

在线固相萃取-液相色谱法直接测定水中超痕量多环芳烃

王超^{1*}, 黄肇章², 邢占磊³, 陈焯¹, 于建钊¹, 刘方¹, 袁懋¹

(1. 中国环境监测总站, 北京 100012; 2. 广州市环境监测中心站, 广州 510091;

3. 赛默飞世尔科技有限公司, 北京 100080)

摘要:建立了在线固相萃取-液相色谱直接测定水体中16种超痕量多环芳烃(PAHs)的方法。水样经高速离心后,加入适量甲醇,配制成40% (体积分数) 甲醇水溶液,直接进样2 mL至在线固相萃取流路,进行萃取富集,再通过阀切换将洗脱的PAHs转移至分析流路进行分离检测。16种PAHs在各自范围内线性关系良好,相关系数均大于0.996;方法的检出限为0.14~12.50 ng/L,其中苯并[a]芘(B(a)P)的检出限为0.38 ng/L。实际水样在10、40和200 ng/L加标水平下的加标回收率为76.1%~134.9%, RSD为0.3%~16.6%。B(a)P在1 ng/L加标水平下的回收率为71.8%~92.7%, RSD为3.9%。结果表明,该方法操作简单,灵敏度高,溶剂消耗量少,可满足水样中PAHs,尤其是B(a)P的超痕量分析要求。

关键词:液相色谱;在线固相萃取;多环芳烃;苯并[a]芘;水样

中图分类号:O658

文献标识码:A

文章编号:1000-8713(2019)02-0239-07

Direct determination of ultra-trace polycyclic aromatic hydrocarbons in water by liquid chromatography coupled with online solid phase extraction

WANG Chao^{1*}, HUANG Zhaozhang², XING Zhanlei³, CHEN Ye¹,
YU Jianzhao¹, LIU Fang¹, YUAN Mao¹

(1. China National Environmental Monitoring Centre, Beijing 100012, China;

2. Guangzhou Environmental Monitoring Centre, Guangzhou 510091, China;

3. Thermo Fisher Scientific Corporation China, Beijing 100080, China)

Abstract: A method was developed for the direct determination of 16 ultra-trace polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water by liquid chromatography (LC) coupled with online solid phase extraction (online SPE). The water sample was centrifuged at a high speed to remove the particulate matter and prepared into an aqueous solution containing 40% (v/v) methanol. A 2 mL-sample was directly injected into the online SPE flow path. Online purification and enrichment of the samples were carried out on the SPE column (Acclaim PA II, 50 mm×4.6 mm, 3 μm). The PAHs eluted from the SPE column were transferred to the analytical flow path by valve switching, and were separated on a Hypersil Green PAHs column (150 mm×3 mm, 3 μm). Water and acetonitrile were used as the mobile phases. The flow rates of 1.0 mL/min and 0.4 mL/min were used in the extraction and balance processes, respectively. The flow rate of 0.6 mL/min was used to separate the PAHs in the analytical flow path. Acenaphthylene without a fluorescent signal was detected at the ultraviolet absorption wavelength of 220 nm, while other PAHs were measured by the fluorescence signal via the special excitation/emission wavelength program. The entire analysis could be completed within 37 min. The linear correlation coefficients of the 16 PAHs were greater than 0.996. The limits of detection of the PAHs were

0.14–12.50 ng/L ($S/N=3$) with only 0.38 ng/L for benzo(*a*)pyrene (B(*a*)P). The recoveries of PAHs at spiked levels of 10, 40 and 200 ng/L in the water samples were 76.1%–134.9%. The RSDs ($n=3$) were 0.3%–16.6%. Furthermore, the recoveries and RSDs ($n=3$) of B(*a*)P were 71.8%–92.7% and 3.9%, respectively. The proposed method is simple, rapid, solvent-saving, stable and sensitive, and can meet the ultra-trace analysis requirements of the PAHs (especially B(*a*)P) in various water samples.

