

doi: 10.12452/j.fxcxb.26050905

免柱基质固相分散-GC-MS/MS同时测定高石油烃土壤中16种PAHs烃和31种正构烷烃

杨天福^{1,2,3,4}, 林 顶^{1,2,3,4}, 张雪蕊^{1,2,3,4}, 解毅斌^{1,2,3,4},
雷 皓^{1,2,3,4}, 周晓华^{1,2,3,4*}

(1. 自然资源部三江成矿作用及资源勘查利用重点实验室, 云南 昆明 650051; 2. 云南省三江成矿作用及资源勘查利用重点实验室, 云南 昆明 650051; 3. 云南省矿产资源勘查与综合利用工程技术研究中心, 云南 昆明 650217; 4. 云南省地质矿产勘查开发局中心实验室, 云南 昆明 650217)

摘 要: 建立了免柱基质固相分散-加压流体萃取/气相色谱-串联质谱(CFMSPD-PFE/GC-MS/MS)同时测定高石油烃背景土壤中16种多环芳烃和31种正构烷烃的分析方法。通过单因素实验优化基质固相分散剂(硅胶吸附剂)与试样最佳比例为0.5:1~2:1;以 $L_{16}(4^4)$ 正交试验优化加压流体萃取参数,确定萃取条件为:在100℃下以正己烷-丙酮(2:1,体积比)为萃取溶剂,静态萃取5 min,循环2次。结果表明:多环芳烃、正构烷烃分别在1.0~250 $\mu\text{g/L}$ 和10~2 500 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系良好($r \geq 0.9954$),方法检出限分别为0.08~0.31 $\mu\text{g/kg}$ 、1.07~3.19 $\mu\text{g/kg}$,定量下限分别为0.32~1.24 $\mu\text{g/kg}$ 、4.28~12.8 $\mu\text{g/kg}$ 。3个加标水平下的回收率为77.1%~111%,相对标准偏差为2.4%~13%。将该方法应用于30个石油烃含量为865~2 286 mg/kg 的土壤样品检测,多环芳烃类、正构烷烃类目标物的检出量分别为 $2.93 \sim 1.50 \times 10^5 \mu\text{g/kg}$ 、 $20.8 \sim 5.76 \times 10^3 \mu\text{g/kg}$ 。该方法前处理流程短、操作简便、灵敏度高,适用于高石油烃背景土壤中16种多环芳烃和31种正构烷烃的同时分析。

关键词: 免柱基质固相分散; 加压流体萃取; 气相色谱-串联质谱法; 土壤; 多环芳烃; 正构烷烃

中图分类号: O657.7; X132 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2026)10-0001-08

Simultaneous Determination of 16 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and 31 *n*-Alkanes in High Petroleum Hydrocarbon Background Soil by Column-free Matrix Solid-phase Dispersion Coupled with Gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

YANG Tian-fu^{1,2,3,4}, LIN Ding^{1,2,3,4}, ZHANG Xue-rui^{1,2,3,4}, XIE Yi-bin^{1,2,3,4},
LEI Hao^{1,2,3,4}, ZHOU Xiao-hua^{1,2,3,4*}

(1. Key Laboratory of Sanjiang Metallogeny and Resources Exploration and Utilization Ministry of Natural Resources, Kunming 650051, China; 2. Yunnan Key Laboratory of Sanjiang Metallogeny and Resources Exploration and Utilization, Kunming 650051, China; 3. Yunnan Engineering Research Center of Exploration and Comprehensive Utilization of Mineral Resources, Kunming 650217, China; 4. Yunnan Provincial Bureau of Geology and Mineral Exploration and Development Center Laboratory, Kunming 650217, China)

Abstract: An analytical method was established for the simultaneous determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and 31 *n*-alkanes in soil with a high petroleum hydrocarbon background by column-free matrix solid-phase dispersion-assisted pressurized fluid extraction coupled with gas chromatography-tandem mass spectrometry (CFMSPD-PFE/GC-MS/MS). Using single-factor experiments, the optimal ratio of matrix solid-phase dispersant (silica gel adsorbent) to sample was determined to be 0.5:1~2:1. Using an $L_{16}(4^4)$ orthogonal experiment, the optimized pressurized fluid extraction parameters were set as follows: extraction solvent=*n*-hexane/acetone mixture (2:1, volume ratio), extraction temperature=100℃, static extraction time=5 min, and number of extraction cycles=2. The results indicate that PAHs and *n*-alkanes have favorable linearity with in the concentration ranges of 1.0~250 $\mu\text{g/L}$ and 10~2 500 $\mu\text{g/L}$, respectively, with correlation co-

收稿日期: 2026-05-09; 修回日期: 2026-05-28

* 通讯作者: 周晓华, 高级工程师, 研究方向: 地质实验测试及质量管理, E-mail: 778395362@qq.com

efficients $r \geq 0.9954$. The limits of detection were $0.08\text{--}0.31\ \mu\text{g/kg}$ and $1.07\text{--}3.19\ \mu\text{g/kg}$, while the corresponding limits of quantification were $0.32\text{--}1.24\ \mu\text{g/kg}$ and $4.28\text{--}12.8\ \mu\text{g/kg}$. The average recoveries at three spiked concentration levels ranged from 77.1% to 111%, with relative standard deviations of 2.4–13%. The developed method was applied to the determination of 30 soil samples with petroleum hydrocarbon contents of $865\text{--}2\,286\ \text{mg/kg}$. The mass concentrations of PAHs and *n*-alkanes were in the ranges of $2.93\text{--}1.50 \times 10^5\ \mu\text{g/kg}$ and $20.8\text{--}5.76 \times 10^3\ \mu\text{g/kg}$, respectively. With the advantages of simple operation, short pretreatment procedure, and high sensitivity, the method proposed herein is suitable for the simultaneous analysis of 16 PAHs and 31 *n*-alkanes in soil with high petroleum hydrocarbon background.

