

黄河兰州断面半挥发性有机污染物 分布特征研究^①

高莉¹, 赵开楼¹, 田义静²

(1 河南工业大学化学工业职业学院, 河南郑州 450042)

(2 河南工业大学图书馆, 河南郑州 450042)

摘要:用固相萃取和液液萃取的方法对黄河兰州断面的水样品进行预处理, 再进行气相色谱/质谱联用分析测定, 对饮用水源水中的半挥发性有机物进行了测定, 并对结果进行了讨论。

关键词:半挥发性; 黄河; 固相萃取; 液液萃取; 气相色谱/质谱联用

中图分类号:X522

文献标识码:A

近年来, 突发性环境事件严重威胁着我国饮用水源的安全, 这其中有 60% 是有机物污染所致。半挥发性有机物(SVOC)作为有机物中的一类^[1-2]很容易在生物体内累积起来, 并通过各种途径影响人类健康和动植物的正常生长, 干扰或破坏生态平衡, 因此被很多国家列入优先控制的污染物名单^[3]。本文通过对黄河沿岸重点城市饮用水源地有机污染物的调查, 采用固相萃取/液液萃取—气相色谱/质谱方法(参考美国 EPA 525 方法), 对美国 CLP 方法中规定的 53 种目标化合物的半挥发特性进行分析。

1 实验部分

1.1 试剂及设备

空白试剂水; 二氯甲烷、乙酸乙酯等溶剂(农药级); 浓盐酸(GR); 无水硫酸钠; 抗坏血酸; 硫代硫酸钠。气相色谱质谱联用仪; 色谱柱为 HP5-MS 石英弹性毛细管柱, DB-5ms 毛细管柱。

1.2 固相萃取法(SPE)

每 1L 自然沉清的水样加入 5 mL 甲醇, 再加入 5% (g/g) 氯化钠, 振荡混合均匀。用 5 mL 的乙酸乙酯和 5 mL 的二氯甲烷溶剂淋洗固相萃取小柱并加样, 用空气或氮气干吹固相小柱 10 min。然后用 5 mL 乙酸乙酯淋洗样品容器内壁, 并经过固相小柱流入收集管, 再用 5 mL 二氯甲烷淋洗固相小柱并流入收集管。最后进行净化, 4℃ 冷藏保存。

① 收稿日期: 2007-12-20

第一作者简介: 高莉(1980~)女, 河南省商丘市人, 硕士研究生。

1.3 液液萃取法(LLE)

调节自然澄清水样的 pH 小于 2,再加入 5% (g/g)氯化钠,振荡混合均匀。用二氯甲烷进行液液萃取,转移有机相(必要时应破乳)。干燥、洗涤、减压蒸馏,转移浓缩液至氮吹浓缩管。氮吹过程结束后,4℃冷藏保存。

1.4 GC-MS 条件

色谱柱为 HP5-MS 石英弹性毛细管柱(30mx 0.32mmx 0.25μm);载气 He,流量 30 cm/s;进样口温度:270℃;色谱柱初始温度 40℃(保持 4 min),以 8℃/min 上升至 320℃(保持 5 min);不分流进样。

2 结果与讨论

本次调查对不同的样品前处理方法进行了对比,分别采用 C₁₈、C₈小柱固相萃取和液液萃取三种前处理方法进行了实验,以兰州断面为例,三种前处理方法的实验结果如下(表 1):

表 1 不同前处理方法测试结果对比
Table 1 Contrast of test results by different pretreatment methods

