

GCMS 法检测海水中 18 种多环芳烃

GCMS-274

摘要：本文利用岛津公司的 GCMS-QP2020 气相色谱 - 质谱联用仪，建立了一种海水中 18 种多环芳烃的测定方法。在 1~200 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内各组分线性关系良好，各组分相关系数均达到 0.999 以上，方法检出限在 0.03~0.31 ng/L 。5 $\mu\text{g/L}$ 标准品溶液连续进样 7 针，峰面积 RSD 均小于 3.81%。0.05 $\mu\text{g/L}$ 加标浓度的加标回收率为 71.57~105.81%。该方法简单方便，能够有效的监测海水中 18 种多环芳烃的含量。

关键词：GCMS-QP2020 气相色谱 - 质谱联用仪 多环芳烃 海水

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，广泛分布于水、土壤、大气等环境中，其数量大、种类多，对人体危害极大，数种多环芳烃已被鉴定出具有较强的致癌、致畸和致突变作用。苯并 [a] 芘是 PAHs 中毒性最大的一种强致癌物质。

PAHs 主要经大气干湿沉降和地表径流等外部源流进入海洋，通过海水扩散和大气传输作用渗透至整个海洋系统，迁移性强，易吸附沉积，不仅造成水域生物中毒死亡，破坏水域生态系统，甚至在生物体内富集，沿

食物链放大，对人类产生重大危害。

目前，海水中 PAHs 检测多采用液相色谱法、气相色谱质谱联用法等检测手段，本文参考《GB/T 26411-2010 海水中 16 种多环芳烃的测定气相色谱 - 质谱法》，使用 C18 固相萃取柱富集、净化，建立了一套快速、准确分析海水中 18 种 PAHs 的检测方法，并用于测定海洋近海表层海水中 PAHs 的含量，该方法抗基质干扰能力强，检出限低，重现性好，回收率高，从而为污染控制和环境治理提供依据。

实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP2020 气相色谱 - 质谱联用仪

1.2 分析条件

色谱柱 :SH-Rxi-35MS (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm)

柱温程序: 50 $^{\circ}\text{C}$ (2 min)_10 $^{\circ}\text{C}$ /min_200 $^{\circ}\text{C}$ _5 $^{\circ}\text{C}$ /min_310 $^{\circ}\text{C}$ (10 min)

进样口温度: 300 $^{\circ}\text{C}$

流速控制方式: 恒线速度方式

线速度: 36.3 mL/min

进样方式: 不分流进样

高压进样: 250 kPa (1 min)

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 +0.3 kV

采集模式: SIM, 离子信息见表 1

1.3 样品前处理

准确量取 1000 mL 水样经滤膜过滤后，加入 100 mL 异丙醇，备用。将上述水样倒入已经活化过的 C18 (1 g/6 mL) 固相萃取柱中，当液面与固定相平齐时，加入 6 mL 甲醇: 水 =3:1 (V/V)，待液体全部流出后吹干 C18 柱。加入 3 mL 丙酮浸润并淋洗 C18 柱，之后用 6 mL 二氯甲烷洗脱，重复一次。收集合并以上洗脱液。将洗脱液经无水硫酸钠层析柱脱水，加入 5 mL 二氯甲烷冲洗，洗脱液经旋蒸浓缩后，正己烷复溶至 1 mL，上机待测。

