

测定土壤和沉积物中的挥发性有机化合物

采用 Agilent 7697A 顶空进样器、8890 GC 和 5977B GC/MSD 联用平台

作者

Zhang Jie

安捷伦科技（上海）有限公司

摘要

准确检测受污染土壤和沉积物中的挥发性有机化合物 (VOC) 非常重要。中国环境保护部制定了顶空 GC/MS 方法 HJ642-2013，用于分析土壤和沉积物中的挥发性有机化合物。本应用简报按照中国国家标准方法 HJ642-2013 进行目标物分析，展示了 Agilent 7697A 顶空进样器、8890 GC 和 5977B MSD 联用平台的出色仪器性能。

前言

VOC 是指正常大气压下沸点在 50–260 °C 之间的有机物。它们在许多行业中被用作溶剂或化学中间体。在含有受污染土壤和沉积物的危险废物场地，VOC（如三氯乙烯和甲苯）通常是重点关注对象。由于场地修复成本高，因此与污染严重程度和净化相关的决策必须基于准确的 VOC 测量。

顶空和吹扫捕集方法可用于分析土壤和沉积物中的 VOC，所用方法取决于样品浓度。顶空方法操作简单、重现性好，能够使用自动进样器，并且交叉污染小。

US EPA 方法 5021^[1] 提供了采用顶空法对土壤和沉积物中的 VOC 进行前处理的指南。如 EPA 方法 8260 中所述，气相色谱/质谱 (GC/MS) 可用于分析前处理的样品。HJ642-2013^[2] 是由中国环境保护部制定的标准，采用顶空 GC/MS 测定土壤和沉积物中的 36 种挥发性有机化合物。HJ 741-2015^[3] 也指定顶空技术作为样品前处理方法。EPA 和中国国家标准方法都需要有效的样品前处理以及可靠的仪器平台来实现目标物分析。

HES 是离子生成的一项革命性设计，可获得更高的离子流效率和更低的检测限^[4]。在本应用简报中，采用全新联用平台 (7697A 顶空进样器联用 8890 GC 以及配备 HES 的 5977B GC/MSD)，按照 HJ642-2013 方法对洁净石英砂和加标土壤样品中的 VOC 进行了分析。测试了 36 种目标 VOC 的线性、重现性、检测限 (LOD)、定量限 (LOQ) 和方法准确度，以展示该全新系统可实现的最佳性能。

实验部分

试剂与标准品

储备液：采用甲醇配制 1000 mg/L 的 36 种 VOC 的混合储备液。采用甲醇配制浓度为 2000 mg/L 的内部校准标样储备液。内部校准标样为氟代苯、氯苯-d₅ 和 1,2-二氯苯-d₄。采用甲醇配制浓度为 2000 mg/L 的替代物标样；替代物为甲苯-d₈ 和 4-溴氟苯。

基体改性剂：通过滴加磷酸将 500 mL 不含有机物的水调节至 pH ≤ 2，并用分析级氯化钠使其饱和。

工作溶液：用甲醇将 36 种 VOC 的储备液和替代物储备液混合为 1–10 mg/L 的工作溶液。用甲醇将内部校准标样储备液稀释至 10–100 mg/L。

校准标样配制：将 10 mL 基体改性剂和 2 g 石英砂加入 20 mL 顶空样品瓶中。将 36 种 VOC/替代物混合物 (10 mg/L) 的工作溶液和内部校准标样快速加入改性剂溶液中。加标后立即密封样品瓶。最终校准标样浓度为 2、5、10、20、50 和 100 µg/L，所有浓度水平下内标均为 50 µg/L。

对于低浓度样品测试，采用 10 mL 改性剂配制浓度为 0.05、0.1、0.2、0.5、1、2 和 5 µg/L 的校准标样，内标浓度为 5 µg/L。

仪器和分析条件

8890 GC 配备分流/不分流进样口。含有 111 个样品瓶位的 7697A 顶空进样器用于从温育样品瓶的顶空将气体进样到气相色谱。使用穿过进样口隔垫的流通连接将气体引入进样口。配置有 HES 的 5977B GC/MSD 用于离子生成、扫描和检测。

