

快速溶剂提取-高效液相色谱法 测定 PM_{2.5} 中 16 种多环芳烃

袁小雪 江阳 杨长晓 谢碧俊 雍莉 胡彬 刘滔*

(四川省疾病预防控制中心理化检验所, 成都 610041)

摘要 建立大气细颗粒物 (PM_{2.5}) 中 16 种多环芳烃 (PAHs) 的快速溶剂提取-直接进样-高效液相色谱测定方法。PM_{2.5} 经玻璃纤维滤膜收集, 采样后的滤膜直接用乙腈经快速溶剂萃取仪提取, 以乙腈和水作为流动相, 提取液通过 ZORBAX Eclipse PAH 液相色谱柱分离, 紫外串联荧光检测器检测。16 种 PAHs 分离效果良好, 在 0.025 ~ 5.000 μg/mL 范围内线性相关系数 $r \geq 0.9998$, 方法加标回收率为 78.3% ~ 113.2%, 相对标准偏差为 0.5% ~ 9.5%, 检出限为 0.007 ~ 0.062 ng/m³。本方法操作简便、快速、准确、灵敏, 适于 PM_{2.5} 中 16 种 PAHs 的同时测定。

关键词 快速溶剂提取; PM_{2.5}; 多环芳烃; 高效液相色谱法

1 引言

近年来, 雾霾污染天气在我国频繁出现, 尤其在一些大中城市, 雾霾天气在冬季几乎成为常态。雾霾主要由可吸入颗粒物、硫化物及氮氧化物组成, 而在可吸入颗粒物中, PM_{2.5} 占有相当大的比重^[1]。多环芳烃 (PAHs) 作为 PM_{2.5} 吸附的一类持久性有机污染物, 指分子中含有两个及两个以上苯环的碳氢化合物, 因长久存在于环境中, 可通过呼吸进入人体上呼吸道、支气管及肺泡, 在人体内很难代谢, 并具有强的致毒性、致癌性而引起广泛关注^[2]。2012 年环保部发布空气质量新标准, 新增了 PM_{2.5} 成分的检测项^[3]。2013 年起, 国家卫计委在全国多个城市同时开展空气污染 (雾霾) 人群健康影响监测工作。因而, 准确测定 PM_{2.5} 中 PAHs 浓度, 对于评价大气污染程度及维护公众健康具有重要的意义。

目前, 已报道的 PM_{2.5} 中 PAHs 的预处理方法有索氏萃取法^[4,5]、超声辅助萃取法^[6,7]、微波辅助萃取法^[8,9]、固相 (微) 萃取法^[10~12]、二级热脱附法^[13] 和超临界流体萃取法^[14] 等。快速溶剂萃取法作为一种较新的 PAHs 提取方法应用则相对较少^[15~17]。该方法主要通过高温、高压原理来加速固体或半固体样品中待测物在萃取剂中的溶解, 具有操作简便、有机试剂用量少、萃取速度快、效率高和重现性好等优点。文献报道的测定 PM_{2.5} 中 PAHs 的方法有荧光法 (FL)^[18]、室温磷光光谱法 (RTPS)^[19]、气相色谱法 (GC)^[20]、高效液相色谱法 (HPLC)^[21,22]、气相色谱-质谱联用法^[6,12,23] 和气相色谱-串联质谱法 (GC-MS/MS)^[24,25] 等。其中, FL 法灵敏度高, 但需预分离, 且该方法对基体复杂样品分离效果差; RTPS 法简便、快速、干扰小, 但其灵敏度较低; GC 法分析高沸点 PAHs 及对其同分异构体的分离存在一定的困难; GC-MS 法具有高灵敏、高定性能力, 但与 GC 法存在同样问题; GC-MS/MS 法灵敏度高, 但仪器昂贵。HPLC 法不受 PAHs 挥发性和热稳定性限制, 具有操作简便、快速、灵敏度高、成本低等优势。

