

用大孔树脂富集—毛细管气相色谱 法分析水中挥发性有机污染物

许志义 贺尊诗 王仁萍 陈棠颐

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

本文介绍了用Chromosorb-105、Chromosorb-106大孔树脂柱富集水中痕量有机污染物的方法。使用毛细管色谱分离定量、质谱定性。测定了23种不同浓度的有机化合物的回收率，与国产GDX-502树脂作了比较，并多次用于第二松花江等实际水样的分析，均取得了良好效果。

早在1972年Bumbam等人^[1]用XAD-2、XAD-7树脂分析饮用水中的中性有机污染物，取得良好效果。1974年Junk等人对XAD-2、XAD-4树脂使用中的种种问题进行了详细的研究^[2]。此后，大孔树脂的应用日益广泛，现已成为水中痕量的、非极性的、非水溶性的有机污染物的优良的富集方法^[3,4]。它便于处理大量的水样，既可提高富集倍数且又不象溶剂萃取那样引入较大的溶剂本底。

国内亦有很多单位开展了这方面的工作，并得到了很好的应用^[5]。国产GDX系列的大孔树脂性能与国外同类产品不相上下，只是有时各批产品性能差别稍大。

试剂和仪器

1. 试剂

纯水，由蒸馏水经GDX-104吸附柱精制而成。

二硫化碳，北京试剂厂，分析纯，再经二次精馏。

chromosorb-105, 60—80目，Johns-Manville公司产。

chromosorb-106, 60—80目，Johns-Manville公司产。

GDX-502和GDX-104，天津试剂二厂产。

甲醇，北京酒精厂，分析纯，再经二次精馏。

丙酮，北京酒精厂，分析纯，再经二次精馏。

其他药品纯度均在化学纯至色谱纯之间。

2. 仪器

Perkin-Elmer公司产910型气相色谱仪，带氢焰离子化检测器(FID)和sigma 10数

据处理机。

方 法

1. 树脂净化和吸附柱的制备 用丙酮浸泡树脂数日, 不时地更换新溶剂, 直到丙酮无色为止。然后把丙酮-树脂浆转移到底部塞好硅烷化的玻璃毛的玻璃柱里。树脂床高度约为7—8厘米。上端塞上硅烷化玻璃毛。再用20毫升丙酮, 20毫升甲醇, 100毫升纯水依次淋洗, 最后用纯水封好备用。

2. 吸附 吸附时, 对不同水样采用的装置也不同。测回收率的装置基本上类似于Junk等人所介绍的。分析实际水样时, 对从江中取回实验室的水样用U形玻璃管从玻璃容器中直接把水导入吸附柱, 吸附柱下端减压。若在江边连续取样, 则用喷浆泵把水直接压入吸附柱, 水流速均控制在50—60毫升/分, 测回收率时水为2升, 测实际水样时, 酌情取不同体积的水量, 江水一般取10—25升。

3 洗脱 用洗耳球排出吸附柱里的水, 然后用15—20毫升二硫化碳将柱中吸附的有机物洗脱。先加3—5毫升二硫化碳, 使其在柱内平衡10分钟。打开柱下的活塞让其自动流出。其余淋洗剂分多次加入进行多次洗脱。

4 浓缩 用K·D浓缩器把洗脱液浓缩到0.2—0.5毫升。

5 色谱条件 色谱柱, OV—17, 0.33毫米×70米玻璃毛细管柱, 抚顺石油化工研究所制; OV—101, 0.33毫米×50米玻璃毛细管柱, 天津第二试剂厂制; SF—96, 0.22毫米×50米玻璃毛细管柱, Perkin—Elmer公司产。

柱温, 先在室温保持2分钟, 后升至70℃保持1分钟, 接着以3℃/分升至190℃。进样器温度260℃, 检测器温度240℃, 载气, 尾吹气均为氮气, 载气流速1.8毫升/分, 尾吹气流速40毫升/分。FID检测器, 进样器分流比1:1, 进样量1—3微升。

结果与讨论

1. 溶剂, 树脂空白试验 上述净化树脂方法, 装置简单, 手续简便, 节省时间, 净化彻底。按上述方法程序其空白试验如图1。a、b、c、分别为仪器的基线, 淋洗剂CS₂空白, 淋洗剂加树脂空白。OV-17柱, 色谱条件如前所述。

