



## GC-MS/MS 法定量分析大气 PM<sub>2.5</sub> 中 6 种硝基多环芳烃\*

马英歌<sup>1,2\*\*</sup> 景晟翱<sup>1,2</sup> 俞璐<sup>1</sup> 戴海夏<sup>1,2</sup> 孙谦<sup>3</sup> 范军<sup>3</sup> 黄涛宏<sup>3</sup>

(1. 上海市环境科学研究院, 上海, 200233; 2. 国家环境保护城市大气复合污染成因与防治重点实验室, 上海, 200233;  
3. 岛津企业管理(中国)有限公司, 上海, 200052)

**摘要** 本文建立了三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8040 测定大气中 6 种硝基多环芳烃(NPAHs)含量的分析方法.采用正己烷:丙酮 = 1:1(V:V)对大气采样滤膜样品进行萃取,萃取液定量浓缩后直接进 GC-MS/MS 分析.通过串联质谱的 MRM 方式,有效降低基质干扰.在 1—100  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  的浓度范围内,6 种硝基多环芳烃的线性相关系数均在为 0.999 以上,对 1.0 和 2.0  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  的标准溶液连续 8 针进样,峰面积 RSD% 在 9% 以下.在 1 ng 的加标含量条件下,加标回收率在 69%—85% 之间;6 种 NPAHs 的最低检出限均在 0.3  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  以下,可满足大气中硝基多环芳烃的科研和监测分析要求.

**关键词** GC-MS/MS, 大气 PM<sub>2.5</sub>, 硝基多环芳烃 NPAHs.

多环芳烃(PAHs)及硝基多环芳烃(Nitro-PAHs, NPAHs)主要来源于含碳有机物质的不完全燃烧排放,部分硝基多环芳烃还来源于母体多环芳烃在大气环境中的硝化反应而形成<sup>[1]</sup>.随着工业经济的发展,很多 PAHs 以及 NPAHs 类有机物排放到大气中.这些物质中有些具有强烈的致畸和致癌作用,有些还可导致内分泌紊乱.直接致突变物 NPAHs 在人类癌症病因上可能比苯并芘(BaP)更为重要,逐渐引起人们关注<sup>[2]</sup>.NPAHs 因其在环境中含量低、影响因素多,给准确分析带来难度.目前文献报道检测 NPAHs 的方法有高效液相色谱法(HPLC)<sup>[1-2]</sup>、气相色谱配以电子捕获检测器(GC-ECD)<sup>[3]</sup>、气相色谱-负化学电离法(GCMS-NCI)<sup>[4]</sup>等,尚未有使用三重四极杆气质联用仪(GC-MS/MS)对其进行检测.

本文利用 GC-MS/MS 仪,采用二氯甲烷:丙酮 = 1:1 萃取样品,结合 GC-MS/MS 的多反应监测(MRM)技术,测定大气 PM<sub>2.5</sub> 中 NPAHs 的含量,以提高环境中 NPAHs 检测的准确性.

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器

Labtech 定量浓缩仪,三重四极杆气质联用仪(岛津 GCMS-TQ 8040).

#### 1.2 分析条件

GC-MS/MS 条件:色谱柱:Rxi-5 MS, 30 m × 0.25 mm × 0.25  $\mu\text{m}$ ;进样口温度:280  $^{\circ}\text{C}$ ;进样方式:不分流进样(1 min);柱温程序:60  $^{\circ}\text{C}$ (1 min),以 20  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  上升至 300  $^{\circ}\text{C}$ (10 min);恒线速度:35  $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ;高压进样:250 kPa(1 min);进样量:2  $\mu\text{L}$ ;离子化方式:EI;离子源温度:300  $^{\circ}\text{C}$ ;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 模式,特征离子见表 1.

表 1 NPAHs 组分名称、保留时间及特征离子

化合物编号	化合物名称	保留时间/min	CAS 号	定量离子 (碰撞电压/V)	定性离子 1 (碰撞电压/V)	定性离子 2 (碰撞电压/V)
1	1-硝基萘	8.658	86-57-7	127>77.1(15)	115>89.1(15)	173>115.1(18)
2	9-硝基蒽	11.516	602-60-8	176>150.1(24)	193>165.1(21)	223>165.1(24)
3	4-硝基芘	13.339	57835-92-4	247>189(30)	217>189.1(27)	189>187(36)
4	1-硝基芘	13.612	5522-43-0	247>189.2(30)	217>189.1(24)	189>187.1(30)
5	7-硝基苯并(a)蒽	14.558	20268-51-3	226>224(30)	215>213(30)	215>189.1(21)
6	6-硝基苯并(a)芘	17.747	63041-90-7	267>239(30)	239>237(30)	250>247.9(30)

#### 1.3 样品处理

采用 Aderson 大流量 PM<sub>2.5</sub> 自动空气采样器对环境空气样品进行采集,采集前对采样器进行流量校准,流量为

\* 上海环境科学研究院基金(CX201202)资助.

