

土壤中多环芳烃和酞酸酯类有机污染物气相色谱-质谱 测定方法中的质量控制与质量保证

张利飞¹, 黄业茹^{1*}, 史双昕¹, 周 丽¹, 董 亮¹,
张 焯¹, 曾良子², 米方卓², 邵丁丁¹

(1. 国家环境分析测试中心, 国家环境保护二恶英污染控制重点实验室, 北京 100029 ;
2. 北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083)

摘要 :建立了气相色谱-质谱(GC-MS)测定土壤中多环芳烃(PAHs)和酞酸酯类(PAEs)有机污染物的方法。样品经加速溶剂萃取和超声萃取处理后,通过固相萃取或凝胶渗透色谱法进行净化,在选择离子监测模式下进行定量。通过全程序空白、空白加标回收、清洁土壤基质加标回收及有证标准参考物质比对等方式,对所建立的方法进行严格的质量控制和保证。16种PAHs和7种PAEs的方法检出限分别为0.13~2.2 μg/kg和0.19~0.52 μg/kg,平均加标回收率分别为41.5%~116.9%和90.7%~107.1%。本研究所建立的土壤中PAHs和PAEs的GC-MS快速分析方法及其质量控制措施可以为全国性土壤污染状况调查数据的科学性和准确性提供技术保障。

关键词 :气相色谱-质谱法 ;多环芳烃 ;酞酸酯类化合物 ;质量控制 ;质量保证 ;土壤

中图分类号 :O658 文献标识码 :A 文章编号 :1000-8713(2010)05-0465-05

Quality assurance/quality control for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and phthalate esters in soils using gas chromatography-mass spectrometry

ZHANG Lifei¹, HUANG Yeru^{1*}, SHI Shuangxin¹, ZHOU Li¹, DONG Liang¹,
ZHANG Ting¹, ZENG Liangzi², MI Fangzhuo², SHAO Dingding¹

(1. State Environmental Protection Key Laboratory of Dioxin Pollution Control, National Research Center for Environmental Analysis and Measurement, Beijing 100029, China ;
2. Civil & Environment Engineering School, University of Science & Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract : A method for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and phthalate esters (PAEs) in soil samples by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) was developed. After extracted by accelerated solvent extraction or ultrasonic extraction by dichloromethane-hexane (1:1, v/v) and dichloromethane-acetone (1:1, v/v), respectively, the extracts were cleaned up by solid phase extraction and/or gel permeation chromatography. Quality control and quality assurance procedures were carried out with the methods of whole procedure blank, blank spike recovery, clean soil matrix spike recovery, and the comparison with reference materials. The method detection limits were 0.13 - 2.2 μg/kg and 0.19 - 0.52 μg/kg and the average recoveries were 41.5% - 116.9% and 90.7% - 107.1% for the PAHs and the PAEs, respectively. The results showed that the method can meet the technical requirements on the soil sample test and analysis in the national survey of soil pollution.

Key words : gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); polycyclic aromatic hydrocarbons ; phthalate esters ; quality control ; quality assurance ; soil

土壤污染直接威胁到人体健康、生态安全和农业可持续发展。为了全面、系统、准确地掌握我国土

壤污染现状,2006年7月18日国家环境保护总局和国土资源部联合启动了经费预算达10亿元的全

* 通讯联系人:黄业茹,博士,研究员,主要研究方向为环境分析与测试。Tel:(010)84665753,E-mail:yrhuang@cneac.com.

