

GCMS 同位素内标法检测炭黑中 18 种多环芳烃

GCMS-283

摘要：本研究参考德国“ProductSafetyCommission (AfPS) GSSpecification”标准，使用超声提取炭黑中的 PAHs，采用同位素内标法，建立了一套快速、准确分析炭黑中 18 种 PAHs 的 GCMS 检测方法，18 种 PAHs 在 InertCap-35 色谱柱上可以实现良好分离，在 5-1000 ng/mL 浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.99 以上。10 ng/mL 标准品溶液连续进样 6 针，峰面积 RSD 均小于 8.79%，精密度良好。实际炭黑样品中测得主要成分为苊、荧蒽和萘。该方法简单方便，能够有效的分析炭黑样品中 18 种多环芳烃的含量。

关键词：GCMS-QP2020 NX 气相色谱 - 质谱联用仪 PAHs 炭黑

多环芳烃 (PAHs) 是一种由二至七个不等的苯环所组成的线状，角状或团状的化学物质，广泛分布于水、土壤、大气等环境中，其数量大、种类多，对人体危害极大，数千种多环芳烃已被鉴定出具有较强的致癌、致畸和致突变作用。

炭黑是由含多环芳烃的油类经高温不完全燃烧或

裂解而生成的，生产过程中会有极微量的多环芳烃残留。本研究参考德国“ProductSafetyCommission (AfPS) GSSpecification”标准，使用超声提取炭黑中的 PAHs，采用同位素内标法，建立了一套快速、准确分析炭黑中 18 种 PAHs 的 GCMS 检测方法，该方法抗基质干扰能力强，检出限低，重现性好，回收率高。

实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP2020 NX 气相色谱 - 质谱联用仪

1.2 分析条件

色谱柱：InertCap-35 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)

柱温程序：50°C (2 min)_10°C /min_200°C _5°C /min_290°C (25 min)

进样口温度：280°C

流速控制方式：恒线速度方式

线速度：36.3 cm/sec

进样方式：不分流进样

离子化方式：EI

离子源温度：230°C

色谱质谱接口温度：300°C

检测器电压：调谐电压 +0.6 kV

采集模式：SIM，离子信息见表 1

1.3 样品前处理

称取 500 mg 炭黑碎屑样品置于 50 mL 容量瓶中，加入内标 (含 5 种同位素 d-PAHs) 和甲苯 (20 mL)。将离心管置于 55°C 水浴锅中超声提取 2 h，待冷却至室温，样品溶液经滤纸过滤后，旋蒸至干，后用甲苯复溶至 1 mL，转移至进样小瓶，上机待测。

结果与讨论

2.1 多环芳烃标准溶液谱图

18 种 PAHs 及 5 种 d-PAHs 混合标准溶液 TIC 图如下图 1 所示，各组分信息显示于表 1，各组分质量色谱图显示于图 2。使用 InertCap-35 色谱柱，可以实现 18 种 PAHs 的有效分离。

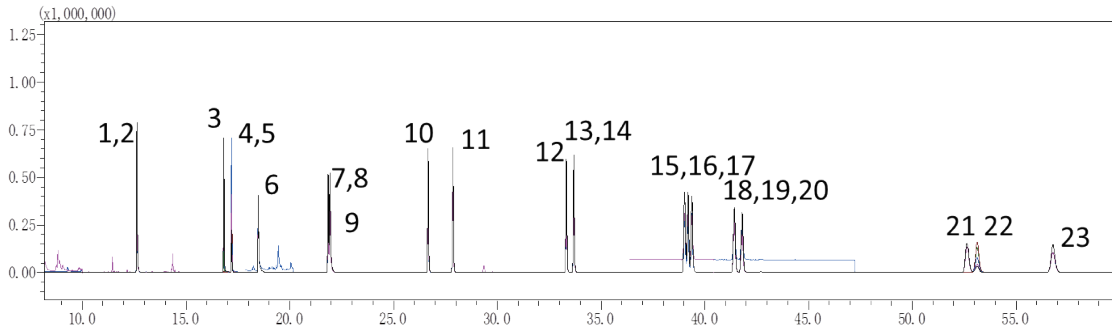
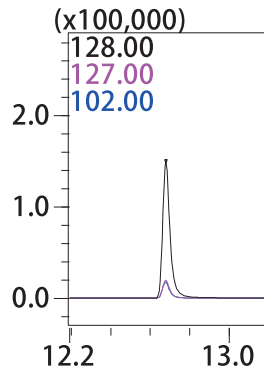
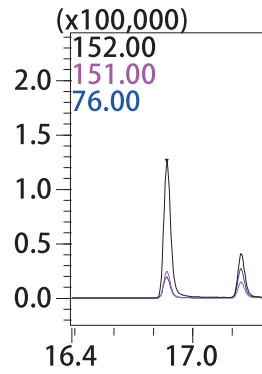


