



## 全二维气相色谱-质谱法定性分析燃煤飞灰中的多环芳烃及其同源物

潘 怡 林长青\*

(上海市普陀区环境监测站, 上海, 200062)

**摘 要** 采用索氏萃取,全二维气相色谱-质谱联用法分析燃煤飞灰的分析方法,并从中定性出多环芳烃、氧化多环芳烃和含杂原子多环芳烃的分析方法.结果表明,全二维气相色谱较常规气相色谱具有更大的峰容量、更高的分辨率和灵敏度,结合岛津 GCMS-QP2010 Ultra 气质联用仪的 ASSP 高速扫描技术,能够为复杂样品的测定提供准确的分析结果.

**关键词** 定性分析,全二维气相色谱-质谱,飞灰,多环芳烃.

在我国能源消费总量中,煤炭占主导地位.根据 2013 年国家能源局初步统计,煤炭消费占我国一次能源消费的比重为 65.7%.在煤炭燃烧过程中会生成多种污染物,其中多环芳烃由于对人类健康有致癌、致畸、致突变作用而倍受关注.全二维气相色谱(GC×GC),是将两根色谱柱以串联的方式结合,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.

本文采用全二维气相色谱质谱联用法(GC×GC-qMS)分析了燃煤飞灰化学成分的分析方法,并定性出其中的多环芳烃、氧化多环芳烃和含杂原子多环芳烃.结果表明,与传统 GC-MS 相比,GC×GC-qMS 是分离鉴定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 实验仪器与试剂

全二维气相色谱质谱联用仪(GCMS-QP2010 Ultra,日本岛津公司),配 ZX1-GC×GC 冷喷调制器(美国 Zoex 公司).丙酮、正己烷均为色谱纯.

#### 1.2 样品前处理

燃煤飞灰取于某发电厂.将 1 g 飞灰样品置于纸筒中,加入 80 mL 提取溶剂(丙酮/正己烷,1:1,体积比),索氏萃取 5 h 后,将萃取溶剂浓缩并氮吹至 0.5 mL.转移至进样小瓶,上机分析.

#### 1.3 仪器条件

**色谱条件** 色谱柱系统:柱 1 采用 Rtx-1(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),柱 2 采用 BPX-50(2.5 m × 0.1 mm × 0.1 μm);柱温程序:60 °C 恒温 3 min,然后以 2 °C·min<sup>-1</sup> 的速率升至 300 °C,保持 15 min;载气:高纯氦气;载气控制方式:恒压 220 kPa;吹扫流量:3 mL·min<sup>-1</sup>;进样口温度:280 °C;进样量:1 μL;调制器为液氮冷喷调制器,调制周期:7 s;

**质谱条件** 离子化方式:EI 电子轰击电离;离子源温度:230 °C;色谱-质谱接口温度:280 °C;溶剂延迟时间:8 min;采集方式:全扫描 Scan;质量范围:50—450 amu;扫描速度:20000 amu·s<sup>-1</sup>;采集频率:50 Hz.

### 2 结果与讨论

#### 2.1 GC×GC 色谱柱系统的选择

考虑到飞灰的主要成分为多环芳烃及其同源物,因此,本实验第一维色谱柱固定相为 100% 聚二甲基硅氧烷,能将分析物按照沸点的高低进行初步分离.第二维固定相为 50% 聚二甲基硅氧烷和 50% 聚二苯基硅氧烷,能将第一维的组分按照稠环数进一步分析.

#### 2.2 定性检索结果

参照 1.3 的条件对提取液进行分析,得到样品的 GC×GC 二维轮廓图如图 1 所示.结合 Nist11 标准谱库和空白试验进

\* 通讯联系人, E-mail: 13681803419@163.com

行定性,结果表明,烃类化合物、多环芳烃、氧化多环芳烃、含杂原子多环芳烃类化合物是其主要成分。

### 2.3 多环芳烃类化合物

多环芳烃所含的稠环数越多,沸点越高,第一维保留时间越大.而在第二维 50%聚二苯基硅氧烷/50%聚二甲基硅氧烷色谱柱上,因多环芳烃和固定相之间存在  $\pi$ - $\pi$  电子云作用,稠环数越多,第二维保留时间越大。

甲基的引入,增加了多环芳烃的分子量和沸点,第一维保留时间会增加.但甲基会破坏多环芳烃的平面结构,降低苯环间  $\pi$ - $\pi$  电子云作用,第二维保留时间反减少。

