DOI: 10.11895/j.issn.0253-3820.140942

固相微萃取-气相色谱串联质谱法检测北京大气细颗粒物中的多环芳烃

刘 斐[1,2]　段凤魁[1]　李海蓉[3]　马永亮[1]　贺克斌*[1]　张 倩[1]

[1](清华大学环境学院，北京 100084)　[2](北京防化研究院，北京 102205)

[3](北京矿业大学化学与环境学院，北京 100083)

摘　要　采用固相微萃取与气相色谱串联质谱联用，建立了快捷测定大气细颗粒物($PM_{2.5}$) 中 16 种优控多环芳烃的方法。目标物先用二氯甲烷富集浓缩，然后用 100 μm 聚二甲基硅氧烷萃取纤维，通过超声萃取方式，在 60 ℃条件下，萃取 30 min。在优化的在多反应监测模式下，方法回收率在 56.8% ~ 106.0% 之间，检出限为 0.022 ~ 0.056 ng/m^3。应用此方法检测了清华大学采样点采取的 2013 年 1 月 1 到 15 日北京 $PM_{2.5}$ 空气样品中的 16 种 PAHs，实验结果表明，PAHs 总质量浓度在 290 ~ 1812 ng/m^3 之间，其中四环 PAHs 的总质量浓度最大(145 ~ 937 ng/m^3) ，其次是五环 PAHs(总质量浓度 81.1 ~ 664.5 ng/m^3) ，分子质量浓度较高的依次是荧蒽、芘、苯并(b) 荧蒽、䓛、苯并(a) 芘、苯并(k) 荧蒽、苯并(a) 蒽和菲，PAHs 的污染主要来源于化石燃料燃烧和机动车排放。

关键词　固相微萃取; 气相色谱串联质谱; 大气细颗粒物; 多环芳烃

1　引　言

多环芳烃(Polycyclic aromatic hydrocarbon，PAH) 是最主要的大气有机污染物之一，具有显著的致癌、致畸、致突变效应(美国环保署，US EPA，1984) [1] 。研究表明，PAHs 普遍存在于气相或颗粒相，城市大气中 90% 以上的颗粒相 PAHs 存在于粒径 < 7 μm 的颗粒物中 [2] ，研究大气细颗粒物($PM_{2.5}$) 中 PAHs 分布对 $PM_{2.5}$ 污染特征分析和源解析具有重要意义 [3] 。$PM_{2.5}$ 中的 PAHs 含量一般为痕量、超痕量水平，采用固相萃取(Solid phase extraction，SPE) 和超临界萃取(Supercritical fluid extraction，SFE) 等方法进行前处理时，对待测样本的需求量大，小流量直接采样和膜采样富集后超痕量目标物浓度不能满足分析方法检测限的要求，而且分析费用高、操作复杂、耗时，溶剂消耗量大，容易造成环境污染。而固相微萃取(Solid phase microextraction，SPME) 技术能直接从液体或气体样品中采集易挥发和难挥发性化合物 [4,5] ，样本用量小，无需溶剂和复杂的前处理装置，可直接与气相和液相色谱质谱联用分析目标物 [6,7] ，目前已广泛应用于水样和土壤基质中的 PAHs、农药残留和多氯联苯等有机污染物的检测 [8] 。2013 年 1 月，中国东部地区经历了大范围的严重灰霾，北京市环保局发布的 $PM_{2.5}$ 浓度接近 500 μg/m^3，能见度不足 100 m，本研究采用 SPME 技术，建立了固相微萃取与气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS) 联用快捷测定 $PM_{2.5}$ 中 16 种优控 PAHs 的方法，考察了 2013 年 1 月上旬北京城区大气细颗粒物中 PAHs 的浓度和组成变化规律。

2　实验部分

2.1　仪器与试剂

Quatto micro GC 串联四极杆气质联用仪(美国 Waters 公司) ; 大流量 $PM_{2.5}$ 单通道采样器(VFC-PM10，美国赛默飞世尔科技有限公司) ; SPME 装置: SPME 手动进样柄，85 μm 聚丙烯乙酯(Polyacrylate，PA) ，50 μm 聚二甲基硅氧烷/二乙烯苯/碳分子筛(Polydimethylsiloxane/Divinylbenzene/Carboxen，PDMS/DVB/CAR) 和 100 μm 聚二甲基硅氧烷(PDMS) 萃取纤维(美国 Supelco 公司) 。N-EVAP 111 型

2014-10-23 收稿; 2014-12-25 接受
本文系国家自然科学基金资助项目(Nos. 21107061，21190054)
* E-mail: hekb@tsinghua.edu.cn

