

顶空-GC 法测定土壤和沉积物中挥发性芳香烃

摘要：本文利用岛津公司 HS-10 顶空自动进样器，结合 GC-2010 Plus 气相色谱仪，建立了土壤中 12 种挥发性芳香烃的测定方法。在 20~500 ng 标准曲线浓度范围内各组分线性关系良好，相关系数 r 为 0.9992~0.9996；峰面积重现性良好，RSD 小于 5.27%。该方法可用于土壤中挥发性芳香烃的快速定性定量测定。

关键词：HS-10 GC-2010 Plus 土壤/沉积物 挥发性芳香烃

土壤是指陆地表面具有肥力、能够生长植物的疏松表层，其厚度一般约 2m。土壤和沉积物可以相互转化，土壤在水的冲刷下进入河床和湖泊形成沉积物的一部分，而沉积物露出水面，经人工或自然过程又可以形成土壤。随着人口剧增、工业迅猛发展，固体废物不断向土壤表面倾倒、废水不断向土壤渗透、有害气体随着雨水不断降落在土壤中，导致了土壤/沉积物污染，进而导致作物产量和质量降低，并通过粮食、蔬菜、水果等间接影响人体健康。

根据环保部公布的 2006 年不完全调查数据，中国受污染的耕地约占 18 亿亩耕地的 8.3%。因此土壤/沉积物的污染物监测具有重要的现实意义。2016 年 5 月 28 日，国务院印发了《土壤污染防治行动计划》，简称“土十条”。此计划的出台为我国土壤环境保护工作提供了非常清晰的中长期路线，也把当前的土壤整治问题提上了日程。

2015 年 7 月 1 日，环保部颁布了《HJ 742-2015 土壤和沉积物 挥发性芳香烃的测定》，其中提供的测定方法为顶空/气相色谱法。顶空进样法采用气体进样，不需要使用有机溶

剂进行提取，且分析速度快。本文建立了一种顶空进样测定土壤/沉积物中挥发性芳香烃含量的应用方法，该方法操作简单，灵敏度高，检出限低，且适用性强。

1 实验部分

1.1 仪器

HS-10 顶空自动进样器（岛津公司）

GC-2010 Plus 气相色谱仪

1.2 分析条件

HS-10 条件：

平衡温度：85℃

定量环温度：110℃

传输线温度：120℃

平衡时间：30min

进样时间：0.5min

GC 条件：

色谱柱：SH-Rtx-WAX, 30m×0.25mm×0.25 μm

柱温程序：35℃（6min）_5℃/min_150℃

（5min）_20℃/min_200℃（5min）

进样口温度：220℃

进样方式：分流，分流比：10:1

载气：氮气

FID 检测器温度：260℃

1.3 样品前处理

精密称取 2 g 左右样品加入顶空瓶中，加入 10 mL 饱和氯化钠溶液，密封后充分震荡。

2 结果讨论

2.1 标准谱图

12 种挥发性芳香烃混标色谱图如图 1 所示。

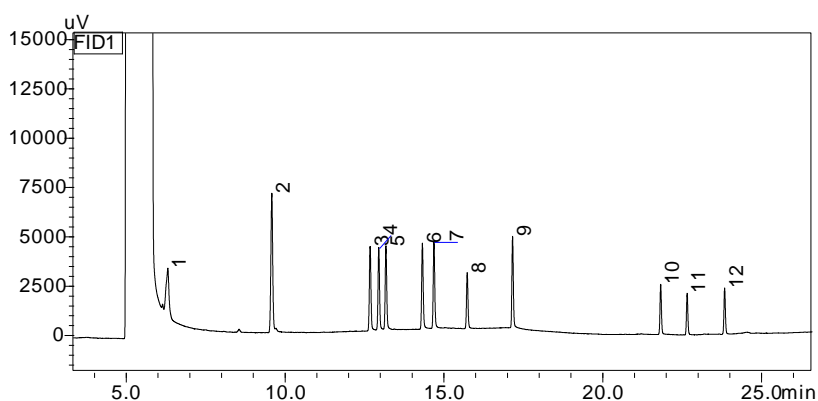


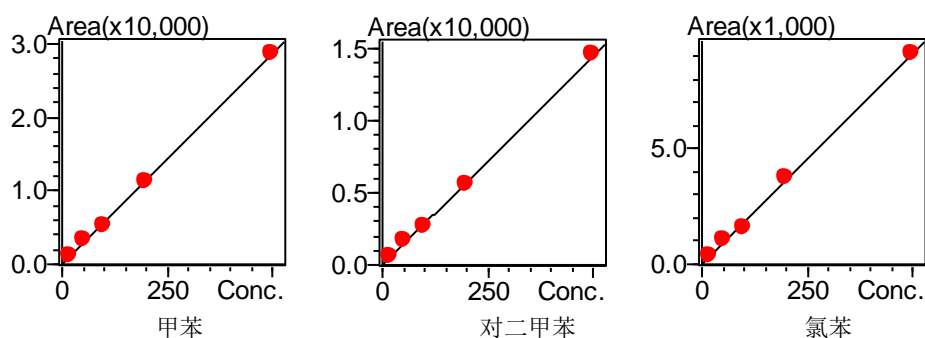
图 1.标准溶液色谱图 (500ng)

