



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114660207 A

(43) 申请公布日 2022.06.24

(21) 申请号 202011538198.0

(22) 申请日 2020.12.23

(71) 申请人 沈阳沈化院测试技术有限公司

地址 110021 辽宁省沈阳市铁西区沈辽东
路8-2号

(72) 发明人 侯松岷 高姗 郭静 毕涛
于恒渊 董浩然

(74) 专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限公司 21002

专利代理师 李颖

(51) Int.Cl.

G01N 30/06 (2006.01)

G01N 30/88 (2006.01)

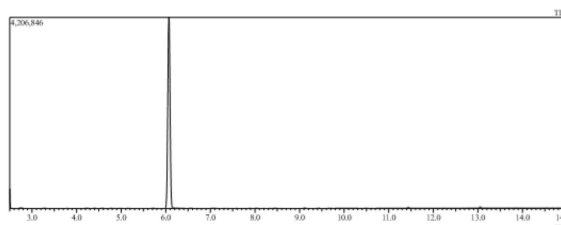
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种同时测定固体废物中多种挥发性苯系物浸出毒性的方法

(57) 摘要

本发明属于氯苯、苯、甲苯、乙苯、二甲苯(邻、间、对)测试技术领域,具体涉及一种同时测定固体废物中多种挥发性苯系物(氯苯、苯、甲苯、乙苯、二甲苯(邻、间、对))浸出毒性的方法。对待检测样品进行处理后,采用顶空/气相色谱法同时测定固体废物中多种挥发性苯系物浸出毒性,将待检测样品与浸提剂按固比为10:1(L/kg)混合,混合后在翻转式振荡装置上震荡8-12h。本发明选择翻转振荡作为样品前处理方式,操作更为简单、方便,同时解决了零顶空提取器样品浸提不充分,加压和放出浸提液的过程造成待测组分损失的问题。提高了样品的浸提效率和待测组分的检测准确度。



1. 一种同时测定固体废物中多种挥发性苯系物浸出毒性的方法,其特征在于:对待检测样品进行处理后,采用顶空/气相色谱法同时测定固体废物中多种挥发性苯系物浸出毒性,将待检测样品与浸提剂按固比为10:1 (L/kg) 混合,混合后在翻转式振荡装置上振荡8-12h。

2. 按权利要求1所述的同时测定固体废物中多种挥发性苯系物浸出毒性的方法,其特征在于:所述振荡于 $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ 下,转速为 $30\pm 2\text{r/min}$ 。

3. 按权利要求1或2所述的同时测定固体废物中多种挥发性苯系物浸出毒性的方法,其特征在于:

1) 将待检测样品经振荡浸提后移至顶空瓶中密封,待用;

2) 标准溶液配制:分别移取待检测样品标准溶液经超纯水配制标准溶液;

3) 顶空条件:炉温: 70°C ,平衡时间:20min,取样针温度: 150°C ,传输线温度: 150°C ,GC循环时间:35min,进样体积:1mL;

4) 将上述步骤1) 和2) 所得待检测样品和标准溶液经顶空处理后经色谱/质谱同时检测出多种挥发性有机物浸出毒性;色谱/质谱条件:色谱柱:Rxi-624Sil MS (30m $\times$ 0.32mm,1.8 μm);柱温:初始温度为 40°C ,保持5min,以 20°C/min 升温速率升至 220°C ,保持3min。柱流速:1.50mL/min,分流比:5:1;离子源温度: 230°C ,接口温度: 250°C ,运行时间:17min;数据采集方式:Scan。

4. 按权利要求3所述的同时测定固体废物中多种挥发性苯系物浸出毒性的方法,其特征在于:所述挥发性苯系物浸出毒性为氯苯、苯、甲苯、乙苯、二甲苯(邻、间、对)中的一种或任意几种。

一种同时测定固体废物中多种挥发性苯系物浸出毒性的方法

技术领域

[0001] 本发明属于氯苯、苯、甲苯、乙苯、二甲苯(邻、间、对)测试技术领域,具体涉及一种同时测定固体废物中多种挥发性苯系物(氯苯、苯、甲苯、乙苯、二甲苯(邻、间、对))浸出毒性的方法。

