

土壤中 16 种多环芳烃的分析方法

AE10005

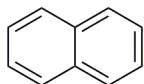
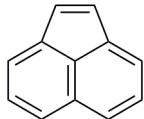
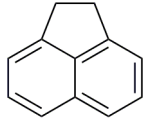
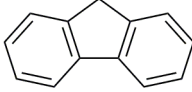
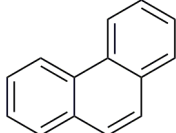
应用及技术服务部-李悦琳

摘要: 本实验采用固相萃取结合气相色谱串联质谱 (GC-MS) 建立了土壤中 16 种多环芳烃的前处理方法。样品经正己烷: 丙酮=1:1 (V/V) 溶液提取, Cleanert PAH-MIP 固相萃取柱净化, GC-MS 检测, DA-5MS Plus 气相色谱柱进行分离, 外标法进行定量。结果表明, 16 种多环芳烃的回收率范围在 80%~120%之间, RSD 小于 10%, 能够满足检测要求。

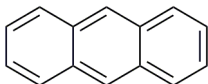
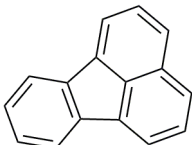
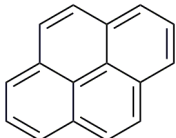
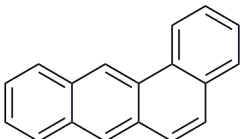
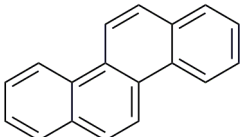
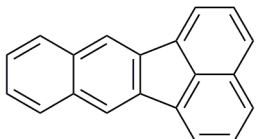
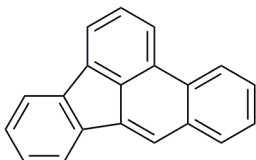
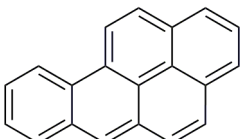
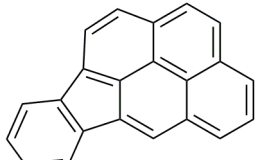
关键词: 土壤; 多环芳烃; Cleanert PAH-MIP; GC-MS;

样品信息

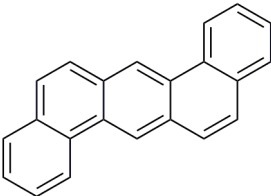
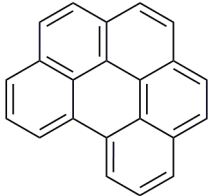
表 1. 16 种多环芳烃样品信息

样品名称	英文名	结构式	分子式	分子量
萘	Naphthalene		C ₁₀ H ₈	128.18
芘稀	Acenaphthylene		C ₁₂ H ₈	152.20
芘	Acenaphthene		C ₁₂ H ₁₀	154.21
芴	Fluorene		C ₁₃ H ₁₀	166.22
菲	Phenanthrene		C ₁₄ H ₁₀	178.23



蒽	Anthracene		$C_{14}H_{10}$	178.22
荧蒽	Fluoranthene		$C_{16}H_{10}$	202.25
芘	Pyrene		$C_{16}H_{10}$	202.26
苯并[a]蒽	Benzo(a)anthracene		$C_{18}H_{12}$	228.29
屈	Chrysene		$C_{18}H_{12}$	228.29
苯并[k]荧蒽	Benzo(k)fluoranthene		$C_{20}H_{12}$	252.30
苯并[b]荧蒽	Benzo(b)fluoranthene		$C_{20}H_{12}$	252.30
苯并[a]芘	Benzo(a)pyrene		$C_{20}H_{12}$	252.32
茚并[1,2,3-cd]芘	Indeno (1,2,3-c, d) pyrene		$C_{22}H_{12}$	276.33



二苯并(a,h)蒽	Dibenz(a,h)anthracene		C ₂₂ H ₁₄	278.35
苯并(g,h,i)苈	Benzo (g,h,i)perylene		C ₂₂ H ₁₂	276.33

实验部分

仪器、试剂与材料

主要仪器设备

气相色谱串联质谱仪 (GC-MS)。

试剂材料

正己烷、丙酮、环己烷为色谱纯；二氯甲烷为农残级；

Cleanert PAH-MIP (1 g/6 mL)。

前处理方法

样品制备

称取 10 g 均质后的土壤样品，加入 20 mL 正己烷：丙酮=1：1 (V/V) 溶液，涡旋振荡使样品分散，超声提取 20 min，8000 r/min 离心 5 min，转移上清液至另一干净离心管中，加入约 6 g 无水硫酸钠，振荡，8000 r/min 离心 5 min，转移上清液于 35℃ 氮吹至 2 mL 左右，加入适量环己烷清洗样品瓶外壁，继续氮吹至 1 mL 左右，待净化。

