ASE-online GPC-GCMS 法分析检测土壤中多环芳烃

车金水　赵紫珺　余翀天
赛默飞世尔科技（中国）有限公司

关键词

ASE350；Online GPC-GC-MS；土壤；多环芳烃

目标

建立一种简单、快速、自动化程度高的分析检测方法来检测土壤中多环芳烃，以期提供更简单、快捷的检测手段。

引言

多环芳烃（PAHs）是指分子中含有两个或两个以上苯环结构的化合物，是煤、石油、煤焦油等有机化合物的热解或不完全燃烧产物，具有致畸、致癌、致突变和生物难降解的特性。而且由于能在环境中持久存在，亦被列入持久性有机污染物（POPs），受到国际上科学界的广泛关注。1976 年美国环保局提出的 129 种“优先污染物”中，多环芳烃类化合物有 16 种。1990 年我国提出的水中优先控制的 68 种污染物中，多环芳烃类化合物有 7 种。

多环芳烃能以气态或者颗粒态存在于大气、水、植物、土壤中，在我国，土壤中多环芳烃的污染程度较重，工业发达地区尤为突出，土壤污染是造成水体与农作物多环芳烃污染的重要来源。2016 年 5 月 28 日，国务院印发了《土壤污染防治行动计划》，土壤中多环芳烃的监测为今后几年的重点。

土壤样品中 PAHs 含量低，样品基质复杂，干扰严重，目前土壤中多环芳烃检测的标准有《HJ 784-2016 土壤和沉积物多环芳烃的测定 高效液相色谱法》、《土壤、沉积物 多环芳烃的测定 加速溶剂萃取 / 气相色谱 - 质谱法（意见稿）》、EPA 8100 等。 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。净化步骤主要采用的为固相萃取（SPE）法，增加了样品前处理的步骤和时间，同时也带来了额外的实验误差。

赛默飞世尔科技 Online GPC-GC/MS 分析系统由 UltiMate™ 3000 HPLC 系统和 ISQ GC-MS 系统组成，独特的 LC-GC 接口，加上大体积进样系统，能够实现 GPC 和 GC/MS 的完美结合。结合在线凝胶色谱和气质质谱的检测方法能够有效地简化样品前处理过程，同时消除基质干扰，提高分析的选择性和灵敏度。本系统适合于食品、烟草、环境等系统中痕量有机污染物检测。

本文采用 ASE 作为样品萃取技术，在萃取浓缩后直接进 Online-GPC-GC-MS 系统分析检测，省去了繁琐的净化步骤。该方法前处理操作简单，速度快，仪器灵敏度高，无杂质干扰。

ThermoFisher SCIENTIFIC

仪器

Thermo Scientific™ Online GPC-GC-MS 在线凝胶净化色谱 - 气质联用仪，包括：

-TRACE 1310 气相色谱，配分流不分流进样口

-ISQ LT 单四极杆质谱

-UtriMate 3000 液相色谱仪

Thermo Scientific™ TraceFinder 4.0 数据处理系统

Thermo Scientific™ Dionex™ ASE™ 350 加速溶剂萃取，配 22 mL 不锈钢萃取池 (P/N 068088)，60 mL 收集瓶 (P/N 048784)

Thermo Scientific™ Reacti-Therm 氮吹仪 (PN: 1003290002-00)

耗材

Thermo Scientific™ 硅藻土（1 kg）(P/N 062819)

Thermo Scientific™ 纤维素膜（27 mm）(P/N 068093)

试剂与标准品

16 种多环芳烃混合标准溶液购自上海安谱科学仪器有限公司；其他实验常见有机试剂均由 Fisher 公司提供。

工作曲线的制备

工作曲线溶液：取适量标准储备液，用正己烷稀释，分别配置 1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、50.0 和 100.0 μg/L 的工作曲线。

样品前处理

精确称取样品 10g，加入硅藻土适量，混合均匀，转至底层垫有纤维素膜的萃取池（22mL）中，按加速溶剂萃取条件萃取。萃取完成后萃取液氮吹浓缩至近干，加 1 mL 正己烷复溶。

