

采用 Agilent 5977B 单四极杆气质联用系统测定土壤中多环芳烃

作者

袁智泉、孔晔、冯爽、曹喆
安捷伦科技（中国）有限公司

摘要

本文采用 Agilent 7890B 气相色谱 /5977B 单四极杆气质联用系统测定土壤样品中的多环芳烃含量。文中所述样品前处理方法以及仪器分析方法参考环境标准《土壤和沉积物 多环芳烃的测定 气相色谱 - 质谱法》(HJ 805-2016)、《全国土壤污染状况详查 - 土壤样品分析测试方法技术规定》(技术规定)、《土壤和沉积物 有机物的提取 加压流体萃取》(HJ 783-2016)，采用加压快速溶剂萃取提取方法结合弗罗里硅土净化法对土壤样品进行提取和净化，分别使用《技术规定》和《HJ 805-2016》两种方法进行分析。本方案成功应用于土壤中 15 种多环芳烃的分析测定，依据两种分析方法进行实际样品分析后得到质量控制结果为：样品加标回收率分别为 40%-128% 和 52%-115%（两个方法质控要求均为 40%-150%）；计算得到仪器最低检测限分别为 0.06-0.29 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 0.7-2.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ （《技术规定》要求为 0.5-1.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，《HJ 805-2016》要求为 0.32-0.68 mg/kg ）；在仪器耐用性评价上，一周内每隔 24 小时进行一次线性中间点浓度分析，取 6 次质控样品结果，计算得出 $\text{RSD} \leq 5.7\%$ （两个方法质控要求为 $\leq 20\%$ ）。经检验，本方案所述样品分析过程和结果完全满足全国土壤污染物状况详查中有关土壤样品分析测试方法的技术规定要求和国标方法要求。

前言

多环芳烃 (PAH) 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, 是目前国际上关注的一类持久性有机污染物 (POP)。目前已知的 PAH 超过 100 种, 而被美国环保署明确管制的 PAH 则有 16 种 (见表 1)。

表 1. 16 种 PAHs 化合物

化合物名称	简称	CAS 号
萘	Nap	91-20-3
萘烯	AcPy	208-96-8
萘	Acp	83-32-9
芴	Flu	86-73-7
菲	PA	85-1-8
蒽	Ant	120-12-7
荧蒽	FL	206-44-0
芘	Pyr	129-00-0
蒾	CHR	218-01-9
苯并[a]蒽	BaA	56-55-3
苯并[b]荧蒽	BbF	205-99-2
苯并[k]荧蒽	BkF	207-08-9
苯并[a]芘	BaP	50-32-8
二苯并[a,h]蒽	DBA	53-70-3
茚并[c,d]芘	IND	193-39-5
苯并[g,h,i]芘	BghiP	191-24-2

2016 年 5 月 31 日, 为切实加强土壤污染防治, 逐步改善土壤环境质量, 《土壤污染防治行动计划》(简称“土十条”) 正式由国务院印发实施, 并开始了一系列土壤污染现状调查。其中关于土壤中多环芳烃的测定, 目前国内主要采用《土壤和沉积物 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 805-2016) 和 2017 年 8 月新发布的《全国土壤污染状况详查-土壤样品分析测试方法》(技术规范) 的标准对多环芳烃进行测试。

为了配合国家关于“土十条”中多环芳烃检测项目的实施, 安捷伦特别推出了针对以上两种方法的土壤分析完整解决方案, 按照法规中的监测清单, 对其中的 15 种多环芳烃化合物进行分析, 为广大用户提供日常监测参照流程。

实验部分

试剂和样品

丙酮、正己烷、二氯甲烷, 农残级, 购于百灵威; 分别配置正己烷-丙酮混合溶剂 (1:1, V/V)、正己烷-二氯甲烷混合溶剂 (9:1, V/V); 干燥剂采用优级无水硫酸钠或粒状硅藻土, 分别在马弗炉中 450 °C 下烘烤 4 小时后冷却, 置于干燥器内玻璃瓶中备用; 铜粉, 纯度为 99.5%, 购于安捷伦。

16 种多环芳烃标准品, 包括萘、萘、二氢萘、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、蒾、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、二苯并[a,h]蒽、苯并[g,h,i]芘和茚并[1,2,3-c,d]芘, 购于百灵威; 多环芳烃混合标准品浓度为 2000 mg/L, 用正己烷配制得到多环芳烃中间使用液 10 mg/L。

