

复杂基体中痕量多环芳烃分析测定方法的研究进展

董新艳, 杨亦文, 任其龙

(浙江大学二次资源化工国家专业实验室, 浙江 杭州 310027)

摘要 :介绍了环境样品(水和土壤)以及植物油中痕量多环芳烃的分析检测方法。对样品的预处理过程和分析方法做了评价。采用一些新的预处理方法(包括液相色谱法、固相萃取法、超临界二氧化碳萃取法),并结合色谱-质谱在线联用分析检测方法能够获得比较理想的分析结果。引用文献 52 篇。

关键词 :多环芳烃 ;痕量分析 ;植物油 ;水 ;土壤 ;高效液相色谱 ;气相色谱

中图分类号 :O658 **文献标识码** :A **文章编号** :1000-8713(2005)06-0609-07

Progress in the Determination of Trace Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Complex Matrices

DONG Xinyan, YANG Yiwen, REN Qilong

(National Laboratory of Secondary Resources Chemical Engineering,
Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract : The analytical methods of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different samples, e. g., vegetable oils, waters and soils, have been reviewed. The sample pretreatment steps play a key role during the analysis due to the very low PAHs contents. The pretreatment methods for water samples include liquid-liquid extraction, solid phase extraction, etc. The pretreatment methods for soil samples include Soxhlet extraction, ultrasonic extraction, microwave assisted extraction, accelerated solvent extraction, and supercritical fluid extraction, etc. The pretreatment methods for vegetable oils include saponification, liquid-liquid partitioning, caffeine complexation, solid phase extraction, and supercritical fluid extraction, etc. Gas chromatography with mass spectrometry and high performance liquid chromatography (HPLC) with fluorescence detection are mainly used for separation and detection. The novel on-line determination method, e. g., the coupling of liquid chromatography with high performance liquid chromatography, or with gas chromatography may obtain ideal results. Fifty-two references are cited.

Key words : polycyclic aromatic hydrocarbons ; trace analysis ; vegetable oils ; waters ; soils ; high performance liquid chromatography ; gas chromatography

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)主要是由有机物在高温下不完全燃烧而产生^[1-8],广泛存在于环境(如土壤、水体)以及各类食品中^[9-13]。人类从食品中摄入的PAHs的量高于从空气及饮用水中摄入的量^[7,14,15]。有16种PAH因具有致畸、致癌和致突变的作用而被美国环保署(Environmental Protection Agency, EPA)列为最严重的有机污染物^[16-21]。毫无疑问,这些PAHs的摄入对人体有潜在的危害性,故应严格控制其在各种基体,尤其是在食品中的含量。对于环

境和食品样品中PAHs的分析存在很大困难。环境和食品样品中PAHs的分析主要包括样品的预处理和测定两个基本过程。由于样品基体复杂且PAHs的浓度很低(痕量),稳定性差,以及存在潜在的多种干扰物^[3,20,22,23],因此需要对样品作预处理以富集待测组分,消除基体的干扰,以提高检测的灵敏度、降低检测限^[9]。所以样品的预处理相对来讲较为重要^[24]。迄今,国内外的研究人员已经提出了一些包括样品预处理在内的分析检测方法,本文对其研究进展进行了归纳与评述。

收稿日期 2004-11-18

作者简介:董新艳,女,硕士研究生,专业方向为天然产物的分离提取。

通讯联系人:杨亦文,男,副教授, Tel (0571)85967039, E-mail: yeywyang@zju.edu.cn.

基金项目:浙江省科技计划重点项目(No. 2005C23018)

1 复杂基体的预处理方法

1.1 环境样品的预处理技术

1.1.1 水样

(1)液-液萃取(liquid-liquid extraction, LLE):环境样品中以对水中的 PAHs 研究最多。液-液萃取法是比较常用的预处理方法。选择对 PAHs 有较高选择性的萃取溶剂,利用 PAHs 在互不相溶的两相中溶解度的不同,达到分离和富集的目的。如我国国家标准^[25]规定,采用环己烷提取水中的 PAHs,提取液通过氟罗里硅土(Florisil)吸附,再用丙酮和二氯甲烷混合溶液洗脱 PAHs。然而液-液萃取法易形成两种溶剂间的界面乳化现象,同时需要大量的超纯溶剂、多步转移,费时费力,重复性差^[4,7,9,23]。

