

超声波辅助弱碱性萃取 GC-MS 测定土壤中苯胺的方法研究

苏丹¹ 王为玲² 汪浩¹

1. 吉林省有色金属地质勘查局研究所, 中国·吉林 长春 130012

2. 长春工程学院, 中国·吉林 长春 130012

摘要: 论文研究了氨水调节 pH 值, 超声波辅助萃取, 经过滤、浓缩、净化、定容后 GC-MS 测定土壤中苯胺的试验方法。结果表明: 苯胺的线性范围为 0.2~10.0mg/L, 相关系数为 0.9991, 三个浓度下方法平均回收率 87%~92%, 相对标准偏差 (n=6) 为 1.3%~4.3%, 方法检出限为 0.01mg/kg, 测定下限为 0.04mg/kg。该方法前处理操作简, 单易普及, 且提取效率高, 方法灵敏度、准确度及精密度均能满足土壤环境监测的要求, 可以实现对土壤样品中苯胺的批量测定。

关键词: 超声波辅助; 弱碱性; GC-MS; 苯胺

Research on the Method of Ultrasound Assisted Weak Alkaline Extraction GC-MS Determination of Aniline in Soil

Dan Su¹ Weiling Wang² Hao Wang¹

1. Jilin Nonferrous Metals Geological Exploration Bureau Research Institute, Changchun, Jilin, 130012, China

2. Changchun Institute of Technology, Changchun, Jilin, 130012, China

Abstract: This paper investigates the experimental method for determining aniline in soil by GC-MS after adjusting pH value with ammonia water, ultrasonic assisted extraction, filtration, concentration, purification, and constant volume. The results showed that the linear range of aniline was 0.2~10.0mg/L, with a correlation coefficient of 0.9991. The average recovery rate of the method at three concentrations was 87%~92%, the relative standard deviation (n=6) was 1.3%~4.3%, the detection limit of the method was 0.01mg/kg, and the lower limit of determination was 0.04mg/kg. This method has simple pre-processing operations, is easy to popularize, and has high extraction efficiency. The sensitivity, accuracy, and precision of the method can meet the requirements of soil environmental monitoring, and can achieve batch determination of aniline in soil samples.

Keywords: ultrasound assisted; weak alkalinity; GC-MS; aniline

1 引言

苯胺(分子式 C_6H_7N) 又称阿尼林、阿尼林油、氨基苯, 属于芳香族化合物, 是一种重要的化工原材料, 广泛应用在化工、橡胶、印染等工业生产中, 可以通过呼吸吸入、食道进入和皮肤渗入等途径进入人体内, 对血液和神经系统具有比较强的毒性, 使人产生神经系统症状和内窒息^[1]。环境中苯胺的残余量早已引起了全球各国的关注, 并被美国、日本等国家列入为主要监测项目或优先监测的污染物^[2-3]。

目前, 土壤中苯胺可以通过气相色谱法(GC)、气相色谱-质谱法(GC-MS)、高效液相色谱法(HPLC)^[4]、高效液相色谱-串联质谱(HPLC-MS-MS)等方法进行测定^[5-6]。其中, HPLC-MS-MS 法灵敏度高, 但仪器昂贵, 运行维护费用高, 普及率较低; GC 和 HPLC 方法简单, 普及率高, 但由于土壤基质复杂, 干扰严重, 无法对假阳性进行准确定性; 而 GC-MS 灵敏度高、重复性好, 可以减少假阳性的出现, 是目前环境分析中定性和定量分析的常用方法^[7]。土壤提取方法包括索氏提取、微波辅助萃取、超声波提取、

快速溶剂萃取等^[8-11]。其中, 超声波萃取具有仪器要求简单、试剂使用量少, 萃取速度快等特点。

因此, 论文采用超声波辅助弱碱性萃取 GC-MS 测定土壤中苯胺含量, 在优化检测参数的基础上, 研究土壤内标加入的时机、氨水等条件对苯胺回收率的影响, 实现了土壤中苯胺的快速测定。

2 实验部分

2.1 主要仪器与试剂

仪器: 超声波萃取仪(莱伯泰科仪器有限公司); 氮吹浓缩仪(LabTech, MultiVap-10); 气相色谱-质谱仪(ISQ7000, 美国 thermo)。

试剂:

- ①无水硫酸钠: 优级纯, 400℃烘烤 4h;
- ②五水合硫代硫酸钠: 优级纯;
- ③苯胺标准溶液: 浓度为 1000mg/L;
- ④硝基苯标准溶液: 浓度为 1000mg/L;

