

# 固相萃取—高温裂解—气相色谱质谱法测定 西台晶间卤水中溶解性有机质

黄孟丽<sup>1,2</sup>, 杨克利<sup>1,2</sup>, 张耀玲<sup>1</sup>, 钱桂敏<sup>1</sup>, 董亚萍<sup>1</sup>, 李 武<sup>1</sup>

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室,  
青海 西宁 810008; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:**采用3种固相萃取材料(C18、XAD-8/4和PPL)分离富集西台吉乃尔盐湖卤水中的溶解性有机物(DOM),通过总有机碳/总氮分析(TOC/TN)、紫外—可见光谱分析、元素分析、傅里叶变换红外光谱分析(FTIR)、高温裂解—气相色谱质谱联用仪(Py-GC/MS)等对富集的有机物进行表征和分析方法比较。结果表明,西台吉乃尔盐湖卤水中的溶解性有机物主要有多糖类、芳香类、含氮类有机物、烷烃烯烃类化合物。PPL、C18和XAD-8/4的回收率分别为 $40 \pm 2\%$ 、 $7 \pm 2\%$ 和 $16 \pm 1\%$ ,虽然C18和XAD-8/4回收率较低,但3种吸附剂都有各自的特点,C18较易吸附烷烃烯烃类有机物,XAD-8/4较易吸附芳香类有机物,PPL较易吸附含N类有机物和多糖类有机物。

**关键词:**固相萃取;盐湖卤水;溶解性有机物;高温裂解—气相色谱质谱

中图分类号:TS311

文献标识码:A

文章编号:1008-858X(2016)04-0023-09

## 1 引言

我国盐湖资源十分丰富。盐湖资源包括盐类沉积资源、卤水资源、生物资源和旅游资源<sup>[1]</sup>。

前期在对盐湖卤水资源开发的过程中,没有重视卤水中有机物的存在所造成的影响,但随着对盐湖卤水进一步开发和综合利用,发现有机物的存在会影响产品的质量,使产品发黄、有异味,有机物还会与卤水中无机离子发生絮凝,使设备结垢、堵塞<sup>[2-5]</sup>。此外,卤水中有机物的存在还会对环境造成影响,而目前对于盐湖卤水中有机物研究的相关报道较少<sup>[6-10]</sup>。

课题组李新宁和宋茜茜已对盐湖卤水有机物进行了初步的研究,用石墨化炭黑柱、C18小柱和XAD-2/7树脂对察尔汗盐湖卤水中有机

物进行分离富集,通过GC-MS检测到一些有机物,但富集效率不高,检测手段比较单一。因此,本文开展了盐湖卤水中有机物的有效富集方法研究,实验中主要采用固相萃取的方法来分离富集盐湖卤水中的有机物。固相萃取已被广泛用于水体中有机物的分离富集<sup>[11-18]</sup>,其中C18、XAD-8/4树脂、PPL小柱等被广泛应用于咸水体系如海水有机物的富集。因为盐湖卤水与海水同属于咸水体系,所以本文借鉴这3种固相萃取方法来分离富集盐湖卤水中的有机物,并对这3种方法进行比较;同时增加了检测手段,用TOC分析仪对溶解性有机碳进行测定,用紫外—可见光谱、元素分析、傅里叶变换红外光谱、高温裂解气相色谱质谱(Py-GC/MS)对所富集的有机物进行表征,以获得DOM的成分、结构、官能团、分子结构等信息。

收稿日期:2014-12-29;修回日期:2015-04-10

基金项目:青海省科技计划项目2014-ZJ-937Q;中国科学院“西部之光”培养计划资助

作者简介:黄孟丽(1989-),女,硕士,主要研究方向为分析化学。Email:cqhuangmengli@163.com。

通信作者:钱桂敏。Email:qianguimin@isl.ac.cn。

## 2 实验部分

### 2.1 样品采集

水样采自柴达木盆地中部的西台吉乃尔盐湖,所采水样为晶间卤水,测得含盐量为 330 g/L。采集后的水样储存于  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  冰柜中。

### 2.2 仪器与试剂

本文所用的仪器设备主要有, multi C/N 3100 总有机碳分析仪(德国耶拿公司); TU-1901 紫外可见吸收光谱仪(中国北京普析通用仪器有限责任公司); Vario EL cube 元素分析仪(德国元素公司); NEXUS 傅里叶变换红外光谱仪(美国热电公司); CDS2000 热解吸仪(美国 CDS 公司); GC/MS-QP2010 气相色谱—质谱联用仪(日本岛津公司)。

主要试剂, Milli-Q 超纯水(电导  $18.2\text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$ ); 甲醇(色谱纯, 山东禹王实业有限公司); HCl(分析纯, 白银银环化学制剂厂); NaOH(分析纯, 天津市永大化学试剂有限公司)。

### 2.3 分析检测条件

高温裂解条件 界面温度  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 样品在  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  下以  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{ms}$  升到  $610\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 保持 10 s, 裂解物在氦气下以  $1\text{ mL}/\text{min}$  吹入气相色谱。

气相色谱条件 色谱柱, HP-5MS 柱 ( $30\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ ); 进样口温度  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 载气(高纯氦气); 总流速

