

GCMS-TQ8040 测定 PM_{2.5} 中 12 种硝基多环芳烃含量

GCMSMS-076

摘要：本文建立了使用三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8040 测定 PM_{2.5} 中 12 种硝基多环芳烃含量的方法。采用二氯甲烷：丙酮 =1:1 对采样滤膜进行萃取，萃取液浓缩后直接进 GCMS-TQ8040 分析，采用同位素内标法进行定量，在 1~100 μg/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 μg/L 的标准溶液连续 8 针进样，峰面积比的 RSD% 在 10% 以下。在 10 ng 的加标浓度下，加标回收率在 69~85% 之间，12 种 NPAHs 的最低检出限均在 0.07 μg/L 以下，完全满足日常监测对 PM_{2.5} 中硝基多环芳烃的测定要求，为建立 PM_{2.5} 中的硝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。

关键词：GCMS-TQ8040 PM_{2.5} 硝基多环芳烃 内标法

随着生活水平的提高，人们对环境污染越来越重视，特别是与人们息息相关的大气污染。在柴静发布《穹顶之下》的空气污染报告后，又一次将大气污染推到了风口浪尖。

PM_{2.5} 又称气溶胶，指的是直径小于或等于 2.5 微米的超细悬浮颗粒物，也称为可入肺颗粒物，是人类身边隐形的致命“杀手”。多环芳烃类化合物 (PAHs) 是 PM_{2.5} 空气中细微颗粒物中主要的有害成分之一，该类化合物已被国际癌症研究署 (IARC) 作为优先控制的有毒有害物，具有致癌、致畸、致突变等毒性，且在环境中广泛分布。硝基多环芳烃 (NPAHs) 主要来源于有机物质的不完全燃烧排放，部分还来源于母体多环芳烃在大

气环境中的硝化反应而形成。NPAHs 虽在环境中的含量低，但其毒性是 PAHs 的几百倍，因此作为大气污染研究的监测目标化合物之一。

目前文献报道检测 NPAHs 最常用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，测定 PM_{2.5} 中 NPAHs 的含量，以提高环境中微量 NPAHs 检测的准确性及可靠性。

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 × 0.25 mm × 0.25 μm

进样口温度：280℃

进样方式：不分流进样 (1 min)

柱温程序：60℃ (1 min)_{20℃ /min} 300℃ (10 min)

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。

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℃

色谱 - 质谱接口温度：280℃

溶剂延迟时间：7 min

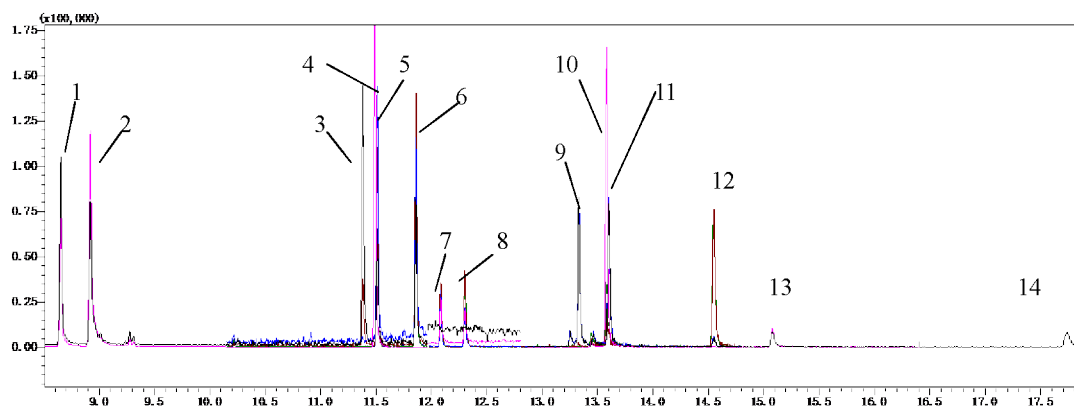
采集方式：MRM 模式，特征离子见表 1

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	8.579	86-57-7	127>77.1(18)	173>115.1(24)	115>89.1(18)
2	2-硝基萘	8.843	581-89-5	127>77.1(18)	173>127.1(21)	173>115.1(12)
3	2-硝基茚	11.286	607-57-8	194>163.9(12)	165>163(30)	211>163.9(18)
4	9-硝基蒽-D9	11.396	-	202>174.2(15)	184>156.1(27)	232>174.2(27)
5	9-硝基蒽	11.415	602-60-8	193>165.1(18)	176>150.1(30)	223>164.9(33)
6	9-硝基菲	11.765	954-46-1	176>150.1(30)	165>163.1(33)	223>165.1(27)
7	2-硝基蒽	11.986	3586-69-4	223>165.2(15)	223>177.1(15)	176>150(27)
8	3-硝基菲	12.201	17024-19-0	223>177.1(12)	177>150.9(21)	223>165.1(12)
9	1-硝基茈	13.220	5522-43-0	217>189(21)	247>189(30)	189>187(33)
10	1-硝基茈-D9	13.465	93487-20-8	210>208.1(27)	226>198.1(24)	256>198.2(33)
11	3-硝基茈	13.484	892-21-7	217>189.1(27)	247>189.1(30)	189>187(33)
12	7-硝基苯[a]蒽	14.400	20268-51-3	226>223.8(42)	215>213.1(24)	273>215.1(36)
13	6-硝基屈	14.909	7496-02-8	215>213(36)	226>223.9(36)	273>214.9(24)
14	6-硝基苯并(a)茈	17.472	63041-90-7	267>238.9(33)	239>236.9(39)	250>247.9(45)

