

乔淞汾, 秦冲, 刘爱琴, 等. 超声萃取-高效液相色谱-串联质谱法测定土壤中三种硝基酚类化合物[J]. 岩矿测试, 2024, 43(3): 501–508. DOI: [10.15898/j.ykcs.202303170036](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202303170036).

QIAO Songfen, QIN Chong, LIU Aiqin, et al. Determination of Three Nitrophenol Compounds in Soil by Ultrasonic Extraction-High Performance Liquid Chromatography-Mass Spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2024, 43(3): 501–508. DOI: [10.15898/j.ykcs.202303170036](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202303170036).

超声萃取-高效液相色谱-串联质谱法测定土壤中三种硝基酚类化合物

乔淞汾, 秦冲, 刘爱琴, 安彩秀, 刘安*, 杨利娟, 孙凯茜, 冉卓

(河北省地质实验测试中心, 河北省矿产资源与生态环境监测重点实验室, 河北 保定 071052)

摘要: 硝基酚类化合物作为一类有机化工原料, 具有高毒性和致癌性, 可通过空气、水传播进入土壤造成污染, 危害人类健康。以往采用气相色谱法和气相色谱-质谱法直接测定硝基酚类化合物, 存在色谱灵敏度低、峰形差等问题。为提高灵敏度, 通常需要对硝基酚类化合物进行衍生化处理, 但衍生化方法步骤繁琐耗时。为实现土壤中硝基酚类化合物的快速准确分析, 本文建立了超声萃取-高效液相色谱-串联质谱法分析土壤中三种硝基酚类化合物的方法。用二氯甲烷-正己烷 (2 : 1, *V/V*) 混合溶剂超声萃取土壤中硝基酚类化合物, 在超声萃取液中加入强碱性水溶液 ($\text{pH} > 12$), 将下层有机相除去。将水溶液调至酸性 ($\text{pH} < 2$) 后, 用二氯甲烷-乙酸乙酯 (4 : 1, *V/V*) 混合溶剂萃取三种硝基酚类化合物。萃取液浓缩后用 10% 乙腈-水溶液定容至 10.0 mL, 高效液相色谱-串联质谱仪测定, 外标法定量。性能评价的结果表明方法精密度 ($\text{RSD} < 10\%$, $n=6$) 和准确度都可以满足测定要求, 三种硝基酚类化合物的方法检出限为 $0.1 \sim 0.2 \mu\text{g/kg}$, 加标回收率为 $61.7\% \sim 90.8\%$ 。本方法具有前处理简单、检出限低等优点, 可应用于土壤中硝基酚类化合物的测定和评估。

关键词: 硝基酚类化合物; 土壤; 超声萃取; 二氯甲烷-正己烷; 高效液相色谱-串联质谱法

要点:

- (1) 土壤样品的净化, 采用在提取液中加入碱性水溶液进行液液分配去除非酸性有机杂质。
- (2) 本方法灵敏度高, 2,6-二硝基酚和 4-硝基酚检出限为 $0.1 \mu\text{g/kg}$, 2,4-二硝基酚检出限为 $0.2 \mu\text{g/kg}$ 。

中图分类号: O657.72; O657.63; S151.95

文献标识码: A

硝基酚类化合物作为一类有机化工原料, 在橡胶促进剂、炸药、农药、防腐剂、染料、医药等方面都有广泛应用^[1-3]。硝基酚类化合物经大气沉降、工业废水排放和废弃物处置等多种途径进入土壤中, 导致产生严重的土壤污染问题, 并且最终通过呼吸、消化道和皮肤黏膜等方式进入体内, 对人和生物有极强的毒害作用, 影响人类的生存和发展^[4-7], 因此需要对土壤中硝基酚类化合物进行调查、监测和评价。美国环保署将 4-硝基酚、2,4-二硝基酚列入

“优先控制污染物名单”, 中国将 4-硝基酚列入环境“优先污染物黑名单”^[8-10], 中国标准《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准 (试行)》(GB 36600—2018) 中规定了 2,4-二硝基酚的土壤污染风险管制值, 同时 2,6-二硝基酚在中国众多企业中已有广泛应用, 将 4-硝基酚、2,4-二硝基酚和 2,6-二硝基酚作为研究目标物是一项重要的研究课题。

目前, 国内外对硝基酚类化合物的检测方法有气相色谱法^[11-14]、气相色谱-质谱法^[15-21]、液相色

收稿日期: 2023-03-17; 修回日期: 2023-06-04; 接受日期: 2023-08-07

基金项目: 河北省地质矿产勘查开发局科技项目“土壤中酚类化合物分析方法研究”(13000023P0069B4101215)

