

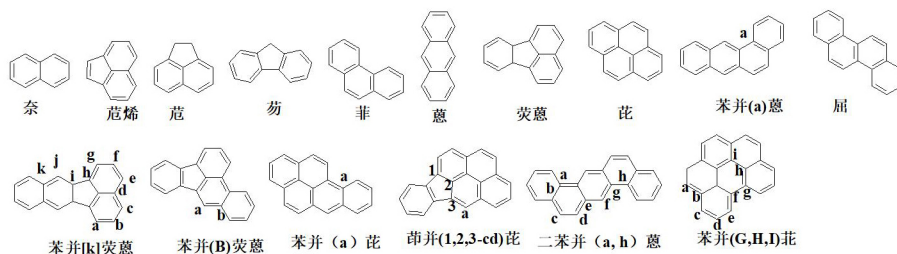
解决方案 水中16种多环芳烃类化合物的测定解决方案

关键词

全自动固相萃取；气相质谱；液相荧光；多环芳烃；Fotector Plus；Auto EVA-20Plus

介绍

多环芳烃(PAHs)是指具有两个或两个以上苯环以线性、角性或簇状排列的稠环化合物，其性质介于苯和烯烃之间，是一类广泛存在于环境中的重要化学污染物。PAHs按性质可分为两类：2-3个苯环的低分子量的芳烃，如萘、蒽、菲等易挥发的芳烃，对水生生物有一定毒性；4-7个苯环的高分子量芳烃，如芘、荧蒽等高沸点、不易挥发的芳烃，具有致癌、致畸、致突变作用。美国国家环境保护总署（USEPA）优先监控的水中16种PAHs，详见图1。



本文采用全自动固相萃取方法对水样中16种多环芳烃进行富集、净化，气相色谱-串联质谱（GC-MS）或者液相色谱的方法进行检测，实现了水中16种目标物的检测分析。采用加标回收的方式进行了方法验证，结果令人满意；该方法具有操作自动化、快速、具有高通量分析等优点。

1. 仪器与试剂

Raykol Fotector Plus 高通量全自动固相萃取仪

Raykol Auto EVA-20Plus 全自动平行浓缩仪
C18 固相萃取柱 (RayCure C18, 500 mg/6 mL, RC-204-16004)

GC-MS, Agilent 7890A/5975C 气相色谱/质谱联用仪

气相色谱柱: HP-5MS 气相色谱柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)

液相色谱 (HPLC): 具有可调波长紫外检测器或荧光检测器和梯度洗脱功能

液相色谱柱: 填料为 5 μm ODS, 柱长 25 cm, 内径 4.6 mm 的反相色谱柱或其他性能相近的色谱柱

甲醇 (HPLC), 二氯甲烷 (HPLC), 超纯水

2. 样品前处理

2.1 固相萃取净化条件

全自动固相萃取仪

Fotector Plus 高通量全自动固相萃取仪

序号	命令	溶剂	排出	流速 (mL/min)	体积 (mL)	时间 (min)
1	活化	正己烷	废液2	5	5	1.4
2	活化	DCM: 正己烷 (1: 1)	废液2	5	5	1.6
3	活化	CH3OH	废液2	3	7	2.8
4	活化	H2O	废液1	5	10	2.6
5	大体积上样		废液1	10	1050	157.8
6	气推		废液1	40	10	1.1
7	吹干					15
8	清洗注射泵	CH3OH		80	2	0.4
9	清洗注射泵	DCM: 正己烷 (1: 1)		80	1	0.4
10	洗脱	DCM: 正己烷 (1: 1)		1	5	5.6
11	暂停					2
12	气推			20	5	0.8
13	洗脱	DCM: 正己烷 (1: 1)		1	5	5.6
14	气推			20	5	0.8
15	结束					

图 2. Fotector Plus 水中多环芳烃固相萃取方法

3. 气相色谱-质谱联用仪条件

采用 SCAN 全扫描模式进行定性分析, SIM 选择离子模式进行定量分析, 选择离子见表 1。GC-MS 检

热线: 400-885-1816

网址: www.raykol.com

邮箱: info@raykol.com

固相萃取柱	C18 (RayCure, 500 mg/6 mL)
活化	甲醇
淋洗	纯水
洗脱	二氯甲烷: 正己烷 (1: 1)

2.2 样品制备与富集

取 1000 mL 纯水。加入 30 mL 丙酮助溶, 放入超声振荡 20 min (对于加标浓度过大的样品 >50 ng/L, 最后可通过洗瓶提高回收率)。活化: 固相萃取小柱分别用二氯甲烷, 甲醇, 超纯水各 10 mL, 以 5 mL/min 速度活化。上样: 以 10 mL/min 速度上样 1000 mL 样品。淋洗: 10 mL 水以 5 mL/min 速度淋洗柱子。吹干: 调节氮气压力为 20 psi, 时间为 10 min, 吹干小柱中残留的水分。洗脱: 用 10 mL 二氯甲烷正己烷 (1:1) 的混合溶液以 1 mL/min 速度洗脱。

