

快萃仪/GC-MS 法测定土壤中 11 种半挥发性有机物

张安丰, 杨 健, 邓昭祥, 钟 蕾, 杜作灵, 邓云江, 石春兰, 张 舟

(贵州省地质矿产中心实验室, 贵州 贵阳 550018)

[摘 要] 本文建立了快速溶剂萃取仪(Buchi 瑞士)-气相色谱-质谱仪(GC-MS)测定土壤中 11 种半挥发性有机物(SVOCs)含量的方法。土壤样品经正己烷-丙酮(1:1)快速溶剂萃取, 换相浓缩后, 利用硅酸镁小柱进行净化, 直接进 GC-MS 测定。结果表明, 在 $10.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \sim 1\,000 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度范围内, 11 种半挥发性有机物(SVOCs)的线性相关系数 ≥ 0.995 以上, 平均响应因子 $\text{RFRSD} \leq 9.80$, 方法的检出限为 $0.000\,4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \sim 0.000\,8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 测定下限为 $0.001\,6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \sim 0.003\,3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。以空白样品为基体进行加标回收试验, 所得回收率为 $74.6\% \sim 102.4\%$, 替代物荧蒹- D_{10} 回收率为 $80.0\% \sim 92.0\%$, 测定值的相对标准偏差 ($n=7$) 在 $2.24\% \sim 10.2\%$ 之间。该方法灵敏、快速、准确可靠, 完全满足实验室对实际土壤中 11 种半挥发性有机物(SVOCs)的检测要求, 可为土壤中 11 种半挥发性有机物(SVOCs)的污染情况提供快速检测依据。

[关键词] 快速溶剂萃取 气相色谱-质谱法 土壤 SVOCs

[中图分类号] S153.6+2; O652.63; O657.63; X833 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1000-5943(2020)-04-0551-07

半挥发性有机污染物(SVOCs)是指沸点在 $170^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$ 、蒸汽压在 $13.3 \text{ Pa} \sim 105 \text{ Pa}$ 的有机物, 主要包括苯胺类、多环芳烃、多氯联苯类、硝基苯类、亚硝基胺类、苯酚类等化合物(顾骏等, 2017; 王喜智等, 2017; 王少娟等, 2018)。基质复杂的耕地土壤环境中 SVOCs 涵盖化合物种类繁多, 提取方法也繁杂不一(黄振中, 2016; 张大为等, 2018; 周峥惠等, 2019; 李兵兵, 2020), 同时检测数据质量的可靠性与实验室人员技术水平、分析仪器的性能、分析方法等因素相关(况云所, 2020)。目前我国耕地土壤环境仍存在大多有机污染物底数不清, 以及监测、监管和风险防控体系尚不健全等因素, 成为了生态文明建设的掣肘之一(周宏春, 2019; 张娟, 2019; 周琦, 2020; 欧浩, 2020)。因此, 通过排查耕地土壤的半挥发性有机物污染状况, 建立一种快速、简单、有效的耕地土

壤中半挥发性有机物的检测方法显得尤为重要。

根据《HJ 834-2017 土壤和沉积物 半挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法》, 存在不同类别化学差异性的半挥发性有机物(SVOCs)前处理方法不一致, 加大了检测难度以及成本, 如酚类要求衍生化, 特定种类半挥发性有机物净化所需柱子不一致, 极性化合物在进样口易出现分解, 而且苯胺无列出具体参数等等(中华人民共和国环境保护部, 2017)。本文中苯胺、硝基苯、二氯酚较易在提取、浓缩、上机进样过程中极易挥发, 对回收率的控制带来极大难度(中华人民共和国环境保护部, 2017; 中华人民共和国环境保护部, 2016)。因此, 本文结合快速溶剂萃取仪和气相色谱-质谱仪(GC-MS)建立了一种对耕地土壤中较有代表性的 11 种半挥发性有机物的分析方法。其中苯胺是重要的化工中间体, 主要来源于印染、橡胶、制

