

同位素稀释气相色谱/三重四极杆串联质谱法 分析环境样品中的多氯萘

刘芷彤¹, 张 兵¹, 王雯雯², 刘国瑞^{1,3}, 高丽荣¹, 郑明辉^{1*}

(1. 中国科学院生态环境研究中心, 环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京 100085;
2. 安捷伦科技(中国)有限公司, 北京 100102; 3. 香港浸会大学化学系, 香港九龙塘)

摘要:采用稳定同位素标记的多氯萘(PCNs)同类物为内标,建立了同位素稀释气相色谱/三重四极杆串联质谱技术测定环境样品中20种高关注的PCNs同类物的方法。结果表明:PCNs同类物的校正曲线在0.5~200 μg/L范围内线性良好($R^2 > 0.99$),检出限(LOD)为0.04~0.48 μg/L,相对标准偏差(RSD)小于15%。采用基质加标法评价该方法对实际环境样品中PCNs测定的回收率为45.2%~87.9%。为验证方法的适用性,以河流沉积物和再生铝冶炼排放的烟道气样品为对象,利用所建立的方法测定了20种PCNs同类物,并将结果与高分辨气相色谱/高分辨质谱方法的测定结果进行了比对,两种方法测定结果的RSD为0.5%~41.4%,表明所建立的同位素稀释气相色谱/三重四极杆串联质谱方法可用于实际环境样品中PCNs的定性、定量分析。

关键词:气相色谱-三重四极杆串联质谱;多氯萘;持久性有机污染物;环境样品

中图分类号:O658 文献标识码:A 文章编号:1000-8713(2013)09-0878-07

Determination of polychlorinated naphthalenes in environmental samples by isotope dilution gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry

LIU Zhitong¹, ZHANG Bing¹, WANG Wenwen², LIU Guorui^{1,3},
GAO Lirong¹, ZHENG Minghui^{1*}

(1. State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China;

2. Agilent Technologies (China) Inc., Beijing 100102, China;

3. Department of Chemistry, Hong Kong Baptist University, Kowloon Tong, Hong Kong SAR, China)

Abstract: An isotope dilution gas chromatography combined with triple quadrupole mass spectrometry (GC-MS/MS) method was established for the analysis of twenty polychlorinated naphthalenes (PCNs) congeners in environmental samples. The linear correlation coefficients (R^2) of calibration curves were greater than 0.99 in the concentration range of 0.5–200 μg/L for all the twenty PCN congeners. The average relative response factors (RRF) were calculated based on a seven-point calibration for the twenty PCN congeners. The relative standard deviations (RSDs) of all the congeners were below 15% ($n=7$). The limits of detection (LOD) of the established method ranged from 0.04 to 0.48 μg/L for the twenty PCN congeners. The recoveries of matrix spiked samples ranged from 45.2% to 87.9%, and the RSDs ranged from 0.4% to 21.2%. The sediment samples and stack gas samples collected from secondary aluminum smelting were analyzed by the established method. The obtained results were also compared with the data analyzed by high resolution gas chromatography/high resolution mass spectrometry (HRGC/HRMS) method. The comparison indicated that the data of the established method was in good agreement with those of HRGC/HRMS method with the RSDs of 0.5%–41.4%. Consequently, the estab-

* 通讯联系人. Tel: (010)62849172, E-mail: zhengmh@rcees.ac.cn.

基金项目: 国家自然科学基金项目(21107123, 21007084).

收稿日期: 2013-02-06

lished GC-MS/MS method can be applied to the determination of PCNs in environmental samples.

Key words: gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry; polychlorinated naphthalenes; persistent organic pollutants; environmental samples

在 20 世纪 80 年代以前,多氯萘(PCNs)作为工业化学品批量生产并主要用于电力行业,如曾用作电容器或变压器中的绝缘油、电缆绝缘体和阻燃剂等。除历史上工业生产的 PCNs 外,在垃圾焚烧、金属冶炼和化工生产等过程中还会无意产生 PCNs^[1-4]。PCNs 是一类持久性有机污染物,其结构和性质与二恶英类物质相似,可在环境中持久存在,并可通过食物链的传递放大而最终对人类健康构成潜在危害。由于其对全球环境和人类健康的潜在危害,近年来有关环境中 PCNs 的污染来源、环境水平及其环境行为的相关研究已成为环境化学领域的研究热点。环境介质中 PCNs 的含量通常处于超痕量水平,并且能够用于定性、定量的 PCNs 同类物的标准品数量有限,因此,对 PCNs 的准确度和定量分析仍是环境分析领域的难点。

