

# GC-MS/MS 法测定大气总悬浮颗粒物中 6 种硝基多环芳烃含量

GCMSMS-053

**摘要：**本文建立了岛津三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8040 测定大气总悬浮颗粒物中 6 种硝基多环芳烃含量。采用二氯甲烷：丙酮 =1:1 对大气采样滤膜进行萃取，萃取液浓缩后直接进 GC-MS/MS 分析，通过串联质谱的 MRM 方式，有效降低基质干扰。在 1~100  $\mu\text{g/L}$  的浓度范围内，各硝基多环芳烃的线性相关系数均在为 0.999 以上，对 1.0 和 2.0  $\mu\text{g/L}$  的标准溶液连续 8 针进样，峰面积的 RSD % 在 9 % 以下。在 1 ng 的加标浓度下，加标回收率在 69~85 % 之间，6 种 NPAHs 的最低检出限均在 0.3  $\mu\text{g/L}$  以下，完全满足日常监测对大气总悬浮颗粒物中硝基多环芳烃的测定要求，为建立大气总悬浮颗粒物中的硝基多环芳烃测定提供了一个快速、简便、准确的测定方法。

**关键词：**GC-MS/MS 大气总悬浮颗粒物 硝基多环芳烃

多环芳烃 (PAHs) 及硝基多环芳烃 (NPAHs) 是一类具有很强的“三致”作用的环境有害物质，其主要来源于有机物质的不完全燃烧排放，部分硝基多环芳烃还来源于母体多环芳烃在大气环境中的硝化反应而形成。随着工业经济的高速发展，大气污染日益严重，尤其是大气气溶胶颗粒物，作为城市大气中的最主要污染物之一，严重影响人们的生活环境质量。PAHs 及 NPAHs 易于吸附于颗粒物上，形成复合污染，使颗粒物的危害更为严重。

NPAHs 因其在环境中含量低、影响因素多，给准

确分析带来一定难度。目前文献报道检测 NPAHs 的方法有高效液相色谱 - 荧光检测法 (HPLC-FLD)、气相色谱 - 电子轰击质谱法 (GCMS-EI)、气相色谱 - 负化学电离法 (GCMS-NCI) 等，尚未有使用三重四极杆气质联用仪 (GC-MS/MS) 对其进行检测。本文利用 GC-MS/MS 其强大的色谱分离能力、良好的选择性和灵敏度等特点，采用二氯甲烷：丙酮 =1:1 萃取样品，结合 GC-MS/MS 的多反应监测 (MRM) 技术，测定大气总悬浮颗粒物中 NPAHs 的含量，以提高环境中 NPAHs 检测的准确性。

## 实验部分

### 1.1 仪器

三重四极杆气质联用仪 (GCMS-TQ8040)

### 1.2 分析条件

GC-MS/MS 条件：

色谱柱：Rxi-5 MS, 30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$

进样口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

进样方式：不分流进样 (1 min)

柱温程序：60 $^{\circ}\text{C}$  (1 min)\_20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_300 $^{\circ}\text{C}$  (10 min)

恒线速度：35 cm/sec

### 1.3 样品处理

采用自动空气采样泵每个监测点进行采集，采集前对采样器进行流量校准，流量为 10 L/min，23 h 更换 1 次滤膜。将采样后的滤膜用丙酮：二氯甲烷 =1:1 的溶液超声萃取后，采用氮气吹至小于 0.5 mL，用萃取液定容至 1 mL 后进行 GC-MS/MS 分析。

高压进样：250 kPa (1 min)

