

水中痕量有机污染物质富集技术的发展

——聚氨酯类泡沫富集回收水中的多环芳烃*

王翊如 王小如

(厦门大学化学系, 国家教育委员会材料和生命过程分析科学开放实验室, 厦门, 361005)

Frank S. C. Lee

(香港浸会大学化学系, 香港)

摘要 用聚氨酯类泡沫(PUF)富集回收蒸馏水、自来水与河水中的多环芳烃, 方法简便, 回收率高, 适于现场采集各种不同类型的水样。GC/MS分析中, 氰化萘在1 L蒸馏水中的检出限为26 ng/L; 而在HPLC/FLD分析中, 苯并(k)荧蒽、苯并(a)芘、二苯并(a,h)蒽、苯并(ghi)芘在1 L蒸馏水中的检出限分别为0.86、0.51、2.1和3.0 ng/L。

关键词 PUF, 固相萃取, 水分析, PAHs

分类号 O652.63

多环芳烃 PAHs (Polycyclic aromatic hydrocarbons) 是最早发现且数量最多的致癌物质, 在水中的浓度普遍很低。为了检测水中的 PAHs, 只有通过富集大量的水样才能达到一般现有仪器的检测范围。在处理大量水样时, 固液萃取方法是近年来广泛采用的萃取技术, 同液液萃取方法相比具有省力、快速、经济, 溶剂使用量少等特点^[1]。聚氨酯类泡沫 PUF (Polyurethane Foam), 俗称人造海棉, 已广泛用于富集空气中 PAHs^[2~5]; 却较少用于水中 PAHs 的富集。虽然 Saxena^[6]早在 1977 年便提出用 PUF 富集水中的 PAHs, 但在实际应用中却鲜见报道。PUF 的空隙间隔大, 过水样速率可高达 300~400 mL/min, 高于其它的固相吸附剂, 据文献报道的可采水量至少 60 L, 且不易堵塞, 吸附容量大, 是一种可用来富集水中痕量或超痕量有机污染物的良好的吸附剂。最近有文献陆续地报道用 PUF 来富集水中的杀虫剂和苯酚等有机污染物^[7~9]。本工作着重研究 PUF 对水样中 PAHs 的吸附能力, 并用气相色谱-质谱(GC/MS)及高效液相色谱-荧光光谱(HPLC/FLD)对 PUF 萃取物进行分析。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

惠普 5890 型气相色谱仪与四极杆台式质谱仪联用(HP 5890GC/MSD); 惠普 1050 液相色谱仪与 1046A 荧光仪联用(HP 1050HPLC/1046A FLD); Zymark 浓缩器(Turbo Vap 500)。HP 5890GC/MSD: SE-54 毛细管柱(长 30 m, 内径 0.25 mm), 膜厚 0.25 μm , 载气为高纯氮, 流速 1 mL/min, 进样室温度 280 $^{\circ}\text{C}$, 检测器温度 280 $^{\circ}\text{C}$, 色谱柱在初温 60 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min 后以 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 快速升温至 120 $^{\circ}\text{C}$, 再以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 210 $^{\circ}\text{C}$, 最后以 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 280 $^{\circ}\text{C}$, 并保留 20 min。

收稿日期: 1996-12-09. 联系人: 王小如. 第一作者: 王翊如, 女, 26 岁, 博士研究生.

* 国家自然科学基金和香港浸会大学“FRG 93/94-I-51 海洋沉积物分析”基金资助课题.

HP 1050HPLC/1046A FLD;MICROSORB-MV™ C-18 柱, 粒度 5 μm , 孔径 10 nm, 梯度洗脱程序中甲醇和水的比例在前 20 min 保持 8 : 2; 在 25 min 时达 9 : 1, 保持 5 min; 在 40 min 时达 10 : 0, 保持 5 min. 流速 1 mL/min. 荧光光谱仪的激发波长 280 nm, 发射波长 410 nm. 波长宽度 $\Delta\lambda$ 为 10 nm.

