

尹戈, 范军, 黄涛宏. GCMS 同位素内标法检测炭黑中 18 种多环芳烃[J]. 环境化学, 2021, 40(4): 1288-1291.

YIN Ge, FAN Jun, HUANG Taohong. Analysis of 18 polycyclic aromatic hydrocarbons in carbon black by GCMS isotope internal standard method [J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(4): 1288-1291.

GCMS 同位素内标法检测炭黑中 18 种多环芳烃

尹戈* 范军 黄涛宏

(岛津企业管理(中国)有限公司 上海分公司, 上海, 200233)

摘要 多环芳烃(PAHs)是一类具有天然和人为来源的有机污染物.本研究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,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⁻¹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⁻¹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芘、荧蒹和萘.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.

关键词 多环芳烃, GCMS-QP2020 NX, 超声提取, 炭黑.

Analysis of 18 polycyclic aromatic hydrocarbons in carbon black by GCMS isotope internal standard method

YIN Ge* FAN Jun HUANG Taohong

(Shimadzu China Co. Ltd, Shanghai, 200233, China)

Abstract: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are a class of organic pollutants with natural and anthropogenic sources. In this study, ultrasonic extraction coupled with isotope internal standard method was used to establish a fast and accurate GCMS method for the analysis of 18 PAHs in carbon black. InertCap-35 column was applied to obtain 18 PAHs components with good separation. The linearity of the standard curve is good in the concentration range of 5—1000 ng·mL⁻¹, and the correlation coefficients are all above 0.99. Standard solution at 10 ng·mL⁻¹ were injected continuously for 6 injections, and the peak area RSD was less than 8.79%, indicating good repeatability. The main components detected in carbon black samples were fluorene, fluoranthene and naphthalene. The method is simple, convenient, and can effectively analyze the contents of 18 polycyclic aromatic hydrocarbons in carbon black samples.

Keywords: PAH, GCMS-QP2020 NX, ultrasonic extraction, carbon black.

多环芳烃(PAHs)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^[1].其中,苯并[a]芘是 PAHs 中毒性最大的一种强致癌物质.PAHs 检测多采用液相色谱法、气相色谱质谱联用法等检测手段^[2].目前常规的 PAHs 检测包含了萘、苊烯、苊、芴、菲、蒽、荧蒹、芘、苯并[a]蒽、屈、苯并[b]荧蒹、苯并[k]荧蒹、苯并[a]芘、茚并[1,2,3-cd]芘、二苯并[a,h]蒽和苯并[g,h,i]芘 16 种成分.2011 年底,德国安全技术认证中心(ZLS)更新了 PAHs 测试要求(ZEK 01-08),新增了苯并[j]荧蒹和苯并[e]芘 2 种 PAHs.该文件成为 GS 产品认证的强制要求.

炭黑是含有含多环芳烃的油类经高温不完全燃烧或裂解而生产的,生产过程中会有极微量的多环芳烃残留.本研究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.

1 实验部分(Experimental section)

1.1 试剂与仪器

甲苯购买于 CNY Technologies 公司(HPLC 级),超纯水由 Mi11i-Q 制水系统制备.18 种 PAHs 和 5 种氘代 PAH 内标(*d*-PAHs)均采购于上海安谱实验器材科技有限公司.本研究使用到的仪器型号:GCMS-QP2020 NX(日本岛津公司).

1.2 样品前处理

称取 500 mg 炭黑碎屑样品置于 50 mL 容量瓶中,加入替代内标(含 5 种同位素 *d*-PAHs)和甲苯(20 mL).将离心管

* 通讯联系人 Corresponding author, Tel: 15821987283; E-mail: sshyg@shimadzu.com.cn

置于 55 °C 水浴锅中超声提取 2 h,待冷却至室温,样品溶液过滤纸后,经旋蒸浓缩,后用甲苯复溶至约 1 mL,转移至进样小瓶,上机待测.

1.3 仪器分析

色谱条件:InertCap-35 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);进样口温度 280 °C,不分流进样(进样体积 1 μL);载气控制方式为采用恒线速度控制(36.3 cm·s⁻¹);色谱柱升温程序:初始温度 50 °C 保持 2 min,10 °C·min⁻¹ 速率升至 200 °C,5 °C·min⁻¹ 速率升至 290 °C 保持 25 min;传输线温度 300 °C.

质谱条件:离子化方式为电子轰击电离源(EI),离子源温度 230 °C,电离电压 70 eV,灯丝电流 60 μA;碰撞气为高纯氦气(纯度高于 99.999%);选择离子监测(SIM)模式检测,检测器电压为相对调谐电压+0.3 kV.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 多环芳烃标准溶液谱图

18 种 PAHs 及 5 种 *d*-PAH 混合标准溶液 TIC 图如下图 1 所示,各组分信息显示于表 1.使用 InertCap-35 色谱柱和方法升温程序,可以实现 18 种 PAHs 的有效分离.

