

燃煤飞灰中 PAHs 测定的样品净化方法

杨锐明^{1,2}

(1.清华大学 热科学与动力工程教育部重点实验室,北京 100084;2.清华大学 能源与动力工程系,北京 100084)

摘要:对于燃煤飞灰中 PAHs 测定提取液样品的样品净化方法,使用固相萃取柱进行净化,根据柱填料工作原理优化小柱工作步骤,针对提取液的溶剂转化中沉淀物带来的组分损失进行定量测定,保留上样液,明确淋洗和洗脱步骤的区别,由此确定 SPE 柱的工作步骤,比较不同类型 SPE 柱的净化效果,用实际样品验证了方法的准确性,发现硅胶柱净化效果最佳。该净化方法组分操作简单、试验工作量较小、结果准确,可提高测试固定污染源飞灰中多环芳烃类有机污染物的准确性,其优化过程对于类似的应用有参考意义。

关键词:飞灰;多环芳烃;固相萃取;硅胶柱;茶

中图分类号:X773 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2023)S2-0473-05

Sample purification method for determination of PAHs in fly ash

YANG Ruiming^{1,2}

(1.Key Laboratory for Thermal Sciences and Power Engineering of Ministry of Education, Tsinghua University, Beijing 100084, China;
2. Department of Energy and Power Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract:The sample purification method of the extracting solution from the determination of PAHs in the fly ash of coal power plant, the solid phase extraction column is used for purification. According to the working principle of the column, the working steps of the column are optimized. For the component loss caused by the precipitate in the solvent conversion of the extract, the quantitative determination is carried out. It is determined that the loading solution needs to be retained, and the difference between the rinsing and elution steps is clarified. Thus, the working steps of the SPE column are determined, The purification effects of different SPE columns were compared, the accuracy of the method was verified with actual samples, and it is found that the silicon column has the best purification effect. The purification method has simple operation, small experimental workload and accurate results, which can improve the accuracy of testing polycyclic aromatic hydrocarbon organic pollutants in fly ash of fixed pollution source, and its optimization process also has reference significance for similar applications.

Key words:fly ash; polycyclic aromatic hydrocarbon; solid phase extraction; silicon; naphthalene

0 引言

固定污染源飞灰中多环芳烃(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)类有机污染物的含量极低,提取需样品量大,提取液中杂质较多,研究发现,燃煤飞灰成灰温度高,基体效应不明显,由于燃煤和生物质、垃圾、市政污泥等混烧,其基体成分复杂,为获得准确的多环芳烃测定结果,需对提取液进行净化。美国环境保护局(Environmental Protection Agency, EPA)方法和中国环境标准的净化方法见表 1。

常用的净化方法有液液萃取、柱层析萃取、固相

萃取、凝胶色谱法等,液液萃取对目标物的富集效率优于固相萃取^[1],但非常依赖于操作者的熟练程度,有的样品乳化严重,使用液液萃取效果不好,且操作麻烦,溶剂用量大,应用逐渐减少。柱层析的优点是萃取容量大,缺点是受填料粒度、装柱手法不同导致结果重现性差,方法不易标准化。固相萃取(Solid-Phase Extraction, SPE)法源于液相色谱,已经商品化,价格便宜,没有乳化现象,操作简单,结果重现性好,但同一批次样品的分析仍建议使用同一厂家同一批次产品为宜。而凝胶色谱可有效去除脂类和大分子化合物,在农残分析前处理中应用较多^[2]。

收稿日期:2022-11-21;责任编辑:常明然 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.22112101

基金项目:华能集团总部科技项目“基础能源科技研究专项(一)”资助项目(HNKJ20-H50)

作者简介:杨锐明(1970—),男,北京人,高级工程师。E-mail: yangrm@tsinghua.edu.cn

引用格式:杨锐明.燃煤飞灰中 PAHs 测定的样品净化方法[J].洁净煤技术,2023,29(S2):473-477.

YANG Ruiming.Sample purification method for determination of PAHs in fly ash[J].Clean Coal Technology,2023,29(S2):473-477.

