

文章编号 : 0254 - 5357(2008)02 - 0141 - 05

水环境中苯系污染物的分析研究进展

王爽¹, 邓天龙^{1, 2*}

(1. 成都理工大学材料与化学化工学院, 四川 成都 610059 ;

2. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

摘要 : 苯系污染物 (苯、甲苯、乙苯和二甲苯) 是环境中重点优先监测的致癌污染物。文章介绍了近年来国内外在水环境中苯系污染物的分析研究进展, 内容主要包括 : 胶束电动毛细管色谱法 (MECC)、吹扫捕集 - 气相色谱法 (PT - GC)、吹扫捕集 - 气相色谱 - 质谱联用法 (PT - GC - MS)、顶空固相微萃取 (HS - SPME) - 便携式微火焰离子化 (portable GC - μ FID) 等联测分析技术与方法。

关键词 : 水环境 ; 苯系污染物 ; 联测技术 ; 分析方法

中图分类号 : X830.2 ; O625.11 文献标识码 : A

Progresses in Research on Analysis of Benzene Series in Aquatic Environment

WANG Shuang¹, DENG Tian-long^{1, 2*}

(1. College of Materials and Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China ; 2. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China)

Abstract : Benzene species i. e. BTEX including benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes are the major carcinogenic substance and their pollution levels in water system are priority in monitoring. In this paper, the progresses in research on analytical methods for BTEX in natural aquatic environment were reviewed with 31 references. The analytical techniques including micellar electrokinetic capillary chromatography (MECC), purge and trap gas chromatography (PT-GS), purge and trap method in combination with gas chromatography mass spectrometry (PT-GC-MS), portable gas chromatography-microflame ionization detector combined with headspace solid-phase microextraction (HS-SPME-portable μ GC-FID) are presented in details.

Key words : aquatic environment ; benzene series ; coupled technique ; analysis

水作为宝贵的自然资源,是人类赖以生存的必备物质。由于严重的水体污染,可供使用的淡水资源显著减少。苯系物是环境优先检测的一类污染物之一^[1-3],如苯、甲苯、乙苯和二甲苯 (BTEX) 是毒性很强的致癌物^[4-5],有可能导致白血病、淋巴瘤等恶性疾病,其分析监测越来越受到关注。1990

年 Carls 和 Rice 发现在原油水溶性组分中,单环芳烃占 89% 而 BTEX 就占 87.6%。由此可见,注重水环境中 BTEX 的分析监测,尤其是针对海水和沉积物中 BTEX 分析监测具有十分重要的意义。本文重点总结了近年来有关水环境中苯系污染物分析方法的研究进展。

收稿日期 : 2007-12-12 ; 修订日期 : 2008-01-16

基金项目 : 国家自然科学基金项目资助 (40573044) ; 四川省杰出青年基金项目资助 (05ZQ026 - 004)

作者简介 : 王爽 (1978 -), 女, 辽宁锦州人, 分析化学硕士研究生, 主要从事环境污染分析化学研究。

通讯作者 : 邓天龙 (1966 -), 男, 四川仪陇人, 教授, 博士生导师, 主要从事矿产资源综合利用和环境分析化学研究。

E-mail : tldeng@isl.ac.cn.

1 水体污染的主要原因及污染过程

水环境污染主要是指江河、湖泊、水库、地下水、近海水域的水体污染^[6]。水体污染有两类：一类是自然污染，另一类是人为污染，而后者是主要的。自然污染是由于岩石风化、微生物作用等自然因素所造成；人为污染是人类生活和生产活动中产生的废水、污水对水体的污染，包括生活污水、工业废水、农田排水和矿山排水等。此外，废渣和垃圾倾倒在岸水中或岸边，或堆积在土地上，经降雨淋洗流入水体，都能造成污染。

水污染的最基本的过程是污染物进入水体后，发生两个相互关联过程，一是水体污染恶化过程，二是水体污染的自净化过程。水体的苯系物污染属于人为污染，主要是由于燃料罐的泄漏、工业化学污水、制药行业废水及杀虫剂的残留等造成的污染。

2 水环境中苯系污染物样品采集及预处理

水环境中样品的采集、处理和保存直接影响分析测定结果的可靠性。对不同水深河流的水样，其采样规范是不同的（见表1）^[7]。

表1 水体样品的采样与水深的关系
Table 1 Relationship between the water sampling site and the depth

