

分析测试

# 超临界流体色谱及分析应用研究进展

滕桂平<sup>1,2</sup> 陈可可<sup>1,2</sup> 余德顺<sup>1,2\*</sup> 田弋夫<sup>2</sup> 杨 军<sup>2</sup>

(1. 贵州大学化学与化工学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 中国科学院地球化学研究所, 环境地球化学国家重点实验室, 超临界流体技术研究中心, 贵州 贵阳 550081)

摘要: 超临界流体色谱作为一种绿色高效的分析技术是液相色谱和气相色谱的重要补充, 在很多领域均有应用。针对 2010—2018 年超临界流体色谱的研究现状, 对其在药物、农药及残留、食品、环境、燃油和染料等领域的分析应用进行了综述, 并对其应用前景及热点领域进行了展望。

关键词: 超临界流体色谱; 分析; 应用

中图分类号: TQ03-39

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)06-0224-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.06.048

## Research progress on supercritical fluid chromatography and its application in analysis

TENG Gui-ping<sup>1,2</sup>, CHEN Ke-ke<sup>1,2</sup>, YU De-shun<sup>1,2\*</sup>, TIAN Yi-fu<sup>2</sup>, YANG Jun<sup>2</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. Research Center of Supercritical Fluid Technology, State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China)

**Abstract:** As a green and efficient analysis technique, supercritical fluid chromatography (SFC) possesses some of the best features of both liquid chromatography and gas chromatography and has been applied in many fields. This paper retrieves mainly the literatures on SFC in the period of 2010—2018. The development and application of SFC in drug analysis, pesticides and residues, foodstuff, the environment, fuels, dyestuffs and other fields are reviewed. The application prospect and hotspots are presented.

**Key words:** supercritical fluid chromatography; analysis; application

超临界流体色谱 (Supercritical Fluid Chromatography, SFC) 是以固体吸附剂 (如硅胶) 或键合到载体 (或毛细管壁) 上的高聚物为固定相, 以超临界 CO<sub>2</sub> 和少量助溶剂 (也称改性剂或携带剂) 为流动相, 以分离、富集和纯化为目的的分离方法, 其流动相具有黏度低、传质性能好、溶剂化能力强等特点, 该方法分离效率高、分析时间短、溶剂无毒、不易燃且便宜, 是一种绿色环保、高效经济的色谱分离技术。

超临界流体色谱技术的研究始于 20 世纪 60 年代末, 由 Klesper 等<sup>[1]</sup> 首次提出, 但直到 20 世纪 90 年代后期, SFC 还只被认为是一个有效的分离方法, 这主要由于以下两个方面的原因: 高效液相色谱 (High Liquid Chromatography, HPLC) 的兴起<sup>[2]</sup>; 由于超临界 CO<sub>2</sub> 流体的特殊性, 使得该技术对仪器的硬件要求高, 其发展始终与超临界流体色谱仪器的进步密不可分。20 世纪 70 年代出现了填充柱超临界色谱仪, 20 世纪 80 年代填充柱超临界色谱仪逐

渐被毛细管超临界色谱仪所取代, 到 20 世纪 90 年代初, 手性固定相的发展使填充柱超临界色谱仪重新回到人们的视野, 同期绿色化学以及绿色分析化学理论概念的提出及实践<sup>[3-4]</sup>, 以及近 10 年以来各大公司相继推出了新型现代化仪器, 这些新型商品化仪器都极大提升了操控性、重现性和精密度, 从而从软硬件两方面极大地推动超临界流体色谱技术的创新和应用。

## 1 超临界流体色谱的应用

### 1.1 SFC 在药物分析中的应用

SFC 非常适合手性对映体等分离难度较大的样品的分离和纯化, 近年来由于技术的突破与革新以及仪器的进步与发展, SFC 在药物分析分离领域已成为一种日趋成熟、高效和低成本的分析技术。

