

高效液相色谱法测定某钢铁厂地区大气颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 中 16 种多环芳烃

高少鹏^{1,2}, 刘大锰^{2*}, 安祥华², 陈晶²

(1. 中国科学院青藏高原研究所, 北京 100085; 2. 中国地质大学能源学院, 北京 100083)

摘要: 建立了一种可变波长检测器(VWD)和荧光检测器(FLD)串联的高效液相色谱分析方法, 检测了北京市某钢铁厂及其东门地区大气可吸入颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 中的 16 种 EPA 优控多环芳烃(PAHs)污染情况. 在设定的色谱条件下, 这 16 种 PAHs 得到完全分离. 其中前 10 种 PAHs 采用 VWD 检测, 后 6 种 PAHs 采用 FLD 检测. 16 种 PAHs 的检测限在 $0.29 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (Bkf) ~ $50.6 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (Nap) 之间, 回收率在 85.1% (Nap) ~ 103.2% (Fla) 之间, 相对标准偏差在 4.31% (Flu) ~ 9.93% (Ind) 之间. 结果表明, 该地区多环芳烃污染情况仍然非常严重.

关键词: 高效液相色谱; 多环芳烃; 可吸入颗粒物; 钢铁厂

中图分类号: X132 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)06-1052-04

Determination of 16 PAHs from Atmospheric Particulate Matter $\text{PM}_{2.5}$ in Certain Ironworks District by HPLC

GAO Shao-peng^{1,2}, LIU Da-meng², AN Xiang-hua², CHEN Jing²

(1. Institute of Tibetan Plateau Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. School of Energy Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: The paper describes the determination of the 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) prescribed by Environmental Protection Agency in $\text{PM}_{2.5}$ in certain ironworks district of Beijing by HPLC. A HPLC method of VWD-FLD connected in series was founded. The 16 PAHs were completely separated by the method. The earlier eluted ten PAHs were detected by VWD and the rest were detected by FLD. The minimum detection limits of the 16 PAHs vary from $0.29 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (for Bkf) to $50.6 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (for Nap), the average recoveries range between 85.1% (for Nap) and 103.2% (for Fla) and the relative standard deviations are between 4.31% (for Flu) and 9.93% (for Ind). The detection results indicate that the pollution situation is still very serious in this district.

Key words: HPLC; PAHs; $\text{PM}_{2.5}$; Ironworks district

多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 是指 2 个以上苯环以稠环形式相连的化合物, 是一类广泛存在于环境中的致癌性有机污染物. PAHs 是最早被发现和研究的、也是数量最多的一类环境致癌物质, 在已知的 1 000 多种的致癌物质中, PAHs 占 1/3 以上^[1,2]. 人类活动 (如汽车、烹调、采暖、抽烟等) 排放的 PAHs 可直接进入大气, 并吸附在颗粒物上, 特别是直径小于 $5 \mu\text{m}$ 的可吸入颗粒物上. 大约有 70% ~ 90% 的 PAHs 吸附于小于 $2.5 \mu\text{m}$ 的可吸入颗粒物上^[2]. 例如, 已知的强致癌物质 Bap 主要吸附于 $1.1 \mu\text{m}$ 粒径的颗粒上.

本研究检测对象即是 EPA 优先控制 16 种 PAHs 污染物, 这 16 种 PAHs 中有 4 对同分异构体, 这就给色谱分离制造了很大的难度. 目前国内最常用的多环芳烃分离检测方法是 GC-MS 法, 与 GC-MS 法相比, HPLC 法具有分离效果好、定量准确等优点, 且所分析的化合物不受其挥发性及分子量

大小的限制.

本实验在适当的色谱条件下, 成功的完全分离了这 16 种 PAHs, 用外标法做出定量曲线, 对经索氏提取、浓缩、过柱分离、甲醇定容的多环芳烃混合样品进行准确定量检测.

1 材料与方 法

1.1 样品采集

采样器使用中国环境科学研究院设计、北京油克机电技术有限公司生产的 TSP- PM_{10} - $\text{PM}_{2.5}$ 型颗粒物采样器, 流速 $77.49 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$. 采样滤膜选用玻璃纤维滤膜, 使用前于马弗炉 500°C 烘烤 2h, 以去除残留有机质的影响, 然后放在相对湿度为 50% 左右的

收稿日期: 2005-06-22; 修订日期: 2005-07-20

基金项目: 北京市自然科学基金项目 (8032012); 国家自然科学基金项目 (40475049)

作者简介: 高少鹏 (1981~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为大气颗粒物有机污染物.

