

煤焦油沥青中致癌多环芳烃含量气相色谱法测定研究

张秋民*, 黄杨柳, 关 珺, 何德民, 赵树昌

(大连理工大学 化工学院, 辽宁 大连 116012)

摘要: 介绍了煤焦油沥青中致癌多环芳烃(PAHs)的测定方法及分布. 对典型煤焦油和煤焦油沥青中的 14 种 PAHs 的含量进行了研究. 实验采用煤焦油沥青溶剂萃取—萃取物柱色层析—层析液芳烃分气相色谱分析三步骤. 用萘、菲、屈、二苯并[a,h]蒽做内标物体系测定了 14 种 PAHs 标准物的保留指数用于定性鉴别; 用三苯甲烷、9,10-二苯蒽做内标物体系测定了其相对校正因子并用内标法测定了原料中 14 种 PAHs 的含量. 用标准物混合物试验, 结果表明: SE-54 毛细管柱能够很好地分离绝大部分 PAHs 标准物, 只有对苯并[k]荧蒽和苯并[b]荧蒽两种沸点很接近的异构体分离效果稍差. 鉴别和测定准确可靠; 对芴、菲等沸点较低的 PAHs 含量测定, 其标准偏差范围为 0.02~0.08; 对茚并[1,2,3-cd]芘等高沸点 PAHs 的测定, 其标准偏差范围为 0.11~0.29. 根据煤焦油 PAHs 组成及各个 PAH 相对苯并[a]芘致癌性的当量系数计算了煤沥青的苯并[a]芘当量含量.

关键词: 多环芳烃; 煤焦油沥青; 气相色谱法

中图分类号: TQ53 **文献标志码:** A

0 引言

煤焦油沥青是指高温煤焦油经蒸馏提取馏分后的残留物, 是煤焦油加工过程中分离出的大宗产品, 占煤焦油的 50%~60%. 2006 年, 中国煤焦油实际产量为 700 多万吨, 并以每年 20% 的速率增长. 煤焦油沥青产量约为 $350 \times 10^4 \text{ t/a}^{[1]}$, 据估计从 1998 年开始, 产量基本上以每年 17% 的速度增长. 煤焦油沥青广泛应用于炼铝、炼钢、耐火材料、碳素材料、筑路、建筑及防腐涂料工业, 特别在电解铝的阳极糊及高、超高功率电极方面的应用至今无法替代.

研究表明^[2]煤焦油沥青中含有的多种 PAHs 具有不同程度的致癌作用, 其中 14 种被列入美国环保局(EPA-Environmental Protection Agency)优先监测的名单中, 被视为对环境与健康有害的主要污染物. 许多关于 PAHs 对人体危害程度的研究使得能够评价出这 14 种化合物的危险剂量极限特征值(RsD), 结果可以确定它们相当于强致癌性的苯并[a]芘浓度的计算系数, 从而可以用

来评价研究物质中的致癌芳烃作为苯并[a]芘当量的含量^[3]. 随着环保法规的日益严格, 具有高致癌性的煤焦油沥青的应用受到了限制, 迫使人们开始寻找降低煤焦油沥青中 PAHs 含量的方法.

详细了解煤焦油沥青中的致癌性 PAHs 的含量及分布对于评价与控制煤焦油沥青毒性危害, 正确指导制备低致癌物质含量的煤焦油沥青的工艺, 是非常必要的. 目前关于大气、土壤、废水当中 PAHs 含量的研究比较多, 而关于煤焦油和煤焦油沥青中的 PAHs 的研究比较少, 特别是在国内关于这方面的研究更少. 因此, 本文从着重了解煤焦油沥青中的致癌 PAHs 出发, 提出煤焦油沥青中致癌多环芳烃的测定及分布研究.

PAHs 分析方法主要有气相色谱法^[4]、高效液相色谱法^[5]、紫外分光光度计法^[6]及荧光光谱法^[7]等. 气相色谱法由于具有经济高效的优点得到了普遍的采用. 基于此, 本实验采用气相色谱法重点研究典型煤焦油及煤焦油沥青中 14 种 PAHs 的鉴别及测定.

