

高分子微球 GDX-502 富集海水中微量 苯胺及其气相色谱测定的研究

王中柱 崔仙舟 蔡志奇 韩峰

(青岛海洋大学化学系, 青岛 266003)

提要 本文介绍了一种测定海水中微量苯胺的气相色谱法。取 5L 天然海水, 用 KOH 调节水样的 $\text{pH} = 9$, 将溶液转移至贮液器中, 在减压下, 以 10—20ml/min 流速全部通过已净化的 GDX-502 吸附柱, 尽可能除去柱中残留水分, 将 8—10ml 二氯甲烷洗脱剂注入柱内浸泡数分钟, 打开活塞以 3—5ml/min 的流速接收洗脱液, 将洗脱液转移至 K. D. 浓缩器中, 浓缩至 1ml, 定容。用少许无水硫酸钠干燥脱水后, 即可取样进行色谱测定, 其最低检出浓度可达 $2\mu\text{g/l}$ 。

关键词 色谱 海水 苯胺

气相色谱法测定水中痕量有机污染物, 在环境科学技术上的应用日趋广泛。但由于水中污染物含量往往很低, 所以目前直接用气相色谱法还不能检出水中痕量有机物。

近几年来, 国内外文献对应用合成的大网状树脂微球吸附富集水中的痕量有机污染物已有报道。G. A. Junk 等报道了有关树脂吸附法的基础性工作^[4], 此后许多文献也大量地报道了树脂吸附的方法及其实际应用^[5-7]。我们曾应用国产高分子微球 GDX 富集过海水中的某些有机物^[1-3]。本文报道应用这种高分子微球富集海水中的苯胺并进行气相色谱法测定的研究。

一、仪器及试剂

1. 仪器装置

- (1) SP-501 气相色谱仪(山东鲁南化工仪表厂), 氢火焰离子化检测器。
- (2) 富集、解吸装置一套, 自制, 如图 1 所示。上部是一带活塞的贮液器, 中部是吸附柱。柱内径为 0.5cm, 长 10cm, 下部通过活塞与磨口吸滤瓶相连。吸滤瓶接手动减压器。

2. 试剂

- (1) 苯胺、邻甲基苯胺、对甲基苯胺、间甲基苯胺, 均系色谱纯。
- (2) GDX-502, 80—100 目, 天津试剂二厂, 色谱固定相。
- (3) 二氯甲烷、甲醇丙酮, 均系分析纯。
- (4) 101 白色担体, 80—100 目, 上海试剂一厂。

接受日期: 1991 年 3 月 17 日。

(5) 聚乙二醇 20M, 色谱固定液。

二、实验部分

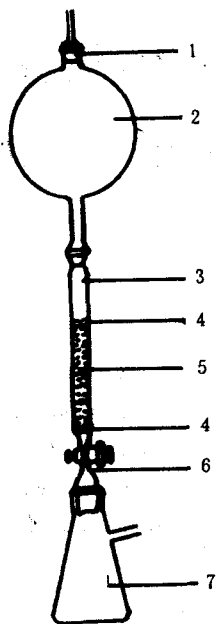


图1 富集苯胺装置

Fig. 1 Apparatus used for enrichment of aniline

1. 盖子; 2. 具磨口塞的贮液器 (500 ml); 3. 具磨口的吸附柱 (内径 0.5 cm; 长 10cm); 4. 玻璃棉; 5. GDX-502; 6. 活塞; 7. 接水器。

1 吸附柱的装填及净化

取 80—100 目 GDX-502 1g, 装入吸附柱中, 上、下均填有玻璃棉, 以防止微球的漂浮及流失。

由于在 GDX-502 的制备及存放过程中, 可能含有多种有机杂质。故新装的柱子在使用前要分别依次用二氯甲烷、丙酮、甲醇浸泡淋洗。先用 10ml 二氯甲烷淋洗三次, 每次加入二氯甲烷浸泡数分钟, 然后放出。取最后一次淋洗出的二氯甲烷 5ml 进行色谱检查, 如无杂质峰即可。然后用 20ml 丙酮和甲醇依次浸泡淋洗。经上述操作净化后, 再向柱中加约 10ml 甲醇, 使树脂浸泡于其中, 使用前放出甲醇, 再用纯水洗柱即可。

