

# 海水中氯氟烃测定方法研究

叶新荣

(国家海洋局第二海洋研究所,浙江 杭州 310012)

**摘要:**描述了用气相色谱法测定海水中氯氟烃的方法。用 Niskin 采水器采集海水后转移玻璃注射器中储藏。30 mL 海水于玻璃气提器中,用吹扫捕集法将海水中氯氟烃(CFC's)送入气相色谱柱,分离后用电子捕获检测器(ECD)检测,以外校法计算其含量。该方法快速,灵敏度高,分离效果好,适用于分析测定水体中氯氟烃。

**关键词:**氯氟烃;冷捕集;气相色谱仪;电子捕获检测器

中图分类号:O658

文献标识码:A

文章编号:1671-8798(2003)S0-0012-03

氟利昂  $\text{CCl}_3\text{F}$ (F11) 和  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ (F12) 为人工合成的有机化合物,统称氯氟烃(Chlorfluorocarbons, CFC's),自从上世纪 30 年代成为工业产品以来,广泛应用于制冷系统、发泡剂、洗净剂等。产量逐年增加导致大气中 F11 和 F12 逐年迅速增加,造成大气层中臭氧浓度大幅度下降。由于 CFC's 在大洋和较低的对流层具有很稳定的化学性质,在环境中的残留期很长(达 40~150 年),并能穿过海气界面溶解在表层海水中。Lovclock 等人建议将 CFC's 用作海-气交换的示踪剂。1988 年 Bullister 等报道了用电子捕获检测器气相色谱测定了海水和大气中的 F11 和 F12。在国内这方面的研究不多,一些科研机构正在探索 CFC's 分析方法的建立,但尚未见详细报道。本研究课题的目的是为了建立一个适合我国国情和经济实力的常规测定方法。根据 Bullister 报道的 CFC's 测定方法加以改进,用所提出的分析方法测定了海水中 CFC's 的含量,获得比较满意的结果。

## 1 实验部分

### 1.1 海水取样

海水中 CFC's 的分析均用 5~10 L 的海水取样器。为了防止空气中 CFC's 进入海水而沾污水样,所取海水提升到考察船甲板后立即转移至 100 mL 玻璃注射器(事先用所取海水清洗)中。取样后,用橡皮筋将注射器的玻璃活塞固定住,使内部保持一个正压,防止空气再进入。

### 1.2 分析系统的组成及安装

图 1 为 CFC's 分析系统流程图。萃取系统和分析系统均用 2 mm 的不锈钢管连接,接头连接处都用合金密封垫圈,不锈钢管内壁用稀 NaOH 溶液清洗和水清洗,然后用丙酮清洗,烘干后再用氮气吹洗。各部件在安装前均用丙酮和石油醚清洗,加温用氮气吹干。