背景技术

[0002] 顶空-气相色谱/质谱联用法测定挥发性有机物方法原理如下:在一定的温度条件下,顶空瓶内样品中挥发性组分向液上空间挥发,产生蒸汽压,在气液两相达到热力学动态平衡后,气相中的挥发性有机物经气相色谱分离,用质谱仪进行检测。通过与标准物质保留时间和质谱图相比较进行定性,内标法定量。

[0003] GB5085.3-2007附录0固体废物挥发性有机化合物的测定气相色谱/质谱法,规定了固体废物中挥发性有机化合物的气相色谱/质谱的测定方法。该方法将挥发性化合物由静态顶空技术或其他方法引入气相色谱。在这些物质被瞬间挥发进入到细孔毛细管之前,引入到毛细管柱或毛细管预柱上进行富集。柱子通过程序升温来进行物质的分离,通过气相色谱(GC)接口进入质谱(MS)进行检测。从毛细管柱中流出的组分通过分流器进入到质谱仪中。目标物质的鉴定是通过将它们的质谱图与标准物的电子轰击的谱图相比较。该方法通过应用五点校准曲线比较一个主要(定量)离子与内标物质离子的相应来完成定量分析。该方法更适用于毒性物质含量中挥发性组分的测定,但不适用于浸出毒性挥发性组分的测定;该方法分析时间长,影响检测效率。

[0004] 田靖等人,采用顶空/气相色谱法(HS/GC)对固体废物浸出液中挥发性有机物顶空前处理条件、气相色谱分离、定性和定量分析条件进行了研究,优化了固体废物浸出液中挥发性有机物分析的顶空前处理条件和气相色谱分离条件,分析了方法的检出限、精密度及回收率等质量控制参数。鞍山市环境监测中心站钟岩本方法采用静态顶空进样技术对土壤样品进行处理,利用气相色谱质谱联用对土壤中挥发性有机物(37种)进行了测定分析,通过测定得到最低检出浓度为:0.39~1.76 $\mu\text{g}/\text{kg}$;加标回收率为:69.8%-110.2%;RSD为:3.1%-10%.,结果评价,灵敏度及测定结果较为满意。吕庆建立了涂料中5种挥发性有机物(VOCs)的顶空气相色谱-质谱分析方法.对溶剂,平衡温度,平衡时间,GC—MS的分离检测等实验条件进行了优化。涂料样品经N,N-二甲基甲酰胺(DMF)-水(1:1,体积比)溶解分散,经90 $^{\circ}\text{C}$,90min静态顶空后,通过DB—VRX色谱柱分离和质谱检测,外标法定量.结果表明,方法的线性范围为0.0133~6.67 mg/L ,5种VOCs的定量下限(LOQ)不高于10 mg/kg ,平均加标回收率为82%~105%,相对标准偏差(RSD)为0.5%~3.9%,该方法适用于实际样品中5种VOCs的检测。但上述检测方法多组分分离度较差,检测时间长且测试成本高,不适用于样品量较大的测定。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种同时测定固体废物中多种挥发性苯系物(氯苯、苯、甲

苯、乙苯、二甲苯(邻、间、对))浸出毒性的方法。

[0006] 为实现上述目的,本发明采用的分析方法的步骤是:

[0007] 一种同时测定固体废物中多种挥发性苯系物浸出毒性的方法,对待检测样品进行处理后,采用顶空/气相色谱法同时测定固体废物中多种挥发性苯系物浸出毒性,将待检测样品与浸提剂按固比为10:1 (L/kg) 混合,混合后在翻转式振荡装置上震荡8-12h。

[0008] 所述震荡于 $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ 下,转速为 $30\pm 2\text{r/min}$ 。

[0009] 进一步的说:

[0010] 1) 将待检测样品经震荡浸提后移至顶空瓶中密封,待用;

[0011] 2) 标准溶液配制:分别移取待检测样品标准溶液经超纯水配制标准溶液;