Key words: column-free matrix solid-phase dispersion; pressurized fluid extraction; gas chromatography–tandem mass spectrometry; soil; polycyclic aromatic hydrocarbons; *n*-alkanes

石油烃污染已成为我国工矿场地土壤环境风险管控的核心问题之一,其中多环芳烃(PAHs)与正构烷烃是石油污染场地中典型的共存有机污染物,二者的同步精准检测是污染溯源、环境风险评估与修复效果评估的关键基础。16种美国环境保护署(EPA)优控PAHs被公认为是生态环境和人体健康的重大威胁,具有强致癌、致畸、致突变效应^[1],可通过食物链传递和皮肤接触等途径进入人体,长期暴露可诱发恶性肿瘤^[2],是我国土壤环境质量标准中的严格管控指标。正构烷烃是石油烃的核心组分^[3],其碳链分布特征与特征分子指数可有效指示土壤有机污染物的来源、迁移转化规律与自然衰减程度^[4–5],是石油污染场地调查的重要溯源指标^[6]。石油污染场地中两类污染物多呈复合污染特征,建立同步检测方法,可大幅提升分析效率、降低检测成本,为场地污染一体化评估提供数据支撑,具有重要的工程应用与科研价值。

目前,土壤中PAHs与正构烷烃的主流检测以“萃取–净化分离–仪器检测”为核心框架。萃取环节,索氏提取^[7]是现行环境标准的经典方法,但存在萃取周期长、有机溶剂用量大、自动化程度低的缺陷;加压流体萃取(PFE)^[8]凭借高温高压下萃取能力高、自动化程度高、溶剂用量少的优势,已逐步成为有机污染物萃取的主流技术。净化环节,固相萃取(SPE)^[9–10]是目前应用最广泛的净化手段,可通过吸附剂选择性去除土壤基质中的干扰组分。检测环节,气相色谱法(GC)^[11]和气相色谱–质谱联用法^[12–13](GC–MS)是两类目标物的常规检测技术,但对于复杂基质中的痕量目标物,气相色谱法易出现定性假阳性与定量偏差,气相色谱–质谱联用法的选择离子监测(SIM)模式抗基质干扰能力有限;而气相色谱–三重四极杆串联质谱法^[14–16](GC–MS/MS)的多反应监测(MRM)模式,可通过两级离子选择大幅排除基质干扰,显著提升检测的灵敏度与准确性,已成为复杂基质中痕量有机污染物检测的优选技术。针对高石油烃污染背景的土壤样品(石油烃含量达 $10^2\text{--}10^3\ \text{mg/kg}$),现有检测方法存在以下技术瓶颈:(1)基质干扰去除能力不足,导致残留的基质组分不仅会引发严重的基质增强/抑制效应,并与目标物共流出,导致单极GC–MS的定性定量准确性大幅下降^[17];(2)多步离线操作,多次浓缩与溶剂转换会导致萘、蒽等低环PAHs及低碳数正构烷烃等挥发性组分显著损失,方法回收率偏低^[17],且操作步骤越多人为引入误差越大;(3)两类目标物同步检测兼容性差,16种PAHs与31种正构烷烃沸点、极性跨度极大,现有萃取与净化条件难以兼顾,高石油烃背景下,大量烃类基质加剧离子干扰与峰共流出,强化净化又会造成目标物吸附流失,二者相互制约,现有方法多适用于清洁土壤或低污染水平土壤,对高石油烃污染基质适用性极差。

针对上述技术瓶颈,本研究提出免柱基质固相分散–加压流体萃取(CFMSPD–PFE)一体化前处理思路,将基质固相分散净化与加压流体萃取深度耦合;通过单因素实验筛选适配两类目标物的基质固相分散剂,优化分散剂与样品的最佳配比,实现高石油烃基质的在线高效净化;结合GC–MS/MS的MRM检测模式,提升方法的抗干扰能力与检测灵敏度^[18–19],破解两类目标物同步检测的兼容性难题。通过 $L_{16}(4^4)$ 正交实验确定最佳萃取条件,完成方法学验证,并将所建方法应用于实际高石油烃污染土壤样品的检测。本研究旨在建立一种前处理简便、抗干扰能力强、回收率稳定、可同时测定高石油烃背景土壤中16种PAHs与31种正构烷烃的分析方法,为石油污染场地的环境调查、污染溯源与风险评估提供可靠的技术支撑,也为复杂基质中多类有机污染物的同步高效检测提供思路。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂与材料

GC 8890-7000D气相色谱-串联质谱仪(GC-MS/MS, 美国Agilent公司); ASE 350加压流体萃取仪(美国Thermo公司); LGJ-100F型真空冷冻干燥机(宁波新艺超声设备有限公司); BSA224S型电子天平(赛多利斯科学仪器(北京)有限公司); TTL-DC II型氮吹浓缩仪(北京同泰联科技发展有限公司)。

DB-5MS色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm, 美国Agilent公司); 22、34、66 mL不锈钢萃取池(美国Thermo公司); 50、250、500、1 000 μL微量注射器(美国Hamilton公司)。

