

# 气相色谱 - 质谱法检测涂料中的多环芳烃

## GCMS-131

**摘要:** 建立了气相色谱 - 质谱法 (GCMS) 检测涂料中多环芳烃的方法。样品经乙酸乙酯提取, 硅胶层析柱净化后, 用 GCMS 分离和检测。多环芳烃在 5~100  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内标准曲线线性良好, 相关系数均在 0.999 以上, 样品加标回收率在 76.4~110.3% 之间, 样品加标连续 5 次进样, 峰面积 RSD 值均小于 5.0%, 精密度良好。

**关键词:** 气相色谱 - 质谱多环芳烃涂料

多环芳烃指分子中含有两个以上苯环的碳氢化合物, 是一类典型的持久性有机污染物, 通常存在于石化产品、橡胶、塑胶、润滑油、防锈油、涂料、不完全燃烧的有机化合物等物质中。此类物质容易在环境中聚积, 在水中溶解度低, 通常不易燃烧。经动物研究者研究表明, 多环芳烃 (PAHs) 会引起包括肺癌、胃癌或皮肤癌在内的癌症, 那些长时间呼吸及接触多环芳烃 (PAHs) 的人被发现染上癌症。因而, 全球对多环芳烃 (PAHs) 的关注越来越高。

消费品中的多环芳烃 (PAHs) 主要是污染所致, 柔软和深颜色的聚合体, 油漆和涂料一般被认为是含 PAHs 的高风险物料。目前已经发现的 PAHs 超过 100 多种, 已经确认致癌的有 30 多种, 其中苯并芘 (BaP) 的致癌性最强, 限制也更严格。主要有 16 个被怀疑有致癌作用的 PAHs 被禁用。

涂料是国民经济的配套工程材料, 随着空间、海洋、环保、能源、信息等高技术的发展, 要求和呼唤涂料工业有相应的发展, 特别是参与国际竞争。因此做好涂料的质量监控, 特别是强致癌物质多环芳烃等有毒有害物质的检测非常有必要。

本文采用岛津 GCMS-QP2010Ultra, 建立一种分析涂料中多环芳烃的方法, 方法简单方便, 能够有效的监测涂料中多环芳烃的含量。

## 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 GCMS-QP2010Ultra 气相质谱联用仪

### 1.2 分析条件

色谱柱: Rtx-5ms 30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$

柱温: 90 $^{\circ}\text{C}$  (1 min) 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  180 $^{\circ}\text{C}$  5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

300 $^{\circ}\text{C}$  20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  320 $^{\circ}\text{C}$  (2 min)