第一作者: 乔淞汾, 硕士, 工程师, 主要从事地质实验测试工作。E-mail: 1535722404@qq.com。

通信作者: 刘安, 硕士, 工程师, 主要从事地质实验测试工作。E-mail: 357296414@qq.com。

谱法^[22-25]和液相色谱-质谱法^[26-28]等分析方法。EPA 8041A 和 EPA 8270E 中应用气相色谱法和气相色谱-质谱法实现 2,4-二硝基酚、4-硝基酚的测定。时磊等^[12]用气相色谱法测定高含水率土壤中 4-硝基酚,检出限为 0.02mg/kg,该方法准确高效,但存在稳定性差、灵敏度低的缺点。李忠煜等^[20]用衍生化气相色谱-质谱法测定复垦土地样品中 2,4-二硝基酚和 4-硝基酚,检出限分别为 1.47 μ g/kg、3.95 μ g/kg,衍生物的稳定性更好,色谱响应值更高,但衍生化步骤相对繁琐耗时。张永兵等^[29]用液相色谱法测定土壤中 4-硝基酚,检出限为 0.02mg/kg,操作简单,但存在检出限较高、定性能力较差的问题。高效液相色谱-串联质谱法 (HPLC-MS/MS) 具有灵敏度高、选择性好、抗干扰能力强等优点,目前已被广泛应用于水中硝基酚类化合物的测定^[26-28],但应用于检测土壤中硝基酚类化合物尚未见报道。土壤中硝基酚类化合物的前处理方法有索氏提取、超声波提取、加压流体萃取、微波萃取等^[29-32]。索氏提取法具有提取效率高、设备成本低等优势,但其操作繁琐耗时;加压流体萃取和微波萃取方法快速、节能、操作方便、回收率较高、溶剂用量较少,但设备昂贵;超声波提取法相比其他前处理方法具有操作简便、提取率高、提取时间短等优点,应用更广。

为实现土壤中三种硝基酚类化合物的简单快速、灵敏准确分析,本文建立了超声萃取结合高效液相色谱-串联质谱的分析方法。通过对比不同超声萃取试剂和净化后的萃取试剂对三种硝基酚类化合物的萃取效率,确定了最优前处理条件,利用标准溶液优化色谱和质谱条件,并在最优实验条件下测定实际样品。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

液相色谱-三重四极杆串联质谱仪 (Nexera X2-SCIEX TRIPLE QUAD 5500, 日本 SHIMADZU 公司-美国 SCIEX 公司), 配电喷雾电离源 (ESI), 色谱柱为 Kinetex C18 色谱柱 (100mm $\times$ 3.0mm, 2.6 μ m, 美国 Phenomenex 公司); 超声波清洗机 (宁波新芝生物公司), 平行浓缩仪 (瑞士 BUCHI 公司)。

硝基酚类化合物混合标准溶液: 100mg/L 溶于甲醇 (美国 AccuStandard 公司)。

正己烷、二氯甲烷、乙酸乙酯、甲醇和乙腈 (色谱纯, 美国 ThermoFisher 公司); 甲酸和甲酸铵 (分析纯, 上海安谱公司); 氢氧化钠和盐酸 (分析纯, 中国国药集团)。

纯水是使用符合 GB/T 6682 中规定的一级水。

1.2 样品的制备和提取

参照《土壤和沉积物 酚类化合物的测定 气相色谱法》(HJ 703—2014) 相关规定, 进行样品的采集和保存。土壤样品为 2022 年河北省化工园区企业用地调查样品, 其制备和提取主要步骤如下。

准确称取新鲜土壤样品 10.0g, 加入适量无水硫酸钠, 研磨成流砂状后倒入 100mL 锥形瓶中, 向锥形瓶内加入 30mL 二氯甲烷-正己烷 (2:1, V/V) 混合溶剂对样品进行超声萃取, 时间为 3min, 控制超声萃取温度小于 40 $^{\circ}$ C, 再重复萃取 2 次, 每次均加入 30mL 二氯甲烷-正己烷 (2:1, V/V) 混合溶剂, 萃取步骤同上。将 3 次提取液合并倒入分液漏斗中, 加入 200mL 水, 用 5mol/L 氢氧化钠溶液调至 pH>12, 进行充分振荡、静置后弃去下层有机相, 保留水相部分。将水相用 3mol/L 盐酸调节至 pH<2, 加入 25mL 二氯甲烷-乙酸乙酯 (4:1, V/V) 混合溶剂, 充分振荡萃取, 静置后收集有机相, 再加入 25mL 二氯甲烷-乙酸乙酯 (4:1, V/V) 混合溶剂, 萃取步骤同上, 将两次萃取液合并。当萃取试剂为二氯甲烷-乙酸乙酯 (4:1, V/V) 时, 不适用高效液相色谱-串联质谱仪的上机检测, 需要将体系转换为乙腈-水溶液。所以将萃取液浓缩至 1.0mL 后更换溶剂, 加入 10.0mL 乙腈, 再浓缩至 1.0mL。用纯水定容至 10.0mL, 待测。

