

两种吹扫捕集浓缩仪在测定土壤 VOCs 时的性能比较

徐乐

(上海市松江区环境监测站, 上海 201613)

摘要:从仪器精密度、方法检出限、准确度等角度对吹扫捕集浓缩仪 Stratum PTC 与 Eclipse 4660 的性能进行比较。结果表明,大部分分析物用 Stratum PTC 的方法检出限略高于 Eclipse 4660,但精密度比 Eclipse 4660 稍差;Eclipse 4660 用于分析极性的、水溶性物质的效果比 Stratum PTC 好,回收率更高。两种吹扫捕集仪的测试结果均满足《土壤和沉积物挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》(HJ 605-2011)标准方法的指标要求。

关键词:吹扫捕集;精密度;方法检出限;准确度

中图分类号:O622;O657.63

文献标识码:B

文章编号:1674-6732(2015)02-0020-06

Performance Comparison between Purge-and-trap Concentrators of Stratum PTC and Eclipse 4660 for Determination of VOCs in Soil

XU Le

(Songjiang District Environmental Monitoring Station, Shanghai 201613, China)

Abstract: The performance of purge-and-trap concentrators was compared between Stratum PTC and Eclipse 4660 in the way of precision of instruments, method detection limits, accuracy and so on. The results showed that the method detection limits of most analytes tested by Stratum PTC were slightly higher than by Eclipse 4660, while the precision was a little worse. Eclipse 4660 was more appropriate to analyze polar or water-soluble components, and the recovery was higher than that of Stratum PTC. The experimental results of both instruments met the requirements in standard method 《Soils and sediments Determination of Volatile Organic Compounds Purge and Trap/Gas chromatography - mass spectrometry》(HJ 605-2011) easily.

Key words: Purge-and-trap; Precision; Method detection limit; Accuracy

吹扫捕集能够高效地将挥发性有机物(VOCs)从样品基体中吹脱出来并浓缩至捕集阱上,然后脱附传输到气相色谱的柱子,且不牺牲色谱的峰形、回收率以及准确度。当前 USEPA 挥发性有机物列表中的大量化学物质的沸点、极性、在水中的溶解度、吹扫效率以及对于捕集阱吸附剂的亲和度等各个方面存在极大的差别,测定时必须尽量同时满足所有目标物质的方法性能判据。此外,国内环境监测系统对于土壤中 VOCs 的监测还缺乏经验,这就对土壤分析的方法和仪器的性能提出了更高的要求。以美国 Tekmar 公司生产的吹扫捕集浓缩仪 Stratum PTC 与美国 OI 公司生产的 Eclipse 4660 两种吹扫捕集仪为例,共用一台 4552 型水土两用自动进样器,分别对土壤检测方法的精密度、准确度、方法检出限等指标进行比较,深入了解两台仪

器的特点与适用情况。

1 实验部分

1.1 仪器与主要技术指标

实验中所使用的吹扫捕集浓缩仪分别为美国 Tekmar 公司生产的吹扫捕集浓缩仪 Stratum PTC 与美国 OI 公司生产的 Eclipse 4660,两台浓缩仪都链接于同一台 GC/MS(Agilent6890/5975),主要技术指标及优化的实验操作条件^[1-5]见表 1 和表 2。

1.2 试剂与材料

空白试剂水:二次蒸馏水(使用前经空白检验,确认在目标化合物的保留时间区间内无干扰峰

收稿日期:2014-06-23;修订日期:2014-08-11

作者简介:徐乐(1980—),男,工程师,硕士,主要从事环境监测与信息化相关工作。

出现,或目标化合物浓度低于方法检出限);甲醇:一级色谱纯;抗坏血酸:一级色谱纯;AccuStandard公司生产的 VOCs 标准溶液:200 mg/L;替代物:二溴氟甲烷、甲苯-d8、4-溴氟苯(美国 SUPELCO 公司)250 mg/L;内标物:氟苯、1,4-二氟苯、氯苯

-d5(美国 SUPELCO 公司)2 000 mg/L;基体土(不含被测目标物的替代土);氦气:纯度(体积分数)为 99.999% 以上;氮气:纯度(体积分数)为 99.999% 以上。

