

浊点萃取 高效液相色谱测定土壤及底泥中痕量多环芳烃*

陈虹丽 薛秀玲**

(华侨大学化工学院, 泉州, 362021)

摘 要 采用阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠 (SDS) 超声波辅助浊点萃取 (CPE), 高效液相色谱法 (HPLC) 测定土壤及底泥中痕量多环芳烃 (PAHs), 在 SDS 浓度为 2.75%, HCl 用量为 $4.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 平衡温度为 70°C , 恒温时间为 50 min 的最佳条件下, 萘、芴、蒽、菲和芘的方法检测限分别: 31.40, 18.84, 12.56, 94.20 和 $31.40 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 线性范围为 $0\text{--}10.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

关键词 浊点萃取, 多环芳烃, 十二烷基硫酸钠, 高效液相色谱.

浊点萃取 (CPE) 是近年来出现的一种新型液-液萃取技术, 它以表面活性剂胶束水溶液的溶解性和浊点现象为基础, 通过改变实验条件 (如温度等) 引发水相和表面活性剂相分离, 达到分离富集环境中痕量疏水性物质的目的, 已成功用于水中金属及有机污染物的分离富集. 土壤的基底复杂, 多环芳烃含量较低, 适合采用浊点萃取进行分离富集.

本研究采用超声波辅助浊点萃取, 使用 HCl 使阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠 (SDS) 质子化, 高效液相色谱测定, 建立了土壤及底泥中痕量 PAHs 快速、灵敏测定的新方法.

1 实验方法

取新鲜土样, 经自然风干, 压细, 混匀, 过 0.25 mm 筛; 用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 充分浸泡过夜, 100 $^\circ\text{C}$ 烘箱烘干备用.

精确称取土样 0.1000 g 置于 10 mL 具塞试管中, 依次加入 SDS, 浓 HCl, 饱和 NaCl 溶液, Milli-Q 水定容至 10 mL, 摇匀. 水浴恒温加热至溶液分层后, 2000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 10 min, 冰浴, 上层为表面活性剂富集相 (SDS 相), 中间为水溶液层, 下层为土样层, 自制取样器取出 SDS 相甲醇定容至 3 mL 后, 高效液相色谱仪测定.

高效液相色谱仪 (Agilent 1100, 美国安捷伦科技有限公司), 色谱柱: Aichrom ODS- C_{18} 柱 (250 mm \times 4.0 mm, 5 μm); 流动相: 甲醇-水 (90:10); 流速: $0.8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 柱温: 30°C ; 紫外吸收检测器波长: 254 nm; 进样量: 20 μL .

2 影响浊点萃取的因素

2.1 超声波辅助浊点萃取条件的优化

实验以超声波为辅助手段, 考察了超声时间和温度对浊点萃取 PAHs 的影响, 结果如图 1 所示. 由图 1(a) 可知, 超声时间对萘、芴、蒽和菲的萃取影响不大, 而对芘的萃取有较大的影响. 未加超声处理时, 芘的萃取率仅为 68%, 超声 60 min 后, 萃取率可达到 100%, 延长超声时间, 五种 PAHs 的萃取率均下降. 这是因为超声时间短, PAHs 无法得到充分萃取, 尤其对于稠环的 PAHs, 而过长的萃取时间会使低分子量的 PAHs (2—4 环) 挥发损失^[1]. 实验结果显示, 超声时间为 60 min 时, 五种 PAHs 的萃取效果达到最佳. 由图 1(b) 知, 超声温度对 PAHs 的萃取率无明显影响, 在室温 (25°C) 下进行即可.

2.2 SDS 对浊点萃取的影响

SDS 的用量决定了表面活性剂富集相的体积, 进而影响萃取率和方法的检测限. 由图 2 可知, 随

2008 年 8 月 9 日收稿.

*福建省青年人才创新基金 (No. 2005J029), 国务院侨办科研基金 (No. 05QJR05), 华侨大学高层次引进人才科研基金资助项目.

**通讯作者, E-mail: xueling@hqu.edu.cn

着 SDS浓度的增大, PAHs的萃取率呈现先增加后降低的趋势. SDS浓度过低 (<2%时), 萃取不完全, SDS浓度过高 (>2.75%时), 表面活性剂分子碰撞结合几率增大, 易聚集成液滴, 导致萃取率降低, 在保证萃取完全的情况下, 实验选择 SDS浓度为 2.75%.

