

# 土壤中 16 种多环芳烃的分析方法

AE10005

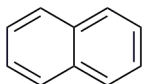
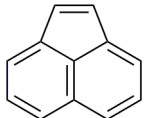
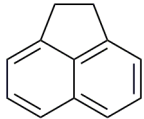
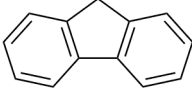
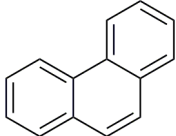
应用及技术服务部

**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。

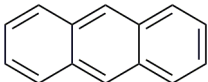
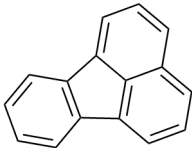
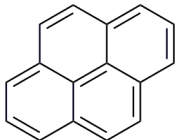
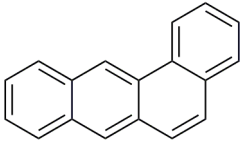
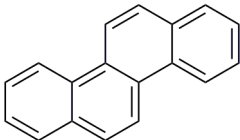
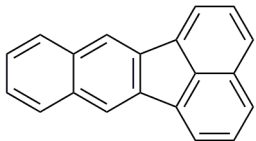
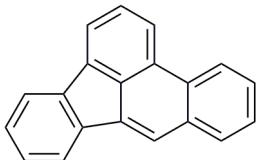
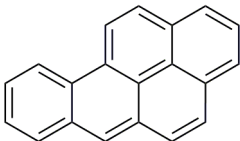
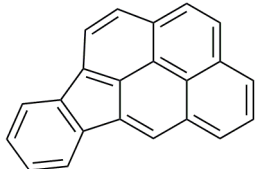
**关键词:** 土壤; 多环芳烃; Cleanert PAH-MIP; GC-MS;

## 样品信息

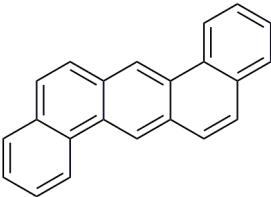
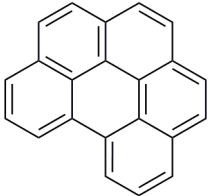
表 1. 16 种多环芳烃样品信息

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



|               |                            |                                                                                     |                                 |        |
|---------------|----------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|--------|
| 蒽             | Anthracene                 |    | C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> | 178.22 |
| 荧蒽            | Fluoranthene               |    | C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> | 202.25 |
| 芘             | Pyrene                     |    | C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> | 202.26 |
| 苯并[a]蒽        | Benzo(a)anthracene         |    | C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> | 228.29 |
| 屈             | Chrysene                   |   | C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> | 228.29 |
| 苯并[k]荧蒽       | Benzo(k)fluoranthene       |  | C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> | 252.30 |
| 苯并[b]荧蒽       | Benzo(b)fluoranthene       |  | C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> | 252.30 |
| 苯并[a]芘        | Benzo(a)pyrene             |  | C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> | 252.32 |
| 茚并[1,2,3-cd]芘 | Indeno (1,2,3-c, d) pyrene |  | C <sub>22</sub> H <sub>12</sub> | 276.33 |



|            |                       |                                                                                   |                                 |        |
|------------|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|--------|
| 二苯并(a,h)蒽  | Dibenz(a,h)anthracene |  | C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> | 278.35 |
| 苯并(g,h,i)苈 | Benzo (g,h,i)perylene |  | C <sub>22</sub> H <sub>12</sub> | 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  $\mu\text{m}$  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  $\mu\text{g/mL}$  的基质混合标准工作溶液。

#### 色谱条件

色谱柱: DA-5MS Plus, 30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$  (P/N: 2525-3002);

进样口温度: 285℃;

进样量: 1  $\mu\text{L}$ ;

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 µg/kg ~ 1.0 µg/kg (S/N=3), 定量限为 0.7 µg/kg ~ 4 µg/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   |
| 苊稀   | 13.520 | 96.7    | 8.1   |
| 苊    | 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

