

GCMS 法结合 Trap- 顶空进样测定血液中 8 种苯系物

GCMS-517

摘要： 本文使用岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪结合 HS-20 NX 顶空 Trap 模式测定人体血液中 8 种苯系物的含量。结果表明，使用 Trap 模式进样，8 种苯系物在 0.5~50 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性良好，线性相关系数 R 均大于 0.999；低浓度回收率范围为 77.49%~107.81%，相对标准偏差 RSD 为 2.72%~5.00%；高浓度回收率范围为 83.23%~109.94%，相对标准偏差 RSD 为 2.79%~4.97%；顶空 Trap 模式富集效率较传统 Loop 模式更高，可大大提高血液中 8 种苯系物的检测灵敏度。

关键词： 气相色谱质谱联用仪 Trap- 顶空 血液 苯系物

技术特点：

- ❖ 顶空进样技术可有效简化血液样品前处理。
- ❖ 顶空 Trap 模式较 Loop 模式大大提升了血液中苯系物富集效率和灵敏度。

苯系物是化工、医药、皮革等行业的重要原料和溶剂。由于苯系物来源广、挥发性强，在环境中广泛存在，已成为一种重要的职业危害因素。苯系物具有致畸致癌、生物毒性、对人体造血系统造成伤害等危害，因此建立血液中苯系物的检测方法对于人身健康评估和疾病控制具有重要意义。

血液中的苯系物属于痕量有毒有害污染物，因此需要高富集效率和高灵敏度的检测手段进行分析。传统的顶空进样模式为 Loop 模式（定量环），在分析条件

一定的情况下，定量环容积决定了峰面积的大小，要在分析过程中进一步提高灵敏度较为困难。Trap 模式是岛津 HS-20 NX 顶空特有的模式，可将顶空挥发出来的物质在低温条件下捕集于捕集阱中，通过加热捕集阱进行脱附，有效提升富集效率。

本文采用岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪结合 HS-20 NX 顶空 Trap 模式，建立了一种分析血液中 8 种苯系物的检测方法，该方法操作简单，灵敏度高，定量准确可靠，可用于血液中苯系物的测定。

实验部分

1.1 仪器

HS-20 NX 顶空自动进样器

1.2 分析条件

表 1 苯系物分析条件

HS-20 NX Trap 模式参数	HS-20 NX Loop 模式参数	GCMS 参数 (Loop 和 Trap 模式通用)
温炉温度：80°C	恒温炉温度：80°C	色谱柱：SH-Stabilwax (30 m×0.25 mm×0.25 μm)
样品流路温度：100°C	样品流路温度：100°C	柱温程序：40°C (5 min)_8°C /min_80°C _20°C /min_220°C (1 min)
传输线温度：120°C	传输线温度：120°C	流速控制方式：恒线速度模式
恒温时间：20 min	恒温时间：20 min	线速度：39.5cm/sec
样品瓶加压用气压：100 kPa	样品瓶加压用气压：100 kPa	进样方式：分流进样
进样时间：4 min	进样时间：4 min	分流比：20:1
进样针冲洗时间：8 min	进样针冲洗时间：8 min	离子源温度：220°C

捕集阱冷却温度：25℃	色谱质谱接口温度：220℃
捕集阱加热温度：280℃	检测器电压：调谐电压 +0.2 kV
多元进样次数：3 次	扫描方式：SIM

1.3 标准溶液配制

用甲醇配制 8 种苯系物混合标准溶液，浓度为 10、20、40、100、200、500、1000 $\mu\text{g/L}$ 。取 7 个 20 mL 顶空瓶，分别加入 0.5 mL 血液，依次各加入 25 μL 的上述标准溶液，密封顶空瓶，得到血液中 8 种苯系物标准系列溶液，浓度为 0.5、1.0、2.0、5.0、10、25、50 $\mu\text{g/L}$ 。

