

超声提取-气相色谱-串联质谱法 测定 PM_{2.5} 中多环芳烃

刘保献, 赵红帅, 王小菊, 沈秀娥, 张大伟, 石爱军

(北京市环境保护监测中心, 北京 100048)

摘要:为满足小流量采样及复杂基质大气 PM_{2.5} 中痕量多环芳烃的测定需求,建立了超声提取-气相色谱-串联质谱测定 PM_{2.5} 中 16 种多环芳烃的方法,研究了离子源温度对测定和方法性能指标的影响,优化了碰撞电压,并通过对实际样品的测定,考察了方法的适应性。结果表明:PM_{2.5} 中 16 种多环芳烃在高、低浓度的标准曲线的线性关系良好,相关系数在 0.995~0.999 之间;方法的准确度和精密度较高,16 种多环芳烃空白膜样品的加标回收率为 84.4%~111%,实际样品的加标回收率为 82.2%~95.3%,精密度均小于 10%。当采样体积为 24 m³ 时,各目标化合物的方法检出限为 0.007 5~0.063 ng/m³。通过对多环芳烃浓度范围为 0.04~1.04 ng/m³ 的夏季实际样品和 0.2~30 ng/m³ 的冬季实际样品的检测分析,证明了本方法具有较低的检出限及较强的复杂基质抗干扰能力,能很好的满足 PM_{2.5} 中多环芳烃的测定要求。

关键词:超声提取;气相色谱-串联质谱法(GC-MS/MS);细颗粒物(PM_{2.5});多环芳烃

中图分类号:O657.63

文献标志码:A

文章编号:1004-2997(2015)04-0372-08

doi:10.7538/zpxb.youxian.2015.0010

Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Fine Particulate Matter by Gas Chromatography-Triple Quadrupole Mass Spectrometry with Ultrasonic Extraction

LIU Bao-xian, ZHAO Hong-shuai, WANG Xiao-ju, SHEN Xiu-e,
ZHANG Da-wei, SHI Ai-jun

(Beijing Municipal Environmental Monitoring Center, Beijing 100048, China)

Abstract: In order to meet the needs of determination of trace polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in PM_{2.5} with small flow sampling, a method of gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry(GC-MS/MS) with ultrasonic extraction was established for the determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in PM_{2.5}. The parameters were studied, like as the effect of different ion source temperature, the performance of the method, the collision voltage and the adaptability of this method by

收稿日期:2014-07-03;修回日期:2014-09-03

基金项目:北京市科技计划课题(Z121100000312035)资助

作者简介:刘保献(1983—),男(汉族),山东人,高级工程师,从事环境监测工作。E-mail: liubaoxian28@163.com

通信作者:张大伟(1978—),男(汉族),山东人,高级工程师,从事环境监测工作。E-mail: zhangdawei@bjmemc.com.cn

网络出版时间:2015-01-30;网络出版地址:http://www.cnki.net/kcms/detail/11.2979.TH.20150130.1539.010.html

detecting the actual samples. Results show that the correlation coefficients of 16 PAHs in PM_{2.5} are 0.995-0.999. The recoveries of 16 PAHs are 84.4%-111% and 82.2%-95.3% for blank membrane samples and actual samples respectively, the precision is less than 10%. When the sampling volume is 24 m³, the limit detections of 16 PAHs are 0.007 5-0.063 ng/m³. Through the detection of the actual samples analysis (the concentration of PAHs ranged from 0.04-1.04 ng/m³ (in summer) and 0.2-30 ng/m³ in winter), the method has low detection limit and strong anti-interference ability with complex matrix, which can completely suitable for determination of PAHs in PM_{2.5}.

