

# 使用 Agilent 8697 顶空进样器分析土壤和沉积物中的挥发性有机化合物

## 作者

Jie Zhang  
安捷伦科技（上海）有限公司，中国

## 摘要

本应用简报介绍了使用 Agilent 8697 顶空进样器、8860 GC 和 5977B GC/MSD 系统分析土壤和沉积物中的挥发性有机化合物。从重现性、线性、检测限、定量限和方法回收率五个方面对系统性能进行了评估，结果良好。峰面积重现性 (RSD) 在 1.0%–4.3% 范围内；石英砂空白的 LOD 和 LOQ 分别为 0.51–1.21  $\mu\text{g}/\text{kg}$  和 1.7–4.1  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。加标浓度为 50  $\mu\text{g}/\text{kg}$  和 125  $\mu\text{g}/\text{kg}$  时，土壤样品的回收率分别为 78.2%–125.9% 和 71.7%–108.7%。在整个检测浓度范围内，线性极佳，所有组分的  $R^2$  均大于 0.996。检测结果均符合或超出中国国家标准 HJ 642-2013 的要求。

## 前言

挥发性有机化合物 (VOCs) 在许多行业中被广泛用作溶剂或化学中间体。泄漏或排放到工业废水中的 VOCs 会污染废水流经的土壤和沉积物。考虑到许多 VOCs 都会对环境造成不良影响且土壤修复成本高，因此与污染严重程度和净化相关的决策必须基于准确的 VOC 测量。2018 年 8 月 31 日，全国人民代表大会通过了《土壤污染防治法》，这是中国第一部解决土壤污染问题的综合性框架法，为土地使用权所有人规定了新的义务和潜在责任。该法律要求土地使用权所有人在政府确认了土壤污染风险后调查土壤状况。

顶空和吹扫捕集方法可用于检测土壤和沉积物中的 VOCs 污染，所用方法取决于样品浓度。静态顶空方法操作简单、重现性好，能够使用自动进样器并且最大限度地减少交叉污染。

中国国家标准 HJ 642-2013 是采用顶空 GC/MS 测定土壤和沉积物中 VOCs 的环境保护标准。它提供了采用顶空法时处理土壤和沉积物中 VOCs 的指南。

8697 顶空进样器可以将土壤和沉积物中的 VOCs 引入 GC 或 GC/MSD 平台，按照 HJ 642-2013 标准的要求进行分析。8697 顶空进样器的智能功能可改善用户体验并扩展其诊断功能。8697 顶空进样器具备集成通讯功能，能够与安捷伦智能气相色谱连接，包括 8860、8890 和 Intuvo

9000 气相色谱。用户通过访问智能气相色谱或工作站的浏览器用户界面，可以配置或设置顶空参数。与之前的顶空产品相比，8697 顶空进样器拥有更多自动化诊断功能，并且可以通过气相色谱的浏览器用户界面执行。借助这一由用户启动的诊断流程，可以轻松了解 8697 顶空进样器是否正常运行，以及是否已准备好进行样品分析。浏览器用户界面上以文本或图像形式提供了清晰的指导，使顶空维护或故障排除更加简单。除了智能维护和诊断功能外，8697 顶空进样器还可容纳 48 个样品瓶，并提供了 12 位空气浴样品瓶加热炉，在整个平衡时间内可对每个样品进行精确的温度控制，可满足大多数商业检测实验室的常规样品通量需求。

在本应用简报中，按照中国国家标准 HJ 642-2013，在 8697 顶空/8860 GC/5977B GC/MSD 平台上分析了土壤中的 VOCs。评估了 36 种目标 VOCs 的线性、重现性、LOD 和 LOQ，以展示系统在 VOCs 分析中出色的性能。

## 实验

### 试剂与标准品

**储备液：**使用了 36 种挥发性有机化合物 (VOCs) 的混标 (1000 mg/L，溶剂为甲醇)；氟苯、氯苯-d<sub>5</sub> 和 1,2-二氯苯-d<sub>4</sub> 内标 (2000 mg/L，溶剂为甲醇)；以及甲苯-d<sub>8</sub> 和 4-溴氟苯替代标准品 (2000 mg/L，溶剂为甲醇)。