水深/m	采集深度与数量	说明
≤5	1点(距水面0.5m)	水深<1m,在1/2水深处
5~10	2点(距水面0.5m,河底以上0.5m)	河流封冻,在冰下0.5m处
>10	3点(水面下0.5m,1/2水深,河底以上0.5m)	若垂线上水质均匀,可酌情减少采样点数

在美国国家环保局 EPA-245.7 草案法^[8]中规定了天然水样品的预处理方法和保存方法：水样中的一些测定指标需现场测定，如 pH、溶解氧、S²⁻ 等参数，收集的样品贴上标签后尽快运送到实验室，一般在 2~5℃ 的温度下冷藏保存，需延长保存期限，可在 -20℃ 冷冻保存；水样经消解、分离与富集后待测。沉积物采集需参考水体的水位、流速、流量等水文参数^[7]，样品采集后，立即用洁净的铝箔包装并用聚乙烯薄膜密封^[9]，密封好的试样装入密封的塑料筒中迅速运回实验室，冰冻保存。样品处理之前首先在室温下解冻、空气干燥，再研细、过筛，将样品经索氏提取，收集的溶液在浓缩器中浓缩，将浓缩液过柱、淋洗，并将淋洗液在浓缩器中再次浓缩后，定容待测。

3 水环境中苯系污染物的分析方法

色谱分离技术已有 100 多年的历史，自 20 世纪 40 年代以来得到了迅速的发展，已成为分析科学领域的重要分支，在样品的分析中具有十分重要的作用^[10]。水环境样品中有机污染物的色谱分离与分析的一般过程见图 1^[6]。

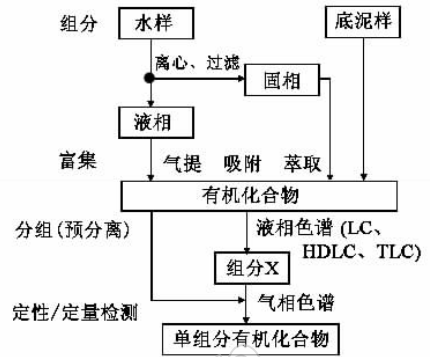


图1 水样品中有机污染物气相色谱分离与分析示意图

Fig. 1 Flow chart for the separation and analysis of organic substances using chromatography

3.1 胶束电动毛细管色谱法

20 世纪 80 年代 Jorgenson 首先提出毛细管电泳 (CE) 技术，是色谱法的一个重要分支。毛细管电泳是以毛细管为分离通道，以高压直流电场为驱动力，根据样品中各组分之间迁移速度和分配行为上的差异而实现不同荷质比粒子分离的一类液相分离技术。毛细管电泳技术以其高效、快速、进样量少、多模式、样品对象广、测定成本低、自动、洁净等优点^[11]迅速得到应用。胶束电动毛细管色谱法 (MECC) 是 Terabe 在毛细管电泳的基础上最早提出。胶束电动毛细管色谱法适合分离中性物质，它结合了高效液相色谱和毛细管电泳的优点，有很高的柱效能和选择性^[12]，而且具有分析速度快、样品用量少、自动化程度高的特点。利用高效毛细管电泳技术分析苯系化合物 (BTEX) 有独特的优越性^[13-14]。

王树虎等^[9]利用胶束电动毛细管色谱法分析测定海洋沉积物中的苯、甲苯和二甲苯，用 45 cm × 75 μm i. d. 毛细管柱，以 75 mmol/L 十二烷基硫酸钠 - 2 mmol/L 四硼酸钠溶液 (外加体积分数 φ 为 20% 的甲醇) 为缓冲液 (pH 9.16)，当电压为 25 kV、检测波长为 200 nm 时，苯、甲苯和二甲苯在 20 min 内得到良好分离，用峰面积定量，线性范围为 4~50 mg/L，相对标准偏差 ≤ 6.2%，测得海洋沉积物中的这些苯系物的质量比是 3.79~17.36 μg/g。王俊奇等^[15]用胶束电动

毛细管色谱法测定海底表层沉积物中的苯系化合物,以50 mmol/L 十二烷基硫酸钠-2.0 mmol/L 四硼酸钠溶液(pH 9.16)作为缓冲溶液,并加入 $\varphi = 20\%$ 的甲醇作有机改良剂,15 min内苯、甲苯、乙苯和二甲苯可获得良好分离,用峰面积定量,线性范围为2~100 mg/L,最小检测浓度分别为苯0.75 mg/L、甲苯0.45 mg/L、乙苯0.39 mg/L、邻二甲苯0.1 mg/L、对二甲苯0.31 mg/L;该方法所得的回收率为苯84%、甲苯88%、二甲苯和乙苯96%,而回收率的高低可能与样品的颗粒结构、水分含量等性能有关,其中苯的回收率较低是因为它的挥发性较大。通过对大量海洋沉积物样品的分析测定,表明该方法是可行的。

