

微波萃取 - 气质联用测定土壤中的 16 种多环芳烃

李海燕¹, 李楠¹, 于丹丹²

(1. 连云港市环境监测中心站, 江苏 连云港 222001; 2. 灌南县环境监测站, 江苏 灌南 223500)

摘要:用丙酮-正己烷(1:1 体积比)混合溶剂,通过微波萃取法提取土壤中的 16 种多环芳烃组分。萃取溶液经硅胶小柱净化,最后用气相色谱-质谱法分析。以石英砂为基体进行加标回收测定。16 种多环芳烃的检测限为 0.18 ~ 0.53 $\mu\text{g}/\text{kg}$,经精密度试验,相对标准偏差均 < 5%,回收率在 75.5% ~ 108% 之间。

关键词:微波萃取;气相色谱-质谱法;多环芳烃;土壤

中图分类号:O657

文献标识码:B

文章编号:1674-6732(2010)-01-0020-04

Microwave-assisted Extraction: GC-MS Determination of 16 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils

LI Hai-yan¹, LI Nan¹, YU Dan-dan²

(1. Lianyungang Environmental Monitoring Central Station, Lianyungang, Jiangsu 222001, China; 2. Guannan Environmental Monitoring Station, Guannan, Jiangsu 225000, China)

ABSTRACT: Microwave was used to extract 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in soils with acetone: n-hexane (1:1) mixed solvent. After the purification process by a silica gel column the solution was passed to the gas chromatography-mass spectrometry for analysis. Standard addition recovery rate was determined with quartz sand as substrate. The testing was performed over 16 polycyclic aromatic hydrocarbons with the detection limit ranging between 0.18 $\mu\text{g}/\text{kg}$ to 0.53 $\mu\text{g}/\text{kg}$, while in precision testing the relative standard deviations was below 5% with recovery rate staying between 75.5% and 108%.

KEY WORDS: microwave extraction; GC-MS spectrometry; polycyclic aromatic hydrocarbons; soil

多环芳烃(PAHs)广泛分布于环境及生物体内,是一类重要的全球性环境污染物,难于降解,具有强致癌性和高遗传毒性,已成为许多国家的优先监测污染物。多环芳烃起初多为气态,冷却后部分形成颗粒物或吸附在颗粒物上,随着颗粒物的漂散发至环境中,通过降尘和降水方式污染地面水和土壤^[1-3],因此测定土壤中的多环芳烃,对了解其在环境中的污染状况有着重要的意义。

目前,对多环芳烃土壤样品的处理多用索式提取法和高效液相色谱单一检测器监测^[4,5],分析时间长,检测组分少。这里使用先进的微波萃取法,大大缩短了土壤样品的前处理时间,萃取效果良好。利用 GC-MS 法的选择离子扫描可同步分析多环芳烃的 16 种目标组分。

1 仪器与试剂

1.1 主要试剂

多环芳烃混标储备液:质量浓度为 200 $\mu\text{g}/\text{L}$

的 16 种 PAHs(荧蒹、苯并[a]蒹、苯并[b]荧蒹、苯并[k]荧蒹、苯并[a]芘、二苯并[a,h]蒹、苯并[ghi]芘、萘、苊、菲、蒽、芴、屈、茚并[1,2,3-cd]芘、芘、二氢芘);

内标:菲-d₁₀ 标准储备液,质量浓度为 100 mg/L (正己烷作溶剂);

替代物:二氟联苯,2,4,6-三溴苯酚,三氯联苯 d-14;

溶剂:正己烷和丙酮(均为色谱纯),无水硫酸钠(优级纯);

净化柱:硅胶小柱,1 g,6 mL。

1.2 主要仪器与装置

微波萃取仪(CEO 公司);氮吹浓缩仪(美国 Zymark 公司);气相色谱-质谱仪:Therero TRACE 2000 DSQ(美国热电公司);A1/AS 3000 自动进样

收稿日期:2009-04-22;修订日期:2009-06-10

作者简介:李海燕(1969—),女,高级工程师,本科,从事环境监测分析工作。

器(美国热电公司);色谱柱:DB-5MS, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm(美国安捷伦公司)。

2 实验部分

2.1 土壤样品前处理

准确称取一定量的土样置于微波萃取杯中,加入3种替代物适量,加入30 mL 丙酮-正己烷(1:1 体积比),在100%功率(1 200 W)、100 °C 萃取20 min,用无水 Na₂SO₄ 脱水,氮吹浓缩后,将提取液浓缩至约1.0 mL。

