

高效液相色谱—质谱联用技术在土壤有机污染物分析中的应用

孙 健

(中化地质矿山总局吉林地质勘查院, 吉林 长春 130000)

摘 要 本研究探讨了高效液相色谱—质谱联用技术(HPLC-MS)在土壤有机污染物分析中的应用,介绍了HPLC和MS的基本原理,强调了联用技术的高灵敏度、高选择性优势,分析了土壤中主要有机污染物的种类、特性及其环境行为,详细阐述了样品前处理、仪器参数优化和定量定性分析方法。通过多环芳烃和甲基汞的检测案例,验证了HPLC-MS在土壤有机污染物分析中的高效性和准确性。结论表明,HPLC-MS技术为土壤环境监测、污染风险评估提供了有力工具,对保障生态环境安全和公共健康具有重要意义。

关键词 高效液相色谱—质谱联用; 土壤有机污染物; 样品前处理; 定量定性分析; 环境监测

中图分类号: X53

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.2097-3365.2025.22.006

0 引言

随着工业化和农业现代化不断发展,土壤有机污染问题日益严重,威胁生态环境和人类健康。因此,准确检测土壤有机污染物成为研究重点。高效液相色谱—质谱联用技术(HPLC-MS)因其卓越分离能力、高灵敏度及选择性,成为分析此类污染物的有效工具。该技术能分离复杂样品,并通过质谱提供分子结构信息,实现精准定性与定量。本文探讨HPLC-MS在土壤有机污染物分析中的应用,涵盖基本原理、样品前处理、参数优化及实际案例,旨在展示其在此领域的重要价值。

1 高效液相色谱—质谱联用技术的基本原理

1.1 高效液相色谱(HPLC)

高效液相色谱—质谱联用技术基于样品组分在固定相与流动相间的相互作用差异实现分离。其核心在于色谱分离机制,通过分配、吸附、排阻或亲和作用,使组分在色谱柱中的滞留时间不同,从而分离。固定相多为固体或多孔凝胶,流动相为液体溶剂,其化学性质和颗粒大小影响分离效果。样品注入后,流动相携带其通过色谱柱分离,随后进入检测器。色谱柱类型包括反相、正相、离子交换、体积排阻和亲和色谱柱,根据分析物性质和分离目标选择。检测器如紫外—可见光、荧光、质谱、电化学和示差折光检测器,各自基于不同原理,提供灵敏、准确的分析^[1]。

1.2 质谱(MS)

质谱技术通过电离样品并分离带电离子,获取分子质量信息,广泛应用于各领域。其核心部件包括离

子源、质量分析器和检测器。电离方式多样,如电喷雾电离(ESI)适用于极性化合物和生物大分子,能生成多电荷离子,特别适合大分子检测;大气压化学电离(APCI)则适用于中等极性小分子,主要产生单电荷离子。质谱检测器类型丰富,飞行时间质谱(TOF)以高分辨率和快速扫描著称,适合复杂样品分析;四极杆—飞行时间质谱(Q-Trap)结合四极杆和离子阱优势,实现高灵敏度定量和定性分析;轨道离子阱质谱(Orbitrap)提供高分辨率和高精度,适用于广泛的目标和非目标分析。

1.3 联用技术的优势

HPLC-MS联用技术,融合HPLC的卓越分离能力与MS的高灵敏度、高选择性检测,成为强大的分析工具。HPLC将复杂样品中的各组分包罗万象地梳理开来;而MS通过离子化和质量分析,揭示出每一分子的秘密。这种分离与检测的协同作用,使得HPLC-MS在复杂基质中也能精准捕捉目标化合物,实现定性定量的精准分析。无论药物代谢研究、环境污染物检测还是食品安全把关,HPLC-MS均展现独特魅力,轻松应对强极性、难挥发、热不稳定化合物,让复杂样品的分析变得简单而高效,为科学研究和日常检测提供了强有力的支持^[2]。

2 土壤有机污染物的种类与特性

2.1 主要有机污染物

土壤有机污染物主要包括农药残留、多环芳烃、持久性有机污染物如多氯联苯等。农药残留来自农业化学农药,其迁移受土壤类型、pH值影响,对健康和

生态有潜在危害。多环芳烃源自化石燃料不完全燃烧,水溶性低,挥发性高,毒性随苯环增多而增强。持久性有机污染物如多氯联苯,具持久性、生物富集性,能长距离迁移,对健康和生态危害严重。此外,全氟化合物、抗生素等新兴污染物随工业化和城市化发展逐渐引起关注,其特性和毒性因化合物性质和土壤条件而异,对公共健康和生态系统构成潜在威胁。

