

为 15mg/l 时,均在仪器测定范围内且回收很好,一般环境水很少超过此测定范围。如果污水中含氮量超过 3.5 mg/l 而小于 20 mg/l;含磷量超过 15mg/l 时,只要用空白适当稀释氧化液再行测定,本法仍适用。

表 4 氮、磷的空白

元素	样品重复数	平均值 (mg/L)	标准偏差	变异系数 (%)
氮	10	0.010	0.006	11.3
磷	10	0.0017	9.3×10^{-3}	5.5

表 4 列出了蒸馏水加入氧化剂的空白实验结果,氮的检出下限为 0.010mg/l,磷的下限为 0.0017mg/l。因而本法有较宽的测出总氮总磷的范围,能够对大多数水样(环境水)直接进行分析。

五、结 论

实验解决了用 0.074 mol $K_2S_2O_8$ -0.075 molNaOH 溶液作为氧化剂氧化水中全部氮、

磷及同时测定水中总氮总磷的方法问题。氧化过程的 pH 值变化为 12—2。开始的碱性氧化过程对总氮是有效的,紧接的酸性氧化过程对磷的氧化也是完全的。氧化的最后产物是硝酸盐和(正)磷酸盐,它们都用比色法测定。本文方法的总氮回收比碱性氧化-硫酸肼还原法为好,并简便。总之,它是一种简便、高效且可靠的可同时测定水中总氮总磷的好方法。

致谢:感谢沈一之,史惠泉同志提供外文文献;感谢南京土壤所的吴留松、谢世琴同志在样品氧化工作中给予的帮助。

参 考 文 献

- [1] 池户重信,公害と対策(日),19 卷,7 月号临时增刊,(1983)。
- [2] Junko Ebina et al., *Water Res.*, 17(12), 1721 (1983)。
- [3] 城乡环保部环境监测分析方法编写组,环境监测分析方法,第 106—108 页,城乡建设环境保护局出版,1983 年。
- [4] 中国科学院南京土壤研究所,土壤理化分析,第 72—76 页,上海科学技术出版社,1978 年。

石英毛细管柱气相色谱法分离测定土壤中的多种有机氯化合物

孙安强 陈荣莉 孙维相

(中国科学院环境化学研究所)

分析环境样品中存在的多种有机氯化合物残留量是个复杂的问题,尤其是当存在有机氯农药(OCPs)和多氯联苯(PCBs)时,由于它们的化学性质相近并含有杂质,就使得同时进行分离测定更加困难,通常对 OCPs 进行色谱测定采用填充柱的方法,但由于分离效果差,常受到 PCBs 存在的干扰,同时在不同 OCPs 之间,如 DDT 及其衍生物,当有狄氏剂或艾氏剂存在时也会相互干扰,难

以得到满意的定量结果。

本工作采用化学法处理样品,用气相色谱石英毛细管柱,程序升温的方法,成功地对六六六,DDT 及其衍生物、PCBs 及其它有机氯化合物同时进行了分离测定,并分析了西藏南迦巴瓦峰和西德阿尔卑斯山不同地区的部分土壤样品,都得到满意的结果见图 1,2。

一、方法^[1,2]

