

# 同位素稀释 -GC-MS/MS 法测定土壤中多氯萘含量

## GCMSMS-270

**摘要：** 本文使用岛津 GCMS-TQ8050 NX 结合 SmartDatabase\_多氯萘\_MRM 数据库建立了土壤中 13 种多氯萘的检测方法。土壤样品经过过筛，加入  $^{13}\text{C}$  同位素提取内标，经提取和净化后加入  $^{13}\text{C}$  同位素进样内标上机进行分析，内标法进行定量。实验结果显示：在 0.4~100  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内校准曲线线性良好，平均相对响应因子的  $\text{RSD}\% < 7.50\%$ 。浓度为 0.4  $\mu\text{g/L}$  标液连续进样 6 次，峰面积  $\text{RSD}\%$  范围在 1.80~6.07% 之间，精密度良好。加标实验中，称取 10 g 空白样品，添加 1 ng 的标准物质，各组分回收率在 84.61~116.14% 之间。本方法定量准确可靠，可用于土壤中新污染物多氯萘的测定。

**关键词：** 同位素稀释 气相色谱 - 三重四极杆串联质谱仪 土壤 多氯萘

### 技术特点：

- ❖ 利用三重降噪等技术，降低了仪器的检出限，可用于痕量新污染物多氯萘的检测。
- ❖ 建立了 SmartDatabase\_多氯萘\_MRM 数据库，利用数据库建立方法简单快捷。

多氯萘 (Polychlorinated Naphthalenes, PCNs) 是一类理化性质与二噁英相似的持久性有机污染物 (Persistent Organic Pollutants, POPs)，根据萘环上氯原子取代的数目和位置不同，共有 75 种同类别物。PCNs 具有持久性、生物蓄积性、远距离环境迁移潜力和生物毒性，是全球环境中普遍存在的一类 POPs。

PCNs 作为一种新污染物已受到广泛关注，“重视新污染物治理”已明确写入《中华人民共和国国民经济和社会发展第十四个五年规划和 2035 年远景

目标纲要》。土壤作为各类污染物的汇集地，其质量状况直接关系到生态安全和民生福祉。为了保障人居环境安全，管控污染地块对人体健康的风险，需要对土壤中 PCNs 含量进行监测。

本文参考《土壤和沉积物 多氯萘的测定 同位素稀释气相色谱 - 串联质谱法》建议稿，采用岛津 GCMS-TQ8050 NX 建立了土壤中 13 种 PCNs 的检测方法。该方法定量准确可靠，可用于土壤中痕量新污染物 PCNs 的测定。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

GCMS-TQ8050 NX 气相色谱 - 三重四极杆串联质谱仪

### 1.2 分析条件

色谱柱：	SH-Rxi-5Sil MS, 60 m×0.25 mm×0.25 $\mu\text{m}$		
升温程序：	80°C (1 min) _15°C /min _160°C _3°C /min _250°C _5°C /min _280°C (10 min)		
载气控制方式：	恒线速度	离子化方式：	EI
线速度：	26.1 mL/min	离子源温度：	240°C
进样方式：	不分流	接口温度：	280°C
进样口温度：	280°C	检测器电压：	调谐电压 +0.75 kV
进样体积：	1 $\mu\text{L}$	采集模式：	MRM (离子对信息见表 1)

