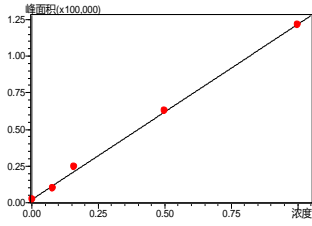
R = 0.9999485

1,2-二氯乙烷



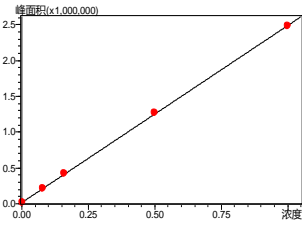
R = 0.9977519

二溴甲烷



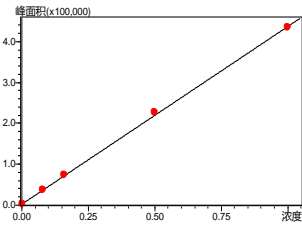
R = 0.9992852

甲苯



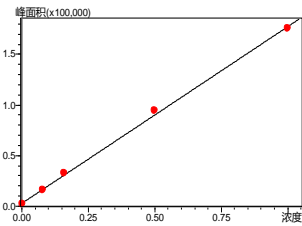
R = 0.999907

四氯乙烯



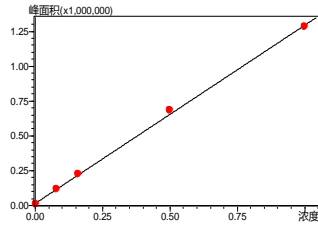
R = 0.9998129

1,2-二溴乙烷



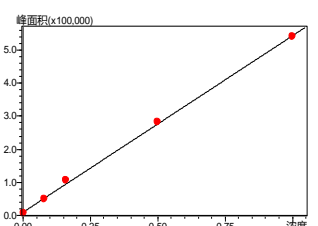
R = 0.9993112

三氯乙烯



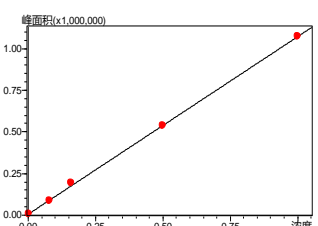
R = 0.9998553

溴二氯甲烷



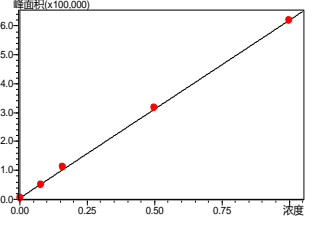
R = 0.9991918

顺式-1,3-二氯丙烯



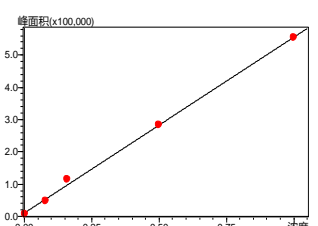
R = 0.9994465

1,3-二氯丙烷



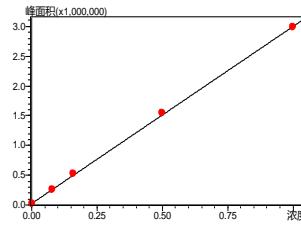
R = 0.9995595

氯苯



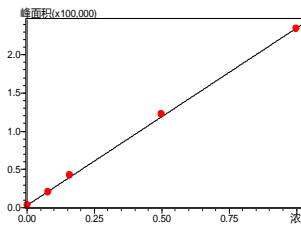
R = 0.9995512

1,2-二氯丙烷



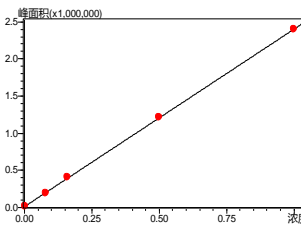
R = 0.9996089

反式-1,3-二氯丙烯



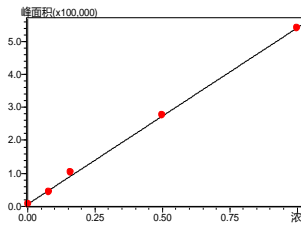
R = 0.9996201

1,1,2-三氯乙烷



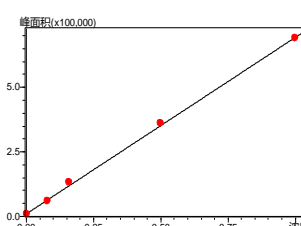
R = 0.9997522

二溴氯甲烷



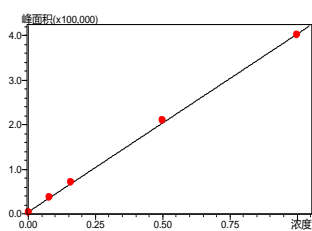
