

水(饮用水)中痕量挥发性卤代烃 的气体色谱分析

胡振元 施梅儿 陈彤芬 陶凤群

(中国科学院上海有机化学研究所)

工业排废对水质的影响日益受到重视。由于城市饮水一般是用氯消毒,这会产生对人体有害的有机氯化物。据报道,美国五大城市饮用水中已鉴定出 38 种有机卤化物^[1,2]。目前美国已把卤仿列为水质监测项目之一,美国环保局规定饮水中卤仿的限值为 100 ppb。

在环境有机污染物的分析中,气体色谱已有广泛的应用。对水中痕量有机卤代烃的分析,首先要研究和制定有效的富集方法和高灵敏选择性的检测方法。液上空间法^[3]、气提法^[4]、溶液提取法^[5]以及在大孔树脂上反相吸附^[6]等方法都是较为有效的富集手段。采用电子捕获检测器时,也可应用直接注入水样的办法来测定^[7]。这些方法各有利弊。近年来,国际上普遍注意到了疏水性吸附剂的应用^[8],它与气提法相结合应是富集水中痕量挥发性组份的一个较好的途径。在水中挥发性组份含量稍高的场合(高于数十个 ppb 时),液上空间的气液平衡法结合电子捕获检测器应是比较简便精确的方法。这两个方法的特点是把水样分析变为气样分析,这有利

于提高检测的灵敏度和准确度以及减少干扰,特别是在采用电子捕获检测器时能保证检测稳定正常。本工作结合气体色谱的电子捕获检测,以氯仿为标样,研究了上述两个方法在水(饮水)中痕量挥发性有机卤化物(沸点 150℃ 以下)测定中的应用。

实 验

一、气体色谱

我们对沸点在 40—150℃ 范围内七种有机卤化物(二氯甲烷、氯仿、1,2 二氯乙烷、四氯化碳、1,1,2,2 四氯乙烷、1,3 二氯丙烷和溴仿)选择色谱分离条件。主要试验了高分子多孔微球类固定相,其中以 Chromosorb 103 和 GDX203 所给出的柱效和分离度较好,但 1,2 二氯乙烷与四氯化碳不能很好分离。在以下实验里,选择 Chromosorb 103 为色谱柱,长 1.5 米,柱径 4 毫米,柱温 150℃。上述化合物的相对保留值示于表 1(在需要鉴定四氯化碳及 1,2 二氯乙烷时,可采用 15% 角鲨烷/白色硅藻土载体或 1% SE 30

表 1 在 Chromosorb 103 柱上几个卤代烃的相对保留值

(色谱条件见图 1 的图注)

峰 号	1	2	3	4	5	6	7
样品名称	二氯甲烷	氯仿	1,2 二氯乙烷	四氯化碳	1,1,2,2 四氯乙烷	1,3 二氯丙烷	溴仿
相对保留值	0.55	1.0	1.33	1.33	1.69	3.29	8.12

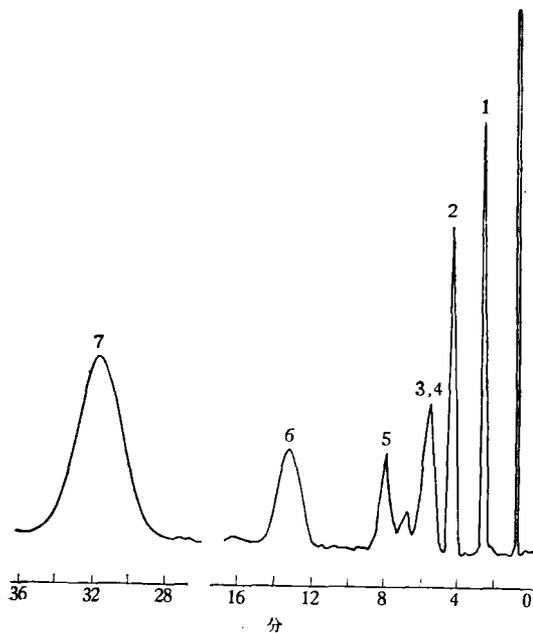


图1 已知卤代烃化合物的色谱图
 色谱柱: 长1.5米、内径4毫米; 柱温: 150°C;
 检测器温度: 200°C; 载气: N₂ 流速30毫升/分;
 仪器: 上分100型, 自行安装⁶³Ni电子捕获检测器;
 工作电压: 30伏; 脉冲间隔: 50微秒。