$15.0\text{ mL}/\text{min}$ ; 柱流速  $1.14\text{ mL}/\text{min}$ ; 程序升温, 起始温度  $40.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 保持 2 min, 以  $8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升到  $310\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 分流进样, 分流比 20:1。

质谱条件 SCAN 方式, 电子轰击离子源(EI), 离子源温度  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 界面温度  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 发射电子能量 70 eV, 质量扫描范围  $45 \sim 650\text{ m/z}$ 。

### 2.4 卤水中 DOM 的分离富集方法及检测

C18 (0.5 g, 6 mL) 和 PPL (1 g, 6 mL) 固相萃取方法相似。先将 1 L 卤水样经  $0.7\text{ }\mu\text{m}$  的玻璃纤维膜(Whatman GF/F)过滤, 再用盐酸酸化至  $\text{pH}=2$ , 酸化后的卤水样以  $2\text{ mL}/\text{min}$  的速度上样至经甲醇活化的小柱。上样完成后, 用  $\text{pH}=2$  的水除去小柱的吸附的盐, 干燥 5 min, 用甲醇以小于  $2\text{ mL}/\text{min}$  的流速将其洗脱。

洗脱液经氮吹仪将甲醇吹干, 加水定容, 进行 TOC、紫外—可见光谱的测定, 通过 TOC 测定可得到回收率。其余样品经冷冻干燥成粉末, 进行元素分析、FTIR 光谱和 Py-GC/MS 的检测。

XAD-8/4 树脂固相萃取方法, 将处理好的 XAD-8 树脂和 XAD-4 树脂分别装柱, 将 5 L 经  $0.7\text{ }\mu\text{m}$  的玻璃纤维膜(Whatman GF/F)过滤, 并用盐酸酸化至  $\text{pH}=2$  水样依次通过 XAD-8 和 XAD-4 树脂, 再用  $0.1\text{ mol/L}$  氢氧化钠溶液将其分别洗脱后过氢离子饱和的阳离子交换柱。

洗脱液合并定容, 进行 TOC、紫外—可见测定, 测定完的水样冷冻干燥成粉末, 进行元素分析、FTIR 光谱和 Py-GC/MS 的分析检测。

表 1 C18、XAD-8/4 和 PPL 对盐湖卤水有机物的回收率

Table 1 The recovery efficiency of C18, XAD-8/4 and PPL

| 方 法     | 柱尺寸         | 上样体积/L | 洗脱剂  | 洗脱体积/ mL | 回收率/%                  |
|---------|-------------|--------|------|----------|------------------------|
| C18     | 0.5 g, 6 mL | 1      | 甲醇   | 6        | $7 \pm 2\%$ ( $n=4$ )  |
| XAD-8/4 | 3 g, 180 mL | 5      | 氢氧化钠 | 200      | $16 \pm 1\%$ ( $n=3$ ) |
| PPL     | 1 g, 6 mL   | 2      | 甲醇   | 10       | $40 \pm 2\%$ ( $n=4$ ) |

### 3 结果与讨论

#### 3.1 总有机碳的回收率

通过总有机碳/总氮分析仪可以测得总有机碳、总氮的含量,因而获得回收率。测得西台吉乃尔盐湖晶间卤水的 TOC 为 43.68 mg/L,总氮(TN)为 33.42 mg/L。3 种吸附剂的回收率如表 1 所示。C18( $7 \pm 2\%$ )和 XAD-8/4( $16 \pm 1\%$ )回收率较低,且都比文献中<sup>[11-15]</sup>萃取海水有机物回收率低,C18 和 XAD-8/4 较低的回收率可能是由于盐湖卤水的高盐导致的。PPL 的回收率最高为  $40 \pm 2\%$ ,这和文献中萃取海水有机物的回收率相近<sup>[16]</sup>,同时高于油田伴生卤水中有机物萃取的回收率<sup>[17]</sup>

#### 3.2 元素分析

元素分析是表征有机物组成的有效手段,表 2 为 C18、XAD-8/4、PPL 富集得到的有机物 C、H、N、O 元素的含量及原子比。元素摩尔比可反映分子组成及部分结构信息。H/C 比可反映化合物的不饱和程度,比值越低,不饱和程度越大,芳香烃类物质含量越高,C18、XAD-8/4、PPL 萃取的有机物 H/C 比值顺序为  $C18 > XAD-8/4 > PPL$ ,不饱和程度依次增高。N/C 比值越高,表明含 N 类有机物越多,各吸附剂萃取物 N/C 比值顺序为  $PPL > XAD > C18$ ,PPL 萃取物含 N 类有机物最多。O/C 比越高,表明含氧官能团如羰基、羧基、酚羟基、醇羟基、醚键等越多,各吸附剂萃取物 O/C 比值顺序为  $PPL > C18 > XAD-8/4$ ,PPL 萃取物中含氧有机物最多。

