

GC-MS/MS Smart MRM 环境数据库在环境样品筛查检测中的应用

GCMSMS-084

摘要：本文采用岛津公司 GCMS-TQ8040 三重四极杆串联气相色谱质谱仪，结合岛津 Smart 环境数据库，在无需标准品的情况下，建立 GC-MS/MS 法筛查环境样品如土壤、地表水中 38 种 PAHs 的 Smart MRM 方法。土壤和地表水样品通过前处理后，分别添加 16 种待筛查的 PAHs 混标，采用 Smart MRM 的方法对目标组分进行灵敏度和重现性考察。在 5 µg/L 浓度时，土壤和地表水中 16 种目标 PAHs 均能被筛查出，且组分响应信号高，信噪比为 17.23~1568.33，完全满足日常检测中对环境样品的筛查分析。

关键词：GC-MS/MS 环境样品 筛查

多环芳烃 (PAHs) 是一类含有 2 个或 2 个以上苯环的典型持久性有机污染物，具有较强的致癌、致畸和致突变作用，在水体、土壤等各种环境介质中广泛存在，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。

目前，检测 PAHs 的方法有气相色谱法、气相色谱质谱法、高效液相色谱 - 荧光法等。

本文利用岛津公司的 GCMS-TQ8040 结合岛津 Smart MRM 环境数据库，在无需使用标准品的情况下，建立土壤、地表水中 38 种 PAHs 的同时筛查的检测方法。结果表明，岛津公司的 GC-MS/MS 多反应监测 (MRM) 方式，可有效去除基质干扰，获得较高灵敏度和较好的重复性。

实验部分

1.1 仪器与试剂

试剂: 正己烷 (色谱纯)、丙酮 (色谱纯)、二氯甲烷 (色谱纯)、无水硫酸镁、PSA、C18、NaCl、无水硫酸钠。

1.2 分析条件

色谱柱: Rxi-5Sil MS, 30 m×0.25 mm×0.25 µm

进样口温度: 280°C

进样方式: 不分流进样

进样时间: 1 min

载气控制方式: 恒线速度

载气线速度: 40 cm/sec

柱温程序: 60°C (1 min) _ 20°C /min _ 200°C (1 min) _ 10°C /min _ 310°C (10 min)

接口温度: 280°C

离子源温度: 230°C

溶剂延迟时间: 4 min

采集模式: MRM

1.3 样品前处理

(1) 土壤样品:

土壤样品风干, 过 20 目筛, 采用 QuEChERS 方法按以下步骤处理土壤样品。

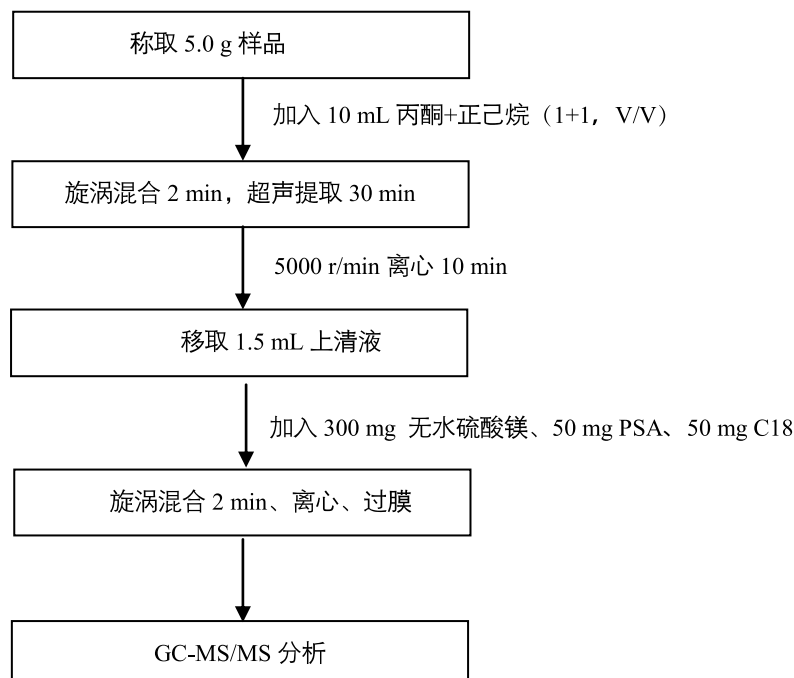


图1 土壤基质样品QuEChERS前处理流程

待土壤空白基质处理完后, 将 16 种待筛查的多环芳烃混标加入到空白基质溶液中, 配制成相应浓度的基质混标溶液。

(2) 地表水样品:

量取 1 L 地表水样置于分液漏斗中, 加入 20 g NaCl, 震荡待 NaCl 溶解后加入 50 mL CH_2Cl_2 , 震荡 30 min, 静置分层, 将有机相转入旋蒸瓶中。水相重复萃取一次, 合并有机相, 并用无水硫酸钠脱水干燥。将萃取液于旋蒸仪旋蒸至近干, 并用二氯甲烷定容至 1 mL。

■ 结果与讨论

2.1 MRM 参数

选取 Smart 环境数据库中多环芳烃建立 Smart MRM 方法, 采集 16 种待筛查的多环芳烃混标数据, 并利用 AART 功能, 结合正构烷烃数据得到目标物的保留指数以及特征碎片离子等信息如表 1 所示。

表1 38种多环芳烃组分名称、保留指数及MRM参数

No.	组分	CAS号	定量 离子对(CE)	定性 离子对(CE)
1	Naphthalene*	91-20-3	128.1>102.1(20)	128.1>78.0(20)
2	2-Methylnaphthalene	91-57-6	142.1>115.1(28)	115.1>89.0(16)
3	1-Methylnaphthalene	90-12-0	142.1>115.1(28)	115.1>89.0(16)
4	Acenaphthylene*	208-96-8	152.1>150.1(28)	152.1>126.1(28)
5	Acenaphthene*	83-32-9	153.1>151.1(28)	153.1>127.1(28)
6	Fluorene*	86-73-7	165.1>163.1(28)	165.1>115.1(28)
7	Phenanthrene*	85-01-8	178.1>176.1(28)	178.1>152.1(20)
8	Anthracene*	120-12-7	178.1>176.1(28)	178.1>152.1(20)
9	Fluoranthene*	206-44-0	202.1>200.1(30)	200.1>198.1(30)
10	Pyrene*	129-00-0	202.1>200.1(30)	200.1>198.1(30)
11	7H-Benzo(c)fluorene	205-12-9	216.1>213.1(44)	213.1>211.1(30)
12	Benzo(c)phenanthrene	195-19-7	228.1>226.1(32)	226.1>224.1(32)
13	Benz(a)anthracene*	56-55-3	228.1>226.1(32)	226.1>224.1(32)
14	Cyclopenta(c,d)pyrene	27208-37-3	226.1>224.1(34)	224.1>222.1(34)
15	Triphenylene	217-59-4	228.1>226.1(32)	226.1>224.1(32)
