

ASE-GC-FID 法分析检测土壤中 21 种酚类化合物

赵 紫 车金水 余翀天
赛默飞世尔科技（中国）有限公司

关键词：ASE350；Trace1310 GC；土壤；酚类化合物

目标：建立一种简单、快速、自动化程度高的分析检测方法
来检测土壤中酚类化合物，以期提供更好的为环境检测手段。

引言

酚类化合物通过各种途径进入土壤后，会被吸附残留并富集在土壤中，引起土壤环境的生态变异或破坏生态系统的物质平衡，导致农作物减产、品质下降。残留富集在土壤中的酚类化合物会通过食物链的富集作用最终影响到人体健康。美国、加拿大等国家对土壤中酚类化合物有控制标准，但是对毒性的认定不同，控制的种类和浓度标准也相差较大，主要控制的酚类化合物有苯酚、甲酚类、氯酚类和硝基酚等。

本文参考 HJ 703-2014《土壤和沉积物 酚类化合物的测定 气相色谱法》，采用 ASE 作为样品萃取技术，在萃取浓缩后采用赛默飞世尔科技 Trace 1310 GC-FID 系统分析检测，省去了繁琐的净化步骤。该方法前处理操作简单，速度快，仪器灵敏度高，无杂质干扰。

仪器

Thermo Fisher Scientific™ Trace 1310 气相色谱，配分流不分流进样口，FID 检测器

Thermo Fisher Scientific™ Chromeleon 7 数据处理系统

Thermo Fisher Scientific™ Dionex™ ASE™ 350 加速溶剂萃



取，配 22 mL 不锈钢萃取池 (P/N 068088)，60 mL 收集瓶 (P/N 048784)

Thermo Fisher Scientific™ Reacti-Therm 氮吹仪 (PN: 1003290002-00)

耗材

Thermo Fisher Scientific™ 硅藻土 (1 kg)(P/N 062819)

Thermo Fisher Scientific™ 纤维素膜 (27 mm)(P/N 068093)

Thermo Fisher Scientific™ TG-1MS 色谱柱
(30m × 0.25mm × 0.25μm, P/N: 26099-1425)

试剂与标准品

21 种酚类化合物混合标准溶液（1000 mg/L 溶于甲醇）购自上海安谱科学仪器有限公司，品牌 o2si；其他实验常见有机试剂均由 Fisher 公司提供。

工作曲线的制备

工作曲线溶液：取适量标准储备液，用二氯甲烷 / 乙酸乙酯混合溶剂 4:1 (V:V) 稀释，分别配置 1.0、5.0、20.0、50.0 和 100.0 mg/L 的工作曲线。

样品前处理

精确称取样品 10g，加入硅藻土适量，混合均匀，转至底层垫有纤维素膜的萃取池（22mL）中，按加速溶剂萃取条件萃取。萃取完成后萃取液氮吹浓缩定容至 1 mL。

ASE 条件

萃取溶剂：二氯甲烷：正己烷 =2:1 (V:V)

系统压力：1500 psi

萃取温度：100 °C

加热时间：5 min

静态萃取时间：5 min

循环次数：2 次

冲洗体积：60%

吹扫时间：60 s

萃取池大小：22 mL

总时间消耗：20 min

总溶剂消耗：30mL

GC 条件

进样口温度：260°C

进样模式：分流进样，分流比 5 : 1

进样体积：1ul

色谱柱载气流速：1.0 ml/min (氮气)

柱温程序：80°C (1min) -10 °C /min - 250°C (4min)

FID 检测器温度：280°C

尾吹气流量：40.0 ml/min (氮气)