(2)固相萃取技术(solid phase extraction, SPE):该法是将水样直接通过固相吸附剂,使溶解于水中的 PAHs 被吸附,再用有机溶剂将吸附的 PAHs 洗脱下来。贾瑞宝等^[26,27]以 C₁₈ 键合硅胶为固相萃取柱(SPE cartridges)填料,以二氯甲烷为洗脱剂提取水中的 PAHs。固相柱萃取的优点是快速简单,无乳化,操作安全。但是固相萃取柱的直径较小,因而限制了流量的增大,而且相对较脏的样品过柱时容易堵塞,使流量进一步减小,从而增加了处理时间。以固相萃取膜(SPE membrane or discs)为吸附载体时,传质面积增加,使传质速率加快,反压降低,因而可采用高流量;采用固相萃取膜同时可防止固相吸附剂的堵塞^[19,28]。近年来固相微萃取技术(solid phase microextraction, SPME)逐步发展起来。固相微萃取主要是依据待分析物在水溶液和萃取头上的分配原则来富集待测物。其装置形如一微量进样器。萃取头是由某些气相色谱的固定液涂渍在一根熔融石英细丝表面而制得。分析时将萃取头浸入液体中,从而浓缩样品中的某些化合物。和其他固相萃取方法相比,固相微萃取可以一步完成采样、萃取、浓缩过程,简单快速,易于实现自动化^[14]。陶敬奇等^[29]建立了固相微萃取-高效液相色谱(SPME-HPLC)联用测定环境水样中 8 种 PAHs 的方法。他们以 100 μm 聚二甲基硅烷(PDMS)为萃取涂层,在室温下对水样中的 PAHs 萃取 30 min,再以甲醇为解吸溶剂静态解吸 3 min,然后直接通过 SPME-HPLC 接口进样进行分析。8 种 PAHs 的检测限为 0.002 ~ 0.180 μg/L,回收率达 91.1% ~ 115.5%。

1.1.2 土壤等固相环境样品

(1)索氏提取法(S Soxhlet extraction):该法是最经典的提取方法。对于固体样品来说,该法的回

收率较高,但是提取时间较长,一般需要连续提取 8 ~ 48 h,操作也相对较繁琐,且消耗大量溶剂^[30,31]。

(2)超声辅助提取法(ultrasonic extraction, UE):这也是一种常用的方法。该法简单快速,一般需要几个小时,也有较好的提取回收率^[31]。孙福生在文献^[32,33]中报道了此方法的应用。他先用丙酮超声波辅助提取土壤中的 PAHs(提取 30 min),再用 C₁₈ 固相萃取柱,以丙酮-四氢呋喃(体积比为 1:1)为最佳洗脱剂洗脱,然后浓缩、净化超声提取液。

(3)微波辅助萃取法(microwave assisted extraction, MAE):该法利用了微波能强化溶剂的萃取效果的原理,其最突出的优点在于快速高效(将萃取时间由十几小时或几小时减少为几分钟)、省溶剂、环境友好,可同时测定多个样品,萃取效率高于索氏提取法而低于超临界流体萃取(SFE)。与新技术 SFE 和加速溶剂萃取技术(ASE)相比,MAE 的仪器及操作成本低,适用面广。李核等^[34]建立了以 10 ~ 15 mL 正己烷-二氯甲烷(体积比为 2:1)为萃取剂的微波辅助萃取-气相色谱-质谱(MAE-GC-MS)联用测定大气的可吸入颗粒中痕量 PAHs 的方法。以 110 W 的微波功率对气体中的颗粒辐射 4 min 就能达到良好的萃取回收率(85% ~ 130%)。并与 UE 做了对比试验,UE 需要 20 min,萃取溶剂的用量为 60 mL。

(4)加速溶剂萃取技术(accelerated solvent extraction, ASE):该法是在较高的温度(50 ~ 200 °C)和压力(7 ~ 21 MPa)下用溶剂萃取固体或半固体样品的新颖的预处理方法。在高温高压下,溶剂的溶解能力增强,大大缩短了提取时间(一次萃取一般仅需 15 min)。该法还同时具有有机溶剂用量少、萃取效率高、选择性好、自动化程度高的优点。崔艳红等^[35]研究了用 ASE 萃取污灌区受污染严重的土壤中的 16 种 PAHs。他们用体积比为 1:1 的二氯甲烷-丙酮萃取样品 5 min 后,再用硅胶柱净化样品。PAHs 的回收率为 57% ~ 140%,检测限为 3.5 × 10⁻⁴ ~ 1.1 × 10⁻³ mg/L,且重现性较好。

(5)超临界流体萃取法(supercritical fluid extraction, SFE):前述方法在萃取 PAHs 的过程中,大量的杂质也被一同萃取出来,所以通常还需采用柱色谱等方法进行进一步的纯化才能进行最后的测定,这些步骤既费时间又耗有机溶剂^[31];SFE 通常采用惰性、高纯、无毒的 CO₂,因而无溶剂残留,无需浓缩,从而也不会造成 PAHs 的损失,因此 PAHs 回收率高达 94% ~ 96%^[30]。而且 SFE 易于控制溶剂强度,易于自动化^[21]。其主要缺点是需要有耐高

压的超临界流体萃取设备。翁建华等^[31]用超临界二氧化碳,并以含 5% 二氯甲烷的甲醇溶液作改性剂,在 120 °C、31 MPa 下萃取土壤中的 PAHs,回收率比索氏提取法高 50%。

