

형광분광법에 의한 방향족 탄화수소의 동시정량

이 상 학 · 손 범 목
경북대학교 자연과학대학 화학과
(2002년 8월 19일 접수; 2003년 1월 7일 채택)

Simultaneous Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Synchronous Spectrofluorimetry

Sang-Hak Lee and Bum-Mok Son

Department of Chemistry, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea
(Manuscript received 19 August, 2002; accepted 7 January, 2003)

Synchronous spectrofluorimetry was carried out for the simultaneous determination of various polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in aqueous solution by fluorescence spectrometry have been studied. The optimal wavelength interval($\Delta\lambda$) for synchronous spectra of acenaphthene, anthracene, benzo[a]anthracene, fluorene and pyrene were investigated in the presence of surfactants. The great enhancement of the fluorescence of these PAHs in Triton X-100 was obtained and optimal wavelength was 50 nm. The calibration curves in synthetic mixture solution of 5 PAHs were linear over the range from $1.0 \times 10^{-8} \text{M}$ to $1.0 \times 10^{-4} \text{M}$. Under the optimal experimental conditions, the detection limits were $4.9 \times 10^{-9} \text{M}$, $7.0 \times 10^{-9} \text{M}$, $4.7 \times 10^{-9} \text{M}$, $1.6 \times 10^{-9} \text{M}$ and $3.2 \times 10^{-9} \text{M}$ for acenaphthene, anthracene, benzo[a]anthracene, fluorene and pyrene, respectively.

Key words: Polycyclic aromatic hydrocarbons, Synchronous spectrofluorimetry, Surfactant

1. 서 론

여러 고리 방향족 탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)는 극성이 없고 지방에 용해되는 성질을 가진 물질로서 피부, 폐 또는 소화관을 통하여 흡수될 수 있는 환경공해 물질이다.¹⁾ 이는 천연 유기물이나 합성 유기물의 불완전 연소나 열분해에 의하여 생산되는데, 대기, 토양, 지표수, 지하수, 퇴적물, 식물, 동물이나 동물의 배설물 중에 분포하는 것으로 알려져 있다.²⁾ 또한 동물 실험 결과와 역학적 연구결과 발암성과 돌연변이성이 강한 물질로 보고되고 있다.³⁾ 또한 이것은 주요 도시 대기 오염물질 중의 하나인 대기 부유분진(air particulate matter)의 형태로 함유되어 있어서 호흡에 의해 사람들의 폐에 흡입되어 폐암 등을 유발하는 것으로 알려져 있다.⁴⁾

방향족 탄화수소의 측정법에 대한 많은 연구가 있어 왔다. 대부분의 경우 다량의 독성 유기용매를

사용하고, 추출 및 처리시간이 긴 Soxhlet법이나 유기용매 초음파 추출법을 이용하여 추출한 후에 농축하는 복잡한 전처리 과정을 거쳐서 액체 크로마토그래피(high performance liquid chromatography)⁵⁻⁷⁾ 또는 기체 크로마토그래피 불꽃이온화 검출법(gas chromatography/flame ionization detector, GC/FID)⁸⁾을 이용하여 정량하는 방법이 있고, 기체 크로마토그래피 질량분석법(gas chromatography/mass spectrometry, GC/MS)⁹⁻¹¹⁾을 이용하면 미량 수준까지 분석이 가능하다. 그러나 질량분석기를 이용하므로 기기의 가격이 비싸다는 단점이 있다.

