

# 吹扫捕集 - 气相色谱 - 质谱法测定企业土壤及修复场地中的苯胺

崔仲义<sup>1</sup>, 李月红<sup>1</sup>, 崔庆华<sup>2</sup>, 马先慧<sup>1</sup>, 杨晓凌<sup>1</sup>, 王莹莹<sup>1</sup>

(1. 山东安和安全技术研究院有限公司, 山东 滨州 256603; 2. 滨州市环境保护科学技术研究所, 山东 滨州 256606)

**摘要:**建立了吹扫捕集 - 气相色谱 - 质谱法测定土壤中苯胺浓度的分析方法,优化了前处理条件,并对色谱柱进行优选。采用该方法对企业污染场地土壤中的苯胺进行测定,结果显示,苯胺在 20 ~ 4 000  $\mu\text{g}/\text{kg}$  范围内线性关系良好,最低检出限为 1.5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,相关系数( $r$ )为 0.999 1,加标回收率为 90.1% ~ 97.6%,相对标准偏差(RSD)为 5.4% ~ 7.9%。该方法解决了苯胺分析过程中峰形拖尾的问题,测试效率高、检出限低、精密度和准确度好,适用于企业土壤及修复场地中的苯胺测定。

**关键词:**苯胺;吹扫捕集;气相色谱 - 质谱;土壤;修复场地

中图分类号:X833;O657.7<sup>+1</sup>

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2021)02-0035-04

## Determination of Aniline in Soil of a Remediation Site of an Enterprise by Purge and Trap Gas Chromatography - Mass Spectrometry

CUI Zhong-yi<sup>1</sup>, LI Yue-hong<sup>1</sup>, CUI Qing-hua<sup>2</sup>, MA Xian-hui<sup>1</sup>, YANG Xiao-ling<sup>1</sup>, WANG Ying-ying<sup>1</sup>

(1. Anhe Safety Technology Research Institute Co., Ltd., Binzhou, Shandong 256603, China; 2. Binzhou Institute of Environmental Science and Technology, Binzhou, Shandong 256606, China)

**Abstract:** A method for the determination of aniline in soil was established by purge and trap - gas chromatography - mass spectrometry. The pretreatment conditions and the chromatographic column were optimized. The method was used to determine aniline in the contaminated soil of enterprises. The calibration curves of aniline showed good linearity when the mass fraction of aniline was in the range of 20 ~ 4 000  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . The detection limit was 1.5  $\mu\text{g}/\text{kg}$  and the correlation coefficient ( $r$ ) was 0.999 1. The average spiked recovery ranged from 90.1% to 97.6%, and the relative standard deviations were in the range of 5.4% ~ 7.9%. The method solved the problem of tailed peaks in the analysis of aniline, and showed advantages of high test efficiency, low detection limit, good precision and accuracy. It is suitable for the determination of aniline in soil of remediation sites of enterprises.

**Key words:** Aniline; Purge and trap; GC - MS; Soil; Remediation site

苯胺作为一种基本的有机化工原料,广泛应用于染料、医药、农药、橡胶助剂和异氰酸酯等行业生产中<sup>[1]</sup>,由于中国目前大批污染企业搬迁、改造或关闭停产,导致城市及周边地区出现了包括苯胺在内的大量污染遗留场地<sup>[2]</sup>。苯胺可经皮肤、呼吸道及消化道进入人体,对人体多个系统具有毒性或致癌性<sup>[3]</sup>。我国2018年8月1日起实施的《土壤环境质量建设用土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 36600—2018)明确规定了土壤中的苯胺限值标准,但仍没有配套的监测标准方法。针对该

问题,生态环境部要求暂时以《土壤和沉积物 半挥发性有机物的测定 气相色谱 - 质谱法》(HJ 834—2017)规定的加速溶剂萃取 - 气相色谱 - 质谱法(ASE - GC - MS)作为标准方法,但该方法过程烦琐、溶剂消耗量大、回收率较低。目前已报道的土壤苯胺检测方法有气相色谱 - 质谱法<sup>[4-6]</sup>、气相色谱法<sup>[7-8]</sup>等。丁安帮等<sup>[4]</sup>采用超声提取 - 气相色谱 - 质谱法测定土壤中的苯胺,加标回收率为 47.3% ~ 56.3%,若对污染土壤进行净化处理,则回收率会更低。样品前处理方法有超声提取<sup>[4]</sup>、加压

