

GC-MS/MS 法测定 PM_{2.5} 中的氧基多环芳烃含量

GCMSMS-075

摘要：本文建立了使用三重四极杆气质联用仪测定 PM_{2.5} 中 7 种氧基多环芳烃 (OPAHs) 含量的分析方法。采用正己烷:丙酮 = 1:1(V:V) 对大气采样滤膜样品进行萃取, 萃取液定量浓缩后直接进 GC-MS/MS 分析, 通过串联质谱的 MRM 方式, 有效降低 PM_{2.5} 对 OPAHs 的干扰, 同时利用同位素内标物来校正仪器误差。在 0.5~100 μg/L 的浓度范围内, 7 种 OPAHs 的线性相关系数均在为 0.999 以上, 在 10 ng 的加标含量条件下, 加标回收率在 73~85% 之间; 7 种 OPAHs 的最低检出限均在 0.01 μg/L 以下, 可满足大气中氧基多环芳烃的科研和监测分析要求, 为建立大气 PM_{2.5} 中的氧基多环芳烃测定建立了一套快速简便、准确的定量分析方法。

关键词：GC-MS/MS PM_{2.5} 氧基多环芳烃 同位素内标

大气颗粒物 (Particulate matters, PM) 是大气中存在的各种固态和液体颗粒状物质的总称, 也称为大气气溶胶。根据其粒径的不同分类, 粒径小于等于 10μm 的成为可吸入颗粒物, 即 PM₁₀; 粒径小于等于 2.5μm 的, 称为细颗粒物, 即 PM_{2.5}。颗粒物粒径越小, 危害越大。在 PM_{2.5} 中检测的有机物化合物种类很多, 且多数对人体有害。如多环芳烃类物质, 苯并 [a] 芘、苯并 [b] 荧蒽、苯并 [k] 荧蒽、苯并 [ghi] 芘等均为致癌物。而多环芳烃在大气中的硝化物、氧化物即硝基多环芳烃 (NPAHs)、氧基多环芳烃 (OPAHs) 等, 其毒性是 PAHs 的上百倍。因此 PM_{2.5} 中 OPAHs、NPAHs 等的定性定

量对研究大气污染状态和治理是很有必要的。

OPAHs 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 OPAHs 的方法有主要为气相色谱 - 电子电离法 (GCMS-EI), 由于 PM_{2.5} 机体复杂, 会有大量共流出物干扰 OPAHs 的准确性定量, 本文利用三重四极杆气质联用仪 GC-MS/MS 强大的色谱分离能力、良好的选择性和灵敏度等特点, 采用正己烷: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 PM_{2.5} 中 OPAHs 的含量, 以提高环境中微量 OPAHs 检测的准确性。

实验部分

1.1 仪器

岛津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 × 0.25 mm × 0.25 μm

进样口温度: 280°C

进样方式: 不分流进样 (1 min)

柱温程序: 60°C (1 min)_20°C /min_300°C (10 min)

恒线速度: 35 cm/sec

高压进样: 250kPa(1 min)

