

顶空气相色谱法测定固体废物中的挥发性有机物

GC-039

摘要：本文建立了适用于固体废物和固体废物浸出液中 37 种挥发性有机物的测定方法，该方法线性良好，回收率结果令人满意，能满足分析的需求。

关键词：顶空气相色谱法 固体废物 挥发性有机物

挥发性有机物在我们的日常生活中广泛存在，具有迁移性，持久性和毒性，是一类重要的环境污染物，它们是形成烟雾的必要条件，与空气中的氮氧化物结合还可产生臭氧。这些污染物通过呼吸道，消化道和皮肤进入人体而产生危害，对人体具有致畸、致突变和致癌等作用。随着化学工业和石油工业的快速发展，产生的固体废物种类越来越多，数量越来越大，如何判断排放的固体废物中是否含有挥发性有机物，其含量是多少，就必须建立固体废物中挥发性有机物的标准分析方法。

本文参照了美国 EPA 方法 (EPA 5021 和 EPA 8260B、8260C) 最新的有关测定固体废物中挥发性有机物的样品前处理及分析方法，以醋酸缓冲溶液为浸提剂，并采用顶空前处理装置，可以减少其它水溶性有机物和难挥发性有机物的干扰，从而使气相色谱定性结果更加准确可靠。

实验部分

1.1 仪器

GC-2010 气相色谱仪
PE TurboMatrix 40 顶空仪

1.2 分析条件

1.2.1 顶空仪分析条件

加热平衡温度：85℃
加热平衡时间：50 min
取样针温度：100℃
传输线温度：110℃
压力化平衡时间：1 min
进样时间：0.2 min
拔针时间：0.4 min
顶空瓶压力：23 psi

1.2.2 气相色谱分析条件

进样口温度：220℃

载气：氮气

进样口压力：18 psi

色谱柱：DB-624 (60 m × 0.25 mm × 1.4 μm)

柱温：40℃ (5 min) 8℃/min 100℃ (5 min) 6℃/
min 200℃ (10 min)

进样方式：分流进样 (分流比 10:1)

检测器：FID

检测器温度：240℃

氢气流量：45 mL/min

空气流量：450 mL/min

尾吹气流量：30 mL/min

1.3 基体改性剂的配制

量取 500 mL 超纯水滴加几滴磷酸调节 pH ≤ 2，称取 180 g 氯化钠，溶解并混匀，于 4℃ 条件下保存。

1.4 浸提剂的配制

移取 5.7 mL 优级纯冰醋酸至 500 mL 超纯水中，加 64.3 mL 1 mol/L 氢氧化钠溶液，加水稀释至 1 L。配制后溶液的 pH 值应为 4.93。

1.5 校准曲线的配制

向 5 支 22 mL 顶空瓶中依次加入 2.0 g 石英沙、10 mL 基体改性剂和适量的标准贮备液配置 5 点不同系列浓度，目标化合物的校准曲线浓度见表 1。由低浓度到高浓度依次进样分析，以峰面积为纵坐标，浓度 (mg/L) 为横坐标，绘制校准曲线。

表 1 校准系列浓度

单位: mg/L

编号	化合物名称	浓度1	浓度2	浓度3	浓度4	浓度5
1	氯乙烯	0.005	0.010	0.020	0.050	0.100
2	1,1-二氯乙烯	0.005	0.010	0.020	0.050	0.100
3	二氯甲烷	0.005	0.010	0.020	0.050	0.100
4	反-1,2-二氯乙烯	0.005	0.010	0.020	0.050	0.100
5	1,1-二氯乙烷	0.005	0.010	0.020	0.050	0.100
6	顺-1,2-二氯乙烯	0.005	0.010	0.020	0.050	0.100
7	氯仿	0.005	0.010	0.020	0.050	0.100
8	1,1,1-三氯乙烷	0.005	0.010	0.020	0.050	0.100
9	四氯化碳	0.005	0.010	0.020	0.050	0.100
10	1,2-二氯乙烷, 苯	0.005	0.010	0.020	0.050	0.100
11	三氯乙烯	0.005	0.010	0.020	0.050	0.100
12	1,2-二氯丙烷	0.005	0.010	0.020	0.050	0.100
13	溴二氯甲烷	0.005	0.010	0.020	0.050	0.100
14	甲苯	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200
15	1,1,2-三氯乙烷	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200
16	四氯乙烯	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200
17	二溴一氯甲烷	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200
18	1,2-二溴乙烷	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200
19	氯苯	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200
20	1,1,1,2-四氯乙烷	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200
21	乙苯	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200
22	间, 对-二甲苯	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200
23	邻-二甲苯, 苯乙烯	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200
24	溴仿	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200
25	1,1,2,2-四氯乙烷	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200
26	1,2,3-三氯丙烷	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200
27	1,3,5-三甲基苯	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200
28	1,2,4-三甲基苯	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200
29	1,3-二氯苯	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200
30	1,4-二氯苯	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200
31	1,2-二氯苯	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200
32	1,2,4-三氯苯	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200
33	六氯丁二烯	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200
34	萘	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200

