

# 建设用地土壤中11种半挥发性有机物的测定

冯小康, 郑亚丽

(苏州国环环境检测有限公司, 江苏 苏州 215000)

**摘要:**利用快速溶剂萃取-气相色谱-质谱法对建设用地土壤中11种半挥发性有机物(SVOC<sub>s</sub>)进行分析,并优化了萃取溶剂、温度和循环次数。经测定,标准曲线的相关系数( $R^2$ )>0.990,相对标准偏差(RSD)为1.7%~14%,加标回收率为65.0%~86.4%,方法检出限为0.01~0.06 mg/kg。结果表明,方法的精密度、准确度、灵敏度均能满足建设用地土壤中11种SVOC<sub>s</sub>的分析要求。

**关键词:**半挥发性有机物;气相色谱-质谱法;快速溶剂萃取;土壤

中图分类号:X833;O657.6

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2021)0030-06

## Determination of 11 Semi-volatile Organic Compounds in the Soil of Construction Land

FENG Xiao-kang, ZHENG Ya-li

(Suzhou Guohuan Environmental Testing Co. Ltd, Suzhou, Jiangsu 215000, China)

**Abstract:** Accelerate solvent extraction-gas chromatography-mass spectrometry was used to analyze 11 semi-volatile organic compounds in the soil of construction land. The extraction solvent, temperature and cycle times were optimized. The results showed that the correlation coefficient of the calibration curve ( $R^2$ ) is >0.990, the relative standard deviation (RSD) ranged from 1.7% ~ 14%, the recovery rates were in the range of 65.0% ~ 86.4%, and the detection limits of the method were 0.01 ~ 0.06 mg/kg. The precision, accuracy and sensitivity of this method can meet the analysis demands of the above-mentioned 11 organic pollutants in the soil of construction land.

**Key words:** Semi-volatile organic compounds; Gas chromatography-mass spectrometry; Accelerate solvent extraction; Soil

建设用地主要是建造建筑物、构筑物的土地,包括城乡住宅和公共施用地、工矿用地、交通水利施用地、旅游用地、军事用地等<sup>[1]</sup>。当此类土壤受到污染后,在建设用地上居住、工作的人群会通过皮肤接触、呼吸甚至口腔摄入污染物,产生慢性中毒或致癌致畸风险。在污染地块的管理工作中发现,同等污染情况下,通过调整地块的使用功能,能有效降低修复工作量,节约治理成本<sup>[2]</sup>。而半挥发性有机物(SVOC<sub>s</sub>)作为最重要的污染物之一,广泛分布于土壤中,其种类繁多,特性复杂,难挥发降解,具有毒性和生物蓄积性,经过淋溶、挥发和沉降等过程,会在土壤、水体和大气等环境介质中不停地迁移,并最终在土壤中累积<sup>[3]</sup>。常见的SVOC<sub>s</sub>有苯酚类、苯胺类、硝基芳香烃类、氯代芳烃类、多环芳烃类、有机农药等<sup>[4]</sup>,其来源非常广泛。

如多环芳烃类主要来源于煤炭、燃油的加工和燃烧,机动车尾气排放等;有机农药主要来源于人工合成杀虫剂等<sup>[5]</sup>。参考《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)<sup>[6]</sup>,针对《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准》(GB 36600—2018)中11种SVOC<sub>s</sub>的基本项目<sup>[1]</sup>,建立了一种高效、经济、快捷、精确的检测方法。

土壤样品的前处理对于测定土壤中SVOC<sub>s</sub>十分重要,最常见的方法有索氏提取、超声提取、微波萃取、快速溶剂萃取、超临界流体萃取等方法。索氏提取法是比较成熟、经典的土壤前处理方法,其回收率高、使用范围广,但有机溶剂用量大,萃取时间长,不适合大批量样品的处理;超声萃取法仪器占用空间小、萃取时间短,适合萃取不耐热的组分<sup>[4]</sup>,但和索

