

顶空-GCMS 法测定土壤中 15 种挥发性卤代烃

摘要: 本文建立了土壤中15种挥发性卤代烃有机污染物的测定方法。样品经处理后用GCMS进行定性定量分析。15种挥发性卤代烃有机污染物在40~800 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性良好, 相关系数 >0.999 。对80 $\mu\text{g/L}$ 的15种挥发性卤代烃标准溶液进行精密度实验, 精密度RSD%在7.70%~10.21%之间。各个组分检出限为1.01~1.51 $\mu\text{g/L}$ 。样品添加回收率为75%~125%, 能够满足土壤中15种挥发性卤代烃有机污染物的测定。

关键词: 土壤 挥发性卤代烃有机污染物 气相色谱-质谱联用仪

随着化学工业和石油开采业的快速发展, 废气和废水对周围土壤都会造成污染, 在全国土壤污染状况普查中要求对污水灌溉区域和重点污染企业周边的挥发性有机物的污染状况必须进行监测。但多年来, 国内外对大气和水体中的 VOCs 研究报道较多, 而对土壤中的 VOCs 研究较少。因此建立高效灵敏分析土壤中的 VOCs 的检测方法尤为重要。

本文提出了一种简便快捷的检测方法, 在土壤样品中加入基质修正液, 经顶空处理后, 用气相色谱质谱联用法对土壤样品中的挥发性卤代烃有机污染物进行定性定量分析。方法操作简便、准确灵敏、干扰少, 从而有效地对土壤污染状况进行风险评估。

1. 实验部分

1.1 仪器

DANI HSS86.50 顶空进样器

岛津 GCMS-QP2010 Ultra 气质联用仪

1.2 分析条件

1.2.1 DANI HSS86.50 条件

传输管温度: 130 $^{\circ}\text{C}$

振荡速度: FAST

进样系统温度: 130 $^{\circ}\text{C}$

加压时间: 10 s

样品加热温度: 80 $^{\circ}\text{C}$

填充取样环时间: 10 s

样品加热时间: 45 min

进样体积: 1 mL

1.2.2 GCMS-QP 2010 Ultra 参数

进样口温度: 150 $^{\circ}\text{C}$

线速率: 36.1 cm/sec

进样方式: 分流(分流比: 10:1)

离子源温度: 200 $^{\circ}\text{C}$

载气: 氦气(纯度 99.999%)

色谱-质谱接口温度: 235 $^{\circ}\text{C}$

色谱柱: SH-Rtx-5MS(30 m \times

溶剂切除时间: 3 min

0.25 mm \times 0.25 μm)

采集时间: 3.5~35 min

柱温: 40 $^{\circ}\text{C}$ (5 min) 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 140 $^{\circ}\text{C}$ (0 min)

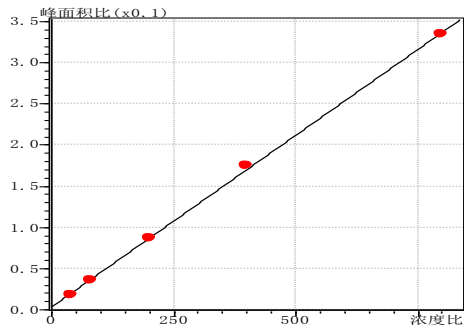
采集方式: SIM 模式;

5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 210 $^{\circ}\text{C}$ (0 min) 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 230 $^{\circ}\text{C}$ (2 min)

选择离子见表 1:

