

使用平衡顶空系统和甲醇萃取法检测受到石油污染的土壤

作者：

David Turriff 博士和 David Fountain,
En Chem, Inc.

(Elaine A. LeMoine),

Timothy D. Ruppel, 珀金埃尔默

使用平衡顶空系统和甲醇萃取法检测受到石油污染的土壤

简介

治理地下储存罐中石油的溢出和渗漏是生态修复项目的重要组成部分。对土壤的清除与处置方式根据存在的污染物及其浓度来确定。此类污染物与特定的目标分析物相关。其中的一些化合物属于挥发性有机物的类别，用于确定污染的严重程度，如果据此有必要进行生态修复，则还确定处置的模式。使用的分析技术必须可在各种浓度范围内准确地测定这些组分。

使用 EPA 8260 分析方法“使用气相色谱 / 质谱联用仪 (GC/MS) 测定挥发性有机化合物” (1) 可测定土壤中的挥发性有机化合物。气相色谱 / 质谱联用仪为这种分析提供了一种新的方式，有助于确保正确进行识别。有多种方法可用于从土壤样品中萃取挥发性有机物。

EPA 5035 方法是一种吹扫捕集技术，用于测定土壤中低浓度的挥发性有机化合物 (VOC)。EPA 5030 方法是一种吹扫捕集技术，使用甲醇 (MeOH) 萃取法分析土壤中的高浓度挥发性有机化合物。EPA 5021 方法是一种常规方法，使用平衡顶空系统测定土壤中的挥发性有机化合物。相对于前两种吹扫捕集方法，5021 方法并不受浓度的限制。

甲醇萃取法是在挥发性有机化合物分析中使用的一项技术。“对于从土壤中回收挥发性有机化合物，尤其是对于具有较高辛醇 - 水分配系数的分析物以及含有有机碳的基体，相比于完全依赖蒸汽分离的方法，甲醇萃取法是一种极为有效的方法。” (2) 但是，这种萃取技术会引入稀释系数，该系数会影响对相关分析物的检测能力。本应用简介将介绍如何针对低浓度的 VOC 测定有效结合使用甲醇萃取、压力平衡时间进样技术以及质谱检测。

摘要

通常，将 50 至 100- μ L 甲醇萃取的等分土壤样品加入到 5mL 去离子水中，用于使用 EPA 5030 方法进行吹扫。此操作将引入稀释系数，这会导致检出限的升高，使得这项技术只适用于高浓度的测定。作为另一种方法，顶空技术使用 1mL 甲醇溶于 4mL 去离子水中，提高了灵敏度，省去了额外的低浓度分析过程。

实验和条件

将 1mL 含有相关分析物的甲醇萃取液加入到装有 4mL 去离子水的 22mL 顶空进样瓶中。此瓶放置在 Turbomatrix 40 顶空进样器中，使用表 1 中所列的条件恒温加热。在瓶的顶空部分的气化分析物会被直接输送到用于色谱分离的气相色谱柱，然后结合使用珀金埃尔默 Clarus 气相色谱与珀金埃尔默 Clarus SQ8 质谱联用仪进行检测。表 2 和 3 中分别包括用于执行上述应用的色谱柱和气相色谱 / 质谱联用仪的条件。

系统性能

通过分析溴氟苯 (BFB) 代表性试样以及按照 EPA 8260 方法进行系统性能评价。

表 1. 顶空条件

珀金埃尔默 Turbomatrix 40 压力平衡时间进样顶空进样器			
载气	氦	传输线温度	100°C
载气压力	10 psi	恒温加热时间	10 分钟
样品振荡器	开	加压时间	0.5 分钟
高压进样	35 psi	进样时间	0.35 分钟
样品瓶温度	75°C	拔针时间	0.4 分钟
进样针温度	80°C	反冲	关

表 3. 质谱仪条件

珀金埃尔默 Clarus SQ8 质谱仪					
EI 离子源		质谱仪设置		扫描速率	
电子能量	70	LM 分辨率	17.7	范围	35 amu – 300 amu
发射电流	200	HM 分辨率	13.7	扫描时间	0.3 秒
离子排斥极	1.2	离子能量	2.7	扫描间隔时间	0.15 秒
透镜 1	13	离子能量变化率	1.0		
透镜 2	118	倍增器	1420		
离子源温度	175°C				

校正标准样品

至少应制备五种浓度的校正标准样品，并使用与分析样品时相同的分析条件对其进行分析。上述浓度值之一应略高于方法检出限的浓度。其余的浓度值必须包括预期的真实样品浓度范围，但不得超过气相色谱 / 质谱联用仪系统的工作范围。所有的标准样品必须包含适用于通过此方法检测的每种分析物。内标法用于生成响应系数 (RF)。为每种与最接近的内标物相关的化合物计算 RF。RF 的计算公式如下：

$$RF = (A(x)C(is))/(A(is)C(x))$$

其中：

A(x) = 所测量的化合物特征离子的峰面积。

A(is) = 特定内标物特征离子的面积。

C(is) = 特定内标物的浓度。

C(x) = 所测量的化合物的浓度。

表 2. 气相色谱条件

珀金埃尔默 Clarus 气相色谱仪	
柱温箱加热时间和温度：	
初始温度	40°C 持续 1 分钟
升温速率	25°C / 分钟上升到 220°C
最终温度	220°C 持续 6.4 分钟
总运行时间	14.6 分钟
色谱柱	DB-624 60 m x 0.32 mm (内径), 1.8 μ m 薄膜
进样器	顶空进样

