

建设用地上壤中苯胺的气相色谱-质谱法测定方法研究

赵前龙 耿艳 马文祥

苏州英柏检测技术有限公司

DOI:10.32629/eep.v3i7.920

[摘要] 对建设用地上壤中苯胺的测定进行了研究,当采用超声波萃取、前处理过程中五水合硫代硫酸钠和氨水的投加剂量为2g和200ul时,获得了较好的方法性能:检出限为0.69mg/kg,测定下限为2.76mg/kg,加标回收率>90%,平行样的结果变异系数为2.8%;本文对苯胺前处理过程中回收率低等问题进行了分析探讨。

[关键词] 苯胺; 气相色谱质谱法; 建设用地; 土壤; 超声波萃取

中图分类号: TU-023 **文献标识码:** A

苯胺又名阿尼林、阿尼林油、氨基苯,是一种无色油状液体,是多种工业原料的中间体,主要用于制造染料、药物、树脂、橡胶硫化促进剂。苯胺具有一定的毒性,能引起高铁血红蛋白血症、溶血性贫血和肝、肾损害,为2017年10月27日世界卫生组织国际癌症研究机构公布的致癌物初步整理的清单中的3类致癌物。在我国2018年6月22日发布的《建设用地上壤污染风险管控标准(试行)GB36600-2018》中,苯胺为建设用地上壤污染风险筛选的基本项目。然而,对于土壤中苯胺的检测,国内还没有建立一套完善的分析方法,因此,建立一套操作相对简单、方法性能优异、经济适用的方法势在必行。本文在查阅文献,结合前人的研究基础上,采用超声波对建设用地上壤样品中的苯胺进行萃取,采样气相色谱质谱联用仪进行分析,为污染地块土壤中的苯胺含量分析提供了一种检测手段。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂,气相色谱质谱联用仪(安捷伦7890B,5977B)、超声波萃取器(KQ-500E)、氮吹浓缩仪(恒奥,HAC-24A)、台式电动离心机(科析仪器,LD-3)、固相萃取仪(SUPELCO VISIPREP)、C18固相萃取小柱(1g/6ml)、苯胺标准物质(1000mg/L,溶剂为甲醇);五水合硫代硫酸钠(分析纯)、正己烷-丙酮(1:1,农残

五水合硫代硫酸钠和氨水的加入量对苯胺回收率的影响(单位: %)

氨水 五水合硫代硫酸钠	0ul	50ul	100ul	150ul	200ul	250ul	300ul
0	57.1	61.2	65.5	67.8	68.6	69.4	69.1
0.5g	65.4	66.7	67.4	71.2	75.2	77.9	79.1
1.0g	74.1	74.8	75.1	77.1	81.6	85.2	82.4
1.5g	76.1	78.6	80.0	85.2	89.2	91.4	90.4
2.0g	81.3	83.6	85.7	88.4	93.5	92.8	92.3
2.5g	82.4	82.9	86.6	89.1	92.6	93.1	92.9
3.0g	81.8	83.8	87.4	89.3	93.2	93.4	93.1

级)、氨水(25%~28%,色谱纯)、二氯甲烷(色谱纯)、甲醇(色谱纯)。

1.2 仪器工作条件,毛细管色谱柱: J&W DB-5MS, 30m*0.25mm*0.25um; 进样量: 1ul,不分流; 载气流速: 恒流1. ml/min; 程序升温: 50摄氏度保留5min,以15摄氏度/min升温至280后保留2分钟; 质谱数据采集: SIM&SCAN。

1.3 样品前处理,取10g(精确至0.001g)于螺口三角瓶中,加足量的无水硫酸钠混合搅拌至土壤呈流砂状,加20ml萃取溶剂、一定量的五水合硫代硫酸钠和氨水后旋紧三角瓶瓶盖,在25摄氏度以下的水浴中超声波萃取30min后离心、浓缩至1ml后采用固相萃取(SPE)净化再氮吹浓缩至1ml供GCMS进行测定。

1.4 样品净化,用5ml二氯甲烷,冲洗固相萃取小柱,再用5ml甲醇平衡固相萃取小柱,待柱充满后关闭流速控制阀浸润5min,缓慢打开控制阀,弃去流出液。

在溶剂流干之前,将萃取液全部转入柱内,弃去流出液,在溶剂流干之前,关闭控制阀,加入5ml甲醇,5min后缓慢打开控制阀,接收洗脱液至完全流出。

1.5 标准溶液与校正曲线,将1000mg/L的苯胺用甲醇稀释成1mg/L,2mg/L,5mg/L,10mg/L,20mg/L浓度系列,按照本方法条件进行GCMS测试采集谱图,以选择离子扫描(SIM)中苯胺的定量离子峰的峰面积为纵坐标,标准溶液的浓度为横坐标拟合校正曲线,用于萃取液中苯胺浓度的定量。

2 方法确认

2.1 苯胺氧化、水解抑制剂剂量的确定,苯胺具有一定的不稳定性,属于弱碱性化合物,在前处理过程中易被氧化剂和空气中的氧所氧化,在样品中存在水分子情况下易发生水解,两种因素均会造成前处理回收率低,前处理过程中五水合硫代硫酸钠和氨水的添加会对苯胺的氧化和水解具有抑制作用。对土壤样

