

水中超痕量苯并(a)芘 (Benzo (a) pyrene) 的直接快速分析

PromoChrom Technologies Ltd.

苯并(a)芘是一种环境中普遍存在的污染物，有极强的致癌性。由于所要求的检测限极低(通常在 20 ppt 以下)，而且 LC-MS 对该化合物的灵敏度又不理想，因此水中苯并(a)芘的分析是一项较为繁琐和费时的的工作。

目前常用的苯并(a)芘分析方法大致步骤如下：

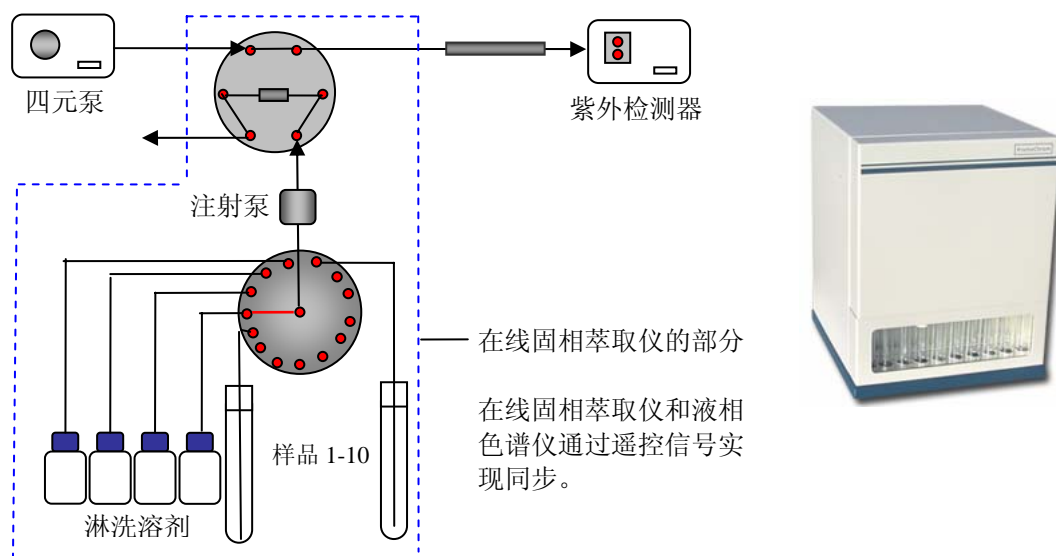
取水样 500-1000 毫升，用固相萃取或液-液分配将苯并(a)芘富积到有机溶剂中。样品经浓缩定容后用 GC-MS 或 HPLC 检测。每个样品的处理时间为 1-2 小时，而且分析结果很容易受到操作人员实验技能的影响。

