

GC-MS/MS 结合分散固相萃取法测定土壤中 16 种多环芳烃

摘要：建立了三重四极杆气质联用仪 GC-MS/MS 结合分散式固相萃取法检测土壤中 16 种多环芳烃的分析方法。在 2.0~100 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内，16 种多环芳烃的相关系数均在 0.997 以上。16 种多环芳烃的加标回收率在 70~106% 之间，完全满足日常检测的要求。

关键词：GC-MS/MS 分散式固相萃取法 土壤 多环芳烃

多环芳烃 (PAHs) 具有致癌、致畸、致突变的作用。能随着大气、水等的自然运动发生迁移，已成为主要的环境污染物之一。土壤是被多环芳烃污染较为严重的载体之一。农用土壤中的多环芳烃污染会迁移至农产品中，影响产品品质，危害人体健康。

土壤中的多环芳烃可以通过索氏提取、微波萃取、加速溶剂萃取等多种方式进行提取。但土壤样品的复杂性使得提取液中可能含有大量干扰物质，影响多环芳烃的后续分析。因此，需要对提取液进行净化处理。通常净化有固相萃取和凝胶渗透色谱等方法，这些净化方法效果较好，但操作烦琐费时，溶剂用量大。分散式固相萃取是一种新型净化方法，将吸附剂直接加入到提取液中振摇净化，步骤少，溶剂的耗量少。该法已在众多实验室得到了广泛使用。

本实验采用 GC-MS/MS 技术结合分散式固相萃取法分析了土壤中 16 种多环芳烃，既

简化了样品前处理又克服了测试中易受到土壤基质干扰的缺点，提高了方法的灵敏度。

1. 实验部分

1.1 仪器

三重四极杆气质联用仪：GCMS-TQ8040
(岛津公司)

1.2 分析条件

色谱柱：SH-Rxi-5 MS，
30m \times 0.25mm \times 0.25 μm
柱温程序：60 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)_20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _200 $^{\circ}\text{C}$
(1 min)_10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _300 $^{\circ}\text{C}$ (10 min)
进样口温度：280 $^{\circ}\text{C}$
恒线速度方式：41.0 cm/sec
进样方式：不分流进样 (1 min)
进样量：1 μL
离子源：230 $^{\circ}\text{C}$
色谱质谱接口温度：300 $^{\circ}\text{C}$
MRM 采集条件见表 1。

