

高分子多孔小球 GDX-102 对水中 有机氯农药的富集作用*

高连存** 李关宾 王淑仁 邱琴

(山东大学环境科学中心)

戴颖文 宋立国

(山东建材学院应化系)

摘要 测定了国产高分子小球 GDX-102 对水中微量有机氯农药 (β -666、 p,p' -DDE 和 p,p' -DDT) 的吸附容量和富集效率,选取了动态富集最佳水样流速。结果表明, GDX-102 对上述三种有机氯农药均有较大的吸附容量,其数值分别为 14.2mg/g(β -666)、22.3mg/g(p,p' -DDE) 和 31.4mg/g(p,p' -DDT)。在实验条件下,水样流速在 0—60ml/min 范围内变化时,对 GDX-102 的富集效率影响甚小,富集效率接近 100%,因此, GDX-102 可应用于环境水样中微量有机氯农药的现场采样富集。

关键词 富集;有机氯农药;吸附容量。

水中有机污染物在分析之前常需富集,富集方法多采用液-液萃取法、活性炭吸附法、树脂吸附法、上部空间法和冻干浓缩法等。近年来,国外利用合成高分子吸附剂富集水中微量有机物获得较好结果^[1-5],认为此法对多数有机物的测定准确可靠,可发展为标准水质分析法。高分子多孔小球 GDX 系列是一类国产色谱固定相,具有优良的吸附性能,可作为水中微量有机物的富集剂^[6-8]。但将 GDX 系列用于环境水质中微量有机氯农药富集的系统研究尚未见报道。本文在以前工作的基础上^[7-9],测定了 GDX-102 对水中微量有机氯农药 (β -666、 p,p' -DDE、 p,p' -DDT) 的吸附容量和富集效率,选取了动态富集最佳水样流速。

一、实验部分

(一) 主要仪器与试剂

GC-9A 气相色谱仪(日本岛津)、C-R2A 色谱处理机(日本岛津)、HJ-1 型磁力搅拌器(江苏金坛岸头实验仪器厂)、国际型电动振荡机(上海横沔轻工机械厂);玻璃器皿净化方法按文献[5];石英棉净化方法按文献[10]。

石油醚(60—90℃)由分析纯试剂按文献[11]纯化,苯由分析纯试剂蒸馏精制,有机氯农药(β -666、 p,p' -DDE、 p,p' -DDT,农标,成都化学试剂厂)、甲醇、乙腈和乙醚均为分析纯。

(二) 气相色谱测定

1. 色谱条件

色谱柱为 2m $\times$ ϕ 3mm 玻璃柱,固定相为 2% OV-17/60—80 目 Chromosorb W,检测器为 ECD(Ni^{63} , 10mCi),气化及检测器

* 国家环保局科技三项费用课题的部分工作。

** 通信联系人。

12(1),231(1978)。

[2] Huss, A., *J. Phys. Chem.*, 86(3), 4224 (1982)。

[3] 榊野広二,公团特许报,6,昭 53-84094。

[4] 刘明汉,均相络合物催化,第 66 页,上海科技出版

社,上海,1981年。

(收稿日期: 1990 年 7 月 2 日)

温度为 240℃, 柱温 210℃, 载气为高纯氮 (流速 70 ml/min)。

2. 外标法定量

在一定浓度范围内, 进样 1 μ l, 记录峰高, 通过与接近未知样浓度的标样峰高比较, 计算样品溶液的浓度。图 1 是在上述色谱条件下的色谱分离图, 三种组分分离完好。

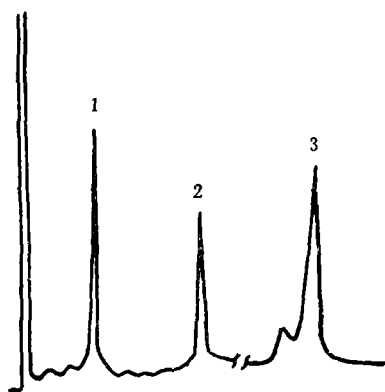


图 1 三种有机氯农药色谱分离图
1. β -666(3.89') 2. p,p'-DDE(11.7')
3. p,p'-DDT(22.0')

3. 工作曲线

用石油醚配制系列标准溶液 (β -666 要先用苯溶解), 按色谱分离条件测量峰高, 绘制工作曲线 (见图 2 和图 3)。

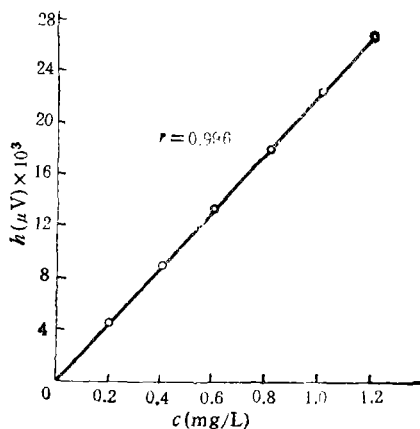


图 2 工作曲线 (β -666)