형광분광법에는 들뜸과장을 선택하여 고정하고, 방출과장을 변화하여 방출 스펙트럼을 측정하는 방법, 방출과장을 선택하여 고정하고, 들뜸과장을 변화하여 들뜸 스펙트럼을 측정하는 방법 및 방출과장과 들뜸과장의 차이($\Delta\lambda$)를 선택하여 고정하고, 들뜸과장과 방출과장을 동시에 변화하여 동시형광 스펙트럼을 측정하는 방법들이 있다. 이러한 방법들을 이용하여 최적의 들뜸과장, 방출과장 및 파장차이를 결정하면 방출 복사선의 세기를 증가시킬 수

Corresponding Author : Sang Hak Lee, Dept. of Chemistry, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea
Phone : +82-53-950-5338
E-mail : shlee@knu.ac.kr

있어서 검출한계를 낮출 수 있다.¹²⁻¹⁴⁾ PAHs의 분석을 위하여 들뜸 스펙트럼과 방출 스펙트럼에서는 넓게 겹치는 띠를 나타내기 때문에 혼합물 분석에는 한계가 있다.¹⁵⁻¹⁷⁾ 동시 형광스펙트럼은 방출 스펙트럼과 들뜸 스펙트럼보다 폭이 좁은 봉우리를 나타내기 때문에 선택성 및 분해능이 크다. 이러한 장점으로 인하여 동시 형광분광법이 PAHs의 분석에 많이 이용되고 있다.¹⁸⁻²⁰⁾

본 논문에서는 PAHs 혼합물을 짧은 시간에 분석하기 위하여 5개의 PAHs의 들뜸 스펙트럼과 방출 스펙트럼을 조사하였고, 최적의 파장 차이를 조사하였다. 또한 계면활성제 존재하에서 각 PAHs의 형광세기 증가 영향을 조사하였고, 5개의 PAHs 혼합물에서 최적의 파장차이를 선택하여 동시 스펙트럼을 측정하여 검정곡선을 얻었고, 검출한계를 구하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

PAHs들은 모두 Supelco(Bellefonte, PA, USA)사로부터 구입하였다. PAHs 혼합 저장용액은 25mL 용량플라스크에 1.0×10^{-3} M이 되도록 에탄올에 녹여서 제조하였다. PAHs는 용액은 실험 직전에 저장용액을 적당히 묽혀서 사용하였다. 계면활성제로 사용된 isooctylphenoxypolyethanol(Triton X-100)는 Sigma(ST. Louis, MO, USA)사로부터, sodium dodecyl sulfate(SDS)는 Junsei Chemical Co. Ltd (Tokyo, Japan)로부터, sodium dodecyl benzene-sulfonate (NaDDBS), dodecyltrimethylammonium bromide(DDTAB) 및 1-dodecylpyridinium chloride(DPC)는 Aldrich(Milwaukee, WI, USA)사에서 구입하여 사용하였고, 계면활성제 용액은 각각의 계면활성제의 농도가 1.0×10^{-2} M이 되도록 녹여서, 실험하기 직전에 적당히 묽혀서 사용하였다. 증류수는 Millipore사(Bedford, MA, USA)의 Mill1-Q water system을 이용해 얻은 18.2M Ω 이상의 저항을 가지는 탈이온수를 사용하였다.

2.2. 기기

본 실험에서 사용한 형광분광기는 SPEX사(Edison, NJ, USA)에서 제작된 Model FL111 spectrofluorimeter이며, 광원으로는 450W Xe lamp, 기준 검출기(reference detector)로는 silicon diode, 시료의 형광을 측정하는 방출검출기(emission detector)로는 Hamamatsu사(Bridgewater, NJ, USA) Model R928 PMT를 사용하였다. 모든 장치는 DM 3000에 의해 제어되며, 시료 측정 시에 기준검출기에는 400V, 방출검출기에는 900V의 전압이 걸리도록 하

였다. 측정파장 간격(increment)과 적분시간(integration time)은 각각 1nm와 1sec로 하였고, 보정된 스펙트럼을 얻기 위하여 acquisition mode를 signal/reference로 선택하였다. 들뜸 단색화 장치(excitation monochromator)와 방출 단색화장치(emission monochromator)의 입, 출구에 너비 0.5mm의 슬릿을 사용하였고, 시료의 형광을 측정하기 위한 형광 셀(cell)로는 사면이 투명한 1cm 석영 셀을 사용했다. 방출세기는 입사빛의 90도 각도에서 측정하였다. 시료의 pH를 측정하기 위해서 Mettler사(Schwerzenbach, Switzerland) Model MA235 pH/Ion analyzer를 사용하였다.

