

顶空气相色谱法测定水中挥发性有机污染物*

王永华, 徐福留

(北京大学城市与环境学院, 地表过程分析与模拟教育部重点实验室, 北京 100871)

摘要: 介绍静态顶空气相色谱分析的原理, 研究温度、相比、分配常数和无机盐等参数对顶空分析灵敏度的影响. 此方法对 8 个挥发性苯系物的线性相关系数 > 0.999 , 相对标准偏差 0.95%, 方法检出限 $1\mu\text{g/L}$. 在炼油厂废水中, 检出 104 个色谱峰, 其中苯、甲苯、乙苯、间、对二甲苯和邻二甲苯均有检出, 浓度范围在 $268 - 1622\mu\text{g/L}$. 污水处理厂出口水样和废水库样品中挥发性有机物均未检出. 采集 15 个安徽巢湖水样, 挥发性苯系物和挥发性有机物均未检出 ($< 1\mu\text{g/L}$).

关键词: 顶空气相色谱; 挥发性有机物; 水

Determination of volatile organic compounds in water with headspace gas chromatography

WANG Yonghua & XU Fuli

(College of Urban and Environment, Laboratory for Earth Surface Process Ministry of Education, Peking University, Beijing 100871, P. R. China)

Abstract: The theory of static headspace gas chromatography was introduced in this paper. Effects of gas/liquid phase ratio, partition constant, temperature and salts concentration measured by the sensitivity of static headspace gas chromatography method were investigated. The correlation coefficients of linear regression by this method were 0.999 for eight aromatic hydrocarbons. The relative standard deviations and recoveries were 0.94% and 94.48% for eight aromatic hydrocarbons, respectively. The detection limits of this method for eight aromatic hydrocarbons were $1\mu\text{g/L}$. The 104 volatile organic compounds in refinery waste water reservoir were detected. The concentration in waste water for six aromatic hydrocarbons including benzene, toluene, ethylbenzene, *m*, *p*-oxylene and *o*-oxylene were ranged between 268 and $1622\mu\text{g/L}$. The volatile organic compounds in the detections were not found in sewage water reservoir and in 15 water samples from Lake Chaohu of Anhui Province.

Keywords: Static headspace gas chromatography; volatile organic compound; water

挥发性有机物分析在环境研究与评价中占有重要位置, 许多有毒有机物都是挥发性的. 在美国 EPA 规定的 114 种有机优先检出物中就有挥发性组分 45 种占 40%. 我国地表水源地规定的 68 种特定有机物项目中挥发性有机物有 26 种占 38%. 气相色谱是分离分析这一类组分的有效方法之一. 根据样品处理方法不同可分为吹扫捕集热解吸法^[1-3]、液液萃取法^[4-5]、直接水样注射法^[6]、固相萃取法^[7]和固相微萃取方法^[8-10]等. 其中吹扫捕集热解吸法的主要缺点是分析时间长, 需要特殊设备, 优点是检出限低. 液液萃取法需要高纯溶剂, 容易产生溶剂峰干扰, 富集倍数小. 直接水样注射法存在水的干扰, 且对色谱柱有损害, 检出限较高. 固相萃取法对挥发性有机物回收率不高, 耗费时间. 近年来, 固相微萃取技术用于测定水中挥发性有机物报道很多, 但在重现性等方面还需要进一步完善. 静态顶空方法在水中挥发性有机物分析方面具有样品处理简单、操作方便、干扰少等优点, 因而被广泛关注^[7, 11-12]. 本文介绍顶空分析原理, 研究气液相比、分配常数、温度和无机盐含量等顶空分析的影响, 确定了最佳分析条件, 实际测定了环境水样.

1 顶空分析基本原理

在恒温平衡状态下, 挥发性组分在液气两相中的浓度之比定义为分配常数:

* 国家重点基础研究发展计划“973”项目(2007CB815602)和国家水体污染控制与治理科技重大专项项目(2008ZX07103-005-01)联合资助. 2010-03-17 收稿; 2010-05-20 收修改稿. 王永华, 男, 1951 年生, 教授; E-mail: yhwang@urban.pku.edu.cn.

$$K = C_w / C_g \quad (1)$$

式中, K 为液气分配常数, 与亨利常数 (H) 互为倒数关系, C_w 、 C_g 分别是组分在液、气相中的平衡浓度. 在封闭体系内, 组分的质量平衡方程可以表达为:

$$C_0 V_w = C_g V_g + C_w V_w \quad (2)$$

式中, C_0 为组分初始浓度, V_w 、 V_g 分别为液、气相体积, 式(2)两边被 V_w 除:

$$C_0 = C_g \frac{V_g}{V_w} + C_w \quad (3)$$

将式(1)代入式(3)整理后得:

$$C_g = C_0 / (R + K) \quad (4)$$

式中, $R = V_g / V_w$, 称作气、液相比, 在恒温和封闭体系中, K 和 R 是常数, 因此, 只要测定顶空气相浓度 C_g , 就可以测定挥发性组分在水中的原始浓度 C_0 . 分配常数 K 可以采用改变气、液相比的方法来测定. 如果采用外标标准曲线法无需测定分配常数.

