

使用安捷伦 7000A 三重串联四极杆 GC/MS 系统测定大气颗粒物中的硝基多环芳烃

应用文摘

环境

作者

Frank David
色谱研究所,
Pres. Kennedypark 26,
B-8500 Kortrijk, 比利时

Matthew S. Klee
安捷伦科技公司,
2850 Centerville Road,
Wilmington, DE 19808,
美国

摘要

采用毛细管 GC 结合安捷伦 7000A 三重串联四极杆 GC/MS (G7010AA)系统的多反应监测 (MRM) 模式分析了大气颗粒物中的硝基多环芳烃(nitro-PAHs)。传统硝基多环芳烃分析的方法是在费时的样品前处理之后使用单四极杆 GC/MS 的选择例子监测 SIM 模式或者多维 GC/MS, 但基于 MS/MS 检测模式超强的选择性, 我们可直接分析大气颗粒物的粗提物。实际样品中的硝基多环芳烃可以检测到 $\text{pg}/\mu\text{L}$ 的级别, 相应于大气样品中 pg/m^3 级的含量。



Agilent Technologies

前言

硝基多环芳烃(nitro-PAHs)是在空气中检测到的最具毒性、致癌和致突变的物质。如同多环芳烃(PAH)一样, nitro-PAH 主要是吸附在大气颗粒物上。可以对城市地区取样的颗粒物进行测定, 一般浓度为 1 到 100 pg/m³。这一浓度要比中性 PAH 如萘、菲、芘和苯并芘的浓度低约 100 到 1000 倍。

环境空气中 nitro-PAH 的取样一般采用大体积取样器, 颗粒物被捕集在过滤器(玻璃纤维)上, 而气体相部分则在颗粒物过滤器下游的第二过滤器上取样, 该过滤器由聚氨酯泡沫(PUF)或 XAD 树脂组成。接着对过滤器进行液相(索氏)萃取, 并对萃取物进行浓缩。可以分析所获萃取物(一般为 1 mL, 相应于 1000 m³ 空气样品)中的中性 PAH, 其浓度为 μg/mL 量级。然而, 萃取物的复杂性和来自样品基质的高背景导致无法可靠地用 GC/MS 直接分析浓度为 ng/mL 量级的 nitro-PAH。因此, 需要费时的样品处理方法, 如采用氨丙基色谱柱进行正相液相色谱分级, 或二维 GC 进行中心切割。

本文对颗粒物过滤器进行了索氏萃取, 采用安捷伦 7000 三重串联四极杆 GC/MS/MS 系统的多反应监测(MRM)模式, 分析了未经进一步净化的萃取物。

实验部分

化学品和标准品

纯的 nitro-PAHs (纯度 97-99%)购自 Sigma-Aldrich (比利时 Bornem)。校准溶液用甲苯配置。10 ng/μL 的 nitro-PAH 测试溶液用于方法建立的 Q1 扫描和子离子扫描。

MRM 模式的校正曲线使用 5-50 pg/μL 的测试溶液。

取样

采用大体积取样器(美国 Anderson Graseby)采集空气颗粒物样品, 采样器配有玻璃纤维过滤器和 PUF 过滤器。大体积取样器采样速率为 0.9 m³/min, 连续 24 小时。然后用二氯甲烷对过滤器进行索氏萃取, 交换溶剂为甲苯, 再浓缩到 1 mL。未进行其他的净化步骤。

仪器

分析采用安捷伦 7890A GC 与安捷伦 7000A 三重串联四极杆 GC/MS 系统进行。GC 配置了分流/不分流进样口。色谱柱为 15 m x 0.25 mm id x 0.25 μm DB-5MSUI。

