

地面水中酚类污染物的树脂吸附富集 - 反相高压液相色谱测定 *

包 南** 高连存 王吉顺 王淑仁

(山东大学环境工程系, 济南 250100)

摘要 以乙腈-水-醋酸(31:68:1, V/V/V)为流动相的反相 HPLC-UV 法, 可以方便地对水中酚类进行直接分离和分析。采用树脂吸附法为 HPLC 的预富集步骤, 选用国产吸附树脂 GDX-502 为富集剂, 二氧六环为洗脱剂, 可以定量测定水中 $\mu\text{g/L}$ 级以下的多种酚。在实验条件下, 9 种一元酚的平均变异系数为 2.4%, 其中 8 种酚的富集回收率大于 90%。用本法测得的地面水的总酚含量与 4-氨基安替比林法具有可比性。

关键词 酚, GDX 树脂, 富集, 高压液相色谱。

水中微量酚类的测定方法有 4-氨基安替比林法^[1]、GC 法^[2-4]、HPLC 法^[5-8]等。其中, HPLC 是酚类化合物测定的有效方法, 可以对水中酚类进行直接分离和测定。文献[8]将环境水样蒸馏后以液-液萃取法提取酚, 再用带 UV 检测器的 HPLC 进行分析, 获得了良好结果, 但步骤繁琐, 且水样在预蒸馏时易产生二次污染。本文选用国产吸附树脂 GDX-502 富集酚, 水样经吸附富集、洗脱, 然后直接进行 HPLC 分析。结果表明, 本法操作简便, 精密度和准确度较好, 灵敏度高, 除 2, 4-二硝基酚外, 其余 8 种一元酚的回收率均大于 90%。在实际水样分析中, 当取样量为 20 L 时, 能直接测定地面水 $\mu\text{g/L}$ 级以下的多种酚, 且干扰少。

1 试验方法

1.1 仪器

(1) Varian 5060 高压液相色谱仪(美国, Varian公司), UV-100 检测器。

(2) UV-3000 紫外分光光度计(日本, 岛津制作所)。

1.2 试剂

(1) 富集剂 GDX-102、301、502(80-100 目)(天津化学试剂二厂)。Chromosorb-101(美国 Joho's Manville 公司)。Porapak-Q(美国 Waters 公司)。

(2) 酚类标样 3-氯酚、2-甲酚、4-甲酚、2, 4-二甲酚、2-硝基酚、4-硝基酚、2, 4-二硝基酚、2-氯酚、苯酚均为色谱纯或分析纯。后 6 种是 EPA 优先污染物。

其他试剂均为分析纯。

(3) 实验用水 无酚蒸馏水。

1.3 工作溶液的配制

准确称取或量取一定量的 9 种酚标样溶于甲醇, 分别配成 0.1 g/L(苯酚和硝基酚)和 1.0 g/L(甲基酚和氯代酚)的甲醇贮备溶液, 使用时用蒸馏水稀释成含苯酚、硝基酚各 50 $\mu\text{g/L}$ 和甲基酚、氯代酚各 500 $\mu\text{g/L}$ 的工作溶液, pH 约为 6.5。

1.4 富集剂的预处理

准确称取 2.0 g 富集剂, 以湿法装入富集柱, 树脂床高约 6.5 cm。富集剂依次用甲醇、乙腈、乙醚浸泡 30 min, 然后保存于甲醇中备用。使用时, 用 600 ml 蒸馏水清洗, 除去富集剂上的全部甲醇。

富集柱和石英棉的净化方法参见文献[9]。

1.5 水样的富集与分析

富集装置见图 1。取一定体积的水样, 贮于 1L 贮液瓶中, 用高纯氮气加压使水样以 30 ml/

* 国家环保局科技三项费用资助课题

** 通信联系人

收稿日期: 1994-03-15

min 的流速流经富集柱, 然后用 25 ml 的 1, 4-二氧六环分 3 次间歇洗脱, 每次静置 5 min, 收集洗脱液, 定容后进行 HPLC 分析。

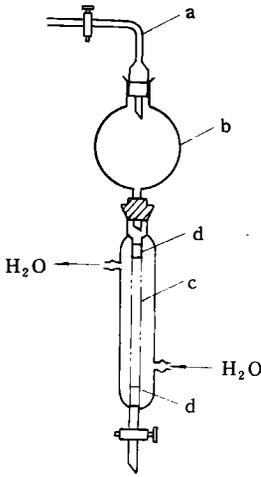


图 1 富集装置示意图

a. 氮气导管 b. 贮液瓶 c. 富集柱 d. 石英棉

HPLC 分析条件为, 色谱柱 (ODS 柱): MICROPAK MCH-5 (150 mm×4.6 mm i. d.);