标准品:多环芳烃混标(2 000 μg/mL),包括萘(NAP)、蒽(ANT)、荧蒽(FLT)、芘(PYR)、苯并[a]蒽(BaA)、蒽(CHR)、苯并[b]荧蒽(BbF)、苯并[k]荧蒽(BkF)、苯并[a]芘(BaP)、茚并[1,2,3-cd]芘(IPY)、二苯并[a,h]蒽(DBA)、苯并[g,h,i]蒽(BPE)16种化合物;正构烷烃混标(1 000 μg/mL),包括C₁₀H₂₂~C₄₀H₈₂的正构烷烃31种化合物;同位素内标混标(2 000 μg/mL),包括萘-D₈(NAP-D₈)、蒽-D₁₀(ANA-D₁₀)、菲-D₁₀(PHE-D₁₀)、蒽-D₁₂(CHR-D₁₂)、蒽-D₁₂(PER-D₁₂);替代物混标(2 000 μg/mL),包括2-氟联苯(2-FBP)、对三联苯-D₁₄(p-TP-D₁₄)。

色谱纯正己烷(HEX)、丙酮(ACE)购自美国ThermoFisher公司;色谱纯硅胶吸附剂(80~100目)购自德国Merck公司。

1.2 溶液配制

移取适量多环芳烃混合标准溶液、正构烷烃混合标准溶液,以正己烷逐级稀释,得到多环芳烃质量浓度为10 μg/mL、正构烷烃质量浓度为100 μg/mL的混合标准储备液;移取适量替代物混合标准溶液,以正己烷逐级稀释,配制成质量浓度为10 μg/mL的替代物储备液;移取适量内标混合标准溶液,以正己烷逐级稀释,配制成质量浓度为100 μg/mL的内标储备液。

取预先装填10.00 g硅胶吸附剂与10.00 g空白土壤的萃取池,分别加入不同体积的上述混合标准储备液与替代物储备液,按照与实际样品一致的流程完成加压流体萃取、浓缩步骤,最终定容至10.00 mL,配制成基质匹配系列标准工作液:其中多环芳烃与替代物的质量浓度梯度为1.0、2.5、5.0、10、20、50、100、250 μg/L,正构烷烃的质量浓度梯度为10、25、50、100、200、500、1 000、2 500 μg/L;定容后加入适量上述内标储备液,使体系内标质量浓度为100 μg/L。

1.3 样品采集

土壤样品按《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166-2004)^[22]采集于250 mL棕色磨口玻璃瓶中,密封,4℃避光冷藏保存,14 d内完成萃取。

1.4 样品预处理

样品于-40、-30℃分别冷冻4 h;低于15 Pa的真空条件下,依次于-25、-5、5、25℃依次冻干4、2、2、4 h;研磨后过0.25 mm筛。准确称取10.00 g土壤样品,根据样品基质的复杂程度按基质固相分散剂(硅胶吸附剂)与土壤样品质量比为0.5:1~2:1添加硅胶吸附剂后,快速研磨均匀后分别转移至22、34、66 mL的萃取池中,加入10 μL替代物储备液,在100℃下以正己烷-丙酮(2:1,体积比)为萃取溶剂,静态萃取5 min,静态萃取2次条件下进行加压流体萃取。萃取液经氮吹(35℃下)浓缩定容至10.0 mL,用微量注射器准确移取1.00 mL于进样瓶中,加入10 μL 10 μg/mL内标中间使用溶液,摇匀后进行分析,内标法定量。

若实际样品中多环芳烃高于250 μg/kg或正构烷烃高于2 500 μg/kg时,需对提取溶液进行适当稀释后进样,或根据设备灵敏度调整基质匹配曲线的浓度范围。

1.5 仪器条件

进样口温度:280℃;载气流速(高纯He):1.0 mL/min;程序升温:50℃,保持2 min,以20℃/min升温至210℃保持2.5 min,再以10℃/min升温至325℃保持10 min;进样方式:脉冲不分流进样,进样脉冲压力2.068×10⁵ Pa,进样量:1 μL。

离子源:电子轰击源(EI),温度为250℃;四极杆温度:150℃;分辨率R≥1 000;传输线温度:

310 °C; 碰撞气: N₂, 1.5 mL/min; 猝灭气: He, 2.25 mL/min; 采集方式: MRM。47种目标物、2种替代物(ESTD)及5种内标物(ISTD)的保留时间、定量离子对、定性离子对、碰撞能量(CE)见表1。

表1 目标物、替代物和内标物的保留时间、定量离子对、定性离子对和碰撞能量

Table 1 Retention time, quantification ions, confirmation ions, collision energies of target analytes, ESTDs and ISTDs