表 1 美国 EPA 和中国环境标准中的净化方法

适用样品 /待测组分	净化形式	活化	淋洗	上样并弃去 流出液	淋洗并弃去 流出液	洗脱并收集
EPA3630C 固体	硅胶层析柱	二氯甲烷	戊烷	环己烷	戊烷	二氯甲烷/戊烷
HJ834—2017 土壤和沉积物/ SVOC	GPC					
HJ834—2017 土壤和沉积物/ 酚类	层析柱	正己烷		样品衍生化,正 己烷基体	正己烷	
HJ805—2016 土壤和沉积物/ PAHs	硅胶层析柱	二氯甲烷,正 己烷浸泡	戊烷	戊烷	戊烷	二氯甲烷/戊烷
HJ805—2016 土壤和沉积物/ PAHs	硅酸镁小柱	二氯甲烷,正 己烷浸泡	正己烷	正己烷	—	二氯甲烷/正 己烷
HJ805—2016 土壤和沉积物/ PAHs	GPC					
HJ950—2018 固体废物/PAHs	硅胶层析柱	二氯甲烷,浸泡	正己烷,戊烷	环己烷基体	戊烷	二氯甲烷/戊烷
HJ950—2018 固体废物/PAHs	硅酸镁小柱	正己烷	正己烷	正己烷	—	二氯甲烷/正 己烷
HJ951—2018 固体废物/SVOC	GPC					
HJ951—2018 固体废物/SVOC	层析柱					

本研究使用 SPE 小柱进行净化。

根据固定污染源飞灰中有机物提取的文献,多数研究使用了硅胶(Silicon)柱,其次是弗罗里硅土(Florisil)柱,有较少研究者使用了 C18 柱和中性氧化铝(Al_2O_3-N)柱。包奋强等^[3]认为硅胶柱是最合适的固相萃取柱,姜晓黎等^[4]认为 Silicon 柱的净化效果好于硅藻土柱、 Al_2O_3-N 柱和 C18 柱,章丽萍等^[5]在大气颗粒物样品净化时发现 Florisil 柱效果好,张浩等^[6]认为 C18 柱和硅胶柱对 PAHs 中萘(NAP)、蒽(ANY)和芘(ANA)的回收率均不足 70%,而弗罗里硅土柱的回收率均在正常范围内,王伟^[7]和彭驰等^[8]认为 Florisil 柱吸附性好于 C18 柱,王燕等^[9]认为 C18 固相萃取小柱是萃取半挥发性有机污染物的常用萃取柱。可见,对于小柱类选取存在不同看法。根据 SPE 柱的 2 种工作模式,结合被分离物 PAHs 的性质,选择 SPE 填料,从分离原理上确定活化与洗脱条件等 SPE 工作步骤。本研究对 Silicon 柱,Florisil 柱, Al_2O_3-N 柱,C18 柱,C8 柱这几种 SPE 柱的净化效果进行了试验验证。

1 仪器与试剂

1.1 试剂与耗材

试验所用二氯甲烷、丙酮、正己烷均为色谱纯,

国药集团化学试剂北京有限公司生产。固相萃取柱为上海安谱实验科技股份有限公司生产。

1.2 标准物质

气相色谱质谱仪所用 EPA16 种优控多环芳烃混标和 5 种氘代多环芳烃内标混标为美国 o2si 标准品公司生产。其标准值见表 2。

1.3 仪器与设备

自动索氏提取仪:E-800 型,瑞士步琦公司生产;气相色谱质谱联用仪:Trace1300 型,美国赛默飞世尔科技中国有限公司生产,配 HP-5MS 毛细管色谱柱,规格为 30 m×0.25 mm×0.25 μ m;固相萃取仪为 LC-CQ-12Y 型,氮吹仪为 LC-DCY-12GK 型,均为浙江力辰公司生产。

2 试验方法

净化效果的判定:优化小柱的操作步骤,用美国 EPA 公布的 16 种优先控制多环芳烃标准溶液验证 SPE 小柱净化回收率,回收率为 90%~110%时判定小柱操作程序合格;然后选取飞灰样品 10 g,用二氯甲烷/丙酮混合溶剂,在索氏提取仪上提取 70 个循环,提取液作为基体样品,加入一定量标准溶液,制成加标样品,使用不同类型的 SPE 小柱进行净化,用气相色谱质谱仪测定上述组分的含量,与未经净化的该样品的测定结果比较,将回收率最好的净化方式判定为最佳净化方式。