本研究以美国环境保护署提出的 16 种优控 PAHs 作为目标化合物, 直接用乙腈作为萃取剂, 提取液不经浓缩、氮吹、过滤等复杂后续操作过程, 直接进样分析, 有效控制了 PAHs 的损失, 建立了快速溶剂提取-直接进样-高效液相色谱测定 PM_{2.5} 中 16 种 PAHs 的新方法, 并将其用于成都市大气采样样品中 PAHs 的测定。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

1260 高效液相色谱仪(配紫外和荧光检测器,美国安捷伦公司); ZORBAX Eclipse PAH 液相色谱柱(150 mm × 4.6 mm × 5 μm,美国安捷伦公司); Milli-Q 超纯水仪(美国 Millipore 公司); N-EVAP-112 型氮吹仪(美国 Organomation 公司); ASE350 快速溶剂提取仪(美国戴安公司); TH-150C 型 PM2.5 采样器(武汉市天虹仪表有限责任公司),玻纤滤膜(直径 90 mm,美国 Pall 公司)。

16 种 PAHs(萘、芘、苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、屈、苯并[b]荧蒽、苯并[a]芘、二苯并[a,h]蒽、苯并[g,h,i]芘、茚并[1,2,3-cd]芘的英文简写分别为: Nap、AcPy、Acp、Flu、PA、Ant、FL、Pyr、BaA、CHR、BbF、BkF、BaP、DBA、BghiP、IND,其编号分别为 1~16)混合标准溶液 500 μg/mL(美国 Accstandard 试剂公司),乙腈、二氯甲烷、正己烷、丙酮(色谱纯,美国 Scientific 试剂公司),超纯水。

2.2 样品采集

参照 HJ 646、647-2013 采样方法,在成都市设置 3 个采样点,于 2016 年 1~3 月每月连续采样 7 天(其中 3 月为雾霾天气,连续采样 12 天),采样流量 100 L/min,采样时间 24 h,采样点均避开污染源及障碍物。

2.3 样品前处理

采用快速溶剂提取仪,在一定静态萃取时间内,施以高温、高压,加速待测物在萃取剂中的溶解。具体操作步骤:将玻纤滤膜样品切为 4 等份,取 1/4 剪碎,与硅藻土混匀后放入 ASE 350 快速溶剂提取仪的 5 mL 萃取池内,再加入 2 mL 乙腈萃取,萃取温度 100℃,压力 1500 psi,静态萃取时间 5 min,循环 1 次,N₂ 吹扫 30 s,提取液直接进样分析。

2.4 仪器分析条件

参考 HJ 647-2013 标准方法并进行改进。具体分析条件如下:乙腈和超纯水分别为流动相 A 和 B 相,流速 2.0 mL/min。梯度洗脱程序为:0~20 min,40% A; 20~25 min,40%~100% A; 25~30 min,40% A。柱温 25℃,进样量 10 μL。如表 1,设定荧光检测器波长切换程序。因芘无荧光,故采用紫外定量,波长为 220 nm。

表 1 荧光检测器波长切换程序

Table 1 Wavelength switching program for fluorescence detector

化合物 Compound	保留时间 Retention time (min)	激发波长 Excitation wavelength (nm)	发射波长 Emission wavelength (nm)
Nap、AcPy、Acp、Flu	0.0	280	324
PA、Ant	10.0	254	370
FL	12.0	290	460
Pyr、BaA	13.0	300	400
CHR	16.2	280	385
BbF、BkF、BaP、DBA、BghiP	17.5	300	430
IND	22.5	305	500

Naphthalene(Nap); Acenaphthylene(AcPy); Acenaphthene(Acp); Fluorene(Flu); Phenanthrene(PA); Anthracene(Ant); Fluoranthene(FL); Pyrene(Pyr); Benzo(a)anthracene(BaA); Chrysene(CHR); Benzo(b)fluoranthene(BbF); Benzo(k)fluoranthene(BkF); Benzo(a)pyrene(BaP); Dibenzo(a,h)anthracene(DBA); Benzo(g,h,i)perylene(BghiP); Indeno(1,2,3-cd)pyrene(IND)