Key words: liquid chromatography (LC); online solid phase extraction (online SPE); polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); benzo(*a*)pyrene (B(*a*)P); water

多环芳烃 (PAHs) 对人体具有较强的致癌作用^[1], 是水体中重点监测和控制的有机污染物。美国将 16 种 PAHs 列为优先控制的有毒污染物, 并基于人体摄入水和鱼类/贝类产生的健康风险, 确定苯并[*a*]芘 (B(*a*)P) 的水质基准值 (water quality criteria) 为 0.000 12 $\mu\text{g/L}$ ^[2], 规定饮用水中 B(*a*)P 的标准限值为 0.2 $\mu\text{g/L}$ ^[3]。欧盟和世界卫生组织 (WHO) 分别规定饮用水中 B(*a*)P 的标准限值为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 和 0.7 $\mu\text{g/L}$ ^[4,5]。现阶段我国对地表水中 PAHs 的控制要求 (GB 3838-2002) 要严于国外, 规定 B(*a*)P 的标准限值为 2.8 ng/L, 对生活饮用水中 B(*a*)P 和 PAHs 总量的标准限值 (GB 5749-2006) 分别为 10 ng/L 和 2 000 ng/L。

水体中 PAHs 的含量往往较低 (ng/L 水平), 而且分析过程中易受实验室环境的污染, 因此对于分析方法的灵敏度和抗污染能力等要求很高。目前分析水中 PAHs 常用的富集和净化方法是液液萃取、固相萃取、固相微萃取等, 常用的仪器检测方法是液相色谱法 (LC)、气相色谱-质谱法 (GC-MS) 等^[6-8]。PAHs 的分析方法常需要消耗大量水样及有机溶剂, 整个分析过程操作复杂, 费时费力, 且方法容易受到污染, 产生假阳性结果。在线固相萃取法所需水样少, 有机溶剂用量少, 水样前处理和分析测试一体化, 自动化程度高, 省时省力, 可有效避免实验过程中的污染, 在对水样的分析测试中具有广阔的应用前景^[9-13]。关于水中 PAHs 的分析, 采用在线固相萃取-LC 的报道较少。陈静等^[9]建立了在线固相萃取-LC 检测水中 20 种 PAHs 的分析方法, 并用于自来水样品的分析测试, 但该方法的检出限 (LOD) 较高 (0.010~0.72 $\mu\text{g/L}$), 尤其是 B(*a*)P 的检出限为 0.035 $\mu\text{g/L}$, 分别是我国地表水和饮用水中 B(*a*)P 标准限值的 12.5 倍和 3.5 倍, 无法满足实际监测分析的需求。

本研究建立了在线固相萃取-LC 检测水体中 16

种 PAHs 的方法, 并应用于自来水、河流水和湖泊水的分析测试, 可有效满足我国水中 16 种 PAHs 的实际监测需求。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂与材料

液相色谱 (U3000, 美国赛默飞世尔科技公司), 配有在线脱气机、双三元梯度泵、自动进样器 (带大体积进样组件)、柱温箱 (带两位六通阀)、二极管阵列检测器 (DAD) 和荧光检测器 (FLD); 高纯水发生器 (Direct 8, 法国密理博公司); 高速离心机 (湖南湘仪实验室仪器开发有限公司)。

16 种 PAHs 混合标准品包括萘 (NAP)、蒽 (ACL)、氢蒽 (ACE)、芴 (FLU)、菲 (PHE)、蒽 (ANT)、荧蒽 (FLT)、芘 (PYR)、苯并[*a*]蒽 (B(*a*)A)、蒽 (CHR)、苯并[*b*]荧蒽 (B(*b*)F)、苯并[*k*]荧蒽 (B(*k*)F)、B(*a*)P、二苯并[*ah*]蒽 (DBA)、苯并[*ghi*]芘 (BPY)、茚[1,2,3-*cd*]芘 (IND), 质量浓度均为 200 mg/L, 购自美国 AccuStandard 公司; 乙腈和甲醇 (色谱纯) 购自德国默克公司。

1.2 实验条件

1.2.1 标准溶液的配制

取 16 种 PAHs 混合标准品, 用甲醇逐级稀释, 分别得到 0.04、0.4、4.0 和 16 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准储备液; 取一定量的混合标准储备液, 加入 6 mL 洁净矿泉水和 4 mL 甲醇, 分别配制 1.0、5.0、10、20、40、80 和 200 ng/L 的混合标准工作液。