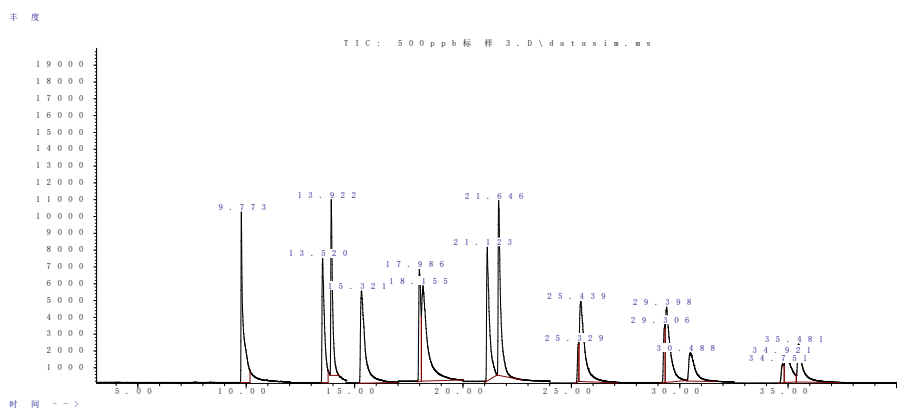


图 1. 0.5 µg/mL 多环芳烃混合标准溶液色谱图

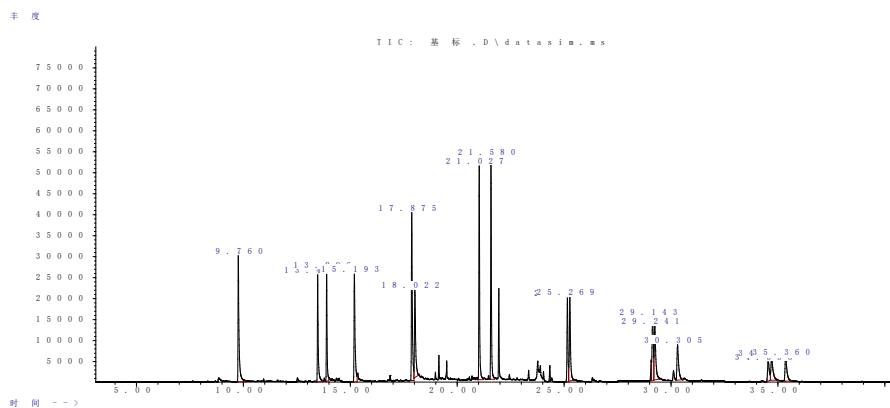


图 2. 0.5 µg/mL 基质混合标准工作溶液色谱图



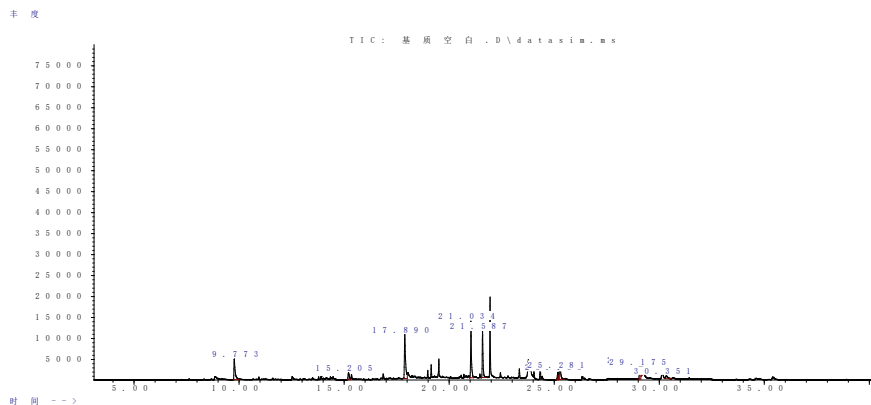


图 3. 土壤基质空白色谱图

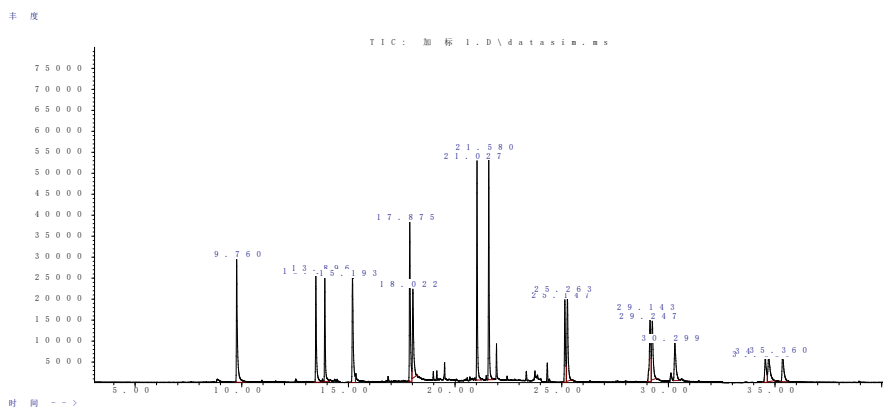


图 4. 0.05 mg/kg 土壤基质加标色谱图

## 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<br>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<br>32 × 11.6 mm                              | 100/pk  | 1109-0519 |
| 1.5 mL 样品瓶盖      | 9 mm 中心孔蓝盖, 红色<br>橡胶/米色 PTFE 隔垫<br>45° Shore A; 1.0 mm | 100/pk  | 0915-1819 |

