

气相色谱-质谱法检测土壤中挥发性有机物研究

王旭东*, 王泽宇, 魏义章

(河北省矿产资源与生态环境监测重点实验室, 河北省地质实验测试中心, 保定 071051)

摘要: **目的** 探究气相色谱-质谱法检测土壤中挥发性有机物的效果。**方法** 采用气相色谱-质谱法对某工厂24组土壤样品进行检测。**结果** 不同区域土壤中挥发性有机化合物(Volatile Organic Compounds, VOCs)的种类和浓度存在一定差异, 该工厂土壤中含有苯系物、氯代烃等挥发性有机物, 结果满足土壤中VOCs的监测要求。**结论** 实验证明, 气相色谱-质谱法能准确检测出土壤中的挥发性有机物种类、成分和含量, 检测结果准确性较高, 值得推广应用。

关键词: 气相色谱质谱; 土壤; 挥发性有机物; 检测

Determination of volatile organic compounds in soil by gas chromatography-mass spectrometry

WANG Xu-Dong*, WANG Ze-Yu, WEI Yi-Zhang

(Key Laboratory of Mineral Resources and Ecological Environment Monitoring of Hebei Province,
Geological Experiment and Test Center of Hebei Province, Baoding 071051, China)

ABSTRACT: Objective To explore the effectiveness of gas chromatography-mass spectrometry in detecting volatile organic compounds in soil. **Methods** Gas chromatography-mass spectrometry was used to detect 24 groups of soil samples from a certain factory. **Results** There are certain differences in the types and concentrations of VOCs in soil from different regions. The soil of this factory contains volatile organic compounds such as benzene series, chlorinated hydrocarbons, and esters, which meet the monitoring requirements for VOCs in soil. **Conclusion** Experimental results have shown that gas chromatography-mass spectrometry can accurately detect the types, components, and contents of volatile organic compounds in soil, with high accuracy in the detection results. It is worth promoting and applying.

KEY WORDS: gas chromatography mass spectrometry; soil; volatile organic compounds; detection

0 引言

随着工业化和城市化进程的加速, 土壤污染问题日益严重。在土壤污染中主要是重金属污染和挥发性有机物(Volatile Organic Compounds, VOCs)污染, VOCs主要来源于工业企业产生的废弃物、机动车辆排出的废气以及光化学污染物, 危害

性极高, 长期接触可使人致癌^[1]。根据不同的化学结构, VOCs可分为烷烃类、芳烃类、烯类、卤烃类、酯类、醛类、酮类和其他等八类, 比如常见的苯系物、氟里昂、油的碳氢化合物等^[2]。VOCs具备较强的毒性和生物蓄积性, 能在土壤环境中持久存在, 处理不当会影响土壤修复。

当前较为常见的VOCs检测方法主要有热脱附、冷阱捕集、

* 通信作者: 王旭东, 中级工程师, 副科长, 研究方向为实验测试分析。E-mail: 272774174@qq.com。

* Corresponding author: WANG Xu-Dong, Engineer, Deputy Section Chief, Key Laboratory of Mineral Resources and Ecological Environment Monitoring of Hebei Province, Baoding 071051, China. E-mail: 272774174@qq.com.

吹扫捕集、气相色谱法^[3]以及气相色谱质谱联用法等。相比之下,气相色谱-质谱法分离效能高、灵敏度高、操作简便,被广泛应用在环境领域 VOCs 的分析。气相色谱质谱联用仪是一种分离和分析复杂混合物中组分的强大工具,分为气相色谱和质谱两个部分,前者负责样品的进样和分离,后者负责对样品进行分析检测^[4]。本实验通过气相色谱-质谱法分析土壤环境中的 VOCs 种类和含量,为土壤污染修复治理提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 实验原料

采自某工厂区域的 24 组土壤样品。

1.2 仪器与设备

气相色谱-质谱联用仪(GC-MS),气相色谱为 7890A 型 Agilent,质谱仪为最新型的 Agilent 7000B 型三重四级杆质谱仪;具聚四氟乙烯衬垫的 60 mL 螺纹棕色玻璃瓶;铁铲或不锈钢药勺。