表 2 C18、XAD-8/4 和 PPL 萃取的有机物的元素组成、原子比以及  $SUVA_{254}$  值

Table 2 Elemental compositions, atomic ratios and  $SUVA_{254}$  of the DOM isolated from C18, XAD-8/4 and PPL

| 吸附剂     | C/%   | H/%  | N/%  | O/%   | H/C  | N/C   | O/C  | $SUVA_{254}/L \cdot m^{-1} \cdot mgC^{-1}$ |
|---------|-------|------|------|-------|------|-------|------|--------------------------------------------|
| C18     | 48.79 | 6.30 | 1.18 | 43.73 | 1.55 | 0.024 | 0.67 | 1.44                                       |
| XAD-8/4 | 53.44 | 6.27 | 1.41 | 38.88 | 1.41 | 0.026 | 0.55 | 1.96                                       |
| PPL     | 48.07 | 4.75 | 2.17 | 45.01 | 1.19 | 0.045 | 0.70 | 1.27                                       |

#### 3.3 紫外可见光谱

紫外可见光谱可以间接反映有机物的官能团结构,其中  $SUVA_{254}$  的大小可间接反映有机物芳香程度<sup>[18]</sup>。 $SUVA_{254} = A_{254}/(b \cdot C)$ ,其中  $A_{254}$  为波长 254 nm 的吸收值; $b$  为吸收池厚度; $C$  为溶液浓度。如表 2, XAD-8/4 的值最大, XAD-8/4 萃取有机物中芳香性物质最多。

#### 3.4 FTIR - 光谱

傅里叶红外光谱被广泛应用,可提供物质的结构、官能团信息。C18, XAD-8/4 和 PPL 萃取物的红外光谱如图 1 所示。3 种吸附剂萃取物的红外谱图非常相似,在  $3400\text{ cm}^{-1}$ 、 $3160\text{ cm}^{-1}$ 、 $2920\text{ cm}^{-1}$ 、 $2850\text{ cm}^{-1}$ 、 $1720\text{ cm}^{-1}$ 、 $1630\text{ cm}^{-1}$ 、 $1400\text{ cm}^{-1}$  处都有吸收峰。3 种萃取物中包含了相同的官能团,包

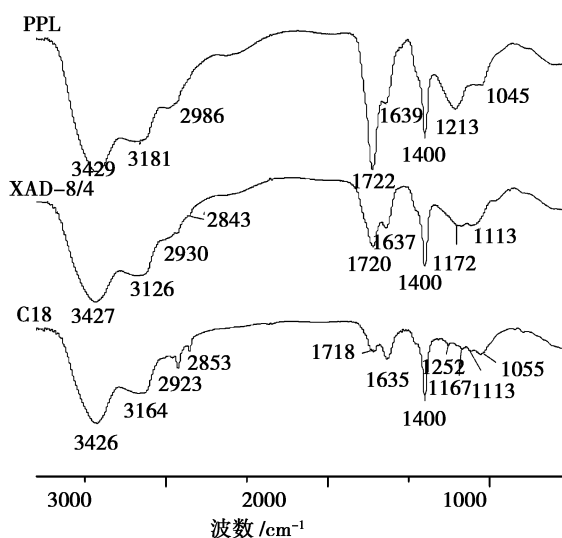


图 1 C18, XAD-8/4 和 PPL 萃取有机物的红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectra for DOM isolated by C18, XAD-8/4 and PPL

含了醇类、酚类、胺类、酰胺类、烷基、烯烃、芳香化合物、羧酸类、醛、酮、酯等物质,但是 3 种吸附剂萃取物的红外光谱图也有不同的地方。 $2\,920\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,850\text{ cm}^{-1}$ 处,C18 萃取物的吸收峰明显强于 XAD-8/4 和 PPL,C18 萃取物中含有更多的饱和烷烃类物质。 $1\,720\text{ cm}^{-1}$ 处,PPL 萃取物吸收峰明显强于 C18 和 XAD-8/4,PPL 萃取物中含有更多的含  $\text{C}=\text{O}$  类有机物。

### 3.5 Py-GC/MS

Py-GC/MS 用于分析样品中挥发性和半挥发性有机物(表 3),C18、XAD-8/4 和 PPL 萃取物的 Py-GC/MS 谱图如图 2~图 4 所示,图中峰的序号与表 4 中一致,化合物被归为烷烃烯烃类、含 N 类、芳香类、多糖类和其它化合物,分别用 An、N、Ar、Ps 标记。

