

# GCMS 同位素内标法检测汽车材料中 18 种多环芳烃含量

GCMS-361

**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中 18 种 PAHs 的检测方法。在 2.5~250 ng/mL 浓度范围内各组分离线性关系良好，各组分相关系数均达到 0.999 以上，方法检出限在 0.04~0.82 ng/mL。2.5 ng/mL 标准品溶液连续进样 6 针，峰面积 RSD 均小于 6.10%。加标量为 1.0 mg/kg 的加标回收率为 97.5%~120.9%。该方法操作简便，能够有效的测定汽车材料中 18 种 PAHs 的含量。

**关键词：** 气相色谱质谱联用仪 汽车材料 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》征求意见稿，采用八氘代萘、十氘代芘、十二氘代苯并 [a] 芘作为内标，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 (13 min)

进样方式：不分流

进样量：1 μL

进样口温度：280°C

载气控制方式：恒线速度

线速度：39.5cm/sec

离子化方式：EI

离子源温度：230°C

接口温度：280°C

检测器电压：调谐电压 +0.3 kV

采集模式：SIM，离子信息见表 1。

### 1.3 样品前处理

准确称取 0.2 g (精确至 0.0001 g) 剪碎后的汽车材料放入带密封盖的螺口刻度试管

加入 10 mL 正己烷 + 丙酮 (体积比 1:1) 提取溶剂，再加入 100 μL 氘代内标溶液 (浓度 10 μg/mL)

在 60°C 水温下超声萃取 60 min，冷却至室温

取 1 mL 放入自动进样小瓶待测

## ■ 结果与讨论

### 2.1 标准色谱图

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

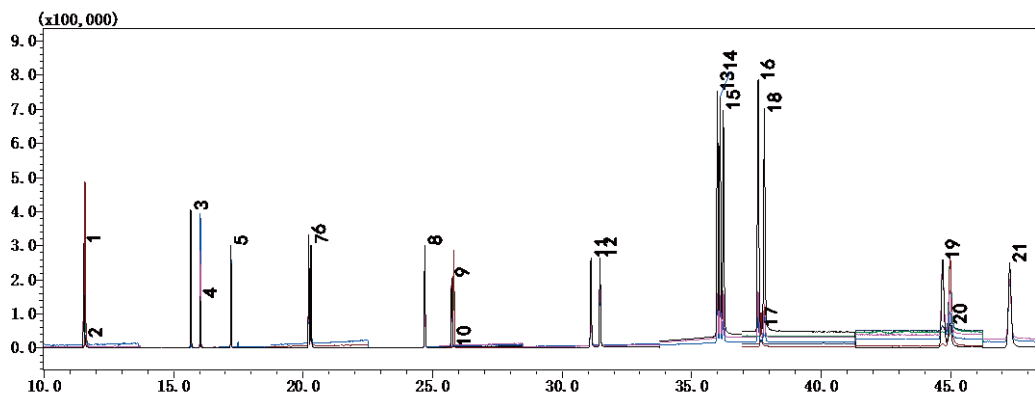


图 1 多环芳烃标准溶液色谱图

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          | Naphthalene-D8         | 1146-65-2 | 11.533     | 136        | 108,137    |
| 2   | 萘             | Naphthalene            | 91-20-3   | 11.585     | 128        | 127,129    |
| 3   | 苊烯            | Acenaphthylene         | 208-96-8  | 15.671     | 152        | 151,153    |
| 4   | 苊             | Acenaphthene           | 83-32-9   | 16.042     | 153        | 154,152    |
| 5   | 芴             | Fluorene               | 86-73-7   | 17.225     | 166        | 165,167    |
| 6   | 菲             | Phenanthrene           | 85-01-8   | 20.237     | 178        | 176,152    |
| 7   | 蒽             | Anthracene             | 120-12-7  | 20.321     | 178        | 176,152    |
| 8   | 荧蒽            | Fluoranthene           | 206-44-0  | 24.727     | 202        | 101,203    |
| 9   | 十氘代芘          | Pyrene-D10             | 1718-52-1 | 25.771     | 212        | 106,213    |
| 10  | 芘             | Pyrene                 | 129-00-0  | 25.847     | 202        | 101,203    |
| 11  | 苯并[a]蒽        | Benz[a]anthracene      | 56-55-3   | 31.150     | 228        | 226,229    |
| 12  | 蒽             | Chrysene               | 218-01-9  | 31.501     | 228        | 226,229    |
| 13  | 苯并[b]荧蒽       | Benzo[b]fluoranthene   | 205-99-2  | 36.036     | 252        | 126        |
| 14  | 苯并[k]荧蒽       | Benzo[k]fluoranthene   | 207-08-9  | 36.145     | 252        | 126        |
| 15  | 苯并[j]荧蒽       | Benzo[j]fluoranthene   | 205-82-3  | 36.272     | 252        | 126        |
| 16  | 苯并[a]芘        | Benzo[a]pyrene         | 50-32-8   | 37.626     | 252        | 126        |
| 17  | 十二氘代苯并[a]芘    | Benzo[a]pyrene-D12     | 1520-96-3 | 37.746     | 264        | 265,260    |
| 18  | 苯并[e]芘        | Benzo[e]pyrene         | 192-97-2  | 37.867     | 252        | 126        |
| 19  | 茚并[1,2,3-cd]芘 | Indeno[1,2,3-cd]pyrene | 193-39-5  | 44.788     | 276        | 138,277    |
| 20  | 二苯并[a,h]蒽     | Dibenz[a,h]anthracene  | 53-70-3   | 45.074     | 278        | 279        |
| 21  | 苯并[g,h,i]花    | Benzo[ghi]perylene     | 191-24-2  | 47.394     | 276        | 138,277    |