PUF 为长 10 cm、直径 5 cm 的圆柱体, 实验前将干燥的 PUF 浸在超纯水中数分钟至完全饱和, 置于直径适合, 高度超过 PUF 的圆柱型玻璃漏斗中. 分析纯的二氯甲烷和甲醇购自爱尔兰 Lab Scan Ltd; PAHs 标准品, 购自 Supelco Inc.

1.2 实验方法

在 1 L 水样中加入内标氟化萘, 混和均匀后倒入玻璃漏斗中, 使之尽可能匀速地在 2~3 min 内通过 PUF. 挤压除去 PUF 中大部分水后, 用铁丝网裹紧, 放入索氏提取器中, 用 60 mL 二氯甲烷提取 24 h. 提取液冷却后用无水硫酸钠除水, 再转移到 Zymark 浓缩器, 在水浴 30 $^{\circ}\text{C}$ 条件下浓缩 20 min 至约 0.5 mL, 再次转移浓缩液至小瓶后用氮气吹至约 0.1 mL. 称取小瓶前后重量, 计算浓缩液的最后精确体积. 取 2 μL 进样到 GC/MS 分析系统, 取 20 μL 进样到 HPLC/FLD 分析系统.

2 结果与讨论

2.1 吸附性能

由于内标法比较适合样品在 GC/MS 上分析, 着重考察了氟化萘在蒸馏水和河水中的加标回收率; 而在 HPLC/FLD 上分析时, 采用上述的淋洗程序, 在激发波长 280 nm 和发射波长 410 nm 下萘和氟化萘可以完全分离(图 1), 但由于荧光仪在此实验条件下对各种 PAHs 响应差别较大, 因而外标法比较适合样品在 HPLC/FLD 上分析. 苯并(k)荧蒹、苯并(a)萘、二苯并(a,h)蒹、苯并(ghi)萘是具有代表意义的、有着较强潜在致癌效应的 PAHs, 而且荧光仪对它们的响应很高, 故选择这 4 种 PAHs 来考察 PUF 对 PAHs 的吸附能力.

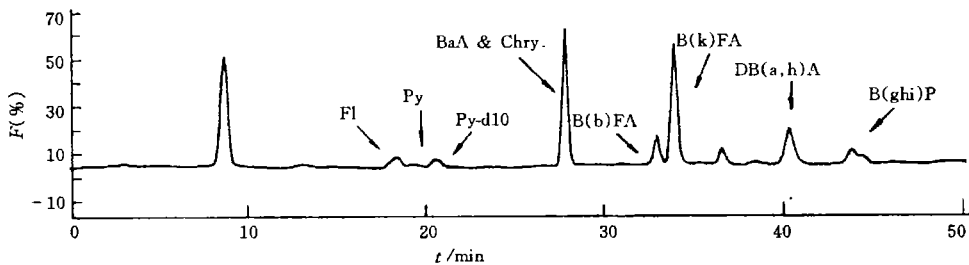


Fig. 1 Background of PUF spiked with some standard PAHs by HPLC/FLD

FI: Fluoranthene; Py: Pyrene; Py-d10: Pyrene-d10; BaA & Chry.: Benzo(a)anthracene & Chrysene; B(b)FA: Benzo(b)fluoranthene; B(k)FA: Benzo(k)fluoranthene; DB(a,h)A: Dibenz(a,h)anthracene; B(ghi)P: Benzo(ghi)perylene.

美国 EPA550.1 方法中用 C18 膜盘(C18 disk)作固相吸附剂具有采样快速、吸附效率高和背景干净等优点, 但由于易被水中的颗粒所堵塞, 无法直接采集大量的水样. PAHs 在水中的溶解度小, 易吸附在水中的颗粒物上, 因而在考察水体中的 PAHs 时, 若将水样预先通过 0.45 μm 的膜过滤, 将损失部分目标待测物. PUF 的空隙间隔大, 分析的水样无需预先过滤, 采样速率可高出 C18 膜盘 2~3 倍, 节省了样品预处理时间. 同时, PUF 也具有好的吸附性能, 如表 1 和表 2 所示. 表 1 比较了用 GC/MS 系统分析 1.0 μg 氟化萘在 1 L 蒸馏水和河水中的加标回收率. 氟化萘在河水中的加标回收率明显高于在蒸馏水中的加标回收率, 这可能是由于加入的标准 PAHs 在含颗粒的水样中极易寻找着可吸附的颗粒, 而稳定于水样