1.6 样品的采集

1.6.1 低含量固体废物的样品采集

将已知皮重的 22 mL 顶空瓶带到现场, 采集 2 g 左右的样品于顶空瓶中, 加入 10 mL 基体改性剂, 立即密封, 带回实验室待测。

1.6.2 高含量固体废物和固体废物浸出液的样品采集

用 1 L 棕色广口瓶采集样品, 装满, 带回实验室待

测。

1.7 试样的制备

1.7.1 固体废物低含量试样的制备

取出装有样品的顶空瓶, 待恢复到室温后称重, 计算样品的重量。在往复振荡器上震荡 10 min, 待测。

1.7.2 固体废物高含量试样的制备

取出用于高含量样品测试的样品瓶, 使其恢复到室

温，采样瓶中取出适量样品。准确称取 2.0 g 样品置于 22 mL 顶空瓶中，迅速加入 10 mL 甲醇，密封，在往复振荡器上振荡 10 min。静置沉降后，移取约 1 mL 甲醇提取液（必要时，可先离心后取上清液）至 2 mL 玻璃瓶中。该提取液可在 4°C ± 2 °C 暗处保存，保存期为 14 d。

在分析之前将提取液恢复到室温后，向空的顶空瓶中依次加入 2.0 g 石英砂、10 mL 基体改性剂和 10 ~ 100 μL 甲醇提取液，立即密封，在往复振荡器上振荡 10 min，待测。

1.7.3 浸出液试样的制备

取 10 mL 浸出液移入 22 mL 顶空瓶中，立即密封，待测。

结果讨论

2.1 挥发性芳香烃的谱图

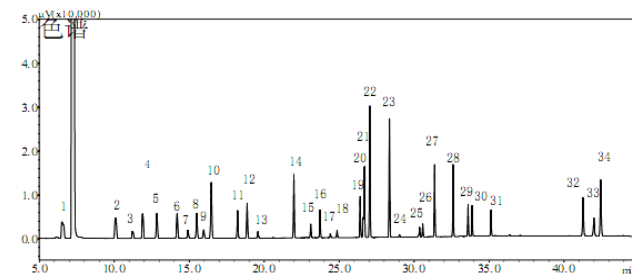
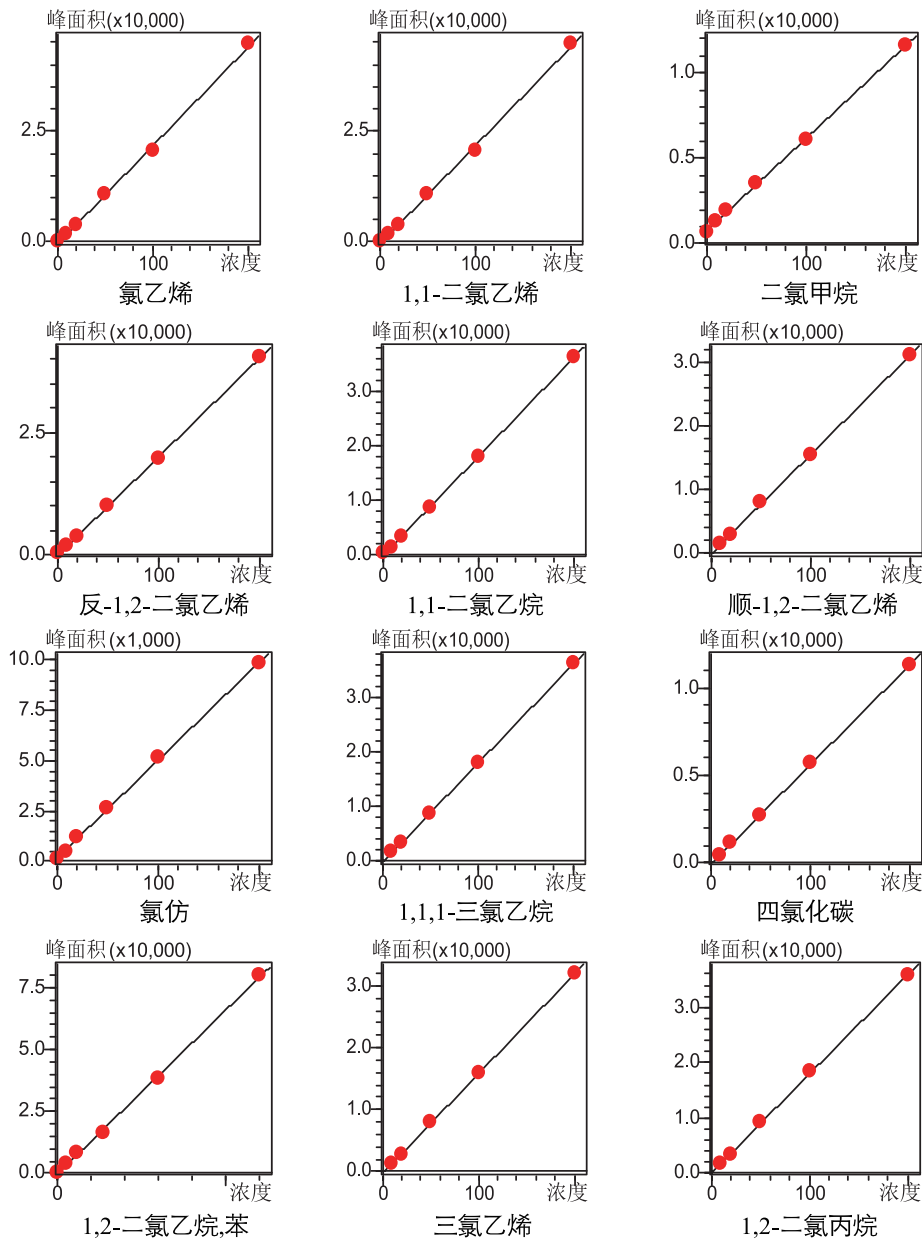
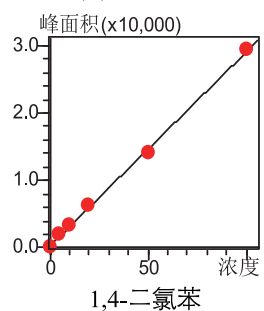
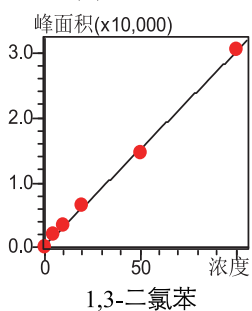
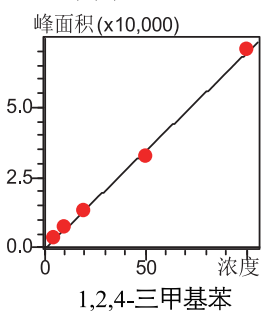
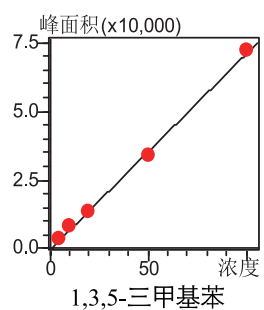
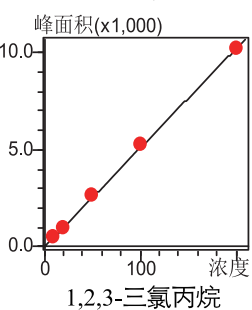
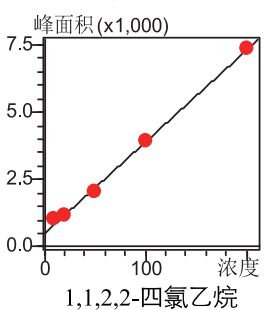
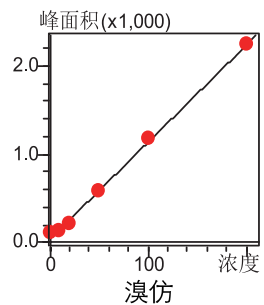