1.2.2 样品前处理

取 10 mL 水样, 置于聚丙烯离心管中, 以 10 000 r/min 离心 10 min, 去除悬浮颗粒物, 移取 6 mL 上清液, 加入 4 mL 甲醇, 混匀, 取一定体积的混合溶液, 置于 10 mL 棕色进样小瓶中, 待分析。

1.2.3 在线固相萃取-液相色谱分析

在线固相萃取条件: Acclaim PA II 固相萃取小

柱(50 mm×4.6 mm, 3 μm, 美国赛默飞世尔科技公司);进样体积为 2 mL;流动相为(A)二次去离子水和(B)乙腈。泵梯度条件为 0~3 min, 5% B, 1 mL/min; 3~25 min, 100% B, 0.4 mL/min; 25~34 min; 5% B, 0.4 mL/min。在线固相萃取六通阀切换示意图见图 1,六通阀切换条件为 0~3 min 时,六通阀为 1-6 位(position A); 3~6 min 时,六通阀切换至 1-2 位(position B); 6~34 min 时,六通阀切回至 position A。

液相色谱条件:色谱柱为 Hypersil Green PAH 分析柱(150 mm×3 mm, 3 μm, 美国赛默飞世尔科技公司);柱温为 20 ℃;流动相为(A)二次去离子水和(B)乙腈;流速为 0.6 mL/min。梯度洗脱程序为 0~10.0 min, 50% B; 10.0~17.0 min, 50% B~

100% B; 17.0~27.0 min, 100% B; 27.0~27.1 min, 100% B~50% B; 27.1~34.0 min, 50% B。紫外检测波长为 220 nm。荧光检测条件见表 1。

2 结果与讨论

2.1 在线固相萃取条件的优化

选择含有 Acclaim Polar Advantage II C18 填料的固相萃取小柱富集水中的 PAHs。该固相萃取小柱填料嵌合有极性基团,可兼容 100% 水相,保证使用寿命。实验比较了 2 种填料粒径均为 3 μm 的固相萃取小柱(50 mm×4.6 mm 和 33 mm×3.0 mm)的萃取效果。结果显示,采用 50 mm×4.6 mm 规格的固相萃取小柱时,PAHs 的峰形较采用 33 mm×3.0 mm 时好,且考虑到 50 mm×4.6 mm 规格的固相萃取小柱

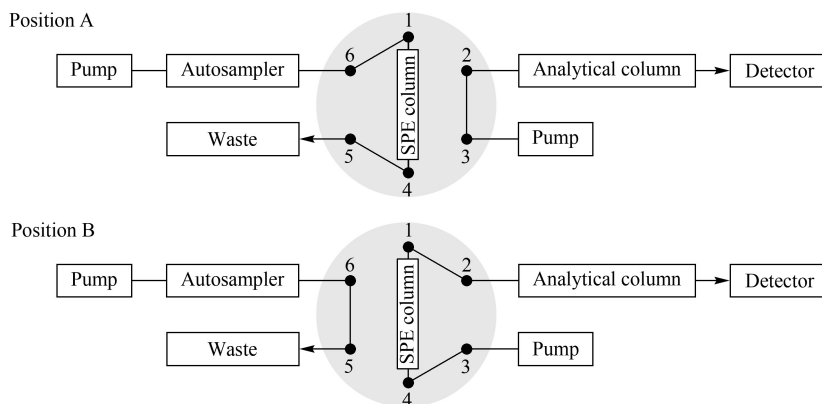


图 1 在线固相萃取的六通阀切换示意图

Fig. 1 Six-way valve switch schematic diagram of online SPE

Position A: sample loading, SPE column balance and detection; position B: SPE column elution.