[收稿日期] 2020-04-28 **[修回日期]** 2020-08-10

[基金项目] 贵州省地质矿产勘查开发局地质科研项目, 土壤中不同种类半挥发性有机污染物检测方法优化及其应用研究(黔地矿科合[2020]36号)。

[作者简介] 张安丰(1989—), 男(苗族), 工程师, 硕士研究生, 主要从事水质、土壤等检测分析工作。E-mail: 531434939@qq.com。

药、纺织等工艺生产过程,对人体具有致癌致突变作用(袁艳丽 等,2019;贾建平,2020);硝基苯是重要的化工原料和中间体,同时又是环境污染源之一(王桂珍,2018);二氯酚能引起土壤环境的生态变异或破坏生态系统的物质平衡,会通过食物链的富集作用最终影响到人类的健康(刘楚琛 等,2018;杨珂,2019);苯并[a]芘是公认的强致癌物质,主要存在于煤焦油、各类炭黑和煤、石油等燃烧产生的烟气、香气烟雾和汽车尾气中,能在土壤中累积,并造成污染(潘文,2019;邓昭祥 等,2020)。目前,针对这 11 种半挥发性有机物进行同时检测少有报道(王喜智 等,2017;顾骏 等,2017;田福林 等,2017;王少娟 等,2018;周峥惠 等,2019;李兵兵,2020),本文经过提取、浓缩、除水、净化和氮吹定容后进行上机测定,通过保留时间以及特征离子进行定性分析,选择离子扫描内标法进行定量。该方法灵敏度高、快速、简单、准确度可靠。

表 1 11 种半挥发性有机物混标及相关离子

Table 1 Mix and relative ions of 11 semi-volatile organic compounds (SVOCs)

序号	化合物	保留时间(min)	纯度(%)	定量离子(m/z)	辅助离子(m/z)
1	苯胺	6.082	99.0	93	66、65
2	2-氯苯酚	6.209	98.0	128	93、63
3	硝基苯	7.102	99.2	77	123、51
4	萘	7.934	99.0	128	129
5	荧蒽-D10	18.626	99.9	212	211
6	苯并(a)蒽	22.750	99.5	228	226、229
7	蒽	22.848	96.0	228	226、229
8	苯并(b)荧蒽	25.346	99.5	252	126、250
9	苯并(k)荧蒽	25.404	99.9	252	126、250
10	苯并(a)芘	26.104	99.4	252	250、253
11	茚并(123-cd)芘	29.499	99.5	276	138、274
12	二苯并(a,h)蒽	29.637	99.8	278	139、276

1.2 样品保存

鉴于土壤有机样品保存条件和样品检测的特殊性,样品于洁净的磨口棕色玻璃瓶中密封、避光、4℃以下冷藏,10 天内完成提取。若不及时分析,在-18℃避光保存 6 个月。

1.3 实验方法

1.3.1 标准曲线的配制

将 11 种半挥发性有机物混标溶液配制成:10.0 μg/L、25.0 μg/L、50.0 μg/L、100 μg/L、250 μg/L、500 μg/L、1 000 μg/L 的标准溶液系列,加

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

E-916 加压快速溶剂萃取仪(Buchi 瑞士);7890B-7000D 气相色谱-质谱联用仪(Agilent 美国),配自动进样器;R300 旋转蒸发仪(Buchi 瑞士);EFAA-DC-24-RT 氮吹仪(上海安谱科学仪器有限公司);SPE 小柱(Florisil 1.0 g, 10 ml, CNW)。

11 种半挥发性有机物(见表 1)混合标准溶液(2 000 mg/L, TMstandard);5 种氘代混标(2 000 mg/L, O2Si, 美国);荧蒽-D₁₀(1000mg/L;美国 O2Si);正己烷(农残级, CNW);丙酮(农残级, TEDIA, 美国);二氯甲烷(农残级, CNW);无水硫酸钠(上海国药化学试剂有限公司);石英砂(Buchi 瑞士);硅藻土(CNW)。

