

还原去氯——高压液相色谱法测定土壤中残留的多氯联苯

张洪勋 孙维相 李洪海 刘全友

(中国科学院环境化学研究所)

如何定量环境中多氯联苯总残留, 已有很多报道。用装有电子捕获鉴定器的气相色谱定量, 仍然是人们常用的方法。然而由于商品及环境样品中的多氯联苯有 100 多个不同成分^[1], 样品峰和标样峰比较, 十分复杂, 很难得出准确结果, 因此某些作者^[2,3]研究发展了还原去氯多氯联苯为联苯, 然后定量联苯并据此估算多氯联苯的方法。

我们在先前的工作基础上^[4], 对方法本身进行了某些改进, 实际测定了西藏南迦巴瓦峰地区土壤样品中的多氯联苯残留, 并与气相色谱测定结果进行了比较, 现将结果报告如下。

材料和方法

1. 化学试剂 PCB₃ (中国科学院环境化学研究所提供)、氢化铝锂 (北京青龙化工厂)、联苯、无水乙醚、正己烷、正十二烷 (以上均为北京化工厂产品, 使用前进行了纯化处理)。

2. 仪器和设备

(1) 玻璃反应管外径 19mm, 内径 14mm 长 25cm, 可用带有聚四氟乙烯衬里的螺旋盖子密闭。(2) 恒温油 (丙三醇) 浴, 电子继电器和接触温度计控温 $190 \pm 1.5^\circ\text{C}$ 。(3) 橡胶翻口塞, 使用前用氢氧化钠水溶液蒸煮, 然后分别用自来水和蒸馏水洗涤数次。(4) 09 号医用针头, 北京试验设备厂产品。(5) 真空系统, 用普通射水抽气泵, 室温下真空度可达 25mm 汞柱左右。(6) 液相色谱仪, FR-30 KNAUER 泵, 7125 Rheodyne 六通进样阀,

不锈钢柱, 内径 4.6mm 长 25cm, 高压湿法填充 Lichrosorb-RP-18 $10\mu\text{m}$ 固定相, 日本分光 UVIDE-100 紫外检测器, HITACHI-056 记录仪。

3. 还原去氯反应步骤

环境样品经过提取、净化、浓缩等处理后^[5], 取 1ml 样品石油醚溶液滴入反应管内, 再加入 1ml 正十二烷。用翻口塞封闭管头, 插入注射针头接入真空系统, 开始在 50°C 水浴蒸发石油醚, 蒸发过程系统真空度为 25mm 汞柱左右, 待石油醚挥发尽只剩 1ml 正十二烷溶液时, 停止减压蒸发, 打开管口, 加入 40mg 氢化铝锂粉末和 250 μl 无水乙醚, 拧紧螺旋盖子, 放入恒温油浴 ($190 \pm 1.5^\circ\text{C}$) 开始还原反应, 5h 之后, 取出反应管并冷却到室温, 小心拧开螺旋盖, 慢慢加入 1ml 20% 的硫酸, 此时未反应的氢化铝锂同硫酸剧烈反应, 待反应缓和后, 再加入 9ml 硫酸, 轻轻摇动反应管, 直到剩余的氢化铝锂大部分分解, 最后用 6ml 正己烷萃取生成的联苯, 转移至离心管内, 以备高压液相色谱定量测定。标准样品 PCB₃ 还原去氯步骤同上。

4. 高压液相色谱定量联苯

室温下, 选用紫外检测器波长 245nm; 流动相: 甲醇/水 (85/15); 流速: 1.5ml/min; 记录纸速: 0.5cm/min。在上述条件下, 做联苯标准溶液的吸收曲线。联苯的紫外吸收在 2—70ng 范围线性良好, 其检测极限为 0.5ng (见图 1)。经还原去氯生成的联苯可与其它化合物分开 (见图 2)。

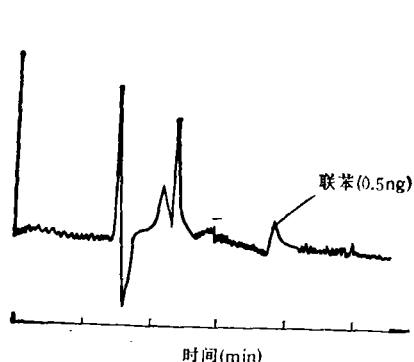


图 1 联苯的检测极限 0.5ng

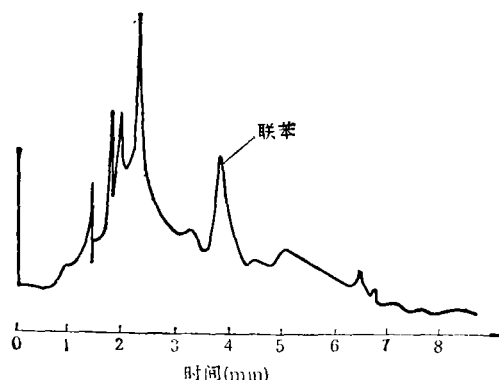


图 2 还原去氯后生成的联苯与其他化合物的分离

结果与讨论

1. 前文^[4]已述, 在西德生态化学所实验室做还原去氯试验时, 得到的还原反应产率达 95% 以上, 而本试验中, 平均产率为 91.5 (见表 1)。起初, 用未经处理的商品正己烷、

乙醚等溶剂时, 还原反应产率仅为 70—80%。商品试剂经过纯化处理后, 产率提高到 91.7%。但我们所用氢化铝锂纯度(90%)较 Merck 公司产品(97%)差, 这可能是造成产率没有达到原来水平的主要原因。