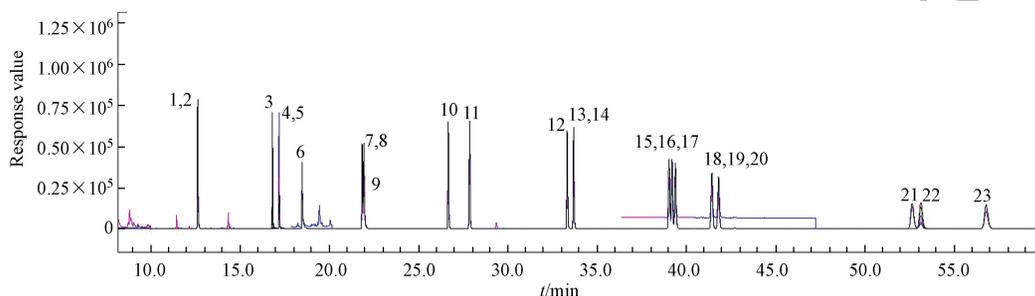


图 1 多环芳烃 TIC 图(250 μg·L⁻¹)

Fig.1 Total ion chromatogram of PAHs

表 1 多环芳烃各组分信息

Table 1 Information of PAHs

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	萘烯	Acenaphthylene	208-96-8	16.886	2	152	151,76
4	萘	Acenaphthene	83-32-9	17.263	2	154	152,153
5	萘-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	䓛	Chrysene	218-01-9	33.825	4	228	226,229
14	䓛-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	二苯并[a,h]芘-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、检出限和重复性

分别配制 5、10、50、100、500、1000 ng·mL⁻¹ 的多环芳烃混合标准溶液,加入 50 ng·mL⁻¹ 的同位素内标 *d*-PAH,取 1 μL 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 ng·mL⁻¹ 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。

取 10 ng·mL⁻¹ 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 2。各组分峰面积 RSD% 在 2.06%—8.79% 之间,重复性良好。

表 2 各组分相关系数及检出限

Table 2 Correlation coefficients and limit of detection of PAHs

No.	名称	相关系数 (R)	检出限/(ng·mL ⁻¹)	RSD/%	No.	名称	相关系数 (R)	检出限/(ng·mL ⁻¹)	RSD/%
1	萘	0.9999	0.50	2.06	10	蒽	0.9999	1.04	2.25
2	苊烯	0.9995	5.28	7.07	11	苯并[b]荧蒹	0.9976	2.26	3.25
3	苊	0.9996	4.35	4.51	12	苯并[k]荧蒹	0.9981	1.86	3.32
4	芴	0.9987	3.03	5.46	13	苯并[j]荧蒹	0.9980	2.12	5.13
5	菲	0.9943	1.35	8.37	14	苯并[a]芘	0.9983	2.11	7.33
6	菲	0.9997	0.99	8.79	15	苯并[e]芘	0.9980	2.67	6.79
7	荧蒹	0.9996	0.79	3.19	16	茚并[1,2,3-cd]芘	0.9971	3.20	3.75
8	芘	0.9997	0.71	3.65	17	二苯并[a,h]蒹	0.9973	3.24	7.75
9	苯并[a]蒹	0.9997	0.89	3.93	18	苯并[g,h,i]花	0.9977	1.44	5.20

2.3 加标回收率

平行 3 份取 20 mL 甲醇溶剂,分别加入 50 ng PAH 和 *d*-PAH 标样,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 3 所示。在 50 ng·mL⁻¹ 加标浓度的平均加标回收率为 81.1%—119.3%,RSD 均在 15% 以内。

表 3 各组分添加回收率结果 (50 ng·mL⁻¹)

Table 3 Recovery of PAHs

No.	组分名称 Compound	平均回收率 Average recovery/%	RSD/%	No.	组分名称 Compound	平均回收率 Average recovery/%	RSD/%
1	萘	94.5	1.07	10	蒽	117.8	1.08
2	苊烯	81.1	3	11	苯并[b]荧蒹	96.9	6.59
3	苊	97.7	1.15	12	苯并[k]荧蒹	96.9	5.94
4	芴	91.2	4.12	13	苯并[j]荧蒹	96.6	7.9
5	菲	88.9	5.09	14	苯并[e]芘	99.6	4.66
6	蒹	119.3	1.58	15	苯并[a]芘	99.3	2.04
7	荧蒹	113.6	3.55	16	茚并[1,2,3-cd]芘	96.6	14.19
8	芘	90.9	2.06	17	二苯并[a,h]蒹	95.7	6.92
9	苯并[a]蒹	91.4	0.71	18	苯并[g,h,i]花	87	8.41

2.4 样品测试结果

采用上文所述的前处理方法,分析了 3 个炭黑样品,结果如表 4 所示;实际炭黑样品中测得主要成分为芘、荧蒹、萘。#1 样品的 PAHs 浓度明显高于 #2 和 #3 样品。

表 4 炭黑样品 PAH 含量 (mg·kg⁻¹) 汇总

Table 4 Results on PAHs in carbon black samples

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

3 结论 (Conclusion)

本方法采用同位素内标结合岛津 GCMS-QP2020 NX 检测炭黑中 18 种多环芳烃,使用 InertCap-35 色谱柱可使得 18 种 PAH 组分得到良好分离,在 5—1000 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 浓度范围内标准曲线线性良好,相关系数均在 0.99 以上.10 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 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芘、荧蒹、蔡.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.

参考文献 (References)

- [1] LIU Y, BECKINGHAM A, RUEGNER T, et al. Comparison of sedimentary PAHs in the rivers of Ammer (Germany) and Liangtan (China) : Differences between early- and newly- industrialized countries [J]. Environ Sci Technol, 2013, 47 : 701-709
- [2] 田菲菲, 袁庆丹, 汪勇 等. 气相色谱-质谱法检测运动场地塑胶面层中的 18 种多环芳烃 [J]. 环境化学, 2016, 35 (12) : 2622-2625
- TIAN F F, YUAN Q D, WANG Y, et al. Determination of 18 PAHs in plastic surface of sport ground by GCMS [J]. Environmental Chemistry, 2016, 35 (12) : 2622-2625 (in Chinese).

bjhx.rcees.ac.cn