

# 气流吹扫-注射器微萃取/气相色谱-质谱法测定 润滑油中的多环芳烃

任聪<sup>1</sup>, 张伟亚<sup>1\*</sup>, 陈向阳<sup>1</sup>, 林思源<sup>1</sup>, 王群威<sup>2</sup>, 王昱霞<sup>1</sup>

(1. 深圳海关工业品检测技术中心, 广东 深圳 518067; 2. 宁波海关技术中心, 浙江 宁波 315048)

**摘要:** 基于气流吹扫-注射器微萃取(GP-MSE)装置对润滑油进行提取, 建立了快速测定润滑油中16种多环芳烃的方法。试样在280℃恒温下使目标物充分挥发后, 以N<sub>2</sub>为载气将其转移至-10℃二氯甲烷中低温捕集。萃取液定容后进行气相色谱-质谱分析, 外标法定量。结果表明, 16种多环芳烃在0.1~50.0 mg/L质量浓度范围内线性关系良好, 相关系数( $r^2$ )大于0.999, 检出限和定量下限分别为0.014~0.035 mg/kg和0.046~0.116 mg/kg; 在不同样品基质中3个加标水平下的平均回收率为81.2%~98.6%, 相对标准偏差(RSD,  $n=6$ )为1.6%~7.9%。该方法快速简单、灵敏度高、准确可靠, 可应用于润滑油中多环芳烃的测定。

**关键词:** 微萃取; 气相色谱-质谱法; 润滑油; 多环芳烃

**中图分类号:** O657.7; O657.63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2026)05-1089-07

## Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Lubricating Oil by GC-MS Based on Gas Purge Microsyringe Extraction

REN Cong<sup>1</sup>, ZHANG Wei-ya<sup>1\*</sup>, CHEN Xiang-yang<sup>1</sup>, LIN Si-yuan<sup>1</sup>, WANG Qun-wei<sup>2</sup>, WANG Yu-xia<sup>1</sup>

(1. The Testing and Technology Center for Industrial Products of Shenzhen Customs, Shenzhen 518067, China;

2. Technology Center of Ningbo Customs, Ningbo 315048, China)

**Abstract:** A method for rapid determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in lubricating oil was established based on gas purge microsyringe extraction (GP-MSE) device. The sample was fully evaporated at a constant temperature of 280 °C, and then transferred to -10 °C dichloromethane using N<sub>2</sub> as a carrier gas for low-temperature capture. After the extraction solution was made to volume, gas chromatography-mass spectrometry analysis was performed, and an external standard method was adopted for quantitative analysis. The results indicated that 16 PAHs had a good linear relationship within the mass concentration range of 0.1 mg/L to 50.0 mg/L, with the correlation coefficients ( $r^2$ ) exceeding 0.999. The detection limits and quantitation limits of 16 PAHs were 0.014–0.035 mg/kg and 0.046–0.116 mg/kg, respectively. The average recoveries of 16 PAHs at three spiked levels in different sample matrices ranged from 81.2% to 98.6%, with relative standard deviations (RSDs,  $n=6$ ) of 1.6% to 7.9%. The method is quick, easy, accurate and sensitive, which is suitable for determination of PAHs in lubricating oil.

**Key words:** microextraction; gas chromatography-mass spectrometry; lubricating oil; polycyclic aromatic hydrocarbons

多环芳烃(PAHs)是一类持久性有机污染物, 在润滑油、矿物油、橡胶塑料、土壤及不完全燃烧的有机化合物中普遍存在。由于其致癌、致畸和致突变特性, 受到国内外法规的严格管控。美国环境保护署(EPA)将包括萘、蒽在内的16种PAHs列入优先控制污染物<sup>[1]</sup>; 欧盟亦于2005年颁布了相关指令, 规定了轮胎及填充油中PAHs的限值, 为全球社会敲响警钟<sup>[2]</sup>; 我国生态环境部等三部门于2020年将苯并[a]蒽、苯并[k]荧蒽等7种PAHs列入《优先控制化学品名录(第二批)》<sup>[3]</sup>。

PAHs的检测分析一直是各行业关注的焦点, 近年来在前处理方法与仪器联用技术方面进展显著。韦英亮等<sup>[4]</sup>采用超声破碎提取-硅胶净化-气相色谱-质谱(GC-MS)法测定16种PAHs, 通过硅胶净化柱

收稿日期: 2026-01-09; 修回日期: 2026-02-06

基金项目: 海关总署科研项目(2024HK071); 深圳海关科研项目(2025SZHK002)

