

# GCMS-QP2020 检测土壤中 18 种多环芳烃

## GCMS-266

**摘要:** 本文利用岛津公司的 GCMS-QP2020 气质联用仪, 建立了一种土壤中 18 种多环芳烃的测定方法。采用 WondaSepFL-PR 产品对土壤样品进行净化, 同时采用 InertCap 35 色谱柱进行分离, GCMS-QP2020 进行检测。在 5~200  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内各组分线性关系良好, 各组分相关系数均达到 0.999 以上, 检出限在 0.03~0.55  $\mu\text{g/L}$ 。100  $\mu\text{g/L}$  标准品溶液连续进样 5 针, 峰面积 RSD 均小于 4.16%。10.0  $\mu\text{g/kg}$  加标浓度的加标回收率为 77.72-97.34%。该方法简单方便, 能够有效的监测土壤中 18 种多环芳烃的含量。

**关键词:** GCMS-QP2020 气质联用仪 多环芳烃 土壤

多环芳烃 (PAHs) 是一种由二至七个不等的苯环所组成的线状, 角状或一团状的化学物质, 是目前自然界中最早发现的致癌物质, 广泛分布于水、土壤、大气等环境中。游离分布在大气、水环境中的 PAHs 最终通过沉降、地表径流等方式进入土壤, 使土壤成为环境介质中 PAHs 类化合物主要的储存库和中转站, 同时土壤又是植物的营养源, 残留于土壤中的 PAHs 通过食物链的传递最终进入人体, 对人体健康产生极其严重的危害, 数种多环芳烃已被鉴定出具有较强的致癌、致畸和致突变作用。

土壤基体复杂且多环芳烃浓度低, 不能直接测定,

分析检测具有较大的难度。现在常见的土壤中多环芳烃监测标准包括: HJ 805-2016《土壤和沉积物多环芳烃的测定气相色谱-质谱法》, HJ 784-2016《土壤和沉积物多环芳烃的测定高效液相色谱法》等, 前处理方式比较相似, 一般采用索氏提取法或者加速流体萃取法进行提取, 硅胶层析柱、硅胶镁固相萃取柱或者凝胶渗透色谱进行净化。本文参考上述标准, 采用岛津 GCMS-QP2020 气相色谱-质谱联用仪、索氏抽提和 SPE 净化, 建立了一种土壤中 18 种多环芳烃的检测方法。该方法抗干扰能力强, 检出限低, 回收率高, 重现性好, 能够有效的监测土壤中 18 种多环芳烃的含量。

## 实验部分

### 1.1 仪器

GCMS-QP2020 气相色谱-质谱联用仪

### 1.2 分析条件

色谱柱: InertCap35(30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ )

柱温程序: 50 $^{\circ}\text{C}$  (2 min)\_10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_200 $^{\circ}\text{C}$ \_5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_290 $^{\circ}\text{C}$  (20 min)

进样口温度: 300 $^{\circ}\text{C}$

流速控制方式: 恒线速度方式

线速度: 36.3 mL/min

进样方式: 不分流进样

高压进样: 250 kPa(1 min)

离子化方式: EI

离子源温度: 230 $^{\circ}\text{C}$

色谱质谱接口温度: 300 $^{\circ}\text{C}$

检测器电压: 调谐电压 +0.2 kV, 33 min 后电压自动调整为调谐电压 +0.3 kV

采集模式: SIM, 离子信息见表 1。

## 样品前处理

### 2.1 样品制备

将所采土壤或沉积物样品置于搪瓷中, 除去枝棒、叶片、石子等异物, 充分混匀。称取 10 g (精确至 0.01 g) 新鲜样品进行脱水, 加入 5 g 无水硫酸钠, 搅拌均匀, 研磨成细粒状。

## 2.2 样品提取与浓缩

采用索氏提取法，将全部样品小心转入纸质套筒中，将纸质套筒置于索氏提取器回流管中，在圆底溶剂瓶中加入 100 mL 丙酮 - 正己烷 (1:1) 提取溶液，提取 16 h，回流速度控制在每小时 4 次，收集提取液。采用旋转蒸发浓缩，35°C 减压蒸至大约 1 mL，加 5 mL 正己烷并浓缩至约 1 mL，重复此浓缩过程 2 次，将溶剂完全转化为正己烷，再浓缩至约 1 mL，待净化。

