

采用气质联用法一针进样、同时分析土壤中 147 种半挥发性有机物

作者

杨进、顾骏、张大为
实朴检测技术服务有限公司

曹茂新
安捷伦科技（中国）有限公司

摘要

由于土壤基质本身较复杂，且常规分析所涉及的半挥发性有机物种类较多，对土壤中半挥发性有机污染物的检测存在一定难度。本方法参考美国 EPA8270D 方法和新国家标准 HJ834-2017、HJ835-2017 的内容，建立了仅需一针进样并能快速筛查、分析土壤中 147 种半挥发性有机物的方法。该方法涵盖了土壤中的苯系物、苯酚类、苯胺类、硝基芳香烃类、氯代芳烃类、多环芳烃类和有机氯农药等半挥发性有机物的分析，并且获得了出色的回收率和检测限，整个实验过程中的样品前处理快速、简便，仪器分析方法快速、稳定。

前言

随着中国社会经济的迅猛发展，工业企业规模不断扩大，长期累积的环境问题开始凸显。土壤作为人类生存和发展的重要环境因素，其污染状况越来越受到人们关注。在此背景下，国家颁布的“土十条”及相关的“分析测试方法技术规定”使土壤污染状况详查成为热点。半挥发性有机物广泛分布于环境土壤中。由于其难以挥发或降解的特性，甚至某些化合物还具有持久性和生物蓄积性，因此会在环境中长期沉积和迁移。

半挥发性有机物种类繁多，特性不一，常见的有苯酚类、苯胺类、硝基芳香烃类、氯代芳烃类、多环芳烃类和有机氯有机磷农药等。因此，有关半挥发性有机物检测的标准方法大多侧重于其中某一类，未见同时测定土壤中 147 种半挥发性有机物的方法。本方法参考美国 EPA 8270D 方法^[1]、最新国家标准《HJ834-2017 土壤和沉积物 半挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法》^[2] 以及《HJ 835-2017 土壤和沉积物 有机氯农药的测定 气相色谱-质谱法》^[3]，建立了一针进样、同时测定土壤中 147 种半挥发性有机物的气质联用分析方法。

土壤样品的提取和净化在测定土壤中半挥发性有机物的过程中起到关键作用。传统方法大多针对某一类化合物进行提取和净化，各有其优缺点。本方法通过比较实验，最终选用国家标准《HJ 783-2016 土壤和沉积物 有机物的提取 加压流体萃取法》中规定的方法，对土壤中 147 种不同性质的半挥发性有机物进行萃取，不仅精减了样品的净化步骤，还保证了样品的回收率，提高了分析效率。

实验部分

试剂与样品

半挥发性有机物标准品：AccuGrand 64 组分半挥发性有机物混合标准溶液，1000 mg/L 购于 Accustandard；AccuGrand 39 组分半挥发性有机物混合标准溶液，1000 mg/L 购于 Accustandard；22 组分有机氯农药混合标准溶液，2000 mg/L 购于 Accustandard；3 组分 o,p'-滴滴涕混合标准溶液，1000 mg/L 购于 o2si；TCL 联苯胺混合标准溶液，2000 mg/L 购于 Supelco；硝基氯苯混合标准溶液，2000 mg/L 购于 o2si；以及部分由 Dr. Ehrenstorfer 提供的纯物质标准品

8270D 替代物：EPA8270 BNA 替代物标准溶液，4000 mg/L 购于 o2si

8270D 内标物：EPA8270 内标标准溶液，4000 mg/L 购于 o2si

二氯甲烷、丙酮、正己烷，农药残留级，购自 ACS (Anaque Chemicals Supply) 公司。无水硫酸钠，购自国药集团化学试剂有限公司，在 450 °C 下焙烧 4 h，冷却后装瓶保存于干燥器中

