

海水中挥发性液态烃的提取和分析方法

王中柱 崔仙舟

(山东海洋学院)

海水中各类烃化合物的测定已有一些报道,例如海水中 C_1-C_4 烃^[1,2], C_3-C_6 烃^[4]等。 C_6-C_{14} 挥发性液态烃,近几年才进行了较多的研究。本文介绍一种简易的测定海水中挥发性液态烃的采样器和富集方法,其中包括动态液上取样、气提系统、Tenax-GC阱捕集、前置柱富集以及气相色谱分析等。

一、采样器

如图1,采样器是在铁支架(1)上,用弹簧(2)紧缚住一个1—2L具标准磨口的试剂瓶(3),瓶(3)用带活塞的磨口瓶塞(4),另加垫圈紧密塞住,用真空泵将瓶(3)抽至真空,关闭活塞。然后将带有封闭玻璃管(5)的特氟隆管(6),紧密地套在活塞的出口端,封闭的玻璃管(5)插入到铁架的孔(7)内,打开活塞。

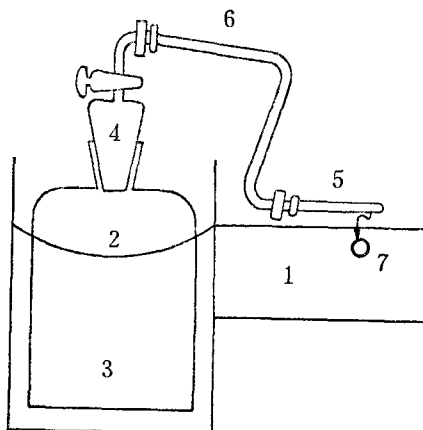


图1 采样器

1. 铁支架; 2. 弹簧; 3. 试剂瓶; 4. 带活塞瓶塞; 5. 玻璃管; 6. 特氟隆管; 7. 孔。

使用时,将整个采样器用绳索降到所要求的海水深度,利用落下的吊锤或其他方法,击

破封闭的玻璃管,海水即自行注入瓶内。

试剂瓶充满水后,自铁架上取下,以普通的玻璃磨口塞换下瓶塞(4),将水样瓶放在 $4^{\circ}C$ 下冷藏待分析。这样低温冷藏的水样,三天内可忽略微生物的降解作用。

用此法取表层水样,只需要在管(6)的一端用夹子代替玻璃管(5),使用时松开夹子即可。

海水中挥发性液态烃的含量为 ng/L 数量级,如墨西哥湾沿岸表层水中总挥发性正烷烃浓度在 $7-50ng/L$,而总挥发性芳烃(苯、甲苯、乙苯、二甲苯等)在 $20-450ng/L$ 范围。对于如此低浓度的液态烃水样进行测定,必须特别小心,要防止水样被外界污染和组分含量发生变化。本方法所用的样品瓶既用于采样,又用于易挥发物气提之用,分析时不必将水样从样品瓶中转移至提取器,因为在短时间内烃可能被吸附在玻璃容器壁上。这样可以将来自环境的污染和样品因瓶壁上的吸附而造成的损失减至最少。所有玻璃器皿均先要用 $HF-HNO_3$ 混合液洗涤后,再用无烃纯水冲洗,并在 $200^{\circ}C$ 下烘干后塞紧备用。

为避免船只自身的污染,最好用汽艇或橡皮船在离开大船 $200m$ 远处取样。使用钢丝绳时,要考虑到它上面涂有防护油,也可能成为一个新的污染源,故最好用其他质量的索具来代替。

用 $2L$ 玻璃试剂瓶取水深 $60m$ 以下水样时,玻璃瓶会被水压挤压破碎,这是该法的一个缺点。

二、挥发性液态烃的气提和富集

如图2,分析时从水样瓶上取下磨口塞,

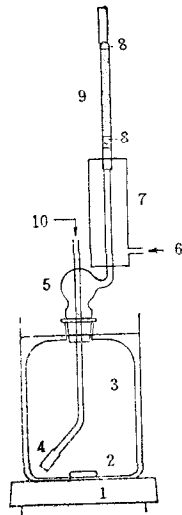


图2 气提器

1. 加热器；2. 磁搅拌；3. 水样瓶；
4. 气体分散管；5. 瓶塞；6. 液态空
气冷却入口；7. 液态空气冷却套；8.
玻璃毛；9. Tenax-GC；10. 气提气入口。

