

GC×GC-qMS 法定性分析 PM2.5 颗粒物中的有机污染物

摘要: 本文采用全二维气相色谱质谱联用法(GC×GC-qMS)对 PM2.5 颗粒物的有机污染物进行了定性分析。结果表明,全二维气相色谱能够将一维重叠的烷烃、烯烃和多环芳烃类化合物在二维分离,结合岛津 GCMS-QP2010 Ultra 四极杆气质联用仪的 ASSP 高速扫描技术,能够提供准确的定性分析结果。

关键词: 全二维气相色谱质谱联用法 PM2.5 大气细颗粒物

PM2.5, 又称大气细颗粒物, 是对空气中直径小于或等于 2.5 微米的固体颗粒物的总称。PM2.5 颗粒的直径只有头发的 1/10, 可被吸入人体后会直接进入肺部, 并通过气血交换进入血管。

PM2.5 颗粒物具有较强的吸附作用, 其中含有多种有毒有害的化学成分, 成分复杂, 因此, PM2.5 颗粒物会对大气环境造成不良影响, 并危及人体健康。

全二维气相色谱(GC×GC), 是将两根色谱柱以串联的方式结合成二维气相色谱, 第一根柱分离后的组分, 经调制器聚焦后以脉冲方式进入第二柱中进行分离。与一维 GC 相比, GC×GC 具有分辨率高、峰容量大、灵敏度高、分析速度快、族分离效应和瓦片效应等优点, 因而该方法在复杂体系的分析方面具有其它方法无法比拟的优势。

本文采用全二维气相色谱质谱联用法(GC×GC-qMS)对 PM2.5 颗粒物的有机污染物进行了分析, 结果表明, 与统一维 GC 相比, GC×GC-qMS 是分离复杂混合物和分析复杂基体中的目标化合物的有效手段。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津全二维气质联用仪
GCMS-QP2010 Ultra (GC×GC-qMS)

1.2 GCMS分析条件

GC条件

色谱柱:

柱1: Rtx-1 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)

柱2: BPX-50 (2.5 m × 0.1 mm × 0.1 μm)

柱温程序: 60°C(3 min)_2°C/min_300°C(15 min)

载气控制方式: 恒压 (柱压: 200 kPa)

进样口温度: 280°C

调制周期: 7 sec

进样方式: 不分流进样 (1min)

进样量: 1 μL

MS条件

离子化方式: EI

离子源温度: 230°C

色谱-质谱接口温度: 280°C

采集方式: 全扫描Scan

质量范围: 55~365 amu

采样频率: 50 Hz

1.3 样品制备

样品采集于某市工业区, 采样时间为 2012 年 12 月。将采集了 PM2.5 颗粒物的石英滤膜置于 100 mL 锥形瓶中, 加入 50mL 提取溶剂 (丙酮/正己烷, 1:1, 体积比), 超声萃取 30min 后, 将萃取溶剂浓缩并氮吹至 100 μL。转移至进样小瓶, 上机分析。

2.结果讨论

2.1 色谱图

采用 GC×GC-qMS 对 PM_{2.5} 提取液进行分析,得到的二维轮廓图如图 1 所示。通过 GC Image 软件对结果进行分析,共有 3799 个峰被检出。

本实验第一维采用 Rtx-1(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 第二维采用 BPX-50 (2.5 m × 0.1 mm × 0.1 μm) 的柱系统, 能够将各组分按照沸点和极性正交分离, 分离度大大提高, 如图 2。