收稿日期:2020-12-21;修订日期:2021-01-18

作者简介:崔仲义(1982—),男,工程师,本科,从事土壤环境监测工作。

流体萃取<sup>[5]</sup>、微波辅助萃取-固相萃取<sup>[6]</sup>、顶空进样<sup>[7-8]</sup>等,但尚未有人用吹扫捕集法进行样品前处理。现采用吹扫捕集-气相色谱-质谱法(P&T-GC-MS)测定企业土壤及修复场地中的苯胺,用内标法定量,研究了该方法的实用性。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

#### 1.1.1 仪器

GC-MS-QP2010型气相色谱-质谱联用仪(日本岛津公司);石英毛细管柱:CP-Volamines(30 m×0.32 mm×5.0 μm,美国安捷伦公司),DB-624(60 m×0.32 mm×1.8 μm,美国安捷伦公司),Rtx-5MS(30 m×0.25 mm×0.1 μm,日本岛津公司);4552型水/土两用自动进样器(美国OI分析仪器公司),配40 mL棕色土壤样品瓶(带有聚四氟乙烯-硅胶衬垫螺旋盖);Eclipse 4660型吹扫捕集仪(美国OI分析仪器公司);AP125WD型电子天平(日本岛津公司);GR3012土壤VOCs便携式检测仪(青岛国瑞力恒环保公司);2274型非扰动不锈钢土壤采样器(上海谱焰实业公司);SX2-5-12型马弗炉(天津泰斯特公司);UPT-1-10L型超纯水机(昆仑山超声仪器公司)。

#### 1.1.2 试剂

苯胺标准溶液(1 000 μg/mL,生态环境部标准物质研究所);氯苯-D5内标溶液(1 000 μg/mL,美国O2si公司);甲醇、碳酸钠、氯化钠、氢氧化钠(均为优级纯,天津科密欧公司);超纯水(电阻率>18.25 MΩ);空白土样(农田土壤,马弗炉200℃烘烤4 h)。

### 1.2 样品采集

#### 1.2.1 高浓度样品

用土壤VOCs便携式检测仪对土样目标组分浓度进行初筛,若 $\omega > 4\ 000\ \mu\text{g}/\text{kg}$ ,则用采样器将土样装满玻璃瓶(>60 mL)后密封,用于高浓度样品测定,并按低浓度样品采集要求采集一份备用。同时采集质量>100 g的平行样品,测定含水率。

#### 1.2.2 低浓度样品

用1.2.1方法对土样进行初筛,若目标组分的 $\omega \leq 4\ 000\ \mu\text{g}/\text{kg}$ ,则判定为低浓度样品。向吹扫瓶内加入清洁的磁力搅拌转子,密封贴标签后称重(精确到0.01 g),用采样器采集5 g左右土样,加入吹扫瓶内,密封后再次称重。

### 1.3 样品前处理

#### 1.3.1 高浓度样品

参照《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)中土壤高浓度VOCs的测定方法。取1 g左右的样品至40 mL无色样品瓶内,加入10 mL甲醇提取液,盖好瓶盖并振摇2 min,静置沉降后,用一次性巴斯德吸管移取约1~1.5 mL至棕色玻璃瓶内,用微量注射器移取100 μL提取液加入含有5 mL解吸液(饱和碳酸钠)的气密性注射器内,同时加入与标准曲线等量的内标物氯苯-D5,然后将混合液注入40 mL吹扫瓶,通过水/土两用自动进样器和吹扫捕集仪,自动导入气相色谱-质谱联用仪进行分析。