2.3 HCl浓度对浊点萃取的影响

实验中加入 HCl的目的, 是使 SDS质子化, 由阴离子型转化为非离子型表面活性剂, 使胶束浓度增高, 出现浑浊, 最终形成双液相实现与水相分离. 图 3显示了 HCl浓度对萃取率的影响. 由图 3可知, 较低浓度的 HCl是为了溶解 SDS, 体系无浊点现象, 随着 HCl浓度的增加, 萃取率逐渐增大, 但体系中的 $[H^+]$ 达到一定浓度时, 再加入过多的 $[H^+]$ 也不会对 PAHs的萃取率有大幅的提高, 萃取率趋于平衡, 故本实验选择 HCl浓度为 $4.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

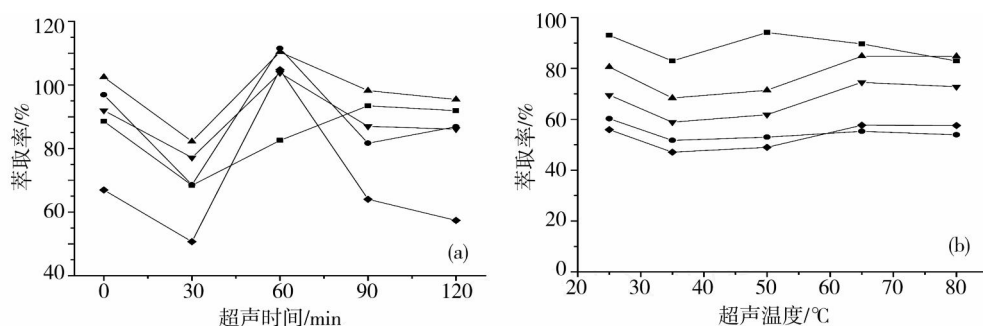


图 1 超声时间和超声温度对萃取率的影响

—■—萘 —●—芴 —▲—苊烯 —▼—菲 —◆—芘

Fig. 1 Effect of ultrasound time and ultrasound temperature on extraction efficiency

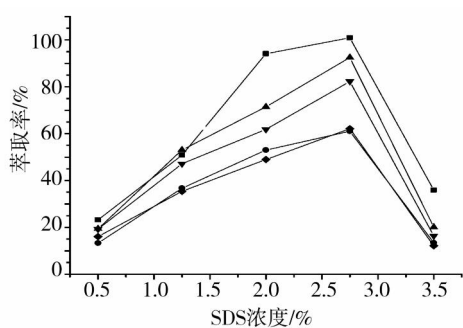


图 2 SDS用量对萃取率的影响

—■—萘 —●—芴 —▲—苊烯 —▼—菲 —◆—芘

Fig. 2 Effect of SDS on extraction efficiency

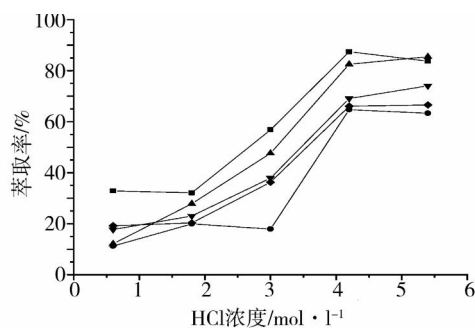


图 3 HCl浓度对萃取率的影响

—■—萘 —●—芴 —▲—苊烯 —▼—菲 —◆—芘

Fig. 3 Effect of HCl on extraction efficiency

2.4 平衡温度和平衡时间对浊点萃取的影响

在酸性条件下, 溶液体系在室温即可实现相分离, 但耗时长, 约 24h, 水浴加热, 可使时间大大缩短. 实验考察了平衡温度和平衡时间对浊点萃取的影响, 如图 4所示. 由图 4可知, 稳定且足够的 SDS胶束的形成需要一定的平衡温度和时间, 温度低于 60°C , 恒温时间少于 50min时, SDS胶束初步形成, 但不稳定, 且不足以完全将 PAHs包裹进入其中, 此时萃取率较低 (不超过 60%); 当温度升高, 恒温时间延长时, SDS形成了足够且稳定的胶束将 PAHs包裹进入其中, 且随着温度的升高, 五种 PAHs的萃取率大幅提高并趋于平衡. 故实验选择 70°C 为萃取平衡温度, 恒温时间为 50min.

