

监测分析

加压煤气化工艺排放废水中多环芳烃的分析

金祖亮 董淑萍 李玉琴 徐晓白

(中国科学院环境化学研究所)

鲁奇加压气化已列为实现我国大中城市煤气化的主要工艺之一。但是鲁奇加压煤气化工艺在原料煤气化过程中产生大量废水,对这类废水的气相色谱-质谱联用定性分析表明:废水样品中主要污染物为各种取代的苯酚类、有机酸类、含氮化合物和少量的多环芳烃类化合物。其中多环芳烃类化合物是被广泛研究的环境污染物、不少成分具有致癌活性。因此分析测定加压煤气化工艺排放废水和附近大气中的多环芳烃含量是评价加压煤气化工艺环境影响的必要内容,为该工艺过程本身和污染控制的决策提供必要的科学依据。

分析煤气化工艺排放废水中的少量多环芳烃化合物的主要困难是排除水样中的高含量酚类化合物的干扰,用高选择性和高灵敏度的检测手段测定样品中的多环芳烃。实验中采用调节水样 pH 值,控制样品在强碱性条件下 ($\text{pH} \geq 11$) 用有机溶剂萃取多环芳烃,将萃取物进一步用硅胶柱层析预分离,排除酚类化合物的干扰,最后用反相柱高效液相色谱-紫外-荧光检测器测定。对于有机溶剂萃取剂的选择,硅胶柱层析预分离和高效液相色谱的检测条件进行了研究,在合适的条件下,测定了各种废水样品中的多环芳烃含量。

实 验 部 分

1. 试剂和仪器

所用试剂均为分析纯,使用前经全玻璃

系统重蒸馏。多环芳烃标样均为美国 Aldrich 公司产品,使用前未经处理。

仪器为日本岛津 LC-3 A 高效液相色谱仪,配备有 UVD-2 紫外检测器和 RF-510 荧光检测器。Zorbax ODS (4.6 mm×25cm) 分析柱,柱温 40℃,流动相为甲醇-水溶液,流速 1 ml/min。硅胶预分离柱为美国 Waters 公司产品。

2. 样品前处理

取除去悬浮物的水样 100ml,用 6mol 的 NaOH 水溶液调节水样至 $\text{pH} \geq 11$,用每次 30 ml 有机溶剂萃取三次,合并萃取液,经无水硫酸钠干燥。在 K-D 浓缩器中浓缩接近干涸,然后将萃取物在硅胶柱中进行预分离。用有机溶剂淋洗,收集含有多环芳烃的级分,在氮气下吹干,用甲醇溶解定容,进行高效液相色谱分离分析。

结 果 和 讨 论

1. 水样的预处理

经 GC-MS 定性分析结果表明,煤气化废水样品中含有大量的酚类化合物 (>2000 ppm),给分析废水样品中含量较少的多环芳烃化合物带来了较大的困难。用吸附树脂是一种有效的富集水中低含量多环芳烃的手段,但由于大量酚类的存在不能直接用树脂富集来完成。我们采用了首先调节水样到碱性条件下用有机溶剂萃取,使样品中的酚类成为酚钠,溶于水相,而多环芳烃进入有机溶剂相。然后将萃取物进一步在硅胶柱中与少

量的酚类化合物分离。实验中几种常用的有机溶剂有正己烷、环己烷、二氯甲烷、苯和甲苯等，测定它们对实际水样中多环芳烃的提取效果。结果表明，苯的萃取效果最好，环己烷次之。在测定实际水样过程中，均采用苯作为萃取剂。