2.3. 실험 방법

Pads 표준용액은 혼합 저장용액을 탈이온수로 적당히 묽혀서 제조하였다. 들뜸 스펙트럼을 측정하기 위하여 먼저 흡수 스펙트럼을 측정하였고, 흡수스펙트럼에서 최대흡수 봉우리들의 파장들 중에서 가장 긴 파장에 방출파장을 고정하고, 들뜸파장을 주사하여 들뜸 스펙트럼을 측정하였다. 들뜸 스펙트럼에서 가장 큰 봉우리의 파장에 들뜸파장을 고정하고, 방출파장을 변화하여 방출 스펙트럼을 측정하였다. 동시 형광스펙트럼을 얻기 위해서는 들뜸 단색화장치의 들뜸파장과 방출 단색화장치의 방출파장의 차이($\Delta\lambda$)를 고정하고, 들뜸파장과 방출파장을 동시에 주사하여 방출세기를 측정하였고, 스펙트럼은 들뜸파장에 대한 방출의 세기로 나타내었다. 계면활성제 효과를 보기 위해서는 10mL 용량플라스크에 제조한 혼합 PAHs 용액을 1mL를 넣고, 계면활성제 1mL를 넣은 후, 탈이온수를 표선까지 채워서 제조하였다. 이렇게 만들어진 용액들을 1cm 석영 셀에 담고, 들뜸 스펙트럼, 방출 스펙트럼, 동시 형광 스펙트럼을 얻기 위해 파장을 바꾸어 가면서 스펙트럼을 얻었다. 기억효과(memory effect)를 줄이기 위해 다른 용액을 사용할 때는 5% 질산용액과 탈이온수로 여러 번 씻어 주었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 들뜸 스펙트럼과 방출 스펙트럼, 동시 형광 스펙트럼

최적 들뜸파장, 방출파장 및 파장차이를 구하기 위하여 각각의 1.0×10^{-4} M PAH 수용액을 이용하여 들뜬 상태 스펙트럼과 방출 스펙트럼 및 동시형광 스펙트럼을 측정하였고, 최적의 들뜸파장, 방출파장 및 파장차이를 구하여 Table 1에 나타내었다.

Acenaphthene의 들뜸 스펙트럼은 224nm에서 최고의 봉우리를 나타내었고, 최적 방출파장은 336

Table 1. Emission characteristics and optimum wavelength interval($\Delta\lambda$) for acenaphthene, anthracene, benzo[a]anthracene, fluorene and pyrene in aqueous solution

PAH	M.W.	Emission spectra $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$ (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)
Acenaphthene	154.21	224/336	50
Anthracene	178.23	251/418	50
Benzo[a]anthracene	228.29	273/490	217
Fluorene	166.22	264/310	46
Pyrene	202.26	240/372	132

nm에서 최고의 봉우리를 얻을 수 있었다. 들뜸 단색화장치와 방출 단색화장치의 파장차이를 30nm, 50nm, 70nm, 90nm, 110nm로 바꾸어 가면서 동시 형광스펙트럼을 측정해 본 결과 파장차이가 50nm 일 때 봉우리의 분리가 가장 잘 일어났고, 들뜸파장이 287nm에서 최고의 봉우리를 나타내었다.

Anthracene 들뜸 스펙트럼은 251nm에서 최고의 봉우리가 나타내었고, 방출의 세기는 418nm에서 최고의 봉우리를 나타내었다. 들뜸 단색화장치와 방출 단색화장치의 파장차이를 30nm, 50nm, 70nm, 90nm, 110nm로 바꾸어 가며 동시 형광스펙트럼을 측정해 본 결과 파장차이가 50nm일 때 봉우리의 분리가 가장 잘 일어났고, 들뜸파장이 370nm에서 최고의 봉우리를 나타내었다.

