

海水悬浮颗粒物中烷烃的 毛细管气相色谱法测定

叶新荣 朱桂海

(国家海洋局第二海洋研究所)

提要 本文报道应用玻璃毛细管气相色谱法测定海水悬浮颗粒物中正构烷烃和异构烷烃组分的分析方法,该方法分辨率高和灵敏度高,测试的精密度和准确度较好,适用于海洋生物地球化学研究。

海水中悬浮颗粒的烷烃组分来源于浮游植物、浮游动物、陆源高等植物和人为污染物质等。所以颗粒物中的烷烃组分很复杂,含有 $n-C_{14}$ 至 $n-C_{36}$ 的正构烷烃、异构烷烃和烯烃等物质,要分离这些烷烃组分,填充柱气相色谱显然缺乏足够的分辨率,而玻璃毛细管柱气相色谱具有高分辨率和高灵敏度等特点,可用于分离颗粒物中的烷烃,测定其各个组分的含量,鉴别其是海洋生源烃类或是陆源烃类或是人为的石油烃污染。因此毛细管气相色谱法对研究海水颗粒物中的有机地球化学行为和石油烃对海洋环境的影响是有效的分析工具。本文介绍用国产103型气相色谱仪,装配化学键合玻璃毛细管色谱柱,分离测定了长江口及其毗邻东海近岸水域表层海水颗粒物中的烷烃。

一、实 验

(一) 仪器与试剂

1. 主要仪器设备

103型气相色谱仪(上海分析仪器厂); CD MC-1 色谱数据处理机(上海计算所); ZFQ81型旋转蒸发器(上海医械专机厂); MPPS 化学键合玻璃毛细管色谱柱(天津化学试剂二厂)。

2. 试剂

(1) 色谱标准样品: $n-C_{14}$ — $n-C_{36}$ 正构烷

烃、异三十烷、姥鲛烷和植烷。(2) 溶剂: 二氯甲烷(分析纯), 甲醇(分析纯), 正己烷(优级纯), 使用前都用全玻璃蒸馏装置重蒸。层析硅胶 80—140 目, 在使用前活化。

(二) 颗粒物质的收集与预处理

分析流程如图1所示, 用水泵或 20L 玻璃瓶取表层海水, 用装有玻璃纤维滤纸的过滤器减压过滤 20—50L 海水, 获得的颗粒物质在 -20°C 下冷藏, 经冷冻干燥, 用二氯甲烷—甲醇 5:2 混合溶剂在索氏萃取器抽提 48h, 在 40°C 水浴下用旋转蒸发器减压蒸发至近干, 得到总颗粒类脂物。为了评价前处理步骤的回收率, 在类脂物中加入已知量的内标物异三十烷。将类脂物用 $2\text{mol/LCH}_3\text{OH-KOH}$ 溶液皂化 2h, 用二氯甲烷—正己烷 1:1 溶液萃取四次, 减压

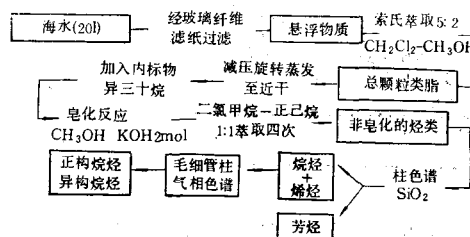


图1 悬浮物质中烷烃分析流程示意

Fig. 1 Alkanes in suspended matter analytical flow diagram

旋转蒸发至近干,加入适量正己烷溶解,移至硅胶吸附色谱柱进行柱层析分离,用正己烷洗脱烷烃馏分,浓缩后注入气相色谱仪分离测定。

空白实验用索氏萃取,再按同样步骤进行。

(三) 毛细管气相色谱分析

1. 色谱操作条件

色谱柱为 MPPS 化学键合玻璃毛细管色谱柱,长 30m,内径为 0.23mm,柱温为 100—290℃,以 5℃/min 的升温速率程序升温,并在 290℃ 恒温 30min。进样器温度 300℃,检测器为氢火焰离子化检测器,温度 300℃。载气为高纯氮(N₂),柱前压 0.9kg/cm²,分流比 1:10。尾吹气 N₂ 流速 35mL/min,氢气 H₂ 流速 50mL/min,空气流速 350mL/min,进样量 1μL,放大器 R10¹⁰,衰减 1/2。

