

摘 要

调查表明,生物的致病、致畸、致突变的发生率与应用水中的化工工业废水中的污染物的使用有着密切的关系。因此,化工工业废水,以对全世界的环境和生物造成了重大的危害。酚类化合物是重要的有机化工原料它的应用逐年上升,但同时具有较强的毒性,它的排放对江河土壤具有很大的污染。因此,对它在水、土壤中的残留状况进行分析研究有实际意义。

固相萃取技术(SPE)是近些年来发展起来的样品处理方法。它具有操作简单、省时、安全、溶剂用量少、不易乳化以及高富集因子等优点,广泛应用于痕量有机物的分离富集。

本论文简要介绍了固相萃取的基本原理、富集装置及影响萃取效率的因素和在环境分析中的应用及发展趋势,介绍了固相萃取新技术。

获得的主要研究结果如下:

1. 对高效液相色谱测定条件进行了优化。通过试验确定:分析柱为 ODS 柱,检测波长为 275nm,流动相为甲醇/水=45:55(v/v),流速为 0.7mL/min,柱温为 35°C。

2. 选定 C₁₈ 相作为富集水样中硝基酚异构体的固定相。研究了影响方法回收率的诸多因素,优化了固相萃取条件。选定甲醇为洗脱剂;洗脱剂的用量为 1.5mL;向水样中加入 2%甲醇作为改性剂可加大硝基酚的回收效果;样品以 5mL/min 的流速通过萃取柱较为合适;水样的 pH=2 值对硝基酚异构体的回收率有影响;水样中氯化钾的质量浓度为 5g/L。并对此作了理论上的探讨。

3. 通过研究硝基酚异构体在水体中的降解状况得知,水解速率与温度有关与 pH=7 值有关。在太阳光照下,在河水中光解速率较快,丙酮加速光解;而在紫外灯下光解速率很快,只有几个小时。

4. 研究了三种硝基酚在长春地区四种典型土壤中的吸附状况。结果表明,影响吸附的主要因素是有机碳含量。从有机碳吸附常数看,对硝基酚具有“中等移动性”,邻硝基酚、间硝基酚具有“低等移动性”,说明它们在土壤中的迁移性较差。

5. 检测了三种硝基酚在实际水样中的残留状况。固相萃取有效地消除了杂质的干扰。测定结果的精密度和准确度都很好

关键词: 硝基酚异构体, 固相萃取, 高效液相色谱, 降解, 吸附

Abstract

Some research has testified that the incidence of biology ill, break and abnormality have ratio to the use of industry waste water. With the let of waste water, there was harm to human being's health and the environment in the world. Phenol compounds were used widely because of their broad-application. But they still have strong toxicity, were steady in the environment and they could stay in the river. Therefore, the analysis into their persistence in the water and the soil was of great importance.

Solid phase extraction (SPE), as a sample pretreatment technique was developed in the recent years. It had the advantage of analytical speed, simplicity, low costs, safety, no emulsification, flexibility and high preconcentration factor, and was used to separate and preconcentrate lots of organic analytes.

This article totally described the development, principle, performing procedure, devices and the factors influencing process and recovery of SPE. Its applications in environmental analysis were also well reviewed. Furthermore, the detection methods and its trend were summarized. Finally the new techniques of solid phase extraction were outlined.

The main conclusions were as follows:

1. The best chromatographic conditions were UV detection wavelength of 275nm, mobile phase of methanol/water at 45/55(v/v), mobile phase flow rate of 0.7mL/min, column temperature of 35 °C, the column used was ODS, were used to determine the nitrophenol compounds in the environment.

2. 3M Empore 3mL C₁₈ was selected as the best solid phase for extracting trace nitrophenol compounds in water samples. In addition, most of the influencing factors were studied and optimized. The result showed that methanol was the preferred elution solvents for the absorbed nitrophenol compounds. When the elution solvent (1.5mL) was selected, the variation of recoveries as a function of the volume of elution solvent used can be determined. The addition of 2% methanol into the sample prior to spiking could greatly improve the recoveries. The flow rate of sample loading was 5mL/min. The PH=2 had influence on the recoveries. Meanwhile, the concentration of potassium chloride in the water was 5 g/L. What's more; these were discussed in the theory.

3. The degradation of the nitrophenol compounds was investigated in the water. The results showed that hydrolysis of the nitrophenol compounds depended on the temperature. The PH=7 had influence on the hydrolysis. The rate of photo degradation in the water under sunlight was very slow, when acetone was added, the rate was fast. However, the rate of photo degradation was much faster than those, when it was under UV lamp, only several hours.

4. Research on the adsorption of the three nitrophenols in four different types of soil in Changchun region showed that the content of organic carbon was the major factor of adsorption in the soil. From the organic carbon adsorption constant, p-nitrophenol had

midling transference, o- nitrophenol and m-nitrophenol had low transference, and these showed that they had worse transference in the soil.

5. In the analysis of real samples such as surface run-off water, Solid phase extraction technique enabled the elimination of matrix interference and the work was possible.

Keywords: nitrophenol compounds, solid-phase extraction, high performance liquid chromatography, degradation, adsorption

独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得东北师范大学或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名：张敏 日期：2005.6.4

学位论文授权使用授权书

本学位论文作者完全了解东北师范大学有关保留、使用学位论文的规定，即：东北师范大学有权保留并向国家有关部门或机构送交学位论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权东北师范大学可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或其它复制手段保存、汇编学位论文。

(保密的学位论文在解密后适用本授权书)

学位论文作者签名：张敏 指导教师签名：李永超
日 期：2005.6.4 日 期：2005.6.4

学位论文作者毕业后去向：

工作单位：_____ 电话：_____

通讯地址：_____ 邮编：_____

第一章、绪论

1.1 前言

现代生活离不开化学，化学产品渗透到人们生活的各个方面，遍及衣食住行。世界著名的杜邦公司有一句著名的口号：借化学改善生活质量。不可否认，化学在材料科学（尤其是合成塑料、合成橡胶、合成纤维）、食品添加剂、医药、农药、日用化妆品、三废的处理等方面对人们生活质量的提高所作的贡献有目共睹。但是，所有的这些进步都带来一个严峻的问题：环境污染。当今全球十大环境问题几乎每个都直接与化学和化学工业污染有关^[1]。如何减少化学和化学工业所造成的污染是许多环境保护工作者所研究的重要课题。

目前，全世界的化学化工产品已达到了7万种之多，化工总产值约一万亿美元。在生产使用这些化学产品的过程中，产生了大量的废弃物。全世界日前每年产生了3-4吨危险废物。中国化学工业排放的废水、废气和固体废物分别占全国工业排放总量的22.5%、7.82%和5.93%。美国TRI (Toxics Release Inventory) 1994年的统计结果表明化学工业已成为最大的有害物质释放工业，超过排在前10名的其他9个工业行业的总和。此外一系列的污染或公害事件如1944年美国洛杉矶的光化学烟雾事件；1948年日本的水俣病事件；1955年日本的米糠油众多氯联苯中毒事件；1984年印度的Bhopal工厂甲基异氰酸泄漏事件；1994年我国淮河干流的特大污染事件等都与化学物质或其生产过程有关，给人类社会、环境带来了巨大的损失。仅1984年发生在印度Bhopal工厂甲基异氰酸泄漏事件，就直接导致4000多人死亡。可见，化学工业在环境污染中占有特殊重要的地位，解决化学工业所带来的环境问题已成为21世纪人类解决环境污染的首要问题。因此，我们应该充分利用和发挥化学产品给人类造福的一面，同时要重视和防止它给人类造成的危害。

采用目前化学工业使用技术，化学工业废物的处理主要是水处理，其余少部分飘洒在空气中，空气中的化学废物又会随尘埃或雨降落，进入土壤或水域。总之，使用后的农药除了一部分被降解成无毒物外，其余部分包括有毒降解产物还存在于土壤、水、或空气中，而土壤、空气和水又是人类赖以生存的三大要素，它们被污染，人自然就要受到危害。水、空气、土地是我们生存的基础，可当水的清澈，空气的自由呼吸，土地的肥沃被满眼的油污，被刺鼻的化学味，被漂浮的粉尘侵蚀后，我们面对的将是无法挽回的伤痛，是癌症、是白血病、是中毒，甚至是死亡的代价！

目前常用的化学产品，除少数种类在空气、日光、高温、和雨水冲刷下容易分解为无毒的化合物或挥发散失外，很多是化学性质比较稳定，另一些并能渗透进植物组织内

的药剂；还有的进入动物体内后，能在肝、肾、脂肪组织中积累，产生慢性中毒或影响身体健康。因此，使用化学产品时必须考虑到化学产品污染环境和在农产品及食品（粮食、果实、蔬菜、肉、鱼、蛋、牛乳等）中的残毒问题。化学产品残留量较多时，就有对食用的人造成慢性中毒的危险。

纵然化学产品使用有许多负面效应，但总体来说化学工业仍功大于过，化学产品的应用提高了人民的生活水平。因此，我们应该充分利用和发挥化学产品给人类造福的一面，同时要重视和防止它给人类造成的危害。因此，对食品、水、土壤等环境中化学产品残留的分析显得极为重要。

酚类化合物在化学工业中有着广泛的用途，是重要的有机化工原料，它大量存在于煤焦油及各种煤的液化和气化产物中，是煤加工过程中的主要副产物之一。硝基酚是有机化学中人们较熟悉的化合物，重要用途是经还原制备用于菲娜西丁、扑热息痛、显影剂、刘华染料和农药 1065 等。还可直接用于做皮革、纺织品防霉剂和化学分析指示剂。农药降解其来源之一^[3]。但这类化合物有毒，能使水带有讨厌的气味、味道和颜色，美国国家环保局（EPA）已将其中的 11 种酚类化学物列入了优先监控的有毒有机污染物名单^[3]。而氯苯、硝基酚的毒性较强^[4]。因此，对含酚废水的处理，已引起人们的重视。

1.2、固相萃取

试样的预处理是样品分析中至关重要的一环，其目的在于减小杂质对待测物的干扰及对试样中的痕量待测组分进行预富集。在过去几年里，样品预处理工作正向着省时、省力、廉价、减少溶剂、减少对环境的污染、微型化和自动化方向发展。如固相萃取（SPE）、超临界流体萃取（SFE）、微波辅助萃取、自动索式萃取等都取得了很大进步。尤其是固相萃取技术（SPE）的问世，它提高了样品处理的效率，在很大程度上弥补了液液（LLE）萃取的不足^[5]。

固相萃取(solid-phase extraction, SPE)是一种新的试样处理技术，以液相色谱分离机理为基础，由液固萃取和柱液相色谱技术相结合发展而来。从 1978 年美国 Waters 首先将一次性固相萃取柱 Sep-pak 投入市场以来，固相萃取技术得到了迅速发展。但其真正兴起是在 1983 年以后，主要得益于商品化小柱的出现，国际上将此法称为固相萃取^[6]。据统计，SPE 自出现以来，一直以 10% 的增长率扩大其应用^[7]。

与 LLE 相比，SPE 具有如下优点^[8-9]：

- (1)简单、快速和简化了样品预处理操作步骤,缩短了预处理时间。
- (2)处理过的样品易于贮藏、运输,便于实验室间进行质控。
- (3)可选择不同类型的吸附剂和有机溶剂用以处理各种不同类的有机污染物。
- (4)不出现乳化现象,提高了分离效率。
- (5)仅用少量的有机溶剂,降低了成本。
- (6)易于与其他仪器联用,实现自动化在线分析。

正因为这些优势，SPE 在国外已普遍使用，现已用于 GC, LC, MS, NMR, UV-VIS, AA 等方法的样品预处理^[10-13]。

近些年来，使用各种不同吸附剂的 SPE 研究重新成为一个热点，该技术得到进一步发展和完善。该技术有选择性地分离和富集不同的样品，是一种可靠和实用的样品处理和制备技术。它已被许多官方机构，如美国国家环境保护局采纳作为水中农药的测定方法^[14]。

1.2.1 SPE 基本原理

所谓固相萃取法是用固体物质作为萃取剂从样品中提取某些组分的方法。固相萃取法通常采取柱分离，所用柱称为 SPE 柱，它是由柱管、筛垫、固定相三部分组成的。其中，固定相是 SPE 柱中起分离作用的部分，因而也是最主要的部分。

SPE 是一种吸附剂萃取，主要是用于水中组分的处理，当水中痕量待测物质通过装有合适吸附剂的 SPE 柱时被富集，若样品中的待测组分不超过吸附容量时则被全部保留下来，再被少量的选择性溶剂洗脱。用 SPE 只能分开保留性质有很大差别的化合物，它主要用于处理试样^[15]。SPE 特别适合远距离采集样品的处理，采样后立即进行固相萃取，使待测组分吸附在固相上，不但可缩小样品体积，减少了运输的麻烦，更主要的是吸附在固相上的组分往往比存放在冰箱内的样品更稳定，不易受光、热、微生物的作用发生各种化学、物理变化。

1.2.2 SPE 固定相和洗脱剂的选择

影响 SPE 效率的因素很多，有填料类型、用量、洗脱剂性质、样品的体积、流速和不同的样品基体等，其中最关键的是固定相和洗脱剂的选择。

实际上，选择固定相基本上是遵循相似相溶原则的。分析物的极性与固定相极性非常相近时，可以得到分析物的最佳保留，两者极性越相近，保留越好，所以要尽可能选择相似的固定相。例如，萃取非极性化合物时要采用反相柱，当分析物极性适中时，正、反相固定相都可以使用，象含有极性基团的脂溶性化合物，可以用极性的键合固定相来萃取等等。固相萃取法固定相的选择原则。

通过上述的分析，可以得到固相萃取法固定相的选择原则如下：

- 1、凡是极性基体中含有待分析脂溶性化合物都可以用反相柱处理。
- 2、对于含有极性基团的脂溶性化合物，可用极性的键合固定相处理。
- 3、对于含有可电离的离子基团的有机物，如果碳键很长或碳数很多，可直接用反相固定相处理；如果在反相柱中保留很小，则可采用反相离子对萃取；对于含有多种离子基团的有机物，则用离子交换固定相。
- 4、如果样品组分中同时含有离子型化合物和中性分子，可采用离子对 SPE 萃取，当然也可以分别处理。
- 5、非极性基体中的极性化合物，要用正相固定相萃取，其中基体也可以是弱于所萃取物的弱极性溶液。
- 6、对于离子性的化合物，象无机离子等，包括反相离子对 SPE 不能解决的，就要采用离子交换 SPE 固定相。对于阴离子要选择适当的阴离子交换 SPE 固定相；对于

阳离子要选择相应的阳离子交换固定相。

可应用 SPE 的填料种类繁多^[16]，可分为：比较常用的是，吸附型的有：活性炭、硅藻土、硅酸镁、氧化铝等。就化学键合型硅胶而言，正相的有：氨基、腈基、二醇基等；反相的有：C₁、C₂、C₆、C₈、C₁₈、环己基、苯基等；离子交换型的有：季胺基、氨基、二氨基、苯磺酸基、羧基等^[17-18]。

1.2.3 SPE 方法

现代 SPE 方法采用长约 2-3cm 的聚丙烯小柱，内装各种填料，两侧装有烧结片或多孔圆片，可通过加压或抽负压的方法使液相经过小柱^[19]。

实验步骤如下：

第一步：柱预处理，对反相萃取柱，常使用 3~5mL 甲醇润湿小柱，活化填料，以使固相表面易于和被分析物发生分子间相互作用。同时，可以除去填料中可能存在的杂质。再用 3~5mL 水或适当的缓冲溶液冲洗小柱，转移过多的甲醇，以便样本与固相表面发生作用。填料未经预处理或未被溶剂润湿，能引起溶质过早穿透，影响回收率。

第二步：加样，使样本经过小柱，弃去废液。

第三步：除去干扰杂质，用中等强度的溶剂，将干扰组分洗脱下来，同时保持分析物仍留在柱上。对反相萃取柱，清洗溶剂是含适当浓度有机溶剂的水或缓冲溶液。

第四步：分析物的洗脱和收集，选择适当的洗脱溶剂洗脱被分析物，收集洗脱液，挥干溶剂以备后用或直接进行在线分析。

1.2.4 SPE 的新发展

近年来，SPE 技术更加趋于微量化，出现了 SPE 盘以及固相微萃取技术（SPME）

为进一步完善和发展 SPE 技术，Belardi 与 Pawliszyn 于 1989 年提出了固相微萃取技术（SPME）^[20-22]。固相微萃取技术用一个有效长度 1cm，直径为 170um 的熔融石英纤维，在石英纤维上面涂渍有固定相，把此萃取石英纤维直接放入含有萃取的水样或顶空中，使其平衡 20-30min，然后就可以直接进样。SPME 易于操作，几乎不消耗溶剂，但应用于基本的固相微萃取是通过石英纤维头表面涂渍的高分子层对样品中的有机分子进行萃取和预富集，然后在气相色谱进样器中直接热解吸，使样品预处理过程大为简化，提高了分析速度及灵敏度。固相微萃取技术的主要优点是：不用或少用溶剂；操作简便；易于自动化和与其它技术在线联用。SPME 与近年来新发展的样品前处理技术相比也具有独到之处，如：超临界流体萃取装置价格昂贵，不适于水样分析；以溶剂脱附的固相萃取法回收率低；热脱附的固相萃取法需要专用的加热装置，且固体吸附剂的孔隙易被堵塞。

SPE 另一种形式是 SPE 盘，外观上与膜过滤器十分相似。盘式萃取器是含有填料的 PTFE 圆片或载有填料的玻璃纤维片，后者较坚固，无需支撑。填料约占 SPE 盘总量的 60%~90%，盘的厚度约 1mm。由于填料颗粒紧密地嵌在盘片内，在萃取时无沟流形成。SPE 柱和盘式萃取器的主要区别在于床厚度/直径（L/d）比。Majors^[23]等比较了 SPE 盘

和 SPE 柱的特点, 对于等重的填料, 盘式萃取的截面积比柱约大 10 倍, 因而允许液体试样以较高的流量通过。SPE 盘的这个特点适合从水中富集痕量的污染物。1 L 纯净的地表水通过直径为 50 mm 的 SPE 盘仅需 15~20min。Chee^[24]等用 SPE 盘对水样中的有机氯农药进行了监测; Viana^[25]等对利用盘式和柱式固相萃取法从水中富集农药的效果进行了比较。

1.2.5 SPE 应用

固相萃取的分离模式有多种, 具体应用那种方法, 主要取决于待处理样品的相对分子质量 (M_r) 及样品的性质。表 1 给出了不同类型样品可采用的 SPE 分离模式。

