

# 固相膜萃取-高效液相色谱法测定地下水中的多环芳烃

宋娟梅<sup>1</sup>, 成光<sup>2</sup>, 徐红霞<sup>1</sup>, 韩伟<sup>1</sup>

(1. 淄博市环境监测站, 山东 淄博 255040; 2. 淄博建筑工程学校, 山东 淄博 256400)

**摘要:** 采用 C<sub>18</sub> 固相膜萃取对地下水中 15 种多环芳烃进行富集净化, 以二氯甲烷作洗脱溶剂, 高效液相色谱法, 荧光检测器测定。对萃取、浓缩和色谱条件进行优化, 在 1.00 μg/L ~ 40.0 μg/L 范围内测定标准系列溶液并绘制标准曲线, 相关系数 R<sup>2</sup> > 0.999; 15 种多环芳烃的仪器检出限为 0.4 ng/L ~ 3.0 ng/L; 对地下水样品加标, 平均回收率在 75.7% ~ 96.7% 之间; 标准溶液平行测定 7 次的 RSD 为 3.1% ~ 11.9%。

**关键词:** 固相膜萃取; 高效液相色谱法; 荧光检测器; 多环芳烃; 地下水

中图分类号: O657.7<sup>+</sup>2

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2013)05-0023-05

## Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Groundwater by Solid-Phase Embrane Extraction and High Performance Liquid Chromatography

SONG Juan-mei<sup>1</sup>, CHENG Guang<sup>2</sup>, XU Hong-xia<sup>1</sup>, HAN Wei<sup>1</sup>

(1. Zibo Environmental Monitoring Station Zibo Shandong 255040, China;

2. Zibo Building School Zibo Shandong 256400, China)

**Abstract:** High performance liquid chromatography equipped with fluorescence detector was applied to the determination of 15 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in groundwater. The water samples were enriched and purified by C<sub>18</sub> solid phase membrane with methylene chloride as elution solvent. Solid phase extraction condition and liquid chromatography condition were optimized. Calibration curves were obtained at concentration range of 1.00 μg/L ~ 40.0 μg/L with correlation coefficient R<sup>2</sup> > 0.999. The method quantification limits ranged from 0.4 ng/L ~ 3.0 ng/L. The spiked recoveries of groundwater were from 75.7% ~ 96.7%. The relative standard deviations were 3.1% ~ 11.9% when 7 samples with known concentrations were determined.

**Key words:** Solid-phase membrane extraction; HPLC; Fluorescence detector; PAHs; Groundwater

多环芳烃(PAHs)是一组稠环芳香化合物,主要是有机物(煤、石油和木材等)在高温下不完全燃烧产生的一类持久性有机污染物<sup>[1-2]</sup>,广泛存在于水体、沉积物和土壤中,具有极强的“三致”效应,是比较受关注的一类环境污染物。EPA已将萘、蒽、荧蒽、苯并[a]芘、苯并[a]蒽、茚并[1,2,3-cd]芘等16种PAHs确定为环境优先控制污染物。PAHs在水体中的含量通常很低,因此对水体中痕量PAHs进行快速、准确的检测十分必要。

固相萃取法可分为固相柱萃取和固相膜萃取2种,常用的商品吸附剂为键合硅胶柱(如LC-C<sub>18</sub>、LC-C<sub>8</sub>和ENVITM-18),还有活性炭、纳米

炭、XAD-2等材料<sup>[3-5]</sup>,PAHs的富集常用C<sub>18</sub>固相萃取柱<sup>[6-8]</sup>。固相膜萃取<sup>[9]</sup>是利用C<sub>18</sub>萃取膜(或其他材料的萃取膜,如C<sub>8</sub>)来吸附、富集水样中的目标化合物,用合适的有机溶剂将其洗脱下来。固相萃取柱由于接触面积小,易堵塞,操作相对繁琐,而耗时较长;固相萃取膜具有表面积大(直径一般为47mm)、富集倍数高、萃取速度快、不易堵

收稿日期: 2012-10-19; 修订日期: 2013-07-01

基金项目: 河南省科学技术厅“非水毛细管电泳分析方法研究与应用”基金资助项目(9412008J1211)