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

氮吹仪(美国 Organomation 公司)。SB-5200DTN 型超声波清洗机(宁波新芝生物科技股份有限公司)。

16 种 EPA 优控 PAHs 的混合标准、3 种氘代 PAHs(d8-Acenaphthylene, d10-Phenanthrene 和 d12-Chrysene)、甲醇和二氯甲烷(色谱纯,美国 Sigma-Aldrich 公司)。氘代 PAHs 配制成 10 mg/L 甲醇混合标准溶液,作为内标使用。超纯水(18.2 MΩ·cm,由美国 Thermo 公司纯水仪制得)。石英纤维滤膜(20 cm×25 cm, Pallflex Membrane Filters,美国 Pall 公司)。

2.2　细颗粒物样品采集

细颗粒物采样点位于清华大学环境科学与工程系(40°00′N, 116°32′E, 海拔高度 52 m),采样流量为 1.13 m^3/min,采样时间为 2013 年北京市采暖期(2013 年 1 月 1 日至 15 日),每次采样从当地时间上午 9:00 开始,连续采 24 h。石英纤维滤膜使用前须于 560 ℃下焙烧 12 h[9],去除可能吸附的有机污染物。将所采集的样品滤膜用铝箔密封,于-25 ℃下储存,直到提取分析使用。

2.3　样品处理与分析

2.3.1　样品处理　称取 5 cm^2 石英滤膜样品放入离心管内,加入 5 mL 二氯甲烷超声提取 30 min,然后将萃取液用 0.45 μm 滤膜过滤,将滤出液移至样品瓶中,氮吹至近干时,加入 3 mL 超纯水和 20 μL 氘代内标液待分析。

2.3.2　萃取过程　(1) 顶空萃取　在样品瓶中加入磁转子,置于带温控的搅拌装置上,将纤维头推进样品瓶中,暴露在液面以上,确保不与试样接触,平衡一段时间后取出,完成萃取过程。(2) 直接萃取　将纤维头直接插入试样溶液中,确保不会被磁搅拌子干扰,其它同顶空式。(3) 超声萃取　将萃取装置放入超声装置中,直接萃取,超声平衡一段时间后取出。

2.3.3　解吸过程　将已完成萃取过程的萃取纤维迅速插入到气相色谱仪进样口的气化室内,推出纤维头使其暴露在高温载气中,热解析 8 min 后取出。

2.4　Quatto micro GC-串联四极杆气质联用条件

色谱条件: 色谱柱: SPB™-1 毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm,美国 Supelco 公司); 进样口温度: 270 ℃; 溶剂延迟: 5min; 传输线温度: 300 ℃; 不分流进样; 载气: 高纯氦气(≥99.999%); 程序升温: 初始温度 80 ℃,保持 1 min; 以 12 ℃/min 升温至 140 ℃,保持 5 min; 以 6 ℃/min 升温至 290 ℃,保持 4 min,总检测时间为 40.0 min。

三重四极质谱仪条件: 离子化方式: EI,电离能量: 70 eV,离子源温度: 230 ℃,Trap 电流: 200 mA, Repeller: 7.2 V; Multiplier: 650。

3　结果与讨论

3.1　多反应监测模式检测条件优化

通过分析 16 种 PAHs 二氯甲烷标准溶液(0.5 mg/L)的全扫描质谱得到每种 PAH 的保留时间和母离子后,在子离子扫描(Daughter scan)模式下,设置碰撞电压为 10 eV,选取待测物母离子的最强碎片离子峰作为子离子。在多反应监测(Multiple reaction monitoring, MRM)模式下,设置碰撞电压序列: 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 和 45 eV,选择二级质谱子离子响应值最高的碰撞电压作为检测目标物的最终碰撞能量,建立 MRM 方法,对 PAHs 进行定性和定量分析。PAHs 的保留时间、监测离子对、碰撞电压、内标定量指示关系等见表 1。

3.2　固相微萃取条件的优化

3.2.1　萃取纤维的选择　萃取纤维涂层的极性直接影响萃取方法的灵敏性和选择性[10,11]。本研究采用直接萃取方式,检测了多相聚合物 PDMS/DVB/CAR 涂层和两种均相聚合物涂层(非极性 PDMS 和极性 PA)对 PAHs 的萃取效果(图 1),结果表明,PDMS/DCB/CAR 和 PA 对二环(Nap)和三环(Acy, Ace, FL, Phe) PAHs 萃取效率优于 PDMS,但对四环(Ant, Pyr, BaA 和 CHR)、五环(BbF, BkF, BaP 和 DBA)和六环(IDN 和 BghiP) PAHs 的萃取效率低于 PDMS 纤维,且对五和六环 PAHs 几乎无萃取效果,说明 PDMS/DCB/CAR 和 PA 纤维对四环、五环和六环 PAHs 的吸附能力低于 PDMS 涂层,因此,本研究选用 PDMS 作为 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 的萃取纤维。