内标物标准品, 包括萘-d8、萘-d10、菲-d10、蒾-d12 和芘-d12, 购于百灵威, 用二氯甲烷配置得到内标标准品浓度为 4000 mg/L; 替代物标准品 2-氟联苯和对三联苯-d14, 购于百灵威, 用二氯甲烷配置得到替代物标准品浓度为 4000 mg/L。

仪器和设备

仪器: Agilent 7890B 气相色谱 /5977B 单四极杆气质联用系统, 配备 EI 源 (Inert Plus 离子源)

提取装置: 莱博泰科提供的快速溶剂萃取仪 (HPSE), 超声波萃取仪

浓缩装置: 莱博泰科平行浓缩仪

固相萃取装置, 弗罗里硅土 (硅酸镁) 固相萃取净化小柱 (安捷伦, 1000 mg, 6 mL, 30/包, 部件号 12256014)

其他: 移液枪、研钵

样品制备

土壤或沉积物样品置于搪瓷托盘中, 除去枝棒、叶片、石子等异物, 混合均匀。称取 20 g (精确到 0.01 g) 新鲜样品于 100 mL 烧杯中, 加入适量硅藻土 (约 5-6 g) 进行脱水, 充分混匀, 研磨成细粒流态, 加入 10 μL 4 mg/L 替代物使用液。

土壤样品如果含水量高, 不能使用烘箱干燥, 应先进行离心法分离水相, 或考虑用真空冷冻干燥仪对样品进行干燥脱水。

样品提取——加压流体萃取

样品灌装

取干净的 33 mL 萃取池，拧紧底盖，垂直放在水平台面上。底部放置专用的玻璃纤维滤膜，顶部放置专用漏斗，将制备好的试样小心转移至萃取池中移去漏斗，拧紧瓶盖（避免样品粘在萃取池罗纹上）。竖直平稳拿起萃取池，再次拧紧两端盖子。萃取池上端留有 0.5-1.0 cm 高的空间，当样品量较少时，应加入适量石英砂。

样品萃取

将样品池竖直平稳放入加压流体萃取装置样品盘中，每个萃取池对应的位置上放置干净的接收瓶。以正己烷-丙酮混合溶剂(1:1, V/V)为提取溶剂，萃取温度 100 °C，萃取压力 1500 psi，静态萃取时间 5 min，溶剂淋洗体积为 60% 池体积，氮气吹扫时间 60 s，萃取循环次数 2 次。收集提取溶液，提取液中加入适量无水硫酸钠脱水。注意避免样品间的相互交叉污染。

样品浓缩和更换溶剂

将用无水硫酸钠脱水后的萃取溶液放入平行浓缩仪中，浓缩至约 2 mL，待净化。控制加热温度为 40 °C，梯度减压至 200 mPa，浓缩时间在 30-60 min，以便提高低沸点的多环芳烃的回收率。如果样品浓缩后比较干净（呈浅黄色），则可加内标使用液，定容后待 GC/MS 分析。如果样品浓缩后颜色较深（呈黄褐色或更深），则需要下面的净化步骤。

样品净化

脱硫

在弗罗里硅土固相萃取净化小柱上端加入约 2 g 铜粉以及浓缩和更换溶剂后的萃取溶液，使萃取溶液浸润在柱上端的铜粉中进行脱硫，待净化。

SPE 净化

弗罗里硅土净化小柱固定在萃取装置上，用 4 mL 二氯甲烷淋洗小柱，加入 5 mL 正己烷溶液，待小柱充满后关闭流速控制阀，浸润 5 min。缓慢打开控制阀，继续加入 5 mL 正己烷溶液，在填料暴露于空气之前关闭控制阀，弃去流出液。将浓缩和更换溶剂后的萃取溶液转移至小柱中，用 2 mL 正己烷溶液分三次洗涤浓缩器皿，洗液全部转入小柱，弃去流出液。在填料或铜粉暴露空气之前加入 8 mL 二氯甲烷-正己烷混合溶剂（9:1, V/V），并收集洗脱液，待再次浓缩。

