

快速溶剂萃取(S-916)/GC-MS 法测定土壤中 15 种多环芳烃

邓昭祥, 杨 健, 杜作灵, 张安丰, 邓云江

(贵州省地质矿产中心实验室, 贵州 贵阳 550018)

[摘 要] 本文建立了 S-916 快速溶剂萃取仪(Buchi 瑞士)快速萃取-气相色谱-质谱仪(GC-MS)联用测定土壤中 15 种多环芳烃(PAHs)含量的方法。土壤样品经正己烷、丙酮快速溶剂萃取, 除水浓缩后, 利用硅酸镁小柱进行净化, 直接进 GC-MS 测定。结果表明, 在 5.0~1000.0 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内, 15 种 PAHs 的相关系数均在 0.996 以上, RF RSD<12%, 加标回收率在 80%~117%之间, 15 种 PAHs 的最低检出限均低于 0.40 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。该方法灵敏、快速、准确可靠, 完全满足实验室对土壤中 PAHs 的检测要求, 可为土壤中多环芳烃(PAHs)的污染情况提供快速检测依据。

[关键词] 快速溶剂萃取; 气相色谱-质谱法; 土壤; 多环芳烃(PAHs)

[中图分类号] O656; O657.7⁺1; O657.63 [文献标识码] A [文章编号] 1000-5943(2020)-01-0110-05

多环芳烃(Polycyclic aromatic hydrocarbons, 简称 PAHs), 是一类由 2 个或以上苯环以稠环形式相连的有机化合物, 多苯环共轭体系使其化学性质稳定, 不易分解且具有很强的脂溶性, 较难降解, 并且容易在生物体内蓄积(OEKO-TEX Standard 100; 2013)。PAHs 具有致癌、致畸和致突变的作用, 对人类健康和生态环境具有巨大的潜在危害。目前, 测定 PAHs 的文献报道较多, 主要检测对象有 PM_{2.5}(张艳等, 2017; 李建平等, 2017)、土壤(安长伟等, 2017; 钱薇等, 2007)、纺织品(胡勇杰, 2011; 裴德君等, 2016)、水(秦玉荣等, 2016; 项小燕, 2017)等, 前处理方法有振荡萃取法(张小涛等, 2017)、超声萃取法、微波萃取法(王成云等, 2013)、加速溶剂萃取法(张亚楠等, 2016)等, 检测方法主要有气相色谱-质谱法(李成等, 2017; 王志娟等 2017)、高效液相色谱法(王春蕾等, 2016; 饶竹等, 2007)以及气相色谱-质谱联用法(刘艇飞等, 2017; 田福林等, 2017)。

快速溶剂萃取仪(accelerated solvent extraction, ASE)是用溶剂对固体、半固体的样品进行萃取, 原理是选择合适的溶剂, 通过增加温度(通常

为 40℃~200℃)和压力(通常为 1 500 psi~2 000 psi)来提高萃取过程的效率。ASE 可以用来取代索氏提取、超声提取、微波萃取、手工摇振、煮沸法和其他萃取方法。采用 ASE 法提取, 可在短时间内完成多种类样品目标物的自动快速提取, 大大简化了样品的处理过程, 有利于成分复杂的土壤中多环芳烃的测定。

本实验采用快速溶剂萃取法对土壤中 15 种多环芳烃进行提取, 然后采用硅酸镁小柱净化, 无水硫酸钠除水后使用 GC-MS 测定, 通过保留时间以及特征离子进行定性分析, 内标法定量。该方法灵敏度高、准确度可靠, 能满足土壤中 15 种多环芳烃的测试要求。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

S-916 快速溶剂萃取仪(Buchi 瑞士); 7890B-5977A 气相色谱-质谱联用仪(Agilent 美国), 配自动进样器; R300 旋转蒸发仪(Buchi 瑞士);

