

加速溶剂萃取-固相萃取净化-GC/MS 法 测定纺织固废中 16 种多环芳烃

铁建成^{1,2}, 刘俊^{*3,4}, 肖远淑², 贾丽霞²

(1. 国检测试控股集团南京国材检测有限公司, 江苏 南京 210046;

2. 新疆大学 纺织与服装学院, 新疆 乌鲁木齐 830046;

3. 乌鲁木齐海关, 新疆 乌鲁木齐 830011; 4. 成都海关技术中心, 四川 成都 610041)

摘要:建立了加速溶剂萃取-固相萃取净化-气相色谱-质谱(ASE-SPE-GC/MS)的方法,用于纺织固体废物中 16 种多环芳烃(PAHs)的定性和定量分析。以丙酮-正己烷($V(\text{丙酮}):V(\text{正己烷})=1:1$)作为萃取剂,采用 $L_9(3^4)$ 正交实验法对加速溶剂萃取条件进行选择和优化,提取液经 MIP-PAHs 固相萃取柱富集和净化,GC/MS 进行测定,外标法定量。结果表明:16 种 PAHs 在 0.1~5 mg/L 范围内线性良好,相关系数为 0.993 2~0.999 8,检出限为 0.82~1.95 $\mu\text{g}/\text{kg}$,定量限为 3.28~7.80 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。在 0.1、2、5 mg/L 加标水平下,16 种 PAHs 的回收率为 73.7%~103.8%,日内相对标准偏差为 0.7%~8.2%,日间相对标准偏差为 1.4%~9.1%,满足分析检测的要求。ASE-SPE-GC/MS 方法操作简便、干扰度低,适用于纺织固体废物中 PAHs 的检测分析。

关键词:加速溶剂萃取;固相萃取净化;气相色谱-质谱法;纺织固体废物;多环芳烃

中图分类号:O65 **文献标识码:**A **文章编号:**0258-3283(2024)08-0099-08

DOI:10.13822/j.cnki.hxsj.2024.0073

Accelerated Solvent Extraction-Solid Phase Extraction Purification-GC/MS Method for the Determination of 16 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Textile Solid Waste TIE Jian-cheng^{1,2}, LIU Jun^{*3,4}, XIAO Yuan-shu², JIA Li-xia²
(1. CTC Nanjing Guocai Testing Limited Corporation, Nanjing 210046, China; 2. College of Textiles and Clothing, Xinjiang University, Urumqi 830046, China; 3. Urumqi Customs, Urumqi 830011, China; 4. Chengdu Customs Technology Center, Chengdu 610041, China)

Abstract: An accelerated solvent extraction-solid phase extraction purification-gas chromatography coupled with mass spectrometry (ASE-SPE-GC/MS) method was developed for the qualitative and quantitative analysis of 16 kinds of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in textile solid waste. With acetone-n-hexane ($V(\text{acetone}):V(\text{n-hexane})=1:1$) as extractant, $L_9(3^4)$ orthogonal experiment was used to select and optimize the conditions of ASE. The extraction solution was enriched and purified by the MIP-PAHs solid-phase extraction column, determined by GC/MS and quantified by external standard method. The results showed that 16 PAHs had good linearity in the range of 0.1~5 mg/L with the correlation coefficients of 0.993 2~0.999 8, the detection limits were 0.82~1.95 $\mu\text{g}/\text{kg}$, and the quantification limits were 3.28~7.80 $\mu\text{g}/\text{kg}$. At the standard addition levels of 0.1, 2 and 5 mg/L, the recoveries of 16 PAHs were 73.7%~103.8%, the intraday relative standard deviations (RSDs) were 0.7%~8.2%, and the daytime RSDs were 1.4%~9.1%, which met the requirements of analysis and detection. The ASE-SPE-GC/MS method is easy to operate and has low interference, which is suitable for the detection and analysis of PAHs in textile solid waste.

Key words: accelerated solvent extraction; solid phase extraction purification; gas chromatography-mass spectrometry; textile solid waste; polycyclic aromatic hydrocarbons.

收稿日期:2024-01-31;网络首发日期:2024-05-15

基金项目:新疆维吾尔自治区重大科技专项项目(2020A03002-2)。

作者简介:铁建成(1993-),男,山东乐陵人,硕士,工程师,主要研究方向为固体废物检测与鉴别。

通讯作者:刘俊, E-mail:47575290@qq.com。

引用本文:铁建成,刘俊,肖远淑,等.加速溶剂萃取-固相萃取净化-GC/MS 法测定纺织固废中 16 种多环芳烃[J].化学试剂,2024,46(8):99-106。

纺织固体废物来源广泛、基质复杂,常伴随着一些杂质和有毒害物质的存在,多环芳烃(Poly-cyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)就属于其中的一大类。PAHs 从广义上指的是分子中含有两个或以上苯环组成的碳氢化合物^[1]。在纺织行业中,PAHs 主要用作生产染料的基本原料^[2,3],由于 PAHs 具有致癌、致畸、致基因突变性^[4]等危害,会对人类身体健康造成极大的威胁。国际环保纺织协会 Oeko-Tex[®] standard 100 规定,在婴儿产品中苯并[a]芘不能超过 0.5 mg/kg,24 种 PAHs 总量不得超过 5 mg/kg,直接接触皮肤产品、非直接接触皮肤产品以及装饰材料中苯并[a]芘不能超过 1 mg/kg,24 种 PAHs 总量不得超过 10 mg/kg。