### 1.3 样品前处理

样品前处理步骤如下流程图 1 所示。

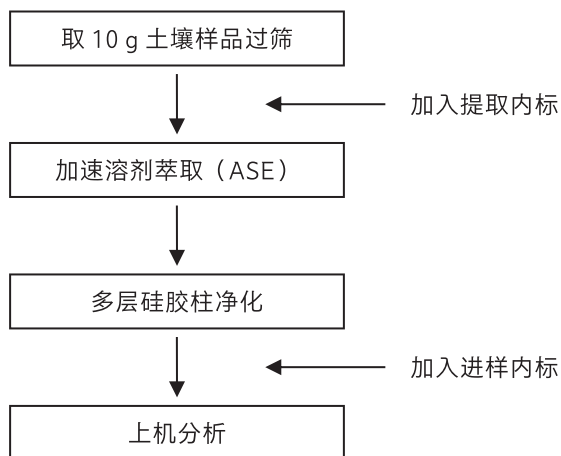


图 1 样品前处理流程图

## ■ 结果与讨论

### 2.1 标准溶液色谱图和化合物信息

13 种多氯萘和 12 种  $^{13}\text{C}$  同位素内标的混合标液色谱图如图 2 所示，各化合物信息详见表 1。

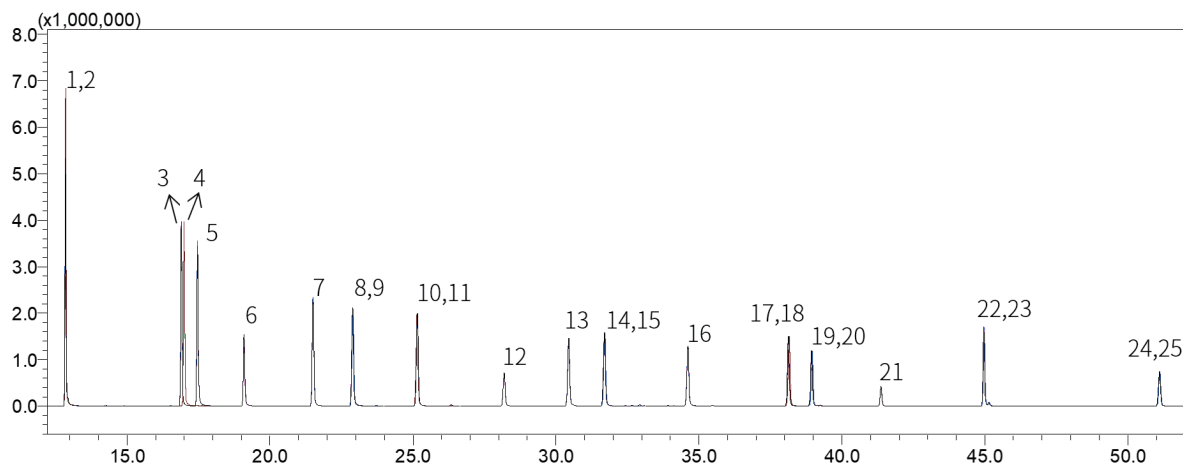


图 2 混合标液色谱图 (100 µg/L)

表 1 多氯萘和  $^{13}\text{C}$  同位素内标的保留时间及 MRM 条件

No.	化合物缩写	氯取代位置	保留时间 (min)	目标离子对	CE (V)	参考离子对	CE (V)
1	$^{13}\text{C}$ -CN-2	2-	12.841	171.90>137.10	25	173.90>137.10	25
2	CN-2	2-	12.848	161.90>127.10	25	163.90>127.10,161.90>77.00	25
3	CN-5	1,4-	16.896	195.90>126.10	27	197.90>126.10,195.90>161.10	27
4	$^{13}\text{C}$ -CN-6	1,5-	16.989	205.90>136.10	27	207.90>136.10	27
5	CN-3	1,2-	17.461	195.90>126.10	27	197.90>126.10,195.90>161.10	27