作者简介: 宋娟梅(1980—),女,山东菏泽人,工程师,硕士,从事环境监测工作。

塞、有机溶剂用量少等特点,适合较大体积的水溶液中非挥发性痕量有机污染物的萃取、解吸<sup>[10]</sup>。测定 PAHs 的方法主要有 GC 法<sup>[11]</sup>、GC-MS 法<sup>[12]</sup>和 HPLC 法<sup>[13-14]</sup>等。今采用固相膜萃取-高效液相色谱法,荧光检测器测定地下水中痕量 PAHs,是一种快速有效的水中 PAHs 分析方法。

## 1 试验

### 1.1 主要仪器与试剂

岛津 LC-20A 型高效液相色谱仪(带自动进样器和 RF-20Ax1 型荧光检测器),日本岛津公司;固相萃取装置, C<sub>18</sub> 固相萃取膜,美国 Horizon 公司;全自动净化及在线浓缩仪,美国 J2 公司; RE-52AA 型旋转蒸发器,上海亚荣生化仪器厂。

200 mg/L 的 15 种 PAHs 混合标准溶液,含萘(Nap)、二氢萘(Ace)、芴(Flu)、菲(PhA)、蒽(AnT)、荧蒽(FluA)、芘(Pyr)、苯并[a]蒽(BaA)、蒽(Chr)、苯并[b]荧蒽(BbF)、苯并[k]荧蒽(BkF)、苯并[a]芘(BaP)、二苯并[a,h]蒽(DbA)、苯并[g,h,i]芘(BghiP)、茚并[1,2,3-cd]芘(InP)等 2.0 g/L 十氟联苯标准溶液,美国 Supelco 公司;甲醇、乙腈、丙酮、乙酸乙酯、正己烷(色谱纯);二氯甲烷(农残级)。

### 1.2 膜活化

装好固相萃取装置,并将 C<sub>18</sub> 固相萃取膜装入膜过滤器中。将 10 mL 二氯甲烷倒入滤杯中,开泵抽干 C<sub>18</sub> 固相萃取膜。将 10 mL 甲醇倒入滤杯,开泵使约 1 mL 甲醇滤过膜,关泵,使膜在甲醇中浸泡 30 s ~ 60 s;开泵,直到甲醇液层约 3 mm ~ 5 mm;在滤杯中倒入 10 mL 去离子水,调节泵真空度,使水样以 50 mL/min ~ 100 mL/min 的流量通过膜。

### 1.3 样品处理

取 1 000 mL 水样于固相萃取专用瓶中,加入 20 g 氯化钠,待其完全溶解后,在固相萃取仪上进行萃取。控制样品流量 50 mL/min,用 10 mL 二氯甲烷洗脱,浸泡 1 min 后解吸,重复 3 次,洗脱液收集到 50 mL 专用瓶中,经无水硫酸钠除水后,低温浓缩至 0.5 mL,加入 1.5 mL 乙腈,浓缩并用乙腈定容至 1.0 mL,过 0.22 μm 的滤膜,待测。

### 1.4 色谱条件

色谱柱: Venusil PAH 专用柱(4.60 mm × 250 mm, 5 μm),博纳艾杰尔科技有限公司;柱温 30 °C;流动相为甲醇(A)和水(B),梯度洗脱程序

见表 1,流量 1.5 mL/min;进样量 10 μL;外标法定量。

表 1 梯度洗脱程序

Table 1 Gradient elution procedure

时间 t/min	φ(A) /%	φ(B) /%
0	87	13
2	87	13
7	97	3
28	97	3
29	87	13
35	87	13

### 1.5 荧光检测器条件

分别对各目标物进行扫描,确定其最佳激发波长和发射波长,并编制荧光检测器检测波长程序,见表 2。

表 2 荧光检测器波长程序

Table 2 Fluorescence detector wavelength procedure

时间 t/min	激发波长 λ/nm	发射波长 λ/nm
0	275	350
6.80	260	420
7.80	270	440
11.0	260	420
14.0	290	430
25.8	250	498

