

# 索氏提取-二次柱层析净化-紫外分光光度法 测定煤沥青中苯并[a]芘的含量

席云龙,赵永红\*,任真,冯喻,郭建平,李玉霞  
(中国日用化学工业研究院,山西太原030001)

**摘要:**建立了索氏提取-二次柱层析净化-紫外分光光度法测定煤焦油沥青中苯并[a]芘的含量。对溶剂提取、层析净化条件进行了优化。优化条件为:采用索氏提取,提取溶剂为正戊烷;层析柱填料为硅胶;淋洗剂为环己烷和正己烷-二氯甲烷(体积比为4:1)。煤沥青提取液中加标质量浓度为0.6 g/L时,回收率为85.8%~89.5%;相对标准偏差为4.9%~7.5%;检出限为0.056 mg/L;定量限为0.059 mg/L。该方法具有很好的准确性、灵敏性及重复性,能满足实际煤沥青样品的分析要求。

**关键词:**索氏提取;二次柱层析;紫外分光光度计;煤沥青;苯并[a]芘

中图分类号:0657.32

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)03-0171-04

## Determination of benzo[a]pyrene in coal tar pitch by using soxhlet extraction coupled with twice column chromatography cleanup and UV-vis spectrophotometer

XI Yun-long, ZHAO Yong-hong\*, REN Zhen, FENG Yu, GUO Jian-ping, LI Yu-xia  
(China Research Institute of Daily Chemical Industry, Taiyuan 030001, China)

**Abstract:** A method for the extraction, cleanup and determination of benzo[a]pyrene (BaP) in coal tar pitch has been developed by using soxhlet extraction coupled with twice column chromatography cleanup and UV-vis spectrophotometer. The conditions of extraction and cleanup are optimized. The analytes are extracted from the coal tar pitch by pentane using soxhlet extraction, purified by column chromatography packed with silica gel and analyzed by UV-vis spectrophotometer. The optimal elution solvents are cyclohexane and dichloromethane-hexane. The recoveries are in the range of 85.8% - 89.5%, and the relative standard deviations (RSD) are 4.9% - 7.5% at spiked levels of 0.6 g · L<sup>-1</sup> for BaP. Limit of detection and quantitation are 0.056 mg · L<sup>-1</sup> and 0.059 mg · L<sup>-1</sup>, respectively. The method has good accuracy, sensitivity and repeatability to meet practical analysis of coal tar pitch.

**Key words:** Soxhlet extraction; twice column chromatography; UV-vis spectrophotometer; coal tar pitch; benzo[a]pyrene

煤沥青是煤焦油在高温蒸馏过程所产生焦油沥青,其成分十分复杂,主要是杂环及稠环化合物,目前已检测出的成分超过70种<sup>[1]</sup>,其中不乏强致癌性苯并[a]芘<sup>[2]</sup>。苯并[a]芘(Benzo[a]pyrene,简称BaP)在环境中分布很广,主要存在于煤焦油中的高沸点馏分及煤焦油沥青中,其在煤沥青中质量分数高达1.5%~2.5%<sup>[3]</sup>。因存在较多的干扰物质目前国内关于煤沥青中BaP的分离、测定的报道不是很多,准确测定其BaP的质量分数,一直是国内外煤沥青行业研究的难点之一。

目前煤沥青中BaP的提取方法主要有索氏提取法<sup>[4]</sup>和超声波提取法<sup>[5-7]</sup>,索氏提取法通常比超声法提取完整。BaP提取液的净化通常采用柱层析法,柱层析法高效、分离完整,是分离复杂样品的常

用方法。一般污水、河流沉积物中BaP的提取采用一次层析即可<sup>[9-10]</sup>,而生物样品、烟气及煤炭因成分较多,主要采用二次层析法<sup>[11-12,4]</sup>,二次层析能有效地排除影响BaP测定干扰性较大的稠环芳烃<sup>[3]</sup>,为准确测定其质量分数奠定基础。苯并[a]芘样品的测定主要有紫外分光光度法<sup>[13]</sup>、液相色谱法<sup>[14]</sup>、气相色谱法<sup>[15]</sup>、气相色谱-质谱联用法<sup>[16]</sup>等。煤沥青样品在浓缩、离心过程中易析出褐色稠状物,可能造成BaP的损失,故笔者采用紫外法测沥青中BaP的质量分数。

