

加速溶剂萃取 - 高效液相色谱法测定 环境空气中的苯并(a)芘

尹燕敏, 顾海东, 周民锋, 秦宏兵, 孙欣阳
(苏州市环境监测中心站, 江苏 苏州 215004)

摘要: 采用加速溶剂萃取 - 高效液相色谱法荧光检测器测定环境空气中的苯并(a)芘, 以乙腈/水为流动相, 检测器激发波长为 290 nm, 发射波长为 430 nm。方法线性良好, 检出限为 0.08 $\mu\text{g}/\text{L}$, 当采样体积为 1 080 m^3 时, 最低检测质量浓度为 $3 \times 10^{-7} \mu\text{g}/\text{m}^3$ (标准状态下), 实际样品加标回收率为 87.2% ~ 109%。与超声波萃取法相比, 两种方法回收率相近, 而加速溶剂萃取法乙腈用量更少。

关键词: 苯并(a)芘; 加速溶剂萃取; 高效液相色谱法; 环境空气

中图分类号: O657.7⁺²

文献标识码: B

文章编号: 1006 - 2009(2013)05 - 0028 - 03

The Determination of B(a)P in Ambient Air by Accelerated Solvent Extractor-High Performance Liquid Chromatography

YIN Yan-min, GU Hai-dong, ZHOU Min-feng, QIN Hong-bing, SUN Xin-yang
(Suzhou Environmental Monitoring Center, Suzhou, Jiangsu 215004, China)

Abstract: Benzo(a)pyrene [B(a)P] in ambient air was determined by accelerated solvent extractor (ASE) - HPLC. B(a)P was separated by reversed-phase HPLC under a gradient elution with acetonitrile and water as mobile phase and detected by fluorescence detector with an excitation wavelength 290 nm and detection wavelength 430 nm. When sampling volume was 1 080 m^3 , the minimum detection concentrations was $3 \times 10^{-7} \mu\text{g}/\text{m}^3$. The recoveries of B(a)P by ASE were 87.2% ~ 109%. Both ASE and ultrasonic extraction (UA) had high extraction efficiency. Compared with UA, ASE showed the advantages of low acetonitrile consumption and environment friendliness.

Key words: Benzo(a)pyrene; ASE; HPLC; Ambient air

多环芳烃(PAHs)是一类数量多、分布广、与人类活动关系密切,且对人体健康影响极大的环境致癌物。吸烟、燃煤及煎、烤、熏等过程都会产生PAHs^[1],土壤、水体、食品、植物等无不受其污染。苯并(a)芘即B(a)P,是PAHs中最常见的一种物质,并被确认为PAHs中致癌性最强的一种化合物,已被国际诸多环保和卫生机构确认为应重点监测和关注的致癌性危险物质^[2-3]。因此,选择一种快速有效的方法测定环境空气中的B(a)P,具有一定的实际意义。

样品前处理在很大程度上决定着分析结果的代表性和可靠性。索氏提取、超声波萃取等是萃取

固体样品中有机污染物的传统方法,虽然近年来有所改进,但仍受提取时间长、溶剂耗量大等因素的限制^[4]。微波萃取、加速溶剂萃取和超临界流体萃取等技术具有萃取速度快、溶剂用量少,选择性高等优点,在环境样品分析中得到了广泛应用^[5-8]。今以玻璃纤维滤膜采样,采用加速溶剂萃取 - 高效液相色谱法(ASE - HPLC)分析环境空气中的B(a)P,并与超声波萃取法做比较,结果令人

收稿日期: 2012 - 10 - 12; 修订日期: 2013 - 07 - 29

基金项目: 江苏省环境监测基金资助项目(1006)

作者简介: 尹燕敏(1981—),女,江苏宜兴人,工程师,硕士,从事有机分析工作。

满意。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 1200型高效液相色谱仪,配荧光检测器,C₁₈色谱柱(250 mm×4.6 mm 5 μm) 美国安捷伦科技有限公司; ASE-300型加速溶剂萃取仪,配34 mL和66 mL萃取池,美国Dionex公司;超细玻璃纤维滤膜(过滤效率≥99.99%),天津市东方长泰环保技术有限公司。

