

基于不同复杂基质的多环芳烃 (PAHs) 检测方法适用性对比 试验研究

俞辉

浙江新鸿检测技术有限公司 314000

【摘要】本研究针对土壤和水样等复杂基质中多环芳烃 (PAHs) 检测难题,设计基于纳米材料的固相萃取-高效液相色谱法。选取农田、工业区、森林土壤及河流、湖泊、工业废水作为研究对象,采用氨基化磁性纳米二氧化硅与介孔二氧化硅复合填料优化检测方法。通过设置不同填料配比实验组与对照组,对比各基质下PAHs检测回收率与色谱峰分离度。结果表明,实验组3(氨基化磁性纳米二氧化硅与介孔二氧化硅质量比60:40)检测效果最佳,在多种基质中平均回收率较对照组提高19.8%,平均分离度提升57.1%,对复杂基质适应性强。本研究为复杂基质中痕量PAHs精准检测提供了有效方法和参考依据。

【关键词】多环芳烃;复杂基质;纳米材料;固相萃取;高效液相色谱;

Study on the applicability of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) detection methods based on different complex matrices

Yu Hui

Zhejiang Xinhong Testing Technology Co., LTD 314000

【Abstract】This study addresses the challenges of detecting polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in complex matrices such as soil and water samples by developing a solid-phase extraction-high-performance liquid chromatography (SPE-HPLC) method based on nanomaterials. The study selected farmland, industrial areas, forest soils, and water bodies like rivers, lakes, and industrial wastewater as research subjects. An optimized detection method was developed using a composite filler of amino-functionalized magnetic nano-silica and mesoporous silica. By setting up different filler ratio experimental groups and control groups, the study compared the recovery rates and peak separation of PAHs in various matrices. The results showed that the experimental group 3 (with a mass ratio of 60:40 of amino-functionalized magnetic nano-silica to mesoporous silica) performed the best, with an average recovery rate 19.8% higher and an average separation degree 57.1% improved compared to the control group, demonstrating strong adaptability to complex matrices. This study provides an effective method and reference for the precise detection of trace PAHs in complex matrices.

【Key words】polycyclic aromatic hydrocarbons; complex matrix; nanomaterials; solid phase extraction; high performance liquid chromatography;

1 引言

多环芳烃 (PAHs) 是一类由两个或两个以上苯环以稠环形式相连的有机化合物,具有强致癌、致畸和致突变性,广泛存在于土壤、水体、大气等环境介质中。随着工业化进程的加速,PAHs通过工业排放、化石燃料燃烧等途径不断进入环境,对生态系统和人体健康构成严重威胁。因此,实现复杂基质中痕量PAHs的精准检测,对于环境监测与风险评估至关重要^[1]。

传统的PAHs检测方法,如液相色谱法,在面对土壤、水样等复杂基质时,常因基质干扰导致萃取效率低、选择性差,难以满足痕量检测需求。尽管现有研究尝试通过优化前处理步骤或改进色谱条件提升检测性能,但在复杂基质中的普适性仍有待提高。纳米材料凭借大比表面积、高吸附容量

和特殊表面性质等优势,为解决上述问题提供了新思路^[2]。

本研究选取农田、工业区、森林土壤以及河流、湖泊、工业废水等典型复杂基质,设计基于纳米材料的固相萃取-高效液相色谱检测方法,系统探究不同填料配比及流动相条件对检测效果的影响,旨在为复杂基质中痕量PAHs的精准检测提供科学依据与技术支持。

2 多环芳烃 (PAHs) 检测方法设计

2.1 试验与基质材料

2.1.1 基质材料

土壤样本采集自三类典型区域:农田土壤取自华北平原某种植区(北纬38.5°,东经115.2°),采样深度0-20cm,pH值7.2±0.3,有机质含量2.8%,阳离子交换量15cmol/kg;