结果与讨论

2.1 多环芳烃标准溶液谱图

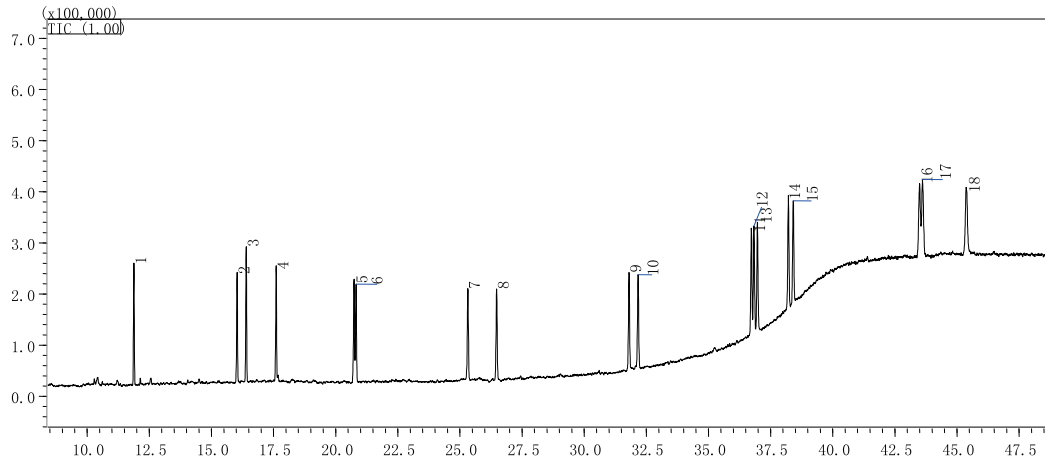
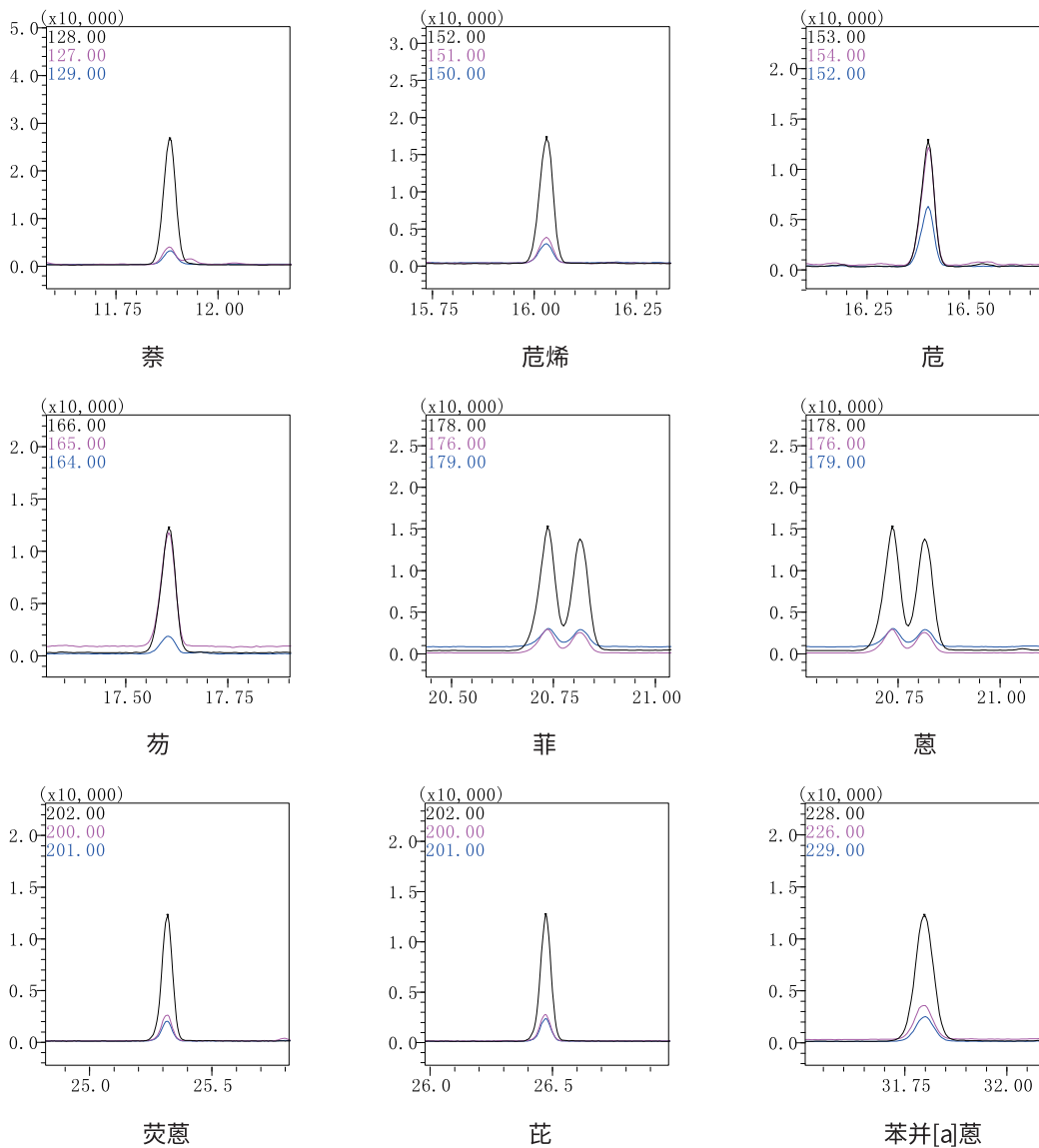