Key words: ultrasonic extraction; gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry(GC-MS/MS); fine particulate matter(PM_{2.5}); polycyclic aromatic hydrocarbons

大气细颗粒物(PM_{2.5})是大气气溶胶的一部分,由于其粒径小以及可为毒性物质提供载体,对环境和人体的健康均能产生很大的影响^[1]。PM_{2.5}的环境效应、气候效应和健康效应与其化学组成有很大关系,因此,对 PM_{2.5} 化学组成的研究已成为环境监测领域重要的热点问题之一^[2]。多环芳烃是人类最早发现且数量最多的致癌物,因其种类多、分布广、对人类危害大等特点成为颗粒物监测中的重点项目之一^[3]。欧美各国已将苯并[a]芘等一些有致癌活性的多环芳烃列入大气优先控制污染物之中,我国也在《环境空气质量标准》(GB 3095—2012)中规定了可吸入颗粒物中苯并[a]芘的控制浓度限值^[4]。

目前,常用的颗粒物中多环芳烃的分析方法有气相色谱法^[5]、液相色谱法^[6]和气相色谱-质谱法^[7-8],主要的前处理方法有超声提取法^[9]、手动索氏提取法^[10]、压力溶剂萃取法^[11]和微波萃取法^[12]等。以上文献中,研究对象主要以总悬浮颗粒物和可吸入颗粒物为主,测定手段以气相色谱-质谱法和液相色谱法为主,前处理以超声提取法最为常见。但 PM_{2.5} 中的多环芳烃浓度较低、基质较为复杂,因此目标化合物定性定量的准确性易受影响。近年来,串联质谱技术因其选择性强、灵敏度高等特点,广泛应用于分析背景干扰严重、定性困难、含痕量有机污染物的复杂基质样品^[13]。

本工作利用气相色谱-串联质谱在超痕量测定及复杂基质测定方面的优势,针对美国 EPA 规定的 16 种优先控制的多环芳烃,建立超声提取-气相色谱-串联质谱联用的方法,同

时优化测定仪器的色谱条件、碰撞电压及离子源温度等条件,提高研究方法的检出限、精密度、准确度及回收率等性能指标。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent-7890A/7000 气相色谱-串联质谱仪;美国 Agilent 公司产品,配有 EI 源;KQ-700CDE 超声提取仪(45 kHz、700 W);江苏昆山超声仪器有限公司产品;Filt-ex-12 过滤器(12 位);意大利 Milestone 公司产品;DryVap 定量浓缩仪(6 位);美国 Horizon 公司产品;Agilent-7696A 样品制备平台;美国 Agilent 公司产品;PM_{2.5} 采样器、TH-16A 型四通道采样器(16.7 mL/min);武汉天虹公司产品。

多环芳烃标准样品(16 混,Z-013-17,200.0 mg/L);美国 Accustandard 公司产品;菲-d10 内标(48710-U,2 000 mg/L);美国 Supelco 公司产品;2-氟联苯内标(010008-04,1 000 mg/L)、三联苯-d14 内标(010009-06,1 000 mg/L);美国 o2si 公司产品;萘-d8(010004-04,1 000 mg/L)、蒽-d10(011271-05,4 000 mg/L)、荧蒽-d10(011458-04,200 mg/L)、苯并[a]芘-d12(011973-01,100 mg/L)等替代物;美国 o2si 公司产品;二氯甲烷(农残级)、正己烷(农残级,95%)、甲醇(农残级);美国 J. T Baker 公司产品。

1.2 溶液的配制

使用 16 种多环芳烃的标准溶液及微量注射器,用正己烷作为溶剂,分别配制 500、250、100、50 μg/L 和 50、25、10、5、2.5、1.0 μg/L 两种高低不同浓度的标准溶液;使用 3 种内标的标

准溶液,用甲醇作为溶剂,配制浓度为 10.0 mg/L 的非-d10、2-氟联苯及三联苯-d14 的混合内标溶液;使用 4 种替代物的标准溶液,用正己烷作为溶剂,配制浓度为 1.0 mg/L 的萘-d8、蒽-d10、荧蒽-d10 及苯并[a]芘-d12 的混合加标替代物溶液。

1.3 实验条件

1.3.1 样品前处理 将 PM_{2.5} 样品膜放入洁净的厚壁直壁瓶内,用微量注射器加入适量替代物溶液和 20 mL 正己烷溶剂浸没滤膜。将提取瓶用内衬铝箔的螺纹盖密封后,放入超声振荡器提取 20 min。完毕后,使用聚四氟过滤器将溶液过滤,转移至收集瓶中,继续向提取瓶内加入 20 mL 二氯甲烷,重复以上操作 2 次,合并所有的提取溶液。每次超声后,更换新水,保持较低的温度,或加冰块降温。待萃取完毕,使用定量浓缩仪,浓缩温度 40 ℃,浓缩体系负压 68.95 kPa,正己烷换相并浓缩至 0.9 mL,然后用正己烷定容至 1.0 mL,样品制备平台自动