表 1 Stratum PTC 与 Eclipse 4660 的主要技术指标

仪器	Stratum PTC	Eclipse 4660
捕集阱加热	温控范围:室温~350℃ 捕集阱加热速率:≥850℃	温控范围:室温~450℃ 捕集阱加热速率:>1000℃
除水装置	U型冷凝扩展腔,除水率>98%	旋风式除水装置,除水率>96%
质量流量控制器	有	无
消泡方式	外加试剂进行消泡	热的金属尖端刺破泡沫
样品加热器	外加加热套式 温控范围:室温~100℃	红外线加热方式 温控范围:室温~200℃

表 2 Stratum PTC 与 Eclipse 4660 的实验操作条件

参数	设置	
	Eclipse 4660	Stratum PTC
吹扫捕集仪	Eclipse 4660	Stratum PTC
捕集阱	#10Trap	VOCARB Trap
吹扫条件	11 min,在 20℃ 捕集(环境温度)	11 min,在 20℃ 捕集(环境温度)
解析条件	0.5 min,在 190℃ 捕集	0.5 min,在 190℃ 捕集
烘焙条件	5 min,在 210℃ 捕集	5 min,在 210℃ 捕集
水管理部件	旋风式除水装置	U型冷凝扩展腔
	吹扫时 120℃	U型管气流量:200 mL/min
	解析时 0℃	干吹:2 min
	烘焙时 240℃	冷凝器烘烤温度:175℃
喷射装置温度	50℃	50℃
干吹扫		2 min
解析预热	不需要	不需要
自动进样器	4552 型水/土壤自动进样器	
样品类型	土壤	
样品量	5.0 g	
预热	是	
预热温度	40℃	
预热时间	0.5 min	
吹扫时间	11 min	
解析时间	0.5 min	
GC/MS	Agilent6890/5975	
色谱柱	Agilent DB-624,20 m×0.18 mm×1.0 μm	
载气	氦气,0.6 mL/min 恒流	
进样口温度	240℃	
分流比	50:1	
程序升温	40℃ 保持 2 min 后以 18℃/min 升温到 195℃,保持 0 min 后再以 40℃/min 升温到 230℃,保持 2 min	
溶剂延迟	1.3 min	
质谱获取模式	SCAN,3~300 u	
质谱四级杆温度	150℃	
离子源温度	230℃	
总的解析周期时间	19.5 min	

1.3 仪器性能的比较

别从仪器精密度、方法准确度与方法检出限三个方面对两台仪器的性能进行比较。

文献[6]中所提供的定量分析的评价方法,分

1.3.1 仪器精密度

连续测定5次判断结果相符程度,用相对标准偏差(RSD)表示。

1.3.2 方法检出限

采用7次含有土壤样品(5.0 g)的测试结果计算得到方法检出限^[7]。

1.3.3 方法准确度

准确称取5.0 g 基体土于40 mL 样品瓶中加入磁转子、5 mL 试剂水及标样,然后在4552型进样器的土壤模式下测试准确度,得到5次重复结果。

2 结果与讨论

2.1 仪器精密度

采用 Eclipse 4660 和 Stratum PTC 样品浓缩仪,对文献[8]中分析物得到的初始校准数据见表3,校准和计算方法跟文献[8]一样采用内标法,分别用氟苯、1,4-二氟苯、氯苯-d5 为内标物和二溴氟甲烷、甲苯-d8、4-溴氟苯为替代物。Eclipse 4660 所有物质的平均 RSD 为 3%,比 Stratum PTC 的 4% 略优,满足甚至优于文献[8]的校准判据。

