

顶空气相色谱法快速测定土壤中苯、苯胺和硝基苯

邓延慧¹, 何忠¹, 齐静娴², 王志良¹, 王小平¹, 邱阳¹

(1. 江苏省环境科学研究院, 江苏省环境工程重点实验室, 江苏 南京 210036;

2. 江苏南大戈德环保科技有限公司, 江苏 南京 210046)

摘要:采用顶空气相色谱法快速测定土壤中苯、苯胺和硝基苯, 优化了试验条件。方法在 0 mg/L ~ 100 mg/L 范围内线性良好, 苯、苯胺、硝基苯的检出限分别为 0.012 mg/kg, 0.22 mg/kg, 0.083 mg/kg, 实际土样测定的 RSD 1.4%, 加标回收率为 94.0% ~ 102%。

关键词:苯; 苯胺; 硝基苯; 气相色谱法; 顶空进样; 土壤

中图分类号: O657.7⁺1 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-2009(2009)01-0022-03

Rapid Determination of Benzene, Aniline and Nitrobenzene in Soil by Headspace/Gas Chromatography

DENG Yan-hui¹, HE Zhong¹, QI Jing-xian², WANG Zhi-liang¹, WANG Xiao-ping¹, QIU Yang¹

(1. Jiangsu Provincial Academy of Environmental Science, Key Laboratory of Jiangsu

Environmental Engineering, Nanjing, Jiangsu 210036, China; 2. Jiangsu N&G Environmental

Technology Co. Ltd., Nanjing, Jiangsu 210046, China)

Abstract: The method was established for rapid determination of benzene, aniline and nitrobenzene in soil by headspace/gas chromatography. The experimental conditions were optimized to produce good linearity in the range from 0 mg/L to 100 mg/L. The detection limits of benzene, aniline and nitrobenzene were 0.012 mg/kg, 0.22 mg/kg and 0.083 mg/kg respectively. In practical soil detection, the RSD was 1.4% and the recoveries were from 94.0% to 102%.

Key words: Benzene; Aniline; Nitrobenzene; Gas chromatography; Headspace injecting sample; Soil

苯、苯胺和硝基苯均为已知的致癌、致畸、致突变物质, 主要来源于石油、化工、炼焦、印染和制药等工业生产, 处理不当会通过地表水、降水渗透等途径导致土壤污染。目前, 大气、地下水中苯、苯胺和硝基苯的测定已有标准方法^[1], 土壤中这 3 种物质的测定方法特别是前处理方法尚未统一。有报道采用超声提取-氟罗里硅土柱净化-气相色谱/质谱联用选择离子扫描模式测定^[2]; 有报道从土壤中直接蒸馏提取苯胺类化合物, 再用重氮-偶合比色法测定^[3]; 还有报道采用顶空气相色谱法测定土壤中的苯系物^[4]。今采用顶空气相色谱法同时测定土壤中苯、苯胺和硝基苯, 操作简便, 分析快速、准确。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 6890N 型气相色谱仪, 配氢火焰离子化检测器 (FD), 美国 Agilent 公司; HP-5 石英毛细管柱 (30 m × 320 μm × 0.25 μm)。

1 000 mg/L 苯、苯胺、硝基苯混合标准贮备液: 准确称取苯、苯胺、硝基苯标准物质各 100 mg, 用甲醇定容至 100 mL, 于冰箱中保存, 一个月有效期内; 基质修正液为 10% 甲醇水溶液; 甲醇、苯、苯

收稿日期: 2008-09-18; 修订日期: 2008-11-14

基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目 (BK2005439); 江苏省科研条件与设备专项基金资助项目 (BM2006516)

作者简介: 邓延慧 (1966—), 女, 江苏南京人, 工程师, 大学, 从事水污染防治技术研究、环境监测与环境影响评价工作。

胺、硝基苯,均为色谱纯;氯化钠,分析纯。

1.2 方法原理

在顶空进样瓶中加入土壤和一定体积的基质修正液,再加入氯化钠使其饱和(盐析效应),对待测有机物提泡、密封。在一定温度下振荡,苯、苯胺和硝基苯从土壤中溢出,进入水相再挥发到气相,达到气液平衡后,气体经石英毛细管柱分离,FD 测定。