氢气流量：35.0 ml/min

空气流量：350.0 ml/min

结果与讨论

标准品色谱图

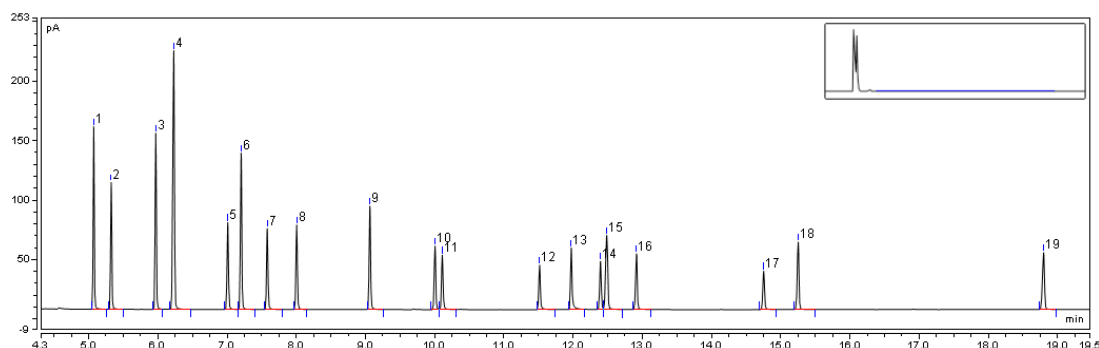


图 1. 标准溶液色谱图

1. 苯酚；
2. 2- 氯酚；
3. 邻 - 甲酚；
4. 对 / 间 - 甲酚；
5. 2- 硝基酚；
6. 2,4- 二甲酚；
7. 2,4- 二氯酚；
8. 2,6- 二氯酚；
9. 4- 氯 -3- 甲酚；
10. 2,4,6- 三氯酚；
11. 2,4,5- 三氯酚；
12. 2,4- 二硝基苯；
13. 4- 硝基酚；
14. 2,3,4,6- 四氯酚；
15. 2,3,4,5- 四氯酚 / 2,3,5,6- 四氯酚；
16. 2- 甲基 -4,6- 二硝基酚；
17. 五氯酚；
18. 2-(1- 甲基 - 正丙基)-4,6- 二硝基酚；
19. 2- 环己基 -4,6- 二硝基酚