Benzo[a]anthracene의 들뜸 스펙트럼은 들뜸파장이 273nm에서 최고의 봉우리를 나타내었고, 최적 방출파장은 490nm에서 최고의 봉우리를 얻을 수 있었다. 들뜸 단색화장치와 방출 단색화장치의 파장차이를 30nm, 50nm, 70nm, 90nm, 110nm, 217nm로 바꾸어 가면서 동시 형광스펙트럼을 측정해 본 결과 파장차이가 217nm일 때 봉우리의 분리가 가장 잘 일어났고, 들뜸파장이 273nm에서 최고의 봉우리를 나타내었다.

Fluorene의 들뜸 스펙트럼은 들뜸파장이 264nm에서 최고의 봉우리를 나타내었고, 방출파장은 310nm에서 최고의 봉우리를 얻을 수 있었다. 들뜸 단색화장치와 방출 단색화장치의 파장차이를 30nm, 46nm, 70nm, 90nm, 110nm로 바꾸어 가며 동시 형광분광법으로 측정해 본 결과, 파장차이가 46nm일 때 봉우리의 분리가 가장 잘 일어났고, 들뜸파장이 264nm에서 최고의 봉우리를 나타내었다.

Pyrene의 들뜸 스펙트럼은 240nm에서 최고의 봉우리를 나타내었고, 방출파장은 372nm에서 최고의 봉우리를 얻을 수 있었다. 들뜸 단색화장치와 방출 단색화장치의 파장 차이를 30nm, 50nm, 70nm,

90nm, 110nm, 132nm로 바꾸어 가며 동시 형광스펙트럼을 측정해 본 결과 132nm일 때 봉우리의 분리가 가장 잘 일어났고, 들뜸파장이 240nm에서 최고의 봉우리를 나타내었다.

5 가지 PAHs의 방출 스펙트럼과 동시 형광스펙트럼을 비교하였을 때 동시 형광스펙트럼에서 봉우리의 분리가 잘 일어났다.

3.2. PAHs 혼합물의 동시 형광 스펙트럼

PAHs 혼합물을 정량하기 위한 최적의 파장차이를 구하기 위하여 $1 \times 10^{-3}M$ anthracene, $1 \times 10^{-3}M$ pyrene, $1 \times 10^{-3}M$ acenaphthene, $1 \times 10^{-3}M$ fluorene, $1 \times 10^{-3}M$ benzo[a]anthracene 혼합용액을 제조하였고, 들뜸 단색화장치와 방출 단색화장치의 파장차이를 10nm, 30nm, 50nm, 70nm 및 90nm로 변화시키면서 동시 형광스펙트럼을 측정하였고, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이 파장차이가 50nm 일 때가 각 PAHs의 봉우리들이 분리되어 나타났고, 파장차이가 50nm보다 클 때와 작을 때는 각 PAHs의 봉우리가 겹쳐서 나타났

3.3. 계면활성제의 영향

$1 \times 10^{-5}M$ 의 acenaphthene, anthracene, benzo[a]anthracene, fluorene 및 pyrene의 계면활성제 존재 하에서 들뜸 스펙트럼과 방출 스펙트럼을 나타내어 형광세기의 증감효과를 조사하여 Table 2에 나타내었다. Triton X-100의 존재 하에서 acenaphthene, anthracene 및 fluorene은 형광세기가 크게 증가하였고, benzo[a]anthracene은 형광세기가 감소하였으며, pyrene의 형광세기는 변화가 없었다. Acena-

