



直接加热—静态顶空—气相色谱/质谱法 测定土壤中苯系物^{*}

陈虹 钟明 唐昊冶 韩勇 靳伟

(中国科学院南京土壤研究所土壤与环境分析测试中心, 南京 210008)

摘 要 采用CP-8ms毛细管色谱柱、直接加热—静态顶空—气相色谱/质谱联用法测定土壤中苯系物, 并对顶空条件进行了优化。结果表明, 装有10 g土壤样品的20 ml顶空瓶在95℃加热阱中以500 r min⁻¹振摇20 s, 停90 s, 并平衡15 min, 即可达到最佳脱附效果; 并以不含待测苯系物的新鲜土壤制作校准样, 外标法定量。该方法的精密密度为2.35%~7.27%, 检出限为0.23~1.35 μg kg⁻¹, 各目标物的标准曲线线性相关系数 r 为0.993 3~0.998 0, 加标样品回收率为74.2%~123%, 可满足有机分析的要求。

关键词 顶空—气相色谱/质谱法; 直接加热; 土壤; 苯系物; 顶空条件优化

中图分类号 O65 **文献标识码** A

苯系物——苯及其衍生物, 包括苯、甲苯、乙苯、苯乙烯和二甲苯等, 挥发性强, 最初从煤焦油中获得, 后得以广泛应用。苯系物可对人体的血液、神经和生殖系统等具有较强的危害, 是强烈致癌物, 近年来越来越引起人们的关注。发达国家很早就将大气中苯系物的浓度作为大气环境常规监测的内容之一, 并规定了严格的室内外空气质量标准^[1-3]。近年来, 我国对空气、水和土壤中的苯系物也规定了相应的评定标准^[4-9]。

苯系物在我国大部分水系均被检出, 其中甲苯和乙苯的检出频率高达70%^[10]。土壤中苯系物也不容小觑, 其挥发或溶出与大气和水中的苯系物含量具有一定的相关性。土壤中苯系物的检测方法主要有气相色谱法(GC)和气相色谱/质谱联用法(GC/MS)^[11-17]。由于苯系物是挥发性有机物, 故在分析过程中对土壤中苯系物的解吸或提取很重要, 应尽量避免苯系物在前处理过程中挥发损失, 提高测定的准确性。

目前对于土壤中苯系物的测定方法, 可参考行业标准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(HS-GC/MS)), 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)和美国EPA 8021b方法。HJ 605-2011和EPA 8021b方法是需具备吹扫捕集自动进样装置的测定方法, 其检测限较低, 具有可分析含量较低的土壤或沉积物样品的优势。而HJ 642-2013则是以甲醇提取, 进而对甲醇提取液动态顶空法测定, 或对提取液稀释后再动态顶空法测定, 操作较繁琐, 且有机溶剂使用量较大, 环境友好性差。

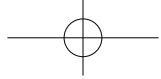
土壤中苯系物测定方法的研究很多, 相异之处主要体现在土壤样品的前处理过程, 主要有顶空法, 包括静态顶空^[13-15]和动态顶空^[11, 16], 顶空—固相萃取法^[17], 吹扫捕集法^[12, 18-19]和热解析法^[20]等。其中静态顶空法用的较多, 无论具备自动顶空进样器与否均可实现。动态顶空需具有相

^{*} 中国科学院南京土壤研究所基金支撑课题(20752010028)资助 Supported by the foundation of Institute of Soil Science, Chines Academy of Sciences (No.20752010028)

作者简介: 陈虹(1977—), 女, 江苏沐阳人, 硕士, 工程师, 主要从事仪器分析及研究工作。E-mail: chen hong@issas.ac.cn

收稿日期: 2016-01-05; 收到修改稿日期: 2016-04-12; 优先数字出版日期(www.cnki.net): 2016-04-21

<http://pedologica.issas.ac.cn>



关顶空设备才可实现，但动态顶空直接进样量较大，检出限低；吹扫捕集和热解析法属先富集再解析进样，具富集样品的功能，故这几种前处理方式测定低含量样品时具有特定的优势。Esteve-Turrillas等^[21]发现HS-MS法与常用的HS-GC/MS法一样能达到分析目的，该法新颖、快速，但分离效果较差，只能对甲苯之后出峰的几种苯系物进行总量计算。

本研究采取土壤直接加热—静态顶空—气相色谱/质谱联用法来测定七种苯系物，并对相关条件（主要是对顶空过程中的各条件）进行优化。方法本身并不使用有机溶剂，只有配制标准溶液时才用极少量有机溶剂，环境友好，操作简便易实现，无论具备顶空自动进样装置与否均可达到测试目的。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂材料

仪器：气相色谱/质谱联用仪（Varian GC（CP3800）/MS Saturn2200，美国），配备CombiPAL自动顶空/固相微萃取及液体进样系统（CTC Analytics，瑞士）；马弗炉（SX2-4-10，华康实验仪器有限公司，上海）；烘箱（DGG-9240，森信实验仪器有限公司，上海）；电子天平（精确至0.000 1 g，Sartorius公司，德国）；电子天平（精确至0.001 g，良平仪器仪表有限公司，上海）。

标样及试剂：甲醇中7种苯系物混合（苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯和苯乙烯，环境保护部标准样品研究所）；甲醇（色谱纯，Tedia公司，美国）；蒸馏水（由中国科学院南京土壤研究所所属的开发公司统一制备供应）；石英砂（市售，25~50目，需500℃烘6 h并冷却后使用）。