表 1 多氯联苯 (PCB₃) 还原为联苯的产率试验结果

试验号	加入 PCB ₃ 量 (ng)	还原后实测联苯量 (ng)	根据实测联苯值 折算成 PCB ₃ 量* (ng)	还原产率 (%)	平均产率 (%)
1	51.6	26.7	45.3	87.8	91.5
2	51.6	29.3	49.6	96.2	
3	51.6	28.8	48.6	94.5	
4	51.6	27.7	46.9	90.9	
5	51.6	27.5	46.6	90.3	
6	51.6	26.5	45.1	87.4	
7	51.6	28.6	48.5	94.0	
8	51.6	29.1	49.0	95.0	
9	51.6	27.9	47.3	91.7	
10	51.6	26.6	45.1	87.4	
11	51.6	27.8	47.1	91.3	

* 商品 PCB₃ 是一组以三氯联苯为主的混合物, 由多氯联苯换算成联苯的转换系数是 0.41。

2. 把多氯联苯还原成联苯, 我们用标样 PCB₃ 做还原试验 11 次, 平均产率 91.5%, 相对标准偏差 3.4%。由此可见, 该方法由于操作较为简便, 减少了非系统误差, 分析结果精密度较高, 重复性好。

3. 把溶于石油醚内的样品转移至十二烷溶剂过程中, 我们利用射水吸气泵造成的真

空系统加速了石油醚的蒸发, 而没有采用原来的通氮气流吹带的方法。这一改进对于氮气来源不方便的实验室, 是一种较为满意的替代方法。另外, 试验结果也表明有机溶剂(石油醚, 正十二烷)对橡胶翻口塞的接触并没给联苯的测定带来不利影响。

4. 多氯联苯被还原成联苯的同时, 样品

表 2 南迦巴瓦峰地区土壤中多氯联苯的含量 (ppb)

采样地点及主要植被土壤情况	气相色谱测得 PCB 量	折合成联苯量	还原后液相色谱测得联苯量
多维拉斯公路顶端针叶、冷杉林、暗棕壤	5.934	3.501	9.453
大渡卡三队青裸地附近草地,棕壤	4.363	2.574	12.613
当嘎村北 1km 次生林带,暗棕壤	2.846	1.077	8.899
次生森林带与森林带交界的草坡上,漂灰土	2.294	1.353	10.010
电站旁次生林带,棕壤	1.720	1.015	7.509
大渡卡三队青裸地,耕作棕壤	1.216	0.174	3.943
距加拉公路 2km 草地棕壤	1.193	0.703	1.971
派区江边青裸地,耕作棕壤	1.059	0.625	1.375

中与多氯联苯有相似结构的化合物也会被去氯还原。根据气相色谱的测定结果^[6]得知,我们所测的样品中除了含有多氯联苯外,还有五氯苯、DDD、DDT 等化合物,它们去氯还原后将转变为相应的脱氯产物,但它们不干扰联苯的测定。Seild. G 也报告过同一结果^[2]。

5. 液相色谱测定结果表明,样品中多氯联苯被还原后联苯的量高于根据气相色谱值^[6]计算的联苯量(表 2),这说明实际样品中的多氯联苯不仅是 PCB₃(南迦巴瓦峰多氯联苯测定是以 PCB₃ 为标样的),而且还含有其它含氯量的多氯联苯及它们的异构体。

以此种方法对南迦巴瓦峰地区土壤中多氯联苯的实测值来看,各取样点之间无明显规律性,对此,我们认为该地区远离工业污染区,多氯联苯的来源有可能是从印度洋上空

随气流迁移降落到土壤,或降雨降雪到地表逐渐渗透到土壤里^[6]。因此,自然及地理条件可能是造成无规律性的主要原因,但仍需进一步工作去证实。

致谢 本工作得到我所陈荣莉,薛慰灵和孙安强同志的支持帮助,在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Sherma J. I. et al., Adv. Chromatogr., 12, 141 (1975).
- [2] Seild G., et al., Fres. Z. Anal. Chem., 296, 281 (1979).
- [3] Kok A. De, et al., Inter. J. Environ. Anal. Chem., 11, 17(1982).
- [4] 孙维湘,环境化学,3(1), 22(1984).
- [5] 环境污染分析方法编辑组,环境污染分析方法,313页,科学出版社,1984年。
- [6] 孙维湘等,环境科学,7(6), 64(1986).

• 环境信息 •

一种净化烟道气的新设计装置

美国匹兹堡能源技术中心为燃煤发电厂治理烟道气污染研究出一种新设计装置并做了小型试验。这种治理污染工艺称之为流化床氧化铜法,就是把涂复一层氧化铜的泡泡状小丸悬置在发电厂烟囱内。该工艺将为燃煤的工业部门提供一种更有效、更经济的污染控制手段,因为据称该工艺有可能同时去除发电厂烟道气中 SO₂ 和 NO_x 达 90%,处理费用明显低于现有技术。

来自锅炉的热烟道气通过表面多孔的氧化铝小

丸(涂有一层氧化铜),SO₂ 同氧化铜发生化学反应如果在烟道气与小丸接触之前加入少量氨气,则废气中的氮氧化物可分解为氮和水。将烟道气中大部分硫氮污染物去除后,排出的气体可望达到比现行的美国联邦规定的标准更为干净。该工艺的另一效益是,氧化铜可再生使用并能回收硫磺和硫酸,两者均可供销售。

陆志庄编译自 Machine Design,
1985 年第 29 期