

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2021041603

谢丹平, 赵波, 黎玉清, 等. 甲酸酸化结合气相色谱-三重四极杆串联质谱检测复杂废气中的多环芳烃[J]. 环境化学, 2022, 41(8): 2655-2661.

XIE Danping, ZHAO Bo, LI Yuqing, et al. Detection of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in complex exhaust gases by formic acid combined with gas chromatography-trimetric quadrupole tandem mass spectrometry[J]. Environmental Chemistry, 2022, 41 (8): 2655-2661.

甲酸酸化结合气相色谱-三重四极杆串联质谱检测 复杂废气中的多环芳烃*

谢丹平 赵波** 黎玉清 李彦希 丁紫荣 金梦 闫雅楠

(生态环境部华南环境科学研究所, 广州, 510655)

摘要 针对基质干扰效应明显的复杂废气样品中多环芳烃的检测, 本研究使用甲酸对浓缩后的样品(溶剂体系为正己烷)进行处理, 静置样品并去除甲酸层后, 采用气相色谱-三重四极杆串联质谱(多反应监测扫描模式)进行检测. 结果表明, 同传统的净化和检测方法相比, 本文采用的方法显著提高了目标物尤其是苯并(a)芘的色谱峰响应, 减少了干扰峰, 提高了提取内标的回收率(由<10%提高到69.7%—110%). 利用该方法检测实际废气样品的方法有效性结果为, 提取内标回收率为69.7%—110%, 加标回收率为82.5%—92.1%, 平行样品的相对标准偏差为1.11%—8.85%. 该方法选择性好、精密度和准确度高、操作简便易于推广应用, 能够满足复杂废气样品中多环芳烃的检测要求.

关键词 复杂样品, 多环芳烃, 基质干扰, 甲酸, 气相色谱-三重四极杆串联质谱.

Detection of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in complex exhaust gases by formic acid combined with gas chromatography-trimetric quadrupole tandem mass spectrometry

XIE Danping ZHAO Bo** LI Yuqing LI Yanxi

DING Zirong JIN Meng YAN Yanan

(South China Institute of Environmental Science, Ministry of Ecology and Environmental, Guangzhou, 510655, China)

Abstract In order to detect polycyclic aromatic hydrocarbons in complex waste gas samples with obvious matrix interference effect, formic acid was used to vortex the concentrated samples (the solvent system is *n*-hexane). Gas chromatography-triple quadrupole series mass spectrometry (multi-reaction monitoring scanning mode) was used to detect. Compared with the traditional purification and detection methods, the chromatographic peak response of the target compound, especially benzo(a) pyrene, was significantly improved, the interference peak was reduced, and the recovery rates of the extracted internal standards were improved. The results show that the recovery rates of internal standard was 69.7%—110%, the recovery rate was 82.5%—92.1%, and the relative standard deviation of parallel sample was 1.11%—8.85%. The method had good selectivity, high precision and accuracy, easy operation and easy application, and could meet the requirements of polycyclic aromatic hydrocarbons detection in complex waste gas samples.

2021年4月16日收稿(Received: April 16, 2021).

* 国家重点研发计划项目(2018YFC1801602)资助.

Supported by the National Key Research and Development Project of China (2018YFC1801602).

** 通信联系人 Corresponding author, E-mail: zhaobo@scies.org

Keywords complex sample, PAHs, matrix interference, formic acid, GC-MS/MS.

环境中多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)污染历来是学术界关注的焦点,其中工业燃烧排放的废气是环境中 PAHs 的重要污染源^[1-4]. 同环境空气样品相比,废气样品的基质更复杂,干扰物质更多,对检测结果准确性的影响更大. 常规净化手段(比如硅胶-氧化铝层析柱、佛罗里硅土固相萃取小柱等)或者检测仪器(比如气相色谱-质谱法),在处理复杂废气样品时,都可能遇到困难. 而新的 PAHs 净化方法,比如分子印迹固相萃取^[5-7]、纸喷雾电离^[8]、基质固相分散等^[9-10],则因成本高昂而难以普及. 并且,学术界极少有报道研究复杂环境样品中,多环芳烃或其它持久性有机污染物检测干扰去除的研究.