3.2 动态顶空(吹扫捕集)-气相色谱法

T. A. Bellar 等于1974年提出吹扫捕集法(Purge & Trap)后,因其高灵敏度和高效率等优点,在测定挥发性有机物中得到广泛应用^[16-17]。检测水中挥发性有机物时,常用的富集手段^[18-23]有溶剂萃取法、顶空间法、闭合环路气体洗提法、固体吸附解析法、固相微萃取法、吹扫捕集法等。吹扫捕集法^[23]取样少,富集量大,检测限低,操作简单。

葛萍等^[24]研究了吹扫捕集-气相色谱法测定水中六种常见苯系物(苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯)的方法。当水样进样体积为25 mL时,方法检出限为0.08~0.30 $\mu\text{g/L}$,用该方法对实际水样中的6种苯系物进行测定,回收率为69.0%~111.9%,相对标准偏差均 $<4\%$ 。在国家863计划海洋资源开发技术主题项目中,傅剑华等^[4]建立了动态顶空(吹扫捕集)和光离子化检测器的气相色谱测量海水、沉积物中痕量BTEX的方法,在质量浓度120~1200 ng/L标准曲线内,苯、甲苯、乙苯、间对二甲苯及邻二甲苯标准溶液的检出限分别为6.4、35.2、15.8、12.3、10.7 ng/L,相对标准偏差0.9%~6.1%,样品无需预处理,海水中BTEX回收率为93.5%~98.4%。

目前,动态顶空(吹扫捕集)和光离子化检测器的气相色谱分析技术已成为主流,广泛应用于水、沉积物、土壤样品中苯系物的分析,其方法能够更加快速、有效和灵敏地检测样品中的BTEX。

3.3 多种联用技术

水环境中的有机污染物组分十分复杂,常因分离效果不佳致使分析结果准确度降低,尤其是对痕量、超痕量挥发性有机污染物的测定,单一仪器难以直接测定。随着现代联用技术在水环境有机污染物测定中的广泛应用,有效解决“接口”问题,即

可有针对性地对样品进行分析测定。在水体中苯系污染物的测定中,吹扫捕集-气相色谱-质谱(PT-GC-MS)联用最为有效,该方法针对液体样品无需繁琐的萃取操作,经吹扫捕集器吹扫、捕集,即可实现了苯系污染物的有效测定。

吕宝和等^[23]采用PT-GC-MS联用法测定水中多种挥发性有机物,在测定的29种有机污染物中,包括对水体中苯、甲苯、乙苯和二甲苯的测定(见表2),方法准确、快捷。华树岸等^[25]、王小芳等^[26]分别研究了PT-GC-MS联用测定饮用水中的苯系污染物,方法的回收率为86.0%~102.7%^[25]和95.5%~98.5%^[26],相对标准偏差(RSD)为1.88%~2.22%^[25]和2.20%~4.65%^[26]。

表2 PT-GC-MS联用技术在苯系污染物中的分析方法特点

Table 2 Characteristics of PT-GC-MS method for BTEX analysis

有机污染物	保留时间 t_R/min	定量离子 m/z	相对标准偏差 RSD/%	检测限 $L_D/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$
苯	2.95	78	2.09	0.28
甲苯	5.09	91	2.01	0.26
乙苯	7.59	91	1.80	0.24
对-二甲苯	7.81	91	2.87	0.36
邻-二甲苯	8.40	91	1.77	0.28

由此可见,用PT-GC-MS联用技术对饮用水中的苯系物进行分析测定,水样中组分经吹扫捕集、解吸后,自动进入GC-MS联用仪,缩短了分析时间,回收率在86.0%~102.7%, $\text{RSD}\leq 5\%$,其检出限 $<5\text{ pg/L}$ ^[25]。世界卫生组织《饮用水水质标准》中规定的苯系物含量 $\leq 10\text{ }\mu\text{g/L}$,可见PT-GC-MS联用法可满足饮用水水质检验的要求。