浓缩、加内标物

净化后的萃取溶液再次浓缩，加入 10 µL 200 mg/L 内标使用液并且定容至 1 mL，混合均匀后转移至 2 mL 样品瓶中，等待检测。

仪器分析条件

气相色谱条件

气相色谱	Agilent 7890B 气相色谱系统
色谱柱	Agilent DB-5MS UI 毛细管柱, 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm (部件号 122-5532 UI) 或同等极性的色谱柱
柱温箱	常规方法: 初始温度 80 °C, 保持 2 min, 以 20 °C/min 升至 180 °C, 保持 5 min, 再以 10 °C/min 升至 290 °C, 保持 7 min, 总运行时间 33 min
	快速方法: 初始温度 80 °C, 保持 2 min, 以 20 °C/min 升至 180 °C, 保持 5 min, 再以 20 °C/min 升温至 290 °C, 保持 7 min, 总运行时间 25 min, 比标准方法的运行时
载气	氮气; 恒流模式, 1.0 mL/min
进样口温度	320 °C, 不分流进样 (适合于《技术规范》要求); 分流进样, 分流比: 20:1 (适合于《HJ 805-2016》要求)
进样量	1.0 µL
传输线温度	300 °C

质谱条件

质谱仪	Agilent 5977B 单四极杆气质联用系统
离子源	电子轰击源, 70 eV
离子源温度	300 °C
四极杆温度	180 °C
溶剂延迟	5 min
质谱采集模式按照《技术规范》要求	EM 电压: 增益因子 10
	检测方式: SIM (化合物保留时间, 定量和定性离子见表 2)
质谱采集模式按照《HJ 805-2016》要求	EM 电压: 增益因子 1
	检测方式: SCAN
	扫描范围: 45-450 amu

表 2. 化合物保留时间和质谱参数

No	化合物	CAS 号	内标名称	保留时间 (min)	定量离子	定性离子 1	定性离子 2	定性离子 3
IS1	萘-d8			5.9	136	108	154	
SS1	2-氟联苯	321-60-8	萘-d8	7.4	172	170	171	
1	萘烯	208-96-8	萘-d8	8.1	152	151	153	
IS2	萘烯-d10			8.4	162	160	167	163
2	萘	83-32-9	萘烯-d10	8.4	154	152	153	
3	芴	86-73-7	萘烯-d10	9.4	166	165	167	
IS3	菲-d10			12.7	188	189	160	94
4	菲	85-01-8	菲-d10	12.8	178	179	176	
5	蒽	120-12-7	菲-d10	13.3	178	179	176	
6	荧蒽	206-44-0	菲-d10	17.0	202	200	203	101
7	芘	129-00-0	菲-d10	17.7	202	200	203	101
SS2	4,4'-三联苯-d14	1718-51-0	蒽-d12	18.4	244	245	243	
8	苯并[a]蒽	56-55-3	蒽-d12	21.1	228	226	229	114
IS4	蒽-d12			21.1	240	236	238	241
9	蒽	218-01-9	蒽-d12	21.2	228	226	229	114
10	苯并[b]荧蒽	205-99-2	蒽-d12	23.7	252	253	250	251
11	苯并[k]荧蒽	207-08-9	蒽-d12	23.7	252	253	250	251
12	苯并[a]芘	50-32-8	蒽-d12	24.5	252	253	250	251
IS5	蒽-d12			24.6	264	260	265	263
13	茚并[123-c,d]芘	193-39-5	蒽-d12	28.1	276	277	275	274
14	二苯并[a,h]蒽	53-70-3	蒽-d12	28.3	278	276	279	138
15	苯并[g,h,i]芘	191-24-2	蒽-d12	29.1	276	275	274	138

备注: IS 表示内标物, SS 表示替代物

结果与讨论

15 种多环芳烃的色谱分离结果(含内标和替代物)

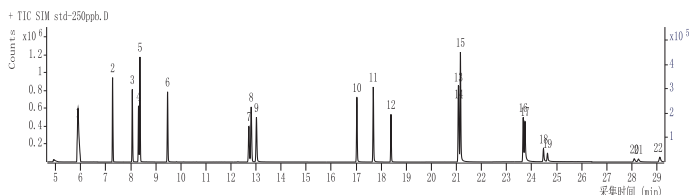


图 1. 250 µg/L 15 种多环芳烃混合标准溶液在 DB-5MS UI 色谱柱上的分离情况 (含内标和替代物): 1. 萘-d8 (内标); 2. 2-氟联苯 (替代物); 3. 萘烯; 4. 萘烯-d10 (内标); 5. 萘; 6. 芴; 7. 菲-d10 (内标); 8. 菲; 9. 蒽; 10. 荧蒽; 11. 芘; 12. 4,4'-三联苯-d14 (替代物); 13. 苯并[a]蒽; 14. 蒽-d12 (内标); 15. 蒽; 16. 苯并[b]荧蒽; 17. 苯并[k]荧蒽; 18. 苯并[a]芘; 19. 芘-d12 (内标); 20. 茚并[123-c,d]芘; 21. 二苯并[a,h]蒽; 22. 苯并[g,h,i]芘

