

用国产固定液和担体分离测定工业废水 及环境水中的 DDT

王菊思 赵丽辉

(中国科学院环境化学研究所)

关于 DDT 的色谱分析,国外已做了很多工作^[1-4]。国内也有许多单位做,但多数用进口担体和固定液。

我们为测定天津化工厂 DDT 生产废水水质及配合废水处理工艺工作,并为便于推广使用,研究了用国产固定液和担体来分离测定 DDT 异构体及其降解物。选择了固定液,找到了混合固定相比较合适的配比,制备了合用的色谱柱,用这种色谱柱为工艺实验测试了上千次样品,证明柱性能和柱寿命是好的。此外我们对样品定量分析方法做了些研究比较,对样品的萃取处理也做了改进,简化了操作,缩短了分析周期而又不失结果的可靠性。

一、实 验

1. 仪器和色谱分析条件

国产 SP-2305F 型气相色谱仪,配有本所生产的电子捕获鉴定器(氚钨源)。

高纯氮气(99.99%)做载气,载气流量 50—70 毫升/分,2 米 × ϕ 4 毫米玻璃柱,填充适当固定相。

柱温 200—210℃;检测室温度 230℃;汽化室温度 250℃。

2. 色谱柱的制备

80—100 目的国产 101 白色担体经酸洗、硅烷化处理后,分别涂以 5% 氟硅橡胶和 4% 苯基甲基硅橡胶,将其各自装在一根 2 米 × ϕ 4 毫米的玻璃柱中。在 240℃ 通高纯氮气

10—15 毫升/分老化处理 48 小时,然后柱温降至使用温度,氮气流量提高到 50 毫升/分,注射工业 DDT 的石油醚溶液(10 毫克/毫升),每间隔 10 分钟注射 10 微升,连续两小时(注入的 DDT 总量在毫克量级)之后柱温重新升至 240℃,继续老化 8—10 小时,然后降至室温。更换柱两端填塞的玻璃棉,柱子即可进行使用(整个老化过程中,色谱柱出口不接鉴定器)。

两柱各自在下述条件下测定 DDT 异构体及其降解物的相对保留时间:

柱温: 200℃, 210℃

载气流量: 45 毫升/分, 55 毫升/分, 65 毫升/分, 75 毫升/分。

其他条件如前所述。

将 pp'-DDE、op'-DDT、pp'-DDD、pp'-DDT 在两种色谱柱上于不同条件下的相对保留时间(以相同条件下 pp'-DDE 保留时间为 1)绘于图 1。图中左纵座标为上述四种 DDT 组分在 5% 氟硅橡胶柱上的相对保留时间,右纵座标为 DDT 四个组分在 4% 苯基甲基硅橡胶柱上的相对保留时间,将 DDT 各组分在两柱上相对保留时间的对应点用直线连接起来。从此图可找到最佳分离时两种固定相匹配的百分比,如图 1 中垂直虚线所示。按此比例装填一混合固定相的新柱,并再次在 240℃ 通氮气老化 24 小时。此柱对 DDT 四组分的分离达到预想结果。

3. 样品预处理

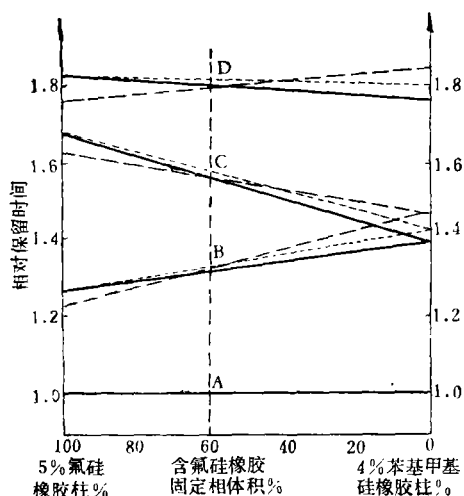


图1 固定相配比

A. pp'-DDE, B. op'-DDT, C. pp'-DDD,
D. pp'-DDT' ————200°C, FN, 45 格, ······200°C,
FN, 55 格 ——210°C, FN, 40 格

对处理前后的水样采用离心试管萃取法,即取 5.0 毫升水样于带磨口塞的离心试管中,每次用 2.0 毫升石油醚(60—90°C 沸程)萃取,在振荡机上摇动三分钟,然后于离心机上离心一分钟,之后用滴管将石油醚层小心吸出转移至一个 10.0 毫升容量瓶中,如此共萃取三次。合并萃取液于同一容量瓶中,用石油醚稀释至刻度,加 0.5 克无水硫酸钠干燥。若水样中 DDT 含量范围在 0.1—3.0 毫克/升,则水浴上浓缩至 1.0 毫升,再进行色谱测定。车间排水及环境水萃取液均未经其它净化处理手续。

