

环形扩散管采集环境空气中气态多环芳烃的方法*

康晓伟^{1, 2} 张逸¹ 张晓山^{1* *} 李玉平²

(1 中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085; 2 北京理工大学, 北京, 100081)

摘 要 建立了环形扩散管采集环境空气中气态多环芳烃的方法, 采用平行实验分别比较了不同涂渍介质和不同吸附树脂对采样效率的影响. 结果表明, 利用正己烷作为涂渍介质、以 XAD-2 吸附树脂作为吸附剂涂渍的环形扩散管在二级串联使用的情况下, 目标化合物的采样效率在 92.21%—99.14% 之间, 采样效率的相对标准偏差在 0.18%—2.2% 之间, 采样效率高且稳定, 可满足不同环境下采样的要求. 在采样体积为 13.7 m³ 的情况下, 多环芳烃的检出限为 2.06 ng·m⁻³. 利用该方法对北京市城区环境空气中气态多环芳烃的浓度进行了测定, 春季和夏季气态多环芳烃的总浓度在 498.29—1054.66 ng·m⁻³ 之间, 其中二环和三环的芳烃占优势, 有一定量的四环芳烃, 但高环数芳烃基本无检出.

关键词 气态多环芳烃, 环形扩散管, 空气.

大气中气态多环芳烃 (PAHs) 的采样大都采用后置 PUF 泡沫塑料、树脂填充柱等方法. 然而, 这些方法不能避免气态多环芳烃在前置颗粒物采样膜上的吸附, 也不能避免颗粒物多环芳烃的挥发对后置气态多环芳烃采样的影响, 从而导致气态多环芳烃浓度测定的偏差. 环形扩散管采样方法能克服采样过程中气态与颗粒态的相互影响.

本文建立了采集环境空气中气态多环芳烃的环形扩散管方法, 以进行环境中气态与颗粒态多环芳烃的同步准确分离采样.

1 样品的采集与分析

采样装置由数段结构相同、涂覆了吸附树脂的环形扩散管 (环形扩散管由两个同心圆柱玻璃管制成, 管长 22 cm, 内管外径 33 mm, 管间距 1 mm, 内管外壁面为磨砂状) 串联而成. 环形扩散管竖直固定, 进气口向下并装有旋风分割头以防雨水、尘粒等落入管内, 管外包覆铝箔避光. 扩散管后依次连接干式气体表与抽气采样泵.

采样点位于北京市海淀区中国科学院生态环境研究中心通用实验楼楼顶, 距地面约 15 m, 距交通主干道约 150 m. 采样泵流量为 9.5 L·min⁻¹, 每次采样持续 24 h, 采样体积约为 13.7 m³. 采样期间日平均温度在 15.7—30.4℃ 之间, 相对湿度在 37.0%—76.5% 之间, 平均风速在 2.6—4.0 m·s⁻¹, 风向以东南风为主.

采样结束后, 每段环形扩散管分别密封, 于 4℃ 保存, 在 24 h 内进行萃取处理. 每段环形扩散管中加入 30 mL 环己烷并密封两端后于 48—50℃ 的水中超声萃取, 共萃取两次, 每次 15 min, 合并两次萃取液. 分析仪器为 DIONEX 公司的 SUMM II 高效液相色谱仪, 检测器为 PDA-100 二极管阵列检测器, 采用的 ODS 柱型号为 201T054 (250 mm × 4.6 mm, 5 μm, VYDAC 公司), 流动相 A 为水, B 为乙腈. 详见参考文献 [1].