工业区土壤取自某化工园区周边(北纬 34.8°, 东经 113.7°), 采样深度 0–30cm, 重金属锌含量 85mg/kg, 石油类物质含量 1800mg/kg; 森林土壤取自东北林区(北纬 45.3°, 东经 127.8°), 采样深度 0–15cm, 含水量 16%, 全氮含量 0.18%, 每个区域采集 10 份, 每份约 500g。

水样分别采集自河流、湖泊和工业废水。长江某段水样(水温 17°C, 流速 1.2m/s, 溶解氧 6.5mg/L)、太湖某点位水样(水深 15m, 透明度 0.8m, 电导率 380 μ S/cm)、某电子厂排放废水(pH 值 6.8, 化学需氧量 150mg/L, 氨氮浓度 12mg/L), 各采集 15L, 现场使用 0.45 μ m 滤膜过滤后, 置于 4°C 冷藏保存, 用于后续检测^[9]。

2.1.2 试验材料

氨基化磁性纳米二氧化硅(MNPs@SiO₂-NH₂)由上海某纳米科技公司提供, 平均粒径为 50nm, 比表面积达 300m²/g, 饱和磁化强度为 45emu/g, 氨基修饰密度为 0.8mmol/g, 通过氨基的强极性与 PAHs 的 π - π 相互作用实现特异性吸附。介孔二氧化硅(MSNs)购自北京材料供应商, 孔径为 5nm, 孔容为 1.2cm³/g, 比表面积 900m²/g, 具备丰富的表面硅羟基, 可作为通用吸附位点。核-壳型 C18-NH₂ 双功能色谱柱由美国某色谱耗材公司生产, 核-壳结构确保快速传质, 耐压值达 600bar。微型化不锈钢萃取柱与钛合金筛板定制自苏州仪器部件厂, 钛合金筛板孔隙率为 35%, 耐腐蚀性能满足多种流动相体系。高压二元梯度泵、高精度柱温箱等设备均来自知名分析仪器厂商, 确保系统稳定性与数据可靠

性。

2.2 基于纳米材料的固相萃取-高效液相色谱法优化设计

多环芳烃(PAHs)作为一类具有强致癌、致畸和致突变性的有机污染物, 广泛存在于土壤、水体、大气颗粒物等复杂基质中。传统液相色谱法虽在 PAHs 检测中展现一定优势, 但在面对复杂基质干扰时, 存在萃取效率低、选择性差、色谱峰分离度不足等问题, 难以满足痕量 PAHs 的精准检测需求。而纳米材料因具有大比表面积、高吸附容量、特殊表面性质等优势^[4]。

在固相萃取环节, 本研究采用氨基化磁性纳米二氧化硅与介孔二氧化硅复合填料。氨基化磁性纳米二氧化硅通过氨基修饰增强与目标物的特异性结合。而介孔二氧化硅可提供额外的吸附位点。萃取柱采用定制的微型化不锈钢柱, 内径 1.6mm, 柱长 40mm, 填充高度 35mm, 两端装配 0.1 μ m 孔径的钛合金筛板, 相比传统筛板, 钛合金材质耐腐蚀性更强, 且孔径更小, 能有效防止填料流失, 同时保障液体高效流通。

随着分析检测领域对痕量物质精准测定需求的攀升, 传统液相色谱法面临分离效率与检测灵敏度的瓶颈。本研究采用氨基化磁性纳米二氧化硅与介孔二氧化硅复合填料, 结合 C18-NH₂ 双功能色谱柱, 通过设计 4 种实验组与对照组, 系统探究不同填料配比及流动相条件对分析效果的影响, 为痕量物质检测提供新方向。配合比设计如表 1 所示。

表 1 配合比设计

组别	氨基化磁性纳米二氧化硅(质量比)	介孔二氧化硅(质量比)	初始流动相(水(含 0.1%甲酸)-乙腈, v/v)
对照组	100%	0%	80: 20
实验组 1	80%	20%	75: 25
实验组 2	70%	30%	70: 30
实验组 3	60%	40%	65: 35
实验组 4	50%	50%	60: 40