2. 样品制备

土壤样品风干，过 20 目筛，按以下步骤处理土壤样品。同时测定土壤含水量。

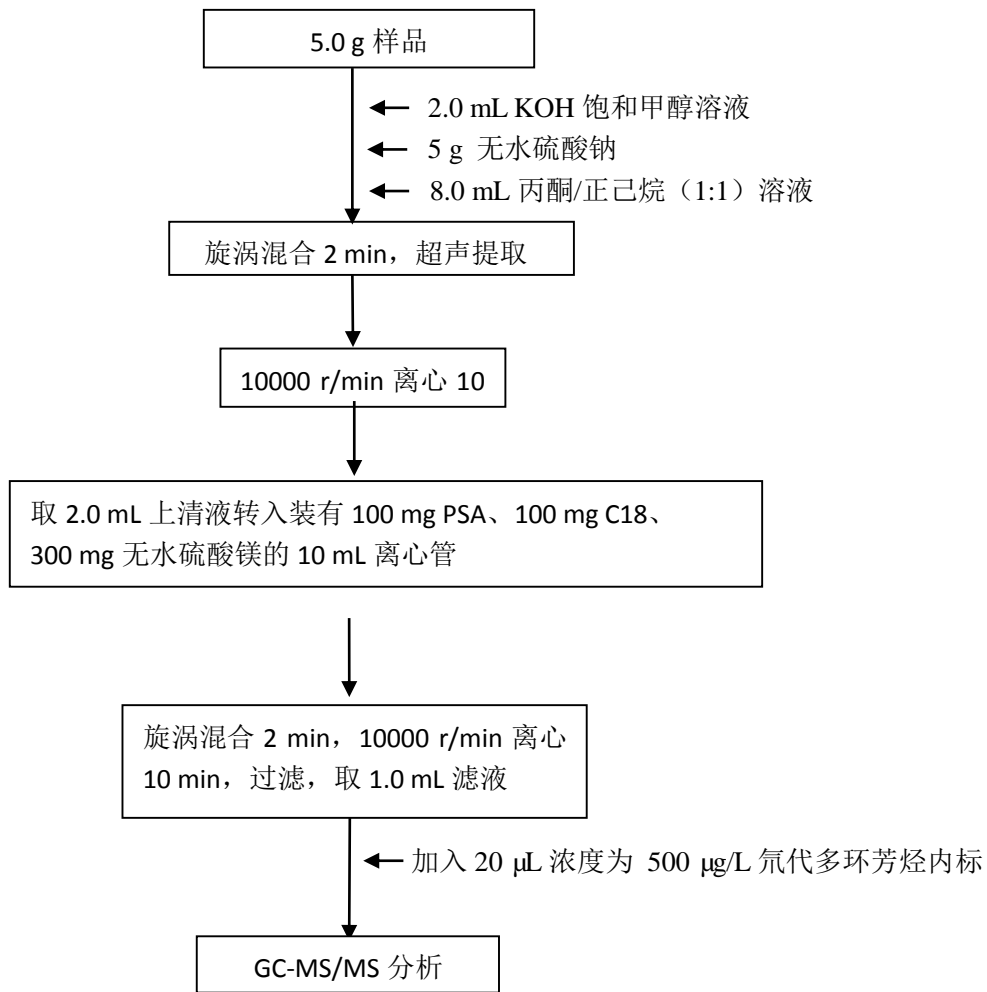


图 1 样品前处理流程图

表 1 多环芳烃组分保留时间及 MRM 参数

No.	中文名称	CAS 号	英文名称	保留时间(min)	定量离子对	CE	定性离子对	CE
1	萘-D8 (内标)	1146-65-2	Naphthalene-D8	5.786	136>134	25	136>108	20
2	萘	91-20-3	Naphthalene	5.807	128>127	9	128>102	18
3	茚	83-32-9	Acenaphthene	7.746	153>127	30	153>77	31
4	茚-D10 (内标)	15067-26-2	Acenaphthene-D10	7.935	162>160	25	162>134	27
5	茚烯	208-96-8	Acenaphthylene	7.973	152>126	25	152>102	27
6	芴	86-73-7	Fluorene	8.643	166>139	40	166>115	35
7	菲-D10 (内标)	1517-22-2	Phenanthrene-D10	10.245	188>160	25	188>186	20
8	菲	85-01-8	Phenanthrene	10.287	178>176	29	178>152	20
9	蒽	120-12-7	Anthracene	10.373	178>176	29	178>152	20
10	荧蒽	206-44-0	Fluoranthene	12.773	202>200	30	202>152	25
11	芘	129-00-0	Pyrene	13.258	202>200	30	202>152	25
12	苯并[a]蒽	56-55-3	Benz[a]anthracene	16.062	228>226	34	228>202	20

13	屈	218-01-9	Chrysene	16.155	228>226	34	228>202	20
14	屈-D12 (内标)	1719-03-5	Chrysene-D12	16.201	240>236	30	240>212	25
15	苯并[b]荧蒹	205-99-2	Benzo[b]fluoranthene	18.484	252>250	34	252>226	20
16	苯并[k]荧蒹	207-08-9	Benzo[k]fluoranthene	18.535	252>250	34	252>226	20
17	苯并[a]芘	50-32-8	Benzo[a]pyrene	19.142	252>250	34	252>226	20
18	芘-D12 (内标)	1520-96-3	Perylene-D12	19.268	264>260	30	264>236	25
19	茚并[1,2,3,cd]芘	193-39-5	:Indeno[1,2,3-cd]pyrene	21.851	276>274	40	276>275	25
20	二苯并[a,h]蒽	53-70-3	Dibenz[a,h]anthracene	21.934	278>276	42	278>252	25
21	苯并[g,h,i]芘	191-24-2	Benzo(g,h,i)perylene	22.585	276>274	40	276>275	25

