

土壤中半挥发性有机物的测定

Determination of Semi-volatile Organic Compounds in Soil

蒋文涛

Wentao Jiang

陕西特瑞智检测技术服务有限公司 中国·陕西 宝鸡 721000

Shaanxi Teruizhi Testing Technology Service Co., Ltd., Baoji, Shaanxi, 721000, China

摘要: 土壤中半挥发性有机物采用加压流体萃取提取,对提取液用硅酸镁柱净化、浓缩、定容,经气相色谱分离、质谱检测。根据保留时间、碎片离子质荷比及其丰度定性,内标法定量。

Abstract: The semi-volatile organic compounds in soil were extracted by pressurized fluid extraction. The extracts were purified, concentrated and constant volume with magnesium silicate column, separated by gas chromatography and detected by mass spectrometry. According to the retention time, ion - mass - charge ratio and abundance of debris qualitative, quantitative internal standard method.

关键词: 加压流体萃取; 净化; 定性; 定量

Keywords: pressurized fluid extraction; purification; qualitative; quantitative

DOI: 10.12346/eped.v1i2.7038

1 引言

论文主要针对环境检测中土壤监测过程中,挥发性有机物样品的采集,流转,制备,分析,以及对该方法的验证,由具体的实验数据推出该方法检出限,准确度,精密度均符合方法要求,并对实验过程中注意事项做了总结整理。

2 样品的采集与处理

2.1 样品的采集与流转

根据具体项目,按照现场勘查以及收集的资料情况制定监测方案。根据监测方案,在相应的点位和深度按照土壤监测技术规范采集样品,将样品采集至洁净的具塞磨口棕色玻璃瓶中^[1]。将样品与相应的记录表等由专人运输至实验室分析,运输过程中应密封、避光、4℃以下冷藏。样品运输至实验室后,运送人员与实验室负责接样的人员一起按照交接清单清点并核实样品,并同时样品交接单上签字后确认,将样品交接单一式两份,各存一份备查。

2.2 样品的制备

水分的测定:将采集的样品放在不锈钢盘上,混合均匀,

除去枝棒、叶片、石子等异物,四分法粗分。若土壤样品中水分含量较高,一般大于30%时,应先进行离心分离出水相,再进行干燥处理。干燥:称取20.00g的新鲜样品,加入一定量的无水硫酸钠混匀、脱水并研磨成细小颗粒,充分拌匀直到散粒状,转移至提取容器中待用。

2.3 加压流体萃取 (SP-200QSE 快速溶剂萃取仪)

将样品摊平放置在陶瓷盘上挑出石头等不可溶物(如若土中水份较大,则需用无水硫酸钠进行干燥)。研磨土壤之后用100目筛子过滤,准确称取20.00g之后放入加压流体萃取仪,按萃取条件(载气压力:0.8MPa;加热温度:100℃;萃取池压力:10MPa;预加热平衡:5min;静态萃取时间:5min;溶剂淋洗体积:60%池体积;氮气吹扫时间:60s;萃取次数:2次;溶剂:丙酮-二氯甲烷为1:1)。设置好仪器条件之后提取10min(预加热5min,静态提取5min)。随后将提取液过滤至浓缩器皿中。再用少量丙酮-正己烷混合溶剂洗涤提取容器3次,洗涤液并入漏斗中过滤,最后再用少量丙酮-正己烷混合溶剂冲洗漏斗,全部收集至浓缩器皿中,待浓缩^[2]。

【作者简介】蒋文涛(1991-),男,中国陕西宝鸡人,本科,工程师,从事环保检测研究。

2.4 浓缩 (RE-52AA 旋转蒸发仪)

加热温度根据溶剂沸点设置在 45℃, 将提取液浓缩至 2 mL, 停止浓缩。用一次性滴管将浓缩液转移至具刻度浓缩器皿中, 并用少量二氯甲烷-丙酮混合溶剂将旋转蒸发器底部冲洗 2 次, 合并全部的浓缩液, 加入适量内标使用液混匀, 定容至 10.0 mL。混匀后继续浓缩至 1.0 mL, 待净化。

