

GC-MS/MS法测定石油污染土壤中的多环芳烃

侯明韬¹, 苗杰², 郭凤巧³, 刘虹丽¹, 张瑞艳¹, 张雪中¹

(1. 中国建筑材料科学研究总院, 北京 100024; 2. 中国石化石油化工科学研究院, 北京 100083;
3. 中国城市规划设计研究院, 北京 100044)

摘要:采用丙酮-正己烷混合溶液(体积比为1:1)提取石油污染土壤样品中10种典型多环芳烃,用GC-MS/MS法测定。通过优化前处理和测定条件,使方法在0.100 mg/L~10.0 mg/L范围内线性良好,方法检出限为5.00 μg/kg~15.8 μg/kg。土壤样品加标回收试验6次测定结果的RSD为0.1%~16.6%,加标回收率为43.1%~109%。将该方法用于测定湖南某石化项目周边的实际土壤,结果表明该地区不同点位土壤中多环芳烃测定值为未检出~300 μg/kg,在国家标准规定的范围内。

关键词:多环芳烃;气相色谱-串联质谱法;石油污染;土壤

中图分类号:O657.63

文献标志码:B

文章编号:1006-2009(2019)06-0053-04

Determination of the Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Petroleum Contamination Soil by GC-MS/MS

HOU Ming-tao¹, MIAO Jie², GUO Feng-qiao³, LIU Hong-li¹, ZHANG Rui-yan¹, ZHANG Xue-zhong¹

(1. *China Building Materials Academy, Beijing 100024, China;*

2. *Research Institute of Petroleum Processing, SINOPEC, Beijing 100083, China;*

3. *China Academy of Urban Planning and Design, Beijing 100044, China)*

Abstract: 10 PAHs in petroleum polluted soil were determined by mixed acetone and hexane (1:1) extraction, GC-MS/MS. By optimizing the experimental condition, the method had a good linear relation in the range of 0.100 mg/L~10.0 mg/L. The method detection limits were 5.00 μg/kg~15.8 μg/kg. The relative standard deviations (RSD) and recoveries of soil samples were 0.1%~16.6% and 43.1%~109%, respectively. The results of the soil samples from a petrochemical plant in Hunan province were —~300 μg/kg, all within the national standard limit.

Key words: Polycyclic aromatic hydrocarbons; Gas chromatography/triple quadrupole mass spectrometry; Petroleum pollution; Soils

石油开采不仅对周边环境造成了碳氢化合物的污染,石化行业的生产过程也产生多环芳烃污染。多环芳烃是一种常见的有机污染物,在环境中分布广泛,具有难降解、毒性高等特点^[1-2]。目前,土壤中多环芳烃的测定方法主要包括液相色谱法、气相色谱-质谱法^[3-8],由于气相色谱-质谱的检测灵敏度高,抗干扰能力强,被列为国家土壤筛查的指定方法。为降低杂质成分对多环芳烃检测的干扰,通常使用净化柱、层析柱对样品进行净化前处理,然而此类方法在处理有机杂质含量高的样品

时,效果难以保证。油田采集的土壤样品中可能含有高含量石油成分。蔡萍萍等^[9]在某原油田的废弃井场中采集的土壤,石油质量比达到(26 221 ± 1 503) mg/kg;李小利等^[10]采集的陕北燕沟油区土壤样品,油质量比更达到 131.2 g/kg。在 GC-MS

收稿日期:2018-10-12;修订日期:2019-11-01

基金项目:国家重点研发计划基金资助项目(2017YFF0209903)

作者简介:侯明韬(1990—),男,北京人,助理工程师,硕士,从事环境分析工作。

检测过程中,样品基质可能会对样品检测产生影响,导致结果的定性及定量准确度降低^[11-12]。

GC-MS/MS 法能在降低杂质干扰的同时提供低检出限,已有科研工作者使用 GC-MS/MS 检测不同基质中的多环芳烃,获得了满意的检出限及准确度测试结果^[13-15]。今使用 GC-MS/MS 测定石油污染土壤中的 10 种典型多环芳烃,并探讨其测定效果。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