2. 定性分析

在同一色谱条件下用已知的正构烷烃 n-C₁₄ 至 n-C₃₆ 和异构烷烃姥鲛烷、植烷标准样品出峰的保留值(保留时间和保留温度)与试样组

分出峰的保留值对照作鉴定。

3. 定量分析

采用内标法测定颗粒物中正构烷烃和异构烷烃的绝对含量。在每个试样中都加入已知量的内标物异三十烷,试样经毛细管气相色谱柱分离,得到烷烃组分的每个峰和内标物的峰,然后由 CDMC-1 型色谱数据处理机积分为峰面积,再根据峰面积进行计算,打印出正构烷烃和异构烷烃的含量。其计算公式为:

$$\text{含量} = X_i = \frac{m_s \cdot A_i \cdot f_{i,i}}{A_s \cdot V}$$

式中: X_i ——试样组分 i 的含量; m_s ——加入内标物的质量; A_i ——组分 i 的峰面积; A_s ——内标物质的峰面积; $f_{i,i}$ ——组分与内标物相比的校正因子; V ——水的体积。

最后得到正构烷烃和异构烷烃在海水中的含量 (ng/L)。

二、结果与讨论

图 2 显示了长江口 R₅ 站海水悬浮物质中烷烃的毛细管气相色谱图(定性定量结果见表 1)。从图中可见, MPPS 化学键合玻璃毛细管气相色谱柱具有较高的分辨率,每个正烷烃的峰形都很尖锐,正十七烷和姥鲛烷、正十八烷

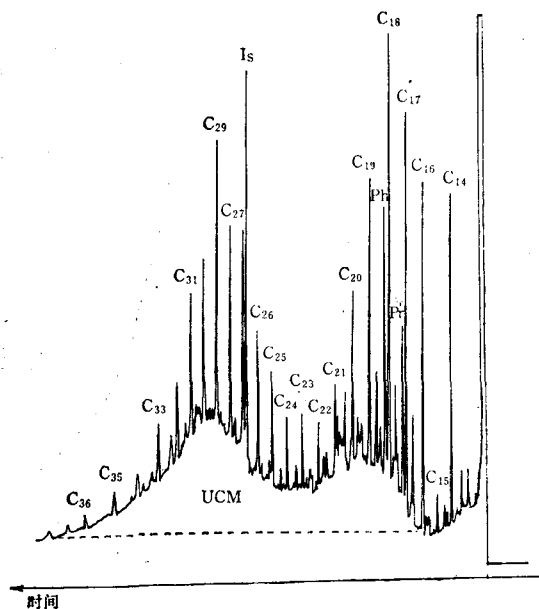


图 2 长江口海水悬浮物质中烷烃毛细管气相色谱
Py——姥鲛烷; Ph——植烷; Is——内标。

Fig. 2 Capillary column gas chromatogram of alkanes in suspended matter from the Changjiang estuary
Pr——Pristane, Ph——Phytane, Is——Internal standard

表 1 海水悬浮物质中烷烃的分析结果

Tab. 1 Analytical results of alkanes in suspend matter

碳数	烷烃组分	含量 (ng/L)	碳数	烷烃组分	含量 (ng/L)
C ₁₄	正十四烷	110	C ₂₅	正二十五烷	92
C ₁₅	正十五烷	12	C ₂₆	正二十六烷	121
C ₁₆	正十六烷	153	C ₂₇	正二十七烷	247
C ₁₇	正十七烷	194	C ₂₈	正二十八烷	190
Pr	姥鲛烷	89	C ₂₉	正二十九烷	293
C ₁₈	正十八烷	278	C ₃₀	正三十烷	187
Ph	植烷	174	C ₃₁	正三十一烷	217
C ₁₉	正十九烷	221	C ₃₂	正三十二烷	101
C ₂₀	正二十烷	122	C ₃₃	正三十三烷	93
C ₂₁	正二十一烷	59	C ₃₄	正三十四烷	47
C ₂₂	正二十二烷	42	C ₃₅	正三十五烷	43
C ₂₃	正二十三烷	51	C ₃₆	正三十六烷	17
C ₂₄	正二十四烷	57	Is	内标物	450

表 2 方法的精密度 ($n = 6$)
Tab. 2 Precision of the methods ($n = 6$)