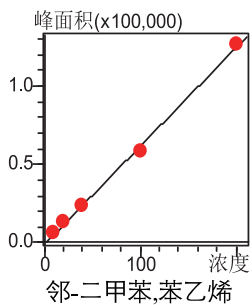
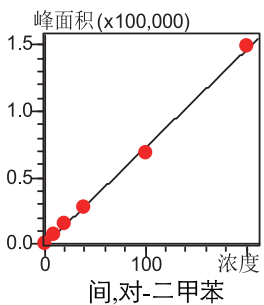
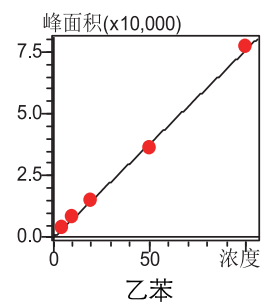
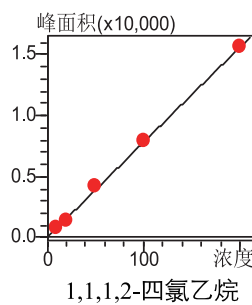
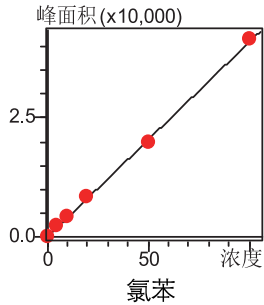
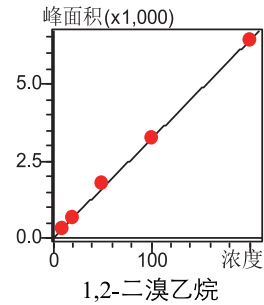
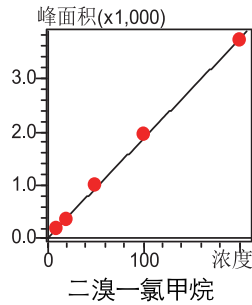
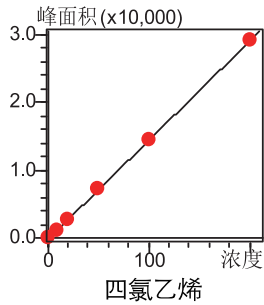
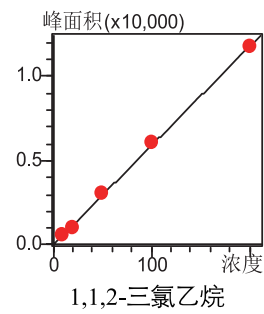
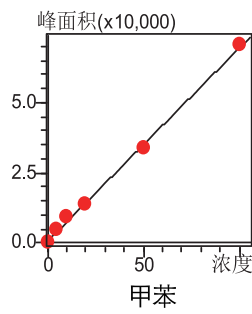
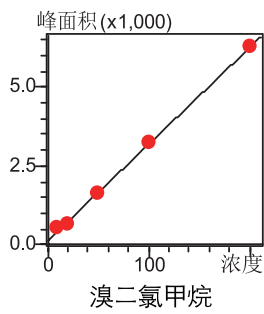