岛津 GC-MS TQ 8040 型气相色谱-串联质谱仪,日本岛津公司;Thermo ASE 350 型溶剂快速提取仪,美国赛默飞世尔公司。

1 000 mg/L 的标准物质,包括萘烯、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、茚并[1,2,3-cd]芘、苯并[g,h,i]芘,北京坛墨质检科技有限公司;100 mg/L 的内标(菲-D₁₀和蒎-D₁₂,)及 2 000 mg/L 替代物(2-氟联苯和对三联苯-d₁₄,),上海安普实验科技股份有限公司;丙酮(色谱纯),Mreda 科技有限公司;正己烷(色谱纯),上海安普实验科技股份有限公司;无水硫酸钠、硅藻土(分析纯),国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器条件

程序升温条件为:初温 80 °C,以 20 °C/min 升温到 270 °C,保持 15 min。色谱柱采用岛津 Rxt-5 型色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),不分流进样,进样口温度 280 °C,进样量 1 μL。EI 源,离子源温度设为 230 °C,溶剂延迟时间为 5 min。

1.3 样品前处理与测定

试验土壤样品采集于中石化石油化工科学研究院内绿化带,样品经过初筛,去除杂质后,在实验室内与一定量原油混合、搅拌均匀后使用。样品于磨口棕色玻璃瓶中密封避光保存,保存温度 4 °C,保质期 10 d。

称取 10.0 g 样品,与 5.0 g 无水硫酸钠及适量硅藻土混合,放入不锈钢制提取罐中。在提取罐中加入 1 000 μL 以正己烷稀释后的替代物使用液(100 mg/L),用溶剂快速提取仪以丙酮-正己烷混合溶液(体积比为 1:1)为溶剂,于 100 °C 下对土壤提取。提取完成后,用量筒测量提取液体积,并取 800 μL 样品于进样瓶中,向其中加入 200 μL 内

标,在 1.2 条件下测定,计算土壤中多环芳烃质量比:

$$\rho = \frac{c \times V}{0.8 \times m \times w} \times 1\,000 \quad (1)$$

式中: ρ 为多环芳烃质量比,μg/kg; c 为提取液多环芳烃测定质量浓度,mg/L; V 为提取液体积,mL; m 为称样质量,g; w 为干物质占比,%。

2 结果与讨论

2.1 样品前处理方式优化

为模拟实际样品,用原油配制高石油含量的土壤作为试验材料,该土壤用《城市污水处理厂污泥检验方法》(CJ/T 221—2005)(以下简称《检验方法》)测定矿物油质量比为 145.8 g/kg,证明土壤中石油含量较高。按照多环芳烃检测标准的规定^[6],样品提取液测定前需要浓缩与净化。使用氮吹仪在 40 °C 下浓缩该提取液,经 40 min 浓缩后,得到约 3 mL 极为黏稠的黑色膏状物,其应难以浓缩的高碳数石油组分。试验曾尝试取少量上述膏状浓缩物,用正己烷溶解后,用 waters 硅胶净化柱(1.0 g 填料)净化样品,然而样品中石油成分含量远远超过了净化柱的净化能力,净化柱流出液颜色较深,样品净化效果有限,且长时间的浓缩将影响目标组分的回收率,故最终选择用仪器直接测定提取液。

2.2 质谱条件优化

配制 2 mg/L 的多环芳烃标准溶液,进行全扫描采集,确定待测组分的保留时间。参照标准,选择适宜的碎片离子作为定量离子及定性离子,将碎片离子采集时间分组后,对母离子碰撞产生的碎片离子进行全扫描,碰撞能范围为 3 eV ~ 45 eV,选择适宜的碰撞电压及响应强度大的两对离子,建立 MRM 方法,仪器条件优化结果见表 1。