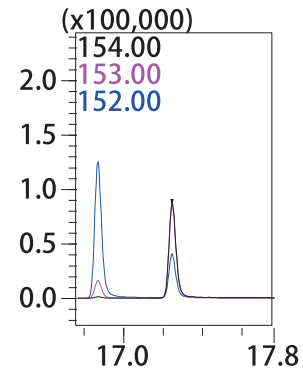
图1 多环芳烃TIC图 (250 µg/L)



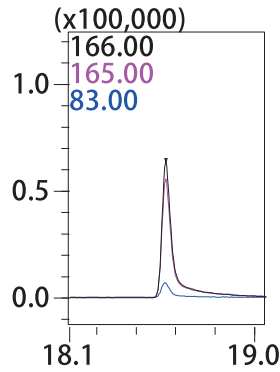
萘



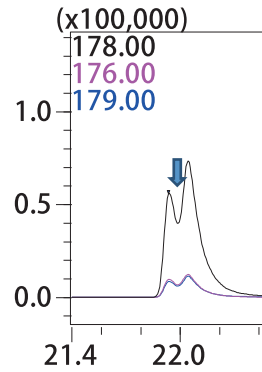
蒽



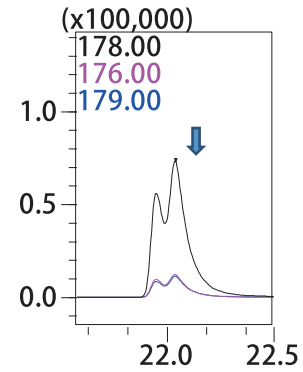
芴



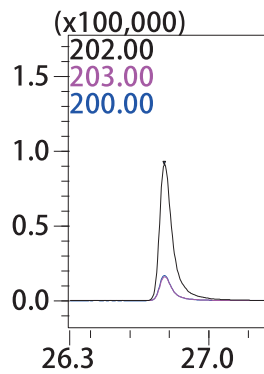
芘



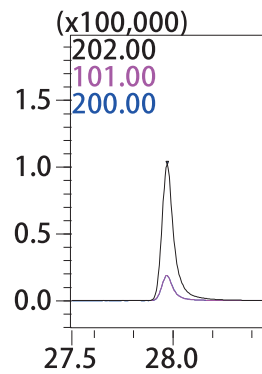
菲



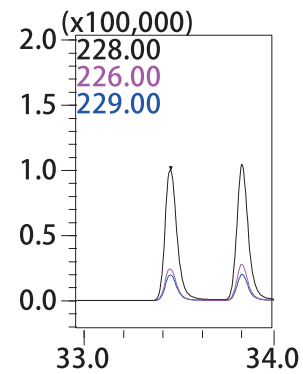
蒽



芘



菲



苯并[a]蒽

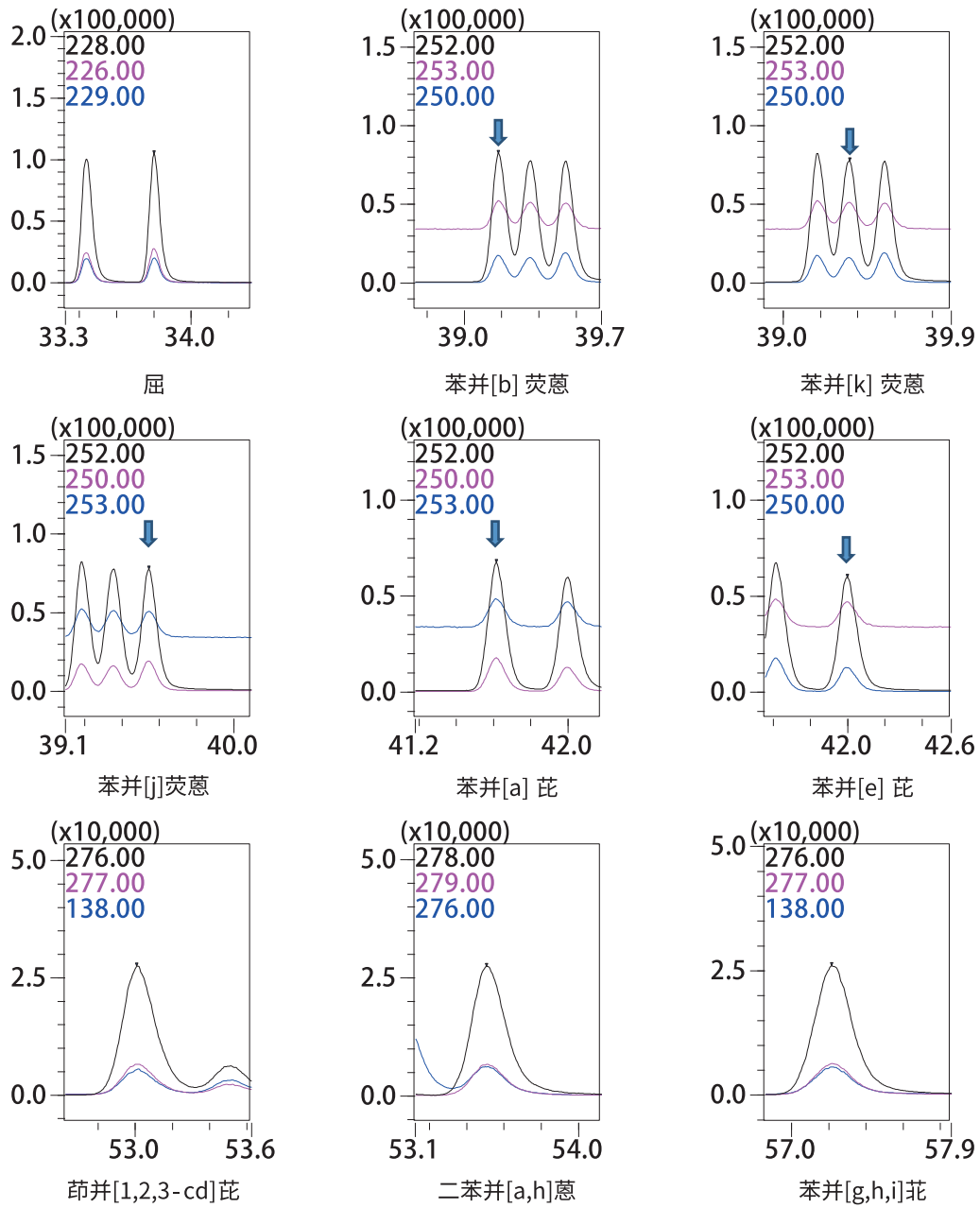


图2 18种多环芳烃质量色谱图 (500 ng/mL)

表1 多环芳烃各组分信息

| No. | 中文名称 | 英文名称 | CAS号 | 保留时间 (min) | 内标组 | 定量离子 | 定性离子 |
|-----|-------------------|------------------------|----------|---------------|-----|------|----------|
| 1 | 萘 | Naphthalene | 91-20-3 | 12.691 | 1 | 128 | 127, 102 |
| 2 | 萘-D8 | D8-Naphthalene | 91-20-3 | 12.691 | 1 | 136 | 135 |
| 3 | 茚烯 | Acenaphthylene | 208-96-8 | 16.886 | 2 | 152 | 151, 76 |
| 4 | 茚 | Acenaphthene | 83-32-9 | 17.263 | 2 | 154 | 152, 153 |
| 5 | 茚-D10 | D10-Acenaphthene | 83-32-9 | 17.263 | 2 | 164 | 162 |
| 6 | 芴 | Fluorene | 86-73-7 | 18.562 | 2 | 166 | 165, 83 |
| 7 | 菲 | Phenanthrene | 85-01-8 | 21.950 | 3 | 178 | 176, 179 |
| 8 | 菲-D10 | D10-Phenanthrene | 85-01-8 | 21.950 | 3 | 188 | 189 |