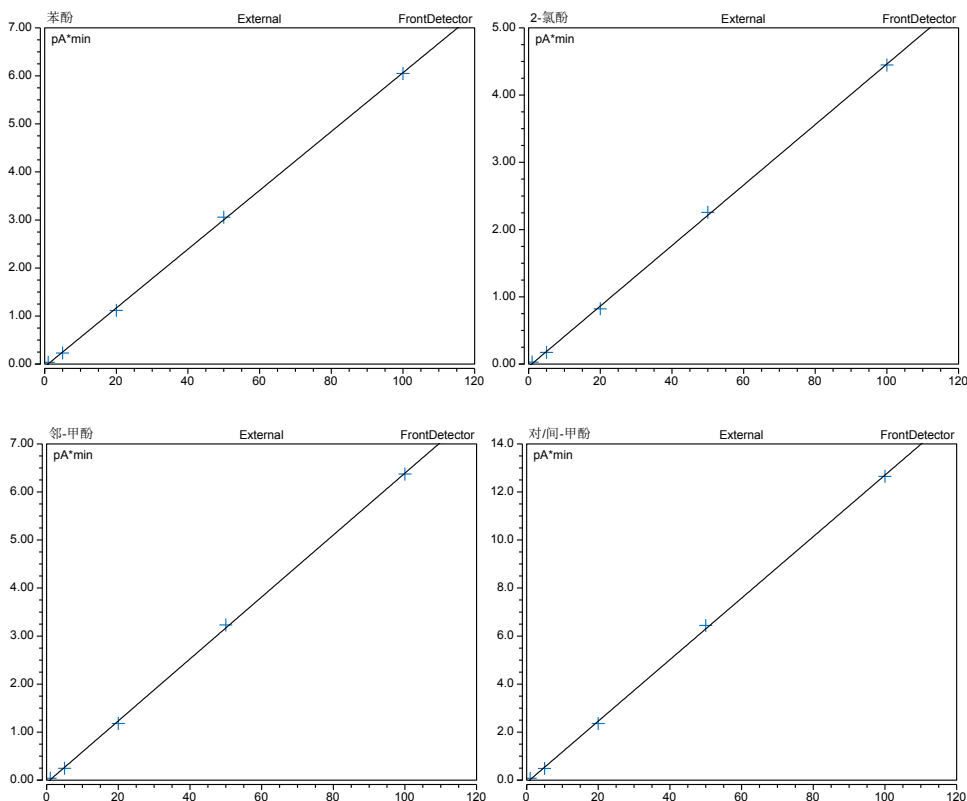
线性、检出限及 RSD

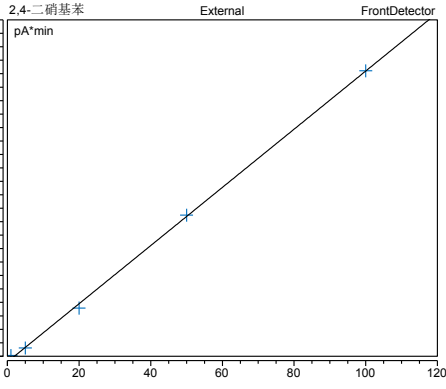
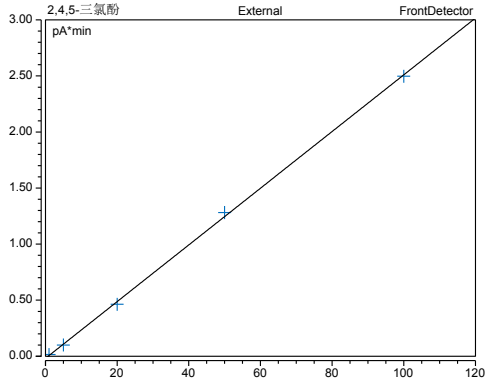
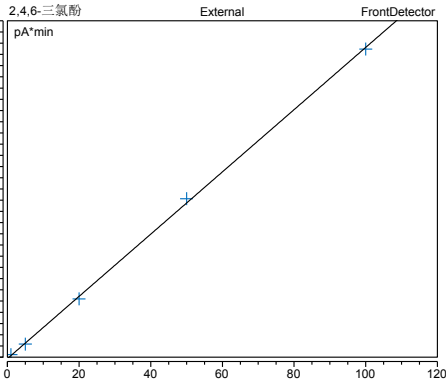
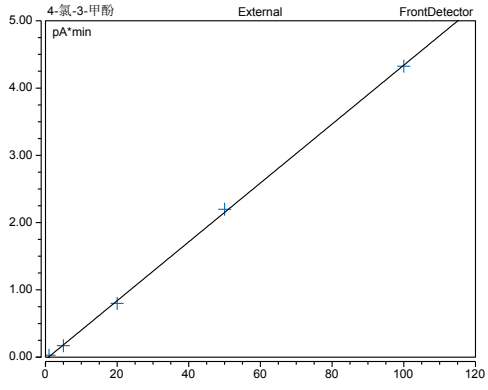
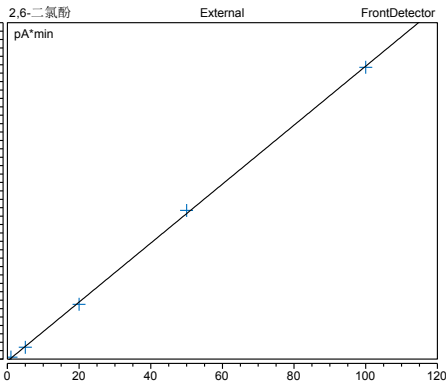
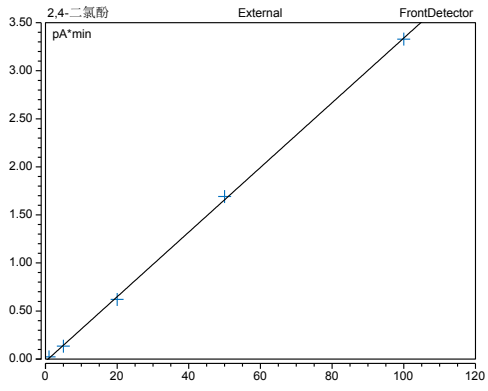
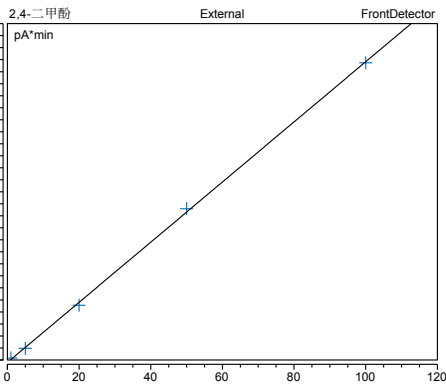
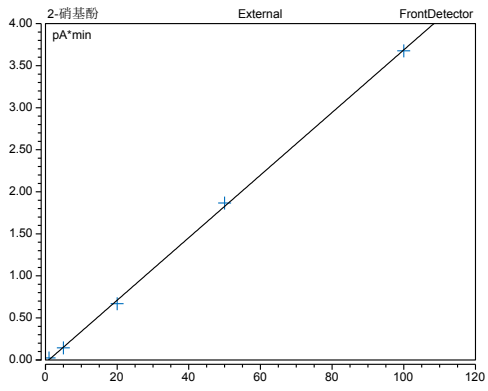
配置混合标准溶液，浓度分别为分别配置 1.0、5.0、20.0、50.0 和 100.0 mg/L 的工作曲线，采用上述方法分别进样分析，考察各组分的线性。实验结果表明 21 种组分在 1.0-100.0 mg/L 线性关系良好，线性相关系数均大于 0.999（见