## 2 结果与讨论

### 2.1 萃取条件优化

#### 2.1.1 洗脱溶剂的选择

分别选用正己烷、乙酸乙酯、丙酮、二氯甲烷、乙酸乙酯-二氯甲烷(体积比为 1:1)混合溶液、甲醇作洗脱溶剂,对吸附一定量替代物十氟联苯(DFBP)和 15 种 PAHs 的固相萃取膜进行洗脱,对比 DFBP 和 15 种 PAHs 的回收率。结果用二氯甲烷洗脱回收率较高,故选择二氯甲烷作洗脱溶剂。

#### 2.1.2 上样体积的选择

分别取 250 mL、500 mL、750 mL、1 000 mL、1 250 mL 的纯水,均配制成 5.0 μg/L 的 PAHs 溶液,按 1.3 步骤处理做加标回收试验。当上样体积为 1 000 mL 时,PAHs 回收率最高。

#### 2.1.3 消除盐效应的影响

增加溶液中的离子强度会降低有机物在溶液中的溶解度,增大其在有机相的分配系数,从而提高萃取效率<sup>[15]</sup>;同时,盐的存在增大了溶液黏度,

会降低有机物在溶液中的扩散速度<sup>[16-17]</sup>, 这两个因素的综合结果就是盐效应。基于地下水样品的盐度比较低, 在待测液中加入氯化钠, 使溶液中氯化钠的质量浓度为 20 g/L, 即可消除盐效应的影响<sup>[18]</sup>。

2.1.4 上样流量对萃取效果的影响

设定水样通过萃取膜的不同流量 (在 10 mL/min ~ 50 mL/min 之间), 15 种 PAHs 的回收

率在不同流量下变化见图 1。由图 1 可见, 流量对萘、二氢萘、芴、菲、蒽和荧蒽的回收率影响不大, 其他 9 种 PAHs 的回收率基本和流量成正比。这是因为随着 PAHs 的环越大, 对萃取的管道和仪器的吸附性越强, 所以流量越小作用时间越长, 对仪器和管壁的吸附也越大, 导致回收率越低。鉴于固相萃取仪的流量限制和节约时间的需求, 选择 50 mL/min 的流量。

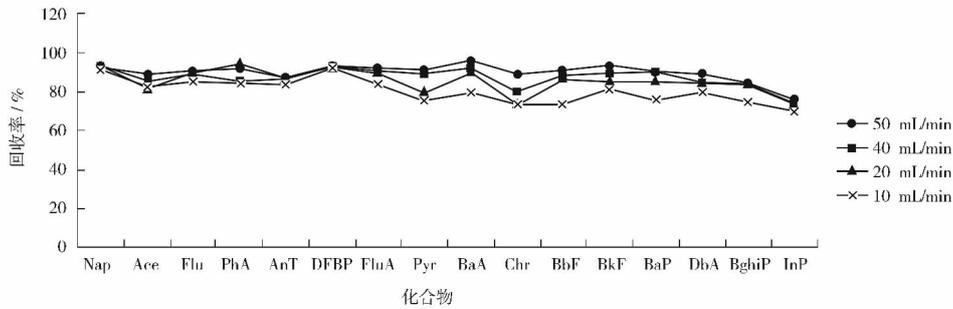


图 1 不同流量对 PAHs 回收率的影响

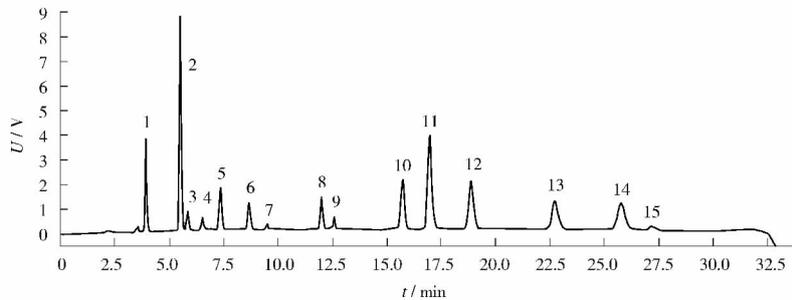
Fig.1 Recoveries of PAHs under different flux