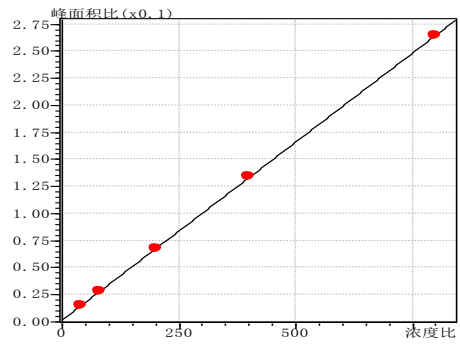
载气控制模式: 恒线速度

SIM 方式采集，得到标准曲线如图 2~17 所示。



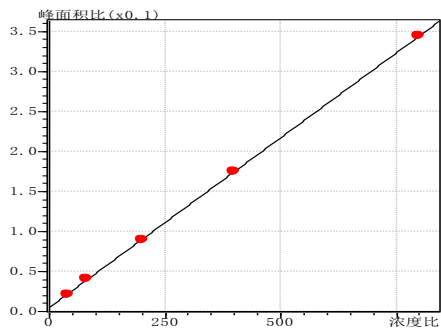
R = 0.9998

图 2 vinyl chloride 标准曲线



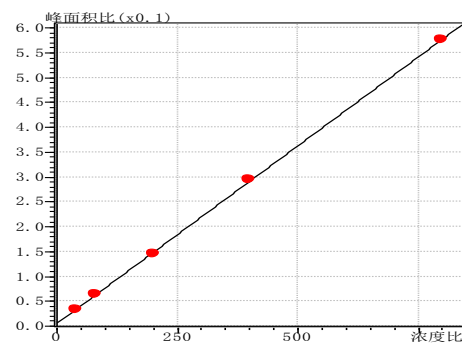
R = 0.9998

图 3 1,1-dichloroethene 标准曲线



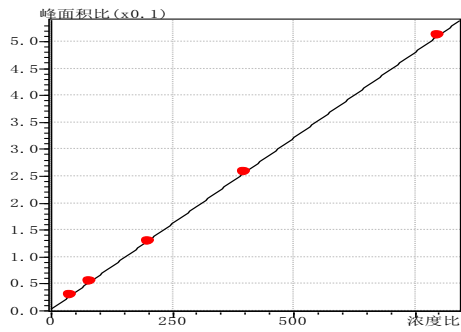
R = 0.9999

图 4 methylene chloride 标准曲线



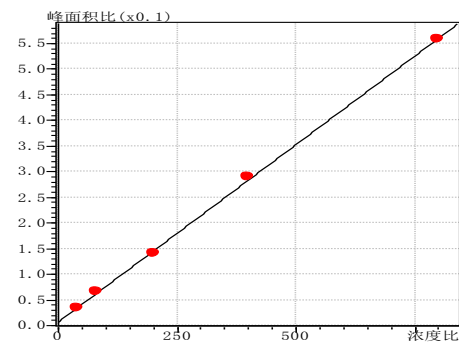
R = 0.9999

图 5 trans-1,2-dichloroethene 标准曲线



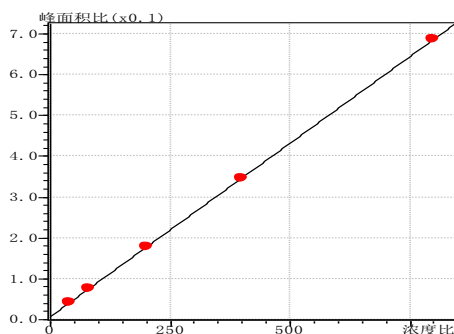
R = 0.9999

图 6 cis-1,2-dichloroethene 标准曲线

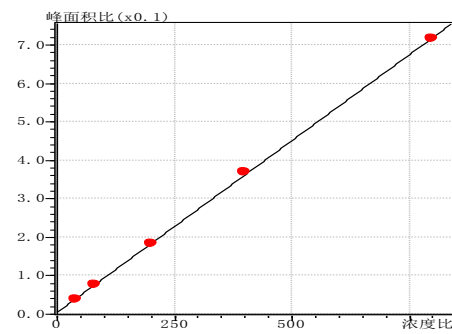


R = 0.9999

图 7 chloroform 标准曲线

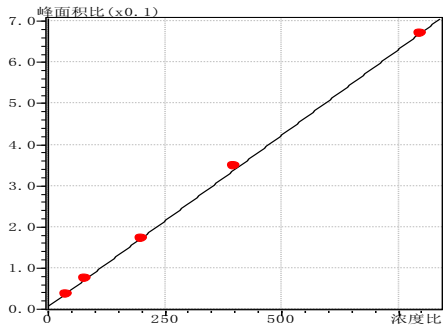


R = 0.9999



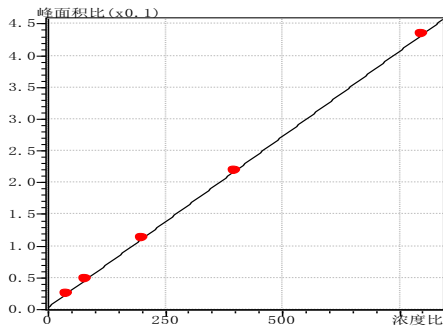
R = 0.9999

图 8 1,2-dichloroethane 标准曲线



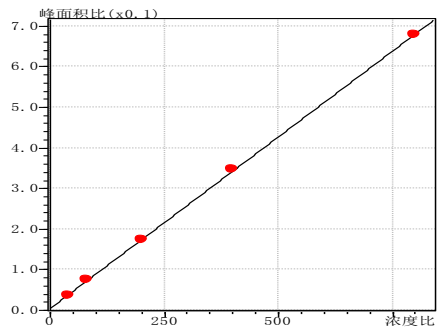
R = 0.9999

图 10 carbon tetrachloride 标准曲线



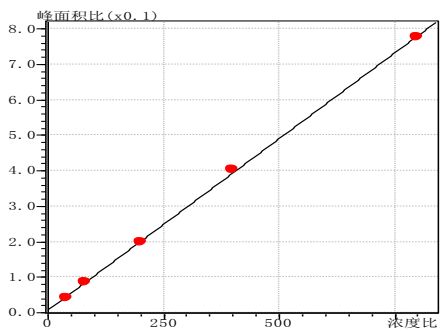
R = 0.9999

图 12 trichloroethene 标准曲线



