

气相色谱-质谱联用法对土壤样本中多环芳烃污染物的检测方法优化

雷荣荣*

(新疆天熙环保科技有限公司, 乌鲁木齐 830026)

摘要: **目的** 优化气相色谱-质谱联用法对土壤样本中多环芳烃污染物的检测方法。**方法** 详细探讨样品前处理、色谱柱选用、升温程序设定及质谱条件确定等方面。对比多种萃取与净化方法, 比较不同色谱柱及升温程序。

结果 筛选出加速溶剂萃取法与弗罗里硅土柱净化的最佳组合; 选定 DB-EUPAH 柱与特定升温程序实现良好分离效果。方法验证显示, 精密度、准确度符合要求, 检出限与定量限达理想范围。应用于实际土壤样本检测可以有效测定多环芳烃含量。**结论** 为土壤环境监测与污染评估提供了精准、可靠且高效的检测技术支持。

关键词: 气相色谱-质谱联用法; 多环芳烃污染物; 土壤检测

0 引言

多环芳烃作为持久性有机污染物, 具有强致癌、致畸和致突变性, 对生态与人类健康危害严重。土壤作为其主要储存库之一, 准确检测其中多环芳烃含量对评估土壤污染程度及制订修复策略极为关键。气相色谱-质谱联用法虽在多环芳烃检测中应用广泛, 但仍存在优化空间, 以提升检测效能^[1]。本研究旨在深入探索该方法各环节, 包括改进样品前处理流程、优选色谱柱与升温程序及优化质谱条件等, 从而建立更为精确、灵敏且高效的检测方法, 为土壤多环芳烃污染研究提供有力技术保障, 推动相关领域对土壤环境质量监测与保护工作的开展。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

实验所选仪器包括气相色谱-质谱联用仪(型号: Agilent 7890A/5975C, 安捷伦科技有限公司); 超声波萃取仪(型号: KQ-500DE, 昆山市超声仪器有限公司); 旋转蒸发仪(型号: RE-52AA, 上海亚荣生化仪器厂); 氮吹仪(型号: MTN-2800D, 天津奥特赛恩斯仪器有限公司)^[2]。

实验所选多环芳烃标准物质共 16 种(购自百灵威科技有限公司), 分别为萘、蒽、芘、苝、菲、蒹、荧蒹、芘、苯并[a]蒽、屈、苯并[b]荧蒹、苯并[k]荧蒹、苯并[a]芘、二苯并[a,h]蒽、苯并[g,h,i]芘、茚并[1,2,3-cd]芘

(顺序与图 1 对应), 所有物质纯度均大于 98%。正己烷、二氯甲烷(色谱纯); 无水硫酸钠(分析纯, 经 400°C 灼烧 4 h 后备用); 弗罗里硅土(60~100 目, 经 130°C 活化 12 h 后备用)。实验所用土壤样品采自某化工园区周边农田(采样深度为 0~20 cm, 将采集的土壤样品风干, 剔除石块、动植物残体等杂质, 研磨过 60 目筛, 备用^[3]。

1.2 样品前处理方法

1.2.1 萃取方法选择

本次实验对比了索氏提取法、超声波萃取法、加速溶剂萃取法对土壤中 PAHs 的萃取效果。称取土壤样本 5.0 g, 分别加入体积比 1:1 的己烷-二氯甲烷混合溶剂中, 在相同条件下进行萃取。其中, 索氏提取法的萃取时间为 24 h; 超声波萃取法在超声功率 400 W 下萃取 30 min; 加速溶剂萃取法的萃取温度为 100°C, 压力为 1500 psi, 静态萃取时间为 5 min, 循环次数为 3 次。使用硫酸钠对萃取液进行脱水, 使用旋转蒸发仪浓缩至近干, 氮吹定容至 1.0 mL, 进行 GC-MS 分析^[4]。

1.2.2 净化方法优化

深度分析弗罗里硅土柱净化、硅胶柱净化对样品净化效果的影响。将上述提出的加速溶剂萃取获取的浓缩液加入弗罗里硅土柱(内径 1 cm, 填充高度为 5 cm)、硅胶柱内(内径 1 cm, 填充高度为 5 cm), 使用体积比 9:1 的己烷-二氯甲烷混合溶剂 10 mL 进行洗脱, 收集洗脱液, 待氮吹定容后进行 GC-MS 分析^[5]。

