

# 高效液相色谱法测定水中苯并(a)芘

刘明延

(陇南市环境监测站,甘肃 陇南 746000)

**摘要:**苯并(a)芘属于多环芳烃中毒性最大的一种强烈致癌物。为降低苯并(a)芘对土壤、空气、水等多种环境介质的不良影响,建立了液液萃取-高效液相色谱法测定水样中苯并(a)芘的分析方法。选用二氯甲烷为萃取剂, $w(\text{乙腈}):w(\text{水})=85:15$ 为流动相,流速 $1\text{ mL/min}$ ,柱温 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下,在 $1\text{ L}$ 空白水样中添加低浓度的苯并(a)芘(加标量为 $0.5\text{ }\mu\text{g}$ ),测定平行样品7份。结果表明,苯并(a)芘加标回收率为 $85.2\% \sim 86.6\%$ ,标准偏差为 $0.5\%$ ;当萃取体积为 $1\text{ L}$ ,浓缩至 $1\text{ mL}$ ,进样量为 $10\text{ }\mu\text{L}$ 时,苯并(a)芘的方法检出限为 $0.008\text{ }\mu\text{g/L}$ 。

**关键词:**液液萃取;高效液相色谱;苯并(a)芘

中图分类号:O652.1

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2016)05-0127-03

## Determination of benzopyrene in water using high performance liquid chromatography

LIU Mingyan

(Longnan Environmental Monitor Station, Longnan 746000, China)

**Abstract:** Benzopyrene was a strong cancerogen, in order to reduce its pollution to environmental medium such as soil, air and water, the measurement of benzopyrene in water was necessary. One analysis method was built which combined liquid-liquid extraction and high performance liquid chromatography (HPLC). The experiment condition was that, the dichloromethane was extractant, the mass ratio of acetonitrile to water was 85 to 15, the flow velocity was  $1\text{ mL/min}$ , the column temperature was  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . Under the condition,  $0.5\text{ }\mu\text{g}$  benzopyrene was dropped into  $1\text{ L}$  blank water sample, seven parallel samples were tested. The results showed that, the adding standard recovery of benzopyrene ranged from  $85.2\%$  to  $86.6\%$ , the standard deviation was  $0.5\%$ . When the extracting volume became smaller from  $1\text{ L}$  to  $1\text{ mL}$ , the sample volume was  $10\text{ }\mu\text{g}$ , the method detection limit was  $0.008\text{ }\mu\text{g/L}$ .

**Key words:** liquid-liquid extraction; effective liquid chromatography; benzopyrene

## 0 引 言

苯并(a)芘又称3,4-苯并芘,是日常生活或工业生产过程中产生的副产物,属于多环芳烃中毒性最大的强烈致癌物。主要由煤炭、石油、天然气、木材等不完全燃烧而产生,在土壤、空气、水等多种环境介质中广泛存在。人体和动物摄入该物质后,可诱发皮肤、肺和消化道癌症,对健康造成很大威胁<sup>[1]</sup>。

目前,苯并(a)芘的测定方法主要有乙酰化滤纸层析荧光分光光度法<sup>[2]</sup>、薄层色谱法、高效液相

色谱法<sup>[3-6]</sup>、气相色谱法<sup>[7-8]</sup>、气相色谱-质谱联用等方法<sup>[9]</sup>。本文采取液液萃取-高效液相色谱法,选用二氯甲烷为萃取剂, $w(\text{乙腈}):w(\text{水})=85:15$ 为流动相,在流速 $1\text{ mL/min}$ ,柱温 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下成功测定了水中苯并(a)芘含量。

## 1 试 验

### 1.1 样品采集与保存

采样选用棕色玻璃瓶灌装,采样时水样应充满采样瓶并加盖密封,防止空气进入,样品在 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 下避光保存。

收稿日期:2016-05-08;责任编辑:孙淑君 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2016.05.025

作者简介:刘明延(1974—),男,甘肃陇南人,助理工程师,从事环境监测工作。E-mail:673454139@qq.com

引用格式:刘明延.高效液相色谱法测定水中苯并(a)芘[J].洁净煤技术,2016,22(5):127-129.

LIU Mingyan. Determination of benzopyrene in water using high performance liquid chromatography[J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(5): 127-129.