■ 样品前处理

取 0.5 mL 的全血样品至顶空瓶中，压盖后上机分析。

■ 结果与讨论

3.1 苯系物标准溶液谱图

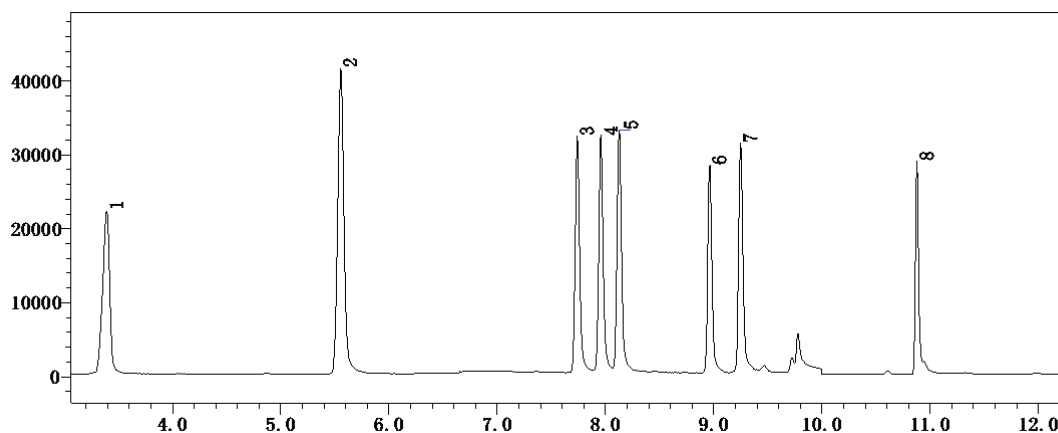
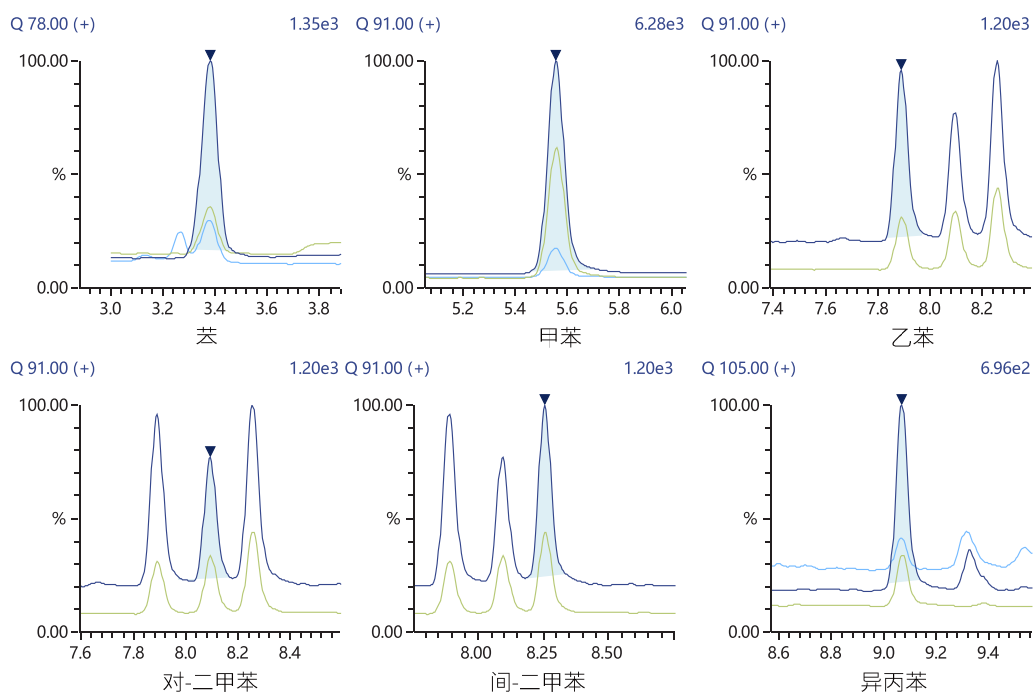


图 1 8 种苯系物标准溶液色谱图 (10 $\mu\text{g/L}$)



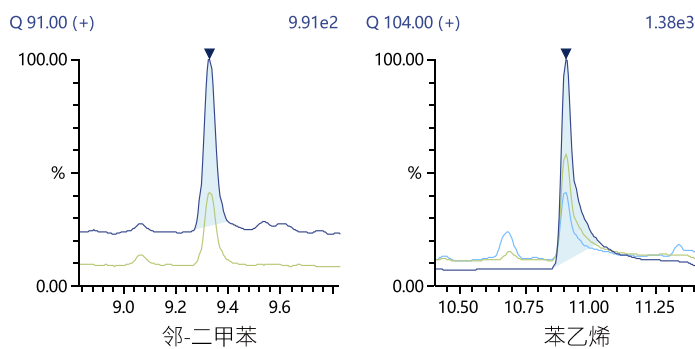
图 2 8 种苯系物化合物质量色谱图 (0.5 $\mu\text{g/L}$)

