

Gas Chromatography/Mass Spectrometry

作者:

黄招发

珀金埃尔默

广州市荔湾区芳村大道白鹅潭

下市直街 1 号信义会馆 12 号

510370

利用顶空 - 气相色谱 / 质谱法对土壤中挥发性有机物进行测定

背景

挥发性有机物 (VOCs) 是指沸点在 50-250°C 范围内的一系列化合物, 因其广泛

应用于化工原料和有机溶剂中, 因此在自然界越来越多的检测到 VOCs 的存在。许多种 VOCs 对人体健康有一定危害, 许多具有致突变、致癌和致畸效应, 或者具有难闻气味, 且非常难以降解。因此对 VOCs 进行检测和含量控制是必须的。

中国环境保护标准 HJ 642-2013 规定了测定土壤和沉积物中挥发性有机物 (VOCs) 的顶空 - 气相色谱质谱法。该标准适用于土壤和沉积物中 36 种挥发性有机物的测定。该标准的执行不仅需要实验室具有样品制备和处理能力, 也需要仪器设备具有足够的稳定性和灵敏度。本文利用石英砂模拟实际土壤, 在其中加入标准溶液配制校准曲线, 使用 PerkinElmer TurboMatrix™ HS40 联用 Clarus® SQ 8 GC/MS 对 VOCs 进行测定。TurboMatrix HS40 具有惰性的样品传输管路和优异的气体控制模块, 具备卓越的稳定性, 其专利设计的压力平衡时间进样技术保证了仪器的高灵敏度, 配备 Clarus SQ 8 GC/MS 符合 HJ 624-2013 方法设定的性能标准。文中所示 VOCs 的线性, 结果重现性, 回收率和检出限, 表明该仪器配置具有优异的检测性能, 完全可以满足方法需要。

材料与方法

仪器

本文使用 PerkinElmer Clarus SQ 8 GC-MS（EI 源）与 TurboMatrix HS40 联用分析。

试剂

实验用水：纯水机设备制备用水，经空白实验确认无干扰。

甲醇：色谱纯级别，使用前经空白实验确认无干扰。

氯化钠：优级纯

磷酸：优级纯

基体改进剂：250mL 实验用水，滴加几滴磷酸，调节 PH 值 ≤2。加入 90g 氯化钠。溶解并混匀。

标准溶液（37 种化合物）：直接购买浓度为 1000 μg/ml 的混标，使用前用甲醇稀释至 100 μg/ml。

内标溶液（3 种化合物）：选用氟苯，氯苯-d5 和 1,4-二氯苯-d4 做为内标物，配制浓度为 250 μg/ml，溶剂为甲醇。

替代物：4- 溴氟苯（BFB）和甲苯-d8，浓度均为 100 μg/ml，溶剂为甲醇。

石英砂：外购，使用前确认无干扰。

校准曲线的配制

取 5 个顶空瓶，分别称取 2.0g 石英砂于顶空瓶中，各加入 5mL 基体改进剂，再分别加入 0.5, 1, 2, 5, 10 μL 的 100 μg/mL 挥发性有机物混标，0.5, 1, 2, 5, 10 μL 的 100 μg/mL 替代物，2.0 μL 的 250 μg/mL 的内标溶液，加盖密封，得到的初始校准曲线见表 1。

表 1. 校准曲线浓度。

	1	2	3	4	5
标准品浓度 (μg/kg)	25.0	50.0	100.0	250.0	500.0
替代物浓度 (μg/kg)	25.0	50.0	100.0	250.0	500.0
内标物浓度 (μg/kg)	250.0	250.0	250.0	250.0	250.0

实验条件

顶空、气相色谱仪及质谱仪的操作条件见表 2 所示。

表 2. 顶空、气相色谱仪及质谱仪的操作条件。

HS-40					
炉温 (°C)	70	平衡时间 (min)	50	传输线压力 (psi)	22
取样针 (°C)	95	加压时间 (min)	1.5	瓶压力 (psi)	30
传输线 (°C)	110	进样时间 (min)	0.05		
Clarus 680 气相色谱参数					
色 谱 柱	Elite-624 (60m*0.32mm*1.8um)				
载 气 (ml/min)	1				
进样口 (°C)	120				
升温程序	温度 (°C)	时间 (min)		升温速度 (°C /min)	
	35	3		4	
	120	0		8	
	180	0		15	
	220	10			
Clarus SQ 8 T 质谱条件参数					
传输线温度 (°C)	250				
离子源 (°C)	230				
工作方式	Scan and SIR				
溶剂延迟 (min)	3				