#### 1.1.1 对映体药物的分析

手性制药是医药行业的前沿领域, 约 40% ~ 50% 的药物具有手性, 而手性药物的 2 种不同对映

收稿日期: 2018-10-31; 修回日期: 2019-04-03

作者简介: 滕桂平 (1993-), 女, 硕士研究生, 研究方向为化学工程, 2908365261@qq.com; 余德顺 (1963-), 男, 硕士, 研究员, 主要从事生物资源开发与精细化工研究, 通讯联系人, yudeshun@vip.skleg.cn。

体的生物活性存在较大差异,一个可能是有效成分,而另一个可能是低效甚至是有毒成分。在人体内,两对映体也可发生相互转化,这就导致很多药物服用之后出现副作用,所以手性药物的拆分及分析十分重要。对映体的物理化学性质相似,传统方法拆分较困难,气相色谱(Gas Chromatography, GC)法对于药物的沸点要求严格, HPLC 会有溶剂消耗量大和溶剂一定程度上残留的问题,而 SFC 恰好弥补了这些不足并兼具高效的特点,已经成为对映异构体拆分和分析的首选。戴慧雪等<sup>[5]</sup>采用 SFC 研究 5 种 1-*A*-DHPs 在 Sino-Chiral OJ 手性色谱柱上的对映体分离,并考察改性剂种类(甲醇、乙醇、异丙醇)、比例(99:1-73:27)以及系统背压对分离效果的影响,结果 1-*A*-DHPs 对映体在 SFC 上可得到高效、快速的分离。金薇等<sup>[6]</sup>采用 SFC 拆分胆固醇抑制吸收剂依折麦布及其 R-对映体, SFC 回收率高、重现性好,可用于依折麦布原料及制剂中 R-对映体的测定及质量控制。随着新的化学药及精细化学品的不断开发, SFC 在对映体手性分子方面的分析分离新方法及应用仍将是热点。

### 1.1.2 非对映体药物的分析

天然产物化学组成的广泛性和复杂性的研究一直是全世界的分析化学家创新发展的动力。SFC 由于具有高分离效率和选择性、快的分析速度、低的操作费用以及环境友好,正成为天然产物化学组成分析越来越重要的可选择技术手段之一。SFC 在非手性药物分析领域的应用主要涉及天然产物分离及制备、代谢组学研究、维生素分离及测定等方面。

Abrahamsson 等<sup>[7]</sup>在对微藻中的类胡萝卜素物质进行超临界 CO<sub>2</sub> 萃取后,萃取物用组装的超临界流体色谱仪进行分析, 8 个类胡萝卜素在 10 min 内分离并定量,总分析时间在 20 min 内,这是第 1 个用超临界流体色谱法进行类胡萝卜素定量分析的快速有效且绿色的方法。Jones 等<sup>[8]</sup>用 SFC-MS 对 2 种不同来源的洋甘菊提取物中的倍半萜和其他化合物进行了分析, 2 μm 填充柱被使用,分析前不用衍生化步骤,所有感兴趣的化合物在 15 min 内被分离。Ovchinnikov 等<sup>[9]</sup>则分析了次生代谢产物—苯甲酸和肉桂酸类衍生物,采用 SFC 分析这类物质中 9 种重要的代表性化合物,分析时间仅需 2.5 min,缩短已有文献报道的反相液相色谱法(RP-HPLC)分析时间 1 个数量级,该方法也用于实际样品红酒中相关物质的测定。

代谢组学是继基因组学、蛋白质组学、转录组学

后出现的新兴“组学”。Taibon 等<sup>[10]</sup>建立了一种快速、选择性的超高性能超临界流体色谱-光电二极管阵列检测器方法,用于从真菌培养液样品中定性和定量分析绿僵菌素、环六肽,分析之前进行样品纯化,在最优条件下,17 种物质在 4 min 内得以洗脱分离。朱健等<sup>[11]</sup>利用超高效合相色谱(UPC<sup>2</sup>)建立对异甜菊醇钠大鼠外翻肠囊模型的吸收量进行测定的方法,7 min 内考察了异甜菊醇钠在大鼠小肠各肠段的吸收特征,对异甜菊醇钠的吸收研究做了一个很好的补充,为找到合适的口服途径和剂型做参考。

