

污染场地调查土壤污染物 4 种挥发性有机物分析

罗杰鸿¹

(广东安纳检测技术有限公司, 广东 510000)

摘要: 由于没有参考标准或者文献, 污染场地调查土壤污染物检测是场地调查中的重点难点项目。本文建立了吹扫捕集-气相色谱质谱法测定污染场地调查土壤中异丙醇、环己酮、1,3,5-三氯苯、环氧氯丙烷 4 种挥发性有机物。通过考察标准物质的相容情况, 确定化合物的分组。样品经过采集后, 添加内标与替代物后直接吹扫捕集测定, 内标法定量。结果表明, 4 种化合物的检出限为 0.9~6.6 $\mu\text{g/L}$, 加标回收率为 92.4%~110.0%, 符合标准方法 70~130%的要求。同时测得精密度(相对标准偏差)为 1.7%~7.1%, 符合标准方法中实验室内相对标准偏差 $\leq 20\%$ 的要求。该方法适用性广, 结果重现性好, 成本低, 分离度好, 回收率符合要求, 能够有效检测污染场地调查土壤污染物 4 种挥发性有机物, 为场地调查提供技术支持。

关键词: 污染场地调查土壤污染物; 吹扫捕集-气相色谱质谱法; 4 种挥发性有机物; 内标法定量

中文分类号: O657

文献标识码: A

文章编号: 1008-6145

Investigation of Polluted Sites: Analysis of Four Volatile Organic Compounds in Soil Pollutants

Luo jichong

(Guangdong Anna Testing Technology Co., Ltd, Guangdong 510000)

Abstract: Due to the lack of reference standards or literature, soil pollutant detection in contaminated site investigations is a key and difficult project in site investigations. In this paper, a purge and trap gas chromatography-mass spectrometry method was established for the determination of four volatile organic compounds, namely, isopropanol, Cyclohexanone, 1,3,5-trichlorobenzene and Epichlorohydrin, in the soil of contaminated sites. Determine the

¹李健华(1972 年~), 男, 广东江门人, 高级工程师, 主要从事环境检测技术研究。广东省江门生态环境监测站, 电邮:13189881381@126.com

通讯作者: 罗杰鸿(1983 年~), 男, 广东广州人, 工程师, 主要从事环境检测技术研究。广东安纳检测技术有限公司, 电邮:317652063@qq.com。请联系此方式。

grouping of compounds by examining the compatibility of reference materials. After the sample is collected, internal standards and substitutes are added and directly purged, captured, and determined for quantification using the internal standard method. The results showed that the detection limits of the four compounds were 0.9~6.6 μ g/L, with a recovery rate of 92.4%~110.0%, meeting the requirements of standard method 70~130%. The precision (relative standard deviation) measured simultaneously is 1.7%~7.1%, which meets the requirement of laboratory relative standard deviation $\leq 20\%$ in the standard method. This method has wide applicability, good reproducibility of results, low cost, good separation, and satisfactory recovery rate, which can effectively detect four volatile organic compounds in soil pollutants during contaminated site investigations, providing technical support for site investigations.

Keywords: Polluted site investigation of soil pollutants; Purge trap gas chromatography-mass spectrometry; 4 volatile organic compounds; Quantitative analysis using internal standard method

污染场地修复行业在党和国家的高度重视下,已进入高速发展的阶段,《场地环境调查技术导则》、《场地环境监测技术导则》、《污染场地风险评估技术导则》、《污染地块风险管控与土壤修复效果评估技术导则》、《污染地块地下水修复和风险管控技术导则》等政策的相继出台,标志着污染场地修复行业越来越标准化和规范化。对环境污染物的监测与评价^[1-4],是环境评价的重要组成部分,其中,土壤与地下水的有机污染物监测与评价,更是研究的重点。场地调查时针对不同行业需要检测的典型污染物,但众多的污染物并没有相关的标准,甚至没有相关的研究性论文可以提供检测方案^[5-8]。由于各个场地、工厂所在地块的不同,所用到的溶剂、试剂等也不同,潜在的污染物需要根据场地、工厂的实际情况作出评估。在场地调查中,较准确地确定污染源、污染物扩散途径、污染物分布和受体关系,才能更好的制定经济有效的土壤修复方案。毫无疑问,场地调查为国家土地用途的变更,土地修复等工作提供了评价的技术支持。