材料：毛细管色谱柱CP-Sil8 CB Low Bleed/MS（CP5860，Varian公司，美国），30 m×0.25 mm ID DF=0.25 μm；20 ml顶空瓶（CNW公司，德国），与CombiPAL系统配套，并配有带硅胶垫及铁磁性的压盖。高纯氦气，纯度>99.999%；高纯氮气，纯度>99.999%；均为市售。

1.2 土壤样品的采集与保存

土壤样品采集时应使用干净的玻璃瓶（带密封塞），将采集的土壤样品装满样品瓶并密塞，4℃

冷藏，并尽快在两周内测完，具体采集过程参考HJ 642-2013采样部分。

1.3 实验方法

称取10 g左右（精确至0.000 1 g）土壤样品于铝盒中，105℃烘8 h后称重测含水率。同时称10 g（精确至0.001 g）土壤样品于20 ml的顶空瓶（110℃烘箱中烘2 h，冷却后备用）中，并立即封盖待测。若不能当天测，需继续4℃冷藏。

1.3.1 校准样品的制备 以不含有机物质的石英砂和不含待测苯系物的鲜土作为基体来制作校准样品。具体操作：（1）将石英砂置于马弗炉中500℃烘6 h，冷却后称取9 g（精确至0.001 g）石英砂10份，加入1 ml沸腾30 min并已冷却的蒸馏水，封盖后尽力摇匀。再用微量注射器分别注入不同体积的苯系物标准储备液（甲醇溶剂），标液加入量根据校准曲线所需浓度的设计而定，每个浓度的标样制作2份，以尽量消除测定过程中的偶然误差。（2）新鲜土壤基质采自合适区域的0~5 cm的表层土壤（通常为易得、未受苯系物污染的区域），称取10 g（精确至0.001 g）后以进行HS-GC/MS测定，以对苯系物色谱峰无干扰为准，否则另选。称取10份无干扰土壤基质样10 g（精确至0.001 g）于20 ml的顶空瓶中，封盖，无需加水。其余操作同石英砂基质校准样制作步骤。

1.3.2 GC/MS仪器条件 参考陈虹等^[22]，气相色谱条件为气体进样量1 ml；进样口250℃；分流比为20；柱流速1.0 ml min⁻¹；升温程序为初始40℃，保持3 min，而后以3℃ min⁻¹升至60℃，保持3 min，再以20℃ min⁻¹升至250℃。质谱条件为EI电压70 eV，扫描范围40~250 m/z，离子阱温度为200℃，传输线温度为250℃。

1.3.3 苯系物定性测定 根据色谱峰保留时间定性的同时，再分别对所得的总离子流色谱图进行选择离子提取色谱峰，即得各目标物纯净的色谱峰，避免了沸点、保留性质相近的挥发物的干扰。各目标物的选择（特征）离子（m/z）分别为苯78、甲苯91、乙苯91+106、间（对）二甲苯91+106、苯乙烯91+104、邻二甲苯91+106。

1.3.4 苯系物定量测定 外标法定量。各目标物定性后，对选择离子提取的各色谱峰进行峰面积统计，并制作外标法线性校准曲线，根据各目标物的校准曲线对样品中对应的目标物进行定量。

2 结果与讨论

2.1 测定条件优化

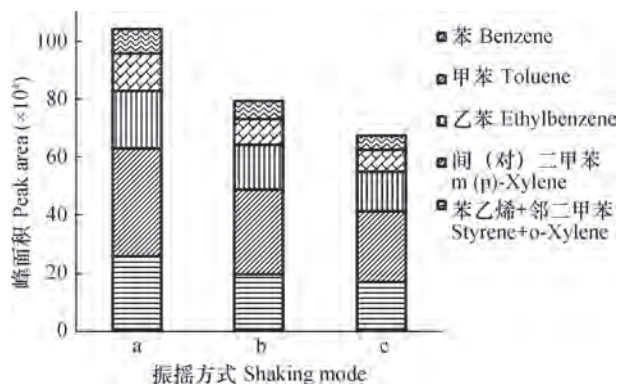
土壤基体复杂,其中挥发性有机物—苯系物在测定时的影响因素较多,主要从以下几个方面进行优化。

2.1.1 色谱柱选择 测定苯系物时,通常可选用非极性色谱柱,如SE-30^[13, 15, 17];弱极性色谱柱,如DB-5^[16]、HP-5^[18]、CP-8^[22]、VF-5^[22]、elite-5^[24]等;中等极性色谱柱如SPB-50^[14]、OV-17^[24]、HP-1701^[25]等;或挥发性有机物专用柱DB-624^[26]等。但它们均存在间二甲苯与对二甲苯、苯乙烯与邻二甲苯峰重叠的情形,若分别以间二甲苯+对二甲苯总量、苯乙烯+邻二甲苯总量来计算则不会影响测定结果。若要使7种典型的苯系物均能分离开,则须选用强极性色谱柱elite-wax^[23]、AC-20^[24]、DB-FFAP^[25]和BP-20^[26]等,以测得各目标物的含量。本研究鉴于现有条件和陈虹等^[22]研究,以及测定结果通常以二甲苯总量为分析要求,如HJ 350-2007^[7]对二甲苯总量作了限值要求,故仍选择CP-8ms专用色谱柱。

