

土壤和沉积物 挥发性芳烃的测定（顶空）

摘要：采用顶空-气相色谱法测定土壤种挥发性芳烃（苯、甲苯、二甲苯、二氯苯等）。该方法采用色谱柱分离，FID 检测，12 种有机物能够很好分离，线性较好，线性相关系数均在 0.999 以上，最低检出限为 0.82~4.32ug/kg，定量下限为 3.28~17.28ug/kg，加标浓度为 62.5ug/kg 的土壤基体样品回收率在 29.53~83.36%之间，其相对标准偏差（RSD）在 1.44~6.72%之间。

挥发性芳香烃在我们的日常生活中广泛存在，它们的主要释放来源是燃烧的燃料（汽油、木材、煤和天然气）、溶剂、油漆、胶和其它在家庭及工作场所应用的产品。挥发性芳香烃具有迁移性、持久性和毒性，是一类重要的环境污染物，它们是形成烟雾的必要条件，与空气中的氮氧化物结合还可产生臭氧。这些污染物通过呼吸道、消化道和皮肤进入人体而产生危害，对人体具有致畸、致突变和致癌等作用。挥发性芳香烃对皮肤、粘膜有较强刺激性，高浓度有麻醉作用。轻度中毒有头晕、头痛、恶心、呕吐、步态蹒跚、轻度意识障碍及眼和上呼吸道刺激症状；重度中毒会发生昏迷、抽搐、血压下降及呼吸道循环衰竭，可使肝损害，直接吸入本品液体可致化学性肺炎和肺水肿。慢性中毒：眼及上呼吸道刺激症状、神经衰弱综合征，皮肤出现粘糙、皲裂、脱皮。

HJ 742-2015《土壤和沉积物 挥发性芳香烃的测定 顶空-气相色谱法》中规定土壤和沉积物中苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、异丙苯、氯苯、苯乙烯、1,2-二氯苯、1,3-二氯苯和 1,4-二氯苯 12 种挥发性芳香烃的测定方法。本方法参照上述标准，进行了以下实验。

1、实验部分

1.1 试剂

苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、异丙苯、氯苯、苯乙烯、1,2-二氯苯、1,3-二氯苯和 1,4-二氯苯，均为色谱纯；甲醇，HPLC；氯化钠，优级纯；磷酸，优级纯；石英砂，分析纯，20-50 目；市售。

1.1.1 氯化钠

在马弗炉（或箱式电炉）中 400℃烘烤 4h，置于干燥器中冷却至室温，转移至磨口玻璃瓶中保存。

1.1.2 饱和氯化钠溶液配制

联系电话：0576-89965381

地址：浙江温岭经济开发区百丈南路95号

分析员：XXX

邮编：317500

审核：YYY



量取 500 mL 实验用水（使用前需经过空白试验检验，确认在目标物的保留时间区间内没有干扰色谱峰出现），滴加几滴磷酸调节 $\text{pH} \leq 2$ ，加入 180g 氯化钠，溶解并混匀。于 4℃ 下避光保存，可保存 6 个月。

1.2 仪器

气相色谱仪，GC9720，附氢火焰离子检测器；

全自动顶空进样器；

1.3 顶空及气相色谱条件

1.3.1 自动顶空进样器条件

平衡温度 85℃；样品平衡时间 30min；取样针温度 100℃；传输线温度 110℃；载气为氮气（纯度 $\geq 99.999\%$ ），流速 1.0mL/min；进样量 1.0mL。

1.3.2 色谱条件

色谱柱：RBX-wax 毛细管柱（30m×0.32mm×0.50um）；尾吹流量 30mL/min，氢气流量 30mL/min，空气流量 300mL/min；升温程序：初始柱温 50℃，保持 6min，以 5℃/min 升温至 80℃，保持 1min，以 20℃/min 升温至 200℃，保持 10min，进样口温度 250℃，检测器温度 230℃；进样模式：分流进样，分流比 5:1。

1.4 标准溶液的配制

1.4.1 液体混合标准储备液配制（除 1,4-二氯苯外，约 400ppm）

准确吸取 11 种溶剂各 20uL 于已装有少量甲醇的 50mL 容量瓶中，用甲醇定容，摇匀，于-18℃以下避光保存。

1.4.2 固体标准储备液配制（1,4-二氯苯，约 4000ppm）

准确量取标准品 1,4-二氯苯 0.1013g（精确至 0.0001g）于已装有少量甲醇的 25mL 容量瓶中，用甲醇定容，摇匀，于-18℃以下避光保存。

1.4.3 100ppm 标准溶液配制：

分别准确吸取 6.25mL 的（1.4.1）和 0.625mL 的（1.4.2）标准储备液于已装有少量甲醇的 25mL 容量瓶中，用甲醇定容，摇匀，于-18℃以下避光保存。