早期 PCNs 的检测大多采用气相色谱-电子捕获检测器(GC-ECD)^[5]。近年来随着分析仪器的快速发展,PCNs 的分析方法也得到了很大的改进,气相色谱/质谱联用技术成为 PCNs 分析常用的技术手段^[6-9],电子捕获负化学电离源(ECNI)的使用也较大地提高了高氯代同类物的响应,但对于低氯代同类物的响应却比较低。高分辨气相色谱/高分辨质谱联用(HRGC/HRMS)因其兼具色谱的高分离度和质谱的高分辨能力,已成为环境样品中痕量有机污染物准确度和定量的优选技术,目前已在空气^[10]、土壤^[11,12]、沉积物^[13,14]和生物^[15,16]等环境样品 PCNs 分析中广泛应用。然而,高分辨气相色谱/高分辨质谱仪的购置和维护成本昂贵,操作复杂,对仪器使用人员要求较高,仅依赖于高分辨气相色谱/高分辨质谱联用技术进行 PCNs 分析将在很大程度上限制 PCNs 相关研究的进展。

近年来,气相色谱/三重四极杆串联质谱技术(GC-MS/MS)发展较快,已在环境样品痕量持久性有机污染物的分析研究中有所应用^[17,18],但目前还没有 GC-MS/MS 分析环境中 PCNs 的相关研究报道。本研究针对在环境中普遍存在且毒性较大的 20 种 PCNs 同类物,采用稳定同位素标记的 PCNs 同类物作为内标,建立了同位素稀释 GC-MS/MS 分析方法。该方法操作简便、灵敏度高,能够满足环境样品中痕量 PCNs 的定性和定量分析需求。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 7890 气相色谱与 7000B 质谱联用(美国 Agilent 公司);双 Trace GC Ultra 气相色谱仪和 DFS 高分辨质谱仪(美国 ThermoFisher Scientific 公司);ASE 加速溶剂提取仪(美国 ThermoFisher 公司);氮吹浓缩仪(美国 Organomation 公司);旋转蒸发器(瑞士 BUCHI 公司);冷冻干燥机(中国北京松源华兴科技发展有限公司)。甲苯、丙酮、二氯甲烷及正己烷(农残级,美国 J. T. Baker 公司);浓 H₂SO₄(优级纯);无水 Na₂SO₄(优级纯)。活化硅胶(100~200 目,青岛海洋化工厂分厂);碱性氧化铝(优级纯,100~200 目,上海五四化学试剂厂);硝酸银(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)。

PCNs 混合标准品(ECN-5178 含 CN-27、42、52、67、73、75 等同类物)、单标准品(ECN-2630 含 CN-13, ECN-2653 含 CN-54, ECN-2665 含 CN-70)和¹³C 同位素标记的 PCNs 标准品(ECN-5102、5260)均购自美国 Cambridge 公司(Cambridge Isotope Laboratories, Andover, USA), PCN-MXA 和 PCN-MXC 混合标准品购自 Wellington 公司(Wellington Laboratories, Guelph, Canada)。

1.2 样品前处理过程

对底泥和烟道气实际样品中 PCNs 进行仪器检测前需对样品进行前处理,本课题组在前期的研究中已建立了成熟的样品前处理技术^[3,19],简要的样品前处理流程如下所述。

底泥样品冷冻干燥 48 h 以上,于研钵中研磨均匀。称取 10 g 样品与一定比例的硅藻土混合,加入 ECN-5102 内标溶液平衡 12 h,然后用 ASE 仪进行提取。提取液浓缩后依次过酸性硅胶柱、复合硅胶柱和碱性氧化铝柱净化,旋转蒸发,用氮吹浓缩至约 40 μL,加入 ECN-5260 回收内标溶液,待检测。