[收稿日期] 2019-07-15 [修回日期] 2019-12-26

[基金项目] 土壤样品中多环芳烃分析前处理及分析方法关键技术优化研究(黔地矿科合[2017]39号)。

[作者简介] 邓昭祥(1987—), 男, 工程师, 项目负责人, 主要从事有机分析检测工作。

[通讯作者] 邓云江(1983—), 男, 高级工程师, 有机检测技术负责人。

EFAA-DC-24-RT 氮吹仪(上海安谱科学仪器有限公司); HP-5MS (30 m × 0.25 mm i. d. × 0.25 μm) 色谱柱 (Agilent, 美国); SPE 小柱 (Florisil 1.0 g, 10 ml, CNW)。

15 种多环芳烃(见表 1)混合标准溶液(2 000 mg/L, O2Si, 美国); 5 种氘代多环芳烃混标

(2 000 mg/L, O2Si, 美国); 茚蒎-D₁₀ (1 000 mg/L; 美国 O2Si); 正己烷(农残级, CNW); 丙酮(农残级, TEDIA, 美国); 二氯甲烷(农残级, CNW); 无水硫酸钠(上海国药化学试剂有限公司); 石英砂(Buchi 瑞士); 硅藻土(CNW); 其中三种固体药品均在 450℃焙烤 4h, 干燥器中存储备用。

表 1 15 种多环芳烃混标及相关离子

Table 1 Mix and relative ions of 15 polycyclic aromatic hydrocarbons

Compound	CAS No.	Purity(%)	Quantitative ion	Qualitative ion
acenaphthene	83-32-9	99	154	153. 152
acenaphthylene	208-96-8	98	152	151. 153
anthracene	120-12-7	99. 2	178	179. 176
benzo[a]anthracene	56-55-3	99	228	226. 229. 114
benzo[b]fluoranthene	205-99-2	99. 9	252	253. 250
benzo[k]fluoranthene	207-08-9	99. 5	252	253. 250
benzo[ghi]pyrene	191-24-2	96	276	274
benzo[a]pyrene	50-32-8	99. 5	252	253. 250
chrysene	218-01-9	99. 9	228	226. 229. 114
dibenz[a, h]anthracene	53-70-3	99. 4	278	279
fluoranthene	206-44-0	99. 5	202	200. 201. 203
fluorene	86-73-7	99. 8	166	165. 167
Indeno[1, 2, 3-cd]pyrene	193-39-5	99. 9	276	277
phenanthrene	85-01-8	99. 5	178	179. 176
pyrene	129-00-0	97. 5	202	200. 203. 201

1.2 实验方法

1.2.1 标准曲线溶液的配制

将 15 种多环芳烃混标溶液用正己烷稀释至质量浓度为 0.005 mg/L ~ 1.00 mg/L 的系列标准溶液,加入相同浓度的茚蒎-D10 作为替代物,后加入 0.20 mg/L 的内标溶液,封存待用。

1.2.2 样品处理

称取 10.00 g 样品,用正己烷-丙酮(1:1)经快速溶剂萃取仪萃取后,取萃取浓缩至 2 mL,再经过硅酸镁小柱净化,用二氯甲烷—正己烷(1+4)溶液洗脱相关化学品,氮吹浓缩至约 1 mL,加入 200 ng 内标,定容到 1.0 mL,用气相色谱-质谱仪检测。

1.2.3 色谱—质谱条件

毛细管色谱柱: HP-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 进样口温度: 280℃; 载气及规格: 高纯氮气 ≥ 99.999%; 载气流速: 1.0 mL/min; 进样量: 1.0 μL; 进样方式: 不分流进样; 柱温升温程序: 80℃ 保持 2.0 min, 20℃/min 升至 180℃, 保持 5 min, 10℃/min 升至 290℃, 保持 8 min。溶剂延迟: 5 min; 离子源类型: EI; 离子源温度: 230℃; 检