3. 结果与讨论

3.1 标准样品色谱图

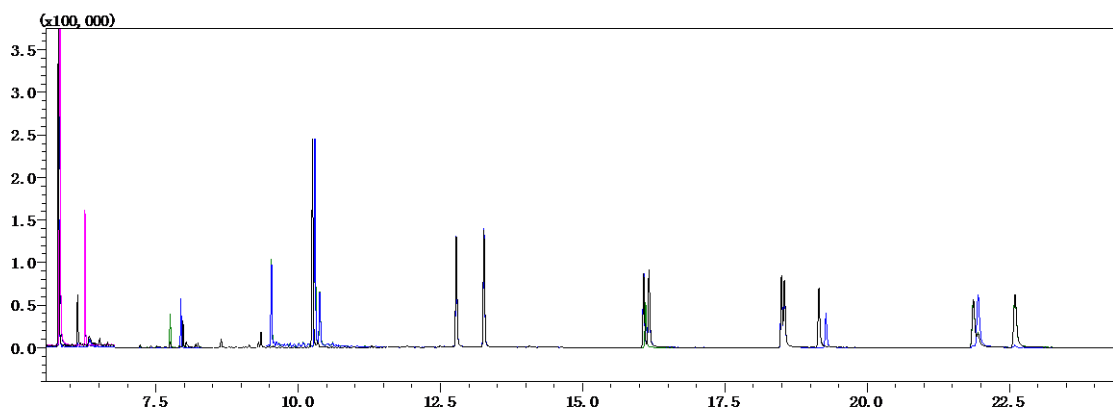
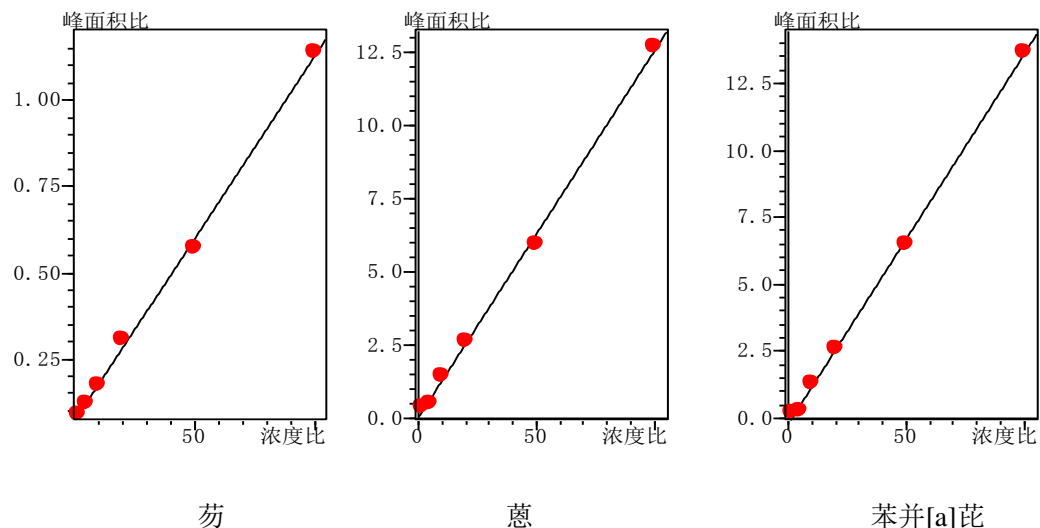
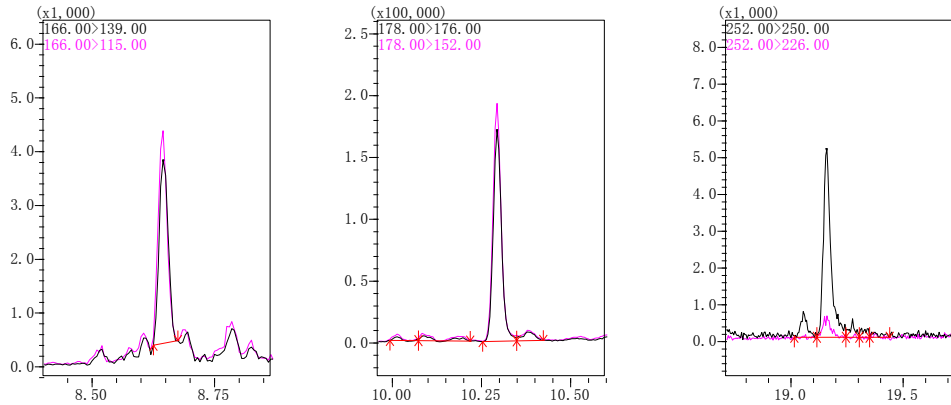


