

文章编号: 1000-5862(2012)03-0313-04

高效液相色谱法测定地表灰尘中的 16 种多环芳烃

王 娅¹, 方志青¹, 林 野², 杨 成¹, 严 敏¹, 贺华中¹, 王雅洁¹

(1. 贵州民族学院化学与环境科学学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 贵州省疾病预防控制中心, 贵州 贵阳 550004)

摘要: 用高效液相色谱分析方法测定了地表灰尘中 16 种多环芳烃. 样品经超声提取、硅胶萃取柱净化后, 用液相色谱测定. 优化了试验条件, 16 种多环芳烃的检出限为 0.08~4.65 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 方法线性关系良好, 基质加标回收率为 77.6%~113.7%, 相对标准偏差为 1.26%~7.32%.

关键词: 多环芳烃; 地表灰尘; 固相萃取; 高效液相色谱法

中图分类号: O 626.4

文献标志码: A

0 引言

多环芳烃(Polycyclic aromatic hydrocarbons, 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, 其中 16 种组分已被美国环保局(EPA)列入优先控制污染物名单^[1]. PAHs 主要是由化石燃料、电子产品、塑料、垃圾等有机化合物的不完全燃烧或热分解产生, 广泛存在于自然环境(如大气、水体、土壤和沉积物)中^[2-4]. 城市是人类的一个重要生存环境, 城市地表灰尘可与大气降尘、飘尘相互转化, 因此附着于地表灰尘上的 PAHs 可通过载体的转化, 通过呼吸吸入和皮肤直接接触等途径进入人体, 从而影响公众健康^[5-7].

目前, 常用的 PAHs 测定方法主要有气相色谱法(GC)、气相色谱-质谱法(GC/MS)和高效液相色谱法(HPLC)^[8-9]. 与气相色谱法相比, 高效液相色谱法不受 PAHs 挥发性及相对分子质量大小的限制, 并具有更高的灵敏度和更好的选择性^[10-12]. 本文采用超声波萃取法提取地表灰尘中的 PAHs 组分, 经 SPE 柱净化后, 用 HPLC 法测定, 在实际样品分析中取得了较好的效果.

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

Shimadzu LC-20A 液相色谱仪, 配备 SPD-20A 紫外检测器(日本岛津公司); KQ-250DB 型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); 氮吹浓缩仪

(上海新拓分析仪器科技有限公司); Supelco 固相萃取装置; 硅胶固相萃取柱(美国色谱科公司).

1 000 mg/L 16 种 PAHs 标准混合储备液(萘(Nap)、二氢芘(AcNy)、芘(AcNe)、芴(Fl)、菲(PhA)、蒽(An)、荧蒽(FIA)、芘(Py)、苯并(a)蒽(BaA)、屈(Chy)、苯并(b)蒽(BbF)、苯并(k)荧蒽(BkF)、苯并(a)芘(BaP)、二苯并(a,h)蒽(DBahA)、苯并(g,h,i)芘(BghiP)、茚并(1,2,3-cd)芘(IP)购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司.

丙酮、二氯甲烷、正己烷和乙腈均为色谱纯(国药集团化学试剂有限公司); 水为超纯水.

1.2 实验方法

1.2.1 样品处理方法 取干燥后的地表灰尘样品, 研磨并过 70 目筛, 分析时称取样品 20 g, 在 40 mL 体积比为 1 : 1 的丙酮-二氯甲烷混合液中超声萃取 20 min, 离心分离, 萃取离心重复 2 次, 合并萃取液过无水硫酸钠干燥柱除水, 转换溶剂为正己烷, 浓缩至 2 mL 左右, 待净化.

使用硅胶固相萃取柱净化, 控制流量为 0.5 滴/s. 先用 5 mL 正己烷活化 SPE 柱, 加入萃取液并用 2 mL 正己烷洗涤容器, 弃掉以上过柱液, 再用 5 mL 体积比为 3 : 2 的正己烷-二氯甲烷混合液淋洗 SPE 柱, 收集淋洗液, 转换溶剂为乙腈, 氮吹定容至 1.0 mL, 待测定.

1.2.2 液相色谱条件 色谱柱: Waters PAH C₁₈ (4.6 mm×250 mm, 5 μm); 进样量: 20 μL ; 柱温: 25 $^{\circ}\text{C}$;

收稿日期: 2012-01-03

基金项目: 贵州省科学技术基金([2009]2037 号)资助项目.