测方式: 选择性扫描(SIM)模式; 定量离子及定性离子见表 1。

2 结果与讨论

2.1 实验条件的优化

2.1.1 提取方法的比较

本次实验采用瑞士布琦 S-916 快速溶剂萃取仪,与索氏提取比较,该仪器具有六通道同时萃取、耗时短、溶剂消耗量少、萃取率高等优点;这是由于快速溶剂萃取采用高温、高压有利于目标物的溶出;快速溶剂萃取仪密封性好,在前处理过程中损失较少,从而间接提高了萃取效率;同时,布琦 S-916 快速溶剂萃取仪通过提取时间进行优化,提取一批 6 个样品约 30 min,在正常工作时间内每天可以提取 100 余件土壤样品,因此,在批量样品到达实验室,要求在有效期内提取时 S-916 与同类型的单通道快速溶剂萃取仪对比就能显得更有优势。此外,该仪器通过特有装置,六通道同时萃取,均为独立系统,避免了样品的交叉污染,

检测结果准确性得以保证。

2.1.2 提取溶剂的选择

根据相似相溶原理,筛选了正己烷、正己烷:丙酮(体积比 1:1)、丙酮溶剂等三组溶剂的萃取效果。结果表明,正己烷:丙酮(体积比 1:1)混合溶剂提取效果最好,丙酮次之,正己烷提取效果较差。因此,实验选择正己烷:丙酮(体积比 1:1)混合溶剂作为提取溶剂。

2.1.3 萃取温度的选择

根据多环芳烃性质,本实验以正己烷:丙酮(体积比 1:1)混合溶剂作为提取溶剂,比较了不同萃取温度(60、80、100、120、140、160)对多环芳烃萃取效率的影响。结果表明,当萃取温度为 100℃时,萃取效果最佳,样品回收率最高。所以本实验故确定萃取温度为 100℃。

2.1.4 硅酸镁小柱净化洗脱剂的筛选

许鹏军等曾做过关于多环芳烃洗脱剂选择的研究(许鹏军等,2012),本实验根据多环芳烃的结构性质,筛选了正己烷:二氯甲烷(体积比 1:1);

正己烷:二氯甲烷(体积比9:1);正己烷:二氯甲烷(体积比 4:1)等三组溶剂的洗脱效果。实验结果表明,正己烷:二氯甲烷(体积比 1:1)作为洗脱剂时,极性过大,进入气相色谱-质谱分析时,干扰较多;正己烷:二氯甲烷(体积比9:1);作为洗脱剂时,替代物荧蒹-D10 所得回收率偏低;经综合比对,本实验选择正己烷:二氯甲烷(体积比 4:1)混合溶剂作为净化洗脱剂。

2.2 方法的平均响应因子、检出限、准确度及精密度

2.2.1 方法的平均响应因子、检出限

配 制 5.0、10.0、25.0、50.0、125.0、250.0、500.0、1 000.0 μg/L/8 个质量浓度点的 PAHs 标准系列溶液。以目标化合物浓度和内标化合物浓度比值为横坐标,以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。各目标化合物标准曲线及 RF RSD 的相关系数见表 2。

表 2 多环芳烃类化合物标准曲线及检出限、精密度

Table 2 Standard curve, detection limit and accuracy of polycyclic aromatic hydrocarbons

化合物	标准曲线	RF RSD%	检出限(μg/kg)	精密度	回收率%
萘	$y = 2.127\ 549x$	2.624 1	0.02	2.17	80~89
苊	$y = 1.415\ 358x$	2.703 5	0.03	1.71	88~98
芴	$y = 0.927\ 457x$	2.739 9	0.02	1.64	81~94
菲	$y = 1.428\ 723x$	2.023 6	0.04	1.28	98~115
蒽	$y = 1.454\ 70x$	3.432 3	0.05	3.15	81~98
荧蒹-D10	$y = 1.104\ 780x$	3.549 7	--	3.78	82~01
荧蒹	$y = 1.294\ 625x$	4.764 5	0.05	2.55	90~96
芘	$y = 1.264\ 241x$	4.221 0	0.02	1.69	103~115
苯并[a]蒽	$y = 1.115\ 537x$	4.760 8	0.04	2.39	92~117
蒽	$y = 1.664\ 850x$	2.659 9	0.05	1.97	88~102
苯并[b]荧蒹	$y = 0.820\ 161x$	5.605 9	0.03	2.25	100~116
苯并[k]荧蒹	$y = 1.472\ 313x$	4.646 9	0.10	1.23	83~95
苯并[a]芘	$y = 0.783\ 260x$	5.358 5	0.08	0.68	97~108
茚并[1,2,3-cd]芘	$y = 0.676\ 354x$	8.068 3	0.37	0.91	88~98
二苯并[a,h]蒽	$y = 0.788\ 671x$	7.704 1	0.08	1.13	85~94
茚并[g,h,i]芘	$y = 1.415\ 165x$	8.757 1	0.06	1.38	80~86

