

加速溶剂萃取/气相色谱-三重四极杆质谱法测定 大气中苯并三唑类紫外吸收剂

刘梦^{1,2,3}, 杜涛¹, 刘金林^{2,3}, 刘承友^{2,3}, 唐晗昱^{2,3},
张利飞^{2,3}, 张炅^{2,3*}

(1. 陕西省环境介质痕量污染物监测预警重点实验室, 陕西 西安 710054; 2. 国家环境分析测试中心, 北京 100029; 3. 生态环境部二噁英污染控制重点实验室, 北京 100029)

摘要: 该研究建立了一种灵敏、可靠、可同时测定大气中颗粒相与气相苯并三唑类紫外吸收剂(BUVs)的监测方法, 目标组分包括UV-320、UV-326、UV-327和UV-328四种常见BUVs。使用大流量空气采样器, 分别用石英滤膜、聚氨酯泡沫/XAD-2树脂采集颗粒相和气相样品。样品经加速溶剂提取、硅胶柱净化, 使用气相色谱-三重四极杆质谱测定。4种目标组分在1~200 ng/mL范围内呈良好线性关系, 相关系数(r)均大于0.999, 检出限为0.4~0.5 pg/m³, 定量下限为1.6~2.0 pg/m³。石英滤膜、聚氨酯泡沫和XAD-2树脂空白加标样品中目标物的回收率分别为83.0%~103%、74.9%~108%和83.4%~96.0%, 相对标准偏差(RSD)不大于10%。使用该方法测定实际大气样品中BUVs, 检出了UV-326和UV-328, 浓度为0.9~6.8 pg/m³, UV-320和UV-327均未检出。该方法灵敏度好且准确性高, 满足大气样品中痕量BUVs的分析需求, 可为深入研究大气中BUVs的环境行为及生态风险提供可靠的分析工具。

关键词: 苯并三唑类; 紫外吸收剂; 大气监测; 气相色谱-三重四极杆质谱; 加速溶剂萃取

中图分类号: O657.7; X132 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2026)09-1910-08

Determination of Benzotriazole Ultraviolet Absorbers in the Ambient Atmosphere by Accelerated Solvent Extraction/Gas Chromatography-Triple Quadrupole Mass Spectrometry

LIU Meng^{1,2,3}, DU Tao¹, LIU Jin-lin^{2,3}, LIU Cheng-you^{2,3}, TANG Han-yu^{2,3},
ZHANG Li-fei^{2,3}, ZHANG Ting^{2,3*}

(1. Shaanxi Key Laboratory of Environmental and Forewarning of Trace Pollutants, Xi'an 710054, China; 2. National Research Center for Environmental Analysis and Measurement, Beijing 100029, China; 3. State Environmental Protection Key Laboratory of Dioxin Pollution Control, Beijing 100029, China)

Abstract: In this study, a sensitive and reliable analytical method was established for the simultaneous determination of gaseous and particulate benzotriazole ultraviolet absorbers (BUVs) in ambient air. The target analytes included four common BUVs: UV-320, UV-326, UV-327, and UV-328. Specifically, a high-volume air sampler was used to collect gaseous and particulate BUVs separately, with quartz fiber filters (QFF) for particulate phase and polyurethane foam (PUF)/XAD-2 resin for gaseous phase. Air samples were extracted by accelerated solvent extraction, purified by silica cartridges, and analyzed by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry. Method validation experiments were carried out to evaluate the performance of the established method, and the results showed that the four target compounds exhibited a good linear relationship in the concentration range of 1~200 ng/mL, with correlation coefficients (r) all greater than 0.999. The method detection limits ranged from 0.4 to 0.5 pg/m³, and the quantitation limits ranged from 1.6 to 2.0 ng/m³, which was sufficiently low to detect trace levels of BUVs in ambient air. The recoveries of the target analytes in QFF, PUF, and XAD-2 samples were 83.0%~103%, 74.9%~108%, 83.4%~96.0%,

收稿日期: 2026-03-27; 修回日期: 2026-05-30

基金项目: 京津冀环境综合治理国家科技重大专项资助(2025ZD1203300); 陕西省环境介质痕量污染物监测预警重点实验室开放基金项目(SHJKFJJ-YB-202402)

* 通讯作者: 张炅, 博士, 研究员, 研究方向: 环境监测技术、颗粒物化学组成表征和来源研究, E-mail: zhangting@edcmep.org.cn
网络首发日期: 2026-07-14

and the relative standard deviations(RSDs) were less than 10% for all target analytes, respectively. The method was used to monitor BUVs in ambient air samples of Beijing, and UV-326 and UV-328 were detected with concentration range of 0.9~6.8 pg/m³, while UV-320 and UV-327 were not detected in any samples. The established method is highly sensitive and accurate, which can fully meet the monitoring requirements for trace BUVs in the ambient atmosphere. It not only provides a reliable analytical tool for further in-depth research on the environmental behavior and ecological risks of BUVs in the atmospheric environment but also lays a solid foundation for the environmental monitoring and risk control of BUVs.