表3 Stratum PTC 与 Eclipse 4660 对于文献[8]标准的分析物得到的初始校准数据对比

分析物名称	Eclipse 4660		Stratum PTC	
	平均相对响应因子	RSD/%	平均相对响应因子	RSD/%
二氯二氟甲烷	0.368	3	0.351	6
氯甲烷	0.382	5	0.380	6
氯乙烯	0.343	4	0.339	5
溴甲烷	0.236	4	0.235	5
氯乙烷	0.199	4	0.195	6
三氯氟甲烷	0.398	4	0.396	5
1,1-二氯乙烯	0.226	4	0.226	4
丙酮	0.034	6	0.033	6
二硫化碳	0.737	3	0.738	3
二氯甲烷	0.266	6	0.268	6
顺式-1,2-二氯乙烯	0.269	3	0.268	4
1,1-二氯乙烷	0.461	4	0.461	3
反式-1,2-二氯乙烯	0.299	3	0.299	2
2-丁酮	0.045	3	0.038	5
2,2-二氯丙烷	0.411	3	0.410	3
溴氯甲烷	0.167	2	0.165	2
氯仿	0.461	3	0.460	3
1,1,1-三氯乙烷	0.422	3	0.422	3
1,1-二氯丙烯	0.349	3	0.347	4
四氯化碳	0.381	2	0.378	5
苯	1.073	2	1.071	3
1,2-二氯乙烷	0.384	3	0.385	3
三氯乙烯	0.295	2	0.295	2
1,2-二氯丙烷	0.278	2	0.279	2
一溴二氯甲烷	0.348	1	0.347	2
4-甲基-2-戊酮	0.417	4	0.408	6
甲苯	0.920	1	0.940	2
1,1,2-三氯乙烷	0.341	2	0.343	3
二氯溴甲烷	0.419	3	0.414	3
1,2-二溴乙烷	0.381	2	0.369	6
氯苯	1.089	2	1.080	4
1,1,1,2-四氯乙烷	0.400	2	0.389	5
乙苯	1.780	2	1.771	5
间/邻二甲苯	0.735	2	0.738	3
对二甲苯	0.719	1	0.722	2
苯乙烯	1.187	3	1.167	6
溴仿	0.309	5	0.301	6

续表

分析物名称	Eclipse 4660		Stratum PTC	
	平均相对响应因子	RSD/%	平均相对响应因子	RSD/%
异丙苯	1.853	4	1.853	3
1,1,2,2-四氯乙烷	0.882	3	0.888	4
溴苯	0.861	2	0.865	3
1,2,3-三氯丙烷	0.285	2	0.286	2
正丙苯	3.659	7	3.652	8
2-氯甲苯	0.830	3	0.812	6
1,3,5-三甲基苯	2.744	4	2.765	7
4-氯甲苯	0.863	2	0.869	3
叔丁基苯	0.680	3	0.669	5
1,2,4-三甲基苯	2.816	2	2.821	5
仲丁基苯	3.489	7	3.489	5
4-异丙基甲苯	3.118	6	3.119	5
1,3-二氯苯	1.671	3	1.677	4
1,4-二氯苯	1.719	2	1.716	2
正丁基苯	2.730	6	2.742	7
1,2-二氯苯	1.620	2	1.625	3
1,2-二溴-3-氯丙烷	0.203	2	0.201	3
1,2,4-三氯苯	1.269	3	1.248	5
六氯丁二烯	0.556	6	0.551	6
萘	3.711	6	3.701	5
1,2,3-三氯苯	1.239	3	1.236	3
平均 RSD		3		4

2.2 方法准确度

Eclipse 4660 和 Stratum PTC 的加标回收率的结果见表 4,校准和计算方法同 2.3.1。由表中的数据可以看出 Eclipse 4660 的平均回收率为 85% ~ 113%, 而 Stratum PTC 的平均回收率为 82% ~ 116%, 所以 Eclipse 4660 在方法准确度方面要优

于 Stratum PTC, 特别是在酮类等极性物质方面会比较明显,与它们的除水技术有很大的关系。但总的来讲,Eclipse 4660 和 Stratum PTC 的准确度都很好,两者都优于文献[8]的指标要求,从准确度角度来说,两台仪器都比较可靠。

表 4 分别采用 Stratum PTC 与 Eclipse 4660 得到加标回收率的结果比较表 ($n=5$)

分析物名称	加标量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Eclipse 4660		Stratum PTC	
		测量值/($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	平均回收率/%	测量值/($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	平均回收率/%
二氯二氟甲烷	50	47.9	96	47.5	95
氯甲烷	50	44.5	89	45.1	90
氯乙烯	50	46.7	93	46.2	92
溴甲烷	50	45.0	90	46.1	92
氯乙烷	50	47.9	96	46.8	94
三氯氟甲烷	50	49.2	98	48.2	96
1,1-二氯乙烷	50	49.9	100	50.2	100
丙酮	500	422.9	85	410.8	82
二硫化碳	500	439.5	88	410.5	82
二氯甲烷	50	53.0	106	55.1	110
顺式-1,2-二氯乙烯	50	48.2	96	50.3	101
1,1-二氯乙烷	50	50.2	100	47.2	94
反式-1,2-二氯乙烯	50	48.8	98	47.7	95
2-丁酮	500	488.8	98	461.5	92
2,2-二氯丙烷	50	50.8	102	49.5	99
溴氯甲烷	50	49.3	99	50.1	100
氯仿	50	51.0	102	50.0	100