张玲金等^[9]采用 GC-MS 检测技术比较了索氏提取法,UE,MAE,SFE 等 4 种样品预处理技术对固体模拟样品中 PAHs 的提取效果。结果表明 SE 对 16 种 PAHs 的总的提取效果比较好,UE 对低沸点的 PAHs 回收率偏低,SFE 对低沸点的 PAHs 萃取效率最高,而 MAE 对高沸点的 PAHs 最有优势。

1.2 植物油的预处理技术

由于 PAHs 具有强亲脂性^[2,3,14,15,36],使得植物油更易受到 PAHs 污染,因此近 40 年来对植物油中 PAHs 的研究受到了广泛的关注^[7,8,14],但国内报道较少。

1.2.1 液-液萃取结合其他处理方法

所有油脂样品预处理的主要目的是在 PAHs 分析前去除甘油三酯、生育酚等其他干扰物^[2]。植物油中多环芳烃分析的传统样品预处理方法复杂耗时。如液-液萃取法,在萃取后还需要采用不同的色谱净化过程去除干扰物,如采用薄层色谱、凝胶渗透色谱^[24]、一个或多个由不同吸附材料(如硅胶、使用最普遍)、氧化铝、氟罗里硅土(Florisil)、XAD-2 树脂等)填充的柱色谱^[2,5,7,15,16,18,22,37-41]等。样品通过色谱吸附过程后,用环己烷^[6,11-13,17,40-42]或正己烷^[3]等洗脱吸附的 PAHs。主要的液-液萃取方法有以下 3 种。

(1)皂化(saponification):皂化是除去生物样品中脂肪基质的一种有效方法^[38]。用 KOH 或 NaOH 的甲醇或乙醇溶液与样品一起进行回流皂化,未皂化物质再用环己烷等进行液-液萃取^[3,15,18]。Grimmer 等^[41]用 KOH 甲醇溶液皂化 2~4 h 后,再用环己烷和二甲基甲酰胺(DMF)进行萃取。萃取物经硅胶(用 15% 的水脱活)柱处理后,再用 100 mL 环己烷洗脱吸附物质。弃去最初的 10 mL 洗脱液(其中含有极性很弱的化合物),收集剩余的洗脱液(含 PAHs),用 Sephadex LH-20 柱净化,用异丙醇洗脱。传统的皂化过程需要 40 min 到几小时,而 Gfrerer 等^[38]建立的用微波辅助皂化(用 KOH 甲醇溶液)过程预处理南瓜籽油样,整个皂化过程仅仅需要 25 min。皂化之后再用正己烷进行萃取,并用由活化硅胶和 Bondesil-cyano 吸附材料填充的柱色谱净化,用正己烷-二氯甲烷洗脱 PAHs 组分。

(2)液-液分配(liquid-liquid partitioning):有些研究者指出强碱处理对样品中不稳定的多环芳烃

会有影响^[18]。为了避免复杂费时的碱性消化,用液-液分配法将植物油溶解于有机溶剂正己烷^[6,15]、戊烷^[43]或环己烷^[11-13,17,40,42]中,再用 DMF-水(体积比为 9:1)^[11-13,15,17,40,42]或者二甲基亚砜(DMSO)^[6,43-44]萃取 PAHs。此时大多数脂类物质存在于有机相中。加水到 DMF 和 DMSO 萃取相中以改变 PAHs 在两相中的分配系数,再将 PAHs 反萃取到如正己烷、环己烷等非极性溶剂中^[6,15,18]。Bar-ranco 等^[15]用环己烷、DMF-水(体积比为 9:1)萃取后,用 C₁₈ 固相萃取柱代替溶剂的反萃取步骤及硅胶柱色谱净化步骤来净化萃取液,并用正己烷作为洗脱剂。Vazque-Troche 等^[3]建立了一种相对直接、快速、溶剂用量少及检测限低的液-液萃取法,用乙腈直接萃取植物油中的苯并芘。选用乙腈作萃取剂是因为乙腈较少产生乳化现象,而且在后续过程中易于除去。

(3)咖啡因配合法(caffeine complexation):一些作者^[3,18,22]提出了利用咖啡因能与多环芳烃形成配合物的原理富集 PAHs 的方法。Kolarovic 等^[44]将油样溶于环己烷中,在该混合液中加入咖啡因-甲酸溶液萃取出 PAHs,再加入氯化钠使配合物分解,然后用环己烷反萃取出 PAHs。