## 2.3 样品净化

采用 WondaSepFL-PR(1 g/6 mL) 小柱，先 4 mL 二氯甲烷，再 10 mL 正己烷活化，待柱充满后关闭流速控制阀浸润 5 min，打开控制阀，弃去流出液；待净化液上样，收集流出液；3 mL 正己烷分 3 次洗涤浓缩瓶，洗液全部移入柱内，收集流出液；10 mL 二氯甲烷 - 正己烷 (1:1) 洗脱，待洗脱液浸满净化柱后关闭流速控制阀，浸润 5 min，再打开控制阀，收集流出液；将收集的收集液于 35°C 下减压蒸至约 0.5 mL，加入正己烷定容至 1 mL，过 0.22 μm 有机滤膜，供 GC-MS 分析。

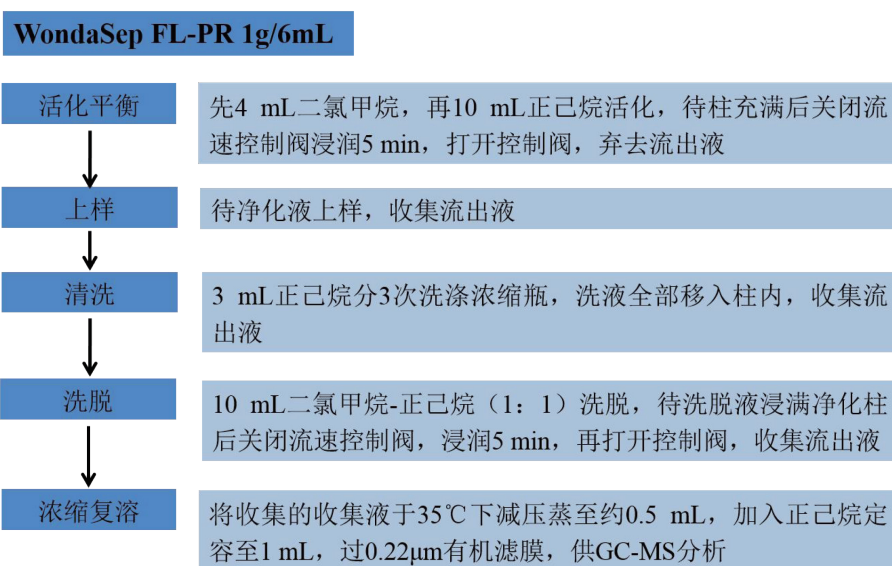


图1 样品净化流程

## 结果与讨论

### 3.1 多环芳烃标准溶液谱图

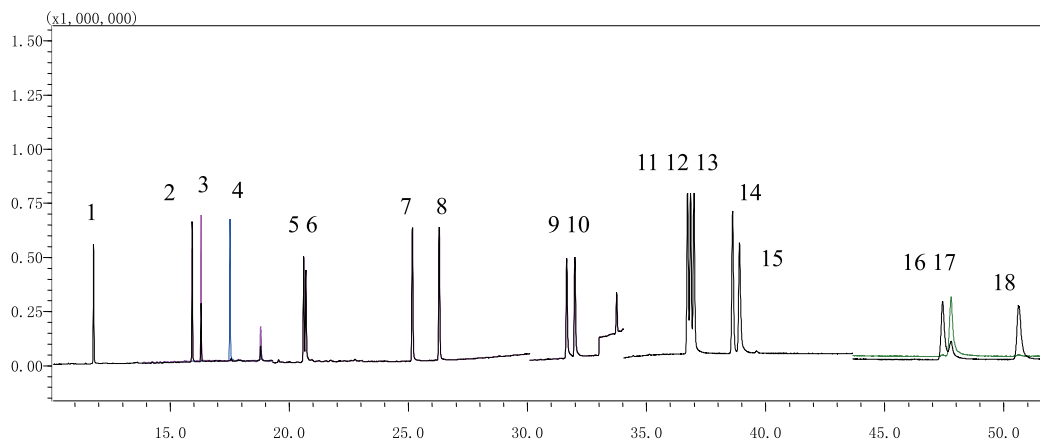
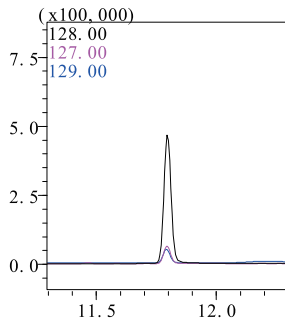
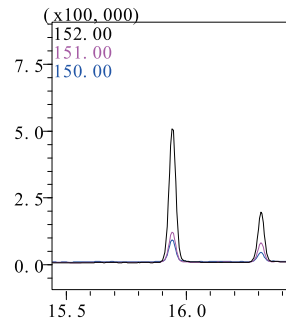