收稿日期:2020-11-16;修订日期:2020-12-23

作者简介:冯小康(1990—),男,硕士,从事环境检测有机分析工作。

氏提取法有相同的局限性且回收率较低。快速溶剂萃取法是近年来推出的在适当温度和压力下萃取固体和半固体的样品前处理方法,具有有机溶剂用量少、高效、回收率高等优点,目前广泛用于土壤样品的前处理<sup>[7]</sup>。检测方法选择气相色谱-质谱法,其分离性能好、分辨率高、抗干扰能力强,在多种农残等 SVOCs 的测定中可进行快速定性、定量分析,目前已成为实验室常用的检测方法<sup>[8]</sup>。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

仪器:HP-5MS 8890-5977 型气相色谱-质谱仪(美国 Agilent 公司);石英毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm,美国 Agilent 公司);ASE 350 型快速溶剂萃取仪(美国 Thermo 公司);MultiVap-10 型平行浓缩仪(北京莱伯泰科仪器股份有限公司);SPE1000-4 型全自动固相萃取仪(北京莱伯泰科仪器股份有限公司);Alpha 1-4 LDplus 型冷冻干燥机(德国 Christ 公司);MG200 型土壤臼式研磨机(北京格瑞德曼仪器设备有限公司)。

试剂:硅酸镁净化小柱(100 mg/6 mL),11 种 SVOCs 混合标准溶液(2 000 μg/mL),6 种替代物(4 000 μg/mL),6 种内标物(4 000 μg/mL),丙酮、二氯甲烷、正己烷(均为农残级),以上试剂均购自上海安谱公司;无水硫酸钠(优级纯,国药集团,马弗炉中于 400 °C 加热处理 4 h)。

### 1.2 仪器分析条件

萃取条件:萃取温度 100 °C;压力 10.3 ~ 13.8 MPa;二氯甲烷静态萃取 5 min;淋洗体积为 20% 池体积;氮气吹扫 60 s;静态萃取 2 次<sup>[9]</sup>。

色谱条件:柱箱初始温度 40 °C,保持 2 min,以 5 °C/min 的速率升至 80 °C,再以 20 °C/min 的速率升至 290 °C,保持 6 min;进样口温度 280 °C;载气为 He;柱流量 2.0 mL/min;脉冲不分流进样,进样量 1 μL。

质谱条件:全扫描方式,扫描范围为 45 ~ 450 u;传输线温度 280 °C;电子轰击离子源(EI);离子源温度 230 °C;电子能量 70 eV;四极杆温度 150 °C;倍增电压 1 045 V。各化合物的保留时间、各组分对应的定量内标、定量离子和辅助离子见表 1。

表 1 质谱条件

序号	化合物	保留时间/min	定量内标	定量离子( <i>m/z</i> )	辅助离子( <i>m/z</i> )
1	2-氟酚(替代物)	6.193	内标 1	112	64,92
2	苯酚-d6(替代物)	7.253	内标 1	99	71
3	苯胺	7.268	内标 1	93	66,65
4	2-氯苯酚	7.375	内标 1	128	93,63
5	1,4-二氯苯-D4(内标 1)	7.554	内标 1	150	115
6	硝基苯-d5(替代物)	8.242	内标 1	82	128,54
7	硝基苯	8.263	内标 1	77	123,51
8	萘-d8(内标 2)	9.080	内标 2	136	108
9	萘	9.108	内标 2	128	129
10	4,4'-三联苯-d14(替代物)	18.442	内标 3	244	245,243
11	苯并(a)蒽	20.792	内标 3	228	226,229
12	蒽-d12(内标 3)	20.827	内标 3	240	236,241
13	蒽	20.885	内标 3	228	226,229
14	苯并(b)荧蒽	23.234	内标 4	252	126,250
15	苯并(k)荧蒽	23.284	内标 4	252	126,250
16	苯并(a)芘	23.986	内标 4	252	250,253
17	芘-d12(内标 4)	24.130	内标 4	264	260,263
18	茚并(1,2,3-cd)芘	27.410	内标 4	276	138,274
19	二苯并(a,h)蒽	27.539	内标 4	278	139,276

