

气相色谱/三重四极杆串联质谱法检测土壤中 氯代多环芳烃和溴代多环芳烃

莫李桂^{1,2} 马盛韬^{1,2} 李会茹¹ 于志强^{*1} 盛国英¹ 傅家谟¹

¹(中国科学院广州地球化学研究所有机国家重点实验室, 广州 510640)

²(中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要 采用气相色谱-三重串联四极杆质谱联用仪(GC-QQQ-MS/MS)建立了同时检测土壤样品中 19 种氯代多环芳烃(Cl-PAHs)和 8 种溴代多环芳烃(Br-PAHs)的方法。采用正己烷-二氯甲烷(1: 1, V/V)混合溶剂提取样品中的待测组分,经中性硅胶柱、双层碳可逆管柱净化后,采用 GC-QQQ-MS/MS 在多反应监测(MRM)模式下进行内标法定量。仪器分析条件: EI 模式,多反应监测(MRM),电离电压 70 eV; DB-5 MS 毛细管柱(60 m × 0.25 mm i. d., 0.25 μm); 进样口、离子源、四极杆和传输线温度分别为: 280, 230, 150 和 300 °C; 碰撞流量 1.5 mL/min, 淬灭流量 2.25 mL/min; 载气 He (1.0 mL/min)。结果表明: d-PAHs, Cl-PAHs 和 Br-PAHs 回收率在 70% ~ 118% 之间, 相对标准偏差(RSD) ≤ 12%, 仪器检出限在 0.4 ~ 5.0 pg 之间。将该方法应用于我国某地区土壤样品的分析, Σ Cl-PAHs 和 Σ Br-PAHs 浓度分别在 725 ~ 1012 pg/g 和 3532 ~ 5924 pg/g 之间。

关键词 氯代多环芳烃; 溴代多环芳烃; 气相色谱-三重四极杆串联质谱; 土壤

1 引言

氯代多环芳烃(Cl-PAHs)和溴代多环芳烃(Br-PAHs)是多环芳烃(PAHs)上的一个或多个氢原子被氯原子和溴原子取代或加合而形成的芳香烃类化合物,从结构上看是二噁英与多环芳烃的杂交体^[1](图 1),其形成机理与二噁英、PAHs 类似^[2~4]。毒理研究初步表明, Cl-PAHs 和 Br-PAHs 具有类似二噁英的致癌、致畸、致突变毒性^[4~6],对生态环境和人类健康具有一定的潜在危害,其环境分布及形成机理逐渐引起世界各国学者的关注。已有研究表明,汽车尾气排放、固体废弃物焚烧、化石燃料燃烧、电子垃圾粗放式拆解以及其它含氯/溴化学工业过程均可产生 Cl-PAHs 或 Br-PAHs^[7~10]。目前已在焚烧炉飞灰^[9]、城市大气^[10~12]、汽车尾气^[12]、漂白纸浆^[13,14]、电子垃圾拆解地区的土壤/生物体^[7,8]等环境样品中检测到 Cl-PAHs 或 Br-PAHs,已确定结构的有 20 种 Cl-PAHs 和 11 种 Br-PAHs。

目前除少量文献报导采用高分辨气相-高分辨质谱(HRGC-HRMS)^[8,15,16]和全二维气相色谱-飞行时间质谱(GC × GC-HRTOF-MS)^[17]外,绝大多数采用低分辨气相-质谱(GC-MS)^[7,9,12]进行 Cl-PAHs 和 Br-PAHs 的分析检测。由于目标化合物在环境中含量低、异构体种类繁多、检测过程中干扰离子多,因此准确定量难度较大。气相色谱-三重串联四极杆质谱联用仪(GC-QQQ-MS/MS)与 HRGC-HRMS 和 GC × GC-HRTOF-MS 相比硬件相对便宜,分析成本低;而相对于低分辨质谱,三重四级杆串联质谱可通过多反应监测模式(MRM)对一级质谱无法区分的干扰离子进一步确认,同时排除基质干扰,提高目标化合物检测的选择性和灵敏度。本研究在已有 Cl-PAHs 和 Br-PAHs 研究成果的基础上,优化了样品净化方法,采用 GC-QQQ-MS/MS 建立了土壤样品中 Cl-PAHs 和 Br-PAHs 的分离分析方法,并应用于实际土壤样品中 Cl-PAHs 和 Br-PAHs 的分析。目前尚未见利用 GC-QQQ-MS/MS 测定 Cl-PAH, Br-PAH 的报道。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

