

GC 法测定水中石油烃类物质

GC-123

摘要：本文利用岛津公司 GC-2010 Plus 气相色谱仪，建立了水中 C10~C40 的烷烃、环烷烃、芳香烃和烯烃等石油烃类物质的测定方法，考察了 2 种不同区域水中石油烃物质的含量。在 1~100 mg/L 浓度范围内 C10~C40 全碳正构烷烃构成的组标准曲线线性关系良好，相关系数 r 为 0.999；用浓度为 1 mg/L 的标准溶液验证重复性，重复进样 6 针，峰面积重现性良好，RSD 为 0.21%。该方法可用于地表水、地下水、工业废水和生活污水中可萃取性石油烃类物质的定量测定。

关键词：GC-2010 Plus 水 石油烃类物质

石油烃 (Total petroleum hydrocarbon, TPH) 已被列入我国危险废弃物名录，在危险废弃物名录列入的 48 种危险物质中，石油烃排位第八位。石油烃按照结构可分为 4 类：烷烃、环烷烃、芳香烃和烯烃。

石油烃的危害主要表现在对人体、水体及水生生物和土壤的危害和影响。石油烃对水体的富氧过程有破坏作用，对水质及水中动植物的生存有影响。另外，富集在水中的鱼类和贝类中的石油烃会通过食物链传递给人体，影响人体多种器官的正常功能，引起皮肤、肺、膀胱及阴囊癌症及接触性皮炎、皮肤过敏、色素沉着、痤疮等症状。

目前，环保行业中石油烃的检测方法为红外分光光度法，前处理过程中使用的萃取剂为四氯化碳，四氯化碳属于消耗臭氧层物质 (ODS)，被蒙特利尔公约列为禁用物质，即将被淘汰。

本文参考国家环境分析测试中心制订的关于《水质可萃取性石油烃的测定液液萃取 / 气相色谱法 (C10-C40)》征求意见稿，采用岛津 GC-2010Plus 气相色谱仪 -FID 检测器，建立了一种测定地表水、地下水、工业废水和生活污水中可萃取性石油烃类物质含量的方法。

实验部分

1.1 仪器

GC-2010 Plus 气相色谱仪

FID 检测器

1.2 分析条件

色谱柱：WondaCap 5, 30 m×0.32 mm×0.25 μm

柱温程序：60°C (1 min)_8°C /min_290°C_30°C / min_320°C (20 min)

进样口温度：320°C

进样方式：不分流

进样时间：0.75 min

进样量：1 μL

载气：氮气

载气控制方式：压力，64.0 kPa

检测器温度：330°C

1.3 样品前处理

1.3.1 提取

将样品转移至分液漏斗，量取 60 mL 二氯甲烷洗涤样品瓶后，全部转移至分液漏斗，振荡萃取 5 min(注意放气)，静置分层，收集下层有机相。再加入 60 mL 二氯甲烷，重复上述操作，合并萃取液，加入无水硫酸钠，脱水。将水相转移至量筒中，测量体积并记录。

1.3.2 浓缩提取液

将上述萃取液移入旋蒸瓶，进行旋蒸，蒸至约 1 mL。加入 10 mL 正己烷，浓缩至 1 mL，再次加入 10 mL 正己烷，浓缩至 1 mL，待净化。

1.3.3 净化提取液

依次用 10 mL 正己烷/二氯甲烷(体积比 4:1)、10 mL 正己烷活化净化小柱(含有 1 g 弗罗里硅土和 1 g 无水硫酸钠),待正己烷近干时,将浓缩液转移至净化柱中,用约 2 mL 正己烷洗涤收集瓶,用 10 mL 正己烷/二氯甲烷(体积比 4:1)进行洗脱,收集洗脱液于浓缩瓶中。