2 实验空白与方法回收率

称取 1.000 g 已净化的吸附树脂置于锥形瓶中, 加入 60 mL 环己烷, 于 48—50℃ 的水浴中超声萃取 30 min, 过滤后, 用与样品同样的处理方法进行分析, 结果列于表 1. 由表 1 可知, XAD-2 及 XAD-4 两种吸附树脂的总多环芳烃空白在 1.483 到 2.316 μg·g⁻¹ 之间. Lentzen 等人认为, 空白树脂中各多环芳烃组分的可接受水平为 10 μg·g⁻¹[12], 本研究中树脂空白均低于该数值. 同时, 我们测定

了环形扩散管的空白值, 即将涂渍好的环形扩散管在室温下密封放置 24 h 后, 用与样品同样的处理方法进行分析(见表 1)。在采样体积为 13.7 m^3 时, 扩散管上因树脂本身产生的多环芳烃本底相当于 $0.26 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ (芘)到 $12.53 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ (萘)的多环芳烃浓度。以上数值相对于本环境大气中多环芳烃的浓度不足 1%^[3], 对实验结果不会造成显著影响。

表 1 吸附树脂的实验空白

Table 1 The laboratory blanks of adsorbent resins

PAHs	树脂空白浓度 / $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ($n=3$)		扩散管空白值 / ng ($n=3$)	
	XAD-2	XAD-4	XAD-2	XAD-4
萘	1.150	2.040	19.360	34.340
菲	0.087	0.037	5.410	2.300
荧蒹	0.086	0.069	4.860	3.900
芘	0.160	0.170	0.720	2.010

注: 其余多环芳烃均未检出。

取一定量的多环芳烃标准样品, 将其均匀地注入已涂渍树脂的环形扩散管, 在常温下密封放置 24 h 后用与样品同样处理方法进行分析, 以获取实验分析方法的回收率。实验重复进行 3 次, 结果列于表 2。由表 2 可知, 各种多环芳烃回收率在 92.58%—130.80% 之间, 相对标准偏差在 0.44%—6.60% 之间。在假定采样体积为 13.7 m^3 的情况下, 多环芳烃的检出限范围从 $0.03 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ (蒽)到 $0.31 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ (萘), 总多环芳烃检出限约为 $2.06 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

表 2 样品处理方法的回收率及检出限 ($n=3$)

Table 2 The average recovery limits of detection for PAHs analysis methods

PAHs	平均回收率 /%	相对标准偏差 /%	检出限 / $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$	PAHs	平均回收率 /%	相对标准偏差 /%	检出限 / $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$
萘	130.80	3.96	0.31	苯并(a)蒽	92.58	1.94	0.13
芘	101.46	1.88	0.18	蒽	98.22	1.96	0.07
芘	114.18	2.43	0.16	苯并(b)荧蒹	94.24	4.98	0.10
芘	107.20	4.66	0.11	苯并(k)荧蒹	100.00	0.44	0.10
菲	121.39	4.00	0.05	苯并(a)芘	98.09	0.60	0.14
蒽	92.80	1.33	0.03	二苯并(a,h)蒽	114.49	4.97	0.09
荧蒹	103.05	3.26	0.15	苯并(gh)芘	101.21	1.71	0.11
芘	99.20	6.60	0.24	茚并(1,2,3-cd)芘	97.70	3.84	0.10

3 环形扩散管采样效率与涂渍介质及吸附树脂的选择

当气体以层流状态通过环形扩散管时, 待测气体的分子将通过扩散并被采集在涂渍吸附剂的管壁上, 而颗粒物在管内无明显的扩散和沉积作用。根据 Possanzini 等人的推论^[4], 环形扩散管的吸附效率 E 为:

$$E = 1 - (C/C_0) = 1 - 0.82e^{-\frac{22.537DL}{4F} \times \frac{d_1 + d_2}{d_1 - d_2}} \quad (1)$$

式中, C_0 为进入管内的待测气体的浓度, C 为从管内流出的待测气体的浓度, D 为该气体的扩散系数 ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), L 为扩散管涂渍部分的长度 (cm), F 为气体流速 ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), d_1 和 d_2 分别为环形扩散管的外管内径和内管外径 (cm)。

从式 (1) 可知, 当采样气流呈层流状态通过环形扩散管时, 扩散管的吸附效率主要取决于扩散管的几何尺寸和采样流速。本研究中采用的扩散管气流速度为 $9-10 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 雷诺数在 185—206 范围内, 能保证采样过程中气流呈层流状态通过环形扩散管。根据式 (1), 待测气态物质在扩散管内的理论吸附效率接近 100%。但是实际采样过程中, 扩散管对目标化合物的吸附效率会有所不同, 因此, 我们采用多节扩散管串联的方式测定实际采样中扩散管对目标化合物的吸附效率。

