

GC-MS/MS 法检测塑胶场地中的 18 种多环芳烃

摘要：本文利用岛津公司的GCMS-TQ8040三重四极杆气质联用仪，建立了一种塑胶场地中18种多环芳烃的测定方法。样品经乙酸乙酯超声提取后，加入内标混合溶液，用GCMSMS分离和检测。在5~150 $\mu\text{g/L}$ 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，检出限在0.04~0.45 $\mu\text{g/L}$ 。20 $\mu\text{g/L}$ 标准品溶液连续进样6针，峰面积RSD均小于6%。该方法简单方便，能够有效的监测塑胶场地中多环芳烃的含量。

关键词： GCMS-TQ8040三重四极杆气质联用仪 多环芳烃 塑胶场地

当初备受关注、沸沸扬扬的塑胶跑道事件如今已渐渐淡出人们的视线，但这不代表问题已经解决，成千上万条塑胶跑道至今仍然充当着隐蔽的健康杀手。塑胶跑道可能产生的危害来源于多种物质，主要是聚氨酯胶水中的氯化物、游离甲苯二异氰酸酯、苯类化合物、黑色颗粒中的硫化物、多环芳烃、颗粒及胶水中重金属。

2014年8月4日，德国产品安全委员会修订GS认证中18种多环芳烃的有关含量要求，提高萘与其他8种多环芳烃的限量要求。运动场地为非经常性接触材料，并按非玩具类的其他产品要求控制。深圳市《合成材料运动场地面层质量控制标准》意见征求意见稿中参考18种多环芳烃的限量规定，对毒性最大的苯并[a]芘和18种多环芳烃的总量进行限值控制，运动场地中苯并[a]芘和18种多环芳烃的总量限值分别为1mg/kg和50mg/kg。

GB/T 29614-2013《硫化橡胶中多环芳烃含量的测定》和上海市《学校运动场地塑胶面层有害物质限量》等标准都是用单极气质联用仪进行分析。本文采用岛津GCMS-TQ8040，建立一种分析塑胶场地中18种多环芳烃的检

测方法，该方法简单方便，抗干扰能力强，检出限低，能够有效的监测塑胶场地中多环芳烃的含量。

1. 实验部分

1.1 仪器

GCMS-TQ8040三重四极杆气相色谱-质谱联用仪

1.2 分析条件

色谱柱：Rxi-5sil ms (30m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm)

柱温程序：50 $^{\circ}\text{C}$ (2 min)_20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _180 $^{\circ}\text{C}$ _2.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _290 $^{\circ}\text{C}$

进样口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

流速控制方式：恒线速度方式

线速度：40 mL/min

进样方式：不分流进样

进样量：1 μL

离子化方式：EI

离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$

色谱质谱接口温度：300 $^{\circ}\text{C}$

检测器电压：调谐电压+0.6

采集模式：MRM，离子信息见表 1

2. 样品前处理

将样品加工（冷冻研磨或不至产生热量的其他加工方式）至粒径约为1mm 的细小颗粒，称取0.2g样品，精确至0.1 mg，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，在60℃水温下超声提取60 min。提取完成后，取出刻度试管冷却至室温并混合均匀，加内标液后，进行GCMSMS分析。提取液可依据其实际情况直接进样，或者用乙酸乙酯稀释后用于测试。

