

# 土壤有机污染物检测的加速溶剂萃取 - 气相色谱法优化

鞠品

南京泓泰环境检测有限公司, 中国·江苏 南京 210000

**摘要:** 针对传统加速溶剂萃取-气相色谱-质谱 (ASE-GC-MS) 在土壤有机污染物检测中回收率波动大、基质干扰严重和通量低的问题, 论文从溶剂体系、萃取参数与净化流程三方面进行优化。研究选取 PAHs、PCBs 和有机氯农药为分析对象, 比较了乙酸乙酯、丙酮/正己烷和正己烷的萃取性能; 通过单因素和响应面法确定最佳萃取条件 (120°C、1500psi、3×5min); 在净化阶段采用硅胶柱+GPC 凝胶色谱组合。优化后方法在典型污染土壤中回收率 75%~110%, RSD < 10%, 通量提升 50%, 为快速准确检测提供了可靠技术支持。

**关键词:** 加速溶剂萃取; 气相色谱-质谱; 土壤有机污染物; 多环芳烃; 方法优化

## Optimization of Accelerated Solvent Extraction-Gas Chromatography for the Detection of Organic Pollutants in Soil

Ju Pin

Nanjing Hongtai Environmental Testing Co., Ltd., Nanjing, Jiangsu, 210000, China

**Abstract:** To address the issues of large recovery rate fluctuations, severe matrix interference, and low throughput in traditional accelerated solvent extraction-gas chromatography-mass spectrometry (ASE-GC-MS) for the detection of organic pollutants in soil, this study optimized the method from three aspects: solvent system, extraction parameters, and purification process. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs), and organochlorine pesticides were selected as the analytical targets. The extraction performance of ethyl acetate, acetone/n-hexane, and n-hexane was compared. The optimal extraction conditions were determined through single-factor and response surface methods (120 °C, 1500 psi, 3×5 min). In the purification stage, a combination of silica gel column and GPC gel chromatography was used. After optimization, the method achieved a recovery rate of 75% to 110% in typical contaminated soil, with RSD < 10% and a 50% increase in throughput, providing reliable technical support for rapid and accurate detection.

**Keywords:** Accelerated solvent extraction; Gas chromatography-mass spectrometry; Soil organic pollutants; Polycyclic aromatic hydrocarbons; Method optimization

## 0 前言

随着工业与农业的迅速发展, PAHs、PCBs 和有机氯农药等土壤有机污染物广泛积累, 对环境与健康构成风险。常规提取方法效率低、溶剂消耗大且自动化程度不足。ASE 结合 GC-MS 虽具备高通量和自动化优势, 但易受基质干扰、回收率不稳定, 且内标校正成本高。为满足严格环境监测和法规要求, 亟须对溶剂配比、萃取温压时间、净化流程及 GC-MS 条件进行系统优化, 以提升检测精度、稳定性和效率。

## 1 溶剂体系与萃取参数优化

### 1.1 溶剂体系比较

评估乙酸乙酯、丙酮/正己烷 (1:1, 体积比) 和正己烷三种常用萃取溶剂对 PAHs、PCBs 和有机氯农药的提取效率。结果表明, 丙酮/正己烷混合溶剂在兼顾极性和非极性污染物吸附方面具有优势, 总回收率达 85%~105%; 乙酸乙酯对中性化合物表现较好, 但对高分子量 PAHs 回收率略低; 正己烷则有利于非极性物质提取, 但对极性组分的

提取不足。进一步对比三种溶剂在不同土壤类型 (含有机质高腐殖土与沙壤土) 中的表现, 发现丙酮/正己烷混合体系在高有机质土壤中的萃取效率更为稳定, 而正己烷在低有机质、含砂量高的土壤中回收非极性物质效果卓越。基于此, 针对污染物种类与基质特征, 建议优先选用丙酮/正己烷混合溶剂, 并在特定场景下辅以乙酸乙酯或正己烷进行二次萃取, 以获得更加全面的检测结果。