**基质改性剂：**用磷酸将 500 mL 不含有机物的水调节至 pH ≤ 2，并用分析级氯化钠使其饱和。

**工作溶液：**将 VOCs 和替代物储备液混合，用甲醇稀释至 10 mg/L 得到工作溶液。用甲醇将 IS 储备液稀释至 50 mg/L 备用。

### 校准标样和土壤样品前处理

称量 2 g 石英砂，将石英砂和 5 mL 基质改性剂加入 20 mL 顶空样品瓶中。将 VOCs/替代物和 IS 工作溶液快速加入改性剂溶液中，然后立即密封样品瓶并摇匀，使标准品充分混合。最终校准标样浓度约为 4、10、20、50 和 100 μg/L，内标的加标浓度为 50 μg/L。

称量 2 g 土壤样品加入 20 mL 样品瓶中。加入 5 mL 基质改性剂，然后加入 IS 至 50 μg/L。然后迅速密封样品瓶并摇匀。

### 仪器和分析条件

8860 GC 配备分流/不分流进样口。使用 8697 顶空进样器提取样品中的 VOCs 并将其转移至气相色谱。样品瓶顶空中的气体通过 8697 传输线进入分流/不分流进样口，然后在分析柱上分离。然后使用配备惰性提取离子源的 5977B GC/MSD 分析样品。

使用 Agilent MassHunter 采集软件 10.0 版进行数据采集。MassHunter 定性分析软件 B.08.00 版和 MassHunter 定量分析软件 B.08.00 版用于峰鉴定和定量。

分析条件列于表 1。

## 结果与讨论

根据 HJ 642-2013，应每天检查 MSD 性能以确保 MS 数据的有效性和可靠性。根据 HJ 642-2013 的质谱质量要求，对 MSD 进行调谐，并对装有 5 µL 100 µg/mL BFB 标准品的 20 mL 样品瓶进行顶空气体分析，以确认调谐结果。表 2 列出了调谐评估结果。

表 1. Agilent 8697 顶空进样器/8860 GC/5977B GC/MSD 系统的分析条件

参数	设定值
进样口温度	250 °C
衬管	4 mm 内径超高惰性进样口衬管，分流（部件号 5190-2295），不带玻璃毛
色谱柱流速	恒流，1.2 mL/min
分流比	10:1
柱温箱升温程序	40 °C (2 min)， 以 8 °C/min 升至 90 °C (4 min)， 然后以 6 °C/min 升至 200 °C (10 min)
色谱柱	Agilent J&W DB-624 气相色谱柱，60 m × 0.25 mm, 1.40 µm（部件号 122-1364）
MSD 传输线	230 °C
质谱离子源	280 °C
质谱四极杆	150 °C
增益因子	1
拉出极	6 mm
8697 定量环体积	1 mL
样品瓶加压气体	He
顶空定量环温度	100 °C
顶空加热炉温度	80 °C
顶空传输线温度	110 °C
样品瓶平衡时间	50 min
样品瓶规格	20 mL，PTFE/硅胶隔垫（部件号 8010-0413）
样品瓶振荡	7 级，136 次振荡/min，加速度 530 cm/S <sup>2</sup>
样品瓶填充模式	默认
样品瓶填充压力	15 psi
定量环填充模式	定制
定量环升压速率	20 psi/min
定量环最终压力	9 psi
定量环平衡时间	0.1 min
载气控制模式	GC 载气控制
萃取后排空	开

表 2. MSD Etune 调谐结果一致性评估

目标质量数	相对质量数	下限 %	上限 %	相对丰度 %	原始丰度	通过/失败
95	95	100	100	100	96889	通过
96	95	5	9	7.3	7109	通过
173	174	--	2	0	0	通过
174	95	50	--	64.3	62,325	通过
175	174	5	9	7.4	4612	通过
176	174	95	105	96.3	60018	通过
177	176	5	10	6.6	3981	通过

在选择离子监测 (SIM) 模式下采集校准标样的数据。图 1 中的总离子流色谱图 (TIC) 显示了对 20 µg/L 标样的分离和检测。

根据分析物绝对响应验证了仪器重现性。由于 HJ 642-2013 使用 ISTD 方法进行定量, 因此基于分析物的定量浓度而非绝对峰面积响应来验证系统线性性能。对装有 20 µg/L 校准溶液的 6 个样品瓶进