表^[26]1 不同类型样品的 SPE 分离模式

样品类型		极性		分离模式	柱填料	洗脱剂
M _r <2000 有机样品	可溶于有机溶剂样品	极性		NPC	氰基、二醇基、氨基、次氨基	己烷、氯仿、二氯甲烷、甲醇、丙酮
		中等极性		LSC	硅藻土、硅胶、硅酸镁、氧化铝	己烷、氯仿、二氯甲烷、甲醇、乙酸乙酯
		非极性		RPC	C ₁₈ 、C ₈ 键合相、环己烷、氰基、苯基键合相	己烷、二氯甲烷、丙酮、乙腈、甲醇、水
	水溶性样品	离子型	阳离子	IEC	氰基、羧基、磺酸基	酸、碱缓冲液、盐的缓冲液
			阴离子	IEC	氨基、季氨基	
		非离子型或离子对型	极	NPC	氰基、二醇基、氨基	己烷、氯仿、二氯甲烷、
			中	LSC	硅藻土、硅胶、硅酸镁、氧化铝	己烷、氯仿、二氯甲烷、甲醇、乙酸乙酯
			非	RPC	C ₁₈ 、C ₈ 键合相、环己烷、氰基、苯基键合相	己烷、二氯甲烷、丙酮、乙腈、甲醇、水
		可溶于有机溶剂样品			RPC	大孔丁基键合相

水溶性样品	离子型	阳离子	IEC	大孔羧酸	各类盐的缓冲液
		阴离子	IEC SEC	大孔聚酰亚胺 琼脂糖	各类盐的缓冲液 水性缓冲液
	非离子型 或离子对型	RPC SEC	大孔正丁基 琼脂糖	己烷、二氯甲烷、丙酮、乙腈、甲醇、水 水性缓冲液	

LSC—液固； NPC—正相； RPC—反相； SEC—空间排斥； IEC—离子交换。

固相萃取作为一种新型的样品预处理技术，已广泛用于水中有机污染物的痕量富集。黄苏宁等^[27]在测定六六六、滴滴涕的实验中比较了固相萃取和液液萃取两种富集方法，结果表明，固相萃取优于液液萃取；孙锡浩等^[28]采用 40-60 目颗粒活性炭作吸附剂，固相萃取环境中痕量硫双威；贾瑞宝等^[8]系统地研究了淋洗剂强度、用量和有机改性剂的加入对固相萃取多种多环芳烃回收率的影响；叶振幅^[29]采用 SPE 和 HPLC 建立了一种较为完善的分析水中苯并吡的方法；在我国的松花湖、黄浦江、太湖等的水质监测中较广泛地采用了 SPE 技术^[30]。目前，SPE 技术在环境分析、药物分析、临床分析和食品饮料分析中得到广泛的应用^[31-34]。

1.2.6 SPE 展望

鉴于 SPE 的优点，该技术的应用日益广泛。据估计，今后 SPE 仍有每年 10% 的增长率，并在以下几个方面有所发展：(1) 用球形硅胶或高聚物作为填料基质和改进合成方法，提高柱效和重现性。引进新型选择性高或特效性的填料并具有不同极性的新型 SPME 纤维；(2) 为了满足各种试样的不同要求，提高工作效率和使用方便，继续完善和改进柱构型；(3) 以新材料和填料制备 SPE 装置，减少空白中的杂质，扩大 SPE 在痕量分析中的应用；(4) 进一步改进自动化装置，提高工作效率。

1.3 高效液相色谱法

高效液相色谱法^[35]是 70 年代迅速发展起来的一项高效、快速的分离分析技术。作为色谱法的一个分支，在经典液相色谱法和气相色谱法的基础上，发展起来的新型分离分析技术。从分析的原理上讲，高效液相色谱法和经典的液相色谱法没有本质的差别，但由于应用了新型高压输液泵、高灵敏度检测器和高效微粒固定相，而使经典的液相色谱

谱法焕发出新的活力。经过 30 年的发展, 现在高效液相色谱法在分析速度、分离效能、检测灵敏度和操作自动化方面, 都达到了和气相色谱法相媲美的程度, 并保持了经典液相色谱对样品适用范围广、可供选择的流动相种类多和便于用作制备色谱等优点。至今, 高效液相色谱法已在生物工程、制药工业、食品工业、环境监测、石油化工等领域获得广泛的应用。

高效液相色谱法与气相色谱法有许多相似之处。气相色谱法具有选择性高、分离效率高、灵敏度高, 分析速度快的特点, 但它仅适于分析蒸汽压低、沸点低的样品, 而不适用于分析高沸点有机物、高分子和热稳定性差的化合物以及生物活性物质, 因而使其应用受到限制。在全部有机化合物中仅有 20% 的样品适用于气相色谱分析。高效液相色谱法却恰可弥补气相色谱法的不足之处, 它适用于分析高沸点不易挥发的、受热不稳定易分解的、分子量大、不同极性的有机化合物: 生物活性物质和多种天然产物; 合成的天然高分子化合物等。它们涉及石油化工产品、食品、合成药物、生物化工产品 & 环境污染物等, 可对 80% 的有机化合物进行分离和分析^[36]。特别适合测定热稳定性差和极性强的农药及其代谢物^[37], 目前, HPLC 分析农药残留时, 仍以 C₁₈ 柱及二极管阵列紫外检测器为主^[38-39]。

1.4 国内外研究状况

关于有机物酚的研究, 国内外的化学工作者作了大量的工作。曾耀军通过乳状液膜法从废水中提取邻硝基酚, 考察了各种因素对提取率的影响^[40]用乳状液膜分离技术, 能有效地从废水中提取邻硝基酚, 经一级萃取, 其提取率可达 99% 以上。李慎文通过用离心萃取器处理硝基酚废水, 经过 3—4 级萃取, 萃取后废水中酚浓度即可达到国家排放标准, 含酚溶剂经 3 级反萃取后可回收酚, 溶剂的复用性好, 操作方便, 处理费用低, 有较好的社会效益和经济效益^[41]。其中 4-氨基安替比林比色法^[42]是酚类化合物传统的测定方法, 但不适于多种酚的同时测定, 气相色谱法测酚需繁琐的富集和衍生, 而高效液相色谱法简便、快速, 且适于多种酚的同时测定。得到了邻硝基酚的回收率是 52%, 间硝基酚的回收率是 83.2%, 对硝基酚的回收率是 87%。任丽, 王国俊用超临界流体萃取和固相萃取分析水中酚类污染物^[43], 其中邻硝基酚的第一次的回收率是 100.9%。吴宪龙等^[44]用高效液相色谱法测定硝基酚异构体讨论了波长的选择和流动相的组成对色谱的分离的影响。Jinyi Luan 等通过液膜法^[45]研究了硝基酚讨论了表面活性剂, PH 的影响等等。Xifeng Guo^[46]等通过高效毛细管电泳研究了硝基酚异构体, 讨论了 PH 值试剂用量的影响等。Lingyan Zhu^[47]等通过液液微萃取和毛细管液相色谱研究了 PH 值和萃取量对硝基酚的影响。但有关固相萃取结合反相高效液相色谱法同时测定硝基酚异构体的报导在国内外尚不多见。

1.5 本文研究内容

硝基酚及其钠盐是染料、医药和农药的重要中间体, 在它们的生产过程中排出的含酚浓度达几千 mg/L 的废水, 这些废水具有较强的毒性, 如不经处理直接排放, 将对水

体造成严重污染。本文研究的硝基酚包括邻硝基酚、间硝基酚和对硝基酚。

邻硝基酚为浅黄色晶体,有特殊的气味。相对密度 1.2924。熔点 44-46℃,沸点 214-215℃,微溶于冷水,易溶于乙醇、乙醚和苯,及易溶于热水,溶于苛性碱和碱金属的硫酸盐的溶液呈黄色,能随水蒸气一同蒸发。

间硝基酚为白色晶体,熔点为 97℃,沸点为 194℃,稍溶于水,易溶于热水和有机溶剂。如乙醇、乙醚等。

对硝基酚为白色片状晶体,有强的还原性,易被空气中氧气所氧化。遇光和暴露于空气中变为灰褐色,熔点为 113.4℃,沸点为 279℃,相对密度为 1.479。稍溶于水,易溶于乙醇和乙醚,溶于苛性碱和碱金属的硫酸盐的溶液呈黄色,不能随水蒸气蒸发。

由于硝基酚可直接用在皮革、纺织品防腐剂和菊酯类农药中。随着环保意识的加强,人们对环境的污染的研究是近年来的热点。尤其是对其在环境中的残留有了更为严格的要求。近 40 多年来的研究表明,环境中的许多人工合成的化学物质对人体和动物的内分泌系统具有干扰作用。它们模拟或拮抗内源激素的作用,或对内源激素或其受体的合成和代谢过程产生破坏作用^[48]。这些环境内分泌干扰物既包括环境雌激素,也包括环境雄激素和环境甲状腺激素等。目前的研究重点一般集中在环境雌激素上。大量环境调查结果和实验室研究表明对近年来环境雌激素上男性前列腺癌发病率的上升、精子数量的减少、女性乳腺癌、子宫癌发病率的增加、雄性动物的雌性化和免疫功能的改变,以及鸟类、鱼类和哺乳动物生育率的下降、部分生态系统中动物雌雄比例失调等具有不容忽视的作用^[49],而酚类正是引起环境雌激素的主要物质^[50],环境雌激素已成为一类新的研究和监测的重要物质。国内外已有许多科学工作者对其作了大量的研究,而对硝基酚异构体的研究则较少。但是,据统计近年来硝基酚在工业和农业中的比例逐年上升,因此有必要对其进行充分的研究。

本文用固相萃取技术处理样品,用高效液相色谱-紫外检测器测定样品。在反相色谱中,通常以水为流动相的主体,以加入不同配比的有机溶剂作调节剂。常用的有机溶剂有甲醇、乙腈、四氢呋喃等。为减少试验费用,实验中用甲醇做溶剂。第一部分对色谱条件的优化进行了选择并对实际样品进行了测定。第二部分对固相萃取的条件进行了优化,如流速、洗脱剂、酸度等。选择一个最佳的实验条件。

地球表面大约有 75%为水所覆盖。水圈是极大量的生物种(其中包括微生物、脊椎动物和无脊椎动物、植物等)的栖息场所。同时,水也是地球上一切生物和人的生活所必不可少的要素。由于硝基酚是菊酯类农药的成分。因此,研究农药的降解和光解、水解非常重要。农药可以随降水从大气中进入水体,也可以液滴或固体颗粒的形式直接沉降从大气中进入水体。少量农药还可因淋溶作用从浅表逐渐向深层移动而进入地下水。所以农药在环境水中的降解是农药的一个重要环境化学行为^[51]。农药在环境水中的降解实际上是包括农药在水环境中的微生物降解、化学降解与光降解。它是评价农药在水体中残留特性的指标。农药的非生物降解过程中,水解和光化学降解为其主要过程^[52-54]。降解速率受农药的性质与水环境条件两方面因子所制约,而水解只是影响农药在环境中含量的一个因素,其它因素如农药的施用量、稀释程度、光解、吸附、生物富集、挥发

等也影响农药在环境中的存在状况。这样，在自然环境中要弄清某一因素的贡献是比较困难的，因此，农药的水解研究主要在实验室条件下进行。虽然在实验室条件下得到的水解速度常数反映不出农药在环境当中的复杂性，但在相同的温度和酸度条件下，许多化合物在纯水和天然水中所测得的数据能很好的吻合。本文第三部分对硝基酚异构体在水体中的水解和光解进行了详细地研究。

土壤是最重要的环境对象之一，它在地球上构成一个特殊的生物地质化学外壳，成为生物圈最重要的组成部分。在土壤中集中了大量极其多种多样的生物以及它们代谢和死亡的产物。土壤连同栖息其中的生物一起是各种各样有机化合物的万能的生物吸附剂与中和器；这样，人类经济活动产生的大多数废物便得以分解而可用作生物的生命活动所必需的碳及其他元素的来源。但是，各种具有很高生物活性的化合物在土壤中浓度很高时，就能对土壤中生物的生命活动产生不利的影响并在土壤中积累，这又反过来影响生物圈的自净能力。本文第四部分选用长春地区 4 种典型的土壤类型对硝基酚异构体进行吸附试验，以探索硝基酚异构体在水-土体系中的迁移趋势。

第二章 反相高效液相色谱条件的优化及测定

2.1 引言

硝基酚异构体—邻硝基酚、间硝基酚、对硝基酚是染料、医药和农药的重要中间体，在它们的生产过程中排出含酚浓度达几千mg/L的废水，这些废水具有较强毒性，如不经处理直接排放，将对水体造成严重污染。硝基酚类是一类毒性很强的化合物。它们以不同方式进入环境，如国防工业、染料及农药合成工业等排出的废水，农药(杀虫剂、除草剂等)的降解产物也是硝基酚类的另一重要来源。其中，对硝基酚、邻硝基酚因其剧毒而被美国环保局列为首要污染物，故对其在土壤、水、食品中的残留量进行分析有助于全面了解其环境安全性。

目前水质分析中常用4-氨基安替比林萃取光度法测定挥发酚，也有气相色谱和高效液相色谱测定的报道。但传统的气相色谱和液相色谱法测定水中痕量酚时需要衍生化或溶剂萃取富集，操作麻烦且误差大。本文研究了用固相萃取预分离及富集，UV检测器检测，高效液相色谱测定环境水样中酚类物质的方法，无需衍生化可一次进样同时测定水中ug/L级的多种酚，方法用于环境水样中的酚类物质测定，结果令人满意。

2.2 实验部分

2.2.1 主要仪器与试剂

LC-6A 高效液相色谱系统(日本岛津公司)。包括：LC-6A 高压溶剂输送泵；SPD-6AV 紫外-可见检测器；C-R4A 色谱数据处理机；CTO-6A 柱温箱；SCL-6B 系统控制器；7125 六通进样阀(美国产)；预柱(4.0mm×3.0mm, 10 μ m)。KQ-250B 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)。

邻硝基酚(GR, 天津市津科精细化工研究所)；间硝基酚(GR, 上海试剂厂)；对硝基酚(99%, 上海化学试剂总厂)；甲醇(优级醇, 北京北化精细化学品有限责任公司)；实验用水为重蒸馏水。

2.2.2 色谱条件

色谱柱：Hypersil ODS(200mm×4.6mm i. d., 5 μ m)柱；进样量：20 μ L；流动相：甲醇/水=45:55(V/V)；流速：0.7mL/min；紫外检测波长为：275nm；柱温：35 $^{\circ}$ C。

2.2.3 标准溶液的制备

准确称取标样 5mg，置于 50mL 容量瓶中，用甲醇溶解。标准溶液放在冰箱中保存，防止甲醇挥发和长时间暴露在阳光下，使标准物质分解，给实验带来误差。

2.2.4 定量分析

用流动相溶解并配制标准溶液系列，用与样品处理相同的方法处理后进样，外标法定量。

2.2.5 实验步骤与说明

2.2.5.1 最大吸收波长的测定和选择

对三种硝基酚的标准溶液在 205-335 范围内，每隔 10 个波长进行测定紫外波长的实验，紫外吸收光谱图见图 2-1。

2.2.5.2 流动相组成的确定

以甲醇-水体系做流动相且进行等度洗脱。固定流动相的流速为 0.7mL/min。为了选择最佳的流动相配比，改变流动相中甲醇和水的比例，测定三种硝基酚标准溶液的保留值和峰面积。

2.2.5.3 酸度的影响

用磷酸调节流动相的 pH 值，在不同的酸度下测定三种硝基酚标准溶液的保留值和峰面积。

2.2.5.4 柱温的选择

在选定的上述条件下，从 25°C-60°C 开始，每隔 5°C 测定一次三种硝基酚标准溶液的保留值和峰面积。

2.3 实验结果与讨论

2.3.1 波长选择

由紫外吸收光谱图 2-1。可知：邻硝基酚和间硝基酚的最大吸收波长出现在 205nm 左右，对硝基酚的最大吸收波长出现在 305nm 左右，三种硝基酚的较大吸收波长均出现在 275nm 左右。考虑用小于 210nm 的波长测量干扰大，故选用 275nm 作为共同的测定波长，既保证有较高的灵敏度，又不受干扰。

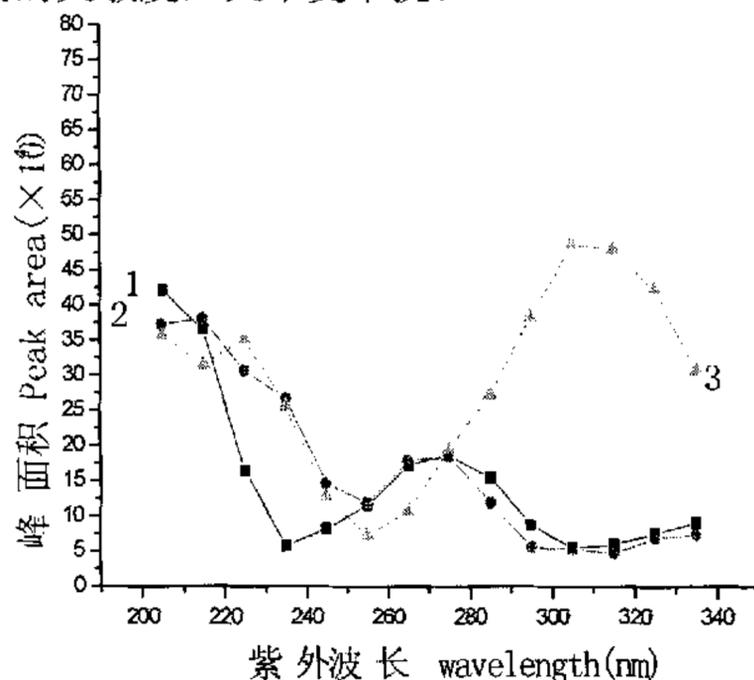


图 2-1 紫外波长图

1 邻硝基酚 (o-nitrophenol) 2 间硝基酚 (m-nitrophenol) 3 对硝基酚 (p-nitrophenol)

2.3.2 流动相的组成

有文献报道流动相用醋酸乙腈和磷酸二氢钾作缓冲液^[55], 并进行梯度洗脱, 不仅毒性大、成本高, 且容易堵塞色谱柱, 对仪器要求高。本文以甲醇-水配制流动相且进行等度洗脱, 降低了分析成本, 实验后色谱柱易清洗, 并减少了对操作人员的危害。

以保留值和峰面积对不同甲醇/水的比例做图 (图 2-2a, 图 2-2b)。结果发现, 一方面, 随着水的比例增加, 流动相的极性增大, 保留值均呈增加趋势, 但增加的幅度不同, 邻硝基酚增加的幅度最大。当甲醇浓度大于 50% 时, 三者不能很好的分开; 另一方面, 改变流动相中甲醇/水的比例, 峰面积随甲醇浓度的变化而无很大的影响, 综合考虑分离度和灵敏度两项指标, 选择甲醇的浓度为 45%。

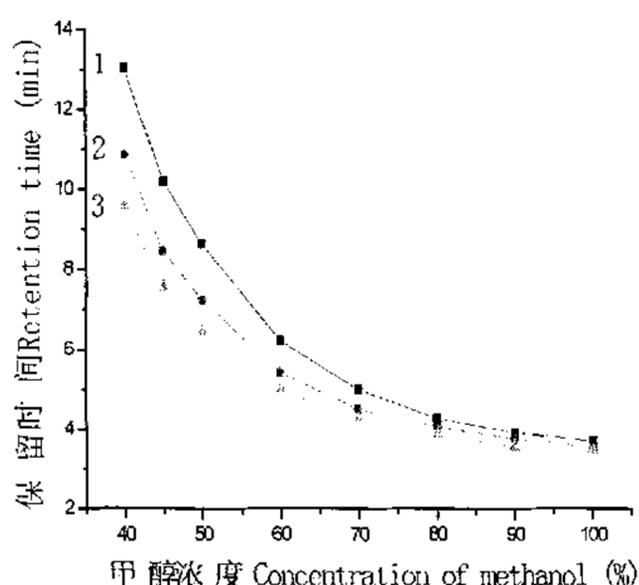


图 2-2a 甲醇浓度对保留时间的影响

Fig.2-1a Effect of the Concentration of methanol on retention time

1 邻硝基酚 (o-nitrophenol) 2 间硝基酚 (m-nitrophenol) 3 对硝基酚 (p-nitrophenol)