进样量: 2 μL

离子化方式: EI

离子源温度: 300°C

色谱 - 质谱接口温度: 280°C

溶剂延迟时间: 4min

采集方式: MRM 模式, 特征离子见表 1

1.3 样品制备

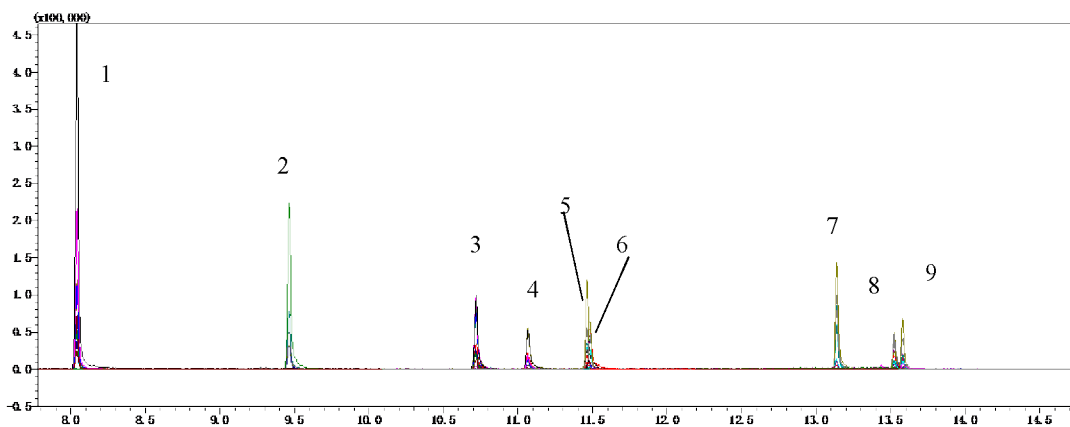
采用自动空气采样泵每个监测点进行采集, 采集前对采样器进行流量校准, 流量为 10 L/min, 23 h 更换 1 次滤膜。将采样后的滤膜用丙酮: 二氯甲烷 = 1:1 的溶液超声萃取后, 采用氮气吹至小于 0.5 mL, 用萃取液定容至 1 mL 后进行 GC-MS/MS 分析。

表1 OPAHs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-萘甲醛	8.042	66-77-3	156>128.1 (12)	127>77.1 (21)	128>102.1 (18)
2	9-芴酮	9.458	486-25-9	180>152.1 (18)	152>126 (21)	180>126.1 (30)
3	蒽醌	10.717	84-65-1	208>152 (24)	180>152.1 (15)	208>180 (9)
4	1,4-蒽醌	11.058	635-12-1	208>152 (24)	180>152.1 (12)	208>180 (9)
5	9-蒽醛	11.467	642-31-9	206>178 (18)	178>152.1 (21)	178>176.1 (33)
6	9-硝基蒽-D9	11.492	-	202>174.2 (15)	184>156.1 (27)	232>174.2 (27)
7	苯并蒽酮	13.142	82-05-3	230>202 (27)	202>200 (30)	230>200 (45)
8	苯并[a]蒽-7,12-二酮	13.525	2498-66-0	258>202 (30)	230>202.1 (15)	202>200 (30)
9	1-硝基蒽-D9	13.583	93487-20-8	210>208.1 (27)	226>198.1 (24)	256>198.2 (33)

结果与讨论

2.1 色谱图



1.1-萘甲醛 2.9-芴酮 3.蒽醌 4.1,4-蒽醌 5.9-蒽醛 6.9-硝基蒽-D9 7.苯并蒽酮 8.苯并[a]蒽-7,12-二酮 9.1-硝基蒽-D9

图1 7种OPAHs (10 µg/L)及内标溶液的TIC谱图

2.2 标准曲线、重复性和检出限

利用正己烷配置 0.5、1、2、5、10、20、50、100 µg/L 的 OPAHs 混合标准曲线，MRM 方式进行采集。以浓度比作为横坐标，面积比作为纵坐标，绘制标准曲线及 MRM 图，见下图 2 所示（因篇幅所限，仅列出部分 OPAHs），检出限按照 3 倍的峰峰比计算，峰面积的重复性以 0.5 µg/L 和 1 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^2)、最低检出限 (LOD) 及峰面积的 RSD 见表 2。