No.	Target analyte	Retention time/min	Quantification ion pair(<i>m/z</i>)	Confirmation ion pair(<i>m/z</i>)	CE/eV
1	C ₁₀ H ₂₂	5.82	142.2/57.1	142.2/71.1, 142.2/85.1	10, 10, 10
2	C ₁₁ H ₂₄	6.73	156.2/57.1	156.2/71.1, 156.2/85.1	10, 10, 10
ISTD1	NAP-D ₈	7.54	136.0/108.0	136/134.1, 136.0/86.1	25, 25, 15
3	C ₁₂ H ₂₆	7.55	170.2/57.1	170.2/71.1, 170.2/85.1	12, 12, 12
4	NAP	7.57	128.0/102.1	128.0/78.1, 128.0/76.1	18, 18, 27
5	C ₁₃ H ₂₈	8.30	184.2/57.1	184.2/71.1, 184.2/85.1	12, 12, 12
ESTD1	2-FBP	8.87	172.0/171.0	172.0/151.0, 172.0/168.0	15, 10, 12
6	C ₁₄ H ₃₀	9.00	198.2/57.1	198.2/71.1, 198.2/85.1	14, 14, 14
7	ANY	9.52	152.0/150.1	152.0/126.1, 152.0/102.1	27, 27, 27
8	C ₁₅ H ₃₂	9.66	212.2/57.1	212.2/71.1, 212.2/85.1	14, 14, 14
ISTD2	ANA-D ₁₀	9.70	164.1/162.1	162.1/160.1, 160.1/158.1	15, 20, 20
9	ANA	9.74	153.0/151.1	76.0/63.0, 153.0/127.1	27, 6, 27
10	C ₁₆ H ₃₄	10.29	226.3/57.1	226.3/71.1, 226.3/85.1	15, 15, 15
11	FLU	10.40	166.0/164.2	166.0/115.2, 166.0/139.2	30, 30, 30
12	C ₁₇ H ₃₆	10.99	240.3/57.1	240.3/71.1, 240.3/85.1	16, 16, 16
13	C ₁₈ H ₃₈	11.82	254.3/57.1	254.3/71.1, 254.3/85.1	16, 16, 16
ISTD3	PHE-D ₁₀	11.96	188.0/166.0	188.0/184.2, 188.0/158.1	25, 30, 30
14	PHE	12.01	178.0/152.1	178.0/176.1, 176.0/150.0	21, 27, 21
15	ANT	12.12	178.0/152.1	178.0/176.1, 176.0/150.0	21, 27, 21
16	C ₁₉ H ₄₀	12.87	268.3/57.1	268.3/71.1, 268.3/85.1	18, 18, 18
17	C ₂₀ H ₄₂	14.00	282.3/57.1	282.3/71.1, 282.3/85.1	18, 18, 18
18	FLT	15.02	202.0/200.1	202.0/152.1, 203.0/201.1	27, 27, 27
19	C ₂₁ H ₄₄	15.10	296.3/57.1	296.3/71.1, 296.3/85.1	20, 20, 20
20	PYR	15.60	202.0/200.1	200.0/198.1, 200.0/150.1	30, 30, 27
21	C ₂₂ H ₄₆	16.15	310.4/57.1	310.4/71.1, 310.4/85.1	20, 20, 20
ESTD2	<i>p</i> -TP-D ₁₄	16.16	244.0/240.0	244.0/160.0, 244.0/168.0	40, 35, 26
22	C ₂₃ H ₄₈	17.14	324.4/57.1	324.4/71.1, 324.4/85.1	22, 22, 22
23	C ₂₄ H ₅₀	18.08	338.4/57.1	338.4/71.1, 338.4/85.1	22, 22, 22
24	BαA	18.77	228.0/226.1	226.0/224.1, 229.0/227.1	27, 30, 27
ISTD4	CHR-D ₁₂	18.80	240.0/236.2	240.0/238.1, 236.0/232.1	27, 27, 30
25	CHR	18.86	228.0/226.1	226.0/224.1, 229.0/227.1	27, 30, 27
26	C ₂₅ H ₅₂	18.96	352.4/57.1	352.4/71.1, 352.4/85.1	24, 24, 24
27	C ₂₆ H ₅₄	19.78	366.4/57.1	366.4/71.1, 366.4/85.1	24, 24, 24
28	C ₂₇ H ₅₆	20.58	380.4/57.1	380.4/71.1, 380.4/85.1	25, 25, 25
29	C ₂₈ H ₅₈	21.30	394.5/57.1	394.5/71.1, 394.5/85.1	25, 25, 25
30	BbF	21.32	252.0/250.1	126.0/113.1, 250.0/248.0	30, 9, 27
31	BkF	21.38	252.0/250.1	126.0/113.1, 250.0/248.0	30, 9, 27
32	BαP	22.01	252.0/250.1	250.0/248.0, 253.0/251.1	30, 33, 27
33	C ₂₉ H ₆₀	22.06	408.5/57.1	408.5/71.1, 408.5/85.1	26, 26, 26
ISTD5	PER-D ₁₂	22.12	264.0/228.0	264.0/260.1, 260.0/256.2	30, 30, 30
34	C ₃₀ H ₆₂	22.75	422.5/57.1	422.5/71.1, 422.5/85.1	26, 26, 26
35	C ₃₁ H ₆₄	23.41	436.5/57.1	436.5/71.1, 436.5/85.1	28, 28, 28
36	C ₃₂ H ₆₆	24.06	450.5/57.1	450.5/71.1, 450.5/85.1	28, 28, 28
37	IPY	24.16	276.0/273.9	138.0/125.1, 274.0/271.9	39, 9, 36
38	DBA	24.22	278.0/276.1	276.0/274.1, 139.0/126.0	27, 27, 9
39	BPE	24.63	276.0/273.9	138.0/125.1, 274.0/272.0	39, 9, 33
40	C ₃₃ H ₆₈	24.73	464.6/57.1	464.6/71.1, 464.6/85.1	30, 30, 30
41	C ₃₄ H ₇₀	25.46	478.6/57.1	478.6/71.1, 478.6/85.1	30, 30, 30
42	C ₃₅ H ₇₂	26.29	492.6/57.1	492.6/71.1, 492.6/85.1	32, 32, 32
43	C ₃₆ H ₇₄	27.26	506.6/57.1	506.6/71.1, 506.6/85.1	32, 32, 32
44	C ₃₇ H ₇₆	28.36	520.6/57.1	520.6/71.1, 520.6/85.1	34, 34, 34
45	C ₃₈ H ₇₈	29.65	534.6/57.1	534.6/71.1, 534.6/85.1	36, 36, 36
46	C ₃₉ H ₈₀	31.16	548.6/57.1	548.6/71.1, 548.6/85.1	36, 36, 36
47	C ₄₀ H ₈₂	33.00	562.6/57.1	562.6/71.1, 562.6/85.1	38, 38, 38