放入磁搅拌(2)于瓶内，用带气体分散管(4)的磨口瓶塞，并用垫圈衬里紧塞水样瓶(3)，磨口瓶塞的另一端连接吸附阱等部件。

气提气一般用高纯He或N₂气，使用时先通过在液氮冷却下的活性炭吸附阱进行再纯化。为使生成的气泡更细小，提高气提效率，分管管(4)的底部是用烧结玻璃制作的，瓶内搅拌的运动，可促使散开的气泡均匀分布在水样内，这样挥发性液态烃，更能完全与水溶液分离而进入气相。气提时用水浴将瓶加热至70℃，气提气流速为130ml/min，需进行100分钟，方能将水样中包括苯在内的液态烃完全气提出来。

气提出的液态烃组分，由气提气带出，被捕集在固体吸附剂Tenax-GC阱上。Tenax-GC在300℃下对液态烃有着极好的保留特性，同时各组分的“流失”可以忽略不计，而水保留却很少。实验时，一般把Tenax-GC(30—50目)约600mg填入内径为6mm、长为10cm的玻璃管中部，两端用玻璃毛塞好。Tenax-GC阱第一次使用前，要放在特制的铝加热器内，350℃下通He气或N₂气(流速20ml/min)几小时。每次使用后、再使用前，仍需活化30分钟，以恢复

其活性。

为了冷凝除去在加热下所生成的水蒸汽，可把用液态空气冷却的套(7)放在气提器和Tenax-GC阱之间。

三、挥发性液态烃的解吸和预富集

如图3，捕集在Tenax-GC吸附阱上的组分的解吸，是在色谱仪外的一个600W圆柱形加热器(1)内进行的。在250℃下加热Tenax-GC吸附阱10分钟，所有被捕集的组分均被解吸，解吸的化合物，通过六通阀(3)再一次被捕集在一个用液态空气冷却的SE-30前置柱(4)上。用这个前置柱重新捕获解吸组分是因为当加热Tenax-GC吸附阱时，各个被解吸的化合物不能瞬间被释放出来。

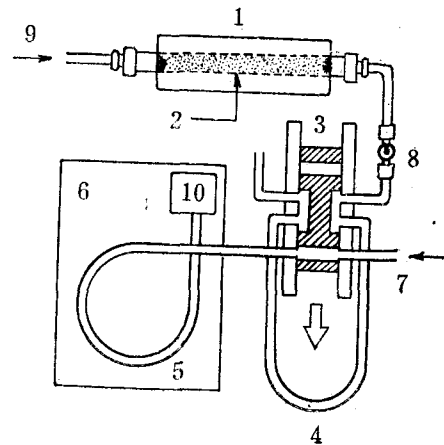


图3 液态烃的解吸和预富集

1. 加热器；2. Tenax-GC 吸附阱；3. 六通阀；4. 预富集柱 SE-30；5. 色谱柱；6. 色谱仪；7. 载气入口；8. 进样口；9. 气提气入口；10. FID 检测器。

解吸过程完毕后，旋转六通阀，用沸水代替冷冻剂，解吸在前置柱上所吸附的组分，再旋转六通阀，使前置柱与色谱柱(5)处于同一载气流路，将解吸组分迅速“注入”至色谱柱进行分离，并用氢火焰离子化检测器检出。在Tenax-GC阱和前置柱间有一进样口(8)，是校正时作为标准样品注入之用。

