

Gas Chromatography/
Mass Spectrometry

作者:

PerkinElmer Portable GC/MS Team,
Shelton, CT利用 SPME-GC/MS 对土壤中
挥发性有机物进行快速筛查

前言

土壤中的挥发性有机物 (VOCs) 具有易挥发和易流失等特点, 因此对挥发性有机物进行快速、及时的分析尤为重要。采用便携式气相色谱 - 质谱联用仪现场分析土壤中挥发性有机物, 可获得更为真实客观的实验数据, 并对土壤质量进行现场评估。快速分析的结果不仅可以为土壤采样提供参考, 同时对样品的保存、运输以及实验方法优化提供有力的帮助。

美国环境保护机构 (EPA) 制定的 3815 号文件中快速筛查方法中的土壤 VOC 限值以挥发性有机物总量计。方法采用光离子检测器 (PID), 未对目标化合物进行色谱分离, 因此无法对单个挥发性有机物进行定量分析^[1]。采用 Torion® T-9 便携式 GC/MS, 以 Custodion® 固相微萃取 (SPME) 采样针, 对土壤中 37 种 VOCs 进行色谱分离和检测, 仅需 3 分钟即可获得每种挥发性有机物的相对含量。

实验首先利用盐析的原理对土壤中的 VOC 进行前处理，再采用 Custodion SPME 方式提取和萃取目标化合物，最后采用 Torion T-9 便携式气相色谱/质谱仪 (GC/MS) 对 37 种 VOCs 进行分离和测定，分析时间仅为 3 min。SPME-GC/MS 技术具有快速、可靠等优点，无需实验室设备或试剂即可现场快速筛查分析复杂基体样品中的 VOC。

实验方法

Custodion SPME 采样针含一根 1 cm 长的固相萃取纤维，纤维固定相为 50-100 μm 膜厚的液态聚合物或固态吸附剂，或是两者混合物。此固定相可以吸附空气、顶空气体、液体或溶液中的溶质^[2]。Custodion 采样针的结构与伸缩式圆珠笔类似，SPME 萃取纤维类似于笔芯，取样器尾端设有按钮，可以控制 SPME 萃取纤维在取样器的保护鞘内外进行伸缩，只需单手操作即可。在本文中，Custodion SPME 取样器的纤维固定相为 65 μm 膜厚的聚二甲基硅氧烷/二乙烯基苯 (PDMS/DVB)，用于从土壤样品中萃取挥发性有机物。

前处理提取溶剂为水，避免了有机溶剂对于 GC 分析的干扰，有效降低了取样和分析成本。

方法参数

GC/MS 的方法参数见表 1。

表 1. GC/MS 方法参数

采样方法	固相微萃取 (SPME)
SPME 固定相	聚二甲基硅氧烷/二乙烯基苯 (PDMS/DVB)，膜厚为 65 μm
GC 进样温度	250 $^{\circ}\text{C}$
GC 柱	MXT-5, 5 m \times 0.1 mm, 0.4 μm df
GC 载气	氦气, 0.2 mL/min, 恒压
GC 柱温	40-280 $^{\circ}\text{C}$, 升温速率 2 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$
传输线温度	250 $^{\circ}\text{C}$
分流比	20:1
质量分析器	环形离子阱 (TMS)
TMS 质量范围	41-500 Da
离子化方式	EI 模式
检测器	电子倍增器
真空系统	机械泵和分子涡轮泵
分辨率	单位分辨率

溶剂、标准物质与样品

实验所用土壤标准物质 (NSI Solutions, Raleigh, NC) 中含有 42 种 VOC，浓度范围为 2400 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (2.4 ppm, w/w) - 15,000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (15 ppm, w/w)。称取 5 g 加标土壤样品，加入 5 mL 25% (w/v) NaCl 水溶液，置于样品瓶中。将样品瓶用力摇匀 10 秒，然后将 Custodion SPME 的萃取

纤维插入瓶中顶部空间萃取 50 秒。每个样品摇匀与萃取交替进行 5 次。然后，将 Custodion SPME 采样针插入 Torion T-9 GC/MS 进样口 (250 $^{\circ}\text{C}$) 中，VOCs 在进样口中进行热解析，并进入低热质毛细管色谱柱 (MXT-5, 5 m \times 0.1 mm, 0.4 μm df)。实验载气为高纯氦气，恒流模式。色谱柱升温程序为以 2 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 的速率从 40 $^{\circ}\text{C}$ 到 280 $^{\circ}\text{C}$ ，总运行时间小于 2.5 min。经色谱分离的组份进入质谱仪检测，质谱仪的质量范围为 41-500 Da，扫描速率为 10 Hz。Torion T-9 具有用户自定义去卷积功能的化合物数据库，可同时获得定性和定量结果。