2.1.2 振摇方式 土壤中半挥发和不挥发有机物通常采用溶剂提取以获得待测物,但对于挥发性有机物,除了溶剂提取外,还可直接加热土壤以解吸挥发物,并于顶空部分取样注入GC或GC/MS测定。溶剂提取法通常分取少量提取液稀释后再用HS-GC/MS测定,此过程易造成待测物挥发损失。本法直接对顶空瓶中的土壤加热、振摇,取顶空部分解吸气体进行GC/MS测定,需对振摇方式进行优化。

依仪器现状,对顶空瓶的振摇方式参考陈虹等^[22]水中苯系物的顶空优化测定方法,即方式a—加热阱振摇20 s,停90 s,与方式b—加热阱振摇20 s,停70 s和方式c—加热阱振摇10 s,停70 s两种方式对比。三种方式测定时均于100℃加热平衡20 min,每一种方式均测3次,并取各目标物测定面积的平均值(所测样品为新鲜土壤基质200 μg kg⁻¹加标样)。结果见图1。

由图1, a、b、c三种振摇方式下,目标物峰面积呈逐渐下降趋势,表明振摇方式a所得的各目标物的峰面积均大于b和c两种振摇方式所得的峰面积,即方式a更利于苯系物从土壤中挥发出来,故选方式a——加热阱振摇20 s,停90 s作为土壤中苯



注:方式a—加热阱振摇20 s+停90 s,方式b—加热阱振摇20 s+停70 s,方式c—加热阱振摇10 s+停70 s Note: Mode a—Shaking for 20 s +Keeping Still for 90 s, Mode b—Shaking for 20 s +Keeping Still for 70 s, Mode c—Shaking for 10 s +Keeping Still for 70 s

图1 振摇方式优化

Fig. 1 Optimal shaking mode

系物测定时的振摇方式。

2.1.3 平衡温度 当土壤样品被加热时,吸附于土壤颗粒上的挥发性有机物会脱附,故可对脱附的气体进行测定。但温度不同,解吸的挥发性有机物的量会有较大的差异,需对加热温度进行优化选择。测定时均于a振摇方式下,平衡20 min,每一个平衡温度下均测3次,并取各目标物测定面积的平均值(所测样品为新鲜土壤基质200 μg kg⁻¹加标样)。结果见图2。

由图2,随着加热温度的升高,苯的峰面积随之升高,当达到80℃时,苯解析量达最高值,这与苯的沸点较低有关,之后苯的解析量随温度的增加略有下降,且保持基本不变。其余6种苯系物的解吸量均先随着温度的升高而升高,于95℃时达到最大解吸量,所得各目标物峰面积最大。但随着温度继续增加,测得的峰面积有所下降,这可能是温度较高时,顶空瓶内气压也较高,体系达到一个新的气-固平衡。苯的含量除苯污染土壤很高外,多数文献表明其含量较其他苯系物要低的多^[17, 20-21],故优先考虑其他苯系物的平衡温度,选用95℃作为平衡温度,顶空进样针的温度同样设为95℃,以保持从顶空瓶中抽出的气体一直维持原状态,避免因温度不同而带来的误差。

2.1.4 平衡时间 新鲜土壤样品于某一温度加热时,初始阶段,土壤热解析出的挥发性有机物的量随着加热时间的延长而增加,当系统达到平

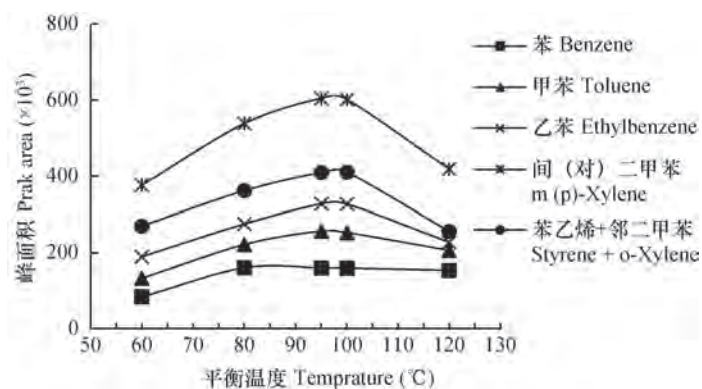


图2 平衡温度优化

Fig. 2 Equilibrium temperature optimization

衡时，气态中挥发物与固态中吸附的挥发物达到气-固平衡，此时无需再延长加热时间，需优化选择此平衡时间。测定时加热阱95℃，并选择a振摇

方式，每一个平衡时间均测3次，并取各目标物测定面积的平均值（所测样品为新鲜土壤基质200 μg kg⁻¹加标样）。结果如图3所示。

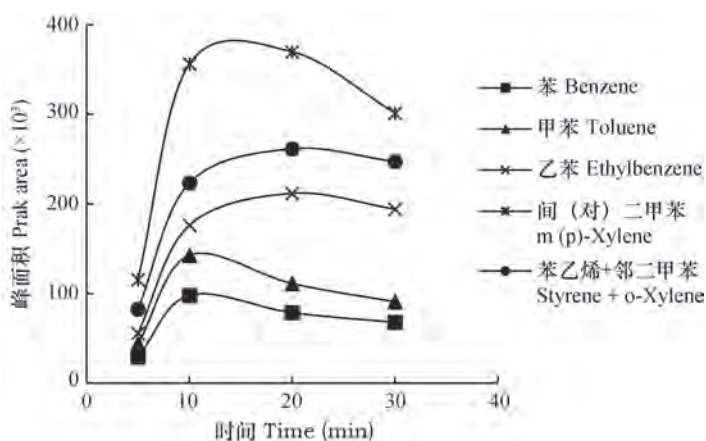


图3 平衡时间优化

Fig. 3 Equilibrium time optimization

由图3可看出，苯和甲苯由于沸点较低，比较容易挥发出来，加热10 min后体系中的苯和甲苯就可达到最大释放量，随后略有下降，对于这两种目标物，10 min为最佳；而对于其他的待测苯系物，由于其本身沸点较高，解析量在大约平衡20 min时达到最大。综合考虑，选取15 min为合适的平衡时间。