结果

顶空、气相色谱仪及质谱仪的操作条件见表 2 所示。

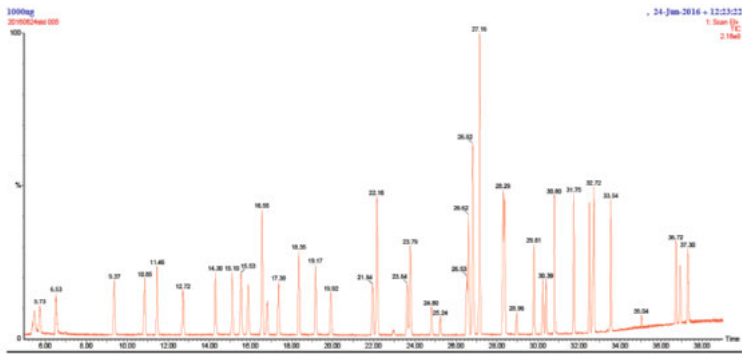


表 3 所列为各组分的出峰顺序，保留时间和定量离子。

表 3. 各组分的出峰顺序，保留时间和定量离子

序号	化合物名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子
1	氯乙烯	75-01-4	5.731	62
2	1,1- 二氯乙烯	75-35-4	9.351	96
3	二氯甲烷	75-09-2	10.841	84
4	反 -1,2- 二氯乙烯	156-60-5	11.451	96
5	1,1- 二氯乙烷	75-34-3	12.711	63
6	顺 -1,2- 二氯乙烷	156-59-2	14.283	96
7	氯仿	67-66-3	15.106	83
8	1,1,1- 三氯乙烷	71-55-6	15.538	97
9	四氯化碳	56-23-5	15.882	117
10	1,2- 二氯乙烷	107-06-2	16.809	62
11	苯	71-43-2	16.553	78
IS1	氟苯	462-06-6	17.30	96
12	三氯乙烯	79-01-6	18.35	95
13	1,2- 二氯丙烷	78-87-5	19.165	63
14	一溴二氯甲烷	75-27-4	19.911	83
Surr	甲苯 -D8(Surr)	2037-26-5	21.944	98
15	甲苯	108-88-3	22.154	91
16	1,1,2- 三氯乙烷	79-00-5	23.631	83
17	四氯乙烯	127-18-4	23.776	166
18	二溴氯甲烷	124-48-1	24.809	129
19	1,2- 二溴乙烷	106-93-4	25.236	107
IS2	氯苯 -D5(IS2)	3114-55-4	26.498	117
20	氯苯	108-90-7	26.609	112
21	乙苯	100-41-4	26.813	91
22	1,1,1,2- 四氯乙烷	630-20-6	26.848	131
23	间，对 - 二甲苯	108-38-3/106-42-3	27.157	106
24	邻 - 二甲苯	95-47-6	28.292	106
25	苯乙烯	100-42-5	28.365	104
26	溴仿	75-25-2	28.958	173
Surr	4- 溴氟苯 (Surr)	460-00-4	29.801	95
27	1,1,2,2- 四氯乙烷	79-34-5	30.229	83
28	1,2,3- 三氯丙烷	96-18-4	30.392	75
29	1,3,5- 三甲基苯	108-67-8	30.793	105
30	1,2,4- 三甲基苯	95-63-6	31.742	105
31	1,3- 二氯苯	541-73-1	32.498	146
IS3	1,4- 二氯苯 -D4(IS3)	3855-85-1	32.643	152
32	1,4- 二氯苯	106-46-7	32.717	146
33	1,2- 二氯苯	95-50-1	33.547	146
34	1,2,4- 三氯苯	120-82-1	36.727	180
35	六氯丁二烯	87-68-3	36.927	225
36	萘	91-20-3	37.296	128