如图 1 所示, 250 µg/L 混合标准溶液中 15 种多环芳烃、5 种内标物和 2 种替代物均能够得到充分的分离, 且满足定量分析要求。

基质干扰对分析的影响

根据实验数据显示, 土壤基质对多环芳烃没有明显的基质增强效应, 15 种多环芳烃在土壤基质中的响应强度和纯溶剂中的响应强度差异小于 30%, 如图 2 所示。鉴于此, 本文使用纯溶剂配置的标准溶液的校正曲线来进行定量分析和样品加标回收率的计算。

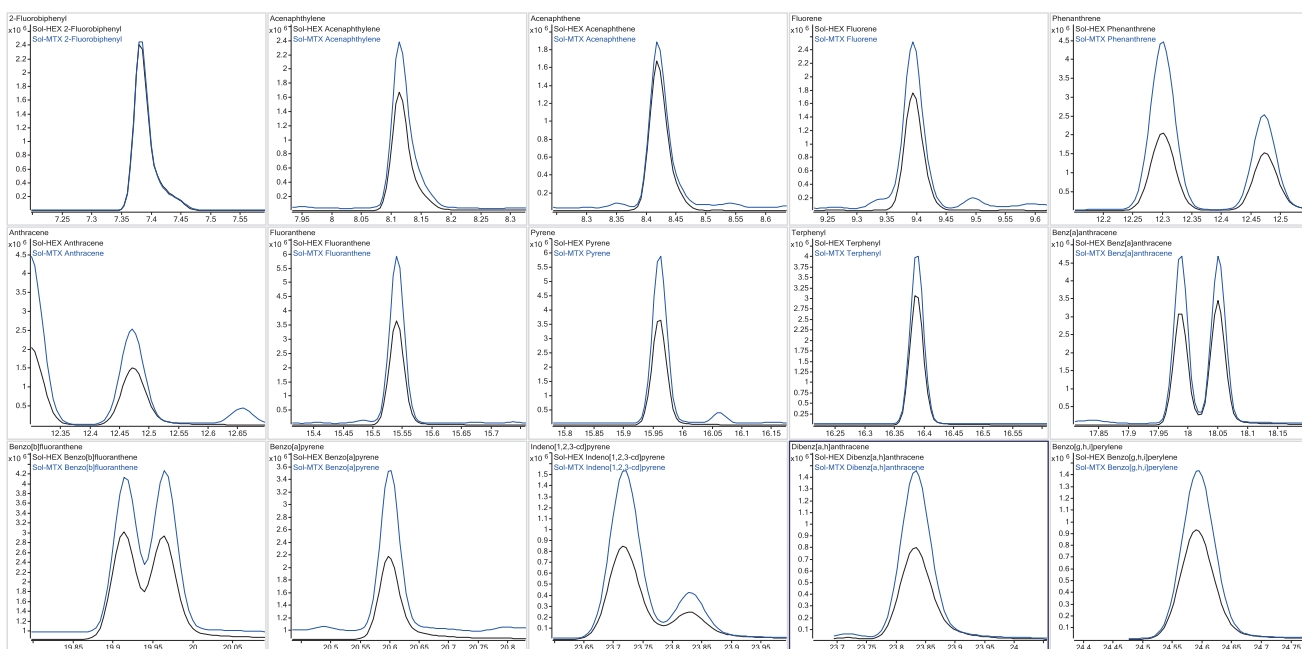


图 2. 基质与纯溶剂对多环芳烃响应强度的影响 (蓝色为基质配制的标准溶液, 黑色为纯溶剂配制的标准溶液)

仪器的最低检测限 (IDL) 以及方法的最低检测限 (MDL)

IDL 是指仪器在指定可信度的条件下能检测到分析物的最低信号或最低含量。虽然信噪比 (SNR) 对于大多数基质噪音干扰明显的 GC/MS 应用仍具有一定的价值, 但 IDL 是一个更好的性能测试标准。基于统计学的原理, IDL 消除了低噪音 SNR 带来的不确定性。

