

·知识介绍·

## 多环芳烃类有机污染物的采样和预处理技术

韩豫萍<sup>1</sup>, 项伟<sup>2</sup>, 孙汉董<sup>2</sup>

(1 云南省化工职工中专学校, 云南 昆明 650203; 2 中国科学院昆明植物研究所, 云南 昆明 650204)

**摘要:** 提供了几种从水体和大气中采集多环芳烃类有机污染物的实用技术, 并阐述了相关预处理方法和高效液相色谱与气相-质谱联用仪的分析条件。**关键词:** 多环芳烃; 有机污染物; 预处理方法; 高效液相色谱; 气相-质谱联用**中图分类号:** O652 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-275X(2002)05-0037-03

## Collection and Pretreatment of Organic Pollutants Containing Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

HAN Yu-ping<sup>1</sup>, XIANG Wei<sup>2</sup>, SUN Han-dong<sup>2</sup>

(1 Yunnan Secondary Specialized School of Chemical Industrial Staff, Kunming 650203, China;

2 Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China)

**Abstract:** Some practical methods of collection of organic pollutants containing polycyclic aromatic hydrocarbons from water and air were introduced, and the relative pretreatment and analytic conditions by HPLC and GC-MS were presented.**Keywords:** polycyclic aromatic hydrocarbon; organic pollutants; pretreatment; HPLC; GC-MS

## 1 引言

多环芳烃(PAHs)类有机污染物主要指萘(Naphthalene)、蒽(Acenaphthene)、芴(Fluorene)、菲(Phenanthrene)、葱(Anthracene)、芘(Pyrene)、苯并葱(Benzanthracene)、苯并芘(Benzopyrene)等,当然也包括由它们衍生出的各种化合物。它们是环境(大气和水中)中较为广布和有高度致癌、致畸活性的污染物。它不仅对人体危害大,而且对整个地区环境的影响面广,常易造成大区域、大量人口的生存质量的下降,因此它们被许多国家列为优先控制的对象。目前中国已有超过100家以上的空气质量监测网站对它们在进行监测<sup>[1]</sup>。在我省,各级环保科研院所和污水处理厂等单位对此也十分关注,许多单位都配置了较为先进的进口分析测试仪器,如气相-质谱联用仪(GC/MS)和高效液相色谱仪(HPLC),并且由于当今仪器销售与服务的完善,大多仪器的操作运用上已不存在大的问题。但是与操作仪器相比,对被分析样品的采集和预处理却不同于单纯优化高效液相和气质联用仪的分析条件。后者可以摸索出一套固定的方法与分析条件,而前者需要一定时间去进行资料分析和经验总

结,这对于刚踏上工作岗位的分析人员来说确实具有较多困难。在此,作者根据多年的工作实践,为新近进入本领域的同业人员提供几种对分析材料要求较低、技术上较易掌握、方法上比较成熟、并且最终能够取得较为可靠的分析结论的样品采集、预处理方法和简明扼要的高效液相和气质分析条件。同时希望有机会与同业人员探讨一些较难控制的预处理技术,如:采集气体样品的正戊烷共凝聚法等<sup>[2]</sup>。

## 2 样品的采集方法

## 2.1 水体中有机污染物的提取采集技术

除非有特定的污染源,如煤、石油等化工厂,一般在水体中多环芳烃类有机污染物含量较少,并且与下文谈及的大气中多环芳烃类有机污染物的化学结构有一定差别,如芳烃类有机化合物的结构中可能含有羟基、羧基等高级性基团。

但是这一技术还有另一应用目的:它可用于采集水源中较为多见的小极性有机农药类污染物。

## 2.1.1 液液萃取技术

该方法采用两种互不相溶或相互间溶解度较

小、可以分层的溶剂系统(分别将其称为高极性相和弱极性相)进行两相萃取,一相溶剂通常就是被污染的水溶液相(高极性相),而另一相溶剂(弱极性相)则要使用那些对芳烃类有机物易溶的溶剂,如:环己烷、正己烷等弱极性溶剂,在萃取完成后(一般连续萃取3次),合并有机相并浓缩既可得到所要样品。液液萃取要得到良好的效果几乎完全取决于两相溶剂的选择和配制,如果我们要萃取那些连接了较大极性基团的芳烃类有机物时,弱极性相可换为乙醚、乙酸乙酯等极性稍高一些的有机溶剂进行萃取,高极性相中也还可以加入少量酸、盐、甲醇等增加萃取的选择性。为了取得更好的萃取效果还可辅之以超声波振荡萃取等手段。

