

紫外检测器-荧光检测器串联的 HPLC 法 测定火力发电厂环境中的多环芳烃

闫小华¹, 张毕奎¹, 李焕德¹, 马鸿宪²

(1. 湖南省毒物咨询中心, 湖南 长沙 410011; 2. 湖南省电力试验研究所, 湖南 长沙 410011)

摘要 建立了一种紫外检测器(UVD)与荧光检测器(FLD)串联的 HPLC 法, 检测了火力发电厂环境中的多环芳烃(PAH)化合物。在所选择的色谱条件下 12 个 PAH 可得到完全分离, 其中萘等 8 个 PAH 用 UVD 检测, 苯并(a)芘等 4 个 PAH 用 FLD 检测。应用该方法对湖南省内几家火力发电厂的废水、烟道气、粉煤灰中的 12 个 PAH 进行了实测, 效果良好。

关键词 高效液相色谱法; 双检测器; 多环芳烃; 环境监测

中图分类号: O658; O657.7; X830.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-871X(2000)05-0432-04

1 前言

部分多环芳烃(PAH)化合物具有致癌、致畸和致突变毒性^[1]。对于这些化合物的监测分析屡有报道^[1-3]。在 70 年代末已有人采用高效液相色谱-荧光检测器(HPLC-FLD)和高效液相色谱-紫外检测器-荧光检测器(HPLC-UVD-FLD)分别测定饮用水和城市飘尘中的 PAH。80 年代中期, 夏立钧等^[4]采用 HPLC 柱切换和 UVD-FLD 串联检测方法, 测定了水环境中的 PAH。随着 HPLC 技术的日趋完善, HPLC-FLD 成为 PAH 的例行分析方法^[5]。我们研究建立的 UVD 和 FLD 双检测器串联并结合程序变换流动相流量的 HPLC 方法, 能同时对 12 个 PAH 进行有效的分离和定量分析。用该方法对火力发电厂燃煤过程中其周围环境(废水、烟道气、粉煤灰)中的痕量 PAH 进行了有效监控。

2 实验部分

2.1 仪器

日本岛津 LC-6A 高效液相色谱仪, SPD-6AV 紫外检测器, RF-535 荧光检测器, CTO-6A 柱恒温箱, CR4A 双通道数据处理系统。烟尘测试仪(YC-1, 武汉分析仪器厂), 采样泵(KB-120, 青岛崂山电子仪器实验所), 多功能微量样品处理仪(CNM-MST-1, 长沙中讯电子工程研究所), Xiboshi-硅胶净化富集柱, Xiboshi-C₁₈富集柱(天津富集色谱技术发展公司), 超细

玻璃纤维无胶滤筒(山东武城消声器材厂)。

2.2 试剂

PAH 标准样品 萘、联苯、芴、菲、蒽、荧蒽、2-甲基蒽、蒾、2-苯基蒽、苯并(b)荧蒽、苯并(k)荧蒽和苯并(a)芘由国家标准物质研究中心和中国环境监测总站提供。

溶剂 苯(优级纯)、四氢呋喃(分析纯)、甲醇和乙腈(色谱纯)、无水硫酸钠(分析纯)、三蒸水。

2.3 色谱条件

CLC-ODS 分析柱(150 mm × 6.0 mm i. d.), 流动相为乙腈-水溶液(体积比为 85:15), 流速采用时间梯度为 0.01 min ~ 10 min, 1 mL/min; 10.01 min ~ 22 min, 1.5 mL/min; 22 min 后回至 1 mL/min。紫外检测波长 250 nm, 灵敏度 0.005 AUFS, 荧光检测波长 λ_{ex} 295 nm, λ_{em} 427 nm, 灵敏度设置为高档, 量程 32, 柱温 30 °C, 进样体积 20 μ L。两个检测器采用串联方式, 测得 PAH 混合标样的 HPLC 谱图见图 1。各谱峰的保留时间和标样的质量浓度见表 1。

2.4 流动相的选择

分别使用甲醇-水及乙腈-水溶液为流动相, 以 PAH 的分离度及最短的分析时间作为考察指标, 确定流动相中甲醇或乙腈的体积分数为 70% ~ 90%。

2.5 样品采集与富集

废水样 样品 2 L ~ 4 L 流经 Xiboshi C₁₈富集柱, 流速约 10 mL/min, 然后用 4 mL ~ 8 mL 四氢呋喃

表 1 12 个 PAH 的保留时间、标样质量浓度和最小检测限

Table 1 Retention time, standard sample mass concentration and minimum detectable mass concentration of 12 PAHs