四、色谱柱和实验条件

用填充气相色谱法分离挥发性液态烃，可

以用SE-30 (3%) -Chromosorbhw 60—80目或SP-2100(10%) -Supelcoport 80—100目, 填充于3.2mm×3m铜柱上, 用氢火焰离子化检测器检出。从-20—160℃程序升温, 升温速率为4℃/min。为使苯与环己烷分离, 起始柱温为-20℃是必要的。各挥发性液态烃的浓度, 可用各待测组分的峰面积与标准正烷烃峰面积之比来确定。包括液态烃的气提和分析整个步骤在内, 对烃的最小检出量为1ng/L。

图4为墨西哥湾 Louisiana处表层水的色谱图。

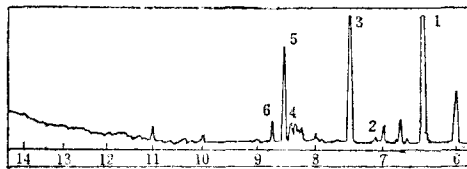


图4 墨西哥湾表层水色谱图

1. 苯; 2. 甲基环己烷; 3. 甲苯; 4. 乙苯; 5. 间位二甲苯, 对位二甲苯; 6. 邻位二甲苯。

五、讨 论

1. 动态液上提取的效率几乎可以达到100%。将一系列含标准样品水样, 于70℃和130ml/min流速下, 用纯He或纯N₂提取100分钟后, 若再重新提取, 除有小于5%量的苯会被再提出之外, 其他组分未被再发现。

2. 用无烃海水配制一系列标准样品, 经过气提、吸附、解吸、预富集、色谱分析等实验步骤, 与直接从进样口注入标准样品所得的结果相比较, 方法的重现性为±12%。这里5—10%的误差, 可能是由于用微量注射器进入标准样时所引入的。

3. 为提高色谱柱的分离效率, 可以采用两根极性不同的柱, 铜柱(3.2mm×4.6m)内填充非极性SP-2100固定液在Supelcoport(80—100目)上。程序升温: 0℃定温2分钟, 0—180℃升温速率为4℃/min, 180℃定温16分钟。可利用液态空气使炉温为0℃, 其目的仍是使苯和环己烷能较好地分离。另一个为较强极性的柱, 将3%OV-17固定液涂在Gas-Chrom

Q100—120目上, 柱为3.2mm×4.0m。采用程序升温: -10℃定温4分钟, -10℃—150℃升温速率为8℃/min, 150℃定温8分钟。

4. 用此法能气提的挥发性液态烃, 是指正处于沸点的化合物正己烷和正十四烷, 前者沸点为69℃, 后者为254℃(正十五烷也可以测定), 沸点高于此范围者不易被测定。沸点低于正己烷的某些化合物如支链戊烷, 只能定性地鉴定。

5. 我们曾经采用国产高分子微球GDX502^[3]对海水中的苯系物, 如苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、对二甲苯、间二甲苯气提后, 进行吸附富集并测定, 测定结果亦较好。

参 考 文 献

- [1] 王中柱等, 1981. 海水中溶解气体的气相色谱测定. 海洋湖沼通报 2: 1—7.
- [2] 王中柱等, 1983. 胶州湾低分子量气态烃的测定及其调查. 海洋湖沼通报 1: 44—51.
- [3] 王中柱, 崔仙舟等, 1984. 气提-GDX502高分子微球富集和气相色谱测定海水中的痕量苯及其胶州湾调查. 海洋通报 5: 17—22.
- [4] Brown, R. A. et al., 1976. Hydrocarbons in open ocean waters. Science 191: 847—849.

名 词 解 释

果胞carpogonium: 红藻门中藻类的雌性生殖器官。一般说, 它的位置是在果胞枝的顶端。

受精丝trichogyne: 在果胞顶端延伸出的一条长的丝体, 便于精子附着, 这条长丝就叫受精丝。

果胞枝carpogonial branches: 只见于红藻门中的真红藻纲, 是一个顶端生有果胞的特殊分枝。

囊果cystocarp: 红藻门中的藻类, 其雌性生殖器官——果胞, 受精后产生的果实。原红藻纲中, 囊果只含果孢子, 在真红藻纲中的藻类的囊果, 一般除含果孢子处, 还包括产孢丝及囊果被。

(夏恩湛)