

搅拌子固相吸附热脱附气相色谱/质谱/质谱法 快速测定空气中多环芳烃

李晓敏 张庆华* 王璞 李英明 江桂斌

(环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要 利用聚二甲基硅氧烷(PDMS)涂层的搅拌子作为大气被动采样器, 建立了搅拌子固相吸附-热脱附-气相色谱/质谱/质谱联用法(SBSE-TD-GC/MS/MS)快速测定室内空气中多环芳烃的方法。在搅拌子表面涂渍标准样品, 待溶剂挥发后放于脱附管内, 在多反应监测模式(MRM)下, 对多环芳烃子离子、碰撞能量、热脱附参数(脱附温度300℃, 冷阱捕集温度-60℃和脱附时间6 min)等条件进行了优化, 并建立标准曲线; 以12种氘代同位素PAHs为内标, 建立了多窗口下16种美国环保署优先检测多环芳烃的分析方法, 方法回收率在45.1%~109%之间, 检出限为0.020~0.054 ng。利用本方法对模拟燃煤前后室内大气中悬挂搅拌子中的多环芳烃进行了被动吸附与检测, 燃煤前后室内大气样品中16种多环芳烃含量分别为4.24~5.32 ng和172~200 ng。

关键词 搅拌子吸附提取; 热脱附; 气相色谱/质谱/质谱法; 多环芳烃

1 引言

多环芳烃(PAHs)是由两个或两个以上不含杂原子和取代基的苯环构成的一类化合物。大气中PAHs主要来源于含碳有机质的燃烧, 虽然自然条件下也生成部分PAHs, 但人类活动仍然是大气中PAHs的主要来源, 包括机动车尾气排放、工业活动和燃煤取暖等过程。部分PAHs具有致癌、致畸及致突变性, 是肺癌发病的重要诱因^[1,2]。

大气中PAHs含量很低, 一般为痕量、超痕量水平。大气中PAHs的检测一般利用对其有吸附性能的材料进行吸附采样, 在样品进行仪器检测前需较复杂的前处理过程^[3,4]。前处理过程耗时, 且消耗大量溶剂, 容易对环境造成污染。搅拌子采样技术(Stir bar sorptive extraction, SBSE)是在固相微萃取(SPM E)基础上发展起来的一种新型的被动采样技术^[5,6], 它利用玻璃棒表面涂渍的高吸附性能材料对环境介质中目标化合物进行吸附, 利用与检测仪器直接相连接的热解析仪器进行脱附、检测, 或通过溶剂对搅拌子洗脱后进样^[7]。与SPME相比, SBSE涂层体积比较大, 且兼具采样无需动力、体积微小、方便携带、无需前处理过程等优点, 适于野外采样。目前此项技术主要应用于对水相中化合物提取后进行检测^[8~11], 而利用SBSE对大气中的挥发性及半挥发性物质进行富集检测的研究相对较少^[12,13], Henkemann等^[14]利用SBSE作为采样器, 对大气中PAHs进行了探索性研究, 但其对高环PAHs的回收率相对较差。本研究使用SBSE作为大气被动采样器, 建立了以氘代同位素为内标测定大气中16种美国环保署优先监测PAHs(简称EPA-PAHs)的热脱附-气相色谱/串联质谱法(Thermal Desorption-GC/MS/MS), 并且利用所建立的方法考察了燃煤前后室内大气中PAHs差异。

2 实验部分

2.1 仪器与材料

热脱附仪(Thermal Desorption Unit, 连接MPS 2自动采样器, 德国Gerstel公司), 气相色谱/质谱/质谱(Quattro micro GC串联四极杆气质联用仪, 美国Waters公司); 色谱柱为DB-5MS(30 m×250 mm i. d. ×0.25 nm)。Twister搅拌棒(SBSE, 20 mm×0.5 mm, 德国Gerstel公司), 使用前置于空管