项 次	1(%)	2(%)	3(%)	4(%)	5(%)	6(%)	$\bar{X}(\%)$	S. D.
正烷烃								
n-C ₁₉	16.167	16.663	15.342	16.983	17.439	17.230	16.637	±0.77
n-C ₂₀	11.496	12.255	12.394	12.426	12.495	12.963	12.338	±0.52
n-C ₂₁	12.271	12.063	12.270	12.482	12.190	12.308	12.246	±0.14
n-C ₂₃	9.284	9.085	9.401	9.146	9.226	9.157	9.217	±0.11
n-C ₂₄	14.004	14.230	14.923	14.464	14.238	13.937	14.299	±0.36
n-C ₂₅	11.151	11.239	11.094	10.917	10.932	11.002	11.054	±0.40
n-C ₂₇	10.260	11.502	11.030	10.326	10.247	10.344	10.618	±0.52
n-C ₂₈	13.565	13.119	13.541	13.238	13.229	13.050	13.290	±0.21

注: $\bar{X}$ ——平均值; S. D.——标准偏差

和植烷都分离很好,正二十七烷也分离较好,满足定量分析要求。为了检验色谱方法的精密度,用 n-C₁₉ 至 n-C₂₈ 正构烷烃标样作六次峰面积归一化测定,表 2 列出了烷烃标样的六次平行测定结果,标准偏差为 0.11—0.77,这表明重现性较好。

本方法采用内标法定量,内标物加入萃取物中,这样可以解决预处理过程中试样的回收率问题。内标物加入后,如果在预处理中试样部分损失也不影响定量结果,那么,从上面计算公式可知,计算含量时与进样量无关。只与内标量有关,因此在进样前也不需要定体积。假如试样量很少,可将试样的溶剂用氮气吹至 2—3 μL 取 1 μL 试样注入仪器就能得到很好的结果。因为内标法抵消了由进样量不准而引起的误差,提高了定量的正确度,内标法与其它定量方法(如外标法)相比要优越得多。

表 3 列出了正构烷烃的回收率结果。将 8 个正构烷烃标样混合溶液加在用来索氏萃取的玻璃纤维滤纸上,经过实验全过程,包括索氏萃取、加入内标物、分离和浓缩,用内标法测定,计算回收率,结果表明回收较好。空白实验也经过实验全过程,实验结果见图 3。

实验表明 MPDS 化学键合玻璃毛细管柱热稳定性较好,柱温从 100—300℃ 的程序升温中固定相流失很少,所以记录仪基线较稳定,不需要象填充柱色谱那样,程序升温过程中使用一

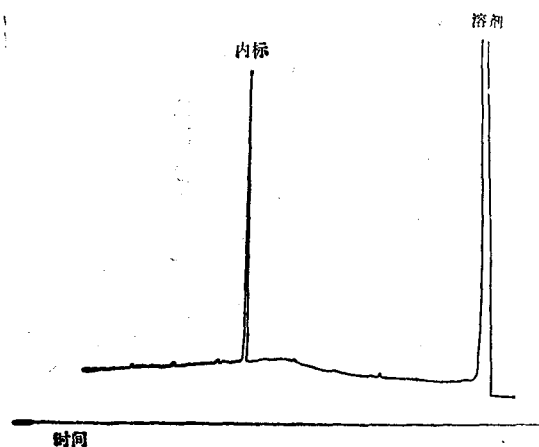


图 3 空白试样毛细管气相色谱

Fig. 3 Capillary column gas chromatogram of blank sample

根参比柱来补偿基线的向上漂移,提高了仪器的灵敏度。在 220℃ 柱温下,正十九烷的检测限为 $5.56 \times 10^{-10} \text{g/s}$,为测定海水悬浮颗粒物中微量烷烃提供了方便。在悬浮物质含量较高的河口取 5—10L 水样也能得到很好结果。

为了便于研究悬浮物质中烷烃组分与起源的关系,将表 1 中烷烃组分的含量用长城 0520 A 计算机绘图,得到烷烃组分的含量分布图(见图 4),从图 4 中能更直观地看到各个烷烃组分含量的分布状态。