Key words: benzotriazole; ultraviolet absorbers; air monitoring; gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry; accelerated solvent extraction

苯并三唑类紫外线吸收剂(BUVs)核心特征是苯并三唑部分的氮原子与苯环上的邻羟基形成稳定的分子内氢键(通用结构式见图1)^[1], 可有效吸收280~400 nm波段的紫外光^[2-3], 提升塑料、涂料、纺织品、橡胶、建筑材料等的光稳定性^[4], 也可作为防晒品、润肤霜、唇膏、洗洁精等重要成分大量使用^[5-7]。BUVs具有持久性^[8], 易在生物体内累积, 且具有多种毒性, 可影响生物体内分泌、生殖发育、免疫、神经系统等^[9]。水、沉积物、扬尘、小鼠血浆、海洋生物样品等多种介质中均已检出BUVs^[10-14]。UV-320、UV-326、UV-327、UV-328是广泛使用的BUVs, 其信息如表1所示。其中UV-326市场份额最大, 产量最高; UV-328因其持久性、生物累积性、多种毒性和长距离传输性, 于2023年被列入斯德哥尔摩公约附件A^[15]; 欧洲化学品管理局(ECHA)将UV-320、UV-327等归类为高生物累积性、难降解物质^[16]。

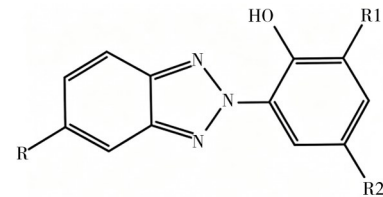


图1 BUVs的结构通式
Fig. 1 General structural formula of BUVs

表1 常见的4种BUVs信息

Table 1 Information on four common types of BUVs

Compound	Abbreviation	CAS No.	Chemical formula
2-(Benzotriazol-2-yl)-4, 6-di-tert-butylphenol (2-(2'-羟基-3', 5'-二叔丁基苯基)-苯并三唑)	UV-320	3846-71-7	C ₂₀ H ₂₅ N ₃ O
2-(2-Hydroxy-3-tert-butyl-5-methylphenyl)-5-chloro-2H-benzotriazole (2-(2'-羟基-3'-叔丁基-5'-甲基苯基)-5-氯代苯并三唑)	UV-326	3896-11-5	C ₁₇ H ₁₈ ClN ₃ O
2, 4-Di-tert-butyl-6-(5-chlorobenzotriazol-2-yl)phenol (2-(2'-羟基-3', 5'-二叔丁基苯基)-5-氯代苯并三唑)	UV-327	3864-99-1	C ₂₀ H ₂₄ ClN ₃ O
2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4, 6-di-tert-pentylphenol (2-(2'-羟基-3', 5'-二叔戊基苯基)-苯并三唑)	UV-328	25973-55-1	C ₂₂ H ₂₉ N ₃ O

近年来, 相关研究建立了水、土壤、沉积物、室内灰尘、生物体等多种介质中BUVs的预处理与分析方法^[12,17-19]。在此基础上, 研究人员对不同介质中BUVs的残留特征和环境行为等开展了研究。液体样品预处理方法包括固相萃取、固相微萃取、液液萃取、分散液液微萃取、搅拌棒吸附萃取等, 固体样品预处理方法包括振荡萃取、加速溶剂萃取(ASE)等^[10], 常用萃取溶剂包括二氯甲烷^[20]、乙酸乙酯^[21]、甲醇^[22]、丙酮-正己烷(1:1)^[23]等。仪器分析方法包括气相色谱-质谱联用法(GC-MS)^[24]、气相色谱-三重四极杆质谱法(GC-MS/MS)^[5]、全二维气相色谱-飞行时间质谱联用法(GC×GC-TOF-MS)^[25]、高效液相色谱法(HPLC)^[13]、液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)^[26]等。

目前大气中BUVs的研究较少, Maceira等^[21]基于加速溶剂萃取-气相色谱质谱法测定了西班牙塔拉戈纳市2个工业园区PM₁₀中的UV-320、UV-326、UV-327、UV-328, 方法检出限为1.0~6.8 pg/m³, 空白滤膜加标回收率为96%~119%。Wu等^[27]使用超声萃取-液相色谱-串联质谱法分析了美国芝加哥、加拿大地区大气颗粒物中紫外线吸收剂, 其中9种BUVs的检出限为0.03~2.28 pg/m³, 回收率为79%~104%。Shunthirasingham等^[28]采集了加拿大多个地区的环境空气样品, 样品经加速溶剂萃取, 使用GC-MS/MS测定。提取内标UV-328-D₄等的加标回收率为75%~155%, 空白滤膜样品中BUVs的回收率为75%~125%, 聚氨酯泡沫和XAD-2树脂样品中BUVs的回收率为80%~155%。邓钰雯等^[5]建立了大气细颗粒物中UV-320等15种有机紫外线吸收剂的GC-MS/MS法, 检出限为0.01~1 pg/m³, 基质加标回收率为

72.5%~133%。Zhou等^[29]使用甲醇超声提取PM_{2.5}滤膜中的UV-320、UV-327和UV-328,采用超高效液相色谱-串联质谱法分析其在石家庄市不同季节的浓度分布,同时基于呼吸暴露模型完成健康风险评估。

目前相关研究多聚焦于大气中颗粒相BUVs,颗粒相和气相BUVs同时分析的系统性研究仍较为匮乏。为了解大气中不同相态BUVs的浓度水平、长距离迁移及转化规律,跟踪BUVs主要来源,亟需建立准确、可靠、便捷的环境空气中颗粒相与气相BUVs同步监测方法。本研究以UV-320、UV-326、UV-327和UV-328为目标组分,基于ASE/GC-MS/MS法,通过系统优化前处理流程,建立了一套适用于环境空气中痕量BUVs分析的检测方法。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