3. 结果与讨论

3.1多环芳烃标准溶液谱图

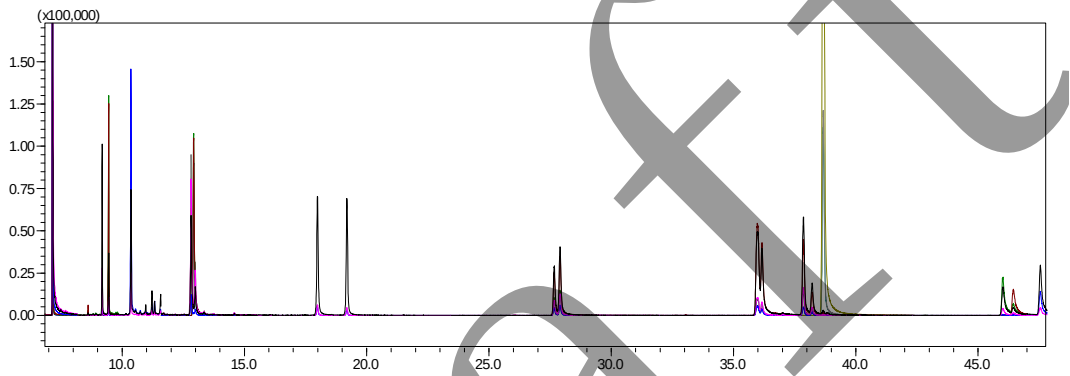


图1 多环芳烃标准溶液TIC图（10 µg/L）

表 1 多环芳烃各组分信息

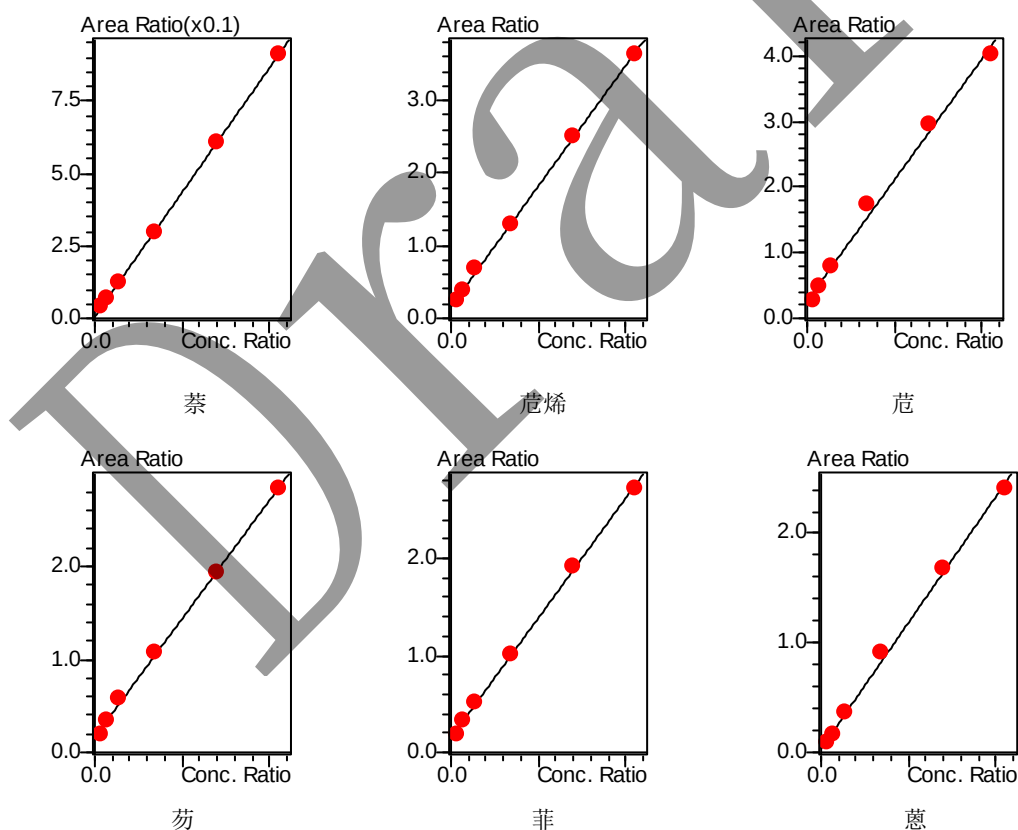
No.	中文名称	英文名称	CAS 号	保留时间	定量离子对	CE	定性离子对	CE
1	八氯代萘(内标 1)	Naphthalene-D8	1146-65-2	7.150	136.00>108.10	18.00	136.00>134.10	18.00
2	萘	Naphthalene	91-20-3	7.175	128.00>102.10	21.00	128.00>78.10	24.00
3	苊烯	Acenaphthylene	208-96-8	9.190	152.00>150.10	27.00	152.00>126.10	21.00
4	苊	Acenaphthene	83-32-9	9.455	154.00>152.10	30.00	153.00>151.10	27.00
5	芴	Fluorene	86-73-7	10.370	165.00>163.10	27.00	165.00>115.10	27.00
6	菲	Phenanthrene	85-01-8	12.830	178.00>152.10	21.00	178.00>176.10	27.00
7	十氯代蒽(内标 2)	Anthracene-D10	1719 - 06 - 8	12.935	188.00>160.10	27.00	188.00>158.10	30.00
8	蒽	Anthracene	120-12-7	12.995	178.00>152.10	24.00	178.00>176.10	24.00
9	荧蒽	Fluoranthene	206-44-0	18.000	202.00>200.10	30.00	202.00>152.10	27.00
10	芘	Pyrene	129-00-0	19.200	202.00>200.00	33.00	202.00>151.00	39.00
11	苯并[a]蒽	Benz[a]anthracene	56-55-3	27.670	228.00>226.10	33.00	226.00>223.90	33.00
12	屈	Chrysene	218-01-9	27.910	228.00>226.00	36.00	226.00>224.10	30.00
13	苯并[b]荧蒽	Benzo[b]fluoranthene	205-99-2	35.980	252.00>250.10	30.00	250.00>247.90	36.00

