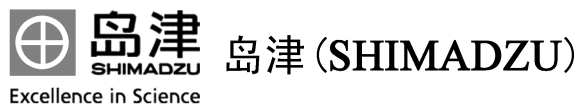


马英歌, 李莉, 陈长虹, 等. GCMS-NCI 法测定 $PM_{2.5}$ 中 6 种硝基多环芳烃[J]. 环境化学, 2017, 36(5): 1174-1176.
MA Yingge, LI Li, CHEN Changhong, et al. Determination of 6 kinds of Nitro Polycyclic aromatic hydrocarbons in $PM_{2.5}$ using GCMS-NCI[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(5): 1174-1176.



GCMS-NCI 法测定 $PM_{2.5}$ 中 6 种硝基多环芳烃

马英歌^{1,2} 李莉^{1,2} 陈长虹^{1,2} 朱书慧^{1,2} 孙谦³ 范军⁴ 黄涛宏⁴

(1. 上海市环境科学院, 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, 西安, 712100; 4. 岛津企业管理(中国)有限公司, 上海, 200052)

摘 要 本文建立了气相色谱质谱联用仪结合负化学电离源(GCMS-NCI)测定大气 $PM_{2.5}$ 中 6 种硝基多环芳烃(NPAHs)含量的分析方法. 大气采样滤膜经快速溶剂萃取仪在线萃取、浓缩后, 直接进 GCMS 分析. 在 $1-100\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的浓度范围内, 6 种硝基多环芳烃的线性相关系数均在 0.998 以上, 对 $1.0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的标准溶液连续 6 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 63%—76% 之间; 6 种 NPAHs 的最低检出限均在 $0.06\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下, 可满足大气中硝基多环芳烃的科研和监测分析要求, 为建立大气 $PM_{2.5}$ 中的硝基多环芳烃测定建立了一套快速简便、准确的定量分析方法.

关键词 GCMS, NCI, 大气 $PM_{2.5}$, 硝基多环芳烃 NPAHs.

大气中硝基多环芳烃(Nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons, NPAHs)主要来源于化石燃料的燃烧释放和大气中的多环芳烃(PAHs)与 $\text{OH}\cdot$ 、 $\text{NO}_3\cdot$ 自由基等的化学反应. 该类化合物在环境中的浓度虽然很低, 却具有直接致突变与致癌的作用. 毒理实验证明: NPAHs 与对应的、未被取代 PAHs 相比, 致突变型可高达 100000 倍之多, 致癌性也能达到 10 倍, 因此受到环境和遗传学研究者的广泛关注.

目前文献报道检测 NPAHs 的方法有高效液相色谱法(HPLC)、气相色谱配以选择性检测器(GC-ECD)、气相色谱-负化学电离法(GCMS-NCI)、三重四级杆气质联用法(GC-MS/MS)等. 本文利用 GCMS-NCI 法对大气 $PM_{2.5}$ 中的 6 种 NPAHs 进行检测, 结果表明该方法灵敏度高、抗干扰能力强, 可为大气 $PM_{2.5}$ 的 NPAHs 监测及研究提供可参考的检测方法.

1 实验部分

1.1 仪器

单四极杆气质联用仪(配 NCI 源, 岛津 GCMS-QP 2010Ultra); HPSE 高效快速溶剂萃取仪(Labtech).

1.2 分析条件

GC-MS 条件:

色谱柱: Rtx-5 MS, $30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$; 进样口温度: $280\text{ }^\circ\text{C}$; 柱温程序: $60\text{ }^\circ\text{C}$ (1 min) 以 $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 上升至 $310\text{ }^\circ\text{C}$ (10 min); 进样方式: 不分流进样 (1 min); 恒线速度: $45\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$; 高压进样: 250 kPa (1 min); 进样量: $2\text{ }\mu\text{L}$; 离子化方式: NCI; 溶剂延迟时间: 4.5 min; 离子源温度: $180\text{ }^\circ\text{C}$; 色谱-质谱接口温度: $280\text{ }^\circ\text{C}$; 反应气: 甲烷 (290 kPa); 采集方式: SIM 模式, 特征离子见表 1.

表 1 NPAHs 组分名称、保留时间及采集离子

化合物名称	保留时间/min	CAS 号	采集离子
1-硝基萘	8.458	86-57-7	173、174、157
9-硝基蒽	12.933	602-60-8	223、224、225
4-硝基芘	16.350	57835-92-4	247、248、190
1-硝基芘	16.800	5522-43-0	247、248、231
7-硝基苯并(a)蒽	18.225	20268-51-3	273、274、275
6-硝基苯并(a)芘	21.192	63041-90-7	297、298、276

HPSE 溶剂萃取仪条件:

萃取温度:30 ℃;加热平衡时间:3 min;萃取压力:10 Mpa;萃取时间:3 min;循环次数:2 次;萃取溶剂:二氯甲烷:正己烷=1:1;定量浓缩体积:1 mL;浓缩温度:25 ℃.

1.3 样品处理

采用 Aderson 大流量 PM_{2.5}大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 1 m³·min⁻¹,采样时长为 23 h.将采样后滤膜剪碎放入到 HPSE 萃取仪里进行萃取、浓缩后,直接进行 GCMS-NCI 分析.