16	Chrysene*	218-01-9	228.1>226.1(32)	226.1>224.1(32)
17	5-Methylchrysene	3697-24-3	242.1>239.1(42)	239.1>237.1(34)
18	1-Nitropyrene	5522-43-0	217.1>189.1(20)	247.1>217.1(16)
19	Benzo(b)fluoranthene*	205-99-2	252.1>250.1(36)	250.1>248.1(36)
20	7,12-Dimethylbenz(a)anthracene	57-97-6	256.1>241.1(20)	241.1>239.1(28)
21	Benzo(k)fluoranthene*	207-08-9	252.1>250.1(36)	250.1>248.1(36)
22	Benzo(j)fluoranthene	205-82-3	252.1>250.1(36)	250.1>248.1(36)
23	Benzo(e)pyrene	192-97-2	252.1>250.1(36)	250.1>248.1(36)
24	Benzo(a)pyrene*	50-32-8	252.1>250.1(36)	250.1>248.1(36)
25	Perylene	198-55-0	252.1>250.1(36)	250.1>248.1(36)
26	3-Methylcholanthrene	56-49-5	268.1>252.1(36)	268.1>250.1(58)
27	Dibenz(a,h)acridine	226-36-8	279.1>277.1(40)	139.1>125.1(18)
28	Dibenz(a,j)acridine	224-42-0	279.1>277.1(40)	139.1>125.1(18)
29	Dibenz(a,h)anthracene*	53-70-3	278.1>276.1(36)	276.1>274.1(36)
30	Indeno(1,2,3-cd)pyrene*	193-39-5	276.1>274.1(36)	274.1>272.1(36)
31	Picene	213-46-7	278.1>276.1(36)	276.1>274.1(36)
32	Benzo(g,h,i)perylene*	191-24-2	276.1>274.1(36)	274.1>272.1(36)
33	7H-Dibenzo(c,g)carbazole	194-59-2	267.1>265.1(38)	265.1>263.1(38)
34	Dibenzo(a,e)fluoranthene	5385-75-1	302.1>300.1(36)	300.1>298.1(36)
35	Dibenzo(a,l)pyrene	191-30-0	302.1>300.1(36)	300.1>298.1(36)
36	Dibenzo(a,e)pyrene	192-65-4	302.1>300.1(36)	300.1>298.1(36)
37	Dibenzo(a,i)pyrene	189-55-9	302.1>300.1(36)	300.1>298.1(36)
38	Dibenzo(a,h)pyrene	189-64-0	302.1>300.1(36)	300.1>298.1(36)

