

# GCMSMS 结合 SPME Arrow 测定生活饮用水中 18 种多环芳烃

## GCMSMS-166

**摘要：**本文利用岛津公司的 GCMS-TQ8050 三重四极杆气质联用仪以及 AOC-6000 自动进样器的 SPME Arrow 功能，建立了一种生活饮用水中 18 种多环芳烃的测定方法。取生活饮用水样品直接加入内标混合溶液，经 SPME Arrow 萃取后，用 GCMSMS 分离和检测。在 0.05~1.0  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内各组线性关系良好，各组相关系数均达到 0.995 以上，检出限在 0.41~9.92  $\text{ng/L}$ 。500  $\text{ng/L}$  标准品溶液连续进样 6 针，峰面积 RSD 均小于 7%。该方法简单方便，能够有效监测生活饮用水中多环芳烃的含量。

**关键词：**GC-MS/MS 多环芳烃 生活饮用水 SPME Arrow

SPME 已经成为环境、食品和临床分析中广泛使用的萃取技术之一。SPME 比较适合自动化，因此能减少每个样品消耗的时间，无需手动操作和不需要使用溶剂。然而，SPME 技术也有自身的一些缺点，如机械稳定性差、萃取头的吸附相体积小等。SPME Arrow 作为固相微萃取领域的一项新技术，结合了高灵敏度和高机械性能的优势。SPME Arrow 有两种尺寸的外径，1.1 mm 或 1.5 mm，因此有很大的吸附相的表面积和体积。箭型的顶部可以比较容易的穿过瓶垫和进样口隔垫。同传统的 SPME fiber 比较起来，Arrow 的设计更好的保护吸附材料，减少转移过程中分析物的损失。对于 AOC-6000 自动进样器，SPME Arrow 取样已经完全实现自动化，大大提高工作效率。

多环芳烃 (PAHs) 是一种由二至七个不等的苯环所组成的线状，角状或一团状的化学物质，具有致癌性，苯并 [a] 芘是 PAHs 中毒性最大的一种强致癌物质。目前，国内外应用于水中 PAHs 测定的主流方法有 SPE、SPME 与液相及气质等联用。吸附剂种类以及为了增加 PAHs 的可溶性而向样品中添加的有机溶剂，对于提高 SPE 的萃取效率非常重要；SPME 技术则更多依赖萃取头涂层，减小了样品量，同时避免了使用有机溶剂。

本文采用岛津 AOC-6000+GCMS-TQ8050，建立一种分析生活饮用水中 18 种痕量多环芳烃的检测方法，该方法简单方便，抗干扰能力强，检出限低。

## 实验部分

### 1.1 仪器

GCMS-TQ8050 三重四极杆气相色谱 - 质谱联用仪

AOC-6000 自动进样器

### 1.2 分析条件

GC-MS/MS 参数

色谱柱：

InertCap-35(30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ )

柱温程序：50 $^{\circ}\text{C}$  (2 min)<sub>-10 $^{\circ}\text{C}$  /min\_200 $^{\circ}\text{C}$   
\_5 $^{\circ}\text{C}$  /min\_290 $^{\circ}\text{C}$  (25 min)</sub>