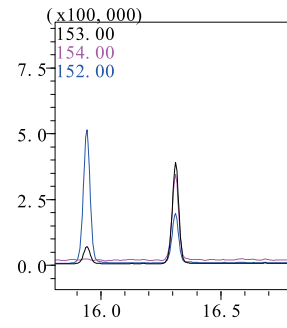
图2 多环芳烃标准溶液TIC图(100 μg/L)



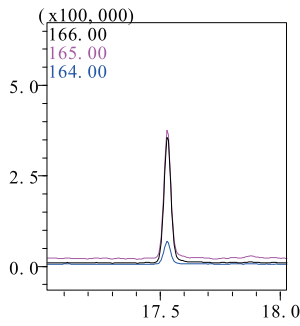
萘



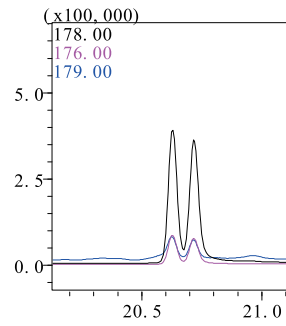
芴烯



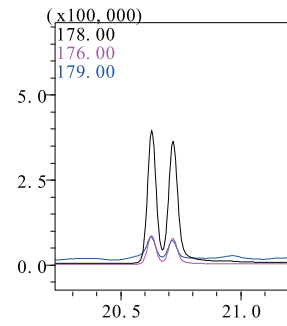
芴



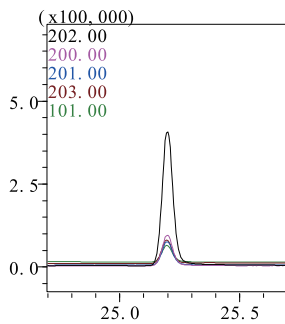
芴



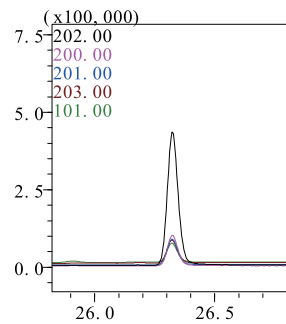
菲



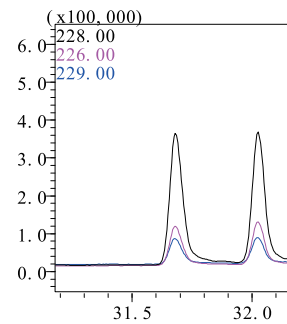
蒽



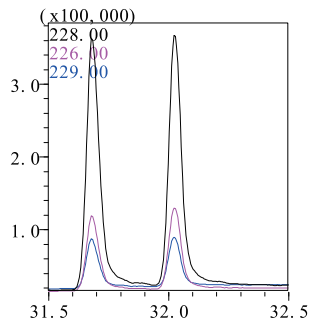
荧蒽



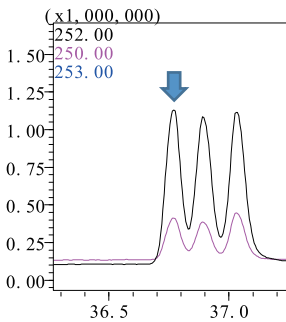
芘



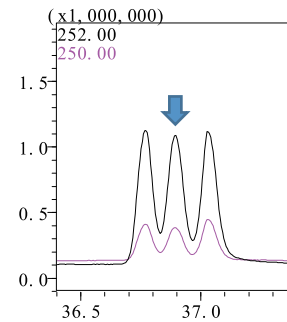
苯并[a]蒽



屈



苯并[b]荧蒽



苯并[k]荧蒽

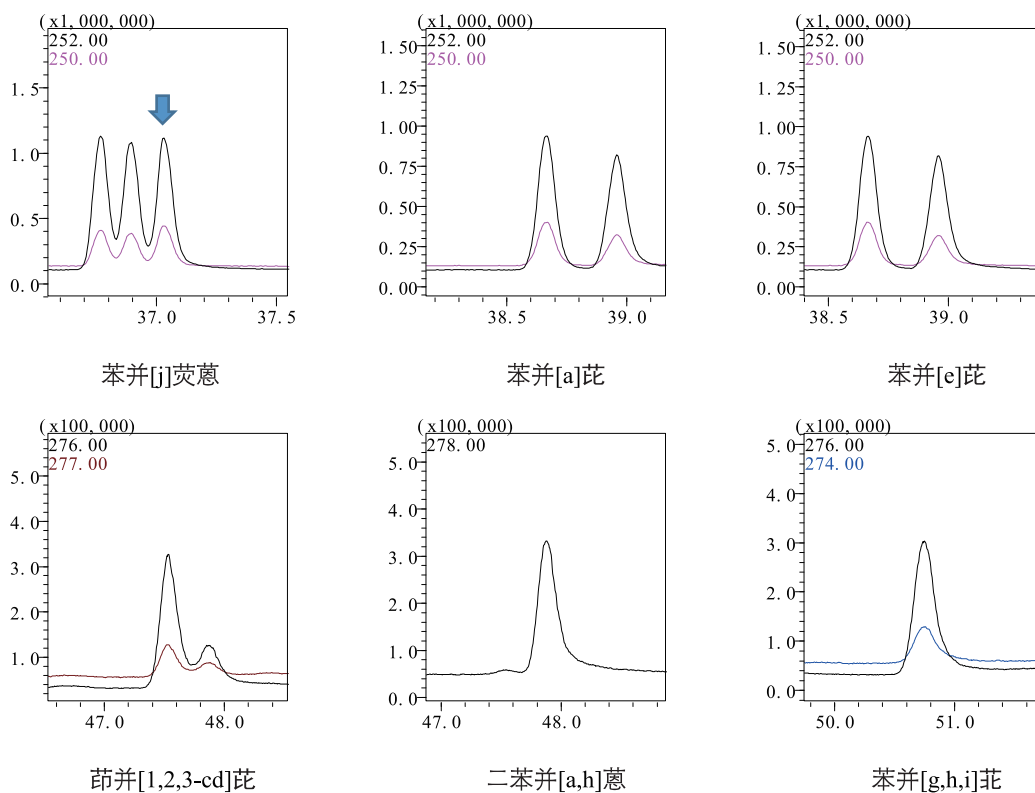
图3 18种多环芳烃标准品溶液质量色谱图(100  $\mu\text{g/L}$ )

表1 多环芳烃各组分信息

No.	化合物	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子	定性离子
1	萘	Naphthalene	91-20-3	11.796	128	127, 129
2	茈烯	Acenaphthylene	208-96-8	15.942	152	151, 150
3	茈	Acenaphthene	83-32-9	16.311	153	152, 154
4	芴	Fluorene	86-73-7	17.530	166	165, 164
5	菲	Phenanthrene	85-01-8	20.628	178	176, 179
6	蒽	Anthracene	120-12-7	20.628	178	176, 179