含水率按照《土壤 干物质和水分的测定 重量法》(HJ613—2011) 测定。

1.3 色谱-质谱条件

液相色谱条件: 流动相 A 为 0.01mol/L 甲酸铵-甲酸缓冲液, pH=4.0; 流动相 B 为甲醇; 梯度洗脱程序为: 0.0min: 60%A, 40%B; 11.0min: 10%A, 90%B; 18min: 0%A, 100%B; 20min: 60%A, 40%B; 流速 0.2mL/min; 进样体积 10 μ L; 柱温 30 $^{\circ}$ C。

质谱条件: 使用电喷雾离子源 (ESI), 负离子模式; 针电流 (NC)3mA; 离子源温度 550 $^{\circ}$ C; 喷雾电压 -4500V; 多重反应监测模式 (MRM), 质谱参数设置见表 1。按照分析条件分析三种硝基酚类标准溶液得到的总离子流图见图 1。

2 结果与讨论

2.1 实验条件的优化

2.1.1 进样溶剂

进样溶剂分别考察了乙腈与水的体积比 (10%、20%、40%、60%、80%、100%) 对三种硝基酚类化合物的影响。结果表明, 乙腈含量会影响三种硝基酚

表 1 三种硝基酚类化合物的质谱参数

Table 1 Parameters of mass spectrometry for the determination of three nitrophenol compounds.

硝基酚类化合物	母离子 <i>m/z</i>	去簇电压 (V)	子离子 1 碰撞能 (V)	子离子 2 碰撞能 (V)
2, 6-二硝基酚	183.0	-71	79.0/-30	64.1/-30
2, 4-二硝基酚	183.0	-112	108.9/-30	123.0/-22
4-硝基酚	137.9	-70	46.1/-48	91.9/-26

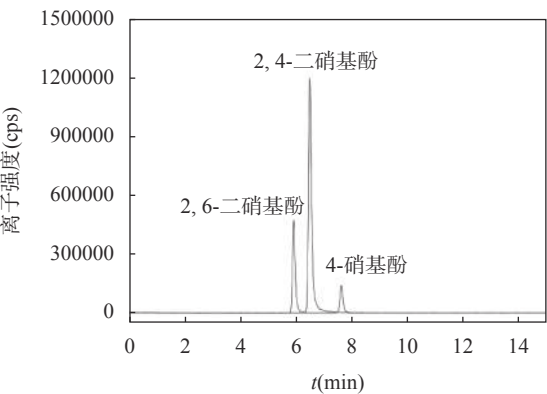


图1 三种硝基酚类化合物标准溶液的总离子流图

Fig. 1 The total ion chromatogram of three nitrophenol compounds.

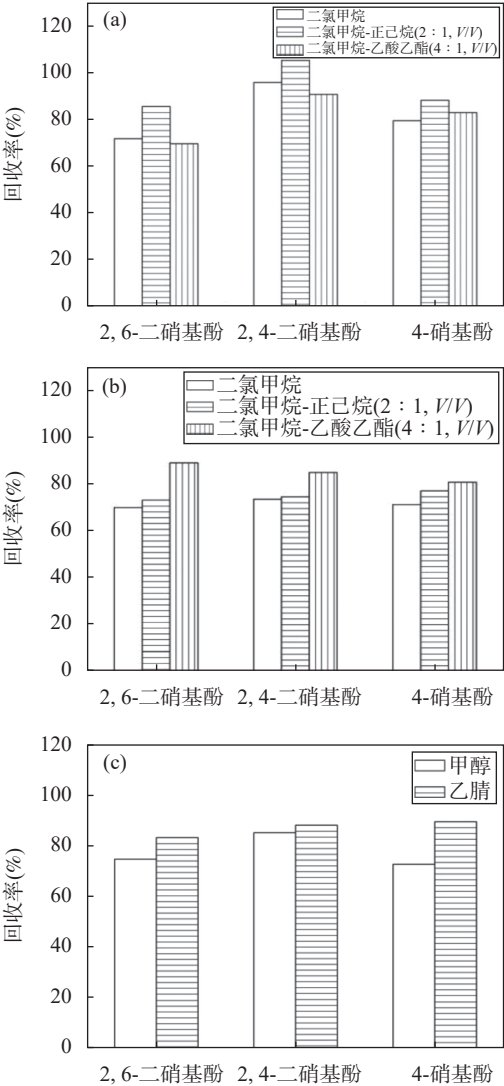
类化合物的峰形。当乙腈与水体积比>60%时,溶剂效应显著,硝基酚类化合物发生峰拖尾。当乙腈与水体积比≤20%时,三种硝基酚类化合物的强度和峰形较好,同时为避免溶剂效应,本实验选择 10% 乙腈作为进样溶剂。