2.2 色谱条件的选择

由于所用色谱柱为专用柱, 参考此色谱的洗脱程序, 在恒定柱温 30 °C 下通过调节流动相甲醇和水的比例、流动相流量, 以及荧光检测器激发和发射波长的时间, 能使 15 种 PAHs 在 30 min 内达到基线分离。15 种 PAHs 混标 (20.0 μg/L) 的 HPLC 色谱峰见图 2。

2.3 浓缩条件的选择

在 50 μL PAHs 混合标准溶液 (10 μg/L) 中加入 25 mL 二氯甲烷, 考虑到部分 PAHs 的熔沸点较高, 旋蒸仪在蒸干模式下浓缩, 回收率低, 而用不蒸干模式浓缩, 结果较理想。二环的萘易升华, 四环以上的 PAHs 易吸附, 故减少转移步骤, 直接将洗脱液低温浓缩至 0.5 mL, 加入 1.5 mL 乙腈, 浓缩并定容至 1.0 mL。过 0.22 μm 的滤膜到进样瓶中待测。



1—萘(Nap); 2—二氢萘(Ace); 3—芴(Flu); 4—菲(PhA); 5—蒽(AnT); 6—荧蒽(FluA); 7—芘(Pyr); 8—苯并[a]蒽(BaA); 9—蒽(Chr); 10—苯并[b]荧蒽(BbF); 11—苯并[k]荧蒽(BkF); 12—苯并[a]芘(BaP); 13—二苯并[a,h]蒽(DbA); 14—苯并[g,h,i]芘(BghiP); 15—苊并[1,2,3-cd]芘(InP)。

图 2 15 种 PAHs 的混标 (20.0 μg/L) 的 HPLC 色谱峰

Fig.2 HPLC peaks for 15 kinds of PAHs standard(20.0 μg/L)

2.4 标准曲线的绘制

以甲醇 - 二氯甲烷( 体积比为 1:1) 混合液为溶剂, 将 PAHs 混合标液和 DFBP 标液配制成 1.00 μg/L、5.00 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、40.0 μg/L 的标准系列, 在上述条件下测定, 并以质量浓度为横坐标、对应的峰面积为纵坐标绘制标准曲线, 相关系数  $R^2 > 0.999$ 。

2.5 检出限、精密度和准确度

取 3 倍噪声的仪器信号所对应的分析物质量浓度作为仪器检出限; 测定 7 个 20 μg/L 的标准溶液, 按照 EPA 的方法计算 RSD; 取 5 份 1 000 mL 地下水样品做加标回收试验, 结果见表 3。由表 3 可见, 仪器检出限为 0.4 ng/L ~ 3.0 ng/L, 平均回收率为 75.7% ~ 96.7%, RSD 为 3.1% ~ 11.9%, 说明该法的准确度和精密度良好。

表 3 精密度、检出限和回收率

Table 3 Precision, detection limits and recovery tests of the method

PAHs	加标质量 m/ng	回收率/%					平均回收率/%	RSD /%	仪器检出限 ρ/(ng · L <sup>-1</sup> )
		1	2	3	4	5			
萘	20.0	88.5	78.2	89.6	94.7	86.7	87.5	6.9	2.0
二氢萘	20.0	92.7	86.1	82.9	98.7	93.8	90.8	7.0	1.0
芴	20.0	101	95.7	97.6	92.8	96.6	96.7	3.1	0.5
菲	20.0	95.8	103	95.8	97.1	90.3	96.4	4.6	3.0
蒽	20.0	86.6	85.7	80.4	89.1	79.4	84.2	4.9	0.4
DFBP	20.0	90.3	88.6	83.4	87.2	91.3	88.2	3.5	3.0
荧蒽	20.0	96.2	94.5	86.1	90.4	90.6	91.6	4.3	0.5
芘	20.0	87.2	90.2	102	79.3	83.2	88.4	9.8	0.5
苯并[a]蒽	20.0	80.2	78.4	95.7	76.4	82.9	82.7	9.2	0.5
蒽	20.0	79.4	83.6	80.4	76.3	69.3	77.8	7.0	1.0
苯并[b]荧蒽	20.0	76.4	78.6	69.2	65.4	88.7	75.7	11.9	0.5
苯并[k]荧蒽	20.0	101	78.4	86.3	80.4	76.4	84.5	11.8	0.6
苯并[a]芘	20.0	77.2	69.4	86.2	84.4	65.3	76.5	11.9	0.5
苯并[g,h,i]芘	20.0	85.8	80.2	75.6	67.7	87.9	79.4	10.2	0.5
二苯并[a,h]蒽	20.0	68.7	85.2	79.3	79.8	75.4	77.7	7.9	0.8
茚并[1,2,3-cd]芘	20.0	76.4	78.1	88.7	65.4	70.3	75.8	11.6	1.0