1 实验

1.1 原料

高温煤焦油及由其生产的中温沥青取自鞍钢化工总厂,软沥青为实验室在 380 °C 下蒸馏高温煤焦油所得.原料的基本性质如表 1 所示.煤焦油沥青软化点按 GB 2294—80 方法测定,煤焦油沥青的甲苯不溶物按 GB/T 2292—1997 方法测定,煤焦油沥青的喹啉不溶物按 GB/T 2293—1997 方法测定.

表 1 原料的基本性质

Tab. 1 The basic characters of raws

样品	软化点/°C	TI/%	QI/%
煤焦油	—	3.55	—
软沥青	54.5	15.81	2.78
中温沥青	79.5	18.16	3.20

1.2 煤焦油沥青中多环芳烃萃取及柱色层分离

由于煤焦油沥青的化学组成非常复杂,一般必须把其中 PAHs 先分离成浓缩物,然后才能用各种仪器进行组成分析.本文采用煤焦油沥青溶剂萃取—萃取物柱色层层析—层析液芳烃分气相色谱分析程序.用电子天平准确称量 3.000 0 g 煤焦油样品或已粉碎到 80 目的沥青样品,然后将样品装入已称重的 250 mL 圆底烧瓶中并加入 150 mL 的甲苯.将装有样品和甲苯的烧瓶固定在超声波振荡器中加热振荡萃取 1 h,超声波振荡器的温度设定为 70 °C,功率设定为 70%.萃取完后用已恒重的中速定量滤纸将烧瓶中的固液混合物分离,将附有固体物的烧瓶和滤纸送去干燥,恒重,得出甲苯不溶物的质量;滤液用无水硫酸钠脱水后用旋转蒸发器浓缩至 5 mL 左右,然后将其倒入硅胶层析柱(硅胶层析柱用已在 150 °C 下活化 12 h 的层析硅胶装填均匀并用环己烷淋洗至透明状)中,然后依次用环己烷、甲苯、甲苯和乙醇 1:1 的混合液淋洗柱子,用阿贝折射仪测量淋洗液的折光率来确定淋洗切换点(当 3 次测定的折光率值相等时为淋洗切换点),3 种淋洗液分别用 3 个抽滤瓶接收.淋洗完后,将淋洗液送去浓缩,真空干燥,称重,最后得到样品的脂肪族、芳香族、极性物三组分.

1.3 芳香族层析液气相色谱分析

煤焦油及煤焦油沥青中芳烃层析液的 PAHs 采用 GC-112 型色谱分析仪、SE-54(50 m×0.32 mm i. d)毛细管柱进行分析,操作条件:程序升温,初温 90 °C,升温速率 2 °C/min,终温 250 °C,氮气为载气,柱前压 0.2 MPa,进样量 1 μL.测定芘至苯并[*g,h,i*]芘 14 种 PAHs 标准物的保留指数用于定性分析;用内标法测定 14 种 PAHs 标准物的相对校正因子进行定量分析.定量内标物为纯度 99.95% 的三苯甲烷、9,10-二苯蒽.

2 结果与讨论

2.1 SE-54 毛细管柱的分离效能

SE-54 毛细管柱对自配 14 种 PAHs 标准物混合物的分离效果如图 1 所示.对煤焦油沥青样品中 PAHs 的分离效果如图 2 所示.由表 2 可见,14 种 PAHs 的沸点范围很宽,从 217~542 °C,且其中有 5 对沸点相近因而难分离的组分.