化合物 Compounds	06 年 8 月份			06 年 11 月份			07 年 3 月份		
	C ₁₈	C ₈	LLE	C ₁₈	C ₈	LLE	C ₁₈	C ₈	LLE
N-亚硝基二甲胺	NF	NF	NF	0.090	0.234	0.192	NF	5.588	NF
苯酚	1.360	0.753	0.029	0.014	NF	0.021	0.049	NF	NF
双(2-氯乙基)醚	NF	NF	NF	0.003	0.015	0.009	0.010	0.031	NF
2-氯苯酚	NF	NF	NF	0.015	NF	0.017	NF	NF	NF
1,2-二氯苯	NF	NF	NF	0.001	NF	0.002	0.004	NF	0.020
1,3-二氯苯	NF	NF	NF	0.067	0.837	NF	0.668	0.551	NF
1,4-二氯苯	0.001	0.003	NF	NF	NF	0.002	0.010	0.012	0.005
双(2-氯异丙基)醚	NF	NF	NF	0.008	0.031	0.017	NF	NF	NF
N-亚硝基二正丙胺	NF	NF	NF	0.049	0.093	NF	NF	NF	NF
六氯乙烷	0.029	NF	NF	0.010	NF	NF	0.009	0.024	NF
硝基苯	NF	NF	NF	0.005	0.010	0.007	NF	NF	NF
异佛尔酮	NF	NF	NF	0.015	0.019	NF	NF	NF	0.012
2-硝基苯酚	0.294	1.934	0.078	0.011	0.046	0.029	NF	NF	NF
2,4-二甲基苯酚	NF	NF	NF	0.006	NF	0.051	0.035	0.054	NF
双(2-氯乙氧基)甲烷	0.024	0.016	NF	NF	NF	NF	0.043	NF	0.027
2,4-二氯苯酚	0.086	NF	NF	0.015	NF	NF	0.028	NF	0.029
1,2,4-三氯苯	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF
萘	NF	NF	NF	0.171	0.337	0.026	NF	NF	NF
六氯丁二烯	0.010	0.003	NF	0.012	NF	NF	NF	NF	NF
4-氯-3-甲基苯酚	NF	NF	NF	0.025	NF	0.030	NF	NF	0.060
六氯环戊二烯	NF	NF	NF	0.028	NF	0.057	NF	NF	NF
2,4,6-三氯苯酚	0.065	0.009	0.048	0.051	0.089	0.058	0.060	NF	NF
2-氯萘	NF	NF	NF	NF	NF	NF	0.010	NF	NF
邻苯二甲酸二甲酯	0.063	NF	NF	0.015	NF	NF	NF	NF	NF
萘烯	NF	NF	NF	0.029	0.045	0.034	NF	NF	NF
二氯萘	NF	NF	NF	0.015	0.008	0.022	NF	NF	NF
4-硝基苯酚	NF	NF	NF	0.162	0.142	0.058	NF	0.802	0.046
2,4-二硝基甲苯	NF	NF	NF	0.074	0.118	0.036	NF	NF	NF

续表 1

化合物 Compounds	06 年 8 月份			06 年 11 月份			07 年 3 月份		
	C ₁₈	C ₈	LLE	C ₁₈	C ₈	LLE	C ₁₈	C ₈	LLE
邻苯二甲酸二乙酯	NF	NF	NF	0.045	0.275	0.047	NF	NF	NF
芴	NF	NF	NF	0.033	0.032	0.008	0.159	0.206	0.010
4-氯二苯基醚	0.017	0.040	0.003	NF	0.011	NF	0.008	NF	NF
2-甲基-4,6-二硝基苯酚	0.303	NF	0.300	0.026	NF	NF	0.139	NF	NF
偶氮苯	NF	NF	NF	0.007	0.027	0.017	0.010	NF	NF
4-溴二苯基醚	0.023	0.042	0.006	0.011	NF	NF	0.023	NF	0.011
六氯苯	0.029	NF	NF	NF	NF	NF	0.015	0.043	NF
五氯苯酚	0.320	NF	0.195	0.575	NF	NF	0.425	NF	NF
菲	NF	NF	NF	0.033	0.011	0.040	0.149	0.035	0.012
蒽	NF	NF	NF	0.021	0.036	NF	0.045	0.036	NF
咔唑	NF	NF	NF	0.020	0.022	0.029	NF	NF	NF
邻苯二甲酸二正丁酯	NF	NF	NF	0.511	1.671	2.431	NF	NF	NF
荧蒽	NF	NF	NF	0.020	0.018	0.035	NF	NF	NF
芘	NF	NF	NF	0.008	0.019	0.032	0.030	0.015	NF
丁基苄基邻苯二甲酸酯	0.244	NF	NF	0.089	0.348	0.124	NF	0.337	0.077
屈	NF	NF	NF	0.010	0.028	0.032	NF	NF	NF
苯并(a)蒽	0.169	0.066	0.015	0.010	0.031	0.011	NF	NF	0.011
双(2-乙己基)邻苯二甲酸酯	26.090	25.592	1.115	0.087	1.000	0.049	NF	0.287	0.058
邻苯二甲酸二正辛酯	2.294	1.726	NF	0.008	NF	0.008	NF	NF	0.013
苯并(b)荧蒽	0.078	0.009	NF	NF	0.035	0.023	0.023	0.069	0.047
苯并(k)荧蒽	0.067	0.003	0.015	0.013	NF	NF	0.016	NF	0.016
苯并(a)芘	0.071	0.040	0.024	0.018	0.063	0.042	NF	NF	NF
茚并(1,2,3-cd)芘	0.073	0.035	0.052	0.024	0.071	0.047	NF	NF	0.047
二苯并(a,h)蒽	0.044	NF	0.041	NF	NF	NF	NF	0.114	NF
苯并[ghi]芘	0.098	0.029	0.028	0.022	0.040	NF	0.027	NF	0.027