表 2 EPA16 种优控多环芳烃混标及 5 种氘代多环芳烃内标混标

组分名称	CAS 号	英文名称	浓度/($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)
萘	91-20-3	naphthalene	203.60±0.73
芴烯	208-96-8	acenaphthylene	198.20±0.71
芴	83-32-9	acenaphthene	198.50±1.20
芴	86-73-7	fluorene	200.30±2.11
菲	85-01-8	phenanthrene	201.80±2.13
蒽	120-12-7	anthracene	198.20±2.09
荧蒽	206-44-0	fluoranthene	199.20±0.71
芘	129-00-0	pyrene	200.50±0.72
苯并(a)蒽	56-55-3	benzo(a)anthracene	199.70±0.72
蒽	218-01-9	chrysene	199.20±4.04
苯并(b)荧蒽	205-99-2	benzo(b)fluoranthene	199.50±1.21
苯并(k)荧蒽	207-08-9	benzo(k)fluoranthene	199.00±4.03
苯并(a)芘	50-32-8	benzo(a)pyrene	198.30±0.71
茚并(1,2,3-c,d)芘	193-39-5	indeno(1,2,3-cd)pyrene	198.70±2.10
二苯并(a,h)蒽	53-70-3	dibenz(a,h)anthracene	199.40±4.04
苯并(g,h,i)芘	191-24-2	benzo(g,h,i)perylene	199.00±4.03
萘-d8(内标)	1146-65-2	naphthalene-d8	2 021.00±4.52
芴烯-d10(内标)	15067-26-2	acenaphthene-d10	2 004.00±4.48
菲-d10(内标)	1517-22-2	phenanthrene-d10	1 986.00±4.44
蒽-d12(内标)	1719-03-5	chrysene-d12	2 000.00±20.39
芘-d12(内标)	1520-96-3	perylene-d12	2 013.00±40.46

3 结果分析

多环芳烃是一类非极性~弱极性有机物^[10],使用 SPE 小柱进行净化时,可以使用除杂模式,即极性填料对极性杂质进行吸附,而多环芳烃直接通过不吸附;也可采用富集模式,即非极性填料对其进行吸附,极性杂质直接通过不吸附,然后再将多环芳烃组分从柱填料上洗脱下来。

3.1 溶剂转换

进行多环芳烃提取时一般使用二氯甲烷/丙酮,二氯甲烷/正己烷等混合溶剂进行提取,然后将提取液基体转换为正己烷溶剂。杨坪等^[11]认为对于较难提取的大气颗粒物样品,在一般溶剂中丙酮提取效率最高,翟有朋等^[12]也认为由于丙酮的亲核性使其提取效率较高,牟玲^[13]使用了二氯甲烷,中国环境标准 HJ834 和 HJ951 在提取土壤、沉积物和固体废物中的 SVOC 时,使用二氯甲烷/丙酮(1:1),HJ805 和 HJ950 在提取 PAHs 时,使用丙酮/正己烷(1:1)。本研究使用二氯甲烷/丙酮(1:1)作为提取溶剂。在将提取液转换为正己烷体系时,发现容

器底部出现少许沉淀物,将正己烷提取物转移,用 1.5 mL 正己烷冲洗,再加入 1 mL 二氯甲烷并振摇,沉淀物大部分可溶解,分别浓缩后测定,将前者未检出而后者检出,或二者均检出但后者含量高于前者的部分认为是沉淀中富集的组分。在燃煤飞灰中未检出,而在对比的生物质燃烧飞灰、垃圾焚烧灰和市政污泥焚烧灰中都有组分检出,如图 1 所示。因此,不同类型的飞灰样品在溶剂转换时是否有组分损失需要验证。本研究不进行溶剂转换。

3.2 SPE 柱工作程序的确定

SPE 的标准操作步骤包括活化、平衡、上样、淋洗、洗脱^[14],由文献可知较多研究者未区分淋洗和洗脱步骤,淋洗是上样后对小柱内填料间以及容器壁的清洗和置换,流出液体不收集,而洗脱是将吸附于填料上的组分通过溶剂将其置换脱附下来,流出液体收集后浓缩并测定,操作相似,工作原理不同。

对于上样液从柱下流出后是否收集,很多研究者均未提及,上样液一般 1~2 mL,清洗样品瓶还需 3 mL 左右,是否收集很关键。由于硅胶柱、佛罗里硅土柱和中性氧化铝柱为极性填料,则只能采用正