### 1.3 实验步骤

#### 1.3.1 净土的制备

选择未受有机物污染的土壤,除去枝叶、石子等异物,按四分法粗分,冷冻干燥后研磨,过 60 目筛,再经 110 °C 烘 5 h,制备成空白土样。

#### 1.3.2 样品萃取

取适量新鲜样品,放入冷冻干燥机中进行干燥脱水。干燥后的土壤放入研磨机进行研磨,均化处理过 60 目筛。称取 20.0 g 土样转移至萃取池中,按上述萃取条件进行提取。收集萃取液,开启氮吹

浓缩,用丙酮/二氯甲烷 ( $V:V=1:1$ ,下同)混合溶剂多次洗涤氮吹过程中已露出的浓缩器管壁,浓缩至约 2 mL。

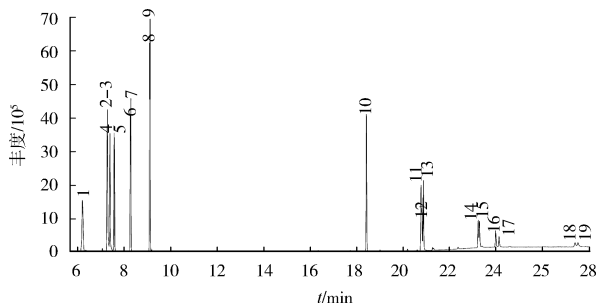
### 1.3.3 样品净化

用丙酮/二氯甲烷活化硅酸镁净化小柱,注意在填料暴露于空气之前,关闭控制阀,然后将浓缩液转移至小柱中,缓慢打开控制阀。加入 15 mL 丙酮/二氯甲烷少量多次进行洗脱,收集全部洗脱液,再次进行氮吹浓缩至  $<1$  mL,加入适量内标物,使其浓度为 5.00 mg/L,按上述仪器条件上机测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 色谱-质谱检测

由于建设用地的土壤性质比较复杂,基体干扰较大,仅根据出峰时间进行目标物的定性,其结果可靠性不高。采用气相色谱-质谱法,根据目标物特征离子,结合 NIST 谱库,可以更好地进行定性和定量。根据保留时间、碎片离子质荷比 ( $m/z$ ) 及其丰度进行定性,内标法进行定量。同时根据替代物的回收率监控整个实验过程,从而保证每个样品结果的准确性。总离子流图见图 1。



1—2-氟酚(替代物); 2—苯酚-d6(替代物); 3—苯胺; 4—2-氯苯酚; 5—1,4-二氯苯-D4(内标); 6—硝基苯-d5(替代物); 7—硝基苯; 8—萘-d8(内标); 9—萘; 10—4,4'-三联苯-d14(替代物); 11—苯并(a)蒽; 12—蒎-d12(内标); 13—蒎; 14—苯并(b)蒽; 15—苯并(k)蒽; 16—苯并(a)芘; 17—芘-d12(内标); 18—芘(1,2,3-cd)芘; 19—二苯并(a,h)蒽。

图 1 总离子流图

### 2.2 萃取溶剂的选择

萃取溶剂的选择不仅影响目标物的萃取效率,对后续的土壤处理过程影响也很大,在“相似相溶”原理的前提下,还要考虑基质对土壤的渗透效果。先在空白土样中加入一定量的 SVOC<sub>s</sub>混合标准溶液,对比研究丙酮/二氯甲烷、二氯甲烷、正己