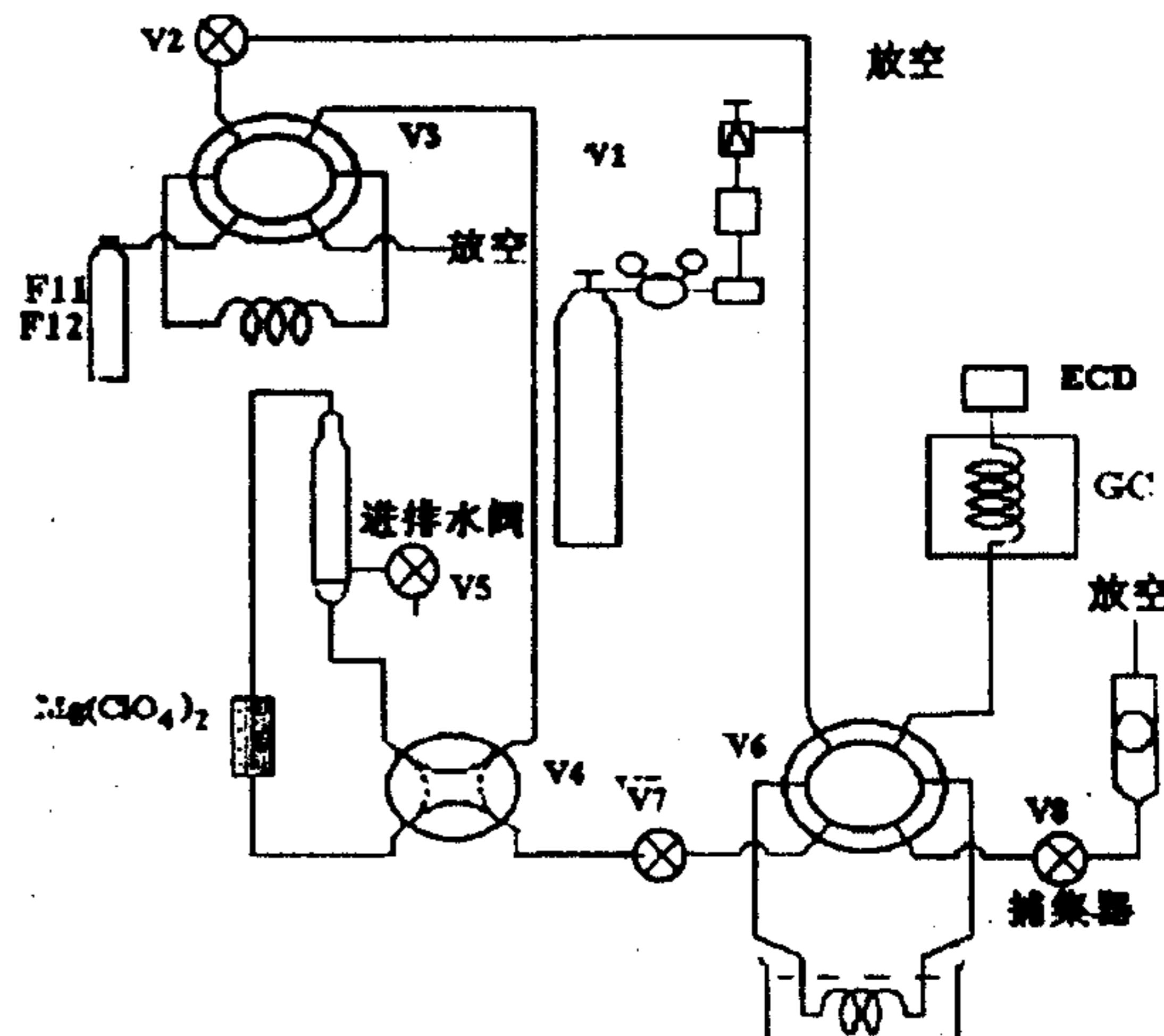


图 1 CFC's 分析系统流程图

收稿日期: 2003-09-15

作者简介: 叶新荣 (1960—), 男, 高级工程师, 浙江人, 从事海洋环境监测、色谱分析等方面的研究。

### 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、Porasil C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<sup>63</sup>Ni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,F12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N<sub>2</sub>O,小峰可能为C<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>4</sub>,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 $3 \times 10^{-13}$  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。