2.5 净化

将浓缩后提取液转至硅胶镁层析柱内, 并用 2 mL 二氯甲烷分两次清洗浓缩器皿, 全部移入制备好的硅胶镁层析柱。于硅胶镁层析柱下放置一圆底烧瓶, 打开活塞使提取液至液面刚没过硫酸钠层, 关闭活塞。用 10 mL 二氯甲烷溶剂淋洗层析柱, 洗脱液速度保持在 5 mL/min, 收集全部淋洗液。合并全部淋洗液, 待再次浓缩后, 加入适量内标使用液, 定容至 1.0 mL, 混匀, 待测。

3 样品的分析

3.1 仪器条件

7890B 安捷伦气相色谱条件: 进样口温度: 280℃, 不分流; 进样量: 1.0 μL, 柱流量: 1.0 mL/min (恒流); 柱温: 35℃ 开始保持 2 min; 以 15℃/min 升温至 150℃, 保持 5 min; 以 3℃/min 升温至 290℃, 保持 2.0 min。

5977-7890B 气质联用仪质谱条件: 电子轰击源 (EI); 离子源温度: 230℃; 离子化能量: 70 eV。接口温度: 280℃; 四级杆温度: 150℃; 质量扫描范围: 35~450 amu; 溶剂延迟时间: 5 min。数据采集方式: 全扫描 (Scan)。

色谱柱: HP-5MS, 长 30 m, 内径 0.25 mm, 膜厚 0.25 μm (固定相为 5%-苯基-甲基聚硅氧烷)。

3.2 化合物定性

将标液多次分析后得到目标化合物的平均保留时间, 用其 ± 3 倍的标准偏差为保留时间区间, 样品中目标物的保留时间应在其范围内。目标物标准质谱图中相对丰度高于 30% 的所有离子应在样品质谱图中存在, 样品质谱图和标准质谱图中上述特征离子的相对丰度偏差要在 $\pm 30\%$ 之内。一些特殊的离子如分子离子峰, 即使其相对丰 30%, 也应该作为判别化合物的依据^[3]。如果实际样品存在明显的背景干扰, 应扣除背景影响。

特征色谱见图 1。

定性时间见表 1。

在对目标物定性判断的基础上, 根据定量离子的峰面积, 采用内标法进行定量。

3.3 校准曲线的绘制

取 5 个 5 mL 容量瓶, 预先加入 2 mL 二氯甲烷溶剂, 分别量取适量的半挥发性有机物标准中间液、替代物中间液和内标中间液, 用二氯甲烷溶剂定容后混匀, 配制成 5 个浓度点的标准系列。半挥发有机物和替代物的质量浓度分别为 1.0 μg/mL、5.0 μg/mL、10.0 μg/mL、20.0 μg/mL、50.0 μg/mL, 内标质量浓度均为 40.0 μg/mL。按照仪器条件, 从低浓度到高浓度依次进样分析。以目标化合物浓度为横坐标; 以目标化合物与内标化合物定量离子响应值的比值和内标化合物质量浓度的乘积为纵坐标, 绘制校准曲线 (见表 2)。