R = 0.9994965

乙苯



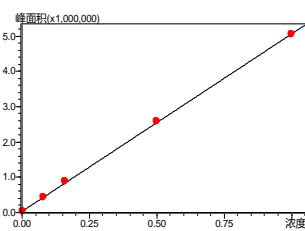
R = 0.9998233

1,1,1,2-四氯乙烷



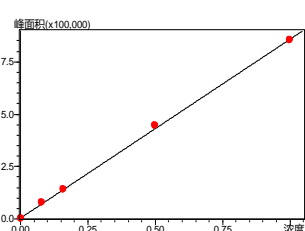
R = 0.9997507

对+间-二甲苯



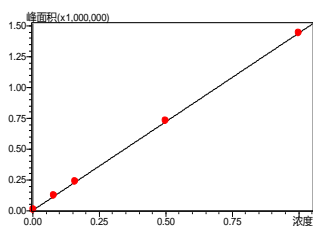
R = 0.9998914

邻二甲苯



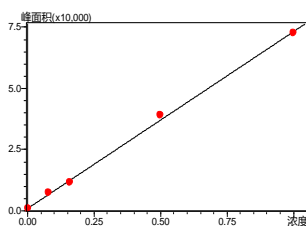
R = 0.9998072

苯乙烯



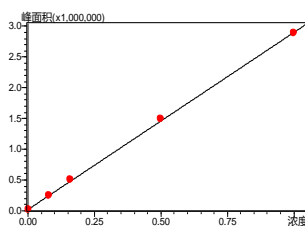
R = 0.9999836

溴仿



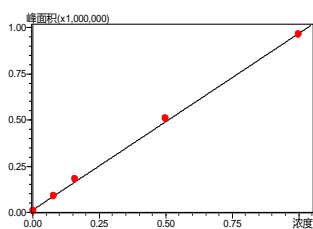
R = 0.9992381

异丙苯



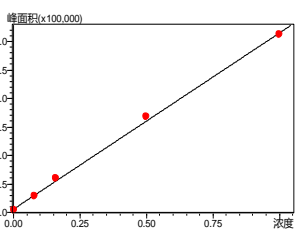
R = 0.9998675

溴苯



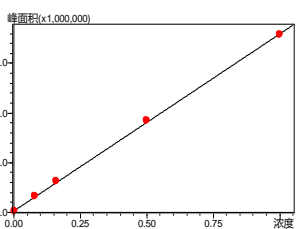
R = 0.9995982

1,1,2,2-四氯乙烷



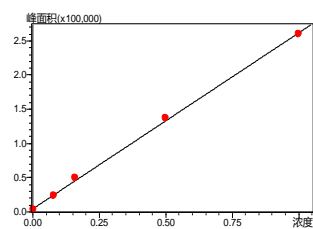
R = 0.99938

正丙苯



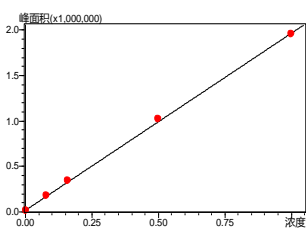
R = 0.9998341

1,2,3-三氯丙烷



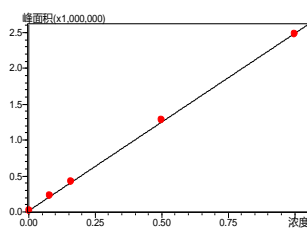
R = 0.9995094

2-氯甲苯



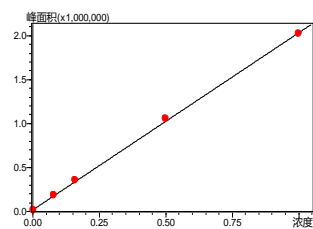
R = 0.9997663

1,2,4-三甲苯



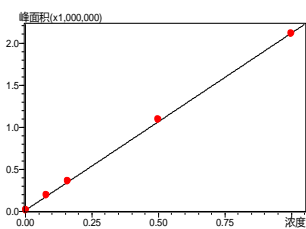
R = 0.9998446

4-氯甲苯



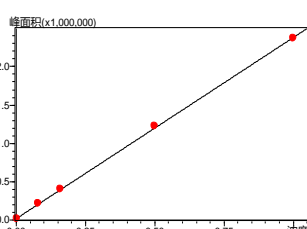
R = 0.9997627

叔丁苯