2. 吸附富集

将配制好的苯胺水溶液 1000ml, 用 6mol/l KOH 调节溶液的 pH = 9 后, 转移至贮液器中, 打开活塞, 同时用手动泵抽气减压。控制水样流速在 10—20 ml/min, 通过 GDX-502 吸附柱。待水样全部流完后, 用 pH = 9 的纯水 30ml 冲洗贮液器 2 次, 再减压抽取片刻, 将残留于柱内的水尽可能除去。

3. 洗脱再生

关闭吸附柱活塞, 将 8—10ml 洗脱剂二氯甲烷一次注入柱内, 浸泡 6min。浸泡时要注意防止二氯甲烷的挥发。减压抽滤, 用具塞刻度试管以 3—5ml/min 的流速接取洗脱液。洗脱液转移至 K. D. 浓缩器中, 浓缩至 1ml, 定容, 向其中加入少量无水硫酸钠脱水, 然后进行气相色谱测定。

洗脱后的柱子应立即再生。先用 10ml 丙酮, 再用 20ml 甲醇分两次淋洗。每次加入试剂后要浸泡 2min。最后注入 10ml 甲醇浸泡, 即可再用。

4. 色谱分析条件

固定相, 10% 聚乙二醇 20M, 涂在预先涂有 5% KOH 的 101 白色担体 (80—100 目) 上。

色谱柱, 长 2.0m, 内径 0.5cm 的玻璃柱。

柱室温度, 150℃。汽化室温度, 250℃。气体流量, 高纯 N₂ 为 35ml/min; H₂ 为 40ml/min; 空气为 400ml/min。灵敏度, 10⁴。衰减, 1/2。进样量, 5μl。

在上述条件下, 将所得标准苯胺溶液进样 5μl, 可以得到良好的色谱峰。根据色谱峰的保留时间定性 (表 1), 峰面积定量。标准溶液谱图见图 2。将所得的峰面积及相应苯胺的含量绘制标准工作曲线。

5. 标准曲线的制作

表 1 苯胺、甲基苯胺的保留值

Tab. 1 The retention of aniline and methylaniline

化合物	沸点(°C)	保留时间	相对保留值
苯胺	184.4	5'45"	1
邻-甲基苯胺	199.8	6'47"	1.18
对-甲基苯胺	200.3	7'30"	1.30
间-甲基苯胺	203.4	9'28"	1.64

(1) 苯胺标准贮备液的配制, 精确称取苯胺 101.7mg, 溶于少量二氯甲烷中, 转移至 100ml 的容量瓶, 并用纯溶剂稀释至刻度。苯胺的浓度为 1.017mg/ml。

(2) 用上述的标准贮备液分别配制 1, 2, 5, 7, 10, 15, 20mg/l 的一系列不同浓度的苯胺二氯甲烷标准溶液。按上述色谱条件进样, 绘制出浓度-峰面积曲线, 数据列入表 2。相应的标准曲线见图 3。

6. 实际水样的测定

取天然海水 5L, 置入 5L 贮液瓶内, 加 6mol/l KOH 调节水样的 pH = 9, 实验步骤按模型水样进行操作, 所得结果见表 3、图 4。

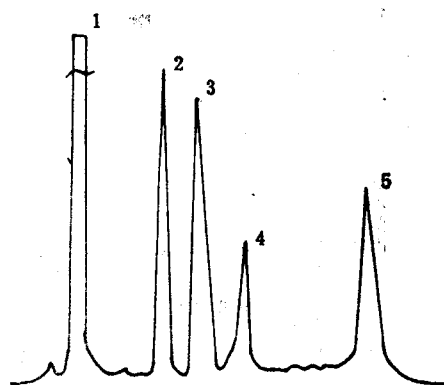


图 2 苯胺、甲基苯胺在 PEG-20M 柱上色谱图
Fig. 2 Typical gas chromatogram for aniline and methylaniline on PEG-20M column
1. 溶剂峰; 2. 苯胺; 3. 邻-甲基苯胺; 4. 对-甲基苯胺; 5. 间-甲基苯胺。

表 2 苯胺标准溶液系列浓度及相应的峰高和峰面积

Tab. 2 The concentrations, peak heights and peak areas of the aniline standard solution

浓度 (mg/l)	2	5	7	10	15	20
峰高 (mm)	1	3.5	5.8	8.7	14.3	23.4
半峰宽 (mm)	6.9	10.1	15.5	8.9	9.3	7.8
峰面积 (mm ²)	6.9	35.4	53.8	77.4	133.0	182.5