* 通讯联系人, E-mail: dmliu@cugb.edu.cn

天平室内待用, 滤膜采样前后用十万分之一电子天平准确称重, 质量差即为颗粒物重量。

2003-11-21~ 2003-11-24 在某钢铁厂焦化厂及其东门地区连续 72h 采集 PM_{2.5} 样品, 采样滤膜在采样结束称重后, 立即闭光、冷冻保存于冰箱中。

1.2 样品处理

所有玻璃仪器使用前先用三氯甲烷浸泡, 然后用蒸馏水冲洗干净, 置于烘箱烘干保存。

采样滤膜用二次蒸馏的三氯甲烷进行索氏提取, 水浴加热到 78℃, 提取时间为 72h。将提取液浓缩至 4mL 左右, 转移, 吹干, 称重, 得到氯仿抽提物的总量。根据石油部颁布标准 SY5119-86 岩石中可溶有机物的分析方法, 用正己烷沉淀沥青质, 其余部分过氧化铝-硅胶层析柱, 因不同类型的有机物质同吸附剂之间的吸附性能及各冲洗剂的极性不同, 依次将样品中的饱和烃、芳香烃、非烃加以分离。

1.3 色谱实验

1.3.1 检测对象

本实验的检测对象为 U. S. EPA 优控 16 种多环芳烃污染物, 分别为: 萘 (Naphthalene, Nap), 苊 (Acenaphthylene, Acel), 二氢苊 (Acenaphthene, Ace), 芴 (Fluorene, Flu), 菲 (Phenanthrene, Phe), 蒽 (Anthracene, Ant), 荧蒽 (Fluoranthene, Fla), 芘 (Pyrene, Pyr), 苯并 [a] 蒽 (Benz [a] anthracene, Baa), 䟽䟽 (Chrysene, Chr), 苯并 [b] 荧蒽 (Benzo [b] fluoranthene, Bbf), 苯并 [k] 荧蒽 (Benzo [k] fluoranthene, Bkf), 苯并 [a] 芘 (Benzo [a] pyrene, Bap), 二苯并 [a, h] 蒽 (Dibenzo [a, h] anthracene, Dah), 苯并 [ghi] 䟽䟽 (Benzo [ghi] perylene, Bghi), 和茚并 [1, 2, 3-cd] 芘 (Indeno [1, 2, 3-cd] pyrene, Ind)。

其中有 9 种标准样品购于国家标物中心, 另外 7 种分别购于美国 AccuStandard 及 ChemService 公司, 见表 1。

1.3.2 样品测定

将过柱后的芳香烃部分用色谱纯的甲醇定容于棕色瓶中, 留待色谱分析。本实验采用的检测仪器为: Agilent 1100 型 HPLC, 具有 VWD (可变波长检测器) 和 FLD (荧光检测器) 2 种检测器, 手动进样阀, 定量环截取量 20μL。按照安捷伦推荐标准, 3 倍于定量环截取量注射标准物质及待测样品, 以降低分析误差。

2 结果与讨论

2.1 色谱分离条件的选择

表 1 16 种 PAHs 标准物质清单

Table 1 16 PAHs standards

多环芳烃	浓度/μg·mL ⁻¹	纯度/%	溶剂	来源
Nap	200	98.0	MeOH	国家标物中心
Acel	200.2	98.4	MeOH	AccuStandard Inc.
Ace	257.4	99.0	MeOH	ChemService Inc.
Flu	407.5	98.0	MeOH	ChemService Inc.
Phe	200	98.0	MeOH	国家标物中心
Ant	200	98.0	MeOH	国家标物中心
Fla	30	98.0	MeOH	国家标物中心
Pyr	254.8	98.0	MeOH	ChemService Inc.
Baa	200.6	99.5	CH ₂ Cl ₂	AccuStandard Inc.
Chr	120	98.0	MeOH	国家标物中心
Bbf	10.6	98.0	MeOH	国家标物中心
Bkf	39.4	98.0	MeOH	国家标物中心
Bap	32.5	98.0	MeOH	ChemService Inc.
Bghi	10.6	98.0	MeOH	国家标物中心
Dah	205.3	97.7	CH ₂ Cl ₂	AccuStandard Inc.
Ind	11.8	98.0	MeOH	国家标物中心