R = 0.9999

图 14 1,1,2-trichloroethane 标准曲线

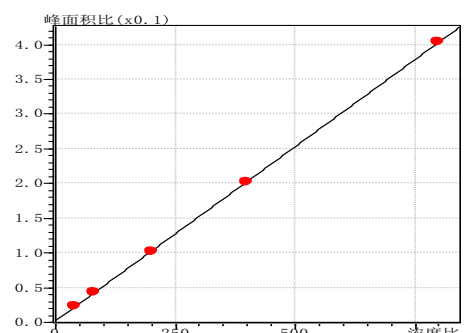


R = 0.9998

图 16 tetrachloroethene 标准曲线

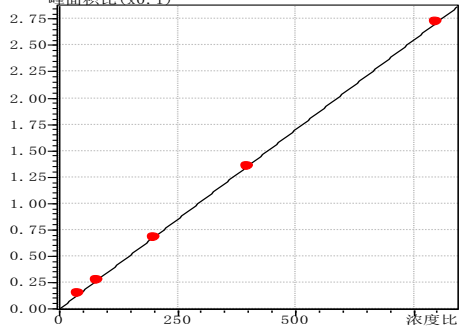
R = 0.9999

图 9 1,1,1-trichloroethane 苯标准曲线



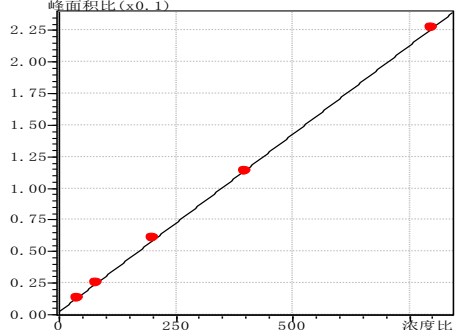
R = 0.9999

图 11 1,2-dichloropropane 标准曲线



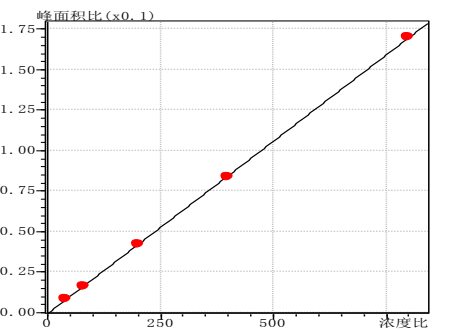
R = 0.9999

图 13 bromodichloromethane 标准曲线



R = 0.9999

图 15 dibromochloromethane 标准曲线



R = 0.9999

图 17 bromoform 标准曲线

2.3 仪器精密度测试

平行测定浓度为 80 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准溶液 7 次。溶液中 15 种挥发性卤代烃重复性结果见表 2。

表 2 重复性结果

组分	RSD%
三氯甲烷	9.06
四氯化碳	9.09
1,1,1-三氯乙烷	8.76
三氯乙烯	10.21
四氯乙烯	8.40
二氯甲烷	7.97
1,2-二氯乙烷	8.55
顺-1,2-二氯乙烯	7.91
反-1,2-二氯乙烯	7.59
1,1,2-三氯乙烷	8.05
1,2-二氯丙烷	7.70
溴二氯甲烷	9.31
一氯二溴甲烷	8.39
溴仿	8.33
氯乙烯	8.47
1,1-二氯乙烯	8.57

从测试结果可以看出，除三氯乙烯外，所有挥发性卤代有机物 RSD% 均在 10% 以内。三氯乙烯的亨利常数要比其他卤代有机物的高两个数量级。相比之下，在水中的溶解性较高，平衡气体分压小，精密度可能因此较低。

