

海水中多氯联苯的测定*

张添佛 古堂秀 徐贤义

(中国科学院海洋研究所)

由于多氯联苯对海洋环境的污染,直接威胁着海洋生态系统和人类的健康。近年来,Harvey 等曾对富集在海水中的多氯联苯有过一些报道^[4,5,7,9],但样品用量较大,操作也较麻烦。作者在 Harvey 等人的工作基础上,改进了测定海水多氯联苯的方法,使用 Amberlite XAD-4 树脂富集海水中的多氯联苯,用热丙酮(40℃)洗脱,再用石油醚(30—50℃ 馏分)反萃取洗脱液。

多氯联苯是一类人工合成的有机化合物,在分子量、结构和化学性质方面与氯化烃农药有些类似。一些多氯联苯峰的保留时间与一些氯化烃农药的保留时间相同。在分析测定时互相干扰,给工作带来很大困难。为使多氯联苯从氯化烃农药中分离出来,我们使用无水硫酸钠-氧化铝(5% 水去活化)-硅胶(3% 水去活化)的混合层析柱净化,得到了较好的效果。

一、装置和试剂

1. 仪器装置

Perkin-Elmer F-17 气相色谱仪; ⁶³Ni 电子捕获检测器; 吸附柱(长 17cm, 内径 1.3cm), 上端标准磨口与 2 升分液漏斗连接, 如图所示; 层析柱(长 40cm, 内径 0.9cm); 三球浓缩装置。

2. 试剂和材料

- (1) 多氯联苯标准——Aroclor 1254;
- (2) 丙酮——分析纯, 用全玻璃分馏器分馏两次;
- (3) 石油醚——分析纯, 分馏两次, 取 30—50℃ 馏分;
- (4) 正己烷、苯、乙醚——均为分析纯, 处理同丙酮;
- (5) 无水硫酸钠——分析纯, 用处理过的正己烷在索氏提取器提取 12 小时, 然后在 350℃ 加热 12 小时, 在磨口棕色瓶中密封保存;
- (6) 玻璃纤维——同无水硫酸钠处理后, 用 5% 二甲基二氯硅烷甲苯溶液作硅烷化处理;
- (7) 处理的蒸馏水——重蒸馏水并通过 XAD-4 树脂柱;
- (8) 中性氧化铝——分析纯, 在 800℃ 加热 4 小时, 冷却后用 5% 重量的处理水振摇 30 分钟, 部分去活化, 密封保存;

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 860 号。本工作是在纪明侯教授指导下完成的, 特此致谢。

收稿日期: 1981 年 4 月 7 日。

(9) 硅胶——层析用,在 500℃ 烘 8 小时,再在 130℃ 烘 8 小时,用 3% 重量的处理水振摇 30 分钟。密封保存;

(10) XAD-4 树脂——用处理过的甲醇在索氏提取器提取 24 小时,更换丙酮提取 24 小时,再用甲醇提取 8 小时。然后用甲醇保存在棕色瓶内;

(11) 玻璃器皿——用洗衣粉刷洗,自来水冲净,热铬酸洗液洗,自来水冲净,用处理水冲洗 3 次,再用丙酮冲洗,然后在 300℃ 烘 4 小时。

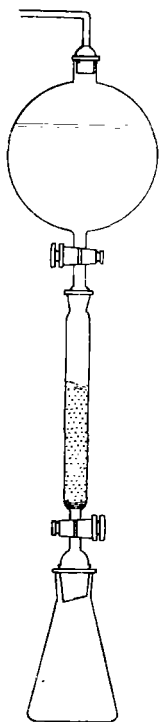
3. 气相色谱条件

- (1) 色谱柱——2 m × 3.2mm (内径) 环形玻璃柱;
- (2) 载体——Chromosorb W. AW DMCS (80—100 目);
- (3) 固定液——1.5% OV-17 + 1.95% QF-1;
- (4) 载气——氮气(99.99%)流速为 80ml/min;
- (5) 柱温——200℃;
- (6) 注入口温度——250℃;
- (7) 检测器温度——250℃。

