

气相色谱-质谱法测定土壤中 16 种多环芳烃

冯小康, 朱强 (苏州国环环境检测有限公司, 江苏苏州 215000)

摘要 [目的]建立利用快速溶剂萃取(ASE)前处理技术,气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)分析土壤中的 16 种多环芳烃(PHAs)的分析方法。[方法]比较不同萃取方式、不同萃取温度、不同溶剂等对加标回收的影响。样品和硅藻土一起加入快速溶剂萃取仪的萃取池中,用丙酮-正己烷(1:1)在 100 °C 条件下萃取,萃取液经过浓缩、净化、再浓缩,上机检测。[结果]16 种 PHAs 线性关系良好,相关系数>0.99,加标回收率 76%~119%,精密度(RSD)<10%。[结论]该方法快速准确,且成本较低,非常适合土壤中的 PHAs 的检测。

关键词 气相色谱-质谱法;多环芳烃;快速溶剂萃取;土壤

中图分类号 X53 文献标识码 A

文章编号 0517-6611(2019)14-0220-04

doi:10.3969/j.issn.0517-6611.2019.14.065



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

Determination of 16 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil by Gas Chromatography-mass Spectrometry

FENG Xiao-kang, ZHU Qiang (Suzhou Guohuan Environmental Testing Co. Ltd., Suzhou, Jiangsu 215000)

Abstract [Objective] A rapid solvent extraction (ASE) pretreatment method was developed for the analysis of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PHAS) in soil by gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS). [Method] The effects of different extraction methods, extraction temperatures and solvents on the standard recovery were compared. Samples and diatomite join extraction accelerated solvent extraction apparatus with pool, with acetone-n-hexane (1:1) at 100 °C under the condition of extraction, extraction liquid through concentration, purification and concentration, computer test. [Result] The linear relationship of 16 PHAS was good, the correlation coefficient was greater than 0.99, the standard recovery was 76%~119%, and the precision (RSD) was <10%. [Conclusion] This method is rapid, accurate and low-cost, which is very suitable for the detection of PHAS in soil.

Key words Gas chromatography-mass spectrometry; Polycyclic aromatic hydrocarbons; Rapid solvent extraction; Soil

多环芳烃(PHAs)是指由若干个苯环稠或是由若干个苯环和戊二烯稠和在一起组成的稠环芳香烃类化合物^[1],是重要的环境和食品污染物,其主要来源于煤、石油、木材、烟草、有机高分子化合物等有机物不完全燃烧时产生的挥发性碳氢化合物^[2-3],微生物和高等植物的合成以及火山活动和森林火灾等也是其重要来源。1979 年美国环保局(EPA)发布了 129 种优先监测污染物,其中有 16 种多环芳烃。我国政府也已经列出 7 种多环芳烃于“中国环境优先污染物黑名单”中^[4]。PAHs 会直接进入土壤或经过降水、降尘等作用进入土壤,这样土壤就成为环境中 PAHs 的储藏库和中转站,且承担了 90% 以上 PAHs 的环境负荷^[5]。由于非线性排列的 PAHs 以及大于五环的高分子量 PAHs 占很大的比例,使得这类化合物在土壤中具有较高的稳定性,且很难被降解,导致其不断积累^[6]。PAHs 的化学性质稳定、不易水解,致癌、致畸、致突变的特性,具有生物遗传性,农作物在含 PAHs 的土壤环境中生长会吸收 PAHs,通过生物累积和放大作用,最终进入人体,给人类造成巨大的危害,尤其是苯并[a]芘被确认为有强致癌性。因此为了评价土壤中多环芳烃对人体健康的影响,必须建立高效、准确的分析方法测定土壤中多环芳烃的含量^[7]。而土壤中有有机物种类繁多、成分复杂、杂质干扰强,所以选择气相色谱-质谱法比液相色谱法更为可靠。

