

固相萃取 GC-MS/MS 法测定海水中多环芳烃研究

李文文^{1,2}, 唐道军^{1*}, 张蓉蓉¹, 陆茵², 孙爱丽¹, 张泽明¹, 庞林江³

(1.宁波大学 海洋学院, 浙江 宁波 315832; 2.宁波大学 食品与药学学院, 浙江 宁波 315832;

3.浙江农林大学 农业与食品科学学院, 浙江 杭州 311300)

摘要: 建立了同时测定海水中 10 种多环芳烃的精确定量检测方法. 利用固相萃取 GC-MS/MS 法, 确定 10 种多环芳烃的色谱分离条件和质谱定性、定量离子. 通过比对不同固相萃取柱和萃取条件对多环芳烃的萃取效果发现 C18 为最佳固相萃取柱, 最佳洗脱溶剂为二氯甲烷. 同时, GC-MS/MS 采用多反应监测模式(MRM)及内标法定量, 该方法的线性范围为 $1.0\sim 200.0\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 检出限为 $0.01\sim 0.08\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 加标回收率为 $83.0\%\sim 108.7\%$, 相对标准差小于 6.5% . 表明该方法具有较好的准确度和精密度, 最后将其应用于象山港海水中多环芳烃的测定, 10 种多环芳烃的检出率为 100% .

关键词: 气相色谱-三重四极杆质谱联用法; 多环芳烃; 固相萃取; 海水

中图分类号: X834

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2021) 04-0015-06

多环芳烃(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)是一类含有 2 个或 2 个以上苯环结构的碳氢化合物^[1], 其来源广泛, 物理化学性质稳定, 且不易降解, 易在生物体内蓄积, 引起生物体致癌、致畸、致突变^[2-3]. 研究表明, PAHs 普遍存在于大气、土壤、水体和沉积物中, 是一种典型的具有持久性的有机污染物(Persistent Organic Pollutants, POPs)^[4]. 目前已被发现的 PAHs 大约有 200 多种, 有 16 种被美国环保局(EPA)列为优先控制污染物^[5]. 我国也将 7 种 PAHs 列入水中优先监测污染物目录^[6], 其中苯并[a]芘(Benzo(a)pyrene, BaP)作为第 1 个被发现的多环芳烃类环境化学污染物, 具有很强的致癌性, 已成为衡量 PAHs 含量的标志物^[7]. PAHs 能通过多种途径, 如工业废水和生活污水排放、雨水淋溶、地表径流、石油泄漏事故以及空气干湿沉降等进入海水环境介质中, 对海洋生态环境以及水生生物体造成严重的威胁.

目前, 水体中 PAHs 的检测方法主要有气相色谱-质谱联用法(GC-MS)^[8]、气相色谱-串联质谱法

(GC-MS/MS)、高效液相色谱法(HPLC)^[9]、液相色谱-质谱联用法(LC-MS)等. 然而, 海水环境介质复杂、基质干扰物多, 且 PAHs 的含量为痕量级别, 检测 PAHs 有一定难度, 因此选择合适的富集净化和检测方法尤为重要. PAHs 的前处理方法主要有液液萃取(Liquid Liquid Extraction, LLE)^[10]、固相萃取(Solid Phase Extraction, SPE)^[10]、固相微萃取(Solid Phase Microextraction, SPME)^[10]等. 通常, 液液萃取操作繁琐、费时、有机试剂消耗量大、易产生污染, 在实际样品的检测中效率较低; 而固相萃取具有操作简单、有机试剂用量少、富集倍数高、净化效果好等优点, 在海水痕量有机化合物的前处理中具有较大优势. 同时, GC-MS/MS 具有灵敏度高、选择性好等优点. 刘金玉等^[11]建立了 SPE-GC-MS 法, 可同时测定海水中多环芳烃和邻苯二甲酸酯类, 优化得出了 C18 SPE 柱为最佳的固相萃取小柱. 赵利容等^[12]通过对 C18 SPE 柱的活化、干燥和洗脱等过程的优化提高了固相萃取法测定水中 PAHs 的富集效率, 优化后的方法在流沙湾海水

收稿日期: 2020-06-07.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journalg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 国家自然科学基金(31772856); 浙江省重点研发计划项目(2020C02023); 宁波大学研究生科研创新基金(IF2020153).