图 1 挥发性有机物标准品的色谱图

2.2 标准曲线

34 种挥发性有机物的标准色谱图见图 1，校准曲线见图 2，曲线线性关系见表 2。从结果来看，各组分的相关系数在 0.9901 ~ 0.9999 之间，曲线的线性关系良好。





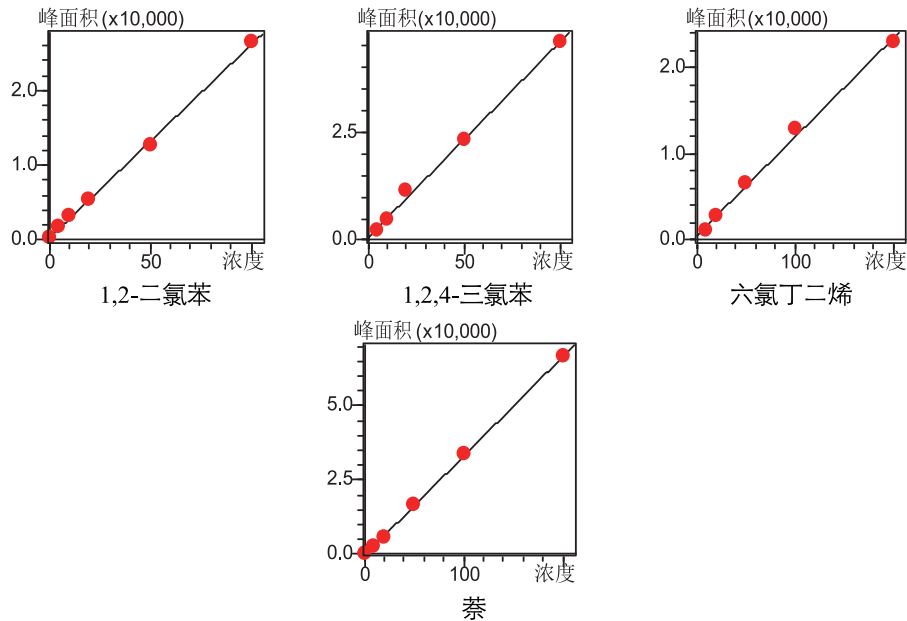


图2 挥发性有机物的校准曲线

2.3 方法的灵敏度

方法的灵敏度以检出限和定量限表示。检出限定义为信噪比为3时所能检测到的浓度，定量限为信噪比为10时所能检测到的浓度。当固体废物取样量为2.0 g，固体废物样品浸出液为10 mL时，37种化合物的方法检出限和定量限见表2。

表2 方法的灵敏度

编号	化合物名称	保留时间 (min)	相关系数	固体废物		固体废物浸出液	
				检出限 (mg/kg)	定量限 (mg/kg)	检出限 (mg/L)	定量限 (mg/L)
1	氯乙烯	6.494	0.9999	0.014	0.056	0.003	0.012
2	1,1-二氯乙烯	10.073	0.9996	0.008	0.032	0.002	0.008
3	二氯甲烷	11.212	0.9998	0.034	0.136	0.006	0.024
4	反-1,2-二氯乙烯	11.886	0.9998	0.007	0.028	0.001	0.004
5	1,1-二氯乙烷	12.833	0.9998	0.009	0.036	0.001	0.004
6	顺-1,2-二氯乙烯	14.195	0.9999	0.009	0.036	0.001	0.004
7	氯仿	14.921	0.9998	0.013	0.052	0.002	0.008
8	1,1,1-三氯乙烷	15.506	0.9995	0.008	0.032	0.002	0.008
9	四氯化碳	15.969	0.9993	0.022	0.088	0.004	0.016
10	1,2-二氯乙烷, 苯	16.476	0.9980	0.015	0.060	0.002	0.008
11	三氯乙烯	18.243	0.9997	0.011	0.044	0.002	0.008
12	1,2-二氯丙烷	18.870	0.9999	0.008	0.032	0.001	0.004
13	溴二氯甲烷	19.592	0.9999	0.026	0.104	0.005	0.020
14	甲苯	21.991	0.9976	0.003	0.012	0.001	0.004
15	1,1,2-三氯乙烷	23.114	0.9999	0.015	0.060	0.002	0.008
16	四氯乙烯	23.733	0.9994	0.010	0.040	0.001	0.004
17	二溴一氯甲烷	24.427	0.9997	0.022	0.088	0.004	0.016
18	1,2-二溴乙烷	24.875	0.9976	0.020	0.080	0.002	0.008
19	氯苯	26.413	0.9995	0.003	0.012	0.001	0.004

20	1,1,1,2-四氯乙烷	26.617	0.9976	0.016	0.064	0.002	0.008
21	乙苯	26.697	0.9977	0.003	0.012	0.001	0.004
22	间,对二甲苯	27.055	0.9980	0.004	0.016	0.001	0.004
23	邻二甲苯苯乙烯	28.370	0.9986	0.004	0.016	0.001	0.004
24	溴仿	29.037	0.9985	0.038	0.152	0.006	0.024
25	1,1,2,2-四氯乙烷	30.380	0.9995	0.018	0.072	0.001	0.004
26	1,2,3-三氯丙烷	30.588	0.9973	0.016	0.064	0.002	0.008
27	1,3,5-三甲基苯	31.380	0.9975	0.003	0.012	0.001	0.004
28	1,2,4-三甲基苯	32.617	0.9977	0.003	0.012	0.001	0.004
29	1,3-二氯苯	33.612	0.9961	0.003	0.012	0.001	0.004
30	1,4-二氯苯	33.883	0.9966	0.003	0.012	0.001	0.004
31	1,2-二氯苯	35.141	0.9972	0.004	0.016	0.001	0.004
32	1,2,4-三氯苯	41.293	0.9901	0.005	0.020	0.001	0.004
33	六氯丁二烯	42.014	0.9998	0.013	0.052	0.002	0.008
34	萘	42.471	0.9976	0.011	0.044	0.001	0.004