峰号 Peak No.	PAH	简写 Abbre- -viation	<i>t</i> /min	ρ /mg·L ⁻¹	最小检测限* Min. det. limit* ρ /mg·L ⁻¹
1	萘 Naphthalene	NA	5.23	3.200	0.10
2	联苯 Biphenyl	BP	5.86	0.960	0.05
3	芴 Fluorene	FL	6.55	1.230	0.05
4	菲 Phenanthrene	PH	7.17	0.640	0.02
5	蒽 Anthracene	AN	7.60	0.320	0.01
6	荧蒽 Fluoranthene	FA	8.67	5.160	0.10
7	2-甲基蒽 2-Methyl-anthracene	2-MA	9.59	0.344	0.01
8	蒽 Chrysene	CH	10.91	0.960	0.03
9	2-苯基蒽 Benzanthracene	2-PA	12.85	0.407	0.01
10	苯并[<i>b</i>]荧蒽 Benzfluoranthene[<i>b</i>]	B[<i>b</i>]F	13.29	0.200	0.002
11	苯并[<i>k</i>]荧蒽 Benzfluoranthene[<i>k</i>]	B[<i>k</i>]F	13.66	0.083	0.005
12	苯并[<i>a</i>]芘 Benzopyrene	B[<i>a</i>]P	14.80	0.320	0.01

* 指用 0.1 mL 苯定容后的质量浓度(mass concentration in 0.1 mL benzene)

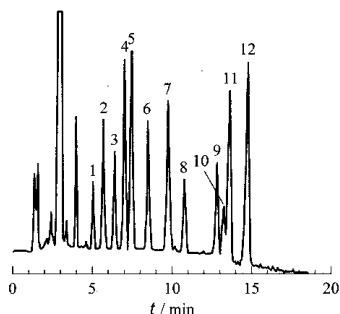


图 1 12 个 PAH 的混合标样的色谱图

Fig.1 Chromatogram of 12 PAH standards

各峰号及名称与表 1 相同。

Peak No. and names same as in Table 1.

对富集柱进行洗脱,收集洗脱液,经无水硫酸钠脱水后通过硅胶柱净化。硫酸钠残渣用适量四氢呋喃清洗,清洗液与洗脱液合并后置于多功能微量样品处理仪中,在 50℃~60℃ 的温度下,常压通入氮气,浓缩样品至溶剂挥发尽,用 0.1 mL 苯定容待测。

烟道气样:将超细玻璃纤维无胶滤筒置于选定的采样点,使烟道气以 20 L/min 的流速通过 15 min~60 min,收集捕获烟道中的颗粒物、冷凝液和吸附剂样品。采样后将滤筒剪成细条,置于 100 mL 锥形瓶中,加入 30 mL 苯,超声提取 6 min~8 min,倒出提取液,再超声提取一次,合并提取液。冷凝液用苯萃取后和吸附剂合并,再用苯超声提取两次,提取液通

过无水硫酸钠干燥。其后步骤与废水处理相同。

粉煤灰样:采集静电除尘器灰斗中的灰样或湿式除尘器灰沟里的灰样,干燥后过 80 目筛,取细粉 20 g~50 g,置于 200 mL 锥形瓶内,加 50 mL~70 mL 苯,超声提取 6 min~8 min,提取两次,合并提取液。其后步骤与烟道气样处理相同。

煤样:抽取入炉煤适量,烘干后过 80 目筛,取细粉 5 g~8 g。其后步骤与粉煤灰样处理相同。

3 结果与讨论

3.1 标准曲线及相关系数

12 个 PAH 的标准曲线线性范围均为 0 μg/L~20 μg/L,以峰面积为纵坐标、实际进样量为横坐标进行线性回归,其线性关系良好, $r > 0.99$ 。

3.2 回收率、精密度和检测限

3.2.1 烟道气中 PAH 的回收率和精密度 在没有采样的玻璃纤维滤筒上,滴加一定量的 PAH 标准溶液后放入干燥器中,避光静置过夜,然后经过提取、浓缩和进样,平行测定 3 次,根据每日校正因子计算 PAH 的平均回收率及精密度,结果见表 2。