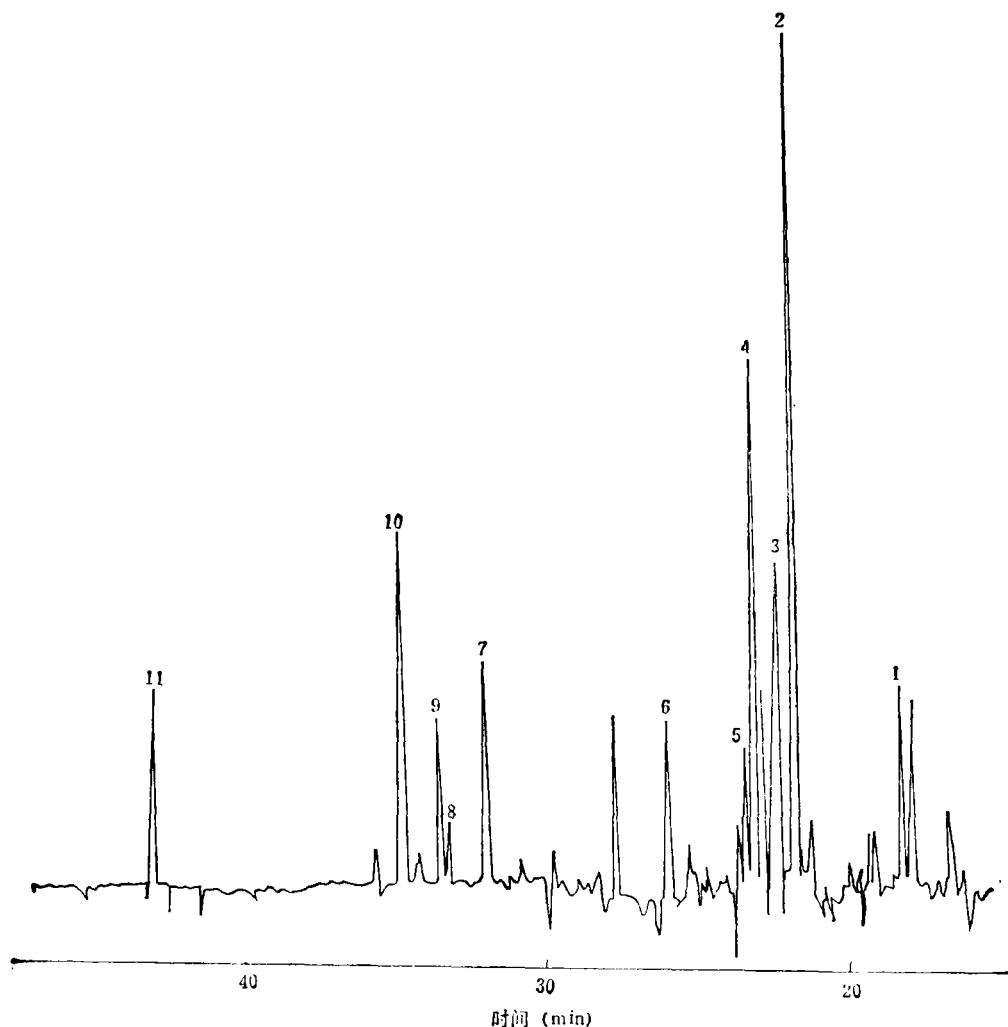


图 1 西藏南迦巴瓦峰山区土壤样品色谱图

1. 五氯 2. α -六六六 3. β -六六六 4. γ -六六六 5. δ -六六六 6. PCB₃ 7. pp' -DDE
8. pp' -DDD 9. op' -DDT 10. pp' -DDT 11. 十氯联苯

1. 仪器

英国 PYE UNICAM GC-304 气相色谱仪, Ni^{63} 电子捕获检测器。

2. 试剂

(1) 溶剂 丙酮, 石油醚 (60-90°C) (分析纯, 北京化工厂) 经全玻璃系统重蒸馏, 再经 1.5 m 玻璃系统精馏柱精馏, 分别收集 $56^{\circ} \pm 1.0^{\circ}C$; $68^{\circ} \pm 1.0^{\circ}C$; 二次蒸馏水; 无水硫酸钠 (北京化工厂分析纯), 在 $650^{\circ}C$ 烘烤 5 小时后密封备用; 浓硫酸 (分析纯, 北京化工厂)。

(2) 标准溶液 六六六 (α , β , γ , δ 异构体), pp' -DDE, pp' -DDT, op' -DDT, pp' -DDT, 艾氏剂, 狄氏剂, 七氯, 七氯环氧, 五氯苯, 六氯苯, 十氯联苯。以上试剂纯度均 $\geq 99\%$, 由西德 RIEDEL-DEHAENAG 公司生产。PCB₃ 和 PCB₅ 由中国科学院环化所提供, Aroclor-1260, 由美国孟山都公司生产。