2.5 质量控制

每批次玻纤滤膜均进行滤膜空白实验,确保滤膜中的萘与菲的含量低于 50 ng,其它 PAHs 含量均低于 10 ng^[27]。每个采样点每天均采集空白样品。样品应密闭、低温、避光保存,在效期内完成提取和测定。每次实验先进行试剂空白和实验室空白实验,每测定 10 个样品,进一针标准溶液,测定值应在 10% 标准值内。

3 结果与讨论

3.1 萃取条件优化

3.1.1 萃取溶剂选择 考虑到溶剂的膨胀系数和极性因素,分别选取正己烷-丙酮、二氯甲烷-丙酮、正己烷-二氯甲烷(3 对溶剂体积比均选择 1:1 和 2:1 两组)和单独乙腈作为萃取剂,固定萃取温度为 120℃、压力为 1500 psi、静态萃取时间为 7 min 进行实验。结果表明,采用乙腈提取时,平均加标回收率最高,故选择乙腈作为萃取剂。选择 2、3、4 和 5 mL 乙腈分别实验,所得平均回收率均在 85% 以上,且无明显差异,综合考虑方法灵敏度和溶剂用量问题,乙腈用量最终选择 2 mL。

3.1.2 萃取温度选择 分别设定萃取温度为 80、90、100、110 和 120℃ 进行实验。当萃取温度为 100℃ 时,平均加标回收率最高,故最佳萃取温度为 100℃。

3.1.3 萃取压力选择 分别设定萃取压力 250、500、1000、1500 和 2000 psi 进行实验,平均加标回收率随着萃取压力的升高而提高,当达到 1500 psi 后,不再发生明显变化,因此,确定最佳萃取压力为 1500 psi。

3.1.4 静态萃取时间选择 静态萃取时间分别设为 3、5、7、9 和 11 min 进行实验,当萃取 5 min 时,平均加标回收率已达到 90%,继续延长萃取时间,回收率不再发生显著变化,故最佳静态萃取时间为 5 min。

3.2 不同前处理方法萃取效果比较

本研究将快速溶剂提取法与超声和索氏提取两种常见前处理方法进行了实验比对。由图 1 可知,快速溶剂提取法的萃取效率明显高于超声提取法(特别是低环 PAHs),甚至优于索氏提取法。因为高温、高压可增加 PAHs 在萃取剂中的溶解度,从而直接提高萃取效率。而且,快速溶剂提取仪密封性好,使得易挥发的低环 PAHs 在前处理过程中损失减少,加之提取液直接进样分析,也较大程度减少了样品中 PAHs 因后处理带来的损失,从而间接提高了萃取效率。

3.3 方法学考察

3.3.1 方法线性、检出限及定量限 采用乙腈分别

配制浓度为 0.025、0.05、0.1、0.5、1.0 和 5.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的混合标准系列,依次进样分析,荧光和紫外色谱如图 2,由图 2 可知,16 种 PAHs 分离良好。连续进样 10 次接近于试剂空白的混合标准溶液,以 3 倍标准偏差为标准溶液检出限,4 倍标准溶液检出限为标准溶液定量限,然后以采样体积 144 m^3 、采集效率

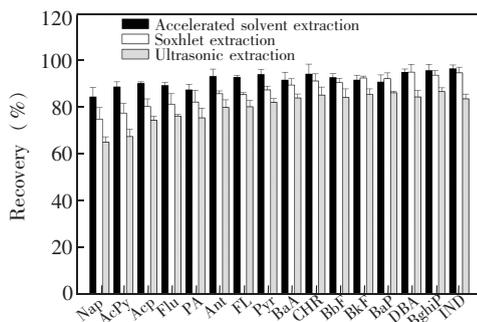


图 1 不同前处理方法对 16 种 PAHs 加标回收率的影响

Fig. 1 Effect of pretreatment methods on recoveries of 16 kinds of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)