2.6 地下水样品测定

以 DFBP 的回收率来监测提取、净化和分析系统的性能以及该方法的有效性。4 个地下水样品 (A1、A2、A3、A4) 各取样 1 000 mL, 均加入 10 μL

的 DFBP( 1.0 mg/L) , 按 1.3 方法处理水样, 在上述条件下测定, 其中淄博某地下水 A1 的 HPLC 色谱峰见图 3, 结果见表 4, DFBP 的回收率为 70% ~ 120% , 在控制范围内, 说明试验数据有效。

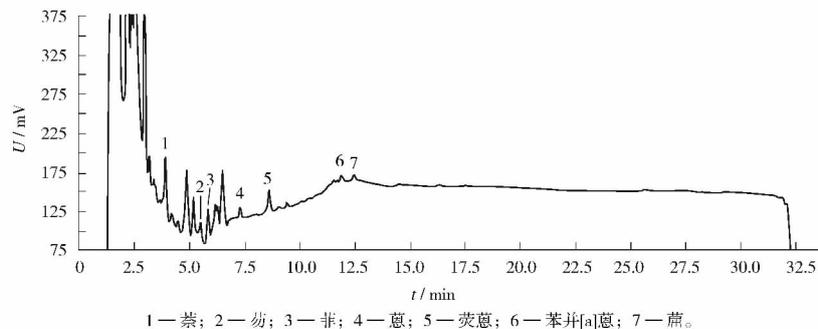


图 3 淄博某地下水(A1) 的 HPLC 色谱峰

Fig.3 HPLC peaks for Zibo groundwater(A1)

表 4 实际水样分析结果

Table 4 Analytical results of samples

PAHs	测定值 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$			
	A1	A2	A3	A4
萘	0.011	0.008	0.009	0.014
二氢萘	—	—	—	—
芴	0.004	0.003	0.002	0.006
菲	0.012	0.015	0.020	0.009
蒽	0.002	—	—	0.004
荧蒽	0.012	0.008	0.006	0.001
芘	—	—	0.001	0.002
苯并[a]蒽	0.004	0.003	0.005	0.002
屈	0.001	—	0.002	—
苯并[b]荧蒽	—	—	—	—
苯并[k]荧蒽	—	—	—	—
苯并[a]芘	—	—	—	—
苯并[ghi]芘	—	—	—	—
二苯并[a,h]蒽	—	—	—	—
茚并[1,2,3-cd]芘	—	—	—	—

3 结语

采用 C<sub>18</sub> 固相膜萃取对水样进行富集净化,以二氯甲烷作洗脱剂,高效液相色谱法荧光检测器测定地下水中的 15 种 PAHs,该法检测灵敏度高、选择性好,降低了试验干扰,适合地下水样痕量 PAHs 的快速检测。

【参考文献】

[1] BASHEER C , OBBARD P J , HIAN K L. Persistent organic pollutants in singapore's coastal marine environment: Part II , sediments[J]. Water , Air and Soil Pollution , 2003 , 149( 1 - 4 ) : 315 - 325.

[2] YANG X P , SHI B F , ZHANG Y H , et al. Identification of polycyclic aromatic hydrocarbons ( PAHs ) in soil by constant energy synchronous fluorescence detection [ J ]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 2008 , 69( 2 ) : 400 - 406.

[3] 张玲金 , 谢文明. 多壁纳米碳管固相萃取测定水中的有机氯农药[J]. 分析测试学报 2004 23( S1 ) : 258 - 261.