使用表 1 所列校准样品依次进样，得到各组分的标准曲线和线性回归系数如下表 4 所示。

表 4. 各组分标准曲线和线性回归系数

序号	化合物名称	Linearity	
		calibration curve	r ²
1	氯乙烯	0.2675X-8.2806	0.9995
2	1,1- 二氯乙烯	0.1948X-6.672	0.9994
3	二氯甲烷	0.2182X-4.3497	0.9991
4	反 -1,2- 二氯乙烯	0.2143X-5.3891	0.9994
5	1,1- 二氯乙烷	0.3642X-7.2780	0.9997
6	顺 -1,2- 二氯乙烷	0.2226X-4.6008	0.9992
7	氯仿	0.3611X-5.2598	0.9997
8	1,1,1- 三氯乙烷	0.2911X-8.9176	0.9997
9	四氯化碳	0.2570X-8.8008	0.9998
10	1,2- 二氯乙烷	0.1959X-3.7388	0.9991
11	苯	1.0065X-4.5943	0.9998
12	三氯乙烯	0.2162X-4.8155	0.9995
13	1,2- 二氯丙烷	0.2357X-5.4219	0.9995
14	一溴二氯甲烷	0.1956X-4.8842	0.9994
Surr	甲苯 -D8	0.2786x-1.7432	0.999
15	甲苯	0.7943X+1.7986	0.9984
16	1,1,2- 三氯乙烷	0.1253X-3.4926	0.9985
17	四氯乙烯	0.1895X-3.1960	0.9996
18	二溴氯甲烷	0.1171X-4.5257	0.9992
19	1,2- 二溴乙烷	0.1074X-4.1482	0.9991
20	氯苯	0.7983X-5.7920	0.9999
21	乙苯	1.3471X-11.0651	0.9997
22	1,1,1,2- 四氯乙烷	0.2892X-12.2255	0.9996
23	间，对 - 二甲苯	0.9678X-14.4938	0.9993
24	邻 - 二甲苯	0.4476X-9.6751	0.9996
25	苯乙烯	0.6339X-11.0403	0.9987
26	溴仿	0.1132X-7.7739	0.9987
Surr	4- 溴氟苯	0.2874X-5.2776	0.9992
27	1,1,2,2- 四氯乙烷	0.3646X-7.1050	0.9999
28	1,2,3- 三氯丙烷	0.3104X-8.1093	0.9998
29	1,3,5- 三甲基苯	3.0164X-26.6019	0.9987
30	1,2,4- 三甲基苯	2.5894X-19.6923	0.9995
31	1,3- 二氯苯	1.4837X-14.1402	0.9996
32	1,4- 二氯苯	1.3404X-1.4877	0.9991
33	1,2- 二氯苯	1.3460X-13.2789	0.9997
34	1,2,4- 三氯苯	0.7417X-29.6262	0.9954
35	六氯丁二烯	0.4066x-24.1479	0.995
36	萘	2.4258X-41.8979	0.9991

各组分的回归系数大于 0.995，显示了方法良好的线性。

表 5 所列结果包括重现性（RSD）、检出限（MDL）、测定下限及回收率。评估检出限及测定下限的测定参照 HJ 168-2010《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》。检出限时采用空白加标（石英砂），加标量为 5ng(浓度为 2.5 μg/kg)，测定下限为 4 倍检出限。RSD 为向 2g 实际土壤样品或石英砂中加入 5mL 基体改进剂，并分别加入 2 μL 和 5 μL 的 100 μg/mL 标准品和替代物、2.0 μL 的 250 μg/mL 的内标溶液，得到标准品的浓度为 100 μg/kg，250 μg/kg，连续测定 10 次实际土壤样品或相对标准偏差。回收率为向 2g 实际土壤样品中，加入 5mL 基体改进剂，并分别加入 2 μL 和 5 μL 的 100 μg/mL 标准品和替代物、2.0 μL 的 250 μg/mL 的内标溶液时得到的回收率。