2.3 采集模式对比

分别使用全扫描(SCAN)、选择离子监测(SIM)及多反应离子监测模式(MRM)测定 1.0 mg/kg 加标样品提取液,样品前处理按 1.3 所述。结果表明,与 MRM 模式下的标准溶液 TIC 谱图相比(图 1),全扫描(SCAN)及选择离子监测(SIM)测定结果杂峰多、峰形差,说明待测样品中干扰物与待测组分共流出明显,对杂峰进行检索,发现其主要为长链碳氢化合物。全扫描及碎片离子扫描模式下,待测组分识别率仅为 30% ~ 50%

(参考离子允许误差 $\pm 30\%$)。使用 MRM 模式采集的质谱图较为清晰,目标组分可全部识别,证明该方法可以有效降低样品中的杂质干扰。

2.4 标准曲线与方法检出限

用正己烷将标准物质配制成 20.0 mg/L 的多环芳烃混合标准中间液,移取一定体积该溶液于进样瓶中,加入一定量用正己烷稀释的替代物中间液(100 mg/L)及 200 μ L 用正己烷稀释的内标中间液(10 mg/L)后,用正己烷定容至 1 000 μ L,配制成 0.100 mg/L、0.200 mg/L、0.500 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L 的标准系列。以目标化合物与相应内标的峰面积响应值之比为

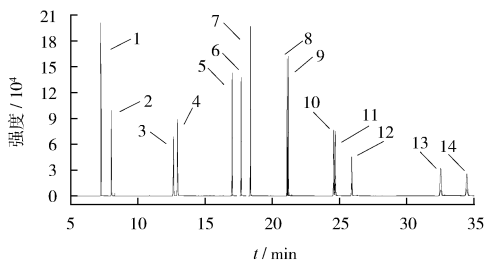
纵坐标,目标化合物与相应内标的质量浓度之比为横坐标,绘制标准曲线,结果见表 1。由表 1 可知,10 种多环芳烃及 2 种替代物的标准曲线线性相关系数 $R > 0.995$,表明各组分多环芳烃在上述试验条件下具有良好的线性关系。

以石英砂为空白样品,加标量为 100 μ g/kg,经前处理后,平行测定 7 次,计算测定结果的标准偏差 s ,按照 $MDL = t \times s$ 计算方法检出限,结果见表 1。由表 1 可知,各组分检出限为 5.00 μ g/kg ~ 15.8 μ g/kg,优于标准^[6]的检出限(80 μ g/kg ~ 170 μ g/kg)。

表 1 仪器条件优化结果

Table 1 Optimization results of instrument condition

化合物名称	保留时间 t/min	离子对质荷比(m/z)	碰撞能 Q/eV	标准曲线	R	检出限 $w/$ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)
2-氟联苯	7.250	172.0 > 170.2, 172.0 > 151.1	24,24	$Y = 1.073X + 0.290$	0.996 7	
萘烯	8.040	152.0 > 150.1, 152.0 > 126.0	30,27	$Y = 0.895X + 0.024$	0.999 4	8.76
菲-D ₁₀	12.665	188.0 > 160.2, 188.0 > 158.1	24,36			
蒽	12.990	178.0 > 176.1, 178.0 > 152.1	27,27	$Y = 1.031X + 0.019$	0.999 3	5.00
荧蒽	17.035	202.0 > 200.1, 101.0 > 88.1	33,12	$Y = 1.363X + 0.053$	0.999 0	6.08
芘	17.710	202.0 > 200.1, 101.0 > 88.1	36,9	$Y = 1.371X + 0.041$	0.999 3	7.85
对三联苯-d ₁₄	18.395	244.0 > 240.2, 244.0 > 160.2	30,42	$Y = 0.397X + 0.090$	0.997 3	
蒾-D ₁₂	21.130	240.0 > 236.2, 236.0 > 232.2	39,39			
苯并[a]蒽	21.230	228.0 > 226.1, 114.0 > 101.1	33,12	$Y = 1.139X + 0.074$	0.998 6	8.34
苯并[b]荧蒽	24.610	252.0 > 250.1, 250.0 > 248.0	36,42	$Y = 1.002X + 0.022$	0.998 4	15.8
苯并[k]荧蒽	24.720	252.0 > 250.1, 250.0 > 248.2	36,42	$Y = 1.030X + 0.014$	0.998 5	11.3
苯并[a]芘	25.960	252.0 > 250.0, 250.0 > 248.0	42,39	$Y = 0.730X - 0.026$	0.998 2	11.5
茚并[1,2,3-c,d]芘	32.620	276.0 > 274.0, 277.0 > 274.9	39,42	$Y = 0.745X - 0.097$	0.995 1	11.6
苯并[g,h,i]芘	34.580	276.0 > 274.0, 138.0 > 136.0	45,33	$Y = 0.681X - 0.091$	0.996 1	15.1