气相方法浓缩: 采用 AutoEVA-20Plus 全自动平行浓缩仪, 于 35°C, 3 psi 条件下约缓慢氮吹浓缩至低于 1 mL, 用正己烷定容成 1 mL, 加入内标后, 进行 GC/MS 检测。

液相方法浓缩: 在上述基础上添加 3 mL 乙腈溶剂进行转溶, 氮吹至体积低于 1 mL, 再加入 3 mL 乙腈转溶, 氮吹定容至 1 mL, 将定容液转为乙腈相。

测条件: 进样口温度 260 °C, 不分流进样, 进样量 1.0 μL; 载气为高纯 He 气, 恒流模式, 流速为 1.0 mL/min; 电子轰击电离源 (EI), 离子源温度 230 °C,

接口(传输线)温度 280 °C,质量分析器温度 150 °C, 以 10 °C/min 速度升温至 200 °C, 保持 2 min; 以溶剂延迟时间 6 min。 5 °C/min 速度升温至 300 °C, 保持 2 min。

GC 程序升温程序:初始温度 60 °C,保持 1 min;

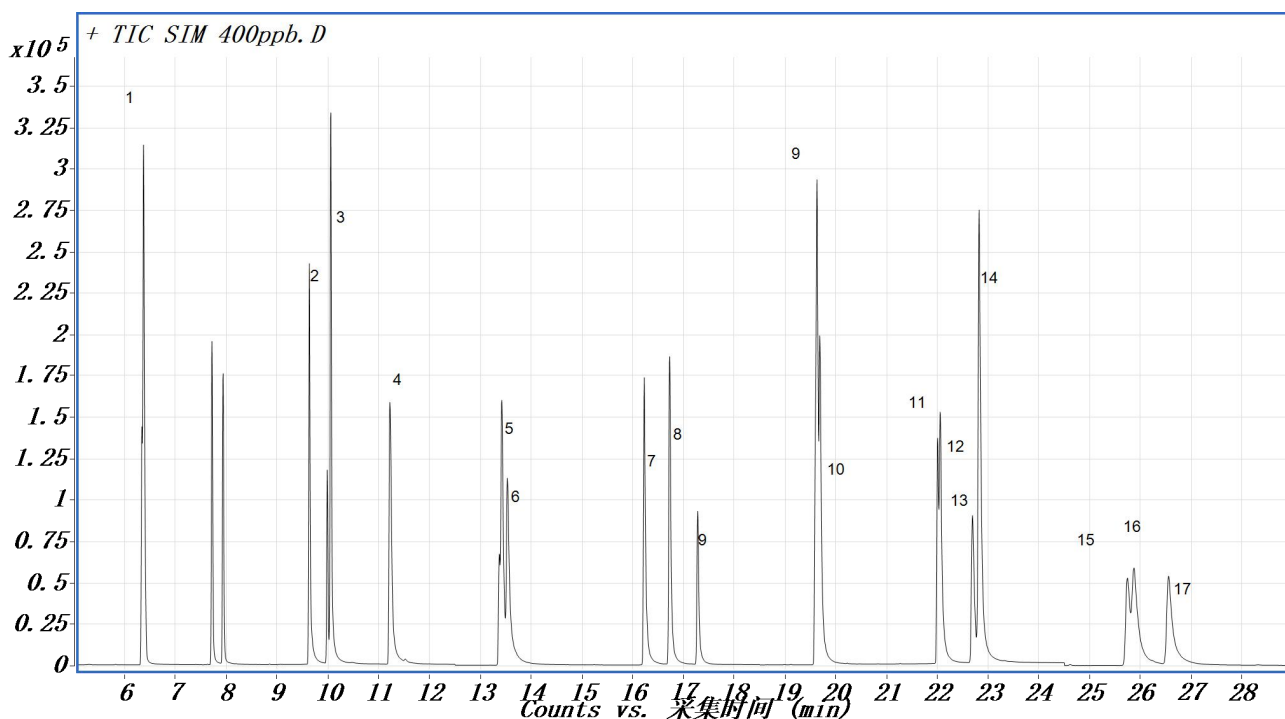
表 1.16 种多环芳烃的定量离子和定性离子

编号	中文名称	分子式	分子量	定量离子	离子 1	离子 2	离子 3
1	萘	C ₁₀ H ₈	128	128	127	129	102
2	茚烯	C ₁₂ H ₈	152	152	151	153	154
Su1	氘代茚	C ₁₂ D ₁₀	164	164	162	160	153
3	茚	C ₁₂ H ₁₀	154	154	153	152	155
4	芴	C ₁₃ H ₁₀	166	166	165	167	139
Su2	氘代菲	C ₁₄ D ₁₀	188	188	189	184	160
5	菲	C ₁₄ H ₁₀	178	178	176	179	152
6	蒽	C ₁₄ H ₁₀	178	178	176	179	152
7	荧蒽	C ₁₆ H ₁₀	202	202	200	203	101
8	芘	C ₁₆ H ₁₀	202	202	200	203	101
9	屈	C ₁₈ H ₁₂	228	228	226	229	114
Su3	氘代屈	C ₁₈ D ₁₂	240	240	228	236	120
10	苯并(a)蒽	C ₁₈ H ₁₂	228	228	226	229	114
11	苯并(b)荧蒽	C ₂₀ H ₁₂	252	252	250	253	126
12	苯并(k)荧蒽	C ₂₀ H ₁₂	252	252	250	253	126
13	苯并(a)芘	C ₂₀ H ₁₂	252	252	250	253	126
Su4	氘代芘	C ₂₀ D ₁₂	264	264	260	265	132
14	茚并(1,2,3-cd)芘	C ₂₂ H ₁₂	276	276	274	277	138
15	二苯(a,h)并蒽	C ₂₂ H ₁₄	278	278	276	279	139
16	苯并(g,h,i)芘	C ₂₂ H ₁₂	276	276	274	277	138

3.2 液相检测方法:

详细方法请见 HJ478-2009 标准方法中阐述。

3.3 气质联用色谱图



1 萘, 2 苊烯, 3 苊, 4 芴, 5 菲, 6 蒽, 7 荧蒽, 8 芘, S₀ 三联苯-D14, 9 屈, 10 苯并(a)蒽, 121 苯并(b)荧蒽, 12 苯并(k)荧蒽, 13 苯并(a)芘, 14 茚并(1,2,3-cd)芘, 15 二苯(a,h)并蒽, 16 苯并(g,h,i)芘