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表1 多环芳烃单体及氘代多环芳烃气相色谱串联质谱检测参数和相关系数、检出限、回收率和相对标准偏差

Table 1 MRM transiton, retention time, collision energy for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and deuterated PAH and limits of detection (LODs), relative standard deviation (RSD) and mean recovery of PAHs

多环芳烃 PAH		保留时间 Retention time (min)	监测离子对 MRM (m/z)	碰撞能量 Collision energy (eV)	相关系数 Correlation coefficient (R)	检出限 LODs (ng/m³)	回收率 Recovery (%)	相对标准偏差 RSD (%)
萘 Naphthalene (NaP)		5.85	128.2>101.9	20	0.992	0.054	106.0	14.3
苊烯 Acenaphthylene (Acy)		10.28	152.2>151.8	20	0.994	0.022	102.0	14.5
二氢苊 Acenaphthene (Ace)		11.24	154.2>152.8	20	0.991	0.022	88.4	13.2
芴 Fluorene (FL)		13.83	166.2>164.8	20	0.987	0.028	82.3	13.5
菲 Phenanthrene (Phe)		18.15	178.2>151.2	40	0.962	0.056	65.4	12.1
蒽 Anthracene (AnT)		18.38	178.2>151.8	40	0.978	0.047	70.2	12.3
荧蒽 Fluoranthrene (Flu)		23.26	202.3>199.9	30	0.985	0.025	67.4	16.3
芘 Pyrene (Pyr)		24.06	202.3>201.8	30	0.958	0.026	66.5	17.4
苯并(a)蒽 Benzo(a)anthracene (BaA)		28.92	228.3>225.9	30	0.981	0.034	60.6	16.5
䓛 Chrysene (Chr)		29.02	228.3>225.9	30	0.951	0.027	56.8	14.3
苯并(b)荧蒽 Benzo(b)fluoranthene (BbF)		32.89	252.3>249.9	30	0.964	0.030	71.4	20.3
苯并(k)荧蒽 Benzo(k)fluoranthene (BkF)		32.94	252.3>248.3	30	0.962	0.033	68.4	16.5
苯并(a)芘 Benzo(a)pyrene (BaP)		33.82	252.3>225.8	30	0.989	0.032	63.2	15.6
茚苯(1,2,3-cd)芘 Indeno(1,2,3-cd)pyrene (IDN)		37.35	275.9>273.9	40	0.956	0.033	64.6	15.7
二苯并(a,n)蒽 Dibenz(a,h)anthracene (DBA)		37.44	277.9>275.9	40	0.974	0.045	59.4	13.4
苯并(ghi)芘 Benzo(g,h,i)pyrene (BghiP)		38.12	276.9>273.9	40	0.958	0.032	66.7	13.5
内标 Inernal standard	d8-苊烯 d8-Acenaphthylene	10.01	160.2>158.2	20				
	d10-菲 d10-Phenanthrene	17.92	188.2>160.2	20				
	d12-䓛 d12-Chrysene	28.76	240.3>236.9	30				

3.2.2 萃取方式的选择 根据萃取过程动力学的不同,常用的固相微萃取方式有:直接萃取(Direct SPME)、顶空萃取(Headspace SPME)、超声萃取(Ultrasonic SPME)和膜保护萃取等[12,13]。由于膜保护萃取只有在直接和顶空萃取不能使用时采用,因此本研究检测了直接萃取、顶空萃取和超声微萃取方式对13种PAHs(PDMS直接萃取效率相对较低)的萃取效果(图2),结果表明,超声萃取的方式优于直接和顶空萃取方法,在萃取过程中,超声使PAHs更高效地分散在萃取涂层内。

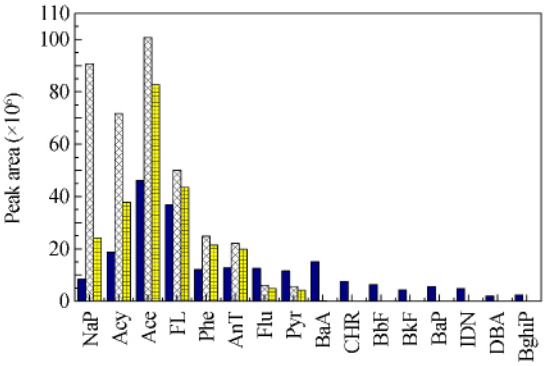

图1 萃取纤维对PAHs萃取效果的影响

Fig. 1 Influence of fiber type on PAHs absorption

Polydimethylsiloxane (PDMS); PDMS/divinylbenzene/carbxen(PDMS/DVB/CAR); Polyacrylate (PA).