行分析, 评估重现性。38 种 VOCs (即 36 种分析物和 2 种替代物) 的响应 RSD% 在 1.0%–4.3% 范围内 (图 2), 证明具有出色的进样和检测精密度。在 5 mL 基质改性剂 (2 g 石英砂作为对照基质) 中, 在 4–100 µg/L 范围内对仪器线性进行评估, 相当于实际样品中分析物为 10–250 µg/kg。所有目标组分均表现出

良好线性, 线性回归公式的相关系数 ( $R^2$ ) 大于 0.996。在色谱图早期、中期和后期洗脱的 4 种代表性化合物的校准曲线如图 3 所示。这些线性结果是在采用 6 mm MSD 拉出极板时得到的。当使用 3 mm 拉出极板时, 有几种化合物的  $R^2$  小于 0.99, 不满足 HJ 标准要求。

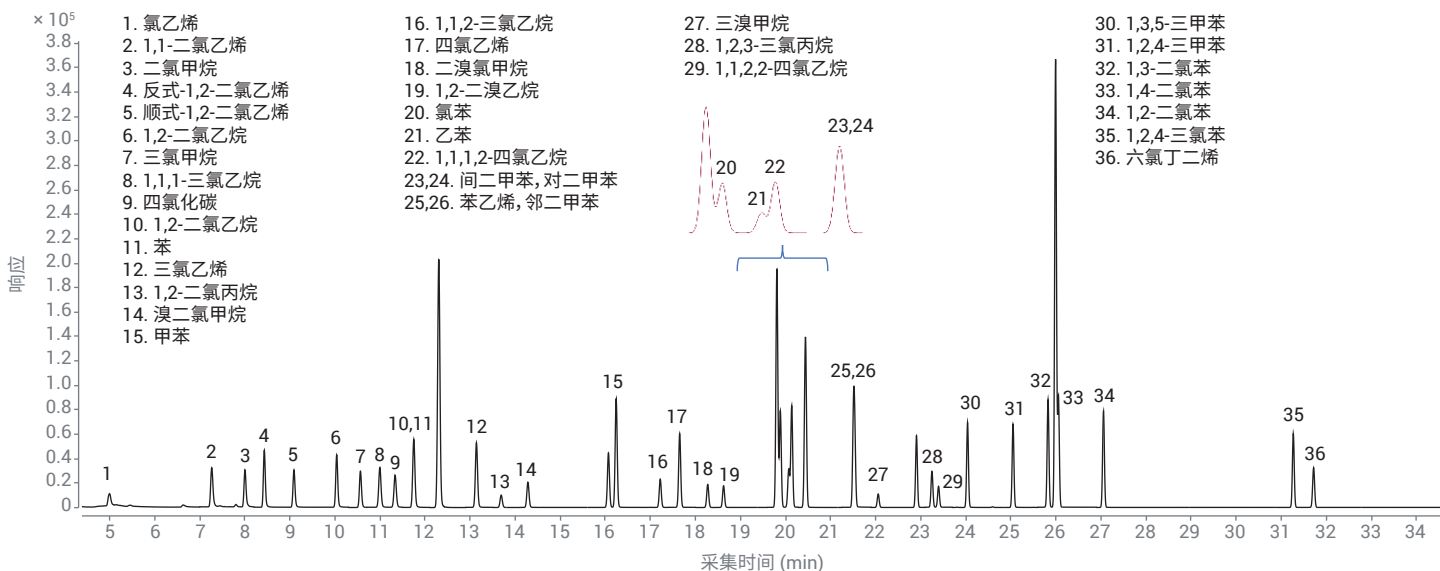


图 1. 5 mL 基质改性剂中 20 µg/L VOCs 标样的 TIC SIM

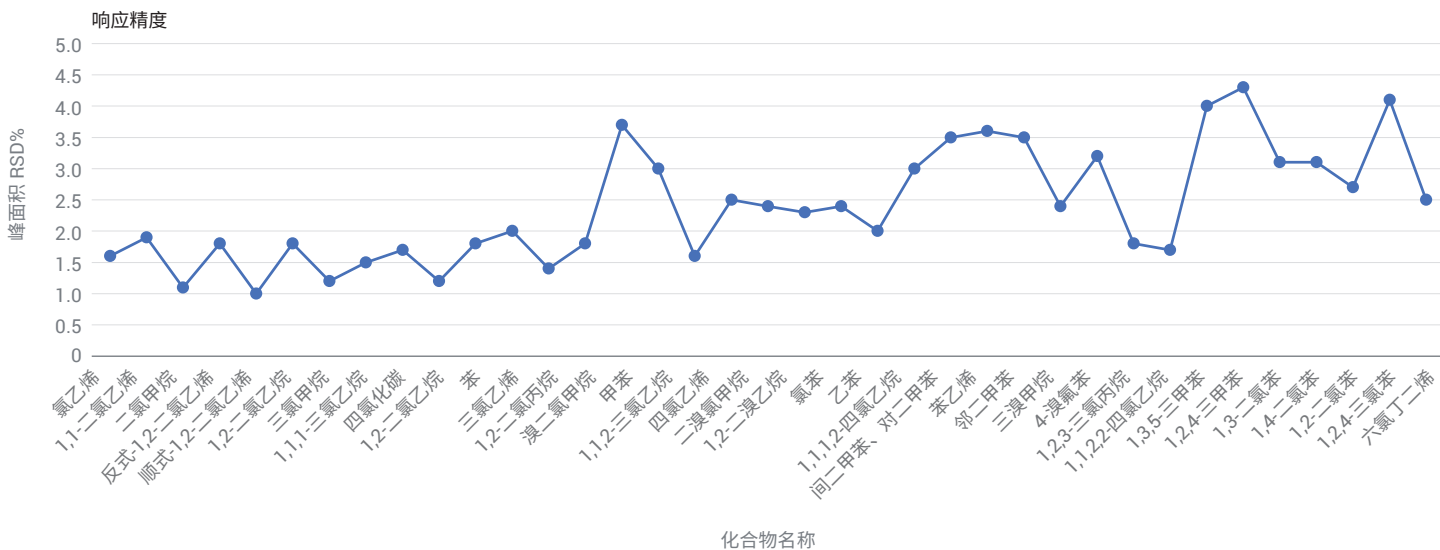


图 2. 5 mL 基质改性剂中, 6 瓶 20 µg/L 校准标样的峰面积精密度

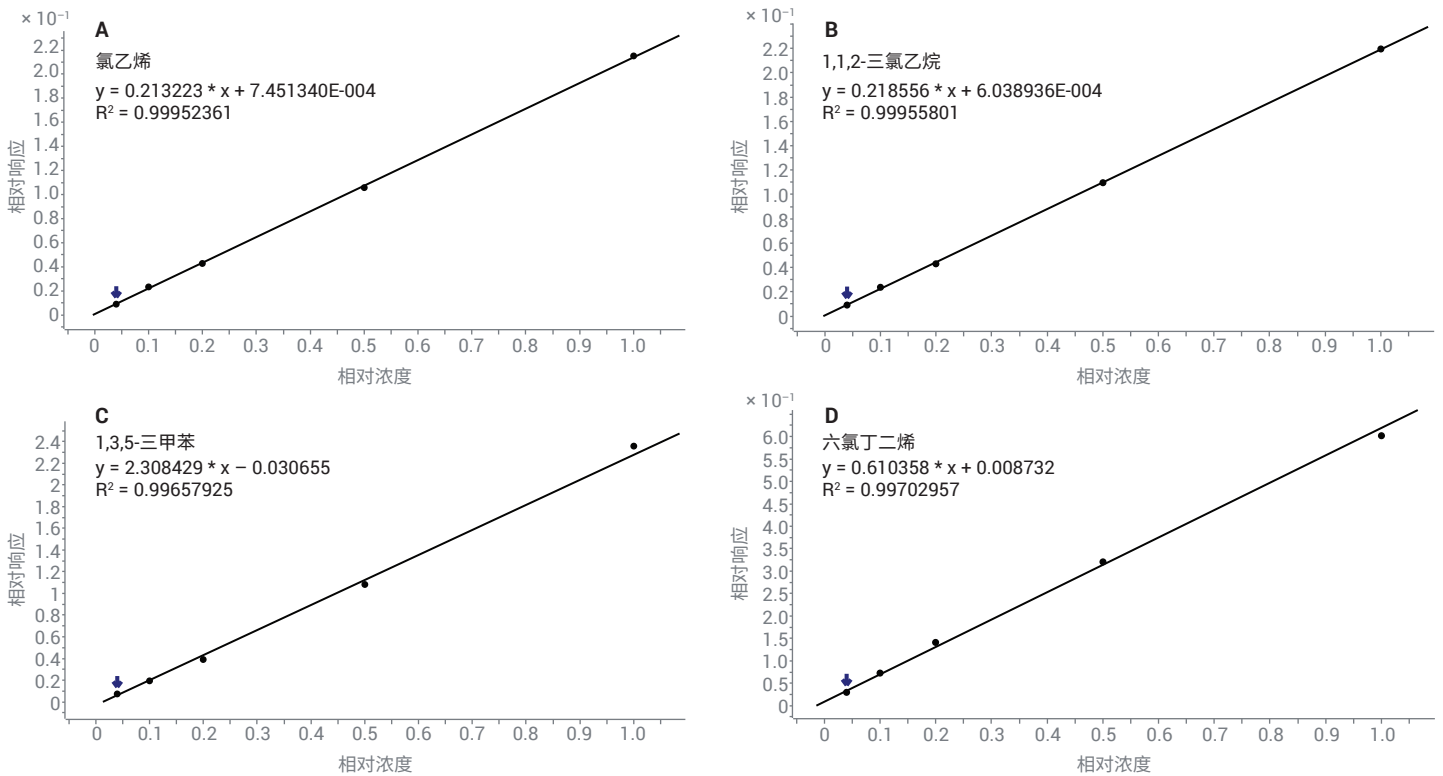