烟道气样品中加入 ECN-5102 内标溶液平衡 6 h,然后用甲苯进行索氏提取,将提取液依次过酸性硅胶柱、复合硅胶柱和碱性氧化铝柱净化,旋转蒸发后氮吹浓缩至约 40 μL,最后加入 ECN-5260 回收内标溶液,待仪器检测。

1.3 色谱/质谱条件

GC 条件:使用气相色谱/三重四极杆串联质谱仪进行 PCNs 的定性和定量分析。色谱柱:DB-5MS(60 m×0.25 mm×0.25 μm,美国 Agilent 公司)。进样口温度:280 °C;进样方式:多模式进样口(MMI),不分流;进样体积:1 μL。恒流模式,柱流量:1.0 mL/min。升温程序:初始温度 100 °C,保持 1 min,以 20 °C/min 升温至 180 °C 并保持 1 min,再以 2 °C/min 升温至 290 °C,以 10 °C/min 升温至 300 °C 并保持 8 min。碰撞气流速:氦气 2.25 mL/min,氮气 1.5 mL/min。

MS/MS 条件:电子轰击离子源,正离子扫描模式(EI+);电离能量:70 eV;多重反应监测(MRM)方式;离子源温度:230 °C;四极杆温度:150 °C;使用自动增益控制,EMV(electron multiplier voltage)增益:15。其他 MRM 参数见表 1。仪器控制和数据分析软件为 MassHunter(Agilent)软件。

HRGC/HRMS 的操作条件和设置:GC 进样口

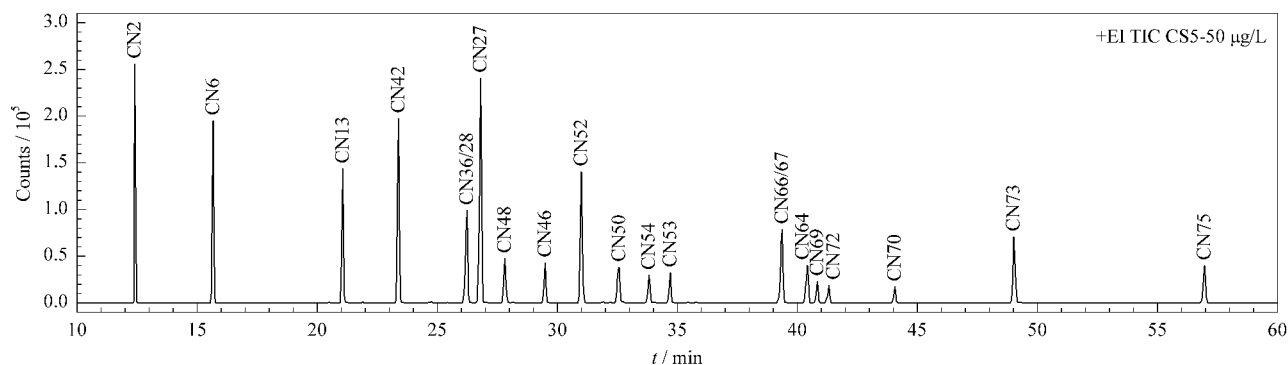


图 1 21 种 PCNs 的总离子流色谱图
Fig. 1 GC/MS total ion chromatogram for a mixture of the 21 individual PCN congeners
CN64: ¹³C-labeled congener.

质谱参数的优化:首先进行全扫描,选择丰度高的特征离子作为母离子。其次,运行子离子扫描方式,在不同碰撞电压下所得子离子响应强度不同。为了使化合物的响应值最大,需要选择响应最强的两对母离子和子离子,因此,在确定母离子的同时,也考虑了相应子离子的响应情况。结果表明,当母离子丢失 1 或 2 个 ³⁵Cl 后,所得子离子的丰度最高。经过六极杆碰撞反应池,母离子与子离子的质量差为 35 或 70、72,可以初步推断,母离子主要特征丢失 1 或 2 个 ³⁵Cl 或者 ³⁷Cl。

设定不同碰撞电压运行序列(5~60 eV,以 5 eV 为单位增加),优化碰撞电压使得每个子离子的响应值达到最大,在优化后的 MRM 模式下,每个目标化合物有两对对应的母离子和子离子。从同一化合物所得的两对母离子和子离子中选择响应值最大