表 5. 重现性、检出限、测定下限和回收率。

序号	化合物名称	RSD% (n=10)		MDL μg/kg	测定 下限 μg/kg	回收率 %	
		100 μg/kg	250 μg/kg			100 μg/kg	250 μg/kg
1	氯乙烯	2.08	3.25	0.97	3.86	102.72	100.91
2	1,1- 二氯乙烯	3.18	3.27	0.85	3.40	107.3	102.32
3	二氯甲烷	3.53	4.22	1.11	4.44	92.72	97.71
4	反 -1,2-二氯乙 烯	2.51	3.30	0.58	2.34	104.81	102.19
5	1,1- 二氯乙烷	2.79	4.57	0.84	3.35	100.95	100.19
6	顺 -1,2-二氯乙 烯	2.78	3.44	0.62	2.47	100.25	99.85
7	氯仿	3.32	2.08	0.80	3.18	98.82	99.90
8	1,1,1- 三氯乙烷	3.22	2.08	0.70	2.81	108.86	105.22
11	苯	2.06	3.03	0.54	2.17	100.60	101.81
12	三氯乙 烯	2.78	3.39	1.07	4.28	108.49	105.65
13	1,2- 二氯丙烷	3.42	3.88	0.92	3.66	100.22	100.28
14	一溴二 氯甲烷	3.84	4.06	1.00	4.01	95.59	98.82
Surr	甲苯 -D8	8.76	7.87	-	-	93.23	105.18
15	甲苯	1.67	2.20	0.75	2.98	106.71	106.52
16	1,1,2- 三氯乙烷	4.58	3.63	1.16	4.66	89.55	96.16
17	四氯乙 烯	2.86	2.85	0.95	3.79	99.98	102.41
18	二溴氯 甲烷	4.53	3.24	1.24	4.95	90.03	97.53
19	1,2- 二溴乙烷	4.93	3.01	1.16	4.64	86.48	94.58

20	氯苯	2.90	2.15	0.77	3.07	101.08	99.14
21	乙苯	1.52	2.00	0.92	3.68	105.97	104.79
22	1,1,1,2-四氯乙 烷	3.63	4.31	0.60	2.40	102.38	95.60
23	间, 对 -二甲苯	1.56	2.07	0.76	3.02	103.51	107.39
24	邻 - 二甲苯	1.59	1.83	0.82	3.28	110.14	100.90
25	苯乙烯	1.79	1.79	0.73	2.91	97.83	98.30
26	溴仿	7.22	3.54	1.24	4.95	86.96	92.51
Surr	4- 溴氟 苯	4.98	6.14	-	-	97.70	102.00
27	1,1,2,2-四氯乙 烷	3.08	2.58	1.08	4.30	75.69	91.49
28	1,2,3- 三氯丙烷	3.17	2.67	1.02	4.06	74.92	89.56
29	1,3,5- 三甲基苯	1.55	3.34	0.79	3.18	108.75	103.70
30	1,2,4- 三甲基苯	1.48	2.89	0.84	3.36	109.87	102.42
31	1,3- 二氯苯	2.06	2.88	0.71	2.85	100.52	93.09
32	1,4- 二氯苯	1.91	2.55	0.91	3.63	99.47	92.63
33	1,2- 二氯苯	2.25	2.78	0.89	3.57	93.70	89.50
34	1,2,4- 三氯苯	2.35	7.27	1.18	4.71	104.24	106.21
35	六氯丁 二烯	3.40	8.94	1.17	4.69	117.51	106.41
36	萘	1.90	2.47	2.07	8.27	93.18	102.35

如上表所示，100 μg/kg 和 250 μg/kg 浓度的加标样品 RSD% 范围分别为 1.48-8.76% 和 1.79-8.94%，在标准（HJ642-2013）涵盖的范围 1.1-15% 之内。

加标回收范围分别为 74.92-117.51% 和 89.50-106.52%，优于标准（HJ642-2013）涵盖的回收率范围（100 μg/kg 回收率为 65.2-134%，和 250 μg/kg 回收率为 73.3-107%）。

根据本文实验条件得到的检出限为 0.54 μg/kg~2.07 μg/kg，测定下限为 2.17 μg/kg~8.27 μg/kg。优于标准（HJ642-2013）给出的方法检出限为 0.8-4 μg/kg，测定下限为 3.2-14 μg/kg。

结论

实验结果表明使用 PerkinElmer TurboMatrix HS40 联用 Clarus SQ 8 GC/MS 测定土壤中 VOCs 很容易实现 HJ642-2013 方法所设定的性能标准。本文建立的方法具有很好的准确度，精密度和检出限，该仪器配置具有优异的检测性能，完全可以满足方法需要。

珀金埃尔默企业管理（上海）有限公司
地址：上海 张江高科技园区 张衡路1670号
邮编：201203
电话：021-60645888
传真：021-60645999
www.perkinelmer.com.cn



要获取全球办事处的完整列表，请访问[http:// www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs](http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs)

版权所有 ©2014, PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer® 是PerkinElmer, Inc. 的注册商标。其它所有商标均为其各自持有者或所有者的财产。