

· 监测技术 ·

# ASE 萃取 - SPE 净化 - HPLC 法测定土壤中多环芳烃

卢福峰<sup>1,2</sup>, 邢核<sup>2</sup>, 许秀艳<sup>2</sup>, 李国刚<sup>2</sup>

(1. 北京科技大学, 北京 100083; 2. 中国环境监测总站, 北京 100029)

**摘要:**建立了加速溶剂萃取 - 固相萃取净化 - 高效液相色谱测定土壤中 16 种多环芳烃的方法, 优化了试验条件。方法线性关系良好, 16 种多环芳烃的检出限在 0.412 ng/g ~ 3.974 ng/g 之间, 空白加标试验的相对标准偏差在 1.2% ~ 12.7% 之间, 基质加标回收率在 60.4% ~ 126% 之间。实际样品的测定结果表明该方法分离效果好, 能够满足土壤分析的要求。

**关键词:**多环芳烃; 加速溶剂萃取; 固相萃取; 高效液相色谱法; 土壤

中图分类号: O657.7<sup>+</sup>2 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2007)03-0025-03

## Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil Samples by Accelerated Solvent Extraction Coupled with Solid-phase Extraction Cleanup

LU Fu-feng<sup>1,2</sup>, XING He<sup>2</sup>, XU Xiu-yan<sup>2</sup>, LI Guo-gang<sup>2</sup>

(1. University of Science and Technology, Beijing 100083, China;

2. China National Environmental Monitoring Center, Beijing 100029, China)

**Abstract:** A method was established by high effective liquid chromatography determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in soil samples with accelerated solvent extraction purify coupled with solid-phase extraction cleanup after detective condition was optimized. The linear relations between absorption value and each polycyclic aromatic hydrocarbon mass concentration were good, and detection limits ranged from 0.412 ng/g to 3.974 ng/g. The relative standard deviations of blank standard addition ranged from 1.2% to 12.7%. The matrix spike recovery ranged from 60.4% to 126%. The results of actual samples determination show the method has good effect of separation and meets the demand of soil analysis.

**Key words:** Polycyclic aromatic hydrocarbon; Acceleration solvent extraction; Solid phase extraction; HPLC; Soil

多环芳烃 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) 广泛分布于天然环境中, 具有极强的致癌、致畸、致突变性, 已被列入优先控制污染物名单。土壤中的 PAHs 主要来自大气沉降、污水灌溉、污泥农用、工业渗漏等<sup>[1]</sup>, 可通过植物根系吸收入食物链, 在动物体内积聚, 最终威胁人类健康。对土壤中 PAHs 的研究国外已经开展<sup>[2-3]</sup>, 近年来国内科研工作者也对其分析方法、分布规律等进行了一些研究<sup>[4-5]</sup>。

土壤中 PAHs 的分析关键在于其提取和净化方法。提取方法有液 - 液萃取、索氏提取、超声波提取、超临界流体萃取、微波萃取等, 虽然方法成

熟, 回收率比较稳定, 但都存在着有机溶剂消耗量大、萃取时间长的缺点<sup>[6]</sup>。净化方法大多采用硅胶柱, 需耗费大量的有机溶剂, 而且人工填充硅胶不够密实, 遇到复杂基质时净化效果难以保证。

加速溶剂萃取 (ASE) 是一种在较高的温度和较大的压力下用溶剂萃取固体或半固体的样品前处理方法, 具有有机溶剂用量少、萃取速度快、样品回收率高等优点, 已广泛应用于土壤样品的前处理<sup>[6]</sup>。固相萃取 (SPE) 是用固体物质作为萃取剂

收稿日期: 2006-12-15; 修订日期: 2007-04-24

作者简介: 卢福峰 (1980—), 男, 吉林长春人, 在读硕士生, 主要从事实验室分析工作。

从样品中提取某些组分的方法<sup>[7]</sup>,也可应用于提取液的纯化<sup>[8-9]</sup>。今采用 ASE 萃取 - SPE 净化 - 高效液相色谱 (HPLC) 法测定土壤中 16 种 PAHs, 溶剂用量小, 方法快速准确。