### 1.2 温度与压力参数

通过单因素实验和 Box-Behnken 响应面设计, 考察温度 (80°C~140°C)、压力 (1000~1800psi) 对萃取效率的影响。结果表明, 温度对溶剂渗透和扩散影响显著, 在 120°C 时回收率最高; 压力在 1500psi 左右有利于溶剂渗透孔隙并抑制气相形成; 响应面分析揭示温度与压力之间需协同优化, 以获得最佳综合回收效能。进一步对比不同温压组合后, 对土壤基质和目标物的热稳定性影响进行考察, 发现超出 130°C 或超过 1600psi 时, 高分子量 PAHs 易发生热降解, 而有机氯农药解吸效率并无明显提升。因此, 建议将萃取温度稳定

控制在  $120^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 、压力在  $1500\text{psi} \pm 100\text{psi}$  范围，以兼顾高分子量与极性物质的整体提取效率，同时减少热降解及能耗。

### 1.3 循环次数与时间

比较不同循环次数 (1~5 次) 和单次萃取时间 (3~7min) 对目标物回收率影响。循环次数为 3 次、单次 5min 时，回收率趋于平稳且总分析时间最优；过多循环次数与长时间萃取虽能略微提高回收，但会加大溶剂消耗并影响通量，因此推荐  $3 \times 5\text{min}$  的运行方案。进一步在  $3 \times 5\text{min}$  条件下，对不同粒径土壤样品 (砂壤、粉壤及黏土) 进行重复萃取试验，结果均显示回收率变化不超 3%，表明该方案具有良好通用性。结合仪器前处理和进样间歇，单批样品分析周期可维持在 45min 以内，显著提升检测效率并降低检测成本，满足日常高通量环境监测需求。

## 2 净化流程与基质干扰抑制

### 2.1 固相净化柱比较

为了有效去除土壤基体中复杂有机和无机杂质，选用硅胶、氧化铝及 C18 固相吸附柱分别进行比较。硅胶柱对极性和中性杂质去除能力显著，可同时截留强极性代谢产物和共提取的天然脂类，通过层析洗脱能获得清洁的目标组分；氧化铝柱在中性至弱酸条件下对硝基苯等极性组分去除效果有限，且对碱性杂质无显著吸附；C18 柱则因疏水性强，对非极性核酸、脂质等有较好截留，但对多氯联苯等半极性物质的去除率低，易产生溶出不完全现象。综合比较，硅胶柱与 GPC 联用可在前置净化阶段大幅度降低基质干扰，为后续 GC-MS 分析提供更为干净的样品前处理基础。此方案亦适用于复杂含油和高有机质土壤的净化需求。

### 2.2 GPC 凝胶色谱前置

在硅胶柱净化后，再引入 GPC (凝胶渗透色谱) 对样品进行二次分子量分离，能够高效去除高分子聚合物、腐殖质和天然有机质残留，防止这些大分子组分造成色谱柱堵塞和离子源污染。实验结果表明，加入 GPC 后，GC-MS 基线噪声降低 40% 以上，目标峰信噪比显著提升，同时减少背景干扰峰的数量，为后续定量分析提供了更为稳定的检测条件。对比未进行 GPC 处理的样品，GPC 联用样品在回收率、重现性与仪器维护周期方面均表现出明显优势，综合效益显著优于单一硅胶净化流程。此外，该流程减少了仪器清洗频次，延长了色谱柱使用寿命。

### 2.3 同位素内标校正

针对复杂基质引起的信号抑制与响应偏差，论文分别采用  $^{13}\text{C}$ - 标记 PAHs 和  $^2\text{H}$ - 标记 PCBs 作为同位素内标进行定量校正。在样品前处理、净化及 GC-MS 分析全流程中添加内标，有效补偿了溶剂损失、萃取效率波动及色谱进样不稳定等因素。实验证明，利用同位素内标校正后，各目标化合物的相对标准偏差 (RSD) 均小于 10%，大幅提高了