图 3. 16 种多环芳烃的色谱图 (400 ppb)

4. 方法可行性验证

为了验证该方法的回收率, 本实验向纯净水 (500 mL) 中加入上述 16 种邻苯二甲酸酯类的标准品 (20 μL, 1 mg/L) 进行加标回收验证 (n=3)。所示本实验采用四种多环芳烃的氘代物 (氘代苊, 氘代菲, 氘代屈, 氘代芘) 作为内标物, 在样品预

处理前加入对分析过程进行质量控制。水样加标回收率, 测试结果如下表。16 种 PAHs 的加标回收率为 78%~107%, 相对标准偏差 (n=3) 为 2%~7%; 替代物回收率在 78%~95% 之间, 相对标准偏差 (n=3) 在 2%~4%。四种替代物的回收率与同环数的多环芳烃的回收率相当, 在样品分析过程中, 以替代物等作为分析过程的质量控制。

表 2. 16 种多环芳烃的定量离子和定性离子

序号	名称简写	回收率 (%)				
		R1	R2	R3	Avg.	RSD (%)
1	萘	74.1	71.8	74.4	73.4	5.3
2	苊烯	73.8	78.0	74.7	75.5	3.9
3	氘代苊	81.3	78.6	81.5	80.5	2.5
4	苊	71.9	76.3	79.2	75.8	3.8
5	芴	78.5	81.6	77.6	79.2	4.7
6	氘代菲	95.7	89.7	95.0	93.5	3.4
7	菲	93.1	89.1	87.8	90.0	5.2
8	蒽	95.6	87.9	91.3	91.6	3.8
9	荧蒽	85.6	97.3	94.2	92.4	3.4

10	芘	100.5	93.7	98.4	97.5	3.7
11	屈	95.0	87.8	90.7	91.2	4.3
12	甑代屈	94.3	85.4	88.1	89.3	4.3
13	苯并(a)蒽	94.5	85.3	88.7	89.5	4.8
14	苯并(b)荧蒽	93.2	95.7	92.8	93.9	5.5
15	苯并(k)荧蒽	96.9	93.4	92.1	94.1	7.2
16	苯并(a)芘	91.5	102.3	95.6	96.5	4.6
17	甑代芘	89.0	83.6	85.9	86.2	3.6
18	茚并(1,2,3-cd)芘	92.7	93.5	103.3	96.5	5.9
19	二苯(a,h)并蒽	98.5	106.9	108.4	104.6	6.3
20	苯并(g,h,i)芘	90.3	92.8	92.5	91.9	4.5

5. 解决方案的优势

Fotector Plus 高通量全自动固相萃取仪能同步进行 6 个样品处理，自动连续处理 60 个样品，从活化、上样、淋洗到洗脱等多种基础命令全部实现自动化，大大提高了仪器精度和可靠性，保证了回

收率。

Auto EVA-20Plus 全自动平行浓缩仪可自动完成对小体积样品的快速，平行浓缩。



全自动固相萃取仪
净化



全自动平行浓缩仪
浓缩



睿科集团股份有限公司
RayKol Group Corp., Ltd.

自动化样品前处理解决方案领先供应商

网址: www.raykol.com

电话: 400-885-1816

邮箱: info@raykol.com



本文中的信息、说明和技术指标如有变更, 恕不另行通知

© 睿科集团股份有限公司

2020年5月版