

采用气相色谱-质谱联用仪分析

土壤中多环芳烃

刘鑫顺, 陈旭汉, 赵鹏

(广州禾信仪器股份有限公司, 广州 510530)

摘要: 使用禾信GCMS 1000按照HJ805-2016方法对实际土壤进行加标回收实验。实验结果表明, 在 $2\mu\text{g/mL}$ - $40\mu\text{g/mL}$ 的浓度范围内, 目标物的标准曲线相关系数 r 均大于0.99, 精密度为1.57%-9.04%, 土壤加标回收率为84.2%-123.2%, 方法检出限在 0.009mg/kg - 0.026mg/kg 范围内, 均显著优于HJ805-2016标准要求。

关键词: 土壤; 多环芳烃

多环芳烃 (PAHs) 是指含两个或两个以上苯环结构的化合物, 是各种矿物燃料 (如煤、石油和天然气等)、木材及其他含碳氢化合物的不完全燃烧产物。多环芳烃具有突变性、遗传毒性和致癌性, 可对人体的呼吸系统和神经系统造成损害。2016年5月31日, 国务院正式印发《土壤污染防治行动计划》(简称“土十条”) 并开始了一系列土壤污染现状调查。其中关于土壤中多环芳烃的测定, 目前国内主要采用《土壤和沉积物 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 805-2016) 的标准对多环芳烃进行测试。

本文参考 HJ 805-2016, 使用气相色谱-质谱联用仪检测土壤中的多环芳烃, 通过检出限、精密度和准确度等指标评估仪器性能, 证明 GCMS 1000 满足土壤中多环芳烃检测的需要。

1 材料和方法

1.1 样品制备

称取 20 g 新鲜土样, 加入无水硫酸钠研磨至细粒状, 全部转移至索氏提取装置中进行萃取, 萃取后使用旋转蒸发仪浓缩至 1mL。在活化后的固相萃取柱上端加入 2g 铜粉, 使浓缩后的提取液浸润在柱上端的铜粉中进行脱硫后, 按照 HJ 805-2016 中 6.3.5.2 硅酸镁净化方法进行净化。使用旋转蒸发仪进行浓缩, 加入适量内标中间液, 并定容至 1mL, 混匀后转移至 2mL 样品瓶中, 待测。

1.2 仪器条件

表1 仪器方法参数

模块	参数	值
色谱	进样口温度	280°C
	进样方式	不分流
	色谱柱系统	DB-5ms (30m×0.25mm×0.25μm)
	升温程序	起始温度80°C, 保持2min, 以20°C/min升至180°C, 保持5min, 以15°C/min升至290°C, 保持12min
	载气	氦气
	柱流量	1mL/min恒流模式
	离子源	EI, 70eV
	离子源温度	280°C
质谱	接口温度	280°C
	检测器电压	-1200V
	质量采集范围	45-450amu
	采集速率	1000amu/s
	溶剂延迟	5min
	采集模式	全扫描

2 结果与讨论

2.1 仪器性能评价

通过进样1μL 50 mg/L十氟三苯基磷 (DFTPP) 的己烷溶液, 得到DFTPP质谱图, 对质谱图进行离子丰度评价。评价结果见图1, DFTPP各离子丰度比均符合HJ 805-2016标准要求。