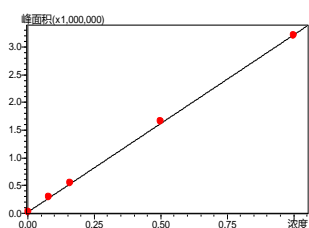
R = 0.9998765

1,3,5-三甲苯



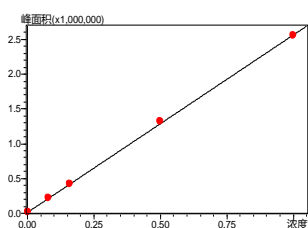
R = 0.9998372

仲丁苯



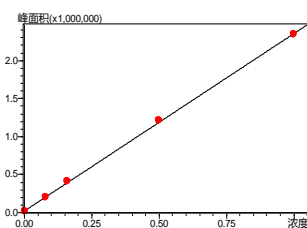
R = 0.9998668

4-异丙基甲苯



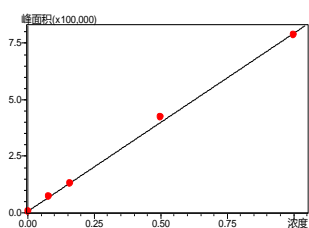
R = 0.9998835

1,4-二氯苯



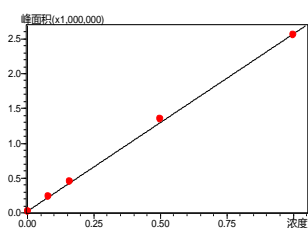
R = 0.9997799

1,3-二氯苯



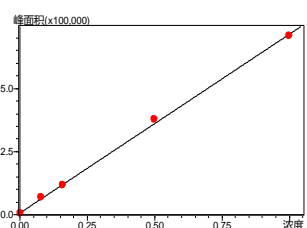
R = 0.9993706

正丁苯



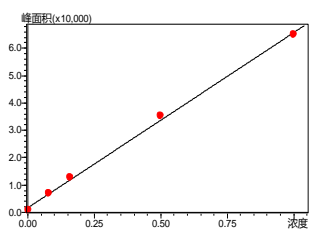
R = 0.9996953

1,2-二氯苯



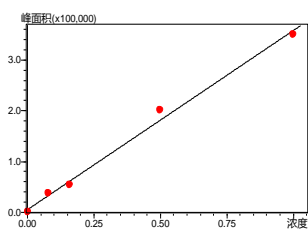
R = 0.999396

1,2-二溴-3-氯丙烷



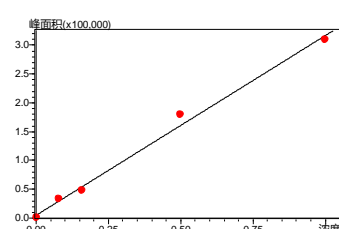
R = 0.999092

1,2,4-三氯苯



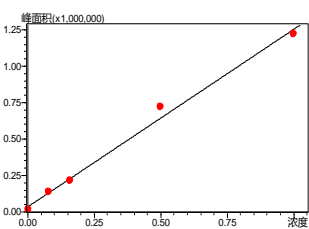
R = 0.9966133

六氯丁二烯



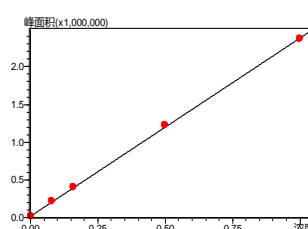
R = 0.9970753

萘



R = 0.9959826

1,2,3-三氯苯



R = 0.9963477

表 2 54 种挥发性有机物定量离子

化合物名称	定量离子	化合物名称	定量离子	化合物名称	定量离子
1,1-二氯乙烯	61	甲苯	91	1,2,3-三氯丙烷	75
二氯甲烷	49	顺式-1,3-二氯丙烯	75	2-氯甲苯	91
反式-1,2-二氯乙烯	61	1,1,2-三氯乙烷	97	1,2,4-三甲苯	105
1,1-二氯乙烷	63	四氯乙烯	129	4-氯甲苯	91

