

水质 多环芳烃类的测定  
高效液相色谱法  
编制说明  
(征求意见稿)

沈阳市环境监测中心站

2008年3月

# 水质 多环芳烃类的测定 高效液相色谱法

## 编制说明

### 一、任务来源

2007年2月国家质检总局公布了《关于下达2007年第一批国家标准制修订项目经费的通知》(国质检财函[2007]971号),向沈阳市环境监测中心下达了编制《水质 多环芳烃类的测定 高效液相色谱法》的项目计划。根据环境保护部科技标准司的意见,由沈阳市环境监测中心承担《水质 多环芳烃类的测定 高效液相色谱法》的编制工作。

### 二、编制目的和意义

多环芳烃(简称PAHs或PNA)是一类非常重要的化学三致物(致癌、致畸、致突变),因其具有生物难降解性和累积性,所以广泛存在于水体、大气、土壤、生物体等环境中。多环芳烃引起的环境污染越来越引起人们的重视,它已成为世界许多国家的优先监测物。1976年EPA列出了16项PAHs为优先控制污染物。1990年我国提出的68种水体优先控制污染物中有7种属于PAHs。

PAHs主要是在煤、石油等矿物性燃料不完全燃烧时产生的,主要的污染源是焦化、石油炼制、冶炼、塑胶、制革、造纸等工业排放的三废物质以及船舶油污、机动车尾气、香烟烟雾等等。自1775年Pott医生发现扫烟囱工人患阴囊癌至今,许多人研究了PAHs的致癌性,其中已有不少被确定或被怀疑具有致癌、致畸或致突变作用。尤其是苯并[a]芘和荧蒹是强致癌物质,严重影响人体健康,所以日益受到人们的关注。

人们对空气中多环芳烃的污染研究较多,实际上多环芳烃是水中普遍存在的污染物质,多环芳烃在不同水体中的分布取决于它们的污染源。我国原有的标准方法GB 13198-91规定了测定水体中六种特定多环芳烃的高效液相色谱法,但已不能满足当前环境监测和管理的需要。因此,修订GB 13198-91标准,将会进一步完善我国的有机污染物分析方法体系,努力使环境保护标准与环保目标相衔接。修订该标准由环境保护部科技标准司提出,由沈阳市环境监测中心站起草。

全面开展对水质中多环芳烃类的测定,将为多环芳烃类污染调查和控制研究提供基础性数据,对于国家保护环境、保障人民健康都具有重大意义。

### 三、编制原则和依据

### 3.1 基本原则

本标准的编制原则是既参考国外的最新方法技术，又考虑国内现有监测机构的监测能力和实际情况，确保方法标准的科学性、先进性、可行性和可操作性。

### 3.2 编制依据

经过大量的文献检索和调研工作发现，目前发达国家和地区，如美国、日本、欧盟，都已经建立了较为成熟的水质中多环芳烃类的采样和分析方法。国内实验室也具备多环芳烃类分析能力，并开展了部分多环芳烃类研究工作。在调查了大量国际国内现有文献和国际已有分析方法资料的基础上，结合国内实验室的实践经验，修订本标准。主要依据国内现行《水质 采样方案设计技术规定》(GB 12997)、《水质 采样技术指导》(GB 12998)等环境保护标准相关课题材料作为编制依据。修改采用国际标准化组织 ISO 17993-2002《水质 十五种多环芳烃的测定 液液萃取高效液相色谱法》(英文版)，代替 GB 13198-91《水质 六种特定多环芳烃的测定 高效液相色谱法》。GB 13198-91 是现行的多环芳烃类分析方法，是参照采用国际标准 ISO/DIS 7981/2，该标准中只规定了六种特定多环芳烃的检测。本标准实施后，将为水质中多环芳烃类的测定提供标准分析方法。本标准的格式按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ/T 168)的要求制定。

## 四、国内外有关标准现状

国内应用液液萃取高效液相色谱分析水中多环芳烃的标准 GB 13198-91 于 1991 年发布，是参照采用国际标准 ISO/DIS 7981/2，但是只规定了六种特定多环芳烃的检测，气相色谱-质谱法没有标准，只作为选择参考。

国外，应用液液萃取高效液相色谱、固相萃取高效液相色谱、液液萃取气相色谱分析水中的多环芳烃属于基本成熟的方法，EPA 550.1、EPA 550、EPA 610 等就是美国环保局测定水中多环芳烃的方法。方法中都采用液液萃取或固相萃取提取成分，经硅胶柱净化，用液相色谱的荧光检测器或气相色谱的 FID 检测器分析。国际标准 ISO 17993:2002 中高效液相色谱法与美国的方法类似。

目前测定多环芳烃的方法有荧光分光光度法、气相色谱法和液相色谱法。荧光法灵敏度较高，但需要纸层析，步骤烦琐，对于复杂样品分离效果较差，目前已很少采用；气相色谱法使用毛细管柱进行分离，使复杂组分能够较好的分离，尤其使用质谱做检测器时，可以同时定性定量分析，因此适合于复杂样品中多环芳烃的测定，但灵敏度比荧光法低 100~1000 倍；高效液相色谱串联紫外检测器和荧光检测器，具有高的灵敏度和分辨率，已成为分析苯并[a]芘和其他多环芳烃的首选方法。

以下是对部分多环芳烃类标准分析方法的简单介绍。

(1) 美国 EPA 方法 550: 采用二氯甲烷提取水中多环芳烃, 用配备荧光或紫外检测器的高效液相色谱仪测定饮用水中 16 种多环芳烃;

(2) 美国 EPA 方法 550.1: 采用固相萃取-高效液相色谱法测定饮用水中 16 种多环芳烃;