目前,对于 PAHs 的研究前处理方法多采用固相萃取^[5-8]、超声波萃取^[9]、加速溶剂萃取法^[10,11]、液液萃取^[12-14]等方式。相比之下,加速溶剂萃取法则具备用时短、自动化程度高等优点,可有效降低人为因素的干扰和对溶剂的需求量。测定方法有气相色谱法^[15]、气相色谱串联质谱法^[16-19]、高效液相色谱法^[20-22]、荧光光谱法^[23]等。其中,气相色谱串联质谱法(GC/MS)定性准确,拥有更低检出限,可有效降低背景干扰,具有普遍性及实用性。

本文将采用加速溶剂萃取-固相萃取净化前处理方法,对纺织固体废物种 PAHs 进行提取,同时采用 GC/MS 进行测定。以期在针对复杂基质样品中 PAHs 的提取建立一种操作简单省时、干扰小、对环境友好且富集效率高的前处理方法。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 7890A/5975C 型气相色谱-质谱联用仪、HP-5MS、HP-1、DB-35MS 型 3 种规格毛细管色谱柱、500 mg/6 mL Florisil 固相萃取柱、500 mg/6 mL C18 固相萃取柱(美国安捷伦公司);N-EVAP-112 型水浴氮吹仪(美国 Organomation 公司);EYELA MMV-1000W 型振荡器(日本东京理化公司);E-914/916 型快速溶剂萃取仪(瑞士 Buchi 公司);MS 3 型涡旋混匀器(德国 IKA 公司);SmarVapor RE 501 型旋转蒸发仪(德国 De Chem-Tech 公司);MR304/A 型电子天平(瑞士梅特勒-托利多公司);500 mg/6 mL MIP-PAHs 固相

萃取柱(上海安谱实验科技股份有限公司)。

萘、蒽、苊、苊烯、苊、苊、菲、苊、苊并苊、苊、苊并[a]苊、苊并[b]苊、苊并[e]苊、1-甲基苊、苊并[a]苊、苊并[k]苊、苊并[1,2,3-cd]苊、二苊并[a,h]苊 16 种标准物质纯度均大于 98.0%(德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司);甲醇、丙酮、正己烷、二氯甲烷、环己烷、乙酸乙酯(色谱纯,美国赛默飞世尔科技公司);苯(分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司)。实验所采用的试样来自于市场委托和进口报检的 100 批纺织固废样品。

1.2 加速溶剂萃取-固相萃取净化的实验过程

准确称取 1.0 g(精确至 0.01 g)纺织固体废物布样于加速溶剂萃取池内,剪碎后混匀,按照仪器操作步骤上机。萃取压力 12.0 MPa,萃取温度 105 ℃,冲洗体积为 50%的池体积,循环 3 次,吹扫时间 80 s,静态萃取时间 2 min。提取液转移至 20 mL 试管中,于 30 ℃水浴条件下氮吹至 1~2 mL,待固相萃取柱进一步富集和净化。

将 MIP-PAHs 固相萃取柱先后用二氯甲烷和正己烷预先活化,将提取液倒入柱中,与正己烷润洗管壁一并倒入柱中,弃去流出液,用 10 mL 正己烷进行淋洗,弃去淋洗液,于负压下抽干萃取柱待溶液流尽,采用二氯甲烷进行洗脱两次,收集流出液,氮吹至近干,定容至 1 mL,供 GC/MS 测定。

1.3 GC/MS 条件

GC 条件:HP-5MS 毛细管色谱柱(30.0 m×0.25 mm, 0.25 μm),载气为氦气,流速 1.0 mL/min,进样量为 1.0 μL,不分流进样,进样口温度 300 ℃,程序升温:柱起始温度 60 ℃保持 1 min,10 ℃/min 升至 180 ℃保持 3 min,15 ℃/min 升至 300 ℃保持 6 min。

MS 条件:电离方式为电子轰击离子源(EI),离子源温度为 230 ℃,扫描模式为选择离子扫描(SIM),质量扫描范围 m/z 45~500,溶剂延迟 6 min,全部程序总时长为 30 min。

1.4 定性依据和定量方法

通过对比样品与标准工作液质量色谱图的色谱峰保留时间、特征离子及其相对丰度比进行定性。试样质量色谱图与标准工作液质量色谱图中色谱峰的保留时间一致(变化范围在-0.5%~0.5%之间),在扣除背景后的质谱图中所选特征离子均有出现,且在相同浓度的情况下与标准工作液的相对丰度值相差≤20%,即可判定样品中含有该目标物质。16 种多环芳烃的保留时间、特

征离子及相对丰度比见表 1。定量方法采用外标法定量。

表 1 16 种多环芳烃的保留时间、特征离子及相对丰度比^注

Tab.1 Retention times, characteristic ions and relative abundance ratios of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons		
化合物	保留时间/ min	特征离子及相对丰度比/ (<i>m/z</i>)
萘	7.961	128*(100)、127(12.40)、 129(11.00)、51(6.20)
萘烯	11.568	152*(100)、151(19.30)、 150(13.60)、153(12.90)
萘	12.013	153*(100)、154(98.20)、 152(45.90)、76(17.20)
芴	13.210	166*(100)、165(86.70)、 167(13.80)、163(12.70)
菲	16.294	178*(100)、176(18.10)、 179(15.50)、152(8.50)
蒽	16.467	178*(100)、176(17.90)、 179(15.30)、177(9.30)
苯并芴	19.763	202*(100)、200(18.90)、 203(17.50)、201(13.80)
芘	20.236	202*(100)、200(21.80)、 201(17.60)、101(16.50)
1-甲基芘	21.441	216*(100)、215(69.70)、 217(16.90)、213(16.90)
苯并[<i>a</i>]蒽	22.647	228*(100)、226(25.00)、 229(19.90)、114(11.50)
苯并[<i>b</i>]荧蒽	24.430	252*(100)、250(24.20)、 253(21.00)、126(16.30)
苯并[<i>k</i>]荧蒽	24.464	252*(100)、250(24.80)、 253(20.90)、126(19.30)
苯并[<i>e</i>]芘	24.878	252*(100)、250(31.70)、 253(20.80)、125(19.30)
苯并[<i>a</i>]芘	24.975	252*(100)、250(23.50)、 253(23.00)、126(15.00)
茚并[1,2,3- <i>cd</i>]芘	27.284	276*(100)、277(24.00)、 138(21.80)、274(20.30)
二苯并[<i>a,h</i>]蒽	27.353	276*(100)、278(86.00)、 138(27.00)、277(25.80)