2011-05-20收稿; 2011-07-08接受

本文系国家自然科学基金(No. 20777079)和水体污染控制与治理专项课题(No. 2011ZX07207-007)资助项目

* Email: qhzhang@rcees.ac.cn

中, 在 320 ℃, He 气流量 50 mL/min 条件下烘烤 3 h, 冷却至室温, 置于密闭的气相色谱进样瓶中保存。

16 种 EPA 规定的 PAHs (萘, 萘烯, 萘, 芳, 菲, 蒚, 荧蒽, 蒝, 苯并(a)蒽, 苯并(b)荧蒽, 苯并(k)荧蒽, 苟并(a)芘, 苟并(1,2,3-cd)芘, 二苯并(a, h)蒽, 苟并(g, h, i)芘) 的混合溶液均购于美国 Aercustandard 公司; 12 种氘代内标 (d8-Naphthalene, d8-Acenaphthylene, d10-Phenanthrene, d10-Fluoranthene, d12-Benzo(a)anthracene, d12-Chrysene, d12-Benzo(b)fluoranthene, d12-Benzo(k)fluoranthene, d12-Benzo(a)pyrene, d12-Indeno(1,2,3-e-d)pyrene, d14-Dibenz(a, h)anthracene, d12-Benzo(g, h, i)perylene, L429-IS) 混合溶液均购于加拿大 Wellington 公司。

2.2 Quattro micro GC 串联四极杆气质联用仪检测 PAHs 条件

色谱条件: GC 进样口温度: 280 ℃; 溶剂延迟: 5.5 min; 传输线温度: 300 ℃; 进样方式: 不分流进样; 载气: 高纯氦气 ($\geq 99.999\%$); 程序升温: 初始温度 50 ℃, 保持 2 min; 以 19 ℃/min 升温至 200 ℃, 保持 2 min; 以 4.5 ℃/min 升温至 240 ℃, 保持 2 min; 以 2.5 ℃/min 升温至 290 ℃, 保持 2 min, 共 44.7 min。

三重四极质谱仪条件: 离子化方式: EI, 电离能量: 70 eV, 离子源温度: 200 ℃, Trap 电流: 200 mA, Repeller: 9.4 V; 其它参数: LM Resolution 1: 4.0; HM Resolution 1: 14.3; Ion Energy: 0.8; LM Resolution 2: 8.3; HM Resolution 2: 14.4; Ion Energy 2: 1.0; Multiplier: 650。

2.3 串联质谱多反应监测模式下 PAHs 检测条件的优化

子离子选择: 在子离子扫描(Daughter scan)模式下, 扫描母离子碰撞后的子离子峰, 选取最强的作为该母离子的子离子。碰撞能量的优化: 在多反应监测(Multiple reaction monitoring, MRM)模式下, 保持其它实验条件不变, 分别为 16 种 EPA-PAHs 单体和 12 种氘代内标单体在多个通道设定具有梯度的碰撞能量^[15], 选择峰响应最高的碰撞能量为该单体最终的反应碰撞能量。优化后的 16 种 EPA-PAHs 以及 12 种氘代内标的出峰顺序、名称、保留时间、监测离子对、碰撞能量、内标定量指示关系等见表 1。

表 1 16 种多环芳烃单体及 12 种氘代多环芳烃 GC/MS/MS 检测参数

Table 1 MRM transition, retention time and collision energy for 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and 12 deuterated PAHs