异丙醇^[9]、环己酮^[10]、1,3,5-三氯苯^[11]、环氧氯丙烷^[12]等有机溶剂常用于工厂的日常生产当中,不可避免地对工厂所在土壤造成污染。因此,异丙醇、环己酮、1,3,5-三氯苯、环氧氯丙烷等作为污染场地调查土壤污染物,是重点监测的指标。由于没有相关的标准或者参考论文,本文利用吹扫捕集-气相色谱质谱法测定污染场地调查土壤中异丙醇、环己酮、1,3,5-三氯苯、环氧氯丙烷,为场地调查中特征性污染物的监测与评价提供可供参考的方案。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

岛津气相色谱质谱联用仪，型号 GCMS-QP2010，日本岛津；自动吹扫捕集，型号 ATOMX-XYZ，ATOMX。电子天平：感量为 0.0001 mg，德国赛多利斯。Milli-Q 型纯水系统。

甲醇：分析纯，西陇科学股份有限公司。

甲醇中 3 种内标物（氟苯、氯苯-D₅、1,4-二氯苯-D₄，2000mg/L）、甲醇中 3 种替代物（二溴氟甲烷、甲苯-D₈、4-溴氟苯，2000mg/L）：坛墨质检科技股份有限公司。

1,3,5-三氯苯：1000mg/L，购于坛墨质检科技股份有限公司。

异丙醇：1000mg/L，购于坛墨质检科技股份有限公司。

环己酮：1000mg/L，购于坛墨质检科技股份有限公司。

环氧氯丙烷：2000mg/L，购于坛墨质检科技股份有限公司。

1.2 溶液配制

1.2.1 1,3,5-三氯苯、异丙醇、环己酮、环氧氯丙烷标准使用液制备

分别移取 250μl 1,3,5-三氯苯、250μl 异丙醇、250μl 环己酮、125μl 环氧氯丙烷至 4 个 10ml 容量瓶中，用甲醇定容至 10ml，配制成 1,3,5-三氯苯、异丙醇、环己酮、环氧氯丙烷均为 25mg/L 的单一物质标准使用液。

1.2.2 异丙醇、环己酮、1,3,5-三氯苯混合标准溶液制备

分别移取 25mg/L 的 1,3,5-三氯苯、异丙醇、环己酮三种标准使用液、三种替代物标准使用液各 4μl、8μl、20μl、40μl、80μl 至 10ml 容量瓶中，用空白试剂水定容，取 5ml 溶液于 40ml 样品瓶中，分别加入 10μl 的 3 种内标物标准使用液，待测。3 种挥发性有机物混合标准溶液的质量浓度为 10μg/L、20μg/L、50μg/L、100μg/L、200μg/L。

1.2.3 环氧氯丙烷标准溶液制备

分别移取 25mg/L 的环氧氯丙烷标准使用液、三种替代物标准使用液各 8μl、20μl、40μl、80μl、160μl 至 10ml 容量瓶中，用空白试剂水定容，取 5ml 溶液于 40ml 样品瓶中，分别加入 10μl 的 3 种内标物标准使用液，待测。环氧氯丙烷标准溶液的质量浓度为 20μg/L、50μg/L、100μg/L、200μg/L、400μg/L。

1.3 仪器工作条件

吹扫捕集工作条件。吹扫流量：40ml/min；吹扫温度：40℃；预热时间：0.25min；吹扫时间：11min；干吹时间：2min；预脱附温度：245℃；脱附温度：250℃；脱附时间：2min；烘烤温度：280℃；烘烤时间：2min；传输线温度：140℃。

气相色谱质谱工作条件。进样口温度：200℃；载气：氦气；分流比：100:1；柱流量（恒流模式）：1.50ml/min；升温程序：38.0℃（保持 1.8min），以 10℃/min 上升到 120℃（保持 1min），再以 15℃/min 上升到 240℃；色谱柱：OV-1301，膜厚为 1.80μm，长度为 30.0m，内径为 0.32mm；扫描方式：全扫描；扫描范围：35-500m/z；离子化能量：70eV；离子源温度：230℃；接口温度：280℃；检测器电压：与调谐电压一致。

异丙醇、环己酮、1,3,5-三氯苯、环氧氯丙烷等物质的检测参数见表 1。

表1 异丙醇、环己酮、1,3,5-三氯苯、环氧氯丙烷等物质的保留时间及定性、定量的特征离子
Table1 Retention Time and Qualitative and Quantitative Characteristic Ions of Isopropanol, Cyclohexanone, 1,3,5-trichlorobenzene, Epichlorohydrin