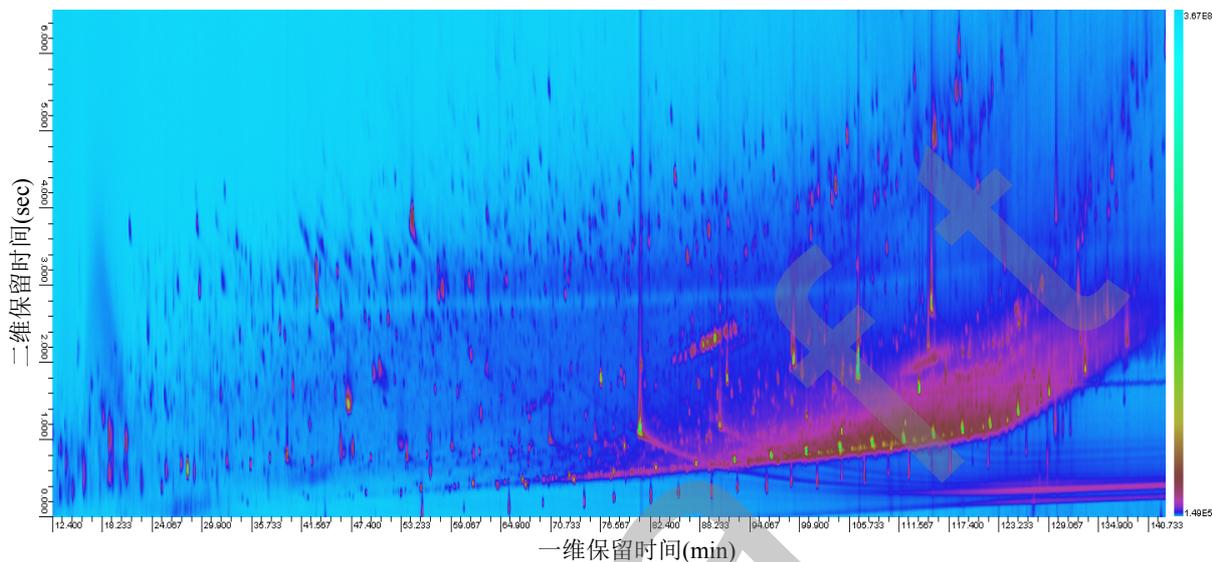


图 1 PM_{2.5} 颗粒物的二维轮廓图

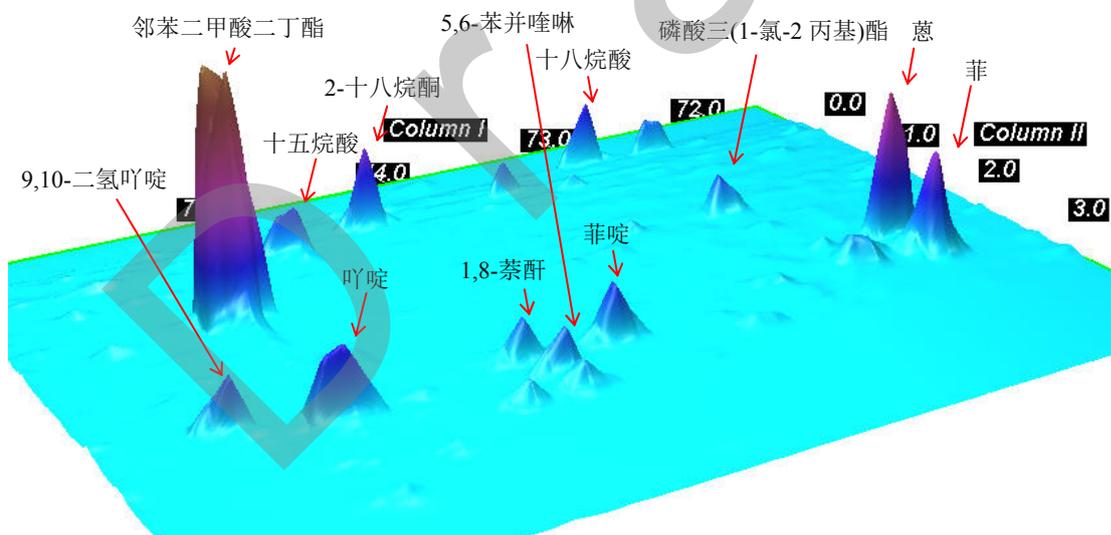


图 2 PM_{2.5} 颗粒物的三维色谱图

2.2 谱库检索结果

考虑到 PM_{2.5} 产生的来源, 主要是日常发电、工业生产、汽车尾气排放等过程中经过燃烧而排放的残留物, 因此, 本实验主要考察 PM_{2.5} 颗粒物中的烷烃、烯烃、多环芳烃类化合物。

烷烃和烯烃类化合物的极性较低, 在第二维色谱柱上较早流出。多环芳烃类化合物第二维保留时间与其稠环数成正比, 在第二根色谱柱上较晚流出, 并与烷烃和烯烃类化合物分离。

结合 NIST11 标准质谱库, 采用 GC Image 软件显示相应化合物的质量色谱图, 各类化合物

的分布如图 2~图 6 所示。

表 1 GC×GC-qMS 对 PM2.5 样品的分析结果

| NO. | 类型 | 定性出的组分数 |
|-----|--------|---------|
| 1 | 烷烃 | 375 |
| 2 | 烯烃、环烷烃 | 210 |
| 3 | 多环芳烃 | 101 |
| 4 | 氧化多环芳烃 | 55 |
| 5 | 杂环化合物 | 41 |

