

# 磁性固相萃取-气相色谱质谱法(GC/MS)测定造纸废水中多环芳烃

朱婷, 陈涛<sup>1</sup>, 王峥<sup>1</sup>, 陶相博<sup>1</sup>, 吴哲<sup>2</sup>, 倪聪<sup>2</sup>

(1. 浙江深汐测试技术有限公司, 浙江 宁波 315100;

2. 南京巧护环境科技有限公司, 江苏 南京 210008)

**摘要:** 构建了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@COF 磁性纳米吸附剂结合 MSPE-GC/MS 分析方法, 用于造纸工业废水中九种多环芳烃 (PAHs) 的检测。选用乙腈作为洗脱剂、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@COF 磁性纳米材料作为萃取剂, 用量为 4 mg、萃取时间为 15 min 时, 该方法对标准溶液中的多环芳烃萃取回收率范围可达 92.6%~96.9%。各目标物在 0.1~50 μg/L 浓度范围内均呈良好的线性关系 ( $r > 0.999$ ); 方法检出限介于 0.01~0.10 μg/L, 定量限为 0.04~0.30 μg/L; 低、高两个加标浓度回收率为 89.20%~103.7%, RSD 为 1.84%~6.54%, 表明该方法具有优异灵敏度、准确度和精密度, 适用于工业废水中 PAHs 的定性定量分析。经实样测试, 总 PAHs 为 31.65 μg/L, 其中 NaP、Acy、Phe、Ant、BaA 和 Chr 检出浓度分别为 3.56、7.85、6.67、3.45、6.67 和 3.45 μg/L, 浓度极低。

**关键词:** 磁性固相萃取; GC/MS; PAHs; 造纸废水

中图分类号: O657.63 文献标识码: A 文章编号: 1009-8143(2026)02-0043-05

Doi: 10.3969/j.issn.1009-8143.2026.02.08

## Determination of PAHs in Pulp and Paper Mill Wastewater by Magnetic Solid-Phase Extraction-Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)

Zhu Ting<sup>1</sup>, Chen Tao<sup>1</sup>, Wang Zheng<sup>1</sup>, Tao Xiang-bo<sup>1</sup>, Wu Zhe<sup>2</sup>, Ni Cong<sup>2</sup>

(1. Zhejiang Shenxi Testing Technology Co., Ltd., Ningbo, Zhejiang 315100, China;

2. Nanjing Qiaohu Environmental Technology Co., Ltd., Nanjing, Jiangsu 210008, China)

**Abstract:** A Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@COF magnetic nanoadsorbent combined with MSPE-GC/MS analysis method was developed for the detection of ten polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in wastewater from the paper industry. Using acetonitrile as the eluent, with an extraction dosage of 4 mg and an extraction time of 15 min, the method achieved extraction recovery rates for PAHs in standard solutions ranging from 92.6% to 96.9%. All target analytes exhibited excellent linear relationships ( $r > 0.999$ ) within this concentration range. The method's detection limit ranged from 0.01 to 0.10 μg/L, and the quantification limit was between 0.04 and 0.30 μg/L. The recovery rates for low and high spiked concentrations were 89.20%~103.7%, with RSD values of 1.84%~6.54%, indicating superior sensitivity, accuracy, and precision, making this method suitable for qualitative and quantitative analysis of PAHs in industrial wastewater. Practical sample testing revealed a total PAHs concentration of 31.65 μg/L, with detected concentrations for NaP, Acy, Phe, Ant, BaA, and Chr at 3.56, 7.85, 6.67, 3.45, 6.67, and 3.45 μg/L, respectively, indicating extremely low concentrations.

**Key words:** magnetic solid-phase extraction; GC/MS; PAHs; pulp and paper wastewater

## 引言

多环芳烃(PAHs)由两个或多个稠合芳香环组

成, 是一类具有严重毒性的持久性有机污染物, 具有致癌、致突变和致畸作用, 对人类健康和生态环境造成重大威胁<sup>[1]</sup>。前期研究显示, PAHs 广泛存在

