

加压流体萃取-GC/MS法测定土壤中半挥发性有机物

石勇丽^{1,2,3}, 刘素青¹, 卢婷婷¹, 曲亚辉¹, 曹翠¹, 张凯^{1,2,3*}

(1. 河南省煤炭地质勘察研究总院, 河南 郑州 450000;

2. 自然资源部黄河流域中下游水土资源保护与修复重点实验室, 河南 郑州 450000;

3. 河南省自然资源科技创新中心(水土生态修复治理研究), 河南 郑州 450000)

摘要:采用加压流体萃取-气相色谱/质谱联用法(ASE-GC/MS)测定土壤中9种半挥发性有机物,分别考察萃取条件、氮吹浓缩、硅酸镁小柱净化和浓缩定容等前处理条件对半挥发性有机物测定的影响。通过优化试验条件,使方法在10.0 μg/L~1 000 μg/L范围内线性良好,方法检出限为0.01 mg/kg~0.04 mg/kg。土壤样品加标回收率为72.4%~95.4%,4次测定结果的RSD为2.1%~6.0%。将该方法应用于测定某重点行业企业用地周边土壤,除苯并(a)芘外其余8种半挥发性有机物均为未检出。

关键词:半挥发性有机物;加压流体萃取;气相色谱/质谱联用法;土壤

中图分类号:O657.63

文献标志码:B

文章编号:1006-2009(2022)02-0053-03

Determination of Semi-volatile Organic Compounds in Soil by ASE-GC/MS

SHI Yong-li^{1,2,3}, LIU Su-qing¹, LU Ting-ting¹, QU Ya-hui¹, CAO Cui¹, ZHANG Kai^{1,2,3*}

(1. Henan Provincial Coal Geological Survey and Research Institute, Zhengzhou, Henan 450000, China;

2. Key Laboratory of Water and Soil Resources Protection and Rehabilitation in the Middle and Lower Reaches of the Yellow River Basin, Ministry of Natural Resources, Zhengzhou, Henan 450000, China;

3. Henan Province Natural Resources Science and Technology Innovation Center (Research on Soil and Water Ecological Restoration Governance), Zhengzhou, Henan 450000, China)

Abstract: 9 kinds of semi-volatile organic compounds in soil were determined by accelerated solvent extraction-gas chromatography/mass spectrometry (ASE-GC/MS). The effects of pretreatment conditions such as extraction condition, nitrogen blowing concentration, magnesium silicate column purification and concentration constant volume on the determination were investigated respectively. By optimizing the experimental conditions, the method had good linearity in the range of 10.0 μg/L~1 000 μg/L of the target compounds. The method detection limits were 0.01 mg/kg~0.04 mg/kg. The recoveries of spiked soil samples were 72.4%~95.4%, the RSDs of 4 measurements were 2.1%~6.0%. Applying the method in determining soil samples around the enterprises in a key industry, 8 kinds of semi-volatile organic compounds were undetected except benzo(a)pyrene.

Key words: Semi-volatile organics; Accelerated solvent extraction; GC/MS; Soils

半挥发性有机物分子量较大,饱和蒸汽压低,难降解,在土壤中有较强的残留性,而且极易在生物体内富集,对人体危害极大^[1]。建立土壤中半挥发性有机物检测的方法,对人类身体健康和社会可持续发展有一定意义。

目前,半挥发性有机物的检测主要包括气相色谱法、气质联用法、液相色谱法等^[2-5],由于半挥发

性有机物沸点较低、饱和蒸汽压低、种类较多且性质不同等问题,检测结果回收率较低^[6]。今选取

收稿日期:2021-02-01;修订日期:2022-02-21

基金项目:河南省科技攻关基金资助项目(No.212102310081)

作者简介:石勇丽(1986—),女,山西吕梁人,工程师,硕士,从事土壤分析研究工作。

* 通信作者:张凯 E-mail:422081518@qq.com

国标《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准》(GB 36600—2018)基本项目中半挥发性有机物2-氯苯酚、硝基苯、萘、苯并(a)蒽、苯并(b)荧蒽、苯并(k)荧蒽、苯并(a)芘、茚并(1,2,3-cd)芘、二苯并(a,h)蒽等9项,再选取2-氟联苯为此次研究的替代物,萘-d₁₀与芘-D₁₂为此次研究的内标。采用加压流体萃取-气相色谱/质谱联用法测定土壤中半挥发性有机物^[7-8],并探讨加压流体萃取条件、样品转移、氮吹浓缩、净化、浓缩定容等几个前处理因素对测定的影响。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

GCMS-QP2020NX型气相色谱质谱联用仪,日本Shimadzu公司;Rtx-5MS型毛细管色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),日本岛津公司;ASE-350型全自动快速溶剂萃取仪,配34 mL萃取池,美国Thermo Fisher公司;MTN-580型手动浓缩氮吹仪,24位固相萃取装置,天津奥特赛恩斯公司;硅酸镁净化小柱:1 g/6 mL cartridge(Agela Technologies)。