表 2，图 2）。对 20.0 mg/L 标准溶液连续进样 6 针，RSD 在 0.97-2.70% 之间，重复性良好（见图 3）。以三倍信噪比（S/N=3）计算各化合物的检出限，各组分仪器检出限在 0.005-0.035 mg/L 之间（见表 2）。

表 1. 方法学数据

| 序号 | 化合物 | 保留时间 /min | 线性方程 | R ² /% | 检出限 /mg/L | RSD/% (n=6) |
|----|-----------------------------|-----------|---------------------|-------------------|-----------|-------------|
| 1 | 苯酚 | 5.06 | Y=6.121e2*X-5.536e2 | 0.9997 | 0.0074 | 1.20% |
| 2 | 2- 氯酚 | 5.31 | Y=4.498e2*X-3.726e2 | 0.9997 | 0.0107 | 0.97% |
| 3 | 邻- 甲酚 | 5.96 | Y=6.446e2*X-5.427e2 | 0.9997 | 0.0077 | 1.17% |
| 4 | 对 / 间- 甲酚 | 6.23 | Y=1.280e1*X-1.016e1 | 0.9997 | 0.0052 | 1.15% |
| 5 | 2- 硝基酚 | 7.00 | Y=3.722e2*X-3.445e2 | 0.9996 | 0.0155 | 1.19% |
| 6 | 2,4- 二甲酚 | 7.20 | Y=6.260e2*X-5.265e2 | 0.9996 | 0.0086 | 1.30% |
| 7 | 2,4- 二氯酚 | 7.58 | Y=3.366e2*X-2.506e2 | 0.9997 | 0.0167 | 1.19% |
| 8 | 2,6- 二氯酚 | 8.00 | Y=3.508e2*X-2.468e2 | 0.9997 | 0.0160 | 1.20% |
| 9 | 4- 氯 -3- 甲酚 | 9.06 | Y=4.377e2*X-3.690e2 | 0.9997 | 0.0131 | 1.36% |
| 10 | 2,4,6- 三氯酚 | 10.01 | Y=2.776e2*X-1.335e2 | 0.9996 | 0.0213 | 1.24% |
| 11 | 2,4,5- 三氯酚 | 10.11 | Y=2.529e2*X-1.895e2 | 0.9995 | 0.0248 | 1.23% |
| 12 | 2,4- 二硝基苯 | 11.52 | Y=2.162e2*X-4.237e2 | 0.9994 | 0.0304 | 2.70% |
| 13 | 4- 硝基酚 | 11.98 | Y=3.053e2*X-6.261e2 | 0.9993 | 0.0220 | 2.69% |
| 14 | 2,3,4,6- 四氯酚 | 12.40 | Y=2.252e2*X-1.315e2 | 0.9995 | 0.0281 | 1.50% |
| 15 | 2,3,4,5- 四氯酚 / 2,3,5,6- 四氯酚 | 12.50 | Y=4.574e2*X-2.484e2 | 0.9995 | 0.0182 | 1.49% |
| 16 | 2- 甲基 -4,6- 二硝基酚 | 12.93 | Y=2.686e2*X-2.844e2 | 0.9994 | 0.0243 | 2.44% |
| 17 | 五氯酚 | 14.76 | Y=1.882e2*X-1.203e2 | 0.9995 | 0.0350 | 1.58% |
| 18 | 2-(1- 甲基 - 正丙基) -4,6- 二硝基酚 | 15.26 | Y=3.283e2*X-2.690e2 | 0.9993 | 0.0200 | 1.88% |
| 19 | 2- 环己基 -4,6- 二硝基酚 | 18.81 | Y=3.322e2*X-3.692e2 | 0.9996 | 0.0238 | 2.38% |