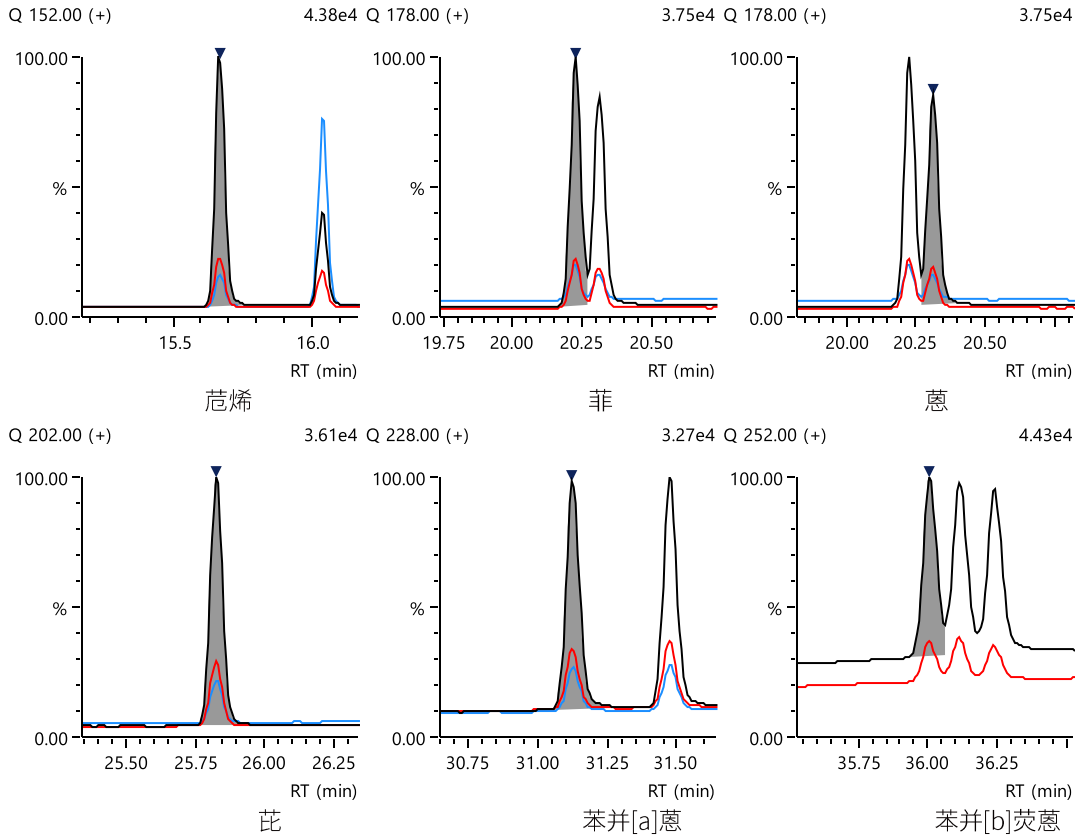
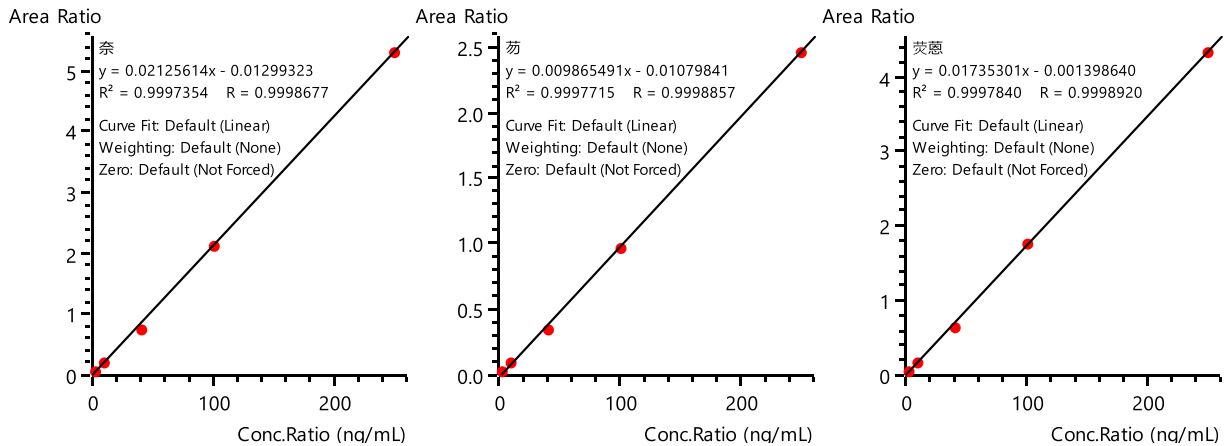


