

18 种多环芳烃含量的测试 气相色谱-质谱法

B. 1 概述

本附录规定了用气相色谱-质谱法测定合成材料面层及其原料中 18 种多环芳烃含量的方法。

B. 2 原理

试样用乙酸乙酯或者其他合适的溶剂进行超声萃取, 萃取液经冷却后试样经超声波水浴提取, 提取液冷却后为待测溶液, 用气相色谱-质谱联用仪测试, 内标法定量。

B. 3 材料和试剂

B. 3. 1 萃取溶剂

乙酸乙酯或者其他合适的溶剂, 均为分析纯。

B. 3. 2 标准工作溶液

18 种多环芳香烃(PAHs)混合标准溶液。

B. 3. 3 内标溶液

内标溶液如下:

- a) 内标物 1: 八氘代萘溶液(naphthalene-d₈), 用于校正表 B. 1 中 2 号 PAH;
- b) 内标物 2: 十氘代芘溶液(pyrene-d₁₀), 或十氘代蒽溶液(anthracene-d₁₀), 或十氘代菲溶液(Phenanthrene-d₁₀), 用于校正表 B. 1 中 3 号~8 号, 10 号~12 号 PAHs;
- c) 内标物 3: 十二氘代花溶液(perylene-d₁₂), 或十二氘代苯并[a]芘溶液[benzo(a)pyrene-d₁₂], 三苯基苯(triphenylbenzene), 用于校正表 B. 1 中 13 号~17 号, 19 号~21 号 PAHs。

B. 3. 4 内标物混合溶液

移取适量内标物 1、内标物 2、内标物 3, 用萃取溶剂(B. 3. 1)稀释成含内标物 1

质量浓度为 0.3mg/L、内标物 2 质量浓度为 0.42mg/L、内标物 3 质量浓度为 0.96mg/L 的混合内标液，至少应使用 3 种内标物质。

B. 3. 5 混合标准溶液配制

移取适量 18 种 PAHs 混合标准溶液(B. 3. 2)，用萃取溶剂(B. 3. 1)逐级稀释成质量浓度为 0.1mg/L、0.05mg/L、0.02mg/L、0.01mg/L、0.002mg/L 的系列标准溶液各 1mL，再分别加入 100 μ L 内标物混合溶液(B. 3. 4)，混合均匀。

B. 3. 6 有机相微孔滤膜

孔径 0.45 μ m。

B. 4 仪器设备

B. 4. 1 气相色谱-质谱联用仪。

B. 4. 2 超声波发生器。

B. 4. 3 电子天平：精确度 0.1mg。

B. 5 分析步骤

B. 5. 1 样品制备

称取 0.5g 样品，精确至 0.1mg，放入螺口刻度试管(带密封盖)，加入 10mL 萃取溶剂(B. 3. 1)并密封试管，置于超声波水浴装置中，在 60℃水温下超声萃取 60min。萃取完成后，取出刻度试管冷却至室温并混合均匀，得到的试样溶液可依据其实际情况直接进样，或者用萃取溶剂(B. 3. 1)稀释后用于测试。

移取 1mL 待测液，加入 100 μ L 内标物混合溶液(B. 3. 4)混匀后进行气相色谱-质谱分析。

注 1：高浓度样品可进行两次萃取测试。

注 2：如果试样溶液中有颗粒物质，取一部分试液经 0.45 μ m 有机系微孔滤膜过滤

后用于检测分析。

B. 5. 2 内标标准曲线的绘制

对混合标准溶液(B. 3. 5)进行气相色谱-质谱分析, 以待测物的质量浓度为横坐标、待测物 and 对应内标物峰面积的比值为纵坐标作图, 可得一条通过原点的直线, 即内标标准曲线。

B. 5. 3 气相色谱-质谱分析条件

由于测试结果取决于所使用的仪器, 因此不可能给出仪器分析的普适参数, 可参考的仪器条件如下:

- 9) 色谱柱: 5%苯基-甲基硅氧烷毛细管柱, $30\text{m} \times 0.25\text{mm} \times 0.25\mu\text{m}$;
- b) 进样口温度: 280°C ;
- c) 柱温: 程序升温, 50°C 保持 2min, 然后以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 200°C 再以 $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 300°C 保持 5.5min;
- d) 质谱接口温度: 280°C ;
- e) 离子源温度: 270°C ;
- f) 电离方式: EI;
- g) 电离能量: 70eV ;
- h) 质量扫描范围: $45\text{aum} \sim 350\text{aum}$;
- i) 测试方式: 选择离子监测(SIM);
- j) 进样方式: 不分流进样;
- k) 载气: 氦气(纯度 $\geq 99.999\%$), 流量为 $1.0\text{mL}/\text{min}$;
- l) 进样量: $1.0\mu\text{L}$;
- m) 溶剂延迟: 5min。