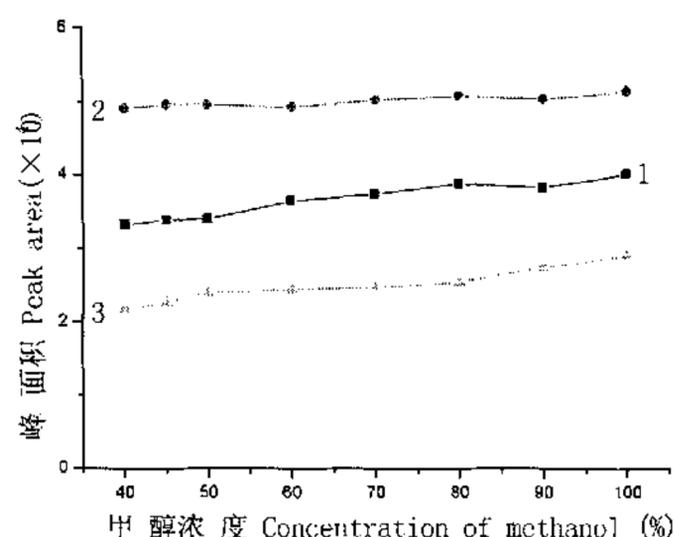


图 2-2b 甲醇浓度对峰面积的影响

Fig.2-1b Effect of the Concentration of methanol on peak area

2.3.3 酸度的影响

常用来调节流动相 pH 值的化合物有: 醋酸, 磷酸, 醋酸盐缓冲溶液和磷酸盐缓冲溶液。本文用磷酸调节 pH 值分别为: 3、4、5、6、7。固定流动相中甲醇的浓度为 45%, 用磷酸调节流动相的 pH 值, 在不同的酸度下测定三种硝基酚标准溶液的保留值和峰面积。反相色谱柱的稳定性与使用流动相的 PH 值相关, 通常水溶液的 PH 应保持在 2—8 之间。

结果发现, 流动相的酸度在 pH 值为 2~7 的范围内对三种硝基酚的保留值和峰面积均没有大的影响。这说明在此酸度范围内, 酸度的改变对它们影响不大。因此, 试验中用甲醇-水体系作为流动相时, 不必再调节其 pH 值。

2.3.4 柱温的选择

结果发现，温度增加，保留值变小，温度的改变对峰面积影响不大；考虑到柱子的使用温度条件还有物质的保留值，选择柱子的温度为 35℃。

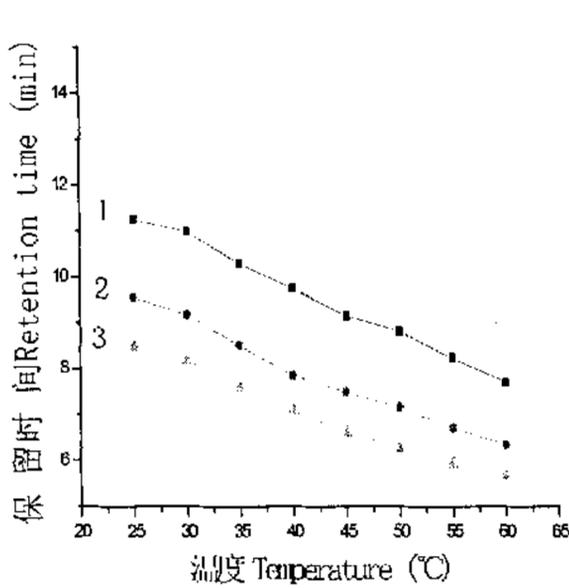


图 2-3a 温度对保留时间的影响

Fig.2-3a Effect of temperature on retention time

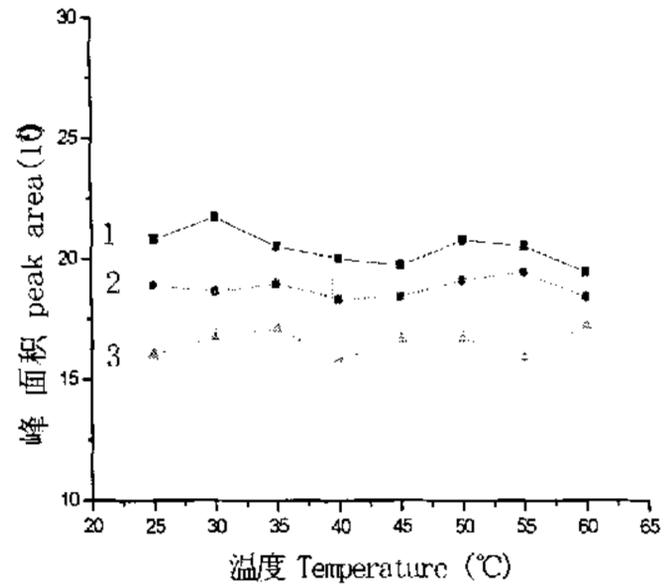


图 2-3b 温度对峰面积的影响

Fig.2-3b Effect of temperature on peak area

1 邻硝基酚 (o-nitrophenol) 2 间硝基酚 (m-nitrophenol) 3 对硝基酚 (p-nitrophenol)

2.3.5 实际污染水样的测定

在拟定的色谱条件下，得邻硝基酚、间硝基酚和对硝基酚标准溶液的色谱图（图 2-4a）以及实际环境污染水样的色谱图（图 2-4b）。

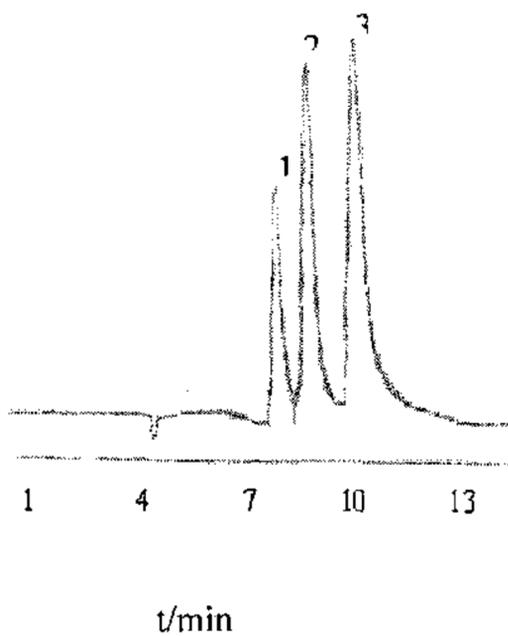


图 2-4a 标准溶液

Fig.2-4a Chromatogram of standard samples

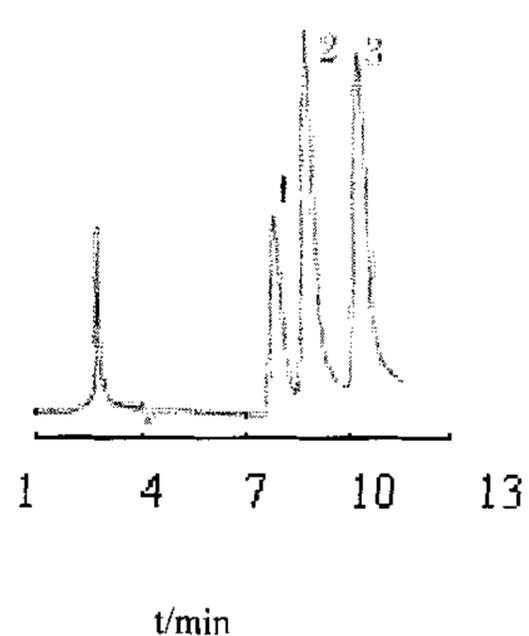


图 2-4b 污染水样品

Fig.2-4b Chromatogram of water samples

1 邻硝基酚 (o-nitrophenol) 2 间硝基酚 (m-nitrophenol) 3 对硝基酚 (p-nitrophenol)

2.3.5.1 标准曲线的绘制

用流动相甲醇配制邻硝基酚、对硝基酚、间硝基酚的标准溶液。稀释到不同浓度，即 0.5mg/L-50mg/L。浓度对峰面积作图，绘制标准曲线。

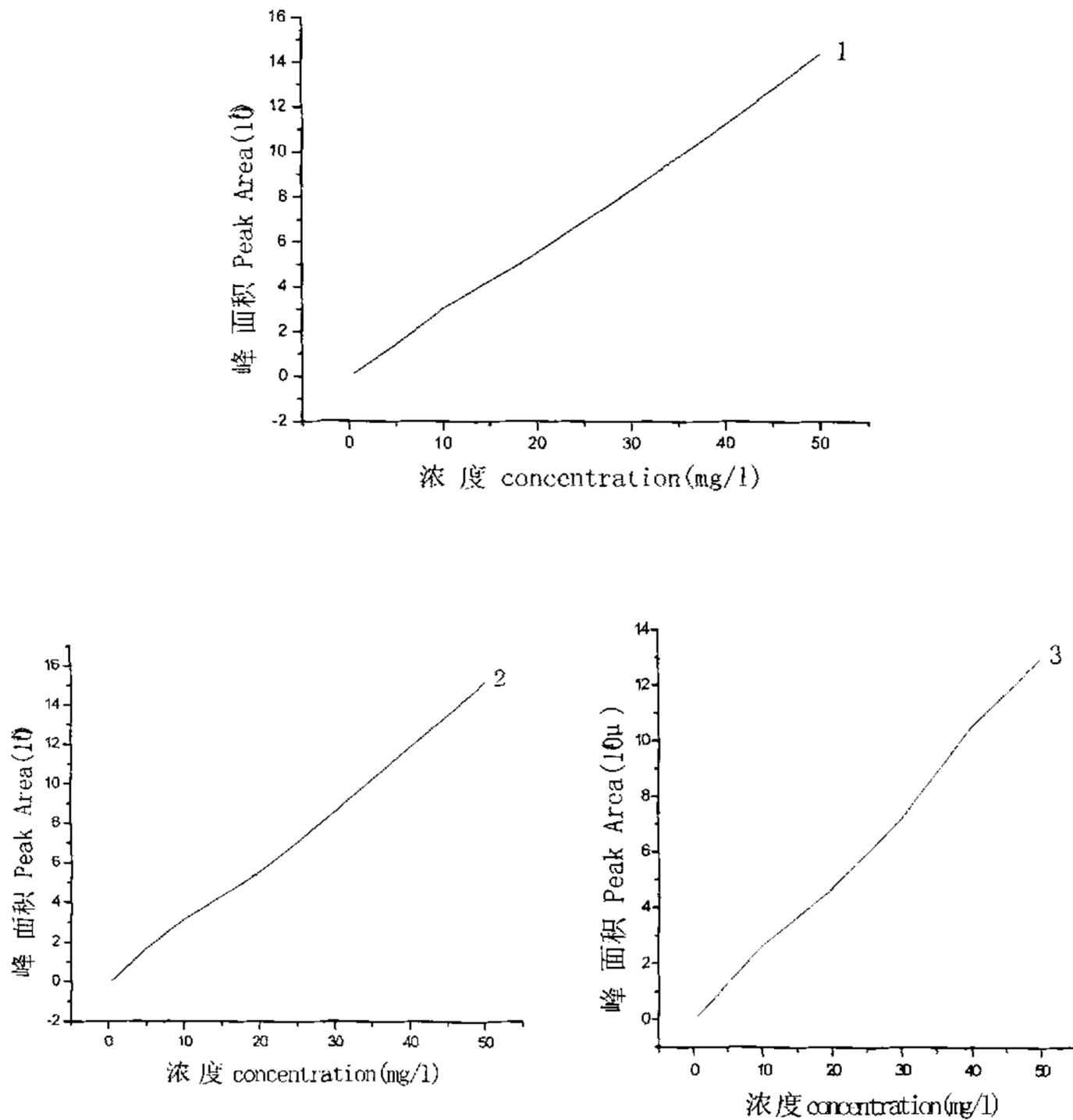


图 2-5 液相色谱标准曲线

Fig.2-5 Chromatogram of Standard curve

1 邻硝基酚 (o-nitrophenol) 2 间硝基酚 (m-nitrophenol) 3 对硝基酚 (p-nitrophenol)

2.3.5.2 标准曲线和检测限

分别配制三种硝基酚标准液浓度分别为 0.5、1.0、5.0、10.0、20.0、30.0、40.0、50.0 mg/L，进样 20 μ L，以所得峰面积 A ($10^4 \mu$ AU) 对浓度 C (mg/L) 进行回归分析。结果表明，线性关系良好^[50]。回归方程，相关系数及检测限 (S/N=2) 列于表 2-1。

表 2-1 标准曲线及检测限

Table 2-1. Standard curve and detection limit

硝基酚 Nitrophenol	回归方程 Regression equation	相关系数(r) Correlation coefficient	检测限 Detection limit (mg/L)
邻硝基酚 o-nitrophenol	A=0.2832C-0.0121	0.9991	0.05
间硝基酚 m-nitrophenol	A=0.2989C-0.0399	0.9997	0.05
对硝基酚 p-nitrophenol	A=0.2579C-0.1029	0.9970	0.05

2.3.5.3 方法的精密度及回收率

采用本法对同一样品平行测定 5 次, 计算出邻硝基酚, 间硝基酚, 对硝基酚的相对标准偏差 (RSD) 分别为 4.04%, 0.71%, 2.88%.

对已知浓度的样品进行加料回收试验, 计算 5 次结果的平均回收率, 见表 2-2.

表 2-2 回收率测定结果 (n=5)

Table 2-2 Result of recoveries (n=5)

硝基酚 nitrophenol	原浓度 Original(mg/L)	加入量 Added (mg/L)	测得量 Found(mg/L)	平均回收率 Recovery(%)
邻硝基酚 o-nitrophenol	0.224	0.112	0.3229 0.3227 0.3228 0.3232 0.3231	96.1%
间硝基酚 m-nitrophenol	0.2	0.1	0.2995 0.2959 0.2998 0.2991 0.2909	99%
对硝基酚 p-nitrophenol	0.224	0.112	0.2992 0.3123 0.3028 0.3128 0.3329	92.86%

2.3.5.4 污染水样的分析

应用建立的分析方法, 检测了污染水样中硝基酚的含量。他们分别为邻硝基酚 10.76 ng/mL、间硝基酚 12.26 ng/mL、对硝基酚 3.89 ng/mL。

第三章 固相萃取条件的优化

3.1 引言

固相萃取(SPE)是一种使用固相吸附剂进行萃取,广泛用于水样的预处理。当水中痕量的有机化合物通过装有合适的吸附剂的SPE柱时被富集,再用少量的选择性溶剂进行洗脱,因而SPE是同时进行萃取和浓缩有机污染物的有效方法。本章以邻硝基酚、间硝基酚、对硝基酚作为目标化合物,对用固相萃取方法富集水中硝基酚进行了详细研究,讨论了多种条件的变化对方法回收率的影响。

3.2 实验部分

3.2.1 仪器与试剂

自制五个样位的固相萃取装置(图3-1);3M Empore 3mL C₁₈固相萃取小柱;LC-6A高效液相色谱系统(日本岛津公司)1671-CHA酸度计。

邻硝基酚(GR,天津市津科精细化工研究所);间硝基酚(GR,上海试剂厂);对硝基酚(99%,上海化学试剂总厂);甲醇(优级醇,北京北化精细化学品有限责任公司);实验用水为重蒸馏水。乙腈(LC,北京益利精细化学品有限公司);四氢呋喃(AR,北京化工厂);乙酸乙酯(AR,北京化工厂);丙酮(AR,北京化工厂);乙醇(优级醇,北京化工厂);氯化钾(AR,北京化工厂);实验用水为重蒸馏水。

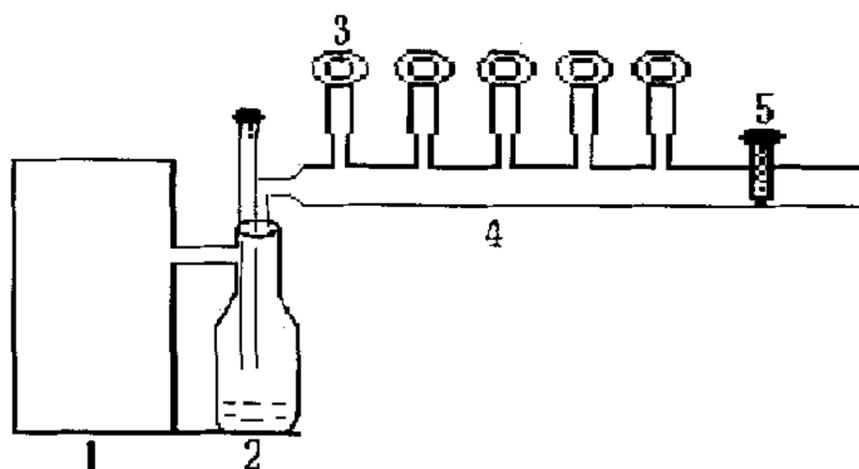


图3-1 自制五个样位的固相萃取装置

1 循环水式真空泵 (water vacuum pump) 2 缓冲瓶 (buffer bottle)

3 固相萃取柱 (SPE column) 4 玻璃管 (glass tube) 5 阀 (value)

3.2.2 标准溶液配制

先用甲醇溶解并稀释三种硝基酚,使其浓度为100mg/L,作为储备液存放于冰箱中。用前再用重蒸馏水稀释成所需浓度为邻硝基酚0.56mg/L,间硝基酚0.496mg/L,对硝基酚0.48mg/L。

3.2.3 固相萃取操作步骤

C₁₈固相萃取柱的清洗和纯化：先用5mL甲醇清洗C₁₈固相萃取小柱的柱床，抽去流出液，再加入5mL重蒸馏水缓慢通过萃取小柱，以达到润湿小柱，活化填料，除去干扰杂质的目的。

样品处理：量取25mL水样在柱子被抽空前开始上样，使其连续地通过萃取柱，通过调整萃取装置的真空度来控制流速为5mL/min。待水样全部通过后，用5mL重蒸馏水清洗柱体，并用平稳的气流继续抽吸10min，使待测组分富集在SPE柱上。最后用0.5mL甲醇洗脱剂将待测组分缓慢地洗脱，洗脱液即可作为供试液。

3.3 结果和讨论

3.3.1 漏点容量^[57-58]的测定

为了防止待测组分从吸附小柱中漏出，样品体积不能超过一定限度。SPE柱出口与入口处待测物浓度比称之为漏点，漏点一般不超过5%，漏点容量是指在一定漏点下样品通过的时间和流量的乘积，其值越大则吸附容量也越大。为了保证固相萃取效率，防止待测组分从固相萃取小柱中漏出，我们对三种硝基酚在3mL C₁₈固相萃取小柱的漏点容量进行了测定。取10、15、20、25、30、45、40mL含量为邻硝基酚0.56mg/L，间硝基酚0.496mg/L，对硝基酚0.48mg/L的标准水样按样品处理方法进行固相萃取，用高效液相色谱测定回收率。结果表明（图3-2），若漏点以5%为限，该萃取柱对这一浓度的最大样品处理容量为25mL。一般环境水中硝基酚含量不会超出该浓度，所以我们选择样品量为25mL。