表 1 15 种 PAHs 的激发波长、发射波长和程序切换时间

Table 1 Excitation wavelengths, emission wavelengths and program switching times of the 15 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)

No.	PAH	Excitation wavelength/nm	Emission wavelength/nm	Switching time/min
1	naphthalene (NAP)	280	324	0
2	acenaphthylene (ACL)*	-	-	-
3	acenaphthene (ACE)	280	324	0
4	fluorene (FLU)	280	324	0
5	phenanthrene (PHE)	244	360	15.8
6	anthracene (ANT)	244	400	16.5
7	fluoranthene (FLT)	235	460	17.3
8	pyrene (PYR)	237	385	17.9
9	benzo(a)anthracene (B(a)A)	275	385	18.8
10	chrysene (CHR)	275	385	18.8
11	benzo(b)fluoranthene (B(b)F)	305	430	20.5
12	benzo(k)fluoranthene (B(k)F)	295	410	21.5
13	benzo(a)pyrene (B(a)P)	295	410	21.5
14	dibenzo(ah)anthracene (DBA)	305	430	23.5
15	benzo(ghi)perylene (BPY)	305	430	23.5
16	indeno(1,2,3-cd)pyrene (IND)	305	500	26.3

* ACL was detected by UV detector.

的柱容量更高,可以萃取更高浓度的 PAHs,因此选择 50 mm×4.6 mm 规格的固相萃取小柱。

实验比较了采用 50% (v/v) 乙腈水溶液洗脱时,不同洗脱时间(3、5 和 7 min)的洗脱效果。结果显示,在 3 种洗脱时间下,PAHs 信号响应没有显著差异,说明经过 3 min 的洗脱,PAHs 已从固相萃取小柱上完全洗脱。因此选择洗脱时间为 3 min。

2.2 检测条件的优化

在优化的流动相洗脱条件下,实验比较了 3 种色谱柱对 16 种 PAHs 的分离情况,3 种色谱柱分别为 Hypersil Green PAH (150 mm×3 mm, 3 μm, 美国赛默飞世尔科技公司)、Waters PAHs C18 (250 mm×4.6 mm, 5 μm, 美国 Waters 公司)和 Waters BEH Shield RP18 (150 mm×2.1 mm, 1.7 μm, 美国 Waters 公司)。结果显示,采用 Waters BEH Shield RP18 色谱柱时,低环 PAHs 的峰形较差,推测是因为色谱柱的死体积较小,初始流动相乙腈的比例过高,通过降低初始流动相乙腈的比例依然无法改善色谱峰形;采用 Waters PAHs C18 色谱柱时,PAHs 的峰宽相对较大,峰高相对较小,灵敏度较低;采用 Hypersil Green PAH 色谱柱时,PAHs 的峰形尖锐,色谱响应较强,因此选为实验所用。

萘没有荧光信号,在 220 nm 波长下进行紫外检测,而其余 15 种 PAHs 具有较强的荧光响应信号,可通过荧光检测实现高灵敏分析。实验比较了标准方法 HJ 647-2013、HJ 478-2009 和文献^[6]方法的荧光检测条件,结合 PAHs 的出峰情况,确定了 PAHs 的荧光检测条件(见表 1)。

经过色谱条件的优化,实现了 16 种 PAHs 的基线分离和高灵敏检测,在线固相萃取-液相色谱分析过程仅需 37 min。PAHs(200 ng/L)标准工作液的荧光检测图(除 ACL)见图 2。

2.3 前处理条件的优化

由于 PAHs 在水中的溶解度不高,尤其是高环 PAHs,其溶解度较低,因此配制 PAHs 混合标准工作液时需在水中加入一定量的有机溶剂,促进 PAHs 溶解。采用含有不同体积分数甲醇的水溶液对 PAHs 标准溶液进行稀释,未经在线固相萃取,直接进行液相色谱分析,考察 15 种 PAHs(不含 ACL)的荧光信号响应强度(见图 3a)。结果显示,甲醇的体积分数对 NAP、ACE、FLU、PHE、ANT、FLT 和 PYR 的信号响应影响不显著,对 B(a)A、CHR、B(b)F、B(k)F、B(a)P、DBA、BPY 和 IND 的信号