图 3. 代表性化合物的校准曲线(A) 氯乙烯,  $R^2 = 0.9995$ ; (B) 1,1,2-三氯乙烷,  $R^2 = 0.9995$ ; (C) 1,3,5-三甲苯,  $R^2 = 0.9965$ ; (D) 六氯丁二烯,  $R^2 = 0.9970$

将 20  $\mu\text{L}$  和 50  $\mu\text{L}$  的 10 mg/L 校准标样加至 2 g 实际土壤样品中 (相当于土壤样品中 VOCs 为 50  $\mu\text{g}/\text{kg}$  和 125  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )，以测试方法回收率。以未加标的土壤样品作为空白，然后使用加标样品和空白之间的差值计算回收率。土壤空白样品和两个加标土壤样品的色谱图如图 4 所示。替代物的回收率为：

- 50  $\mu\text{g}/\text{kg}$  时，甲苯- $d_8$  为 103.5%，4-溴氟苯为 109.7%
- 125  $\mu\text{g}/\text{kg}$  时，甲苯- $d_8$  为 93.6%，4-溴氟苯为 95.9%

上述结果符合实际样品中替代物回收率的标准要求。50  $\mu\text{g}/\text{kg}$  时，36 种目标 VOCs 的回收率为 78.2%–125.9%，125  $\mu\text{g}/\text{kg}$  时为 71.7%–108.7% (图 5)。回收率结果证明其性能与 HJ 642-2013 标准中的参考结果相当。

根据 8 个样品瓶中 4  $\mu\text{g}/\text{L}$  标样的定量精密密度，计算了 36 种目标 VOCs 和两种替代物的仪器检测限 (IDL)。基于 IDL 的空白石英砂中转换后的方法 LOD 和 LOQ (单位： $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) 见表 3 (附录)，作为实际土壤或沉积物样品中 LOD 和 LOQ 的参

考。石英砂中 VOCs 的 LOD 和 LOQ 介于 0.51–1.21  $\mu\text{g}/\text{kg}$  和 1.7–4.1  $\mu\text{g}/\text{kg}$  之间，足以按照 HJ 642-2013 的要求检测个位数  $\mu\text{g}/\text{kg}$  浓度的目标 VOC 化合物。