基金项目:国家重点基础研究发展计划(“973”计划)项目(2009CB421602)。

收稿日期:2010-01-14

国首次土壤污染状况调查^[1]。土壤中多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons , PAHs) 和酞酸酯类 (phthalate esters , PAEs) 等有机污染物的残留是此次调查的重点之一。土壤中有机污染物的色谱分析方法^[2-7]以及分析过程中的质量保证和质量控制 (quality assurance/quality control , QA/QC) 措施^[7,8]成为确保此次调查数据准确性和可靠性的重要因素。本文针对大量土壤样品的分析工作 , 介绍了土壤中多环芳烃和酞酸酯类有机污染物的气相色谱-质谱 (GC-MS) 分析方法 , 并对分析过程中的质量保证与控制的应用进行了探讨。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

加速溶剂萃取仪 (ASE 300 , 美国 Dionex 公司) ; 旋转蒸发仪 (R210/v700/v850 , 瑞士 Buchi 公司) ; 气相色谱-质谱仪 (QP2010 , 日本岛津公司) ; 凝胶渗透色谱仪 (AccuPrep MPS , 美国 J2 Scientific 公司) ; 固相萃取柱 (Florisil 1.0 g , 6 mL , 美国 Supelco 公司) ; 平行蒸发浓缩仪 (CVE3100 , 日本 Eyal 公司) 。

16 种多环芳烃混合标准溶液 (德国 Dr. Ehrenstorfer 公司) , 包括萘 (naphthalene) 、 蒽 (acenaphthylene) 、 二氢蒽 (acenaphthene) 、 芴 (fluorene) 、 菲 (phenanthrene) 、 蒽 (anthracene) 、 荧蒽 (fluoranthene) 、 芘 (pyrene) 、 苯并 [a] 蒽 (benzo [a] anthracene) 、 蒽 (chrysene) 、 苯并 [b] 荧蒽 (benzo [b] fluoranthene) 、 苯并 [k] 荧蒽 (benzo [k] fluoranthene) 、 苯并 [a] 芘 (benzo [a] pyrene) 、 茚并 [1,2,3-cd] 芘 (indeno [1,2,3-cd] pyrene) 、 二苯并 [a,h] 蒽 (dibenzo [a,h] anthracene) 、 苯并 [g,h,i] 芘 (benzo [g,h,i] perylene) 。 7 种酞酸酯类化合物混合标准溶液 (德国 Dr. Ehrenstorfer 公司) , 包括酞酸甲酯 (dimethyl phthalate , DMP) 、 酞酸乙酯 (diethyl phthalate , DEP) 、 酞酸正丁酯 (di-*n*-butyl phthalate , DBP) 、 酞酸丁基苄基酯 (butyl benzyl phthalate , BBP) 、 酞酸环己酯 (dicyclohexyl phthalate , DCHP) 、 酞酸异辛酯 (diisooctyl phthalate , DIOP) 、 酞酸正辛酯 (di-*n*-octyl phthalate , DOP) 。 氘代酞酸二正丁酯 (DBP-d4) 、 氘代荧蒽 (fluoranthene-d10) 、 氘菲、氘芘、氘蒽、氘代酞酸乙酯和氘代酞酸异辛酯 (美国 AccuStandard 公司) 。 标准参考物质 IRM-104A (美国 Ultra Scientific 公司) 。 铜粉为分析纯 (天津市津科精细化工研究所) 。 丙酮、二氯甲烷、正己烷、环己烷和乙酸乙酯为农残级 (美国 J. T. Baker 公司) 。

1.2 样品的前处理

准确称取土壤样品 2.0 g , 加入回收率指示物 (多环芳烃为氘代荧蒽 , 酞酸酯类为氘代酞酸二正丁酯) 。 土壤中 PAHs 的提取采用加速溶剂萃取法^[9] , 土壤样品中加入 2.0 g 铜粉 , 萃取液为正己烷-二氯甲烷 (体积比为 1:1) 。 PAEs 的提取采用超声萃取法^[10] , 萃取液为 10 mL 丙酮-二氯甲烷 (体积比为 1:1) 。 测定 PAHs 的样品经旋转蒸发浓缩后用固相萃取柱净化^[11] , 12 mL 2% 丙酮/正己烷淋洗 , 平行蒸发浓缩至 1 mL , 加入与绘制标准曲线时等量 (200 ng) 的定量内标氘菲、氘芘和氘蒽 , 进行 GC-MS 分析 ; 测定 PAEs 的样品经离心后取上清液 1 mL , 加入与绘制标准曲线时等量 (200 ng) 的定量内标氘代酞酸乙酯和氘代酞酸异辛酯 , 进行 GC-MS 分析。

1.3 凝胶渗透色谱净化条件

凝胶色谱柱填料为 Bio-Beads S-X3 , 流动相为环己烷-乙酸乙酯 (1:1 , v/v) , 流速为 4.7 mL/min 。 自第 4 min 开始 , 每 2 min 收集一个流出组分 , 测定其中目标化合物的含量 , 制作流出曲线。

1.4 GC-MS 分析

GC-MS 分析参考美国 EPA 方法 8270C 进行。

色谱条件 : 恒压 (70 kPa) 模式 , 不分流进样 , 进样量为 2 μ L ; DB-5ms 色谱柱 (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m) , 进样口温度 250 $^{\circ}$ C ; 测定 PAHs 的升温程序 60 $^{\circ}$ C (1 min) $\xrightarrow{10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 160 $^{\circ}$ C $\xrightarrow{8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 260 $^{\circ}$ C $\xrightarrow{6\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 300 $^{\circ}$ C (8 min) 。 测定 PAEs 的升温程序 60 $^{\circ}$ C $\xrightarrow{20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 180 $^{\circ}$ C $\xrightarrow{10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 250 $^{\circ}$ C $\xrightarrow{5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 300 $^{\circ}$ C (5 min) 。

质谱条件 : 采集模式为选择离子监测 (SIM) 模式 ; 传输线和离子源温度分别为 260 $^{\circ}$ C 和 230 $^{\circ}$ C 。

通过 10.0、50.0、100、200、500 μ g/L 5 个浓度点做标准曲线 , 采用内标法进行定量。

1.5 质量保证与控制

定期对仪器设备的稳定性进行检查 , 确定目标污染物质的色谱保留时间及其灵敏度满足分析方法的要求。采用全程序空白样品、空白加标回收、清洁土壤加标回收和质量控制样 (有证标准参考物质 IRM-104A) 测试进行分析质量控制。

2 结果与讨论

2.1 方法的检出限

PAHs 和 PAEs 的方法检出限 (MDL) 是通过清

洁土壤加标(4 倍仪器最低检出量,约 20 ng)样 6 次平行试验测定值的标准偏差计算得到。本研究涉及的 16 种 PAHs 和 7 种 PAEs 对应的序号及其 MDL 分别见表 1 及表 2。

表 1 16 种 PAHs 的方法检出限

Table 1 Method detection limits (MDL) of 16 PAHs

No.	Compound	MDL/($\mu\text{g}/\text{kg}$)
1	naphthalene	2.2
2	acenaphthylene	0.16
3	acenaphthene	0.19
4	fluorene	0.19
5	phenanthrene	1.6
6	anthracene	0.13
7	fluoranthene	0.87
8	pyrene	0.71
9	benzo[<i>a</i>]anthracene	0.22
10	chrysene	0.72
11	benzo[<i>b</i>]fluoranthene	0.85
12	benzo[<i>k</i>]fluoranthene	0.14
13	benzo[<i>a</i>]pyrene	0.19
14	indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pyrene	0.45
15	dibenzo[<i>a,h</i>]anthracene	0.13
16	benzo[<i>g,h,i</i>]perylene	0.83

表 2 7 种 PAEs 的方法检出限

Table 2 Method detection limits (MDL) of 7 PAEs

No.	Compound	MDL/($\mu\text{g}/\text{kg}$)
1	DMP	0.20
2	DEP	0.19
3	DBP	0.36
4	BBP	0.52
5	DCHP	0.37
6	DIOP	0.51
7	DOP	0.37

与《全国土壤污染状况调查样品分析测试技术规范》^[12]和《土壤环境质量标准》^[13]中相关污染物标准检测方法相比较,该方法所测得的各目标污染物的分析方法检出限均低于国家标准的要求。

2.2 干扰的消除

对于基质干扰较为严重的样品,可通过凝胶渗透色谱法(GPC)进行净化去除。图 1 为本实验室建立的 PAHs 和 PAEs 的流出曲线。可以看出,在流动相为环己烷-乙酸乙酯(1:1, v/v)、流速为 4.7 mL/min 条件下,酞酸酯类化合物在 6~15 min 流出,而多环芳烃的流出时间为 10~25 min。

2.3 全程序空白

当样品中同时存在的其他组分在分析操作过程中与目标污染物具有相同的物理化学行为而对测定产生干扰时,因这些同时存在的组分的浓度不同,可能会产生正误差或负误差,因此在建立分析方法的过程中需要进行研究。全程序空白实验是用来研究

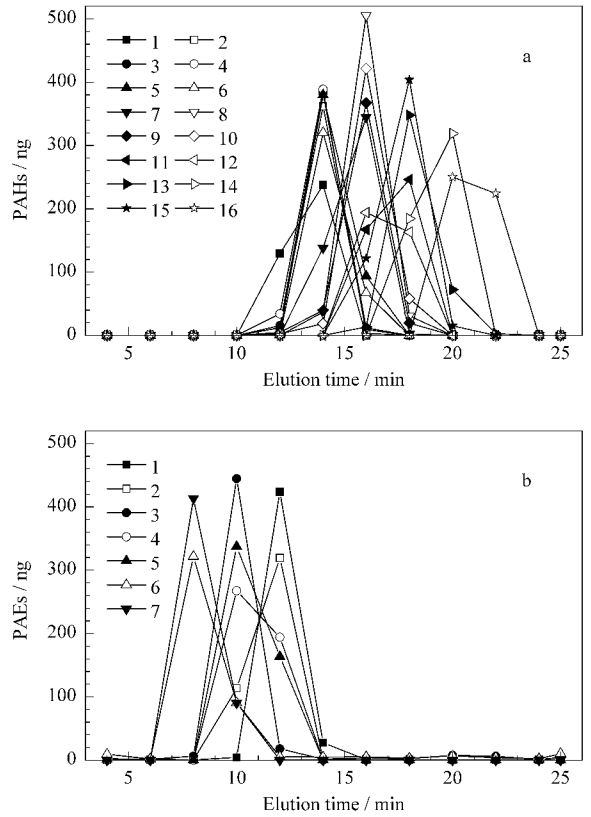


图 1 (a)PAHs 和(b)PAEs 的 GPC 流出曲线

Fig. 1 Outflow curves of (a) PAHs and (b) PAEs

Numbers of the curves in Fig. 1a and Fig. 1b are corresponding to the numbers in Table 1 and Table 2, respectively.

样品溶液制备和分析仪器进样操作等环节产生的目标化合物污染,保证和控制分析测试环境对样品中目标化合物的分析没有显著干扰。具体操作步骤为:在没有实际样品存在的条件下进行空白样品的提取、浓缩、净化等前处理操作,将所获得的空白样品同其他被测实际样品一同添加进样内标,并作为未知样品进行仪器测定和分析,检查其中是否含有被测目标化合物。此时得到的样品即为全程序空白样品,所得的结果即为全程序空白测定结果。

在全程序空白样品进行的 6 次测定中,PAHs 的平均含量在 N.D. (未检出)~(0.96 ± 0.39) $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间;而 PAEs 的平均含量相对较高,在 N.D. ~(15 ± 7.9) $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间。图 2 中给出了 PAHs 和 PAEs 的全程序空白测定结果。从图 2 可以看出,PAHs 中以萘和菲的正误差最为明显,这是因为萘、菲、芴和荧蒽等低环数化合物普遍存在于实验室环境和室外大气之中;PAEs 中以酞酸正丁酯和酞酸异辛酯含量最高,这是因为 PAEs 主要用于塑料增塑剂、涂料、油漆等生产过程中,且与塑料分子的相容性很好,PAEs 普遍存在于各种塑料实验器皿中^[14],因此,要保证对 PAEs 的测定获得较为

满意的结果,实验中应避免使用塑料制品;此外,大气中的酞酸正丁酯和酞酸乙酯含量相对较高^[15],实验中也应注意。

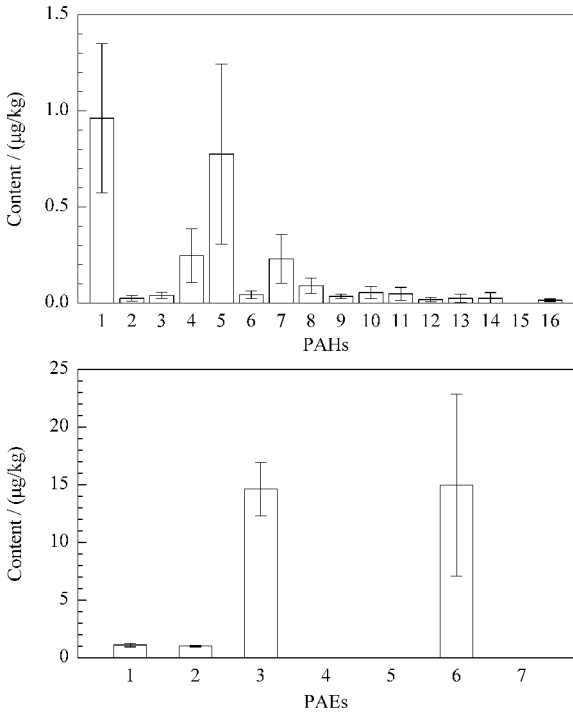


图 2 PAHs 和 PAEs 的全程序空白测定结果
Fig. 2 Contents of PAHs and PAEs detected during the whole procedure blank

The numbers of PAHs and PAEs are corresponding to the numbers in Table 1 and Table 2, respectively.

全程序空白加标实验中氘代酞酸二正丁酯和氘代荧蒹的回收率分别为 $93.5\% \pm 8.2\%$ 和 $92.1\% \pm 6.4\%$,全程序空白加标回收率结果令人满意。

2.4 清洁土壤中的加标回收

为了考察土壤基质对目标污染物测定的干扰,采用清洁土壤加标回收方式进行质量控制。具体做法:向样品中添加大致 10 倍定量限的目标污染物标准物质和方法中指定的替代物,以与样品测定相同的分析方法进行样品前处理、样品溶液制备和仪器分析,由标准物质加入量和分析结果计算回收率。加标回收率(包括空白加标回收率和清洁土壤加标回收率)可以反映测试结果的准确度。平行加标回收率结果可以同时反映测试结果的准确度和精密度。

从图 3 中可以看出,PAHs 中芘、二氢芘和芴回收率偏低。研究表明,在实验的旋转蒸发浓缩和氮吹浓缩等操作过程中,会导致萘、芘、二氢芘、芴和菲等低沸点物质不同程度(15%~25%)的损失,从而引起负误差,而萘和菲在空白实验过程中又会带来正误差。因此在清洁土壤加标回收过程中,萘和菲会同时受到两种误差的干扰。

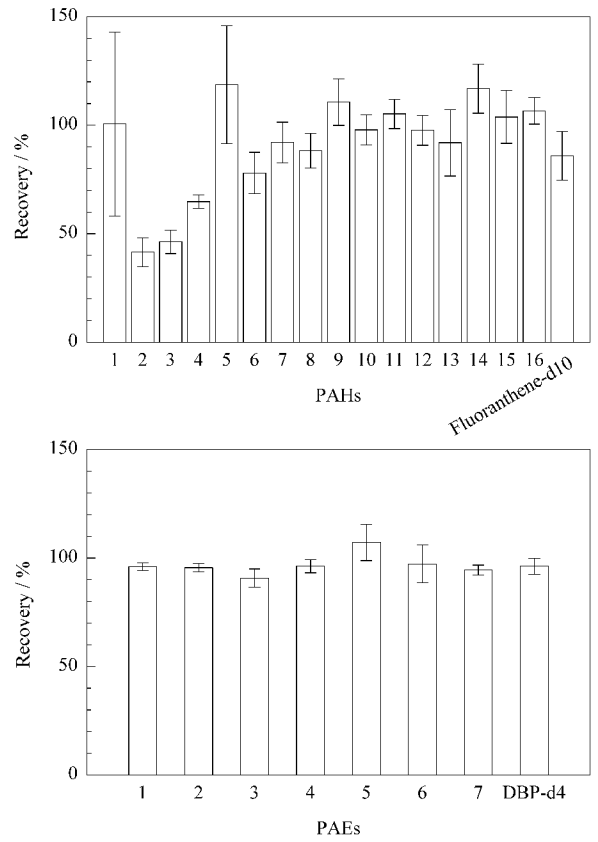


图 3 清洁土壤基质中 PAHs 和 PAEs 的加标回收率
Fig. 3 Spiked recoveries of PAHs and PAEs in clean soil matrix

The numbers of PAHs and PAEs are corresponding to the numbers in Table 1 and Table 2, respectively.

16 种 PAHs 和 7 种 PAEs 的平均加标回收率分别为 $41.5\% \sim 116.9\%$ 和 $90.7\% \sim 107.1\%$ 。从图 3 中可以看出,虽然萘和菲的平均回收率分别为 100.6% 和 118.7% ,但他们的标准偏差较大,分别为 42.4% 和 27.1% 。对于芘、二氢芘和芴,可以采用同位素稀释法^[16]校正回收率,即在样品前处理时加入同位素取代的芘、二氢芘和芴,利用同位素取代化合物作为相对应化合物内标进行计算,由此消除前处理过程对结果产生的影响。

2.5 质量控制样品的测试比对

为了确保被检测项目的精密度和准确度,以有证标准参考物质 IRM-104A 作为质量控制样品,采用前述样品分析方法,将该方法对标准参考物质的测定值与其给定的参考值进行比较(见表 3 和表 4),评估 QA/QC 成效。

从表 3 和表 4 可以看出,对于 PAHs 和 PAEs,采用该方法对标准参考物质的测定值大部分都落在给定的参考范围(参考值 \pm 标准偏差(SD))之内,PAHs 和 PAEs 的所有测定值都在 IRM-104A 给定的置信区间,说明通过对分析过程各个步骤的质量

控制,本实验所建立的土壤中 PAHs 和 PAEs 的 GC-MS 分析方法已经达到《全国土壤污染状况调查质量保证技术规定》的要求,分析方法稳定可靠。

表 3 PAHs 的 IRM-104A 测试比对(参考值 ± 标准偏差)

Table 3 Comparison between determined values and reference values of PAHs on IRM-104A $\mu\text{g}/\text{kg}$

No.	Compound	Reference value (mean ± SD)	Determined value (mean ± SD)
1	naphthalene	565 ± 132	542 ± 73.1
2	acenaphthylene	-	-
3	acenaphthene	544 ± 120	295 ± 5.5
4	fluorene	626 ± 117	502 ± 15.4
5	phenanthrene	4660 ± 794	5080 ± 123
6	anthracene	365 ± 96.6	64 ± 9.4
7	fluoranthene	9200 ± 1590	9590 ± 858
8	pyrene	7430 ± 1470	6920 ± 105
9	benzo[<i>a</i>]anthracene	5410 ± 1040	4630 ± 280
10	chrysene	6590 ± 1210	7540 ± 489
11	benzo[<i>b</i>]fluoranthene	5220 ± 951	6230 ± 274
12	benzo[<i>k</i>]fluoranthene	3490 ± 747	3900 ± 226
13	benzo[<i>a</i>]pyrene	396 ± 133	43.3 ± 1.4
14	indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pyrene	-	-
15	dibenzo[<i>a,h</i>]anthracene	1080 ± 222	1160 ± 17
16	benzo[<i>g,h,i</i>]perylene	378 ± 93.5	419 ± 9.2