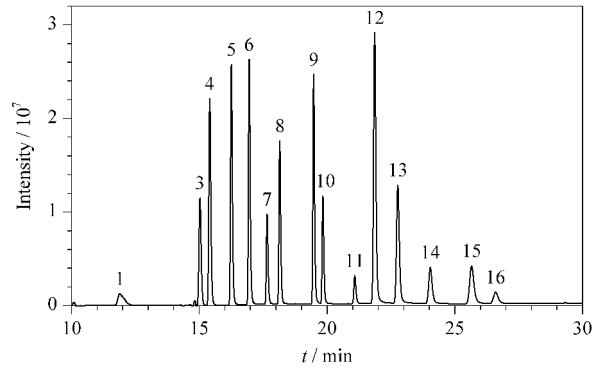


图 2 15 种 PAHs(200 ng/L) 的荧光检测图
Fig. 2 Chromatogram of the 15 PAHs (200 ng/L) by fluorescence detector

ACL was detected by UV 220 nm with the retention time of 13.58 min.

Peaks 1-16 were the same as that in Table 1.

响应有较大影响,其信号响应随甲醇体积分数的增加而增强,尤其是对 B(a)P 的影响最为明显;当甲醇的体积分数达到 35% 时,PAHs 的信号总体上达到最大响应强度,说明 PAHs 得到充分溶解。

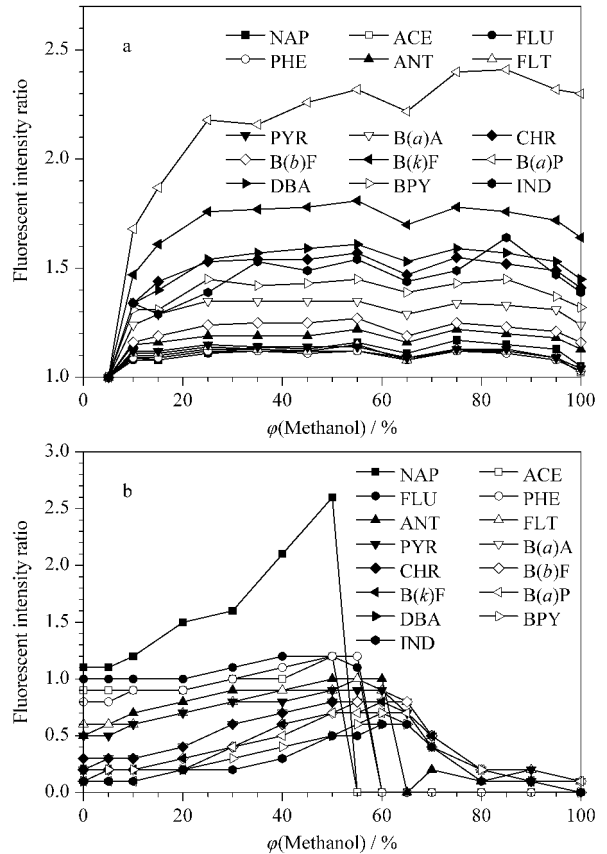


图 3 不同体积分数的甲醇对 15 种 PAHs 信号响应的影响
Fig. 3 Effect of volume fraction of methanol on the fluorescent intensity of the 15 PAHs

a. direct LC analysis without SPE; b. online SPE-LC analysis.

甲醇的体积分数除了影响标准工作液或加标样品配制时 PAHs 的溶解度,还会影响 PAHs 在固相萃取小柱上的保留情况。水样中甲醇的体积分数过高会使 PAHs 无法在固相萃取小柱上聚焦和保留,从而影响 PAHs 的峰形和回收率。配制含不同体积分数甲醇的 PAHs (80 ng/L) 加标水样,对 15 种 PAHs (不含 ACL) 的信号强度进行归一化处理,比较其经在线固相萃取后的响应信号(见图 3b)。结果显示,随着水样中甲醇体积分数的增加,ACE、FLU 和 PHE 信号响应强度保持稳定(NAP 峰形变差导致信号响应增加异常),当甲醇的体积分数达到 50% 时,这 4 种 PAHs 的色谱峰形较差,影响定量分析,继续增加甲醇的比例,4 种 PAHs 的信号响应依次消失,说明它们未保留在固相萃取小柱上;而其余 11 种 PAHs 的信号响应强度随着甲醇体积分数增加而逐渐增加,当甲醇体积分数增加至 55% 时,11 种 PAHs 达到最大信号强度,其中 B(a)P 信号响应强度增加到 10 倍以上,随着甲醇体积分数的继续增加,11 种 PAHs 信号响应强度逐渐降低,说明 11 种 PAHs 在固相萃取小柱上的保留逐渐减小。

