

袁庆丹, 刘实华, 田菲菲, 等. 气相色谱-质谱联用法测定塑胶跑道面层中 18 种多环芳烃[J]. 环境化学, 2017, 36(12): 2745-2748.

YUAN Qingdan, LI Shihua, TIAN Feifei, et al. Determination of 18 PAHs in synthetic materials track surfaces by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(12): 2745-2748.



气相色谱-质谱联用法测定塑胶跑道面层中 18 种多环芳烃*

袁庆丹¹ 刘实华¹ 田菲菲² 李倩男¹ 郭中宝¹

(1. 中国建材检验认证集团股份有限公司, 北京, 100024; 2. 岛津企业管理(中国)有限公司, 北京, 100020)

摘要 本文对气相色谱-质谱联用法(GC-MS)测定塑胶跑道面层中 18 种多环芳烃(PAHs)的前处理方法进行了讨论.以样品颗粒物直径、超声萃取时间、颗粒物存放时间、样品净化方式为试验因素,优选出测定多环芳烃的最佳样品处理条件.称取 10 目到 20 目之间的样品 0.2 g,加入 10 mL 乙酸乙酯,60 °C 超声萃取 60 min,取上清液,净化时采用 12 mL 洗脱剂,氮吹近干后加入 3 种混合内标溶液,用 GC-MS 分离和检测.以 3 倍信噪比计算 18 种多环芳烃检出限,以 10 倍信噪比计算定量限,各组分检出限范围为 0.0048—0.030 mg·kg⁻¹,定量限范围为 0.010—0.099 mg·kg⁻¹.6 次平行测定 RSD% 均小于 10%,样品加标回收率在 75.50%—125.19%.方法精密度好,准确度高,适用于塑胶跑道中 18 种 PAHs 的日常检测.

关键词 气相色谱-质谱联用,塑胶跑道面层,多环芳烃.

近年来,校园“毒跑道”事件层出不穷,塑胶跑道环保性受到舆论的广泛关注.塑胶跑道面层按照铺装方式可以分为现浇型聚氨酯面层和预制型橡胶面层两大类.塑胶跑道面层中多环芳烃主要来自于合成材料或橡胶制品中,特别是黑色或深色橡胶制品中,如预制卷材、橡胶类防滑颗粒和填充颗粒.多环芳烃的属潜在的致癌物质,一般通过碳氢化合物的不完全燃烧形成,在石油裂解过程中也会产生.

现行国家标准 GB/T14833—2011《合成材料跑道面层》对塑胶跑道中的苯、甲苯、二甲苯、TDI、重金属的有害物质进行了限量,但是如“多环芳烃”、“邻苯二甲酸酯类塑化剂”等有害物质,并没有被列入标准的检测项目.截止 2017 年 3 月,上海、深圳、福建、浙江、江苏、广东、湖南、山东等地已经陆续出台了塑胶跑道的地方标准.这些标准均增加了塑胶跑道中多环芳烃等化学测试项目,提高了环保控制指标.现行地方标准中对多环芳烃中毒性最大的一种强致癌物质苯并[a]芘和 18 种多环芳烃总量进行了限量要求,限值分别为 1 mg·kg⁻¹和 50 mg·kg⁻¹.

目前对多环芳烃的检测方法主要有气相色谱质谱法(GC-MS)、高效液相色谱法(HPLC)、气相色谱法(GC)等.本文参考深圳地方标准和上海地方标准对 PAHs 的样品前处理方法进行了详细讨论,建立了一种测试塑胶跑道面层中 18 种 PAHs 的分析方法.

1 实验部分

1.1 材料与试剂

乙酸乙酯(色谱纯, Fisher Scientific);正己烷(色谱纯,北京化工厂);二氯甲烷(色谱纯,北京化工厂);18 种 PAHs 混合标准溶液(1000 μg·mL⁻¹, AccuStandard);内标溶液 1:八氯代萘(4.0 mg·mL⁻¹, AccuStandard);内标溶液 2:十氯代萘(0.5 mg·mL⁻¹, AccuStandard);内标溶液 3:十二氯代萘(4.0 mg·mL⁻¹, AccuStandard).