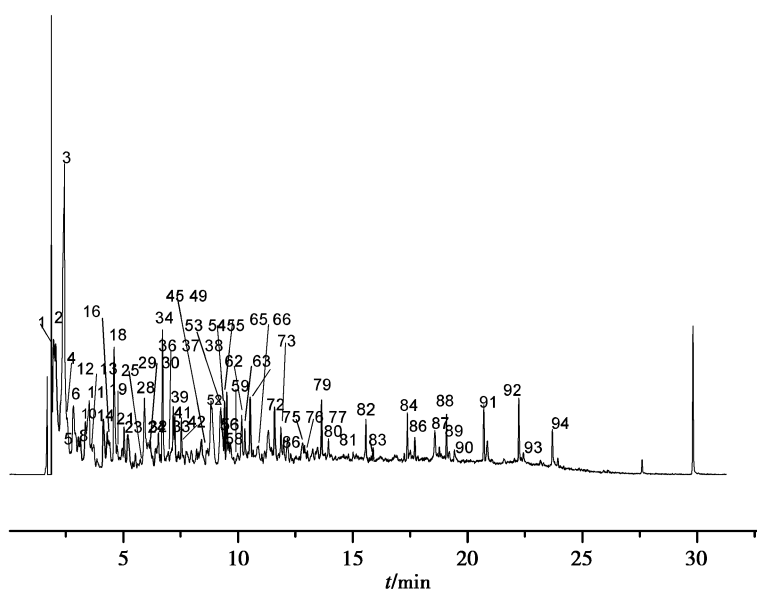


图 2 C18 萃取有机物的 Py-GC/MS 图

Fig. 2 Py-GC/MS chromatograms of the C18 extracts

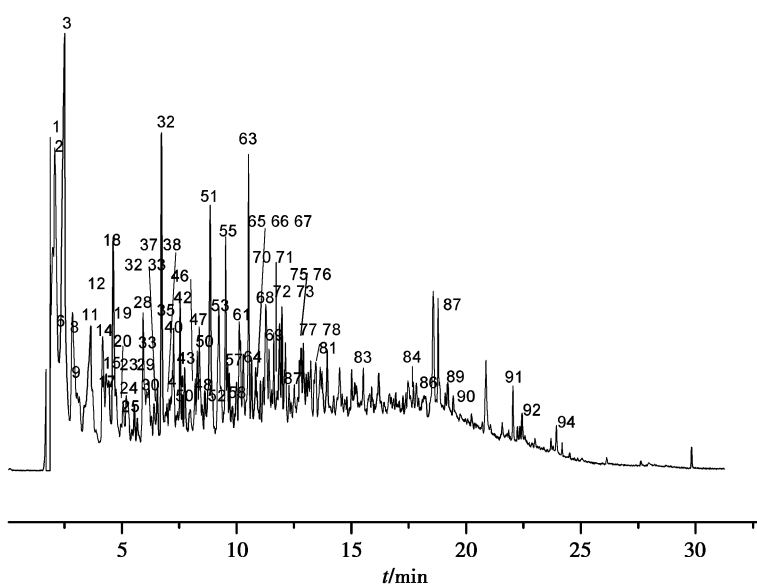


图 3 XAD-8/4 萃取有机物的 Py-GC/MS 图

Fig. 3 Py-GC/MS chromatograms of the XAD-8/4 extracts

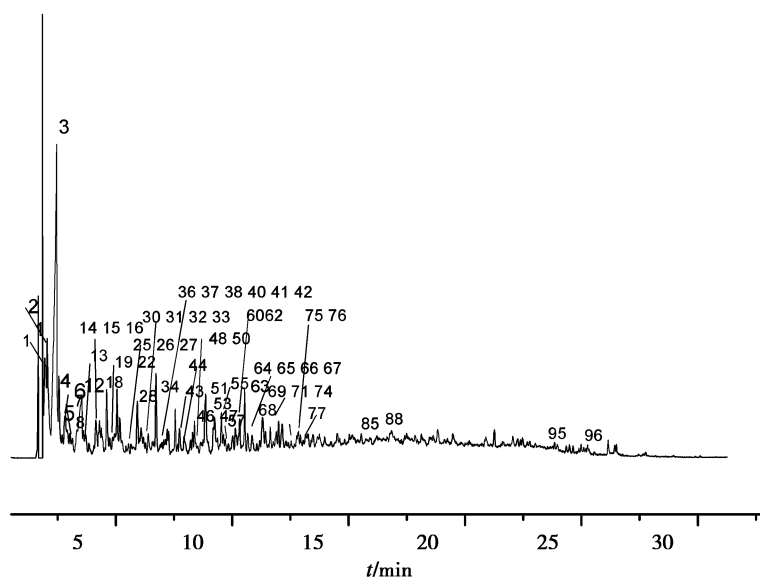


图4 PPL萃取有机物的Py-GC/MS图

Fig. 4 Py-GC/MS chromatograms of the PPL extracts

表3 C18、XAD-8/4和PPL萃取的有机物的高温裂解化合物以及相对含量

Table 3 The pyrolysis compounds and relative peak areas of the C18, XAD-8/4 and PPL extracts