3.2.2 水样中 PAH 的回收率和精密度 将一定量的 PAH 标准溶液加至三蒸水中,流经 Xiboshi-C₁₈ 富集柱,经洗脱、浓缩,再进行 HPLC 分析,平行测定 3 次,得出 PAH 的平均回收率及精密度见表 2。

3.2.3 粉煤灰中 PAH 的平均回收率和精密度 按“3.2.1”项处理后平行测定 3 次,结果见表 2。

表 2 不同介质中 PAH 的平均回收率和精密度 (n = 3)

Table 2 Average recovery and precision of PAHs in different media (n = 3)

PAH	水 Water		粉煤灰 Flyash		烟道气 Flue gas	
	回收率 Recovery	RSD	回收率 Recovery	RSD	回收率 Recovery	RSD
NA	98.5 ± 1.59	1.6	90.2 ± 6.5	7.2	90.4 ± 4.1	4.5
BP	87.8 ± 4.8	5.5	91.7 ± 5.7	6.2	102.5 ± 6.9	6.7
FL	89.7 ± 5.5	6.1	88.3 ± 6.7	7.6	98.8 ± 5.7	5.8
PH	97.3 ± 4.4	4.5	94.8 ± 5.8	6.1	91.2 ± 6.3	6.9
AN	91.5 ± 6.0	6.6	89.2 ± 5.7	6.4	94.7 ± 6.6	7.0
FA	92.2 ± 5.4	5.9	90.6 ± 5.0	5.5	90.4 ± 4.0	4.4
2-MA	93.3 ± 4.9	5.3	88.7 ± 5.5	6.2	90.5 ± 5.1	5.6
CH	90.7 ± 4.9	5.4	89.5 ± 4.4	3.8	92.2 ± 3.7	4.0
2-PA	86.5 ± 6.1	7.1	81.4 ± 6.6	8.1	78.6 ± 6.0	7.6
B(b)F	97.1 ± 5.9	6.1	93.5 ± 5.8	6.2	92.0 ± 9.4	10.2
B(k)F	91.7 ± 5.7	6.2	90.2 ± 6.6	7.3	89.5 ± 6.4	7.2
B(a)P	93.1 ± 6.1	6.6	97.6 ± 6.3	6.5	93.8 ± 6.7	7.1

3.2.4 检测限 根据 S/N > 2 时的被检测量可知, 各 PAH 的检测限大小与所选择的检测器的性能及检测条件有关。本方法 PAH 的最小检测限见表 1。

3.3 流动相的确定

采用体积分数为 70% ~ 90% 的甲醇水溶液为流动相分离 PAH, 结果发现菲和蒽, 2-苯基蒽和苯并 [b] 蒽难以达到理想的分离效果, 改用体积分数为 70% ~ 90% 的乙腈水溶液进行预试, 在考虑分离效果的同时, 以分析时间最短为目标, 最终选择体积分数为 85% 的乙腈水溶液为流动相。流速采用梯度方式, 既能使保留较弱的组分在低流速下有效的分离, 又能使保留强的组分在高流速下尽快洗脱。

3.4 紫外检测器与荧光检测器的串联应用

虽然 PAH 在紫外检测器上均有响应, 但响应值大小不同, 二环和三环的 PAH 在紫外区响应较强, 四环以上的 PAH 则响应较弱。而后者具有很强的荧光, 经用同浓度的混合标准溶液进样, 其在荧光区的检测灵敏度是紫外区的 10 倍 ~ 20 倍, 所以采用荧光检测器检测四环以上的 PAH。为了保证一次进样就能对痕量的 PAH 进行测定, 将紫外检测器和荧光检测器串联, 并将信号同时分别送入 C-R4A 的 CH1 和 CH2 通道, 对紫外和荧光信号同时进行监测。实验结果表明, UVD-FLD 串联检测器具有更高的灵敏度和更好的选择性。

3.5 试样测定

测定了 3 个火力发电厂的废水、烟道气及粉煤灰实际样品中的 PAH。表 3 是 A 电厂的测定结果, 图 2 ~ 4 为实际样品的 HPLC 典型谱图。

表 3 A 电厂不同介质中各 PAH 组分的测定结果*

Table 3 Measurement of PAHs in different media from electric power plant A*

PAH	废水 Waste water (μg/L)	粉煤灰 Flyash (μg/kg)	烟道气 Flue gas (μg/m ³)
NA	10.720	34.1	1.288
BP	1.580	6.50	0.738
FL	ND	19.84	11.586
PH	0.278	9.25	10.863
AN	0.122	1.30	0.410
FA	0.244	16.50	1.904
2-MA	0.500	1.25	0.115
CH	1.933	3.20	0.819
2-PA	0.307	ND	0.330
B(b)F	ND	0.17	ND
B(k)F	ND	ND	ND
B(a)P	0.001	0.66	0.071

