

GCMS 结合 Compound Composer 软件定性定量分析 PM_{2.5} 中有机污染物含量

GCMS-253

摘要：随着人们生活水平的提高，环境污染问题特别是大气污染，愈发受到人们的关心和重视。如何及时、准确给出引起环境突发事件的原因，是广大环境工作者一直以来奋斗的目标。本文采用加速溶剂萃取 (ASE) 方式富集 PM_{2.5} 滤膜中的有机污染物，以气相色谱 - 质谱 (GCMS) 和 Compound Composer 软件进行筛查和半定量计算，同时以已知浓度的农药标样对 Compound Composer 软件的定性及半定量结果进行验证。结果表明：对添加量为 1.0 μg 目标物的 PM_{2.5} 样品进行半定量，结果偏差在 -0.707~0.643 μg 之间，满足日常环境监测的要求。在无标样的情况下，对某地区不同时间的三个 PM_{2.5} 样品进行监测，筛查其中主要的有机污染物，并进行半定量计算，可应对不同时期大气污染的原因排查，为环境治理、环境执法提供借鉴。

关键词：GCMS Compound Composer 加速溶剂萃取 (ASE) PM_{2.5} 有机污染物

随着生活水平的提高，人民群众对环境污染问题的关注度越来越高。在环境污染调查和突发性环境应急监测中如何快速、准确地得到污染物的种类、含量日益成为环境工作关注的重点问题。同时随着分析仪器和环境监测技术的发展，一次进样同时分析上百种化合物在分析测试领域已非常普遍，然而这种趋势使得配置混合标准样品及其浓度梯度曲线变得困难。当要监测的目标物成为国家质量标准或排放标准中限定的必检化合物时，这种现象尤为突出。

岛津公司开发的 Compound Composer 软件可以通过其数据库中储存的近千种化合物的标准曲线和保留时间信息，利用特定的 Method creation 软件，在数据库与

当前使用的分析方法之间建立联系，从而达到在没有标准品的情况下，事先对规定目标化合物的半定量检测。Compound Composer 软件及数据库主要用于环境、食品等样品的测定，突发事件的环境污染事故调查和安全性评价、短时间内测定多个化学物质、化合物的快速筛选分析等。

本文利用 Compound Composer 软件及数据库，对某地区 3 个时间段的 PM_{2.5} 样品监测，筛查了样品中主要的有机污染物，并对其进行了半定量计算和分析，以为相关部门开展大气污染防治工作提供科学依据。该方法简单实用，特别适合在缺乏标准物质的情况下开展环境突发事件的应急监测和筛查。

实验部分

1.1 仪器

单四级杆气质联用仪 (岛津 GCMS-QP2020)

HPSE 高效快速溶剂萃取仪 (Labtech)

1.2 分析条件

HPSE 溶剂萃取仪参数：

萃取温度：30°C

加热平衡时间：3 min

萃取压力：10 Mpa

萃取时间：3 min

循环次数：2 次

萃取溶剂：二氯甲烷：正己烷 =1:1

定量浓度体积：1 mL

浓缩温度：25°C

GC-MS 参数：

进样口温度：280°C

色谱柱：DB-5 MS, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm

柱温程序：40°C (2 min)_8°C /min_310°C (5 min)

恒线速度：40 cm/sec

进样方式：不分流进样 (1 min)

离子源温度：200°C

接口温度：300°C

进样量：1 μL

溶剂延迟时间：4.5 min

检测器电压：相对调谐电压 +0.1 KV

采集方式：Scan 模式，33~600 amu

1.3 样品前处理

采用 Aderson 大流量 PM_{2.5} 大气采样器对环境空气样品进行采集，采集前对采样器进行流量校准，流量为 1 m³/min，采样时长为 23 hr。将采样后滤膜剪碎放入到 HPSE 萃取仪里进行萃取、浓缩至 1 mL 后，加入 100 μL 10 ppm 的内标混标，混匀后，直接进行 GCMS 分析。

