

甲醇提取-吹扫捕集-气质联用法快速测定土壤中8种苯系物

蔡灏兢

(苏州市昆山环境监测站, 江苏 昆山 215316)

摘要:采用甲醇提取-吹扫捕集的前处理方法并结合气相色谱-质谱仪来测定土壤样品中的8种苯系物。实验结果表明,8种苯系物在前处理过程中被有效提取出来并被准确定性和定量,对于低浓度样品也具有较好的实验效果。此方法的检出限为0.3~0.8 μg/kg,测定下限为1.2~3.2 μg/kg。加标低、中、高3种不同质量比的标准物质,经实验分析土壤中8种苯系物相对标准偏差(RSD)为2.1%~6.8%,加标回收率为91.0%~105%,与相关行业标准相比具有一定的优势。

关键词:甲醇提取;吹扫捕集;气质联用;土壤;苯系物

中图分类号:X833;O657.63

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2021)04-0026-04

Rapid Determination of Eight Kinds of Benzene Series in Soil by Methanol Extraction-Purge & Trap-Gas Chromatography-Mass Spectrometry

CAI Hao-jing

(Suzhou Kunshan Environmental Monitoring Station, Kunshan, Jiangsu 215316, China)

Abstract: Eight kinds of benzene series in soil samples are determined by the pretreatment method of automatic methanol extraction followed by purge & trap-GC-MS. The experimental results showed that eight kinds of benzene series could be well extracted in the pre-treatment process and be accurately qualitatively and quantitatively determined, and it also showed good experimental results for low concentration samples. The detection limit of this method ranged from 0.3 to 0.8 μg/kg, and the quantification limit were in the range of 1.2 ~ 3.2 μg/kg. The relative standard deviations (RSD) of eight kinds of benzene series in soil were in the range of 2.1% ~ 6.8%, and the recoveries were in the range of 91.0% ~ 103%, which showed certain superiority compared with the relevant industrial standards.

Key words: Methanol extraction; Purge & trap; Gas chromatography-mass spectrometry; Soil; Benzene series

苯系物是一类广泛存在于环境中的污染物,目前对环境空气和水体中的苯系物研究较多,而对土壤中的苯系物研究较少。土壤中的苯系物由于具有易挥发和易迁移的特点,会进入大气和地下水,并通过呼吸和饮水等途径进入人体,危害人类的健康。苯系物由于含有苯环,结构稳定,不易氧化降解,因此在环境中存在时间长,具有很强的危害性^[1]。我国现行的环境分析标准方法体系中,土壤中挥发性有机物的测定多采用直接顶空的前处理方式^[2-4],也有采用直接吹扫的前处理方式^[5-7]。现行行业标准《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)中规定,当土壤样品浓度较高时,采用甲醇提取后将提取液进行吹扫;当土壤样品浓度较低时,直接加入纯水进行吹扫。由于土壤中基质复杂,容易堵塞进样针,而采用甲醇提取会避免类似问题,现通过相关实验来验证对于低质量比(<200 μg/kg)的土壤样品,也可采用甲醇提取的前处理方法,对土壤中的苯系物进行测定。

1 实验部分

1.1 材料和试剂

空白土壤样品(20~50目);8种标准物质:

收稿日期:2021-03-16;修订日期:2021-04-23

作者简介:蔡灏兢(1981—),男,高级工程师,硕士,从事环境监测工作。

苯、甲苯、乙苯、对-二甲苯、邻-二甲苯、异丙苯、间-二甲苯、苯乙烯(1 000 mg/L, 美国 Agilent 公司); 内标物 (IS): 氟苯、1,4-二氯苯-d4 (200 mg/L, 美国 AccuStandard 公司); 替代物 (sur): 氯苯-d5 (200 mg/L, 美国 AccuStandard 公司)。

甲醇(农残级, 上海安谱实验科技股份有限公司); 实验用水: 二次蒸馏水或通过纯水设备制备的水, 使用前须做空白检验, 确认在目标化合物保留时间区间内没有干扰峰。

1.2 仪器和设备

8890 GC/5977B MS 气相色谱-质谱仪(美国 Agilent 公司), 配 Atomx XYZ 吹扫捕集进样器(美国 Tekmar 公司, 带自动甲醇提取功能); VF-624 ms 毛细管色谱柱(60 m × 320 μm × 1.8 μm, 美国 Agilent 公司)。

1.3 样品制备

取 5 g 空白样品, 加入 10 μL 经稀释后质量浓度为 5 mg/L 的替代物溶液和一个磁力搅拌转子, 放入 40 mL 吹扫瓶中, 通过吹扫捕集进样器进行甲醇添加、提取和稀释, 吹扫管内吹扫捕集, 并由仪器自动添加 10 μL 经稀释后质量浓度为 5 mg/L 的内标溶液。