* ND 表示未检出 (ND: none detection)

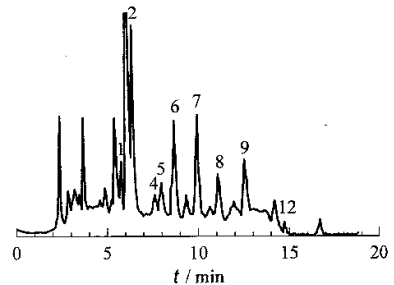


图 2 A 电厂废水中 PAH 的色谱图

Fig.2 Chromatogram of PAHs in waste water from electric power plant A

各峰号及名称与表 1 相同。

Peak No. and names same as in Table 1.

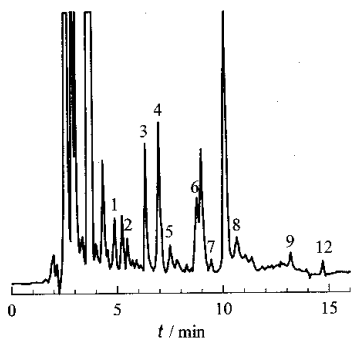


图3 B电厂烟道气中 PAH 的色谱图

Fig.3 Chromatogram of PAHs in flue gas from electric power plant B
各峰号及名称与表1相同。

Peak No. and names same as in Table 1.

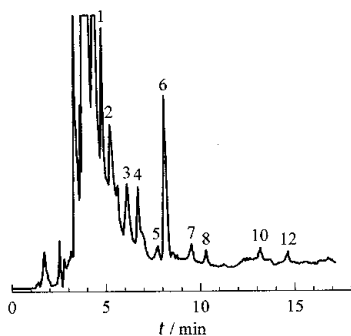


图4 C电厂粉煤灰中 PAH 的色谱图

Fig.4 Chromatogram of PAHs in flyash from electric power plant C
各峰号及名称与表1相同。

Peak No. and names same as in Table 1.

参考文献:

- [1] FENG Ke-liang(冯克亮). Marine Environmental Science (海洋环境科学), 1991, 10(4): 74-76
- [2] Ogan K, Katz E, Porro T J. J Chromatogr Sci, 1978, 16: 517-600

- [3] Dong M, Locke D C, Ferancl E. Anal Chem, 1976, 48: 368-372
- [4] XIA Li-jun, ZHU Mu-yu, TAO Feng-qun, et al(夏立钧, 朱慕钰, 陶凤群, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 1998, 16: 147-150
- [5] Hites R A, Buddle W L. Environ Sci Technol, 1991, 25: 998-1012

HPLC Determination of PAHs from Electric Power Plant by UVD-FLD Connected in Series

YAN Xiao-hua¹, ZHANG Bi-kui¹, LI Huan-de¹, MA Hong-xian²

(1. Center of Poison Consult of Hunan Province, Changsha 410011, China;

2. Electric Power Research Institute of Hunan Province, Changsha 410011, China)

Abstract: An HPLC method of UVD-FLD connected in series was used to detect naphthalene, biphenyl, fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, 2-methyl-anthracene, chrysene, benzanthracene, benzfluoranthene (b), benzfluoranthene (k), benzopyrene PAH compounds in electricity plant environment. A CLC-ODS column (150 mm × 6.0 mm i. d.) with acetonitrile-water (85:15, V/V) as mobile phase and UV detector set at 250 nm and fluorescent detector set at λ_{ex} 295 nm and λ_{em} 427 nm were used. These 12 PAHs can be separated completely by this method. The earlier eluted eight PAHs were detected by UVD and the rest were detected by FLD. The minimum detectable concentrations of the 12 PAHs were 0.002 mg/L ~ 0.1 mg/L. Satisfactory results were obtained in the analysis of PAH compounds in waste water, flue gas and flyash from several electric power plant in Hunan Province.

Key words: high performance liquid chromatography; UV detector-fluorescent detector; polycyclic aromatic hydro-carbon; environmental monitoring