

高分子多孔小球GDX系列 对水中微量有机物富集作用的研究 II. GDX—102富集回收率的测定

阎长泰 陆懋荪 高连存* 张 艳**

(山东大学化学系)

摘 要

前文用间歇法和可见及紫外分光光度法测定了GDX系列对水中微量有机物的吸附性能,筛选出吸附性能较佳的GDX—102.但在实际水样分析中经常使用的是柱吸附法,评价富集剂性能的可靠指标是回收率,因此本文采用柱吸附法和可见及紫外分光光度法进一步测定了GDX—102对苯胺、苯甲酸、邻苯二甲酸二甲酯、亚甲基兰、氯苯、硝基苯、联苯、苯酚、邻甲酚、间甲酚、对甲酚的富集回收率,分别为102, 102, 96.2, 75.3, 93.5, 101, 88.1, 94.9, 93.6, 97.7和94.5%. 11种芳香族化合物的回收率平均值为94.4%,其中苯酚的回收率为94.9%,甲酚类化合物的回收率为95.3%,这对被酚污染的水质的分析具有重要的意义,说明在实验条件下GDX—102具有较佳的吸附性能,使用GDX—102为富集剂似较合适.

实验结果表明GDX—102因与亚甲基兰分子间有较强的相互作用力而对亚甲基兰有较强的保留,不易被甲醇洗脱,回收率较低,75.3%.其他化合物很容易用少量有机溶剂定量洗脱,(联苯用二氯甲烷洗脱,氯苯和硝基苯用乙酰洗脱,其他化合物用甲醇洗脱),这表明树脂与被吸附的溶质分子间作用力较弱,主要是范德华力,基本上不涉及离子交换作用.实验表明在柱吸附过程中存在着柱头浓缩现象,因此用做富集剂的树脂具有适当大一些的孔径结构似乎是有益的.实验使用的GDX—102树脂柱具有良好的再生性能,可以重复使用而不降低富集效率.

近年来,国外利用合成高分子吸附剂富集水中有机污染物,无论在富集方法、脱附方法和分析方法等方面的研究都很广泛.许多文献从实际应用的角度出发,用柱吸附法测定了富集回收率,Junk等人^[1]认为此法具有许多独到的优点,方便、迅速、重现性好、富集效率高,对多数有机物的测定是准确可靠的,可以发展成为一个标准的水质分析法.

前文叙述了用间歇法测定国产高分子多孔小球GDX系列对水中微量有机物的吸附性能^[2],筛选出吸附性能较好的GDX—102.但在实际水样的分析中经常使用的是柱吸附法,因此,本文在原来工作的基础上采用柱吸附法和可见及紫外分光光度法进一步测定了GDX—102对模型水样的富集回收率.

一、实验部分

1. 仪器、试剂同文献^[2]

间甲酚、对甲酚、联苯、氯苯、硝基苯为色谱纯或A.B.级.
玻璃棉按文献^[3]方法精制.

柱吸附装置参见文献[1], 吸附柱内径1厘米, 长10厘米, 内装 GDX—102(80—100目) 1克。

2、测定条件

参考 Sad + ler标准光谱图选择各项测定参数表1。

表1 富集回收率测定条件

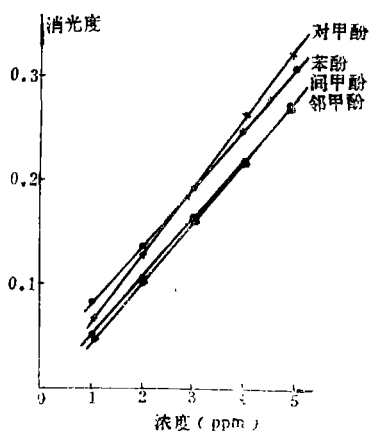
条 件	苯胺	苯甲酸	邻苯二甲酸二甲酯	亚甲基兰	氯苯	硝基苯	联苯	苯酚	邻甲酚	间甲酚	对甲酚
波长(mm)	234	227	225	600	0.13	260	250	220	210	220	220
狭缝(mm)	0.16	0.20	0.20	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.56	0.40	0.40
池厚(mm)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
空白	甲醇	甲醇	甲醇	甲醇	乙醚	乙醚	二氯甲烷	甲醇	甲醇	甲醇	甲醇

3、标准曲线的测定

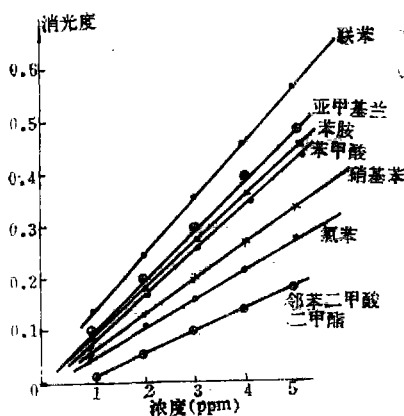
用甲醇配制苯胺、苯酚、邻甲酚、间甲酚、对甲酚、苯甲酸、邻苯二甲酸二甲酯、亚甲基兰工作溶液, 用乙醚配制氯苯、硝基苯工作溶液, 用二氯甲烷配制联苯工作溶液, 浓度分别为0、1、2、3、4、5ppm, 按选用的测定条件用751G型分光光度计分别测定每一种浓度的消光度, 以消光度对试液浓度作图得到标准曲线, 见图1。