2.2 污染物的化学特性

土壤有机污染物的化学特性深刻影响其环境行为。极性与非极性决定了它们与土壤的相互作用方式,极性化合物通过氢键和静电作用与土壤官能团相连,非极性化合物则依靠疏水效应与有机质结合。分子量和结构复杂性进一步塑造了它们的迁移和降解轨迹,高分子量和复杂结构使得污染物更易滞留在土壤中,如多环芳烃的苯环数量越多,其降解难度和吸附能力也随之增加。稳定性与降解特性则反映了污染物的持久性,多环芳烃和多氯联苯等因共轭结构和高氯化程度而难以降解,而含活泼官能团的化合物则更易受到环境因素的影响^[3]。

2.3 污染物在土壤中的行为

有机污染物在土壤中的行为复杂多变,吸附与解吸过程直接影响其迁移、转化和生物可利用性。土壤有机质含量、pH 值、离子强度及温度等因素共同决定了污染物的吸附能力,而解吸则控制着污染物的再次释放。挥发性有机污染物(VOCs)的迁移性受其挥发性和土壤特性影响,通过扩散和对流在土壤中移动,其迁移性还受土壤颗粒大小、孔隙度和湿度的影响。降解途径包括光化学降解、化学氧化还原反应和生物降解,不同途径产生的转化产物可能具有不同的化学性质和毒性,如某些多环芳烃的降解产物可能更具毒性和生物累积性。

3 HPLC-MS 在土壤有机污染物分析中的应用方法

3.1 样品前处理

在土壤有机污染物分析中,HPLC-MS 的应用需严格样品前处理。采集代表性土壤样品后,装入干净容器,标明信息,尽快分析或低温保存。提取方法多样,索氏提取效率高但耗时,超声提取时间短、效率高,加速溶剂提取则快速高效且溶剂少。净化技术亦不可少,固相萃取、液液萃取和凝胶渗透色谱分别通过吸附洗脱、溶剂分配和分子量分离实现净化富集。最后,样品需浓缩定容,通过氮吹浓缩、旋转蒸发等方法提高浓度,定容时确保溶剂纯度与 HPLC 流动相兼容,为后续分析奠定基础。整个流程环环相扣,旨在确保分析结果的准确性和可靠性^[4]。

3.2 仪器参数优化

仪器参数优化对确保分析准确性至关重要。色谱条件方面,采用甲醇、乙腈与乙酸铵水溶液作为流动相,如甲醇与 0.1% 乙酸铵水以 80:20 比例混合,实现有效分离。流速控制在 0.3 mL/min,平衡分离效率与保留时间。柱温设定在 35 ~ 40 °C,优化分离效果及峰形对称性。在质谱参数上,电喷雾离子化电压 3 500 V 确保高效电离,锥孔电压 400 V 提升检测灵敏度。采集模式可根据需求选择,全扫描模式适用于未知物筛查和鉴定,SIM 模式针对已知化合物提高灵敏度和选择性。MRM 模式在串联质谱中,通过监测特定母离子和子离子对,进一步强化定量分析的准确性和灵敏度。

3.3 定量与定性分析

在分析过程中,定量与定性方法各显神通。标准曲线法通过绘制已知浓度标准溶液的响应值曲线,简单快捷地确定污染物含量,尤其适用于大批量样品。而内标法则巧妙地加入内标物,利用响应比值校正仪器波动和基质效应,确保定量精准。定性分析双管齐下,保留时间匹配与标准品对比,初步锁定目标;质谱特征离子分析则深入揭示化合物结构,两者结合,定性更准确。专业软件如 MassHunter、Xcalibur 等更是锦上添花,自动处理数据,识别峰位,提取特征,计算结果,生成报告,同时应对多组分和复杂样品,让分析既高效又准确^[5]。

4 HPLC-MS 在土壤有机污染物分析中的应用案例

4.1 多环芳烃(PAHs)的检测

多环芳烃,这类源自化石燃料不完全燃烧的土壤常见有机污染物,因其致癌、致畸、致突变性,对健康与生态构成重大威胁。为此,HPLC-MS 技术通过加速溶剂萃取高效提取土壤中的 PAHs,利用高效液相色谱实现精准分离,结合质谱检测深入定性与定量。在色谱图中,PAHs 色谱峰清晰分明,保留时间各异,轻松区分目标化合物;质谱图则通过精确的质荷比和特征离子碎片,揭示 PAHs 分子质量信息,进一步确认结构。标准曲线法定量显示,部分土壤 PAHs 超标,警示污染严峻。如图 1 所示,此分析高效精准。