维生素是维持身体健康所必须的一类有机化合物,大致可分为脂溶性和水溶性 2 大类。Jean-Marie 等<sup>[12]</sup>应用超临界流体色谱-质谱联用技术测定了选定食品(婴儿谷物、成人营养品等)中的脂溶性维生素,7 min 即可对其进行定量。Taguchi 等<sup>[13]</sup>采用超临界流体色谱与液相色谱联用技术同时分析水溶性和脂溶性维生素,通过“统一”色谱法开发了一种覆盖多种化合物范围的单一方法,连接了超临界流体色谱和液相色谱,该方法相态能连续地改变超临界、亚临界和液体,再从几乎 100%的 CO<sub>2</sub> 开始的流动相的梯度完全用 100%的甲醇流动相代替,该方法进一步扩展了流动相的极性范围,并成功地实现了脂溶性和水溶性维生素的同时分析。

目前超临界流体色谱在药物方面应用较多,综述也相当全面,如文献[14]综述了超临界流体色谱法在手性药物、中药领域、代谢产物中的分析和应用。

### 1.2 SFC 在农药及残留分析中的应用

农药、农药残留及其助剂不仅影响农产品的生产,也通过环境及食物链影响人的身体健康,故农药及其残留的测定非常重要。气相色谱/质谱(GC/MS)和液相色谱/质谱联用技术(LC/MS)是较常用的农药残留分析方法,但目前还没有一种单一的仪器能够同时测定样品中多种农药。

Ishibashi 等<sup>[15]</sup>开发了一种 SFC/MS/MS 联用的方法,利用极性嵌入式反相柱在 11 min 内分析出 17 种极性(log POW = 4.6 至 7.05)和分子质量(112.1~888.6)变化均较大的农药。Cheng 等<sup>[16]</sup>采用超临界流体色谱-串联质谱法(SFC-MS/MS)建立了丙环唑立体异构体的手性分析方法,研究了丙环唑在麦草、葡萄和土壤中的立体选择性耗散,有助于更准确地评估丙环唑的环境风险和食品安全性。为了检验超临界流体色谱耦合三重四极杆质谱评价食品中的农药残留的优点和局限性,Cutillas 等<sup>[17]</sup>

开发了一种不同基质(番茄、橙和韭菜)中定性和定量 164 种农药的方法,对比液相色谱耦合质谱(LC-MS/MS)的方法发现,超临界流体色谱耦合质谱(SFC-MS/MS)可获得更好的效果。壬基酚及其氧化物是一种表面活性剂、广泛用作农药等的助剂及内分泌干扰物。Jiang 等<sup>[18]</sup>采用改进的“QuECHES”程序和超高性能 SFC 在短时间内同时测定 3 种蔬菜(卷心菜、莴苣和菠菜)中壬基酚乙氧基化物和辛基酚乙氧基化物。

### 1.3 SFC 在食品分析中的应用

SFC 不仅能分离出功能性食品中的有用组分并能对其进行质量控制。涂安琪等<sup>[19]</sup>采用超临界流体色谱-四极杆飞行时间质谱(SFC-Q-TOF-MS)联用技术快速分离及识别牛奶与羊奶中复杂甘油酯成分,共分离并识别了 55 种甘油三酯和 16 种甘油二酯。不仅如此, SFC 还应用于食品安全性检测,多环芳烃是食品中的主要致癌物质,由于咖啡饮料和黑啤酒在烘焙过程中会产生多环芳烃物质, Toshiaki<sup>[20]</sup>采用超临界流体色谱/大气压化学电离质谱(SFC/APCI-MS)对咖啡饮料和黑啤酒中 16 种多环芳烃进行快速高灵敏度的分析,检测芳烃是否超标。SFC 在食品领域的应用较多, Bernal 等<sup>[21]</sup>综述了 SFC 在食品分析中的应用,主要是脂质、类胡萝卜素、脂溶性维生素、三萜类化合物等食品组分的分析,阐述了 SFC 在食品分析特别是样品分析和制备分离过程中的优点。

