

1.3 萃取系统

样品采用高纯氮萃取:高纯氮通过减压阀(5 kg/cm),经过 5A 分子筛净化管,和 13X 分子筛(事先 300℃ 通氮气 12 h 活化)管除去氮气中痕量的 F11、F12。萃取系统由稳压阀、六通气体进样阀、四通转换阀、海水水样气提器、PorasilC 冷捕集管、高氯酸镁干燥管组成。气提器中吹扫出来的 F11、F12 经冷捕管富集。

1.4 CFC's 的萃取

用 100 mL 的注射器注入 30 mL 海水,从 V5 进水阀进入气提器,先将冷捕集管在液氮中预冷 30 秒打开 V2 和 V7,控制流速 60 mL/min 的氮气,气提 5 min。后关掉 V2 和 V7,将捕集管浸入 100℃ 的水中 1 min,将 V6 转移到进样位置,并把捕集管中的 CFC's 吹入气相色谱进行分离测定。

1.5 气相色谱条件

日本岛津 GC-7AG 气相色谱仪,装配有⁶³Ni 电子捕获检测器,3 m×3.2 mm 玻璃色谱柱(80~100 目 Porasil C, waters 公司,使用前在 200℃ 老化 6 h),CR-1B 气相色谱数据处理机。ECD 检测器温度为 180℃,脉冲频率(Range):10,电流(DET.Current)1.0 mA,放大器衰减(Attenuation):8。柱温为 60℃。

在上述色谱条件下进行分析,分离的峰由 CR-1B 气相色谱数据处理机用标样的保留时间进行定性,用峰高校正法定量。

2 结果与讨论

2.1 F11 和 F12 的测定

图 2 中 F12 的保留时间为 3.15 min, F11 的保留时间为 7.18 min。图 2(b)为表层海水中 F11 和 F12 的气相色谱图, F11 和 F12 在海水中的含量为 1.977 pmol/mL 和 1.630 pmol/mL。第一个峰为 N₂O, 小峰可能为 C₂Cl₂F₄, 与 F11 F12 的峰分离较好, 满足定量要求。

本方法电子捕获检测器的检测限为 3×10^{-13} g/mL (r-BHC) 海水中 F11 和 F12 的最小检测量 0.005 pmol/mL。

实验证明本方法可以定量提取和富集海水中溶解的 CFC's。

2.2 方法的精密度

采用 F11 和 F12 标样重复 6 次气相色谱分析, 峰面积校正曲线法计算, F11 的标准偏差为 0.030 pmol, 相对标准偏差 1.40%。F12 的标准偏差为 0.022 pmol, 相对标准偏差为 2.10%。优于文献报道值。

重复测定表层海水中 F11 和 F12 含量(分别为 1.977 pmol/kg 和 1.63 pmol/kg), 标准偏差分别为 0.021 和 0.026 pmol/kg。略比文献报道值差, 原因在于本法在符合实验要求的前提下对分析流程作了适当简化处理, 以适应我们的研究条件。

2.3 空白实验

为了检验分析系统的空白值, 用一个取自太平洋 E 站 3 000m 深的水样作为空白样, 用相同测定方法测定, F11 和 F12 的含量均低于 0.005 pmol/kg, 见图 2(c)。另外用同样的操作方法通载气 5 min 进行冷捕集, 也几乎未检出 F11 和 F12 的含量。

使用 F11 和 F12 作为大洋环流的示踪物, 最大的障碍是样品沾污问题, 在出海船上 CFC's 经常以千克量释放出, 例如从冰箱或空调系统以及其他一些来源的渗漏, 所以在取样时要考虑这些因素, 实验中应经常检查空白值。从分析精密度和空白值及分析结果表明, 本方法测定海水中 CFC's 的含量是可行的。

我们将该方法用于“世界大洋环流实验(WOCE)计划”调查研究的海水中 CFC's 测定, 结果表明, 表层海水中 F11 和 F12 的含量比较高, 海水中 F11 和 F12 含量的垂直分布随深度的增加而降低。