[0012] 3) 顶空条件:炉温: 70°C ,平衡时间:20min,取样针温度: 150°C ,传输线温度: 150°C ,GC循环时间:35min,进样体积:1mL;

[0013] 4) 将上述步骤1) 和2) 所得待检测样品和标准溶液经顶空处理后经色谱/质谱同时检测出多种挥发性有机物浸出毒性;色谱/质谱条件:色谱柱:Rxi-624Sil MS ($30\text{m}\times 0.32\text{mm}$, $1.8\mu\text{m}$);柱温:初始温度为 40°C ,保持5min,以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率升至 220°C ,保持3min。柱流速: $1.50\text{mL}/\text{min}$,分流比:5:1;离子源温度: 230°C ,接口温度: 250°C ,运行时间:17min;数据采集方式:Scan。

[0014] 所述挥发性苯系物浸出毒性为氯苯、苯、甲苯、乙苯、二甲苯(邻、间、对)中的一种或任意几种。

[0015] 所述标准溶液配制:分别移取250 μL 氯苯、苯、甲苯、乙苯、二甲苯(邻、间、对)标准溶液(外购有证书标准溶液)于25mL容量瓶中,用超纯水定容至刻线,制得浓度为10mg/L的混合标准溶液。分别取0.2、mL、0.5mL、1.0mL、2.0mL、3.0mL和5.0mL浓度为10mg/L的混合标准溶液于10mL容量瓶,用基质改性剂定容至刻线,制得浓度为0.2mg/L、0.5mg/L、1mg/L、2mg/L、3mg/L和5mg/L的混合标准溶液。

[0016] 本发明所具有的优点:

[0017] 本发明方法在样品前处理方面,采用翻转振荡的操作方法,按照挥发性组分浸出毒性的样品浸提要求,使用超纯水作为浸提剂进行样品前处理,样品浸提条件为调节转速 $30\pm 2\text{r/min}$,于 $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ 下振荡 $18\pm 2\text{h}$,可满足目标组分测定的样品前处理要求。选择翻转振荡作为样品前处理方式,操作更为简单、方便,同时解决了零顶空提取器样品浸提不充分,加压和放出浸提液的过程造成待测组分损失的问题。提高了样品的浸提效率和待测组分的检测准确度。

[0018] 本发明采用顶空-气相色谱-质谱联用分析方法,进一步用超纯水翻转振荡浸提后的样品可直接密封于顶空瓶中用于测定,避免挥发性组分在样品转移过程中的损失和污染;采用气相色谱/质谱联用法可同时对目标组分进行定性和定量分析,且检测灵敏度高,保证检测结果的灵敏、准确和可靠,避免因定性不准确造成的假阳性结果。本方法耗时时间短,在17min内实现了对氯苯、苯、甲苯、乙苯、二甲苯(邻、间、对)的测定。采用气相色谱/质谱联用法降低了环境对整个实验的干扰,保证了方法的灵敏度和准确度,建立了一种快速高效、高灵敏度、高准确度的常规检测方法。

附图说明

[0019] 图1为本发明实施例提供的甲苯的色谱图。

[0020] 图2为本发明实施例提供的氯苯、苯、甲苯、乙苯、二甲苯(邻、间、对)混标的总离子流图;其中,1、苯;2、甲苯;3、氯苯;4、乙苯;5、二甲苯(间、对)6、邻二甲苯。

具体实施方式

[0021] 以下结合实例对本发明的具体实施方式做进一步说明,应当指出的是,此处所描述的具体实施方式只是为了说明和解释本发明,并不局限于本发明。

[0022] 本发明中使用的试剂为:氯苯、苯、甲苯、乙苯、二甲苯(邻、间、对)标准物质(北京坛墨质检科技有限公司);超纯水;氯化钠(分析纯);磷酸(分析纯)。

[0023] 本发明中使用的仪器和设备为:电子天平(METTLER TOLEDO);翻转振荡器(北京国环高科自动化技术研究院);顶空-气相色谱/质谱联用仪(岛津QP2020)

[0024] 实施例1:

[0025] 以甲苯测定为例,验证方法准确度:

[0026] 步骤一、称量:称取空白土样10g于密封瓶中,加入0.5mL1000ppm甲苯储备液,配置成质量浓度为50mg/kg的空白加标样品,按液固比为10:1(L/kg)与以超纯水作为的浸提剂混合。

[0027] 步骤二、浸提:将密封瓶固定在现有的翻转式振荡装置上,调节转速为 30 ± 2 r/min,于 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 下分别翻转0.5h、1h、2h、5h、8h、10h和12h。

[0028] 步骤三、样品测定:直接移取上述不同翻转时间的浸提液各2mL分别于顶空瓶中,加入3mL的基质改性剂(量取500mL超纯水,用磷酸调节pH小于2,加入180g氯化钠,溶解并混匀),加盖密封,待测。

[0029] 步骤四、标曲配制:挥发性组分测定以甲苯为例。移取1.0mL1000mg/L的甲苯标准溶液(外购有证书标准溶液)于10mL容量瓶中,用超纯水定容至刻线,制得理论浓度为100mg/L的甲苯标准溶液。分别取0.05mL、0.1mL、0.2mL、0.5mL、1.0mL和2.0mL 100mg/L的混合标准溶液于10mL容量瓶,超纯水定容至刻线,制得理论浓度为0.5mg/L、1mg/L、2mg/L、5mg/L、10mg/L、20mg/L的甲苯系列标准溶液。分别移取5mL标准溶液上机测定(参见图1)。

[0030] 步骤五、GC/MS仪器条件:色谱柱:Rxi-624Si1 MS(30m,0.32mm,1.8 μm)。

[0031] 炉温: 70°C ,平衡时间:20min,取样针温度: 150°C ,传输线温度: 150°C ,GC循环时间:35min,进样体积:1mL。柱温:初始温度为 40°C ,保持5min,以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率升至 220°C ,保持3min。柱流速:1.50mL/min,分流比:5:1。离子源温度: 230°C ,接口温度: 250°C ,运行时间:17min。数据采集方式:Scan

[0032] 测试结果表明:翻转10h的样品甲苯回收率最高,达86.7%。

[0033] 本试验的方法验证过程:

[0034] (1) 线性:由步骤四标准配置后按照步骤五的条件进行测试配制理论浓度为0.5mg/L、1mg/L、2mg/L、5mg/L、10mg/L、20mg/L的甲苯系列标准溶液。按方法规定的色谱条件进行测定。以浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,绘制甲苯的标准曲线,该标准曲线线性良好,相关系数R大于0.999,曲线各点准确度在80%-120%之间。(参见表1)

[0035] (2) 准确度和精密度:用空白加标的方式来验证本方法的准确度和精密度。由步骤

三标准配置后按照步骤五的条件进行测试,在调节转速为 $30 \pm 2 \text{ r/min}$,于 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 下分别翻转0.5h、1h、2h、5h、8h、10h和12h。下甲苯回收率(参见表1)。从称样开始平行制备5个空白加标样品进行测定。

[0036] 表1本方法线性、准确度和精密度数据

序号	翻转时长(h)	线性方程	相关系数R	平均回收率(%)	相对标准偏差RSD(%)
[0037]	1	$Y=2923305X+28097$	0.999777	23.7	3.2
	2			28.1	4.3
	3			31.6	3.5
	4			50.4	4.5
	5			76.0	3.2
	6			86.7	2.2
	7			82.8	2.8

[0038] 结果表明,翻转10h的样品甲苯回收率最高,达86.7%,精密度RSD为2.2%,说明本方法均有良好的准确度和精密度。

[0039] 实施例2:

[0040] 某污水处理厂污泥中氯苯、苯、甲苯、乙苯、二甲苯(邻、间、对)浸出毒性的测定:

[0041] 步骤一、样品前处理:采取的污泥样品密封在棕色采样瓶中, -4°C 下保存。称取约30g的样品,置于提取容器中,按液固比为10:1(L/kg)加入浸提剂(超纯水)。容器密闭后固定在翻转式振荡装置上,调节转速为 $30 \pm 2 \text{ r/min}$,于 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 下振荡10h。