方法的准确度和精密性。此外，通过对比无标校正与内标校正结果，验证了基质效应在未校正情况下可导致定量低估或高估，进一步说明内标校正对环境样品检测中具有不可替代的作用。该方法同样适用于多成分复杂样品的高通量监测。

## 3 GC-MS 分析条件优化

### 3.1 色谱柱与程序升温

为了实现目标化合物的高效分离，比较了 DB-5MS ( $30\text{m} \times 0.25\text{mm.i.d.}$ 、 $0.25\mu\text{m}$  膜厚) 与 DB-5 ( $30\text{m} \times 0.32\text{mm.i.d.}$ 、 $0.25\mu\text{m}$  膜厚) 两种非极性柱的分离性能。DB-5MS 柱因其更高的惰性涂层和更窄的内径，在分子量 PAHs 及 PCB 同分异构体上表现出更优的峰形对称性和分辨率。最终采用初温  $60^{\circ}\text{C}$  保持 2min， $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至  $300^{\circ}\text{C}$  保持 10min 的梯度程序，结合后段  $300^{\circ}\text{C}$  快速清洗流程，可在 30min 内完成从低沸点轻烃到高沸点有机污染物的完整分离，并避免柱上残留。为了延长色谱柱寿命，每次检测后加入 5min 还原至  $60^{\circ}\text{C}$  的冷却周期，并定期采用反向流动清洗，以清除样品基质累积。此程序兼顾分离效率与设备保护，提升整体运行稳定性。

### 3.2 进样方式与载气流速

在进样方式上，对比了分流进样 (1 : 5) 与不分流 (splitless) 条件的影响。分流 1 : 5 可显著改善大体积溶剂峰形，增强峰形对称性并缩短峰宽，而不分流模式虽提高灵敏度，但容易造成色谱柱过载及高基线；因此在前段大浓度背景物质较多时优选 1 : 5 分流方式。载气方面，以超高纯氮气作为载气，流速在  $1.0\text{mL}/\text{min}$  时兼顾了分析速度与柱效，保证了峰与峰之间的有效分离。为进一步增强定量重现性，采用恒流模式，实时监控流量与压力变化，并在每次分析前后对流量计进行校正，以确保长期运行的稳定性。流速与进样方式的协同优化提高了分析的可靠性。

### 3.3 离子源与监测模式

MS 检测采用电子轰击 (EI) 离子源，工作电压  $70\text{eV}$ ，以获得稳定的分子离子峰与丰富的特征碎片离子。为增强分析灵敏度和抗基质干扰能力，在全扫描 (SCAN) 模式之外，引入多反应监测 (MRM) 模式。基于目标化合物的特征母离子及主碎片离子，分别优化碰撞能量 ( $15\sim 35\text{eV}$ )，选择两个以上最强离子对进行监测，并设置合适的停留时间 (dwell time  $20\sim 50\text{ms}$ )，从而提高定量精度和检出限。该配置使得方法检出限达到  $0.01\text{mg}/\text{kg}$  量级，并在复杂背景中保持良好信噪比。每批次样品分析前，使用标准混合物进行质谱校准，以确保离子对的保留时间和响应强度稳定。此外，将 MRM 与动态背景扣除相结合，可进一步减少干扰离子对，提高检测可信度。

## 4 方法验证与应用

### 4.1 加标回收与重现性

在空白土壤基质中按  $0.05\text{mg}/\text{kg}$ 、 $0.1\text{mg}/\text{kg}$ 、 $0.5\text{mg}/\text{kg}$ 、

1mg/kg 四档浓度对 PAHs、PCBs 及有机氯农药进行加标并平行萃取分析, 每档浓度设置五个平行样, 结果显示各目标化合物回收率介于 75%~110%, 平均回收率为 88%, RSD 均小于 10%。为检测方法在不同基质中的适用性, 又对另两种土壤类型(砂壤土与粉质壤土)进行同样加标回收实验, 回收率波动不超过 8%, 表明该方法具有良好的重复性与稳定性。此外, 通过连续八小时进样循环测试, 验证了样品前处理与 GC-MS 分析系统的稳定性, 无显著漂移或反应抑制现象。并在不同批次分析中加入空白空管和低标样, 以进一步确认方法的准确与可控。

