

# 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

王中柱 崔仙舟 刘学谦 陈玮 张澎浪

(山东海洋学院, 青岛)

**提要** 本文介绍一种海水中痕量苯的富集与气相色谱测定方法。用国产高分子微球 GDX-502 为吸附剂,富集海水中痕量苯后,热解吸,用冷阱浓缩,再热解吸,然后直接进行色谱测定。方法简便、易于操作,且灵敏度高。该法已在青岛胶州湾沿岸及小青岛附近表层水苯含量的测定中进行过验证。

目前,由于海底石油的开采、工业废水的排放及油轮运输等人类活动的影响,石油中的碳氢化合物已不同程度地出现在整个海洋环境,给海洋,特别是近岸海域的海水造成了严重污染。

据研究,各种污染效应是由于存在于海水中石油的个别成分或其成分间的相互作用所引起<sup>[5,7,10]</sup>。原油与原油产品主要由正链脂肪烃、支链脂肪烃、脂环烃和芳烃所组成。正链烷烃最易为微生物降解,其次为支链饱和烃,然而对微生物产生降解作用最稳定的则是芳烃。但芳烃比脂肪烃毒害更大<sup>[9]</sup>,而且易溶于水<sup>[8]</sup>。海水中天然芳烃的本底浓度很低,苯是最易溶于水的非气态石油烃,而且是多数原油溶于水的成分中最丰富的烃<sup>[4]</sup>,它对海洋生物的毒性已被证实<sup>[2,3]</sup>。

定量测定水中的苯比测定其他烃类更为困难,这是因为其沸点低,用常规的液-液萃取技术进行富集,不仅会随着萃取剂的挥发而造成较大的误差,而且萃取手续繁杂,被萃取的水样体积还受到一定的限制,即分析水中痕量组分时,因水样体积加大而不易处理。用液-固富集技术也因洗脱液的用量较大和色谱分析进样量小相矛盾,降低了分析方法的检出限,故都不容易测定含苯浓度低的水样。

本实验采用国产高分子微球 GDX-502 作吸附剂,对海水中痕量苯进行吸附富集,经热解吸并用冷阱浓缩后,再解吸,最后直接进行气相色谱测定。方法简便、迅速、灵敏度高,适用于在调查船上进行测定,对海水及江、河、湖水中苯及苯类污染物皆可测定。本方法已经过初步验证。本文是胶州湾海水中低分子量气态烃含量的测定方法及其与油污染关系<sup>[1]</sup>的进一步研究结果。

## 一、样品的采集与处理

水样采自胶州湾及小青岛(栈桥)附近海域 13 个站位的表层水(见图 1)。采样时将

海水引入玻璃水样瓶至瓶口溢出为止,立即用 GDX-502 吸附管富集,然后放入冰箱内待测定。采样瓶必须是玻璃制品,塑料制品可能产生某些干扰。为防止被外界污染和组分

