

用氢气载气对 PAHs 进行 GC/MS/MS 分析

在挑战性的土壤基质中使用 Agilent Hydro 惰性离子源

作者

Samuel P. Haddad,
Bruce D. Quimby,
Anastasia A. Andrianova
安捷伦科技有限公司

摘要

利用配备新型电子轰击 (EI) 电离源 (Agilent Hydro 惰性离子源，针对氢气载气进行了优化) 的 Agilent 8890 气相色谱和 7000E 三重四极杆气质联用系统 (GC/TQ) 分析多环芳烃 (PAHs)。使用 Hydro 惰性离子源的优化方法使所有 27 种分析物在其相应的校准范围内 (26 种分析物为 0.1–1000 pg, 1 种分析物为 0.25–1000 pg) 内获得了出色的峰形、灵敏度和线性 ($R^2 \geq 0.999$)。方法检测限 (MDLs) 的范围为 0.03–0.16 pg，平均值为 0.09 pg。提供了 500 次进样中计算浓度的稳定性，其中在常规维护和反吹下，所有分析物的进样 RSD 均小于 12%。此外，还展示了安捷伦通用超高惰性 (UI) 中部砂芯进样口衬管处理复杂基质的能力。通过选择合适的仪器配置和操作条件，配备氢气载气的系统可以生成与配备氦气的系统相当甚至更出色的结果。

前言

PAHs 是一组由两个或更多个稠合共轭苯环组成的化合物，其分子中的环之间共有一对碳原子。此外，PAHs 具有多种来源，是一类广泛分布于世界各地的污染物。鉴于此类化合物的普遍存在性，人们对食品（即食用油、熏肉和海鲜）和环境（即空气、水和土壤）中的痕量污染进行监测。最常用的 PAHs 检测方法是在单四极杆或三重四极杆仪器上使用 GC/MS。氦气是 GC/MS 分析的理想载气；但其频繁短缺和不断升高的成本增加了应用中使用氢气作为载气的需求。

本应用简报重点介绍在三重四极杆气质联用系统上使用氢气作为气相色谱载气并在多反应监测 (MRM) 模式下对 PAHs 进行的分析。用氢气进行 GC/MS 分析时，需要考虑以下几个因素。首先，氢气是一种反应性气体，可能会在进样口、色谱柱中引起化学反应，有时还会在 MS EI 离子源中引起化学反应，从而改变分析结果。为解决 MS 离子源的潜在问题，使用 Agilent Hydro 惰性离子源。更多信息可参见 Agilent Hydro 惰性离子源技术概述^[1]。其次，对于 GC/MS 应用，将载气换为氢气时，可能需要对气相色谱仪和质

谱仪的硬件进行更换。《安捷伦载气由氦气转换为氢气的用户指南》^[2] 详细介绍了载气由氦气转换为氢气的步骤。最后，建议所有需要使用易燃易爆气体的人员都参加实验室的安全培训课程，以正确处理和使用气体。有关安全使用氢气的更多信息可参见《安捷伦氢气安全手册》^[3] 和《Agilent 8890 气相色谱系统的氢气安全指南》^[4]。

除氢气载气的挑战外，PAHs 的分析通常还存在基质相关的问题。例如，在食品和土壤分析中，分析物之后洗脱的高沸点基质污染物可能需要延长烘烤时间，以防止后续运行中出现鬼峰，从而缩短色谱柱寿命。沸点最高的污染物可能在柱头沉积，导致保留时间漂移，进而需要更频繁地切割色谱柱并调整 MRM 和数据分析时间窗口。因此，本应用简报使用柱中反吹来解决一些基质相关的因素。反吹是在最后一种分析物流出色谱柱后使载气流反向的一种技术。采集 MS 数据后，柱温箱在后运行模式下保持在最终温度下，流经第一根色谱柱的载气流反向。这一反向气流将数据采集结束时色谱柱中的所有高沸点化合物带出柱头并使其进入分流出口捕集阱中。

本应用简要介绍了一种优化的 MRM 方法用于分析 27 种 PAHs，该方法使用氢气载气、Hydro 惰性离子源和柱中反吹来应对复杂基质。使用液体萃取的土壤样品作为最糟糕的情况，对超高惰性中部砂芯进样口衬管和 PAH 分析方法进行测试。通过将土壤提取样品重复进样 500 次，证明衬管、色谱柱和系统的耐用性。

实验部分

化学品与试剂

使用异辛烷稀释安捷伦 PAH 分析仪校准样品试剂盒（货号 G3440-85009），制得 PAH 校准标样。该试剂盒包含浓度为 10 µg/mL 的 27 种 PAHs 的储备液以及浓度为 50 µg/mL 的 5 种内标 (ISTDs) 的储备液。配制了 12 种校准浓度：0.1、0.25、0.5、1、2、10、20、100、200、400、750 和 1000 ng/mL。各种浓度的校准标样中还包含 500 ng/mL 的 ISTDs。

仪器

本实验所用的系统配置（图 1）是为了尽可能减少 PAH 分析中氢气载气和复杂样品基质的潜在问题。表 1 列出了仪器操作参数，表 2 列出了 MRMs 参数。表 3 包含用于当前应用的消耗品列表。表 4 概述了需要考虑的重要技术。