上述这些方法检测限低,有较好的灵敏度和准确度,但需要较长时间的净化过程去除一些共提杂质,以及需要大量的有机溶剂^[21,23]。所以近年出现了一些新的方法。

1.2.2 高效液相色谱预处理

(1)硅胶柱色谱:未经处理的硅胶柱液相色谱(LC)可以吸附甘油三酯和其他干扰物,但不吸附 PAHs^[2,7,18,45]。相同粒度的硅胶柱吸附脂肪的能力和以下因素有关:柱的尺寸、流动相的组成和待测样品的组成(游离酸和聚合物),而与待处理的植物油的种类无关^[2,14,18]。Moret 等^[2,4,18,45]建立了一种快速离线 LC-LC 联用测定食品油脂类中 PAHs 的方法。采用硅胶柱(250 mm × 4.6 mm i. d., 5 μm, Spherisorb 公司),以体积比为 95:5 的戊烷-二氯甲烷作流动相,能截留 100 mg 的脂类和其他干扰物质。收集几毫升含有 PAHs 的流分,浓缩后进行二维 LC 分析。整个过程用了一个附加的反冲阀和程序转换阀盒进行自动控制。待 PAHs 流出后,转换反冲阀,使二氯甲烷从柱后进入,反向冲柱以除去甘油三酯和油样组分。也可将柱倒置来清洗柱。用优质橄榄油做重复性试验,除了萘因较易挥发,重复性较差(其测定值的相对标准偏差(RSD)为 21.5%)外,其余 PAHs 的 RSD 为 2.3%~10.9%。花生油的加标回收率除萘、芘、芴由于在蒸发步骤中

挥发,回收率较低外,其他 PAHs(包括轻 PAHs,如菲、葱等)的回收率为 95.8% ~ 102.1%。Barranco 等^[14]也研究了用硅胶柱正相高效液相色谱富集 PAHs 的方法。用己烷、乙醚进行梯度洗脱,待 PAHs 流出后再用乙醚清洗以去除柱内的脂类。与传统的氧化铝柱色谱富集法(用石油醚或己烷洗脱 PAHs)^[46]进行了比较,两种方法的检测限均低于 1 ng/g,且准确度和精密度的区别没有太大的区别,但硅胶柱高效液相色谱富集仅需 70 min,氧化铝柱色谱则需 2 h。Vreuls 等^[47]提出了一种在线 LC-GC-MS 技术测定植物油中的 PAHs。油样通过硅胶柱高效液相色谱进行预处理,以戊烷-甲基叔丁基醚(MTBE)(体积比为 98:2)作流动相。在流出体积约 300 μ L 后,转换反冲阀,用 1 mL 的 MTBE 从 LC 柱后反冲硅胶柱,将柱中的甘油三酯洗脱。

(2) 供体受体复合物色谱(donor-acceptor complex chromatography, DACC):最近出现了一种以对 PAHs 更有选择性的吸附剂为固定相的液相色谱,称为供体受体复合物色谱。PAHs 是电子供体(π 电子)和电子受体固定相产生强烈的 π - π 电子相互作用而形成复合物,保留于柱内。PAHs 和固定相之间的结合强度随着 PAHs 环数的增加而增加。先以不含 π 电子的溶剂为流动相,使甘油三酯和生育酚等物质冲出柱外,后用能抵消 π - π 电子相互作用的溶剂将 PAHs 洗脱下来^[17]。一般用具有接受电子能力的有机物修饰的硅胶(如五氟苯甲酰氨基丙基(pentafluorobenzamidopropyl)硅胶^[48]、四氯苯二甲酰亚氨基丙基(tetrachlorophthalimidopropyl, TCP)硅胶^[49]等)作为 DACC 柱的固定相。Brouwer 等^[50]比较了不同 DACC 固定相(如基于酞菁的硅胶 Boos silica 和 ChromSpher PI)的性能,结果表明 Boos silica 柱对三环以上的 PAHs 有较好的富集作用,ChromSpher PI 对大多数 PAHs 都有最高的保留程度和最好的选择性。Van-Stijn 等^[1]研究了在线 LC(DACC 柱, 80 mm \times 3 mm i. d. 5 μ m, ChromSpher PI)-LC(ODS 柱)联用测定 PAHs 的方法。DACC 柱以异丙醇为流动相,用乙腈-水(体积比为 85:15)将 PAHs 反冲洗脱下来,洗脱液直接进 ODS 柱进行高效液相色谱分析。作者对该法和咖啡因配合法进行了比较,该法对于三环、四环的 PAHs 回收率较高。这是因为采用咖啡因配合法时三环、四环的 PAHs 在蒸发过程中有损失。此外,该法省时快速,在第一根 DACC 柱富集样品的同时,第二根 ODS 柱在分析前一次 DACC 柱处理过的样品,总的分析时间为 80 min,而传统萃取为 8 ~ 10 h,而且减少了溶剂用量。Barranco 等^[7]

也用 DACC 柱色谱进行了样品的预处理,用己烷、四氢呋喃进行梯度洗脱。与传统的氧化铝柱色谱处理样品进行了比较。两种方法的检测限均低于 1 ng/g,且有相似的精密度的,但 DACC 柱预处理有更好的选择性和准确度,而且省时省溶剂,只需 70 min,而氧化铝柱色谱需 2 h。然而,由于萘、苊烯、苊、芴和脂肪一同流出,不能留于柱中,所以 DACC 色谱不能对它们进行测定。