SCOT 毛细柱)。结合⁶³Ni电子捕获检测器, 氯仿的最小检测量为10⁻¹¹克水平, 在10⁻¹¹—10⁻⁹克范围内呈线性响应。上述条件下, 七种卤代烃的典型色谱图示于图1。

二、液上空间法

1. 纯水和标样的制备

在普通蒸馏水中加入少许过硫酸钾进行重蒸, 所得纯水贮于带磨口玻塞的试剂瓶中备用。在配制标样前, 用高纯氮气(99.99%)通气一小时(流速约50毫升/分)。在500毫升的容量瓶中用上述纯水加到近刻度, 然后用10微升微量注射器注入5微升氯仿(分析纯), 再以纯水加至刻度, 摇匀, 备用。此标样的氯仿浓度是14.77毫克/升, 一般可保存一星期。(冰箱保存)。

2. 系统的空白测定

气液平衡瓶示于图2, 体积为200毫升的圆柱形圆底瓶, 上端有一带活塞的漏斗(进

样口), 上肩部有一隔膜取样口。

在取样口上插入7号注射针, 并联上高纯氮气源, 打开进样口的活塞, 通高纯氮10分钟(流速100毫升/分)。关闭活塞, 拔去注射针, 在漏斗上用少量纯水封口, 把平衡瓶放入恒温水浴(36°C)中静置半小时后, 即可自取样口取5毫升气样进行色谱分析。要求不出现有机卤化物的峰。

3. 纯水的空白测定

系统空白试验合格后, 打开进样口的活塞, 缓慢加入100毫升纯水(应在取样口上插一注射针)。关上活塞并在漏斗上留少许水封口, 其后步骤同系统空白测定。

4. 标准曲线的制定

用上述纯水空白的测定方法, 在100毫升纯水加入后, 取氯仿标样50微升(100、250或500微升)自取样口加入到气液平衡瓶中。其后步骤同上。得浓度对响应(色谱峰高)的线性关系。此峰高值应事先扣去纯水的空白峰高值。

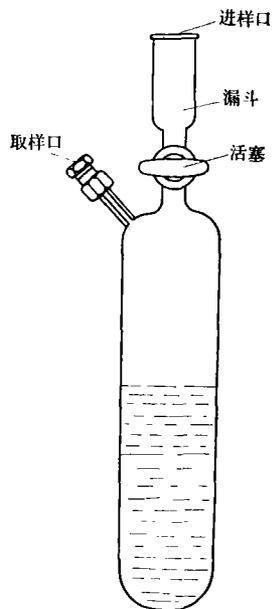


图2 气液平衡瓶

5. 实样分析

除色谱进样量(根据情况0.1—5.0毫升)

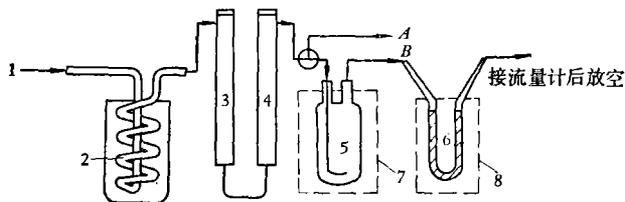


图3 动态气提法流程图

1—N₂(99.99%) 2—干冰冷阱 3—干燥管(5A 分子筛) 4—干燥管(变色硅胶)
5—气提瓶(200 毫升) 6—富集管(内径0.4毫米,长7 厘米U型玻璃管,内装1 克 GDX
301) 7—恒温浴(30℃) 8—解吸炉(200℃)

不同外,其余步骤同上。根据所测得氯仿色谱峰高,从标准曲线相应的氯仿量和实际进样量换算得水样中的氯仿含量。

三、动态气提法

1. 气提装置(图3)

2. 富集管的空白测定

装置安装后,将富集管接于图3中的A位,通N₂约半小时(流速50毫升/分)卸下富集管,管两端各接一100毫升针筒,其中之一事先已贮有100毫升的高纯氮。将富集管放入200℃的解吸炉中,30分钟后,将一端针筒中的100毫升的N₂缓慢推到另一端的针筒中。取下后者,用滴帽封住此针筒的注射口。此含有脱附物之气体即可取样进行气体色谱分析(进样量为5毫升)。如空白值很小(如氯仿量低于 5×10^{-11} 克),即可进行下列正式试验。