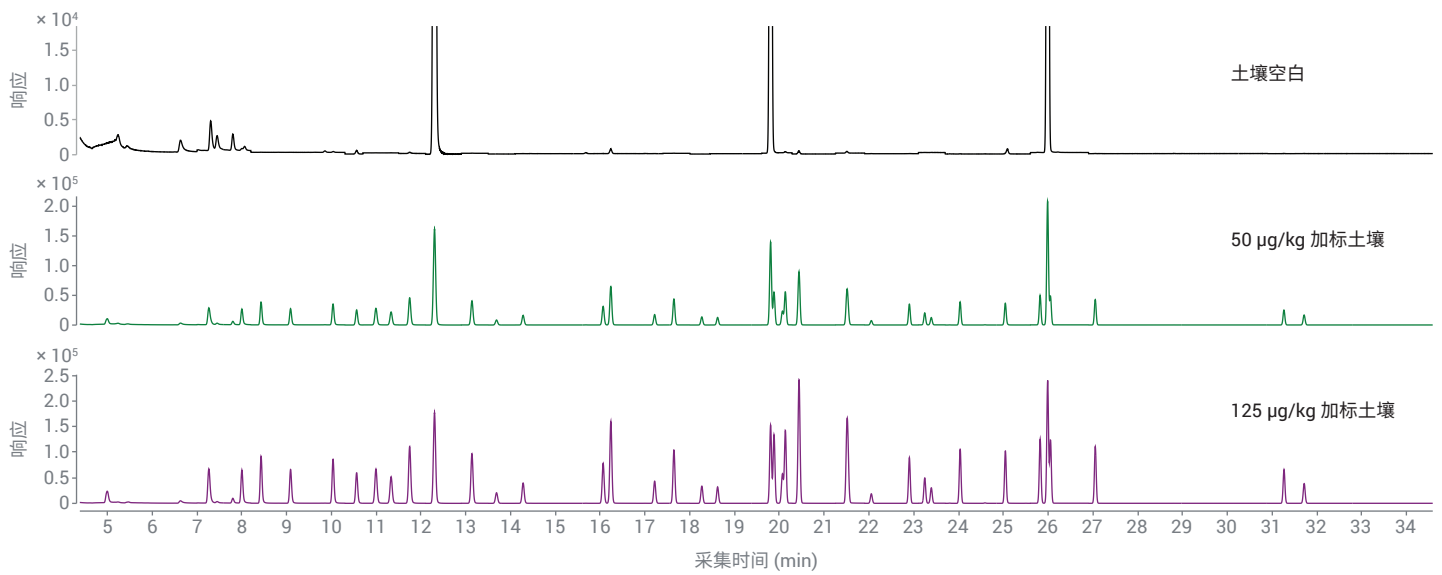


图 4. 土壤空白和加标土壤样品的 TIC

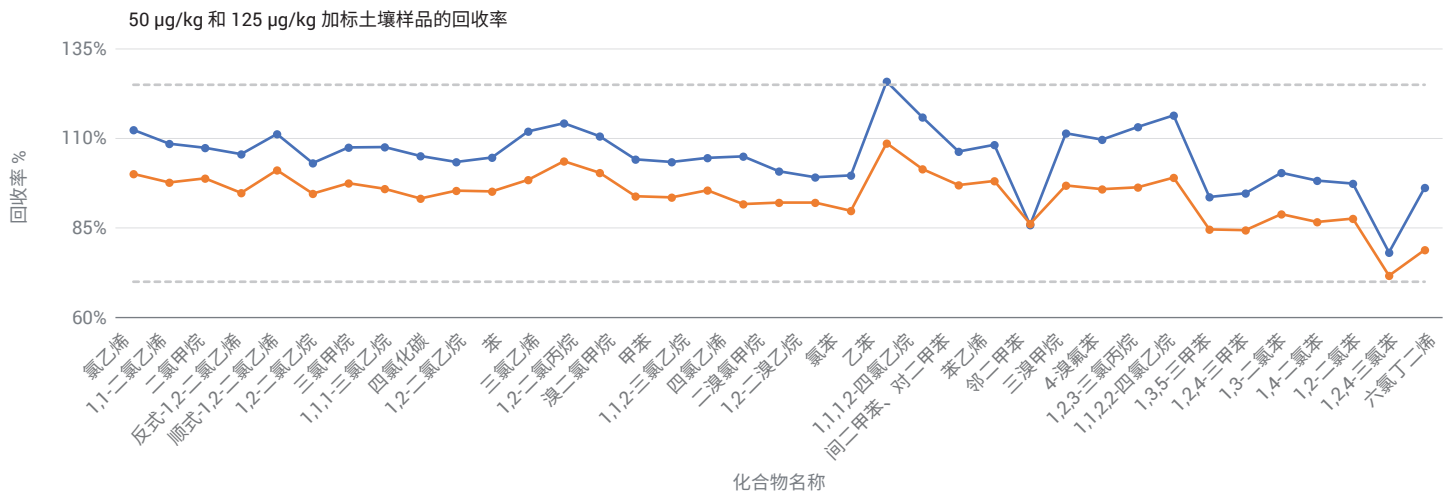


图 5. 加标土壤样品的回收率

## 结论

本应用简报表明，8697 顶空进样器是将土壤和沉积物中的 VOCs 引入气相色谱进行定性和定量分析的一种出色方法。8697 顶空进样器与 8860 GC 和 5977B GC/MSD 系统联用可提供良好的重现性，38 种 VOCs 的响应精度 (RSD) 为 1.0%–4.3%。目标化合物在检测浓度范围 (4–100 µg/L) 内的校准曲线显示出令人满意的线性，所有相关系数均大于 0.996。在上述系统上获得的 LOD 和 LOQ 表现出与 HJ 642-2013 标准相同的性能。50 µg/kg 和 125 µg/kg 加标土壤样品的回收率分别为 78.2%–125.9% 和 71.7%–108.7%，证明 8697 顶空进样器与 8860 智能气相色谱联用可以对实际土壤和沉积物样品进行可靠、准确的 VOCs 分析。

## 参考文献

1. 中华人民共和国国家环境保护行业标准 HJ 642-2013: 土壤和沉积物 — 挥发性有机物的测定 — 顶空气相色谱/质谱法, 中国环境保护部 (2013 年 1 月 21 日发布)