\*\* 通讯联系人, E-mail: mayg@saes.sh.cn

10 L·min<sup>-1</sup>, 23 h 更换 1 次滤膜. 将采样后的滤膜用丙酮:正己烷 = 1:1 (V:V) 混合溶液超声萃取 30 min 后, 浓缩至小于 0.5 mL, 用萃取液定容至 1.0 mL 后, 进 GC-MS/MS 分析.

## 2 结果与讨论

### 2.1 标准曲线、重复性和检出限

6 种 NPAHs 标准品溶液 (10 μg·L<sup>-1</sup>) 的 TIC 谱图见图 1. 用正己烷为溶剂配制浓度为 1、2、5、10、20、50、100 μg·L<sup>-1</sup> 的 NPAHs 标准溶液, 以 MRM 方式采集. 以浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标, 绘制标准曲线. 检出限按照 3 倍的信噪比计算, 峰面积的重复性以 1、2 μg·L<sup>-1</sup> 的标准样品连续进样 8 次, 计算峰面积的相对标准偏差 (RSD%). 相关结果见表 2. 在 1—100 μg·L<sup>-1</sup> 浓度范围内, 6 种 NPAHs 的 R<sup>2</sup> > 0.999. 10、20 μg·L<sup>-1</sup> 标准溶液重复进样 8 次后, 峰面积 RSD% 均在 9% 以下. 6 种化合物的检出限在 0.3 μg·L<sup>-1</sup> 以下.

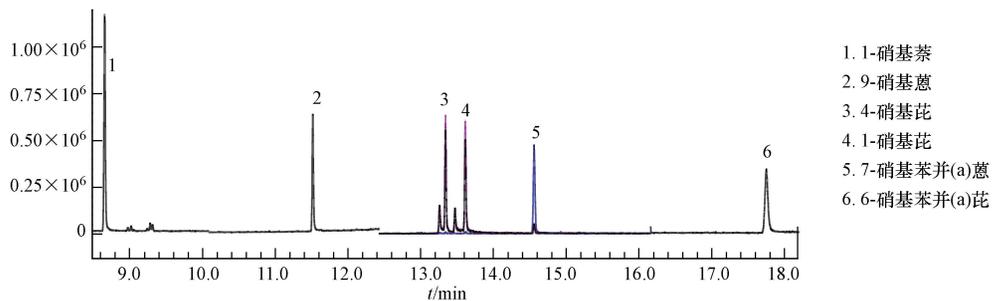


图 1 6 种 NPAHs 标准品溶液 (10 μg·L<sup>-1</sup>) 的 TIC 谱图

表 2 各物质标准曲线相关系数、最低检出限 (LOD, μg·L<sup>-1</sup>) 及峰面积的 RSD% (n=8)

化合物编号	化合物	相关系数	检出限	RSD% (1 μg·L <sup>-1</sup> )	RSD% (2 μg·L <sup>-1</sup> )
1	1-硝基萘	0.9998	0.064	6.39	2.61
2	9-硝基蒽	0.9997	0.073	6.42	4.62
3	4-硝基芘	0.9992	0.031	8.83	4.93
4	1-硝基芘	0.999	0.046	5.49	5.60
5	7-硝基苯并(a)蒽	0.999	0.082	5.79	3.74
6	6-硝基苯并(a)芘	0.999	0.248	7.03	4.69

### 2.2 回收率

将 NPAHs 混合标样加入到空白石英滤膜上, 加标浓度为 1 ng, 平行加标 3 次, 平均回收率及相对标准偏差 RSD% 见表 3. 由表 3 可知, 方法相对标准偏差在 1.04%—9.35% 之间, 平均回收率在 69%—85% 之间, 表明该方法精密度和准确性较好.

表 3 样品加标回收 (加标量 1 ng)

化合物	1-硝基萘	9-硝基蒽	4-硝基芘	1-硝基芘	7-硝基苯并(a)蒽	6-硝基苯并(a)芘
平均回收率/%	76.36	78.06	72.46	69.22	84.75	80.62
RSD/%	1.58	5.72	1.04	9.35	3.79	5.54

### 2.3 实际样品测试

将 PM<sub>2.5</sub> 滤膜样品按前述方法处理分析, 结果为 1-硝基萘含量为 0.033 ng·m<sup>-3</sup>, 其他 5 种 NPAHs 未检出.

## 3 结论

采用岛津公司三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8040 对大气 PM<sub>2.5</sub> 样品中的 6 种 NPAHs 进行分析, 在 1 ng 的加标浓度下, 加标回收率在 69%—85% 之间, 最低检出限均小于 0.3 μg·L<sup>-1</sup>. 采用正己烷:丙酮 = 1:1 直接萃取的前处理方法可以有效缩短分析时间; 通过串联质谱 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. 该方法快速、简便, 可为大气悬浮颗粒物中的 NPAHs 快速测定提供借鉴.