1 材料与与方法

1.1 仪器与试剂 气相色谱质谱联用仪(AgilentGC7890A-5975C);加速溶剂萃取仪(Thermo ASE 350);石英毛细管色

谱柱,HP-5MS 30 m×0.25 mm×0.25 μm;MultiVap-8 平行浓缩仪(北京莱伯泰科仪器股份有限公司)。

硅酸镁净化小柱(100 mg/6 mL),16 种多环芳烃混标(上海安谱公司,2 000 μg/mL);2 种替代物混标(上海安谱公司,2 000 μg/mL);5 种氘代多环芳烃内标物(上海安谱公司,2 000 μg/mL);正己烷(HPLC 级);无水硫酸钠,置于马弗炉中 400 °C 烘 4 h。3 种标准溶液用丙酮-正己烷(V:V=1:1)分别配制成为质量浓度为 40.0 μg/mL 的中间贮备液。

1.2 分析条件

1.2.1 色谱条件。进样口 270 °C,柱箱温度 90 °C(2 min)→10 °C/min→320 °C(5 min),分流比 5:1,柱流量 1.0 mL/min。

1.2.2 质谱条件。EI 离子源温度 230 °C,传输线温度 280 °C,离子化能量 70 eV,扫描方式为全扫描,扫描范围 45~450 amu。

1.2.3 加压流体萃取。萃取温度 100 °C,压力 10 342.1~13 789.5 kPa,静态萃取 5 min,二氯甲烷淋洗体积为 20%池体积,氮气吹扫 60 s,静态萃取 2 次,萃取液用无水硫酸钠干燥。

1.3 样品采集与处理 土壤样品按照 HJ/T 166 的相关要求采集和保存样品应于洁净的磨口棕色玻璃瓶中保存。运输过程中应密封、避光、4 °C 以下冷藏。若不能及时分析,应于 4 °C 以下冷藏、避光、密封保存。保存时间为 10 d^[8]。

称取 20 g 新鲜样品加入适量硅藻土混匀,研磨成细小颗粒(约 1 mm),全部转入萃取池中,按照上述条件进行萃取,收集萃取液。使用平行浓缩仪进行浓缩至 2 mL,采用硅酸镁净化小柱进行净化(预先用 4 mL 二氯甲烷淋洗,加 5 mL 正己烷浸润),继续加入 2 次 5 mL 二氯甲烷-正己烷洗脱,收集洗脱液,浓缩后加入 50.0 μL 内标使用液,定容至 1 mL,进行

作者简介 冯小康(1990—),男,江苏兴化人,工程师,硕士,从事有机分析研究。

收稿日期 2019-02-17

GC-MS 检测。

1.4 定性与定量 分别准确加入 0、5.0、10.0、25.0、50.0、100.0 μL 多环芳烃和替代物标准使用液,再分别加入 50.0 μL 内标标准使用液,再用丙酮-正己烷混合溶剂定容至 1 mL,配制多环芳烃质量浓度分别为 0、2.0、4.0、10.0、20.0、40.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的混合标准系列,内标质量浓度 20.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。按照仪器条件,由低浓度到高浓度依次进行测定。以目标化合物浓度和内标化合物浓度比值为横坐标、目标化合物定量离子响应值和内标化合物定量离子响应值的比值与内标化合物质量浓度的乘积为纵坐标,绘制校准曲线。