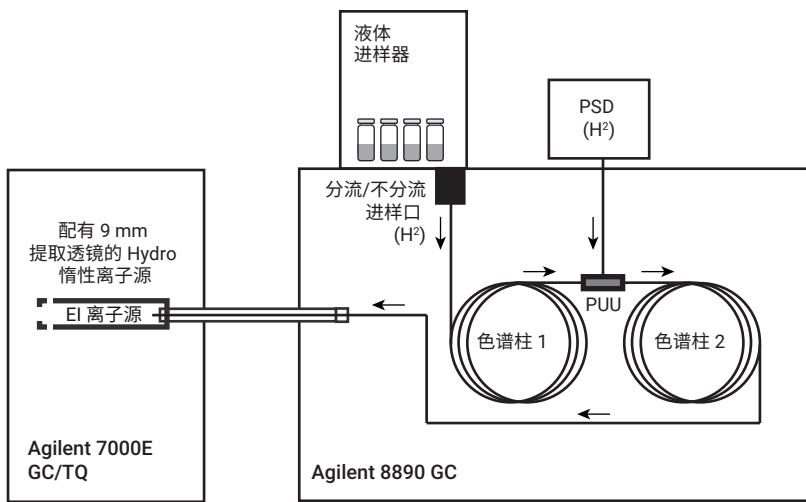


图 1. 系统配置

表 1. 用于 PAH 分析的 GC 和 MS 条件

| Agilent 8890 气相色谱系统，配备快速升温柱温箱、自动进样器和样品盘 | |
|---|---|
| 进样量 | 1.0 μL |
| 进样口 | EPC 分流/不分流 |
| 模式 | 脉冲不分流 |
| 进样脉冲压力 | 40 psi 持续 0.7 min |
| 分流出口吹扫流速 | 50 mL/min, 0.75 min 时开始 |
| 隔垫吹扫模式 | 标准, 3 mL/min |
| 进样口温度 | 320 °C |
| 柱温箱 | 初始: 60 °C (保持 1 min) 温阶 1: 以 25 °C/min 升至 200 °C 温阶 2: 以 10 °C/min 升至 335 °C (保持 4.4 min) |
| 色谱柱 1 | Agilent J&W DB-EUPAH, 20 m × 0.18 mm, 0.14 μm |
| 控制模式 | 恒流, 0.9 mL/min |
| 进样口连接 | 分流/不分流 |
| 出口连接 | PSD (PUU) |
| 后运行流速 (反吹) | -5.274 mL/min |
| 色谱柱 2 | Agilent J&W DB-EUPAH, 20 m × 0.18 mm, 0.14 μm |
| 控制模式 | 恒流, 1.1 mL/min |
| PSD 吹扫流速 | 3 mL/min |
| 进样口连接 | PSD (PUU) |
| 出口连接 | Agilent 7000E GC/TQ |
| 后运行流速 (反吹) | 5.443 mL/min |

| Agilent 8890 GC 反吹参数 | |
|----------------------|-----------------------|
| 进样口压力 (反吹) | 2 psi |
| 反吹压力 | 80 psi |
| 死体积 | 7.2 |
| 反吹时间 | 1.5 min |
| Agilent 7000E GC/TQ | |
| 离子源 | Agilent Hydro 惰性离子源 |
| 拉出透镜 | 9 mm |
| 传输线温度 | 320 °C |
| 离子源温度 | 325 °C |
| 四极杆温度 | 150 °C |
| 模式 | 动态 MRM |
| 电子倍增器电压增益 | 10 |
| 溶剂延迟 | 5.5 min |
| 碰撞气体 | 氮气 (唯一), 1.5 mL/min |
| 自动扣除基线 | 是 |
| 先进的 SIM/MRM 阈值控制 | 是 |
| 调谐文件 | atunes.eiex.jtune.xml |

表 2. 用于定量离子和定性离子的 MRM 离子对，包含针对氢气载气进行了优化的碰撞能量

| 分析物 | 保留时间 (min) | 定量离子 | 碰撞能量 | 定性离子 | 碰撞能量 |
|--------------------------|------------|---------------|------|---------------|------|
| 萘-d ₈ (ISTD) | 5.902 | 136.0 → 136.0 | 5 | 136.0 → 108.0 | 15 |
| 萘 | 5.922 | 128.0 → 102.0 | 20 | 128.0 → 127.0 | 20 |
| 1-甲基萘 | 6.514 | 142.0 → 115.0 | 35 | 142.0 → 141.0 | 20 |
| 2-甲基萘 | 6.675 | 142.0 → 115.0 | 30 | 142.0 → 141.0 | 20 |
| 联苯 | 7.049 | 154.0 → 152.0 | 30 | 154.0 → 153.0 | 20 |
| 2,6-二甲基萘 | 7.081 | 156.0 → 115.0 | 35 | 156.0 → 141.0 | 20 |
| 苊烯 | 7.738 | 152.0 → 151.0 | 20 | 152.0 → 150.0 | 35 |
| 苊-d ₁₀ (ISTD) | 7.841 | 162.0 → 160.0 | 15 | 164.0 → 162.0 | 15 |
| 苊 | 7.889 | 154.0 → 152.0 | 35 | 153.0 → 152.0 | 40 |
| 2,3,5-三甲基萘 | 8.085 | 170.0 → 155.0 | 20 | 170.0 → 153.0 | 30 |
| 芴 | 8.539 | 166.0 → 165.0 | 25 | 166.0 → 163.0 | 25 |
| 二苯并噻吩 | 10.1 | 184.0 → 139.0 | 40 | 184.0 → 152.0 | 25 |
| 菲-d ₁₀ (ISTD) | 10.265 | 188.0 → 188.0 | 5 | 188.0 → 184.0 | 25 |
| 菲 | 10.313 | 178.0 → 176.0 | 35 | 178.0 → 152.0 | 30 |
| 蒽 | 10.367 | 178.0 → 152.0 | 25 | 178.0 → 156.0 | 35 |
| 1-甲基菲 | 11.452 | 192.0 → 191.0 | 20 | 192.0 → 165.0 | 40 |
| 荧蒽 | 12.842 | 202.0 → 200.0 | 40 | 202.0 → 201.0 | 25 |
| 芘 | 13.51 | 202.0 → 200.0 | 40 | 202.0 → 201.0 | 30 |
| 苯并[a]蒽 | 16.327 | 228.0 → 226.0 | 35 | 228.0 → 224.0 | 55 |
| 䓛-d ₁₂ (ISTD) | 16.46 | 240.0 → 236.0 | 35 | 240.0 → 240.0 | 5 |
| 䓛 | 16.531 | 228.0 → 226.0 | 35 | 228.0 → 224.0 | 55 |
| 苯并[b]荧蒽 | 18.953 | 252.0 → 250.0 | 40 | 250.0 → 248.0 | 40 |
| 苯并[k]荧蒽 | 19.003 | 252.0 → 250.0 | 40 | 250.0 → 248.0 | 40 |
| 苯并[j]荧蒽 | 19.087 | 252.0 → 250.0 | 40 | 250.0 → 248.0 | 45 |
| 苯并[e]芘 | 19.793 | 252.0 → 250.0 | 40 | 250.0 → 248.0 | 45 |
| 苯并[a]芘 | 19.903 | 252.0 → 250.0 | 40 | 250.0 → 248.0 | 40 |
| 芘-d ₁₂ (ISTD) | 20.115 | 264.0 → 260.0 | 35 | 264.0 → 236.0 | 35 |
| 芘 | 20.177 | 252.0 → 250.0 | 40 | 250.0 → 248.0 | 45 |
| 二苯并[a,c]蒽 | 22.386 | 278.0 → 276.0 | 42 | 276.0 → 274.0 | 40 |
| 二苯并[a,h]蒽 | 22.488 | 278.0 → 276.0 | 40 | 276.0 → 274.0 | 40 |
| 茚并[1,2,3-cd]芘 | 22.526 | 276.0 → 274.0 | 42 | 138.0 → 124.0 | 42 |
| 苯并[ghi]芘 | 23.562 | 276.0 → 274.0 | 42 | 274.0 → 272.0 | 45 |