\*通讯作者: 张伟亚, 博士, 研究员, 研究方向: 大宗资源商品检验鉴定, E-mail: zwyciq@163.com

网络首发日期: 2026-03-19

实现PAHs的选择性分离,以有效去除色素等基质干扰;滕妙珠等<sup>[5]</sup>采用凝胶色谱净化浓缩-高效液相色谱荧光检测法测定15种PAHs,以凝胶色谱代替C<sub>18</sub>及硅酸镁键合固相萃取柱,提升了自动化水平;周婵媛等<sup>[6]</sup>采用管内填充磁性碳纳米管固相萃取-GC-MS法测定7种PAHs,该方法样品用量少,适用于复杂样品中痕量PAHs的分析,推动了检测技术的多样化发展。

我国润滑油消费市场规模庞大,有研究人员在未使用的润滑油中检出较高浓度的芘以及少量的萘<sup>[7]</sup>;另有报道指出,在润滑油生产使用过程中释放的PAHs可能附着于空气颗粒物或通过泄漏等途径进一步污染生态环境,甚至危害食品安全等民生领域<sup>[8-10]</sup>。润滑油作为大宗化工产品,其PAHs残留不仅关乎生态环境与公共健康,也可能构成潜在的技术性贸易壁垒,因此亟需建立快速、准确的检测方法以实现有效监管。

目前,润滑油中有害物质的检测主要基于液液萃取、固相萃取等传统前处理技术<sup>[11-14]</sup>,如行业标准《食品级润滑油(脂)中多环芳烃的测定 气相色谱-质谱联用法》(SN/T 4943-2017)<sup>[15]</sup>等。上述方法虽可靠性强,但存在有机溶剂用量大、操作步骤繁琐、分析周期长等局限,尤其对于复杂的润滑油基质,常规方法在净化效率和抗干扰能力上面临挑战。为此,本研究提出一种基于微萃取装置结合GC-MS的快速分析方法,用于同时检测润滑油中16种EPA优先控制的PAHs。该方法利用低温捕集与氮气辅助吹扫,通过优化萃取条件,实现了PAHs从油相中的高效分离与富集,旨在突破现有技术的局限性,将复杂基质中PAHs的前处理时长缩短至分钟级,为检测机构提供绿色、高效的检测手段,对加强润滑油质量安全监管具有重要意义。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

Agilent 7890A-Hexin EI-Q1000气相色谱-质谱联用仪;气流吹扫-注射器微萃取装置(中国地质大学(武汉)提供,见图1);5 mm×70 mm石油样品池(延吉市鸿蒙科技有限公司);玻璃棉(上海安谱实验科技有限公司)。

气流吹扫-注射器微萃取装置基于气流式动态液相萃取原理设计,将萃取溶剂装入注射器针筒并维持低温状态;将待测样品加热,使所含的多环芳烃气化,随载气迁移进入低温萃取溶剂层。在此过程中,气态目标物被低温溶剂高效捕集,从而实现目标组分的快速提取与富集<sup>[16-17]</sup>。

16种PAHs混合标准溶液:萘(Nap)、芘(Acy)、芘(Ace)、芘(Flu)、芘(Phe)、芘(Ant)、芘(FluA)、芘(Pyr)、芘[BaA]、芘(Chr)、芘[BbF]、芘[BkF]、芘[BaP]、二芘[a, h]芘(DBahA)、芘[g, h, i]芘(BghiP)及芘[1, 2, 3-c, d]芘(InP),市售质量浓度为2 000 mg/L;所用试剂(二氯甲烷、正己烷、丙酮、乙腈等)均为市售色谱纯;实验样品为市售的发动机油、汽轮机油、切削油、齿轮油以及液压油等。

### 1.2 标准工作溶液

称取适量PAHs混合标准溶液,以二氯甲烷为溶剂配制成100 mg/L的标准储备溶液,于0~4℃密封保存备用。取适量标准储备溶液,用二氯甲烷逐级配制成0.1、0.5、1.0、5.0、10.0 mg/L的系列标准工作溶液。

### 1.3 实验条件

1.3.1 色谱条件 色谱柱:DB-5MS(30 m×0.25 mm, 0.25 μm);载气:高纯氮气(纯度≥99.999%),流速1.0 mL/min;进样口温度:280℃,进样方式:脉冲不分流;升温程序:初始温度40℃保持3 min,以10℃/min升温至190℃,以5℃/min升温至210℃,再以3℃/min升温至240℃,最后以5℃/min升温

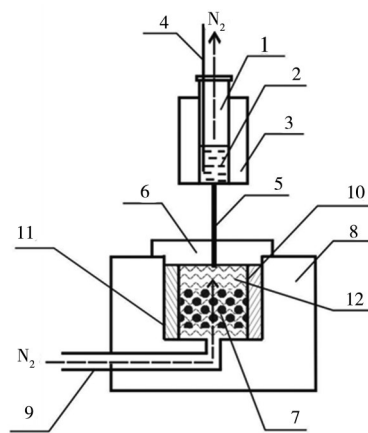


图1 气流吹扫-注射器微萃取装置结构图

Fig. 1 Structural diagram of the GP-MSE device

1. microsyringe; 2. extraction solvent; 3. cold trap device; 4. iron wire; 5. microsyringe needle; 6. septum; 7. glass wool; 8. internal components; 9. gas system; 10. silica tube; 11. heating system; 12. sample.
1. 微量注射器; 2. 萃取溶剂; 3. 冷凝装置; 4. 铁丝; 5. 微量注射器头; 6. 密封隔垫; 7. 玻璃棉; 8. 内部装置; 9. 气路系统; 10. 石英管; 11. 加热系统; 12. 样品)