1.3 顶空及色谱条件

振荡 5 min;顶空平衡温度 90 ,平衡时间 12 min;传输线温度 100 ;进样针温度 100 ;柱温:初温 50 (保持 2 min),以 30 /min 升至 130 (保持 2 min);进样口温度 250 ;检测器温度 280 ;载气氮气流量 1.5 mL/min;氢气流量 30 mL/min;空气流量 300 mL/min;尾吹气流量 28.5 mL/min;分流比 10:1。

1.4 样品采集与保存

采集 100 g 土样,贮存于棕色玻璃瓶中。土样中的苯易挥发,苯胺易降解,应在 24 h 内称取并密封于顶空瓶中,尽快测定。若不能及时测定,应将样品置 4 冰箱中保存。

1.5 样品制备

称取 2.0 g 土样(以干土计)于 22 mL 顶空瓶中,分别加入 3 g 氯化钠和 8.0 mL 基质修正液,迅速密封,剧烈振荡 20 min,静置 5 min 后待色谱分析。

2 结果与讨论

2.1 标准色谱峰

在上述色谱条件下,苯、苯胺和硝基苯分离良好,标准色谱峰见图 1。

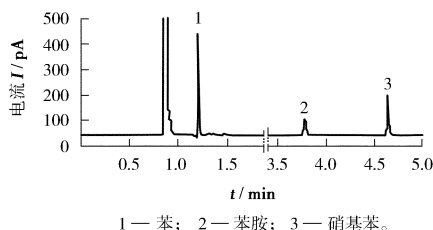


图 1 标准色谱峰

2.2 最佳条件选择

2.2.1 基质修正液

土壤是一种吸附能力很强的载体,有机物极易

吸附在土壤表面,导致测定回收率较低。为了提高回收率,需加入一定体积含有有机溶剂的基质修正液,有机溶剂的选择原则为低沸点且溶于水。分别试验了以 10% 甲醇水溶液和 10% 丙酮水溶液为基质修正液,待测组分的响应基本相同。考虑到物质毒性,该试验选择 10% 甲醇水溶液为基质修正液。不同基质修正液试验结果见表 1。

表 1 不同基质修正液试验结果 mg/kg

化合物	10% 甲醇水溶液	10% 丙酮水溶液
苯	1.07	0.952
苯胺	51.8	57.0
硝基苯	13.7	13.7

分别在基质修正液中加入 1%、5%、10%、15%、20% 的甲醇,结果表明,甲醇体积分数为 10% 时,待测组分响应最高。其原因是在基质修正液中加入一定体积的甲醇后,可使待测组分更易于从土壤表面转移至基质修正液中,进而增加在气相中的含量。但是过量的甲醇会增加有机物在液相中的溶解度,不利于顶空进样。

在基质修正液中加入氯化钠的目的是利用盐析效应,改变待测组分在水与空气两相之间的分配系数,增加气相中待测组分的含量。

分别加入 2.0 mL、4.0 mL、6.0 mL、8.0 mL、10.0 mL 基质修正液,考察对试验的影响,结果表明,加入 6.0 mL 效果最好,8.0 mL 次之。综合考虑基质修正液对土壤样品的覆盖程度,并忽略土壤基质的影响,使土壤-水-气三相最终简化成气液两相关系,同时为了防止进样针污染,该试验选择加入基质修正液 8.0 mL。

2.2.2 顶空平衡温度

顶空平衡温度与蒸气压直接相关,影响气液分配系数。一般情况下,温度越高,蒸气压越高,顶空气体浓度也越高,分析灵敏度相应得到提高。因此,较高的平衡温度有利于顶空气相分析。分别考察了 50、60、70、80、90、100 时的顶空平衡试验,同时参考文献 [5],最终选择顶空平衡温度为 90。

2.2.3 顶空平衡时间

顶空平衡时间主要由待测组分子从样品基质到气相的扩散速率决定。在平衡温度 90 条件下,分别设定平衡时间为 2 min、5 min、8 min、

12 min、20 min, 结果表明, 随着平衡时间增加, 待测组分的响应也增加, 在 12 min 时达到最大, 之后变化较小。因此, 该试验选择顶空平衡时间为 12 min。