3. 色谱条件

GC-304 系列气相色谱仪, 电子捕获检测器 (Ni^{63} 源), WCOT 石英毛细管柱; 柱

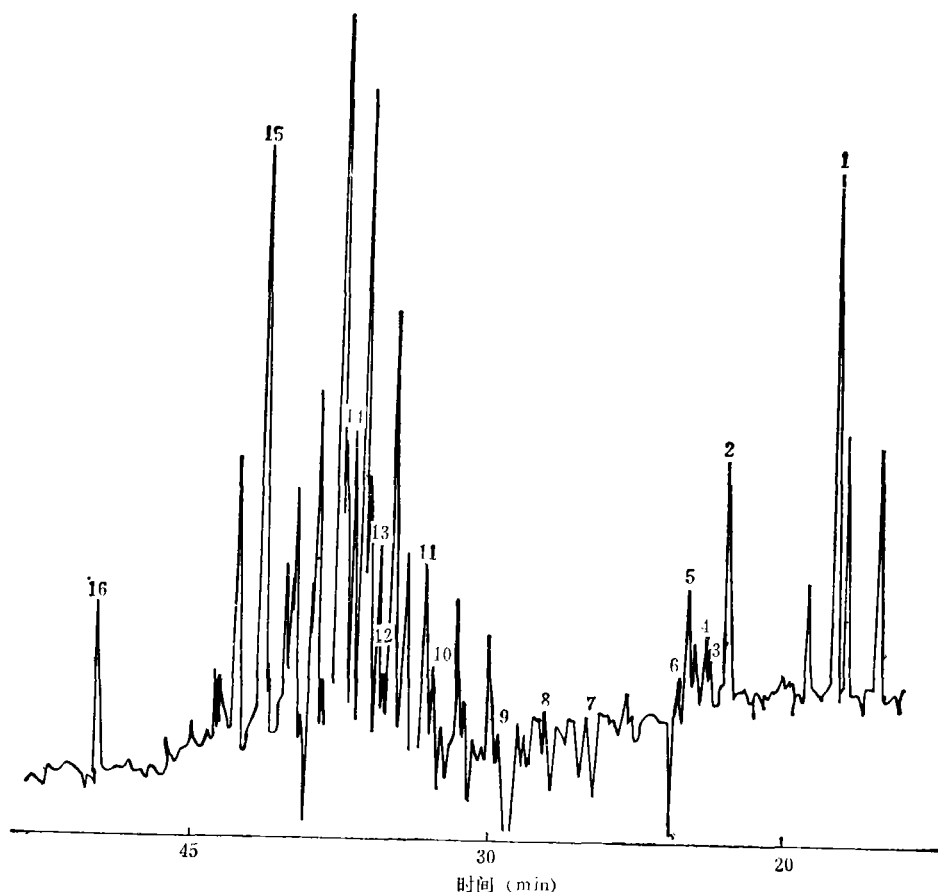


图 2 西德阿尔卑斯山区土壤样品色谱图

- 1.五氯 2.α-六六六 3.β-六六六 4.六氯苯 5.γ-六六六 6.δ-六六六 7.七氯
8.艾氏剂 9.七氯环氧 10.狄氏剂 11.*pp'*-DDT 12.*pp'*-DDD 13.*op'*-DDT
14. *pp'*-DDT 15.Aroclor-1260 16.十氯联苯

长 12.5 m × 0.25 mm(id); 涂渍 OV-101 固定液; 柱温 (程序升温) 40-270℃; 升温速率 10℃/min, 气化室温度 260℃, 检测器温度 285℃, 载气为高纯氮, 流量 2ml/min, 检测器清洗气, 高纯氮, 流量 30 ml/min, 装有 Grob 装置, 无分流, 柱头进样。