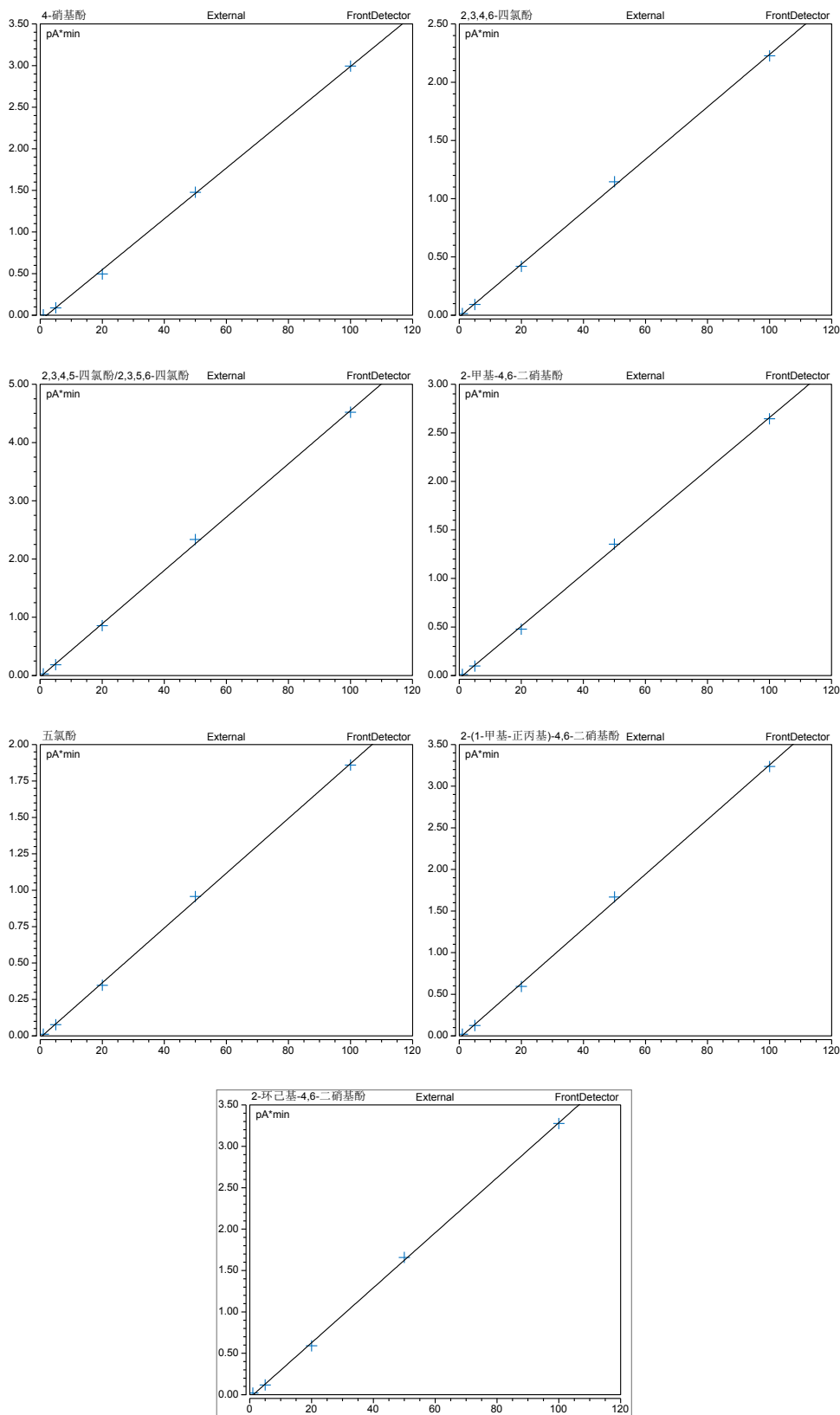


图 2. 标准曲线图

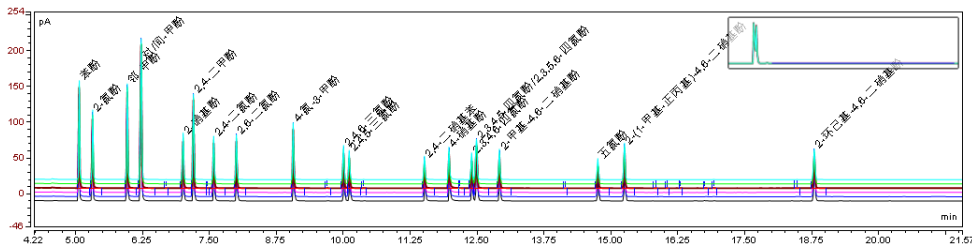


图 3. 20µg/mL 标准品连续进样 6 针谱图

实际样品测定及样品加标回收

在上海某园区取地表干燥土壤样品 2 份，参考本方法对园区土壤中酚类化合物进行分析检测。实验结果表明，园区土壤中 21 种酚类均未检出。

取其中一份土壤进行加标回收率实验，加标浓度为 1.0、5.0、10.0 µg/kg，考察 21 种酚类化合物的加标回收情况 (图 4)。实验结果表明各组分的加标回收率均在 59.18-80.93% 之间，符合日常分析检测的要求 (表 2)。

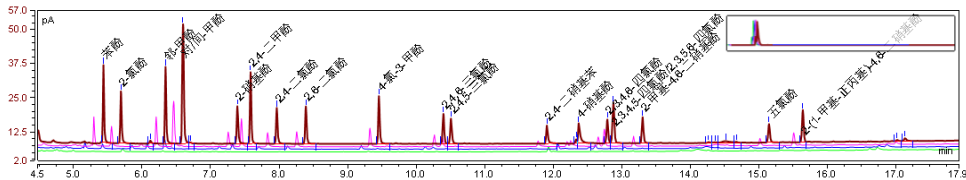


图 4. 样品谱曲与样品加标

表 2. 21 种酚类化合物加标回收率

| 序号 | 化合物 | 加标水平 /% | | |
|----|---------------------------|-----------|-----------|------------|
| | | 1.0 µg/kg | 5.0 µg/kg | 10.0 µg/kg |
| 1 | 苯酚 | 64.34% | 70.78% | 63.78% |
| 2 | 2-氯酚 | 66.75% | 74.38% | 69.01% |
| 3 | 邻-甲酚 | 63.86% | 69.59% | 68.29% |
| 4 | 对/间-甲酚 | 61.28% | 67.90% | 67.97% |
| 5 | 2-硝基酚 | 62.52% | 68.65% | 66.02% |
| 6 | 2,4-二甲酚 | 63.21% | 69.79% | 67.65% |
| 7 | 2,4-二氯酚 | 63.80% | 70.15% | 68.78% |
| 8 | 2,6-二氯酚 | 65.55% | 72.34% | 69.59% |
