

李忠煜, 李艳广, 黎卫亮, 等. 衍生化气相色谱-质谱法测定复垦土地样品中 19 种酚类污染物[J]. 岩矿测试, 2021, 40(2): 239 - 249.

LI Zhong-yu, LI Yan-guang, LI Wei-liang, et al. Determination of 19 Phenolic Pollutants in Reclaimed Land Samples by Derivation Gas Chromatography - Mass Spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(2): 239 - 249.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202007080101】

衍生化气相色谱-质谱法测定复垦土地样品中 19 种酚类污染物

李忠煜, 李艳广, 黎卫亮, 汪双双, 赵江华*

(中国地质调查局西安地质调查中心, 陕西 西安 710054)

摘要: 近年来国家对自然环境的保护愈加重视, 更多被破坏或污染的土地需要进行复垦整治。在评价效果时, 需要检测酚类等多项污染物指标。采用气相色谱与气相色谱-质谱联用等方法对酚类化合物直接测定时, 存在色谱响应值低、稳定性差、检出限高等问题。本文针对复垦土地样品基质复杂、干扰因素多、前处理困难等特点, 对该类样品的提取与净化方法进行筛选优化。根据酚类污染物检测中浓度范围大、重现性差等问题, 对衍生化与非衍生化效果进行对比确定了提取和净化方法, 结合衍生化条件的优化、实际样品测定结果等方面的综合研究, 建立了复垦土地样品 19 种酚类污染物(其中 2,4,6-三氯苯酚和 2,4,5-三氯苯酚, 以及 2,3,4,5-四氯酚和 2,3,5,6-四氯酚, 因无法分离而合并计算)的衍生化气相色谱-质谱检测方法。该方法采用加速溶剂萃取仪, 以正己烷-丙酮(体积比 1:1)提取样品, 提取液经浓缩、净化后, 由五氟苄基溴衍生化, 气相色谱-质谱联用仪测定。该方法基质加标回收率为 73.3%~107.0%, 检出限为 0.67~3.95 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 相比非衍生化方法的检出限(10~80 $\mu\text{g}/\text{kg}$)显著降低; 并且衍生物的稳定性更好, 色谱响应值更高, 各组分表现在色谱图上的峰高(峰面积)更均衡, 对于低浓度样品的测定结果更加准确。该方法能有效去除基质干扰, 可为复杂基质土壤样品中的酚类污染物痕量检测提供参考。

关键词: 复垦土地; 酚类化合物; 衍生化; 气相色谱-质谱法; 加速溶剂萃取; 五氟苄基溴

要点:

- (1) 复垦土地样品中酚类化合物直接检测时色谱响应值低, 检出限高。
- (2) 加速溶剂萃取法处理复垦土地样品效果更好, 检出限低, 回收率高。
- (3) 五氟苄基溴衍生化方法可以显著降低复垦土地样品酚类污染物的方法检出限。

中图分类号: O625.311; O659.63 **文献标识码:** A

土地复垦是指对在生产建设过程中, 因挖损、塌陷、压占等造成破坏的土地, 采取整治措施, 使其恢复到可供利用状态的活动^[1], 主要涉及矿产资源开采、化工产业、燃煤发电等^[2-3]。复垦土地样品的特点是样品基质复杂, 干扰因素较多, 前处理困难, 污染物种类多, 迁移规律复杂, 各类指标检出率高^[4-5]。随着“绿水青山”的理念深入人心, 全社会对环保的重视程度越来越高, 复垦土地的质量评价

中对各类污染物检出限的要求也更加严格^[6-7]。目前各类污染物指标中, 酚类污染物的色谱直接检测方法, 存在色谱响应值低、易挥发、稳定性与回收率差等问题^[8]。低浓度样品测定难度较大, 有待研究改进。

酚类化合物是一类中等强度的化学毒物, 与细胞原浆中的蛋白质发生化学反应^[9], 经皮肤粘膜、呼吸道及消化道进入体内^[10-11]。低浓度可引起

收稿日期: 2020-07-08; 修回日期: 2020-10-10; 接受日期: 2020-12-18

基金项目: 国家重点研发计划项目“土地生态恢复评价检验检测及质量控制标准研究”(2017YFF0206804-25)

第一作者: 李忠煜, 高级工程师, 主要从事地质有机分析科研工作。E-mail: 147331515@qq.com。

通信作者: 赵江华, 高级工程师, 主要从事地质有机分析科研工作。E-mail: 676410267@qq.com。

蓄积性慢性中毒,高浓度可引起急性中毒以致昏迷死亡^[12-13]。环境中的酚污染主要是指酚类化合物对水体土壤的污染,含酚废水是当今世界危害大、污染范围广的工业废水之一^[14]。在许多工业领域诸如采矿、焦化、炼油、冶金、石油化工、化学合成业、医药、农药、油漆等工业排出的废水中均含有酚类化合物^[15]。

根据酚类化合物的性质,可采用气相色谱、液相色谱、气相色谱-质谱联用法^[16-18]以及4-氨基安替比林分光光度法^[19](HJ/T 32—1999)对其进行测定。其中,气相色谱法^[20-21]的方法检出限为10~60 μg/kg,液相色谱法^[22-23]的方法检出限为10~50 μg/kg,气相色谱-质谱法^[24-26]的方法检出限为9.60~480 μg/kg。可见,直接测定的检出限较高且范围较宽,难以满足痕量检测的需要。酚类化合物在气相色谱检测器或质谱上的响应值比较低,为实现更低的检出限,可采用衍生化的方法进行测定^[27]。常见的衍生化方法有:酰化衍生,多采用七氟丁酞酐或者乙酸酐作为衍生试剂^[28-29];烷基化衍生,试剂主要为重氮甲烷、五氟苄基溴(PFB)^[30-31];硅烷基化衍生,常用的试剂为三甲基硅烷(TMS)^[32-33];溴化反应,采用酸性条件下KBr-KBrO₃溶液为衍生化试剂^[34]。各衍生化试剂都可以提高酚类的色谱相应值,同样也各有缺点,如三甲基衍生物不稳定、易分解;酰化、溴化反应衍生物对色谱柱有伤害;五氟苄基溴对人有刺激性等。本文针对复垦土地样品基质复杂、干扰因素多、前处理困难等特点,对该类样品的提取与净化方法进行筛选优化。根据酚类污染物检测中检出限高、范围大、重现性差等问题,通过衍生化与非衍生化效果的对比、衍生化条件优化、实际样品测定等方面,建立了复垦土地样品酚类污染物的衍生化气相色谱-质谱检测方法。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

ASE350 加速溶剂萃取仪(美国 ThermoFisher 公司):配 24 位萃取盘,不锈钢萃取池。

TRACE2000 DSQ 气相色谱-质谱仪(美国 ThermoFisher 公司):配色谱柱(长 30m,内径 0.25mm,固定相液膜厚度 0.25 μm,固定相为 5% - 苯基-甲基聚硅氧烷)。