## 附录

表 3. 本研究所用操作条件下的仪器线性、LOD、峰面积精密度和回收率

名称	RT/min	CF 公式	CF R <sup>2</sup>	响应 RSD%	LOD (µg/kg)	LOQ (µg/kg)	回收率	
							50 µg/kg	125 µg/kg
氯乙烯	4.997	$y = 0.213223 * x + 7.451340E-004$	0.9995	1.6	1.22	4.05	112.4%	100.1%
1,1-二氯乙烯	7.271	$y = 0.280056 * x + 0.002079$	0.9994	1.9	0.62	2.06	108.5%	97.7%
二氯甲烷	8.004	$y = 0.251349 * x + 0.002364$	0.9992	1.1	0.73	2.43	107.4%	98.9%
反式-1,2-二氯乙烯	8.435	$y = 0.287348 * x + 0.002651$	0.9991	1.8	0.83	2.77	105.6%	94.8%
顺式-1,2-二氯乙烯	9.093	$y = 0.397743 * x + 0.003192$	0.9994	1	0.62	2.05	111.3%	101.2%
1,2-二氯乙烷	10.040	$y = 0.297696 * x + 0.002091$	0.9994	1.8	0.75	2.48	103.1%	94.6%
三氯甲烷	10.566	$y = 0.369739 * x + 0.005035$	0.9992	1.2	0.60	1.99	107.5%	97.5%
1,1,1-三氯乙烷	10.999	$y = 0.329690 * x + 0.002463$	0.9995	1.5	0.62	2.06	107.6%	96.0%
四氯化碳	11.336	$y = 0.318289 * x + 0.002059$	0.9996	1.7	0.57	1.89	105.1%	93.3%
1,2-二氯乙烷	11.746	$y = 0.193792 * x + 0.001507$	0.9993	1.2	0.74	2.45	103.4%	95.4%
苯	11.750	$y = 1.051625 * x + 0.006656$	0.9996	1.8	0.72	2.41	104.7%	95.2%
三氯乙烯	13.141	$y = 0.360773 * x + 0.002391$	0.9996	2	0.65	2.15	112.0%	98.5%
1,2-二氯丙烷	13.689	$y = 0.291754 * x + 8.914385E-004$	0.9998	1.4	0.65	2.16	114.3%	103.7%
溴二氯甲烷	14.281	$y = 0.338244 * x + 0.001356$	0.9997	1.8	0.65	2.15	110.6%	100.4%
甲苯	16.069	$y = 1.164353 * x + 0.001734$	0.9997	3.7	0.85	2.85	104.2%	93.9%
甲苯-d8	16.243	$y = 0.883187 * x - 1.193050E-004$	0.9995	3	0.83	2.76	103.5%	93.6%
1,1,2-三氯乙烷	17.217	$y = 0.218556 * x + 6.038936E-004$	0.9996	1.6	0.67	2.24	104.6%	95.5%
四氯乙烯	17.652	$y = 0.384694 * x + 0.002042$	0.9997	2.5	0.68	2.26	105.0%	91.7%
二溴氯甲烷	18.272	$y = 0.287628 * x + 6.739824E-004$	0.9992	2.4	0.71	2.38	100.8%	92.1%
1,2-二溴乙烷	18.622	$y = 0.236576 * x + 2.992586E-004$	0.9991	2.3	0.82	2.74	99.2%	92.1%
氯苯	19.884	$y = 1.062315 * x + 0.003659$	0.9997	2.4	0.68	2.28	99.7%	89.8%