3. 实样分析

在富集管的空白值合格后,在气提瓶中加入100毫升的水样,把富集管接于B位,然后按上述步骤进行富集、解吸和色谱分析。按同样步骤作标样测定。比较峰高值求得实样中的有机卤化物含量。

富集管在每次解吸完毕后,再放入解吸炉中进行老化,然后按上述富集管空白测定检验,合格者即可供继续试验用。

结果与讨论

一、在液上空间法中,在容器体积和水样量一定的情况下,被测组份在气液两相中的分配比受环境温度的影响很大,因此本法应规定在恒温下操作。本法规定为36℃。整个气液平衡瓶除取样口和进样口漏斗活塞部份外都应浸没在恒温水浴中。在气液平衡过程中,加入水样后,静置的时间是兼顾分析速度和平衡程度来决定的。根据实验,我们认为半小时已达到基本平衡。并为方法简便起见,本法采用在常压下操作。

我们认为在气液平衡瓶中,液上顶端气相所占的容积不宜太小。因为第一要考虑色谱取样量的准确性,其次必须考虑重复取样而保证气相浓度变化不大。本实验里,液上空间为100毫升。在一般情况下,气体色谱取样量是0.1—1.0毫升,每个测定重复3—5次。

气液平衡瓶上的活塞不得用油脂润滑,取样口的橡胶隔膜下要垫上4—6层聚四氟乙烯薄膜。

二、动态富集法的关键在于选择适当的富集剂。在富集剂的选择中,应该统筹兼顾吸附容量和解吸能力。我们比较了几种不同规格的国产聚二乙烯苯型的多孔材料,如GDX105、GDX201、GDX301、GDX401、

GDX501 对氯仿的吸附能力, 结果示于图 4, GDX105、GDX301 和 GDX401 的吸附容量都较好, 我们选择了比表面积比较适中的 GDX301 为富集剂, 其对氯仿的有效吸附量为 0.15 克/克 (GDX301)。

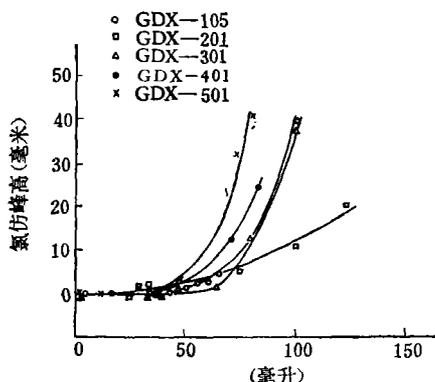


图 4 富集剂的吸附容量曲线

注: 横坐标是氯仿水溶液 (0.75 毫克/毫升) 流过富集剂 (~250 毫克) 的体积, 纵坐标是氯仿色谱峰高 (条件同图 1)

我们以氯仿为对象, 研究了气提时间、气提温度和载气流速对回收率的影响, 发现气提温度在 30—50℃ 范围内, 载气流速从 20—100 毫升/分范围内对回收率的影响并不显著, 因此把测定条件定为 30℃ 恒温 and 50 毫升/分载气流速。在此条件下, 气提一小时可把水中氯仿基本气提出来。

还试验了 GDX301 在室温和低温 (干冰和液氮温度) 下对氯仿的捕集效果。在低温下回收率高 (高出 10—15%), 但为方便起见, 仍采用室温捕集。

被捕集于疏水吸附剂上的有机卤化物的解吸方式可以是加热脱附^[9]、溶剂洗脱^[10,11]以及直接进色谱^[12]等办法。其中加热脱附较方便, 被高纯氮解脱出来的有机物即可取一定量进行色谱分析。在加热解吸方式中最要紧的是应确定加热解吸时间和解吸温度。经过试验, 180℃ 的解吸温度已可完全脱附氯仿, 但考虑到实样中还含有其他稍高沸点的组

份, 所以规定采用 200℃ 的解吸温度。在 200℃ 的条件下, 半小时的解吸时间已完全足够。

在上述规定条件下, 总的回收率为 60%, 富集倍数 (与直接进样法比较) 为 10³。

三、根据上述的液上空间法和动态富集法进行了水样分析的模拟试验。

1. 配制含有氯仿 (浓度为 2 ppb)、四氯化碳 (浓度为 0.3 ppb)、氯苯 (浓度为 700 ppb)、1, 1, 2, 2 四氯乙烷 (浓度为 5 ppb)、溴仿 (浓度为 200 ppb) 的模拟水样。取 100 毫升, 按前述液上空间法进行实验, 所得气体色谱图示于图 5。

