

GCMS 法测定汽车材料橡胶中 18 种多环芳烃含量

GCMS-403

摘要：本文使用岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪建立了汽车材料橡胶中 18 种 PAHs 的检测方法。在 2.5~250 ng/mL 浓度范围内各组分线性关系良好，各组分相关系数均达到 0.998 以上，方法检出限在 0.01~0.37 ng/mL。取浓度为 2.5 ng/mL 标准品溶液连续进样 6 针，峰面积 RSD 均小于 5.7%。加标量为 1.0 mg/kg 的加标回收率为 67.4%~134.6%。该方法操作简便，能够有效的测定汽车材料橡胶中 18 种 PAHs 的含量。

关键词：气相色谱质谱联用仪 汽车材料 橡胶 多环芳烃

多环芳烃 (PAHs) 是一种由二至七个不等的苯环所组成的线状、角状或一团状的化学物质，广泛分布于环境中，其数量大、种类多，对人体危害极大，数种 PAHs 已被鉴定出具有较强的致癌、致畸和致突变作用，其中苯并 [a] 芘是 PAHs 中毒性最大的一种强致癌物质。PAHs 并非被蓄意加入消费品中，而是在制造过程中产生的杂质，其广泛存在于合成材料中。

汽车材料种类繁多，涉及纺织品、塑料、热塑性弹性体、橡胶和皮革材料等多种合成材料，这些材料在生产过程中均有产生 PAHs 的可能。为了营造一个良好的乘车环境，保障司乘人员的健康，需要对汽车材料中 PAHs 进行检测。本文参考汽车行业标准《汽车材料中多环芳烃的检测方法》报批稿，采用萘 -d8、芘 -d10、花 -d12 作为内标，建立了 GCMS 检测汽车材料中 18 种多环芳烃的方法。

■ 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_295°C (11 min)