- ⑤内标 (苯胺 -D5) 溶液: 浓度为 1000mg/L;
- ⑥替代物 (硝基苯 -D5) 标准溶液: 浓度为 1000mg/L;
- ⑦正己烷: 农残级;
- ⑧丙酮: 农残级;
- ⑨二氯甲烷: 农残级;
- ⑩硅酸镁净化小柱: 2000mg;
- ⑪氨水: 25%~28%;
- ⑫硅藻土: 优级纯。

其中, 无机试剂是天津科密欧化学试剂有限公司, 有机试剂是美国 Fisher Chemical 公司。

2.2 标准曲线配制

中间标准储备溶液: 准确移取 1mL 母液浓度为 1000mg/L 苯胺标准溶液于 10mL 的容量瓶中, 用二氯甲烷稀释定容至刻度, 摇匀, 得到质量浓度为 100mg/L 的中间液, 避光 4℃ 冰箱保存, 备用。

标准工作溶液: 分别移取 10、20、50、100、200、500μL 中间标准储备溶液于 10mL 的容量瓶中, 并分别加入

100μL 浓度为 100mg/L 内标液 (苯胺 -D5), 用二氯甲烷稀释定容, 配制成质量浓度分别为 0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0mg/L 的系列标准溶液, 其中内标物的浓度为 1.0mg/L。避光 4℃ 冰箱保存, 备用。

根据色谱条件测定, 以苯胺质量浓度为横坐标, 响应峰面积为纵坐标, 绘制标准曲线, 标准曲线相关系数 R^2 值为 0.9991。

2.3 样品前处理

称取制备好的土壤样品 5g (精确至 0.01g) 于 50 毫升离心管中, 加入 0.5g 五水合硫代硫酸钠、1.0g 硅藻土混合均匀, 按实验要求加入检测的目标物和替代物, 分别加入 10mL 丙酮-正己烷 (体积比为 1 : 1) 的萃取剂、100μL 氨水, 盖上盖子密封, 混匀。在超声波中提取 15min, 重复萃取 2 次, 每次用约 3mL 丙酮-正己烷混合溶剂润洗离心管, 合并萃取液。再经过滤、浓缩、净化, 定容后待测。

2.4 仪器参数

仪器条件及参数详见表 1、表 2。

表 1 色谱条件

色谱柱型号	载气及流量	进样口温度	进样量	程序升温	质谱检测器条件	传输线温度	离子源温度
TD-5MS 色谱柱 (30m × 0.25mm, 0.25μm)	载气 3.0mL/min	280℃	1.0μL	45℃开始保持 1min, 以 20℃/min 升温到 230℃, 保持 1min	电子轰击离子源 (EI)	280℃	280℃

表 2 质谱参数

化合物	保留时间 /min	窗口宽度	荷质比 (m/z)
苯胺 -D5	5.06	0.5	98
苯胺 -D5	5.06	0.5	71
苯胺 -D5	5.06	0.5	70
苯胺	5.08	0.5	93
苯胺	5.08	0.5	66
苯胺	5.08	0.5	65
硝基苯 -D5	6.04	0.5	82
硝基苯 -D5	6.04	0.5	54
硝基苯 -D5	6.04	0.5	128

3 结果与讨论

3.1 萃取循环次数的选择

选择合适的萃取循环次数可以提高目标物萃取效率, 同时降低基质干扰, 论文比较了萃取循环次数分别为 1 次、2 次、3 次、4 次的提取效果。以石英砂为基体, 加入质量浓度为 50mg/L 的苯胺中间液 1.0mL, 结果如表 3 显示, 当循环次数为 1 次时, 苯胺的回收率最低为 23.4%, 当循环次数为 3 次时, 苯胺的萃取效率得到明显提高, 回收率为 90.7%。但继续循环萃取, 萃取效率不再提高, 并且干扰增加。综合考虑, 论文将萃取循环次数定为 3 次。

表 3 萃取循环次数对苯胺回收率的影响

萃取循环次数	回收率 (%)	
	苯胺	硝基苯 -D5
1	23.4	25.8
2	40.6	45.7
3	90.7	91.4
4	89.1	90.5

3.2 氨水用量选择

因为在碱性条件下, 苯胺大多以分子的形态存在, 比较容易进入萃取相, 氨水是一种弱碱, 较温和, 选择氨水调节萃取体系 pH 值, 使萃取效率提高。论文以石英砂作为

基体, 加入浓度为 1.0mg/L 的苯胺中间液 1.0mL, 分别加入 50 μ L、100 μ L、150 μ L、200 μ L 氨水时进行实验, 结果如表 4 所示, 当氨水用量为 100 μ L 时回收率最好, 回收率为 91.6%, 大于 100 μ L 以后, 回收率没有明显变化。因此, 本实验选择氨水的用量为 100 μ L。

