“空气中 16 种多环芳烃测定-气相色谱三重四级杆质谱法”验证报告

委托单位：北京市疾病预防控制中心

验证单位：北京市通州区疾病预防控制中心

验证依据：职业卫生标准制定指南 第 4 部分：工作场所空气中化学物质测定方法》（GBZ/T 210.4-2008）

方法验证内容：

一、仪器和试剂：

1 试剂和材料

除另有说明外，本方法所用试剂均为色谱纯。

1.1 试剂

1.1.1 环己烷（C_6H_{12}）：色谱纯。

1.1.2 甲醇（CH_3OH）：色谱纯。

1.2 标准品

1.2.1 16 种多环芳烃标准溶液：ρ =500mg/L，美国 O2Si 公司。

1.2.2 6 种内标标准溶液：ρ =4000mg/L，中国坛墨质检。

1.3 标准溶液配制

1.3.1 混合标准使用液:准确吸取 16 种多环芳烃标准溶液 0.20mL 于 50mL 容量瓶中，用甲醇配制为 2.00mg/L 的混合标准使用液。

1.3.2 混合内标中间液:准确吸取混合内标标准溶液 0.25 mL 于 10mL 容量瓶中，用甲醇配制为 100.0mg/L 的混合内标中间液。

1.3.3 混合内标使用液:准确吸取 100.0mg/L 的混合内标中间液 0.50mL 于 50mL 容量瓶中，用甲醇配制为 1.00mg/L 的混合内标使用液。

1.3.4 混合标准系列液:分别准确吸取一定量的混合标准使用液和混合内标使用液，用甲醇配制 16 种多环芳烃浓度为: 10μg/L，20μg/L，50μg/L，100μg/L，200μg/L，500μg/L，1000μg/L 的混合标准系列，内标浓度为 20μg/L。

1.4 材料

1.4.1 玻璃纤维滤膜（2μm，37mm）串联 XAD-2 固体吸附器（100/50mg），或市售同类型采样器。

2 仪器

2.1 气相色谱-三重四级杆质谱联用仪：配电子轰击离子源（EI）：GCMS-TQ8050。

2.2 采样泵：EM-5000 深圳国际仪器有限公司。

2.3　超声清洗仪：KQ-250B 昆山超声仪器有限公司

2.4　旋涡混合器。

2.5　仪器分析条件

2.5.1　气相色谱条件

a)　色谱柱：Rxi-5Sil MS（30m×0.25mm×0.25μm）

b)　进样口温度：280℃，不分流高压（250kPa）进样；

c)　柱温：起始温度 50℃，保持 2min，以升温速率 20℃/min 升温至 180℃，保持 0min，2.5℃/min 升温至 290℃，保持 2.5min，总运行时间 55min；

d)　进样量：1.0μL，柱流量：1.00mL/min；

e)　线速度：40μL/min（恒线速进样）；

f)　载气：氦气；

g)　吹扫：3.0mL/min；

2.5.2　质谱条件

a)　离子化进样方式：EI；

b)　离子源温度：230℃；

c)　接口温度：280℃；

d)　检测器电压：相对于调谐电压+0.6KV；

e)　质量扫描范围：45～500；

f)　溶剂延迟时间：4.5min；

g)　数据采集模式：多反应监测模式（MRM）；

h)　16 种目标化合物及 6 种内标物色谱峰的质谱和标准溶液特征离子质量色谱图见下表。

表 1 目标化合物及内标物的主要质谱参数

出峰顺序	目标化合物	定量内标	定量离子对（CV）	定性离子对（CV）	
1	1，4-二氯苯-D_4（I-1）		150.00>115.10(24)	150.00>78.10(24)	115.00>78.10(18)
2	萘-d_8（I-2）		136.00>108.10(18)	136.00>134.20(18)	136.00>84.10(24)
3	萘	2	128.00>102.10(18)	128.00>78.10(18)	128.00>76.10(27)
4	苊烯	2	152.00>150.10(27)	152.00>126.10(27)	152.00>102.10(27)
5	苊-d_{10}（I-3）		164.00>162.20(15)	162.00>160.20(18)	164.00>160.20(27)
6	苊	3	153.00>151.10(27)	76.00>63.00(6)	153.00>127.10(27)
7	芴	3	166.00>164.20(30)	166.00>115.20(30)	166.00>139.20(30)
8	菲-d_{10}（I-4）		188.00>160.10(24)	188.00>158.10(27)	188.00>184.20(27)
9	菲	4	178.00>152.10(21)	178.00>176.10(27)	176.00>150.10(21)
10	蒽	4	178.00>152.10(21)	178.00>176.10(27)	176.00>150.10(18)
11	荧蒽	4	202.00>200.10(27)	202.00>152.10(27)	203.00>201.10(27)
12	芘	4	202.00>200.10(30)	200.00>198.10(30)	200.00>150.10(27)
13	苯并[a]蒽	4	228.00>226.10(27)	226.00>224.10(30)	229.00>227.10(27)
14	䓛-d_{12}（I-5）		240.00>236.20(27)	240.00>238.10(27)	236.00>232.10(30)
15	䓛	5	228.00>226.10(30)	226.00>224.10(27)	229.00>227.10(30)
16	苯并[b]荧蒽	5	252.00>250.10(30)	126.00>113.10(9)	250.00>248.0(27)
17	苯并[k]荧蒽	5	252.00>250.10(30)	126.00>113.10(9)	250.00>248.0(36)
18	苯并[a]芘	5	252.00>250.10(30)	250.00>248.00(33)	253.00>251.10(27)
19	苝-d_{12}（I-6）		264.00>260.10(30)	264.00>235.90(30)	260.00>256.20(30)