1.5 质控手段 每 10 个样品做一个空白试验,测定结果中目标物浓度不超过方法检出限,否则检查试剂空白、仪器系统以及前处理过程^[8]。

校准曲线中目标化合物相对相应因子的相对标准偏差应小于等于 20%。否则说明进样口或色谱柱存在干扰,需进行维护。维护措施如下:更换进样垫、衬管等,老化或更换色

谱柱。每 24 h 分析一次校准曲线中间点浓度,其测定结果与实际浓度值相对偏差应小于等于 20%,否则须重新绘制校准曲线^[8]。

平行样品:每 10 个样品分析一对平行样,平行测定结果相对偏差小于 30%。

基体加标:每批样品(最多 20 个样品)应分析一对基体加标样品,样品回收率控制在 40%~150%。

替代物的回收率:建立替代物回收控制图,计算平均回收率 ρ 及标准偏差 S ,控制替代物的回收率在 $\rho \pm 3S$ 。

2 结果与分析

2.1 前处理方式和条件的优化

2.1.1 萃取方式的选择。针对不同的目标物选择合适的萃取方式不仅可以提高萃取效率,还可以节约时间和成本。该研究采用最常用的 3 种土壤前处理方式索氏提取、快速溶剂萃取和超声萃取来考察不同提取方式对多环芳烃回收率的影响,条件见表 1。

表 1 不同提取方法的条件^[8-9]

Table 1 Conditions of different extraction methods

方法 Method	温度 Temperature// $^{\circ}\text{C}$	时间 Time//min	循环次数 Cycle number	压力 Pressure//kPa	总溶剂量 Total solvent amount//mL
索氏提取 Soxhlet extraction	100	960	5	—	100
快速溶剂萃取 Rapid solvent extraction	100	5	2	1 500	<60
超声萃取 Ultrasonic extraction	室温	15	3	—	45

称取 3 组 20.0 g 经 400 $^{\circ}\text{C}$ 烘烤 4 h 后的石英砂,分别加入 50 μL PAHs 中间使用液(400 $\mu\text{g}/\text{mL}$),根据表 1 的条件对样品进行提取,其他处理条件相同,结果见图 1。从图 1 可以看出,索氏提取的回收率和快速溶剂萃取回收率分别为 84.4% 和 84.8%,无明显差别,超声萃取法对土壤中的 PHAs 回收率较低,为 58.2%。但是索氏提取耗时长,需要的溶剂量大,成本高,操作繁琐,效率低。超声波萃取法受使用的溶

剂、湿度、样品的矿物成分影响比较大,且需多次提取、分离及过滤。加压溶剂萃取使溶剂渗透入基质内空隙更加容易,萃取效率高,萃取速度快,更充分接触其中的目标萃取物,减小了溶剂用量,温度和压力都是独立控制的而与所使用的溶剂、湿度、样品的矿物成分以及可能影响实际萃取温度的互溶萃取基体没有关系。所以该研究选择使用快速溶剂萃取法。