1.4.4 50ppm 标准溶液配制：

准确吸取 5mL 的（1.4.3）标准溶液于已装有少量甲醇的 10mL 容量瓶中，用甲醇定容，

摇匀，于-18℃冰箱中避光保存。

1.4.5 20ppm 标准溶液配制：

准确吸取 4mL 的（1.4.4）标准溶液于已装有少量甲醇的 10mL 容量瓶中，用甲醇定容，摇匀，于-18℃以下避光保存。

1.4.6 10ppm 标准溶液配制：

准确吸取 5mL 的（1.4.5）标准溶液于已装有少量甲醇的 10mL 容量瓶中，用甲醇定容，摇匀，于-18℃以下避光保存。

1.4.7 5ppm 标准溶液配制：

准确吸取 5mL 的（1.4.6）标准溶液于已装有少量甲醇的 10mL 容量瓶中，用甲醇定容，摇匀，于-18℃以下避光保存。

2、结果与讨论

2.1 校准曲线的绘制、重复性及检出限

2.1.1 校准曲线的绘制

向 5 只顶空瓶中一次加入 2g（精确值 0.01g）石英砂、10.0mL 饱和氯化钠溶液和 10.0 μ L（1.4.3）至（1.4.7）的标准溶液，配制目标化合物质量分别约为 50.0ng、100.0ng、200.0ng、500.0ng 和 1000.0ng 的 5 点校准曲线。按照（1.3）的条件依次进样分析，以峰面积或峰高为纵坐标，质量（ μ g）为横坐标，绘制校准曲线。12 种挥发性芳烃的标准色谱图见图 1。

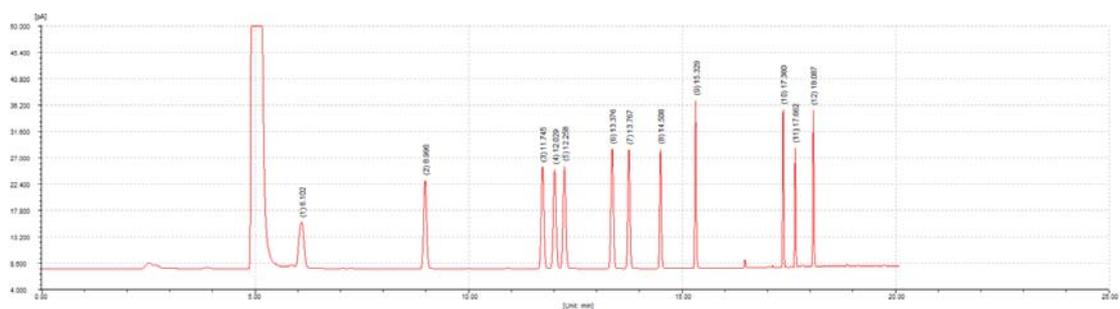


图 1 12 中挥发性芳香烃的典型谱图

- 1、苯 2、甲苯 3、乙苯 4、对二甲苯 5、间二甲苯 6、异丙苯 7、邻二甲苯 8、氯苯 9、苯乙烯 10、1,3-二氯苯 11、1,4-二氯苯 12、1,2-二氯苯



2.1.2 校准曲线的绘制及检出限

校准曲线的相关系数均在 0.999 以上，见表 1 及图 2-图 13。

表 1 12 种挥发性芳香烃的保留时间、线性方程、相关系数及检出限

挥发性芳香烃	保留时间 /min	标准曲线	相关系数	检出限/($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	定量限/($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)
苯	6.102	$A = -2349.382813 + 156794.562500 * W$	0.99932	4.32	17.28
甲苯	8.996	$A = -840.738403 + 178913.796875 * W$	0.99984	2.14	8.56
乙苯	11.745	$A = -890.338989 + 185631.234375 * W$	0.99990	1.66	6.64
对二甲苯	12.029	$A = -861.166321 + 188766.937500 * W$	0.99990	2.04	8.16
间二甲苯	12.258	$A = -1037.089478 + 191865.750000 * W$	0.99990	1.63	6.52
异丙苯	13.376	$A = -829.503540 + 197326.093750 * W$	0.99997	1.33	5.32
邻二甲苯	13.767	$A = -769.743286 + 170070.546875 * W$	0.99992	1.49	5.96
氯苯	14.508	$A = -608.136047 + 104915.296875 * W$	0.99977	2.76	11.04
苯乙烯	15.329	$A = -1865.074707 + 148644.171875 * W$	0.99998	2.3	9.2
1,3-二氯苯	17.380	$A = -338.065887 + 77011.648438 * W$	0.99983	1.11	4.44
1,4-二氯苯	17.6622	$A = -72.700279 + 70730.320313 * W$	0.99978	0.82	3.28
1,2-二氯苯	18.087	$A = -314.949951 + 71040.070313 * W$	0.99975	2.38	9.52