表 3. 在 PAH 分析方法中使用的安捷伦消耗品及其货号

| 消耗品 | 描述 | 货号 |
|-----------|--|-------------|
| 进样器进样针 | 蓝色系列自动进样器进样针, 10 μL, 固定式针头 | G4513-80220 |
| 进样口隔垫 | 高级绿色隔垫, 不粘连, 11 mm | 5183-4759 |
| 进样口衬管 | 通用超高惰性中部砂芯进样口衬管 | 5190-5105 |
| 分流平板 | 气相色谱仪进样口分流平板, 带垫圈, 超高惰性 | 5190-6144 |
| 色谱柱 | DB-EUPAH, 20 m × 0.18 mm, 0.14 μm (数量: 2) | 121-9627 |
| 反吹接头 | 吹扫 Ultimate 接头组件 | G3186-80580 |
| 反吹密封垫圈 | CFT 可塑金密封垫圈, 镀金, 内径 0.4 mm, 适用于 0.1–0.25 mm 内径熔融石英管 | G2855-28501 |
| 钢质管线 | GC 安装工具包, 不锈钢 | 19199S |
| GC/MS 离子源 | 用于 7000 GC/TQ 的 Hydro 惰性离子源全套组件 | G7006-67930 |

表 4. 本研究需要考虑的重要技术

| 注意事项 | 描述 |
|------------------|---|
| 氢气 | 使用纯度规格为 99.9999% 且水和氧气含量较低的内部氢气作为载气。必须使用可靠的清洁氢气来源。如需长期使用，建议使用规格为纯度高于 99.9999% 且水和氧气含量均较低的发生器。建议为氢气发生器配上水分过滤器。对于短期使用，可以采用充装色谱级或研究级氢气的钢瓶。 |
| 脉冲不分流进样 | 用于将 PAHs（尤其是重组分）尽可能多地从 GC 进样口传输到色谱柱中。 |
| 进样口衬管 | 已发现安捷伦通用超高惰性中部砂芯衬管使下文所述的土壤提取物获得了良好的峰形，并具有出色的惰性和使用寿命。砂芯可传热给 PAHs，并堵住进入进样口基座的通道。如果 PAHs 沉积到进样口基座，将很难气化并吹扫到色谱柱中。 |
| 色谱柱规格 | 利用两根 Agilent J&W DB-EUPAH 色谱柱（20 m × 0.18 mm 内径，0.14 μm），在反吹配置中保持理想的载气流速和进样口压力。 |
| 8890 PSD 模块和柱中反吹 | 气路反吹模块 (PSD) 是针对反吹应用优化的 Agilent 8890 气路模块，可实现无缝脉冲进样。气流反向功能由安捷伦吹扫 Ultimate 接头 (PUU) 提供。在本例中，PUU 为插在两根相同的 20 m 色谱柱之间的三通。在分析过程中，利用来自 8890 PSD 模块的补偿气流速较小的载气吹扫连接管路。在反吹过程中，大幅提高来自 PSD 的补偿气流速，将高沸点污染物向后吹扫出第一根色谱柱，向前吹扫出第二根色谱柱。 |
| Hydro 惰性 EI 离子源 | Agilent Hydro 惰性离子源是使用氢气载气时 Extractor 离子源的替代品。它采用可大大减少离子源中的不良反应的材料制成，能够在配合使用氢气时保持谱图保真度。众所周知，PAHs 对 MS EI 离子源提出了独特的挑战，即使使用氦气作为载气也是如此 ^[5] 。借助氢气载气，改善了 PAHs 分析的性能，使用 Hydro 惰性离子源尤其如此。9 mm 提取透镜是 Hydro 惰性离子源默认提供的透镜 ^[6,7] ，也是 PAHs 分析的理想选择，因为它提供了优异的校准线性、响应精度和峰形。 |
| 碰撞气体 | 当使用氢气作为载气时，在 GC/TQ 中只能使用氮气作为碰撞气体。必须将碰撞池氦气入口接头密封。理想的氮气流速为 1.5 mL/min，与用户手册建议一致。在之前有关氢气载气中 PAH 分析的研究中，也证明该流速为理想的流速 ^[8] 。 |
| MS/MS | 与 GC/MS 相比，GC/TQ 中的 MRM 模式具有更高的选择性，减少或消除了由基质产生的干扰响应，从而简化了高基质样品分析过程中的数据审查。干扰响应通常需要对定量离子或定性离子进行手动积分。 |

基质样品前处理

选择商业表土样品 (Weaver Mulch, Coatesville, PA, U.S.) 进行响应稳定性和耐用性测试。简单介绍了萃取流程。将表土在 120 °C 下干燥过夜。使用 30 mL 二氯甲烷/丙酮 (1:1 v/v) 对 5 g 干燥的土壤样品在搅拌下萃取过夜。对提取物进行过滤，并通过蒸发使滤液体积减少为 2/15。向所得提取物中加标 100 ppb 的 27 种 PAH 分析物和 500 ppb 的 5 种 ISTD 化合物。