综合考虑标准工作液的配制和实际水样的固相萃取,将甲醇的体积分数统一为 40%。

为查看不同水样中 PAHs 的荧光信号强度,选取了 4 种类型的水样(二次去离子水、矿泉水、自来水、河水),加入一定量的 PAHs 混合标准工作液

和甲醇,得到含 20 ng/L PAHs 和 40% (v/v) 甲醇的水样溶液。比较 4 种水样中 15 种 PAHs (不含 ACL) 信号响应强度的差异。结果显示,矿泉水、自来水和河流水中 PAHs 的荧光信号强度差异较小,但均高出二次去离子水信号强度的 20%,其中 B(a)P 荧光信号强度高出近 100%。推测由于水样中的离子对 PAHs 荧光信号有显著增强作用,二次去离子水中离子浓度远低于矿泉水、自来水和河水。因此实验采用与实际水样类似的洁净矿泉水配制标准工作液,以降低系统误差,提高检测灵敏度。

2.4 方法学评价

对不同质量浓度(1.0、5.0、10、20、40、80 和 200 ng/L)的 PAHs 标准工作液进行分析,每个浓度水平重复分析 2 次,对 PAHs 的平均峰面积和相应的质量浓度进行线性拟合,得到标准工作曲线。如表 2 所示,16 种 PAHs 在各自范围内呈良好线性,线性相关系数(R)均大于 0.996。

对低浓度的 PAHs 标准工作液进行分析,并根据 1.2.2 节对实际水样的前处理操作,以 3 倍信噪比($S/N=3$)对应的浓度乘以系数 1.67 获得方法的检出限。结果表明,16 种 PAHs 的检出限为 0.17~12.50 ng/L,其中 B(a)P 的检出限为 0.38 ng/L,低于现行国家标准规定地表水(GB 3838-2002)和饮用水(GB 5749-2006)中 B(a)P 的限量值(2.8 ng/L 和 10 ng/L)。

表 2 16 种 PAHs 的线性范围、回归方程、相关系数、检出限和相对标准偏差

Table 2 Linear ranges, regression equations, correlation coefficients (R), LODs and RSDs of the 16 PAHs

PAH	Linear range/ (ng/L)	Regression equation	R	LOD/ (ng/L)	RSDs ($n=6$)/%			
					4.0 ng/L	20 ng/L	80 ng/L	200 ng/L
NAP	5.0-200	$y = 1.69x \times 10^3 + 1.36 \times 10^5$	0.9994	5.78	/	3.1	1.4	3.4
ACL	10.0-200	$y = 4.00x \times 10^{-4} - 3.00 \times 10^{-4}$	0.9989	12.50	/	13.3	1.4	1.7
ACE	1.0-200	$y = 5.89x \times 10^3 + 4.27 \times 10^4$	0.9985	1.10	5.9	3.8	0.9	0.7
FLU	1.0-200	$y = 1.02x \times 10^4 + 1.64 \times 10^5$	0.9984	0.39	7.2	8.8	0.9	1.0
PHE	1.0-200	$y = 1.08x \times 10^4 + 3.61 \times 10^5$	0.9965	0.29	6.9	3.9	1.1	1.5
ANT	1.0-200	$y = 1.06x \times 10^4 + 2.91 \times 10^4$	0.9988	0.41	2.3	0.4	1.1	1.9
FLT	1.0-200	$y = 3.82x \times 10^3 + 1.70 \times 10^4$	0.9989	1.16	4.5	0.5	1.2	1.8
PYR	1.0-200	$y = 6.95x \times 10^3 + 1.47 \times 10^4$	0.9989	0.14	9.2	1.2	1.8	1.7
B(a)A	1.0-200	$y = 9.32x \times 10^3 + 1.55 \times 10^3$	0.9989	0.18	3.3	0.7	1.7	2.1
CHR	1.0-200	$y = 4.58x \times 10^3 + 1.23 \times 10^3$	0.9989	0.97	6.0	0.7	1.7	2.1
B(b)F	1.0-200	$y = 1.48x \times 10^3 + 2.42 \times 10^2$	0.9988	0.35	4.4	1.6	1.9	2.2
B(k)F	1.0-200	$y = 1.65x \times 10^4 - 7.95 \times 10^3$	0.9988	0.17	5.1	1.1	2.1	2.0
B(a)P	1.0-200	$y = 8.91x \times 10^3 - 1.19 \times 10^4$	0.9988	0.38	10.0	2.3	1.8	1.6
DBA	5.0-200	$y = 3.17x \times 10^3 - 4.61 \times 10^3$	0.9983	3.89	11.8	2.6	4.5	2.1
BPY	5.0-200	$y = 4.20x \times 10^3 - 2.80 \times 10^3$	0.9985	3.37	13.0	2.0	3.2	1.8
IND	10.0-200	$y = 1.42x \times 10^3 - 2.21 \times 10^3$	0.9978	11.07	/	6.5	3.8	2.5