气相色谱-三重串联四极杆质谱联用仪(Agilent 7000A GC-QQQ-MS/MS),双层碳可逆管(Dual-Layer Carbon Column, 美国色谱科公司(SUPELCO))。

2013-04-23 收稿; 2013-06-25 接受

本文系国家自然科学基金重点基金资助项目(No. 41130752)

* E-mail: zhiqiang@gig.ac.cn

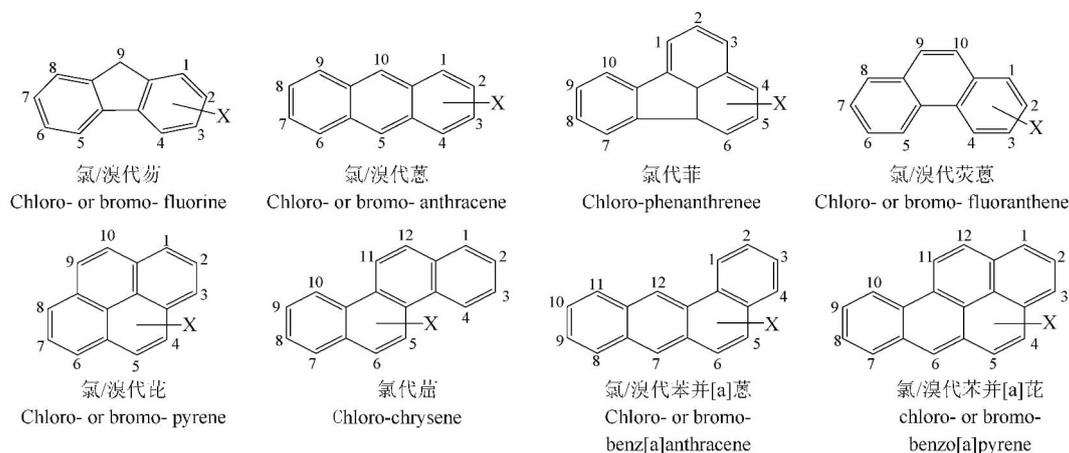


图 1 典型 Cl-PAHs 和 Br-PAHs 的化学结构图 (X 代表 Cl 或 Br)

Fig. 1 Chemical structures of typical Cl-PAHs and Br-PAHs (X indicates Cl or Br); PAHs: polycyclic aromatic hydrocarbons

Cl-PAHs 标准物质(日本静冈大学 Ohura 教授课题组合成), Br-PAHs 标准物质(日本东京化成工业株式会社(TCI)), 内标 d-PAHs 和六甲基苯(美国 Accustandard 公司)。甲醇、甲苯(农残或高纯级,美国 J. T. Baker 公司), 正己烷和丙酮(农残或 HPLC 级,美国 J&K 公司), 二氯甲烷(农残或 HPLC 级,德国 CNW 公司)。硅胶(80~100 目)分别用甲醇和二氯甲烷抽提 24 h, 使用前于 180 °C 活化 12 h, 加 3% 超纯水失活后, 置于干燥器中平衡 12 h, 加入正己烷浸泡, 置于干燥器中待用。抽提过的样品用正己烷-二氯甲烷(1:1, V/V) 超声两次, 置于通风橱中风干, 作为基质使用。

2.2 样品处理

2009 年 8 月, 在山东某化学品生产地区采集土壤样品若干, 冷冻干燥, 研磨, 过 80 目筛, 正己烷-二氯甲烷混合溶剂(1:1, V/V) 进行索氏抽提 48 h, 抽提液浓缩至约 2 mL 后, 先用中性硅胶柱(湿法装柱, 从上到下分别为 2 cm 无水 Na₂SO₄、10 g 中性硅胶)对样品进行净化。上样后, 依次用一定量正己烷和正己烷-二氯甲烷(7:3, V/V) 混合溶剂对中性硅胶柱进行洗脱, 洗脱液收集合并后旋转蒸发至约 2 mL, 而后用双层碳可逆管柱进行二次净化。双层碳可逆管依次用 45 mL 甲苯、50 mL 正己烷、50 mL 正己烷预活化后上样, 先用一定量正己烷-二氯甲烷(7:3, V/V) 混合溶剂冲柱, 之后翻转双层碳可逆管, 用一定量甲苯洗脱得到 Cl-PAHs 和 Br-PAHs, 收集洗脱液, 经旋转蒸发、氮吹定容后加入进样内标, 待测。