进样口温度：280°C

色谱柱流量：1.2 mL/min

离子化方式：EI

进样方式：不分流

进样量：1 μL

离子源温度：230°C

接口温度：280°C

采集模式：SIM，各化合物离子信息见表 1。

1.3 样品前处理

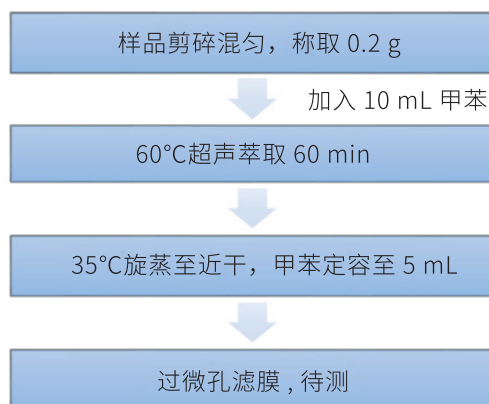


图 1 样品前处理流程图

■ 结果与讨论

2.1 标准色谱图

18 种 PAHs 及 3 种氘代内标混合标准溶液色谱图如图 2 所示，各物质组分信息详见表 1，部分 PAHs 质量色谱图见图 3。

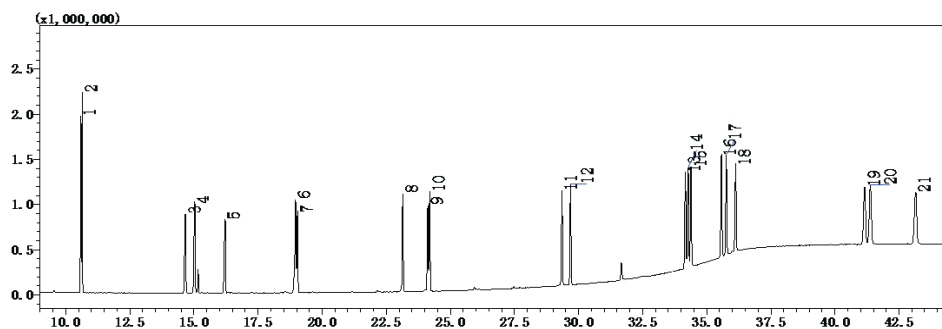


图 2 多环芳烃标准溶液色谱图

表 1 18 种 PAHs 和 3 种内标组分信息

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	八氘代萘 (IS)	Naphthalene-d8	1146-65-2	10.584	136	108,137
2	萘	Naphthalene	91-20-3	10.635	128	127,129
3	苊烯	Acenaphthylene	208-96-8	14.658	152	151,153
4	苊	Acenaphthene	83-32-9	15.027	153	154,152
5	芴	Fluorene	86-73-7	16.209	166	165,167
6	菲	Phenanthrene	85-01-8	18.959	178	176,179
7	蒽	Anthracene	120-12-7	19.036	178	176,179
8	荧蒽	Fluoranthene	206-44-0	23.140	202	101,203
9	十氘代芘 (IS)	Pyrene-d10	1718-52-1	24.116	212	106,213
10	芘	Pyrene	129-00-0	24.191	202	101,203
11	苯并 [a] 蒽	Benz[a]anthracene	56-55-3	29.352	228	226,229
12	蒽	Chrysene	218-01-9	29.685	228	226,229
13	苯并 [b] 荧蒽	Benzo[b]fluoranthene	205-99-2	34.165	252	250,126
14	苯并 [k] 荧蒽	Benzo[k]fluoranthene	207-08-9	34.271	252	250,126
15	苯并 [j] 荧蒽	Benzo[j]fluoranthene	205-82-3	34.386	252	250,126
16	苯并 [a] 芘	Benzo[a]pyrene	50-32-8	35.572	252	250,126
17	十二氘代芘 (IS)	Perylene -d12	1520-96-3	35.763	264	265,260
18	苯并 [e] 芘	Benzo[e]pyrene	192-97-2	36.122	252	250,126
19	茚并 [1,2,3-cd] 芘	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	193-39-5	41.159	276	138,277
20	二苯并 [a,h] 蒽	Dibenz[a,h]anthracene	53-70-3	41.380	278	279
21	苯并 [g,h,i] 芘	Benzo[ghi]perylene	191-24-2	43.151	276	138,277

