

加速溶剂萃取凝胶色谱净化气相色谱-质谱联用测定土壤中多环芳烃

王志¹ 李洁 李振国

(大连市环境监测中心 辽宁省大连市沙河口区连山街58号 116023)

摘要 土壤样品经过加速溶剂萃取仪与凝胶色谱净化浓缩提纯处理后, 用气相色谱-质谱联用仪测定土壤中多环芳烃。

关键词 多环芳烃; 加速溶剂萃取; 凝胶色谱; 气相色谱-质谱法

中图分类号: O657.63

文献标识码: B

文章编号: 1004-8138(2009)04-0831-03

1 前言

多环芳烃(PAHs)主要产生于矿物和有机物的不完全燃烧所生成的可能致癌的一类化合物。这类化合物大量存在于我们的环境中, 需要有可靠、灵敏、耐用的分析方法分析这类物质。气相色谱-质谱法(GC/MS)是分离鉴别多环芳烃最有效的方法之一。在环境样品监测中, 固体样品的前处理远比液体和气体样品复杂。特别是样品前处理在很大程度上决定着分析结果的代表性和可靠性。在以往的数年中, 人们做了多种尝试以期找到一种高效、快捷的方法以取代传统萃取方法, 美国环保局(EPA)制定加速溶剂萃取的方法(Accelerated Solvent Extraction 简称 ASE) 3545A 是利用高温、高压原理用有机溶剂对所萃取物质进行的一种高效、低污染、回收率高的一种新型萃取技术, 其突出的优点是有机溶剂用量少、快速、损失少、萃取完全。

2 实验部分

2.1 仪器和设备

ASE300 加速溶剂萃取仪(美国戴安公司), 配有12个66mL的萃取池;

AIM3310 凝胶净化色谱(GPC)(美国J2 Scientific公司), 有两通道, 一个为独立浓缩, 另一个为在线净化浓缩;

GC7890N 气相色谱仪(美国安捷伦科技有限公司);

MSD5975C 质谱仪(美国安捷伦科技有限公司);

石英毛细柱(美国安捷伦科技有限公司 DB-5, 30m×0.25mm, 0.25μm 膜厚窄口径柱)。

2.2 试剂

二氯甲烷、正己烷、乙酸乙酯、丙酮、环己烷(均为农残级);

无水硫酸钠, 硅藻土;

十二烷(农残级);

¹ 联系人, 手机: (0) 13322290198; E-mail: dlwangzhi@dl.cn

作者简介: 王志(1975—), 男, 沈阳市人, 工程师, 主要从事环境监测工作。

收稿日期: 2008-12-13; 接受日期: 2009-01-04

载气: 氮气(N_2)纯度 $\geq 99.999\%$;

16 种多环芳烃的标准溶液: 萘 naphthalene、苊 acenaphthylene、二氢苊 acenaphthene、芴 fluorene、菲 phenanthrene、蒽 anthracene、荧蒽 fluoranthene、芘 pyrene、苯并[a]蒽 benzo(a)anthracene、屈 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 dibenz(a,h)anthracene、苯并[ghi]芘 benzo(ghi)perylene。

2.3 实验方法

2.3.1 萃取

称取 20g 左右的土壤样品,并用硅藻土充分混合均匀,把混合后的土壤样品放置于 66mL 的萃取池中,加入替代物标准溶液(如果使用的),盖好盖子之后置于戴安加速溶剂萃取仪圆盘式传送装置,该装置自动将萃取池送入加热炉腔。萃取池中开始注入溶剂,加热加压,达到设定温度后,萃取池在炉腔中按设定的时间恒定温度和压力,萃取之后分析物及溶剂自动经过过滤进入收集瓶(收集瓶中事先放入少量无水硫酸钠),萃取池中被注入新鲜的溶剂并用氮气吹扫,完成后萃取池返回圆盘传送装置,下一个样品开始被萃取。

加速溶剂萃取的参数设定^[1]:

温度: 100℃;

压力: 1.05×10^7 Pa;

萃取溶剂: 丙酮和二氯甲烷(1:1)混合;

静态萃取时间(Static): 5min;

静态萃取次数: 2 次。

2.3.2 凝胶色谱净化

凝胶净化利用凝胶自身为多孔微粒的特性,溶剂在一定的流速下,通过体积排阻的方式,使大分子先流出,小分子后流出,从而达到分离净化的目的。凝胶净化为纯物理过程,其中不涉及样品分子与凝胶的化学作用过程。因此由其原理可知,凝胶分离只是与被分离物质的分子量的大小有关,与其化学性质无关。