表 2 苯系物各化合物信息

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	苯	Benzene	71-43-2	3.382	78	77, 52
2	甲苯	Toluene	108-88-3	5.556	91	92, 65
3	乙苯	Ethylbenzene	100-41-4	7.720	91	106
4	对 - 二甲苯	p-dimethylbenzene	106-42-3	7.950	91	106
5	间 - 二甲苯	m-dimethylbenzene	108-38-3	8.150	91	106
6	异丙苯	Isopropylbenzene	98-82-8	9.068	105	120, 79
7	邻 - 二甲苯	o-dimethylbenzene	95-47-6	9.328	91	106
8	苯乙烯	Styrene	100-42-5	10.907	104	78, 51

3.2 校准曲线和检出限

取血液中 8 种苯系物标准系列溶液，由低浓度到高浓度依次顶空进样 (Trap 模式) 分析，分析结果以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标制作校准曲线，8 种苯系物线性相关系数 R 均大于 0.999。具体如图 3 所示。根据 0.5 $\mu\text{g/L}$ 标样的数据，以 3 倍信噪比计算 8 种苯系物检出限，各化合物检出限以及线性相关系数如表 3 所示。

表 3 各化合物相关系数及检出限

No.	化合物名称	浓度范围 ($\mu\text{g/L}$)	相关系数 (R)	检出限 ($\mu\text{g/L}$)
1	苯	0.5-50	0.9995	0.050
2	甲苯	0.5-50	0.9996	0.013
3	乙苯	0.5-50	0.9996	0.047
4	对 - 二甲苯	0.5-50	0.9996	0.032
5	间 - 二甲苯	0.5-50	0.9997	0.033
6	异丙苯	0.5-50	0.9995	0.075
7	邻 - 二甲苯	0.5-50	0.9993	0.083
8	苯乙烯	0.5-50	0.9995	0.073