## 1.2 仪器与试剂

仪器:配有四元梯度泵和荧光检测器(FLD)的液相色谱仪(Agilent 1200)、液相色谱柱 Discovery<sup>®</sup> C18(15 cm×4.6 mm, 5 μm)、分液漏斗(1 000 mL)、氮吹仪(N-EVAP 111)、有机相滤头(津隆, 有机, 0.22 μm)。

试剂和水:乙腈、二氯甲烷均为色谱纯级,无水硫酸钠为优级纯,试验用水为超纯水。

标准品:苯并(a)芘(Accustandard),质量浓度为100 mg/L。

## 1.3 标准曲线绘制

利用浓度为100 mg/L的苯并(a)芘标准溶液配制0.5、1.0、2.0、4.0、8.0和10.0 μg/L的标准使用液,用于绘制外标标准曲线。

## 1.4 样品前处理

量取1 000 mL水样倒入1 000 mL分液漏斗,加入20 mL三氯甲烷,振摇5 min,静置分层,萃取3次,合并有机相,经无水硫酸钠干燥后,有机相采用氮吹仪浓缩至1 mL,经0.22 μm有机相过滤头过滤后上机测定。

## 1.5 样品分析

进样体积为10 μL,流速为1.0 mL/min,色谱柱为Discovery<sup>®</sup> C18(15 cm×4.6 mm, 5 μm);对不同柱温(25、30、40℃)条件下苯并(a)芘的分离效果进行比较,发现柱温对峰高和峰面积的影响变化不大,最终选择最接近室温的25℃作为柱温;荧光检测波长为最大激发波长 $\lambda_{ex}=286$  nm,最大发射波长 $\lambda_{em}=430$  nm,流动相为 $w(\text{乙腈}):w(\text{水})=85:15$ ,等梯度洗脱。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 流动相选择

选用甲醇-水、乙腈-水为流动相,通过比较发现,作为流动相两者均能取得良好的试验效果。结合多环芳烃的流动相条件,综合峰高、峰面积、峰宽、响应因子等因素最终选择 $w(\text{乙腈}):w(\text{水})=85:15$ 的流动相体系。色谱分离谱图如图1所示。

### 2.2 萃取条件的选择

选用二氯甲烷、环己烷作为萃取有机溶剂,在空白样品中加标0.5 μg,按照样品前处理方法进行萃取。浓缩至1 mL,取10 μL进入色谱柱,通过比较发现二氯甲烷与环己烷均具有良好的回收率,考虑到二氯甲烷密度较大,萃取时位于萃取体系的下层,

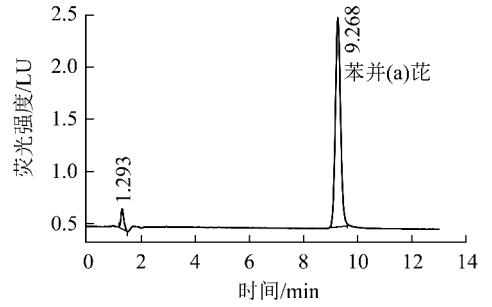


图1 色谱分离谱图

Fig. 1 Chromatogram separation spectrum

方便试验操作,故最后选用二氯甲烷作为萃取剂。不同萃取条件下的回收率见表1。

表1 不同萃取条件回收率测定

Table 1 Recovery in different extraction conditions

萃取剂	加标量/μg	苯并(a)芘质量/μg	回收率/%
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.5	0.426	85.2
环己烷	0.5	0.437	87.4

### 2.3 线性范围、相关系数和检出限

配制0.5、1、2、4、8、10 μg/L的苯并(a)芘标准溶液,得到苯并(a)芘不同浓度响应值,通过线性方程拟合,其标准曲线、相关系数、方法检出限见表2。试验表明,苯并(a)芘浓度为0.5~10 μg/L具有良好的线性关系,相关系数>0.999 7,标准曲线如图2所示。

表2 苯并(a)芘标准曲线、相关系数和方法检出限

Table 2 Standard curve, correlation coefficient, and detection limits of benzopyrene

保留时间/min	标准曲线	相关系数	检出限/(μg·L <sup>-1</sup> )
9.268	$y=2.692x-0.214$	0.999 7	0.008

注:y代表各组分峰面积,μV·s;x代表各组分浓度,μg/L。

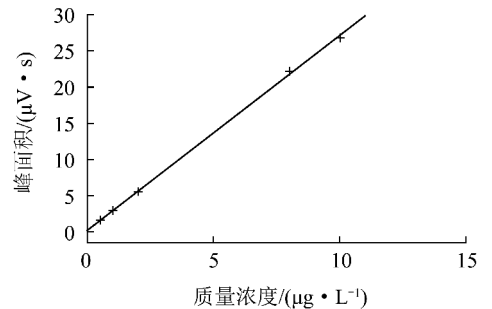


图2 苯并(a)芘标准曲线色谱分离谱图

Fig. 2 Chromatogram separation spectrum of benzopyrene standard curve

在1 L空白水样中加入低浓度苯并(a)芘(加

标量为 0.5  $\mu\text{g}$ ),按照样品分析步骤平行测定 7 份,根据 3 倍标准偏差计算苯并(a)芘的方法检出限。当萃取体积为 1 L,浓缩至 1 mL,进样量为 10  $\mu\text{L}$  时,苯并(a)芘的方法检出限为 0.008  $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

在 1 L 空白水样中添加低浓度苯并(a)芘标准溶液(加标量为 0.5  $\mu\text{g}$ ),平行样品 7 份,按照上述前处理和样品分析方法,测得加标回收率和相对标准偏差,见表 3。

