

顶空气相色谱法测定汽油污染土壤中的气相特征组分

高文谦, 刘 菲, 明晓贺, 王 喜

(中国地质大学(北京)水资源与环境工程北京市重点实验室, 北京 100083)

摘 要:以国家标准方法和美国环保局(EPA)方法为基础,确定了最佳分析条件,用纯组分的甲醇配制溶液作标样,建立汽油污染土壤中气相特征组分的顶空气相色谱测定方法。结果表明,各组分的方法检出限较低,为 0.39~2.25 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。相对标准偏差(RSD%, $n=7$)为 1.10%~6.64%,加标回收率为 101.3%~109.2%,保证了测试结果的精密度和准确度。在采用的色谱条件下,分析周期仅为 30 min,除间二甲苯和对二甲苯谱图重合外,其他组分得到较好分离。用此方法对土壤气相抽提(Soil Vapor Extraction,即 SVE)修复场地土壤中的气体样品进行了测定,结果满足实验要求。气体样品特征组分与其在汽油中的含量和含碳原子数有关,以低碳烃为主,随着碳原子数的增加,烃类物质的沸点也逐渐增高,越不易挥发,在气体样品中含量越少。气体样品组分与土壤中微生物的降解作用也有一定关系,微生物降解能力越强,高碳烃越倾向于分解为低碳烃。

关键词:汽油污染土壤;特征组分;气相色谱

中图分类号:X830.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2008)05-2118-04

Determination of Gaseous Characteristic Components in Gasoline Contaminated Soil by Gas Chromatograph with Headspace Sampler

GAO Wen-qian, LIU Fei, MING Xiao-he, WANG Xi

(Key Laboratory of Water Resources & Environment Engineering in China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: Soil contamination by gasoline and other petroleum-derived hydrocarbons released from underground storage tanks(USTs)is a serious and widespread environmental problem. Soil vapor Extraction(SVE)is gaining acceptance as a remediation technology for cost effective, high efficiency and safety. Change of gas phase concentration in SVE process is the base of estimating the tail-time and evaluating the remediation effect. Based on China National Standard Methods and American EPA methods, a new method by GC with a headspace sampler is established that can determine the gaseous characteristic components concentration in gasoline contaminated soil. N-alkane (pentane to dodecane), benzene series and 2-methylpentane are chosen as the characteristic components. This method uses a mixture of pure components in methanol solvent as standard samples and results in an optimal analyses condition. The detection limits for each characteristic component range from 0.39 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ to 2.25 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, the relative standard deviations (RSD%, $n=7$) and recoveries are in range of 1.10% to 6.64% and 101.3%~109.2% respectively. The analytical period of sample is 30 minutes and the components are separated very well except the coincidence of m-xylene and p-xylene. Measured concentration in this retention time is the concentration sum of two components. The method has been applied to the analysis of gaseous samples with satisfactory results in gasoline contaminated soil restored by SVE. The characteristic components detected in gaseous sample are primarily hydrocarbons with fewer carbons and related to their content in gasoline and carbon number. Compound with more carbons is difficult for volatilization because of higher boiling point. Past research shows alkanes and aromatic hydrocarbons with 10 to 22 carbons are more easily degraded by microorganism, so the detected components have some relations to biodegradation. The biodegradability is greater, more easily the heavy hydrocarbons decompose.

Keywords: gasoline contaminated soil; characteristic component; gas chromatograph

在石油烃污染土壤治理领域,SVE 技术是一种经

济、高效、安全的有机污染治理技术,能有效去除土壤中的挥发性有机污染物,其治理成本不足土壤挖掘法异位修复的 1/15^[1]。石油烃各组分的气相浓度变化是判断 SVE 拖尾时间和评价土壤修复效果的依据。目前针对气相组分的测试方法还不是很完善。国内测定汽油中气体烃组分含量,通常采用填充柱气相色谱

收稿日期:2007-09-26

基金项目:中国科技部合作项目(2006DFA21180);国家自然科学基金(40372109, 40572146)