续表

分析物名称	加标量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Eclipse 4660		Stratum PTC	
		测量值/($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	平均回收率/%	测量值/($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	平均回收率/%
1,1,1-三氯乙烷	50	50.4	101	48.9	98
1,1-二氯丙烷	50	50.1	100	49.3	99
四氯化碳	50	48.5	97	49.1	98
苯	50	49.1	98	53.2	106
1,2-二氯乙烷	50	51.6	103	48.9	98
三氯乙烯	50	49.6	99	48.8	98
1,2-二氯丙烷	50	50.5	101	49.4	99
一溴二氯甲烷	50	50.5	101	49.8	99
4-甲基-2-戊酮	500	560.5	112	581.6	116
甲苯	50	48.4	97	52.5	105
1,1,2-三氯乙烷	50	53.2	106	54.2	108
二溴氯甲烷	50	50.7	101	49.4	99
1,2-二溴乙烷	50	52.3	105	49.6	99
氯苯	50	49.6	99	52.2	104
1,1,1,2-四氯乙烷	50	49.3	99	48.6	97
乙苯	50	49.6	99	48.7	97
间/邻二甲苯	100	98.1	98	97.7	98
对二甲苯	50	49.3	99	48.8	113
苯乙烯	50	50.2	100	49.0	98
溴仿	50	51.2	102	49.2	98
异丙苯	50	50.1	100	53.1	106
1,1,2,2-四氯乙烷	50	55.3	111	52.9	106
溴苯	50	49.7	99	57.6	115
1,2,3-三氯丙烷	50	54.8	110	56.3	113
正丙苯	50	49.9	100	58.1	116
2-氯甲苯	50	49.6	99	52.6	105
1,3,5-三甲苯	50	50.2	100	51.2	102
4-氯甲苯	50	50.4	101	51.8	104
叔丁基苯	50	50.1	100	49.5	99
1,2,4-三甲苯	50	50.3	101	49.6	99
仲丁基苯	50	50.9	102	48.7	97
4-异丙基甲苯	50	50.3	101	48.9	98
1,3-二氯苯	50	49.6	99	51.1	102
1,4-二氯苯	50	49.1	98	50.2	100
正丁基苯	50	51.5	103	51.0	102
1,2-二氯苯	50	50.7	101	53.5	107
1,2-二溴-3-氯丙烷	50	56.5	113	54.3	109
1,2,4-三氯苯	50	49.6	99	51.2	102
六氯丁二烯	50	48.4	97	49.4	99
萘	50	53.0	106	50.4	101
1,2,3-三氯苯	50	50.9	102	50.2	100

2.3 方法检出限

Eclipse 4660 和 Stratum PTC 的方法检出限 (MDL) 研究结果见表 5, 校准和计算方法同 2.3.1。MDL 的研究通过运行 7 次 5.0 g 土壤和 5 mL 试剂水的水状样品得到。

由于吹扫最关键的技术是除水, Eclipse 4660 采用专利的旋风式除水技术, 且是在脱附的阶段进行除水; 而 Stratum PTC 则是采用 U 型冷凝扩展腔

技术进行除水, 且是在吸附阶段进行除水, Eclipse 4660 比 Stratum PTC 的除水技术更优。

由表 5 可见, Eclipse 4660 的平均 MDL 为 0.45 $\mu\text{g}/\text{kg}$, Stratum PTC 的平均 MDL 为 0.51 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 且 Stratum PTC 的大部分分析物的 MDL 要比 Eclipse 4660 的略高, 特别是酮类的物质比较明显, 但 2 者都能满足文献 [8] 的指标要求。

表5 分别采用 Stratum PTC 与 Eclipse 4660 得到的
方法检出限 MDL 研究比较 ($n = 7$) $\mu\text{g}/\text{kg}$