注: * 为定量离子。

1.5 整体实验流程

待检样品经加速溶剂萃取和固相萃取净化处理后,通过 GC/MS 进行测定。试验对加速溶剂萃取和固相萃取条件进行了选择和优化,同时优化了 GC/MS 测试条件,整体实验流程见图 1。

2 结果与讨论

2.1 GC/MS 条件的选择和优化

2.1.1 色谱柱的选择及升温程序的优化

实验分别采用 HP-5MS、HP-1、DB-35MS 这 3 种

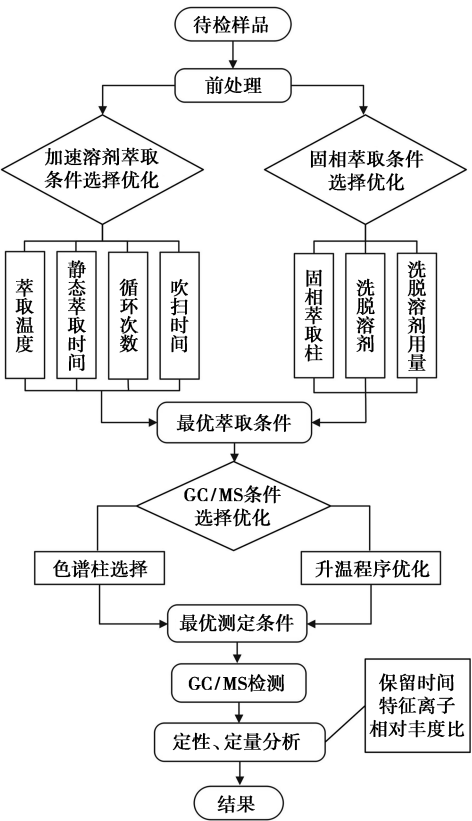


图 1 整体实验流程图

Fig.1 Overall experimental flow chart

毛细管色谱柱对 16 种 1 mg/L 多环芳烃标准工作液进行 GC/MS 测定,结果如图 2 所示。通过对各个目标物质分析发现,当使用 DB-35MS 和 HP-1 毛细管色谱柱对 16 种多环芳烃进行检测时,苯并[*b*]荧蒽和苯并[*k*]荧蒽、苯并[*e*]芘和苯并[*a*]

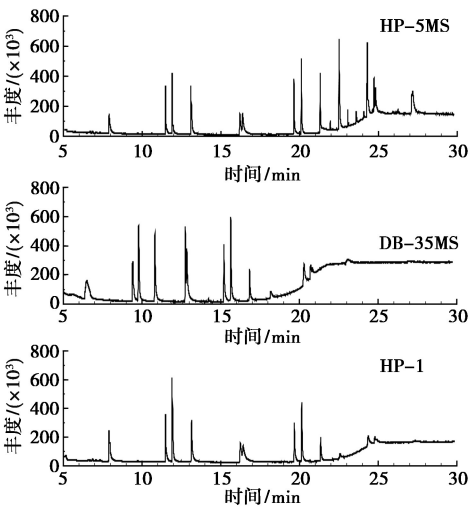


图 2 不同毛细管色谱柱 GC/MS 测定总离子流色谱图对比

Fig.2 Comparison of total ion current chromatograms of different capillary columns by GC/MS

芘、茚并[1,2,3-*cd*]芘和二苯并[*a,h*]蒽 3 组目标物不能进行良好地分离,且响应值较低,而 HP-5MS 毛细管色谱柱则可以将 16 种多环芳烃进行良好地分离,响应值较高,故实验最终选择 HP-5MS 毛细管色谱柱。为进一步优化 GC/MS 条件,实验考察了 3 种不同升温程序下,16 种目标物质的分离效果,升温程序见表 2。实验发现,3 种升温程序对 16 种目标物的分离效果相差不大,均能满足分析的要求,考虑到实验的高效性,本文将最终选择升温条件为用时较短的升温程序 3[#]。

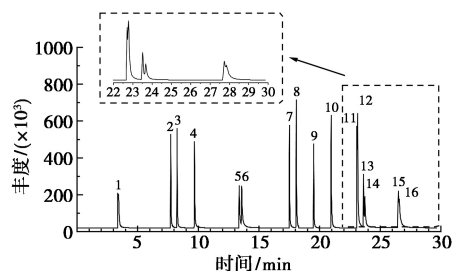
表 2 3 种不同的升温程序条件

Tab.2 Three different temperature program conditions

升温程序	升温速率/ ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	温度/ $^{\circ}\text{C}$	保持时间/ min	运行时间/ min
1 [#]	—	60	1	1
	10	160	2	13
	8	240	2	25
	5	300	6	43
2 [#]	—	60	1	1
	10	200	5	20
	8	280	8	38
3 [#]	—	60	1	1
	10	180	3	16
	15	300	6	30