2 结果与讨论

2.1 萃取条件优化

2.1.1 基质固相分散剂的选择 多环芳烃、正构烷烃均属于非极性或弱极性化合物，常用硅酸镁吸附剂和硅胶吸附剂进行净化。已有研究表明，对于多环芳烃和正构烷烃的净化，硅酸镁的净化效果波动较大，而硅胶的净化性能更为稳定^[3,20]，因此，采用硅胶吸附剂作为基质固相分散剂。

2.1.2 CFMSPD 与试样比例的优化 基质固相分散剂与试样比例过低会达不到净化效果，过高会使目标化合物的回收率降低。本研究考察了 CFMSPD 与试样质量比为 0.5：1~3：1 时的净化效果，结果显示，当比例为 0.5：1、1：1、2：1、3：1 时，目标物的回收率分别为 81.5%~112%、80.3%~119%、84.7%~110%、69.8%~102%，因此最佳的 CFMSPD 与试样质量比为 0.5：1~2：1，分散剂与样品的配比可根据实际样品的基质复杂程度灵活调整：对于石油烃含量高、有机质丰度大的重污染土壤样品，可适当提高分散剂的添加比例，增大基质吸附容量，强化对烃类基质与腐殖质等干扰组分的去除效果，避免目标物出现共流出与基质效应；对于清洁土壤或轻污染土壤样品，可适当降低分散剂比例，减少低环 PAHs 与低碳数正构烷烃在分散剂表面的非特异性吸附，保障目标物的回收率与方法灵敏度。

2.1.3 加压流体萃取条件优化 比较了不同萃取温度(A1~A4：80、90、100、110℃)、不同萃取溶剂(B1~B4：正己烷-丙酮(4：1)、正己烷-丙酮(3：1)、正己烷-丙酮(2：1)、正己烷-丙酮(1：1)，均为体积比)、不同静态萃取时间(C1~C4：5、6、7、8 min)、不同静态萃取循环次数(D1~D4：1 次、2 次、3 次、4 次)条件下的萃取效率。实验结果如图 1 和表 2 所示。

表2 加压流体萃取正交实验结果
Table 2 Results of orthogonal experiments for pressurized fluid extraction

Experiment No.	Extraction temperature/℃	Extraction solvent	Static extraction time/min	Number of static extraction cycles/cycle
1	A1	B1	C1	D1
2	A1	B2	C2	D2
3	A1	B3	C3	D3
4	A1	B4	C4	D4
5	A2	B1	C2	D3
6	A2	B2	C1	D4
7	A2	B3	C4	D1
8	A2	B4	C3	D2
9	A3	B1	C3	D4
10	A3	B2	C4	D3
11	A3	B3	C1	D2
12	A3	B4	C2	D1
13	A4	B1	C4	D2
14	A4	B2	C3	D1
15	A4	B3	C2	D4
16	A4	B4	C1	D3
K1	88.3	89.3	93.6	92.5
K2	95.4	93.9	91.8	93.3
K3	96.2	96.0	94.8	94.2
K4	94.5	95.2	94.3	94.5
R	7.88	6.69	3.02	1.96
F 值	5.616	7.082	2.296	0.472
P 值	0.095 12	0.071 08	0.256 30	0.723 40

由表 2 可知，在以上萃取溶剂、萃取温度、静态萃取时间、萃取循环次数条件设置下，萃取溶剂与萃取温度对实验结果的影响更为显著，二者的极差更大，4 个因素对目标物加标回收率的影响主次顺序为：A>B>C>D，萃取温度为 100℃时 47 种目标物均得到良好的萃取效率，且未导致热不稳定的目标物降解；正己烷-丙酮(2：1)混合溶剂的极性与两类目标物匹配度良好，可实现对土壤中目标物的高效提取；随着静态萃取时间和萃取循环次数的增加，目标物的回收率有所增加，虽 C3 回收率略高 1.2%、D4 回收率略高 1.2%，但考虑时间成本和 C、D 因素影响不显著(R 分别为 3.02、1.96)，最终选择 C1、D2。因此，最佳的加压流体萃取条件为以正己烷-丙酮(2：1)为溶剂，100℃下静态萃取 5 min，静态萃取循环 2 次。

2.2 气相色谱-串联质谱条件优化

2.2.1 气相色谱条件优化 为使目标物实现良好分离, 本研究重点优化了柱箱升温程序, 得到最佳升温程序为 50 °C, 保持 2 min, 以 20 °C/min 升温至 210 °C 保持 2.5 min, 再以 10 °C/min 的速率升温至 325 °C 保持 10 min。47 种目标物可在 35 min 内全部出峰(如图 1)。

2.2.2 串联质谱条件优化 采用全扫描模式确定各化合物的保留时间后, 切换至母离子扫描模式, 获取目标物的前级离子; 选择响应较高的 1~2 个离子进行二级质谱分析, 得到其产物离子, 据此选择响应高、稳定性好、干扰小的离子对作为定量离子对, 选择具有代表性、特异性较强的离子对作为定性离子对, 并优化其碰撞电压^[21]。在最佳条件下, 47 种目标物、2 种替代物、5 种内标物的峰形尖锐、对称、响应良好(如图 1)。