2.4 检出限与定量限

以 $S/N=3$ 计算最低检出限(LOD)，以信噪比 $S/N=10$ 计算定量限(LOQ)，结果见表 3。

表 3 15 种组分的检出限及定量限

组分	LOD($\mu\text{g/g}$)	LOQ($\mu\text{g/g}$)
三氯甲烷	0.37	1.24
四氯化碳	0.07	0.24
1,1,1-三氯乙烷	0.38	1.25
三氯乙烯	0.43	1.43
四氯乙烯	0.07	0.23
二氯甲烷	0.34	1.13
1,2-二氯乙烷	0.08	0.28
顺-1,2-二氯乙烯	0.14	0.47
反-1,2-二氯乙烯	0.10	0.34
1,1,2-三氯乙烷	0.30	1.01
1,2-二氯丙烷	0.31	1.04
溴二氯甲烷	0.37	1.23
一氯二溴甲烷	0.33	1.11

溴仿	0.32	1.06
氯乙烯	0.12	0.40
1,1-二氯乙烯	0.15	0.51

2.5 回收率测试

以 80 $\mu\text{g/L}$ 浓度进行回收率实验，回收率测试结果见表 4.

表 4 15 种组分的回收率测试结果

组分	回收率(%)
三氯甲烷	94
四氯化碳	110
1,1,1-三氯乙烷	125
三氯乙烯	96
四氯乙烯	98
二氯甲烷	99
1,2-二氯乙烷	117
顺-1,2-二氯乙烯	85
反-1,2-二氯乙烯	98
1,1,2-三氯乙烷	107
1,2-二氯丙烷	115
溴二氯甲烷	91
一氯二溴甲烷	92
溴仿	111
氯乙烯	81
1,1-二氯乙烯	75

3. 结论

本文采用顶空进样，气相色谱质谱联用仪对土壤中 15 种挥发性卤代烃有机污染物进行测定，方法灵敏度高、重复性好，在 40~800 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内，15 种挥发性卤代烃曲线线性良好，相关系数均在 0.999 以上。对土壤中挥发性卤代有机污染物的监测具有较强的实用性。