表 4 氨水用量对苯胺回收率的影响

氨水用量 (μ L)	回收率 (%)	
	苯胺	硝基苯 -D5
50	50.8	53.7
100	91.6	90.3
150	89.2	92.3
200	90.4	89.6

3.3 检出限和测定下限

称取 5.0g 石英砂加适量浓度的苯胺标准溶液, 使其浓度为 0.1mg/kg, 经上述设定的参数进行测定, 将 7 次测定结果统计其标准偏差, 测定下限为 0.04mg/kg, 土壤中苯胺的检出限为 0.01mg/kg。具体结果见表 5。

表 5 方法检出限

苯胺质量分数 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$							平均值	标准偏差	检出限 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
1	2	3	4	5	6	7			
0.142	0.137	0.140	0.141	0.139	0.142	0.141	0.141	0.0025	0.01

3.4 精密度及准确度

论文采用处理过的石英砂作为空白基底, 在其中添加苯胺标准溶液进行回收率实验。在选定的实验条件和仪器参数下, 分别对加标量为低 (1.0mg/kg)、中 (2.0mg/kg)、高 (5.0mg/kg) 的石英砂为基体的样品进行测定, 每件样品平行测定 6 次。从表 6 的数据可以看出, 相对标准偏差在 1.3%~4.3%, 回收率在 87%~92%, 表明本方法灵敏度高, 准确性好, 满足规范要求。

表 6 精密度及准确度

苯胺质量分数 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$								RSD/%	回收率 / %
1	2	3	4	5	6	平均值	加标浓度		
0.86	0.90	0.87	0.85	0.93	0.81	0.87	1.00	4.8	87
1.91	1.95	1.82	1.73	1.80	1.85	1.84	2.00	4.3	92
4.56	4.60	4.62	4.72	4.58	4.66	4.62	5.00	1.3	92

4 结语

土壤样品使用氨水调节 pH 值, 采用超声波辅助萃取 GC-MS 测定土壤中苯胺。该方法前处理操作简, 单易普及, 且提取效率高, 方法灵敏度、准确度及精密度均能满足土壤环境监测的要求, 可以实现对土壤样品中苯胺的批量测定。

参考文献:

- [1] 李剑, 栾玲玉, 韩术鑫, 等. 毛细管气相色谱法测定环境空气中 6 种苯胺类化合物[J]. 化学分析计量, 2018, 27(4): 105-107.
- [2] LEITHE W. The Analysis of Organic Pollutants in Water and Wastewater[M]. Ann Arbor Michigan, 1973.
- [3] 赵云芝, 杨坪, 钱蜀. 液相色谱-串联质谱法测定水中 14 种苯胺类化合物[J]. 色谱, 2015, 33(5): 508-513.
- [4] 阿加尔古丽·赛依提, 周梦春, 等. 土壤中苯胺类污染物的液相色谱测定[J]. 新疆环境保护, 2011, 33(1): 22-26.
- [5] 刘田, 陈加伟, 宋洲, 等. 超声提取气相色谱质谱法测定土壤中苯胺和硝基苯[J]. 资源环境与工程, 2020, 34(4): 627-631.
- [6] 周琛, 骆春迎, 余辉菊, 等. 直接进样-液相色谱-串联质谱法同时测定水中的 5 种苯胺类化合物[J]. 分析化学, 2016, 44(6): 935-941.
- [7] 梁焱, 陈盛, 张鸣珊, 等. 快速溶剂萃取-气相色谱质谱法测定土壤中 24 种半挥发性有机物含量[J]. 理化检验-化学分册, 2016, 52(6): 677-683.
- [8] 李丽君, 王娜, 王海娇, 等. 索氏提取-气质联用同时测定土壤中 7 种多氯联苯[J]. 分析实验室, 2009, 28(S2): 4-7.
- [9] 李刚, 程柯森, 丁波涛. 超声萃取分离-气相色谱-质谱法测定土壤中的 3 种酰胺类化合物含量[J]. 理化检验(化学分册), 2016, 52(6): 687-690.
- [10] 张丽, 刘腾飞, 杨代凤, 等. 分散固相萃取-气相色谱测定土壤中有有机磷农药[J]. 环境科学与技术, 2015, 38(10): 134-139.
- [11] 宋晓娟, 李海燕, 尹明明, 等. 快速溶剂萃取-气相色谱-串联质谱法分析海洋沉积物中的 16 种多环芳烃[J]. 色谱, 2018, 36(2): 51-58.
- [12] 李和平, 石勇丽, 张兆鑫, 等. 加速溶剂萃取-气相色谱-质谱法测定土壤中苯胺的部分前处理问题[J]. 中国环境监测, 2022(12).
- [13] 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(2).

作者简介: 苏丹 (1979-), 女, 中国吉林辉南人, 硕士, 正高级工程师, 从事分析检测研究。