注：内标混标包括：4-氯甲苯 -D4、菲 -D10、1,4-二氯代苯 -D4、萘 -D8、芘 -D10、荧蒹 -D10、二萘嵌苯 -D12、屈 -D12。

结果与讨论

2.1 Compound Composer 软件的工作流程

Compound composer 软件数据库包含环境中 7 个大类共计 942 种化合物，详细信息如表 1 所示。

对有机污染物进行定性、半定量分析的过程如下：首先通过 C9~C33 正构烷烃在本实验室内仪器上的保留时间，通过保留指数的计算，校正出各类污染物在本实验室内保留时间，按照各物质的保留时间和质谱图进行定性。数据库内 942 种化合物根据不同的组别应对不同的内标物质，按照不同化合物可能的浓度范围绘制多点标准曲线。根据分析未知样品和内标物质的响应，计算出未知样品中目标成分的含量。

2.2 分析方法的质量控制与保证

为确保软件的可操作性和可靠性，在使用 GCMS 分析样品测定前需确保仪器状态良好。测试前应对色谱柱进行老化，防治测定过程中柱流失带来的影响；利用 p,p'-DDT 定期检查衬管的污染程度，当 p,p'-DDT 的分解超过 15% 时，需对衬管进行更换；质谱的调谐采用美国环保局方法 EPA625 要求的调谐参数进行，以保证在 m/z(33~600 amu) 全扫描模式下质谱对不同 m/z 的歧视效应。

利用 Compound Composer 软件分析系统对 24 种有机磷农药混合标准物质进行分析，以考察其定性、半定量结果可靠性。实验中先用 5 μg/mL 的正构烷烃，对软件中各成分的保留时间进行校正，然后对 1 mg/L 的 24 种有机磷混合标准溶液进行了分析，色谱图如图 1 所示，保留时间偏差及半定量分析结果见表 2 和表 3，分析结果表明 24 种有机磷农药均能正确分离、识别，1 mg/L 的标准溶液定量结果在 0.293~1.643 mg/L，结果误差在 -0.707~0.643 mg/L，相对误差在 -70.74%~64.31%，可以满足突发环境污染事件应急监测的快速定性、半定量要求。

表1 compound composer数据库中登录的化合物信息

物质分类 I	物质分类 II	物质数	物质分类 I	物质分类 II	物质数
含 C 化合物 (194)	脂肪族化合物	31	含氮化合物 (113)	芳香族胺	43
	苯系物	14		喹啉类	3
	多环化合物	79		硝基化合物	42
	PCBs	62		亚硝酸胺	5
	其他	8		其他	20
CHO 构成物质 (150)	酚类	11	农药 (451)	杀虫剂	184
	酮类	6		除草剂	118
	苯酚类	50		杀菌剂	116
	邻苯二甲酸酯	11		其他	33
	脂肪酸酯	34			
	其他	38		含磷化合物 (8)	/
PPCPS (14)	/	14	含硫化合物 (12)	/	12
合计			942		
内标			8		

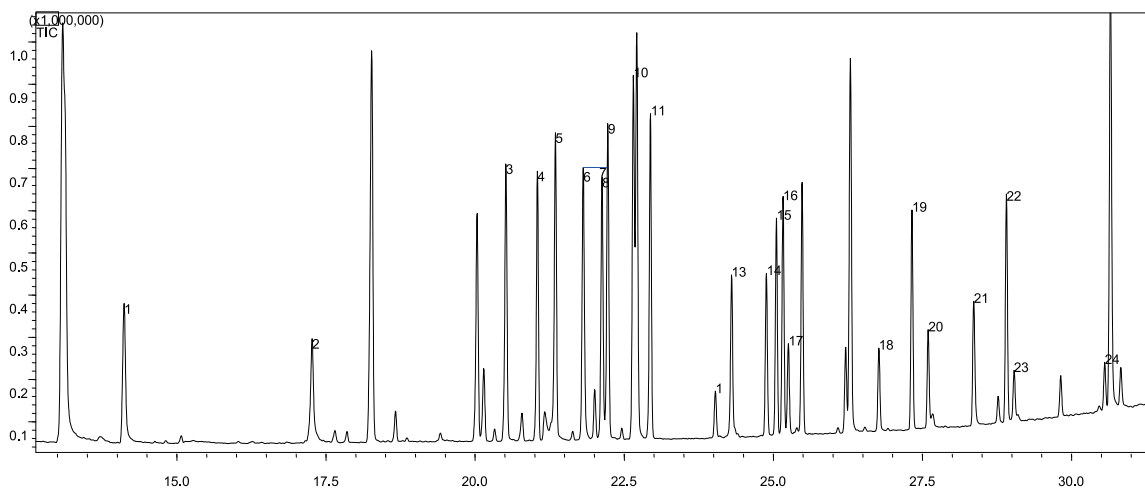


图1 24种农药标准溶液色谱图(1 mg/L)