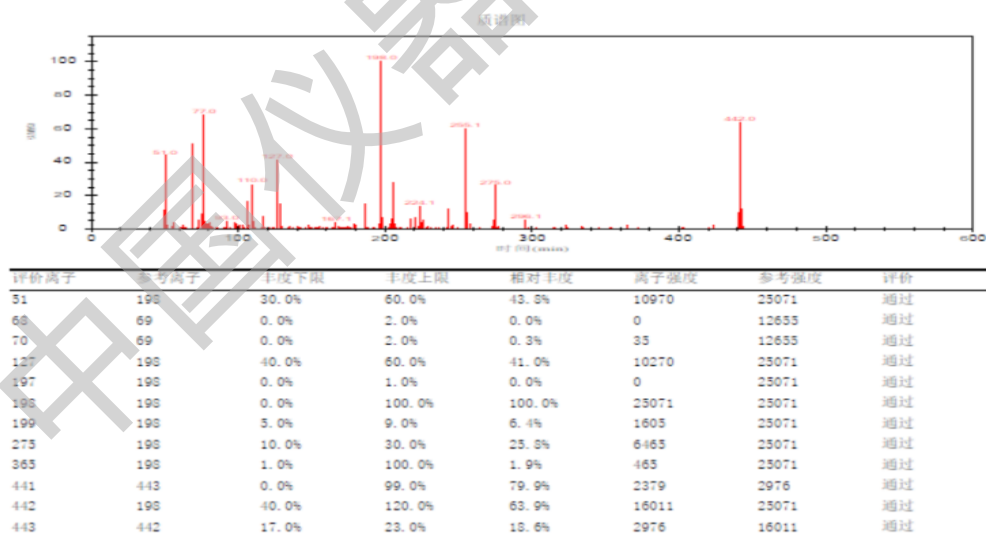


图1 DFTPP性能评价结果

2.2 标准谱图和物质信息

实验总离子流图见图2, 目标化合物的出峰顺序、保留时间以及特征离子信息见表2。

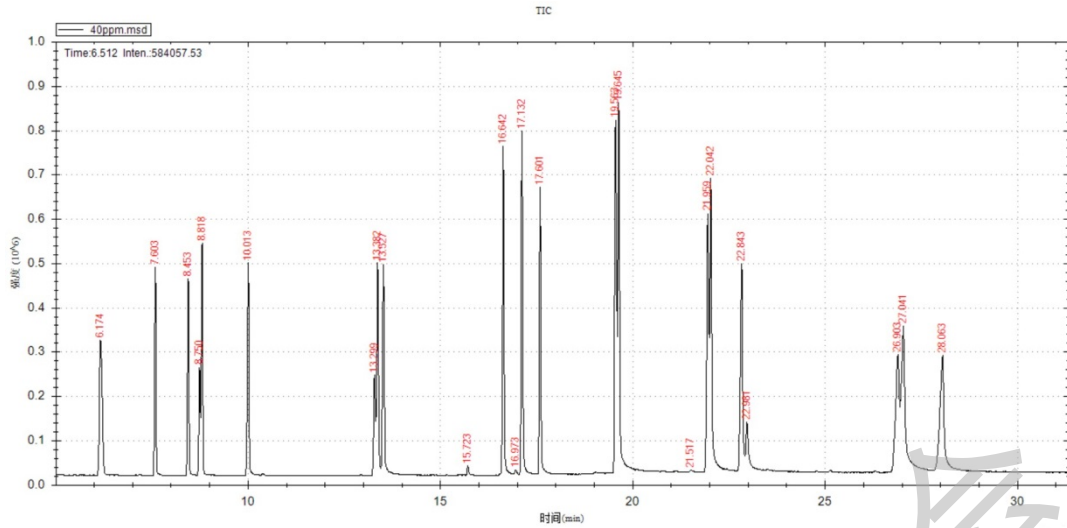


图2 HJ805-2016土壤加标实验总离子流图 (40 $\mu\text{g/mL}$)

表2 PAHs化合物、替代物和内标的保留时间和特征离子信息表

序号	名称	CAS	RT, min	定量离子 m/z	定性离子 m/z
1	萘-d8 (内标1)	1146-65-2	6.159	136.2	108.2
2	萘	91-20-3	6.181	128.1	127.1、129.2
3	2-氟联苯 (替代物)	321-60-8	7.604	172.2	171.1、170.1
4	蒽烯	208-96-8	8.462	152.1	151.1、153.1
5	蒽烯-d10 (内标2)	15067-26-2	8.760	162.2	160.2、163.2
6	蒽	83-32-9	8.823	154.1	153.1、152.1
7	芴	86-73-7	10.024	166.1	165.1、167.2
8	菲-d10 (内标3)	1517-22-2	13.308	188.2	189.2、94.1、160.2
9	菲	85-01-8	13.394	178.2	176.1、179.1
10	蒽	120-12-7	13.537	178.1	176.2、179.2
11	荧蒽	206-44-0	16.655	202.1	200.1、203.1
12	芘	129-00-0	17.143	202.1	200.1、203.1
13	4,4-三联苯-d14 (替代物)	1718-51-0	17.613	244.3	243.3、245.3
14	苯并[a]蒽	56-55-3	19.574	228.2	226.1、229.1
15	蒽-d12 (内标4)	1719-03-5	19.609	240.2	236.1、229.2、113.1
16	蒽	218-01-9	19.659	228.2	226.1、229.2、113.1
17	苯并[b]荧蒽	205-99-2	21.982	252.2	250.1、126.1
18	苯并[k]荧蒽	207-08-9	22.060	252.2	253.2、250.2、251.2
19	苯并[a]芘	50-32-8	22.865	252.2	253.2、250.2、251.2
20	芘-d12 (内标5)	1520-96-3	23.005	264.3	260.2、265.2、263.2
21	茚并[1,2,3-c,d]芘	193-39-5	26.946	276.1	128.1、274.2
22	二苯并[a,h]蒽	53-70-3	27.088	278.2	276.2、139.2
23	苯并[g,h,i]芘	191-24-2	28.107	276.2	274.1、138.1、275.2