6	<sup>13</sup> C-CN-9	1,8-	19.086	205.90>136.10	27	207.90>136.10	27
7	CN-24	1,4,6-	21.499	229.90>160.10	27	231.90>162.10,231.90>160.20	27
8	<sup>13</sup> C-CN-13	1,2,3-	22.881	239.90>170.10	27	241.90>172.10	27
9	CN-13	1,2,3-	22.893	229.90>160.10	27	231.90>162.10,231.90>160.20	27
10	CN-42	1,3,5,7-	25.145	263.90>194.20	29	265.90>194.20,265.90>196.20	29
11	<sup>13</sup> C-CN-42	1,3,5,7-	25.132	273.90>204.20	29	275.90>204.20	29
12	<sup>13</sup> C-CN-27	1,2,3,4-	28.178	273.90>204.20	29	275.90>204.20	29
13	CN-46	1,4,5,8-	30.438	263.90>194.20	29	265.90>194.20,265.90>196.20	29
14	<sup>13</sup> C-CN-52	1,2,3,5,7-	31.686	309.90>240.20	29	307.90>238.20	29
15	CN-52	1,2,3,5,7-	31.702	299.90>230.20	29	297.90>228.30,299.90>228.30	29
16	CN-53	1,2,3,5,8-	34.604	299.90>230.20	29	297.90>228.30,299.90>228.30	29
17	CN-66	1,2,3,4,6,7-	38.119	333.80>264.30	29	335.80>264.30,333.80>262.20	29
18	<sup>13</sup> C-CN-67	1,2,3,5,6,7-	38.148	343.80>274.30	29	345.80>274.30	29
19	<sup>13</sup> C-CN-64	1,2,3,4,5,7-	38.930	343.80>274.30	29	335.80>264.30	29
20	CN-68	1,2,3,5,6,8-	38.954	333.80>264.30	29	335.80>264.30,333.80>262.20	29
21	<sup>13</sup> C-CN-65	1,2,3,4,5,8-	41.360	343.80>274.30	29	345.80>274.30	29
22	<sup>13</sup> C-CN-73	1,2,3,4,5,6,7-	44.955	377.80>308.30	30	379.80>308.30	30
23	CN-73	1,2,3,4,5,6,7-	44.967	367.80>298.30	30	369.80>298.30,367.80>296.30	30
24	<sup>13</sup> C-CN-75	1,2,3,4,5,6,7,8-	51.092	411.80>342.30	31	413.80>344.30	31
25	CN-75	1,2,3,4,5,6,7,8-	51.107	401.80>332.30	31	403.80>334.30,403.80>332.30	31