二、实验操作

1. XAD-4 树脂柱的制作

在一根长 17cm, 内径 1.3cm 柱的下端填少量玻璃棉,注入处理过的 XAD-4 树脂,树脂高度为 9cm, 然后树脂上再填少量玻璃棉,用 150ml 丙酮(40℃)通过柱,再用 50ml 处理水通过柱,洗出残留丙酮。



2. 柱的提取和洗脱

柱连接盛 2.0kg 待测海水样品(经 0.7 μ m 玻璃纤维膜过滤)的分液漏斗(见图 1)。海水在纯氮气压力下以 60ml/min 的速度通过 XAD-4 树脂柱,液面到树脂层顶端时,用 20ml 处理水冲洗容器壁,并让其通过柱,直到树脂层顶端,重复冲洗两次。水通过柱后,再把柱中残留水赶出,然后关闭柱下端的活塞。加 30ml 热丙酮(40℃),放置 10 分钟,使丙酮浸润树脂,再加 120ml 热丙酮(40℃)到分液漏斗。柱下端插入 1 升分液漏斗内,以 1.5ml/min 的流速洗脱后,再把柱中残留丙酮赶出。取下接收用的分液漏斗,加 400ml 处理水,加 15ml 石油醚(30—50℃ 馏分),加塞,用手轻微振动,放气,然后盖紧塞子,强烈振摇 5 分钟,静置 20 小时后,舍弃水相,小心收集石油醚层。

3. 样品脱水、净化、浓缩和测定

收集的石油醚浓缩至 1ml,小心转移到混合净化柱(依次填入 15 克 3% 水去活化的硅胶,1 克 5% 水去活化的氧化铝和 1 克无水硫酸钠用 40ml 石油醚预洗),然后用 50ml 石油醚(30—50℃ 馏分)洗脱,舍弃前 10ml 而收集后 40ml。石油醚用三球浓缩装置依次在 40℃, 50℃ 和 60℃ 的水浴中蒸发至干,准确加入 0.1ml 苯,充分溶解后,立即注入色谱仪。

以 Aroclor 1254 作标准,用样品的五个峰高总和定量。

图 1 海水 PCB 富集装置

三、结果和讨论

回收实验是用 XAD-4 树脂处理过的海水, 加 60mg Aroclor 1254。实验全过程(富集、洗脱、净化干燥和浓缩)的平均回收率为 65.7%。用本法测定了青岛汇泉湾表层海水的多氯联苯(结果见表 1)。

表 1 青岛表层海水多氯联苯测量结果*

(汇泉湾小码头, 1980 年 5 月 14 日)

样 品 号	浓 度 (ppt)*	标 准 偏 差 (ppt)
1	12.63	± 1.83
2	9.02	
3	10.93	
4	10.86	
5	11.69	

* 5 次测量平均值

测定海水的多氯联苯, 常使用 Harvey 等^[5]的方法。他们富集海水的多氯联苯采用: (1) 溶剂萃取。用 2 升正己烷-乙醚(94:6)萃取 19 升海水样品。这种方法的缺点是要使用大量的水样和溶剂, 操作麻烦、费时。(2) 固体吸附剂吸附。泵入 19—80 升海水通过 XAD-2 树脂柱, 用 300ml 沸乙腈洗脱, 然后乙腈用 1 升水稀释并用正己烷反萃取。这种方法虽然比溶剂萃取法好, 但海水样品用量和溶剂用量都较大, 操作麻烦。由于海水样品用量大, 必然要使用泵系统或别的大型采水装置。这对于一般海上调查和污染监测难于实现。而且这种大型的采水装置容易造成污染, 以致影响样品的分析。Harvey 等还认为, 海水样品提取物在注入气相色谱仪之前, 不需要进一步净化。