作者简介: 王 娅(1980-), 女, 贵州印江人, 讲师, 硕士, 主要从事环境监测分析研究.

流量:1.0 mL/min; 紫外检测器波长 254 nm; 流动相:乙腈-水(具体比例见表 1).

表 1 梯度洗脱表

洗脱时间/min	φ (乙腈)/%	φ (水)/%
0	50	50
5	50	50
20	100	0
28	100	0
32	50	50
35	50	50

2 结果与讨论

2.1 色谱分离条件的选择

本工作比较了普通 C₁₈(Spherisorb C₁₈(4.6 mm×250 mm, 5 μm))反相柱和 Waters PAH C₁₈ 柱对 16 种 PAHs 的分离效果, 采用普通 C₁₈ 柱时部分 PAH 色谱峰完全重合, 无法分离. 而 Waters PAH C₁₈ 色谱柱对 16 种 PAHs 有较好的分离能力. 分别采用乙腈-水、甲醇-水和乙腈-甲醇-水 3 种流动相体系对 16 种 PAHs 进行分离试验. 结果表明: 以乙腈-水为流动相体系进行梯度淋洗的效果最佳. 图 1 为 16 种 PAHs 标准混合储备液色谱图, 各组分均能完全基线分离, 适于环境样品中痕量 PAHs 的分析.

2.2 固相萃取条件的优化

由于样品基体复杂, 干扰因素较多, 故采用

SPE 柱净化提取液. 本工作比较了硅胶柱、中性氧化铝柱、C₁₈ 柱和弗罗里硅藻土柱对 PAHs 的净化效果, 分别使用正己烷、正戊烷、二氯甲烷、丙酮等进行淋洗. 结果表明: 采用硅胶柱净化, 体积比为 3:2 的正己烷-二氯甲烷混合液淋洗的试验效果最佳.

为降低过柱流量对 SPE 净化效果的影响, 控制流量为 0.5 滴/s. 绘制淋洗曲线来确定淋洗液体积(见图 2), 由图 2 可知当淋洗液体积为 5 mL 时, Σ PAHs 的含量不再增加, 故选取淋洗液体积为 5 mL.

2.3 标准曲线及检出限

将 PAHs 标准储备液用流动相稀释成一系列浓度的标准溶液, 按上述试验操作步骤测定各组分峰面积, 重复 3 次, 结果取平均值, 绘制标准曲线. 以仪器 3 倍信噪比($S/N=3$)对应的浓度作为仪器检出限, 以取样 20 g 计算方法检出限. 结果表明: 各组分相关系数为 0.996 3~0.999 8, 检出限为 0.08~4.65 μg/kg, 能很好地满足测试工作的需要(见表 2).

2.4 方法的回收率

取 QL003 号样品做基体加标回收率试验, 重复测定 6 次, 计算方法回收率和相对标准偏差. 求得各种 PAHs 的回收率为 77.6%~113.7%, 相对标准偏差为 1.26%~7.32%(见表 3).

2.5 样品分析

用该方法测定了贵阳市不同功能区地表灰尘样品 15 份. 样品中 4 环 PAHs 检出率较高, Σ PAHs 的含量为 108.4~3 326.3 μg/kg, 与国内外一些城市相比, PAHs 处于中等污染水平.