土壤样品：来至于用户实地采集土样，包括污染土样与一般土样

仪器和设备

Agilent Intuvo 9000 气相色谱/5977B 单四极杆气质联用系统，EI 离子源，配备 ALS7693 自动进样器。

其它设备：加压流体萃取仪；经典式玻璃索氏提取装置；超声萃取仪；翻转式振荡萃取器；Kuderna-Danish (K-D) 浓缩装置；8 孔恒温水浴锅，温度范围 37–100 °C (± 0.5 °C)。

样品预处理

取空白石英砂，用正己烷反复清洗三次，作为空白样品用于空白加标实验。取实际污染土壤样品，自然风干、研磨后，过 100 目孔径尼龙筛，在 250 mL 玻璃瓶中密封保存，作为实际样品进行加标分析。

样品萃取

索氏萃取法^[4]

准确称取 2.0 g 样品，放入滤纸筒中，如制备加标样品，此时加入标准品和替代物；将滤纸筒置于索氏提取器中，在 500 mL 圆底烧瓶中加入 150 mL 丙酮:二氯甲烷 (1:1, V/V) 混合溶剂，加热回流 18 h，每小时 4–6 次回流；萃取结束后进行过滤，待浓缩。

超声波萃取法^[5]

准确称取 2.0 g 样品置于 100 mL 烧杯中，如制备加标样品，此时加入标准品和替代物；加入约 50 mL 丙酮:二氯甲烷 (1:1, V/V) 混合溶剂，超声波萃取 10 min；离心分离出萃取液，重复 3 次，将 3 次萃取液混合，待浓缩。

翻转振荡萃取法

准确称取 2.0 g 样品置于 250 mL 蓝盖瓶中，如制备加标样品，此时加入标准物质和替代物；加入 100 mL 丙酮:二氯甲烷 (1:1, V/V) 混合溶剂，盖上瓶盖，于翻转振荡器上振摇 2 h，转速 30 r/min \pm 2 r/min；振摇结束后进行过滤，待浓缩。

加压流体萃取法^[6]

准确称取 2.0 g 样品置于 10 mL 的萃取池内，如制备加标样品，此时加入标准物质和替代物；加入丙酮:二氯甲烷 (1:1, V/V) 混合溶剂进行萃取，加速溶剂萃取仪的温度设定为 100 °C，压力设定为 100 bar，预加热平衡 5 min，静态萃取时间为 5 min，溶剂淋洗 60% 萃取池体积，氮气吹扫时间 1 min，循环 2 次，待浓缩。

样品浓缩

所有萃取液转移至 K-D 浓缩装置进行浓缩，最终样品浓缩定容至 1 mL，待上机测试。KD 浓缩装置含 10 mL 接收管、500 mL 加液烧瓶、三球施耐德柱 (Snyder Column) 和两球施耐德柱，使用前需用二氯甲烷润洗一遍，弃去废液后使用。

最终样品浓缩定容至 1 mL 体积，准备上机分析。

色谱条件

色谱柱:	Agilent HP-5MS UI 毛细管柱, 30 m × 250 μm × 0.25 μm
程序升温:	初始温度 45 °C, 保持 2 min, 以 20 °C/min 升温到 265 °C, 以 6 °C/min 升温到 285 °C, 再以 10 °C/min 升温到 320 °C, 保持 4 min
进样口温度:	300 °C
芯片式保护柱温度设置:	跟踪柱温
芯片式流路温度:	320 °C;
载气:	氦气: 1 mL/min
进样量:	1.0 μL, 不分流模式

质谱条件

离子源:	El, 70 eV
离子源温度:	280 °C
四极杆温度:	150 °C
采集模式:	Scan 全扫描
扫描范围:	35–500 m/z
传输线温度:	280 °C
溶剂延迟:	3.9 min

结果与讨论

半挥发性有机物的分离

由于半挥发性有机污染物的沸点在 170–350 °C 的范围内, 因此分离这些物质需要使用具有高温耐受性的色谱柱。美国 EPA 8270D 方法推荐使用 HP-5MS 或类似色谱柱, 本方法采用具有超低柱流失性的 Agilent HP-5MS UI 色谱柱进行目标化合物分离。图 1 为 5 mg/L 混合溶液中 147 种半挥发性有机物标准品、6 种内标和 6 种替代物的总离子流色谱图。从图中可以看出, HP-5MS UI 色谱柱能够很好地分离大部分目标化合物, 且绝大部分化合物均获得了较高的丰度值。