B. 5. 4 定性及定量分析

根据各实验室仪器所适合的分析条件对混合标准溶液及待测液进行分析, 根据色谱峰的保留时间和特征离子的相对丰度进行定性分析。以下条件可用于判定样品中是否含有多环芳烃:

- a) 样品中目标物保留时间与标液中目标物保留时间的偏差在 $\pm 0.5\%$ 或 $\pm 0.1\text{min}$ 范围内;
- b) 特征离子在标液中目标物的保留时间处出峰;
- c) 特征离子的相对丰度与标液中目标物的相对丰度一致(相对丰度 $> 50\%$, 允许 $\pm 10\%$ 的偏差; 相对丰度 $20\% \sim 50\%$ 之间, 允许 $\pm 15\%$ 的偏差; 相对丰度 $10\% \sim 20\%$ 之间, 允许 $\pm 20\%$ 的偏差; 相对丰度 $\leq 10\%$, 允许 $\pm 50\%$ 的偏差)。

定量分析参考表 B. 1 中的定量离子, 采用内标法定量。

表 B. 1 18 种多环芳烃与内标物定性参考离子和定量选择离子

序号	多环芳烃名称	CAS 编号	化学分子式	
1	八氘代萘(内标 1)	1146-65-2	$C_{10}D_8$	
2	萘	91-20-3	$C_{10}H_8$	
3	蒽烯	208-96-8	$C_{12}H_8$	
4	蒽	83-32-9	$C_{12}H_{10}$	
5	芴	86-73-7	$C_{13}H_{10}$	
6	菲	85-01-8	$C_{14}H_{10}$	
7	蒽	120-12-7	$C_{14}H_{10}$	
8	荧蒽	206-44-0	$C_{16}H_{10}$	
9	十氘代芘(内标 2)	1718-52-1	$C_{16}D_{10}$	
10	芘	129-00-0	$C_{16}H_{10}$	
11	苯并[a]蒽	56-55-3	$C_{18}H_{12}$	
12	蒽	218-01-9	$C_{18}H_{12}$	
13	苯并[b]荧蒽	205-99-2	$C_{20}H_{12}$	
14	苯并[k]荧蒽	207-08-9	$C_{20}H_{12}$	
15	苯并[j]荧蒽	205-82-3	$C_{20}H_{12}$	
16	苯并[a]芘	50-32-8	$C_{20}H_{12}$	
17	苯并[e]芘	192-97-2	$C_{20}H_{12}$	
18	十二氘代芘(内标 3)	1520-96-3	$C_{20}D_{12}$	
19	茚并[1,2,3-cd]芘	193-39-5	$C_{22}H_{12}$	
20	二苯并[a,h]蒽	53-70-3	$C_{22}H_{14}$	
21	苯并[g,h,i]芘	191-24-2	$C_{22}H_{12}$	

B. 5. 5 空白试验

除不加试样外，均按照上述分析步骤进行。

B. 6 结果计算

按式(B. 1)计算待测液中每种多环芳烃的浓度：

$$c_i = \frac{1}{K_i} \times \frac{A_i}{A_s} \dots\dots\dots (B.1)$$

式中：

c_i ——待测液中第 i 种多环芳烃的浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

A_i ——待测液中第 i 种多环芳烃的峰面积；

K_i ——第 i 种多环芳烃内标标准曲线的斜率；

A_s ——待测液中第 i 种多环芳烃所对应内标物的峰面积。

按式(B. 2)计算试样中每种多环芳烃的含量：

$$w_i = \frac{(c_i - c_{oi}) \times V \times f}{m} \dots\dots\dots (B.2)$$

式中：

w_i ——试样中第 i 种多环芳烃的含量，单位为毫克每千克(mg/kg)；

c_i ——待测液体中第 i 种多环芳烃的浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

c_{oi} ——空白试样中第 i 种多环芳烃的浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

V ——待测液的体积，单位为毫升(mL)；

f ——待测液的稀释因子；

m ——试样的质量，单位为克(g)。

按式(B. 2)计算得到的每种多环芳烃的含量加和即得到试样中 18 种多环芳烃总和。

B. 7 检出限

本方法单个多环芳香烃化合物的参考检出限为 0.1mg/kg。

B. 8 精密度

同一实验室相同条件下, 在短时间内对同一被测对象, 两次独立测定结果的绝对差值不应大于其算术平均值的 15%。