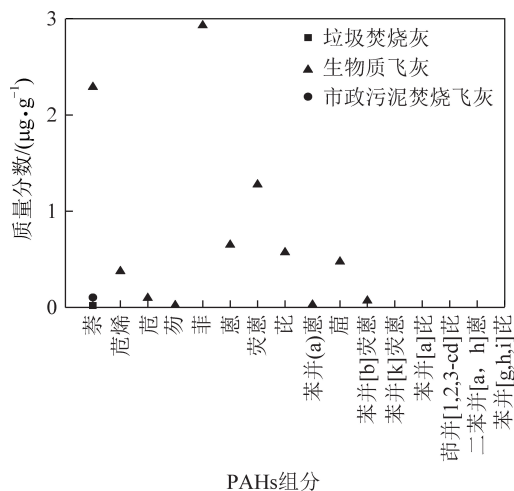


图 1 溶剂转换沉淀物中的组分残留

相色谱模式,杂质吸附方式进行净化,上样液需要收集。C18 柱和 C8 柱为非极性填料,以除杂模式进行净化。这 2 种小柱的填料类似,仅由于碳链长度的差异造成其非极性不同,以 C18 柱为例,对上样液是否需要收集进行验证,试验方案见表 3。SPE 柱活化后,上样使用 2 种溶剂体系进行淋洗,上样液和淋洗液 1 合并,再用溶剂 2 进行淋洗,分别浓缩后测定,结果如图 2 所示。

表 3 淋洗试验方案

实验序号	活化	淋洗液
1	甲醇	甲醇
2	甲醇	二氯甲烷
3	正己烷	正己烷
4	二氯甲烷	二氯甲烷:正己烷(1:1)

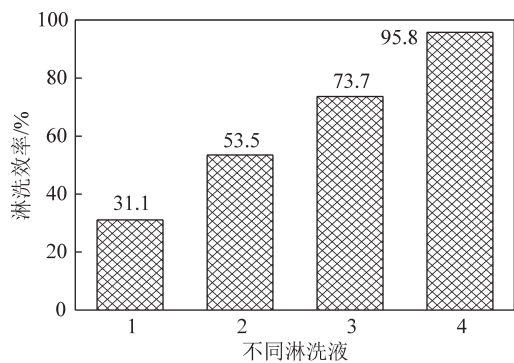


图 2 不同淋洗液的淋洗效率

试验 1 说明用甲醇淋洗会造成损失,试验 2 说明用二氯甲烷淋洗会造成损失,试验 3 说明用正己烷淋洗会造成损失,试验 4 说明用二氯甲烷/正己烷淋洗会造成损失。以上不同的淋洗溶剂涵盖了不同的极性,说明上样后不能淋洗,上样液无论是极性溶剂还是非极性溶剂均不能舍弃。则当使用 C18 和

C8 类非极性填料的小柱时,可不进行溶剂转换,上样液需要收集。

采用测定加标样品的回收率的方法验证不同洗脱溶剂的洗脱效果。小柱活化后,加入目标浓度为 $2 \mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准溶液,上样后先用正己烷洗脱,然后用二氯甲烷/正己烷(1:1)洗脱,分别收集后测定,结果如图 3 所示。单独正己烷洗脱效率最低的是 Florisil 柱,只有 5%,而 C8 柱能洗脱 100%,因此,为确保洗脱完全,使用二氯甲烷/正己烷(1:1)洗脱。

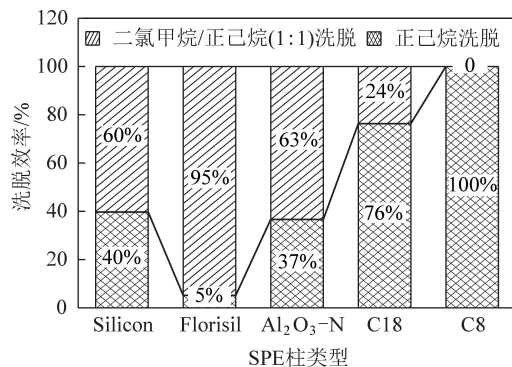


图 3 不同洗脱液的洗脱效率

3.3 样品净化效果

取某循环流化床飞灰样品 10 g,加入 120 mL 二氯甲烷/丙酮溶剂,在自动索氏提取仪上提取 70 个循环,浓缩为 1~2 mL 后使用不同的 SPE 小柱净化,小柱由前述试验确定的工作步骤用二氯甲烷/正己烷活化后上样,并加入目标浓度为 $2 \mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准溶液,用二氯甲烷/正己烷(1:1)洗脱,收集上样液和洗脱液,氮吹浓缩后定容为 1 mL 待测。对于 Silicon 柱、Florisil 柱、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-N}$ 柱、C18 柱和 C8 柱,其实际基体样品的加标回收测定结果如图 4 所示,从数据均值和标准差看,Silicon 柱净化效果最好。

