

索氏抽提-柱层析分离-高效液相色谱法测定 煤沥青中多环芳烃

马淞江^{1,2}, 罗道成^{*1,2}

(1. 湖南科技大学化学化工学院, 湖南湘潭 411201;

2. 煤炭资源清洁利用与矿山环境保护湖南省重点实验室, 湖南湘潭 411201)

摘要:以甲苯为溶剂对煤沥青进行索氏抽提,抽提液经过有机滤膜过滤,过滤后的抽提液用二氯甲烷溶解,将样品溶液用硅胶柱分离,然后用体积比为1:1的石油醚与甲苯混合液以5.0 mL/min的流量进行淋洗,将淋洗液旋干后用乙腈定容至10 mL,利用ZORBAX Eclipse PAH柱以不同体积比的乙腈-水体系为流动相对样品溶液进行梯度洗脱,建立了煤沥青中16种多环芳烃(PAHs)的高效液相色谱分离检测方法。结果表明,16种PAHs的线性范围为0.50~20 mg/L,相关系数(r)不小于0.999,检出限为0.04~0.33 $\mu\text{g/L}$,按照实验方法对湘钢煤沥青实际样品中16种PAHs进行测定,测得结果的相对标准偏差(RSD, $n=6$)为0.20%~3.5%,回收率为97%~109%。采用实验方法分别测定湘钢、涟钢两种不同煤沥青中16种PAHs的含量,测得结果与湘钢、涟钢两公司提供的推荐值基本一致。结果表明,每1 kg湘钢煤沥青中16种致癌性PAHs质量为107.9 g,即质量分数为10.79%;每1 kg涟钢煤沥青中16种致癌性PAHs质量为104.1 g,即质量分数为10.41%;其中苯并[a]芘分别为11.86 g/kg和13.82 g/kg,即质量分数为1.186%和1.382%。

关键词:高效液相色谱;煤沥青;多环芳烃;柱层析;索氏抽提

文献标志码:A

文章编号:1000-7571(2017)02-0007-06

煤沥青是焦油蒸馏提取馏分后的残留物,为多种多环芳烃的混合物^[1]。煤沥青具有稳定的性能,广泛用于耐火材料、炭材料、针状焦及沥青涂料等产品的生产原料^[2-3]。多环芳烃(PAHs)主要是由两个及两个以上的苯环联在一起的碳氢化合物,由于其具有致畸、致癌、致突变和生物难降解特性^[4],而受到世界各国的广泛关注。人们对土壤、大气、地下沉积物的PAHs研究较多,但对煤沥青中PAHs的研究较少。因此,随着煤沥青应用领域的逐渐增大和人们环保意识的增强,建立准确测定煤沥青中16种PAHs致癌性PAHs含量的方法是十分必要的。

柱层析技术常常和萃取技术结合起来,对目标产物进行精细分离^[5-6]。柱层析纯化的原理是将提取液通过一根填充好的吸附柱,然后按照一定的顺

序(如非极性、弱极性、极性的顺序),选择不同的溶剂依次洗脱,大分子物质(如蜡质、胶质)、强极性物质留在吸附柱子,目标检测物则被淋洗下来,从而对样品进行预分离,减小杂质对分析的干扰。测定PAHs含量的方法主要有分光光度法^[7]、荧光光谱法^[8]、气相色谱法^[9-10]、液相色谱法^[11-12]和气相色谱-质谱联用(GC-MS)^[13]等。由于煤沥青中杂质多,若用分光光度法测定则干扰严重;因煤沥青中如二氢芘等荧光反应较弱,若用荧光光谱法测定则会严重影响PAHs中某些组分的测定结果;因PAHs中某些组分沸点较高,若用气相色谱或气相色谱-质谱联用法测定,则这些高沸点组分的分析温度接近色谱柱或气化室的极限温度,因此色谱柱和测试仪器的使用寿命会受到较大的影响。本文对文献[12]

收稿日期:2016-05-06

基金项目:国际合作专项基金资助项目(2013DFG60060)