进样口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

载气控制方式：恒线速度

线速度：36.5  $\text{cm/s}$

进样方式：分流进样

分流比：5

离子化方式：EI

离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$

色谱质谱接口温度：300 $^{\circ}\text{C}$

检测器电压：调谐电压 +0~1.2  $\text{kV}$

采集模式：MRM，离子信息见表 1。

SPME 参数

SPMEArrow: 20 mm/110  $\mu\text{m}$ DVB/  
CarbonWR/PDMS

老化温度：250 $^{\circ}\text{C}$

老化时间（萃取前）：8 min

平衡时间：15 min

萃取时间：30 min

萃取转速：500 rpm

萃取温度：40 $^{\circ}\text{C}$

老化时间（萃取后）：8 min

解析时间：2 min

### 1.3 样品前处理

准确移取 10 mL 水样于 20 mL 顶空瓶中，并加入适量内标，压盖，平衡 15 min 后，再 40 °C 下高速搅拌萃取 30 min，进样分析。

## ■ 结果与讨论

### 2.1 多环芳烃标准溶液谱图

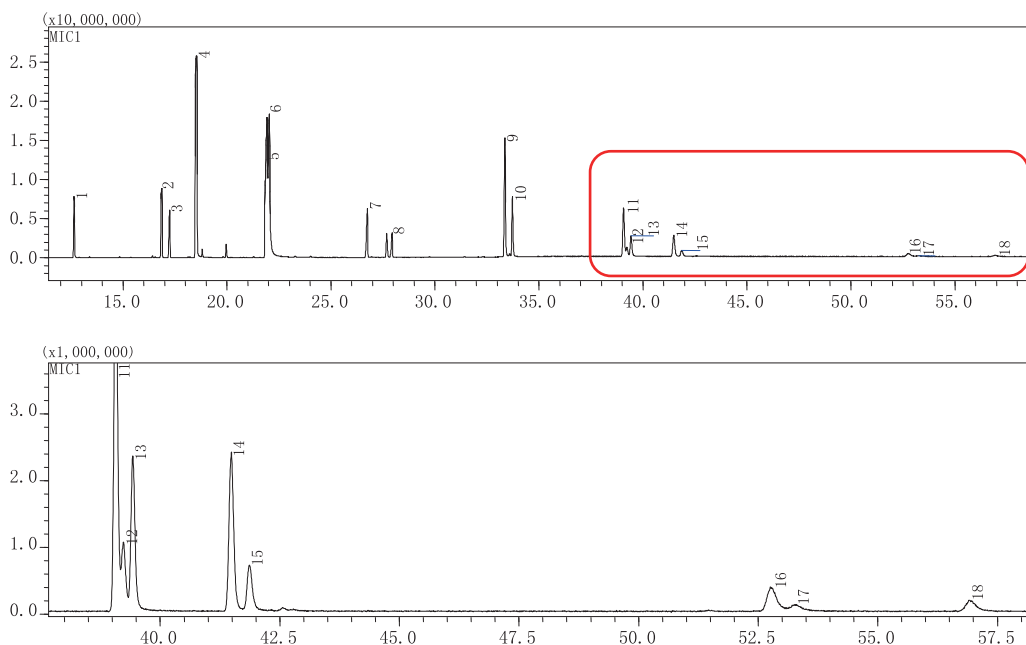


图1 多环芳烃标准溶液TIC图 (100 µg/L)

