

岛津应用数据集

● 色谱分析

GCMS

GC-MS/MS 法测定 PM2.5 大气污染物中多环芳烃含量

摘要：本实验采用岛津三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8030 分析了 PM2.5 大气污染物中 16 种多环芳烃。方法在 1~100 $\mu\text{g/L}$ 的浓度范围内，线性良好，重复性好，灵敏度高，可用于测定 PM2.5 污染物中微量多环芳烃的含量。

关键词：GC-MS/MS PM2.5 多环芳烃

PM2.5 是指直径小于 2.5 μm 的大气气溶胶颗粒物。PM2.5 的比表面积很大，易富集空气中的有毒有害物质，并随着人的呼吸进入体内，甚至进入到肺泡和血液中，导致各种疾病。

美国环境保护署于 1997 年第一次将 PM2.5 引入空气质量标准，设定的标准值为 65 $\mu\text{g/m}^3$ 。2005 年，世界卫生组织提出了相应的标准，规定了三个过渡时期和目标值得标准。

PM2.5 产生的来源较复杂，主要是日常发电、工业生产、汽车尾气排放等过程中经过燃烧而排放的残留物。当有机物不完全燃烧时，会产生多环芳烃类化合物。

本实验建立了三重四极杆气相色谱质谱联用法测定 PM2.5 颗粒物中的多环芳烃的分析方法。方法采用有机溶剂对 PM2.5 颗粒物中的多环芳烃进行提取，经浓缩后直接上机分析。实验结果表明，该方法在 1~100 $\mu\text{g/L}$ 的范围内线性良好，采用多反应检测（MRM）的方法，可以消除基质干扰，提高方法灵敏度。

1 实验部分

1.1 仪器

三重四极杆气质联用仪 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 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)_20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _200 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)
_10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _310 $^{\circ}\text{C}$ (10 min)

恒线速度：40 cm/sec

进样量：1 μL

离子化方式：EI

离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$

色谱-质谱接口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

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

准确称取吸附了 PM2.5 颗粒物的石英滤膜，剪碎后置于滤纸筒中。加入 100 mL 萃取溶剂（丙酮：正己烷=1:1，体积比），加热回流 5 h。冷却后将萃取液浓缩至 1 mL，加入 10 μL 的内标，转移至进样小瓶，上机分析。