IDL 与重复进样所测得的峰面积响应的标准偏差 STD 以及置信因子 t_0 有关。计算得到相对标准偏差 (RSD = STD/ 平均值) 的情况下, IDL 可以用进样的标样量的单位 (ng、pg 或 fg) 表示, 如使用置信水平为 99% (1- α =0.99) 的 Student-t 检验来统计 8 次连续进样的 RSD%, IDL 的计算公式为:

$$IDL = (t_0)(RSD\%)(\text{标样量})$$

本实验分别采用 1 $\mu\text{g/L}$ 和 20 $\mu\text{g/L}$ 的多环芳烃混合标准溶液作为 IDL 测试溶液, 计算 8 次重复进样 (自由度 $n = 7$) 并在置信水平 99% 的条件下, 从 t- 表查得 $t_0 = 2.998$, 因此, 2- 氟联苯 IDL = $(2.998) \times (2.5\%) \times (1 \text{ pg}) = 0.07 \text{ pg}$, 其他 14 个化合物的 IDL 计算方法与此一致, 计算结果详见表 3 和表 4。

MDL 是指在通过分析方法的全部处理和测定过程之后 (包括: 样品制备和样品测定), 被测定物质产生的信号能以 99% 置信度区别于空白样品而被测定出来的最低浓度。MDL 与 IDL 相似, 仅多考虑了样品分析前的所有制备过程的影响, MDL 的计算公式为:

$$MDL = (IDL)(\text{样品前处理过程中的稀释或浓缩倍数})/(\text{称样量})$$

表 3. 按照《技术规定》中要求计算得到的 15 种多环芳烃的仪器最低检测限 (IDL) 和方法最低检测限 (MDL)

名称	RT (min)	样品 进样量	样品 RSD (%)	IDL (pg)	MDL (pg)
2-氟联苯(SS)	7.394	1pg	2.5	0.07	0.01
萘烯	8.129	1pg	7.1	0.21	0.02
萘	8.439	1pg	2.4	0.07	0.01
芴	9.423	1pg	2.7	0.08	0.01
菲	12.348	1pg	2	0.06	0.01
蒽	12.5	1pg	2.2	0.07	0.01
荧蒽	15.56	1pg	3.1	0.09	0.01
芘	15.977	1pg	3.7	0.11	0.01
4,4'-三联苯-d14(SS)	16.41	1pg	4.1	0.12	0.01
苯并[a]蒽	18.005	1pg	5.4	0.16	0.02
屈	18.064	1pg	6.6	0.20	0.02
苯并[b]荧蒽	19.943	1pg	5.5	0.16	0.02
苯并[k]荧蒽	19.992	1pg	9.7	0.29	0.03
苯并[a]芘	20.63	1pg	7.5	0.22	0.02
茚苯[1,2,3-cd]芘	23.794	1pg	7.3	0.22	0.02
二苯并[a,h]蒽	23.89	1pg	6	0.18	0.02
苯并[g,h,i]芘	24.674	1pg	6.7	0.20	0.02

备注：按照《技术规定》中多环芳烃测试要求计算得到的 IDL 和 MDL 结果。

表 4. 按照《HJ 805-2016》中要求计算得到的 15 种多环芳烃仪器的最低检测限 (IDL) 和方法的最低检测限 (MDL)

名称	RT (min)	样品 进样量	样品 RSD (%)	IDL (pg)	MDL (pg)
2-氟联苯(SS)	7.394	20pg	1.4	0.8	0.04
萘烯	8.129	20pg	2.5	1.5	0.07
萘	8.439	20pg	2.5	1.5	0.07
芴	9.423	20pg	1.1	0.7	0.03
菲	12.348	20pg	1.4	0.8	0.04
蒽	12.5	20pg	2.7	1.6	0.08
荧蒽	15.56	20pg	1.6	1.0	0.05
芘	15.977	20pg	1.6	1.0	0.05
4,4'-三联苯-d14(SS)	16.41	20pg	2.2	1.3	0.07
苯并[a]蒽	18.005	20pg	1.3	0.8	0.04
屈	18.064	20pg	1.3	0.8	0.04
苯并[b]荧蒽	19.943	20pg	1.8	1.1	0.05
苯并[k]荧蒽	19.992	20pg	3.4	2.0	0.10
苯并[a]芘	20.63	20pg	2.9	1.7	0.09
茚苯[1,2,3-cd]芘	23.794	20pg	4.2	2.5	0.13
二苯并[a,h]蒽	23.89	20pg	2.8	1.7	0.08
苯并[g,h,i]芘	24.674	20pg	1.9	1.1	0.06

