

研究简报

气提法富集水中痕量挥发性有机物的研究

许 莉 娟 高 毅 飞

(中国科学院长春应用化学研究所)

气提法是近些年来引人注意的一种水中痕量挥发性有机物的富集方法。它具有操作简便,富集倍数高,并能防止高沸点有机物污染色谱柱等优点。1977年美国环保局(EPA)已把该法作为114种水中有机污染物中的29种挥发性有机物的标准富集方法^[1]。我们以 Bertsch^[2]气提法为基础,改进和完善了气提装置,筛选了吸附剂,选择了较好的富集条件。用气提法富集、气相色谱测定了水样中沸点低于220℃的十多种有机物,检测下限是0.1ppb,回收率为70—90%左右。

实 验 部 分

1. 仪器和试剂

英国 GCV 气相色谱仪,氢火焰检测器。国产 WMZK-01 型温控仪。自制气提装置。使用 GDX 型等吸附剂。其它试剂皆为分析纯,经一次蒸馏。

2. 水样富集装置

我们对 Bertsch 的气提装置进行了改进。气提瓶的气体入口金属和玻璃连接处,用自制黄铜异径螺母代替钬伐合金接头。吸附管装有冷却套管。为了控温,气提瓶侧面有一开口,配备电炉恒温装置(见图1)。

3. 富集方法

在装入1升样品及一定量盐析剂的气提瓶的出口处接上填充吸附剂210毫克(60—80目)的吸附管,它的两端用硅烷化玻璃毛塞住。气提瓶恒温在预定温度。调节好N₂流速至一定时间后关闭气源,取下吸附管,用二氯甲烷淋洗,收集2毫升洗脱液。取2微

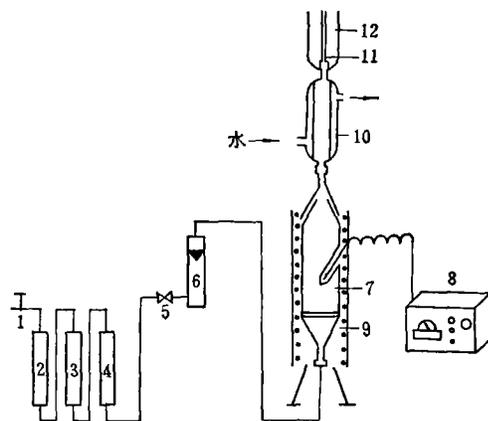


图1 气提装置

1. N₂ 稳压阀 2. 硅胶 3. 分子筛 4. 活性炭 5. 针形阀
6. 流量计 7. 气提瓶 (1.5l) 8. 温控仪 9. 电炉
10. 冷却器 11. 吸附管 (φ3×145mm 玻璃管) 12. 冷却捕集管

升进行色谱测定。吸附剂分别用丙酮、甲醇、二氯甲烷各1毫升淋洗再生。

4. 气相色谱测定

(1) 定性鉴定 采用双柱定性。色谱柱 I φ4.6 × 1500 毫米玻璃柱, 装填 10% 聚乙二醇-20M。起始柱温 120℃, 恒温 14.5 分后以 10℃/分升温至 160℃; 色谱柱 II φ4.5 × 1800 毫米玻璃柱, 装填 5% 阿匹松 L 和有机皂土 34(1:1)。起始柱温分别为 100℃ 和 130℃ (分别用以鉴定低、高沸点有机物), 恒温 13 分后以 10℃/分升温至 160℃。两柱担体均用上试 101(60—80 目) 白色担体。

(2) 定量测定 采用外标法。

结 果 和 讨 论

1. 气提富集条件选择

表 1 不同吸附剂对收率的影响

吸附剂	有机物					
	间二甲苯	氯苯	对氯甲苯	对溴甲苯	硝基苯	邻硝基甲苯
G101*	47.6	48.2	66.0	76.6	59.0	77.8
G102	79.7	79.3	85.7	87.7	32.1	40.9
G203**	41.8	—	61.4	72.2	52.2	72.8
G502	32.4	14.4	44.0	58.2	—	—
G403	41.0	11.2	66.8	51.8	29.6	52.8
G502	24.0	19.0	20.0	22.6	—	—
有机担体 401	53.0	69.0	68.0	43.2	27.8	44.6
C101*	50.6	42.8	70.8	83.0	34.6	43.8
C102	57.0	48.2	68.2	78.8	33.2	51.4
C105	34.8	49.4	32.6	54.8	28.0	39.0