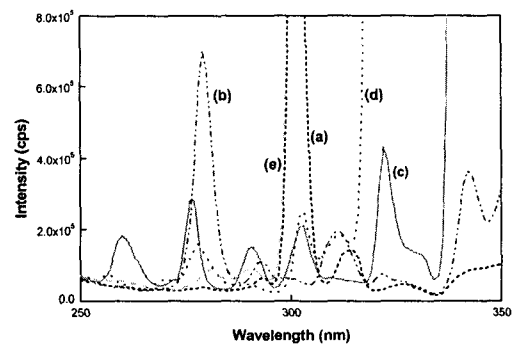


Fig. 1. Synchronous spectra of synthetic mixture solution of anthracene, acenaphthene, benzo[a]anthracene, fluorene and pyrene using different $\Delta\lambda$ s: (a), 10 nm; (b), 30 nm; (c), 50 nm; (d), 70 nm; (e), 90 nm; concentration of each PAH, $1.0 \times 10^{-3} M$.

phthene은 NaDDBS 존재 하에서도 들뜸 스펙트럼의 형광세기가 조금 증가하였다. Fluorene은 SDS, DDTAB, NaDDBS, DPC 등의 계면활성제 존재 하에서 형광세기가 오히려 감소하였다. 따라서 이후의 모든 실험에서 계면활성제를 Triton X-100을 사용하여 행하였다.

3.4. PAHs 혼합물의 검정곡선

5개의 PAHs 혼합물 수용액에서 동시 형광 분광법으로 정량할 때의 검정 곡선을 구하기 위해 앞에서 조사한 용액 상태에서 각 PAHs들의 들뜸 단색화장치와 방출 단색화장치를 파장차이를 50nm로 하여 PAHs의 농도를 변화시키면서 형광세기를 측정하였고, 이를 이용하여 검정곡선을 작성하였다. 검출한계는 바탕용액의 형광세기를 10회 측정하여 표준편차를 구하였고, 구한 표준편차를 3배 곱하여 농도로 환산하여 구하였다. Acenaphthene 농도를 $1 \times 10^{-8}M$ 에서 $1 \times 10^{-3}M$ 까지 변화시키면서 혼합용액의 형광세기를 측정하여 작성한 검정곡선을 Fig. 2에 나타내었다. Acenaphthene의 직선성이 성립하는 범위는 $1 \times 10^{-8}M \sim 1 \times 10^{-4}M$ 이였으며, 직선의 상관계수는 0.996였고, 검출한계는 $4.9 \times 10^{-9}M$ 이었다. Anthracene 농도를 $1 \times 10^{-8}M$ 에서 $1 \times 10^{-3}M$ 까지 변화시키면서 혼합용액의 형광세기를 측정하여 작성한 검정곡선을 Fig. 3에 나타내었다. Anthracene의 직선성이 성립하는 범위는 $1 \times 10^{-8}M \sim 5 \times 10^{-4}M$ 이였으며 직선의 상관계수는 0.993였고, 검출한계는 $7.0 \times 10^{-9}M$ 이었다. Benzo[a]anthracene 농도를 $1 \times 10^{-8}M$ 에서 $1 \times 10^{-4}M$ 까지 변화시켜 가면서 용액의 형광세기를 측정하여 작성한 검정곡선을 Fig. 4에 나타내었다. Benzo[a]anthracene의 직선성이 성립하는 범위는 $5 \times 10^{-7}M \sim 1 \times 10^{-3}M$ 이였으며, 직선의 상관계수는 0.993이였고, 검출한계는 $4.7 \times 10^{-9}M$ 이었다. Fluorene 농도를 $1 \times 10^{-8}M$ 에서 $1 \times 10^{-3}M$ 까지 변화시켜 가면서 용액의 형광세기를 측정하여 작성한 검정곡선은 Fig. 5에 나타내었다. Fluorene의 직선성이 성립하는 범위는 $1 \times 10^{-8}M \sim 5 \times 10^{-3}M$ 이였으며, 상관계수는 0.997였고, 검출한계는 $1.6 \times 10^{-9}M$ 이었다. Pyrene 농도를 $1 \times 10^{-8}M$ 에서 $1 \times 10^{-4}M$ 까지 변화시켜 가면서 용액의 형광세기를 측정하여 작성한 검정곡선을 Fig. 6에 나타내었다. Pyrene의 직선성이 성립하는 범위는 $1 \times 10^{-8}M \sim 1 \times 10^{-3}M$ 이였으며 직선의 상관계수는 0.994였다. 검출한계는 $3.2 \times 10^{-9}M$ 이었다.