[0042] 步骤二、样品制备:准确移取5mL的浸提液于顶空瓶中,加入一定量的氯化钠,加盖密封,待测。

[0043] 步骤三、标准溶液配制:分别移取250 μL 氯苯、苯、甲苯、乙苯、二甲苯(邻、间、对)标准溶液(外购有证书标准溶液)于25mL容量瓶中,用超纯水定容至刻线,制得浓度为10mg/L的混合标准溶液。分别取0.2、0.5、1.0、2.0、3.0和5.0mL浓度为10mg/L的混合标准溶液于10mL容量瓶,用基质改性剂定容至刻线,制得浓度为0.2mg/L、0.5mg/L、1mg/L、2mg/L、3mg/L和5mg/L的混合标准溶液(参见图2)。

[0044] 步骤四、顶空条件:炉温: 70°C ,平衡时间:20min,取样针温度: 150°C ,传输线温度: 150°C ,GC循环时间:35min,进样体积:1mL;

[0045] GC/MS仪器条件:色谱柱:Rxi-624Sil MS(30m,0.32mm,1.8 μm)。

[0046] 柱温:初始温度为 40°C ,保持5min,以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率升至 220°C ,保持3min。柱流速:1.50mL/min,分流比:5:1。离子源温度: 230°C ,接口温度: 250°C ,运行时间:17min。数据采集方式:Scan

[0047] 测试结果表明:该污水处理厂的污泥中氯苯、苯、甲苯、乙苯、二甲苯(邻、间、对)浸出毒性的测定结果均为未检出。

[0048] 实施例3:

[0049] 某汽车公司喷漆车间废石灰中氯苯、苯、甲苯、乙苯、二甲苯(邻、间、对)浸出毒性的测定:

[0050] 步骤一、样品前处理:采取的废石灰样品密封在棕色采样瓶中, -4°C 下保存。称取约30g的样品,置于提取容器中,按液固比为10:1(L/kg)加入浸提剂(超纯水)。容器密闭后

固定在翻转式振荡装置上,调节转速为 30 ± 2 r/min,于 23 ± 2 °C下振荡10h。

[0051] 步骤二、样品制备:准确移取一定体积的浸提液于顶空瓶中,加入一定量的氯化钠,加盖密封,待测。

[0052] 步骤三、标准溶液配制:分别移取250 μ L氯苯、苯、甲苯、乙苯、二甲苯(邻、间、对)标准溶液(外购有证书标准溶液)于25mL容量瓶中,用超纯水定容至刻线,制得浓度为10mg/L的混合标准溶液。分别取0.2,mL、0.5mL、1.0mL、2.0mL、3.0mL和5.0mL浓度为10mg/L的混合标准溶液于10mL容量瓶,用基质改性剂定容至刻线,制得浓度为0.2mg/L、0.5mg/L、1mg/L、2mg/L、3mg/L和5mg/L的混合标准溶液。

[0053] 步骤四、顶空条件:炉温:70 °C,平衡时间:20min,取样针温度:150 °C,传输线温度:150 °C,GC循环时间:35min,进样体积:1mL;

[0054] GC/MS仪器条件:色谱柱:Rxi-624Sil MS (30m,0.32mm,1.8 μ m)。

[0055] 柱温:初始温度为40 °C,保持5min,以20 °C/min升温速率升至220 °C,保持3min。柱流速:1.50mL/min,分流比:5:1。离子源温度:230 °C,接口温度:250 °C,运行时间:17min。数据采集方式:Scan

[0056] 测试结果表明:该汽车公司喷漆车间废石灰中乙苯的浸出毒性测定结果为0.29mg/L,间二甲苯的浸出毒性测定结果为0.012mg/L,苯、氯苯邻二甲苯和对二甲苯的浸出毒性测定结果为未检出。