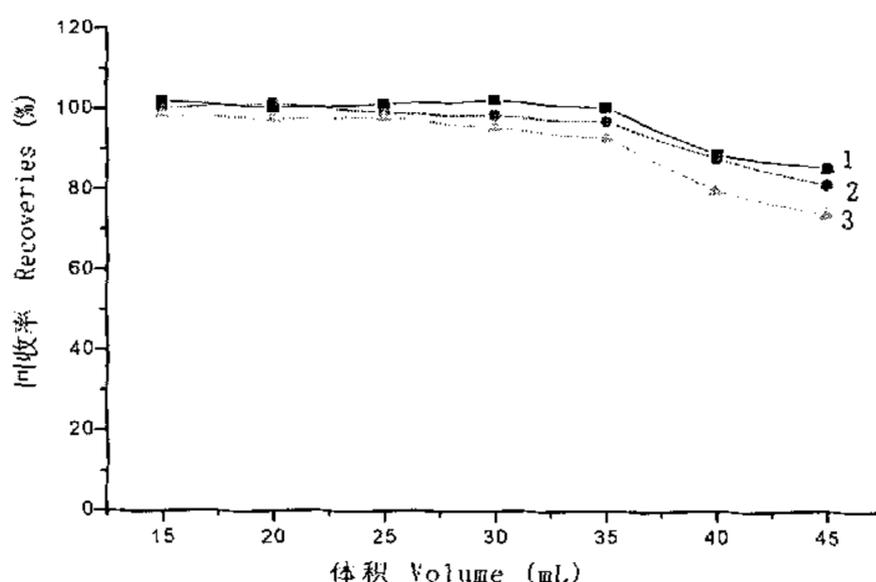


图3-2 体积对回收率的影响

1 邻硝基酚 (o-nitrophenol) 2 间硝基酚 (m-nitrophenol) 3 对硝基酚 (p-nitrophenol)

3.3.2 洗脱溶剂的选择

当分析物被吸附并保留在固相萃取剂上后，选用适当的洗脱溶剂就显得至关重要。洗脱剂的种类有很多，常用的有甲醇、丙酮、乙腈、乙酸乙酯、四氢呋喃、二氯甲

烷和苯等等，它们的极性和化学特性各有不同（见表 3-1）。当分析物被吸附并保留在固相萃取剂上后，选用适当的洗脱溶剂就显得至关重要。根据分析物的不同，需要选择一种合适的洗脱溶剂将分析物洗脱下来。

表 3-1 固相萃取中常用洗脱溶剂的性质^[10]

名称	洗脱强度 (ϵ^*)	极性 (P')
乙酸	>0.73	6.2
水	>0.73	10.2
甲醇	0.73	6.6
2-丙醇	0.63	4.3
吡啶	0.55	5.30
异丁醇	0.54	3.00
乙腈	0.50	6.20
乙酸乙酯	0.45	4.30
丙酮	0.43	5.40
甲乙酮	0.39	4.50
四氢呋喃	0.35	4.20
二氯甲烷	0.32	3.40
氯仿	0.31	4.40
特丁基四甲乙醚	0.29	4.40
天水乙醚	0.29	2.90
苯	0.27	3.00
甲苯	0.22	2.40
四氯化碳	0.14	1.60
环己烷	0.03	0
戊烷	0	0
正己烷	0	0.06
正戊烷	0	0.20
己烷	0	0.06

洗脱剂的强度是影响固相萃取效率的一个重要因素，我们把甲醇、乙醇、乙腈、丙酮、乙酸乙酯、四氢呋喃、等强度不同的溶剂作为洗脱剂，考查它们对硝基酚的洗脱效果（表 3-2）。可知，极性较大的溶剂如甲醇和乙腈，它们的洗脱效果比较好；乙醇和丙

酮极性居中，洗脱效果较差；而极性较小的乙酸乙酯和四氢呋喃洗脱效果最差，考虑到乙腈毒性很大并且价格昂贵，我们选择相对便宜且毒性较小的甲醇作为洗脱剂。

表 3-2 洗脱溶剂强度对回收率 (%) 的影响

洗脱剂 Elution solvent	邻硝基酚	间硝基酚	对硝基酚
甲醇 Methanol	98.12	99.4	98.2
乙腈 Acetonitrile	98.94	96.80	95.02
四氢呋喃 Tetrahydrofuran	90.98	53.00	82.00
乙酸乙酯 Ethyl-acetate	88.84	79.71	56.09
丙酮 Acetone	82.64	81.51	60.09
乙醇 Ethanol	92.12	97.20	88.10

3.3.3 洗脱溶剂用量的影响

为确保萃取小柱中富集的待测组分被完全洗脱下来，我们以不同体积的甲醇洗脱同一样品，从 0.5~3.0mL，每增加 0.5mL 洗脱剂测定一次回收率。结果（图 3-3）表明，洗脱剂的体积大于 1.5mL 时，随着洗脱剂体积的增加回收率基本上不再改变。所以，我们选择洗脱剂体积为 1.5mL。

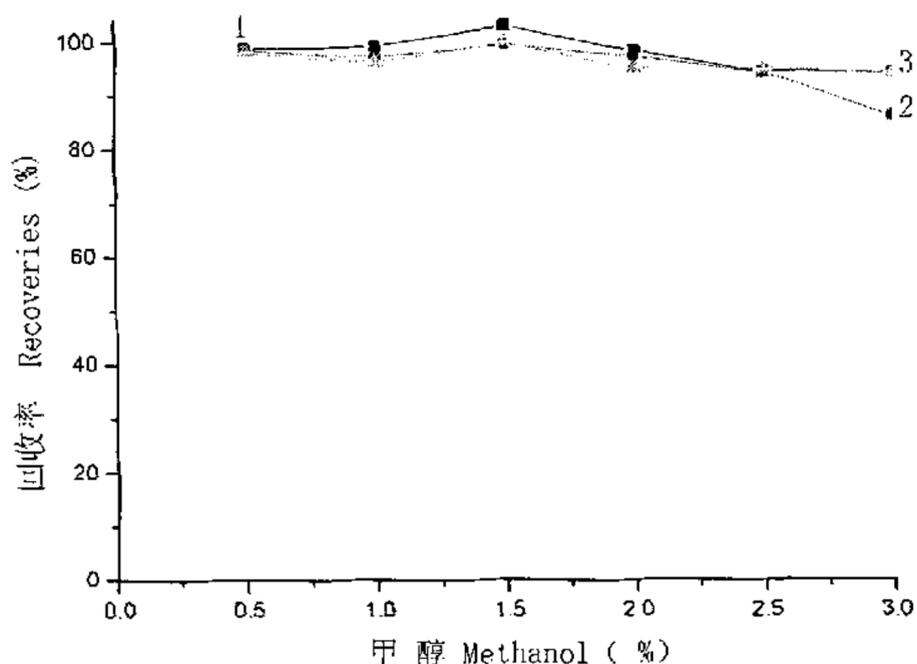


图 3-3 洗脱剂体积对回收率的影响

1 邻硝基酚 (o-nitrophenol) 2 间硝基酚 (m-nitrophenol) 3 对硝基酚 (p-nitrophenol)

3.3.4 样品在柱中的最佳流速

水样的流速也是固相萃取的一个指标。流速过慢，则需要较长的样品处理时间；流速过快，则样品来不及与固相柱填料充分吸附和保留，富集效果变差，造成回收率很低。本文选取了五种不同的流速，分别为 1、5、10、15、20 mL/min，研究了不同流速下各组分的固相萃取回收率。

从图 3-4 中可以看到：当流速为 1、5、10 mL/min 时各组分的回收率比较一致，而当流速增加为 15 mL/min 和 20 mL/min 时，随着流速的增加，固相萃取的回收率出现了比较明显的下降，表明此时组分没有充分被固相柱吸附和保留。综合考虑本试验选择流速为 5 mL/min，此时固相萃取的回收率较高，而水样过柱时间相对较短。

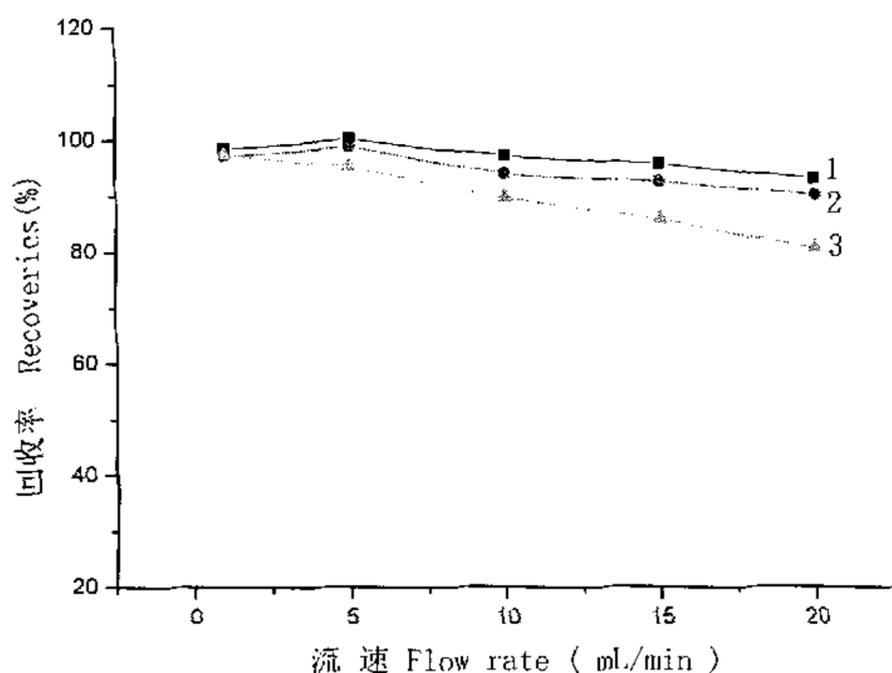


图 3-4 流速对回收率的影响

1 邻硝基酚 (o-nitrophenol) 2 间硝基酚 (m-nitrophenol) 3 对硝基酚 (p-nitrophenol)

3.3.5 有机改性剂的加入对回收率的影响

由试验结果（图 3-5）可知，向水样中加入少量有机改性剂甲醇，它们的回收率则有较大改善。这是因为，当大量的水样通过柱床时， C_{18} 表面又重新恢复了较强的憎水性，而使邻硝基酚、间硝基酚和对硝基酚的萃取受到抑制。但在上样前，向水样中添加甲醇等有机改性剂，使 C_{18} 键合相表面含有一定浓度的有机溶剂薄层，可改善 C_{18} 表面和水介质溶液中的强憎水组分作用的能力。另外，有机改性剂的加入，还可增加邻硝基酚、间硝基酚和对硝基酚在水溶液介质里的溶解度，从而减少了它们在容器壁上的吸附，这也是回收率提高的重要原因。试验表明加入 2% 甲醇为宜，既能保证在大量水的存在下维持 C_{18} 填料的不变形，保持其活性，又能获得良好的萃取效率。有机改性剂甲醇切忌加的过多，否则会使漏点提前到来，导致回收率下降。

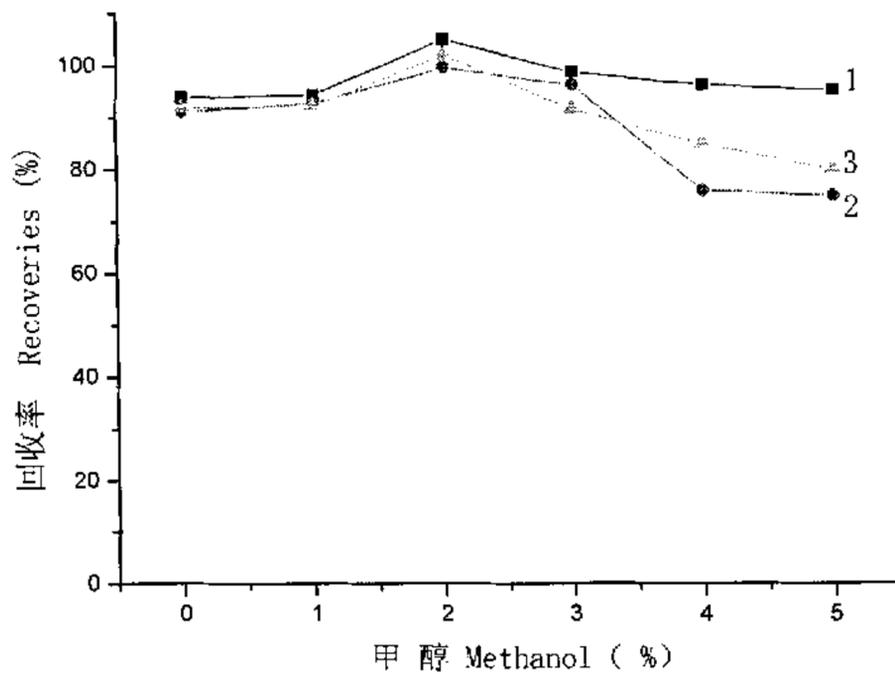


图 3-5 有机改性剂的加入对回收率的影响

1 邻硝基酚 (o-nitrophenol) 2 间硝基酚 (m-nitrophenol) 3 对硝基酚 (p-nitrophenol)

3.3.6 pH 值的选择

pH 值也是影响固相萃取的主要因素之一。考查样品溶液的 pH 值在 2.0~7.0 范围内对方法回收率的影响（表 3-3），如果碱性强会使柱材料缓慢分解而破坏。结果发现，萃取时的酸度对硝基酚的回收率影响较大，所以测定时需调节溶液 pH 值。因为酚类物质在碱性条件下 ($pH \geq 12.5$) 易电离，以电离后的阴离子形态存在，亲水性很强，在反相柱上没有保留，而在弱酸性条件下 ($pH=2.0-3.5$ 左右) 时以中性分子的形态存在，疏水性强，再反相柱有保留。

表 3-3 酸度对硝基酚回收率的影响

PH	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0
邻硝基酚	103.2	104.2	98.24	98	98	90.56
间硝基酚	99.5	99.42	96.5	93.2	90.4	81.5
对硝基酚	100.2	101	99	92	90	79.71

3.3.7 水样离子强度对回收率的影响

无机盐的加入可提高溶液的离子强度，使分析物在涂层上的萃取量增大。考察了不同浓度 KCl 对萃取量的影响，从图中发现，随着 KCl 浓度的不断增加，涂层对酚类的萃取量与各自的对比溶液 (0mol/lKCl) 相比，均有不同程度的增加。但当 KCl 溶液的浓度过高时，会减少扩散速度，延长达平衡的时间。综合考虑，本试验选取 KCl 的质量浓度为 5g/l。

表 3-4 水样离子强度的增加对硝基酚回收率 (%) 的影响

KCl (g/l)	0	5	10	15	20	25	30
邻硝基酚	98.12	101.2	97.63	96.67	96.45	94.6	94.24
间硝基酚	99.4	99.87	98.9	98.20	97.89	95.34	94.7
对硝基酚	98.2	99.57	98.00	97.56	96.27	94.57	93.33

第四章 邻间对三种硝基酚的水解、 光解特性研究

4.1 前言

有机化合物在不同环境介质中的降解性能是有机化合物环境安全性评价中一项极为重要的内容,有机化合物进入水体后,水解和光解是其在环境中归宿的主要影响因素^[60-64]。有机化合物进入环境后,对于大多数有机化合物均会发生不同程度的光解或水解,形成众多的产物。这些降解产物又会进入周围较远的环境(大气、土壤、水系及其中的生物体)。要在自然条件下单纯的研究有机化合物的降解行为是难以控制的,因此有必要借助于实验室模拟条件加以研究。由于酚是毒性很大的物质,排放江河水体中,会使鱼类中毒死亡,污染饮用水源,而且会影响人们身体健康。由于用量小,一般不会对环境造成危害,但长期使用的环境效应有待进一步研究。因此,为了评价硝基酚环境安全性,研究其在水环境中的行为、归趋是十分必要的。本文研究了邻硝基酚、间硝基酚、对硝基酚在水中的水解和光解过程及其动力学、pH值和温度对水解的影响,为评价三种硝基酚在环境水中的环境归趋提供了参考。

4.2 实验部分

4.2.1 材料、仪器与操作条件

4.2.1.1 材料

邻硝基酚(GR,天津市津科精细化工研究所);间硝基酚(GR,上海试剂厂);对硝基酚(99%,上海化学试剂总厂);NaOH(AR,大连医药集团化玻公司经销); $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (AR,北京市红星化工厂);实验用水为重蒸馏水。

4.2.1.2 仪器

LC-6A 高效液相色谱系统(日本岛津公司)。包括:LC-6A 高压溶剂输送泵;SPD-6AV 紫外-可见检测器;C-R4A 色谱数据处理机;CTO-6A 柱温箱;SCL-6B 系统控制器;7125 六通进样阀(美国产);预柱(4.0mm×3.0mm, 10 μm)。HH-2 电子恒温水浴锅(深圳国华仪器厂);SA-720 电子酸度计;高硼紫外线杀菌灯(上海泰诺电器厂)。

4.2.1.3 操作条件

色谱柱: Hypersil ODS(200mm×4.6mm id, 5 μm)柱;预柱(4.0mm×3.0mm, 10 μm);流动相: 甲醇/水=45:55(V/V);流速: 0.7mL/min;紫外检测波长为: 275nm;柱温: 35 $^{\circ}\text{C}$ 。

4.2.1.4 溶液的配制

准确称取 12.6mg 邻硝基酚，用甲醇溶于 25mL 容量瓶中，得到 504mg/L 的邻硝基酚标准母液。

准确称取 12.6mg 间硝基酚，用甲醇溶于 25mL 容量瓶中，得到 504mg/L 的间硝基酚标准母液。

准确称取 12.8mg 对硝基酚，用甲醇溶于 25mL 容量瓶中，得到 512mg/L 的对硝基酚标准母液。

试验用蒸馏水、河水及所有溶液均经过 0.45 μ m 滤膜过滤。

称取 4.1g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，溶于 500mL 蒸馏水中，每次取 200mL 水溶液，通过添加适量的浓 NaOH 或 H_3PO_4 溶液调节 pH 值为 3、7、9、12。

4.2.2 试验方法

4.2.2.1 水解

为了防止生物作用对水解试验的影响，所有容器和溶液均在高温下灭菌 30min。整个试验期内，须防止光照与保持容器的密闭性，以避免光解作用与挥发作用对水解测定的影响。

4.2.2.1.1 在不同 pH 值下水解

吸取一定量的邻硝基酚、间硝基酚、对硝基酚标准母液，分别用 pH3、pH7、pH9、pH12 的蒸馏水或河水定容至 50mL 的容量瓶中，得到浓度为 20mg/L 的不同酸度的溶液。将所有容量瓶放置在 40℃ 恒温水浴锅中避光保存，定期取样，测定其浓度。