2.2 净化

用正己烷-丙酮(9:1 体积比)活化硅胶柱,将浓缩液转移过柱,用正己烷-丙酮溶液淋洗硅胶小柱,至接收的洗脱液体积约为10 mL,然后浓缩至1.0 mL。

2.3 加内标、转移

取10 μL 内标使用液加入定容的提取液,混合后转移至2 mL 样品瓶中,待分析。

2.4 仪器分析条件

进样口温度:300 °C,不分流进样(0.9 min,分流比50 mL/min);柱流量:1.0 mL/min(恒流);柱温:离子源温度250 °C,传输线温度280 °C;溶剂延迟时间:5 min;扫描方式:SIM 扫描。

定量离子:荧蒽202、苯并[a]蒽228、苯并[b]荧蒽252、苯并[k]荧蒽252、苯并[a]芘252、二苯

并[a,h]蒽278、苯并[ghi]芘276、萘128、芘152、菲178、蒽178、芴166、屈228、茚并[1,2,3-cd]芘276、芘228、二氢芘154。

2.5 标准溶液配制

将PAHs 标准储备液用正己烷配置质量浓度依次为:20,50,100,200,500,1 000 μg/L 系列标准溶液,加入内标和替代物使用液。使内标和替代物质量浓度为500 μg/L。

2.6 定性定量

气相色谱-质谱分析土壤提取液中的多环芳烃,定性主要是通过以下3个方面:

(1)用标准物质确定各目标组分的保留时间和主要离子的质荷比(M/Z)。

(2)编辑选择离子扫描采集方法,降低样品的背景干扰,提高分析的灵敏度和定性的准确性。

(3)样品中目标化合物的主要碎片离子峰的相对强度与标准品中目标化合物主要碎片离子峰的相对强度作比较,应在质量控制范围内(如不超过±15%)。

定量则采用标准溶液内标法绘制标准曲线,计算出土壤提取液中多环芳烃的含量。同时加入替代物,计算其回收率,以控制方法的准确度。

3 结果与讨论

3.1 色谱图

16种多环芳烃的总离子流图见图1(SIM)。

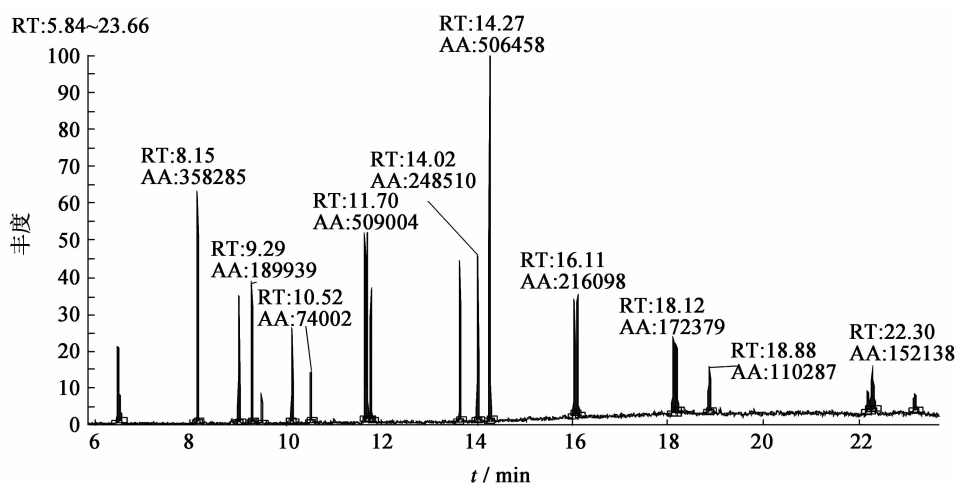


图1 16种多环芳烃的总离子流

3.2 标准曲线和检出限

气相色谱-质谱法(SIM 扫描)测定的多环芳

烃16种组分的标准曲线和相关系数见表1。检出限 $DL = S \times 3.143$ 。取空白石英砂加入质量浓度为

20 μg/L 的16种多环芳烃,连续测定7次,计算S。 检出限见表1。

表1 气相色谱-质谱法分析16种多环芳烃的标准曲线和检出限

序号	化合物保留时间/min	化合物名称	不同质量浓度标准溶液对应的响应值						标准曲线	相关系数	检出限/(μg·kg ⁻¹)
			20	50	100	200	500	1 000			
1	6.59	萘	14 775	42 781	72 569	143 266	385 851	959 935	$y = -0.0127 + 0.0007x$	0.9965	0.18
2	9.12	蒾	33 226	80 916	142 632	290 609	810 035	2 304 603	$y = -0.0610 + 0.0017x$	0.9949	0.53
3	9.40	二氢蒾	26 132	65 071	116 029	247 987	659 141	1 746 827	$y = -0.0355 + 0.0013x$	0.9970	0.36
4	10.24	芴	24 198	53 654	90 906	186 663	470 746	1 435 894	$y = -0.0385 + 0.0011x$	0.9933	0.52
5	11.81	菲	55 688	103 841	178 849	354 982	944 872	2 472 437	$y = -0.0395 + 0.0019x$	0.9965	0.52
6	11.89	蒽	28 482	73 020	124 808	256 860	720 476	2 126 811	$y = -0.0626 + 0.0016x$	0.9937	0.42
7	13.77	荧蒽	24 914	60 775	120 008	245 358	704 722	2 108 180	$y = -0.0681 + 0.0016x$	0.9933	0.42
8	14.14	芘	25 459	70 033	124 780	241 119	771 696	2 018 392	$y = -0.0507 + 0.0015x$	0.9943	0.43
9	16.18	屈	15 695	43 411	76 263	154 271	472 579	1 482 737	$y = -0.0545 + 0.0011x$	0.9905	0.36
10	16.25	苯并[a]蒽	21 463	44 387	82 887	176 084	511 412	1 505 992	$y = -0.0473 + 0.0011x$	0.9935	0.32
11	18.26	苯并[b]荧蒽	13 167	34 622	58 014	128 879	402 578	1 257 510	$y = -0.0481 + 0.0010x$	0.9905	0.36
12	18.31	苯并[k]荧蒽	12 830	16 374	53 064	121 816	402 578	1 257 510	$y = -0.0568 + 0.0001x$	0.9913	0.28
13	18.90	苯并[a]芘	8 438	26 182	43 108	92 485	279 949	964 443	$y = -0.0298 + 0.0007x$	0.9922	0.26
14	21.17	茚并[1,2,3-cd]芘	6 322	14 354	25 516	53 773	159 838	549 545	$y = -0.0133 + 0.0003x$	0.9943	0.36
15	21.22	二苯并[a,h]蒽	12 172	26 038	53 809	101 080	334 040	1 123 617	$y = -0.0376 + 0.0008x$	0.9913	0.39
16	21.79	苯并[ghi]芘	6 848	15 416	26 718	65 652	178 695	554 958	$y = -0.0568 + 0.0010x$	0.9913	0.28

质量浓度单位为 μg/L。

3.3 精密度和准确度

取6份空白石英砂,分别加入质量浓度为1 mg/L 含16种多环芳烃的标准样品50 μL,经过微波萃取后进行分析。结果表明16种多环芳烃的平均加标回收率在75.5%~108%之间,相对标准偏差RSD在1.0%~5.0%之间,结果见表2。

3.4 实际样品分析

在连云港市土壤普查中,采用此方法,对6个点土壤样品进行检测,结果见表3。

4 结论

微波萃取法可同时对多个样品进行前处理,方法简便,提取时间短。用气相色谱-质谱(SIM扫描)对土壤16种多环芳烃同步检测,大大降低了土壤样品的背景干扰,大大降低了分析检测限,提高了分析的灵敏度,分析结果的回收率和精密度良好,实际样品的检测结果令人满意。

表2 精密度和准确度试验结果

检出物质	相对标准偏差	加标回收率/%
萘	3.2	108.0
蒾	1.0	106.0
二氢蒾	2.5	75.5
芴	3.6	78.0
菲	5.0	82.9
蒽	3.6	87.6
荧蒽	2.2	89.6
芘	2.7	95.6
屈	2.0	92.3
苯并[a]蒽	1.2	99.3
苯并[b]荧蒽	1.9	101.3
苯并[k]荧蒽	4.6	100.6
苯并[a]芘	3.6	89.1
茚并[1,2,3-cd]芘	1.8	82.6
二苯并[a,h]蒽	4.1	88.9
苯并[ghi]芘	2.9	87.6