本研究在分析某电子垃圾焚烧厂排放废气中的 PAHs 时,发现存在色谱峰干扰多、提取内标回收率不正常的基质干扰效应. 通过对各种前处理方法和检测方法的比较,建立了甲酸酸化结合气相色谱-三重四极杆串联质谱法处理复杂废气样品中 PAHs 的方法,该方法操作简便,可有效去除样品的基质效应,实际样品检测结果的精密度和准确度高,适合复杂废气样品中 PAHs 的检测.

1 实验部分(Experimental section)

1.1 仪器、试剂与材料

气相色谱(Agilent 6890)-三重四极杆串联质谱(Waters Micromass Quattro)、气相色谱(Trace 1310)-三重四极杆串联质谱(TSQ 8000 Evo)、配备 RESTEK-XLB 色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm); 16 种 PAHs 混合标准样品、5 种氘代 PAHs 混合标准样品与氘代芘,均购自 Accustandard(美国);农残级有机溶剂正己烷、二氯甲烷与丙酮购自 Honeywell(美国),硅胶、中性氧化铝、XAD2 树脂购自 Sigma(美国),0.4 石英滤膜购自 Whatman,佛罗里硅土固相萃取小柱购自安谱,HPLC 级甲酸购自 DiKMA(美国).

1.2 样品采集

废气样品采集自某电子垃圾焚烧处理厂的烟囱,采集方法参照《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(HJ 646—2013)》,使用二噁英自动等速废气采样系统采集废气中的 PAHs,样品采集时间为 2 h,标干采样体积约 2 m³. 采用石英滤筒收集颗粒物,采用 20 g 树脂 XAD2 收集气溶胶. 样品采集后于 4 °C 下避光保存,并在 48 h 内送回实验室,-20 °C 低温保存直至样品前处理. 每批次样品同步检测全程序空白和运输空白.

1.3 样品分析

1.3.1 废气样品的前处理与仪器分析

用索氏抽提方法萃取样品中的 PAHs,添加回收率指示物(5 种氘代多环芳烃的混标)后,使用正己烷+二氯甲烷(1+1)作为萃取溶剂,萃取时间为 24 h. 萃取完成后,采用旋转蒸发作为初步浓缩的方法,浓缩样品至 1 mL 左右,然后使用正己烷将样品复溶至 4 mL,取 1 mL 样品进行净化,其余 3 mL 样品作为备份样品保留. 作为质控样品的基质加标与实验室平行样品,则另取 1 mL 进行分析. 使用硅胶-氧化铝柱层析和佛罗里硅土固相萃取净化,净化后的样品经旋转蒸发浓缩后,用柔和氮气吹至约 0.2 mL,添加进样内标(氘代芘),上机待测. 采用气相色谱-三重四极杆串联质谱作为检测仪器,使用选择离子扫描(SIM)和多反应监测扫描(MRM)两种扫描方式分别进行检测,仪器条件参照文献中的报道^[11-13]. 样品的定量方法参照 EPA Method 8000,采用提取内标法定量,即通过五种氘代 PAHs 的回收率,对 16 种 PAHs 目标物的检测结果进行校准,使其更接近样品萃取前的真实浓度.

1.3.2 复杂废气样品的进一步处理

对于仪器分析中发现的基质效应明显的样品,采用直接稀释法或甲酸酸化法作为进一步的净化方法,具体流程如下,(1)直接稀释法:取基质效应明显的样品(溶剂体系为正己烷,体积为 0.2 mL 左右)0.1 mL,添加 0.9 mL 的正己烷,重新上机并使用三重四极杆串联质谱的 MRM 模式检测,提取内标法定量.(2)甲酸酸化法:往基质效应明显的样品废气样品(溶剂体系为正己烷,体积为 0.2 mL 左右)中,加

入 0.5 mL 的甲酸, 使用涡旋混匀器涡旋 1 min 左右, 静止 10 min, 待样品明显分层后, 取上层的正己烷溶液, 使用三重四极杆串联质谱的 MRM 模式检测, 提取内标法定量。

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 复杂废气样品基质效应的表现

按照 1.3.1 部分的实验方法分析废气样品中的 PAHs, 并使用 SIM 模式检测时, 多个废气样品存在明显的基质效应干扰, 主要表现为色谱峰附近有较多杂峰干扰, 色谱峰响应不高, 比如 D10-菲和菲的色谱峰, 色谱图详见图 1, 且提取内标 D10-菲的回收率普遍低于 10%。