3.2.3 萃取温度的选择 温度对有机物质的萃取过程有双重影响[8,14]。溶液温度升高,分析物的热运动加快,扩散系数增大,扩散速度加快,有利于缩短平衡时间,提高灵敏度;但吸附是放热过程,过高温度会降低分析物在涂层和样品中的分配系数,降低吸附量和灵敏度,还会造成操作不便,因此,选择合适的温度是确保最佳萃取速度和灵敏度的关键。超声仪温度设置为30、40、50、60和70 ℃(萃取液对应实际温度分别为24,32,42,51和61 ± 0.2 ℃),纤维对PAHs的萃取效率见图3。结果表明,萘、苊、二氢苊和芴等相对易挥发PAHs的萃取效率随着温度的升高呈现上升的趋势,四环到六环PAHs的萃取效率在30~60 ℃条件下逐渐增加,60 ℃之后萃取效率下降,据此本研究选择60 ℃为最佳萃取温度。

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

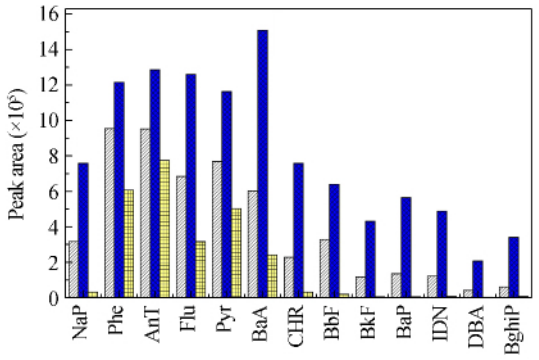

图 2　不同的萃取方式对 PAHs 萃取效果的影响

Fig. 2　Influence of pattern on PAHs absorption

直接萃取(Direct SPME); 超声萃取(Ultrasonic SPME); 顶空萃取(Headspace SPME)。

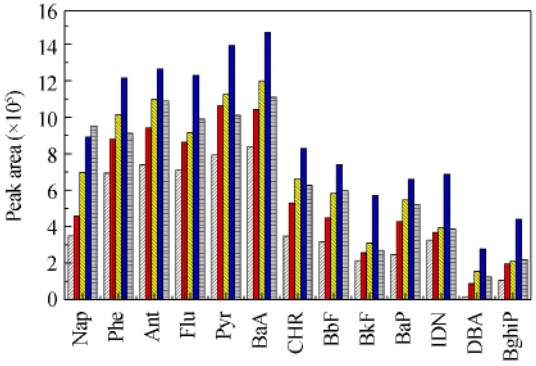

图 3　不同萃取温度对 PAHs 萃取效果的影响

Fig. 3　Influence of tempetature on PAHs absorption

30 ℃; 40 ℃; 50 ℃; 60 ℃; 70 ℃.

3.2.4　萃取时间的选择　SPME 纤维对有机物的吸附为动态平衡过程[8,15]，平衡时间与分析物的扩散速率和分子热运动有关，吸附在萃取头上的分析物在平衡时间达到最大值。比较不同萃取时间(20，30，40 和 50 min)对 PAHs 的影响(图 4)发现，苯并(a)蒽、䓛、苯并(b)荧蒽、苯并(k)荧蒽、苯并(a)芘、茚(1，2，3cd)并芘的萃取效率随时间的延长而增加，在 20～30 min 时持续增加，30 min 后䓛和苯并(a)芘的萃取量随着时间的延长出现了竞争萃取效应，呈现下降趋势; 二苯-并(ah)蒽和苯并(ghi)苝(BghiP)的萃取效率随着时间延长变化不大。考虑 PDMS 纤维对 PAHs 的综合萃取效果，本研究选择 30 min 为最佳萃取时间。

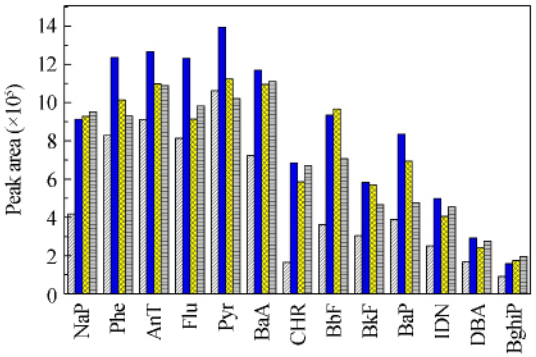

图 4　不同萃取时间对 PAHs 萃取效果的影响

Fig. 4　The Infiuence of Time on PAHs absorption

20 min; 30 min; 40 min; 50 min.