3 线性方程与方法检测限

准确配制梯度浓度 PAHs标准液, 进行 HPLC分析, 根据峰面积对其含量绘制标准曲线, 其线性范围为 $0-10.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 方法检测限 (MDL)的确立参照文献 [2], 即基底加标试样经历预处理与仪器

分析全过程, 经 $n(4)$ 次平行测定, 计算其标准偏差, 则 $MDL = t_{f, 0.01}(\text{单边}) = t_{f, 0.02}(\text{双边})$. 计算得到的 MDL 与加标浓度进行比较, 如果加标浓度 $> 5MDL$, 则以上过程有效, 否则, 调整加标浓度, 重新测定与计算 MDL. 实验结果表明, 五种 PAHs 的加标浓度均小于 $5MDL$, 过程有效, 线性方程和方法检测限如表 1 所示.

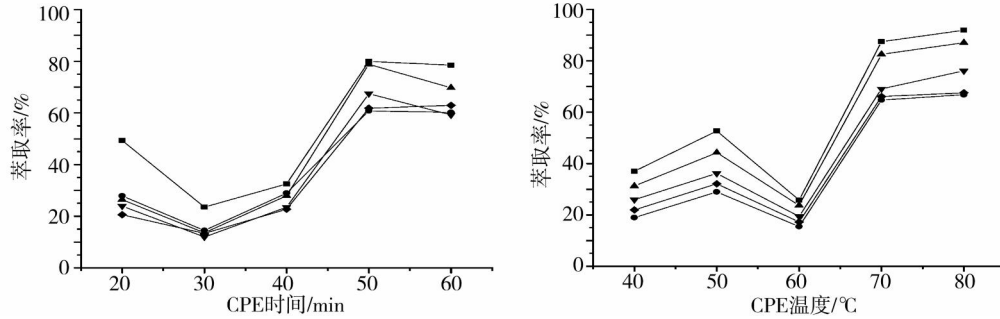


图 4 平衡时间及温度对萃取率的影响

—■—蔡 —●—芴 —▲—芘 —▼—菲 —◆—蒽

Fig. 4 Effect of equilibrium time and equilibrium temperature on extraction efficiency

表 1 线性方程与方法检测限 ($n=7$)

Table 1 Regression equations and method detection limit (MDL, $n=7$)

PAHs	回归方程	相关系数 (R^2)	方法检测限 / $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$
蔡	$y = 92.126x - 11.839$	0.9972	31.40
芴	$y = 251.4x - 38.848$	0.9967	18.84
芘	$y = 845.82x - 100.26$	0.9974	12.56
菲	$y = 79.423x - 10.444$	0.9969	94.20
蒽	$y = 83.636x - 12.909$	0.9941	31.40

4 加标回收率及实际样品的测定

为考察不同性质土壤基底对本方法的影响, 实验选择了有机质含量低、中、高的三种不同土壤作为基底, 进行加标回收实验, 结果见表 2. 由表 2 可知, 三种土壤样品 PAHs 加标回收率在 78.31%—111.5%, RSD 为 1.03%—4.72%, 小于 5%, 说明土壤基底无干扰, 该实验方法具有可行性.

表 2 实际土壤样品基底加标回收率实验 ($n=3$)

Table 2 Results of recoveries of spiked samples ($n=3$)

PAHs	加标浓度 / $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$	校园土 (低)		秀土港 (中)		浔埔港 (高)	
		加标回收率 / %	RSD / %	加标回收率 / %	RSD / %	加标回收率 / %	RSD / %
蔡	0.09	82.55	1.21	81.37	1.67	97.86	4.72
芴	0.03	111.5	4.20	83.88	1.75	84.41	2.30
芘	0.015	110.4	1.19	93.10	2.88	90.81	1.13
菲	0.09	103.8	1.53	87.60	2.47	78.31	1.08
蒽	0.03	104.8	1.03	88.86	3.18	91.60	2.85

表 3 为泉州地区土壤及底泥样品中多环芳烃的测定结果. 9 种土壤及底泥样品中, 泉港区炼油厂样品检出芘 $263.2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 浔埔沉积物样品检出菲 $2627.1 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 沉洲大桥沉积物样品检出芘 $456.6 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 浮桥样品中检出芴 $638.7 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$. 其余各采集点未检出所测各项 PAHs.