出峰顺序	目标化合物	定量内标	定量离子对（CV）	定性离子对（CV）	
20	茚并[1,2,3-cd]	6	276.00>273.90(39)	138.00>125.10(9)	274.00>271.90(36)
21	二苯并[a,h]蒽	6	278.00>276.10(27)	276.00>274.10(27)	139.00>126.00(9)
22	苯并[G,H,I]苝	6	276.00>273.90(39)	138.00>125.10(9)	274.00>272.00(33)

二、验证结果：

1、标准曲线　采用内标法进行测定。使用环己烷配制 16 种 PAHs 的标准系列，取 1μL 进样，在气相色谱-三重四极杆优化后的仪器分析条件下分别进样混合标准系列溶液，测定保留时间和峰面积，每个浓度重复测定 3 次，以目标物峰面积与对应内标物峰面积比为纵坐标，目标物浓度与内标物浓度比为横坐标，绘制标准工作曲线。

2、检出限与最低检出浓度　使用浓度为 50μg/L 的 PAHs 标准溶液重复测定 10 次，用标准差法计算方法的检出限(进样量 1μL)，以采样体积 30L 计算该方法的最低检出浓度。

3、精密度 取串联采样管，分为 3 组，每组 6 支，将采样管中的玻璃纤维滤膜及 XAD-2 大孔树脂前段分别取出，去静电后放入样品瓶中，分别加入低、中、高三个浓度的 16 种多环芳烃标液，放置一天后超声提取后测定其浓度并计算相对标准偏差(RSD)来评价方法精密度。

4、准确度 本实验采用样品加标回收法来评价所建立方法的准确度。在 6 份模拟现场样品的解吸液中加入一定量的 16 种 PAHs 标准溶液后进行检测，测定其浓度并计算平均回收率，结果见下表。

表 2 方法的标准曲线方程、检出限、最低检出浓度、精密度和准确度

组分名称	标准曲线方程	相关系数	检出限 (μg/L)	最低检出浓度 (ng/m^3)	精密度 (%)	准确度 (%)
萘	Y = 0.9034X + 0.145	0.9998	19.1	6.4	1.06~6.90	82~110
苊烯	Y = 1.587X + 0.811	0.9996	10.9	3.6	2.66~8.93	82~110
苊	Y = 0.707X + 0.366	0.9996	11.1	3.7	3.46~17.26	87~109
芴	Y = 0.808X + 0.404	0.9996	11.5	3.8	2.94~16.40	93~110
菲	Y = 0.988X + 0.963	0.9991	10.9	3.6	6.04~17.30	89~114
蒽	Y = 0.807X + 0.689	0.9996	6.28	2.1	2.70~15.41	86~109
荧蒽	Y = 2.284X + 1.356	0.9997	5.04	1.7	3.08~14.07	84~110
芘	Y = 2.449X + 1.510	0.9996	4.65	1.6	2.62~13.43	84~109
苯并[a]蒽	Y = 2.664X - 0.552	0.9992	28.7	9.6	3.91~10.31	86~110
䓛	Y = 1.353 + 0.746	0.9995	3.4	1.1	0.55~7.24	94~115
苯并[b]荧蒽	Y = 1.019X - 0.370	0.9989	14.3	4.8	1.72~6.66	86~109
苯并[k]荧蒽	Y = 1.009X - 0.362	0.9989	13.9	4.6	2.04~6.58	85~109

苯并[a]芘	Y = 0.832X - 0.646	0.9980	8.8	2.9	2.61~12.46	86~110
茚并[1,2,3-cd]	Y = 0.658X - 0.003	0.9991	26.0	8.7	2.77~14.34	94~117
二苯并[a,h]蒽	Y = 0.895X -0.048	0.9989	26.0	8.7	2.89~14.58	92~112
苯并[G,H,I]苝	Y = 0.630X - 0.027	0.9989	28.8	9.6	3.20~15.30	89~111

三、 验证结论：

通过对方法的各项性能指标进行验证，结果表明，各项试验指标与原标准方法报批稿相符，并能满足 GBZ/T210.4-2008 工作场所空气中化学物质测定方法制定指南中的要求。