柱温 25℃; 检测波长 280 nm; 流动相: 31% 乙腈+68% 水+1% 醋酸; 流速 1.0 ml/min; 进样量 10 μl。

2 结果与讨论

2.1 富集方法的初步研究

树脂吸附法的关键是富集剂、洗脱剂的选择以及富集洗脱条件的选择。

2.1.1 富集剂的选择

不同富集剂的实测结果见表 1。初步研究结果表明, GDX-502 是水中微量酚类化合物较理想的富集剂, 这是因为: ① 在实验条件下, GDX-502 可以定量富集 9 种一元酚, 除 2, 4-二硝基酚外, 对其余各酚的富集回收率均大于 90%, 用少量二氧六环即可定量洗脱, 并易于再生; ② GDX-502 的富集倍数高, 在本实验条件下, 富集倍数可达 800 倍; ③ GDX-502 的机械强度高, 化学稳定性好, 反复使用 1 a, 富集效率未见降低。

表 1 不同富集剂对酚的回收率 (%)

酚 类 化 合 物	富 集 剂				
	GDX-102	GDX-301	GDX-502	Chromosorb-101	Porapak-Q
苯 酚	53.36	46.07	97.62	27.77	57.36
4-硝基酚	88.32	68.06	94.00	33.26	19.18
4-甲酚	80.47	76.47	95.59	56.10	28.44
2-甲酚	83.98	79.82	94.10	64.89	27.08
2-氯酚	91.27	90.00	90.16	84.12	28.53
2, 4-二硝基酚	41.53	未检出	41.92	未检出	20.80
3-氯酚	81.55	78.93	95.27	70.25	30.49
2-硝基酚	80.24	77.67	92.58	77.43	30.89
2, 4-二甲酚	86.96	83.64	89.94	71.97	31.27
平均 (%)	76.41	66.74	87.91	53.97	30.37

2.1.2 洗脱剂的选择

分别试验了 7 种有机溶剂和 5% NaOH 水溶液作为洗脱剂对回收率的影响, 结果列入表 2。

由表 2 可见, 二氧六环对各种酚的洗脱效率远远优于其他洗脱剂, 本文选择它作洗脱剂还考虑到: ① 二氧六环与水完全互溶, 从而有利于富集剂的再生及下一轮富集的顺利进行; ② 从化学结构上看, 二氧六环为环醚, 2 个氧

原子突出于环外, 容易和酚形成氢键, 且它和酚类化合物均具有弱极性, 相互间诱导作用也较大。从“相似相溶”的原理出发, 说明二者的亲和作用强。

2.2 液相色谱分析条件的选择

图 2 是在选定的色谱条件下, 9 种酚的标准色谱图。在此条件下, 3-甲酚和 4-甲酚, 2-氯酚和 4-氯酚系难分离物质对。

2.2.1 检测波长的选择

表 2 不同洗脱剂对酚的回收率(%)¹⁾

酚类化合物	甲醇	DMSO	乙腈	二氧六环	THF	n-丁醇	乙醚	NaOH(5%)
苯 酚	83.64	65.96	85.69	109.00	77.44	61.14	61.83	96.82
4-硝基酚	67.27	59.97	72.67	99.18	71.76	65.83	81.65	55.19
4-甲酚	76.35	71.59	73.64	97.33	74.11	39.94	88.72	59.25
2-甲酚	77.26	71.36	74.10	97.32	75.72	38.71	108.86	45.37
2-氯酚	71.88	67.26	69.49	90.16	72.71	36.13	64.60	75.24
2, 4-二硝基酚	24.77	23.22	27.60	40.52	25.86	6.69	2.91	未检出
3-氯酚	68.43	62.53	66.69	90.47	68.70	34.16	84.03	86.29
2-硝基酚	68.00	66.45	70.42	90.56	67.47	29.21	60.98	100.19
2, 4-二甲酚	72.08	68.71	68.89	93.60	73.04	39.01	77.59	未检出
平均(%)	67.74	61.89	67.68	90.24	68.53	43.31	70.06	57.59