## 1 试验

### 1.1 主要仪器与试剂

D DNEX ASE 300 型加速溶剂萃取仪; SUPELCO Visiprep™ DL 12 孔固相萃取装置; SUPELCLEAN ENV I - Florisil 固相萃取柱, 6 mL, 1 g; HITACHI L - 6200 型高效液相色谱仪, 三元梯度泵; HITACHI AS - 4000 型自动进样器; HITACHI L - 4200H 型紫外检测器; HITACHI 2500 型色谱积分仪; Supelcosi™ LC - PAH 专用液相色谱柱, 25 cm × 4.6 mm × 5 μm; 分析天平; 旋转蒸发器; 氮吹仪; 超声波清洗器; 超纯水机。

EPA 610 PAHs 混合标样, Supelco 公司, 其中萘、二氢萘 1 000 mg/L, 萘 2 000 mg/L, 芴、荧蒹、苯并 (b) 荧蒹、苯并 (a, h) 蒽、苯并 (g, h, i) 芘 200 mg/L, 菲、蒽、芘、苯并 (a) 蒽、蒽、苯并 (k) 荧蒹、苯并 (a) 芘、茚并 (1, 2, 3 - cd) 芘 100 mg/L; PAHs 标准储备液, 用乙腈将混合标样稀释而成, 其中萘、二氢萘 10 mg/L, 萘 20 mg/L, 芴、荧蒹、苯并 (b) 荧蒹、苯并 (a, h) 蒽、苯并 (g, h, i) 芘 2 mg/L, 菲、蒽、芘、苯并 (a) 蒽、蒽、苯并 (k) 荧蒹、苯并 (a) 芘、茚并 (1, 2, 3 - cd) 芘 1 mg/L; 二氯甲烷, 农残级, DIKMA 公司; 正己烷, 农残级, SIGMA 公司; 丙酮, 农残级, FLUKA 公司; 乙腈, 农残级, MERCK 公司; 无水硫酸钠, 分析纯, 于 400 °C 加热 4 h, 除去水分及吸附于表面的有机物, 冷却后保存; 高纯氮气, 纯度 99.999%; 石英砂, 60 目 ~ 100 目, 试验前索氏提取, 先用二氯甲烷抽提 16 h, 再更换新的二氯甲烷抽提 5 h, 用高纯氮气吹干后密封保存。

### 1.2 ASE 萃取

将土壤样品风干研磨后过 60 目筛, 取 10 g 与硅藻土混合后填满 33 mL 萃取池。在预备性试验中, 可以用石英砂代替土壤。取 10 g 石英砂, 加入 1 mL 标准储备液, 装入 33 mL 萃取池, 用硅藻土填满。以二氯甲烷 / 丙酮混合液 (体积比为 1:1) 为溶剂萃取, 萃取条件如下: 提取温度 140 °C; 系统压强 10.3 MPa; 加热时间 7 min; 静态萃取时间 5 min; 清洗体积 19.8 mL (占萃取池体积的 60%); 氮吹时间 60 s; 循环次数 2 次。

### 1.3 SPE 净化

使用 Florisil 固相萃取柱净化, 除去萃取液中的杂质。净化前先将萃取液上旋转蒸发器浓缩, 转换溶剂为正己烷, 浓缩至 2 mL。SPE 净化分以下几步: 活化, 取 5 mL 丙酮 / 正己烷混合液 (体积比为 1:9) 加入柱管, 用真空泵以低于 5 mL/min 的流量抽至液面与固相物质持平, 再加入 5 mL 正己烷同上处理, 活化时柱床不能抽干; 上柱, 将 2 mL 萃取液加到柱内, 用少量正己烷清洗容器, 将清洗液一并加入柱内, 用真空泵以低于 5 mL/min 的流量过柱, 抽空, 用鸡心瓶收集流出液; 淋洗, 向柱中加入 5 mL 丙酮 / 正己烷混合液 (体积比为 1:9), 以 5 mL/min 的流量淋洗, 抽空, 收集淋洗液于同一鸡心瓶中。用高纯氮气将淋洗液与流出液吹至近干, 转换溶剂为乙腈, 定容至 1 mL 待测。

### 1.4 色谱条件

PAH 专用色谱柱, 25 cm × 4.6 mm × 5 μm; 柱温 25 °C; 进样体积 40 μL; 流量 1.5 mL/min; 紫外检测器波长 254 nm; 流动相为乙腈和水; 梯度淋洗, 洗脱溶剂体积分数变化见表 1。