由此可见, 在实验浓度范围内, 三种有机氯农药的工作曲线线性良好, 可用于定量计算。

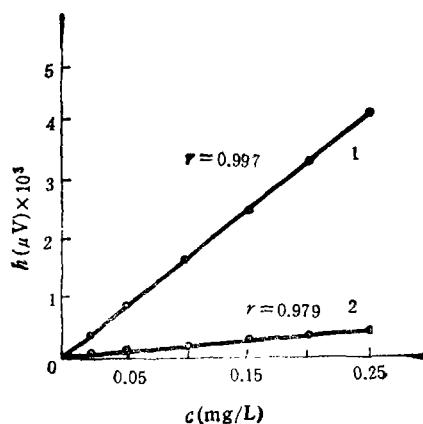


图 3 工作曲线 (1.DDE, 2.DDT)

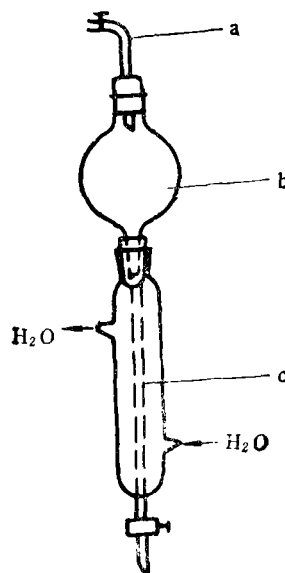


图 4 实验装置示意图

a. 氮气导管 b. 贮液瓶 c. 富集柱

(三) 流速对富集效率的影响

1. 实验装置

贮液器通过玻璃磨口塞与富集柱相连, 贮液器上部有控制水样流速的氮气导管, 富集柱长 10cm、内径 1cm, 柱外通循环水, 保持恒温。实验装置如图 4 所示。

富集柱的安装与净化参见文献[8]。柱中插入一净化处理的石英棉塞, 加满甲醇, 准确称取 1g GDX-102 用甲醇调成浆状, 打开柱下端活塞, 同时, 从柱顶加入树脂-甲醇浆,

树脂床大约 8cm 高,再插入第二个石英棉塞。柱床依次用 10ml 甲醇、乙腈、乙醚各浸泡半小时,然后加满甲醇,待用。使用前用蒸馏水洗净甲醇即可。

2. 模拟水样的富集及水样流速对富集效率的影响

用蒸馏水配制水样,其中含 β -666 100 $\mu\text{g/L}$ 、 p,p' -DDE 20 $\mu\text{g/L}$ 、 p,p' -DDT 20 $\mu\text{g/L}$,用磁力搅拌器搅匀,由贮液器上口加入 200ml 水样,调节氮气压力,使水样以某一恒定流速过柱。过柱后的水样用 25ml 石油醚分两次萃取,定容后进行气相色谱测定,计算出过柱后水样浓度 C ,由

$$\eta = \frac{c_0 - c}{c_0} \times 100\%$$

算出富集效率 η (c_0 为模拟水样浓度),结果列入表 1。

表 1 富集效率(%)

流速 (ml/min)	农药	β -666	p,p' -DDE	p,p' -DDT
2.0		100	100	100
8.6		100	99.7	99.1
16.0		100	99.3	99.1
25.9		100	99.8	100
44.6		100	100	100
48.7		99.9	99.5	100
56.0		100	99.8	100

表 1 数据说明,在实验条件下,GDX 102 对三种有机氯农药有很高的富集效率,且流速在小于 60ml/min 时对富集效率影响甚小。

3. 柱的洗脱与再生

用大约 50ml 石油醚分数次洗脱柱子,每次使洗脱剂与树脂接触平衡 5min,至洗脱液检不出农药为止。再使 50ml 甲醇通过柱子,并用甲醇浸泡树脂,直至下次使用前用水

洗去甲醇即可。

4. 静态吸附容量的测定

在锥形瓶中加入 200 $\mu\text{g/L}$ 的某种有机氯农药和 5mg 经净化处理的 GDX-102 树脂,用振荡机振荡 10 小时^[3],静止 4 小时,精确移取上层清液 100ml,以 25ml 石油醚分两次萃取,定容后进行气相色谱测定,计算出水样的平衡浓度。倾出锥形瓶内容物,以 25ml 石油醚分数次清洗瓶壁,清洗液定容后,测定瓶壁吸附的农药量,按下式计算树脂的吸附容量 Q :

$$Q(\text{mg/g}) = \frac{(c_0 - c)V - W_{\text{壁}}}{W_{\text{树脂}}}$$

式中, c_0 为原水样浓度 (mg/L); c 为水样平衡浓度 (mg/L); V 为水样体积 (L); $W_{\text{壁}}$ 为瓶壁吸附的量 (mg); $W_{\text{树脂}}$ 为干树脂的重量 (g)。结果列于表 2。