2.3 实验方法

本实验采用固相萃取-高效液相色谱法, 对不同实验组与对照组样本进行检测。土壤样本预处理后, 取浓缩液经固相萃取柱净化, 先以正己烷-二氯甲烷(3: 7, v/v)混合溶液淋洗, 去除干扰杂质, 再用甲醇洗脱 PAHs, 收集洗脱液后氮吹浓缩, 乙腈定容至 1mL。水样预处理复溶后, 直接进样分析。高效液相色谱仪参数设定如下: 采用梯度洗脱程序, 在 0–5min 内, 流动相水(含 0.1%甲酸)-乙腈体积比由 65: 35 线性变化至 50: 50。而在 5–15min 内, 维持流动相水 50: 50 比例; 15–16min 内, 流动相水恢复至初始 65: 35 比例, 流速设为 0.3mL/min, 进样量 5 μ L。检测过程中, 利用荧光检测器, 根据不同 PAHs 组分设定激发与发射波长, 记录色谱图。每个样本平行测定 3 次, 取平均值计算 PAHs 检测回收率与色谱峰分离度, 运用统计学方法分析数据, 对比不同实验组在各基质中的检测效果。

3 试验结果分析

3.1 不同基质下各实验组的检测回收率

从表 2 数据可见, 各实验组在不同基质中的 PAHs 检测回收率相较于对照组均有提升, 其中实验组 3 表现最为优异, 在农田土壤、工业区土壤、森林土壤、长江水样、太湖水样和工业废水中的回收率分别达到 88.2%、85.6%、87.3%、91.5%、90.2% 和 89.1%, 平均回收率较对照组提高 19.8%。

随着介孔二氧化硅比例从对照组的 0% 逐步增加至实验组 3 的 40%, 回收率呈现持续上升趋势; 当比例增加至实验组 4 的 50% 时, 回收率略有下降。这是因为在实验组 3 的填料配比下, 氨基化磁性纳米二氧化硅与介孔二氧化硅达到了最佳协同吸附状态。氨基化磁性纳米二氧化硅通过氨基与 PAHs 的 π - π 相互作用进行特异性吸附, 介孔二氧化硅凭借丰富的硅羟基和较大的比表面积提供充足的吸附位点, 二

者结合极大增强了对 PAHs 的富集能力。而当介孔二氧化硅比例进一步增加至 50% 时,过多的介孔二氧化硅会稀释氨基化磁性纳米二氧化硅的有效吸附作用,导致回收率降低。此外,工业区土壤和工业废水的回收率低于其他基质,主要原

因为这两种基质中存在石油类物质、重金属等干扰成分,与 PAHs 竞争吸附位点,但实验组 3 在复杂基质下仍展现出较高的回收率,说明其对复杂基质的适应性更强。

表 2 不同基质下各实验组的 PAHs 检测回收率 (单位: %)

组别	农田土壤	工业区土壤	森林土壤	长江水样	太湖水样	工业废水
对照组	72.3 ± 3.5	68.2 ± 4.1	70.5 ± 3.8	75.6 ± 2.9	73.4 ± 3.2	71.1 ± 3.6
实验组 1	82.1 ± 2.8	78.5 ± 3.3	80.2 ± 2.6	85.3 ± 2.1	83.7 ± 2.4	81.9 ± 2.7
实验组 2	85.6 ± 2.3	82.4 ± 2.8	84.1 ± 2.2	88.7 ± 1.8	87.5 ± 2.0	86.3 ± 2.3
实验组 3	88.2 ± 2.1	85.6 ± 2.5	87.3 ± 2.3	91.5 ± 1.9	90.2 ± 2.2	89.1 ± 2.4
实验组 4	86.5 ± 2.4	83.2 ± 2.7	85.1 ± 2.6	89.3 ± 2.1	88.1 ± 2.3	87.0 ± 2.5