化合物	保留时间（min）	定性离子	定量离子
异丙醇	2.805	45,43	45
二溴氟甲烷(替代)	4.714	113	113
氟苯(内标)	5.428	96	96
甲苯-D8(替代)	7.220	98	98
氯苯-D5(内标)	9.020	117	117
环己酮	10.506	55,45	55
4-溴氟苯(替代)	10.644	95,174,176	95
1,4-二氯苯-D4(内标)	12.477	152,115,150	152
1,3,5-三氯苯	14.375	180,145,182	180
环氧氯丙烷	6.770	57,49	57

1.4 实验步骤

1.4.1 样品预处理

土壤样品的采集分别参照 HJ/166 和 GB17378.3 的相关规定。所有样品均应至少采集 3 份平行样品，并用 60ml 样品瓶（或大于 60ml 其他规格的样品瓶）另外采集一份样品，用于测定高含量样品中的挥发性有机物和样品含水率。样品采集后应冷藏运输，运回实验室后应尽快分析。样品取样量为 5g，样品加入内标和替代物后直接吹扫捕集测定。

1.4.2 定量方法

取待测物质一系列混合标准工作溶液，按照仪器工作条件测定其标准曲线，进行样品分析，利用内标法进行定量，样品中待测物质的含量 $X(\text{mg/kg})$ ，按照公式（1）计算。

$$X=C*V/m \quad (1)$$

公式中：

X 表示待测物质的含量，单位为 mg/kg ；

C 表示内标法曲线所得待测物质浓度，单位为 mg/L ；

V 表示定容的体积，单位为 mL ；

m 表示样品的称样量，单位为 g 。

2 结果与讨论

2.1 污染物分组的选择

污染场地调查土壤污染物检测工作中，污染物的合理分组是难点之一。如果污染物能够同时测定，对于减少检测工作量具有重要意义，而如果物质之间不相容或者发生化学反应、互相干扰，则只能采取分组检测的方案，样品需要测试多次，相应增加了实验工作量。

本试验首先配制 4 种污染物的混合标液进样，结果只能检测到环己酮、1,3,5-三氯苯，并没检测到异丙醇、环氧氯丙烷。可能的原因：1.异丙醇、环氧氯丙烷两种污染物单独在气相质谱高温的条件不稳定，2.异丙醇、环氧氯丙烷两种污染物之间发生化学反应。

本试验对异丙醇、环氧氯丙烷两种污染物的单标再进行气相质谱测定，结果发现，两种污染物均能在气相质谱条件下被检测到，因此，可以看出，异丙醇、环氧氯丙烷并不能共存，两种污染物之间可能存在化学反应，推测的化学反应式见图 1。

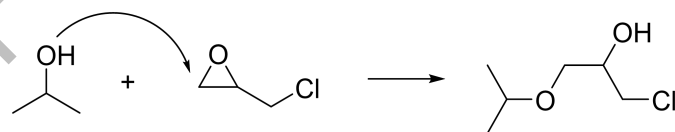


图1 异丙醇、环氧氯丙烷可能存在的化学反应式

Fig. 1 Possible chemical reaction formula of isopropanol and Epichlorohydrin

考虑到环氧氯丙烷是活性比较高的物质，因此单独配制质量浓度曲线。而异丙醇则与环己酮、1,3,5-三氯苯并没发生化学反应，3 种物质混合在一起稳定性也高，因此可以同时测定这 3 种污染物。本试验污染物分为 2 组。

2.2 曲线浓度的选择

本试验尝试不同浓度的 4 种污染物标准溶液测定，浓度为 10μg/L、20μg/L、50μg/L、100μg/L、200μg/L、400μg/L、800μg/L 等，结果表明，1,3,5-三氯苯、异丙醇、环己酮 3 种挥发性有机物混合标准溶液的质量浓度采取 10μg/L、20μg/L、50μg/L、100μg/L、200μg/L 等 5 个不同浓度，在 10μg/L 质量浓度时，3 种挥发性有机物响应值均能满足检出限要求。但环氧氯丙烷在 10μg/L 质量浓度时，响应值不能满足检出限要求，所以本试验中环氧氯丙烷采用质量浓度范围为 20μg/L、50μg/L、100μg/L、200μg/L、400μg/L。

2.3 线性关系、检出限

分别在 7 个 40ml 吹扫瓶中分别加入 5.0ml 纯水，用微量注射器分别加入 25.0mg/L 的 1,3,5-三氯苯，异丙醇，环己酮三种标准使用液 2μl，拧紧瓶盖，放入吹扫捕集仪器中；通过吹扫捕集仪器加入 25.0mg/L 的三种替代物标准使用液 10.0μl、25.0mg/L 三种内标物标准使用液 10.0μl 至吹扫瓶中，使其 1,3,5-三氯苯，异丙醇，环己酮三种标液、三种替代物和三种内标物浓度分别为 10.00μg/L、50.0μg/L 和 50.0μg/L，按工作曲线相同条件进行测定，计算检出限、测定下限。测得 1,3,5-三氯苯，异丙醇，环己酮方法检出限分别为 0.9μg/L、2.1μg/L、4.0μg/L，试验数据见表 2。

表 2 3 种物质线性关系、检出限结果

Table2 Linear relationship and detection limit results of three substances					
目标物	线性范围 (μg/L)	线性回归方程	相关系数 r	检出限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)
异丙醇	10-200	Y=0.8767x + 4.1896	0.9997	2.1	8.4
环己酮	10-200	Y=1.101x - 2.3537	0.9996	4.0	15.9
1,3,5-三 氯苯	10-200	Y=1.1552x - 4.2939	0.9997	0.9	3.7

分别在 7 个 40ml 吹扫瓶中分别加入 5.0ml 纯水，用微量注射器分别加入 25.0mg/L 的环氧氯丙烷标准使用液 4μl，拧紧瓶盖，放入吹扫捕集仪器中；通过吹扫捕集仪器加入 25.0mg/L 的三种替代物标准使用液 10.0μl、25.0mg/L 三种内标物标准使用液 10.0μl 至吹扫瓶中，使其环氧氯丙烷、三种替代物和三种内标物浓度分别为 20.00μg/L、50.0μg/L 和 50.0μg/L，按工作曲线相同条件进行测定，计算检出限、测定下限。测得环氧氯丙烷方法检出限分别为 6.6μg/L，试验数据见表 3。

表 3 环氧氯丙烷线性关系、检出限结果

Table3 Linear relationship and detection limit results of Epichlorohydrin					
目标物	线性范围(μg/L)	线性回归方程	相关系数 r	检出限(μg/L)	测定下限(μg/L)
环氧氯丙烷	20-400	Y=0.9998x + 0.0962	0.9997	6.6	26.4

2.4 回收率及精密度

在 6 个 40ml 装有土壤样品的吹扫瓶中，用微量注射器分别加入 25.0mg/L 的 1,3,5-三氯苯，异丙醇，环己酮三种标准使用液 10.0μl，拧紧瓶盖，放入吹扫捕集仪器中；通过吹扫捕集仪器加入 25.0mg/L 的三种替代物标准使用液 10.0μl、25.0mg/L 三种内标物标准使用液 10.0μl 至吹扫瓶中，使其 1,3,5-三氯苯，异丙醇，环己酮三种标液、三种替代物和三种内标物浓度分别为 50.0μg/L、50.0μg/L 和 50.0μg/L，按工作曲线相同条件进行测定，计算平均值、标准偏差、相对标准偏差及加标回收率。在 6 个 40ml 装有土壤样品的吹扫瓶中，用微量注射器分别加入 25.0mg/L 的 1,3,5-三氯苯，异丙醇，环己酮三种标准使用液 16.0μl，操作同上，使其三种标液、三种替代物和三种内标物浓度分别为 80.0μg/L、50.0μg/L 和 50.0μg/L。同样地，在 6 个 40ml 装有土壤样品的吹扫瓶中，用微量注射器分别加入 25.0mg/L 的 1,3,5-三氯苯，异丙醇，环己酮三种标准使用液 26.0μl，操作同上，使三种标液、三种替代物和三种内标物浓度分别为 130.0μg/L、50.0μg/L 和 50.0μg/L。数据见表 4。结果表明，4 种污染物的加标回收率范围为 92.4%~110.0%，相对标准偏差范围为 1.7%~7.1%。

表 4 1,3,5-三氯苯，异丙醇，环己酮三种物质精密度和回收率试验结果

Table4 Test results of precision and recovery of 1,3,5-trichlorobenzene, isopropanol and Cyclohexanone										
化合物	加标浓度	测定结果(μg/L)						平均值 $\bar{x}(\mu\text{g/L})$	加标回收率(%)	相对标准偏差 RSD (%)
		1	2	3	4	5	6			
异丙醇	50.0μg/L	48.9	47.6	47.3	49.1	51.5	53.3	49.6	99.2	4.7
	80.0μg/L	77.0	77.3	75.4	78.2	77.9	75.0	76.8	96.0	1.7
	130.0μg/L	124.4	134.2	125.2	130.7	128.5	120.9	127.3	97.9	3.8
环己酮	50.0μg/L	54.8	49.4	54.6	53.5	53.0	53.0	53.1	106.2	3.7
	80.0μg/L	88.6	84.0	79.5	78.2	91.1	79.9	83.6	104.5	6.4
	130.0μg/L	137.3	117.1	136.9	137.4	128.1	138.2	132.5	101.9	6.4