Agilent MassHunter 采集软件 10.0 版用于数据采集。MassHunter 定性分析 B.08.00 版和 MassHunter 定量分析 B.08.00 版用于数据分析。分析条件如表 1 所示。

结果与讨论

根据 HJ 642-2013，应每天检查 MSD 性能以确保 MS 数据的有效性和可靠性。通过选择 **HES 调谐** 模式自动调谐 MSD。进样 1 μL 25 μg/mL BFB 样品以验证调谐结果是否符合 HJ642-2013 要求。表 2 列出了调谐评估结果。

表 1. 7697A 顶空进样器、8890A GC 和 5977B GC/MSD 的分析条件

参数	设定值
进样口温度	250 °C
衬管	1 mm 内径超高惰性衬管（部件号 5190-4047）
色谱柱流速	恒流, 1.2 mL/min
分流比	10:1
柱温箱升温程序	40 °C (2 分钟) 以 8 °C/min 升至 90 °C (4 分钟) 然后以 6 °C/min 升至 200 °C (10 分钟)
色谱柱	DB-624, 60 m × 0.25 mm, 1.4 μm (部件号 122-1364)
MSD 传输线	200 °C
质谱离子源	230 °C/300 °C (300 °C 用于低浓度样品)
MS 四极杆	150 °C
质量数扫描范围	m/z 35–300
阈值	0
A/D 样品	4
增益因子	0.1/1 (GF 1.0 用于低浓度样品)
7697A 定量环体积	1 mL
样品瓶加压气体	He
顶空定量环温度	100 °C
顶空柱温箱温度	80 °C
顶空传输线温度	110 °C
样品瓶平衡时间	35 分钟
样品瓶规格	20 mL, 带 PTFE/硅橡胶隔垫
样品瓶振荡	7 级, 136 次振荡/min, 加速度 530 cm/S ²
样品瓶填充模式	默认
样品瓶填充压力	15 psi
定量环填充模式	自定义
定量环升压速率	20 psi/min
定量环最终压力	9 psi
定量环平衡时间	0.1 分钟
载气控制模式	GC 载气控制
萃取后排空	开启

表 2. MSD HES 调谐结果一致性评估

目标质量数	相对质量数	下限%	上限%	相对丰度 (%)	原始丰度	合格/不合格
95	95	100	100	100	677753	合格
96	95	5	9	7.2	48518	合格
173	174	-	2	0	0	合格
174	95	50	-	84.6	573269	合格
175	174	5	9	7.9	45371	合格
176	174	95	105	98	561620	合格
177	176	5	10	6.9	38635	合格

在 SIM 模式下采集 MSD 数据。图 1 显示了 10 mL 基体改性剂和 2 g 石英砂中 20 µg/L 标样的 TIC SIM 图。

HJ642-2013 使用 ISTD 方法进行定量，因此根据浓度定量分析结果来验证仪器的重现性和线性性能，而不是使用目标分析物的绝对响应。对 20 µg/L 的校准标样