注：若环己烷氮吹时有分层现象，可再加入适量无水硫酸钠除水，上清液待净化；

也可参照标准的提取方法进行提取，不影响净化过程。

样品净化

将 Cleanert PAH-MIP 小柱依次用 10 mL 二氯甲烷和 10 mL 环己烷活化平衡，将上述待净化液全部上样于小柱上，用 2 mL 环己烷分两次清洗样品瓶，并将液体转移至小柱上，弃去流出液，然后用 4 mL 环己烷淋洗小柱，弃去流出液



并抽干小柱，最后用 10 mL 二氯甲烷洗脱，收集流出液于 35℃ 氮吹至剩余约 0.5 mL，用正己烷定容至 1 mL，过 0.22 μm PTFE 亲水针式过滤器过滤，待检测。

基质混合标准工作溶液配制

取高浓度混合标准溶液，用空白样品基质溶液制成 0.5 μg/mL 的基质混合标准工作溶液。

色谱条件

色谱柱：DA-5MS Plus，30 m × 0.25 mm × 0.25 μm (P/N: 2525-3002)；

进样口温度：285℃；

进样量：1 μL；

进样模式：不分流；

溶剂延迟：3 min；

离子源温度：230℃；

表1. 程序升温条件

速率/℃/min	柱温/℃	保持时间/min
—	45	1
10	180	1
10	250	1
5	285	2
10	320	1
10	345	0

质谱条件

表2. 16种多环芳烃质谱参数

物质名称	CAS	定量离子	参考离子
萘	91-20-3	128	127、129
苊稀	208-96-8	152	151、153
苊	83-32-9	153	154、152



芴	86-63-7	166	165、167
菲	85-01-8	178	179、176
蒽	120-12-7	178	179、176
荧蒽	206-44-0	202	200、203
芘	129-00-0	202	200、203
苯并[a]蒽	56-55-3	228	226、229
屈	218-01-9	228	226、229
苯并[b]荧蒽	205-99-2	252	253、250
苯并[k]荧蒽	207-08-9	252	253、250
苯并[a]芘	50-32-8	252	253、250
茚并[1,2,3-cd]芘	193-39-5	276	277
二苯并[a,h]蒽	53-70-3	278	279
苯并[g,h,i]芘	191-24-2	276	274

结果与讨论

实验结果

根据表 3 可知, Cleanert PAH-MIP 小柱处理 16 种多环芳烃的回收率均在 80% ~ 120%之间, RSD 均小于 10%, 能够满足检测要求。本方法中, 16 种多环芳烃的检出限可达 0.2 $\mu\text{g/kg}$ ~ 1.0 $\mu\text{g/kg}$ (S/N=3), 定量限为 0.7 $\mu\text{g/kg}$ ~ 4 $\mu\text{g/kg}$ (S/N=10)。本方法的灵敏度, 得益于 Cleanert PAH-MIP 小柱良好的净化效果。

表 3. 土壤加标回收实验结果 (添加水平 0.05 mg/kg, n=3)

物质名称	保留时间	平均回收率/%	RSD/%
萘	9.773	92.3	8.5
芴稀	13.520	96.7	8.1
芴	13.922	98.3	8.0
芴	15.321	97.6	6.1



菲	17.986	85.9	7.4
蒽	18.155	99.9	3.7
荧蒽	21.123	93.0	5.6
芘	21.646	98.0	5.6
苯并[a]蒽	25.329	106.8	4.0
屈	25.439	104.4	3.3
苯并[b]荧蒽	29.306	108.0	8.5
苯并[k]荧蒽	29.398	104.6	4.8
苯并[a]芘	30.488	104.2	5.5
茚并[1,2,3-cd]芘	34.751	103.5	2.8
二苯并[a,h]蒽	34.921	115.0	7.4
苯并[g,h,i]芘	35.481	105.1	2.7