表3 实际土壤样品测定结果 $\mu\text{g}/\text{kg}$

检出物质	样品测定值					
	样品1	样品2	样品3	样品4	样品5	样品6
萘	6.2	2.1	1.6	3.2	2.6	3.2
苊	0.96	0.82	0.73	ND	0.80	ND
二氢苊	ND	ND	ND	ND	0.69	0.86
芴	1.2	ND	0.65	ND	ND	0.72
菲	0.69	ND	0.85	0.71	ND	ND
蒽	ND	ND	ND	ND	0.91	ND
荧蒽	ND	ND	0.93	ND	0.81	ND
芘	ND	0.74	ND	0.56	ND	0.51
屈	0.49	ND	0.51	ND	0.62	ND
苯并[a]蒽	0.52	ND	0.58	0.61	ND	ND
苯并[b]荧蒽	ND	0.39	ND	ND	0.56	ND
苯并[k]荧蒽	0.32	ND	0.62	0.52	ND	0.96
苯并[a]芘	ND	0.35	ND	0.46	0.86	ND
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	ND	0.56	ND	ND	0.62
二苯并[a,h]蒽	ND	0.58	ND	ND	0.62	ND
苯并[ghi]芘	ND	0.51	ND	0.68	ND	0.59

ND表示未检出。

[参考文献]

- [1] 丁克强, 骆永明. 多环芳烃污染土壤的生物修复[J]. 土壤与环境, 2001(4): 169-178.
- [2] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]: 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 500-510.
- [3] 于小丽, 张红. 用高效液相色谱法测定小麦颗粒中多环芳烃[J]. 石油与天然气化工, 1997, 26(2).
- [4] 郁连栓, 朱晨红. 高效液相色谱荧光检测快速分析水中多环芳烃化合物[J]. 中国环境监测, 1997, 13(1).
- [5] 胡冠九, 赵永刚. 空气土壤中多环芳烃的分布及来源[J]. 中国环境监测, 2005(4): 41-45.

《环境监控与预警》征稿启事

《环境监控与预警》期刊常年征稿, 热忱欢迎从事环境管理、环境监测、环境监察、环境信息、环境治理、环境科学研究及其他领域的环境工作者惠赐稿件。为方便稿件能快速进入审稿程序, 谨请注意下列相关事项:

1. 稿件内容与本刊定位一致, 主题突出、数据准确、逻辑严谨、文字精练。每篇稿件一般控制在 3000~5000 字为妥。

2. 文稿应包括: 中英文题名、作者姓名、作者单位、摘要、关键词、正文和参考文献。

3. ①文章标题字数在 20 字以内; ②摘要以 100~200 汉字为妥。摘要应是正文的浓缩, 请用第三人称写法; ③关键词以 3~5 个为妥; ④参考文献应引自正式出版物。在稿件的正文中依其出现的先后顺序用阿拉伯数字加方括号在段末上角标出。参考文献按引用的先后顺序列于文末。参考文献的著录规则, 请参阅《文后参考文献著录规则》(GB/T 7714-2005)。

4. 文内编号用阿拉伯数字左起顶格递层式书写, 如 1、1.1、1.1.1、2、2.1、2.1.1……

5. 图、表、照片力求精练, 大小适当。①图稿必须核对无误, 图中文字符号清晰规范。图下方列有图序、图题; ②建议采用三线表, 并在表上方标注表序、表题; ③照片要求层次清晰(若是显微照片应注明放大倍数)。

6. 署名作者应为合法著作权人, 文责自负, 作者排序以原稿为准。

7. 请作者自留底稿, 来稿恕不退还。来稿请附作者真实姓名、出生年月、性别、籍贯、民族、工作/学习单位全称、学历/学位、职称/职务、主要研究领域和详细通讯地址(邮政编码、电话和电子邮箱等), 以便及时联系。

8. 计量单位以国家法定计量单位为准。正确使用标点符号。

9. 基金项目文章, 请注明基金名称、立项编号, 并请同时在文后附上立项批准文件复印件。

稿件录用与否请在“江苏环境监测网(www.jsem.net.cn)→《环境监控与预警》期刊→稿件状态”中查询。谢谢合作!

投稿邮箱: hjkyj@163.com

联系人: 周立平 熊光陵 邓爱萍

电话: (025) 86575218