耐用性测试

使用以 100 ppb PAHs 加标的土壤提取物，在 500 次重复进样中测试计算浓度的稳定性。对于该测试，仅在测试开始

时对 MS 进行调谐，无需在整个耐用性测试实验过程中重新调谐。每 100 次进样后，更换衬管和隔垫，并更新 EM 增益。每 300 次进样后，更换分流/不分流进样口分流平板。在整个 500 次进样过程中，未切割或更换色谱柱。该测试旨在证明系统在连续进样有意挑战基质时的耐用性。

结果与讨论

GC/MS 方法

图 2 显示了包含 500 pg/μL ISTDs 的 100 pg/μL 校准标样的 MRM 总离子流色谱图 (TIC)。使用这些参数，PAHs 的峰形（尤其是最晚洗脱的化合物）非常出

色，与之前的氢气载气研究相当^[8]。一般而言，当使用氢气载气时，Hydro 惰性离子源为 PAHs 提供了理想的峰形。使用当前设置获得的色谱分离度也优于使用氦气获得的结果^[5]。由于氢气载气与直径较小的色谱柱的组合，当前方法的运行时间为 24 分钟，相比之下，氦气方法的运行时间为 26 分钟。当前方法的运行时间可以进一步缩短，且仍然保持相似的分离度。然而，最终选择当前的方法条件，以使二苯并[a,c]蒽、茚并[1,2,3-cd]芘和二苯并[a,h]蒽获得理想的分离度，因为该方法后半部分更激进的升温速率会降低这一挑战性化合物簇的分离度。

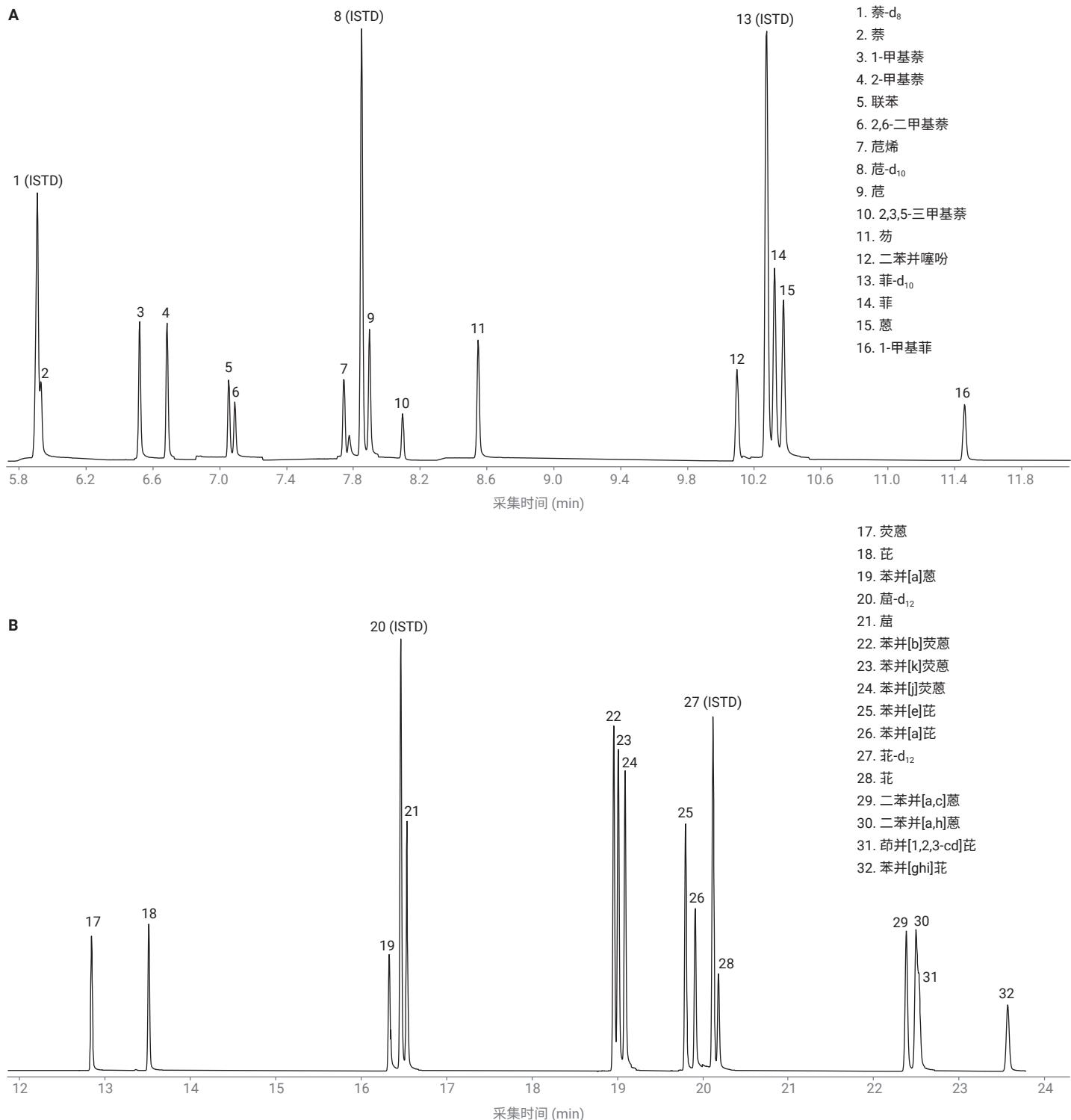


图2. 浓度为 100 pg/μL 的 27 种 PAHs 和浓度为 500 pg/μL 的 5 种 ISTDs 的 MRM TIC

表 5 列出了利用 0.1–1000 pg 范围内的 12 种校准含量得到的系统校准结果。在整个范围内，所有分析物均表现出优异的线性。使用 Hydro 惰性离子源还得到了出色的信噪比，使校准范围能够扩展到亚皮克级。27 种分析物中有 26 种获得了足够高的信号，能够在 0.1–1000 pg 之间进行校准。1 种分析物的校准范围为 0.25–1000 pg。校准范围和信噪比观察结果在最低校准浓度下显示出高灵敏度，类似于之前使用氢气所进行的 PAH 研究^[8]。