图 2 中烷烃的毛细管气相色谱图有两个特征,即由分离组分和未分辨的复杂混合物(UCM)组成,烷烃的总量包括分离的组分和

表3 正构烷烃的回收率
Tab. 3 Recovery of n-alkanes

正 烷 烃	加入量 (μg)	实测量 (μg)	回收率(%)
n-C ₁₈	10.55	10.49	99.4
n-C ₂₀	11.15	11.05	99.1
n-C ₂₂	10.75	10.35	96.3
n-C ₂₄	11.40	11.25	98.7
n-C ₂₆	11.56	11.09	95.9
n-C ₂₇	11.60	11.35	97.8
n-C ₂₈	11.13	10.95	98.4
n-C ₃₀	12.75	12.04	94.4

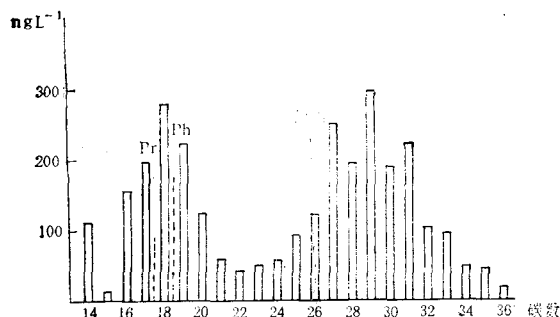


图4 长江口R₁站海水悬浮物质中正构烷和类异戊二烯(含量对碳数)的分布

Fig. 4 Distribution diagram (concentration versus carbon number) for n-alkanes and isoprenoids in suspended matter from the Changjiang estuary R₁ station

UCM 物质。UCM 物质含有共洗提组分, 共洗提组分具有与降解石油残余物的联系^[4], 并与人为污染物质有关, 因此烷烃馏分中 UCM 物质的大量存在表明受石油烃污染的可能。

通过测定海水中悬浮物质中的烷烃, 从各个正构烷烃组分含量的分布、植烷与姥鲛烷的比值、碳优势指数 (CPI) 值和 UCM 物质的状

态中可以鉴别出烷烃的起源, 判断是否遭受人为物质和石油烃的污染, 探讨悬浮颗粒物质与沉积物的关系。所以毛细管气相色谱是研究烷烃在海洋环境中变化规律的有效分析手段, 也可以为研究海洋环境中石油烃污染状况提供科学依据。

三、结 语

应用玻璃毛细管气相色谱法测定海水悬浮颗粒物质中的烷烃与填充柱气相色谱法比较, 具有以下几点优点: 1. 分辨率高, 能很好地把正构烷烃与异构烷烃和内标物分离开, 有利于各组分定性定量。2. 色谱峰形尖锐、对称, 灵敏度高, 可检测出试样中微量组分。3. 精密度好, 内标法回收率高, 定量正确。

本方法已用于中法长江口及其毗邻东海近岸水域生物地球化学合作研究课题中海水悬浮颗粒物质中烷烃的分析测定。

参 考 文 献

- [1] Hô, R., Marty, J. C. and A. Saliot, 1982. Hydrocarbons in the Western Mediterranean Sea. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 12: 81-98.
- [2] Saliot, A. et al., 1985. Hydrocarbons in the Mediterranean Sea. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 22: 25-46.
- [3] Saliot, A. et al., 1982. Organic sedimentation in the water column in the Arabian Sea: relationship between the lipid composition of small and large-size, surface and deep particles. *Mar. Chem.* 11: 257-278.
- [4] Boehm, P. D., 1984. Aspects of the saturated hydrocarbon geochemistry of recent sediment in the Georges Bank region. *Org. Geochem.* 7(1): 11-23.

DETERMINATION OF ALKANES IN SUSPENDED PARTICULATE MATTER BY CAPILLARY GAS CHROMATOGRAPHY

Ye Xinrong and Zhu Guihai

(The Second Institute of Oceanography, SOA)

Abstract

The suspended particulate was obtained from sea water by filtration on glass filters. Total particulate lipids were extracted in a Soxhlet apparatus using 5:2 mixture of dichloromethane and methanol. Internal standard was added to each extract in order to evaluate the efficiency of the following analytical steps. The extract was saponified by 2mol/L $\text{CH}_3\text{OH-KOH}$, unsaponifiable fraction was extracted by dichloromethane-n-hexane 1:1. The extracts were separated by adsorption chromatography on a column filled with SiO_2 . Eluted alkanes fraction were determined by MPPS chemical bond glass capillary column gas chromatography. The method of internal standard was used in quantitative analysis. Data were corrected for losses during laboratory work-up, using recovery of the internal standard. Therefore analytical results was satisfactory.