图 2 部分 PAHs 质量色谱图

## 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 PAHs 混合溶液，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 3。



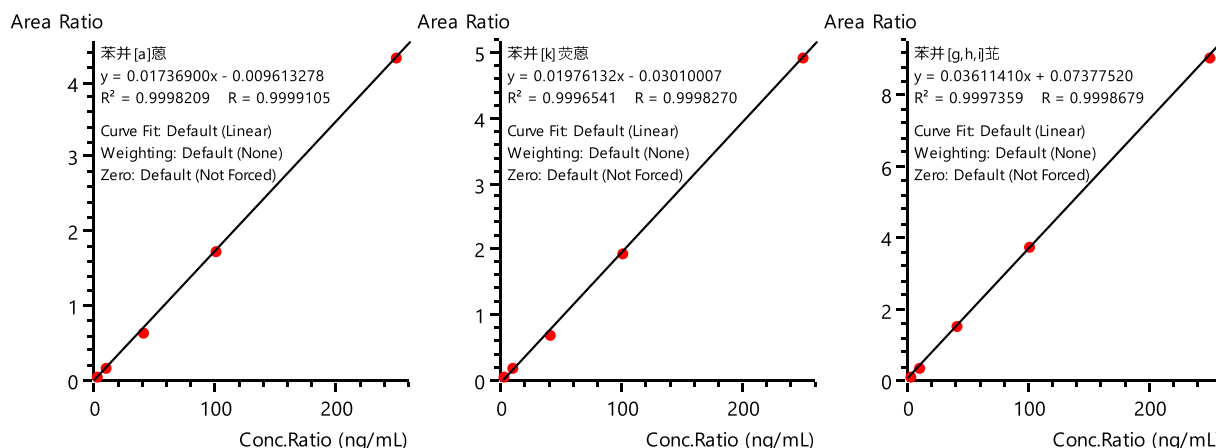


图3 部分 PAHs 标准曲线

### 2.3 重复性及检出限

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. | 组分名称          | 相关系数 (R) | 峰面积 RS-D%(n=6) | 检出限 (ng/mL) |
|-----|---------------|----------|----------------|-------------|
| 1   | 萘             | 0.9998   | 1.02           | 0.06        |
| 2   | 芴烯            | 0.9998   | 1.85           | 0.18        |
| 3   | 芴             | 0.9998   | 2.14           | 0.27        |
| 4   | 芴             | 0.9998   | 0.67           | 0.23        |
| 5   | 菲             | 0.9997   | 1.62           | 0.07        |
| 6   | 蒽             | 0.9997   | 2.3            | 0.1         |
| 7   | 荧蒽            | 0.9998   | 1.9            | 0.04        |
| 8   | 芘             | 0.9999   | 2.64           | 0.12        |
| 9   | 苯并[a]蒽        | 0.9999   | 2.29           | 0.71        |
| 10  | 蒽             | 0.9998   | 3.55           | 0.38        |
| 11  | 苯并[b]荧蒽       | 0.9998   | 2.66           | 0.41        |
| 12  | 苯并[k]荧蒽       | 0.9998   | 3.24           | 0.42        |
| 13  | 苯并[j]荧蒽       | 0.9998   | 2.61           | 0.44        |
| 14  | 苯并[a]芘        | 0.9998   | 6.06           | 0.48        |
| 15  | 苯并[e]芘        | 0.9998   | 6.09           | 0.28        |
| 16  | 茚并[1,2,3-cd]芘 | 0.9999   | 5.87           | 0.12        |
| 17  | 二苯并[a,h]蒽     | 0.9999   | 5.08           | 0.82        |
| 18  | 苯并[g,h,i]芘    | 0.9998   | 3.23           | 0.14        |