2.3 色谱质谱条件

色谱参数: DB-5MS 毛细管柱(60 m × 0.25 mm i. d., 0.25 μm, J&W Scientific, CA); 柱始温 100 °C, 保持 1.0 min, 以 5 °C/min 程序升温至 300 °C, 保持 10 min; 脉冲不分流进样 1 μL; 氦气(1.0 mL/min)为载气; 进样口温度 280 °C。

质谱参数: EI 电离源, 电离电压: 70 eV, 多反应监测模式; EI 源、四极杆温度、传输线温度分别为 230 °C, 150 °C 和 300 °C; 碰撞气为氮气 1.5 mL/min, 氦气 2.25 mL/min, 碰撞能量和离子对设置见表 1。

2.4 质量保证/质量控制(QA/QC)

每个样品抽提前加入 d-PAHs 化合物控制分析方法的回收率。分析过程中每处理的 3 批样品中包含两个实验室方法空白(Blank), 一个空白加标(Ongoing precision and recovery, OPR) 和一个基质加标(Standard spiked matrix samples, SSM) 进行质量控制。

3 结果与讨论

3.1 样品净化条件的优化

已有的文献报道中, Cl-PAHs、Br-PAHs 的前处理通常采用中性硅胶柱串联双层碳可逆管柱完成, 主要应用于大气和垃圾焚烧炉飞灰样品分析^[8, 12]。然而, 土壤样品基质较为复杂, 使用文献报道的前处理方法, 中性硅胶柱中洗脱下来的大量化合物与 Cl-PAHs、Br-PAHs 一起进入双层碳可逆管, 影响双层碳

表 1 d-PAHs, Cl-PAHs 和 Br-PAHs 的碰撞能量和监测离子对

Table 1 Energy of collision and monitored transition of d-PAHs, Cl-PAHs and Br-PAHs

化合物 Compounds	前级离子 Parent ion (<i>m/z</i>)	产物离子 Product ion (<i>m/z</i>)	碰撞能量 Collision energy (eV)	化合物 Compounds	前级离子 Parent ion (<i>m/z</i>)	产物离子 Product ion (<i>m/z</i>)	碰撞能量 Collision energy (eV)
d ₁₀ -Phe	186	184	35	3 9-Cl ₂ Phe	248	176	20
	188	186	20		246	176	20
d ₁₂ -Chy	240	236	30	9 10-Cl ₂ Ant	248	176	20
	240	240	25		246	176	20
d ₁₂ -Pry	266	266	25	1 9-Cl ₂ Phe	248	176	20
	264	260	30		246	176	20
5-BrAna	234	153	20	9 10-Cl ₂ Phe	248	176	20
	232	153	20		246	176	20
2-BrFlu	246	165	20	3-ClFluor	238	200	20
	244	165	20		236	200	20
9-BrPhe	258	176	20	1-ClPyr	238	200	20
	256	176	20		236	200	20
9-BrAnt	258	176	20	8-ClFluor	238	200	20
	256	176	20		236	200	20
2 7-Br ₂ Flu	324	245	30	5 7-Cl ₂ Fluor	272	200	20
	324	243	30		270	200	20
9 10-Br ₂ Ant	338	176	30	3 8-Cl ₂ Fluor	272	200	20
	336	176	30		270	200	20
1-BrPyr	282	201	20	3 4-Cl ₂ Fluor	272	200	20
	280	201	20		270	200	20
7-BrBaA	308	226	30	6-ClChr	264	226	20
	306	226	30		262	226	20
9-ClFlu	202	165	20	7-ClBaA	264	226	20
	200	165	20		262	226	20
9-ClPhe	214	176	20	6 12-Cl ₂ Chr	298	226	20
	212	176	20		296	226	20
2-ClAnt	214	176	20	7 12-Cl ₂ BaA	298	226	20
	212	176	20		296	226	20
9-ClAnt	214	176	20	6-ClBaP	288	250	20
	212	176	20		286	250	20