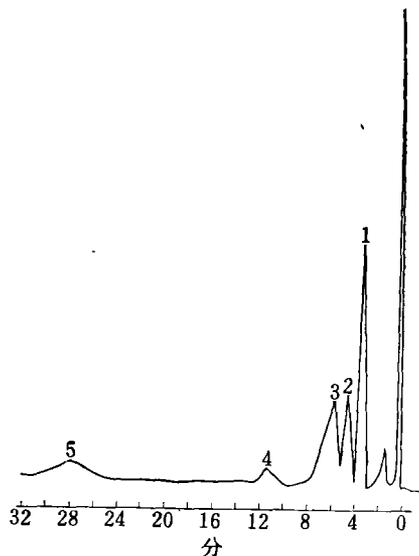


图 5 已知组份混合水样的 (液上空间法) 色谱图 (色谱条件同图 1)

1——氯仿 2——四氯化碳 3——1,1,2,2 四氯乙烷
4——氯苯 5——溴仿

2. 配制含有氯仿、四氯化碳、氯苯、1, 1, 2, 2 四氯乙烷和溴仿的模拟水样 (浓度 20—400 ppb)。取 100 毫升, 按前述动态富集法进行实验, 所得气体色谱图示于图 6。

不同沸点 (蒸气压) 的组份在两个方法中的分配比或回收率是不相同的, 因此在定量

表 2 一些饮水中的氯仿和四氯化碳含量的典型结果

试样名称	取样地点	取样日期	动态气提法		液上空间法	
			实测氯仿浓度 (ppb)	实测四氯化碳 (浓度 ppb)	实测氯仿浓度 (ppb)	实测四氯化碳浓度 (ppb)
江水	上海长桥水厂	80/1/10	7.4	未测出	7.4	—*
自来水	本所	79/9/28	18.0	0.8	19	0.6
自来水	上海杨树浦水厂	79/12/25	22.8	0.9	33.9	1.6
自来水	上海长桥水厂	80/1/10	—	—	14.3	1.2
自来水	上海吴淞水厂	80/1/15	—	—	29.1	0.5
自来水	上海南市水厂	80/1/17	—	—	18.1	1.1
井水	上海大木桥	79/10/23	0.6	0.1	0.3	0.2
泉水	昆明天下第一汤	79/9/19	0.9	0.1	小于0.2	0.1
泉水	杭州虎跑	79/11/8	0.5	0.2	小于0.1	未测出

* 表示未测。

分析中，每个组份都应事先求得它们各自的分配比和回收率。

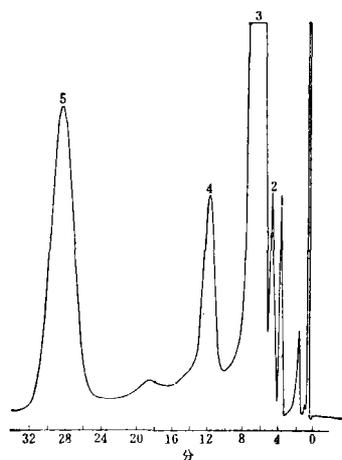


图 6 已知组份混合水样的(疏水吸附—动态气提)色谱图(色谱条件同图 1)

1——氯仿 2——四氯化碳 3——1,1,2,2 四氯乙烷 4——氯苯 5——溴仿

一些饮水中的氯仿和四氯化碳含量的典型数据列于表 2。

由上可见，上述的静态液上空间法和动态气提浓集法都能适于水(饮水)中痕量挥发性有机组分的测定，后者检测极限比前者低，但由于前者操作手续和测定设备较为简便，更适合于常规分析。两法的检测极限列于表 3。

根据国外文献报道，有的城市自来水中

有机卤化物的组分比较复杂，我们采用前述的动态富集方法对上海市自来水中挥发性卤化物的情况作了初步观察，并利用毛细柱气体色谱—质谱联用技术进行了定性鉴定，其结果将另行报道。本文仅报道了氯仿和四氯化碳的定量测定，其他挥发性卤化物在定性鉴定后也可应用上述方法进行测定。图 7 是应用动态气提法对上海自来水中挥发性有机卤化物的实测色谱图。