表 4 PAEs 的 IRM-104A 测试比对(参考值 ± 标准偏差)

Table 4 Comparison between determined values and reference values of PAEs on IRM-104A $\mu\text{g}/\text{kg}$

No.	Compound	Reference value (mean ± SD)	Determined value (mean ± SD)
1	DMP	-	16.2 ± 4.1
2	DEP	6250 ± 1500	8380 ± 188
3	DBP	465 ± 104	348 ± 12.9
4	BBP	491 ± 105	310 ± 55.7
5	DCHP	-	-
6	DIOP	1340 ± 273	1383 ± 147
7	DOP	764 ± 183	791 ± 78.3

3 结论

本文采用加速溶剂萃取和超声萃取方式对土壤中的 PAHs 和 PAEs 进行提取,通过固相萃取或凝胶渗透色谱法去除干扰,建立了 GC-MS 在选择离子监测模式下测定 PAHs 和 PAEs 的分析方法。PAHs 和 PAEs 的方法检出限分别为 0.13 ~ 2.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 0.19 ~ 0.52 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

通过全程序空白、空白加标回收、清洁土壤基质加标回收和有证标准参考物质比对等质量保证/质量控制措施对所建立的方法进行验证,结果表明本方法完全满足《全国土壤污染状况调查样品分析测试技术规定》的要求,为大样本量或全国性土壤污染监测数据的科学性和准确性提供了技术保障,同时也为我国今后开展类似工作积累了可借鉴的经验。

参考文献:

- [1] Chai Z D. Environmental Science and Management (柴志德. 环境科学与管理), 2008, 33(7): 150
- [2] Wang L L, Wang X L, Liu D, et al. Environmental Monitoring in China (王玲玲, 王潇磊, 刘丹, 等. 中国环境监测), 2009, 25(4): 4
- [3] Chen H, Liu Y, Liu H L, et al. Chinese Journal of Chromatography (陈皓, 刘颖, 刘海玲, 等. 色谱), 2008, 26(6): 769
- [4] Shi S X, Lu W Y, Shao D D, et al. Chinese Journal of Soil Science (史双昕, 卢婉云, 邵丁丁, 等. 土壤通报), 2008, 39(2): 388
- [5] Zhao J, Zhou H D, Lu J, et al. Acta Scientiae Circumstantiae (赵健, 周怀东, 陆瑾, 等. 环境科学学报), 2009, 29(7): 1452
- [6] Shen J, Liu J, Liu J. Chinese Journal of Chromatography (沈菁, 刘军, 刘建. 色谱), 2009, 27(3): 308
- [7] Zhang L F, Dong L, Shi S X, et al. Chemosphere, 2009, 77(5): 628
- [8] Wang B H, Li X J. Research of Environmental Sciences (王炳华, 李新纪. 环境科学研究), 1993, 6(1): 48
- [9] US EPA 3545
- [10] US EPA 3550B
- [11] US EPA 3620B
- [12] Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. National Survey of Soil Pollution (中华人民共和国环境保护部. 全国土壤现状调查). [2009-12-17]. <http://sts.mep.gov.cn/trhjbh/qgtrxzdc/>
- [13] GB 15618-1995
- [14] Chen X, Sun J C, Huang G X, et al. Ground Water (陈玺, 孙继朝, 黄冠星, 等. 地下水), 2008, 30(2): 57
- [15] Zeng M, Lü Z, Xie S Y. Journal of Anhui University: Nature Science Edition (曾鸣, 吕喆, 解淑艳. 安徽大学学报: 自然科学版), 2006, 30(4): 88
- [16] Wang J H, Guo C, Pang G F, et al. Journal of Instrumental Analysis (王建华, 郭翠, 庞国芳, 等. 分析测试学报), 2009, 28(3): 267