4种目标化合物(UV-320、UV-326、UV-327、UV-328)标准混合贮备液(100 μg/mL,甲醇)、提取内标UV-326-D₃贮备液和UV-328-D₁₂贮备液(均为100 μg/mL,乙腈),均购自天津阿尔塔科技有限公司;进样内标氘代芘(简称D-bi, 1 000 μg/mL,丙酮)购自北京曼哈格生物科技有限公司;乙酸乙酯(农残级)、甲醇(农残级)、丙酮(色谱纯, ≥99.9%),均购自上海安谱实验科技股份有限公司。

气相色谱-三重四极杆质谱联用仪(TQ-8050,日本岛津公司);大流量空气采样器(HV-700F,日本柴田公司);加速溶剂萃取仪(ASE-300,美国戴安公司);高通量真空平行浓缩仪(睿科集团股份有限公司);固相萃取装置(美国Supelco公司);氮吹浓缩仪(美国Organomation Associates公司)。

石英纤维滤膜(QFF, 203 mm×254 mm)购自美国PALL Life Sciences公司,使用前在600 °C下烘烤4 h后置于干燥箱中备用;聚氨酯泡沫(PUF, 90 mm×50 mm)购自日本柴田公司,使用前用沸水烫洗后在温水中反复搓洗,沥干水分后用丙酮浸泡24 h或加速溶剂提取方式清洗,使用加速溶剂提取方式时,萃取溶剂为丙酮,萃取温度为100 °C,萃取压力约为10.3 MPa,静态萃取时间为5 min,循环3次,清洗后置于洁净实验室通风橱内晾干,使用铝箔包裹后装入密封袋保存于干燥箱中;XAD-2树脂购自上海安谱实验科技股份有限公司,使用前用丙酮索氏提取18 h,提取后置于洁净实验室通风橱内晾干,用铝箔包裹后装入密封袋保存于干燥箱中;硅胶柱(1 g/6 mL)购自上海安谱实验科技股份有限公司。

1.2 标准溶液配制

分别取适量100 μg/mL 4种目标化合物标准混合贮备液、100 μg/mL 2种提取内标贮备液及1 000 μg/mL进样内标贮备液,分别以甲醇稀释,配制成质量浓度均为1 μg/mL的使用液。

用乙酸乙酯将1 μg/mL目标物标准混合使用液逐级稀释成1、2、5、10、20、50、100、200 ng/mL的标准溶液,加入1 μg/mL提取内标使用液和1 μg/mL进样内标使用液各50 μL,置于-20 °C下保存。

1.3 样品采集

采样地点位于国家环境分析测试中心(北京)楼顶采样平台,距地面约30 m。采用大流量空气采样器采集颗粒态和气态BUVs,使用QFF采集颗粒态样品,在两块PUF间放置15~20 g XAD-2树脂(PUF/XAD-2/PUF)采集气态样品。采样时间为24 h,流速为500 L/min,样品采集体积约为720 m³,同时记录采样体积、大气压力、温度等信息。采样后QFF和PUF/XAD-2/PUF使用铝箔包裹后置于密封袋中,-20 °C下保存直至分析。

1.4 样品前处理

在QFF、PUF和XAD-2树脂中分别添加50 μL质量浓度为1 μg/mL的提取内标使用液(UV-326-D₃和UV-328-D₁₂),分别使用ASE萃取,萃取溶剂为乙酸乙酯。萃取参数参考文献^[28]设定,萃取温度为100 °C,萃取压力约为10.3 MPa,静态萃取时间为5 min,循环3次。将萃取液用平行浓缩仪浓缩至约0.5 mL,待净化。

超声提取:选用乙酸乙酯作为提取溶剂,室温条件下超声提取2次,单次提取时长30 min,提取液依次经浓缩、净化、氮吹,最终定容至1 mL待测。索氏提取:以乙酸乙酯为提取溶剂,连续回流提取16~18 h,提取液经旋转蒸发浓缩、净化、氮吹处理后,定容至1 mL待测。上述提取方式均同步设置不加标的空白实验,采用与对应提取方法完全一致的前处理流程,用于考察基质本底干扰。

使用硅胶柱净化样品,小柱用10 mL乙酸乙酯活化,上样后用10 mL乙酸乙酯洗脱,洗脱液氮吹浓缩至<1 mL,加入50 μ L质量浓度为1 μ g/mL的进样内标使用液(D-bi),定容至1 mL待测。

1.5 分析条件

气相色谱条件:色谱柱为DB-5 UI(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m,美国安捷伦公司);进样口温度280 $^{\circ}$ C;载气为氦气(纯度为99.999%),流速1.0 mL/min;不分流进样,进样量为1.0 μ L。升温程序:初始温度120 $^{\circ}$ C,以30 $^{\circ}$ C/min升至200 $^{\circ}$ C,保持1 min,再以4 $^{\circ}$ C/min升至280 $^{\circ}$ C,保持1 min,最后以30 $^{\circ}$ C/min升至300 $^{\circ}$ C并保持5 min。

质谱条件:接口温度280 $^{\circ}$ C;离子源温度230 $^{\circ}$ C;电离方式为电子轰击电离,电离能量70 eV;溶剂延迟时间2 min;使用多反应监测(MRM)模式。

2 结果与讨论

2.1 质谱条件的优化

本研究对基于单质谱的SIM模式和基于三重四极杆质谱的MRM模式进行了比较,分别使用SIM模式和MRM模式测定标准曲线中间浓度(50 ng/mL)的目标物标准混合使用液,色谱图如图2所示。MRM模式下目标化合物的峰形清晰规整,背景干扰较少且响应显著高于SIM模式,因此选择MRM模式测定BUVs。目标化合物的保留时间、定量离子对、定性离子对、碰撞能等参数见表2。

