

GC×GC-qMS 法检测 16 种多环芳烃方法的建立

GCMS-218

摘要：本文采用全二维气相色谱质谱联用系统 (GC×GC-qMS)，通过优化冷喷流量和采集速率，建立了 16 种多环芳烃的分析方法，借助全二维系统强大的分离能力，在该方法下实现了 16 种多环芳烃的完全分离。

关键词：全二维气相色谱质谱联用法 多环芳烃 冷喷流量 调制解调时间

多环芳烃 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, 简称 PAHs) 是指分子中含有两个或两个以上苯环以线状、角状或簇状排列的稠环型化合物，包括萘、蒽、菲和芘等 150 余种化合物。由于其具有致癌、致畸、致突变效应危害人体健康，PAHs 广泛存在于水、土壤、沉积物和动物组织中，其化学性质稳定很难降解。目前研究表明，其中有 16 种具有较强的致癌、致畸和致突变性，已被美国环保局 (EPA) 列入优先控制和检测的有毒有机污染物的黑名单中。

采用一根色谱柱分离时，由于某些 PAHs 结构相似，

性质相近较难实现完全分离，这也对定量的准确性造成了一定的影响，全二维气相色谱 (GC×GC)，是将两根色谱柱以串联的方式结合成二维气相色谱，第一根柱分离后的组分，经调制器聚焦后以脉冲方式进入第二柱中再次进行分离。分离效率、峰容量，灵敏度等方面对比一维 GC 具有明显的优势。

本文采用全二维气相色谱质谱联用法 (GC×GC-qMS) 对 16 种多环芳烃进行了分析，结果表明，与传统一维 GCMS 相比，GC×GC-qMS 能够使 16 种 PAHs 达到完全分离。

实验部分

1.1 仪器

岛津全二维气质联用仪

GCMS-QP2010 Ultra(GC×GC-qMS)

1.2 GCMS 分析条件

GC 条件

色谱柱：

柱 1：Rtx-5,30 m×0.25 mm×0.25 μm

柱 2：BPX-50,2.5 m×0.1 mm×0.1 μm

柱温程序：80℃ (2 min)_20℃ /min_180℃_4℃ /

min_250℃_2℃ /min_270℃ (2 min)_8℃ /

min_310℃ (15 min)

载气控制方式：恒线速度 (107.9 cm/sec)

进样口温度：280℃

调制周期：4 sec

进样方式：不分流进样 (1 min)

进样量：1 μL

MS 条件

离子化方式：EI

离子源温度：230℃

色谱 - 质谱接口温度：280℃

采集方式：SIM(采集参数见表 1)

采样频率：50 Hz

表1 多环芳烃各组分信息和采集参数

No.	中文名	英文名	CAS#	定量离子	定性离子1	定性离子2
1	萘	Naphthalene	91-20-3	128	127	102
2	萘烯	Acenaphthylene	208-96-8	152	151	126
3	萘	Acenaphthene	83-32-9	153	127	152
4	芴	Fluorene	86-73-7	166	165	139
5	菲	Phenanthrene	85-01-8	178	176	152
6	蒽	Anthracene	120-12-7	178	176	152
7	荧蒽	Fluoranthene	206-44-0	202	150	201
8	芘	Pyrene	129-00-0	202	201	174
9	苯并[a]蒽	Benz[a]anthracene	56-55-3	228	226	202
10	屈	Chrysene	218-01-9	228	226	202
11	苯并[b]荧蒽	Benzo[b]fluoranthene	205-99-2	252	250	226
12	苯并[k]荧蒽	Benzo[k]fluoranthene	207-08-9	252	250	226
13	苯并[a]芘	Benzo[a]pyrene	50-32-8	252	226	250
14	茚并[1,2,3-cd]芘	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	193-39-5	276	275	274
15	二苯并[a,h]蒽	Dibenz[a,h]anthracene	53-70-3	278	277	276
16	苯并[g,h,i]苈	Benzo[g,h,i]perylene	191-24-2	276	274	275

结果讨论

2.1 冷喷流量的优化

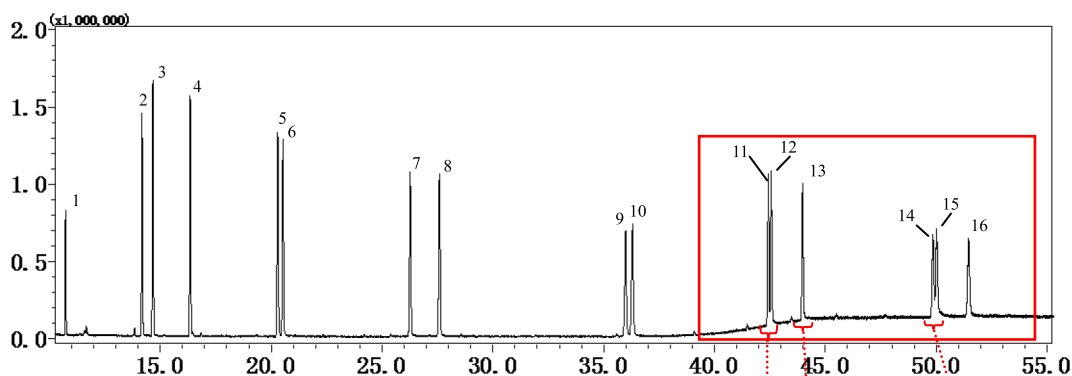


图1 16种PAHs一维色谱图

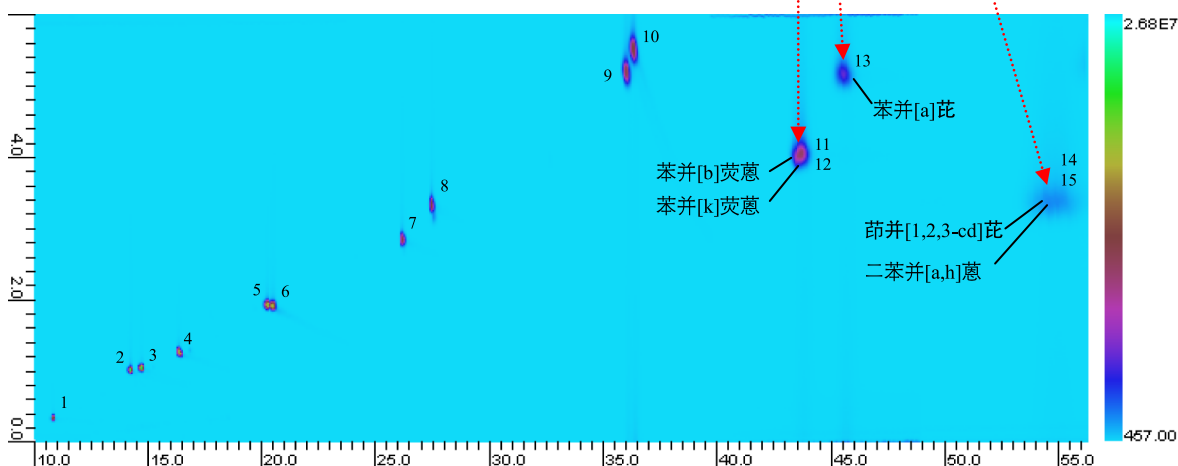


图2 16种多环芳烃轮廓图(冷喷流量6L/min)

如上图所示，当冷喷流量达到 6L/min 时，保留时间 40min 之后的化合物聚焦效果减弱并且保留时间与一维色谱图相比延后，甚至苯并 [g,h,i] 芘并没有出峰。原因可能是 40min 之后的化合物沸点普遍在 480°C 以上，在该冷喷条件下化合物很难再次被热喷气化导致。因此降低冷喷流量至 2L/min 再次进样分析，实验结果如图 3 所示。