作者简介:马淞江(1962-),男,教授,主要从事化工、环保方面的研究;E-mail: 362165385@qq.com

* 通讯联系人:罗道成(1967-),男,教授,主要从事分析化学方面的研究;E-mail: luodaocheng21@126.com

提出的液相色谱法测定煤沥青中 16 种 PAHs 含量的方法进行了改进,在采用甲苯索氏抽提和抽提液硅胶柱层析分离对煤沥青样品进行前处理时,每次抽提时间延长约 1 h,提高了抽提率,抽提完全;柱层析洗脱液采用一次回收,取消了回收液进行薄层层析板分析,提高了洗脱回收率,简化了操作手续;对梯度洗脱程序进行了改进,由二级梯度洗脱改进为三级梯度洗脱,优化了液相色谱条件,提高了测定的准确度。基于此,建立了一种较完善的测定煤沥青样品中 16 种 PAHs 含量的方法,即抽提-柱层析分离-高效液相色谱法。该法用于测定湘潭钢铁有限公司(简称湘钢)和涟源钢铁有限公司(简称涟钢)两种煤沥青中 16 种 PAHs 的含量,获得了满意的结果。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

Agilent1260 高效液相色谱仪(美国安捷伦公司);RE-2000A 旋转蒸发仪(上海科升仪器有限公司);ZEF-6050 真空干燥箱(上海一恒有限公司);RUPD-10 超纯水机(滕州新瑞分析仪器有限公司);SXT-06 索氏抽提器(上海索域试验设备有限公司)。

无水氯化钠和硫酸钠:实验前将其在温度为 350 °C 马弗炉中烘烤 3 h,冷却后备用;苯;甲苯;二氯甲烷;乙酸乙酯;石油醚;环己烷;正己烷;乙腈;色谱纯;层析用硅胶:200~300 目(0.074 mm~0.048 mm);16 种 PAHs 的混合标准溶液:内含萘、苊、二氢苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、蒾、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、二苯并[a,h]蒽、苯并[ghi]芘、茚并[1,2,3-cd]芘,每种标准物质的质量浓度均为 200 mg/L,由美国 CHEMSERVICE 公司提供,在 4 °C 时保存。煤沥青样品取自湘钢和涟钢。

所用试剂均为分析纯;实验用水为超纯水(电阻率为 18.2 M Ω ·cm)。

1.2 煤沥青样品的前处理

1.2.1 煤沥青的抽提

将煤沥青样品研磨过 160 目(0.096 mm)筛,在 60 °C 真空干燥 10~12 h 后,冷却,取出放入干燥器中备用。准确称取 2.000 0 g 煤沥青样品,放入滤纸卷内,在空口的一端用少许脱脂棉封闭,然后将滤纸卷置于索氏抽提器中,向烧瓶内分加入 15 g 无水氯化钠,加入 150 mL 甲苯,放入两颗沸石,水浴温度为 60 °C,进行索氏抽提。每次抽提至虹吸管内有

机溶剂接近无色为止(约 13 h),关闭电源,将滤纸卷取出,收集抽提液,加入约 30 g 无水硫酸钠;将滤纸卷在通风橱风干 2 h,然后放到 120 °C 烘箱烘干 3~4 h,冷却后称重;将抽提液用 0.45 μ m 有机滤膜过滤,称重,用甲苯定容至 500 mL。

1.2.2 抽提液的柱层析分离

准确移取经有机系滤膜过滤的 15 mL 抽提液放入鸡心瓶内,在旋转蒸发仪上浓缩近干,向瓶中加入约 8 mL 二氯甲烷,待样品溶解后转移到柱内装填好 200~300 目(0.074~0.048 mm)硅胶的层析柱(ϕ 20 mm \times 300 mm)中,进行吸附,吸附完毕后,用 250~300 mL 体积比为 1:1 的石油醚与甲苯混合液以 5.0 mL/min 的流量进行淋洗,将淋洗液用试管收集,旋干后在 60 °C 真空干燥 10~12 h,用乙腈定容至 10 mL,然后用液相色谱仪进行测定分析。

1.3 色谱条件

色谱柱:Agilent ZORBAX Eclipse PAH 柱(250 mm \times 4.6 mm,5 μ m);柱温:25 °C;紫外检测器波长:220 nm、254 nm 和 295 nm;进样量:20 μ L;流动相:A 为乙腈,B 为水,流量 1.0 mL/min;梯度洗脱程序:27~40 min,保持 60%乙腈;20~30 min,6%~65%乙腈;然后以每分钟 2.5%乙腈的增量增至 100%乙腈,保持至出峰完毕。

