

土壤中挥发性有机物的顶空进样方法研究

孙华, 田靖, 鞍山市环境监测中心站, 鞍山, 114004

1 前言

挥发性有机物对土壤的污染,在发展中国家这种现象越来越突出。有机溶剂的泄露、处理不当等均可导致对土壤和水的污染。而VOCs具有迁移性、持久性和毒性,是一类重要的环境污染物质,对人体具有致畸、致突变和致癌等作用。

环境样品中残留的各种挥发性有机物的含量都很低,高效、准确地分析土壤中挥发性有机物一直为国内外所关注。在美国,对于环境基质中VOCs的分析通常采用液上分析(HS)、吹扫-捕集、洗提和提取,上世纪70年代美国环保局将这些分析VOCs的技术应用于土壤基质。但大量研究报道表明,对土壤采用洗提和提取手段,实际的回收率并不高,而且手工操作一方面易造成有机溶剂的消耗,另一方面也易导致待测土壤中VOCs的损失。针对这上问题,自动样品处理的顶空技术被应用到VOCs的分析中,自动操作可避免样品转移过程中待测物的损失。Eitzer^[1]、

Tolvanen et al.^[2]和Wilkins^[3]用顶空技术测定了固体废物中的烷基苯(甲苯、乙苯、苯、异丙基苯、丁基苯)。对固体样品VOCs的分析有多次顶空提取^[4,5]和顶空-固相微萃取(HS-SPME)^[6]。美国EPA对土壤中VOCs前处理方法存在于EPA5000系列中,VOCs前处理方法主要有:溶剂萃取并直接进样(高浓度样品)、顶空分析(EPA5021)、吹扫捕集(EPA5030B)、密闭系统吹扫捕集(EPA5035)。多年来,国内对大气和水体中的VOCs报道较多,在国家环保总局编制的监测方法中就提供了相应的分析方法^[7,8]。但国内对于土壤、沉积物中VOCs测定的前处理技术标准方法尚未建立,所以研究通过顶空前处理技术测出土壤、沉积物受VOCs的污染状况,具有开创性的意义。

本研究的重点是结合EPA方法,寻找适合于土壤中挥发性有机物提取的顶空条件。根据确定的方法,本文研究将顶空和GC/FID结合,对土壤中VOCs进行分析,并做准确度和精密度的评价。

2 材料和方法

将样品置于顶空瓶内,样品中的挥发性组分就会向容器的液上空间挥发,产生蒸气压。在一定条件下,当气液两相间达到热力学动态平衡时,取气相样品进行色谱分析。用液上空间法制备样品,实质上是把存在于水相中的目标化合物转移至气相。通过对液上空间气体的分析,从而完成对样品的测定。该法具有操作简便、分析快捷、准确灵敏、干扰少等特点。本方法适用于在顶空平衡程序中有较好挥发性的有机物,因此适用范围较广。

用适合EPA方法的含54种VOCs标样配制一标准溶液,依此标液做出一工作曲线。标准样用甲醇制得,工作曲线样品则是将标准样加入到含10mL基质修正液的顶空瓶中。基质修正液是用磷酸调成pH为2的NaCl饱和溶液。所用取加标土壤样品2g于22mL顶空瓶中,加入10mL基质修正液,再加入5 μ L标准VOCs,使土壤VOCs含量为50 μ g/kg,然后用PTFE/丁基的铝盖将顶空瓶迅速盖好。顶空瓶在振荡器中振荡10min,然后放入顶空装置中。完成上述程序后,按照表1所列条件进行顶空处理和样品的气相分析。

表1 仪器条件

顶空条件	
恒温温度	85 $^{\circ}$ C
恒温时间	50min
平衡时间	10min
传输线温度	110 $^{\circ}$ C
进样针温度	100 $^{\circ}$ C
进样时间	0.2min
拔针时间	0.4min
载气压力	30psi
气相色谱	
毛细管色谱柱	VOCOL TM , 105mmx0.53mmID, 膜厚1.0 μ m
柱温	35 $^{\circ}$ C (4min) \rightarrow 4 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 200 $^{\circ}$ C (10min)
进样口温度	220 $^{\circ}$ C
FID检测器温度	240 $^{\circ}$ C
载气(氮气)流速	18mL/min
氢气	47mL/min
尾吹气	20 mL/min
空气	400mL/min