针对煤沥青提取液中存在较多影响BaP准确测定的干扰物,重点研究了BaP提取和净化过程。对常用的BaP提取方法进行对比,然后用二次层析法对煤沥青提取液进行层析分离,考察了层析柱填

收稿日期:2014-09-09

基金项目:山西省科技重大专项项目(20131101033);上海“伽蓝”研究生基金项目(313510)

作者简介:席云龙(1988-),男,硕士生,主要从事煤沥青的改性及应用研究工作,yunlongxi@163.com;赵永红(1967-),男,硕士,教授级高工,主要从事纳米材料的开发及应用,通讯联系人,zyh-327@163.com。

料、淋洗剂对分离效果的影响,同时采用紫外法结合标准紫外图谱、标准曲线实现了煤沥青中苯并[a]芘的准确测定。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

UV-1601 紫外可见分光光度计,北京瑞利分析仪器公司生产;旋转蒸发仪 RE-52A,上海亚荣生化仪器厂生产;225-1723 电子天平,美国 SKC 公司生产;SB-5200DT 超声仪,浙江宁波新芝生物科技股份有限公司生产;索氏提取器,太原市玻璃仪器厂生产;玻璃层析柱,太原市玻璃加工厂生产;标准筛,100 目,上海丝网商店。

环己烷、甲苯、正戊烷、二氯甲烷(分析纯);标准物质(美国 Sigma-Aldrich):苯并[a]芘(纯度 98%);层析硅胶、中性氧化铝(80~100 目);中温煤沥青。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 煤沥青中 BaP 的提取

将煤沥青用研钵研成粉末,过 100 目标准筛,取 2.000 g 粉末用滤纸包好并置于索氏提取器,提取溶剂为戊烷,体积为 300 mL,提取至回流液呈无色。将提取液低温(小于 40℃)减压蒸发至 2~5 mL 左右后待层析分离。

#### 1.2.2 提取液二次柱层析分离

取玻璃层析柱(100 cm × 1.6 cm),将柱用硅胶填充至规格高度,用脱脂棉将浓缩物充分转移至柱顶,脱脂棉事先经环己烷浸泡并被烘干。常压下淋洗,淋洗剂为环己烷,调节柱底流速至 0.6~1 滴/s,用接收瓶接收黄绿色组分。将黄绿色组分低温旋蒸至 1~2 mL,用脱脂棉转移至另一玻璃层析柱(60 cm × 1.0 cm),淋洗剂为正己烷-二氯甲烷(体积比为 4:1),流速为 0.6~1 滴/s,接取第 150~

220 mL 馏分,将馏分浓缩、离心,滤膜过滤后用环己烷定容至 25 mL。

#### 1.2.3 紫外测定条件

紫外测定条件:光度扫描;1 cm 石英池;波长间隔 0.1 nm;扫描范围为 350~400 nm;参比为环己烷;扫描次数为 3 次。

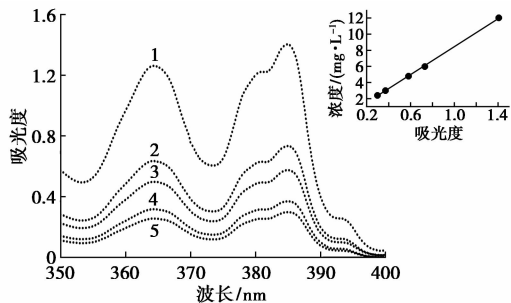
#### 1.2.4 标准液配制

用电子天平称取 0.030 0 g 苯并[a]芘于 50 mL 棕色容量瓶中,再用环己烷溶解并定容至刻度线,配置成 0.6 g/L 的标准溶液。取标准溶液,并用环己烷稀释至 5 种浓度(2.4、3、4.8、6、12 mg/L)。

## 2 结果讨论

### 2.1 标准曲线的建立及检出限

用紫外分光光度计分别测量标准溶液在 350~400 nm 处的吸光度曲线。考察不同质量浓度标准液在 385 nm(最大吸收峰)处的吸光度与浓度的关系并建立标准曲线<sup>[3]</sup>,如图 1 所示。该标准曲线在 2.4~12 mg/L 之间线性关系良好,重复测定最低浓度 BaP 标准溶液 5 次,以标准偏差的 3 倍计算的检出限为 0.056 mg/L,以标准偏差的 10 倍计算出定量限为 0.059 mg/L,如表 1 所示。