中,减少分析操作时 PAHs 由于器壁吸附造成的损失. PUF 能有效地富集水中的 PAHs 的原因可能源于 PUF 不仅吸附溶解在水中的 PAHs,而且粘附了含有 PAHs 的颗粒. 表 2 比较了 20 ng 苯并(k)荧蒽、苯并(a)芘、二苯并(a,h)蒽、苯并(ghi)芘在 1L 蒸馏水和自来水中的加标回收率. 由于表 2 的数据是用 HPLC/FLD 系统分析,因而 PAHs 的加标量要远小于表 1 中用 GC/MS 分析的体系的加标量.

Table 1 Recovery of spiked pyrene-d10 in 1 liter distilled water and river water by PUF using GC/MS

Compound	Amount added to distilled water/ μg	Amount detected in distilled water/ μg	Recovery (%)	Amount added to river water/ μg	Amount detected in river water/ μg	Recovery (%)
Pyrene-d10	1.0	0.82	82	1.0	0.96	96

Table 2 Recoveries of spiked 4 PAHs in 1 liter distilled water and tap water by PUF using HPLC/FLD

Compound	Amount added to distilled water/ng	Amount detected in distilled water/ng	Recovery (%)	Amount added to tap water/ng	Amount detected in tap water/ng	Recovery (%)
	Benzo(k)fluoranthene	20.0	13.0	65	20.0	22.8
Benzo(a)pyrene	20.0	10.6	53	20.0	21.8	109
Dibenz(a,h)anthracene	20.0	16.4	82	20.0	20.6	103
Benzo(ghi)perylene	20.0	13.6	68	20.0	29.4	147

PUF 有一定的选择性吸附能力,实际上也可在一定程度上进行样品净化,从而减少了对分析柱的污染,延长了柱子的使用时间. 但正如 Saxena^[6]指出,选择合适的淋洗剂便可很好地把目标待测物从 PUF 上直接洗脱下来,从而整个样品的前处理时间可大大缩短. 由于在很大的流速范围内 PUF 对 PAHs 的吸附较为恒定,因而采样过程非常简单,对是否有采样泵的要求并不严格,适于现场采样. 现场采样过程中,取水样后再用 PUF 吸附或将 PUF 放在流动的河流中一定时间,再取回实验室分析都是可行的.

2.2 检出限

由于 GC/MS 常规进样量(2 μL)只是 HPLC/FLD 常规进样量(20 μL)的十分之一,因而在其它条件相同的情况下,理论上 GC/MS 的方法检出限(DL)就要比 HPLC/FLD 高 1 个数量级. 再者,水样基体对检出限的影响很大,不同的水样基体检出限不同,水样基体越复杂,检出限越差. 用 GC/MS 分析,在 1 L 蒸馏水中氘化芘的检出限是 26 ng/L,由于质谱多少存在质量歧视问题及在气相色谱进样分流过程中的不均衡,分子量小于氘化芘的 PAHs 在 1 L 蒸馏水中的检出限一般低于 26 ng/L,而分子量大于氘化芘的 PAHs 在蒸馏水中的检出限一般高于 26 ng/L;在 HPLC/FLD 分析中,苯并(k)荧蒽、苯并(a)芘、二苯并(a,h)蒽、苯并(ghi)芘在 1 L 蒸馏水中的检出限分别为 0.86、0.51、2.1 和 3.0 ng/L. 由于荧光仪在激发波长 280 nm,发射波长 410 nm 条件下对不同 PAHs 响应不一样,分子量小于氘化芘的 PAHs 的检出限要比上述几种物质的检出限高出 1~2 个数量级. 对这类 PAHs,用可见紫外分光光度仪检测将优于荧光仪检测.