| 9 | 蒽 | Anthracene | 120-12-7 | 22.042 | 3 | 178 | 176, 179 |
| 10 | 荧蒽 | Fluoranthene | 206-44-0 | 26.794 | 4 | 202 | 200, 203 |
| 11 | 芘 | Pyrene | 129-00-0 | 27.986 | 4 | 202 | 200, 101 |
| 12 | 苯并[a]蒽 | Benz[a]anthracene | 56-55-3 | 33.464 | 4 | 228 | 226, 229 |
| 13 | 屈 | Chrysene | 218-01-9 | 33.825 | 4 | 228 | 226, 229 |
| 14 | 屈-D12 | D12-Chrysene | 218-01-9 | 33.825 | 4 | 240 | 241 |
| 15 | 苯并[b]荧蒽 | Benzo[b]fluoranthene | 205-99-2 | 39.236 | 5 | 252 | 250, 253 |
| 16 | 苯并[k]荧蒽 | Benzo[k]fluoranthene | 207-08-9 | 39.402 | 5 | 252 | 250, 253 |
| 17 | 苯并[j]荧蒽 | Benzo[j]fluoranthene | 205-82-3 | 39.596 | 5 | 252 | 250, 253 |
| 18 | 苯并[a]芘 | Benzo[a]pyrene | 50-32-8 | 41.680 | 5 | 252 | 250, 253 |
| 19 | 苯并[e]芘 | Benzo[e]pyrene | 192-97-2 | 42.056 | 5 | 252 | 250, 253 |
| 20 | 二萘嵌苯-D12 | D12 Perylene | 198-55-0 | 42.760 | 5 | 264 | 265 |
| 21 | 茚并 [1,2,3-cd]芘 | Indeno[1,2,3-cd]pyrene | 193-39-5 | 53.125 | 5 | 276 | 138, 277 |
| 22 | 二苯并[a,h]蒽 | Dibenz[a,h]anthracene | 53-70-3 | 53.623 | 5 | 278 | 276, 279 |
| 23 | 苯并[g,h,i]芘 | Benzo[ghi]perylene | 191-24-2 | 57.358 | 5 | 276 | 138, 277 |