2.2.2 方法的准确度和精密度

分别选空白石英砂进行 2.0、50.0 μg/kg 2 个水平的加标回收率和 10 μg/kg 精密度的实验,水平平行测量 6 次。结果表明,15 种 PAHs 的平均加标回收率为 80%~117%,相对偏差为 0.38~3.78,方法准确度和精密度良好,结果见表 2。

2.2.3 实际样品分析

采用本方法对不同地区七个点位的土壤样品进行检测,15 种 PAHs 均有检出,结果见表 3。样品目标物含量在 0.2 μg/kg~65.5 μg/kg 之间,加入替代物荧蒹-D10 质量浓度为 100 ng,所有样品中荧蒹-D10 的回收率在 82%~93%之间。图 1 为样品总离子流色谱图。

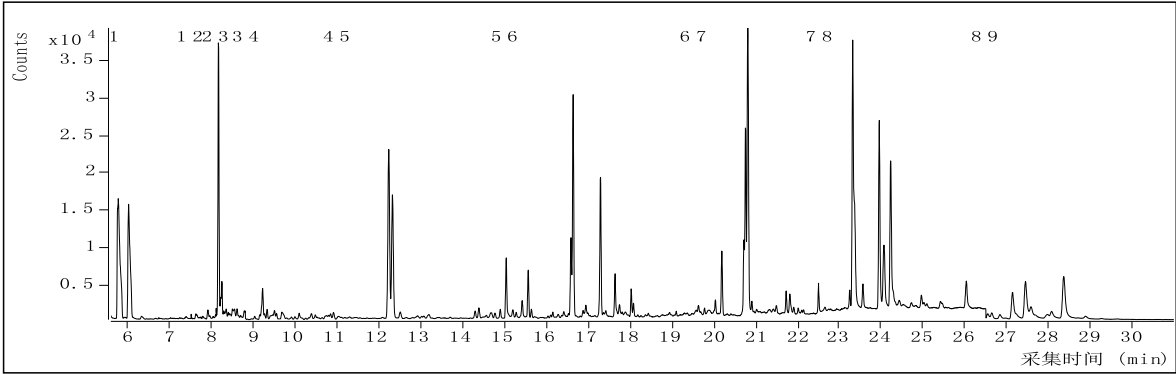


图 1 土壤样品中 15 种 PAHsTIC 图

Fig. 1 Image of 15 PAHsTIC in the soil samples

1—萘-D₈(5.810 min)(内标);2—芴烯(7.971 min);3—芴-d₁₀(8.229 min)(内标);4—芴(8.277 min);5—芴(9.307 min);6—菲-D₁₀(12.381 min)(内标);7—菲(12.468 min);8—蒽(12.652 min);9—荧蒽-D₁₀(16.701 min)(替代物);10—荧蒽(16.749 min);11—芘(17.405 min);12—苯并(a)蒽(20.820 min);13—蒽-D₁₂(20.858 min)(内标);14—蒽(20.923 min);15—苯并(b)荧蒽(23.424 min);16—苯并(k)荧蒽(23.483 min);17—苯并(a)芘(24.197 min);18—芘-D₁₂(24.348 min)(内标);19—茚并(123-cd)芘(27.644 min);20—二苯并(a,h)蒽(27.790 min);21—苯并(g,h,i)芘(28.588 min)

表 3 土壤样品检测结果(mg/kg)

Table 3 Detection results of soil samples (mg/kg)