注: NF 为未检出

由测试结果可知:采用 C₁₈小柱固相萃取法进行样品前处理时,所得到的各物质的测定结果普遍高于采用其它两种前处理方法所得的结果,所测定物质的检出率也明显高于其它两种前处理方法,而且检出的物质也多于采用其它两种前处理方法。三种前处理方法应用于黄河水的测试效果为 C₁₈固相萃取优于 C₈固相萃取, C₈固相萃取优于液液萃取。根据实验可知,采用 C₁₈小柱固相萃取的前处理方法较其它两种前处理方法,更适合于黄河水样的半挥发性有机物的测定。

根据中华人民共和国国家标准《地表水环境质量标准》GB3838-2002 中所列的集中式生活饮用水地表水源地特定项目标准限值对本次调查的实验结果进行了评价^[4]。在 GB3838-2002 中所列的标准限值中,只有双(2-乙己基)邻苯二甲酸酯超标,尤以夏季超标严重。对于 GB3838-2002 中所列的其它有机物标准限值来说,本次调查结果均未超标。此外,GB3838-2002 标准中未作规定的项目,暂时未作评价。

参考文献

[1] 谭培功,于彦彬,蒋海威,等. 大气中半挥发性有机物的测定与来源分析[J]. 中国环境监测,2004,20(1):17-20.
[2] 张震,王岚云,梅鹏蔚,等. 天津滨海新区集中式饮用水源地半挥发性有机物污染调查研究[J]. 天津科技,2007(3):

18-21.

[3] 黄梅芳. 福州市饮用水源地有机物污染分析及其对策[J]. 化学工程与装备, 2006(4): 50-53.

[4] 中华人民共和国国家标准《地表水环境质量标准》GB3838 - 2002, 2002

Study on distribution characteristics of semi-volatile organic pollutants on Lanzhou section of Yellow River

GAO Li¹, ZHAO Kai-lou¹, TIAN Yi-jing²

(1 Vocational College of Chemical Industry, Henan University of Technology, Zhengzhou, 450042, China)

(2 Library of Henan University of Technology, Zhengzhou, 450042, China)

Abstract

The water samples collected from Lanzhou section of Yellow River are processed pretreatment by solid phase extraction(SPE) and liquid-liquid extraction (LLE), and then the semi-volatile organic pollutants in the drink water source are analyzed and measured by gas-chromatograph-mass-spectrometer(GC-MS), the result of analysis and measurement is also discussed.

Key words: semi-volatile; Yellow River; SPE (solid phase extraction); LLE (liquid-liquid extraction); GC-MS (gas-chromatograph-mass-spectrometer)