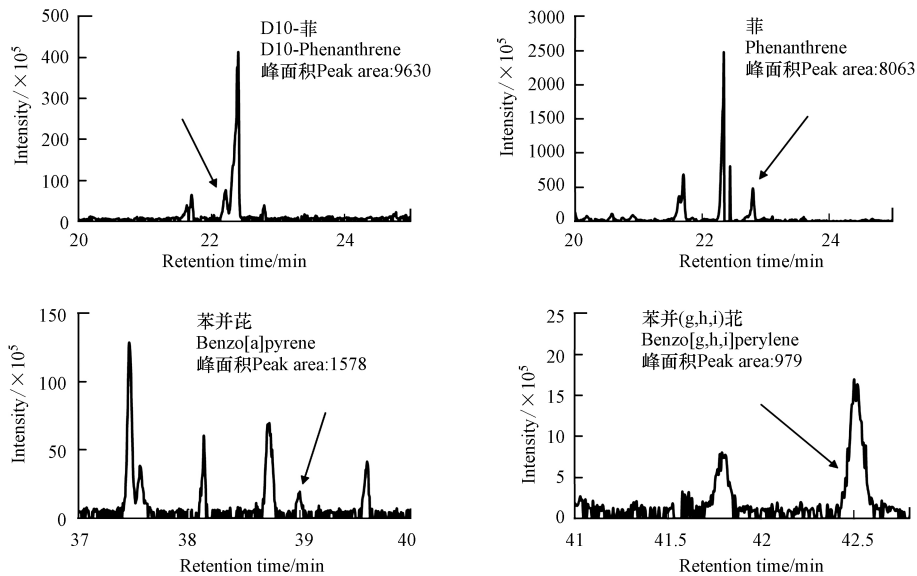


图 1 检测废气样品中 D10-菲、菲、苯并(a)芘和苯并(g,h,i)芘时的色谱图

Fig.1 Chromatograms of D10-phenanthrene, phenanthrene, benzo[a]pyrene and benzo[g,h,i]perylene in waste gas sample

PAHs 样品的净化通常采用硅胶、氧化铝和佛罗里硅土层析柱或固相萃取小柱, 对于含有脂肪类、色素类、腐植酸类杂质的样品(比如生物样品、土壤样品等), 还会使用凝胶渗透色谱柱去除大分子杂质。经试验表明, 均无法有效去除基质干扰问题, 提取内标的回收率也无明显改善。

采用全扫描的方法分析废气样品中的基质干扰物质, 在 D10-菲和菲的出峰时间附近, 检测到二苯甲酮、3,3-二苯基-2-丙烯酸等杂环类芳香烃干扰物质, 质谱图见图 2, NIST 谱库检索结果见图 3。