2.1.2 扫描模式的选择

按照 2.1.1 GC/MS 条件实验进一步对 16 种多环芳烃运用 SIM 扫描模式进行了测定,16 种多环芳烃 SIM 模式下总离子流色谱图见图 3。通过对比图 2,可以明显看出各个目标物质的响应值均有不同程度的提高,且不存在溶剂峰的干扰。



1. 萘; 2. 苊烯; 3. 苊; 4. 芴; 5. 菲; 6. 蒽; 7. 苯并苊;
8. 芘; 9. 1-甲基芘; 10. 苯并[*a*]蒽; 11. 苯并[*b*]荧蒽;
12. 苯并[*k*]荧蒽; 13. 苯并[*e*]芘; 14. 苯并[*a*]芘;
15. 茚并[1,2,3-*cd*]芘; 16. 二苯并[*a,h*]蒽

图 3 16 种多环芳烃 SIM 模式下总离子流色谱图

Fig.3 Total ion current chromatograms of 16 PAHs in SIM mode

2.2 样品前处理方法的筛选与优化

采用 1.3 样品前处理方法对加标含量均为

1 mg/L 的纺织固体废物样品进行回收率实验。

2.2.1 萃取溶剂的选择

实验分别考察了以正己烷、苯、环己烷、*V*(正己烷):*V*(丙酮)=1:1、*V*(苯):*V*(二氯甲烷)=1:1 作为提取剂时对 16 种多环芳烃提取效率的影响,其中加速溶剂萃取条件固定为萃取温度 100 $^{\circ}\text{C}$,静态萃取时间 4 min,循环次数 2 次,吹扫时间 80 s,其测试结果见图 4。当以 *V*(正己烷):*V*(丙酮)=1:1 和 *V*(苯):*V*(二氯甲烷)=1:1 作为提取剂时,各目标物质回收率均能达到 70% 以上,均符合检测分析的要求。同时实验发现以 *V*(苯):*V*(二氯甲烷)=1:1 作为提取剂时,在对一些带有染料的布样进行萃取时,提取液会附着颜色。考虑到可能原因是在萃取目标物质的同时连带样品中的部分染料组分一并提取出来,为避免分析检测时染料组分对目标物质产生的干扰,影响仪器分析的准确度,实验最终选择 *V*(正己烷):*V*(丙酮)=1:1 作为提取剂。

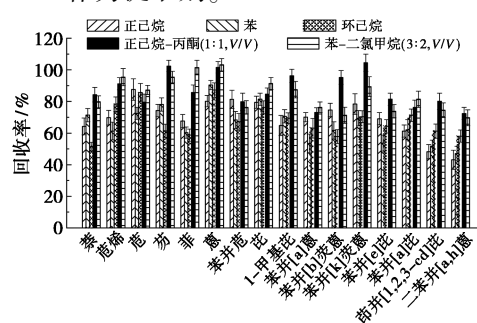


图 4 不同萃取溶剂对 16 种多环芳烃提取效率的影响

Fig.4 Effects of different extraction solvents on extraction efficiency of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons

2.2.2 加速溶剂萃取条件的选择与优化

影响加速溶剂萃取的主要因素有:萃取温度、静态萃取时间、萃取剂体积、吹扫时间以及循环次数,由于萃取池体积有限,故不考虑萃取剂体积所产生的影响。由于影响因素较多,如果均采用实验的方法依次验证,过程太过于繁琐,且需要耗费大量的溶剂。因此,为保证实验的准确性,减少实验量,本文将在正交实验单因素(萃取剂类型)基础上,以萃取温度(A)、静态萃取时间(B)、循环次数(C)和吹扫时间(D)作为主要影响因素,设计 $L_9(3^4)$ 正交实验^[24],以苊、苯并[*a*]蒽、苯并[*k*]荧蒽的回收率作为表征,对于实验数据采用“综合评分法”^[24]进行统计分析,结果如

表 3 所示。

表 3 正交实验设计及数据处理结果^注
Tab.3 Orthogonal experimental design and data processing results

编号	影响因素				回收率/%	苯并[a]蒽回收率/%	苯并[k]荧蒽回收率/%	测试指标综合评分 K/%
	A/℃	B/min	C/次	D/s				
1	85	2	1	80	37.6	39.5	31.7	5.0
2	85	4	3	60	67.2	59.1	62.4	12.6
3	85	6	2	100	69.3	76.4	71.8	16.3
4	105	2	3	100	88.3	78.4	87.1	23.3
5	105	4	2	80	95.4	99.3	97.2	30.0
6	105	6	1	60	85.5	86.4	84.7	27.2
7	125	2	2	60	77.3	67.6	85.9	18.8
8	125	4	1	100	69.7	63.2	76.1	14.6
9	125	6	3	80	83.5	76.4	80.3	19.2
ΣK ₁	33.9	47.1	46.8	54.2	$K_i = \Sigma K_i / 3$ $R = K_{i(\text{Max})} - K_{i(\text{Min})}$			
ΣK ₂	80.5	57.2	55.1	58.6				
ΣK ₃	52.6	62.7	65.1	54.2				
K ₁	11.3	15.7	15.6	18.1				
K ₂	26.8	19.1	18.4	19.5				
K ₃	17.5	20.9	21.7	18.1				
R	15.5	5.2	6.1	1.5				

