

海水中多环芳烃的测定*

戴敏英 周陈年

(中国科学院海洋研究所)

已知多环芳烃 (PAH) 中有许多是属于强致癌性的物质。因此, 多环芳烃的分布对整个环境的污染作用日益受到了重视。

目前, 各国对大气飘尘、地面水、饮用水及土壤中的多环芳烃的分析测定报道很多, 而对海水中的多环芳烃的分析测定报道尚少。

我们对海水中的多环芳烃, 用 XAD-2 树脂吸附和浓缩, 用高效液相色谱仪-紫外检测器进行测定, 并对 XAD-2 树脂的吸附回收率进行了探讨。该方法的最低检测极限为 $10\mu\text{g}/\text{l}$ 。优点是操作简单、方便、回收率高。

一、实验方法

1. 仪器

北京分析仪器厂产 SY-01 型高压液相色谱仪, 带有紫外检测器。

2. 试剂

(1) 甲醇、乙醚, 二级重蒸后使用。

(2) 无水硫酸钠 (一级试剂) 用苯:乙醇为 1:1, 进行索氏萃取 24 小时, 500°C 烘干 24 小时。

(3) XAD-2 树脂净化: 用重蒸后的甲醇和乙醚分别在索氏萃取器中萃取 16 小时, 净化后在甲醇中保存。

(4) 精制水: 重蒸蒸馏水, 通过 XAD-2 柱。

(5) 多环芳烃标准样品: 购买试剂。

3. 操作步骤

(1) XAD-2 树脂柱的制作: 利用图 1 所示萃取装置。即在内径为 15cm、长为 15cm 的玻璃柱底部, 烧结砂芯或放置玻璃棉塞, 然后将甲醇及其中的 XAD-2 树脂一同倒入。XAD-2 树脂沉降后, 上面应保留一定的甲醇液面。再把柱装到容器的下部。XAD-2 树脂的填充

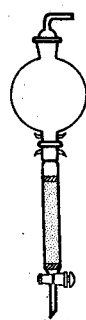


图 1 XAD-2 柱

量约占柱的 13cm 高。使用前, 用精制水 200ml 冲洗甲醇。

(2) 萃取: 取青岛汇泉湾水, 用 0.45μ 孔径的滤膜过滤。取 5l 过滤水, 以 $30\text{ml}/\text{min}$ 的流速连续通过两根 XAD-2 柱, 收集。以此水为除去有机物的空白水, 加入多环芳烃标准样品, 使

其中单个多环芳烃的含量为 $10\mu\text{g}/\text{l}$ 左右, 再通过萃取装置。通水终了, 全部开启活塞, 使柱中残留的水份完全流尽, 然后关闭活塞, 加入 100ml 重蒸乙醚, 泡置 10 分钟, 使乙醚充分浸润树脂, 用分液漏斗收集流出的乙醚。

(3) 脱水浓缩: 将收集到的乙醚 (除去同时流出的水后), 通过无水硫酸钠填充的柱 (内径为 1.5cm, 长为 4—5cm) 进行脱水, 乙醚萃取液收集到 100ml 浓缩瓶中, 于室温或低于 40°C 的温度下开放浓缩至干。

(4) 高压液相色谱-紫外检测器测定: 在柱长为 250mm (内径为 5mm, 内填 YWG-CH) 的情况下, 选定的最佳色谱条件为, 流动相甲醇:水 = 88:12, 室温, 压力为 $80-90\text{kg}/\text{cm}^2$, 流速为 $0.8-1\text{ml}/\text{sec}$ 。萃取液经浓缩至干, 加入 $50\mu\text{l}$ 甲醇, 取 $4\mu\text{l}$ 注入色谱柱。

二、实验结果

1. 回收实验

海水中加入一定量的多环芳烃标准, 用上述分析条件进行测定, 并与同量的标准物谱图

* 本文承纪明侯研究员审阅指正, 中国科学院林业土壤研究所谢重阁老师等协助测试样品, 特此致谢。

相比较, 求其回收率, 结果见表 1。

表 1

PAH	加入量 (m μ g)	回收量 ¹⁾ (m μ g)	回收率 (%)	标准偏差 (%)
菲	11.52	10.0	87	±5.4
芘	30.72	27.0	88	±6.0
蒽	21.86	21.8	100	±6.5
萤葱	14.40	10.9	76	±2.0
苯(e)芘	20.40	12.4	61	±2.1
苯(a)芘	23.04	17.3	75	±6.8

¹⁾ 均为四次平均结果。

考虑到海水中的 NaCl 等无机离子的存在可能影响树脂的萃取效率, 所以又以用重蒸蒸馏水通过 XAD-2 柱的精制水做为有机物、无机物的空白水, 加入几种多环芳烃标准, 重复上述实验以进行比较, 结果列于表 2。

表 2

PAH	加入量 (m μ g)	回收量 (m μ g)	回收率 ¹⁾ (%)	标准偏差 (%)
芘	30.72	29.2	95	±4.0
蒽	21.76	21.8	100	±4.5
萤葱	14.40	14.3	99	±4.7
苯(e)芘	20.40	15.9	78	±2.7
苯(a)芘	26.88	23.7	88	±1.0