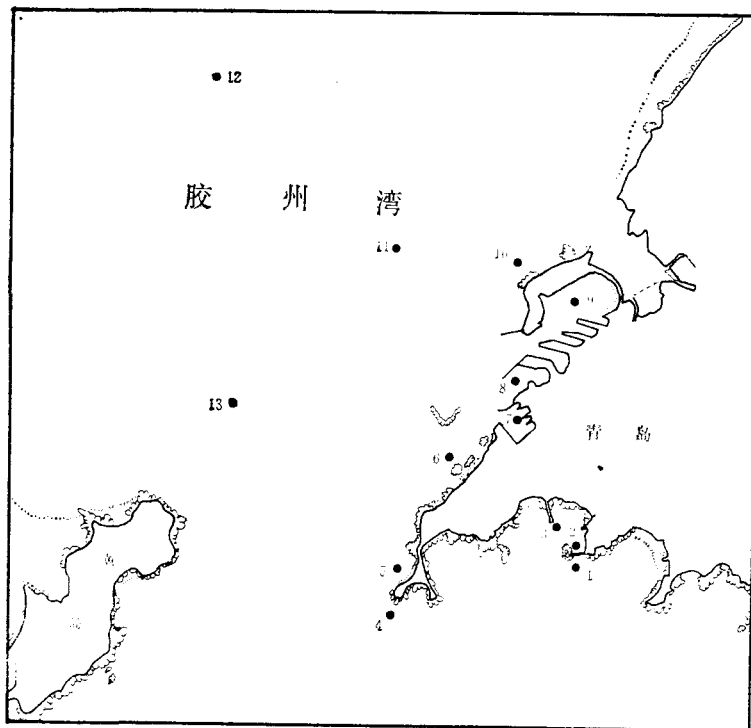


图1 采样站位分布图

含量的变化,玻璃器皿均预先用浓硝酸洗涤,再用无烃高纯水冲洗,并经 200℃ 烘干后备用。

为避免船只自身对水样的污染,最好用汽艇或橡皮艇在离开大船 200m 以外取样,同时,考虑到索具上的防护油也可能成为新的污染源,最好不用金属索具。

## 二、实验方法与分析结果

### 1. 仪器和试剂

仪器: SP-501 型气相色谱仪(山东滕县无线电厂);氢火焰离子化检测器;控温仪两台;自制解吸、富集装置一套。

试剂: 苯,色谱纯; GDX-502, 80—100 目(天津试剂二厂),色谱固定相; GDX-101, 80—100 目(天津试剂二厂),色谱固定相。

### 2. 色谱条件

色谱柱: GDX-101, 80—100 目, 2m × 4mm 不锈钢柱。

温度: 柱温 150℃; 汽化室 170℃。气体流量: N<sub>2</sub> 45ml/min; H<sub>2</sub> 30ml/min; 空气 450ml/min。

### 3. 自制解吸、富集装置 (图 2)

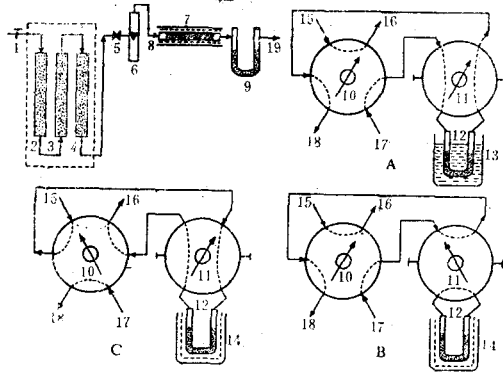


图2 苯的解吸、富集装置

1. 高纯  $N_2$  稳压伐; 2—4.  $N_2$  气净化管; 5. 针形伐; 6. 流量计; 7. 自制控温加热管;  
8. 玻璃吸附管; 9. 干燥管; 10. 六通伐; 11. 四通伐; 12. GDX-502 吸附管 (15cm × 2mm); 13. 冰-盐水冷阱; 14. 自制控温加热器; 15. 从色谱仪来的载气; 16. 去色谱仪的载气; 17. 进气; 18. 放空; 19. 接六通伐(17)

#### 4. GDX-502 吸附剂的预处理

高分子多孔微球 GDX 系列是一种合成有机固定相, 它主要由单体苯乙烯和交链剂二乙烯苯在稀释剂的存在下, 用悬浮(乳液)聚合法合成的共聚物。苯及甲苯是生成 GDX 系列产品所用的溶剂, 故在用作吸附剂之前, 必须经严格处理除去有机杂质。可采用二氯甲烷、丙酮、甲醇等溶剂依次浸泡后回流 8 小时, 处理至空白值无干扰<sup>[6]</sup>, 也可将 GDX-502 在 200℃ 下通  $N_2$  气 (45ml/min) 10 小时, 按活化法处理。

取净化后的 80—100 目 GDX-502 0.5g 装入 0.5 cm × 12cm 的洁净玻璃管中, 两端用经处理过的玻璃毛堵塞, 以防止水样通过玻璃管时, 吸附剂飘浮或流失。

#### 5. 模型水样的测定

取浓度为 88ppm 的苯标准水溶液 5 $\mu$ l 至 1000 ml 纯水中配成模型水样 (浓度为 0.44 ppb), 减压使其流过上方法填充的 GDX-502 吸附管(8), 流速为 15ml/min。溶液流尽后用滤纸吸干玻璃管两端的水分, 再以 3000rpm 离心分离除去残留水分。