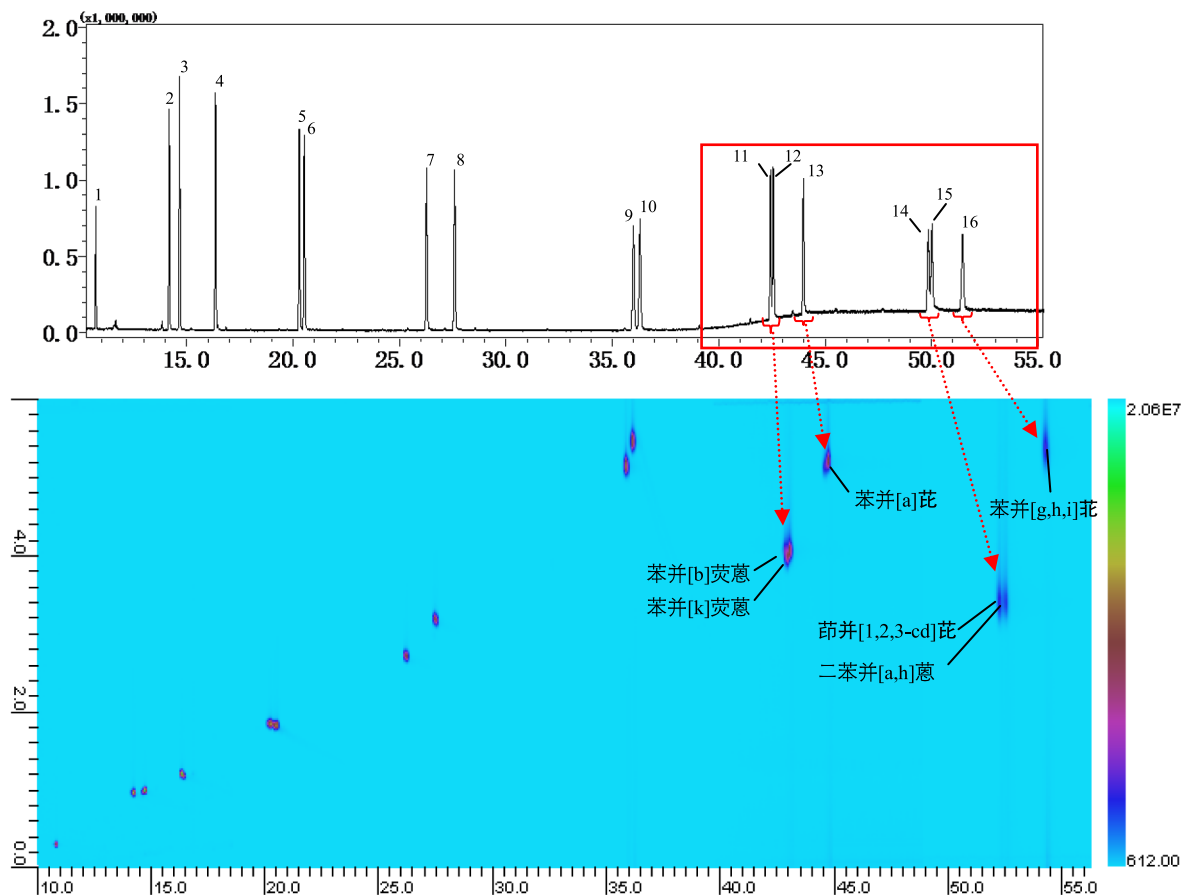


图3 冷喷流量2L/min时多环芳烃标准品轮廓图

如上图所示，调制解调时间为 6sec 时，苯并 [b] 荧蒹和苯并 [k] 荧蒹并不能完全分离，通过改变升温速率效果也不显著，因此考虑改变调制解调时间，当设定为 4sec 时，结果如图 5 所示。