1 g/L半挥发性有机物标准贮备液,4 g/L内标贮备液(萘-d₁₀、芘-D₁₂),4 g/L替代物贮备液(2-氟联苯),美国ERA/Ultra公司。

1.2 样品采集与前处理

土壤样品按照《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166—2004)要求采集,置于洁净具塞磨口棕色玻璃瓶中保存,运输过程中密封、避光,4℃以下冷藏,保存时间不超过10 d。

土壤样品经真空冷冻干燥,研磨至60目颗粒。称取10 g置于萃取池中,分别加入200 μL 2 000 μg/L的替代物中间液和半挥发性有机物标准中间液,依次进行加压流体萃取、氮吹浓缩、净化、浓缩,最后加入200 μL 2 000 μg/L的内标并定容至1 mL,待测。

1.3 测定条件

气相色谱:进样口温度280℃,不分流进样;进样体积1.0 μL;柱流量1.0 mL/min(恒流);柱温初始温度35℃保持2 min,以15℃/min的速率升至150℃,保持5 min,以3℃/min的速率升至190℃,保持2.0 min。

质谱:离子源温度230℃;数据采集方式为选择离子(SIM)模式;质量扫描范围为35 u~450 u;

电子轰击源(EI);接口温度280℃;四级杆温度150℃。

2 结果与讨论

2.1 萃取条件对回收率的影响

快速溶剂萃取是在高温高压的条件下,通过提高解吸与溶解动力速度和溶剂沸点^[9],使目标物能够快速地溶解在溶剂中。以二氯甲烷-丙酮(体积比为1:1)混合溶液为萃取剂,考察不同萃取条件下9种目标物的回收率。结果表明,在105℃、60%的池体积、萃取2次,目标物和替代物的平均回收率最高,分别为76%和79%。通常情况下,10 g土壤样品仅需要40 mL溶剂即可,样品萃取应坚持少量多次的原则,通过增加静态萃取次数,以此来接近动态萃取平衡,保证萃取的效果。更多的溶剂虽然意味着溶质溶解得更完全,但也会导致在后续浓缩时溶质损失得越多,故萃取2次,萃取体积为萃取池体积的40%~60%时效果较好。

2.2 样品净化对回收率的影响

由于环境样品中目标物浓度低、组分复杂、干扰物质多、易受环境影响而变化等特点,通常都要经过净化后才能分析测定。试验采用成品硅酸镁净化小柱对提取液进行净化,考察了不同净化条件对目标物回收率的影响。结果表明,当用6 mL正己烷-二氯甲烷(体积比为1:1)活化净化柱、10 mL正己烷-二氯甲烷混合溶剂(体积比为3:1)淋洗时,目标物和替代物的平均回收率最高,分别为81%和83%。正己烷与二氯甲烷活化净化柱时可稍微增大净化柱的极性,使提取液在快速流经净化柱时过滤掉一些极性较大的杂质。正己烷-二氯甲烷混合溶剂(体积比为3:1)淋洗,可适当增加洗脱液的极性,使一些极性稍大的目标物洗脱下来。总体而言,净化对目标物的回收率影响较大,净化过程也能减少提取液对分析仪器的污染。

2.3 浓缩定容对回收率的影响

定容是样品前处理最后一个环节,一般加完内标后定容至1 mL。然而,在实际前处理过程中由于时间原因和操作难度,很难准确定容至1 mL。采用内标法定量,目标化合物的计算公式如下:

$$\omega = \frac{A_x \times \rho_{IS} \times V_x}{A_{IS} \times m \times W_{dm} \times RRF} \quad (1)$$

式中: ω 为样品中目标物的质量比,mg/kg; A_x 为试样中目标化合物定量离子的峰面积; A_{IS} 为试样中

内标化合物定量离子峰面积; ρ_{is} 为试样中内标的质量浓度, mg/L; \overline{RRF} 为校准系列中目标化合物的平均相对响应因子; V_x 为试样的定容体积, mL; m 为样品的称取量, g; W_{dm} 为样品干物质质量占比, %。

由式(1)可知, 样品中目标物含量与最终定容体积无关, 与目标化合物和内标定量离子的峰面积比值有关, 定容体积只改变目标化合物与内标定量离子的峰面积, 不会改变两者峰面积比值^[7]。而在实际研究中, 当定容体积变化过大时, 内标定量离子峰面积与理论峰面积偏差 > 50% 时, 仪器响应会使定量结果产生误差, 通过控制定容体积在 0.8 mL ~ 1.2 mL 范围内可避免该过程误差。同时, 高浓度样品在氮吹浓缩时溶质损失较严重, 故某些实验室通过加入 5 倍含量的替代物和内标并定容至 5 mL, 以此来提高目标物回收率, 该方法在低浓度样品浓缩时不适用。