结果与讨论

2.1 色谱图



1.1-硝基萘 2.2-硝基萘 3.2-硝基茚 4.9-硝基蒽-D9 5.9-硝基蒽 6.9-硝基菲 7.2-硝基蒽 8.3-硝基菲
9.1-硝基茈 10.1-硝基茈-D9 11.3-硝基茈 12.7-硝基苯[a]蒽 13.6-硝基屈 14.6-硝基苯并[a]茈

图1 NPAHs及内标准品溶液(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，以浓度比作为横坐标，峰面积比作为纵坐标，绘制标准曲线，标准曲线及 MRM 图见下图 2 所示（因篇幅所限，仅列出部分 NPAHs），检出限按照 3 倍的峰峰比计算，峰面积比的重复性以 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。

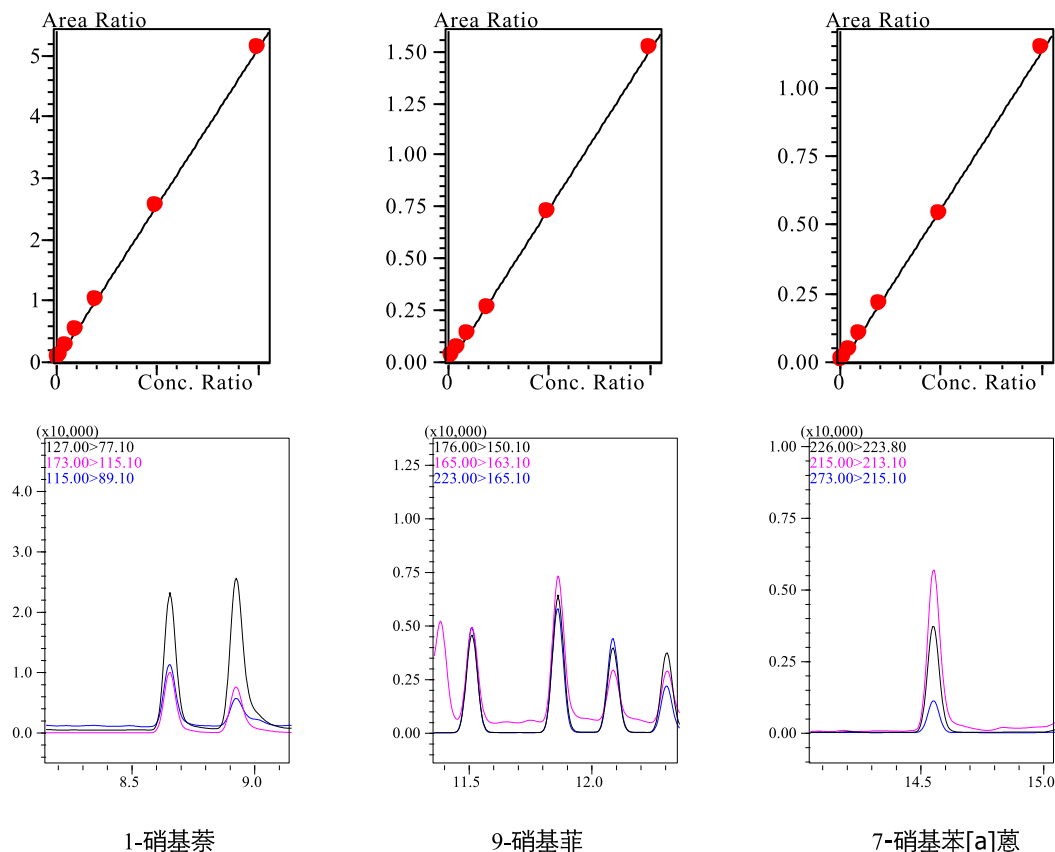


图2 部分NPAHs的标准曲线及MRM图(10 μ g/L)

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

No.	化合物名称	相关系数	检出限	1 μ g/L RSD%	2 μ g/L RSD%
1	1-硝基萘	0.9999	0.026	5.18	2.84
2	2-硝基萘	0.9999	0.031	4.84	2.26
3	2-硝基芴	0.9998	0.034	4.82	4.33
4	9-硝基蒽	0.9996	0.015	8.10	6.22
5	9-硝基菲	0.9996	0.009	7.37	8.56
6	2-硝基蒽	0.9998	0.007	9.98	8.71
7	3-硝基菲	0.9994	0.033	9.23	8.47
8	1-硝基茈	0.9999	0.007	7.20	6.75
9	3-硝基荧蒽	0.9993	0.008	6.93	3.51
10	7-硝基苯[a]蒽	0.9996	0.023	5.73	5.99
11	6-硝基屈	0.9992	0.056	6.29	6.01
12	6-硝基苯并(a)茈	0.999	0.070	7.64	8.23

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 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 3.72%~8.27% 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 10 ng	
		平均回收率(%)	RSD (%)
1	1-硝基萘	76.36	3.72
2	2-硝基萘	73.52	5.89
3	2-硝基茚	77.68	7.14
4	9-硝基蒽	78.06	5.72
5	9-硝基菲	80.32	6.17
6	2-硝基蒽	81.05	5.43
7	3-硝基菲	73.58	6.85
8	1-硝基茈	69.22	8.27
9	3-硝基荧蒽	81.74	8.17
10	7-硝基苯[a]蒽	84.75	3.79
11	6-硝基屈	78.89	5.86
12	6-硝基苯并(a)茈	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 PM_{2.5} 中的 12 种 NPAHs 进行分析，该方法操作简单，重现性好，在 10 ng 的加标浓度下，加标回收率在 69~85% 之间，最低检出限均小于 0.07 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。该方法快速、简便，可为 PM_{2.5} 中的 NPAHs 快速测定提供借鉴。