1.3.4 浓缩淋洗液

用氮吹仪浓缩上述洗脱液,浓缩至小于 1 mL,浓缩液用正己烷定容至 1 mL。

■ 结果讨论

2.1 标准谱图

以 C10~C40 全碳数正构烷烃作为标准物质,31 种正构烷烃色谱图如图 1 所示。

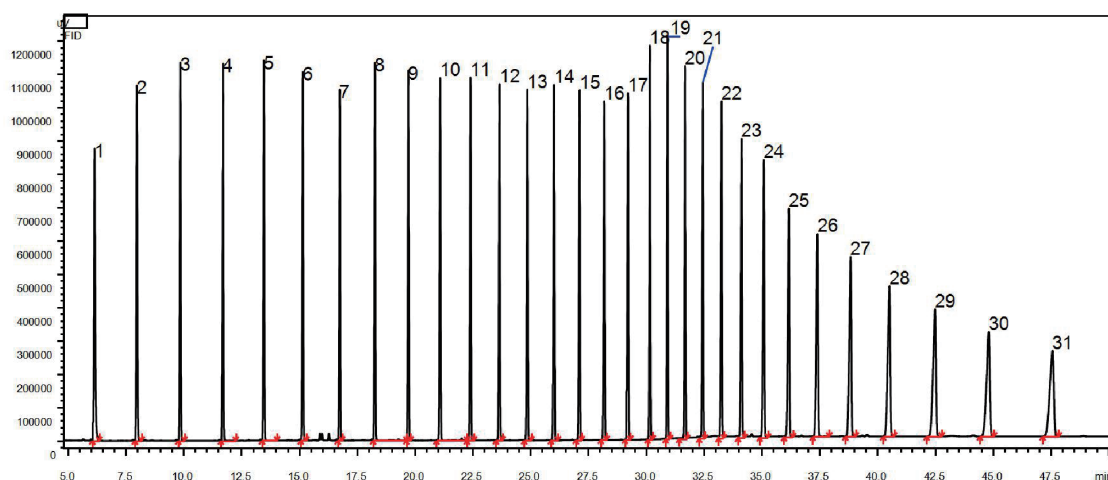


图1 标准溶液色谱图(10 mg/L)

表1 组分保留时间、中英文名称、CAS号和沸点

| No. | 保留时间 (min) | 化合物名称 | 英文名称 | CAS 号 | 沸点(°C) |
|-----|---------------|-------|---------------|-----------|--------|
| 1 | 7.979 | 正癸烷 | n-Decane | 124-18-5 | 175 |
| 2 | 9.863 | 正十一烷 | n-Hendecane | 1120-21-4 | 196 |
| 3 | 11.707 | 正十二烷 | n-Dodecane | 112-40-3 | 216 |
| 4 | 13.477 | 正十三烷 | n-Tridecane | 629-50-5 | 234 |
| 5 | 15.159 | 正十四烷 | n-Tetradecane | 629-59-4 | 253 |
| 6 | 16.755 | 正十五烷 | n-Pentadecane | 629-62-9 | 269 |
| 7 | 18.275 | 正十六烷 | n-Hexadecane | 544-76-3 | 287 |
| 8 | 19.717 | 正十七烷 | n-Heptadecane | 629-78-7 | 302 |
| 9 | 21.095 | 正十八烷 | n-Octadecane | 593-45-3 | 317 |
| 10 | 22.405 | 正十九烷 | n-Nonadecane | 629-92-5 | 330 |
| 11 | 23.661 | 正二十烷 | n-Eicosane | 112-95-8 | 344 |
| 12 | 24.862 | 正二十一烷 | n-Heneicosane | 629-94-7 | 100 |
| 13 | 26.016 | 正二十二烷 | n-Docosane | 629-97-0 | 369 |
| 14 | 27.124 | 正二十三烷 | n-Tricosane | 638-67-5 | 379 |