入相同梯度浓度的荧蒽-D₁₀作为替代物,后加入 200 ng 内标,封存待用。

1.3.2 样品前处理

将所采土壤样品置于研钵盘中,除去枝棒、叶片、石子等异物,充分混匀。称取 10 g(精确至 0.01 g)新鲜样品,加入适量的粒状硅藻土,搅拌均匀,研磨成细粒状;并装入加压流体萃取池中,用正己烷-丙酮(1:1)经快速溶剂萃取仪萃取后,取萃取液浓缩至 2 ml,加入适量无水硫酸钠除水,用二氯甲烷-正己烷溶液洗脱相关化学品,氮吹浓缩至约 0.5 ml,加入 200 ng 内标,再使用正己烷定容到 1.0 ml,用气相色谱-质谱仪检测(中华人民

共和国环境保护部,2017;中华人民共和国环境保护部,2016)。

1.3.3 色谱-质谱条件

毛细管色谱柱:HP-5MS Ui(30 m×0.25 mm×0.25 μm);进样口温度:280℃;载气及规格:高纯氮气≥99.999%;载气流速:1.0 ml/min;进样量:1.0 μL;进样方式:分流进样,分流比(10:1);柱温升温程序:40℃保持2.0 min,20.0℃/min升至180℃,保持5.0 min,10℃/min升至290℃,保持8 min,后运行50℃。溶剂延迟:5 min;离子源类型:EI;离子源温度:230℃;检测方式:选择性扫描(SIM)模式;定量离子及定性离子见表1。

2 结果与讨论

2.1 标曲和检出限相关参数

经过前处理和上机方法优化,得出标曲的线性、平均响应因子、检出限和测定下限。以目标化合物浓度和内标化合物浓度比值为横坐标,以目标化合物定量离子响应值和内标化合物定量离子响应值的比值与内标化合物质量浓度的乘积为纵

坐标,绘制校准曲线。如下表2所示,标曲的线性相关性(R^2)≥0.995以上,平均响应因子(RF RSD)≤9.80以下,方法检出限和测定下限满足方法要求(中华人民共和国环境保护部,2017),结果令人满意。

2.2 精密度和准确度

分别选空白硅藻土加入三组不同加标浓度分别为0.005 mg/kg、0.020 mg/kg、0.50 mg/kg的样品进行精密度和准确度试验,水平平行测量7次。结果如表3所示,当11种半挥发性有机物加标水平为0.005 mg/kg时,加标回收率在74.6%~98.2%,相对标准偏差3.03%~6.98%,相对偏差2.11%~8.93%;当加标水平为0.020 mg/kg时,加标回收率75.4%~102.4%,相对标准偏差2.54%~9.79%,相对偏差3.24%~10.9%;当加标水平为0.50 mg/kg时,加标回收率77.1%~96.6%,相对标准偏差2.60%~10.2%,相对偏差3.25%~12.4%;替代物荧蒹-D₁₀回收率为80.0%~92.0%。可见,方法的准确度和精密度良好,满足规定方法的质控要求(中华人民共和国环境保护部,2017)。

表 2 11 种半挥发性有机物标准曲线相关性、检出限及测定下限

Table 2 The linear equation and correlation coefficients of the 11 SVOCs standard curve

序号	化合物	相关性(R^2)	平均响应因子(RF RSD)	检出限(mg/kg)	测定下限(mg/kg)	方法规定检出限(mg/kg)	方法规定测定下限(mg/kg)
1	苯胺	0.995	4.356 8	0.000 5	0.002 0	/	/
2	2-氯苯酚	0.995	5.835 8	0.000 8	0.003 1	0.06	0.24
3	硝基苯	0.997	8.332 9	0.000 8	0.003 3	0.09	0.36
4	萘	0.998	7.472 7	0.000 7	0.003 0	0.09	0.36
5	荧蒹-D ₁₀	0.995	6.215 4	0.001 3	0.005 2	/	/
6	苯并(a)蒹	0.998	6.234 7	0.000 8	0.003 3	0.1	0.4
7	蒽	0.998	3.605 7	0.000 4	0.001 6	0.1	0.4
8	苯并(b)荧蒹	0.996	9.797 6	0.000 4	0.001 8	0.2	0.8
9	苯并(k)荧蒹	0.995	9.344 8	0.000 7	0.002 9	0.1	0.4
10	苯并(a)芘	0.996	7.621 8	0.000 6	0.002 3	0.1	0.4
11	茚并(123-cd)芘	0.996	8.997 6	0.000 5	0.002 0	0.1	0.4
12	二苯并(a,h)蒹	0.995	6.287 9	0.000 7	0.002 9	0.1	0.4