乙苯	20.071	$y = 0.587171 * x + 0.002820$	0.9995	2	0.61	2.04	125.9%	108.7%
1,1,1,2-四氯乙烷	20.135	$y = 2.915519 * x - 0.001669$	0.9997	3	0.62	2.06	115.9%	101.5%
间二甲苯、对二甲苯	20.442	$y = 2.580795 * x - 0.023563$	0.9983	3.5	0.70	2.34	106.4%	97.0%
苯乙烯	21.510	$y = 1.204945 * x - 0.009297$	0.9989	3.6	0.69	2.29	108.2%	98.1%
邻二甲苯	21.537	$y = 1.637392 * x - 0.019908$	0.9974	3.5	0.79	2.64	85.9%	86.2%
三溴甲烷	22.055	$y = 0.350684 * x + 1.159518E-005$	0.9990	2.4	0.78	2.61	111.5%	96.9%
4-溴氟苯	22.902	$y = 0.892720 * x + 0.002945$	0.9998	3.2	0.75	2.49	109.7%	95.9%
1,2,3-三氯丙烷	23.249	$y = 0.801680 * x + 0.002143$	0.9994	1.8	0.75	2.48	113.2%	96.4%
1,1,2,2-四氯乙烷	23.397	$y = 0.617940 * x + 0.001429$	0.9995	1.7	0.74	2.48	116.5%	99.1%
1,3,5-三甲苯	24.037	$y = 2.308429 * x - 0.030655$	0.9966	4	0.72	2.41	93.7%	84.6%
1,2,4-三甲苯	25.046	$y = 2.284967 * x - 0.033058$	0.9963	4.3	0.82	2.74	94.7%	84.4%
1,3-二氯苯	25.823	$y = 1.737283 * x + 0.007524$	0.9997	3.1	0.68	2.26	100.4%	88.9%
1,4-二氯苯	26.054	$y = 1.710684 * x + 0.009649$	0.9997	3.1	0.73	2.45	98.2%	86.7%
1,2-二氯苯	27.052	$y = 1.626089 * x + 0.010158$	0.9995	2.7	0.64	2.12	97.4%	87.6%
1,2,4-三氯苯	31.265	$y = 1.080196 * x + 0.006445$	0.9996	4.1	0.95	3.17	78.2%	71.7%
六氯丁二烯	31.715	$y = 0.610358 * x + 0.008732$	0.9995	2.5	0.51	1.69	96.3%	78.9%

查找当地的安捷伦客户中心：

[www.agilent.com/chem/contactus-cn](http://www.agilent.com/chem/contactus-cn)

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

[LSCA-China\\_800@agilent.com](mailto:LSCA-China_800@agilent.com)

在线询价：

[www.agilent.com/chem/erfq-cn](http://www.agilent.com/chem/erfq-cn)

[www.agilent.com](http://www.agilent.com)

DE4429.2920023148

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技 (中国) 有限公司, 2021  
2021 年 3 月 10 日, 中国出版  
5994-3073ZH-CN