Table 2. Emission intensities of 5 PAHs in different media^a

PAHs	Aqueous	Triton X-100	DDTAB	DPC	SDS	NaDDBS
Acenaphthene	1.99×10^7	3.24×10^8	1.69×10^7	2.11×10^7	1.68×10^7	1.40×10^7
Anthracene	1.43×10^6	9.91×10^6	8.80×10^6	8.06×10^6	9.29×10^6	1.03×10^7
Benzo[a]-anthracene	2.50×10^6	9.62×10^6	2.29×10^5	3.05×10^5	2.45×10^5	5.37×10^5
Fluorene	2.24×10^7	9.82×10^7	5.17×10^6	9.01×10^6	7.84×10^6	8.81×10^6
Pyrene	2.00×10^7	2.00×10^7	1.73×10^7	1.69×10^7	1.89×10^7	5.37×10^7

^aUnit: count per second(cps).

Concentration: PAHs, $1.0 \times 10^{-5}M$; surfactants, $1.0 \times 10^{-5}M$.

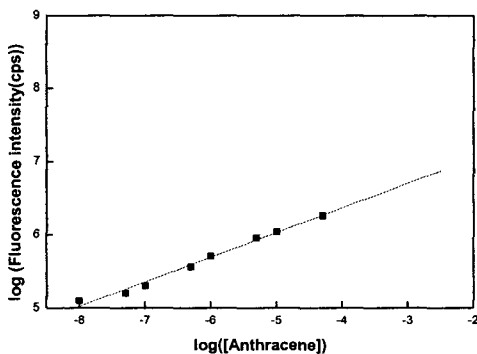


Fig. 3. Calibration curves for anthracene in synthetic mixture solution of 5 PAHs.

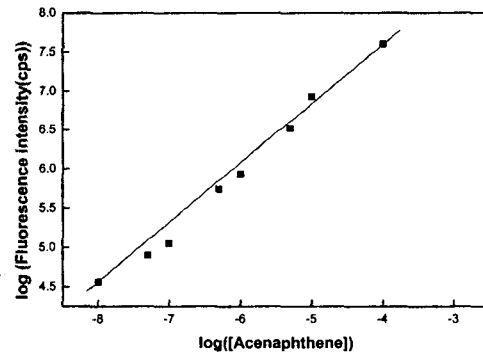


Fig. 2. Calibration curves for acenaphthene in synthetic mixture solution of 5 PAHs.

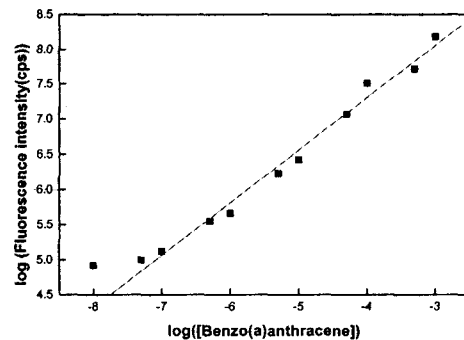


Fig. 4. Calibration curves for benzo[a]anthracene in synthetic mixture solution of 5 PAHs.

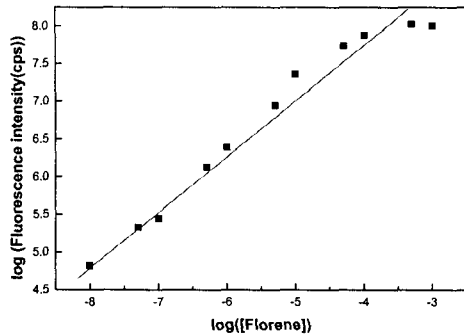


Fig. 5. Calibration curves for fluorene in synthetic mixture solution of 5 PAHs.