HPLC 作为预处理方法具有高分离效能、高灵敏性、快速等特点。Moret 等^[2,4,18]及 Barranco 等^[7,14]用二维色谱离线分析 PAHs。用硅胶柱色谱、DACC 预处理样品,PAHs 流出第一根色谱柱后,经离线收集浓缩、用乙腈定容后,再到第二根反相柱上进行分析(流动相为乙腈和水)。Moret 等^[45]又提出二维液相色谱在线联用分析 PAHs,指出正相柱和反相柱联用的主要困难是两种互不相溶的流动相之间的转换。但这一问题可通过溶剂蒸发器(solvent evaporator, SE)来解决。SE 基于溶剂同时洗脱蒸发(concurrent eluent evaporation)和蒸气溢流(vapor overflow)的原理进行工作。Van-Stijn 等^[1]提出了 DACC 和反相色谱的联用方法,由于 PAHs 在 DACC 柱上用乙腈-水(体积比为 85:15)反冲洗脱,所以只需转换阀就可完成在线的富集分析测定。Vreuls 等^[47]提出的在线 LC-GC-MS 技术,只需将植物油样品溶解于戊烷中,直接上样。从第一根柱流出的 PAHs 流分通过接口(一般为线圈形接口)切换入 GC 系统进行进一步分离检测。

1.2.3 固相萃取法(SPE)预处理

由于固相萃取柱中使用的吸附剂选择面较广,因而固相萃取法有较好的选择性。同时由于可选择多种萃取条件,所以能达到理想的分离效果。而且用 SPE 富集净化,对油样中多数的 PAHs 可达到较高的回收率和精密度的^[15,18,19]。

(1) 硅胶固相萃取柱:Moret 等^[37]用 5 g 的硅胶固相萃取柱取代以硅胶为固定相的 LC^[2,4,10,45]预处理样品。硅胶固相萃取柱在使用前先用二氯甲烷清洗以去除脂类,并用己烷对柱进行平衡。将含有 250 mg 油样的己烷溶液通过 SPE 柱,用己烷-二氯甲烷(体积比为 70:30)洗脱 PAHs。该法对于易挥发的 PAHs(萘、苊)回收率较低,对重 PAHs 的回收率较高,重复性较好(RSD 为 5.0% ~ 13.0%)。对比以硅胶为固定相的 LC, SPE 更适合常规分析,它可以多个样品一起处理,而且 SPE 柱可丢弃,不用为去除甘油三酯而清洗萃取柱。

(2) 聚苯乙烯固相萃取柱:Weiβhaar^[36]将油样溶解于异己烷-丁基二甲基醚(BME)溶液中,然后

经聚苯乙烯固相萃取柱萃取 PAHs。吸附在柱上的甘油三酯和非环化合物用不同比例、极性逐步增强的异己烷-丁基二甲基醚逐步洗脱下来,最后用四氢呋喃将吸附在柱上的 PAHs 洗脱下来。该法对五环、六环 PAHs 的回收率为 85% ~ 95%,对四环 PAHs 的回收率为 60% ~ 75%,而对二环、三环 PAHs 的提取不适用。

(3) C_{18} 固相萃取柱: Bogusz 等^[16]用填充 Florisil 和 C_{18} 键合硅胶的固相萃取柱萃取橄榄油中的苯并芘。油样过柱后,用乙腈洗脱苯并芘。用一根 C_{18} 固相萃取柱一天可处理 50 个样品,回收率达 80% 以上。

1.2.4 超临界 CO_2 萃取

超临界 CO_2 不仅可以溶解脂类,而且可以溶解一些有机杂质^[18, 21]。Lage-Yusty 等^[8]分析植物油中的重 PAHs,在样品中加入硅胶并使之在样品中混合均匀(将硅胶吸附剂加入到样品中可以省去净化步骤),然后用超临界 CO_2 ,并以甲醇为改性剂,在 110 °C、28.3 MPa 下萃取植物油中的 PAHs,PAHs 的检测限低于 1.55 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。该法缩短了分析时间,减少了溶剂用量和样品的处理步骤,适宜常规分析。但是除了苯并[a]蒎回收率大于 90% 以外,其余的 PAHs 随着其沸点的升高(随环数增加,PAHs 的沸点升高),回收率逐步减小,均低于 50%,原因有待进一步探索。Ali 等^[21]将 C_{18} 键合硅胶颗粒加入到脂类模拟样中,在 100 °C、35 MPa 的最优条件下用超临界 CO_2 萃取样品中的 PAHs。在萃取过程中脂类保留于 C_{18} 硅胶颗粒中,超临界 CO_2 对 PAHs 进行选择萃取,其回收率达到 94% ~ 100%。