注：<sup>13</sup>C-CN-9 和 <sup>13</sup>C-CN-64 为进样内标，其余 <sup>13</sup>C 同位素内标为提取内标。

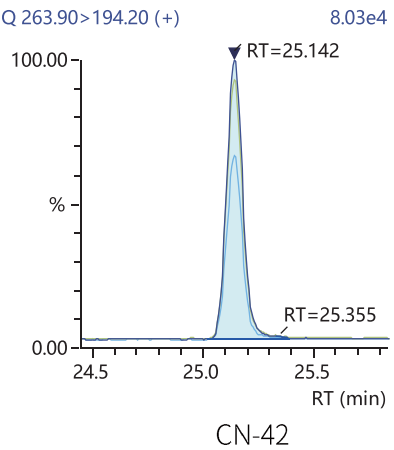
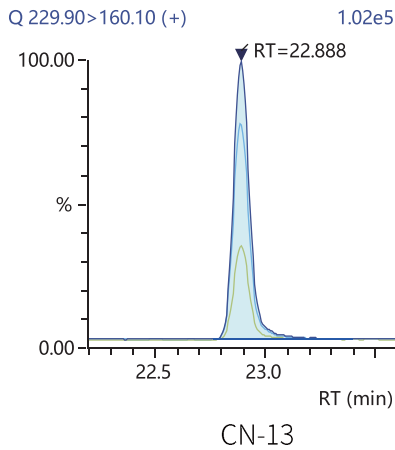
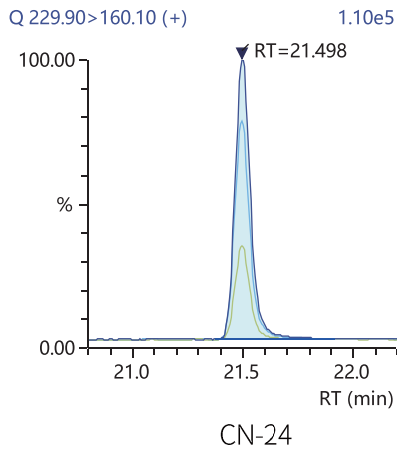
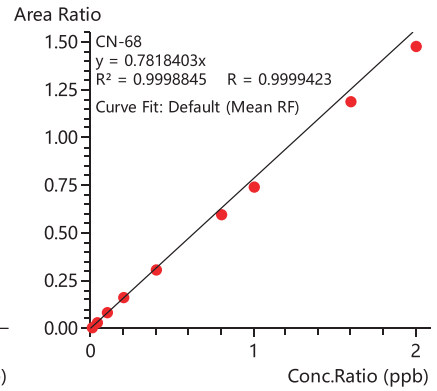
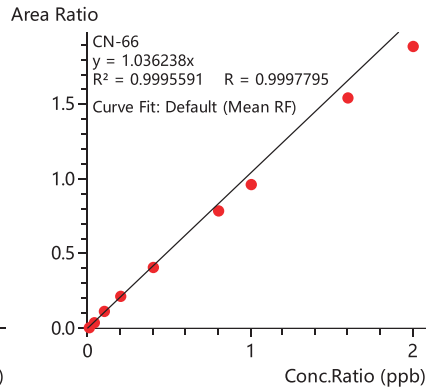
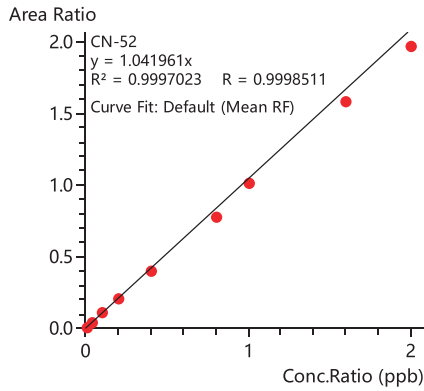
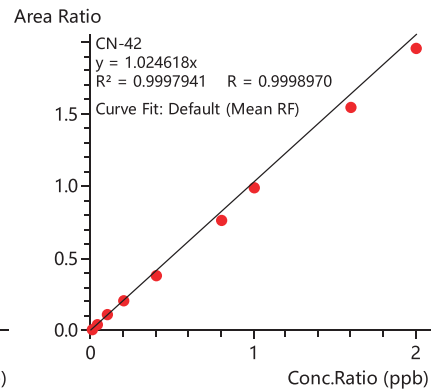
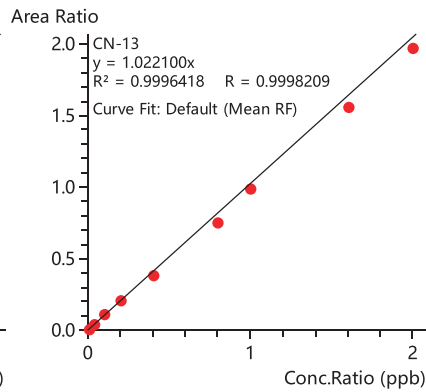
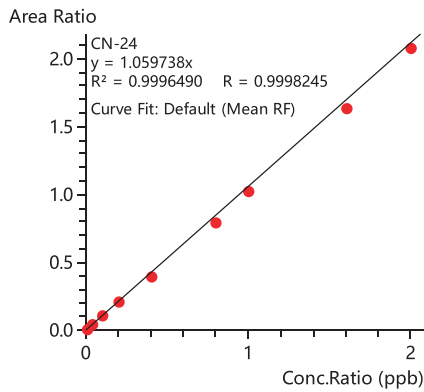
## 2.2 校准曲线

用壬烷分别配制浓度为 0.4、2、5、10、20、40、50、80 和 100 µg/L 的多氯萘标准溶液，提取内标和进样内标的浓度均为 50 µg/L。以浓度比为横坐标，峰面积比为纵坐标建立校准曲线（曲线拟合类型为平均 RF），表 2 给出了 13 种多氯萘校准曲线的相对响应因子 RSD%。部分多氯萘校准曲线和质量色谱图如图 3 所示。