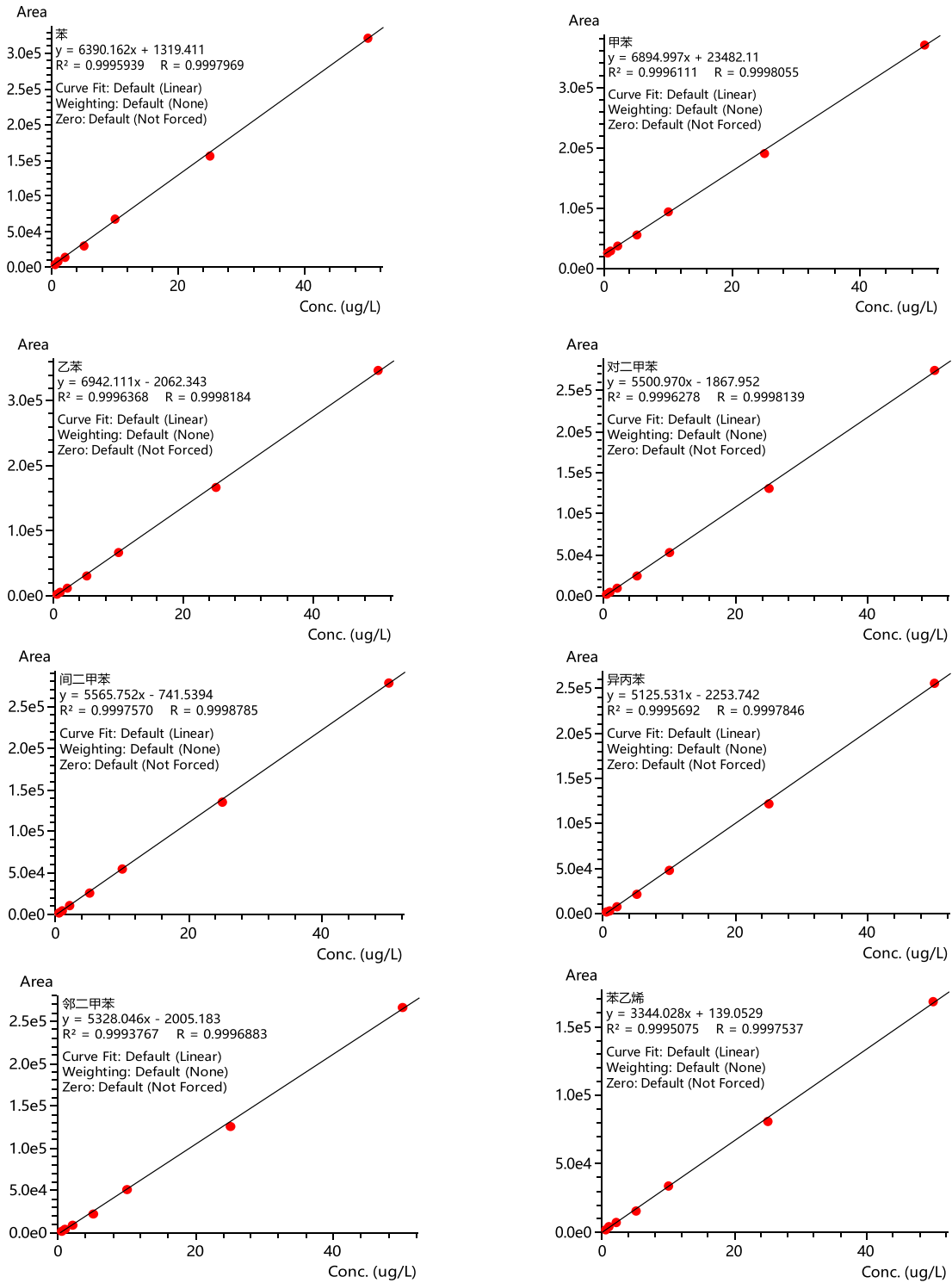


图3 苯系物各化合物标准曲线

3.3 回收率和重复性实验

取空白血样分别做低浓度 (1.0 $\mu\text{g/L}$) 和高浓度 (10 $\mu\text{g/L}$) 2 个浓度的空白加标回收试验, 每个浓度做 6 个平行样测定重复性。结果显示, 低浓度回收率范围为 77.49%~107.81%, 相对标准偏差 RSD 为 2.72%~5.00%; 高浓度回收率范围为 83.23%~109.94%, 相对标准偏差 RSD 为 2.79%~4.97%, 测定结果见表 4 和表 5。

表 4 低浓度回收率与重复性结果 (1.0 µg/L)

No.	化合物名称	回收率 (%)						RSD% (n=6)
		1	2	3	4	5	6	
1	苯	87.77	88.95	93.22	85.90	96.52	90.45	4.27
2	甲苯	97.40	95.06	99.82	95.00	107.81	102.08	4.93
3	乙苯	88.57	85.13	88.45	80.67	91.43	88.80	4.32
4	对 - 二甲苯	86.11	83.99	85.70	80.74	89.41	87.54	3.50
5	间 - 二甲苯	84.04	83.84	87.02	80.12	85.24	83.47	2.72
6	异丙苯	93.00	93.33	96.16	90.09	96.90	97.29	2.97
7	邻 - 二甲苯	81.09	81.36	83.99	77.49	84.59	82.35	3.10
8	苯乙烯	78.61	81.40	78.12	78.29	88.75	82.01	5.00

表 5 高浓度回收率与重复性结果 (10 µg/L)

No.	化合物名称	回收率 (%)						RSD% (n=6)
		1	2	3	4	5	6	
1	苯	104.01	101.46	105.37	98.41	108.70	109.93	4.15
2	甲苯	85.18	86.25	87.21	83.23	84.50	90.10	2.79
3	乙苯	103.07	101.95	105.14	100.13	109.24	109.80	3.76
4	对 - 二甲苯	103.08	102.44	105.73	100.28	109.26	109.42	3.58
5	间 - 二甲苯	103.10	103.09	106.99	100.56	109.94	109.49	3.64
6	异丙苯	104.87	103.16	107.16	99.32	109.87	107.52	3.55
7	邻 - 二甲苯	103.42	102.28	105.67	99.45	108.72	109.40	3.67
8	苯乙烯	97.84	98.51	101.30	95.02	106.27	107.82	4.97

3.4 Trap 模式和 Loop 模式灵敏度比较

取血液中浓度为 10 µg/L 的苯系物标准溶液分别采用顶空 Trap 模式和 Loop 模式下进行测定, 各组分峰面积比较见图 4, 结果显示 Trap 模式各组分峰面积明显高于 Loop 模式, 因此 Trap 模式灵敏度更高, 方法检出限更低。