2.结果讨论

2.1 色谱图

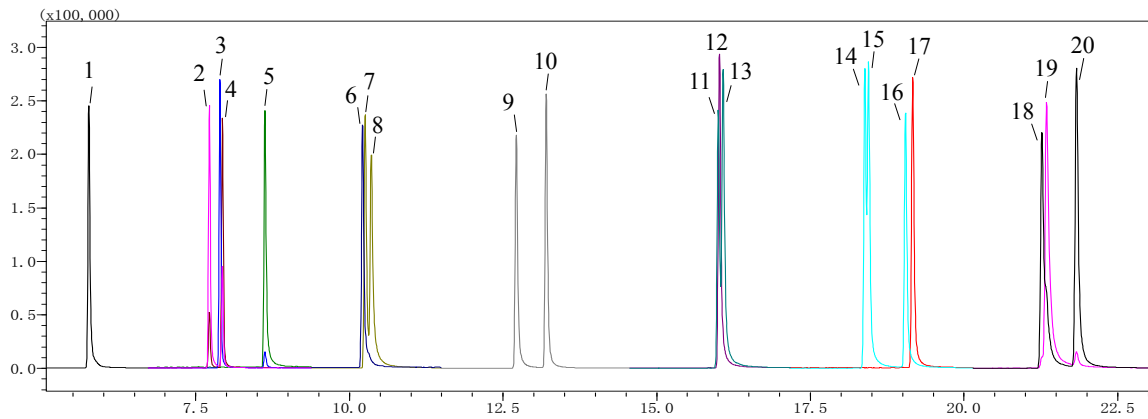


图 1 多环芳烃标准品溶液（50 µg/L）的色谱图

表 1 各组分名称、保留时间及特征离子

No.	化合物名称	保留时间 (min)	定量离子		参考离子	
			Precursor>Product	CE	Precursor>Product	CE
1	萘	5.750	128.0>127.0	9.00	128.0>102.0	18.00
2	蒎烯	7.700	152.0>126.0	25.00	152.0>102.0	27.00
3	蒎-d10	7.875	162.0>160.0	25.00	162.0>134.0	27.00
4	蒎	7.917	153.0>127.0	30.00	153.0>77.0	31.00
5	芴	8.592	166.0>139.0	40.00	166.0>115.0	35.00
6	菲-d10	10.175	188.0>160.0	21.00	188.0>158.0	33.00
7	菲	10.217	178.0>176.0	29.00	178.0>152.0	20.00
8	蒽	10.317	178.0>176.0	29.00	178.0>152.0	20.00
9	荧蒽	12.675	202.0>200.0	30.00	202.0>152.0	25.00
10	芘	13.167	202.0>200.0	30.00	202.0>152.0	25.00
11	苯并[a]蒽	15.958	228.0>226.0	34.00	228.0>202.0	20.00
12	屈-d12	15.975	240.0>236.0	33.00	240.0>212.0	26.00
13	屈	16.033	228.0>226.0	34.00	228.0>202.0	20.00
14	苯并[b]荧蒽	18.342	252.0>250.0	34.00	252.0>226.0	20.00
15	苯并[k]荧蒽	18.392	252.0>250.0	34.00	252.0>226.0	20.00
16	苯并[a]芘	18.992	252.0>250.0	34.00	252.0>226.0	20.00
17	花-d12	19.108	264.0>260.0	40.00	264.0>236.0	25.00
18	茚并[1,2,3-cd]芘	21.200	276.0>274.0	40.00	276.0>275.0	25.00
19	二苯并[a,h]蒽	21.267	278.0>276.0	42.00	278.0>252.0	25.00
20	苯并[g,h,i]花	21.767	276.0>274.0	40.00	276.0>275.0	25.00

2.2 线性范围及检出限

配制浓度为 1、10、20、50、100 µg/L 的多环芳烃标准溶液，以 MRM 方式进行采集，得到 16 种多环芳烃的校准曲线。由于篇幅限制，在此仅列出苯并[b]荧蒽、苯并[a]芘和苯并[g,h,i]花的曲线。以 3 倍信噪比计算检出限，结果见表 2。