3.2.5　离子强度的选择　由于 $PM_{2.5}$ 含有大量的 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 离子，采用离子色谱分析得到，2013 年 1 月上旬 5 cm^2 $PM_{2.5}$ 样品萃取液中 NO_3^- 为 2.9～67.9 μg，SO_4^{2-} 为 1.7～89.7 μg，SO_4^{2-} 和 NO_3^- 可能影响 PAHs 在涂层中的分配，据报道，在萃取液中加入盐溶液(NaCl)可以改变萃取液相界面性质，通过盐析作用影响分析物在萃取液和萃取头中的分配系数[17,18]，但是加盐不当，也可能堵塞纤维涂层。本实验比较了加入 100 μL 3% NaCl 溶液及不加盐溶液时的萃取效果(图 5)，可见加 NaCl 后，MRM 质谱信号强度降低了一个数量级，而且分析物的信号出现漂移(0.03～0.30 min)，表明加盐不能促进 PDMS 纤维对 PAHs 的萃取，因此，萃取过程不宜加盐。

3.3　标准曲线

配制不同浓度的 PAHs 二氯甲烷标准溶液 0.5，1.0，1.25，2.0，2.5 和 5.0 ng/μL，将 50 μL 标准溶液准确移取到 3 mL 超纯水中，按照最佳实验条件进行分析检测，制作标准曲线(图 6)，16 种 PAH 的线性回归系数 r^2 均大于 0.95。取 2013 年 1 月 4 日的 $PM_{2.5}$ 采样膜，取 15 cm^2 样品，分成 3 等份，按照 2.3 节处理后，分别加入 50 μL 混合标准溶液(0.5，1.0 和 2.0 mg/L)，按照最佳萃取条件分析后，加标回收率为 56.8%～106.0%。以 3 倍信噪比(S/N)计算检出限为 0.022～0.056 ng/m^3(表 1)。

3.4　2013 年 1 月 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 分析

采用 SPME-GC-MS/MS 方法分析 2013 年 1 月 1～15 日 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 的质量浓度，其日均变化趋势见图 7。PAHs 总质量浓度为 290～1812 ng/m^3，其中四环 PAHs(荧蒽、芘、苯并(a)蒽和䓛)总质量浓度最大: 144.6～936.6 ng/m^3，占总 PAHs 质量的 48.6%～56.2%; 其次是五环 PAHs(苯并(b)荧蒽、苯并(k)荧蒽、苯并(a)芘和二苯并(a，n)蒽，总质量浓度为 81.1～664.5 ng/m^3，百分含量为: 27.6%～