### 1.4 在环境领域中的分析应用

痕量有机化合物在环境中含量少,但其具有长期残留性、生物蓄积性和高毒性,对生态和人类健康会带来潜在危害,由于这些物质含量很低且基体复杂,故检测十分困难。目前主要的分析方法有气相色谱(GC)和反相液相色谱(RPLC)-质谱(MS)联用,而这 2 种方法都不能很好地分离极性分子。Bieber 等<sup>[22]</sup>提出了 2 种色谱分离策略:多个反相液相色谱与亲水性色谱耦合(RPLC-HILIC)和分析型超临界流体色谱系统,验证了 274 个与环境相关化合物的分离效果。大气、水、土壤等环境中的多环芳烃可以使粮食、水果蔬菜受到污染, Wicker 等<sup>[23]</sup>采用在线 SFE-SFC-MS 技术测定了不同类型土壤中多环芳烃(PAHs)的含量。Zhang 等<sup>[24]</sup>采用固相萃取结合超高效合相色谱法(UPCC)建立了一种快速、有效地测定再生水中 16 种多环芳烃的方法,在最佳实验条件下,16 种多环芳烃可在 4 min 内分离,该方法已成功应用于工业污水处理厂。

### 1.5 SFC 在燃油分析中的应用

柴油中芳烃的含量会影响柴油的燃烧性能,芳烃尤其是多环芳烃质量分数过多会增加柴油机排放物的固体颗粒物、氮氧化物的质量分数。太史剑瑶等<sup>[25]</sup>采用 SFC 在 10 min 内能测定柴油中单环和多环芳烃的质量分数,实验重复性很好。生物油为可再生能源,能量、密度较高,是一种潜在的液体燃料和化工原料, Julien<sup>[26]</sup>利用 SFC-MS 联用技术表征了生物油,旨在寻找新能源以解决能源不足等问题。SFC 还用于航空涡轮燃料的分析, Ratsameepakai 等<sup>[27]</sup>定量检测了燃料中的脂肪酸甲酯。变压器油老化将直接影响其理化和电气性能,无论在国内或是国际上,对变压器油老化成分的分析仍处于空白,杜琳娟等<sup>[28]</sup>利用红外光谱(IR)、核磁共振波谱法(NMR)、气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)、超临界流体色谱-质谱技术(SFC-MS)对老化油样进行分析发现,其他 3 种方法各有不足,未能达到分析要求,而利用超临界色谱与电喷雾质谱联用成功地对比变压器油中的氧化产物进行了分析。

### 1.6 SFC 在染料分离中的应用

分散染料常用于聚酯、聚酰胺、醋酸纤维纯纺或混纺产品染色。部分分散染料会引起人体或动物皮肤、黏膜或呼吸道过敏等问题,被称为致敏性分散染料。我国出台的国家标准 GB/T18885—2009《生态纺织品技术要求》中规定,致敏性分散染料的质量分数不得超过 50 mg/kg,因此建立准确、快速、灵敏性高的致敏性分散染料的分析方法一直备受关注。

姜磊<sup>[29]</sup>采用 SFC 同时分析聚酯纤维纺织品 5 种禁用偶氮型致敏性分散染料,以容量因子、分离度和选择性为指标,考察了改性剂及其配比、背压、流速和柱温对分离效果的影响。楼超艳等<sup>[30]</sup>则建立了超临界流体色谱-紫外检测同时测定混纺地毯中分散黄 1、分散黄 49、分散黄 9、分散橙 37/76、分散红 1、分散橙 1、分散橙 3 和分散棕 1 共 8 种致敏性分散染料的分析方法,8 种致敏性分散染料在 12 min 内即可实现分离,其在各自的线性范围内均具有良好的线性关系。Chaoyan 等<sup>[31]</sup>采用石墨烯包覆聚苯乙烯-二乙烯基苯(GPPS-DVB)微球的分散固相萃取(DSPE)与 SFC 相结合方法,快速测定工业废水样品中 10 种致敏分散染料。