4. 操作过程

(1) 预处理 风干土样, 过筛 (1mm)。

(2) 萃取和纯化

萃取 准确称取 20g 土样, 加入 2ml 二次蒸馏水, 混合均匀, 用溶剂处理过的滤纸包好, 放入索氏提取器中, 加入 150ml 丙酮: 石油醚为 1:1 的溶液浸泡 15 h, 加热回流萃取

4h, 待冷却后将萃取液转移到 500ml 分液漏斗中进行纯化。

纯化 向萃取液中加入 1ml 内标样 [五氯苯 (10ng/ml) + 十氯联苯 (20ng/ml)]。加入 300ml 2% 硫酸钠水溶液, 振摇 2min 静置分层后, 弃去下层部分, 再加入 6ml 浓硫酸, 振摇 2min, 静置分层后弃硫酸层 (振摇时注意小心硫酸发热), 这一步骤可重复 3 次左右, 待溶液呈无色透明状态再加入 100ml 2% 硫酸钠水溶液, 振摇, 静置, 待分层后弃水相, 有机相通过 5cm × 10mm(id) 的无水硫酸钠干燥管于 K-D 浓缩器中浓缩至 1ml。以气相色谱测定。

5. 计算

本方法采用保留时间(R 值)定性, 内标法峰高定量。

计算公式

$$R = \frac{H_1}{H_{st}} \cdot \frac{c_{st}}{c_1} \quad (1)$$

$$c_2 = \frac{H_2}{H_{st}} \cdot \frac{c_{st}}{R} \quad (2)$$

式中

R ——在混合标样中, 五氯苯或十氯联苯与其它各标样的比值。

H_{st} ——内标样五氯苯或十氯联苯的峰高 (mm)。

c_{st} ——内标样五氯苯或十氯联苯的浓度 (ng/me)。

H_1 ——混合标样中, 各标样峰高 (mm)。

H_2 ——待测样品峰高 (mm)。

c_1 ——混合标样中, 各标样浓度 (ng/ml)。

c_2 ——待测样品浓度 (ng/ml)。

二、结果与讨论

采用本方法处理样品, 设备简单, 易于操作, 而石英毛细管柱则具有高效分离的特点, 选择合适的色谱条件, 可以避免使用填充柱时会出现的化合物不能分离而产生的叠加现象, 因此分离效果甚好, 同时选用 Grob 无分流柱头进样, 结果重复性好, 稳定, 效率高, 用石英毛细管柱 (WCOT), 涂渍 OV-101 12.5

m × 0.25 mm(id) 对分离多种有机氯化物曾进行多次程序升温条件的选择, 其最佳条件是 40—270℃ 10℃/min, 使各化合物分离度达到要求 (整个程序需 305min, 一个周期需 70min)。当柱温升为 235℃ 时, 待测样品的峰全部出完, 柱温上升到 270℃ 时可除去高沸点的杂质, 从而检测器不致被沾污。

对有机氯化物和 PCB₃ 的残留分析过程中, 使用溶剂的纯度是十分重要的, 为此, 对常用的丙酮和石油醚进行了预处理, 其步骤是在加入少量 Natrium-Blei-legierung 进行全玻璃系统重蒸馏, 收集 68—70℃ (石油醚), 56±1℃ (丙酮) 的馏份, 然后另在全玻璃系统的精馏装置中进行精馏, 精馏柱高为 1.5 m, 分馏比 10:1, 收集精馏液浓缩 80—100 倍, 以色谱测定, 杂质基本消除, 不干扰被测样品出峰, 对有干扰之处可减去空白。另对未经预处理溶剂, 也进行色谱测定, 结果表明杂质甚多, 因此对溶剂的预处理是必要的。

对土壤样品中有机氯化物进行了 11 次回收率试验, 结果见表 1, 所得回收率为 78—110%。相对标准偏差为 7.4—25.3%, 最低检出量为 0.7(OCP)—7 pg(PCB), 所得结果表明, 采用化学方法进行样品处理, 可以除去多种杂质, 避免了对检测的干扰, 而对所需要测定的化合物, 其回收率平均可达 92%。因此用化学法处理样品是可行的。