2 结果与讨论

2.1 方法标准曲线、重复性和检出限

6 种 NPAHs 准品溶液(10 μg·L⁻¹)的色谱图见图 1.

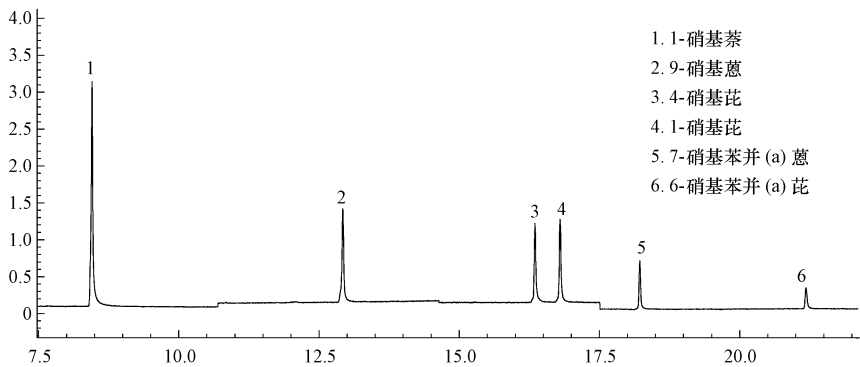


图 1 6 种 NPAHs 准品溶液(10 μg·L⁻¹)的 TIC 谱图

用正己烷为溶剂配制浓度为 1、5、10、20、50、100 μg·L⁻¹的 NPAHs 混合标准溶液,GCMS-NCI 模式进行采集.以浓度作为横坐标,峰面积作为纵坐标,绘制标准曲线.检出限按照 3 倍的信噪比计算,峰面积的重复性以 1 μg·L⁻¹的标准样品连续进样 6 次,计算其峰面积的相对标准偏差(RSD%).NPAHs 各物质标准曲线的相关系数(*R*²)、最低检出限(LOD)及峰面积的 RSD 见表 2.

表 2 各物质标准曲线相关系数、最低检出限及峰面积的 RSD(*n*=6)

化合物名称	相关系数	最低检出限/(μg·L ⁻¹)	RSD/%
1-硝基萘	0.9997	0.007	7.24
9-硝基蒽	0.9995	0.018	8.17
4-硝基苊	0.9990	0.027	8.58
1-硝基苊	0.9986	0.021	7.24
7-硝基苯并(a)蒽	0.9988	0.026	7.45
6-硝基苯并(a)苊	0.9966	0.057	8.92

2.2 方法回收率

将一定量的 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,3 次平均回收率及相对标准偏差 RSD 如表 3 所示.由表 3 可知,方法相对标准偏差的在 3.58%—6.89%之间,回收率在 63%—76% 之间,表明该方法的重复性和准确性较好.

表 3 样品加标回收

化合物名称	加标量 1 ng	
	平均回收率/%	RSD/%
1-硝基萘	72.5	4.57
9-硝基蒽	76.7	5.23
4-硝基苊	63.4	3.58
1-硝基苊	71.8	6.89
7-硝基苯并(a)蒽	75.4	4.24
6-硝基苯并(a)苊	65.2	6.77

2.3 实际样品测试

将 PM_{2.5}滤膜样品按前述方法前处理浓缩后,上 GCMS-NCI 分析,其样品色谱图见图 2,测定结果为 9-硝基蒽、4-硝基芘及 7-硝基苯并(a)蒽含量分别为 356.88、107.7、53.6 pg·m⁻³,其他 3 种 NPAHs 未检出.

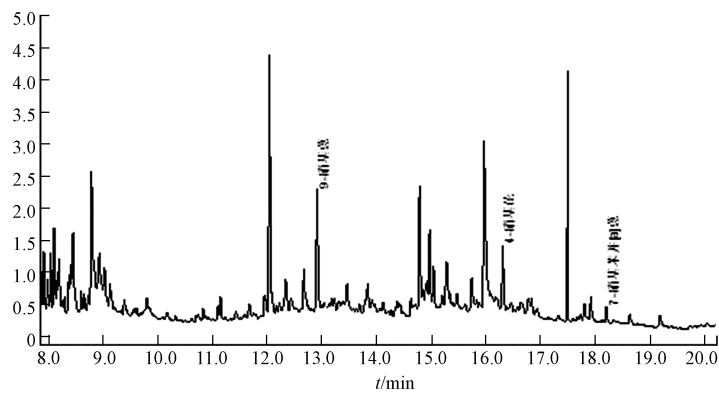


图 2 样品的 TIC 谱图

3 结论

采用单四极杆气质联用仪结合负化学电离源 GCMS-NCI 对大气 PM_{2.5}样品中的 6 种 NPAHs 进行分析,该方法操作简单,重现性好,在 1 ng 的加标浓度下,加标回收率在 63%—76%之间,最低检出限均小于 0.06 μg·L⁻¹.该方法快速、简便,可为大气 PM_{2.5}中的 NPAHs 快速测定提供借鉴.