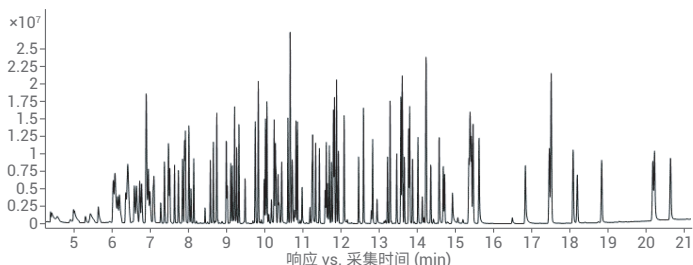


图 1. 5 mg/L 混合溶液中 147 种半挥发性有机物标准品及 6 种内标和 6 种替代物的总离子流色谱图

不同样品萃取方法的比较

对于筛查实验来说, 萃取方法和萃取效率至关重要。本文在土壤半挥发性有机物的分析方法开发过程中, 对不同萃取方法所得到的回收率进行了比较。为尽可能减小土壤背景对实验的影响, 取自自然风干后的土壤样品, 过 100 目筛后, 经马弗炉 450 °C 烘烤 3 h, 冷却至室温后装瓶密封, 作为萃取方法实验空白土壤样品。将标准溶液用甲醇稀释至一定浓度后, 在萃取前加入空白土壤样品中, 充分混合, 经过上文所述 4 种萃取方法和浓缩方法处理后, 制备得到目标化合物浓度达到 2.5 μg/g 的待测样品。

采用 4 种萃取方法 (索氏萃取、超声波萃取、翻转振荡萃取和加压流体萃取) 所得到的空白土壤样品中目标化合物的加标回收率结果如表 1 所示。从中可以看出, 四种萃取方法的目标化合物加标回收率结果差异不大, 加压流体萃取方法所得到的回收率略高。综合考虑回收率、萃取样品所需的时间、仪器自动化程度及可操作性等因素, 本文选用加压流体萃取法作为最佳样品萃取方法。

表 1. 4 种萃取方法的空白土壤样品中目标化合物加标回收率结果的比较

化合物	索氏萃取	超声波萃取	翻转振荡萃取	加压流体萃取
	回收率/%	回收率/%	回收率/%	回收率/%
2-氟苯酚	70.34–78.70	72.84–90.89	71.81–78.87	71.60–109.40
苯酚-d ₆	86.47–98.76	79.41–103.95	75.79–89.49	74.53–90.07
硝基苯-d ₅	70.05–94.52	83.67–111.06	73.20–90.70	85.18–96.85
2-氟联苯	71.56–92.10	89.04–112.67	73.20–93.69	85.10–93.96
2,4,6-三溴苯酚	70.79–90.80	73.18–94.87	75.09–86.80	71.20–80.40
三联苯-d ₁₄	90.80–103.20	88.68–115.48	85.33–100.33	85.17–94.44

仪器稳定性测试

由于本文涉及多种类型化合物的筛查分析，考虑到目标化合物的多样性和复杂性，在样品前处理过程中省去了样品净化步骤，以避免净化过程造成某些化合物的损失或丢失，从而引起筛查结果不准确。但是，由于省去了净化步骤，萃取浓缩后的样品基质极其复杂，对仪器造成污染的可能性大大提高，因此需要对仪器的稳定性和耐用性进行考察。

根据 EPA 方法 3500C^[7]，采用包含 11 种化合物的基质加标溶液作为考察仪器稳定性的质控样品。这 11 种化合物涵盖碱性、中性和酸性化合物，在样品分析序列中，每隔 20 个样品分析一次质控样品。碱性/中性化合物为萘、苊、2,4-二硝基甲苯、N-亚硝基二丙胺、1,2,4-三氯苯、1,4-二氯苯；酸性化合物为苯酚、4-氯-3-甲基苯酚、2-氯酚、4-硝基苯酚、五氯酚。