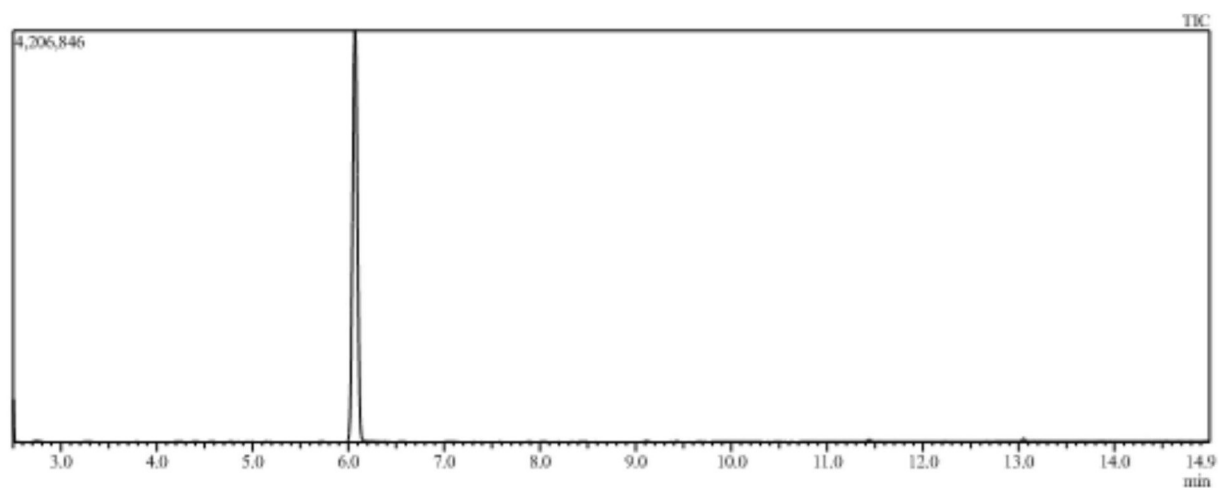


图1

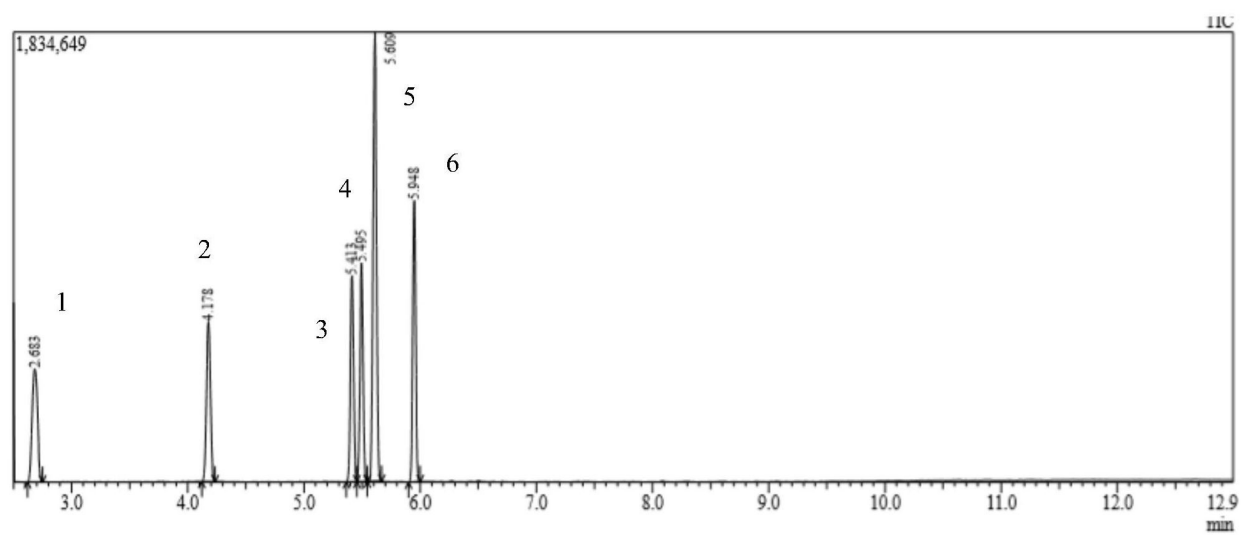


图2