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

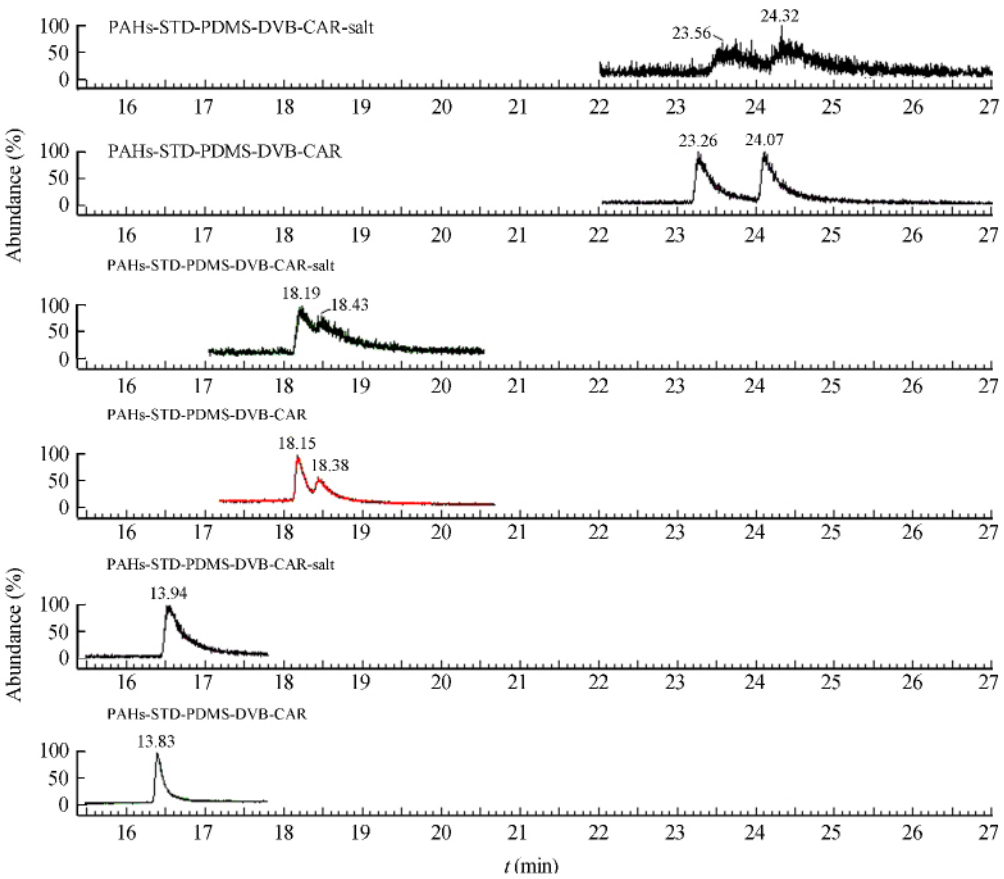

图5 盐对PAHs萃取效果的影响

Fig. 5 Influence of salt on PAHs absorption

43.3%；菲在二、三环PAHs中占质量优势；四环PAHs中荧蒽和芘质量浓度较高；苯并(b)荧蒽在五环PAHs中占质量优势。2013年1月7日是PAHs的高值天气，其中PAHs分子质量浓度相对较高的依次是荧蒽、芘、苯并(b)荧蒽、䓛、苯并(a)芘、苯并(k)荧蒽、苯并(a)蒽和菲，此浓度分布特点与文献报道的PAHs污染特征一致[9,19]。

由图7可知，从2013年1月1～8日，PAHs与$PM_{2.5}$的质量浓度变化趋势相似度较高，说明PAHs是$PM_{2.5}$的主要污染物之一，PAHs在1月7日达到峰值(1812.1 ng/m^3)。1月8～12日，在重度灰霾形成阶段，$PM_{2.5}$迅速增长，在1月12日达到峰值(454 μg/m^3)，而PAHs质量浓度变化不大，说明其它污染物(无机物、其它有机物和远距离传播的复合污染物)的质量浓度迅速增长。据报道，四环多环芳烃化合物包括荧蒽、芘、苯并(a)蒽和䓛的主要排放源是化石燃料的不完全燃烧，五环和六环的苯并(b)荧蒽、苯并(k)荧蒽、苯并(a)芘、茚苯(1,2,3-cd)芘、苯并(ghi)芘和二苯并(a,n)蒽为汽油或柴油不完全燃烧的产物[19,20]，Phe/AnT或Phe/(Phe+AnT)比值常被用于指示燃煤源排放。Khalil等[21]的研究结果表明，Phe/(Phe+AnT)比值0.50、0.65和0.76，分别代表汽油尾气、柴油尾气及化石燃料燃烧的贡献。段凤魁等[9]的研究表明，北京2004年冬季此特征值为0.88，表明PAHs污染源于北京采暖季节化石燃料燃烧的贡献。本研究此特征值的检测结果为0.68～0.84，且四环和五环PAHs占质量优势，综上所述，推测2013年1月1～15日北京