2,2-二氯丙烷	77	1,3-二氯丙烷	76	叔丁苯	119
顺式-1,2-二氯乙烯	96	二溴氯甲烷	129	1,3,5-三甲苯	105
溴氯甲烷	130	1,2-二溴乙烷	107	仲丁苯	105
氯仿	83	氯苯	112	4-异丙基甲苯	119
1,1,1-三氯乙烷	97	乙苯	91	1,4-二氯苯	146
四氯化碳	117	1,1,1,2-四氯乙烷	131	1,3-二氯苯	146
1,1-二氯丙烷	75	对+间-二甲苯	91	正丁苯	91
苯	78	邻二甲苯	91	1,2-二氯苯	146
1,2-二氯乙烷	62	苯乙烯	104	1,2-二溴-3-氯丙烷	75
三氯乙烯	95	溴仿	173	1,2,4-三氯苯	180
1,2-二氯丙烷	63	异丙苯	105	六氯丁二烯	225
二溴甲烷	93	溴苯	77	萘	128
溴二氯甲烷	83	1,1,2,2-四氯乙烷	83	1,2,3-三氯苯	180
反式-1,3-二氯乙烯	75	正丙苯	91		

2.3 重现性测试

取 0.05 mg/L 标液进行重现性测试，结果见表 3 和表 4，分析重现性良好。

表 3 面积重现性测试(n=5)

化合物名称	1	2	3	4	5	RSD(%)
1,1-二氯乙烯	850557	898534	925351	896586	923376	3.36%
二氯甲烷	476927	503512	521318	501087	518687	3.51%
反式-1,2-二氯乙烯	821335	868533	897067	866251	894826	3.51%
1,1-二氯乙烷	907632	964276	996910	961088	993709	3.72%
2,2-二氯丙烷	770602	802021	814365	794258	806714	2.10%
顺式-1,2-二氯乙烯	483504	515836	532820	497889	517577	3.75%
溴氯甲烷	147108	154962	159795	150039	154814	3.20%
氯仿	677872	717527	738597	712732	735470	3.39%
1,1,1-三氯乙烷	734380	776334	794159	769351	788339	3.03%
四氯化碳	612709	647822	662917	642097	655921	3.00%
1,1-二氯丙烷	870154	921631	945628	918305	942284	3.28%
苯	2192554	2326298	2403685	2322072	2397424	3.65%
1,2-二氯乙烷	288469	300875	309064	295165	302914	2.62%
三氯乙烯	554987	586702	602606	582626	598716	3.21%
1,2-二氯丙烷	458395	487299	503265	480313	496749	3.58%
二溴甲烷	103927	108657	111486	100164	103489	4.26%
溴二氯甲烷	407377	426110	437180	419836	431045	2.69%