该方法通过比较多段扩散管所采集的多环芳烃的量 (ng) 确定采样效率。在使用多段环形扩散管

串联进行采样时,按公式(2)计算第一支环形扩散管的采样效率 η_1 :

$$\eta_1 = \frac{D_1}{D_1 + D_2 + \dots + D_n} \times 100 \quad (2)$$

前两级环形扩散管的采样效率为 η_2 ,按如下公式计算:

$$\eta_2 = \frac{D_1 + D_2}{D_1 + D_2 + \dots + D_n} \times 100 \quad (3)$$

式中, D_1 为第一段环形扩散管采集的多环芳烃的量 (ng), D_2 为第二段环形扩散管采集的多环芳烃的量 (ng), ..., D_n 为第 n 段环形扩散管采集的多环芳烃的量 (ng).

在测定环形扩散管采样效率的试验中,我们最多将三段环形扩散管串联在一起进行采样,即 n 最大为 3.在实验过程中,第三段环形扩散管所采集的各个多环芳烃的量多数在分析方法检出限附近,因此,在以下讨论过程中第三段环形扩散管所采集的多环芳烃的量仅用于前两级环形扩散管的采样效率 η_1 和 η_2 的讨论,不用于采样浓度的讨论.

在实际采样过程中,偶有检出分子量大于 228 (苯并(a)蒽)的多环芳烃.但是由于检出次数和种类很少且浓度很低(接近检出限),为了便于讨论,我们对这一部分的数据未在文章内进行分析.这一情况与已有的相关研究相符^[3-5],即高分子量的多环芳烃很少存在于气态中.

3.1 涂渍溶液对环形扩散管采样效率的影响

在已有的研究中^[4,6],不同学者分别使用了正己烷和环己烷作为涂渍吸附树脂的介质,我们首先用这两种试剂对采样效率的影响进行了比较,以确定本研究的涂渍介质.分别使用环己烷和正己烷作为介质涂渍环形扩散管(吸附树脂暂选择为 XAD-2).采样时使用一组正己烷涂渍的环形扩散管和一组环己烷涂渍的环形扩散管,同时采集环境空气中的气态多环芳烃,共进行 3次,平均采样效率列于表 3.这两种试剂对采样效率 η_1 和 η_2 都没有显著影响 ($P_1 = 0.82$ $P_T = 0.86$ $n = 3$).但是在对采样得到的绝对浓度进行比较时,发现两种涂渍介质有一定差异:正己烷涂渍的环形扩散管比环己烷涂渍的环形扩散管浓度平均高 12.51%.因此,我们确定使用正己烷作为介质涂渍的环形扩散管.

表 3 不同涂渍溶液采样效率的比较 ($n = 3$)

Table 3 The comparison of PAHs collection efficiency with different reagents

PAHs	平均 η_1 %				平均 η_2 %			
	环己烷	RSD %	正己烷	RSD %	环己烷	RSD %	正己烷	RSD %
萘	70.69	11.55	69.69	16.52	88.65	7.33	87.34	10.87
萘烯	79.26	9.34	78.43	3.90	94.31	3.73	94.30	1.88
芴	78.30	8.55	75.19	2.82	93.88	4.12	92.39	1.47
芴	92.07	3.38	90.27	0.87	99.24	0.54	98.96	0.18
菲	88.55	3.39	90.85	5.02	98.46	0.80	98.91	1.07
蒽	84.53	7.22	82.40	6.82	96.89	2.57	96.07	2.35
荧蒽	88.81	3.64	91.47	2.29	98.52	0.83	99.17	0.42
芘	87.53	10.03	86.49	8.44	97.55	3.24	97.45	2.21
总多环芳烃	79.33	10.12	79.97	9.23	94.24	4.95	94.68	4.32