第一作者: 李文文(1992-), 女, 河南洛阳人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 食品安全. E-mail: liwenwen1955@163.com

*通信作者: 唐道军(1984-), 男, 湖南永州人, 实验师, 主要研究方向: 水产实验技术. E-mail: tangdaojun@nbu.edu.cn

样品的检测中取得了较好效果。

本文采用固相萃取技术,通过对固相萃取柱的选择及洗脱溶剂的优化,建立了 C18 SPE 柱和 GC-MS/MS 联用同时测定海水中 10 种 PAHs 的方法。实验结果表明,该方法获得了较低的检出限和较高的回收率,有效提高了检测的准确度和灵敏度,并成功检测了实际海水样品中 PAHs 的残留,为检测海水中 PAHs 污染提供了参考。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

实验采用的仪器: Agilent 7890B-7000D 型气相色谱-三重四级杆串联质谱仪(美国 Agilent Technologies 公司);固相萃取仪(美国 Supelco 公司);HSC-12B 型氮吹仪(天津恒奥科技发展有限公司);UPT-11-10T 型纯水仪(四川优普超纯科技有限公司);Vortex 3 型涡旋混匀器(德国 IKA 公司);C18 固相萃取柱、HLB 固相萃取柱($500\text{ mg}\cdot(6\text{ mL})^{-1}$)(上海安谱实验科技股份有限公司)。

实验采用的试剂: 甲醇、二氯甲烷、丙酮、正己烷(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);正己烷(色谱纯,上海安谱实验科技股份有限公司);多环芳烃混合标准品 $2\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、内标液(氘代菲、氘代蒽、氘代芘) $2\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (美国 o2si 公司)。

1.2 标准溶液的配制

多环芳烃标准储备液($20.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)配置: 准确量取 $100.0\text{ }\mu\text{L}$ 多环芳烃标准溶液于 10 mL 容量瓶中,用正己烷稀释至刻度,混匀,在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱中密封保存备用。

混合内标标准储备液($20.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)配置: 准确量取 $100.0\text{ }\mu\text{L}$ 混合内标液于 10 mL 容量瓶中,用正己烷稀释至刻度,混匀,在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱中密封保存备用。

混合内标标准应用液($1.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)配置: 准确量取 $50.0\text{ }\mu\text{L}$ 混合内标标准储备液于 1 mL 容量瓶中,用正己烷稀释至刻度,混匀,在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱中密封保存备用。

标准工作溶液配置: 取适量多环芳烃标准储备液,用正己烷逐级稀释定容,加入 $100.0\text{ }\mu\text{L}$ 混合内标标准应用液,配制成 1.0 、 10.0 、 20.0 、 50.0 、 100.0 、 $200.0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的混合标准系列工作溶液。

1.3 样品采集与保存

海水样品采自象山港海域。使用有机玻璃采水器采集样品于棕色玻璃采样瓶中,采样瓶完全注满,并且倒置无气泡。采样完成后,尽快送回实验室,在 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 环境下避光阴暗保存。所有样品在 7 d 内完成萃取。

1.4 样品前处理

海水样品用抽滤装置经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 玻璃纤维滤膜过滤后,准确量取 500.0 mL ,加 5.0 mL 甲醇平衡;然后加入 $20.0\text{ }\mu\text{L}$ 混合内标标准应用液,混匀。依次用 10 mL 二氯甲烷、 10 mL 甲醇和 10 mL 纯水以 $1\text{ 滴}\cdot\text{s}^{-1}$ 速度活化 C18 固相萃取柱,当活化溶剂液面接近柱填充物时,以 $5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率开始上样,待上样即将完成,即液面接近柱填充物时加入 10 mL 纯水淋洗,抽干小柱 30 min ;最后用 15 mL 二氯甲烷洗脱,初始洗脱时浸泡柱子 5 min ,洗脱速度为 $1\text{ 滴}\cdot\text{s}^{-1}$ 。收集洗脱液,采用氮吹仪室温吹至近干,以 $200\text{ }\mu\text{L}$ 正己烷复溶,过 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 有机相滤膜后,上机检测。

1.5 仪器条件

色谱条件: DB-5MS 型毛细管色谱柱($30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$),不分流模式进样,进样体积 $1.0\text{ }\mu\text{L}$,载气为高纯 He(纯度 $>99.999\%$),流速 $1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,进样口温度 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。程序升温条件为:初始温度 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$,保持 2 min ,以 $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$,再以 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$,保持 5 min 。

质谱条件: 电子轰击离子源(EI) 70 eV ,离子源温度 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$,传输线温度 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$,四极杆温度 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$,溶剂延迟时间 4 min ,采用多反应监测模式(MRM),碰撞气体为高纯氮气,多环芳烃化合物的保留时间、定性离子对、定量离子对及碰撞能见表 1。