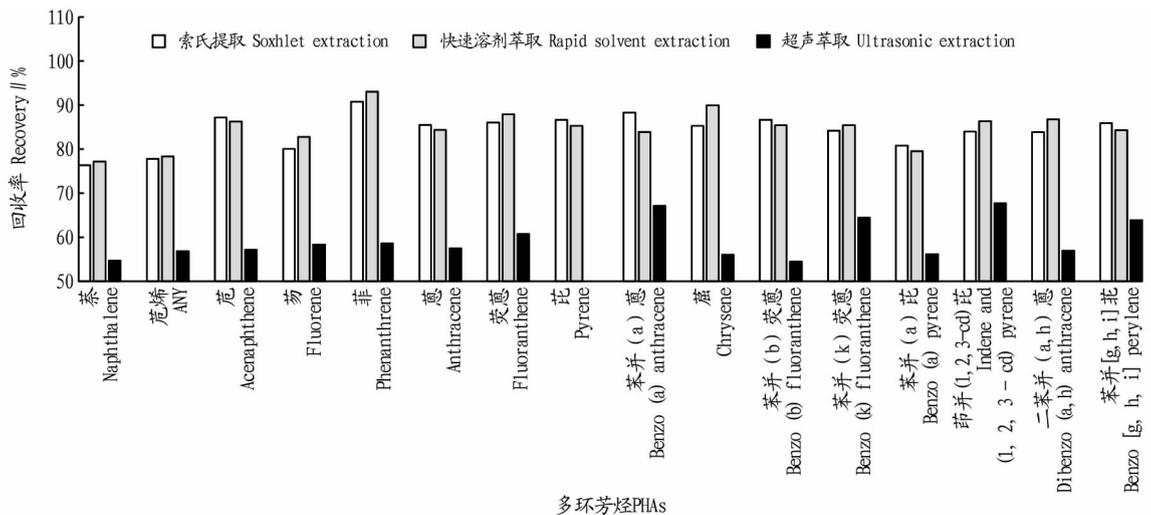


图 1 不同提取方式下 16 种 PHAs 回收率

Fig.1 Recovery of 16 PAHs under different extraction methods

2.1.2 萃取温度的优化。随着温度的升高,溶剂的黏度下降,加强了溶剂浸润基质和溶解目标分析物的能力。加入的

热能也有助于破坏样品-基质之间的作用力,增强目标分析物从基质表面扩散到溶剂中的能力。但是温度过高也会造

成目标物从溶剂中再次脱离而降低效率或者对回收率无影响^[10]。并且温度越高,萃取选择性越差。

称取3组20.0 g经400 °C烘烤4 h后的石英砂,分别加入50 μL PAHs中间使用液(400 μg/mL),在其他条件相同的情况下,温度分别设置为80、100、120 °C进行试验,结果见图

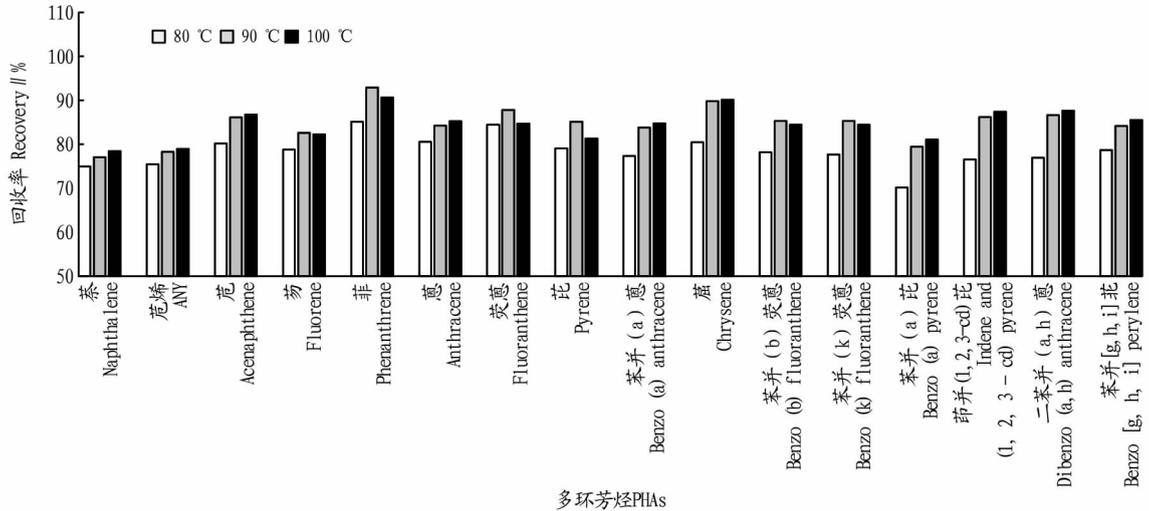


图2 不同温度下16种PAHs回收率

Fig.2 Recovery of 16 PAHs at different temperatures

2.1.3 萃取溶剂的选择。溶剂须对目标样品具有可溶性,且将基质中的其他物质保留在基质中。萃取溶剂的极性应与目标化合物的极性相匹配,“相似相溶”这句俗语非常适合,而不同极性溶剂进行混合更可以扩大可萃取样品应用范围。参考标准方法以及根据PAHs的极性,分别用非极性溶剂二氯甲烷、丙酮+正己烷(1:1)、正己烷来考察溶剂对PAHs回收率的影响。