3.2 吸附树脂对环形扩散管采样效率的影响

XAD-2和 XAD-4吸附树脂均可以涂覆于环形扩散管中采集半挥发性有机物^[5,7],我们对两种树脂采集气态多环芳烃的效果进行了比较.依照前一步的结果,以正己烷作为介质,分别使用 XAD-2和 XAD-4吸附树脂涂渍环形扩散管.采样时使用一组涂渍 XAD-2吸附树脂的环形扩散管和一组涂渍 XAD-4吸附树脂的环形扩散管,同时采集环境空气中的气态多环芳烃,共进行 3次,平均采样效率列于表 4. T检验结果显示这两种吸附树脂对 PAHs的采样效率 η_1 和 η_2 没有显著影响 ($P_1 = 0.78$ $P_T = 0.73$ $n = 3$),而就采样得到的绝对浓度而言, XAD-2吸附树脂涂渍的环形扩散管比 XAD-4吸附树脂涂渍的环形扩散管浓度平均高 15.23%.因此,确定使用 XAD-2作为吸附剂涂渍环形扩散管.

表 4 不同吸附树脂采样效率比较 ($n = 3$)

Table 4 The comparison of PAHs collection efficiency with different XAD resins

PAHs	平均 η_1 /%				平均 η_2 /%			
	XAD-2	RSD /%	XAD-4	RSD /%	XAD-2	RSD /%	XAD-4	RSD /%
萘	74.97	3.52	82.26	6.63	92.21	1.94	96.03	2.28
蒽	89.75	7.06	94.01	3.58	98.50	1.59	99.53	0.52
芘	81.58	1.50	76.56	5.63	95.99	0.59	93.11	2.70
苊	92.80	6.57	93.92	5.26	99.14	1.25	99.42	0.65
菲	89.65	1.06	89.26	0.73	98.81	0.23	98.72	0.16
蒽	92.28	9.75	93.42	5.71	98.67	2.20	99.31	0.98
荧蒽	88.73	5.90	88.17	7.03	98.35	1.31	98.10	1.63
芘	83.78	2.76	84.68	2.93	96.90	0.94	97.24	0.90
总多环芳烃	86.69	1.05	87.79	0.59	97.32	0.18	97.68	0.16

通过上述实验结果可知, 以正己烷为介质、XAD-2吸附树脂为吸附剂涂渍的环形扩散管在二级串联使用的情况下, 对大气中气态 16种多环芳烃的采集效率在 92% 以上, 与国外相关研究处于同一水平^[5-6], 这说明该采样方法的采集效率可靠. 不同采样日期的采样效率的相对标准偏差在 0.18%—2.20% 之间, 说明该采样方法的采样效率稳定, 环境空气中目标物质的浓度及各种天气条件不会对其产生明显的影响. 因此, 本文所建立的使用正己烷为介质、XAD-2吸附树脂为吸附剂涂渍的环形扩散管, 在二级串联采集环境空气中气态 16种多环芳烃的方法是可靠而稳定的, 适于采集不同自然环境中的气态多环芳烃.

4 实际采样

于 2005年 4月至 8月期间, 用上述环形扩散管采样方法对春季和夏季北京市城区环境空气中气态多环芳烃的浓度进行了采集测定, 多环芳烃的浓度分布情况见表 5. 与文献报道^[8]中北京市相同季节颗粒态多环芳烃浓度相比, 气态多环芳烃的浓度明显较高; 但是从多环芳烃的组成上看, 对人体健康危害较大的高环数大分子量的多环芳烃少有检出. 气态优势多环芳烃为菲 (32.90%) 和萘 (20.58%), 这与黄业茹等人于 1999年对东京等城市的研究相类似^[9].

表 5 大气中气态 PAHs 各组分浓度 ($\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$)

Table 5 The concentration of gas-phase PAHs compounds in air

PAHs	平均值	最小值	最大值	PAHs	平均值	最小值	最大值
萘	138.23 ± 36.94	89.12	184.68	蒽	8.75 ± 3.22	4.75	12.18
蒽	6.65 ± 2.35	4.37	10.29	荧蒽	102.15 ± 52.83	25.98	168.85
芘	89.29 ± 37.36	60.21	139.22	芘	39.31 ± 25.55	15.32	82.93
苊	66.25 ± 26.72	38.20	111.06	总多环芳烃	671.61 ± 203.08	498.29	1054.66
菲	220.98 ± 97.48	96.53	371.81				

注: 苯并(a)蒽、蒽及五环和六环芳烃未检出.