表2 24种农药标准溶液的保留时间偏差表

序号	化合物名称	计算保留时间 (min)	实际保留时间 (min)	偏差 (min)
1	敌敌畏	14.083	14.114	0.031
2	速灭磷	17.241	17.267	0.026
3	灭线磷	20.483	20.516	0.033
4	治螟磷	21.041	21.043	0.002
5	甲拌磷	21.321	21.345	0.024
6	乐果	21.756	21.811	0.055
7	甲基乙拌磷	21.627	21.812	0.185
8	锈去津	22.093	22.127	0.034
9	扑灭津	22.202	22.223	0.021
10	二嗪农	22.649	22.653	0.004
11	乙拌磷	22.911	22.938	0.027
12	甲基对硫磷	23.981	24.026	0.045
13	皮蝇磷	24.249	24.298	0.049
14	马拉硫磷	24.872	24.882	0.010
15	毒死蜱	25.012	25.049	0.037
16	倍硫磷	25.126	25.161	0.035
17	对硫磷	25.212	25.249	0.037
18	杀虫畏	26.727	26.769	0.042
19	丙硫磷	27.270	27.323	0.053
20	脱叶磷	27.546	27.595	0.049
21	丰索磷	28.299	28.358	0.059
22	硫灭克磷	28.854	28.906	0.052
23	伐灭磷	28.977	29.036	0.059
24	苯硫磷	17.241	17.267	0.026

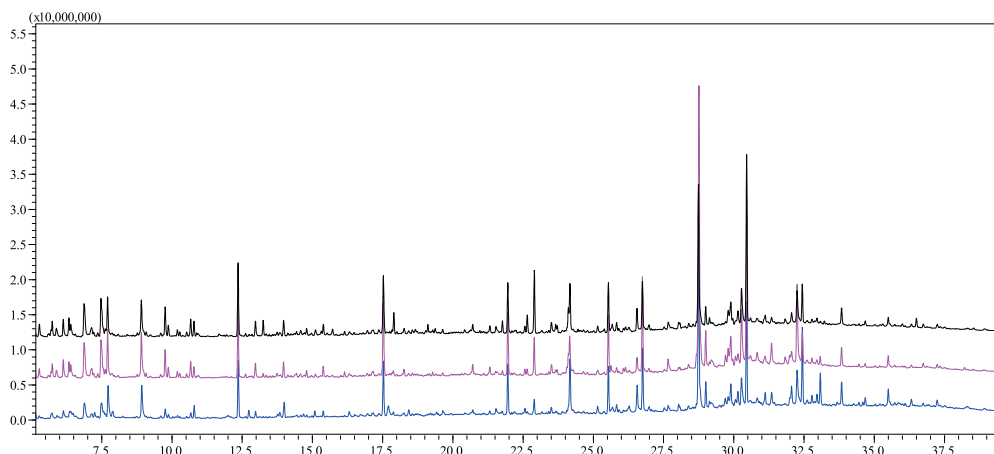
表3 24种农药标准溶液的半定量结果统计表

序号	化合物名称	测定结果 (mg/L)	误差 (mg/L)	相对偏差 (%)
1	敌敌畏	1.643	0.643	64.31
2	速灭磷	1.393	0.393	39.31
3	灭线磷	1.603	0.603	60.34
4	治螟磷	1.255	0.255	25.47
5	甲拌磷	1.037	0.037	3.74
6	乐果	0.854	-0.146	-14.60
7	甲基乙拌磷	0.759	-0.241	-24.14
8	锈去津	0.916	-0.084	-8.45
9	扑灭津	1.014	0.014	1.35
10	二嗪农	1.259	0.259	25.94
11	乙拌磷	1.274	0.274	27.44
12	甲基对硫磷	0.753	-0.247	-24.69
13	皮蝇磷	0.476	-0.524	-52.42
14	马拉硫磷	0.844	-0.156	-15.58
15	毒死蜱	0.714	-0.286	-28.63
16	倍硫磷	0.666	-0.334	-33.44
17	对硫磷	1.090	0.090	9.03
18	杀虫畏	0.549	-0.451	-45.11
19	丙硫磷	0.918	-0.082	-8.20
20	脱叶磷	1.323	0.323	32.29
21	丰索磷	1.199	0.199	19.85
22	硫灭克磷	0.955	-0.045	-4.52
23	伐灭磷	0.293	-0.707	-70.74
24	苯硫磷	1.512	0.512	51.21