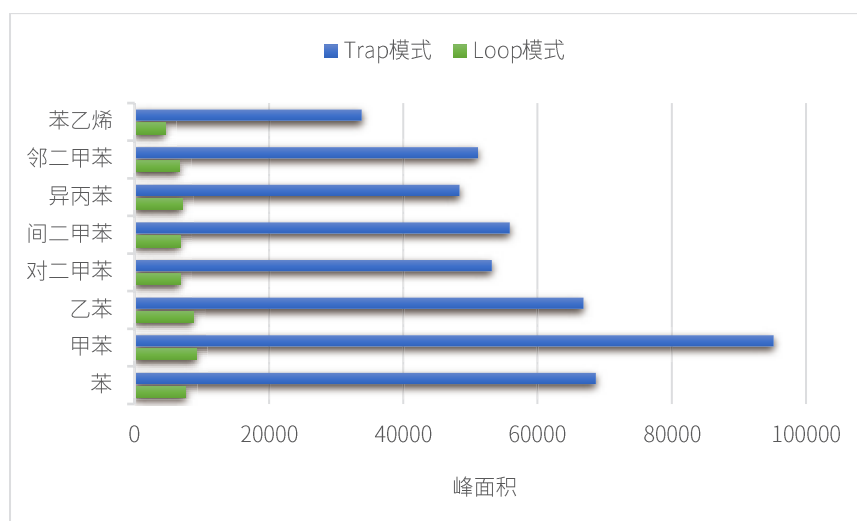


图 4 血液中浓度为 10 µg/L 的苯系物标准溶液在两种模式下灵敏度比较

3.5 样品测试

准确量取 0.5 mL 全血样品于顶空瓶中，立即密封后进行测试，测试结果见图 5 和表 6。

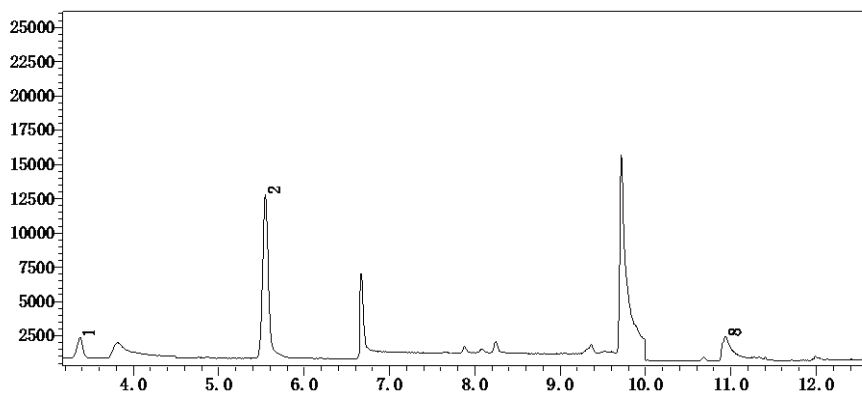


图 5 实际样品总离子流图

表 6 实际样品检测结果

No.	化合物名称	保留时间 (min)	浓度 (μg/L)
1	苯	3.374	0.51
2	甲苯	5.545	1.17
3	乙苯	N.D.	N.D.
4	对 - 二甲苯	N.D.	N.D.
5	间 - 二甲苯	N.D.	N.D.
6	异丙苯	N.D.	N.D.
7	邻 - 二甲苯	N.D.	N.D.
8	苯乙烯	10.938	1.60

注：N.D. 表示未检出

■ 结论

本文采用岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪结合 HS-20 NX 顶空 Trap 模式测定人体血液中 8 种苯系物的含量。结果表明，8 种苯系物在 0.5~50 μg/L 范围内线性良好，线性相关系数 R 均大于 0.999；取空白血样分别做低浓度（1.0 μg/L）和高浓度（10 μg/L）加标回收试验，低浓度回收率范围为 77.49%~107.81%，相对标准偏差 RSD 为 2.72%~5.00% (n=6)；高浓度回收率范围为 83.23%~109.94%，相对标准偏差 RSD 为 2.79%~4.97%(n=6)；该方法操作简单，灵敏度高，定量准确可靠，可用于血液中痕量苯系物的测定。

岛津应用云