### 2.1.2 固相萃取技术

固相萃取与经典的吸附层析色谱法制备样品类似<sup>[3]</sup>。一般步骤为:(1)填装1根吸附用的层析柱:根据待测样品的化学结构和极性选取适当的填充材料(针对多环芳烃类有机物我们主要选取极性较小的反相 RP18、RP8、树脂类层析材料)填充进玻璃柱中。(2)吸附样品:使待测样品从填充好的层析柱中流过,芳烃类化合物等待分析成分将保留在层析柱的固定相柱床,而大量无关成分不予保留。(3)柱层析:用适当溶剂(如:反相 RP18 柱可选用甲醇-水系统)梯度冲洗层析柱,将待分析成分洗脱下来,弃除无用或干扰成分。

## 2.2 大气中多环芳烃类有机污染物的提取采集技术

大气中污染物一般包括了颗粒性物质和挥发性物质,挥发性物质固然会含有那些致癌的多环芳烃类化合物,而多数时候颗粒性物质上也吸附有多环芳烃类化合物<sup>[4]</sup>。

### 2.2.1 同时采集空气微尘和吸附多环芳烃类有机污染物技术

本装置顺序将附有石英滤膜的平底磁漏斗用胶塞安装在填充了反相 RP18 填充料的柱子上面后,用真空泵从填充柱下端以 1000 mL/min 的流速抽气,并在连续抽气数小时后计算所采空气量。通过称重石英滤膜的增加重量可计算出空气中固体颗粒的含量,用丙酮(或氯仿)等有机溶剂分别冲洗固体颗粒和填充柱后则可得到待分析的含多环芳烃类化合物的样品

### 2.2.2 大气中有机污染物的液固萃取采样技术

将两根长短不等的玻璃管子(在此分别作为

进口管和出口管)套入胶塞后装到一个大试管( $\Phi 5 \times 26$  cm)中,进口管的长度要接近该大试管的底部,而出口管则要很短,不能接触到试管中的任何东西。在试管中塞进小于 1/2 高度的石英棉并在最下部留出 3~5 cm 空隙,然后灌入甲苯液,以甲苯液能浸没石英棉为准。采集空气样品时用真空泵从出口端以 500 mL/min 的流速抽气,多环芳烃类有机污染物则被吸附于浸有甲苯的石英棉上。倾出甲苯溶液并用甲苯反复冲洗石英棉可得所需样品。

### 2.3 完成采样后多环芳烃类有机污染物的纯化与预处理技术

当完成样品采集后,所得样品多数情况下并不能直接用于上机分析,在进样之前还要进一步处理,如:过滤和浓缩及进一步净化、纯化等。在众多的进一步纯化方法中,最为常用的无非是各种萃取方法和常压层析法。其中,用常压层析法进行预分离是一种最为有效的手段<sup>[3]</sup>,相对还具有比较普遍的适用性。这种方法不仅能较干净地弃除被分析样品中的各种干扰和无用成分,简化了后续的色谱分析,而且十分有利于保护各类气相或液相色谱柱子、能大大延长色谱柱的使用寿命。例如:如果每次使用高效液相的 RP-18 柱分析样品前,能够将被分析样品先用填有同型号的 RP-18 反相填料的常压层析柱进行适当处理的话,几乎不会再残留那些对高效液相分析柱会造成永久的不可逆性吸附的有害化合物。

#### 2.3.1 正相柱层析法纯化待分析样品

将已经运用上述方法采好的样品浓缩后用少量的苯溶解。在玻璃层析柱中填充入 0.075~0.038 mm 硅胶作为填充料,以正己烷浸湿,从柱子顶部用湿法装样加入样品溶液,先用少量正己烷冲洗出样品中可能含有的烷烃成分(如烷烃成分极少,或为了避免损失小极性的多环芳烃类有机污染物,也可不做此步工作),然后以  $v(\text{正己烷}):v(\text{苯})=1:1$  冲洗出样品中的多环芳烃类有机物,这就是主要要收集的组分,将它用纯  $N_2$  吹扫(或用旋转薄膜蒸发器浓缩)到很小的体积后用有机溶剂溶解定容后上机。其他无用成分则依旧保留在硅胶柱上与柱填料一同弃除。

#### 2.3.2 反相柱层析法纯化待分析样品

将已采集样品经浓缩后用少量的乙腈溶解。在玻璃层析柱中填充入 20  $\mu\text{m}$  RP-18(或 C18)反相材料作为填充料,以纯水浸湿,从柱子顶部用湿法装入样

