

固相萃取-基质匹配法检测地下水中多环芳烃

张永涛¹, 张莉^{1*}, 李晓亚¹, 桂建业¹, 李桂香²

(1. 中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 河北石家庄 050803; 2. 澳实分析检测(上海)有限公司, 上海 201206)

摘要 [目的]建立固相萃取-基质匹配法检测地下水中多环芳烃的方法。[方法]采用固相萃取提取目标物,采用基质标准进行定量计算。[结果]匹配基质溶剂校正,消除了部分基质效应,目标物在浓度较低时,均表现出较高的准确度和精密度。[结论]检出限(LOD)均低于2.0 ng/L,采用基质匹配法定量限(LOQ)均在10.0-20.0 ng/L,回收率为70.0%~120.0%。

关键词 多环芳烃;固相萃取;基质匹配法;基质效应;气相色谱-质谱

中图分类号 S181.3 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2017)12-0037-03

Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Groundwater with Extraction Standard Correction Method by Solid Phase Extraction

ZHANG Yong-tao, ZHANG Li*, LI Xiao-ya et al (Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, CAGS, Shijiazhuang, Hebei 050803)

Abstract [Objective] To determine polycyclic aromatic hydrocarbons in groundwater by solid phase extraction and matrix matching. [Method] Using solid phase extraction to extract target compound separates target compound, quantitative calculation was conducted by matrix standard. [Result] Extraction standard correction method eliminates part matrix effect and when target compound was in low concentration, it will show higher accuracy and precision. [Conclusion] LOD was below 2.0 ng/L. Using extraction standard correction method, LOD was always between 10.0-20.0 ng/L and recovery between 70.0%-120.0%.

Key words Polycyclic aromatic hydrocarbons; Solid phase extraction; Extraction standard correction method; Matrix effect; Gas chromatography-mass spectrometry

多环芳烃类化合物是一类广泛存在的环境有机污染物,也是最早被发现的化学致癌物之一^[1]。早在1976年美国环保局提出的129种“优先治理污染物”之中,多环芳烃污染物有16种。我国新颁布的饮用水标准将该类污染物作为必检项目之一^[2-3]。

水中多环芳烃类化合物的富集提取技术比较成熟,对于该类化合物的分析检测,基质效应是普遍存在的现象^[4-7],基质的放大效应往往使一些项目的回收率达200%左右,如萘、菲、芴等。基质效应消除方法有多种,基质净化法^[8]造成预处理程序增加,且易造成目标物的损失;分析保护剂法在保护剂的选择上有较严格的条件限制^[8-9],且难以从根本上解决基质效应增强问题;最实际的解决基质效应的方法是利用不含目标物的基质标准溶液校准,可同等程度地补偿标准溶液和样品溶液中目标物的响应。实现严格的基质匹配不现实^[8],采用一定手段将样品自身的基质成分降到较低水平,可以实现样品之间基质差异的最小化。液液萃取由于其萃取目标的广泛性难以达到这一要求,而固相萃取^[10-11]具备这一功能。试验证明,采用固相萃取预处理样品,快捷的K-D浓缩,基质匹配溶剂法标准校正,可有效消除基质成分干扰,测定结果更加真实可靠。笔者对比研究了自制纯水基质标准校正法和自来水基质标准校正法,确定了基质标准校正法的准确性,旨在为准确检测地下水中多环芳烃提供科学依据。

1 材料与方 法

1.1 仪器与试剂 TRACE DSQ 气质联用仪(美国 Thermo

公司);MTN-2800W 氮吹仪(天津恒奥公司);HA-20 固相萃取仪(天津恒奥公司);AP-02 真空泵(天津恒奥公司);C₁₈固相萃取小柱(SUPELCO);规格6 mL/500 mg;K-D 浓缩装置:三球管、二球管、15 mL 定量瓶(SUPELCO);丙酮(TE-DIA);二氯甲烷(TEDIA);甲醇(TEDIA);水(TEDIA);无水硫酸钠(优级纯);防爆剂:黑色碳化硅(400 °C 烘烤)。

标准品:萘、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并(a)蒽、屈、苯并(b)荧蒽、苯并(k)荧蒽、苯并(a)芘、茚并(1,2,3)芘、二苯并(a,h)蒽、苯并(g,h,i)芘(美国、SUPELCO 公司),内标菲-d₁₀(美国 SUPELCO 公司)。