混合内标溶液的配制:准确移取适量 3 种内标溶液,用乙酸乙酯稀释成质量浓度为八氯代萘 200 μg·L⁻¹, 十氯代萘 400 μg·L⁻¹, 十二氯代萘 800 μg·L⁻¹的混合内标溶液,混合均匀.

混合标准溶液的配制:准确移取适量 18 种混合标准溶液,用乙酸乙酯逐级稀释成质量浓度为 4、10、20、50、100、150、200 μg·L⁻¹的系列标准溶液 3 mL,加入 100 μL 的混合内标溶液,混合均匀,待测.

硅胶固相萃取柱:6 mL, 2 g. 配样瓶:螺口刻度试管(带密封盖), 10 mL. 移液器(100—1000 μL, 1—5 mL, 德国 Eppendorf).

* 国家重点研发计划项目(2016YFC0700600)资助.

1.2 仪器设备

气相色谱质谱仪(GCMS-QP2020,配有电子轰击电离源EI,日本岛津公司);色谱柱:SH-Rtx-5 ms 色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);双频数控超声波清洗器(KQ-100DV,昆山市超声仪器有限公司);电子天平(A200S,德国 Sartorius 公司),多功能高效球磨机(QM-100S,五洲鼎创(北京)科技有限公司)。

1.3 仪器分析条件

KQ-100DV 双频数控超声波清洗器:频率:45KHZ,功率显示:100%。

程序升温程序:50 °C(2 min),以 20 °C·min⁻¹ 上升至 180 °C,以 5 °C·min⁻¹ 上升至 300 °C(2 min);进样口温度:300 °C;进样方式:不分流(1 min);载气控制方式:恒线速度(40 cm·s⁻¹);载气:氦气;进样方式:高压进样,压力 250 kPa(1 min)。

质谱条件:EI 源,EI 的电离能量为 70 eV,离子源温度:230 °C;接口温度:300 °C;溶剂切除时间:3 min;检测器电压:调谐电压(20 min 后调谐电压+0.3 kV);采集方式:SIM(见表 1)。

表 1 18 种 PAHs 保留时间及定性定量离子

编号	名称	保留时间/min	定量离子	定性离子
1	萘(Naphthalene)	7.350	128	127, 129
2	芴(Acenaphthylene)	9.400	152	151, 150
3	芘(Acenaphthene)	9.675	153	152, 154
4	芴(Fluorene)	10.558	166	165, 167
5	菲(Phenanthrene)	12.725	178	176, 179
6	蒽(Anthracene)	12.867	178	176, 179
7	荧蒽(Fluoranthene)	16.517	202	101, 203
8	芘(Pyrene)	17.325	202	101, 203
9	苯并[a]蒽 Benz[a]anthracene	22.325	228	226, 229
10	蒽 Chrysene	22.475	228	226, 229
11	苯并[b]荧蒽 Benzo[b]fluoranthene	26.875	252	126, 253
12	苯并[k]荧蒽 Benzo[k]fluoranthene	26.958	252	126, 253
13	苯并[j]荧蒽 Benzo[j]fluoranthene	26.983	252	126, 253
14	苯并[a]芘 Benzo[a]pyrene	27.892	252	126, 253
15	苯并[e]芘 Benzo[e]pyrene	28.075	252	126, 253
16	茚并[1,2,3-cd]芘 Indeno[1,2,3-cd]pyrene	32.133	276	138, 277
17	二苯并[a,h]蒽 Dibenz[a,h]anthracene	32.300	278	139, 279
18	苯并[g,h,i]芘 Benzo[ghi]perylene	32.983	276	138, 277
19	八氘代萘(Naphthalene-D8,内标 1)	7.317	136	108, 137
20	十氘代芘(Anthracene-D10,内标 2)	12.817	188	189, 160
21	十二氘代芘(Perylene-d12,内标 3)	28.292	264	260, 265

注:内标 1 用于校正 1 号 PAHs,内标 2 用于校正 2—10 号 PAHs,内标 3 用于校正 11—18 号 PAHs。

1.4 样品前处理

称取 0.2 g(精确到 0.1 mg)粉碎后塑胶跑道面层材料,放入螺口刻度试管(带密封盖),加入 10 mL 乙酸乙酯并密封试管,置于超声波水浴装置中,超声提取。提取完成后,取出刻度试管冷却至室温并混合均匀,移取 3 mL 上层清液,氮吹至干,经硅胶柱净化后,收集洗脱液,氮吹至干,加入 3 mL 乙酸乙酯和 100 μL 混合内标溶液后进行测试。

