

土壤中苯系物的顶空气相色谱-质谱联用测定方法研究

鲁炳闻, 韩春媚, 周友亚, 薛南冬, 李发生, 谷庆宝

(中国环境科学研究院 土壤污染与控制研究室, 北京 100012)

摘 要 苯系物是有机化学品泄漏事故中导致土壤污染的主要污染物之一, 但我国目前还没建立土壤中苯系物的标准监测方法。采用顶空气相色谱-质谱联用法(GC-MS)研究了模拟污染土壤中苯系物的测定方法, 优化了顶空作为土壤中苯系物预处理方法的参数, 分析了顶空 GC-MS 测定的精密度、回收率、检出限和定量限等质量控制参数。结果表明, 基质修正液加入量 2 mL、顶空平衡温度 70 °C 和顶空平衡时间 10 min 为最佳的顶空方法参数, 在 11~550 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的质量浓度范围内, 苯系物各组分的浓度与选择离子峰面积线性相关系数均大于 0.99。采用该方法测定土壤中苯系物的平均加标回收率为 89.77%~98.64%, 相对标准偏差为 0.72%~4.64% ($n=5$)。苯系物的检出限($S/N=3$)为 0.01~0.21 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 定量限($S/N=10$)为 0.03~0.71 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

关键词 土壤; 苯系物; 顶空; GC-MS

中图分类号: X830.2 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2010)04-0812-05

Determination of Benzene and Its Analogues in Soil with Headspace GC-MS

LU Bing-wen, HAN Chun-mei, ZHOU You-ya, XUE Nan-dong, LI Fa-sheng, GU Qing-bao

(Department of Soil Pollution Control, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract Benzene and its analogues are common organic pollutants in soil as consequence of uncontrolled spills, accidents of organic chemicals. However, standard method for monitoring of benzene and its analogues has not been established in China. Method of determination of benzene and its analogues in soil with headspace GC-MS was studied in this paper. Working parameters for headspace was optimized. Quality control parameters such as precision, recovery of standard, limit of detection and limit of quantification for the process were determined. Results showed that 2 mL of matrix modifying solution with equilibrium temperature 70 °C and time 10 minutes were the best for headspace procedure. The linear scope of the method was 11~550 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ soil, and the correlation coefficients were higher than 0.99. The average recovery, accuracy, limit of detection and limit of quantification of this method were in the range of 89.77%~98.64 %, 0.72%~4.64%, 0.01~0.21 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ and 0.03~0.71 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ respectively for benzene and its analogues in soil. Monitoring with headspace GC-MS for benzene and its analogues in soil will be a potential method with the advantages of less loss of analyte and time, easy operation, high sensitive and efficiency.

Keywords soil; benzene and its analogues; headspace; GC-MS

石油、化工、炼焦等生产活动及原料与成品的运输泄漏等过程均可导致苯系物进入环境中^[1], 进入环境中的苯系物除了有致癌作用以外还能引起神经系

统的紊乱, 对人体有巨大的毒害作用^[2-3], 而土壤是环境中污染物的主要归宿, 因此采用经济高效的方法开展土壤中苯系物监测, 对于快速获得土壤中苯系物的污染水平显得尤为重要^[4]。国外对苯系物高效准确的监测分析方法的研究起步较早, 且已经确定了较多方法^[5-9]。顶空方法因具有有机溶剂消耗少, 方法简单快捷, 土壤中挥发性有机污染物损失少等特点而在国外受到广泛关注。国内也有部分环境科技人员对土壤中

收稿日期 2009-10-21

基金项目 国家环保公益性行业科研专项(200809095) 科技部科技基础性工作专项项目(2007FY240200)

作者简介 鲁炳闻(1985—), 男, 山东青岛人, 硕士研究生, 从事土壤化学品污染与控制研究。

通讯作者 谷庆宝 E-mail: guqb@craes.org.cn

苯系物顶空前处理及分析方法做了研究^[10-12]。但由于国内对土壤中苯系物监测没有统一的规范方法,当采用顶空方法对土壤中苯系物进行监测时,在进样方式与设备、辅助溶液及检测器的选择等方面存在较大差异,部分方法的检测限仍较高。因此,采用不同顶空方法参数与设备对土壤中苯系物开展顶空前处理研究,对于完善土壤中苯系物的监测手段,建立国家土壤中苯系物的标准监测方法具有现实意义。