表 3 水样测定结果

Tab. 3 The determination results of water samples

采样地点	李村河口	栈 桥	鲁迅公园
采样时间	1988.6.23	1988.6.21	1988.6.24
水样量	1L	5L 5L	1L + 2μg 苯胺 1L + 5μg 苯胺
苯胺含量 (μg/l)	43.5	未检出 未检出	1.69 4.82
回收率 (%)	—	— —	84.5 96.4

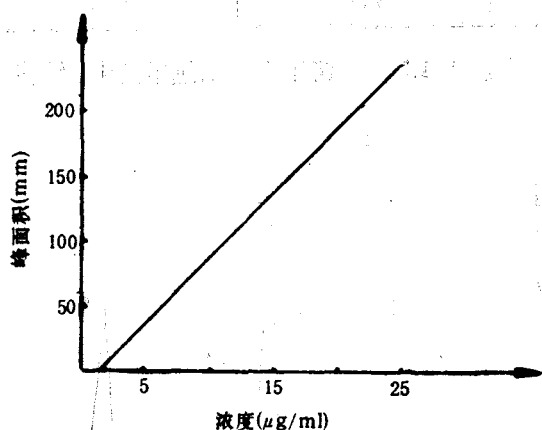
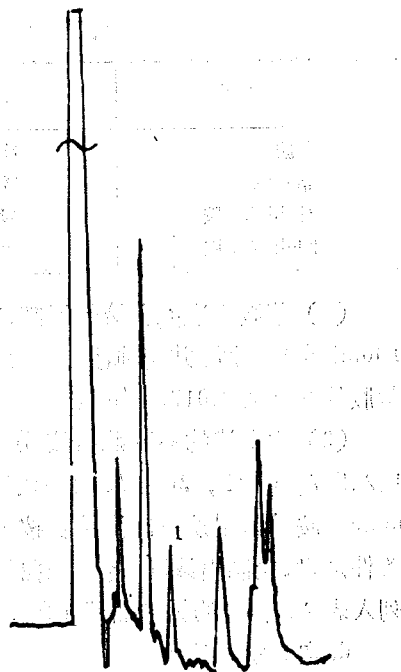
图3 1—20 $\mu\text{g/ml}$ 苯胺的工作曲线Fig. 3 The standard curves of 1—20 $\mu\text{g/ml}$ aniline

图4 青岛李村河口水样的色谱图(1.苯胺)

Fig. 4 The chromatogram of water sample from Licun River estuary in Qingdao

三、结果和讨论

1. 吸附容量

不同极性的 GDX-101, 203, 301, 401, 501, 502 对苯胺的吸附曲线如图 5 所示。

水样中苯胺浓度为 C_0 ，水样流速为 4—5 ml/min，由图 5 可见 GDX 各种型号对苯胺的吸附性能良好，可以满足痕量分析的需要，其极性强弱影响不大。但吸附剂比表面积的大小，对吸附量有一定的影响。GDX-501 的比表面积较小，为 $80\text{m}^2/\text{g}$ ，GDX-502 的比表面积较大，约为 $170\text{m}^2/\text{g}$ 。故水样在同一过柱流量下的流出分数 C/C_0 是有差异的。其中 C 为苯胺溶液过柱后，溶液中苯胺的浓度。 C/C_0 数值越大则树脂的吸附性能则差。故 GDX-502 比 GDX-501 好。

2. 吸附速度

GDX 系列对苯胺的吸附速度见图 6，图中 Q_t/Q_∞ 为吸附分数； Q_∞ 为树脂为 24h 的吸附量，作为饱和吸附量； Q_t 为树脂在某一时间的平衡吸附量。以吸附分数 Q_t/Q_∞ 对时间的平方根作图，做出吸附速度曲线如图 6。显然，水相中有机溶质与树脂接触越长，则吸附量越大。若某树脂吸附溶质的速度越大，在树脂颗粒内的扩散越快，其吸附量必然也越大。

