

睿科全自动固相萃取仪 (Auto SPE-06C) 分析水中 16 种 PAHs

戴相辉¹, 游明华¹, 孙广大²

(1.睿科仪器(厦门)有限公司, 福建, 厦门, 361000; 2. 厦门大学环境科学研究中心, 福建, 厦门, 361005)

摘要: 本方法参照中华人民共和国国家环境保护标准 HJ/T 478-2009[代替 GB 13198-91]^[1], 采用睿科全自动固相萃取仪 Auto SPE-06C, 应用 C18 柱萃取, 气相色谱-串联质谱法 (GC/MS) 检测水中 16 种 PAHs。水样加标浓度为 0.2 μg/L 时, 16 种 PAHs 的加标回收率为 79%~97%, 相对标准偏差 (n=3) 为 2%~7%, 方法检测限为 0.0002μg/L。并将所建方法成功应用于饮用水和地表水中目标物的检测分析, 该方法实现了水样富集等前处理过程的自动化, 具有较好的重现性, 实现多样品的高通量分析。

关键词: 多环芳烃 (PAHs) 全自动固相萃取仪 Reeko Auto SPE-06C GC/MS

简介

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^[2]。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^[3]。美国国家环境保护总署 (USEPA) 优先监控的水中 16 种 PAHs, 详见表 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) 方法进行检测^[4], 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. 试剂、仪器及其器材

1.1 试剂

16 种 PAHs 的混合标准溶液丙酮为溶剂适当稀释而成(浓度为 4 ppm), 4 种替代物(浓度为 4 ppm), 1 种内标物(氘代芘, 浓度为 4 ppm) 配制后于 -4 °C

的冰箱中避光保存。二氯甲烷(色谱纯, TEDIA); 甲醇(色谱纯, TEDIA); 丙酮(色谱纯, TEDIA); 氯化钠(分析纯)。

1.2 仪器及耗材

Auto SPE-06C 自动固相萃取仪 (Reeko); C18 固相萃取小柱, 1000mg/6mL (J.B), 气相色谱-串联质谱 7890A-5975C (Agilent, 美国), EI 源; 气相色谱柱为: CP8947 50m×250μ m×0.25μ m (Varian, 美国)。

2. 实验方法

2.1 前处理方法

2.1.1 制样: 取 1000mL 纯水。加入一定量的 PAHs 混合标准溶液以及替代物。加入 5g NaCl, 10mL 甲醇, 摇匀备用。

2.1.2 活化: 固相萃取小柱分别用二氯甲烷, 甲醇, 超纯水各 10mL, 以 5mL/min 速度。

2.1.3 上样: 以 10mL/min 速度上样 1000mL 样品。

2.1.4 淋洗: 10mL 水以 5mL/min 速度淋洗柱子。

2.1.5 吹干: 调节氮气压力为 20psi, 时间为 15min, 吹干小柱中残留的水分。

2.1.6 洗脱: 用 10mL 二氯甲烷以 2mL/min 速度洗脱。

2.1.7 浓缩：洗脱液于 40℃，5psi 条件下约 7min 浓缩至低于 1mL，用二氯甲烷定容成 1mL，进 GC/MS 检测。

No.	Operation Name	Solvent	Flow Rate (ml/min)	Vol. (ml)	Time (min)	Waste	Demo
1	Condition the cartridge	二氯甲烷	5.0	10	12.0	Solvent	<input type="checkbox"/>
2	Condition the cartridge	甲醇	5.0	10	12.0	Solvent	<input type="checkbox"/>
3	Condition the cartridge	水	5.0	10	12.0	Solvent	<input checked="" type="checkbox"/>
4	Gas push B						<input type="checkbox"/>
5	Load the sample		10.0	1010	101.0		<input type="checkbox"/>
6	Rinse the cartridge	水	5.0	10	12.0	Solvent	<input type="checkbox"/>
7	Gas push out						<input type="checkbox"/>
8	Gas push out						<input type="checkbox"/>
9	Dry the cartridge				15.0		<input type="checkbox"/>
10	Elute the sample	二氯甲烷	2.0	10	30.0		<input type="checkbox"/>
11	Gas push out						<input type="checkbox"/>
12	Gas push out						<input type="checkbox"/>
13	End				194.0		<input type="checkbox"/>
14							<input type="checkbox"/>

图 1. Reeko Auto SPE-06C 固相萃取程序

2.2 标准系列浓度

取 16 种 PAHs 的混合标准溶液 (4ppm)，用丙酮稀释成 0.5ppm, 0.2ppm, 0.1ppm, 0.05ppm, 0.02ppm, 0.01ppm, 并加入 4 种替代物(浓度为 4 ppm) 50μ L。

2.3 GC-MS 仪器条件

GC-MS 检测条件：进样口温度 270 °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 1.5 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，选择离子监测模式 (SIM)，电子倍增器检测电压 859V。

3. 讨论

3.1 16 种 PAHs 的 GC-MS 条件的优化

GC 程序升温程序：初始温度 60 °C，保持 1 min；以 20 °C/min 速度升温至 180 °C，保持 2 min；以 8 °C/min 速度升温至 220 °C，保持 2 min；以 5 °C/min 速度升温至 270 °C，保持 10 min；以 10 °C/min 速度升温至 300 °C，保持 8 min。16 种 PAHs 的特征离子与定量离子见表 1，分离效果见图 2，可以看出，使用建立的 GC-MS 方法能够实现 16 种 PAHs 较好的分离和定性、定量分析。