2 结果与讨论

2.1 样品颗粒尺寸

各地放标准中对塑胶跑道面层样品的取样颗粒大小要求不一致,具体要求见表 2。其中深圳、广东、山东地方标准是引用 GB/T29614—2013 的方法测定 PAHs,要求将样品裁剪成粒度小于 3 mm 的颗粒。

表 2 样品粒度要求

地方标准	目数	筛孔尺寸/mm	地方标准	目数	筛孔尺寸/mm
深圳地方标准	<7	<3	上海地方标准	10—20	0.85—2.00
山东地方标准	<7	<3	福建地方标准	12—20	0.83—1.7
广东地方标准	<7	<3			

本试验考察了不同颗粒尺寸对萃取率的影响。分别取 0.2 g(精确到 0.1 mg)粒径为小于 0.5 mm、0.5—0.85 mm、0.85—1.40 mm、1.4—2.00 mm、2.0—2.5 mm 的样品在螺口刻度试管(带密封盖),加入 10 mL 乙酸乙酯并密封试管,置于 60 °C 超声波水浴装置中,超声提取 60 min,冷却后,取 3 mL 上清液,加入 100 μL 内标溶液,采用 GC-MS 测定。由测试结果可

知,样品颗粒粒径在 2.5 mm 以下时,PAHs 的萃取率基本保持不变。

2.2 超声萃取时间

超声萃取是普遍应用的有机物提取方法。选取两个日常检测样品,分别称取 0.2 g(精确到 0.1 mg)粒径为 0.85—2.00 mm(10 目到 20 目)之间的样品在螺口刻度试管(带密封盖),加入 10 mL 乙酸乙酯并密封试管,置于 60 °C 超声波水浴装置中,考察不同超声萃取时间对 PAHs 萃取效率的影响。随着超声萃取时间增加,PAHs 萃取率在误差范围内波动,在 20 min 到 70 min 之间,超声萃取时间对 PAHs 萃取率没有影响。

2.3 颗粒样品存放时间

福建地方标准对样品裁剪成颗粒状样品后至开始试验的时间要求不超过 4 h,其余各地方标准均未对此时间有规定。本试验考察了样品裁剪后至开始试验的不同存放时间,对多环芳烃测试结果的影响。样品裁剪成 10 目至 20 目的颗粒后,不同时间称取样品,按照上文的方法进行测试,测试结果见表 3。从结果可知,5 次测定结果的相对标准偏差 < 5%,PAHs 含量在误差范围内波动,颗粒样品在制备好后 24h 内测试对 PAHs 的结果没有影响。

表 3 样品颗粒不同存放时间测试结果($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

多环芳烃	1 h	4 h	8 h	12 h	24 h	多环芳烃	1 h	4 h	8 h	12 h	24 h
萘	0.54	0.52	0.53	0.61	0.58	蒽	7.13	7.37	6.89	6.83	7.85
萘烯	0.74	0.80	0.78	0.59	0.65	苯并[b]荧蒹	7.19	6.59	6.92	6.86	6.48
萘	0.32	0.33	0.29	0.28	0.39	苯并[k,j]荧蒹	5.06	5.52	5.91	5.13	5.67
芴	1.46	1.52	1.38	1.31	1.55	苯并[a]芘	3.82	3.69	3.33	2.92	3.20
菲	12.15	11.94	11.29	10.39	11.56	苯并[e]芘	3.80	3.41	2.97	2.72	3.16
蒽	2.32	1.96	1.96	1.94	1.83	茚并[1,2,3-cd]芘	1.04	0.91	0.95	0.95	1.04
荧蒹	13.77	13.06	12.81	14.00	13.38	二苯并[a,h]蒽	0.40	0.39	0.37	0.35	0.40
芘	14.61	14.31	13.39	14.15	13.13	苯并[g,h,i]芘	1.51	1.46	1.90	1.81	2.43
苯并[a]蒽	5.30	5.60	5.18	4.90	5.51	PAHs 总和	81.13	79.38	76.85	75.73	78.79