2.1.2 超声萃取试剂

称取土壤样品 10.0g, 加标浓度为 5μg/kg, 分别加入二氯甲烷、二氯甲烷-正己烷 (2 : 1, *V/V*)、二氯甲烷-乙酸乙酯 (4 : 1, *V/V*) 试剂, 超声萃取 3 次, 每次均加入 30mL, 按照 1.2 节实验方法进行酸碱分配净化后平行浓缩定容待测, 比较三种提取试剂的提取效率, 平行测定 6 份, 三种硝基酚类化合物的平均回收率如图 2a 所示。由图 2a 可知, 当超声萃取试剂为二氯甲烷-正己烷 (2 : 1, *V/V*) 时, 提取效率最高。同时为减小萃取试剂的极性、脂溶性, 降低样品基质对硝基酚类化合物测定的干扰^[33], 因此本实验超声萃取试剂选用二氯甲烷-正己烷 (2 : 1, *V/V*) 混合溶剂。

2.1.3 净化后萃取试剂

在超声萃取条件和提取溶剂不变的情况下, 讨



a—超声萃取试剂; b—净化后萃取试剂; c—更换溶剂试剂。

图2 不同实验条件下三种硝基酚类化合物的回收率对比

Fig. 2 Comparison of recoveries of three nitrophenol compounds in different experimental conditions.

论净化后萃取试剂的最优条件。实验设计为: 称取土壤样品 10.0g, 加标浓度为 5μg/kg, 将超声萃取收集到的 3 次提取液合并倒入分液漏斗中, 加入 200mL 水, 用 5mol/L 氢氧化钠溶液调至 pH>12, 进行充分振荡、静置后弃去下层有机相, 保留水相部分, 将得到的水相部分用 3mol/L 盐酸调节至 pH<2。将以上净化后的水溶液, 分别加入二氯甲烷、二氯甲烷-正己烷 (2 : 1, *V/V*) 混合溶剂、二氯甲烷-乙酸乙酯 (4 : 1, *V/V*), 充分振荡萃取 2 次, 每次均加入 25mL, 最后平行浓缩至 1.0mL 左右, 然后换相加入乙腈平行浓缩至 1.0mL, 用纯水定容至 10.0mL, 待测。比较三种净化后萃取试剂的提取效率, 平行测定 6 份, 三

种硝基酚类化合物的平均回收率情况如图 2b 所示。

由图 2b 可知,当净化后萃取试剂为二氯甲烷-乙酸乙酯 (4 : 1, *V/V*),回收率较好,均在 80% 以上。二氯甲烷混合乙酸乙酯的提取效果相对较好,能有效地提取水相中的硝基酚类化合物,且混合乙酸乙酯后的溶液在下层,方便收集。因此净化后萃取试剂选用二氯甲烷-乙酸乙酯 (4 : 1, *V/V*) 混合溶剂。本文利用二氯甲烷-正己烷 (2 : 1, *V/V*) 混合试剂提取土壤中的硝基酚类化合物,提取液加入碱性水溶液后变为酚钠,去除非酸性有机杂质,再加入盐酸酸化水中的硝基酚类化合物,然后加入二氯甲烷-乙酸乙酯 (4 : 1, *V/V*) 混合溶剂反萃取硝基酚类化合物。

2.1.4 更换溶剂试剂

在超声萃取条件和净化后萃取条件不变的情况下,进一步讨论更换溶剂的最优条件。实验设计为:称取土壤样品 10.0g,加标浓度为 5μg/kg,将二氯甲烷-乙酸乙酯 (4 : 1, *V/V*) 萃取溶剂平行浓缩至 1.0mL 后,分别加入 10mL 甲醇、乙腈溶剂继续平行浓缩至 1.0mL,用纯水定容至 10.0mL,待测。平行测定 6 次,实验分别考察了更换溶剂试剂甲醇和乙腈对三种硝基酚类化合物回收率的影响,三种硝基酚类化合物的平均回收率如图 2c 所示。由图 2c 可知,三种硝基酚类化合物在更换溶剂为乙腈时,回收率优于使用甲醇的回收率,这是由于乙腈的沸点比甲醇低,可使溶剂换相更加完全。因此选择乙腈作为更换溶剂。