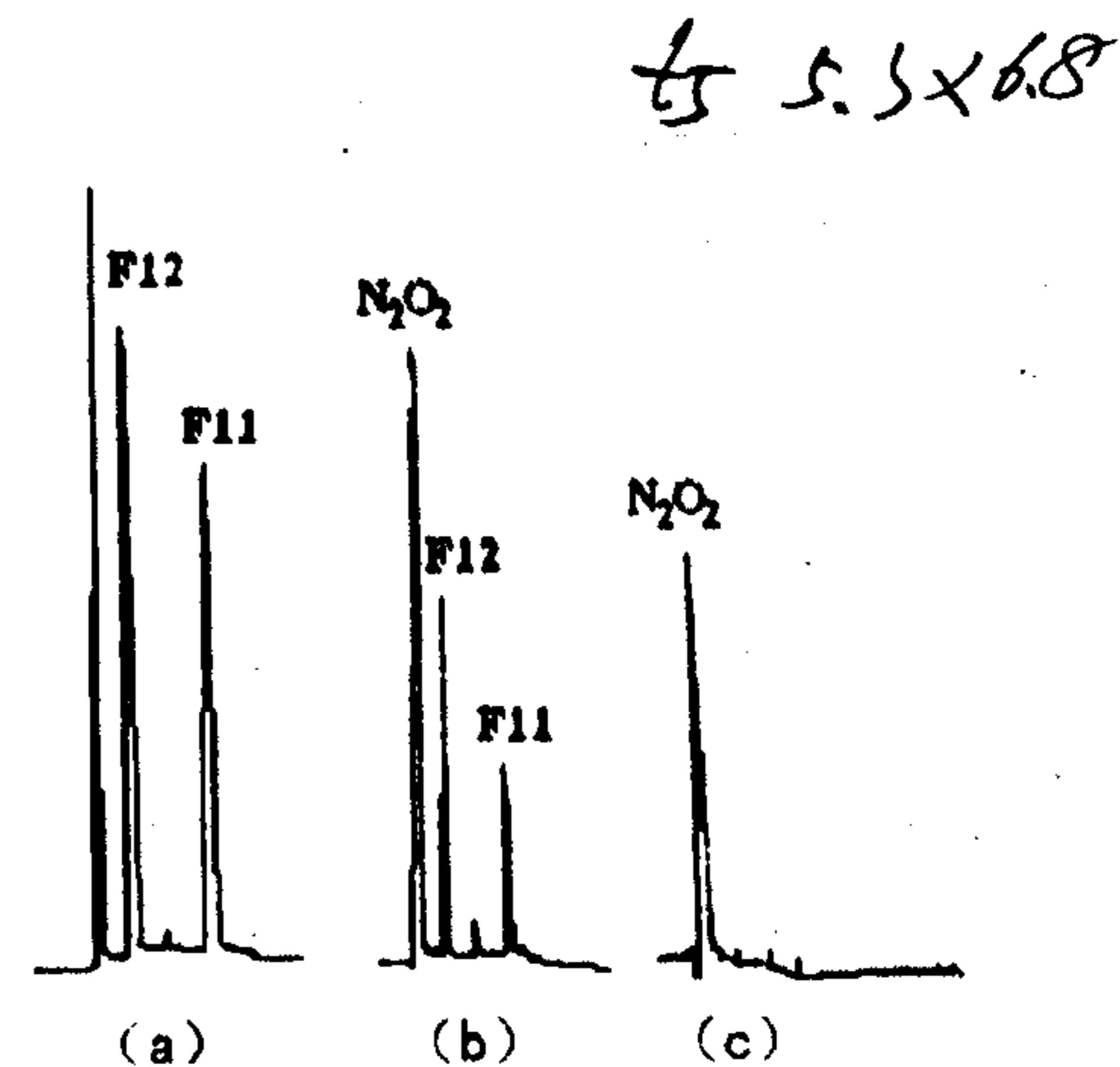


图2 F11 F12的气相色谱图  
(a)为F11和F12标样的气相色谱图  
(b)为表层海水中F11和F12的气相色谱图  
(c)为空白海水样品的气相色谱图

### 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, Chlorluorocarbons as time - dependent tracers in the ocean[J]. Oceanography, 1989, 11:12.
- [2] Bullster J. L, Weiss R. F, Determination of  $\text{CCl}_3\text{F}$  and  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  in seawater and air.[J], Deep - sea Res, 1988,35(5) : 839.
- [3] Lovelock 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 chlorluorocarbons section in the easter North Atlantic[J]. Deep - Sea Res., 1992.39:1857 – 1883.
- [6] Lee B S, Bullister J L, Anthropogenic chlorluorocarbons 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),  $\text{CCl}_3\text{F}$ (F - 11) and  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ (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  $\text{N}_2$  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.