(1) 独立浓缩过程: 将经过加速溶剂萃取仪出来的萃取液(约 120mL)转入 GPC 样品瓶中,每个加入 10LL 的十二烷后,采用蒸干更换溶剂的方式,将 ASE 处理出来的以丙酮二氯甲烷(1:1)为溶剂的有机样品体系换为以乙酸乙酯环己烷(1:1)为溶剂的有机样品体系,体积由原来的 120mL 丙酮二氯甲烷溶液浓缩至 5mL 的乙酸乙酯环己烷溶液。

(2) 凝胶净化: 体系流速: 4.7mL/min, 流动相为乙酸乙酯和环己烷(1:1)。取 8.5min 到 30min 这段时间流出的溶剂进行浓缩,采取蒸干更换溶剂的模式,最后将样品浓缩,以正己烷定容至 1mL,待测定。

2.3.3 样品的测定

2.3.3.1 气相色谱条件^[2]

色谱条件: 40℃(4min) $\rightarrow$ 10℃/min $\rightarrow$ 280℃(15min);

进样方式: 脉冲不分流进样,进样脉冲压力 1.7×10^5 Pa,截至时间 0.5min;

进样口温度: 300℃;进样量: 1LL;柱流量: 1.0mL/min。

2.3.3.2 质谱条件

扫描范围: 35—500amu,扫描速度: 0.6—2s/scan,

离子源: EI 源; 离子化能量: 70eV;

电子倍增器电压: 与调谐电压一致。

3 结果与讨论

多环芳烃特别是大分子量的多环芳烃很容易吸附于色谱仪的活性或冷的表面上。而且在分流处大分子量的多环芳烃易于产生歧视现象, 从而进一步减少高沸点化合物进入色谱柱的量。所以大分子量的多环芳烃随分子量的增加灵敏度和响应值会下降。由于仪器灵敏度的问题和低浓度多环芳烃会损失, 许多实验室使用选择离子检测(SIM)对多环芳烃进行校准。在以往的分析, 选择离子检测不利于化合物的进一步确认, 特别是对于非目标多环芳烃化合物的检测。比如, 苯并[e]芘。膜厚 0.25 μm 的色谱柱有最快的分析速度, 但同时牺牲了分辨率和柱容量。而 1.0 μm 的色谱柱提供最大的容量但耗时最长。0.5 μm 膜厚的色谱柱有最好的速度与容量均衡。将进样口温度从 250 $^{\circ}\text{C}$ 提高到 300 $^{\circ}\text{C}$, 以便降低化合物在衬管表面上的吸附。使用脉冲进样技术, 把多环芳烃的重组分定量地转移到色谱柱中, 尽可能减少进样口的歧视现象。经过凝胶色谱净化的色谱图杂峰干扰很少, 峰形更加锐利, 便于定性定量分析。

提高萃取温度使溶剂溶解待测物的容量增加, 降低溶剂的粘度, 降低溶剂和样品基体之间的表面张力, 增加了溶剂进入样品基体的扩散, 从而大大地降低了溶剂的使用量。由于萘的沸点较低, 过高的萃取温度使得萘的回收率低^[3]。液体的沸点一般随压力的升高而提高。增加压力, 提高了溶剂的沸点, 使溶剂在较高的温度下仍保持液态, 加大了对溶质的溶解能力提高了萘的回收率。同时, 在加压状态下, 可将溶剂迅速加到萃取池和收集瓶中, 提高工作效率。样品通过 GPC 浓缩时, 在低真空下低沸点的挥发性多环芳烃损失可达 10% 以上。所以浓缩时要设合适的温度和压力。浓缩杯最高温度不超过 30 $^{\circ}\text{C}$, 杯内压力不小于 $3.04 \times 10^4 \text{Pa}$ 。

参考文献

- [1] U. S. EPA. Pressurized Fluid Extraction(PFE)[S]. U. S. EPA Method 3545A. US:EPA. 2000.
- [2] U. S. EPA. Semivolatile Organic Compounds by GAS Chromatography/ Mass Spectrometry(GC/MS) U. S. EPA Method 8270D. US: EPA, 1998.
- [3] 牟世芬, 刘克纳, 阎炎等. 加速溶剂萃取技术及其在环境分析中的应用[J]. 环境化学, 1997, 16(4): 387—391.

Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil by GC/MS with Accelerated Solvent Extraction and Gel Permeation Chromatographic Cleanup

WANG Zhi LI Jie LI Zhen-Guo

(Dalian Environmental Center, Dalian, Liaoning 116023, P. R. China)

Abstract The Polycyclic Aromatic Hydrocarbons(PAHs) in soil were pretreated by Accelerated Solvent Extraction(ASE) and gel permeation chromatograph(GPC), and determined by GC/MS.

Key words PAHs, ASE, GPC, GC/MS