根据以上出峰规律,共定性出 94 种多环芳烃类化合物,色谱图如图 2.其中具有类似结构的多环芳烃,如同分异构体,出峰位置接近,有着明显的族分离及瓦片效应。

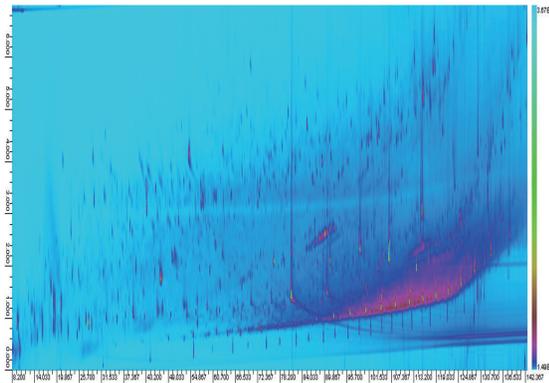


图 1 飞灰样品的色谱图

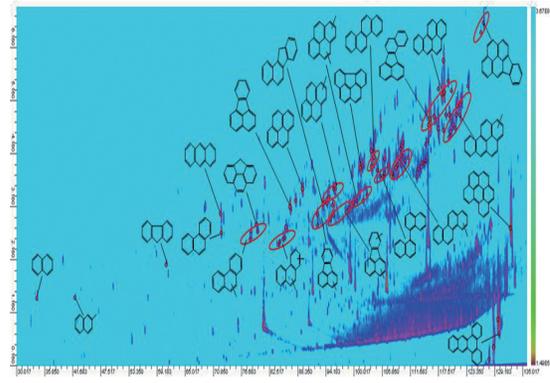


图 2 多环芳烃类化合物的出峰谱图

### 2.4 氧化多环芳烃、含杂原子多环芳烃类化合物

氧化多环芳烃、含杂原子多环芳烃都来源于化石燃料的不完全燃烧.同时,自然界中的多环芳烃可经光化学催化生成氧化多环芳烃.本次实验共定性出 47 种氧化多环芳烃,35 种含杂原子多环芳烃,具体见图 3 和图 4,其特征离子详见表 1。

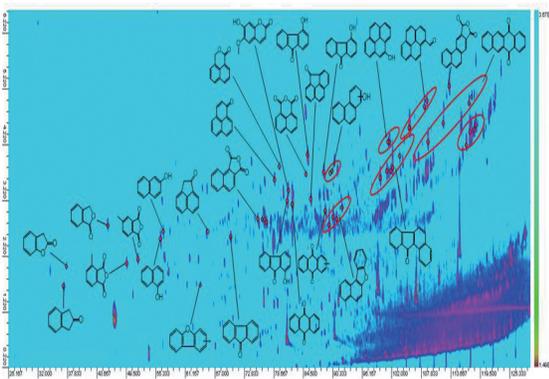


图 3 氧化多环芳烃类化合物的分布

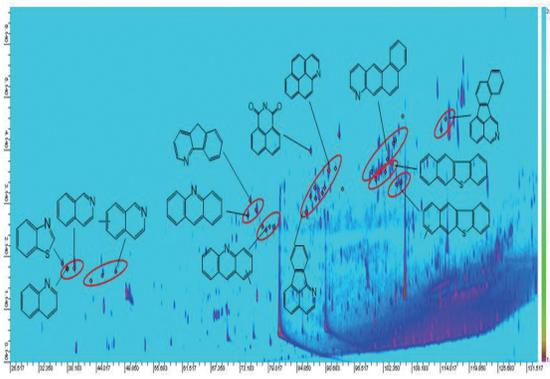


图 4 含杂原子多环芳烃类化合物的分布

表 1 各类化合物的特征离子

化合物类型	特征离子 (m/z)
多环芳烃	128, 142, 166, 178, 192, 202, 206, 216, 226, 228, 240, 242, 252, 256, 266, 276, 278
氧化多环芳烃	144, 180, 182, 184, 192, 196, 198, 204, 208, 218, 222, 230, 242, 258, 268
含杂原子多环芳烃	129, 135, 143, 167, 179, 193, 195, 197, 203, 218, 227, 234, 248, 253

## 3 结论

本文采用全二维气相色谱-质谱连用法分析燃煤飞灰中多环芳烃及其同源物,该方法能够将目标物实现正交分离.此外,对照 Nist11 谱库及二维色谱图提供的沸点和结构信息,定性结果将更加可靠。