反式-1,3-二氯丙烯	580525	605454	619655	600934	613441	2.48%
甲苯	2409847	2548202	2606178	2544219	2596915	3.09%
顺式-1,3-二氯丙烯	422226	436024	442841	430741	436580	1.78%
1,1,2-三氯乙烷	227333	238722	244194	224201	231355	3.52%
四氯乙烯	437167	460828	467307	454797	462267	2.56%
1,3-二氯丙烷	453739	475667	487944	469865	482301	2.78%
二溴氯甲烷	206090	213970	217609	204128	208858	2.66%
1,2-二溴乙烷	175512	183137	186410	173499	179456	2.96%
氯苯	1335550	1404085	1425908	1398567	1420769	2.59%
乙苯	2759168	2901460	2931374	2891382	2921111	2.42%
1,1,1,2-四氯乙烷	370072	387779	394578	380071	383827	2.38%
对+间-二甲苯	4432389	4651148	4699296	4643070	4684075	2.35%
邻二甲苯	2088892	2183337	2203559	2176948	2196540	2.14%
苯乙烯	1432012	1483962	1523457	1420740	1425914	3.08%
溴仿	81513	81263	80168	81203	77595	2.02%
异丙苯	2698473	2833472	2840493	2828784	2837084	2.18%
溴苯	824948	859630	868412	854158	863840	2.01%
1,1,2,2-四氯乙烷	297946	308707	314007	301844	306329	2.03%
正丙苯	3213863	3360234	3342760	3354361	3338201	1.84%
1,2,3-三氯丙烷	221901	231040	233610	221193	223347	2.52%
2-氯甲苯	1731301	1800336	1798652	1793159	1794367	1.65%
1,2,4-三甲苯	2201596	2294959	2276020	2290156	2272888	1.67%
4-氯甲苯	1748989	1818866	1808434	1813334	1803860	1.58%
叔丁苯	1899041	2014323	1996478	2009841	1991806	2.39%
1,3,5-三甲苯	2086591	2179026	2150983	2174210	2144862	1.72%
仲丁苯	2841792	3001238	2966577	2997825	2962340	2.21%
4-异丙基甲苯	2245337	2352187	2304261	2314940	2269124	1.80%
1,4-二氯苯	865399	895038	879457	890483	874748	1.36%
1,3-二氯苯	826474	852375	836050	848661	831472	1.33%
正丁苯	2029752	2114648	2058912	2111499	2053861	1.81%
1,2-二氯苯	726150	751872	738199	747596	733502	1.41%
1,2-二溴-3-氯丙烷	49218	50040	49790	49620	49475	0.70%
1,2,4-三氯苯	347616	335493	306218	330660	301329	6.10%
六氯丁二烯	240968	248574	236143	243656	230535	2.89%
萘	1354128	1360541	1327534	1262930	1225610	4.54%

1,2,3-三氯苯	285431	275609	251529	269706	245811	6.24%
-----------	--------	--------	--------	--------	--------	-------

表 4 保留时间重现性测试(n=5)

化合物名称	1	2	3	4	5	RSD(%)
1,1-二氯乙烯	6.950 min	6.958 min	6.962 min	6.962 min	6.958 min	0.070
二氯甲烷	8.036 min	8.046 min	8.050 min	8.050 min	8.046 min	0.071
反式-1,2-二氯乙烯	8.481 min	8.492 min	8.496 min	8.496 min	8.492 min	0.072
1,1-二氯乙烷	9.466 min	9.477 min	9.482 min	9.482 min	9.477 min	0.069
2,2-二氯丙烷	10.668 min	10.681 min	10.687 min	10.687 min	10.681 min	0.073
顺式-1,2-二氯乙烯	10.735 min	10.750 min	10.754 min	10.754 min	10.750 min	0.073
溴氯甲烷	11.301 min	11.316 min	11.320 min	11.320 min	11.316 min	0.069
氯仿	11.403 min	11.419 min	11.424 min	11.424 min	11.419 min	0.076
1,1,1-三氯乙烷	11.765 min	11.780 min	11.785 min	11.785 min	11.780 min	0.070
四氯化碳	12.048 min	12.066 min	12.070 min	12.070 min	12.066 min	0.076
1,1-二氯丙烯	12.131 min	12.146 min	12.151 min	12.151 min	12.146 min	0.068
苯	12.633 min	12.650 min	12.656 min	12.656 min	12.650 min	0.075
1,2-二氯乙烷	12.870 min	12.889 min	12.892 min	12.892 min	12.889 min	0.072
三氯乙烯	14.196 min	14.216 min	14.222 min	14.222 min	14.216 min	0.075
1,2-二氯丙烷	14.946 min	14.967 min	14.973 min	14.973 min	14.967 min	0.074
二溴甲烷	15.279 min	15.300 min	15.307 min	15.307 min	15.300 min	0.075
溴二氯甲烷	15.624 min	15.648 min	15.653 min	15.653 min	15.648 min	0.077
反式-1,3-二氯丙烯	16.869 min	16.892 min	16.898 min	16.898 min	16.892 min	0.071
甲苯	17.670 min	17.698 min	17.703 min	17.703 min	17.698 min	0.078
顺式-1,3-二氯丙烯	18.547 min	18.576 min	18.581 min	18.581 min	18.576 min	0.077
1,1,2-三氯乙烷	19.100 min	19.131 min	19.137 min	19.137 min	19.131 min	0.081
四氯乙烯	19.184 min	19.216 min	19.221 min	19.221 min	19.216 min	0.081
1,3-二氯丙烷	19.644 min	19.676 min	19.679 min	19.679 min	19.676 min	0.077
二溴氯甲烷	20.226 min	20.256 min	20.266 min	20.266 min	20.261 min	0.083
1,2-二溴乙烷	20.646 min	20.681 min	20.684 min	20.684 min	20.681 min	0.079
氯苯	22.132 min	22.173 min	22.179 min	22.179 min	22.173 min	0.090
乙苯	22.371 min	22.413 min	22.419 min	22.419 min	22.413 min	0.091
1,1,1,2-四氯乙烷	22.437 min	22.479 min	22.484 min	22.484 min	22.479 min	0.089
对+间-二甲苯	22.791 min	22.833 min	22.837 min	22.837 min	22.833 min	0.087
邻二甲苯	24.191 min	24.239 min	24.245 min	24.245 min	24.239 min	0.095
苯乙烯	24.296 min	24.342 min	24.348 min	24.348 min	24.342 min	0.091
溴仿	25.049 min	25.094 min	25.098 min	25.098 min	25.094 min	0.084