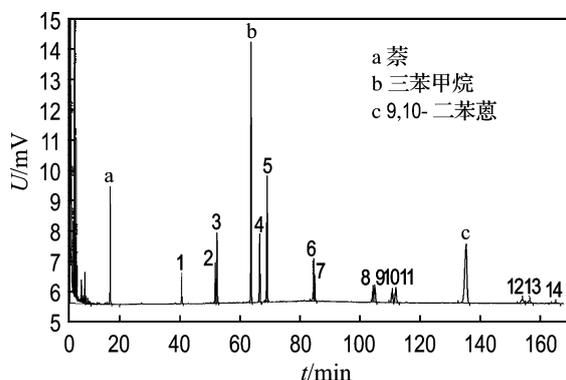


图 1 PAHs 标准物混合物的气相色谱图

Fig. 1 Gas chromatogram of standard PAHs mixture

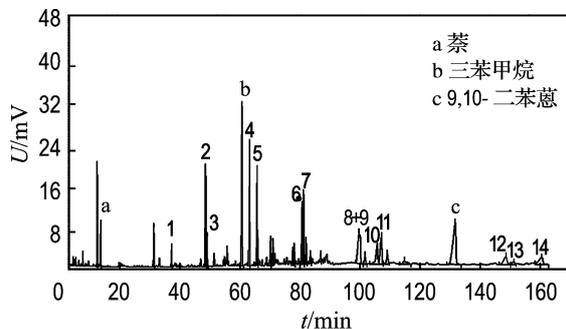


图 2 中温煤焦油沥青芳香分的气相色谱图

Fig. 2 Gas chromatogram of aromatics in warm coal tar pitch

从图中可以看出在选定的程序升温条件下色谱图基线平稳,峰形规整,SE-54毛细管柱能够将芴、菲、蒽、荧蒽、苊等组分完全分离开,对于沸点接近的苯并[a]蒽和屈、苯并[e]苊和苯并[a]苊也能够很好地分离,只有对沸点极相近的苯并[b]荧蒽和苯并[k]荧蒽两个异构体分离效果稍差.但总的来看,SE-54毛细管柱的分离效能是可以满足对煤焦油沥青中PAHs鉴别和测定要求的.

2.2 相对保留指数和相对校正因子

图1和表2显示的SE-54毛细管柱的出峰顺序与文献[4]上Lee用SE-52毛细管柱所得结果完全一致,因此可以用Lee提出的方法计算PAHs保留指数进行定性鉴别.Lee提出的PAHs保留指数体系是利用PAHs同系物萘、

菲、屈、苊作为二、三、四、五环的PAHs内标物,根据线性规律计算其他PAHs的保留指数.由于五环的苊不易购到,本实验提出选用二苯并[a,h]蒽作为第4个内标物,程序升温测定了芴至苯并[g,h,i]苊14种多环芳烃标准物的保留指数,采用保留指数对照法对煤焦油沥青中PAHs进行定性.保留指数*I*用线性内插法计算,公式为

$$I = 100 \frac{t_{R(s)} - t_{R(C_Z)}}{t_{R(C_{Z+1})} - t_{R(C_Z)}} + 100Z$$

式中: $t_{R(s)}$ 为被测物质的保留时间, $t_{R(C_Z)}$ 为芳环数目为*Z*的标准物的保留时间, $t_{R(C_{Z+1})}$ 为芳环数目为*Z*+1的另一种同系物的保留时间.对于五环以上的PAHs用外推法计算.

表2 14种PAHs标准物的保留指数及相对校正因子

Tab.2 The retention indices and relative adjust factors of fourteen PAHs

序号	多环芳烃	I_s	I_{Lee}	相对校正因子	M_r	沸点/°C	BaP 当量系数
1	芴	268.13	268.17	0.882 7	166	217	0
2	菲	300.00	300.00	1.048 6	178	340	0
3	蒽	301.86	301.69	0.770 2	178	341	0
4	荧蒽	344.70	344.01	0.931 5	202	394	0.034
5	苊	352.19	351.22	0.964 7	202	394	0
6	苯并[a]蒽	398.94	398.50	1.267 3	228	448	0.033
7	屈	400.00	400.00	1.172 9	228	448	0.260
8	苯并[b]荧蒽	427.20	441.74	0.925 8	252	481	0.100
9	苯并[k]荧蒽	427.97	442.56	1.023 2	252	481	0.010
10	苯并[e]苊	436.06	450.73	1.041 1	252	250 ¹⁾	0.050
11	苯并[a]苊	437.74	453.44	1.000 4	252	500	1.000
12	苊并[1,2,3-cd]苊	496.56	481.87	1.046 6	276	—	0.100
13	二苯并[a,h]蒽	500.00	495.45	0.996 1	278	—	1.400
14	苯并[g,h,i]苊	512.18	501.32	1.124 1	276	542	1.000

注:1)所得沸点为0.4~0.5 kPa下数据

计算结果如表2所示.结果表明:在屈以前出峰的PAHs保留指数与Lee值相比相当一致,相对误差均在0.5%以内,即 $\frac{|I_s - I_{Lee}|}{I_{Lee}} \times 100\% < 0.5\%$;但在屈后面出峰的如苯并[a]苊等高沸点PAHs的保留指数与Lee值相比,存在一定的误差,相对误差为2.17%~3.47%.但如图2所示,煤焦油沥青中与所要考察的高沸点PAHs沸点接近的干扰物质少,所以不影响定性.