2.1.5 校准工作曲线 本方法样品操作简便，但外标法校准样品的选用很重要。若以最接近样品基体的基质来制作校准样品，所测结果才最接近真值。采用1.3.1中2种方式制作校准样品后经HS-GC/MS测定，结果见表1。由表1，石英砂基质的校准曲线中各分析物的线性相关系数 r 与新鲜土壤基质

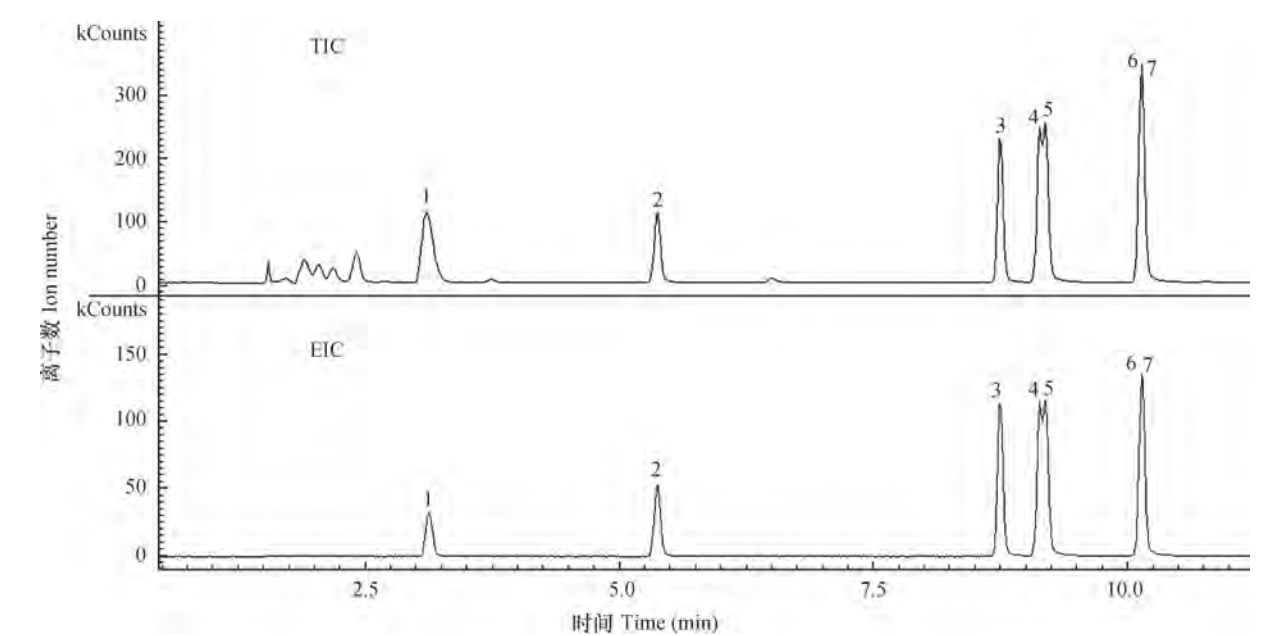
的校准曲线的线性相关系数 r 相近，说明选取的新鲜土壤作为基质是合适的。且新鲜土壤作为基质，其吸附能力强于石英砂基质^[27]，在测定过程中所处的各状态与待测新鲜土壤样品很接近，结果更接近于新鲜土壤样品中的真值，故选用新鲜土壤基质的校准曲线来校准实际样品。

若无合适的新鲜土壤作为校准样基质时，可用石英砂做校准样基质，且高温烘烤过的石英砂作基质所得的总离子流色谱图中杂峰少，干扰也小。

图4为加标浓度500 μg kg⁻¹的校准土壤样品的总离子流色谱图（TIC）和经选择离子提取后所得的选择离子流色谱图（EIC）。

表1 标准曲线的线性关系

Table 1 Linear relationship of standard curves			
苯系物 BTEXs	相关系数 r Correlation coefficient r		选择离子 Extracted ion (m/z)
	线性范围0 ~ 500 $\mu\text{g kg}^{-1}$ Linear range 0 ~ 500 $\mu\text{g kg}^{-1}$		
	石英砂基质	新鲜土壤基质	
	Quartz sand	Fresh soil	
苯Benzene	0.996 3	0.996 8	78
甲苯Toluene	0.996 5	0.993 3	91
乙苯Ethylbenzene	0.999 9	0.994 8	91+106
间（对）二甲苯 m （ p ）-Xylene	0.996 5	0.998 0	91+106
苯乙烯+邻二甲苯Styrene+ o -Xylene	0.998 8	0.996 7	91+104+106



注：1. 苯，3.116 min；2. 甲苯，5.352 min；3. 乙苯，8.739 min；4. 间-二甲苯，9.094 min；5. 对-二甲苯，9.184 min；6，7. 苯乙烯+邻二甲苯，10.126 min；下同 Note：1. Benzene，3.116 min；2. Toluene，5.352min；3. Ethylbenzene，8.739 min；4. *m*-Xylene，9.094 min；5. *p*-Xylene，9.184 min；6, 7. Styrene + *o*-Xylene，10.126 min, the same below

