

# GCMS 法检测固体废弃物中 16 种多环芳烃

## GCMS-288

**摘要：**本文利用岛津公司的 GCMS-QP2020 NX 气相色谱 - 质谱联用仪，建立了一种固体废弃物中 16 种多环芳烃的测定方法。在 2~40 mg/L 浓度范围内各组分线性关系良好，各组分相关系数均达到 0.999 以上，在分流（分流比 40:1）进样条件下，仪器检出限为 5.07~29.88  $\mu\text{g/L}$ 。5 mg/L 标准品溶液连续进样 6 针，峰面积 RSD 均小于 3.34%，20 mg/L 标准品溶液连续进样 6 针，峰面积 RSD 均小于 4.41%，精密度良好。10 mg/kg 加标浓度的加标回收率为 91.40%-110.00%，40 mg/kg 加标浓度的加标回收率为 91.75%-105.95%。该方法简单方便，能够有效的检测固体废弃物中 16 种多环芳烃的含量。

**关键词：**气相色谱 - 质谱联用仪 多环芳烃 固体废弃物

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，广泛分布于水、土壤、大气等环境中，其数量大、种类多，对人体危害极大，数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。苯并 [a] 芘是 PAHs 中毒性最大的一种强致癌物质。

在我国，部分工业行业产生的固体废弃物中多环芳烃的污染程度较重，工业发达地区尤为突出，高含量的固体废弃物处理不当是造成水体、农作物多环芳烃污染的一个重要来源。因此，建立固体废弃物中 PAHs 检测

方法有着重要的意义。

目前，固体废弃物中 PAHs 检测多采用液相色谱法、气相色谱法、气相色谱质谱联用法等检测手段，其中，气相色谱质谱联用法在同时分析多组分多环芳烃具有明显优势。本文参考《HJ 950-2018 固体废物多环芳烃的测定 气相色谱 - 质谱法》，建立了一套快速、准确分析固体废弃物中 16 种 PAHs 的检测方法。方法检出限低，重现性好，回收率高，从而为 PAHs 污染控制和环境治理提供依据。

## 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：Rtx-5MS (30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ )  
柱温程序：80  $^{\circ}\text{C}$  (2 min)\_20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_180  $^{\circ}\text{C}$  (5 min)\_10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_290  $^{\circ}\text{C}$  (5 min)  
进样口温度：280  $^{\circ}\text{C}$   
流速控制方式：恒流  
色谱柱流量：1 mL/min

进样方式：分流进样  
分流比：40:1  
离子化方式：EI  
离子源温度：230  $^{\circ}\text{C}$   
色谱质谱接口温度：280  $^{\circ}\text{C}$   
进样量：1  $\mu\text{L}$   
采集模式：SIM，离子信息见表 1

### 1.3 样品前处理

准确称取 5.0 g 样品于索氏提取套筒中，加入适量替代物标准使用液，再加入 50 mL 正己烷：丙酮=1:1 (V/V) 至圆底烧瓶中，回流提取 18 h，提取液经氮吹浓缩至 1 mL 左右，将制备好的样品移入 10 mL 正己烷活化后的硅胶镁小柱 (1 g, 6 mL)，并用 1 mL 正己烷冲洗离心管后转移至小柱中，再用 10 mL 的二氯甲烷 - 正己烷=1:9 (V/V) 洗脱，收集洗脱液氮吹浓缩至 1 mL 左右，加入适量的内标使用液，定容至 1 mL，混匀上机待测。