2 结果与讨论

2.1 煤沥青样品前处理

2.1.1 抽提溶剂的选择

抽提是利用系统中组分在溶剂中溶解度的差异来分离混合物的单元操作。索氏抽提的方法就是利用溶剂回流和虹吸原理对固体混合物中所需成分进行连续提取,使固体物质不断被纯的溶剂所萃取。根据 1.2.1 煤沥青的抽提方法,分别试验了正己烷、环己烷、苯、甲苯 4 种有机溶剂对湘钢、涟钢两公司的煤沥青样品中 16 种 PAHs 的萃取效果,根据有机系滤膜过滤后抽提液的质量计算出煤沥青样品的总萃取量,用所测得的总萃取量除以湘钢、涟钢两公司对这两种煤沥青样品的质量即可算得总萃取率,其结果如表 1 所示。由表 1 可知:正己烷对湘钢、涟钢两种煤沥青样品中 16 种 PAHs 的萃取率最低,甲苯的萃取率最高。这是因为煤沥青中的 PAHs 与甲苯大多为同系物,故甲苯对煤沥青中的 PAHs 的溶解能力更强,而且甲苯的沸点更高,其萃取温度也更高,从而进一步增强了它的萃取能力;苯和甲苯的萃取能力

虽然相差不大, 但甲苯的毒性较小, 因此选用甲苯作为抽提溶剂。

表 1 四种溶剂对两种煤沥青样品的萃取率

Table 1 The extraction rate of four solvents for two coal pitch samples %

样品 Sample	正己烷 N-hexane	环己烷 Cyclohexane	苯 Benzene	甲苯 Toluene
湘钢	22.96	50.13	75.06	76.09
涟钢	22.31	48.40	64.08	69.83

2.1.2 洗脱液的选择

洗脱液如果使用极性太大或极性太小的单一溶剂, 待分离物都不能达到很好的分离效果, 待分离物要想达到很好的分离效果, 洗脱液通常使用一个高极性和一个低极性溶剂组成的混合溶剂。在对 20 mL 16 种 PAHs 的混合标准溶液分别进行柱层析分离时, 考察了甲苯、石油醚、乙酸乙酯、体积比为 1:1 的甲苯和石油醚混合液、体积比为 1:1 的石油醚和乙酸乙酯混合液 5 种洗脱液对柱层析分离后 16 种 PAHs 的洗脱效果。结果表明, 体积比为 1:1 的甲苯和石油醚混合液洗脱效果最好, 这 16 种 PAHs 总的洗脱率最高达 99.4%, 最低为 94.8%。因此选用体积比为 1:1 的甲苯和石油醚混合液作为洗脱液。

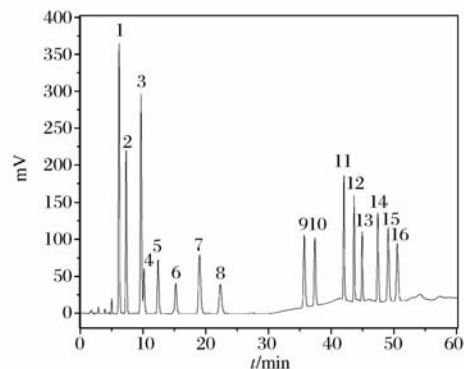
2.1.3 洗脱液的组成比

考察了不同体积比的甲苯和石油醚组成的混合液对 20 mL 16 种 PAHs 的混合标准溶液的洗脱效果。结果表明, 采用甲苯和石油醚的体积比分别为 0.25:1、0.5:1、1:1、1.5:1、2:1 的混合液作为洗脱液时, 16 种 PAHs 的回收率分别为 88.7%、94.6%、99.2%、93.8%、90.4%。实验选择体积比为 1:1 的甲苯和石油醚混合液作为洗脱液。