本实验的 GC/MS 和 HPLC/FLD 检出限测定方法略有不同. 在 GC/MS 分析中,用 PUF 回收加到 1 L 蒸馏水中的氘化芘,寻找可检测的最小浓度. 由于化学噪音远高于仪器噪音,取最小浓度样品重复进样 6 次. 计算 6 次峰面积的标准偏差 S ;其次作一条氘化芘的校正曲线,计算斜率 K . 由公式 $DL = nS/K$ (其中 $n=3$) 求出方法检出限. 在 HPLC/FLD 分析中,分析最小浓度样品,在样品峰附近取 6 次不同的噪音计算平均噪音水平的标准偏差 S ,其次分别作苯并(k)荧蒽、苯并(a)芘、二苯并(a,h)蒽、苯并(ghi)芘的校正曲线,分别计算斜率 K ,再由公式 $DL = nS/K$ (其中 $n=3$) 分别求出检出限.

2.3 背景分析

图 1 是 PUF 用 HPLC/FLD 分析的背景图, 往 1 L 蒸馏水中加入某些标准 PAHs 后用 PUF 富集所得, 因而在选择的激发波长和发射波长下谱图上的峰主要是仪器对溶剂二氯甲烷及 PAHs 的响应. 而用 GC/MS 分析时, PUF 萃取物中却有十几个 PUF 的背景峰, 在总离子流色谱图上非常突出; 再者, 由于水中的有机污染物浓度较低, 待测物的峰与背景峰相比便显得微不足道. 图 2 是香港城门河某段河水在 1996 年 4 月间水样分析的总离子流色谱图, 是往 5L 河水中加入内标氘化芘后用 PUF 富集所得. 图 2 中所示尖锐的峰大多数是 PUF 的背景峰. 因此用荧光监测 PUF 萃取物中的 PAHs 不仅灵敏, 而且有高选择性及背景干扰低等优点.

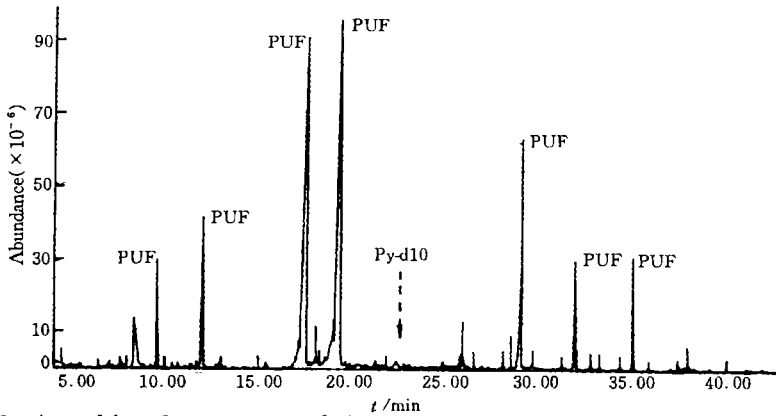


Fig. 2 A total ion chromatogram of river water with the background of PUF by GC/MS

2.4 河水中 PUF 萃取物的分析

我国目前关于水中 PAHs 的检测主要是对于水中苯并(a)芘的检测, 其卫生标准为 10 ng/L (GB5749-85). 饮用水中苯并(a)芘的现行标准检验方法为纸层析-荧光分光光度法 (GB5750-85), 天然饮用矿泉水的标准检验方法为纸层析-荧光分光光度法和高效液相色谱法 (GB8538.55-87), 采用的是液液萃取的方法^[10]. 虽然 GC/MS 分析系统适于分析水中未知的有机污染物, 其方法检出限却要远高于荧光分析光度法. 而固相吸附剂 PUF 可快速富集几十升水样中的有机污染物, 从而达到 GC/MS 对于水中未知的痕量或超痕量有机污染物质的定性定量检测范围.