作者简介:高文谦(1983—),男,河北保定人,硕士,研究方向为土壤污染治理。E-mail:wenqianboy@126.com

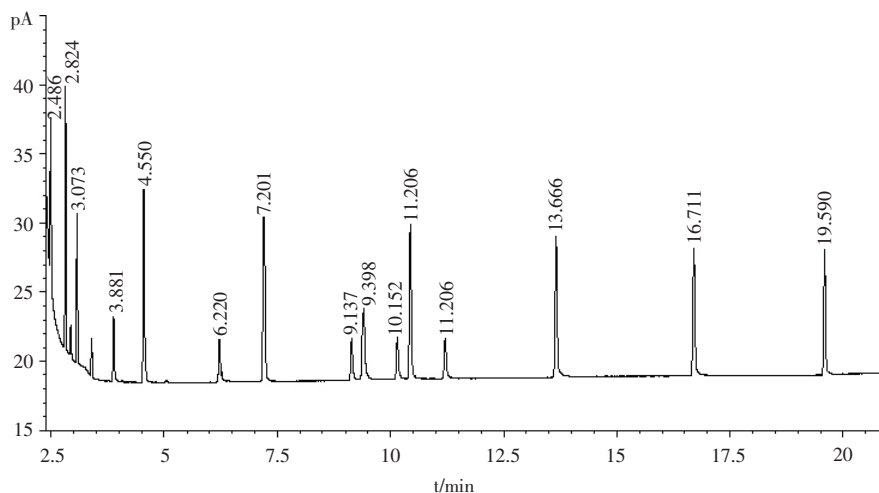


图 1 汽油各气相特征组分的色谱图

Figure 1 Chromatogram of gaseous characteristic components in gasoline

法,使用热导检测器,完成一个样品的分析至少需要 2 h,操作复杂,且准确度和精密度不高^[2]。

本文选择 BTEX、2-甲基戊烷、C₅~C₁₂ 正构烷烃作为汽油的特征组分^[3,4,5],运用气相色谱建立一套能够快速、准确测定汽油多种气相特征组分含量的测试方法。

1 材料与方法

1.1 仪器与主要试剂

仪器:美国安捷伦 HP-6890 气相色谱仪,氢火焰离子检测器 (FID), 带有 7694 E 自动顶空进样器和 HP-0601 化学工作站;HP-5 弹性石英毛细管色谱柱 (30 m×0.25 mm i.d.,液膜厚度 0.25 μm,含 w=5%的苯基甲基聚硅氧烷固定相的通用柱)。

试剂:(1)BTEX 的甲醇标样 (GSB 07-1043-1999), 购自国家环境保护总局标准样品研究所;(2)2-甲基戊烷和 C₅~C₁₂ 正构烷烃的甲醇配制标准溶液,各组分的纯度和来源为:正戊烷,分析纯,北京化学试剂公司进口分装;2-甲基戊烷,纯度 ≥ 99%,Alfa Aesar;正己烷,色谱纯,迪马公司;正庚烷,分析纯,北京化工厂;正辛烷,化学纯,国药集团化学试剂有限公司;正壬烷,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;正癸烷,化学纯,天津化学试剂有限公司进口分装;正十一烷,纯度 ≥ 99%,东京化成工业株式会社;正十二烷,纯度 ≥ 97%,德国;甲醇,色谱纯,迪马公司。

1.2 气相色谱条件

进样口温度 200 ℃;柱流速 1.0 mL·min⁻¹;分流比

5:1;检测器温度 280 ℃;

升温程序:初始温度 35 ℃,保留 3 min,以 5 ℃·min⁻¹ 升至 100 ℃保留 1 min,再以 15 ℃·min⁻¹ 升温至 250 ℃保留 3 min。

1.3 顶空进样器条件

瓶区温度 85 ℃,样品环温度 90 ℃,传输线温度 90 ℃;瓶平衡时间 10 min,加压时间 0.13 min,注射时间 1.00 min,低频率振摇 10 min;载气为 N₂,流速 30.0 mL·min⁻¹。