至300 ℃, 保持3 min。

1.3.2 质谱条件 电子轰击(EI)源, 电子能量70 eV; 离子源温度: 230 ℃; 四极杆温度: 150 ℃; 质谱接口温度: 230 ℃; 质谱扫描范围: 35~450 amu; 采用全扫描模式(Scan)定性, 选择离子监测模式(SIM)定量, 溶剂延迟: 5 min。16种多环芳烃的定性和定量离子见表1。

表1 16种多环芳烃的定量和定性离子

Table 1 Quantitative and qualitative ion information of 16 PAHs

No.	Compound	CAS No.	Retention time/min	Qualitative ion( <i>m/z</i> )	Quantitative ion( <i>m/z</i> )
1	Nap	91-20-3	10.86	127, 128, 129	128
2	Acy	208-96-8	14.60	151, 152, 153	152
3	Ace	83-32-9	15.05	151, 152, 153	153
4	Flu	86-73-7	16.25	165, 166, 167	166
5	Phe	85-01-8	18.49	176, 178, 179	178
6	Ant	120-12-7	18.60	176, 178, 179	178
7	FluA	206-44-0	21.97	101, 202, 203	202
8	Pyr	129-00-0	22.68	101, 202, 203	202
9	BaA	56-55-3	27.56	226, 228, 229	228
10	Chr	218-01-9	27.76	226, 228, 229	228
11	BbF	205-99-2	33.96	126, 252, 253	252
12	BkF	207-08-9	34.14	126, 252, 253	252
13	BaP	50-32-8	35.76	126, 252, 253	252
14	InP	193-39-5	41.98	138, 227, 276	276
15	DBahA	53-70-3	42.26	136, 278, 279	278
16	BghiP	191-24-2	43.03	138, 276, 277	276

## 1.4 样品前处理

石英样品池中预先填充玻璃棉, 称取50 mg试样(精确至0.1 mg)至池内, 将石英样品池安装至恒温加热腔中, 顶部塞紧密封隔垫。通过冷凝装置将500 μL注射器插入石英样品池, 确保针尖恰好刺穿隔垫底部。通入N<sub>2</sub>, 加入100 μL二氯甲烷及铁丝, 于加热温度280 ℃、冷凝温度-10 ℃和N<sub>2</sub>流速2 mL/min条件下萃取2 min。萃取结束后, 迅速取出注射器, 转移萃取液并用二氯甲烷定容至0.5 mL, 待测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 前处理条件优化

2.1.1 萃取溶剂 PAHs极难溶于水而易溶于有机溶剂, 化学性质相对稳定, 分为增环结构和稠环合并结构两类, 其疏水性随着环数或角度的增加而增大。基于溶剂极性差异, 考察了乙腈、丙酮、正己烷及二氯甲烷4种有机溶剂对润滑油中16种PAHs的萃取效率。如图2所示, 不同溶剂的萃取效率存在差异, 其中乙腈的萃取效率最低, 二氯甲烷最高, 两者的平均萃取效率分别为71.4%及86.8%, 故选择二氯甲烷作为萃取溶剂。

2.1.2 萃取温度 分别考察了萃取温度为220、240、260、280、300、320 ℃时对16种PAHs萃取效率的影响。

结果显示, 在220~320 ℃范围内, 16种PAHs的萃取效率随着萃取温度的升高呈先升后降的趋势。其中, 萘、芘烯、芘、芴、菲、蒽、荧蒽、芘的萃取效率于280 ℃达到最高值, 苯并[a]蒽、蒽、苯并[b]蒽、苯并[k]蒽、苯并[a]芘、茚并[1, 2, 3-c, d]芘、二苯并[a, h]蒽、苯并[g, h, i]芘的萃取效率于300 ℃达到最高值。以平均萃取率计, 280 ℃的萃取效率(87.3%)大于300 ℃(86.8%), 综合考虑选择280 ℃作为萃取温度。

2.1.3 萃取时间 分别考察了萃取时间为1、2、3、4、5 min时对16种PAHs萃取效率的影响。结果表明, 萃取时间为1 min时, 萃取效率明显偏低, 尤其是苯并[b]蒽、苯并[k]蒽、苯并[a]芘、茚并[1, 2, 3-c, d]芘、二苯并[a, h]蒽和苯并[g, h, i]芘的萃取效率均小于50%。当萃取时间为2 min

