

动态顶空-气相色谱/离子阱质谱法测定土壤中苯系物

邓星亮,王英英*,陈云南,谢振伟
(四川省环境监测总站,四川 成都 610091)

摘要:采用动态顶空进样,气相色谱/离子阱质谱法测定土壤中的苯系物。对样品的吹扫温度、吹扫时间和解析时间进行了优化,各组分的方法检出限:苯为 $0.43 \mu\text{g}/\text{kg}$,甲苯为 $1.13 \mu\text{g}/\text{kg}$,对、间二甲苯均为 $1.74 \mu\text{g}/\text{kg}$,邻二甲苯为 $0.37 \mu\text{g}/\text{kg}$;对5种苯系物的低、中质量浓度标液进行加标,回收率为 $82.0\% \sim 115\%$,重复测定7次的RSD为 $4.8\% \sim 15.1\%$ 。对某造纸厂周边土壤样品中苯系物进行测定,结果固废堆存处周边土壤中苯和甲苯检出。

关键词:动态顶空;气相色谱/质谱联用法;苯系物;土壤

中图分类号:O657.63 文献标识码:B 文章编号:1006-2009(2013)05-0034-04

Dynamic Headspace and Gas Chromatography-Mass Spectrometry Method for the Determination of Benzene Series in Soil

DENG Xing-liang, WANG Ying-ying*, CHEN Yun-nan, XIE Zhen-wei
(Sichuan Province Environmental Monitoring Station, Chengdu, Sichuan 610091, China)

Abstract: A gas chromatography/mass spectrometry coupled with dynamic headspace method was established for the determination of benzene series in soil. The sweeping temperature, sweeping time, and desorption time were optimized, and the detection limits were from $0.37 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 1.74 \mu\text{g}/\text{kg}$. The low and medium concentration of blank spike showed the recovery rate were form $82.0\% \sim 115\%$. The RSDs of seven times' repetitive determination ranged from $4.8\% \sim 15.1\%$. At the same time, the benzene series in the soil around the paper mill were detected using this method and the result was benzene and toluene were detected in the soil around the solid waste piles.

Key words: Dynamic headspace; GC/MS; Benzene series; Soils

化工生产过程中产生大量的废水、废气等,其中挥发性有机化合物(VOCs)易对周围的土壤造成污染,不仅影响农作物生长,破坏植被,还会严重危害人民身体健康^[1-2]。土壤中的VOCs是重污染企业环保搬迁场地的重要监测对象,对于化工企业搬迁场地,更是必测指标^[3]。国内还没有建立起测定土壤和底泥中VOCs的标准方法,目前主要是对底质中VOCs分析方法的研究,但对土壤中的VOCs研究较少^[4]。应红梅研究出利用吹扫-捕集/气相色谱法测定底质中25种VOCs的方法,通过双柱分析,获得了满意的结果^[5]。土壤中VOCs的检测方法主要有直接进样-气质联用法、顶空-气质联用法、吹扫捕集-气相色谱/质谱法等^[6-9]。今采用动态顶空-气相色谱/离子阱质谱法测定土

壤中苯系物,操作简便,结果可靠,并用该方法对某造纸厂周边土壤样品中苯系物进行了测定。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Thermo Scientific ITQ 900型气相色谱质谱联用仪(带分流/不分流进样口),美国赛默飞世尔科技有限公司;Markelov HS9000型静态/动态自动顶空进样器,美国EST公司。

苯系物混标(332412 GSB07-1043-1999):

收稿日期:2012-11-09;修订日期:2013-08-15

作者简介:邓星亮(1987-),男,四川内江人,助理工程师,专科,主要从事环境样品分析工作。

* 通讯作者:王英英 Email: yingyingw1982@126.com

苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、邻二甲苯、间二甲苯和苯乙烯7种苯系物溶于甲醇,环境保护部标准样品研究院;2.0 g/L的4-溴氟苯标准品,美国Accustandard公司;基体改进剂:量取500 mL超纯水,滴加几滴磷酸调节pH值 ≤ 2 ,加入180 g氯化钠,溶解并混匀,于4℃条件下保存;甲醇(农残级);氯化钠、磷酸(优级纯);石英砂(20目~50目,分析纯);高纯氮气($\geq 99.999\%$);超纯水。