No.	多环芳烃 Polycyclic aromatic hydrocarbon	窗口 Function	保留时间 Retention time	监测离子对 MRM (m/z)	碰撞能量 Collision energy (eV)	内标名称 Deuterated PAHs	保留时间 IS RT (min)	监测离子对 MRM (m/z)	碰撞能量 Collision energy (eV)
1	萘 Naphthalene	1	8.67	128> 128	15	d8-Naphthalene	8.64	136> 136	10
2	苊烯 Acenaphthylene	1	10.78	152> 151	20	d8-Acenaphthylene	10.74	160> 158	20
3	苊 Acenaphthene	1	11.05	154> 153	20	d8-Acenaphthene			
4	芴 Fluorene	2	11.98	166> 165	20	d10-Phenanthrene			
5	菲 Phenanthrene	2	14.35	178> 151	40	d10-Phenanthrene	14.28	188> 160	20
6	蒽 Anthracene	2	14.51	178> 151	40	d10-Phenanthrene			
7	荧蒽 Fluoranthene	3	18.55	202> 202	20	d10-Fluoranthene	18.48	212> 212	10
8	芘 Pyrene	3	19.46	202> 202	20	d10-Fluoranthene			
9	苯并(a)蒽 Benzo(a)anthracene	3	25.83	228> 226	30	d12-Benzo(a)anthracene	25.68	240> 236	30
10	苊 Chrysene	3	26.04	228> 226	30	d12-Chrysene	25.88	240> 236	30
11	苯并(b)荧蒽 Benzo(b)fluoranthene	4	33.05	252> 250	30	d12-Benzo(b)fluoranthene	32.90	264> 260	30
12	苯并(k)荧蒽 Benzo(k)fluoranthene	4	33.23	252> 250	30	d12-Benzo(k)fluoranthene	33.11	264> 260	30
13	苯并(a)芘 Benzo(a)pyrene	4	35.19	252> 250	30	d12-Benzo(a)pyrene	35.02	264> 260	30
14	茚并(1,2,3-cd)芘 Indeno(1,2,3-cd)pyrene	4	42.52	276> 274	40	d12-Indeno(1,2,3-e-d)pyrene	42.37	288> 284	40
15	二苯并(a, h)蒽 Dibenz(a, h)anthracene	4	42.87	278> 276	35	d14-Dibenz(a, h)anthracene	42.68	292> 288	35
16	苯并(g, h, i)芘 Benzo(g, h, i)perylene	4	44.09	276> 274	40	d12-Benzo(g, h, i)perylene	43.91	288> 284	40

2.4 样品采集

方法实验: 将特定浓度和体积的外标、内标标准溶液均匀涂在搅拌子表面(搅拌子每次使用前都经过老

化), 待溶剂挥发干净后, 将搅拌子放置于玻璃脱附管内, 用热脱附仪进行脱附后, 经 GC/MS/MS 解析。

旅行空白样品采集: 将装有搅拌子的小瓶带到采样现场, 打开后立即关闭并密封保存, 直至检测。

应用搅拌子进行实际采样时, 将已经老化处理后的搅拌子用镊子取出, 用铁夹夹住两边玻璃顶端, 悬空挂在需进行采样的室内。

室内燃煤前大气(室内背景)样品采集: 在将要进行燃煤实验的房间内挂置 3 个搅拌子被动采样器, 采样时间为 2 h。室内燃煤后大气样品采集: 在进行实验的房间内放置烟煤炉, 待烟煤燃烧稳定后, 将 3 个搅拌子被动采样器挂置在进行实验的房间内, 采样时间为 2 h。

3 结果与讨论

3.1 实验条件优化

3.1.1 脱附温度 低环和高环多环芳烃沸点差别较大, 高环多环芳烃对脱附温度要求较高。PAHs 脱附温度多高于 280 °C^[16~18], 而 Twister 搅拌子涂层材质要求实验温度低于 300 °C, 因此, 本研究分别考察了 280 和 300 °C 下 PAHs 的脱附效率。结果表明, 300 °C 时 PAHs 脱附效率约为 280 °C 时的 1.0~3.0 倍。因此, 本实验的脱附温度选取 300 °C。

3.1.2 冷阱温度 冷阱捕集温度是影响化合物热脱附效率的重要因素。而多环芳烃不同单体之间沸点差别较大, 低环和高环化合物在相同温度下表现出不同的捕集和脱附效率。为研究不同温度下冷阱对 PAHs 冷捕集性能, 分别对 -80, -60, -40, -20, 0 和 20 °C 下 16 种 EPA-PAHs 的捕集效率进行了评价。结果表明, 低环化合物在低温时能更好地被捕集在冷阱内; 在温度相对较高时(-20, 0 和 20 °C), 冷阱对这些化合物的捕集效果较差。四环、五环 PAHs 则在较高温度时表现出较好的脱附结果。六环化合物在不同脱附温度下的脱附效率相差很小(图 1)。综合以上结果, 选取 -60 °C 作为 PAHs 冷阱捕集温度。