1.3 方法

1.3.1 样品采集与保存

实验选取某工厂采样,综合考虑该工厂的地形情况,按照东西南北四个方位划分为大小一致的区域,然后设置合理的取样的点,在主要风向、地表径流方向增加取样点的设置^[5]。严格遵守规定的深度进行取样,先取土壤表层,接着由浅入深取 0~20 cm 的部位,共采集样品 24 组。在现场使用便携式气相色谱质谱仪对样品浓度展开初次筛选,并详细标记。采集过程中用到的工具是铁铲或不锈钢药勺等金属制品,已经进行过消毒净化处理。选用具聚四氟乙烯衬垫的 60 mL 螺纹棕色玻璃瓶作为样品瓶,采集到的土壤要及时装到瓶中密封,然后放到便携式冷藏箱中保存,运输回实验室。全部样品都要采集 3 份平行样品。到达实验室之后,在 14 天之内完成全部的分析测定流程。

1.3.2 样品前处理

土壤样品的前处理是进行土壤检测的重要步骤之一,其目的是从土壤中提取和分离所需组分,以便进行后续的检测和分析^[6]。在选择前处理方法时,需要综合考虑多种因素,如目标组分的性质、土壤样品的复杂性、所需的分析精度和实验条件等。常见前处理方法有溶剂萃取法^[7]、固相微萃取法^[8]、静态顶空法^[9]、吹扫捕集法^[10]等。

(1) 溶剂萃取法

溶剂萃取法具有较高的提取效率,但是对有机溶剂有较大需求,且流程复杂,容易出现被分析物质损失的问题,不符合强挥发性有机物的检测^[11]。

(2) 固相微萃取法

固相微萃取法是一种基于固相萃取技术的土壤前处理方法,利用涂层吸附剂对目标组分的吸附作用,将目标组分从样品中

分离出来。与溶剂萃取相比,固相微萃取法具有操作简便、无需有机溶剂、可实现自动化等优点。但萃取头成本偏高,换新频繁,且对分析环境有严格要求。此外,该方法在痕量有机物的分离和富集,如多环芳烃、有机氯农药等领域应用广泛。

(3) 吹扫捕集法

吹扫捕集法是一种用于痕量气体和挥发性有机物的分离和富集的方法^[12]。该方法通过向样品中通入惰性气体,将挥发性有机物吹出,并利用捕集剂将吹出的有机物捕集起来。吹扫捕集法的灵敏度高、操作简便、损失小,当前已生产出商品化仪器,能实现自动化、大批量样品检测。

(4) 静态顶空法

静态顶空法是一种通过测量样品中挥发性组分的平衡浓度来推算其总浓度的方法。通过将样品密封在容器中,经过一定时间后,挥发性组分会达到平衡状态,此时通过测量顶空气体的浓度即可推算出样品中挥发性有机物的总浓度。

国际和国内多用吹扫捕集法和静态顶空法,并且针对这两种方法制定了科学合理的规章制度。本次实验选择静态顶空法对土壤样品进行前处理。

1.3.3 气相色谱质谱仪分析

将处理后的样品导入气相色谱质谱仪中进行分离和分析,选择合适的色谱柱和质谱条件,以获得最佳的分离和鉴定效果^[13]。对获得的色谱图和质谱图进行定性和定量分析。气相色谱质谱仪定量分析大多选择内标法,以校正实验过程中可能存在的误差,提高分析的准确性和可靠性^[14]。选择合适的内标物,将其与样品一起进行前处理和分析,通过比较内标物与目标挥发性有机物的色谱峰强度和响应因子,对目标挥发性有机物的含量进行校正^[15];采用外标法将待测组分的定量离子的峰面积和对应的已知浓度标准物质的定量离子的峰面积相比较,予以定量。通过比对标准物质库中的谱图,确定了各种 VOCs 的种类和浓度。

1.4 仪器条件

静态顶空进样系统条件:样品平衡温度 60°C;样品传输线温度 60°C;加热平衡时间 20 min。

色谱条件:载气高纯氮,流速 0.2 mL/min;十通阀温度 50°C;吸附管解吸温度 300°C;气质接口温度 150°C;进样口温度 150°C;分流比 100:1;色谱柱升温程序 50°C 保持 1 min;以 20°C/min 升到 90°C,再以 65°C/min 升至 220°C 保持 1 min。