进样量：2  $\mu\text{L}$

离子化方式：EI

离子源温度：300 $^{\circ}\text{C}$

色谱 - 质谱接口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

溶剂延迟时间：4 min

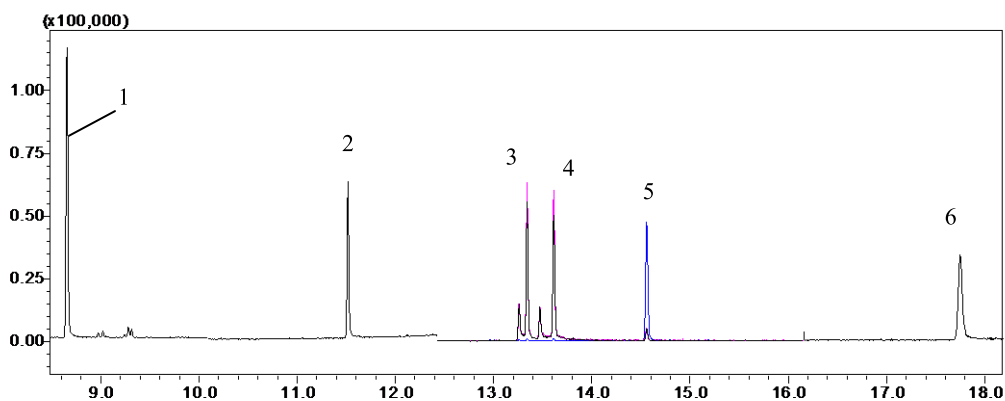
采集方式：MRM 模式，特征离子见表 1

表 1 组分名称、保留时间及特征离子

No.	化合物名称	保留时间(min)	CAS号	定量离子	定性离子1	定性离子2
1	1-硝基萘	8.658	86-57-7	127>77.1(15)	115>89.1(15)	173>115.1(18)
2	9-硝基蒽	11.516	602-60-8	176>150.1(24)	193>165.1(21)	223>165.1(24)
3	4-硝基芘	13.339	57835-92-4	247>189(30)	217>189.1(27)	189>187(36)
4	1-硝基芘	13.612	5522-43-0	247>189.2(30)	217>189.1(24)	189>187.1(30)
5	7-硝基苯并(a)蒽	14.558	20268-51-3	226>224(30)	215>213(30)	215>189.1(21)
6	6-硝基苯并(a)芘	17.747	63041-90-7	267>239(30)	239>237(30)	250>247.9(30)

## 结果讨论

### 2.1 色谱图

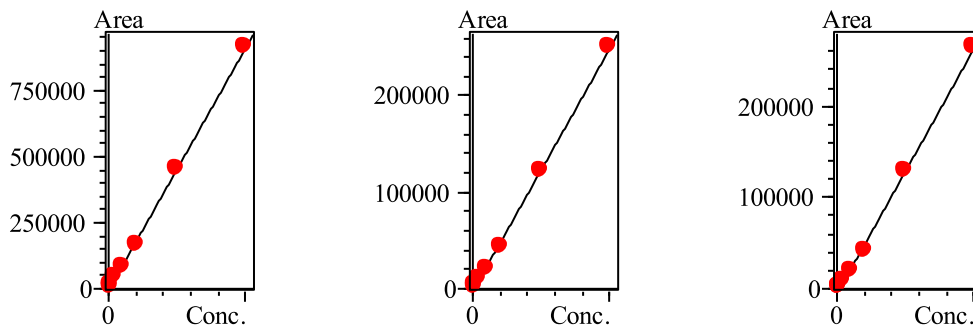


1.1-硝基萘 2.9-硝基蒽 3.4-硝基芘 4.1-硝基芘 5.7-硝基苯并(a)蒽 6.硝基苯并(a)芘

图 1 6 种 NPAHs 准品溶液 (10 μg/L) 的 TIC 谱图

### 2.2 标准曲线、重复性和检出限

利用正己烷溶剂配制成浓度为 1、2、5、10、20、50 和 100 μg/L 的 NPAHs 混合标准溶液。以 MRM 方式进行采集。以浓度作为横坐标，峰面积作为纵坐标，绘制标准曲线及 MRM 图，见下图 2 所示，检出限按照 3 倍的峰峰比计算，峰面积的重复性以 1 μg/L 和 2 μg/L 的标准样品连续进样 8 次，计算其峰面积的相对标准偏差 (RSD %)。化合物标准曲线的相关系数 (R)、最低检出限 (LOD) 及峰面积的 RSD 见表 2。