* 通信作者: 雷荣荣, 硕士, 高级实验师, 研究方向为新污染物筛查与风险管控。E-mail: 754731160@qq.com

1.2.3 色谱柱选择

实验共对比了2种不同类型色谱柱,即HP-5MS柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)和DB-EUPAH柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),并分析了不同色谱柱对16种PAHs的分离效果。在相同色谱条件下(进样口温度:280℃;载气:高纯氦气,流速1.0 mL/min;进样量:1.0 μL;分流比:10:1)对PAHs混合标准溶液进行分析^[6]。

1.2.4 升温程序优化

升温程序优化采用HP-5MS柱,并设定3种升温程序,即程序A、程序B、程序C。

程序A:初始温度80℃,保持2 min,以10℃/min升温至200℃,保持5 min,再以15℃/min升温至300℃,保持10 min。

程序B:初始温度60℃,保持3 min,以8℃/min升温至180℃,保持8 min,再以12℃/min升温至280℃,保持12 min。

程序C:初始温度50℃,保持5 min,以5℃/min升温至150℃,保持10 min,再以10℃/min升温至250℃,保持15 min,最后以20℃/min升温至300℃,保持5 min。

分析PAHs混合溶液,在各类升温程序下对PAHs峰形、分离度、分析时间进行对比^[7]。

1.2.5 质谱条件优化

优化质谱的离子源温度、电离方式、扫描模式等参数,采用相同试验方案、试验材料、试验环境,对不同质谱条件进行对比,并从中找出最优质谱条件^[8]。

1.3 统计方法

在对土壤样本中多环芳烃污染物的检测分析过程中,选用SPSS软件进行数据处理,以确保分析结果的准确性与可靠性,具体操作如下。第一,将6次平行测定所获得的各多环芳烃组分的峰面积数据,仔细无误地录入SPSS软件当中。这些数据是后续分析的基础,其准确性至关重要^[9]。第二,利用SPSS软件的“分析—描述统计—描述”功能,对录入的数据展开深度分析。该功能能够精准计算出每组数据的均值。此均值代表了该多环芳烃组分峰面积的平均水平。其还能计算出标准差,标准差反映了数据的离散程度。第三,基于均值与标准差,进一步计算出相对标准偏差(Relative Standard Deviation, RSD)值。通过这一系列操作,最终完成对16种PAHs的RSD的计算。RSD值对于评估检测方法的精密度具有关键意义。较小的RSD值表明该检测方法具有较高的精密度与稳定性,从而为土壤样本中多环芳烃污染物的准确检测提供有力的数据支撑^[10]。

2 结果与分析

2.1 实验优化对比

2.1.1 萃取优化对比

萃取优化实验结果如表1所示。

表1 不同萃取方法对比

萃取方法	萘回收率 (%)	苊烯回收率 (%)	芴回收率 (%)	平均回收率 (%)
索氏提取法	68	70	66	68.5
超声波萃取法	75	78	76	75.3
加速溶剂萃取法	90	92	93	91.5

如表1所示,加速溶剂萃取法的萃取效率最高,16种PAHs的平均回收率为85%~98%,索氏提取法的平均回收率相对较低,为65%~75%。因此,选择加速溶剂萃取法作为本研究的样品萃取方法。

2.1.2 净化方法对比

净化实验结果如表2所示。

表2 不同净化方法分析

净化方法	萘回收率 (%)	苊烯回收率 (%)	芴回收率 (%)	平均回收率 (%)
弗罗里硅土柱净化	88	90	91	89.2
硅胶柱净化	72	75	73	76.5

如表2所示,一方面,弗罗里硅土柱净化对PAHs的回收率较高,从高到低依次为芴、苊烯、萘,同时土壤中的杂质干扰可有效去除,16种PAHs的回收率在80%~95%之间;另一方面,硅胶柱净化后部分PAHs的回收率较低,从高到低依次为苊烯、芴、萘,并且含有较多的杂质峰。因此,选用弗罗里硅土柱净化样品。