4、富集回收率的测定

以筛选出的较好树脂GDX—102为富集剂, 在室温下测定。



(a) 酚类化合物



(b) 其他化合物

图1 标准曲线

(1) 新柱的安装参见文献[1][4]。柱中插入一个经净化处理的玻璃棉塞, 加满甲醇, 然后称取1克GDX—102用甲醇调成浆状, 打开柱下端旋塞, 同时由柱顶加入树脂—甲醇浆至树脂床大约7厘米高, 再插入第二个经净化处理的玻璃棉塞以免在操作过程中树脂颗粒漂浮起来或在加入模拟水样和洗脱剂时搅动树脂床, 按图1装好吸附装置, 单孔塞的孔联通氮气。

(2) 新柱的净化方法同文献[2]。依次用10毫升甲醇、乙腈、乙醚各浸泡半小时, 柱子加满甲醇保存至使用时为止。使用前用1000毫升蒸馏水洗涤树脂[5], 当水面下降至树脂床

顶端时关闭旋塞。

(3) 模型水样的富集

用蒸馏水配制化合物的模拟水样，浓度均为1ppm，含0.2M氯化钠⁽⁶⁾，用时由贮备液新配。选择水样浓度为ppm级而不是痕量水平是为了避免溶质与水的竞争吸附对回收率测定的影响以及由于浓缩而引起的误差⁽⁸⁾⁽⁹⁾。

由贮液器上口加入100毫升模拟水样，调节氮气压力和旋塞位置使水样流速恒定，水样全部通过柱后，用氮气吹扫1分钟除尽柱中保留的水分，富集洗脱条件见表2。在选择的实验条件下不会发生柱的突破现象⁽⁸⁾。

表 2 富 集 洗 脱 条 件

条 件	化 物	苯胺	邻苯二甲酸二甲酯	亚甲兰	氯苯	硝基苯	联苯	苯甲酸	苯酚	邻甲酚	间甲酚	对甲酚
流速(毫升/分)		2	2	2	16	16	16	2	12	12	12	12
洗脱剂		甲醇	甲醇	甲醇	乙醚	乙醚	二氯甲烷	甲醇	甲醇	甲醇	甲醇	甲醇
备 注		水样 ppm10	水 样 不 调 正 pH					水 样 pH=1				

(4) 柱的洗脱

由贮液器上口一次加入5毫升洗脱剂，塞好，使洗脱剂与树脂接触平衡5分钟，拿掉塞子，在氮气压力下使洗脱剂通过柱子进入25毫升具塞刻度试管中，重复洗脱5次。精确计量脱液体积，混合均匀后不经除去少量水分，即以751G型分光光度计按选用测定条件测量光度。

(5) 柱的再生参考文献[1]进行。在洗脱后立即再生树脂，加入甲醇振荡以除去柱中气泡，然后使总体积30毫升的甲醇通过柱子，关上旋塞另外加入10毫升甲醇塞好，直到下次使用前水洗去甲醇即可使用，无需进一步处理。

(6) 回收率的计算

由消光度数值以标准曲线上查得对应的洗脱液浓度，按下式计算富集回收率：

$$\text{回收率}(\%) = \text{洗脱液总体积}(\text{毫升}) \times \text{对应浓度}(\text{ppm})$$

取三次试验的平均值表示回收率，误差用变动系数表示，结果列于表3。

表 3 GDX—102 的 回 收 率

项 目	化 物	苯胺	苯甲酸	邻苯二甲酸二甲酯	亚甲兰	氯苯	硝基苯	联苯	苯酚	邻甲酚	间甲酚	对甲酚
回 收 率 (%)	1	10.5	109	96.8	66.0	96.9	105	89.0	95.0	99.2	99.2	96.6
	2	98.0	101	97.9	79.2	89.3	97.9	88.6	93.4	93.5	97.5	92.8
	3	102	95.9	93.9	80.0	94.3	99.8	86.6	96.2	94.1	96.5	94.2
	平均	102	102	96.2	75.3	93.5	101	88.1	94.9	93.6	97.7	94.5
变动系数(%)		3.6	6.4	2.1	11	5.1	3.8	3.0	1.5	2.9	0.4	7.0

二、结果与讨论

由表3可以看出除亚甲基兰外,其它实验化合物的回收率都较高,其中苯酚的回收率为94.9%,三种甲酚类化合物的平均回收率为95.3%,这对被酚污染的水质的分析具有重要意义,说明在实验条件下GDX—102具有良好的吸附性能,因此推荐使用GDX—102作为富集剂似较合适。