表 2 多氯萘校准曲线信息、重复性和方法检出限

No.	化合物缩写	相对响应因子 RSD(%)	峰面积 RSD(%)	检出限 (pg/g)
1	CN-2	5.01	1.98	5.69
2	CN-5	5.26	4.87	10.37
3	CN-3	5.49	4.13	5.83
4	CN-24	5.89	1.86	23.81
5	CN-13	6.77	1.80	9.76
6	CN-42	6.44	2.83	22.56
7	CN-46	5.14	3.68	30.87
8	CN-52	6.57	3.13	19.34
9	CN-53	7.39	3.94	19.28

10	CN-66	7.21	2.59	13.48
11	CN-68	5.72	6.07	18.05
12	CN-73	7.38	4.41	10.87
13	CN-75	6.77	5.25	10.66



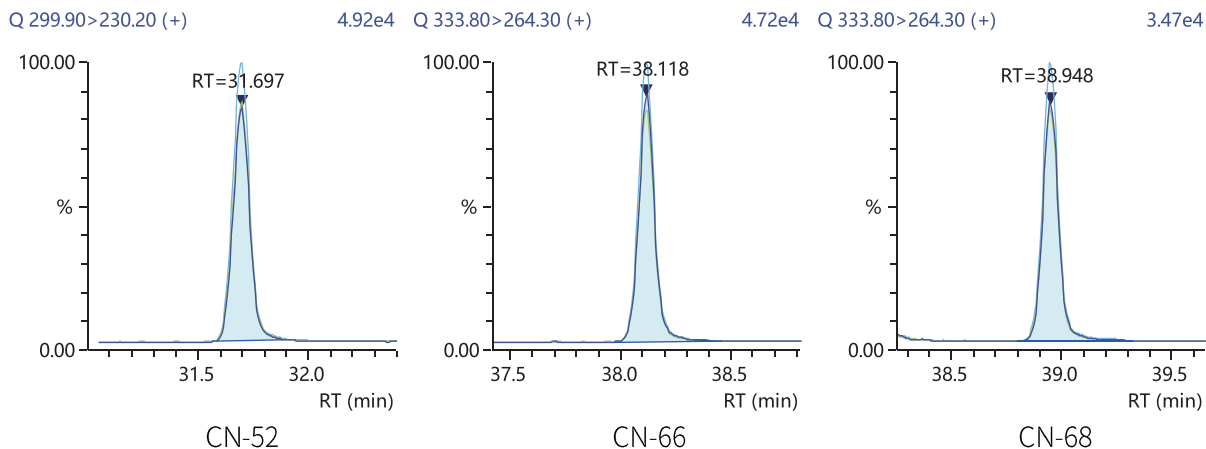


图3 部分多氯萘校准曲线及质量色谱图 (5 µg/L)

### 2.3 重复性和检出限

浓度为 0.4 µg/L 标准溶液连续进样 6 次，得到峰面积重复性结果如表 2 所示。称取 10 g 石英砂作为试样，添加 1 ng 的标准物质，按照样品分析的全部步骤，重复 7 次实验，计算 7 次浓度测定值的标准偏差 (SD)，按公式  $MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times SD$  ( $n=7$ ,  $t_{(7, 0.99)} = 3.143$ ) 计算方法检出限，结果见上表 2。

### 2.4 回收率实验

称取 10 g 空白样品，添加 1 ng 的标准物质，按照样品分析的全部步骤，平行处理 3 份，13 种多氯萘和 10 种  $^{13}\text{C}$  同位素提取内标的加标平均回收率及 RSD% 结果见表 3。

