

• 监测技术 •

# 微波萃取-高效液相色谱法测定 环境空气总悬浮颗粒物中 16 种多环芳烃

李娟, 赵永刚, 周春宏

(江苏省环境监测中心, 江苏 南京 210036)

**摘要:** 用丙酮/正己烷(1:1)混合溶剂, 微波萃取法提取环境空气总悬浮颗粒物(TSP)中 16 种多环芳烃组分, 各组分萃取率为 66%~83%, 萃取效果较好。高效液相色谱法二极管阵列检测器和荧光检测器串联可同时测出 16 种多环芳烃组分。在二极管阵列检测器响应的组分检测限为 2.5 μg/L~5.0 μg/L, 荧光检测器响应的组分检测限为 0.01 μg/L~0.1 μg/L。对 25 μg/L 16 种多环芳烃标液作精密度试验, 相对标准差均 < 5%, 精密度好。取两个交通干线环境空气样品作 TSP 中多环芳烃测定, 16 种组分中除蒽、苊并(1, 2, 3-α)芘、芘、苊烯 4 种组分外, 其他 12 种组分均有检出。

**关键词:** 微波萃取; 高效液相色谱; 多环芳烃; 总悬浮颗粒物

中图分类号: O657.7<sup>+</sup>2

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2004)06-0024-03

## To Detect 16 Kinds of PAHs in TSP in Ambient Air with Microwave Extraction-HPLC

LI Juan, ZHAO Yong-gang, ZHOU Chun-hong

(Jiangsu Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210036, China)

**Abstract:** Using Acetone/hexane (1:1) mixed solvent and microwave extraction method, 16 kinds of PAHs in TSP in ambient air was extracted. Extraction rate was between 66% and 83%. With HPLC method, diode array detector and fluorescence detector can detect 16 kinds of PAHs in the same time. For diode array detector, the detection limit was 2.5 μg/L~5.0 μg/L, for fluorescence detector, 0.01 μg/L~0.1 μg/L. To do precision test, relative standard deviation was less 5%. Two samples was detected, 12 kinds were detected.

**Key words:** Microwave extraction; HPLC; PAHs; TSP

多环芳烃(PAHs)是一类重要的全球性环境污染物, 难于降解, 具有强致癌性和高遗传毒性。多环芳烃起初多为气态, 冷却后部分形成颗粒物或吸附在颗粒物上, 随着颗粒物的飘移散发到环境中, 通过沉降和降水等方式污染地面水和土壤<sup>[1]</sup>。因此测定环境空气总悬浮颗粒物中的多环芳烃, 了解其在环境中的污染状况有着重要意义。

目前国内对多环芳烃气体样品的处理多用索氏提取法<sup>[2]</sup>和单一检测器检测<sup>[3]</sup>, 分析周期长、组分种类少。今采用玻璃纤维滤膜采集环境空气总悬浮颗粒物, 微波萃取法提取多环芳烃组分, 高效液相色谱二极管阵列检测器和荧光检测器串联检

测, 可实现 16 种多环芳烃多目标组分的同步分析。

### 1 主要仪器与试剂

高效液相色谱仪, 带 WATERS 2695/2996 二极管阵列检测器/2475 荧光检测器; 微波萃取仪, CEM 公司; 氮吹浓缩仪, LABCONCO 公司; 色谱柱: Waters PAH C18, S-5 μm, 250 mm × 4.6 mm。2 000 mg/L 16 种 PAHs(蒽、苯并(a)

收稿日期: 2004-06-17; 修订日期: 2004-10-12

作者简介: 李娟(1973-), 女, 江苏金坛人, 工程师, 硕士, 从事环境监测工作。

蒽、蒽、苯并(b)荧蒽、苯并(k)荧蒽、苯并(a)芘、二苯并(a, h)蒽、苯并(ghi)花、萘、芘、芴、芘、菲、蒽、茚并(1, 2, 3-cd)芘、芘、芘烯)标准混合储备液, 以1份甲醇加1份二氯甲烷为溶剂; 乙腈, 丙酮, 正己烷, 甲醇, 均为色谱纯; 纯水, 3次蒸馏。