加入 10.0 μL 内标物(10.0 mg/L),存储于 4 ℃冰箱中,待测。

1.3.2 色谱条件 色谱柱:DB-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm);程序升温:柱温 50 ℃,保持 1 min,以 20 ℃/min 升至 130 ℃,保持 1 min,以 4 ℃/min 升至 300 ℃,保持 15 min,升至 320 ℃后运行 2 min;进样口温度 300 ℃;分流比为 5:1;柱流量 0.8 mL/min;进样量 2.0 μL。

1.3.3 质谱条件 接口温度 300 ℃;离子源温度 300 ℃;四极杆温度 150 ℃;碰撞气体:He 和 N₂;碰撞气流速:He 为 2.25 mL/min, N₂ 为 1.5 mL/min;溶剂延迟 4.5 min。

选择 5.0 mg/L 标准样品,用全扫描方法获得目标化合物及内标化合物的母离子,在 5、12、15、20、25、30、35、40、45、50 V 不同电压的条件下获得产物离子,并得到最佳的碰撞电压。16 种目标化合物、3 种内标及 4 种替代物的质谱条件列于表 1。

表 1 目标化合物的质谱条件

Table 1 Mass spectrometric parameters of PAHs

化合物	英文及简称	保留时间/min	前体离子(m/z)	一级质谱产物离子(m/z)	一级质谱碰撞能量/V	二级质谱产物离子(m/z)	二级质谱碰撞能量/V
萘	Naphthalene, NAP	7.064	128	102	20	78	25
2-氟联苯	2-Fluorobiphenyl	9.855	172	171	15	151	30
苊烯	Acenaphthylene, ACY	11.583	152	126	35	76	45
苊	Acenaphthene, ACE	12.322	153	126	50	77	50
芴	Fluorene, FLO	14.504	166	139	50	115	50
菲	Phenanthrene, PHE	19.142	178	152	30	128	40
菲-D10	Phenanthrene-d10, PHE-d10	19.028	188	184	30	160	30
蒽	Anthracene, ANT	19.372	178	152	30	128	40
荧蒽	Fluoranthene, FLA	25.620	202	200	45	176	35
芘	Pyrene, PYR	26.772	202	200	45	151	50
三联苯-d14	P-Terphenyl-d14	28.333	244	240	35	160	40
屈	Chrysene, CHR	33.739	228	226	40	202	35
苯并[a]蒽	Benz(a)anthracene, BaA	33.952	228	226	40	202	35
苯并[b]荧蒽	Benzo(b)fluoranthene, BbF	39.557	252	250	40	226	35
苯并[k]荧蒽	Benzo(k)fluoranthene, BkF	39.676	252	250	40	226	40
苯并[a]芘	Ben(a)pyrene, BaP	41.063	252	250	40	226	30
茚并[1,2,3-cd]芘	Indeno(1,2,3-cd)Pyrene, IcdP	46.149	276	274	45	249	50
二苯并[ah]蒽	Dibenz[a,h]anthracene, DahA	46.365	278	276	45	252	40
苯并[ghi]芘	Benzo(ghi)Pyrene, Bghip	47.137	276	274	45	249	50
萘-d8	Naphthalene-d8, NAP-d8	7.022	136	134	25	108	25
蒽-d10	Anthracene-d10, ANT-d10	19.272	188	184	35	160	30
荧蒽-d10	Fluoranthene-d10, FLA-d10	25.513	240	238	25	236	35
苯并[a]芘-d12	Ben(a)pyrene-d12, Bap-d12	40.943	264	260	45	236	30

2 结果与讨论

2.1 色谱及质谱条件

2.1.1 色谱条件及分离 在 1.3.2 节条件下,使用气相色谱-串联质谱法可以较好的分离 16 种多环芳烃的目标化合物、3 种内标化合物及 4 种替代物,化合物出峰尖锐、分离度较好,可满足本实验的要求,其色谱图示于图 1。