酚类化合物混合标准溶液:浓度为 1000mg/L(美国 O2si smart solutions 公司)。替代物标准溶液:两种替代物混合标准溶液,浓度为 1000mg/L(美

国 O2si smart solutions 公司)。内标:萘-d₁₀,浓度为 1000mg/L(美国 O2si smart solutions 公司)。

衍生化试剂:五氟苄基溴(C₇H₂BrF₅),规格为 5g,98%(Alfa Aesar 公司)。ρ = 0.05g/mL。称取 0.5g 五氟苄基溴,溶于丙酮,并定容在 10.0mL 容量瓶中,4℃下避光冷藏,待用。

碳酸钾溶液(ρ = 0.1g/mL):称取 1g 碳酸钾(丙酮浸泡清洗并氮气吹干)溶于水中,定容至 10.0mL,待用。

无水硫酸钠、粒状硅藻土:置于马弗炉中 450℃ 烘 4h,冷却后装入干燥器中保存。

正己烷、丙酮、二氯甲烷等均为色谱纯(美国 J. T. Baker 公司)。

1.2 实验样品

复垦土地样品:采自陕西某金属矿区的复垦土地。采集地表 50cm 以下、粒径小于 0.425mm 的土壤样品。

1.3 实验方法

1.3.1 样品前处理

索氏提取^[35-36]:称取 5g 土壤样品,加入替代物使用液,所有样品转入纸质套筒,置于索氏提取器回流管中,在圆底溶剂瓶中加入 120mL 正己烷-丙酮(体积比 1:1)混合溶剂,提取 16~18h,回流速度控制在每小时 4~6 次,收集提取液。

超声波提取^[37-38]:称取 5g 土壤样品,加入替代物使用液,添加 30mL 正己烷-丙酮(1:1)混合溶剂,所有样品加入具塞比色管中,超声提取 15min,将提取液倒入氮吹瓶中,再次添加 30mL 正己烷-丙酮(1:1)混合溶剂,超声提取 15min,然后加入 20mL 正己烷-丙酮(1:1)混合溶剂洗涤一次,合并提取液。

加速溶剂萃取^[39-41]:称取 5g 土壤样品于 34mL 萃取池中,加入替代物使用液,加入填充剂(粒状硅藻土)与干燥剂(无水硫酸钠)。萃取溶剂为正己烷-丙酮(1:1)混合溶液,温度 100℃,压力 1500psi,静态萃取时间 5min,溶剂淋洗体积为 60% 池体积,循环 2 次,吹扫时间 60s,收集提取液。

旋转蒸发浓缩:将萃取液转入合适体积的圆底烧瓶,浓缩至 2mL 左右,转出提取液,用正己烷清洗 3 次圆底烧瓶,溶液转移至浓缩管合并。再用小流量氮气浓缩至 3~5mL,待衍生化。

氮吹浓缩:萃取液转入浓缩管中,开启氮吹浓缩。氮吹过程中应将已经露出的浓缩器管壁用正己烷反复多次洗涤。浓缩至 3~5mL,待衍生化。

衍生化:在浓缩液中加入100 μ L五氟苄基溴溶液($\rho = 0.05\text{g/mL}$)和100 μ L碳酸钾溶液($\rho = 0.1\text{g/mL}$),混匀。加入丙酮使之达到8mL左右,置于60 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中,保持60min,冷却至室温。继续氮吹浓缩,加入内标液,定容至1.0mL,待测。

净化:如萃取液浑浊或颜色很深,则需要净化,可采用小柱净化法^[42-43]。具体如下:先用12mL 10%正己烷-二氯甲烷淋洗硅胶镁小柱(1g/6mL),再用12mL正己烷淋洗,在液面消失前,将萃取液的浓缩液转移至净化柱中,用少量正己烷洗涤浓缩瓶,洗涤液一并转移至净化柱上(注意应始终保持填料上方留有液面),再用12mL 10%正己烷-二氯甲烷洗脱样品,收集于试管中。

1.3.2 气相色谱-质谱分析条件

毛细管色谱柱 HP-5MS, 30m \times 0.25mm \times 0.25 μ m。气相色谱条件:进样口温度260 $^{\circ}\text{C}$;载气为氦气,流速1.0mL/min;不分流进样,进样量1.0 μ L。升温程序:初始温度55 $^{\circ}\text{C}$,保持1min,以6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至230 $^{\circ}\text{C}$,保持5min。

质谱条件:接口温度250 $^{\circ}\text{C}$;离子源温度250 $^{\circ}\text{C}$;电离方式为电子轰击电离(EI);电离能量70eV;

表1 各组分保留时间、定量离子与辅助离子

Table 1 Retention time, quantitative ions and auxiliary ions of each component

序号	化合物	保留时间 (min)	定量离子/ 辅助离子
1	2-氟苯酚-PFB(替代物)	16.19	181/292
2	苯酚-PFB	16.61	181/274
3	苊-d ₁₀ (内标)	16.83	162/164
4	间-甲酚-PFB	17.89	181/288
5	邻-甲酚-PFB	18.35	181/288
6	对-甲酚-PFB	18.50	181/288
7	2-氯苯酚-PFB	19.65	308
8	2,4-二甲酚-PFB	19.65	121
9	2,6-二氯酚-PFB	21.57	181/342
10	4-氯-3-甲基苯酚-PFB	21.98	181/322
11	2,4-二氯酚-PFB	22.62	181/342
12	2-硝基酚-PFB	23.64	181/319
13	2,4,6-三氯苯酚-PFB/ 2,4,5-三氯苯酚-PFB	23.79	181/376
14	2,4-二硝基酚-PFB	25.19	181/161
15	4-硝基酚-PFB	25.61	181/319
16	2,3,4,6-四氯酚-PFB	26.76	181/412
17	2,3,4,5-四氯酚-PFB/ 2,3,5,6-四氯酚-PFB	26.91	181/412
18	2,3,5,6-四氯酚-PFB	28.34	181/161
19	2,4,6-三溴苯酚-PFB(替代物)	28.47	181/431
20	五氯苯酚-PFB	29.70	181/446

溶剂延迟15min;选择离子(SIM)模式。

各化合物的出峰顺序与特征离子见表1与图1(其中2,4,6-三氯苯酚和2,4,5-三氯苯酚,以及2,3,4,5-四氯酚和2,3,5,6-四氯酚,因无法分离而合并计算),标准曲线见表2。