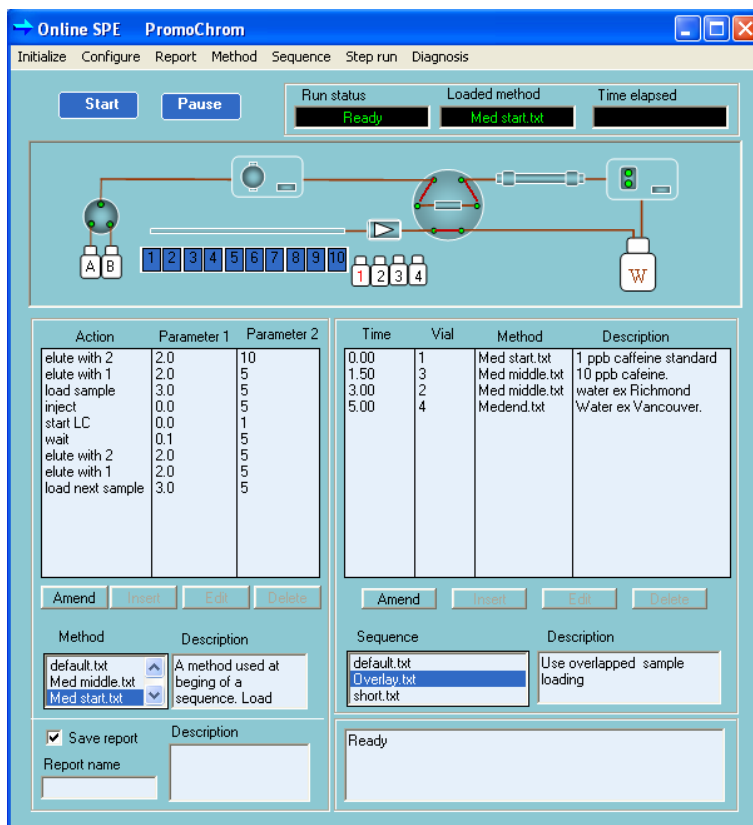
本文介绍一种使用在线固相萃取直接分析水中苯并(a)芘的方法。通过将样品前处理和仪器分析结合，每个样品的分析时间可由 1 小时以上缩短为 10 分钟（包括样品前处理和仪器分析），灵敏度可达到 ppq 级（part per quadrillion; pg/L）。

仪器配置

1. 液相色谱仪：Agilent 1100, G1354A 四元梯度泵+G1314A 紫外检测器。
2. 在线固相萃取仪：Online SPE, PromoChrom Technologies。

仪器的工作原理见下图：





在线固相萃取仪的控制软件界面

在线固相萃取仪软件的结构和安捷伦化学工作站类似，也是通过方法和序列达到自动控制。仪器具有重叠进样功能，当液相色谱仪在分析样品时，固相萃取仪可以同时处理下一个样品。

分析方法

1. 液相色谱

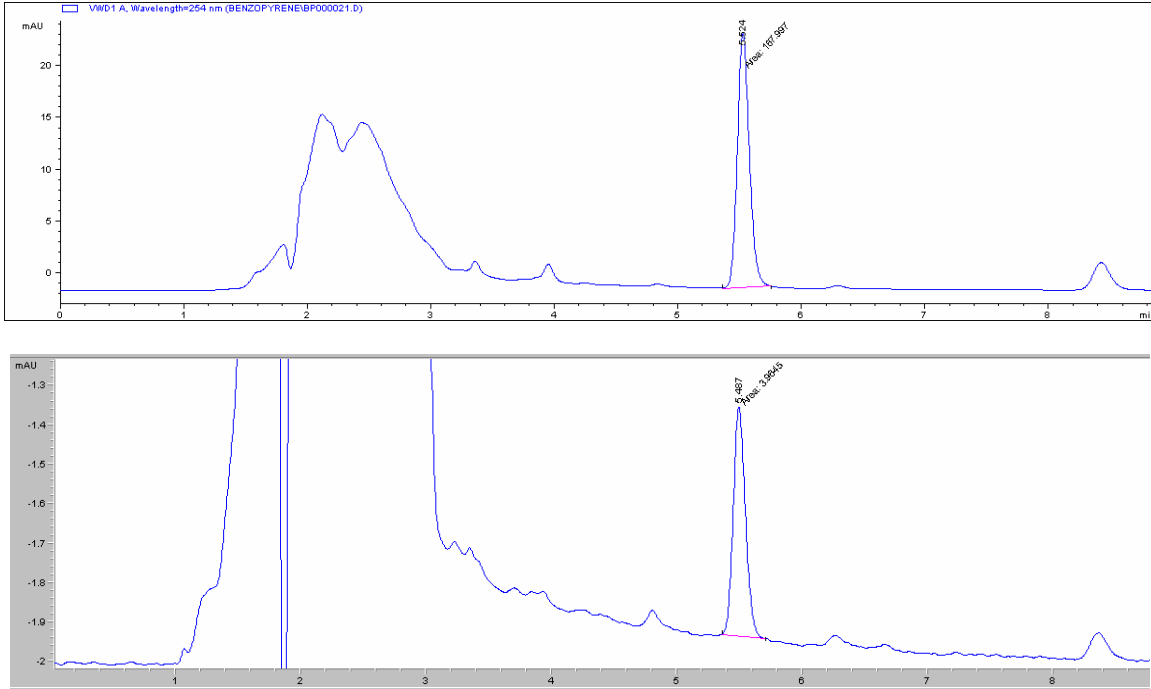
流动相：甲醇；流速，1.5 毫升 / 分；分析柱：PromSil C18, 4.6x250mm, 5 微米；柱温：室温；检测波长：254 纳米；分析停止时间：9 分钟。在此条件下苯并(a)芘 的保留时间为 5.5 分钟。