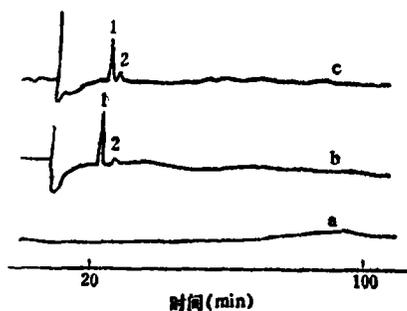


图1 空白试验色谱图

从图1可见, 按20升水量计算, 除苯含量为0.4ppb、三氯乙烯含量0.2ppb外, 其他均无干扰。

2. 回收率的测定 对第二松花江水中实际存在的有代表性的在色谱上不相重迭的23种有机物进行回收率测定。将23种有机化合物分别溶解在丙酮中, 用微量注射器注入盛有两升纯水的玻璃贮器中, 配成所需要的浓度, 摇匀后通过树脂柱。表1列出了chromosorb=105树脂吸附5ppb、20ppb、100ppb浓度的水样的

回收率，数据是三次实验的平均值。色谱图如图 2。

表 2 列出三种树脂吸附 20ppb 浓度有机物的水样的回收率。

表 1 23 种有机化合物的回收率 (%)

| 峰号 | 化 合 物 | 浓 度 (ppb) | | |
|----|-------------|-----------|----|----|
| | | 100 | 20 | 5 |
| 1 | 三氯乙烯 | 71 | 57 | 49 |
| 2 | 甲 苯 | 106 | 85 | 79 |
| 3 | 四氯乙烯 | 96 | 88 | 73 |
| 4 | 氯 苯 | 105 | 85 | 80 |
| 5 | 邻二甲苯 | 100 | 87 | 84 |
| 6 | 甲基苯甲醚 | 104 | 85 | 78 |
| 7 | 1,2,4-三甲苯 | 103 | 81 | 79 |
| 8 | 辛酮-1 | 73 | 79 | 78 |
| 9 | 邻二氯苯 | 91 | 80 | 77 |
| 10 | 六氯乙烷 | 42 | 64 | 66 |
| 11 | 二甲苯胺 | 101 | 72 | 65 |
| 12 | 硝基苯 | 103 | 78 | 73 |
| 13 | 2,4-二甲酚 | 64 | 30 | 22 |
| 14 | 六氯丁二烯 | 27 | 63 | 70 |
| 15 | 1,2,4-三氯苯 | 75 | 79 | 79 |
| 16 | 萘 | 96 | 80 | 77 |
| 17 | 间硝甲苯 | 105 | 77 | 72 |
| 18 | 间硝氯苯 | 93 | 69 | 58 |
| 19 | β -甲萘 | 89 | 80 | 71 |
| 20 | 6-特丁基间甲酚 | 83 | 56 | 50 |
| 21 | 联 苯 | 90 | 79 | 77 |
| 22 | 邻硝基苯甲醚 | 88 | 59 | 49 |
| 23 | 2,6-二特丁基对甲苯 | 70 | 71 | 72 |

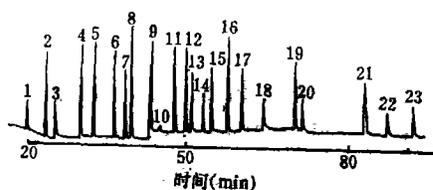


图 2 23 种标准化化合物的色谱图

OV-17 柱，各峰号所对应的化合物见表 1

从表 1 可见除六氯乙烷和六氯丁二烯之外，其余 21 种化合物的回收率基本是随浓度降低而降低。低级酚收率较低这与文献报道相符合^[2]。氯化物的回收率随着氯的增多收率下降。从表 2 可见，对 23 种化合物平均回收率，Chromosorb-106 吸附性能稳定，回收率较高。

3. 实际水样的分析 用本方法分析了松花湖、松花江和金沙江等水样。其中对松花江水样进行过多次分析，定性出了三百余种有机污染物^[6]。图 3 是松花江九站右岸水样的色谱图，定性结果见表 3。

表2 三种不同树脂的回收率(%, 20ppb)

| 化 合 物 | Chromosorb-106 | GDX-502 | Chromosorb-105 |
|-------------|----------------|---------|----------------|
| 三氯乙烯 | 59 | 42 | 57 |
| 甲苯 | 84 | 70 | 85 |
| 四氯乙烯 | 85 | 76 | 88 |
| 氯苯 | 89 | 80 | 85 |
| 邻二甲苯 | 89 | 76 | 87 |
| 甲基苯甲醚 | 95 | 73 | 85 |
| 1,2,4-三甲苯 | 90 | 72 | 81 |
| 辛酮-1 | 81 | 73 | 79 |
| 邻二氯苯 | 86 | 76 | 80 |
| 六氯乙烷 | 56 | 56 | 64 |
| 二甲苯胺 | 87 | 81 | 72 |
| 硝基苯 | 90 | 65 | 78 |
| 2,4-二甲酚 | 61 | 38 | 30 |
| 六氯丁二烯 | 53 | 70 | 68 |
| 1,2,4-三氯苯 | 81 | 82 | 39 |
| 萘 | 87 | 78 | 80 |
| 间硝基甲苯 | 89 | 71 | 71 |
| 间硝基氯苯 | 75 | 69 | 69 |
| β -甲苯 | 89 | 83 | 80 |
| 6-特丁基间甲酚 | 83 | 56 | 56 |
| 联苯 | 86 | 84 | 79 |
| 邻硝基苯甲醚 | 65 | 53 | 59 |
| 2,6-二特丁基对甲酚 | 82 | 61 | 71 |
| 平均值 | 80 | 69 | 71 |