进样口温度: 260 $^{\circ}\text{C}$

流速控制方式: 恒线速度方式

线速度: 40 mL/min

进样方式: 分流

分流比: 20:1

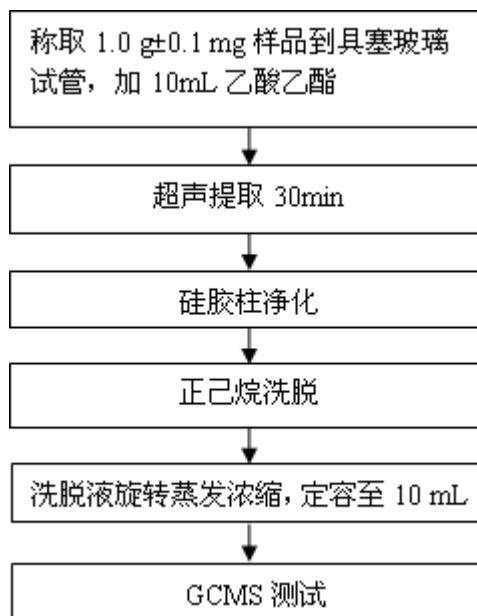
离子化方式: EI

离子源温度: 250 $^{\circ}\text{C}$

色谱质谱接口温度: 280 $^{\circ}\text{C}$

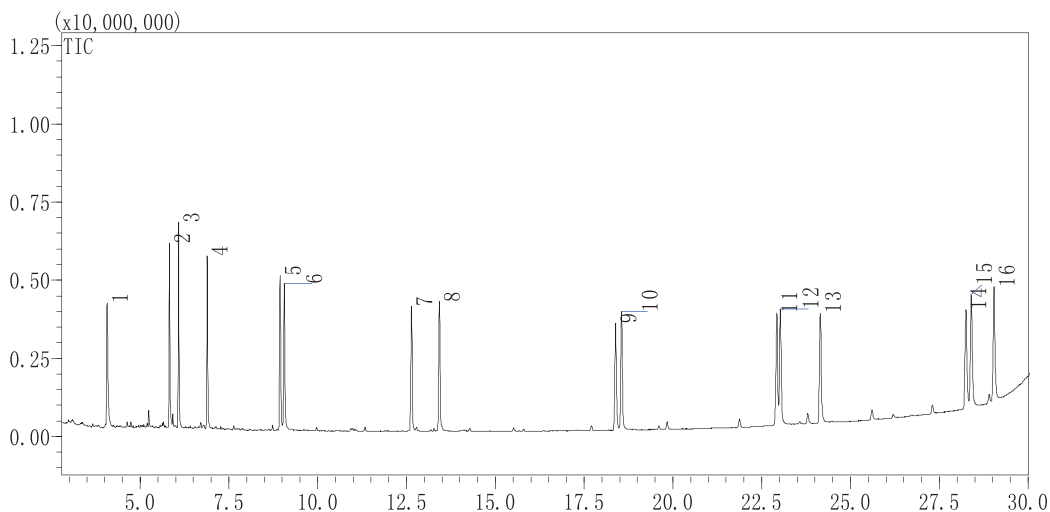
SIM 采集模式

## 样品前处理



## 结果与讨论

### 3.1 多环芳烃标准溶液谱图

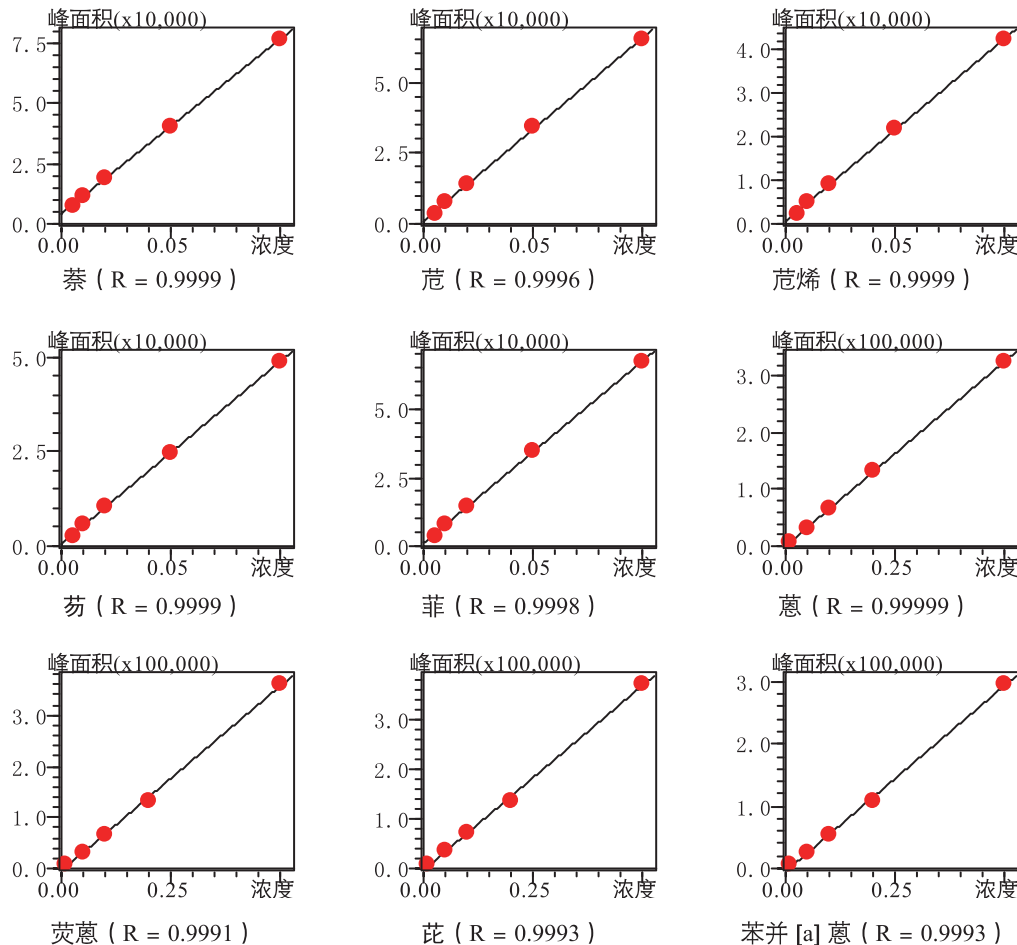


1 萘, 2 芴烯, 3 芴, 4 芘, 5 菲, 6 蒽, 7 荧蒽, 8 芘, 9 苯并[a]蒽, 10 屈, 11 苯并[b]荧蒽,  
 12 苯并[k]荧蒽, 13 苯并[a]芘, 14 茚并[1,2,3-cd]芘, 15 二苯并[a,h]蒽, 16 苯并[g,h,i]芘

图 1 多环芳烃标准溶液 TIC 图

### 3.2 标准曲线

分别配制 5、10、20、50、100  $\mu\text{g/L}$  的多环芳烃混合标准溶液, 取 1  $\mu\text{L}$  进样, 以 SIM 方式采集, 各组分监测离子见表 1, 各组分标准曲线及线性相关系数图 2 所示。