不分流模式进样(1 μL), 温度 280 °C。色谱柱从 70 °C(1 min)以 20 °C/min 程序升温至 310 °C。

安捷伦 7000A QQQ 系统配置惰性电子轰击(EI)源, 使用 MRM 操作模式。离子源温度 300 °C, 四极杆温度 150 °C。选择分子离子作为前级离子(母离子), 并为每个目标化合物设定了两个传输通道(子离子)。最特征的子离子是硝基的丢失(M-46)。表 1 列出了分析物所选的子离子。

表 1. 分析物所选转换离子

化合物	前级离子	子离子
1-硝基萘	173	127, 115
9-硝基蒽	223	193, 176
3-硝基荧蒽	247	201, 217
1-硝基芘	247	201, 217
2-硝基芘	247	201, 217

结果与讨论

图 1 所示为含 nitro-PAH 浓度为 50 pg/μL 的测试混合物的分析结果。可见灵敏度很高, 这些化合物的检测限达到 1 到 5 pg。这一值与使用安捷伦 5975C 系列 GC/MSD 在 GC/EI/MS 的 SIM 模式得到的数据具有可比性。

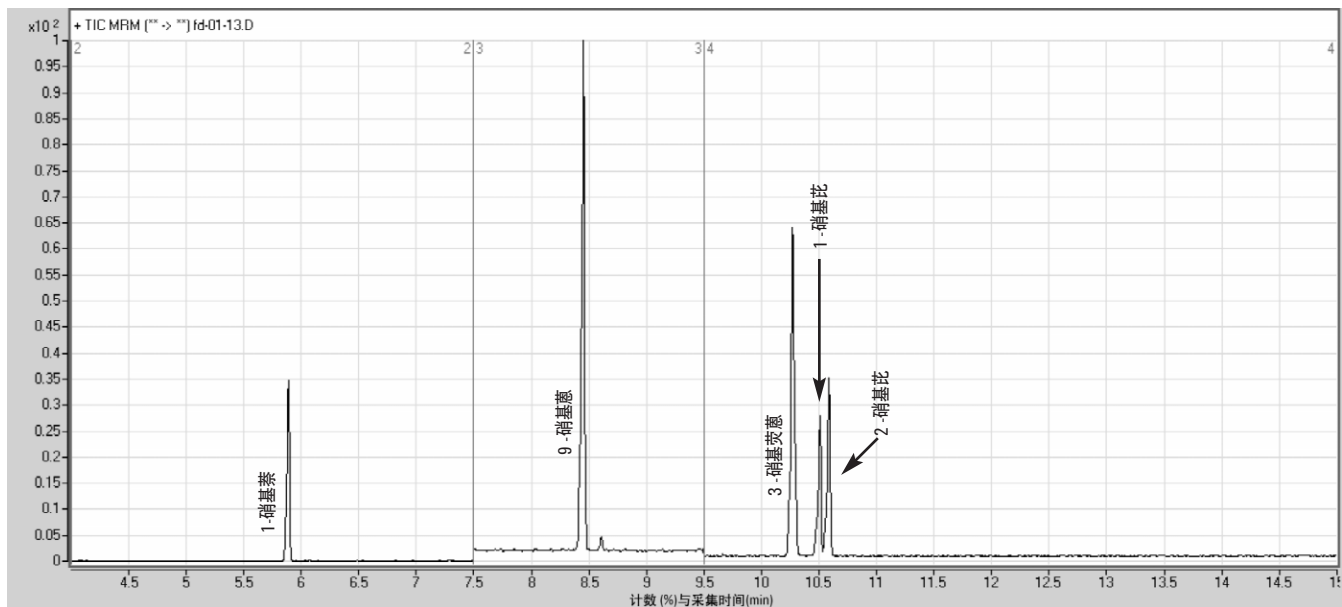


图1. 采用GC/QQQ MRM 模式分析浓度为50 pg/ μ L 的硝基-PAH 测试混合物

接着分析采集自城市地区的空气颗粒物萃取物。采用 MRM 分析硝基萘（上图）、硝基蒽（中图）、硝基荧蒽和硝基芘（下图）的色谱图(图 2)显示可以容易地检测到所有的目标化合物。该样品中 nitro-PAH 的浓度采用外标法定量，结果为：1-硝基萘 21 pg/m^3 、9-硝基蒽 10 pg/m^3 、3-硝基荧蒽 77 pg/m^3 、2-硝基芘 14 pg/m^3 。