称取3组20.0 g经400 °C烘烤4 h后的石英砂,分别加入50 μL PAHs中间使用液(400 μg/mL),采用上述条件对加标后的样品进行试验,结果见图3。从图中可以看出,二氯甲

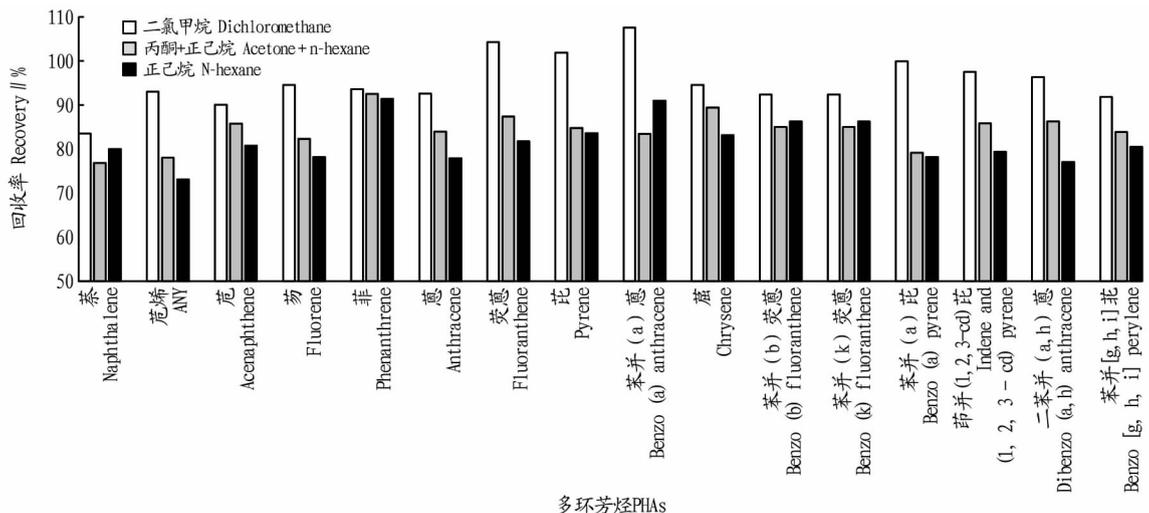


图3 不同萃取剂下16种PAHs回收率

Fig.3 Recovery of 16 PAHs under different extractants

改变压力值对分析物的回收率只有一点点作用,所以压力值不被认为是试验中的关键参数。如果延长萃取时间可

2. 低环数的PAHs由于沸点低,其回收率也略低于高环数PAHs,但温度的影响基本一致。3种不同萃取温度下的回收率分别为78.6%、84.8%、84.7%,说明温度升高后,回收率升高,但当达到一定温度后其对回收率无明显作用甚至略有降低。

烷的萃取效率明显高于其他2种萃取剂,丙酮+正己烷略高于正己烷。因为二氯甲烷的溶解能力较强,得到更多的萃取物,但是获得的萃取液中包含会干扰目标物分析的共萃物,萃取选择性也较差,浓缩后的样品往往不能直接上机,使后续成分分析试验非常困难。在实际样品的操作中发现,二氯甲烷萃取土壤后的萃取液很难净化干净,质谱图杂峰很多,不仅损伤仪器,对目标物的定性和定量都带来困扰。因此,在选择萃取剂时,不仅要考虑其对目标物的萃取效率,还要考虑实际的可操作性,该研究选择丙酮+正己烷为最佳萃取剂。