1—12 mg/L;2—6 mg/L;3—4.8 mg/L;4—3 mg/L;5—2.4 mg/L

图 1 不同质量浓度 BaP 标准溶液的紫外光谱

(上接第 170 页)

## 3 结束语

近年来多晶硅市场形势不佳,各多晶硅生产企业都亟需不断开展技术优化,深入挖掘潜力,降低产品成本。笔者结合生产实际,在还原炉运行控制优化方面进行了积极探索,通过设计硅棒检测的方法并加以应用,综合物料流量、电压、电流等控制参数,并对计算的瞬时电耗、瞬时料耗、每小时沉积质量等

趋势进行分析,为还原炉的精确控制及参数优化提供重要的参考依据。

### 参考文献

- [1] 余思明. 半导体硅材料学[M]. 湖南:中南工业大学出版社, 1992:287-288.
- [2] 梁骏吾. 电子级多晶硅的生产工艺[J]. 中国工程科学, 2000, 2(12):34-39.
- [3] 李国栋,张秀玲,胡仰栋. 电子级多晶硅生产工艺的热力学分析[J]. 过程工程学报, 2007, 7(3):520-525. ■

表1 紫外法测定 BaP 的标准曲线方程及检出限

检测物	标准曲线方程	线性相 关系数	检出限/ (mg·L <sup>-1</sup> )	定量限/ (mg·L <sup>-1</sup> )
苯并[a]芘	$y = 7.994x - 0.4670$	0.9994	0.0560	0.0590

## 2.2 提取溶剂及提取方式的选择

Afanasov 等<sup>[7]</sup>以甲苯为溶剂,考察了索氏和超声2种提取方式对沥青中 BaP 等的提取效果。本实验中,比较了等量的环己烷、正戊烷<sup>[3]</sup>和甲苯分别用索氏提取器和超声提取2种方式对煤沥青 BaP 的提取效果,如表2所示。由表2可以看出,煤沥青中的 BaP 可通过不同的提取方式和溶剂提取出来,回收率无显著差别。但以索氏提取法作为提取方式时 BaP 的回收率明显高于超声提取法。以甲苯为提取剂时,提取液颜色较深,煤沥青中其他多环或杂环化合物同时被提取出来,给下一步净化带来困难;以环己烷和正戊烷为提取剂时,提取液颜色较浅,但因环己烷沸点较高,易造成 BaP 的损失<sup>[3]</sup>,且回收率相对较低,故采用索氏提取法,以正戊烷作提取剂。

表2 提取溶剂和提取方式对提取质量分数的影响

提取方式	BaP 质量分数/%		
	甲苯	环己烷	正戊烷
超声波提取(20℃)	1.68	1.60	1.64
超声波提取(40℃)	1.72	1.64	1.70
索氏提取	1.86	1.76	1.82

## 2.3 柱层析条件选择

### 2.3.1 层析液的选择

目前,国内文献<sup>[15]</sup>中关于煤沥青中 BaP 等稠环芳烃的分离采用不同极性的溶剂进行梯度淋洗,以此基础,笔者在第1次柱层析中用环己烷为淋洗剂先对煤沥青样品进行粗分离,以除去部分脂肪烃,然后选用不同的溶剂对粗分离所得 BaP 组分进行二次层析。第2次层析过程对粗样进行加标,研究不同溶剂对加标样品中 BaP 回收率的影响。两次层析固相填充剂均为硅胶,第2次层析淋洗液为环己烷、甲苯<sup>[15]</sup>、正己烷-二氯甲烷(体积比为4:1)<sup>[9]</sup>,BaP 馏分被定量接收浓缩、离心后,经滤膜过滤后测定,结果如表3所示。由图3可以看出,3种溶剂的回收率相近,且随着溶剂极性的增强,回收率逐渐升高,这是因为随着溶剂极性的升高,其洗脱力也逐渐增强。从分离效果上来看,正己烷-二氯甲烷混合溶剂可以实现较好的净化效果。同时考虑

低毒溶剂可为实验带来安全便捷,故在二次层析中选择正己烷-二氯甲烷作为淋洗剂。

表3 不同淋洗剂对样品液净化效果的比较

洗脱剂类型	本底值/ (g·L <sup>-1</sup> )	加标量/ (g·L <sup>-1</sup> )	实测量/ (g·L <sup>-1</sup> )	回收率/ %	RSD/% (n=3)
环己烷	0.620	0.500	0.911	82.2	6.4
正己烷-二氯甲烷	0.620	0.500	1.069	89.8	7.2
甲苯	0.620	0.500	1.077	91.4	4.1