图4 加标浓度为500 μg kg⁻¹的校准土壤样品的总离子流色谱图（TIC）和选择离子流色谱图（EIC）

Fig. 4 Total ion chromatogram (TIC) and extracted ion chromatogram (EIC) of the standard soil sample spiked with 500 μg kg⁻¹ BTEXs

2.2 方法评价

方法精密度：连续测定同一水平加标样品（100 μg kg⁻¹）7次，得出苯系物浓度的精密度为2.83% ~ 7.27% < 10%，满足JJF 1164—2006 GC/MS精密度要求，分析结果可靠。

方法检出限：以3倍噪声*N*水平作为信号值*S*（*S* / *N*=3），并与3*N*相近浓度的校准样信号值相比较，计算出仪器的检出限为0.23 ~ 1.35 μg kg⁻¹。该检出限远低于HJ 350—2007展览会用地土壤环境质量评价标准^[7]苯系物含量A级标准限值，故该

方法可满足土壤中苯系物的测定。

回收率：加标量分别为20 μg kg⁻¹和100 μg kg⁻¹加标样品各3个，测定完成后按表1土壤基质校准曲线的线性方程计算出相应目标物的浓度，得平均回收率为74.2% ~ 123%，满足有机样品的分析要求，见表2。

2.3 实际样品测定

采用本方法测定2个新鲜土壤样品中苯系物，结果见表3。由表3，土壤样品S1属污染土，来自常州某地，其苯系物含量较高；S2是S1修复后的土

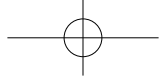


表2 方法精密度及方法检出限、回收率

Table 2 Method precision, detection limit and recovery rate of the method

苯系物 BTEXs	方法精密度 Method precision (%, n=7)	检出限 Detection limit ($\mu\text{g kg}^{-1}$, S/N=3)	回收率 Recovery rate (%) ($20 \mu\text{g kg}^{-1}$, n=3)	回收率 Recovery rate (%) ($100 \mu\text{g kg}^{-1}$, n=3)
苯Benzene	5.73	1.35	86.2	78.1
甲苯Toluene	7.27	0.58	115	91.7
乙苯Ethylbenzene	6.87	0.25	105	82.7
间(对)二甲苯m(p)-Xylene	5.41	0.24	123	74.2
苯乙烯+邻二甲苯Styrene +o-Xylene	2.83	0.23	110	99.1

表3 土壤样品中苯系物含量

Table 3 BTEX content in fresh soil samples

土壤样品 Soil sample	苯 Benzene ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	甲苯 Toluene ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	乙苯Ethylbenzene ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	间(对)二甲苯m(p)-Xylene ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	苯乙烯+邻二甲苯 Styrene +o-Xylene ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	土壤水分 Moisture (g kg^{-1})
S1	23.9	900	240	272	673	248
S2	ND	2.90	1.27	2.68	7.02	226

注：ND表示未检出 Note: ND means not detected

壤，所测得的苯系物含量值相对低得多，苯系物含量很安全，说明修复措施良好。

图5和图6分别是土壤样品S1和S2的总离子流色谱图(TIC)和选择离子流色谱图(EIC)，

TIC图经选择离子提取后，所得EIC图中干扰峰明显减少，使得定性与定量更准确。图5的EIC图显示，各苯系物的保留时间处均能提取出明显的色谱峰，且在各物质的质谱图中均能得到很强的选择