4.2.2.1.2 在不同温度下水解

吸取一定量的邻硝基酚、间硝基酚、对硝基酚标准母液，用 pH 为 7 的蒸馏水或河水定容至 50mL 的容量瓶中，得到浓度为 20mg/L 的溶液。将所有容量瓶放置在 20℃、40℃、60℃、80℃ 恒温水浴锅中避光保存，定期取样，测定其浓度。

4.2.2.2 光解

4.2.2.2.1 太阳光照射

4.2.2.2.1.1 在纯水中光解

吸取一定量的邻硝基酚、间硝基酚、对硝基酚标准母液，用重蒸馏水配成浓度为 20mg/L 的溶液，取各标准溶液 5mL，分别转移至 10mL 具塞石英光解管中，在自制光解铝架上置于平台上，周围无任何遮光及反射光物品，做 2 个平行样，同时进行黑暗对照，

定时取样，测定其含量。

4.2.2.2.1.2 在添加光敏剂丙酮的纯水中光解

同 4.2.2.2.1.1 法制得 20mg/L 邻硝基酚、间硝基酚、对硝基酚纯水溶液 10mL，5mL 加入丙酮（10mL/L），5mL 不加丙酮，同上法分装光解管中，设黑暗对照，定时取样，测定邻硝基酚、间硝基酚、对硝基酚含量。

4.2.2.2.1.3 在河水中光解：

20mg/L 邻硝基酚、间硝基酚、对硝基酚河水溶液，同上处理，取样测邻硝基酚、间硝基酚、对硝基酚含量。

4.2.2.2.2 紫外灯光照分解

取浓度为 20mg/L 的邻硝基酚、间硝基酚、对硝基酚的标准水溶液置于石英瓶中。放在紫外灯下照射，定时取样测定。

4.3. 结果与讨论

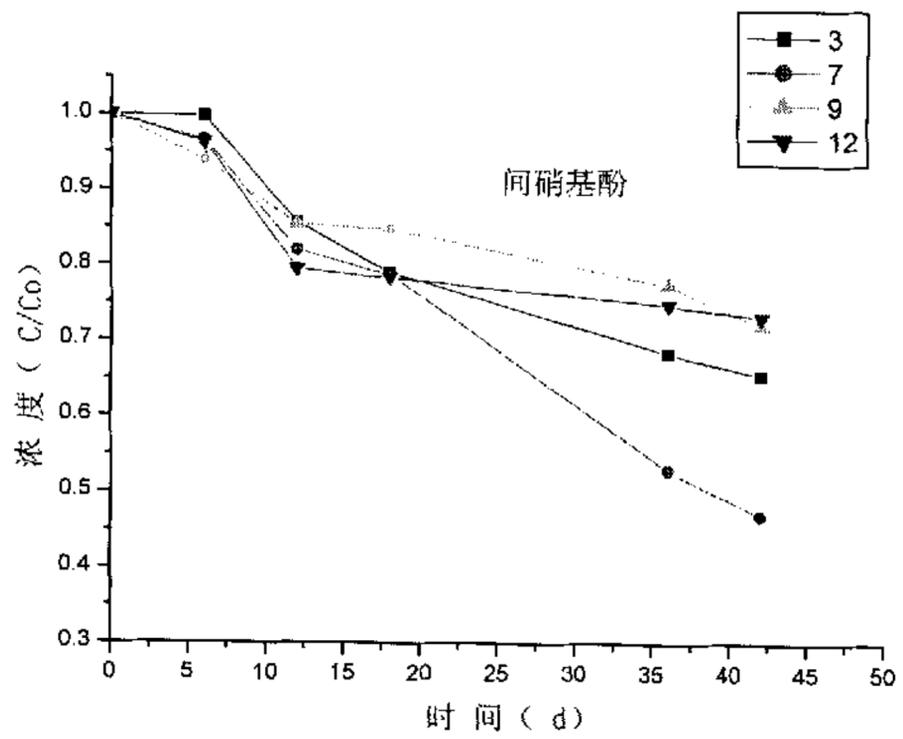
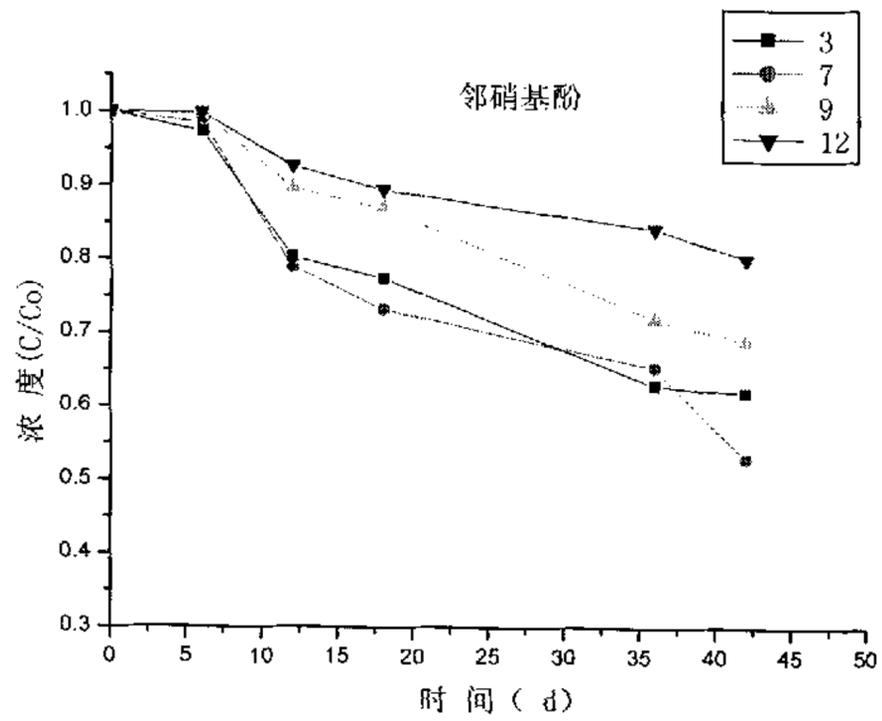
4.3.1 水体中水解

有机化合物的水解特性是评价有机化合物在环境中稳定性的一个重要指标，有机化合物使用后建在生态环境各组分间迁移变化，其中水解反应是其降解的主要途径之一，对预测有机化合物在水体中的残留及其迁移转化意义重大。

有机化合物的水解研究一般在实验室条件下进行，具体步骤是先将化合物配制成一定初始浓度的水溶液，恒温，然后定期取出一部分水样，用适当的分析方法测定其中的待测化合物的含量，最后求得水解反应动力学方程，求得有机化合物的水解半衰期和水解反应速率常数。

4.3.1.1 硝基酚异构体的水解测定结果

硝基酚异构体水解特性研究结果表明，在温度一定的条件下，三种硝基酚在不同酸度条件下的水解状况如图所示：



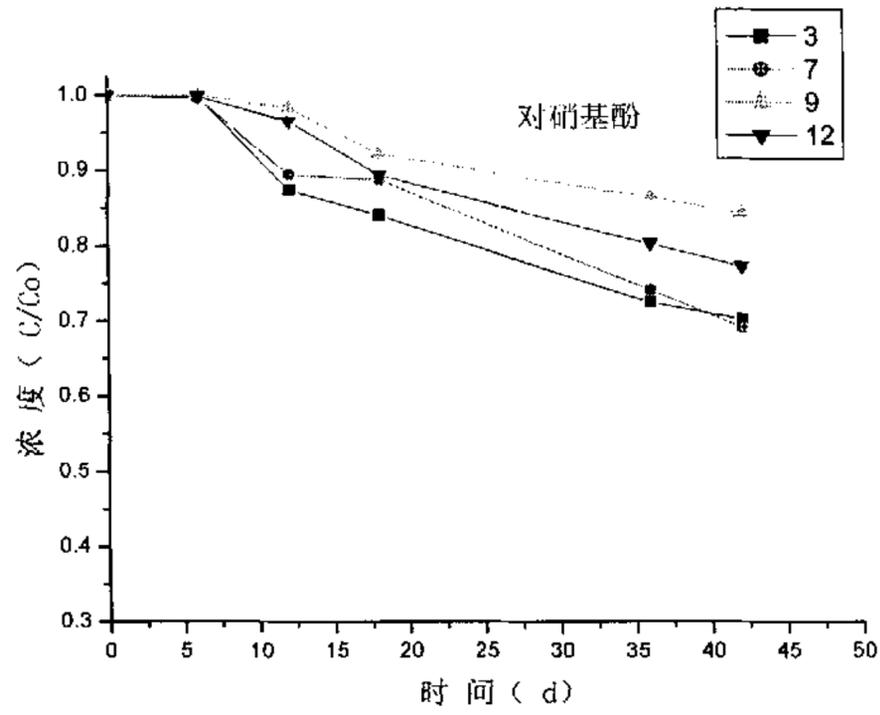
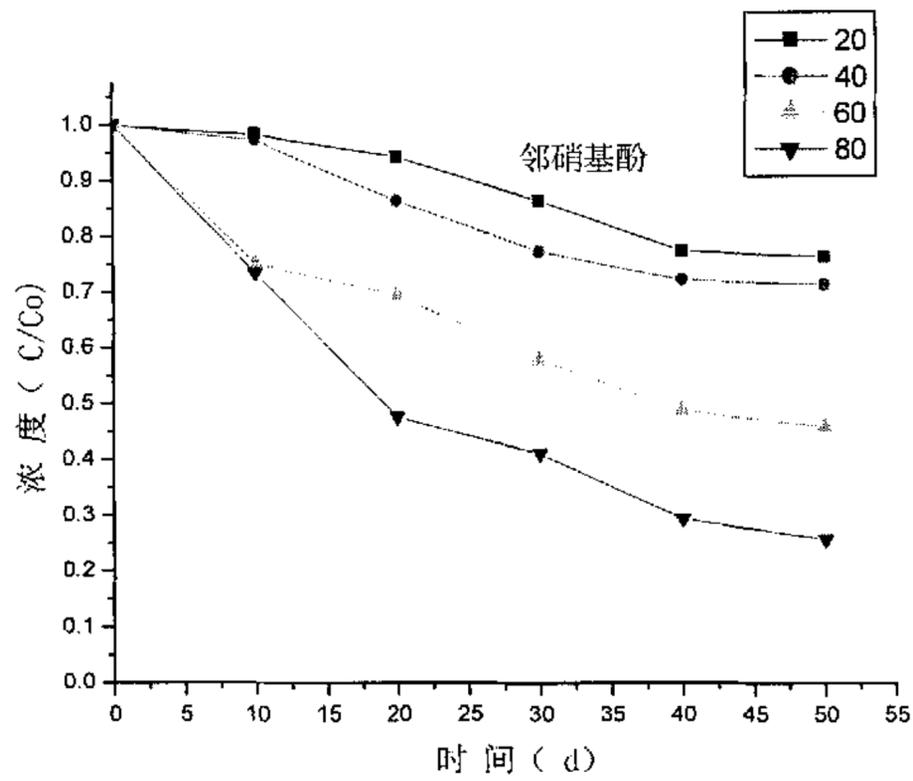


图 4-1 硝基酚异构体在 40 °C 不同 pH 值的蒸馏水中的水解

在一系列温度范围内，三种硝基酚的水解状况见图 4-2：



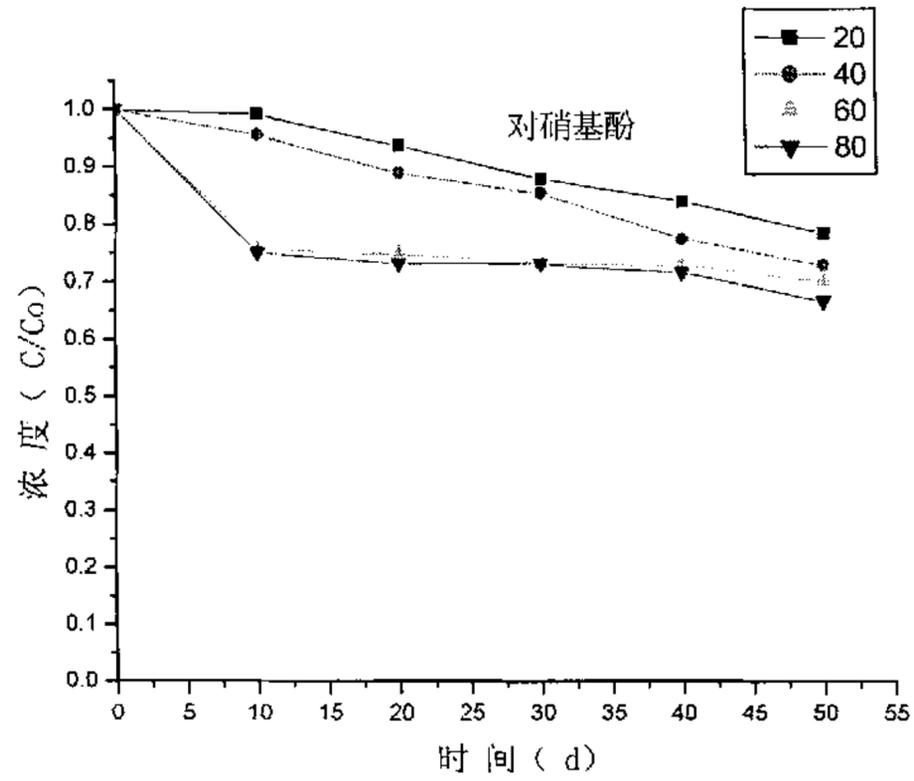
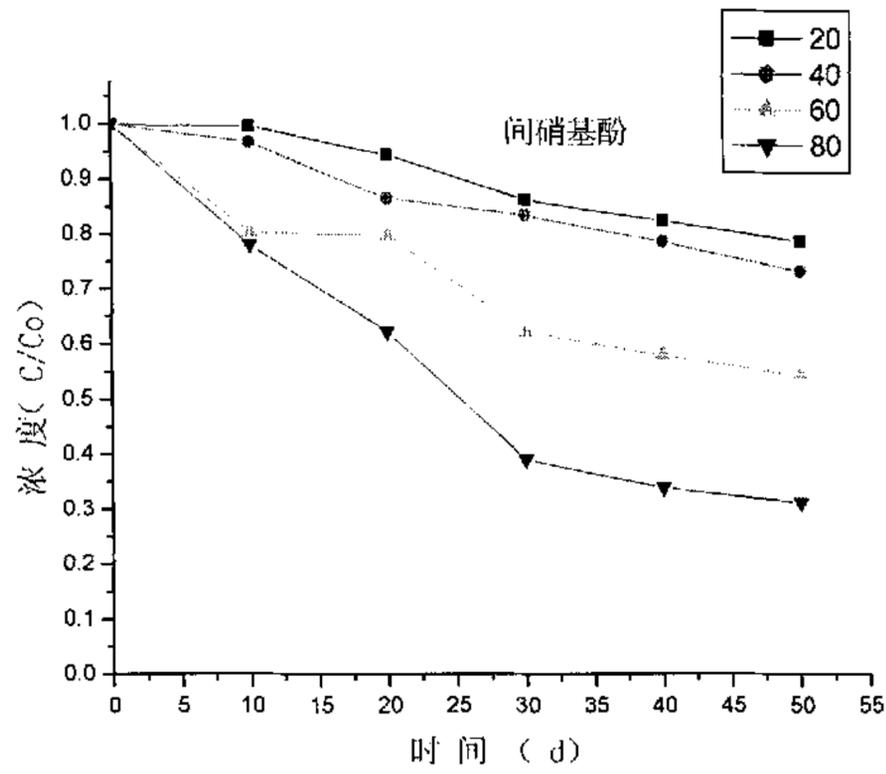


图 4-2 硝基酚在不同温度下的水解

4.3.1.2 硝基酚的水解过程

根据实验结果，三种硝基酚的水解反应符合一级反应：

$$dC / dt = -kC$$

式中，C 为反应体系中在时间 t 时的残留硝基酚浓度，mg/L；k 为水解速率常数，d⁻¹；

半衰期 $t_{1/2} = 0.693/k$, d。经计算得速率常数 k 和半衰期 $t_{1/2}$, 其结果见表 4-1。

表 4-1a 硝基酚在不同 pH 值下的水解速率常数和半衰期

		pH=3	pH=7	pH=9	pH=12
邻硝基酚	k	0.0094	0.0106	0.0079	0.0047
	$t_{1/2}$	73.72	65.38	87.72	147.45
	r	0.9632	0.9540	0.9897	0.9747
间硝基酚	k	0.0086	0.0131	0.0059	0.0059
	$t_{1/2}$	80.58	52.9	117.46	117.46
	r	0.9679	0.9943	0.9674	0.8658
对硝基酚	k	0.0075	0.0076	0.0041	0.0059
	$t_{1/2}$	92.4	91.18	169.02	117.46
	r	0.9746	0.9881	0.9788	0.9843

表 4-1b 硝基酚在不同温度下的水解速率常数和半衰期

		20°C	40°C	60°C	80°C
邻硝基酚	k	0.0061	0.0077	0.01536	0.0277
	$t_{1/2}$	113.61	90	45.12	25.02
	r	0.9708	0.9759	0.9841	0.9884
间硝基酚	k	0.0053	0.0064	0.0122	0.025
	$t_{1/2}$	130.75	108.78	56.8033	27.72
	r	0.9807	0.9908	0.9737	0.9793
对硝基酚	k	0.0051	0.0064	0.0055	0.0062
	$t_{1/2}$	135.88	108.28	126	111.77
	r	0.9870	0.9946	0.7894	0.8241

注: k 为一级水解反应速度常数, 单位为 $1/d$; $t_{1/2}$ 为水解半衰期, 单位为 d ; r 为相关系数。

从实验结果可以看出, 硝基酚是较稳定的化合物。

在考查的 pH 范围内, 邻间对硝基酚的水解对酸碱度变化不敏感。在强酸碱条件下较稳定不易水解。

在考查的温度范围内, 随着温度的升高, 硝基酚的水解速度明显加快。但是, 也可

看出，硝基酚即使在高温条件下水解速度也不是很快，邻硝基酚和间硝基酚在提高温度条件下可加速水解，与前两者相比，对硝基酚在高温下较稳定，水解速率稍慢。

4.3.2 水体中光解

光解作用是有机物在环境中消解的一个重要途径，对农药在大气及水环境介质中的残留与归宿，可能起到决定性的影响^[65]。

在太阳光照射条件下，用光解率来描述三种硝基酚的残留状况（见图 4-3）。

$$\text{光解率}(\%) = (\text{黑暗对照残存量} - \text{光照后残存量}) / \text{黑暗对照残量} \times 100$$

由实验结果得出，三种硝基酚在紫外灯照射下的光解反应也符合一级动力学反应：

$$-dC/dt = kC \quad (1)$$

将(1)式积分得：
$$C_t = C_0 \cdot e^{-kt} \quad (2)$$

式中： k 为光解速率常数， C_0 为农药的初始浓度， C_t 为 t 时刻农药的残存浓度。

对(2)式取对数得：
$$\ln C_t = \ln C_0 - kt \quad (3)$$

当农药光解 50% 时，即 $C_t = C_0/2$ 时所需时间即为光解半衰期，以 $t_{1/2}$ 表示，则： $t_{1/2} = \ln 2/k$ 将试验所得数据代入(3)式进行回归，即可得到不同处理条件下的 k 值及 $t_{1/2}$ 。