#### 1.3.2 低浓度样品

在采集的低浓度土样中加入5 mL解吸液,密封后摇匀,加入内标物,待测。

### 1.4 仪器条件

#### 1.4.1 吹扫条件

吹扫气源:高纯氮气(纯度99.999%);吹扫温度:80℃;吹扫流量:40 mL/min;吹扫时间:11 min;干吹时间:1 min;脱附温度:180℃;脱附时间:2 min;烘焙温度:200℃;烘焙时间:8 min。

#### 1.4.2 色谱条件

升温程序:60℃保持3 min,以10℃/min升温至150℃,保持8 min。进样方式:分流进样;分流比:10;色谱柱:CP-Volamines型石英毛细管柱;柱流量:2.65 mL/min;载气:高纯氮气(纯度99.999%)。

#### 1.4.3 质谱条件

离子源:电子轰击离子源(EI);电压:70 eV;温度:255℃;模式:全扫描模式(定性),单离子检测扫描(SIM)模式(定量);质荷比( $m/z$ ):35~200。通过谱库检索确定保留时间及离子碎片信息,苯胺定量离子为93,辅助离子为65,66;氯苯-D5定量离子为117,辅助离子为82,119。

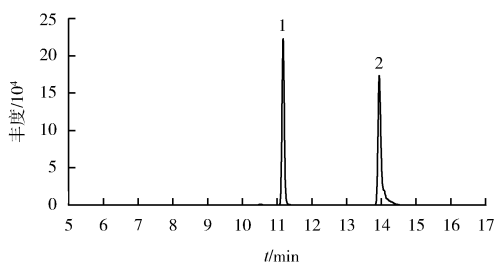
### 1.5 标准溶液配制和工作曲线绘制

配制质量浓度为10 mg/L的苯胺和氯苯-D5中间使用液,向带有搅拌转子的吹扫瓶内加入5 mL解吸液和4.0 g空白土样,然后加入进样量梯度为0.1,1.0,5.0,10.0,20.0,50.0和100 μg的苯胺工作溶液,各加入1.0 μg的氯苯-D5内标物,配制成标准系列溶液。按照设定的仪器条件进样,以苯胺峰面积与内标峰面积比值为纵坐标,苯胺含量为横坐标绘制标准曲线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 总离子流图、线性范围和检出限

苯胺及内标物总离子流图(SIM 模式)见图 1。按本方法确定的实验条件,对标准工作溶液进行测定。当工作曲线范围为  $0.1 \sim 20.0 \mu\text{g}$  时,得到标准曲线方程为  $y = 0.127x + 0.011$ , 相关系数  $(r) = 0.9991$ 。当进样量梯度为  $50.0 \mu\text{g}$  时,出现较明显的拖尾峰。取土样  $5 \text{ g}$  进行测定,最佳测定范围为  $20 \sim 4000 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。平行测定  $4.0 \mu\text{g}/\text{kg}$  的加标样品 7 份,按照 3 倍标准偏差计算本法最低检出限,其值为  $1.5 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。



1—氯苯-D5;2—苯胺。

图 1 苯胺及内标物总离子流图(SIM 模式)

### 2.2 检测方法优化

#### 2.2.1 色谱柱的选择

使用普通毛细管色谱柱难以分离苯胺,主要原因是氨基与色谱柱基质形成氢键,导致峰形拖尾,甚至不出峰。在相同进样量( $0.5 \mu\text{g}$ )的基础上,使用不同类型的色谱柱,对苯胺定量离子( $m/z = 93$ )质谱峰图进行了比较,结果见图 2。

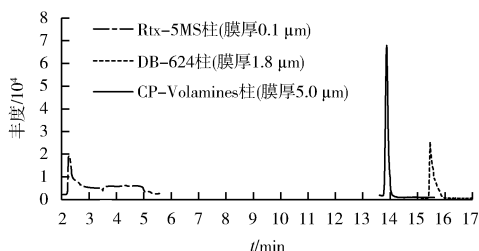


图 2 不同色谱柱质谱峰图比较

由图 2 可见,CP-Volamines 色谱柱峰型尖锐、对称,性能最好,其次是 DB-624 柱, Rtx-5MS 柱峰形拖尾严重,建议优先选用 CP-Volamines 柱。同时,因为玻璃管壁具有酸性的硅羟基,对胺类有明显的吸附作用,而 CP-Volamines 色谱柱液膜最