2. 柱色谱预分离

虽然在有机溶剂萃取过程中保持水样为碱性条件 ($\text{pH} \geq 11$)，但是水样中酚类含量过高，往往在有机萃取相中仍旧含有一定量的酚类化合物。这部分酚类也会干扰用紫外检测的高效液相色谱来测定多环芳烃，因此有必要进一步用硅胶柱层析来进行预分离。酚类化合物与硅胶有较强的亲和力，用非极性溶剂淋洗萃取物时能保留在硅胶柱上，而多环芳烃类能从柱中流出。实验中用苯酚、对甲酚和 3,5-二甲酚作为酚类的典型化合物，而用萘 (NA)、蒽 (AN)、芘 (PY) 和苯并 (a) 芘 (BaP) 作为多环芳烃的典型化合物，在硅胶柱上进行了分离实验。把上述典型化合物的混合物 (酚类 $10 \mu\text{g}$ 、多环芳烃 200 ng) 置于预分离柱顶端，用正己烷淋洗，以每份 1 ml 接受在试管中，进行色谱分析。实验表明， 10 ml 正己烷淋洗物中未发现酚类化合物流出，而全部多环芳烃化合物能被 8 ml 正己烷从硅胶柱中淋洗出来。

3. 多环芳烃的 HPLC

为了获得较好的分离效果和提高了检测灵敏度，采用了溶剂梯度淋洗程序：开始用 87% 的甲醇-水淋洗 7 min ，然后以 $5\% / \text{min}$ 的速度增加甲醇的比率到 100% ，再保持 20 min ，在这种流动相程序下 14 种多环芳烃化合物得到比较满意的分离。由于 2—4 环的芳烃化合物在荧光检测器中响应较小，而在紫外 (254 nm) 检测器中响应大，因此采用了紫外和荧光检测器串联的方式^[1]，样品色谱的前段采用紫外，后段采用荧光检测，使各种多环芳烃化合物都有较大的响应值。图 1 是多环芳烃标样分离的色谱图，各类多环芳烃

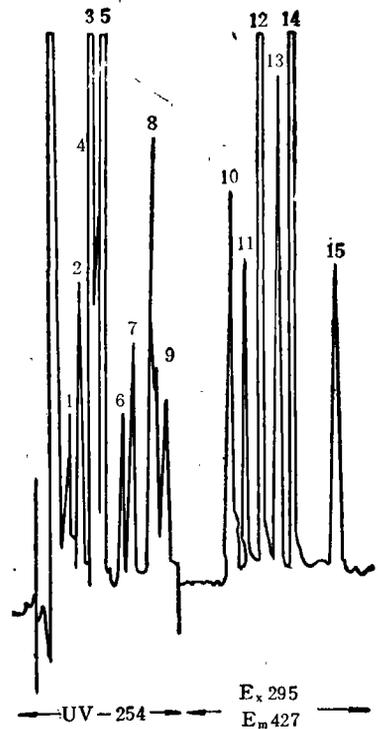


图 1 多环芳烃标样色谱图

1. 萘 (NA) 2. 联苯 (BP) 3. 芴 (Fl) 4. 菲 (Ph)
5. 蒽 (An) 6. 荧蒽 (FA) 7. 芘 (Py) 8. 苯并芘 (BFL)
9. 苯并 a 蒽-蒽 (BaA-Chr) 10. 苯并 (k) 荧蒽-苯并 (e) 芘 [B(k)F-B(e)P]
11. 苯并 (a) 芘 (BaP) 12. 二苯并 (ah) 蒽 (DBahA) 13. 苯并 (ghi) 芘 (Bgh:p)
14. 3-甲基胆蒽 (3-MA) 15. 晕苯 (Cor)

的检测限为 $5-160 \text{ pg}^{[2]}$ 。

4. 样品的 HPLC

根据上述步骤，对不同样品进行了分析。一些煤气化废水样品的色谱图如图 2 所示。结果列于表 1。从表中所列数据可见，常压煤气化工艺的废水中含有较高的多环芳烃浓度，尤其是具有代表性的苯并 (a) 芘含量为 $31 \mu\text{g}/\text{l}$ ，比其它废水样品的含量都要高出很多。值得注意的是经不同工艺处理过的废水样品 A、B、C 中的多环芳烃含量，均比原来废水样品 I 号有不同程度的减少，尤其是经湿式氧化处理后的 A 号样品，各种多环芳烃的含量都有显著减少。