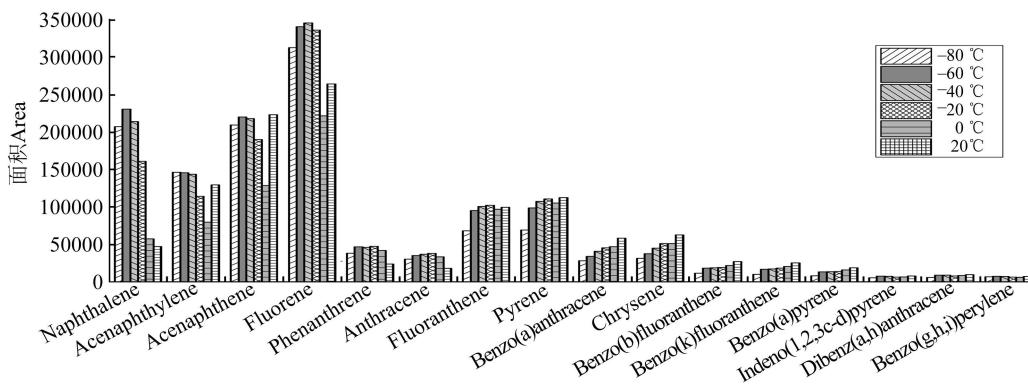


图 1 冷阱温度对多环芳烃脱附效率的影响

Fig. 1 Influence of desorption temperature on PAH detection

3.1.3 脱附时间 脱附时间过短会影响多环芳烃的脱附效率, 一般认为多环芳烃在 6 min 时可完全脱附^[17]。因此, 保持冷阱捕集温度(-60 °C)、脱附流量(50 mL/min)和脱附温度(300 °C)不变, 考察脱附时间(4, 6 和 8 min)对脱附效率的影响。当脱附 4 min 时, 化合物脱附约为 6 min 时的 68.9%; 当脱附时间为 6 和 8 min 时, 脱附效率相差不大。说明脱附 6 min 基本满足 PAHs 脱附要求(图 2)。

3.2 色谱分离

如图 3 所示, 在优化的条件下, 16 种 EPA 规定的 PAHs 单体得到了良好分离。

3.3 标准曲线

标准曲线制作: 将含有 5 个量级的 PAHs 外标溶液(0.06, 0.3, 0.9, 1.8 和 3.6 ng)和含有 1 ng 内标的内标溶液分别均匀涂抹于 5 个老化好的搅拌子表面, 待溶剂挥发后, 立即将其放置于脱附管中, 按照优化的实验条件进行分析检测, 制作标准曲线。16 种 PAH 标准曲线的线性回归系数 r 均大于 0.97(表 2), 线性关系良好。