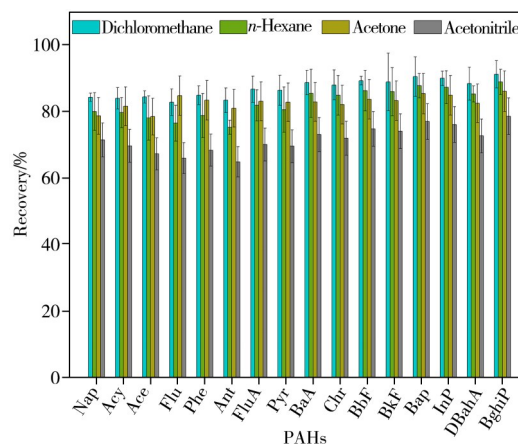


图2 萃取溶剂的影响

Fig. 2 The influence of extracting solvents

时, 萃取效率达到满意水平; 萃取时间大于 2 min 以上时, 萃取效率呈下降趋势, 这可能是由于萃取溶剂暴露在空气中会有不同程度的挥发, 从而导致回收率下降。因此, 选择 2 min 作为萃取时间。

**2.1.4 氮气流速** 考察了氮气流速(1、2、3、4、4.5 mL/min)对 16 种 PAHs 萃取效率的影响。结果显示, 流速为 1 mL/min 时, 萃取效率偏低; 流速增至 2~4 mL/min 时, 萃取效率均大于 80% 且无明显差异; 提升至 4.5 mL/min, 萃取效率则呈下降趋势。载气流速过高会导致气化的目标化合物快速通过针管内的萃取溶剂, 不能有效溶解, 使回收率下降; 载气流速过低会导致气化的目标化合物不能迅速通过针管, 易堵塞针头, 随着温度升高, 热载气及聚集的压力冲破堵塞处, 形成爆沸, 造成萃取效率的损失。因此, 选择氮气流速需确保气化后的目标物完全转移至萃取液中。实验确定氮气流速为 2 mL/min。

在上述优化条件下, 16 种 PAHs 的总离子流色谱图见图 3。

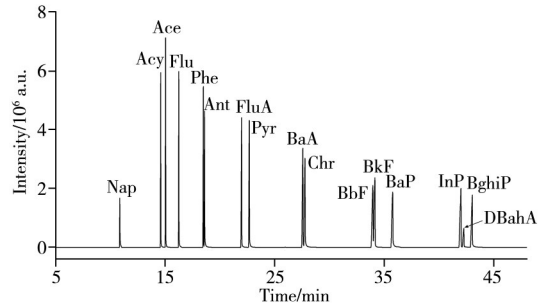


图 3 16 种多环芳烃的总离子流色谱图

Fig. 3 Total ion chromatogram of 16 PAHs

## 2.2 方法验证

**2.2.1 线性范围、检出限和定量下限** 采用本方法对标准工作溶液进行测试, 以 16 种 PAHs 的质量浓度为横坐标, 对应的峰面积为纵坐标绘制标准曲线。根据 3 倍信噪比 ( $S/N=3$ ) 和 10 倍信噪比 ( $S/N=10$ ) 分别计算方法的检出限 (LOD) 和定量下限 (LOQ)。由表 2 可见, 16 种 PAHs 在 0.1~50.0 mg/L 质量浓度范围内线性关系良好, 相关系数 ( $r^2$ ) 大于 0.999, 检出限和定量下限分别为 0.014~0.035 mg/kg 和 0.046~0.116 mg/kg。标准 SN/T 4943-2017<sup>[15]</sup> 与本方法的检测对象、方法原理较接近, 具有可比性, 其 LOQ 与本方法 LOQ 接近, 表明本方法完全达到标准要求。

表 2 16 种 PAHs 的线性关系、检出限和定量下限  
Table 2 The linear relations, LODs and LOQs of 16 PAHs