2.2 色谱条件的优化

色谱条件的优化根据文献[12]采用的色谱条件, 对梯度洗脱程序进行了改进。实验仍采用高效的 ZORBAX Eclipse PAH 色谱柱, 同时以 20 mL 16 种 PAHs 的混合标准溶液为研究对象, 对乙腈-水流动相的组成比进行了优化。考察了 55% 乙腈-45% 水、60% 乙腈-40% 水对 16 种 PAHs 的分离效果。结果表明, 在流动相为 55% 乙腈-45% 水的情况下, 萘、苊、二氢苊、菲、荧蒹、芘、苯并[a]苊、蒽、苯并[b]荧蒹、苯并[k]荧蒹、苯并[a]芘、二苯并[a,h]苊、二苯并[a,h]苊、苯并[ghi]芘、茚并[1,2,3-cd]芘的分离效果较好, 芴、苝、芘的分离效果欠佳, 而在流动相为 60%

乙腈-40% 水的情况下, 16 种 PAHs 均达到基线分离, 分离效果较好。故实验选择梯度洗脱程序, 流动相从 60% 乙腈-40% 水开始, 并增加了 60%~65% 乙腈洗脱 20~30 min 的梯度程序。在实验选择的色谱条件下, 16 种 PAHs 标准液相色谱图如图 1 所示, 图 1 横坐标的物理量为时间, min, 纵坐标的物理量为电压, mV。由图 1 可知: 每种标准物之间分离度很好, 干扰较小, 出峰清晰, 密疏间隔有致。



1. 萘; 2. 苊; 3. 二氢苊; 4. 芴; 5. 菲; 6. 苝; 7. 荧蒹; 8. 芘; 9. 苯并[a]苊; 10. 蒽; 11. 苯并[b]荧蒹; 12. 苯并[k]荧蒹; 13. 苯并[a]芘; 14. 二苯并[a,h]苊; 15. 苯并[ghi]芘; 16. 茚并[1,2,3-cd]芘。

图 1 16 种 PAHs 标准液相色谱图

Fig. 1 Chromatogram of the 16 standard PAHs mixture

2.3 线性关系和检出限

将含 16 种 PAHs 的混合标准溶液逐级稀释成一系列标准溶液, 每种标准物质的质量浓度分别为 0.50、1.0、2.0、5.0、10、20 mg/L, 在实验最佳条件下测定, 以峰面积(Y)相对于质量浓度(X, mg/L)作图, 所得 16 种 PAHs 的线性方程、相关系数 R^2 、线性范围及检出限如表 2 所示。由表 2 可知: 16 种 PAHs 的线性范围 0.50~20 mg/L, 相关系数 R^2 不小于 0.998 2, 相关系数 r 不小于 0.999。以信噪比为 3 计算 16 种 PAHs 的方法检出限, 得到其方法检出限为 0.04~0.33 $\mu\text{g/L}$ 。

2.4 回收率与精密度试验

在优化实验条件下, 对煤沥青样品(取自湘钢)中 16 种 PAHs 进行测定, 并分别进行加标回收试验, 加标物分别为单标的萘、苊、二氢苊、芴、菲、苝、荧蒹、芘、苯并[a]苊、蒽、苯并[b]荧蒹、苯并[k]荧蒹、苯并[a]芘、二苯并[a,h]苊、二苯并[a,h]苊、苯并[ghi]芘、茚并[1,2,3-cd]芘。每个加标回收试验重复 3 次, 测得结果见表 3。

表 2 16 PAHs 的线性方程及线性范围

Table 2 Linear equations and linear range of 16 PAHs

名称 Name	线性方程 Linear equation	相关系数 R^2	线性范围 Linear range/(mg/L)	检出限 LOD/($\mu\text{g/L}$)
萘	$Y=432.1 X+100.7$	0.998 6	0.5~20	0.05
苊	$Y=230.2 X+31.56$	0.999 7	0.5~20	0.09
二氢苊	$Y=372.9 X+80.51$	0.999 6	0.5~20	0.14
芴	$Y=90.22 X+6.107$	0.999 8	0.5~20	0.31
菲	$Y=118.4 X+8.325$	0.999 9	0.5~20	0.17
蒽	$Y=72.64 X+5.308$	0.999 9	0.5~20	0.33
荧蒽	$Y=179.9 X+11.59$	0.999 9	0.5~20	0.16
芘	$Y=95.28 X+6.453$	0.999 8	0.5~20	0.28
苯并[a]蒽	$Y=166.4 X+6.637$	0.999 9	0.5~20	0.11
蒾	$Y=137.8 X+8.890$	0.999 8	0.5~20	0.13
苯并[b]荧蒽	$Y=179.9 X+9.495$	0.999 9	0.5~20	0.04
苯并[k]荧蒽	$Y=146.7 X+10.35$	0.999 8	0.5~20	0.21
苯并[a]芘	$Y=107.3 X+0.8027$	0.999 9	0.5~20	0.19
二苯并[a,h]蒽	$Y=173.0 X+13.87$	0.999 9	0.5~20	0.07
苯并[ghi]芘	$Y=178.8 X+6.041$	0.999 8	0.5~20	0.25
茚并[1,2,3-cd]芘	$Y=142.9 X+4.319$	0.999 9	0.5~20	0.21