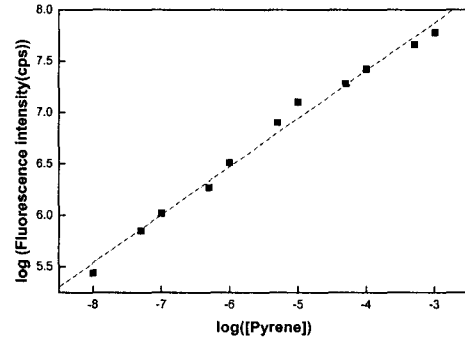


Fig. 6. Calibration curves for pyrene in synthetic mixture solution of 5 PAHs.

4. 결 론

PAHs는 낮은 농도에서도 독성이 강하며 그중 많은 물질이 발암 물질들로 알려져 있는 물질로서, 본 실험에서는 동시 형광분광법을 이용하여 수용액 중의 PAHs를 정량하는 방법을 연구하였다. 계면활성제를 첨가하지 않았을 경우, 동시 형광분광법으로 PAHs의 최적 동시 형광스펙트럼을 조사하였다. 각 PAHs의 최적 동시 형광스펙트럼을 조사한 결과 acenaphthene은 파장차이 50nm에서, anthracene은 파장차이 50nm에서, benzo[a]anthracene은 파장차이 217nm에서 fluorene은 파장차이 46nm에서 pyrene 파장차이 132nm에서 봉우리의 높이가 가장 높고, 봉우리의 폭이 좁았다. 계면활성제 존재하에서의 PAHs는 계면활성제 중 Triton X-100에서 가장 큰 형광 증가 효과를 얻을 수 있었다. 5개의 PAHs의 혼합물의 동시 형광스펙트럼은 파장차이가 50nm일 때에 최적의 동시 형광봉우리를 얻을 수 있었다. 이러한 최적 들뜸 단색화장치와 방출 단색화장치의 차이를 두고 PAHs의 혼합물의 직선이 성립하는 범위는 $1.0 \times 10^{-8} \text{M} \sim 1.0 \times 10^{-4} \text{M}$ 이었다. Acenaphthene의 검정곡선의 상관계수는 0.996였고, 검출한계는 $4.9 \times 10^{-9} \text{M}$ 이었고, anthracene의 검정곡선의 상관계수는 0.993이었고, 검출한계는 $7.0 \times 10^{-9} \text{M}$ 이었다. Benzo[a]anthracene의 검정곡선의 상관계수는 0.993이며 검출한계는 $4.7 \times 10^{-9} \text{M}$ 이었고, fluorene의 검정곡선의 상관계수는 0.997이었다. 검출한계는 $1.6 \times 10^{-9} \text{M}$ 이었다. Pyrene의 검정곡선의 상관계수는 0.994이었고, 검출한계는 $3.2 \times 10^{-9} \text{M}$ 이었다.

참 고 문 헌

- 1) Rodríguez, M. A., R. C. Tena, and F. J. G. Montelongo, 1999, Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in limpet samples, *Chromatographia*, 50, 235-238.
- 2) Kiss, G., Z. V. Puchony, A. Gelencsér, Z. Krivácsy, Á. Molnár, and J. Hlavay, 1998, Survey of concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in lake Balaton by HPLC with fluorescence detection, *Chromatographia*, 48, 149-153.
- 3) Dadachs, J., J. M. Bayona, C. Raoux, and J. Albaigés, 1997, Spatial, vertical distribution and budget of polycyclic aromatic hydrocarbons in western mediterranean seawater, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 682-688.
- 4) Rodríguez, J. J. S., J. H. García, M. M. B. Surárez, and A. B. M. Lázaro, 1993, Analysis of mixtures of polycyclic aromatic hydrocarbons in seawater by synchronous fluorescence spectrometry in organized media, *Analyst*, 118, 917-921.
- 5) Pinto, C. G., J. L. P. Pavón, and B. M. Cordero, 1994, Cloud point preconcentration and high-performance liquid chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons with fluorescence detection, *Anal. Chem.*, 66, 874-881.
- 6) May, W. E. and S. P. Wasik, 1978, Determination of the aqueous solubility of polynuclear aromatic hydrocarbons by a coupled column liquid chromatographic technique, *Anal. Chem.*, 50, 175-179.
- 7) Murayama, M. and P. K. Dasgupta, 1996, Liquid chromatographic determination of nitro-substituted polynuclear aromatic hydrocarbons by sequential electrochemical and fluorescence detection, *Anal. Chem.*, 68, 1226-1232.
- 8) Later, D. W. and M. L. Lee, 1982, Selective