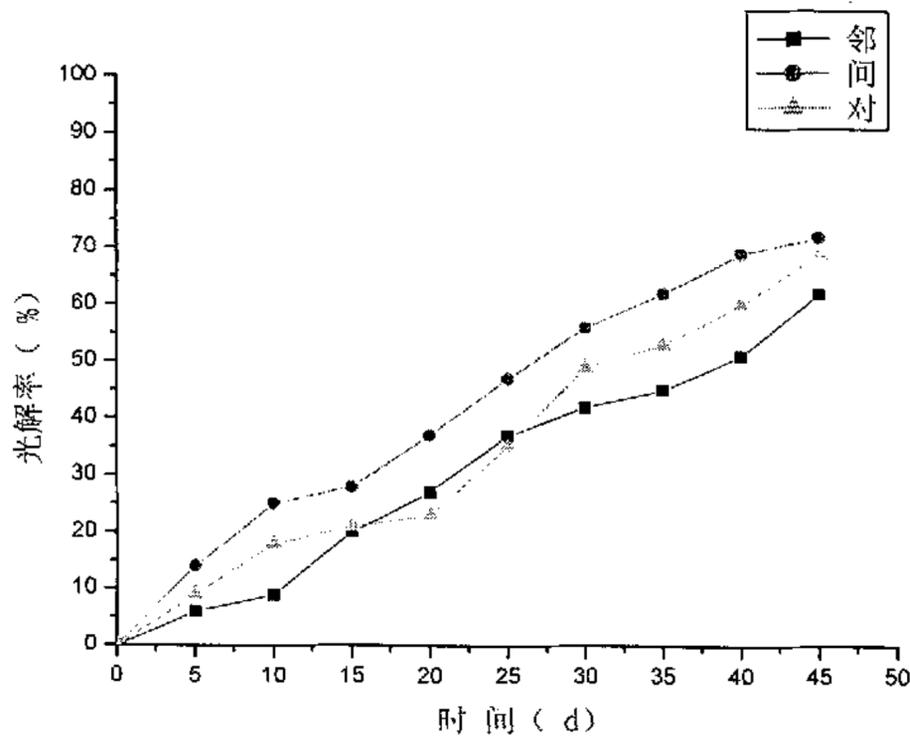


图 4-3a 三种硝基酚在纯水中的光解

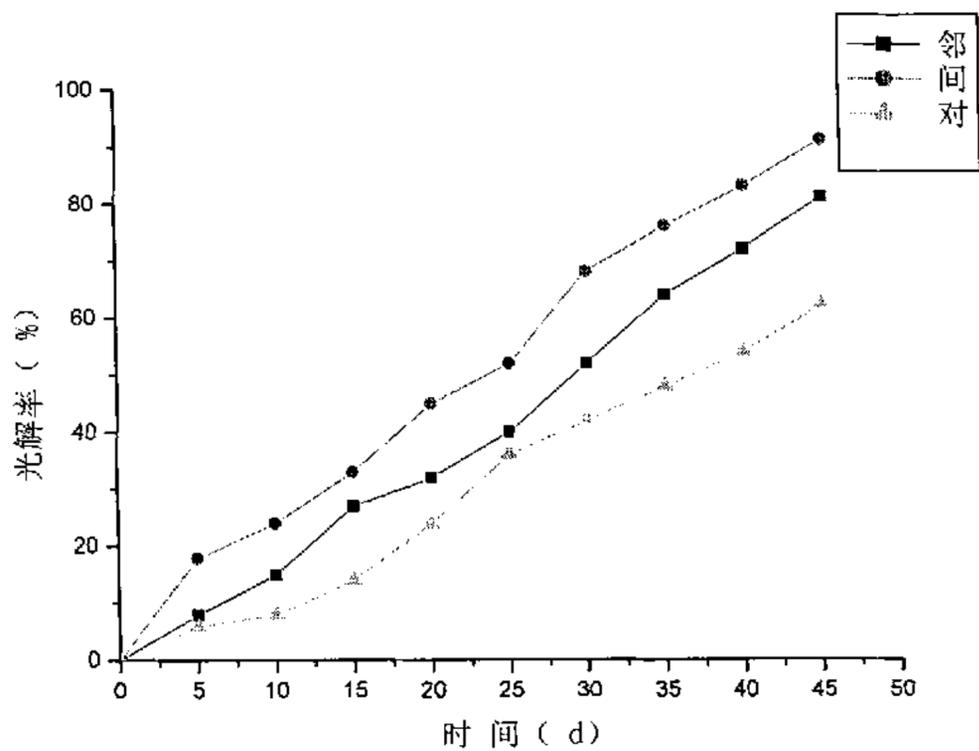


图 4-3b 三种硝基酚在河水中的光解

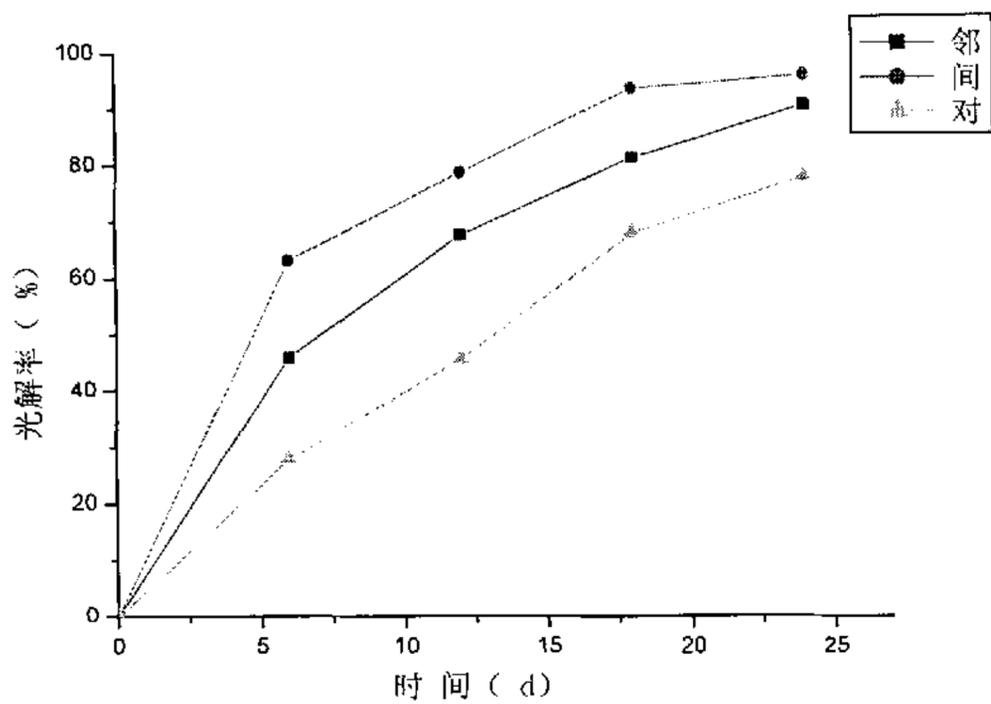


图 4-3c 三种硝基酚在丙酮的水溶液中光解

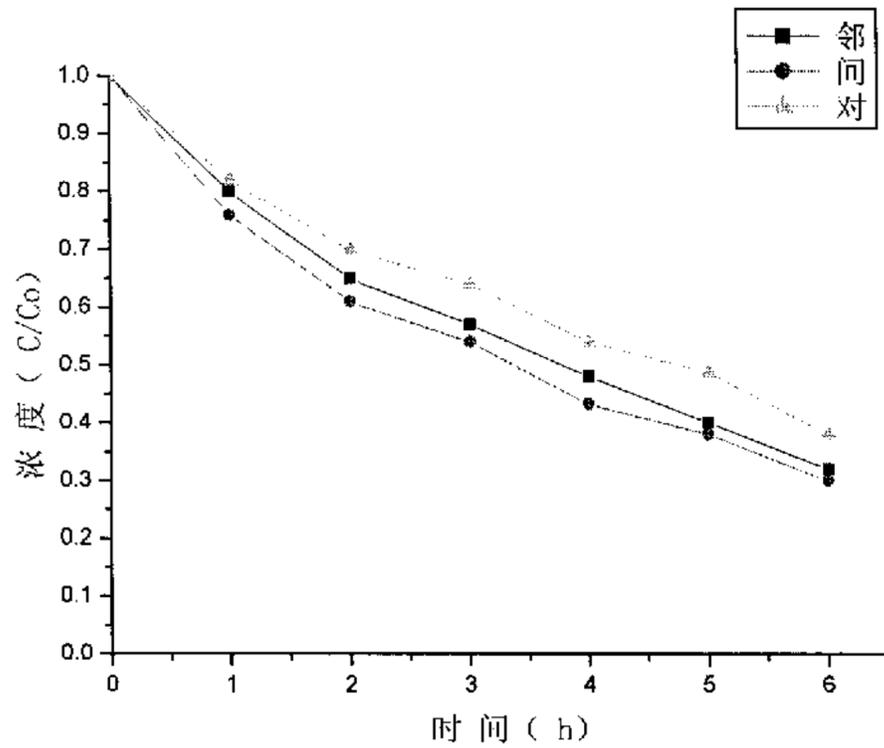


图 4-3d 三种硝基酚在紫外光下光解

表 4-2 硝基酚在紫外灯下的光解速率常数、半衰期

	邻硝基酚	间硝基酚	对硝基酚
$k (h^{-1})$	0.1824	0.1502	0.1908
$t_{1/2} (h)$	3.8	4.61	3.63
r	0.9978	0.9938	0.9954

实验结果表明：水溶液中三种硝基酚在阳光下光解速率较慢，在紫外光下光解速率较快。以光解最慢的对硝基酚为例，在阳光下半衰期为三个多月而在紫外光下仅七个多小时。而最易光解的间硝基酚，在阳光下半衰期为两个多月，在紫外光下仅五个多小时。这是由于三种硝基酚对光的吸收主要为 200-300nm，与紫外灯在 UV 区发光吻合，这是引起光解的重要条件。而阳光到达地表的波长大于 290nm^[66-67]，三种硝基酚对此吸收较弱。另外紫外灯的光强较大。

有机物使用以后，无论是残留于植物表面，还是进入土壤、水体或大气，均受到太阳辐照而发生光化学降解。由上述实验结果可以看出，在太阳光照射下，丙酮使硝基酚的光解速度大大加快，可以看出硝基酚在阳光下水体中直接光解很微量，间接光解为其主要光解过程。这是由于到达地表的太阳光波长大于 290nm，一些不能吸收 290nm 以上光波的农药，其光解主要通过环境中广泛存在的光敏化剂转移光能而发生。而丙酮对硝基酚正表现出光敏化降解效应。丙酮，作为众所周知的三重态光敏剂存在于几乎所有自

然水体中，丙酮加速有机氯农药光解和光敏化某些化合物如氯乙烯水溶液在阳光下的光解已有报导^[62]。同时做了河水和纯水中光解速率的对比，发现河水的光解率比纯水的光解率大。说明河水中含有的少量的外源物质对硝基酚的光解率影响比纯水要大。

三种硝基酚大多数光稳定性较强，稳定性依次为对硝基酚>邻硝基酚>间硝基酚。

第五章 邻间对三种硝基酚对土壤的吸附研究

5.1 前言

农药的使用是农业生产上的一次飞跃,但正如任何事物都有其两面性一样。农药的使用也带来了许多的环境问题。在病、虫、草的防治中,直接散落在靶标生物上的农药比例很少,大部分农药将散布到大气、土壤或水体之中。而最理想的是使施用的农药在其对目标物产生作用后立即分解。农药在环境中的降解与移动,决定了农药在水、气、土壤中的残留和污染状况,也是评价农药对各种环境生物影响的重要参数。因此研究农药在环境中的移动性、挥发性及其降解性,是评价农药环境安全性的重要内容。

土壤是重要的环境对象,农药进入土壤后,首先与土壤发生吸附作用,许多科学家对此进行了大量的研究工作^[69-79]。它影响农药在土壤中的移动和挥发,也影响农药在土壤中的生物活性和降解过程,它是评价农药环境行为的一个重要指标。当化学物质被土壤强烈地吸附,它们就容易滞留在土壤的表层,而不会经淋溶作用进入土壤深层^[80],乃至污染地下水。通过研究化学物质在土壤中的吸附有助于了解其在土壤中的存在状态,定量地测定化学物质的土壤吸附常数可以获知吸附对化学物质在土壤中的迁移、转化的贡献,是认识和分析化学物质的环境行为不可缺少的依据之一。

随着农药的广泛使用,农药引起的环境问题也日益严重。农药在田间施用后,会随着雨水或灌溉用水从表层向下渗透,并有可能渗入地下水中从而形成对地下水的污染。农药在实现其功能的过程的同时在生态系统中产生很大的移动。所以农药在土壤中的吸附与移动已引起人们的关注^[81-86]。

土壤对农药的吸附是一种复杂过程,它决定于多种因素。如果被吸附的分子是中性的,则借助偶极力、氢键和分散力被吸附在粒胶和腐殖质胶体的表面。非离子型农药分子则借助范德华力在土壤吸附剂上成非离解状态的吸附^[87]。

近几年,由于化学农药的大量使用,给农田生态及人类生存的环境带来了严重的污染。虽然有机磷农药,菊酯类农药被认为是半衰期较短的一类农药。但农药中常常含有氯苯及硝苯或酚基团,而氯苯,硝基酚的毒性较强。结合我国的土壤特点,用批量平衡法研究了不同条件下硝基酚异构体在土壤中的吸附行为,并对影响吸附的支配因素进行了讨论。

5.2 实验部分

5.2.1 仪器与试剂

LC-6A 高效液相色谱系统(日本岛津公司);60 目标准筛(浙江上虞);Hy-5 回旋式振荡器(中国深圳);TGL-16C 高速台式离心机(上海安宁科学仪器厂)。

邻硝基酚(GR,天津市津科精细化工研究所);间硝基酚(GR,上海试剂厂);对硝基

酚（99%，上海化学试剂总厂）；甲醇（优级醇，北京北化精细化学品有限责任公司）；实验用水为重蒸馏水。

5.2.2 试验土壤

试验所用的4种土壤分别采自长春地区，将采集的土壤经自然风干，研磨后，过60目筛以除去可见植物组织，按《土壤农业化学常规分析方法》测定其基本理化性质，测定结果见表5-1。

表5-1 试验土壤的理化性质

土壤类型	有机质 (%)	粘粒 (%) < 0.005 mm	粉粒 (%) 0.05~0.005mm	砂粒 (%) 1~0.05mm	pH	阳离子交换量(meq/100g)
1 淋溶黑土	64.5	-	-	-	5.51	99.19
2 草甸土	2.65	40.94	48.92	10.11	6.85	19.93
3 棕色森林土	3.30	21.12	37.28	28.33	6.82	25.34
4 沼泽土	2.91	33.28	33.99	19.20	7.24	20.45

5.2.3 土壤吸附试验

5.2.3.1 苯脲除草剂在水-土壤体系平衡时间的测定

取6个50mL具塞三角瓶，每瓶加入20mg/L硝基酚溶液10mL，0.5g上述处理的土样，充分混匀，恒温振荡器上恒温振荡（25±2℃），分别于2、4、6、8、10小时取下一个三角瓶，以4000r/min速度离心10min，取水层，HPLC-UVD测定硝基酚含量。

5.2.3.2 土壤吸附常数的测定

称0.5克风干土，置于50mL具塞三角瓶中，分别加入浓度为1.0、5.0、10.0、15.0、20.0mg/L邻硝基酚、间硝基酚和对硝基酚标准系列水溶液10mL，充分混匀。在室温条件下，在往复恒温振荡器上恒温振荡（25±2℃）12小时。静置过夜后，取上清液过滤，并以4000r/min速度离心10分钟后立即进高效液相色谱分析邻硝基酚、间硝基酚和对硝基酚的浓度，由吸附前后的浓度变化计算土壤对邻硝基酚、间硝基酚和对硝基酚的吸附量。同时做平行样和不含邻硝基酚、间硝基酚和对硝基酚的土壤空白对照。另做不加土的邻硝基酚、间硝基酚和对硝基酚溶液空白试验，证实吸附试验过程中邻硝基酚、间硝基酚和对硝基酚无挥发损失。

用液相色谱测定溶液中化合物的浓度并计算出 C_e ，由下式计算土壤颗粒物上农药的吸附量 C_s ：

$$C_s = (C_0 - C_e)V/W \quad (4)$$

式中， C_0 为水相中化合物的初始浓度， V 为水相体积， W 为所加土壤重量。

5.3 结果与讨论

5.3.1 吸附平衡时间

图 5-1 给出了邻硝基酚、间硝基酚和对硝基酚在 4 种土壤上的吸附时间与吸附量的关系为：

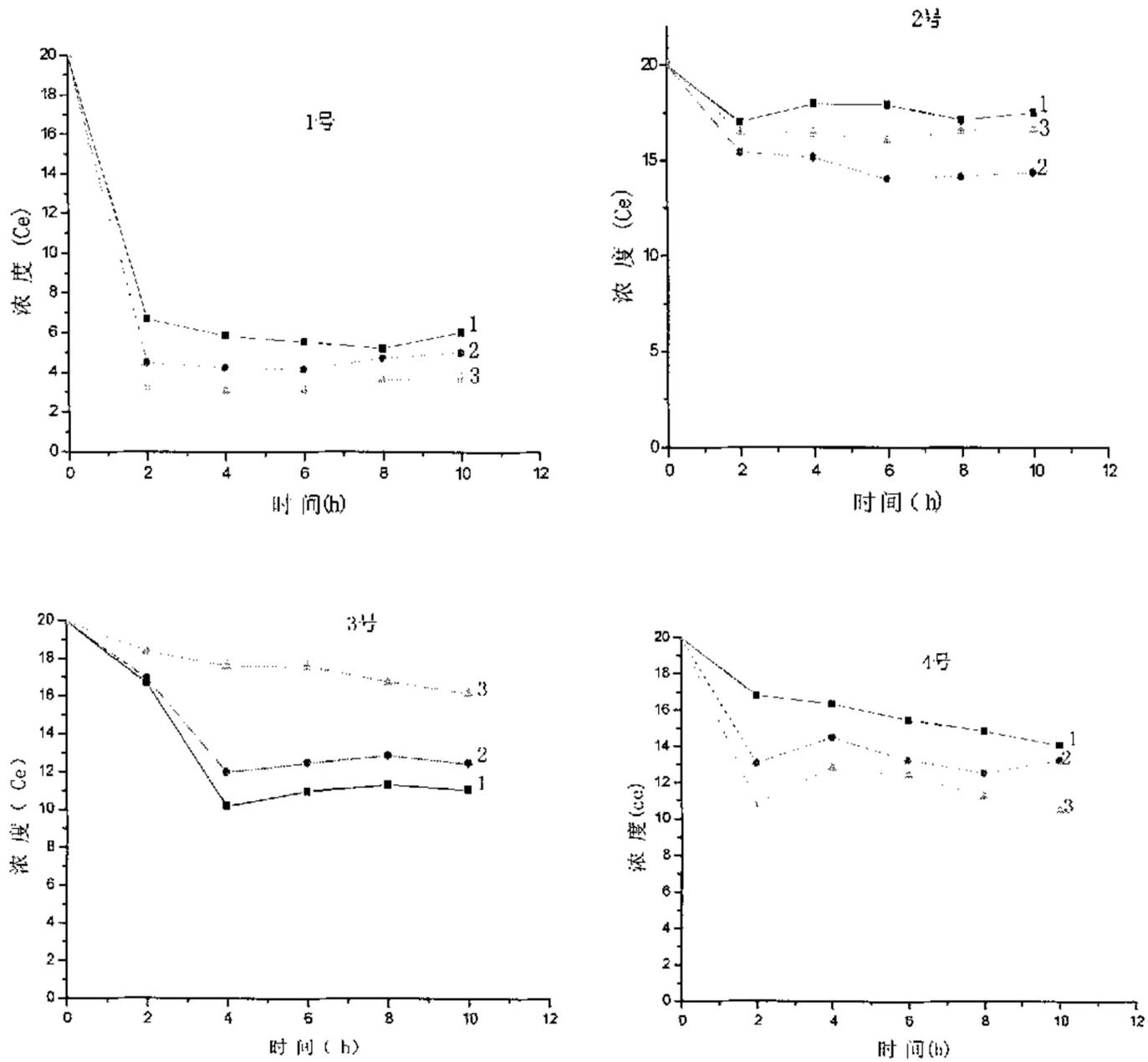


图 5-1 吸附时间与水相浓度的关系曲线

1 邻硝基酚 (o-nitrophenol) 2 间硝基酚 (m-nitrophenol) 3 对硝基酚 (p-nitrophenol)