表 3 煤沥青样品中 16 PAHs 的精密度和回收率试验结果

Table 3 Determination results of precision and recovery test of 16 PAHs in coal tar pitch sample

成分 Components	测定值 Found/(g/kg)	相对标准偏差 RSD($n=6$)/%	加标量 Added/(g/kg)	测得总量 Total found/(g/kg)	回收率 Recovery/%
萘	2.310	2.6	10.00	12.85	105
苊	0.502 1	2.4	10.00	11.22	107
二氢苊	0.546 5	1.1	10.00	11.23	107
芴	0.806 1	0.80	10.00	11.47	107
菲	7.002	0.20	10.00	17.13	101
蒽	1.662	0.20	10.00	12.03	104
荧蒽	12.39	0.40	10.00	22.63	102
芘	11.78	0.40	10.00	21.91	101
苯并[a]蒽	8.255	3.5	10.00	18.71	105
蒾	10.03	3.2	10.00	20.88	109
苯并[b]荧蒽	14.29	0.50	10.00	24.47	102
苯并[k]荧蒽	7.232	1.1	10.00	16.97	97
苯并[a]芘	11.89	0.90	10.00	21.75	99
二苯并[a,h]蒽	1.907	1.9	10.00	11.79	100
苯并[ghi]芘	7.381	1.1	10.00	17.41	100
茚并[1,2,3-cd]芘	9.918	1.0	10.00	19.71	98

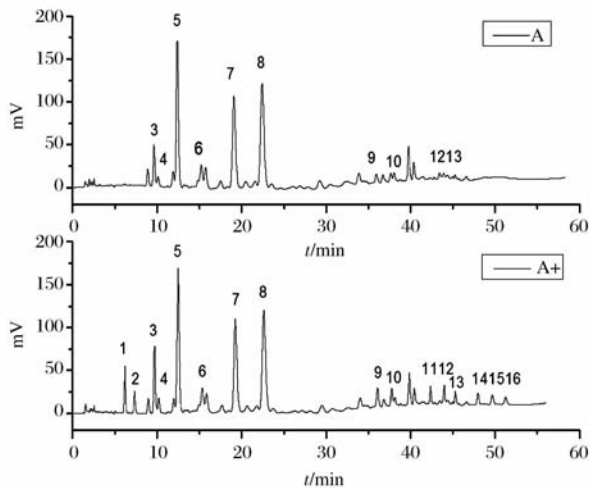
3 样品分析

按照实验方法,对取自湘钢的煤沥青样品 1 的样品层析液进行高效液相色谱分析,并加入含 16 种 PAHs 的混合标准溶液进行加标回收试验。图 2 为样品 1 及样品 1 加标后的色谱图。说明本方法准确、可靠、快速。

按照上述实验方法同样测定湘钢、涟钢煤沥青

(样品 1 和样品 2)中 16 种 PAHs 的含量(g/kg),其测定结果见表 4,并与湘钢、涟钢两公司提供的煤沥青中 16 种 PAHs 含量的推荐值比较,该推荐值为湘钢、涟钢两公司采用 GC-MS 法测定。由表 4 可见,每 1 kg 湘钢煤沥青中 16 种致癌性 PAHs 质量为 107.9 g,即质量分数为 10.79%;每 1 kg 涟钢煤沥青中 16 种致癌性 PAHs 质量为 104.1 g,即质量分数为 10.41%;其中苯并[a]芘分别为 11.86 g/kg