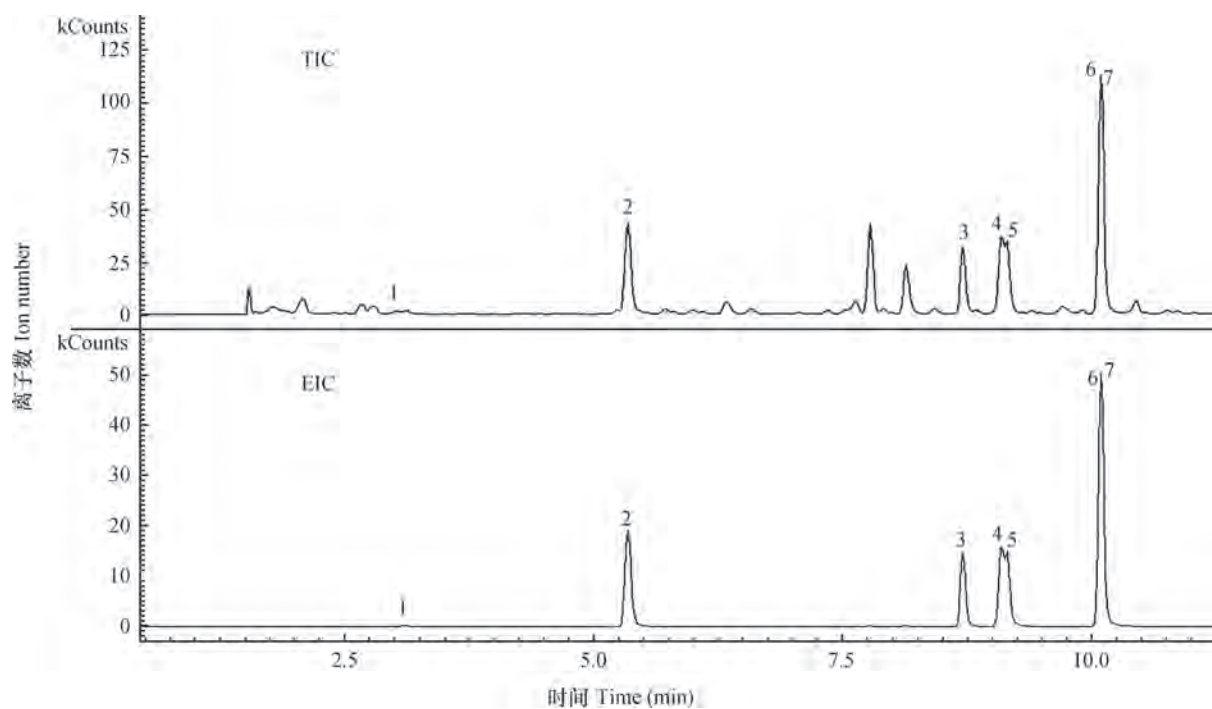


图5 土壤样品S1的总离子流色谱图(TIC)和选择离子流色谱图(EIC)

Fig. 5 Total ion chromatogram (TIC) and extracted ion chromatogram (TIC) of S1 soil sample

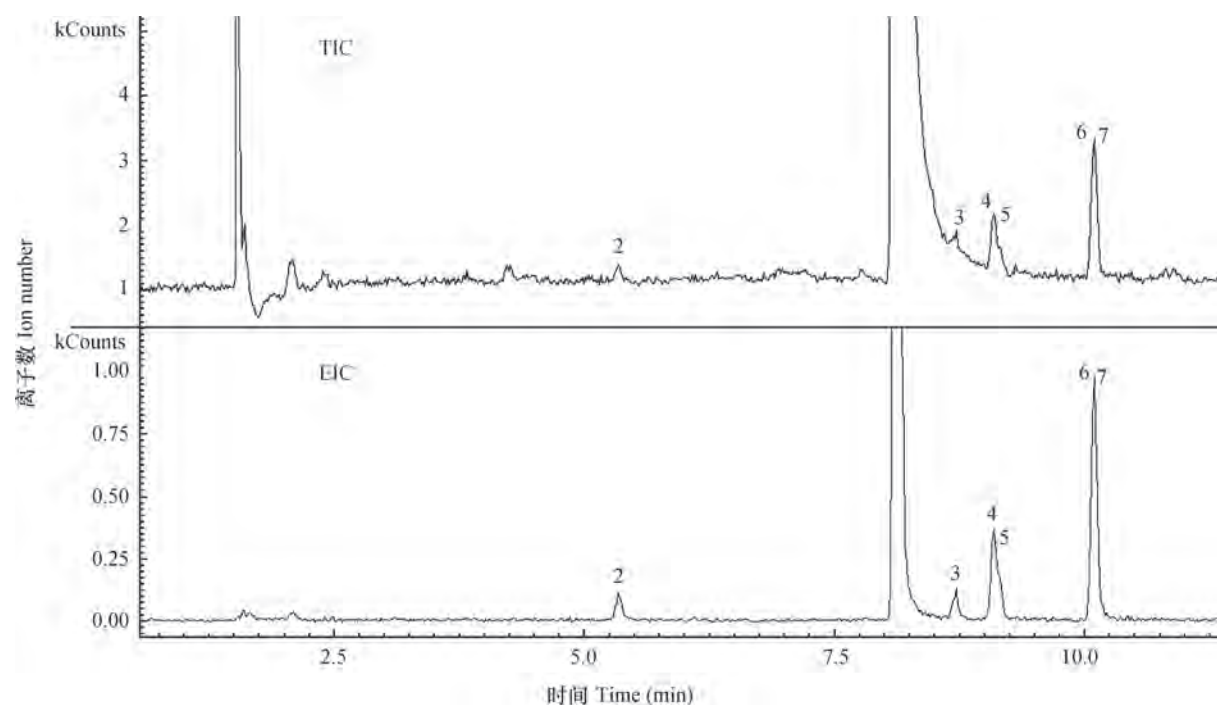


图6 土壤样品S2的总离子流色谱图 (TIC) 和选择离子流色谱图 (EIC)

Fig. 6 Total ion chromatogram (TIC) and extracted ion chromatogram (EIC) of S2 soil sample

离子峰, 证明S1样品中各种苯系物含量较高。图6的EIC图中未能清楚地看到苯的色谱峰, 在该保留时间对应的质谱图中也未发现苯的特征离子峰(78), 表明S2样品中不含苯; 而其余五种苯系物均能清晰的得到, 但含量较S1低得多。

由此, 本方法所确定的土壤直接加热—顶空—气质联用法完全可以用来分析不同苯系物含量的土壤样品。

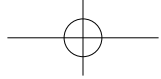
3 结 论

直接加热—HS—GC/MS法测定土壤中苯系物前处理优化条件为: 装有10 g新鲜土壤样品的20 ml顶空瓶在95℃的加热阱中振摇20 s, 停90 s, 平衡15 min; 外标法定量, 以不含苯系物的新鲜土壤样品作基质制作校准样品; 选用固定相为5%二苯基—95%二甲基聚硅氧烷的毛细管色谱柱即可达测试要求, 如CP-8ms柱、DB-5柱、HP-5柱等。本方法各目标物的校准曲线线性相关系数 r 均大于0.99、方法精密度为2.35%~7.27%、检出限为0.23~1.35 $\mu\text{g kg}^{-1}$ 、回收率为74.2%~123%, 均满足有机分析要求, 可用来测定土壤样品。且本方法采用选择离子提取色谱峰对各目标物定量, 杂质干