化合物对应的第一对离子对为定性离子对,第二对离子对为定量离子对。

Flu: fluorene, Phe: phenanthrene, Ana: acenaphthene, Ant: anthracene, Fluor: fluoranthene, Pyr: pyrene, Chr: chrysene, BaA: benz[*a*]anthracene, BaP: benzo[*a*]pyrene, Pry: perylene; PAH: polycyclic aromatic hydrocarbons.

可逆管的净化效果,回收率低、稳定性差。本实验先用中性硅胶柱进行净化,再用双层碳可逆管进一步净化的样品前处理方法,并在洗脱溶剂等方面进行了优化,具体如下:首先通过不同溶剂的极性和洗脱量,利用中性硅胶柱将目标化合物和大部分干扰物质分开。经过一系列对比实验,最终确定采用 25 mL 正己烷加 70 mL 正己烷-二氯甲烷(7:3, V/V) 溶剂洗脱 Cl-PAHs 和 Br-PAHs。该条件下,回收率指示物 d-PAHs 标准物质回收率在 82%~91% 之间,Cl-PAHs 和 Br-PAHs 标准物质回收率为 78%~120%。

双层碳可逆管的性能取决于两种不同的碳的单一选择性的吸附力,如 Carbonxen 1016 的表面积较低(75 m²/g),而 Carbonxen 1000 的表面积很高(1200 m²/g)。目标化合物 Cl-PAHs 和 Br-PAHs 主要吸附在第一层 Carbonxen 1016 上;而脂肪类碳氢化合物和非共平面的多氯联苯等干扰物质能完全通过碳管进而被除去。一系列对比实验证实,先用 100 mL 正己烷-二氯甲烷(7:3, V/V) 洗脱除去干扰物质,然后用 100 mL 甲苯反冲洗可得到较好的洗脱效果。在该条件下,d-PAHs 回收率为 69%~80%; Cl-PAHs 回收率为 66%~95%; Br-PAHs 回收率为 62%~88%。

3.2 质谱条件的优化

对本研究中检测的 19 种 Cl-PAHs, 8 种 Br-PAHs 和 3 种 d-PAHs 进行单级质谱全扫描(*m/z* 50~400) 确定每个化合物的特征碎片离子。在此基础上,初步设定碰撞电压为 20 eV,并以特征碎片离子为母离子(Parent ion) 进行子离子碎片(Product ion) 扫描,确定定量与定性离子对。然后再通过多级反应检测模式(MRM) 逐个优化目标化合物的碰撞能量等参数,确定最佳 MRM 监测模式。最终确定的 d-PAHs, Cl-PAHs 和 Br-PAHs 定量与定性离子对以及碰撞能量见表 1。

3.3 方法的回收率、精密度

方法的回收率和精密度通过空白加标(OPR) 样品和基质加标(SSM) 样品进行评价(OPR 2 个平行

样品,SSM 6 个平行样品)。由表 2 结果可知: OPR 样品中 d-PAHs、Cl-PAHs 和 Br-PAHs 化合物的回收率分别为 65% ~ 82% ,63% ~ 86% 和 58% ~ 75%。SSM 样品中 d-PAHs 化合物的回收率在 69% ~ 99% 之间,RSD 为 5.3% ~ 11.6%; Cl-PAHs 化合物的回收率在 71% ~ 118% 之间,RSD 为 1.3% ~ 9.8%; Br-PAHs 化合物的回收率在 70% ~ 117% 之间,RSD 为 2.0% ~ 8.6%。由此可见,本方法中 d-PAHs、Cl-PAHs 和 Br-PAHs 标准物质的平均回收率和 RSD 计算结果均达到甚至优于美国 EPA 8270C 和 EPA TO-13A 关于 PAHs 类化合物分析方法的要求。

表 2 目标污染物在净化过程的回收率、工作曲线、线性范围、相关系数及仪器检出限

Table 2 Recoveries of target chemicals in cleanup procedure, standard curve, linear ranges, correlation coefficients and the instrumental detection limits