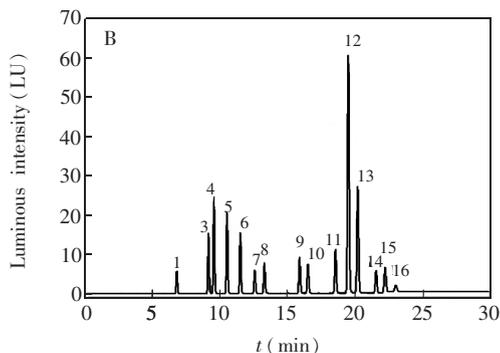
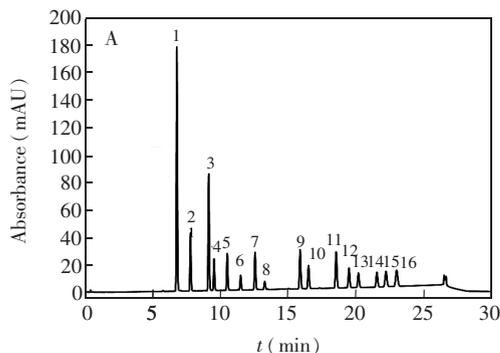


图 2 标准溶液的紫外(A)和荧光(B)检测色谱图

Fig. 2 Chromatograms of standard solution with ultraviolet detector (A) and fluorescence detector (B)

90% 计算方法检出限和定量限,结果见表 2,16 种 PAHs 在 0.025 ~ 5.000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内具有良好的线性关系,方法检出限为 0.007 ~ 0.062 ng/m^3 ,定量限为 0.028 ~ 0.248 ng/m^3 。

表 2 线性方程、线性相关系数、方法检出限及定量限

Table 2 Linear equations, linear correlation coefficients, detection limits and limits of quantitation

化合物 Compound	线性回归方程 Linear equation	相关系数 Correlation coefficient	检出限 Detection limit (ng/m^3)	定量限 Limit of quantitation (ng/m^3)
Nap	$y = 7.78754x + 0.0933$	1.0000	0.035	0.140
AcPy	$y = 49.0365x - 0.4077$	0.9999	0.010	0.040
Acp	$y = 21.5922x + 0.0745$	1.0000	0.009	0.036
Flu	$y = 34.3272x + 0.3177$	0.9999	0.021	0.084
PA	$y = 30.0023x + 0.3897$	0.9999	0.047	0.188
Ant	$y = 23.8890x + 0.2149$	0.9999	0.023	0.092
FL	$y = 8.8276x + 0.0181$	0.9999	0.015	0.060
Pyr	$y = 12.3672x - 0.0139$	0.9999	0.017	0.068
BaA	$y = 14.4147x + 0.0681$	1.0000	0.050	0.200
CHR	$y = 16.8610x + 0.0247$	1.0000	0.031	0.124
BbF	$y = 18.7203x + 0.0534$	1.0000	0.062	0.248
BkF	$y = 112.7012x + 4.2837$	0.9998	0.010	0.040
BaP	$y = 47.3973x + 0.5562$	0.9999	0.028	0.112
DBA	$y = 9.5437x + 0.0281$	0.9999	0.007	0.028
BghiP	$y = 14.1368x + 0.0458$	1.0000	0.009	0.036
IND	$y = 3.7781x - 0.0425$	0.9999	0.011	0.044

3.3.2 方法精密性与准确度 在标准线性范围内,取低、中、高浓度的混合标准溶液分别加到 11 份空白滤膜上,按照 2.3 和 2.4 节进行前处理及测定,并计算相对标准偏差;取加入低、中、高浓度混合标准的样品加标滤膜,经相同处理后测定,并计算加标回收率,结果见表 3,本方法加标回收率为 78.3% ~ 113.2%,相对标准偏差为 0.5% ~ 9.5%。

