

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2013.11.029

煤工业水环境中芳烃类化合物的测定

邵一先 童 蕾* 陈 飞 王焰新

(中国地质大学(武汉)环境学院, 武汉, 430074)

煤燃烧产生的酚类、多环芳烃(PAHs)已成为世界各国共同关注的有机污染物. 这两类物质易以悬浮颗粒为载体, 在地表水、地下水中发生迁移转化, 具有致癌、致畸、致突变等潜在毒性, 会对生态环境和人体健康造成严重的危害.

本文采用固相萃取前处理技术, 联合气相色谱法同时测定煤工业水环境中的酚类、多环芳烃两类芳烃类化合物. 探讨了固相萃取小柱、洗脱溶剂、有机改性剂等条件对固相萃取回收率的影响, 研究了无机阴离子和腐殖酸对该方法的干扰. 应用该方法对山西汾河、双池河、南关河研究区域地下水中污染物进行测定, 分析了芳烃类污染物的来源.

1 前处理方法

实验室模拟水样的配制 取 250 mL 超纯水于 250 mL 容量瓶中, 准确加入 10 μL 芳烃类标准混合液($200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 以 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 在摇床上振荡 24 h, 使芳烃类化合物充分溶于水, 此过程无多环芳烃析出.

萃取小柱活化 依次加入 6 mL 二氯甲烷、6 mL 甲醇和 6 mL 去离子水对小柱进行活化, 该步骤避免填料抽干.

上样 将实验室模拟水样以 $5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流速真空抽滤, 不保留滤液.

洗脱 用 6 mL 不同配比的二氯甲烷、正己烷溶液对小柱进行洗脱, 收集洗脱液, 进行 GC-FID 检测.

2 结果与讨论

2.1 不同固相萃取柱对回收率的影响

HLB、HC-C18、LC-C18、PSD、PSA 等 5 种固相萃取小柱的回收率结果如图 1 所示, PSD 和 PSA 对五环以上的 PAHs 萃取回收效果相当, 而对低环的 PAHs、酚类, PSD 的萃取效果更好. HLB、PSA、C18 的萃取平均回收率都低于 50%, 由于这 3 种固相萃取柱填料极性较弱, 多环芳烃在小柱上吸附能力很强, 洗脱过程中很难将其洗脱. 综合考虑, 选择 PSD(苯乙烯聚合物)作为本实验芳烃类化合物的固相萃取小柱.

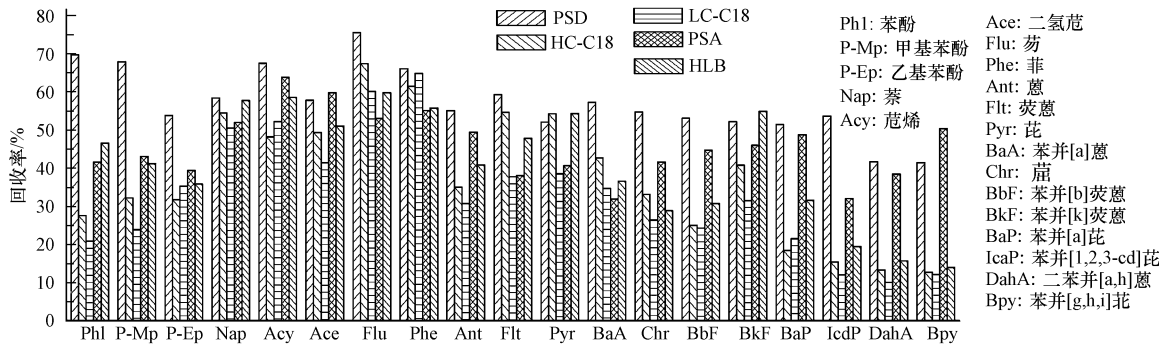


图 1 不同固相萃取小柱对芳烃类化合物回收率影响

2.2 有机改性剂对回收率的影响

在模拟水样中加入 10% 的甲醇作为有机改性剂, 随着改性剂的加入, 多环芳烃的回收率明显提高, 平均达到 75%. 不加改性剂时, 平均回收率仅有 52%. 而对苯酚等低沸点有机污染物, 加入甲醇后回收率略有降低. 对于酚类物质, 加入甲醇其水溶性更强, 在填料上的吸附减弱, 回收率略有降低, 所以有机改性剂的添加量为 10%.

2.3 不同洗脱剂对回收率的影响

不同洗脱剂对芳烃类化合物的回收率结果如图 2, 对于弱极性的多环芳烃, 洗脱过程中更易溶于正己烷, 所以正己烷的洗脱效果比二氯甲烷略好. 酚类物质的极性比多环芳烃强, 在洗脱剂中加入一定量的二氯甲烷, 酚类的回收率显著上升, 在二氯甲烷与正己烷体积比为 1:2 时, 平均回收率最佳达到 88%.