化合物 Compounds	净化流程回收率 Recovery of cleanup procedure(%)		工作曲线 Standard curve	线性范围 Linear ranges (pg/ μ L)	相关系数 Correlation coefficients (R^2)	仪器检出限 Instrumental detection limits (pg inj.)
	空白加标 Ongoing precision and recovery	基质加标 Standard spiked matrix samples				
5-BrAna	58	70	$y = 0.0024x + 1.9631$	0.5 ~ 100	0.9994	0.7
2-BrFlu	67	99	$y = 0.0025x + 2.3191$	0.5 ~ 100	0.9995	0.7
9-BrPhe	72	88	$y = 0.0062x + 2.3626$	0.5 ~ 100	0.9993	1.5
9-BrAnt	70	91	$y = 0.0068x + 2.6325$	0.5 ~ 100	0.9947	1.5
2,7-Br ₂ Flu	68	80	$y = 0.0105x + 2.9849$	0.5 ~ 100	0.9966	3.6
9,10-Br ₂ Ant	71	75	$y = 0.0023x + 2.3048$	0.5 ~ 100	0.9994	0.6
1-BrPyr	75	116	$y = 0.0025x + 2.4784$	0.5 ~ 100	0.9945	0.7
7-BrBaA	74	117	$y = 0.0038x + 2.4610$	0.5 ~ 100	0.9927	1.0
9-ClFlu	71	76	$y = 0.0014x + 2.0769$	0.5 ~ 100	0.9995	0.6
9-ClPhe	79	86	$y = 0.0022x + 1.5950$	0.4 ~ 80	0.9975	0.8
2-ClAnt	70	71	$y = 0.0028x + 9.3484$	1.5 ~ 300	0.9975	1.1
9-ClAnt	70	78	$y = 0.0026x + 3.2093$	0.7 ~ 140	0.9995	0.9
3,9-Cl ₂ Phe	85	82	$y = 0.0070x + 3.6786$	0.8 ~ 128	0.9993	2.2
9,10-Cl ₂ Ant	84	79	$y = 0.0029x + 2.5578$	0.5 ~ 100	0.9994	0.9
1,9-Cl ₂ Phe	84	80	$y = 0.0015x + 1.5530$	0.3 ~ 60	0.9994	0.4
9,10-Cl ₂ Phe	86	85	$y = 0.0013x + 0.7571$	0.2 ~ 40	0.9991	0.4
3-ClFluor	81	88	$y = 0.0052x + 1.7245$	0.5 ~ 100	0.9992	1.9
8-ClFluor	75	96	$y = 0.0062x + 2.8033$	0.6 ~ 120	0.9993	2.3
1-ClPyr	78	103	$y = 0.0110x + 2.2811$	0.6 ~ 120	0.9993	3.6
5,7-Cl ₂ Fluor	83	86	$y = 0.0045x + 3.0786$	0.7 ~ 140	0.9993	1.4
3,8-Cl ₂ Fluor	82	77	$y = 0.0042x + 2.2997$	0.7 ~ 140	0.9991	0.7
3,4-Cl ₂ Fluor	66	90	$y = 0.0073x + 3.2223$	0.7 ~ 140	0.9992	2.1
6-ClChr	73	118	$y = 0.0035x + 3.1754$	0.6 ~ 120	0.9934	1.2
7-ClBaA	81	103	$y = 0.0040x + 5.3975$	1.1 ~ 220	0.9951	1.5
6,12-Cl ₂ Chr	83	110	$y = 0.0031x + 1.9633$	0.5 ~ 100	0.9952	0.9
7,12-Cl ₂ BaA	84	115	$y = 0.0058x + 1.1964$	0.5 ~ 100	0.9992	1.5
6-ClBaP	63	87	$y = 0.0193x + 2.8653$	1.0 ~ 200	0.9958	5.0