收稿日期: 2025-11-23

第一作者简介: 朱婷(1995—), 女, 助理工程师, 主要从事环境检测与管理等工作。Email: woakf50@163.com

于工业过程和产物中,如被用作农药、染料、香料、药品、印刷等行业的原料或中间体<sup>[2-3]</sup>。且在燃料燃烧及废弃物处理过程中PAHs也会被大量产生并排放到环境中<sup>[4-5]</sup>。Gupta等人<sup>[6]</sup>针对造纸工业废水及污泥的多环芳烃含量检测中发现,上述基质中多环芳烃含量总浓度分别可达39.25~51.03  $\mu\text{g/L}$ 和2.11~2.33  $\text{mg/kg}$ 。而工业废水处理不当,其中残留的PAHs将持续污染水体和土壤,因此监测工业废水中PAHs的含量对于保护环境和公众健康具有重要意义。

针对工业废水中PAHs含量低、基质复杂、干扰物质多的特点,需在仪器分析前进行适当的样品前处理以富集目标物、净化基质。目前常用的PAHs前处理检测方法包括液液萃取(LLE)<sup>[7]</sup>、固相萃取(SPE)<sup>[8]</sup>、固相微萃取(SPME)<sup>[9]</sup>和磁性固相萃取(MSPE)<sup>[10]</sup>等。传统LLE方法操作简便但有机溶剂用量大、耗时长,后续还需浓缩净化;SPE利用固相吸附剂富集净化样品溶液,溶剂消耗较少且灵敏度较高,但流程相对烦琐,需要前处理柱等耗材,操作步骤多;SPME使用涂有萃取相的纤维直接从样品中萃取并解吸目标物,不需要溶剂,具有“一步萃取浓缩进样”的优点,方法快速环保,但其萃取纤维容易损耗且容量有限,导致对某些组分回收率偏低<sup>[11]</sup>。相比之下,新兴的MSPE技术将传统SPE的吸附剂以纳米磁性颗粒形式分散于样品中,吸附富集后通过外加磁场快速分离,实现了高效快捷的萃取与净化。MSPE具有操作简单、富集效率高、选择性强、有机溶剂消耗量少等优点<sup>[12-13]</sup>。结合高灵敏度、高选择性的气相色谱-质谱联用技术(GC-MS),MSPE-GC/MS方法能够实现痕量PAHs的高效、灵敏分析,并且符合绿色环保的要求。而目前磁性固相萃取在实际工业废水的PAHs应用研究较少,仍需进一步补充。

本研究参照Deng等人<sup>[14]</sup>的研究合成了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF}$ 复合材料并将其用于实际工业废水的PAHs磁性固相萃取富集,并结合GC-MS检测九种目标PAHs的含量,系统优化了萃取剂用量、萃取时间和洗脱剂体积等前处理条件,建立了一种高效、灵敏的工业废水PAHs检测方法。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

气相色谱-质谱联用仪:QP2010Plus型,日本岛津科技有限公司。

氮吹浓缩仪:APNE-12型,北京吉天仪器有限公司。

超声清洗器:KQ-1000E-T型,昆山舒美科技有限公司。

恒温磁力搅拌器:WH280-R型,维根技术(北京)有限公司。

超纯水仪:ZYM-I-20T型,四川卓越水处理设备有限公司。

甲醇、乙腈、氯化钠、氯化铁、氯化亚铁、四氢呋喃、乙酸铵、柠檬酸钠、过硫酸铵、2,5-二羟基-1,4-苯二羧醛:均为色谱纯,上海沪试试剂有限公司。

N, N, N', N'-四(对氨基苯基)对苯二胺(TAPB):分析纯,阿拉丁试剂有限公司。

标准样品如下:

萘(Nap, 编号 N117576, 1 000  $\mu\text{g/mL}$ )、萘烯(Acy, 编号 A114091, 1 000  $\mu\text{g/mL}$ )、菲(Phe, 编号 P114092, 2 000  $\mu\text{g/mL}$ )、蒽(Ant, 编号 A114093, 1 000  $\mu\text{g/mL}$ )、芘(Py, 编号 P114094, 2 000  $\mu\text{g/mL}$ )、芘(Pery, 编号 P114095, 2 000  $\mu\text{g/mL}$ )、苯并[a]蒽(BaA, 编号 B118410, 2 000  $\mu\text{g/mL}$ )、蒽(Chr, 编号 C114096, 2 000  $\mu\text{g/mL}$ )和苯并[b]荧蒽(BbF, 编号 B141126, 2 000  $\mu\text{g/mL}$ ),相对扩展不确定度均为2%, $k=2$ ,PALaddin Industrial Corporation(中国上海)公司。