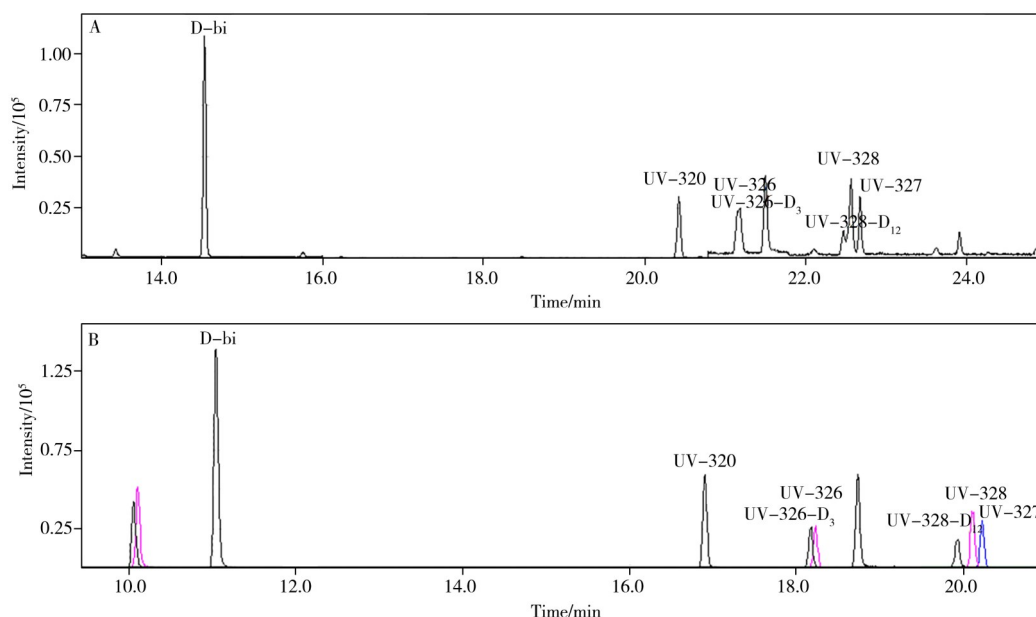


图2 SIM(A)和MRM(B)模式下50 ng/mL BUVs的色谱图

Fig. 2 Chromatograms of BUVs(50 ng/mL) under SIM(A) and MRM(B) modes

表2 目标化合物的保留时间、定量离子对、定性离子对与碰撞能

Table 2 Retention time, quantitative ion pairs, qualitative ion pairs and collision energies of target compounds

Compound	Retention time/ min	Quantitative ion pair(<i>m/z</i>)	Collision en- ergy/eV	Qualitative ion pair 1(<i>m/z</i>)	Collision en- erg/eV	Qualitative ion pair 2(<i>m/z</i>)	Collision en- ergy/eV
UV-320	16.91	308.0/57.2	24	308.0/252.2	9	308.0/133.1	18
UV-326	18.24	300.0/119.1	18	300.0/147.2	9	300.0/91.2	36
UV-328	20.12	322.0/252.2	9	322.0/71.2	18	322.0/133.1	18
UV-327	20.24	342.0/57.2	24	342.0/286.1	9	342.0/133.2	18
D-bi	11.05	212.0/208.1	33	212.0/210.2	24	212.0/158.1	39
UV-326-D ₃	18.18	303.0/122.1	18	303.0/150.1	12	303.0/126.0	18
UV-328-D ₁₂	19.95	333.0/257.0	12	333.0/93.0	33	333.0/77.0	18

2.2 提取方式优化

本研究对比了ASE、索氏提取和超声提取3种方法对PUF、XAD-2及QFF空白及空白加标样品中目标物的提取效果。空白加标样品中,4种目标组分加标量均为50 ng。

表3结果表明, ASE空白样品中未检出目标化合物, 而超声提取和索氏提取的空白样品中可检出微量目标物组分(超声提取: 0.1~0.5 ng; 索氏提取: 0.2~3.9 ng)。空白检出可能是因为长时间溶剂浸提与超声破碎带来的基质小分子共提杂质。回收率结果显示: ASE的回收率为83.0%~101%, 相对标准偏差(RSD)为2.3%~8.0%, 提取效率稳定且基质共提物较少, 回收率最为理想。超声提取与索氏提取的回收率分别为116%~144%和133%~145%, RSD分别为2.5%~9.6%和2.1%~10%, 回收率高于ASE, 主要原因可能是QFF、PUF及XAD-2具有高比表面积, 索氏提取长时间回流与超声强破碎作用会引入大量基质共提物, 在检测中产生信号增强效应, 导致回收率偏高。综合考虑, ASE更适合多孔吸附材料的目标物提取, 因此选择ASE作为最终提取方式。

表3 不同提取方式下空白及空白加标测试结果

Table 3 Test results of blank and blank spiked under different extraction methods