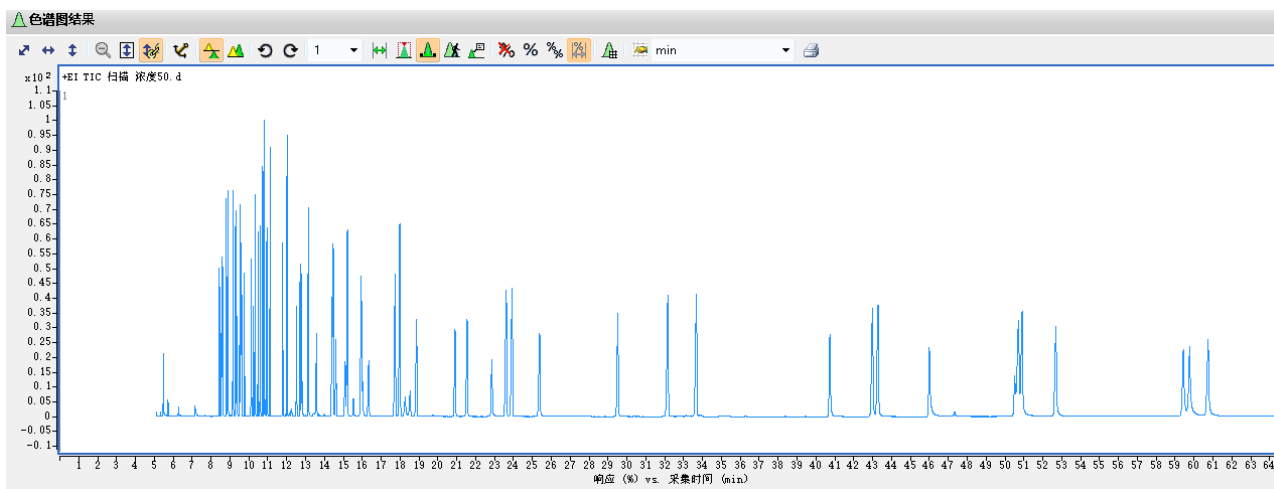


图 1 特征色谱

表 1 定性时间表

定里离子							
名称	TS	扫描	类型	RT	左侧 RT 变化量 /	右侧 RT 变化量	RT 变化量单位
n-亚硝基二甲胺	1	扫描	目标化合物	5.371	1.000	1.000	min
苯酚	1	扫描	目标化合物	5.622	1.000	1.000	min
双(二-氯己基)醚	1	扫描	目标化合物	8.462	1.000	1.000	min
二-氯苯酚	1	扫描	目标化合物	8.506	1.000	1.000	min
1, 3-二氯苯	1	扫描	目标化合物	8.713	1.000	1.000	min
1, 4-二氯苯	1	扫描	目标化合物	8.790	1.000	1.000	min
1, 2-二氯苯	1	扫描	目标化合物	9.064	1.000	1.000	min
2-甲基苯酚	1	扫描	目标化合物	9.204	1.000	1.000	min
二(2-氯异丙基)...	1	扫描	目标化合物	9.257	1.000	1.000	min
4-甲基苯酚	1	扫描	目标化合物	9.421	1.000	1.000	min
硝基苯	1	扫描	目标化合物	9.661	1.000	1.000	min
异佛尔酮	1	扫描	目标化合物	10.018	1.000	1.000	min
2-硝基苯酚	1	扫描	目标化合物	10.148	1.000	1.000	min
2, 4-二甲基苯酚	1	扫描	目标化合物	10.230	1.000	1.000	min
二(2-氯氧基)...	1	扫描	目标化合物	10.384	1.000	1.000	min
2, 4-二氯苯酚	1	扫描	目标化合物	10.499	1.000	1.000	min
4-氯-3-甲基苯酚	1	扫描	目标化合物	10.634	1.000	1.000	min
1, 2, 4三氯苯	1	扫描	目标化合物	10.629	1.000	1.000	min
萘	1	扫描	目标化合物	10.726	1.000	1.000	min
4-氯苯胺	1	扫描	目标化合物	10.856	1.000	1.000	min
六氯丁二烯	1	扫描	目标化合物	11.024	1.000	1.000	min
二-甲基萘	1	扫描	目标化合物	11.694	1.000	1.000	min
2, 6-二硝基甲苯	1	扫描	目标化合物	16.201	1.000	1.000	min
六氯环戊烷二烯	1	扫描	目标化合物	12.430	1.000	1.000	min
2, 4, 6-三氯苯酚	1	扫描	目标化合物	12.613	1.000	1.000	min
2, 4, 5-三氯苯酚	1	扫描	目标化合物	12.690	1.000	1.000	min
2-氯萘	1	扫描	目标化合物	13.042	1.000	1.000	min
2-硝基苯胺	1	扫描	目标化合物	13.466	1.000	1.000	min
萘烯	1	扫描	目标化合物	15.093	1.000	1.000	min
3-硝基苯胺	1	扫描	目标化合物	18.122	1.000	1.000	min
萘	1	扫描	目标化合物	15.088	1.000	1.000	min
