

中国地质大学(北京)

硕士学位论文

土壤中半挥发性有机物 前处理方法研究

学 号: S004392

研 究 生: 段 学 堂

专 业: 水文学及水资源

研 究 方 向: 环境水文地质

指 导 教 师: 金晓媚 副教授

副 指 导 教 师: 何江涛 副教授

刘 菲 副教授

2007 年 5 月

分类号

中国地质大学(北京)

硕士学位论文

土壤中半挥发性有机物 前处理方法研究

学 号: S004392
研 究 生: 段 学 堂
专 业: 水文学及水资源
研 究 方 向: 环境水文地质
指 导 教 师: 金晓媚 副教授
副 指 导 教 师: 何江涛 副教授
 刘 菲 副教授

2007 年 5 月

**Study on pretreatment method of semi-volatile organic
compounds in soils**

Master Candidate: Duan Xuetao

Major: Hydrology and Water Resources

**Study Orientation: Environment and
Hydrogeology**

Dissertation Supervisor: Jin Xiaomei

Associate: He Jiangtao

Liu Fei

China University of Geosciences (Beijing)

May, 2007

声 明

本人声明所呈交的论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得中国地质大学或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

签 名: 段学堂 日 期: 2007.05.25

关于论文使用授权的说明

本人完全了解中国地质大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留送交论文的复印件，允许论文被查阅和借阅；学校可以公布论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文。

☒ 公开 ☐ 保密 (____年) (保密的论文在解密后应遵守此规定)

签 名: 段学堂 导师签名: 何川 日 期: 2007.5.28

摘 要

近年来,由于工农业的迅速发展,大量有机溶剂、增塑剂、塑料,橡胶等的使用,油田开采中的石油泄漏,垃圾填埋场的渗漏等造成土壤中的有机污染也越来越严重,使得土壤有机物成分越来越复杂,浓度越来越高。土壤污染问题直接影响整个环境系统的变化,严重危害到人类身心健康,已引起各国政府及公众的关注。土壤中的有机物污染问题已成为一个不容忽视的环境问题,土壤中有机物的测定技术就成为解决该问题的重要一环。这对及时了解土壤的有机污染状况调查、环境监控以及污染防治具有重要意义,也可为相关法律法规的制定提供科学依据。

本文根据国内外研究现状,选择 14 种有机氯农药和多环芳烃 2 类有机污染物作为研究对象,对土壤样品的几种前处理技术——索氏提取、超声提取和振荡提取,进行系统的分析比较。溶剂选择丙酮/正己烷=1: 1,分别对振荡提取和超声提取以时间轴展开,分析各提取方法的最佳时间点,并在各方法对土壤有机物提取效果最优时横向比较,遴选出较好的土壤样品前处理方法;在确定前处理方法的基础上对不同溶剂进行实验对比,并对提取方法的多种影响因素进行分析、优化。经多组实验数据分析比较,最终确定:超声提取 20 分钟(提取三次),溶剂选择二氯甲烷/正己烷效果最好,该方法回收率 55%~120%之间,检出限在 0.01ng/g~1.10ng/g 之间,基本满足实际要求。GC/MS 联用能够提供丰富的有机物结构信息,具有化合物的定性能力,而且灵敏度高、选择性好,在土壤中有机污染未知领域的探寻和筛选污染目标化合物中起着举足轻重的作用,同时对目标化合物能够进行准确的定量分析。进而建立了以超声提取与 GC/MS 联用的方法作为我国土壤中半挥发有机物识别方法,该方法具有高效、快捷等特点,检测方法中的标准曲线均具有良好的线性关系,方法的检出限较低。

本文为我国开展土壤中半挥发性有机物提供了分析方法,为今后进一步土壤污染调查及治理研究打下了一定基础。

关键词:土壤,GC/MS,有机污染,分析方法

Abstract

In recent years, along with the rapid development of modern industry and agriculture, the use of organic solvent, plastic, latex and pesticide, the leak of petroleum during the oil field exploitation and the leakage of the landfill leachate have made the soils polluted seriously. And they also have made organic pollutants in soils more complex and the concentrations higher. The pollution of soils affects the whole environment-system and human health directly. So it becomes the concern of government and public. The organic pollution of soils is an environmental problem that can not be ignored, but it has been restricted by the analytical technique of organic compounds in soils. The analytical technique is critically important to monitor and prevent the pollution of soils and to understand the soils pollution status. And it can also provide scientific foundation for constituting the correlative law.

Based on domestic and overseas research, organochlorine pesticides (OCPs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were selected to study. Our study compared the difference of some pretreatment methods, surge extraction, soxhlet extraction and ultrasonic extraction. To get the effective way, acetone and hexane ($v/v=1:1$) were selected as solvent, and then some different methods were studied in different time. The results showed that ultrasonic extraction was the best pretreatment methods with 20min for 3 circles. To find out the suitable solvent, acetone, carbinol, hexane, cylohexane and dichloromethane were studied. The results indicated acetone and dichloromethane ($v/v=1:1$) has stronger extraction- ability. So ultrasonic extraction with 20min for 3 circles and hexane and dichloromethane ($v/v=1:1$) were selected as the pretreatment methods of soils. The reclaimed ratio of this method could extend to 55%~120%. The detection limit could extend to 0.01ng/g -1.10ng/g. And basically, these could meet the needs of our demands.

GC/MS can provide abundant information about organic compound structures and has super qualitatively. It is extremely meaningful to find the organic pollutants in soils. And it can qualitatively and quantitatively analyze the target compounds with high sensitivity and good selectivity. So the methods are confirmed as the identifiable method of trace semi-volatile organic compounds (SVOC) in soils by ultrasonic extraction and gas chromatography/mass spectrometry. The method is high efficient and fast. The calibration curves of the methods are in good linearity, the detection limit is low.

In this thesis, the methods for conducting research and monitoring the organic pollution in soils were established in China. All of those will help to lay the foundation for the further studies on organic pollution in soils in the future.

Keywords: Soils, GC/MS, Organic Pollution, Analytical Method

目 录

| | |
|------------------------------------|----|
| 1 绪 论 | 1 |
| 1.1 研究背景 | 1 |
| 1.2 OCPS 和 PAHS 对环境污染途径及危害 | 2 |
| 1.2.1 OCPS 来源及危害 | 2 |
| 1.2.2 PAHs 来源与危害 | 3 |
| 1.3 国内外研究现状 | 4 |
| 1.3.1 前处理方法 | 4 |
| 1.3.2 提取液的净化 | 13 |
| 1.3.3 有机物的测定方法 | 15 |
| 1.4 选题意义及研究内容 | 17 |
| 2 测定方法的建立 | 18 |
| 2.1 仪器和试剂 | 18 |
| 2.2 土样制备 | 18 |
| 2.3 分析条件的确定 | 19 |
| 2.4 GC/MS 分析条件 | 20 |
| 2.5 土壤污染物提取方式的选择 | 20 |
| 2.5.1 索氏提取 | 21 |
| 2.5.2 振荡提取 | 21 |
| 2.5.3 超声提取 | 23 |
| 2.5.4 不同提取方式的横向比较 | 24 |
| 2.5.5 溶剂选择 | 26 |
| 2.5.6 选定溶剂正己烷/二氯甲烷=1:1 的时间优化 | 29 |
| 2.5.7 方法改进 | 32 |
| 2.5.8 土壤样品不同含水率实验 | 36 |
| 2.5.9 方法确定 | 38 |

| | |
|----------------------|----|
| 3 方法的质量控制 | 40 |
| 3.1 标准曲线的配制及测定 | 40 |
| 3.2 仪器精密度试验 | 44 |
| 3.3 方法精密度及检出限 | 48 |
| 4 方法验证 | 52 |
| 5 结论与建议 | 55 |
| 5.1 主要结论 | 55 |
| 5.2 存在的问题及建议 | 55 |
| 致 谢 | 57 |
| 参考文献 | 58 |
| 个 人 简 历 | 62 |

1 绪 论

1.1 研究背景

环境中的有毒有机污染物往往难以降解，具有生物积累性和“三致”作用或慢性毒性，特别是在其迁移、转化过程中，可被生物富集浓缩，其浓度水平可能提高几倍甚至上百倍，对生态环境和人体健康是一种潜在威胁。近年来，美国、日本等发达国家研究工作的重点已转向对人体和动物有着更为严重影响的环境物质的研究，调查的目标污染物有多氯联苯、多环芳烃、有机氯农药等。我国作为一个化学品生产和使用大国，因此目前一些典型的有毒有害化学品如 DDT, PCBs, PAHs 等在环境介质中广泛分布，使我国面临着如何研究和解决有毒有害化学品对生态环境污染和对人体健康影响的压力和挑战(徐晓琳等，2003)。^[1]

土壤是生态环境的重要组成部分，是人类赖以生存的主要资源之一，也是物质生物地球化学循环的储存库，对环境变化具有高度敏感性。然而，随着工业的发展和城市化推进，土壤环境质量日益恶化，归纳起来造成其恶化的原因主要有：工业“三废”物质、生活垃圾、交通运输、大气降雨、降尘等^[2]。由于土壤的组成复杂，污染物在土壤中进行各种各样的迁移和转化过程，这些给人们研究土壤中的污染物带来了很大的困难。土壤环境污染会对整个生态环境造成破坏，会对人体健康造成严重危害，会对工农业生产造成影响，也会对水环境与大气环境造成连带污染。当然，上述的各种危害，有的是直接的、显而易见的，也有的则是间接的、较为隐蔽的。但无论是直接的还是间接的，所造成的危害都是严重的。土壤环境污染通过间接途径对人体健康造成严重危害包括通过生物链与食物链的迁移富集途径、通过迁移转化为大气污染或水体污染途径，通过使用被放射性污染的土壤所制造建筑材料或装修材料的途径等多种途径，其中危害面最大的要数前两个途径。

1.2 OCPs 和 PAHs 对环境污染途径及危害

1.2.1 OCPs 来源及危害

有机氯农药 (Organochlorine Pesticides, OCPs), 是一类由人工合成的杀虫广谱、毒性较低、残效期长的化学杀虫剂。有机氯农药主要可分为以苯为原料和以环戊二烯为原料的两大类。以苯为原料的包括六六六、滴滴涕和六氯苯等; 以环戊二烯为原料的包括七氯、艾氏剂、狄氏剂和异狄氏剂等。有机氯农药的物理、化学性质稳定, 在环境中不易降解而长期存在。

其主要来源是在其使用过程中, 约有大半药剂飘浮于空气或飘落在土壤中。由于有机氯农药属于持久性有机污染物, 在环境中不容易降解而长期的存在, 因此, 一些原本没有使用过有机氯农药的地方, 也会由于有机氯农药通过大气长距离输送、降雨和降雪等方式使这些地区遭受污染^[3,4]。

环境中存在的有机氯农药对人类及其它生物都造成了严重的威胁, 这主要是因为有机氯农药在环境不容易降解, 通过生物的富集作用, 然后再通过食物链进入人体或生物体内造成积累而发生作用。由于有机氯农药具有很高的脂溶性, 在生物体内不易被代谢降解而排出体外, 因此很容易在生物体内富集, 特别是在水生生物 (如鱼类) 体内的富集倍数就更高^[5]。当人类再食用后便在体内积累从而对人类的健康产生危害。有机氯农药对人及动物的危害主要有以下几点^[6]:

1. 慢性毒作用。连续接触、吸入或食用较小量 (低于急性中毒剂量) 的农药, 农药在人体组织内逐步蓄积, 将引起慢性中毒。中毒者主要表现为食欲不振、上腹部和肋下疼痛、头晕、头痛、乏力、失眠、噩梦等。

2. 影响酶类。许多有机氯杀虫剂可以诱导肝细胞微粒体氧化酶类, 从而改变体内某些生化过程。此外对其他一些酶类也有一定影响, 如对多种三磷酸苷酶具有抑制作用。

3. 影响内分泌系统。有机氯杀虫剂具有雌性激素的作用, 可以干扰人体内分泌系统的功能。

4. 影响生殖机能。有机氯杀虫剂对鸟类生殖机能的影响主要表现在使鸟类

产蛋数目减少，蛋壳变薄和胚胎不易发育，明显影响鸟类的繁殖。此外，有机氯杀虫剂对哺乳动物的生殖能力也有一定影响。

在 2001 年通过的《斯德哥尔摩公约》所列的 12 种持久性有机污染物中，有 9 种是有机氯农药。我国虽然禁止使用有机氯农药已经很多年，但是在对我国水体和土壤的检测中还是有很高的检出率。

1.2.2 PAHs 来源与危害

多环芳烃(Polycyclic aromatic hydrocarbons,简称 PAHs)是指由两个或两个以上苯环以线状、角状或簇状排列的化合物^[7]。PAHs 大都是无色或淡黄色的结晶，个别颜色较深，具有蒸汽压低，疏水性强，辛醇-水分配系数高等特点。其溶液具有一定的荧光性，化学性质稳定，不易水解。

PAHs 的主要来源包括自然源和人为源：自然源包括燃烧和生物合成；而人为源则是当今世界多环芳烃严重污染的主要原因^[8]，市内多环芳烃污染的主要来源有：煤炭、原油的工业加工过程和燃烧过程；各种交通工具排放的废气、车辆轮胎的磨损；吸烟、烹调油烟和家庭燃具等。

多环芳烃类机污染物对人体健康有严重影响，具有三致作用，即致畸作用、致突变作用、致癌作用。在众多的多环芳烃类化合物中有相当一部分具有强烈的致癌作用。有些母体 PAH₁₆ 虽然没有或只有很弱的致癌作用，但当其母体的一定位置上具有取代基时，其致癌作用将会变得很强。由于多种多环芳烃对人体具有致癌性，因此多环芳烃在环境中的分布及其对人体健康潜在的威胁已引起世界各国的高度重视。大多数国家都将多环芳烃列为环境监测的重要内容之一，中国政府列出的“中国环境优先监测黑名单”中包括 7 种 PAHs，美国环保总署确定了 16 种 PAHs (简称 EPA-PAHs)作为优先监测污染物，分别是蔡、芘、芘烯、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、茚并[1,2,3-cd]芘、二苯并[a,h]蒽、苯并[g,h,i]。

1.3 国内外研究现状

1.3.1 前处理方法

从环境中采集的样品，无论是气体、液体或固体，几乎都不能未经处理直接进行分析测定。特别是许多环境样品以多相非均一态的形式存在，如大气中所含的气溶胶与飘尘，废水中含的乳液、固体微粒与悬浮物，土壤中还有水份、微生物、砂砾及石块等。此外，环境样品中有毒有害物质的浓度一般很低，难以直接测定。所以，采集的环境样品必须经过处理后才能进行分析测定。经过前处理的样品，首先可以起到浓缩被测痕量组份的作用，从而提高方法的灵敏度，降低最小检测极限；其次可以消除基体对测定的干扰，提高方法的灵敏度。

环境样品的前处理占有很重要的地位，直接关系到样品分析结果的准确度与精密度。“一个完整的样品分析过程，包括从取样到写报告，样品前处理时间约占整个时间的 2/3，而且环境样品又有其特殊性和复杂性”因此，发展快速、简便、高效的前处理方法一直是近年来环境分析化学的一个重要课题。

迄今为止，各种经典的样品前处理方法多达几十种，用得较多的也只有十几种。经典方法的主要缺点是：(1)劳动强度大，许多操作需要反复多次进行，而且显得十分枯燥。(2)时间周期长。(3)手工操作居多，容易损失样品，重复性差，引进误差的机会多。(4)对复杂样品需要多种方法配合处理，因此操作步骤多，各步之间的转移过程中也容易损失样品，造成重复性差、误差也较大。(5)多数经典的前处理方法往往要用大量溶剂，如液-液萃取、索氏萃取等。特别是使用含卤素的有机溶剂，不但对操作人员健康有一定影响，而且会造成环境污染。由于这些问题的存在，使样品前处理工作成为整个分析测定过程中最费时、费力，也最容易引进误差的一个环节。因此，样品前处理的研究成为当今分析化学领域中最活跃的前沿课题之一。

从 20 世纪 50 年代以来，世界各国开发了大量的有机磷、有机氯化物作为杀虫剂，在农业上应用的就有 100 多种，大量农药的施用造成了环境的严重污染，土壤及沉积物已成为各种有害物质特别是有机污染物进入、迁移和积累的主要介质。因此，土壤及沉积物中有机污染物的监测已引起世界各国的高度

重视。目前对于土壤沉积物有机污染物的提取方法大致可归纳为如下几种：

1.3.1.1 振荡提取 (Surge extraction)

其原理就是利用对样品的反复摇动从而使固态样品与有机溶剂充分混合，进而使污染物从样品中分配到提取的溶剂里。

1.3.1.2 索氏提取 (Soxhlet extraction)^[9]

索氏提取器就是利用溶剂回流及虹吸原理，使固体物质连续不断地被纯溶剂萃取，既节约溶剂萃取效率又高。萃取前先将固体物质研碎，以增加固液接触的面积。然后将固体物质放在滤纸套 1 内，置于提取器 2 中，提取器的下端与盛有溶剂的圆底烧瓶相连，上面接回流冷凝管。加热

圆底烧瓶，使溶剂沸腾，蒸气通过提取器的支管 3 上升，被冷凝后滴入提取器中，溶剂和固体接触进行萃取，当溶剂面超过虹吸管 4 的最高处时，含有萃取物的溶剂虹吸回烧瓶，因而萃取出一部分物质，如此重复，使固体物质不断为纯的溶剂所萃取、将萃取出的物质富集在烧瓶中。

本法适用于从土壤中提取非挥发及半挥发有机污染物。索氏萃取法溶剂的选择原则是：对分析物选择性好；沸点低；便于纯化和浓缩；毒性低。

杨坪等(1999)^[10]较系统的研究了影响提取效率的主要因素通过对大气颗粒物中 PAHs 在索氏提取过程不同阶段的提取液中含量的分析，绘制了索氏提取曲线，发现提取效率主要取决于提取循环次数，单纯延长提取时间而单位时间内循环次数低，其提取效率不会提高。通过比较 11 种提取液对加标参考物和实验参考物的索氏提取效率，发现常用的环己烷、苯等提取液萃取效率很低。萃取能力的强弱依次是：喹啉-乙醇>吡啶-乙醇>丙酮>乙醇>二氯甲烷>苯>环己烷>石油醚>丙酮-乙醇-环己烷>氯仿>四氢呋喃。Dallarosa 等人(2005)^[11]采用索氏提取处理大气颗粒物中的 PAHs，采用 EPA 标准方法分析比较 3 个地区的 PAHs 污染状况，并且对污染源进行了分析。Fang 等人(2004)^[12]使用二氯甲烷/正己烷

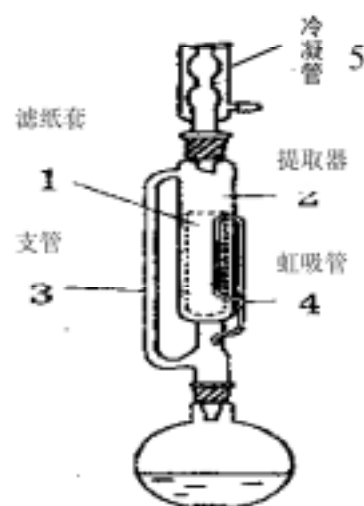


图 1-1 索氏提取器

(50/50, 体积比)为萃取剂, 24h 索氏提取处理大气样品中的 PAHs, 连续分析 2002~2003 年台湾工业区和郊区的 PAHs 污染状况。然而索氏提取操作繁琐且费时, 且所用溶剂量大, 需进一步浓缩。因此, 使用该方法用于大气颗粒物中 PAHs 前处理的报道并不多。

1.3.1.3 超声提取 (ultrasonic extraction)^[13]

声波的频率越高, 它所具有的功率就越大。由于超声波频率很高, 所以超声波与一般声波相比, 它的功率是非常大的。当超声波在液体中传播时, 由于液体微粒的剧烈振动, 会在液体内部产生小空洞。这些小空洞迅速胀大和闭合, 会使液体微粒之间发生猛烈的撞击作用, 从而产生几千到上万个大气压的压强。微粒间这种剧烈的相互作用, 会使液体的温度骤然升高, 起到了很好的搅拌作用, 从而使两种不相溶的液体 (如水和油) 发生乳化, 并且加速溶质的溶解, 加速化学反应。这种由超声波作用在液体中所引起的各种效应称为超声波的空化作用。其最大的优点是萃取速度快, 操作简便, 而且不需要特殊的仪器设备。在优化条件下可基本达到索氏萃取的回收率。Guerin^[14]比较了超声萃取和索氏萃取在萃取被焦油污染了几十年土壤中的 PAHs, 认为在超声萃取中萃取时间是一个非常重要的因素, 尤其是在处理被长时间污染的土壤样品是尤为重要。使用超声萃取 8 小时, 二氯甲烷/丙酮(1: 1)为萃取剂, 得到了 EPA16 种 PAHs 的最大萃取效率。PAHs 的相对分子质量不同其萃取效率不同。使用 DCM/丙酮(1: 1)索氏萃取 8 小时, 其萃取效率是超声萃取 [DCM/丙酮(1: 1)]的 95%, 表明超声萃取可以达到索氏萃取的效果。而由于挥发性 PAHs 的损失使得索氏萃取的效率降低。

王芳等^[15]建立了超声波提取, 硅胶 SPE 柱净化, GC- μ ECD 检测土壤中 α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH, HCB, o,p'-2DDE, aES, p,p'-DDE, Dieldrin, p,p'-DDD, o,p'-DDT, p,p'-DDT 含量的方法。对提取剂、洗脱剂和前处理步骤优化的结果表明: 体积比为 1:2 的丙酮/石油醚是较好的提取剂和洗脱剂, 方法加标回收率在 70%—110%之间, 检测限为 0.05—1 ng \cdot g⁻¹。

黄业茹等^[16]利用圆盘型固相萃取—GC-MS 测定水样中的 PCBs, 同时采用溶剂超声萃取—GC-MS 分析了各种土壤样品和植物样品中的 PCBs。实验结果

证明分析方法中样品前处理过程简单、方法回收率较高、重现性好, 色质联用能够测定 PCBs 的同系物。

Park 等人(2002)^[17]用超声波提取大气中的 PAHs, 处理后的样品直接进入 GC/MS/SIM 进行测定, 并对韩国不同采样点的 PAHs 含量进行分析。Hayakawa 等人(2002)^[18]超声提取大气颗粒物中的 PAHs 以及硝基 PAHs, 用化学发光法检测, 检出限达 10^{-11} mol/L 并且将该方法用于研究日本金泽市 PAHs 以及硝基 PAHs 的分布。