PAHs混合标准储备液:编号BWQ9779-2016, 100  $\text{mg/L}$ ,北方伟业计量集团有限公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 萃取剂制备

采用化学共沉淀法合成 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性纳米颗粒。将一定比例的 $\text{FeCl}_2$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、乙酸铵和柠檬酸钠溶于去离子水,在惰性气氛中于60 $^\circ\text{C}$ 磁力搅拌下反应生成 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 沉淀,经碱性沉淀、烘干后得到磁铁矿颗粒。随后,取0.15 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 颗粒和0.121 g TAPB分散于30 mL四氢呋喃中,超声混合后置于50 $^\circ\text{C}$ 的恒温水浴锅中持续搅拌1 h。搅拌结束后将0.074 g 2,5-二羟基-1,4-苯二羧醛溶于4 mL四氢呋喃中,并将其逐滴滴入上述混合液中,持续搅拌6 h。搅拌结束后用超纯水、甲醇依次冲洗样品后将样品置于烘箱中烘干得 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF}$ 磁性固相萃取剂。

### 1.2.2 磁性固相萃取

分别使用3 mL乙腈和超纯水活化4 mg  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@COF}$  磁性固相萃取剂后,加入10 mL待测样品中。先超声辅助萃取15 min后,使用磁铁将吸附剂与水体基质分离。随后将吸附剂置于4 mL乙腈中超声振荡5 min以解吸目标污染物。收集洗脱液后,使用氮吹仪将其浓缩并用乙腈定容至1 mL,经0.22  $\mu\text{m}$  滤膜过滤后进样分析。对于实际造纸废水的磁性固相萃取前,需先经过0.22  $\mu\text{m}$  滤膜过滤预处理。

### 1.2.3 GC-MS分析条件

气相色谱程序分析条件:进样口温度为280°C;柱箱温度为50°C;进样量为1  $\mu\text{L}$ ;载气为氦气,流量为1 mL/min;选用色谱柱为Rtx-5MS(30.0 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$ );程序升温:60°C保持2 min,以30°C/min升至280°C,保持3 min。

质谱程序分析条件:离子源温度为240°C;杆温为240°C;电子轰击源(EI)电离能量为70 eV;载气为氦气,流量为1 mL/min;进样延迟为2 min;检测方式为全扫描模式。

临用前将PAHs储备液用超纯水梯度稀释至0.1、0.2、0.5、1.0、5.0、10、20、50  $\mu\text{g/L}$  浓度范围的PAHs混合工作溶液。

## 2 结果与讨论

### 2.1 方法优化

#### 2.1.1 萃取剂用量选择

为确定磁性吸附剂的最佳投加量,考察了 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@COF}$ 用量对萃取回收率的影响,结果如图1所示,随着吸附剂用量从1 mg增加到5 mg,溶液中目标PAHs的萃取回收率呈现升高后趋于平稳的趋势。当投加量达4 mg时,整体回收率趋于稳定。这是由于吸附剂充足时,溶液中的PAHs已被充分吸附,过量的吸附剂反而可能增加体系黏度而不利于吸附传质。因此确定4 mg为萃取剂的最佳用量,后续实验均采用4 mg吸附剂。

#### 2.1.2 萃取时间选择

萃取时间影响吸附剂与目标物充分接触和平衡。萃取时间过短会导致吸附未完全,过长则降低分析效率。因此设计实验比较了不同超声萃取时间(1~20 min)下PAHs回收率的变化。如图2所示,随着萃取时间从1 min延长至20 min,回收率逐

步提高并趋于平衡;延长超过15 min,萃取效率无显著增加。综合考虑效率和效果,选择15 min作为最佳萃取时间。

#### 2.1.3 洗脱剂选择

洗脱剂的选择决定着MSPE的萃取效率,选择不同的洗脱剂能在不同基质中获得不同的萃取效率。本研究对比了甲醇、乙醇和乙腈等三种常用洗脱剂对十种PAHs的洗脱效率,实验结果如图3所示。在相同萃取条件下采用乙腈作为洗脱剂时,萃取回收率显著高于甲醇和乙醇,所得多环芳烃萃取回收率范围可达92.6%~96.9%,说明乙腈具有更高的解吸效果。因此本研究选择最优洗脱剂为乙腈。