### 2.4 加标回收率

汽车样品中添加 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. | 组分名称     | 平均回收率 (%) | RSD(%) | No. | 组分名称            | 平均回收率 (%) | RSD(%) |
|-----|----------|-----------|--------|-----|-----------------|-----------|--------|
| 1   | 萘        | 115.3     | 0.49   | 10  | 蒽               | 110.9     | 1.4    |
| 2   | 萘烯       | 120.3     | 0.61   | 11  | 苯并 [b] 荧蒹       | 113.5     | 1.56   |
| 3   | 萘        | 117.7     | 0.83   | 12  | 苯并 [k] 荧蒹       | 111.7     | 1.01   |
| 4   | 芴        | 120.9     | 1.16   | 13  | 苯并 [j] 荧蒹       | 113       | 0.98   |
| 5   | 菲        | 118.9     | 1.77   | 14  | 苯并 [a] 芘        | 100.6     | 3.74   |
| 6   | 蒽        | 120.7     | 2.95   | 15  | 苯并 [e] 芘        | 97.5      | 5.02   |
| 7   | 荧蒹       | 110.9     | 1.33   | 16  | 茚并 [1,2,3-cd] 芘 | 101       | 2.83   |
| 8   | 芘        | 111.5     | 1.53   | 17  | 二苯并 [a,h] 蒽     | 97.5      | 3.82   |
| 9   | 苯并 [a] 蒽 | 113.1     | 0.28   | 18  | 苯并 [g,h,i] 芘    | 100.8     | 2.46   |

## 2.5 样品测试

从汽车坐垫上剪取 1 块纺织品，将其剪碎，称取 0.20 g 放入带密封盖的螺口刻度试管中，按照 1.3 进行样品前处理。样品 SIM 色谱图如图 4 所示，样品测定结果见表 4。

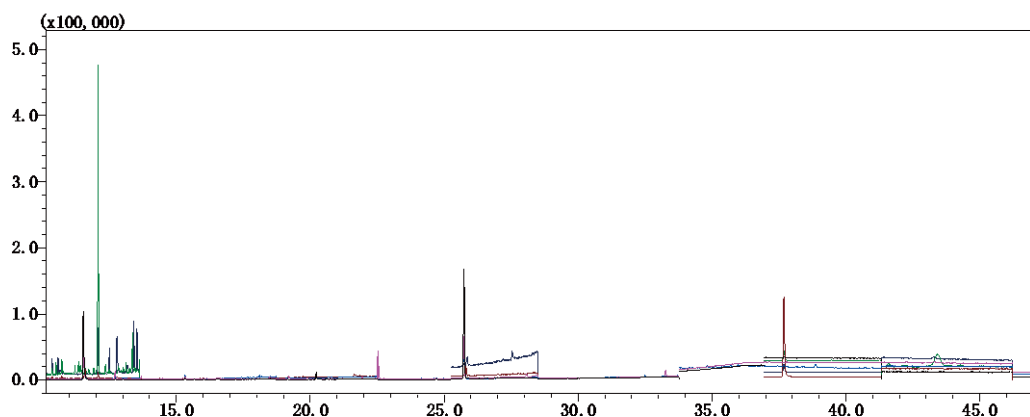


图 4 样品 SIM 色谱图

表 4 样品中 18 种 PAHs 含量 (μg/kg)

| No. | 组分名称     | 浓度    | No. | 组分名称            | 浓度   |
|-----|----------|-------|-----|-----------------|------|
| 1   | 萘        | 80.6  | 10  | 蒽               | N.D. |
| 2   | 萘烯       | N.D.  | 11  | 苯并 [b] 荧蒹       | N.D. |
| 3   | 萘        | N.D.  | 12  | 苯并 [k] 荧蒹       | N.D. |
| 4   | 芴        | 92.8  | 13  | 苯并 [j] 荧蒹       | N.D. |
| 5   | 菲        | 325.7 | 14  | 苯并 [a] 芘        | N.D. |
| 6   | 蒽        | N.D.  | 15  | 苯并 [e] 芘        | N.D. |
| 7   | 荧蒹       | 65.2  | 16  | 茚并 [1,2,3-cd] 芘 | N.D. |
| 8   | 芘        | N.D.  | 17  | 二苯并 [a,h] 蒽     | N.D. |
| 9   | 苯并 [a] 蒽 | N.D.  | 18  | 苯并 [g,h,i] 芘    | 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 0.999 以上, 所有化合物在 2.5 ng/mL 的浓度下, 峰面积 RSD% 均小于 6.10%, 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, 可以有效用于汽车材料中 PAHs 含量的测定。

岛津应用云

