

地表水超痕量苯并(a)芘的检测及空白干扰消除

罗烨
(遵义市环境保护监测中心站,贵州 遵义 563000)

摘 要:采用液液萃取-超高效液相色谱仪接荧光检测器测定地表水中超痕量的苯并(a)芘,并对方法空白的干扰因素进行探讨。研究发现,该法的空白干扰主要来自于溶剂二氯甲烷,溶剂经蒸馏提纯后可消除干扰。以重新蒸馏提纯的二氯甲烷为提取剂,方法的检测限为0.05 ng/L,加标回收率为87.4%~132%,且空白测定值低于方法检出限,可满足地表水中超痕量苯并(a)芘检测的需求。

关键词:苯并(a)芘;超高效液相色谱;空白干扰;超痕量

中图分类号: X832;O657.7⁺¹ **文献标志码:** B **文章编号:** 1674-6732(2017)03-0041-003

Determination of Ultra-trace Benzo(a) pyrene in Surface Water and Elimination of Blank Interference

LUO Ye
(*Environmental Protection Monitoring Central Station of Zunyi, Zunyi, Guizhou 563000, China*)

Abstract: This research adopts the liquid-liquid extraction /ultra high performance liquid chromatography coupled with fluorescence detector for the determination of ultra-trace benzo(a) pyrene in surface water. And the interference factors of blank are discussed. The research shows that dichloromethane containing a small amount of benzo(a) pyren is the main factor leading to blank interference, and solvent redistillation can remove interference. By using the purified dichloromethane, the detection limit is 0.05 ng/L, and the recovery rate was 87.4%~132%. The blank value was lower than the detection limit. The method can be used for the quantitative detection of ultra trace amounts of benzo(a) pyrene in water.

Key words: Benzo(a) pyrene; UHPLC; Blank interference; Ultra-trace

苯并(a)芘是日常生活或工业生产过程中产生的副产物,具有致癌、致突变和生殖毒性^[1-2],为多环芳烃中毒性最大的强致癌物,被列为我国地表水水源地80项特定检测项目之一^[3]。由于荧光法测定苯并(a)芘特别灵敏,目前大多采用液相色谱接荧光检测器分析苯并(a)芘,但报道的方法检出限多在0.4 ng/L以上^[4-5]。李敏等^[6]建立的高效液相色谱接荧光检测器检测苯并(a)芘法虽然方法检出限为0.012 ng/L,但在进行方法性能评价时,加标回收率测试的加标浓度过高(最低加标质量浓度为4 ng/L,为方法检出限的300多倍),不符合回收率检验的一般要求。目前,有关地表水中苯并(a)芘的本底值鲜有报道,主要还是因为分析方法的检出限达不到超痕量检测要求,无法对清洁地表水中的超痕量苯并(a)芘进行定量检测。为解决地表水超痕量苯并(a)芘检测的不足,现对影响液液萃取-超高效液相色谱仪(UHPLC)接荧光检

测器法测定水中苯并(a)芘的空白干扰因素进行研究,通过消除空白干扰,降低方法检出限,为地表水中超痕量苯并(a)芘的定量检测提供参考。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

带荧光检测器的H-Class超高效液相色谱系统(Waters公司,美国);FYC2000X6型液液萃取装置(北京国环高科自动化技术研究院);R-215旋转蒸发仪(BUCHI公司,瑞士)。

甲醇和二氯甲烷均为色谱纯(HPLC级),购自美国Thermo公司;甲醇中苯并(a)芘(100 mg/L, Accustandard公司,美国);氯化钠(重庆川东化工有限公司)和无水硫酸钠(利安隆博华医药化学有

收稿日期:2017-01-14;修订日期:2017-02-15

作者简介:罗烨(1988—),男,工程师,硕士,从事环境监测工作。

限公司)均为分析纯;实验用超纯水由艾柯AKSW-V-16生物细胞型超纯水器制备。

1.2 液相色谱分析条件

流动相: $V_{\text{甲醇}}/V_{\text{水}}=92:8$;流量为0.2 mL/min;色谱柱为 C_{18} 柱(2.1 mm×50 mm);柱温为35℃;样品温度为15℃;样品进样量为1~10 μL;荧光激发波长为290 nm,发射波长为430 nm。