2 实验部分

2.1 仪器及分析条件

6890 气相色谱仪, HP 化学工作站 (安捷伦公司生产), FID 检测器, 空气流速 450ml/min, 氢气流速 40ml/min, 尾吹气体流速 45ml/min, 检测器和进样口温度 250℃, 分流比 20:1, 石英毛细柱 DB-1701 固定相, 30 × 0.25mm × 0.25μm, 氮载气流速 1.0ml/min, 柱温 60℃, 保持 2min, 8℃/min 升到 120℃, 保持 2min, 自研顶空加热器, 控温精度 < 0.05℃.

2.2 操作步骤

配制 10% NaCl 水溶液, 取 10.0ml 于 20ml 顶空瓶内, 用微量注射器分别加入苯系物标样, 配制标准系列, 摇匀后放置顶空加热器上于 60℃ 恒温保持 60min, 用气密型注射器取顶空气体 300μl 进样, 记录峰面积. 称量 1.0g NaCl 于 20ml 顶空瓶内, 现场加入 10ml 水样, 其它步骤同标准曲线.

3 结果与讨论

3.1 气液相对顶空灵敏度的影响

环境中常见的挥发性组分在 25℃ 时的分配常数见表 1. 假设各挥发性组分的浓度为 0.1μg/ml, 在相比

表 1 25℃ 时常见挥发性有机物的分配常数^[13]

Tab. 1 Partition constants of volatile organic compounds at 25℃

组分名称	亨利常数(H)	分配常数(K)	相比 24 时 顶空浓度(ng/ml)	相比 1.5 时 顶空浓度(ng/ml)	提高倍数
四氯甲烷	1.048	0.954	4.007	40.747	10.2
1,1-二氯乙烷	0.206	4.854	3.466	15.737	4.5
1,2-二氯乙烷	0.041	24.270	2.072	3.880	1.9
1,1,1-三氯乙烷	0.608	1.645	3.899	31.799	8.2
三氯乙烯	0.351	2.849	3.725	22.994	6.2
四氯乙烯	0.601	1.664	3.897	31.607	8.1
苯	0.194	5.155	3.430	15.027	4.4
甲苯	0.224	4.464	3.513	16.766	4.8
乙苯	0.270	3.704	3.610	19.217	5.3
邻-二甲苯	0.173	5.780	3.358	13.736	4.1
间-二甲苯	0.248	4.032	3.567	18.076	5.1
对-二甲苯	0.232	4.310	3.532	17.211	4.9
二甲基硫 ^[8]	0.075	13.420	2.672	6.702	2.5
萘 ^[9]	0.020	50	1.351	1.942	1.4

为 24 和 1.5 时,按式(4)计算的顶空浓度也列入表 1. 从计算结果看出,对分配常数为 3.704–5.780 的 6 个苯系物,相比从 24 改变到 1.5,顶空浓度提高 4–5 倍. 对分配常数为 0.954 的四氯甲烷,顶空浓度提高 10.2 倍. 对 K 为 1.664 的四氯乙烯,顶空浓度可提高 8.1 倍. 而对 K 值为 50 的萘,顶空浓度只提高 1.4 倍. 顶空灵敏度的提高倍数与亨利常数的关系看出,改变相比对亨利常数大的组分影响大,对亨利常数小的组分影响小(图 1).

3.2 分配常数对顶空分析灵敏度的影响

分配常数对顶空灵敏度的影响也反映在式(4)中. 在相比为 24 和 1.5 时,顶空浓度随分配常数的变化(图 2)看出,在相比较小时,对 K 值 > 10 或 $H < 0.1$ 的组分,顶空浓度显著降低. 按照式(4),在较大相比下,分配常数对顶空浓度的影响很小,因为 $K < R$.

