加速溶剂萃取-气质联用法分析检测土壤中的多环芳烃

车金水 邓桂凤 梁立娜
赛默飞世尔科技（中国）有限公司

关键词： 加速溶剂萃取；气质联用；土壤；多环芳烃

Key words： Accelerated Solvent Extraction; Gas chromatography - mass spectrometry (GC-MS); Soil; Polycyclic aromatic hydrocarbons

引言

多环芳烃（PAHs）具有致癌，致畸，致突变的作用，特别是带四个或更多芳香环的多环芳烃，而且它们很难降解，容易在不同环境中积累，因此成为环境中重要的污染物。目前，大多数国家都将多环芳烃列为环境监测的重要内容之一，中国政府列出的“中国环境优先监测黑名单”中包括7种PAHs；美国环保总署1979 年确定了16 种PAHs作为优先监测污染物。

土壤样品中PAHs含量很低，样品基质复杂，干扰严重，因此需要建立灵敏、准确、可靠的方法来测定土壤中痕量PAHs。一般测定方法包括两部分：样品前处理和样品分析。萃取固体样品的经典方法是索氏提取，但萃取时间长，都在十几个小时以上，在分析大批量样品时，样品处理效率低。加速溶剂萃取技术（Accelerated Solvent Extraction，ASE）是在较高的温度和压力下用溶剂萃取固体或半固体样品的新颖的样品前处理方法。在高温高压条件下，待测物从基体上的解吸和溶解动力学过程加快，可大大缩短提取时间，可减少溶剂的用量，同时提高对目标产物的提取率。ASE广泛应用于环境、食品、药物、天然产物以及聚合物等领域，可用于萃取有机氯和有机膦农药、氯代除草剂、多氯联苯类物质、二恶英等。

本文即采用加速溶剂萃取（ASE）-ISQ单四级杆气质联用仪分析16种多环芳烃，实验操作简单，快速，结果令人满意。

实验部分

仪器设备

ASE350（Thermo Fisher Scientific）；Trace GC Ultra-ISQ MS气质联用仪（Thermo Fisher Scientific）；Triplus RSH自动进样器（Thermo Fisher Scientific）。Reacti-Therm Ⅲ 氮吹仪（Thermo Fisher Scientific）。

试剂

16种多环芳烃标准品购自上海安谱科学仪器有限公司；硅藻土，纤维素滤膜购自Thermo Fisher Scientific；正己烷，丙酮等试剂购自国药集团。

样品处理

取10 g土壤，与硅藻土混合均匀后倒入事先垫好纤维素膜的萃取池（34 mL，SST）中，按表1条件进行萃取。萃取液于氮吹仪上浓缩至近干，用0.5 mL丙酮复溶，过0.45 μm滤膜，待GC/MS分析。

表1 ASE萃取条件

条件	参数
溶剂	二氯甲烷/丙酮（1:1）
温度	100 ℃
加热时间	5 min
静态萃取时间	5 min
循环次数	1
吹扫体积	60%
吹扫时间	90 s
总体积	20 min
总时间	40 mL

气相色谱-质谱条件

色谱柱Thermo TR-5，60.0 m × 0.25 mm × 0.25 μm；程序升温条件为：60 ℃（保持 2 min）；25 ℃/min 到160 ℃(保持 1 min），最后以6 ℃/min升至300 ℃（保持8 min）。不分流模式，进样口温度为300 ℃，分流时间1 min。载气为高纯氦（99.999%），横流模式，流速为1 mL/min。质谱接口温度为 320 ℃；离子源温度280 ℃；EI电离，电子能量为70 eV；选择离子模式扫描，各化合物定量定性离子见表2。

结果与讨论

方法学考察

配制16种多环芳烃混合标准溶液，各浓度分别为：20.0、50.0、100.0、200.0和500.0 μg/L，采用上述方法分别进样分析，考察各组分在20.0-500.0 μg/L浓度范围内的线性。以三倍信噪比计算各组分检出限。结果表明，16种多环芳烃组分线性关系良好，检出限在0.10-3.90 μg/L之间，仪器检测灵敏度高（结果见表3）。200 ng/mL标准样品色谱图如图1所示。

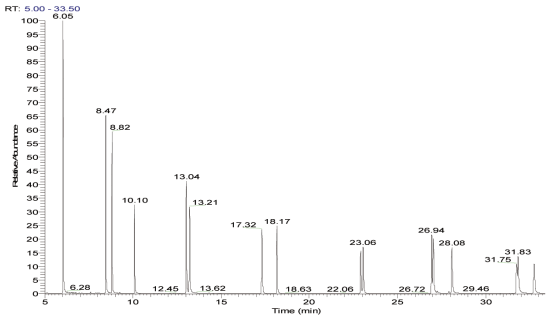

图1 标准样品色谱图（200ng/mL）

表2 16种多环芳烃保留时间、定量离子盒定性离子

序号	化合物名称	中文化合物	保留时间/min	定量离子（m/z）	定性离子（m/z）
1	Naphthalene	萘	6.05	128	127、129
2	Acenaphthylene	苊烯	8.49	152	151、153
3	Acenaphthene	苊	8.83	153	152、154
4	Fluorene	芴	10.12	166	165、167
5	Phenanthrene	菲	13.06	178	176、179
6	Anthracene	蒽	13.24	178	176、179
7	Fluoranthene	荧蒽	17.35	202	200、203
8	Pyrene	芘	18.20	202	200、203
9	Benzo(a)anthracene	苯并(a)蒽	22.95	228	226、229
10	Chrysene	屈	23.09	228	226、229
11	Benzo(b)fluoranthene	苯并(b)荧蒽	27.97	252	250、253
12	Benzo(k)fluoranthene	苯并(k)荧蒽	27.07	252	150、156
13	Benzo(a)pyrene	苯并(a)芘	28.13	252	250、253
14	Indeno(1,2,3-cd)pyrene	茚苯(1,2,3-cd）芘	31.79	276	274、277
15	Dibenzo(a,h)anthracene	二苯并(a,h)蒽	31.86	278	276、279
16	Benzo(g,h,i)perylene	苯并(g,h,i)芘	32.78	276	138、277