1) 除 5%NaOH 水溶液的洗脱体积为 35 ml(第 1 级分为 25 ml, 第 2 级分为 10 ml)外, 其他溶剂的洗脱体积均为 25 ml

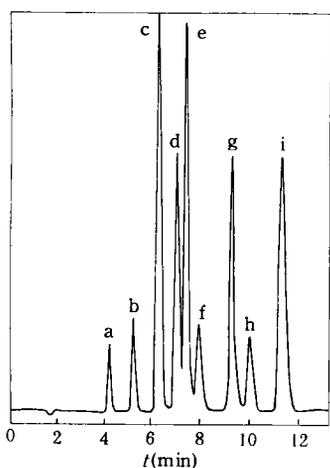


图 2 标准酚类色谱图

a. 苯酚(0.1 μg) b. 4-硝基酚(0.1 μg) c. 4-甲酚(1 μg)
 d. 2-甲酚(1 μg) e. 2-氯酚(1 μg) f. 2, 4-二硝基酚(0.1 μg)
 g. 3-氯酚(1 μg) h. 2-硝基酚(0.1 μg) i. 2, 4-二甲酚(1 μg)

对 9 种酚紫外区吸收曲线的分析表明, 苯酚、甲基酚、氯代酚和 2-硝基酚的最大吸收波长(λ_{max})在 270—275 nm 之间; 2, 4-二硝基酚在 250 nm 和 308 nm 处有 2 个强度接近的吸收峰; 4-硝基酚的 λ_{max} 在 310 nm 处。为使各种酚的吸收损失降至最低, 检测波长选定在 280 nm。

2.2.2 流动相的选择

乙腈-水-1%醋酸(或 10%磷酸)是分离酚的良好流动相。实验中发现, 流动相中乙腈的含量愈低, 色谱峰的分离愈好, 但分析时间增长, 灵敏度下降(见图 3)。为兼顾分离度、分析时间和灵敏度的要求, 所选最佳流动相的配比为: 乙腈/水/醋酸=31/68/1(V/V/V)。

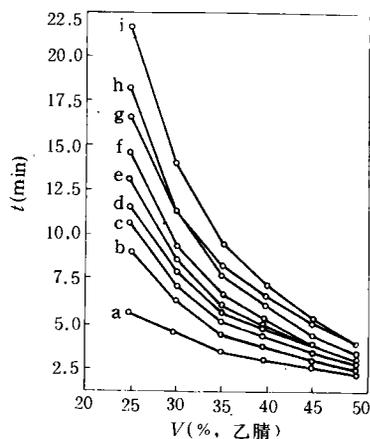


图 3 流动相的选择

a. 苯酚(0.1 μg) b. 4-硝基酚(0.1 μg) c. 4-甲酚(1 μg)
 d. 2-甲酚(1 μg) e. 2-氯酚(1 μg) f. 2, 4-二硝基酚(0.1 μg)
 g. 3-氯酚(1 μg) h. 2-硝基酚(0.1 μg) i. 2, 4-二甲酚(1 μg)

2.3 分析结果

2.3.1 工作曲线和最低检出限

将含 9 组酚的甲醇贮备溶液用蒸馏水稀释 10 倍后, 分别取此标准溶液 1、2、4、6、8、10 μl 注入色谱系统, 以进样量为横座标, 色谱峰面积为纵座标绘制工作曲线(见图 4), 经回归分析, 得到每种酚的相关系数均在 0.999 以上, 表明工作曲线线性良好。