Compound	Linear range/(mg·L <sup>-1</sup> )	Linear equation	Correlation coefficient ( $r^2$ )	LOD/(mg·kg <sup>-1</sup> )	LOQ/(mg·kg <sup>-1</sup> )	SN/T 4943-2017 LOQ/(mg·kg <sup>-1</sup> )
Nap	0.1~50.0	$y=6\ 816.6x-3\ 862$	0.999 5	0.026	0.086	0.10
Acy	0.1~50.0	$y=16\ 493x+913.7$	0.999 8	0.035	0.116	0.16
Ace	0.1~50.0	$y=11\ 189x-40.28$	0.999 9	0.027	0.089	0.16
Flu	0.1~50.0	$y=11\ 270x-861.0$	0.999 9	0.024	0.079	0.10
Phe	0.1~50.0	$y=16\ 683x-1\ 528$	0.999 9	0.021	0.069	0.03
Ant	0.1~50.0	$y=17\ 898x-2\ 817$	0.999 7	0.022	0.073	0.03
FluA	0.1~50.0	$y=19\ 376x+534.7$	0.999 7	0.022	0.073	0.03
Pyr	0.1~50.0	$y=19\ 908x+824.2$	0.999 8	0.020	0.066	0.03
BaA	0.1~50.0	$y=19\ 138x+610.5$	0.999 2	0.021	0.069	0.03
Chr	0.1~50.0	$y=19\ 908x-2\ 697$	0.999 8	0.023	0.076	0.03
BbF	0.1~50.0	$y=20\ 214x+2\ 108$	0.999 8	0.022	0.073	0.16
BkF	0.1~50.0	$y=19\ 349x+549.0$	0.999 4	0.019	0.063	0.10
BaP	0.1~50.0	$y=18\ 950x-255.8$	0.999 9	0.016	0.053	0.10
InP	0.1~50.0	$y=20\ 512x-691.2$	0.999 8	0.014	0.046	0.10
DBahA	0.1~50.0	$y=52\ 336x-9\ 002$	0.999 9	0.028	0.092	0.10
BghiP	0.1~50.0	$y=17\ 736x-113.5$	0.999 5	0.028	0.092	0.10

**2.2.2 回收率与相对标准偏差** 选择 4 款空白样品(齿轮油、液压油及发动机油)进行三水平加标回收实验, 每个加标水平进行 6 次平行测试。16 种 PAHs 的平均回收率为 81.2%~98.6%, 相对标准偏差 (RSD) 为 1.6%~7.9% (见表 3)。这表明在不同基质的样品中, 方法精密度和准确度均满足润滑油中 PAHs 的检测要求。

表 3 16 种 PAHs 的加标回收率和相对标准偏差 ( $n=6$ )  
Table 3 Recoveries and RSDs of 16 PAHs ( $n=6$ )

Compound	Spiked/ (mg·kg <sup>-1</sup> )	Recovery/(RSD)/%			
		齿轮油 46	齿轮油 680	液压油	发动机油
Nap	0.5	83.7 (6.5)	86.9 (5.4)	89.3 (4.6)	81.8 (7.2)
	10	85.2 (6.3)	88.7 (5.1)	91.5 (4.2)	82.6 (7.5)
	50	84.5 (6.1)	87.3 (5.3)	90.2 (4.4)	83.1 (7.0)

(续表3)