温度 260 °C,载气流速 1 mL/min。程序升温条件:80 °C 保持 2 min;以 20 °C/min 升到 180 °C,保持 1 min;以 2.5 °C/min 升到 280 °C;再以 10 °C/min 升到 290 °C,保持 5 min。离子源温度 270 °C;电子能量 45 eV;吸极电流 600 mA;光电倍增器电压 350 V;传输线温度 290 °C;参比选用高沸点 FC43,调谐质谱分辨率 ≥ 10 000;质谱扫描方式为选择离子(SIM)模式。仪器控制软件为 Xcalibur,数据分析软件为 Targetquan Quanlab Quantification,均为美国 ThermoFisher 公司产品。

2 结果与讨论

2.1 色谱/质谱参数的优化

本研究通过对色谱条件的优化实现了 PCNs 同类物的基线分离(如图 1 所示)。可以看出:图 1 中基线较低,噪声干扰小。

的一对为定量离子,另一对为定性离子,其定量和定性离子对均有良好的响应值。主要的检测离子和质谱参数如表 1 所示。

2.2 方法验证

2.2.1 标准曲线

用 ECN-MXA、ECN-MXC、ECN-5178、ECN-2630/2665/2653、ECN-5102、ECN-5260 配制标准溶液,溶液中共有 27 种 PCNs 同类物(含有 7 种标记的 ¹³C₁₀-PCNs 同类物)。配制 7 个不同浓度的标准溶液(CS1~CS7)(见表 2),运用所建立的 GC-MS/MS 方法对上述标准溶液进行测定并建立标准曲线。图 2 以八氯萘(OCN)同类物为代表,表示了 PCNs 同类物的 MRM 色谱图和质谱谱图。OCN 同类物的标准曲线为 $Y=1.028460X(R^2=0.9995)$ (Y 为相对响应,X 为相对浓度)。

表 1 MRM 模式下 MS/MS 测定 PCNs 的主要参数

Table 1 Main parameters optimized for MS/MS analysis of polychlorinated naphthalenes (PCNs) in MRM mode

PCN congener	Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)	Collision energy/eV	Dwell time/ms	Retention time/min
2-MoCN	162 (M)	127*	20	100	11.77
	164 (M+2)	127	20	100	
1,5-DiCN	196 (M)	126*	35	100	15.05
	198 (M+2)	126	35	100	
1,2,3-TrCN	230 (M)	160*	35	100	20.53
	232 (M+2)	160	45	100	
1,3,5,7-TeCN	264 (M)	194*	45	50	22.90
	266 (M+2)	196	40	50	
¹³ C ₁₀ -1,3,5,7-TeCN	274 (M)	204*	40	50	22.89
	276 (M+2)	204	45	50	
1,2,3,5-TeCN	264 (M)	194*	40	50	25.77
	266 (M+2)	196	40	50	
1,2,5,6-TeCN	264 (M)	194*	40	50	25.77
	266 (M+2)	196	40	50	
1,2,3,4-TeCN	264 (M)	194*	40	50	26.36
	266 (M+2)	196	40	50	
¹³ C ₁₀ -1,2,3,4-TeCN	274 (M)	204*	50	50	26.35
	276 (M+2)	204	35	50	
2,3,6,7-TeCN	264 (M)	194*	40	50	27.41
	266 (M+2)	196	45	50	
1,4,5,8-TeCN	264 (M)	194*	35	50	29.09
	266 (M+2)	196	40	50	
1,2,3,5,7-PeCN	300 (M+2)	228	40	50	30.65
	300 (M+2)	230*	40	50	
¹³ C ₁₀ -1,2,3,5,7-PeCN	310 (M+2)	238	35	50	30.64
	310 (M+2)	240*	45	50	
1,2,3,4,6-PeCN	300 (M+2)	228*	45	50	32.22
	300 (M+2)	230	35	50	
1,2,3,6,7-PeCN	300 (M+2)	228*	45	50	33.50
	300 (M+2)	230	45	50	
1,2,3,5,8-PeCN	300 (M+2)	228*	50	50	34.38
	300 (M+2)	230	40	50	
1,2,3,4,6,7-HxCN	334 (M+2)	264*	45	50	39.14
	336 (M+4)	264	45	50	
1,2,3,5,6,7-HxCN	334 (M+2)	264*	45	50	39.14
	336 (M+4)	264	45	50	
¹³ C ₁₀ -1,2,3,5,6,7-HxCN	344 (M+2)	274*	50	50	39.13
	346 (M+4)	274	40	50	
1,2,3,5,7,8-HxCN	334 (M+2)	264*	45	50	40.64
	336 (M+4)	264	45	50	
1,2,4,5,7,8-HxCN	334 (M+2)	264*	45	50	41.09
	336 (M+4)	264	45	50	
1,2,3,6,7,8-HxCN	334 (M+2)	264*	45	50	43.91
	336 (M+4)	264	45	50	
1,2,3,4,5,6,7-HpCN	368 (M+2)	298*	50	50	48.99
	370 (M+4)	298	40	50	
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,5,6,7-HpCN	378 (M+2)	308*	40	50	48.96
	380 (M+4)	308	40	50	
OCN	402 (M+2)	332*	50	50	56.98
	404 (M+4)	334	50	50	
¹³ C ₁₀ -OCN	412 (M+2)	342*	50	50	56.97
	414 (M+4)	344	50	50	