1.2 色谱条件 色谱柱:HP-5MS(30.00 m×0.25 mm×0.25 μm)柱。色谱程序升温条件:初始温度50 °C,保持1 min;以8 °C/min 升至120 °C,保持2 min;12 °C/min 升至230 °C,保持1 min;5 °C/min 升至290 °C,保持4 min。进样口温度:240 °C;连接杆温度:270 °C;进样方式:不分流;进样体积:1 μL。

1.3 质谱条件 离子源:EI 源;电压:70 eV;离子源温度:270 °C;扫描方式:SIM。

1.4 样品预处理 用5 mL 二氯甲烷、5 mL 甲醇活化固相小柱,将做好模拟水样混合均匀,调整水样流速,经C₁₈固相小柱富集,用5%甲醇水溶液10 mL 淋洗萃取小柱,用6 mL 丙酮、12 mL 二氯甲烷(分2次)洗脱,收集洗脱液,经浓缩定容至1 mL,转移至上样小瓶。

1.5 基质匹配溶剂的配制 取纯水,经过与样品相同的前处理,将溶剂浓缩定容至1 mL。

2 结果与分析

2.1 基质效应的匹配 由于液-液萃取的目标物广泛,难以使目标物与基质分离,在固相萃取中非极性C₁₈小柱对多

基金项目 中国地质科学院控项目(SK07001)。
作者简介 张永涛(1976—),男,山东临朐人,高级工程师,从事水分析研究。*通讯作者,教授级高级工程师,从事水化学分析。
收稿日期 2017-03-08

环芳烃类有机物(非极性或弱极性)的高选择性使目标物在 C_{18} 小柱上有较强的保留,而基质干扰成分会穿透 C_{18} 键合相不发生保留,这种高选择吸附起到了样品基质净化作用,减少了样品间的基体成分差异。但除水体基质成分外,试验环境等环节都可能会带来复杂的基质成分,而这些方面的基质效应之和可能会大于水样自身的基质效应。该方法分别采用纯溶剂配制标准和 2 种不同的水基质溶剂配制标准。用 3 种不同基质的标准校正同一个空白加标样品,结果见表 1。通过数据对比可以看出,导致基质放大效应的主要因素是前

处理过程中多个环节所产生的基质效应总和。A 列数据中多数分析物回收率(R)超过 100.0%,其原因是其校正曲线是纯溶剂配制的标准系列,样品经预处理所带来的基质成分造成了目标物响应信号的变化引起的,而 B、C 列数据则是基质溶剂配制的标准系列,校正了样品基质效应现象而使回收率更趋于真实。16 种多环芳烃出峰时间(R_t)、参考离子、定量离子见表 2。由表 2 可知,线性相关系数(R^2)均大于 0.990 0。

表 1 不同基质标准校正同一空白加标样品所得回收率

Table 1 Rate of recovery corrected by different extraction standard

序号 No.	组分 Components	$\rho_{\text{加标}}$ ng/L	$R//\%$		
			A	B	C
1	萘	20	184.1	107.2	111.5
2	萘	20	97.2	108.3	104.2
3	萘烯	40	118.3	113.2	92.0
4	芴	20	132.1	101.2	95.1
5	菲	20	166.6	110.7	104.0
6	蒽	20	127.5	93.0	91.0
7	荧蒽	20	122.5	104.8	94.6
8	芘	20	136.3	95.2	98.2
9	苯并(a)蒽	20	149.5	81.0	80.0
10	屈	20	133.5	85.5	83.0
11	苯并(b)荧蒽	20	125.1	104.0	99.1
12	苯并(k)荧蒽	20	130.3	103.4	92.0
13	苯并(a)芘	20	130.5	105.0	101.1
14	印并(1,2,3)芘	20	110.1	92.8	89.5
15	二苯并(a,h)蒽	20	112.5	96.4	92.5
16	苯并(g,h,i)芘	20	115.5	107.7	99.5

注:A. 纯溶剂标准;B. 自制纯水基质标准;C. 自来水基质标准

Note:A. Pure solvent standard;B. Pure water standard;C. Tap water standard

表 2 出峰时间(R_t)、定量参考离子及相关系数(R^2)

Table 2 Peak time(R_t), quota ion, qualitative ion and correlation coefficient(R^2)