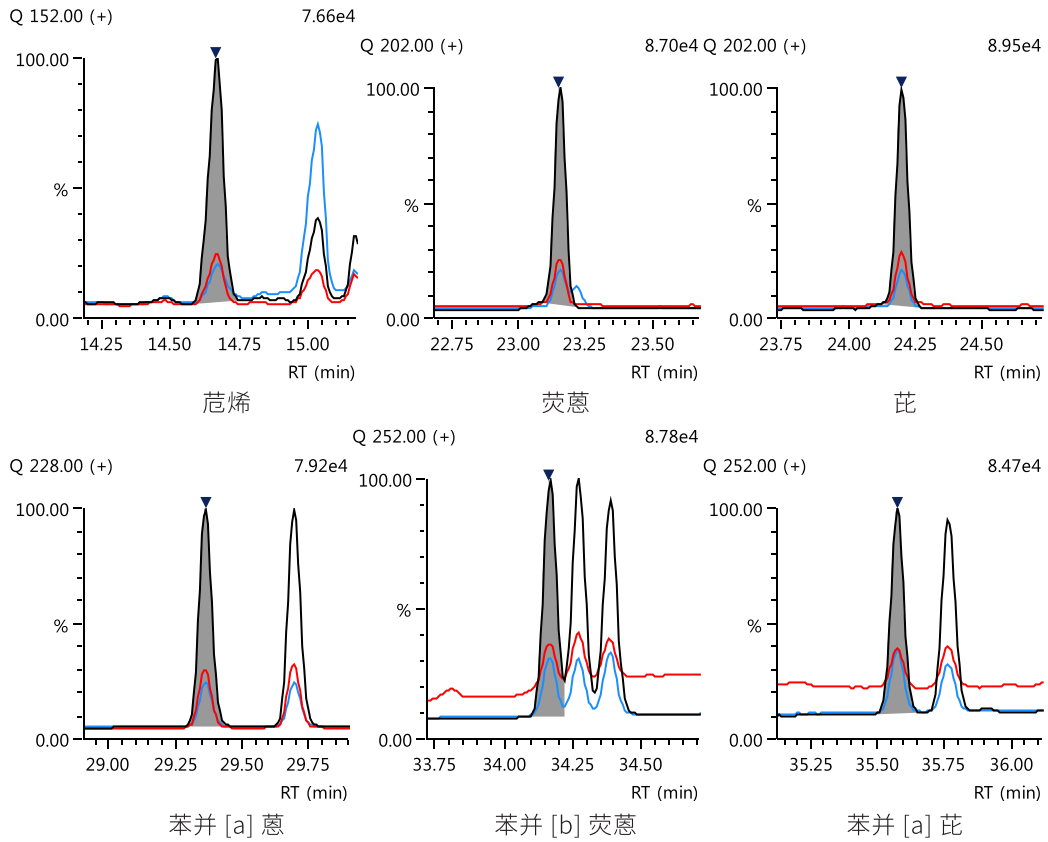
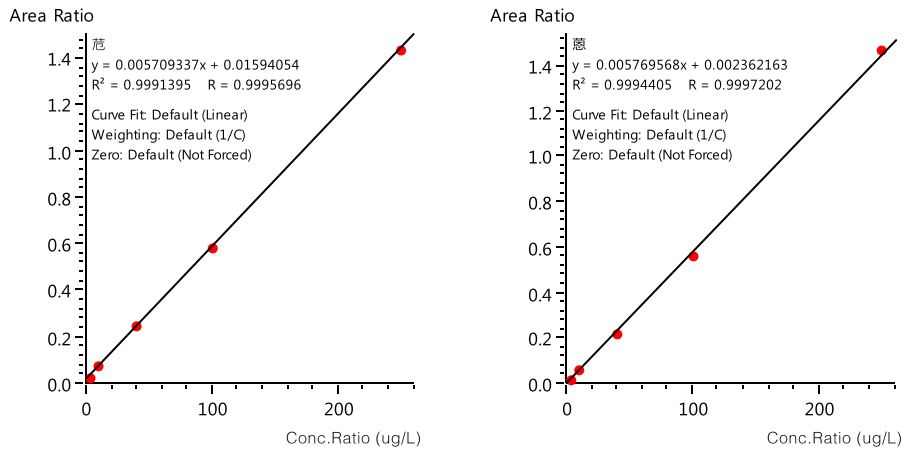


图3 部分组分质量色谱图

2.2 标准曲线

分别配制 2.5、10、40、100 和 250 ng/mL 的 PAHs 混合标准溶液，加入氘代内标溶液，使得每个标准溶液中同位素内标的浓度为 100 ng/mL，以浓度比为横坐标，峰面积比为纵坐标建立标准曲线，部分 PAHs 标准曲线见图 4。