## 结果与讨论

### 2.1 多环芳烃标准溶液谱图

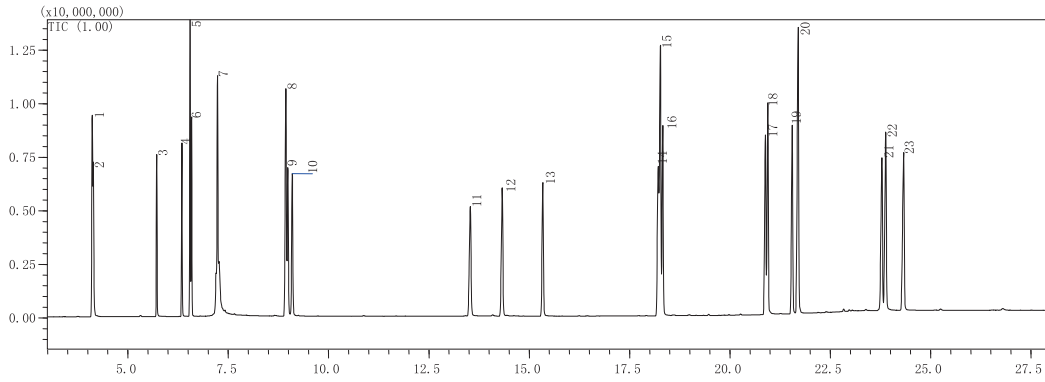
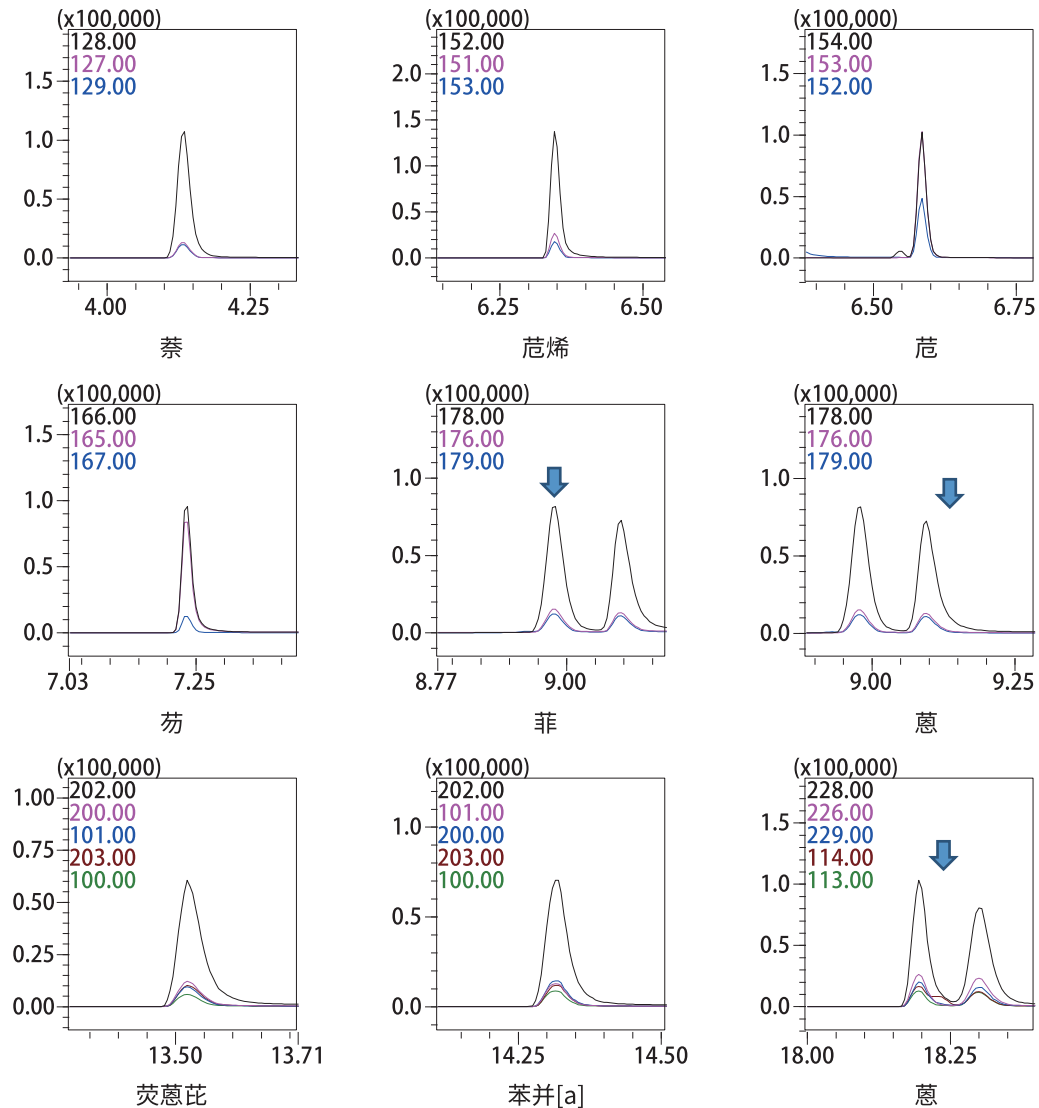


图1 多环芳烃标准溶液TIC图 (40 mg/L)  
(包括16种多环芳烃、2种替代物、5种内标)