2.1.3 色谱柱优化对比

结果表明,HP-5MS柱对16种PAHs的分离效果较好,特别是在苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽和苯并[a]芘等难分离物质,分离度可均可达1.5以上。因此,选择HP-5MS柱开展后续实验。

2.1.4 升温程序优化对比

升温程序对比结果如表3所示。

表3 不同升温程序对比

升温程序	萘峰形	苊烯峰形	总分析时间(min)
程序A	稍拖尾	正常	60
程序B	正常	稍拖尾	55
程序C	对称	对称	45

结合表3可知,程序C的升温效果最好,萘的峰形对称,分离度良好,分析时间约为45 min。其他程序均存在拖尾或分离度不足等情况,且分析时间更长。因此,确定程序C为最佳升温程序。

2.1.5 质谱条件优化对比

经试验发现,离子源温度为230℃,采用电子轰击电离(EI)方式,电离能量为70 eV,扫描模式为选择性离子监测时,16种PAHs的灵敏度最高,信噪比最大。质谱条件不变,对各个浓度PAHs标准溶液进行测定,绘制标准曲线,得出各个PAHs线性方程相关系数,如表4所示。

表 4 各浓度 PAHs 线性方程系数

PAHs	线性方程	相关系数(r)	线性范围(μg/L)
萘	$y = 1.2 \times 10^5 x + 5.0 \times 10^3$	0.998	10~1000
萘烯	$y = 8.0 \times 10^4 x + 3.0 \times 10^3$	0.996	10~800
.....
苯并 [g,h,i] 芘	$y = 5.0 \times 10^5 x + 2.0 \times 10^4$	0.997	20~2000

结合表 4 可知，在一定浓度范围内 16 种 PAHs 的线性关系良好。

2.2 精密度的实验

结果表明，萘的 RSD 为 5.2%，6 次测定值分别为 10.2、10.5、10.8、9.8、10.1、9.9 μg/kg，平均值为 10.2 μg/kg；萘烯为 6.5%，测定值为 8.5、8.8、9.2、8.2、8.6、9.0 μg/kg，均值为 8.6 μg/kg；芘为 4.8%，测定数据为 12.1、12.5、11.9、12.3、11.7、12.0 μg/kg，平均含量 12.1 μg/kg 等，16 种 PAHs 的 RSD 均小于 10%，代表该方法精密度较高。在相同条件下多次重复测定该土壤样品中的多环芳烃含量时，所得结果离散度更小，数据更具可靠性。

2.3 精准度实验

用加标回收实验验证方法的精准度。在土壤样品中(已知含量)加入高、中、低 3 种不同浓度水平的 PAHs 标准溶液，按照上述优化后的方法进行处理、测定，计算回收率。使用 SPSS 软件将不同加标水平下的加标回收率数据录入，通过“分析—比较均值—单因素方差分析”，分析不同加标水平对回收率的影响是否显著。实验结果如表 5 所示。

表 5 不同浓度 PAHs 溶液测量精度

PAHs 名称	加标浓度(μg/kg)	回收率(%)
萘	50	88
萘	200	92
萘	500	98
萘烯	50	82
萘烯	200	85
萘烯	500	90
.....
苯并 [g,h,i] 芘	100	78
苯并 [g,h,i] 芘	400	85
苯并 [g,h,i] 芘	1000	92

表 5 验证了土壤样本中多环芳烃(PAHs)检测方法准确度，通过对土壤样本中的萘、萘烯、苯并 [g,h,i] 芘等 16 种 PAHs 开展不同浓度的加标回收实验：低浓度加标时，往含一定量 PAHs 的样本中添加少量标准溶液；中浓度加标，增加标准溶液用量；高浓度加标则进一步加大用量。随后测量各 PAHs 回收量并计算回收率。结果显示，各 PAHs 在不同加标水平下回收率不同，但 16 种 PAHs 整体回收率处于 75%~105% 之间。这一结果表明该检测方法能够较为准确地测量土壤中 PAHs 含量，