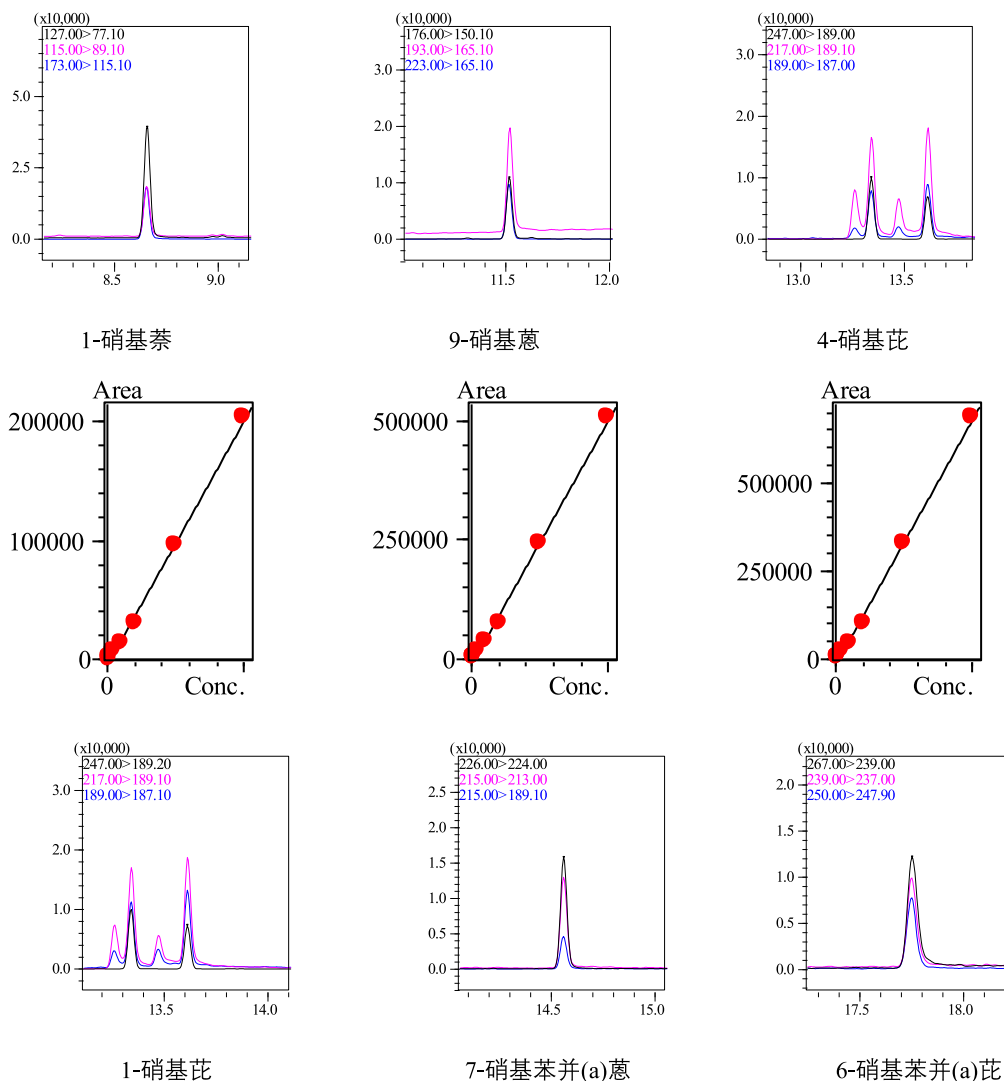


图2 NPAHs 的标准曲线及MRM图 (10 $\mu$ g/L)

表2 各物质标准曲线相关系数、最低检出限 (LOD,  $\mu$ g/L)及峰面积的 RSD (% , n=8)

No.	化合物名称	相关系数	检出限	1 $\mu$ g/L RSD%	2 $\mu$ g/L RSD%
1	1-硝基萘	0.9998	0.064	6.39	2.61
2	9-硝基蒽	0.9997	0.073	6.42	4.62
3	4-硝基苊	0.9992	0.031	8.83	4.93
4	1-硝基苊	0.999	0.046	5.49	5.60
5	7-硝基苯并(a)蒽	0.999	0.082	5.79	3.74
6	6-硝基苯并(a)苊	0.999	0.248	7.03	4.69

### 2.3 回收率

将一定量的 NPAHs 混合标样，加入到空白大气采样滤膜上，加标浓度为 1 ng 平行处理 3 次，3 次平均回收率及相对标准偏差 RSD (%) 如表 3 所示。由表 3 可知，方法相对标准偏差的在 1.04 %~9.35 % 之间，回收率在 69 %~85 % 之间，说明方法的重复性和准确性较好。

表3 样品加标回收

No.	化合物名称	加标量 1 ng	
		平均回收率(%)	RSD (%)
1	1-硝基萘	76.36	1.58
2	9-硝基蒽	78.06	5.72
3	4-硝基芘	72.46	1.04
4	1-硝基芘	69.22	9.35
5	7-硝基苯并(a)蒽	84.75	3.79
6	6-硝基苯并(a)芘	80.62	5.54

## ■ 结论

采用岛津公司三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8040 对大气悬浮颗粒物中的 6 种 NPAHs 进行分析, 该方法操作简单, 重现性好, 在 1ng 的加标浓度下, 加标回收率在 69~85 % 之间, 最低检出限均小于 0.3  $\mu\text{g/L}$ 。采用二氯甲烷: 丙酮 = 1:1 直接萃取的前处理方法可以有效缩短分析时间; 通过串联质谱 MRM 模式进行分析, 能够有效降低基质干扰, 提高方法灵敏度和检测结果可靠性。该方法快速、简便, 可为大气悬浮颗粒物中的 NPAHs 快速测定提供借鉴。