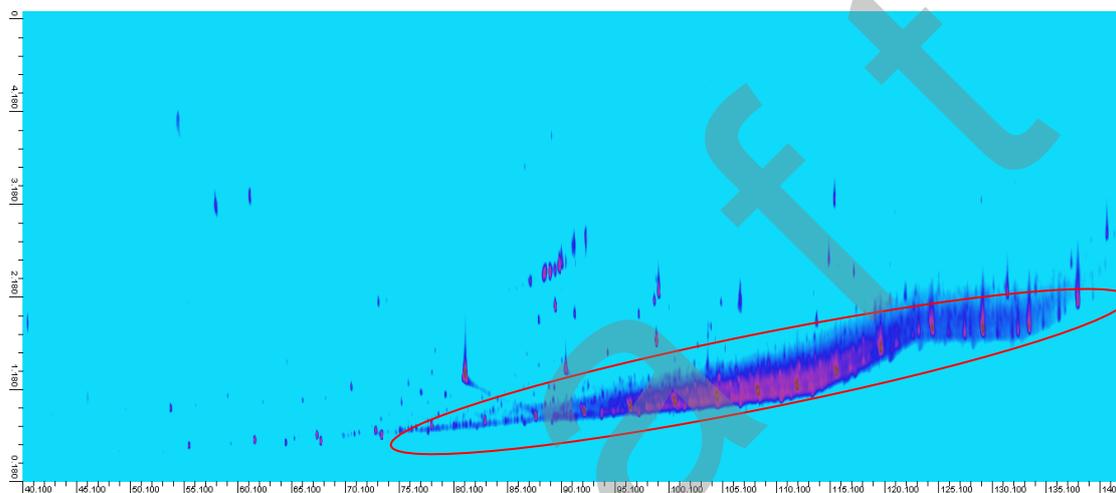


图 3 烷烃、烯烃类化合物的分布

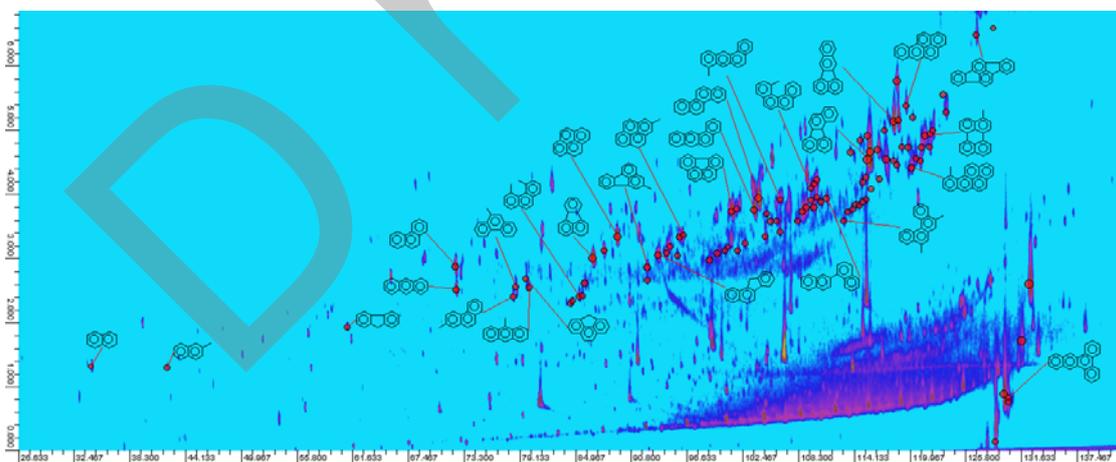


图 4 多环芳烃类化合物的分布（红色 blob 为目标化合物的峰，下同）

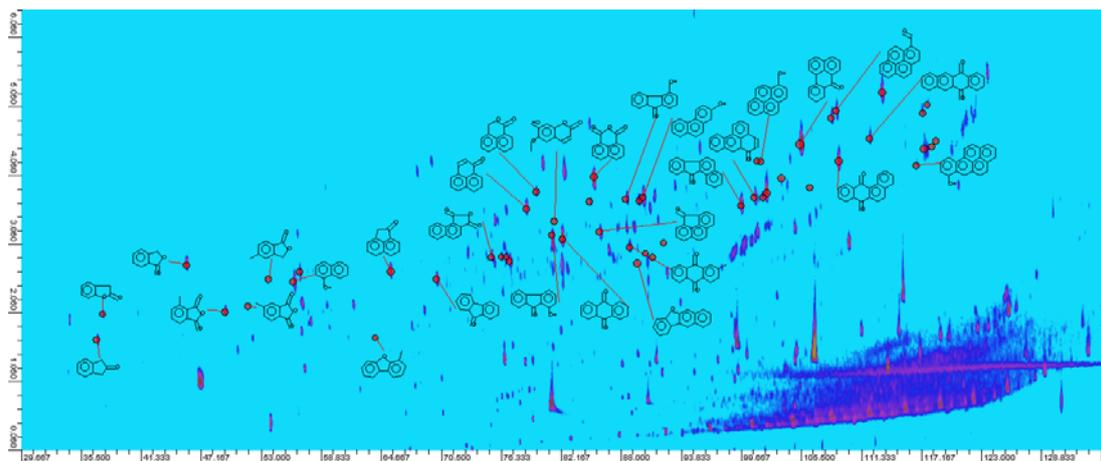


图5 氧化多环芳烃类化合物的分布

3 结论

PM_{2.5} 颗粒物基质复杂，所含有的化合物种类繁多，采用常规的 GCMS 来分析，容易导致色谱峰重叠，部分化合物不能准确定量。而 GC×GC-qMS 具有高灵敏度、高分辨率、高峰容量等特点，在 PM_{2.5} 颗粒物成分分析和形成机理的研究上具有很大的优势。