ASE 条件

萃取溶剂：丙酮：正己烷 =1:1（V:V）

系统压力：1500 psi

萃取温度：100 ˚C

加热时间：5 min

静态萃取时间：5 min

循环次数：2

冲洗体积：60%

吹扫时间：90 s

萃取池大小：10 mL

总时间消耗：20 min

总溶剂消耗：30mL

GPC 条件：

GPC 柱：Shodex EV-200（16μm，2.0mm × 150mm）

溶剂：丙酮：环己烷 =3:7

柱温：40˚C

流速：0.1mL/min

进样量：10 μL

阀切换时间：3.9min-6.9min

GC/MS 条件

预柱：GuardGOLD（5m × 0.53mm，P/N：26050-0553）

捕集柱：TG-5MS（5m × 0.25mm × 0.25μm）

分析柱：TG-5MSSil（30m × 0.25mm × 0.25μm，P/N：26096-1420）

PTV 横流模式，流速 1.5mL/min

PTV 进样口升温程序：120˚C（8min）-14.5 ˚C /s-320˚C（30min）

PTV 进样模式：不分流进样，分流时间为 10min

柱温程序：80˚C（10min）-10 ˚C /min-150˚C（0min）-5 ˚C /min-310˚C（0min）

传输线温度：300˚C，离子源温度：300˚C

EI mode，TSIM 方式采集

表 1. 16 种多环芳烃保留时间及特征离子

序号	化合物	Compounds	保留时间 /min	定量离子	定性离子
1	萘	Naphthalene	18.41	128	129.127
2	苊烯	Acenaphthylene	23.61	152	151、153
3	苊	Acenaphthene	24.17	154	153、152
4	芴	Fluorene	25.77	166	165、167
5	菲	Phenanthrene	28.66	178	179、176
6	蒽	Anthracene	28.81	178	179、176
7	荧蒽	Fluoranthene	32.23	202	101、203
8	芘	Pyrene	32.88	202	101、203
9	苯并 (a) 蒽	Benzo(a)anthracene	36.52	228	114、226
10	屈	Chrysene	36.64	228	114、226
11	苯并 (b) 荧蒽	Benzo(b)fluoranthene	39.54	252	126、253
12	苯并 (k) 荧蒽	Benzo(k)pyrene	39.59	252	126、253
13	苯并 (a) 芘	Benzo(a)pyrene	40.33	252	126、253
14	茚并 (1,2,3-cd) 芘	Indeno(1,2,3-cd)pyrene	43.45	276	138、227
15	二苯并 (a,h) 蒽	Dibenzo(a,h)anthracene	43.58	278	139、279
16	苯并 (g,h,i) 苝	Benzo(g,h,i)perylene	44.31	276	138、277