注意：本实验中的 ppb 级浓度均是根据顶空瓶中标准溶液浓度计算得到的。

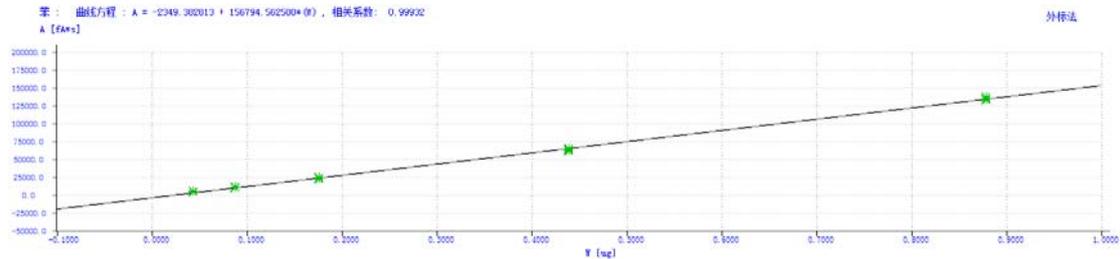


图 2 苯的标准曲线及相关系数

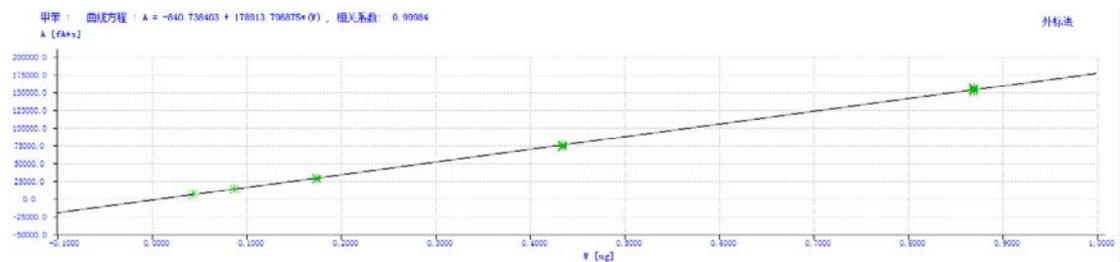


图 3 甲苯的标准曲线及相关系数

联系电话：0576-89965381

地址：浙江温岭经济开发区百丈南路95号

分析员：XXX

邮编：317500

审核：YYY

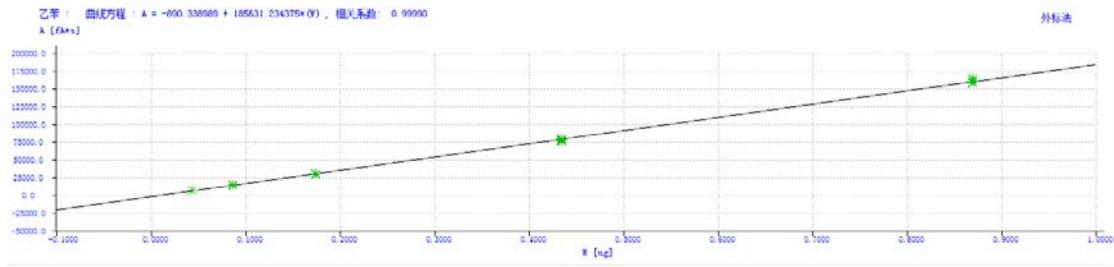


图4 乙苯的标准曲线及相关系数

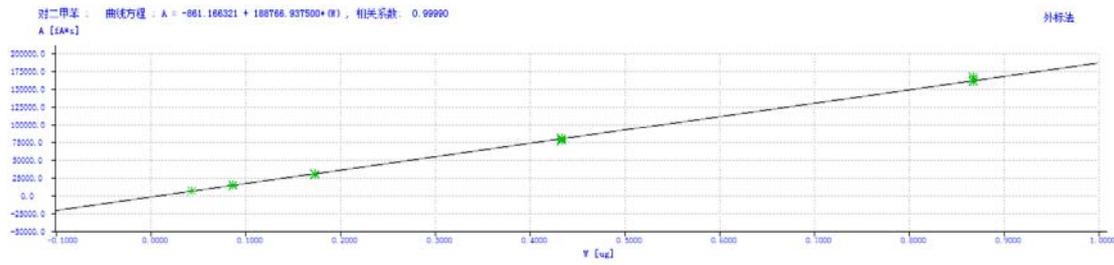


图5 对二甲苯的标准曲线及相关系数

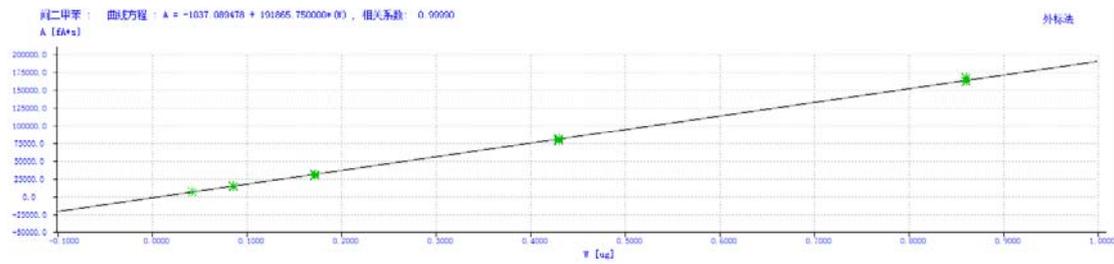


图6 间二甲苯的标准曲线及相关系数

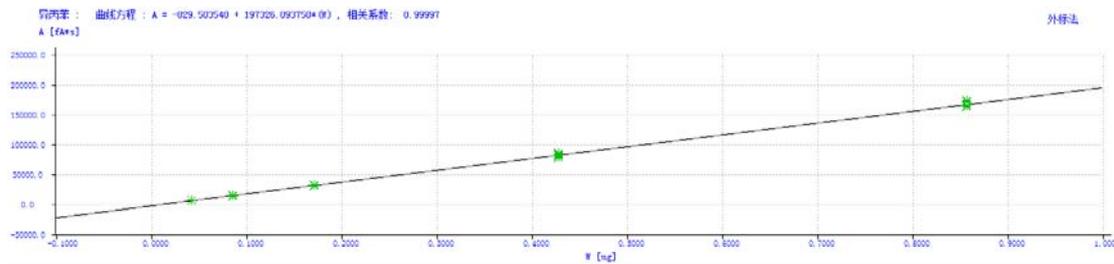


图7 异丙苯的标准曲线及相关系数

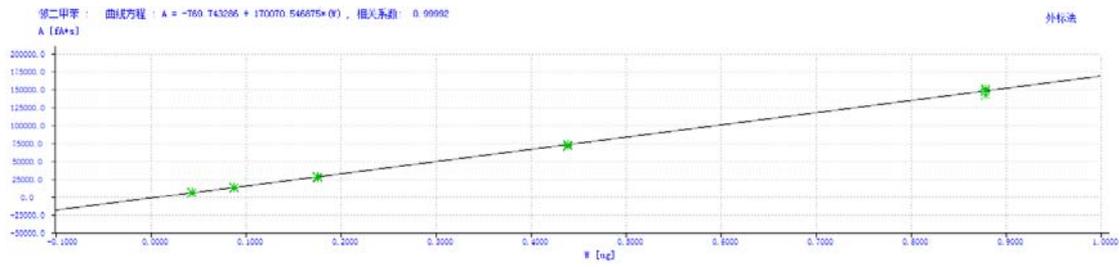


图8 邻二甲苯的标准曲线及相关系数

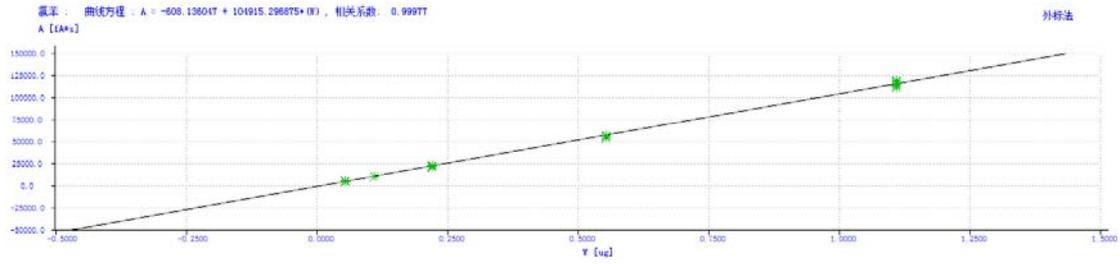


图9 氯苯的标准曲线及相关系数

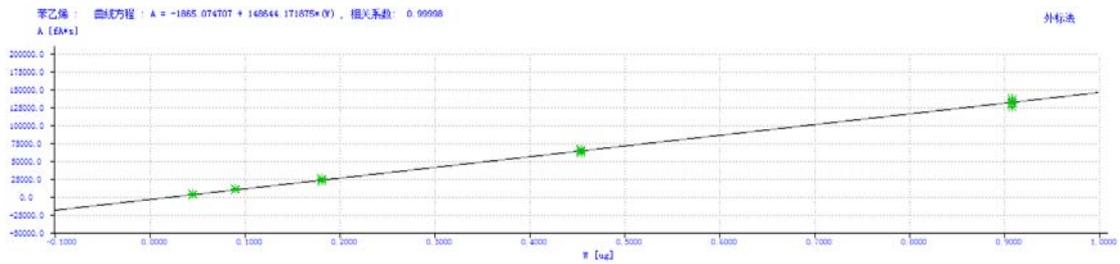