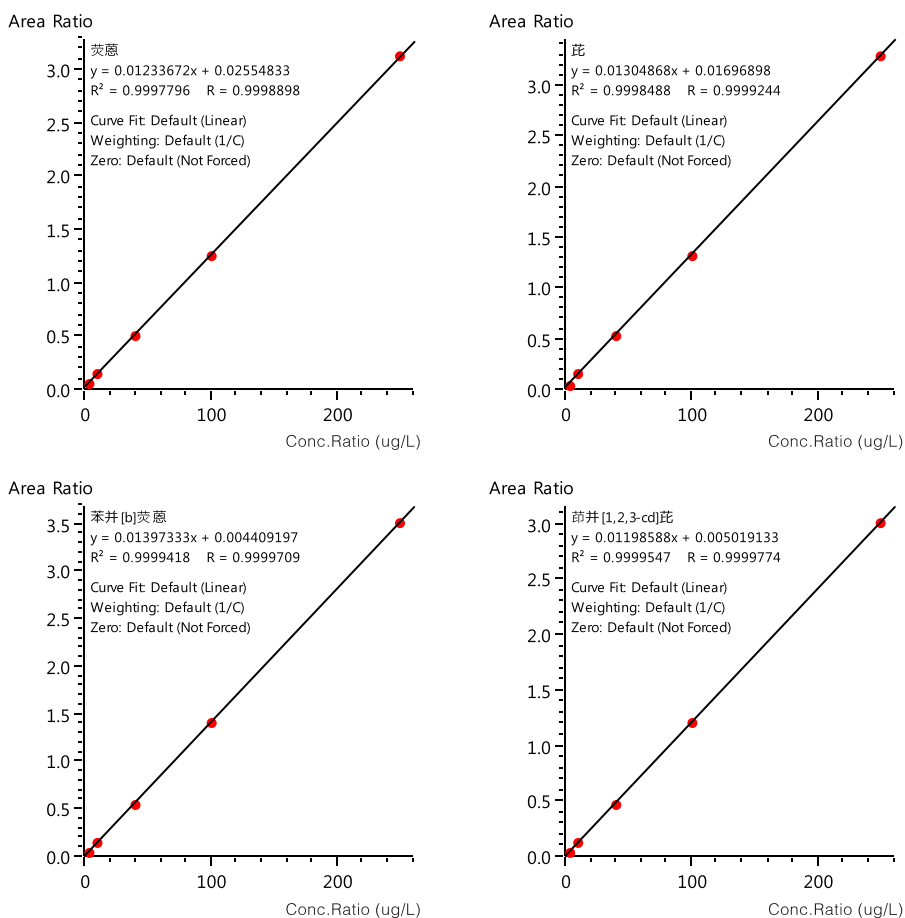


图4 部分组分标准曲线

2.3 重复性及检出限

取浓度为 2.5 ng/mL 的 PAHs 混合标准溶液连续进样 6 次，考察仪器重复性，各组分峰面积 RSD % 见表 2。以 2.5 ng/mL 的 PAHs 混合标准溶液测定结果计算检出限 (S/N=3)，检出限结果见表 2。

表 2 18 种 PAHs 相关系数、重复性结果及检出限

No.	化合物名称	相关系数 (R)	峰面积 (n=6) RSD (%)	检出限 (ng/mL)
1	萘	0.9988	1.4	0.01
2	芴烯	0.9998	1.1	0.19
3	芴	0.9995	2.2	0.37
4	芴	0.9997	1.1	0.05
5	菲	0.9993	0.9	0.02
6	蒽	0.9997	4.7	0.10
7	荧蒽	0.9998	2.0	0.02
8	芘	0.9999	2.1	0.02
9	苯并[a]蒽	0.9999	2.7	0.05
10	蒽	0.9999	1.7	0.08
11	苯并[b]荧蒽	0.9999	1.6	0.13
12	苯并[k]荧蒽	0.9999	1.9	0.09
13	苯并[j]荧蒽	0.9999	1.1	0.14
14	苯并[a]芘	0.9999	2.2	0.13

15	苯并 [e] 芘	0.9999	1.8	0.18
16	茚并 [1,2,3-cd] 芘	0.9999	1.6	0.06
17	二苯并 [a,h] 葱	0.9999	5.6	0.11
18	苯并 [g,h,i] 花	0.9999	2.3	0.06

2.4 加标回收率

在空白汽车材料橡胶中添加 PAHs 混标, 添加浓度为 1.0 mg/kg, 按照 1.3 平行处理 3 份, 18 种 PAHs 加标平均回收率及 RSD % 结果见表 3。