2.3 某地区 3 个不同时期的样品筛查结果

利用该软件筛查实际 $PM_{2.5}$ 样品中的有机物，色谱图见图 2 所示，定性及半定量分析结果表 4。

从表 4 可以看出，3 个不同时期中共检出有机化合物 17 种，其中，肽酸酯类主要以邻苯二甲酸酯类为主以及正构烷烃类在 3 个时期中均有检出。样品 3 中检出的化合物最多，其中有强致癌性的多环芳烃，如苯并 [e] 芘、苯并 (1,2,3-cd) 芘等，这些主要都受季节及周边环境的影响。经确认，样品 3 采样期在冬季，可能受到冬季取暖燃烧煤炭等的因素影响有关。



备注：黑色-样1 粉色-样2 蓝色-样3

图2 某地区不同时期的TIC图

表4 某地区3个不同时期的样品筛查及半定量结果(ng/m³)

序号	化合物名称	样 1	样 2	样 3
1	1,4-二氯苯	/	4.79	/
2	正十一烷	16.77	12.81	5.35
3	N,N-二乙基脲	16.51	/	/
4	N-甲硝基二正丁胺	/	/	6.45
5	尼古丁	8.37	/	/
6	乙酰甲胺磷	/	/	4.90
7	邻苯二甲酸二甲酯	4.82	/	/
8	3-羟基咪喃丹	25.04	9.94	25.20
9	正十七烷	4.54	/	/
10	氯甲氧苯	/	6.47	8.01
11	邻苯二甲酸二异丁酯	86.70	42.35	20.80
12	邻苯二甲酸二正丁酯	34.17	22.55	8.58
13	异戊乙净	/	/	94.11
14	甲灭酸	53.31	25.96	47.20
15	正二十三烷	12.59	6.76	9.94
16	正二十四烷	14.27	6.42	9.98
17	丁香通	/	18.67	16.82
18	磷酸三辛酯	8.53	/	9.48
19	胺菊酯	6.06	/	/
20	正二十五烷	24.40	13.70	28.80
21	苯醚菊酯	20.55	17.81	16.92
22	苯并蒽醌	/	/	11.98
23	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	449.99	381.07	313.13
24	3-硝基荧蒽	/	/	16.45
25	正二十六烷	20.20	16.05	31.27

26	正二十七烷	49.15	43.34	84.40
27	咪鲜胺	9.23	9.14	/
28	双(2-乙基己基)癸二酸酯	5.81	4.75	/
29	苯并[k]荧蒽	/	/	13.72
30	正二十八烷	28.55	21.63	59.54
31	苯并[e]芘	7.17	/	23.42
32	正二十九烷	/	/	86.97
33	正三十烷	34.01	22.27	63.70
34	苝草啞	32.33	/	/
35	正三十一烷	75.62	70.13	131.96
36	胆固醇	20.20	20.23	35.89
37	烯酰吗啉	/	/	16.89
38	正三十二烷	30.55	/	54.89
39	苯并(1,2,3-cd)芘	/	/	13.94
40	豆甾醇	/	/	7.52
41	苯并(ghi)芘	4.37	/	12.93
42	正三十三烷	43.46	29.57	69.83
43	β -谷固醇	10.88	/	24.73

备注：“/”代表为未检出

■ 结论

采用加速溶剂萃取(ASE)对PM_{2.5}滤膜中的有机物进行富集,利用单四极杆气质联用仪GCMS-QP2020结合Compound Composer软件进行筛查和半定量计算,同时以已知浓度的农药标样对Compound Composer软件的定性及半定量结果进行验证。结果表明:使用Compound Composer软件对有机化合物进行定性、半定量分析,完全满足日常环境监测对分析结果的要求。利用该方法,对某地区不同时间的三个PM_{2.5}样品进行监测,筛查其中主要的有机污染物,并进行半定量计算,可应对不同时期大气污染的原因排查,为环境治理、环境执法提供借鉴。