图10 苯乙烯的标准曲线及相关系数

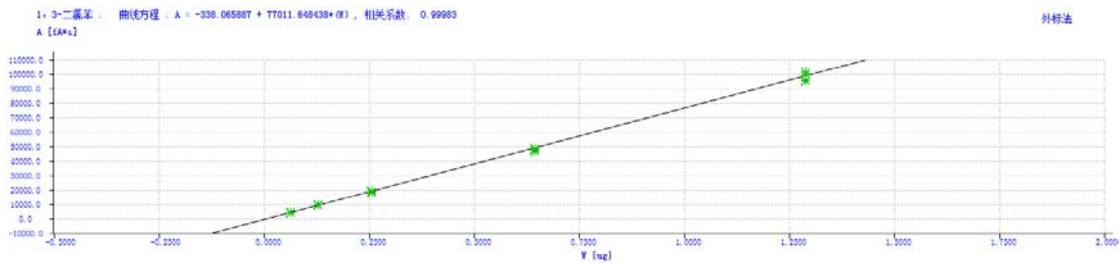


图11 1,3-二氯苯的标准曲线及相关系数

联系电话: 0576-89965381

地址: 浙江温岭经济开发区百丈南路95号

分析员: XXX

邮编: 317500

审核: YYY

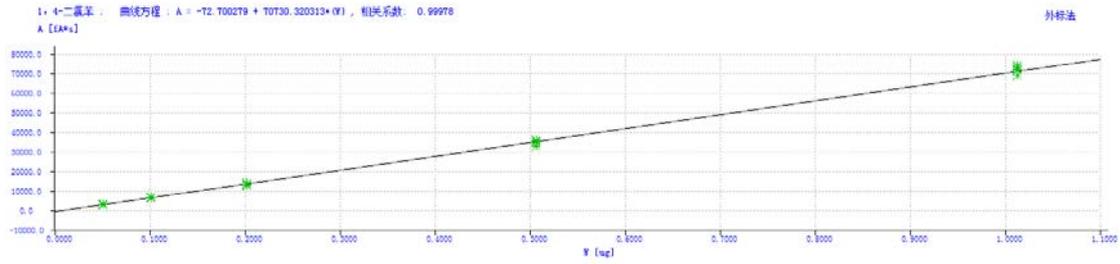


图 12 1,4-二氯苯的标准曲线及相关系数

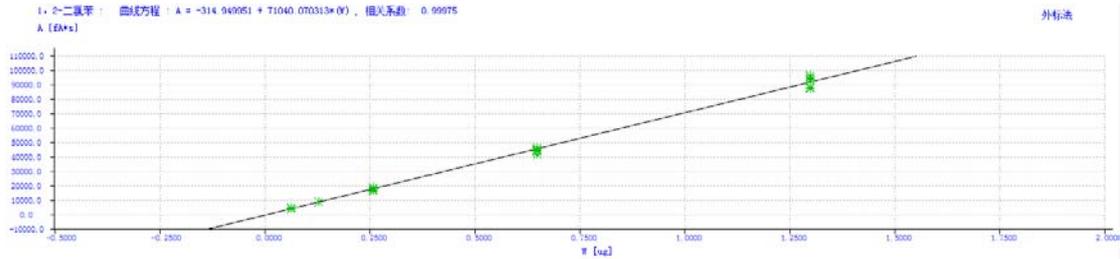


图 13 1,2-二氯苯的标准曲线及相关系数

2.1.3 标准溶液重复性的多重谱图及结果

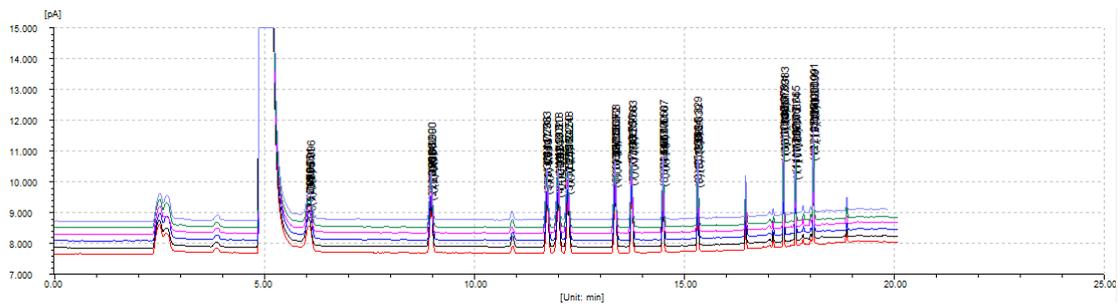


图 14 5ppm 混合标准储备液的多重谱图

序号	组分名	平均时间	时间RSD%	平均面积	面积RSD%	平均峰高	峰高RSD%	平均含量	含量RSD%	谱图数
1	苯	6.089	0.125	6092.9	3.5399	735.6	2.4635	8.0261	4.6260	6
2	甲苯	8.991	0.070	7590.7	2.6425	1504.8	2.4848	9.9928	0.6495	6
3	乙苯	11.738	0.060	7705.4	2.6210	1698.1	2.5747	10.1441	0.8726	6
4	对二甲苯	12.023	0.057	7961.2	2.1196	1646.3	3.3179	10.4852	2.9097	6
5	间二甲苯	12.252	0.058	7835.2	2.8197	1697.3	2.9368	10.3146	1.1207	6
6	异丙苯	13.372	0.042	7995.6	3.4888	1948.9	3.2553	10.5256	2.2150	6
7	邻二甲苯	13.766	0.045	7221.0	2.7676	2021.4	2.9585	9.5057	0.3059	6
8	氯苯	14.509	0.043	5687.4	3.0768	1987.4	3.6093	7.4868	1.2275	6
9	苯乙烯	15.332	0.039	4677.4	6.2025	1921.2	7.3831	6.1544	4.3995	6
10	1,3-二氯苯	17.385	0.029	4953.5	4.0529	2653.5	3.9556	6.5191	1.6020	6
11	1,4-二氯苯	17.668	0.028	3686.9	5.2440	2031.8	4.9323	4.8515	3.2835	6
12	1,2-二氯苯	18.093	0.028	4555.8	5.4989	2603.0	6.0251	5.9942	3.2341	6