1—2-氟联苯; 2—萘烯; 3—菲-D₁₀; 4—蒽; 5—荧蒽; 6—芘;
7—对三联苯-d₁₄; 8—苯并[a]蒽; 9—蒾-D₁₂; 10—苯并[b]荧蒽;
11—苯并[k]荧蒽; 12—苯并[a]芘; 13—茚并[1,2,3-c,d]芘; 14—苯
并[g,h,i]芘。

图 1 标准溶液 TIC

Fig. 1 TIC chromatogram of standard solution

2.5 准确度与精密度

按 1.3 处理样品,对 2.1 中 10.0 g 富含原油的土壤做 3 个质量比水平(1.0 mg/kg、5.0 mg/kg 和

20 mg/kg)的加标回收试验。10 种多环芳烃本底测定值为 0.10 mg/kg ~ 1.27 mg/kg,替代物 2-氟联苯及对三联苯-d₁₄回收率为 66.3% 和 71.9%,符合质量控制的要求,测定结果可靠。3 个质量比水平的平均加标回收率分别为 43.1% ~ 107%, 50.3% ~ 109% 和 46.9% ~ 81.8%,6 次测定结果的 RSD 分别为 2.2% ~ 16.6%, 0.7% ~ 5.0% 和 0.1% ~ 1.9%,2 种替代物的回收率为 51.5% ~ 73.5%,满足标准对多环芳烃测定的质量控制要求(加标回收率 40% ~ 150%)。

2.6 实际样品测定

采集湖南某石化项目周边不同点位的土壤样品,编号为 S1—S4,参照《检验方法》测定样品中矿物油质量比(S1 为 3.34 g/kg, S2 为 7.41 g/kg, S3 为 25.5 g/kg, S4 为 25.7 g/kg),证明样品土壤中

存在不同程度的石油污染。用上述方法测定样品中的多环芳烃,结果见表2。

表2 实际土壤样品测定结果 $\mu\text{g}/\text{kg}$

化合物	S1	S2	S3	S4
萘	—	12.3	—	—
蒽	8.84	86.6	18.9	78.0
荧蒽	10.4	25.7	7.82	31.1
芘	14.0	167	31.8	300
苯并[a]蒽	10.9	57.2	10.8	51.9
苯并[b]荧蒽	—	67.8	—	55.3
苯并[k]荧蒽	—	17.7	—	—
苯并[a]芘	11.1	101	17.0	58.3
茚并[1,2,3-c,d]芘	—	49.0	—	35.1
苯并[g,h,i]芘	22.7	126	32.5	108

由表2可知,土壤中10种多环芳烃测定值为未检出~300 $\mu\text{g}/\text{kg}$,不同采样点位的土壤中多环芳烃含量有一定差异,其中芘、蒽、苯并[a]蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[a]芘、苯并[g,h,i]芘污染较为严重,虽然在部分土壤中测定值超过50 $\mu\text{g}/\text{kg}$,但目标组分皆低于文献[16]标准中对相应物质要求的筛选值。此外,对于低质量浓度的多环芳烃目标物,使用该方法也获得了清晰的质谱图及良好的监测结果。