图1 多环芳烃标准溶液TIC图 (1000 µg/L)



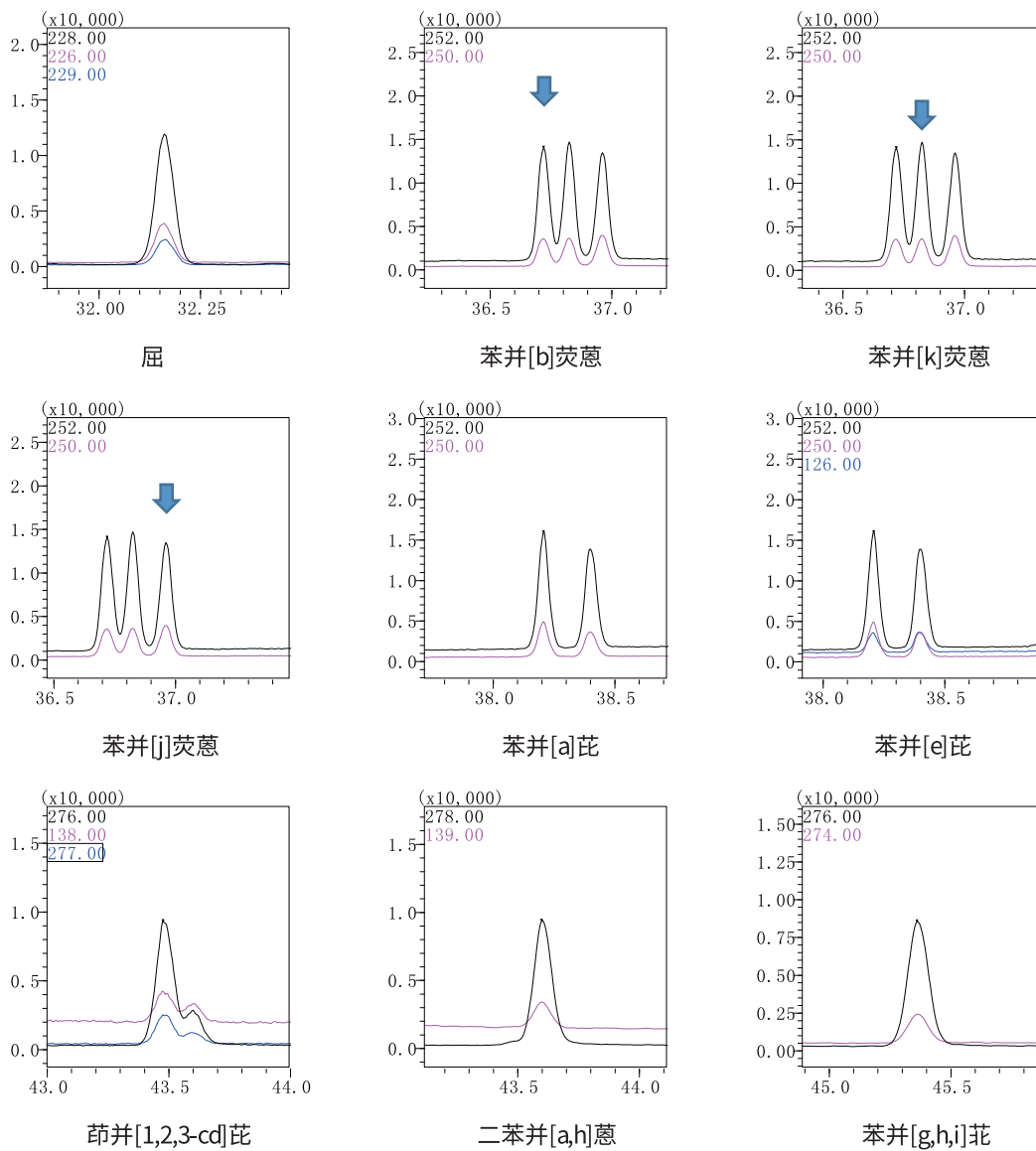


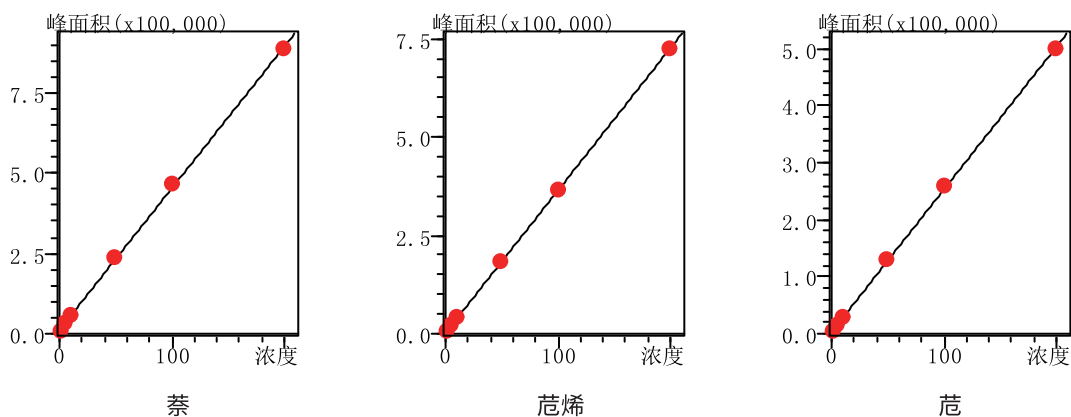
图2 18种多环芳烃标准品溶液质量色谱图 (10 µg/L)

表1 多环芳烃各组分信息

| No. | 中文名称 | 英文名称 | CAS 号 | 保留时间 (min) | 定量离子 | 定性离子 |
|-----|---------------|------------------------|----------|------------|------|----------|
| 1 | 萘 | Naphthalene | 91-20-3 | 11.880 | 128 | 127, 129 |
| 2 | 萘烯 | Acenaphthylene | 208-96-8 | 16.035 | 152 | 151, 150 |
| 3 | 萘 | Acenaphthene | 83-32-9 | 16.401 | 153 | 152, 154 |
| 4 | 芴 | Fluorene | 86-73-7 | 17.606 | 166 | 165, 164 |
| 5 | 菲 | Phenanthrene | 85-01-8 | 20.738 | 178 | 176, 179 |
| 6 | 蒽 | Anthracene | 120-12-7 | 20.825 | 178 | 176, 179 |
| 7 | 荧蒽 | Fluoranthene | 206-44-0 | 25.321 | 202 | 200, 201 |
| 8 | 芘 | Pyrene | 129-00-0 | 26.480 | 202 | 200, 201 |