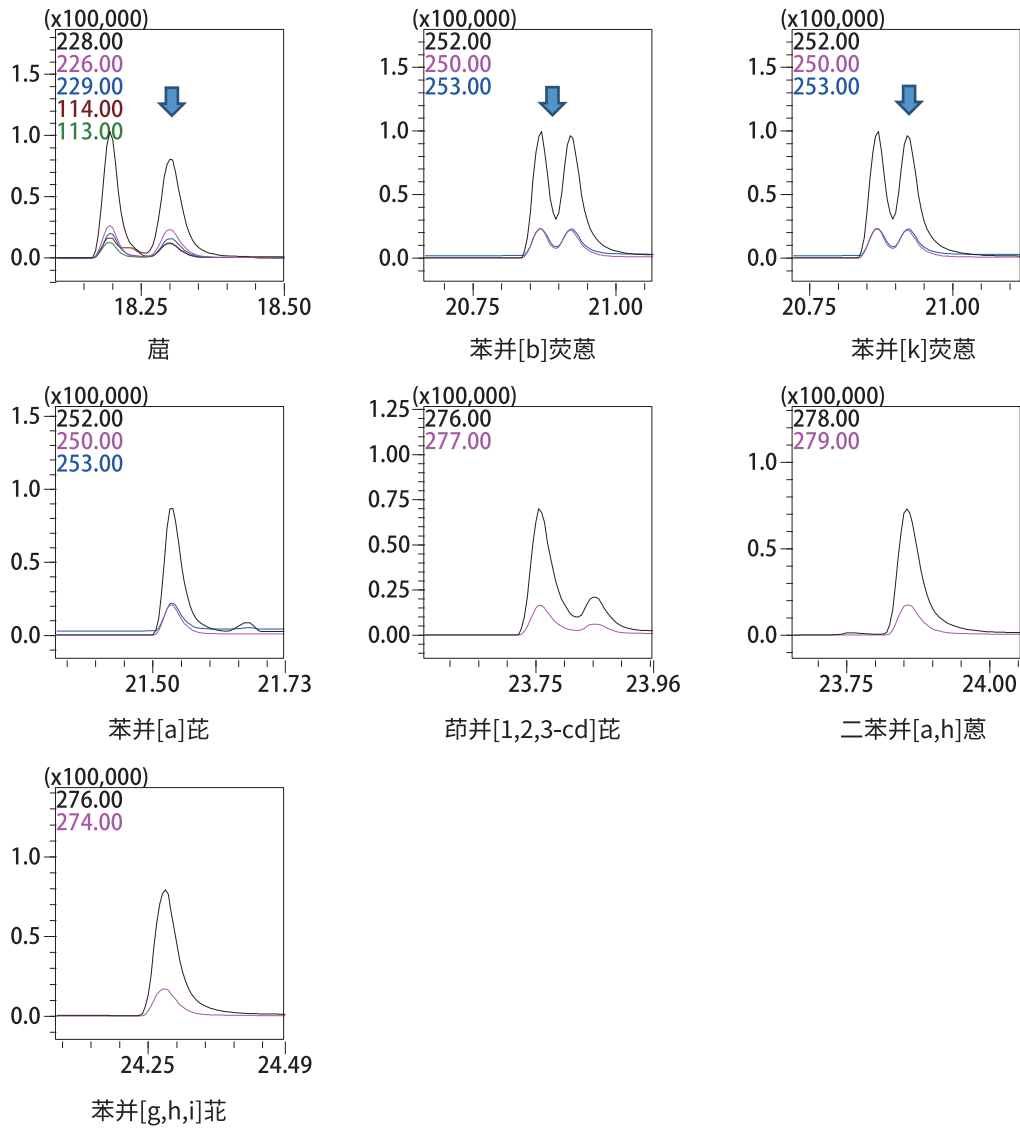


图2 16种多环芳烃标准品溶液质量色谱图 (2 mg/L)