2.4 方法的准确度及精密度

对固体废物按照两个不同的浓度水平进行标准品的添加实验,每个样品设定6次重复实验,以此结果计算两个浓度水平下方法的平均回收率及相对标准偏差(RSD%)来分别代表方法的准确度及精密度,结果见表3。

表3 方法的准确度和精密度

编号	化合物名称	含量 (mg/Kg)	平均回收率 (%)	RSD (%)
1	氯乙烯	0.249	99.6	8.3
		0.996	99.6	4.1
2	1,1-二氯乙烯	0.233	93.2	6.6
		0.868	86.8	5.9
3	二氯甲烷	0.184	73.7	6.4
		0.762	76.2	2.0
4	反-1,2-二氯乙烯	0.190	75.8	7.5
		0.745	74.5	4.3
5	1,1-二氯乙烷	0.221	88.3	7.0
		0.758	75.8	2.2
6	顺-1,2-二氯乙烯	0.161	64.3	7.2
		0.644	64.4	1.5
7	氯仿	0.162	64.7	7.1
		0.637	63.7	1.5
8	1,1,1-三氯乙烷	0.193	77.1	6.4
		0.723	72.3	9.4
9	四氯化碳	0.198	79.1	7.7
		0.718	71.8	11
10	1,2-二氯乙烷, 苯	0.215	61.3	6.4
		0.918	61.2	3.9
11	三氯乙烯	0.154	61.6	7.2
		0.589	58.9	9.7
12	1,2-二氯丙烷	0.137	54.7	7.4
		0.566	56.6	3.0
13	溴二氯甲烷	0.124	49.5	6.8
		0.513	51.3	5.3

14	甲苯	0.053	52.6	7.9
		0.258	51.7	5.9
15	1,1,2-三氯乙烷	0.110	44.0	6.0
		0.488	48.8	8.7
16	四氯乙烯	0.153	61.3	8.3
		0.549	54.9	19
17	二溴一氯甲烷	0.101	40.2	6.6
		0.426	42.6	9.1
18	1,2-二溴乙烷	0.110	44.1	6.2
		0.467	46.7	7.9
19	氯苯	0.035	35.4	7.7
		0.183	36.5	5.3
20	1,1,1,2-四氯乙烷,	0.076	30.2	12
		0.339	33.9	8.1
21	乙苯	0.051	51.3	8.2
		0.254	50.7	18
22	间,对-二甲苯	0.100	50.0	8.8
		0.478	47.8	15
23	邻-二甲苯,苯乙烯	0.073	36.7	11
		0.364	36.4	9.2
24	溴仿	0.086	34.3	11
		0.362	36.2	12
25	1,1,2,2-四氯乙烷	0.068	27.2	8.4
		0.308	30.8	21
26	1,2,3-三氯丙烷	0.085	34.1	5.1
		0.391	39.1	14
27	1,3,5-三甲基苯	0.051	50.8	13
		0.235	46.9	25
28	1,2,4-三甲基苯	0.045	44.5	14
		0.205	41.0	23
29	1,3-二氯苯	0.025	25.1	9.3
		0.130	26.1	8.7
30	1,4-二氯苯	0.022	22.0	7.5
		0.120	24.0	7.7
31	1,2-二氯苯	0.021	20.5	6.9
		0.104	20.8	11
32	1,2,4-三氯苯	0.038	16.7	27
		0.167	16.7	13
33	六氯丁二烯	0.118	47.2	24
		0.394	39.4	50
34	萘	0.033	14.4	14
		0.143	16.4	29

结论

本方法涵盖相关质量标准和排放标准中规定的适于顶空分析的化合物。方法的检出限满足相关标准的要求。同时,方法精密度和准确度统计结果也能够满足方法特性指标要求。

 岛津全球应用技术开发支持中心