何桂英^[27]应用PT-GC-MS联用技术测定水体中的芳烃化合物,方法的检出限为0.2~0.3 $\mu\text{g/L}$,重复6次测定的相对标准偏差 $<6\%$,实际样品加标回收率在94%~103%,具有不受水中其他有机物的干扰和无有机溶剂污染的特点。刘劲松等^[28]利用PT-GC-MS联用技术测定饮用水和地表水中挥发性有机污染物,在测定的25种污染物中苯系污染物(苯、甲苯、乙苯、对二甲苯和邻二甲苯)的相对标准偏差在1.6%~5.5%,检出限在0.04~0.13 $\mu\text{g/L}$,加标回收率在90%~110%。可见,PT-GC-MS方法已成为国内许多研究机构和检验单位测定水体(饮用水、地表水)中苯系污染物或芳香族化合物的方法。

Ji 等^[29]用顶空固相微萃取(HS-SPME)-便携式微火焰离子化检测器(portable GC- μ FID)分析水体中的苯、甲苯、乙苯和二甲苯,相对标准偏差5.4%~8.3%,方法检出限为1.5 μ g/L,这样低的检出限足以满足测定水体中的苯系物。水样中的BTEX用SPME技术进行萃取浓缩只需要1 min,用便携式GC- μ FID对样品中的BTEX进行测定所用时间小于2 min,因此测定的总时间约3 min,表明了用顶空固相微萃取-便携式微火焰离子化检测器测定水体中的BTEX是有潜力和高效的分析手段。李敏霞等^[30]建立了顶空液相微萃取-气相色谱-质谱法测定饮料中苯和甲苯的方法,黎国兰等^[31]采用静态顶空气相色谱法同时测定水质中苯及其同系物,两方法的检测限低至0.04 μ g/L,线性范围良好,相关系数在0.9967以上,回收率为83.8%~112.4%,相对标准偏差为4.7%~8.1%。联用技术的使用对推进苯系污染物的监测有着积极的意义。

4 结语

水环境中苯系物因其毒性强、危害大而受到人们的广泛关注,开展简便、快速、高效的水体环境中苯系污染物分析方法研究,对于揭示水体苯系物污染状况、探索水体沉积物的“汇”与“源”关系及其环境污染预警机制至关重要。随着现代仪器分析技术的发展,各种苯系污染物的分析方法不断涌现,尤其多种分离手段和检测技术相结合的联用技术,如吹扫捕集-气相色谱法、吹扫捕集-气相色谱-质谱联用法、顶空固相微萃取-便携式微火焰离子化等将逐渐成为苯系物分析测定的重要工具,尤其是吹扫捕集-气相色谱-质谱联用技术具有易富集、检测限低、无需预处理、操作简单等优点,值得推广应用。需着重指出的是,尽管联用技术已成为水体中苯系污染物分析的发展趋势,但由于设备价格昂贵、操作费用高,在一定程度上限制了方法的普及与应用,因此,仪器的改进与分离分析方法的创新,将是苯系污染物分析领域的重点攻关方向;另一方面,还应同时加强不同水体(江、河、湖、海和地下水、油田水、盐湖卤水等)环境的上覆水、沉积物和间隙水样品采集与保存方法及其分析方法研究,逐步走向自动化、高灵敏度、高准确性的在线分析,从而推动环境污染化学、地球化学等多学科专业的发展,加速推进水体中苯系污染物的污染状况适时监控与治理的发展进程。