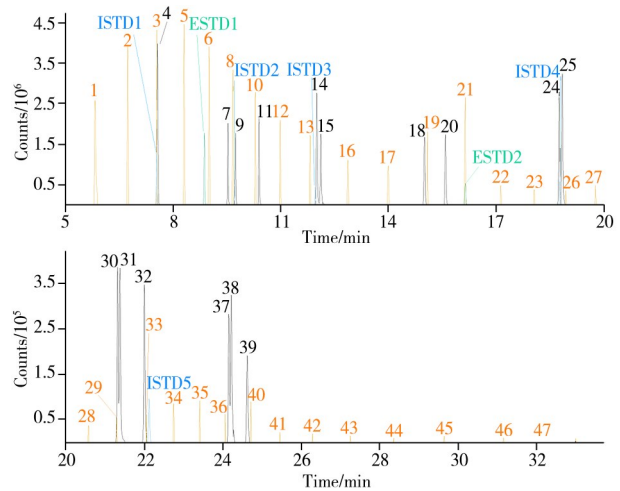


图 1 混合标准溶液的色谱图

Fig. 1 Chromatograms of mixed standard solution
peak numbers 1–47, ISTD1–ISTD5, and ESTD1–ESTD2 correspond to the same compounds as in Table 1

2.3 方法学验证

2.3.1 线性相关性、检出限与定量下限 采用本方法测定“1.2”的基质匹配系列标准工作液, 以目标物与内标物的质量浓度比值为横坐标(x), 对应目标物与内标物定量离子峰面积的比值为纵坐标(y), 经最小二乘法拟合曲线方程。方法检出限按照 $LOD = t(n-1, 0.99) \times S$ 计算(其中 S 为 7 次平行测定空白土壤样品加标 1.0 $\mu\text{g/kg}$ (多环芳烃)、10 $\mu\text{g/kg}$ (正构烷烃)的标准偏差, n 为测定次数, t 为自由度为 $n-1$ 时 99% 的 t 分布检验), 以 4 倍检出限计算定量下限(LOQ)。如表 3 所示, 16 种 PAHs 在 1.0~250 $\mu\text{g/L}$ 、31 种正构烷烃在 10~2 500 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系良好($r \geq 0.9954$); 多环芳烃、正构烷烃的方法检出限分别为 0.08~0.31 $\mu\text{g/kg}$ 、1.07~3.19 $\mu\text{g/kg}$, 定量下限分别为 0.32~1.24 $\mu\text{g/kg}$ 、4.28~12.8 $\mu\text{g/kg}$ 。表明该方法线性范围宽, 灵敏度高, 可满足土壤中痕量多环芳烃、正构烷烃的检测需求。

表 3 方法线性相关性、检出限与定量下限

Table 3 Linear correlation, limits of detection, and limits of quantification of the method

Analyte	Linear range/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	r	LOD/($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	LOQ/($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)
C ₁₀ H ₂₂	10~2 500	0.999 1	1.30	5.20
C ₁₁ H ₂₄	10~2 500	0.999 7	2.99	11.96
C ₁₂ H ₂₆	10~2 500	0.999 3	1.07	4.28
NAP	1.0~250	0.998 2	0.13	0.52
C ₁₃ H ₂₈	10~2 500	0.997 3	2.75	11.00
C ₁₄ H ₃₀	10~2 500	0.997 8	2.98	11.92
ANY	1.0~250	0.999 9	0.08	0.32
C ₁₅ H ₃₂	10~2 500	0.997 6	2.10	8.40
ANA	1.0~250	0.997 0	0.25	1.00
C ₁₆ H ₃₄	10~2 500	0.999 4	2.41	9.64
FLU	1.0~250	0.998 4	0.13	0.52
C ₁₇ H ₃₆	10~2 500	0.995 5	2.83	11.32
C ₁₈ H ₃₈	10~2 500	0.999 2	2.26	9.04
PHE	1.0~250	0.998 9	0.22	0.88
ANT	1.0~250	0.999 5	0.27	1.08
C ₁₉ H ₄₀	10~2 500	0.997 1	2.47	9.88
C ₂₀ H ₄₂	10~2 500	0.998 9	2.38	9.52
FLT	1.0~250	0.999 6	0.25	1.00
C ₂₁ H ₄₄	10~2 500	0.997 7	2.31	9.24
PYR	1.0~250	0.999 2	0.29	1.16
C ₂₂ H ₄₆	10~2 500	0.996 2	2.03	8.12
C ₂₃ H ₄₈	10~2 500	0.995 9	2.66	10.64
C ₂₄ H ₅₀	10~2 500	0.998 4	2.36	9.44

(续表 3)