B(a)P标准物质(色谱纯),中国计量科学院;乙腈(色谱纯);正己烷、丙酮(农残级);无水硫酸钠(优级纯),于400℃烘4h;弗罗里硅土(60~80目),于677℃烘焙12h,使用前用适量水振荡活化。

1.2 玻璃纤维滤膜处理及样品采集

采样前,将超细玻璃纤维滤膜在马弗炉内于500℃烘30min,在干燥器内放置24h,用感量优于0.1mg的分析天平称量,放回干燥器中1h后再次称量,2次质量之差不大于0.4mg。用镊子将恒重好的滤膜放入洁净采样夹内的滤网上,牢固压紧至不漏气。采样点应避开污染源及障碍物,如测定交通枢纽处飘尘,采样点应布置在距人行道边缘1m处。采样不能在雨雪和风速>8m/s的天气下进行,且采样时采样器入口距地面高度不得低于1.5m。采样结束,用镊子将玻璃纤维滤膜取下,尘面朝里折叠,用黑纸包好,塑料袋密封后迅速送回实验室,于-20℃以下低温保存,并在7d内分析。

1.3 样品预处理

1.3.1 超声波萃取

剪去滤膜边缘无尘部分,将滤膜分成4等份。取其一剪碎入25mL具塞玻璃比色管,准确加入5mL乙腈,超声提取10min,静置,上清液过0.45μm滤膜,待HPLC分析。

1.3.2 加速溶剂萃取

取1/4滤膜,与无水硫酸钠和1g弗罗里硅土混匀,装入66mL萃取池中。以正己烷-丙酮混合溶液(体积比为1:1)为溶剂,设置温度为100℃,压力为10.3MPa,预热5min,静态提取5min,循环2次。用40mL溶剂快速冲洗样品,氮气吹扫收集提取液并吹至近干,用乙腈定容至1mL,经过0.45μm滤膜,待HPLC分析。

1.4 色谱条件

荧光检测器激发波长为290nm,发射波长为430nm,柱温25℃。流动相为乙腈(A)和水(B),梯度:0min,50%A、50%B;3min,50%A、50%B;10min,100%A,保持8min。流量1.0mL/min,进样体积10μL。

2 结果与讨论

2.1 加速溶剂萃取条件的优化

加速溶剂萃取在高温和高压条件下进行。温度升高,溶剂穿透力增强,且表面张力下降,能加快化合物从基体解吸进入溶剂;加压使溶剂保持液态,用少量溶剂可快速提取固体样品中的化合物。提取的温度和时间是影响回收率的关键因素。试验证明,在80℃时回收率稍低,100℃时回收率升高,至120℃时又有所下降,故选择提取温度为100℃;当提取时间分别为5min、10min、15min时,回收率差别不大,故选择提取时间为5min。

2.2 标准曲线的绘制

配制0.412μg/L、0.824μg/L、2.06μg/L、8.24μg/L、20.6μg/L、41.2μg/L B(a)P标准溶液系列,用该方法测定,以峰面积为纵坐标,对应的质量浓度为横坐标,绘制标准曲线,根据保留时间(14.938min)定性,峰面积定量。用乙腈做空白试验,B(a)P未检出,采用强制归零,得出B(a)P在此范围内线性良好,回归方程为 $y = 4.98x$,相关系数 $r^2 = 0.99967$ 。20.6μg/L B(a)P标准溶液的HPLC色谱峰见图1。

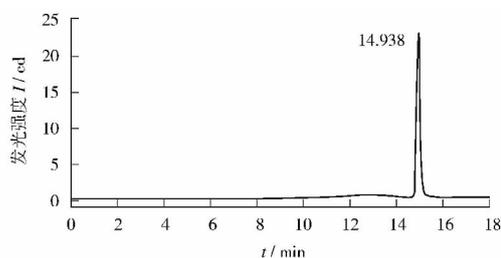


图1 B(a)P标准溶液的HPLC色谱峰

Fig.1 HPLC peaks of B(a)P

2.3 方法检出限

按2~5倍基线噪声响应对应的质量浓度进行空白加标,平行测定7次,计算标准偏差 s ,根据公式 $MDL = 3.143 \times s$ 计算得到检出限为0.08μg/L。当采样体积为1080m³时,该方法对环境空气中