厚,厚液膜可以把柱管壁完全覆盖起来,不让硅羟基与目标物接触,从而减少峰形拖尾。

#### 2.2.2 解吸液的选择

吹扫瓶中的土样在磁力搅拌转子的高速搅拌下与解吸液混合,苯胺从固相转移到液相,再用一定流量的氮气将其从解吸液中不断吹扫出来,吹扫出的苯胺被捕集到吸附管中,随后被导入气质联用仪中分析。考虑到苯胺呈弱碱性,容易形成苯胺正离子,而易被带负电荷的土壤胶体吸附,因此选用碱性盐溶液作为解吸液,便于使苯胺从土壤中分离出来进入气相。现选用饱和氯化钠、饱和碳酸钠和饱和氢氧化钠溶液进行对比实验。选取 4 份空白土样,加入等量苯胺标准溶液后,选择 3 份加入上述 3 种碱性盐溶液,另一份加超纯水作为空白对照组。同等条件下分析,结果见图 3。由图 3 可见,解吸效果最好的是饱和氢氧化钠溶液,饱和碳酸钠溶液略差,但由于氢氧化钠腐蚀性强,从安全方面考虑,建议使用饱和碳酸钠溶液作为解吸液。

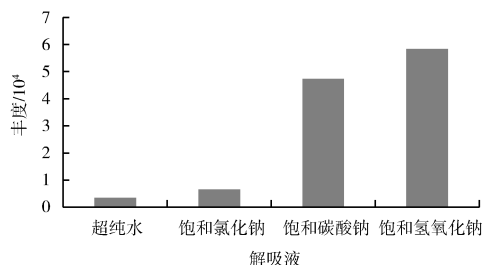


图 3 苯胺响应值与解吸液的关系

#### 2.2.3 吹扫温度的选择

现选择  $60, 75, 80$  和  $85 \text{ }^\circ\text{C}$  这 4 个吹扫温度对同一浓度的样品进行实验,吹扫温度对苯胺的响应影响见图 4。由图 4 可见,随着吹扫温度的升高,同一浓度样品的响应值增大,但温度升高,水汽含量会随之增大,捕集仪的水冷却器不易除水,容易导致管路堵塞,因此建议选择  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  为吹扫温度。

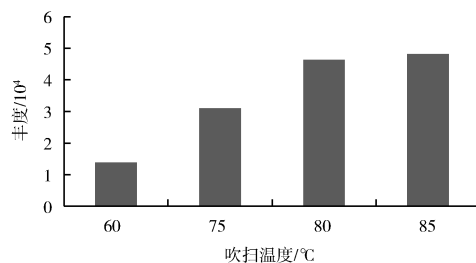


图 4 苯胺响应值与吹扫温度的关系

### 2.3 方法准确度和精密度

采集未受污染的某工厂绿化地块土壤样品 24 份,取其中 6 份检测苯胺浓度并计算平均值,作为本底值。将其余 18 份分为 3 组,分别加入 0.5, 2.0 和 10.0  $\mu\text{g}$  的苯胺标准溶液,每组做 6 次平行测定,计算实际样品的苯胺加标回收率,并计算相对标准偏差(RSD),结果见表 1。

表 1 苯胺回收率与 RSD ( $n=6$ )<sup>①</sup>

组别	加标量/ $\mu\text{g}$	平均加标 回收率/%	RSD/ %
低浓度	0.5	97.6	7.9
中浓度	2.0	92.3	6.3
高浓度	10.0	90.1	5.4

①本底值均未检出。

由表 1 可见,本方法平均加标回收率为 90.1%~97.6%,RSD 为 5.4%~7.9%,准确度和精密度均较好。

### 2.4 污染土样的测定及方法对比实验

选择滨州工业园区某医药中间体企业可能受污染最重的土壤修复地块,采集柱状土样 1 个,采样点位分别为上层(0~0.5m),中层(0.5~1.5m),下层(1.5~3.0m)。每个点位采用 P&T-GC-MS 和 ASE-GC-MS 这 2 种方法分别进行 6 次平行测定。由于样品浓度较高,采用 ASE-GC-MS 方法时,用空白土样将污染土样稀释 100 倍后测定;采用 P&T-GC-MS 时,按高浓度样品前处理步骤进行处理。2 种方法每个点位各做一个空白加标样,加标样质量分数均为 1.0 mg/kg,结果见表 2。

表 2 两种方法测定土样结果比较 ( $n=6$ )

点位	方法	空白加标 回收率/%	$\omega(\text{苯胺})/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$						RSD/%	
			1	2	3	4	5	6		平均值
上层	P&T-GC-MS	94.1	179	198	205	192	193	209	196	5.4
	ASE-GC-MS	41.2	87.3	80.3	98.6	90.2	85.3	88.6	88.4	6.9
中层	P&T-GC-MS	93.6	229	196	201	207	217	210	210	5.6
	ASE-GC-MS	40.3	89.9	80.9	98.3	99.7	93.1	91.9	92.3	7.3
下层	P&T-GC-MS	93.5	234	235	222	230	258	245	237	5.3
	ASE-GC-MS	40.1	96.0	105	110	88.2	117	102	103	9.9

由表 2 可见,同一点位在相同加标水平下,采用 ASE-GC-MS 法,其空白加标回收率明显低于 P&T-GC-MS 法,测定值也明显偏低。主要原因是在溶剂萃取、转移及氮吹浓缩等操作中,土样中的苯胺残留或挥发较大造成的,而 P&T-GC-MS 法避免了上述损失。同时由于土样和工作曲线标样的前处理方法一致,因而减少了系统误差,使测定值准确度提高。P&T-GC-MS 法土样测定的 RSD 范围(5.3%~5.6%)低于 ASE-GC-MS 法的 RSD 范围(6.9%~9.9%),表明 P&T-GC-MS 法的精密度更高。

### 3 结语

建立了 P&T-GC-MS 法测定土壤中苯胺的分析方法,优化了前处理条件,并对色谱柱进行选型,解决了苯胺测定容易出现峰形拖尾的问题。同时对受苯胺污染的修复场地实际土样进行测定,结果显示,本方法苯胺分离效果好,检出限低,重复性好,简单可靠,适用于测定企业土壤及修复场地中的苯胺。

### [参考文献]

- [1] 皮现玉,梁成雪. 苯胺的合成方法与应用[J]. 氯碱工业,1999(6):36-37.
- [2] 罗启仕. 我国城市建设用地水土污染治理现状与问题分析[J]. 上海国土资源,2015,36(4):59-63.
- [3] 冯越,陈丽丽,张童,等. 苯胺的健康效应研究进展[J]. 中华预防医学杂志,2020(2):213-218.
- [4] 丁安帮. 气相色谱串联质谱法测定土壤中的苯胺[J]. 中国石油和化工标准与质量,2019,39(22):43-44.
- [5] 陶云锋,陆亮,崔静,等. ASE-GPC-GC/MS 同时测定土壤中 16 种苯胺类物质[J]. 环境科学与技术,2019,42(2):151-156.
- [6] 张玉霞,沈辰,段秀峰,等. 微波辅助萃取-固相萃取-气相色谱-质谱法测定土壤中苯胺的含量[J]. 理化检验(化学分册),2017,53(10):1200-1202.
- [7] 黄晓华. 顶空气相色谱法测定土壤中苯胺[J]. 分析测试技术与仪器,2012,18(4):227-229.
- [8] 邓延慧,何忠,齐静娴,等. 顶空气相色谱法快速测定土壤中苯、苯胺和硝基苯[J]. 环境监测管理与技术,2009,21(1):22-24.

栏目编辑 周立平