和 13.82 g/kg, 即质量分数为 1.186% 和 1.382%。



1. 萘; 2. 苊; 3. 二氢苊; 4. 芴; 5. 菲; 6. 蒽; 7. 荧蒽; 8. 䓛; 9. 苯并[a]蒽; 10. 䓑; 11. 苯并[b]荧蒽; 12. 苯并[k]荧蒽; 13. 苯并[a]䓑; 14. 二苯并[a,h]蒽; 15. 苯并[ghi]䓑; 16. 茚并[1,2,3-cd]䓑。

图 2 湘钢煤沥青柱层析 A 样品及加标后的色谱图
Fig. 2 Chromatogram of sample A and spiked A of Hunan Valin Xiangtan Iron & Steel Co., Ltd. CTP after chromatographic separation

表 4 两种煤沥青中 16 种多环芳烃的测定结果
Table 4 Determination results of 16 PAHs content in two coal tar pitch samples g/kg

成分 Components	样品 1 Sample 1		样品 2 Sample 2	
	推荐值 Recommended value	测定值 Found	推荐值 Recommended value	测定值 Found
萘	2.324	2.314	1.725	1.734
苊	0.5009	0.5017	0.8301	0.8204
二氢苊	0.5480	0.5471	0.1968	0.1959
芴	0.8053	0.8064	0.2116	0.2123
菲	7.001	7.008	4.567	4.576
蒽	1.665	1.659	1.614	1.609
荧蒽	12.52	12.44	14.00	14.05
䓛	11.82	11.75	13.87	13.92
苯并[a]蒽	8.241	8.250	7.488	7.481
䓑	10.01	10.08	8.901	8.910
苯并[b]荧蒽	14.37	14.24	14.01	13.92
苯并[k]荧蒽	7.246	7.237	5.865	5.861
苯并[a]䓑	11.79	11.86	13.88	13.82
二苯并[a,h]蒽	1.882	1.903	0.8261	0.8251
苯并[ghi]䓑	7.376	7.388	7.285	7.277
茚并[1,2,3-cd]䓑	9.914	9.925	8.516	8.527
累计	108.0	107.9	103.8	104.1

参考文献:

[1] 郭树才, 胡浩权. 煤化工工艺学[M]. 3 版. 北京: 化学工

业出版社, 2012: 9.
 [2] 罗道成, 刘俊峰. 对苯二甲醛对煤沥青流变性能的影响研究[J]. 湖南科技大学学报: 自然科学版, 2008, 23(1): 90-93.
 LUO Dao-cheng, LIU Jun-feng. Study on effects of terephthalic aldehyde on rheological properties of coal tar pitch[J]. Journal of Hunan University of Science and Technology: Natural Science Edition, 2008, 23(1): 90-93.
 [3] 罗道成, 刘俊峰. 以煤焦油沥青为原料制备高性能活性炭的研究[J]. 煤化工, 2007, 35(3): 24-27.
 LUO Dao-cheng, LIU Jun-feng. Preparation of high quality activated carbon based on coal tar pitch[J]. Coal Chemical Industry, 2007, 35(3): 24-27.
 [4] Afanasov I M, Kepman A V, Morozov V A, et al. Determination of polyaromatic hydrocarbons in coal tar pitch[J]. J. Anal. Chem., 2009, 64(4): 361-365.
 [5] 周显凤, 张伟, 黄耀坚, 等. 反相柱层析制备去乙酰真菌环氧乙酯[J]. 厦门大学学报: 自然科学版, 2009, 48(6): 871-874.
 ZHOU Xian-feng, ZHANG Wei, HUANG Yao-jian, et al. Preparation of deacetylmycopoxydiene with reversed phase chromatography[J]. Journal of Xiamen University: Natural Science Edition, 2009, 48(6): 871-874.
 [6] 梁明, 刘楠, 刘吉华, 等. 以鲁斯可皂苷元为配基的亲和层析柱的制备及其在纯化抗体中的应用[J]. 中国天然药物, 2006, 4(5): 363-367.
 LIANG Ming, LIU Nan, LIU Ji-hua, et al. Preparation of ruscogenin affinity chromatography column and its application in the purification of antiserum[J]. Chinese Journal of Natural Medicines, 2006, 4(5): 363-367.
 [7] Labudzinska A, Gorczynska K, Maliszewska M, et al. Determination of benzo[a] pyrene in bitumen-containing products by UV-VIS spectrophotometry [J]. Chemia Analytyczna, 1996, 41: 459-464.
 [8] 何立芳, 林丹丽, 李耀群. 多环芳烃混合物的快速导数-恒能量同步荧光光谱分析[J]. 应用化学, 2004, 21(9): 145-149.
 HE Li-fang, LIN Dan-li, LI Yao-qun. Derivative constant-energy synchronous fluorescence spectroscopy for rapid analysis of polynuclear aromatic hydrocarbon mixtures[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2004, 21(9): 145-149.
 [9] Lee M L, Vassllaros D L, White C M, et al. Retention indices for programmed-temperature capillary-column gas chromatography of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Analytical Chemistry, 1979, 51(6): 766-773.
 [10] 张秋民, 黄杨柳, 关珺, 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, 50(4): 481-485.
 ZHANG Qiu-min, HUANG Yang-liu, GUAN Jun, et al. Study of contents determination of polycyclic aro-