1.2 试验条件

动态顶空条件:吹扫温度35℃,吹扫时间10 min,吹扫载气为氮气,流量为40 mL/min;解析温度260℃,解析时间2 min;干吹温度25℃,烘焙温度260℃,烘焙流量120 mL/min,烘焙时间6 min;阀温度150℃,传输线温度150℃。

气相条件:DB-5MS毛细管柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m);进样口温度200℃,进样方式为无分流进样,接口温度为220℃,柱流量为1.2 mL/min;初始柱温50℃,以5℃/min升至100℃,再30℃/min升至280℃。

质谱条件:电子轰击离子源,离子源温度230℃;容积延迟时间为0 min;扫描方式为全扫描, m/z 为35~450。

1.3 标准样品制备

分别称取2.0 g石英砂于6个20 mL的顶空瓶中,加入10 mL基体改进剂,再分别加入0.2 μ L、1.0 μ L、2.0 μ L、4.0 μ L、8.0 μ L、16.0 μ L的苯系物混标和0.2 μ L、0.5 μ L、1.0 μ L、2.0 μ L、4.0 μ L、8.0 μ L的4-溴氟苯(替代物)标准溶液(200 mg/L),加盖密封并振荡10 min,得到标准曲线的质量比系列,见表1。

表1 标准曲线的质量比系列 μ g/kg
Table 1 The concentration gradient of the calibration curve μ g/kg

化合物	1	2	3	4	5	6
苯	7.83	39.2	78.3	157	313	626
甲苯	7.57	37.8	75.7	151	303	606
对二甲苯	7.54	37.7	75.4	151	302	603
间二甲苯	7.56	37.8	75.6	151	302	605
邻二甲苯	7.59	38.0	75.9	152	304	607
4-溴氟苯	20.0	50.0	100	200	400	800

1.4 样品采集

用250 mL棕色玻璃螺口瓶采集场地周边不同点混合土样,使土样装满样品瓶(不留顶空),低于

4℃条件下冷藏,7 d内分析完毕。

2 结果与讨论

2.1 吹扫温度和时间的选择

按1.3操作配制校准曲线中第二个浓度点溶液,分别在35℃、45℃和60℃的吹扫温度下按照1.2条件测定,平行测定2次,不同吹扫温度下苯系物的响应见图1。由图1可见,吹扫温度对苯系物测定的影响不大,但据秦宏兵等^[9]研究对于沸点较高的氯苯类化合物和六氯丁二烯,温度升高能提高回收率。

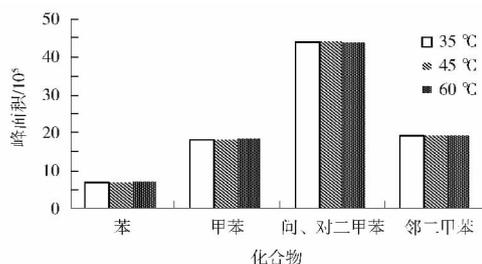


图1 不同吹扫温度下苯系物的响应

Fig. 1 The resolution of benzene series in the case of different temperature

分别在吹扫时间为5 min、10 min和20 min条件下,按照1.2条件测定校准曲线第二个浓度点溶液,平行测定2次,不同吹扫时间下中苯系物的响应见图2。由图2可见,吹扫时间从5 min增加到10 min时,空白加标样品中苯系物的响应明显增加,而从10 min以后增加吹扫时间则苯系物响应变化不大。