连续分析六次。38 种挥发性有机化合物实测浓度的 RSD% 在 1.7%–4.6% 范围内（苯乙烯除外，其 RSD% 为 7%），表现出优异的定量分析精密度。

表 3. 仪器在常规 HES-MSD 操作条件下的线性、LOD、精密度和回收率

名称	RT/min	CF 公式	CF R ²	浓度 RSD%	LOQ (µg/kg)	LOD (µg/kg)	回收率	
							20 µg/L	40 µg/L
氯乙烯	5.034	y = 0.101690 * x + 6.290804E-004	0.996	2.2	4.8	1.4	112.5%	107.1%
1,1-二氯乙烯	7.327	y = 0.276991 * x - 3.581275E-004	0.998	2	4.0	1.2	111.5%	106.8%
二氯甲烷	8.07	y = 0.207358 * x + 0.002525	0.996	2.2	5.1	1.5	102.3%	104.3%
反式-1,2-二氯乙烯	8.503	y = 0.287113 * x + 0.001344	0.997	2.1	4.1	1.2	100.6%	100.3%
顺式-1,2-二氯乙烯	10.136	y = 0.276668 * x - 1.884161E-004	0.999	2.2	3.8	1.1	99.4%	101.0%
1,1-二氯乙烷	9.175	y = 0.484499 * x + 0.002331	0.997	2.1	3.7	1.1	109.9%	106.8%
三氯甲烷	10.672	y = 0.445198 * x + 0.007469	0.996	2	4.2	1.3	110.0%	105.7%
1,1,1-三氯乙烷	11.109	y = 0.491543 * x + 0.001691	0.998	1.7	3.6	1.1	107.4%	105.8%
四氯化碳	11.454	y = 0.455046 * x + 0.001120	0.998	1.8	4.0	1.2	104.6%	103.5%
1,2-二氯乙烷	11.874	y = 0.255379 * x + 0.011468	0.996	2.1	4.9	1.5	110.4%	105.5%
苯	11.878	y = 1.042873 * x + 0.004004	0.998	2.2	3.5	1.0	106.0%	104.6%
三氯乙烯	13.272	y = 0.411061 * x - 0.001326	0.999	2	3.9	1.2	103.0%	104.3%
1,2-二氯丙烷	13.824	y = 0.306996 * x - 0.002118	0.999	2.2	3.3	1.0	107.5%	107.9%
溴二氯甲烷	14.416	y = 0.378155 * x - 0.002188	0.999	2.1	4.1	1.2	106.6%	106.4%
甲苯	16.37	y = 0.889250 * x - 0.010461	0.999	2.3	4.2	1.2	101.7%	104.9%
甲苯-d ₆	16.201	y = 1.206994 * x - 0.010969	0.998	2.3	4.1	1.2	101.0%	105.1%
1,1,2-三氯乙烷	17.348	y = 0.190979 * x - 6.646855E-004	0.999	1.9	4.6	1.4	107.4%	105.8%
四氯乙烯	17.779	y = 0.389153 * x + 1.166931E-004	0.999	2	3.9	1.2	100.3%	100.0%
二溴氯甲烷	18.404	y = 0.216751 * x - 0.002372	0.999	2	4.9	1.5	100.3%	101.7%
1,2-二溴乙烷	18.756	y = 0.135619 * x - 8.135818E-004	0.999	1.9	4.8	1.5	102.0%	101.8%
氯苯	20.014	y = 0.990760 * x - 0.002667	0.999	2.2	3.8	1.1	99.1%	99.3%
乙苯	20.266	y = 3.093411 * x - 0.049524	0.998	2.7	3.7	1.1	109.0%	114.1%
1,1,1,2-四氯乙烷	20.199	y = 0.649519 * x - 0.006668	0.999	1.9	5.0	1.5	116.0%	115.7%
间二甲苯、对二甲苯	20.569	y = 2.458761 * x - 0.043076	0.997	2.8	4.2	1.3	108.6%	114.2%
苯乙烯	21.663	y = 1.726545 * x - 0.067283	0.995	7	8.1	2.4	81.0%	91.3%
邻二甲苯	21.637	y = 1.235302 * x - 0.031450	0.998	2.9	3.9	1.2	100.5%	110.5%
三溴甲烷	22.187	y = 0.239708 * x - 0.004527	0.998	2	6.8	2.0	104.5%	106.4%
4-溴氟苯	23.032	y = 0.952233 * x - 0.016871	0.999	2.4	3.9	1.2	94.6%	101.4%
1,2,3-三氯丙烷	23.523	y = 0.490147 * x - 0.002929	0.999	2.1	6.2	1.9	119.1%	114.8%
1,1,2,2-四氯乙烷	23.375	y = 0.606064 * x - 0.007174	0.999	2	6.1	1.8	113.4%	111.8%
1,3,5-三甲苯	24.162	y = 2.577696 * x - 0.080450	0.996	3.6	5.0	1.5	89.5%	100.5%
1,2,4-三甲苯	25.17	y = 2.492454 * x - 0.083100	0.996	4.6	4.0	1.2	86.8%	99.1%
1,3-二氯苯	25.951	y = 1.545224 * x - 0.011240	0.999	2.4	4.2	1.3	97.0%	97.5%
1,4-二氯苯	26.181	y = 1.547282 * x - 0.007234	0.998	2.3	4.7	1.4	96.4%	96.3%
1,2-二氯苯	27.18	y = 1.415233 * x - 0.010719	0.999	2.5	4.1	1.2	98.1%	97.9%
1,2,4-三氯苯	31.399	y = 1.102990 * x - 0.011530	0.998	2.9	4.7	1.4	82.1%	80.1%
六氯丁二烯	31.854	y = 0.825483 * x - 3.454680E-004	0.998	2.9	4.0	1.2	84.2%	73.6%