注:A₁(萃取温度 85℃)、A₂(萃取温度 105℃)、A₃(萃取温度 125℃);B₁(静态萃取时间 2 min)、B₂(静态萃取时间 4 min)、B₃(静态萃取时间 6 min);C₁(循环次数 1 次)、C₂(循环次数 3 次)、C₃(循环次数 2 次);D₁(吹扫时间 80 s)、D₂(吹扫时间 60 s)、D₃(吹扫时间 100 s)。

通过对比表 3 中极差 R 值大小可知,影响加速溶剂萃取效率大小的因素条件依次为 A>C>B>D。提高萃取温度,可以减弱目标物质与基体之间的作用力,从而使目标物质从基体中被快速解析出来并进入溶剂。由 R 值的大小分析来看,静态萃取时间、循环次数对萃取效率的影响相当,如果延长静态萃取时间可以适当减少循环次数,二者可以理解为互补因素。氮气吹扫可以将萃取池以及管道中残留的溶剂吹扫干净,实验通过延长吹扫时间来对萃取效率进行分析,结果显示持续延长吹扫时间对提取效率并无显著影响。因此,为缩短萃取时间提高效率,实验选择氮气吹扫时间为 80 s。

实验 5 测试指标综合评分为 30,萃取效果最好。同时,实验 6 的测试指标综合评分为 27.2,为排除偶然因素的影响,实验进一步对两组仪器条件分别做了 6 组平行验证实验。结果均表明,实验 5 仪器条件要优于实验 6 的仪器条件,因此,可以得出各影响因素的最优组合为 A₂、B₂、C₃、

D₁,由于静态萃取时间、循环次数为互补因素,实验本着萃取过程的少量多次性,故将静态萃取时间由 4 min 缩短为 2 min,循环次数由 2 次增加为 3 次。从而进一步得出新的最优实验条件为 A₂、B₁、C₂、D₁,即萃取温度为 105℃,静态萃取时间 2 min,循环次数 3 次,吹扫时间 80 s,经测试验证萃取效率得到了进一步的优化。

2.2.3 固相萃取条件的选择及优化

为考察不同固相萃取柱对样品提取液的富集与净化效果,取 4 mL 样品提取液分别过 500 mg/6 mL MIP-PAHs 固相萃取柱、Florisil 固相萃取柱、C18 固相萃取柱,收集流出液,经 GC/MS 检测结果表明,3 种固相萃取柱对样品提取液均能起到良好的净化效果,其中 MIP-PAHs 固相萃取柱在净化提取液的同时可对目标物质起到良好的富集效果,回收率较好。

同时实验分别考察了以正己烷、二氯甲烷、甲醇、乙酸乙酯、丙酮作为 MIP-PAHs 固相萃取柱洗脱剂时对回收率的影响,选择用量均为 10 mL 结果如图 5 所示。当以二氯甲烷作为洗脱剂时,除苯并[k]荧蒽、苯并[e]芘和二苯并[a,h]蒽 3 种物质的回收率比以甲醇作为洗脱剂时回收率低以外,其他目标物质的萃取效率均高于另外 4 种溶剂,且各目标物质回收率均符合分析检测的要求,故实验最终选择以二氯甲烷作为洗脱剂。

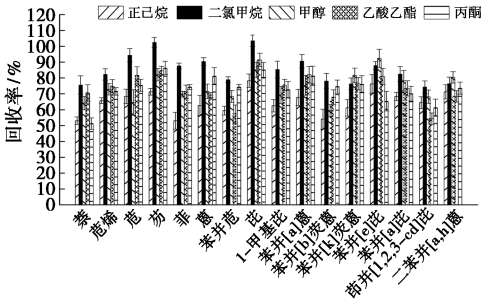


图 5 不同洗脱溶剂对回收率的影响

Fig.5 Effect of different elution solvents on recovery

为确保固相萃取小柱上吸附的目标物质可以被完全洗脱,实验又进一步考察了洗脱剂用量对回收率的影响,以二氯甲烷作为洗脱剂,每 2 mL 用量收集一次,共收集 10 次,分别计算每段流出液中各目标物质的回收率。结果表明:当洗脱剂用量达到 8 mL 时,各个目标物质的回收率为 74.7%~102.8%,再增加用量,各目标物质的回收率均无明显增加,故实验选择洗脱剂理想用量为 8 mL。

2.3 标准曲线、线性范围、检出限和定量限

试验分别配制 0.1、0.2、0.5、1、2、5 mg/L 这 6 个不同系列浓度的标准工作液,以标准工作液的质量浓度作为 x ,峰面积为 y ,绘制标准工作曲线,建立回归方程,计算相关系数 (R^2),结果见表 4。16 种多环芳烃物质在线性范围 0.1~5 mg/L 线性关系良好, R^2 在 0.993 2~0.999 8 之间。

表 4 16 种多环芳烃的线性相关系数 (R^2)、线性范围、检出限 (LOD) 和定量限 (LOQ)

Tab.4 Linear correlation coefficient (R^2), linear range, limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons

化合物	回归方程	相关系数 R^2	线性范围/ (mg·L ⁻¹)	LOD/ LOQ/ (μg·kg ⁻¹)
萘	$y=472\ 099x-12\ 823$	0.999 8	0.1~5	1.13 4.52
萘烯	$y=557\ 737x-59\ 100$	0.998 4	0.1~5	0.82 3.28
苊	$y=320\ 523x-9\ 128$	0.999 8	0.1~5	1.29 5.16
芴	$y=412\ 274x-30\ 717$	0.999 5	0.1~5	0.88 3.52
菲	$y=288\ 633x-48\ 015$	0.997 0	0.1~5	1.13 4.52
蒽	$y=286\ 538x-55\ 388$	0.996 3	0.1~5	0.95 3.80
苯并苊	$y=588\ 707x-66\ 336$	0.998 8	0.1~5	1.67 6.68
苝	$y=718\ 575x-74\ 264$	0.999 2	0.1~5	0.92 3.68
1-甲基苝	$y=347\ 821x-52\ 755$	0.997 7	0.1~5	0.96 3.84
苯并[a]蒽	$y=683\ 005x-131\ 633$	0.997 1	0.1~5	1.33 5.32
苯并[b]荧蒽	$y=35\ 026x-74\ 001$	0.994 2	0.1~5	1.42 5.68
苯并[k]荧蒽	$y=421\ 065x+13\ 126$	0.998 6	0.1~5	1.89 7.56
苯并[e]苝	$y=232\ 403x-25\ 989$	0.999 3	0.1~5	1.72 6.88
苯并[a]苝	$y=234\ 832x-60\ 816$	0.993 2	0.1~5	1.95 7.80
茚并[1,2,3-cd]苝	$y=383\ 088x-91\ 295$	0.994 1	0.1~5	1.49 5.96
二苯并[a,h]蒽	$y=378\ 455x-78\ 522$	0.993 6	0.1~5	1.65 6.60

依据标准 HJ 168—2020《环境监测分析方法标准制修订技术导则》^[25] 关于检出限的计算方法,平行测定 7 次低浓度空白加标,计算各个目标物质的检出限,并对结果进行验证。最终得出 16 种多环芳烃检出限 (LOD) 为 0.82~1.95 μg/kg,以 4 倍的检出限来限定其定量限 (LOQ) 为 3.28~7.80 μg/kg。

2.4 加标回收率和精密度

取代表性纺织固体废物样品,分别选取 0.1、2、5 mg/L 低中高 3 个浓度水平,按 1.3、1.4 测试条件,进行 6 平行加标回收测试,结果见表 5。16 种多环芳烃日内平均回收率为 75.4%~103.3%,日内相对标准偏差 (RSD, $n=6$) 为 0.7%~8.2%;日间平均回收率为 73.7%~103.8%,日间相对标准偏差 (RSD, $n=6$) 为 1.4%~9.1%。

表 5 16 种多环芳烃的加标回收率和相对标准偏差 (RSD)

Tab.5 Standard addition recovery rate and relative standard deviation (RSD) of 16 kinds of polycyclic aromatic hydrocarbons

化合物	添加水平/ (mg·L ⁻¹)	aromatic hydrocarbons ($n=6$)			
		日内		日间	
		回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
萘	0.1	80.9	4.1	82.1	4.5
	2	79.3	3.7	79.8	4.2
	5	77.4	3.1	77.0	5.2
萘烯	0.1	84.1	3.0	84.4	3.6
	2	81.9	4.4	78.5	4.3
	5	79.1	5.5	80.8	3.4
苊	0.1	94.2	1.3	97.0	2.4
	2	98.7	1.9	97.0	1.4
	5	92.3	1.8	90.0	3.1
芴	0.1	101.8	1.4	99.7	2.5
	2	103.3	0.7	102.1	3.7
	5	99.8	2.7	97.5	7.6
菲	0.1	85.4	4.2	82.4	4.2
	2	86.0	2.7	89.8	2.4
	5	87.2	4.3	84.7	5.9
蒽	0.1	86.5	4.2	87.5	3.2
	2	90.8	1.7	90.2	3.8
	5	85.6	6.6	88.5	7.7
苯并苊	0.1	80.9	1.6	81.2	7.7
	2	80.3	2.4	80.6	3.7
	5	79.0	3.3	83.3	5.6
苝	0.1	101.7	1.4	100.2	3.0
	2	100.7	3.0	103.8	3.1
	5	101.9	1.8	101.8	4.1
1-甲基苝	0.1	83.1	5.0	83.6	6.8
	2	86.5	6.0	93.5	7.1
	5	82.3	4.5	79.4	7.2
苯并[a]蒽	0.1	87.0	4.5	85.3	9.1
	2	87.8	5.7	90.2	6.6
	5	88.3	7.3	90.9	6.7
苯并[b]荧蒽	0.1	82.9	4.3	83.1	5.4
	2	81.4	8.2	84.3	4.9
	5	79.5	2.6	82.1	5.9
苯并[k]荧蒽	0.1	81.1	4.3	82.1	5.5
	2	77.8	4.9	76.4	6.2
	5	84.9	8.0	81.8	7.7
苯并[e]苝	0.1	85.1	3.5	84.4	5.0
	2	78.5	2.8	81.3	6.3
	5	83.3	3.9	84.7	4.8
苯并[a]苝	0.1	81.0	6.1	84.8	5.3
	2	85.9	4.3	84.1	6.5
	5	83.6	3.2	81.1	6.6
茚并[1,2,3-cd]苝	0.1	79.8	4.3	80.7	4.4
	2	80.1	7.6	80.5	5.7
	5	78.4	6.7	79.5	5.2
二苯并[a,h]蒽	0.1	78.9	2.6	79.1	6.4
	2	75.7	6.3	73.7	6.0
	5	75.4	4.5	75.1	5.6

2.5 与标准方法比较

将本文建立的方法分别与国家标准 GB/T 36488—2018《涂料中多环芳烃的测定》^[26]、GB 5009.265—2016《食品安全国家标准 食品中多环

芳烃的测定》^[27]、行业标准 GB/T 28189—2011《纺织品 多环芳烃的测定》^[28]、环境标准 HJ 784—2016《土壤和沉积物多环芳烃的测定 高效液相色谱法》^[29]进行对比,结果见表 6。通过对萃取剂用量、萃取时间、检出限、相对标准偏差及回收率的对比发现,该方法(ASE-SPE-GC/MS)具有溶剂用量少、萃取时间短、灵敏度高、精确度好等优点。