2. 固相萃取

固相萃取柱：Trap N, 4.6x10mm, PromoChrom Technologies；注射泵流速：6 毫升 / 分； 处理步骤：1) 加样 20-40 毫升，2) 用 2 毫升异丙醇+水(10:90) 洗固相萃取柱，3) 进样并触发液相色谱分析。

分析结果

1. 方法灵敏度



上图：自来水中添加 2.5 ppb 苯并(a)芘，进样 20 毫升；
 下图：自来水中添加 25 ppt 苯并(a)芘，进样 40 毫升。

含 25 ppt 苯并(a)芘的水样获得的信噪比为 93 ($S/N=0.58/0.0062$)。由此推算，该方法的定量限(quantitation limit)为 3 ppt。如果使用荧光检测器，灵敏度可提高 50-100 倍，进入 ppq 级。另外荧光检测器具有更好的选择性，有助于减少假阳性结果。

2. 方法重现性

浓度为 2.5 ppb 的水样连续分析 3 次，每次进样 20 毫升，所得结果如下：

重复	峰面积(s. mAU)
1	166.6
2	169.5
3	168.2
平均	168.1
CV%	0.86

在此浓度水平，常用分析方法的误差通常在 5% 以上。由于本方法将所有样品前处理由仪器自动进行，减少了引入误差和差错的机会，从而获得了极好的重复性。

和常规 SPE 方法的比较

项目	常规 SPE	在线 SPE
分析时间	每个样品需一小时以上，其中包括萃取 500-1000 毫升水样，将样品浓缩后定容至 0.5-1 毫升，再进行仪器分析。	每个样品需 10-15 分钟。通过重叠进样，样品前处理不额外占用时间。
材料成本	每个样品需要一个 SPE 萃取柱，2 美元；30-50 毫升高纯度溶剂，2 美元	一个 SPE 萃取柱可处理 50-100 个样品，每个样品的成本为 1 美元。每个样品需要高纯度溶剂 3-5 毫升，0.2 美元。
数据质量	在 ppb 级的误差通常大于 5%	通过简化步骤和自动控制，甚至在 ppt 级的误差也可在 5% 以下

虽然固相萃取与 HPLC 结合可以显著提高分析效率和质量，在线固相萃取的应用并不普遍。原因主要有：1) 仪器较为昂贵；2) 仪器操作和维护较为复杂；3) 分析方法的开发需要考虑的因素较多。

PromoChrom 公司针对上述问题采取了以下应对措施：

- 1) 降低成本。在线固相萃取仪包括了自动进样和 SPE 柱淋洗的功能。而价格低于一台自动进样器。HPLC 也不需要第二台加样泵。因此整套仪器的成本和普通 HPLC 相当。
- 2) 简化操作。仪器将复杂的阀操作作用简单易懂的指令代替，如“加样 (Load sample)”，“用 1 号溶剂淋洗 (Elute with 1)”等。
- 3) 整体解决方案。PromoChrom 提供的苯并芘分析方法包括样品处理的注意事项，固相萃取柱和分析柱，和详尽的方法。仪器安装后可以保证获得可靠的分析结果。