烷 3 种萃取溶剂对土壤中 11 种 SVOC<sub>s</sub>回收率的影响,结果见图 2。

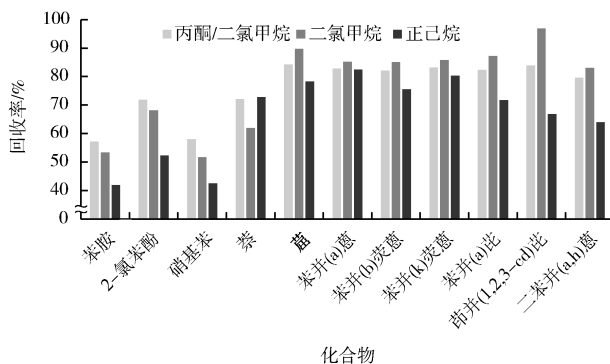


图 2 不同萃取溶剂对回收率的影响

由图 2 可见,丙酮/二氯甲烷和二氯甲烷作为萃取溶剂,其回收率都比较高,为 53.4% ~ 96.9%,但二氯甲烷对四环及以上的多环芳烃优势明显,例如苯并(a)芘、芘(1,2,3-cd)芘、二苯并(a,h)蒽等<sup>[5]</sup>。所以选择二氯甲烷作为萃取溶剂。

### 2.3 萃取温度的选择

温度是目标物萃取效率高低的一个关键因素。现加入一定量的标准溶液到制备的空白土样中,萃取温度分别设置为 80, 100 和 120 °C,最终测定结果见图 3,回收率范围分别为 49.0% ~ 83.3%, 53.4% ~ 96.9% 和 42.6% ~ 91.3%。由图 3 可见,100 °C 为萃取的最佳温度。

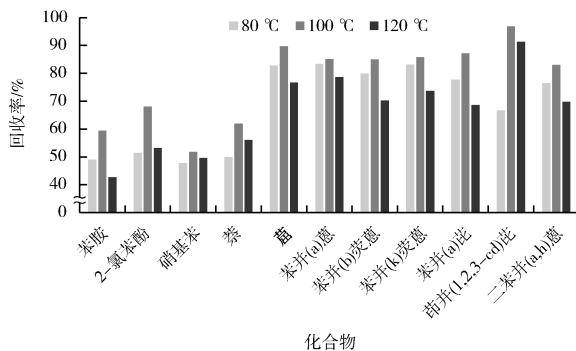


图 3 不同萃取温度对回收率的影响

### 2.4 循环萃取次数的选择

萃取条件中循环次数会影响萃取效率,循环次数少,不利于充分提取出与土壤颗粒结合牢固的有机物。现对比了循环萃取 1 次和 2 次对回收率的

影响,实验结果见图 4,回收率范围分别为 50.2% ~ 86.1% 和 53.4% ~ 96.9%。由图 4 可见,循环萃取 2 次所得回收率更高。

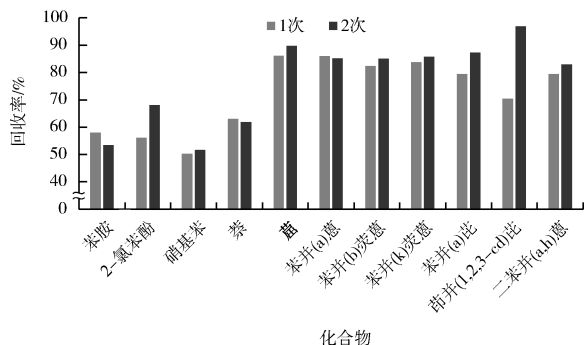


图 4 循环萃取次数对回收率的影响

### 2.5 标准曲线与检出限

用二氯甲烷稀释标准溶液,配制成 SVOC<sub>s</sub>和替代物质量浓度为 0.00,1.00,5.00,10.0,20.0 和 50.0 mg/L 的标准系列,内标物质量浓度均为 5.00 mg/L。以目标化合物质量浓度为横坐标,以目标化合物与内标物定量离子响应值的比和内标物质量浓度的乘积为纵坐标,绘制校准曲线。11 种 SVOC<sub>s</sub>以方法检出限的 3 ~ 5 倍浓度配制空白土样,上机平行测定 10 次,根据公式  $MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S$  计算方法检出限<sup>[10]</sup>,99% 的置信区间内,自由度为 9 时,  $t_{(9,0.99)} = 2.821$ ,以 4 倍方法检出限计算方法测定下限<sup>[7]</sup>。其线性范围、线性回归方程、相关系数、检出限和测定下限见表 2。