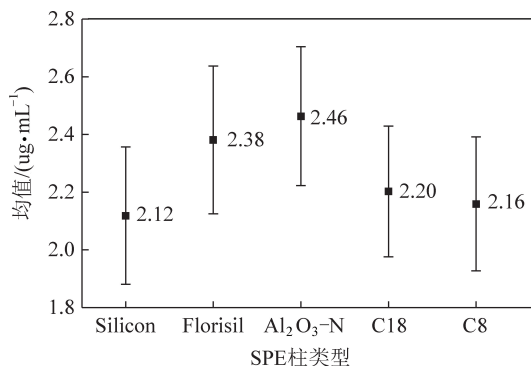


图 4 不同类型 SPE 柱净化效果

4 结 语

根据被分离物的极性,SPE 填料的极性,以及相

应的色谱工作模式,确定 SPE 柱的工作模式,并以 PAHs 提取液的净化为例,验证了 SPE 小柱工作步骤,使用实际基体样品对 5 种小柱的净化效果进行了验证,以 Silicon 柱的净化效果最好。其他类型样品的净化也可用此种方法对柱填料进行预选,并进行类似的方法优化和验证,可减少试验工作量。

参考文献:

- [1] 许丹丹,饶竹,梁汉东. 气相色谱-质谱法同时测定地下水中 36 种多环芳烃及其衍生物[J]. 理化检验(化学分册), 2019, 55(1): 31-38.
- [2] 王敏,叶非. 凝胶渗透色谱在农药残留分析前处理中的应用进展[J]. 农药科学与管理, 2008(6): 9-13,5.
- [3] 包奋强,安海龙,惠亚梅,等. 硅胶柱与凝胶柱净化/气相色谱-质谱联用测定植物叶片中多环芳烃[J]. 分析测试学报, 2016, 35(9): 1185-1190.
- [4] 姜晓黎,梁鸣,翁若荣,等. 气相色谱-质谱法测定电子电气产品材料中多环芳烃[J]. 福建分析测试, 2009, 18(2): 50-54.
- [5] 章丽萍,刘青,崔炜,等. 煤焦化固体残渣污染特性研究[J]. 洁净煤技术, 2015, 21(5): 110-114.
- [6] 张浩,黄荣浪,陈旻彦,等. 超声提取-气相色谱-质谱法对土壤中多种持久性有机污染物的同时测定[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2022, 48(3): 336-350.
- [7] 王伟. 多环芳烃测定中净化方法的研究[J]. 干旱环境监测, 2009, 23(4): 200-204,208.
- [8] 彭驰,廖晓兰,王美娥. 自动索氏-固相萃取-GC/MS 测定土壤中多环芳烃方法的建立[J]. 湖南农业科学, 2009(6): 57-60.
- [9] 王燕,朱卫平. 固相萃取-气相色谱质谱法同时测定环境水体中 79 种半挥发性有机污染物[J]. 化学试剂, 2021, 43(6): 795-800.
- [10] 吴晶晶. 气质联用分析测定脱硫石膏中多环芳烃的方法研究[D]. 保定:华北电力大学, 2018.
- [11] 杨坪,龚必辅,熊英,等. 大气颗粒物中多环芳烃的索氏提取研究[J]. 中国环境监测, 1999, 15(6): 16-20.
- [12] 翟有朋,张宗祥. 加速溶剂-固相萃取-高效液相色谱法测定废气中多环芳烃[J]. 环境科技, 2018, 31(2): 65-69.
- [13] 牟玲. 煤焦化过程中大气污染物的释放、迁移及控制[M]. 北京:化学工业出版社, 2018.
- [14] 陈小华. 固相萃取技术与应用[M]. 第二版. 北京:科学出版社, 2019.