1.4 各特征组分的分离与定性

用微量进样器分别移取 1.00 μL BTEX 和烷烃标准溶液快速注射至顶空瓶中,压盖密封,上气相色谱,并进行单标定性,确定出各特征组分的保留时间,见图 1。

各特征组分的保留时间为:正戊烷 2.486 min、2-甲基戊烷 2.824 min、正己烷 3.073 min、苯 3.881 min、正庚烷 4.550 min、甲苯 6.220 min、正辛烷 7.201 min、乙苯 9.137 min、间、对二甲苯 9.398 min、邻二甲苯 10.152 min、正壬烷 10.435 min、异丙苯 11.206 min、正癸烷 13.666 min、正十一烷 16.711 min、正十二烷 19.590 min。其中,间、对二甲苯谱图重合,其他组分都能完全有效地分离。配制相同浓度的间二甲苯和对二甲苯气体单标,得到的响应因子接近,因此,在该保留时间所测得浓度为两种组分的浓度之和。

1.5 标准系列的配制及标准曲线

在顶空瓶中放入 1~2 片聚四氟乙烯塑片(保证样品混匀),用微量进样器分别准确移取 0.40、0.60、0.80、1.00、2.00 μL BTEX 和烷烃标准溶液快速注射

至容积为 11.40 mL 的顶空瓶中,并迅速用压盖器进行压盖密封,以气相色谱,以浓度为横坐标,峰面积响应值为纵坐标,得到各组分的标准曲线。标准溶液各级浓度及标准曲线相关系数见表 1。

表 1 标准溶液与系列浓度							
Table1 Standard solution and series of concentration							
组分	标准溶液 /mg·L ⁻¹	质量体积浓度/μg·L ⁻¹					相关系数
		一级	二级	三级	四级	五级	
苯	201.0	7.05	10.58	14.11	17.63	35.26	0.999 3
甲苯	202.0	7.09	10.63	14.18	17.72	35.44	0.996 6
乙苯	202.0	7.09	10.63	14.18	17.72	35.44	0.995 0
间二甲苯	204.0	7.16	10.74	14.32	17.89	35.79	0.995 8
对二甲苯	206.0	7.23	10.84	14.46	18.07	36.14	0.995 8
异丙苯	204.0	7.16	10.74	14.32	17.89	35.79	0.992 2
邻二甲苯	204.0	7.16	10.74	14.32	17.89	35.79	0.991 3
正戊烷	360.3	12.64	18.96	25.28	31.61	63.21	0.996 7
2-甲基戊烷	453.4	15.91	23.86	31.82	39.77	79.54	0.999 2
正己烷	451.6	15.84	23.77	31.69	39.61	79.23	0.999 1
正庚烷	492.9	17.3	25.94	34.59	43.24	86.47	0.999 5
正辛烷	516.5	18.12	27.18	36.24	45.3	90.61	0.999 6
正壬烷	539.0	18.91	28.37	37.83	47.28	94.56	0.996 2
正癸烷	543.7	19.08	28.62	38.16	47.7	95.39	0.996 5
正十一烷	546.6	19.18	28.77	39.36	47.94	95.89	0.992 3
正十二烷	542.8	19.05	28.57	38.09	47.61	95.23	0.994 5

由表 1 可以看出,各特征组分的标准曲线相关系数都在 0.99 以上,完全符合 USEPA 标准>0.990 的要求,由此进行定量分析,可以满足测定的准确度和数据的可靠性。

2 结果与讨论

2.1 精密度和准确度

以标准系列的三级浓度为目标,按照既定的色谱条件重复进样 7 次,测定该分析方法的精密密度(以相对标准偏差表示)和准确度(以加标回收率表示)。结果列于表 2。

由表 2 可以看出,各组分的相对标准偏差(RSD%,n=7)控制在 1.10%~6.64%,重复性较好,完全符合 USEPA 标准 RSD<30%的要求,加标回收率为 101.3%~109.2%,符合 USEPA 标准 80%~120%的要求。

2.2 方法检出限

仪器信噪比为 3 时所对应的浓度作为实验浓度,配制 7 个该浓度的样品,用标准曲线进行定量,并计算出 7 次测定的标准偏差,取标准偏差的 3 倍作为方法的检出限^[7]。