表 3 16 种多环芳烃的加标回收率和相对标准偏差

Table 3 Recoveries and relative standard deviations of 16 kinds of PAHs

化合物 Compound	加标回收率 Recovery (%)			相对标准偏差 Relative standard deviation (%)		
	0.025 $\mu\text{g}/\text{mL}$	0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$	5.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$	0.025 $\mu\text{g}/\text{mL}$	0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$	5.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$
Nap	78.3	80.3	83.3	3.2	1.8	4.5
AcPy	83.2	87.3	85.3	5.0	2.4	5.1
Acp	85.7	89.0	83.5	1.1	5.3	4.4
Flu	89.3	105.8	99.0	2.8	7.4	3.8
PA	110.2	93.4	103.8	0.7	9.5	2.6
Ant	102.1	111.0	94.7	0.5	4.1	6.0
FL	98.9	103.2	91.2	4.6	6.0	8.3
Pyr	93.5	96.5	113.2	8.3	4.7	7.3
BaA	97.5	93.9	109.3	1.7	6.7	0.9
CHR	102.3	109.4	108.9	4.4	0.8	0.6
BbF	107.5	104.6	96.2	2.9	2.8	2.4
BkF	99.8	92.9	98.8	1.0	5.2	4.3
BaP	103.1	98.0	106.8	6.2	6.8	6.2
DBA	105.7	106.3	103.2	5.3	5.2	2.2
BghiP	95.4	102.3	106.8	7.2	2.1	4.0
IND	97.9	96.9	110.2	2.9	3.5	4.2

3.4 方法实际应用

将采自于 2016 年 1~3 月的 3 个采样点所有滤膜样品按照本方法进行前处理及测定,并计算 16 种 PAHs 的平均浓度及总浓度,所得结果见表 4。各采样点 PAHs 总浓度变化范围为 16.08~50.98 ng/m³。其中,1 月和 2 月样品浓度较低,3 月样品浓度较高(特别是高环 PAHs),因为 3 月多为雾霾天气。3 个采样点中,测得的 2~4 环 PAHs 含量均较低,因为低环 PAHs 在大气中主要以气相形式存在。

表 4 成都市 3 个采样点 PM_{2.5} 中 16 种 PAHs 的平均浓度及总浓度 (ng/m³)

Table 4 Average and total concentrations of 16 PAHs in PM_{2.5} at three sampling points (SP) in Chengdu (ng/m³)

化合物 Compound	1 月份 January			2 月份 February			3 月份 March		
	采样点 1 SP1	采样点 2 SP2	采样点 3 SP3	采样点 1 SP1	采样点 2 SP2	采样点 3 SP3	采样点 1 SP1	采样点 2 SP2	采样点 3 SP3
Nap	0.41	0.55	0.64	0.18	0.06	0.14	0.59	0.37	0.68
AcPy	0.19	0.46	0.11	ND	0.10	0.72	0.14	0.09	0.53
Acp	0.05	0.08	ND	ND	0.09	0.13	0.02	0.06	0.06
Flu	0.21	0.23	0.12	ND	0.02	0.10	0.12	0.03	0.20
PA	0.99	0.75	0.91	0.59	0.66	0.65	1.08	0.67	0.75
Ant	0.10	0.27	0.15	0.07	0.07	0.11	0.21	0.05	0.03
FL	2.43	1.58	2.49	1.97	2.34	3.86	3.44	2.70	3.89
Pyr	1.05	1.85	1.26	1.12	1.22	1.46	1.41	4.34	1.74
BaA	1.49	3.44	1.05	0.86	1.06	3.26	1.60	3.23	3.11
CHR	2.58	3.94	2.21	1.65	1.90	4.52	3.92	2.19	6.43
BbF	2.36	3.12	2.55	1.62	2.04	4.15	5.60	4.88	6.32
BkF	1.24	2.60	1.37	0.79	1.02	2.14	2.64	5.56	3.00
BaP	2.10	2.22	2.07	1.29	1.80	4.16	3.85	2.58	4.96
DBA	1.34	3.68	1.68	0.89	1.26	2.62	2.60	6.64	3.24
BghiP	4.18	3.70	6.25	3.19	3.81	3.46	9.05	7.81	9.59
IND	2.54	3.43	3.59	1.85	2.45	5.18	5.16	6.89	6.45
ΣPAHs	23.27	31.92	26.45	16.08	19.89	36.65	41.43	48.09	50.98