3.4 工作曲线、线性范围及检出限

本方法确定 Cl-PAHs、Br-PAHs 化合物的标准曲线溶液浓度范围在 0.5 ~ 100 pg/ μ L 之间(表 2)。由于 Cl-PAHs 标样储备液为混合标样,其中不同化合物浓度不同,平均浓度为 200 pg/ μ L 左右,配制时与 Br-PAHs 等浓度储备液混合,按照与 Br-PAHs 相同的比例进行稀释,化合物标准曲线系列溶液浓度在 0.2 ~ 300 pg/ μ L 范围内(表 2)。Cl/Br-PAHs 混合标准溶液共分为 8 个浓度系列。各标准系列溶液按 2.3 节的仪器条件进行检测,重复 5 次,以峰面积对应浓度作标准曲线,各化合物对应的工作曲线和相关系数见表 2。由可以看出,各目标化合物的相关系数在 0.9927 ~ 0.9995 之间。

对 Cl-PAHs 和 Br-PAHs 标准溶液进行逐级稀释,直至目标化合物的信噪比约为 5,平行测定 6 次,计算仪器检出限。Cl-PAHs 和 Br-PAHs 的仪器检出限分别为 0.4 ~ 5.0 pg 和 0.6 ~ 3.6 pg(见表 2)。该方法的检出限与 HRGC-HRMS^[8] 和 GC \times GC-HRTOF-MS^[17] 相当,远低于常规的 GC-MS^[7] 方法。

3.5 实际样品分析

在山东某氯代/溴代阻燃剂生产基地采集土壤样品, 对其进行 Cl-PAHs 和 Br-PAHs 分析。图 2 分别为标准样品和实际土壤样品中 Cl-PAHs 和 Br-PAHs 的 GC-QQQ-MS/MS 谱图(图 2A 为标准溶液中 Cl-PAHs 和 Br-PAHs 的谱图, 图 2B 为土壤样品中 Cl-PAHs 和 Br-PAHs 的谱图)。分析结果(表 3) 显示: 土壤中 Br-PAHs 的浓度为 ND ~ 2440.7 $\mu\text{g/g}$, 以 Phe、Ant 和 Pyr 化合物为主, 9-BrPhe, 9-BrAnt, 9,10-Br₂Ant 和 1-BrPyr 浓度之和占总量的 90% 以上。对于 Cl-PAHs 浓度在 ND ~ 495.5 $\mu\text{g/g}$ 之间, Phe、Pyr 为其优势化合物, 其中 9-ClPhe 和 1-ClPyr 的浓度较高。该地区环境土壤中 Cl-PAHs 和 Br-PAHs 的含量水平显著低于电子垃圾拆解等地区^[6] 处于较低污染水平, 也间接说明氯代/溴代阻燃剂生产工艺不会