品进行苯胺加标,加标后经前处理萃取净化浓缩,萃取液理论浓度为15mg/L,逐渐改变五水合硫代硫酸钠和氨水的加入量,对样品中的苯胺进行加标回收率监控,以确定二者的最佳加入剂量。

实验表明:五水合硫代硫酸钠和氨水的加入对回收率有较为明显的改善,随着二者剂量的增加,回收率逐渐升高,五水合硫代硫酸钠和氨水的最佳加入量分别为2g和200ul。

2.2苯胺方法检出限与测定下限的评估,称取10g某建设用地地块表层土壤,加入无水硫酸钠研磨除水后加入100ul的100mg/L的苯胺后分别加入2g和200ul五水合硫代硫酸钠和氨水,样品中苯胺的理论含量为1.0mg/kg。按照本文中的步骤进行样品前处理、净化浓缩至1ml上GCMS进行测试。平行7次测定后按照方法检出限 $MDL = t_{(n-1,0.99)} \times s$ 对方法检出限进行评估。其中:s为7次平行测定结果的标准偏差(mg/l),因本方法验证的方法检出限评估进行了7次平行样测试, $t_{(n-1,0.99)}$ 取3.14。

方法检出限合理性评判:加标样品含量位于评估出的方法检出限与10倍的评估的方法检出限之间,定量下限为4倍的MDL。土壤中苯胺7次平行加标测定结果及方法检出限评估数据如下:土壤中苯胺平行加标测定结果及方法检出限评估。根据上表的数据可以得出:方法检出限评估合理,按照本文方法,方法检出限为0.69mg/kg,测定下限为2.76mg/kg。

2.3苯胺方法精密度与方法准确度,称取10g某建设用地地块表层土壤,加入无水硫酸钠研磨除水后加入100ul 100mg/L的苯胺后分别加入2g和200ul五水合硫代硫酸钠和氨水,样品中苯胺的理论含量为1mg/kg。通过7次平行样测定结果的变异系数评估其精密度,平均加标回收率评估方法的准确度,测定数据如下:

上表数据表明,本方法能获得较高

化合物名称	平行样 1 (mg/kg)	平行样 2 (mg/kg)	平行样 3 (mg/kg)	平行样 4 (mg/kg)	平行样 5 (mg/kg)	平行样 6 (mg/kg)	平行样 7 (mg/kg)	方法检出 限评估 (mg/kg)
苯胺	0.57	0.62	0.94	1.00	0.83	1.14	0.63	0.69

苯胺方法精密度与方法准

样品名称	平行样 1 (mg/kg)	平行样 2 (mg/kg)	平行样 3 (mg/kg)	平行样 4 (mg/kg)	平行样 5 (mg/kg)	平行样 6 (mg/kg)	平行样 7 (mg/kg)	RSD, %	平均加 标回收 率, %
苯胺	0.995	0.966	0.914	0.977	0.932	0.954	0.951	2.8	95.6

的苯胺的回收率为95.6%,其数据精密度良好。

3 结论与讨论

3.1苯胺属于半挥发性有机化合物,具有一定的极性,能与所接触到的玻璃器皿表面和GCMS部件上的活性点结合,能与样品中的水分、基体杂质等发生作用,此外它具有一定的热不稳定性,在GC进样口会有一定程度的降解,这些因素均会导致在分析过程中其色谱行为不稳定、仪器色谱响应低,加标回收率不理想等问题。在实际分析工作中可以按以下几点需求解决方法:

(1)在分析过程中的前处理采用低温操作,如超声波萃取取代传统的索氏加热回流萃取、水浴K-D浓缩;(2)谨防前处理过程除水不彻底和可能引入水分子的操作环节;(3)彻底清洁所用的玻璃器皿,定期维护仪器进样口、更换衬管、清洗离子源。实验表明:对进样口衬管及其填充的玻璃棉实施硅烷化惰性处理降低活性点,可以显著提高仪器色谱响应。

3.2五水合硫代硫酸钠和氨水的加入可以显著性改善前处理过程中苯胺回收率不理想的问题,其当土壤的取样量为10g时,其最佳加入量分别为2g和200ul。

3.3按照本文方法条件进行操作,获得了较好的方法性能数据:其检出限为0.69mg/kg,测定下限为2.76mg/kg,加标

回收率>90%,平行样的方法变异系数为2.8%,为建设用地土壤中苯胺的检测提供了一种操作简单、经济适用的方法。

[参考文献]

[1]夏新,姜晓旭,邹家素,等.《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ168—2010)对土壤环境监测标准制修订适用性探讨[J].环境监控与预警,2018,10(06):28-31+39.

[2]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(04):227-229.

[3]赵雪松.顶空气相色谱法快速测定土壤中苯、甲苯[J].中国公共卫生,1995,(06):272.

作者简介:

赵前龙(1980--)男,汉族,湖北省监利市人,大学本科,环境监测工程师、质量工程师,任职于苏州英柏检测技术有限公司,实验室技术负责人,研究方向:生态环境治理与监测分析技术。

耿艳(1990--)女,汉族,江苏省淮安市人,大学本科,环境监测工程师,任职于苏州英柏检测技术有限公司,实验室技术主管,研究方向:土壤、水中重金属分析技术。

马文祥(1985--)男,汉族,江苏省大丰人,大学本科,环境科学工程师,任职于苏州英柏检测技术有限公司工程师,实验室技术委员会委员,研究方向:生态环境监测技术。