2 结果与结论

2.1 GC-MS/MS 条件的优化

使用 GC-MS/MS 可以对目标化合物进行分离、鉴定和精准定量。采用 MRM 监测模式,选用多对特征离子以增强目标化合物的结构解析、定性和抗干扰能力,且定量分析时具有灵敏度高、选择性强等优点,适合分析复杂基质样品中的痕量有机污染物,分析结果准确可靠。

首先,在全扫描(Full Scan)模式下分别采用不

表 1 多环芳烃的 GC-MS/MS 参数

多环芳烃	保留时间/min	定量		定性	
		离子对	碰撞能/eV	离子对	碰撞能/eV
芴 FLU	9.641	166.1>165.1	15	165.1>164.0	20
菲 PHE	11.007	178.1>152.1	20	178.1>176.1	40
蒽 ANT	11.093	178.1>152.1	30	178.1>176.1	35
荧蒽 FLT	13.377	202.0>200.0	40	202.0>199.0	45
芘 PYR	13.937	202.0>200.0	40	202.0>199.0	45
苯并[a]蒽 BaA	17.674	228.1>226.1	30	113.0>112.2	10
蒎 CHR	17.795	228.1>226.1	30	113.0>112.2	10
苯并[b]荧蒽 BbF	21.574	252.1>250.1	40	250.1>248.1	35
苯并[k]荧蒽 BkF	21.676	252.1>250.1	40	250.1>248.1	35
苯并[a]芘 BaP	22.714	252.1>250.1	40	250.1>248.1	35

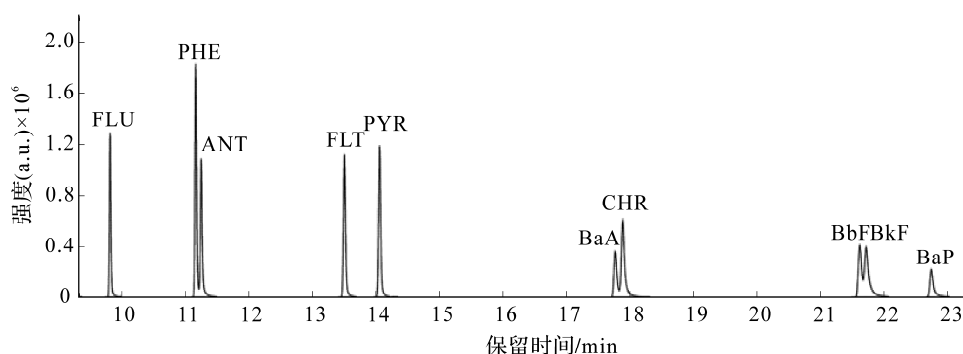


图 1 多环芳烃的总离子流色谱

同的进样口温度和升温程序对 PAHs 混合标准溶液进行分析, 在各化合物的色谱峰得到较好分离且基线较为平稳时, 确定最优升温程序和进样口温度; 然后, 在最优色谱条件下使用 Agilent MassHunter 工作站定性分析软件积分和提取峰质谱, 确定目标化合物的保留时间, 选择丰度高、质量数高的特征离子作为母离子, 进一步通过产物离子扫描 (Product Ion Scan) 模式在 5~50 V 碰撞能条件下依次对特征母离子进行二次电离, 选取丰度高的特征子离子作为 MRM 方法的子离子, 并确定最佳的碰撞能; 最后, 建立 PAHs 的 GC-MS/MS 的 MRM 方法。结果表明, MRM 监测模式下 PAHs 分离很好, 总离子流色谱如图 1 所示。

2.2 固相萃取柱的选择

固相萃取柱的选择主要取决于目标化合物的结构和化学性质, 选择合适的固相萃取柱可以在很大程度上将目标化合物与干扰物分离, 并使海水样品中目标化合物得到高效的富集和净化。实

验选取 C18 和 HLB 两种固相萃取柱, 在加标量为 $50.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的质量浓度下对空白海水进行加标回收率测定, 实验做 3 组平行, 实验步骤按 1.4 节所述, 实验结果如图 2 所示。