备注：按照 HJ 805-2016 中多环芳烃测试要求计算得到的 IDL 和 MDL 结果。

标准曲线绘制

按照《技术规范》中多环芳烃测试要求配制标准曲线

分别配制不同浓度的标准混合溶液，其中多环芳烃混合标准品和替代物标准品的浓度均为 20、50、100、200 和 500 µg/L，同时分别加入内标物使其在标准混合溶液中的浓度达到 200 µg/L，定容至 1mL 后，通过 GC/MS 进行分析并绘制标准曲线，如表 5 所示。15 种多环芳烃的相关系数 $R^2 > 0.995$ ，内标平均响应因子标准偏差 (RRFi) 均小于 15%，完全满足标准要求内标平均响应因子均小于 20% 的质量控制要求。

表 5. 按照《技术规定》中要求计算得到的 15 种多环芳烃标准曲线方程及平均响应因子相对标准偏差 (20-500 µg/L)

化合物名称	保留时间	平均响应因子 RSD (%)	相关系数 R^2
2-氟联苯(SS)	7.4	15.3	0.9965
萘烯	8.1	12.0	0.9953
萘	8.4	11.5	0.9959
芴	9.4	12.3	0.9956
菲	12.3	9.1	0.9981
蒽	12.5	9.1	0.9981
荧蒽	15.6	6.7	0.9990
芘	16.0	6.0	0.9990
4,4'-三联苯-d14(SS)	16.4	10.9	0.9977
苯并[a]蒽	18.0	7.4	0.9977
屈	18.1	7.4	0.9977
苯并[b]荧蒽	19.9	7.4	0.9986
苯并[k]荧蒽	20.0	9.3	0.9975
苯并[a]芘	20.6	9.5	0.9970
茚苯[1,2,3-cd]芘	23.8	13.1	0.9962
二苯并[a,h]蒽	23.9	12.0	0.9958
苯并[g,h,i]芘	24.7	15.3	0.9965

按照《HJ 805-2016》中多环芳烃测试要求配制标准曲线

分别配制不同浓度的标准混合溶液，其中多环芳烃混合标准品和替代物标准品的浓度均为 2、5、10、20 和 40 mg/L，同时分别加入内标物使其在标准混合溶液中的浓度达到 20 mg/L，定容至 1mL 后，通过 GC/MS 进行分析并绘制标准曲线，如表 6 所示。15 种多环芳烃的相关系数 $R^2 > 0.995$ ，内标平均响应因子均小于 15%，完全满足标准要求内标平均响应因子均小于 20% 的质量控制要求。

相对响应因子 (RRFi) 计算：
$$RRFi = \frac{As \cdot \rho_{is}}{A_{is} \cdot \rho_s}$$

平均相对响应因子 (RRF) 计算：
$$(RRF) = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_i}{n}$$

式中：RRFi —— 相对响应因子

(RRF) —— 平均相对响应因子

As —— 目标物峰面积

Ais —— 内标物峰面积

ρ_s —— 目标物浓度

ρ_{is} —— 内标物浓度

表 6. 按照《HJ 805-2016》中要求计算得到的 15 种多环芳烃标准曲线方程及平均响应因子相对标准偏差 (2-40 mg/L)

化合物名称	保留时间	平均响应因子 RSD (%)	相关系数 R^2
2-氟联苯(SS)	7.4	9.4	0.9988
萘烯	8.1	12.9	0.9989
萘	8.4	9.7	0.9996
芴	9.4	7.5	0.9994
菲	12.3	8.2	0.9995
蒽	12.5	7.1	0.9995
荧蒽	15.6	6.1	0.9997
芘	16.0	12.2	0.9993
4,4'-三联苯-d14(SS)	16.4	11.5	0.9995
苯并[a]蒽	18.0	6.6	0.9997
屈	18.1	6.0	0.9997
苯并[b]荧蒽	19.9	6.0	0.9997
苯并[k]荧蒽	20.0	4.4	0.9993
苯并[a]芘	20.6	6.9	0.9998
茚并[1,2,3-cd]芘	23.8	4.8	0.9997
二苯并[a,h]蒽	23.9	3.1	0.9994
苯并[g,h,i]芘	24.7	3.6	0.9996

样品加标回收率

按照《技术规定》中多环芳烃测试要求进行样品加标分析

分别称取 10 g 样品，进行加标实验，向称好的土壤样品中分别加入 40 ng 多环芳烃标准品和 40 ng 替代物，使得样品中多环芳烃加标浓度为 4.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、替代物使用液加标浓度为 4.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，每个加标浓度平行测定 2 个样品。使用加压流体萃取法进行前处理，经弗罗里硅土固相萃取净化小柱净化后定容至 1 mL，加入 200 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 内标物后，进行 GC/MS 分析，如表 7 所示。