Sampling media	Compound	Blank concentration/ng			Recovery/%			RSD/%		
		ASE extraction	Ultrasonic extraction	Soxhlet extraction	ASE extraction	Ultrasonic extraction	Soxhlet extraction	ASE extraction	Ultrasonic extraction	Soxhlet extraction
QFF	UV-320	— ^a	—	—	92.2	132	141	5.8	2.6	4.0
	UV-326	—	0.3	0.4	86.0	129	143	3.4	7.7	5.7
	UV-328	—	—	—	83.0	144	135	6.2	2.5	3.2
	UV-327	—	—	—	86.9	143	133	3.2	2.5	10
PUF	UV-320	—	—	1.8	92.3	116	133	4.3	5.8	5.2
	UV-326	—	0.5	3.9	101	133	138	5.4	3.8	2.2
	UV-328	—	—	—	97.0	125	142	3.3	6.5	3.8
	UV-327	—	0.2	2.6	93.2	128	138	8.0	9.6	4.6
XAD-2	UV-320	—	—	—	90.6	117	137	2.3	3.7	5.5
	UV-326	—	0.1	1.1	92.4	133	139	4.6	4.6	3.4
	UV-328	—	0.3	0.2	94.2	130	139	5.0	3.5	2.1
	UV-327	—	—	0.3	92.5	125	145	2.6	3.6	3.6

^anot detected

2.3 PUF 预处理方式选择

为减小PUF吸附杂质对分析的干扰, 采样前可使用丙酮浸泡和丙酮加速溶剂提取两种方式对PUF进行清洗预处理, 本研究对这两种清洗方式进行了对比。

测定分别经两种方法清洗后的PUF空白和空白加标样品(加标量为50 ng), 结果表明, 浸泡和加速溶剂提取两种方式清洗后PUF中4种BUVs的回收率分别为86.2%~107%和89.2%~95.2%。经丙酮浸泡清洗后, 空白PUF中4种BUVs的测定结果为2.0~21.0 ng, 且色谱图中有明显杂峰, 而加速溶剂萃取清洗方式下目标物均未检出。与浸泡清洗方式相比, 加速溶剂萃取清洗方式可有效去除PUF所含杂质和空白干扰。因此, 选择加速溶剂萃取方式对PUF进行清洗预处理。

2.4 样品净化方式优化

样品净化可有效消除复杂基质干扰, 提高方法灵敏度。现有研究中, Xing等^[30]利用硅胶填充色谱柱净化萃取后的道路灰尘样品, 洗脱溶剂为二氯甲烷和甲醇(体积比1:1)。Wu等^[27]通过在颗粒物滤膜萃取液中加入30 mg C₁₈吸附剂并涡旋振荡后离心分离的方式对样品进行净化。Zhang等^[18]则使用硅胶柱净化萃取后的污泥和沉积物样品, 并使用乙酸乙酯和正己烷(体积比1:9)洗脱。文献多使用硅胶柱进行净化, 本研究对硅胶柱的洗脱溶剂进行了优化, 并对不同类型样品使用硅胶柱净化的适用性进行了研究。

2.4.1 洗脱溶剂选择 二氯甲烷、正己烷、丙酮和乙酸乙酯是有机污染物分析中常用的萃取与洗脱溶剂。UV-320等BUVs在上述溶剂中均具有良好溶解性。其中正己烷为非极性溶剂, 丙酮为强极性溶剂, 二氯甲烷和乙酸乙酯为中极性溶剂。在硅胶柱上添加含50 ng各目标组分的标准溶液, 使用不同洗脱溶剂洗脱, 包括①二氯甲烷: 正己烷(1:1)、②二氯甲烷: 正己烷(1:4)、③丙酮: 正己烷(5:95)、④乙酸乙酯: 正己烷(1:1)、⑤乙酸乙酯: 正己烷(1:4)、⑥乙酸乙酯, 测定各目标组分的回收率。如图3所示, 洗脱溶剂为①~⑥时4种BUVs的回收率分别为103%~106%、95.5%~103%、95.0%~98.9%、94.5%~101%、103%~108%、97.6%~103%, 使用不同溶剂洗脱的回收率接近, 均能实现目标物的有效洗脱; 但使用乙酸乙酯洗脱时杂质峰较少, 净化效果最好, 因此选取乙酸乙酯作为硅胶柱洗脱溶剂。

