

加速溶剂萃取结合 GCMS-NCI 测定 PM_{2.5} 中的硝基多环芳烃含量

GCMS-243

摘要：本文建立了加速溶剂萃取 (ASE) 结合气相色谱质谱联用仪负化学电离源 (GCMS-NCI) 测定大气 PM_{2.5} 中 6 种硝基多环芳烃 (NPAHs) 含量的分析方法。大气采样滤膜经加速溶剂萃取仪在线萃取、浓缩后，直接进 GCMS 分析。在 1~100 μg/L 的浓度范围内，6 种硝基多环芳烃的线性相关系数均在为 0.998 以上，对 1.0 μg/L 的标准溶液连续 6 针进样，峰面积 RSD% 在 9% 以下。在 1 ng 的加标含量条件下，加标回收率在 63~76% 之间；6 种 NPAHs 的最低检出限均在 0.06 μg/L 以下，可满足大气中硝基多环芳烃的科研和监测分析要求，为建立大气 PM_{2.5} 中的硝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：加速溶剂萃取 (ASE) GCMS NCI 大气 PM_{2.5} 硝基多环芳烃 (NPAHs)

大气中硝基多环芳烃 (Nitro-Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, NPAHs) 主要来源于化石燃料的燃烧释放和大气中的多环芳烃 (PAHs) 与 OH、NO₃ 自由基等的化学反应。该类化合物在环境中的浓度虽然很低，却具有直接致突变与致癌的作用。毒理实验证明：NPAHs 与对应的、未被取代 PAHs 相比，致突变型可高达 100000 倍之多，致癌性也能达到 10 倍，因此受到环境和遗传学研究者的广泛关注。

目前文献报道检测 NPAHs 的方法有高效液相色谱法 (HPLC)、气相色谱配以选择性检测器 (GC-ECD)、气相色谱 - 负化学电离法 (GCMS-NCI)、三重四极杆气质联用仪法 (GC-MS/MS) 等。本文利用 GCMS-NCI 法对大气 PM_{2.5} 中的 6 种 NPAHs 进行检测，结果表明该方法灵敏度高、抗干扰能力强，可为大气 PM_{2.5} 的 NPAHs 监测及研究提供可参考的检测方法。

实验部分

1.1 仪器

单四级杆气质联用仪 (配 NCI 源, 岛津 GCMS-QP2020);

HPSE 高效快速溶剂萃取仪 (Labtech)

1.2 分析条件

HPSE 溶剂萃取仪参数:

萃取温度: 30°C

加热平衡时间: 3 min

萃取压力: 10 Mpa

萃取时间: 3 min

循环次数: 2 次

萃取溶剂: 二氯甲烷: 正己烷 = 1:1

定量浓度体积: 1 mL

浓缩温度: 25°C

GC-MS 参数:

进样口温度: 280°C

色谱柱: Rtx-5 MS, Columns, 30 m × 0.25 mm
× 0.25 μm

柱温程序: 60°C (1 min)_20°C /min_310°C (10 min)

恒线速度: 45 cm/sec

进样方式: 不分流进样 (1 min)

高压进样: 250Kpa(1 min)

离子化方式: NCI

离子源温度: 180°C

接口温度: 280°C

进样量: 2 μL

反应气: 甲烷 (290 Kpa)