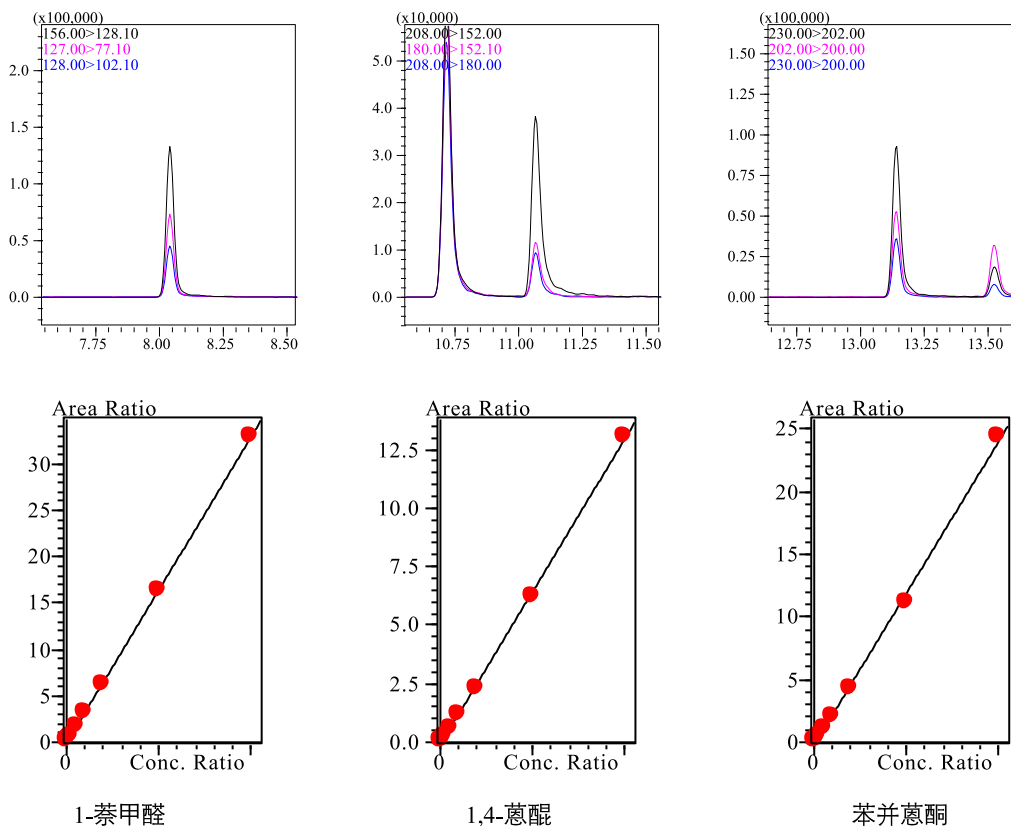


图2 3种OPAHs的MRM图及标准曲线(浓度为1 $\mu\text{g/L}$)

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

No.	化合物名称	相关系数	检出限	0.5 $\mu\text{g/L}$ RSD%	1 $\mu\text{g/L}$ RSD%
1	1-萘甲醛	0.9999	0.0015	5.05	4.02
2	9-芴酮	0.9999	0.0008	3.90	3.51
3	蒽醌	0.9998	0.0024	6.86	7.61
4	1,4-蒽醌	0.9997	0.0052	9.65	7.17
5	9-蒽醛	0.9998	0.0027	4.65	6.20
6	苯并蒽酮	0.9990	0.0011	10.34	5.15
7	苯并[a]蒽-7,12-二酮	0.9990	0.0030	8.91	8.19

2.3 回收率

将一定量的 OPAHs 混合标样, 加入到空白大气采样滤膜上, 加标浓度为 10 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 2.48%~6.17% 之间, 回收率在 73%~84% 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 10 ng	
		平均回收率(%)	RSD (%)
1	1-萘甲醛	75.43	3.25
2	9-芴酮	79.15	5.43
3	蒽醌	83.24	3.56
4	1,4-蒽醌	75.26	6.17
5	9-蒽醛	81.56	2.48
6	苯并蒽酮	73.69	5.76
7	苯并[a]蒽-7,12-二酮	78.25	4.32

■ 结论

采用岛津公司三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8040 对 PM_{2.5} 中的 7 种 OPAHs 进行分析, 该方法操作简单, 重现性好, 在 10ng 的加标浓度下, 加标回收率在 73~84% 之间, 最低检出限均小于 0.01 μg/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, 为建立 PM_{2.5} 中的氧基多环芳烃测定和监控提供了一个快速、简便、准确的测定方法。