表 2 线性范围、线性回归方程、相关系数及检出限 (n = 10)

化合物	线性范围/ (mg · L <sup>-1</sup> )	回归方程	相关系数 (R <sup>2</sup> )	检出限/ (mg · kg <sup>-1</sup> )	测定下限/ (mg · kg <sup>-1</sup> )
2-氟酚(替代物)	1.00 ~ 50.0	$y = 0.689x + 0.004$	0.998 0		
苯酚-d6(替代物)	1.00 ~ 50.0	$y = 0.838x + 0.010$	0.997 7		
苯胺	1.00 ~ 50.0	$y = 0.826x + 0.040$	0.994 1	0.02	0.08
2-氯苯酚	1.00 ~ 50.0	$y = 0.771x + 0.009$	0.997 6	0.01	0.04
硝基苯-d5(替代物)	1.00 ~ 50.0	$y = 0.396x - 0.021$	0.996 6		
硝基苯	1.00 ~ 50.0	$y = 0.416x - 0.009$	0.997 0	0.03	0.12
萘	1.00 ~ 50.0	$y = 1.44x + 0.073$	0.994 7	0.01	0.04
4,4'-三联苯-d14(替代物)	1.00 ~ 50.0	$y = 0.972x + 0.016$	0.998 1		
苯并(a)蒽	1.00 ~ 50.0	$y = 1.78x + 0.047$	0.990 9	0.04	0.12
蒽	1.00 ~ 50.0	$y = 0.926x + 0.055$	0.992 2	0.02	0.08
苯并(b)荧蒽	1.00 ~ 50.0	$y = 1.10x + 0.044$	0.992 1	0.02	0.08
苯并(k)荧蒽	1.00 ~ 50.0	$y = 1.01x + 0.048$	0.993 2	0.05	0.20
苯并(a)芘	1.00 ~ 50.0	$y = 1.04x + 0.017$	0.995 9	0.02	0.08
茚并(1,2,3-cd)芘	1.00 ~ 50.0	$y = 1.26x - 0.039$	0.999 5	0.06	0.24
二苯并(a,h)蒽	1.00 ~ 50.0	$y = 1.31x - 0.042$	0.999 5	0.06	0.24

### 2.6 方法的精密度及回收率

称取空白土样 20.0 g,加入混合标准溶液进行加标实验,添加量为 0.25,0.75 和 1.75 mg/L。按上述方法进行萃取、净化、分析,每个质量浓度水平平行测定 6 次,计算平均回收率和相对标准偏差(RSD),11 种 SVOC<sub>s</sub>回收率范围为 65.0% ~ 101%,相对标准偏差为 1.7% ~ 14%。结果见表 3。

### 2.7 实际样品分析

采集苏州市某建设用地的土壤,按照《土壤

环境监测技术规范》(HJ/T 166—2004)的相关要求采集土壤<sup>[11]</sup>,采样深度分别为 0.6,1.5 和 4.5 m,按上述方法进行提取、净化及分析。并按照质控要求对样品进行加标和平行测定,加入的内标物质量为 5.00 μg,替代物和样品加标量均为 10.0 μg,实际样品检测谱图见图 5(a)(b)(c)(d)(e)(f),图中化合物序号同图 1。实际样品检测结果见表 4。

表 3 精密度和准确度实验结果 ( $n=6$ )