注：标*为16种待筛查目标PAHs。

2.2 基质加标溶液中目标组分的灵敏度考察

分别用土壤基质、地表水基质溶液配制成浓度为 5 $\mu\text{g/L}$ 的基质加标溶液, 对其灵敏度进行考察, 由于篇幅有限, 图 3 和图 4 各列举了 6 种多环芳烃的质量色谱图。

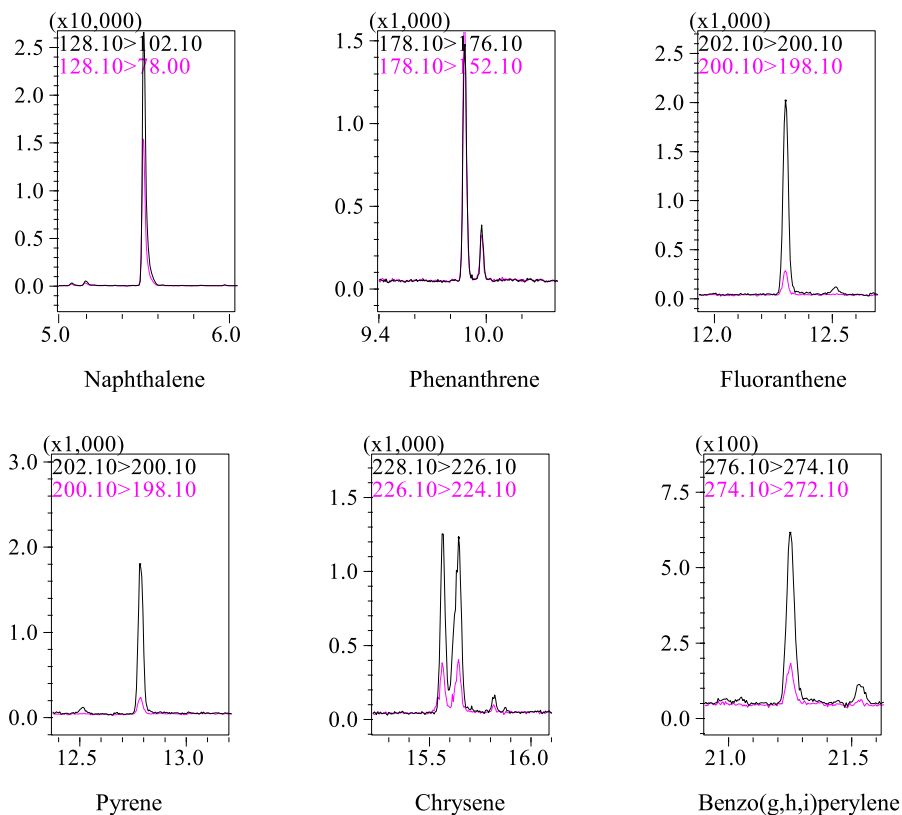


图3 土壤基质加标溶液(5 $\mu\text{g/L}$)中部分目标组分的质量色谱图

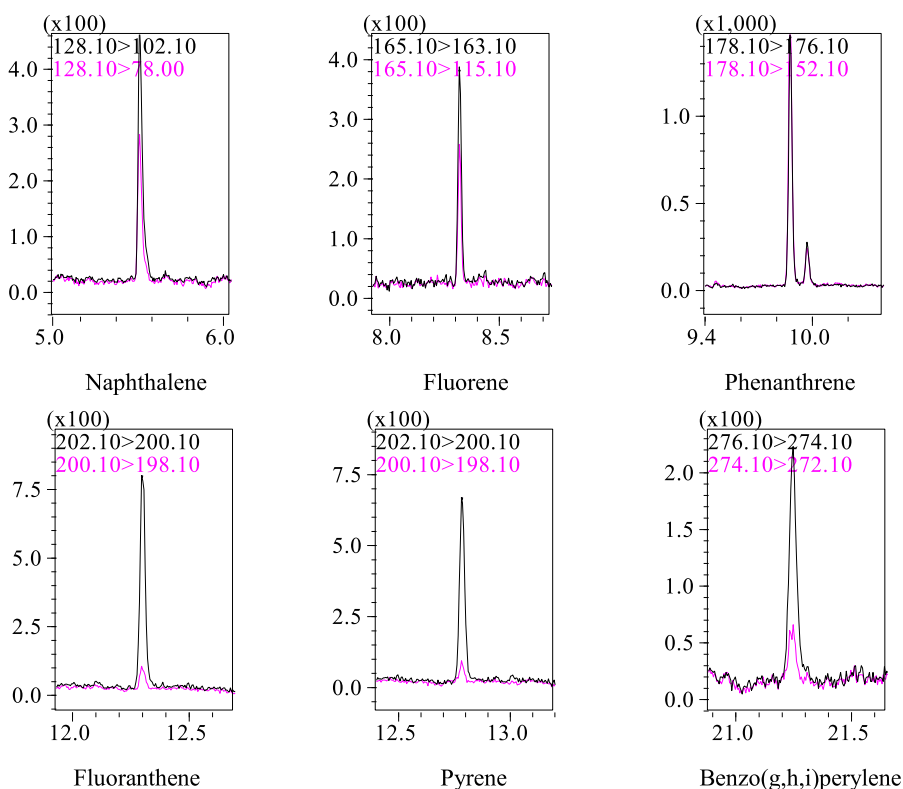


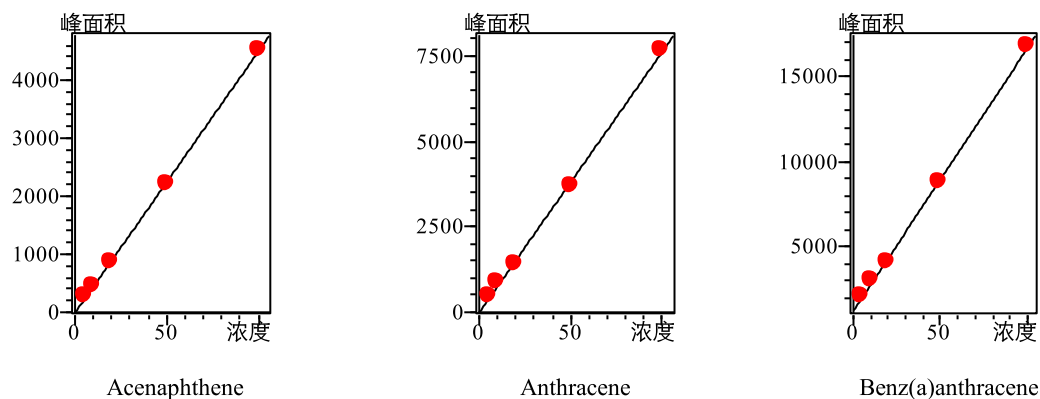
图4 地表水基质加标溶液(5 $\mu\text{g/L}$)中部分目标组分的质量色谱图