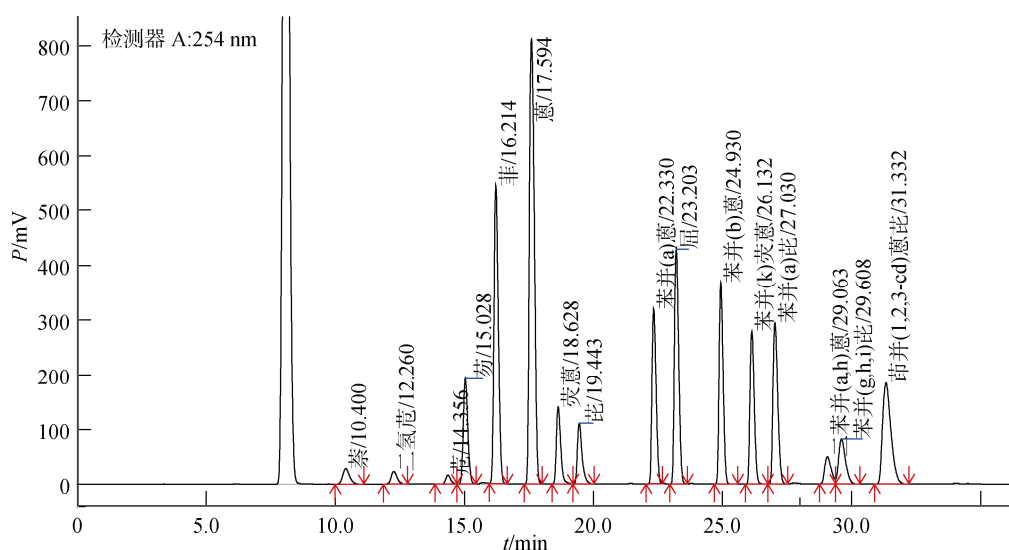


图 1 16 种 PAHs 标准溶液测试色谱图

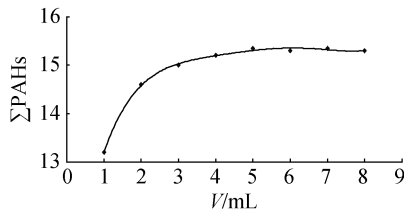


图 2 PAHs淋洗曲线

表 2 各组分线性回归方程及检出限

名称	回归方程	相关系数	检出限/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
Nap	$y=4.0\times 10^{-5}x+0.08$	0.996 8	2.32
AcNy	$y=5.7\times 10^{-5}x+0.04$	0.997 8	3.78
AcNe	$y=9.8\times 10^{-5}x+0.01$	0.998 9	4.65
Fl	$y=8.5\times 10^{-6}x+0.10$	0.999 8	0.59
PhA	$y=3.5\times 10^{-6}x-0.01$	0.999 3	0.20
An	$y=2.0\times 10^{-6}x-1.92$	0.999 2	0.08
FlA	$y=1.2\times 10^{-5}x+0.12$	0.998 7	0.67
Py	$y=1.4\times 10^{-5}x+0.10$	0.997 8	0.77
BaA	$y=5.6\times 10^{-6}x+0.12$	0.999 7	0.25
Chy	$y=4.0\times 10^{-6}x-0.02$	0.997 9	0.17
BbF	$y=4.9\times 10^{-6}x+0.10$	0.996 3	0.23
BkF	$y=6.2\times 10^{-6}x+0.05$	0.998 6	0.32
BaP	$y=5.2\times 10^{-6}x+0.13$	0.999 5	0.24
DBahA	$y=2.0\times 10^{-5}x+0.23$	0.999 1	0.94
BghiP	$y=1.2\times 10^{-5}x+2.00$	0.996 5	0.62
IP	$y=4.8\times 10^{-6}x+0.04$	0.997 8	0.27

表 3 回收率和精密度试验结果表($n=6$)

名称	测定值/ μg	标准加入量/ μg	测得总量/ μg	回收率/%	RSD/%
Nap	4.38	2.00	6.09	85.3	2.31
AcNy	0	2.00	2.27	113.7	3.34
AcNe	0	2.00	2.19	109.6	2.78
Fl	0.50	2.00	2.27	88.1	1.35
PhA	4.61	2.00	6.44	91.7	1.26
An	0	2.00	2.10	105.0	5.12
FlA	3.42	2.00	4.97	77.6	7.32
Py	5.32	2.00	7.29	98.1	1.40
BaA	0	2.00	2.24	111.9	1.63
Chy	0	2.00	1.60	79.9	1.52
BbF	0	2.00	1.65	82.3	2.81
BkF	0.41	2.00	2.19	89.1	3.82
BaP	0	2.00	2.05	102.6	2.27
DBahA	0	2.00	2.19	109.5	2.14
BghiP	5.24	2.00	7.31	103.6	3.05
IP	0	2.00	1.83	91.3	2.70

3 结论

本文建立了城市地表灰尘中 16 种多环芳烃的高效液相色谱分析方法. 样品处理简便快速, 提取液经 SPE 柱净化, 有效去除了杂质干扰, 方法灵敏度、准确度较好, 能够满足样品的分析要求. 采用本方法测定贵阳市实际灰尘样品, 取得了良好的应用效果.