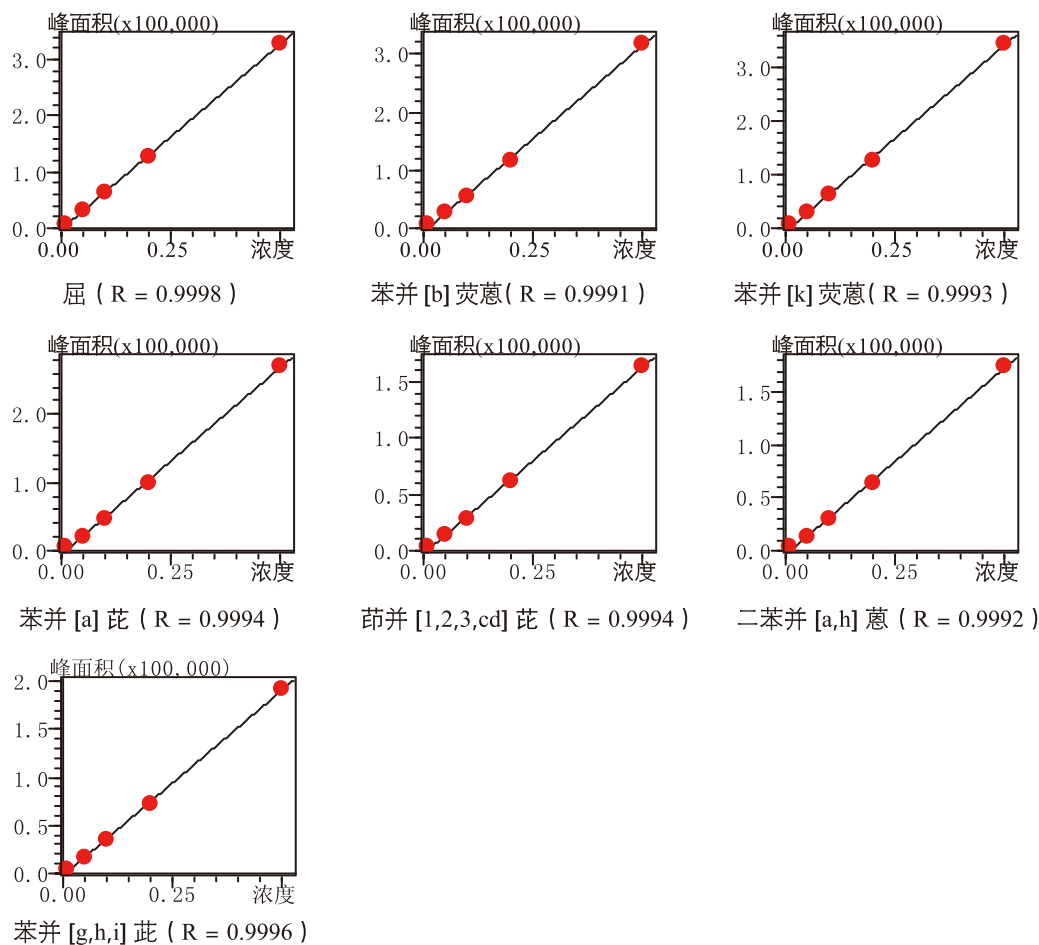


图2 多环芳烃标准曲线

### 3.3 重现性结果

称取 1 g 样品，加入一定量的标液，经乙酸乙酯提取后，连续测定 5 次，峰面积重现性结果如表 2 所示。

表 2 峰面积重现性数据

No.	组分名称	1	2	3	4	5	RSD(%)
1	萘	4499161	4182032	4536784	4333357	4615005	3.9
2	芴烯	149372	141032	153008	145840	155287	3.8
3	芴	94700	89400	97402	92905	98542	3.9
4	芴	107616	102701	110579	106543	111844	3.3
5	菲	158194	153599	161988	159093	164243	2.5
6	蒽	141940	136883	144468	143143	148827	3.0
7	荧蒽	142539	140109	145928	144271	145920	1.7
8	芘	152729	150222	157347	155453	158837	2.2
9	苯并[a]蒽	132622	130257	135962	136082	137254	2.2
10	屈	141667	133650	145535	145339	146660	3.7
11	苯并[b]荧蒽	138333	135638	143023	142248	143779	2.5
12	苯并[k]荧蒽	144563	142545	149822	150917	152692	2.9
13	苯并[a]芘	132683	131880	137691	133836	138282	2.2
14	茚并[1,2,3,cd]芘	77559	75605	80118	78468	80208	2.4
15	二苯并[a,h]蒽	76100	76633	80546	79482	80093	2.6
16	苯并[g,h,i]芘	79886	78344	83733	82006	81560	2.5

### 3.4 回收率结果

准确称取 1.0 g 样品，将多环芳烃标准溶液添加于涂料样品中，添加浓度为 0.2 mg/kg，按 2. 步骤进行样品处理，考察方法添加回收率，结果见表 3 所示。

表 3 16 种多环芳烃添加回收结果