化合物	点位 1	点位 2	点位 3	点位 4	点位 5	点位 6	点位 7
芴烯	0.001 1	0.0003	0.000 2	0.000 5	0.000 2	0.000 7	0.000 4
芴	0.001 5	0.0007	0.000 3	0.000 7	0.000 6	0.000 6	0.000 6
芴	0.011 8	0.0015	0.001 2	0.002 6	0.000 9	0.006 6	0.002 8
菲	0.065 5	0.0107	0.006 0	0.022 5	0.004 5	0.037 7	0.020 2
蒽	0.001 8	0.0007	0.000 3	0.000 7	0.000 2	0.001 5	0.000 7
荧蒽	0.023 0	0.0138	0.005 0	0.018 1	0.005 3	0.019 0	0.017 6
芘	0.015 5	0.0069	0.003 5	0.009 8	0.002 8	0.013 8	0.009 3
苯并[a]蒽	0.006 9	0.0022	0.001 9	0.004 1	0.001 1	0.008 4	0.003 3
蒽	0.044 1	0.018 6	0.011 6	0.030 1	0.010 4	0.052 0	0.030 5
苯并[b]荧蒽	0.027 1	0.0210	0.013 4	0.027 3	0.010 6	0.050 5	0.035 0
苯并[k]荧蒽	0.013 5	0.0091	0.005 2	0.010 8	0.004 2	0.022 7	0.012 4
苯并[a]芘	0.010 7	0.0026	0.003 0	0.006 8	0.001 5	0.009 9	0.006 0
茚并[1,2,3-cd]芘	0.009 3	0.008 0	0.007 7	0.011 9	0.003 6	0.030 4	0.012 2
二苯并[a,h]蒽	0.003 4	0.001 3	0.001 6	0.002 4	0.000 7	0.002 6	0.002 7
茚并[g,h,i]芘	0.012 3	0.005 2	0.005 0	0.009 5	0.002 6	0.024 0	0.009 8
荧蒽-D10(替代物%)	82	84	95	91	86	93	92

了测量值的可信度。

(2)优化了净化过程中的洗脱剂类型和比例,减少了土壤中其他杂质的干扰。

(3)回收率高、准确度高、重复性好。实验结果表明,15 种 PAHs 的加标回收率的平均值在 80%~117%之间,6 次测定结果的相对标准偏差在 0.38%~3.78%之间。

(4)对实际土壤样品进行了检测,替代物回收率在 82%~93%之间,证实了本方法比较适用于土壤中多环芳烃的检测。

3 结论

本文建立了基于布琦 S-916 快速溶剂萃取 GC-MS 测定土壤中 PAHs 的方法,经验证该方法定性定量准确、回收率高、灵敏度高、重复性好,在实际应用上相比其他方法具有明显的优势。

(1)该方法的前处理过程基本实现了全自动化操作,操作简便,避免了实验人员接触有毒试剂,快速溶剂萃取提高了土壤样品的回收率,增加

(5)在全国土壤污染状况详查有机检测项目中,贵州省多环芳烃样品共 7000 余件,应用布琦 S-916 快速溶剂萃取仪提取全部样品,通过 GC-MS 数据分析结果上报,合格率达 99%以上。

[参考文献]