(3) 美国 EPA 方法 610: 采用二氯甲烷提取水中多环芳烃, 经硅胶柱净化后, 高效液相色谱/气相色谱法测定城市和工业废水中 16 种多环芳烃;

(4) 国际标准 ISO 17993-2002: 采用正己烷作为提取液, 经硅胶柱净化, 用高效液相色谱的荧光检测器分析水中 15 种多环芳烃;

(5) 中国国家标准 GB 13198-91 《水质 六种特定多环芳烃的测定 高效液相色谱法》基本上等效于国际标准 ISO/DIS 7981/2, 采用环己烷提取水中多环芳烃, 提取液经佛罗里硅土柱净化后, 用配备荧光或紫外检测器的高效液相色谱仪检测。

## 五、相关问题说明

### 5.1 概述

本标准基于高效液相色谱技术, 对水质样品中多环芳烃进行监测分析, 包括采样、样品提取、净化、仪器分析、数据处理和质量管理等方面的内容, 介绍了实验材料、试剂、器具的情况, 介绍了具体的样品处理步骤、仪器分析程序以及数据处理流程, 并就质量控制和质量保证方面的内容做了详细阐述, 对分析过程中每个环节可能存在的污染和干扰进行严格控制, 以便于在分析实施过程中加强质量管理、保证数据质量。

### 5.2 关于标准内容的说明

#### 5.2.1 关于萃取方法的选择

由于水样中多环芳烃的含量很低, 为达到定性和定量分析的目的, 必须采集一升至几十升的水样。液-液萃取和固相萃取是经常采用的两种萃取方法。其中液-液萃取法所用仪器简单, 主要为分液漏斗和一些玻璃仪器。其操作简便、可靠、重复性好, 因此国内外所采用的标准分析方法都优先考虑使用液-液萃取方法。固相萃取法被广泛用于多环芳烃含量很低的水样的富集方面。

#### 5.2.2 关于萃取溶剂的选择

用于进行液-液萃取的有机溶剂, 主要有环己烷、二氯甲烷、正己烷等。GB 13198-91 采用的萃取剂是环己烷, 它的最大优点是毒性小、价格便宜。但如果从效果上看, 采用二氯甲烷是最合适的, 我们的试验也认证了这一点。其优点是溶剂沸点低, 容易通过精馏进行纯

化以及可以减少浓缩过程中的损失；对多环芳烃的溶解性好；另外它比水重，分离操作比环己烷方便。

### 5.2.3 关于固相萃取

(1)对于固相萃取法，可选择使用固相萃取圆盘、柱式滤膜等各种固相。选择固相时，需满足下列条件：①完成水质样品的萃取后，固相中的水分能够被充分地去除。②选择的固相在充分地去除水分之后，能够在溶剂中萃取。

(2)向柱中加入甲醇后，不能够抽干甲醇，当甲醇降至离柱表层2~5mm左右时，关闭抽滤泵，在随后加入水样的整个过程中，直至萃取操作结束为止注意保持固相萃取柱的湿润。

(3)对于有机物种类多的试样以及无法确认吸附过水量的试样，为了防止吸附过度，应确认萃取用固相的过水量。

### 5.2.4 关于样品的净化

在多环芳烃的净化和分离方面应用最广的是硅胶柱层析方法。也有用佛罗里硅土柱进行净化，如 GB 13198-91 在这一净化和预分离过程中最重要是掌握好吸附剂的吸附性能。不同产地、公司甚至不同批号的产品在性能上都有可能存在一定的差异，另外低环数的多环芳烃有可能部分或全部丢失。因此，在净化样品前，需用标准样品进行校正，以确定其对多环芳烃组分是否有合适的分离能力和回收率。

### 5.2.5 关于流动相的选择

对于反向键合相色谱，流动相的主体为水，甲醇和乙腈都是常用的优选溶剂，甲醇的紫外截止波长为 210 nm，乙腈紫外截止波长 190 nm。待测的部分多环芳烃类在 225 nm 处有最大吸收峰，因此检测波长选在了 225nm 和 235nm。甲醇的紫外截止波长距离检测波长较近，低浓度时基线波动较大，影响方法检出限。所以选用乙腈/水二元混合溶剂作为流动相。

## 六、与国外标准的对比

各国同类标准所采用的水质采样方法所遵循的原则基本一致。

本标准也采用了与美国和国际标准化组织标准方法类似的样品提取、净化和分析等步骤，在总体技术路线方面是一致的，标准编制过程中力求保证在整体技术方面的先进性和具体实施上的可操作性。

## 参考文献

- [1] ISO 17993:2002(E) Water quality-Determination of 15 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in water by HPLC with fluorescence detection after liquid-liquid extraction.
- [2] METHOD 550 DETERMINATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN DRINKING WATER BY LIQUID-LIQUID EXTRACTION AND HPLC WITH COUPLED ULTRAVIOLET AND FLUORESCENCE DETECTION July 1990
- [3] GB 13198-91 水质六种特定多环芳烃的测定 高效液相色谱法
- [4] 水和废水监测分析方法. 国家环境保护总局 水和废水监测分析方法编委会. 第四版
- [5] METHOD 550.1 DETERMINATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN DRINKING WATER BY LIQUID-SOLID EXTRACTION AND HPLC WITH COUPLED ULTRAVIOLET AND FLUORESCENCE DETECTION July 1990
- [6] EPA METHODS FOR ORGANIC CHEMICAL ANALYSIS OF MUNICIPAL AND INDUSTRIAL WASTEWATER method 610-polycyclic aromatic hydrocarbons
- [7] 刘晓茹等. 固相萃取技术在水源地特定项目监测中的应用 [J]. 中国环境监测. 2005(2):57-61.
- [8] 陈慧等. 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(1): 72-74.