2.3 实际样品分析

采用本文所建方法对不同地区8个点位耕地质量调查土壤样品进行检测,发现11种半挥发性有机物均有检出,结果见表4,样品目标物含量在0.000 0 mg/kg~0.213 3 mg/kg之间,加

入荧蒹-D₁₀替代物(0.010 mg/kg)回收率为78.0%~98.0%之间,样品点位1加标(0.010 mg/kg)回收率为66.4%~80.1%。由此,说明了该方法定量准确、可靠、回收率高、重复性好。图1为土壤样品点位7中11种半挥发性有机物总离子流色谱图。

表 3 11 种半挥发性有机物方法准确度和精密度

Table 3 Precision, detection and recovery rate of 11 SVOCs

序号	化合物	加标水平 (mg/kg)	平行测定次数(n)							平均值 $\bar{x}$ (mg/kg)	标准偏差 (SD)	相对标准 偏差(RSD%)	相对偏差 (RD%)	加标回收 (%)
		1	2	3	4	5	6	7						
1	苯胺	0.005	0.003 7	0.003 6	0.003 8	0.004 0	0.003 9	0.003 6	0.003 9	0.003 8	0.000 2	4.14	5.32	76.3
		0.020	0.015 3	0.014 8	0.014 1	0.016 5	0.015 6	0.014 7	0.014 6	0.015 1	0.000 8	5.18	7.73	75.4
		0.500	0.040 4	0.040 1	0.043 3	0.042 6	0.043 0	0.040 2	0.039 5	0.041 3	0.001 6	3.83	4.58	79.4
2	2-氯苯酚	0.005	0.004 4	0.004 2	0.004 0	0.004 5	0.004 6	0.004 4	0.004 7	0.004 4	0.000 2	5.59	2.85	87.9
		0.020	0.019 4	0.019 7	0.018 9	0.019 0	0.018 8	0.018 7	0.018 5	0.019 0	0.000 4	2.24	3.24	95.1
		0.500	0.052 9	0.051 2	0.046 1	0.050 5	0.049 4	0.048 9	0.050 5	0.049 9	0.002 1	4.30	6.93	96.0
3	硝基苯	0.005	0.003 5	0.003 7	0.003 5	0.003 8	0.003 5	0.004 2	0.003 9	0.003 7	0.000 3	6.98	8.93	74.6
		0.020	0.016 3	0.016 0	0.015 1	0.017 6	0.016 1	0.016 3	0.015 3	0.016 1	0.000 8	5.14	7.11	80.5
		0.500	0.038 7	0.042 4	0.041 0	0.041 4	0.039 4	0.042 1	0.039 3	0.040 6	0.001 5	3.60	4.15	78.1
4	萘	0.005	0.003 6	0.004 0	0.003 8	0.003 6	0.003 5	0.004 1	0.004 1	0.003 8	0.000 2	6.27	6.96	76.0
		0.020	0.015 5	0.016 6	0.016 7	0.016 6	0.015 5	0.015 5	0.015 2	0.016 0	0.000 7	4.16	4.71	79.8
		0.500	0.040 4	0.039 7	0.039 9	0.042 3	0.037 3	0.041 3	0.039 6	0.040 1	0.001 6	3.89	6.25	77.1
5	荧蒽-D ₁₀	0.010	0.008 0	0.009 2	0.008 6	0.008 4	0.008 6	0.008 1	0.008 1	0.008 4	0.000 4	4.91	6.80	84.3
		0.010	0.008 4	0.008 5	0.008 3	0.008 3	0.008 4	0.008 5	0.008 0	0.008 3	0.000 2	2.20	3.19	83.4
		0.010	0.008 9	0.009 1	0.009 1	0.008 4	0.008 5	0.008 4	0.009 2	0.008 8	0.000 4	4.08	4.79	87.8
6	苯并(a)蒽	0.00 5	0.004 3	0.005 0	0.004 8	0.005 1	0.005 1	0.004 9	0.004 9	0.004 9	0.000 3	5.42	2.53	97.1