序号 No.	组分 Components	R_t	定量离子 Quantitative ion	参考离子 Reference ion	R^2
1	萘	11.32	128	129,127	0.995 1
2	萘	15.76	152	151,153	0.999 3
3	萘烯	16.25	154	153,152	0.997 8
4	芴	17.53	166	165,167	0.998 6
5	菲	19.86	178	179,176	0.992 1
6	蒽	19.97	178	179,176	0.999 1
7	荧蒽	22.83	202	101,203	0.997 8
8	芘	23.44	202	200,203	0.998 9
9	苯并(a)蒽	27.46	228	229,226	0.995 8
10	屈	27.60	228	226,229	0.993 4
11	苯并(b)荧蒽	31.48	252	253,125	0.998 2
12	苯并(k)荧蒽	31.57	252	253,125	0.997 8
13	苯并(a)芘	32.62	252	253,125	0.999 0
14	印并(1,2,3)芘	36.49	276	138,277	0.996 3
15	二苯并(a,h)蒽	36.64	278	139,279	0.998 7
16	苯并(g,h,i)芘	37.26	276	138,277	0.995 9

2.2 方法检出限(LOD)及定量限(LOQ)评估 按 ISO 17025 的规定,LOD 是指能可靠被检出(定性)的分析信号的最小浓度值,配制较低浓度水样(1 L),经全流程处理,逐步

稀释上机检测,以 3 倍噪声对应浓度作为 LOD,LOD 为 0.27 ~ 1.60 ng/L。LOQ 是指污染物能被定量检出的最低浓度,要求回收率达到质控标准^[12]。该方法长时间内对一系列浓

度的回收率数据进行统计,在满足 R 为 70.0% ~ 130.0% (保证准确度),相对标准偏差 (RSD) 小于 15.0% (保证精密度的情况下,对 16 种多环芳烃的 LOQ 进行了评估确定,基质匹

配条件下评估的 LOQ 要大大优于无基质匹配条件下的 LOQ (表 3)。

表 3 不同基质条件下 LOQ 评估

Table 3 Limit of quantitation (LOQ) evaluation under different matrixes

序号 No.	组分 Components	A		B		C	
		LOQ//ng/L	RSD//%	LOQ//ng/L	RSD//%	LOQ//ng/L	RSD//%
1	萘	100	12.8	20	13.4	20	10.3
2	萘	100	11.9	20	11.2	20	8.2
3	萘烯	80	9.8	20	10.4	20	9.9
4	芴	60	8.9	10	9.8	10	9.1
5	菲	110	13.2	20	12.1	20	8.3
6	蒽	80	10.2	10	8.5	10	6.0
7	荧蒽	40	9.8	10	9.4	10	8.6
8	芘	40	8.7	10	8.6	10	8.9
9	苯并(a)蒽	40	9.8	10	7.8	10	9.6
10	屈	40	9.5	10	8.9	10	6.9
11	苯并(b)荧蒽	40	10.2	10	9.7	10	8.7
12	苯并(k)荧蒽	40	9.1	10	8.9	10	7.9
13	苯并(a)芘	50	8.7	10	8.7	10	6.9
14	印并(1,2,3)芘	50	8.4	10	8.6	10	8.5
15	二苯并(a,h)蒽	50	8.9	20	7.9	20	6.6
16	苯并(g,h,i)芘	50	8.4	20	7.3	20	7.9

注:A. 纯溶剂标准;B. 自制纯水基质标准;C. 自来水基质标准

Note:A. Pure solvent standard;B. Pure water standard;C. Tap water standard

2.3 实际样品回收率 对来自北京、河南、天津、河北、山东的多组样品进行基体加标检测,虽然水样本身基质不同,但由于采用固相萃取和全过程基质标准校正技术,其回收率均能控制在 70.0% ~ 120.0%。

3 结论与讨论

该研究采用 C_{18} 固相萃取小柱进行富集,利用基质标准溶液进行校正,样品回收率较好,样品回收率在 81.0% ~ 111.0%,最低方法定量限达到 10 ng/L,达到农药残留检测的要求,具有较高的推广价值。由于在样品的检测过程中不可能得到与样品基质完全相同的基质标准,因此特殊样品可能存在适用性差的情况,这有待于进一步研究。