3 结果和讨论

应用顶空前处理技术,选择合适的气相条件,完全可以满足对土壤、沉积物中挥发性有机物的提取和分析的要求。在顶空前处理下的VOCs的色谱图见图1。

3.1 顶空密封垫的选择

用同一种浓度的54种VOCs标准溶液对四种不同材料的顶空瓶密封垫进行选择,分别是丁基、铝/硅氧烷、PTFE/硅氧烷、PTFE/丁基,VOCs的GC响应结果表明,后三种密封垫明显好于丁基材料,而PTFE/丁基的密封垫被证明是最佳材质的密封垫。

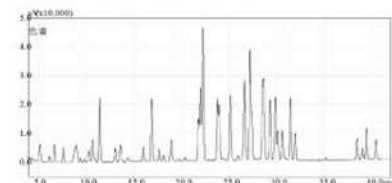


图1 顶空气相分析的54种VOCs色谱图

3.1 基质修正液及加入量的选择

基质修正液的加入可以消除或减少基质效应的影响。

3.1.1 利用盐析作用,即在样品中加入无机盐(氯化钠)、向样品中加入水的方法,可以改变挥发性有机物在分配系数,通过进一步地调节pH,使得待测物的挥发性更大。因此在对土壤样品进行HS-GC分析,需要在土壤样品中加入一定量的基质修正液,从而有利于有机物从土壤中脱附出来。参考EPA5021,用H₃PO₄调500mL无有机物水至pH等于2,再加180gNaCl溶解,配成一显酸性的氯化钠饱和溶液。

3.1.2 取2g土壤样品于顶空瓶中,并向其加入一定量标准液,再向此顶空瓶中分别加入不同量的基质修正液:0.6mL、2mL、5mL、8mL、9mL、10mL,结果表明,加入0.6mL基质修正液(即水/土比30%左右)时效果最好,而其它加入量基本相差不大,其结果见图2。这一点与肖锐敏等《顶空气相色谱法测定土壤中BTEX》中所作的分析一致。但考虑EPA5021中10mL基质修正液的加入量,及对土壤样品在顶空瓶中的覆盖程度,并最终忽略基质的影响而最终简化成气液两相的关系,本实验最终采用基质修正液的加入量为10mL。

3.2 顶空平衡温度的选择

样品的平衡温度与蒸气压直接相关,它影响分配系数。一般情况下,温度高,则蒸气压高,顶空气体的浓度就高,分析的灵敏度相应提高。因此平衡温度较高,对低沸点的挥发性有机物在顶空气

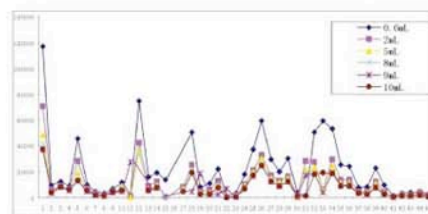


图2 不同基质修正液加入量对VOCs分析的影响

相中的分析具有一定好处。取2g加有标准物的背景土于顶空瓶中,分别在20 $^{\circ}$ C、30 $^{\circ}$ C、40 $^{\circ}$ C、50 $^{\circ}$ C、60 $^{\circ}$ C、70 $^{\circ}$ C、80 $^{\circ}$ C、85 $^{\circ}$ C、90 $^{\circ}$ C,根据结果及考虑挥发性有机物在较高温度下对固-液-气三相的平衡关系的改变,并结合国内外的文献资料,平衡温度选定为85 $^{\circ}$ C。

3.3 顶空平衡时间的选择

平衡时间主要由被测组分分子从样品基质到气相的扩散速率所决定。在平衡温度85 $^{\circ}$ C的条件下,平衡时间分别设定为10min、20min、30min、40min、50min、60min,由结果看,平衡时间50min。

3.4 压力化时间的选择

在上述选定的条件下,压力化时间分别设为2min、5min、10min、20min、30min,取液上气体进行测定,选10min为压力化时间。

3.5 进样时间的选择

进样时间决定进入GC中的进样量,由于采用的是自动顶空进样系统,所以进样量的重现性可以保证。在上述顶空条件下,分别设定进样时间为0.02min、0.05min、0.1min、0.2min、0.3min、0.4min,GC的分析结果证明0.2min是最佳的进样时间。

3.6 加标率测定

用顶空处理技术,根据多次实验回收率的分析最好采用两种基质:沙子和花园表层土,这一结论与EPA8260中的结论相同。花园土挥发性有机物的加标量为50 μ g/Kg,平均回收率为84.1%。

4 结论

应用顶空技术对土壤、沉积物样品进行前处理,能够最大程度地避免VOCs的挥发损失。选择本方法的顶空条件,可以保证液上空间有最佳的待测组分,从而满足GC对VOCs分析灵敏度的要求,此方法操作简便、具有可行性。