分析物名称	Eclipse 4660 MDL	Stratum PTC MDL
二氯二氟甲烷	0.41	0.44
氯甲烷	0.28	0.29
氯乙烯	0.26	0.27
溴甲烷	1.29	1.31
氯乙烷	0.39	0.38
三氯氟甲烷	0.18	0.23
1,1-二氯乙烯	0.15	0.14
丙酮	6.57	7.44
二硫化碳	1.20	1.22
二氯甲烷	0.24	0.23
顺式-1,2-二氯乙烯	0.18	0.20
1,1-二氯乙烷	0.17	0.19
反式-1,2-二氯乙烯	0.18	0.21
2-丁酮	3.34	4.53
2,2-二氯丙烷	0.16	0.18
溴氯甲烷	0.21	0.15
氯仿	0.28	0.28
1,1,1-三氯乙烷	0.17	0.18
1,1-二氯丙烯	0.17	0.19
四氯化碳	0.11	0.10
苯	0.15	0.25
1,2-二氯乙烷	0.23	0.22
三氯乙烯	0.32	0.31
1,2-二氯丙烷	0.23	0.22
一溴二氯甲烷	0.16	0.18
4-甲基-2-戊酮	3.18	4.41
甲苯	0.17	0.16
1,1,2-三氯乙烷	0.26	0.19
二溴氯甲烷	0.23	0.23
1,2-二溴乙烷	0.35	0.32
氯苯	0.08	0.11
1,1,1,2-四氯乙烷	0.21	0.22
乙苯	0.11	0.10
间/邻二甲苯	0.22	0.21
对二甲苯	0.08	0.09
苯乙烯	0.15	0.14
溴仿	0.26	0.22
异丙苯	0.08	0.11
1,1,2,2-四氯乙烷	0.20	0.18
溴苯	0.20	0.09
1,2,3-三氯丙烷	0.28	0.23
正丙苯	0.20	0.22
2-氯甲苯	0.16	0.22
1,3,5-三甲基苯	0.11	0.15
4-氯甲苯	0.13	0.09
叔丁基苯	0.18	0.21
1,2,4-三甲基苯	0.16	0.15
仲丁基苯	0.09	0.09
4-异丙基甲苯	0.10	0.12
1,3-二氯苯	0.13	0.11
1,4-二氯苯	0.19	0.15
正丁基苯	0.13	0.10

续表

分析物名称	Eclipse 4660 MDL	Stratum PTC MDL
1,2-二氯苯	0.14	0.12
1,2-二溴-3-氯丙烷	0.61	0.49
1,2,4-三氯苯	0.16	0.32
六氯丁二烯	0.36	0.32
萘	0.16	0.28
1,2,3-三氯苯	0.15	0.18

3 结语

美国 Tekmar 公司生产的 Stratum PTC 与美国 OI 公司生产的 Eclipse 4660 两种吹扫捕集仪在检测土壤中 VOCs 均得到了较好的实验结果, 精密度、方法检出限、准确度等指标均较好地满足文献 [8] 的要求。对于大部分分析物用 Stratum PTC 的方法检出限略高于 Eclipse 4660, 但精密度稍微比 Eclipse 4660 差, Eclipse 4660 用于分析极性的、水溶性的物质效果比 Stratum PTC 好, 回收率更高。在关键的除水技术方面, Eclipse 4660 采用专利的旋风式除水技术, 是在脱附阶段进行除水; 而 Stratum PTC 则是采用 U 型冷凝扩展腔技术进行除水, 是在吸附阶段进行除水。Eclipse 4660 的除水技术优于 Stratum PTC, 这对于实际分析过程中相关仪器设备的选择具有较好的参考价值。

[参考文献]

- [1] EPA Method 5035. Closed-system purge-and-trap and extraction for volatile organics in soil and waste samples[S].
- [2] EPA Method 8260B. Volatile organic compounds by chromatography/mass spectrometry (GC/MS) [S].
- [3] SIEGRIST R L, JENSSEN P D. Evaluation of sampling method effects on volatile organic compound measurements in contaminated soils[J]. *Envir Sci Technol*, 1990, 24: 92-1387.
- [4] 李娟, 章勇. 超声波萃取-气相色谱/质谱法测定土壤 11215 和 POPs 类有机氯农药[J]. *环境监控与预警*, 2010, 2(6): 11-14.
- [5] 胡思宁, 杨丽莉, 王美飞, 等. 加速溶剂萃取-气相色谱/串联质谱法测定土壤中 20 种有机氯农药[J]. *环境监控与预警*, 2013, 5(6): 24-26, 34.
- [6] 环境保护部. HJ 168-2010 环境监测 分析方法标准制修订技术导则[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- [7] USEPA. Contract laboratory program national functional guidelines for inorganic data review[J]. Washington DC, 2004: 134.
- [8] 环境保护部. HJ 605-2011 土壤和沉积物 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.