2, 4-二硝基苯酚	1	扫描	目标化合物	15.416	1.000	1.000	min
二苯并咪唑	1	扫描	目标化合物	15.820	1.000	1.000	min
2, 4-二硝基甲苯	1	扫描	目标化合物	16.206	1.000	1.000	min
芴	1	扫描	目标化合物	17.592	1.000	1.000	min
4-氯苯基苯基醚	1	扫描	目标化合物	17.857	1.000	1.000	min
邻苯二甲酸二乙酯	1	扫描	目标化合物	17.852	1.000	1.000	min
4-硝基苯胺	1	扫描	目标化合物	18.112	1.000	1.000	min
4, 6-二硝基-2-...	1	扫描	目标化合物	18.377	1.000	1.000	min
偶氮苯	1	扫描	目标化合物	18.738	1.000	1.000	min
4-溴二苯基醚	1	扫描	目标化合物	20.799	1.000	1.000	min
六氯苯	1	扫描	目标化合物	21.435	1.000	1.000	min
五氯苯酚	1	扫描	目标化合物	22.735	1.000	1.000	min
菲	1	扫描	目标化合物	23.472	1.000	1.000	min
蒽	1	扫描	目标化合物	23.780	1.000	1.000	min
咪唑	1	扫描	目标化合物	25.254	1.000	1.000	min
邻苯二甲酸二正...	1	扫描	目标化合物	29.400	1.000	1.000	min
蒹蒹	1	扫描	目标化合物	32.029	1.000	1.000	min
比	1	扫描	目标化合物	33.541	1.000	1.000	min
邻苯二甲酸丁基...	1	扫描	目标化合物	40.639	1.000	1.000	min
苯并(a)蒹	1	扫描	目标化合物	42.844	1.000	1.000	min
屈	1	扫描	目标化合物	43.148	1.000	1.000	min
邻苯二甲酸二(2...	1	扫描	目标化合物	45.912	1.000	1.000	min
邻苯二甲酸二正...	1	扫描	目标化合物	50.371	1.000	1.000	min
苯并(b)蒹蒹	1	扫描	目标化合物	50.549	1.000	1.000	min
苯并(k)蒹蒹	1	扫描	目标化合物	50.732	1.000	1.000	min
苯并(a)比	1	扫描	目标化合物	52.533	1.000	1.000	min
蒽并(1, 2, 2-c...	1	扫描	目标化合物	59.279	1.000	1.000	min
二苯并(ah)蒹	1	扫描	目标化合物	59.602	1.000	1.000	min
苯并(ghi)花	1	扫描	目标化合物	60.555	1.000	1.000	min

4 方法检出限、精密度、正确度

4.1 检出限

同样品分析, 对浓度值为估计方法检出限值、2~5 倍的样品进行 (≥ 7) 次平行测定。计算标准偏差和方法检出限。

$$MDL=t(n-1, 0.99) \times S(A.1)$$

其中, MDL 为方法检出限; n 为样品的平行测定次数; t 为自由度为 n-1, 置信度为 99% 时的 t 分布; 当自由度为 n-1, 置信度为 99% 时的 t 值可参考表; A.1 取值为 3.143; S 为 n