7	荧蒽	Fluoranthene	206-44-0	25.199	202	200, 201
8	芘	Pyrene	129-00-0	26.324	202	200, 201
9	苯并[a]蒽	Benz[a]anthracene	56-55-3	31.681	228	226, 229
10	屈	Chrysene	218-01-9	31.679	228	226, 229
11	苯并[b]荧蒽	Benzo[b]fluoranthene	205-99-2	36.770	252	250, 253
12	苯并[k]荧蒽	Benzo[k]fluoranthene	207-08-9	36.768	252	250, 253
13	苯并[j]荧蒽	Benzo[j]fluoranthene	205-82-3	36.768	252	250, 253
14	苯并[a]芘	Benzo[a]pyrene	50-32-8	38.665	252	250, 253
15	苯并[e]芘	Benzo[e]pyrene	192-97-2	38.664	252	126, 250
16	茚并[1,2,3-cd]芘	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	193-39-5	47.533	276	138, 277
17	二苯并[a,h]蒽	Dibenz[a,h]anthracene	53-70-3	47.538	278	139, 279
18	苯并[ghi]芘	Benzo[ghi]perylene	191-24-2	50.749	276	137, 274

### 3.2 标准曲线和检出限

用空白土壤基质分别配制 5、10、20、50、100、200  $\mu\text{g/L}$  的多环芳烃混合标准溶液，取 1  $\mu\text{L}$  进样，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标做标准曲线，由于篇幅有限，部分化合物标准曲线如图 4 所示。根据 5  $\mu\text{g/L}$  标样数据，以 3 倍信噪比 (RMS) 计算 18 种多环芳烃检出限，各化合物检出限以及线性相关系数如表 2 所示。