图 15 5ppm 混合标准储备液的多重谱图的结果

联系电话： 0576-89965381

地址：浙江温岭经济开发区百丈南路95号

分析员：XXX

邮编： 317500

审核：YYY

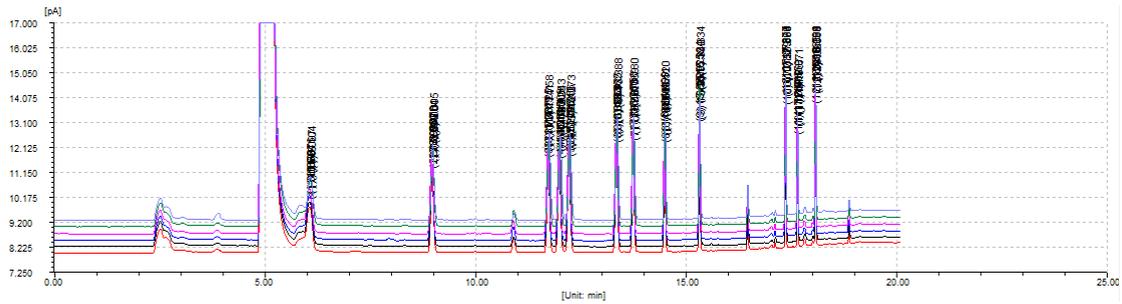


图 16 10ppm 混合标准贮备液的多重谱图

序号	组分名	平均时间	时间RSD%	平均面积	面积RSD%	平均峰高	峰高RSD%	平均含量	含量RSD%	谱图数
1	苯	6.088	0.171	11528.6	1.9311	1417.1	1.2723	7.5074	1.4189	6
2	甲苯	8.992	0.123	15017.2	1.4251	2992.0	0.9719	9.7791	0.3387	6
3	乙苯	11.737	0.101	15515.0	1.8815	3427.3	1.3350	10.1029	0.9016	6
4	对二甲苯	12.021	0.101	15715.0	2.0949	3354.0	2.2343	10.2329	1.1110	6
5	间二甲苯	12.252	0.095	15763.1	2.0703	3414.4	2.1408	10.2643	1.0991	6
6	异丙苯	13.372	0.069	16187.9	2.8278	3968.0	3.0268	10.5402	1.8776	6
7	邻二甲苯	13.766	0.062	14570.6	1.2726	4067.4	1.3492	9.4888	0.9564	6
8	氯苯	14.508	0.052	11345.3	1.1823	4022.5	1.0112	7.3882	0.4883	6
9	苯乙烯	15.332	0.044	11824.0	6.5691	5012.0	7.1027	7.7029	7.2208	6
10	1, 3-二氯苯	17.383	0.032	9781.6	2.2628	5333.3	2.0233	6.3691	1.0351	6
11	1, 4-二氯苯	17.665	0.030	7178.1	2.5440	4066.3	2.4449	4.6738	1.4360	6
12	1, 2-二氯苯	18.091	0.031	9138.4	2.0644	5227.4	2.2090	5.9506	1.0562	6

图 17 10ppm 混合标准贮备液的多重谱图的结果

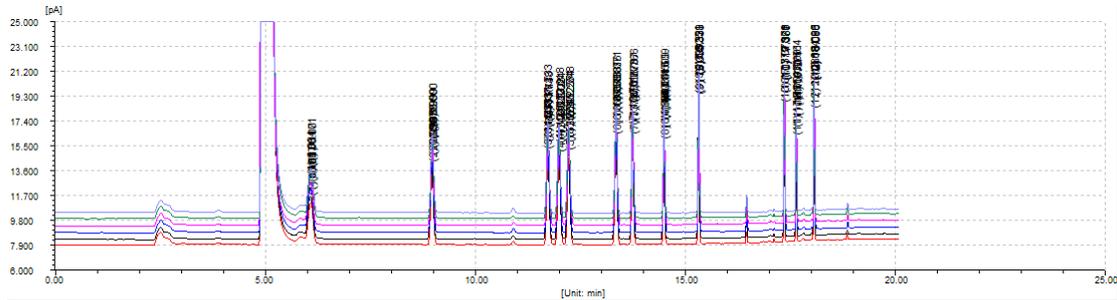


图 18 20ppm 混合标准贮备液的多重谱图

序号	组分名	平均时间	时间RSD%	平均面积	面积RSD%	平均峰高	峰高RSD%	平均含量	含量RSD%	谱图数
1	苯	6.100	0.076	24476.8	2.5700	3032.9	2.0720	7.8956	1.4907	6
2	甲苯	8.995	0.053	29933.4	1.7498	5990.8	1.9212	9.6565	0.5671	6
3	乙苯	11.737	0.033	31110.2	1.5987	6911.0	1.2909	10.0364	0.6806	6
4	对二甲苯	12.022	0.035	31499.4	1.4840	6757.3	2.1987	10.1624	1.0821	6
5	间二甲苯	12.252	0.034	31668.4	1.6121	6879.7	1.8863	10.2165	0.7673	6
6	异丙苯	13.374	0.031	32727.2	2.0768	8078.4	2.2614	10.5581	1.5127	6
7	邻二甲苯	13.767	0.028	28799.5	2.2877	8179.2	2.0891	9.2898	0.5145	6
8	氯苯	14.509	0.030	22473.4	3.2300	8062.7	3.7127	7.2486	1.9016	6
9	苯乙烯	15.331	0.028	25419.4	4.5896	10966.2	4.6662	8.2002	4.3085	6
10	1, 3-二氯苯	17.382	0.027	19467.0	3.0920	10704.6	3.0971	6.2789	1.6181	6
11	1, 4-二氯苯	17.664	0.028	14190.5	3.7137	8108.9	4.0181	4.5768	2.3635	6
12	1, 2-二氯苯	18.089	0.027	18234.6	4.5456	10459.4	5.1829	5.8803	3.0951	6

