

## · 监测与检验 ·

## 空气中 3,4-苯并芘的微波萃取 高效液相色谱测定法

Determination of 3,4-benzopyrene in the air by microwave extraction-high efficiency liquid chromatography

苏旭, 王英杰, 张玉贞, 肖梅

SU Xu WANG Yingjie ZHANG Yuzhen XIAO Mei

(广西职业病防治研究院, 广西南宁 530021)

**摘要:** 以玻璃纤维滤膜采样, 微波萃取洗脱, 吹氮浓缩后用高效液相色谱荧光检测器进行空气中 3,4-苯并芘的分离测定。结果微波萃取洗脱效率 > 95%, 方法精密度的相对标准偏差 (RSD) 为 1.2% ~ 4.4%, 检出限 0.01 μg/m<sup>3</sup>。本方法洗脱效率高, 样品处理时间短, 方法准确, 适用性强。

**关键词:** 空气; 3,4-苯并芘; 微波萃取; 高效液相色谱

**中图分类号:** R122.4 O622.1 **文献标识码:** B

**文章编号:** 1002-221X(2009)01-0064-02

多环芳烃是一类重要的致癌物。其中 3,4-苯并芘致癌性最强, 往往用其含量作为空气污染的一个指标。在工作场所中它以气溶胶的状态存在。我国已制定了工作场所空气中 3,4-苯并芘的标准测定方法<sup>[1]</sup>, 该方法采用超声萃取, KD 浓缩器或旋转蒸发器浓缩, 试剂用量大, 提取浓缩时间长, 实际应用受到限制。本方法按照《工作场所空气中有毒物质检测方法研究规范》<sup>[2]</sup>的要求, 建立了玻璃纤维滤膜采样, 微波萃取洗脱, 吹氮浓缩, 高效液相色谱测定方法。该方法适用于工作场所空气中 3,4-苯并芘的现场监测。

## 1 实验方法

## 1.1 原理

空气中 3,4-苯并芘用玻璃纤维滤膜采样, 微波萃取洗脱, 吹氮浓缩后经 C<sub>18</sub>柱分离, 高效液相色谱荧光检测器进行检测, 以保留时间定性, 峰面积定量。

## 1.2 仪器

贝克曼 322 型高效液相色谱仪; Waters 2420 荧光检测器; 安捷伦 TC-C<sub>18</sub> 柱 4.6 mm × 150 mm; 5 μm; 上海新仪微波化学科技有限公司产 MDS-6 型微波消解萃取仪; 北京莱博科技有限公司 IBM-1 型氮吹仪; 空气采样器: 0 ~ 30 L/min; 微量注射器: 20 μL, 100 μL

## 1.3 试剂

环己烷 (上海国药)、无水乙醇 (广州新港), 分析纯无干扰色谱峰; 甲醇 (美国 Fisher), 进口色谱纯; 3,4-苯并芘 (德国 Dr. Ehrenstorfer)。

## 1.4 采样

在采样现场打开装好玻璃纤维滤膜的采样夹, 以 25 L/min 流量采集 15 min 的空气样品。采样后立即盖好采样盒, 置

于清洁容器内运输和保存, 样品在 4℃ 冰箱中可保存 7 d 以上。

## 1.5 分析步骤

1.5.1 仪器条件 荧光检测器: 激发波长为 365 nm, 发射波长为 405 nm; 柱温: 常温; 流动相: 甲醇/水 = 85:15; 进样 20 μL

1.5.2 对照实验 取 3 张未采过样的玻璃纤维滤膜作样品空白对照。

1.5.3 样品处理 将玻璃纤维滤膜小心移入 50 mL 微波消解罐中, 加入环己烷-乙醇 (V:V=1:1) 溶液 10 mL, 按仪器要求加盖, 放入六联体架中, 插入测温管置微波消解仪中, 选择微波萃取档, 将萃取温度升至 60℃ 保持 5 min, 萃取完毕取出六联体架, 冷却减压后将萃取液转入玻璃试管中, 用环己烷洗涤消解罐 3 次, 合并于萃取液中。将玻璃试管放入氮吹仪架上, 于 50℃ 水浴吹氮浓缩至 0.5 ~ 1 mL, 然后仔细地将浓缩液转移至 2 mL 容量瓶中, 用少许环己烷清洗玻璃试管数次, 合并清洗液至上述 2 mL 容量瓶中, 定容。取该溶液进样 20 μL

1.5.4 标准溶液配制 准确称量 10.0 mg 3,4-苯并芘, 溶于少量苯, 定量转移入 10 mL 容量瓶中, 并用苯稀释至刻度。得到 1000 μg/mL 的标准贮备液。取标准贮备液 1.0 mL 移入 10 mL 容量瓶中, 加甲醇至刻度, 混匀, 得到 100 μg/mL 的标准液。

1.5.5 标准曲线绘制 取 6 只 2 mL 容量瓶分别用标定过的微量注射器加入 0.5, 0.1, 0.2, 0.5, 0.8, 0 μL 浓度为 100 μg/mL 的 3,4-苯并芘标准溶液, 用环己烷定容至刻度, 制备成 0.025, 0.5, 1.0, 2.5, 4.0 μg/mL 标准系列。分别进样 20 μL 测定标准系列, 每种浓度重复 3 次, 测量保留时间及峰面积, 取峰面积的平均值, 以 3,4-苯并芘的浓度对峰面积作图, 绘制标准曲线。

## 2 结果与讨论

## 2.1 微波萃取温度的选择

取 18 张玻璃纤维滤膜, 分别涂渍 100 μg/mL 的 3,4-苯并芘 20 μL, 晾干并放置过夜。将上述滤膜分成 3 组, 每组 6 张, 按样品处理方法, 于 60℃、80℃、100℃ 微波萃取 10 min, 结果表明, 在上述 3 种温度下, 峰面积没有多大变化, 因此本法采用微波萃取温度为 60℃。

## 2.2 微波萃取时间的选择

取 18 张玻璃纤维滤膜, 分别涂渍 100 μg/mL 的 3,4-苯并芘 20 μL, 晾干并放置过夜。将上述滤膜分成 3 组, 每组 6 张,

收稿日期: 2008-03-24 修回日期: 2008-09-17

作者简介: 苏旭 (1952-), 男, 副主任技师, 从事卫生理化检验工作。

按样品处理方法, 于 60℃时微波萃取 5 10 15min 结果表明, 在上述 3种时间里, 峰面积基本一致, 在 5 min 时峰形更好, 因此本法采用微波萃取 5 min

### 2.3 洗脱溶剂的选择及洗脱效率

环己烷是 3,4-苯并芘的常用洗脱剂, 但它是非极性溶剂, 不能被微波加热, 不合作微波萃取溶剂。微波萃取常用溶剂有乙醇、丙酮、二氯甲烷、乙腈等。综合考虑, 我们选择乙醇-环己烷混合溶剂作为 3,4-苯并芘的微波萃取溶剂。

取 3组玻璃纤维滤膜, 每组 6张, 分别涂渍 100 μg/m<sup>2</sup> 的 3,4-苯并芘标准液 10 20 50 μL, 即每组滤膜加入量为 1.0 2.0 5.0 μg, 自然晾干, 放置过夜, 然后按样品处理步骤操作, 进样测定, 记录峰面积, 并与对应量的标准溶液峰面积相比较, 计算出洗脱效率和相对标准偏差 (RSD)。由表 1 可知低、中、高含量的洗脱效率均 > 95%。

表 1 不同 3,4-苯并芘含量的洗脱效率

加入量 (μg)	含量 (μg)						平均洗脱 效率 (%)	RSD (%)
1.0	0.98	1.00	0.94	0.96	1.01	0.90	96.5	4.0
2.0	1.87	2.04	1.97	1.90	1.84	1.82	95.4	4.4
5.0	4.72	4.87	4.79	4.80	4.73	4.76	95.6	1.2

### 2.4 样品稳定性实验

取 24张玻璃纤维滤膜分为 4组, 每组 6张, 涂渍 100 μg/L 的 3,4-苯并芘标准液 20 μL 后保存于 4℃冰箱中, 分别于第 1 3 5 7天取一组按本方法测定。根据保存天与第 1天测定值

之比值确定下降率和保存天数。结果表明第 7天下降率为 2.1%, 因此 4℃冷藏至少可保存 7 d

### 2.5 标准曲线线性、检出限和最低检出浓度

按照 1.5.5 制作标准系列, 每个点重复测定 3次, 观察线性范围, 计算检出限。结果线性范围为 0~4.0 μg/mL 标准曲线方程  $Y = bX + a = 703344.7X - 2892.1$ , 相关系数为 0.9999 检出限为 0.01 μg/mL 最低检出浓度为  $2.8 \times 10^{-5}$  mg/m<sup>3</sup> (以采集 375 L 空气计)。

### 2.6 应用实例

我们运用本法采集某铝业公司电解铝厂电解铝岗位和电极制作车间工作场所空气中的 90份样品进行测定, 结果电解铝岗位未检出 3,4-苯并芘, 电极制作车间工作场所低于  $1.0 \times 10^{-3}$  mg/m<sup>3</sup>, 与现场情况相符。

### 3 结论

实验结果表明, 采用微波萃取洗脱, 吹氮浓缩高效液相色谱法测定空气中 3,4-苯并芘, 洗脱效率高, 溶剂用量少, 操作时间短, 方法的线性范围、精密性、检出限等各项指标均能满足《工作场所空气中毒物检测方法的研究规范》的要求, 适合作为工作场所空气中 3,4-苯并芘的测定方法。

### 参考文献:

- [1] GBZ/T160.44-2004 工作场所空气中多环芳烃化合物测定方法 [9].
- [2] WS/T73-1996 工作场所空气中毒物检测方法研制规范 [9].

## 尿中铊的快速检测

Quick determination of thallium in urine

李惠玲, 马婧, 郝凤桐

LI Hui ling MA Jing HAO Feng tong

(首都医科大学附属北京朝阳医院职业病与中毒医学科, 北京 100020)

**摘要:** 用微波将尿样充分消解后, 利用原子吸收光谱仪测定尿中铊的含量。结果方法的测定下限为 1.38 μg/L, 样品加标回收率在 91.9%~99.0%之间。本方法能快速检测尿中铊的含量, 并节约试剂, 操作简单, 完全满足生物材料分析方法的研制准则 (尿样及血样) (WS/T68-1996) 的要求, 可作为尿铊的检测方法。

**关键词:** 微波消解; 尿铊; 石墨炉; 原子吸收

**中图分类号:** R446.12 Q614.373 **文献标识码:** B

**文章编号:** 1002-221X(2009)01-0065-03

由于铊化合物无色无味, 近年来, 铊盐投毒案件频频发生, 且隐匿性强, 误诊率高, 引起了医疗行业及社会的广泛关注。因此, 快速进行铊中毒筛查, 有利于快速诊断和治疗,

降低死亡率。铊的主要检测方法有有机溶剂萃光度法和电位溶出法<sup>[1]</sup>、原子吸收光谱法<sup>[2,3]</sup>、电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)<sup>[4,5]</sup>。但 ICP-MS 成本较高, 普及较困难, 近年来原子吸收光谱仪已为许多单位利用。由于铊在尿中受到的干扰因素较多, 传统尿液的前处理方法多采用湿消解法。本文采用微波消解法将尿中的干扰物质消除, 用石墨炉原子吸收法检测尿中铊含量。该方法简便、快速、结果满意, 适合职业接触人群的筛查及急性中毒患者的筛查, 为临床相关病例的确诊提供依据。

### 1 材料和方法

#### 1.1 原理

原子吸收光谱法是基于从光源发出的被测元素特征辐射通过原子蒸气时被其基态原子吸收, 由辐射的减弱程度测量元素含量的一种现代仪器分析方法。由于铊元素在波长 276.8 nm 下产生最大吸收, 本文将尿样进行消解后, 在 276.8 nm 波长下, 采用氘灯校正背景方式, 直接用石墨炉原子吸收光谱法测定铊含量。

收稿日期: 2008-04-01 修回日期: 2008-09-22

作者简介: 李惠玲 (1973-), 女, 主管检验师, 主要从事职业病与化学中毒的检验及研究工作。