影响色谱分离效果的因素有很多^[3], 比如色谱柱的选择, 流动相的选择、配比, 柱温, 流速等都不同程度的影响色谱峰的分离, 因此分离条件的选择相当复杂, 且与仪器的自身情况有关, 目前国内还没有用 HPLC 将 EPA 优控 16 种 PAHs 完全分离检测的先例。

国外研究人员常采用乙腈和水作为流动相, 但是乙腈挥发性很强, 毒性较大, 价格较贵, 本研究选用甲醇 (色谱淋洗液) 和去离子水 (中国科学院半导体所制) 作为流动相, 主要是出于经济性及实验室安全等因素的考虑, 并通过一系列实验确定了最佳的流动相比比例。一般来说对分离多环芳烃而言, 柱温越高越好, 但是柱温太高的话会影响仪器整体的协调性^[4], 因此选择柱温为 40℃。

经过反复实验, 在如下色谱条件下, 成功的完全分离了 U. S. EPA 优控 16 种 PAHs。色谱柱: 反相 C18 柱, 柱长 250mm, 内径 4.6mm; 柱温: 40℃; 流动相组成: 甲醇 80%, 水 20%; 流速: 1mL·min⁻¹; 可变波长检测器 (VWD) 检测波长 254nm。

考虑到 PAHs 化合物在进行荧光检测时, 其最佳激发波长和荧光发射波长存在差异, 若采用固定不变的激发波长和荧光发射被长进行测定时, 只有部分多环芳烃化合物能够获得较高灵敏度。因此参考文献 [4], 结合实际情况, 对荧光检测器设定了波长切换程序, 尽可能的提高其检测灵敏度 (表 2)。

2.2 标准曲线绘制

准确配制 5 个浓度梯度的 PAHs 混合标样, 进行色谱分析, 根据峰面积对其含量绘制标准曲线。

表 2 荧光检测器(FLD)波长切换时间程序

Table 2 Time variations of PAHs with the aid of FLD

多环芳烃	时间/min	激发波长 λ nm	发射波长 λ nm
Nap Ace Flu	0	280	300
Phe	6.2	246	375
Ant	7.0	250	408
Fla	8.2	280	450
Pyr	9.5	246	375
Baa	12.1	290	395
Chr	18.5	260	370
Bbf Bkf Bap	25.0	290	430
Dahr Bghi	50.0	290	420
Ind	75.0	250	470

VWD 检测器对低环数尤其是 2 环 3 环 PAHs 响应程度较高,且线性相关系数较好,对 4 环以上 PAHs 则响应程度低^[5]. FLD 检测器灵敏度高,大概是 VWD 检测器的几十倍,但对低环数 PAHs 响应性不太好,尤其是萘,是不激发荧光的物质,而且得到的校正曲线相关系数不是很好.因此前 10 种物质选用 VWD 检测器,后 6 种选用 FLD 检测器(图 1).2 个检测器同步采集数据.由表 3 可以看出,相关系数均达到 0.99 以上.

2.3 方法检测限、精密度及回收率

2.3.1 检测限的确定

根据安捷伦推荐标准,不断稀释标准物质的浓度,进行色谱分析,当信噪比大约为 2:1 时,以各种 PAHs 标准物质的浓度作为本方法的检测限,各种 PAHs 的检测限在 $0.29\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Bkf) ~ $50.6\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Nap) 之间,具体结果见表 3.