表2 基质加标溶液中16种PAHs的峰面积和信噪比(5 $\mu\text{g/L}$)

No.	组分名称	峰面积		信噪比(P to P)	
		土壤	地表水	土壤	地表水
1	Naphthalene	39627	800	1568.33	52.00
2	Acenaphthylene	241	181	17.23	16.90
3	Acenaphthene	261	218	17.44	19.00
4	Fluorene	549	428	49.30	28.31
5	Phenanthrene	2125	2092	118.75	162.11
6	Anthracene	460	457	34.00	29.22
7	Fluoranthene	3247	1302	180.45	55.57
8	Pyrene	3102	1046	117.60	45.71
9	Benz[a]anthracene	2061	828	80.33	33.43
10	Chrysene	2807	839	79.27	23.57
11	Benzo[b]fluoranthene	2465	577	76.57	23.54
12	Benzo[k]fluoranthene	1031	394	41.64	18.69
13	Benzo[a]pyrene	1493	535	73.18	19.54
14	Dibenz[a,h]anthracene	468	410	19.67	18.10
15	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	1112	378	51.90	17.50
16	Benzo[ghi]perylene	1328	485	70.00	17.42

2.1 标准曲线

使用土壤基质溶液分别配制浓度为 5、10、20、50、100 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准溶液。以浓度作为横坐标，峰面积作为纵坐标，绘制外标曲线，部分目标组分的标准曲线如图 5 所示。



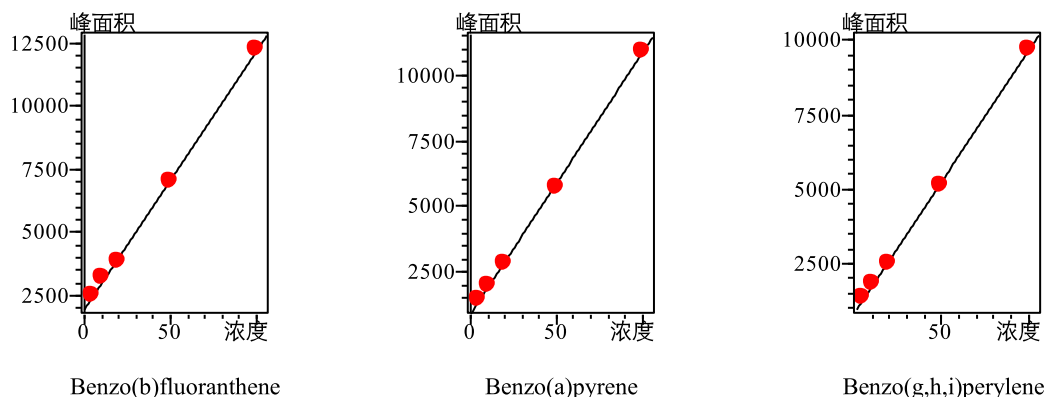


图5 部分目标组分标准曲线

根据 5 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液数据, 计算方法检出限 (3 倍信噪比计算), 检出限和标准曲线相关系数如下表 3 所示。