3. 吸附剂的选择

GDX-301 及 GDX-203 等，使用一段时间以后，对有机溶剂有溶胀作用，使洗脱和

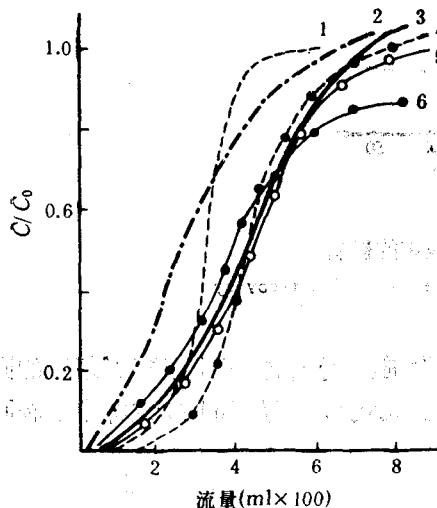


图 5 不同极性 GDX 对苯胺的吸附曲线

Fig. 5 The adsorption curves of different polar GDX for aniline

1. GDX-301; 2. GDX-501; 3. GDX-401;
4. GDX-502; 5. GDX-203; 6. GDX-101.

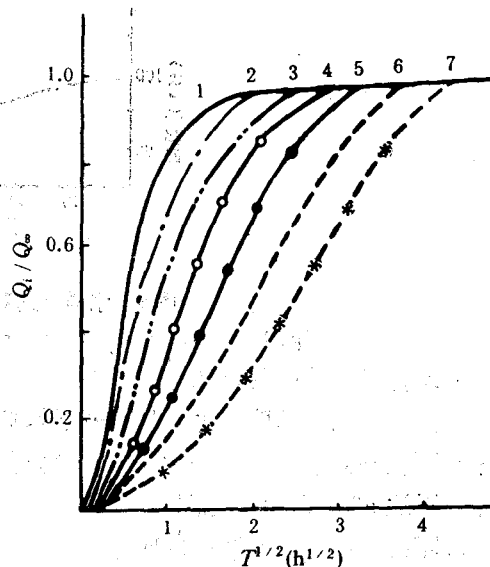


图 6 苯胺吸附速度曲线

Fig. 6 The adsorption rate curves of aniline

1. GDX-101; 2. GDX-102; 3. GDX-203;
4. GDX-301; 5. GDX-401; 6. GDX-501;
7. GDX-502.

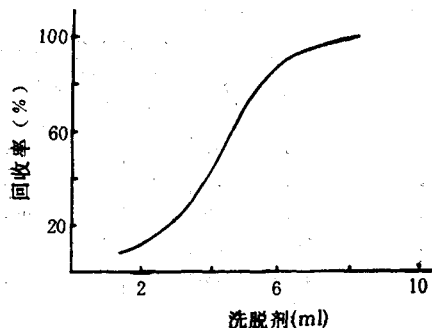


图 7 洗脱剂的用量对苯胺回收率的影响

Fig. 7 Effect of eluting agent quantity on aniline recovery

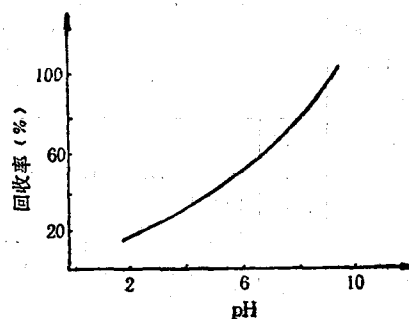


图 8 水样的 pH 值对苯胺回收率的影响

Fig. 8 Effect of water sample pH on aniline recovery

再生难以进行, GDX-502 使用的时间较长,故本实验选用此吸附剂。

4. 洗脱剂的用量

二氯甲烷对苯胺有良好的洗脱效果。6ml 即可使洗脱效率达到 90%; 8ml 可以完全洗脱; 少于 4ml 时, 则回收率低于 40%, 因而本实验采用 8ml 的用量。见图 7。

5. 水样的 pH 值

苯胺为弱碱性, 在水中有部分离解, 而树脂主要吸附中性有机分子。为使苯胺以分子形式通过吸附柱, 因而要用 6mol/l 的 KOH 中和溶液的 pH 为 9, 在此 pH 下可以获得正常的回收率。当 pH < 6 时, 苯胺的回收率下降很多。见图 8。

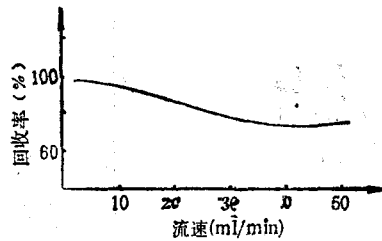


图9 水样流速对苯胺回收率的影响

Fig. 9 Effect of water sample flow rate on aniline recovery

6. 水样过柱流速对回收率的影响

相同浓度的含苯胺水样,对同一型号、筛目的吸附剂,当水样流速不相同,苯胺的回收率也不相同。水样流速增大,回收率降低,水样流速小于20ml/min时,水样中苯胺回收率可以达90%以上。见图9。