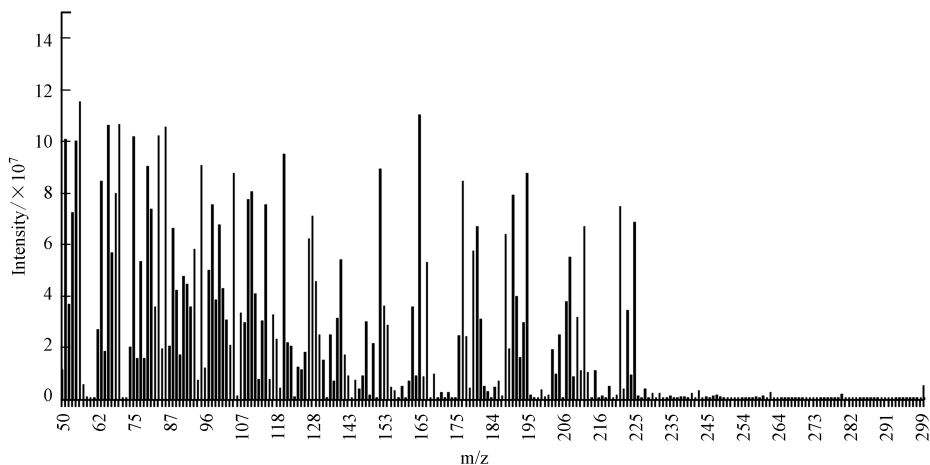


图 2 废气样品全扫描的质谱图

Fig.2 Full scan spectrum of exhaust gas samples

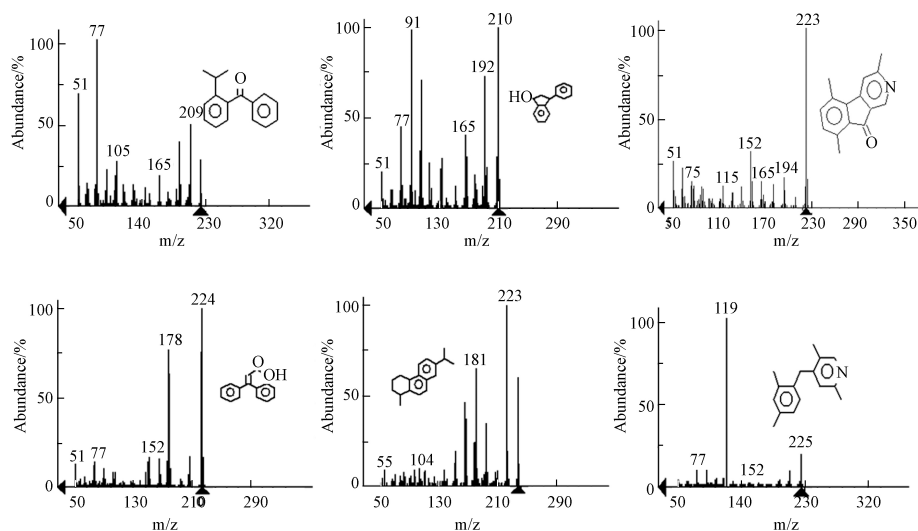


图3 NIST 谱库解析结果

Fig.3 Analysis of NIST Spectrum Library

2.2 仪器检测方法的优化

众多研究表明^[14-15], 三重四极杆串联质谱能够有效控制环境样品持久性有机污染物检测中的基质干扰, 提高样品检测的准确度与灵敏度, 因此本研究选择普通的气相色谱-三重四极杆串联质谱 (Agilent 6890-Waters Micromass Quattro) 和在离子源后端配置有 Z 型通道的新型气相色谱-三重四极杆串联质谱 (Trace 1310-TSQ 8000 Evo) 分别对复杂样品进行检测实验. 检测结果显示, 普通型的三重四极杆串联质谱对色谱峰响应改善的效果不明显 (图 4), 目标物色谱峰附近仍然有较多的干扰峰存在 (比如图 4 中的 D10-菲), 色谱峰响应无明显改善 (比如图 4 中的菲和苯并 (a) 芘), 且提取内标的回收率也无明显提高. 推测可能是二苯甲酮、3,3-二苯基-2-丙烯酸等杂环类芳香烃干扰物质很有可能产生同 PAHs 类似的碎片, 进而对三重四极杆串联质谱的检测产生干扰