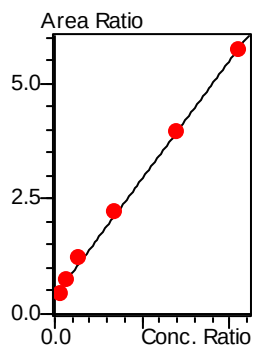
14	苯并[k]荧蒹	Benzo[k]fluoranthene	207-08-9	36.105	252.00>250.10	27.0 0	250.00>247.90	39.00
15	苯并[j]荧蒹	Benzo[j]fluoranthene	205-82-3	36.170	252.00>250.00	27.00	250.00>247.90	39.00
16	苯并[a]芘	Benzo[a]pyrene	50-32-8	37.865	252.00>250.00	30.00	250.00>248.00	33.00
17	苯并[e]芘	Benzo[e]pyrene	192-97-2	38.210	252.00>249.90	39.00	250.00>248.00	36.00
18	十二氘代芘 (内标 3)	perylene- <i>d</i> 12	1520 - 96 - 3	38.680	264.00>260.00	39.00	260.00>255.90	39.00
19	茚并[1,2,3- cd]芘	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	193-39-5	46.005	276.00>273.90	39.00	274.00>272.20	36.00
20	二苯并[a,h] 蒽	Dibenz[a,h]anthracene	53-70 -3	46.430	278.00>275.80	36.00	276.00>274.00	30.00
21	苯并[g,h,i] 花	Benzo[ghi]perylene	191-24-2	47.530	276.00>274.10	27.00	274.00>272.10	39.00

注：内标1用来校正2号PAHs。内标2用来校正3号-12号PAHs。内标3用来校正13-21号PAHs。

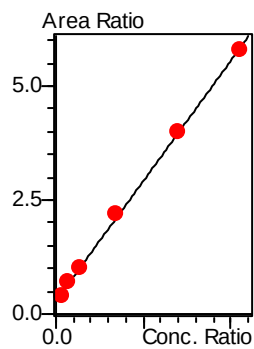
3.2 标准曲线和检出限

分别配制5、10、20、50、100、150 µg/L的多环芳烃混合标准溶液，取1µL进样，以各组分与对应内标的浓度比和峰面积比做标准曲线，曲线及线性相关系数图2所示。

