

加速溶剂萃取 ——气质联用法测定PM2.5中的正构烷烃

车金水 余翀天
赛默飞世尔科技(中国)有限公司

关键词

雾霾; ASE350; ISQ单四极杆气质联用; 源解析

Determination of n-Alkanes in PM2.5 by Accelerated Solvent Extraction- Gas Chromatography - Mass Spectrometry

Key words: Haze; ASE350; ISQ Single Quadrupole GC-MS; Source apportionment

目标

建立一种简单、快速分析PM2.5中正构烷烃的分析检测方法, 以满足《环境空气颗粒物源解析监测技术方法指南》的分析检测要求。

引言

随着环境问题的日益严峻, 各地方政府部门开始采取措施来降低PM2.5排放。为了达到降低PM2.5的目的, 首先需要明确PM2.5的污染源, 才能有的放矢。中国环境监测总站为规范全国环境空气颗粒物来源解析的监测技术, 发布了《环境空气颗粒物源解析监测技术方法指南(试行)》, 其中就包含正构烷烃分析方法。正构烷烃的主要来源是燃料及植物的燃烧, 通过测定PM2.5中各正构烷烃分布, 用于指示污染来源的目的, 如化石燃料、高等植物等。

本方法参考《环境空气颗粒物源解析监测技术方法指南(试行)》, 采用加速溶剂萃取-气质联用法测定PM2.5中的正构烷烃, 方法前处理简单快速, 仪器检测灵敏度高。

仪器

Thermo Scientific™ ISQ单四极杆气质联用仪, 包括:

- TRACE 1310气相色谱, 配分流不分流进样口
- ISQ LT单四极杆质谱
- AS1310自动进样器

Thermo Scientific™ TraceFinder 3.2数据处理系统

Thermo Scientific™ Dionex™ ASE™ 350加速溶剂萃取, 配10 mL不锈钢萃取池(P/N 068087), 60 mL收集瓶(P/N 048784)

Thermo Scientific™ Reacti-Therm 氮吹仪(PN: 1003290002-00)



耗材

Thermo Scientific™ 硅藻土(1 kg)(P/N 062819)
Thermo Scientific™ 纤维素膜(27 mm)(P/N 068093)

试剂与标准品

C8-C40正构烷烃混合标准品(1000 mg/L)购自上海安谱科学仪器有限公司;

正己烷(C₆H₁₄), HPLC级(Fisher Scientific P/N H302-4), 二氯甲烷(CH₂Cl₂), HPLC级(Fisher Scientific P/N 400142)

标准溶液的制备

C8-C40正构烷烃标准品储备液: 取C8-C40正构烷烃标准品混合标准溶液适量, 用正己烷稀释至10 mg/L。

工作曲线溶液: 取C8-C40正构烷烃标准品储备液适量, 分别配置10.0、20.0、50.0和100.0、200.0、500.0和1000.0 μg/L的工作曲线。

样品采集

参考标准HJ646-2013: 采用MTL公司的石英滤膜采集PM2.5颗粒物, 采样流量为100L/min, 采样时间为24h。样品采集完成后避光于4℃以下保存。

样品前处理

取样品石英滤膜一张,小心用镊子卷成圈,置于底层垫有纤维素膜的萃取池(10mL)中,加入适量硅藻土,按下列加速溶剂萃取条件萃取。萃取完成后萃取液氮吹浓缩至近干,用正己烷定容至1 mL,直接GC/MS分析。

ASE条件

萃取溶剂: 二氯甲烷:正己烷=2:1(V:V)
 系统压力: 1500 psi
 萃取温度: 120 °C
 加热时间: 5 min
 静态萃取时间: 5 min
 循环次数: 2
 冲洗体积: 60%
 吹扫时间: 90 s
 萃取池大小: 10 mL
 总时间消耗: 20 min
 总溶剂消耗: 20 mL

GC条件

色谱柱: Thermo Scientific™ TG-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm, PN: 26098-1420)
 升温程序: 40 °C (10 min), 6 °C/min to 320 °C (15 min)
 载气: 高纯氦(99.999%), 横流模式, 流速: 1.0 mL/min
 进样口: 进样口温度: 300 °C; 分流进样; 分流比: 5:1
 进样量: 1 μL