以得到更大的萃取回收率,那么可以采用提高萃取温度、更换萃取溶剂或增加萃取循环次数的方法以降低整体萃取时

间^[10]。所以压力和萃取时间的影响在该研究中不做讨论。

2.2 方法的评价 根据“1.5”质控手段,采用石英砂做空白,按照样品处理方法处理后,16 种 PHAs 都未检出,说明操作过程没有受到污染。使用优化后的方法分析“1.4”的校准曲线(表 2)。16 种 PHAs 线性良好 ($R^2 > 0.99$)。分别以 10 和 20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的目标化合物进行基体加标回收试验,回收率为 76.4%~89.0%。参考 HJ805—2016 标准的方法检出限,选择 2.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度,平行测定 10 次,方法检出限计算公式 $\text{MDL} = t_{(n-1,0.99)} \times S$ 。计算 10 次测定值的标准偏差 S ,99% 的置信区间内,自由度为 9 时, $t_{(9,0.99)} = 2.821$ 。当取样量为 20 g 时,MDL 的计算结果见表 2,目标物的方法检出限在 0.010~

0.046 mg/kg ,此方法满足标准对检出限的要求。

2.3 实际样品的测定 采集苏州市某农田土壤修复现场的土样进行分析,同时进行实际样品加标。土样在运输和存储过程中会造成污染,所以应严格按照标准方法采样和保存,样品保存于洁净的磨口玻璃瓶中。虽然受污染的农田土壤复杂的基质给分析带来了一定的困难,但是经过上述一系列处理,与标准物质出峰时间对比和利用质谱仪对目标物的离子碎片进行对比,可较准确地对物质进行定性和定量。分析结果显示(图 4),实际样品加标回收率在 76%~119%,平行样品的相对偏差在 10% 以内,满足质控要求。

表 2 16 种 PAHs 的回收率、线性范围、相关系数和方法检出限

Table 2 Recovery rate, linear range, correlation coefficient and detection limit of 16 PAHs

目标化合物 Target compound	回归方程 Regression equation	线性范围 Linear range $\mu\text{g}/\text{mL}$	R^2	检出限 Detection limit mg/kg	10 $\mu\text{g}/\text{mL}$		20 $\mu\text{g}/\text{mL}$	
					加标回收率 Adding standard recovery // %	RSD %	加标回收率 Adding standard recovery // %	RSD %
萘 Naphthalene	$y = 1.21x - 0.022$	5~200	0.999 8	0.023	82.7	0.57	89.0	1.50
萘烯 ANY	$y = 1.11x - 0.098$	5~200	0.996 7	0.012	79.5	1.72	87.1	3.00
苊 Acenaphthene	$y = 1.67x - 0.073$	5~200	0.998 8	0.019	79.9	3.33	86.6	3.44
芴 Fluorene	$y = 1.83x - 0.113$	5~200	0.997 8	0.036	79.3	2.96	85.8	4.11
菲 Phenanthrene	$y = 1.41x - 0.064$	5~200	0.998 6	0.031	80.3	2.59	87.5	2.74
蒽 Anthracene	$y = 1.40x - 0.122$	5~200	0.997 5	0.012	76.4	6.12	86.0	3.96
荧蒽 Fluoranthene	$y = 1.40x - 0.106$	5~200	0.997 8	0.013	77.3	5.28	86.5	3.51
芘 Pyrene	$y = 1.50x - 0.121$	5~200	0.996 5	0.013	77.8	4.90	84.9	4.83
苯并(a)蒽 Benzo (a) anthracene	$y = 1.25x - 0.124$	5~200	0.992 2	0.010	75.6	6.90	84.6	5.09
䟽 Chrysene	$y = 1.36x - 0.064$	5~200	0.998 1	0.010	82.1	1.07	88.5	1.86
苯并(b)荧蒽 Benzo (b) fluoranthene	$y = 1.30x - 0.110$	5~200	0.996 5	0.015	76.8	5.74	88.5	1.94
苯并(k)荧蒽 Benzo (k) fluoranthene	$y = 1.31x - 0.092$	5~200	0.998 2	0.013	83.2	0.14	88.2	2.12
苯并(a)芘 Benzo (a) pyrene	$y = 1.17x - 0.138$	5~200	0.994 9	0.012	77.0	5.59	86.1	3.81
茚并(1,2,3-cd)芘 Indene and (1,2,3-cd) pyrene	$y = 1.25x - 0.118$	5~200	0.996 3	0.014	79.5	3.33	85.5	4.34
二苯并(a,h)蒽 Dibenzo (a,h) anthracene	$y = 1.45x - 0.107$	5~200	0.997 8	0.015	79.8	3.11	86.5	3.51
苯并[g,h,i]䟽 Benzo [g,h,i] perylene	$y = 1.37x - 0.085$	5~200	0.998 6	0.046	81.0	2.01	87.0	3.14