表 3 多氯萘和提取内标的加标回收率

No.	化合物缩写	平均回收率 (%)	RSD (%)	No.	化合物缩写	平均回收率 (%)	RSD (%)
1	CN-2	94.87	3.49	14	$^{13}\text{C}$ -CN-2	84.61	1.68
2	CN-5	93.76	3.12	15	$^{13}\text{C}$ -CN-6	95.05	0.88
3	CN-3	95.33	0.71	16	$^{13}\text{C}$ -CN-13	101.96	0.74
4	CN-24	95.12	3.34	17	$^{13}\text{C}$ -CN-42	103.51	0.98
5	CN-13	95.10	0.56	18	$^{13}\text{C}$ -CN-27	104.81	1.23
6	CN-42	97.58	1.08	19	$^{13}\text{C}$ -CN-52	89.06	2.07
7	CN-46	116.14	0.88	20	$^{13}\text{C}$ -CN-67	95.13	2.55
8	CN-52	97.67	2.38	21	$^{13}\text{C}$ -CN-65	109.24	0.60
9	CN-53	107.02	1.69	22	$^{13}\text{C}$ -CN-73	92.26	3.03
10	CN-66	94.34	2.86	23	$^{13}\text{C}$ -CN-75	95.68	7.19
11	CN-68	102.06	2.33				
12	CN-73	93.41	1.63				
13	CN-75	97.26	1.87				

### 2.5 样品测试

按照 1.3 进行样品前处理，样品色谱图如图 4 所示，样品测定结果见表 4。

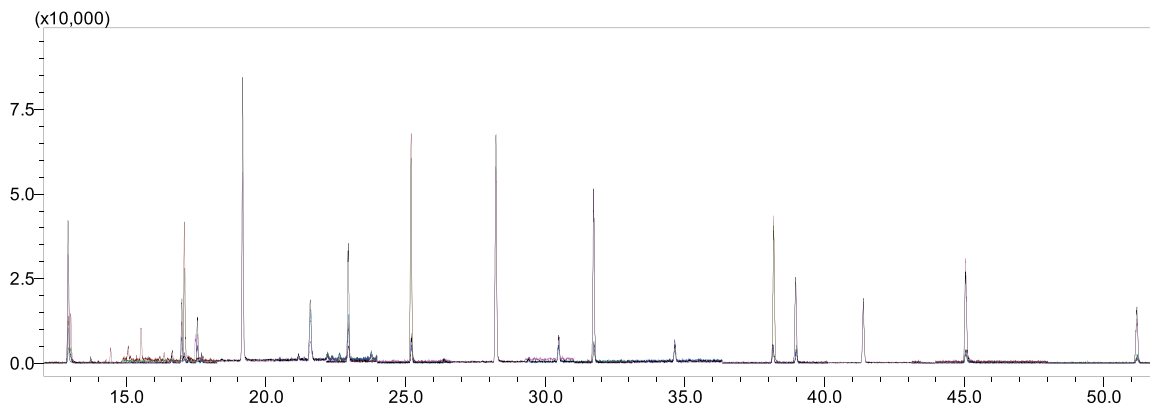


图 4 样品色谱图

表 4 样品中多氯萘含量

No.	化合物缩写	含量 (ng/g)	No.	化合物缩写	含量 (ng/g)
1	CN-2	0.99	8	CN-52	N.D.
2	CN-5	1.45	9	CN-53	N.D.
3	CN-3	0.36	10	CN-66	N.D.
4	CN-24	1.74	11	CN-68	N.D.
5	CN-13	0.63	12	CN-73	N.D.
6	CN-42	N.D.	13	CN-75	N.D.
7	CN-46	N.D.			

注：N.D. 表示未检出。

## ■ 结论

本方法参考《土壤和沉积物 多氯萘的测定 同位素稀释气相色谱-串联质谱法》建议稿，使用岛津 GCMS-TQ8050 NX 结合 SmartDatabase\_多氯萘\_MRM 数据库建立了土壤中 13 种多氯萘的检测方法。在 0.4~100  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内校准曲线线性良好，平均相对响应因子的  $\text{RSD}\% < 7.50\%$ 。浓度为 0.4  $\mu\text{g/L}$  标液连续进样 6 次，峰面积  $\text{RSD}\%$  范围在 1.80~6.07% 之间，精密度优良。本方法定量准确可靠，可用于土壤中痕量多氯萘的测定。

岛津应用云