溶剂延迟时间: 4.5 min

检测器电压: 相对调谐电压 +0.3 KV

采集方式: SIM 模式, 特征离子见表 1

表1 NPAHs组分名称、保留时间及采集离子

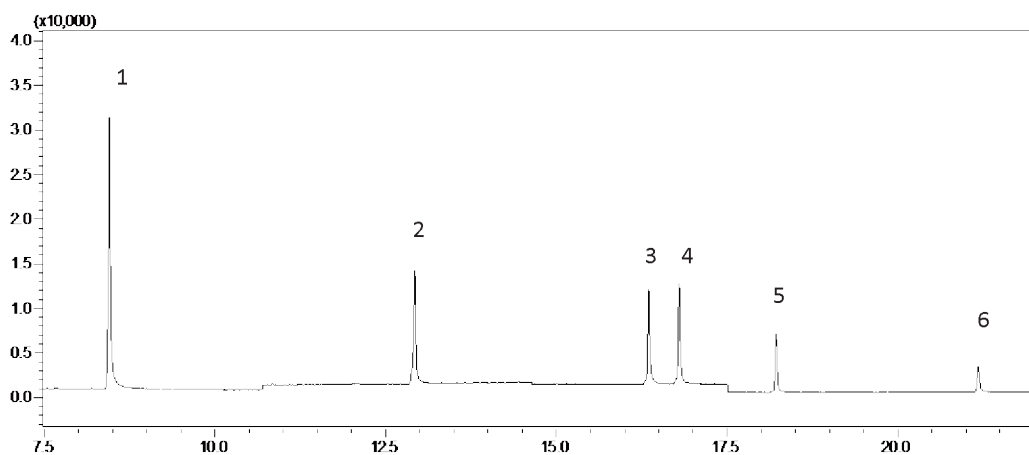
No.	化合物名称	保留时间(min)	CAS 号	采集离子
1	1-硝基萘	8.458	86-57-7	173、174、157
2	9-硝基蒽	12.933	602-60-8	223、224、225
3	4-硝基芘	16.350	57835-92-4	247、248
4	1-硝基芘	16.800	5522-43-0	247、248、231
5	7-硝基苯并(a)蒽	18.225	20268-51-3	273、274、275
6	6-硝基苯并(a)芘	21.192	63041-90-7	297、298

1.3 样品前处理

采用 Aderson 大流量 PM_{2.5} 大气采样器对环境空气样品进行采集, 采集前对采样器进行流量校准, 流量为 1 m³/min, 采样时长为 23 hr。将采样后滤膜剪碎放入到 HPSE 萃取仪里进行萃取、浓缩后, 直接进行 GCMS-NCI 分析。

结果讨论

2.1 标准色谱图



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

用正己烷为溶剂配制成浓度为 1、5、10、20、50 和 100 μg/L 的 NPAHs 混合标准溶液, GCMS-NCI 模式进行采集。以浓度作为横坐标, 峰面积作为纵坐标, 绘制标准曲线, 因篇幅所限, 仅列出部分化合物的 MRM 图及标准曲线, 见图 2。检出限按照 3 倍的峰峰比计算, 峰面积的重复性以 5 μg/L 的标准样品连续进样 6 次, 计算其峰面积的相对标准偏差 (RSD%)。NPAHs 各物质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。