y : peak area; x : mass concentration, ng/L; /: no data.

分别配制质量浓度为 4.0、20、80 和 200 ng/L 的 PAHs 标准工作液,重复进样 6 次,考察方法的重复性(见表 2)。结果显示,16 种 PAHs 在 4.0、20、80 和 200 ng/L 下的 RSD 分别为 2.3%~13.0%、0.4%~13.3%、0.9%~4.5% 和 0.7%~3.4%(见表 2),说明方法的重复性良好。

2.5 实际水样分析

分别采集某城市自来水、河流水和湖泊水,采用优化的方法进行分析。结果显示,在 3 种类型的水

样中只检测出萘、氘萘、芴和菲,含量分别为 54.8~69.7 ng/L、9.9~12.3 ng/L、13.6~19.5 ng/L 和 16.1~28.2 ng/L。

对湖泊水样进行了 10、40 和 200 ng/L 3 个水平的加标回收试验,结果见表 3。在 10、40 和 200 ng/L 加标水平下,16 种 PAHs 的回收率分别为 76.1%~99.5%、90.7%~115.6% 和 107.0%~134.9%,RSD 分别为 0.3%~16.6%、0.4%~9.7% 和 0.3%~0.9% ($n=3$)。

表 3 实际水样中 16 种 PAHs 的含量和加标回收率 ($n=3$)
Table 3 Contents and spiked recoveries of the 16 PAHs in real water samples ($n=3$)

PAH	Content/ (ng/L)	10 ng/L		40 ng/L		200 ng/L	
		Recovery/%	RSD/%	Recovery/%	RSD/%	Recovery/%	RSD/%
NAP	54.8	93.3	16.6	101.6	2.7	134.9	0.3
ACL	ND	/	/	96.9	3.4	107.0	0.9
ACE	11.2	96.2	1.0	110.0	0.9	108.7	0.9
FLU	19.5	99.5	8.5	100.6	0.4	109.2	0.7
PHE	28.2	76.1	4.4	90.7	1.1	107.7	0.5
ANT	ND	93.7	0.3	112.2	0.9	107.9	0.8
FLT	ND	91.5	0.5	111.0	0.9	107.4	0.5
PYR	ND	89.5	2.1	111.9	1.1	107.6	0.5
B(a)A	ND	93.5	0.6	112.1	1.8	108.5	0.4
CHR	ND	91.0	1.0	111.4	1.8	108.5	0.6
B(b)F	ND	91.7	4.2	110.8	1.7	109.2	0.7
B(k)F	ND	94.7	1.4	112.8	1.9	109.9	0.6
B(a)P	ND	93.2	1.6	109.8	1.0	108.9	0.6
DBA	ND	92.1	3.0	115.6	5.0	111.5	0.8
BPY	ND	91.1	1.2	113.4	3.3	111.7	0.6
IND	ND	92.8	5.4	114.7	9.7	109.3	0.7

ND: less than LOD; /: no data.