万大娟等^[19]以土壤和沉积物中的 1,2,4-三氯苯为研究对象, 应用超声波提取并以气相色谱进行定量分析。研究表明: 在一定的超声波处理条件下 1,2,4-三氯苯较为稳定且降解比率很小; 最适宜的超声波提取条件为超声波功率 20W, 提取温度 35℃、提取时间 60min、提取剂为石油醚—丙酮混合溶剂(体积比 1:1); 三种不同提取方法(索氏、振荡和超声波)相比较以超声波提取法最优; 该方法的平均回收率为 92.18%、变异系数 0.82%、检测限 $0.0001 \mu\text{g/g}$, 可满足土壤中微量有机物定量分析要求。

1.3.1.4 微波辅助萃取 (microwave assisted extraction, MAE) ^[20]

微波辅助萃取方法 1986 年由 Ganzler 等首次提出, 最初用于无机领域, 而最近逐渐用到有机萃取中。微波萃取溶剂应具有极性, 因为非极性溶剂不吸收微波能, 所以不能用百分之百的非极性溶剂作微波萃取溶剂。通常在非极性溶剂中加入一定比例的极性溶剂来使用^[21]。文献报道中以利用丙酮/正己烷(1:1)作溶剂最多。Lopez-Avila 等^[22]比较了丙酮/正己烷(1:1)、二氯甲烷/丙酮(1:1)、甲苯/甲醇(1:1)和甲基叔丁醚等多种溶剂的萃取效率。结果表明, 丙酮/正己烷(1:1)的萃取回收率最好, 在用它作萃取溶剂测定干燥的土样时, 除苯甲酸和碱性化合物外, 其它有机物回收率都大于 80%。

杨云等^[23]研究了微波辅助萃取—固相微萃取联用、气相色谱—质谱联用测定土壤中除草剂扑草净的分析方法。采用正交设计实验优化了萃取溶剂种类和体积、微波辐射时间和微波功率等微波辅助萃取条件; 研究了 SPME 萃取涂层、搅拌速度、萃取时间和解析时间等对萃取效率的影响。方法的检出限为 0.01ng/g ; 线性范围为 $0.2\sim 200 \mu\text{g/L}$ 。在优化的条件下测定了 5 和 50ng/g 的合

成土壤样品，回收率分别为 90.1%和 91.6%；相对标准偏差分别为 9.4%和 8.8%(n=6)。本法综合了微波辅助萃取和固相微萃取的优点，操作简便，灵敏度高，特别适合于固体样品中痕量有机物的萃取分离。

Vazquez 等(2000)^[24]对微波萃取海洋沉积物中 PAHs 的条件进行了优化，采用丙酮/正己烷(1: 1)为萃取剂，在微波功率 500W 的条件下，萃取 6min，PAHs 的回收率为 92%~106%，而传统的索氏提取需 8h 以上。Tomaniova 等(1998)^[25]采用 MAE 技术，以正己烷/丙酮(3/2，体积比)作为提取花粉、云杉针中 PAHs 的萃取剂，并且萃取结果与超声波萃取进行了对照。Budzinski 等(1999)^[26]研究了土壤和沉积物中水分含量对 MAE 萃取效率的影响，指出适当增加样品中水分含量可以提高萃取效率，在水分质量分数为 20%~30%时萃取效率最高，该方法不需样品干燥步骤，可以用于现场湿样分析。同样 Lopez-Avila 等^[27]也对干燥泥土和未干燥泥土进行了对比实验，结果表明，未干燥泥土中的碱性化合物、苯甲酸和一些酚类化合物的回收率比干燥泥土更高。因此，要根据待测物质的类型选择样品预处理方式。

1.3.1.5 超临界流体萃取(supercritical fluid extraction, SFE)^[28]

20 世纪 80 年代，超临界流体的溶解能力及高扩散性能逐渐得到了认可，将其作为一种优良的萃取溶剂用于萃取过程导致了超临界萃取技术的快速发展。SFE 是一种较新的萃取技术，其目前多采用二氧化碳作为萃取溶剂，其本身无毒，也不会像有机溶剂萃取那样导致毒性溶剂残留，如果 SFE 条件得到充分优化，有可能将浓缩液直接与 GC-MS 相连接，而不需要净化过程。

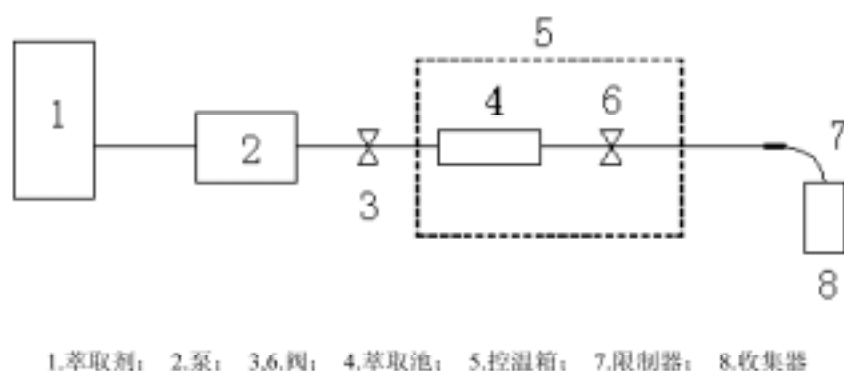


图 1-2 SFE 的仪器组成

SFE 基本步骤^[29]为：1~3g 样品与无水硫酸钠或硅胶/硝酸银混和；然后，将均匀好的样品放入装满中性氧化铝作为脂肪载体的 7ml 样品室中进行 SFE，将分析物吸附到 Florisil 或活性炭 (PX21-ODS)；萃取结束后 (0.5~2h)，含有分析物的部分用几毫升的正己烷 (Florisil)，或正己烷-DCM 和二甲苯 (活性炭) 洗脱下来。另外，还有将 SFE 作为 SPMF 的解析手段，HPLC 分析水样中农药的报道^[30]。

翁建华等^[31]开发了一种采用超临界二氧化碳萃取土壤中多环芳烃、不须经过纯化步骤，直接可用于 GC/MS 分析的简便、高效的方法。本实验中超临界萃取的流体是二氧化碳，改善剂是 5% 的二氯甲烷/甲醇，萃取温度为 120℃、压力为 34MPa，GC/MS 分析时除了采用外标外，还加入了 6 种同位素 PAHs (多环芳烃) 内标以校正各段 PAHs 的响应因子。采用本方法成功地测定了我国未开垦森林土壤中的 PAHs。

王烈等^[32]用有机溶剂做改性剂，对超临界流体二氧化碳(SFCO₂)进行修饰，同时使用无机盐和整合剂提高萃取物的回收率，萃取物用高效液相色谱进行定量分析，从而建立一种用 SFCO₂ 萃取土壤中极性化合物酚红染料(phloxine B)的检测方法。实验结果表明：甲醇对 SFCO₂ 有较强的修饰作用；丁胺和 Na₄EDTA 具有促进 phloxine B 的稳定性并提高土壤的解吸附水平。

Yang 等(1995)^[33]研究了温度和添加剂对 CO₂ 超临界流体提取 PAHs 的影响，发现适当提高温度，加入有机溶剂可提高 PAHs 的回收率。因为 CO₂ 极性低，而 PAHs 极性大，萃取效果 SFE 一般可以得到与索氏提取相似的回收率，而且省时、省溶剂，是索氏萃取的理想替代技术，尤其是对于有机质含量较高的工业淤泥及废弃物等样品^[34]。

崔兆杰等(1996)^[35]对萃取 PAHs 的各种条件进行研究。结果表明，压力的影响最大，温度其次，流量的影响最小，可利用低压力下 PAHs 基本不能萃取，而升高压力 PAHs 萃取率随之升高的性质，采用不同压力分级萃取。

高连存等^[36]也详细系统地研究了收集溶剂的种类、用量及无溶剂固体表面冷冻捕集等方法对离线收集超临界流体萃取多环芳烃组分效率的影响。研究发现，二氯甲烷和丙酮的收集效率较高，其回收率为 61.44%~105.40%，其它有机溶剂

效果较差。而且,当收集溶剂的液面高度大于 2.0cm 时,溶剂的用量对收集效率没有明显的影响。玻璃珠固体表面冷冻捕集效果较好,其回收率在 60.98%~109.88%之间,但其精密度较差,相对标准偏差(RSD)在 0.28%~11.29%之间。

1.3.1.6 加压流体萃取 (pressurized liquid extraction, PLE) [37]

加压流体萃取作为 SFE 的一种新的形式,最早出现在 1995 年。它是将溶剂泵入盛有样品的萃取池后,加温、加压,数分钟后,萃取物从加热的萃取池中输送到收集瓶中供分析。特点是:全部萃取过程自动化,多次萃取,快速省时,溶剂消耗量少,而且有大量的溶剂(或混和溶剂)可以选择。在 PLE 中温度和压力的变化并不如 SFE 中重要,因为 PLE 中并不需要保持超临界状态[38]。

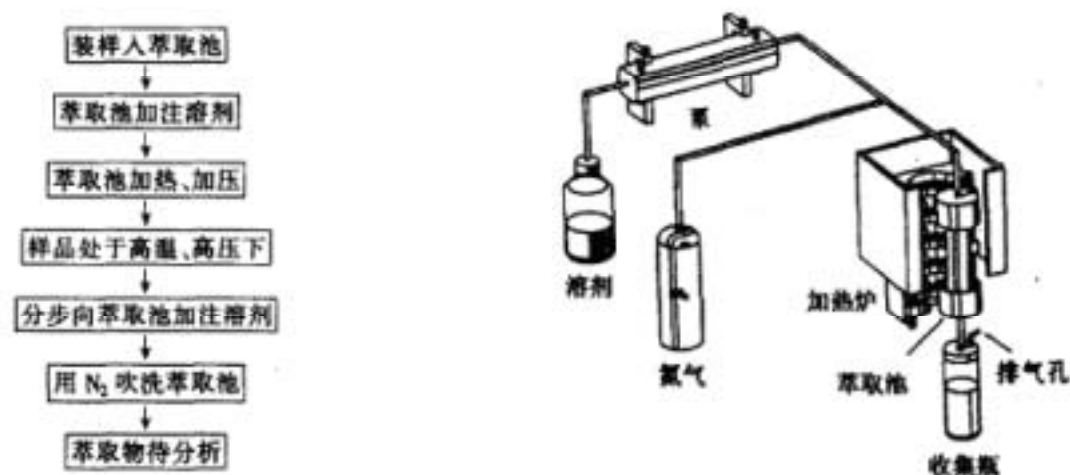


图 1-3 加速溶剂萃取仪流程图

快速溶剂萃取(ASE)是最新的全自动萃取方法,利用提高温度和增加压力来提高萃取效率,其结果大大加快了萃取的时间并明显降低萃取溶剂的用量,并且避免了使用超声波萃取所带来的多次清洗的问题(Berset J D et al.,1999)[39]。

Hubert 等(2000)[40]系统的研究了 ASE 的各种操作条件对 PAHs 萃取效率的影响,最佳条件是使用甲苯作为萃取剂,通过 3 个静态循环,萃取时间 $3 \times 10\text{min}$,压力 15MPa,在 80°C 和 140°C 条件下两步萃取。萃取效率与土壤参数、样品污染的程度以及 PAHs 的物理化学性质有关。Barra 等人(2005)[41]采用 ASE 处理 PAHs,研究 PAHs 在土壤中的分布,以丙酮/环己胺(1/1)为萃取剂,在 150°C ,

14MPa 的条件下萃取 $3 \times 5\text{min}$ ，萃取液浓缩至 5mL 用 HPLC 分析测定。Li 等 (2003)^[42]在超临界流反应器中对土壤中的 PAHs 进行 ASE 提取。以(正)己烷为溶剂，萃取温度 50~150℃，经过 15min 的静态萃取，N₂ 浓缩，回收率达到 75% 以上。

李冬梅^[43]应用 ASE-300 加速溶剂萃取仪提取粮食、茶叶、蔬菜、水果等样品，利用气相色谱分析技术，检测了其中敌百虫、甲胺磷、敌敌畏、甲拌磷、甲基对硫磷、杀螟硫磷、马拉硫磷、对硫磷等八个组分的有机磷农药残留。提取效率在 75-111%之间，精确度、准确度均达到了满意效果。

1.3.1.7 各种萃取方法的比较

索氏萃取作为最经典、最成熟的前处理技术，故衡量其他方法好坏通常与之相比较。总体说来：索氏提取法费时较长且有机溶剂用量大，难以应用于大量样品的处理；浸泡振荡法也有萃取能力相对较小及回收率相对较低的弱点；近年兴起的超声提取法由于过程简单、快速、灵敏和节省试剂，已被广泛采用。超临界萃取法具有萃取时间短、溶剂用量少、操作方便、萃取物可直接分析、萃取效率高而且通过改变萃取条件实现高选择性萃取等特点。同样微波萃取技术作为一种新型土壤前处理手段，不仅具有简便快速、试剂用量少、制样精度高、回收率高、处理批量大等优点，而且实现了分析人员劳动强度小、实验室环境保护和自动化控制，具有非常吸引人的前景。MAE、SFE、PLE 等属于较新的样品前处理手段，与常规的索氏萃取或 LLE 相比有很多的优势，而且对有机氯农药、PCBs 和 PAHs 等都能得到一致的结论，所以它们在环境介质中有机污染物萃取方面的应用越来越广泛。但是各种萃取方法又有各自的特征，并不能相互替代。

“选择好一个合适的前处理方法，等于完成了分析工作的一半”，迄今为止，没有一种前处理方法能适合各种不同的样品或不同的被测对象。作为评价前处理方法选择是否合理，一般说来，下列各项准则是必须考虑的^[44]：(1)是否能最大限度地除去影响测定的干扰物，这是衡量前处理方法是否有效的指标，否则即使方法简单、快速也无济于事。(2)被测组分的回收率是否高。回收率不高通常伴随着测定结果的重复性较差，不但影响到方法的灵敏度和精确度，最

终使低浓度的环境样品无法测定，因为浓度越低，回收率往往也越差。(3)操作

较为昂贵，但是与它所产生效益相比，这种投资还是值得的。(5)对人体及环境是否产生影响。应尽量少用或不用对环境产生污染或对人体健康有影响的试剂，即使不可避免必须应用时，也要回收循环使用，使其危害降至最低的限度。

各种萃取方法比较如下^[45]：

表 1-1 各种萃取方法的比较表

| 项目 | Surge 浸泡振荡 萃取 | Soxhlet 索氏萃取 | UE 超声萃 取 | SFE 超临界 流体萃取 | MAE 微波辅助 萃取 | PLE 加压流体 萃取 |
|-------------|---------------------|-----------------|----------------|--------------------|-------------------|-------------------|
| 介质 | 固体 | 固体 | 固体 | 固体 | 固体 | 固体 |
| 样品量/g | 2~30 | 5~30 | 2~30 | 1~10 | 2~5 | <30 |
| 萃取时间 /hr | 0.5~1 | 6~24 | 0.5~1 | 0.5~1 | 0.5 | 0.2 |
| 溶剂量/mL | 50~300 | 150~300 | 50~ 300 | 10~20 | 20~50 | 25 |
| 萃取方式 | 振荡 | 加热 | 超声 | 温度 +压力 | 温度 +压力 | 温度 +压力 |
| 自动化程度 | 很低 | 很低 | 很低 | 低—高 | 中等 | 高 |
| 建新方法时 间 | 短 | 短 | 短 | 长 | 长 | 长 |
| 对操作者要 求 | 低 | 低 | 低 | 高 | 中等 | 中等 |
| 仪器价格 | 很低 | 很低 | 很低 | 高 | 中等 | 高 |

1.3.2 提取液的净化

净化 (Cleanup) 是指用化学或物理的方法除去提取物中对测定有干扰的杂质的过程。净化是样品前处理中非常重要的环节, 当用有机溶剂提取样品时, 一些干扰杂质可能与待测物一起被提取出, 这些杂质若不除掉将会影响检测结果, 甚至使定性定量无法进行, 严重时还可使气相色谱的柱效减低、检测器沾污, 因而提取液必须经过净化处理。净化的原则是尽量完全除去干扰物, 而使待测物尽量少损失。常用的净化方法有:

1.3.2.1 液-液分配法

液-液分配的基本原理是在一组互不相溶的溶剂中对溶解某一溶质成分, 该溶质以一定的比例分配 (溶解) 在溶剂的两相中。通常把溶质在两相溶剂中的分配比称为分配系数。在同一组溶剂对中, 不同的物质有不同的分配系数; 在不同的溶剂对中, 同一物质也有着不同的分配系数。利用物质和溶剂对之间存在的分配关系, 选用适当的溶剂通过反复多次分配, 便可使不同的物质分离, 从而达到净化的目的, 这就是液-液分配净化法。采用此法进行净化时一般可得较好的回收率, 不过分配的次数须是多次方可完成。

液-液分配过程中若出现乳化现象, 可采用如下方法进行破乳: ①加入饱和硫酸钠水溶液, 以其盐析作用而破乳; ②加入硫酸 (1+1), 加入量从 10mL 逐步增加, 直到消除乳化层, 此法只适于对酸稳定的化合物; ③离心机离心分离。

液-液分配中常用的溶剂对有: 乙腈-正己烷; N, N-二甲基甲酰胺 (DMF) -正己烷; 二甲亚砜-正己烷等。通常情况下正己烷可用廉价的石油醚 (60℃~90℃) 代替。

1.3.2.2 化学处理法

用化学处理法净化能有效地去除脂肪、色素等杂质。常用的化学处理法有酸处理法和碱处理法。

酸处理法: 用浓硫酸或硫酸 (1+1): 发烟硫酸直接与提取液 (酸与提取液

体积比 1 : 10) 在分液漏斗中振荡进行磺化, 以除掉脂肪、色素等杂质。其净化原理是脂肪、色素中含有碳-碳双键, 如脂肪中不饱和脂肪酸和叶绿素中含一双键的叶绿醇等, 这些双键与浓硫酸作用时产生加成反应, 所得的磺化产物溶于硫酸, 这样便使杂质与待测物分离。

这种方法常用于强酸条件下稳定的有机物如有机氯农药的净化, 而对于易分解的有机磷、氨基甲酸酯农药则不可使用。

碱处理法: 一些耐碱的有机物如农药艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂可采用氢氧化钾-助滤剂柱代替皂化法。提取液经浓缩后通过柱净化, 用石油醚洗脱, 有很好的回收率。

1.3.2.3 吸附柱层析法

柱层析法是将提取液与目标物一起通过一根吸附柱, 使他们被吸附在具有表面活性的吸附剂上, 然后使用适当极性的溶剂来淋洗, 将有机氯农药和杂质分离。目前常用的吸附剂有佛罗里硅土(硅酸镁)、氧化铝、硅胶和活性炭等。朱雪梅等用磺化法和佛罗里硅土柱层析法净化了含 8 种有机氯农药的水稻土样品, 得到了较好的效果^[46]; 许行义等^[47]研究了测定土壤中的有机氯农药时, 硅

的分离原理与通常使用的柱层析的区别主要是: 通常柱层析是利用填料、样品和淋洗剂之间极性的差别来达到分离目的, 而 GPC 则是利用化合物中各组分分子大小不同而淋出顺序先后也不同而达到分离目的, 即利用被分离物质分子量大小的不同和在填料上渗透程度的不同, 使组分分离, 而淋洗溶剂的极性对分离的影响并不起决定作用; 淋洗时, 脂肪、色素等分子量较大的杂质先被淋洗下来, 然后目标化合物按照分子量大小顺序流出。GPC 常用的填料有分子筛、葡聚糖凝胶、微孔聚合物、微孔硅胶和玻璃珠等, 常用的淋洗溶剂有环己烷/二氯甲烷、甲苯/乙酸乙酯、二氯甲烷/丙酮等。由于 GPC 柱子可以重复使用, 降低了分析成本, 因此 GPC 正日益成为农药残留分析中的通用净化方法^[47, 48]。

李樱等人^[49]利用凝胶渗透色谱-气相色谱测定糙米中的有机氯农药；Koichi Saito 等人利用凝胶渗透色谱，以 Bio-Beads S-X3 作为填料净化生物样品；此外 GPC 对植物样品也有较好的净化效果^[50]。

1.3.3 有机物的测定方法

现代环境样品分析方法发展趋向于测定不同基质样品中低浓度有机污染物，这可通过发展新的样品前处理技术实现，也可通过引进新型高灵敏度分析装置和方法实现。有机物的测定方法很多，其中常用的色谱法、红外光谱法等。

1.3.3.1 色谱法

色谱法一种重要的分离分析方法，它是利用不同物质在两相中具有不同的分配系数(或吸附系数、渗透性)，当两相作相对运动时，这些物质在两相中进行多次反复分配而实现分离。在色谱技术中，流动相为气体的叫气相色谱，流动相为液体的叫液相色谱。固定相可以装在柱内，也可以做成薄层。前者叫柱色谱，后者叫薄层色谱。根据色谱法原理制成的仪器叫色谱仪，目前，主要有气相色谱仪和液相色谱仪。

色谱法的分类方法很多，最粗的分类是根据流动相的状态将色谱法分成四大类见表 1-2。

表 1-2 色谱法按流动相种类的分类

| 色谱类型 | 流动相 | 主要分析对象 |
|----------|---------|-----------------|
| 气相色谱法 | 气体 | 挥发性有机物 |
| 液相色谱法 | 液体 | 可以溶于水或有机溶剂的各种物质 |
| 超临界流体色谱法 | 超临界流体 | 各种有机化合物 |
| 电色谱法 | 缓冲溶液、电场 | 离子和各种有机化合物 |

色谱法的优点

①分离效率高。几十种甚至上百种性质类似的化合物可在同一根色谱柱上得到分离，能解决许多其他分析方法无能为力的复杂样品分析。

②分析速度快。一般而言，色谱法可在几分钟至几十分钟的时间内完成一

个复杂样品的分析。

③检测灵敏度高。随着信号处理和检测器制作技术的进步，不经过预浓缩可以直接检测 10^{-9}g 级的微量物质。如采用预浓缩技术，检测下限可以达到 10^{-12}g 数量级。