表 2 吸附容量 (mg/g)

测定次数	农药	β -666	p,p' -DDE	p,p' -DDT
1		15.1	22.3	32.9
2		13.4	21.6	29.8
3		14.2	23.0	31.4
平均值		14.2	22.3	31.4

由此可见,GDX-102 吸附剂对所述三种有机氯农药的吸附容量均较大,且随农药分子量的增大吸附容量也增大。

二、结果与讨论

实验表明,在实验条件下,GDX-102 对 β -666、 p,p' -DDE 和 p,p' -DDT 有很高的富集效率(近 100%)和较大的吸附容量(分别为 14.2、22.3 和 31.4mg/g),且水样流速在小于 60ml/min 时,富集效率基本恒定,可以满足环境水中有机氯农药大体积采样富集的要求。例如,若水样有机氯农药的含量为 10 $\mu\text{g/L}$,富集柱装 1g GDX-102,控制柱吸

附量为其吸附容量的 20%, 则在水样流速不超过 60ml/min 时, 可连续采样富集 300L 水样而不会发生柱泄漏现象。

需要说明的是, 由于三种有机氯农药的水溶解度都很小, 柱动态吸附容量不易测定, 但因富集柱存在溶质的柱头浓缩现象, 故动态吸附容量应略大于静态吸附容量。

在 GDX 系列树脂中, GDX-102 的比表面积最大, 且 GDX-102 表面为非极性, 所以 GDX-102 对所述三种有机氯农药具有较大的吸附容量, 且吸附容量的大小顺序与农药分子的分子量顺序一致, 而与其水溶解度成反比, 这与文献[7]的结论相符。

被 GDX-102 树脂富集的有机氯农药易用少量石油醚洗脱, 说明树脂与农药分子间作用力较弱, 只是农药分子的疏水部分吸附到非极性树脂的表面, 其作用力为范德华力, 基本不涉及离子交换作用。

本实验使用的 GDX-102 树脂柱具有良好的再现性能, 重复使用 3 个月, 富集效率未见下降。

有机氯农药 β -666、p,p'-DDE 和 p,p'-DDT 有较高的吸附容量 (其值分别为 14.2mg/g, 22.3mg/g 和 31.4mg/g) 和富集效率。水样流速在小于 60ml/min 时, 对其富集效率影响甚小, 富集效率在实验条件下接近 100%。因此, GDX-102 可用于环境水中微量有机氯农药的现场采样富集。

参 考 文 献

- [1] Dressler, J., *J. Chromatogr.*, **165**, 167(1979).
- [2] Vozňáková, Z., *J. Chromatogr. Sci.*, **16**, 123(1978).
- [3] Чмиль, В. Д., *Ж. Аналит. Химии*, **30**, 2444(1975).
- [4] Стенаненко, В. Е., *Ж. Аналит. Химии*, **32**, 788(1977).
- [5] Junk, G.A. et al., *J. Chromatogr.*, **99**, 745(1974).
- [6] 郎佩珍等, 吉林师大学报 (自然科学版), **2**, 69(1979).
- [7] 阎长泰等, 环境化学, **1**(5), 372(1982).
- [8] 阎长泰等, 环境化学, **2**(2), 39(1983).
- [9] 阎长泰等, 环境化学, **2**(3), 47(1983).
- [10] Sievers, R. E. et al., *J. Chromatogr.*, **142**, 745(1977).
- [11] 国家环境保护局, 环境监测分析方法, 第 162 页, 城乡建设环境保护部环境保护局, 北京, 1983 年。

三、 结 论

国产高分子小球 GDX-102 对水中微量

(收稿日期 1990 年 9 月 17 日)

半导体材料生产排放污染物对活性污泥酶活性的影响*

许晓路

叶兆杰

(浙江师范大学地理系)

(浙江农业大学环保系)

摘要 采用控制 MLSS 为 2000mg/L 的静态试验, 研究 GaAs、Ga³⁺、In³⁺、As(V) 对活性污泥脱氢酶、脲酶、蛋白酶活性的影响。结果表明, 抑制 10% 脱氢酶、脲酶活性的 GaAs 浓度分别为 80.3mg/g MLSS 和 29.0mg/g MLSS; 抑制 10% 脱氢酶、脲酶、蛋白酶活性时, Ga³⁺ 浓度分别为 228.5mg/g MLSS、56.0mg/g MLSS、204mg/g MLSS; In³⁺ 浓度则分别为 25.4mg/g MLSS、89.0mg/g MLSS、132.4mg/g MLSS; As(V) 浓度分别为 552.6mg/g MLSS、464.6mg/g MLSS、193.7mg/g MLSS。