图2 标样的MRM色谱图 (20 µg/L)

3.2 标准曲线

用土壤基质溶液分别配制浓度为 2.0、5.0、10、20、50、100 µg/L 的多环芳烃混合标准溶液，并分别加入 5 种氘代多环芳烃作为内标物，绘制标准曲线，部分多环芳烃标准曲线和 MRM 质量色谱图 (2.0 µg/L) 如图 3 所示。检出限按照 3 倍的峰峰比计算。标准曲线的相关系数、最低检出限 (LOD) 见表 2。





芴 蒽 苯并[a]芘

图3 部分多环组芳烃标准曲线及质量色谱图 (2.0 μg/L)

表2 多环芳烃组分标准曲线相关系数、最低检出限 (LOD) 及加标回收率

No.	化合物名称	相关系数 r	LOD (μg/L)	加标浓度 10 μg/kg	
				平均回收率 (%)	RSD (%)
1	奈	0.9989	0.01	92.2	4.1
2	芴	0.9996	0.40	81.6	2.6
3	芴烯	0.9975	0.30	93.2	3.5
4	芴	0.9989	0.06	70.6	4.9
5	菲	0.9988	0.02	72.5	1.8
6	蒽	0.9989	0.80	97.0	3.9
7	荧蒽	0.9993	0.06	77.0	1.9
8	芘	0.9993	0.08	76.2	4.3
9	苯并[a]蒽	0.9984	0.09	105.4	2.0
10	屈	0.9989	0.04	89.7	4.5
11	苯并[b]荧蒽	0.9991	0.08	102.8	3.5
12	苯并[k]荧蒽	0.9988	0.10	102.0	5.6
13	苯并[a]芘	0.9994	0.10	96.4	6.1
14	茚并[1,2,3,cd]芘	0.9996	0.03	94.6	4.6
15	二苯并[a,h]蒽	0.9995	0.03	105.1	3.4
16	苯并[g,h,i]芘	0.9994	0.05	92.4	3.6