使用氦气载气和标准 3 mm EI 离子源提取透镜分析 PAHs 时遇到的问题之一是 ISTD 响应随分析物浓度的提高而增加。这种效应会导致芘-d₁₂ 的响应在校准范围内增加多达 60%，并导致显著的定量误差。这个问题之前已通过使用 Agilent JetClean 智氢洁离子源和 9 mm 提取透镜得到解决^[3,4]。借助 JetClean，使用氦气作为载气，但氢气以通常在 0.16–0.33 mL/min 范围内的流速连续通入离子源中。这种方法减小了蔓延的 ISTD 效应，并获得了出色的校准线性和定量结果。

图 3 显示了使用当前方法得到的 ISTD 响应在校准范围内的稳定性。如图 3 所示，将氢气载气与 Hydro 惰性离子源和 9 mm 提取透镜配合使用还消除了蔓延的 ISTD 响应问题。在整个校准范围内，原始峰面积响应的 %RSD 均为 6.4% 或更低。这对于实现表 5 所列的出色的校准线性很重要。

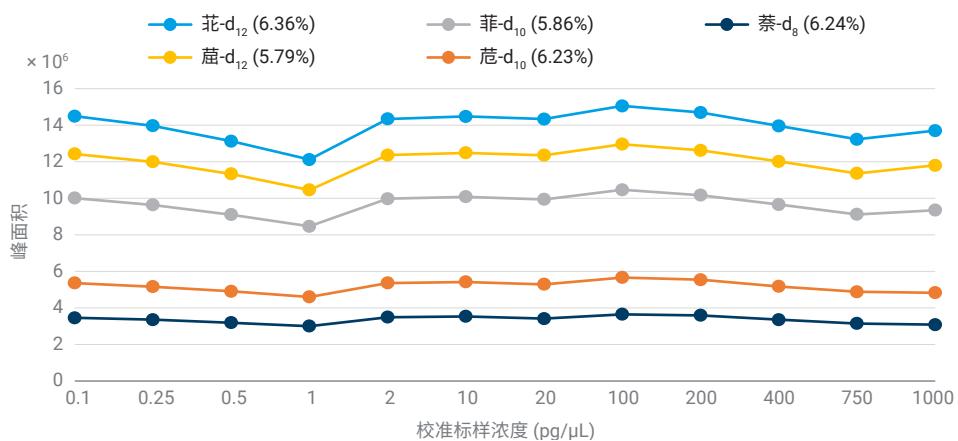


图 3. 校准范围内的 ISTD 响应

表 5. 在 0.1–1000 pg 范围内 12 种含量的 MRM 模式 ISTD 校准曲线的结果。所有校准曲线均呈线性，忽略原点且权重为 $1/x$ 。MDL 定义为 $MDL = t(n - 1, 0.99) \times SD$ ，其中 $t(n - 1, 0.99)$ 是自由度为 $n - 1$ 、置信水平为 99% 的单侧 Student t 统计量 ($n = 8$ 时为 2.998)， SD 是加标量为 0.25 pg 的重复溶剂样品的标准偏差

| 分析物 | 线性范围 (pg) | 相关系数 (R^2) | MDL (pg) |
|---------------|-----------|----------------|----------|
| 萘 | 0.1–1000 | 0.9999 | 0.07 |
| 1-甲基萘 | 0.1–1000 | 0.9995 | 0.09 |
| 2-甲基萘 | 0.1–1000 | 0.9995 | 0.06 |
| 联苯 | 0.1–1000 | 0.9994 | 0.16 |
| 2,6-二甲基萘 | 0.1–1000 | 0.9994 | 0.10 |
| 苊烯 | 0.25–1000 | 0.9996 | 0.15 |
| 苊 | 0.1–1000 | 0.9996 | 0.13 |
| 2,3,5-三甲基萘 | 0.1–1000 | 0.9994 | 0.10 |
| 芴 | 0.1–1000 | 0.9996 | 0.05 |
| 二苯并噻吩 | 0.1–1000 | 0.9995 | 0.10 |
| 菲 | 0.1–1000 | 0.9997 | 0.09 |
| 蒽 | 0.1–1000 | 0.9996 | 0.15 |
| 1-甲基菲 | 0.1–1000 | 0.9996 | 0.08 |
| 荧蒽 | 0.1–1000 | 0.9995 | 0.03 |
| 芘 | 0.1–1000 | 0.9998 | 0.08 |
| 苯并[a]蒽 | 0.1–1000 | 0.9995 | 0.13 |
| 䓛 | 0.1–1000 | 0.9996 | 0.11 |
| 苯并[b]荧蒽 | 0.1–1000 | 0.9995 | 0.06 |
| 苯并[k]荧蒽 | 0.1–1000 | 0.9999 | 0.09 |
| 苯并[j]荧蒽 | 0.1–1000 | 0.9999 | 0.12 |
| 苯并[e]芘 | 0.1–1000 | 0.9997 | 0.07 |
| 苯并[a]芘 | 0.1–1000 | 0.9998 | 0.11 |
| 䓛 | 0.1–1000 | 0.9996 | 0.11 |
| 二苯并[a,c]蒽 | 0.1–1000 | 0.9997 | 0.05 |
| 二苯并[a,h]蒽 | 0.1–1000 | 0.9994 | 0.09 |
| 茚并[1,2,3-cd]芘 | 0.1–1000 | 0.9996 | 0.08 |
| 苯并[ghi]芘 | 0.1–1000 | 0.9997 | 0.06 |