图 3A 为硝基荧蒽和硝基芘异构体的色谱流出窗口的放大图。可以很容易检测到这些化合物。LOD 约为 1 pg ，相应于空气中 1 pg/m^3 的浓度。

为了便于比较，采用安捷伦 7890A GC 系统/安捷伦 5975C 系列 GC/MSD、EI 源、SIM 模式分析了未经净化的同一样品。单四极杆仪器得到的硝基荧蒽(保留时间 12.5 min) 和硝基芘 (保留时间 12.8 和 12.9 min)的流出窗口示于图 3B (SIM 离子 247 和 201 的提取离子色谱图)。在此情况下，由于背景信号太大，不能检测到目标化合物。

该应用实例清楚地说明 MRM 模式具有极高的选择性和专属性，能够检测复杂基质中的痕量目标化合物。

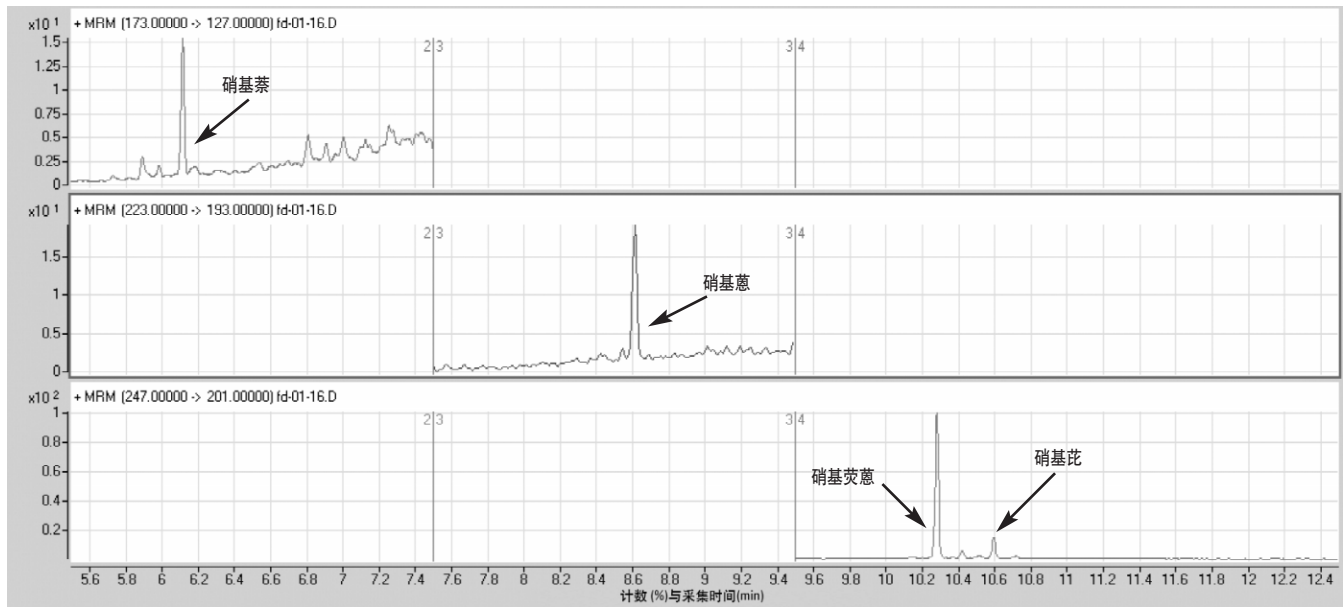
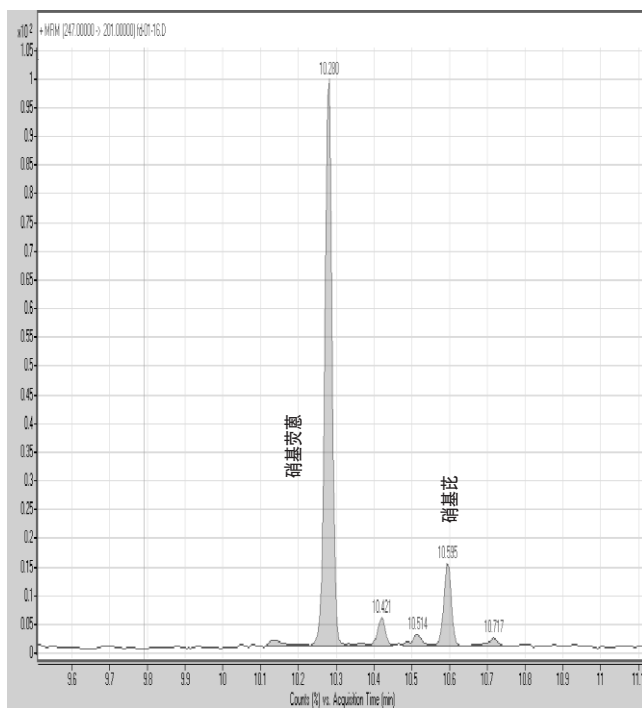
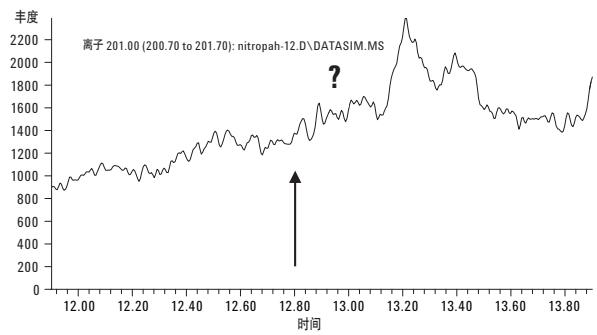
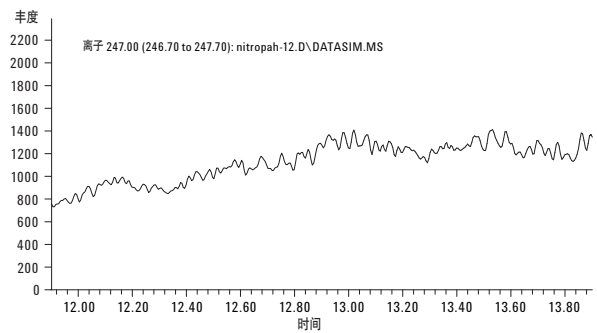


图2. 城市大气颗粒物萃取物中的硝基PAH的MRM色谱图



3A. 硝基芴和硝基芘的GC/QQQ 色谱图



3B. GC/MS SIM 模式得到的预期保留时间窗口中硝基芴和硝基芘的提取离子色谱图

结论

使用安捷伦的 7000A 三重串联四极杆 GC/MS 系统，实现了大气颗粒物萃取物中硝基多环芳烃的高灵敏度和超高选择性测定。当使用单四极杆仪器的 GC/MS SIM 模式检测这些化合物需要费时的样品制备或多维 GC 时，可以 GC/MS/MS 的 MRM 模式可以直接分析粗提物。样品可以选择性地检测到 $\text{pg}/\mu\text{L}$ 的级别，相应于大气中 pg/m^3 的水平。

更多信息

有关我们的产品和服务的更多信息，请访问我们的网站 www.agilent.com/chem/cn。

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦对本材料所包含的错误，或与设备、性能或使用该材料相关的事故或所造成的损害不负任何责任。

本出版物所含信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

©安捷伦版权所有，2008
2008年12月17日中国印刷
5990-3366CHCN



Agilent Technologies