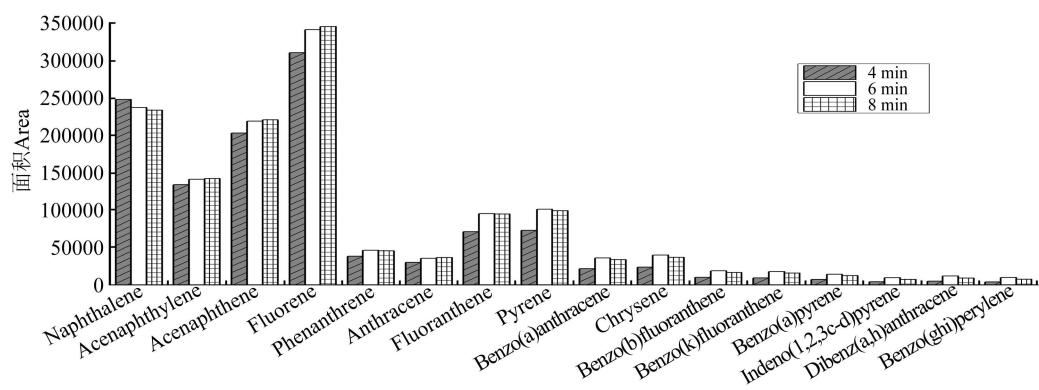


图2 脱附时间对多环芳烃脱附效率的影响

Fig. 2 Influence of desorption time on the PAH detection

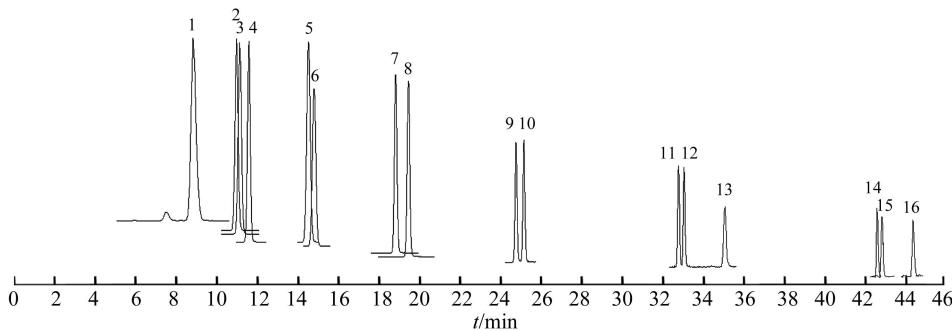


图3 多反应模式下16种PAHs (0.9 ng) 单体色谱图

Fig. 3 Chromatogram of 16 PAHs (0.9 ng) under multiple reaction monitoring mode

峰编号同表1(The peak numbers are the same as in Table 1)。

3.4 检出限和回收率

以3倍的信噪比(S/N)定义方法检出限(LOD)，空白样品中PAHs检出限在0.020~0.054 ng之间。将0.9 ng外标溶液分别涂渍于3个搅拌子表面进行回收率实验(表2)，多环芳烃单体的回收率在45.1%~109%之间($n=3$)。

表2 16种多环芳烃单体标准曲线相关系数、检测限和样品回收率

Table 2 Response factor, correlation coefficient, LOD and recovery of PAHs

多环芳烃 PAHs	相关系数 Correlation coefficient	检出限 LOD (ng)	回收率 Recovery (%)			
			S1	S2	S3	RSD
萘 Naphthalene	0.990	0.054	63.8	65.0	47.9	16.2
苊烯 Acenaphthylene	0.995	0.022	106	102	77.2	16.4
苊 Acenaphthene	0.994	0.022	88.8	87.9	68.1	14.3
芴 Fluorene	0.997	0.028	82.3	78.5	66.4	11.0
菲 Phenanthrene	0.995	0.032	81.4	77.1	60.5	15.1
蒽 Anthracene	0.995	0.020	91.4	88.4	70.5	13.5
荧蒽 Fluoranthene	0.996	0.025	104	100	71.4	19.4
芘 Pyrene	0.995	0.026	109	107	72.7	21.2
苯并(a)蒽 Benz(a)anthracene	0.988	0.027	66.5	72.2	54.1	14.4
䓛 Chrysene	0.990	0.030	67.9	75.2	55.9	14.7
苯并(b)荧蒽 Benz(b)fluoranthene	0.987	0.033	69.8	72.6	58.5	11.1
苯并(k)荧蒽 Benz(k)fluoranthene	0.986	0.033	69.4	71.7	53.3	15.5
苯并(a)芘 Benz(a)pyrene	0.984	0.032	69.7	70.7	56.6	12.0
茚并(1,2,3-cd)芘 Indeno(1,2,3-cd)pyrene	0.975	0.034	63.8	74.6	56.8	13.8
二苯并(a, h)蒽 Dibenz(a, h)anthracene	0.975	0.034	52.7	64.3	49.4	14.1
苯并(g, h, i)芘 Benz(g, h, i)perylene	0.972	0.041	55.4	66.6	45.1	19.3