* G—GDX. C—Chromosorb **G203 105mg. —未检出

以氯苯等六种有机物配制模拟水样，按上述富集方法，研究了富集条件对上述有机物回收率的影响。主要结果如下：

(1) 气提时间的影响 氯苯等低沸点有机物的收率随气提时间延长变化不大，高沸点硝基物等则随气提时间延长而明显增高。我们选气提时间 3 小时（如果只富集低沸点的则可选 1 小时）。

(2) 气体流速的影响 改变气体流速对低沸点有机物的回收率影响不大，而高沸点有机物随 N₂ 流速增加收率明显增高，为兼顾操作方便，选气体流速为 194 毫升/分。

(3) 气提温度的影响 除氯苯随气提温度升高明显下降外(原因尚不明)，低沸点有机物受气提温度影响不大，而高沸点有机物随气提温度升高回收率急剧增加，但是温度太高使水蒸气压加大，操作不便，故选 70℃。

(4) 盐析剂的影响 盐析剂对低沸点有机物影响不大，随加盐量的增加高沸点有机物收率提高。本实验加 10% 盐析剂。

(5) 样品浓度的影响 实验证明样品浓度对回收率影响不大。

(6) 不同吸附剂的影响 由表 1 可见，GDX102 适于富集低沸点有机物，而 GDX101 对高沸点较好，且发现 GDX203 比重小，并有溶胀现象。我们选用 GDX102 吸附剂。

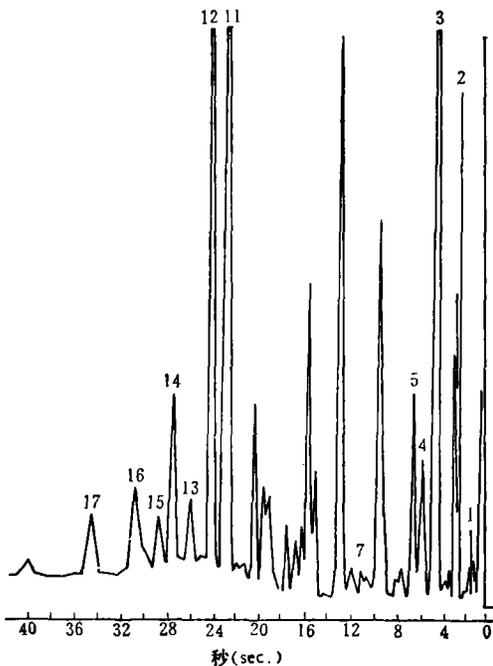
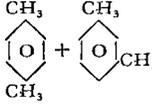
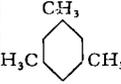


图 2 北大沟水在色谱柱 1 的谱图

表 2 模拟样品的回收率及误差

标 样	号	1	2	3	4	5	6	标准偏差 (±)	变动系数 (%)
	收率%								
间二甲苯		76.6	77.8	77.7	78.2	79.8	80.0	1.31	1.67
氯 苯		86.8	84.2	84.5	84.3	86.1	85.3	1.07	1.25
对氯甲苯		86.8	83.8	84.8	83.8	83.3	84.8	1.25	1.46
对溴甲苯		88.3	90.1	90.0	89.3	90.3	88.4	0.88	0.98
硝 基 苯		17.0	15.5	15.2	14.2	16.5	13.5	1.33	8.68
邻硝基甲苯		26.7	23.3	23.6	24.2	25.4	21.5	1.79	7.44