1. 分离效果

本试验使用五氯苯和十氯联苯作为内

表 1 精密度试验结果

样品名称	α -六六六	β -六六六	γ -六六六	δ -六六六	PCB ₃	pp' -DDE	pp' -DDD	op' -DDT	pp' -DDT
加标样量	3.994	7.441	4.034	4.522	18.602	3.853	5.164	4.574	4.480
实测值	3.128	6.354	3.296	4.032	17.197	3.412	5.495	5.067	4.213
回收率(%)	78.3	85.7	81.7	89.2	92.4	88.6	106.4	110.8	94.0
标准偏差	0.34	0.715	0.245	0.33	1.303	0.596	0.798	0.627	1.064
相对标准偏差	10.9	11.1	7.4	7.9	7.6	17.5	14.5	12.4	25.3

注: 以上数据为 11 次试验平均值(西藏土)

标,根据环境样品的需要,选用下列有机氯化物配成标准溶液,进行色谱测定。

标准溶液(单位 ng/ml):

α -六六六	9.64	七氯环氧	9.92
γ -六六六	10.00	狄氏剂	10.32
β -六六六	18.32	艾氏剂	10.40
δ -六六六	9.60	十氯联苯	20.64
pp' -DDE	9.24	五氯苯	10.00
pp' -DDT	10.84	六氯苯	10.00
op' -DDT	10.44	PCB ₃	90.40
pp' -DDT	10.32	PCB ₅	92.00
七氯	9.68	Aroclor 1260	100.00

用以上溶液配成两组混合标准溶液:

(1) α -六六六, β -六六六, γ -六六六, δ -六六六, pp' -DDE, pp' -DDD, op' -DDT, pp' -DDT, 七氯, 七氯环氧, 艾氏剂, 狄氏, 十氯联苯, Aroclor-1260.

(2) α -六六六, β -六六六, γ -六六六, δ -六六六, pp' -DDE, pp' -DDD, op' -DDT,

pp' -DDT, PCB₃, 五氯苯, 十氯联苯。

从图 3, 4 可见,标样中各化合物均可分离完全,最早出现的峰是五氯苯,最后一个组分为十氯联苯,其它各组分在这两者之间得到分离。标样中各组分在 OV-101 石英毛细管柱上出峰的顺序,标样 2 组为: 五氯苯, α -六六六, β -六六六, γ -六六六, δ -六六六, PCB₃, pp' -DDE, pp' -DDD, op' -DDT, pp' -DDT, 十氯联苯等 11 种化合物(见图 4)。在标样 1 组中对 16 种化合物进行了检测(见图 3)分离效果很好,各组分出峰顺序为: 五氯苯, α -六六六, β -六六六, 六氯苯, γ -六六六, δ -六六六, 七氯, 艾氏剂, 七氯环氧, 狄氏剂, pp' -DDE, pp' -DDD, op' -DDT, pp' -DDT, Aroclor 1260, 十氯联苯, 其中 β -六六六与六氯苯两峰相距较近,但仍能清晰地被分辨。另外,狄氏剂是在 pp' -DDE 出峰之前出现的,这虽与通常观察到的相反^[3],但与 M. Cooke 等人所得结果相同^[4]。