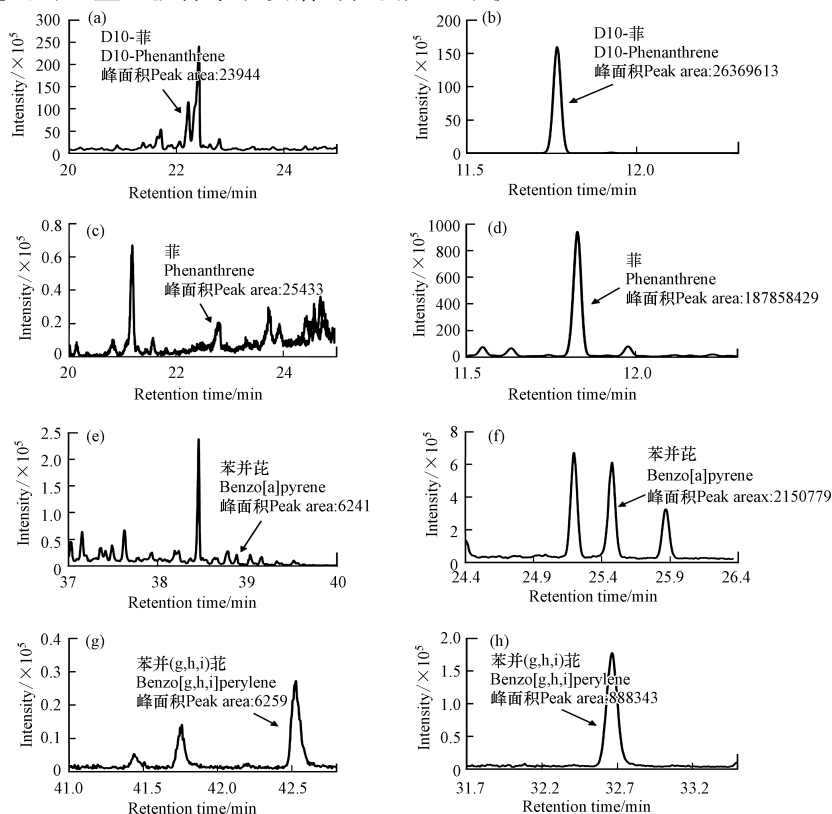


图4 普通串联质谱(左)与新型串联质谱(右)检测废气样品中D10-菲、菲、苯并(a)芘和苯并(g,h,i)芘时的色谱图

Fig.4 Chromatograms of D10-Phenanthrene, Phenanthrene, Benzo[a]pyrene and Benzo[g,h,i]perylene in waste gas sample by common MS-MS(left) and new MS-MS(right)

新型三重四极杆串联质谱的检测结果见图 4, 色谱图中的各种干扰峰得到有效去除(图 4 中 D10-菲附近未出现干扰峰), 且目标物色谱峰响应有明显改善(图 4 右中苯并(a) 芘的灵敏度比图 4 左提高 1 个数量级以上), 提取内标的回收率提高到 60% 以上. 可见, Z 型通道的设计可有效去除复杂废气样品检测中的基质干扰.

2.3 净化方法的优化

学术界对复杂环境样品中多环芳检测干扰去除的研究报道较少, Geiss 等^[6]报道了采用兰德热萃取(Randall hot extraction)结合分子印迹固相萃取的方法处理橡胶和塑料中的多环芳烃样品, 同传统的硅胶固相萃取法相比, 更有效去除了色谱图中的各类干扰物质, 尤其是邻苯二甲酸酯类. Paul Welling 等^[16]报道了检测高脂肪、高油脂类食品中 PAHs 时, 甲酸酸化是一种非常有效的净化手段, 并且该方法操作十分简便, 但是尚未见到该方法在环境样品检测中的研究.

本研究采用直接稀释和甲酸酸化两种简便的实验方法, 分别对复杂基质样品进行净化, 并采用三重四极杆串联质谱检测. 结果表明, 对提取内标 D10-菲、菲等目标物的检测, 直接稀释法可以有效去除基质干扰效应, D10-菲和菲的色谱峰附近干扰峰得到有效消除(图 5). 但对于高质量数的 PAHs 单体, 比如苯并(a) 芘和苯并(g,h,i) 芘等, 样品直接稀释后的色谱峰响应较低, 峰型不明显, 可能影响定量结果的准确性. 甲酸酸化处理后的废气样品, 低质量数与高质量数 PAHs 单体检测的基质效应均得到有效去除, 比如图 5 中甲酸酸化后的样品(图 f 和图 h)苯并(a) 芘和苯并(g,h,i) 芘的色谱峰型与响应, 均比稀释后样品(图 e 和图 g)有明显改善. 推测其原因, 可能是样品中大部分的杂环类芳香烃可以被甲酸氧化, 或者此类杂质在甲酸中的溶解度更高, 在涡旋过程中从正己烷相转移到了甲酸相中, 从而达到了净化效果.

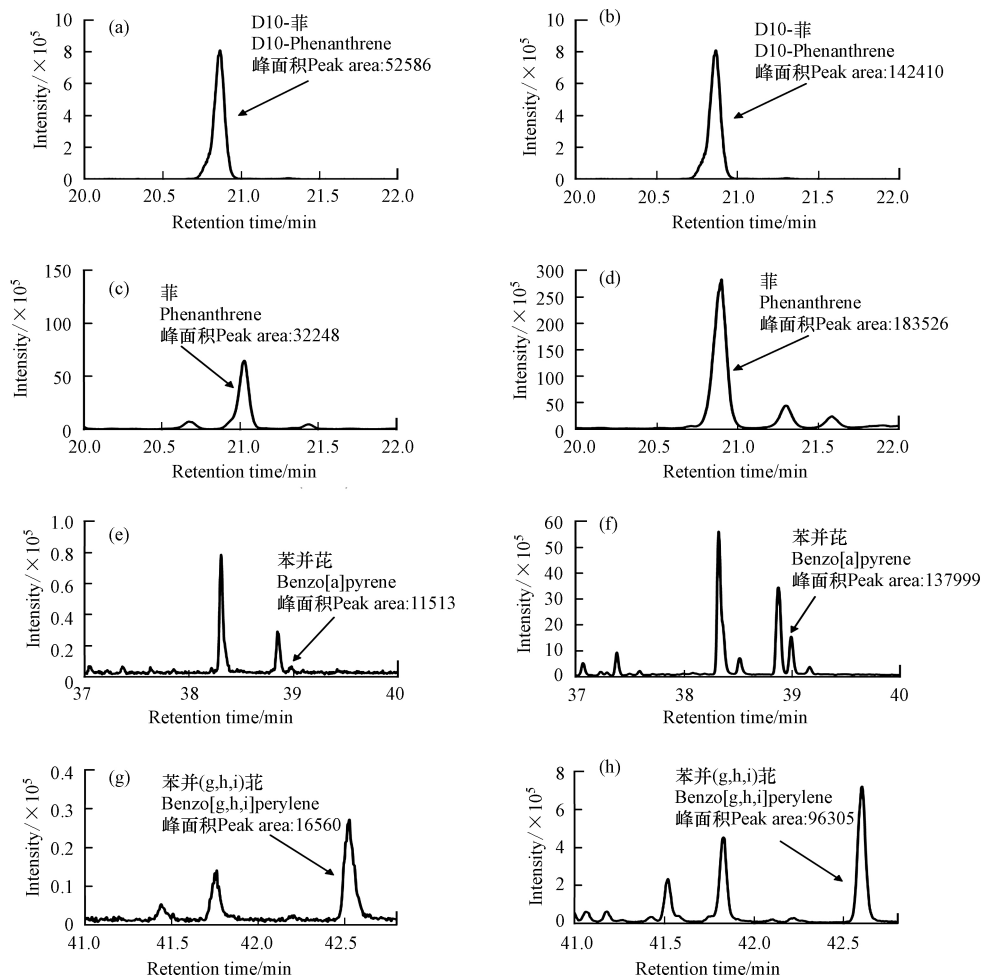


图 5 稀释后(a、c、e 和 g)与甲酸酸化后(b、d、f 和 h)废气样品中 D10-菲、菲、苯并(a) 芘和苯并(g,h,i) 芘时的色谱图
 Fig.5 Chromatograms of D10-Phenanthrene, Phenanthrene, Benzo[a]pyrene and Benzo[g,h,i]perylene in waste gas sample after dilution (a, c, e and g) and acidification (b, d, f and h)

2.4 实际样品检测的方法有效性结果

判断样品净化效果,除了考察色谱图外,方法的有效性结果,包括提取内标的回收率,方法的精密度与准确度等,也是重要的评判标准.比如 Geiss 等^[6]研究使用分子印迹固相萃取法净化橡胶与塑料样品中的 8 种 PAHs 时,虽然有效去除了邻苯二甲酸酯类干扰物质,但是苯并(a)蒽和苯并(j)荧蒽的回收率范围偏低,结果分别为 59% 和 51%,表明这种新净化方法在处理复杂环境样品时存在固有的缺陷.

本研究使用甲酸酸化结合串联质谱检测,对所有采集到的 104 个电子垃圾焚烧厂废气样品进行检测分析,方法有效性结果如下:(1)检出限:以 10 倍信噪比结果作为样品的中 PAHs 的检出限,16 种 PAHs 的方法检出限结果为 0.04—3.16 ng,取样量为 3 m³ 时,检出限为 0.01—1.05 ng·m⁻³;检出限最低的单体为荧蒽,最高的单体为萘.(2)提取内标回收率:所有 104 个烟气样品中,5 种氘代 PAHs 的提取内标回收率范围为 69.7%—110%.(3)基质加标样品回收率:共进行 6 个基质加标样品的检测,16 种 PAHs 的加标回收率范围为 82.5%—92.1%.(4)实验室平行样品,共进行 6 对样品的实验室平行检测,其相对标准偏差范围为 1.11%—8.85%.

以两个复杂废气样品的检测结果为例,分别采用普通串联质谱检测、新型串联质谱检测、稀释进样+普通串联质谱检测和甲酸酸化处理+普通串联质谱检测等方法进行检测,检测定量结果见表 1.

表 1 采用不同净化处理和检测方法的复杂废气样品检测结果

Table 1 Test results of samples purified by different treatment and detection methods

	Sample-1				Sample-2			
	普通串联 质谱 Normal MS-MS	新型串联 质谱 New MS-MS	稀释进样+ 普通串联 质谱 Dilution + normal MS-MS	甲酸酸化+ 普通串联 质谱 Acidification + normal MS-MS	普通串联 质谱 Normal MS-MS	新型串联 质谱 New MS-MS	稀释进样+ 普通串联 质谱 Dilution + normal MS-MS	甲酸酸化+ 普通串联 质谱 Acidification + normal MS-MS
Phe / (ng·m ⁻³)	1080	1648	1314	1593	3197	2579	2875	2563
Ant / (ng·m ⁻³)	45.4	152	95.4	130	565	239	321	201
BaP / (ng·m ⁻³)	1.40	19.2	1.40	16.0	2.30	33.1	4.00	27.0
IcdP / (ng·m ⁻³)	N.D.	10.7	N.D.	10.1	N.D.	15.2	N.D.	14.1
DahA / (ng·m ⁻³)	N.D.	5.36	N.D.	4.10	N.D.	4.02	N.D.	5.04
BghiP / (ng·m ⁻³)	N.D.	23.6	N.D.	19.2	N.D.	48.8	N.D.	57.7
D10-Phe / %	1.50	109	54.8	107	0.600	105	48.5	85.7
D12-Per / %	2.50	84.8	54.1	105	4.80	94.1	57.8	74.1

注: N.D. 表示未检出. N.D.: Not detected.

采用柱层析或固相萃取净化,并使用普通三重四极杆串联质谱检测样品时,提取内标回收率不足 5%,表明提取内标的检测受到样品基质效应的干扰;稀释进样检测的提取内标回收率可以提高到 50% 左右,基质效应得到一定程度去除.但对于高质量数的多环芳烃单体,比如二苯并(ah)蒽和苯并(g,h,i)芘等,这两种方法检测获得的色谱峰响应均较差,导致检测结果低于检出限.采用新型串联质谱和甲酸酸化+普通串联质谱两种方法检测样品时,提取内标的回收率接近 100%,高质量数多环芳烃单体有效检出,并且两种方法检测多环芳烃的结果也非常接近,证明两种方法在抑制基质效应,排除干扰方面,均有较为理想的效果.

3 结论(Conclusion)

本文对复杂废气样品 PAHs 检测基质效应的去除进行了研究,比较分析不同净化手段和仪器检测方法对检测结果的影响,表明甲酸酸化结合气相色谱-三重四极杆串联质谱能有效去除各种 PAHs 单体检测时的基质效应,不仅可改善目标物色谱峰型与色谱响应,也提高了提取内标的回收率与定量结果的准确性.对实际样品检测的方法有效性结果表明,该方法具有精密度(1.11%—8.85%)和准确度(82.5%—92.1%)高的优点,适用于复杂废气样品 PAHs 检测时基质干扰效应的去除.

参考文献 (References)

- [1] 袁晶晶, 笄春年, 王儒威, 等. 淮南燃煤电厂烟气中颗粒相和气相中多环芳烃的赋存特征 [J]. *环境化学*, 2018, 37(6): 1382-1390.
YUAN J J, DA C N, WANG R W, et al. Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in PM10-and gaseous phases of flue gases emitted from Huainan coal-fired power plant [J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 37(6): 1382-1390(in Chinese).
- [2] 倪秀峰, 王儒威, 王继忠, 等. 燃煤电厂排放PAHs的气粒分配机制和排放通量 [J]. *中国环境科学*, 2021, 41(1): 49-55.
NI X F, WANG R W, WANG J Z, et al. Studies on the gas-particle partitioning mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) and emission amount from coal-fired power plants [J]. *China Environmental Science*, 2021, 41(1): 49-55(in Chinese).
- [3] COLOM-DÍAZ J M, ALZUETA M U, FERNANDES U, et al. Emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons during biomass combustion in a drop tube furnace [J]. *Fuel*, 2017, 207: 790-800.
- [4] HSU W T, LIU M C, HUNG P C, et al. PAH emissions from coal combustion and waste incineration [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 318: 32-40.
- [5] 李成, 张雪娜, 师耀龙, 等. 分子印迹固相萃取-气相色谱/质谱联用法测定污泥中多环芳烃 [J]. *环境化学*, 2017, 36(1): 190-197.
LI C, ZHANG X N, SHI Y L, et al. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sludge by molecular imprinting solid phase extraction and gas chromatography / mass spectrometry [J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(1): 190-197(in Chinese).
- [6] GEISS O, SENALDI C, BIANCHI I, et al. A fast and selective method for the determination of 8 carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in rubber and plastic materials [J]. *Journal of Chromatography A*, 2018, 1566: 13-22.
- [7] 彭姚珊, 李永利, 陈鹰, 等. 气相色谱-同位素稀释质谱法测定肉中多环芳烃含量 [J]. *食品科学*, 2019, 40(12): 321-325.
PENG Y S, LI Y L, CHEN Y, et al. Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in meat samples by gas chromatography-isotope dilution mass spectrometry approach [J]. *Food Science*, 2019, 40(12): 321-325(in Chinese).
- [8] 王霄, 刘艳, 曹艳萍, 等. 基于复杂样品分析的纸喷雾电离技术研究进展 [J]. *分析试验室*, 2019, 38(9): 1121-1127.
WANG X, LIU Y, CAO Y P, et al. Paper spray analysis: The recent insights into its developments and applications [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2019, 38(9): 1121-1127(in Chinese).
- [9] 王伟. 基质固相分散-快速溶剂萃取-GC/MS法同时测定土壤中有機氯农药和多环芳烃 [J]. *中国环境监测*, 2019, 35(1): 135-141.
WANG W. Simultaneous determination of organochlorine pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in soil by matrix solid-phase dispersion-accelerated solvent extraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2019, 35(1): 135-141(in Chinese).
- [10] LI Y, ZHANG L N, WU L J, et al. Purification and enrichment of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples by column clean-up coupled with continuous flow single drop microextraction [J]. *Journal of Chromatography A*, 2018, 1567: 81-89.
- [11] 赵波, 黎玉清, 张素坤, 等. 气相色谱-三重四极杆串联质谱法检测环境空气中的多环芳烃 [J]. *色谱*, 2014, 32(9): 960-966.
ZHAO B, LI Y Q, ZHANG S K, et al. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in air samples by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2014, 32(9): 960-966(in Chinese).
- [12] 宋晓娟, 李海燕, 尹明明, 等. 快速溶剂萃取-气相色谱-串联质谱法分析海洋沉积物中16种多环芳烃 [J]. *色谱*, 2018, 36(1): 51-58.
SONG X J, LI H Y, YIN M M, et al. Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments by gas chromatography-tandem mass spectrometry with accelerated solvent extraction [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2018, 36(1): 51-58(in Chinese).
- [13] 马英歌, 孙谦, 景盛翱, 等. 超声萃取结合气相色谱-三重四极杆质谱联用法测定PM_{2.5}大气污染物中多环芳烃含量 [J]. *环境化学*, 2015, 34(12): 2327-2329.
MA Y G, SUN Q, JING S A, et al. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in PM_{2.5} air pollutants by ultrasonic extraction combined with gas chromatography [J]. *Environmental Chemistry*, 2015, 34(12): 2327-2329(in Chinese).
- [14] 刘星, 孙禾琳, 蒋培宇, 等. 加速溶剂萃取-同位素内标-气相色谱-三重四极杆质谱仪检测海洋沉积物中28种多氯联苯 [J]. *环境化学*, 2020, 39(7): 2029-2033.
LIU X, SUN H L, JIANG P Y, et al. Determination of 28 polychlorinated biphenyls in marine sediment by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry with accelerated solvent extraction couple to isotope internal standard method [J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(7): 2029-2033(in Chinese).
- [15] 孙慧中, 王璞, 田菲菲, 等. 气相色谱/三重四极杆质谱法测定环境样品中二噁英 [J]. *环境化学*, 2017, 36(7): 1688-1691.
SUN H Z, WANG P, TIAN F F, et al. Determination of PCDD/Fs in environmental samples using gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(7): 1688-1691(in Chinese).
- [16] WELLING P, KAANDORP B. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in edible vegetable oils by liquid chromatography and programmed fluorescence detection. Comparison of caffeine complexation and XAD-2 chromatography sample clean-up [J]. *Zeitschrift Für Lebensmittel-Untersuchung Und Forschung*, 1986, 183(2): 111-115.