对于 DDT 残留特别低(<0.001 毫克/升)的环境水,则需要用分液漏斗萃取,取水样 100—200 毫升,萃取后的石油醚相用 K-D 浓缩器浓缩至 1.0 毫升再进行测定。

4. 定量标准曲线绘制和样品的定量测定
采用外标法定量。定量曲线可以用两种方法测定,示于图 2。

未知样品测定可取 1.0—10.0 微升的萃取液进样,以调节试样的谱峰高度在合于测

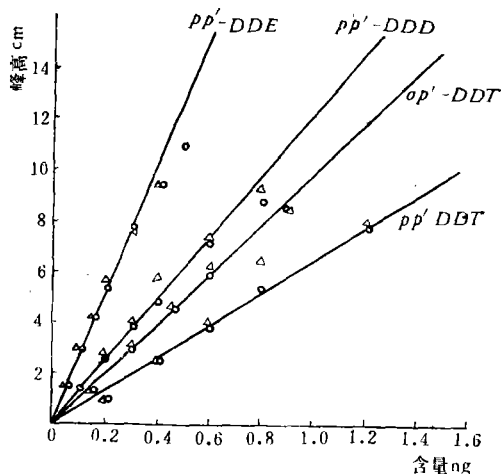


图2 DDT 定量工作曲线

△相同浓度不同体积进样,○相同体积不同浓度进样

量的范围,量出各组分的峰高,对照标准曲线求出 DDT 各组分在萃取有机相中的含量,再根据萃取相和水相的体积比,算出水样中 DDT 各组分浓度。

由于电子捕获鉴定器的灵敏度随仪器稳定时间长短有较大变化,所以,工作初始过程中要经常校正标准曲线的斜率。仪器稳定后则无需经常校正。

二、结果和讨论

1. 用国产固定液和担体也能使 DDT 的几个组分较好分离。Thompson 等人^[1]曾评价了测定有机氯农药的八种色谱柱。从对于 DDT 几个组分的分离来看,以 1.95% QF-1 与 1.5% OV-17 混合涂于经酸洗、硅烷化处理的 Chromosorb W 担体上作为固定相效果最好。国内许多单位基本都采用这种柱型。我们选用上海合成树脂厂生产的氟硅橡胶(分子量 30 万)和苯基甲基硅橡胶(分子量<30 万含苯基 6—8%),上海试剂一厂的 101 白色担体,经过前节所述的实验,制备出了合于分离 DDT 异构体及其降解物的色谱柱。对 pp'-DDT 的理论塔板数为 1870。

应用混合固定液的色谱柱,选择两种固定液的合适配比,需要有一个探索尝试过程,

二者比例难于一次选择合适,需制备多根色谱柱逐步地调整配方才能找到合适的混合比例。我们分别制备了单一固定相的色谱柱,在各种条件下(不同温度和载气流量)测定对 DDT 各组分的相对保留时间,将二者组合作图(见图 1),图中各线 A、B、C、D 分别表示组分 pp' -DDE、 op' -DDT、 pp' -DDD、 pp' -DDT 在两种固定相以各种比例混合时的相对保留时间。从图上立即可看出使各组分保留时间拉开以得到较好分离的固定相配比。按照此比例装填的混合固定相柱可一次成功。二者比例在 60:40-65:35 之间对 DDT 各组分都有较好分离效果。图 3a、b、c 给出了固定相三种配比对 DDT 各组分分离的谱图。

从实验结果来看,这种制备柱子方法所得色谱柱性能重复性好,对 DDT 四个组分基本上达到基线分离。但谱峰还较进口固定液及担体的柱子宽,因而理论塔板数还不够高。这种色谱柱在降低柱温情况下使用,还可对 666 四种异构体,二氯苯及多氯苯的各种异构体达到较好分离(见图 4、5、6)。

这种固定相的色谱柱耐高温性能好,柱流失很低,因而可采用较高的柱温,缩短一次分析的时间,对 DDT 四组分进样可在 15—20 分钟内出峰完毕。由于固定相的热稳定性好,柱寿命是长的,一根色谱柱连续使用两年,进行上千次的样品分析,柱的分离性能未下降。