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	定量离子	定性离子
1	萘-d8 (IS1)	Naphthalened8	1146-65-2	4.115	136	108, 154
2	萘	Naphthalene	91-20-3	4.134	128	127, 129
3	2-氟联苯 (替代物)	2-Fluorobiphenyl	321-60-8	5.720	172	170, 171
4	茕烯	Acenaphthylene	208-96-8	6.341	152	151, 150
5	茕-d10 (IS2)	Acenaphthene-d10	15067-26-2	6.550	164	160, 162
6	茕	Acenaphthene	83-32-9	6.582	154	152, 153
7	芴	Fluorene	86-73-7	7.229	166	165, 167
8	菲-d10 (IS3)	Phenanthrene-d10	1517-22-2	8.935	188	160, 189
9	菲	Phenanthrene	85-01-8	8.974	178	176, 179
10	葱	Anthracene	120-12-7	9.085	178	176, 179
11	荧葱	Fluoranthene	206-44-0	13.514	202	200, 203
12	芘	Pyrene	129-00-0	14.309	202	200, 203
13	4,4'-三联苯-d14 (替代物)	p-Terphenyl-d14	1718-51-0	15.340	244	243, 245
14	苯并[a]葱	Benz[a]anthracene	56-55-3	18.198	228	226, 229
15	-d12 (IS4)	Chrysene d12	1719-03-5	18.270	240	236, 241
16	蒽	Chrysene	218-01-9	18.302	228	226, 229
17	苯并[b]荧葱	Benzo[b]fluoranthene	205-99-2	20.866	252	250, 253
18	苯并[k]荧葱	Benzo[k]fluoranthene	207-08-9	20.921	252	250, 253
19	苯并[a]芘	Benzo[a]pyrene	50-32-8	21.532	252	250, 253
20	芘-d12 (IS5)	Perylene-d12	1520-96-3	21.700	264	260, 263
21	茛并[1,2,3-cd]芘	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	193-39-5	23.756	276	277
22	二苯并[a,h]葱	Dibenz[a,h]anthracene	53-70-3	23.856	278	279
23	苯并[g,h,i]芘	Benzo[ghi]perylene	191-24-2	24.290	276	274

## 2.2 标准曲线和检出限

分别配制 2、5、10、20、40 mg/L 的多环芳烃混合标准溶液，取 1  $\mu$ L 进样，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标做标准曲线，由于篇幅有限，部分化合物标准曲线如图 3 所示。根据 2 mg/L 标样数据，以 3 倍信噪比（峰至峰）计算 16 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。