2.4 净化方式

称取 0.2 g(精确到 0.1mg)粉碎(10—20 目)后的塑胶跑道面层材料,放入螺口刻度试管(带密封盖),加入 10 mL 乙酸乙酯并密封试管,置于超声波水浴装置中,60 °C 超声提取 60 min。提取完成后,取出刻度试管冷却至室温并混合均匀,移取 3 mL 上层清液,氮吹至近干,加入 2 mL 正己烷振荡溶解,转移至已活化的硅胶萃取柱(使用前用 5 mL 正己烷活化并保持湿润),控制流速为每秒 0.5 滴。用正己烷洗涤配样瓶后转移至硅胶柱,弃掉以上过柱液。用正己烷+二氯甲烷(3:2)淋洗,收集淋洗液,氮吹至近干,加入 3 mL 乙酸乙酯和 100 μL 混合内标溶液后进行测试。

试验发现,使用正己烷洗涤的过程中,分子量低的多环芳烃部分被洗脱。使用正己烷+二氯甲烷(3:2)淋洗时,使用量小于 10 mL,出现大分子量多环芳烃洗脱不完全。最终选择的正己烷洗涤量是 1 mL,洗脱剂正己烷+二氯甲烷(3:2)的用量是 12 mL。净化后,样品回收率在 75.50%—125.19%之间,结果见表 4。

表 4 18 种 PAHs 净化试验回收率结果

多环芳烃	样品含量/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	加标量/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	测定值/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	回收 率/%	多环芳烃	样品含量/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	加标量/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	测定值/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	回收 率/%
萘	1.06	1.00	1.81	75.50	蒽	0.12	1.00	1.38	125.19
萘烯	0.28	1.00	1.20	92.09	苯并[b]荧蒹	0.61	1.00	1.74	113.30
萘	0.21	1.00	1.05	84.62	苯并[k,j]荧蒹	1.06	1.00	2.14	108.30
芴	0.27	1.00	1.03	75.61	苯并[a]芘	0.78	1.00	1.80	102.24
菲	0.26	1.00	1.35	108.93	苯并[e]芘	1.21	1.00	2.28	106.94
蒽	0.76	1.00	1.72	95.71	茚并[1,2,3-cd]芘	1.26	1.00	2.10	84.12
荧蒹	1.01	1.00	2.08	107.29	二苯并[a,h]蒽	1.51	1.00	2.29	78.60
芘	2.28	1.00	3.33	105.43	苯并[g,h,i]芘	1.63	1.00	2.53	89.89
苯并[a]蒽	1.21	1.00	2.44	122.92					

2.5 标准曲线、检出限与精密度

对浓度分别为 4、10、20、50、100、150、200 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 18 种 PAHs 的混合标溶液使用 GC-MS 进行分析。以各组分与对应内标的浓度比和峰面积比做标准曲线(表 5),各组分 R^2 均大于 0.999,线性良好。

根据 4 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 标样数据,以 3 倍信噪比计算 18 种多环芳烃检出限,以 10 倍信噪比计算定量限,各组分检出限范围为

0.0048—0.030 mg·kg⁻¹, 定量限范围为 0.010—0.099 mg·kg⁻¹, 结果如表 5 所示.

选择一个塑胶跑道样品, 分别称取 6 份样品做平行试验, 按照本文试验方法, 测定 PAHs 含量, 计算相对标准偏差 (RSD), 6 次平行测定 RSD% 均小于 10%, 结果如表 5 所示.