2.4 方法效能验证

将标准溶液稀释为 10.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ 、500 $\mu\text{g/L}$ 、800 $\mu\text{g/L}$ 、1 000 $\mu\text{g/L}$ 的标准系列, 在 1.3 条件下测定。采用保留时间定性, 内标法定量, 以目标物质量浓度为横坐标, 目标物与内标的峰面积比值为纵坐标, 绘制标准曲线, 结果见表 1, 总离子流见图 1。其中, 2-氯苯酚、硝基苯、萘、2-氟联苯用 苊-d₁₀ 作定量内标, 其余 6 种半挥发性有机物用 苊-D₁₂ 作定量内标。由表 1 可知, 9 种半挥发性有机物在线性范围内相关性良好, 相关系数 R^2 在 0.998 2 ~ 0.999 9 之间, 满足定量分析需求。

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020) 中规定的方法计算检出限^[10]。配制 7 组加标量为 0.05 mg/kg 的空白样品, 连续分析 7 次, 根据公式 $MDL = S \times t_{(n-1, 0.99)}$ 计算检出限 (t 为自由度 $n-1$, 可信度 99% 时的 t 分布, n 为样品平行测定次数, S 为 n 次平行测定结果的标准偏差), 结果见表 1。由表 1 可知, 方法检出限为 0.01 mg/kg ~ 0.04 mg/kg。

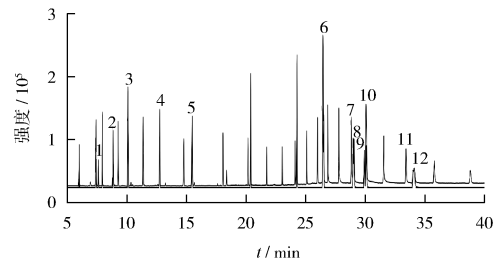
对按照 1.2 所述采集并处理的环境土壤样品做加标回收试验, 加标量为 0.4 mg/kg, 平行试验 4 次。结果表明, 土壤样品 9 种半挥发性有机物的加标回收率为 72.4% ~ 95.4%, 4 次测定结果的 RSD 为 2.1% ~ 6.0%, 结果显著优于《全国土壤污染状况详查土壤样品分析测试方法技术规范》质量控

制的要求^[11]。

表 1 方法效能验证结果

Table 1 Method effectiveness verification results

化合物	校准曲线	相关系数	检出限 $w/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$
2-氯苯酚	$Y = 1.91X$	0.999 5	0.01
硝基苯	$Y = 0.880X$	0.999 4	0.01
萘	$Y = 0.835X$	0.999 5	0.02
2-氟联苯(替代物)	$Y = 1.07X$	0.999 7	0.02
苯并(a)蒽	$Y = 1.79X$	0.999 9	0.01
苯并(b)荧蒽	$Y = 1.59X$	0.999 9	0.04
苯并(k)荧蒽	$Y = 1.59X$	0.999 2	0.04
苯并(a)芘	$Y = 1.91X$	0.998 2	0.02
苊并(1,2,3-cd)芘	$Y = 1.88X$	0.999 9	0.02
二苯并(a,h)蒽	$Y = 2.24X$	0.999 9	0.04



1—2-氯苯酚; 2—硝基苯; 3—萘; 4—2-氟联苯(替代物); 5—苊-d₁₀(内标); 6—苯并(a)蒽; 7—苯并(b)荧蒽; 8—苯并(k)荧蒽; 9—苯并(a)芘; 10—苊-D₁₂(内标); 11—苊并(1,2,3-cd)芘; 12—二苯并(a,h)蒽。

图 1 混合标准溶液总离子流

Fig. 1 Total ion current of mixed standard solution

2.5 实际样品测定

采集河南省焦作市某重点行业企业用地周边土壤, 按照 1.2 所述处理, 用上述方法测定。结果表明, 替代物回收率为 85%, 目标物中苯并(a)芘测定值最高, 为未检出 ~ 24.2 $\mu\text{g/kg}$, 其余 8 种半挥发性有机物均为未检出。

3 结语

上述研究系统地介绍了前处理过程中影响回收率的因素, 旨在满足土壤中半挥发性有机物更准确高效的检测要求。在萃取温度为 105 $^{\circ}\text{C}$ 、两次萃取、萃取体积 60%、转移过程中洗涤采用少量多次原则、小气流 38 $^{\circ}\text{C}$ 氮吹浓缩时, 样品回收率较高, 其中替代物平均回收率为 85.5%, 目标物平均回收率 87.3%。另外, 在实际前处理过程中还有许

(下转第 63 页)