2.2 标准曲线和检出限

分别配制 5、10、50、100、500 和 1000 ng/mL 的多环芳烃混合标准溶液，加入 50 ng/mL 的同位素内标 d-PAHs，取 1 μ L 进样，以浓度比为横坐标，峰面积比为纵坐标做标准曲线，根据 5 μ g/L 标样数据，以 3 倍信噪比计算 18 种多环芳烃仪器检出限，各化合物检出限以及线性相关系数如表 2 所示。

表2 各组分相关系数及检出限

| No. | 组分名称 | 相关系数(R) | 检出限 (ng/mL) | No. | 组分名称 | 相关系数 (R) | 检出限 (ng/mL) |
|-----|--------|---------|----------------|-----|---------------|-------------|----------------|
| 1 | 萘 | 0.9999 | 0.50 | 10 | 屈 | 0.9999 | 1.04 |
| 2 | 茚烯 | 0.9995 | 5.28 | 11 | 苯并[b]荧蒽 | 0.9976 | 2.26 |
| 3 | 茚 | 0.9996 | 4.35 | 12 | 苯并[k]荧蒽 | 0.9981 | 1.86 |
| 4 | 芴 | 0.9987 | 3.03 | 13 | 苯并[j]荧蒽 | 0.9980 | 2.12 |
| 5 | 菲 | 0.9943 | 1.35 | 14 | 苯并[a]芘 | 0.9983 | 2.11 |
| 6 | 菲 | 0.9997 | 0.99 | 15 | 苯并[e]芘 | 0.9980 | 2.67 |
| 7 | 荧蒽 | 0.9996 | 0.79 | 16 | 茚并[1,2,3.cd]芘 | 0.9971 | 3.20 |
| 8 | 芘 | 0.9997 | 0.71 | 17 | 二苯并[a,h]蒽 | 0.9973 | 3.24 |
| 9 | 苯并[a]蒽 | 0.9997 | 0.89 | 18 | 苯并[g,h,i]芘 | 0.9977 | 1.44 |

2.3 重复性实验

取 10 ng/mL 标准品溶液，连续进样 6 次，考察仪器的重复性，测定结果见表 3。各组分峰面积 RSD% 在 2.06-8.79% 之间。

表3 18种多环芳烃重复性结果

| No. | 组分名称 | RSD(%) | No. | 组分名称 | RSD(%) |
|-----|---------|--------|-----|----------------|--------|
| 1 | 萘 | 2.06 | 10 | 屈 | 2.25 |
| 2 | 蒽烯 | 7.07 | 11 | 苯并[b] 荧蒹 | 3.25 |
| 3 | 蒎 | 4.51 | 12 | 苯并[k] 荧蒹 | 3.32 |
| 4 | 芴 | 5.46 | 13 | 苯并[j] 荧蒹 | 5.13 |
| 5 | 菲 | 8.37 | 14 | 苯并[a] 芘 | 7.33 |
| 6 | 蒽 | 8.79 | 15 | 苯并[e] 芘 | 6.79 |
| 7 | 荧蒹 | 3.19 | 16 | 茚并[1,2,3-cd] 芘 | 3.75 |
| 8 | 芘 | 3.65 | 17 | 二苯并[a,h] 蒽 | 7.75 |
| 9 | 苯并[a] 蒽 | 3.93 | 18 | 苯并[g,h,i] 芘 | 5.20 |