### 2.3.2 固相填充剂的选择

Moreda 等<sup>[9]</sup>采用硅胶-中性氧化铝(质量比为1:1)分离脂肪烃和稠环芳烃,用玻璃层析柱(60 cm×1 cm)分别以等量的活化后的硅胶、中性氧化铝及硅胶和中性氧化铝混合物(质量比为1:1)为固相填料,采用空白加标回收法研究固相填料对 BaP 的层析效果。采用环己烷淋洗,弃去预淋洗液,将 BaP 组分浓缩、离心、定容过滤后用紫外分光光度法测样品中 BaP。回收率如表4所示。比较3种填料的层析柱的回收率,以中性氧化铝和硅胶-中性氧化铝混合填料为填充剂时, BaP 的回收效果相近。但以硅胶为填料可以看到分离及回收效果要稍好于其他填料,因此选用硅胶填料为层析柱的固体填充物。

表4 不同填料的4种层析柱用于测定 BaP 的回收率

填充剂类型	加标水平/ (mg·L <sup>-1</sup> )	实测含量/ (mg·L <sup>-1</sup> )	回收率/ %	RSD/% (n=3)
硅胶	5.0	4.613	92.3	4.3
中性氧化铝	5.0	4.232	84.6	5.9
硅胶-中性氧化铝	5.0	4.317	86.3	6.1

## 2.4 方法的回收率和精密度

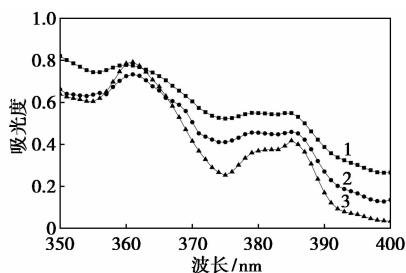
以同一样品的沥青提取液为基质,浓缩定容后添加不同质量浓度的标准溶液,按最优化条件做加标回收实验,结果如表5所示。由表5可以看出, BaP 的平均回收率在 85.8%~89.5% 之间, RSD 为 4.9%~7.5%。

表5 煤沥青提取液中 BaP 的平均回收率及相对标准偏差

分析物	加标水平/ (g·L <sup>-1</sup> )	本底含量/ (g·L <sup>-1</sup> )	实测含量/ (g·L <sup>-1</sup> )	回收率/ %	RSD/% (n=3)
苯并[a]芘	0.200	0.381	0.556	87.5	4.9
	0.400	0.381	0.739	89.5	6.8
	0.600	0.381	0.896	85.8	7.5

## 2.5 实际样品测定

运用本方法分析河北、山西及内蒙古(样品号分别为 1<sup>#</sup>~3<sup>#</sup>)产地的煤沥青,在最优提取、柱层析条件下进行处理,并通过紫外法对分离样进行分析,结果如图 2 所示。以 2<sup>#</sup> 样的分离图为例说明分离效果。由图 2 可以看出,经过第 2 次层析后,在 385 nm 苯并[a]芘的特征吸收峰处,没有其他干扰峰出现,说明提取液中 BaP 和其他芳烃完成较好的分离。根据吸光度并结合标准曲线,测得 1<sup>#</sup>~3<sup>#</sup> 煤沥青样品的 BaP 质量分数分别为 1.43%、1.92%、1.72%。



1—未分离吸收;2—第 1 次层析吸收;3—第 2 次层析吸收

图 2 沥青提取液层析过程的紫外光谱图

## 3 结论

采用索氏提取法作为煤沥青中 BaP 的提取方法,通过二次柱层析完成了 BaP 与杂质的高效分离,使得分离产物通过紫外分光光度计即能实现对 BaP 的定量分析。该方法可靠、易行,溶剂绿色环保,针对煤沥青中 BaP 分离效果显著,且重复性好,是一种经济实用的检测方法,并能满足企业和各类型机构对煤沥青中苯并[a]芘的定量检测要求。

### 参考文献

- [1] 肖瑞华. 煤焦油化学[M]. 北京:冶金工业出版社,2007:2-3.
- [2] Hecht S S. Tobacco smoke carcinogens and lung cancer[J]. Journal of the National Cancer Institute,1999,91(14):1194-1210.
- [3] 程元恺. 致癌性多环芳烃[M]. 北京:人民卫生出版社,1980:

30-31.