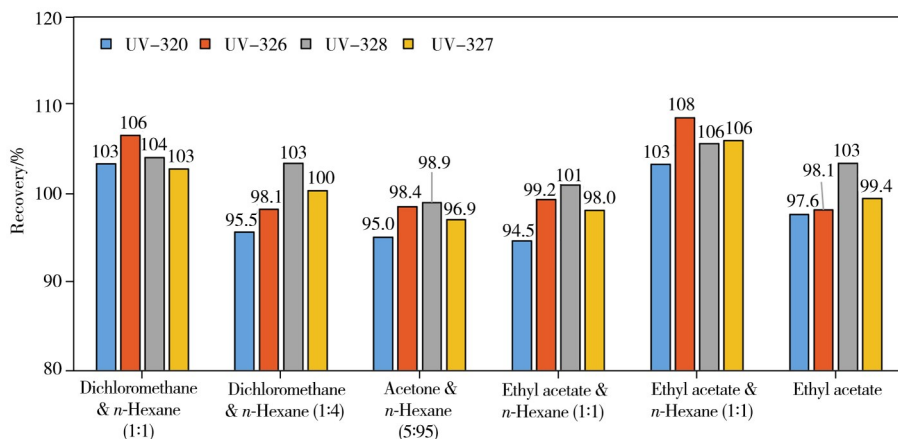


图3 不同溶剂洗脱后加标样品的回收率结果

Fig. 3 Recovery results of spiked samples after elution with different solvents

2.4.2 样品净化方式适用性 QFF、PUF和XAD-2树脂空白加标样品未经净化和净化后的测定结果显示,对于QFF和PUF样品,未经净化的4种目标物的回收率分别为72.6%~89.7%、89.8%~99.2%,2种提取内标的回收率分别为82.2%、86.7%和90.8%、95.1%;经硅胶柱净化后,QFF和PUF样品中4种目标物的回收率分别为78.4%~92.2%、92.4%~102%,2种提取内标的回收率分别为83.0%、86.9%和91.9%、95.7%,经净化与未经净化样品的回收率无显著差异,但PUF样品提取液中存在较多黄色干扰物,经硅胶柱净化后干扰物得到有效去除。对于XAD-2树脂样品,提取液经浓缩后含较多悬浮颗粒物,无法直接分析未经净化样品,经硅胶柱净化后颗粒物有效去除,4种目标物的回收率为90.6%~92.8%,2种提取内标的回收率分别为92.5%和94.2%。可见对于不同类型大气样品,硅胶柱净化可去除色素、颗粒物等干扰物,目标化合物的回收率满足要求,可用于大气样品中BUVs的分析。

2.5 方法指标

2.5.1 标准曲线及线性范围 用乙酸乙酯配制质量浓度分别为1、2、10、20、50、100、200 ng/mL的标准溶液,采用内标法进行测定。以各化合物的质量浓度为横坐标(x),以各化合物峰面积与内标峰面积的比值为纵坐标(y)绘制标准工作曲线。各目标组分在1~200 ng/mL范围内线性良好,相关系数 $r \geq 0.999$ 。

2.5.2 检出限 选择低浓度标准溶液(1 ng/mL)重复测定7次,以测定结果标准偏差的3倍为检出限,以4倍检出限为定量下限。当采样体积为720 m³时,4种目标物的检出限为0.4~0.5 pg/m³,定量下限为1.6~2.0 pg/m³。Maceira等^[21]通过加压流体萃取结合GC-MS测定大气颗粒物中的UV-320、UV-326、UV-327和UV-328,检出限为1.0~6.8 pg/m³。Wu等^[27]通过超声萃取-LC/MS/MS法测定大气颗粒物中紫外线吸收剂,UV-320、UV-326、UV-328和UV-329的检出限为0.04~0.33 pg/m³。本方法与上述研究的灵敏度因前处理与仪器条件不同而存在差异,但均可满足痕量分析要求。

2.5.3 精密度和准确度 为考察分析方法可靠性,选取空白QFF、PUF和XAD-2样品,分别添加20 μL 100 ng/mL、50 μL 1 μg/mL和200 μL 1 μg/mL的混合标准物质,计算加标回收率和RSD,结果见表4。QFF、PUF和XAD-2中4种目标物的回收率分别为83.0%~103%、74.9%~108%、83.4%~96.0%,RSD分别为3.2%~9.7%、3.0%~9.4%、2.3%~7.8%,表明方法具有良好的准确度与精密度。

表4 BUVs的加标回收率和相对标准偏差测定结果

Table 4 Determination results of spiked recoveries and relative standard deviations (RSD) for BUVs

Compound	Added/ng	QFF				PUF				XAD-2			
		Recovery/%		RSD/%		Recovery/%		RSD/%		Recovery/%		RSD/%	
UV-320	2, 50, 200	88.9, 92.2, 90.8	7.8, 5.8, 5.6	74.9, 92.3, 83.6	7.6, 4.3, 3.3	85.4, 90.6, 85.0	4.5, 2.3, 5.8						
UV-326	2, 50, 200	94.8, 86.0, 103	3.4, 3.4, 7.5	108, 101, 105	3.7, 5.4, 6.2	96.0, 92.4, 93.6	6.1, 4.6, 3.4						
UV-328	2, 50, 200	92.0, 83.0, 94.7	8.7, 6.2, 6.9	91.5, 97.0, 88.6	7.0, 3.3, 4.5	89.1, 94.2, 83.4	3.4, 5.0, 7.8						
UV-327	2, 50, 200	86.7, 86.9, 96.9	6.8, 3.2, 9.7	76.5, 93.2, 87.9	9.4, 8.0, 3.0	85.1, 92.5, 83.5	3.7, 2.6, 6.9						

2.5.4 实际样品测定 分别对QFF、PUF和XAD-2树脂实际样品、实际样品加标(各目标物加标量为50 ng)及现场空白使用乙酸乙酯进行加速溶剂萃取,经硅胶柱净化后分析。现场空白中,各目标物均

未检出, 实际样品测定结果如图 4 所示, QFF、PUF 和 XAD-2 树脂实际样品中检出 UV-326 和 UV-328, 其中 QFF 中 UV-326、UV-328 的浓度分别为 3.1、6.8 pg/m³; PUF 中 UV-326 的浓度为 0.9 pg/m³; XAD-2 中未检出 BUVs。对 QFF、PUF 和 XAD-2 树脂实际样品, 于采集完成后进行基质加标, 加标回收率结果见图 4, 4 种目标物的加标回收率分别为 76.4%~80.8%、90.2%~102%、91.8%~97.4%, 2 种提取内标的回收率为 81.6%~98.7%。