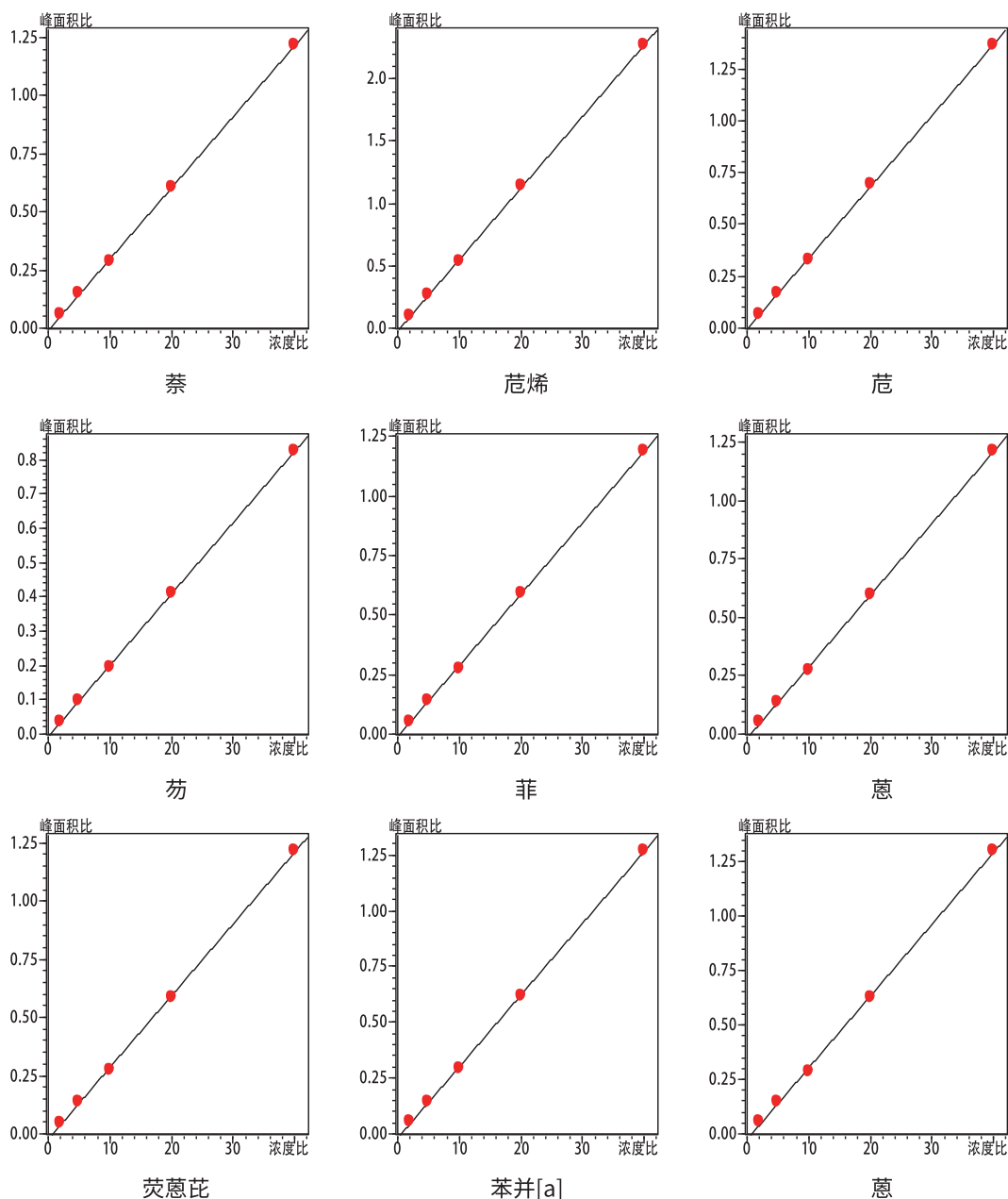


图3 部分多环芳烃标准曲线

表2 各组分相关系数及检出限

ID	组分名称	相关系数(R)	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	ID	组分名称	相关系数 (R)	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )
1	萘	0.9999	13.46	9	苯并[a] 蒽	0.9997	12.85
2	芴烯	0.9999	5.90	10	蒽	0.9997	17.84
3	芴	0.9999	5.07	11	苯并[b] 荧蒽	0.9997	8.26
4	芴	0.9999	11.40	12	苯并[k] 荧蒽	0.9999	9.31
5	菲	0.9999	25.52	13	苯并[a] 芘	0.9998	15.38
6	蒽	0.9998	29.88	14	茚并[1,2,3-cd] 芘	0.9997	11.06
7	荧蒽	0.9998	20.40	15	二苯并[a,h] 蒽	0.9998	14.69
8	芘	0.9998	19.46	16	苯并[g,h,i] 花	0.9999	15.41

### 2.3 重复性实验

取 5 mg/L、20 mg/L 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。

表3 16种多环芳烃重复性结果

ID	组分名称	RSD(%)		ID	组分名称	RSD(%)	
		5 mg/L	20 mg/L			5 mg/L	20 mg/L
1	萘	2.17	2.59	9	苯并[a] 蒽	3.06	3.14
2	蒽烯	2.39	2.75	10	蒽	2.68	3.29
3	芘	2.32	2.48	11	苯并[b] 荧蒽	3.34	4.08
4	芴	2.65	2.05	12	苯并[k] 荧蒽	2.59	3.66
5	菲	2.96	2.69	13	苯并[a] 芘	2.59	3.70
6	蒽	2.97	2.71	14	茚并[1,2,3-cd] 芘	3.18	4.17
7	荧蒽	3.32	3.14	15	二苯并[a,h] 蒽	2.94	4.24
8	芘	3.06	3.13	16	苯并[g,h,i] 花	2.96	4.41

### 2.4 加标回收率

将空白样品分别进行 10 mg/kg、40 mg/kg 的浓度加标后，按照上述前处理方法处理后上机，平行 3 份样品考察回收率和 RSD，具体结果如下：10 mg/kg 加标浓度的加标回收率为 91.40%-110.00%，RSD 为 1.02%-3.14%；40 mg/kg 加标浓度的加标回收率为 91.75%-105.95%，RSD 为 0.46%-3.42%，回收率高，重现性好，结果见表 4。

表4 各组分添加回收率结果

ID	组分名称	添加水平 (10 mg/kg)		添加水平 (40 mg/kg)	
		平均回收率 (%)	RSD(%)	平均回收率 (%)	RSD(%)
1	萘	92.20	1.51	96.60	3.42
2	蒽烯	96.20	1.91	97.70	1.18
3	芘	92.40	1.75	96.30	1.42
4	芴	91.40	3.14	93.35	1.90
5	菲	91.40	2.45	94.90	1.58
6	蒽	94.60	2.75	96.00	1.56
7	荧蒽	100.20	1.66	102.60	1.88
8	芘	97.40	1.51	100.95	1.98
9	苯并[a] 蒽	104.00	1.02	101.00	1.81
10	蒽	94.40	1.32	95.55	1.40
11	苯并[b] 荧蒽	104.20	1.06	105.95	1.34
12	苯并[k] 荧蒽	97.20	1.40	94.20	0.90
13	苯并[a] 芘	110.00	1.31	101.8	0.86
14	茚并[1,2,3-cd] 芘	105.60	1.64	97.25	0.46
15	二苯并[a,h] 蒽	102.60	1.68	96.30	0.66
16	苯并[g,h,i] 花	94.00	1.91	91.75	0.62