结果与讨论

标准品色谱图

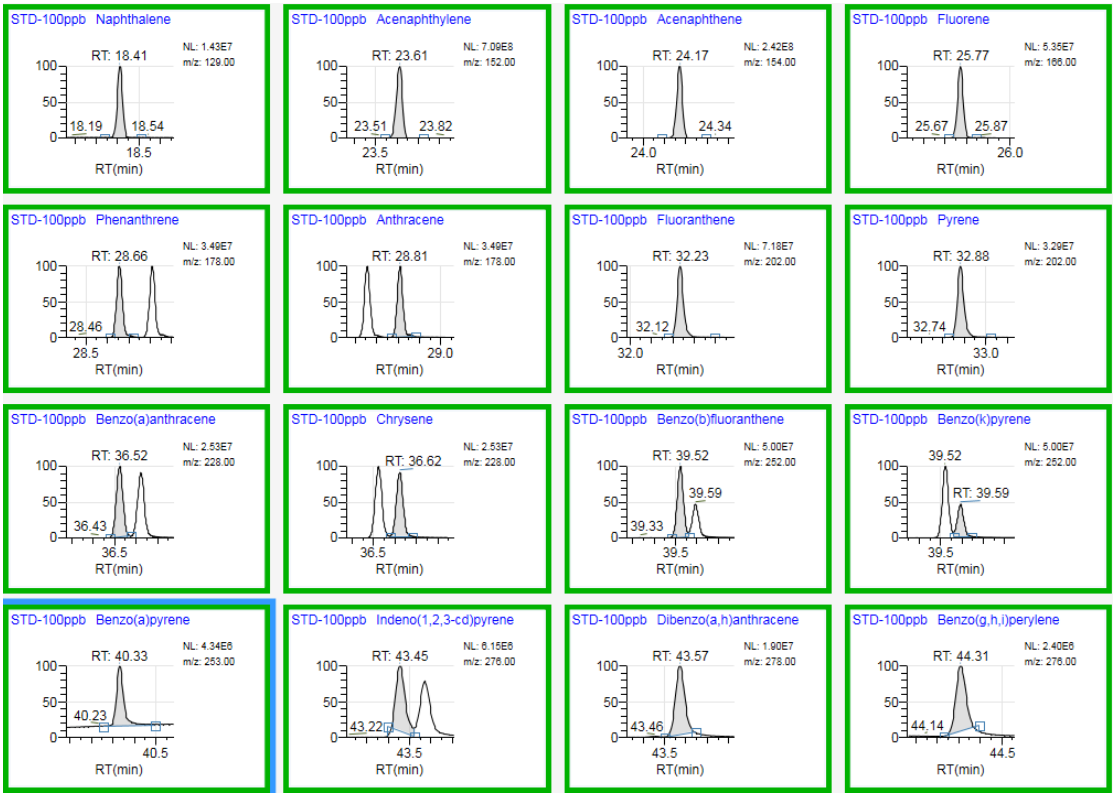

图 1. 16 种多环芳烃标准溶液选择离子流图

线性、检出限及 RSD

配置混合标准溶液，浓度分别为分别配置 1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、50.0 和 100.0 μg/L 的工作曲线，采用上述方法分别进样分析，考察各组分的线性。实验结果表明 16 种多环芳烃在 1.0-100.0 μg/L 线性关系良好，线性相关系数均大于 0.995（见表 2，图 2）。对 10.0 μg/L 标准溶液连续进样 8 针，RSD 在 1.70-6.27% 之间，重复性良好。以三倍信噪比（S/N=3）计算各化合物的检出限，各组分仪器检出限在 0.01-0.30 μg/L 之间（见表 2）。

表 2. 保留时间、线性及检出限数据（n=8）

序号	化合物	保留时间 /min	线性方程	相关系数	检出限 /μg/ml	RSD %
1	萘	18.41	Y=2.487e5X-2.804e5	0.9996	0.03	5.67
2	苊烯	23.61	Y=1.455e7X-1.935e7	0.9997	0.01	1.90
3	苊	24.17	Y=4.569e6X-7.850e6	0.9986	0.01	1.70
4	芴	25.77	Y=1.003e6X-1.345e6	0.9993	0.01	2.23
5	菲	28.66	Y=6.480e5X-6.136e5	0.9983	0.01	5.25
6	蒽	28.81	Y=6.394e6X-1.437e6	0.9961	0.01	5.14
7	荧蒽	32.23	Y=1.494e6X-2.610e6	0.9976	0.01	3.98
8	芘	32.88	Y=7.156e5X-1.139e6	0.9983	0.01	3.38
9	苯并 (a) 蒽	36.52	Y=5.529e5X-1.139e6	0.9984	0.03	6.36
10	屈	36.64	Y=4.928e5X-9.234e5	0.9983	0.01	6.27
11	苯并 (b) 荧蒽	39.54	Y=1.018e6X-2.458e6	0.9981	0.20	5.73
12	苯并 (k) 荧蒽	39.59	Y=4.677e5X-7.565e5	0.9976	0.10	6.01
13	苯并 (a) 芘	40.33	Y=8.328e4X-3.132e5	0.9969	0.30	4.87
14	茚并 (1,2,3-cd) 芘	43.45	Y=1.710e5X-3.133e5	0.9981	0.10	4.70
15	二苯并 (a,h) 蒽	43.58	Y=5.508e5X-1.225e5	0.9974	0.30	6.18
16	苯并 (g,h,i) 苝	44.31	Y=5.508e5X-1.225e5	0.9974	0.10	5.26