2.2 实验方法技术评价

2.2.1 标准曲线和方法检出限

绘制标准曲线时以目标物浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,三种硝基酚类化合物的线性回归方程、相关系数和检出限见表 2。三种硝基酚类化合物的

质量浓度均在 1 ~ 500μg/L 内与其峰面积呈线性关系。相关系数满足测定要求,均在 0.999 以上。连续分析 7 个加标浓度为 0.5μg/kg 的空白石英砂样品,计算三种硝基酚类化合物的标准偏差 (*s*),按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020) 附录 A.1 中计算公式 $MDL=s\times t(n-1, 0.99)$ 得出方法检出限。表 2 数据表明,本方法的检出限为 0.1 ~ 0.2μg/kg,建立的检测方法与 HJ 703—2014、液相色谱法^[29]、气相色谱-质谱法^[20] 研究的目标化合物结果相比显著降低了检出限,其中 2, 6-二硝基酚化合物三种方法均未检测。该方法能满足土壤中三种硝基酚类化合物的检测要求。

2.2.2 方法精密度

考察了土壤样品中 2μg/kg、5μg/kg、20μg/kg 三个水平加标浓度下三种硝基酚类化合物的回收率,根据 1.2 节实验方法进行 6 次平行测定。表 2 结果表明,三种硝基酚类化合物在三个加标水平下的平均回收率为 61.7% ~ 90.8%,相对标准偏差 (RSD) 为 3.5% ~ 7.6%。该方法具有良好的准确度和精密度,可准确测定土壤中三种硝基酚类化合物。

2.3 实际样品测定

应用本文方法对 2022 年河北省化工园区企业用地调查土壤样品 20 件进行检测,4 件土壤样品中检出 2, 6-二硝基酚和 4-硝基酚共 2 种硝基酚类化合物,实际样品结果分别为:阳性样品 1 中的 2, 6-二硝基酚浓度为 40.5μg/kg, 4-硝基酚浓度为 14.6μg/kg; 阳性样品 2 中的 4-硝基酚浓度为 22.7μg/kg; 阳性样品 3 中的 2, 6-二硝基酚浓度为 19.9μg/kg; 阳性样品 4 中的 4-硝基酚浓度为 27.2μg/kg。2, 4-二硝基酚在中国建设用地土壤第一类用地管制值为 156mg/kg, 因此该实际样品测定的结果未超管制值范围。

表 2 三种硝基酚化合物的线性回归方程、相关系数、方法检出限、精密度和加标回收率

Table 2 Linear regression equations, correlation coefficients, method detection limits, precision and spiked recoveries (*n*=6) of three nitrophenol compounds.

硝基酚化合物	线性回归方程	相关系数 (<i>r</i>)	检出限 (μg/kg)	HJ703—2014 检出限 (μg/kg)	液相色谱法 ^[29] 检出限 (μg/kg)	气相色谱-质谱法 ^[20] 检出限 (μg/kg)	加标浓度 2μg/kg (<i>n</i> =6)		加标浓度 5μg/kg (<i>n</i> =6)		加标浓度 20μg/kg (<i>n</i> =6)	
							回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)
2, 6-二硝基酚	$y=21742x-9327$	0.9997	0.1	—	—	—	61.7	5.4	70.3	4.4	68.5	4.6
2, 4-二硝基酚	$y=539061x-151658$	0.9992	0.2	80	—	1.47	73.2	5.9	90.8	3.8	79.5	3.5
4-硝基酚	$y=307087x-20313$	0.9999	0.1	40	20	3.95	62.9	7.6	73.2	3.5	63.2	4.4

注: “—”表示该方法未涉及此化合物。

3 结论

针对目前土壤中硝基酚类化合物检测的问题,建立了超声萃取-高效液相色谱-串联质谱法同时测定土壤中三种硝基酚类化合物的分析方法。经实际样品的验证,方法的精密度和准确度良好,且该方法与气相色谱法和气相色谱-质谱法检测硝基酚类化合物情况相比,样品前处理减少了衍生化前处理步骤,具有操作便捷、灵敏准确、快速高效等优点,适用于

土壤样品中三种硝基酚类化合物的分析,为研究土壤中硝基酚类化合物的污染状况提供了一种快速高效的检测手段。

目前应用高效液相色谱-串联质谱法测定土壤中硝基酚类化合物还比较少,该方法具有很好的应用前景。关于如何优化前处理步骤、扩大检测硝基酚类化合物的种类和数量,以及提高检测效率等方面,仍需开展进一步研究。