- [4] Ching S Woo, Arthur P D Silva, Velmer A Fassel, *et al.* Polynuclear aromatic hydrocarbons in coal-identification by their X-ray excited optical luminescence [J]. Environmental Science & Technology, 1977,12:173-174.
- [5] Maria-Jesus Lazaro, Alan A Herod, Rafael Kandiyoti. Comparison of the fractionation of a coal tar pitch by solvent solubility and by planar chromatography [J]. Fuel,1999,78:795-801.
- [6] 罗道成,刘俊峰,等. 煤焦油软沥青中多环芳烃的分离及其成分分析[J]. 煤炭学报,2011,36(11):1901-1905.
- [7] Afanasov A V, Kepman V A, Morozov A N, *et al.* Determination of polyaromatic hydrocarbons in coal tar pitch [J]. Journal of Analytical Chemistry,2009,64(4):376-381.
- [8] 王春兰,汪军霞,等. 加速溶剂/固液固萃取-气相色谱/质谱法分析卷烟烟气中苯并[a]芘 [J]. 分析化学,2013,41(7):1069-1073.
- [9] Moreda J M, Arranz A, Fdez De Betono S, *et al.* Chromatographic determination of aliphatic hydrocarbons and polyaromatic hydrocarbons PAHs in a sewage sludge [J]. The Science of the Total Environment,1998,220:33-43.
- [10] Li Weihong, Tian Yingze, *et al.* Concentration and sources of PAHs in surface sediments of the Fenhe reservoir and watershed, China [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety,2012,75:198-206.
- [11] Heike Kaupp, Martin Sklorz. A method for analysing polycyclic aromatic hydrocarbons in plant sample [J]. Chemosphere,1996,32(5):849-856.
- [12] Severson R F, Snook M E, Arrendale R F, *et al.* Gas chromatographic quantitation of polynuclear aromatic hydrocarbons in tobacco smoke [J]. Analytical Chemistry,1976,48(13):1866-1869.
- [13] Labudzinska A, Gorczyńska K, Maliszewska M, *et al.* Determination of benzo [a] pyrene in bitumen-containing products by UV-VIS spectrophotometry [J]. Chem Anal (Warsaw), 1996 (41): 459-465.
- [14] Champmartin C, Simon P, Dototte M, *et al.* Routine determination of benzo [a] pyrene at part-per-billion in complex industrial by matrices-multidimensional liquid chromatography [J]. Journal of Chromatography A,2007,1142(2):164-171.
- [15] 张秋民,黄杨柳,等. 煤焦油沥青中致癌多环芳烃含量气相色谱法测定研究 [J]. 大连理工大学学报,2010,5(04):481-485.
- [16] 王春兰,汪军霞,等. 加速溶剂/固液固萃取-气相色谱/质谱法分析卷烟烟气中苯并[a]芘 [J]. 分析化学,2013,41(7):1069-1073. ■

## 日本开发出玉米芯制 PET 技术

日本群馬大学一个研究小组最新公布的成果显示,他们开发出了利用农业废弃物玉米芯高效制备聚对苯二甲酸乙二酯(PET)的技术。

群馬大学助教橘熊野率领的研究小组利用玉米芯内含有的半纤维素制作出糖醛,然后利用催化剂将其转变为对苯二甲酸。研究小组检测发现,对苯二甲酸的碳元素完全来自生物质。然后,他们将将对苯二甲酸与用于石油脱硫等的 6 种催化剂组合在一起,实现了化学反应,最终制成 PET 树脂。目前,虽然存在利用可食用生物质资源制造 PET 树脂

的技术,但会大量消耗粮食。此外,也有利用转基因微生物、以植物的茎等为原料制作出生物燃料和化学品的技术,但是生产效率很低。而上述新研发技术则很容易实现工业化生产。

研究人员表示,利用生物质资源生产 PET 树脂,将有助于固定二氧化碳,从而为解决气候变暖作出贡献。这一方法如果实现产业化,日本每年可固定约 97 万 t 二氧化碳。

通常,PET 树脂以对苯二甲酸为主要原料,而对苯二甲酸来自石脑油。(张力)