根据分析结果,各特征组分的方法检出限见表 3。除正十二烷外,其余组分的检出限均低于 2.0 μg·L⁻¹。

2.3 实际样品的测定

实际样品取自现场 SVE 通风实验的 5 个取样点(采用注射器抽取 2 mL 气体样品至 11.40 mL 顶空瓶中稀释),分别记作 1#、2#、3#、4#、5#。测定结果见表 4。从表 4 数据看出,该方法能够测定气体样品中汽油各特征组分的浓度,线性范围合理,结果较为满意。邻二甲苯、正壬烷、异丙苯、正癸烷、正十一烷、正十二烷均未检出,这与其在汽油中的含量及含碳数有关。随着含碳数的增加,沸点也逐渐增高,越不易挥发,因此

表 2 气相色谱分析方法的精密度和准确度

Table 2 Precision and veracity of GC method										
组分	标准浓度/μg·L ⁻¹	分次测定/μg·L ⁻¹							加标回收率/%	相对标准偏差 RSD/%
正戊烷	25.28	26.08	26.10	25.26	25.51	25.38	25.73	25.59	101.5	1.27
2-甲基戊烷	31.82	33.03	32.60	31.78	32.29	32.08	32.68	32.35	101.8	1.27
正己烷	31.69	33.54	33.36	32.04	32.35	32.52	33.09	32.64	103.5	1.69
苯	14.11	16.43	15.96	15.89	14.93	14.07	15.16	15.41	109.2	5.06
正庚烷	34.59	35.72	35.37	34.51	35.02	35.45	35.23	35.02	101.7	1.10
甲苯	14.18	15.99	15.24	14.92	13.92	13.07	14.02	14.40	102.3	6.64
正辛烷	36.24	36.98	37.06	35.71	36.37	37.15	37.05	36.74	101.3	1.41
乙苯	14.18	16.78	15.65	15.77	14.42	13.79	15.07	15.48	107.8	6.37
间、对二甲苯	28.78	33.60	31.33	31.16	29.40	27.12	30.11	30.78	106.0	6.51
邻二甲苯	14.32	16.70	15.51	15.36	15.03	13.70	14.94	15.11	106.1	5.83
正壬烷	37.83	38.58	38.99	37.63	38.28	39.05	38.42	37.91	101.5	1.36
异丙苯	14.32	16.71	15.38	15.57	14.96	13.92	15.23	15.33	106.8	5.39
正癸烷	38.16	39.68	39.51	38.10	38.48	39.58	39.16	38.75	102.3	1.56
正十一烷	38.36	39.81	40.18	38.02	38.78	39.80	39.57	37.67	102.0	2.49
正十二烷	38.09	40.23	41.04	38.80	38.08	40.16	39.79	36.20	102.9	4.18

表 3 方法检出限
Table 3 Detection limit of method

组分	标准偏差/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	检出限/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
正戊烷	0.17	0.51
2-甲基戊烷	0.24	0.72
正己烷	0.13	0.39
苯	0.19	0.57
正庚烷	0.27	0.81
甲苯	0.19	0.57
正辛烷	0.23	0.69
乙苯	0.20	0.60
间、对二甲苯	0.41	1.23
邻二甲苯	0.15	0.45
正壬烷	0.23	0.69
异丙苯	0.18	0.54
正癸烷	0.46	1.38
正十一烷	0.51	1.53
正十二烷	0.75	2.25

表 4 实际样品的测定
Table 4 Measurement of typical samples

组分	样品浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (稀释后)				
	1#	2#	3#	4#	5#
正戊烷	12.54	18.56	24.69	53.09	52.08
2-甲基戊烷	15.80	16.80	45.62	59.57	75.29
正己烷	17.60	27.54	49.57	59.65	70.01
苯	8.52	12.37	26.03	29.63	34.74
正庚烷	20.54	39.54	28.38	68.52	84.76
甲苯	7.51	10.32	19.07	24.58	32.80
正辛烷	28.94	38.76	48.66	70.53	90.56
乙苯	7.26	8.46	7.68	6.10	9.41
间、对二甲苯	ND	8.66	7.97	20.08	30.56
邻二甲苯	ND	ND	ND	ND	7.62
正壬烷	ND	ND	ND	ND	ND
异丙苯	ND	ND	ND	ND	ND
正癸烷	ND	ND	ND	ND	ND
正十一烷	ND	ND	ND	ND	ND
正十二烷	ND	ND	ND	ND	ND