表 7. 按照《技术规定》中要求计算得到的 15 种多环芳烃 (加标浓度 4.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$) 和 2 种替代物 (加标浓度 4.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$) 的样品加标回收率结果 (n=2)

样品	土壤样品结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	土壤样品 1 加标结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	土壤样品 2 加标结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	加标回收率平均值 (%)
2-氟联苯(SS)	0.21	21.6	34.4	69.5
萘烯	10.6	32.4	44.5	69.6
萘	0.00	24.1	24.3	60.5
芴	9.89	37.8	37.5	69.4
菲	28.1	57.2	48.4	61.7
蒽	7.05	35.6	33.7	69.0
荧蒽	10.1	52.7	46.1	98.2
芘	5.98	53.2	47.9	111
4,4'-三联苯-d14 (SS)	0.00	43.3	41.1	105
苯并[a]蒽	0.00	50.9	51.2	128
屈	3.09	42.7	39.5	95.0
苯并[b]荧蒽	8.77	44.6	40.8	84.8
苯并[k]荧蒽	17.6	55.6	54.3	93.4
苯并[a]芘	9.34	39.0	37.2	71.9
茚并[1,2,3-cd]芘	21.2	42.9	41.0	51.9
二苯并[a, h]蒽	8.37	40.5	39.0	78.4
苯并[g,h,i]芘	19.6	37.1	34.3	40.2

表 8. 按照《HJ 805-2016》中要求计算得到的 15 种多环芳烃和 2 种替代物的样品加标回收率 (n=2)

化合物名称	土壤样品分析结果(μg/g)	土壤前加标分析结果 (μg/g)	基质后加标分析结果 (μg/g)	使用基质标液计算回收率 (%)	使用溶剂标液计算回收率 (%)	两种校准溶液之间的变异系数 (CV%)
2-氟联苯(SS)	0.03	27.67	44.12	62.68	69.10	-9.7
萘烯	0.00	5.23	8.95	58.43	52.32	11.0
萘	0.00	6.47	9.74	66.44	64.74	2.6
芴	0.00	7.24	10.12	71.56	72.41	-1.2
菲	0.91	8.77	11.35	75.31	78.62	-4.3
蒽	0.00	7.04	10.11	69.62	70.40	-1.1
荧蒽	0.26	10.13	11.86	85.10	98.74	-14.8
芘	0.32	10.38	11.64	88.81	100.53	-12.4
4,4'-三联苯-d14(SS)	0.29	36.72	42.40	86.52	91.07	-5.1
苯并[a]蒽	0.00	8.06	10.33	78.00	80.55	-3.2
屈	0.02	8.32	10.63	78.23	83.02	-5.9
苯并[b]荧蒽	0.02	7.98	9.64	82.79	79.64	3.9
苯并[k]荧蒽	0.00	8.39	10.23	82.01	83.87	-2.2
苯并[a]芘	0.00	8.98	11.62	77.27	89.81	-15.0
茚并[1,2,3-cd]芘	0.00	9.81	12.55	78.19	98.12	-22.6
二苯并[a,h]蒽	0.00	10.46	12.31	85.00	104.65	-20.7
苯并[g,h,i]花	0.05	9.98	12.01	83.03	99.27	-17.8

备注：SS 表示替代物，加标浓度为 40 μg/g，CV% 表示两种不同校准溶液得到的结果之间的变异系数。

按照《HJ 805-2016》中多环芳烃测试要求进行样品加标分析

分别称取 20 g 样品，考虑到本批次样品所取土壤的周边有工业企业，并通过前期实验发现所取土壤样品为阳性样品，且个别化合物含量超过 0.5 μg/mL，因此为了更好地评估方法的回收率结果，将土壤样品的加标浓度调整为 10 μg/g，替代物加标浓度均为 40 μg/g。使用加压流体萃取法进行前处理，加入 20 μg/g 内标物后，最终定容至 1 mL，进行 GC/MS 分析；为了更好的评估目标化合物在基质中的基质效应，特别配置基质后加标样品溶液，即在已经处理好的样品溶液中加入 10μg/g 的多环芳烃，40 μg/g 的替代物，并在上机前加入 20 μg/g 内标物后，定容至 1 mL，之后进行 GC/MS 分析。

如表 8 样品加标回收率结果所示，在对该样品的基质增强效应评估中，土壤基质对多环芳烃没有明显的基质增强效应，15 种多环芳烃在土壤基质和纯溶剂中的响应强度变异系数均小于 25%。因此，本实验采用纯溶剂配置的标样的校正曲线计算样品添加回收率。