图 19 20ppm 混合标准贮备液的多重谱图的结果

联系电话： 0576-89965381

地址：浙江温岭经济开发区百丈南路95号

分析员：XXX

邮编： 317500

审核：YYY

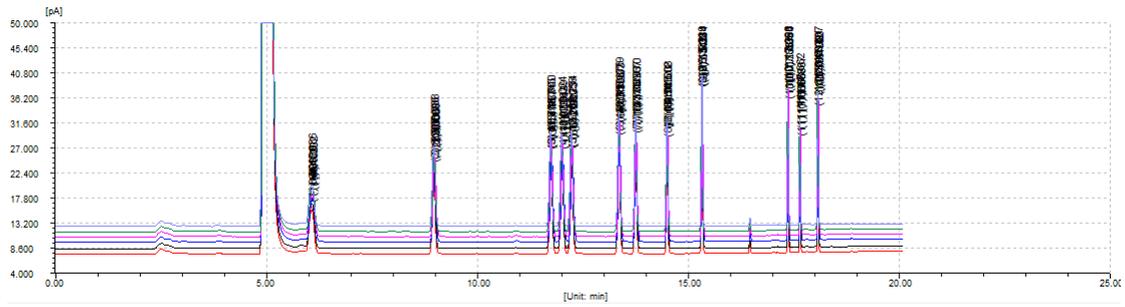


图 20 50ppm 混合标准储备液的多重谱图

序号	组分名	平均时间	时间RSD%	平均面积	面积RSD%	平均峰高	峰高RSD%	平均含量	含量RSD%	谱图数
1	苯	6.096	0.121	64555.0	1.8757	7764.3	2.5341	8.2028	1.3946	6
2	甲苯	8.995	0.107	75798.9	1.2768	15261.2	1.4358	9.6317	0.6725	6
3	乙苯	11.752	0.084	78888.8	1.6452	17586.0	1.8518	10.0241	1.0036	6
4	对二甲苯	12.035	0.085	80177.7	1.7448	17249.4	1.8747	10.1878	1.0889	6
5	间二甲苯	12.264	0.081	80653.6	1.7889	17650.2	1.9166	10.2482	1.0697	6
6	异丙苯	13.384	0.061	83364.5	2.6698	20751.7	3.1729	10.5923	2.0894	6
7	邻二甲苯	13.775	0.056	73322.2	1.5203	20632.1	1.0269	9.3165	0.2517	6
8	氯苯	14.515	0.046	56503.0	2.0803	20376.0	2.4305	7.1795	1.5129	6
9	苯乙烯	15.336	0.041	65362.4	2.3831	28509.3	2.8671	8.3053	1.9839	6
10	1, 3-二氯苯	17.388	0.033	48487.3	2.1874	26789.3	2.6396	6.1607	1.3108	6
11	1, 4-二氯苯	17.670	0.031	35036.9	2.7830	20150.1	2.4038	4.4516	1.9865	6
12	1, 2-二氯苯	18.095	0.033	44860.8	3.4480	25810.4	3.7749	5.6995	2.6504	6

图 21 50ppm 混合标准储备液的多重谱图的结果

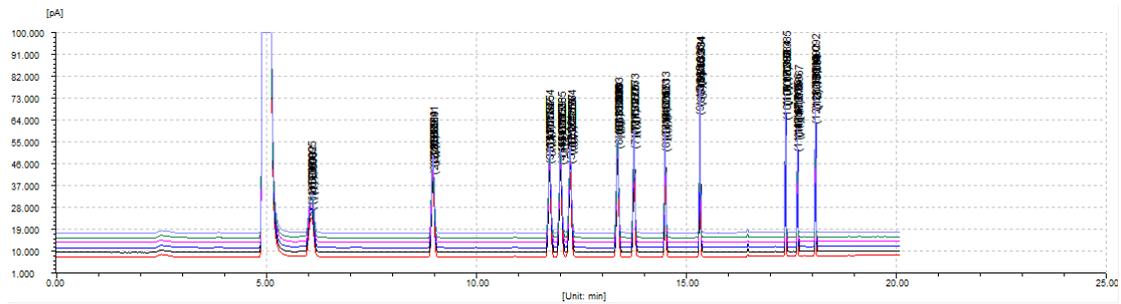


图 22 100ppm 混合标准储备液的多重谱图

序号	组分名	平均时间	时间RSD%	平均面积	面积RSD%	平均峰高	峰高RSD%	平均含量	含量RSD%	谱图数
1	苯	6.093	0.034	136455.3	1.3845	16350.4	1.4730	8.4642	0.8447	6
2	甲苯	8.989	0.034	155417.9	1.2289	31624.1	1.3282	9.6405	0.6550	6
3	乙苯	11.755	0.021	161102.3	1.8637	36038.6	1.2994	9.9928	1.2079	6
4	对二甲苯	12.037	0.028	163462.8	1.7773	35327.2	2.0350	10.1393	1.1575	6
5	间二甲苯	12.266	0.030	164649.5	1.7880	36253.7	1.8903	10.2128	1.1179	6
6	异丙苯	13.387	0.026	168533.2	2.7598	42078.4	3.1073	10.4531	2.0440	6
7	邻二甲苯	13.776	0.025	149112.8	2.1853	42528.7	2.3115	9.2482	0.6746	6
8	氯苯	14.514	0.023	116393.8	2.3764	42219.2	2.2240	7.2190	1.3186	6
9	苯乙烯	15.336	0.024	133358.9	3.1837	58148.7	2.7531	8.2717	2.7635	6
10	1, 3-二氯苯	17.387	0.028	99408.6	2.7841	55282.8	3.2923	6.1650	1.3350	6
11	1, 4-二氯苯	17.668	0.028	71889.5	2.9942	41662.0	3.5427	4.4583	1.6765	6
12	1, 2-二氯苯	18.094	0.026	92487.0	3.9565	53471.4	4.0345	5.7350	2.5774	6