表 5 比较了本研究与其他研究实际环境空气样品中 BUVs 测试结果。Maceira 等^[21]在西班牙塔拉戈纳市 2 个工业园区采集的 10 组 PM₁₀ 样品中, UV-326 均未检出, UV-328 的浓度分别为 ND~43 pg/m³和 6.5~21 pg/m³, UV-320 的平均浓度分别为 ND~39 pg/m³和 ND~7.2 pg/m³, UV-327 仅在 1 个园区检出, 浓度为 ND~68 pg/m³。Wu 等^[27]在美国芝加哥市 20 个大气颗粒物样品中检出 UV-328, 浓度为 ND~12.5 pg/m³, 未检出 UV-326。邓钰雯等^[5]采用超声萃取-GC/MS/MS 法测定北京市 6 个 PM_{2.5} 样品, UV-328、UV-320 的浓度分别为 0.1~2.0 pg/m³和 0.1~0.3 pg/m³。Shunthirasingham 等^[28]等在加拿大多个地区的大气颗粒物中测得 UV-326、UV-327 和 UV-328 浓度分别为 ND~11 pg/m³、ND~1.78 pg/m³和 ND~220 pg/m³。Zhou 等^[29]对石家庄大气 PM_{2.5} 中 UV-320、UV-327、UV-328 开展了为期一年的连续监测, 结果显示 3 种 BUVs 的浓度分别为 ND~7.47 ng/m³、ND~0.90 ng/m³和 ND~2.07 ng/m³, 浓度水平整体高于其他文献报道。本研究颗粒物实际样品中 UV-328 的浓度低于西班牙园区及石家庄, 但与芝加哥、加拿大和北京地区其他研究结果相近; UV-326 的浓度和加拿大相近, 而西班牙及芝加哥均未检出, 提示颗粒物中 BUVs 污染特征可能存在显著区域差异。目前, 同步监测气相及颗粒相 BUVs 的研究仍极为有限, Shunthirasingham 等^[28]在加拿大多个地区均未检出气相 UV-326、UV-327、UV-328, 而本研究 PUF 样品中检出了气相 UV-326, 表明 BUVs 除吸附于颗粒物外, 还能以气相形式存在。

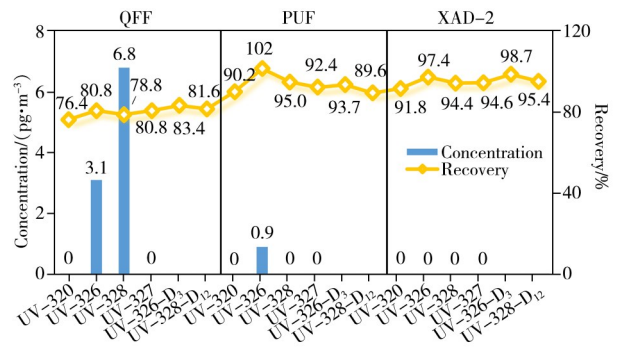


图 4 实际样品测定浓度及基质加标测试结果 (加标量: 50 ng)

Fig. 4 Determination results of actual sample and matrix spiked sample (spiked amount: 50 ng)

表 5 实际样品测定结果与其他研究比较 (pg/m³)

Table 5 Comparison of BUVs in ambient samples with other studies (pg/m³)

Sampling area		Sampling media	UV-320	UV-326	UV-327	UV-328	Reference
Tarragona City, Spain	Constantfi	QFF	ND~39	ND	ND~68	ND~43	[21]
	Tarragona harbour	QFF	ND~7.2	ND	ND	6.5~21	
Chicago, USA		QFF	—	ND	—	ND~12.5	[27]
Canada		QFF	—	ND~11	ND~1.78	ND~220	[28]
Beijing		QFF	0.1~0.3	—	—	0.1~2.0	[5]
Shijiazhuang		QFF	ND~7.47 (ng/m ³)	—	ND~0.90 (ng/m ³)	ND~2.07 (ng/m ³)	[29]
Beijing		QFF	ND	3.1	ND	6.8	This study
		PUF	ND	0.9	ND	ND	
		XAD-2	ND	ND	ND	ND	

ND: not detected

3 结 论

本文建立了同步监测大气样品中颗粒相和气相 UV-320、UV-326、UV-327 和 UV-328 的 GC-MS/MS 分析方法。方法的空白加标回收率为 74.9%~108%, 相对标准偏差为 2.3%~9.7%。当采样体积为 720 m³时, 仪器检出限为 0.4~0.5 pg/m³。本方法干扰因素少, 灵敏度良好且准确性较高, 适用于大气中气相痕量 BUVs 的监测, 可为进一步探索我国大气环境中气粒两相 BUVs 浓度水平、变化趋势及长距离迁移行为等提供监测手段。

参考文献:

- [1] Wang Y X, Wei X, Zhao S M, Yao C Y, Dou C Y, Huang X J, Qin T, Ma L. *Chin. Port Sci. Technol.* (王遥雪, 魏鑫, 赵素敏, 姚春毅, 窦彩云, 黄雪静, 秦婷, 马玲. 中国口岸科学技术), **2025**, 7(8): 34~41.