4 结论

本研究建立了 PM_{2.5} 中 16 种 PAHs 的快速溶剂提取-直接进样-高效液相色谱测定方法。快速溶剂提取法较索氏提取、超声提取等前处理方法的萃取效率更高;操作更智能、快速;萃取剂使用量少,对环境更友好;提取液直接进样分析,基体无干扰,且避免了后续处理过程中待测物的损失及产生的相应误差,使分析结果更加准确、可靠。本方法操作简便、快速、准确、灵敏,适于 PM_{2.5} 中 16 种 PAHs 的同时检测,可为 PM_{2.5} 中 PAHs 的污染分布特征及源解析提供有力的数据支持。

References

- 1 Ma Q X, Wu Y F, Zhang D Z, Wang X J, Xia Y J, Liu X Y, Tian P, Han Z W, Xia X G, Wang Y, Zhang R J. *Sci. Total Environ.*, **2017**, 599(11): 246–253
- 2 Kim K, Jahan S A, Kabir E, Brown R J. *Environ. Int.*, **2013**, 60(5): 71–80
- 3 GB 3095-2012, Ambient Air Quality Standard. National Standards of the People's Republic of China
环境空气质量标准. 中华人民共和国国家标准. GB 3095-2012
- 4 ZHAO Bo, LI Yu-Qing, ZHANG Su-Kun, HAN Jing-Lei, XU Zhen-Cheng, FANG Jian-De. *Chinese Journal of Chromatography*, **2014**, 32(9): 960–966
赵波,黎玉清,张素坤,韩静磊,许振成,方建德. 色谱, **2014**, 32(9): 960–966
- 5 Dallarosa J B, Mõnego J G, Teixeira E C, Stefens J L, Wiegand F. *Atmos. Environ.*, **2005**, 39(9): 1609–1625
- 6 ZHAO Hong-Shuai, LIU Bao-Xian, CHANG Miao, SHEN Xiu-E, WANG Xiao-Ju, XU Su-Shi, ZHAO Qi-Yue. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2014**, 42(5): 729–734
赵红帅,刘保献,常淼,沈秀娥,王小菊,徐稣士,赵起越. 分析化学, **2014**, 42(5): 729–734
- 7 Ma N X, Ban W, Li R J, Geng H, Zhang J G, Dong C, Shuang S M, Cai Z W. *Anal. Methods*, **2015**, 7(9): 3967–3971