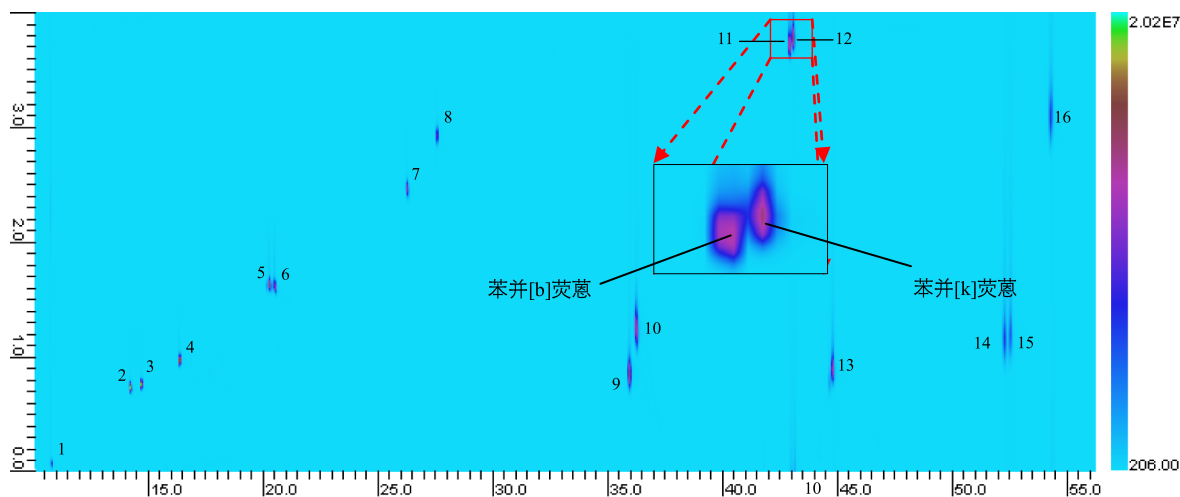


图5 16种多环芳烃轮廓图(调制解调时间4sec)

结果表明，当调制解调时间设定为 4sec 时，苯并 [b] 荧蒽和苯并 [k] 荧蒽能够完全分离且斑点形状，满足实验需要，因此将调制解调时间选定为 4sec

2.3 检出限

以浓度为 10 $\mu\text{g/L}$ 16 种 PAHs 混合标准溶液进样分析，以三倍信噪比 (S/N) 计算检出限，结果见表 2。

表2 16种PAHs检出限结果

No.	组分名称	检出限($\mu\text{g/L}$)	一维保留时间(min)	二维保留时间(sec)
1	萘	0.022	10.72	4.09
2	芴烯	0.021	14.18	0.72
3	芴	0.017	14.72	0.75
4	芴	0.017	16.38	0.98
5	菲	0.001	20.18	1.62
6	蒽	0.001	20.45	1.60
7	荧蒽	0.014	26.32	2.43
8	芘	0.010	27.58	2.92
9	苯并[a]蒽	0.022	35.98	0.85
10	屈	0.023	36.25	1.26
11	苯并[b]荧蒽	0.078	42.92	3.71
12	苯并[k]荧蒽	0.084	43.05	3.77
13	苯并[a]芘	0.081	44.72	0.81
14	茚并[1,2,3-cd]芘	0.165	52.25	1.15
15	二苯并[a,h]蒽	0.221	52.52	1.17
16	苯并[g,h,i]芘	0.149	54.32	3.18

结论

本文介绍了岛津 GC \times GC-qMS 检测 16 种多环芳烃的方法建立过程，从上文可以看出，在仪器升温程序、柱流量等参数确定的基础上，对于沸点在 500 $^{\circ}\text{C}$ 以上的化合物，冷喷流量对于保留时间影响巨大，而通过选择不同的调制解调时间能够在一定程度上改善化合物的分离。该方法下，16 种多环芳烃的检出限在 0.001 $\mu\text{g/L}$ ~0.221 $\mu\text{g/L}$ 之间，能够满足日常检测需求。