3.5 燃煤前后室内空气中 PAHs 采集

旅行空白样品、室内背景样品及燃煤后采集样品中 16 种 PAHs 含量分别在 0.653~1.60 ng, 4.24~5.32 ng, 172~200 ng 之间, 实际样品 RSD 在 4.8%~35.1% 之间。旅行空白样品与燃煤实验中采集的样品相比, 约为后者的 0.6%, 因此可以忽略搅拌子背景对实验的影响。燃煤前, 萍, 萘烯, 萘, 芳, 菲, 蒽, 荧蒽, 蒚, 苯并(a)蒽, 苟并(b)荧蒽, 苟并(k)荧蒽, 苟并(a)苊等单体的室内平均值高于空白平均值, 其中低环化合物趋势尤为明显。这是由于 PDMS 涂层的搅拌子以吸附气态化合物为主, 而低环化合物挥发性较强, 更易存在于气相中, 因此, 低环化合物更易吸附在搅拌子表面。高环化合物挥发性较差, 且更易吸附于颗粒相, 在采样过程中, 需要较长时间才能达到吸附平衡。

在燃煤过程中, 室内大气中 PAHs 含量明显上升。燃煤后, 室内大气的 PAHs 单体平均值是燃煤前的 4.7~376 倍, 其中 Bap 是室内背景值的 20.3 倍(图 4), 说明燃煤过程中有大量多环芳烃生成。

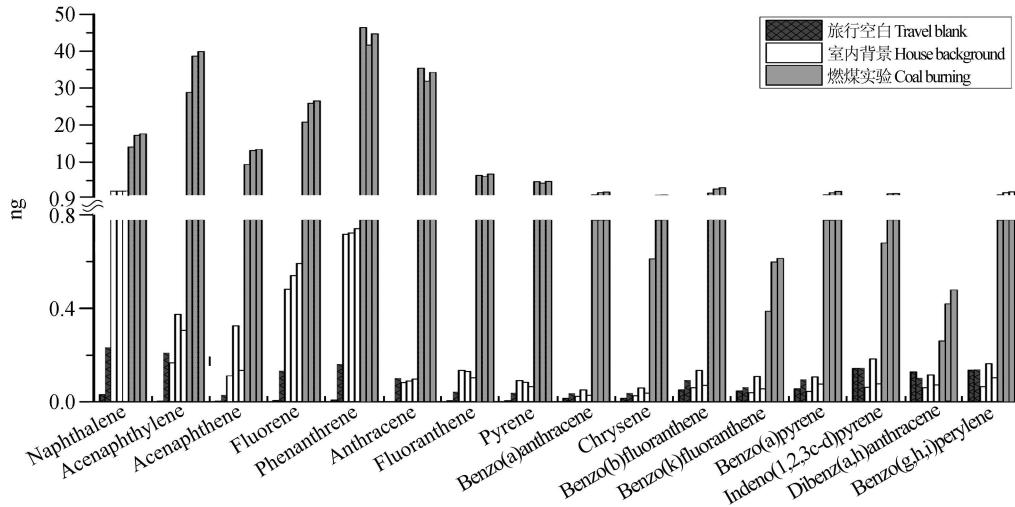


图 4 旅行空白、室内背景及燃煤时室内空气中 PAHs 含量 (ng)

Fig. 4 PAHs concentrations of travel blank, house background and coal burning (ng)

4 结 论

本研究利用 SBSE-TD-GC/MS/MS 对 PAHs 进行检测, 通过对特征离子激发获得该特征离子的二级质谱进行定性与定量分析, 减少了基质干扰, 保证了检测灵敏度和方法可靠性, 建立了一种无需任何前处理过程及有机溶剂消耗的全新大气中 PAHs 被动采样检测方法。利用本方法对燃煤前后室内空气中 PAHs 含量水平进行评价, 结果显示, 在燃煤条件下室内有 PAHs 生成, 此方法可达到对空气中 PAHs 快速、灵敏的检测要求。为使这种新型采样器能够用于定量检测空气中 PAHs 含量, 仍需进一步开展采样体积校正和影响因素等研究工作。