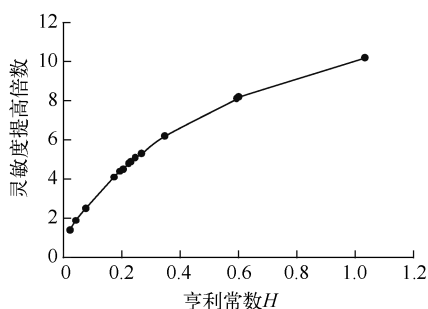


图 1 改变相比对挥发性组分顶空灵敏度的影响

Fig. 1 Effect of various phase ratio on the sensitivity of headspace analysis

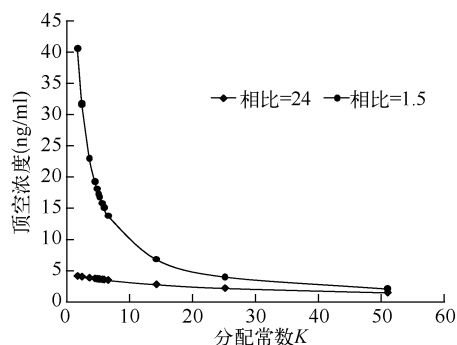


图 2 分配常数对顶空浓度的影响

Fig. 2 Effect of partition constant on the sensitivity of headspace analysis

3.3 温度对顶空灵敏度的影响

气液平衡受温度控制,温度对顶空浓度的影响实际上是通过温度对分配常数的影响实现的. 温度与分配常数的关系可以用 $\lg K = B/T + C$ 方程来描述^[13-15]. 几个典型组分在不同温度下的分配常数看出,随温度增加,分配常数减小,但是对不同组分减小的程度是不同的(图 3). 对分配常数较大的极性组分如乙酸乙酯,提高温度,分配常数下降很快,而对分配常数小的非极性组分如甲苯和正己烷的影响很小. 因此,通过提高温度来提高灵敏度要视不同组分而异. 例如温度从 40°C 提高到 80°C,对乙醇的顶空浓度提高 6.27 倍,乙酸乙酯提高 3.56 倍,甲苯提高 2.22 倍,四氯乙烯提高 1.70 倍. 温度提高 1 倍,对溶解度大的组分影响显著(图 4).

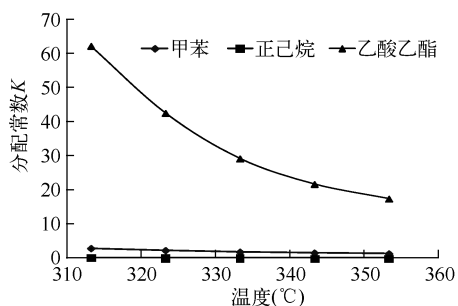


图 3 温度对分配常数的影响

Fig. 3 Effect of the temperature on the partition constant

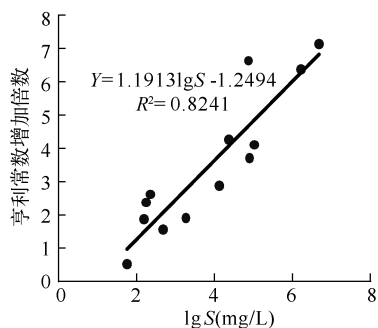


图 4 提高温度对不同溶解度组分的影响

Fig. 4 Effect of the temperature on compounds with different solubility

3.4 无机盐对顶空分析灵敏度的影响

活度系数(γ)描述了溶质与溶剂分子间的相互作用. 由于分配常数与蒸气压和活度系数的乘积呈反比: $K = (p \times \gamma)^{-1}$, 所以增加活度系数可以提高顶空浓度. 一般方法是在水样中加入无机电解质, 化学上称作盐析作用. 对 4 个不同组分顶空峰面积与 NaCl 浓度之间存在线性关系(图 5), 顶空浓度随 NaCl 浓度增加而提高, 但对不同组分提高的幅度不同, NaCl 浓度增加 20%, 乙醇的顶空峰面积提高 2.4 倍, 乙酸乙酯提高 2.28 倍, 甲苯提高 1.6 倍, 对-二甲苯提高 1.63 倍. 而且对极性组分影响大线性范围宽, 对非极性组分影响小线性范围窄^[16].

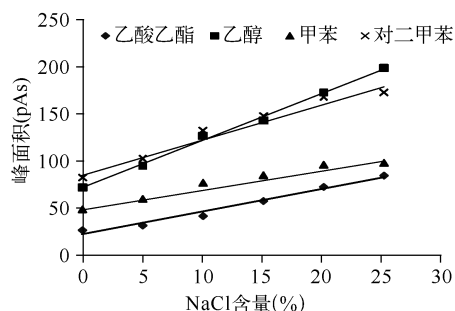


图 5 NaCl 溶液含量 (%) 对顶空浓度的影响
Fig. 5 Effect of NaCl concentration on the sensitivity of headspace analysis

3.5 苯系物标准曲线

苯系物标准样品色谱图见图 6, 配制 7 个组分浓度从 9.79–97.9 $\mu\text{g/L}$, 标准曲线的线性相关系数均大于 0.999.