### 1.7 其他领域的分析应用

鉴于 SFC 分析和分离的优点,其除了应用于上述领域外,还应用于非离子表面活性剂、高分子材料中添加剂的分析表征,以及烟草、商检及法医学等

领域。

## 2 展望

SFC 是超临界流体技术中一个重要的基础及应用研究领域,具有很强的科学和实用价值。随着商品化仪器的不断进步及与其他分析技术和仪器的联用,能充分发挥超临界流体特性的专用色谱柱(固定相)的开发,以及越来越多复杂高难度分析问题的出现和更多绿色分析技术的发展,相信其应用领域会更加广泛,在色谱分析领域将占据越来越重要的地位。其可预见的热点研究及应用领域有:

(1) SFC 分离基础理论仍待加强。超临界 CO<sub>2</sub> 流体及其与助溶剂和待分析化合物间形成复杂流体的物理化学性质,以及与色谱固定相之间的相互作用机理都有待深入研究,这方面的研究可提高 SFC 分析系统的稳定性、分离度、分离效率和精密度,有利于商品化仪器的技术进步和进一步拓展 SFC 分析应用范围。

(2) 商品化 SFC 仪器的技术进步将得到进一步重视和发展。主要体现在联用技术、新的亚 2 微米色谱柱、新型固定相色谱柱以及新的数据处理和采集技术。

(3) SFC 仍将是不断发现的新的对映体手性医药化学品及精细化学品的首选分离分析方法。

(4) 对于复杂体系、基于复杂基质及在组学分析上的分析应用研究方兴未艾。如植物代谢组学中未知物的筛查,在中药材及中成药成分分析中的应用。

(5) 在环境科学上的分析应用将得到加强和发展,特别是在对映体手性药物及农药在地表环境中的残留测定及代谢机理的研究,以及环境生物标志物分析方面的研究。

## 参考文献

- [1] Klesper K, Corwin A H, Turner D A. High pressure gas chromatography above critical temperatures[J]. *J Org Chem*, 1962, 27: 700-701.
- [2] Muneo S. History of supercritical fluid chromatography: Instrumental development[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2013, 115(6): 590-599.
- [3] Anastas T, Warner C. Green chemistry: Theory and practice [M]. New York: Oxford University Press Inc, 1998.
- [4] Marek T, Agata M, et al. Green analytical chemistry—theory and practice[J]. *Chem Soc Rev* 2010, 39: 2869-2878.
- [5] 戴慧雪, 杨雪, 林春绵. 1,4-二氢吡啶类钙拮抗剂在超临界色谱中的对映体分离[J]. *药物分析杂志*, 2017, 37(8): 1513-1519.
- [6] 金薇, 林华, 陈阳, 等. 依折麦布及其 R-对映体的超临界流体色谱手性拆分方法研究[J]. *中国药理学杂志*, 2015, 50(1): 68-71.
- [7] Abrahamsson V, Rodriguez-Meizoso I, Turner C. Determination of carotenoids in microalgae using supercritical fluid extraction and chromatography[J]. *Journal of Chromatogr A*, 2012, 1250: 63-68.
- [8] Jones M D, Avula B, Wang Y H, et al. Investigating sub-2 mm particle stationary phase supercritical fluid chromatography coupled to mass spectrometry for chemical profiling of chamomile extracts[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2014, 847: 61-72.
- [9] Ovchinnikov D V, Kosyakov D S, et al. Determination of natural aromatic acids using supercritical fluid chromatography[J]. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2016, 10(7): 1062-1071.
- [10] Taibon J, Sturm S, Seger C, et al. Supercritical fluid chromatography as an alternative tool for the qualitative and quantitative analysis of metarhizium brunneum metabolites from culture broth[J]. *Planta Medica*, 2015, 81(18): 1736.
- [11] 朱健, 邹承娟, 于子桐, 等. 大鼠外翻肠囊法研究异甜菊醇钠的吸收特征[J]. *中国新药杂志*, 2016, 22(22): 2637-2640.
- [12] Jean-Marie O, Esther C G, Johann R, et al. Application of supercritical fluid chromatography coupled to mass spectrometry to the determination of fat-soluble vitamins in selected food products[J]. *Journal of Chromatography b-analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 2018, 1086: 118-129.
- [13] Taguchi K, Fukusaki E, Bamba T. Simultaneous analysis for water- and fat-soluble vitamins by a novel single chromatography technique unifying supercritical fluid chromatography and liquid chromatography[J]. *Journal of Chromatography A*, 2014, 1362: 270-277.
- [14] 赵娜, 雷勇胜, 蒋庆峰. 超临界流体色谱法在药物分析中的应用[J]. *现代仪器*, 2012, 18(5): 7-10.
- [15] Ishibashi M, Ando T, Sakai M, et al. High-throughput simultaneous analysis of pesticides by supercritical fluid chromatography/tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1266(12): 143-148.
- [16] Cheng Y P, Zheng Y Q, Dong F S, et al. Stereoselective analysis and dissipation of propiconazole in wheat, grapes, and soil by supercritical fluid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal Of Agricultural And Food Chemistry*, 2017, 65(1): 234-243.
- [17] Cutillas V, Martinez Galera M, Rajski L, et al. Evaluation of supercritical fluid chromatography coupled to tandem mass spectrometry for pesticide residues in food[J]. *Journal Of Chromatography*, 2018, 1545: 67-74.
- [18] Jiang Z J, Cao X L, Li H, et al. Fast determination of alkylphenol ethoxylates in leafy vegetables using a modified quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe method and ultra-high performance supercritical fluid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2017, 1525: 161-172.
- [19] 涂安琪, 杜振霞. 超临界流体色谱-四极杆飞行时间质谱快速分析牛奶与羊奶中的甘油三酯组分[J]. *质谱学报*, 2017, 38(2): 217-226.