除国产 101 白色担体外,还试验过国产 102 白色担体,但处理过程中较易破碎。选用国产担体在经济上大大节省。国产 101 担体每 100 克价值 8—10 元,而进口担体 Chromosorb W 每 100 克则要 90—100 元。

2. 样品的预处理方法主要是萃取,一般用分液漏斗萃取,一次用萃取试剂至少 50—100 毫升,一个样品三次萃取至少需 1.5—2 小时。我们选用的离心试管萃取法,三次所需萃取剂不超过 10 毫升。全部萃取过程不超过 20 分钟。这样就大大缩短了分析周期,

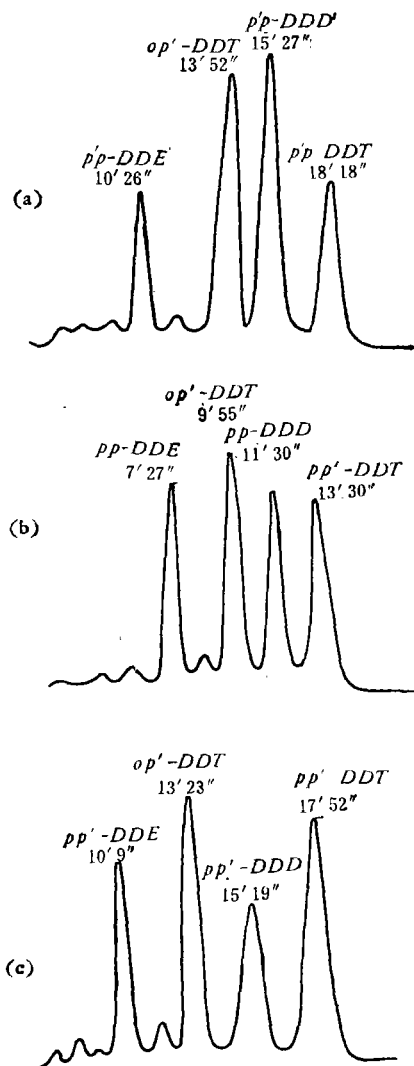


图 3 不同固定相比比对 DDT 分离的谱图

- 5% 氟硅橡胶/101:4% 苯基甲基硅橡胶 = 60:40%
柱温: 200°C, 载气 N_2 : 55 毫升/分
- 5% 氟硅橡胶/101:4% 苯基甲基硅橡胶/101 = 62:38%, 2M × ϕ 3 毫米玻璃柱, 柱温: 202°C, 载气 N_2 : 65 毫升/分
- 5% 氟硅橡胶/101:4% 苯基甲基硅橡胶/101 = 65:35%, 2M × ϕ 4 玻璃柱, 柱温: 210°C, 载气 N_2 : 35 毫升/分

适应于工艺实验大量检测样品(有时每日需测 20—30 个)简便、快速的要求。

此萃取法的萃取收率的重复性好,三次萃取回收稳定在 $80 \pm 3\%$, 见表 1。

三次萃取的回收率即已达到一个稳定的

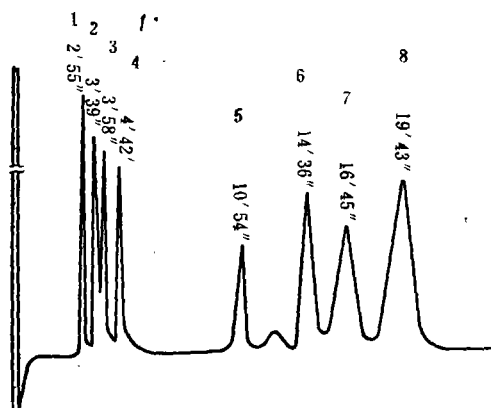


图 4 666、DDT 混合标准谱图

柱温: 200℃, 检测室: 230℃, 汽化室: 250℃,
载气流量: 50 毫升/分

1. α -666 2. γ -666 3. β -666 4. δ -666
5. pp'-DDE 6. op'-DDT 7. pp'-DDD
8. pp'-DDT