5. 回收率

表 1 煤气化废水中多环芳烃含量 ($\mu\text{g/l}$)

	I	II	III	IV	V	A	B	C
联苯 Bp	12.5	49	0.36	3.7	110	—	0.91	—
芘 Fl	40	—	0.15	0.17	45	23	0.31	11.2
菲 Ph	94	4.8	4.0	5.2	162	27	8.0	19
蒽 An	17	1.1	1.0	—	288	6.2	0.38	—
荧蒽 FA	21	3.9	1.7	7.2	92	2.6	—	6.1
芘 Py	37	17	3.9	22	206	3.9	—	29
苯并芘 BFl	3.4	5.2	0.38	0.90	40	—	0.11	1.1
苯并(a)蒽-蒽 BaA-Ch	0.38	—	0.64	—	192	—	0.82	0.74
苯并k荧蒽-苯(e)芘 BkF-Bep	0.33	0.09	0.36	—	10	0.01	0.12	0.26
苯并(a)芘 Bap	0.44	0.17	0.42	0.06	31	0.04	0.36	0.3
二苯并(ah)蒽 DB(ah)A	1.9	0.68	0.66	0.24	0.40	0.04	0.56	0.40
苯并(ghi)芘 B(ghi)p	1.6	1.0	1.1	—	29	0.02	0.84	0.48
3-甲基胆蒽 3-MA	—	—	0.05	—	—	—	0.17	0.11
晕苯 Cor	—	—	—	—	8.8	—	—	—

注: I, II, III 和 IV 样品取自加压煤气化炉废水, V 号样品取自常压煤气化炉废水, A 样为湿式氧化处理后的废水, B 和 C 为脱酚蒸氨处理后的废水。