* Quantitative ion. MoCN, monochloronaphthalene; DiCN, dichloronaphthalene; TrCN, trichloronaphthalene; TeCN, tetrachloronaphthalene; PeCN, pentachloronaphthalene; HxCN, hexachloronaphthalene; HpCN, heptachloronaphthalene; OCN, octachloronaphthalene.

表 2 建立标准曲线用溶液 PCN-CS 的组成和质量浓度
Table 2 Compositions and concentration of PCN solutions for calibration curves

PCN Congener	PCN Congener number	Mass concentrations of the calibration solutions/($\mu\text{g/L}$)						
		CS-1	CS-2	CS-3	CS-4	CS-5	CS-6	CS-7
Native standard								
2-MoCN	2	0.5	1	2	10	50	100	200
1,5-DiCN	6	0.5	1	2	10	50	100	200
1,2,3-TrCN	13	1	2	4	20	100	200	400
1,2,3,4-TeCN	27	1	2	4	20	100	200	400
1,2,3,5-TeCN	28	0.5	1	2	10	50	100	200
1,2,5,6-TeCN	36	0.5	1	2	10	50	100	200
1,3,5,7-TeCN	42	0.5	1	2	10	50	100	200
1,4,5,8-TeCN	46	0.5	1	2	10	50	100	200
2,3,6,7-TeCN	48	0.5	1	2	10	50	100	200
1,2,3,4,6-PeCN	50	0.5	1	2	10	50	100	200
1,2,3,5,7-PeCN	52	1	2	4	20	100	200	400
1,2,3,5,8-PeCN	53	0.5	1	2	10	50	100	200
1,2,3,6,7-PeCN	54	0.5	1	2	10	50	100	200
1,2,3,4,6,7-HxCN	66	0.5	1	2	10	50	100	200
1,2,3,5,6,7-HxCN	67	0.5	1	2	10	50	100	200
1,2,3,5,7,8-HxCN	69	0.5	1	2	10	50	100	200
1,2,3,6,7,8-HxCN	70	0.5	1	2	10	50	100	200
1,2,4,5,7,8-HxCN	72	0.5	1	2	10	50	100	200
1,2,3,4,5,6,7-HpCN	73	1	2	4	20	100	200	400
1,2,3,4,5,6,7,8-OCN	75	1	2	4	20	100	200	400
¹³ C-Labeled internal standard								
¹³ C ₁₀ -1,2,3,4-TeCN	27L	100	100	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₀ -1,3,5,7-TeCN	42L	100	100	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₀ -1,2,3,5,7-PeCN	52L	100	100	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₀ -1,2,3,5,6,7-HxCN	67L	100	100	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₀ -1,2,3,4,5,6,7-HpCN	73L	100	100	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₀ -1,2,3,4,5,6,7,8-OCN	75L	100	100	100	100	100	100	100
¹³ C-Labeled recovery standard								
¹³ C ₁₀ -1,2,3,4,5,7-HxCN	64L	100	100	100	100	100	100	100