关键词 半导体材料; 活性污泥; 酶活性。

* 国家自然科学基金资助项目

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

Research on Environmental Impact and Utilization of Mine Water in Shanxi Coal Base. Ai Yamin, Zou Yuan, Li Yan, Yu Hong (Research Institute of Environmental Protection of Shanxi Coal Administration Bureau, Taiyuan): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(5), 1991, pp. 2-7

This paper studies the characteristics of mine water quality in Shanxi Province and its impact upon the environment. It is shown from the study results that the mine water consists of 50% high earthy and high salinity water, 42% of neutral fresh water and 8% of acid water. Its pollution character is: SS in the first followed by COD, Sulphate, BODs. As and so on. The authors also carried out investigations and studies on water-make and the current situation and potentiality of the utilization of Shanxi mine water indicating that Shanxi mine water should be reused by coal mines themselves and separate pipes should be used for fresh and waste water.

Key Words: Coal Base, environmental impact, water supply with different quality, utilization of mine water.

Relationship between the Turbidity Coefficient and the Quantum of Aerosol Particles in the Atmosphere. Xue Deqiang (Meteorological Bureau of Shandong Province); Li Huaijin (Department of Atmosphere Science, Nanjing University): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(5), 1991, pp. 7-10

The turbidity coefficient indicates indirectly the numbers of aerosol particles in the atmosphere. According to the extinction feature of aerosol, columnar aerosol particle size distribution is inferred by numerically inverting particulate optical depth measurements as a function of wavelength with a randomized minimization search-technique inversion algorithm. For each inverting size distribution, the total number of particles whose radius are greater than $0.3\mu\text{m}$ is obtained by using a method of numerical integral. The relation is presented between the turbidity coefficient and the number of particles which radius are greater than $0.3\mu\text{m}$. Taking Taiyuan City as a case study, there was a good agreement between the data of ractical-measurements and the calculation.

Key Words: atmospheric turbidity coefficient, aerosol particle distribution.

A Study on the Catalytic Oxidation of Lean SO_2 in Aqueous Solution to Produce Compound Fertilizer. Ning Ping, Sung Wenpiao, Sun Peishi (Kunming Institute of Technology): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(5), 1991, pp. 10-14

The catalytic characters of Fe, Cu, Mn and Co, which are essential for the growth of crops, to the liquid phase oxidation of lean SO_2 and absorption with NH_3 under neutral conditions were investigated. It was observed that $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ solutions with concentrations as high as 56

(wt%) could be obtained when the absorption efficiency of SO_2 was higher than 85%. Three kinds of compound fertilizer could be prepared by concentrating the raw solution and the components of the fertilizer accord with the demands of agriculture.

Key Words: sulphur dioxide, catalytic oxidation, compound fertilizer.

Concentration of Organochlorine Pesticides from Aqueous Solutions Using the Macromolecular Porous Resin GDX-102. Gao Liancun, Li Guanbin, Wang Shuren (Environmental Science Center, Shandong University, Jinan): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(5), 1991, pp. 14-17

The capacities and efficiencies of the adsorption of organochlorine pesticides in aqueous solutions by macromolecular porous resin GDX-102 were measured. The optimum dynamic rates of water samples were determined. The experimental results show that GDX-102 is possessed of great adsorption capacities and high adsorption efficiencies, which is slightly influenced by flow rate of water sample and therefore it is useful for field sampling of environmental water.

Key Words: concentration, organochlorine pesticide, adsorption resin.

Effect of the Waste Effluents from Semiconductor Material Production on the Activities of Enzymes in Activated Sludge. Xu Xiaolu (Zhejiang Normal University), Ye Zhaojie (Zhejiang Agricultural University): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(5), 1991, pp. 17-22

By using the static experiments in which MLSS were controlled to be 2000 mg/l, the influences of GaAs, Ga(III), In(III), As(V) on the activities of three enzymes in activated sludge were studied. The results show that the concentrations of GaAs, at which 10% activities of dehydrogenase and urease were inhibited, were 80.3 and 29.0 mg/g MLSS, respectively; the concentrations for Ga(III) to produce 10% inhibition influence on the activities of dehydrogenase, urease and protease were 228.5, 56.0 and 204 mg/g MLSS, respectively; while for In(III) and As(V), the corresponding concentration were found to be 25.4, 89.0, 132.4 mg/g MLSS and 552.6, 464.6, 193.7 mg/g MLSS, respectively. Among the enzymes, urease is a more sensitive indicator to Ga(III)-containing sewage, and dehydrogenase is a more sensitive indicator to In(III)-containing sewage than others. Ga(III) and As(V) exerted synchronized inhibiting influence on the enzyme activities of activated sludge.

Key Words: semiconductor sewage, activated sludge, enzyme activity.

Adsorption Behavior of Organic Pollutants