1.4 仪器参数条件

1.4.1 吹扫捕集条件

甲醇添加体积: 10 mL; 吹扫温度: 恒温 20 °C; 吹扫流量: 40 mL/min; 吹扫时间: 11 min; 干吹扫时间: 1 min; 预脱附温度: 180 °C; 脱附温度: 190 °C; 脱附时间: 2 min; 烘烤温度: 200 °C; 烘烤时间: 6 min。

1.4.2 气相色谱条件

进样口温度: 220 °C; 进样方式: 分流进样(分流比 30:1); 程序升温: 35 °C (2 min), 以 5 °C/min 升到 120 °C, 以 10 °C/min 升到 220 °C (2 min); 流量: 1.0 mL/min; 载气: 氦气。

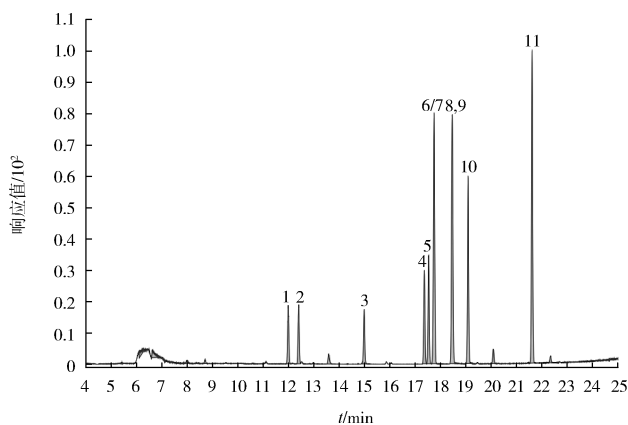
1.4.3 质谱条件

离子源: 电子轰击离子(EI)源; 离子源温度: 230 °C; 离子化能量: 70 eV; 扫描方式: 全扫描(Scan)。

2 结果与讨论

2.1 苯系物总离子流色谱图

土壤中 8 种苯系物、2 种内标物及 1 种替代物总离子流色谱图见图 1。



1—苯; 2—氟苯 (IS); 3—甲苯; 4—氯苯-d5 (sur); 5—乙苯; 6/7—间/对-二甲苯; 8—邻-二甲苯; 9—苯乙烯; 10—异丙苯; 11—1,4-二氯苯-d4 (IS)。

图1 土壤中8种苯系物、2种内标物及1种替代物总离子流色谱图

2.2 条件优化

影响甲醇提取-吹扫捕集效率的因素有提取时间、吹扫时间、吹扫温度等。在烘烤过的 5 g 空白土壤样品中添加苯系物标准物质, 使其质量比为 50 ng/g, 通过测定各组分的加标回收率来探讨实验条件的优化。

2.2.1 甲醇提取时间的影响

吹扫时间为 11 min, 吹扫温度为 20 °C, 甲醇提取时间分别为 2, 4, 6 min, 平行测定 2 次, 测定结果见图 2。由图 2 可见, 甲醇提取时间对加标回收率的影响不大, 提取时间为 2 min 时, 各组分的回收率均 > 90%, 效果良好。

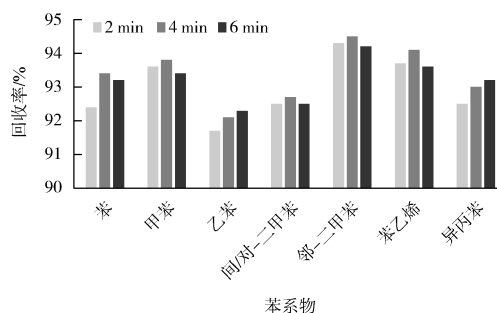


图2 甲醇提取时间对空白土壤加标回收率的影响

2.2.2 吹扫时间的影响

甲醇提取时间为 2 min, 吹扫温度为 20 °C, 吹扫时间分别为 5, 8, 11 min, 平行测定 2 次, 测定结果见图 3。由图 3 可见, 苯、甲苯、乙苯在较短的时

间内已达到较大回收率,二甲苯、苯乙烯和异丙苯则需要更长的时间才能达到更高的回收率。

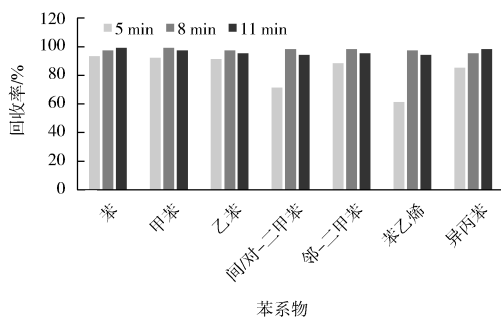


图 3 吹扫时间对空白土壤加标回收率的影响

2.2.3 吹扫温度的影响

甲醇提取时间为 2 min,吹扫时间为 11 min,吹扫温度分别为 20,40,60 °C,平行测定 2 次,测定结果见图 4。由图 4 可见,吹扫温度对于苯系物的加标回收率影响不大。