复杂基质中的方法耐用性

特意选择具有高基质含量的土壤提取物进行耐用性测试，以挑战系统性能。图 4 显示了加标提取物的扫描 TIC 和 MRM TIC 以便比较。如图所示，土壤提取物具有高基质含量。在 7000E GC/TQ 上使用 MRM 时，背景大大降低，允许使用当前方法对 PAHs 进行低浓度定量分析。

另外，请注意，对于具有这一有机物含量水平的土壤，在常规分析中应考虑进行进一步样品净化。本文使用的样品前处理仅用于测试目的，只是为了有意挑战该系统。此外，不建议将萃取溶剂（1:1 v/v 二氯甲烷/丙酮）用于使用氢气载气的常规分析。卤代溶剂（如二氯甲烷）可能会在热进样口与氢气反应，并形成低含量 HCl，随着时间的推移会导致衬管和色谱柱柱头降解。

在 500 次进样中，计算浓度的稳定性如图 5 所示。27 种分析物中有 23 种获得了稳定的响应，如表 6 所示，其中每组 100 次进样的 RSD 低于 5%。然而，在进样 70 次左右（在包含 100 次进样的序列中），二苯并[a,c]蒽、二苯并[a,h]蒽、茚并[1,2,3-cd]芘和苯并[ghi]菲的计算浓度开

始下降，且每组 100 次进样的 RSD 略高于 5%。在所有 500 次进样中，在常规维护和反吹下，所有分析物的进样 RSD 均小于 12%。这一结果证明，在使用复杂的土壤提取物不断挑战系统时获得了出色的定量稳定性。