4.2 甲基汞的检测

甲基汞是一种毒性极强的汞化合物,可通过食物链富集,对人类神经系统构成严重威胁。为精准检测其含量,我们采用了 HPLC-ICP-MS 技术。通过化学提取法从土壤中提取甲基汞,随后利用高效液相色谱进行分离,确保甲基汞与其他汞化合物的色谱峰完全分离,从而保证检测准确性。结合电感耦合等离子体质谱进行检测,不仅能提供甲基汞的精确质量信息,还

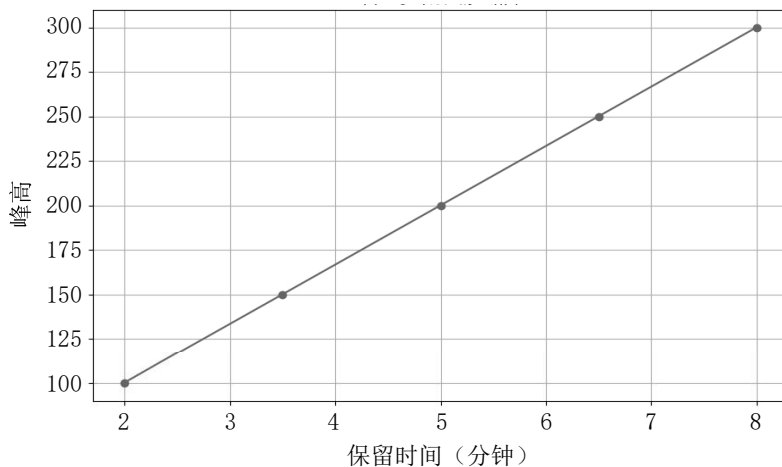


图1 多环芳烃的色谱图

能通过特征离子明确确认目标化合物。在定量分析环节,采用内标法测定土壤中甲基汞的含量。结果显示,部分土壤样品中的甲基汞浓度显著高于背景值。所附甲基汞质谱图(见图2)进一步展示了HPLC-ICP-MS技术的高效与精准,为土壤环境监测提供了有力支持。

5 结束语

高效液相色谱-质谱联用技术(HPLC-MS)在土壤有机污染物分析中表现卓越,具有广泛的应用前景。该技术融合了高效液相色谱的分离能力与质谱的灵敏度和选择性,是复杂土壤样品中有机污染物精准识别

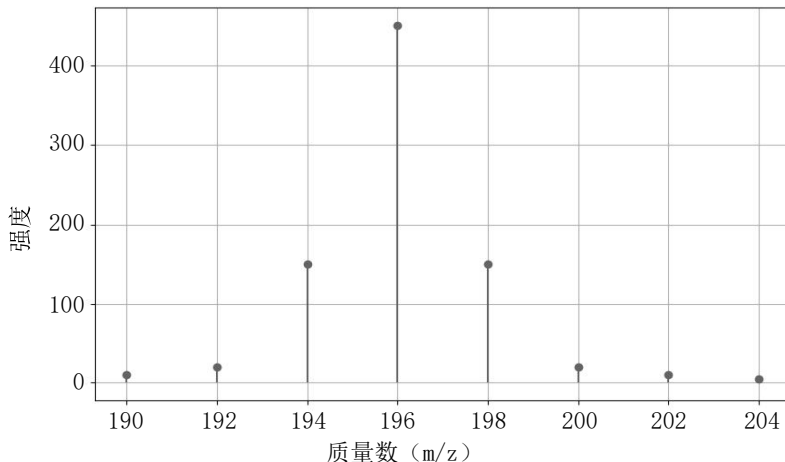


图2 甲基汞的质谱图

和定量分析的理想工具。优化前处理、仪器参数和数据分析方法后,HPLC-MS在多环芳烃、甲基汞等检测中成果显著,揭示了土壤污染的严重性和风险。随着技术进步和方法完善,HPLC-MS将在土壤监测、风险评估及治理措施制定中发挥更大作用,为保障生态环境安全和公共健康提供坚实的技术支撑。

参考文献:

[1] 任晋,蒋可,徐晓白.土壤中莠去津及其降解产物的提取及高效液相色谱-质谱分析[J].色谱,2004,22(02):147-150.

[2] 马健生.土壤有机污染物前处理方法综合对比研究及概述[C]//第九届全国地质与地球化学分析学术报告会暨第三届青年论坛会议论文集,2014.

[3] 佟玲,黄园英,张玲金,等.土壤中持久性有机污染物分析的前处理方法[J].岩矿测试,2008,27(02):81-86.

[4] 吴春华,刘晓达.土壤中有有机污染物的高效分析技术探索[C]//第三届环境监测与预警技术大会论文集,2023.

[5] 孙敬.高效液相色谱-质谱联用测定土壤中氨基酸的方法研究[D].沈阳:东北大学,2006.