图 23 100ppm 混合标准储备液的多重谱图的结果

联系电话：0576-89965381

地址：浙江温岭经济开发区百丈南路95号

分析员：XXX

邮编：317500

审核：YYY



2.2 回收率实验

取一定的土壤在高温下烘干，使用前需经过空白试验检验，确认在目标物的保留时间区间内没有干扰色谱峰出现。向 6 只顶空瓶中一次加入 2g（精确值 0.0011g）土壤、10.0mL 饱和氯化钠溶液和 10.0 μ L 的标准溶液，配制成浓度为 62.5 μ g/kg 的土壤基体样品。按照(1.3)的条件进行检测，在相同条件下，平行测定 6 次，取其平均值进行计算，结果如表 2 所示。从表 2 可看，浓度为 62.5 μ g/kg 的土壤基体样品加标回收率在 29.53~83.36%之间，相对标准偏差（RSD）在 1.44~6.72%之间。

表 2 加标回收率实验数据

挥发性芳烃	加标值		测定值 (μ g/kg)						平均加标	
	(μ g/kg)							回收率%	RSD%	
苯	54.91	44.1	47.2	45.1	47.55	46.05	44.65	83.36	3.05	
甲苯	54.375	33.4	37.7	36.85	35.7	35	34.5	65.33	4.41	
乙苯	54.375	25.3	29.2	28.65	27.35	26.75	25.75	49.96	5.70	
对二甲苯	54.25	28.1	31.75	31.25	29.7	29.25	28.35	54.81	5.00	
间二甲苯	53.81	25.15	28.95	28.3	27.35	26.7	26	50.32	5.27	
异丙苯	53.59	20.8	25	24.2	22.85	22.3	21.85	42.61	6.72	
邻二甲苯	54.94	33.25	37.55	36.3	35.65	35.35	35	64.65	4.00	
氯苯	69.375	30.25	32.55	32.3	32.1	32.25	32.4	46.09	2.68	
苯乙烯	56.81	27.8	28.9	28.3	28.2	28.55	28.8	50.04	1.44	
1,3-二氯苯	80.625	26.9	29.35	27.05	27.55	27.45	27.95	34.37	3.20	
1,4-二氯苯	63.31	21.9	21.8	22.4	20.35	21.2	20.3	33.68	4.06	
1,2-二氯苯	81.25	23.1	24.45	24	23.35	24.2	24.85	29.53	2.75	

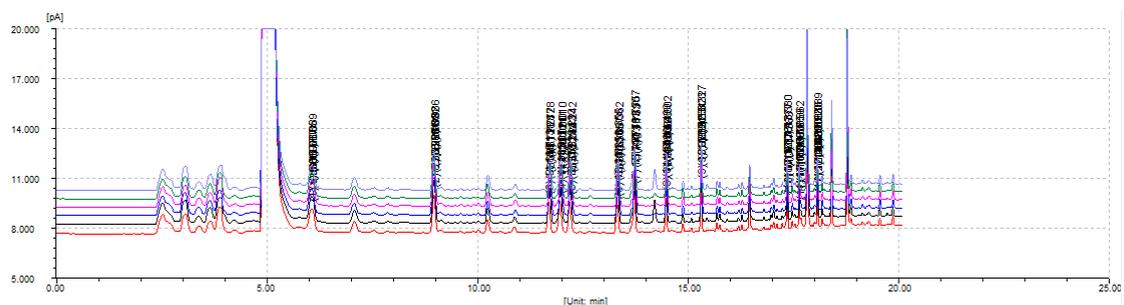


图 24 加标浓度为 62.5 μ g/kg 土壤基体多重谱图

联系电话：0576-89965381

地址：浙江温岭经济开发区百丈南路95号

分析员：XXX

邮编：317500

审核：YYY

序号	组分名	平均时间	时间RSD%	平均面积	面积RSD%	平均峰高	峰高RSD%	平均含量	含量RSD%	谱图数
1	苯	6.086	0.078	12002.9	3.6436	1385.1	3.4687	0.0915	3.0471	6
2	甲苯	8.985	0.037	11870.4	4.7226	2409.9	4.4289	0.0710	4.4102	6
3	乙苯	11.719	0.099	9191.2	6.2476	2040.3	6.0073	0.0543	5.6959	6
4	对二甲苯	12.003	0.089	10364.7	5.4194	1998.4	5.9360	0.0595	5.0037	6
5	间二甲苯	12.235	0.087	9348.5	5.8617	2007.3	6.2396	0.0541	5.2763	6
6	异丙苯	13.357	0.073	8187.0	7.4067	1988.3	6.9110	0.0457	6.7253	6
7	邻二甲苯	13.754	0.055	11308.4	4.2806	2709.9	5.3019	0.0710	4.0078	6
8	氯苯	14.501	0.040	6101.9	2.9493	2196.3	2.8297	0.0640	2.6820	6
9	苯乙烯	15.325	0.029	6585.3	1.8589	2822.8	2.1166	0.0568	1.4486	6
10	1, 3-二氯苯	17.379	0.015	3930.9	3.4706	1718.5	2.7652	0.0554	3.1958	6
11	1, 4-二氯苯	17.661	0.017	2944.5	4.1613	1222.7	3.4085	0.0427	4.0610	6
12	1, 2-二氯苯	18.088	0.015	3094.2	3.0278	1594.2	2.7706	0.0480	2.7481	6

图 25 加标 5ul 多重谱图的结果

上述数据仅供参考。