参考文献

- [1] 郑天凌,骆苑蓉,曹晓星,等. 高分子量多环芳烃——苯并[a]芘的生物降解研究进展[J]. 应用与环境生物学报,2006,12(6):884-890.
- [2] 金银龙,鄂学礼,陈亚妍,等. 生活饮用水标准检验方法 有机物指标:GB/T 5750.8—2006[S]. 北京:中国标准出版社,2007.
- [3] 金银龙,鄂学礼,陈亚妍,等. 生活饮用水标准检验方法 农药指标:GB/T 5750.9—2006[M]. 北京:中国标准出版社,2007.
- [4] COVACI A, SCHEPENS P. Simplified method for determination of organo-

chlorine pollutants in human serum by solide-phase disk extraction and gas chromatography[J]. Chemosphere,2001,43(4/5/6/7):439-447.

- [5] 许泓,林安清,古珑,等. 果蔬中 107 种残留农药的气相色谱-质谱检测方法[J]. 分析测试学报,2004,23(3):34-38.
- [6] SCHENCK F J, LEHOTAY S J. Does further clean-up reduce the matrix enhancement effect in gas chromatographic analysis of pesticide residues in food? [J]. Journal of chromatography A,2000,868(1):51-61.
- [7] HAJŠLOVÁ J, ZROSTLÍKOVÁ J. Matrix effects in (ultra) trace analysis of pesticide residues in food and biotic matrices[J]. Journal of chromatography A,2003,1000(1):181-197.
- [8] 黄宝勇,潘灿平,张微,等. 应用分析保护剂补偿基质效应与气相色谱-质谱快速检测果蔬中农药多残留[J]. 分析测试学报,2006,25(3):11-16.
- [9] ANASTASSIADES M, MASTOVSKÁ K, LEHOTAY S J. Evaluation of analyte protectants to improve gas chromatographic analysis of pesticides[J]. Journal of chromatography A,2003,1015(1/2):163-184.
- [10] PETROVIC M, BARCELÓ D. The stability of non-ionic surfactants and linear alkylbenzene sulfonates in a water matrix and on solid-phase extraction cartridges[J]. Fresenius J Anal Chem,2000,368(7):676-683.
- [11] 张卓旻,上官良敏,刘薇,等. 固相萃取-气相色谱-质谱联用法测定人尿中 11 种蛋白同化激素[J]. 理化检验(化学分册),2008,44(9):810-814.

(上接第 36 页)

- [16] 汤洁,余孝云,林年丰,等. 生态环境需水的理论和方法研究进展[J]. 地理科学,2005,25(3):367-373.
- [17] 杨志峰,尹民,崔保山. 城市生态环境需水量研究——理论与方法[J]. 生态学报,2005,25(3):389-396.
- [18] 姜德娟,王会肖,李丽娟. 生态环境需水量分类及计算方法综述[J]. 地理科学进展,2003,22(4):369-378.
- [19] 严智勇,尹民. 黄河流域城市绿地生态需水时空特征分析[J]. 安全与环境工程,2007,14(2):35-39.
- [20] ALLEN R G, PEREIRA L S, RAES D, et al. Crop evapotranspiration guidelines for computing crop water requirements[R]. Rome:FAO,2000.
- [21] 徐鹤,褚俊英,刘家宏,等. 城市绿地生态系统合理供水辨识分析[J]. 中国人口·资源与环境,2012,22(6):136-139.

- [22] 孙红,刘智丹,彭强,等. 北京城市绿化水资源合理利用研究:基于理论供水与实际供水量的视角[J]. 资源开发与市场,2014,30(6):687-690,768.
- [23] 黄会平,曹明明,宋进喜,等. 1957-2012 年中国参考作物蒸散量时空变化及其影响因子分析[J]. 自然资源学报,2015,30(2):315-326.
- [24] 杨立成. 北京城市绿地复合系统植物耗水规律及灌溉模型研究[D]. 北京:北京林业大学,2012:66.
- [25] 崔晓阳,方怀龙. 城市绿地土壤及其管理[M]. 北京:中国林业出版社,2001:150-164.
- [26] 刘毓,吕娟,占习林,等. 济南市城市绿地土壤肥力质量综合评价及管理对策[J]. 园林科技,2014(1):18-22.
- [27] 程维新,胡朝炳,张兴权. 农田蒸发与作物耗水量研究[M]. 北京:气象出版社,1994:27.