2.3 标准曲线与方法检出限

用水和甲醇配制 0 mg/L、1.00 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L、25.0 mg/L、50.0 mg/L、100 mg/L 苯、苯胺和硝基苯标准溶液系列 (甲醇体积分数为 10%), 并以 260 °C 烘烤 6 h 的空白土样作为土壤样品, 根据样品制备方法制备标准土壤系列。顶空进样, 在上述色谱条件下测定, 以质量浓度为横坐标、峰面积为纵坐标, 绘制标准曲线, 结果见表 2。

在上述色谱条件下, 以 2 倍基线噪声作为方法检出限, 结果见表 2。

表 2 标准曲线与方法检出限

化合物	回归方程	相关系数 <i>r</i>	检出限 <i>w</i> / (mg · kg ⁻¹)
苯	$A = 88.0 - 22.5$	0.999 5	0.012
苯胺	$A = 1.72 + 0.0123$	0.999 8	0.22
硝基苯	$A = 5.74 - 0.243$	0.999 6	0.083

2.4 精密度与加标回收试验

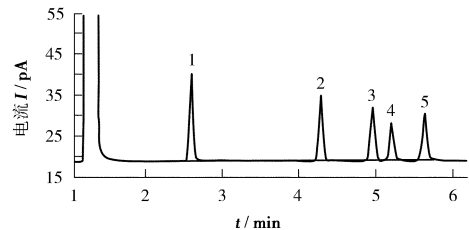
取 2.0 g 土样平行测定 6 次, 同时在 10% 甲醇水溶液中加入苯、苯胺、硝基苯标准物质各 0.02 mg 作加标回收试验, 结果见表 3。

表 3 精密度与加标回收试验结果 (*n* = 6)

化合物	测定值 <i>w</i> / (mg · kg ⁻¹)	加标后测定值 <i>w</i> / (mg · kg ⁻¹)	回收率 / %	RSD / %
苯	0.210	10.4	102	0.9
苯胺	1.10	10.5	94.0	1.4
硝基苯	0.820	10.6	97.8	1.2

2.5 干扰试验

取原浦津化工有限公司所在地土壤, 分别加入 N,N - 二甲苯胺、对甲苯胺、间甲苯胺、邻甲苯胺作干扰试验, 结果表明, 各物质分离良好, 未见干扰。苯胺类物质色谱峰见图 2。



1 — N,N-二甲苯胺; 2 — 苯胺; 3 — 对甲苯胺;
4 — 间甲苯胺; 5 — 邻甲苯胺。

图 2 苯胺类物质色谱峰

3 结语

采用顶空气相色谱法同时测定土壤中苯、苯胺和硝基苯, 方法快速简便, 能够最大程度地避免有机物挥发损失, 各物质分离效果良好, 且不受土壤中其他物质干扰。在测定中应注意: 称量—加氯化钠—加基质修正液—密封整个过程应迅速完成, 以防止苯挥发; 震荡应充分, 使土样散开, 并与基质修正液充分接触, 否则会造成待测组分回收率较低。

[参考文献]

- [1] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. 4 版增补版. 北京: 中国环境科学出版社, 2006: 550 - 574.
- [2] 李娟, 高丹. 超声波萃取 - GC/MS 法测定土壤中多氯联苯 [J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19 (6): 31 - 32.
- [3] 冯慧芳, 张思慧. 土壤中苯胺类污染物测定的探讨 [J]. 农业环境保护, 1993, 12 (2): 91 - 92.
- [4] 吴宇锋, 杨家凤, 魏思棋. 顶空气相色谱法测定土壤中的苯系物 [J]. 城市环境与城市生态, 2001, 14 (6): 40 - 42.
- [5] 田靖. 顶空气相色谱法测定土壤中挥发性芳烃 [J]. 环境科学与管理, 2007, 32 (11): 125 - 129.

· 简讯 ·

江苏省拟立法禁止随意烧秸秆

江苏省今年将出台《关于推进农作物秸秆综合利用的决定》, 日前省政府法制办就《决定》草案公开征求意见。

征求意见稿中提出, 各地政府要通过推广机械化秸秆还田、秸秆生物腐熟还田、秸秆养畜过腹还田、秸秆燃料和能源化利用、新型耕作农艺、秸秆培育食用菌、秸秆工业原料开发等多种形式的综合利用技术和措施, 使江苏省到 2012 年基本建立起秸秆收集体系, 形成布局合理、多元利用的秸秆综合利用产业化格局, 基本杜绝随意焚烧秸秆。