### 2.2 标准曲线及方法灵敏度

在优化条件下,以系列浓度(0.1~50  $\mu\text{g/L}$ )的PAHs混合标准溶液进样进行GC-MS分析,建立9种PAHs的工作曲线,结果如表1所示。结果表明,各目标物在此浓度范围内均呈良好的线性关系(相

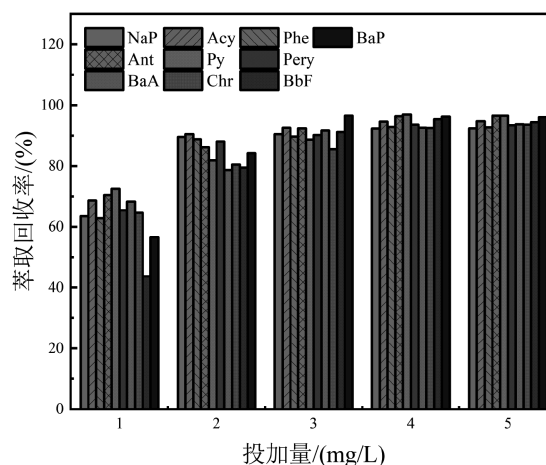


图1 不同萃取剂用量

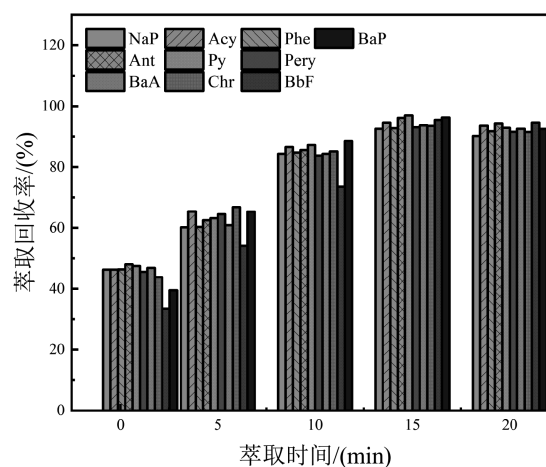


图2 不同萃取时间

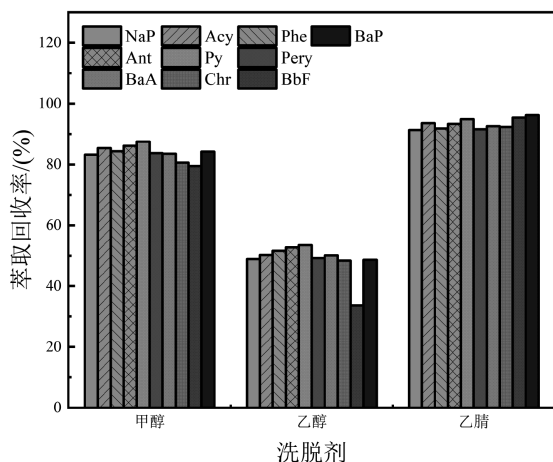


图3 洗脱剂比选

关系数  $r > 0.999$ )。方法检出限 (LOD,  $S/N=3$ ) 介于  $0.01 \sim 0.10 \mu\text{g/L}$ , 定量限 (LOQ,  $S/N=10$ ) 为  $0.04 \sim 0.30 \mu\text{g/L}$ , 表明该方法测定工业废水具有优异的灵敏度, 充分满足工业废水痕量 PAHs 分析需求。

### 2.3 准确度和精密度

采用加标回收实验评价方法的准确度和精密度。从实际工业废水中随机选取样品, 测定其中各目标物本底含量后, 分别加入低浓度和高浓度两个水平的标准品, 每个水平平行处理 5 份, 计算加标回收率和相对标准偏差 (RSD), 结果列于表 2。由表 2 看出, 九种 PAHs 在低、高两个加标浓度下的回收率分别为  $89.20\% \sim 103.7\%$ , RSD 分别为  $1.84\% \sim 6.54\%$ , 可满足质控方法学要求 (回收率  $80\% \sim 120\%$ ,  $RSD \leq 20\%$ ), 适用于工业废水中 PAHs 的定性定量分析。

### 2.4 实际废水检测

表 1 九种 PAHs 的标准曲线线性方程、相关系数及检出限 (LOD) 和定量限 (LOQ)