综上所述, 以正己烷为介质、XAD-2吸附树脂为吸附剂涂渍的环形扩散管, 采集环境空气中气态 16种多环芳烃的采样方法, 两级采样效率达到 97% 以上, 不同采样日期采样效率的相对标准偏差小于 2.2%, 说明使用该采样方法采集环境空气中的气态多环芳烃是稳定可靠的. 在假定采样体积为 13.7 m^{-3} 的情况下, 多环芳烃的检出限范围从 $0.03 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ (蒽) 到 $0.31 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ (萘), 总多环芳烃检出限为 $2.06 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$.

用该方法对 2005年春季和夏季北京市城区环境空气中气态多环芳烃进行监测, 浓度在 498.29 — $1054.66 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 之间, 平均浓度为 $671.61 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 远高于相同季节北京市颗粒物多环芳烃的浓度. 气态多环芳烃的主要成分为菲和萘, 分子量大于 228(苯并(a)蒽)的多环芳烃均未检出.

参 考 文 献

- [1] 张逸, 陈永桥, 张晓山等. 北京市不同区域采暖期大气颗粒物中多环芳烃的分布特征. 环境化学, 2004, **23** (6) : 681—685
- [2] Lentzen D E, Wagoner D E, Ester E D et al, IERLRTP Procedures Manual Level 1 Environmental Assessment 2nd ed EPA Report No. 600/7-78-201, 1978
- [3] 朗畅, 刘娅园, 吴水平等. 北京大学非采暖期室内空气中的气态多环芳烃. 环境科学学报, 2004, **24** (4) : 655—660
- [4] Possanzini M, Pab V D, G i l i u c c i P et al, Determination of Phase-D istributed PAH in Rome Ambient Air by Denuder/GC-MS Method *Atmospheric Environment*, 2004, **38B**(1727) 1734
- [5] Gundel L A, Lee V C, Kariwasan R P M et al, Direct Determination of the Phase D distributions of Sem 2volatile Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Annular Denuders *Atmospheric Environment*, 1995, **29B**(1719) 1733
- [6] Peters A J, Lane D A, Gundel L A et al, A Comparison of High Volume and Diffusion Denuder Samplers for Measuring Semivolatile Organic Compounds in the Atmosphere *Environmental Science and Technology*, 2000, **34B**(5001) 5006
- [7] Kaupp H, Umlauf G, Atmospheric Gas-Particle Partitioning of Organic Compounds: Comparison of Sampling Methods *Atmospheric Environment*, 1992, **26B** 2259) 2267
- [8] 曾凡刚, 王关玉, 田建平, 北京市部分地区大气气溶胶中多环芳烃污染特征及污染源探讨. 环境科学学报, 2002, **22** (3) B 284) 288
- [9] 黄业茹, 狄一安, 施钧慧等, 北京、东京、筑波大气中有机污染物组成研究. 环境科学研究, 2001, **14** (1) B 4) 8

ANNULAR DENUDER METHOD FOR SAMPLING AIRBORNE GAS-PHASE POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS

KANG Xiaoli^{1, 2} ZHANG Yi¹ ZHANG Xiaoshan¹ LI Yuzheng²

(1 Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

2 Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

ABSTRACT

The gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were trapped using annular denuder coated with XAD22 resin that was applied from a hexane slurry. The effect of different reagents and XAD resins on PAHs collection efficiency was discussed through parallel experiments. Data showed the collection efficiency was above 96% and relative standard deviation less than 21%. The limits of detection of 16 PAHs was 2106 ng# m⁻³ when sampling volume up to 1317m³. The gas-phase PAHs in air sampled in downtown Beijing were determined. Results showed total PAHs concentration ranged from 498129 to 1054166 ng# m⁻³ during spring and autumn. In total gaseous PAHs contents, the most abundant compounds were 22 and 32-ring PAHs, and some 42-ring PAHs were also detected. Congeners with more than high rings were not detected.

Keywords gaseous PAHs, annular denuder, air