结果与讨论

图 1 展示了加标土壤样品中的 VOC 色谱图。在 2 分钟之内，42 种 VOCs 中的 37 种得到确证。虽然有些组份色谱峰出现重叠，例如 1,3-二氯-1-丙烯 (E)、甲苯、1,1,2-三氯乙烷 (15-17 号化合物)，但通过化合物数据库自带的自动实时去卷积功能，这些组份同样得到确证。其余 5 种未检出的组份包括 2-己酮、丙酮、溴化甲烷、氯乙烷以及氯甲烷。这几种组份较易挥发，可能在样品前处理中已挥发了，也可能是 SPME 萃取纤维对其无吸附作用。

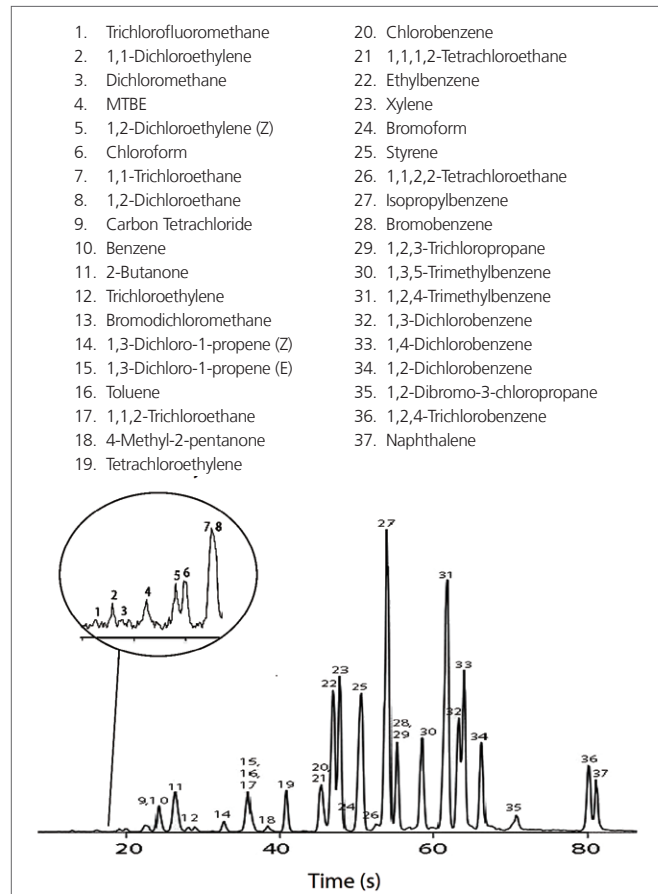


图 1. 土壤中 37 种 VOCs 的色谱峰

结论

采用便携式 Torion T-9 型气相色谱 - 质谱联用仪，以 Custodion SPME 样品萃取方式对土壤中的 VOCs 和其他有机物实现实时快速筛查分析，这可为现场快速决策提供强有力的支持。对于样品的检测在几分钟之内即可完成，既可以对 VOCs 进行定性分析也可以对相对含量进行定量分析。经现场的快速筛查，可初步判断样品中 VOC 含量的高低，为实验室进一步分析提供参考。在实验室分析时对这些高浓度样品进行稀释，可以有效避免浓度过高的样品对实验室仪器产生污染，同时可有效减少重复分析和宕机造成的额外成本。

参考文献

1. EPA SW-846 Method 3815 Screening Solid Samples for Volatile Organics, Revision 0, February 2007, http://www.epa.gov/epawaste/hazard/test_methods/sw846/pdfs/3815.pdf.
2. Zhang, Zhouyao; Pawliszyn, Janusz. Analysis for organic compounds in environmental samples by headspace solid phase microextraction. *Journal of High Resolution Chromatography* (1993), 16(12), 689-92.

珀金埃尔默企业管理（上海）有限公司
地址：上海 张江高科技园区 张衡路1670号
邮编：201203
电话：021-60645888
传真：021-60645999
www.perkinelmer.com.cn



要获取全球办事处的完整列表，请访问[http:// www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs](http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs)

版权所有 ©2015, PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer® 是PerkinElmer, Inc. 的注册商标。其它所有商标均为其各自所有者或所有者的财产。