2.4 加标回收率

平行 3 份空白样品, 加入 20 mL 甲醇溶剂和 60 ngPAHs, 按照上述前处理方法处理后浓缩至 1 mL 上机, 回收率和 RSD% 结果如表 4 所示: 在 60 ng/mL 加标浓度的加标回收率为 75.1-113.6%, RSD 均在 15% 以内。

表4 各组分添加回收率结果

| No. | 组分名称 | 添加水平(60 ng/mL) | |
|-----|----------------|----------------|--------|
| | | 平均回收率(%) | RSD(%) |
| 1 | 萘 | 87.5 | 1.07 |
| 2 | 蒽烯 | 75.1 | 3.00 |
| 3 | 蒎 | 90.5 | 1.15 |
| 4 | 芴 | 104.3 | 3.55 |
| 5 | 菲 | 113.6 | 14.06 |
| 6 | 蒽 | 84.1 | 1.58 |
| 7 | 荧蒹 | 84.7 | 3.55 |
| 8 | 芘 | 109.0 | 2.06 |
| 9 | 苯并[a] 蒽 | 97.6 | 0.71 |
| 10 | 屈 | 92.1 | 1.08 |
| 11 | 苯并[b] 荧蒹 | 89.7 | 6.59 |
| 12 | 苯并[k] 荧蒹 | 89.7 | 5.94 |
| 13 | 苯并[j] 荧蒹 | 89.4 | 7.90 |
| 14 | 苯并[e] 芘 | 92.2 | 4.66 |
| 15 | 苯并[a] 芘 | 91.9 | 2.00 |
| 16 | 茚并[1,2,3-cd] 芘 | 89.4 | 14.19 |
| 17 | 二苯并[a,h] 蒽 | 88.6 | 6.92 |
| 18 | 苯并[g,h,i] 芘 | 80.6 | 8.41 |

2.5 样品测试结果

采用上文所述的前处理方法, 分析了三个炭黑样品, 结果如表 5 所示:

表5 炭黑样品PAHs含量 (mg/kg) 汇总

| No. | 组分名称 | #1 | #2 | #3 |
|-----|---------------|------|------|------|
| 1 | 萘 | 15.5 | 4.23 | 4.88 |
| 2 | 蒽烯 | 2.78 | 0.19 | 0.07 |
| 3 | 蒽 | 0.28 | 0.11 | 0.17 |
| 4 | 芴 | 0.37 | 0.18 | 0.29 |
| 5 | 菲 | 8.10 | 1.64 | 2.13 |
| 6 | 葱 | 0.41 | N.D | N.D |
| 7 | 荧葱 | 29.4 | 5.21 | 5.03 |
| 8 | 苝 | 125 | 11.2 | 9.42 |
| 9 | 苯并[a]葱 | 0.98 | 0.10 | 0.10 |
| 10 | 蒾 | 1.87 | 0.36 | 0.35 |
| 11 | 苯并[b]荧葱 | 1.51 | 0.22 | 0.27 |
| 12 | 苯并[k]荧葱 | 0.38 | N.D | 0.26 |
| 13 | 苯并[j]荧葱 | 0.48 | N.D | 0.26 |
| 14 | 苯并[e]苝 | 2.59 | 0.53 | 0.49 |
| 15 | 苯并[a]苝 | 1.27 | N.D | 0.52 |
| 16 | 茚并[1,2,3-cd]苝 | 0.79 | N.D | N.D |
| 17 | 二苯并[a,h]葱 | N.D | N.D | N.D |
| 18 | 苯并[g,h,i]苝 | 4.96 | 0.46 | 0.44 |

结论

本方法采用同位素内标结合岛津 GCMS-QP2020NX 检测炭黑中 18 种多环芳烃, 使用 InertCap-35 色谱柱可使得 18 种 PAHs 组分得到良好分离, 在 5-1000 ng/mL 浓度范围内标准曲线线性良好, 相关系数均在 0.99 以上。10 ng/mL 标准品溶液连续进样 6 针, 峰面积 RSD 均小于 8.79%, 精密度良好。实际炭黑样品中测得主要成分为苝、荧葱、萘。该方法简单方便, 能够有效的分析炭黑样品中 18 种多环芳烃的含量。