No.	组分名称	空白值 (mg/kg)	测定值(mg/kg)	回收率(%)
1	萘	0.0039	0.2245	110.3
2	芴烯	0.0059	0.2153	104.7
3	芴	-	0.2165	108.3
4	芴	0.0145	0.206	95.8
5	菲	0.0219	0.1848	81.5
6	蒽	0.0212	0.2025	90.7
7	荧蒽	0.0236	0.1763	76.4
8	芘	0.0229	0.1777	77.4
9	苯并[a]蒽	0.0232	0.1814	79.1
10	屈	0.0182	0.1722	77.0
11	苯并[b]荧蒽	-	0.1729	86.5
12	苯并[k]荧蒽	-	0.2086	104.3
13	苯并[a]芘	-	0.1726	86.3
14	茚并[1,2,3.cd]芘	-	0.1769	88.5
15	二苯并[a,h]蒽	-	0.1709	85.5
16	苯并[g,h,i]芘	-	0.1764	88.2

### 3.5 检测限与定量限

根据 1 μg/L 标样数据，以 3 倍信噪比计算 16 种多环芳烃检出限及定量限，如表 4 所示。

表 4 16 种多环芳烃检出限及定量限

No.	组分名称	检出限 (μg/kg)	定量限(μg/kg)
1	萘	0.29	0.97
2	芴烯	0.29	0.96
3	芴	0.06	0.20
4	芴	0.10	0.32
5	菲	0.06	0.18
6	蒽	0.05	0.17
7	荧蒽	0.05	0.17
8	芘	0.02	0.07
9	苯并[a]蒽	0.06	0.20
10	屈	0.04	0.12
11	苯并[b]荧蒽	0.05	0.18
12	苯并[k]荧蒽	0.07	0.22
13	苯并[a]芘	0.09	0.30

14	茚并[1,2,3.cd]芘	0.08	0.28
15	二苯并[a,h]蒽	0.10	0.35
16	苯并[g,h,i]芘	0.06	0.18

### 结论

本方法采用岛津 GCMS-QP2010Ultra 检测涂料中的多环芳烃，在 5~100 μg/L 范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.999 以上，方法回收率在 76.4~110.3% 之间；对涂料样品加标连续 5 次测定，峰面积的相对标准偏差均小于 5.0%，精密度良好。本方法操作简单，可有效地检测涂料品中多环芳烃的含量。