## 参 考 文 献

- [1] 杨丹, 兰善红, 马岱文, 等. 东莞市夏季大气颗粒物中的多环芳烃及硝基多环芳烃[J]. 环境化学, 2012, 31(6): 791-794
- [2] 孙宪敏, 孙贵范, 田村宪治, 等. 沈阳市大气悬浮颗粒物及 PAHs、NPAHs 分析[J]. 中国公共卫生, 2003, 19(7): 800-802
- [3] Xu jinhua, Frank S.C.Lee. Quantification of nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter[J]. Analytica Chimica acta, 2000, 416: 111-115
- [4] Shen G F, Tao S, Wei S Y, et al. Emissions of parent, nitro, and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons from residential wood combustion in Rural China[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46: 8123-8130

ThermoFisher  
SCIENTIFIC

## 气相色谱-三重串联四级杆质谱法测定聚醚砜 水杯中4,4'-二氯二苯砜迁移量\*

周韵<sup>1</sup> 清江<sup>1</sup> 马明<sup>1</sup> 周宇艳<sup>1</sup> 任安书<sup>2</sup>

(1. 上海出入境检验检疫局工业品与原材料检测技术中心, 上海, 200135; 2. 赛默飞世尔科技(中国)有限公司, 上海, 201216)

**摘要** 建立了气相色谱-三重串联四级杆质谱(GC-MS/MS)测定聚醚砜(PES)水杯中4,4'-二氯二苯砜迁移量的方法.以水为食品模拟物按一定条件浸泡样品,浸泡液经二氯甲烷液液萃取后进样分析.结果表明,4,4'-二氯二苯砜的平均加标回收率为89.2%—96.8%,相对标准偏差( $n=6$ )为2.1%—3.8%,方法检出限为 $0.4 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .该方法简便、快速、灵敏度高,可用于聚醚砜水杯中4,4'-二氯二苯砜迁移量的测定.

**关键词** 气相色谱-三重串联四级杆质谱, 聚醚砜水杯, 4,4'-二氯二苯砜.

聚醚砜(PES)具有优良的耐热性能、耐冲击性能,特别是具有在高温下可连续使用和温度急剧变化的环境中仍能保持稳定性能等突出优点<sup>[1-3]</sup>,因而已逐步成为生产吸管水杯及儿童训练水杯的主原材料之一.4,4'-二氯二苯砜对眼睛和皮肤有刺激作用,还可能引起呼吸道刺激,作为PES的合成单体之一其在水杯使用过程可能会迁移出来并影响使用者健康.因此,不少国家和地区对食品接触材料中4,4'-二氯二苯砜提出了较低的迁移限量,例如欧盟法规(EU) No 10/2011、韩国食品接触材料法规等均规定4,4'-二氯二苯砜迁移限量为 $0.05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[4]</sup>.

目前,已有的4,4'-二氯二苯砜迁移量测定方法仅为高效液相色谱(HPLC)法,如韩国食品接触材料标准方法.该方法存在一定不足,如抗干扰能力差、定性的可靠性不强、灵敏度不高等.气相色谱-三重串联四级杆质谱法(GC-MS/MS)是分析有机物特别是基质干扰较高的塑料材料中某些微量有机物质的有效方法.其多反应监测技术(SRM)具有灵敏度高、广谱性强及抗干扰好等特点,使得定量测定结果更准确和阳性结果确证更可靠<sup>[5]</sup>.当前,使用GC-MS/MS测定PES制品中4,4'-二氯二苯砜迁移量的方法国内外尚未见报道.

本文建立了PES水杯中4,4'-二氯二苯砜迁移量的GC-MS/MS测定方法.样品用食品模拟物浸泡,然后将浸泡液经二氯甲烷液液萃取后直接通过GC-MS/MS分析.本法可最大程度地排除基体干扰,实现目标物4,4'-二氯二苯砜的同时定性定量,缩短了检测时间.

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器与材料

(TRACE GC Ultra)气相色谱-(TSQ QUANTUM XLS)三重四级杆串联质谱仪(美国赛默飞世尔公司)、恒温烘箱(德国BINDER公司).

4,4'-二氯二苯砜(纯度>98%);二氯甲烷(分析纯);水(Milli-Q超纯水);无水硫酸钠(分析纯).

#### 1.2 标准溶液

称取10.0 mg 4,4'-二氯二苯砜标准品,置于10 mL容量瓶中,加入一定量二氯甲烷后超声溶解,用二氯甲烷稀释至刻度,混匀.该溶液的浓度为 $1.0 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ .

#### 1.3 浸泡液的处理方法

根据PES水杯的用途及使用条件,参照欧盟(EU)No.10/2011<sup>[4]</sup>选择迁移实验条件,选取水作为食品模拟物.灌满水杯后在 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 下浸泡1 h.对于样品的水浸泡液,准确量取25.0 mL浸泡液于分液漏斗中,加入8 mL二氯甲烷,充分振摇2 min后静置5 min,放出下层有机层并使用无水硫酸钠干燥,以同样方式重复提取2次.合并上述3次二氯甲烷萃取液,用二氯甲烷定容至25.0 mL,最后取1 mL溶液供仪器检测.样液可适当稀释,使其测定值在标准曲线的线性范围内.

\* 新型质谱技术在复杂高分子材料检测中的应用(2012IK050); 食品接触材料中敏感物质迁移模型研究及预测评估(2011HK041)资助.

\*\* 通讯联系人, E-mail: gfmxm@sina.cn