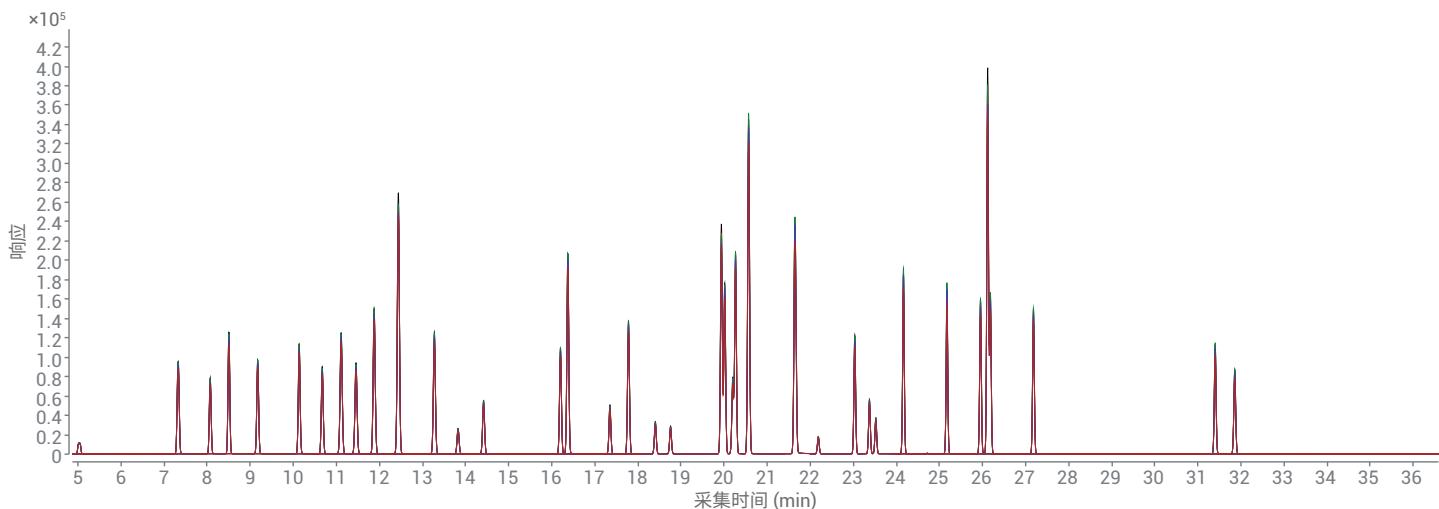


图 1. 20 μg/L 样品六次重复测定的叠加 TIC SIM 图

使用以 10 mL 基体改性剂配制的浓度在 2–100 μg/L（相当于实际样品中 10–500 μg/kg）范围内的溶液评估仪器线性。所有目标组分均表现出良好线性，线性回归公式的系数 (R^2) 大于 0.995。

通过将 20 μL 和 50 μL 的 10 mg/L 校准标样加标至 2 g 实际土壤样品中（相当于土壤样品中 100 μg/kg 和 250 μg/kg VOC）来测试方法回收率。测试未加标的土壤样品，然后使用加标样品和未加标样品之间的差值计算回收率。20 μL 加标样品的回收率在 81%–119% 之间，50 μL 加标样品的回收率在 74%–115% 之间。此结果与 HJ642-2013 方法中的回收率指标相当。