1.3.3 质量控制

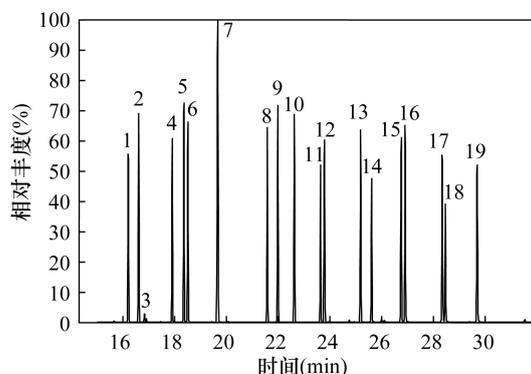
所使用的有机试剂均应浓缩后进行空白检查(浓缩倍数视分析过程中最大浓缩倍数而定),试剂空白测试结果中目标物浓度应低于方法检出限。用处理过的硅藻土代替样品,与实际样品同步分析。测定结果中目标物浓度应不超过方法检出限。
①基体加标样品。加标回收率范围应在70%~130%之间。每个样品在称取之后、处理之前都应加入一定量的替代物,应确定替代物回收率在70%~130%之间。
②重复样检查。两个重复样品结果偏差应 $\leq 20\%$,低于方法检出限的不计。

2 结果与讨论

2.1 前处理方法筛选

通过对三种前处理方法的方法检出限、测定下限、加标回收率、精密度,以及各方法在实际操作中的特点进行全面比较,筛选出更合适的前处理方法。

分别采用索氏提取、超声波提取、加速溶剂萃取(ASE)处理加标后的空白样品(加标浓度为10 $\mu\text{g}/\text{kg}$),分别将三种方法所得提取液浓缩,经硅



出峰顺序:1—2-氟苯酚(替1);2—苯酚;3—苊-d₁₀(16.83);4—间-甲酚;5—邻-甲酚;6—对-甲酚;7—2-氯苯酚;2,4-二甲酚;8—2,6-二氯酚;9—4-氯-3-甲基苯酚;10—2,4-二氯酚;11—2-硝基酚;12—2,4,6-三氯苯酚和2,4,5-三氯苯酚;13—2,4-二硝基酚;14—4-硝基酚;15—2,3,4,6-四氯酚和2,3,4,5-四氯酚;16—2,3,5,6-四氯酚;17—2-甲基-4,6-二硝基酚;18—2,4,6-三溴苯酚(替2);19—五氯苯酚。

图1 酚类化合物衍生物总离子流图

Fig. 1 Total particle flow diagram of phenolic compounds derivatives

表2 酚类化合物标准曲线

Table 2 Calibration curves of phenolic compounds

化合物	衍生后化合物	标准曲线	相关系数(r^2)
2-氟苯酚(替1)	2-氟苯酚-PFB	$y = -0.0144696 + 0.00229139x$	0.9972
苯酚	苯酚-PFB	$y = -0.0378798 + 0.00276533x$	0.9981
间-甲酚	间-甲酚-PFB	$y = -0.0360363 + 0.00218262x$	0.9989
邻-甲酚	邻-甲酚-PFB	$y = -0.0670299 + 0.00232614x$	0.9977
对-甲酚	对-甲酚-PFB	$y = -0.0572942 + 0.0022358x$	0.9974
2-氯苯酚	2-氯苯酚-PFB	$y = -0.102385 + 0.00450636x$	0.9954
2,4-二甲酚	2,4-二甲酚-PFB	$y = -0.105425 + 0.00450302x$	0.9962
2,6-二氯酚	2,6-二氯酚-PFB	$y = -0.0143943 + 0.00231734x$	0.9977
4-氯-3-甲基苯酚	4-氯-3-甲基苯酚-PFB	$y = -0.10396 + 0.00239979x$	0.9969
2,4-二氯酚	2,4-二氯酚-PFB	$y = -0.138599 + 0.00289315x$	0.9970
2-硝基酚	2-硝基酚-PFB	$y = -0.0677484 + 0.00135676x$	0.9961
2,4,6-三氯苯酚/ 2,4,5-三氯苯酚	2,4,6-三氯苯酚-PFB/ 2,4,5-三氯苯酚-PFB	$y = -0.147103 + 0.0029088x$	0.9966
2,4-二硝基酚	2,4-二硝基酚-PFB	$y = -0.0550873 + 0.00259657x$	0.9984
4-硝基酚	4-硝基酚-PFB	$y = -0.0800387 + 0.00145206x$	0.9956
2,3,4,6-四氯酚	2,3,4,6-四氯酚-PFB	$y = -0.141921 + 0.00277173x$	0.9957
2,3,4,5-四氯酚/ 2,3,5,6-四氯酚	2,3,4,5-四氯酚-PFB/ 2,3,5,6-四氯酚-PFB	$y = -0.127976 + 0.00369817x$	0.9954
2-甲基-4,6-二硝基酚	2-甲基-4,6-二硝基酚-PFB	$y = -0.160452 + 0.00301742x$	0.9945
2,4,6-三溴苯酚(替2)	2,4,6-三溴苯酚-PFB	$y = -0.144911 + 0.00221011x$	0.9982
五氯苯酚	五氯苯酚-PFB	$y = -0.145926 + 0.00302867x$	0.9981

酸镁小柱净化,然后进行衍生化处理,最后浓缩并加入内标物定容至1mL。测定并计算酚类化合物的方法检出限与测定下限(表3)。其中ASE方法的检出限最低,检出限范围最小。原因可能是ASE的提取过程都是在密闭条件下进行,没有外界干扰,且整个过程由仪器自动完成,样品处理之间差异相对最小。

在空白土壤样品中加入一定量的酚类化合物标准品与替代物。使其理论浓度为40 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。称取5g样品,分别采用索氏提取、超声波提取、加速溶剂萃取对样品进行前处理,每种方法重复6次,比较加标回收率与结果精密度(表3)。三种处理方法均能满足试验要求,综合比较三种方法的精密度与回收率,ASE处理的效果最好,RSD最小,重现性最好,回收率最高。索氏提取次之,超声提取最差。又因为索氏提取耗时最长,消耗溶剂最多,因此选择ASE为最佳前处理方法。

2.2 衍生化与非衍生化对比

气相色谱或气相色谱-质谱联用分析酚类化合物,在不衍生情况下,表现在色谱图上的响应值比较低,各组分峰面积(峰高)差距很大。配制标准曲线的最低浓度一般为1~5mg/L,导致各组分的检出限不够低,差距也很大,导致检出限范围非常宽泛,甚至相差一个数量级以上。而衍生后信号强度较高,峰高更均衡(图1),检出限范围更为合理。

根据文献与相关标准方法记载,非衍生化检测酚类化合物的检出限一般在10~80 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的范围之内。例如,《全国土壤污染状况详查土壤样品分析测试方法技术规定》发布稿中提到的酚类化合物检出限为20~80 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。杨丽莉等^[20]采用超声波提取气相色谱法测定土壤中21种酚类化合物,检出限为10~60 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。本文按照上述方法,采用ASE处理加标后的空白样品(加标浓度分别为200 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、