		0.020	0.019 4	0.021 9	0.019 2	0.021 6	0.018 4	0.019 2	0.017 4	0.019 6	0.001 6	8.33	11.5	98.1
		0.500	0.049 6	0.051 8	0.051 4	0.046 2	0.048 1	0.048 8	0.051 2	0.049 6	0.002 0	4.09	5.64	95.4
7	蒎	0.005	0.004 2	0.004 1	0.004 4	0.004 2	0.004 2	0.004 3	0.004 0	0.004 2	0.000 1	3.03	4.72	84.2
		0.020	0.017 7	0.016 9	0.017 4	0.019 1	0.016 3	0.016 7	0.016 7	0.017 3	0.001 0	5.54	7.97	86.3
		0.500	0.042 8	0.044 0	0.045 0	0.044 8	0.042 5	0.045 4	0.045 1	0.044 2	0.001 2	2.60	3.25	85.1
8	苯并 (b)荧蒽	0.005	0.004 3	0.004 3	0.004 4	0.004 4	0.004 2	0.004 6	0.004 2	0.004 3	0.000 1	3.25	4.51	86.9
		0.020	0.020 7	0.020 2	0.020 4	0.017 8	0.017 0	0.017 0	0.016 7	0.018 5	0.001 8	9.79	9.93	92.6
		0.500	0.053 6	0.052 2	0.048 5	0.045 7	0.042 3	0.043 4	0.041 8	0.046 8	0.004 8	10.2	12.4	90.0
9	苯并 (k)荧蒽	0.005	0.005 0	0.004 4	0.004 8	0.005 0	0.005 1	0.004 9	0.005 0	0.004 9	0.000 2	4.70	2.11	98.1
		0.020	0.021 1	0.020 9	0.022 2	0.020 7	0.019 5	0.019 8	0.019 2	0.020 5	0.001 1	5.16	7.27	102.4
		0.500	0.049 1	0.051 6	0.052 0	0.051 7	0.048 2	0.051 1	0.044 1	0.049 7	0.002 9	5.75	8.20	95.6

续表

序号	化合物	加标水平 (mg/kg)	平行测定次数(n)							平均值 $\bar{x}$ (mg/kg)	标准偏差 (SD)	相对标准 偏差(RSD%)	相对偏差 (RD%)	加标回收 (%)
			1	2	3	4	5	6	7					
10	苯并(a)芘	0.005	0.004 8	0.004 6	0.005 1	0.005 0	0.004 9	0.005 1	0.004 8	0.004 9	0.000 2	3.78	5.17	98.2
		0.020	0.020 7	0.018 9	0.022 1	0.020 8	0.019 1	0.018 7	0.019 6	0.020 0	0.001 2	6.23	8.35	99.9
		0.500	0.051 8	0.053 6	0.051 4	0.049 0	0.047 1	0.049 4	0.049 5	0.050 3	0.002 1	4.27	6.46	96.6
11	茚并 (123-cd)芘	0.005	0.004 0	0.004 1	0.004 3	0.004 2	0.004 4	0.004 1	0.004 4	0.004 2	0.000 2	3.85	4.92	84.6
		0.020	0.020 9	0.020 8	0.020 0	0.018 1	0.016 8	0.018 1	0.018 2	0.019 0	0.001 6	8.29	10.9	95.0
		0.500	0.050 3	0.050 3	0.051 1	0.048 1	0.041 4	0.042 8	0.043 3	0.046 7	0.004 1	8.85	10.6	89.9
12	二苯并 (a,h)蒽	0.005	0.004 2	0.004 6	0.004 2	0.003 9	0.004 0	0.004 4	0.004 4	0.004 2	0.000 2	5.39	7.83	84.8
		0.020	0.020 9	0.021 0	0.020 0	0.019 1	0.018 4	0.018 4	0.018 5	0.019 5	0.001 2	6.01	6.77	97.3
		0.500	0.052 6	0.049 1	0.049 1	0.049 9	0.044 1	0.044 9	0.047 6	0.048 2	0.002 9	6.11	8.79	92.6