品溶液,先用大量纯水冲洗出上样过程引入的乙腈,同时也冲洗出样品中可能含有的有机酸、碱等强极性成分,然后以  $v(\text{乙腈}):v(\text{水})=2:8$  冲洗柱子(一般情况下,直到此极性段仅能冲洗出并不需要的无用成分,可直接弃除。特殊情况下也可先予保留,待用薄层层析法或其它方法确定它不含待测成分后再弃除),之后,以  $v(\text{乙腈}):v(\text{水})=8.5:1.5$  冲洗柱子,就可洗出样品中的多环芳烃类有机物,这也就是主要收集的待分析组分。

#### 2.4 仪器分析条件

为了方便仪器操作人员,提供两种目前在多环芳烃类化合物分析中应用最多的仪器-高效液相色谱仪与气相-质谱联用仪的基本分析条件。

##### 2.4.1 高效液相色谱仪分析条件

(1) 色谱柱:RP-18 (或者 C<sup>18</sup>) 反相分析型色谱柱 (250 × 4.6 mm)

(2) 流速:2 mL/min

(3) 流动相方法 1: A = 水, B = 乙腈; 梯度冲洗: 25% A + 75% B 保持 1 min, 25% A + 75% B 变至 100% B 在 5 min 内, 100% B 保持 2 min, 100% B 变至 25% A + 75% B 在 1 min 内并保持。

(4) 流动相方法 2: A = 水, B = 乙腈; 梯度冲洗: 65% A + 35% B 保持 2 min, 65% A + 35% B 变至 100% B 在 14 min 内, 100% B 变至 65% A + 35% B 在 1 min 内并保持。

(5) 检测: 紫外检测器; 检测波长为 254 nm<sup>[5]</sup>

##### 2.4.2 气相-质谱联用仪分析条件

(1) 色谱柱: DB-5 石英毛细管柱 (30 m ×  $\Phi$  0.32 mm)

(2) 色谱条件: 柱温 80℃ 保持 2 min, 以 6℃/min 升至 290℃ 并保持 5 min; 进样口温度为 290℃; 接口温度为 280℃; 无分流进样。

(3) 质谱条件: 全扫描方式, 范围: 35~400 m/z, EI 电离, 70eV<sup>[6]</sup>。

### 3 结束语

采样和预处理是进行实验前必须先行完成的

工作,这项工作的精确与否对分析结果的准确度影响极大,有时要远超出其它所有分析步骤引入误差的总和。所以采集样品的目的除了获取所要分析的样品之外,还需要尽可能地减少采集样品时那些无法定量的损失。而预处理的目的是:(1)样品中待测组分的富集。(2)无用或干扰成分的清除。(3)有可能损害分析仪器(如造成色谱柱不可逆吸附等)物质的清除。(4)衍生化待测成分:将其化学分子结构转变为易于被所用仪器检测的形式或者改变它的被选择性及检测灵敏度。

本文提供了较具体的从水体和空气中采集多环芳烃类有机污染物和后续处理被分析样品的实验方法,并介绍了高效液相色谱仪与气相-质谱联用仪的基本分析条件,从事本专业的分析工作者仅需要根据本单位样品情况和仪器条件稍微修正便可开展工作,但在实际工作中有时所得到的样品比较复杂,有时甚至需要多次重复进行预处理工作,因此,分析工作者要深入了解各类待分析样品的特性,在理解了各种预处理技术的原理和目的后创造性地加以运用,才有可能最大限度的排除干扰、降低误差、使分析结论准确可靠。

#### 参考文献

- [1] 赵广达. 环境监测分析仪器的发展及展望[J]. 分析仪器. 2001, 2, 11-14.
- [2] 中国光学学会光谱专业委员会. 分析样品的预处理[M]. 北京: 1985, 570.
- [3] 北京医学院等. 中草药成分化学[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1985, 14-26.
- [4] 黄翠玲, 徐文菁, 赵国栋等. 北京市大气颗粒中多环芳烃的组成[J]. 2001, 22(4): 16-20.
- [5] 张玉奎, 张维冰, 邹汉法. 分析化学手册(液相色谱分析)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000, 239-246.
- [6] 北京医学院. 中草药成分化学[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1985.
- [7] 黄业茹, 狄一安, 施均慧等. 北京、东京、筑波大气中有机污染物组成研究[J]. 环境科学研究, 2001, 14(1), 4-8.

作者简介: 韩豫萍(1966~)女, 云南昆明人, 讲师, 在云南省化工职工中专学校执教。

(收稿日期: 2002-07-08)