化合物	加标量/ ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	回收量/ ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	回收率/ %	RSD/ %
苯胺	0.25	0.174	69.6	9.3
	0.75	0.588	78.4	8.3
	1.75	1.41	80.6	5.7
2-氯苯酚	0.25	0.172	68.8	9.7
	0.75	0.570	76.0	8.4
	1.75	1.29	74.1	10
硝基苯	0.25	0.191	76.4	5.6
	0.75	0.513	68.4	2.0
	1.75	1.18	67.3	2.4
萘	0.25	0.203	81.2	7.7
	0.75	0.648	86.4	7.1
	1.75	1.20	68.5	11
苯并(a)蒽	0.25	0.195	78.0	8.2
	0.75	0.551	73.5	10
	1.75	1.23	70.5	14
蒽	0.25	0.214	85.6	6.3
	0.75	0.615	82.0	5.3
	1.75	1.25	71.5	9.1
苯并(b)荧蒽	0.25	0.209	83.6	7.2
	0.75	0.598	79.7	4.5
	1.75	1.37	78.5	5.2
苯并(k)荧蒽	0.25	0.231	92.4	10
	0.75	0.601	80.4	14
	1.75	1.14	65.0	9.7
苯并(a)芘	0.25	0.253	101	7.4
	0.75	0.568	75.7	4.6
	1.75	1.29	73.7	10
茚并(1,2,3-cd)芘	0.25	0.186	74.4	4.7
	0.75	0.510	68.0	3.9
	1.75	1.16	66.6	2.1
二苯并(a,h)蒽	0.25	0.189	75.6	3.1
	0.75	0.506	67.4	1.7
	1.75	1.20	68.4	1.9

由表 4 可见,替代物的加标回收率为 70.8% ~ 102%,平均回收率为 85.5%,替代物 RSD 均值为 6.3%,说明整个实验重复性良好,实际样品检测结果可靠。实际样品加标回收率为 66.6% ~ 93.4%,实际样品平行样 RSD < 10%,说明样品基质干扰较小,数据符合质量控制要求,苏州市某建设地块土壤中 11 种 SVOC<sub>s</sub>均未检出。