表 1 洗脱溶剂体积分数变化

时间 <i>t</i> /min	乙腈体积分数 / %	水体积分数 / %
0	60	40
3	60	40
15	100	0
30	100	0
32	60	40
35	60	40

## 2 结果与讨论

### 2.1 试验条件优化

#### 2.1.1 ASE 萃取条件优化

萃取溶剂采用二氯甲烷 / 丙酮混合液 (体积比为 1:1)<sup>[10]</sup>。取 5 份石英砂, 加入等量的标准储备液, 分别于 100 °C、120 °C、140 °C、160 °C、180 °C 萃取, 结果见图 1。由图 1 可见, PAHs 的提取效率随萃取温度的增加而提高, 140 °C 时达到最大值, 之后开始下降, 由此确定最佳萃取温度为 140 °C, 与相关研究结果一致<sup>[11]</sup>。

#### 2.1.2 SPE 净化条件优化

影响 SPE 净化的因素主要有过柱流量和淋洗液体积。分析物的回收率与淋洗液体积、流量成反比, 因而控制流量为 5 mL/min<sup>[12]</sup>。对于富集在萃

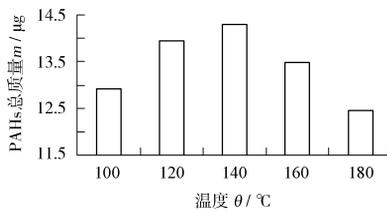


图 1 不同萃取温度下 PAHs 的提取效率

取柱上的少量 PAHs,为了确保淋洗彻底,改变淋洗液体积,绘制淋洗曲线,见图 2。由图 2 可见,当淋洗液体积为 5 mL 时,回收的 PAHs 总质量已经稳定。

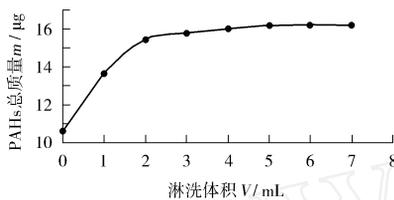
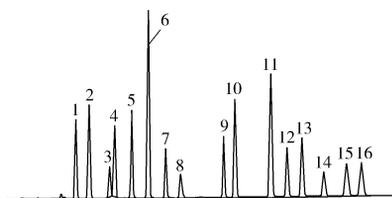


图 2 PAHs 淋洗曲线

### 2.2 定性方法

用标准储备液直接进样,进样体积为 40 μL,根据色谱峰保留时间定性。16 种 PAHs 标准色谱峰见图 3。



1—萘; 2—苊; 3—二氢苊; 4—芴; 5—菲;  
 6—蒽; 7—荧蒽; 8—芘; 9—苯并(a)蒽; 10—蒽;  
 11—苯并(b)荧蒽; 12—苯并(k)荧蒽; 13—苯并(a)芘;  
 14—苯并(a,h)蒽; 15—苯并(g,h,i)芘; 16—茚并(1,2,3-cd)芘

图 3 16 种 PAHs 标准色谱峰

### 2.3 定量方法

配制 0.5 mg/L、1 mg/L、2 mg/L、5 mg/L、8 mg/L、10 mg/L 萘、二氢苊, 1 mg/L、2 mg/L、4 mg/L、10 mg/L、16 mg/L、20 mg/L 苊, 0.1 mg/L、0.2 mg/L、0.4 mg/L、1.0 mg/L、1.6 mg/L、2.0 mg/L 芴、荧蒽、苯并 (b) 荧蒽、苯并 (a, h) 蒽、苯并 (g, h, i) 芘, 0.05 mg/L、0.1 mg/L、0.2 mg/L、0.5 mg/L、0.8 mg/L、1.0 mg/L 菲、蒽、芘、苯并 (a)