2.3 标准曲线

丙酮-正己烷混合溶剂（丙酮:正己烷=1:1），分别配制目标物和替代物浓度为 2 $\mu\text{g/mL}$ 、5 $\mu\text{g/mL}$ 、10 $\mu\text{g/mL}$ 、20 $\mu\text{g/mL}$ 、40 $\mu\text{g/mL}$ ，内标浓度为 20 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准曲线溶液进行分析。18 种多环芳烃化合物的线性相关系数 r 均大于 0.99，满足标准的要求。

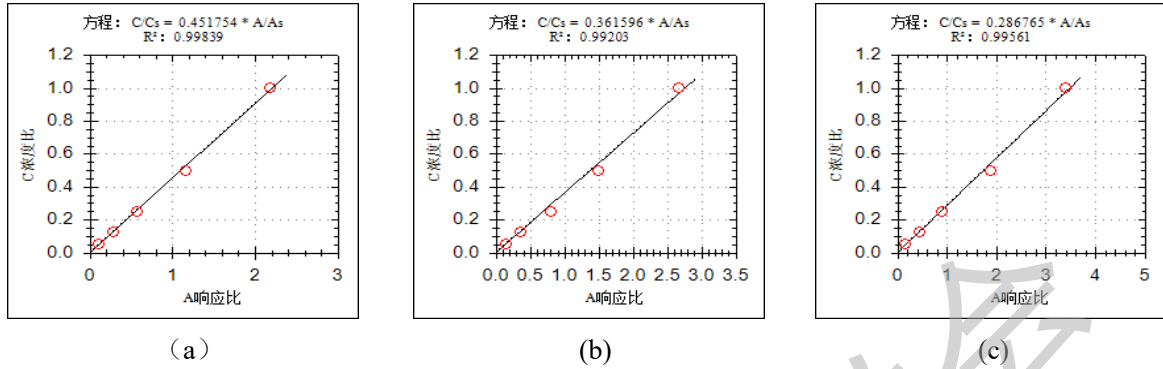


图3 三种代表性物质标准曲线图：(a) 萘，(b) 2-氟联苯（替代物），(c) 苊烯

表3 18种多环芳烃化合物标准曲线线性相关系数

序号	化合物	线性相关系数 r	序号	化合物	线性相关系数 r	序号	化合物	线性相关系数 r
1	萘	0.99839	7	蒽	0.99894	13	苯并[b]荧蒽	0.99666
2	2-氟联苯 (替代物)	0.99203	8	荧蒽	0.99980	14	苯并[k]荧蒽	0.99929
3	苊烯	0.99561	9	芘	0.99969	15	苯并[a]芘	0.99913
4	苊	0.99884	10	4,4-三联 苯-d14 (替代 物)	0.99967	16	茚并 [1,2,3-c,d]芘	0.99181
5	芴	0.99933	11	苯并[a] 蒽	0.99909	17	二苯并[a,h]蒽	0.99165
6	菲	0.99967	12	蒎	0.99984	18	苯并[g,h,i]花	0.99576

2.4 实际土壤加标回收实验

1) 精密度

分别对实际土壤进行加标浓度为 5 $\mu\text{g/mL}$ 、10 $\mu\text{g/mL}$ 和 40 $\mu\text{g/mL}$ 各六次平行实验，对精密度进行评估，具体信息详见下表 4。浓度为 5 $\mu\text{g/mL}$ 的目标物（包括替代物）的相对标准偏差（RSD）在 2.63%-8.37% 范围内，浓度为 10 $\mu\text{g/mL}$ 和 40 $\mu\text{g/mL}$ 时，RSD 分别在 2.32%-9.04% 和 1.57%-6.53% 范围内，实验结果均显著优于标准要求的精密度（RSD 小于 30.00%）。

表4 18种多环芳烃化合物实际土壤加标精密度

序号	化合物	加标浓度 ($\mu\text{g/mL}$)			序号	化合物	加标浓度 ($\mu\text{g/mL}$)		
		5	10	40			5	10	40