(下转第 229 页)

仪表有限公司生产。

亮绿(BLG,上海将来实业股份有限公司生产)溶液:  $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L; 吡哌酸(PPA,批号:100151-201103,中国食品药品检定研究院生产)标准溶液:称取适量吡哌酸对照品(精确至 $\pm 0.0001$  g),用少量0.010 mol/L HCl溶解后,用水定容,配成303.3 mg/L贮备液,保存于冰箱(4℃)中;取贮备液用水稀释10倍,配成30.33 mg/L操作液; Tris(三羟甲基氨基甲烷)-HCl溶液:取适量Tris(0.20 mol/L)与盐酸(0.10 mol/L)混合,用pH计测定,配成pH 3.0~9.7;水:二次蒸馏水;所有试剂均为分析纯;样品为市售不同厂家的吡哌酸片(1<sup>#</sup>)和吡哌酸胶囊(2<sup>#</sup>)。

### 1.2 样品处理

取某厂家生产的吡哌酸片(1<sup>#</sup>)6片和吡哌酸胶囊(2<sup>#</sup>)5粒,去包衣或胶壳后,将内容物分别置于烧杯中,用0.010 mol/L HCl 10 mL溶解,搅拌,再加适量蒸馏水,搅拌,过滤,滤液用水定容至1000 mL。取前述溶液10 mL,加水定容至1000 mL,摇匀后即配成1<sup>#</sup>和2<sup>#</sup>待测液。

### 1.3 吸光度A的测定

依次移取1.50 mL pH 6.63 Tris-HCl溶液、3.50 mL  $1.00 \times 10^{-3}$  mol/L亮绿溶液及适量30.33 mg/L吡哌酸标准溶液于10 mL具塞比色管中,用水定容。10 min后,在U-3010光谱仪上,以试剂空白作参比,利用双波长叠加负吸收光谱法测定体系溶

液的吸光度 $A_{578+648}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PPA-BLG的吸收光谱

