

## LC-MS/MS法对水环境中多环芳烃的分析

### Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water Environment by LC-MS/MS

吴海军, 赵祥龙, 李立军, 郭立海

Wu haijun, Zhao Xianglong, Li Lijun, Guo Lihai

SCIEX亚太应用支持中心 广州

SCIEX China, Guangzhou

**Key words:** Triple Quad™ 5500, Water, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

#### 引言

多环芳烃 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) 是一类典型的有毒有害有机污染物, 在水、土壤、大气、沉积物等环境介质中广泛存在, 普遍具有致畸、致癌和致突变作用, 严重危害人体生命健康。因此, 联合国环境署于2001年召开了《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》代表大会, 我国也于2004年起履行该公约, 并积极开展对PAHs环境行为及减排控制的研究。目前PAHs常用的检测方法是HPLC-FLD法和GC-MS法。HPLC法及GC-MS法检测目标物较多时, 单次分析时间过长(30-50 min), 而且抗干扰能力较差, 假阳性干扰严重。本文采用内标法定量、液相色谱-串联质谱(LC-MS/MS)测定水环境中8种多环芳烃。

#### 多环芳烃检测的难点和挑战:

- 环境水中要求检测的限量很低, 如国际标准化组织ISO 28540-2014要求PAHs的检测限量在0.005  $\mu\text{g/L}$ 以下, 国标GB 26411-2010中要求地表水中PAHs检出限量在0.001  $\mu\text{g/L}$ 。
- 常用HPLC-FLD及GC-MS方法分析时间长, 灵敏度不够, 抗干扰能力差。国内外标准中前处理耗时长, 至少需要富集浓缩2000倍以上才能完成上机检测。

#### 本文实验方案技术特点和优势:

- Analyst® 1.7软件采集分析时间短、灵敏度高, 使用Scheduled Ionization抗污染及基质干扰能力强, 9.5 min完成一次检测(见图1);

- 浓度范围为0.1-100  $\mu\text{g/L}$ , 具有良好的线性相关性,  $r$ 均大于0.99, 此实验方法灵敏度高, 大大减少了前处理工作时间;
- SCIEX OS-Q软件快速高通量完成大量样本的定量工作。

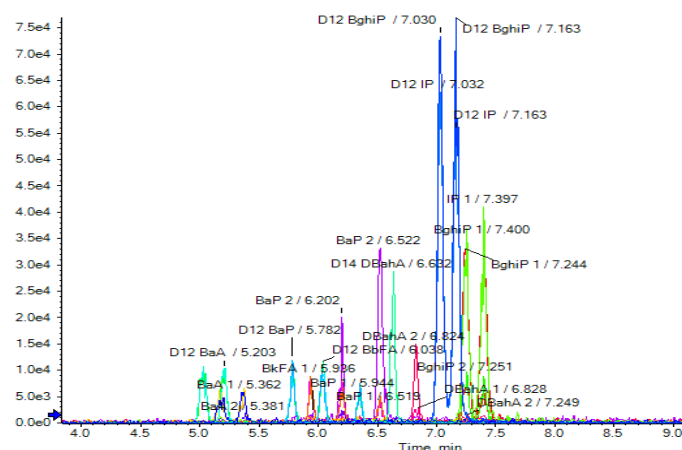


图1. 浓度为1 ng/mL的8种多环芳烃PAHs及浓度为2 ng/mL对应内标的XIC图。

#### 实验方法

##### 1. 液相方法:

流动相A: 水

流动相B: 乙腈

色谱柱: ZORBAX Eclipse PAH (100 × 2.1 mm, 1.8  $\mu\text{m}$ )

流速: 0.3 mL/min; 柱温: 40  $^{\circ}\text{C}$ ;

进样量: 10  $\mu\text{L}$ ;

洗脱程序: 梯度洗脱;

## 2. 质谱方法：

Triple Quad™ 5500离子源参数如表1：

表1. 正离子模式：APCI+, Scheduled Ionization: 3.5 min to 9min.