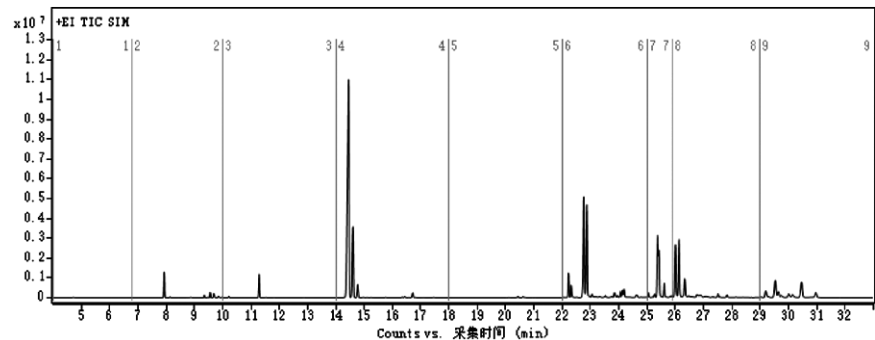


图 1 土壤中 11 种半挥发性有机物总离子流图

Fig. 1 Chromatogram of 11 semi-volatile organic compounds (SVOCs) in the soil samples

1—苯胺(6.092 min);2—2-氯苯酚(6.219 min);3—硝基苯(7.109 min);4—萘-D(7.912 min)(内标);5—萘(7.934 min);6—萘-d10(10.228 min)(内标);7—菲-D10(10.228 min)(内标);8—荧蒹-D(18.638 min)(替代物);9—苯并(a)蒽(22.762 min);10—蒽-D(22.799 min)(内标);11—蒽(22.860 min);12—苯并(b)荧蒹(25.362 min);13—苯并(k)荧蒹(25.413 min);14—苯并(a)芘(26.114 min);15—芘-D(26.267 min);16—茚并(123-cd)芘(29.515 min);17—二苯并(a,h)蒽(29.657 min)

表 4 土壤样品检测结果 (mg/kg)

Table 4 Detection results of soil samples (mg/kg)

化合物	点位 1	点位 1(加标)	点位 2	点位 3	点位 4	点位 5	点位 6	点位 7	点位 8	方法检出限
苯胺	0.000 6	0.008 7	0.000 4	0.000 4	0.000 9	0.001 1	0.003 1	0.001 6	0.010 0	0.000 5
2-氯苯酚	0.000 1	0.008 8	0.000 1	0.000 1	0.000 0	0.000 1	0.000 0	0.000 1	0.000 1	0.000 8
硝基苯	0.000 1	0.009 1	0.000 2	0.000 1	0.000 0	0.000 1	0.000 2	0.000 0	0.001 1	0.000 8
萘	0.004 0	0.013 7	0.006 7	0.001 3	0.009 4	0.010 7	0.005 8	0.059 1	0.010 5	0.000 7
苯并(a)蒽	0.013 0	0.023 4	0.011 4	0.001 9	0.008 4	0.040 3	0.013 8	0.204 4	0.013 3	0.000 8
蒽	0.024 5	0.033 3	0.009 5	0.004 3	0.014 3	0.060 3	0.020 7	0.213 3	0.098 9	0.000 4
苯并(b)荧蒹	0.032 6	0.041 8	0.007 7	0.001 2	0.007 4	0.036 2	0.014 9	0.159 7	0.043 8	0.000 4
苯并(k)荧蒹	0.020 3	0.029 4	0.006 6	0.000 8	0.006 9	0.028 4	0.011 0	0.128 9	0.050 1	0.000 7
苯并(a)芘	0.012 0	0.021 5	0.006 8	0.001 3	0.006 8	0.033 6	0.012 7	0.191 8	0.010 1	0.000 6
茚并(123-cd)芘	0.024 5	0.032 6	0.005 7	0.000 7	0.005 9	0.021 0	0.008 6	0.148 3	0.010 5	0.000 5
二苯并(a,h)蒽	0.009 6	0.020 1	0.001 7	0.000 2	0.001 6	0.006 5	0.002 7	0.032 4	0.008 1	0.000 7
荧蒹-D ₁₀	0.008 3	0.009 4	0.008 1	0.008 0	0.007 8	0.009 7	0.008 7	0.008 6	0.009 8	0.001 3