④样品用量少。一次分析通常只需数纳升至数微升的溶液样品。

⑤选择性好。通过选择合适的分离模式和检测方法，可以只分离或检测感兴趣的部分物质。

⑥多组分同时分析。在很短的时间内（20min 左右），可以实现几十种成分的同时分离与定量。

⑦易于自动化。现在的色谱仪器已经可以实现从进样到数据处理的全自动化操作。

色谱法的缺点

定性能力较差。为克服这一缺点，已经发展起来了色谱法与其他多种具有定性能力的分析技术的联用。

1.3.3.2 质谱法

质谱分析法是通过对被测样品离子的质荷比的测定来进行分析的一种分析方法。被分析的样品首先要离子化，然后利用不同离子在电场或磁场的运动行为的不同，把离子按质荷比 (m/z) 分开而得到质谱，通过样品的质谱和相关信息，可以得到样品的定性定量结果。

从 J.J. Thomson 制成第一台质谱仪，到现在已有近 90 年了，早期的质谱仪主要是用来进行同位素测定和无机元素分析，二十世纪四十年代以后开始用于有机物分析，六十年代出现了气相色谱-质谱联用仪，使质谱仪的应用领域大大扩展，开始成为有机物分析的重要仪器。计算机的应用又使质谱分析法发生了飞跃变化，使其技术更加成熟，使用更加方便。

有机质谱仪：由于应用特点不同又分为：

气相色谱-质谱联用仪 (GC/MS)。在这类仪器中，由于质谱仪工作原理不同，又有气相色谱-四极杆质谱仪，气相色谱-飞行时间质谱仪，气相色谱-离子阱质谱仪等。

液相色谱-质谱联用仪 (LC/MS)。同样,有液相色谱-四极质谱仪,液相色谱-离子阱质谱仪,液相色谱-飞行时间质谱仪,以及各种各样的液相色谱-质谱-质谱联用仪。

其他有机质谱仪,主要有:基质辅助激光解吸飞行时间质谱仪 (MALDI-TOFMS)、富立叶变换质谱仪 (FTMS) 等。

1.3.3.3 气相色谱-质谱联用

色谱法是有机物的有效分离分析方法,特别适用于进行有机物的定量分析,但定性分析比较困难。质谱法擅长定性分析,但对复杂的有机混合物分离则无能为力。如果把二者结合起来,则能发挥两种仪器各自的优点。因此,目前所有的质谱仪都与气相色谱相连,组成气相色谱-质谱联用 (GC/MS) 系统。混合物样品由色谱仪一个一个分开,由质谱仪一个一个鉴定,并且根据需要由数据系统进行数据处理,快速地得到各种信息。因此,GC/MS 系统已成为有机物分析的重要工具,在水质样品有机物测试中的得到广泛的应用。

1.4 选题意义及研究内容

通过对国内外文献的总结,可以看出有关土壤样品测定存在以下几个问题:

- 1、文献中各方法相对孤立,没有系统地对土壤样品前处理方法进行研究。
- 2、提取溶剂的选取比较单一,未对其他溶剂进行阐述。
- 3、对土壤样品中污染物的种类研究不够全面,多数仅以有机氯农药和多环芳烃某一类进行研究,测试方法不够完整。

综上所述,建立一套完整的土壤样品中半挥发性有机污染物的测定方法显得尤为重要。本论文的研究内容就是系统分析土壤样品的不同前处理方法,对照不同提取溶剂的提取能力,选出最优的土壤样品前处理方法并进一步优化,进而建立我国土壤中半挥发性有机污染物的分析方法,为今后进一步开展这方面的研究提供可能并打下了一定基础。

2 测定方法的建立

2.1 仪器和试剂

仪器：GC/MS：Agilent6890-5973 N（美国安捷伦公司）

振荡器 HY-3(常州国华电器有限公司)

超声仪（德国）

离心机 TD5A WS（长沙湘仪离心机仪器有限公司）

氮吹仪 SE812J（北京帅恩科技有限责任公司）

HP-5MS 石英毛细管柱（30m×0.25mm i.d，液膜厚度为 0.25μm）；

试剂：甲醇、二氯甲烷、正己烷、环己烷、丙酮均为农残级（迪马公司）

内标物（Chem Service 公司）混合标液萘-d10、屈-d12、菲-d10

无水硫酸钠(分析纯，北京化学试剂厂，400℃下活化 4 h)

多环芳烃标样（16 种混标）（Chem Service 公司）

六氯苯（Chem Service 公司、中国标准物质中心）

狄氏剂（Chem Service 公司）

艾氏剂（Chem Service 公司）

异狄氏剂（Chem Service 公司）

七氯（Chem Service 公司）

七氯环氧（Chem Service 公司）

有机氯农药标样（8 种混标）（Chem Service 公司、中国标准物质中心）

为了避免污染，样品处理过程中均不使用塑料器皿。实验所用的玻璃仪器先用自来水清洗，再于 1：1 硝酸中浸泡过夜，使用前再依次用自来水、去离子水洗净，用丙酮淋洗烘干后备用。

2.2 土样制备

后，经马弗炉 400℃烘烤 2.5 小时，晾干后迅速装瓶密封，制备空白土样。

由于土壤样品的特殊性，直接加标很难保证样品的均一性，本实验采取溶剂带入法。首先将一定的多环芳烃和有机氯农药标样加入盛有甲醇玻璃瓶中(稀释)，然后由滴管将混标溶液尽可能转移到空白土样中，静置 2-3 小时，振荡 12 小时（保证土样充分混合），制成标准土样（各组分污染物加标浓度为 50ng/g）。

2.3 分析条件的确定

本实验确定升温程序为：炉温初始温度 80℃，保持 1min，之后是以 30℃/min 的升温速度升温到 215℃，保持 1min，再以 5℃/min 的升温速度升温到 255℃，保持 1min，再以 1℃/min 的升温速度升温到 263℃，保持 1min，最后是以 25℃/min 的升温速度升温到 300℃，保持 3min。（王玉，2006）由该条件得到的总离子流程图，见图 2-1

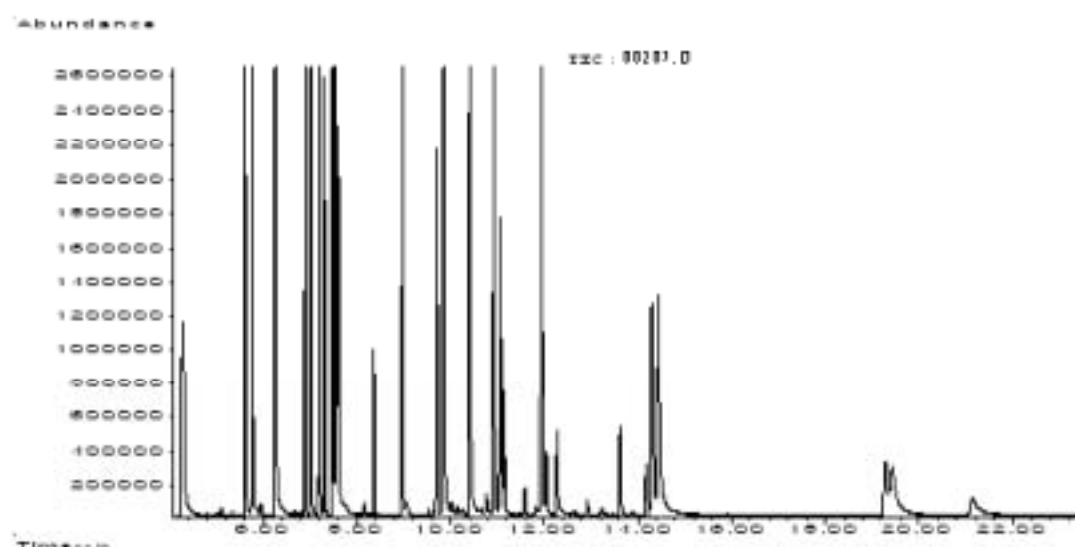


图 2-1 有机氯农药和多环芳烃标样总离子流图

从图中可以看出各组分基本可以达到基线分离，按照图 2-1 的升温程序，分析一个样品需要的分析时间为 29min，分析时间较短。

2.4 GC/MS 分析条件

气相色谱条件：进样口温度 250℃，采用不分流进样方式，进样量为 1μL，载气为高纯氮气（99.999%），流速 1.0mL/min。柱温采用程序升温，炉温初始温度 80℃，保持 1min，之后是以 30℃/min 的升温速度升温到 215℃，保持 1min，再以 5℃/min 的升温速度升温到 255℃，保持 1min，再以 1℃/min 的升温速度升温到 263℃，保持 1min，最后是以 25℃ 的升温速度升温到 300℃，保持 3min。

质谱条件：接口温度 280℃，EI 离子源，电子能量 70eV，离子源温度 230℃，四级杆温度 150℃，电子倍增器电压 1906 V，溶剂延迟 3min。

定性分析采用全扫描方式，扫描范围 40-450amu，定量分析时采用 SIM 选择离子扫描方式。

2.5 土壤污染物提取方式的选择

土壤是由固体、液体和气体三相共同组成的三相体系。土壤胶体是主要的吸附剂，有机污染物在其上的吸附机理很复杂，包括静电吸附、离子交换吸附、范德华力吸附、有机物之间的疏水结合和氢键结合、配位交换等等。同时，随着污染物在土壤中停留时间的延长，则污染物向土壤颗粒内部转移的机率增大，污染物转化为较稳定的形态的比例升高，这为土壤中污染物的完全提取增加了难度。

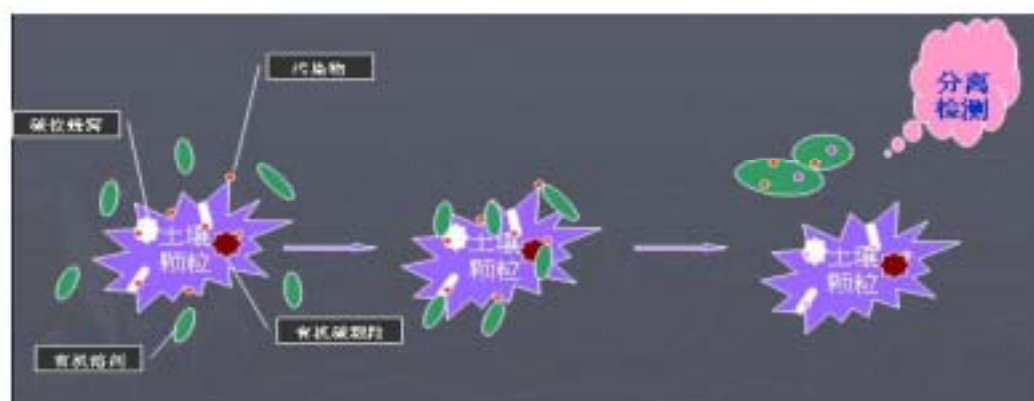


图 2-2 土壤中污染物提取基本原理示意图

若要取得理想的提取效果，必须保证提取溶剂能很好的与污染物充分接触，

2.5.1 索氏提取

由于索氏提取是最经典、最成熟的前处理技术，故首先选择其方法，具体操作如下：

准确称取土样 10.0g 加，转入滤纸筒中，再将滤纸筒置于索氏提取器中。在有 1~2 粒干净沸石的 500mL 圆底烧瓶中加入 150mL 丙酮/正己烷=1:1 混合溶剂，连接索氏提取器，加热回流 16h 即可（数据见表 2-11）。

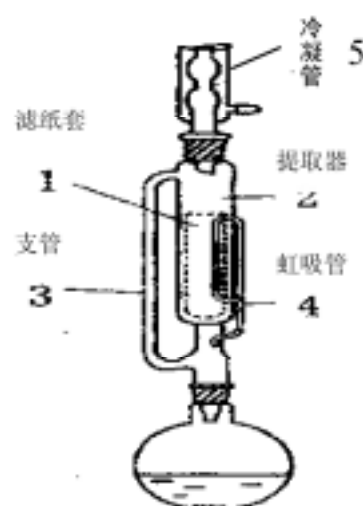


图 2-3 索氏提取器

2.5.2 振荡提取

考虑到振荡提取所用设备简单、便于操作，对该方法进行时间优化。溶剂选择丙酮和环己烷（体积比 1:1）混合溶剂；以时间轴展开进行实验，分析提取效果与时间的关系。

准确称取 10g 的土样置于 30ml 玻璃瓶中加入约 2 倍体积的提取剂振荡一定时间，离心分出提取液，重复两次，样品再用 1 倍体积提取液提取 1 次，分出提取液，合并，净化。

浓缩定容至 1mL。通过 GC/MS 检测 10g 土样中污染物含量，其结果见表 2-1：

表 2-1 10g 土样振荡提取结果 (ng)

| 名 称 | 振荡 15min*3 | 振荡 20min*3 | 振荡 30min*3 | 振荡 40min*3 | 振荡 50min*3 | 振荡 60min*3 |
|-------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 苯 | 51.13 | 73.30 | 53.49 | 191.17 | 247.84 | 237.03 |
| 二氢萘 | 47.91 | 63.78 | 59.18 | 86.09 | 86.67 | 89.41 |
| 萘 | 65.68 | 94.41 | 87.92 | 94.86 | 98.75 | 98.01 |
| 蒽 | 48.80 | 71.25 | 66.55 | 83.66 | 81.42 | 91.30 |
| α-六六六 | 252.03 | 336.60 | 359.69 | 317.78 | 306.03 | 314.96 |

| | | | | | | |
|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| β -六六六 | 332.21 | 460.82 | 534.43 | 451.29 | 429.53 | 451.85 |
| γ -六六六 | 323.97 | 401.37 | 423.84 | 325.10 | 312.81 | 329.94 |
| 菲 | 48.13 | 69.62 | 64.20 | 89.64 | 83.99 | 97.33 |
| 蒽 | 41.04 | 63.79 | 51.58 | 67.18 | 63.72 | 71.98 |
| δ -六六六 | 395.95 | 436.99 | 478.35 | 336.70 | 324.64 | 341.45 |
| 荧蒽 | 133.84 | 131.34 | 144.36 | 112.75 | 104.09 | 114.97 |
| 芘 | 121.03 | 123.26 | 135.51 | 170.35 | 159.88 | 183.48 |
| p, p'-DDE | 388.39 | 392.21 | 455.78 | 362.83 | 344.51 | 367.16 |
| o, p'-DDD | 486.61 | 505.09 | 569.51 | 503.66 | 476.42 | 497.03 |
| o, p'-DDT | 546.25 | 569.15 | 459.11 | 520.13 | 414.90 | 490.46 |
| p, p'-DDT | 447.78 | 547.04 | 514.19 | 465.71 | 503.13 | 522.16 |
| 苯并(a)蒽 | 68.32 | 76.37 | 78.97 | 119.07 | 121.61 | 128.34 |
| 屈 | 87.34 | 90.03 | 93.41 | 74.38 | 74.99 | 82.04 |
| 苯并(b)荧蒽 | 96.36 | 112.52 | 124.37 | 122.52 | 117.07 | 129.04 |
| 苯并(k)荧蒽 | 86.51 | 95.22 | 101.60 | 135.25 | 129.61 | 129.04 |
| 苯并(a)芘 | 57.04 | 68.10 | 81.49 | 133.46 | 127.70 | 142.74 |
| 茚(123-cd)芘 | 39.43 | 39.33 | 53.88 | 93.46 | 87.70 | 95.74 |
| 苯并(a,h)蒽 | 83.20 | 87.46 | 89.21 | 86.76 | 80.56 | 91.32 |
| 苯并(ghi)芘 | 47.98 | 57.37 | 85.27 | 93.36 | 87.09 | 84.89 |

备注：15min*3 为每次提取 15 分钟，提取三次（以后类同）

为了更直观显示测量结果，折线图 2-4，

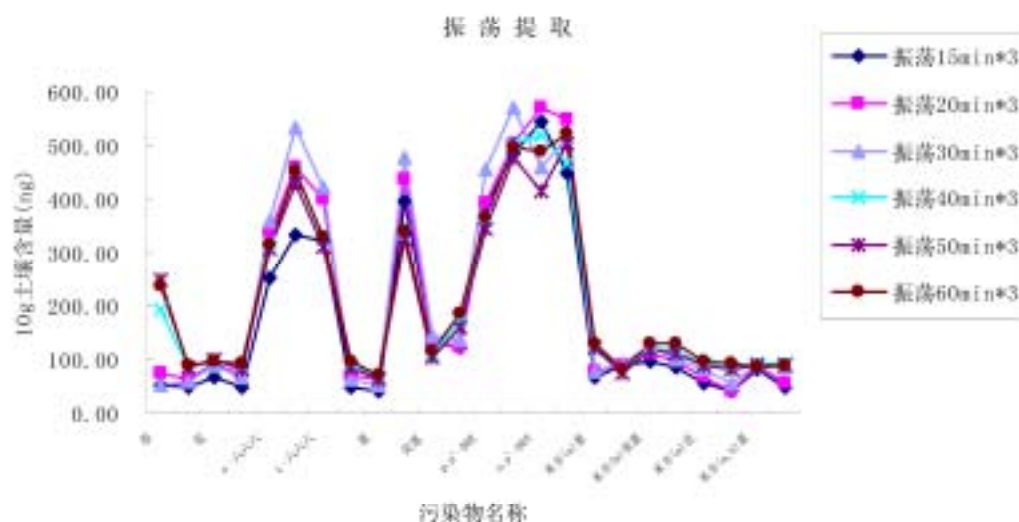


图 2-4 振荡提取结果

从图中可以看出：总体提取效果振荡 30 分钟（提取三次）效果较好，但对于后几种分子量较大的化合物随着提取时间的延长，回收率略有提高。

结果表明：在一定提取时间内随着振荡提取时间增长而提高(15~30min)，

并且当提取时间为 30min 时提取效果较好，但是当振荡时间过长，部分物质回收率会有所降低这是由于时间太短则土壤中污染物难以完全提取，而时间过长这会使部分污染物再次融入土壤，同时挥发到气相的部分相对增多，近而使提取率降低。因此，振荡提取所用的时间对污染物的回收率会产生一定的影响，萃取时应将时间控制在一定的范围之内。

2.5.3 超声提取

准确称取 10g 的土样置于 30ml 玻璃瓶中加入约 2 倍体积的超声提取一定时间，离心分出提取液，重复两次，样品再用 1 倍体积提取液提取 1 次，分出提取液，合并，净化。提取溶剂为丙酮/正己烷=1: 1。

将提取溶液转移到浓缩管浓缩，定容至 1mL。通过 GC/MS 检测 10g 土样中污染物含量，其结果见表 2-2

表 2-2 10g 土样超声提取结果 (ng)

| 名 称 | 超声 5 min *3 | 超声 10 min *3 | 超声 15 min *3 | 超声 20 min *3 | 超声 25 min *3 | 超声 30 min *3 | 超声 35 min *3 |
|---------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 苯 | 55.33 | 62.82 | 89.02 | 123.70 | 143.24 | 104.09 | 117.80 |
| 二氢萘 | 52.04 | 60.58 | 76.75 | 95.06 | 91.13 | 90.50 | 93.48 |
| 萘 | 80.66 | 83.68 | 123.75 | 163.92 | 154.01 | 137.52 | 144.78 |
| 蒽 | 57.62 | 60.81 | 86.01 | 101.63 | 99.74 | 101.03 | 107.63 |
| α -六六六 | 245.68 | 275.12 | 388.57 | 420.47 | 400.24 | 396.55 | 390.09 |
| β -六六六 | 393.56 | 373.45 | 429.99 | 472.87 | 455.20 | 427.09 | 425.33 |
| γ -六六六 | 282.90 | 343.80 | 432.24 | 487.52 | 464.28 | 404.00 | 427.88 |
| 菲 | 57.11 | 57.34 | 80.33 | 89.92 | 89.01 | 98.80 | 99.32 |
| 蒽 | 39.29 | 43.50 | 58.43 | 68.62 | 69.77 | 75.80 | 75.36 |
| δ -六六六 | 382.29 | 414.32 | 490.33 | 539.23 | 519.08 | 487.02 | 485.02 |
| 荧蒽 | 95.00 | 121.45 | 144.73 | 171.52 | 164.44 | 188.01 | 182.16 |
| 花 | 96.89 | 119.55 | 140.02 | 166.18 | 157.58 | 181.36 | 173.67 |
| p, p'-DDE | 349.58 | 372.57 | 413.06 | 460.81 | 443.43 | 418.82 | 417.33 |
| o, p'-DDD | 453.29 | 460.52 | 490.52 | 542.79 | 523.31 | 529.15 | 500.43 |
| o, p'-DDT | 461.55 | 472.47 | 480.07 | 536.80 | 511.47 | 531.97 | 505.68 |
| p, p'-DDT | 431.13 | 444.22 | 478.92 | 538.48 | 523.66 | 563.49 | 520.11 |
| 苯并(a)蒽 | 93.15 | 80.19 | 92.24 | 111.27 | 97.26 | 115.76 | 108.54 |
| 屈 | 84.28 | 88.08 | 98.07 | 118.45 | 103.77 | 120.96 | 118.65 |
| 苯并(b)荧蒽 | 96.01 | 112.98 | 130.03 | 162.23 | 130.41 | 166.06 | 145.31 |
| 苯并(k)荧蒽 | 91.99 | 95.46 | 104.65 | 120.68 | 119.07 | 141.06 | 115.62 |

| | | | | | | | |
|------------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|-------|
| 苯并(a)芘 | 68.50 | 61.22 | 73.43 | 87.85 | 72.98 | 87.97 | 79.43 |
| 卞(123-cd)芘 | 33.84 | 47.64 | 66.51 | 109.95 | 77.51 | 95.59 | 65.63 |
| 苯并(a,h)蒽 | 72.20 | 88.34 | 90.86 | 122.23 | 98.39 | 126.06 | 96.59 |
| 苯并(ghi)芘 | 68.16 | 70.33 | 94.72 | 117.45 | 85.42 | 102.95 | 90.76 |