次平行测定的标准偏差。

4.2 精密度

将三个不同浓度梯度的标准样品 15.0 μg 、25.0 μg 、50.0 μg 加入 10.00 g 空白石英砂中, 萃取, 浓缩、净化, 定容至 1 mL 后进行精密度实验, 每个加标样品进行了 6 次平行性测试, 按如下公式进行计算:

$$\bar{x}_i = \frac{\sum_{k=1}^n x_k}{n}$$

表2 半挥发有机物标准曲线

序号	化合物名称	CAS	标准曲线	相关系数
1	N-亚硝基二甲胺	62-75-9	$Y=62556.824x-4308.027$	0.9985
2	苯酚	108-95-2	$Y=9877.216x+70991.815$	0.9922
3	双(2-氯乙基)醚	111-44-4	$Y=115281.268x+16808.446$	0.9967
4	2-氯苯酚	95-57-8	$Y=118978.289x-14961.724$	0.9986
5	1,3-二氯苯	541-73-1	$Y=135713.238x+28208.563$	0.9965
6	1,4-二氯苯	106-46-7	$Y=135534.422x+32531.161$	0.9963
7	1,2-二氯苯	95-50-1	$Y=130473.036x+26798.614$	0.9965
8	2-甲基苯酚	95-48-7	$Y=100982.363x-4207.095$	0.9979
9	二(2-氯异丙基)醚	108-60-1	$Y=35536.960x+4619.033$	0.9972
10	4-甲基苯酚	106-44-5	$Y=123013.488x-11163.997$	0.9974
11	硝基苯	621-64-7	$Y=55764.078x-17364.751$	0.9987
12	异佛尔酮	67-72-1	$Y=179118.970x+22200.663$	0.9958
13	2-硝基苯酚	98-95-3	$Y=50961.260x-46498.969$	0.9991
14	2,4-二甲苯酚	78-59-1	$Y=97958.663x-1973.210$	0.9973
15	二(2-氯乙氧基)甲烷	88-75-5	$Y=128980.929x+24387.682$	0.9953
16	2,4-二氯苯酚	105-67-9	$Y=91844.978x-26454.988$	0.9990
17	4-氯-3-甲基苯酚	111-91-1	$Y=105201.369x+27950.928$	0.9959
18	1, 2, 4-三氯苯	120-83-2	$Y=105201.352x+27953.091$	0.9959
19	萘	120-82-1	$Y=316349.339x+167255.443$	0.9918
20	4-氯苯胺	91-20-3	$Y=131771.663x-22877.301$	0.9977
21	六氯丁二烯	106-47-8	$Y=60587.576x+9262.211$	0.9978
22	2-甲基萘	87-68-3	$Y=85867.494x-36205.953$	0.9993
23	2,6-二硝基甲苯	91-57-6	$Y=64219.805x-78847.813$	0.9985
24	六氯环戊烷二烯	77-47-4	$Y=36952.304x-37310.326$	0.9976
25	2,4,6-三氯苯酚	88-06-2	$Y=64661.679x-31666.766$	0.9997
26	2,4,5-三氯苯酚	95-95-4	$Y=67108.644x-40699.831$	0.9997
27	2-氯萘	91-58-7	$Y=210275.396x+44689.333$	0.9961
28	2-硝基苯胺	88-74-4	$Y=71285.869x-68397.197$	0.9995
29	萘烯	208-96-8	$Y=217124.635x+31621.074$	0.9965
30	3-硝基苯胺	606-20-2	$Y=29417.236x-46589.549$	0.9877
31	萘	99-09-2	$Y=217301.607x+30736.776$	0.9965
32	2, 4-二硝基苯酚	83-32-9	$Y=8385.695x-21146.790$	0.9545
33	二苯并呋喃	51-28-5	$Y=309925.408x+42623.489$	0.9969
34	2,4-二硝基甲苯	132-64-9	$Y=64219.870x-78848.786$	0.9985
35	苊	100-02-7	$Y=242263.459x+9040.580$	0.9976
36	4-氯苯基苯基醚	121-14-2	$Y=215082.421x-7196.865$	0.9979
37	邻苯二甲酸二乙酯	86-73-7	$Y=215109.262x-7638.405$	0.9979
38	4-硝基苯胺	7005-72-3	$Y=29138.105x-44277.771$	0.9902
39	2-甲基-4,6-二硝基苯酚	100-01-6	$Y=16283.118x-26423.424$	0.9661
40	偶氮苯	534-52-1	$Y=218935.340x-10427.413$	0.9970
41	4-溴二苯基醚	103-33-3	$Y=69915.047x-220.112$	0.9984
42	六氯苯	101-55-3	$Y=83809.590x+8906.766$	0.9985
43	五氯苯酚	118-74-1	$Y=41149.861x-66710.112$	0.9913
44	菲	87-86-5	$Y=336862.531x+3047.952$	0.9979
45	蒽	85-01-8	$Y=354029.017x-24967.739$	0.9978
46	咔唑	120-12-7	$Y=272199.488x+34631.489$	0.9945
47	邻苯二甲酸二正丁酯	86-74-8	$Y=369988.938x-131927.844$	0.9995
48	荧蒽	84-74-2	$Y=356556.758x-42642.783$	0.9985
49	苊	206-44-0	$Y=363563.035x-43103.931$	0.9984
50	邻苯二甲酸丁基苊基酯	129-00-0	$Y=130737.449x-105357.911$	0.9989
51	苯并[α]蒽	85-68-7	$Y=308380.581x-180063.804$	0.9998
52	蒎	56-55-3	$Y=320480.286x-128968.979$	0.9993
53	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	218-01-9	$Y=147838.473x-183333.192$	0.9950
54	邻苯二甲酸二正辛酯	117-81-7	$Y=168146.757x-321279.316$	0.9803
55	苯并[b]荧蒽	117-84-0	$Y=291284.924x-312550.258$	0.9977
56	苯并[k]荧蒽	205-99-2	$Y=330632.993x-142736.087$	0.9989
57	苯并[α]苊	207-08-9	$Y=265345.141x-271491.710$	0.9982
58	茚并[1,2,3-cd]苊	50-32-8	$Y=187080.509x-341811.265$	0.9851
59	二苯并[a,h]蒽	193-39-5	$Y=175236.283x-303413.167$	0.9902
60	苯并[ghi]苊	53-70-3	$Y=234050.983x-338352.123$	0.9991