1.3 水样采集和保存

参照《HJ 478—2009》^[4]。

1.4 样品的浓缩处理

取1 000 mL水样于2 L分液漏斗中,加入30 g氯化钠,用150 mL二氯甲烷分3次萃取,合并萃取液,萃取液用无水硫酸钠脱水后,用旋转蒸发仪浓缩至干,然后用2 mL甲醇溶解并转移至进样瓶中,待测。

2 结果与讨论

2.1 仪器性能

2.1.1 苯并(a)芘色谱图与标准曲线

苯并(a)芘标准样品荧光检测色谱图如图1所示,线性范围及相关系数结果见表1。结果表明,苯并(a)芘荧光检测色谱峰峰形较好,低浓度和高浓度范围的标准曲线均线性良好。

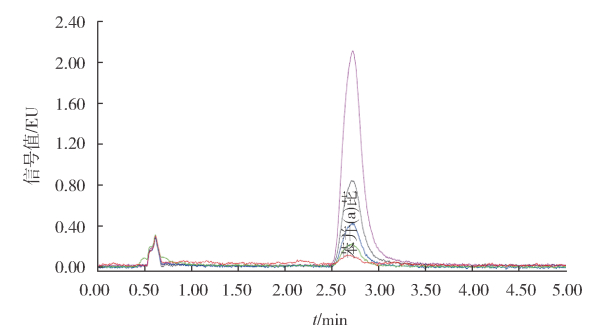


图1 苯并(a)芘标准样品色谱图

表1 苯并(a)芘线性范围和标准曲线

线性范围/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	进样量/ μL	标准曲线	相关系数(R^2)
0.02~0.5	10	$y=6.03 \times 10^5 x + 1.30 \times 10^3$	0.999 6
0.1~10	1	$y=5.10 \times 10^4 x + 1.69 \times 10^3$	0.999 9

2.1.2 仪器检出限和精密度

取0.02 μg/L的苯并(a)芘标准溶液进行测定,其对应峰面积为15 874,苯并(a)芘出峰附近基线最大噪音峰面积为1 240,以3倍信噪比确定

仪器检出限,得仪器检出限为0.005 μg/L。

取1 μg/L的苯并(a)芘标准溶液,测定7次,得相对标准偏差为3.2%,说明仪器稳定性好,满足分析要求。

2.2 样品前处理干扰排除

2.2.1 空白干扰

将超纯水按1.4方法进行处理,检测其中的苯并(a)芘,得超纯水空白值为1.42~2.12 ng/L,相对于地表水中超痕量的苯并(a)芘来说,空白值过高,无法满足超痕量分析的要求。

2.2.2 溶剂对空白的干扰

由于苯并(a)芘普遍存在于环境中,影响实验室空白的干扰因素较多,如实验室环境、仪器设备、玻璃器皿^[7]等。此外,在有机物分析中液液萃取和固相萃取过程溶剂用量较大(尤其是液液萃取),即使溶剂中含有极少量的苯并(a)芘也会对超痕量分析产生重大干扰。通过UHPLC-紫外检测和气相色谱-质谱法对二氯甲烷(HPLC级,美国Thermo公司)浓缩样品进行验证分析,对比UHPLC-荧光检测法的分析结果,确定样品浓缩提取剂二氯甲烷中存在的干扰物为苯并(a)芘。为确定提取剂二氯甲烷对空白的干扰,现直接旋蒸150 mL二氯甲烷(HPLC级,美国Thermo公司),蒸干后用2 mL甲醇溶解,超高效液相色谱法测定。结果显示,浓缩75倍的二氯甲烷中苯并(a)芘的质量浓度为0.717 μg/L(见表2),即150 mL二氯甲烷中苯并(a)芘的含量基本等于1 000 mL超纯水按1.4方法浓缩后的苯并(a)芘含量,说明空白干扰主要来自于二氯甲烷。

与进口二氯甲烷相比,国产二氯甲烷(天津利安隆)中苯并(a)芘含量则更高(结果未列出)。除了二氯甲烷,有机分析中常用的其他试剂中也普遍含有苯并(a)芘(见表2)。

表2 常用溶剂浓缩75倍后的苯并(a)芘质量浓度

溶剂	厂家	级别	$\rho[\text{苯并(a)芘}]/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
二氯甲烷	Thermo Fisher	HPLC	0.717
正己烷	Kermel	HPLC	1.14
甲醇	Thermo Fisher	HPLC	0.080