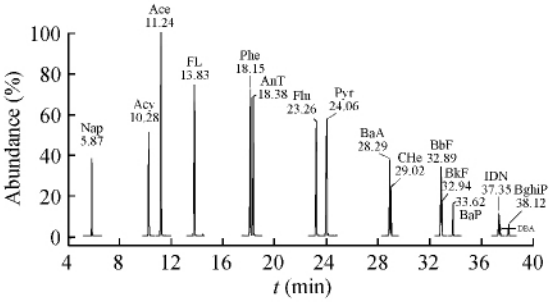

图6 多反应监测模式下PAHs的色谱图

Fig. 6 Chromatograms of 16 PAHs under multiple reaction monitoring mode

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

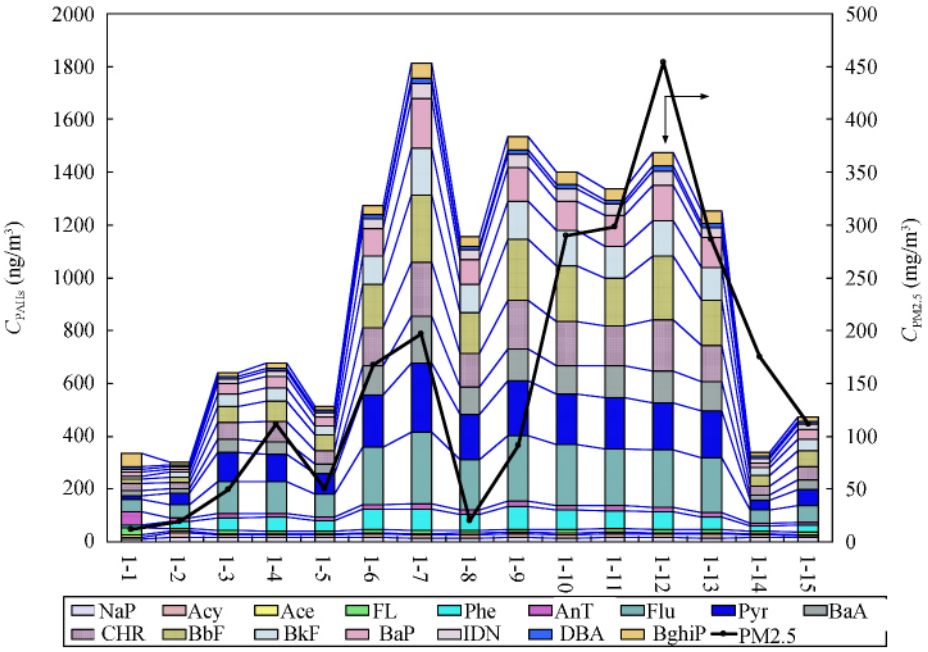

图 7　$PM_{2.5}$ 和多环芳烃的浓度日均变化

Fig. 7　Daily variations of $PM_{2.5}$ and total PAHs in January, 1 – 15th 2013, Beijing

$PM_{2.5}$ 中 PAHs 污染主要来源于化石燃料燃烧和机动车排放。

4　结　论

本研究将固相微萃取样品前处理技术与气相色谱串联质谱联用检测了 $PM_{2.5}$ 中的 16 种 EPA 优控 PAHs。在多反应监测模式下，通过对比不同萃取条件和萃取方式下 PAHs 的响应强度，优化了萃取条件，实验结果表明，100 μm PDMS 固相萃取纤维对 PAHs 的萃取选择性最高，最佳萃取条件为: 超声萃取; 萃取温度为 60 ℃; 萃取时间为 30 min，样品溶液中不加盐，据此降低了石英膜样品的用量，提高了萃取选择性、检测灵敏度和精度。检测了清华大学采样点采取的 2013 年 1 月 1 ~ 15 日北京 $PM_{2.5}$ 样品中 16 种优控 PAHs，实验结果表明，其中总质量浓度相对较高的依次是四环、五环和三环的 PAHs，分子质量浓度较高的依次是荧蒽、芘、苯并(b) 荧蒽、䓛、苯并(a) 芘、苯并(k) 荧蒽、苯并(a) 蒽和菲，PAHs 的污染主要来源于化石燃料燃烧和机动车排放。

References

1　Nisbet Ian C T, LaGoy Peter K. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, **1992**, 16(3) : 290 – 300

2　WU Shui-Ping, LAN Tian, ZUO Qian. *Environmental Chemistry*, **2005**, 24(1) : 76 – 80
吴水平, 蓝 天, 左 谦. 环境化学, **2005**, 24(1) : 76 – 80

3　ZHAO Hong-Shuai, LIU Bao-Xian, CHANG Miao, SHEN Xiu-E, WANG Xiao-Ju, XU Su-Shi, ZHAO Qi-Yue. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2014**, 42(5) : 729 – 734
赵红帅, 刘保献, 常 淼, 沈秀娥, 王小菊, 徐稣士, 赵起越. 分析化学, **2014**, 42(5) : 729 – 734

4　Belardi R P, Pawliszyn J B. *Water Pollution Research Journal of Canada*, **1989**, 24(1) : 191 – 218

5　Arthur C L, Pratt K, Motlagh S, Pawliszyn J, Belardi R P. *J. High Res. Chromatogr.*, **1992**, 15(11) : 741 – 744

6　Pillonel L, Bosset J. O., Tabacchi R. *LWT–Food Science and Technology*, **2002**, 35(1) : 1 – 14

7　Tuduri L, Desauziers V, Fanlo J L. *J. Chromatogra. Sci.*, **2001**, 39(12) : 521 – 529

8　WU Cai-Ying. *Solid Phase Microextraction*. Beijing Chemical Industry Press, **2011**: 115 – 122
吴采樱. 固相微萃取. 北京: 化学工业出版社, **2011**: 115 – 122