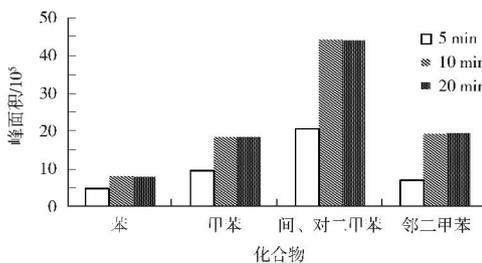


图2 不同吹扫时间下苯系物的响应

Fig. 2 The resolution of benzene series in the case of different sweep time

2.2 苯系物选择离子流图

5 种苯系物和替代物选择离子流见图 3 (a) (b) (c) (d) (e) 。

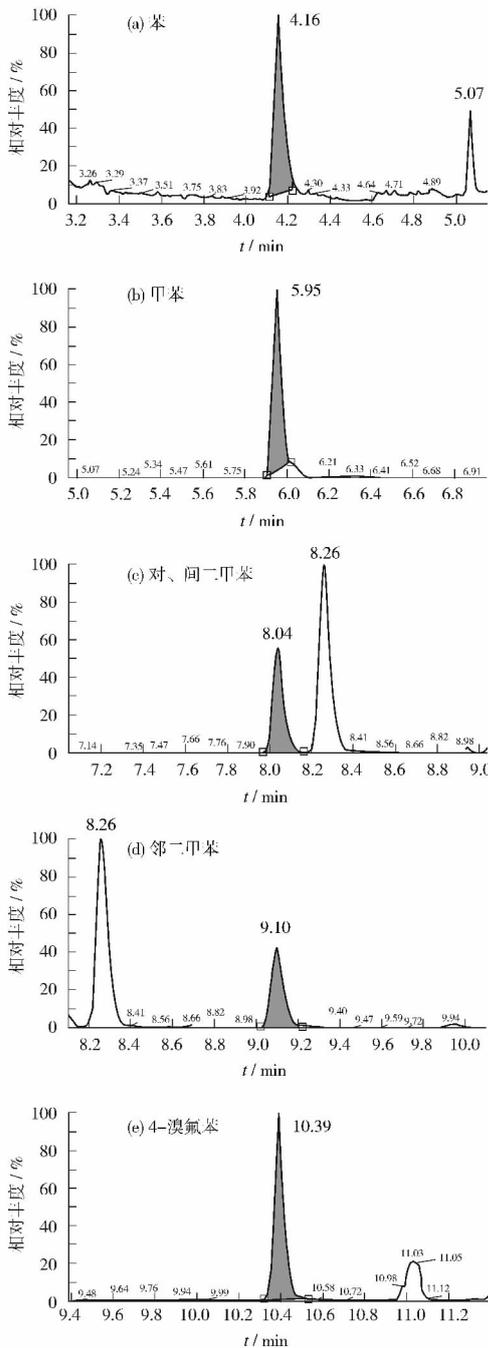


图 3 5 种苯系物和替代物选择离子流

Fig. 3 Five kinds of benzene and substitutes selected ion flow

替代物在样品预处理前加入样品中 随样品完成预处理和仪器分析的全过程。由于替代物不存在于样品中 且与目标苯系物的理化性质相似 在

预处理过程中两者的损失程度是一致的 故苯系物在预处理过程中的回收率 可由已知量的替代物的回收率来衡量。

2.3 解析温度的选择

分别在解析温度为 200 °C、250 °C 和 280 °C 条件下 按照 1.2 条件测定校正曲线第二个浓度点溶液 平行测定 2 次 不同解析温度下苯系物的响应见图 4。由图 4 可见 250 °C 时石英砂中苯系物响应值最高 继续升温至 280 °C 时目标化合物响应值略微增高 故试验选择解析温度为 260 °C。

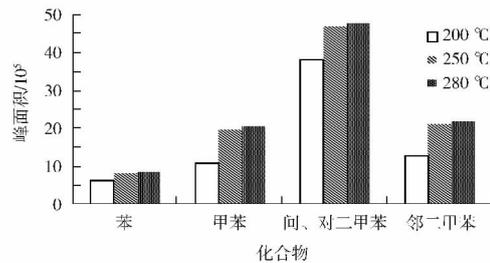


图 4 不同解析温度下苯系物的响应

Fig. 4 The resolution of benzene series in the case of different desorption time

2.4 标准曲线及方法检出限

在 1.2 条件下测定标准曲线各浓度点的标准样品 以质量浓度为横坐标 对应的峰面积为纵坐标绘制标准曲线。选择标准曲线的第一个浓度点溶液 在上述条件下重复测定 7 次 得到 s 分别为 苯: 0.14 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 甲苯: 0.36 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 对、间二甲苯: 0.55 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 邻二甲苯: 0.12 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 4-溴氟苯: 0.20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 计算检出限 (方法参见 HJ 168 - 2010)。试验结果见表 2。

表 2 标准曲线及检出限

Table 2 The standard curve and correlation coefficient of benzene series

化合物	回归方程	相关系数 R	检出限 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$
苯	$y = 4.39 \times 10^5 x$	0.999 9	0.43
甲苯	$y = 1.09 \times 10^6 x$	0.999 6	1.13
对、间二甲苯	$y = 1.36 \times 10^6 x$	0.998 7	1.74
邻二甲苯	$y = 1.30 \times 10^6 x$	0.999 4	0.37
4-溴氟苯	$y = 2.91 \times 10^5 x$	0.997 9	0.62