| 9 | 4-氯-3-甲酚 | 64.62% | 71.84% | 71.59% |
| 10 | 2,4,6-三氯酚 | 62.79% | 70.15% | 71.18% |
| 11 | 2,4,5-三氯酚 | 69.36% | 75.56% | 73.45% |
| 12 | 2,4-二硝基苯 | 71.27% | 80.93% | 78.39% |
| 13 | 4-硝基酚 | 74.57% | 79.53% | 80.26% |
| 14 | 2,3,4,6-四氯酚 | 61.48% | 69.63% | 72.83% |
| 15 | 2,3,4,5-四氯酚 / 2,3,5,6-四氯酚 | 59.18% | 66.45% | 73.36% |
| 16 | 2-甲基-4,6-二硝基酚 | 65.50% | 71.58% | 70.90% |
| 17 | 五氯酚 | 67.60% | 74.87% | 76.11% |
| 18 | 2-(1-甲基-正丙基)-4,6-二硝基酚 | 61.78% | 69.26% | 68.60% |
| 19 | 2-环己基-4,6-二硝基酚 | 71.72% | 77.52% | 73.45% |

结论

参考 HJ 703-2014《土壤和沉积物 酚类化合物的测定 气相色谱法》对土壤中 21 种酚类化合物进行分析检测。本文采用 ASE 作为前处理技术，萃取过程只需要 20min，萃取溶剂仅消耗 30mL，在减少成本的前提下，大大提高了实验室分析检测效率。

此外，采用赛默飞世尔全新一代 TRACE 1310 气相色谱仪，结合其安装快捷方便，测定灵敏度高、重复性好、结果可靠等优点，本文完全满足土壤中多酚类化合物的分析与检测需要，同时可以轻松应对实验室各种对土壤分析的要求。



Orbitrap 组学俱乐部



赛默飞小分子质谱应用技术群

赛默飞世尔科技（中国）有限公司

www.thermofisher.com

全国服务热线：800 810 5118
400 650 5118 (支持手机用户)

ThermoFisher
S C I E N T I F I C