表3 三种提取方法的检出限、测定下限与精密度与回收率情况

Table 3 Detection limit, determination lower limit, precision and recovery of the three extraction methods

提取方式	方法检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	测定下限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	加标回收率 (%)	回收率平均值 (%)	相对标准偏差 平均值(%)
索氏提取	0.97~4.36	3.88~17.4	73.3~102.0	88.9	4.9
超声波提取	0.78~5.06	3.11~20.2	71.4~97.3	82.4	5.4
加速溶剂萃取	0.67~3.95	2.68~15.8	75.4~107.0	91.0	4.4

10 $\mu\text{g}/\text{kg}$)。重复7次,测定并计算方法检出限,得到非衍生酚类化合物检出限为12.5~51.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$,衍生化检出限为0.67~3.95 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。衍生化之后,虽然增加了分析步骤,但方法检出限以及精密度明显优于非衍生方法。

2.3 衍生化方法优化

2.3.1 衍生化试剂的选择

酚类化合物的衍生化思路有烷基化、酰基化、硅烷基化等^[27]。常用的衍生化试剂有五氟苄基溴、三甲基硅烷、四氯邻甲氧基苯酚等。各类衍生化试剂各有优劣,但都能满足测试要求。已有研究^[28-34]表明,三甲基硅烷衍生物具有热稳定好、挥发性强、易于制备及色谱性能好等优点。但三甲基衍生物对水和酸不稳定,易分解,容易被提取液中水分影响。酰化反应的效果也很好,但使用的试剂对仪器及色谱柱的伤害较大。烷基化衍生检测法比较成熟,常用衍生试剂为五氟苄基溴,其缺点是衍生物在质谱中基峰单一,不利于定性。另外,五氟苄基溴为有毒化学试剂,对检测人员的眼睛具有较强的刺激性。其中,五氟苄基溴衍生物的缺点较容易解决,操作时可保持佩戴手套、护目镜并在通风柜中进行。综合分析,三种方法各有优劣,考虑到测定准确性与色谱柱寿命等方面,本方法选用五氟苄基溴作为衍生化试剂。

2.3.2 衍生化温度的优化(两种替代物)

分别在35 $^{\circ}\text{C}$ 、40 $^{\circ}\text{C}$ 、45 $^{\circ}\text{C}$ 、50 $^{\circ}\text{C}$ 、55 $^{\circ}\text{C}$ 、60 $^{\circ}\text{C}$ 温度下进行衍生化反应,时间控制在1h。利用两种替代物回收率计算衍生化反应效率(图2)。结果表明,替代物回收率随温度升高而增加,温度超过55 $^{\circ}\text{C}$,处理后的液体中已基本没有残余的酚类物质。并且,替代物加标回收率(91%和93%)也满足检测要求,而温度超过60 $^{\circ}\text{C}$ 萃取液极易沸腾,导致溶剂损失过快。又因为在水浴锅中反应,温度控制较为困难,因此温度设定在55~60 $^{\circ}\text{C}$ 之间即可,无需过于精确。

2.3.3 衍生化时间的确定

准备7个加标样品进行前处理,并按上述方法进行衍生化反应。从第10min开始浓缩处理,并计算替代物回收率(图3)。结果显示,替代物回收率随时间增加而增加,反应时间超过50min后,两种替代物回收率分别为89%与87%,已经可以满足检测要求,而时间达到60min衍生反应基本完成,处理液中几乎没有残余的酚类物质。因此,衍生化时间确定为60min。

2.3.4 衍生化试剂的用量

关于五氟苄基溴与碳酸钾的加入量,主要考虑的是确保曲线最高浓度也能快速、完全反应,以及可

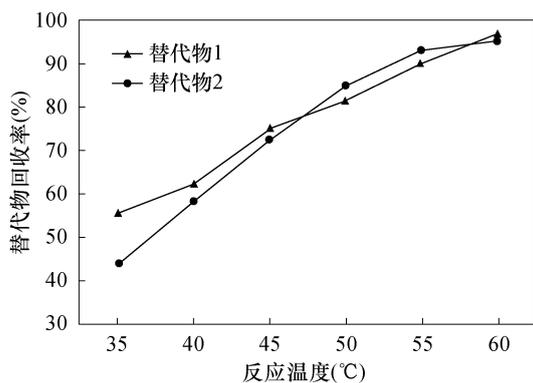


图2 不同温度下衍生化的替代物回收率变化

Fig. 2 Changes in the recovery of substitutes derived at different temperature

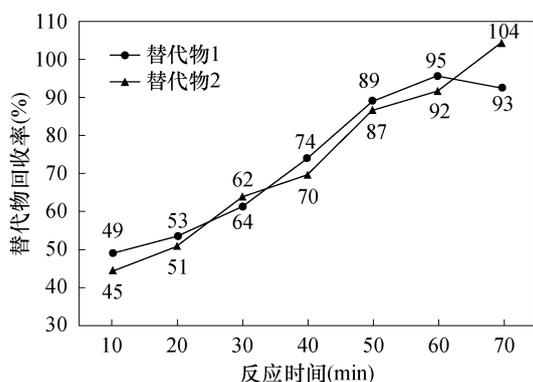


图3 衍生化时间对替代物回收率的影响

Fig. 3 Effect of derivation time on the recovery of substitutes

适用于高浓度实际样品。而碳酸钾的作用是消耗反应生成物,加速衍生化反应进行,因此需要两种衍生化试剂远远过量即可。通过试验,确定过量10倍左右较为合适。通过计算,将衍生物加入量定为各100 μL (五氟苄基溴浓度50 mg/mL ,碳酸钾浓度100 mg/mL)。

2.4 方法检出限、基质加标回收率与精密度

采用ASE处理加标后的空白样品(加标浓度为10 $\mu\text{g}/\text{kg}$),重复7次测定并计算酚类化合物的方法检出限,得到的方法检出限为0.67~3.95 $\mu\text{g}/\text{kg}$,测定下限为2.68~15.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (表4)。五氟苄基溴衍生化产物,相较原酚类化合物增加了大分子量基团,提升了衍生物的稳定性和提高了质谱响应值,与“全国土壤污染状况详查土壤样品分析测试方法”、杨丽莉等^[20]、Helaleh等^[44]研究结果(10~80 $\mu\text{g}/\text{kg}$)相比显著降低了检出限。

对复垦土地样品进行基质加标回收率实验,三个加标浓度分别为40 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、200 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。每个浓度样品重复6次,分析结果见表5。可以看