表 5 18 种 PAHs 的标准曲线、检出限及定量限

多环芳烃	标准曲线	线性相关系数 R^2	检出限/ (mg·kg ⁻¹)	定量限/ (mg·kg ⁻¹)	精密性 RSD/%
萘	$Y = 1.2102x + 4.24 \times 10^{-2}$	0.9998	0.0062	0.020	0.47
萘烯	$Y = 0.7087x + 2.64 \times 10^{-3}$	0.9999	0.011	0.036	0.22
萘	$Y = 0.5327x - 4.48 \times 10^{-4}$	0.9999	0.016	0.055	0.34
芴	$Y = 0.6782x - 3.26 \times 10^{-4}$	0.9993	0.017	0.057	1.39
菲	$Y = 1.0381x + 4.52 \times 10^{-3}$	0.9995	0.0083	0.027	4.98
蒽	$Y = 1.0492x + 7.83 \times 10^{-3}$	0.9996	0.019	0.061	2.56
荧蒽	$Y = 1.0732x + 2.48 \times 10^{-2}$	0.9992	0.0032	0.010	8.71
芘	$Y = 1.1478x + 3.80 \times 10^{-3}$	0.9995	0.0048	0.016	4.17
苯并[a]蒽	$Y = 3.8829x - 5.49 \times 10^{-2}$	0.9994	0.012	0.040	2.63
䓛	$Y = 4.6601x + 1.45 \times 10^{-2}$	0.9995	0.012	0.040	4.44
苯并[b]荧蒽	$Y = 10.908x - 6.03 \times 10^{-2}$	0.9993	0.030	0.099	2.75
苯并[k,j]荧蒽	$Y = 9.8405x - 9.21 \times 10^{-3}$	0.9995	0.021	0.070	1.91
苯并[a]芘	$Y = 2.6660x - 1.80 \times 10^{-2}$	0.9993	0.026	0.084	2.17
苯并[e]芘	$Y = 2.1055x - 1.58 \times 10^{-2}$	0.9998	0.029	0.097	2.38
茚并[1,2,3-cd]芘	$Y = 2.1229x + 1.89 \times 10^{-4}$	0.9991	0.024	0.078	1.31
二苯并[a,h]蒽	$Y = 1.6530x - 1.47 \times 10^{-3}$	0.9995	0.025	0.083	1.11
苯并[g,h,i]芘	$Y = 1.6127x - 2.85 \times 10^{-3}$	0.9993	0.020	0.066	1.65

2.6 样品测试

选取日常送检的样品, 按照所建立的测试方法进行测定, 按照样品类型对测试结果进行了统计, 统计结果见表 6. 现浇型塑胶跑道面层中 18 种 PAHs 和苯并[a]芘均有检出, 且高于标准中对 PAHs 和苯并[a]芘的限量要求, 50.0 mg·kg⁻¹和 1.0 mg·kg⁻¹. 预制型塑胶跑道面层中 18 种 PAHs 含量均低于现浇型, 并[a]芘均为未检出, 符合标准的限量要求.

表 6 样品中 18 种 PAHs 的测试结果

样品类型	多环芳烃/ (mg·kg ⁻¹)	苯并[a]芘/ (mg·kg ⁻¹)	样品类型	多环芳烃/ (mg·kg ⁻¹)	苯并[a]芘/ (mg·kg ⁻¹)
现浇型	77.71	3.24	预制型	17.79	未检出
现浇型	569.65	26.62	预制型	38.29	未检出
现浇型	509.56	29.40	预制型	13.03	未检出
现浇型	900.17	62.24	预制型	10.21	未检出
现浇型	445.54	16.23	预制型	14.68	未检出
现浇型	1844.8	163.17	预制型	34.32	未检出
现浇型	71.19	5.95	预制型	38.03	未检出
现浇型	55.80	15.21	预制型	38.90	未检出
现浇型	88.26	1.01	预制型	23.04	未检出
现浇型	101.23	2.29	预制型	41.96	未检出

注: 未检出说明: 苯并芘 < 0.1 mg·kg⁻¹.

3 结论

本文探讨了气相色谱-质谱联用法 (GC-MS) 测定塑胶跑道面层中 18 种多环芳烃 (PAHs) 的前处理方法. 样品颗粒粒径在 2.5 mm 以下时, 对 PAHs 的萃取率没有影响. 在 20 min 到 70 min 之间, 超声萃取时间对 PAHs 萃取率没有影响. 颗粒样品在制备好后 24 h 内测试对 PAHs 的结果没有影响. 净化过程中洗脱剂量达到 12 mL 时各组分能被有效洗脱. 将此方法应用于塑胶跑道样品的日常检测中, 结果表明该方法精密性好, 灵敏度高, 能够满足塑胶跑道面层中 18 种 PAHs 的日常检测工作.