matic hydrocarbons in coal tar pitch with gas chromatography[J]. *Journal of Dalian University of Technology*, 2010, 50(4): 481-485.

[11] Champmartin C, Simon P, Delsaut P, et al. Routine determination of benzo[a] pyrene at part-per-billion in complex industrial matrices by multidimensional liquid chromatography[J]. *Journal of Chromatography, A*, 2007, 1142(2): 164-171.

[12] 白珊, 欧阳振中, 罗道成. 高效液相色谱法测定煤沥青中 16 种多环芳烃[J]. *分析试验室*, 2016, 35(9): 1078-1082.
BAI Shan, OUYANG Zhen-zhong, LUO Dao-cheng.

Determination of contents of sixteen kinds of polycyclic aromatic hydrocarbons in coal pitch by high performance liquid chromatography[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2016, 35(9): 1078-1082.

[13] 罗道成, 刘俊峰, 郑李辉, 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.

LUO Dao-cheng, LIU Jun-feng, ZHENG Li-hui, et al. Separation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soft pitch from coal tar and its compositions analysis[J]. *Journal of China Coal Society*, 2011, 36(11): 1901-1905.

Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in coal pitch by high performance liquid chromatography after Soxhlet extraction and column chromatographic separation

MA Song-jiang^{1,2}, LUO Dao-cheng^{*1,2}

- (1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China;
2. Hunan Province Key Laboratory of Coal Resources Clean-utilization and Mine Environment Protection, Xiangtan 411201, China)

Abstract: The Soxhlet extraction of coal pitch was conducted using methylbenzene as solvent. The leaching liquor was filtrated by organic membrane followed by dissolution with dichloromethane. The sample solution was separated with silica gel column, which was then eluted with petroleum ether-methylbenzene mixture (1 : 1, V/V) at flow rate of 5.0 mL/min. The leachate was dried by rotary evaporation and then dissolved with acetonitrile to 10 mL. The sample solution was separated on a ZORBAX Eclipse PAH column by gradient elution using acetonitrile-water with different volume ratios as mobile phases. The separation and detection method of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coal pitch by high performance liquid chromatography (HPLC) was established. The results showed that the linear range of 16 PAHs was 0.50-20 mg/L. The correlation coefficients (r) were not less than 0.999. The limits of detection were between 0.04 $\mu\text{g/L}$ and 0.33 $\mu\text{g/L}$. The experimental method was applied to the determination of 16 PAHs in actual coal pitch samples from Hunan Valin Xiangtan Iron & Steel Co., Ltd. The relative standard deviations (RSD, $n=6$) of results were between 0.20% and 3.5%, and the recoveries were between 97% and 109%. The proposed method was also applied to the determination of 16 PAHs in two coal pitch samples from Hunan Valin Xiangtan Iron & Steel Co., Ltd. and Lianyuan Iron & Steel Co., Ltd. The found results were basically consistent with the recommended values provided by two companies. The results showed that the content of 16 carcinogenic PAHs in 1 kg of coal pitch from Hunan Valin Xiangtan Iron & Steel Co., Ltd. and Lianyuan Iron & Steel Co., Ltd. was 107.9 g (10.79%) and 104.1 g (10.41%), respectively. The content of benzopyrene [a] was 11.86 g/kg and 13.82 g/kg (i. e., 1.186% and 1.382%), respectively.

Key words: high performance liquid chromatography; coal pitch; polycyclic aromatic hydrocarbons; column chromatography; Soxhlet extraction