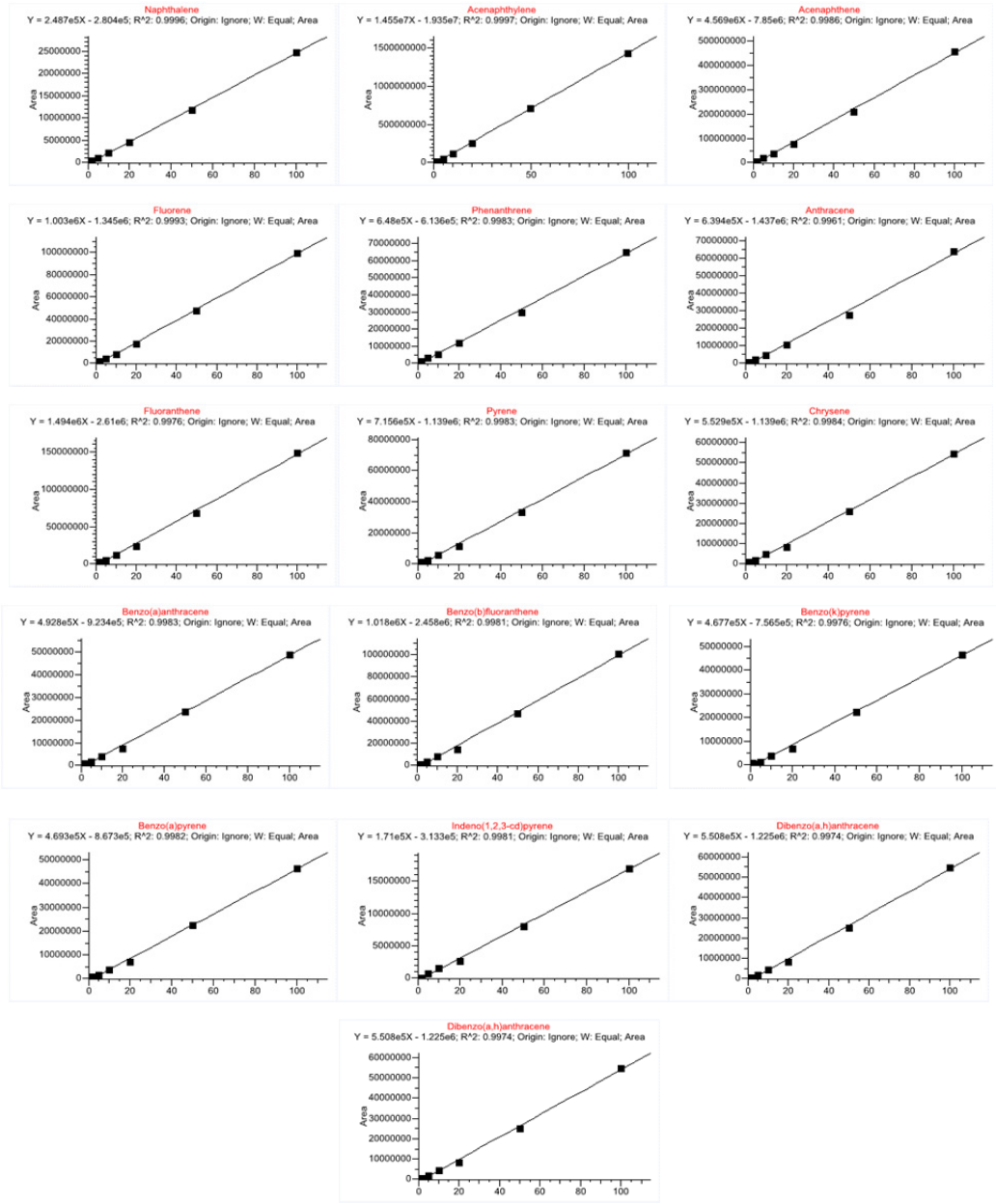

图 2. 16 种多环芳烃标准曲线图

实际样品测定及样品加标回收

在上海某园区取地表干燥土壤样品 2 份，参考本方法对园区土壤中 PAHs 进行分析检测。实验结果表明，园区土壤中 PAHs 均未检出。

取其中一份土壤进行加标回收率实验，加标浓度为 0.1、0.5、1.0 μg/kg，考察 16 种多环芳烃的加标回收情况。实验结果表明各组分的加标回收率均在 62.5-113.7% 之间，符合日常分析检测的要求（表 4）