注:ND 表示未检出。

气体样品的组分以低碳烃为主。研究表明,烷烃、芳香烃中的 $\text{C}_{10}\sim\text{C}_{22}$ 最易被石油微生物降解, 气体样品组分与微生物的降解作用也有很大关系^[8]。

3 结论

(1)该分析方法的检出限较低,精密度和准确度较高。对于低浓度样品,线性范围合理,该方法可行;对于高浓度样品,测定前需进行稀释或在色谱柱允许条件下建立高浓度组分的标准曲线进行测定。该方法的建立,为 SVE 技术去除土壤石油烃过程中样品的

测试和进行土壤修复效果评价提供了基础,对大气环境质量监测也具有一定的借鉴意义。

(2)在标准系列配制过程中,应使用两只微量进样器分取 BTEX 标样和 2-甲基戊烷、 $\text{C}_5\sim\text{C}_{12}$ 正构烷烃标准溶液,这样既可以避免由取量损失造成的实验误差,又防止了标样之间的相互污染。

(3)在采用的色谱条件下,分析周期仅为 30 min。各组分得到较好分离,仅有间二甲苯和对二甲苯的谱图重合,在该保留时间测得的浓度应为两种组分的浓度之和。

(4)气体样品的特征组分以低碳烃为主,这与其在汽油中的含量及含碳数有关,同时与微生物的降解作用也有一定关系。

参考文献:

[1] USEPA Report. Cost and Performance Report: Soil Vapor Extraction at the Hastings Superfund Site. Well Number 3 Sub site Hastings, Nebraska. EPA/68/W/3/0001, 1995.

[2] 成都科学技术大学分析化学教研室. 分析化学手册(第四分册)[M]. 北京:化学工业出版社, 1984. 724.

Analytical Chemistry Teaching and Research section of Chengdu Science and Technology University. Analytical Chemistry Manual, volume 4[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1984. 724.

[3] 武 杰, 曹 磊, 李英明, 等. 快速气相色谱法分析石油饱和烃[J]. 色谱, 2004, 22(5):479-481.

WU Jie, CAO Lei, LI Ying-ming, et al. Analysis of saturated paraffins in petroleum by fast gas chromatography[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2004, 22(5):479-481.

[4] Wang Z, Fingas M. Developments of analysis of petroleum hydrocarbons in oils petroleum products and oil-spill-related environment samples by GC[J]. *Chromatography A*, 1997, (774):51-78.

[5] Reddy C M, Quinn J. GC-MS analysis of total petroleum hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons in sea water samples after the North Cape oil spill[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1999, 38(2):126-135.

[6] 刘 菲, 王艳玲.毛细管气相色谱法测定矿坑水中的苯系物[J].地球科学-中国地质大学学报,2000, 25(5):529-531.

LIU Fei, WANG Yan-ling. Capillary gas chromatographic determination of mononuclear aromatics in mining drainage[J]. *Earth Science-Journal of China University of Geosciences*, 2000, 25(5):529-531.

[7] 魏复盛. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京:中国环境科学出版社, 2002.28-29.

WEI Fu-sheng. Analytical method of the water and wastewater 4th ed[M]. Beijing:China Environmental Science Press, 2002. 28-29.

[8] 李法云, 曲向荣, 吴龙华, 等. 污染土壤生物修复理论基础与技术[M]. 北京:化学工业出社, 2006. 107-108.

LI Fa-yun, QU Xiang-rong, WU Long-hua, et al. Theoretical principle and technology of contaminated soil bioremediation[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006. 107-108.