- 8 Purcaro G, Moret S, Conte L S. *Meat Sci.*, **2009**, 81(1): 275–280
- 9 WANG Mei-Fei, YANG Li-Li, HU En-Yu. *Chinese Journal of Chromatography*, **2017**, 35(6): 669–673
王美飞, 杨丽莉, 胡恩宇. 色谱, **2017**, 35(6): 669–673
- 10 Zhang M, Xie J F, Wang Z T, Zhao L J, Zhang H, Li M. *Atmos. Res.*, **2016**, 178(10): 401–414
- 11 Koziel J A, Odziemkowski M, Pawliszyn J. *Anal. Chem.*, **2001**, 73(1): 47–54
- 12 LIU Fei, DUAN Feng-Kui, LI Hai-Rong, MA Hai-Liang, HE Ke-Bin, ZHANG Qian. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2015**, 43(4): 540–546
刘斐, 段凤魁, 李海蓉, 马永亮, 贺克斌, 张倩. 分析化学, **2015**, 43(4): 540–546
- 13 Yamasaki D, Kajiwara H, Kirii M, Ohira S, Todai K. *Bunseki Kagaku*, **2015**, 64(8): 571–579
- 14 Han Y H, Ren Y M, Xu K, Yang F, Li Y F, Cheng T T, Kang X M, Xu C M, Shi Q. *J. Chromatogr. A*, **2015**, 1395(21): 1–6
- 15 Xu T C. *J. Sep. Sci.*, **2016**, 39(10): 1892–1899
- 16 ZHANG Ya-Nan, YANG Xing-Lun, BIAN Yong-Rong, GU Cheng-Gang, WANG Dai-Zhang, JIANG Xin. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2016**, 44(10): 1514–1520
张亚楠, 杨兴伦, 卞永荣, 谷成刚, 王代长, 蒋新. 分析化学, **2016**, 44(10): 1514–1520
- 17 Belo R F C, Figueiredo J P, Nunes C M, Pissinatti R, Souza S V C, Junqueira R G. *J. Chromatogr. B*, **2017**, 1053(14): 87–100
- 18 Pena E A, Ridley L M, Murphy W R, Sowa J R, Bentivegna C S. *Environ. Toxicol. Chem.*, **2015**, 34(9): 1946–1958
- 19 CUI Wen-Tan, YAO Wei-Xi, XU Xiao-Bai. *Chinese J. Anal. Chem.*, **1992**, 20(11): 1247–1251
崔文坦, 姚渭溪, 徐晓白. 分析化学, **1992**, 20(11): 1247–1251
- 20 CHEN Yue-Meng, ZHAO Min, WANG Qian, TONG Yue-Chan, WANG Jin-Feng. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis*, **2014**, 50(11): 1409–1411
陈月萌, 赵敏, 王千, 童月婵, 王金凤. 理化检验: 化学分册, **2014**, 50(11): 1409–1411
- 21 Rocío-Bautista P, Pino V, Ayala J H, Pasan J, Ruiz-Perez C, Afonso A M. *J. Chromatogr. A*, **2016**, 1436(10): 42–50
- 22 Wang H, Zhao X L, Meng W, Wang P F, Wu F Cg, Tang Z, Han X J, Giesy J P. *Anal. Chem.*, **2015**, 87(15): 7667–7675
- 23 Li Y J, Zhu J P. *Anal. Chim. Acta*, **2017**, 961(13): 67–73
- 24 WANG Dao-Wei, ZHAO Shi-Min, JIN Wei, SHEN Qiu-Ying, HU Ping, HUANG Bin, PAN Xue-Jun. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2013**, 41(6): 861–868
王道玮, 赵世民, 金伟, 沈秋莹, 胡平, 黄斌, 潘学军. 分析化学, **2013**, 41(6): 861–868
- 25 LIU Bao-Xian, ZHAO Hong-Shuai, WANG Xiao-Ju, SHEN Xiu-E, ZHANG Da-Wei, SHI Ai-Jun. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, **2015**, 36(4): 372–379
刘保献, 赵红帅, 王小菊, 沈秀娥, 张大伟, 石爱军. 质谱学报, **2015**, 36(4): 372–379
- 26 NIU Xiao-Mei, CHEN Su-Jun. *Journal of Environmental Hygiene*, **2015**, 5(1): 65–70
牛晓梅, 陈素军. 环境卫生学杂志, **2015**, 5(1): 65–70

Determination of 16 Kinds of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Fine Particles by Accelerated Solvent Extraction Coupled with High Performance Liquid Chromatography

YUAN Xiao-Xue, JIANG Yang, YANG Chang-Xiao, XIE Bi-Jun, YONG Li, HU Bin, LIU Tao*
(Sichuan Center for Disease Control and Prevention,
Institute of Physicochemical Detection, Chengdu 610041, China)

Abstract A method for determination of 16 kinds of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in atmospheric fine particles (PM_{2.5}) was developed based on accelerated solvent extraction-direct injection coupled with high performance liquid chromatography (HPLC). PM_{2.5} was collected by glass fiber membrane

filter and pretreated with acetonitrile by accelerated solvent extraction. The extract was separated by ZORBAX Eclipse PAH column with acetonitrile and water as mobile phase, and detected by ultraviolet and fluorescence detectors. The result showed that the 16 kinds of PAHs were well separated and there were good linear relationships ($r \geq 0.9998$) in the concentration range of 0.025–5.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$. The recoveries were from 78.3% to 113.2%. The relative standard deviations ranged from 0.5% to 9.5%. The detection limits were 0.007–0.062 ng/m^3 . The method was simple, rapid, accurate and sensitive, and suitable for the simultaneous determination of 16 kinds of PAHs in PM_{2.5}.