| 序号 | 名称                 | (XAD-8/4)/% | C18/% | PPL/% | 分类 |
|----|--------------------|-------------|-------|-------|----|
| 1  | N-乙基-N'-甲基-1,2-乙二胺 | 4.29        | 5.25  | 5.91  | N  |
| 2  | 乙烯基甲基环丙烷           | 9.20        | 5.14  | 6.14  | -  |
| 3  | 醋酸                 | 15.87       | 15.93 | 22.21 | Ps |
| 4  | 丙烯酸甲酯              | -           | 1.84  | 3.14  | -  |
| 5  | 甲基丙酯               | -           | 0.39  | 0.86  | -  |
| 6  | 4-甲基环戊烯            | 4.90        | 4.13  | 2.49  | Ps |
| 7  | 3-甲基环戊烯            | -           | -     | 1.23  | Ps |
| 8  | 苯                  | 1.86        | 1.13  | 1.05  | Ar |
| 9  | 2-己烯               | 1.05        | -     | -     | An |
| 10 | 1,2-二甲基环戊烷         | -           | 2.34  | -     | -  |
| 11 | 2-丙烯酸              | 3.43        | 3.01  | -     | -  |
| 12 | 2,5-二甲基呋喃          | 0.58        | 0.73  | 6.05  | Ps |
| 13 | 乙烯基呋喃              | -           | 0.62  | 0.75  | Ps |
| 14 | 3-甲基环己烯            | 2.16        | 2.05  | 1.84  | -  |
| 15 | 1,3-二甲基烯环戊烷        | 1.46        | 1.25  | 1.79  | -  |
| 16 | 乙基2-丁炔酸乙酯          | -           | 1.22  | 1.35  | -  |
| 17 | 5,5-二甲基环戊二烯        | 1.09        | -     | -     | -  |
| 18 | 甲苯                 | 3.53        | 3.60  | 2.93  | Ar |
| 19 | 3-环己烯-1-甲醇         | 0.87        | 0.78  | 0.77  | -  |
| 20 | 4-甲基-2,3-二氢呋喃      | 0.25        | -     | -     | Ps |
| 21 | 2-辛烯               | -           | 1.21  | -     | An |
| 22 | 环戊酮                | -           | -     | 2.52  | -  |
| 23 | 5-羟甲基-2-[5H]-呋喃酮   | 0.72        | 1.79  | 1.50  | Ps |

续表 3-1:

| 序 号 | 名 称                             | (XAD-8/4)/% | C18/% | PPL/% | 分 类 |
|-----|---------------------------------|-------------|-------|-------|-----|
| 24  | 2,3,3 - 三甲基 - 1,4 - 戊二烯         | 0.15        | 0.24  | -     | -   |
| 25  | 2,3,5 - 三甲基呋喃                   | 0.42        | 0.47  | 0.46  | Ps  |
| 26  | 2 - 甲基 - 吡啶                     | -           | -     | 0.50  | N   |
| 27  | 戊酸                              | -           | -     | 0.26  | Ps  |
| 28  | 2,5 - 二甲基呋喃                     | 1.94        | 2.91  | 2.26  | Ps  |
| 29  | 2 - 甲基环戊烷                       | 0.93        | 1.03  | -     | -   |
| 30  | 1,2 - 二甲基 - 4 - 亚甲基 - 1 - 环戊烯   | 0.75        | 0.89  | 0.69  | Ps  |
| 31  | 3 - 甲基 - 吡咯                     | -           | -     | 0.41  | N   |
| 32  | 马来酸酐                            | 0.60        | 0.74  | 1.07  | -   |
| 33  | 乙苯                              | 0.73        | 0.77  | 0.95  | Ar  |
| 34  | 对二甲苯                            | 3.93        | 3.08  | 2.78  | Ar  |
| 35  | 3 - 甲基 - 2 - 环戊烯 - 1 酮          | 0.44        | -     | -     | Ps  |
| 36  | 2,5 - 二甲基呋喃                     | -           | 0.49  | 0.42  | Ps  |
| 37  | 2 - 环戊烯 - 1,4 - 二酮              | 0.45        | 0.50  | 0.48  | Ps  |
| 38  | (3 - 亚乙基 - 1 - 甲基 - 1 - 环戊烯     | 0.46        | 0.33  | 0.53  | Ps  |
| 39  | 1 - 壬烯                          | -           | 1.25  | -     | An  |
| 40  | 乙烯苯                             | 0.64        | -     | 0.71  | Ar  |
| 41  | 1,3 - 二甲基 - 苯                   | 1.30        | 1.19  | 0.64  | Ar  |
| 42  | 2 - 甲基 - 2 - 环戊烯 - 1 酮          | 1.48        | 1.19  | 0.18  | Ps  |
| 43  | 2(5H) - 呋喃酮                     | 0.99        | -     | 1.09  | Ps  |
| 44  | 1,2 - 环戊二酮                      | -           | -     | 1.07  | Ps  |
| 45  | 3,4 - 二甲基 - 2 - 环戊烯 - 1 酮       | -           | 0.36  | -     | Ps  |
| 46  | 5 - 甲基 - 2(5H) - 呋喃酮            | 1.02        | -     | 0.69  | Ps  |
| 47  | 衣康酸酐                            | 1.61        | -     | 1.11  | Ps  |
| 48  | 2 - 甲基 - 3,5 - 己二烯 - 2 - 醇      | 0.71        | -     | 0.37  | -   |
| 49  | 3 - 丙基环戊烯                       | -           | 0.49  | 0.30  | Ps  |
| 50  | 6 - 甲基 - 4(1H) - 嘧啶酮            | 0.52        | -     | 0.38  | N   |
| 51  | 3 - 甲基 - 2 - 环戊烯 - 1 酮          | 3.64        | -     | 3.19  | Ps  |
| 52  | 1 - 乙基 - 4 甲基苯                  | 0.36        | 2.02  | -     | Ar  |
| 53  | 苯酚                              | 2.53        | 3.38  | 2.22  | Ar  |
| 54  | 1 - 癸烯                          | -           | 1.10  | -     | An  |
| 55  | 1,3,5 - 三甲基苯                    | 2.15        | 1.63  | 1.45  | Ar  |
| 56  | 辛醛                              | -           | 0.64  | -     | An  |
| 57  | 3,5 - 二甲基 - 2(5H) - 呋喃酮         | 0.62        | -     | 0.45  | Ps  |
| 58  | 4 - 甲基苯甲醇                       | 0.39        | 0.35  | -     | Ar  |
| 59  | 2,5 - 二甲基 - 3 - 亚甲基 - 1,5 - 己二烯 | -           | 0.74  | -     | An  |
| 60  | 2,3 - 二甲基 - 2,4 - 己二烯           | -           | -     | 1.11  | An  |
| 61  | 邻乙基甲基苯                          | 0.79        | -     | -     | Ar  |
| 62  | 1,2,3 - 三甲基苯                    | 0.33        | 1.63  | 0.19  | Ar  |
| 63  | 环辛烯                             | 2.92        | 2.19  | 1.80  | -   |
| 64  | 4 - 甲基 - 2(5H) - 呋喃酮            | 0.95        | -     | 0.66  | Ps  |
| 65  | 2 - 甲基 - 苯酚                     | 0.90        | 1.41  | 0.79  | Ar  |
| 66  | 2,3,4 - 三甲基 - 2 - 环戊烯 - 1 酮     | 0.40        | 0.31  | 0.21  | Ps  |