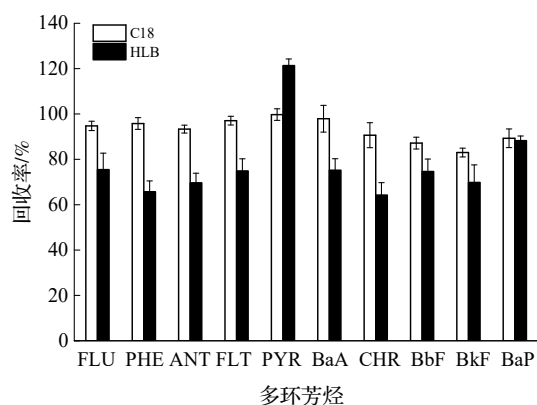


图 2 不同固相萃取柱对多环芳烃的回收率

C18 固相萃取柱的效果明显优于 HLB 柱, 其加标回收率在 83.0%~99.7%之间, 相对标准差小于 6.0%, 而 HLB 对于菲、蒽、蒎和苯并[k]荧蒽 4 种

PAHs 的加标回收率则低于 70%, 且芘的回收率为 121.3%。其主要原因是与固相萃取柱的填料有关, C18 固相萃取柱是以 C18 烷基硅胶为填料的反相固相萃取柱, 通过固定相上的非极性吸附剂将 PAHs 从水中分离出来, 相互作用力主要为范德华引力, 吸附剂的疏水性起到了重要作用; 而 HLB 固相萃取柱的填料为苯乙烯/二乙烯共聚物, 主要为亲水亲脂平衡型的固相萃取柱, 对极性和非极性化合物均有较好的吸附性, 而多环芳烃主要为非极性化合物, 因此 C18 固相萃取柱对 PAHs 具有较好的萃取效果。

2.3 洗脱溶剂的优化

洗脱溶剂是为将吸附在固相萃取柱上的目标化合物洗脱下来, 且有较少的洗脱干扰物质, 这是影响萃取效率的关键因素。洗脱溶剂根据目标化合物以及固相萃取填料的性质具有相应的极性指数以及一定的溶剂强度和溶剂选择性。根据相似相溶原理, 选取了正己烷、二氯甲烷和丙酮 3 种溶剂, 使用二氯甲烷、丙酮和二氯甲烷 ($V_{\text{丙酮}}:V_{\text{二氯甲烷}}=1:2$)、二氯甲烷和正己烷 ($V_{\text{二氯甲烷}}:V_{\text{正己烷}}=2:1$) 3 种洗脱剂进行实验。实验步骤按 1.4 节所述, 除洗脱溶剂外其他变量保持不变, 采用 C18 固相萃取柱, 加标量为 $50.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 结果如图 3 所示。

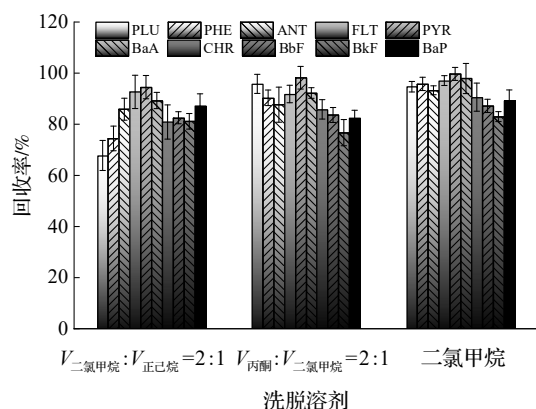


图3 不同洗脱溶剂对多环芳烃的回收率

从图3可以发现, 二氯甲烷和正己烷 ($V_{\text{二氯甲烷}}:V_{\text{正己烷}}=2:1$) 的洗脱效果最差, 二氯甲烷、丙酮和二氯甲烷 ($V_{\text{丙酮}}:V_{\text{二氯甲烷}}=1:2$) 的洗脱效果无明显差异, 而对苯并[k]荧蒹和二氯甲烷作为洗脱溶剂时, 回收率为 83.0%, 丙酮和二氯甲烷 ($V_{\text{丙酮}}:V_{\text{二氯甲烷}}=1:2$) 的回收率(76.7%), 综合考虑, 选用二氯甲烷作为洗脱溶剂。

2.4 方法验证

为了确定分析方法能够满足分析测试的要求, 并确保检测结果的准确性和可靠性, 对所建立的方法进行验证。

2.4.1 方法的线性范围及检出限

在已优化的实验条件下, 对不同浓度的 PAHs 混合标准溶液进行测定, 其中内标物质量浓度为 $100.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 以浓度和内标物浓度之比为横坐标, 以目标化合物峰面积和内标物峰面积之比为纵坐标, 绘制标准曲线, 得到线性方程。测定空白加标海水样品, 以 3 倍信噪比计算方法的检出限, 结果见表 2。