3 结论

本文建立了基于快速萃取仪与 GC-MS 测定土壤中 11 种半挥发性有机物的方法,经验证该方法定性定量准确、可靠、回收率高、重复性好,通过实际验证,该方法优势明显。

(1)经空白基体不同浓度加标水平试验 7 次,结果表明,平均加标回收率在 74.6%~102.4%之间,相对标准偏差为 2.54%~10.2%,相对偏差为 2.11%~12.4%,替代物回收率为 80.0%~92.0%,该方法准确度、精密度满足方法规定质控要求。

(2)在贵州省耕地质量调查中抽选不同地区 100 多件实际样品进行 11 种半挥发性有机物检测,结果表明,替代物回收率为 78.0%~98.0%,

样品加标回收率为 66.4%~80.1%,证实了本方法能够适用于耕地土壤中 11 种半挥发性有机物的检测。

(3)该方法的前处理过程基本实现自动化,提取快速,试剂耗用量少,而且减少了人员接触有毒试剂时间,符合我国新时代检测行业绿色发展的趋势。

[参考文献]

邓昭祥,杨健,杜作灵,等. 2020. 快速溶剂萃取(S-916)/GC-MS 法测定土壤中 15 种多环芳烃[J]. 贵州地质, 37(1): 110-114.

顾骏,曹茂新,张大为. 2017. 气相色谱质谱法筛查分析土壤中 147 种半挥发性有机物[J]. 环境化学, 36(010): 2283-2287.

黄振中. 2016. 土壤中半挥发性有机物前处理方法探析[J]. 资源节约与环保, (10): 181-181.