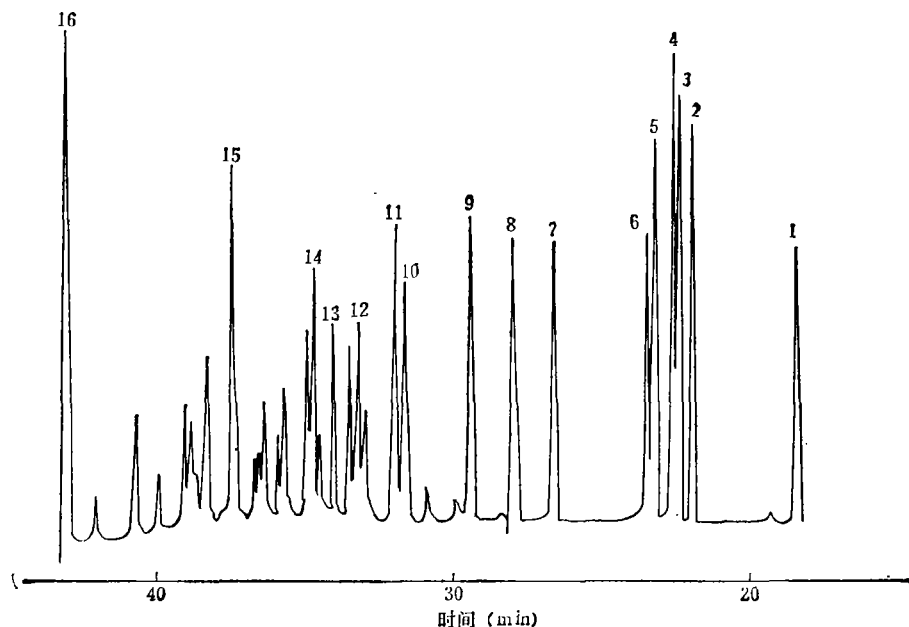


图 3 混合标准样品 1 色谱图

1. 五氯 2. α -六六六 3. β -六六六 4. 六氯苯 5. γ -六六六 6. δ -六六六 7. 七氯
8. 艾氏剂 9. 七氯环氧 10. 狄氏剂 11. pp' -DDE 12. pp' -DDD 13. op' -DDT
14. pp' -DDT 15. Aroclor-1260 16. 十氯联苯

表 2 西藏南迦巴瓦峰地区土壤样品气相色谱测定结果 (单位:ppb)

化合物	α -六六六	β -六六六	γ -六六六	δ -六六六	PCB ₃	pp' -DDE	pp' -DDD	op' -DDT	pp' -DDT	采样点
1	4.651	0.583	1.765	0.381	2.846	0.357	0.072	0.018	0.648	菁裸地
2	1.252	0.689	0.626	0.142	1.216	0.469	0.089	0.415	0.998	菁裸地
3	4.192	3.374	1.715	1.840	1.059	0.352	0.117	0.341	0.614	菁裸地
4	1.436	0.800	0.685	0.200	0.113	0.513	0.152	0.438	0.732	草地
5	1.692	0.840	0.726	0.339	4.363	0.443	0.050	0.477	0.979	草地
6	2.205	0.824	0.784	0.255	1.193	1.073	0.128	3.241	1.659	草地
7	1.261	0.531	0.621	0.281	0.738	0.371	0.124	0.417	1.341	河边
8	3.529	0.522	1.631	0.453	2.294	0.198	0.038	0.138	0.091	岭顶
9	3.498	1.081	1.197	0.384	1.720	1.169	0.073	3.021	2.748	电站
10	6.267	1.817	2.879	0.905	5.934	1.130	0.174	2.107	3.045	公路
11	3.205	1.677	1.669	0.834	3.971	2.610	0.363	3.755	3.903	公路
12	1.835	0.835	0.839	0.357	1.373	2.081	0.209	7.148	3.507	公路

表 3 西德阿尔卑斯山区环境土壤样品的测定结果 (单位:ppb) pp' -DDE

序号	α -六六六	β -六六六	六氯苯	γ -六六六	δ -六六六	PCB ₃	七氯	艾氏剂	七氯环氧	狄氏剂	pp' -DDE	pp' -DDD	op' -DDT	pp' -DDT	Aroclor-1260
1	0.313	0.313	1.637	0.261	0.081	nd	0.084	0.120	0.047	0.030	2.113	0.263	1.605	29.31	8.710
2	0.432	0.362	0.179	0.238	0.217	nd	0.228	0.196	0.092	0.204	0.479	0.096	0.408	1.307	32.730