表2 方法的线性范围、相关系数及检出限

化合物名称	线性范围/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	R^2	检出限/ $(\text{ng}\cdot\text{L}^{-1})$
芘 FLU	1.0~200.0	0.9998	0.02
菲 PHE	1.0~200.0	0.9997	0.02
蒽 ANT	1.0~200.0	0.9996	0.04
荧蒽 FLT	1.0~200.0	0.9993	0.02
芘 PYR	1.0~200.0	0.9999	0.01
苯并[a]蒽 BaA	1.0~200.0	0.9993	0.04
蒽 CHR	1.0~200.0	0.9998	0.04
苯并[b]荧蒽 BbF	1.0~200.0	0.9989	0.08
苯并[k]荧蒽 BkF	1.0~200.0	0.9994	0.08
苯并[a]芘 BaP	1.0~200.0	0.9990	0.08

从表 2 可知, 在 $1.0\sim 200.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 线性范围内, 10 种 PAHs 的线性关系良好, $R^2\geq 0.9989$, 方法的检出限为 $0.01\sim 0.08 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 表明该方法具有较好的线性和灵敏度。

2.4.2 方法的回收率及准确性

根据已建立的方法进行加标回收率实验, 加标质量浓度分别为 10.0 、 50.0 、 $100.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 每个浓度设置 3 组平行, 得到 PAHs 的加标回收率为 $83.0\%\sim 108.7\%$, 相对标准差小于 6.5% (表 3)。从表 3 可知, 本文建立的海水样品中 PAHs 检测方法具有较好的准确性。与国标方法^[13]相比, 本文方法的检出限低、回收率高, 相对标准差也显著低于国标方法, 表明本文方法具有更高的灵敏度和准确性。

2.5 象山港海水样品的测定

采用本文方法对象山港 6 个站点的表层海水进行检测分析, 结果见表 4。

表 3 方法的加标回收率及精确性 %

化合物	添加质量浓度 10.0 μg·L ⁻¹		添加质量浓度 50.0 μg·L ⁻¹		添加质量浓度 100.0 μg·L ⁻¹	
	回收率	相对标准偏差	回收率	相对标准偏差	回收率	相对标准偏差
芴 FLU	97.8	3.9	94.7	2.1	91.8	1.9
菲 PHE	98.6	1.0	95.8	2.6	108.7	4.6
蒽 ANT	85.2	2.0	93.3	1.7	100.3	3.4
荧蒽 FLT	99.2	3.3	97.1	1.9	103.5	3.6
芘 PYR	97.5	5.4	99.7	2.5	103.5	4.3
苯并[a]蒽 BaA	100.7	6.1	97.9	5.9	102.2	4.5
䟽 CHR	87.5	6.4	90.6	5.5	90.2	5.1
苯并[b]荧蒽 BbF	88.0	2.1	87.1	2.6	86.1	3.9
苯并[k]荧蒽 BkF	84.1	2.8	83.0	1.9	84.0	4.6
苯并[a]芘 BaP	90.3	4.1	89.3	4.1	85.1	5.2

表 4 象山港海水中多环芳烃的检测结果 ng·L⁻¹

化合物	质量浓度					
	站点 1	站点 2	站点 3	站点 4	站点 5	站点 6
芴 FLU	6.33	5.88	6.24	4.34	4.93	5.13
菲 PHE	20.30	14.17	16.22	14.37	12.95	14.63
蒽 ANT	4.37	3.29	3.33	3.14	2.91	3.53
荧蒽 FLT	5.68	3.79	4.80	4.29	4.08	3.85
芘 PYR	9.21	6.14	9.91	5.16	5.62	5.22
苯并[a]蒽 BaA	2.08	1.81	2.30	1.66	1.65	1.41
䟽 CHR	2.15	1.33	2.26	1.27	1.48	1.20
苯并[b]荧蒽 BbF	2.29	1.90	3.14	2.52	2.70	2.01
苯并[k]荧蒽 BkF	1.48	1.32	1.56	1.49	1.60	1.39
苯并[a]芘 BaP	2.18	1.57	2.33	1.89	1.96	1.60

从表 4 可知, 6 个采样点中 10 种 PAHs 的检出率为 100%, 其中菲的质量浓度最高, 达到 12.95~20.30 ng·L⁻¹, 苯并[k]荧蒽的质量浓度最低, 为 1.32~1.60 ng·L⁻¹, 站点 1 样品多环芳烃化合物的总质量浓度最高. 这进一步验证了本文方法在实际样品分析中的实用性和可靠性, 表明该方法具有实际应用潜力, 可以满足海水中痕量 PAHs 的分析检测.