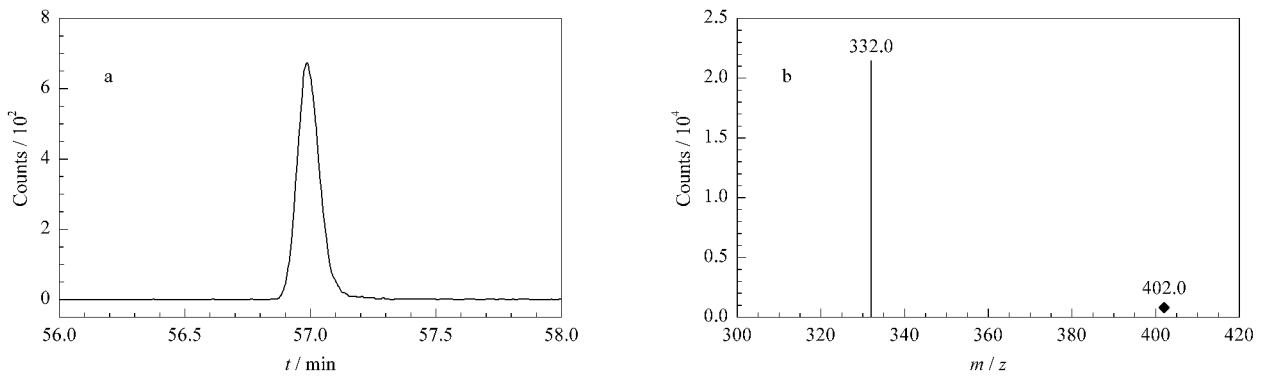


图 2 MRM 模式下 OCN 的 (a) 色谱图和 (b) 质谱图
Fig. 2 (a) Chromatogram and (b) spectrum of OCN in MRM mode

2.2.2 检出限与相对响应因子

利用所得到的标准曲线分别计算 20 种 PCNs 同类物的平均相对响应因子 (RRF), 结果见表 3。结果表明 20 种 PCNs 同类物的平均 RRF 的相对标准偏差 (RSD) 均小于 13%, 校正曲线在 0.5~200 $\mu\text{g/L}$ 范围内显示良好线性, 线性相关系数 R^2 均大

于 0.99。

配制接近方法检出限 (LOD) 的标准样品, 重复进样 7 次, 参照美国环境保护署 (EPA) 的分析检出限导则, 计算得出 LOD。如表 3 所示, 20 种 PCNs 同类物的 LOD 为 0.04~0.48 $\mu\text{g/L}$ (见表 3), 可以满足环境样品中 PCNs 痕量分析的需求。

表 3 三重四极杆串联质谱测定标准溶液的 PCNs 同类物的相对响应因子(RRF)、检出限和定量限
Table 3 Average relative response factors (RRFs) for individual congener, their LODs and LOQs by GC-MS/MS