表 3 实际水样的分析结果

有 机 物							
色谱峰号		1	2	3	4	5	7
水 样 (ppb)	北大沟	37.3	72.8	111.4	29.2	6.9	4.1
	九 站	199.0	13.0	1.0	14.0	0.6	0.1

有 机 物								
色谱峰号		11	12	13	14	15	16	17
水 样 (PPb)	北大沟	304.2	133.3	19.3	77.6	38.4	66.2	71.0
	九 站	22.3	16.7	1.3	8.1	10.2	4.2	7.2

2. 回收试验

模拟样品回收试验结果见表 2。

图 2 是第二松花江水样在色谱柱 1 上的谱图，图中峰号所代表的有机物及测定结果见表 3。

3. 实际水样的测定

图 2 是第二松花江水样在色谱柱 1 上的谱图，图中峰号所代表的有机物及测定结果见表 3。

小 结

实验证明气提法是富集水中痕量挥发性有机物的一个简便有效的方法。如果使用耐高温吸附剂及采用热脱附，毛细管柱，则可以进一步改善水中痕量有机物的富集效果。国产 GDX102、GDX101 可以做为较好的吸附剂。经我们改进的气提装置安装方便，加热可靠，完全适用于水中痕量挥发性有机物的

富集。

本文承蒙汪尔康研究员和东北师大化学系环科所副所长郎佩珍副教授审阅，特此致谢。

参 考 文 献

[1] Mindrup, R. Jr., *Industrial Research/Development*, **20**(8), 79 (1978).
 [2] Bertsch et al., *J. Chromatogr.*, **112**, 701 (1975).

塞曼效应原子吸收分光光度计的标定

景士廉 孙 健 张东华 李国龙

(中国科学院环境化学研究所)

1976 年底日本日立公司把塞曼效应应用于原子吸收分光光度计，成功地扣除了背景干扰。由于它能够自动完成背景和光源强度变化的同时校正，可用于复杂样品的直接分析，避免复杂的化学前处理以及由于操作和试剂带入的沾污和损失，使测量结果准确可靠。目前国内已有几个单位研制成功了这类仪器。

但是，一台塞曼效应原子吸收分光光度计使用了一段时间后，它所测量的消光值是否还准确，不同厂家生产的不同型号的仪器能否找到一种简单的统一方法进行标定以便

比较它们的性能，这是许多原子吸收分析工作者所关心的问题之一。

一、电信号标定法

国外制造厂商标定塞曼效应原子吸收分光光度计，大都采用电信号方法，现以日立 170-70 机为例加以说明。

如图 1 所示，为了标定，必须从仪器的前置级输入一载波频率为 1.5KC 调制频率为 100Hz 的塞曼调制模拟信号，然后再用示波器在低通滤波器输出端测绘出如图 2 所示的输出波形。标定时，首先去掉输入至调制器

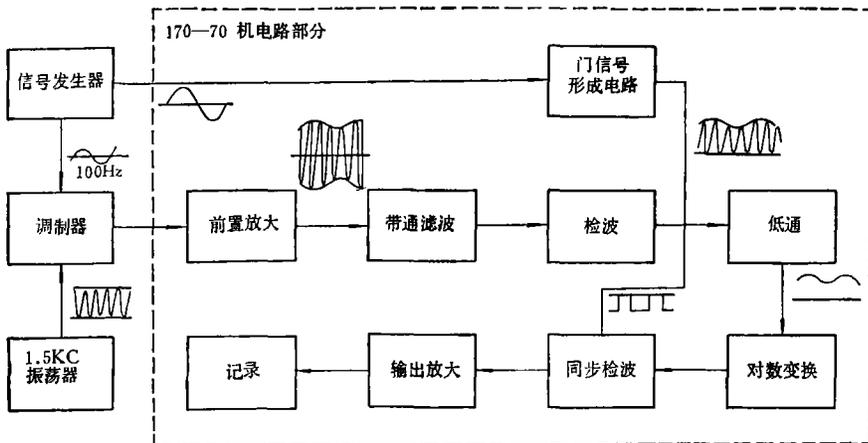


图 1 电信号标定示意图