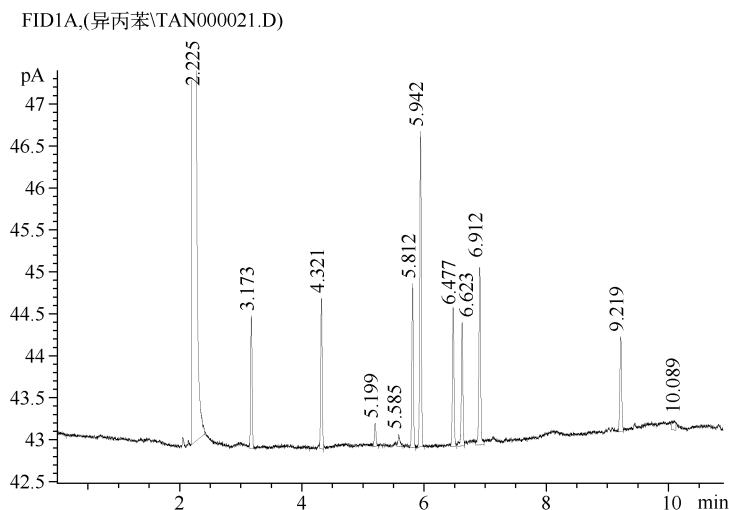


图 6 苯系物标准样品色谱图 (各组分浓度 = 9.79 $\mu\text{g/L}$)
(苯 $t_R = 3.177\text{min}$, 甲苯 $t_R = 4.326\text{min}$, 乙苯 $t_R = 5.818\text{min}$, 对、间-二甲苯 $t_R = 5.949\text{min}$,
邻-二甲苯 $t_R = 6.484\text{min}$, 苯乙烯 $t_R = 6.629\text{min}$, 异丙苯 $t_R = 6.918\text{min}$)

Fig. 6 The chromatogram of headspace analysis for aromatic hydrocarbon standard samples
(benzene $t_R = 3.177\text{min}$, toluene $t_R = 4.326\text{min}$, ethylbenzene $t_R = 5.818\text{min}$, *p, m*-xylene $t_R = 5.949\text{min}$,
o-xylene $t_R = 6.484\text{min}$, styrene $t_R = 6.629\text{min}$, isopropylbenzene $t_R = 6.918\text{min}$)

3.6 方法回收率和检出限

将标准样品加到蒸馏水中, 配制苯系物加标浓度各为 100 $\mu\text{g/L}$, 测定 8 个组分的平均回收率为 94.48%, RSD 为 0.96% ($n = 8$). 仪器噪声为 0.05 pA, 按信号/噪声比等于 2 定义为仪器的检测限列在表 2 中, 结果均低于国家标准方法, 完全满足国家标准限值的要求.

3.7 实际水样的测定

克拉玛依炼油厂污水经工厂一级处理后排放. 在污水处理厂入口处采集污水样品, 进行顶空色谱分析, 色谱图见图 7, 共检出 104 个色谱峰, 利用苯系物标样对照定性和定量, 结果苯的浓度为 1307 $\mu\text{g/L}$, 甲苯 1622 $\mu\text{g/L}$, 乙苯 268 $\mu\text{g/L}$, 间、对-二甲苯 999 $\mu\text{g/L}$ 和邻-二甲苯 404 $\mu\text{g/L}$, 异丙苯未检出. 污水经生物曝气处理后, 在处理后出口处和废水库采集废水样品, 进行顶空色谱分析, 结果是所有挥发性有机物均未检出, 说明该污水处理厂对挥发性有机物的去除是完全有效的.