将已富集了苯的玻璃管(8)装好后(见图 2), 六通伐(10)和四通伐(11)处于浓缩样品位置 (A), 打开高纯  $N_2$  气稳压伐(1)及控温加热管(7)达 150℃, 以 15ml/min 通入  $N_2$  气, 此时被吸附的痕量苯即被解吸, 经干燥管(9)除去微量水分后, 由六通伐(10)和四通伐(11)进入冷阱中, 再次被 GDX-502 富集管(12)吸附, 约 10 分钟后玻璃管(8)吸附的苯即可全部解吸。

将四通伐旋转至解吸样品位置 (B), 将富集管(12)置于另一自制圆筒形控温加热器(14)中, 加热至 100℃ 约 5 分钟。

旋转六通伐(10)和四通伐(11)至进样位置 (C), 使富集管路与气相色谱仪内气路连通, 载气将吸附管(12)内解吸的苯迅速带入色谱柱进行分离, 用氢火焰离子化检测器进行测定。

#### 6. 回收率的测定

用上述测定步骤和色谱条件, 重复测定模型水样, 从谱图测得峰面积, 与从汽化室进

表 1 苯的回收率测定值

化合物	苯的 10 次回收率										平均值 $\bar{x}$	标准偏差 $s$	变动系数 (%)
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
苯	96.8	106.1	99.1	106.2	87.0	97.6	100.2	96.2	97.0	97.4	98.4	5.42	5.5

样 88ppm 苯标准水溶液  $5\mu\text{l}$  所得的峰面积相比较, 求出回收率见表 1。

### 7. 苯的工作曲线

分别取 88ppm 的标准苯水溶液  $1\mu\text{l}$ ,  $2\mu\text{l}$ ,  $3\mu\text{l}$ ,  $5\mu\text{l}$  和  $7\mu\text{l}$  至 1000ml 纯水中, 在上述富集步骤和色谱条件下测定, 绘制峰面积浓度曲线(图 3)。

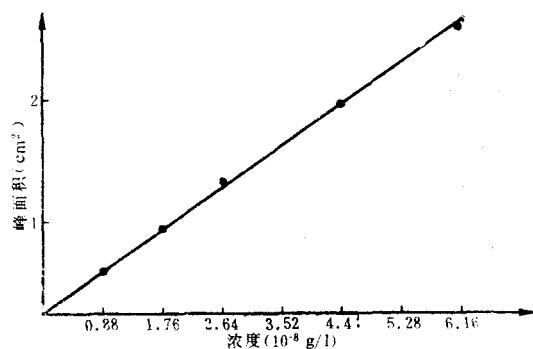


图 3 苯的工作曲线

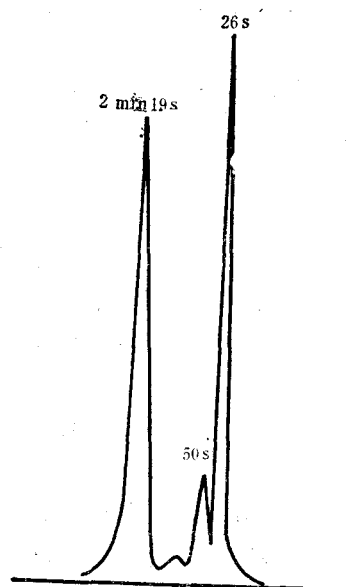


图 4 青岛小港表层海水色谱图

仪器衰减 1/2, 灵敏度  $1 \times 10^4$ , 苯峰的保留时间为 2min 19s

### 8. 分析结果

图 4 为胶州湾小港内表层海水经 GDX-502 吸附富集后再热解吸的谱图示例。表 2 为各站位水样的分析数据。

表 2 青岛胶州湾苯的含量  
(日期: 1983.7.4, 水温: 21—22℃)

站号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
含量 C×10 <sup>-8</sup> g/l	1.2	2.6	1.0	0.88	0.66	1.3	9.6	1.8	4.6	0.28	0.20	0.22	0.21

## 三、讨 论

1. 本文首次介绍用国产高分子微球 GDX-502 吸附富集海水中痕量苯, 经热解吸直接进行气相色谱测定的方法, 回收率为 98.4%, 标准偏差为 5.42, 简便易行且灵敏度高。