根据 2 μg/L 的定量分析精密度计算 38 种目标 VOC（包括两种替代物）的最低检限 (MDL)，然后根据方法 HJ642-2013 将其转化为方法 LOD (μg/kg) 和 LOQ (μg/kg)（表 3）。由所采用工作流程得到的 LOD 在 1.0–2.5 μg/kg 之间 (MSD GF 为 0.1)。这足以按照 HJ642-2013 的要求检测个位数 μg/kg 浓度的目标 VOC 化合物。

本应用简报使用 HES 进行离子生成和传输。我们将此次结果与我们之前关于 VOC 分析的研究（基于 Extractor 离子源，但采用类似的四极杆和 EMV 增益因子设置）进行了对比。结果发现，对于同一样品，采用 HES 获得的 S/N 比采用 Extractor 离子源获得的 S/N 高出约 3–7 倍。为进一步测试 HES 对 MSD 检测性能的影响，将

MSD 增益因子设定为 1.0。该值与类似应用中 Extractor 离子源通常采用的值相同，且离子源温度优化为 300 °C。采用 10 mL 基体改性剂和 2 g 洁净石英砂配制一系列浓度为 50 ng/L 至 5 μg/L 的 VOC 样品（相当于实际基质中 0.25–25 μg/kg），以备测试。按照新的分析条件，根据 50 ng/L 样品 8 次重复测定的定量分析精密度计算 MDL。表 4 列出了 MDL 和线性以及所用的定量离子和定性离子。图 2 显示了 50 ng/L 下二溴氯甲烷和 1,2-二溴乙烷八次重复测定的叠加 TIC SIM 图，展示了分析低浓度样品时仪器的重现性。数据表明，即使在 100 ppt (ng/kg) 级浓度下，这一成熟系统也是对固体基质中 VOC 实现可靠和高灵敏度检测的理想选择。

表 4. 优化的 HES-MSD 条件下的方法 LOD、LOQ 和线性 (50 ng/L 至 5 µg/L)