表 3 16 种 PAHs 外标法定量校正曲线相应参数

Table 3 Parameters for the emendation curves of 16 PAHs standards

多环芳烃	保留时间/min	检测器	校正曲线	相关系数	检测限/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	回收率/%	相对标准偏差/%
Nap	4.195	VWD	$y = 27.56x + 3.61$	0.998 40	50.6	85.1	6.54
Acel	4.562	VWD	$y = 20.14x - 2.32$	0.999 33	36.8	86.2	5.32
Ace	5.477	VWD	$y = 24.2x + 6.83$	0.995 06	45.5	89.6	5.62
Flu	5.856	VWD	$y = 74.89x + 12.41$	0.999 79	32.1	95.4	4.31
Phe	6.413	VWD	$y = 383.51x - 46.58$	0.996 00	16.6	96.2	7.65
Ant	7.425	VWD	$y = 539.32x + 46.70$	0.999 77	20.3	98.1	5.13
Fla	8.856	VWD	$y = 106.68x - 7.07$	0.997 71	33.6	103.2	6.57
Pyr	9.882	VWD	$y = 70.64x + 6.77$	0.999 67	45.3	97.5	7.01
Baa	17.237	VWD	$y = 251.68x + 23.56$	0.999 73	23.4	92.6	4.68
Chr	19.469	VWD	$y = 299.52x + 12.47$	0.999 90	26.5	95.3	5.75
Bbf	30.325	FLD	$y = 2\,333.92x + 85.04$	0.996 73	1.79	98.6	6.31
Bkf	37.867	FLD	$y = 6\,880.17x + 185.00$	0.999 53	0.29	102.6	7.68
Bap	41.627	FLD	$y = 5\,968.38x + 431.40$	0.997 47	0.54	99.2	5.61
Bghi	63.336	FLD	$y = 3\,759.99x - 65.11$	0.995 94	1.68	100.6	9.06
Dah	74.167	FLD	$y = 40.93x + 6.63$	0.999 43	5.62	89.5	8.62
Ind	80.492	FLD	$y = 629.56x + 43.11$	0.994 92	1.52	86.9	9.93

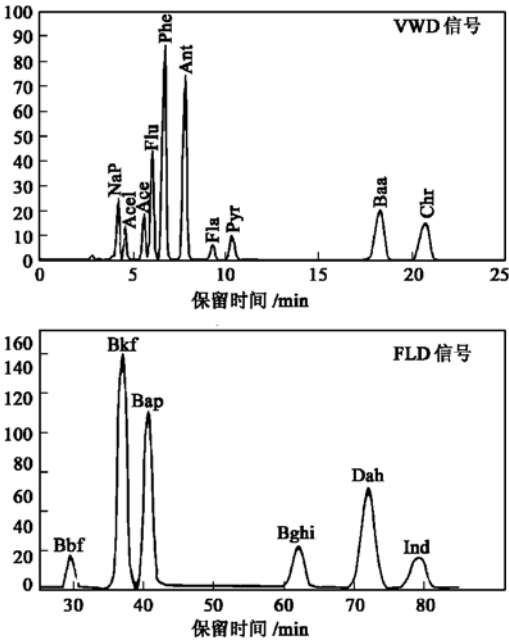


图 1 16 种 PAHs 标准物质色谱图

Fig. 1 HPLC spectra of 16 PAHs standards

2.3.2 平均回收率及精密度

在预处理过的空滤膜上滴加一定量的 PAHs 标准物质,用与 2.2 相同的实验方法进行索氏抽提、浓缩、过柱分离后,准确定容进行色谱分析.以实测值与原标准物质加入量之比求得样品的加标回收率,样品平行测定 6 次,求得各种 PAHs 的平均回收率在 85.1% (Nap) ~ 103.2% (Fla) 之间,相对标准偏差在 4.31% (Flu) ~ 9.93% (Ind) 之间.具体结果见表 3.

2.4 样品测定

将定容完毕的焦化厂及其东门 PAHs 混合样品

进行色谱分析, 以下给出了具体的测定结果(表 4) 及钢铁厂东门样品 HPLC 色谱图(图 2)。

表 4 HPLC 检测某钢铁厂地区 U. S. EPA 优控 16 种多环芳烃污染物浓度/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 4 Concentrations of 16 PAHs prescribed by U. S. EPA in certain Ironworks district detected by HPLC/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$

采样点	Nap	Acel	Ace	Flu	Phe	Ant	Fla	Pyr	Baa	Chr	Bbf	Bkf	Bap	Bghi	Dah	Ind
东门	ND	220	ND	50.4	12.4	0.87	49.9	58.2	20.3	26.0	13.8	20.5	24.4	22.5	832	88.0
焦化厂	ND	ND	ND	485	77.9	1.49	782	626	395	556	472	241	307	233	1 190	ND