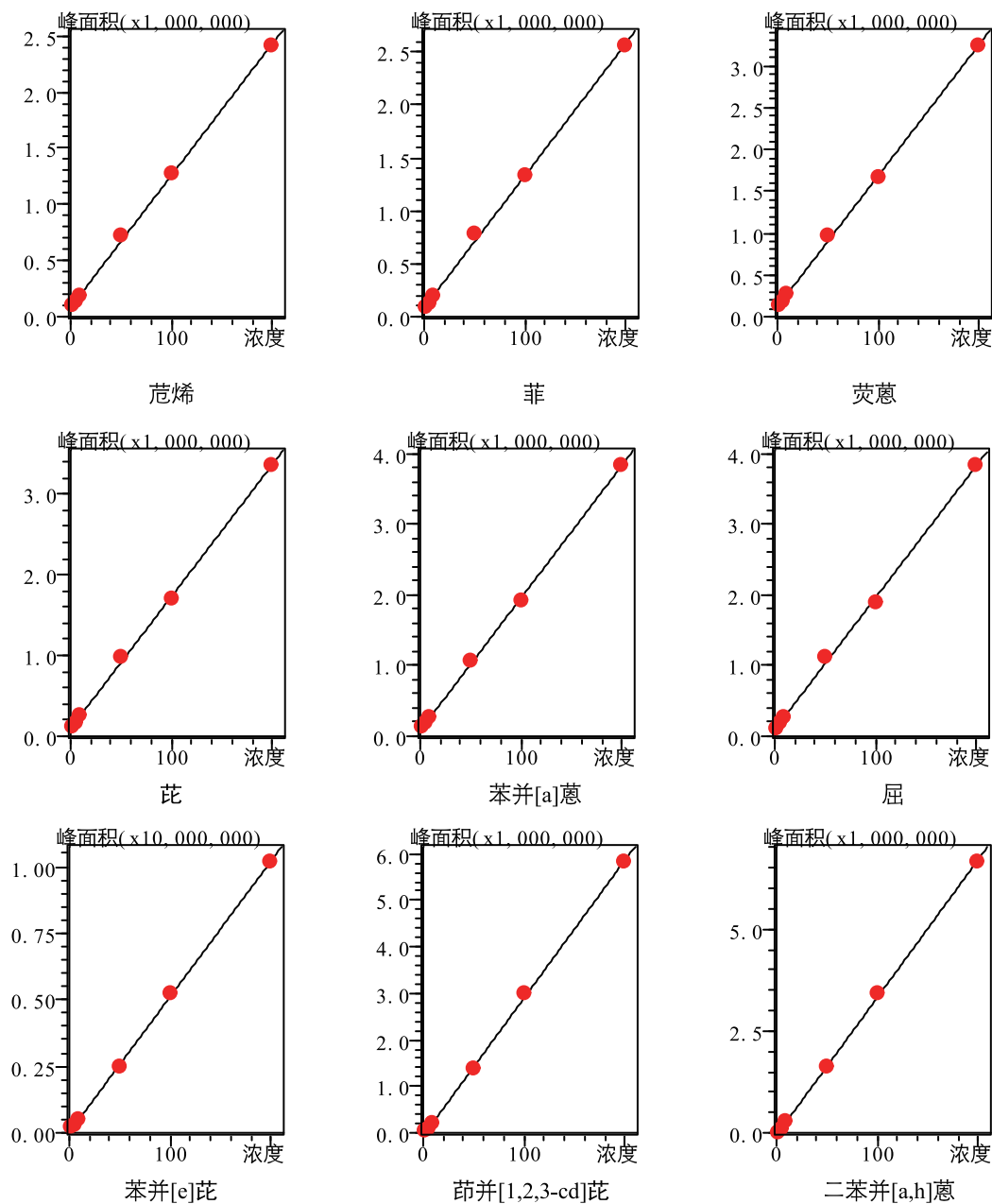


图4 部分多环芳烃标准曲线

表2 各组分相关系数及检出限

No.	化合物	相关系数 (R)	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	No.	化合物	相关系数 (R)	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )
1	萘	0.9999	0.14	10	屈	0.9999	0.12
2	芴烯	0.9999	0.55	11	苯并[b]荧蒹	0.9994	0.15
3	芴	0.9999	0.22	12	苯并[k]荧蒹	0.9998	0.16
4	芴	0.9998	0.26	13	苯并[j]荧蒹	0.9994	0.15
5	菲	0.9998	0.05	14	苯并[a]芘	0.9995	0.18
6	蒽	0.9998	0.06	15	苯并[e]芘	0.9998	0.14
7	荧蒹	0.9996	0.03	16	茚并[1,2,3-cd]芘	0.9998	0.26
8	芘	0.9996	0.04	17	二苯并[a,h]蒽	0.9998	0.34
9	苯并[a]蒽	0.9998	0.08	18	苯并[g,h,i]芘	0.9997	0.13