蒽、苊、苯并 (k) 荧蒽、苯并 (a) 芘、茚并 (1, 2, 3 - cd) 芘混合标准溶液系列,以质量浓度为横坐标、峰面积为纵坐标绘制标准曲线,见表 2。

表 2 16 种 PAHs 的标准曲线

化合物	回归方程	相关系数 r
萘	$y = 5439.5x - 721.06$	0.9983
苊	$y = 3865.1x - 1602.4$	0.9979
二氢苊	$y = 2199.3x + 265.22$	0.9989
芴	$y = 34914x + 25.625$	0.9998
菲	$y = 59831x + 212.81$	0.9996
蒽	$y = 118668x - 110.66$	0.9999
荧蒽	$y = 16112x - 295.84$	0.9957
芘	$y = 15177x + 330.04$	0.9996
苯并 (a) 蒽	$y = 37289x - 441.38$	0.9993
苊	$y = 57635x - 572.2$	0.9997
苯并 (b) 荧蒽	$y = 40751x - 452.79$	0.9993
苯并 (k) 荧蒽	$y = 30776x - 527.99$	0.9998
苯并 (a) 芘	$y = 40843x - 1116.2$	0.9996
苯并 (a, h) 蒽	$y = 9311.8x - 103.74$	0.9962
苯并 (g, h, i) 芘	$y = 12790x - 305.11$	0.9991
茚并 (1, 2, 3 - cd) 芘	$y = 33227x - 505.86$	0.9995

### 2.4 方法检出限

采用基质加标 (将 PAHs 标准储备液稀释 50 倍后取 1 mL 加入基质), 平行测定 6 次, 按文献 [13] 方法计算, 萘、苊、二氢苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并 (a) 蒽、苊、苯并 (b) 荧蒽、苯并 (k) 荧蒽、苯并 (a) 芘、苯并 (a, h) 蒽、苯并 (g, h, i) 芘、茚并 (1, 2, 3 - cd) 芘的检出限分别为 2.541 ng/g、3.974 ng/g、1.496 ng/g、0.412 ng/g、0.662 ng/g、0.784 ng/g、1.212 ng/g、1.080 ng/g、0.735 ng/g、0.960 ng/g、0.976 ng/g、0.704 ng/g、0.480 ng/g、1.005 ng/g、1.395 ng/g、0.489 ng/g。

### 2.5 方法精密度与回收率

取 5 份石英砂, 分别加入 0.5 mL PAHs 标准储备液, 用该方法分析, 16 种 PAHs 的回收率在 60.4% ~ 126% 之间, 测定结果的相对标准偏差在 1.2% ~ 12.7% 之间。

### 2.6 实际样品测定

将从山西太原某县采集的土壤样品风干研磨后过 60 目筛, 取 10 g 与硅藻土混合后填满 33 mL 萃取池, 用该方法分析, 色谱峰见图 4。由图 4 可见, 16 种 PAHs 均检出, 质量比在 9.0 μg/kg ~

(下转第 31 页)

1976: 387.  
 [ 2 ] BOSCH F, FONT G, MANES J. Ultraviolet spectrophotometric determination of phenols in natural and waste waters with iodine monobromide [J]. Analyst, 1987, 112: 1335 - 1337.  
 [ 3 ] 叶芝祥, 杨迎春, 江奇. 紫外光谱法同时测定制药废水中苯酚和水杨酸的研究 [J]. 光谱实验室, 2000, 17 (3): 273 - 276.  
 [ 4 ] 李姣, 何燕. 在线液膜萃取富集流动注射分光光度法测定水中痕量对硝基苯酚 [J]. 环境监测管理与技术, 2005, 17 (4): 13 - 15.  
 [ 5 ] 刘坚. 环境水中酚的荧光法测定 [J]. 中国环境监测, 1990, 6 (3): 12 - 13.  
 [ 6 ] 常永润, 路长荣. 气相色谱法测定焦化厂废水中的挥发酚 [J]. 中国环境监测, 1986, 2 (2): 34 - 37.  
 [ 7 ] 黄钦明. 水中苯酚类的测定 [J]. 广东化工, 2001, 28 (1): 48 - 50.  
 [ 8 ] GUIDO A, PIERO C G, SUE B. Simultaneous determination of

27 phenols and herbicides in water by high-performance liquid chromatography with multi-electrode electrochemical detection [J]. Journal of Chromatography, 1995 (4): 357 - 358.  
 [ 9 ] 倪翠芳, 王建华. 扫描极谱法测定水中痕量苯酚 [J]. 分析试验室, 1999, 18 (6): 20 - 21.  
 [ 10 ] 吕少仿. 水中微量苯酚的碳纳米管化学修饰电极测定法 [J]. 环境与健康杂志, 2004, 21 (2): 104 - 106.  
 [ 11 ] 王凯雄, 徐宝娟. 聚乙烯吡咯烷酮修饰碳糊电极法测定水中的苯酚 [J]. 浙江农业大学学报, 1996, 22 (3): 249 - 253.  
 [ 12 ] YIH C, WU K B, HU S H. Adsorption stripping voltammetry of phenol at nafion-modified glass carbon electrode in the presence of surfactants [J]. Talanta, 2001, 55: 1205 - 1210.  
 [ 13 ] CHEN Z D, OKAMURA K, NAGAOKA T. Selective determination of typtophan by using a carbon paste electrode modified with an overoxidized polypyrrole film [J]. Analytical Sciences, 2002, 18: 418 - 419.