3 结语

GC-MS/MS法测定石油污染土壤中多环芳烃,通过MRM监测模式,提高待测组分检测的灵敏度,在保证检出限的同时,避免了样品的浓缩,不仅简化了样品前处理步骤,也降低了杂质成分对检测的干扰。试验证明,该方法精密度高、准确度高,可用于石油污染土壤中多环芳烃的测定。

[参考文献]

[1] LIU Y, CHEN L, ZHAO J F, et al. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of rivers and an estuary in Shanghai, China[J]. Environ. Pollut., 2008,

154(2):298-305.

- [2] ZHANG W, ZHANG S C, CHAO W, et al. Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road runoff, dust, rain and canopy throughfall[J]. Environ. Pollut., 2008, 153(3): 594-601.
- [3] 张枝焕, 卢另, 贺光秀, 等. 北京地区表层土壤中多环芳烃的分布特征及污染源分析[J]. 生态环境学报, 2011, 20(4): 668-675.
- [4] WANG Y, LI X, LI B H, et al. Characterization, sources, and potential risk assessment of PAHs in surface sediments from near-shore and farther shore zones of the Yangtze estuary, China[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2012, 19(9): 4148-4158.
- [5] 环境保护部. HJ 784—2016 土壤和沉积物 多环芳烃的测定 高效液相色谱法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2016.
- [6] 环境保护部. HJ 805—2016 土壤和沉积物 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2016.
- [7] 宋洲, 方晓青, 汪欣, 等. 某地农田土壤及其潜在污染源中多环芳烃检测与评价[J]. 环境监测管理与技术, 2018, 30(5): 30-34.
- [8] 李晶, 祝琳琳, 王男, 等. 沈阳市大气PM_{2.5}中多环芳烃的污染特征及来源解析[J]. 环境监测管理与技术, 2019, 31(1): 24-28.
- [9] 蔡萍萍, 宁卓, 何泽, 等. 采油井场土壤微生物群落结构分布[J]. 环境科学, 2018, 39(7): 3329-3338.
- [10] 李小利, 刘国彬, 许明祥. 陕北油田土壤和地表水石油污染特征[J]. 水土保持研究, 2009, 16(5): 145-148.
- [11] 周珊, 赵立文, 雒丽娜. GC-MS-MS测定蔬菜中八种有机磷农药[J]. 环境化学, 2006, 25(6): 683-687.
- [12] 赵波, 黎玉清, 张素坤, 等. 气相色谱-三重四极杆串联质谱法检测环境空气中的多环芳烃[J]. 色谱, 2014, 32(9): 960-966.
- [13] 冯坤, 唐艳, 许浩楠, 等. GC/MS/MS法测定墙纸中的多环芳烃[J]. 辽宁化工, 2014, 43(7): 831-832, 836.
- [14] 王迪, 马晶, 李灏, 等. GC-MS/MS测定土壤中16种多环芳烃[J]. 环境化学, 2018, 37(3): 617-620.
- [15] 高翔云, 杨敏娜. 气相色谱-串联质谱法测定沉积物中多环芳烃[J]. 环境监测管理与技术, 2018, 30(3): 46-49.
- [16] 生态环境部, 国家市场监督管理总局. GB 36600—2018 土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准(试行)[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2018.

启事

本刊已加入《中国学术期刊(光盘版)》、万方数据-数字化期刊群、重庆维普中文科技期刊数据库,凡被录用的稿件将同时在相关数据库产品中进行网络出版或提供信息服务,其作者著作权使用费与本刊稿酬一并支付。如作者不同意将文章编入数据库,请在来稿中注明,本刊将做适当处理。