扰小、灵敏度高; 定性、定量准确; 有机溶剂用量极少, 环境友好, 操作简便。

参 考 文 献

- [1] Ministry of the Environment Government of Japan. Environmental quality standards in Japan-air quality (2. Environment Quality Standards for Benzene, Trichloroethylene, Tetrachloroethylene and Dichloromethane). Tokyo: Ministry of the Environment Government of Japan. 1997, <http://www.env.go.jp/en/air/aq/aq.html>
- [2] Environmental Protection Agency of United States. National ambient air quality standards (NAAQS). Washington DC: US EPA, Office of Air Quality Planning and Standards. 2008
- [3] European Commission. Air quality standards. Belgium: European Commission. 2008, <http://ec.europa.eu/environment/air/quality/standards.htm>
- [4] 国家环境保护总局. 工业企业土壤环境质量风险评价基准: HJ/T 25-1999. 北京: 中国环境科学出版社, 1999
State Environmental Protection Administration of the People's Republic of China. Environmental quality risk assessment criteria for soil at manufacturing facilities: HJ/T 25-1999 (In Chinese). Beijing: China Environmental Science Press, 1999



- [5] 国家环境保护总局. 温室蔬菜产地环境质量评价标准: HJ/T 303-2006. 北京: 中国环境科学出版社, 2006
State Environmental Protection Administration of the People's Republic of China. Environmental quality evaluation standards for farmland of greenhouse vegetables production: HJ/T 303-2006 (In Chinese). Beijing: China Environmental Science Press, 2006
- [6] 国家环境保护总局. 食用农产品产地环境质量评价标准: HJ/T 332-2006. 北京: 中国环境科学出版社, 2006
State Environmental Protection Administration of the People's Republic of China. Environmental quality evaluation standards for farmland of deible agricultural products: HJ/T 332-2006 (In Chinese). Beijing: China Environmental Science Press, 2006
- [7] 国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. 展览会用地土壤环境质量评价标准: HJ 350-2007 (暂行), 2007
State Environmental Protection Administration and State Administration for Quality Supervision and Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Standard of soil quality assessment for exhibition sites: HJ 350-2007 (In Chinese), 2007
- [8] 国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. 地表水环境质量标准: GB 3838-2002, 2002
State Environmental Protection Administration and State Administration for Quality Supervision and Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Environmental quality standard for surface water: GB 3838-2002 (In Chinese), 2002
- [9] 国家质量监督检验检疫总局, 卫生部, 国家环境保护总局. 室内空气质量标准: GB/T 18883-2002, 2002
State Administration for Quality Supervision and Inspection and Quarantine, Ministry of Public Health and State Environmental Protection Administration and of the People's Republic of China. Indoor air quality standard: GB/T 18883-2002 (In Chinese), 2002
- [10] 魏复盛, 徐晓白, 阎吉昌, 等. 水和废水监测分析方法指南 (下). 北京: 中国环境科学出版社, 1997: 320—334
Wei F S, Xu X B, Yan J C, et al. The guide of water and wastewater monitoring analytical methods (Volume II) (In Chinese). Beijing: China Environmental Science Press, 1997: 320—334
- [11] 环境保护部. 土壤和沉积物 挥发性有机物的测定 顶空气相色谱—质谱法: HJ 642-2013, 2013
Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Soil and sediment-determination of volatile organic compounds-headspace-gas chromatography/mass method: HJ 642-2013 (In Chinese). Beijing: China Environmental Science Press, 2013
- [12] 环境保护部. 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, 2011
Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Soil and sediment-determination of volatile organic compounds-purge and trap gas chromatography/mass spectrometry method: HJ 605-2011 (In Chinese). Beijing: China Environmental Science Press, 2011
- [13] 于冀芳, 周友亚, 谷庆宝, 等. 顶空—便携式气相色谱法测定土壤中的苯系物. 中国环境监测, 2011, 27 (3): 28—31
Yu J F, Zhou Y Y, Gu Q B, et al. Determination of BTEX in soil by head space gas chromatography (In Chinese). Environmental Monitoring in China, 2011, 27 (3): 28—31
- [14] 胡红美, 孙秀梅, 郭远明, 等. 顶空气相色谱法测定土壤和底泥中的八种苯系. 浙江大学学报 (理学版), 2013, 40 (3): 319—323
Hu H M, Sun X M, Guo Y M, et al. Determination of eight volatile benzene compounds in soil or sediment by headspace-gas chromatography (In Chinese). Journal of Zhejiang University (Science Edition), 2013, 40 (3): 319—323
- [15] 刘佳, 宋子岭, 丛鑫, 等. 土壤中苯系物的顶空气相色谱方法研究. 安全与环境学报, 2011, 11 (6): 98—101
Liu J, Song Z L, Cong X, et al. Measurement and determination of BTEX in the soil by the headspace-gas chromatography (In Chinese). Journal of Safety and Environment, 2011, 11 (6): 98—101
- [16] 邓星亮, 王英英, 陈云南, 等. 动态顶空—气相色谱/离子阱质谱法测定土壤中苯系物. 环境监测管理与技术, 2013, 25 (5): 34—37
Deng X L, Wang Y Y, Chen Y N, et al. Dynamic headspace and gas chromatography-mass spectrometry method for the determination of benzene series in soil (In Chinese). Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2013, 25 (5): 34—37
- [17] 赵玉, 杨更亮, 曹伟敏, 等. 顶空—固相微萃取—毛细管气相色谱法检测土壤中的苯系物. 河北大学学报 (自然科学报), 2008, 28 (3): 276—281
Zhao Y, Yang G L, Cao W M, et al. Determination of benzens in soil by head space-solid phase microextraction gas chromatography (In Chinese). Journal of Hebei University (Natural Science Edition), 2008, 28 (3): 276—281