## 2 分析步骤

### 2.1 环境空气样品的采集

将玻璃纤维滤膜用铝箔包裹, 放入马福炉500℃烘烤2 h, 恒重。以100 L/min流量采集环境空气中TSP样品1 h, 准确称重。

### 2.2 样品前处理

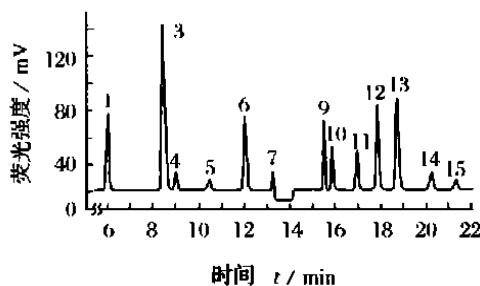
将采样滤膜剪碎, 加入丙酮/正己烷混合溶剂(丙酮: 正己烷=1:1)30 mL, 微波萃取20 min。萃取液过滤、除水, 置于氮吹浓缩仪中浓缩, 用甲醇定容至1 mL, 1次可同时处理15个样品。

### 2.3 色谱条件

柱温27℃; 流动相水-乙腈, 4:6; 流量1.2 mL/min; 荧光检测器发射波长350 nm, 激发波长275 nm; 紫外检测器波长范围200 nm~380 nm, 定量波长254 nm。

### 2.4 标准曲线的绘制

将PAHs标准储备液用流动相(乙腈: 水=1:1)稀释成5 μg/L、10 μg/L、20 μg/L、50 μg/L和100 μg/L系列标准溶液进行分析, 绘制标准曲线。



荧光检测器, 50 ng PAHs

## 3 结果与讨论

### 3.1 标准曲线和仪器检测限

16种多环芳烃的标准曲线和仪器检测限(按仪器两倍噪音计)列表1。

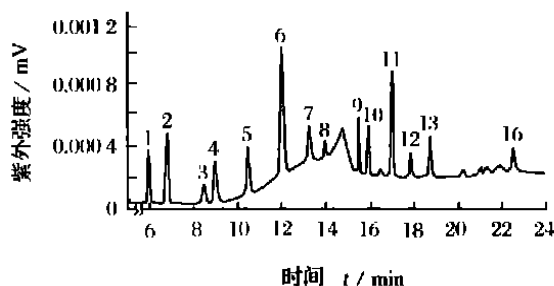
表1 高效液相色谱分析16种多环芳烃的标准曲线和仪器检测限

化合物编号	化合物名称	标准曲线 <sup>①</sup>	检测限 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$
1	萘	$y = 18.1x - 2.95$	0.01
2	芘烯	$y = 0.087x - 0.11$	5.0
3	芘	$y = 48.6x + 3.18$	0.01
4	芴	$y = 5.62x - 6.40$	0.10
5	菲	$y = 3.03x - 1.38$	0.10
6	蒽	$y = 19.7x + 3.78$	0.01
7	荧蒽	$y = 5.72x - 11.8$	0.01
8	芘	$y = 0.014x - 0.015$	2.5
9	苯并(a)蒽	$y = 0.120x - 3.04$	0.01
10	蒽	$y = 7.52x - 3.03$	0.01
11	苯并(b)荧蒽	$y = 8.11x + 1.82$	0.01
12	苯并(k)荧蒽	$y = 19.3x + 0.52$	0.01
13	苯并(a)芘	$y = 22.5x - 0.97$	0.01
14	二苯并(a, h)蒽	$y = 5.40x - 0.92$	0.01
15	苯并(ghi)花	$y = 3.16x - 0.94$	0.01
16	茚并(1, 2, 3-cd)芘	$y = 0.037x - 0.057$	5.0