作者在 Harvey 等人的工作基础上, 进一步研究了测定海水多氯联苯的方法。使用 XAD-4 作吸附剂, 改用 150ml 热丙酮(40℃)作洗脱剂; 改用低沸点的石油醚(30—50℃)作反萃取溶剂。因为丙酮的沸点比乙腈低得多, 纯化丙酮比纯化乙腈容易, 而且溶剂用量也较少。另一方面低沸点的石油醚可在低温下(40—60℃)进行浓缩, 这样能节省时间和简化操作。

由于某些多氯联苯峰和氯化烃农药的保留时间相同, 所以氯化烃农药对多氯联苯的测定是有干扰的。在注入气相色谱测定前, 需要进一步净化。从氯化烃农药分离多氯联苯, 常采用浓硫酸氧化法、氢氧化钾乙醇溶液去氢氯法和层析法等。本法采用硅胶(上海市五四农场化学试剂厂), 制成无水硫酸钠-氧化铝(5% 水去活化)-硅胶(3% 水去活化)的混合层析柱, 能同时使样品脱水 and 净化。使多氯联苯从氯化烃农药中分离出来, 取得较好的效果。

本法用 2.0kg 海水样品, 最后浓缩至 0.1ml, 使海水样品的多氯联苯浓缩 2 万倍。由于海水样品用量少, 就不需要大型采水装置, 这样既经济, 又可避免由于装置污染带来的干扰, 对海洋环境监测和海上调查是方便可行的。

参 考 文 献

- [1] Ahling, B. and S. Jensen, 1970. Reversed liquid-liquid partition in determination of polychlorinated biphenyl (PCB) and chlorinated pesticides in water. *Anal. Chem.* **42**: 1483—1486.
- [2] Ahnoff, M. and B. Josefsson, 1973. Confirmation studies on polychlorinated biphenyls (PCB) from river waters using mass fragmentography. *Anal. Lett.* **6**: 1083—1093.
- [3] Ahnoff, M. and B. Josefsson, 1974. Simple apparatus for on-sit continuous liquid-liquid extraction of organic compounds from natural waters. *Anal. Chem.* **46**: 658—663.
- [4] Dawson, R., J. P. Riley and R. H. Tennant, 1976. Two samplers for large-volume collection of chlorinated hydrocarbons. *Marine Chemistry*. **4**: 83—88.
- [5] Harvey, G. R., W. G. Steinhauer and J. M. Teal, 1973. Polychlorobiphenyls in north Atlantic Ocean water. *Science* **180**: 643—644.
- [6] Musty, P. R. and G. Nickless, 1976. Extractants for organochlorine insecticides and polychlorinated biphenyls from water. *J. Chromatogr.* **120**: 369—378.
- [7] Osterroht, C., 1974. Development of a method for the extraction and determination of non-polar, dissolved organic substances in sea water. *J. Chromatogr.* **101**: 289—299.
- [8] Osterroht, C., 1977. Dissolved PCB's and chlorinated hydrocarbon insecticides in the Baltic, determined by two different sampling procedures. *Marine Chemistry*. **5**: 113—121.
- [9] Seura, E. D. and V. Moclure, 1975. Chlorinated hydrocarbons in sea water: analytical method and levels in the northeastern Pacific. *Marine Chemistry* **3**: 337—346.

DETERMINATION FOR POLYCHLORINATED BIPHENYLS IN SEA WATER*

Zhang Tianfo Gu Tangxiu and Xu Xianyi

(Institute of Oceanology, Academia Sinica)

ABSTRACT

An improved method for the determination of polychlorinated biphenyls (PCBs) in sea water is described. The macroreticular adsorbent Amberlite XAD-4 was used. PCBs were eluted with warm acetone (40°C) and were back extracted with petroleum ether (30—50°C fraction). The extracts were cleaned with the mixed chromatographic column filled with anhydrous sodium sulfate-aluminum oxide-silica gel.

The procedure described in this paper is convenient and reliable for the determination of nanogram quantities of PCBs from 2 liter samples of sea water.

*Contribution No. 860 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica.