

GC-MS/MS 测定生活饮用水中 16 种多环芳烃

摘要：本文建立了三重四极杆气质联用仪 GC-MS/MS 测定生活饮用水中 16 种多环芳烃的分析方法。该方法在 0.5~50 $\mu\text{g/L}$ 的浓度范围内，16 种 PAHs 的线性相关系数均在为 0.999 以上，对 5 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液连续 6 针进样，峰面积的 RSD% 为 4.93% 以下。在 0.02 $\mu\text{g/L}$ 的加标浓度下，加标回收率在 75~118% 之间，利用 3 倍的峰峰比计算检出限，16 种多环芳烃的最低检出限均小于 0.011 ng/L ，完全满足日常检测对生活饮用水中多环芳烃的检测要求，保证生活饮用水的质量安全。

关键词：GC-MS/MS 生活饮用水 多环芳烃

多环芳烃（Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs）是广泛存在于环境水体中的一类典型持久性有机污染物，是指由 2 个或 2 个以上苯环以稠环方式相连的化合物，具有较强的致癌、致畸和致突变作用，是水环境重要的检测项目之一。

迄今为止有 200 多种 PAHs，其中有相当部分具有致癌性。2002 年，欧盟食品科学委员会将苯并[a]蒽、屈、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘等 15 种 PAHs 列为优控多环芳烃；美国环保局也将 16 种母体 PAHs 列为优先污染物；我国将苯并[a]芘（BaP）列为优先污染物，生活饮用水卫生国家标准（GB 5749-2006）中规定 BaP 不得超过 0.010 $\mu\text{g/L}$ ，多环芳烃的总量不超过 0.002 mg/L 。

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，本文采用液液萃取法，结合 GC-MS/MS 的多反应监测（MRM）方式，可有效去除基质干扰，提高仪器灵敏度。可为日常生活饮用水的质量监控提供借鉴，保证生活饮用水的质量安全。

1. 实验部分

1.1 仪器

三重四极气相色谱质谱联用仪 GCMS-TQ8030

1.2 分析条件

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

进样口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

进样方式：不分流进样

柱温程序：60℃(1 min)_20℃/min_200℃(1 min)_10℃/min_310℃(10 min)

恒线速度：40 cm/sec

进样量：2 µL

离子化方式：EI

离子源温度：230℃

色谱-质谱接口温度：280℃

溶剂延迟时间：4 min

采集方式：MRM，特征离子见表1

1.3 样品制备

量取 1 L 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 CH₂Cl₂，震荡 30min，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 1mL，上 GC-MS/MS 分析。

表 1 16 种多环芳烃的 MRM 条件

No.	保留时间	中文名称	英文名称	CAS 号	定量离子	定性离子
1	5.908	萘	Naphthalene	91-20-3	128>102 (20)	128>127 (15)
2	7.883	萘烯	Acenaphthylene	208-96-8	152>151 (20)	152>126 (25)
3	8.100	萘	Acenaphthene	83-32-9	153>152 (20)	153>127 (25)
4	8.817	芴	Fluorene	86-73-7	165>139 (25)	165>115 (25)
5	10.483	菲	Phenanthrene	1985-1-8	178>152 (20)	178>176 (25)
6	10.583	蒽	Anthracene	120-12-7	178>152 (20)	178>176 (25)
7	12.967	荧蒽	Fluoranthene	206-44-0	202>200 (30)	202>152 (30)
8	13.458	芘	Pyrene	129-00-0	202>201 (25)	202>176 (25)
9	16.258	苯并[a]蒽	Benz[a]anthracene	56-55-3	228>226 (25)	228>202 (25)
10	16.333	屈	Chrysene	218-01-9	228>226 (30)	228>202 (25)
11	18.658	苯并[b]荧蒽	Benzo[b]fluoranthene	205-99-2	252>250 (30)	252>226 (25)
12	18.717	苯并[k]荧蒽	Benzo[k]fluoranthene	207-08-9	252>250 (25)	252>226 (25)
13	19.317	苯并[a]芘	Benzo[a]pyrene	50-32-8	252>250 (30)	252>226 (25)
14	21.617	茚并[1,2,3-cd]芘	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	193-39-5	276>275 (30)	276>274 (30)
15	21.700	二苯并[a,h]蒽	Dibenz[a,h]anthracene	53-70 -3	278>276 (30)	278>277 (25)
16	22.233	苯并[g,h,i]芘	Benzo[ghi]perylene	191-24-2	276>274 (30)	276>275 (30)

2. 结果讨论

2.1 标样色谱图

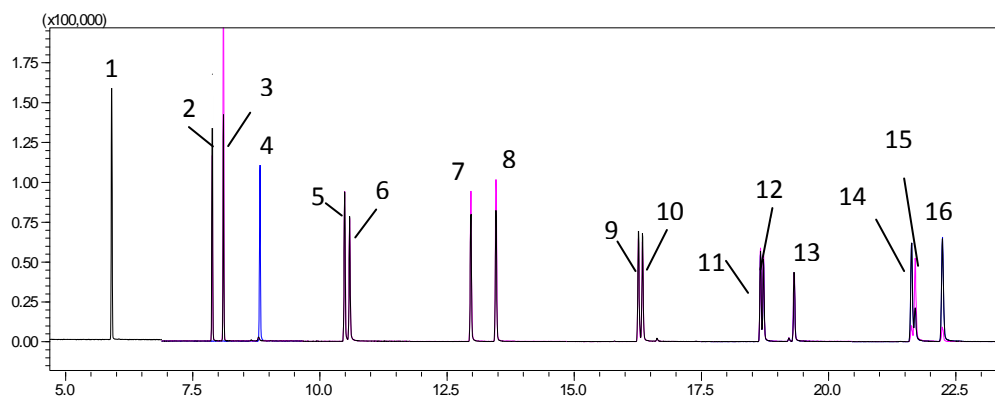


图 1 16 种多环芳烃标准品溶液 (10µg/L) 的 TIC 图

2.2 标准曲线、重复性及检出限

配制浓度为 0.5、1、5、10、50 µg/L 的 16 种 PAHs 混标溶液，以 MRM 方式进行采集。以浓度作为横坐标，峰面积作为纵坐标，绘制标准曲线如下图所示，检出限按照 3 倍的峰比计算，峰面积的重复性以 5 µg/L 的标准样品连续进样 6 次，计算其相对标准偏差 (RSD)。标准曲线的相关系数、最低检出限 (LOD) 及峰面积的 RSD 见表 2。

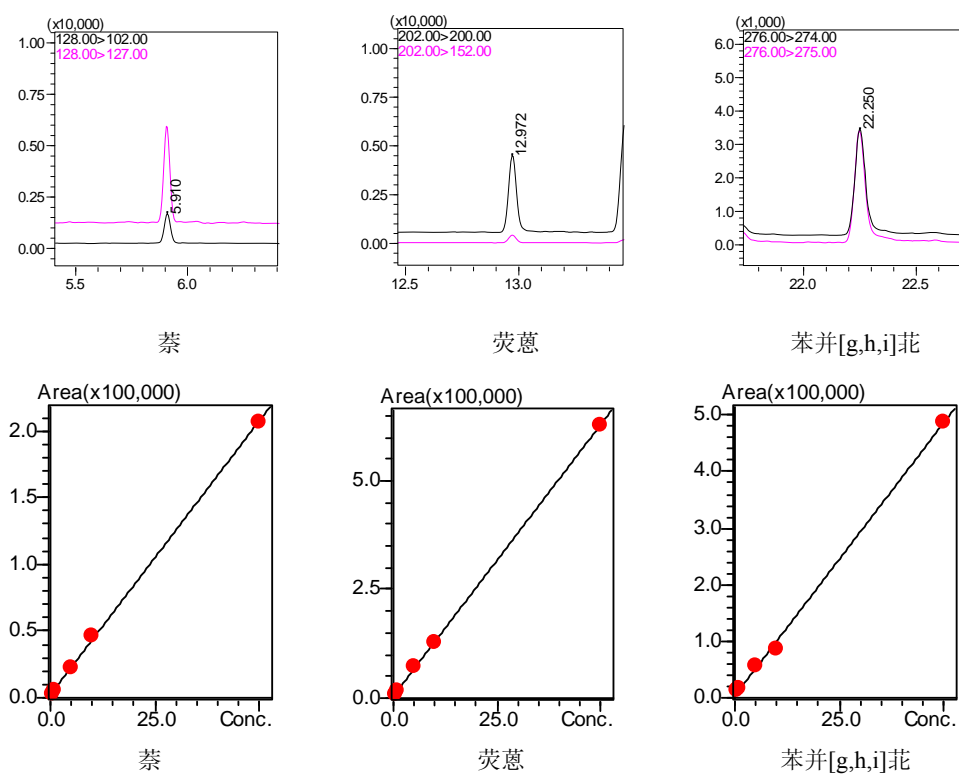


图 2 3 种 PAH 的质量色谱图及标准曲线

表 2 PAHs 各物质标准曲线相关系数、最低检出限 (LOD) 及峰面积的 RSD (%)