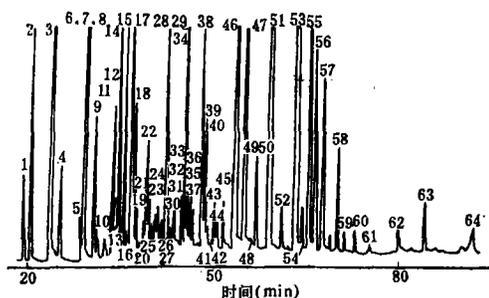


图3 松花江九站水样色谱图

OV-17柱, 各峰号对应的化合物见表3。

用毛细管色谱测定水中多组份有机物的含量文献报导不多。我们配制23种有机物的标样进行10次分析实验, 其相对标准偏差, 苯为2.4%, 硝基苯为2.5%, 6-特丁基间甲酚为3.5%。

表 3 松花江九站右岸水样定性结果

| 峰 号 | 化 合 物 | 峰 号 | 化 合 物 |
|-------|------------------|-------|---------------------------------|
| 1 | 苯 | 2 | 三氯乙烯 |
| 3 | 甲苯 | 4 | 四氯乙烯 |
| 5 | 乙苯 | 6,7,8 | 氯苯 + 间二甲苯 + 对二甲苯 |
| 9 | 邻二甲苯 | 10 | 苯乙烯 |
| 11,12 | 苯甲醚 + 四氯乙烷 | 13 | 1,3,5-三甲苯 |
| 14 | 辛醇-2 | 15 | 辛酮-2 |
| 16 | 1,2,4-三甲苯 | 17 | 3-庚烯醛-3 |
| 18 | 甲基苯乙烯 | 19 | 五环(5,3,0,0,0,2,6,0,3,9,0,4,8)癸烷 |
| 20,21 | 1,2,3-三甲苯 + 间二氯苯 | 22 | 二甲酚 |
| 23 | 对二氯苯 | 24 | 二甲基乙苯 |
| 2 | 甲基苯乙烯 | 26 | 四氯丁二烯 |
| 27 | 邻二氯苯 | 28 | 六氯乙烷 |
| 29 | 茚 | 30 | 二甲基苯乙烯 |
| 31,32 | 邻甲酚 + 二甲乙苯 | 33 | 二甲基吡啶 |
| 34 | 二甲苯胺 | 35 | 2-甲基苯并咪唑 |
| 36 | 溴氯苯 | 37 | 二甲酚(异构体) |
| 38 | 硝基苯 | 39,40 | 溴苯 + 二甲酚 |
| 41 | 二乙烯基苯 | 42,43 | 二甲酚 + 六氯丁二烯 |
| 44 | 1,2,4-三氯苯 | 45 | 2,3-二氢-2-甲基苯咪唑 |
| 46 | 邻硝基甲苯 | 47 | 萘 |
| 48 | 1,2,3-三氯苯 | 49,50 | 苯并噻吩 + 间硝基甲苯 |
| 51 | 对硝基甲苯 | 52 | 间硝基氯苯 |
| 53 | 对硝基氯苯 | 54 | 喹啉 |
| 55 | 邻硝基氯苯 | 56 | β -甲基 |
| 57 | 6-特丁基间甲酚 | 58 | α -甲基 |
| 59 | 甲基喹啉 | 60 | 吡啶 |
| 61 | 邻甲氧基酚 | 62 | 联苯 |
| 63 | 邻硝基苯甲醚 | 64 | 萘烯 |

参 考 文 献

- (1) Burnkam, A, K, et al., *Anal. Chem.*, 44, 139(1972).
 (2) Junk, G, A, et al., *J. Chromatogr.*, 99, 745(1974).
 (3) Musty, P, R, et al., *J. Chromatogr.*, 89, 185(1974).
 (4) Dressler, M., *J. Chromatogr.*, 165, 165(1978).
 (5) 郎佩珍等, 东北师范大学学报, 1, 101(1979); 2, 69(1979); 3, 59(1981); 4, 37(1981).
 (6) 王仁萍, 许志义, 贺尊诗, 陈荣颐等, 第二松花江环境科学论文集, 79页, 吉林人民出版社, 1982年。

1983年11月30日收到。