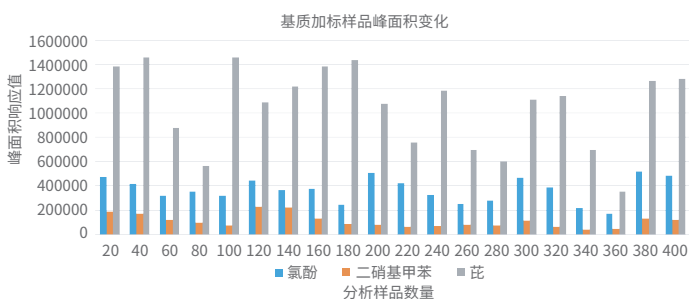


图 2. 2-氯酚、2,4-二硝基甲苯、苊质控样品化合物峰面积响应值变化注：图中纵坐标是峰面积响应值，横坐标是样品分析的个数

图 1 为 11 种质控化合物中出峰位置在前、中、后的三个化合物的峰面积响应值变化趋势。在总共 400 个样品连续分析的过程中，每 80 个样品左右，更换一次衬管，共更换了 5 根衬管、约 400 个样品左右，更换一个芯片式保护柱。从图 1 中峰面积变化趋势可以看出，每次更换衬管后质控化合物的响应值均能够回到或接近初始状态，表明仪器的灵敏度得到了恢复，也证明了色谱柱芯片式保护柱能够保护色谱柱及质谱检测器，大大减少了未经净化的土壤样品对色谱柱及质谱检测器的污染。衬管和芯片式保护柱的更换，需要根据实际样品的情况以及质控化合物的结果来判断。

校准曲线响应因子相对标准偏差及检测限

校准曲线响应因子相对标准偏差

分别配制浓度为 0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0 mg/L 的校准标准溶液，同时分别加入适量内标准溶液，使其在混合标准溶液中的浓度达到 5.0 mg/L，浓度从低到高进行分析，并绘制校准曲线。针对某些响应较低的化合物，可以适当提高曲线最低点的浓度值范围。通过计算曲线的响应因子和各响应因子的相对标准偏差，得到化合物的相对响应因子的相对标准偏差 (RSD%) 均小于 30%，具体结果见表 2。方法开发需要进行系统设计，按照一定的流程逐步开展，如预实验、参数筛选、方法调整和优化、方法放缩与转移、实验验证等过程。根据方法开发与优化目的，也可以选择其中某个或某几个阶段。

$$\text{相对响应因子 (RRF}_i\text{) 计算: } \text{RRF}_i = \frac{A_s \rho_{is}}{A_{is} \rho_s}$$

注：RRF_i — 相对响应因子 ρ_s — 目标物浓度
A_s — 目标物峰面积 ρ_{is} — 内标物浓度 A_{is} — 内标物峰面积

方法检测限

连续分析 7 个低浓度的实验室空白平行加标样品，加标浓度为 0.1 mg/kg，计算其检测浓度的标准偏差 (S)，再根据下列公式计算得出方法检测限，所得结果如表 2 所示。根据表 2 中数据所示，该方法完全能够满足 EPA8270D 对土壤中多种半挥发性有机物同时筛查分析的方法检测限要求，同时也能够满足标准 HJ 834-2017 的要求。

$$\text{MDL} = S t_{(n-1, 0.99)}$$

其中， $t_{(n-1, 0.99)}$ 为置信度为 99%、自由度为 n-1 时的 t 值；n 为平行分析的样品数。

加标回收率和精密度

分别称取 7 份同样的空白样品各 20.0 g，加入替代物溶液和混合标准溶液，使其加标浓度为 0.1 mg/kg，按照实验部分进行样品前处理和仪器分析，计算得到各化合物的测定浓度相对标准偏差和加标平均回收率，结果见表 2。从表中可以看出，除了酚类、硝基苯类、苯胺类有个别化合物的测定浓度相对标准偏差和加标平均回收率偏大一些，但仍能满足筛查定量的要求，其余绝大多数化合物的测定浓度相对标准偏差 $\leq 20\%$ ，加标平均回收率在 60%–130% 之间。根据实验所得的结果，说明了从样品的前处理方式，到仪器系统的应用分析，整个过程可以较好地实现土壤中多种半挥发性有机物同时筛查的目的。