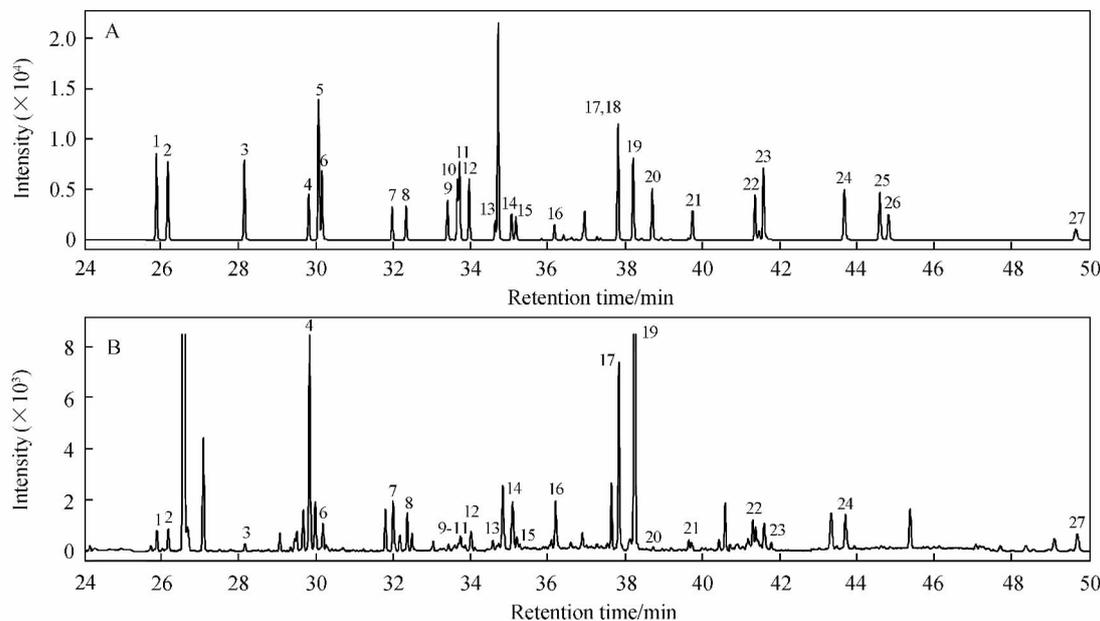


图 2 标准溶液(A)及土壤样品(B)中 Cl-PAHs 和 Br-PAHs 的 GC-QQQ-MS/MS 谱图

Fig. 2 GC-QQQ-MS/MS Chromatogram of Cl-PAHs and Br-PAHs in the standards (A) and soil sample (B)

1. 9-ClFlu; 2. 5-BrAna; 3. 2-BrFlu; 4. 9-ClPhe; 5. 2-ClAnt; 6. 9-ClAnt; 7. 9-BrPhe; 8. 9-BrAnt; 9. 3,9-Cl₂Phe; 10. 9,10-Cl₂Ant; 11. 1,9-Cl₂Phe; 12. 9,10-Cl₂Phe; 13. 2,7-Br₂Flu; 14. 3-ClFluor; 15. 8-ClFluor; 16. 1-ClPyr; 17. 9,10-Br₂Ant; 18. 5,7-Cl₂Fluor; 19. 1-BrPyr; 20. 3,8-Cl₂Fluor; 21. 3,4-Cl₂Fluor; 22. 6-ClChr; 23. 7-ClBaA; 24. 7-BrBaA; 25. 6,12-Cl₂Chr; 26. 7,12-Cl₂BaA; 27. 6-ClBaP.

表 3 土壤样品中 Cl-PAHs 和 Br-PAHs 的浓度($\mu\text{g/g}$ 干重)

Table 3 Concentration levels of Cl-PAHs and Br-PAHs in the soil samples ($\mu\text{g/g}$ dry weight)

化合物 Compounds	土壤-1 Soil sample-1	土壤-2 Soil sample-2	土壤-3 Soil sample-3	化合物 Compounds	土壤-1 Soil sample-1	土壤-2 Soil sample-2	土壤-3 Soil sample-3
5-BrAna	ND	120	2.4	9-ClFlu	6.4	9.3	2.3
2-BrFlu	ND	146	4.4	9-ClPhe	479	496	149
9-BrPhe	402	2241	68.5	9-ClAnt	69.4	68.0	20.7
9-BrAnt	1636	620	29.2	3,9-Cl ₂ Phe	36.3	58.4	21.2
2,7-Br ₂ Flu	ND	212	ND	9,10-Cl ₂ Ant	11.5	ND	8.9
9,10-Br ₂ Ant	1499	801	31.6	1,9-Cl ₂ Phe	14.0	26.0	5.8
1-BrPyr	512	1576	157.4	9,10-Cl ₂ Phe	35.9	89.5	8.2
7-BrBaA	75.8	208	59.6	3-ClFluor	63.7	64.4	49.7
∑ Br-PAHs	4125	5924	353	8-ClFluor	18.3	19.1	12.2
				1-ClPyr	164	181	208
				6-ClChr	25.4	ND	28.3
				7-ClBaA	42.6	ND	40.7
				6-ClBaP	ND	ND	170
				∑ Cl-PAHs	967	1012	725

ND: 未检出(Not detected)。

产生 Cl-PAHs 和 Br-PAHs。目前对于 Cl-PAHs 和 Br-PAHs 的环境分布、环境毒理以及迁移行为特征等研究较少,急需了解这两类化合物的形成机理及地球化学行为,以便采取有效措施进行控制和治理。