由表 3 可知, 9 种酚的最低检出限在 2.0—8.6 ng 范围内, 较之通常 HPLC 测定酚方法的灵敏度提高了约一个数量级*。

* 张美云等. 第八次全国色谱学术报告会文集. 大连: 中国化学会色谱委员会, 1991(下册): 473

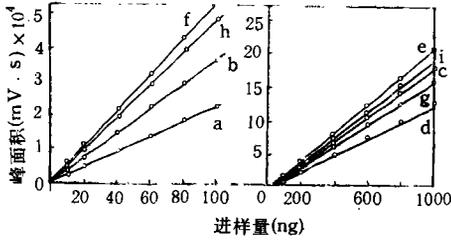


图 4 酚类化合物的工作曲线

- a. 苯酚(0.1 μg) b. 4-硝基酚(0.1 μg) c. 4-甲酚(1 μg)
- d. 2-甲酚(1 μg) e. 2-氯酚(1 μg) f. 2, 4-二硝基酚(0.1 μg)
- g. 3-氯酚(1 μg) h. 2-硝基酚(0.1 μg) i. 2, 4-二甲酚(1 μg)

2.3.2 精密度和最低检出浓度

表 3 9 种酚的检出下限(ng)

酚类化合物	苯酚	4-硝基酚	4-甲酚	2-甲酚	2-氯酚	2, 4-二硝基酚	3-氯酚	2-硝基酚	2, 4-二甲酚
最低检出限(ng)	5.0	2.9	5.9	8.6	5.4	2.0	2.1	6.2	5.5

表 4 精密度试验结果

酚 类 化合物	原液 浓度 (μg/L)	检出浓度(μg/L)					平均回收 (μg/L)	平均回收率 (%)	标准偏差	变异系数 (%)
		1	2	3	4	5				
苯 酚	50.0	48.81	51.00	47.29	46.84	47.60	48.31	96.62	1.7	3.5
4-硝基酚	50.0	47.25	49.60	45.25	46.90	45.91	46.98	93.96	1.7	3.5
4-甲酚	500.0	477.94	486.65	464.35	479.20	482.80	478.19	95.64	6.6	1.4
2-甲酚	500.0	470.52	486.60	451.30	469.20	497.45	475.01	95.00	17.7	3.7
2-氯酚	500.0	450.79	450.80	451.80	450.55	450.90	450.97	90.19	0.5	0.1
2, 4-二硝基酚	50.0	20.96	20.26	20.50	22.64	20.94	21.46	42.92	0.9	4.1
3-氯酚	500.0	476.35	452.35	450.80	461.65	444.60	457.15	91.43	12.4	2.7
2-硝基酚	50.0	46.29	46.80	45.19	45.24	45.26	45.76	91.51	0.7	1.6
2, 4-二甲酚	500.0	449.20	451.20	447.85	450.75	458.20	451.54	90.31	3.9	0.9

表 5 地面水的酚含量(μg/L)

项 目	小清河	大明湖
取样量(L)	3	20.65
富集倍数	120	826
采样日期	93-01-31	93-03-03
苯 酚	28.8	0.13
4-硝基酚	未检出	0.08
3-甲酚和/或 4-甲酚	37.6	未检出
2-甲酚	3.8	未检出
2-氯酚和/或 4-氯酚	1.8	未检出
3, 4-二甲酚	4.1	1.85
3-氯酚	未检出	0.25
2-硝基酚	6.8	0.02
2, 3-二甲酚	46.5	未检出
2, 4-二甲酚	42.2	未检出
2, 6-二甲酚	16.0	未检出

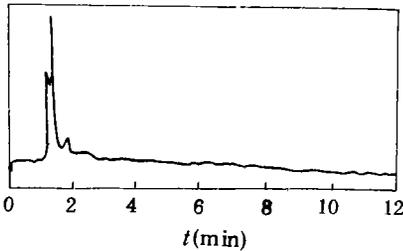


图 5 空白试验液相色谱图

悬浮物的小清河采用砂滤法进行前处理(砂芯漏斗为 G-6[#]), 水样浊度由 3.1 mg/L 降至 2.0 mg/L, 即接近自来水的浊度值。有报道称, 水样用膜滤器(Millex-GV 0.22 μm)过滤时, 过滤

工作溶液经 5 次重复测定, 结果见表 4。以苯酚测定的数据进行计算, 所得变异系数为 3.5%, 最低检出浓度为 0.1 μg/L, 如果用本法处理更大体积的水样, 检出浓度可望更低。