水平, 故萃取次数定为三次。三次萃取的重复性和偏差见表 2。

从表 2 中 10 个样品结果来看, 大部分的平均偏差在 $\pm 3\%$ 之内, 相对误差小于 3%。此外, 又做了各种因素对萃取收率影响的实验,

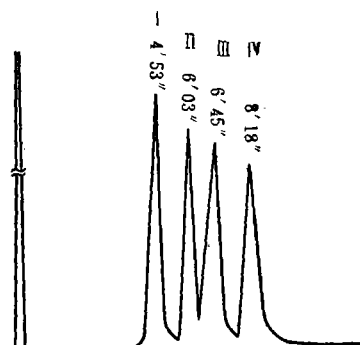


图 5 666 四种异构体谱图

柱温: 172℃, 检测室: 230℃, 汽化室: 200℃,
载气流量: 58 毫升/分

水中酸度从中性至 pH=2 范围内对萃取收率没有明显影响。水中含盐至 10% (重量百分比) (用 Na_2SO_4 做实验) 仍然可保持 80% 左右的萃取收率。因此, 无论对工厂车间排水 (pH = 3—4, 含盐 10%) 或处理工艺中处理前后的水及环境水都可直接进行萃取, 萃取前不做其它的预处理可保证萃取收率稳定。

3. 关于定量分析的一些问题

表 1 水中 DDT 萃取次数与收率

	原水中 DDT 浓度(毫克/升)	萃 取 次 数				
		1	2	3	4	5
DDT 浓度(毫克/升)	1.016	0.51	0.70	0.015	0.815	0.788
收率(%)		50.2	69.9	80.2	80.2	78.6

表 2 三次萃取的重复性和误差范围

编 号	原水中 DDT 含量(毫克/升)	三次萃取后测量 DDT 含量(毫克/升)	萃取回收后收率(%)	与平均收率的偏差(%)	相对误差(%)
1	1.016	0.815	80.2	-0.4	0.5
2	1.016	0.815	80.2	-0.4	0.5
3	1.016	0.818	80.5	-0.1	0.1
4	1.016	0.795	78.2	-2.4	2.9
5	1.016	0.824	81.1	+0.5	0.6
6	1.016	0.824	81.1	+0.5	0.6
7	1.016	0.84	82.7	+2.1	2.6
8	1.016	0.788	77.6	-3.0	3.7
9	1.016	0.883	86.9	+6.3	7.8
10	1.016	0.785	77.3	-2.3	2.8
平 均 值		0.819	80.6		

(1) 如前所述,我们用两种方法做了 DDT 四个组分的定量标准曲线,两种方法所得的进样量与峰高的关系是一致的。这一结果说明,在一定范围内(1—10 微升)进样体积的大小对我们所得分析结果的准确性没有影响。这一事实给实验操作带来很大方便。首先,标准曲线的绘制可以用一个标准样,分别进不同体积得到,从而减少了每次进样前洗针的麻烦。又因为 DDT 低浓度的标准样保存一定长的时间就失去了可靠性,需重新配制,因这种定量方法,配一种浓度的混合标准样即可。

对未知样的测定可以通过改变进样体积(1.0—10.0 微升)来调整样品出峰高度在标准曲线的范围内,一定程度上省去了对样品的稀释或浓缩操作。由于标准曲线的线性范围大于一个数量级,故进样量可有一个数量级的变化(从 1.0—10.0 微升),因而萃取液中 DDT 在两个数量级(0.01—2.0 毫克/升)之内变化可不需浓缩或稀释处理而直接测定。如果样品浓度在进样 1.0—10.0 微升范围内还不能调节其峰高在标准曲线的线性范围内,对样品适当的浓缩或稀释还是必要的。

(2) 测定标准曲线绘制的是 DDT 四个组分的混合标准样,即一个标准样同时有 pp'-DDE、op'-DDT、

pp'-DDD、pp'-DDT 四个组分,各自有自己的浓度,这样注射一针标准样,同时得到四个组分进样量与峰高的关系。曾做过单一组分进样量与峰高的关系,二者比较,只要绝对进样量相同,所得峰高是一样的,这一事实说明,配混合标准样同时测定 DDT 四个组分的标准曲线的作法是可行的。

(3) 本试验方法对 DDT 四个组分的定量检出线性范围是 0.02—1.5 毫微克。最小检出量: pp'-DDE 为 0.005 毫微克,op'-DDT 为 0.015 毫微克,pp'-DDD 为 0.01 毫微克,pp'-DDT 为 0.02 毫微克,谱图是清晰可靠的。