续表 3-2:

| 序 号 | 名 称               | (XAD-8/4)/% | C18/% | PPL/% | 分 类 |
|-----|-------------------|-------------|-------|-------|-----|
| 67  | 2-甲基-苯甲醛          | 0.64        | -     | 0.36  | Ar  |
| 68  | 3-甲基-苯酚           | 2.42        | 1.75  | 1.94  | Ar  |
| 69  | 3,5-二甲基-2(5H)-呋喃酮 | 1.02        | -     | 0.78  | Ps  |
| 70  | 1,4-二甲基-2-乙基-苯    | 0.39        | -     | -     | Ar  |
| 71  | 1-(1-环己烯-1-基)-乙酮  | 1.10        | -     | 0.76  | -   |
| 72  | 十一烯               | 1.41        | 1.52  | -     | An  |
| 73  | 辛醛                | -           | 1.04  | -     | -   |
| 74  | 左旋葡萄糖酮            | -           | -     | 1.32  | Ps  |
| 75  | 2,3-二甲基苯酚         | 0.99        | 1.01  | 0.65  | Ar  |
| 76  | 1-甲基-1-氢-茛        | 1.10        | 0.62  | 0.53  | N   |
| 77  | 1-乙炔苯             | 0.53        | 0.37  | 0.30  | Ar  |
| 78  | 1-(2-甲基苯基)-乙酮     | 0.33        | -     | -     | Ar  |
| 79  | 十二烯               | -           | 1.43  | -     | An  |
| 80  | 十二烷               | -           | 0.44  | -     | An  |
| 81  | 癸醛                | 0.74        | 0.82  | -     | -   |
| 82  | 1-十三烯             | -           | 0.99  | -     | An  |
| 83  | 十一醛               | 0.24        | 0.33  | -     | -   |
| 84  | 1-十四烯             | 0.08        | 0.83  | -     | An  |
| 85  | 茛                 | -           | -     | 0.23  | N   |
| 86  | 十二烷醛              | 0.26        | 0.45  | -     | -   |
| 87  | 1-氯十二烷            | 1.04        | 0.37  | -     | -   |
| 88  | 1-十五烯             | 0.14        | 0.81  | 0.74  | An  |
| 89  | 十五烷               | 0.39        | 0.25  | -     | An  |
| 90  | 十四烷醛              | 0.13        | 0.18  | -     | -   |
| 91  | 1-十六烯             | -           | 0.88  | -     | An  |
| 92  | 1-十七烯             | -           | 1.18  | -     | An  |
| 93  | 十七烷               | 0.12        | 0.25  | -     | An  |
| 94  | 1-十八烯             | 0.28        | 0.72  | -     | An  |
| 95  | 十八烷               | 0.09        | -     | 0.17  | An  |
| 96  | 十九碳烯              | -           | -     | 0.26  | An  |

An 烷烃烯炔类;N 含氮类;Ar 芳香类;Ps 多糖类

烷烃烯炔类化合物有 Num = 9、21、39、54、56、59、60、72、79、80、82、84、88、89、91、92、93、94、95、96,碳原子数在 8~19 之间。如表 4 所示,C18 萃取有机物中烷烃烯炔的含量最高,和红外结果一致,也与文献报道相符<sup>[11]</sup>。C18 是十八烷基硅烷结构,其碳链与烷烃烯炔因范德华力而吸附,因而 C18 相对其它两种吸附剂更易吸附烷烃烯炔类化合物。

含 N 类化合物有 Num = 1、26、31、50、85。如表 4,PPL 的萃取有机物中含氮化合物的相对含量是最高的,C18 和 XAD-8/4 相对含量相近,元素分析中 PPL 萃取物 N 元素含量最