PCN congener	¹³ C-Labeled internal standard	Average RRF	RSD/ %	LOD/ ($\mu\text{g/L}$)	LOQ/ ($\mu\text{g/L}$)	R ²
2-MoCN	¹³ C ₁₀ -1,3,5,7-TeCN	3.38	12.8	0.46	1.55	0.991
1,5-DiCN	¹³ C ₁₀ -1,3,5,7-TeCN	2.09	5.5	0.08	0.28	0.995
1,2,3-TrCN	¹³ C ₁₀ -1,3,5,7-TeCN	1.06	5.6	0.10	0.32	0.993
1,3,5,7-TeCN	¹³ C ₁₀ -1,3,5,7-TeCN	1.03	4.9	0.04	0.13	0.990
1,2,3,5-/1,2,5,6-TeCN	¹³ C ₁₀ -1,2,3,4-TeCN	0.96	4.1	0.21	0.71	0.994
1,2,3,4-TeCN	¹³ C ₁₀ -1,2,3,4-TeCN	0.95	5.1	0.23	0.75	0.990
2,3,6,7-TeCN	¹³ C ₁₀ -1,2,3,4-TeCN	0.77	4.2	0.14	0.48	0.997
1,4,5,8-TeCN	¹³ C ₁₀ -1,2,3,4-TeCN	0.44	7.6	0.23	0.77	0.992
1,2,3,5,7-PeCN	¹³ C ₁₀ -1,2,3,5,7-PeCN	1.22	5.0	0.22	0.73	0.994
1,2,3,4,6-PeCN	¹³ C ₁₀ -1,2,3,5,7-PeCN	0.92	8.3	0.11	0.36	0.990
1,2,3,6,7-PeCN	¹³ C ₁₀ -1,2,3,5,7-PeCN	0.95	5.9	0.18	0.58	0.999
1,2,3,5,8-PeCN	¹³ C ₁₀ -1,2,3,5,7-PeCN	0.68	10.4	0.08	0.28	0.990
1,2,3,4,6,7-/1,2,3,5,6,7-HxCN	¹³ C ₁₀ -1,2,3,5,6,7-HxCN	1.26	7.8	0.20	0.66	0.999
1,2,3,5,7,8-HxCN	¹³ C ₁₀ -1,2,3,5,6,7-HxCN	0.71	11.7	0.23	0.76	0.990
1,2,4,5,7,8-HxCN	¹³ C ₁₀ -1,2,3,5,6,7-HxCN	0.51	12.9	0.24	0.81	0.990
1,2,3,6,7,8-HxCN	¹³ C ₁₀ -1,2,3,5,6,7-HxCN	0.53	7.9	0.21	0.71	0.994
1,2,3,4,5,6,7-HpCN	¹³ C ₁₀ -1,2,3,4,5,6,7-HpCN	0.90	10.2	0.42	1.39	0.990
1,2,3,4,5,6,7,8-OCN	¹³ C ₁₀ -1,2,3,4,5,6,7,8-OCN	1.01	8.1	0.48	1.60	0.999

RSD: relative standard deviation; LOD: limit of detection; LOQ: limit of quantification; R²: correlation coefficient.

2.2.3 基质加标回收率和精密度

用 PCNs 含量较低的土壤作为空白基质,添加含有 20 种不同浓度的 PCNs 标准溶液使之达到 1 $\mu\text{g/kg}$ 和 2 $\mu\text{g/kg}$,混合均匀后静置过夜,按前述方法对样品进行前处理,得到基质加标样品。每个浓度水平重复测定 5 次,样品基质加标回收率为 45.2%~87.9%,精密度(RSD)为 0.4%~21.2%。

2.3 实际样品分析和方法验证

将建立的同位素稀释气相色谱/三重四极杆串

联质谱法应用于河流沉积物和烟道气样品进行 PCNs 检测,样品前处理过程如前所述。

为了检验方法的可靠性,将此方法对样品中 20 种 PCNs 目标同类物的检测结果和采用 HRGC/HRMS 方法的检测结果相比较(见表 4),可以看出:两种方法的检测数据比较吻合,两种方法的检测结果的 RSD 在 0.5%~41.4% 范围内。表明该研究建立的 PCNs 分析方法具有较高的可信度,可用于环境样品中 PCNs 的检测。

表 4 GC-MS/MS 与 HRGC/HRMS 对环境样品中 PCNs 分析结果的比较
Table 4 Comparison of PCN concentrations in environmental samples analyzed by GC-MS/MS and HRGC/HRMS