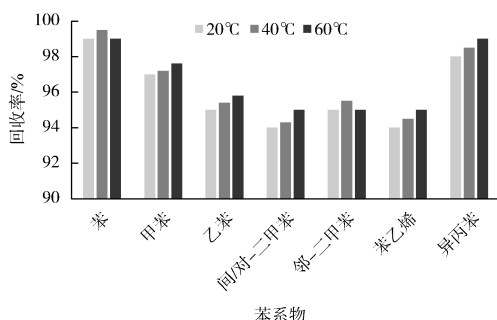


图 4 吹扫温度对空白土壤加标回收率的影响

根据以上实验,得出甲醇提取 - 吹扫捕集的条件为:甲醇提取时间为 2 min,吹扫捕集时间为 11 min,吹扫捕集温度为 20 °C。

2.3 工作曲线

向 5 只吹扫瓶中各加入 5.0 g 空白土壤样品,再加入苯系物标准物质和替代物,同时加入磁力搅拌子后立即密封,配置目标化合物和替代物的质量比分别为 2.0,5.0,10.0,50.0 和 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的土壤样品,上机测试。由仪器自动加入 10 mL 甲醇,提取 2 min,再由仪器转移 100 μL 甲醇提取液后进吹扫管,用 5 mL 纯水稀释后进行吹扫,并自动添加 10.0 μL 内标溶液(5 mg/L)。吹扫完成后进行加热解吸、气相分离和质谱检测,采用内标法建立工作曲线,见表 1。

各组分 5 个质量比水平响应因子的相对标准偏差(RSD)均 < 5%,曲线相关系数(R)均 > 0.999,由此可见在质量比为 2.0 ~ 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 范围内线性关系良好。

表 1 工作曲线结果($n=5$)

序号	苯系物名称	RSD/%	线性回归方程	R
1	苯	2.1	$y=1.27x-0.0261$	0.9997
2	甲苯	3.4	$y=3.02x-0.0939$	0.9996
3	乙苯	2.6	$y=1.98x-0.00269$	0.9996
4/5	间/对-二甲苯	2.9	$y=0.294x+0.00197$	0.9998
6	邻-二甲苯	1.8	$y=1.61x-0.0184$	0.9996
7	苯乙烯	4.9	$y=0.773x-0.0180$	0.9998
8	异丙苯	3.7	$y=1.13x-0.0212$	0.9998

2.4 方法检出限和测定下限

向 7 只吹扫瓶中各加入 5.0 g 空白土壤样品,再各加入标准物质 10 ng,同时加入磁力搅拌子后立即密封,上机测试。依据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2010)的规定进行方法检出限(MDL)与测定下限计算, $\text{MDL} = 3.143 \times S$ (S 为 7 次平行测定的标准偏差),以 4 倍检出限为测定下限,结果见表 2。由表 2 可见,土壤样品中 8 种苯系物的方法检出限为 0.3 ~ 0.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$,测定下限为 1.2 ~ 3.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。实验表明,此方法的方法检出限和测定下限优于文献[2-4]等行业标准中有关苯系物的测定数据。

表 2 土壤中 8 种苯系物检出限及测定下限($n=7$)

序号	苯系物名称	MDL	测定下限
1	苯	0.5	2.0
2	甲苯	0.6	2.4
3	乙苯	0.3	1.2
4/5	间/对-二甲苯	0.8	3.2
6	邻-二甲苯	0.6	2.4
7	苯乙烯	0.5	2.0
8	异丙苯	0.6	2.4

2.5 精密度和准确度

分别在空白土壤样品中加入低、中、高 3 种质量比(5,50 和 80 $\mu\text{g}/\text{kg}$)的标准物质,每组样品配置 6 个,加入磁力搅拌子后立即密封,上机测试。测出每组 6 次测得数据的平均值后计算 RSD 和平均加标回收率,结果见表 3。由表 3 可见,土壤中 8 种苯系物的 RSD 为 2.1% ~ 6.8%,加标回收率为

91.0% ~ 105%。

表3 精密度和准确度 ($n=6$)