References

- 1 Ohura T, Amagai T, Makino M. *Chemosphere*, **2008**, 70 (11): 2110 – 2117
- 2 Horii Y, Khim J S, Higley E B, Giesy J P, Ohura T, Kannan K. *Environ. Sci. Technol.*, **2009**, 43(6): 2159 – 2165
- 3 Ohura T, Morita M, Makino M, Amagai T, Shimoi K. *Chem Res Toxicol*, **2007**, 20: 1237 – 1241
- 4 Lofroth G, Nilsson L, Agurell E, Sugiyama T. *Mutation Research*, **1985**, 155(3): 91 – 94
- 5 Bhatia A L, Tausch H, Stehlik G. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **1987**, 14(1): 48 – 55
- 6 Colmsjo A, Rannug A, Rannug U. *Mutation Research*, **1984**, 135(1): 21 – 29
- 7 Ma J, Horii Y, Cheng J, Wang W, Wu Q, Ohura T, Kannan K. *Environ. Sci. Technol.*, **2009**, 43(3): 643 – 649
- 8 Horii Y, Ohura T, Yamashita N, Kannan K. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **2009**, 57(4): 651 – 660
- 9 Horii Y, Ok G, Ohura T, Kannan K. *Environ. Sci. Technol.*, **2008**, 42(6): 1904 – 1909
- 10 Haglund P, Alsberg T, Bergman A, Jansson B. *Chemosphere*, **1987**, 16(10 – 12): 2441 – 2450
- 11 Ohura T, Kitazawa A, Amagai T, Makino M. *Environ. Sci. Technol.*, **2005**, 39(1): 85 – 91
- 12 Nilsson U L, Ostman CE. *Environ. Sci. Technol.*, **1993**, 27(9): 1826 – 1831
- 13 Koistinen J, Paasivirta J, Nevalainen T, Lahtipera M. *Chemosphere*, **1994**, 28(7): 1261 – 1277
- 14 Koistinen J, Paasivirta J, Nevalainen T, Lahtipera M. *Chemosphere*, **1994**, 28(12): 2139 – 2150
- 15 Ohura T, Fujima S, Amagai T, Shinomiya M. *Environ. Sci. Technol.*, **2008**, 42(9): 3296 – 3302
- 16 Ohura T, Sawada K I, Amagai T, Shinomiya M. *Environ. Sci. Technol.*, **2009**, 43(7): 2269 – 2275
- 17 Ieda T, Ochiai N, Miyawaki T, Ohura T, Horii Y. *J. Chromatogr. A*, **2011**, 1218 (21): 3224 – 32

Determination of Chlorinated- and Brominated- Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil Samples by Gas Chromatography Coupled with Triple Quadrupole Mass Spectrometry

MO Li-Gui^{1,2}, MA Sheng-Tao^{1,2}, LI Hui-Ru¹, YU Zhi-Qiang^{*1}, SHENG Guo-Ying¹, FU Jia-Mo¹

¹(State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangdong Key Laboratory of Environment and Resources, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

²(Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract In this study, simultaneous determination of Cl-PAHs and Br-PAHs was developed by gas chromatography coupled to triple quadrupole mass spectrometry (GC-QQQ-MS/MS). Soil samples were extracted and cleaned through silica gel column, dual-layer carbon reversible column respectively, after that, 19 congeners of Cl-PAHs and 8 congeners of Br-PAHs were quantified. The GC-QQQ-MS/MS analysis condition was: EI and Multi-reaction monitoring (MRM) model, the electron emission energy was 70 eV; DB-5 MS fused silica capillary column (60 m × 0.25 mm, 0.25 μm); the temperatures of injection, ion source, quadrupole and transfer line were 280, 230, 150 and 300 °C, respectively. The collision and quenching flow were 1.5 and 2.25 mL/min, respectively. The carrier gas was Helium with the flow 1.0 mL/min. The results showed that the relative standard deviation (RSD) of parallel standard reference sample were ≤12.0%, and the recoveries of d-PAHs, Cl-PAHs and Br-PAHs were between 70% – 118%. The instrument detection limits of Cl-PAHs and Br-PAHs were between 0.4 – 5.0 pg. Concentrations of ΣCl-PAHs and ΣBr-PAHs in the soil samples from a certain industrial area were in the range of 725 – 1012 pg/g and 353 – 5924 pg/g, respectively.

Keywords Chlorinated-polycyclic aromatic hydrocarbon; Brominated polycyclic aromatic hydrocarbon; Gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry; Soil

(Received 23 April 2013; accepted 25 June 2013)