实验谱图

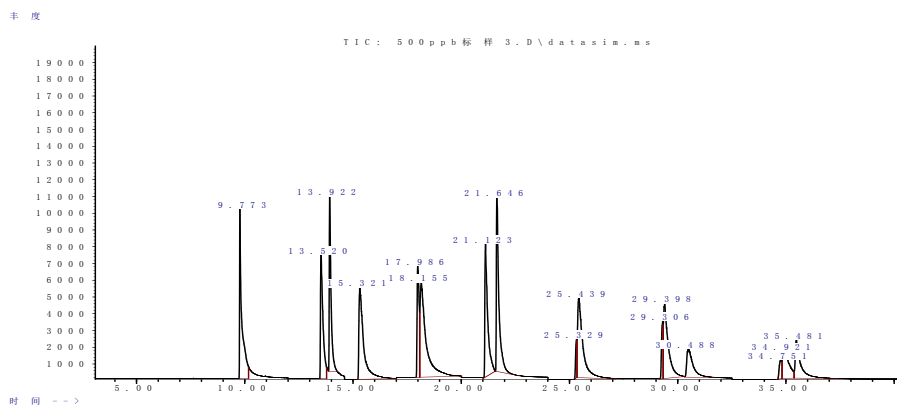


图 1. 0.5 $\mu\text{g/mL}$ 多环芳烃混合标准溶液色谱图

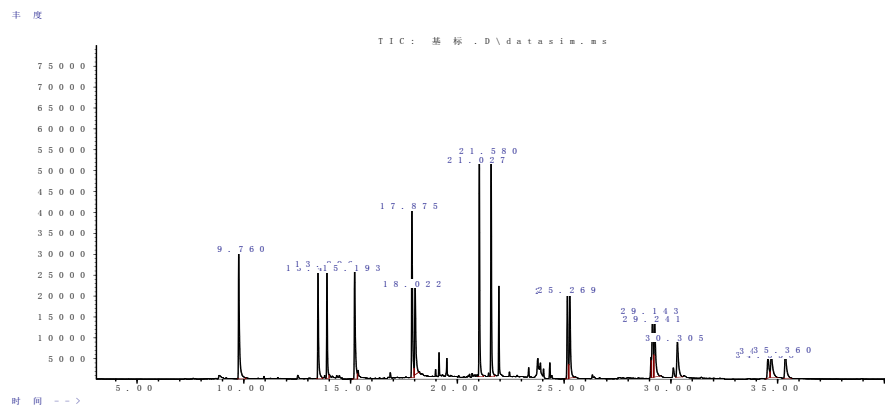


图 2. 0.5 µg/mL 基质混合标准工作溶液色谱图

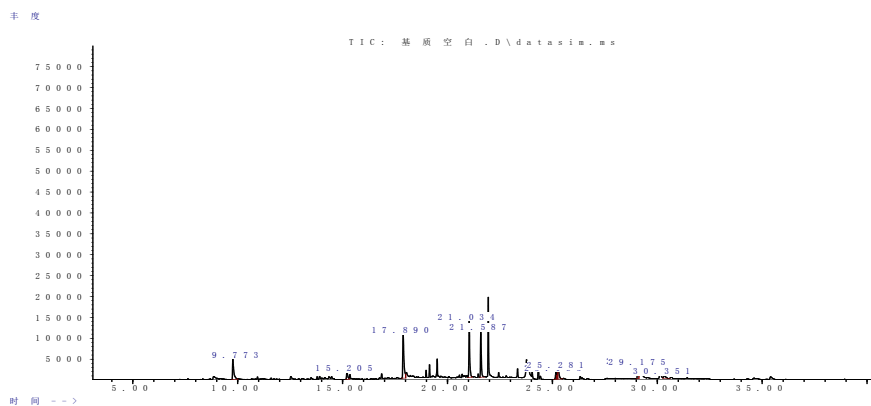


图 3. 土壤基质空白色谱图

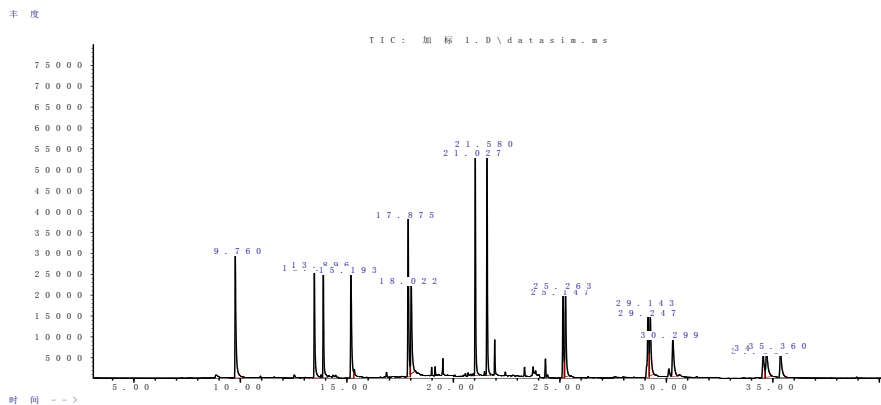


图 4. 0.05 mg/kg 土壤基质加标色谱图

结论

本实验建立了土壤中 16 种多环芳烃的前处理方法, 并结合 GC-MS 对土壤样品进行了检测。实验表明, 对于加标量为 0.05 mg/kg 的加标样品, 16 种多环芳烃的回收率在 80% ~ 120% 之间, RSD 值均小于 10%, 平行性良好, 根据图 3 可知, Cleanert PAH-MIP 小柱净化效果良好, 能够除去土壤中的直链烃等杂质, 能够满足实验要求。说明 Cleanert PAH-MIP 可以用于土壤中多环芳烃的前处理。



附：相关产品

产品名称	规格描述	包装数量	订货号
Cleanert PAH-MIP	1 g/6 mL	20 支/包	PAH0006-G
DA-5MS Plus	30 m × 0.25 mm × 0.25 μm	1 支	2525-3002
氮吹仪	15 位	1 台	NV15-G
PTFE 亲水针式过滤器	单膜, 13 mm, 0.22 μm	200 个/包	AS081320
一次性注射器	2 mL 无针头	100 支/包	LZSQ-2ML
1.5 mL 样品瓶	短螺纹透明带书写处 32 × 11.6 mm	100/pk	1109-0519
1.5 mL 样品瓶盖	9 mm 中心孔蓝盖, 红色 橡胶/米色 PTFE 隔垫 45° Shore A; 1.0 mm	100/pk	0915-1819