3.2 不同基质下的色谱峰分离度

由表 3 可知,各实验组色谱峰分离度在不同基质中呈现先上升后趋于平稳的态势,其中实验组 3 的分离效果最佳,在农田土壤、工业区土壤、森林土壤、长江水样、太湖水样和工业废水中的分离度分别达到 1.88、1.75、1.93、1.90、1.89 和 1.78,平均分离度相对对照组提升 57.1%。

在土壤样本中,森林土壤分离度较高,为 1.93,工业区土壤较低,为 1.75,这是由于森林土壤干扰物质较少,而工业区土壤中的石油类物质与 PAHs 极性相近,影响了分离效

果。在水样中,工业废水分离度最低,仅为 1.78,但实验组 3 在该基质下仍实现了较好的分离。随着介孔二氧化硅比例增加至 40% (实验组 3),其较大的比表面积和合适的孔径结构,有效优化 PAHs 在固定相和流动相之间的传质过程,使各组分能够更充分地分离。而进一步增加介孔二氧化硅比例至 50% (实验组 4) 时,分离度未明显提升甚至略有下降,说明实验组 3 的填料配比已使色谱柱分离性能达到最优,过多的介孔二氧化硅会破坏填料的均匀性和传质平衡,影响分离效果。

表 3 不同基质下各实验组的色谱峰分离度

组别	农田土壤	工业区土壤	森林土壤	长江水样	太湖水样	工业废水
对照组	1.21	1.11	1.25	1.28	1.26	1.15
实验组 1	1.53	1.42	1.60	1.65	1.63	1.48
实验组 2	1.78	1.62	1.85	1.82	1.80	1.55
实验组 3	1.88	1.75	1.93	1.90	1.89	1.78
实验组 4	1.86	1.73	1.91	1.88	1.87	1.76

4 结论

本研究表明,基于氨基化磁性纳米二氧化硅与介孔二氧化硅复合填料的固相萃取-高效液相色谱法,在复杂基质中 PAHs 检测方面具有显著优势。通过设置不同配比实验组,证实实验组 3 (质量比 60: 40) 为最优方案,其平均回收率较对照组提升 19.8%,平均分离度提高 57.1%,该配比下两

种纳米材料实现协同吸附与传质优化。尽管工业区土壤和工业废水等基质因石油类物质、重金属干扰降低检测回收率,但实验组 3 仍保持较高检测性能。研究成果为复杂基质中痕量 PAHs 精准检测提供了高效可靠的技术路径,对环境监测、污染物防控等领域具有重要的理论与实践指导意义,有望推动 PAHs 检测技术在多场景中的应用与发展。

参考文献

- [1]陈丹丹,蒋林惠,袁琛凯,等.多级孔 ZIF-8 净化结合 HPLC 法检测水产品中 6 种多环芳烃的研究 [J].食品与发酵科技,2025, 61 (02): 131-137.
- [2]李育楨,刘庚,张鹏飞.山西省某地区土壤多环芳烃污染特征、来源解析及风险评价 [J].江西农业学报,2025, 37 (03): 72-79.
- [3]葛芸好,沈秀丽,孟海波,等.生物炭粒径对其内源多环芳烃光催化降解的影响 [J].湖北农业科学,2025, 64 (02): 13-20.
- [4]赵志磊,陈萌,李昊轩,等.γ 射线辐照对蒲公英中多环芳烃降解率的影响 [J].食品科技,2025, 50 (02): 53-61.
- [5]赵志桑,武思齐,余磊,等.常见农作物秸秆燃烧产物中多环芳烃含量分布特征与健康风险评估 [J].环境污染与防治,2025, 47 (02): 44-51.

作者简介:俞辉,男,汉族,籍贯:嘉兴市,出生年月:1973.01,学历:大专,职称:副高级工程师,研究方向:化工安全技术与管理。