Parameter	Setting
Curtain Gas (CUR)	35
Nebulizer Current(NC)	5
Temperature (TEM)	650
Ion Source Gas (GS1)	60

表2. 8种多环芳烃及内标的质谱参数。

Compound	Abbr.	Q1	Q3	DP	CE
苯并(a)蒽	BaA	228.2	226	60	60
		228.2	202	60	54
苯并(a)芘	BaP	253.2	252.1	155	51
		253.2	251.1	155	65
苯丙(b)荧蒽	BbFA	252.2	250.1	170	65
		252.2	226	170	59
二苯并(a,h)蒽	DBahA	279.2	278.2	160	51
		279.2	277	160	65
苯并(g,h,i)芘	BghiP	277.2	276.2	200	60
		277.2	275.2	200	76
苯丙(k)荧蒽	BkFA	252.2	250.1	170	65
		252.2	226	170	59
屈	CHR	228.2	226	60	60
		228.2	202	60	54
茚并[1,2,3-cd]芘	IP	277.2	276.2	200	60
		277.2	275.2	200	76
苯并(a)蒽-d12	D12 BaA	240	236.2	100	65
		240	238.2	100	47
苯丙(b)荧蒽-d12	D12 BbFA	264	260.2	165	72
		264	262.2	165	60
二苯并(a,h)蒽-d14	D14 DBahA	293.2	291.2	150	45
		293.2	289.2	150	72
屈-d12	D12 CHR	240	236.2	100	65
		240	238.2	100	47
苯丙(k)荧蒽-d12	D12 BkFA	264	260.2	165	72
		264	262.2	165	60
苯并(a)芘-d12	D12 BaP	264	260.2	165	72
		264	262.2	165	60
茚并[1,2,3-cd]芘-d12	D12 IP	289	287.2	200	65
		289	285.2	200	82
苯并(g,h,i)芘-d12	D12 BghiP	289	287.2	200	65
		289	285.2	200	82

## 3. 样品前处理

参照GB/T 26411-2010采用C18固相萃取柱直接富集水中多环芳烃PAHs, 用丙酮和二氯甲烷洗脱, 洗脱液浓缩后, 再用乙腈定容, 在用液相质谱定性定量分析。

## 结果与讨论

### 1. 线性范围

8种多环芳烃在浓度为0.1-100 µg/L范围线性良好 ( $r > 0.99$ ), 保证不同浓度水平样品的准确定量(见图2)。

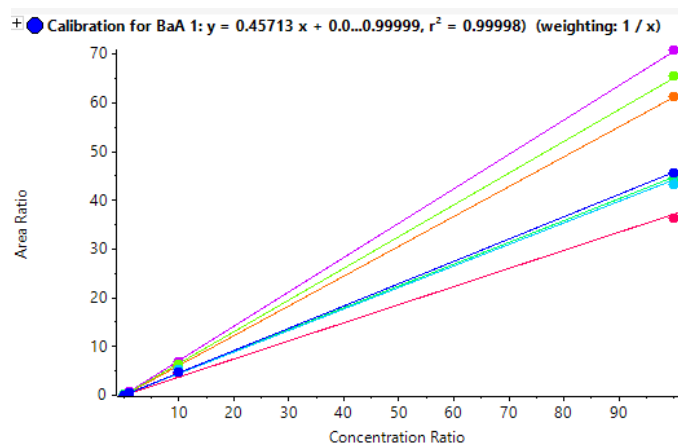


图2. 8种多环芳烃的工作曲线。

### 2. 定量限

浓度为0.5 µg/L的8种多环芳烃PAHs化合物的色谱图(见图3), 高于GB 26411-2010的定量下限2 ng/L。满足国内外标准的要求, 同时可以减少前处理的富集浓缩时间, 节约时间成本。

### 3. 加标回收与重复性

据国际GB 26411-2010的低中高加标量浓度为6 ng/L、12 ng/L、20 ng/L, 利用SCIEX OS-Q软件定量分析, 实验结果表明在水环境样本中方法回收率在80.5-108.1%之间, 相对标准偏差在3.1%以内。因此, 该方法可用于监测水环境中多环芳烃的含量。

## 总结：

- 本实验基于SCIEX Triple Quad™ 5500质谱系统, 建立了LC-MS/MS方法分析水环境中的8种多环芳烃; 结果表明本实验方法分析速度快、检测灵敏度高、定量分析准确。
- 在Analyst® 1.7软件, 使用Scheduled Ionization抗污染及基质干扰能力强, 9.5 min完成一次检测。灵敏度高大大减轻前处理富集浓缩的时间成本。