异丙苯	25.410 min	25.461 min	25.466 min	25.466 min	25.461 min	0.095
溴苯	26.624 min	26.677 min	26.682 min	26.682 min	26.677 min	0.094
1,1,2,2-四氯乙烷	26.781 min	26.837 min	26.838 min	26.838 min	26.837 min	0.094
正丙苯	26.840 min	26.894 min	26.898 min	26.898 min	26.894 min	0.093
1,2,3-三氯丙烷	26.967 min	27.014 min	27.023 min	27.023 min	27.020 min	0.089
2-氯甲苯	27.242 min	27.296 min	27.300 min	27.300 min	27.296 min	0.092
1,2,4-三甲苯	27.480 min	27.538 min	27.543 min	27.543 min	27.538 min	0.099
4-氯甲苯	27.653 min	27.708 min	27.712 min	27.712 min	27.708 min	0.092
叔丁苯	28.544 min	28.604 min	28.606 min	28.606 min	28.604 min	0.095
1,3,5-三甲苯	28.774 min	28.833 min	28.838 min	28.838 min	28.833 min	0.096
仲丁苯	29.302 min	29.363 min	29.366 min	29.366 min	29.363 min	0.095
4-异丙基甲苯	29.802 min	29.865 min	29.870 min	29.870 min	29.865 min	0.098
1,4-二氯苯	29.818 min	29.880 min	29.884 min	29.884 min	29.880 min	0.096
1,3-二氯苯	30.157 min	30.219 min	30.224 min	30.224 min	30.219 min	0.096
正丁苯	31.198 min	31.265 min	31.267 min	31.267 min	31.265 min	0.097
1,2-二氯苯	31.429 min	31.497 min	31.500 min	31.500 min	31.497 min	0.099
1,2-二溴-3-氯丙烷	34.142 min	34.217 min	34.220 min	34.220 min	34.217 min	0.100
1,2,4-三氯苯	36.684 min	36.767 min	36.770 min	36.770 min	36.767 min	0.103
六氯丁二烯	37.036 min	37.121 min	37.123 min	37.123 min	37.121 min	0.104
萘	37.517 min	37.602 min	37.605 min	37.605 min	37.602 min	0.103
1,2,3-三氯苯	38.295 min	38.384 min	38.389 min	38.389 min	38.384 min	0.107

2.4 回收率测试

分别取 2 g 沙子和花园表层土于顶空瓶中，加入一定量的 0.05 mg/L 标液，再加入 10 mL 基质修正液，顶空处理后，进行回收率测试，回收率在 83%~105%之间。与 EPA8260 中选用沙子和花园表层土做回收率测试的表述是一致的。

3. 结论

应用顶空技术对土壤中 VOCs 经前处理后，能最大限度的避免了 VOCs 的挥发损失。选择本方法测试完全能满足土壤中 VOCs 的分析灵敏度，方法操作简单，干扰少，重复性好。