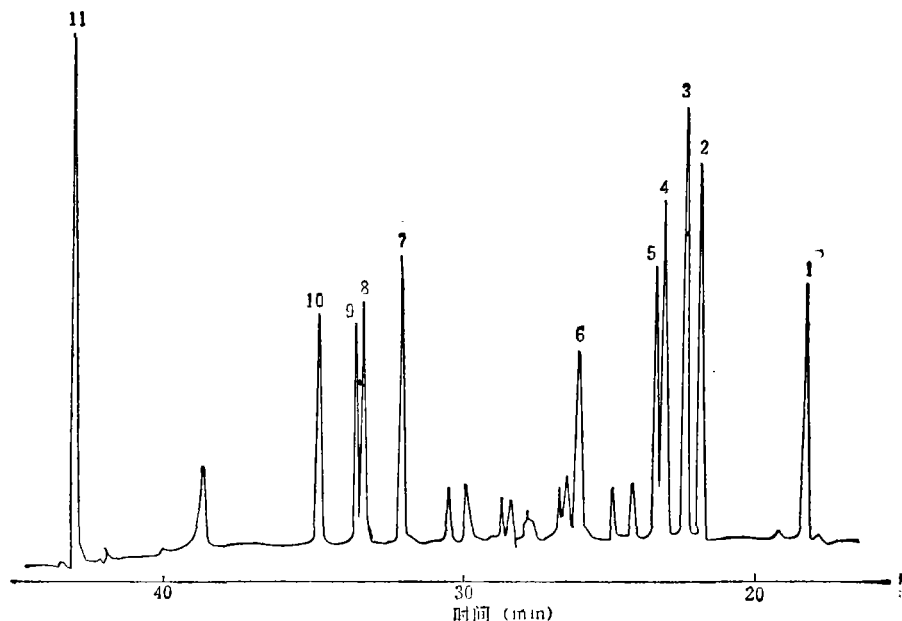


图 4 混合标准样品 2 色谱图

1. 五氯 2. α -六六六 3. β -六六六 4. γ -六六六 5. δ -六六六 6. PCB_3 7. pp' -DDE
8. pp' -DDD 9. op' -DDT 10. pp' -DDT 11. 十氯联苯

2. 环境样品的测定

用本法对我国西藏南迦巴瓦峰和西德阿尔卑斯山地区的土壤样品进行了测定, 结果见表 2. 3. 从测得色谱图 1, 2 可见, 对土壤样品中有机氯化化合物的分离效果均良好, 各组分都不致受到杂峰的影响, 实验结果表明, 在西藏南迦巴瓦峰和西德阿尔卑斯山区的土壤中: 六六六, DDT 及其衍生物, PCB, 及其它有机氯化化合物, 都有不同程度的残留, 浓度范围一般为 0.05ppb-7ppb, 而在西德的阿尔卑斯山地区的土壤中 Aroclor 1260 残留较多, 其浓度可达 32.7ppb.

三、结 论

对多种有机氯化化合物, 使用化学法处理样品, 通过回收率试验及环境土壤样品的测定表明, 用石英毛细管柱、程序升温的方法进

行色谱测定, 可同时得到分离、效果良好, 并可得到优良的峰形, 因此, 在分析时可用内标法峰高定量, 本方法的优点在于可以节省操作步骤和检测时间, 用 Grob 可减少取样量, 并可避免由分别进行各组分测定时可能造成的系统误差.

戴广茂研究员曾对本文给予指正, 特此表示感谢.

参 考 文 献

- [1] 胡振元, 环境化学, 2(3), 1(1983).
- [2] 环境污染分析方法编辑组, 环境污染分析方法, 第 316—317 页, 科学出版社, 1980 年.
- [3] Thompson, J. F. et al., J. ASS. office Anal. Chem., 52, 1263(1969).
- [4] Cooke, M. and A.G. Ober, Journal of Chromatography, 195(2), 265(1980).