Keywords Accelerated solvent extraction; Atmospheric fine particles; Polycyclic aromatic hydrocarbons; High performance liquid chromatography

(Received 26 April 2017; accepted 4 September 2017)

弹性光散射光谱分析法的建立、发展与未来 ——评《弹性光散射光谱分析》

分析方法学的研究是分析化学的主要研究领域之一。一种新的分析方法,从最初的概念出现、科学原理的形成、技术开发到不断完善,并最终走向实际的应用是一个漫长的过程。在这个过程中,通常需要一代人甚至几代人的努力。

光散射是一种广泛存在的自然现象,丁达尔、瑞利、爱因斯坦、拉曼、布里渊从其产生机制到应用都奠定了很好的基础。作为一种信号,拉曼光谱分析法(非弹性光散射信号)已经如火如荼的利用起来,并且已经成为光谱分析的一个重要分支。从上世纪 90 年代起,科学家们开始把丁达尔和瑞利光散射信号(弹性光散射信号)作为一种有价值的光学信息起来应用于定量分析化学。近 30 年来,相关光散射分析方法蓬勃发展,成为与拉曼光散射光谱一样重要的一个光谱分析学分支。

由西南大学黄承志教授及其同事合作编著的《弹性光散射光谱分析》(科学出版社)一书,在全面介绍弹性光散射现象的基础上,总结了如何将光散射信号应用于分析化学的问题。通过本书可以全面了解光散射光谱分析方法的基本原理、开发过程、应用情况以及发展趋势,内容全面系统,从理论到实际,涉及到生物分析、水环境分析和大气分析,展现了弹性光散射的应用范围之广阔前景。作者就光散射与新兴的纳米技术和高分辨成像技术相关领域的论述,引人入胜,展现出一个十分吸引人且前景广阔的领域。

从生活中的常见现象到大自然的美丽风景;从古时孔子与小儿辩日的故事到今天中学老师和学生喜爱的丁达尔实验,《弹性光散射光谱分析》简单、生动、有趣的讲述了什么是光散射现象。从介绍历史上伟大的科学家丁达尔、瑞利、拉曼,到麦克斯韦方程的光散射的理论的解;从简单的光折射、反射、到光的散射、衍射,到详细讨论光散射分析的核心理论瑞利散射理论和米氏散射理论,本书阐述了光散射的基础科学理论,使这本“光散射”的故事,既生动,又不失科学性和理论基础。所以本书也是一种新的分析方法从诞生到成长的一本传记,可为方法学的研究提供研究的思路和启示。

然而,从一个简单、易懂的现象和理论到一种科学、实用的分析方法,需要做的还很多。此书从第三章开始,讨论了关于光散射分析的方法学问题。首先从理论上讨论了光散射信号用于分析检测的可能性,然后论述了如何收集光散射信号,如何把这些信号转化为分析数据,如何和寻找合适的光散射探针,并最终针对不同的分析对象建立合适的分析方法。

此书写作思路清晰,结构合理,包括分析理论的建立-散射信号的检测-光散射探针的开发-分析方法的建立等模块,这为科学家开发新的分析方法提供了很好的思路和模式。本书后部分全面总结了近三十年来,国内外学者在光散射分析领域的研究成果以及相关应用实例,内容涵盖了无机小分子到生物大分子的分析 and 检测,应用领域涉及了环境分析、生物成像等众多领域,这为广大科学工作者提供了良好的参考资料。

作者黄承志教授是国内外率先从事光散射分析的一批科学工作者,在光散射研究领域有突出贡献。1996 年在从事卟啉分子在核酸分子上的聚集行为研究时,黄承志教授偶然接触到了共振光散射技术。经过研究发现,这种技术不仅适合研究聚集体的物理化学性质,而且更是一项灵敏的定量分析技术。经过 20 多年的系统研究,黄承志教授在光散射光谱分析的理论阐述、应用开发、传播发展上做了大量工作,在光散射光谱分析法的发展上有众多里程碑式的贡献。此书更是囊括了他和国内外大多光散射科研工作的主要科研成果,是关于弹性光散射分析的一本好书。阅读此书能对弹性光散射相关的分析方法有更深刻的理解,也对光散射光谱分析的今后发展有较大的促进作用。

(清华大学化学系 林金明)