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

9 DUAN Feng-Kui. *The Characteristics and Sources of Carbonaceous Aerosols in Beijing*, Beijing: Tsinghua University, **2006**: 117 – 132
段凤魁. 北京市含碳气溶胶污染特征及来源研究. 北京: 清华大学, 2006: 117 – 132
10 Poerschmann J. *Journal of Microcolumn Separations*, **2000**, 12(12): 603 – 612
11 Mayer P, Vaes W H J, Hermens J L M. *Anal. Chem.*, **2000**, 72(3): 459 – 464
12 Vaes Wouter H J, Philipp M, Oomen Agnes G, Hermens Joop L M, Johannes T. *Anal. Chem.*, **2000**, 72(3): 639 – 641
13 Zhang Z, Pawliszyn J. *J. High Res. Chromatogr.*, **1996**, 19(3): 155 – 160
14 Zhang Z, Pawliszyn J. *J. Phy. Chem.*, **1996**, 100(44): 17648 – 17654
15 Poerschmann J, Goärecki T, Kopinke F D. *Environmental Science and Technology*, **2000**, 34(17): 3824 – 3830
16 Nisbet C, LaGoy P. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, **1992**, 16(3): 290 – 300
17 Guan F Y, Watanabe K, Ishii A, Seno H, Kumazawa T, Hattori H, Suzuki O. *J. Chromatogr. B*, **1998**, 714(2): 205 – 213
18 Pérez-Trujillo J P, Frías S, Conde J E, Conde J E, Rodríguez-Delgado M A. *J. Chromatogr. A*, **2002**, 963(1): 95 – 105
19 ZENG Fan-Gang, WANG Guan-Yu, TIAN Jian. *Acta Scientiae Circumstantiae*, **2002**, 22(3): 284 – 288
曾凡刚, 王关玉, 田 健. 环境科学学报, 2002, 22(3): 284 – 288
20 GONG Min-Na. *The Distribution of n-Alkane and PAH in Particalate Matter within the Huanghe Estuary and Huanghe River*, Qingdao: Ocean University of China, **2006**: 51 – 53
宫敏娜. 黄河及河口颗粒物中正构烷烃与多环芳烃的分布研究. 青岛: 中国海洋大学, 2006: 51 – 53
21 Khalili Nasrin R, Scheff Peter A, Holsen Thomas M. *Atmospheric Environment*, **1995**, 29(4): 533 – 542

Solid Phase Microextraction Gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometry for Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Fine Aerosol in Beijing

LIU Fei[1,2], DUAN Feng-Kui[1], LI Hai-Rong[3], MA Yong-Liang[1], HE Ke-Bin*[1], ZHANG Qian[1]
[1] (*School of Environment, Tsinghua University, Beijing* 100084, *China*)
[2] (*Research Institute of Chemical Defense, Beijing* 102205, *China*)
[3] (*School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing* 100083, *China*)

Abstract We have developed an enhanced analytical procedure to identify and quantify 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in fine aerosol by solid phase microextraction (SPME) coupled to gas chromatography tandem mass spectrometry. In the procedure, the target compounds was first enriched using dichloromethane, then the analyte were extracted by 100 μm Polydimethylsiloxane (PDMS) fiber at 60 ℃ in an ultrasonication instrument and lasted for 30 minutes. Under the optimized multiple reaction monitoring conditions, the method recovery was 56.8% – 106.0% and the limits of detection were in the range of 0.022 – 0.056 ng/m^3. The total 16 PAHs concentrations were 290.4 – 1812.1 ng/m^3 in fine aerosols in 1 – 15th January in 2013 (Beijing), wherein tetracyclic ring had the maximum concentrations (144.6 to 936.6 ng/m^3), followed by pentacyclic ring (81.1 – 664.5 ng/m^3). Additionally, the compounds with higher concentration were in turn fluoranthrene, pyrene, benzo(b) fluoranthene, chrysene, enzo(a) pyrene, benzo(k) fluoranthene, benzo(a) anthracene and phenanthrene, which indicated the emission sources of fossil fuel burning and motor vehicle.

Keywords Solid phase microextraction; Gas chromatography-tandem mass spectrometry; Fine particulate matter; Polycyclic aromatic hydrocarbon

(Received 23 October 2014; accepted 25 December 2014)

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21107061, 21190054)

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net