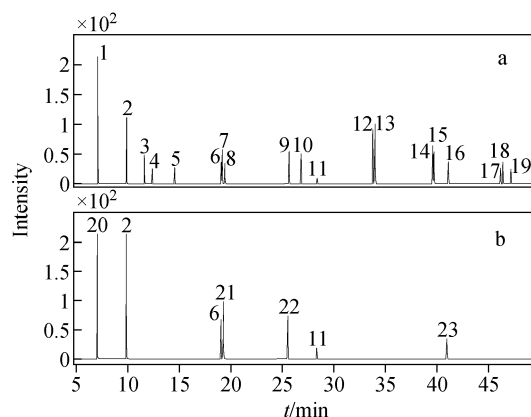
2.1.2 离子源温度的选择 离子源温度的提高可在一定程度加大离子化效率,保证离子源的洁净度,防止高沸点物质的残留。本实验考察了 16 种多环芳烃在离子源温度分别为 230、260、280、300 °C 时的出峰效果,结果示于图 2。由图 2 可以看出,离子源温度的增加对低环数多环芳烃影响不大,但却可以大大提高高环数多环芳烃的灵敏度,其中苯并[a]芘的灵敏度可以提高 2.5 倍左右。

2.2 标准曲线及检出限

经仪器测定,配制的高、低两种浓度标准曲线的相关系数均在 0.995 以上。

按照 HJ 168—2010^[14] 的要求,连续测定 7 次,计算目标化合物的方法检出限(MDL),结果列于表 2。在分流比为 5:1 情况下,当采样体积为 24 m³ 时,各目标化合物的方法检出限在 0.007 5~0.063 ng/m³ 之间,其中,苯并[a]芘的检出限为 0.022 ng/m³,可以很好的满足

《环境空气质量标准》对苯并[a]芘监测分析的需要^[4]。另外,当采样体积为 24 m³ 时,比较了本方法和 GC/MS(全扫描)^[15] 及 HPLC-FL(荧光检测器)^[16] 的检出限,结果列于表 2。由表 2 可知,本方法的检出限远低于其他两种方法。



注:1. 萘;2. 2-氟联苯;3. 蒽;4. 苊;5. 芴;
6. 菲-d10;7. 菲;8. 蒽;9. 荧蒽;10. 芘;
11. 三联苯-d14;12. 屈;13. 苯并[a]蒽;14. 苯并[b]荧蒽;
15. 苯并[k]荧蒽;16. 苯并[a]芘;17. 茚并[123-cd]芘;
18. 二苯并[ah]蒽;19. 苯并[ghi]芘;20. 萘-d8;21. 蒽-d10;
22. 荧蒽-d10;23. 苯并[a]芘-d12

图 1 16 种多环芳烃和内标化合物(a)、
内标化合物及替代化合物(b)的色谱图

Fig. 1 The chromatogram of PAHs and internal standard (a), internal standard and surrogate (b)

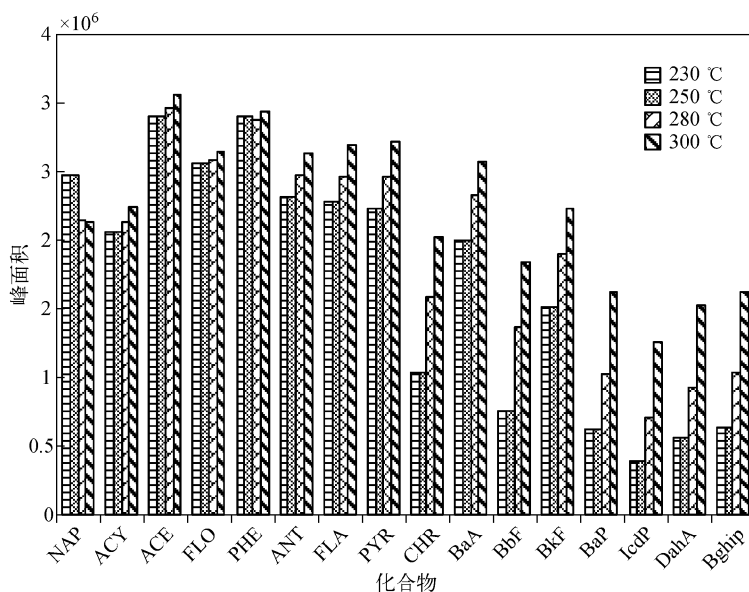


图 2 不同离子源温度对出峰效果的影响

Fig. 2 The effects of the ion source on peak at different temperature

表 2 方法的标准曲线和检出限
Table 2 The linear relation and limits of detection

化合物	内标化合物	替代物	标准曲线	浓度范围/ ($\mu\text{g/L}$)	相关 系数	检出限/(ng/m^3)		
						本方法	GC/MS	HPLC
NAP	2-Fluorobiphenyl	NAP-d8	$y=0.56x+0.0004$	1~50	0.9989	0.063	5.00	1.54
			$y=0.58x-0.004$	50~500	0.9999			
ACY	PHE-d10	ANT-d10	$y=0.53x+0.0005$	1~50	0.9997	0.014	3.75	—
			$y=0.54x-0.002$	50~500	0.9999			
ACE	PHE-d10	ANT-d10	$y=0.297x+0.001$	1~50	0.9951	0.013	3.75	0.63
			$y=0.29x-0.003$	50~500	0.9996			
FLO	PHE-d10	ANT-d10	$y=0.29x+0.001$	1~50	0.9971	0.013	3.33	0.38
			$y=0.30x-0.005$	50~500	0.9999			
PHE	PHE-d10	ANT-d10	$y=1.17x+0.004$	1~50	0.9991	0.037	2.50	0.71
			$y=1.15x+0.005$	50~500	0.9999			
ANT	P-Terphenyl-d14	ANT-d10	$y=2.12x+0.006$	1~50	0.9993	0.042	2.08	0.42
			$y=2.07x+0.008$	50~500	0.9999			
FLA	P-Terphenyl-d14	FLA-d10	$y=3.46x+0.003$	1~50	0.9997	0.010	2.08	0.63
			$y=3.52x+0.01$	50~500	0.9999			
PYR	P-Terphenyl-d14	FLA-d10	$y=3.39x+0.008$	1~50	0.9999	0.010	2.08	0.33
			$y=3.44x-0.002$	50~500	0.9999			
CHR	P-Terphenyl-d14	Bap-d12	$y=5.55x+0.01$	1~50	0.9996	0.008	2.92	0.42
			$y=5.73x-0.06$	50~500	0.9999			
BaA	P-Terphenyl-d14	Bap-d12	$y=6.72x+0.02$	1~50	0.9992	0.008	4.17	0.29
			$y=6.37x+0.08$	50~500	0.9999			
BbF	P-Terphenyl-d14	Bap-d12	$y=4.32x+0.001$	1~50	0.9978	0.034	5.00	0.38
			$y=4.19x+0.03$	50~500	0.9999			
BkF	P-Terphenyl-d14	Bap-d12	$y=3.85x+0.03$	1~50	0.9978	0.035	3.75	0.25
			$y=3.87x+0.03$	50~500	0.9999			
BaP	P-Terphenyl-d14	Bap-d12	$y=2.43x-0.001$	1~50	0.9985	0.022	5.00	0.29
			$y=2.41x-0.002$	50~500	0.9999			
IcdP	P-Terphenyl-d14	Bap-d12	$y=1.90x-0.005$	1~50	0.9964	0.008	5.00	0.29
			$y=1.78x-0.02$	50~500	0.9995			
DahA	P-Terphenyl-d14	Bap-d12	$y=1.95x-0.005$	1~50	0.9964	0.017	3.75	0.42
			$y=1.98x-0.03$	50~500	0.9995			
BghiP	P-Terphenyl-d14	Bap-d12	$y=1.99x+0.009$	1~50	0.9983	0.013	3.33	0.54
			$y=1.92x+0.02$	50~500	0.9999			

2.3 精密度和准确度

分别选择 20.0 ng 和 200.0 ng 两种高低不同浓度的目标化合物进行空白膜加标实验,重复 3 次,计算方法的加标回收率及精密度,结

果列于表 3。本方法的空白加标回收率在 84.4%~111%之间,精密度均小于 10%。

为了考察实际样品的加标回收率,使用小流量采样器(16.7 mL/min)和石英滤膜采集样

品,在同一张 PM2.5 滤膜上裁取相同大小的 4 张滤膜,1 张用于测定样品浓度,其余 3 张分别加入 50 $\mu\text{g/L}$ 标准样品。按照 1.3.1 节方法对样品进行处理,16 种多环芳烃的加标回收率在

82.2%~95.3%之间,与空白加标回收率的相差不大,3 次测定的相对标准偏差也均低于 10%,说明实际样品的基体干扰对本方法的影响不大,结果列于表 3。

表 3 方法的回收率和精密度

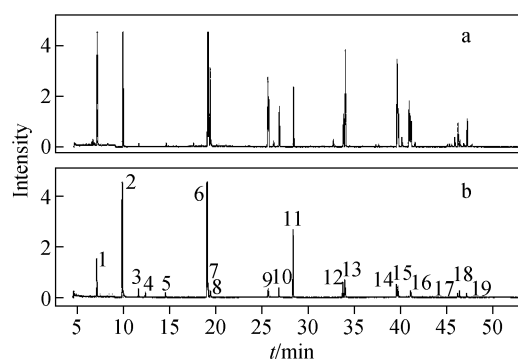
Table 3 Recoveries and precisions of 16 kinds of PAHs

化合物	实际样品加标				空白样品加标				
	实际样品 含量/ng	加标量/ ng	平均回收 率/%	精密度/%	空白膜 含量/ng	平均回收率/%		精密度/%	
						低浓度	高浓度	低浓度	高浓度
NAP	12.92	50	91.7	4.0	3.3	111	90.8	7.8	8.9
ACY	3.47	50	88.1	4.7	ND	95.7	97.9	7.5	6.5
ACE	0.79	50	94.1	1.7	ND	99.3	107	6.9	2.9
FLO	3.63	50	89.2	7.5	0.21	107.9	99.9	3.9	8.9
PHE	17.3	50	95.2	4.0	0.51	105.7	97.2	8.4	8.7
ANT	2.81	50	86.1	3.9	ND	98.9	101	4.7	9.5
FLA	45.21	50	94.0	1.3	0.27	98.9	97.9	6.1	9.3
PYR	35.49	50	90.0	6.9	0.26	95.4	96.0	3.2	2.9
CHR	19.86	50	85.6	5.9	ND	96.4	98.6	5.7	3.8
BaA	35.15	50	95.3	1.9	0.2	99.4	95.9	6.2	5.6
BbF	28.67	50	88.0	2.2	0.15	98.1	93.9	4.9	7.6
BkF	20.11	50	84.2	4.2	ND	92.2	84.4	8.1	7.4
BaP	19.16	50	87.0	6.6	0.13	87.1	85.7	3.1	6.8
IcdP	18.34	50	86.9	3.3	ND	87	89.6	2.5	6.9
DahA	7.75	50	82.2	2.2	ND	92.5	85.0	5.6	5.8
BghiP	14.0	50	85.0	6.3	ND	89.2	88.0	6.0	4.9

2.4 实际样品的测定

PM2.5 中多环芳烃的含量具有非常强的季节性,一般受雨水冲刷、阳光照射、污染物排放量等因素的影响,夏季 PM2.5 中多环芳烃的含量较低,冬季 PM2.5 中有机物浓度较高,基质较为复杂^[17]。为验证本方法的实用性,分别于 2013 年 1 月和 7 月在北京市城区,使用小流量采样器(16.7 mL/min)和石英滤膜采集 24 h 样品并进行分析,测定谱图示于图 3 和图 4。可以看出,实际样品中化合物的分离较好、响应较高、基线噪声平稳。使用本方法测定夏季 PM2.5 实际样品,除多环芳烃萘烯和萘没有检出外,其他化合物全部检出,浓度范围为 0.04~1.04 ng/m³;使用本方法测定冬季 PM2.5 实际样品,除多环芳烃萘没有检出外,其他化合物全部检出,浓度范围为 0.2~30 ng/m³。由此可