表 2. 校准曲线 RF 值相对标准偏差、样品加标平均回收率、方法检测限

化合物	RT /min	RSD(RF) /%	测定平均浓度 /mg/kg	RSD /%	平均加标回收率 /%	MDL /mg/kg
N-亚硝基二甲胺	4.164	9.7	0.098	12.9	98.1	0.040
N-亚硝基甲基乙胺	4.265	13.7	0.110	7.4	110.4	0.023
2-甲基吡啶	4.351	10.1	0.062	17.1	62.1	0.053
甲磺酸甲酯	4.513	6.6	0.064	32.5	64.4	0.100
2-氟苯酚	4.611	3.8	0.139	5.4	139.0	0.017
N-亚硝基二乙胺	5.292	9.7	0.110	6.7	110.0	0.021
甲磺酸乙酯	5.635	7.5	0.081	22.2	81.2	0.068
苯酚-d6	6.020	7.3	0.124	4.1	124.3	0.013
苯酚	6.030	7.7	0.088	11.9	88.2	0.037
五氯乙烷	6.063	3.1	0.081	10.8	80.9	0.033
苯胺	6.073	17.3	0.060	26.4	60.4	0.081
双(2-氯乙基)醚	6.143	9.6	0.077	8.4	77.4	0.026
2-氯酚	6.186	2.2	0.085	8.7	84.7	0.027
1,3-二氯苯	6.351	4.2	0.087	18.4	87.1	0.057
1,4-二氯苯	6.351	3.9	0.082	16.3	81.5	0.050
1,2-二氯苯	6.410	2.7	0.086	10.7	86.4	0.033
2-甲基苯酚	6.581	10.9	0.077	19.3	77.1	0.059
苯甲醇	6.720	18.9	0.125	26.3	125.3	0.081
二氯异丙基醚	6.769	13.5	0.090	5.0	90.1	0.015
3-甲基苯酚和 4-甲基苯酚	6.886	5.4	0.145	11.6	145.4	0.036
N-亚硝基吡咯烷	6.892	11.8	0.153	4.8	153.2	0.015
1,3,5-三甲苯	6.894	15.2	0.066	8.1	66.1	0.025
苯乙酮	6.897	3.2	0.096	6.0	95.5	0.018
1,2,4-三甲苯	6.897	11.3	0.103	4.7	102.7	0.015
N-亚硝基吗啉	6.908	10.6	0.109	13.7	108.5	0.042
N-亚硝基二正丙胺	6.929	19.3	0.110	5.4	110.4	0.017
邻甲苯胺	6.945	17.9	0.060	20.9	59.7	0.064
六氯乙烷	6.988	6.9	0.082	14.0	81.6	0.043
硝基苯-d5	7.073	7.4	0.136	2.1	135.8	0.007
硝基苯	7.095	5.0	0.096	6.6	96.0	0.020