表 6 不同方法的比较

Tab.6 Comparison of different methods

方法名称	前处理方法	萃取剂	萃取剂用量/mL	萃取时间/h	检测仪器	检出限/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	RSD/%	回收率/%
GB/T 36488—2018 ^[26]	超声波萃取	正己烷	25	1	GC/MS	100	<10	—
GB 5009.265—2016 ^[27]	超声波萃取	正己烷、乙腈	26	1.3	HPLC	0.33~2.0	<20	—
GB/T 28189—2011 ^[28]	超声波萃取	V(正己烷):V(丙酮)=1:1	72	1	GC/MSD	100	2.4~10.3	61.1~111.7
HJ 784—2016 ^[29]	索氏提取	V(丙酮):V(正己烷)=1:1	100	16~18	HPLC	3~20	4.3~15	57.4~99.5
ASE-SPE-GC/MS	加速溶剂-固相萃取	V(丙酮):V(正己烷)=1:1	15~20	0.25	GC/MS	0.82~1.95	0.7~8.2	75.4~103.3

2.6 方法应用

应用本文建立的方法对市场委托和进口报检的 100 批样品进行测定,结果见表 7。除萘、蒽、苯并蒽、芘、苯并[*e*]芘、二苯并[*a,h*]蒽 6 种物质未被检出外,其他 10 种物质在 100 批纺织固体废物样品中均有不同程度的被检出,其中被检出芘含量为 7.64~36.43 $\mu\text{g}/\text{kg}$,芴含量为 13.57~29.48 $\mu\text{g}/\text{kg}$,菲含量为 17.62~27.68 $\mu\text{g}/\text{kg}$,蒽含量为 49.45 $\mu\text{g}/\text{kg}$,1-甲基芘含量为 14.38 $\mu\text{g}/\text{kg}$,苯并[*a*]蒽含量为 9.67~25.86 $\mu\text{g}/\text{kg}$,苯并[*b*]荧蒽含量为 17.62~44.57 $\mu\text{g}/\text{kg}$,苯并[*k*]荧蒽含量为 18.37~76.82 $\mu\text{g}/\text{kg}$,苯并[*a*]芘含量

为 25.67~78.94 $\mu\text{g}/\text{kg}$,茚并[1,2,3-*cd*]芘含量为 9.70~11.45 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

3 结论

本文采用加速溶剂萃取-固相萃取净化前处理方法,对纺织固体废物中 16 种 PAHs 进行提取,以 V(丙酮):V(正己烷)=1:1 作为萃取剂,设计单因素 $L_9(3^4)$ 正交实验,对加速溶剂萃取条件进行优化,同时采用 MIP-PAHs 固相萃取柱进一步对提取液进行净化和富集目标物质,有效降低了基体中未知组分和杂质的干扰。在 SIM 扫描模式下,采用 HP-5MS 毛细管色谱柱对目标物质拥有良好的分离效果,经 GC/MS 测试验证,16 种 PAHs 色谱峰型良好,且无杂质峰的产生。目前,对于 PAHs 的测定,在纺织固废领域涉及相对较少,因此建立该方法在针对纺织固体废物中 PAHs 的测定可提供一定的参考价值。

表 7 实际样品测定

Tab.7 Measurement of actual samples (n=6)

化合物	测定结果/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)				
	废棉	废涤棉涂层面料	废聚酯面料	废棉纱线	废牛仔面料
萘	ND	ND	ND	ND	ND
蒽	ND	ND	ND	ND	ND
芘	ND	36.43	44.70	ND	7.64
芴	19.86	ND	13.57	29.48	ND
菲	ND	27.68	17.62	ND	ND
蒽	ND	49.45	ND	ND	ND
苯并蒽	ND	ND	ND	ND	ND
芘	ND	ND	ND	ND	ND
1-甲基芘	ND	ND	ND	ND	14.38
苯并[<i>a</i>]蒽	9.67	25.86	ND	17.63	ND
苯并[<i>b</i>]荧蒽	ND	44.57	ND	ND	17.62
苯并[<i>k</i>]荧蒽	ND	18.37	ND	ND	76.82
苯并[<i>e</i>]芘	ND	ND	ND	ND	ND
苯并[<i>a</i>]芘	34.78	ND	25.67	78.94	ND
茚并[1,2,3- <i>cd</i>]芘	ND	9.70	ND	ND	11.45
二苯并[<i>a,h</i>]蒽	ND	ND	ND	ND	ND

参考文献:

[1] 谭新来,武英欣,黄跟平,等.多环芳烃和多氯联苯全球芯样沉积记录研究及现状综述[J].化学试剂,2023,45(6):11-19.

[2] NING X A, LIN M Q, SHEN L Z, et al. Levels, composition profiles and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sludge from ten textile dyeing plants[J]. Environ. Res., 2014, 132: 112-118.

[3] YAN Z S, ZHANG H C, WU H F, et al. Occurrence and removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in real textile dyeing wastewater treatment process[J]. Desalin. Water Treat., 2016, 57(47): 22 564-22 572.