由图 5-1 可见，三种硝基酚在四种土壤上的吸附速度快，4-6 小时可基本达到吸附平衡。在本试验中，为达到充分平衡，控制吸附时间为 24 小时。

5.3.2 等温线形式的确立

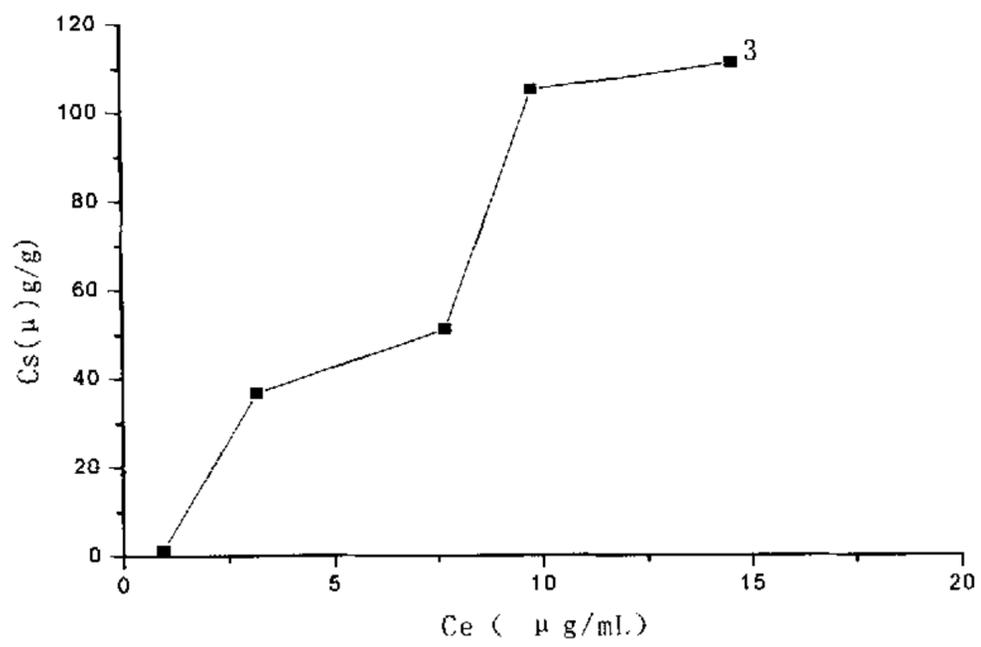
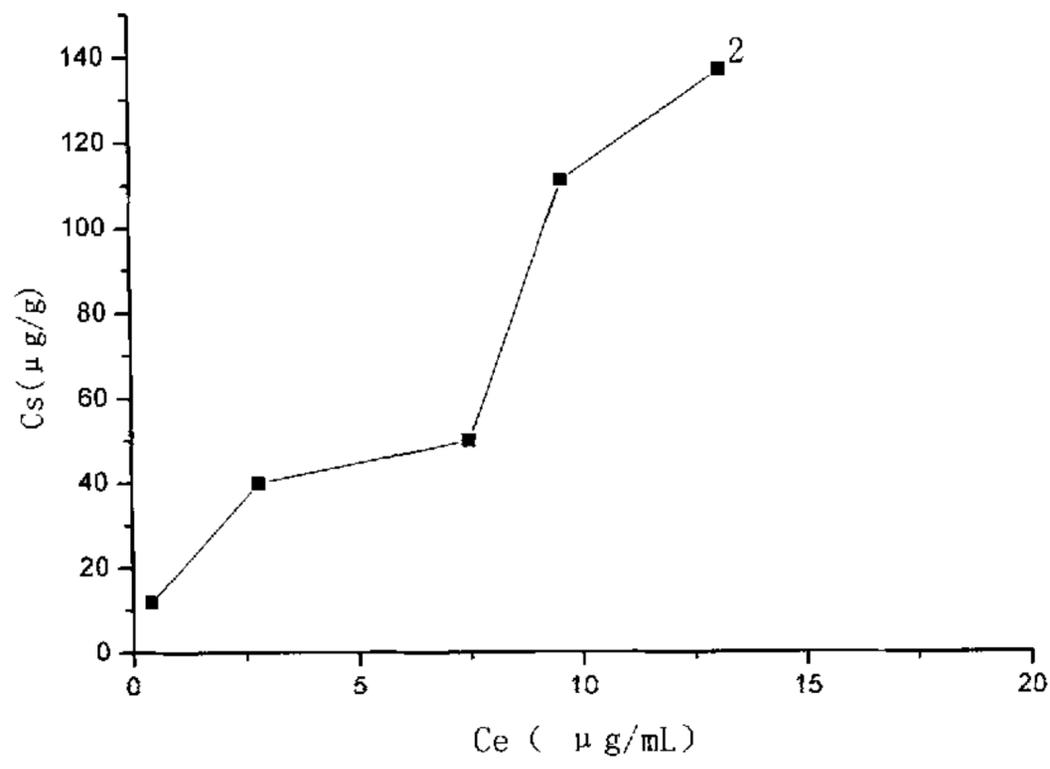
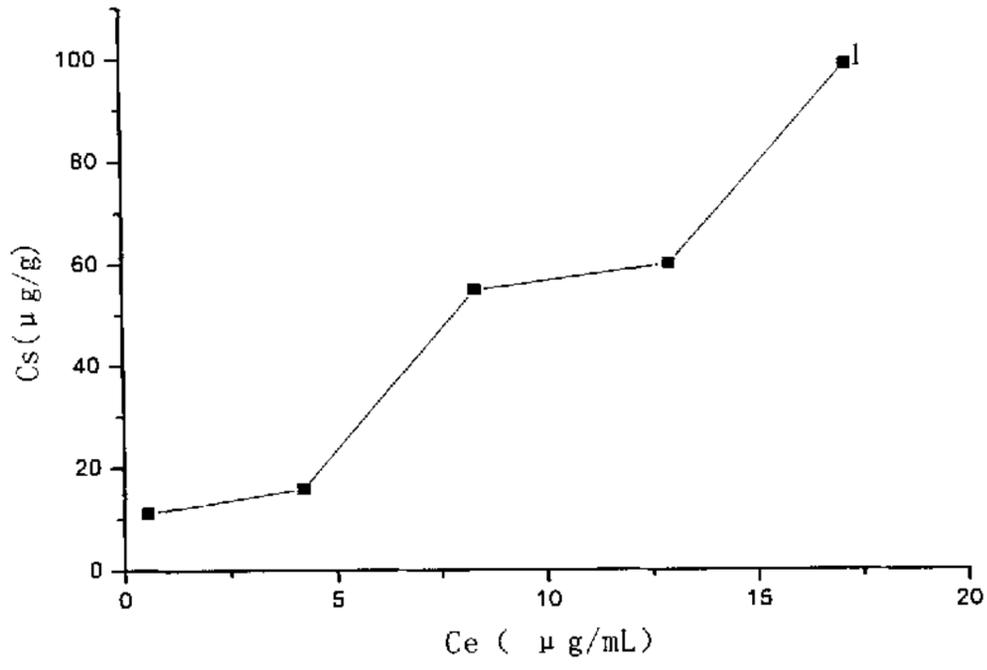


图 5-2 三种硝基酚在 3 号土壤上的吸附等温线

本文采用批量平衡法测定硝基酚的土壤吸附系数。化学物质在固相和溶液相之间的分配一般用吸附等温线来描述。定量描述土壤物质对于农药的吸附时，常利用 Freundlich 吸附方程式^[38-49]：

$$C_s = K_f C_e^{1/n} \quad (5)$$

$$\lg C_s = \lg K_f + n \lg C_e \quad (6)$$

式中， C_s 为平衡时吸附于土壤上的农药浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)； C_e 为达到平衡时液相中的农药浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)； K_f 为 Freundlich 吸附系数； n 为指数项常数。一般情况下指数项常数的值在 0.7-1.2 之间： n 等于 1 时，吸附等温线为线性吸附等温线； n 小于 1 时，吸附等温线为非线性吸附等温线。对不同吸附表面上不同农药的吸附性进行比较，便可将 K_f 值作为表征吸附程度的一个指标。

土壤吸附模型：按线性吸附和 Freundlich 吸附模型^[90]，分别将硝基酚在土相中的吸附量 C_s 对水相中的浓度 C_e 进行回归分析，求出硝基酚在 4 种不同土壤中的线性吸附系数 K_d ，及 Freundlich 吸附系数 K_f ，常数 $1/n$ ，结果见表 5-2。

表 5-2a 邻硝基酚的土壤吸附参数 (25℃)

土壤	线性吸附模型 $C_s = K_d \cdot C_e$		Freundlich 吸附模型 $C_s = K_f \cdot C_e^{1/n}$		
	K_d	r	K_f	$1/n$	r
1 淋溶黑土	33.07	0.9508	48.71	1.2816	0.9701
2 草甸土	7.22	0.9630	47.16	3.2	0.9766
3 棕色森林土	5.23	0.9674	12.81	1.6265	0.9084
4 沼泽土	3.60	0.9352	8.22	1.645	0.8778

表 5-2b 间硝基酚的土壤吸附参数 (25℃)

土壤	线性吸附模型 $C_s = K_d \cdot C_e$		Freundlich 吸附模型 $C_s = K_f \cdot C_e^{1/n}$		
	K_d	r	K_f	$1/n$	r
1 淋溶黑土	56.27	0.9360	17.42	0.5836	0.8272
2 草甸土	17.96	0.7809	28.33	2.0157	0.6624
3 棕色森林土	9.66	0.9516	20.22	1.499	0.9636
4 沼泽土	4.77	0.9392	38.98	3.2206	0.9915

表 5-2c 对硝基酚的土壤吸附参数 (25℃)

土壤	线性吸附模型 $C_s=K_d \cdot C_e$		Freundlich 吸附模型 $C_s=K_f \cdot C_e^{1/n}$		
	K_d	r	K_f	$1/n$	r
1 淋溶黑土	19.62	0.8796	54.08	1.5207	0.8114
2 草甸土	4.76	0.8340	11.43	1.1238	0.8775
3 棕色森林土	8.13	0.9427	2.44	0.634	0.9507
4 沼泽土	17.80	0.9180	36.14	1.3468	0.9750

表 5-2 中的数据可看出：土壤组成不同，吸附强弱差别很大。土壤有机质含量次序为 $1 > 3 > 4 > 2$ ，说明有机质在吸附中很重要。表中的 r 值也表明线性吸附模型和 Freundlich 吸附模型均能很好地描述三种硝基酚在 4 种不同土壤中的吸附行为。由实验结果可以看出三种硝基酚的 K_d 和 K_f 值均较大，表明土壤对其有较强的吸附能力，它们在土壤中的迁移性较差。

一般认为，土壤对农药吸附能力的大小，主要与土壤的理化性质和农药本身的性质有关。硝基酚在水-土体系中很难在土壤矿物质上的吸附点与水分子竞争，其吸附系数有随土壤有机质含量增高而增大的趋势，这表明，硝基酚的吸附行为应与土壤有机质含量有关。由于有机化合物主要是通过分配作用进入土壤有机质中，故在线性吸附和 Freundlich 吸附两个模型中选择线性吸附模型来描述硝基酚在土壤中的吸附行为。

吸附是影响有机污染物在水-土体系中迁移、转化和最终归宿的重要因素。影响土壤吸附的因素包括土壤有机质、pH 值、粘土成分、土壤的颗粒度等因素，而有机化合物在水-土壤体系中的吸附主要考虑分配作用，土壤有机质含量成为影响有机物在水-土体系吸附行为的最重要因素。研究表明，硝基酚在土壤上的吸附系数和土壤有机质含量之间有较高的相关性。

5.3.3 有机碳吸附常数

吸附系数 k_f 反映了化合物对土壤亲和力的大小。不同土壤其有机碳含量差异大小不同，为了统一描述不同土壤对化合物的吸附行为，一般用土壤有机碳吸附系数 K_{oc} 来表征^[11]：

$$K_{oc} = K_f / f_{oc} \quad (7)$$

式中， f_{oc} 为土壤有机碳含量。由于 K_{oc} 基本与土壤类型无关，这样就得到一个表征化合物自身性质的物理常数。通过土壤吸附系数和其它环境系数，如 K_{ow} （正辛醇/水分配系数）、 S_w （水溶解度）、BCF（生物浓缩因子）等之间构建的相关方程，可由化合物

自身性质对其环境行为进行初步判断。

将表 5-2 中由线性吸附等温式计算出的各种土壤的 K_d 值, 表 5-1 中各种土壤的有机碳含量代入式 (7), 计算出 K_{oc} (见表 5-3)。

表 5-3 硝基酚的有机碳吸附常数

土壤	邻硝基酚 (K_{oc})	间硝基酚 (K_{oc})	对硝基酚 (K_{oc})
1 淋溶黑土	75.52	27.01	83.85
2 草甸土	1779.62	1069.07	431.38
3 棕色森林土	388.18	612.85	73.84
4 沼泽土	282.54	1339.63	1241.84
平均值 K_{oc}	631.47	762.14	457.73

土壤对农药吸附性能的强弱是反映农药在土壤中移动行为的一个重要参数, 土壤吸附常数 K_{oc} 为 0-50 时, 认为该农药是具有“高移动性”的农药品种, K_{oc} 为 50-150 时认为具有“较高移动性”, 150-500 时为“中等移动性”, 500-2000 时为“低移动性”^[97]。吸附系数 (K_{oc}) 愈小, 物质在土壤中就更容易迁移。

根据表 5-3 可看出对硝基酚具有“中等移动性”, 而邻硝基酚、间硝基酚具有“低移动性”。这也说明这三种硝基酚在土壤中的迁移性较差。

Helling 等 (1971) 根据他们用土壤薄层法测定的结果, 将某些农药在土壤中移动性分五级。第一级是不移动的, 而第五级是最易移动的。在每一级里, 又根据移动性的降低依次排列。则邻硝基酚、间硝基酚属于第二级; 对硝基酚属于第三级。

这两种分类法实质上是一致的, 农药的土壤有机碳吸附常数 K_{oc} 反映化合物分子在土壤颗粒表面为土壤有机质吸附的能力, K_{oc} 值越小, 其对地下水污染的倾向越大。

结 论

现代生活离不开化学，化学产品渗透到人们生活的各个方面，遍及衣食住行。世界著名的杜邦公司有一句著名的口号：借化学改善生活质量。不可否认，化学在材料科学（尤其是合成塑料、合成橡胶、合成纤维）、食品添加剂、医药、农药、日用化妆品、三废的处理等方面对人们生活质量的提高所作的贡献有目共睹。但是，所有的这些进步都带来一个严峻的问题：环境污染。当今全球十大环境问题几乎每个都直接与化学和化学工业污染有关。如何减少化学和化学工业所造成的污染是许多环境保护工作者所研究的重要课题。

酚类化合物在化学工业中有着广泛的用途，是重要的有机化工原料，它大量存在于煤焦油及各种煤的液化和气化产物中，是煤加工过程中的主要副产物之一。硝基酚是有机化学中人们较熟悉的化合物，重要用途是经还原制备用于菲娜西丁、扑热息痛、显影剂、刘华染料和农药 1065 等。还可直接用于做皮革、纺织品防霉剂和化学分析指示剂。农药降解其来源之一。但这类化合物有毒，能使水带有讨厌的气味、味道和颜色，美国国家环保局(EPA)已将其中的 11 种酚类化学物列入了优先监控的有毒有机污染物名单。而氯苯、硝基酚的毒性较强。因此，对含酚废水的处理，已引起人们的重视。

含酚废水在环境中含量低，需要富集才能检测。固相萃取技术(SPE)是近些年来发展起来的样品处理方法。它具有操作简单、省时、安全、溶剂用量少、不易乳化以及高富集因子等优点，广泛应用于痕量有机物的分离富集。

本论文探讨了用固相萃取技术富集环境样品中的痕量硝基酚的样品处理方法，用高效液相色谱-紫外检测器进行检测。本文对反相高效液相色谱条件进行了优化，并对影响固相萃取的众多因素进行了探讨和比较，确立了针对所研究硝基酚的最佳固相萃取条件。然后对水体、土壤中的硝基酚残留状况进行了详细分析，为其在环境中的归趋提供了科学依据。最后测定了实际污染水样。下面是本文的主要结论：

(一) 分析方法的建立

本文研究的硝基酚分别为邻硝基酚、间硝基酚和对硝基酚。

液相色谱测试条件：LC-6A 高效液相色谱系统；SPD-6AV 紫外-可见检测器；色谱柱为 Hypersil ODS (200mm×4.6mm id, 5μm) 柱；采用等度洗脱，流动相为甲醇/水=45:55 (V/V)；流速为 0.7mL/min；紫外检测分析波长为 275nm；柱温 35℃；进样体积为 20 μL。

(二) 最佳固相萃取条件的确定

分析了影响固相萃取的一系列因素，设计了一系列对比实验，并从中选出了最佳固相萃取条件。甲醇的洗脱效果较好，回收率为 92%-103%；当洗脱剂的用量超过 1.5mL 时，对硝基酚的回收率没有显著影响；向水样中加入 2%甲醇作为改性剂可加大硝基酚的回收效果；样品以 5mL/min 的流速通过萃取柱较为合适；水样的 pH (2-3) 上对硝基酚的回收率有影响；水样中氯化钾的质量浓度在 5-30g/L 范围内，硝基酚的回收率变化不