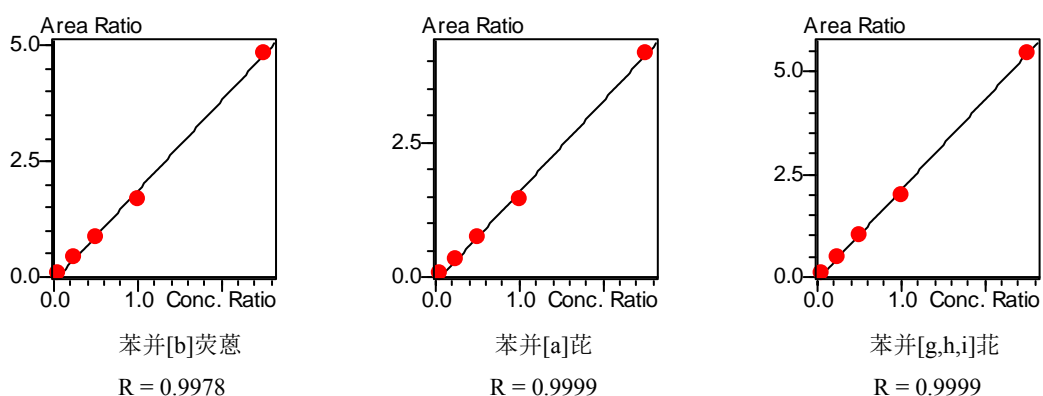


图2 多环芳烃标准曲线

2.3 实际样品分析结果

PM2.5样品采集于某市工业区，采集时间为2012年12月。按照上述步骤进行前处理，测定各多环芳烃的浓度，结果见下表：

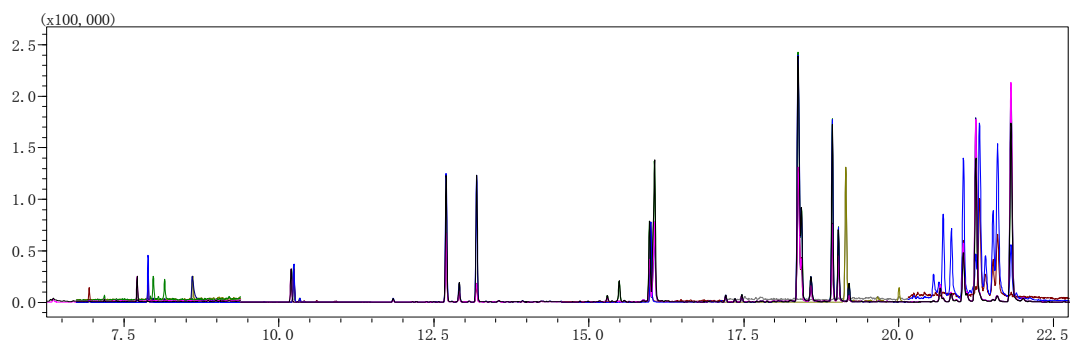


图2 实际样品的色谱图

表2 实际样品测定结果及检出限

No.	化合物名称	含量 (μg/kg)	检出限 (μg/kg)
1	萘	29.93	0.005
2	芘	35.60	0.091
3	蒽	7.36	0.058
4	芴	23.81	0.168
5	菲	233.45	0.025
6	蒽	28.39	0.022
7	荧蒽	471.61	0.005
8	芘	361.19	0.003
9	苯并[a]蒽	348.44	0.020
10	屈	697.87	0.015
11	苯并[b]荧蒽	1762.90	0.008
12	苯并[k]]荧蒽	1869.14	0.018
13	苯并[a]芘	348.18	0.022
14	茚并[1,2,3-cd]芘	807.67	0.015
15	二苯并[a,h]蒽	20.48	0.010
16	苯并[g,h,i]芘	817.59	0.018

2.4 与单级质谱 SIM 采集结果比较

分别采用 GCMS 的选择离子监测（SIM 方式）和 GCMSMS 的多反应监测（MRM）采集方式对该 PM2.5 样品进行分析。由于 PM2.5 颗粒物中含有较多的烷烃、烯烃类化合物，采用 SIM 采集方式容易受到基质成分的干扰，如图 2 所示。采用 MRM 采集方式，可以将基质干扰降至最低，从而提高灵敏度。

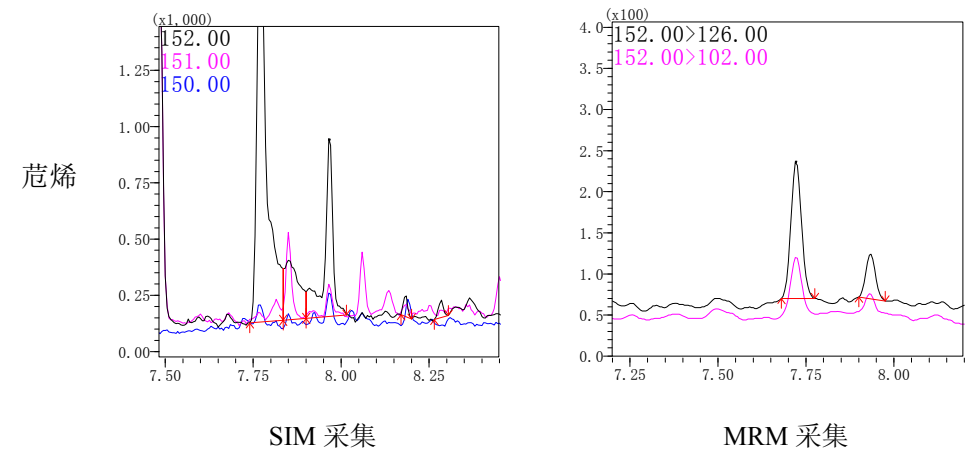


图 2 SIM 与 MRM 采集方式对比（某 PM2.5 样品）

3 结论

采用岛津三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8030 对 PM2.5 颗粒物中的多环芳烃进行分析，该方法操作简单，重现性好，在 1~100 $\mu\text{g/L}$ 的范围内线性良好。采用串联质谱的 MRM 模式进行分析，能够有效降低基质干扰，改善方法的选择性，提高灵敏度，更有利 PM2.5 颗粒物中微量组分的检测。