Determination of Three Nitrophenol Compounds in Soil by Ultrasonic Extraction-High Performance Liquid Chromatography-Mass Spectrometry

QIAO Songfen, QIN Chong, LIU Aiqin, AN Caixiu, LIU An*, YANG Lijuan, SUN Kaixi, RAN Zhuo

(Hebei Research Center for Geoanalysis, Hebei Key Laboratory of Mineral Resources and Ecological Environment Monitoring, Baoding 071052, China)

HIGHLIGHTS

- (1) For the purification of soil samples, alkaline aqueous solution was added to the extraction solution for liquid-liquid partitioning, removing non-acidic organic impurities.
- (2) This method had high sensitivity, and the detection limits of 2,6-dinitrophenol, 2,4-dinitrophenol and 4-nitrophenol were 0.1 µg/kg, 0.2 µg/kg and 0.1 µg/kg, respectively.

ABSTRACT: As important organic chemical raw materials, nitrophenol compounds have high toxicity and carcinogenicity, which can be transmitted into soil through air and water, causing pollution and endangering human health. In the past, nitrophenol compounds in soil were usually determined by gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry. The derivatization was usually required to improve the sensitivity, which was time-consuming and cumbersome. To achieve a rapid and accurate analysis of the three nitrophenol compounds in soil, a method of ultrasonic extraction-high performance liquid chromatography-mass spectrometry (HPLC-MS) was established. The nitrophenol compounds in soil were extracted by ultrasonic extraction with dichloromethane/*n*-hexane (2 : 1, *V/V*), and a strong alkaline aqueous solution (pH>12) was added to the ultrasonic extraction solution to remove the underlying organic phase. After the aqueous solution was adjusted to acidity (pH<2), three nitrophenol compounds were extracted with dichloromethane-ethyl acetate (4 : 1, *V/V*). The extraction solution was concentrated and diluted to 10.0 mL with 10% acetonitrile aqueous solution, and then determined by HPLC-MS. The RSDs of three nitrophenol compounds were less than 10.0%, detection limits were 0.1–0.2 µg/kg, and the recoveries were 61.7%–90.8%. This method has the advantages of simple pretreatment and low detection limit, and can be applied to the determination and evaluation of nitrophenol compounds in soil.

KEY WORDS: nitrophenol compounds; soil; ultra-sonic extraction; dichloromethane *n*-hexane; high performance liquid chromatography-mass spectrometry