2 分析检测

早期广泛用于 PAHs 分析测定的半定量方法(纸色谱、薄层色谱)已完全被现代的分析技术(高分离度的气相色谱(HRGC)和 HPLC)代替^[18]。

2.1 HRGC

GC 广泛用于 PAHs 的分析测定。填充柱气相色谱的两种固定相 OV-17 和 OV-101 可用于分离同分异构体,如苯并[a]蒎和苯并[e]蒎、苯并[a]蒎和二苯并[a,h]蒎、菲和蒎,其中 OV-17 成功地分离了蒎和苯并[a]蒎^[41, 51]。一般来讲,填充柱气相色谱可用于分离轻 PAHs,在分离重 PAHs 时,需要用较高分辨率的色谱柱。毛细管柱气相色谱具有很高的分离度,成功地解决了这一问题^[32]。此外,为了分离一些化学性质非常接近的物质及同分异构体(如苯并[b]蒎、苯并[j]蒎和苯并[k]蒎同分异构体),使用理论板数达到 50 000 ~ 70 000/m

的毛细管柱(50 m × 0.3 ~ 0.5 mm i. d.)是十分有效的,但有时即使是使用毛细管柱分离同分异构体也很困难^[41, 51]。对于多种 PAHs 的分离,由于沸程较宽,采用程序升温能加快分析速度,使各组分在最佳的温度下被洗脱。总之,填充柱 GC 在分离效能和分析速度上比毛细管柱差,但其柱的制备方法简单,定量分析准确。PAHs 的检测不是一个困难的问题,氢焰离子化检测器(FID)对所有的有机化合物均有响应,而且在很大的浓度范围内响应值与浓度呈线性关系。然而 GC-FID 选择性差,因此必须注意预处理步骤所用的化学试剂本身的质量,同时样品也要彻底净化。这些因素限制了 FID 的使用^[5, 22, 51]。质谱具有高灵敏度、良好选择性及鉴定能力。应用选择离子检测模式(SIM)定量,GC-MS 可分析极低浓度的 PAHs(文献报道用全扫描模式时检测限为 20×10^{-9} (20 ppb),而用 SIM 定量检测限为 0.5×10^{-9} (0.5 ppb)^[47])。GC-MS 联用可简化耗时的净化步骤,对定量分析尤其适用^[18, 51]。Bogusz 等^[16]将从 C_{18} 键合硅胶固相萃取柱上洗脱下来的苯并芘用 GC-MS 分析检测,选用两种柱(一种为标准的毛细管柱(DB5-5MS, 30 m × 0.25 mm i. d. ϕ . 25 μm),一种为低压宽孔柱(MS FS CP-Sil 8, 10 m × 0.53 mm i. d. ϕ . 50 μm))进行分析并比较,低压宽孔柱的检测限为 1.6 ng/g,分析时间仅需 8 min,而标准柱的检测限为 1 ng/g,分析时间为 42 min,但其选择性、灵敏度较好。

2.2 HPLC

HPLC 广泛用于测定 PAHs。以前以氧化铝及硅胶为固定相,对轻 PAHs 分离效率较低。运用反相柱能增加分离度,可分离一些 GC 难以分离的 PAHs 同分异构体:如苯并[a]蒎和蒎,苯并[k]蒎、苯并[b]蒎、苯并[j]蒎等。最常用的反相柱是 C_{18} 柱^[5, 11, 12, 18, 45, 52]。反相柱常用的流动相为乙腈-水、甲醇-水^[18]。由于 PAHs 混合物的保留因子范围很宽,采用梯度洗脱可使每个组分在最短的时间内以适宜的分离度选择性地分离^[18]。PAHs 在紫外光区有很强的吸收,因而可采用紫外检测器(于 254 nm 波长下)检测。同时多数多环芳烃具有强的荧光性,而且荧光检测器(FLD)能提供很高的选择性和灵敏性,所以也是常用的检测器^[51]。Bogusz 等^[16]用 HPLC 分析了从 C_{18} 键合硅胶固相萃取柱上洗脱下来的苯并芘。选择两种柱(一种为 ODS 柱(150 mm × 3 mm i. d. 5 μm , EcoSpher 4PAH),一种为 DACC(20 mm × 3 mm i. d. 5 μm , CP ChromSpher II 柱))进行比较。ODS 柱的检测限为 0.5 ng/g,分析时间为 12 min;DACC 柱的检测

限为 0.3 ng/g,分析时间为 5 min;两柱的准确性、选择性相当。用 ODS 柱分离,其他的 PAHs 不仅不会干扰苯并[*a*]芘,相互间也能得到较好的分离;但采用 DACC 柱,虽然对苯并[*a*]芘分析的干扰也不大,但其他 PAHs 相互间不能很好地分离,所以 DACC 柱不适合分析 PAHs 的混合物,只可用于分析苯并芘。