吡哌酸与亮绿的吸收光谱如图1所示。由图1可以看出,在可见光区,PPA溶液基本无吸收,BLG溶液在弱酸性溶液(pH 6.63)中有1个强吸收峰和1个弱吸收峰,最大吸收波长位于624 nm。当在BLG的弱酸性溶液中加入不同质量浓度的PPA标准溶液后,光谱曲线在500~700 nm范围内呈现2个较大的、吸光强度相当的负吸收峰,分别位于578 nm(蓝移46 nm)和648 nm(红移24 nm)。结果表明,PPA与BLG间确实能够发生反应生成新物质(以阳离子形式存在于溶液中的BLG与以阴离子形式存在于溶液中的PPA以静电引力结合生成二元离子缔合物)。从图1中曲线3~7可以看出,在578 nm和648 nm处,PPA的质量浓度在一定范围内与体系的吸光度绝对值|A|呈线性关系并服从朗伯-比尔定律。故578 nm和648 nm均可选作单波长法的测定波长。由于吸光度的加和性及双波长法具有比单波长法更高灵敏度的特点,当采用双波长叠加负吸收光谱法来测定PPA时,一定质量浓度范围的PPA的质量浓度与体系|A|仍呈线性关系并遵从比尔定律,且双波长法的灵敏度约是单波长法的2倍。故选用双波长法来定量检测PPA。

(上接第227页)

- [20] Toshiaki Y, Yasushi N, Koichi H, *et al.* Development of an analytical method for polycyclic aromatic hydrocarbons in coffee beverages and dark beer using novel high-sensitivity technique of supercritical fluid chromatography/mass spectrometry [J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering* 2018, 126(1): 126-130.
- [21] Bernal J L, Martín M T, Toribio L. Supercritical fluid chromatography in food analysis [J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1313(20): 24-36.
- [22] Bieber S, Greco G, Grosse S *et al.* RPLC-HILIC and SFC with mass spectrometry: Polarity-extended organic molecule screening in environmental (Water) samples [J]. *Analytical Chemistry*, 2017, 89(15): 7907-7914.
- [23] Wicker A P, Carlton D Jr, *et al.* On-line supercritical fluid extraction-supercritical fluid chromatography-mass spectrometry of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil [J]. *Journal of Chromatography B-Analytical Technologies In The Biomedical And Life Sciences* 2018, 1086: 82-88.
- [24] Zhang Y, Xiao Z, Lv S *et al.* Simultaneous determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in reclaimed water using solid-phase extraction followed by ultra-performance convergence chromatography with photodiode array detection [J]. *Journal of Separation Science* 2016, 39(5): 993-999.

- [25] 太史剑瑶, 程仲芊, 凌凤香. 超临界流体色谱法测定柴油芳烃含量 [J]. *当代化工* 2014, 43(10): 2199-2202.
- [26] Julien C, Agnès L M, Nadège C *et al.* Ultra-high performance supercritical fluid chromatography hyphenated to atmospheric pressure chemical ionization high resolution mass spectrometry for the characterization of fast pyrolysis bio-oils [J]. *Journal of Chromatography B* 2018, 1086: 82-88.
- [27] Ratsameepakai W, Herniman J M, Jenkins T J, *et al.* Evaluation of ultrahigh-performance supercritical fluid chromatography-mass spectrometry as an alternative approach for the analysis of fatty acid methyl esters in aviation turbine fuel [J]. *Energy & Fuels* 2015, 29(4): 2485-2492.
- [28] 杜琳娟, 杜珂, 曹宏伟, 等. 废变压器油中氧化成分检测方法研究 [J]. *化学研究与应用* 2016, 28(4): 558-563.
- [29] 姜磊. 五种偶氮型致敏性分散染料的SFC-UV测定 [J]. *印染*, 2016, 42(20): 38-42.
- [30] 楼超艳, 姜磊, 段芬, 等. 超临界流体色谱-紫外检测法同时测定混纺地毯中8种致敏性分散染料 [J]. *色谱* 2017, 35(4): 453-457.
- [31] Chaoyan L, Can W, Kai Z *et al.* Graphene-coated polystyrene-divinylbenzene dispersive solid-phase extraction coupled with supercritical fluid chromatography for the rapid determination of 10 allergenic disperse dyes in industrial wastewater samples [J]. *Journal of Chromatography A* 2018, 1550: 45-46. ■