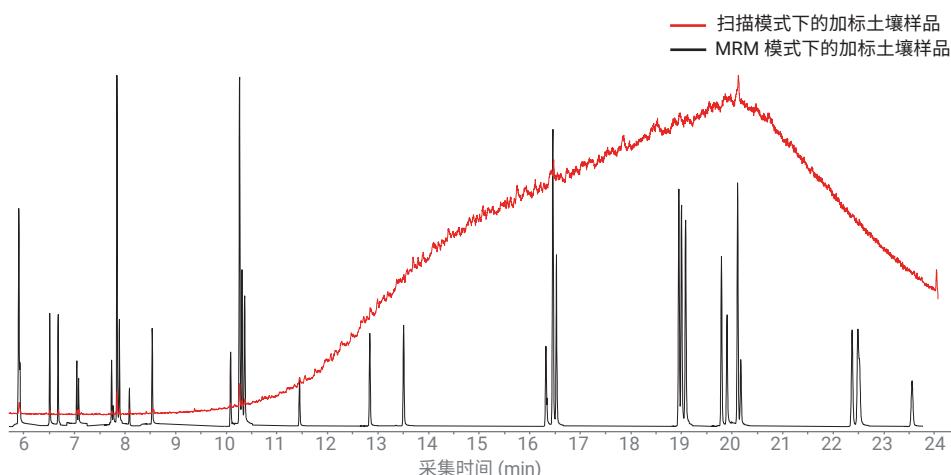


图 4. 加标土壤样品的扫描 TIC 和 MRM TIC 结果比较。将 MRM 迹线放大一个数量级以便于观察

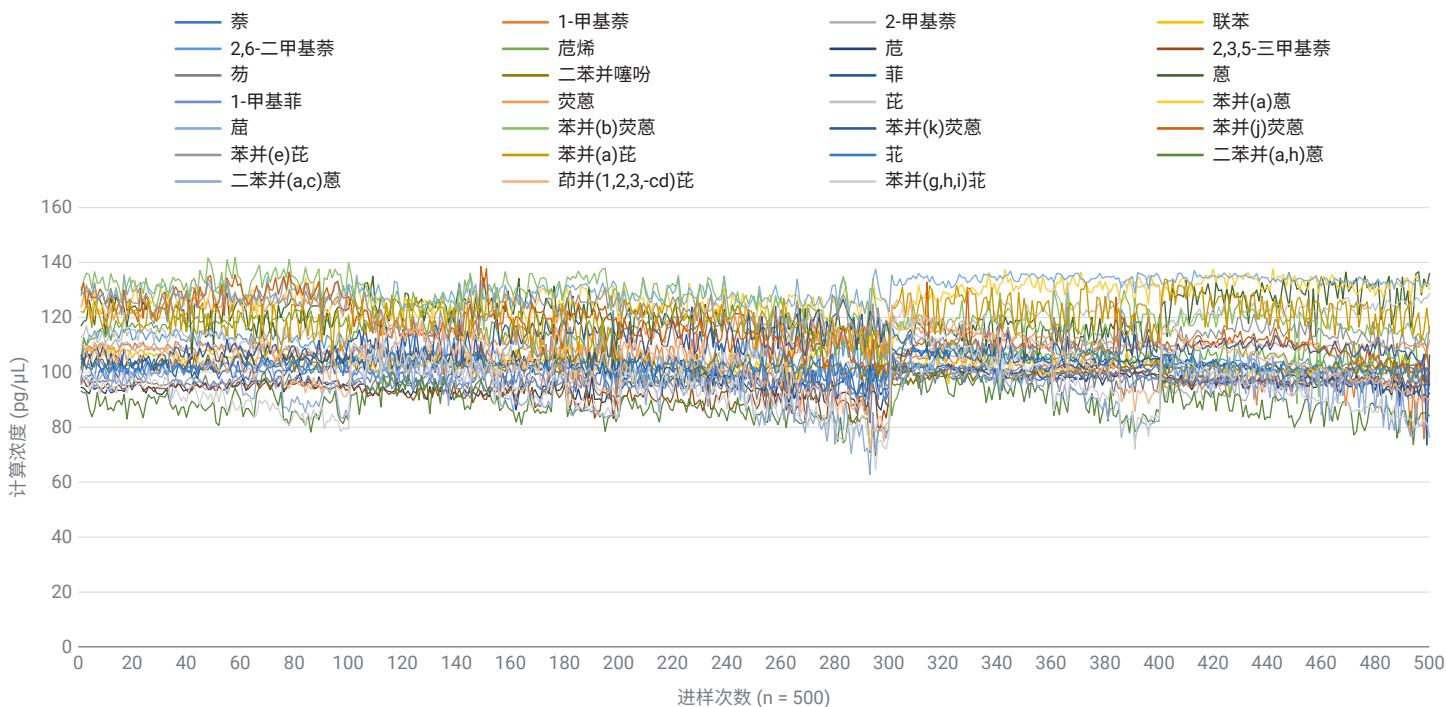


图 5. 加标 100 pg PAH 样品和 500 pg ISTD 的土壤基质进样 500 次所得到的计算浓度的稳定性

表 6. 加标 100 pg PAH 标准品和 500 pg ISTD 标准品的提取土壤基质每 100 次进样和总共 500 次进样时所得到的计算浓度 RSD%

| 分析物 | 进样 RSD (%) | | | | | |
|---------------|------------|---------|---------|---------|---------|------------|
| | 1-100 | 101-200 | 201-300 | 301-400 | 401-500 | 全部 (1-500) |
| 萘 | 2.17 | 2.86 | 3.54 | 1.32 | 3.18 | 2.92 |
| 1-甲基萘 | 1.83 | 3.53 | 4.15 | 2.36 | 4.00 | 5.77 |
| 2-甲基萘 | 1.91 | 3.18 | 3.62 | 2.39 | 3.85 | 5.23 |
| 联苯 | 1.94 | 2.74 | 4.86 | 2.30 | 2.56 | 3.55 |
| 2,6-二甲基萘 | 1.97 | 4.08 | 4.56 | 2.28 | 1.87 | 4.50 |
| 苊烯 | 2.43 | 2.97 | 3.55 | 4.07 | 4.85 | 5.82 |
| 苊 | 1.65 | 2.37 | 3.28 | 1.70 | 1.74 | 3.25 |
| 2,3,5-三甲基萘 | 1.09 | 3.03 | 4.17 | 1.09 | 1.36 | 4.59 |
| 芴 | 1.25 | 2.61 | 3.76 | 2.98 | 2.17 | 3.07 |
| 二苯并噻吩 | 1.78 | 2.39 | 2.19 | 1.95 | 1.12 | 2.58 |
| 菲 | 2.04 | 2.55 | 3.56 | 1.68 | 4.01 | 3.74 |
| 蒽 | 3.68 | 3.54 | 3.58 | 4.29 | 4.05 | 5.58 |
| 1-甲基菲 | 1.80 | 2.15 | 3.11 | 2.03 | 1.16 | 3.29 |
| 荧蒽 | 2.02 | 4.19 | 3.96 | 2.09 | 0.97 | 5.08 |
| 芘 | 2.71 | 2.63 | 4.84 | 4.71 | 2.25 | 7.93 |
| 苯并[a]蒽 | 2.82 | 2.92 | 2.93 | 3.81 | 1.91 | 3.71 |
| 䓛 | 1.96 | 2.41 | 2.59 | 1.14 | 1.00 | 2.86 |
| 苯并[b]荧蒽 | 2.97 | 3.74 | 4.22 | 3.48 | 4.40 | 6.07 |
| 苯并[k]荧蒽 | 2.29 | 4.24 | 4.67 | 2.90 | 3.78 | 4.68 |
| 苯并[j]荧蒽 | 3.29 | 4.16 | 4.89 | 4.89 | 3.75 | 7.44 |
| 苯并[e]芘 | 2.52 | 4.32 | 3.33 | 3.67 | 2.79 | 5.75 |
| 苯并[a]芘 | 4.53 | 4.62 | 4.60 | 4.44 | 4.46 | 4.92 |
| 芘 | 1.55 | 1.81 | 2.49 | 3.03 | 1.94 | 2.65 |
| 二苯并[a,c]蒽 | 4.61 | 5.89 | 4.86 | 6.91 | 5.08 | 6.36 |
| 二苯并[a,h]蒽 | 5.03 | 7.49 | 9.34 | 7.86 | 8.80 | 8.27 |
| 茚并[1,2,3-cd]芘 | 5.26 | 7.23 | 9.31 | 8.99 | 6.86 | 8.38 |
| 苯并[ghi]芘 | 6.40 | 7.74 | 9.01 | 11.13 | 8.08 | 9.89 |

在每组 100 次进样后，更换衬管和隔垫，使二苯并[a,c]蒽、二苯并[a,h]蒽、茚并[1,2,3-cd]芘和苯并[ghi]芘的浓度恢复到起始浓度。超高惰性中部砂芯衬管在捕集复杂基质方面表现良好，与之前的研究结果相似^[9,10]。观察到四种后洗脱化合物在大

约进样 70 次时浓度下降，表明衬管正在被基质饱和。当衬管饱和时，后洗脱化合物的传输受到抑制。表 7 列出了每组 100 次进样中仅前 70 次进样的 RSDs，以及仅包含前 70 次进样的整组进样的 RSD。对于二苯并[a,c]蒽、二苯并[a,h]

蒽、茚并[1,2,3-cd]芘和苯并[ghi]芘，当仅考虑前 70 次进样时，每组进样和总进样的 RSD 得到改善。此外，在进样 300 次时，更换分流平板，使 27 种 PAHs 中有 17 种的 RSDs 分布更窄（表 6）。

表 7. 加标 100 pg PAH 标准品和 500 pg ISTD 的提取土壤基质每 100 次进样中的前 70 次进样和全部进样（仅使用每组中前 70 次进样的结果）所得到的计算浓度 RSD%