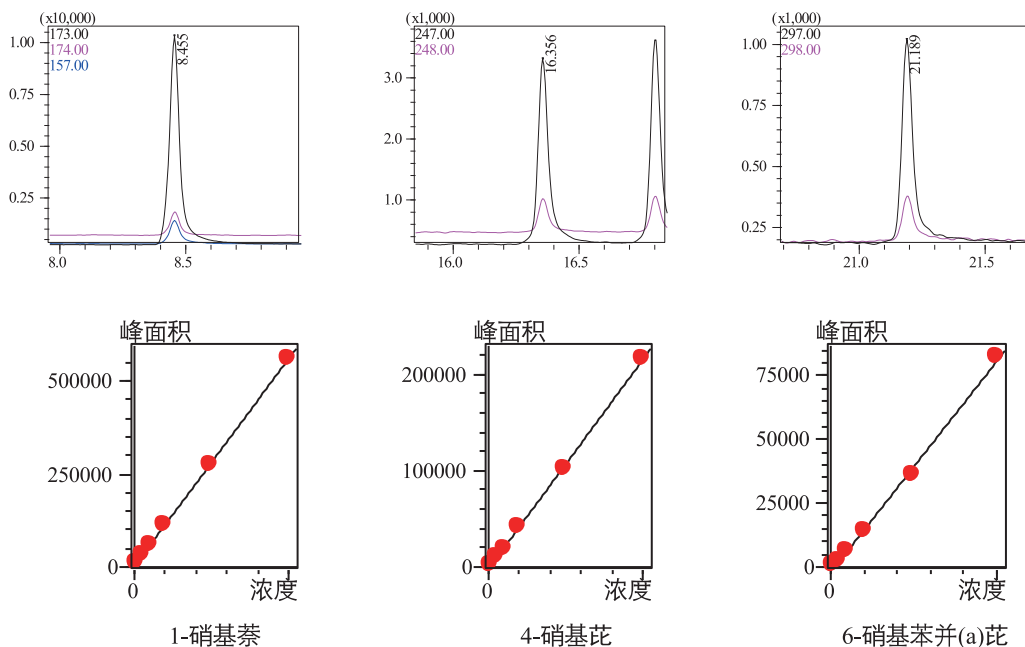


图2 部分化合物的MC图(5 $\mu\text{g/L}$)及标准曲线

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(% $n=6$)

No.	化合物名称	相关系数	检出限	RSD%
1	1-硝基萘	0.9997	0.007	7.24
2	9-硝基蒽	0.9995	0.018	8.17
3	4-硝基芘	0.9990	0.027	8.58
4	1-硝基芘	0.9986	0.021	7.24
5	7-硝基苯并(a)蒽	0.9988	0.026	7.45
6	6-硝基苯并(a)芘	0.9966	0.057	8.92

2.3 回收率

将一定量的 NPAHs 混合标样加入到空白石英滤膜上, 加标浓度为 1 ng, 平行加标 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 63%~76% 之间, 表明该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	72.5	4.57
2	9-硝基蒽	76.7	5.23
3	4-硝基芘	63.4	3.58
4	1-硝基芘	71.8	6.89
5	7-硝基苯并(a)蒽	75.4	4.24
6	6-硝基苯并(a)芘	65.2	6.77

2.4 实际样品测试

将 PM_{2.5} 滤膜样品按前述方法前处理浓缩后，上 GCMS-NCI 分析，其样品色谱图见图 2，测定结果为 9- 硝基蒽、4- 硝基苊及 7- 硝基苯并 (a) 蒽含量分别为 356.88、107.7、53.6 pg/m³，其他 3 种 NPAHs 未检出。

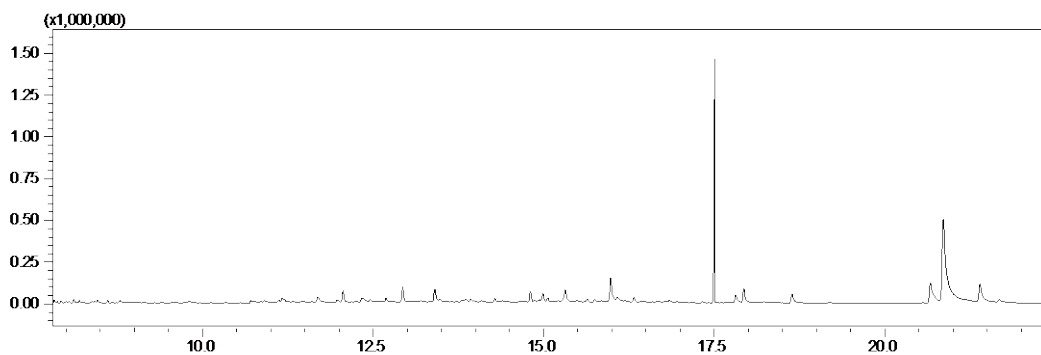


图2 样品的TIC谱图

■ 结论

采用加速溶剂萃取 (ASE) 结合单四极杆气质联用仪 GCMS-QP2020 负化学电离源对大气 PM_{2.5} 样品中的 6 种 NPAHs 进行分析，该方法操作简单，重现性好，在 1 ng 的加标浓度下，加标回收率在 63~76% 之间，最低检出限均小于 0.06 μg/L。该方法快速、简便，可为大气 PM_{2.5} 中的 NPAHs 快速测定提供借鉴。