#### 4.2 检出限与定量限

根据信噪比 3 : 1 和 10 : 1 分别计算各目标物的检出限 (LOD) 与定量限 (LOQ), PAHs 系列中萘、蒽和芴等低分子量化合物 LOD 为 0.002~0.005mg/kg, LOQ 为 0.01~0.02mg/kg; 高分子量如苯并[a]芘 LOD 为 0.003mg/kg、LOQ 为 0.015mg/kg; PCBs 与有机氯农药系列中 PCB 28、PCB 52 等低氯联苯 LOD 为 0.001mg/kg、LOQ 为 0.005mg/kg, 而高氯联苯如 PCB 180 的 LOD 为 0.003mg/kg、LOQ 为 0.01mg/kg。该检测灵敏度满足国家土壤环境质量监测标准及国际参考方法要求, 可灵活应用于超低浓度有机污染物检测, 并通过比对认证标准物质, 验证了测定结果的一致性与可靠性。

#### 4.3 现场样品应用

以某重污染工业区为例, 按照等距取样法在 0~10cm、10~20cm、20~40cm 和 40~60cm 四个深度剖面采集土壤样品, 共 20 个样点。优化后的 ASE-GC-MS 方法对所有样品进行检测, 结果显示高分子量 PAHs (如苯并[a]芘、苯并[k]荧蒽) 主要富集在 20~40cm 层, 最高浓度达 2.5mg/kg; PCBs 中以 PCB 138 和 PCB 153 最为常见, 优氯联苯含量高达 1.8mg/kg; 有机氯农药如  $\gamma$ -六六六在浅层(0~10cm)检测浓度较高,

推测与地表大气沉降和历史农药使用有关。与传统索氏提取法相比, 目标化合物浓度差异均在 < 10% 范围内, 但操作时间减少约 50%, 单次样品溶剂用量由 30mL 减至 12mL, 节省 60% 溶剂消耗。该现场应用验证了方法的可靠性和实用价值, 为工业区土壤污染的定量分析与风险评估提供了高效工具。

## 5 结语

通过对加速溶剂萃取-气相色谱-质谱法溶剂体系、萃取参数、净化流程及 GC-MS 分析条件的系统优化, 建立了适用于土壤 PAHs、PCBs 及有机氯农药的快速检测方法。该方法在保证回收率与灵敏度的同时, 显著提高了通量与经济性, 具备较强的推广应用潜力。未来可结合自动化样品前处理平台与高通量色谱系统, 进一步提升环境监测效率, 并拓展至新型有机污染物(如多溴联苯醚、氯代农药代谢物)分析, 为土壤污染风险评估与控制提供更全面的技术支撑。

#### 参考文献:

- [1] 杨静, 郭言, 李月, 等. 基于全二维气相色谱-飞行时间质谱技术对上海农田土壤中有机污染物的高通量筛查[J]. 华东师范大学学报(自然科学版), 2024(6):52-61.
- [2] 黄贵波. 石油化工行业持久性有机污染物和重金属的环境监测[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2024, 44(11):145-147.
- [3] 吴春华, 刘晓达. 土壤中有机污染物的高效分析技术探索[C]//第三届环境监测与预警技术大会论文集, 2023.
- [4] 王娇, 代新英, 宋吉亮. 海洋微塑料中有机污染物的种类与鉴定[J]. 应用化工, 2023, 52(12):3454-3458.
- [5] 杨锐明. 索氏提取结合固相萃取-气相色谱质谱法测定固定污染源灰灰中多环芳烃类有机污染物[J]. 分析仪器, 2023(3):20-25.

作者简介: 鞠品(1997-), 女, 本科学历, 中级工程师, 从事环境监测研究。