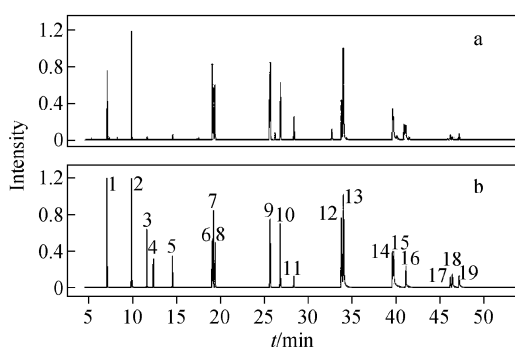
见,本方法具有较低的检出限及较强的复杂基质抗干扰能力,可以较好地满足 PM2.5 中多环芳烃的测定要求。



注:a. PM2.5, 46 mg/L; b. 标准样品, 2.5 $\mu\text{g/L}$

图 3 夏季实际样品的测定

Fig. 3 Determination of the summer samples



注:a. PM_{2.5}, 223 mg/L; b. 标准样品, 200 µg/L

图4 冬季实际样品的测定

Fig. 4 Determination of the winter samples

3 结论

建立了超声提取-气相色谱-串联质谱法测定 PM_{2.5} 中的 16 种痕量多环芳烃, 经优化色谱、质谱和碰撞电压等条件, 16 种多环芳烃、3 种内标化合物及 4 种替代物出峰尖锐, 分离度较好; 同时发现, 离子源温度的增加可以较好地提高高环数多环芳烃的灵敏度, 离子源最佳温度为 300 °C。

本方法具有较好的性能指标, 0~50 和 50~500 µg/L 范围的两种高低浓度的标准曲线相关系数均在 0.995 以上, 16 种多环芳烃空白膜样品的加标回收率在 84.4%~111% 之间, 实际样品的加标回收率在 82.2%~95.3% 之间, 精密度均小于 10%; 在分流比为 5:1 的情况下, 当采样体积为 24 m³ 时, 使用小流量采样器, 各目标化合物的方法检出限在 0.007 5~0.063 ng/m³, 苯并[a]芘的检出限为 0.022 ng/m³, 远低于 GC/MS (全扫描) 方法及 HPLC-FL 方法的检出限。

为验证本方法的适用性, 2013 年夏季和冬季在北京市城区, 使用小流量采样器采集 PM_{2.5} 样品并分析。研究发现: 本方法具有较低的检出限及较强的复杂基质抗干扰能力, 可以较好地满足 PM_{2.5} 中多环芳烃的测定要求, 实际样品化合物的分离较好、响应较高、基线噪声平稳; 夏季浓度范围为 0.04~1.04 ng/m³ 的样品, 除蒽和芘没有检出外, 其他化合物全部检出; 冬季浓度范围为 0.2~30 ng/m³ 的样品, 除蒽没有检出外, 其他化合物全部检出。

参考文献:

[1] 杨书申, 孙珍全, 邵龙义. 城市大气细颗粒物

PM_{2.5} 的研究进展[J]. 中原工学院学报, 2006, 17(1): 1-5.

YANG Shushen, SUN Zhenquan, SHAO Longyi. Research progress of fine particles PM_{2.5} in the urban air[J]. Journal of Zhongyuan Institute of Technology, 2006, 17(1): 1-5 (in Chinese).

[2] 邓利群, 李红, 柴发合, 等. 北京东北部城区大气细粒子与相关气体污染特征研究[J]. 中国环境科学, 2011, 31(7): 1 064-1 070.

DENG Liqun, LI Hong, CHAI Fahe, et al. The pollution characteristics of the atmospheric fine particles and related gaseous pollutants in the northeastern urban area of Beijing[J]. China Environmental Science, 2011, 31(7): 1 064-1 070 (in Chinese).

[3] 王淑兰, 柴发合, 张远航, 等. 大气颗粒物中多环芳烃的污染特征及来源识别[J]. 环境科学研究, 2005, 18(2): 19-22.

WANG Shulan, CHAI Fahe, ZHANG Yuanhang, et al. Pollution characterization and source identification and apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in airborne particulates[J]. Research of Environmental Sciences, 2005, 18(2): 19-22 (in Chinese).