表 3 苯并(a)芘 7 次空白加标平行分析结果

Table 3 Parallel analysis results of benzopyrene standard-addition in blank

空白加标样品	1 号	2 号	3 号	4 号	5 号	6 号	7 号	平均值/ $\mu\text{g}$	标准偏差/%
苯并(a)芘质量/ $\mu\text{g}$	0.426	0.428	0.431	0.430	0.433	0.426	0.428	0.429	0.3
回收率/%	85.2	85.6	86.2	86.0	86.6	85.2	85.6	85.8	0.5

### 3 结 语

以二氯甲烷为萃取剂, $w(\text{乙腈}):w(\text{水})=85:15$  为流动相,流速 1 mL/min,柱温 25  $^{\circ}\text{C}$  的液液萃取-高效液相色谱法,能够测定水体中苯并(a)芘,具有良好的线性关系、准确度、精密度。当萃取体积为 1 L,浓缩至 1 mL,进样量为 10  $\mu\text{L}$  时,苯并(a)芘的方法检出限为 0.008  $\mu\text{g}/\text{L}$ 。该方法适用于水中苯并(a)芘的测定,具有一定的应用和推广价值。

#### 参考文献(References):

- [1] 信维平. 苯并(a)芘的致癌性及快速检测研究[J]. 食品卫生, 2000(2):16-17.
- [2] GB 11895—1989,水质、苯并(a)芘的测定、乙酰化滤纸层析分光光度法[S].
- [3] 王海娇,王娜,汪寅夫,等. 高效液相色谱法分析地下水和饮用水中苯并(a)芘[J]. 岩矿测试,2010,29(5):625-627.  
Wang Haijiao, Wang Na, Wang Yin fu, et al. Determination of benzo[a]pyrene in groundwater and drinking water samples by high performance liquid chromatography[J]. Rock and Mineral Analysis, 2010, 29(5): 625-627.
- [4] 王浩,刘艳琴,杨红梅,等. 高效液相色谱法测定粮食中苯并芘残留的研究[J]. 粮油食品科技,2007,15(1):53-54.  
Wang Hao, Liu Yanqin, Yang Hongmei, et al. A study on HPLC analysis of benzo(a)pyrene in grain[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2007, 15(1): 53-54.
- [5] GB/T 15439—1995,环境空气苯并[a]芘测定高效液相色谱法[S].
- [6] 程春梅,董刘敏,彭进. 超高效液相色谱法检测食用油中的苯并(a)芘[J]. 中国油脂,2011,36(2):77-78.  
Cheng Chunmei, Dong Liumin, Peng Jin, et al. Determination of benzo(a)pyrene in edible vegetable oil by UPLC[J]. China Oils and Fats, 2011, 36(2): 77-78.
- [7] 陈兆文. 饮用水中苯并[a]芘的毛细管气相色谱分析[J]. 环境化学,1995,14(2):151-155.
- [8] 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.

Zheng Haitao, Liu Fei, Liu Yonggang, et al. Determination polycyclic aromatic hydrocarbons in water by solid phase extraction-gas chromatography[J]. Rock and Mineral Analysis, 2004, 23(2): 148-152.

- [9] 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.

Chen Hui, Huang Yaohong, Cai Tiejun. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water sample using solid-phase extraction (SPE) coupled with gas chromatography-mass spectrometry[J]. Environmental Pollution & Control, 2004, 26(1): 72-74.

(上接第 126 页)

- Yang Ming, Gu Hongwei, Li Xiaowei, et al. combustion characteristics of shenhua coal boiler low  $\text{NO}_x$  combustion[J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(4): 68-72.
- [5] 朱磊. 锅炉低氮改造后灭火原因分析与对策[J]. 浙江电力, 2015(8):41-44.  
Zhu Lei. Analysis on causes of boiler fire distinguishing after low  $\text{NO}_x$  retrofit and the countermeasures[J]. Zhejiang Electric Power, 2015(8): 41-44.
- [6] 池作和,周昊,夏建军. 一次风反切系统的数值模拟和多相流动特性分析[J]. 中国电机工程学报,1998,18(2):135-139.  
Chi Zuohe, Zhou Hao, Xia Jianjun. Prediction on the flame-stability and slagging-prevention with concentric firing system using computer-simulation[J]. Proceedings of the Chinese Society for Electrical Engineering, 1998, 18(2): 135-139.
- [7] 陈刚,邱继华,郑楚光. 偏转二次风对炉内结渣的影响[J]. 动力工程,2004,24(1):5-8.  
Chen Gang, Qiu Jihua, Zheng Chuguang. The influence on the slagging in furnace caused by biased secondary air for tangential fired boiler[J]. Power Engineering, 2004, 24(1): 5-8.
- [8] 赵晴川. 同心切圆燃烧系统偏转二次风的试验研究与探讨[J]. 热力发电,2007(3):41-44,47.  
Zhao Qingchuan. Test study on and approach to biased secondary air in concentrically and tangentially firing system[J]. Thermal Power Generation, 2007(3): 41-44, 47.