[4] JUNG M W , AHN K H , LEE Y , et al. Evaluation on the adsorption capabilities of new chemically modified polymeric adsorbents with protoporphyrin IX[J]. Journal of Chromatography A , 2001 ,

917( 1 - 2 ) : 87 - 93.

[5] 李茉 , 马继平 , 朱世文 , 等. 竹炭固相萃取 - 高效液相色谱法测定河水中多环芳烃[J]. 分析试验室 2010 29( 6 ) : 89 - 92.

[6] 刘菲 , 刘永刚. 固相萃取 - 气相色谱测定地下水中多环芳烃的质量控制研究[J]. 有色矿冶 2004 20( 1 ) : 51 - 55.

[7] 徐媛 , 刘文民 , 赵景红 , 等. 固相萃取搅拌棒萃取 - 气相色谱分析海水中的多环芳烃[J]. 分析化学 2005 , 33( 10 ) : 1401 - 1404.

[8] 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.

[9] 那广水 , 刘春阳 , 张琳 , 等. 固相膜萃取 - 超高效液相色谱 - 荧光法测定极地水体中多环芳烃[J]. 分析试验室 2011 30( 1 ) : 29 - 31.

[10] 王玉璠 , 刘菲 , 孙玉梅 , 等. 固相膜萃取富集大体积地下水痕量半挥发性有机污染物[J]. 理化检验( 化学分册 ) 2008 , 44( 2 ) : 127 - 130.

[11] 郑海涛 , 刘菲 , 刘永刚. 固相萃取 - 气相色谱法测定水中多环芳烃[J]. 岩矿测试 2004 , 23( 2 ) : 148 - 152.

[12] 薛海全 , 崔兆杰 , 杜世勇 , 等. 加速溶剂萃取/气相色谱 - 质谱法测定小麦中的多环芳烃[J]. 中国环境监测 2011 27( 3 ) : 42 - 46.

[13] 卢福峰 , 邢核 , 许秀艳 , 等. ASE 萃取 - SPE 净化 - HPLC 法测定土壤中多环芳烃[J]. 环境监测管理与技术 2007 , 19( 3 ) : 25 - 27.

[14] 李娟 , 赵永刚 , 周春宏. 微波萃取 - 高效液相色谱法测定环境空气总悬浮颗粒物中 16 种多环芳烃[J]. 环境监测管理与技术 2004 , 16( 6 ) : 24 - 26.

[15] HU X L , PENG J F , LIU J F , et al. Evaluating the impacts of some environmentally relevant factors on the availability of bisphenol a with negligible-depletion SPME [ J ]. Chemosphere , 2006 65( 11 ) : 1935 - 1941.

[16] 陶敬奇 , 王超英 , 李碧芳 , 等. 固相微萃取 - 高效液相色谱联用分析环境水样中的痕量多环芳烃[J]. 色谱 2003 21( 6 ) : 599 - 602.

[17] CAI Y Q , JIANG G B , LIU J F , et al. Solid-phase microextraction coupled with high performance liquid chromatography-fluorimetric detection for the determination of bisphenol a 4-n-nonylphenol , and 4-tert-octylphenol in environmental water samples [ J ]. Analytical Letters 2005 37( 4 ) : 739 - 753.

[18] 刘志超 , 胡霞林 , 刘景富. 一次性固相微萃取 - 高效液相色谱法测定环境水样中的 3 种多环芳烃[J]. 色谱 2010 28( 5 ) : 513 - 516.

• 简讯 •

北极海冰厚度正在大幅削减

人民网消息 气候变化导致两极冰川融化一直是人们关注的话题。日前由美国国家冰雪数据研究中心发布的最新研究报告发现,今年夏季北极海冰面积缩减至 510 万 km<sup>2</sup>,创下自 1979 年开始进行卫星监测北极海冰以来的第六低值。多种监测手段证实,北极海冰厚度正在大幅削减,平均海冰厚度已从 1980 年的 3.8 m 降至目前的 1.9 m。美国有冰川学家认为,“按照目前监测的削减速度,北极夏季海冰有可能在本世纪内全部消失。”

摘自 jshb@gov.cn 2013 - 09 - 27