化合物	RT /min	RSD(RF) /%	测定平均浓度 /mg/kg	RSD /%	平均加标回收率 /%	MDL /mg/kg
N-亚硝基哌啶	7.271	9.5	0.105	5.4	105.3	0.017
异佛尔酮	7.368	4.9	0.093	6.7	93.2	0.021
2-硝基苯酚	7.469	21.1	0.080	6.0	80.3	0.019
1,3,5-三氯苯	7.475	8.5	0.085	7.0	85.1	0.021
2,4-二甲基苯酚	7.507	11.1	0.057	24.0	56.9	0.074
双(2-氯乙氧基)甲烷	7.635	3.8	0.090	7.4	90.0	0.023
2,4-二氯苯酚	7.737	12.2	0.080	9.6	80.4	0.030
1,2,4-三氯苯	7.844	6.8	0.088	6.4	87.7	0.020
萘	7.919	8.1	0.094	6.5	93.7	0.020
4-氯苯胺	8.009	15.7	0.064	29.0	64.4	0.089
2,6-二氯苯酚	8.015	0.6	0.070	16.8	70.1	0.052
六氯丙烯	8.063	12.5	0.068	11.2	68.1	0.035
敌敌畏	8.074	16.9	0.060	14.5	59.6	0.045
六氯丁二烯	8.138	6.4	0.089	6.9	88.9	0.021
N-亚硝基二丁胺	8.432	13.0	0.114	11.3	113.8	0.035
4-氯-3-甲基苯酚	8.571	3.8	0.090	8.3	90.2	0.026
1-氯-3-硝基苯	8.571	6.8	0.065	26.6	65.1	0.082
1-氯-4-硝基苯	8.651	16.0	0.145	32.1	145.2	0.099
顺式异黄樟素	8.651	3.7	0.091	7.1	90.8	0.022
2-甲基萘	8.742	4.2	0.090	6.2	90.1	0.019
1-氯-2-硝基苯	8.742	3.6	0.155	32.1	155.2	0.099
1,2,4,5-四氯苯	8.994	4.7	0.089	6.6	89.2	0.020
反式异黄樟素	8.999	13.6	0.081	35.2	80.8	0.109
六氯代环戊二烯	9.020	15.0	0.051	22.6	50.9	0.070
2,4,6-三氯苯酚	9.111	13.4	0.083	11.1	82.6	0.034
2,4,5-三氯苯酚	9.149	4.2	0.081	9.1	81.0	0.028
2-氟联苯	9.208	2.8	0.141	2.0	141.1	0.006
黄樟素	9.266	3.6	0.082	12.2	82.4	0.038
2-氯萘	9.325	7.2	0.093	5.6	92.9	0.017
久效磷	9.325	8.5	0.064	34.8	64.4	0.107
2-硝基苯胺	9.486	11.0	0.092	7.9	92.1	0.024
邻苯二甲酸二甲酯	9.748	5.1	0.143	7.6	142.6	0.023
1,3-二硝基苯	9.759	20.6	0.129	10.7	128.9	0.033
2,6-二硝基甲苯	9.828	8.6	0.091	6.3	90.5	0.020
萘烯	9.833	8.4	0.100	7.4	99.9	0.023
3-硝基苯胺	9.983	11.3	0.096	22.6	96.3	0.070
二氯萘	10.058	7.3	0.094	6.6	94.1	0.020
2,4-二硝基苯酚	10.106	7.7	0.068	19.7	67.9	0.061
4-硝基苯酚	10.176	22.6	0.078	8.4	77.7	0.026
二苯并咪喃	10.245	3.2	0.090	6.6	90.4	0.020
五氯苯	10.277	4.2	0.089	6.0	89.1	0.019
2,4-二硝基甲苯	10.293	13.6	0.088	7.7	87.6	0.024
1-萘胺	10.347	17.5	0.046	25.4	46.2	0.078