### 3.3 重复性实验

取 100  $\mu\text{g/L}$  标准品溶液, 连续进样 5 次, 考察仪器的重复性, 测定结果见表 3。

表3 18种多环芳烃重复性结果

No.	化合物	峰面积 1	峰面积 2	峰面积 3	峰面积 4	峰面积 5	RSD(%) (n=5)
1	萘	877879	889300	890506	900612	846800	2.36
2	芴烯	931600	925421	936411	950207	888080	2.51
3	芴	684148	680997	683396	697850	653218	2.40
4	芴	664317	665069	669761	673683	630697	2.60
5	菲	898318	887759	895296	899636	838359	2.93
6	蒽	904330	892147	888183	895701	846007	2.57
7	荧蒹	1157219	1148120	1149364	1158528	1095190	2.31
8	芘	1239357	1219238	1227261	1239679	1166315	2.49
9	苯并[a]蒽	1186034	1198800	1245079	1247401	1128854	4.06
10	屈	1176841	1188223	1244037	1249606	1134607	4.03
11	苯并[b]荧蒹	4377716	4358170	4177325	4205846	3942433	4.16
12	苯并[k]荧蒹	4201729	4070773	4199342	4204347	3949712	2.75
13	苯并[j]荧蒹	4186261	4124604	4165565	4144745	3897524	2.86
14	苯并[a]芘	4111520	4001279	4046948	4058559	3839936	2.58
15	苯并[e]芘	4109253	3977822	4049819	4097124	3850594	2.65
16	茚并[1,2,3-cd]芘	2385188	2479600	2569944	2643769	2555088	3.89
17	二苯并[a,h]蒽	2821230	2673007	2600090	2634801	2565809	3.73
18	苯并[g,h,i]芘	2779833	2835603	2890084	3054490	2972496	3.75

### 3.4 加标回收率

将土壤空白样品进行 10.0  $\mu\text{g/kg}$  浓度加标后, 按照上述前处理方法处理后上机, 平行 3 份样品考察回收率和 RSD, 具体结果如下: 10.0  $\mu\text{g/kg}$  加标浓度的加标回收率为 77.72-97.34%, RSD 为 5.75-12.65%, 回收率高, 重现性好。

表4 各组分添加回收率结果

No.	化合物	添加水平 (10.0 µg/kg)	
		回收率(%)	RSD%(n=3)
1	萘	96.30	12.65
2	蒽烯	78.43	8.91
3	蒽	86.60	11.46
4	芴	88.98	10.81
5	菲	95.05	10.82
6	葱	79.65	7.66
7	荧葱	97.34	7.40
8	苊	94.68	6.75
9	苯并[a]葱	88.10	7.29
10	蒾	93.91	6.89
11	苯并[b]荧葱	93.33	6.17
12	苯并[k]荧葱	84.64	7.44
13	苯并[j]荧葱	86.39	7.54
14	苯并[e]苊	93.04	5.41
15	苯并[a]苊	89.20	7.14
16	茚并[1,2,3-cd]苊	87.89	7.01
17	二苯并[a,h]葱	77.72	9.75
18	苯并[g,h,i]苊	90.19	5.75

## 结论

本方法采用岛津 GCMS-QP2020 检测土壤中的 18 种多环芳烃, 在 5~200 µg/L 浓度范围内标准曲线线性良好, 相关系数均在 0.999 以上, 检出限在 0.03~0.55 µg/L。100 µg/L 标准品溶液连续进样 5 针, 峰面积 RSD 均小于 4.16%, 精密度良好。对空白样品 10.0 µg/kg 浓度加标后, 按照上述前处理方法处理后上机, 平行 3 份样品考察回收率和 RSD, 结果显示, 10.0 µg/kg 加标浓度的加标回收率为 77.72-97.34%, RSD 为 5.75-12.65%, 回收率高, 重现性好。该方法简单方便, 能够有效的监测土壤中 18 种多环芳烃的含量。