为了更直观显示测量结果，折线图 2-5：

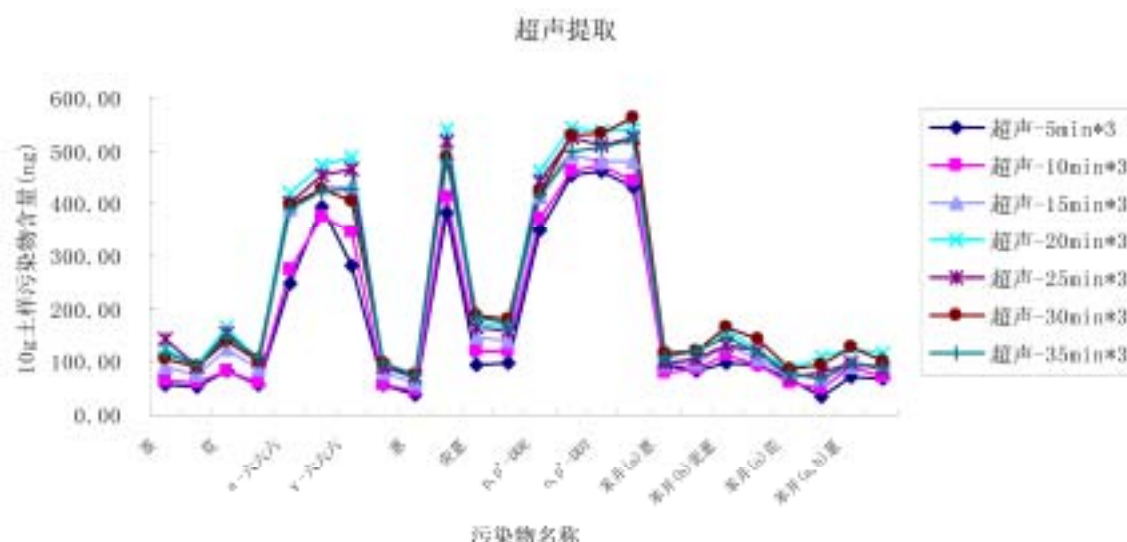


图 2-5 超声提取效果比较

从图示可以看出，总体提取效果较好的为超声提取 20 分钟（提取三次）。但对于后几种分子量较大的化合物随着提取时间的延长，回收率略有提高。

结果表明：在一定提取时间内随着振荡提取时间增长而提高（5~25min），并且当超声时间为 20min 时提取效果较好，但是当超声时间过长，部分物质回收率会有所降低，这可能是随着超声（振荡）时间的延长，土壤颗粒被打碎成更小的颗粒（粒径变小），土壤颗粒比表面积和表面能迅速增大，反应向有利于吸附过程的方向发展，故某些组分回收率降低了。因此，超声提取所用的时间对污染物的回收率会产生一定的影响，其萃取时应将时间控制在一定的范围之内。

2.5.4 不同提取方式的横向比较

各种萃取方法又有各自的特征，为了比较不同前处理方法的优劣，则选择各方法的最优条件，对同一类污染物提取效果进行比较。土壤样品均为 10g，提取溶剂为丙酮/正己烷=1:1（其中所用溶剂量：振荡提取 50 mL，超声提取

50 mL，索氏提取 150mL)。其结果见下表 2-3

表 2-3 三种前处理方法提取效果 (ng)

| 名 称 | 索氏-16h | 振荡-30min*3 | 超声-20min*3 |
|-------------------|--------|------------|------------|
| 苯 | 646.18 | 53.49 | 123.70 |
| 二氯苎 | 150.15 | 59.18 | 95.06 |
| 苎 | 245.93 | 87.92 | 163.92 |
| 菊 | 208.29 | 66.55 | 101.63 |
| α -六六六 | 439.17 | 359.69 | 420.47 |
| β -六六六 | 470.87 | 534.43 | 472.87 |
| γ -六六六 | 374.51 | 423.84 | 487.52 |
| 菲 | 253.05 | 64.20 | 89.92 |
| 蒽 | 141.23 | 51.58 | 68.62 |
| δ -六六六 | 470.87 | 478.35 | 539.23 |
| 荧蒽 | 236.48 | 144.36 | 171.52 |
| 芘 | 231.12 | 135.51 | 166.18 |
| p, p'-DDE | 410.30 | 455.78 | 460.81 |
| α , p'-DDD | 455.78 | 569.51 | 673.46 |
| α , p'-DDT | 474.91 | 519.87 | 505.23 |
| 茚(123-cd)芘 | 331.15 | 53.88 | 109.95 |
| 苯并(a,h)蒽 | 273.15 | 89.21 | 122.23 |
| 苯并(ghi)芘 | 307.87 | 85.27 | 117.45 |

为了更直观显示测量结果，折线图 2-6:

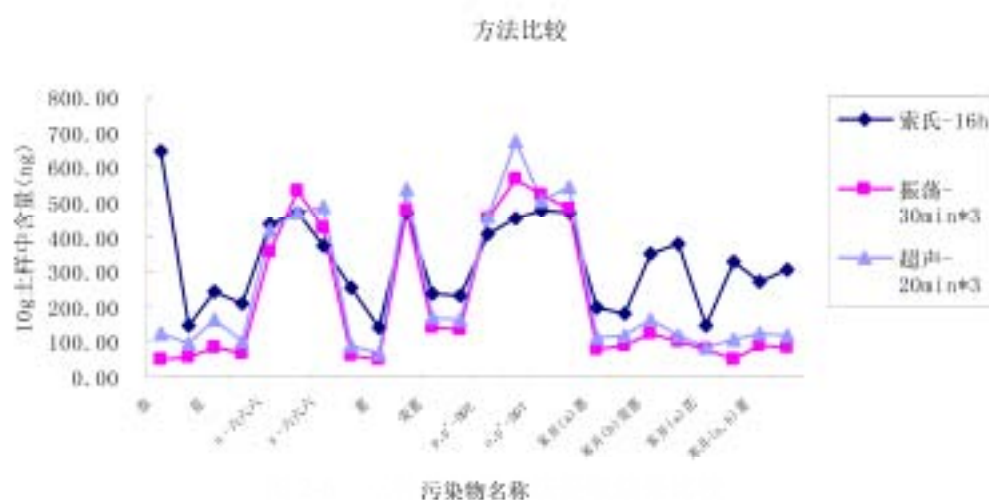


图 2-6 三种前处理方法提取效果比较

从图中可以看出,这三种前处理方法总体提取效果优劣顺序依次为:索氏提取 16 小时效果,超声提取 20 分钟(重复三次),振荡提取 30 分钟(重复三次)。其中索氏提取对土壤中多环芳烃的提取效果优势明显,但对有机氯农药的提取效果则稍显逊色,而后两种方法比较超声提取效果略占上风。

这是因为污染物在土壤组分中吸附和解析具有一个快速的可逆阶段,其后伴随着一个慢速的非可逆阶段,快速阶段污染物以不稳定形态被吸附,因而易于解析;而慢速阶段污染物进入土壤组分的微空隙(扩散所致)以较稳定形态被吸持,难于解析。索氏提取能够保证滤纸套中提取溶剂的纯净度,增大了快速阶段的解吸速率,并且由于提取时间较长,这就为提取溶剂进入土壤微空隙提供了可能,所以提取比较充分;而超声提取和振荡提取虽然不能使容器中提取溶剂持久纯净,但选择多次提取,显然提取溶剂中污染物浓度逐级降低,为快速解析提供了有利条件,同时由于超声提取给能的方式更为直接有效,土壤颗粒振动剧烈,提取溶剂较容易进入土壤微空隙,因此也能达到相对较好的效果;振荡提取由于给能方式简单,对于慢速阶段提取效果较差,故总体效果不好。

2.5.5 溶剂选择

由于每种待测物及环境样品性质不尽相同,这就要对提取溶剂进行优化。根据相似相溶的原理,尽量选择与待测物极性相近的有机溶剂作为提取剂。提取剂必须与样品能很好地分离,且不影响待测物的纯化与测定;不能与样品发生作用,毒性低、价格便宜;此外,还要求提取剂沸点范围在 45℃~80℃之间为好。同时还要考虑溶剂对样品的渗透力,以便将土样中待测物充分提取出来。当单一溶剂不能成为理想的提取剂时,常用两种或两种以上不同极性的溶剂以不同的比例配成混合提取剂。常用有机溶剂的极性由强到弱的顺序为^[51]:水;腈;甲醇;乙酸;乙醇;异丙醇;丙酮;二氧六环;正丁醇;正戊醇;乙酸乙酯;乙醚;硝基甲烷;二氯甲烷;苯;甲苯;二甲苯;四氯化碳;二硫化碳;环己烷;正己烷(石油醚)和正庚烷。

由于溶剂种类很多,如果全面展开,仅溶剂一项就会成本很高、耗时很长。本实验仅选择了文献中几种常用溶剂——甲醇、丙酮、正己烷和二氯甲烷,以

超声提取为处理方法分别对土壤样品(均为 10g)中 16 多环芳烃和 8 种有机氯农药进行实验。

不同溶剂对土壤样品中 16 多环芳烃提取结果见表 2-4:

表 2-4 多环芳烃提取结果 (ng)

| 名称 | 甲醇 | 丙酮 | 二氯甲烷 | 正己烷 | 二氯甲烷 +正己烷 | 二氯甲烷 +甲醇 | 二氯甲烷 +丙酮 | 丙酮 +甲醇 | 正己烷 +丙酮 |
|------------|-------|--------|--------|--------|--------------|-------------|-------------|-----------|------------|
| 萘 | 2.18 | 184.32 | 78.76 | 228.71 | 425.50 | 5.92 | 278.63 | 5.76 | 89.02 |
| 二氢苊 | 25.11 | 72.84 | 82.25 | 90.22 | 153.25 | 34.15 | 100.74 | 31.52 | 76.75 |
| 苊 | 7.64 | 72.87 | 86.72 | 107.56 | 191.58 | 17.04 | 113.06 | 14.44 | 123.75 |
| 芴 | 20.73 | 73.21 | 78.34 | 79.34 | 156.42 | 34.07 | 106.42 | 29.92 | 86.01 |
| 菲 | 16.28 | 90.27 | 96.48 | 71.01 | 157.76 | 52.07 | 151.14 | 42.98 | 80.33 |
| 蒽 | 25.21 | 63.58 | 70.25 | 52.84 | 108.29 | 40.79 | 94.90 | 46.12 | 58.43 |
| 荧蒽 | 6.93 | 100.14 | 81.80 | 56.72 | 107.47 | 59.71 | 53.14 | 46.73 | 144.73 |
| 芘 | 13.61 | 160.16 | 221.16 | 97.54 | 237.24 | 79.77 | 222.20 | 103.02 | 140.02 |
| 苯并(a)蒽 | 62.41 | 117.23 | 200.99 | 73.34 | 150.51 | 94.03 | 130.43 | 102.55 | 92.24 |
| 屈 | 18.56 | 68.80 | 141.79 | 33.99 | 100.87 | 47.21 | 83.99 | 64.41 | 98.07 |
| 苯并(b)荧蒽 | 57.39 | 118.25 | 207.36 | 104.38 | 147.47 | 60.45 | 125.68 | 81.43 | 130.03 |
| 苯并(k)荧蒽 | 57.39 | 118.21 | 200.02 | 104.38 | 151.67 | 60.45 | 128.35 | 81.43 | 104.65 |
| 苯并(a)花 | 51.77 | 116.58 | 240.72 | 81.97 | 160.93 | 52.91 | 137.70 | 76.68 | 73.43 |
| 茚(123-cd)花 | 70.58 | 140.72 | 378.12 | 89.60 | 216.52 | 71.43 | 181.25 | 69.75 | 66.51 |
| 苯并(a,h)蒽 | 85.83 | 86.29 | 284.63 | 97.28 | 176.77 | 85.77 | 133.83 | 85.97 | 90.86 |
| 苯并(ghi)花 | 61.44 | 120.48 | 291.38 | 79.88 | 180.56 | 61.43 | 145.69 | 61.42 | 94.72 |

为了更直观显示测量结果，折线图 2-7:

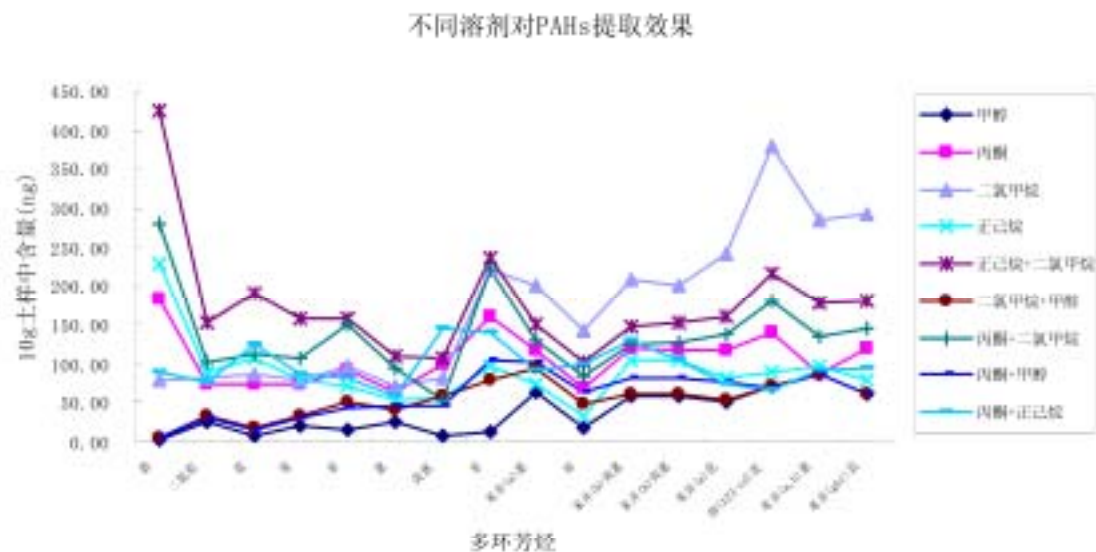


图 2-7 不同溶剂对 PAHs 提取结果

结果表明：不同溶剂对多环芳烃的提取效果差异较大。单一溶剂中，甲醇效果最差，正己烷和丙酮效果次之，二氯甲烷提取效果最好，特别是对四环及其以上的多环芳烃优势明显，例如苯并(a)芘、茚(123-cd)、芘苯并(a,h)蒽和苯并(ghi)芘等；单一溶剂的提取效果并非与其极性强度成正比。由此可以得出：极性过强或过弱的溶剂不适宜对多环芳烃提取，只有极性在一定范围内的有机溶剂才有助于土壤中多环芳烃的提取。

所选择的溶剂中，整体效果上看正己烷/二氯甲烷=1：1 提取效果最好。这是由于不同溶剂极性不同、渗透力不同，相互间产生促萃效应，弥补了彼此的不足，近而对土壤样品中多环芳烃产生了较好的萃取能力。不同溶剂对土壤样品中的有机氯农药提取结果见表 2-5

表 2-5 有机氯农药提取结果 (ng)

| 名 称 | 甲醇 | 丙酮 | 二氯甲烷 | 正己烷 | 二氯甲烷 +正己烷 | 二氯甲烷 +甲醇 | 二氯甲烷 +丙酮 | 丙酮 +甲醇 | 丙酮 +正己烷 |
|---------------|--------|--------|--------|--------|--------------|-------------|-------------|-----------|------------|
| α -六六六 | 95.06 | 252.78 | 216.42 | 316.70 | 422.53 | 293.13 | 393.29 | 212.46 | 388.57 |
| β -六六六 | 381.62 | 419.86 | 397.40 | 376.67 | 533.18 | 702.33 | 519.73 | 474.69 | 429.99 |
| γ -六六六 | 164.67 | 279.82 | 230.10 | 321.42 | 423.14 | 405.50 | 401.34 | 298.12 | 432.24 |
| δ -六六六 | 179.13 | 292.22 | 243.39 | 333.09 | 433.00 | 415.67 | 411.59 | 310.21 | 490.33 |
| p,p'-DDE | 59.15 | 364.81 | 380.39 | 346.54 | 443.87 | 66.40 | 424.45 | 130.67 | 463.06 |
| o,p'-DDD | 187.68 | 519.87 | 570.52 | 453.44 | 549.86 | 253.09 | 546.17 | 446.41 | 608.60 |
| o,p'-DDT | 71.67 | 503.00 | 425.18 | 359.76 | 456.75 | 155.96 | 371.85 | 152.08 | 266.45 |
| p,p'-DDT | 46.85 | 505.00 | 410.92 | 334.68 | 410.35 | 46.04 | 306.36 | 102.36 | 198.31 |

为了更直观显示测量结果，折线图 2-8：

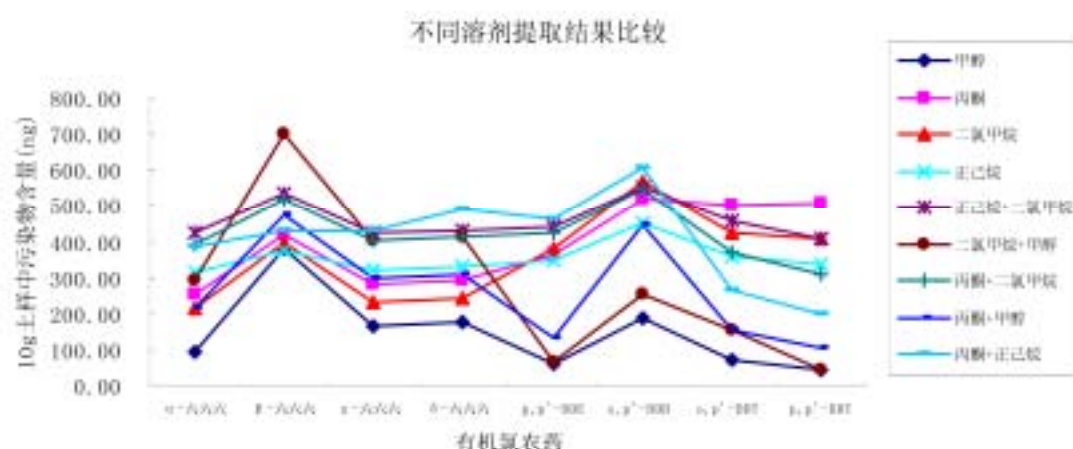


图 2-8 不同溶剂对有机氯农药提取结果

结果表明：不同溶剂对有机氯农药的提取效果明显不同。单一溶剂中，甲醇效果最差，正己烷效果次之，丙酮和二氯甲烷提取效果最好，对 DDT 提取效果看丙酮稍显优势。实验结果并非完全与溶剂极性强度成正比。由此可以得出：极性过强或过弱的溶剂亦不适宜对有机氯农药的提取，只有极性在一定范围内的有机溶剂才有助于土壤中有机氯农药的提取。

所选择的溶剂中，整体效果上看正己烷/二氯甲烷=1：1 提取效果最好，对八种有机氯农药均表现出较好的提取效果，而丙酮/二氯甲烷=1：1 的提取效果稍差于前者，正己烷/丙酮=1：1 的混合溶剂的提取效果与前两者相比较，则显出对 DDT 的提取效果较差。整体上看混合溶剂正己烷/二氯甲烷=1：1 对土壤中的有机氯农药提取效果均优于单一溶剂。这是由于不同溶剂极性不同、渗透力同，相互间产生促萃效应，弥补了彼此的不足，近而对土壤样品中有机氯农药产生了较好的萃取能力。

2.5.6 选定溶剂正己烷/二氯甲烷=1：1 的时间优化

2.5.6.1 时间选择

根据前面实验结果，提取效果较好的溶剂为正己烷/二氯甲烷=1：1 混合溶剂，但对于超声提取方式下，为了弄清何时为最优时间点，则实验以时间轴展开，土样均取 10g，提取结果见表 2-6：

表 2-6 混合溶剂正己烷/二氯甲烷=1：1 时间选择 (ng)

| 名 称 | 超声 5min×3 | 超声 10min×3 | 超声 15min×3 | 超声 20min×3 | 超声 25min×3 | 超声 30min×3 | 超声 35min×3 |
|-------|--------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 苯 | 263.47 | 295.33 | 291.56 | 405.14 | 469.15 | 340.93 | 385.80 |
| 二氯苯 | 69.93 | 98.75 | 94.45 | 116.98 | 112.14 | 111.37 | 115.03 |
| 萘 | 93.75 | 143.03 | 131.00 | 173.53 | 163.04 | 145.59 | 153.27 |
| 菊 | 74.82 | 104.18 | 104.35 | 123.31 | 121.01 | 122.57 | 130.58 |
| α-六六六 | 303.14 | 313.72 | 307.57 | 332.83 | 316.81 | 313.89 | 308.78 |
| β-六六六 | 436.45 | 438.23 | 432.10 | 475.19 | 457.43 | 429.19 | 427.42 |
| γ-六六六 | 322.39 | 339.10 | 329.17 | 371.27 | 353.57 | 307.66 | 325.85 |
| 菲 | 90.39 | 124.16 | 126.01 | 141.04 | 139.62 | 154.97 | 155.79 |
| 萘 | 63.65 | 81.98 | 79.30 | 93.14 | 94.69 | 102.88 | 102.27 |

| | | | | | | | |
|------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| δ-六六六 | 436.45 | 438.23 | 432.10 | 475.19 | 457.43 | 429.19 | 427.42 |
| 莠莠 | 97.84 | 122.46 | 117.02 | 138.68 | 132.95 | 152.01 | 147.28 |
| 茈 | 101.41 | 124.37 | 118.83 | 141.03 | 133.73 | 153.90 | 147.38 |
| p, p'-DDE | 303.06 | 335.86 | 328.20 | 366.14 | 352.33 | 332.78 | 331.59 |
| o, p'-DDD | 348.24 | 378.95 | 357.25 | 395.32 | 381.13 | 385.39 | 364.47 |
| o, p'-DDT | 458.23 | 492.83 | 476.88 | 533.24 | 508.07 | 528.43 | 502.32 |
| p, p'-DDT | 438.55 | 497.13 | 467.91 | 526.10 | 511.63 | 550.53 | 508.15 |
| 苯并(a)蒽 | 95.35 | 109.57 | 104.91 | 126.56 | 110.61 | 131.66 | 123.44 |
| 屈 | 79.98 | 94.31 | 91.87 | 110.96 | 97.21 | 113.32 | 111.15 |
| 苯并(b)蒽 | 176.10 | 188.91 | 174.54 | 217.76 | 175.05 | 222.89 | 195.04 |
| 苯并(k)蒽 | 218.66 | 232.95 | 204.23 | 235.52 | 232.37 | 275.28 | 225.64 |
| 苯并(a)茈 | 105.99 | 111.65 | 106.23 | 127.09 | 105.59 | 127.26 | 114.91 |
| 茈(123-cd)茈 | 160.50 | 162.81 | 119.37 | 197.34 | 139.13 | 171.57 | 117.80 |
| 苯并(a, h)蒽 | 152.31 | 148.38 | 121.47 | 163.42 | 131.55 | 168.54 | 129.14 |
| 苯并(ghi)茈 | 166.90 | 161.77 | 161.43 | 200.17 | 145.58 | 175.45 | 154.69 |