7. 不同浓度苯胺溶液的回收率

用纯水配制2,5,10,15,20 $\mu\text{g/l}$ 的水样各1000ml,用6mol/l KOH调节水样的pH=9,以10—20ml/min的流速通过已处理好的GDX-502吸附柱,以二氯甲烷洗脱后,浓缩至1ml,然后进行色谱测定。不同浓度模型水样的回收率见表4。

表4 不同浓度苯胺溶液的回收率

Tab. 4 Recovery of various concentrations of aniline solution

苯胺溶液 浓度 ($\mu\text{g/l}$)	测 得 值										平均值 (\bar{X})	标准 偏差 σ_x	变异 系数 (CV)	回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10				
2	2.01	1.94	1.96	1.92	1.91	1.96	2.04	2.01	2.02	1.94	14.7	0.04	0.05	98.6
5	4.96	4.93	4.96	4.98	4.93	4.95	4.99	4.95	4.99	4.91	4.96	0.03	0.03	99.1
10	10.3	10.4	10.0	9.90	9.94	9.96	9.90	9.91	9.90	10.0	10.02	0.17	0.18	100.2
15	14.9	14.6	14.9	14.6	15.1	15.2	15.0	14.7	14.8	14.7	14.85	0.20	0.21	99.0
20	20.2	20.1	19.8	19.6	19.7	19.4	20.3	20.4	20.0	20.1	19.96	0.31	0.32	99.8

四、结 语

1. 应用国产高分子微球 GDX-502 吸附富集气相色谱法分析海水和河口地区中的苯胺,具有快速、简便、准确的特点。
2. 国产高分子微球容易纯化、再生且吸附效率高。
3. 与溶剂萃取法相比较,本法对低浓度的水样特别方便,且富集过程中使用有机溶剂少。
4. 该方法对海水中苯胺测定最低检出浓度可达2 $\mu\text{g/l}$ 。

参 考 文 献

- [1] 王中柱等, 1985, 国产高分子微球 GDX-502 富集海水中痕量苯及其气相色谱测定, 海洋与湖沼, 16(6):

- 475—480。
- [2] 崔仙舟等, 1985, 海水中挥发性酚的吸附富集——光度测定法的研究, 海洋湖沼通报, 2: 25—31。
- [3] 王中柱等, 1985, 海水中痕量苯系物的气相色谱测定的研究, 山东海洋学院院报, 15(2): 34—41。
- [4] Christoph, O., 1974, Development of method for the extraction and determination of non-polar dissolved organic substances in seawater, *J. Chromatogr.*, 101: 289—298.
- [5] Keith L. H., 1981, Advance in the Identification & Analysis of Organic Pollutants in Water, Ann Arbor Science Publishers Inc., 295—345.
- [6] Junk, G. A. et al., 1974, Use of macroreticular resins in the analysis of water for trace organic contaminants, *J. Chromatogr.*, 99: 745—762.
- [7] Taleda A. and Fritz, J. S., 1978, Mini-Column procedure for concentrating organic contaminants from water, *J. Chromatogr.*, 152: 329—340.

THE ENRICHMENT OF TRACE ANILINE IN SEAWATER WITH POLYMERIC MICROBEADS GDX-502 AND ITS GAS CHROMATOGRAPHIC DETERMINATION

Wang Zhongzhu, Cui Xianzhou, Cai Zhiqi and Han Feng

(Department of Chemistry, Ocean University of Qingdao, Qingdao 266003)

ABSTRACT

In this paper, a rapid and precise determination of aniline in seawater by gas chromatography is reported. The aniline in seawater can be isolated by absorption on a small column of GDX-502 resin. The organics are readily eluted by CH_2Cl_2 ; the eluate is then concentrated by K. D. concentrator, and the organics are separated and determined by gas chromatography. The influences of several parameters, including eluting agent quantity, pH, flow rate, and different concentrations of aniline etc. upon recoveries of the resin were studied. Studies on a large number of model compounds added to water in 2—20 $\mu\text{g}/\text{L}$ range demonstrated that this method is accurate and reliable. The recovery of aniline in some water samples was found to be 98.6—100.2%.

Key words GC, Seawater, Aniline