表 4. 初始校正结果

化合物	平均 RF	% RSD
二溴氟甲烷 (Surr)	0.265	7.48
甲苯 -D8 (Surr)	2.021	6.06
4- 溴氟苯 (Surr)	0.393	9.37
甲基叔丁基醚 (MTBE)	0.440	11.74
苯	1.305	7.11
甲苯	2.638	10.88
乙苯	2.536	9.63
对 / 间二甲苯	1.952	7.16
邻二甲苯	1.596	9.77
1,3,5- 三甲基苯	3.612	9.24
1,2,4- 三甲基苯	2.977	9.87
萘	0.299	8.51

这些响应系数 (RF) 用于计算每种化合物的平均 RF。相对标准偏差 (%RSD) 是根据初始校正浓度使用平均 RF 计算的。为了评估校正的完整性, 每种化合物的 %RSD 应小于 15%, RF 的最小平均值必须大于 0.10。表 4 列出了目标分析物和替代溶液 (Surr) 化合物的初始校正结果。每种化合物的平均 RF 都高于方法标准所规定的最小值 0.10, %RSD 都低于 15% 的最大阈值。在任何情况下 %RSD 和平均 RF 都应遵循方法的指导原则。

表 5 显示了使用上述条件分析的五个标准浓度的样品及计算的分析结果。显示的浓度值反映了根据土壤与甲醇比为 1g:1mL 的样品所得的计算浓度。已知浓度值与分析测定的浓度值非常吻合。

检出限

检出限根据对含有相关分析物的标准样品 (浓度约为预计检出限的三至五倍) 的最少三次分析来进行计算。计算每种分析物的平均浓度和标准偏差, 然后应用检验统计量。所得的检出限表示在 99% 置信度的情况下测量和报告的最低分析物浓度 (浓度大于零)。表 6 列出了此测定的结果。将 20- $\mu\text{g/kg}$ 的标准样品分析了七次。结果表明每种分析物的检出限约为 10ppb。

表 5. 基于 1:1 甲醇 / 土壤萃取的已知浓度值和计算浓度值

校正标准样品					
化合物	20 ($\mu\text{g/kg}$)	50 ($\mu\text{g/kg}$)	100 ($\mu\text{g/kg}$)	150 ($\mu\text{g/kg}$)	200 ($\mu\text{g/kg}$)
五氟苯 (IS)	100	100	100	100	100
1,4- 二氟苯 (IS)	100	100	100	100	100
氯苯 -d5 (IS)	100	100	100	100	100
1,4- 二氯苯 -D4 (IS)	100	100	100	100	100
二溴氟甲烷 (Surr)	22.3	53.6	97.9	131	192
甲苯 -D8 (Surr)	21.6	51.2	95.9	138	203
4- 溴氟苯 (Surr)	25.4	53.6	90.0	126	182
甲基叔丁基醚 (MTBE)	24.0	56.7	85.9	141	173
苯	22.4	54.2	90.3	144	187
甲苯	22.8	54.2	87.8	145	186
乙苯	22.5	52.8	88.0	150	188
对 / 间二甲苯 *	43.0	1.7	181	297	384
邻二甲苯	22.6	53.5	89.0	146	187
1,3,5- 三甲基苯	22.6	51.7	87.5	149	194
1,2,4- 三甲基苯	22.8	52.1	87.6	149	190
萘	22.6	51.3	90.1	144	197

* 同时显示两种分析物的浓度

表 6. 根据对 20- $\mu\text{g/kg}$ 标准样品的 7 次重复分析所得到的检出限

方法检出限 ($\mu\text{g/kg}$)			
化合物	平均值	SD	MDL
甲基叔丁基醚 (MTBE)	23.04	3.13	9.84
苯	21.33	2.38	7.47
甲苯	20.58	1.86	5.84
乙苯	21.49	1.73	5.44
对 / 间二甲苯	41.27	3.35	10.54
邻二甲苯	21.42	1.54	4.83
1,3,5- 三甲基苯	22.35	2.25	6.93
1,2,4- 三甲基苯	22.54	1.97	6.20
萘	31.11	2.68	8.42

结论

这里所显示的数据证明了对某些更为严格的方法接受标准的符合性。此外，所提供的这种技术针对甲醇萃取土壤提高了灵敏度，因而省去了额外的低浓度分析过程。在一篇比较土壤样品中 VOC 的样品制备方法的文章中，美国陆军工程兵寒冷地区研究和工程实验室的 Alan Hewitt 指出“当可以预见或确定存在基体干扰时，应选用甲醇萃取法。如果不使用甲醇萃取法，则应该意识到：相比较而言，大多数的替代过程都会导致定量回收率的降低。”(2) 由于受到与使用大量甲醇以及吹扫和捕集相关的限制，此项技术被限制为只适用于高浓度的测定。使用平衡顶空技术，在使用相同方法和设备的情况下可在更宽的浓度和土壤类型范围内测定 VOC。此外，与吹扫和捕集方法不同，顶空技术不会造成设备污染，这样使其在相同的分析运行条件下在更宽的浓度范围内进行分析。

致谢

在此列出的数据是由 David Turriff 博士、David Fountain 和 Nils Melberg, En Chem, Inc., 1241 Bellevue St., Green Bay, WI 54302 得出和编译的。由衷地感谢他们一贯的支持。

参考文献

1. Test Methods for Evaluating Solid Waste; U. S. Environmental Protection Agency, National Technical Information Service: Washington, DC, 1996, Rev. 2, Vol. 1B。
2. Hewitt, A.D. Comparison of Sample Preparation Methods for the Analysis of Volatile Organic Compounds in Soil Samples: Solvent Extraction vs Vapor Partitioning; Environ. Sci. Technol. 1998, 32, 143-149。

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 ©2014, 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持有者或所有者的财产。