满足分析检测要求，具备较高的准确度，为土壤 PAHs 检测提供了可靠的技术支撑。

2.4 检出限与定量限测定

利用 Origin 软件绘制信噪比-浓度曲线。将不同浓度标准溶液测定得到的信噪比数据录入 Origin 软件，选择“绘图-散点图”绘制散点图，然后通过“分析-拟合-线性拟合”得到拟合曲线方程。根据 S/N=3 和 S/N=10，在拟合曲线上找到对应的浓度值，即为检出限和定量限。以 2 种信噪比(3 和 10)分别计算方法的检出限和定量限。对空白样品土壤加标试验，测定低浓度 PAHs 信号响应，计算得到 16 种 PAHs 的检出限为 0.1~1.0 μg/kg，定量限为 0.3~3.0 μg/kg(如表 6 所示)。

表 6 检出限和定量限测定值

PAHs 名称	检出限(μg/kg)	定量限(μg/kg)
萘	0.3	1.0
萘烯	0.2	0.6
.....
苯并 [g,h,i] 芘	0.5	1.5

例如，对于萘，当信噪比为 3 时，测定其浓度为 0.3 μg/kg，此即为萘的检出限；当信噪比为 10 时，浓度为 1.0 μg/kg，即为萘的定量限。这表明该方法能够检测到土壤中极低含量的多环芳烃，且在定量限以上的测定结果具有较高的可信度，能够满足对土壤中多环芳烃污染监测的要求。无论是对于污染程度较低的清洁土壤，还是受到一定污染的土壤样本，都能够进行有效的检测和分析^[8]。

由此可见，通过精密度、准确度、检出限和定量限等多方面的验证，优化后的气相色谱-质谱联用法检测土壤中多环芳烃的方法表现出了良好的性能，为后续实际土壤样本的检测提供了可靠的技术保障。

2.5 实际土壤样本检测

完成实验优化后，采集某化工园区周边农田 10 个实际土壤样本进行测试，测定土壤中 16 种 PAHs 的含量。检测结果如表 7 所示。

结合表 7 可知，4 个土壤样本中 PAHs 的含量在 50.3~550.8 μg/kg 之间，不同采样点的 PAHs 含量存在一定差异。4 个土壤样本中 PAHs 含量处于一定区间，且不同采样点的 PAHs 含量存在差异。表 7 中采样点 1、2、9、13 的具体 PAHs 成分(萘、萘烯、芘、苯并 [a] 芘)含量及总 PAHs 含量，可直

观呈现这种差异。其中, 采样点 9 的 PAHs 各成分及总含量较高, 推测其可能受工业活动、交通排放等污染源影响。这是由于工业活动与交通排放往往会释放大量 PAHs, 导致周边土壤 PAHs 含量升高。而采样点 13 的 PAHs 各成分及总含量相对较低, 分析其周边环境可能受污染程度较小, 或是远离污染源, 也可能存在一定自净能力, 使得土壤中的 PAHs 得以分解或稀

释, 从而维持在较低水平。整体而言, 通过对不同采样点 PAHs 含量的分析, 初步明确了土壤 PAHs 含量与周边环境及污染源的潜在关系。使用全扫描方式对 16 种 PAHs 混合标准溶液进行扫描, 得到各化合物总离子流图, 如图 1 所示。图 2 为实际土壤样品 PAHs 色谱图, 图中干扰峰较少, 表明大部分干扰物已经被优化步骤去除。

表 7 土壤测量结果(以 1、2、9、13 样本为例)

采样点	萘($\mu\text{g}/\text{kg}$)	芴($\mu\text{g}/\text{kg}$)	芘($\mu\text{g}/\text{kg}$)	苯并[a]芘($\mu\text{g}/\text{kg}$)	总 PAHs 含量($\mu\text{g}/\text{kg}$)
1	15.2	10.5	18.3	8.2	120.5
2	20.1	13.2	22.6	10.1	150.8
9	80.5	60.2	75.3	35.2	300.5
13	10.2	8.5	12.6	3.8	80.2