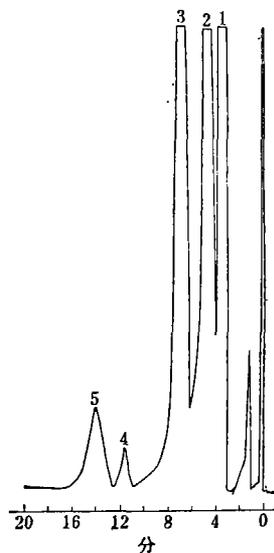


图 7 自来水实样分析

(取样地点: 有机所木工场; 取样时间: 1979 年 4 月 22 日上午; 色谱条件同图 1)

1——氯仿 2——四氯化碳 3,4,5——未知

表3 饮水中若干有机卤化物检测极限

组份名称	气提法检测极限 (ppb)	液上空间法检测极限 (ppb)
氯仿	0.1	0.3
四氯化碳	0.05	0.1
1,1,2,2 四氯乙烷	0.05	2.4
氯苯	10.0	700
溴仿	0.7	200

参 考 文 献

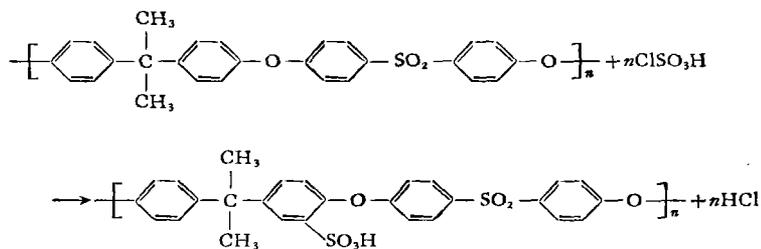
[1] James. M. S. et al., *J. Amer. Water Works Ass.*, 67, 634 (1975).
 [2] 中国科学院环境化学研究所等, 出国参观考察报告, 美国环境科学, 科技文献出版社, 1977年8月.

[3] Kaiser. K. L. E. et al., *Anal. Chem.*, 48, 2207 (1976).
 [4] Dowitz, B. et al., *Science*, 187, 75 (1975).
 [5] Richard, J. J. et al., *J. Amer. Water Works Ass.*, 69, 62 (1977).
 [6] Reunberg, L., *Anal. Chem.*, 50, 1836 (1978).
 [7] Fujii, T., *Anal. Chem.*, 49, 1985 (1977).
 [8] Hites, R. A., *Advances in Chromatogr.*, 15, 69 (1978).
 [9] Nicholson, A. A., *Anal. Chem.*, 49, 814 (1977).
 [10] Junk, G. A. et al., *J. Chromatogr.*, 99, 745 (1974).
 [11] Kissinger, L. D. et al., *J. Amer. Water Works Ass.*, 68, 435 (1976).
 [12] Ballar, T. A. et al., *J. Amer. Water Works Ass.*, 66, 739 (1974).

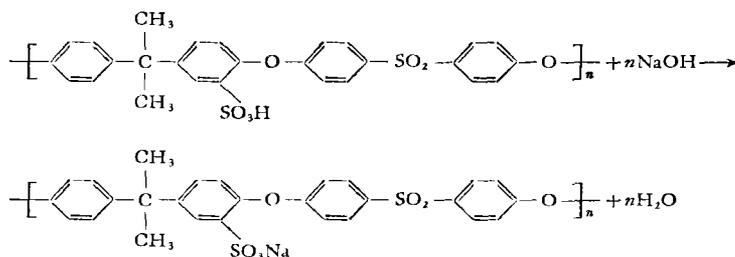
反渗透膜材料——磺化聚砜的制备

中国科学院环境化学研究所高分子材料组

磺化聚砜是一种新型的反渗透膜材料, 它具有良好的耐化学性和抗细菌分解的能力。它是由聚砜经磺化制得, 反应式如下:



由于酸型磺化聚砜不太稳定, 一般把它按下式转成稳定的钠盐或其他盐的形式:



近十年来, 国外发表了一些磺化聚砜反渗透膜的文献^[1-4], 但多为专利, 而且磺化聚砜的制备只有简单的描述。有关聚砜磺化反

应主要参数的研究尚未见报导。本工作是在用二氯乙烷作溶剂和氯磺酸作磺化剂的反应体系中, 对反应温度、氯磺酸用量、反应时间、