References

- Baek S O, Field R A, Goldstone M E, Kirk P W, Lester J N, Perry R. Water, Air, Soil Pollut., 1991, 60(3): 279~300
- DeMarini D M, Landi S, Tian D, Hanley N M, Li X, Hu F, Roop B C, Mass M J, Keohavong P, Gao W, Olivier M, Hainaut P, Mumford J L. Cancer Res., 2001, 61(18): 6679~6681
- FAN Shu-Xian, HUANG Hong-Li, GU Kai-Hua, LI Hong-Shuang, ZHU Bin, ZHANG Hong-Liang, FAN Yang (樊曙光, 黄红丽, 顾凯华, 李红双, 朱彬, 张红亮, 范洋). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报), 2010, 31(2): 2375~2382
- Poster D L, Schantz M M, Sander L C, Wise S A. Anal. Bioanal. Chem., 2006, 386(4): 859~881
- Baltussen E, Sandra P, David F, Cramers C. J. Microcolumn Sep., 1999, 11(10): 737~747
- JI Xiang-Juan, YANG Chang-Guang, LAN Xiao-Zheng(纪祥娟, 杨常光, 兰孝征). Chinese J. Anal. Chem. (分析化学), 2008, 36(12): 1641~1645

- 7 YU Chun-He, HU Bin, JIANG Zu-Cheng (禹春鹤, 胡斌, 江祖成). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2006**, 34(Suppl.): S289~S294
- 8 Montero L, Popp P, Paschke A, Pawliszyn J. *J. Chromatogr. A*, **2004**, 1025(1): 17~26
- 9 Prieto A, Zuloaga O, Usobiaga A, Etxebarria N, Fernández L A. *J. Chromatogr. A*, **2007**, 1174(1-2): 40~49
- 10 QU Gang-Lian, LIU Guo-Hong, MA Guo-Hua, LI Fei-Run (曲刚莲, 刘国宏, 马果花, 李芬润). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2007**, 35(8): 1215~1217
- 11 Caven-Quantrill D J, Buglass A J. *J. Chromatogr. A*, **2011**, 1218(7): 875~881
- 12 Demeester K, Dewulf J, De Witte B, Van Langenhove H. *J. Chromatogr. A*, **2007**, 1153(1-2): 130~144
- 13 David F, Sandra P. *J. Chromatogr. A*, **2007**, 1152(1-2): 54~69
- 14 Henkelmann B, Barka A, Schramm K W. *Organohalogen Compounds*, **2007**, 69: 718~721
- 15 Worrall K. *Environmental Chemistry* (环境化学), **2008**, 27(2): 278~279
- 16 Kolahgar B, Hoffmann A, Heiden A C. *J. Chromatogr. A*, **2002**, 963(1-2): 225~230
- 17 León V M, Álvarez B, Cobollo M A, Muñoz S, Valor I. *J. Chromatogr. A*, **2003**, 999(1-2): 91~101
- 18 Pérez-Carrera E, León V M, Parra A G, González-Mazo E. *J. Chromatogr. A*, **2007**, 1170(1-2): 82~90

Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Air by Stir Bar Sorptive Extraction-Thermal Desorption-Gas Chromatography Tandem Mass Spectrometry

LI Xiaomin, ZHANG Qinghua*, WANG Pu, LI Yingming, JIANG Guibin

(State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology,

Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085)

Abstract A method was developed for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in indoor air by a novel passive air sampler, polydimethylsiloxane (PDMs)-coated stir bar sorptive extraction (SBSE), which is detected by thermal desorption (TD) coupled to gas chromatography/triple quadrupole mass spectrometry (GC/MS/MS). PAH standard was added to the surface of stir bar, and it would not be put into a desorption tube until solvent was evaporated. The experimental conditions of daughter ions, collision energy under multiple reactions monitoring (MRM) mode were optimized. To enhance detection sensitivity, TD parameters like desorption temperature (300 °C), cooled injection system (CIS) temperature (-60 °C) and desorption time (6 min) were also optimized. 12 deuterated internal standards were applied to identify and quantify 16 EPA-PAH congeners under 4 functions. The method recovery is 45.1%~109% and the limits of detection (LOD) were in the range of 0.020~0.054 ng. The established method is further applied to analyze 16 PAHs of indoor air before and after coal combustion by hanging stir bars in a room as passive air sampler. The PAHs concentrations of indoor air before and after coal combustion samples were 4.24~5.32 ng and 172~200 ng, respectively.

Keywords Stir bar sorptive extraction; Thermal desorption; Gas chromatography tandem mass spectrometry; Polycyclic aromatic hydrocarbons

(Received 20 May 2011; accepted 8 July 2011)