化合物	RT /min	RSD(RF) /%	测定平均浓度 /mg/kg	RSD /%	平均加标回收率 /%	MDL /mg/kg
2-萘胺	10.438	19.8	0.044	28.6	43.9	0.088
2,3,4,6-四氯苯酚	10.448	13.5	0.084	10.5	83.5	0.032
邻苯二甲酸二乙酯	10.609	9.3	0.093	6.7	93.1	0.021
芴	10.662	8.8	0.096	6.9	95.9	0.021
4-氯苯基苯基醚	10.668	11.1	0.092	6.9	91.6	0.021
5-硝基邻甲苯胺	10.716	23.9	0.095	16.5	94.7	0.051
4-硝基苯胺	10.727	8.4	0.100	14.5	100.4	0.045
4,6-二硝基-2-甲基苯酚	10.780	20.8	0.060	9.1	59.9	0.028
二苯胺和亚硝基二苯胺	10.818	13.2	0.105	30.6	105.1	0.094
偶氮苯	10.860	2.1	0.107	7.4	106.6	0.023
2,4,6-三溴酚	10.978	9.6	0.138	9.2	137.8	0.028
1,3,5-三硝基甲苯	11.187	15.8	0.076	6.8	76.0	0.021
非那西丁	11.240	12.6	0.106	11.5	106.1	0.035
4-溴苯基苯基醚	11.256	5.4	0.091	7.4	91.3	0.023
乐果	11.256	12.5	0.057	14.1	56.6	0.043
戊炔草胺	11.256	7.2	0.105	17.7	104.8	0.055
α-BHC	11.336	6.6	0.091	7.5	90.5	0.023
六氯苯	11.433	8.9	0.092	7.2	91.6	0.022
4-氨基联苯	11.582	11.2	0.053	26.7	52.7	0.082
拿草特	11.608	12.2	0.150	22.3	150.0	0.069
β-BHC	11.609	7.5	0.092	7.6	91.6	0.023
五氯酚	11.647	18.9	0.082	12.8	81.7	0.039
西玛津	11.647	12.7	0.100	10.3	99.7	0.032
γ-BHC	11.695	9.3	0.091	5.9	90.9	0.018
五氯硝基苯	11.749	5.9	0.096	7.2	95.9	0.022
菲	11.828	6.0	0.097	7.4	96.6	0.023
葱	11.882	8.2	0.095	7.3	95.0	0.023
δ-BHC	11.930	9.2	0.096	5.9	95.5	0.018
唑啉	12.080	12.2	0.123	6.4	123.1	0.020
七氯	12.460	13.1	0.079	7.1	79.1	0.022
邻苯二甲酸二正丁酯	12.588	8.2	0.140	10.0	139.9	0.031
4-硝基氮氧化喹啉	12.797	16.4	0.069	10.3	69.0	0.032
艾氏剂	12.829	6.9	0.097	7.5	97.1	0.023
盐酸美沙吡林	12.941	16.0	0.056	15.4	55.5	0.047
环氧七氯	13.219	2.5	0.095	7.8	95.1	0.024
荧葱	13.283	9.7	0.105	7.2	105.2	0.022
反式氯丹	13.461	0.7	0.092	6.5	91.6	0.020
茈	13.572	8.8	0.099	6.4	99.2	0.020
硫丹 1	13.604	6.5	0.093	9.6	93.2	0.030
顺式氯丹	13.615	5.0	0.092	5.6	92.4	0.017
顺式九氯	13.663	6.4	0.096	5.9	96.1	0.018
4,4'-DDE	13.770	4.4	0.091	7.0	90.8	0.022