选用三苯甲烷做内标物测定了芴至屈的相对

校正因子;选用9,10-二苯蒽做内标物测定了其他PAHs的相对校正因子.表2所示的相对校正因子为2次测定的平均值.用相对校正因子对煤焦油沥青中PAHs定量计算,并计算误差,结果表明:对苯并[a]苊以前出峰的沸点较低的PAHs测定10次,其标准偏差范围较小,为0.02~0.08;对苊并[1,2,3-cd]苊以后出峰的高沸点PAHs的测定,其10次测定标准偏差范围稍大,为0.11~0.29.

2.3 煤焦油沥青和煤焦油中 PAHs 的含量

表3列出了3种原料经萃取-柱色层分离所得的3种族组分的含量.从表中可以看出按热加工深度不同,高温煤焦油、高温煤焦油在380℃下蒸馏后得到的软沥青、中温沥青的芳香族含量依次减少.这与3种原料的甲苯不溶物含量依次增加有关(表1).煤焦油沥青甲苯不溶物是沥青中不溶于甲苯的残留物,其平均相对分子质量为1200~1800^[8].煤焦油及煤焦油沥青中的主要组分是芳香烃、酚类,杂环氮化合物、杂环硫化合物、杂环氧化合物以及复杂的高分子环状烃.上述化合物在煤焦油、煤焦油沥青热加工过程中发生一系列的热解缩聚反应,形成相对分子质量更高的化合物,随着温度升高,缩聚程度增加,相对分子质量也随着增大,煤焦油沥青中的甲苯不溶物含量也就增加.极性物随软化点增高而增加.

表3 煤焦油和煤焦油沥青柱色层分离三组分的含量

Tab.3 The proportion of three components of coal tar pitch and coal tar by column chromatography separating

样品	w/%			
	脂肪分	芳香分	极性分	沥青质
煤焦油	1.11	76.21	13.96	8.72
软沥青	0.51	64.86	13.69	20.94
中温沥青	0.10	54.55	17.98	27.37

表4列出了14种PAHs在3种原料中的含量和分布结果.从表中可以看出,菲、荧蒽、芘、苯并[a]蒽毒性弱的PAHs在3种原料中的含量均最高,毒性较强的屈、苯并[b]荧蒽等含量也比较高,特别指出的是强毒性的苯并[a]芘,其含量也比较高,为0.92%~1.01%.苯并[a]芘是具有代表性的强致癌芳烃,对环境的危害程度最大.其他5~6环的PAHs虽然毒性也较强,但其含量较少.其次,煤焦油、软沥青、中温沥青中低沸点的PAHs含量依次减少,而高沸点的PAHs含量则依次增加.这种分布是由于在蒸馏过程中,低沸点的PAHs被蒸出,其原有的高沸点芳烃都保留到煤焦油沥青当中了,而部分未蒸馏出的环数少的芳烃经过热缩聚反应也变成了环数较多的高沸点芳烃,从而增加了煤焦油沥青中的高致癌性芳烃

的含量.

各PAH在煤焦油沥青中的含量及对苯并[a]芘致癌性当量系数计算煤焦油沥青中苯并[a]芘的总当量含量(表4)表明,随煤焦油沥青软化点增高,其相对于苯并[a]芘毒性的总当量含量明显增大.因此关于在煤焦油蒸馏过程中和煤焦油沥青利用之前脱除这些致癌性芳烃制备成低BaP当量含量的煤焦油沥青的工艺方法值得研究.