1 材料与方法

1.1 仪器装置

Agilent 公司 7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪,配备 HP-5MS 石英毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),Gerstel 公司 MPS2 顶空自动进样器,2 mL、10 mL 移液管,20 mL 顶空瓶,10 μL、100 μL 微量注射器。

1.2 试剂

苯系物的甲醇混合标准样品(GSB07-1043-1999),购自国家环境保护部标准样品研究所,内含苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯及异丙苯,苯系物浓度值为 107~110 μg·mL⁻¹,不确定度(±7~±9)μg·mL⁻¹;甲醇 HPLC 级,购自美国 J.T.Baker 公司;氯化钠与磷酸分析纯,购自北京化工厂;实验用水为去离子和去有机物水(由 Milipore 纯水器制得),使用前在 90℃水浴中用高纯氮气吹 15 min,以进一步除去其中的挥发性有机物成分。

1.3 土样制备

土样为典型的北方土壤北京潮土,其理化性质如表 1 所示。将土壤研磨过 60 目筛,为制备背景土,将过筛后的土壤在 120℃下进行烘烤,以去除挥发性有机物和潮气的影响^[1]。

1.4 仪器条件

本试验所用仪器条件详见表 2。色谱柱升温程序:初始柱温 35℃,以 2℃·min⁻¹升至 40℃,保持 1 min,以 4℃·min⁻¹升至 50℃,保持 1 min。载气为高纯氦气。

1.5 测定步骤

称取 2.00 g 土样放置于 20 mL 顶空瓶中,然后向顶空瓶中加入 2 mL 基质修正液,采用带 PTFE/硅氧烷密封垫的瓶盖对顶空瓶进行密封,将其放在自

表 2 试验中所采用的仪器条件

Table 2 Detecting parameters of headspace GC-MS process

顶空		气相色谱		质谱	
平衡温度/℃	70	进样口温度/℃	260	离子源	EI
平衡时间/min	10	分流比/	20:1	离子源温度/℃	230
进样针温度/℃	90	柱流量/mL·min ⁻¹	2.5	电离能量/eV	69.9
进样体积/mL	1	传输线温度/℃	280	采集方式	全扫描
进样时间/s	2.5			采集质量范围/amu	35~210
振荡频率/r·min ⁻¹	400				

动顶空进样器的托盘上,根据设定的气相色谱和质谱条件对样品进行分析。测定时,通过各组分保留时间和质谱库定性,采用峰面积外标法进行定量。

2 结果与讨论

2.1 全扫描色谱图

取 10 μL 标准储备液加入到盛有 2.00 g 无污染土的 20 mL 顶空瓶中,然后将顶空瓶放入顶空进样装置中进行气-质测定,用质谱定性得到全扫描色谱图见图 1。可以看出,在给定的顶空和气质条件下各物质的分离情况良好,虽然间二甲苯与对二甲苯的出峰位置重合,但大多国家标准中都只对二甲苯的总量规定了限值,所以两者出峰位置重合不影响其监测。总的来说各色谱峰对称且无拖尾,基本达到基线分离。

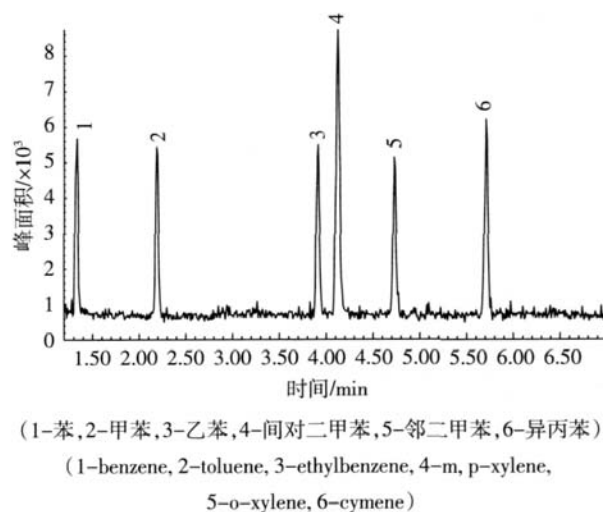


图 1 苯系物的顶空气相色谱峰图

Figure 1 Total ion chromatogram of tested benzene and its analogues

表 1 供试土壤的理化性质

Table 1 Physical and chemical properties for tested soil

pH	密度/g·cm ⁻³	最大持水量/%	有机质/%	CEC/cmole·kg ⁻¹	粘粒/%	粉砂粒/%	砂粒/%	土壤质地
7.28	2.96	29.3	1.13	10.5	11.63	15.12	73.25	砂质壤土