为了更直观显示测量结果，折线图 2-9:

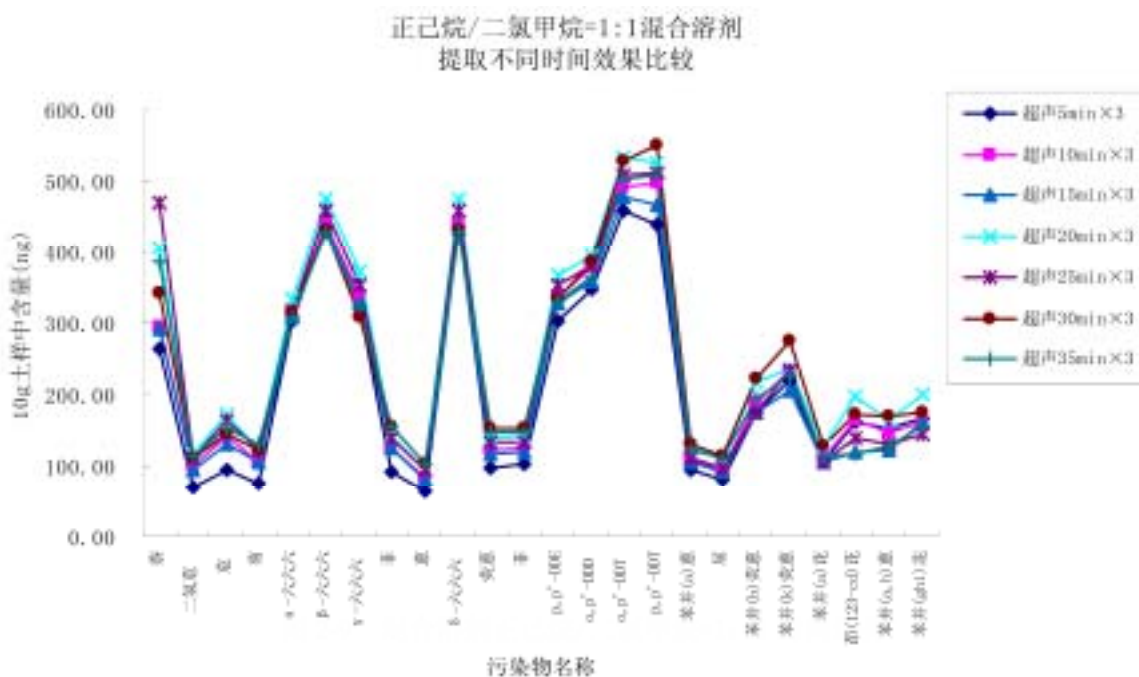


图 2-9 混和溶剂不同提取时间提取效果比较图

结果表明：对于在一定提取时间内随着超声时间增长而提高（5~30min），并且当超声时间为 20min 时提取效果较好，较好的提取时间与正己烷/丙酮=1:1 混合溶剂提取基本一致，随着时间的延长部分物质回收率有所降低。因此，混合溶剂正己烷/二氯甲烷=1:1 超声提取所用的时间对污染物的回收率会产生

一定的影响，其萃取时应将时间控制在一定的范围之内，选取 20 分钟（提取三次）为宜。

2.5.6.2 回收率实验

由于直接很难保证标样转移完全（例如滴管、玻璃瓶的少量沾染），同时为了保证土壤样品的完全均匀，制备后放置期间组分的少量损失，故样品中组分的实际含量与加标理论含量有一定的差值。本实验的回收率以索氏提取的测定值为基准（以下回收率同）。

为了弄清该方法可用性，则选取提取效果较好的三个不同时间的超声提取与索氏提取相比较，以后者为参照方法，分析其回收率表 2-7。

表 2-7 超声提取回收率（%）

| 名 称 | 超声 20min×3 | 超声 25min×3 | 超声 30min×3 |
|---------------|------------|------------|------------|
| 苯 | 62.70 | 72.60 | 52.76 |
| 二氯苯 | 77.91 | 74.68 | 74.17 |
| 萘 | 70.56 | 66.29 | 59.20 |
| 蒽 | 59.20 | 58.09 | 58.84 |
| α -六六六 | 75.79 | 72.14 | 71.47 |
| β -六六六 | 100.92 | 97.15 | 91.15 |
| γ -六六六 | 99.13 | 94.41 | 82.15 |
| 菲 | 55.73 | 55.17 | 61.24 |
| 蒽 | 65.95 | 67.05 | 72.85 |
| δ -六六六 | 100.92 | 97.15 | 91.15 |
| 荧蒽 | 58.64 | 56.22 | 64.28 |
| 芘 | 61.02 | 57.86 | 66.59 |
| p, p'-DDE | 89.24 | 85.87 | 81.11 |
| o, p'-DDD | 86.73 | 83.62 | 84.56 |
| o, p'-DDT | 119.28 | 113.65 | 118.21 |
| p, p'-DDT | 111.59 | 108.52 | 116.77 |
| 苯并(a)蒽 | 64.34 | 56.23 | 66.93 |
| 屈 | 61.33 | 53.72 | 62.63 |
| 苯并(b)荧蒽 | 61.72 | 49.61 | 63.17 |
| 苯并(k)荧蒽 | 61.93 | 61.10 | 72.39 |
| 苯并(a)芘 | 85.97 | 71.43 | 86.09 |
| 茚(123-cd)芘 | 59.59 | 42.01 | 51.81 |
| 苯并(a, h)蒽 | 59.83 | 48.16 | 61.70 |
| 苯并(ghi)芘 | 65.02 | 47.29 | 56.99 |

为了更直观显示测量结果，折线图 2-10:

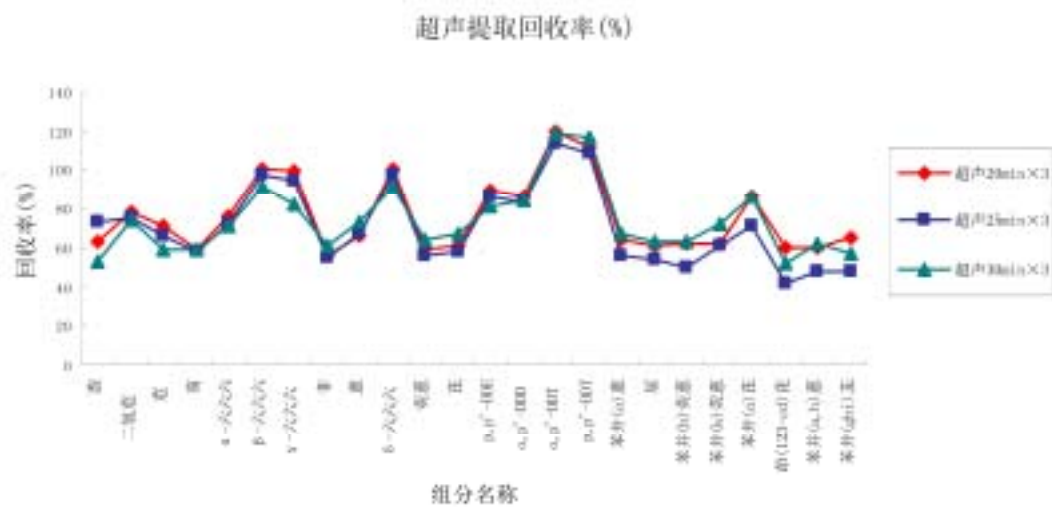


图 2-10 超声提取回收率

由实验数据可以看出：超声提取每次 20 分钟提取三次，整体上回收率较好，回收率 $\geq 80\%$ 的物质有 10 种，剩余几种物质多数都大于 60%。

2.5.7 方法改进

2.5.7.1 提取次数

考虑到超声提取方式中，要进行三次提取，整个前处理时间需要一个多小时。但提取一次很显然又不够充分，故对提取两次和三次进行比较。

土壤样品取 10g，溶剂为正己烷/二氯甲烷=1:1 混合溶剂，每次提取时间选择 30 分钟。其结果表 2-8:

| 表 2-8 不同提取次数测量结果 (10g 土样) | | | | |
|---------------------------|---------|--------|---------|--------|
| 名 称 | 两次 (ng) | 两次回收率% | 三次 (ng) | 三次回收率% |
| 萘 | 363.13 | 56.20 | 340.93 | 52.76 |
| 二氯萘 | 90.38 | 60.19 | 111.37 | 74.17 |
| 萘 | 127.75 | 51.95 | 145.59 | 59.20 |
| 萘 | 92.91 | 44.61 | 122.57 | 58.85 |
| α-六六六 | 302.15 | 68.80 | 313.89 | 71.47 |
| β-六六六 | 446.19 | 94.76 | 429.19 | 91.15 |

| | | | | |
|------------|--------|-------|--------|-------|
| γ-六六六 | 333.30 | 89.00 | 307.66 | 82.15 |
| 菲 | 104.62 | 41.34 | 154.97 | 61.24 |
| 蒽 | 73.71 | 52.19 | 102.88 | 72.85 |
| δ-六六六 | 446.19 | 94.76 | 429.19 | 91.15 |
| 荧蒽 | 108.07 | 45.70 | 152.01 | 64.28 |
| 芘 | 111.02 | 48.04 | 153.90 | 66.59 |
| p,p'-DDE | 321.06 | 78.25 | 332.78 | 81.11 |
| o,p'-DDD | 358.81 | 78.72 | 385.39 | 84.56 |
| o,p'-DDT | 493.81 | 83.94 | 528.43 | 89.82 |
| p,p'-DDT | 485.79 | 61.71 | 550.53 | 69.94 |
| 苯并(a)蒽 | 93.40 | 47.48 | 131.66 | 66.93 |
| 屈 | 79.88 | 44.15 | 113.32 | 62.63 |
| 苯并(b)荧蒽 | 149.80 | 42.46 | 222.89 | 63.17 |
| 苯并(k)荧蒽 | 175.42 | 46.13 | 275.28 | 72.39 |
| 苯并(a)花 | 92.44 | 62.53 | 127.26 | 86.09 |
| 茚(123-cd)芘 | 120.15 | 36.28 | 171.57 | 51.81 |
| 苯并(a,h)蒽 | 108.68 | 39.79 | 168.54 | 61.70 |
| 苯并(ghi)花 | 137.35 | 44.61 | 175.45 | 56.99 |

回收率效果比较，折线图 2-11:

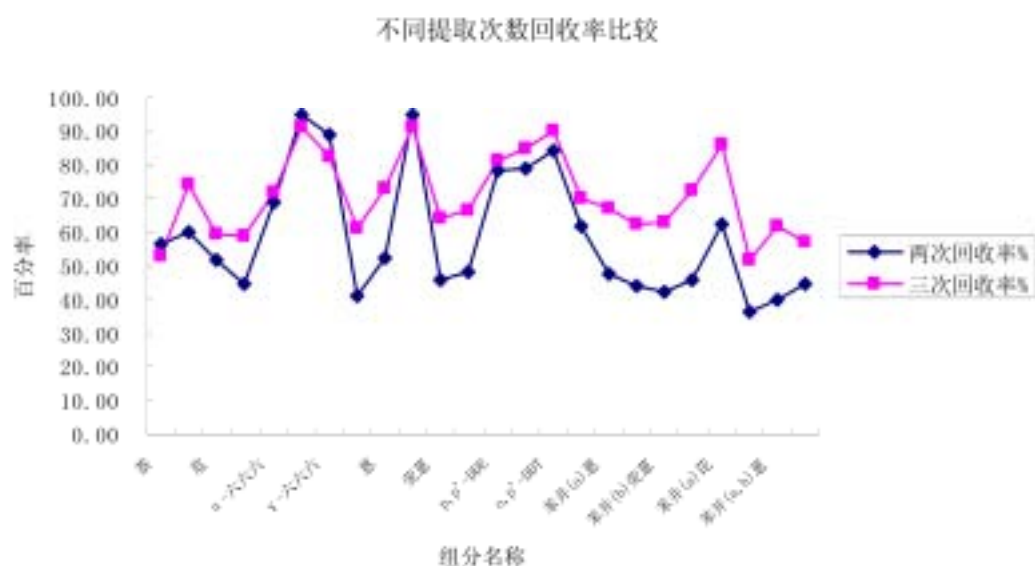


图 2-11 不同提取次数回收率比较

由图可以看出：只有个别组分两次提取效果与三次提取效果相当，但大多数目标物明显偏低，特别是对分子量较大的多环芳烃（例如：苯并(a)花、苯并(a,h)蒽等）提取效果较差。这可能是由于四环以上的多环芳烃与土壤颗粒结合较牢固，提取次数少时不能对其提取充分。所以，对土壤样品中污染物，超声

提取应进行三次为宜。

2.5.7.2 溶剂改进

由于在所选择的溶剂中，正己烷/二氯甲烷=1:1 提取效果较好，而从分子结构上分析，与正己烷相比环己烷呈环状其结构更与多环芳烃相似，故取两者进行实验对比，即溶剂选择正己烷/二氯甲烷=1:1 和环己烷/二氯甲烷=1:1，实验均为超声提取 20 分钟（提取三次），土壤样品取 10g，其提取结果见表 2-9。

表 2-9 不同提取次数测定结果（ng）

| 名 称 | 正己烷+二氯甲烷 | 环己烷+二氯甲烷 |
|---------------|----------|----------|
| 萘 | 506.87 | 517.23 |
| 二氢萘 | 93.91 | 91.21 |
| 蒽 | 121.3 | 102.52 |
| 芘 | 76.85 | 77.45 |
| α -六六六 | 301.27 | 281.75 |
| β -六六六 | 453.54 | 419.14 |
| γ -六六六 | 372.08 | 341.02 |
| 菲 | 94.42 | 97.01 |
| 葱 | 50.71 | 46.66 |
| δ -六六六 | 219.02 | 219.36 |
| 荧葱 | 97.78 | 89.48 |
| 芘 | 105.99 | 99.81 |
| p, p'-DDE | 377.16 | 327.83 |
| o, p'-DDD | 316.52 | 306.65 |
| o, p'-DDT | 514.40 | 505.46 |
| p, p'-DDT | 488.59 | 511.86 |
| 苯并(a)葱 | 74.85 | 71.14 |
| 屈 | 41.71 | 78.72 |
| 苯并(b)荧葱 | 102.45 | 68.42 |
| 苯并(k)荧葱 | 121.15 | 113.73 |
| 苯并(a)芘 | 92.88 | 89.7 |
| 茚(123-cd)芘 | 140.45 | 140.39 |
| 苯并(a, h)葱 | 235.22 | 235.21 |
| 苯并(ghi)芘 | 182.56 | 178.12 |

结果显示：两种混合溶剂的前处理方法提取效果相当，正己烷的环状结构未对土壤样品中多环芳烃和有机氯农药的提取产生正面影响，故土壤样品的提

取溶剂依旧选择正己烷/二氯甲烷=1:1 混合溶剂。

2.5.7.3 顶空测定

由于个别组分回收率偏低，为了验证提取过程中是否挥发到提取容器的气相部分，则进行了顶空检测。进样量为 30 μ L，SIM 扫描结果如图 2-12：

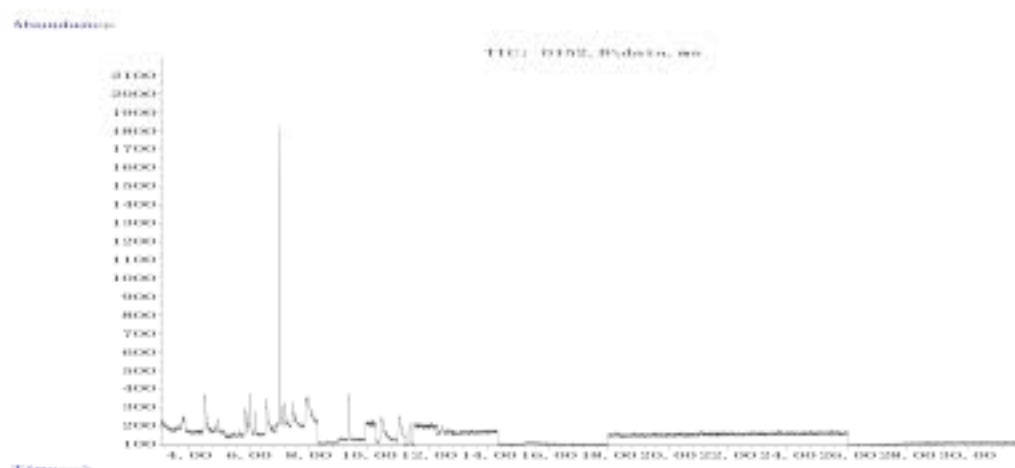


图 2-12 气相部分扫描图谱

图谱经放大数倍后，仅在 7.08 分钟有一较大峰形，该位应为 α -六六六，但经离子分析，碎片离子 219/181 的丰度比例为 1/10，不符合 α -六六六的特征离子丰度比（约 9/10），故确定其不是 α -六六六。在实验结果中各组分均未检出，这说明超声提取过程中，污染物未向提取容器（玻璃瓶）气相部分损失或损失不明显。

2.5.7.4 温度的影响分析

土壤污染物的提取就是将土壤颗粒中有机污染物解析并转移至有机提取溶剂的过程。从热力学角度分析，土壤的吸附过程中释放热量，而解析过程中需要吸收热量，给土壤样品加热有利于提取进行，但考虑到超声提取方式中，随着超声时间的增长，水浴温度逐渐升高，温度很难控制，同时该方式下提供的短波能量较大，所以本实验未对温度参数展开实验。

2.5.8 土壤样品不同含水率实验

土壤湿度（即土壤含水率）是影响非离子型有机物在土壤中吸附行为的关键之一。Spencer 等研究了不同含水率土壤对的吸附行为，结果表明：在干土壤（即含水率低）时，由于土壤中矿物子表面强烈的吸附作用，使狄氏剂和林丹大量吸附在土壤中；相反，在土壤潮湿时，由于水分子的竞争作用，土壤中农药的吸附量减少。

为了探究土壤含水率对多种有机氯农药和多环芳烃提取的影响，则对不同含水率土壤样品（10g）加标实验，测定结果如表 2-10：

表 2-10 不同含水率土壤提取结果（ng）

| 名称 | 0% | 2% | 4% | 6% | 8% | 10% | 15% |
|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 蔡 | 365.38 | 334.16 | 365.86 | 306.59 | 328.98 | 219.87 | 161.85 |
| 二氢卞 | 245.19 | 216.64 | 243.77 | 186.53 | 227.61 | 133.24 | 81.59 |
| 卞 | 284.37 | 259.08 | 267.23 | 208.05 | 238.29 | 141.91 | 85.42 |
| 菊 | 228.17 | 217.26 | 220.33 | 171.54 | 212.13 | 129.49 | 77.72 |
| α -六六六 | 354.91 | 281.48 | 316.69 | 317.08 | 449.39 | 271.02 | 166.56 |
| β -六六六 | 340.51 | 285.16 | 309.06 | 317.46 | 440.50 | 289.04 | 192.90 |
| γ -六六六 | 347.30 | 294.15 | 314.12 | 319.95 | 451.80 | 276.83 | 165.63 |
| 菲 | 163.08 | 218.88 | 190.13 | 146.16 | 214.25 | 114.84 | 59.80 |
| 蒽 | 156.52 | 155.67 | 182.48 | 140.28 | 185.36 | 110.22 | 57.40 |
| δ -六六六 | 351.93 | 257.34 | 322.21 | 329.38 | 413.65 | 295.52 | 185.54 |
| 荧蒽 | 274.85 | 268.63 | 238.48 | 189.08 | 243.52 | 140.23 | 64.85 |
| 芘 | 284.45 | 272.41 | 236.18 | 184.76 | 253.27 | 133.26 | 60.91 |
| p, p'-DDE | 536.00 | 456.35 | 462.67 | 401.59 | 530.25 | 279.16 | 132.25 |
| o, p'-DDD | 496.54 | 342.39 | 395.82 | 387.43 | 547.00 | 306.59 | 159.13 |
| o, p'-DDT | 521.53 | 304.78 | 376.72 | 338.73 | 473.08 | 243.71 | 109.14 |
| p, p'-DDT | 243.74 | 300.08 | 413.03 | 398.41 | 521.75 | 337.78 | 160.32 |
| 苯并(a)蒽 | 215.56 | 216.20 | 220.52 | 168.58 | 205.36 | 120.94 | 48.45 |
| 屈 | 209.89 | 210.51 | 214.71 | 164.14 | 199.95 | 117.75 | 47.18 |
| 苯并(b)荧蒽 | 263.16 | 245.18 | 236.78 | 190.32 | 255.85 | 127.30 | 44.95 |
| 苯并(k)荧蒽 | 257.01 | 240.44 | 231.40 | 185.82 | 249.84 | 124.73 | 19.08 |
| 苯并(a)芘 | 298.39 | 286.56 | 307.32 | 254.84 | 330.90 | 162.26 | 24.93 |
| 茚(123-cd)芘 | 57.49 | 290.50 | 76.26 | 58.81 | 329.04 | 34.82 | 11.88 |
| 苯并(a,h)蒽 | 224.63 | 512.00 | 341.72 | 237.90 | 610.80 | 146.86 | 4.58 |
| 苯并(ghi)芘 | 194.44 | 233.24 | 279.04 | 291.65 | 266.23 | 160.54 | 47.52 |