[4] JARVIS I W H, DREIJ K, MATTSSON A, et al. Interactions between polycyclic aromatic hydrocarbons in com-

- plex mixtures and implications for cancer risk assessment [J]. *Toxicology*, 2014, **321**: 27-39.
- [5] BELO R F C, NUNES C M, DOS S E V, et al. Single laboratory validation of a SPE method for the determination of PAHs in edible oils by GC-MS [J]. *Anal. Methods*, 2012, **4**(12): 4 068-4 076.
- [6] 王超, 黄肇章, 邢占磊, 等. 在线固相萃取-液相色谱法直接测定水中超痕量多环芳烃 [J]. *色谱*, 2019, **37**(2): 239-245.
- [7] 潘晓玉, 王宗义, 赵逸涵, 等. 冷冻脱脂-分散固相萃取/气相色谱-串联质谱法检测食用植物油中 4 种多环芳烃 [J]. *分析试验室*, 2022, **41**(4): 419-423.
- [8] AGUINAGA N, CAMPILLO N, VINAS P, et al. A head-space solid-phase microextraction procedure coupled with gas chromatography-mass spectrometry for the analysis of volatile polycyclic aromatic hydrocarbons in milk samples [J]. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2008, **391**(3): 753-758.
- [9] ZHANG J H, ZOU H Y, NING X A, et al. Combined ultrasound with Fenton treatment for the degradation of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in textile dyeing sludge [J]. *Environ. Geochem. Hlth.*, 2018, **40**(5): 1 867-1 876.
- [10] 陶鑫, 全洗强, 俞建国, 等. 加速溶剂萃取-旋蒸定容-高效液相色谱法检测土壤中 16 种多环芳烃 [J]. *环境化学*, 2019, **38**(12): 2 797-2 807.
- [11] 王道玮, 赵世民, 金伟, 等. 加速溶剂萃取-固相萃取净化-气相色谱/质谱法测定沉积物中多氯联苯和多环芳烃 [J]. *分析化学*, 2013, **41**(6): 861-868.
- [12] JOUYBAN A, FARAJZADEH M A, MOGADDAM M R A, et al. Ferrofluid-based dispersive liquid-liquid microextraction using a deep eutectic solvent as a support: Applications in the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in grilled meats [J]. *Anal. Methods*, 2020, **12**(11): 1 522-1 531.
- [13] 付慧, 陆一夫, 胡小键, 等. 液液萃取-高分辨气相色谱-高分辨双聚焦磁质谱法测定尿中羟基多环芳烃代谢物 [J]. *色谱*, 2020, **38**(6): 715-721.
- [14] 陈鑫, 刘军, 沈菁, 等. QuEChERS-高效液相色谱法测定莲藕中 15 种多环芳烃 [J]. *分析试验室*, 2022, **41**(9): 1 047-1 053.
- [15] OLATUNJI O S, FATOKI O S, OPEOLU B O, et al. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons [PAHs] in processed meat products using gas chromatography-flame ionization detector [J]. *Food Chem.*, 2014, **156**: 296-300.
- [16] 丁枫芸, 马洁清, 陶艳侠, 等. 气相色谱-串联质谱法测定塑料菜板中的多环芳烃 [J]. *塑料科技*, 2019, **47**(2): 73-76.
- [17] 王传咪, 谭华东, 武春媛, 等. QuEChERS-分散液液微萃取结合 GC-MS 测定土壤中的多环芳烃残留 [J]. *化学试剂*, 2022, **44**(5): 755-761.
- [18] BALLESTERO E, SANCHEZ A G, MARTOS N R. Simultaneous multidetermination of residues of pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in olive and olive-pomace oils by gas chromatography/tandem mass spectrometry [J]. *J. Chromatogr. A*, 2006, **1 111**(1): 89-96.
- [19] 谭华东, 张汇杰, 武春媛. GC-MS 结合微量 QuEChERS 法快速测定土壤中 16 种多环芳烃 [J]. *中国测试*, 2020, **46**(1): 64-70.
- [20] CAMARGO M C R, ANTONIOLLI P R, VICENTE E. HPLC-FLD simultaneous determination of 13 polycyclic aromatic hydrocarbons: Validation of an analytical procedure for soybean oils [J]. *J. Brazil. Chem. Soc.*, 2011, **22**(7): 1 354-1 361.
- [21] 章再婷, 杨燕, 王永健, 等. 专一性酶解-高效液相色谱-荧光检测法测定 3 种食用油中 4 种多环芳烃 [J]. *理化检验(化学分册)*, 2020, **56**(6): 713-718.
- [22] 王峰, 张志杰, 林慧, 等. 高效液相色谱-二极管阵列检测器-荧光检测器法测定植物油中的 18 种多环芳烃 [J]. *食品科学*, 2014, **35**(6): 142-145.
- [23] GU H W, ZHANG S H, WU B C, et al. A green chemometrics-assisted fluorimetric detection method for the direct and simultaneous determination of six polycyclic aromatic hydrocarbons in oil-field wastewaters [J]. *Spectrochim. Acta A*, 2018, **200**: 93-101.
- [24] JIN L C. Orthogonal design and multi-index analysis [M]. Beijing: China Railway Press, 1988: 41-97.
- [25] 生态环境部. 环境监测分析方法标准制订技术导则: HJ 168—2020 [S]. 北京: 中国环境出版社, 2020-12-29.
- [26] 国家市场监督管理总局, 中国国家标准化管理委员会. 涂料中多环芳烃的测定: GB/T 36488—2018 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2018-07-13.
- [27] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中多环芳烃的测定: GB 5009.265—2016 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2016-12-23.
- [28] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 纺织品 多环芳烃的测定: GB/T 28189—2011 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2011-12-23.
- [29] 环境保护部. 土壤和沉积物 多环芳烃的测定 高效液相色谱法: HJ 784—2016 [S]. 北京: 中国环境出版社, 2016-02-01.