B(a)P 的最低检测质量浓度为 $3 \times 10^{-7} \mu\text{g}/\text{m}^3$ (标准状态下)。

2.4 加标回收试验

分别用两种方法处理环境空气样品。超声波萃取: 取 1/4 滤膜剪碎入 25 mL 具塞玻璃比色管, 准确加入 B(a)P 标准溶液, 静置过夜后按 1.3.1

步骤操作; 加速溶剂萃取: 取 1/4 滤膜, 准确加入 B(a)P 标准溶液, 与无水硫酸钠和 1 g 弗罗里硅土混匀, 装入 66 mL 萃取池中, 静置过夜后按 1.3.2 步骤操作。用 HPLC 法分别测定经两种方法制备的试液, 结果见表 1, 实际样品的 HPLC 色谱峰见图 2。

表 1 加标回收试验结果
Table 1 Test results of recoveries

样品		1	2	3	4
加速溶剂萃取	样品测定值 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	12.4	13.5	14.0	10.8
	加标量 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	10.0	10.0	10.0	10.0
	加标后测定值 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	22.3	22.7	22.7	21.7
	回收率/%	98.7	91.6	87.2	109
超声波萃取	样品测定值 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	12.9	13.3	13.6	11.2
	加标量 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	10.0	10.0	10.0	10.0
	加标后测定值 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	22.7	25.2	22.5	20.2
	回收率/%	97.7	119	88.4	90.3

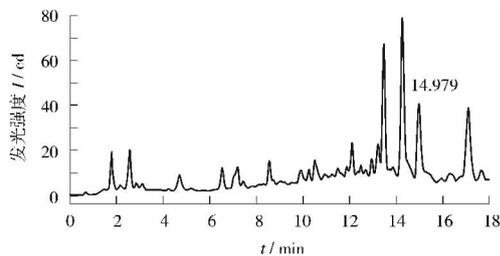


图 2 实际样品的 HPLC 色谱峰
Fig. 2 HPLC peaks of real sample

由表 1 可见, 环境空气样品中的 B(a)P 均有检出, 但未超标。加速溶剂萃取法的回收率为 87.2% ~ 109%, 超声波萃取法的回收率为 88.4% ~ 119%。两种方法的回收率相近, 而加速溶剂萃取法具有乙腈用量少、相对安全等优势。

3 结语

采用加速溶剂萃取-高效液相色谱荧光检测器测定环境空气中的 B(a)P, 方法操作简便, 溶剂用量少, 检出限低, 准确度与精密度高, 能满足环境空气的监测要求。

[参考文献]

- [1] 李相力, 李晶. 超声波萃取-高效液相色谱法测定环境空气总悬浮颗粒物中的苯并(a)芘[J]. 环境保护科学, 1999, 25(1): 38-40.
- [2] 钱华, 伏晴艳, 马伯文, 等. 上海市环境空气中多环芳烃与苯并(a)芘的监测分析[J]. 上海环境科学, 2003, 22(11): 779-784.
- [3] 李旭华, 段宁, 刘景洋, 等. 高效液相色谱法测定玉米作物中苯并(a)芘[J]. 环境监测管理与技术, 2008, 20(6): 43-44.
- [4] LUQUE DE CASTRO M D, GARCIA AYUSO L E. Soxhlet extraction of solid materials: an outdated technique with a promising innovative future[J]. Analytica Chimica Acta, 1998, 369(1-2): 1-10.
- [5] 杨曼君. 农药残留分析中的提取新技术[J]. 农药科学与管理, 2000, 21(1): 13-15.
- [6] 陆华, 俞华明. ASE 萃取-SPE 净化-气相色谱法测定土壤中有有机氯农药[J]. 环境监测管理与技术, 2008, 20(5): 28-29.
- [7] 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.
- [8] 丁素君, 王正萍. 大气中半挥发性有机污染物的监测研究进展[J]. 环境监测管理与技术, 2003, 15(4): 13-16.