化合物	线性方程	相关系数 $r$	检出限/ ( $\mu\text{g/L}$ )	定量限/ ( $\mu\text{g/L}$ )
NaP	$Y=6\ 150+120.5$	0.999 5	0.08	0.27
Acy	$Y=6\ 123+217.4$	0.999 4	0.05	0.18
Phe	$Y=12\ 334-2\ 117$	0.999 3	0.06	0.2
Ant	$Y=9\ 205+142.8$	0.999 6	0.05	0.17
Py	$Y=2\ 608+350.5$	0.999 8	0.05	0.16
Pery	$Y=2\ 508-141.6$	0.999 4	0.04	0.14
BaA	$Y=7\ 556-899.6$	0.999 2	0.01	0.04
Chr	$Y=13\ 343-486.5$	0.999 3	0.04	0.13
BbF	$Y=8\ 352-121.6$	0.999 5	0.10	0.30

表 2 方法精密度及准确度测试 ( $n=5$ )

化合物	本底值/ ( $\mu\text{g/L}$ )	加标量/ ( $\mu\text{g/L}$ )	加标回收率/%	RSD/%
NaP	3.56	1	97.45	3.14
		5	98.52	4.92
Acy	7.85	5	97.36	2.01
		10	103.7	2.93
Phe	6.67	5	98.95	4.15
		10	95.72	5.25
Ant	3.45	1	96.44	1.84
		5	99.12	6.52
Py	-	0.2	97.20	3.41
		0.5	98.13	5.26
Pery	-	0.2	99.50	3.86
		0.5	98.21	6.54
BaA	6.67	5	98.62	5.42
		10	96.72	4.36
Chr	3.45	1	94.45	5.02
		5	99.12	4.33
BbF	-	0.2	89.20	5.12
		0.5	92.75	6.27

注:“-”表示未检出或低于仪器检出下限。

将上述优化方法应用于实际样品, 检测江苏省南通市某造纸厂的实际造纸废水, 通过分析可知, 造纸废水基质较清洁, 大部分目标物浓度极低, 总 PAHs 为  $31.65 \mu\text{g/L}$ , 其中 NaP、Acy、Phe、Ant、BaA 和 Chr 检出浓度分别为  $3.56$ 、 $7.85$ 、 $6.67$ 、 $3.45$ 、 $6.67$  和  $3.45 \mu\text{g/L}$ , 浓度极低。由此可见, 本研究建立的 MSPE-GC/MS 方法能够有效地富集并检测工业废水中的痕量多环芳烃, 实现复杂基质中多种 PAHs 的准确定性定量。

## 3 结论

本研究构建了  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF}$  磁性纳米吸附剂结合 MSPE-GC/MS 的分析方法, 用于工业废水中九种多环芳烃的检测。结果证明, 该方法样品前处理快速高效, 色谱分离和质谱检测灵敏准确, 方法检出限可达  $0.01 \mu\text{g/L}$  量级, 回收率近  $95\%$ , 具有良好的准确度和精密度。这一方法能够有效消除复杂废水基质对痕量 PAHs 分析的干扰, 适用于工业排水中 PAHs 的常规监测和风险评估。总之, 基于  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF}$  的 MSPE-GC/MS 为环境水体中持久性有机污染物的检测提供了一种高效实用的技术手段。

风险。实际样品检测结果显示,46.7%的塑胶跑道样品甲醛释放量超标,部分样品存在严重的健康风险,表明目前塑胶跑道产品的原材料和质量控制仍需加强。

本研究建立的检测方法操作简便、结果可靠,可作为塑胶跑道甲醛释放量的精准检测手段;建议相关标准进一步完善检测方法体系,将气候箱法纳入塑胶跑道甲醛释放量的法定检测方法,同时加强原材料源头管控,完善产品质量控制体系,保障塑胶跑道的使用安全。

## 参考文献

- [1] 黄荣庆. 聚氨酯塑胶跑道的发展趋势浅析[J]. 聚氨酯工业, 2019, 34(03): 40-42.
- [2] 刘昌亮, 卢晶晶. 塑胶跑道的应用现状与市场发展趋势[J]. 塑料助剂, 2024, (06): 68-71+94.
- [3] 朱亮亮, 邹奎, 李丽丽, 等. 小型测试舱法测定塑胶跑道面

层甲醛释放量的不确定度分析[J]. 福建建设科技, 2025, (01): 66-70.