3 结语

通过对固相萃取柱以及洗脱溶剂的优化, 采用 GC-MS/MS 的 MRM 监测模式, 建立了基于 C18 固相萃取柱、二氯甲烷为洗脱溶剂的测定海水中 10 种多环芳烃的固相萃取 GC-MS/MS 检测方法. 研究结果表明, 该方法具有较好的定性、定量分析

性能, 获得的结果准确可靠, 能满足海水中 PAHs 残留的检测.

参考文献:

[1] de Boer J, Wagelmans M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soil-practical options for remediation[J]. CLEAN Soil Air Water, 2016, 44(6):648-653.

[2] Purcaro G, Moret S, Conte L S. Overview on polycyclic aromatic hydrocarbons: Occurrence, legislation and innovative determination in foods[J]. Talanta, 2013, 105: 292-305.

[3] 陈洪全, 于英鹏, 陈名. 苏北灌河口工业区土壤 PAHs 富集特征、溯源及风险评价[J]. 宁波大学学报(理工版), 2020, 33(1):19-24.

[4] 许晓伟, 黄岁樑. 地表水中多环芳烃迁移转化研究进展[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(1):26-33; 37.

[5] Medina G S, Reta M. Development of a dispersive

- liquid-liquid microextraction method using a lighter-than-water ionic liquid for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water[J]. *Journal of Separation Science*, 2016, 39(21):4209-4218.
- [6] 杨若明. 环境中有毒有害化学物质的污染与监测[M]. 北京: 中央民族大学出版社, 2001:21-178.
- [7] Nisbet I C T, LaGoy P K. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)[J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 1992, 16(3): 290-300.
- [8] Song X J, Li H Y, Yin M M, et al. Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments by gas chromatography-tandem mass spectrometry with accelerated solvent extraction[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2018, 36(1):51.
- [9] Liang P, Xu J, Li Q. Application of dispersive liquid-liquid microextraction and high-performance liquid chromatography for the determination of three phthalate esters in water samples[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2008, 609(1):53-58.
- [10] Pawliszyn J, Lord H L. *Handbook of Sample Preparation* [M]. New York: John Wiley & Sons Incorporated, 2011: 39-51.
- [11] 刘金玉, 傅立元, 降升平, 等. 固相萃取-气相色谱质谱法同时测定海水中的多环芳烃和邻苯二甲酸酯类[J]. *天津科技大学学报*, 2017, 32(2):49-54.
- [12] 赵利容, 孙省利, 高锦锋. 提高水中痕量 PAHs 的 SPE 富集效率和降低背景干扰的考察[J]. *分析测试技术与仪器*, 2010, 16(4):229-233.
- [13] GB/T 26411-2010. 海水中 16 种多环芳烃的测定(气相色谱-质谱法)[S].

Simultaneous determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in seawater by solid phase extraction coupled with gas chromatography tandem mass spectrometry (GC-MS/MS)

LI Wenwen^{1,2}, TANG Daojun^{1*}, ZHANG Rongrong¹, LU Yin², SUN Aili¹, ZHANG Zeming¹, PANG Linjiang³

(1.School of Marine Sciences, Ningbo University, Ningbo 315832, China;

2.College of Food and Pharmaceutical Sciences, Ningbo University, Ningbo 315832, China;

3.School of Agriculture and Food Science, Zhejiang A & F University, Hangzhou 311300, China)

Abstract: In the current study, a solid phase extraction coupled with GC-MS/MS method was established to investigate 10 kinds of polycyclic aromatic hydrocarbons in seawater. The chromatographic separation conditions and the qualitative and quantitative ions of PAHs were determined with experiments. The solid phase extraction columns and extraction solvents were also optimized. Finally, the PAHs in seawater samples were concentrated by C18 SPE cartridge and eluted by dichloromethane, qualified and quantified by multiple reaction monitoring mode (MRM) with GC-MS/MS, where the internal standard method was used. Using the proposed method, the limit of detection ranged from 0.01–0.08 ng·L⁻¹, the spiked recoveries were 83.0%–108.7%, and the relative standard deviation was less than 6.5%. The method has been successfully applied to analyze target PAHs in seawater samples collected from Xiangshan Harbor, with the detective rate being 100%.

Key words: GC-MS/MS; PAHs; solid phase extraction; seawater

(责任编辑 史小丽)