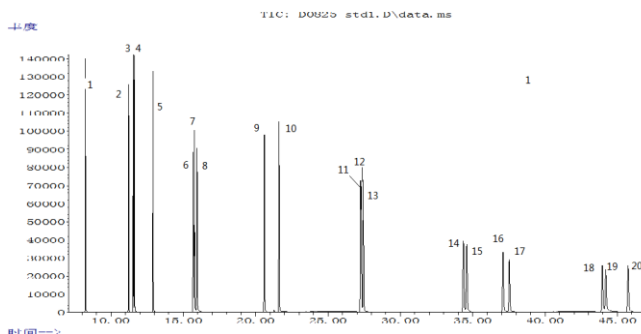


图 2. 16 种多环芳烃的 GC-MS-SIM 谱图 (各编号对应目标物名称请见表 1)

表 1. 16 种多环芳烃及其替代物 GC-MS 特征离子

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	萘烯	C ₁₂ H ₈	152	152	151	153	154
Su1	氘代萘	C ₁₂ D ₁₀	164	164	162	160	153
3	苊	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 回收率测定

本实验采用四种多环芳烃的氘代物 (氘代萘, 氘代菲, 氘代屈, 氘代芘) 作为替代物, 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, 见表 2, 结果显示:

(1) 结果显示, 对于高环的 PAHs, 由于其水溶性非常差, 易于在样品瓶壁上吸附, 在全自动固相萃取仪将水样抽干后, 用 10mL 二氯甲烷清洗瓶壁, 浓缩后进行同样样品分析, 其吸附量在 0%~52.05%, 即表明瓶壁吸附对回收率有较大影响, 因此, 在样品分析过程及回收率实验过程中, 全自动固相萃取仪程序设定中, 在水样抽干后, 加有自动暂停程序,

在样品瓶中加入 10mL 二氯甲烷，通过样品泵输入样品收集管中，再进行浓缩、定容，GC-MS 检测。

表 2. 16 种 PAHs 加标回收率 (0.2 μ g/L)

序号	名称简写	回收率 (%)				
		R1	R2	R3	Avg.	RSD(%)
1	苯	94	87	97	93	5
2	萘	83	78	84	82	3
3	九代萘	81	78	81	80	2
4	蒽	81	76	81	79	3
5	芴	88	81	87	85	4
6	九代菲	95	89	95	93	3
7	菲	103	93	103	100	5
8	蒽	95	87	91	91	3
9	荧蒽	105	97	104	102	3
10	苊	100	93	98	97	3
11	屈	95	87	90	91	4
12	九代屈	94	85	88	89	4
13	苯并(a)蒽	94	85	88	89	4
14	苯并(b)荧蒽	93	83	85	87	5
15	苯并(k)荧蒽	99	83	92	91	7
16	苯并(a)苊	91	82	85	86	4
17	九代苊	89	83	85	86	3
18	茚并(1,2,3-cd)苊	92	83	83	86	5
19	二苯(a,h)并蒽	98	86	88	90	6
20	苯并(g,h,i)苊	90	82	82	85	4

(2) 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。

3.3 Auto-SPE 的应用

3.3.1 低环化合物容易挥发，所以在氮气浓缩的时候，应控制氮气的流量，以排除浓缩过程中的损失，在使用 Auto SPE-06C 自带的浓缩功能时，可通过压力控制表，对气流量进行控制。

3.3.2 水中高环的 PAHs 易于在样品瓶瓶壁上吸附，采取的解决方案是，在水样制备时，准确量取一定体积的水样，设定上样体积略大于 1L，以确保水样能够完全被抽干，采用自动暂停功能，对样品瓶壁用一定量的二氯甲烷进行清洗。

3.2.3 Auto SPE-06C 可以实现样品处理自动化，在白

天和晚间都可实验样品的处理，通过样品分析时间的计算，即每批 (6 份) 样品的分析周期约 3.5h，在正常工作时间可实现两批样品的分析，同时晚间可设定好程序，可以在程序第一行加入 Auto Start Pause 一定时间后进行运行，次日即可获得处理后样品，以此计算在 24h 内可实验 3 批样品，即 18 份样品的分析，因此大大提高了分析通量。

4. 结论

采用 Reeko Auto SPE-06C 全自动固相萃取仪装置，参照 HJ/T 478-2009 标准方法，采用基底加标回收率对该方法进行验证，结果表明：16 种 PAHs 回收率在 79%~136%之间，相对标准偏差 (n=3) 在 2%~7%；能够较好地满足水中痕量 PAHs 的分析要求；同时该方法较标准方法具有更好地自动化处理、减少了人员操作时间的投入，并提高了样品的分析通量。

5. 参考文献

- [1] 中华人民共和国国家环境保护标准 HJ/T 478-2009[代替 GB 13198-91] [S]. 水质 多环芳烃的测定 液液萃取和固相萃取高效液相色谱法.
- [2] Harvey R.G.. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons [M]. Wiley Press:New York,1996.
- [3] Arcos J.C.and Argus M.G..Chemical induction of Cancer.Structural bases and biological mechanisms [M].Academic Press,New York,1975, Vol.IIA.
- [4] USEPA method 525.2. Determination of organic compounds in drinking water by liquid-solid extraction and capillary column gas chromatography/ mass spectrometry[R]. Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA, 1995.