MS条件

离子源温度: 300 °C
 传输线温度: 300 °C
 灯丝电流: 25 μA
 离子化方式: EI, 70 eV
 扫描方法: SIM模式扫描, 扫描离子为: m/z43、57、71、85

结果与讨论

标准品色谱图

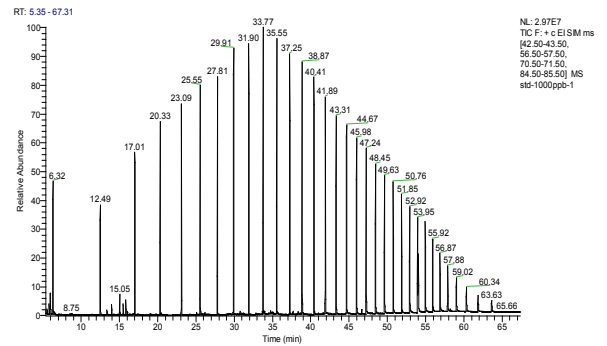


图1 标准溶液选择离子流图(1000 μg/L)

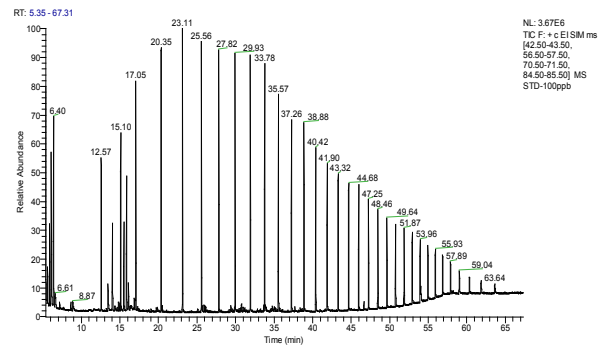


图1 标准溶液选择离子流图(100 μg/L)

线性、检出限及RSD

配置混合标准溶液,浓度分别为10.0、20.0、50.0和100.0、200.0、500.0和1000.0 μg/L,采用上述方法分别进样分析,考察各组分的线性。实验结果表明33种组分在10.0-1000.0 μg/L线性关系良好,线性相关系数均大于0.995(见表2)。对100.0 μg/L标准容易让连续进样8针,RSD在0.73-4.19%之间,重复性良好。各组分仪器检出限在0.01-10.0 μg/L之间(见表1)。

表1 方法学数据

序号	化合物	保留时间/min	相关系数	检出限/μg/L	RSD/%	加标回收率/ng		
						50.0	100.0	150.0
1	C8	6.39	0.9987	0.25	2.21	58.82	79.63	85.93
2	C9	12.57	0.9995	0.20	2.29	61.87	72.21	93.76
3	C10	17.05	0.9995	0.20	2.05	59.13	71.72	96.26
4	C11	20.34	1.000	0.10	2.74	59.42	90.85	103.28
5	C12	23.10	0.9999	0.10	2.81	70.88	71.80	93.27
6	C13	25.56	0.9992	0.10	2.54	67.07	95.25	112.38
7	C14	27.82	0.9990	0.05	2.44	73.89	77.48	93.41
8	C15	29.92	0.9983	0.02	2.83	86.31	84.45	96.82
9	C16	31.91	0.9983	0.01	2.35	87.27	70.54	99.66
10	C17	33.78	0.9976	0.01	2.54	78.30	64.33	99.60
11	C18	35.56	0.9963	0.05	2.28	84.08	65.21	101.26
12	C19	37.25	0.9975	0.10	1.75	68.63	75.45	90.07

13	C20	38.87	0.9963	0.10	1.68	77.65	61.12	100.58
14	C21	40.41	0.9951	0.25	1.88	65.13	73.73	89.74
15	C22	41.89	0.9974	0.30	1.67	75.59	79.05	99.17
16	C23	43.31	0.9959	0.25	1.67	72.76	76.99	98.37
17	C24	44.67	0.9956	0.25	1.61	102.10	73.73	108.35
18	C25	45.98	0.9968	0.50	1.39	69.19	60.16	91.83
19	C26	47.24	0.9961	0.50	1.76	70.47	79.06	101.66
20	C27	48.46	0.9957	0.60	1.66	62.86	61.17	94.85
21	C28	49.63	0.9991	0.80	1.60	68.91	79.90	94.03
22	C29	50.76	0.9979	1.00	1.27	63.50	63.00	98.65
23	C30	51.86	0.9975	1.00	1.74	65.68	68.27	95.08
24	C31	52.92	0.9894	1.00	1.21	70.00	61.05	96.93
25	C32	53.95	0.9953	1.00	3.46	68.57	69.74	99.17
26	C33	54.95	0.9979	1.00	0.73	80.14	71.42	97.36
27	C34	55.93	0.9965	1.00	1.47	67.34	67.31	96.19
28	C35	56.87	0.9983	1.00	1.22	67.88	85.73	100.64
29	C36	57.89	0.9962	1.50	1.01	82.99	75.71	99.12
30	C37	59.03	0.9979	2.50	2.80	79.88	78.02	96.93
31	C38	60.35	0.9953	2.50	1.88	87.65	75.04	101.59
32	C39	61.86	0.9939	10.0	2.78	100.48	93.84	108.10
33	C40	63.64	0.9959	10.0	4.19	103.19	115.79	107.91