| 9 | 苯并[a]蒽 | Benz[a]anthracene | 56-55-3 | 31.806 | 228 | 226, 229 |
| 10 | 屈 | Chrysene | 218-01-9 | 32.172 | 228 | 226, 229 |
| 11 | 苯并[b]荧蒽 | Benzo[b]fluoranthene | 205-99-2 | 36.730 | 252 | 250, 253 |
| 12 | 苯并[k]荧蒽 | Benzo[k]fluoranthene | 207-08-9 | 36.834 | 252 | 250, 253 |
| 13 | 苯并[j]荧蒽 | Benzo[j]fluoranthene | 205-82-3 | 36.973 | 252 | 250, 253 |
| 14 | 苯并[a]芘 | Benzo[a]pyrene | 50-32-8 | 38.218 | 252 | 250, 253 |
| 15 | 苯并[e]芘 | Benzo[e]pyrene | 192-97-2 | 38.415 | 252 | 126, 250 |
| 16 | 茚并[1,2,3-cd]芘 | Indeno[1,2,3-cd]pyrene | 193-39-5 | 43.500 | 276 | 138, 277 |
| 17 | 二苯并[a,h]蒽 | Dibenz[a,h]anthracene | 53-70-3 | 43.617 | 278 | 139, 279 |
| 18 | 苯并[g,h,i]花 | Benzo[ghi]perylene | 191-24-2 | 45.390 | 276 | 137, 274 |