2.2.3 干扰的排除

为消除溶剂对空白的干扰,将二氯甲烷进行重新蒸馏提纯。取经蒸馏提纯的二氯甲烷150 mL,

蒸干后用 2 mL 甲醇溶解,超高效液相色谱法测定。结果未检出苯并(a)芘,说明采用重新蒸馏提纯基本可以消除二氯甲烷对空白的干扰。

2.3 方法性能

2.3.1 方法加标回收率及检出限

向 1 000 mL 超纯水中加入指定剂量的苯并(a)芘,以提纯过的二氯甲烷为提取剂,按 1.4 方法进行浓缩后测定,每个样品平行测定 7 次,结果

见表 3。由表 3 可见,回收率为 87.4% ~ 132%,满足痕量分析的要求。

取苯并(a)芘加标量为 0.1 ng 的纯水样品,以提纯过的二氯甲烷为提取剂,测定 7 次,得相对标准差(*S*)为 0.013 ng/L,根据 $MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times S$ 计算方法检出限^[8],其中 $t = 3.143$,计算得方法检出限为 0.05 ng/L,可以满足地表水中超痕量苯并(a)芘的分析。

表 3 2 种浓度下的加标回收率

加标量/(ng·L ⁻¹)	测定值/(ng·L ⁻¹)							回收率/%
	1	2	3	4	5	6	7	
0.100	0.128	0.132	0.132	0.120	0.108	0.100	0.108	100 ~ 132
1.00	1.08	1.08	1.05	1.04	0.965	0.874	0.897	87.4 ~ 108

2.3.2 空白分析

以提纯过的二氯甲烷为提取剂,用超纯水进行 6 次空白试验,测得空白值为 (0.04 ± 0.01) ng/L, RSD 为 25%,平均值低于方法检出限(0.05 ng/L),空白合格。

2.4 实际水样分析

对某市多个河流和水库的水样进行分析,在各河流和水库中均检出苯并(a)芘,苯并(a)芘的质量浓度为 0 ~ 1.5 ng/L,虽都未超地表水水质标准限值(2.8 ng/L)^[3],但说明地表水体中确实普遍存在超痕量的苯并(a)芘。通过近一年的持续监测,发现苯并(a)芘存在明显的季节性差异,具体表现为冬季高夏季低,这可能与秋冬季大量燃烧作物秸秆、烧煤取暖、烧柴烟熏腊肉和燃放烟花爆竹等人为活动以及气象因素有关。

3 结语

采用超高效液相色谱接荧光检测器测定苯并(a)芘,仪器检出限为 0.005 μg/L。由于色谱纯二氯甲烷含有少量苯并(a)芘,会对超痕量分析产生干扰,须经过提纯处理后使用。使用重新蒸馏提纯

后的二氯甲烷浓缩水样中的苯并(a)芘,方法检出限为 0.05 ng/L,可满足地表水中超痕量苯并(a)芘检测的需求。

[参考文献]

[1] 伯鑫,李时蓓,吴忠祥,等. 基于反演模型的焦炉无组织苯并[a]芘排放因子研究[J]. 中国环境科学, 2016, 36(5): 1340 - 1344.

[2] 冀晓莹,高美丽. 苯并(a)芘神经毒性研究进展[J]. 生态毒理学报, 2016, 11(3):47 - 52.

[3] 环境保护总局. 地表水环境质量标准:GB 3838—2002[S]. 北京:中国环境科学出版社, 2002.

[4] 环境保护部. 水质 多环芳烃的测定 液液萃取和固相萃取 高效液相色谱:HJ 478—2009[S]. 北京:中国环境科学出版社, 2009.

[5] 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.

[6] 李敏,蔡伊莎,韩宝武,等. 高效液相色谱法测定水中痕量苯并芘的研究[J]. 四川环境, 2015, 34(4):71 - 74.

[7] 范艳春,李诚. 水样中苯并(a)芘前处理中污染的排除方法[J]. 华北国土资源, 2016(1):82 - 83.

[8] 环境保护部. 环境监测 分析方法标准制修订技术导则:HJ 168—2010[S]. 北京:中国环境科学出版社, 2010.

栏目编辑 胡伟

声 明

本刊已加入中国学术期刊网络出版总库、中国学术期刊综合评价数据库、万方数据 - 数字化期刊群、中国核心期刊(遴选)数据库和中文科技期刊数据库。凡被本刊录用的稿件将同时通过因特网进行网络出版或提供信息服务,稿件一经刊用将一次性支付作者著作权使用报酬,如作者不同意将自己的文章被以上期刊数据库收录,请在来稿中声明,本刊将作适当处理。