| | | | | | |
|----|--------|-------|--------------------|------------|-----|
| 15 | 28.190 | 正二十四烷 | n-Tetracosane | 646-31-1 | 391 |
| 16 | 29.217 | 正二十五烷 | n-Pentacosane | 629-99-2 | 169 |
| 17 | 30.166 | 正二十六烷 | n-Hexacosane | 630-01-3 | 412 |
| 18 | 30.929 | 正二十七烷 | n-Heptacosane | 593-49-7 | 442 |
| 19 | 31.685 | 正二十八烷 | n-Octacosane | 630-02-4 | 432 |
| 20 | 32.455 | 正二十九烷 | n-Nonacosane | 630-03-5 | 286 |
| 21 | 33.262 | 正三十烷 | n-Triacontane | 638-68-6 | 450 |
| 22 | 34.132 | 正三十一烷 | n-Hentriacontane | 630-04-6 | 458 |
| 23 | 35.092 | 正三十二烷 | n-Dotriacontane | 544-85-4 | 468 |
| 24 | 36.167 | 正三十三烷 | n-Tritriacontane | 630-05-7 | 474 |
| 25 | 37.407 | 正三十四烷 | n-Tetratriacontane | 14167-59-0 | 483 |
| 26 | 38.838 | 正三十五烷 | n-Pentatriacontane | 630-07-9 | 331 |
| 27 | 40.519 | 正三十六烷 | n-Hexatriacontane | 630-06-8 | 498 |
| 28 | 42.494 | 正三十七烷 | n-Heptatriacontane | 7194-84-5 | 504 |
| 29 | 44.816 | 正三十八烷 | n-Octatriacontane | 7194-85-6 | 512 |
| 30 | 47.574 | 正三十九烷 | n-Nonatriacontane | 7194-86-7 | 517 |
| 31 | 7.979 | 正四十烷 | Tetracontane | 4181-95-7 | 525 |

2.2 标准曲线

配制浓度为 1、10、20、50、100 mg/L C10~C40 全碳数正构烷烃标准溶液。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，制作标准曲线 $y=40432.4x+51984.4$ ，标准曲线相关系数为 0.999。C10~C40 全碳数正构烷烃的组标准曲线如下所示。

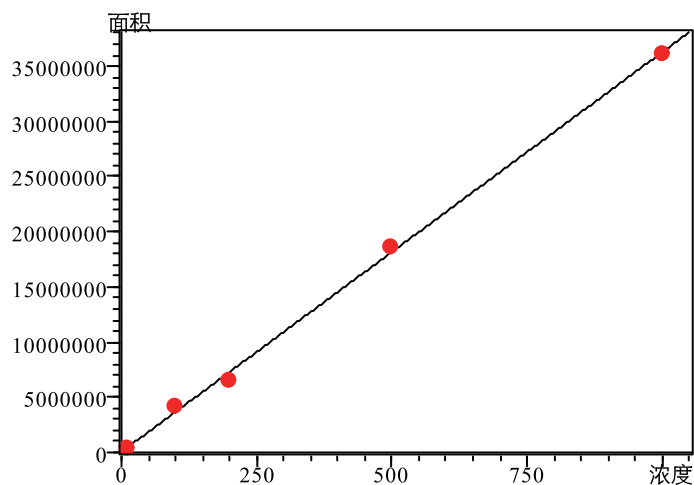


图2 C10~C40全碳数正构烷烃的组标准曲线

2.3 水样品

测定了 2 种不同区域水样品 (1 号和 2 号) 中保留时间介于 C10~C40 的石油烃类物质，根据如下公式计算水样品中石油烃类物质的含量：

$$\rho = \frac{\rho_i \times V_i}{V} \times \frac{1}{1000} \times f$$

ρ — 样品中萃取性石油烃类物质的质量浓度, mg/L;

ρ_1 — 由标准曲线计算得到的萃取性石油烃类物质的质量浓度, $\mu\text{g/mL}$;

V — 样品取样体积, L;

V_1 — 萃取液浓缩定容后的体积, mL;

f — 稀释倍数

水样中可萃取性石油烃类物质的质量计算结果如表 2 所示, 2 个水样的色谱图见图 3 和图 4。

表2 水样中石油烃类物质的质量

| 样品编号 | 峰面积 | 曲线计算得到的质量浓度 (mg/L) | 水样中石油烃类物质 的含量(mg/L) |
|------|----------|-----------------------|------------------------|
| 1 号 | 18111811 | 446.667 | 0.223 |
| 2 号 | 24855242 | 613.450 | 0.307 |