人。

（三）水体中硝基酚的降解

研究表明，硝基酚是较稳定的化合物。水解速率与温度和 pH 值有关。在考查的 pH 范围内，邻硝基酚、间硝基酚和对硝基酚的水解速度在 pH=7 的时候比酸碱的速度要快。随着温度的升高，硝基酚的水解速度明显加快。但是，也可看出，硝基酚即使在高温条件下水解速度也不是很快，邻硝基酚和间硝基酚在提高温度条件下可加速水解，与前两者相比，对硝基酚在高温下较稳定，水解速率稍慢。

水溶液中三种硝基酚在阳光下光解速率较慢，丙酮使硝基酚的光解速度大大加快，在紫外光下光解速率很快。同时做了河水和纯水中光解速率的对比，发现河水的光解率比纯水的光解率大。说明河水中含有的少量的外源物质对硝基酚的光解率影响比纯水要大。

三种硝基酚大多数光稳定性较强，稳定性依次为对硝基酚 > 邻硝基酚 > 间硝基酚。

（四）硝基酚在土壤上的吸附

结果表明，硝基酚在土壤中的吸附与土壤的基本性质有关，但影响吸附的主要因素是有机碳含量，随着有机碳含量的增加，三种硝基酚的吸附常数增大。从有机碳吸附常数看，对硝基酚具有“中等移动性”，而邻硝基酚、间硝基酚具有“低移动性”。这也说明这三种硝基酚在土壤中的迁移性较差。

（五）实际污染水样的测定

检测了三种硝基酚在实际水样中的残留状况。固相萃取有效地消除了杂质的干扰。测定结果的精密度和准确度都很好

（六）展望和设想

鉴于 SPE 的优点，该技术的应用日益广泛。据估计，今后 SPE 仍有每年 10% 的增长率，并在以下几个方面有所发展：（1）用球形硅胶或高聚物作为填料基质和改进合成方法，提高柱效和重现性。引进新型选择性高或特效性的填料并具有不同极性的新型 SPME 纤维；（2）为了满足各种试样的不同要求，提高工作效率和使用方便，继续完善和改进柱构型；（3）以新材料和填料制备 SPE 装置，减少空白中的杂质，扩大 SPE 在痕量分析中的应用；（4）进一步改进自动化装置，提高工作效率。

本文仅就硝基酚在环境中的行为进行了初步的探索，其它方面的研究（如生物富集等）也是非常有意义的。例如：研究硝基酚在鱼体内的富集、消除、转化和趋势，尤其是探讨其生物转化的过程和产物，是评价该类酚对水生态环境影响与危害的一个重要指标，在毒理学研究中有重要的理论和实际意义。

参考文献

- [1] 曹磊.全球十大环境问题[J].环境科学, 1994, 16 (4): 86-89
- [2] 秦圣英, 张克胜.对硝基氯苯水解制对硝基酚的研究[J].四川化工, 1994 年第 1 期
- [3] Rostad C E, Pereirn W E, Ratchliff S M. Bonded-phase extraction column isolation of organic comounds in groundwater at ahazardous waste site [J]. Ana Chem, 1984,56: 2856-2860
- [4] 沈际, 李顺鹏.几种化合物的生物毒性和致突变性[M].南京农业大学资环系编,农业持续发展的资源环境研究与管理,1994, 294-296
- [5] Serge Chiron, Amadeo Fernadez Alba etc. Comparison of on-line solid-phase disk extraction to liquid-liquid extraction for monitoring selected pesticides in environment waters[J]. Environ. Sci. Techno. 1993, 27, 2352-2359
- [6] 刘俊亭, 王文彬. 固相萃取法命名的由来与发展[J]. 色谱,1994, 12 (5) : 37-38
- [7] 张海霞, 朱彭龄. 固相萃取[J]. 分析化学, Vol.28 No.9 Sep. 2000
- [8] 贾瑞宝, 孙韶华, 刘德珍. 用固相萃取技术富集水中多环芳烃[J]. 色谱, 1997,15 (6) : 524-526
- [9] M. -C Hennion, C.Cau-Dit-Coumes, V. Pichon.Trace analysis of polar organic pollutants in aqueous samples Tools for the rapid prediction and optimization of the solid-phase extraction parameters[J]. Journal of Chromatography A. 823(1998) 147-161
- [10] 庄谦义, 甘进平, 孔亮.固相萃取真空装置的设计与应用[J]. 色谱, 1997,15 (1) : 49-50
- [11] 田晶, 翟滨, 于玲. 固相萃取法固定相的选择原则[J]. 大连轻工业学院学报, 1996,1 (4) : 41- 44
- [12] Ronald E. Majors and Douglas E. Raynie. Sample preparation and solid-phase extraction[J]. LC-GC. 1997, 15(12): 1106-1117
- [13] Frank J. Schenck, Steven J. Lehotay. Does further clean up reduce the matrix enhancement effect in gas chromatographic analysis of pesticide residues in food[J]. Journal of Chromatography A. 868(2000) 51-61
- [14] 董玉瑛, 孙成等. 固相萃取技术在水体有机物分析中的应用[J]. 环境污染治理技术与设备,1999,7 (4) : 83-90
- [15] Ricard Panades, Albert Ibarz, Santiago Esplugas.Photodecomposition of carbendazim in aoueous solutions[J].Wat. Res. Vol. 34, No. 11, pp. 2951-2954, 2000
- [16] 张莘民, 杨凯. 固相萃取技术在我国环境化学分析中的应用[J]. 中国环境监测, Vol.16 No.6 Dec.2000
- [17] Colin F. Poole, Ajith D. Gunatilleka. Contributions of theory to method development in solid-phase extraction[J]. J.Chromatogr .A ,2000,885 (1-2) :17-39
- [18] Maire -Claire Hennion. Solid - phase extraction: method development, sorbents, and coupling with liquid chromatography[J]. J. Chromatogr .A, 1999,856 (1-2) : 3-54
- [19] 高立勤,刘文英.固相萃取技术及其在生物样本分析中的应用与进展[J].药学进展,1997,21(1):8-13
- [20] 范毅, 冯钰琦, 达世禄. 固相微萃取与高效液相色谱联用技术的进展[J]. 色谱, Vol.19 No.6, Nov.2001
- [21] 刘俊亭. 新一代萃取分离技术——固相微萃取[J]. 色谱, Vol.15 No.2, March 1997
- [22] 马继平, 王涵文, 关亚凤. 色谱, Vol.20 No.1, January 2002
- [23] MAJORS R E RAYNIE D E Sample preparation and solid-phase extraction [J]. JC-GC ,1997, 15(12): 1106-1114
- [24] CHEE K K, WONG M K, LEE H K. Determination of organochlorine pesticides in water by membranous solid-phase extraction, and in sediment by microwave-assisted solvent extraction

- with gas chromatography and electron-capture and mass spectrometric detection[J]. *J Chromatogr A*, 1996, 736: 211-218
- [25] VIANA E, REDONDO M J, FONT G, et al. Disks versus columns in the solid-phase extraction of pesticides from water[J]. *J Chromatogr A*, 1996, 733: 267-274
- [26] 楼蔓滕, 商振华. 固相萃取技术的发展与应用[J]. *分析仪器*, 1998 年第一期, 1-6
- [27] 黄苏宁, 刘丽萍. 固相萃取与液液萃取在气相色谱法测定有机物六六六, 滴滴涕的实验比较[J]. *净水技术*, 1999 17 (4): 26-28
- [28] 孙锡浩, 陈雁君, 卢英华等. 水中硫双威固相萃取方法的研究[J]. *济宁医学院学报*, 1998, 21 (3): 17-19
- [29] 叶振幅. 高效液相色谱法分析水中多环芳烃 (PAHS) [J]. *厦门科技*, 1999 (4): 28
- [30] 胡振元, 施梅儿. 痕量环境有机污染物分析中的样品前处理技术[J]. *化学世界*, 1999(1): 563-567。
- [31] 赵进英, 李金昶. 固相萃取技术及其在环境分析中的应用[J]. *化学工程师*, 2002, 9 (3): 29-31
- [32] 卢利军, 张少杰, 王立杰. 现代分离分析技术的进展与应用[J]. *检验检疫科学*, 1999, 9 (3): 46-54。
- [33] 张博, 李素真, 胡孔诚等. 固相萃取结合高效液相色谱法快速测定石油中的微量酚[J]. *石油化工*, 2002, 31 (2): 128-131
- [34] BOYD-BOLAND A A, MAGDIC S, PAWLISZYN J B. Simultaneous determination of 60 pesticides in using solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Analyst*, 1996, 121: 929-938
- [35] 于世林编著. 高效液相色谱方法及应用[M]. 北京: 化学工业出版社。
- [36] Bidlingmeyer B A. *Practical HPLC Methodology and Applications*[M]. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1992, 102, 1--26
- [37] Serge Chiron, Amadeo Fernandez Alba etc. Comparison of on-line solid-phase disk extraction to liquid-liquid extraction for monitoring selected pesticides in environment waters[J]. *Environ. Sci. Technol.* 1993, 27, 2352-2359
- [38] 冯秀琼. 农药残留分析技术进展概况[J]. *农药*, 1998, 37 (2) : 8-10
- [39] S.Herrera.A. Martin-Esteban.P. Fernandez, D.Steveenson.C. Camara. Evaluation of a mixed immunosorbent for selective trace enrichment of phenylurea herbicides from plant material[J]. *Fresenius J Anal Chem.* 1998, 362, 547-551
- [40] 曾耀军. 乳状液膜法从废水中提取邻硝基酚的研究[J]. *水处理技术*, 1993, 19(3): 124-128
- [41] 李慎文. 离心萃取器处理硝基酚废水[J]. *化工环保*, 1994, 14 (2): 111-113
- [42] “环境污染分析方法” 科研协作组. 环境污染分析方法(第二卷). 有机物分析[M]. 北京: 科学出版社, 1987; 190
- [43] 任丽, 王国俊. 用超临界流体萃取和固相萃取分析水中酚类污染物[J]. *分析化学*, 1997, 25 (10): 1172-1176
- [44] 吴宪龙, 朱爱丽, 马德胜. 硝基酚异构体的反相高效液相色谱分离测定[J]. *辽宁工学院学报*, 1996, 16 (4): 62-64
- [45] Jinyi Luan, A. Plaisier. Study on treatment of wastewater containing nitrophenols compounds by liquid membrane process[J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 229: 235-239
- [46] Xifeng Guo, Zhenghui Wang, Shuping Zhou. The separation and determination of nitrophenol isomers by High-performance capillary zone electrophoresis[J]. *Talanta*. 2004, 64: 135-139
- [47] Lingyan Zhu, Liang Zhu, Hian Kee Lee. Liquid-Liquid-Liquid microextraction of nitrophenols with a hollow fiber membrane prior to capillary liquid chromatography[J]. *Journal of Chromatography A*, 2001, 924: 407-414

- [48] Soto A M, Justicia H, Wray J W, Sonnenschein C. Environ[J] . Health Perspect., 1991, 92: 167
- [49] Mol H G J, Sunarto S, Steijger O M. Determination of endocrine disruptors in water after derivatization with N-methyl-N-(tert.-butyldimethyltrifluoroacetamide) using gas chromatography with mass spectrometric detection[J]. J. Chromatogr.A, 2000, 879: 97—112
- [50] 赵美萍 李元宗 常文保. 酚类环境雌激素的分析研究进展[J]. 分析化学, 2003, 31(1): 103-109
- [51] [美] W.D. 冈吉 等编. 土壤和水中的农药[M]. 科学出版社
- [52] 岳永德, 樊德方, 花日茂. 乙草胺在水中的光化学降解[J]. 农药学学报, 2000, 12 (1): 71-74
- [53] 花日茂, 李湘琼, 李学德等. 丁草胺在不同类型水中的光化学降解[J]. 应用生态学报, 1999, 10(1): 57-59
- [54] 花日茂 岳永德 潘学冬等. 腐殖质对丁草胺在水中的光解效应研究[J]. 安徽农业大学学报, 1999, 26(1): 63-67
- [55] 胡秋芬 杨光宇 黄章杰等. 固相萃取-高效液相色谱法测定水中酚类物质[J]. 分析化学, 2002, 30(5): 560-563
- [56] 申令生. 化学分析计算手册[M]. 水利电力出版社, 480-494
- [57] Colin F. Poole, Ajith D. Gunatilleka. Contributions of theory to method development in solid-phase extraction[J]. J. Chromatogr.A, 2000, 885(1-2): 17-39
- [58] Maire-Claire Hennion . Solid-phase extraction method development sorbents and coupling with liquid chromatography[J]. J. Chromatogr.A. 1999, 856(1-2): 3-54
- [59] Snyder L R, Popper H. J[J] Chromatogr, 1980, 184: 363
- [60] 陈锡岭, 樊德方. 杀菌剂叶青双在水中的降解特性研究[J]. 农村生态环境, 1999, 15 (4): 47-51
- [61] 郑和辉, 叶常明. 乙草胺和丁草胺的水解及其动力学[J]. 环境化学, 2001, 20 (2): 168-171
- [62] 陈锡岭, 石明旺. 新型杀菌剂叶青双光解动态研究[J]. 农业环境保护, 2000, 19 (4): 239-241
- [63] 陈锡岭, 樊德方. 杀菌剂叶青双水解动态研究[J]. 农业环境保护, 2000, 19 (3): 164-166
- [64] 王一茹, 刘长武, 牛成玉等. 丁草胺在水体中的光解和稻田中归趋的研究[J]. 环境科学学报, Vol.16, No.4, Oct. 1996
- [65] 朱忠林, 李伟, 单正军等. 吡虫林的光解水解和土壤降解[J]. 农村生态环境, 1997, 13 (4): 25-28
- [66] 石利利. 三十烷醇在水体中的光解与水解特性[J]. 农村生态环境, 1997, 13 (4): 55-56
- [67] 徐宝才, 岳永德, 胡颖蕙等. 多菌灵的光化学降解研究[J]. 环境科学学报, 2000, 20 (5): 616-620
- [68] 王一茹, 刘长武, 牛成玉等. 丁草胺在水体中的光解和稻田中归趋的研究[J]. 环境科学学报, 1996, 16 (4): 475-481
- [69] 李勋光, 李小平. 土壤砷吸附及砷的水稻毒性[J]. 土壤, 1996年, 第2期
- [70] 丁疆华, 温琰茂, 舒强. 土壤汞吸附和甲基化探讨[J]. 农业环境与发展, 2001年第1期
- [71] 高健磊, 李冰, 范顺利等. 农药废液中氧乐果及其中间体土壤吸附系数和降解速率的测定[J]. 河南科学, Vol.17 No.4, Dec. 1998
- [72] 陈桂秋, 胡瑞芝. 南方主要母质发育的水稻土对硅酸盐的吸附与解吸特征的研究[J]. 土壤, 2002年第6期
- [73] 杨杰文, 蒋新, 徐仁扣等. 离子强度和 SO_4^{2-} 对土壤吸附 Al 的影响[J]. 环境化学, Vol.21, No.3, May 2002
- [74] 沈阿林, 崔转铃, 姚同山. 几种土壤对砷的吸附和解吸[J]. 植物营养与肥料学报, Vol.3 No.1, Mar. 1997
- [75] 郭晓冬, 张雪琴, 杨玲. 甘肃省主要农业区土壤对磷的吸附与解吸特性[J]. 西北农业学报, 1997, 6 (2): 7-12
- [76] 徐仲艳, 王晓蓉. 改性土壤对模拟含硝基苯废水的吸附[J]. 环境化学, Vol.21 No.3, May 2002

- [77] 龙新究,倪吾钟,杨肖娥. 菜园土壤锌的吸附-解吸特性研究[J]. 土壤通报, Vol.23 No.1, Feb. 2003
- [78] 孙建华, 李继云. 北京郊区几种典型土壤对硼的吸附性能[J]. 环境科学. 1998 年 9 月
- [79] 周伟, 李继云. 北京地区几种典型土壤吸附 Zn 的研究[J]. 环境科学., Vol.17 No.6, Dec. 1996
- [80] 刘立丽, 史建君, 赵希岳等. ^{95}Zr 在土壤中的淋溶与垂直迁移[J]. 环境科学, Vol.22 No.6, Nov. 2001
- [81] 毕新慧, 储少岗, 徐晓白. 多氯联苯在土壤中的吸附行为[J]. 中国环境科学, 2001, 21 (3): 284-288
- [82] 花日茂 岳永德 汤锋等. 多菌灵在土壤中的吸附和移动性[J]. 安徽农业科学, 1995, 23 (2): 171-173
- [83] 石利利, 朱忠林, 单正军等. 氯唑磷在土壤中的降解性能与移动性研究[J]. 环境科学学报, 1999, 19 (4): 456-458
- [84] 苏允兰, 莫汉宏, 安凤春. 土壤中苯氧羧酸类除草剂的降解动态[J]. 环境科学, 2000, 21 (6): 92-94
- [85] 曹罡, 莫汉宏, 安凤春. 除草剂 2,4-D 在胡敏酸上的吸附[J]. 环境科学学报, 2002, 22 (1): 120-122
- [86] 奚南山, 刘振声. 多效唑在土壤中的行为研究[J]. 生态科学, 1994 年第 2 期
- [87] Bernhard M. Berger. Factors influencing transformation rates and formation of products of phenylurea herbicides in soil[J]. J. Agric. Food Chem. 1997. 47, 3389-3396
- [88] 渠锋, 莫汉宏, 安凤春等. 2 甲 4 氯在土壤中吸附常数的测定[J]. 环境科学, 1999, 20 (3): 69-71
- [89] 刘维屏, 王琪全, 方卓. 新农药环境化学行为研究-除草剂绿草定在土壤-水中的吸附和光解[J]. 中国环境科学, 1995, 15 (4): 311-315
- [90] 卢颖, 韩朔睽. 除草剂苯噻草胺在土壤中的吸附[J]. 环境化学, 2000, 19 (6): 513-517
- [91] 丁言斌, 宋卫华, 王连生等. 批量平衡法研究芳香酮类化合物在东北黑土上的吸附[J]. 环境化学, 2000, 19 (4): 330-334
- [92] 单正军, 朱忠林, 华晓梅. 除草剂拉索对地下水影响研究[J]. 环境科学学报. 1994, 14 (1): 72-78

致 谢

本论文是在导师李金昶教授悉心指导下完成的，在这三年来的时间里，导师虽然重病缠身，但他仍然在学习和生活各个方面都给予了我细致入微的关怀。即使在病床上也坚持和我共同探讨实验中遇到的问题，帮助我解决困难。从最初的论文开题到论文最后的完成都离不开导师的指点帮助和督促。导师的敬业精神和对科研事业的热爱让我铭记在心，是值得我学习一生的榜样。值此论文完成之际，首先要向导师致以我最诚挚的谢意和最崇高的敬意！

在实验过程中，还得到郭英娜老师，卓玉江老师、王元鸿老师和朱连德老师、郭黎平老师的多方面的支持和热情帮助，在此谨向他们表示最最衷心的感谢！

在论文完成过程中，得到冯丽娟、高凤梅、初人合、曹勇的帮助，在此向她们表示诚挚的感谢！

在此，也向我的父母、我的爱人以及给予我支持和鼓励的亲人、老师、同学和朋友表示衷心的感谢！

最后，向在百忙中审阅我论文及参加论文答辩的老师和同学表示衷心的感谢！

作者：张敏

二〇〇五年五月