高。这表明 PPL 更容易吸附含 N 类化合物,也和文献报道<sup>[16]</sup>相符。

芳香类化合物有 Num = 9、18、33、34、40、41、52、53、55、58、61、62、65、67、68、70、75、77、78。如表 4,XAD-8/4 萃取物中芳香类化合物的含量最高的,这与紫外可见测得的结果一致,也和文献报道一致<sup>[19]</sup>。结果表明 XAD-8/4 更容易吸附含芳香类化合物,这和它本身的结构有关系,XAD-8/4 是含苯环的聚合物,和芳香类化合物间产生  $\pi-\pi$  共轭而更容易吸附。

多糖类化合物有 Num = 3、6、7、12、13、20、23、25、27、28、30、35、36、37、38、42、43、44、

表 4 C18、XAD-8/4 和 PPL 萃取的有机物的高温裂解化合物的分类及相对含量

Table 4 Distribution of the compound classes generated by pyrolysis of the C18, XAD-8/4 and PPL extracts %

| 化合物种类 | C18   | XAD-8/4 | PPL   |
|-------|-------|---------|-------|
| 烷烃烯烃  | 14.24 | 3.56    | 2.28  |
| 含氮类   | 5.87  | 5.91    | 7.96  |
| 芳香类   | 23.32 | 24.74   | 16.69 |
| 多糖类   | 31.14 | 38.51   | 50.38 |

45、46、47、49、51、57、64、66、69、74。其中包括醋酸、呋喃及呋喃衍生物、环戊烯类化合物<sup>[20-21]</sup>, 醋酸含量相对文献报道较高<sup>[22]</sup>。如表 4, 3 种吸附剂萃取物的多糖相对含量在 31.14% 到 50.38% 之间, 可见多糖类物质是盐湖卤水有机物主要组成部分。PPL 萃取物中多糖类化合物含量最高, 其中醋酸、呋喃及呋喃衍生物中含有大量的 C=O 键, 也和红外结果一致。

其它化合物包含了少量的酯类 Num = 4、5, 醛类 Num = 81、83、73、86、90, 烯醇类 Num = 19、45, 环烯烷类 Num = 2、10、14、15、17、24、29、63。

综上所述, 盐湖卤水中主要含有烷烃烯烃、含 N 有机物、芳香类有机物、多糖类有机物、酯类、醛类、烯醇等有机物, 这些有机物在其它天然水体中都存在, 只是相对含量不同。海水中的含氮有机物和碳水化合物比较多<sup>[23]</sup>, 河水中芳香类有机物含量较多<sup>[24]</sup>, 西台盐湖卤水中主要为多糖类有机物。

## 4 结 论

本文主要采用固相萃取的方法来分离富集西台吉乃尔盐湖卤水中的有机物, 通过 TOC 分析仪、元素分析、紫外—可见、傅里叶变换红外和 Py-GC/MS 对有机物进行表征, 获得了盐湖卤水中有机物的组成、官能团、分子结构等信息。西台吉乃尔盐湖卤水中溶解性有机物的主要组成为烷烃烯烃、含 N 有机物、芳香类有机物、多糖类有机物、酯类、醛类、烯醇等。与海水和河水不同的是, 盐湖卤水中主要为多糖类有机物。

同时得到 3 种吸附剂的富集分离方法的回收率, PPL 的回收率在 40% 左右, C18 和 XAD-8/4 对盐湖卤水中有机物的回收率相对较低; 3 个吸附剂都有其各自的优点, C18 更容易吸附

烷烃烯烃类物质, XAD-8/4 更容易吸附芳香类有机物, PPL 更容易吸附含 N 类有机物和多糖类有机物。3 种固相萃取方法都可用于盐湖卤水中有机物的分离富集。

## 参考文献:

- [1] 李武, 董亚萍, 宋彭生, 等. 盐湖卤水资源开发利用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- [2] 赵秀萍. 卤水中有有机物对硫酸钡等产品质量的影响探讨[J]. 无机盐工业, 2008, 40(11): 34-36.
- [3] 胡世伟, 王浩, 宋文东, 等. 徐闻卤水中无机盐阴、阳离子色谱分析与有机物 GC-MASS 分析[J]. 安徽农业大学学报, 2010, 37(2): 352-356.
- [4] 王爱敏. 卤水净化与除异味过程中常见故障的分析与处理[J]. 中国井矿盐, 2007, 38(6): 31-32.
- [5] 王海增, 郭鲁钢. 絮凝吸附法脱除盐湖卤水中的有色物质[J]. 海湖盐与化工, 2003, 32(1): 22-24.
- [6] Ahmadun F, Pendashteh A, Abdullah L C, et al. Review of technologies for oil and gas produced water treatment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 170(2-3): 530-551.
- [7] Wang X, Goual L, Colberg P J S. Characterization and treatment of dissolved organic matter from oilfield produced waters[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 217: 164-170.
- [8] 李新宁, 董茹, 宋茜茜, 等. 固相萃取—气相色谱/质谱法检测卤水中有机物的种类[J]. 盐湖研究, 2011, 19(1): 30-34.
- [9] 李新宁, 宋茜茜, 李武, 等. 固相萃取—气相色谱/质谱结合保留指数检测卤水中有机物[J]. 分析科学学报, 2012, 27(6): 705-709.
- [10] 宋茜茜. 卤水中有有机物检测方法的建立[D]. 西宁: 中国科学院青海盐湖研究所, 2012.
- [11] Koch B P, Witt M, Enghardt R, et al. Molecular formulae of marine and terrigenous dissolved organic matter detected by electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2005, 69: 3299-3308.
- [12] Simjouw J, Minor E, Mopper K. Isolation and characterization of estuarine dissolved organic matter: Comparison of ul-