实验表明,被GDX—102树脂吸附的有机溶质很容易用少量有机溶剂定量洗脱。这说明树脂与溶质分子间的作用力较弱,主要是范德华力(Van der Waals),基本上不涉及离子交换作用。

GDX—102是非极性树脂,非极性溶质或溶质分子的憎水部分易于为憎水性树脂表面所吸附,当改变溶质、溶剂对树脂的憎水/亲水平衡时就能影响到溶质的吸附行为。

很多文献报导^{[1][8]},几乎绝大多数有机分子以离子状态流经树脂柱时都倾向于留在水相中而不被树脂吸附。因为在电离状态时,离子—水偶极分子的相互作用增大了水溶度,降低了吸附容量和回收率。例如,浓度为1ppm的解离度很大的苯甲酸水溶液流经XAP—2树脂柱时,回收率只有23%,当水样pH=3.2时,由于苯甲酸的电离受到抑制,在水相中苯甲酸主要以分子状态存在,回收率上升为100%^[10]。

亚甲基兰是一个大分子染料,在水中解离生成阳离子呈兰色。由表3可看出GDX—102对亚甲基兰有相当大的保留。在柱吸附过程中,亚甲基兰可被树脂完全保留,过柱水用751G型分光光度计检查不出有吸收。回收率实验结果还表明,已被树脂保留的亚甲基兰的洗脱比较困难,回收率只有75%左右,连续三次测定的回收率逐渐增大,这些都表明在树脂和亚甲基兰分子之间存在着某种特殊的较强相互作用。

亚甲基兰的分子结构为 $[(\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]^+\text{Cl}^-$,在分子的共轭长

链上有一个硫原子,由于硫原子具有较大的极性和变形性,当与表面结合时能获得较大的表面结合能,克服了电荷作用对回收率的影响,因此GDX—102对亚甲基兰显示出相当大的保留。

实验表明,当水样流经树脂柱时,水样中的有机溶质首先被吸附在柱头部分的树脂上,随着流经柱的水样体积的增加,柱头水相中的溶质被浓缩,一部分溶质分子有可能更深地进入树脂的孔内,不易洗脱。因此,作为富集剂使用的树脂具有适当大一些的孔径结构似乎是有利的。对连续分析,GDX—102树脂柱的再生简便、迅速,虽经多次使用富集效率未见降低。

本文只测定了11种芳香族化合物的回收率,没有系统地考察诸如温度、树脂粒度、生产批号、试液pH值、加盐量和树脂床形状等因素以及几种溶质,同时存在时由于竞争吸附对回收率的可能影响。特别是关于树脂的表面结构和吸附机理方面的研究,还有待进一步探讨。

(1982年1月16日收到)

参 考 文 献

- [1] G.A.Junk et al., J.Chromatogr., 99, 745 (1974).
[2] 阎长泰等, 环境化学, 1 (5), 372 (1982).
[3] R.E.Sievers et al., J.Chromatogr., 142, 745 (1977).
[4] K.Berkane et al., J.Chromatogr., 139, 385 (1977).
[5] A.Niederwieser et al., J.Chromatogr., 61, p.95 (1971).
[6] M.D.Grieser et al., Anal.Chem., 45, 1348 (1973).
[7] 李青山等, 水中痕量苯胺类污染物的气相色谱分析 (打印材料), 1980.
[8] E.M.Thuram, Anal.Chem., 50, 775 (1978).
[9] S.F.Stepan and J.F.Smith, Water Research, 11, 339 (1977).
[10] A.K.Burham et al., Anal.Chem., 44, 139 (1972).

(上接72页)

大气光化学;
表面和界面上的光化学;
化学物的微生物代谢;
植物的摄取、传导和代谢;
水生动物体内代谢和分布;
实验室微生物生态系统;
化学物在环境中的反应类型。

第二卷, B 1982年, 205页

内容: 环境光化学的基本原理;
环境光化学的实验装置;
水生光化学;
有机化合物的微生物变化动力学;
水生环境中的疏水相互作用;
腐殖质与环境化学物的相互作用;
络合对某些金属行为的影响;
哺乳动物对环境化学物的安排和代谢;
药物动力学模式。

第三卷, A 1980年, 274页

内容: 汞、镉、多环芳烃和杂环芳烃、氟化碳、氯代烷烃、含氧氯代芳香族化合物、有机染料和颜料、无机颜料、放射性物质。

第三卷, B 1982年, 210页

内容: 铅、砷、铍、硒、砒、 C_1 和 C_2 卤化碳、卤代芳烃、挥发性芳烃和表面活性剂。
该书各专题均为权威人士选写的综述性或专论性文章, 并附有大量参考文献。

该书可供从事环境科学的研究人员、工程技术人员、教学人员以及大专院校学生阅读与参考。中国科学院环境化学所图书馆收藏。
(陆长旭)