质谱条件:四极杆质量分析器;四极杆温度 150°C;电离方式 EI;全扫描模式,扫描范围 m/z 为 40~300 amu。

2 结果与分析

2.1 总离子流色谱图分析

在全扫描模式下,对目标分析物进行扫描,各化合物分离效果良好,总离子流色谱图如图 1 所示。

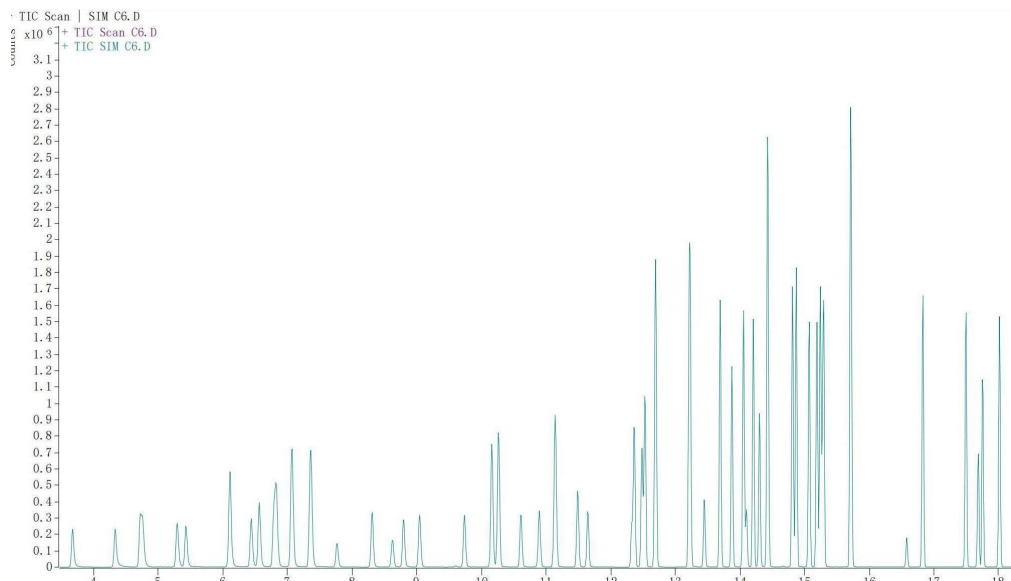


图 1 25 种 VOCs 总离子流图

Fig 1 Total ion flow diagram of 25 VOCs

2.2 顶空温度和时间的选择

分别取 2 g 土壤样品 (加入统一质量浓度混标), 于顶空温度 50°C、60°C、70°C、80°C, 平衡 50 min 后进行测定。结果表明, 随着温度的逐渐升高并在 60°C 后响应值趋于稳定, 由于平衡温度过高气相中的水分含量也会相应升高, 对色谱柱造成影响, 因此选择顶空温度为 60°C。平衡时间为 10、15、20、25 min 进行条件试验, 结果表明, 当平衡时间 20 min 时, 响应值趋于稳定。因此, 本次实验选择顶空温度为 60°C, 平衡时间为 20 min。

2.3 无机盐的选择

在样品中加入无机盐, 可以降低目标分析物在溶剂中的溶

解度, 达到提高方法灵敏度的效果。于 2 g 土壤样品中分别不加无机盐、加入 0.2 g 氯化钠、加入 0.2 g 无水硫酸钠进行比较。结果显示, 无机盐的加入对目标分析物影响较小。为提高工作效率, 本方法选择不加入无机盐。

2.4 方法检出限

按照优化后的条件, 在顶空瓶中加入一定量的混合标准溶液, 配制目标化合物浓度分别为 5、10、20、50、100 $\mu\text{g/L}$, 立即密封, 置于顶空进样器进行测定, 外标法定量, 目标分析物线性关系良好, 相关系数 $r \geq 0.995$ 。取 2 g 石英砂作为空白样品考察方法检出限, 检出限为 0.77~2.75 $\mu\text{g/kg}$ 。方法检出限、测定下限见表 1。