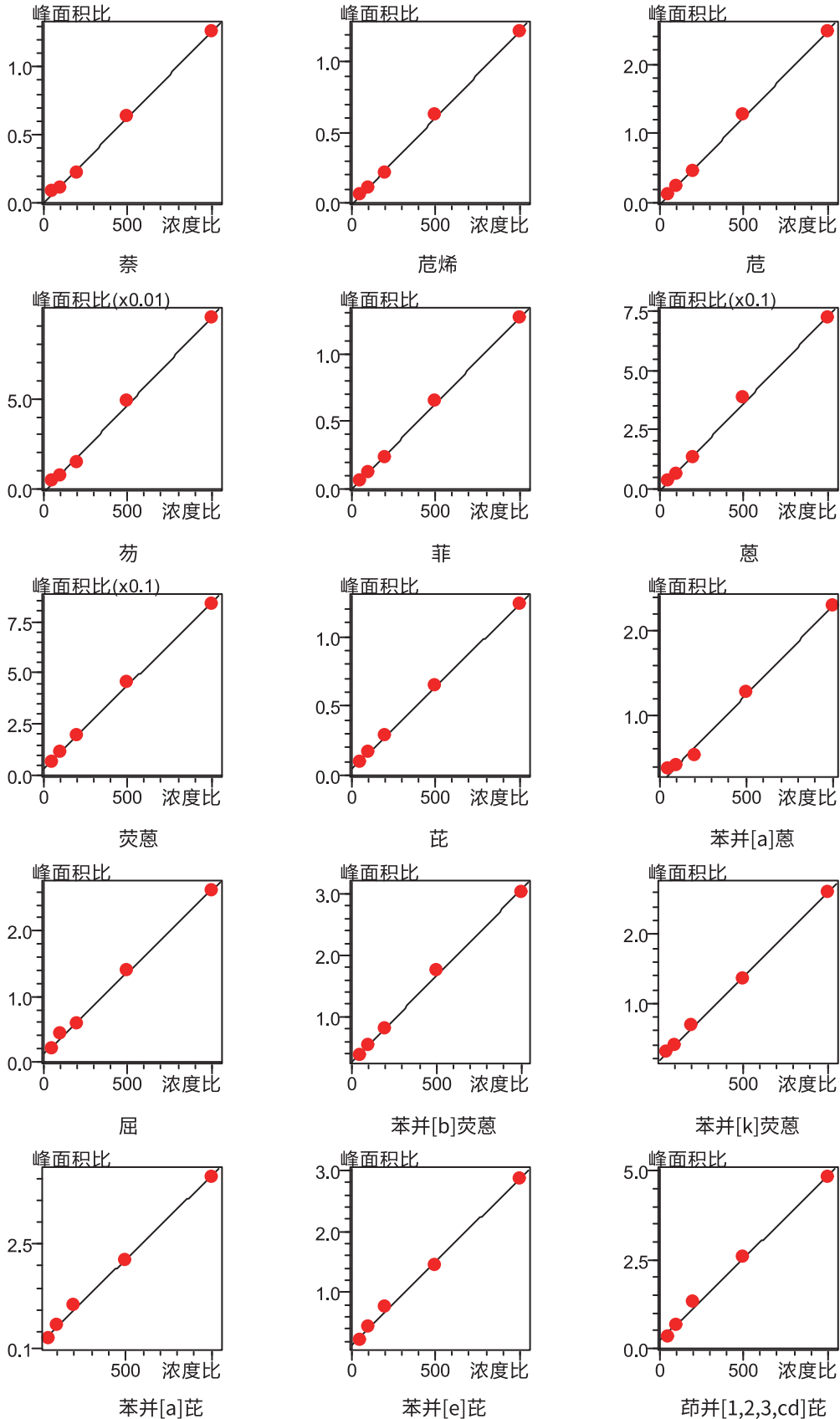
表1 18种多环芳烃化合物信息

No.	中文名称	英文名称	CAS号	保留时间(min)	定量离子对	定性离子对	碰撞电压(V)
1	萘	Naphthalene	91-20-3	12.603	128>102	128>127	20/15
IS1	八氘代萘	Naphthalene-D8	1146-65-2	12.603	136>108.1	136>84.1	17/23
2	苊烯	Acenaphthylene	208-96-8	16.791	152>151	152>126	20/25
3	苊	Acenaphthene	83-32-9	16.786	153>152	153>127	20/25
IS2	十氘代苊	Acenaphthene-D10	15067-26-2	17.165	164>162.1	162>160.1	17/17
4	芴	Fluorene	86-73-7	18.445	165>139	165>115	25/25
5	菲	Phenanthrene	85-01-8	21.799	178>152	178>176	20/25
IS3	十氘代菲	Phenanthrene-D10	1517-22-2	21.797	188>160.1	188>186.1	23/20
6	蒽	Anthracene	120-12-7	21.893	178>152	178>176	20/25
7	荧蒽	Fluoranthene	206-44-0	26.602	202>200	202>152	30/30
8	芘	Pyrene	129-00-0	27.809	202>201	202>176	25/25
9	苯并[a]蒽	Benz[a]anthracene	56-55-3	33.247	228>226	228>202	25/25
10	屈	Chrysene	218-01-9	33.625	228>226	228>202	30/25
IS4	十二氘代屈	Chrysene-D12	1719-03-5	33.500	240>236.1	240>238.1	23/21
11	苯并[b]荧蒽	Benzo[b]fluoranthene	205-99-2	38.918	252>250	252>226	30/25
12	苯并[k]荧蒽	Benzo[k]fluoranthene	207-08-9	39.086	252>250	252>226	25/25
13	苯并[j]荧蒽	Benzo[j]fluoranthene	205-82-3	39.261	252>250	252>226	25/25
14	苯并[e]芘	Benzo[e]pyrene	192-97-2	41.288	252>250	252>226	30/25
15	苯并[a]芘	Benzo[a]pyrene	50-32-8	41.679	252>250	252>226	30/25
16	茚并[1,2,3-cd]芘	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	193-39-5	52.445	276>275	276>274	30/30
17	二苯并[a,h]蒽	Dibenz[a,h]anthracene	53-70-3	52.912	278>276	278>277	30/25
18	苯并[g,h,i]花	Benzo[ghi]perylene	191-24-2	56.509	276>274	276>275	30/30

注：内标1用于校正No.1,内标2用于校正No.2~4,内标3用于校正No.5~9,内标4用于校正No.10~18。

## 2.2 标准曲线和检出限

分别配制 50、100、200、500、1000 ng/L 的多环芳烃混合标准溶液，内标浓度为 100 ng/L，SPME Arrow 进样，以各组分与对应内标的浓度比和峰面积比做标准曲线，曲线及线性相关系数图 2 所示。