空白加标回收

本实验采用空白石英滤膜进行加标回收率实验，加标量为50.0、100.0、150.0ng，经过ASE萃取后浓缩定容至1mL，用于考察33种正构烷烃的加标回收情况。实验结果表明各组分的加标回收率均在58.82-115.79%之间，满足《环境空气颗粒物源解析监测技术方法指南》检测的要求（表1）。

实际样品测定

本实验实际样品由某环境监测站提供，总共5个样品（样品采集速率100L/min。采集24h）。按照本方法进行分析检测。实验结果表明，5个样品中均不同程度含有正构烷烃（见表2）。

表2 样品中正构烷烃检测结果/ng

序号	化合物	S1	S2	S3	S4	S5
1	C8	20.2	28.4	125.9	22.8	N.D
2	C9	1.2	1.6	6.0	2.4	N.D
3	C10	7.6	20.1	34.9	12.7	37.7
4	C11	0.7	0.5	9.5	0.4	2.7
5	C12	2.4	3.2	39.8	2.5	7.0
6	C13	5.2	6.1	103.5	7.8	16.2
7	C14	14.4	15.5	120.5	25.3	36.6
8	C15	31.2	32.0	197.5	58.1	81.6
9	C16	113.3	70.2	223.5	156.6	204.4
10	C17	175.0	83.0	277.9	238.3	294.4
11	C18	97.1	40.6	171.7	117.2	143.9
12	C19	37.1	19.4	133.1	39.7	55.0
13	C20	28.2	21.5	166.8	49.5	85.4
14	C21	64.2	34.8	205.3	154.8	156.2
15	C22	231.9	115.0	727.8	541.4	676.9
16	C23	424.1	254.4	479.3	1168.9	2061.8
17	C24	465.1	320.1	2140.2	1416.7	2417.7

18	C25	453.1	386.3	622.3	1534.1	2831.1
19	C26	372.7	301.2	671.3	1090.1	2097.6
20	C27	419.4	345.3	557.7	1505.7	2324.7
21	C28	208.6	171.0	334.6	1283.8	1117.8
22	C29	414.7	347.6	572.8	1367.5	2531.2
23	C30	129.8	118.8	1040.2	409.2	722.0
24	C31	259.7	242.4	292.8	643.0	1146.3
25	C32	70.2	68.5	52.0	183.4	279.6
26	C33	86.7	120.2	109.2	249.3	413.2
27	C34	45.2	47.8	N.D	142.6	238.9
28	C35	45.9	61.5	102.2	108.2	223.0
29	C36	36.8	33.0	180.3	89.3	133.1
30	C37	21.3	22.9	276.9	54.5	87.3
31	C38	25.0	21.0	N.D	39.6	102.8
32	C39	22.8	17.0	439.1	44.0	124.6
33	C40	12.6	N.D	N.D	37.0	80.8

N.D: 未检出

结论

本文采用加速溶剂萃取-气质联用法 (ASE-GC/MS) 测定PM2.5中的正构烷烃, 样品前处理只需要20min即可完成, 具有时间消耗少、试剂消耗量少、并且操作简单、回收率高等优点。同时, ISQ单四极杆质谱为检测正构烷烃提供超高的灵敏度、检出限, 能够满足PM2.5中痕量的正构烷烃的检测需求。

赛默飞世尔科技(中国)有限公司

免费服务热线: 800 810 5118
400 650 5118 (支持手机用户)

ThermoFisher
 S C I E N T I F I C