2.3.3 空白试验

用上述方法检查了富集剂、洗脱剂、实验用水及所用实验器皿的总空白值(图 5), 图 5 中未见有干扰(酚类)峰出现。

2.3.4 实际水样的测定

1993 年春, 对济南市有代表性的地面水, 大明湖水和小清河进行了测定。对存在较多

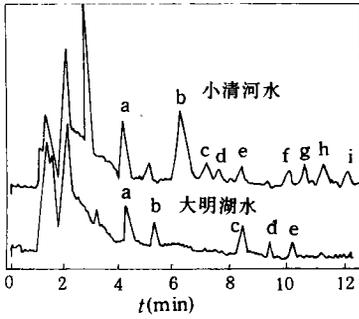


图 6 实际水样色谱图

小清河水: a. 苯酚 b. 3-甲酚和/或 4-甲酚 c. 2-甲酚
d. 2-氯酚和/或 4-氯酚 e. 3, 4-二甲酚 f. 2-硝基酚
g. 2,3-二甲酚 h. 2, 4-二甲酚 i. 2, 6-二甲酚
大明湖水: a. 苯酚 b. 4-硝基酚 c. 3, 4-二甲酚
d. 3-氯酚 e. 2-硝基酚

器所吸附酚在 1% 以下^[7]。因此, 这里未考虑过滤中器皿的吸附损失。

实际水样的测定结果见表 5, 色谱图见图 6, 本法测定的总酚含量与 4-氨基安替比林分光光度法对照的结果见表 6。

由表 6 看出, 本法不仅能选择性地测得不同酚, 而且所测总酚的含量较 4-氨基安替比林法高, 能更好地代表环境水体酚类污染情况。

(上接第 66 页)

3 结 语

本调查结果表明, 室内氡浓度约为 10—50 Bq·m⁻³, 与其他地区结果一致, 符合我国放射卫生防护标准 GB4792-84 规定的公众中个人在其一生中每年全身照射的年剂量当量限值不高于 1 mSv(即在最一般情况下, 建筑物内平均 33 Bq·m⁻³氡浓度限值)的要求。室外氡浓度 6.6 Bq·m⁻³的结果与国内外结果一致, 这表明空气流通对降低氡浓度的作用。累积法氡浓度监测器很适合于测定室内外环境氡水平, 它具有方便可靠、代表性好、经济等特点。

致谢 核工业部第六研究所提供刻度系数, 冯玉水、马淑兰、费玉华等同志对本工作给予

扣除对位取代酚后^[1], 本法与 4-氨基安替比林法的分析结果相近, 具有可比性。对酚含量很低($\leq 2 \mu\text{g/L}$)的水体, 4-氨基安替比林法难以检出, 而本法同样能够进行定量分析。总之, 本法的精密性、准确度均较好且灵敏度高, 是可用于地面水环境中微量酚类分析的较好方法。

表 6 地面水总酚含量($\mu\text{g/L}$)的对照

水 样	方 法	
	本 法	4-AAP
小清河	187.2	107.8 ¹⁾ 119.9
大明湖	2.3	0.4 ¹⁾ 未检出

1) 剔除对位取代酚后的总酚含量($\mu\text{g/L}$)

参 考 文 献

- 1 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法. 第三版, 北京: 中国环境科学出版社, 1989: 411
- 2 Coutts R T et al. J. Chromatogr. 1979, **179**(2): 291
- 3 Mckague A B et al. J. Chromatogr. 1981, **208**(2): 287
- 4 Bengtsson G J. Chromatogr. Sci. 1985, **23**(9): 397
- 5 Kawata K et al. Anal. Chem. 1980, **52**(6): 857
- 6 Ogan K et al. Anal. Chem. 1981, **53**(2): 160
- 7 高見勝重等. 分析化学(日). 1987, **36**(10): 606
- 8 Ahel M et al. Anal. Chem. 1985, **57**(8): 1577
- 9 Sievers R E et al. J. Chromatogr. 1977, **142**(5): 745

了支持和帮助, 一并致谢。

参 考 文 献

- 1 Sinnaeve J et al. Radiat Prot. Dosim. 1984, **7**: 15
- 2 UNSCEAR. Ionizing Radiation: Sources and Biological Effects. Report to the General Assembly with Annexes. New York: U N. 1982: 141—210
- 3 Urban M, Piesch E. Proc. of the 11th Int. Conf. on SSNTDs. Bristol, UK. 7—12 Sep. 1981, 577
- 4 Alter H W and Oswald R A. J. Air Pollut. Control Assoc. 1987, **37**: 227
- 5 Jónsson G. Nucl. Tracks. 1987, **13**: 85
- 6 田志恒等. 原子能科学技术. 1993 (1): 57
- 7 庞德聆等. 第四届全国固体核径迹探测器会议论文集. 上海: 1990: 10
- 8 张治国等. 第四届全国固体核径迹探测器会议论文集. 上海: 1990: 10
- 9 翟鹏济等. 原子能科学技术. 1993 (1): 74
- 10 Fleischer R L. Nucl. Tracks. 1988, **14**: 421

toxic organics in suspended solid and sediment. More attention should be paid to the fact.