很多研究者^[19,45,51]比较了 GC 和 HPLC 的优缺点。这些优缺点主要集中于分离效果、分析时间、设备的费用等方面。总的来说,毛细管气相色谱拥有较好的分离效能,所以能分离测定很多 PAHs,对复杂基体的分析有优势。GC-MS 仪器设备复杂昂贵,而且只能分析具有挥发性和热稳定性的物质。有些 PAHs 有较高的沸点,而且一些重 PAHs 在高温下会分解,故不适合用 GC 分析。HPLC 对同分异构体有很好的分离度,选择性好,同时可在室温下进行分析,使分析物不会热分解,所以能测定一些重 PAHs。采用 HPLC 分离,组分的保留时间要比 GC 短,故分析速度较快。此外,HPLC-FLD 灵敏性好于 GC-MS。两种方法对 PAHs 的分析可形成互补,对精确、可靠的分析十分重要^[19,45,51]。

3 总结及展望

对于复杂基体中 PAHs 的分析测定,预处理过程十分关键。传统的方法检测限低,有较好的灵敏度和准确度,但操作繁琐且溶剂消耗量大。目前对于固体环境样品发展了一些新的预处理方法,如加速溶剂萃取法和超临界二氧化碳萃取法。而对于液态样品如水样、油样,文献所述大多数方法对萘、芘、苊、菲、蒽等轻 PAHs 回收率均不好,这是由于这些轻 PAHs 易挥发而在蒸发步骤中损失了;而用硅胶柱液相色谱和硅胶固相萃取法预处理样品,除了萘和芘外,其他 PAHs(包括一些轻 PAHs,如苊、菲、蒽)的回收率均达 83% 以上。采用微波辅助皂化法对所有 PAHs 的回收率均达到 85%。此外,硅胶固相萃取法的重复性较其他方法好,油样中所有 PAHs 的含量测定的相对标准偏差(RSD)都在 5%~13% 范围内。新技术如液相色谱法、固相萃取法,大大减少了分析时间及溶剂消耗,简化了样品处理过程,更易实现与色谱-质谱联用^[14]。在线联用技术(如 LC-LC,LC-GC-MS)的发展使分析过程得以连续进行。该过程集样品预处理及样品组分的分离检测于一体,减少了样品的损失和污染,同时减少了所需的样品量,易于实现自动控制,更简化了整个操作过程,能分析更多的样品,适合常规分析,也是今后复杂基体中痕量 PAHs 分析研究的主要方向。

参考文献:

- [1] Van-Stijn F, Kerkhoff M A T, Vandeginste B G M. *J Chromatogr A*, 1996, 750 : 263
- [2] Moret S, Conte L S. *J High Resolut Chromatogr*, 1998, 21 : 253
- [3] Vazque-Troche S, García-Falcoín M S, González-Amigo S, Lage-Yusty M A, Simal Lozano J. *Talanta*, 2000, 51 : 1 069
- [4] Moret S, Dudine A, Conte L S. *J Am Oil Chem Soc*, 2000, 77 : 1 289
- [5] Moreda W, Pérez-Camino M C, Cert A. *J Chromatogr A*, 2001, 936 : 159
- [6] Guillén M D, Sopolana P, Palencia G. *J Agric Food Chem*, 2004, 52 : 2 123
- [7] Barranco A, Alonso-Salces R M, Corta E, Berrueta L A, Gallo B, Vicente F, Sarobe M. *Food Chem*, 2004, 86 : 465
- [8] Lage-Yusty M A, Cortize Davina J L. *Food Control*, 2004, 16 : 59
- [9] Zhang Lingjin, Su Jianru, Zhou Lijun, Xie Wenming. *Rock and Mineral Analysis*(张玲金,苏建茹,周立军,谢文明.岩矿测试), 2003, 22(2) : 113
- [10] Vigneron P Y, Allaert J P, Stoclin B. *Oleagineux Corps Gras Lipides*, 2003, 10 : 155
- [11] Abdulkadar A H W, Kunhi A A M, Jassim A J, Abdull A A. *Food Addit Contam*, 2003, 20(12) : 1 164
- [12] Hopia A, Pyysalo H, Wickstrom K. *J Am Oil Chem Soc*, 1986, 63(7) : 889
- [13] Pupin A M, Toledo M C F. *Food Addit Contam*, 1996, 13(6) : 639
- [14] Barranco A, Alonso-Salces R M, Berrueta L A, Gallo B, Vicente F, Sarobe M. *J Sep Sci*, 2003, 26 : 1 554
- [15] Barranco A, Alonso-Salces R M, Bakkali A, Berrueta L A, Gallo B, Vicente F, Sarobe M. *J Chromatogr A*, 2003, 988 : 33
- [16] Bogusz M J, El-Hajj S A, Ehaideb Z, Hassan H, Al-Tufail M. *J Chromatogr A*, 2004, 1 026 : 1
- [17] Pupin A M, Figueiredo-Toledo M C. *Food Chem*, 1996, 55(2) : 185
- [18] Moret S, Conte L S. *J Chromatogr A*, 2000, 882 : 245
- [19] Marcé R M, Borrull F. *J Chromatogr A*, 2000, 885 : 273
- [20] Zamperlini G C M, Santiago-Silva M, Vilegas W. *J Chromatogr A*, 2000, 889 : 281
- [21] Ali M Y, Cole R B. *Anal Chem*, 1998, 70 : 3 242
- [22] Cert A, Moreda W, Pérez-Camino M C. *J Chromatogr A*, 2000, 881 : 131
- [23] Dorthe A M, Ramberti J L, Thienpont A. *Analisis*, 2000, 28(7) : 587
- [24] Germuska R, Michalski R. *Cent Eur J Public Health*, 2000, 8 : 92
- [25] GB1319891-1991
- [26] Jia Ruibao, Sun Shaohua, Liu Dezhen. *Chinese Journal of Chromatography*(贾瑞宝,孙韶华,刘德珍.色谱), 1997, 15 : 524
- [27] Jia Ruibao. *Environmental Monitoring in China*(贾瑞宝.中国环境监测), 1999, 15(1) : 40
- [28] Pan Haixiang, Mai Bixian, Zhuang Hanping, Lin Zheng, Min Yushun, Sheng Guoying, Fu Jiamo. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*(潘海祥,裴碧娴,庄汉平,林峥,闵育顺,盛国英,傅家谟.分析化学), 1999, 27 : 140
- [29] Tao Jingqi, Wang Chaoying, Li Bifang, Li Gongke. *Chinese Journal of Chromatography*(陶敬奇,王超英,李碧