<sup>①</sup>标准曲线回归方程的相关系数均 $\geq 0.998$ 。

### 3.2 色谱图

16种多环芳烃液相色谱图见图1。



二极管阵列检测器, 100 ng PAHs

图1 液相色谱分析16种PAHs混标色谱峰

从图1可以看出, 2、8、16号的多环芳烃组分没有荧光吸收, 但在二极管阵列检测器上有较好的响应。13种在荧光检测器上有响应的组分则具有更低的检出量, 一般可低于0.2 ng。因此, 双检测器的串联既可实现更多组分的同时测定, 又能大大地提高分析灵敏度。

### 3.3 精密性

25 μg/L 16种多环芳烃标液在该色谱条件下分析, 相对标准差在1.4%~4.9%。

### 3.4 微波萃取处理的萃取率

取5份玻璃纤维滤膜, 分别加1 mg/L 16种多环芳烃标准样品100 μL, 经微波萃取后进行分析, 平均回收率在66%~83%之间, 相对标准差为2.8%~5.8%。

### 3.5 实际样品分析

于交通干线取两个环境空气样品各 6 000 L 进行 TSP 中多环芳烃分析, 结果列表 2。

表 2 两个交通干线样品中 16 种多环芳烃分析结果  $\mu\text{g}/\text{kg}$

化合物	样品 1	样品 2
荧蒽	7.15	8.02
苯并(a)蒽	2.11	2.88
蒽	6.70	6.83
苯并(b)荧蒽	0.81	0.81
苯并(k)荧蒽	1.98	2.30
苯并(a)芘	0.44	0.20
二苯并(a, h)蒽	0.00	1.08
苯并(ghi)芘	0.00	2.19
萘	1.65	6.20
芴	0.15	0.16
芘	4.78	8.65
菲	16.34	0.00
蒽	0.00	0.00
茚并(1, 2, 3-cd)芘	0.00	0.00
芘	0.00	0.00
芘烯	0.00	0.00

### 4 结论

微波萃取法可同时对 15 个环境空气样品进行前处理, 方法简捷, 样品提取时间短, 约需 30 min, 萃取率较好。采用高效液相色谱-二极管阵列检测器串联荧光检测器, 能同步测定环境空气总悬浮颗粒物中 16 种多环芳烃, 并大大降低了分析检测限, 分析精密度较好, 实际样品测定结果令人满意。

#### [参考文献]

- [1] 丁克强, 骆永明. 多环芳烃污染土壤的生物修复[J]. 土壤, 2001, 4: 169-178.
- [2] 于晓丽, 张江. 用高效液相色谱测定小麦籽粒中多环芳烃[J]. 石油与天然气化工, 1997, 26(2).
- [3] 郁建栓, 朱晨红. 高效液相色谱荧光检测快速分析水中多环芳烃化合物[J]. 中国环境监测, 1997, 13(1).

(上接第 23 页)

表 3 水质环境目标及水质现状

$\text{mg}/\text{L}$

湖区及河流名称	断面名称	水质目标			水质现状			达标情况
		高锰酸盐指数	TP	TN	高锰酸盐指数	TP	TN	
巢湖湖区		III	0.171	2.70	III	0.231	2.84	未达标
南淝河	施口		IV			劣V		未达标
十五里河	希望桥		IV			劣V		未达标
派河	肥西化肥厂下游渡口		III			劣V		未达标
杭埠河	北闸渡口		III			III		达标
白石山河	石堆渡口		III			III		达标
兆河	入湖口渡		III			III		达标
柘皋河	口柘皋大桥		III			III		达标
丰乐河	三河镇大桥		III			III		达标
双桥河	双桥河入湖口		III			劣V		未达标
裕溪河(出湖)	三胜大队渡口		III			IV		未达标

### 3.3 水质环境目标的合理性探讨

在《巢湖流域水污染防治“十五”计划》中, 湖区水质目标定为水质类别指标和浓度削减指标两类。这充分考虑了目标的阶段性和实现的可能性, 有其合理性的一面。但是即便实现了规划目标, 巢湖尤

其是西半湖 TP、TN 质量浓度值仍然处于较高水平。为控制富营养化趋势, 应严格控制磷、氮的污染。因此, 在中、长期规划中还是以水质类别作为控制指标更加合理。

本栏目责任编辑 李文峻