	名称	RT (min)	CF 公式	CF R ²	LOQ (µg/kg)	LOD (µg/kg)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	氯乙烯	5.047	$y = 0.658957 * x - 6.016395E-005$	0.9994	0.142	0.043	62	64
2	1,1-二氯乙烯	7.327	$y = 2.339186 * x - 2.969010E-004$	0.9992	0.078	0.024	96	61、63
3	二氯甲烷 (200 ppt 至 5 ppb)	8.074	$y = 1.802609 * x + 0.031520$	0.9994	0.267	0.080	84	86、49
4	反式-1,2-二氯乙烯	8.506	$y = 2.307819 * x - 1.849103E-004$	0.9995	0.096	0.029	96	61、98
5	1,1-二氯乙烷	10.139	$y = 2.378814 * x - 1.544549E-004$	0.9996	0.094	0.028	63	65、83
6	顺式-1,2-二氯乙烯	9.174	$y = 4.499424 * x - 4.801002E-004$	0.9996	0.122	0.037	96	61、98
7	三氯甲烷	10.671	$y = 3.927227 * x + 0.002925$	0.9996	0.109	0.033	83	85
8	1,1,1-三氯乙烷	11.114	$y = 4.064121 * x - 4.835625E-004$	0.9995	0.139	0.042	97	99、61
9	四氯化碳	11.453	$y = 3.628096 * x - 4.676820E-004$	0.9995	0.139	0.042	117	119
10	1,2-二氯乙烷	11.875	$y = 2.527376 * x + 0.025430$	0.9995	0.115	0.035	62	98
11	苯	11.881	$y = 9.837078 * x + 0.026800$	0.9994	0.143	0.043	78	-
12	三氯乙烯	13.275	$y = 4.037059 * x - 1.428444E-004$	0.9996	0.081	0.025	95	97、130、132
13	1,2-二氯丙烷	13.827	$y = 3.372180 * x - 3.653243E-004$	0.9996	0.114	0.034	63	112
14	溴二氯甲烷	14.419	$y = 3.320849 * x + 1.474400E-004$	0.9996	0.119	0.036	83	85、127
15	甲苯-d ₈ (替代物)	16.375	$y = 8.946947 * x + 0.004931$	0.9996	0.078	0.024	98	-
16	甲苯	16.204	$y = 14.159816 * x - 5.075302E-004$	0.9996	0.087	0.026	92	91
17	1,1,2-三氯乙烷	17.347	$y = 1.974437 * x - 1.028654E-004$	0.9997	0.133	0.040	83	97、85
18	四氯乙烯	17.783	$y = 3.351350 * x + 1.908451E-004$	0.9996	0.101	0.030	164	129、131、166
19	二溴氯甲烷	18.402	$y = 1.886300 * x - 1.633177E-004$	0.9996	0.117	0.035	129	127
20	1,2-二溴乙烷	18.758	$y = 1.485851 * x - 1.379536E-004$	0.9997	0.119	0.036	107	109、188
21	氯苯	20.017	$y = 9.561805 * x + 0.014300$	0.9996	0.322	0.097	112	77、114
22	1,1,1,2-四氯乙烷	20.266	$y = 36.572088 * x + 0.001083$	0.9997	0.101	0.031	131	133、119
23	乙苯	20.205	$y = 5.817481 * x - 0.001149$	0.9995	0.171	0.052	91	106
24	间二甲苯、对二甲苯	20.570	$y = 27.057635 * x + 0.003155$	0.9995	0.102	0.031	106	91
25	苯乙烯	21.666	$y = 12.418970 * x - 0.004286$	0.9931	0.241	0.072	106	91
26	邻二甲苯	21.640	$y = 13.423336 * x + 0.001023$	0.9997	0.100	0.030	104	78
27	三溴甲烷	22.189	$y = 2.204780 * x - 3.367844E-004$	0.9997	0.172	0.052	173	175、254
28	4-溴氟苯 (替代物)	23.036	$y = 11.487625 * x - 7.553560E-004$	0.9996	0.105	0.032	95	174、176
29	1,1,2,2-四氯乙烷	23.523	$y = 5.835213 * x - 0.001140$	0.9998	0.134	0.040	83	131、85
30	1,2,3-三氯丙烷	23.375	$y = 6.683218 * x - 2.225683E-004$	0.9998	0.206	0.062	75	77
31	1,3,5-三甲苯	24.162	$y = 29.367748 * x - 0.006584$	0.9990	0.192	0.058	105	120
32	1,2,4-三甲苯	25.173	$y = 26.561166 * x + 2.444729E-004$	0.9990	0.149	0.045	105	120
33	1,3-二氯苯	25.954	$y = 15.629264 * x - 0.001070$	0.9996	0.104	0.031	146	111、148
34	1,4-二氯苯	26.181	$y = 14.892998 * x - 0.001860$	0.9994	0.091	0.028	146	111、148
35	1,2-二氯苯	27.184	$y = 14.968164 * x - 8.822657E-004$	0.9997	0.108	0.033	146	111、148
36	1,2,4-三氯苯	31.401	$y = 10.835935 * x - 5.724957E-004$	0.9994	0.158	0.048	180	182、145
37	六氯丁二烯	31.856	$y = 7.775980 * x - 7.142012E-004$	0.9997	0.139	0.042	225	223、227