表4 酚类化合物衍生化方法检出限

Table 4 Detection limits of phenolic compounds by derivatization method

化合物	测定值($\mu\text{g}/\text{kg}$)							相对标准偏差 (%)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	测定下限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
	1	2	3	4	5	6	7			
2-氟苯酚(替1)	7.05	7.44	9.32	9.40	8.39	9.33	7.68	1.0	3.13	12.5
苯酚	8.02	7.76	9.27	9.44	9.05	9.89	8.40	0.8	2.47	9.88
间-甲酚	8.38	8.41	7.45	8.14	7.88	7.91	8.27	0.3	1.08	4.32
邻-甲酚	9.44	7.74	9.32	8.98	9.66	8.40	9.01	0.7	2.09	8.35
对-甲酚	8.17	8.37	9.04	8.55	9.15	8.80	9.39	0.4	1.39	5.56
2-氯苯酚	8.75	8.47	8.80	8.82	8.87	8.99	9.16	0.2	0.67	2.68
2,4-二甲酚	8.72	8.64	8.35	8.11	8.40	8.19	7.85	0.3	0.96	3.83
2,6-二氯酚	8.63	8.86	7.93	8.08	8.43	7.85	8.70	0.4	1.25	5.02
4-氯-3-甲基苯酚	9.43	10.3	8.86	10.5	9.21	9.63	9.96	0.6	1.85	7.42
2,4-二氯酚	8.62	9.13	9.73	9.98	8.83	8.51	8.74	0.6	1.80	7.19
2-硝基酚	9.89	9.80	9.03	9.28	8.87	10.0	9.96	0.5	1.50	5.99
2,4,6-三氯苯酚/ 2,4,5-三氯苯酚	16.1	16.3	16.0	16.3	16.1	15.4	15.1	0.5	1.46	5.85
2,4-二硝基酚	11.0	10.6	10.3	10.5	11.2	9.97	11.1	0.5	1.47	5.89
4-硝基酚	10.3	10.3	7.72	10.6	8.11	9.11	10.9	1.3	3.95	15.8
2,3,4,6-四氯酚	8.58	9.24	8.51	8.12	8.71	8.31	9.26	0.4	1.37	5.47
2,3,4,5-四氯酚/ 2,3,5,6-四氯酚	16.9	16.0	16.3	16.6	18.1	16.5	16.5	0.7	2.12	8.49
2-甲基-4,6-二硝基酚	8.93	8.25	7.73	7.65	8.04	8.78	9.02	0.6	1.78	7.13
2,4,6-三溴苯酚(替2)	7.99	8.08	8.64	7.33	7.21	7.87	7.77	0.5	1.50	6.01
五氯苯酚	10.5	10.9	10.3	9.65	11.1	10.8	10.9	0.5	1.54	6.16

表5 酚类化合物加标回收率和精密度

Table 5 Spiked recovery and precision tests of phenolic compounds

酚类化合物	加标浓度 $40\mu\text{g}/\text{kg}$		加标浓度 $100\mu\text{g}/\text{kg}$		加标浓度 $200\mu\text{g}/\text{kg}$	
	RSD(%)	回收率(%)	RSD(%)	回收率(%)	RSD(%)	回收率(%)
2-氟苯酚(替1)	6.6	89.2	9.5	80.8	5.9	86.3
苯酚	6.1	94.4	3.6	85.3	8.1	75.3
间-甲酚	6.7	86.8	2.1	73.3	8.1	74.2
邻-甲酚	5.9	87.5	3.3	79.5	4.5	87.1
对-甲酚	5.5	104.0	4.8	82.1	9.6	83.6
2-氯苯酚	5.9	103.0	5.3	81.2	6.3	83.4
2,4-二甲酚	5.9	84.5	2.9	82.6	7.0	79.9
2,6-二氯酚	6.2	86.1	6.7	80.8	7.2	88.6
4-氯-3-甲基苯酚	5.0	107.0	1.8	85.0	9.1	92.6
2,4-二氯酚	5.4	90.7	8.6	77.4	3.5	86.2
2-硝基酚	5.5	106.0	4.5	88.5	4.6	83.5
2,4,6-三氯苯酚/ 2,4,5-三氯苯酚	3.8	75.4	6.0	74.7	7.0	81.1
2,4-二硝基酚	6.2	91.2	8.3	76.7	3.9	80.3
4-硝基酚	5.1	101.0	1.7	83.1	5.5	102.0
2,3,4,6-四氯酚	3.7	103.0	5.3	83.2	5.8	82.1
2,3,4,5-四氯酚/ 2,3,5,6-四氯酚	5.9	78.3	8.2	83.5	8.0	103.0
2-甲基-4,6-二硝基酚	5.5	82.1	6.4	80.8	2.1	73.6
2,4,6-三溴苯酚(替2)	4.6	81.7	6.2	73.3	8.2	82.8
五氯苯酚	4.1	105.0	2.4	82.8	8.7	78.4

出,高浓度回收率范围为73.6%~103.0%,相对标准偏差(RSD)为2.1%~9.6%;中间浓度回收率范围为73.3%~88.5%,RSD为1.7%~9.5%;低浓度回收率范围为75.4%~107.0%,RSD为3.7%~6.6%。实验结果表明,ASE提取方法对高、中、低三种浓度的基质加标样品的回收率都在70.0%~130.0%之间,并且RSD均小于10%,结果满意。

2.5 复垦土地实际样品酚类化合物检测情况

按照优化后的方法对采自陕西某金属矿区复垦土地采集的实际样品进行分析。首先将采集的样品阴干、敲碎、过筛,并收集粒径小于0.425mm的部分。称取5g样品,加入两种替代物使其理论浓度为100 $\mu\text{g}/\text{kg}$,拌入5g无水硫酸钠,装入萃取池,用粒装硅藻土填充空隙。按照ASE萃取条件进行提取。提取液浓缩后用硅酸镁小柱净化,净化后的溶液再次浓缩至3mL左右,丙酮定容至8mL。按照优化后的方法进行衍生化。然后浓缩至1mL以下加入内标物定容至1mL,用气相色谱-质谱仪测定,结果见表6。

表6 金属矿区复垦土地样品酚类化合物检测结果

Table 6 Analytical results of phenolic compounds in dreclaimed land samples from metal mining areas