- 本实验方法远远满足国标GB 26411-2010的最低检出限，因此，本实验方法在检测水环境中多环芳烃方向有着重要的参考意义。

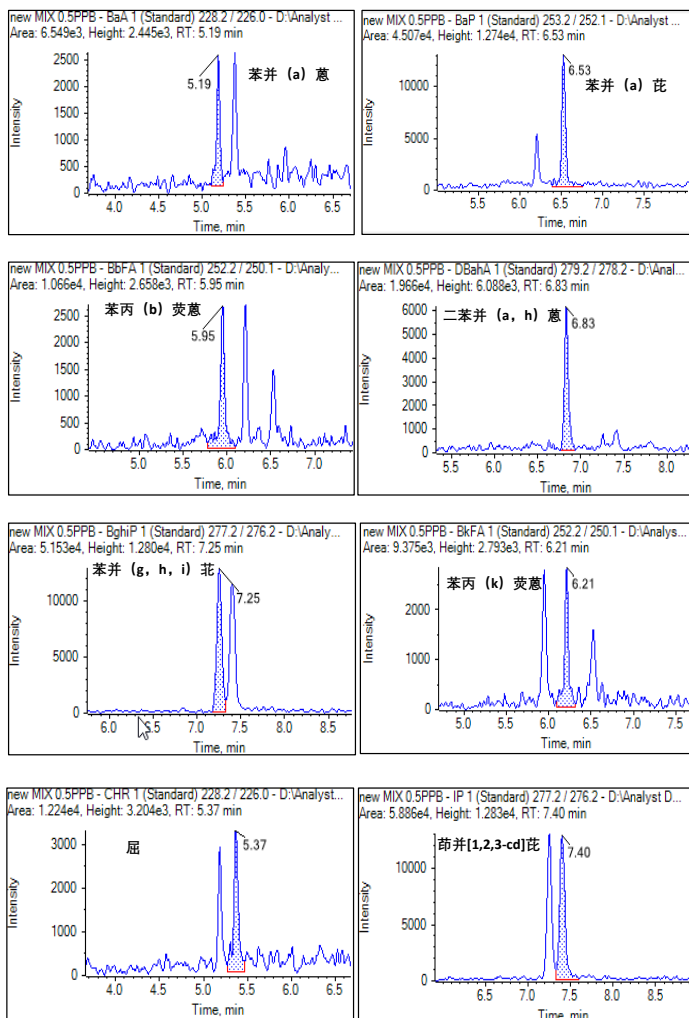


图3. 浓度为0.5ng/mL的8种多环芳烃PAHs的色谱图。

表3. 8种多环芳烃PAHs高中低添加实验。

	回收率 ( n=6 , RSD% )		
	6ng/L	12ng/L	20ng/L
BaA	80.5(2.1)	86.4(2.5)	105.7(1.1)
BaP	90.6(1.5)	95.5(2.6)	95.8(1.6)
BbFA	81.3(2.6)	85.2(3.1)	100.4(2.3)
DBahA	82.7(2.3)	88.3(1.3)	90.5(1.6)
BghiP	87.5(2.2)	80.8(1.5)	98.5(1.8)
BkFA	86.8(2.7)	82.6(1.4)	103.3(1.1)
CHR	103.5(2.8)	90.2(2.4)	105.7(1.9)
IP	101.5(2.2)	89.5(1.3)	108.1(2.4)

### 参考文献：

- [1] Martinez E, Gros M, Lacorte S, et al. Simplified procedures for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, sediments and mussels[J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1047(2): 181-188.
- [2] Hawthorne S B, Grabanski C B, Martin E, et al. Comparisons of Soxhlet extraction, pressurized liquid extraction, supercritical fluid extraction and subcritical water extraction for environmental solids: recovery, selectivity and effects on sample matrix[J]. Journal of Chromatography A, 2000, 892(1): 421-433.

For Research Use Only. Not for use in Diagnostics Procedures.

AB Sciex is operating as SCIEX.

© 2019. AB Sciex. The trademarks mentioned herein are the property of AB Sciex Pte. Ltd. or their respective owners. AB SCIEX™ is being used under license.

RUO-MKT-02-9876-ZH-A



### SCIEX中国公司

北京分公司  
地址：北京市朝阳区酒仙桥中路24号院  
1号楼5层  
电话：010-5808 1388  
传真：010-5808 1390

全国免费咨询电话：800 820 3488, 400 821 3897

上海公司及亚太区应用支持中心  
地址：上海市长宁区福泉北路518号  
1座502室  
电话：021-2419 7200  
传真：021-2419 7333

网址：www.sciex.com.cn

广州分公司  
地址：广州市天河区珠江江西路15号  
珠江城1907室  
电话：020-8510 0200  
传真：020-3876 0835

微博：@SCIEX