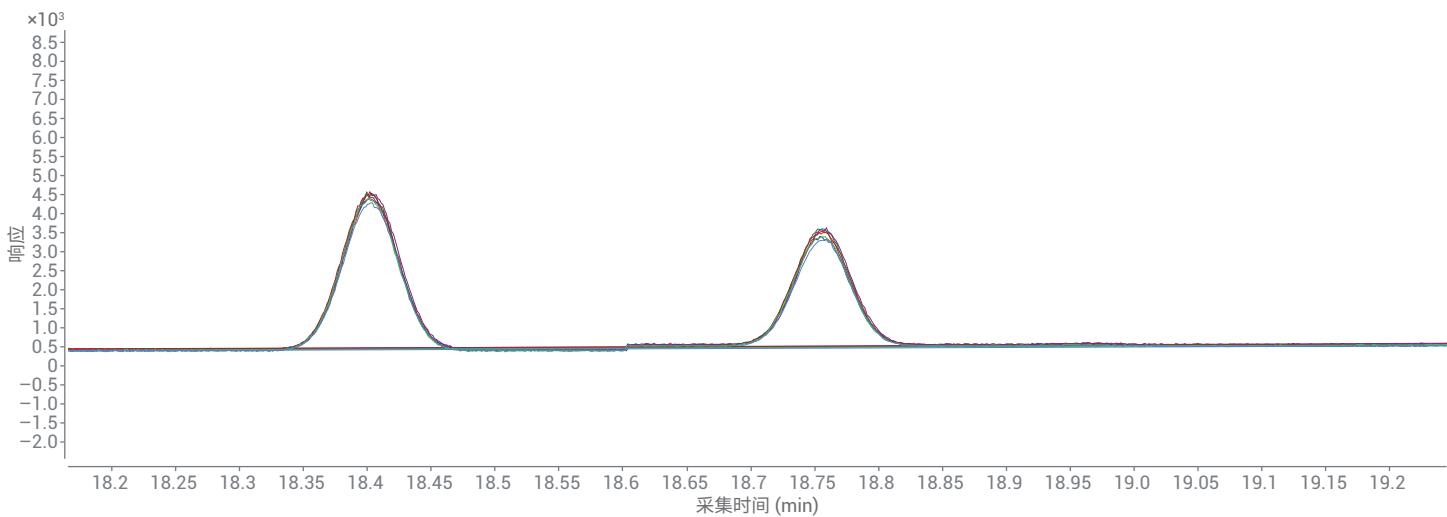


图 2. 10 mL 基体改性剂中浓度为 50 ng/L 的二溴氯甲烷和 1,2-二溴乙烷八次重复测定的叠加 TIC SIM 图

在 50 ng/L 至 5 $\mu\text{g}/\text{L}$ 浓度范围内，36 种化合物的 $R^2 > 0.999$ 。有两种化合物除外：二氯甲烷和苯乙烯。苯乙烯的 R^2 为 0.993，低于其他化合物，但仍符合 HJ642-2013 的线性校准要求。背景中的二氯甲烷浓度大于 100 ng/L，因此干扰了线性范围的低浓度端。通过背景扣除，二氯甲烷的线性（200 ng/L 至 5 $\mu\text{g}/\text{L}$ ）得到改善，如表 4 所示。

结论

本应用简报表明，8890 GC 和 5977B GC/MSD 与 7697A 顶空进样器联用，是对土壤和沉积物中 VOC 进行高灵敏度和可靠分析的理想平台。该系统定量分析精密度高（1%–5%），LOD/LOQ 低（实际土壤或沉积物样品的 LOD 范围为 1.0–2.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ），大多数化合物具有出色线性（回归系

数 > 0.995 ），并且方法回收率良好（73%–115%），所有性能均达到或超出中国国家环境标准 HJ642-2013 的要求。此外，如果用户需要更高灵敏度的检测，可以优化 HES MSD 操作参数，以在低浓度范围内实现 100 ppt 级的检测限和良好线性。

参考文献

1. Volatile Organic Compounds in Soils and Other Solid Matrices using Equilibrium Headspace Analysis.US EPA Method 5021 **1996**, revision 0, US EPA, USA
2. 土壤和沉积物 — 挥发性有机物的测定 — 顶空气相色谱/质谱法, HJ 642-2013, 中华人民共和国生态环境部发布
3. 土壤和沉积物 — 挥发性有机物的测定 — 顶空气相色谱法, HJ 741-2015, 中华人民共和国生态环境部发布
4. 使用静态顶空系统、Agilent 5977B GC/MSD 和高效离子源改善挥发性化合物的分析, 安捷伦科技公司应用简报, 出版号 5991-6539CHCN, **2016**

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。