

# 环境样品中硝基多环芳烃分析技术研究 and 应用进展

沈亚婷, 饶竹, 李松, 田芹, 佟柏龄,

魏和莉, 郝玲, 赵威, 刘艳

(国家地质实验测试中心, 北京 100037)

## Recent Progress in Analysis of Nitro-Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Environmental Samples

SHEN Ya-ting, RAO Zhu, LI Song, TIAN Qin, TONG Bai-lin,

WEI He-li, HAO Ling, ZHAO Wei, LIU Yan

(National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

**Abstract:** The complexity of nitro-PAHs isomers, their trace content level in the environment, the lower efficiency of traditional extraction and purification methods, matrix interference and similar behaviors of some isomers are the main difficulties to determine nitro-PAHs in environment, consequently there is no standardized analytical method for nitro-PAHs determination. This review will focus on some researches on extraction and instrumental analysis methods to determine environment nitro-PAHs.

**Key words:** nitro-PAHs; gas chromatography(GC); mass spectrometry(MS); liquid chromatography(LC)

中图分类号: O 657.63

文献标识码: A

文章编号: 1004-2997 (2009) 增刊-0193-02

### 1 环境样品中硝基多环芳烃的现状

硝基多环芳烃 (nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons, nitro-PAHs) 经过多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 不完全燃烧产生, 吸附在大气和颗粒物表面, 具有生物直接诱导突变性<sup>[1]</sup>, 对细胞的致突变性和致癌性分别是无取代基 PAHs 的 100 000 倍和 10 倍<sup>[2]</sup>。由于 nitro-PAHs 异构体种类复杂, 在环境中处于痕量水平, 传统的萃取方法萃取效率较低, 测定过程中基质干扰大, 某些异构体色谱保留行为相似造成分离困难<sup>[3]</sup>, 国内外的仪器分析测定尚没有统一的测定多种 nitro-PAHs 方法。本工作将主要对 nitro-PAHs 的质谱分析测试技术进行综述, 作为将来探究准确分析测定环境中该类物质方法的参考。

### 2 测定分析技术

#### 2.1 提取、净化和预分离技术

从环境样品中提取 nitro-PAHs 的方法通常有加压溶剂萃取和传统的索氏提取<sup>[4]</sup>等。

由于 nitro-PAHs 的异构体多, 洗脱行为相似, 在定性和定量之前需要进行充分有效的净化和预分离。目前主要的预分离技术以色谱填充柱为主。例如, 有研究者将提取液依次通过硅胶柱和葡聚糖凝胶柱净化, 以去除非极性和脂肪烃物质的干扰<sup>[4]</sup>; 也有人依次使用硅胶柱和多层混合层析柱

(0.5% AgNO<sub>3</sub> 饱和硅胶-硅胶-2% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 饱和硅胶) 实现纯化<sup>[5]</sup>; 或者使用碱性硅胶柱和葡聚糖柱进行净化和预分离<sup>[6]</sup>。也有研究通过正相液相色谱的预分离, 例如, 使用正相液相色谱将环境样品分为 PAHs 组分、mono-nitro-PAHs 组分和 Di-nitro-PAHs 组后再分别测定<sup>[3]</sup>, 使得后续的分离定性和定量具有更好的选择性。

## 2.2 检测技术

**2.2.1 GC 和 LC 应用** 不同长度和极性的 GC 柱分离 nitro-PAHs 的效果不同。有人研究了不同的气相色谱柱对分离不同 nitro-PAHs 组分效果的影响, 发现 30 m 的 50% phenyl-substituted 柱可以分离 4-nitrophenanthrene 和 9-nitroanthracene, 却不能分离 nitrobenzo[a]pyrene 和 nitrobenzo[e]pyrene 等荷质比为 297 的共流出物。但是 60 m 的 5% phenyl-substituted 柱子分离效果很好<sup>[3]</sup>, 有研究使用 60 m 的 DB-5 柱(J&W Scientific)很好的分离了 1-nitronaphthalene, 2-nitronaphthalene, 3-nitrobiphenyl 和 1-nitropyrene 等组分<sup>[5]</sup>。

与 GC 方法相比, LC 在分离 nitro-PAHs 同分异构体时也存在困难, 如 1,5-dinitronaphthalene 和 2,2'-dinitrobiphenyl 的分离<sup>[7]</sup>。但部分利用 GC 很难分离的 nitro-PAHs 化合物却可以利用 LC 得到较好分离, 如 2-nitrofluoranthene 和 3-nitrofluoranthene<sup>[3]</sup>, 因此 GC 和 LC 方法在此类化合物的分析过程中可以互为补充。

**2.2.2 MS 应用** 高分辨质谱 (HRMS) 和电子单色器质谱 (EM-MS) 都在测定 nitro-PAHs 上有所应用, 表现出很好的选择性和灵敏度<sup>[8]</sup>。电子轰击离子源 (EI)、负离子化学电离源 (NCI) 和正离子化学电离源 (PCI) 都是测定 nitro-PAHs 常用的离子源<sup>[4,7]</sup>。在实际使用化学电离源分析样品的过程中, 载气、温度和压力等条件对准分子离子峰和碎片离子的丰度均有较大影响。有研究结果表明利用 NCI 离子源分析此类化合物的效果最好<sup>[7]</sup>, 利用甲烷作为反应气, 可以形成丰度很高的准分子离子峰, 而正离子模式条件下形成的准分子离子峰丰度很低且具有复杂的子离子碎片<sup>[4]</sup>。在甲烷中加入含氟试剂 N(C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>)<sub>3</sub> 可以增加检测 nitro-PAHs 的灵敏度, 推测该试剂可能会以催化剂的形式延长 nitro-PAHs 离子的寿命, 从而更容易被检测器捕捉<sup>[4]</sup>。

## 3 展望

准确测定环境中的 nitro-PAHs 仍需要从提取、净化、预分离等前处理和仪器分析, 尤其是净化, 预分离及 GC、LC、MS 应用等方面有所改进, 根据环境样品中各同分异构体种类和含量的差异, 灵活控制前处理流程, 综合应用各仪器的检测优势。

### 参考文献:

- [1] WANG C Y, LEE M S, KING C M, et al. Evidence for nitroaromatics as direct-acting mutagens of airborne-particulates[J]. Chemosphere, 1980, 9(2): 83-87.
- [2] DURANT J L, BUSBY W F, LAFLEUR A L, et al. Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols[J]. Mutation Research/Genetic Toxicology, 1996, 371(3/4): 123-157.
- [3] BAMFORD H A, BEZABEH D Z, SCHANTZ M M, et al. Determination and comparison of nitrated-polycyclic aromatic hydrocarbons measured in air and diesel particulate reference materials[J]. Chemosphere, 2003, 50(5): 575-587.
- [4] 涂毅, 严健, 庄峙厦, 等. 大气飘尘中硝基多环芳烃 (NO<sub>2</sub>-PAH) 的分析方法[J]. 厦门大学学报: 自然科学版, 1998, 37(5): 736-742.
- [5] WATANABE M, NOMA Y. Influence of combustion temperature on formation of nitro-PAHs and decomposition and removal behaviors in pilot-scale waste incinerator[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(7): 2 512-2 518.