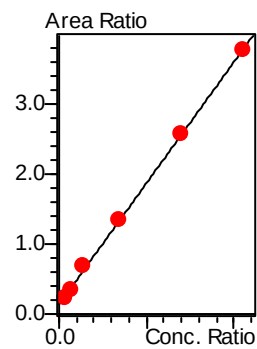




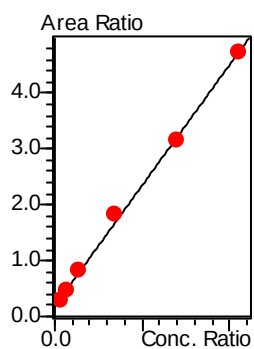
荧蒽



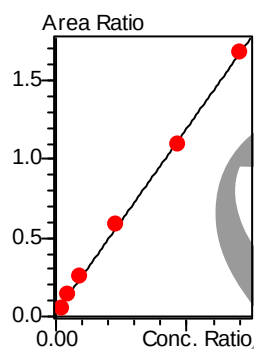
芘



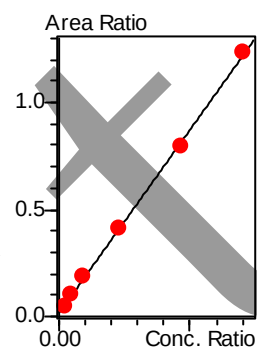
苯并[a]蒽



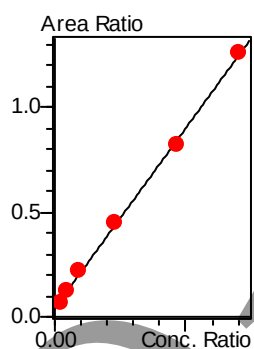
屈



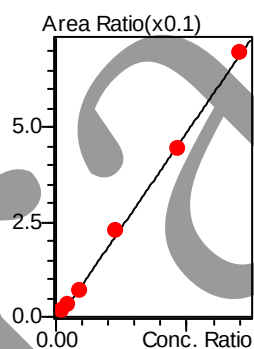
苯并[b]蒽



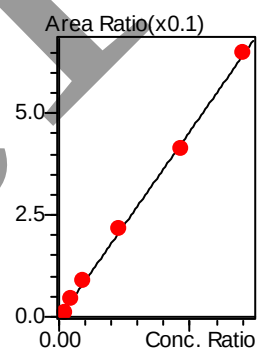
苯并[k]蒽



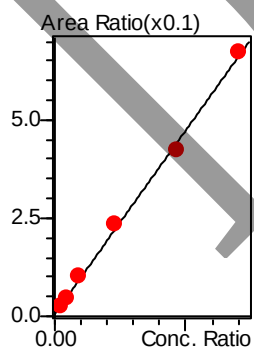
苯并[a]芘



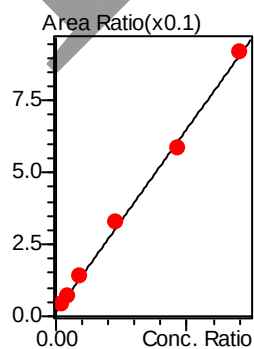
苯并[e]芘



茚并[1,2,3-cd]芘



二苯并[a,h]蒽



苯并[g,h,i]花

图2 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 (μg/L)
1	八氘代萘	-	-
2	萘	0.9995	0.07
3	蒽	0.9995	0.13
4	苊	0.9990	0.44
5	芴	0.9994	0.26
6	菲	0.9993	0.19
7	十氘代蒽	-	-
8	蒽	0.9993	0.40
9	荧蒽	0.9991	0.05
10	芘	0.9996	0.04
11	苯并[a]蒽	0.9996	0.17
12	屈	0.9991	0.10
13	苯并[b]荧蒽	0.9995	0.13
14	苯并[k,j]荧蒽	0.9996	0.17
15	苯并[a]芘	0.9994	0.09
16	苯并[e]芘	0.9996	0.11
17	十二氘代芘	-	-
18	茚并[1,2,3.cd]芘	0.9995	0.45
19	二苯并[a,h]蒽	0.9990	0.44
20	苯并[g,h,i]芘	0.9992	0.12

3.3 重复性实验

取 20μg/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 3.18 种多环芳烃重复性结果

ID	组分名称	峰面积 1	峰面积 2	峰面积 3	峰面积 4	峰面积 5	峰面积 6	RSD(%)
1	萘	250019	254772	268084	261347	262809	258506	2.50
2	蒽	297515	301601	312023	309640	310181	313000	2.33
3	苊	363863	369060	378671	374475	378133	384738	2.11
4	芴	244877	236880	252088	248327	249174	253334	2.14
5	菲	196744	215231	222803	217870	218159	220727	4.04
6	蒽	126721	118617	129695	125137	129011	129435	5.28
7	荧蒽	506985	525441	515128	552623	537792	529990	1.60
8	芘	503441	543594	514664	534608	529353	524188	1.45
9	苯并[a]蒽	288205	302630	297134	301691	298501	299960	1.96
10	屈	389020	424816	372545	399100	397268	399213	2.90
11	苯并[b]荧蒽	793009	803508	886241	827023	822135	835653	3.25
12	苯并[k,j]荧蒽	596515	619887	572297	593274	570342	604237	4.73
13	苯并[j]荧蒽	596515	619887	572297	593274	570342	604237	4.73
14	苯并[a]芘	719275	704214	725461	723583	689770	719258	2.30
15	苯并[e]芘	163216	180355	163620	174874	185102	178780	5.24
16	茚并[1,2,3.cd]芘	292189	304477	282263	276611	284703	296178	5.33

17	二苯并[a,h]蒽	281056	282494	264538	288763	269508	277272	3.93
18	苯并[g,h,i]芘	415242	413319	426940	422460	429551	439390	1.25

3.4 实际样品的检测

取一块塑胶场地的材料，采用以上方法进行 18 种多环芳烃的检测，检测结果见表 4。

表 4 样品中 18 种多环芳烃的检测结果 (n=6)

ID	组分名称	检测结果 (μg/L)	RSD(%)
1	萘	35.36	2.88
2	苊烯	15.64	3.43
3	苊	36.75	1.85
4	芴	13.42	2.75
5	菲	27.93	2.02
6	蒽	7.35	4.62
7	荧蒽	41.23	1.97
8	芘	42.56	2.21
9	苯并[a]蒽	40.53	2.43
10	屈	21.44	2.97
11	苯并[b]荧蒽	32.83	1.95
12	苯并[k]荧蒽	48.95	2.93
13	苯并[j]荧蒽	48.95	2.54
14	苯并[a]芘	22.17	1.88
15	苯并[e]芘	18.89	2.04
16	茚并[1,2,3,cd]芘	31.63	3.73
17	二苯并[a,h]蒽	20.75	2.59
18	苯并[g,h,i]芘	38.60	3.68

注：---代表未检出。

4. 结论

本方法采用岛津 GCMS-TQ8040 检测塑胶场地中的 18 种多环芳烃，在 5~150μg/L 浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.999 以上，检出限在 0.04~0.45μg/L。20μg/L 标准品溶液连续进样 6 针，峰面积 RSD 均小于 6%，精密度良好。该方法简单方便，抗干扰能力强，检出限低，能够有效的监测塑胶场地中多环芳烃的含量。