贾建平. 2020. 土壤中苯胺, 3,3'-二氯联苯胺气相色谱-质谱法测

- 定的研究[C]. 国检集团第一届检验检测人员岗位能力提升论文集.
- 况云所,贾立宇,杨刚. 2020. 贵州省耕地质量地球化学调查分析样品测试方法与质量控制——以遵义市、毕节市为例[J]. 贵州地质,37(3):240-243.
- 李兵兵. 2020. 土壤中半挥发性有机物前处理方法探讨[J]. 全面腐蚀控制,034(001):55-56,126.
- 刘楚琛,阎秀兰,刘琼枝,等. 2018. Fenton试剂和活化过硫酸钠氧化降解土壤中的二氯酚和三氯酚[J]. 环境工程学报,12(06):1749-1758.
- 欧浩. 2020. 尾矿库闭库生态文明建设治理模式及植被修复技术应用研究[D].
- 潘文. 2019. 直接浸入式固相微萃取-三重四极杆气相色谱质谱法用于水中苯并(a)芘的痕量分析[J]. 海峡科学,147(03):35-38.
- 田福林,刘成雁,王志嘉,等. 2017. 气相色谱-串联质谱法测定土壤中多环芳烃和多氯联苯[J]. 分析科学学报,33(2):212-216.
- 王少娟,董军,周鹏娜. 2018. 快速溶剂萃取与索氏抽提对比测定复垦土壤中4类20种半挥发性有机污染物[J]. 分析实验室,037(004):404-408.
- 王桂珍. 2018. 快速溶剂萃取-气相色谱-质谱法测定土壤中15种硝基苯类化合物[J]. 中国农学通报,34(26):110-114.
- 王喜智,王申. 2017. GC-MS/MS结合加速溶剂萃取仪(ASE)测定土壤中半挥发性有机物(SVOCs)含量[R]. 第三届全国质谱分析学术报告会.
- 袁艳丽,张书玉,刘成,等. 2019. 超声提取-GC/MS测定土壤中苯胺和硝基苯[J]. 山东化工,048(023):115-116,121.
- 杨珂. 2019. 气相色谱法测定土壤中5种酚类化合物的方法验证[J]. 绿色科技,000(022):111-113.
- 周峰惠,吴佳,顾桔. 2019. 土壤中半挥发性有机物前处理方法的比较研究[J]. 北方环境,031(009):72-73.
- 周宏春. 2019. 改革开放40年来的生态文明建设[J]. 中国发展观察,000(001):5-10.
- 周琦,王砚耕,陈旭晖. 2020. 贵州耕地质量地球化学调查评价工程成果及其意义[J]. 贵州地质,37(3):225-226+232.
- 张娟. 2019. 生态文明建设下超负荷开发的环境保护建设研究[J]. 环境科学与管理,44(02):67-70.
- 张大为,顾骏,付晓青,等. 2018. 土壤中半挥发性有机物(SVOCs)不同提取方法比较研究[J]. 广州化工,046(003):88-91.
- 中华人民共和国环境保护部. 2017. 土壤和沉积物 半挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法:HJ 834-2017[S]. 北京:中国环境出版社.
- 中华人民共和国环境保护部. 2017. 土壤和沉积物 有机氯农药的测定 气相色谱-质谱法:HJ 835-2017[S]. 北京:中国环境出版社.
- 中华人民共和国环境保护部. 2016. 土壤和沉积物 有机物的提取 加压流体萃取法:HJ 783-2016[S]. 北京:中国环境科学出版社.
- 中华人民共和国环境保护部. 2016. 土壤和沉积物 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法:HJ 805-2016[S]. 北京:中国环境科学出版社.

Rapid Determination of 11 SVOCs in Soil by Accelerated Solvent Extraction/GC-MS

ZHANG An-feng, YANG Jian, DENG Zhao-xiang, ZHONG lei, DU Zuo-ling,
DEN Yun -jiang, SHI chun-lan, ZHANG zhou

(Guizhou Central Laboratory of Geology and Mineral Resources, Guiyang 550018, Guizhou, China)

[Abstract] An analytical method for the determination of 11 Semi-volatile organic compounds (SVOCs) in soil by accelerated solvent extraction (Buchi Switzerland) coupled with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) was developed. The soil samples were quickly extracted with n-hexane and acetone(1:1), and the extract was concentrated by phase conversion, then purified by magnesium silicate column. The samples were directly subjected to GC-MS after dewater. The results showed that the correlation coefficients of 11 SVOCs were above 0.995 in the range of $10.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \sim 1\,000 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, RF RSD<9.80%. The detection limits of the method found were ranged from 0.000 4 to 0.000 8 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and lower limits of determination found were ranged from 0.001 6 to 0.003 3 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. On the basis of blank sample, test for recovery was made by standard addition method, values of recovery found were in the range of 74.6%~102.4%; and the recoveries of surrogate fluoranthene-D₁₀ were 80.0%~92.0%, with RSD's (n=7) in the range of 2.24%~10.2%. The method is fast, simple and accurate, and fully meets the daily requirements for the detection of 11 SVOCs in the soil, and can provide a rapid detection basis for soil pollutants.

[Key Words] Accelerated solvent extraction; GC-MS; Soil; SVOCs