2.2 标准曲线和检出限

分别配制 1、5、10、50、100、200 $\mu\text{g/L}$ 的多环芳烃混合标准溶液，取 1 μL 进样，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标做标准曲线，由于篇幅有限，部分化合物标准曲线如图 3 所示。根据 1 $\mu\text{g/L}$ 标样数据，以 3 倍信噪比（峰至峰）计算 18 种多环芳烃方法检出限，各化合物检出限以及线性相关系数如表 2 所示。



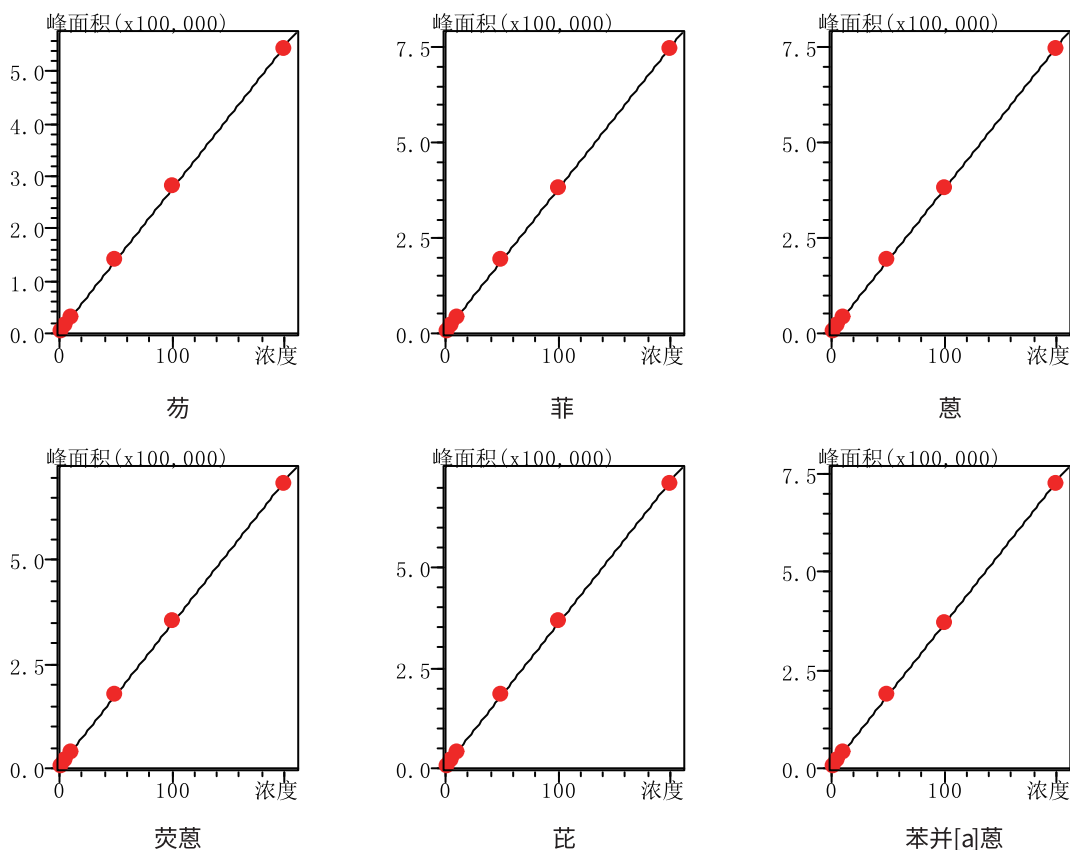


图3 部分多环芳烃标准曲线

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 | 0.9999 | 0.03 | 10 | 屈 | 0.9999 | 0.14 |
| 2 | 芴烯 | 0.9999 | 0.13 | 11 | 苯并[b]荧蒽 | 0.9999 | 0.18 |
| 3 | 芴 | 0.9999 | 0.24 | 12 | 苯并[k]荧蒽 | 0.9999 | 0.23 |
| 4 | 芴 | 0.9999 | 0.14 | 13 | 苯并[j]荧蒽 | 0.9999 | 0.30 |
| 5 | 菲 | 0.9999 | 0.07 | 14 | 苯并[a]芘 | 0.9999 | 0.31 |
| 6 | 蒽 | 0.9999 | 0.08 | 15 | 苯并[e]芘 | 0.9999 | 0.30 |
| 7 | 荧蒽 | 0.9999 | 0.07 | 16 | 茚并[1,2,3,cd]芘 | 0.9999 | 0.28 |
| 8 | 芘 | 0.9999 | 0.08 | 17 | 二苯并[a,h]蒽 | 0.9999 | 0.18 |
| 9 | 苯并[a]蒽 | 0.9999 | 0.10 | 18 | 苯并[g,h,i]花 | 0.9999 | 0.27 |