2.2 辅助溶液的选择及加入量

顶空瓶中的辅助溶液可选择基质修正液或高纯水,实验室的前期试验中分别向盛有 2.00 g 加标背景土的顶空瓶中加入 10 mL 基质修正液和高纯水。试验结果表明,在同一标物浓度下,加入基质修正液的峰面积更大。说明向土壤中加入基质修正液,由于盐析作用有助于待测物的挥发,从而可以提高方法的灵敏度。本次试验中采用基质修正液作为辅助溶液。基质修正液的配制参考 EPA5021 方法,向 500 mL 的无有机物纯水中加入磷酸(H_3PO_4)至 pH 为 2,再向其中加入 180 g NaCl,混合均匀,配成饱和溶液。

取 2.00 g 加标土样放置于顶空瓶中,再分别向其中加入 1、2、4、6、10 mL 的基质修正液,采用气相色谱-质谱测定苯系物的峰面积得到图 2。结果表明,当加入 2 mL 基质修正液时,苯系物各组分的峰面积最大,说明此时方法的灵敏度最高。因此,确定 2 mL 为最佳的基质修正液加入体积。

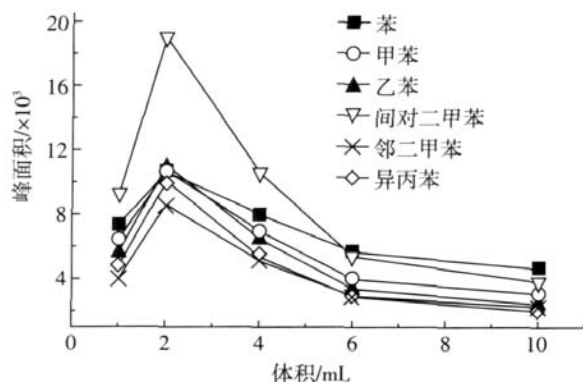


图 2 不同基质修正液加入量对苯系物峰面积变化的影响
Figure 2 Relationship between modifying solution volumes and peak areas of tested benzene and its analogues

2.3 顶空平衡温度

温度的变化在热力学上将引起待测有机物固-液-气三相平衡常数的改变,从而影响分析灵敏度。动力学上则会影响分子的扩散速度。一般情况下,温度高,则蒸气压高,顶空气体的浓度就高,分析的灵敏度相应提高。试验取 2.00 g 加有标准物的背景土放置于顶空瓶中,将顶空平衡时间设定为 10 min,分别在平衡温度为 30、40、50、60、70、80 °C 条件下对土壤中苯系物进行测定,结果如图 3 所示。由图可知,随着温度的升高,各组分的峰面积增大,当平衡温度为 70 °C 时,各组分的峰面积达到极值并发生转折,可知气相中的待测物趋于平衡状态,故将 70 °C 作为顶空方法的平衡温度。

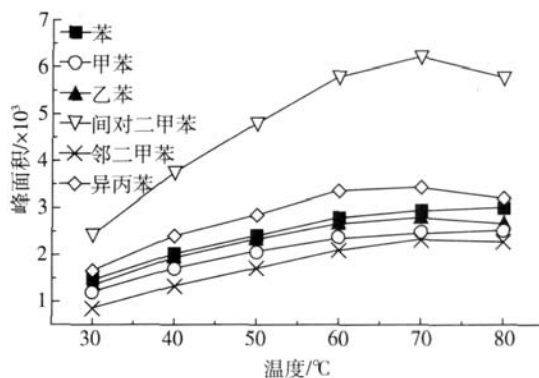


图 3 顶空平衡温度与苯系物峰面积的关系

Figure 3 Effect of equilibrium temperature on peak areas of tested benzene and its analogues

2.4 顶空平衡时间

顶空气相中各组分的分压不仅受温度的影响,而且与平衡时间有着密切的关系,平衡时间主要由被测组分分子从样品基质到气相的扩散速率所决定。本试验设定平衡温度为 70 °C,分别测定平衡时间为 5、10、15、20、30 min 时土壤中苯系物峰面积的变化得到图 4。结果表明,随着时间的增加,各组分的峰面积逐渐增大,当平衡时间为 10 min 时,各组分的峰面积达到极值,此后峰面积无明显变化,表明 10 min 时,气液两相之间达到平衡状态,故将 10 min 作为顶空方法的平衡时间。