1	萘	2.63 %	2.74 %	2.77 %	10	4,4-三联苯-d14(替 代物)	3.32 %	5.29 %	2.93 %
2	2-氟联苯 (替代物)	4.25 %	4.59 %	4.82 %	11	苯并[a]蒽	3.97 %	3.21 %	2.62 %
3	蒽烯	5.07 %	6.15 %	3.93 %	12	蒽	3.07 %	5.11 %	4.20 %
4	芘	3.90 %	7.18 %	3.90 %	13	苯并[b]荧蒽	6.80 %	6.31 %	6.53 %
5	芴	4.15 %	6.70 %	5.66 %	14	苯并[k]荧蒽	6.63 %	5.21 %	5.40 %
6	菲	4.93 %	8.20 %	2.24 %	15	苯并[a]芘	8.37 %	4.68 %	3.51 %
7	蒽	4.36 %	9.04 %	4.66 %	16	茚并[1,2,3-c,d]芘	4.02 %	3.95 %	1.75 %
8	荧蒽	5.06 %	6.36 %	4.23 %	17	二苯并[a,h]蒽	5.22 %	6.28 %	3.14 %
9	芘	3.27 %	2.32 %	4.13 %	18	苯并[g,h,i]芘	3.06 %	5.87 %	1.57 %

2) 准确度

分析 20g 土壤样品加标（浓度分别为 0.25mg/kg、0.5mg/kg、2.0mg/kg），对方法回收率进行评估，具体信息详见下表 5。加标浓度为 5 μ g/mL、10 μ g/mL 和 40 μ g/mL 土壤基质的回收率分别为 84.2%-123.2 %、84.3%-120.0%、89.0%-116.3%，均符合标准加标回收率在 40.0%-150.0%的水平。

表5 18种多环芳烃化合物实际土壤加标回收率

序号	化合物	加标浓度 (μ g/mL)			序号	化合物	加标浓度 (μ g/mL)		
		5	10	40			5	10	40
1	萘	108.8%	106.0%	98.3%	10	4,4-三联苯 -d14 (替代 物)	96.4%	96.2%	98.4%
2	2-氟联 苯(替 代物)	102.3%	102.5%	102.0%	11	苯并[a]蒽	120.6%	114.0%	116.3%
3	蒽烯	107.2%	104.0%	99.3%	12	蒽	123.2%	120.0%	113.0%
4	芘	117.6%	112.0%	99.8%	13	苯并[b]荧蒽	99.8%	97.2%	99.5%
5	芴	113.2%	111.0%	98.5%	14	苯并[k]荧蒽	106.8%	98.8%	89.0%
6	菲	111.8%	107.0%	99.5%	15	苯并[a]芘	100.8%	97.1%	98.5%
7	蒽	101.2%	100.0%	92.5%	16	茚并 [1,2,3-c,d]芘	84.2%	84.3%	98.0%
8	荧蒽	106.6%	105.0%	98.0%	17	二苯并[a,h] 蒽	85.6%	87.7%	98.0%
9	芘	119.6%	116.0%	110.8%	18	苯并[g,h,i]芘	95.8%	97.3%	98.3%

3) 检出限

方法 HJ 805 建议对 20.00g 土壤进行提取, 并浓缩到 1mL 丙酮-正己烷混合溶液中。计算的仪器检出限 (2 μ g/mL) 可转换为方法检出限 (0.1mg/kg, 20g 样品)。从下表 6 可知, 方法检出限范围 0.009mg/kg-0.026mg/kg, 全部物质检出限均显著优于 HJ 805-2016 标准要求的 0.080mg/kg-0.170mg/kg。

表6 16种多环芳烃化合物方法检出限信息表

序号	化合物	方法检出限 (mg/kg)	序号	化合物	方法检出限 (mg/kg)	序号	化合物	方法检出限 (mg/kg)
1	萘	0.014	7	荧蒽	0.022	13	苯并[a]芘	0.020
2	危烯	0.013	8	芘	0.015	14	茚并[1,2,3-c,d]芘	0.009
3	危	0.011	9	苯并[a]蒽	0.012	15	二苯并[a,h]蒽	0.018
4	芴	0.019	10	蒽	0.026	16	苯并[g,h,i]芘	0.013
5	菲	0.017	11	苯并[b]荧蒽	0.010			
6	蒽	0.014	12	苯并[k]荧蒽	0.012			

2.5 结论

本文依据标准 HJ 805-2016, 采用禾信 GC-MS 1000 分析了实际土壤中多环芳烃化合物。实验结果: 18 种多环芳烃化合物的线性相关系数 r 均大于 0.99, 符合标准要求; 加标精密度 RSD 在 1.57%-9.04% 范围, 显著优于标准要求的精密度 RSD (小于 30.00%); 土壤基质加标回收率在 84.2%-123.2% 范围, 符合标准平均土壤加标回收率水平 (40.0%-150.0%)。目标物方法检出限在 0.009mg/kg-0.026mg/kg 范围内, 显著优于 HJ 805-2016 标准要求的 0.080mg/kg-0.170mg/kg。上述结果表明禾信 GC-MS 1000 具有优异的重现性和检测灵敏度, 完全满足 HJ805-2016 标准要求。

参考文献

[1] HJ 805-2016 土壤和沉积物 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法