¹⁾ 均为四次平均结果。

图 2 a, b 分别是海水中多环芳烃标准色谱图, 及精制水中多环芳烃标准回收色谱图。

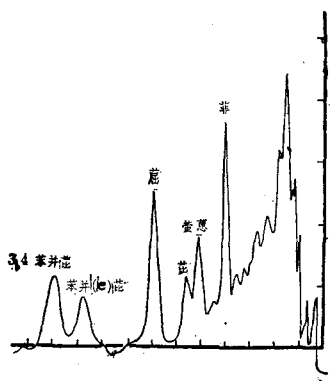


图 2a 海水中多环芳烃标准色谱图

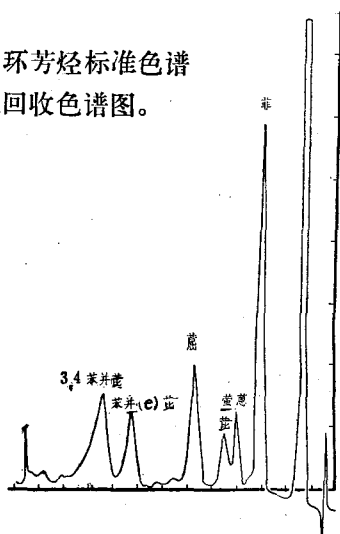


图 2b 精制水中多环芳烃标准回收色谱图

2. 海水样品的测定

将青岛汇泉湾和渤海湾的海水, 用 0.45 μ m 滤膜过滤, 各取 5l 通过 XAD-2 树脂萃取装置 (图 1)。用与回收实验相同的操作程序和测定条件进行测定。现将各一份样品的测定结果与谱图示例于表 3 和图 3a, b 中。

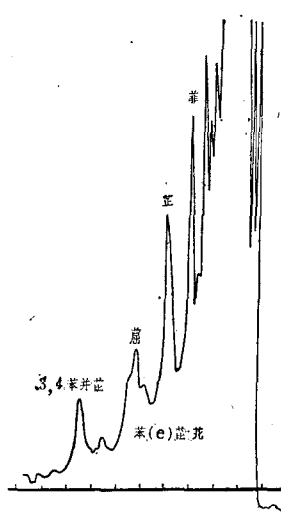


图 3a 青岛汇泉湾样谱图

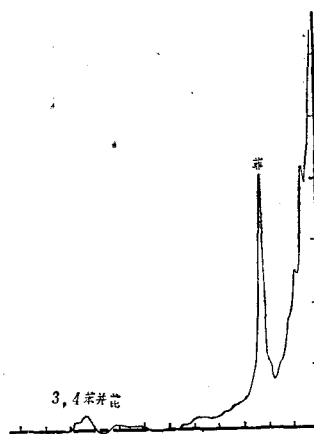


图 3b 渤海湾一样品色谱图

三、讨论

1. 我们用 XAD-2 树脂富集海水中多环芳烃, 用高压液相色谱-紫外检测的方法, 对渤海湾和青岛汇泉湾表面水的测定结果与维脱利亚海洋科学院 C. S. Wong 等 (1976 年) 用溶剂萃取、萤光检测 Beoufort 海的表面海水中多环芳烃的结果相似, 均为每升海水几十个毫微克的量级。

2. 精制水加入标准样品的平均回收率为 92%; 而脱去有机物的海水加入标准样品的平均回收率为 81%。这说明, 用 XAD-2 树脂萃取海水中及水中的多环芳烃是相当有效的, 萃取效率高且实验重复性较好。

3. 由于海水中的多环芳烃含量低, 并且我们所用紫外检测

表 3

采样时间	采样地点	PAH	含量 (mg/l)
1980, 6, 23	汇泉湾	菲	33.8
		芘	12.5
		苯(e)芘, 苊	44.0
		苯(a)芘	62.5
1980, 9	渤海湾	菲	23.0
		苯(a)芘	29.5

1) 可能有它物干扰, 量过大。

器灵敏度也较低, 因而用XAD-2树脂萃取水样的最小量通常应为5l, 多则更好。若改用荧光检测器可大大提高测定灵敏度, 萃取水样即可相应地减少。

4. 在我们选取的最佳色谱条件下, 多环

芳烃的保留时间较长, 而由XAD-2树脂吸附、乙醚萃取的海水中低分子量的烃类、氯化烃类及色素等干扰物质, 其保留时间则较短, 在PAH的2—3个环的化合物之前就出现。因为我们主要测强致癌的4—5个环的化合物, 不用预先分离、也不产生干扰, 因此, 是否预先用氧化铝柱脱除非多环芳烃对测定结果影响不大。

5. 样品浓缩时, 因乙醚沸点低, 我们没有采用旋转浓缩器, 而是在室温下直接开放浓缩, 或者稍微加热使其控制不超过乙醚沸腾的温度即可。该操作也相当简便。

6. XAD-2树脂反复使用时, 我们注意用甲醇和乙醚洗脱干净。用完后马上用甲醇把树脂浸泡起来并排出气泡。使用前再用30ml乙醚泡置和甲醇冲洗。

(参考文献略)

DETERMINATION OF POLYNUCLEAR AROMATIC HYDROCARBONS IN SEAWATER

Dai Mingying, Zhou Chennian
(Institute of Oceanology, Academia Sinica)

Abstract

For the analysis and determination of trace polynuclear aromatic hydrocarbons in seawater samples a method to extract and concentrate with Amberlitter XAD-2 resin was studied.

The seawater samples were filtered and passed through the XAD-2 resin column. The absorbed substances were eluted from the resin with 100 ml ether. The eluate was concentrated to dryness and then was determined by HPLC-UV.

This method is simple and convenient.

(上接第55页)

线的拟合, 标准样采用地质部化探所研制的8个水系沉积物标准样(GSD1—8)。测试结果见表1、2。

由表1、2可知, 11个元素的相对误差和

偏差都不大; 其中, Fe、Mn、Ti、Rb的相对误差都<5%; K、Ca、Cu、Y的相对误差<8%; Zn、Zr、Pb的相对误差<15%。所得结果比较令人满意。