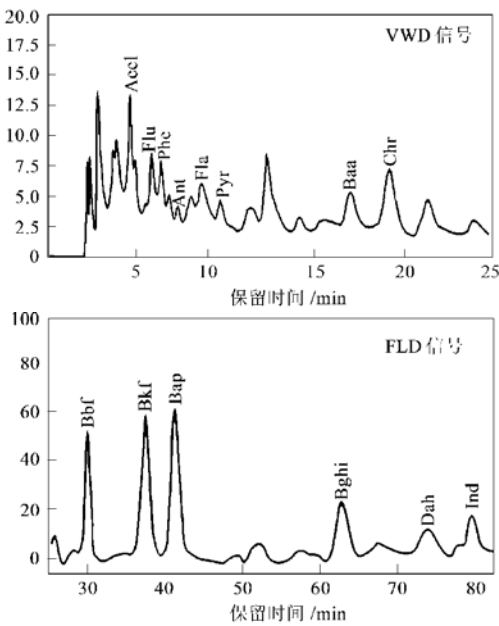


图 2 钢铁厂东门 $\text{PM}_{2.5}$ 中 PAHs 样品色谱图

Fig. 2 HPLC spectra of PAHs from $\text{PM}_{2.5}$ in east gate of certain ironworks district

由图 3 可以看出, 与国外其它城市工业区相比^[4,7], 该地区的多环芳烃污染情况非常严重。其中焦化厂和东门采样点 Bap 浓度分别超过国家标准

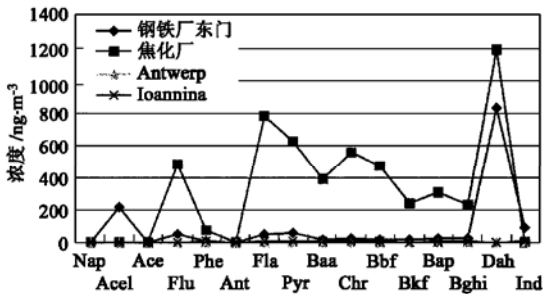


图 3 不同地区大气颗粒物中多环芳烃浓度比较

Fig. 3 Comparing the concentrations of PAHs from PM in different districts

(国标 GB3095-1996, $10\text{ng}/\text{m}^3$)^[8] 30 倍和 2.5 倍。

3 结论

(1) 建立了一种可变波长检测器(VWD)和荧光检测器(FLD)串联的高效液相色谱分析方法, 在设定的色谱条件下, U. S. EPA 优控 16 种 PAHs 得到完全分离。

(2) 其中前 10 种 PAHs 采用 VWD 检测, 后 6 种 PAHs 采用 FLD 检测. 16 种 PAHs 的检测限在 $0.29\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Bkf) ~ $50.6\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Nap) 之间, 回收率在 85.1% (Nap) ~ 103.2% (Fla) 之间, 相对标准偏差在 4.31% (Flu) ~ 9.93% (Ind) 之间。

(3) 定量检测了某钢铁厂焦化厂及其东门采样点大气可吸入颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 样品中的多环芳烃, 结果显示该地区 PAHs 污染状况依然非常严重。

参考文献:

[1] 董雪玲. 大气可吸入颗粒物对环境 and 人体健康的危害[J]. 资源·产业, 2004, 6(5): 50~ 53.

[2] 刘大锰, 李运勇, 蒋伯坤, 等. 北京首钢地区大气颗粒物中有机污染物的初步研究[J]. 地球科学, 2003, 28(3): 327~ 332.

[3] 张德云, 张成均, 王涛. 高效液相色谱法测定室内空气中 13 种多环芳烃[J]. 华西医科大学学报, 2002, 33(1): 140~ 143.

[4] Theodosios I. Sikalos, Monitoring of time variation and effect of some meteorological parameters in polynuclear aromatic hydrocarbons in Ioannina, Greece with the aid of HPLC-fluorescence analysis[J]. Talanta, 2002, 58: 497~ 510.

[5] 闫小华, 张毕奎, 李焕德, 等. 紫外检测器-荧光检测器串联的 HPLC 法测定火力发电厂环境中的多环芳烃[J]. 色谱, 2000, 18(5): 432~ 435.

[6] 杨旭曙, 王正萍, 宋艳涛. 城市交通干道区颗粒物中多环芳烃的源解析研究[J]. 环境科学与技术, 2004, 27(6): 50~ 51.

[7] Ethel Brits, Greet Schoethers, Luc Verschaeve. Genotoxicity of PM_{10} and extracted organics collected in an industrial, urban and rural areas in Flanders, Belgium [J]. Environmental Research, 2004, 96: 109~ 118.

[8] 刘大锰, 王玮, 李运勇. 首钢焦化厂环境中多环芳烃分布赋存特征研究[J]. 环境科学学报, 2004, 24(4): 746~ 749.