化合物	RT /min	RSD(RF) /%	测定平均浓度 /mg/kg	RSD /%	平均加标回收率 /%	MDL /mg/kg
o,p'-DDE	13.771	3.6	0.089	8.4	88.6	0.026
三联苯-d14	13.802	5.1	0.141	1.7	140.6	0.005
狄氏剂	13.872	2.7	0.099	5.9	99.1	0.018
联苯胺	13.872	11.8	0.130	6.6	129.6	0.020
二甲基氨基偶氮苯	14.020	16.2	0.063	34.3	63.4	0.106
异狄氏剂	14.128	7.8	0.085	5.5	84.9	0.017
硫丹 2	14.225	9.7	0.090	7.0	89.9	0.022
o,p'-DDD	14.234	4.1	0.064	8.6	64.0	0.027
4,4'-DDD	14.235	2.8	0.105	6.3	104.5	0.019
o,p'-DDT	14.237	8.6	0.071	9.5	70.8	0.029
反式九氯	14.353	7.8	0.096	6.1	96.4	0.019
邻苯二甲酸丁苄酯	14.572	14.6	0.101	5.8	100.6	0.018
4,4'-DDT	14.679	8.6	0.061	5.4	61.3	0.017
硫酸硫丹	14.717	10.9	0.102	5.3	102.1	0.016
N-2-乙酰氨基苄	14.925	15.7	0.096	6.6	96.4	0.020
异狄氏醛	15.353	12.3	0.095	5.9	94.8	0.018
3,3-二氯联苯胺	15.353	10.3	0.094	6.1	93.5	0.019
异狄氏剂酮	15.354	8.4	0.093	6.3	93.4	0.019
甲氧滴滴涕	15.375	11.6	0.063	7.3	63.2	0.022
苯并[a]蒽	15.466	1.8	0.095	6.5	94.6	0.020
蒽	15.466	7.5	0.095	6.3	94.9	0.019
双(2-乙基己基)邻苯二甲酸酯	15.621	7.6	0.149	16.7	148.9	0.052
灭蚁灵	15.990	8.3	0.125	8.3	125.2	0.026
邻苯二甲酸二正辛酯	16.835	12.3	0.104	5.9	104.1	0.018
苯并[b]荧蒽	17.466	8.5	0.101	6.1	101.3	0.019
苯并[k]荧蒽	17.514	10.6	0.100	5.8	99.6	0.018
7,12-二甲基苯并(a)蒽	17.514	12.7	0.079	10.5	78.9	0.032
苯并[a]芘	18.086	11.4	0.096	6.6	96.1	0.020
3-甲基胆蒽	18.835	14.1	0.059	24.1	59.4	0.074
茚并[1,2,3-cd]芘	20.178	9.6	0.092	5.8	91.9	0.018
苯并[g,h,i]花	20.178	7.4	0.094	5.9	94.4	0.018
二苯并[a,h]蒽	20.226	3.8	0.098	5.4	97.7	0.017

结论

本文成功开发了同时分析土壤样品中多种半挥发性有机物的方法。通过对不同萃取方法所得回收率进行比较,发现加压流体萃取法更适合批量样品的处理,萃取速度快、自动化程度高,节省溶剂和时间。此外,为保证化合物的回收率和检出率,在样品前处理过程中省去了净化步骤,经萃取和浓缩后直接进样分析,节省了样品预处理的时间。本文采用最新的 Agilent Intuvo 9000 GC/5977B GC/MS,配备了独特的芯片式保护柱和直接加热技术,既提高了分析速度,又能够有效地耐基质污染,适用于经过简单前处理的批量样品筛查分析。芯片式保护柱可以使色谱柱和质谱检测器承受的污染大大减少,只需更换芯片式保护柱,无需切割色谱柱,保证系统的稳定性;而普通气相色谱质谱系统,无法避免频繁切割色谱柱和清洗质谱离子源的工作;直接加热技术有效地提高了样品分析的速度,本文中分析方法时间总共 22 min,而根据 EPA8270D 或 HJ 834-2017 标准中提供的分析方法时间为 40 min 左右,节省了约 50% 的时间。总体而言,整个实验方法简单、快速、稳定,并能够满足现行标准要求。

参考文献

1. EPA 8270D 《SEMIVOLATILE ORGANIC COMPOUNDS BY GAS CHROMATOGRAPHY/MASS SPECTROMETRY》. 2014
2. 《HJ834-2017 土壤和沉积物 半挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法》
3. 《HJ 835-2017 土壤和沉积物 有机氯农药的测定 气相色谱-质谱法》
4. EPA Method 3540C (SW-846), Soxhlet Extraction. 1996
5. EPA Method 3550C (SW-846), Ultrasonic Extraction. 2007
6. EPA Method 3545A (SW-846), Pressurized Liquid Extraction. 2007
7. EPA 3500C 《ORGANIC EXTRACTION AND SAMPLE PREPARATION》. 2007

www.agilent.com

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本文中的信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2018
2018年5月19日，中国出版
5991-9319ZHCN