- 安长伟,贾思齐,杨悦锁,等. 2017. 超声提取—气相色谱法测定土壤中多环芳烃(PAHs)的实验研究[J]. 应用化工,46(3): 597-600.
- 胡勇杰. 2011. 纺织品中 16 种多环芳烃化合物测定的研究[J]. 中国纤检,2011(16):48-52.
- 李成,张雪娜,师耀龙,等. 2017. 分子印迹固相萃取—气相色谱/质谱联用法测定污泥中多环芳烃[J]. 环境化学,36(1):190-197.
- 李建平,渠志华,王辰,等. 2017. 大气颗粒物 PM_{2.5} 中 16 种多环芳烃的超高效液相色谱测定法[J]. 环境与健康杂志,34(2):164-167.
- 刘艇飞,何军,陈彤,等. 2017. 气相色谱串联质谱法测定塑料制品中 18 种多环芳烃[J]. 分析试验室,2017(7):85-88.
- 裴德君,连秋燕,施点望,等. 2016. 气相色谱—质谱联用法同时测定纺织品中的 8 种多环芳烃[J]. 分析测试学报,35(4):443-447.
- 钱薇,倪进治,骆永明,等. 2007. 高效液相色谱—荧光检测法测定土壤中的多环芳烃[J]. 色谱,25(2):221-225.
- 秦玉荣,余翀天,梁立娜. 2016. CSR-GC-MS 测定环境水体中的 18 种多环芳烃[J]. 环境化学,2016(3):601-603.
- 饶竹,李松,何森,等. 2007. 高效液相色谱—荧光—紫外串联测定土壤中 16 种多环芳烃[J]. 分析化学,35(7):954-958.
- 田福林,刘成雁,王志嘉,等. 2017. 气相色谱—串联质谱法测定土壤中多环芳烃和多氯联苯[J]. 分析科学学报,33(2):212-216.
- 王春蕾,蒋树新,刘华良,等. 2016. 在线固相萃取/高效液相色谱法检测熏烤鱼及肉制品中的多环芳烃[J]. 分析测试学报,35(7):805-810.
- 王成云,褚乃清,谢堂堂,等. 2013. 微波辅助萃取/气相色谱—质谱法同时测定纸质食品接触材料中 18 种多环芳烃[J]. 分析测试学报,32(12):1453-1459.
- 王志娟,王婉,李海玉,等. 2017. 气相色谱—串联质谱法测定家用豆浆机中 18 种多环芳烃迁移量[J]. 理化检验—化学分册,53(10):1140-1145.
- 许鹏军,张焱,任玥,等. 2012. ASE-SPE/GC-MS 测定土壤中 16 种 PAHs 质量控制研究[J]. 分析测试学报,31(9):1126-1131.
- 项小燕,林锡煌,何立芳,等. 2017. 花生壳活性炭固相萃取/超高效液相色谱法测定河水中的 18 种多环芳烃[J]. 分析测试学报,36(1):96-100.
- 张小涛,张丽,阮艺斌,等. 2017. 气相色谱—串联质谱法同时测定卷烟滤嘴中 15 种多环芳烃[J]. 色谱,35(10):1105-1110.
- 张艳,冯翠霞,陈剑刚. 2017. 超高效液相色谱法测定大气 PM_{2.5} 中 16 种多环芳烃[J]. 环境与职业医学,34(9):836-839.
- 张亚楠,杨兴伦,卞永荣,等. 2016. 加速溶剂—固相萃取—高效液相色谱法测定土壤及蚯蚓样品中多环芳烃[J]. 分析化学,44(10):1514-1520.
- OEKO-TEX Standard 100:2013. International Association for Research and Testing in the Field of Textile Ecology.

Determination of 15 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil by Accelerated Solvent Extraction (S-916)/GC-MS

DENG Zhao-xiang, YANG Jian, DU Zuo-ling, ZHANG An-feng, DENG Yun-jiang

(Guizhou Central Laboratory of Geology and Mineral Resources, Guiyang 550018, Guizhou, China)

[Abstract] An analytical method for the determination of 15 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil by accelerated solvent extraction (Buchi Switzerland) coupled with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) was developed. The soil samples were quickly extracted by n-hexane and acetone, and then purified by magnesium silicate column. The samples were directly subjected to GC-MS after dewater. The results showed that the correlation coefficients of 15 PAHs were above 0.996 in the range of $5 \sim 1\,000\ \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, RF RSD < 12%, the recoveries of spiked standards ranged from 80% to 117%, and the minimum detection limits of 15 PAHs were all below $0.40\ \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$. The method is fast, simple and accurate, and fully meets the daily requirements for the detection of PAHs in the soil, and can provide a rapid detection basis for soil pollutants.

[Key Words] Accelerated solvent extraction; GC-MS; Soil; Polycyclic aromatic hydrocarbons