表 1 方法检出限、测定下限测试数据表

Table 1 Test data table of detection limit and determination limit of method

化合物名称	标准偏差 SD ($\mu\text{g/kg}$)	检出限 ($\mu\text{g/kg}$)	测定下限 ($\mu\text{g/kg}$)
氯乙烯	0.490	1.47	5.88
1,1-二氯乙烯	0.258	0.77	3.10
二氯甲烷	0.749	2.25	8.99
反-1,2-二氯乙烯	0.270	0.81	3.24
1,1-二氯乙烷	0.526	1.58	6.32
顺-1,2-二氯乙烯	0.298	0.89	3.58
氯仿	0.455	1.36	5.46
1,1,1-三氯乙烷	0.360	1.08	4.32
四氯化碳	0.648	1.94	7.77
1,2-二氯乙烷	0.424	1.27	5.09
苯	0.502	1.51	6.03
三氯乙烯	0.304	0.91	3.65
1,2-二氯丙烷	0.550	1.65	6.60

续表

化合物名称	标准偏差 SD ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	测定下限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
一溴二氯甲烷	0.316	0.95	3.79
甲苯	0.566	1.70	6.79
1,1,2-三氯乙烷	0.477	1.43	5.73
四氯乙烯	0.279	0.84	3.34
二溴氯甲烷	0.270	0.81	3.24
1,2-二溴乙烷	0.497	1.49	5.97
氯苯	0.378	1.13	4.53
1,1,1,2-四氯乙烷	0.297	0.89	3.57
乙苯	0.348	1.04	4.17
间,对-二甲苯	0.917	2.75	11.00
邻-二甲苯	0.423	1.27	5.07
苯乙烯	0.553	1.66	6.63

2.5 方法加标回收率和精密度

选取石英砂作为空白样品,制成浓度为 $10.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 的空白加标样品,平行测定 7 次。结果显示,方法的相对标准偏差为 $8.2\% \sim 10.6\%$,加标回收率为 $99.76\% \sim 112.74\%$ 。方法相对标准

偏差、加标回收率见表 2。

2.6 实际样品的测定

将所采样品按照上述实验方法进行分析,有 13 种 VOCs 被检出,结果见下表 3 (以干重计)。

表 2 空白加标样品测试数据
Table 2 Test data of blank labeled samples

化合物名称	平均值 X ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	标准偏差 SD ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	相对标准偏差 RSD (%)	加标回收率 (%)
氯乙烯	10.47	0.905	8.6	104.71
1,1-二氯乙烯	10.64	0.952	8.9	106.41
二氯甲烷	10.26	0.901	8.8	102.56
反-1,2-二氯乙烯	10.82	1.081	10.0	108.20
1,1-二氯乙烷	10.65	0.988	9.3	106.46
顺-1,2-二氯乙烯	10.51	0.971	9.2	105.14
氯仿	10.39	0.868	8.4	103.88
1,1,1-三氯乙烷	10.65	1.018	9.6	106.48
四氯化碳	10.34	1.031	10.0	103.36
1,2-二氯乙烷	10.35	0.846	8.2	103.52
苯	10.63	1.079	10.1	106.27
三氯乙烯	10.60	1.041	9.8	105.96
1,2-二氯丙烷	9.98	0.806	8.1	99.76
一溴二氯甲烷	11.27	1.013	9.0	112.74
甲苯-D8 (替代物)	52.41	5.250	10.0	104.83
甲苯	10.23	1.022	10.0	102.30
1,1,2-三氯乙烷	10.26	0.996	9.7	102.64
四氯乙烯	10.25	0.990	9.7	102.47
二溴一氯甲烷	52.58	4.937	9.4	105.16
1,2-二溴乙烷	10.26	0.901	8.8	102.56
氯苯	11.19	0.990	8.8	111.91
1,1,1,2-四氯乙烷,	10.65	1.013	9.5	106.46
乙苯	10.51	0.973	9.3	105.10
间,对-二甲苯	10.49	0.998	9.5	104.95
邻-二甲苯	10.30	0.954	9.3	102.98
苯乙烯	10.08	1.066	10.6	100.79

表3 样品分析结果

Table 3 Sample analysis results

VOCs	样品土壤 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
1,1-二氯乙烯	15
反-1,2-二氯乙烯	6.4
顺-1,2-二氯乙烯	11
三氯甲烷	13
1,2-二氯乙烷	11
三氯乙烯	13
1,2-二氯丙烷	3.2
甲苯	13
1,1,2-三氯乙烷	12
四氯乙烯	15
乙苯	5
间/对二甲苯	10
邻二甲苯/苯乙烯	15