酚类化合物	含量($\mu\text{g}/\text{kg}$)		重复样相对偏差(%)	检出限($\mu\text{g}/\text{kg}$)
	重复样1	重复样2		
2-氟苯酚(替1)	109	96.2	6.2	3.13
苯酚	-	-	-	2.47
间-甲酚	-	-	-	1.08
邻-甲酚	< LOD	< LOD	-	2.09
对-甲酚	25.6	31.6	10	1.39
2-氯苯酚	< LOD	< LOD	-	0.67
2,4-二甲酚	< LOD	< LOD	-	0.96
2,6-二氯酚	-	-	-	1.25
4-氯-3-甲基苯酚	-	-	-	1.85
2,4-二氯酚	2.43	2.32	2.3	1.80
2-硝基酚	122	138	6.2	1.50
2,4,6-三氯苯酚/ 2,4,5-三氯苯酚	31.0	27.5	6.0	0.74
2,4-二硝基酚	7.84	6.87	6.6	1.47
4-硝基酚	-	-	-	3.95
2,3,4,6-四氯酚	-	-	-	1.37
2,3,4,5-四氯酚/ 2,3,5,6-四氯酚	-	-	-	1.76
2-甲基-4,6-二硝基酚	-	-	-	1.78
2,4,6-三溴苯酚(替2)	87.6	93.7	3.4	1.50
五氯苯酚	83.1	78.9	2.6	1.54

注:“-”表示未检出;LOD表示检出限。

两种替代物回收率分别是102%、90.6%与87.6%、93.7%,重复样品的相对偏差(2.3%~10%)均小于20%,并且低浓度组分结果稳定,最终测定结果满意,说明该方法适用于复垦土地样品酚类污染物的分析检测。

3 结论

本文针对目前复垦土地(土壤)样品中酚类污染物检测的问题,采用衍生化-气相色谱质谱法进行测定。比对筛选样品提取方法,优化并确定了衍生化试剂与条件等参数,规定了质量控制方法。该方法较之非衍生化方法检出限更低,衍生物色谱响应值提高,各化合物的峰面积(峰高)更均衡。衍生化反应的选择性与质谱的选择离子模式分析,更能避免杂质与其他组分的干扰。实际样品的分析结果表明,该方法更适用于复垦土地以及各类复杂基质土壤与固体废物样品中的痕量酚类污染物检测。

目前衍生化测试方法的应用已较为成熟,操作简单,便于推广,具有广阔的应用前景。关于如何进一步简化衍生化步骤,提高分析效率,甚至寻找更合适的衍生化试剂等方面,还有待进一步研究。

4 参考文献

- [1] 胡振琪. 中国土地复垦与生态重建20年:回顾与展望[J]. 科技导报,2009,27(17):25-29.
Hu Z Q. Land reclamation and ecological reconstruction in China in 20 years: Review and prospect [J]. Science and Technology Herald,2009,27(17):25-29.
- [2] 彭建,蒋一军,吴健生,等. 我国矿山开采的生态环境效应及土地复垦典型技术[J]. 地理科学进展,2005(2):38-48.
Peng J, Jiang Y J, Wu J S, et al. Ecological environmental effects of mining in China and typical land reclamation technologies [J]. Advances in Geographical Sciences, 2005(2):38-48.
- [3] 卞正富. 我国煤矿区土地复垦与生态重建研究[J]. 资源与产业,2005,7(2):18-24.
Bian Z F. Research on land reclamation and ecological reconstruction in coal mine areas of China [J]. Resources and Industry, 2005,7(2):18-24.
- [4] Gospodarek J, Petryszak P, Koozek H, et al. The effect of soil pollution with petroleum-derived substances on Porcellio Scaber Latr. (Crustacea, Isopoda) [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2019, 191(1):38.1-38.10.
- [5] 张兆彤,王金满,张佳瑞. 矿区复垦土壤与植被交互

- 影响的研究进展[J]. 土壤, 2018, 50(2): 239 - 247.
- Zhang Z T, Wang J M, Zhang J R. Research progress on the interaction between reclaimed soil and vegetation in mining areas[J]. Soil, 2018, 50(2): 239 - 247.
- [6] 蓝楠, 杨朝琦. 美国矿山土地复垦制度对我国的启示[J]. 安全与环境工程, 2010(4): 101 - 104.
- Lan N, Yang C Q. Enlightenment of American mine land reclamation system to China [J]. Safety and Environmental Engineering, 2010(4): 101 - 104.
- [7] 赵庆令, 李清彩, 谢江坤, 等. 应用富集系数法和地累积指数法研究济宁南部区域土壤重金属污染特征及生态风险评价[J]. 岩矿测试, 2015, 34(1): 129 - 137.
- Zhao Q L, Li Q C, Xie J K, et al. Characteristics of soil heavy metal pollution and its ecological risk assessment in South Jining District[J]. Rock and Mineral Analysis, 2015, 34(1): 129 - 137.
- [8] 徐维并, 李新纪, 佟柏龄. 衍生化预处理 - 气相色谱法测定水中酚类污染物[J]. 岩矿测试, 1994, 13(4): 293 - 297.
- Xu W B, Li X J, Tong B L. Derivatization pretreatment - gas chromatography for the determination of phenolic pollutants in water [J]. Rock and Mineral Analysis, 1994, 13(4): 293 - 297.
- [9] 何梦琦, 花磊, 李庆运, 等. 甲苯增强高气压光电离 - 飞行时间质谱高灵敏快速测量酚类化合物[J]. 分析化学, 2019, 47(3): 447 - 454.
- He M Q, Hua L, Li Q Y, et al. Toluene enhanced - high pressure photoionization - time - of - flight mass spectrometry for highly sensitive and rapid detection of phenolic compounds [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2019, 47(3): 447 - 454.
- [10] 堵锡华, 王超. 醇和酚类污染物对欧洲林蛙蝌蚪及梨形四膜虫毒性的定量结构 - 活性模型[J]. 生态毒理学学报, 2018, 13(6): 250 - 258.
- Du X H, Wang C. Quantitative structure - activity model of toxicity of alcohol and phenolic pollutants to *Rana temporaria* tadpoles and *Tetrahymena pyriformis* [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2018, 13(6): 250 - 258.
- [11] Erchao L, Bolser D G, Kroll K J, et al. Comparative toxicity of three phenolic compounds on the embryo of fathead minnow, *pimephales promelas* [J]. Aquatic Toxicology, 2018, 201: 66.
- [12] Santhi V S, Salame L, Muklada H, et al. Toxicity of phenolic compounds to entomopathogenic nematodes: A case study with *Heterorhabditis bacteriophora* exposed to lentisk (*Pistacia lentiscus*) extracts and their chemical components[J]. Journal of Invertebrate Pathology, 2019, 160: 43 - 53.
- [13] 王选瑞, 张立娟, 王玉田, 等. 三维荧光结合二阶校正快速测定水中酚类[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(1): 113 - 118.
- Wang X R, Zhang L J, Wang Y T, et al. Rapid determination of phenol in water by three - dimensional fluorescence combined with second - order calibration [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40(1): 113 - 118.
- [14] 曹雨. 含酚废水处理技术的研究进展[J]. 辽宁化工, 2019, 48(5): 12 - 15.
- Cao Y. Research progress of treatment technology of phenolic waste water [J]. Liaoning Chemical Industry, 2019, 48(5): 12 - 15.
- [15] 刘万鹏. 酚类化合物降解新方法研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2011.
- Liu W P. New degradation methods of phenolic compounds [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2011.
- [16] 周艳玲. 酚类化合物检测方法研究进展[J]. 环境监测管理与技术, 2011(B12): 70 - 77.
- Zhou Y L. Progress in detection methods of phenolic compounds [J]. Environmental Monitoring Management and Technology, 2011(B12): 70 - 77.
- [17] Fuad A R, Imad O. Development and validation of an HPLC - UV method for determination of eight phenolic compounds in date palms [J]. Journal of AOAC International, 2015, 98(5): 1335 - 1339.
- [18] Wu Y L, Li Y Y, Peng Y T. Determination of seven phenolic compounds in mainstream cigarette smoke by gas chromatography - tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2018, 39(3): 376 - 384.
- [19] Yamaguchi Y, Hayashi C. Determination of urinary total phenolic compounds with use of 4 - aminoantipyrine: Suggested screening test for hyperthyroidism and for catecholamine - producing tumor [J]. Clinical Chemistry, 1977, 23(11): 2151 - 2154.
- [20] 杨丽莉, 王美飞, 胡恩宇, 等. 超声波提取 - 气相色谱法测定土壤中 21 种酚类化合物[J]. 色谱, 2013, 31(11): 1081 - 1086.
- Yang L L, Wang M F, Hu E Y, et al. Ultrasonic extract - gas chromatography for the determination of 21 phenolic compounds in soil [J]. Chromatography, 2013, 31(11): 1081 - 1086.
- [21] 张永兵, 杨文武, 张钧. 土壤中 6 种酚类化合物的索氏提取 - 气相色谱测定法[J]. 环境与健康杂志, 2014, 31(4): 334 - 336.
- Zhang Y B, Yang W W, Zhang J. Soxhlet extraction and gas chromatography determination of 6 phenolic compounds in soil [J]. Journal of Environment and