表3 保留时间、RSD、线性和检出限

分析物	线性方程	线性范围（ng/g）	线性系数/%	检出限(ng/g)
萘	Y=5178.3+9135.7X	20-500	99.74	0.10
苊烯	Y=18240.7+50535.2X	20-500	99.87	0.12
苊	Y=18950.6+36413.5X	20-500	99.99	0.14
芴	Y=-21178.1+33985.8X	20-500	99.97	0.14
菲	Y=-39858.5+40100.4X	20-500	99.86	0.19
蒽	Y=-43418+37336.1X	20-500	99.70	0.28
荧蒽	Y=-56630.4+31183.5X	20-500	99.60	0.29
芘	Y=-60689.1+34303.8X	20-500	99.55	0.28
苯并(a)蒽	Y=-57184.5+21435.1X	20-500	99.37	0.40
屈	Y=-53097.4+28211.1X	20-500	99.90	0.30
苯并（b）荧蒽	Y=-83317.2+31775.1X	20-500	99.88	0.79
苯并（k）荧蒽	Y=-34068.3+33667.3X	20-500	99.90	1.01
苯并（a）芘	Y=-45101.5+29060.5X	20-500	99.62	1.50
茚苯（1,2,3-cd）芘	Y=-38746.8+34967.2X	20-500	99.92	3.70
二苯并（a,h）蒽	Y=-52161.9+28385X	20-500	99.97	3.30
苯并（g,h,i）芘	Y=-8250.1+29841.6X	20-500	99.81	3.90

样品测试及加标回收

采用本方法对不同地区的土壤样品进行分析检测，实验结果表明均能准确检测各组分含量，各组分均无色谱峰干扰。同时随机对一土壤样品进行加标实验（加标浓度为50、200μg/L），考察16种PAHs的加标回收情况。实验结果表明各组分的加标回收率均在70-120%之间，符合日常分析检测的要求。同时对同一样品平行5次进样，得出仪器的RSD处于0.7-5.3%，均符合检测要求。

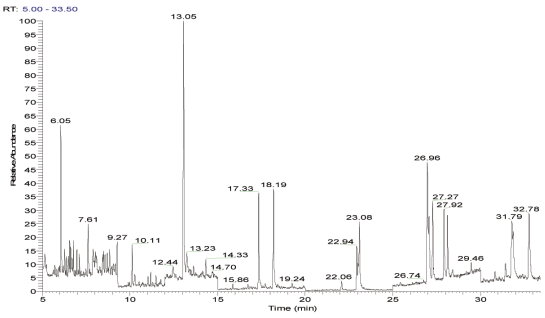

图2 样品色谱图

表4 加标回收率实验

分析物	加标50 ng/g /%	加标200 ng/g /%	RSD /%
萘	113.8	92.6	1.2
苊烯	97.2	106.7	1.7
苊	103.1	100.5	2.1
芴	115.6	89.5	3.6
菲	112.1	100.2	2.2
蒽	98.3	100.7	0.7
荧蒽	86.7	91.6	3.5
芘	115.3	88.7	3.1
苯并（a）蒽	110.1	95.0	1.8
屈	109.5	93.4	4.2
苯并（b）荧蒽	103.4	85.0	0.9
苯并（k）荧蒽	101.2	95.8	3.0
苯并（a）芘	116.2	102.1	1.9
茚苯（1,2,3-cd）芘	97.0	101.1	3.3
二苯并（a,h）蒽	110.7	106.5	4.8
苯并（g,h,i）芘	112.3	99.0	5.3

总结

采用ASE对土壤中的PAHs进行萃取，16种PAHs的加标回收率为86.7-116.2%，说明ASE适合萃取土壤中的PAHs。采用ASE萃取，一个样品前处理只需20 min，40 mL溶剂即可完成，具有简单、快速、高效和节省溶剂等特点。

Thermo Fisher全新一代的ISQ单四级杆气质联用仪，拥有超高的抗污染能力和超高的灵敏度，采用ISQ单四级杆气质联用仪检测16种PAHs，方法简便、高效、快速、准确、灵敏度高、实用性强，加标回收率，精密度和灵敏度均能满足土壤样品中有机分析的质量要求。

ISO 9001 REGISTERED COMPANY Thermo Fisher Scientific, San Jose, CA USA is ISO Certified.

thermoscientific.com

© 2012 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved. All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific Inc. and its subsidiaries. Specifications, terms and pricing are subject to change. Not all products are available in all countries. Please consult your local sales representative for details.

上海
上海浦东新金桥路27号6号楼
邮编：201206
电话：021-68654588
传真：021-64457830

北京
北京东城区安定门东大街28号
雍和大厦西楼F座7层702-715室
邮编：100007
电话：010-84193588
传真：010-88370548

免费服务热线：
800 810 5118
400 650 5118

ThermoFisher SCIENTIFIC