| 分析物 | 进样 RSD (%) | | | | | |
|---------------|------------|---------|---------|---------|---------|------------|
| | 1-70 | 101-170 | 201-270 | 301-370 | 401-470 | 全部 (1-500) |
| 萘 | 2.19 | 2.56 | 3.00 | 1.18 | 2.91 | 2.70 |
| 1-甲基萘 | 1.87 | 2.80 | 4.19 | 2.17 | 2.38 | 5.22 |
| 2-甲基萘 | 1.82 | 2.90 | 3.38 | 2.14 | 3.89 | 5.31 |
| 联苯 | 1.73 | 2.35 | 3.99 | 2.34 | 1.78 | 3.53 |
| 2,6-二甲基萘 | 1.89 | 3.09 | 3.98 | 2.15 | 1.55 | 4.43 |
| 苊烯 | 2.48 | 2.63 | 2.22 | 4.72 | 4.92 | 5.73 |
| 苊 | 1.50 | 2.05 | 2.30 | 1.83 | 1.29 | 2.97 |
| 2,3,5-三甲基萘 | 1.11 | 2.03 | 3.21 | 1.17 | 1.16 | 4.11 |
| 芴 | 1.23 | 1.95 | 2.75 | 2.52 | 1.76 | 2.55 |
| 二苯并噻吩 | 1.77 | 2.37 | 2.26 | 1.45 | 1.11 | 2.70 |
| 菲 | 2.13 | 2.42 | 3.40 | 1.40 | 2.58 | 3.08 |
| 蒽 | 3.88 | 3.24 | 3.26 | 4.55 | 3.77 | 5.42 |
| 1-甲基菲 | 1.82 | 2.00 | 2.57 | 1.47 | 1.12 | 3.13 |
| 荧蒽 | 1.94 | 3.25 | 3.74 | 1.73 | 0.93 | 4.59 |
| 芘 | 2.49 | 2.56 | 3.43 | 3.59 | 2.25 | 7.48 |
| 苯并[a]蒽 | 2.89 | 2.80 | 2.70 | 4.25 | 1.91 | 3.88 |
| 䓛 | 1.95 | 2.43 | 2.28 | 1.10 | 0.87 | 2.93 |
| 苯并[b]荧蒽 | 2.99 | 3.53 | 3.41 | 3.00 | 4.76 | 5.53 |
| 苯并[k]荧蒽 | 2.36 | 4.31 | 4.13 | 2.34 | 1.69 | 3.85 |
| 苯并[j]荧蒽 | 3.27 | 4.44 | 3.64 | 4.85 | 2.07 | 6.52 |
| 苯并[e]芘 | 2.55 | 4.45 | 2.94 | 3.01 | 2.37 | 5.45 |
| 苯并[a]芘 | 3.96 | 4.09 | 2.72 | 4.19 | 4.16 | 4.25 |
| 芘 | 1.45 | 1.65 | 2.14 | 2.85 | 1.99 | 2.63 |
| 二苯并[a,c]蒽 | 4.10 | 5.00 | 3.43 | 4.52 | 4.48 | 5.64 |
| 二苯并[a,h]蒽 | 3.10 | 5.79 | 6.06 | 3.98 | 5.98 | 5.61 |
| 茚并[1,2,3-cd]芘 | 3.24 | 4.26 | 5.51 | 5.34 | 4.49 | 5.82 |
| 苯并[ghi]芘 | 4.38 | 5.82 | 5.37 | 7.23 | 6.06 | 7.83 |

结论

本文介绍的使用氢气载气、Agilent Hydro 惰性离子源和反吹分析 PAHs 的三重四极杆 GC/MS 方法与之前的氢气^[8] 和氦气^[5]方法相比获得了以下几项改进：

- 出色的色谱峰形，几乎无拖尾
- MDL 和线性与使用氦气获得的结果相当或更出色
- 色谱分离度更高，且运行时间更短
- ISTD 响应在四个数量级的校准中保持稳定
- 27 种分析物中有 26 种在 0.1–1000 pg 范围内获得了出色的线性
- 27 种分析物的平均 MDL 为 0.09 pg
- 通过日常维护，在对挑战性土壤提取物进行 500 多次进样中实现了可靠、准确的定量
- 安捷伦通用超高惰性中部砂芯进样口衬管在分析挑战性土壤基质时具有出色的性能

对于希望将其 PAH 分析转换为更具可持续性的氢气载气的实验室，配有 9 mm 提取透镜的 Hydro 惰性离子源能够以同等或更出色的性能实现转换。

参考文献

1. 配备 Hydro 惰性离子源的 Agilent Inert Plus GC/MS 系统，安捷伦科技公司技术概述，出版号 5994-4889ZHCN, **2022**
2. Agilent GC/MS Hydrogen Safety (安捷伦 GC/MS 氢气安全)，安捷伦科技公司用户指南，手册部件号 G3870-90101, **2013**
3. Agilent 8890 气相色谱系统的氢气安全，安捷伦科技公司技术概述，出版号 5994-5413ZHCN, **2022**
4. Agilent EI GC/MS Instrument Helium to Hydrogen Carrier Gas Conversion (安捷伦 EI GC/MS 仪器载气由氦气转换为氢气的用户指南)，安捷伦科技公司用户指南，出版号 5994-2312EN, **2022**
5. Andrianova, A. A. 和 Quimby, B. D. 用于分析挑战性基质中 PAHs 的优化的 GC/MS/MS 方法，安捷伦科技公司应用简报，出版号 5994-0498ZHCN, **2019**
6. Anderson, K. A. et al. Modified Ion Source Triple Quadrupole Mass Spectrometer Gas Chromatograph for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *J. Chromatog. A* **2015**, 1419, 89-98. DOI: 10.1016/j.chroma.2015.09.054
7. Quimby, B. D. et al. In-Situ Conditioning in Mass Spectrometer Systems. US 8,378,293, **2013**
8. Andrianova, A. A.; Quimby, B. D. Optimized PAH Analysis Using Triple Quadrupole GC/MS with Hydrogen Carrier (使用三重四极杆 GC/MS 和氢气载气优化 PAH 分析)，安捷伦科技公司应用简报，出版号 5994-2192EN, **2020**
9. Joseph, S. 等. 分析复杂基质时气相色谱衬管对实验室分析效率的影响，安捷伦科技公司应用简报，出版号 5994-5546ZHCN, **2022**
10. Henry, A. S. 气相色谱/质谱联用系统使用砂芯衬管与玻璃毛衬管分析半挥发性有机化合物的性能比较，安捷伦科技公司应用简报，出版号 5994-2179ZHCN, **2022**

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

DE38029448

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司, 2023
2023 年 3 月 2 日, 中国出版
5994-5776ZHCN