2013 年 3 月 13 日收稿.

* 通讯联系人, E-mail: tonglei0710@gmail.com

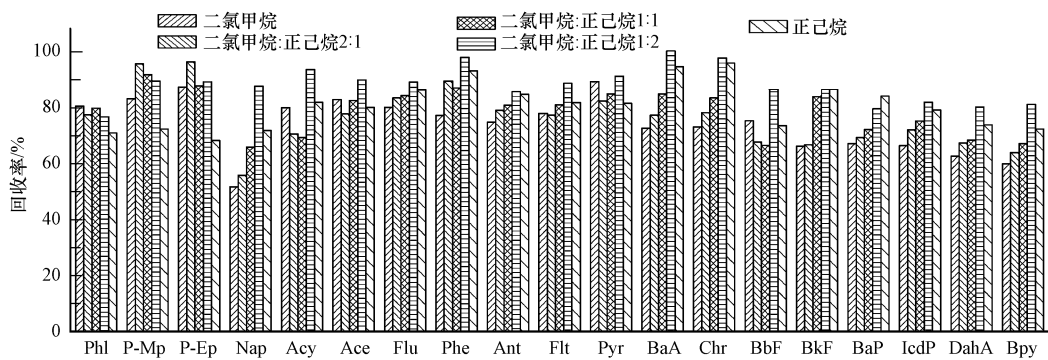


图 2 不同洗脱溶剂对芳烃类化合物回收率的影响

2.4 无机阴离子、腐殖酸的干扰实验

根据研究区地下水中阴离子的浓度选取 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 等 3 种阴离子,选取浓度分别为 60、600、300 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (高浓度组)以及 20、20、20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (低浓度组)的合成水样进行干扰实验,同时用浓盐酸调节水样 pH 值至 4、6、7.5 (中性). 不同阴离子浓度,pH 值为 7.5 时,平均回收率最高达 89%. 因此,在所采样品阴离子浓度范围内,调节水样 pH 值为 7.5,几种主要的阴离子对水体中的芳烃类化合物的测定基本没有干扰.

腐殖酸干扰实验根据研究区地下水样中 TOC 的浓度,在模拟水样中加入腐殖酸,使其浓度分别为 1、10、100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,同时调节水样的 pH 值为 6、7.5. 相同腐殖酸浓度,不同 pH 对芳烃类化合物的平均回收率影响不到 7%,pH 值为 7.5 时,芳烃类化合物的平均回收率最高;相同 pH 时,随着腐殖酸浓度的提高,芳烃类化合物的回收率增大.

2.5 精密度、检出限实验

模拟水样按最优萃取条件做 5 份平行样,计算加标回收率和相对标准偏差. 检出限做平行样 11 份,取 3 倍信噪比计算. 芳烃类目标的加标回收率为 78%—110%,相对标准偏差为 1.18%—8.26%,检出限为 0.006—0.028 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,说明固相萃取-气相色谱联用测定芳烃类化合物的方法精密度高,能够满足实际水样中芳烃类化合物的测定要求.

2.6 实际水样的测定

地下水样品中 19 种芳烃类化合物均有不同程度的检出,其中萘烯 (Acy)、蒽 (Pyr)、苯并[k]荧蒽 (BkF) 的检出率为 100%. 从检出浓度看,蒽 (Chr) 的浓度区间最大,为 0.17—18.49 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,四乙基苯酚 (P-Ep) 的浓度区间最小,为 0.04—1.32 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 研究区总污染物浓度为 1.01—131.97 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,高于细河流域地下水中芳烃类化合物的含量 (0.16—0.48 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)^[1].

本实验考察了汾河段、双池河段、南关河段各芳烃类化合物组分分布情况,不同地区芳烃类污染物的分布存在一定的差别;双池河段污染物的平均浓度最高. 该区域煤化工企业相对集中,工业废水的排放是导致该区段芳烃类污染物浓度较高的主要原因. 南关河段属于非工业区,污染物平均浓度最低,主要的芳烃类污染物来源于生活用水的排放.

3 结论

本文建立了固相萃取同时测定煤工业地下水环境中酚类、多环芳烃两类污染物的方法,探讨了不同条件对芳烃类物质测定的影响. 最佳条件为采用 PSD 固相萃取小柱,水样中加入 10% 的甲醇作为有机改性剂,萃取后用二氯甲烷:正己烷 (1:2, V/V) 洗脱;中性条件下,无机阴离子与腐殖酸对于该方法测定芳烃类物质的干扰较小.

对山西汾河流域实际水样的测定中,该区域污染物浓度达到 1.01—131.97 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,双池河受工业污染的影响,检测出的总芳烃类化合物浓度最高.

关键词:煤工业,地下水,酚类,多环芳烃,固相萃取.

参 考 文 献

[1] 罗庆,孙丽娜,张耀华. 细河流域地下水中多环芳烃污染健康风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(5): 959-964