通过表 7 和 表 8 中结果所示，采用两种标准方法对多环芳烃化合物进行添加回收实验，《技术规范》的处理方法中所有化合物的回收率为 40%-128%，《HJ 805-2016》方法中 15 种多环芳烃的回收率为 52%-115%，所有化合物的回收率结果均完全满足于这两个标准中对回收率的质量控制要求：40%-150%。

由于多环芳烃的样品前处理过程非常繁琐，每一步的处理都会导致化合物受到一定的损失。出峰时间靠前的化合物，由于其沸点较低，所以在氮吹浓缩的步骤稍有不慎就会导致回收率降低；出峰时间靠后的化合物又具有沸点高、粘度大的特点，很多情况下会受到系统污染的影响而响应下降。鉴于这两个特点，我们在实际分析中从两个角度来保证数据的质量，一是尽量减少前处理步骤，特别是氮吹浓缩的步骤，目前 QuEChERS 方法在土壤分析中具有处理步骤简单的优势，使得出峰时间靠前的化合物一样具有非常好的回收率结果；二是尽量加配一些抗污染的设备，如反吹和智清洁的离子源配置，可以使得在大量样品分析时，仪器的色谱和质谱系统一直保持最好的仪器状态。

表 9. 15 种多环芳烃前处理加标样品回收率的重复性结果 (n = 6)

名称	弗罗里硅土柱净化回收率 (%)						平均值 (%)	RSD (%)
	1	2	3	4	5	6		
萘	72.2	70.6	71.1	74.4	73.3	74.9	72.8	2.4
苊	65.9	65.3	64.6	63.0	63.2	63.3	64.2	1.9
芴	82.0	80.0	80.8	83.7	82.8	83.8	82.2	1.9
菲	91.9	92.4	97.3	94.7	93.2	90.5	93.3	2.6
蒽	88.6	83.6	81.3	84.2	86.2	88.5	85.4	3.4
荧蒽	97.7	97.0	98.9	90.0	93.7	98.3	95.9	3.6
芘	91.2	89.4	92.2	89.4	99.3	91.7	92.2	4.0
苯并[a]蒽	109.8	94.5	100.9	106.2	110.3	104.9	104.4	5.7
屈	95.6	93.3	100.8	101.5	96.8	99.5	97.9	3.3
苯并[b]荧蒽	103.7	105.3	104.2	109.9	103.7	108.3	105.9	2.5
苯并[k]荧蒽	103.3	98.4	105.1	105.1	103.5	105.3	103.5	2.5
苯并[a]芘	95.9	97.1	97.2	97.6	97.4	90.0	95.9	3.1
茚并[1,2,3-cd]芘	117.4	119.9	117.8	113.3	111.2	110.6	115.0	3.4
二苯并[a,h]蒽	105.3	101.7	106.3	100.3	97.7	100.9	102.0	3.2
苯并[g,h,i]芘	107.7	100.6	102.3	108.0	111.3	97.9	104.6	4.9

方法耐用性

在多环芳烃的分析中，由于该类化合物的沸点和粘度普遍较高，当色谱和质谱系统受到污染时，高沸点化合物的响应和峰形都会受到很大影响，从而影响数据分析的准确性。安捷伦的气质联用系统作为市面上唯一一款可以加热的四极杆系统，加上优异的超惰性处理的色谱系统和离子源技术，使这些高沸点的化合物能够持久保持非常优异的分析结果，为多环芳烃分析带来福音。本实验在该系统的基础上，一周 7 天连续进行实际样品分析，每 24 小时在序列中插入一个线性曲线中间点浓度的标准溶液作为质控样品，之后计算这 6 个数据的 RSD，如表 9 所示，所有化合物六次平行样品分析结果 RSD 均小于 5.7%，证明该方案具有非常好的耐用性。

结论

本文采用 Agilent 7890B 气相色谱 /5977B 单四极杆气质联用系统成功开发出两种测定土壤样品多环芳烃含量的分析方法，通过四个角度来验证分析方法的合规性，包括仪器的最低检测限 (IDL)、校正曲线的平均响应因子 RSD、不同添加水平的样品加标回收率结果和方法耐用性评价。所有结果均完全满足《技术规定》和国家环境保护标准《HJ 805-2016》、《HJ 783-2016》和《EPA 3550B》规定的要求。因此该方法可作为土壤中多环芳烃含量测定的推荐方案。

www.agilent.com

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本文中的信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2017
2017年11月6日，中国印刷
5991-8662ZHCN