表 1.组分保留时间、中英文名称和 CAS 号

No.	保留时间	化合物名称	英文名称	CAS 号
1	6.340	苯	Benzene	71-43-2
2	9.613	甲苯	Toluene	108-88-3
3	12.708	乙苯	Ethylbenzene	100-41-4
4	12.980	对二甲苯	p-Xylene	106-42-3
5	13.206	间二甲苯	o-Xylene	108-38-3
6	14.354	异丙苯	Isopropylbenzene	98-82-8
7	14.717	邻二甲苯	o-Xylene	95-47-6
8	15.764	氯苯	Chlorobenzene	108-90-7
9	17.193	苯乙烯	Styrene	100-42-5
10	21.854	1,3-二氯苯	1,3-Dichlorobenzene	541-73-1
11	22.687	1,4-二氯苯	1,4-Dichlorobenzene	106-46-7
12	23.868	1,2-二氯苯	1,2-Dichlorobenzene	95-50-1

2.2 标准曲线

使用甲醇配制 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准储备液，稀释至 2、5、10、20、50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准溶液系列。分别取 10 μL 迅速转移到 20 mL 顶空瓶中，加入 10 mL 饱和氯化钠溶液，得到目标化合物绝对量分别为 20、50、100、200、500 ng 的混标系列，以质量为横坐标，峰面积为纵坐标，制作标准曲线。因篇幅所限，部分组分标准曲线如下所示，各组分标准曲线相关系数如表 2 所示。



2.3 检出限及重现性

根据 2 $\mu\text{g/mL}$ 标准溶液数据, 计算方法检出限 (3 倍信噪比计算), 各组分检出限见表 2。5 $\mu\text{g/mL}$ 标准溶液重复进样 5 次, 计算峰面积 RSD% 以考察重现性, 结果如表 2 所示。

表 2. 各组分检出限及峰面积重现性 (n=5)

No.	化合物	相关系数	检出限 ($\mu\text{g/kg}$)	%RSD	No.	化合物	相关系数	检出限 ($\mu\text{g/kg}$)	%RSD
1	苯	0.9996	0.79	3.74	7	邻二甲苯	0.9993	2.02	2.14
2	甲苯	0.9993	1.39	5.27	8	氯苯	0.9993	3.29	4.16
3	乙苯	0.9992	2.18	2.82	9	苯乙烯	0.9994	1.91	3.67
4	对二甲苯	0.9992	2.25	2.86	10	1,3-二氯苯	0.9995	3.38	1.28
5	间二甲苯	0.9993	2.25	2.97	11	1,4-二氯苯	0.9993	4.48	3.44
6	异丙苯	0.9992	2.21	3.33	12	1,2-二氯苯	0.9993	4.17	2.49

2.4 回收率

将挥发性芳香烃混标溶液分别添加到 2 份土壤/沉积物样品中, 按照样品前处理方法制备, 样品中加标浓度分别为 50 ng/g 。在 50 ng/g 加标水平下 回收率结果见表 3。

表 3. 土壤/沉积物样品 1 测试结果及加标回收率

No.	化合物名称	土壤/沉积物样品 1		
		检测结果 ($\mu\text{g/kg}$)	回收率%	RSD% (n=3)
1	苯	N.D.	93.56	6.59
2	甲苯	N.D.	92.82	5.02
3	乙苯	N.D.	85.65	5.21
4	对二甲苯	N.D.	79.59	4.02
5	间二甲苯	N.D.	71.29	6.03
6	异丙苯	N.D.	80.74	4.51
7	邻二甲苯	N.D.	81.07	4.62
8	氯苯	N.D.	72.01	6.07
9	苯乙烯	N.D.	72.29	5.98
10	1,3-二氯苯	N.D.	82.87	5.90
11	1,4-二氯苯	N.D.	74.32	5.73
12	1,2-二氯苯	N.D.	92.01	4.50

表 3. 土壤/沉积物样品 2 测试结果及加标回收率

No.	化合物名称	土壤/沉积物样品 2		
		检测结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回收率%	RSD% (n=3)
1	苯	N.D.	75.03	3.93
2	甲苯	N.D.	80.11	5.83
3	乙苯	N.D.	82.24	2.71
4	对二甲苯	N.D.	72.78	4.08
5	间二甲苯	N.D.	77.89	1.35
6	异丙苯	N.D.	71.92	6.32
7	邻二甲苯	N.D.	63.39	6.40
8	氯苯	N.D.	64.86	6.67
9	苯乙烯	N.D.	76.44	1.82
10	1,3-二氯苯	N.D.	76.89	3.11
11	1,4-二氯苯	N.D.	75.30	5.53
12	1,2-二氯苯	N.D.	82.80	2.54

3 结论

岛津公司 HS-10 顶空自动进样器采用高精度流量控制技术和均一稳定的恒温室控温技术，确保了峰面积良好的重复性。GC-2010 Plus 气相色谱仪具有先进的电子流量控制系统 AFC，并可以实现独有的载气恒线速度控制方式。两者通过 LabSolutions LC/GC Ver.5 实现全自动化分析。本方法操作简单，在 50 ng/g 加标水平下样品加标回收率为 63.39 ~ 93.56%，适用于土壤/沉积物中的挥发性芳香烃的定性定量检测。