序号	苯系物名称	加标质量比/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	测定平均值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	RSD/ %	加标回收 率/%
1	苯	5	4.55	5.2	91.0
		50	46.9	4.4	93.8
		80	78.8	3.7	98.5
2	甲苯	5	4.52	2.1	90.4
		50	46.2	4.5	92.4
		80	74.3	4.2	92.9
3	乙苯	5	9.23	2.7	92.3
		50	94.7	3.1	94.7
		80	76.7	3.9	95.9
4/5	间/对-二甲苯	5	4.48	3.4	89.6
		50	45.6	5.5	91.2
		80	77.2	3.5	96.5
6	邻-二甲苯	5	4.51	4.9	90.2
		50	45.6	3.2	91.2
		80	76.5	3.7	95.6
7	苯乙烯	5	4.62	6.5	92.4
		50	46.1	5.1	92.2
		80	81.7	3.8	102
8	异丙苯	5	4.57	6.8	91.4
		50	46.9	5.3	93.8
		80	84.3	4.1	105

3 结语

采用甲醇提取-吹扫捕集-气质联用法测定

土壤中苯系物,可自动便捷地处理土壤样品,易于实现测试的自动化,且能快速准确地测定土壤中的目标化合物,对于低浓度土壤样品也同样适用。该方法校正曲线线性良好,方法的检出限、精密度和准确度均较满意,相较于现行的行业标准有一定的优势。

[参考文献]

- [1] 林欣萌. 我国农田土壤典型挥发性有机物的测定及其残留特征分析[D]. 浙江:浙江大学,2020.
- [2] 环境保护部. 土壤和沉积物 挥发性有机物的测定 顶空气相色谱法: HJ 741—2015 [S]. 北京: 中国环境科学出版社,2015.
- [3] 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 [S]. 北京: 中国环境科学出版社,2013.
- [4] 环境保护部. 固体废物 挥发性有机物的测定 顶空/气相色谱法-质谱法: HJ 643—2013 [S]. 北京: 中国环境科学出版社,2013.
- [5] 梅明,郭兆云. 土壤挥发性有机物分析方法概述[J]. 武汉大学学报,2013,35(3): 18-24.
- [6] 金辉,徐慧. 吹扫捕集气质联用测定土壤挥发性有机物[J]. 石油化工应用,2012,31(10): 79-81.
- [7] 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.

(上接第13页)

- [7] 李莉,李燃,赵翌晨,等. 天津市典型区域水生态环境功能区划生态功能评价方法研究[J]. 环境科学与管理,2020,45(5): 123-127.
- [8] 孟伟,张远,张楠,等. 流域水生态功能区概念、特点与实施策略[J]. 环境科学研究,2013,26(5): 465-471.
- [9] 郭朝霞,刘孟利. 塔里木河重要生态功能区生态环境质量评价[J]. 干旱环境监测,2012,26(1): 55-58.
- [10] 满卫东,刘明月,李晓燕,等. 1990—2015年三江平原生态功能区生态功能状况评估[J]. 干旱区资源与环境,2018,32(2): 136-141.
- [11] 张丛. 基于RS和GIS的甘南草地生态服务价值评估及其分类经营模式优化[D]. 兰州:兰州大学,2010.
- [12] 侯鹏,翟俊,曹巍,等. 国家重点生态功能区生态状况变化与保护成效评估——以海南岛中部山区国家重点生态功能区为例[J]. 地理学报,2018,73(3): 429-441.
- [13] 刘成. 模糊数学评价法在长江流域重点水功能区水质评价中的应用[C]//中国水利学会青年科技工作委员会. 中国水利学会第三届青年科技论坛论文集. 北京:中国水利学会青年

科技工作委员会:2007.

- [14] 章恒全,王旭华,谢丹. 基于模糊层次分析的城市水环境治理绩效评价[J]. 统计与决策,2006(22): 60-62.
- [15] 谢余初,巩杰,齐姗姗,等. 基于综合指数法的白龙江流域生物多样性空间分异特征研究[J]. 生态学报,2017,37(19): 6448-6456.
- [16] 何哲,桂居铎,于宁,等. 基于主成分分析-熵权-相关性分析的水生态功能及驱动因子综合评价[J]. 中国农学通报,2014,30(26): 178-183.
- [17] 朱薇,周宏飞,李兰海,等. 哈萨克斯坦农业水土资源承载力评价及其影响因素识别[J]. 干旱区研究,2020,37(1): 254-263.
- [18] 胡开明,娄明月,冯彬,等. 太湖流域生态功能综合评价研究[J]. 环境科学与管理,2021,46(2): 184-188.
- [19] 邹秀清,谢美辉,肖泽干,等. 基于熵权-TOPSIS法的乡村发展评价及障碍因子诊断[J/OL]. 中国农业资源与区划,2021: 1-10[2021-07-01]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3513.S.20210622.1105.006.html>.