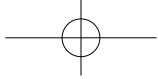
- [18] 张慧, 韩春媚, 张倩, 等. 土壤中苯系物的吹扫捕集-气相色谱-质谱测定方法. 环境科学研究, 2011, 24 (4): 428—432
Zhang H, Han C M, Zhang Q, et al. Determination of benzene and its analogies in soil with purge and trap gas chromatography-mass spectrometry (In Chinese). Research of Environmental Science, 2011, 24 (4): 428—432
- [19] Askari M D, Maskarinec M P, Simith M, et al. Effectiveness of purge-and-trap for measurement of volatile organic compounds in aged soils. Analytical Chemistry, 1996, 68 (19): 3431—3433
- [20] 李海燕, 姜玲. 热解析气相色谱法测定土壤中苯系物. 江苏环境科技, 2007, 20 (3): 60—61
Li H Y, Jiang L. Determination of benzene series in soil by thermal desorption with gas chromatography (In Chinese). Jiangsu Environmental Science and Technology, 2007, 20 (3): 60—61
- [21] Esteve-Turrillas F A, Armenta S, Garrigues S, et al. Headspace-mass spectrometry determination of benzene, toluene and the mixture of ethylbenzene and xylene isomers in soil samples using chemometrics. Analytica Chimica Acta, 2007, 587: 89—96
- [22] 陈虹, 韩勇, 王曦, 等. 优化顶空-气相色谱/质谱联用法测定水中苯系物. 土壤学报, 2013, 50 (5): 992—997
Chen H, Han Y, Wang X, et al. Optimized determination of BTEXs in water samples with Headspace-Gas Chromatography/Mass Spectrometer (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2013, 50 (5): 992—997
- [23] 向传宝, 孙力平, 高士奇, 等. 顶空-毛细管柱气相色谱法测定水中八种苯系物的研究. 天津城市建设学院学报, 2011, 17 (1): 44—47
Xiang C B, Sun L P, Gao S Q, et al. Study on measuring eight volatile Benzene series compounds in water by headspace-gas chromatography (In Chinese). Journal of Tianjin Institute of Urban Construction, 2011, 17 (1): 44—47
- [24] 朱春丽, 梁宁, 侯晓红, 等. 顶空气相色谱法测定污水中的苯系物. 石油化工, 2011, 40 (4): 444—449
Zhu C L, Liang N, Hou X H, et al. Determination of benzene series in sewage water by headspace gas chromatography (In Chinese). Petrochemical Engineering, 2011, 40 (4): 444—449
- [25] 梁定鸿. 顶空毛细管柱气相色谱法测定水中苯系物的研究. 广东化工, 2007, 34 (7): 122—125
Liang D H. Study on the analysis of BTEX in water by headspace gas chromatography (In Chinese). Guangdong Chemical Engineering, 2007, 34 (7): 122—125
- [26] 饶竹, 李松, 佟柏龄, 等. 顶空气相色谱法测定地层水中的苯系物. 岩矿测试, 2004, 23 (2): 97—101
Rao Z, Li S, Tong B L, et al. Determination of BTEXs in stratum water by headspace-gas chromatography (In Chinese). Rock and Mineral Analysis, 2004, 23 (2): 97—101
- [27] 王延辉, 刘明珠. 苯系物在土壤中的吸附机理研究. 污染防治技术, 2012, 25 (4): 5—8
Wang Y H, Liu M Z. Adsorption mechanism of BTEX compounds in soils (In Chinese). Pollution Control Technology, 2012, 25 (4): 5—8

Determination of BTEXs with Static Headspace-Gas Chromatography/Mass Spectrometer by Direct Heating Soil Samples

CHEN Hong ZHONG Ming TANG Haoye HAN Yong JIN Wei

(Soil and Environment Analysis Center, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract BTEXs (Benzene, Toluene, Ethylbenzene & Xylene) as a kind of pollutants in the human living environment, like soil, could cause serious harm to human health. In this study an analytical method of BTEXs in soil samples was developed to determine these pollutants in the soil in a simple, convenient and environment friendly way. Soil samples contaminated with BTEXs were determined with CP-8 ms capillary column by Static Headspace-Gas Chromatography/Mass spectrometer (HS-GC/MS) under modified conditions. The optimal procedure goes: put fresh soil samples in 20 ml flasks, 10 g each, and have them heated at 95 °C in the hot shakable incubator, agitated at rate of 500 r min⁻¹ for 20 s, kept still for 90 s subsequently,



and after 15 mins incubation the whole system reaches equilibrium. The BTEXs detection limit of the method varied in the range of $0.23 \sim 1.35 \mu\text{g kg}^{-1}$; and the standard curve correlation coefficient (r) of each BTEXs target ranged at $0.993 \sim 0.998$. The sample recovery rate lingered in the scope of $74.2\% \sim 123\%$ with the method precision varying in the range of $2.35\% \sim 7.27\%$ ($n=7$). All demonstrate that the method meets the requirements of organic analysis.

Key words HS-GC/MS; Direct heating; Soil sample; BTEXs; Modification of headspace condition

(责任编辑：陈荣府)