5 参考文献

- [1] 王华东,王健民. 水环境污染概论[M]. 北京: 北京师范大学出版社, 1984: 364-366.
- [2] 金相灿. 有机化合物污染化学——有毒有机污染物[M]. 北京: 清华大学出版社, 1990: 11-22.
- [3] 中国环境优先监测研究课题组. 环境优先污染物[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989: 7.
- [4] 傅剑华,艾星涛,刘海生,等. 吹扫捕集-气相色谱分析海水和沉积物中的苯、甲苯、乙苯及二甲苯[J]. 分析化学, 2005, 33(12): 1753-1756.
- [5] Violante F S, Sanguinetti G, Barbieri A, et al. Lack of correlation between environmental or biological indicators of benzene exposure at parts per billion levels and micronuclei induction[J]. *Science*, 2003, 91: 135-142.
- [6] 叶常明,黄玉瑶,张景镛,等. 水体有机污染的原理研究方法及应用[M]. 北京: 海洋出版社, 1990: 40, 176.
- [7] 喻林. 水质监测分析方法标准实务手册[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 33-34.
- [8] U. S. Environmental Protection Agency Office of Water, Office of Science and Technology Engineering and Analysis Division (4303). Method 245. 7, Mercury in water by cold vapor atomic fluorescence spectrometry[S].
- [9] 王树虎,史向阳,马万云,等. 胶束电动毛细管色谱法测定海洋沉积物中的苯、甲苯和二甲苯[J]. 色谱, 2000, 18(1): 77-79.
- [10] 傅若农. 色谱分析概论[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 1-4.
- [11] 陈义. 毛细管电泳技术应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 10.
- [12] 邓延倬,何金兰. 高效毛细管电泳[M]. 北京: 科学出版社, 1996: 1-5.
- [13] 林炳承. 毛细管电泳导论[M]. 北京: 科学出版社, 1996: 118-119.
- [14] Burtell S G, Jones V T. Benzene content of subsurface brines can indicate proximity of oil gas[J]. *Oil and Gas Journal*, 1996, 3: 59-63.
- [15] 王俊奇,史向阳,张松伟,等. 胶束电动毛细管色谱法测定海底表层沉积物中的苯系化合物[J]. 岩矿测试, 2001, 20(1): 20-22.
- [16] 王立. 色谱分析样品处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 111-126.
- [17] 李宁,刘杰民,温美娟,等. 吹扫捕集-气相色谱质谱联用技术在挥发性有机物测定中的应用[J]. 色谱, 2003, 21(4): 343-346.
- [18] 王春胜,梁媛媛. 二溶剂法测试苯、甲苯、二甲苯[J]. 科技咨询导报, 2007(29): 90.

- [19] 国家环保局. 水和废水监测分析方法 [S]. 北京 : 中国环境科学出版社 , 1989 376 - 378.
- [20] Grob K. Organic substances in potable water and in its precursor : Part I . Methods for their determination by gas-liquid chromatography [J]. *Journal of Chromatography* , 1973 84 255 - 273.
- [21] Hankemeier T , Van Lecuwen S P J , Vreuls R J J , et al. Use of a presolvent to include volatile organic analytes in the application range of on-line solid-phase extraction gas chromatography mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography* , 1998 81(1 - 2) 117 - 133.
- [22] Lee M R , Lee J S , Hsiang W S , et al. Purge-and-trap gas chromatography mass spectrometry in the analysis of volatile organochlorine compounds in water [J]. *Journal of Chromatography* , 1997 775(1 - 2) 267 - 274.
- [23] 吕宝和 张世红. 吹扫捕集/气相色谱质谱联用法测定水中多种挥发性有机物 [J]. 城镇供水 , 2006(2) 40 - 41.
- [24] 葛萍 韩鸿印 张俊刚 等. 吹扫捕集 - 气相色谱法测定水中苯系物 [J]. 化学分析计量 , 2005 14(2) 32 - 33.
- [25] 华树岸 黄秋艳 李志涛. 吹扫捕集 - 气相色谱 - 质谱联用测定城市饮用水中苯系物 [J]. 光谱实验室 , 2005 22(3) 641 - 644.
- [26] 王小芳 吴龙 王菁. 吹扫捕集 - 气相色谱 - 质谱联用测定饮用水中苯系物 [J]. 中国卫生检验杂志 , 2004 14(2) 174 - 175.
- [27] 何桂英. 吹扫捕集与气相色谱 - 质谱联用测定水体中的芳烃化合物 [J]. 光谱实验室 , 2005 22(3) 502 - 505.
- [28] 刘劲松 傅军 金旭忠. 吹扫捕集与气相色谱 - 质谱联用测定饮用水和地表水中挥发性有机污染物 [J]. 中国环境监测 , 2000 16(4) 18 - 22.
- [29] Ji J , Deng C H , Shen W W , et al. Field analysis of benzene , toluene , ethylbenzene and xylene in water by portable gas chromatography-microflame ionization detector combined with headspace solid-phase microextraction [J]. *Talanta* , 2006 69 894 - 899.
- [30] 李敏霞 吴京洪 邹世春 , 等. 顶空液相微萃取 - 气相色谱质谱法快速测定饮料中苯和甲苯 [J]. 分析化学 , 2007 35(8) 1116 - 1120.
- [31] 黎国兰 李松 顾声音 静态顶空气相色谱法同时测定水质中苯及其同系物 [J]. 绵阳师范学院学报 , 2007 26(5) 47 - 49 54.