	50.0μg/L	47.0	49.2	49.8	43.0	45.6	44.6	46.5	93.0	5.7
1,3,5-	80.0μg/L	70.7	70.9	73.7	72.1	76.3	79.4	73.9	92.4	4.6
三氯										
苯	130.0μg/L	129.4	119.0	139.9	127.6	127.5	124.1	127.9	98.4	5.4

环氧氯丙烷的高中低 3 个不同加标浓度分别为 50.0μg/L、100.0μg/L、200.0μg/L，数据见表 5。

表 5 环氧氯丙烷精密度和回收率试验结果

Table5 Test Results of Precision and Recovery of Epichlorohydrin

化合 物	加标浓度	测定结果(μg/L)						平均 值 $\bar{x}$ (μg/ L)	加标 回收 率(%)	相对标 准偏差 RSD (%)
		1	2	3	4	5	6			
	50.0μg/L	50.5	56.2	55.5	60.3	51.1	56.3	55.0	110.0	6.7
环氧	100.0μg/L	100.0	102.8	103.8	106.4	108.8	108.2	105.0	105.0	3.2
氯丙	200.0μg/L	218.7	205.4	192.9	194.5	176.9	194.1	197.1	98.6	7.1
烷										

3 结语

本文建立了吹扫捕集-气相色谱质谱法测定污染场地调查土壤中异丙醇、环己酮、1,3,5-三氯苯、环氧氯丙烷 4 种挥发性有机物。通过合理的化合物分组，尽量减少重复测试的工作量。通过考察曲线浓度，选择合适的标准曲线浓度。该方法适用性广，结果重现性好，成本低，分离度好，加标回收率符合标准方法 70~130%的要求，测得精密度（相对标准偏差）符合标准方法中实验室内相对标准偏差≤20%的要求。

参考文献:

- [1]张奇超,吴建国,陈锚.我国场地调查土壤中污染物监测分析方法标准的思考[J].皮革制作与环保科技,2022,3(04):99-101.
- [2]林斌.场地污染土壤调查及评估研究[J].皮革制作与环保科技,2022,3(02):117-119.
- [3]李大伟,董洋,盛镇武,唐子强,陈涛.污染场地土壤环境现状调查与修复对策[J].中国资源综合利用,2021,39(12):136-138.

- [4]张华,蒋鹏,许石豪,陈莉娜,齐凯,宋瑜.有机污染场地环境初步调查与风险评估[J].安全与环境工程,2012,19(06):64-68.
- [5]蔡五田,张敏,刘雪松,李胜涛.论场地土壤和地下水污染调查与风险评价的程序和内容[J].水文地质工程地质,2011,38(06):125-134.
- [6]王华,王志良,夏明芳.污染场地土壤及地下水调查实证分析[J].扬州大学学报(自然科学版),2006(04):78-82.
- [7]孔祥科,马骏,韩占涛,黄爽兵,王平,赵龙.直接推进技术在有机污染场地调查中的应用研究[J].水文地质工程地质,2014,41(03):115-119.
- [8]张春玲,吕晓华,王晓慧,李向辉,逄永周.化工厂场地土壤污染情况调查及修复的研究[J].河南科学,2014,32(08):1613-1617.
- [9]刘超林,张璐,陈欢等.活性炭吸附/甲醇解吸气相色谱质谱法测定废气中的异丙醇[J].广州化工,2023,51(01):158-160.
- [10]薄晓文,刘爱娟,沈永等.气相色谱-质谱法测定一次性使用高压造影注射器及附件中环己酮和乙酰柠檬酸三丁酯的迁移量[J].化学分析计量,2020,29(05):68-71+79.
- [11]赖永忠.顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法测定饮用水源水中 1,3,5-三氯苯[J].理化检验(化学分册),2012,48(05):550-551+555.
- [12]姚建磊,杜一平,胡慧廉.气相色谱-质谱法测定乙二醇二缩水甘油醚中环氧氯丙烷的残留量[J].理化检验(化学分册),2018,54(01):86-89.