由上表可知, 某工厂所在地土壤中检出的 VOCs 种类较多且检出量也比较高, 可见, 气相色谱-质谱法灵敏度高、简便、快速, 能满足实验室对土壤中 VOCs 的准确测定需求。

3 讨论与结论

本研究通过优化实验条件, 建立了顶空-气相色谱-质谱联用法测定土壤中 25 种 VOCs 的方法, 方法快速、简单、准确, 检出限低。对 24 份土壤样品进行了检测研究, 有 13 种 VOCs 被检出。本方法能够为土壤污染控制和环境影响评价提供有力支持, 为环境保护工作提供更可靠的科学依据。

参考文献

- [1] 郝辰宇, 钟茂生, 姜林, 等. 基于土壤气 VOCs 浓度的场地污染刻画及风险评估 [J]. 中国环境科学, 2023, 43(11): 5700-5708.
- [2] 黄宏, 郭杰煌, 窦文渊, 等. 顶空-气相色谱法快速测定化工固体废物中 16 种挥发性有机物 [J]. 理化检验 (化学分册), 2019, 55(08): 916-922.
- [3] 金艳妮, 孙银生, 杨珍, 等. HJ 741-2015 试验条件的优化及在土壤中 27 种挥发性有机物检测中的应用 [J]. 理化检验 (化学分册), 2023, 59(05): 512-516.
- [4] 赵勇胜, 王卓然. 污染场地地下水中污染物迁移及风险管控 [J]. 环境保护, 2021, 49(20): 21-26.
- [5] 贾静, 刘艳. 吹扫捕集气相色谱-质谱法测定土壤中 54 种挥发性有机物 [J]. 分析试验室, 2011, 30(10): 92-97.
- [6] 张蕾, 边志明. 浅析土壤中挥发性有机物的检测及难点解决 [J]. 新型工业化, 2021, 11(05): 229-230.
- [7] 朱剑平. 二硫化碳萃取法测定水质苯系物方法改进探究 [J]. 环境与发展, 2018, 30(11): 89-90.
- [8] 葛奇, 赵素丽. 固相微萃取和气质联用分析测定土壤中 13 种挥发性芳香烃 [J]. 分析测试技术与仪器, 2014, 20(01): 47-51.
- [9] 吕庆, 张庆, 康苏媛, 等. 顶空气相色谱-质谱法测定玩具中的 10 种挥发性有机物 [J]. 色谱, 2010, 28(08): 800-804.
- [10] 董凤娟, 杨坤. 吹扫捕集/气相色谱-质谱联用仪测定地下水中的 7 种挥发性有机物 [J]. 分析仪器, 2020, (03): 51-54.
- [11] 邓云江, 邓昭祥, 韩洁莲, 等. 真空冻干/快速溶剂萃取-气相色谱-质谱法测定土壤中 35 种不同种类半挥发性有机物 [J]. 分析科学学报, 2024, 40(02): 190-198.
- [12] 刘娟娟, 聂鹏, 黄忠辉, 等. 吹扫捕集气相色谱-质谱法测定土壤中挥发性有机物的测量不确定度评定 [J]. 科学技术创新, 2022, (34): 82-87.
- [13] 丑天姝, 熊松松, 胡英平. 气相色谱/质谱法测定土壤中半挥发性有机物含量的不确定度分析 [J]. 电子质量, 2022, (06): 176-183.
- [14] 张泽华. 吹扫捕集/气相色谱-质谱法测定土壤中丙烯腈等 4 种挥发性有机物 [J]. 华北自然资源, 2022, (03): 157-160.
- [15] 李婧, 耶曼, 张利, 等. 在线净化加速溶剂萃取-气相色谱-质谱法测定土壤中 11 种半挥发性有机物 [J]. 化学分析计量, 2022, 31(04): 73-78.

作者简介

王旭东, 水文工程地质工程师, 研究方向为实验测试分析。
王泽宇, 实验测试分析助理工程师, 研究方向为实验测试分析。
魏义章, 实验测试分析助理工程师, 研究方向为实验测试分析。