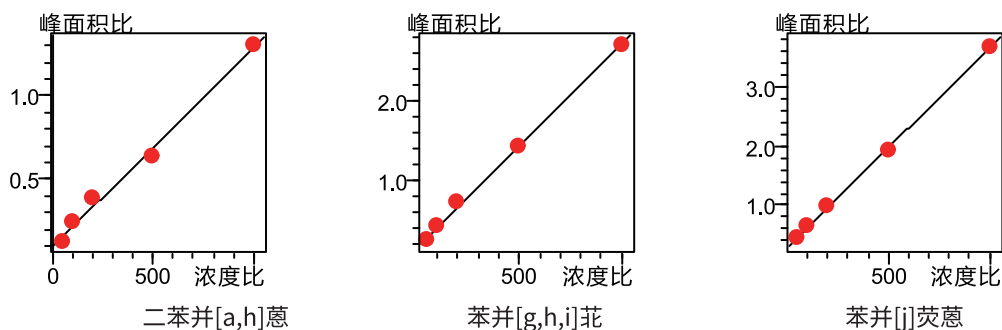


图2 多环芳烃标准曲线

表2 各组分相关系数及检出限

No.	组分名称	相关系数 (R)	检出限(ng/L)	No.	组分名称	相关系数 (R)	检出限(ng/L)
1	萘	0.9991	1.67	10	屈	0.9979	2.19
2	芴烯	0.9995	1.82	11	苯并[b]荧蒹	0.9953	0.95
3	芴	0.9996	1.37	12	苯并[k]荧蒹	0.9996	2.61
4	芴	0.9987	7.98	13	苯并[j]荧蒹	0.9997	2.55
5	菲	0.9997	3.22	14	苯并[a]芘	0.9988	0.93
6	蒽	0.9988	5.17	15	苯并[e]芘	0.9986	8.57
7	荧蒹	0.9993	0.49	16	茚并[1,2,3.cd]芘	0.9984	1.73
8	芘	0.9999	0.41	17	二苯并[a,h]蒽	0.9963	9.92
9	苯并[a]蒽	0.9973	2.39	18	苯并[g,h,i]花	0.9992	2.77

### 2.3 重复性实验

取 500 ng/L 标准品溶液，连续进样 6 次，考察仪器的重复性，测定结果见表 3。

表3 18种多环芳烃重复性结果

No.	组分名称	峰面积1	峰面积2	峰面积3	峰面积4	峰面积5	峰面积6	RSD(%)
1	萘	260691	283077	265299	265299	249216	263997	4.27
2	芴烯	436255	437948	461667	401400	443066	446093	4.56
3	芴	902082	968376	941296	835280	904643	924470	4.95
4	芴	30218	32658	32123	29385	29030	31556	4.86
5	菲	28778	32045	32759	28795	30043	29984	5.46
6	蒽	16464	18661	19042	17222	18565	18245	5.47
7	荧蒹	24700	28147	27231	24394	25003	24580	6.23
8	芘	34426	40814	40536	40080	37196	37231	6.57
9	苯并[a]蒽	12334	13187	13022	13679	13131	13551	3.61
10	屈	13772	14609	14757	13303	12806	13314	5.66
11	苯并[b]荧蒹	17474	19838	18627	18046	17192	18430	5.19
12	苯并[k]荧蒹	15045	16494	15227	16205	15247	16709	4.62
13	苯并[j]荧蒹	22532	23444	25284	21985	22057	23815	5.46
14	苯并[a]芘	22013	23415	24077	24888	22552	24005	4.52
15	苯并[e]芘	13258	12960	13430	13671	14286	13172	3.49
16	茚并[1,2,3.cd]芘	23087	23992	25166	22724	22653	25938	5.72
17	二苯并[a,h]蒽	11044	11002	11487	11887	10120	10002	6.80
18	苯并[g,h,i]花	19560	21270	23355	20173	20828	19900	6.60

## 2.4 实际样品的检测

取某地区的生活饮用水，采用以上方法进行 18 种多环芳烃的检测重复三次，检测结果见表 4。

表4 实际样品中18种多环芳烃的检测结果

组分名称	浓度 (ng/L)			RSD%
	1	2	3	
荧蒽	69.82	65.16	66.02	3.70
芘	82.55	75.18	75.94	5.20

注：仅列出有检出的组分及测定浓度值，其余组分均未检出。

## ■ 结论

本方法采用岛津 AOC-6000+GCMS-TQ8050 检测生活饮用水中 18 种多环芳烃，在 50~1000 ng/L 浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.995 以上，检出限在 0.41~9.92 ng/L。500 ng/L 标准品溶液连续进样 6 针，峰面积 RSD 均小于 7%，精密度良好。该方法简单方便，能够有效的检测生活饮用水中多环芳烃的含量。