## 2.5 样品测试结果

取固体废弃物样品 1 和样品 2，按照 2 处理方法进行样品前处理，样品测定结果如下：

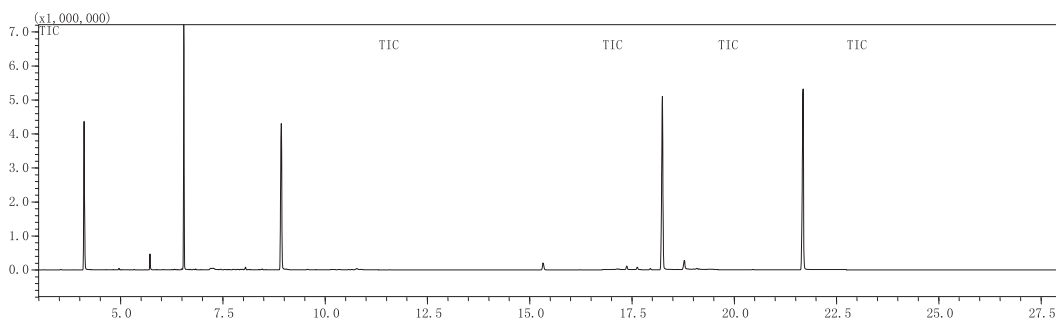


图4 样品1色谱图

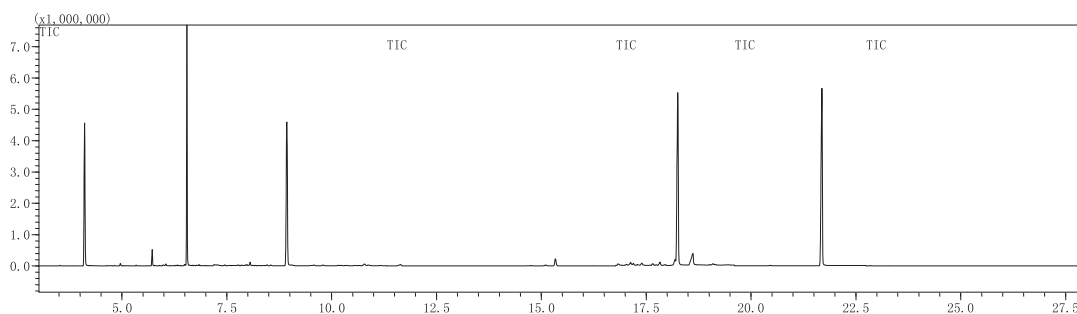


图5 样品2色谱图

表5 样品测定结果

ID	组分名称	测定结果 (mg/kg)		ID	组分名称	测定结果 (mg/kg)	
		样品 1	样品 2			样品 1	样品 2
1	萘	ND	ND	9	苯并[a] 蒽	ND	ND
2	蒎烯	ND	ND	10	蒎	ND	ND
3	蒎	ND	ND	11	苯并[b] 荧蒽	ND	ND
4	芴	ND	ND	12	苯并[k] 荧蒽	ND	ND
5	菲	ND	ND	13	苯并[a] 芘	ND	ND
6	蒽	ND	ND	14	茚并[1,2,3-cd]芘	2.02	ND
7	荧蒽	ND	ND	15	二苯并[a,h] 蒽	ND	ND
8	芘	ND	ND	16	苯并[g,h,i] 花	1.28	ND

注：N.D为未检出

## ■ 结论

本方法采用岛津 GCMS-QP2020 NX 检测固体废弃物中 16 种多环芳烃，在 2~40 mg/L 浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.999 以上，在分流（分流比 40:1）进样条件下，仪器检出限在 5.07~29.88  $\mu\text{g/L}$ 。5 mg/L 标准品溶液连续进样 6 针，峰面积 RSD 均小于 3.34%，20 mg/L 标准品溶液连续进样 6 针，峰面积 RSD 均小于 4.41%，精密度良好。10 mg/kg 加标浓度的加标回收率为 91.40%-110.00%，40 mg/kg 加标浓度的加标回收率为 91.75%-105.95%。该方法简单方便，能够有效的检测固体废弃物中 16 种多环芳烃的含量。