

GC-MS/MS 法结合顶空 SPME 测定环境水中 16 种多环芳烃

GCMSMS-024

摘要：应用岛津三重四极杆气质联用仪（GCMS-TQ8030）结合顶空固相微萃取（HS-SPME）技术建立了一种快速测定环境水中 16 种痕量多环芳烃的方法，对萃取头涂层，萃取温度及时间等影响萃取效率的因素做了初步研究。60℃恒温高速搅拌下的 10 mL 水样，经 PA 涂层的萃取头吸附 10 min 后即可进样分析。结果显示，0.5~10.0 μg/L 范围内相关系数 R 为 0.981~0.997，方法检出限为 0.002~1.250 μg/L（3 倍信噪比），方法重复性 RSD<20%（n=5），回收率为 70%~122%。该方法前处理简单、分析速度快，适合环境水中 16 种多环芳烃的实时监测。

关键词：GCMS-TQ8030 环境水 多环芳烃 顶空固相微萃取

多环芳烃（简称 PAHs）是指由两个或两个以上苯环以线状、角状或簇状排列的化合物。PAHs 的致癌、致畸及致突变性随着苯环数的增加而增加。另外，PAHs 可在环境中长期存在，严重威胁人类健康。因此是全世界环境监测的重要有机污染物。

PAHs 具有疏水性和较低的蒸汽压，以痕量浓度广泛分布于自然水体中。样品净化富集及高灵敏度的检测技术对水中 PAHs 的准确定量显得相当重要。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。另据文献报道，SPME-GCMS 灵敏度要比 SPE-HPLC-FLD 高数十倍。

本文通过 SPME 的影响因素研究，应用岛津 GCMS-TQ8030 建立同时测定环境水中 16 种痕量多环芳烃的方法。方法前处理简便、经济、环保，稳定性好、灵敏度高，适合环境水中 16 种痕量 PAHs 的同时测定。

实验部分

1.1 仪器

岛津三重四极杆气质联用仪：GCMS-TQ8030

1.2 分析条件

载气：氦气

CID 气：氩气

进样口温度：280℃

进样方式：不分流（3 min）

载气控制方式：恒线速度（40 cm/sec）

色谱柱：DB-5 MS，30 m × 0.25 mm × 0.25 μm

柱温程序：40℃（5 min）_20℃ / min_180℃_4℃ / min_250℃_2℃ / min_270℃（2 min）_10℃ / min_320℃（4 min）

溶剂切割时间：8 min

检测器电压：调谐电压 1.01 kV-0.3 kV（带 * 号组分电压 1.01 kV+0.1 kV）

接口温度：280℃

离子源温度：230℃

采集方式：MRM，参数详见表 1

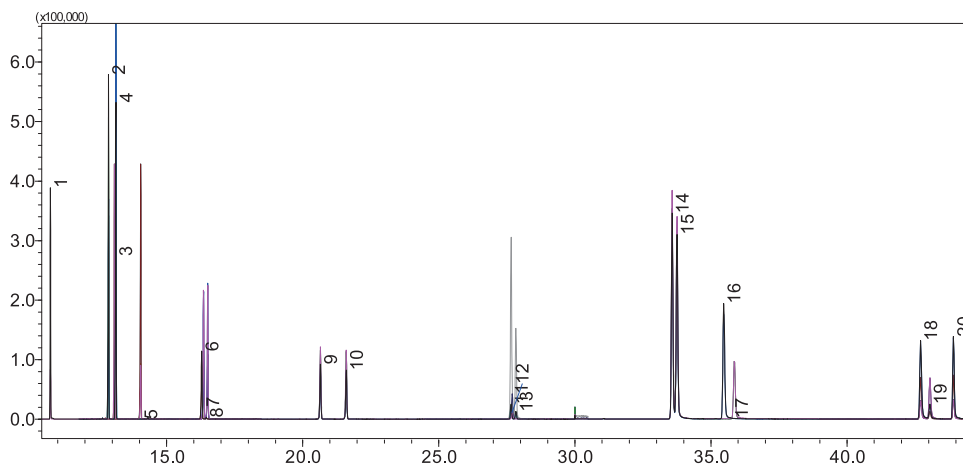


图1 5 μg/L PAHs混标MRM图

表1 采集参数

No.	中文名称	英文名称	CAS号	定量离子对	定性离子对	碰撞电压
1	萘	Naphthalene	91-20-3	128>102	128>127	20/15
2	茈烯	Acenaphthylene	208-96-8	152>151	152>126	20/25
3	茈烯-d10	Acenaphthene-d10	15067-26-2	162>160	162>134	20/25
4	茈	Acenaphthene	83-32-9	153>152	153>127	20/25
5	芴	Fluorene	86-73-7	165>139	165>115	25/25
6	菲-d10	Phenanthrene-d10	1517-22-2	188>160	188>186	25/20
7	菲	Phenanthrene	85-01-8	178>152	178>176	20/25
8	蒽	Anthracene	120-12-7	178>152	178>176	20/25
9	荧蒽	Fluoranthene	206-44-0	202>200	202>152	30/30
10	芘	Pyrene	129-00-0	202>201	202>176	25/25
11	苯并[a]蒽	Benz[a]anthracene	56-55-3	228>226	228>202	25/25
12	屈-d12	Chrysene-d12	1719-03-5	240>236	240>212	30/25
13	屈	Chrysene	218-01-9	228>226	228>202	30/25
14	苯并[b]荧蒽*	Benzo[b]fluoranthene	205-99-2	252>250	252>226	30/25
15	苯并[k]荧蒽*	Benzo[k]fluoranthene	207-08-9	252>250	252>226	25/25
16	苯并[a]芘*	Benzo[a]pyrene	50-32-8	252>250	252>226	30/25
17	菲-d12*	Perylene-d12	1520-96-3	264>260	264>236	30/25
18	茚并[1,2,3-cd]芘*	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	193-39-5	276>275	276>274	30/30
19	二苯并[a,h]蒽*	Dibenz[a,h]anthracene	53-70-3	278>276	278>277	30/25
20	苯并[g,h,i]芘*	Benzo[ghi]perylene	191-24-2	276>274	276>275	30/30

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，60℃下高速搅拌萃取 10 min 后，进样分析。

结果与讨论

PAHs 因环数不同性质略显差异。为明确不同环数的 PAHs 的吸附特性，为后续萃取条件优化提供基础，初选 PA 为萃取头，对 2.0 μg/L 混标进行初步分析测定，16 种 PAHs 峰面积如下图 2 所示。

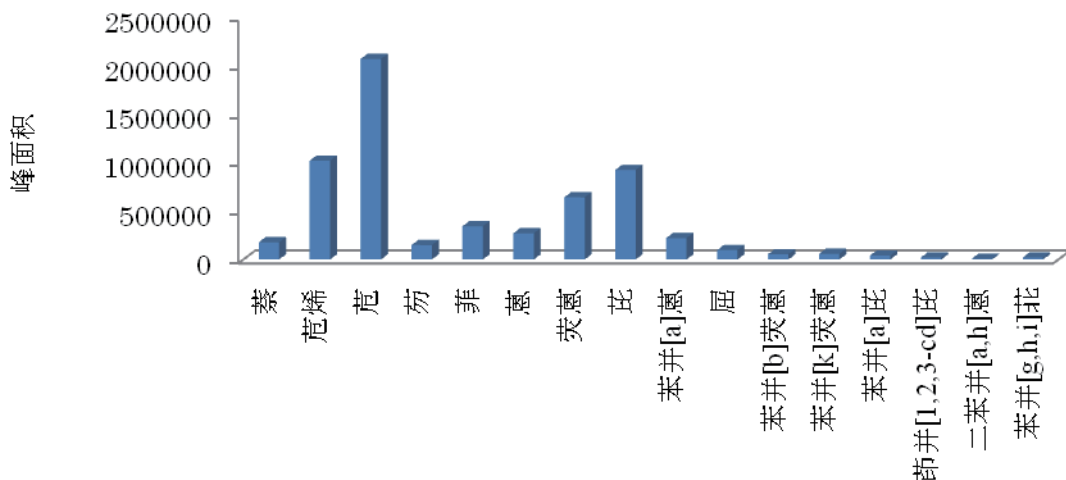


图2 16种PAHs峰面积比较结果

由图 2 可见，低环数 PAHs 与多环数 PAHs 性质差异较大，PA 萃取头对低环 PAHs 的萃取效率更高。因此，有必要对萃取头涂层、萃取温度以及时间等参数优化，达到良好的方法学指标结果，实现水中 16 种 PAHs 的同时测定。

2.1 萃取头涂层的影响

基于上述结果，在相同试验条件下对比 SUPELCO 公司 PDMS/DVB、DVB/CAR/PDMS、CAR/PDMS 萃取头涂层对多环数的 PAHs 的萃取效果。据图 3 所示，选择 PA(聚丙烯酸酯，85 μm) 为本试验所用的萃取头涂层。

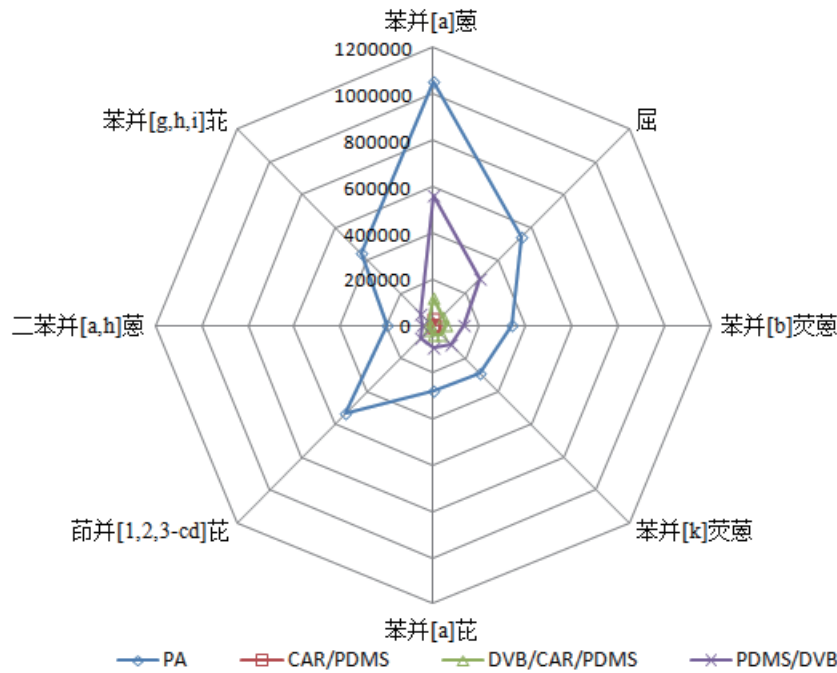


图3 不同萃取涂层对多环数PAHs的萃取效果雷达图

2.2 萃取温度的影响

由于 PAHs 蒸汽压较小，同时考虑到较高温度会引起过多水汽，本试验选取 20、40、60 及 80℃ 进行比较，见图 4。结果显示，萃取效率随温度升高而升高。兼顾方法灵敏度及水蒸汽的影响，本试验采用 60℃ 作为试验的萃取温度。

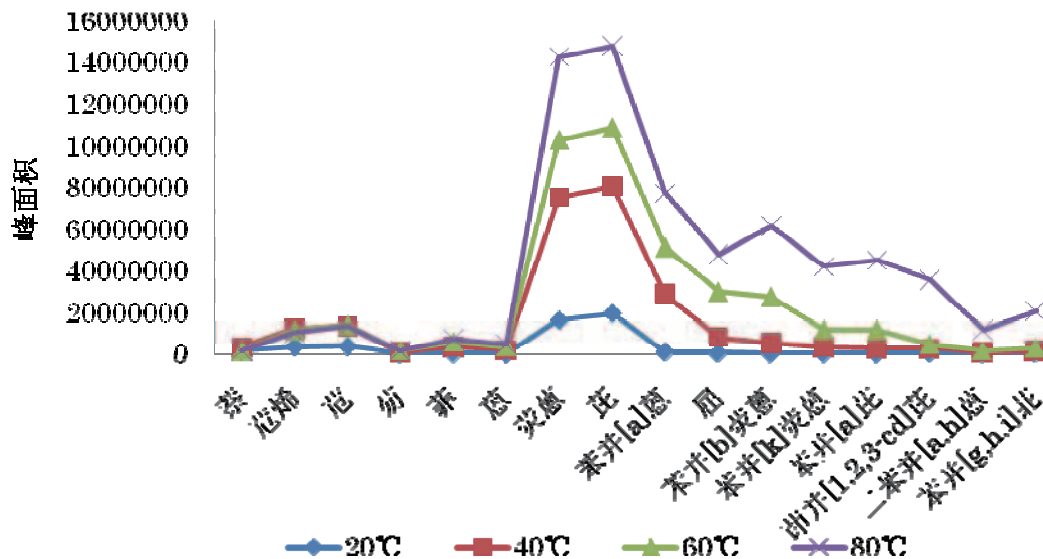


图4 萃取温度曲线图

2.3 萃取时间的影响

选取 5、10、20 及 30 min 做以对比。由图 5 可看出，多环数 PAHs 在萃取时间为 10 min 下峰面积最大。

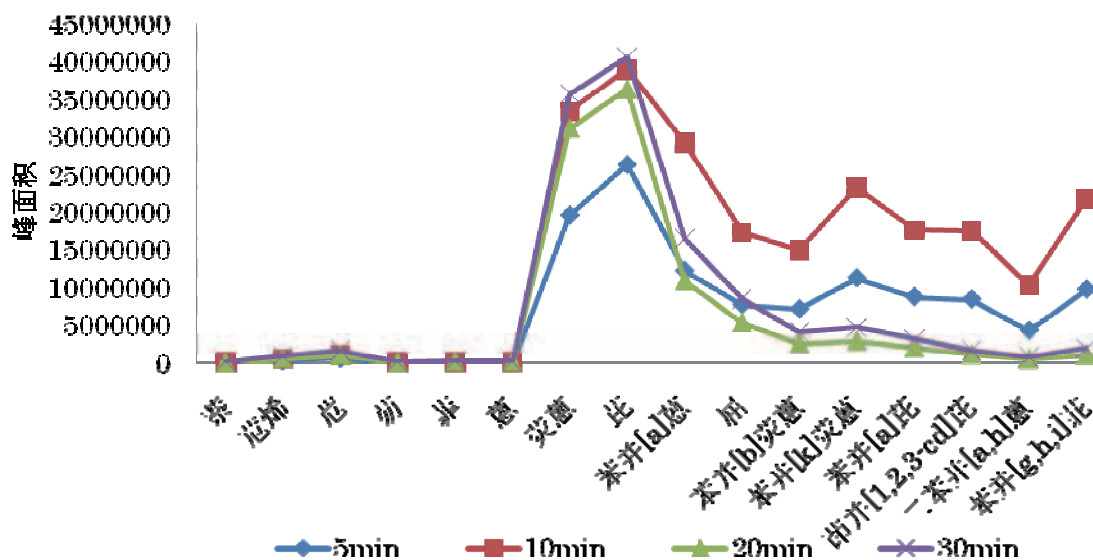


图5 萃取温度曲线图

2.5 重复性试验

基于上述萃取条件，对 0.5 μg/L 混标进行重复性试验。结果如下。

表2 重复性结果(n=5)

名称	峰面积比 (目标物/内标物)				RSD(%)	
萘	0.12	0.11	0.10	0.12	0.13	9.83
苊烯	0.76	0.72	0.64	0.72	0.76	6.80
苊	1.53	1.45	1.33	1.49	1.60	6.79
芴	0.09	0.09	0.08	0.09	0.10	7.86
菲	0.85	0.82	0.83	0.86	0.89	3.22
蒽	0.72	0.71	0.66	0.75	0.76	5.47
荧蒽	0.98	0.92	0.85	1.19	0.90	13.69
比	1.47	1.36	1.28	1.81	1.35	14.46
苯并[a]蒽	0.86	0.68	0.84	0.72	0.79	9.89
屈	0.59	0.49	0.52	0.59	0.57	8.14
苯并[b]荧蒽	3.06	2.74	2.63	2.71	2.86	5.97
苯并[k]荧蒽	4.03	3.97	3.40	3.72	3.62	6.89
苯并[a]芘	2.32	2.22	2.09	1.94	1.86	9.13
茚并[1,2,3-cd]芘	1.63	1.40	1.42	1.59	1.36	8.21
二苯并[a,h]蒽	0.41	0.47	0.38	0.39	0.37	9.84
苯并[g,h,i]芘	1.02	1.09	0.90	0.94	0.97	7.49

2.6 线性试验

依次配制浓度为 0.5、1.0、2.0、5.0 和 10.0 $\mu\text{g/L}$ ，内标浓度为 1.0 $\mu\text{g/L}$ 的标曲工作液，依照所述方法进行分析，结果如下。

表3 线性试验结果

名称	相关系数R	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	名称	相关系数R	检出限 ($\mu\text{g/L}$)
萘	0.992	0.002	苯并[a]蒽	0.991	1.250
芴烯	0.991	0.003	屈	0.991	0.002
芴	0.997	0.003	苯并[b]荧蒽	0.994	0.124
芴	0.997	0.012	苯并[k]荧蒽	0.981	0.002
菲	0.991	0.012	苯并[a]芘	0.995	0.090
蒽	0.994	0.003	茚并[1,2,3-cd]芘	0.995	0.591
荧蒽	0.996	0.002	二苯并[a,h]蒽	0.983	0.181
芘	0.989	0.003	苯并[g,h,i]芘	0.987	0.263

2.7 回收率试验

向水样中添加适量的 PAHs 混标及内标，使加标浓度依次为 1.0、2.0 和 5.0 $\mu\text{g/L}$ ，内标浓度为 1.0 $\mu\text{g/L}$ 。回收率结果如下表。

表4 回收率结果(%)

名称	加标 1 $\mu\text{g/L}$	加标 2 $\mu\text{g/L}$	加标 5 $\mu\text{g/L}$	名称	加标 1 $\mu\text{g/L}$	加标 2 $\mu\text{g/L}$	加标 5 $\mu\text{g/L}$
萘	112	119	95	苯并[a]蒽	74	85	79
芴烯	118	117	96	屈	76	83	80
芴	88	77	95	苯并[b]荧蒽	86	80	80
芴	119	123	95	苯并[k]荧蒽	88	86	76
菲	93	87	93	苯并[a]芘	118	87	77
蒽	74	72	93	茚并[1,2,3-cd]芘	114	99	75
荧蒽	72	78	89	二苯并[a,h]蒽	122	105	97
芘	104	74	87	苯并[g,h,i]芘	117	116	93

2.8 样品测定结果

依照如上方法，对雪水、环境水进行分析，结果如下。

表5 样品测定结果($\mu\text{g/L}$)

名称	雪水	环境水	名称	雪水	环境水
萘	0.034	0.050	苯并[a]蒽	N.D	N.D
芴烯	N.D	0.014	屈	N.D	N.D
芴	0.009	0.015	苯并[b]荧蒽	N.D	N.D
芴	N.D	0.016	苯并[k]荧蒽	0.011	0.012
菲	0.021	0.028	苯并[a]芘	N.D	N.D
蒽	N.D	N.D	茚并[1,2,3-cd]芘	N.D	N.D
荧蒽	0.012	0.015	二苯并[a,h]蒽	N.D	N.D
芘	0.010	0.013	苯并[g,h,i]芘	N.D	N.D

■ 结论

本文将顶空固相微萃取技术与岛津三重四极杆气质联用仪结合，建立了能够同时测定环境水中 16 种痕量多环芳烃的方法。另外，比较了萃取头涂层、萃取温度、萃取时间对萃取效率的影响。结果表明，样品在恒温 60℃下，经 PA 萃取头萃取 10 min，低环数 PAHs 与多环数 PAHs 均能得到较高的灵敏度。该方法前处理简便、样品量小，避免了有机溶剂的使用。方法学各项指标良好，能够满足日常分析。