[4] GB 3095—2012 环境空气质量标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012.

[5] 黄云碧. 气相色谱法测定气溶胶中的烃类有机物[J]. 西南科技大学学报, 2006, 21(2): 75-78.

HUANG Yunbi. Determination of the hydrocarbon organic in aerosol by gas chromatography [J]. Journal of Southwest University of Science and Technology, 2006, 21(2): 75-78 (in Chinese).

[6] 冯沈迎, 高春梅, 全青. 不同粒径空气颗粒物中 11 种多环芳烃的分析测定[J]. 中国环境监测, 2001, 17(4): 34-36.

FENG Shenyong, GAO Chunmei, QUAN Qing, et al. The analysis of eleven kinds polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere particulates of different diameter[J]. Environmental Monitoring in China, 2001, 17(4): 34-36 (in Chinese).

[7] 刁春娜, 高利军, 李刚, 等. 乌鲁木齐市新市区大气气溶胶中多环芳烃的 GC/MS 分析[J]. 中国环境监测, 2005, 21(5): 45-48.

DIAO Chunna, GAO Lijun, LI Gang, et al. GC/MS analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons

- in aerosol in Urumuqiaeras[J]. Environmental Monitoring in China, 2005, 21(5): 45-48 (in Chinese).
- [8] ZHENG M, FANG M, WANG F. Characterization of the solvent extractable organic compounds in PM_{2.5} aerosols in Hong Kong[J]. Atmospheric Environment, 2000, 34: 2 691-2 702.
- [9] 于娜, 魏永杰, 胡敏, 等. 北京城区和郊区大气细粒子有机物污染特征及来源解析[J]. 环境科学学报, 2009, 29(2): 243-250.
- YU Na, WEI Yongjie, HU Min, et al. Characterization and source identification of ambient organic carbon in PM_{2.5} in urban and suburban sites of Beijing[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2009, 29(2): 243-250 (in Chinese).
- [10] 张迪瀚, 马永亮, 贺克斌, 等. 北京市大气颗粒物中多环芳烃(PAHs)污染特征[J]. 环境科学, 2006, 27(7): 1 270-1 275.
- ZHANG Dihan, MA Yongliang, HE Kebin, et al. Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on airborne particulates in Beijing[J]. Environmental Science, 2006, 27(7): 1 270-1 275 (in Chinese).
- [11] HEEMKEN O P, THEOBALD N, WENCLAWIAK W. Comparison of ASE and SFE with soxhlet, sonication and methanolic saponification extractions for the determination of organic micropollutants in marine particulate matter[J]. Anal Chem, 1997, 69: 2 171-2 180.
- [12] 李核, 李攻科, 陈洪伟, 等. 微波辅助萃取-气相色谱-质谱法测定大气可吸入颗粒物中痕量多环芳烃[J]. 分析化学, 2002, 30(9): 1 058-1 062.
- LI He, LI Gongke, CHEN Hongwei, et al. Determination of trace polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate using microwave-assisted extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2002, 30(9): 1 058-1 062 (in Chinese).
- [13] 陈晓水, 侯宏卫, 边照阳, 等. 气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)的应用研究进展[J]. 质谱学报, 2013, 34(5): 308-320.
- CHEN Xiaoshui, HUO Hongwei, BIAN Zhaoyang, et al. Research progress on application of GC-MS/MS[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2013, 34(5): 308-320 (in Chinese).
- [14] HJ/T 168—2010 环境监测分析方法标准制修订技术导则[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.
- [15] HJ 646—2013 环境空气和废气气相和颗粒物中多环芳烃的测定气相色谱-质谱法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013.
- [16] HJ 647—2013 环境空气和废气气相和颗粒物中多环芳烃的测定高效液相色谱法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013.
- [17] 王英锋, 张珊珊, 李杏茹, 等. 北京大气颗粒物中多环芳烃浓度季节变化及来源分析[J]. 环境化学, 2010, 29(3): 369-375.
- WANG Yingfeng, ZHANG Shanshan, LI Xingru, et al. Seasonal variation and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in airborne particulates of Beijing[J]. Environmental Chemistry, 2010, 29(3): 369-375 (in Chinese).