参考文献

- [1] 汤茜, 范艺馨, 苏欣, 等. N/B/Fe 共掺杂生物质炭阴极制备及电芬顿降解对硝基酚[J]. [化工进展](#), 2021, 40(7): 4064–4073.
Tang Q, Fan Y X, Su X, et al. Preparation of N/B/Fe-co-doped biochar cathode for degradation of *p*-nitrophenol[J]. [Chemical Industry and Engineering Progress](#), 2021, 40(7): 4064–4073.
- [2] Xiong Z K, Zhang H, Zhang W C, et al. Removal of nitrophenols and their derivatives by chemical redox: A review[J]. [Chemical Engineering Journal](#), 2019, 359: 13–31.
- [3] 滕少香, 盛国平, 刘贤伟, 等. 芳香族硝基化合物的微生物降解[J]. [化学进展](#), 2009, 21(2): 534–539.
Teng S X, Sheng G P, Liu X W, et al. Microbial degradation of nitroaromatic compounds[J]. [Progress in Chemistry](#), 2009, 21(2): 534–539.
- [4] Li E, 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: 66–72.
- [5] 陶慧, 黄理金, 欧阳磊, 等. 氨基化共价有机骨架固相微萃取涂层用于水体中酚类的高效萃取[J]. [岩矿测试](#), 2022, 41(6): 1040–1049.
Tao H, Huang L J, Ouyang L, et al. An amino-functionalized covalent organic framework coating for highly efficient solid phase microextraction of trace phenols in water[J]. [Rock and Mineral Analysis](#), 2022, 41(6): 1040–1049.
- [6] 李易, 陆锐, 沈锦优, 等. 废水中硝基芳香化合物检测方法研究进展[J]. [环境化学](#), 2016, 35(7): 1474–1485.
Li Y, Lu R, Shen J Y, et al. Detection methods for nitroaromatic compounds in wastewater[J]. [Environmental Chemistry](#), 2016, 35(7): 1474–1485.
- [7] 朱薇, 李强, 范军, 等. GCMS 测定地表水中 12 种硝基酚含量[J]. [环境化学](#), 2021, 40(10): 3279–3282.
Zhu W, Li Q, Fan J, et al. Determination of 12 nitrophenols in surface water by gas chromatography-mass spectrometry[J]. [Environmental Chemistry](#), 2021, 40(10): 3279–3282.
- [8] Wang S G, Ma Y X, Wang L Y. Nanomaterials for luminescence detection of nitroaromatic explosives[J]. [Trends in Analytical Chemistry](#), 2015, 65: 13–21.
- [9] Xu W T, Chen J A, Qiu Y, et al. Highly efficient microwave catalytic oxidation degradation of 4-nitrophenol over magnetically separable $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{CO}_3$ composite without adding oxidant[J]. [Separation and Purification Technology](#), 2019, 213: 426–436.
- [10] Liu X Y, Wang B J, Jiang C Y, et al. Simultaneous biodegradation of nitrogen-containing aromatic compounds in a sequencing batch bioreactor[J]. [Journal of Environmental Sciences](#), 2007, 19(5): 530–535.
- [11] 马亮, 王玉功, 李玉泽, 等. 超声波提取-气相色谱法测定油田区土壤中 21 种酚类化合物[J]. [分析测试技术与仪器](#), 2019, 25(4): 273–280.
Ma L, Wang Y G, Li Y Z, et al. Determination of 21 phenolic compounds in oilfield soil by ultrasonic extraction-gas chromatography[J]. [Analysis and Testing Technology and Instruments](#), 2019, 25(4): 273–280.
- [12] 时磊, 吕爱娟, 蔡小虎, 等. 索氏提取-气相色谱法测定高含水率土壤中 21 种酚类化合物[J]. [理化检验\(化学分册\)](#), 2019, 55(8): 892–897.
Shi L, Lyu A J, Cai X H, et al. GC determination of 21 phenolic compounds in high moisture-content soil with soxhlet extraction[J]. [Physical Testing and Chemical Analysis \(Part B: Chemical Analysis\)](#), 2019, 55(8): 892–897.
- [13] 罗宇, 孟文达, 张建新, 等. 气相色谱法测定土壤样品中 21 种酚类化合物的研究[J]. [中国资源综合利用](#), 2020, 38(12): 11–14.
Luo Y, Meng W D, Zhang J X, et al. Study on determination of 21 phenolic compounds in soil samples by gas chromatography[J]. [China Resources Comprehensive Utilization](#), 2020, 38(12): 11–14.
- [14] 彭礼枚, 谭丽君, 蒋建军, 等. 固相萃取-气相色谱法测定水中 20 种酚类化合物[J]. [化学分析计量](#), 2022, 31(6): 6–9.
Peng L M, Tan L J, Jiang J J, et al. Determination of 20 phenolic compounds in water by gas chromatography with solid phase extraction[J]. [Chemical Analysis and Meterage](#), 2022, 31(6): 6–9.