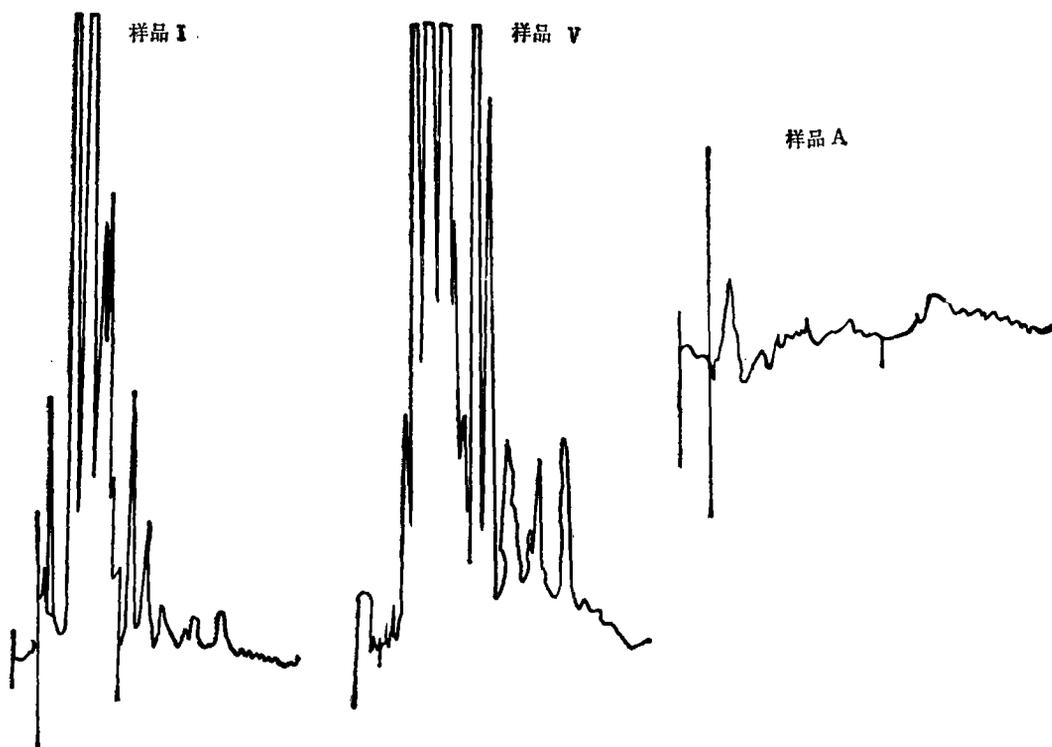


图 2 一些煤气化废水样品的 HPLC 色谱图
(色谱条件与图 1 相同)

为了观察实验的可靠程度,进行了样品添加回收率实验。将一定量的标样化合物加

入到实际水样中,然后按相同操作步骤测定多环芳烃的成分,添加标样的测定浓度与水

表 2 一些多环芳烃标样的添加回收率

化 合 物	添加量 (μg)	样品浓度 ($\mu\text{g}/\text{l}$)	回收率
BP	0.8	0.20	56 \pm 5
FA	0.77	0.29	88.4 \pm 2
Py	0.35	3.4	106 \pm 5
BaA	0.30	0.5	78 \pm 6
BkF	0.01	0.3	89.5 \pm 10
Bap	0.20	0.33	76 \pm 4

样测定值之差与样品添加值的比值为样品添

加回收率。一些具有代表性的标样回收率数据列于表 2。由表中数据可见，低环化合物如联苯的回收率较低，可能在浓缩过程中有损失，而环数较多的化合物其回收率就高一些。

参 考 文 献

- [1] 姚渭溪, 环境科学, 7(3), 77(1986).
 [2] 姚渭溪等, 环境化学, 2(2), 22(1983).

应用反相高效液体色谱分析水中多环芳烃

戴树桂 黄国兰 何平人

(南开大学环境科学系)

许多多环芳烃(PAHs)及其衍生物具有致癌性。由于它们在结构和物理、化学性质上相似,并以痕量水平存在于环境中,分析起来十分困难。至今已有不少分析技术被采用^[1],最有效的分析手段是色谱法,其中反相高效液体色谱法(reversed-phase HPLC)最有前途,应用广泛^[2-3]。

应用反相高效液体色谱法分析 PAHs, 外国报道多用荧光检测器。由于紫外检测器是高效液体色谱仪的常备检测器,便于推广。若紫外检测器的波长是可变的,则可用 PAHs 的特征吸收进行测定,以达到最大灵敏度和消除干扰的效果。

本文采用微粒键合相及可变波长紫外检测器分析了 10 种 PAHs 和苯的标准混合物,同时测定了煤气制造过程循环水中某些 PAHs 的含量。

实 验 部 分

1. 仪器

色谱仪 日本岛津 LC-4A 型

检测器 可变波长微型紫外检测器

色谱柱 (1)进口柱——0.46 cm \times 25 cm 不锈钢柱, μ BONDAPAK-C₁₈ (10 μm) 为填料。(2)国产柱——0.46 cm \times 25 cm 不锈钢柱,填料为 YWG-C₁₈(10 μm), 湿法填装。

2. 试剂与标样

PAHs 标样是从美国进口,其余均为分析纯试剂;有机溶剂使用前重蒸;三次蒸馏水。称取一定量标样溶解在二氯甲烷中,用无水甲醇稀释为标准试样。

3. 试样的制备

取循环水 2000 ml, 用 30 ml 苯萃取, 合并苯层, 浓缩至 1.0 ml。用薄层层析法净化, 后用 7 ml 二氯甲烷超声萃取, 将萃取液浓缩至 1.0 ml, 待测定。

结 果 与 讨 论

1. 重现性

用两种柱对标准试样作梯度分离, 重现性很好。用进口柱在一个月內重测定保留时间的相对标准偏差 < 1.5%; 用国产柱在一