Compound	Spiked/ (mg·kg <sup>-1</sup> )	Recovery/(RSD/%)			
		齿轮油46	齿轮油680	液压油	发动机油
Acy	0.5	88.2 (5.6)	90.9 (4.5)	93.1 (3.8)	86.4 (6.4)
	10	87.6 (5.8)	90.2 (4.7)	92.8 (3.9)	85.3 (6.8)
	50	86.9 (5.7)	89.8 (4.8)	92.5 (4.0)	85.7 (6.5)
Ace	0.5	85.0 (6.3)	88.1 (5.2)	90.8 (4.4)	82.5 (7.6)
	10	84.3 (6.7)	87.5 (5.6)	90.1 (4.8)	81.2 (7.9)
	50	83.8 (6.4)	86.7 (5.5)	89.6 (4.7)	82.0 (7.4)
Flu	0.5	89.8 (5.0)	92.3 (4.1)	94.2 (3.3)	88.1 (5.8)
	10	89.1 (5.2)	91.8 (4.3)	93.5 (3.5)	87.2 (6.1)
	50	88.7 (5.3)	91.5 (4.4)	93.8 (3.6)	87.5 (6.0)
Phe	0.5	91.2 (4.6)	93.6 (3.7)	95.4 (2.9)	90.3 (5.3)
	10	91.5 (4.7)	93.2 (3.8)	95.1 (3.0)	89.8 (5.5)
	50	90.4 (4.8)	92.9 (3.9)	94.9 (3.1)	89.2 (5.6)
Ant	0.5	90.0 (4.9)	92.1 (4.0)	94.0 (3.2)	87.9 (5.7)
	10	90.3 (5.0)	92.5 (4.1)	94.3 (3.3)	88.6 (5.9)
	50	89.5 (5.1)	91.8 (4.2)	93.9 (3.4)	88.1 (5.8)
FluA	0.5	92.5 (4.2)	94.3 (3.4)	96.0 (2.6)	91.8 (4.8)
	10	92.8 (4.3)	94.6 (3.5)	96.2 (2.7)	91.3 (5.0)
	50	91.9 (4.4)	93.8 (3.6)	95.8 (2.8)	90.7 (5.1)
Pyr	0.5	91.9 (4.4)	93.8 (3.6)	95.5 (2.8)	90.2 (5.1)
	10	92.1 (4.5)	94.0 (3.7)	95.8 (2.9)	90.7 (5.2)
	50	91.3 (4.6)	93.5 (3.7)	95.3 (2.9)	90.0 (5.3)
BaA	0.5	93.8 (3.7)	95.5 (2.9)	97.0 (2.2)	92.9 (4.3)
	10	94.2 (3.8)	95.8 (3.0)	97.3 (2.3)	93.1 (4.4)
	50	93.5 (3.9)	95.3 (3.1)	96.9 (2.4)	92.6 (4.5)
Chr	0.5	93.1 (3.9)	94.9 (3.1)	96.5 (2.4)	92.0 (4.6)
	10	93.5 (4.0)	95.2 (3.2)	96.8 (2.5)	92.3 (4.7)
	50	92.8 (4.1)	94.7 (3.3)	96.3 (2.6)	91.9 (4.8)
BbF	0.5	94.8 (3.4)	96.3 (2.7)	97.7 (1.9)	93.9 (3.9)
	10	95.1 (3.5)	96.5 (2.8)	97.9 (2.0)	94.2 (4.0)
	50	94.6 (3.6)	96.1 (2.9)	97.5 (2.1)	93.7 (4.1)
BkF	0.5	94.3 (3.6)	95.9 (2.9)	97.3 (2.1)	93.4 (4.1)
	10	94.7 (3.7)	96.2 (3.0)	97.6 (2.2)	93.8 (4.2)
	50	94.1 (3.8)	95.8 (3.0)	97.1 (2.3)	93.2 (4.3)
BaP	0.5	96.0 (2.9)	97.3 (2.2)	98.4 (1.6)	95.4 (3.4)
	10	96.3 (3.0)	97.5 (2.3)	98.6 (1.7)	95.7 (3.5)
	50	95.9 (3.1)	97.2 (2.4)	98.3 (1.8)	95.2 (3.6)
InP	0.5	95.5 (3.1)	96.9 (2.4)	98.1 (1.8)	94.8 (3.6)
	10	95.8 (3.2)	97.1 (2.5)	98.3 (1.9)	95.0 (3.7)
	50	95.4 (3.3)	96.8 (2.6)	98.0 (2.0)	94.6 (3.8)
DBahA	0.5	92.8 (4.1)	94.6 (3.4)	96.2 (2.7)	91.7 (4.8)
	10	93.2 (4.2)	94.9 (3.5)	96.5 (2.8)	92.0 (4.9)
	50	93.0 (4.3)	94.8 (3.6)	96.4 (2.9)	92.3 (4.7)
BghiP	0.5	94.2 (3.8)	95.7 (3.1)	97.1 (2.3)	93.2 (4.2)
	10	94.5 (3.9)	96.0 (3.2)	97.4 (2.4)	93.5 (4.3)
	50	94.3 (4.0)	95.9 (3.2)	97.0 (2.5)	93.4 (4.4)

### 2.3 与传统前处理方法的对比

在润滑油检测领域, 行业标准SN/T 4943-2017<sup>[15]</sup>规定了食品级润滑油中16种PAHs的测定方法。该方法用环己烷溶解样品, 再通过二甲基亚砜萃取(环己烷饱和)、环己烷和氯化钠溶液反萃取、固相萃取柱净化等步骤完成前处理。为评估本方法的优势, 本文从溶剂用量、方法耗时、LOQ、回收率及操作流程方面与标准方法进行了对比(见表4)。

表4 方法对比

Table 4 Method comparison

Method	Reagent	Reagent amount	Time/min	LOQ/(mg·kg <sup>-1</sup> )	Recovery/%
本方法	二氯甲烷	0.5 mL	< 10	0.046~0.116	81.2~98.6
SN/T 4943-2017	二甲基亚砜+环己烷+6%氯化钠溶液+正己烷+二氯甲烷	>140 mL	> 40	0.03~0.16	80.9~110

结果显示,本研究采用微萃取装置显著减少了有机溶剂的使用,提升了实验安全性;简化了流程,使前处理时间缩短至 10 min 以内,效率提高约 75%,并减少了萃取液转移与浓缩步骤,降低了系统误差,更适用于高通量检测。性能指标方面,两种方法的 LOQ 均达到  $\mu\text{g}/\text{kg}$  级,回收率相当,满足润滑油中痕量 PAHs 的检测要求。

将本方法与 SN/T 4943-2017、HJ 950-2018、EN 16143:2013 及 IP 346-92 等国内外相近标准<sup>[15,18-20]</sup>进行对比(图 4)。本方法在操作简便性、分析效率方面均具有明显优势,符合绿色环保、快速检测的行业发展趋势。