2.5 标准曲线

用含有 7 种苯系物的混合标准样品溶液来配制标准储备溶液。取 2.0 mL 的混合标准样品置于 10 mL 的容量瓶中,用甲醇稀释至标定刻度摇匀作为标准储备液。从配制好的储备液中各取 1.5、10、50、100 μL 溶液,分别加入到含有 2.00 g 土壤的 20 mL 顶空瓶中上

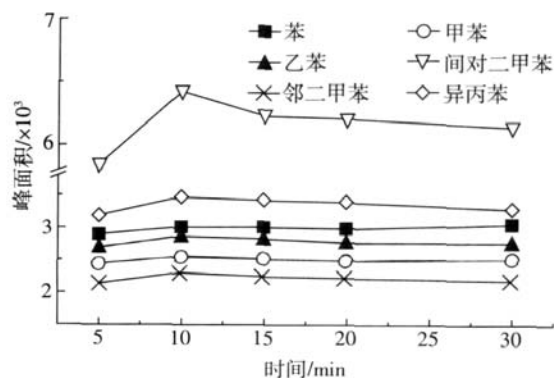


图 4 顶空平衡时间与苯系物峰面积的关系

Figure 4 Effect of equilibrium time on peak areas of tested benzene and its analogues

机监测,制作标准曲线。上述样品换算成土壤中的浓度:1 μL 即 $11 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 5 μL 即 $55 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 10 μL 即 $110 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 20 μL 即 $220 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 50 μL 即 $550 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。采用选择离子峰面积来定量得到苯系物各组分的浓度,以峰面积与对应的浓度进行线性回归,得到各组分的线性方程和相关系数如表 3 所示。

表 3 苯系物的线性方程和相关系数

Table 3 Linear equations and correlation coefficients of benzene and its analogues

分析物	线性方程	相关系数
苯	$y=205.88x+370.45$	0.999 6
甲苯	$y=203.04x+329.3$	0.999 8
乙苯	$y=235.09x-1\ 805.1$	0.999 3
间对二甲苯	$y=423.75x-5\ 165.2$	0.999 2
邻二甲苯	$y=212.11x-1\ 801.5$	0.999 7
异丙苯	$y=202.46x-3\ 611.1$	0.997 6

2.6 精密度和加标回收率

取 2.00 g 无污染背景土放于顶空瓶中,再取 5 μL 储备液加入土壤中,制成各苯系物浓度在 $55 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 左右,测定 5 个平行样。结果表明,苯、甲苯、乙苯、间对二甲苯、邻二甲苯 7 个组分的相对标准偏差均小于 4.64%,平均回收率为 89.77%~98.64%(表 4),试验结果与现有文献中监测方法的精密度和回收率相当^[10-11]。苯的回收率略低,可能是由于苯的挥发性强于其他物质的缘故,说明方法具有好的精密度和准确度。

2.7 方法检出限和定量限

以 3 倍噪音的可辨别响应信号作为土壤中各组分的方法检出限,以 10 倍噪音的可辨别响应信号作为土壤中各组分的定量限^[13],结果如表 5 所示。

由表 5 可知,利用本试验方法对土壤中的苯系物进行测定,检出限均在 $0.01\sim 0.2 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,优于现有文献的试验结果^[10-11,14]。

3 结论

采用顶空 GC-MS 方法测定土壤中苯系物,可有效减少待测物的损失,方法操作简便易行,具有很高

表 5 方法检出限和定量限

Table 5 Limits of detection and limits of quantification of headspace GC-MS process

名称	检出限/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	定量限/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
苯	0.011 6	0.038 7
甲苯	0.010 9	0.036 4
乙苯	0.022 6	0.075 2
间对二甲苯	0.039 3	0.130 9
邻二甲苯	0.092 1	0.307 0
异丙苯	0.212 5	0.708 2

的灵敏度。该方法监测耗时短,有助于减少工作人员的劳动强度,提高劳动效率。此外,顶空作为一种样品的预处理方法,排除或减少了样品的可能污染以及其他杂质对色谱分析的干扰。

本试验采用基质修正液作为辅助溶液,在优化的顶空参数条件下,采用顶空 GC-MS 方法测定土壤中苯系物,在方法的精密度、回收率方面与现有的监测方法相当,而在方法的检出限和定量限等方面优于现有的监测方法。