- Health,2014,31(4):334-336.
- [22] 张永兵,杨文武,丁金美,等. 固相萃取-液相色谱法测定土壤中酚类化合物[J]. 环境科学与技术,2015,38(2):110-114.
Zhang Y B, Yang W W, Ding J M, et al. Determination of phenolic compounds in soil by solid phase extraction and liquid chromatography [J]. Environmental Science and Technology, 2015, 38(2): 110-114.
- [23] 黄毅,何森,饶竹,等. GDX-502树脂富集高效液相色谱法测定地表水中酚类化合物[J]. 岩矿测试,2007,26(2):101-104.
Huang Y, He M, Rao Z, et al. Determination of phenolic compounds in surface water by high performance liquid chromatography with GDX-502 resin enrichment [J]. Rock and Mineral Analysis, 2007, 26(2): 101-104.
- [24] 胡祖国,曹放,李紫艺. 超声波萃取-气相色谱-质谱法测定土壤中7种酚类化合物[J]. 冶金分析,2016(36):27-32.
Hu Z G, Cao B, Li Z Y. Ultrasonic extraction of 7 phenolic compounds in soil by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2016(36): 27-32.
- [25] 桂建业,张莉,陈宗宇,等. 加速溶剂萃取-气相色谱-质谱法测定固体废物中酚类化合物[J]. 理化检验(化学分册),2012,48(4):423-426.
Gui J Y, Zhang L, Chen Z Y, et al. Determination of phenolic compounds in solid waste by accelerated solvent extraction-gas chromatography-mass spectrometry [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2012, 48(4): 423-426.
- [26] 钟颖,于赤灵,彭平安. 固相萃取-离子色谱/气相色谱-质谱法联合检测油田水中的有机酸和酚类化合物[J]. 色谱,2010,28(10):923-928.
Zhong Y, Yu C L, Peng P A. Determination of organic acids and phenolic compounds in oilfield water by SPE/GC-MS [J]. Chromatography, 2010, 28(10): 923-928.
- [27] 滕宝祺,李欣昕,冯芳. 衍生化技术在酚类化合物分析中的研究进展[J]. 北方药学,2012,9(5):32-34.
Teng B Q, Li X X, Feng F. Research progress of derivatization technology in the analysis of phenolic compounds [J]. Northern Pharmacy, 2012, 9(5): 32-34.
- [28] 韩超,沈浩,李舟,等. 气相色谱-质谱法测定纺织品中17种酚类化合物[J]. 纺织学报,2012,33(11):91-96.
Han C, Shen H, Li Z, et al. Determination of 17 phenolic compounds in textiles by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Textiles, 2012, 33(11): 91-96.
- [29] 顾娟红,潘葵,黄丽娟,等. 气相色谱/质谱联用测定纺织品中5种苯酚类化合物[J]. 印染助剂,2014,31(9):46-48.
Gu J H, Pan K, Huang L J, et al. Determination of 5 phenols in textiles by GC-MS [J]. Printing and Dyeing Assistant, 2014, 31(9): 46-48.
- [30] 李娟,王荟. 水中多种酚类化合物衍生化方法研究[J]. 环境监控与预警,2014,6(5):23-25.
Li J, Wang H. Study on derivatives of phenolic compounds in water [J]. Environmental Monitoring and Early Warning, 2014, 6(5): 23-25.
- [31] 张莉,桂建业,张永涛,等. 改性聚合物萃取-五氟苯基衍生化-气相色谱-质谱法测定水中酚类化合物[J]. 理化检验(化学分册),2013,49(10):1155-1158.
Zhang L, Gui J Y, Zhang Y T, et al. Determination of phenolic compounds in water by modified polymer extract-pentafluoro-benzyl derivation-gas chromatography-mass spectrometry [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2013, 49(10): 1155-1158.
- [32] 周浩,张瑶琴,刘中,等. 衍生化气相色谱-质谱联用法测定土壤中多种酚类化合物[J]. 环境监测管理与技术,2017,32(4):53-56.
Zhou H, Zhang Y Q, Liu Z, et al. Derivatized gas chromatography-mass spectrometry for the determination of phenolic compounds in soil [J]. Environmental Monitoring Management and Technology, 2017, 32(4): 53-56.
- [33] 王加忠,刘剑,罗熹,等. 硅烷化-GC/MS联用测定卷烟主流烟气中7种酚类化合物[J]. 烟草科技,2017,50(6):53-60.
Wang J Z, Liu J, Luo X, et al. Determination of 7 phenolic compounds in mainstream cigarette smoke by silanization-GC/MS [J]. Tobacco Science and Technology, 2017, 50(6): 53-60.
- [34] 方志青,李秋华,贺华中,等. 衍生气相色谱法测定饮用水中4种酚类污染物[J]. 四川师范大学学报(自然科学版),2013,36(1):111-114.
Fang Z Q, Li Q H, He H Z, et al. Determination of 4 phenolic pollutants in drinking water by derived gas chromatography [J]. Journal of Sichuan Normal University (Natural Science), 2013, 36(1): 111-114.
- [35] 乔宁强,薛志伟,王刚峰,等. 索氏提取-原子荧光光谱法测定含油岩心中的汞和砷[J]. 岩矿测试,2019,38(4):461-467.
Qiao N Q, Xue Z W, Wang G F, et al. Determination of mercury and arsenic in oil-bearing core by Soxhlet extraction-atomic fluorescence spectrometry [J]. Rock