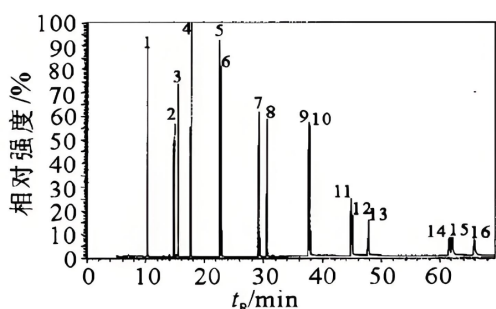


图 1 16 种 PAHs 混合标准溶液色谱图

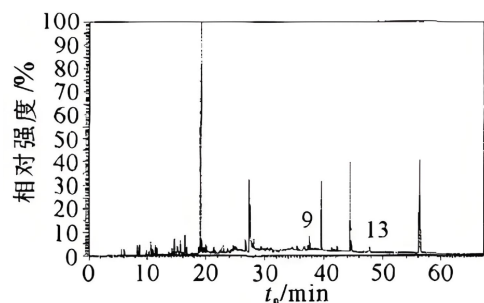


图 2 实际土壤样品 PAHs 色谱图

3 讨论与结论

本研究通过对气相色谱-质谱联用法检测土壤中多环芳烃污染物的样品前处理方法、色谱柱、升温程序和质谱条件等进行优化, 并进行了方法验证和实际土壤样本检测。优化后的方法采用加速溶剂萃取法结合弗罗里硅土柱净化, 以 DB-EUPAH 柱为分析柱, 特定的升温程序和质谱条件, 具有较高的精密度、准确度和灵敏度, 检出限和定量限较低, 能够满足土壤中多环芳烃污染物的检测要求。该方法为土壤环境监测和污染评估提供了一种可靠的分析手段, 有助于进一步深入研究土壤中多环芳烃的污染状况和环境行为。通过对这些实际土壤样本的检测, 进一步验证了优化后的检测方法在实际应用中的

可行性和有效性, 能够准确测定不同土壤样本中多环芳烃的含量, 为全面评估该区域土壤的多环芳烃污染状况提供了详实的数据基础, 有助于后续针对污染土壤制订精准的修复和管控策略, 以保障土壤生态环境安全和农产品质量安全^[9]。

参考文献

- [1] 陈福平. 气相色谱-质谱联用技术在土壤多环芳烃测定中的应用与优化[J]. 黑龙江环境通报, 2024, 37(05): 154-156.
- [2] 杨越. 利用气相色谱-质谱联用仪测定土壤中多环芳烃的含量研究[J]. 山西化工, 2024, 44(04): 68-69.
- [3] 张浩, 徐建明, 黄荣浪, 等. 超声提取-气相色谱-质谱法对土壤中多种持久性有机污染物的同时测定[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2022, (03): 48.
- [4] 邢燕, 王敏, 高慧, 等. 大气PM_{2.5}中多环芳烃的加速溶剂萃取-气相色谱-三重四极杆质谱联用测定法[J]. 环境与健康杂志, 2020, (10): 37.
- [5] 朱玉, 洪涛. 全自动固相萃取-气质联用法对平整液废水中多环芳烃的测定[J]. 宝钢技术, 2019, (01): 4-6.
- [6] 张哲睿, 金蓉, 周欣, 等. 气相色谱-三重四极杆质谱联用技术检测土壤中卤代多环芳烃[J]. 质谱学报, 2023, 44(02): 15.
- [7] 骆越. 超声辅助气相色谱-质谱联用技术检测土壤中多环芳烃[J]. 环境保护与循环经济, 2023, 43(07): 69-73.
- [8] 赵迪. 气相色谱质谱法测定大气中多环芳烃的方法优化[J]. 工业微生物, 2023, 53(03): 163-165.
- [9] 曾芃斐, 王晓红, 梁敏聪, 等. 气质联用法测定土壤中多环芳烃及其适用性研究[J]. 环境保护与循环经济, 2022, 42(11): 87-90.
- [10] 张倩, 刘燕岷, 林伟琦. 超声溶剂萃取-气相色谱/质谱联用法同时测定水产品中 16 种多环芳烃[J]. 分析实验室, 2019, 38(07): 1204.