表 3 18 种 PAHs 加标回收率

No.	化合物名称	平均回收率 (%)	RSD(%)	No.	化合物名称	平均回收率 (%)	RSD(%)
1	萘	100.1	1.0	10	蒽	76.7	1.7
2	芴烯	99.3	1.3	11	苯并 [b] 荧蒽	68.2	2.0
3	芘	100.4	0.8	12	苯并 [k] 荧蒽	67.9	2.1
4	芴	100.8	1.1	13	苯并 [j] 荧蒽	67.4	1.7
5	菲	107.7	2.0	14	苯并 [a] 芘	84.6	1.5
6	葱	90.1	1.7	15	苯并 [e] 芘	84.0	2.7
7	荧蒽	111.8	0.6	16	茚并 [1,2,3-cd] 芘	88.5	1.8
8	芘	109.2	0.8	17	二苯并 [a,h] 葱	94.3	1.6
9	苯并 [a] 葱	134.6	1.0	18	苯并 [g,h,i] 花	89.2	1.7

2.5 样品测试

某市售汽车密封圈上剪取 1 块橡胶, 按照 1.3 进行样品前处理。样品色谱图如图 5 所示, 样品测定结果见表 4。

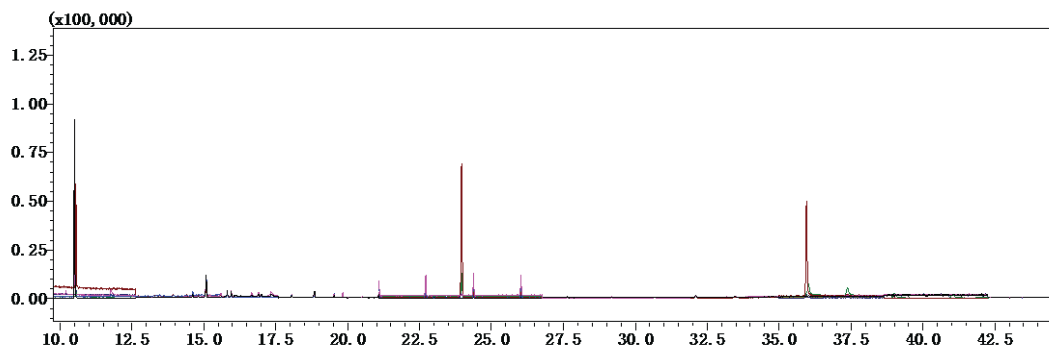


图 5 样品色谱图

表 4 样品中 18 种 PAHs 测定结果

No.	化合物名称	样品含量 (mg/kg)	No.	化合物名称	样品含量 (mg/kg)
1	萘	0.09	10	蒽	N.D.
2	芴烯	N.D.	11	苯并 [b] 荧蒽	N.D.
3	芘	N.D.	12	苯并 [k] 荧蒽	N.D.
4	芴	N.D.	13	苯并 [j] 荧蒽	N.D.
5	菲	N.D.	14	苯并 [a] 芘	N.D.
6	葱	N.D.	15	苯并 [e] 芘	N.D.
7	荧蒽	N.D.	16	茚并 [1,2,3-cd] 芘	N.D.
8	芘	N.D.	17	二苯并 [a,h] 葱	N.D.
9	苯并 [a] 葱	N.D.	18	苯并 [g,h,i] 花	N.D.

注: N.D. 表示未检出

■ 结论

本方法采用岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪测定汽车材料橡胶中 18 种 PAHs 含量，在 2.5~250 ng/mL 浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.998 以上，取浓度为 2.5 ng/mL 标准品溶液进行重复性测试，18 种 PAHs 组分峰面积 RSD 均小于 5.7%。表明方法的精密度良好。该方法操作简单、灵敏度高、定量数据准确可靠，可以用于汽车材料橡胶中 PAHs 含量的测定。

岛津应用云