为了更直观显示测量结果，折线图 2-13：

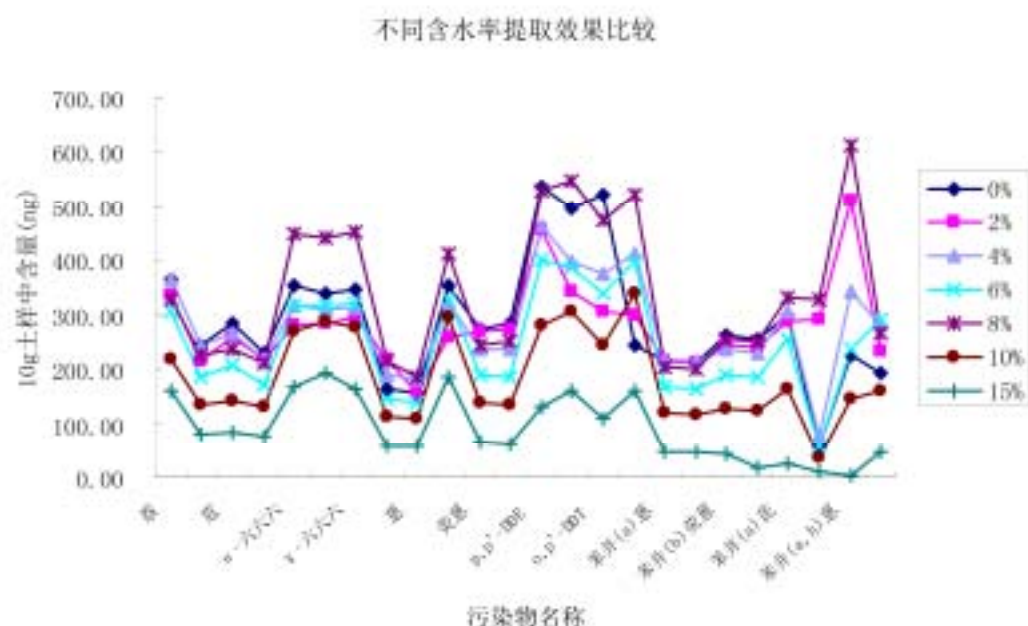


图 2-13 不同含水率土壤提取结果

由数据可以看出：不同的含水率提取效果不同，含水率太高或太低回收效果都较差，本次实验显示含水率 8% 时提取效果较好。一般情况下，提取水样的污染物要比土样容易，这是由于土壤构成复杂，且土壤胶体具有巨大的比表面和表面能所致，但在土壤-水体系中土壤矿物质表面除吸附离子型物质外，还与水分子发生偶极作用，它们几乎占据了剩余的全部吸附位，使非离子型有机化合物很难吸附在矿物质表面上，显然土壤含水率直接影响着土壤表面吸附。由于非离子型有机物难溶于水，易溶于土壤有机质（类似于有机溶剂从水中萃取非离子型有机物），所以当多种非离子型有机物在土壤有机质中分配时，它们都服从溶解平衡原理，与水不存在竞争吸附现象。本实验是在冬季进行的，当土壤加水之后结块现象明显，有机提取溶剂不能很好的渗入土壤颗粒内部，不能与污染物充分接触，进而阻碍了溶剂提取，从而达不到很好的提取效果。从以上分析可以得出，土壤含水率对土壤中污染物的吸附和提取具有双重影响。因此以前不管含水率一概在重量中扣除而不考虑其影响是不科学的。

2.5.9 方法确定

根据上述实验，土壤样品还是以干土为宜(10g)，提取方法选择超声提取(20min×3) 溶剂选择二氯甲烷/正己烷=1: 1，测定该方法对 16 种多环芳烃和 14 种有机氯农药的回收率，其结果如下表 2-11：

表 2-11 方法测定结果 (ng) 及回收率

| 名 称 | 索氏 16h | 超声 20min×3 | 回收率(%) |
|------------|--------|------------|--------|
| 苯 | 646.18 | 405.14 | 62.70 |
| 二氢萘 | 150.15 | 116.98 | 77.91 |
| 萘 | 245.93 | 173.53 | 70.56 |
| 蒽 | 208.29 | 123.31 | 59.20 |
| α-六六六 | 439.17 | 332.83 | 75.79 |
| 六氯苯 | 305.35 | 286.86 | 93.94 |
| β-六六六 | 470.87 | 475.19 | 100.92 |
| γ-六六六 | 374.51 | 371.27 | 99.13 |
| 菲 | 253.05 | 141.04 | 55.73 |
| 蒽 | 141.23 | 93.14 | 65.95 |
| δ-六六六 | 470.87 | 475.19 | 100.92 |
| 七氯 | 624.51 | 430.56 | 68.94 |
| 艾氏剂 | 475.76 | 525.36 | 110.42 |
| 七氯环氧 | 321.46 | 240.49 | 74.81 |
| 荧蒽 | 236.48 | 138.68 | 58.64 |
| 芘 | 231.12 | 141.03 | 61.02 |
| p, p'-DDE | 410.30 | 366.14 | 89.24 |
| 狄氏剂 | 298.37 | 247.19 | 82.85 |
| 异狄氏剂 | 351.26 | 220.11 | 62.66 |
| o, p'-DDD | 455.78 | 395.32 | 86.73 |
| o, p'-DDT | 588.31 | 701.74 | 119.28 |
| p, p'-DDT | 787.20 | 878.42 | 111.59 |
| 苯并(a)蒽 | 196.70 | 126.56 | 64.34 |
| 屈 | 180.94 | 110.96 | 61.33 |
| 苯并(b)荧蒽 | 352.82 | 217.76 | 61.72 |
| 苯并(k)荧蒽 | 380.29 | 235.52 | 61.93 |
| 苯并(a)芘 | 147.83 | 127.09 | 85.97 |
| 茚(123-cd)芘 | 331.15 | 197.34 | 59.59 |
| 苯并(a,h)蒽 | 273.15 | 163.42 | 59.83 |
| 苯并(ghi)芘 | 307.87 | 200.17 | 65.02 |

为了更直观显示测量结果，折线图 2-14：

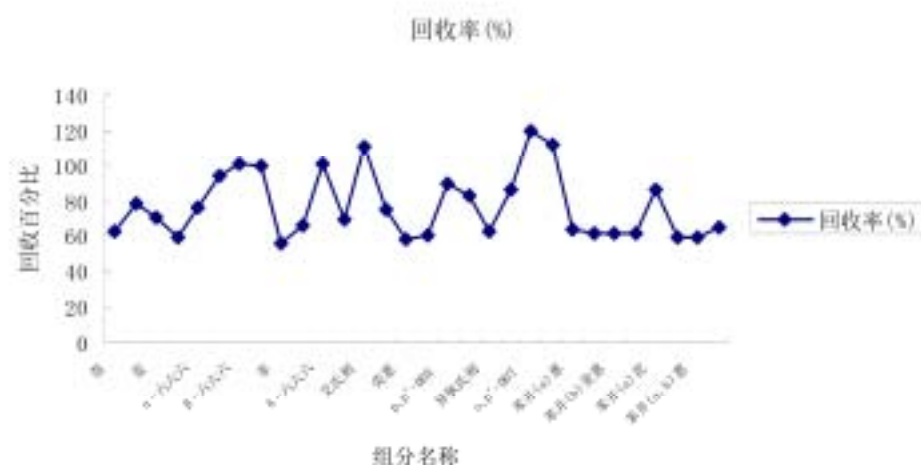


图 2-14 方法回收率

由实验数据可以看出：该方法回收率 14 种组分 $\geq 75\%$ ，其余均 $> 55\%$ 。由于土壤组成复杂，土壤类型、有机质含量和土壤空隙率等多种因素均影响土壤中污染物的提取。目前，各国回收率标准不尽相同，但就所选择的方法比较得出，超声提取（20min \times 3）溶剂选择二氯甲烷/正己烷=1：1 与索氏提取效果最

说，土壤颗粒内部碳位依然保留，这就形成了蜂窝结构，对土壤吸附行为起到推波助澜的作用。

表 3-1 PAHs、有机氯农药混标

Table3-1 PAHs and OCPs

| 组分名称 | 储备液 浓度 (mg/L) | 二级 (ug/L) | 三级 (ug/L) | 四级 (ug/L) | 五级 (ug/L) | 六级 (ug/L) | 七级 (ug/L) |
|---------------|---------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 狄试剂 | 10.00 | 1000 | 500 | 100 | 50 | 25 | 10 |
| 异狄试剂 | 10.00 | 1000 | 500 | 100 | 50 | 25 | 10 |
| 艾试剂 | 10.00 | 1000 | 500 | 100 | 50 | 25 | 10 |
| 七氯 | 10.00 | 1000 | 500 | 100 | 50 | 25 | 10 |
| 环氧七氯 | 10.00 | 1000 | 500 | 100 | 50 | 25 | 10 |
| 六氯苯 | 10.00 | 1000 | 500 | 100 | 50 | 25 | 10 |
| α -六六六 | 10.00 | 1000 | 500 | 100 | 50 | 25 | 10 |
| β -六六六 | 10.00 | 1000 | 500 | 100 | 50 | 25 | 10 |
| γ -六六六 | 10.00 | 1000 | 500 | 100 | 50 | 25 | 10 |
| δ -六六六 | 10.00 | 1000 | 500 | 100 | 50 | 25 | 10 |
| o, p' -DDD | 10.00 | 1000 | 500 | 100 | 50 | 25 | 10 |
| o, p' -DDT | 10.00 | 1000 | 500 | 100 | 50 | 25 | 10 |
| p, p' -DDT | 10.00 | 1000 | 500 | 100 | 50 | 25 | 10 |
| p, p' -DDE | 10.00 | 1000 | 500 | 100 | 50 | 25 | 10 |
| 多环芳烃 | 10.00 | 1000 | 500 | 100 | 50 | 25 | 10 |

取各组份储备液，配制成 10mg/L 的一级储备液，分别取一级储备液 100 μ l、50 μ l、10 μ l、5 μ l、2.5 μ l、1 μ l、0.5 μ l、溶于丙酮中逐级稀释至 1mL，配成浓度分别为 1000 μ g/L、500 μ g/L、100 μ g/L、50 μ g/L、25 μ g/L、10 μ g/L、5 μ g/L 的标准溶液。

分别取 100 μ L 浓度为 500mg/L 的内标物混合标液（萘-d10、屈-d12、菲-d10）稀释 1mL 甲醇中配制成浓度为 50 μ g/mL 的溶液。

标准溶液的测定与样品的测试条件安全相同，均加入内标物，采用内标法定量。测得的标准曲线图见图 3-1。

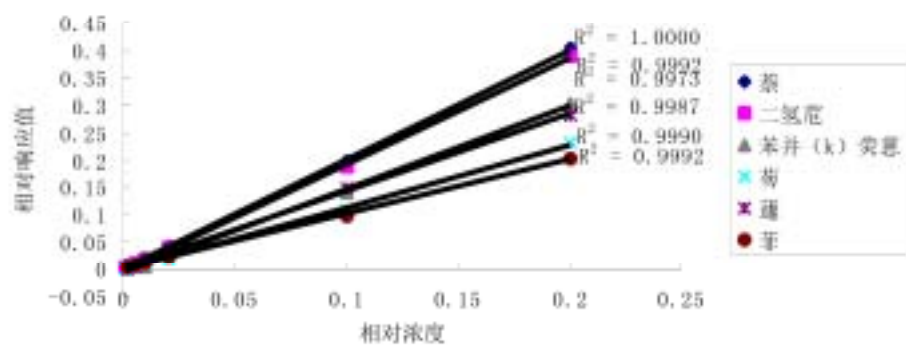


图 3-1 (a) 标准曲线

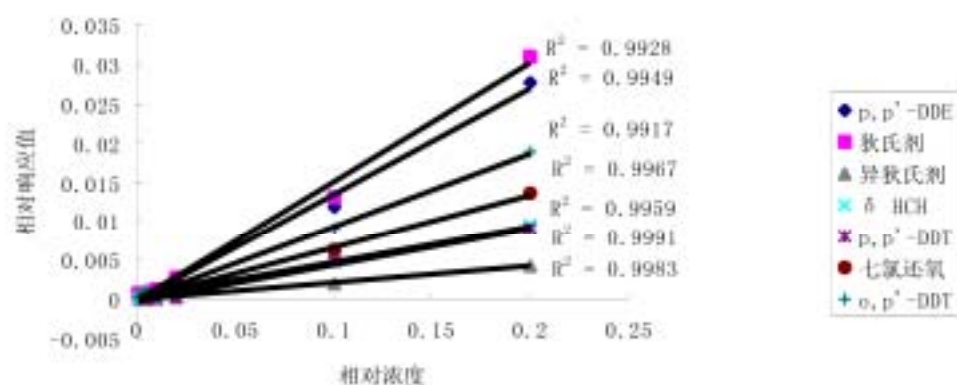


图 3-1 (b) 标准曲线

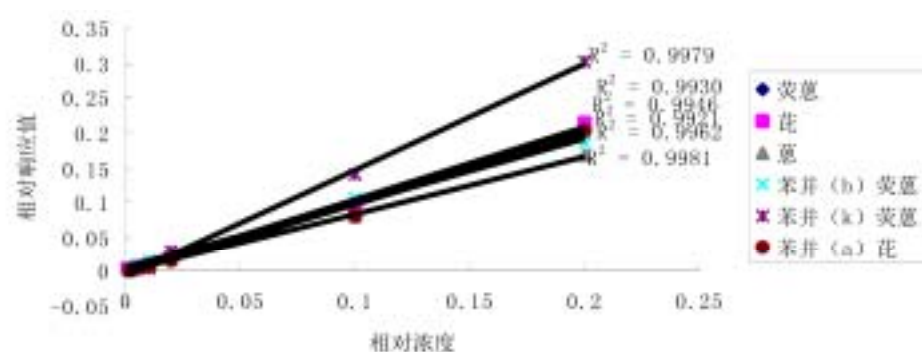


图 3-1 (d) 标准曲线

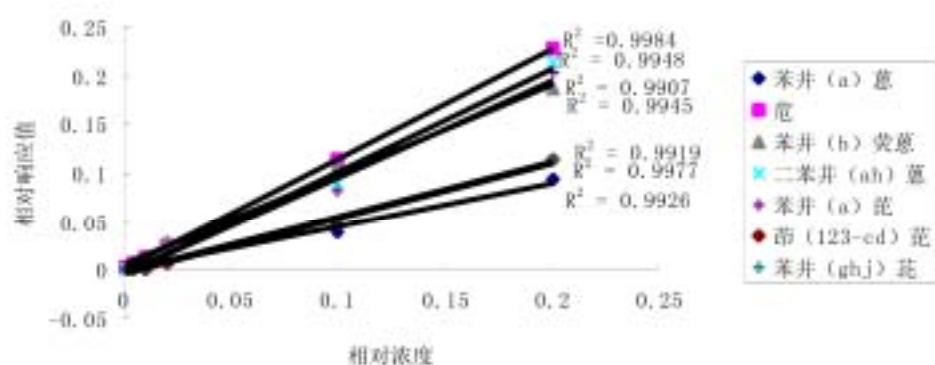


图 3-1 (e) 标准曲线

各组分相关系数见表 3-2,

表 3-2 各组分线性相关系数

| 组名称分 | 线性相关系数 | 组名称分 | 线性相关系数 |
|---------------|--------|------------|--------|
| 萘 | 1.0000 | 芡 | 0.9930 |
| 二氢萘 | 0.9992 | p, p'-DDE | 0.9949 |
| 萘 | 0.9984 | 狄氏剂 | 0.9928 |
| 芴 | 0.9990 | 异狄氏剂 | 0.9983 |
| α -六六六 | 1.0000 | o, p'-DDD | 0.9952 |
| 六氯苯 | 0.9994 | o, p'-DDT | 0.9917 |
| β -六六六 | 0.9992 | p, p'-DDT | 0.9991 |
| γ -六六六 | 0.9993 | 苯并(a)萼 | 0.9926 |
| 菲 | 0.9992 | 屈 | 0.9987 |
| 萼 | 0.9981 | 苯并(b)芡萼 | 0.9945 |
| δ -六六六 | 0.9950 | 苯并(k)芡萼 | 0.9979 |
| 七氯 | 0.9941 | 苯并(a)芡 | 0.9907 |
| 艾氏剂 | 0.9969 | 茚(123-cd)芡 | 0.9977 |
| 七氯环氧 | 0.9967 | 苯并(a, h)萼 | 0.9948 |
| 芡萼 | 0.9946 | 苯并(ghi)芡 | 0.9919 |

线性相关系数折线图 3-2,

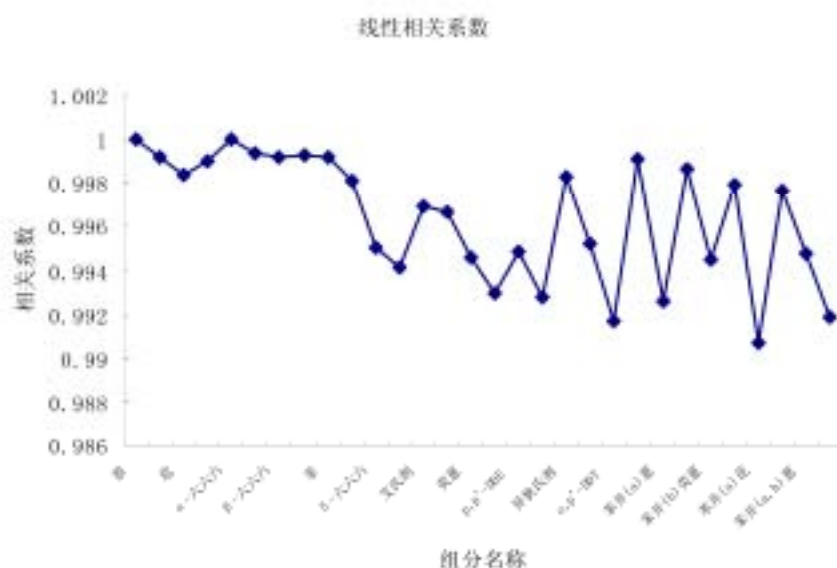


图 3-2 线形相关系数

由半挥发性有机物的标准曲线图可以看出，每种组分的标准曲线的相关系数都在 0.99 以上（见图 3-2），由此进行定量分析，可以大大提高方法的准确度及实验数据的可靠性。

3.2 仪器精密度试验

为了保证分析测试的精密度，我们进行了平行样的测定，并分低浓度和高浓度两种情况考虑，选取两个浓度的标准溶液进行实验。

测量的精密度系指在确定的条件下，将测试方法实施多次，求出所得结果之间的一致程度，精密度的大小常用标准偏差或相对标准偏差（RSD）表示。标准偏差或相对标准偏差的计算方法：

$$\text{标准偏差}(s) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

$$\text{相对标准偏差}(RSD\%) = (s / \bar{x}) \times 100$$

式中： x_i —— 某一测量值； \bar{x} —— 一组测量值的平均值； n —— 测量次数。

从测量误差的角度来说，精密度所反映的是测得值的随机误差。精密度的

比较主要是从样品平行性实验看，精密度的高低决定了方法操作的准确与否。精密度低说明了操作过程中有不规范的地方或者出现了问题，这样操作下出来的测定结果也不会准确，不应该采用。精密度高说明经过前处理后，得出的结果比较真实可信，可以用做分析。