- [15] 李杨, 张书芬, 邢家溧, 等. 固相萃取-气相色谱-串联质谱法检测水中 18 种酚类化合物[J]. 色谱, 2020, 38(8): 953–960.
- Li Y, Zhang S F, Xing J L, et al. Determination of 18 phenolic compounds in water by gas chromatography tandem mass spectrometry coupled with solid phase extraction[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2020, 38(8): 953–960.
- [16] 胡祖国, 曹敏, 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(2): 27–32.
- Hu Z G, Cao B, Li Z Y. Determination of seven phenols in soil by gas chromatography-mass spectrometry after ultrasonic extraction[J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(2): 27–32.
- [17] 甘志永, 李艳荣, 徐蕾, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱-三重四级杆质谱法测定水中 14 种酚类污染物[J]. 环境科技, 2020, 33(2): 54–58.
- Gan Z Y, Li Y R, Xu L, et al. Determination of 14 phenols compounds in water by headspace solid-phase microextraction coupled with gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry[J]. Environmental Science and Technology, 2020, 33(2): 54–58.
- [18] 秦冲, 冉卓, 邹佳洁, 等. 微波萃取-衍生化-气相色谱质谱联用法测定土壤中酚类化合物[J]. 冶金分析, 2022, 42(3): 59–65.
- Qing C, Ran Z, Zou J J, et al. Determination of phenolic compounds in soil by gas chromatography mass spectrometry after microwave extraction and derivatization[J]. Metallurgic Analysis, 2022, 42(3): 59–65.
- [19] 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, 29(4): 53–56.
- Zhou H, Zhang Y Q, Liu Z, et al. Determination of phenolic compounds in soil by derivatization gas chromatography mass spectrometric method[J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2017, 29(4): 53–56.
- [20] 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 Z Y, Li Y G, Li W L, et al. Determination of 19 phenolic pollutants in reclaimed land samples by derivatization gas chromatography-mass spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(2): 239–249.
- [21] 侯博, 范艳, 韩永辉, 等. 酸碱净化-改进的衍生化气相色谱/质谱法测定土壤中 11 种酚类化合物[J]. 化学试剂, 2022, 44(1): 110–115.
- Hou B, Fan Y, Han Y H, et al. Determination of 11 phenolic compounds in soil by acid-base purification-modified derivatization gas chromatography/mass spectrometry[J]. Chemical Reagents, 2022, 44(1): 110–115.
- [22] Feng Q Z, Zhao L X, Lin J M. Molecularly imprinted polymer as micro-solid phase extraction combined with high performance liquid chromatography to determine phenolic compounds in environmental water samples[J]. Analytica Chimica Acta, 2009, 650(1): 70–76.
- [23] Kueseng P, Pawliszyn J. Carboxylated multiwalled carbon nanotubes/polydimethylsiloxane, a new coating for 96-blade solid-phase microextraction for determination of phenolic compounds in water[J]. Journal of Chromatography A, 2013, 1317(19): 199–202.
- [24] 王嘉琦, 曹英华, 朱琳娜, 等. HLB 固相萃取技术 HPLC 法测定地表水中 9 种酚类化合物[J]. 分析仪器, 2022(4): 38–41.
- Wang J Q, Cao Y H, Zhu L N, et al. Detection of nine phenolic compounds in surface water by solid phase extraction with HPLC[J]. Analytical Instrumentation, 2022(4): 38–41.
- [25] 彭子芳, 李琴, 张光瑞, 等. 四氮杂杯[2]芳烃[2]三嗪键合硅胶固相萃取-高效液相色谱法测定河水中硝基苯酚和己烯雌酚[J]. 色谱, 2020, 38(1): 143–148.
- Peng Z F, Li Q, Zhang G R, et al. Solid phase extraction and high performance liquid chromatography with tetraaza[2]arene[2]-triazine bonded silica gel adsorbent for determination of nitrophenols and diethylstilbestrol in river water[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2020, 38(1): 143–148.
- [26] 华永有, 林麒, 卢翠英. 全自动固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定江水中 8 种酚类内分泌干扰

- 物[J]. 理化检验 (化学分册), 2019, 55(8): 904–911.
- Hua Y Y, Lin Q, Lu C Y. Simultaneous determination of 8 phenolic endocrine disrupting chemicals in river water by UHPLC-MS/MS with automated solid phase extraction[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2019, 55(8): 904–911.
- [27] 唐雪, 李强, 郝红元, 等. 超高效液相色谱/三重四极杆质谱-直接进样分析地表水中硝基酚类化合物[J]. *环境化学*, 2020, 39(3): 831–834.
- Tang X, Li Q, Hao H Y, et al. Simultaneous determination of nitrophenols in surface water by ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(3): 831–834.
- [28] 罗碧容, 钱蜀, 潘乐丹, 等. 高效液相色谱-串联质谱法同时测定水中 18 种酚类污染物[J]. *分析测试学报*, 2016, 35(8): 974–980.
- Luo B R, Qian S, Pan L D, et al. Simultaneous determination of 18 phenols pollutants in water samples by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2016, 35(8): 974–980.
- [29] 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 SPE-HPLC method[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 38(2): 110–114.
- [30] 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. Determination of 21 phenolic compounds in soil by ultrasonic extraction-gas chromatography[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2013, 31(11): 1081–1086.
- [31] 崔连喜, 王艳丽. 加速溶剂萃取-五氟苄基衍生化-气相色谱/质谱法测定土壤中酚类化合物[J]. *中国测试*, 2020, 46(11): 62–67.
- Cui L X, Wang Y L. GC/MS determination of phenols in soil after extraction with ASE and derivatization with pentafluorobenzyl bromide[J]. *China Measurement and Test*, 2020, 46(11): 62–67.
- [32] Mohammad H, Yadollah Y, Mohammad R, et al. Microwave-assisted extraction combined with dispersive liquid-liquid microextraction as a new approach to determination of chlorophenols in soil and sediments[J]. *Journal of Separation Science*, 2012, 35(18): 2469–2475.
- [33] 王世玉, 刘菲, 吴文勇, 等. 影响 12 种壬基酚同分异构体液液萃取效率的因素研究[J]. *岩矿测试*, 2014, 33(4): 570–577.
- Wang S Y, Liu F, Wu W Y, et al. Study on impact factors of affecting liquid-liquid extraction efficiency of 12 nonylphenol isomers[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2014, 33(4): 570–577.