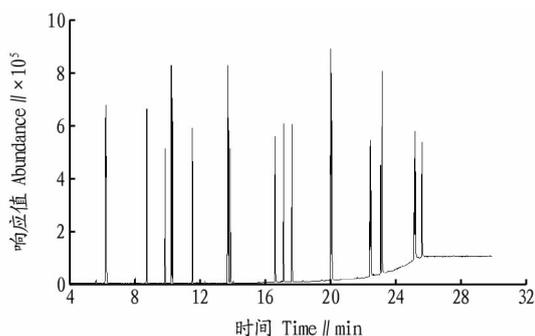


图 4 SCAN 模式下实际土壤样品加标质谱图

Fig.4 Labelling mass spectrum of actual soil samples in SCAN mode

3 结论

本研究采用快速溶剂萃取(ASE)对土壤中的 PHAs 进行提取,并比较了不同萃取方法和条件下的回收率。从该研究可知,萃取方式、萃取温度、萃取溶剂对加标回收的影响比较大,萃取压力和时间的影响较小,并且可以通过改变萃取温度和循环次数获得相同的萃取效果。萃取液经过浓缩、净化、再浓缩后,采用 GC-MS 对 16 种 PHAs 进行定性和定量分

析,通过对比优化,方法采用快速溶剂萃取、溶剂选择丙酮+正己烷在 100 $^{\circ}\text{C}$ 条件下萃取优势明显,该方法抗干扰能力强,自动化程度高,回收率和检出限均能满足质控要求,非常符合土壤中 16 种多环芳烃的检测。

参考文献

- [1] 《空气和废气监测分析方法》编委会.空气和废气监测分析方法[M].北京:中国环境科学出版社,2007.
- [2] 孙亮.灰霾天气成因危害及控制治理[J].环境科学与管理,2012,37(10):71-75.
- [3] 彭晓春,陈志良,董家华,等.白银市土壤多环芳烃污染特征[J].安徽农业科学,2011,39(33):20441-20443,20468.
- [4] 杨若明.环境中有毒有害化学物质的污染与监测[M].北京:中央民族大学出版社,2001:21,178.
- [5] 彭华,王维思.河南省典型农业区域土壤中多环芳烃污染状况研究[J].中国环境监测,2009,25(2):61-62,68.
- [6] SIMONEIT B R T, MAZUREK M A. Organic matter of the troposphere-II. Nature background of biogenic lipid matter in aerosols over the rural western United States[J]. Atmosphere environment, 1982, 16(9): 2139-2159.
- [7] 王爱霞,陈国通,邵家丽,等.气相色谱-三重四级杆串联质谱法测定土壤中多环芳烃的方法研究[J].安徽农业科学,2017,45(33):1-3,7.
- [8] 河南省环境监测中心.土壤和沉积物 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法:HJ 805—2016[S].北京:中国标准出版社,2016.
- [9] 河南省环境监测中心.固体废物 有机物的提取 加压流体萃取法:HJ 782—2016[S].北京:中国标准出版社,2016.
- [10] 宋晓娟,李海燕,尹明明,等.快速溶剂萃取-气相色谱-串联质谱法分析海洋沉积物中 16 种多环芳烃[J].色谱,2018,36(1):51-58.