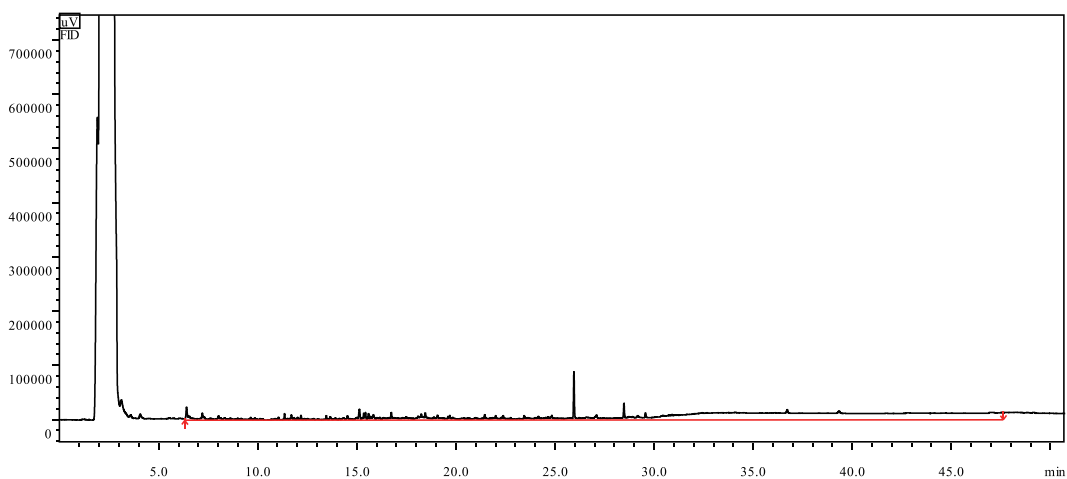


图3 1号样品色谱图

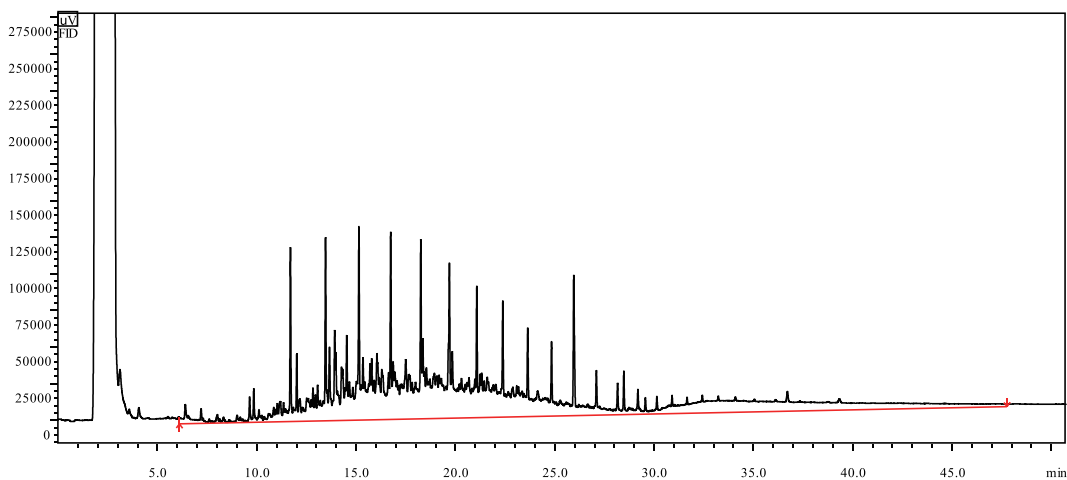


图4 2号样品色谱图

■ 结论

采用岛津公司 GC-2010 Plus 气相色谱仪 -FID 检测器分析水中 C10~C40 的烷烃、环烷烃、芳香烃和烯烃等石油烃类物质，在 1~100 mg/L 浓度范围内 C10~C40 全碳数直链烷烃组标准曲线相关系数 r 为 0.999，连续进样 6 针，峰面积重现性良好 RSD 为 0.21%。该方法适用于地表水、地下水、工业废水和生活污水中可萃取性石油烃类物质的定量测定。