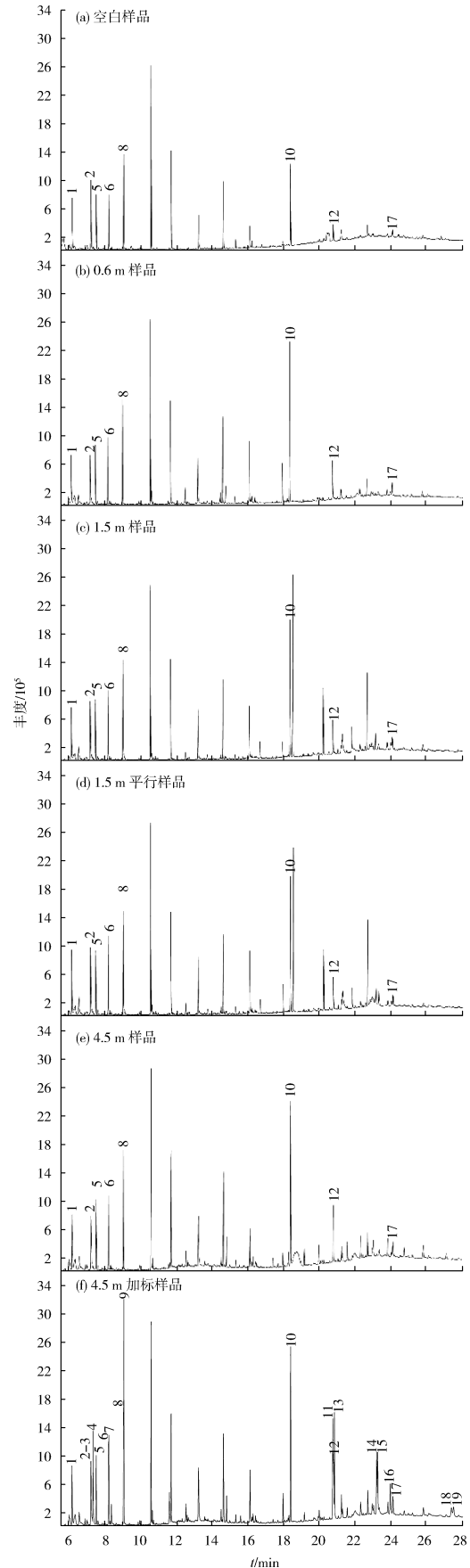


图 5 实际样品检测谱图

表4 实际样品测试结果<sup>①</sup>

序号	化合物	检测结果/ $\mu\text{g}$					回收率/%	RSD/%
		0.6 m	1.5 m	1.5 m 平行	4.5 m	4.5 m 加标		
1	2-氟酚(替代物)	7.40	7.29	8.10	7.08	7.66	70.8~81.0	5.2
2	苯酚-d6(替代物)	8.86	8.62	9.30	8.42	8.71	84.2~90.3	3.8
3	苯胺	—	—	—	—	6.66	66.6	0.0
4	2-氯苯酚	—	—	—	—	8.38	83.8	0.0
5	1,4-二氯苯-D4(内标1)	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00		
6	硝基苯-d5(替代物)	8.84	8.80	9.35	8.33	8.79	83.3~93.5	4.1
7	硝基苯	—	—	—	—	8.84	88.4	0.0
8	萘-d8(内标2)	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00		
9	萘	—	—	—	—	8.69	86.9	
10	4,4'-三联苯-d14(替代物)	9.26	9.89	10.2	8.80	7.40	74.0~102	12.1
11	苯并(a)蒽	—	—	—	—	8.55	85.5	0.0
12	蒽-d12(内标3)	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00		
13	蒽	—	—	—	—	8.82	88.2	0.0
14	苯并(b)荧蒽	—	—	—	—	8.85	88.5	0.0
15	苯并(k)荧蒽	—	—	—	—	8.18	81.8	0.0
16	苯并(a)芘	—	—	—	—	7.35	73.5	0.0
17	芘-d12(内标4)	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00		
18	茚并(1,2,3-cd)芘	—	—	—	—	9.30	93.0	0.0
19	二苯并(a,h)蒽	—	—	—	—	9.34	93.4	0.0

①“—”为未检出。

### 3 结语

参考《HJ 834—2017》，针对《GB 36600—2018》中11种SVOC<sub>s</sub>给出更详细的实验方法和步骤,选用快速溶剂萃取法,从萃取溶剂、萃取温度、循环次数3个方面进行探讨。经过实验优化,最终建立了快速溶剂萃取-气相色谱-质谱法测定建设用地土壤中11种SVOC<sub>s</sub>含量的方法。该方法具有消耗溶剂少、效率高、检出限低、精密度和准确度高等优点,适用于土壤中SVOC<sub>s</sub>的测定,为深入研究建设用地土壤中SVOC<sub>s</sub>及污染评价提供方法参考。

#### [参考文献]

- [1] 生态环境部国家市场监督管理总局. 土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准:GB 36600—2018[S]. 北京:中国环境科学出版社,2018.
- [2] 沈楨,张建荣,郑家传. 基于不同用地规划的人体健康风险评估[J]. 环境监测管理与技术,2016,6(3):33-36.
- [3] 马玲玲,劳文剑,王学彤,等. 北京近郊土壤中痕量半挥发性

有机污染物的分析方法研究[J]. 分析化学,2003,31(9):1025-1029.

- [4] 顾骏,曹茂新,张大为. 气相色谱质谱法筛查分析土壤中147种半挥发有机物[J]. 环境化学,2017,36(10):2283-2287.
- [5] 段学堂. 土壤中半挥发性有机物前处理方法研究[D]. 北京:中国地质大学,2007.
- [6] 环境保护部. 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:中国环境科学出版社,2017.
- [7] 谢原利,饶竹,王晓华,等. 快速溶剂萃取-气相色谱-负化学电离质谱法对土壤中毒杀芬的测定研究[J]. 分析测试学报,2009,28(7):804-808.
- [8] 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.
- [9] 环境保护部. 土壤和沉积物 有机物的提取 加压流体萃取法:HJ 783—2020[S]. 北京:中国环境科学出版社,2016.
- [10] 环境保护部. 环境监测 分析方法标准制修订技术导则:HJ 168—2020[S]. 北京:中国环境科学出版社,2020.
- [11] 国家环境保护总局. 土壤环境监测技术规范:HJ/T 166—2004[S]. 北京:中国环境科学出版社,2004.