No.	化合物名称	相关系数 r	LOD (ng/L)	RSD%(n=6)
1	萘	0.9998	0.007	4.21
2	萘烯	0.9997	0.004	4.76
3	芴	0.9998	0.003	4.33
4	芴	0.9998	0.010	3.98
5	菲	0.9999	0.005	4.25
6	蒽	0.9997	0.011	4.06
7	荧蒽	0.9999	0.003	3.76
8	芘	0.9999	0.004	4.93
9	苯并[a]蒽	0.9998	0.005	4.32
10	屈	0.9999	0.004	4.01
11	苯并[b]荧蒽	0.9996	0.004	4.82
12	苯并[k]荧蒽	0.9997	0.004	2.98
13	苯并[a]芘	0.9995	0.004	4.19
14	茚并[1,2,3-cd]芘	0.9994	0.003	4.43
15	二苯并[a,h]蒽	0.9992	0.007	4.41
16	苯并[g,h,i]花	0.9993	0.002	4.60

2.3 回收率

取 1 L 样品，加入一定量 PAHs 混标溶液，加标浓度为 0.02 μg/L，回收率如表 3 所示，回收率在 75% -118%之间。

表 3 样品加标回收

No.	组分名称	测定值	回收率%	No.	组分名称	测定值	回收率%
1	萘	0.018	87.80	9	苯并[a]蒽	0.021	102.90
2	萘烯	0.015	76.55	10	屈	0.023	113.65
3	芴	0.018	91.55	11	苯并[b]荧蒽	0.023	117.35
4	芴	0.022	112.10	12	苯并[k]荧蒽	0.022	111.15
5	菲	0.017	86.00	13	苯并[a]芘	0.015	75.25
6	蒽	0.017	85.15	14	茚并[1,2,3-cd]芘	0.021	104.00
7	荧蒽	0.019	97.40	15	二苯并[a,h]蒽	0.022	108.25
8	芘	0.020	100.65	16	苯并[g,h,i]花	0.020	97.75

2.4 样品分析

用前处理方法，对某地的生活饮用水进行检测，其色谱图见图 3 所示，检测结果见表 4。

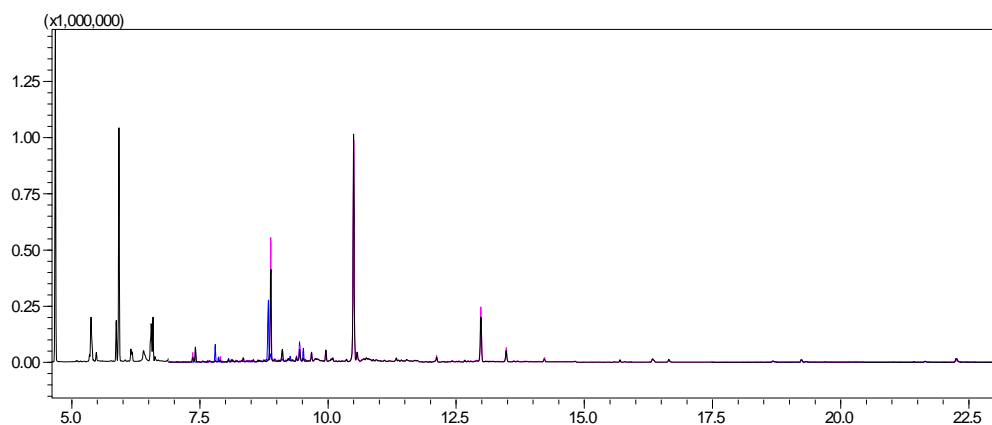


表 4 某地生活饮用水样品测试结果

No.	组分名称	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	No.	组分名称	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)
1	萘	0.122	9	苯并[a]蒽	0.006
2	苊烯	N.D	10	屈	N.D
3	苊	N.D	11	苯并[b]荧蒽	0.003
4	芴	0.036	12	苯并[k]荧蒽	N.D
5	菲	0.223	13	苯并[a]芘	N.D
6	蒽	0.016	14	茚并[1,2,3-cd]芘	0.002
7	荧蒽	0.049	15	二苯并[a,h]蒽	N.D
8	芘	0.011	16	苯并[g,h,i]芘	0.005

备注: N.D---未检出

3 结论

采用岛津公司三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8030 对生活饮用水中的 16 种多环芳烃进行分析, 该方法操作简单, 重复性好, 在 $0.02 \mu\text{g/L}$ 的加标浓度下, 加标回收率在 75%~118% 之间, 16 种 PAHs 的最低检出限均小于 0.011 ng/L 。采用串联质谱 MRM 模式进行分析, 能够有效降低基质干扰, 提高方法灵敏度和检测结果可靠性, 完全满足日常检测对生活饮用水中多环芳烃的检测要求, 同时也可以为生活饮用水质量的日常监管和品质控制提供参考, 保证饮用水的质量安全。