2. 本方法优于水中苯及苯系物测定的其他方法, 例如有机溶剂萃取法、气提法等。特别适用于江、河、湖、海中低浓度苯的船上调查。在船上进行调查时, 只需将采集的水样, 通过预先准备好的 GDX-502 玻璃吸附管, 然后将吸附水样后的玻璃管保存于冰箱内, 带回实验室分析即可, 不仅避免了运输和低温保存大量水样的困难, 同时还避免了因微生物的降解作用而使组分含量产生变化。

3. 本实验中各采样站表层水中苯的含量为 0.20—9.6×10<sup>-8</sup>g/l, 已低于 ppb 级。若分析含量更低的水样, 只需加大通过吸附管的水样量即可, 此时除增加通过 GDX-502 吸附管的时间外, 不会使其他分析操作更繁琐。

4. 各采样站苯含量数据, 2 站(小青岛湾内)、7 站(小港)、8 站(中港)、9 站(大港)较高。这与我们在采样点观察到的表观水况相一致。特别是 7 站, 表层水中油污染甚为严重, 故海水中苯含量相应也高。这是值得密切注意和重视的问题。

## 参 考 文 献

- [1] 王中柱、刘学谦、李国富等, 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: 49—52。
- [2] Atkinson, L. P., W. M. Dunstan and S. G. Natoli, 1977. The analysis and control of volatile hydrocarbon concentration (e.g. benzene) during oil bioassays. *Water, Air, Soil Pollut.* 8: 235—242.
- [3] Bellar, T. A. and J. J. Lichtenberg, 1974. Determining volatile organics at mg l<sup>-1</sup> levels by gas chromatography. *J. Am. Water Works Assoc.* 66: 739—744.
- [4] Blumer, M., 1969. Oil pollution of the ocean. In D. P. Hoult, ed. *Oil on the Sea*. Plenum, New York, pp. 17—25.
- [5] Giam, D., S. 1977. *Pollutant Effects on Marine Organisms*. Lexington Books, 213pp.
- [6] Junk, G. A., J. J. Nichard and M. D. Grieser, 1974. Use of macroreticular, resins in the analysis of water for trace organic contaminants. *J. Chromatogr.* 99: 745—762.
- [7] Malins, D. C., 1977. *Effects of petroleum on Arctic and Subarctic Marine Environments and Organisms*. Academic Press, New York, NY (in 2 volumes).
- [8] Mcauliffe, C. D., 1976. Surveillance of the marine environment for hydrocarbons. *Mar. Sci. Commun.* 2: 13—42.
- [9] Moore, S. F. and R. L. Dwyer, 1974. *Effects of oil on marine organisms: a-critical assessment of*

published data. *Water Res.* 8: 819—827.

- [10] Wolfe, D. A., 1977. Fate and Effects of Petroleum Hydrocarbons in Marine Organisms and Ecosystems. Pergamon Press. New York, 478pp.

## THE ENRICHMENT OF TRACE BENZENE IN SEA WATER WITH DOMESTIC POLYMERIC MICROBEADS GDX-502 AND ITS CHROMATOGRAPHIC DETERMINATION

Wang Zhongzhu, Cui Xianzhou, Liu Xueqian, Chen Wei and Zhang Penglang  
(Shandong College of Oceanology, Qingdao)

### ABSTRACT

Petroleum-derived hydrocarbons are present to varying degrees through-out the marine environment. Most of them by far are brought about by human activities. Crude oils and oil products are composed mostly of normal and branched aliphatic, alicyclic and aromatic hydrocarbons. Normal alkanes are most easily degraded by micro-organisms followed by branched chain saturated hydrocarbons of intermediate degradability and the aromatics which are the most refractory towards biodegradation.

Many of the aromatic hydrocarbons, being water-soluble, are highly toxic to marine organisms as well as to human being. Benzene is the most soluble non-gaseous petroleum hydrocarbon and the most abundant hydrocarbon component of the water-soluble fraction of the crude oil.

This paper reports a method of rapid and precise determination of trace benzene in seawater. Domestic polymeric microbeads GDX-502 were used to concentrate benzene from seawater. The absorbed benzene was removed by thermal desorption, then directly injected into gas chromatograph and determined by FID detector. The recovery was found to be 98.4%.

The 1983 distribution data of benzene in Jiaozhou Bay (Qingdao) are listed in Tab. 2 and the station locations are given in Fig. 3.