- [2] Egambaram O P, Pillai S K, Ray S S. *Photochem. Photobiol.*, **2022**, 96: 779–797.
- [3] Zhou R X, Cui Y J, Yin Y H, Li H T, Liu Y X, Li X M, Fu J J. *Environ. Chem.* (周若娴, 崔压净, 尹钰涵, 李洪婷, 刘雨欣, 李晓敏, 傅建建. 环境化学), **2025**, 44(7): 2516–2531.
- [4] Wang W Y, Xiong P, Zhang H, Zhu Q Q, Liao C Y, Jiang G B. *Environ. Res.*, **2021**, 201: 111531.
- [5] Deng Y W, Yang Q L, Gao L R, Liu Y, Xu M, Zhao B, Zheng M H. *J. Instrum. Anal.* (邓钰雯, 杨倩玲, 高丽荣, 刘寅, 徐明, 赵斌, 郑明辉. 分析测试学报), **2025**, 44(8): 1651–1658.
- [6] Tong L, Pan M, Yang Z P, Tian Q, Song S L. *J. Chin. Mass Spectrom. Soc.* (佟玲, 潘萌, 杨志鹏, 田芹, 宋淑玲. 质谱学报), **2019**, 40(3): 233–243.
- [7] Han X, Li G H, Zhong F Y, Tang Z W. *Acta Sci. Circumstantiae* (韩雪, 李广辉, 钟伏勇, 唐阵武. 环境科学学报), **2018**, 38(4): 1569–1578.
- [8] Li W J, Li Z T, Liang X F. *Asian J. Ecotoxicol.* (李雯镜, 李志彤, 梁雪芳. 生态毒理学报), **2018**, 13(1): 89–105.
- [9] Ling T Q, Fang Y M, Zong L H, Tang Z Q, Fan K, Chen D, Jin P, Guan M. *Environ. Health*, **2025**, 3(12): 1438–1455.
- [10] Xu L, Zhang Z F, Liu L Y, Song W W, Ma W L, Li Y F. *Environ. Chem.* (徐蕾, 张子峰, 刘丽艳, 宋维薇, 马万里, 李一凡. 环境化学), **2016**, 35(3): 477–490.
- [11] Xu Z W, Li H Z, You J. *Environ. Sci.* (徐泽伟, 李慧珍, 游静. 环境科学), **2025**, 46(2): 786–795.
- [12] Tong L, Yang Z P, Tian Q, Pan M, Song S L. *J. Instrum. Anal.* (佟玲, 杨志鹏, 田芹, 潘萌, 宋淑玲. 分析测试学报), **2019**, 38(3): 289–294.
- [13] Zhu M Q, Cui R. *J. Peking Univ.: Health Sci.* (朱梅青, 崔蓉. 北京大学学报: 医学版), **2020**, 52(3): 591–596.
- [14] Xie J Q, Jia H Y, Li T J, Lei S M, Tu S Y, Wang Z H, Lan R, Chen C C, Lin T. *Environ. Chem.* (谢婧倩, 贾涵雨, 李铁军, 雷世鸣, 涂淑仪, 汪振华, 兰若, 陈楚楚, 林田. 环境化学), **2025**, 44(8): 2911–2921.
- [15] UNEP. The New POPs under the Stockholm Convention. [2026–01–08]. <https://pops.int/theconvention/thepops/thenew-pops/tabid/2511/default.aspx>.
- [16] ECHA. To Assess Whether the Use of Four Benzotriazoles in Articles Should Be Restricted in Accordance with Reach Article 69 (2), 2024. [2026–05–29]. https://echa.europa.eu/documents/10162/17233/rest_screening_axiv_entry_51_54_screening_report_en.pdf/fb256312-68a2-d15e-94d7-c188fb36d273?t=1705475654731.
- [17] Li X X, Jia Y Q, Li M, Wang M M, Wang Q, Hao Y L. *J. Environ. Health* (李欣欣, 贾叶青, 李淼, 王曼曼, 王茜, 郝玉兰. 环境与健康杂志), **2024**, 41(5): 425–428.
- [18] Zhang Z F, Ren N Q, Li Y F, Kunisue T, Gao D W, Kannan K. *Environ. Sci. Technol.*, **2011**, 45: 3909–3916.
- [19] An D, Xing X Y, Tang Z W, Li Y H, Sun J Z. *Environ. Res.*, **2022**, 204: 112130.
- [20] Tashiro Y, Kameda Y. *Mar. Pollut. Bull.*, **2013**, 77(1/2): 333–340.
- [21] Maceira A, Borrull F, Marcé R M. *J. Hazard. Mater.*, **2019**, 373: 649–659.
- [22] Jeon H K, Chung Y, Ryu J C. *J. Chromatogr. A*, **2006**, 1131(1/2): 192–202.
- [23] Kim J W, Isobe T, Malarvannan G, Sudaryanto A, Chang K H, Prudente M, Tanabe S. *Sci. Total Environ.*, **2012**, 424: 174–181.
- [24] Domínguez C, Reyes-Contreras C, Bayona J M. *J. Chromatogr. A*, **2012**, 1230: 117–122.
- [25] Jover E, Matamoros V, Bayona J M. *J. Chromatogr. A*, **2009**, 1216: 4013–4019.
- [26] Carpinteiro I, Abuin B, Ramil M, Rodriguez I, Cela R. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2012**, 402(7): 2471–2478.
- [27] Wu Y, Venier M, Hites R A. *Environ. Sci. Technol.*, **2020**, 54(15): 9345–9355.
- [28] Shunthirasingham C, Zhan F Q, Rabu M, Oh J, Li Y N, Lei Y D, Hung H, Lu Z, Gobas F A P C, Moradi M, Wania F. *Environ. Sci. Technol.*, **2025**, 59: 2641–2650.
- [29] Zhou J W, Cheng T W, Yang Y, Zhang X Y, Wang K, Wang L X. *Environ. Int.*, **2025**, 202: 109721.
- [30] Xing X Y, Han X, He L, Cheng J L, Zhong F Y, Sun J Z, Tang Z W. *Process Saf. Environ. Prot.*, **2020**, 135: 228–235.

(责任编辑: 丁 岩)