$$S_i = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})^2}{n-1}}$$

$$RSD_i = \frac{S_i}{x_i} \times 100\%$$

通过对三个不同浓度梯度样品进行测定, 实验室内相对标准偏差分别为 15.0 μg 浓度的在 2.04%~44% 的范围之内; 25.0 μg 含量的相对标准偏差在 1.15%~29%; 含量为 50.0 μg 的相对标准偏差测定结果在 1.59%~30%。

4.3 准确度

实验室对 10 g 空白石英石做实际样品进行加标 (加标量 15 μg) 分析测定, 计算目标物质的加标回收率:

$$RE_i = \frac{x_i - \mu}{\mu} \times 100\%$$

$$\overline{RE} = \frac{\sum_{i=1}^l RE_i}{l}$$

$$S_{\overline{RE}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^l (RE_i - \overline{RE})^2}{l-1}}$$

对空白加标样品进行测定计算其加标回收率为为 53.7%~69.6%, 相关标准要求为 47%~119%。

5 注意事项

①试验中所产生的所有废液和其他废弃物应集中密封存放至危废瓶中, 并附警示标志, 委托有资质单位集中处置。

②未知高浓度样品在分析前, 应先在相同色谱柱的气相色谱仪 FID 或 ECD 上进行初步检查, 防止高浓度有机物对气相色谱—质谱系统的污染。

③彻底清洗所用的任何玻璃器皿, 以消除干扰物质。

6 结语

对土壤环境监测中半挥发有机物的工作流程做了完整的整理归纳, 并对相应的方法做了完整的实验室验证过程, 数据印证。总结实验过程中应注意事项, 对具体实验分析有完整的参考与对比作用。

参考文献

- [1] 许行义. 中国环境监测[Z].
- [2] 史双昕, 邵丁丁, 黄业茹. ASE萃取土壤中多氯联苯的萃取条件探讨[J]. 福建分析测试, 2008, 17(1).
- [3] 金子, 李善日, 李青山. 松花江水中有机物污染的GC/MS定性定量分析[J]. 质谱学报, 1998(1).