4 参考文献

- [1] 王桂山, 仲兆庆, 王福寿. PAH(多环芳烃)的危害及产生途径 [J]. 山东环境, 2001, 41(2): 40-41.
- [2] 朱利中, 陈宝梁, 沈红心, 等. 杭州市地面水中多环芳烃污染现状及风险 [J]. 中国环境科学, 2003, 23(5): 485-489.
- [3] 史春丽, 高楼军, 柴红梅. 溶剂浮选-高效液相色谱法测定水体中氯苯类环境激素的方法研究 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2011, 35(1): 24-27.
- [4] 彭希琰, 何宗健, 刘小真, 等. 高效液相色谱法测定 $\text{PM}_{2.5}$ 中的多环芳烃 [J]. 环境科学与技术, 2009, 32(9): 132-135.
- [5] 朱礼学. 城市尘土地球化学调查的意义及构想 [J]. 四川地质学报, 2003, 23(3): 174-175.
- [6] 向丽, 李迎霞, 史江红, 等. 北京城区道路灰尘重金属和多环芳烃污染状况探析 [J]. 环境科学, 2010, 31(1): 159-167.
- [7] 张一修, 王济, 张浩. 贵阳市区地表灰尘重金属污染分析与评价 [J]. 生态环境学报, 2011, 20(1): 169-174.
- [8] 饶竹, 李松, 何森, 等. 高效液相色谱-荧光-紫外串联测定土壤中 16 种多环芳烃 [J]. 分析化学, 2007, 35(7): 954-958.
- [9] 刘春娟, 邹世春. 超声-微波协同萃取分离、气相色谱-质谱联用测定土壤中多环芳烃 [J]. 理化检验-化学分册, 2008, 44(5): 421-426.
- [10] 李永新, 张宏, 毛丽莎, 等. 气相色谱/质谱法测定熏肉中的多环芳烃 [J]. 色谱, 2003, 21(5): 476-479.
- [11] 刘颖, 陈玲, 唐银健, 等. 高效液相色谱法测定黄浦江表层沉积物中的痕量多环芳烃 [J]. 色谱, 2007, 25(3): 356-361.
- [12] 郑小康, 李春晖, 黄国和, 等. 保定城区地表灰尘污染物分布特征及健康风险评价 [J]. 环境科学学报, 2009, 29(10): 2195-2202.

The Determination for 16 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Dust by High Performance Liquid Chromatography

WANG Ya¹, FANG Zhi-qing¹, LIN Ye², YANG Cheng¹, YAN Ming¹, HE Hua-zhong¹, WANG Ya-jie¹

(1. School of Chemistry and Environmental Science, Guizhou University for Nationalities, Guiyang Guizhou 550025, China;
2. Guizhou Center for Disease Control and Prevention, Guiyang Guizhou 550004, China;)

Abstract: The determination method of 16 PAHs in surface dust was studied by HPLC, the samples were pretreated by ultrasonic extraction with dichlormethane and acetone as solvent, silica purification, hexane and dichlormethane washing. The results demonstrated the detection limits of method for 16 PAHs were from 0.08 to 4.65 $\mu\text{g}/\text{kg}$ with good linearity, the recoveries of standard addition ranged from 77.6% to 113.7%, relative standard deviation varied between 1.26% and 7.32%.

Key words: PAHs; surface dust; solid phase extraction; HPLC

(责任编辑: 刘显亮)

(上接第 279 页)

The Improved Designing for Adaptive Equalizer Based on Optimize BP Network

MIN Qiu-ying, KUANG Qing-qiang

(College of Physics and Communication & Electronics, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330022, China)

Abstract: To against the limitation of adaptive equalizer based on the old BP neural network, a new FPGA designing method of improved BP neural network is brought out. The method improved the BP network from the interconnect architecture, training algorithm and convergence algorithm by adding the coordinator to improve the BP's convergence rates and error compatibility. Besides, the convergence rates is obviously accelerated by adopting the pipelining capability and concluding the separated bank structures according to BP network's paralleled. Finally it was validated this simple-configuration, high-convergence rates BP network is validity and feasibility by software-simulation, and the simulation of adaptive equalizer is carried out by ModelSim.

Key words: BP neural network; pipeline structure; adaptive equalization

(责任编辑: 冉小晓)