2.3 重复性实验

取 5 $\mu\text{g/L}$ 标准品溶液，连续进样 7 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 | RSD(%) | No. | 组分名称 | RSD(%) |
|-----|--------|--------|-----|---------------|--------|
| 1 | 萘 | 3.48 | 10 | 屈 | 2.41 |
| 2 | 萘烯 | 2.46 | 11 | 苯并[b]荧蒹 | 2.11 |
| 3 | 芴 | 2.87 | 12 | 苯并[k]荧蒹 | 1.86 |
| 4 | 芴 | 3.38 | 13 | 苯并[j]荧蒹 | 1.37 |
| 5 | 菲 | 3.03 | 14 | 苯并[a]芘 | 1.72 |
| 6 | 蒽 | 2.73 | 15 | 苯并[e]芘 | 1.95 |
| 7 | 荧蒹 | 3.19 | 16 | 茚并[1,2,3-cd]芘 | 3.81 |
| 8 | 芘 | 2.91 | 17 | 二苯并[a,h]蒽 | 2.30 |
| 9 | 苯并[a]蒽 | 2.33 | 18 | 苯并[g,h,i]花 | 1.91 |

2.4 加标回收率

将海水空白样品进行 0.05 $\mu\text{g/L}$ 浓度加标后, 按照上述前处理方法处理后上机, 平行 3 份样品考察回收率和 RSD, 具体结果如下: 0.05 $\mu\text{g/L}$ 加标浓度的加标回收率为 71.57%-105.81%, RSD 为 3.51%-12.73%, 回收率高, 重现性好。

表4 各组分添加回收率结果

| No. | 组分名称 | 添加水平 (0.05 $\mu\text{g/L}$) | |
|-----|---------------|------------------------------|--------|
| | | 平均回收率 (%) | RSD(%) |
| 1 | 萘 | 71.57 | 12.73 |
| 2 | 萘烯 | 83.60 | 10.94 |
| 3 | 芴 | 82.32 | 7.61 |
| 4 | 芴 | 70.18 | 5.22 |
| 5 | 菲 | 82.48 | 11.04 |
| 6 | 蒽 | 76.71 | 8.65 |
| 7 | 荧蒹 | 91.08 | 7.94 |
| 8 | 芘 | 104.38 | 8.66 |
| 9 | 苯并[a]蒽 | 102.50 | 7.38 |
| 10 | 屈 | 85.48 | 9.29 |
| 11 | 苯并[b]荧蒹 | 101.24 | 4.43 |
| 12 | 苯并[k]荧蒹 | 105.81 | 3.51 |
| 13 | 苯并[j]荧蒹 | 97.28 | 4.64 |
| 14 | 苯并[e]芘 | 95.63 | 3.82 |
| 15 | 苯并[a]芘 | 87.98 | 4.78 |
| 16 | 茚并[1,2,3-cd]芘 | 92.47 | 8.63 |
| 17 | 二苯并[a,h]蒽 | 90.54 | 9.72 |
| 18 | 苯并[g,h,i]花 | 87.62 | 4.53 |

■ 结论

本方法采用岛津 GCMS-QP2020 检测海水中 18 种多环芳烃, 在 1~200 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内标准曲线线性良好, 相关系数均在 0.999 以上, 方法检出限在 0.03~0.31 ng/L 。5 $\mu\text{g/L}$ 标准品溶液连续进样 7 针, 峰面积 RSD 均小于 3.81%, 精密度良好。0.05 $\mu\text{g/L}$ 加标浓度的加标回收率为 71.57-105.81%。该方法简单方便, 能够有效的监测海水中 18 种多环芳烃的含量。