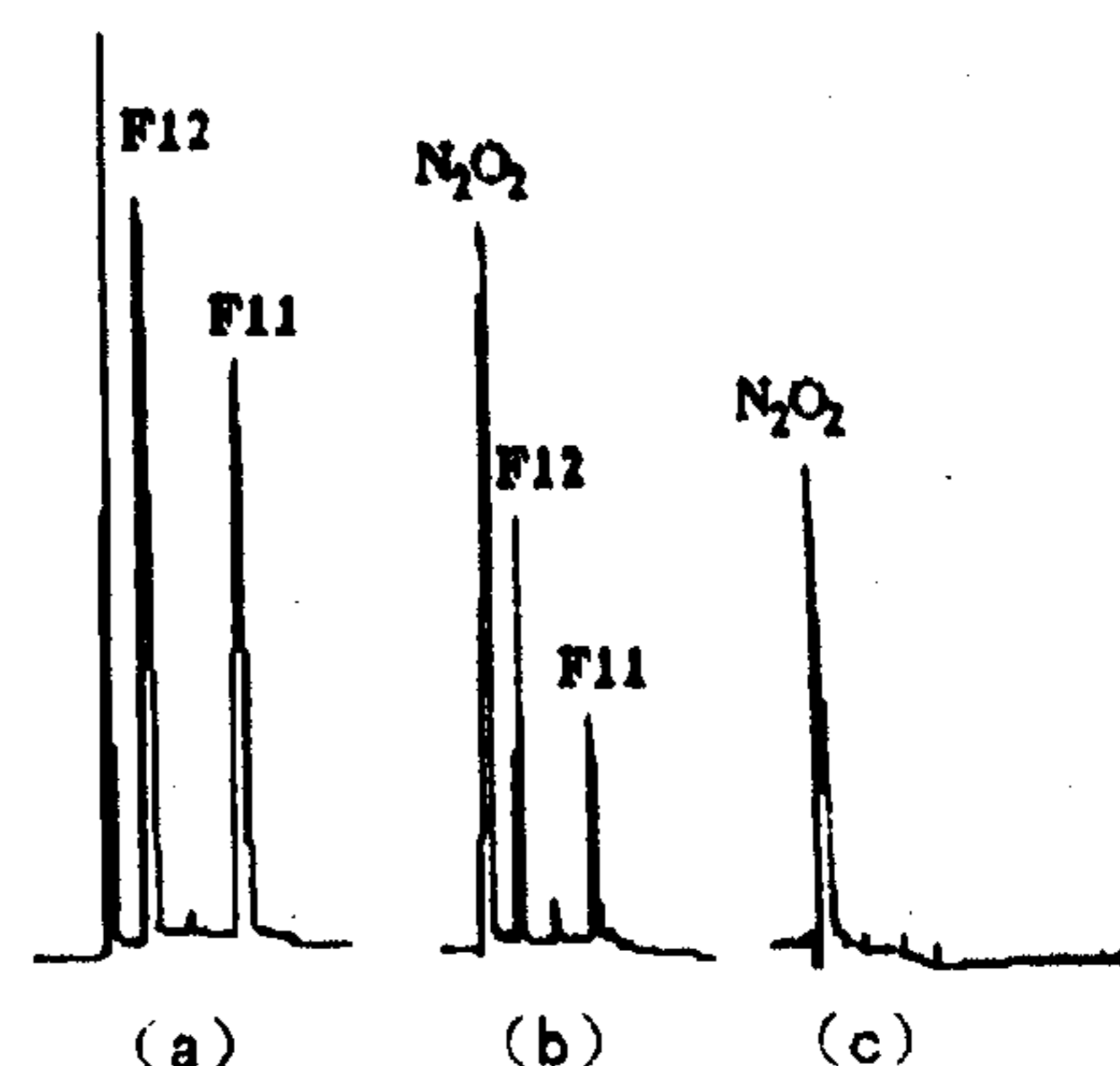


图 2 F11 F12 的气相色谱图

(a)为 F11 和 F12 标样的气相色谱图

(b)为表层海水中 F11 和 F12 的气相色谱图

(c)为空白海水样品的气相色谱图

3 存在的问题与进一步研究

本方法是在室内实验室条件下进行分析研究的,使用体积相对较大的日本岛津 GC-7AG 气相色谱,在远航的调查船上应使用携带方便的小型气相色谱仪进行调查区现场测试,这样发现反常现象可以及时重做,同时可减少样品沾污,使数据更可靠,国外报道的 CFC's 的测定方法都是将气相色谱仪按装在调查船上进行现场测定。由于经费等原因,本项目未能进行现场测试,这有待于今后进一步完善,以使我国在这方面的研究跟上国际先进水平。

参考文献:

- [1] Bullster J L, Chlorfluorocarbons as time - dependent tracers in the ocean[J]. Oceanography, 1989,11:12.
- [2] Bullster J. L, weiss R. F, Determination of CCl_3F and CCl_2F_2 in seawater and air.[J], Deep - sea Res, 1988,35(5) : 839.
- [3] Lovelloko F J E, Atmospheric fluorine compound as indicators of air movements[J]. Nature, 1971,230:379.
- [4] Warner M J, Weiss R F, Chlorofluoromethans in South Atlantic Antarctic intermediate water[J], Deep - Sea Res., 1992,39:2053 - 2075.
- [5] Doney S C, Bullister J L, . A chlorfluorocarbons section in the easter North Atlantic[J]. Deep - Sea Res., 1992.39:1857 - 1883.
- [6] Lee B S, Bullister J L, Anthropogenic chlorfluorocarbons in the Black Sea and the Sea of Marmara.[J]Deep - Sea Res I 2002,49:895 - 913.

Research of determined method Chlorofluorocarbons in Sea water

Ye xin-rong

(Second Institute of Oceanography, SOA, Hangzhou 310012, China)

Abstract: This paper describes that chlorofluorocarbons (CFCs), CCl_3F (F - 11) and CCl_2F_2 (F - 12) in seawater are determined by gas chromatography. Seawater samples collected in oceanographic Niskin bottles are transferred into glass syringes for storage until analysis. An aliquot of approximately of 30 ml of seawater is introduced into a glass stripping chamber where the dissolved gases are purged with purified N_2 gas, and the evolved CFCs concentrated in the cold trap. The trap is subsequently isolated and heated, and the CFCs are transferred by a carrier gas into a chromatographic separating column. The chlorofluorocarbons (F - 11 F - 12) peaks are detected by an electron capture detector (ECD) and their areas are integrated digitally. CFCs amounts are calculated using fitted calibration curves, generated by injection of various multiple aliquots of gas standard containing known concentrations of CFCs. This method is rapid, sensitive and high resolution.

Key words: chlorofluorocarbons; cold trap; gas chromatography; electron capture detector

(上接第 16 页)

Dertermination of Distribution of Hydrophobic Groups of AES by Derivatization Gas Chromatography

JIN Ya-Feng

(Zhe Jiang Transfar CO., Ltd., Hangzhou 311215, China)

Abstract: After chemical treated and derivated, the distribution of hydrophobic group of AES was determined. Then the qualitative and quantitative analysis of the distribution was taken by external standard method. The results showed that the method is simple, practical and accurate.

Key words: AES; Pretreatment; derivatization; gas chromatography; hydrophobic groups.