- detection of amino acid polycyclic aromatic compounds in solvent refined coal, *Anal. Chem.*, 54, 117-123.
- 9) McGroddy, S. E. and J. W. Farrington, 1995, Sediment porewater partitioning, of polycyclic aromatic hydrocarbons in three cores from boston harbor, massachusetts, *Environ. Sci. Technol.*, 29, 1542-1550.
 - 10) Dickhut, R. M. and K. E. Gustafson, 1995, Atmospheric washout of polycyclic aromatic hydrocarbons in the southern chesapeake bay region, *Environ. Sci. Technol.*, 29, 1518-1525.
 - 11) Wise, S. A., M. M. Schantz, B. A. Benner, Jr., M. J. Hay, and S. B. Schiller, 1995, Certification of polycyclic aromatic hydrocarbons in a marine sediment standard reference material, *Anal. Chem.*, 67, 1171-1178.
 - 12) Patil, S. R. and S. B. Patwari, 1999, Red shift in fluorescence of naphthalene doped by anthracene and perylene, *Journal of Luminescence*, 82, 115-119.
 - 13) Ayala, J. H., A. M. Afonso, and V. G. Diaz, 1998, Selective analysis of fluorene by quenched fluorescence in cetylpyridinium bromide micelles, *Microchemical Journal*, 60, 101-109.
 - 14) Schwarz, F. P. and S. P. Wasik, 1976, Fluorescence measurements of benzene, naphthalene, anthracene, pyrene, fluoranthene and benzene [e]pyrene in water, *Anal. Chem.*, 48, 534-528.
 - 15) Cirovic, D. A., R. G. Brereton, P. T. Walsh, J. A. Ellwood, and E. Scobbie, 1996, Application of partial least squares calibration to measurements of polycyclic aromatic hydrocarbons in coal tar pitch volatiles, *Analyst*, 121, 575-580.
 - 16) Green, G. L. and T. C. O'Haver, 1974, Derivative luminescence spectrometry, *Anal. Chem.*, 46, 2191-2196.
 - 17) Latz, H. W., A. H. Ullmar, and J. D. Winefordner, 1978, Limitation of synchronous luminescence spectrometry in multicomponent analysis, *Anal. Chem.*, 50 656-657.
 - 18) Khakhel', O. A. and V. E. Krykunova, 1999, Determination of dimer concentration of chromophores by the method of fluorescence synchronous scanning, *Journal of Luminescence*, 81, 79-84.
 - 19) Chou, J., X. Qu, T. Lu, S. Dong, and Y. Wu, 1995, The effect of solution pH on synchronous fluorescence spectra of cytochrome c solution, *Microchemical Journal*, 52, 159-165.
 - 20) Inman, E. L. Jr. and J. D. Winefordner, 1982, Constant energy synchronous fluorescence for analysis of polynuclear aromatic hydrocarbon mixture, *Anal. Chem.*, 54, 2018-2022.
 - 21) Rubio, S., A. G. Hens, and M. Valcárcel, 1985, Analysis of binary and ternary mixtures of titanium, zirconium and hafnium by derivative synchronous fluorescence spectrometry, *Anal. Chem.*, 57, 1101-1106.