- 芳,李攻科. 色谱),2003,21(6):599
- [30] Zhang Lu, Fan Chengxin. Soil and Environmental Sciences (张路,范成新. 土壤与环境),2001,10(3):242
- [31] Lee H B, Weng Jianhua, Huang Lianfen. Environmental Monitoring in China(Lee H B,翁建华,黄连芬. 中国环境检测),1996,12(2):9
- [32] Sun Fusheng. Journal of Suzhou Institute of Urban Construction and Environmental Protection(孙福生. 苏州城建环保学院学报),2000,13(3):24
- [33] Sun Fusheng. Journal of Suzhou Institute of Urban Construction and Environmental Protection(孙福生. 苏州城建环保学院学报),2001,14(4):1
- [34] Li He, Li Gongke, Chen Hongwei, Zhang Zhanxia, Li Tuo, Wang Boguang. Chinese Journal of Chromatography(李核,李攻科,陈洪伟,张展霞,李拓,王伯光. 分析化学),2002,30(9):1058
- [35] Cui Yanhong, Zhu Xuemei, Guo Liqing, Gong Zhongming, Tao Shu, Shen Weiran, Zhao Ximei, Han Lanxiang. Environmental Chemistry(崔艳红,朱雪梅,郭丽青,龚钟明,陶澍,沈伟然,赵喜梅,韩兰香. 环境化学),2002,21(4):1058
- [36] Weiβhaar R. Eur J Lipid Sci Technol,2002,104:282
- [37] Moret S, Conte L S. J Sep Sci,2002,25:96
- [38] Gfrerer M, Lankmayr E. J Sep Sci,2003,26:1230
- [39] Horrobin D F, Manku M S. USP:5635189,1997
- [40] Speer K, Steeg E, Horstmann P, Kuehn T, Montag A. J High Resolut Chromatogr,1990,13(2):104
- [41] Grimmer G, Böhnke H. J Assoc Off Anal Chem,1975,58:725
- [42] Larsson B K, Eriksson A T, Cervenka M. J Am Oil Chem Soc,1987,64(3):365
- [43] Menichini E, Di-Domenico A, Bonanni L, Corradetti E, Mazzanti L, Zucchetti G. J Chromatogr A,1991,555:211
- [44] Kolarovic L, Traitler H. J Chromatogr A,1982,237:263
- [45] Moret S, Cericco V, Conte L S. J Microcolumn Sep,2001,13(1):13
- [46] ISO 15302-1998
- [47] Vreuls J J, De Jong G J, Brinkman U A T. Chromatographia,1991,31:113
- [48] Félix G, Bertrand C. J High Resolut Chromatogr & Chromatogr Commun,1985,8:362
- [49] Félix G, Thienpont A, Dentraygues P. Chromatographia,1992,34:177
- [50] Brouwer E R, Hermans A N J, Lingeman H, Brinkman U A T. J Chromatogr A,1994,669:45
- [51] Šimko P. J Chromatogr B,2002,770:3
- [52] Cejpek K, Hajslova J, Jehlickova Z, Merhaut J. Int J Environ Anal Chem,1995,61:65

《色谱》2004 年影响因子稳步上升

据中国科学技术信息研究所信息分析研究中心 2005 年 10 月提供的《中国科协择优支持期刊指标检索报告 2004》数据,《色谱》2004 年的影响因子为 0.694,总被引频次为 843,比 2003 年的数据(2003 年的影响因子为 0.689,总被引频次为 711)有所提高。

《色谱》编辑部
2005 年 11 月