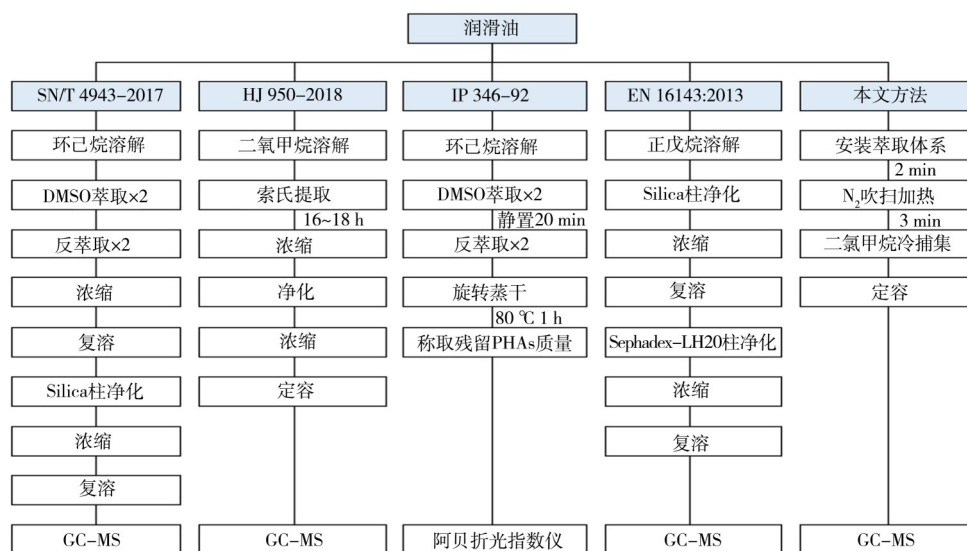


图 4 前处理流程对比

Fig. 4 Comparison of pre-processing procedures

综上,基于微萃取装置建立的润滑油中 PAHs 快速分析技术,在保持与 SN/T 4943-2017 等标准相近的检测性能下,通过优化显著提升了分析效率,降低了溶剂消耗与操作风险,在润滑油快速检测领域具有良好的应用价值。

## 2.4 样品分析

采用本方法测试 35 份市售润滑油样品(发动机油 20 份、齿轮油 5 份、液压油 2 份、压缩机油 2 份、汽轮机油 4 份、切削油 1 份、真空泵油 1 份),结果见表 5。6 份样品中检出 PAHs,含量为 0.208~17.3 mg/kg,其中 2 份齿轮油样品检出苯并[a]芘,含量分别为 4.65 mg/kg 和 4.18 mg/kg。苯并[a]芘被世界卫生组织列为 I 类致癌物,是国际公认的强致癌物,其在润滑油中的残留需引起监管部门警惕。此外,检出的蒽、萘等 PAHs 属于 2 类或 3 类致癌物,进一步凸显了润滑油中 PAHs 含量监测的迫切性。

表 5 市售润滑油样品的测试结果

Table 5 Test results of commercially available lubricating oils

Compound	Content/( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )					
	齿轮油 a	齿轮油 b	齿轮油 c	压缩机油	液压油	汽轮机油
Nap	7.74	5.99	-	-	7.64	-
Acy	0.312	-	-	0.290	0.452	3.15
Ace	0.619	0.475	0.355	-	1.54	2.15
Flu	0.378	-	-	-	1.05	9.91
Phe	-	0.524	-	-	9.51	17.3
Ant	-	0.513	-	-	0.862	16.5
FluA	-	0.369	-	-	0.943	0.911
Pyr	-	-	-	-	4.43	-
BaA	-	-	-	-	-	-
Chr	0.208	-	-	-	-	-
BbF	-	-	-	-	-	-
BkF	-	-	-	-	-	-
BaP	-	4.65	4.18	-	-	-
InP	-	-	-	-	-	-
DBahA	-	-	-	-	-	-

(续表5)

Compound	Content/(mg·kg <sup>-1</sup> )					
	齿轮油 a	齿轮油 b	齿轮油 c	压缩机油	液压油	汽轮机油
BghiP	-	-	-	-	-	-

\*not detected

### 3 结 论

本文建立了一种基于微萃取装置结合GC-MS的快速分析方法, 实现了润滑油中16种PAHs的高效测定。该方法检出限符合标准要求, 克服了前处理复杂的局限性, 大幅降低了检测成本, 用时缩短至传统方法的1/5, 试剂用量降至传统方法的1%, 提升了操作便捷性。实验采用程序化控制的微萃取装置, 在280 °C恒温下使目标PAHs充分挥发, 并以高纯N<sub>2</sub>为载气将其转移至-10 °C二氯甲烷捕集液中冷凝富集, 萃取液经定容后直接进行GC-MS分析, 外标法定量。结果显示, 该方法操作简便、灵敏度高、精密度和准确度良好, 可满足润滑油中PAHs的检测要求, 为PAHs的高效筛查与精准监管提供了可靠的技术支撑。