Analyte	Linear range/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	<i>r</i>	LOD/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	LOQ/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
B α A	1.0~250	0.997 3	0.21	0.84
CHR	1.0~250	0.999 5	0.31	1.24
C ₂₅ H ₅₂	10~2 500	0.997 1	2.97	11.88
C ₂₆ H ₅₄	10~2 500	0.998 7	2.56	10.24
C ₂₇ H ₅₆	10~2 500	0.998 2	1.82	7.28
C ₂₈ H ₅₈	10~2 500	0.996 2	2.21	8.84
BbF	1.0~250	0.996 7	0.30	1.20
BkF	1.0~250	0.997 3	0.29	1.16
B α P	1.0~250	0.999 1	0.20	0.80
C ₂₉ H ₆₀	10~2 500	0.997 5	2.42	9.68
C ₃₀ H ₆₂	10~2 500	0.997 2	2.72	10.88
C ₃₁ H ₆₄	10~2 500	0.999 8	3.19	12.76
C ₃₂ H ₆₆	10~2 500	0.999 5	2.29	9.16
IPY	1.0~250	0.999 3	0.27	1.08
DBA	1.0~250	0.998 7	0.27	1.08
BPE	1.0~250	0.999 8	0.29	1.16
C ₃₃ H ₆₈	10~2 500	0.997 7	2.72	10.88
C ₃₄ H ₇₀	10~2 500	0.999 2	2.88	11.52
C ₃₅ H ₇₂	10~2 500	0.999 3	3.15	12.60
C ₃₆ H ₇₄	10~2 500	0.998 2	2.14	8.56
C ₃₇ H ₇₆	10~2 500	0.998 7	2.52	10.08
C ₃₈ H ₇₈	10~2 500	0.998 9	2.80	11.20
C ₃₉ H ₈₀	10~2 500	0.999 1	2.44	9.76
C ₄₀ H ₈₂	10~2 500	0.995 4	2.80	11.20

2.3.2 准确度与精密度 对空白土壤样品分别进行 3 个浓度水平(多环芳烃 1.0、50、250 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 正构烷烃 10、500、2 500 $\mu\text{g}/\text{kg}$)的加标回收实验, 每个加标浓度平行测定 7 次, 以加标回收率评价准确度, 测定结果的相对标准偏差(RSD)评价方法的精密度。

16 种 PAHs 在 1.0、50、250 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 加标水平下的加标回收率分别为 87.9%~106%、83.8%~97.2% 和 80.5%~97.1%, RSD 分别为 3.0%~9.8%、2.5%~12% 和 2.4%~12%。31 种正构烷烃在 10、500、2 500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 加标水平下的加标回收率分别为 89.2%~108%、77.1%~106% 和 84.1%~111%, RSD 分别为 3.3%~10%、2.4%~13% 和 3.4%~13%。结果表明, 本方法具有较高的准确度和精密度, 能够满足实际土壤中 16 种 PAHs 和 31 种正构烷烃的同时分析要求。

2.4 实际样品分析

采用本方法对 30 件实际土壤样品进行检测, 结果显示多环芳烃类、正构烷烃类目标物的含量分别为 $2.93\sim 1.50\times 10^5 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $20.8\sim 5.76\times 10^3 \mu\text{g}/\text{kg}$; 平行样间的相对偏差(RD)为 0.02%~13.6%; 对 3 件代表性样品进行 7 次平行测定, RSD 为 0.66%~15%; 30 件实际土壤样品检测的内标物峰面积的 RSD 为 11%~17%; 替代物回收率为 81.0%~119%。说明所建方法能有效去除高石油烃背景土壤中的基质干扰, 准确分析土壤中 16 种 PAHs 和 31 种正构烷烃。

2.5 与传统方法比较

将本方法与现行标准方法进行比较, 现行标准方法及文献报道中, 分析 47 种目标物需进行 1~2 次萃取、2 次浓缩及一次溶剂转换和固相萃取净化。本方法只需进行萃取、浓缩、定容后, 直接采用 GC-MS/MS 测定, 在实现两类物质同步分析的同时, 仍保持了与国标方法(《土壤和沉积物 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 805-2018)^[23]、《土壤和沉积物 石油烃(C₁₀-C₄₀)的测定 气相色谱法》(HJ 1021-2019)^[24])相当的灵敏度, 且前处理成本大幅降低, 人工操作步骤减少, 人为误差降低, 浓缩定容体积大, 不易引起低环芳烃和低碳正构烷烃的挥发; 同时在测定石油烃含量达 $10^2\sim 10^3 \text{mg}/\text{kg}$, 有柴油、煤油、润滑油干扰的样品时能获得平整的基线, 有效消除基质效应, 在处理大批量样品时更加简便高效。

3 结 论

本研究以硅胶吸附剂为基质固相分散剂,通过优化确定最佳的 CFMSPD 与试样质量比例及加压流体萃取等前处理条件,建立了免柱基质固相分散辅助加压流体萃取-气相色谱-串联质谱同时测定高石油烃背景土壤中 16 种多环芳烃和 31 种正构烷烃的分析方法。该方法便捷、准确、灵敏,16 种多环芳烃的方法检出限为 0.08~0.31 $\mu\text{g/kg}$,定量下限为 0.32~1.24 $\mu\text{g/kg}$;31 种正构烷烃的方法检出限为 1.07~3.19 $\mu\text{g/kg}$,定量下限为 4.28~12.8 $\mu\text{g/kg}$;加标回收率为 77.1%~111%。所建方法为土壤中多环芳烃和正构烷烃的高通量检测提供了技术支撑。

参考文献:

- [1] Wang Z Y, Gao X Y, He Z X, Xue T. *J. Instrum. Anal.* (王子宜,高新月,何志兴,薛彤.分析测试学报), **2026**, 45(1): 69-76.
- [2] Huo C X, Liu H X, Liu F, Liang M J, Zhang L H. *J. Instrum. Anal.* (霍彩霞,刘海霞,刘芳,梁敏娟,张林河.分析测试学报), **2025**, 44(12): 2470-2477.
- [3] Ding X G, Ye S Y, Su D P, Yuan H M, Wang J, Guo Z G. *Mar. Geol. Quat. Geol.* (丁喜桂,叶思源,苏大鹏,袁红明,王锦,郭志刚.海洋地质与第四纪地质), **2025**, 45(1): 18-28.
- [4] Bemanikharanagh A, Bakhtiari A R, Mohammadi J. *Mar. Pollut. Bull.*, **2017**, 124(1): 155-170.
- [5] Du W, Ding Z, Lei Y. *Atmos. Environ.*, **2022**, 289: 119320.
- [6] Ogbesejana A B, Liu B, Gao S. *RSC Adv.*, **2023**, 13(36): 25635-25659.
- [7] Li S A, Feng M L, Zhang D H, Liu M Y, Zhang Y W, Zou X R. *Green Sci. Technol.* (李盛安,冯敏铃,张定煌,刘铭扬,张益文,邹学仁.绿色科技), **2018**, (22): 23-26.
- [8] Liu B, Yan Q, Guo L, Zhang M J, Shi M F, He X M. *Environ. Chem.* (刘彬,闫强,郭丽,张明杰,施敏芳,贺小敏.环境化学), **2019**, 38(10): 2212-2221.
- [9] Lin D, Yang T F. *Metall. Anal.* (林顶,杨天福.冶金分析), **2026**, 46(2): 25-34.
- [10] Wan L, Cheng Y. *Phys. Test. Chem. Anal.: Chem. Anal.* (万莉,程燕.理化检验-化学分册), **2026**, 62(2): 194-200.
- [11] Li C Q, Jiang J S, Liu L P, Zhao J H, Wu Z Y, Ren Y J. *Phys. Test. Chem. Anal.: Chem. Anal.* (李超群,蒋敬思,刘立平,赵锦华,吴宗源,任颖俊.理化检验-化学分册), **2025**, 61(2): 176-181.
- [12] Mou Z G, Wang Y X, Guo Y L, Jin X Z, Li D H, Zhao J H. *Chin. J. Chromatogr.* (牟志国,王译旋,郭炎琳,金香子,李东浩,赵锦花.色谱), **2025**, 43(8): 950-958.
- [13] Zhang T Q, Li S Z, Zhang H Y, Qi A A, Xu P, Yang L X. *J. Instrum. Anal.* (张天琪,李圣增,张厚勇,齐安安,徐鹏,杨凌霄.分析测试学报), **2022**, 41(11): 1600-1606.
- [14] Ren C, Zhang W Y, Chen X Y, Lin S Y, Wang Q W, Wang Y X. *J. Instrum. Anal.* (任聪,张伟亚,陈向阳,林思源,王群威,王昱霞.分析测试学报), **2026**, 45(5): 1089-1095.
- [15] Ju X, Chen K Y, Li H X, Chen Q Q, Wang Y L, Liang X Q, Liu Y M, Wang Y. *Environ. Chem.* (鞠香,陈克云,李海霞,陈倩倩,王艳丽,梁秀清,刘艳明,汪勇.环境化学), **2024**, 43(8): 2864-2868.
- [16] Bao S, Qian J K, Fu H, Qiu T, Lu Y F. *J. Instrum. Anal.* (鲍珊,钱东坤,付慧,邱天,陆一夫.分析测试学报), **2024**, 43(2): 261-268.
- [17] Hou M T, Miao J, Guo F Q, Liu H L, Zhang R Y, Zhang X Z. *Admin. Tech. Environ. Monit.* (侯明韬,苗杰,郭风巧,刘虹丽,张瑞艳,张雪中.环境监测管理和技术), **2019**, 31(6): 53-56.
- [18] Wei Y L, Lin K, Qin C H, Huang Y F, Pan Y G, Lin J Y. *Chem. Anal. Meter.* (韦英亮,林葵,覃策焕,黄一帆,盘杨桂,林敬宜.化学分析计量), **2025**, 34(5): 61-69.
- [19] Zhang L, Wang M J, Cao L F, Fan W Y, Zhang N, Li D, Mu C H. *J. Anal. Sci.* (张兰,王敏捷,曹立峰,范文耀,张南,李丹,木春红.分析科学学报), **2024**, 40(6): 696-702.
- [20] Liu X H, Wan H Y, Lu X M, Liu Z C, Xi C W, Qu P C, Yang K L. *Rock Miner. Anal.* (刘向红,万惠芸,卢新明,刘字成,郝长卫,曲鹏冲,杨开丽.岩矿测试), **2026**, 45(5): 1-14.
- [21] Lin D, Yang T F. *Phys. Test. Chem. Anal.: Chem. Anal.* (林顶,杨天福.理化检验-化学分册), **2026**, 62(1): 69-78.
- [22] HJ/T 166-2004. Technical Specification for Soil Environmental Monitoring. National Environmental Protection Standard of the People's Republic of China(土壤环境监测技术规范.中华人民共和国国家环境保护标准).
- [23] HJ 805-2018. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil and Sediment by Gas Chromatography-Mass Spectrometry. National Environmental Protection Standard of the People's Republic of China(土壤和沉积物 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法.中华人民共和国国家环境保护标准).
- [24] HJ 1021-2019. Determination of Petroleum Hydrocarbons ($\text{C}_{10}\text{-C}_{40}$) in Soil and Sediment by Gas Chromatography. National Environmental Protection Standard of the People's Republic of China(土壤和沉积物 石油烃($\text{C}_{10}\text{-C}_{40}$)的测定 气相色谱法.中华人民共和国国家环境保护标准).