表2 苯系物顶空分析方法检出限(信噪比=2)

Tab.2 Detection limits of headspace analysis for aromatic hydrocarbons

保留时间 (min)	组分名称	浓度 ($\mu\text{g/L}$)	信号/噪声比	国家标准限值 ($\mu\text{g/L}$)	国标方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)
3.177	苯	1.05	2.2	10	5
4.330	甲苯	1.25	1.5	700	5
5.822	乙苯	1.28	3.5	300	5
5.952	对,间-二甲苯	2.30	6.8	500	5
6.488	邻-二甲苯	1.21	3.2	—	5
6.631	苯乙烯	1.19	3.2	20	10
6.921	异丙苯	0.88	3.6	250	3.2

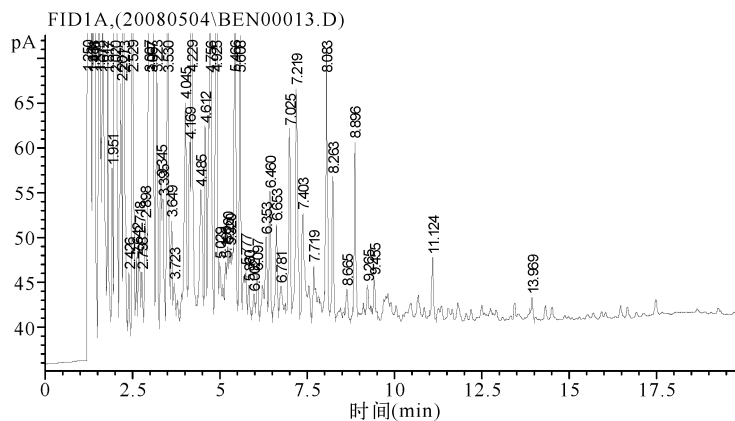


图7 克拉玛依炼油厂污水库样品色谱

Fig.7 Chromatogram for Karamay refinery waste water reservoir

2009年夏季现场采集15个安徽巢湖水样,冷藏下带回实验室立即测定,15个水样中8个苯系物也包括其他挥发性有机物均未检出($<1\mu\text{g/L}$).

4 参考文献

- [1] Bellar TA, Lichtenberg JJ. The determination of halogenated chemicals in water by the purge and trap method, Method 502.1, U. S. Environmental Protection Agency, Environmental Monitoring and Support Laboratory, Cincinnati, Ohio 45268, April 1981.
- [2] Rosell M, Lacorte S, Ginebreda A *et al.* Simultaneous determination of methyl tert-butyl ether and its degradation products, other gasoline oxygenates and benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in Catalonian groundwater by purge-and trap-gas chromatography-mass spectrometry. *J Chromatogr A*, 2003, **995**:171-184.
- [3] Tellez GT, Nirmalakhandan N, Gardea-Torresdey JL. Comparison of pure and trap GC/MS and spectrophotometry for monitoring petroleum hydrocarbon degradation in oilfield produced waters. *Microchemical J*, 2005, **81**:12-18.
- [4] Grob RL, Barry EF. Modern practice of gas chromatography. 4th Edition. New York: John Wiley & Sons, 2004: 549-555.
- [5] Kissinger LD, Fritz JS. Analyzing organics in drinking water. USA: American Water Works Association, 1981:1-3.
- [6] Gurka DF, Pyle SM, Titus R. Environmental analysis by directaqueous injection. *Anal Chem*, 1992, **64** (17): 1749-1754.
- [7] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法, 第四版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002:442-446.
- [8] Menéndez Flórez JC, Fernández Sánchezml, Fernández Marfnez E *et al.* Static headspace versus head space solid-phase microextraction(HS-SPME) for the determination of volatile organochlorine compounds in landfill leachates by gas chroma-

- tography. *Talanta*, 2004, **63**:809-814.
- [9] Zhang ZY, Pawliszyn J. Headspace solid-phase microextraction. *Anal Chem*, 1993, **65**(14):1843-1852.
- [10] Djozan DJ, Assadi Y. A new porous-layer activated-charcoal-coated fused silica fiber: application for determination of BTEX compounds in water samples using headspace solid/phase microextraction and capillary gas chromatography. *Chromatographia*, 1997, **45**:183-189.
- [11] Chaintreau A, Grade A, Munoz-Box R. Determination of partition coefficients and quantitation of headspace volatile compounds. *Anal Chem*, 1995, **67**(18):3300-3304.
- [12] Kolb B. Headspace sampling with capillary columns. *J Chromatogr*, 1999, **842**:163-205.
- [13] Drijvers JDD, Langenhove HV. Measurement of Henry's law constant as function of temperature and salinity for the low temperature range. *Atom Environ*, 1995, **29**(30):323-331.
- [14] Wong PK, Wang YH. Determination of the Henry's law constant for dimethylsulfide in seawater. *Chemosphere*, 1997, **35**(30):535-544.
- [15] Kolb B, Etre LS. Static headspace-gas chromatography, theory and practice. New York: Wiley-VCH Inc. 1997:20-27.
- [16] 王永华. 气相色谱分析应用. 北京:科学出版社, 2006:169-170.