致谢: 衷心感谢延边大学和中国地质大学(武汉)对本实验提供的帮助。

#### 参考文献:

- [1] Keith L H. *Polycycl. Aromat. Compd.*, **2015**, 35: 147-160.
- [2] Zheng J, Wang J P. *Dyeing Finish*(郑娟, 王建平. 印染), **2015**, 41(16): 42-44.
- [3] Ministry of Ecology and Environment. Announcement No. 47 of 2020 of the Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China(生态环境部. 中华人民共和国生态环境部2020年第47号公告), [2020-10-30].
- [4] Wei Y L, Lin K, Qin C H, Huang Y F, Pan Y G, Lin J Y. *Chem. Anal. Meterage*(韦英亮, 林葵, 覃策焕, 黄一帆, 盘杨桂, 林敬宜. 化学分析计量), **2025**, 34(5): 61-69.
- [5] Teng M Z, Zheng R H, Zhu H M. *J. Food Saf. Qual.* (滕妙珠, 郑睿行, 祝华明. 食品安全质量检测学报), **2016**, 7(11): 4620-4626.
- [6] Zhou C Y, Meng T, Yang C Y, Yang Y K. *Chin. J. Anal. Lab.* (周婵媛, 蒙眺, 杨春艳, 杨毅科. 分析试验室), **2021**, 40(9): 1015-1020.
- [7] de Souza C V, Correa S M. *Fuel*, **2016**, 185: 925-931.
- [8] Lyu X, Liang X Y, Wang Y S, Wang Y J, Zhao B W, Shu G Q, Tian H, Wang K. *Fuel*, **2024**, 366: 131317.
- [9] Yang M M, Sun L N, Luo Q, Bing L F. *Chin. J. Ecol.* (杨明明, 孙丽娜, 罗庆, 邴龙飞. 生态学杂志), **2013**, 32(3): 675-681.
- [10] Liao K Z, Yu J Z. *Chemosphere*, **2020**, 259: 127518.
- [11] Wong P K, Wang J. *Environ. Pollut.*, **2001**, 112(3): 407-415.
- [12] Wang L M, Li L, Yang Z J, Zhang Y, Chen G F, Lü H, Zhang C, Liu L. *Environ. Pollut. Control.* (王楼明, 李英, 杨左军, 张昱, 陈国峰, 吕洪, 张琛, 刘丽. 环境污染与防治), **2009**, 31(2): 67-72.
- [13] Wang Y X, Zhang W Y, Chen X Y, Li C F, Chen G F. *J. Instrum. Anal.* (王昱霞, 张伟亚, 陈向阳, 李成发, 陈国峰. 分析测试学报), **2025**, 44(3): 486-492.
- [14] Lin S Y, Zhang W Y, Han Y Z, Chen X Y, Yu S Y, Ren C. *J. Anal. Sci.* (林思源, 张伟亚, 韩玮陟, 陈向阳, 余淑媛, 任聪. 分析科学学报), **2025**, 41(3): 263-268.
- [15] SN/T 4943-2017. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food-grade Lubricating Oils (Grease) GC-MS Method. Entry-Exit Inspection and Quarantine Standard of the People's Republic of China (食品级润滑油(脂)中多环芳烃的测定 气相色谱-质谱联用法. 中华人民共和国出入境检验检疫行业标准).
- [16] Zhang W Y, Chen P, Xie W X, Gao X B, Zhang W F, Dai W, Lin S Y, Zhu S K. *Chin. J. Chromatogr.* (张伟亚, 陈品, 解伟欣, 高儂博, 张万峰, 代威, 林思源, 朱书奎. 色谱), **2025**, 43(6): 688-695.
- [17] Mu Z G, Wang Y X, Guo Y L, Jin X Z, Li D H, Zhao J H. *Chin. J. Chromatogr.* (牟志国, 王译旋, 郭炎琳, 金香子, 李东浩, 赵锦花. 色谱), **2025**, 43(8): 950-958.
- [18] HJ 950-2018. *Solid Waste-Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon-Gas Chromatography Mass Spectrometry.* National Environmental Protection Standard of the People's Republic of China (固体废物 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法. 中华人民共和国国家环境保护标准).
- [19] EN 16143: 2013. Petroleum Products-Determination of Content of Benzo(a)pyrene(BaP) and Selected Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in Extender Oils-Procedure Using Double LC Cleaning and GC/MS Analysis. *European Committee for Standardization.*
- [20] IP 346-92. Determination of Polycyclic Aromatics in Unused Lubricants Base Oils and Asphaltene Free Petroleum Fractions-Dimethyl Sulfoxide Extraction Refractive Index Method. The Materials and Chemicals Sector Board, London. The Institute of Petroleum.

(责任编辑: 丁 岩)