2.5 方法精密度和准确度

于 2 个顶空瓶中各加入 2.0 g 石英砂 再分别

加入低、中质量浓度的混合标准溶液,按照上述条件进行加标回收试验,重复测定 7 次,结果见表 3。由表 3 可见,苯系物的回收率为 82.0% ~ 115%,

重复测定 7 次的 RSD 为 4.8% ~ 15.1%,说明准确度、精密度良好。

表 3 苯系物加标回收率测定统计
Table 3 Recovery rate of benzene series in soil

化合物	加标质量比 $w/(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	加标后测定均值 $w/(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	回收率 / %	RSD / %
苯	7.85	9.00	115	4.8
	78.5	81.2	103	5.5
甲苯	7.57	7.45	98.4	15.1
	75.7	84.2	111	10.3
间、对二甲苯	15.1	14.9	98.7	11.7
	151	162	107	7.0
邻二甲苯	7.59	6.70	88.3	5.6
	75.9	74.4	98.0	7.4
4 - 溴氟苯	10.0	8.20	82.0	5.1
	100	91.5	91.5	3.4

2.6 实际样品的测定

用上述方法对某造纸厂生产车间、污水处理站、胶印车间和固废堆存处周边土壤中的苯系物进行了检测。在固废堆存处周边土壤中检出苯和甲苯的质量比分别为 5.78 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 2.83 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

3 结语

动态顶空 - 气相色谱 / 离子阱质谱法测定土壤苯系物,试验表明该方法检出限低,准确度和精密度良好,适宜土壤样品中苯系物的测定,且操作简单,便于批量样品的处理。用该法对某造纸厂周边土壤样品中苯系物进行了测定,固废堆存处周边土壤有苯和甲苯检出。

[参考文献]

[1] 殷月芬,文凌飞,李必芬,等. 土壤中挥发性有机化合物的 GC-MS 测定[J]. 分析测试学报, 2003, 22(1): 86-88.

[2] KEITH L H. Environmental sampling and analysis: a practical guide[M]. MI: Lewis Publishers, Chelsea, 1991: 57-58.
 [3] 韩春娟,鲁炳闻,于冀芳,等. 土壤中挥发性有机污染物现场快速监测技术应用进展[J]. 环境监测管理与技术, 2010, 22(5): 9-13.
 [4] 孙华. 顶空气相色谱法测定土壤中挥发性有机物[J]. 环境科学与管理, 2008, 33(6): 134-137.
 [5] 王梅,张莘民. 我国环境中有机污染物分析方法及痕量富集技术的进展[J]. 环境监测管理与技术, 2004, 16(1): 13-16.
 [6] USEPA. EPA Method 5035, Closed-system purge and trap and extraction for volatile organics in soil and waste samples [S]. Washington DC: USEPA, 1996.
 [7] LIGOR M, BUSZEWSKI B. Study of VOC distribution in citrus fruits by chromatographic analysis[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2003, 376(5): 668-672.
 [8] 贾静,饶竹. 吹扫捕集 - 气相色谱 / 质谱法测定土壤中挥发性有机化合物[J]. 岩矿测试, 2008, 27(6): 413-417.
 [9] 秦宏兵,顾海东,尹燕敏. 吹扫捕集气相色谱质谱法测定土壤中挥发性有机物[J]. 中国环境监测, 2009, 25(4): 38-41.

• 简讯 •

绿色发展指数江苏居全国前十

《2013 中国绿色发展指数报告》日前在京发布。测算结果显示,30 个省(区、市)中,绿色发展水平排名前 10 位的是:北京、青海、海南、上海、浙江、天津、福建、内蒙古、江苏和陕西。有 17 个省份的绿色发展水平低于全国平均水平。东部省份绿色发展优势较明显,西部省份资源环境表现较突出,中部省份相对缺乏优势,东北区域绿色发展水平有待进一步改善。在 100 个测评城市中,绿色发展水平排名前 10 位的是:海口、深圳、克拉玛依、无锡、烟台、青岛、湛江、延安、北京和潍坊。有 59 个城市的绿色发展水平低于平均水平。

省际绿色发展指标体系由经济增长绿化度、资源环境承载潜力和政府政策支持度 3 个部分构成,分别反映经济增长中的生产效率和资源使用效率,资源与生态保护及污染排放情况,政府在绿色发展方面的投资和治理情况等。

摘自 jshb@gov.cn 2013-09-24