Key words: organic pollutants, sediment, suspended solid.

HPLC Determination of Trace Phenols in Surface Water by Using a Concentration Technique Based on a Macromolecular Porous Resin GDX-502.

Bao Nan et al. (Center of Experiment, Shandong Univ., Jinan 250100); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(2), 1995, pp. 73–77

A simple method was described for the quantitative determination of phenols in surface water. The resin concentration technique was used instead of solvent extraction, by taking a macromolecular porous resin GDX-502 as an excellent adsorbent and dioxane as an excellent eluant. The eluate was analysed by a reversed-phase HPLC equipped with a UV detector. Recoveries of nine phenols were higher than 90%, except for 2, 4-dinitrophenol, and the average relative standard deviation ($n=5$) was 2.4%. The detection limits of nine phenols were 2.0–8.6 ng. Trace concentration at $\mu\text{g/L}$ level of these phenols pollutants can be determined. The developed method has been applied to determining phenols of urban lake water and river water with satisfactory results.

Key words: phenols, GDX resin, concentration, analysis by HPLC.

Study on the Economic Legal System for China's Sustainable Development.

Wang Mingyuan et al. (Center of Environmental Science, Peking University, Beijing 1000871); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(2), 1995, pp. 78–82

Economic instruments were pointed out to have a very important role to play in the process towards sustainable development in China, and in essence, to allow the environmental resources to be used on a charged basis and the principle of polluter pays to be actually performed. The economic instruments for use in the sustainable development should mainly include an environmental fees imposing system, an environmental taxation system, financial incentives systems, emission permits trade systems, assurance systems on obligation to environmental damage, and the like. A detailed discussion was made on the concepts, natures, roles, current statuses, perfections and implementations of both environmental fees imposition and taxation systems, and the relationship between both. The issues of the application of financial subsidization and emission permits trade systems to the sustainable development

in China were also analyzed. Finally, it was stressed that the related environmental legislations should be further perfected so as to make strengthened economic instruments and compulsory environmental management.

Key words: sustainable development, economic instrument, environmental fees, environmental taxation.

Study on the Ecological and Environmental Effects of Constructing a Long Oil Pipe Work.

Mu Congru and Yang linsheng (Institute of Geography, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(2), 1995, pp. 83–87

The effects of constructing a long oil pipe work on the ecological and environmental elements, such as natural vegetation, forest, grasslands, farmlands, oasis, soils and wild animal habitats, were analyzed. The models for calculating the losses of 7 ecotypes caused by such a pipe work construction were developed. In studying the response strategies for environmental protection, 3 indicators representing the ability of ecological restorage were suggested to describe the extent to which a damaged surface ecosystem can be rehabilitated after the completion of such a work. Based on this, the measures were suggested to minimize the losses by such a pipe work and to speed up the rehabilitation of a damaged ecosystem.

Key words: long oil pipe work, environmental impact, damaged ecosystem, ecological rehabilitation.

Theoretical Analysis of an Internal Circulating Bio-Fluidised Bed Reactor.

Zhou Ping, Qian Yi (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua Univ., Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(2), 1995, pp. 88–90

An analysis on the flow pattern, the organic matter degradation by biofilm, and the biofilm forming in an internal circulating three-phase biofluidised bed was conducted, based on the reactor theory, biofilm kinetics and hydrodynamics. It was found that D/ud was constant in the reactor and the efficiency factor was calculated for a general municipal wastewater treatment system and the relationship between circulating velocity and reactor size was established. Some possible optimization ways to increase the reactor efficiency was also suggested.

Key words: internal circulating three-phase biofluidized bed, reactor, kinetics, hydrodynamics.