表 3. 16 种多环芳烃加标回收率

序号	化合物	加标水平 /%		
		0.1μg/kg	0.5μg/kg	1.0μg/kg
1	萘	64.3	67.4	73.3
2	苊烯	68.3	75.7	75.2
3	苊	62.5	71.3	81.2
4	芴	57.1	67.1	84.2
5	菲	79.5	82.5	105.7
6	蒽	73.2	76.7	88.8
7	荧蒽	76.6	79.3	94.7
8	芘	85.3	102.2	105.7
9	苯并 (a) 蒽	73.1	86.5	81.9
10	屈	75.3	83.4	87.4
11	苯并 (b) 荧蒽	82.6	84.7	86.4
12	苯并 (k) 荧蒽	71.8	81.6	88.7
13	苯并 (a) 芘	73.6	79.5	103.5
14	茚并 (1,2,3-cd) 芘	62.5	87.9	113.7
15	二苯并 (a,h) 蒽	75.5	76.2	105.4
16	苯并 (g,h,i) 苝	73.4	98.4	107.0

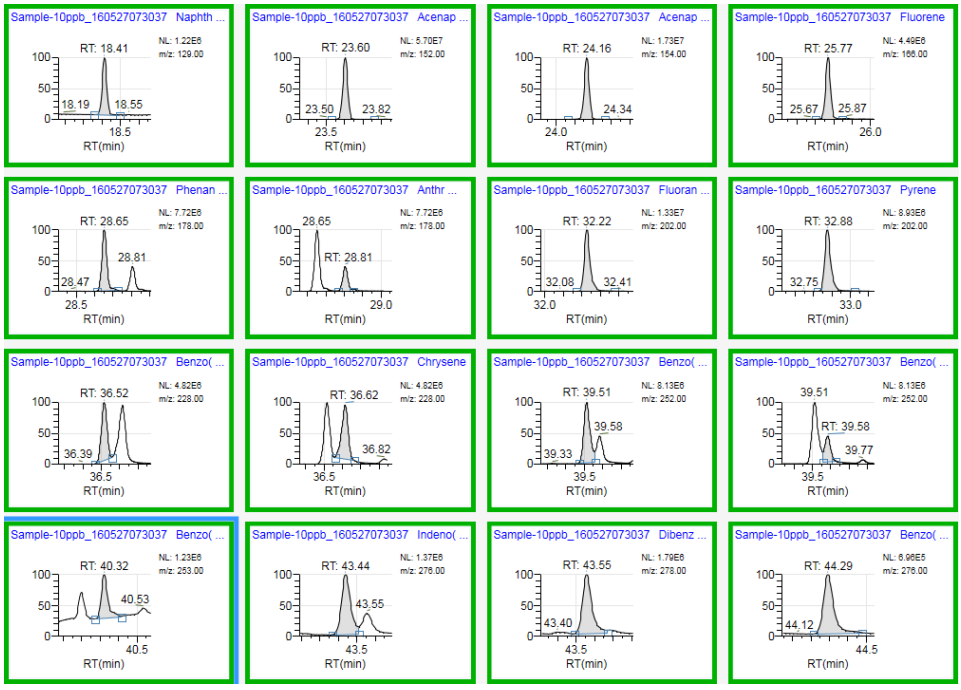

图 3. 样品加标选择离子流图

结论

本文采用 ASE 作为前处理技术，萃取过程只需要 20min，且只需要 20[illegible]溶剂。后续的净化分析完全由 Online GPC-GC-MS 系统进行，无需繁琐的净化步骤，整个过程只需 45min 即可完成。ASE-Online GPC-GC-MS 系统只需 1 小时即可完成所有的分析检测流程，大大提高了实验室分析检测效率。

赛默飞世尔科技（中国）有限公司

免费服务热线：800 810 5118
400 650 5118（支持手机用户）