表3 16种多环芳烃相关系数及检出限

No.	组分名称	相关系数	LOD ($\mu\text{g/L}$)	No.	组分名称	相关系数	LOD ($\mu\text{g/L}$)
1	Naphthalene	0.9992	0.0096	9	Benz[a]anthracene	0.9995	0.1867
2	Acenaphthylene	0.9979	0.8706	10	Chrysene	0.9997	0.1892
3	Acenaphthene	0.9997	0.8601	11	Benzo[b]fluoranthene	0.9994	0.1959
4	Fluorene	0.9981	0.3043	12	Benzo[k]fluoranthene	0.9995	0.3602
5	Phenanthrene	0.9978	0.1263	13	Benzo[a]pyrene	0.9996	0.2050
6	Anthracene	0.9992	0.4412	14	Dibenz[a,h]anthracene	0.9990	0.7626
7	Fluoranthene	0.9980	0.0831	15	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	0.9981	0.2890
8	Pyrene	0.9996	0.1276	16	Benzo[ghi]perylene	0.9995	0.2143

2.4 重复性

对 0.05 $\mu\text{g/mL}$ 的土壤基质加标样品, 重复进样 6 次, 各组分保留时间及峰面积的 RSD 如表 4 所示。

表4 重复性试验结果(n=6)

No.	组分名称	保留时间 RSD(%)	峰面积 RSD(%)	No.	组分名称	保留时间 RSD(%)	峰面积 RSD(%)
1	Naphthalene	0.009	2.291	9	Benz[a]anthracene	0.007	1.342
2	Acenaphthylene	0.007	2.764	10	Chrysene	0.009	2.711
3	Acenaphthene	0.005	2.659	11	Benzo[b]fluoranthene	0.010	2.934
4	Fluorene	0.010	4.592	12	Benzo[k]fluoranthene	0.008	1.918
5	Phenanthrene	0.006	1.768	13	Benzo[a]pyrene	0.004	2.058
6	Anthracene	0.008	2.440	14	Dibenz[a,h]anthracene	0.009	3.452
7	Fluoranthene	0.006	1.789	15	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	0.009	4.359
8	Pyrene	0.004	2.347	16	Benzo[ghi]perylene	0.006	1.645

2.5 回收率试验

将 16 种 PAHs 混标溶液添加到土壤基质中，按照样品前处理方法制备，样品中加标浓度为 0.1 mg/kg，平行制样 3 次，回收率结果见表 3。

表3 样品加标回收率结果

No.	化合物名称	回收率(%)			平均值(%)	RSD% (n=3)
		1	2	3		
1	Naphthalene	91.32	87.97	90.25	89.84	1.90
2	Acenaphthylene	90.84	86.75	87.57	88.38	2.44
3	Acenaphthene	92.91	87.35	89.69	89.98	3.10
4	Fluorene	92.96	91.37	91.93	92.08	0.87
5	Phenanthrene	98.36	98.04	98.06	98.15	0.18
6	Anthracene	96.59	99.53	92.77	96.29	3.51
7	Fluoranthene	95.50	97.40	92.53	95.14	2.57
8	Pyrene	93.51	93.30	92.04	92.95	0.85
9	Benz[a]anthracene	89.35	90.75	89.64	89.91	0.82
10	Chrysene	84.81	86.54	81.25	84.20	3.20
11	Benzo[b]fluoranthene	87.43	74.22	84.52	82.05	8.45
12	Benzo[k]fluoranthene	91.41	90.80	89.53	90.58	1.05
13	Benzo[a]pyrene	89.12	88.99	87.49	88.53	1.02
14	Dibenz[a,h]anthracene	94.03	91.56	89.65	91.74	2.39
15	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	87.60	88.17	83.91	86.56	2.67
16	Benzo[ghi]perylene	88.70	87.15	84.56	86.80	2.40

结论

在无需标准样品情况下，采用岛津公司 GCMS-TQ8040 三重四极杆串级气相色谱质谱仪建立同时筛查土壤、地表水中 38 种多环芳烃的分析方法。该方法样品前处理简单，在 5 μg/L 基质加标溶液中，16 种待筛查的目标组分均能被检出，且各组分响应信号高，重现性好。该方法操作简单便捷，分析速度快，适合环境样品多组分的同时定性定量分析。