表4 14种多环芳烃在三种原料中的含量

Tab.4 The contents of fourteen PAHs in three raws

序号	多环芳烃	w/%		
		煤焦油	软沥青	中温沥青
1	芴	1.70	0.30	0.19
2	菲	5.77	2.04	1.34
3	蒽	1.18	0.53	0.25
4	荧蒽	3.31	2.89	1.47
5	芘	2.21	2.03	1.20
6	苯并[a]蒽	1.57	1.62	1.24
7	屈	1.25	1.37	1.08
8	苯并[b]荧蒽	0.83	0.88	0.91
9	苯并[k]荧蒽	0.83	0.88	0.91
10	苯并[e]芘	0.80	0.81	0.87
11	苯并[a]芘	0.92	0.93	1.01
12	茚并[1,2,3-cd]芘	0.49	0.52	0.63
13	二苯并[a,h]蒽	0.13	0.14	0.16
14	苯并[g,h,i]芘	0.51	0.57	0.67
	BaP 当量含量	2.28	2.39	2.49

3 结 论

(1) SE-54 毛细管柱对分离煤焦油沥青中PAHs很有效,用装有SE-54毛细管柱的气相色谱借助保留指数定性和内标法定量来分析煤焦油沥青中PAHs的含量及分布是准确可靠的.

(2) 煤焦油沥青中的致癌芳烃的含量与煤焦油的热加工深度有关,软化点高的煤焦油沥青,其强致癌芳烃含量也高,即其致癌毒性相当于苯并[a]芘的总当量含量也高.

参考文献:

- [1] 方忠民. 2006年焦化产品市场回顾与分析[J]. 冶金管理, 2007(3):11-14
- [2] JASTRZEBSKI J, BOGACKI J, STOMPTEL Z, et al. Przerob smoly koksowniczej na koks i oleje

- [J]. *Koks Smola Gaz*, 1985, **30**(1):5-8
- [3] KUBICA K, CZAPILICKA M, KORDAS T. Wielopiersceniowe węglowodory aromatyczne w pakach węglowych, ich oznaczanie i występowanie [J]. *Karb Energochemia-Ekologia*, 1995(7):187-190
- [4] LEE M L, VASSLLAROS D L, WHITE C M, *et al.* Retention indices for programmed-temperature capillary-column gas chromatography of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Analytical Chemistry*, **M**, 1979, **51**(6):766-773
- [5] CHAMPMARTIN C, SIMON P, DOROTTE M, *et al.* Routine determination of benzo[a] pyrene at part-per-billion in complex industrial matrices by multidimensional liquid chromatography [J]. *Journal of Chromatography*, **A**, 2007, **1142**(2):164-171
- [6] LABUDZINSKA A, GORCZYNSKA K, MALISZEWSKA M, *et al.* Determination of benzo[a]pyrene in bitumen-containing products by UV-VIS spectrophotometry [J]. *Chemia Analityczna (Warsaw)*, 1996, **41**:459-464
- [7] 何立芳,林丹丽,李耀群. 多环芳烃混合物的快速导数-恒能量同步荧光光谱分析[J]. 应用化学, 2004, **21**(9):145-149
- [8] 水恒福,张德祥,张超群. 煤焦油分离与精制[M]. 北京:化学工业出版社, 2007

Study of contents determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in coal tar pitch with gas chromatography

ZHANG Qiu-min*, HUANG Yang-liu, GUAN Jun, HE De-min, ZHAO Shu-chang

(School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

Abstract: The content of cancerogenic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coal tar pitch and coal tar is researched by introducing the determination method and distribution of PAHs in coal tar pitch. There are three steps: extracting coal tar employing solvent — separating extract phase by column chromatography — analyzing aromatics of extract phase by gas chromatography. Using naphthalene, phenanthrene, chrysene, dibenzo[a,h] anthracene as internal standards, the retention indices of 14 PAHs' standards were determined for quality determination. And using triphenylmethane, 9,10-diphenylanthracene as internal standards, their relative adjustment factors were determined. Then, the contents of 14 PAHs in raw were determined by the internal standard method. The results indicate that SE-54 capillary column can separate most of PAHs very well, except benzo[k] fluoranthene and benzo[b] fluoranthene which have the close boiling points. The identification and determination of PAHs in raw are accurate and reliable; for the determination of lower boiling point PAHs such as phenanthrene, fluoranthene and so on, its standard deviation is 0.02-0.08; and for high boiling point PAHs such as indeno [1,2,3-cd] pyrene, its standard deviation is 0.11-0.29. While, BaP cancerogenic equivalency contents of coal tar pitch were calculated according to contents of PAHs and BaP cancerogenic equivalency factors.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons; coal tar pitch; gas chromatography