参考文献:

- [1] Óscar Ezquerro, Gustavo Ortiz, Begona Pons, et al. Determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in soils by multiple headspace solid-phase microextraction[J]. *J Chromatogr A*, 2004, 1035 :17-22.
- [2] Esteve-Turrillas F A, Armenta S, Garrigues S, et al. Headspace-mass spectrometry determination of benzene, toluene and the mixture of ethylbenzene and xylene isomers in soil samples using chemometrics[J]. *Anal Chim Acta*, 2007, 587 :89-96.
- [3] 杨建涛,朱 琨,马 娟,等.土壤中苯系物在表面活性剂溶液中的解吸研究[J]. *农业环境科学学报*, 2003, 22(5) :620-623.
YANG Jian-tao, ZHU Kun, MA Juan, et al. Desorption of benzene compounds from soil in surfactant solution[J]. *Journal of Agro-environment Science*, 2003, 22(5) :620-623.
- [4] Zhouyao Zhang, Janusz Pawliszyn. Headspace solid-phase microextraction[J]. *Anal Chem*, 1993, 65 :1843-1852.
- [5] 中国环境监测总站. 固体废物试验分析评价手册[M]. 北京:中国环境科学出版社, 1992 :295-311.
Environmental Monitoring of China. Test methods for evaluating solid wastes[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1992 :295-311.

表 4 加标土样精密度和回收率

Table 4 Recoveries and precisions of benzene and its analogues in soil samples

样品号	苯	甲苯	乙苯	间对二甲苯	邻二甲苯	异丙苯
标准偏差/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	2.417 1	1.013 8	0.678 9	0.414 3	0.642 6	1.011 2
RSD/%	4.64	1.91	1.23	0.72	1.16	1.67
回收率/%	89.77	92.62	96.96	97.94	97.16	98.64

- [6] Carolina Carrillo-Carri'on, Rafael Lucena, Soledad C'ardenas, et al. Liquid liquid extraction/headspace/gas chromatographic/mass spectrometric determination of benzene, toluene, ethylbenzene, (o-, m- and p-)xylene and styrene in olive oil using surfactant-coated carbon nanotubes as extractant[J]. *J Chromatogr A*, 2007, 1171 :1-7.
- [7] Idoia Arambarri, Maitena Lasa, Rosa Garcia, et al. Determination of fuel dialkyl ethers and BTEX in water using headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-flame ionization detection[J]. *J Chromatogr A*, 2004, 1033 :193-203.
- [8] Minoo D F Askari, Michael P Maskarinec, Stacy M Smith, et al. Effectiveness of purge-and-trap for measurement of volatile organic compounds in aged soils[J]. *Anal Chem*, 1996, 68 :3431-3433.
- [9] Jianying Gan, Sharon Papiernik, Scott R Yates. Static Headspace and gas chromatographic analysis of fumigant residues in soil and water[J]. *J Agr Food Chem*, 1998, 46 :986-990.
- [10] 肖锐敏, 曾昭睿, 范 剑. 顶空气相色谱法测定土壤中 BTEX[J]. 中国环境监测, 1998, 14(6) :18-20.
XIAO Rui-min, ZEN Shao-rui, FAN Jian. The determination of BTEX in soils by headspace gas chromatography[J]. *Environmental Monitoring in China*, 1998, 14(6) :18-20.
- [11] 吴宇锋, 杨家凤, 魏恩棋. 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.
WU Yu-feng, YANG Jia-feng, WEI En-qi. Headspace GC for determining benzene series in soil[J]. *Urban Environment & Urban Ecology*, 2001, 14(6) :40-42.
- [12] 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.
SUN Hua. Method of static headspace-gas chromatography for determination of volatile organic compounds in soils [J]. *Environmental Sciences and Management*, 2008, 33(6) :134-137.
- [13] 贾丽娟, 邓芸芸. 气相色谱-串联质谱法测定土壤中的有机氯农药[J]. 色谱, 2008, 26(6) :697-703.
JIA Li-juan, DENG Yun-yun. Determination of organochlorine pesticides in soils using gas chromatography - tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2008, 26(6) :697-703.
- [14] 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) :125-128
TIAN Jing. Soil quality determination of volatile aromatic hydrocarbons headspace/gas chromatographic method[J]. *Environmental Sciences and Management*, 2007, 32(11) :125-128.