重复分析 7 个标准样品，计算其标准偏差 (S)、相对标准偏差 (RSD)，仪器检出限 (MDL) = 3.14S。

本实验的仪器检出限是参照美国 EPA 计算检测限的方法进行计算的，取低浓度样品标准偏差 (S)，计算公式如下：

$$MDL = st(n-1, 1-\alpha=0.99)$$

式中：s——重复试验的标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)；n——重复试验次数；

$t(n-1, 1-\alpha=0.99)$ ——自由度为 n-1、置信水平为 99% 时的斯图登特 t 值。

高浓度相对标准偏差，折线图如下，

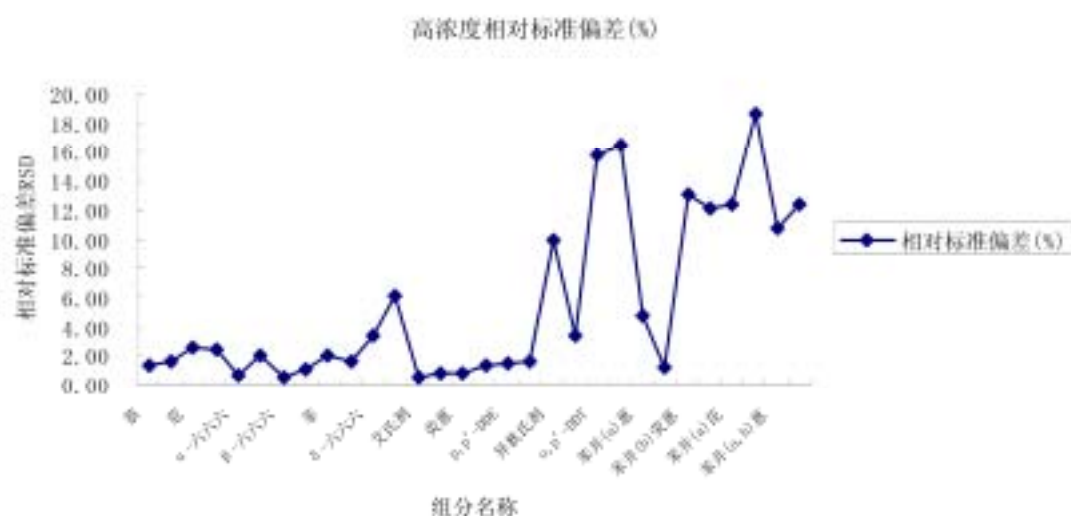


图 3-3 高浓度相对标准偏差

高浓度标准偏差及相对标准偏差的测定结果见表 3-3

表 3-3 高浓度标准溶液精密度结果（浓度以 ug/L 计）

| 名 称 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | 标准 偏差 | RSD(%) |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|----------|--------|
| 茶 | 516.85 | 503.94 | 545.64 | 494.97 | 530.23 | 513.62 | 531.62 | 519.55 | 7.39 | 1.42 |
| 二氢苣 | 496.71 | 518.60 | 502.86 | 495.59 | 489.76 | 489.95 | 513.04 | 500.93 | 8.16 | 1.63 |
| 苣 | 504.16 | 520.79 | 506.11 | 505.23 | 504.76 | 508.37 | 530.43 | 511.41 | 13.13 | 2.57 |
| 菊 | 501.95 | 518.48 | 505.20 | 501.07 | 500.94 | 504.34 | 526.72 | 508.39 | 12.38 | 2.44 |
| α -六六六 | 507.95 | 498.10 | 545.77 | 492.62 | 521.53 | 491.11 | 501.68 | 508.39 | 3.13 | 0.62 |
| 六氯苯 | 496.71 | 502.46 | 531.37 | 514.93 | 468.92 | 487.05 | 516.59 | 502.58 | 9.94 | 1.98 |
| β -六六六 | 496.09 | 492.80 | 538.33 | 500.66 | 511.47 | 484.71 | 491.28 | 502.19 | 2.41 | 0.48 |
| γ -六六六 | 512.26 | 498.37 | 549.91 | 496.32 | 524.77 | 494.28 | 501.53 | 511.06 | 5.37 | 1.05 |
| 菲 | 504.55 | 518.33 | 509.85 | 503.99 | 499.90 | 504.26 | 525.50 | 509.48 | 10.48 | 2.06 |
| 蒽 | 499.03 | 515.80 | 507.87 | 499.04 | 494.11 | 496.09 | 515.86 | 503.97 | 8.42 | 1.67 |
| δ -六六六 | 501.64 | 487.40 | 582.45 | 490.71 | 523.56 | 472.28 | 467.16 | 503.60 | 17.24 | 3.42 |
| 七氯 | 544.24 | 489.56 | 551.83 | 484.37 | 499.64 | 468.73 | 483.14 | 503.07 | 30.55 | 6.07 |
| 艾氏剂 | 515.02 | 519.42 | 512.33 | 505.00 | 500.62 | 500.77 | 520.44 | 510.51 | 2.71 | 0.53 |
| 七氯环氧 | 508.38 | 505.95 | 520.02 | 498.82 | 495.40 | 488.17 | 499.58 | 502.33 | 4.40 | 0.88 |
| 荧蒽 | 506.49 | 537.98 | 543.90 | 576.78 | 491.29 | 501.71 | 515.02 | 524.74 | 4.26 | 0.81 |
| 花 | 499.62 | 517.54 | 531.24 | 504.36 | 501.85 | 502.13 | 513.05 | 509.97 | 6.71 | 1.32 |
| p, p'-DDE | 514.13 | 511.56 | 516.98 | 502.61 | 510.63 | 499.33 | 530.06 | 512.19 | 7.96 | 1.56 |
| 狄氏剂 | 495.41 | 501.36 | 541.36 | 510.98 | 488.92 | 487.05 | 511.44 | 505.22 | 8.01 | 1.59 |
| 异狄氏剂 | 572.37 | 491.55 | 546.70 | 496.29 | 491.81 | 470.71 | 471.27 | 505.81 | 50.55 | 9.99 |
| α , p'-DDD | 471.66 | 469.68 | 536.84 | 476.31 | 499.74 | 450.53 | 438.90 | 477.67 | 16.38 | 3.43 |
| α , p'-DDT | 562.36 | 431.50 | 549.67 | 451.70 | 454.92 | 419.18 | 414.64 | 469.14 | 73.86 | 15.74 |
| p, p'-DDT | 640.08 | 487.76 | 562.17 | 452.72 | 451.62 | 384.07 | 477.34 | 493.68 | 81.37 | 16.48 |
| 苯并(a)蒽 | 515.94 | 501.75 | 549.78 | 477.04 | 472.35 | 469.59 | 469.41 | 493.69 | 23.26 | 4.71 |
| 屈 | 500.88 | 505.52 | 560.90 | 489.92 | 488.99 | 494.68 | 488.93 | 504.26 | 5.98 | 1.18 |
| 苯并(b)荧蒽 | 560.67 | 497.44 | 577.25 | 450.23 | 468.47 | 479.32 | 431.36 | 494.96 | 64.66 | 13.06 |
| 苯并(k)荧蒽 | 580.20 | 505.71 | 570.72 | 468.45 | 480.15 | 493.81 | 457.10 | 508.02 | 61.55 | 12.12 |
| 苯并(a)花 | 631.09 | 522.59 | 584.89 | 428.28 | 456.91 | 461.08 | 503.61 | 512.64 | 63.74 | 12.43 |
| 茚(123-cd)花 | 519.92 | 477.07 | 538.65 | 384.08 | 426.36 | 422.34 | 354.01 | 446.06 | 82.95 | 18.60 |
| 苯并(a, h)蒽 | 460.51 | 470.44 | 532.91 | 380.22 | 412.91 | 432.58 | 366.32 | 436.56 | 47.10 | 10.79 |
| 苯并(ghi)花 | 502.98 | 482.41 | 554.54 | 404.87 | 450.62 | 455.60 | 387.88 | 462.70 | 57.55 | 12.44 |

低浓度标准偏差及相对标准偏差及仪器检出限的测定结果见表 3-4:

表 3-4 低浓度标准溶液精密度结果 (浓度以 ug/L 计)

| 组分名称 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | 标准 偏差 | RSD (%) | 检出限 (ug/L) |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|------------|---------------|
| 苯 | 28.74 | 29.92 | 30.92 | 27.72 | 27.78 | 28.14 | 28.35 | 28.80 | 0.19 | 0.68 | 0.61 |
| 二氯苎 | 22.51 | 23.18 | 23.35 | 21.61 | 21.94 | 21.66 | 21.73 | 22.28 | 0.39 | 1.75 | 1.22 |
| 苎 | 23.12 | 23.29 | 24.27 | 22.49 | 23.11 | 22.69 | 22.67 | 23.09 | 0.22 | 0.97 | 0.71 |
| 苊 | 23.11 | 22.97 | 24.22 | 22.39 | 22.75 | 22.52 | 22.87 | 22.98 | 0.12 | 0.52 | 0.38 |
| α -六六六 | 17.55 | 17.74 | 17.44 | 17.46 | 11.63 | 17.48 | 18.56 | 16.84 | 0.50 | 3.00 | 1.59 |
| 六氯苯 | 29.71 | 28.91 | 30.42 | 28.14 | 27.89 | 33.42 | 28.59 | 29.58 | 0.56 | 1.89 | 1.76 |
| β -六六六 | 29.00 | 30.55 | 30.65 | 30.17 | 36.00 | 29.64 | 30.64 | 30.95 | 0.82 | 2.65 | 2.57 |
| γ -六六六 | 32.19 | 26.14 | 26.20 | 25.69 | 27.48 | 31.27 | 32.28 | 28.75 | 0.05 | 0.16 | 0.14 |
| 萘 | 22.40 | 22.81 | 23.99 | 21.89 | 22.32 | 21.97 | 22.96 | 22.62 | 0.28 | 1.24 | 0.88 |
| 苝 | 22.34 | 22.69 | 23.45 | 21.86 | 21.69 | 21.73 | 22.46 | 22.32 | 0.06 | 0.27 | 0.19 |
| δ -六六六 | 32.93 | 32.60 | 32.54 | 33.11 | 34.02 | 31.53 | 35.61 | 33.19 | 1.34 | 4.04 | 4.21 |
| 七氯 | 35.00 | 35.19 | 36.52 | 36.33 | 35.21 | 33.91 | 35.36 | 35.36 | 0.18 | 0.51 | 0.57 |
| 艾氏剂 | 21.35 | 21.53 | 22.92 | 20.91 | 21.66 | 20.63 | 22.10 | 21.59 | 0.38 | 1.74 | 1.18 |
| 七氯环氧 | 25.91 | 26.14 | 27.07 | 25.23 | 25.10 | 25.17 | 25.82 | 25.78 | 0.05 | 0.17 | 0.14 |
| 莠苳 | 22.81 | 23.22 | 24.00 | 22.26 | 22.49 | 22.18 | 24.38 | 23.05 | 0.78 | 3.41 | 2.46 |
| 苳 | 23.31 | 22.92 | 24.36 | 22.76 | 23.29 | 22.63 | 24.76 | 23.43 | 0.72 | 3.09 | 2.28 |
| p,p'-DDE | 23.10 | 22.60 | 24.05 | 22.26 | 22.02 | 21.66 | 23.33 | 22.72 | 0.11 | 0.51 | 0.36 |
| 狄氏剂 | 22.15 | 22.51 | 26.59 | 21.97 | 21.81 | 21.65 | 23.34 | 22.86 | 0.60 | 2.60 | 1.87 |
| 异狄氏剂 | 28.69 | 27.47 | 27.83 | 26.70 | 26.05 | 25.96 | 26.97 | 27.10 | 0.86 | 3.17 | 2.70 |
| α ,p'-DDD | 36.50 | 36.45 | 36.59 | 35.84 | 35.97 | 35.65 | 36.49 | 36.21 | 0.00 | 0.01 | 0.02 |
| α ,p'-DDT | 53.13 | 53.02 | 53.34 | 36.99 | 37.36 | 51.19 | 53.11 | 48.31 | 0.01 | 0.02 | 0.03 |
| p,p'-DDT | 52.84 | 52.52 | 52.59 | 49.22 | 49.18 | 51.94 | 49.19 | 51.07 | 1.83 | 3.57 | 5.73 |
| 苯并(a)苳 | 31.95 | 30.96 | 31.16 | 30.63 | 30.23 | 30.05 | 32.82 | 31.11 | 0.44 | 1.40 | 1.37 |
| 屈 | 26.43 | 25.53 | 26.17 | 25.07 | 23.74 | 24.76 | 28.55 | 25.75 | 1.06 | 4.12 | 3.33 |
| 苯并(b)苳 | 34.63 | 34.32 | 34.31 | 33.82 | 33.28 | 33.46 | 36.21 | 34.29 | 0.79 | 2.30 | 2.48 |
| 苯并(k)苳 | 29.45 | 29.52 | 28.50 | 27.74 | 28.79 | 28.22 | 32.72 | 29.28 | 1.63 | 5.58 | 5.13 |
| 苯并(a)苳 | 31.66 | 26.74 | 31.67 | 31.49 | 31.10 | 26.75 | 34.37 | 30.54 | 1.35 | 4.44 | 4.25 |
| 苳(123-cd)苳 | 31.68 | 29.46 | 31.67 | 31.54 | 30.64 | 30.24 | 30.28 | 30.79 | 0.70 | 2.27 | 2.20 |
| 苯并(a,h)苳 | 26.41 | 38.04 | 33.28 | 33.42 | 34.60 | 33.43 | 33.41 | 33.23 | 3.50 | 10.53 | 10.99 |
| 苯并(ghi)苳 | 26.18 | 26.18 | 28.34 | 30.61 | 26.17 | 26.18 | 28.51 | 27.45 | 1.17 | 4.24 | 3.66 |

低浓度相对标准偏差、仪器检出限折线图依次为如图 3-4，图 3-5

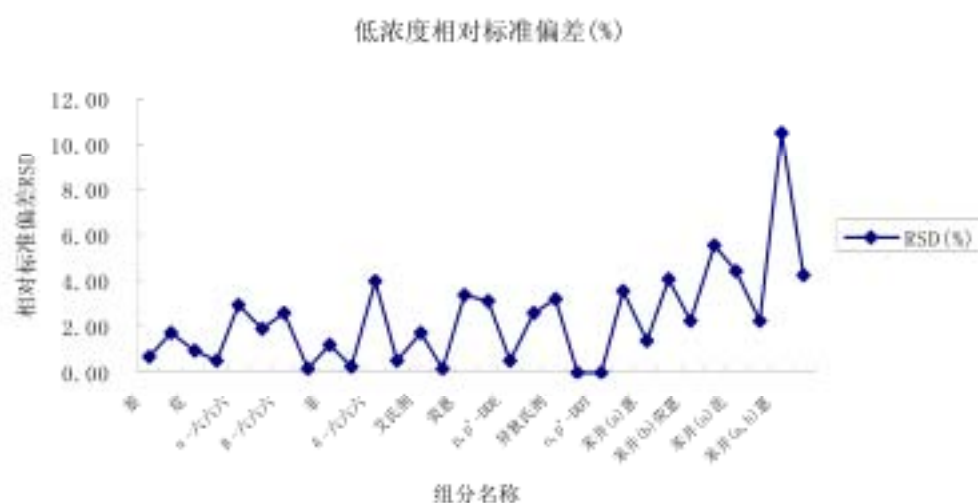


图 3-4 低浓度相对标准偏差

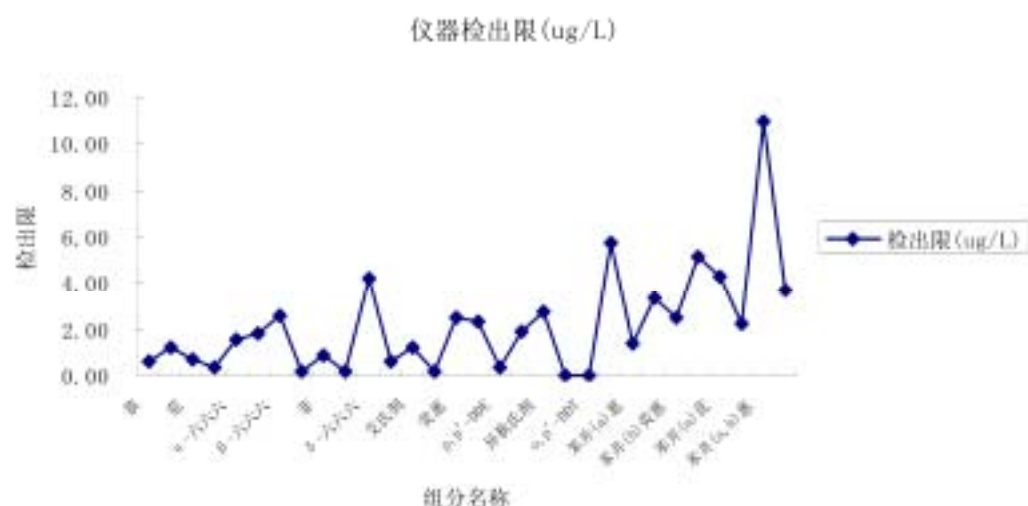


图 3-5 仪器检出限

从上面两个表中的数据可以看出，低浓度好于高浓度的相对标准偏差，这是由于加标过程中，高浓度用 50μL 微量注射器，而低浓度所用的是 10μL 微量注射器，做工较精细产生的误差较小。总的说来，无论高浓度还是低浓度，平

行七次进样的相对标准偏差均小于 30%，完全符合符合 US EPA 标准的要求。检出限在 0.02 $\mu\text{g/L}$ - 10.99 $\mu\text{g/L}$ 之间，基本满足实验要求。个别样品检出限较高，这是由仪器当时状态有关，但该检出限已满足本次实验的需求。

3.3 方法精密度及检出限

重复分析 7 个标准样品，计算其标准偏差 (S)、相对标准偏差 (RSD)。

本实验的方法检出限是结合仪器检出限和组分的保守回收率得出。组分的最低回收率 (R) 55.73% 及土样质量 m 及浓缩体积 (V) 1mL。

方法检出限计算公式：(MDL) = $3.14SV/(Rm)$ 。

式中：s——重复试验的标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)；n——重复试验次数；R——组分保守回收率；V——提取液浓缩体积；m——土样质量。

方法相对标准偏差图 3-6，

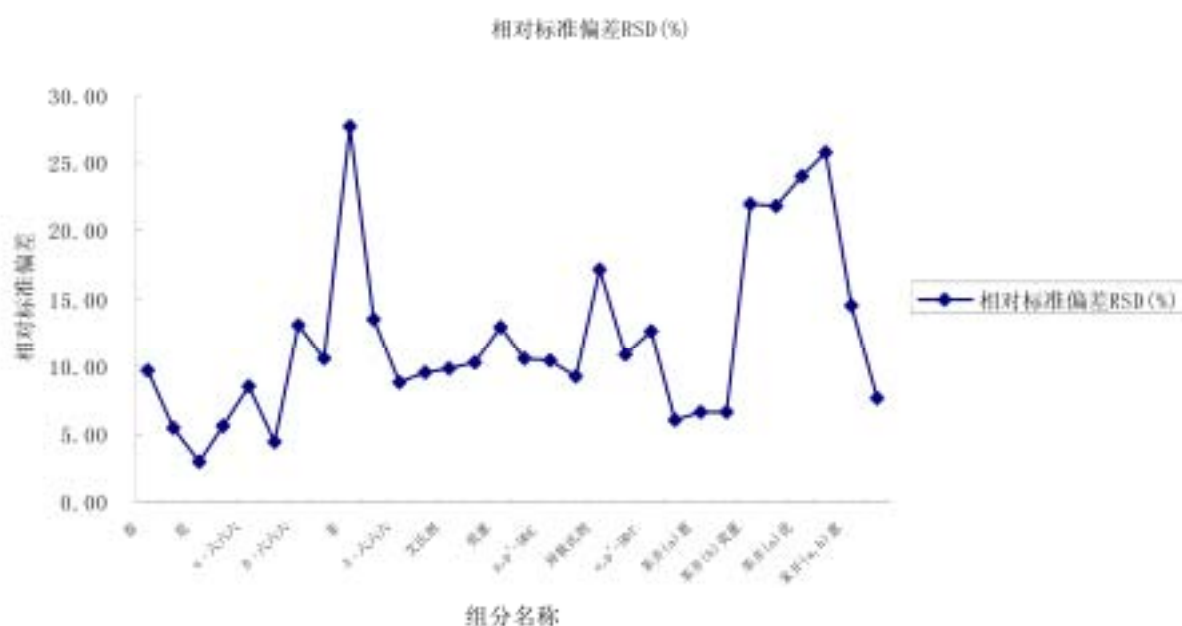


图 3-6 相对标准偏差

方法检出限、标准偏差及相对标准偏差的测定结果见表 3-4:

表 3-4 方法精密度及检出限

| 组分名称 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | 标准 偏差 | RSD (%) | 检出限 (ng/g) |
|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|----------|------------|---------------|
| 苯 | 192.47 | 199.96 | 190.20 | 186.43 | 199.39 | 185.10 | 245.41 | 199.85 | 19.35 | 9.68 | 0.11 |
| 二氯苯 | 69.81 | 73.24 | 70.08 | 68.56 | 73.50 | 67.16 | 79.56 | 71.70 | 3.86 | 5.38 | 0.22 |
| 萘 | 108.57 | 116.27 | 111.40 | 109.86 | 114.53 | 106.81 | 114.18 | 111.66 | 3.21 | 2.88 | 0.13 |
| 蒽 | 53.96 | 57.10 | 54.52 | 53.83 | 57.34 | 52.37 | 62.45 | 55.94 | 3.14 | 5.61 | 0.07 |
| α -六六六 | 101.59 | 107.23 | 102.14 | 100.50 | 108.80 | 98.02 | 126.73 | 106.43 | 8.99 | 8.45 | 0.29 |
| 六氯苯 | 187.20 | 197.15 | 189.64 | 185.85 | 198.97 | 178.14 | 204.58 | 191.65 | 8.38 | 4.37 | 0.32 |
| β -六六六 | 96.01 | 100.86 | 96.12 | 96.05 | 103.60 | 92.69 | 134.79 | 102.87 | 13.45 | 13.07 | 0.46 |
| γ -六六六 | 96.66 | 101.53 | 96.76 | 96.69 | 121.30 | 93.31 | 120.34 | 103.80 | 11.00 | 10.59 | 0.03 |
| 菲 | 40.39 | 32.49 | 36.69 | 31.20 | 47.24 | 68.76 | 50.82 | 43.94 | 12.15 | 27.64 | 0.16 |
| 蒽 | 29.17 | 31.18 | 35.21 | 29.94 | 31.70 | 27.87 | 41.64 | 32.39 | 4.35 | 13.42 | 0.03 |
| δ -六六六 | 130.15 | 140.66 | 134.24 | 133.97 | 145.82 | 127.14 | 166.31 | 139.76 | 12.29 | 8.80 | 0.76 |
| 七氯 | 260.69 | 276.69 | 263.33 | 258.48 | 278.60 | 250.78 | 334.89 | 274.78 | 26.19 | 9.53 | 0.10 |
| 艾氏剂 | 88.18 | 93.09 | 89.13 | 87.63 | 94.82 | 85.27 | 114.32 | 93.20 | 9.14 | 9.80 | 0.21 |
| 七氯环氧 | 93.16 | 98.67 | 95.02 | 93.57 | 100.05 | 90.70 | 123.09 | 99.18 | 10.21 | 10.29 | 0.03 |
| 荧蒽 | 78.41 | 85.05 | 81.08 | 81.16 | 86.75 | 77.43 | 112.04 | 85.99 | 11.07 | 12.88 | 0.44 |
| 芘 | 85.29 | 95.57 | 90.63 | 90.62 | 98.20 | 87.43 | 117.48 | 95.03 | 10.04 | 10.57 | 0.41 |
| p,p'-DDE | 407.47 | 439.58 | 423.23 | 417.10 | 447.23 | 399.87 | 546.28 | 440.11 | 46.02 | 10.46 | 0.06 |
| 狄氏剂 | 101.31 | 104.33 | 98.73 | 104.21 | 106.45 | 96.30 | 128.09 | 105.63 | 9.73 | 9.21 | 0.34 |
| 异狄氏剂 | 163.85 | 175.04 | 152.14 | 161.17 | 165.53 | 174.87 | 92.66 | 155.04 | 26.51 | 17.10 | 0.48 |
| o,p'-DDD | 99.35 | 108.87 | 104.35 | 103.13 | 112.19 | 99.32 | 136.05 | 109.04 | 11.86 | 10.88 | 0.01 |
| o,p'-DDT | 89.68 | 97.11 | 92.61 | 91.65 | 99.90 | 88.23 | 126.85 | 98.01 | 12.37 | 12.62 | 0.01 |
| p,p'-DDT | 476.85 | 535.76 | 498.28 | 496.33 | 544.61 | 542.20 | 571.97 | 523.71 | 31.27 | 5.97 | 1.03 |
| 苯并(a)蒽 | 40.53 | 48.99 | 47.39 | 45.02 | 50.83 | 46.44 | 45.38 | 46.37 | 3.04 | 6.56 | 0.25 |
| 屈 | 39.46 | 47.70 | 46.14 | 43.83 | 49.49 | 45.22 | 44.19 | 45.15 | 2.96 | 6.56 | 0.60 |
| 苯并(b)荧蒽 | 57.84 | 69.85 | 60.08 | 57.02 | 67.71 | 58.77 | 102.03 | 67.61 | 14.79 | 21.88 | 0.45 |
| 苯并(k)荧蒽 | 56.77 | 68.69 | 59.33 | 56.45 | 66.18 | 57.40 | 100.08 | 66.41 | 14.45 | 21.76 | 0.92 |
| 苯并(a)芘 | 50.84 | 58.16 | 54.34 | 21.84 | 59.71 | 50.65 | 48.31 | 49.12 | 11.78 | 23.98 | 0.76 |
| 印(123-cd)芘 | 18.01 | 26.59 | 19.41 | 17.11 | 14.21 | 15.34 | 28.48 | 19.88 | 5.11 | 25.73 | 0.39 |
| 苯并(a,h)蒽 | 56.08 | 75.80 | 53.22 | 68.50 | 68.86 | 48.89 | 62.66 | 62.00 | 8.98 | 14.48 | 1.97 |
| 苯并(ghi)芘 | 55.48 | 60.26 | 56.59 | 56.97 | 54.92 | 52.27 | 46.11 | 54.66 | 4.14 | 7.57 | 0.66 |