炼油厂周边所采得样品为黄壤, 含水量较高, 粘度大, 有机质含量低, 由于多环芳烃主要存在于油和煤焦油中, 可通过废油、含油废水等渗透进入土壤, 造成一定程度的污染; 火电厂周边所采得样品为黑褐色土壤, 砂土质, 粘度及含水量较低, 有机质含量高, 火电厂周围有许多村民居住, 耕种时施用的有机化肥使得土壤有机质含量增大, 但在实际样品的测定中未发现 PAHs, 说明该火电厂用

于发电的煤中所含 PAHs 较少, 低于本方法的检测限。

6、7、8号样品均采自晋江流域, 晋江沿岸建有众多大小规模不一的塑料厂、塑料五金厂、针织服饰、包袋厂、印染厂、鞋厂等, 其中的一些规模较小的工厂, 生产过程中产生的废水废料等, 未经处理就直接排放进入晋江流域, 经年累月, 导致流域内底泥被不同程度的污染。

表 3 泉州地区土壤及底泥样品中多环芳烃的浓度 ($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 干重, $n=3$)

Table 3 The concentrations of PAHs in soil and sediments of Quanzhou samples ($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, dry weight, $n=3$)

土样	采集点	萘	芴	苊烯	菲	芘
1	泉港区炼油厂	—	—	263.2	—	—
2	泉港区南埔火电厂	—	—	—	—	—
3	南安仓苍镇辉煌村	—	—	—	—	—
4	南安水头镇上林村	—	—	—	—	—
5	秀土港	—	—	—	—	—
6	浔埔	—	—	—	2627.1	—
7	沉洲大桥	—	—	456.6	—	—
8	浮桥	—	638.7	—	—	—
9	校园土	—	—	—	—	—

注: —为未检出。

综上所述, 采用浊点萃取 高效液相色谱测定土壤及底泥中痕量多环芳烃, 在 SDS浓度为 2.75%, HCl用量为 $4.2 \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, 平衡温度为 70°C , 恒温时间为 50min 的最佳条件下, 萘、芴、苊烯、菲和芘的方法检测限分别为 31.40, 18.84, 12.56, 94.20 和 $31.40 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, 线性范围为 $0\text{—}10.0 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 。

参 考 文 献

- [1] Kayali Sayadi M N, Rubio Barroso S, D ázD áz C A et al, Rapid Determination of PAHs in Soil Samples by HPLC with Fluorimetric Detection Following Sonication Extraction [J]. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 2000, **368** 697—701
- [2] Berger W, McCarty H, Smith R K, Environmental Laboratory Data Evaluation [M]. GA, the United States: Genium Publishing Corporation, 1996, 2—11

CLOUD POINT EXTRACTION AND HPLC DETERMINATION OF PAHs IN SOIL AND SEDIMENT

CHEN Hong-li XUE Xiu-ling

(College of Chemical Engineering, Huaqiao University, Quanzhou, 362021, China)

ABSTRACT

Cloud point extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from soil and sediment, which assisted by ultrasound, using sodium dodecyl sulfate (SDS) and determined by HPLC was carried out. The parameters affecting the separation and detection were investigated, which include ultrasound temperature, ultrasound time, SDS, HCl, equilibrium temperature and equilibrium time. Under the optimized condition, the concentrations of five PAHs showed a linear range of $0\text{—}10.0 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ and the MDL were naphthalene: 31.40, fluorene: 18.84, acenaphthylene: 12.56, phenanthrene: 94.20, pyrene: $31.40 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ respectively. The experimental results indicated that the proposed method was successfully applied to the determination in real soil and sediment samples.

Keywords: cloud point extraction, polycyclic aromatic hydrocarbons, sodium dodecyl sulfate, high performance liquid chromatography.