(上接第 27 页)

420. 19 μg/kg 之间, 分离效果较好, 土壤中的杂质干扰得到了有效去除。

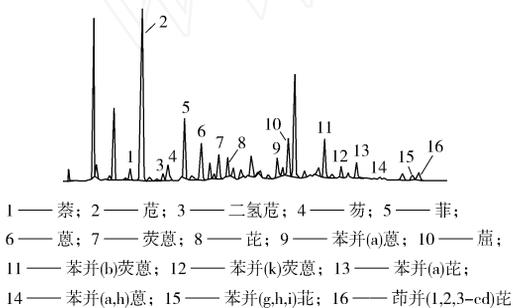


图 4 实际样品高效液相色谱峰

### 3 结论

采用 ASE 萃取 - SPE 净化 - HPLC 法测定土壤中的 PAHs, 方法精密度良好, 空白加标试验的相对标准偏差在 1.2% ~ 12.7% 之间, 准确度较高, 基质加标回收率在 60.4% ~ 126% 之间。应用该方法测定实际土壤样品, 16 种 PAHs 均检出并达到较好的分离效果, 同时有效去除了杂质干扰, 能够满足土壤分析的要求。

#### [参考文献]

[ 1 ] 占新华, 周立祥. 多环芳烃 (PAHs) 在土壤—植物系统中的环境行为 [J]. 生态环境, 2003, 12 (4): 487 - 492.  
 [ 2 ] PRIEGO-CAPOTE F, LUQUE-GARCIA J L. Automated fast ex-

traction of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons from soil by focused microwave-assisted soxhlet extraction prior to gas chromatography-electron-capture detection [J]. Journal of Chromatography A, 2003, 994: 159 - 167.  
 [ 3 ] ERICSSON M, COLMSJO A. Dynamic microwave-assisted extraction coupled on-line with solid-phase extraction: determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment and soil [J]. Journal of Chromatography A, 2002, 964: 11 - 20.  
 [ 4 ] 俞飞, 林玉锁. 城市典型工业生产区及附近居住区土壤中 PAHs 污染特征 [J]. 生态环境, 2005, 14 (1): 6 - 9.  
 [ 5 ] 崔艳红, 朱雪梅, 郭丽青, 等. 天津污灌区土壤中多环芳烃的提取、净化和测定 [J]. 环境化学, 2002, 21 (4): 392 - 396.  
 [ 6 ] 刘静. 戴安公司 ASE 快速溶剂萃取技术——解决您化学实验样品前处理的最新技术 [J]. 检验检疫科学, 2003, 13 (2): 58.  
 [ 7 ] 王丽平. 固相萃取技术在环境分析中的应用 [J]. 中国科技信息, 2005 (7): 9.  
 [ 8 ] 胡健, 张国平, 刘从强. 固相萃取柱净化 - 液相色谱法测定大气中多环芳烃 [J]. 地球与环境, 2004, 32 (3 - 4): 94 - 97.  
 [ 9 ] 文峰, 尹辉, 范莉, 等. 岷江成都段水中多环芳烃污染现状分析 [J]. 四川环境, 2005, 24 (6): 77 - 79.  
 [ 10 ] EPA 3545A, Pressurized fluid extraction [S].  
 [ 11 ] ANDREAS H, KLAUS-DIETER W. High extraction efficiency for POPs in real contaminated soil samples using accelerated solvent extraction [J]. Anal Chem, 2000, 72: 1294 - 1300.  
 [ 12 ] 陈慧, 黄要红, 蔡铁云. 固相萃取 - 气相色谱/质谱法测定水中多环芳烃 [J]. 环境污染与防治, 2004, 26 (1): 72 - 74.  
 [ 13 ] 胡冠九. 美国环境有机污染物监测中的质量控制技术 [J]. 环境监测管理与技术, 2003, 15 (6): 44 - 46.