- and Mineral Analysis,2019,38(4):461-467.
- [36] 周立军,张玲金,苏建茹,等. 固体模拟样品中多环芳烃有机污染物提取方法研究[J]. 岩矿测试,2003,22(2):113-116.
Zhou L J,Zhang L J,Su J R, et al. Study on extraction techniques of polynuclear aromatic hydrocarbons in spiked solid samples[J]. Rock and Mineral Analysis, 2003,22(2):113-116.
- [37] 王馨蕾,崔兆杰. 超声波提取-气相色谱氢火焰测定土壤中六溴环十二烷[J]. 环境科学研究,2019,32(3):493-499.
Wang X L,Cui Z J. Ultrasonic extraction and determination of hexabromocyclododecane in soil by gas chromatography with hydrogen flame[J]. Environmental Science Research,2019,32(3):493-499.
- [38] 胡德新,马德起,安鹏升,等. 超声提取-离子色谱法测定铁矿石中水溶性氟氯溴及硝酸根[J]. 岩矿测试,2012,31(2):287-290.
Hu D X, Ma D Q, An P S, et al. Determination of water soluble fluoride, chloride, bromide and nitrate in iron ores by supersonic extraction-ion chromatography[J]. Rock and Mineral Analysis,2012,31(2):287-290.
- [39] Barros F,Dykes L, Awika J M, et al. Accelerated solvent extraction of phenolic compounds from sorghum brans[J]. Journal of Cereal Science,2013,58(2):305-312.
- [40] 石丽明,刘美美,王晓华,等. 加速溶剂萃取提取土壤中正构烷烃的方法研究[J]. 岩矿测试,2010,29(2):104-108.
Shi L M,Liu M M,Wang X H, et al. Study on accelerated solvent extraction of *n*-alkanes in soil samples[J]. Rock and Mineral Analysis,2010,29(2):104-108.
- [41] 龚迎莉,孙玮琳,汪双清,等. 生油岩中有机质加速溶剂萃取和索氏萃取方法对比[J]. 岩矿测试,2009,28(5):416-422.
Gong Y L,Sun W L,Wang S Q, et al. A comparative study on extraction of organic matters in source rocks by accelerated solvent extraction and Soxhlet extraction[J]. Rock and Mineral Analysis,2009,28(5):416-422.
- [42] 吴宇峰,李利荣,时庭锐,等. 土壤和沉积物中17种有机氯农药残留量的测定[J]. 环境科学与技术,2007,30(1):43-44,122.
Wu Y F,Li L R, Shi T R, et al. Determination of 17 organochlorine pesticide residues in soil and sediments[J]. Environmental Science and Technology, 2007, 30(1):43-44,122.
- [43] 鲁炳闻,刘海萍,徐鹏,等. 土壤标准样品中有机氯农药的加速溶剂萃取/净化方法优化[J]. 中国测试,2015,41(3):55-60.
Lu B W,Liu H P,Xu P, et al. Optimization of accelerated solvent extraction/purification method for organochlorine pesticides in soil standard samples [J]. China Measurement & Test,2015,41(3):55-60.
- [44] Helaleh M I H, Tanaka K, Fujii S I, et al. GC/MS determination of phenolic compounds in soil samples using Soxhlet extraction and derivatization techniques[J]. Analytical Sciences,2001,17(10):1225-1227.

Determination of 19 Phenolic Pollutants in Reclaimed Land Samples by Derivation Gas Chromatography – Mass Spectrometry

LI Zhong – yu, LI Yan – guang, LI Wei – liang, WANG Shuang – shuang, ZHAO Jiang – hua *
(Xi'an Center of Geological Survey, China Geological Survey, Xi'an 710054, China)

HIGHLIGHTS

- (1) When phenolic compounds in reclaimed land were directly detected, the chromatographic response value was low and the detection limit was high.
- (2) The ASE method was more effective in treating reclaimed land samples, with lower detection limit and higher recovery.
- (3) The pentafluorobenzyl bromide derivative method can significantly reduce the detection limit of phenolic pollutants in reclaimed land samples.

ABSTRACT

BACKGROUND: In recent years, more attention has been paid to the protection of the environment in China. More damaged or polluted land needs to be reclaimed. When evaluating the effect, it is necessary to detect several pollutant indexes for phenolic pollutants. In the direct determination of phenolic compounds by gas chromatography (GC) and gas chromatography – mass spectrometry (GC – MS), there are challenges such as low chromatographic response, poor stability and high detection limit.

OBJECTIVES: To establish a method to determine 19 phenolic pollutants in reclaimed land.

METHODS: Based on the characteristics of complex matrix, multiple interference factors, and difficult pre – processing of reclaimed land samples, the extraction and purification methods of this type of sample were screened and optimized. The extraction and purification methods were determined by comparing the effects of derivatization and non – derivatization, combined with comprehensive research on the optimization of derivatization conditions and the measurement results of actual samples. A derivatized gas chromatography – mass spectrometry method for detecting 19 phenolic pollutants in reclaimed land samples was established (Among them, 2,4,6 – trichlorophenol and 2,4,5 – trichlorophenol, 2,3,4,5 – tetrachlorophenol and 2,3,5,6 – tetrachlorophenol were combined because of could not be separated). The samples were extracted with *n* – hexane and acetone (1 : 1, V/V) by ASE. The extract was concentrated, purified and derivatized by pentafluorobenzyl bromide. Finally, it was determined by GC – MS internal standard method.

RESULTS: The standard – addition recoveries were 73.3% – 107.0%. The method detection limits of phenolic compounds in soil were 0.67 – 3.95 μg/kg, which was significantly lower than nonderivative method (10 – 80 μg/kg). The derivatives had better stability and higher chromatographic response, the groups were more even in peak height (area) on the chromatogram. The derivatization method had better reproducibility and the results of low – concentration samples were more accurate.

CONCLUSIONS: This method can be used effectively to avoid matrix interference and provide reference for trace determination of phenolic pollutants in soil samples with complex matrix.

KEY WORDS: reclamation of land; phenolic compounds; derivation; gas chromatography – mass spectrometry; accelerated solvent extraction; pentafluorobenzyl bromide