3.3 回收率测试

在土壤样品中加入 16 种多环芳烃混合标准溶液，添加量为 10 μg/kg，平行 6 份，按上述前处理进行加标回收率试验。土壤样品加标回收率结果见表 2。

3.4 样品测试

按照前述方法，分别取两份农用田土壤样品，提取、净化后，进行测定。

第一份土壤样品色谱图见图 4，测定结果见表 3。

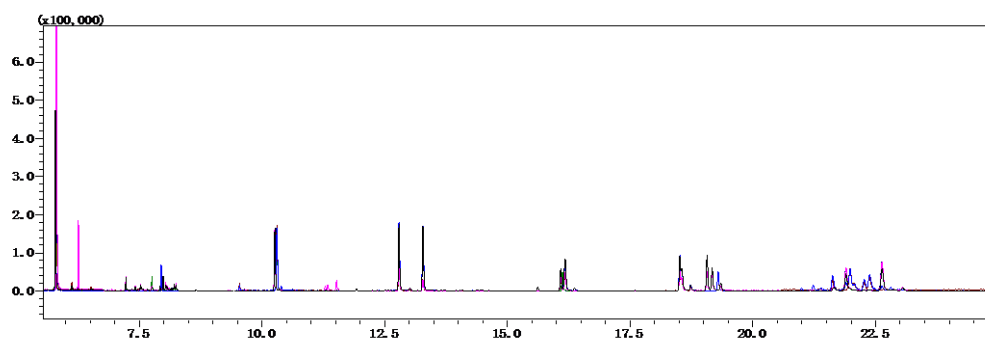


图4 第一份土壤样品 MRM 色谱图

表3 第一份土壤样品测定结果

No.	化合物名称	含量 (µg/kg)	No.	化合物名称	含量 (µg/kg)
1	奈	5.53	9	苯并[a]蒽	33.05
2	芴	4.00	10	屈	44.87
3	芴烯	2.05	11	苯并[b]荧蒽	65.93
4	芘	3.50	12	苯并[k]荧蒽	40.42
5	菲	3.21	13	苯并[a]芘	40.01
6	蒽	3.82	14	茚并[1,2,3,cd]芘	46.89
7	荧蒽	22.25	15	二苯并[a,h]蒽	8.02
8	芘	26.69	16	苯并[g,h,i]芘	45.97

第二份土壤样品色谱图见图5，测定结果见表4。

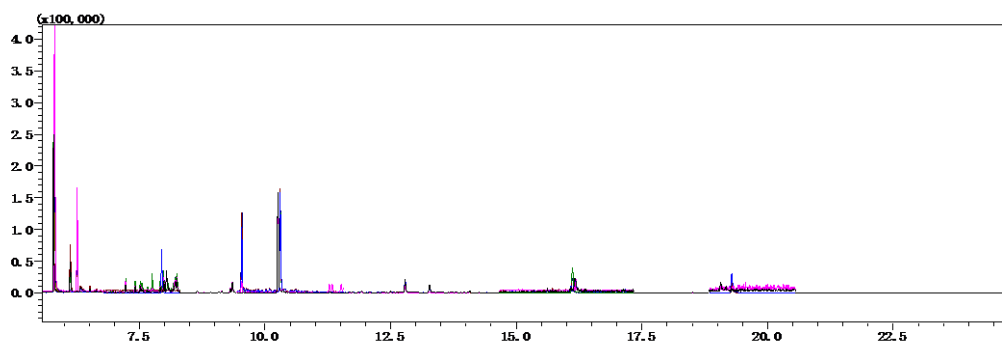


图5 第一份土壤样品 MRM 色谱图

表4 第二份土壤样品测定结果

No.	化合物名称	含量 (µg/kg)	No.	化合物名称	含量 (µg/kg)
1	奈	2.74	9	苯并[a]蒽	N.D
2	芴	2.53	10	屈	N.D
3	芴烯	2.18	11	苯并[b]荧蒽	N.D
4	芘	2.96	12	苯并[k]荧蒽	N.D
5	菲	3.12	13	苯并[a]芘	N.D
6	蒽	N.D	14	茚并[1,2,3,cd]芘	N.D
7	荧蒽	2.46	15	二苯并[a,h]蒽	N.D
8	芘	1.95	16	苯并[g,h,i]芘	N.D

备注：N.D 为未检出。

4. 结论

使用岛津公司 GCMS-TQ8040 三重四极杆气质联用仪结合分散式固相萃取法对土壤中 16 种多环芳烃进行分析。该方法前处理操作简单，重复性好，灵敏度高，16 种多环芳烃的加标回收率在 70~106% 之间，完全满足日常分析检测的要求。实验表明，串联质谱的检测方法能够避免杂质的干扰，尤其是分析土壤等复杂样品时，能有效地消除基质干扰，减少假阳性的检出率，同时能提高分析的选择性和检测灵敏度，简化样品前处理过程，降低分析成本。