- trafiltration and C<sub>18</sub> solid – phase extraction techniques[J]. Marine Chemistry, 2005, 96: 219 – 235.
- [13] Aiken G R, McKnight D M, Thorn K A, *et al.* Isolation of hydrophilic organic acids from water using nonionic macroporous resins[J]. Organic Geochemistry, 1992, 18:567 – 573.
- [14] Druffel E R M, Williams P M, Bauer J E, *et al.* Cycling of dissolved and particulate organic matter in the open ocean [J]. Journal of Geophysical Research-Oceans, 1992, 97 (C10):15639 – 15659.
- [15] Green N W, Perdue E M, Aiken G R, *et al.* An intercomparison of three methods for the large-scale isolation of oceanic dissolved organic matter[J]. Marine Chemistry, 2014, 161:14 – 19.
- [16] Dittmar T, Koch B, Hertkorn N, *et al.* A simple and efficient method for the solid-phase extraction of dissolved organic matter (SPE – DOM) from seawater[J]. Limnol. Oceanogr. Methods, 2008, 6: 230 – 235.
- [17] Wang X, Goual L, Colberg P J S. Characterization and treatment of dissolved organic matter from oilfield produced waters[J]. Journal of hazardous materials, 2012, 217: 164 – 170.
- [18] WANG L, WU F, ZHANG R, *et al.* Characterization of dissolved organic matter fractions from Lake Hongfeng, Southwestern China Plateau[J]. Journal of Environmental Sciences, 2009, 21(5): 581 – 588.
- [19] Croué J P, Benfediti M F, Violleauand D, *et al.* Characterization and copper binding of humic and nonhumic organic matter isolated from the south platte river: Evidence for the presence of nitrogenous binding site [J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(2): 328 – 336.
- [20] Polvillo O, González – Pérez J A, Boski T, *et al.* Structural features of humic acids from a sedimentary sequence in the Guadiana estuary (Portugal-Spain border)[J]. Organic Geochemistry, 2009, 40(1): 20 – 28.
- [21] Ferreira F P, Vidal-Torrado P, Buurman P, *et al.* Pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry of soil organic matter extracted from a Brazilian mangrove and Spanish salt marshes[J]. Soil Science Society of America Journal, 2009, 73(3): 841 – 851.
- [22] Buurman P, Nierop K G J, Kaal J, *et al.* Analytical pyrolysis and thermally assisted hydrolysis and methylation of EU-ROSOIL humic acid samples—a key to their source[J]. Geoderma, 2009, 150(1): 10 – 22.
- [23] Sleighter R L, Hatcher P G. Molecular characterization of dissolved organic matter (DOM) along a river to ocean transect of the lower Chesapeake Bay by ultrahigh resolution electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. Marine chemistry, 2008, 110(3):140 – 152.
- [24] Baumann P C, Smith W D, Parland W K. Contaminant concentrations and tumor frequencies in brown bullhead from an industrialized river and a recreational lake[J]. Trans Am Fish Soc, 1987, 116: 79 – 86.

## Solid Phase Extraction-pyrolysis-gas Chromatography/mass Spectrometry-analysis Dissolved Organic Matter from Salt Lake Brine

HUAN Meng-li<sup>1,2</sup>, YANG Ke-li<sup>1,2</sup>, ZHANG Yao-ling<sup>1</sup>, QIAN Gui-min<sup>1</sup>, DONG Ya-ping<sup>1</sup>, LI Wu<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Sale Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

**Abstract:** Three solid-phase extraction (SPE) materials, including C18, XAD – 8/4 and PPL were used in this study to isolate dissolved organic matter (DOM) from the West Taijnar Salt Lake brine. The isolated DOM was characterized and compared to total organic carbon and total nitrogen (TOC/TN) analyzer, UV-visible spectroscopy, elemental analyzer, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (Py – GC/MS). The results indicated that the DOM in West Taijnar Salt Lake brine mainly included polysaccharides, aromatic compounds, N – containing compounds, alkanes and alkenes. The recovery efficiency of PPL was  $40 \pm 2\%$ , while the recovery efficiency of C18 and XAD – 8/4,  $7 \pm 2\%$  and  $16 \pm 1\%$ , were relatively lower. The three solvents had their own advantages in isolating DOE. C<sub>18</sub> readily adsorbed alkenes, while XAD – 8/4 was good for isolating aromatic compounds, and PPL was considered to extract N – containing compounds and polysaccharides more easily.

**Key words:** Solid phase extraction; Salt lake brine; Dissolved organics; Pyrolysis – gas chromatography/mass spectrometry