方法检出限折线图见图 3-7

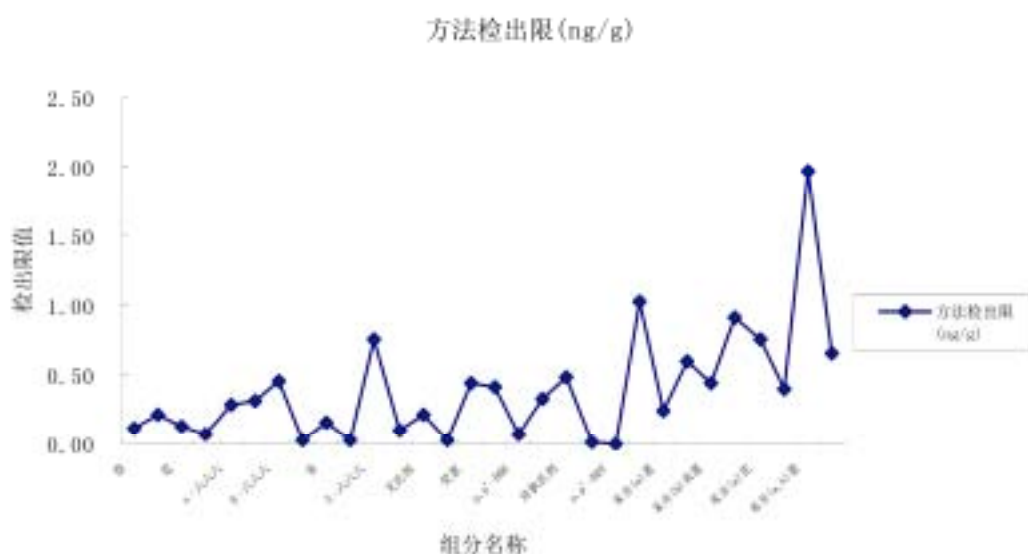


图 3-7 方法检出限

检出限在 0.01ng/g -1.10ng/g 之间。图 3-7 的测定结果可以看出本方法的相对标准偏差在 2.88%-27.64%之间，基本符合 US EPA 标准<30%的要求。由此可见，本方法，可以用来进行我国土壤中半挥发性有机物的有目标监测，及时了解我国土壤中半挥发性有机污物的污染状况。

小结：本章通过精密度实验和加标回收实验得出，选择了一般评价分析方法中通用的技术指标如：方法的最低检出限、标准样品的标准曲线等重要指标，所确定的超声提取（溶剂选择二氯甲烷/正己烷=1：1）方法作为我国土壤中半挥发性有机物的识别分析方法，在选定的浓度范围对标准样品标准曲线的测定，表明具有良好的线性关系，方法的最低检出限较低。因此可以确认该方法完全可以对我国土壤中半挥发性有机物进行定性、定量分析。

4 方法验证

为了检验方法的可靠性，对实际样品进行了测定。测试样品为广西地下河出口和羊角山路西区两份，样品呈棕黑色，泥浆状。为了减少损失，样品装入密闭玻璃瓶中，运输及保存均在低温条件下（样品箱内加冰）。

由于样品含水率较高，直接用无水 Na_2SO_4 用量太大，不利于土壤样品中污染物提取。首先用滤纸吸取过多的水分，分别取 20g 土样，测定各样品的含水率。

按照本文建立的方法，对进行测定：即超声提取 20 分钟（提取三次），溶剂选择正己烷/二氯甲烷=1：1。

本次检测任务为测定土样中有机氯农药和多环芳烃含量，但为了对土壤样品中污染物进行定性分析（确定是否有其他污染物），首先对样品进行全扫描检测，

全扫描总离子流程图见图 4-1，图 4-2：

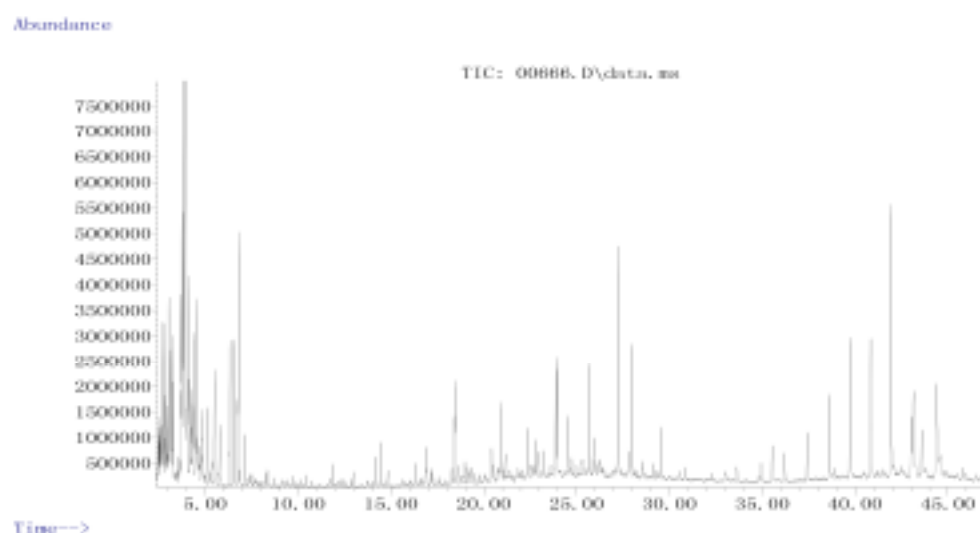


图 4-1 地下河出口样品

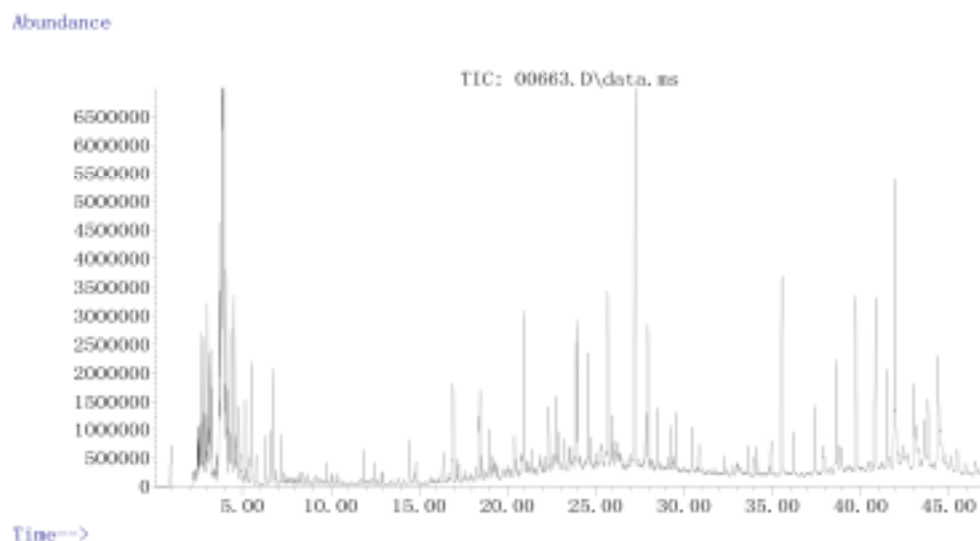


图 4-2 羊角山路西区样品

样品质谱图与 NIST98 标准图谱进行对比，确定两组样品中仅含有几种多环芳烃和有机氯农药。而出现在后半部分较大峰形的特征离子为 149 和 207，确定为柱流失和塑料碎屑或增塑剂。

选择离子扫描进行定量分析，测定结果如表 4-1：

表 4-1 土壤样品污染物测量值 (ug/Kg)

| 污染物种类 | 名 称 | 地下河出口 | 羊角山路西区 |
|------------------|---------|--------|--------|
| 多 环 芳 烃 | 萘 | 129.08 | 228.34 |
| | 二氢萘 | ND | ND |
| | 萘 | 7.33 | 11.02 |
| | 芴 | 66.32 | 79.70 |
| | 菲 | 204.50 | 325.32 |
| | 蒽 | 7.54 | 15.28 |
| | 荧蒽 | 27.77 | 106.12 |
| | 芘 | ND | 2.27 |
| | 苯并(a)蒽 | 4.75 | 52.62 |
| | 屈 | 5.75 | 63.05 |
| | 苯并(b)荧蒽 | 15.96 | 241.64 |
| | 苯并(k)荧蒽 | ND | ND |
| | 苯并(a)芘 | 5.81 | 67.89 |

| | | | |
|-------|---------------|-------|--------|
| | 蒽(123-cd) 茚 | 9.34 | 111.27 |
| | 苯并(a,h) 蒽 | ND | 13.48 |
| | 苯并(ghi) 茚 | 10.24 | 89.02 |
| 有机氯农药 | α -六六六 | ND | ND |
| | 六氯苯 | ND | ND |
| | β -六六六 | ND | ND |
| | γ -六六六 | ND | ND |
| | δ -六六六 | ND | ND |
| | 七氯 | ND | ND |
| | 艾氏剂 | ND | ND |
| | 七氯环氧 | ND | ND |
| | p,p'-DDE | ND | 77.13 |
| | 狄氏剂 | ND | ND |
| | 异狄氏剂 | ND | ND |
| | o,p'-DDD | ND | 16.14 |
| | o,p'-DDT | ND | ND |
| | p,p'-DDT | 15.47 | 134.18 |

从分析结果看出：多环芳烃和有机氯农药在两个样品均有检出，相比之下羊角山路口西样品污染物的种类较多、且含量较高，以后应引起关注。

实践证明该方法切实可行，可以作为土壤样品的实际测定。本组实际样品数目较少，有待于更多的样品进行检验和充实。

5 结论与建议

5.1 主要结论

通过本项研究建立了土壤中中有机物的分析方法，为今后进一步开展这方面的研究工作提供了可能并打下了一定基础。

1. 本项研究工作基本确立了土壤中中半挥发性有机物的分析方法。方法的检出限在 0.01ng/g - 1.10ng/g 之间，基本满足实验要求。在选定的浓度范围对标准样品标准曲线的测定，表明具有良好的线性关系，各组分的相关系数均大于 0.99。方法的回收率在 55.73% - 119.28% 之间，方法的相对标准偏差在 2.88% - 27.64%，可以保证该方法对土壤中半挥发性有机物的测定。当然近一步调整仪器状态（例如：增大电子倍增器电压等），可以进一步降低方法的检出限。

2. 通过对土壤样品几种前处理方法，即振荡提取、超声提取和索氏提取的研究遴选，并通过精密度实验和加标回收实验得出，超声提取（三次提取，每次提取 20 分钟；提取溶剂选择正己烷/二氯甲烷=1:1）提取效果较好。该土壤前处理方法具有节省溶剂，处理时间短，回收效果好的特点，确定其作为土样前处理的方法。

3. 通过对甲醇、丙酮、正己烷、二氯甲烷和环己烷，单一溶剂及其相互混合溶剂的对比实验，分析数据得出，对于土壤中半挥发性有机物提取，正己烷/二氯甲烷=1:1 混合溶剂的提取能力较强。

5.2 存在的问题及建议

1. 本实验只是选择了实验室现有条件下的三种前处理方法进行比较的。而对于土壤样品其余的前处理方法没有研究。同时，所用超声提取器频率是固定的（频率为 35KHz），未能对不同频率与有机物提取的关系进行研究。

2. 本实验仅对几种常用溶剂的提取效果进行研究，而有机溶剂种类极多，

本次实验没有涉足其他溶剂。对于混合溶剂，考虑到操作简单、便于控制，本实验仅选择了混合比例为 1: 1，而以其他比例混合，可能效果更好。

3. 样品浓缩方面，很多人都做了关于浓缩体积的研究，浓缩体积应控制在一定量（约 1mL），太少则样品中污染物损失较大。特别指出的是，有些混合溶剂在大体积时是可以混融的，但当浓缩后出现分层现象，这种样品浓缩时，转移样品时洗液应选择混合溶剂密度较大的一种为宜。

致 谢

本文是在导师金晓媚，副导师何江涛副教授和刘菲副教授的精心指导下完成的，感谢导师们三年来的关心、指导和教诲。导师严谨求实的科学态度，热心助人，严于律己，不求虚名的品质对学生将是一生的鞭策。

在这个课题组里，我得遇良师，感到了家庭般的温暖。我永远不会忘记沈照理老师、钟佐桑老师、汤鸣皋老师、蒋景诚老师、陈鸿汉老师、崔卫华老师、刘明柱老师对我科研、生活和工作上的关怀与帮助。真诚地感谢你们，发自内心的给予我的所有的这一切。

本论文是在中国地质大学(北京)水资源与环境学院环境工程实验室完成的。在此我要向王玉璠博士、晁怀京博士、李 烨博士、史敬华博士、毛德强博士、孙玉梅硕士、刘明亮硕士、洪连松硕士、彭青华硕士、王红梅硕士、唐文元硕士、孙帅勤硕士、杨文丰硕士、王 皓硕士、吕超寅硕士、戴文育硕士等所有帮助和关心我的人表示感谢。

同时在攻读硕士学位期间，我的爱人许春雪给予了我极大的支持和鼓励，在此表示衷心的感谢！

本论文完成之际，衷心对支持本文工作的人们表示感谢，同时向本文评阅、评议、答辩委员会的专家和老师致以诚挚的谢意。

最后，谨以此文献给不仅给了我生命，而且为我的成长历尽心血的我的伟大的父母双亲！

参考文献

- [1]徐晓琳,李红莉等,我国水生生态系统优先控制有机污染物的研究现状,环境科学研究,2003,16(2):27-30
- [2]Zhang Jiasi(章家思) and Xu Qi(徐琪).The forming characteristics of urban soil and its protection [J].Soil(土壤)1997,4:189-193
- [3]Iwata Hisato, Tanabe Shinsuke. Distribution of persistent organochlorines in the oceanic air and surface seawater and the role of ocean on their global transport and fate. Environ. Sci Technol.1993.27(6):1080-1098
- [4]姚子伟,江桂斌,蔡亚歧,等. 北极地区表层海水中持久性有机污染物和重金属污染的现状. 科学通报. 2002. 47(15):1196-1200
- [5]Ron van der Oost, Antoon Opperhuizen, Karel Satumalay, *et al.* Biomonitoring aquatic pollution with feral eel (*Anguilla anguilla*) I. Bioaccumulation: biota~sediment ratios of PCBs, OCPs, PCDDs and PCDFs. Aquatic Toxicology. 1996.35(1):21-46
- [6]朱忠林. 农药污染与人体健康. 环境保护. 1994. 6. 45-47
- [7]陶雪琴,党志,卢桂宁,等.2003.污染土壤中多环芳烃的微生物降解及其机理研究进展[J].矿物岩石地球化学通报,22(4):356-360
- [8]Chen J, Chen S.2005. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons by low density polyethylene from liquid model and roasted meat [J]. Food Chemistry, 90(3):461-469
- atmospheric particles in the metropolitan area of Porto Alegre, Brazil [J]. Atmospheric Environment. 2005,39:1609-1625
- [12]Fang G C, Wu Y S, Chen M H, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons study in Taichung, Taiwan during 2002-2003[J]. Atmospheric Environment.2004,38:3385-3391
- [13]US EPA Method 3550 Ultrasonic Extraction [S]
- [14]Turlough FG. J Environ. Monit, 1999, 63(1):63-67

- [15]王 芳 蒋 新 赵振华 汪立刚 卞永荣 郜红建. 土壤中有有机氯农药的多残留分析技术. 环境化学 2004,5(23):591-595
- [16]黄业茹,施钧慧,唐 莉. GC/MS 分析环境样品中的多氯联苯(PCBs). 分析测试技术与仪器 2000,6(4):216-224
- [17]Park S S, Kim Y J, Kang C H. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Seoul, Korea[J]. Atmospheric Environment. 2002, 36:2917-2924
- [18]Hayakawa K, Tang N, Akutsu K, et al. Comparison of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulates collected in downtown and suburban Kanazawa Japan [J]. Atmospheric Environment. 2002, 36:5535-5541
- [19]万大娟,李顺义,舒月红,张丽,贾晓珊. 土壤和沉积物中 1,2,4-三氯苯的超声波提取. 中山大学学报(自然科学版), 2005, 3(44):102-104
- [20] US EPA Method 3546 Microwave Assisted Extraction [S]
- [21]卜玉兰,郭振库.微波萃取技术.色谱,1997,15(6): 499-501
- [22]Lopez-Avila V, Young R, Beckert W F. Stability of organic pollutants during microwave-assisted extraction from solid matrices. JAOACInt, 1998, 81(2):462-476
- [23]杨 云 栾 伟 罗学军 李攻科. 微波辅助萃取-固相微萃取联用 气相色谱-质谱法测定土壤中的扑草净. 分析化学(FEN XI HUA XUE) 研究报告 2004, 6(23):775-778
- [24]Vazquez B E, Lopez M P, Lopez Mahia P, et al. Optimization of microwave assisted extraction of hydrocarbons in marine sediments: comparison with the soxhlet extraction method [J]. Fresenius. J Anal Chem. 2000, 366(3):283-288
- [25]Tomaniov M, Hajalov J, Pavelkajr J, et al. Microwave assisted solvent extraction-a new method for isolation of polynuclear aromatic hydrocarbons from plants[J]. J Chromatogr A. 1998, 827(1):21-29
- [26]Budzinski H, Letellier M, Garrigues P, et al. Optimisation of the microwave assisted extraction in open cell of polycyclic aromatic hydrocarbons from soils and sediments: Study of moisture effect[J]. J Chromatogr A. 1999, 837(1/2):187-200
- [27]Lopez-Avila V, Young R, Beckert W F. Stability of organic pollutants during microwave-assisted extraction from solid matrices. JAOACInt, 1998, 81(2): 462-476
- [28]US EPA Method 3561 Supercritical Fluid Extraction of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons [S]

- [29]Namiesnik J, Wqrdencki W.J. High Reslout.Chromatogr, 2000,23(4): 297-303
- [30]Salleh SH, Saito Y, Jinno K.Anal. Chim.Acta, 2000,418(1) 69-77
- [31]翁建华 黄连芬. 超临界二氧化碳萃取— GC/MS 测定土壤中的多环芳烃. 中国环境监测 Environmental Monitoring in China 1996 ,12 (2):9-12
- [32]王 烈 高 颖. 超临界流体萃取和高压液相色谱法测定土壤中焰红染料.中国公共卫生,2000,6(16):545-546
- [33]Yang Y, Gharaibeh A, Hawthorne S B, et al. Combined temperature modifier effects on supercritical CO₂ extraction efficiencies of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental samples [J]. AnalChem.1995, 67:641-646
- [34]Miege C, Dugay J, Hennion M C.J, Chromatogr.A, 1998, 823(1~2): 219-230
- [35]崔兆杰,周长利,张春阳,等.超临界流体分级萃取正构烷烃和多环芳烃[J].分析测试学报.1996,15(6):72-76
- [36]高连存 崔兆杰 张春阳 王淑仁. 超临界流体萃取环境模拟样品中多环芳烃的收集方法研究. 色谱 1996,1(14):1-4
- [37] US EPA Method 3545 Pressurized Liquid Extraction [S]
- [38] David MD, Seiber JN. Anna. Chem., 1996,68:3038-3044.
- [39]Berset J D, Ejem M, Holzer R, et al.1999. Comparison of different drying extraction and detection techniques for the determination of priority PAH in background contaminated soil samples [J] . Anal Chim Acta ,383(3): 263-275
- [40]Hubert A, Wenzel K D, Weissflog M M L, et al. High extraction efficiency for POPs in real contaminated soil samples using accelerated solvent extraction [J]. AnalChem. 2000,72:1294) 1300
- [41]Barra R, Popp P, Quiroz R,et al. Persistent toxic substances in soils and waters along an altitudinal gradient in the Laja River Basin, Central Southern Chile[J]. Chemosphere.2005, 58(7): 905-915
- [42]Li K, Landriault M, Fingas M, et al. Accelerated solvent extraction (ASE) of environmental organic compounds in soils using a modified supercritical fluid extractor [J]. J Hazardous Materials.2003, 102(1): 93-104
- [43]李冬梅. 利用加速溶剂萃取仪测定食品中有机磷农药残留方法探讨. 第一届全国分析样品制备技术学术报告论文集(成都), 2005: 84-88

- [44]江桂斌等.环境样品前处理技术. 化学工业出版社出版社, 2004:381
- [45]阎吉昌等.环境分析(第一版), 2002: 736
- [46]朱雪梅, 郭丽青, 崔艳红, 等. 污灌水稻土有机氯农药残留分析的样品净化. 环境化学, 2002.21(2): 177-182
- [47]许行义, 刘劲松, 庞晓露. 土壤中有机氯农药残留分析前处理方法研究. 浙江科技学院学报, 2003.15 增刊:36-38
- [47]Mariana Gonzalez, Karina S.B. Miglioranza, Julia E. Aizpún de Moreno, *et al* . Evaluation of conventionally and organically produced vegetables for high lipophilic organochlorine pesticide (OCP) residues. Food and Chemical Toxicology. 2005. 43(2): 261-269
- [48]Annika Smeds, Pekka Saukko. Identification and quantification of polychlorinated biphenyls and some endocrine disrupting pesticides in human adipose tissue from Finland. Chemosphere. 2001. 44(6):1463-1471
- [49]李樱, 储晓刚, 仲维科, 等. 凝胶渗透色谱-气相色谱同时测定糙米中拟除虫菊酯、有机氯农药和多氯联苯的残留量. 色谱, 2002. 22(5): 551-554
- [50] John Andrew Mahugija Marco, Michael A. Kishimba. Concentrations of pesticide residues in grasses and sedges due to point source contamination and the indications for public health risks, Vikuge, Tanzania. Chemosphere. 2005. 61(9): 1293-1398
- [51]土壤环境监测技术规范. 国家环境保护总局,2004

个人简历

基本情况

姓 名： 段学堂

性 别： 男

出生年月： 1978 年 12 月

籍 贯： 河北邯郸

政治面貌： 党员

导 师： 金晓媚 何江涛 刘 菲

专业方向： 环境水文地质

教育背景（从大学开始）

2004.09——至今 中国地质大学（北京） 水资源与环境学院

水文学及水资源 硕士在读

1998.09——2002.07 河北科技大学 环境科学与工程学院

工业分析 工学学士