4. 本实验方法广泛适用于工厂车间污水、工厂排水、处理工艺研究中处理前后的水

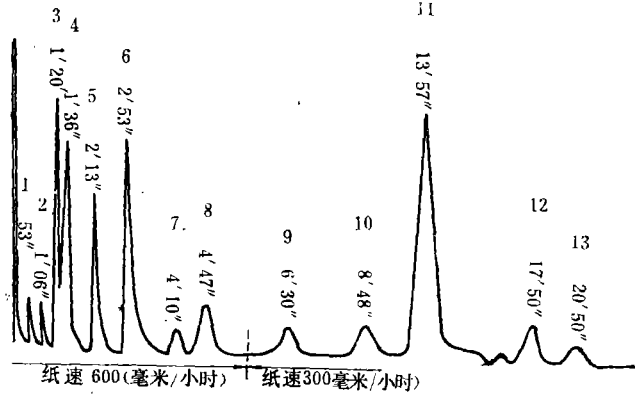


图6 天津化工厂 666 废水碱解产物色谱图
柱温: 140℃, 检测室: 230℃, 汽化温度: 200℃
载气流量: 50 毫升/分

1. 邻-二氯苯 2. 1,3,5-三氯苯 3. 1,2,4-三氯苯 4. 1,2,3-三氯苯
5. 1,2,4,5-四氯苯 6. 1,2,3,5-四氯苯 7,8,9,10. 未知
11. α-666 12. γ-666 13. β-666

表3 天津化工厂 DDT 车间排水及厂内外水中 DDT 残留检测

DDT 浓度 (毫克/升)	取样日期	77.9.20	77.10.30	78.1.5	78.3.27
取样地点					
DDT 车间出货水		4.03	7.5	0.92	40.74
工厂沉淀池出口		0.035	0.03	0.017	0.03
厂外排水明沟				0.004	0.012
海边污水库		0.0004	0.024	0.0024	0.009

表 4 各种处理工艺处理前后水中 DDT 含量

处 理 手 段	实验次数 DDT 浓度(毫克/升)	1		2		3	
		处理前	处理后	处理前	处理后	处理前	处理后
碱 中 和		14.08	0.05	1.20	0.14	0.67	0.09
吹 脱		0.54	0.76	0.0157	0.008		
活 性 炭 吸 附		2.30	0.36	0.80	0.066	0.074	0.0025
金 属 对 还 原		90.0	6.11	15.6	0.24	0.18	0.018

及环境水的检测,进行过上千次的测定。表 3 和表 4 是一些测试结果的实例。

参 考 文 献

- [1] Thompson, J. F. *et al.*, *J. Asso. Offic. Anal. Chem.*, **52**, 1263 (1969).
- [2] Kuppa, R. F. *et al.*, *J. Agr. and Food Chem.*, **14**, 667 (1966).
- [3] Siewieski, M. *et al.*, *J. Ass. Offic. Anal. Chem.*, **50**, 627 (1967).
- [4] Shuman, H. *et al.*, *J. Ass. Offic. Agr. Chem.*, **46**, 992 (1963).

用电解浓集法测环境水中氚

卫增泉 谢宜耀 姜桂芬

(中国科学院近代物理研究所)

采用液体闪烁谱仪直接测定环境水中氚的浓度(它通常在 100 T. U.*以下),往往由于仪器的测量灵敏度不够而达不到要求。我们选择了一个方法简便、可以同时处理大量样品、浓集因子高、宜于实验室操作等优点的电解浓集方法。此法比色层分离法和热扩散法的回收率和重复性要差些,但基本能满足要求。在浓集因子为 30 左右时,采用这个方法可把测量灵敏度从几百个 T. U. 提高到几十个 T. U. (可信度均为 68.3%), 为提高测量灵敏度,我们还寻找了闪烁液的最佳配方以及闪烁液与样水含量的最佳比例;在测量样品瓶方面也作了一些改进。在实验中,我们测定了电解的回收率,其平均值为 79.4%, 氚的分离因子平均值为 22.6。

基 本 原 理

电解加有电解质的普通水溶液,在阳极上产生氧气,在阴极上产生氢气。对于氚化水(HTO), H_2O 分解速度要比 HTO 快,最高可达 35 倍。利用这一特性,随着电解的进行,水中氚将不断得到浓集。

在氚化水电解时,氢的损失比氚的快,称它们的相对损失率为氚的分离因子 β 。

$$\beta = \frac{\frac{\text{损失的氢}}{\text{总氢}}}{\frac{\text{损失的氚}}{\text{总氚}}} = \frac{\text{氢损失率}}{\text{氚损失率}}$$

* T. U. 叫氚单位,有时称氚比,用 T. R. 表示。它的定义为每 10^{18} 个氢原子含有 1 个氚原子。与 1 T. U. 对应的水中氚浓度为 3.24×10^{-12} 居里/升