- [4] 刘干, 郑伟涛, 王虹. 环境温度、相对湿度、空气交换率对聚氨酯塑胶跑道TVOC释放的影响[J]. 中国体育科技, 2023, 59(03): 82-88.
- [5] 姚博伟. 高通量微孔板酚试剂法快速测定室内空气中甲醛的含量[J]. 理化检验-化学分册, 2026, 62(01): 92-96.
- [6] 刘琬琪, 王菊, 徐晴晴, 等. 紫薇对甲醛和苯复合污染的生理响应和抗性评价[J/OL]. 分子植物育种, 1-14[2026-04-03].
- [7] 刘佳钧. 室内甲醛的污染源分析及防治措施建议[J]. 科技风, 2016, (10): 186.
- [8] 张彰, 蒋志浩, 卢志刚, 等. 甲醛释放量气体分析测试方法比较研究[J]. 中国人造板, 2021, 28(07): 31-34.
- [9] 吕强强, 陈剑, 黄志豪. 家具制造企业人造板甲醛干燥器法快速测定[J]. 中国检验检测, 2024, 32(06): 61-64.
- [10] 洪洋. 人造板甲醛释放量检测用穿孔萃取仪的改进[J]. 建材与装饰, 2018, (09): 41.

(上接第46页)

## 参考文献

- [1] Abdel-Shafy H I, Mansour M S M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: source, environmental impact, effect on human health and remediation[J]. Egyptian journal of petroleum, 2016, 25(1): 107-123.
- [2] Felemban S, Vazquez P, Moore E. Future trends for in situ monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons in water sources: The role of immunosensing techniques[J]. Biosensors, 2019, 9(4): 142.
- [3] Sakshi, Singh S K, Haritash A K. Polycyclic aromatic hydrocarbons: soil pollution and remediation[J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2019, 16(10): 6489-6512.
- [4] Li S, Gao X, Zhu S, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coal preparation plant products: A contributor to environmental pollution[J]. Science of The Total Environment, 2024, 906: 167887.
- [5] Låg M, Øvreivik J, Refsnes M, et al. Potential role of polycyclic aromatic hydrocarbons in air pollution-induced non-malignant respiratory diseases[J]. Respiratory research, 2020, 21(1): 299.
- [6] Gupta H. PAH determination in effluent and sludge samples of paper industry[J]. Environmental Technology & Innovation, 2018, 9: 115-121.

- [7] 鲍珊, 钱东坤, 付慧, 等. 液液萃取/气相色谱-串联质谱法测定人尿中16种羟基多环芳烃[J]. 分析测试学报, 2024, 43(02): 261-268.
- [8] 沙贤亮, 杨琳玲, 秦延平, 等. 地表水中24种多环芳烃的全自动固相萃取结合气相色谱-三重四极杆质谱测定法[J]. 环境与健康杂志, 2025, 42(01): 57-64.
- [9] 霍彩霞, 刘海霞, 刘芳, 等. 镍铬基体上ZIF-8复合涂层的构筑及其对环境水体中多环芳烃的微萃取性能研究[J/OL]. 分析测试学报, 1-12[2025-11-16].
- [10] 丁杭冰, 杨精存. MSPE-GCMS在工业废水多环芳烃检测的应用及预处理条件优化[J]. 化工安全与环境, 2024, 37(07): 38-42.
- [11] 武啸言, 姚林林, 李诗宇, 等. 环境中多环芳烃衍生物的检测方法及其污染现状[J]. 环境化学, 2025, 44(01): 66-84.
- [12] 吴越, 王丽, 王晓南, 等. 氨基功能化磁性纳米吸附剂固相萃取水中多环芳烃[J]. 分析化学, 2022, 50(07): 1093-1112.
- [13] 朱振宝, 赵远利, 李国梁. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@COF的制备及用于食用植物油中多环芳烃的分析[J]. 陕西科技大学学报, 2021, 39(03): 34-39+69.
- [14] Deng Z H, Wang X, Wang X L, et al. A core-shell structured magnetic covalent organic framework (type Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@COF) as a sorbent for solid-phase extraction of endocrine-disrupting phenols prior to their quantitation by HPLC[J]. Microchimica Acta, 2019, 186(2): 108.