为进一步考察该方法对含更低水平 PAHs 的实际水样的分析性能,尝试开展 1 ng/L 的加标回收试验。由于实际水样中存在部分含量相对较高的 PAHs,并且部分 PAHs 的检出限相对较高,所以最后得到了 B(a)A、CHR、B(b)F、B(k)F 和 B(a)P 等 5 种 PAHs 的有效结果,加标回收率为 62.5%~99.2%,RSD 为 1.4%~9.1%,其中 B(a)P 的加标回收率为 71.8%~92.7%,RSD 为 3.9%,表明该方法适用于低浓度 B(a)P 的分析测试,可有效满足实际分析要求。

2.6 与其他方法的比较

水样中超痕量 PAHs 的分析需要较高的富集倍数才能达到满意的检出限。HJ 478-2009 方法采用离线固相萃取方法富集水体中 16 种 PAHs,所需水样 10 L,固相萃取上样时间为 33.3 h,富集倍数为 20 000 倍。陈静等^[9]开发的在线固相萃取分析方法中 B(a)P 的检出限为 35 ng/L。通过比较可以看

出,本方法方便简单,耗时短,灵敏度高,可有效满足对水中超痕量 PAHs 的测定要求。

3 结论

本文建立了测定水中 16 种 PAHs 的在线固相萃取-液相色谱分析方法。该方法具有操作简便快速、节省溶剂、对人体毒害性小、方法稳定、灵敏度高、能有效降低背景污染等特点,可满足各类水体质量标准中 PAHs,尤其是 B(a)P 的超痕量监测分析的要求,具有较大的实际应用前景。

参考文献:

- [1] United States Department of Health and Human Services. 14th Report on Carcinogens. [2018-10-25]. <https://ntp.niehs.nih.gov/pubhealth/roc/index-1.html>
- [2] United States Environmental Protection Agency. National Recommended Water Quality Criteria. [2018-10-25]. <https://www.epa.gov/wqc/national-recommended-water-quality-criteria-human-health-criteria-table>

- [3] United States Environmental Protection Agency. Drinking Water Standards and Health Advisories Table. [2018-10-25]. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2018-03/documents/dwtable2018.pdf>
- [4] 98/83/EC
- [5] World Health Organization. Guidelines for Drinking-Water Quality: Fourth Edition Incorporating the First Addendum. [2018-10-25]. http://whqlibdoc.who.int/publications/2011/9789241548151_eng.pdf?ua=1
- [6] Wang C, Peng T, Lü Y B, et al. Environmental Chemistry, 2014, 33(1): 62
王超, 彭涛, 吕怡兵, 等. 环境化学, 2014, 33(1): 62
- [7] Chen N, Zhang Y J, Zhao W L, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2018, 36(1): 5
陈娜, 张毅军, 赵万里, 等. 色谱, 2018, 36(1): 5
- [8] Feng L, Zhang S J, Zhu G H, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2017, 35(4): 466
冯利, 张胜军, 朱国华, 等. 色谱, 2017, 35(4): 466
- [9] Chen J, Dai Z Y, Xu Q, et al. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2014, 42(12): 1785
陈静, 戴振宇, 许群, 等. 分析化学, 2014, 42(12): 1785
- [10] Zhang X L, Guo J, Yang W L, et al. Environmental Chemistry, 2017, 36(1): 201
张秀蓝, 郭婧, 杨文龙, 等. 环境化学, 2017, 36(1): 201
- [11] Xu X Y, Liu Z, Zhu B Q, et al. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2017, 45(11): 1703
徐潇颖, 刘柱, 朱炳祺, 等. 分析化学, 2017, 45(11): 1703
- [12] Zhou Z H, Huang Z E, Wu Q Z, et al. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2016, 35(9): 1092
周志洪, 黄卓尔, 吴清柱, 等. 分析实验室, 2016, 35(9): 1092
- [13] Chen A L, Fang L M, Lü H X, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2017, 35(5): 538
陈爱连, 方琳美, 吕海霞, 等. 色谱, 2017, 35(5): 538