PCN congener	Stack gas 1/(ng/m ³)		Stack gas 2/(ng/m ³)		Sediment 1/(pg/g)		Sediment 2/(pg/g)	
	HRGC/HRMS	GC-MS/MS	HRGC/HRMS	GC-MS/MS	HRGC/HRMS	GC-MS/MS	HRGC/HRMS	GC-MS/MS
2-MoCN	0.36	0.38	0.27	0.30	19.56	18.12	14.81	11.55
1,5-DiCN	2.66	2.64	3.28	3.66	10.66	11.49	7.58	9.69
1,2,3-TrCN	22.11	20.47	2.45	2.18	17.53	15.37	8.32	8.38
1,3,5,7-TeCN	28.40	25.25	23.27	19.33	3.85	3.70	1.06	1.50
1,2,3,5-/1,2,5,6-TeCN	34.78	34.83	33.94	30.88	5.84	6.70	2.40	3.04
1,2,3,4-TeCN	21.29	19.88	19.39	16.55	3.91	4.92	1.52	2.27
2,3,6,7-TeCN	1.11	1.01	0.90	0.52	5.49	5.85	2.36	2.65
1,4,5,8-TeCN	95.92	135.18	88.75	113.06	5.46	8.43	2.43	3.95
1,2,3,5,7-PeCN	22.27	26.74	14.98	15.48	1.94	1.58	1.74	1.61
1,2,3,4,6-PeCN	7.06	8.94	4.53	5.55	1.02	1.60	0.48	0.66
1,2,3,6,7-PeCN	1.84	1.93	1.03	1.32	0.16	0.30	0.41	0.37
1,2,3,5,8-PeCN	21.55	27.65	13.06	14.75	0.74	1.26	1.17	1.27
1,2,3,4,6,7-/	8.35	6.31	4.34	3.92	0.74	0.82	1.00	1.08
1,2,3,5,6,7-HxCN								
1,2,3,5,7,8-HxCN	13.09	13.33	7.20	6.89	0.67	0.73	0.54	0.65
1,2,4,5,7,8-HxCN	16.40	19.12	8.73	9.39	0.51	0.82	0.57	0.80
1,2,3,6,7,8-HxCN	0.17	0.20	0.12	0.18	0.25	0.36	0.24	0.37
1,2,3,4,5,6,7-HpCN	6.16	5.97	4.25	3.82	1.57	1.35	1.30	1.32
1,2,3,4,5,6,7,8-OCN	13.15	10.39	3.22	2.61	0.93	0.89	0.53	0.58

3 结论

本研究建立了对 20 种高毒性、高关注的 PCNs 同类物的同位素稀释气相色谱/三重四极杆串联质谱的分析方法,以河流底泥和再生铝厂冶炼排放的烟道气为实际样品,将该方法的测定结果与 HRGC/HRMS 方法的测得结果进行了比较。比较结果证实该方法具有很好的灵敏度和准确度,适用于环境介质中 PCNs 的痕量分析。

参考文献:

- [1] Nie Z, Zheng M, Liu W, et al. *Chemosphere*, 2011, 85(11): 1707
- [2] Hu J, Zheng M, Liu W, et al. *Environ Sci Poll Res*, 2013, 20(5): 2905
- [3] Ba T, Zheng M H, Zhang B, et al. *Environ Sci Technol*, 2010, 44(7): 2441
- [4] Kannan K, Imagawa T, Blankenship A L, et al. *Environ Sci Technol*, 1998, 32(17): 2507
- [5] Lewis R G, Brown A R, Jackson M D. *Anal Chem*, 1977, 49(12): 1668
- [6] Wang D, Atkinson S, Hoover-Miller A, et al. *J Hazard Mater*, 2012, 223/224: 72
- [7] Castells P, Parera J, Santos F J, et al. *Chemosphere*, 2008, 70(9): 1552
- [8] Li Q L, Xu Y, Li J, et al. *Atmos Environ*, 2012, 56: 228
- [9] Wang Y, Cheng Z, Li J, et al. *Environ Poll*, 2012, 170: 1
- [10] Hogarh J N, Seike N, Kobara Y, et al. *Chemosphere*, 2012, 86(7): 718
- [11] Nadal M, Schuhmacher M, Domingo J L. *Environ Poll*, 2011, 159(7): 1769
- [12] Liu G R, Cai M W, Zheng M H, et al. *Bull Environ Contam Tox*, 2011, 86(5): 535
- [13] Zhao X, Zhang H, Fan J, et al. *Marine Poll Bull*, 2011, 62(5): 918
- [14] Helm P A, Milne J, Hiriart-Baer V, et al. *J Great Lakes Res*, 2011, 37(Suppl 3): 132
- [15] Rotander A, van Bavel B, Riget F, et al. *Environ Poll*, 2012, 164: 118
- [16] Fernandes A, Tlustos C, Rose M, et al. *Chemosphere*, 2011, 85(3): 322
- [17] Wu J J, Zhang B, Dong S J, et al. *Chinese Journal of Analytical Chemistry* (吴嘉嘉, 张兵, 董姝君, 等. 分析化学), 2011, 39(9): 1297
- [18] Luo C H, Guo Z S, Sun J. *Chinese Journal of Chromatography* (罗财红, 郭志顺, 孙静. 色谱), 2010, 28(5): 487
- [19] Guo L, Zhang B, Xiao K, et al. *Chinese Science Bulletin*, 2008, 53(4): 508