Table 3 Main organic pollutants extracted by PUF in river water

Retention time/min	Compound	Fit
5.511	Naphthalene	92
8.399	Chloroxylenol	95
10.360	Butylated Hydroxytoluene	98
19.906	Dibutyl phthalate	96
22.757	Octadecanoic acid	96
26.471	Heptadecane	95
29.629	Hexatriacontane	95

图 2 是用 GC/MS 对香港城门河某段有机污染物的分析, 河水中主要的污染物由计算机检索定性, 拟合度较好的污染物列于表 3, 包括水溶性高的 PAH(萘)、长链烷烃及一些来源于工业污染的氯二甲苯酚、防老剂 BHT、增润剂等. 由于水样分析的量仅有 5 L, 因而可由 GC/MS 定性及定量的 PAH 仅有萘, 浓度为 1 μg/L. 其它的有机污染物的峰面积均小于萘,

估计浓度范围在几十至几百 ng/L.

从表 3 可以看出 PUF 可萃取的有机化合物种类还是比较多的, 且 PUF 的背景干扰较其它的固相吸附剂严重, 因而在分析实际样品时净化步骤是必须的, 可参照标准方法 3630.

感谢香港浸会大学化学系提供使用 GC/MS 和 HPLC/FLD, 感谢香港浸会大学化学系陈志良先生、厦门大学化学系严健先生和北京冶金部建筑设计总院环境保护研究所郭家珍女士在实验过程中的帮助.

参 考 文 献

- 1 Markell C., Hagen D. F., Bunnelle V. A.. LC-GC, 1991, **9**(5): 332
- 2 Smith D. J. T., Harrison R. M.. Atmospheric Environment, 1996, **30**(14): 2 513
- 3 Voznalzova Z., Popl M., Knapova M.. Collection of Czechoslovak Chemical Communications, 1995, **60**(7): 1 115
- 4 Peltonen K., Kuljukka T.. Journal of Chromatography, 1995, **710**(1) A: 93
- 5 Subramonyam V., Valsaraj K. T., Thibodeaux L. J. *et al.*. Atmospheric Environment, 1994, **28**(19): 3 083
- 6 Saxena J., Kozuchowski J., Basu D. K.. Environmental Science & Technology, 1977, **11**(7): 682
- 7 Farag A. B., Elshahawi M. S., Helmy A. M. A. *et al.*. Bulletin de La Societe Chimique de France, 1991, **5**: 641
- 8 Elshahawi M. S., Farag A. B., Mostara M. R.. Separation Science and Technology, 1994, **29**(2): 289
- 9 Elshahawi M. S.. Chromatographia, 1993, **36**: 318
- 10 Chen Zhaowen. Environmental Chemistry, 1995, **14**: 2

Development of Sampling Techniques for Trace Organic Pollutants in Water

— Analysis of PAHs in Water by PUF

WANG Yi-Ru, WANG Xiao-Ru*

(Department of Chemistry, The Research Laboratory of SEDC of Analytical Science for Material and Life Chemistry, Xiamen University, Xiamen, 361005)

Frank S. C. Lee

(Department of Chemistry, Hong Kong Baptist University, Hong Kong)

Abstract The article reports the application of PUF (polyurethane foam) for PAHs sampling in water. The technique is found to be suitable for the sampling of PAHs and other trace organics in different water samples. The DL(detection limit) for pyrene-d10 in 1 L water is 26 ng/L when GC/MS is used for analysis. Much lower MDLs can be achieved when HPLC-Fluorescence is used for PAH analysis. The observed MDLs for benzo(k)fluoranthene, benzo(a)pyrene, dibenz(a,h)anthracene and benzo(ghi)perylene in 1 L water are 0.86, 0.56, 2.1, 3.0 ng/L respectively. HPLC-Fluorescence analysis also gives very little background interference by PUF. PUF sampling coupled with HPLC-fluorescence analysis is therefore promising method for the measurement of ultratrace levels of PAHs in aquatic environment.

Keywords PUF, Solid-phase extraction, Water analysis, PAHs (Ed.: Z, G)