

环境中总石油烃的气相色谱分析测定

张欢燕, 王 臻, 周守毅

(上海市环境监测中心, 上海 200030)

摘要: 将总石油烃划分为挥发性汽油类($C_6 \sim C_{10}$)、可萃取柴油和重油类($C_{10} \sim C_{40}$)两部分, 分别建立了通过吹扫捕集、液液萃取和超声溶剂萃取分离富集, 气相色谱-火焰离子化检测器(GC-FID)测定环境水体和土壤中总石油烃的分析方法。以汽油、柴油、润滑油标准溶液进行外标校正, 以色谱出峰总面积进行定量。汽油类($C_6 \sim C_{10}$)的检测限分别为0.04 mg/L和0.42 mg/kg, 柴油和重油类($C_{10} \sim C_{40}$)的检测限分别为0.06 mg/L和4.9 mg/kg。方法的精密度和准确度均良好。

关键词: 总石油烃; 环境; 气相色谱

中图分类号: X592

文献标识码: B

文章编号: 1674-6732(2013)-02-0024-04

TPH Determination in Environmental Matrix by GC-FID

ZHANG Huan-yan, WANG Zhen, ZHOU Shou-yi

(Shanghai Environmental Monitoring Center, Shanghai 200030, China)

ABSTRACT: Analysis of soil and groundwater samples for total petroleum hydrocarbons (TPH) have been built to measure the total concentration of petroleum hydrocarbons including volatile range C_6 to C_{10} and extractable range organics C_{10} to C_{40} . The methods were developed on the basis of purge trap, solvent extraction and sonic extraction and then analyzed by gas chromatography equipped with flame ionization detection subsequently. Gasoline, diesel, and lubricating oil were used as the external calibration standards and the spike area is used for quantification. As for groundwater and soil samples, the detection limit for gasoline ($C_6 \sim C_{10}$) are 0.04 mg/L and 0.42 mg/kg, and for diesel ($C_{10} \sim C_{40}$) are 0.06 mg/L and 4.9 mg/kg. The precision and accuracy of this method are both fine.

KEY WORDS: total petroleum hydrocarbon; environment; GC

总石油烃(Total petroleum hydrocarbon, TPH)又称矿物油(Mineral Oil), 是环境中普遍存在的有机污染物之一。目前环境中的总石油烃污染物主要来自于石油的开采、冶炼、使用和运输过程中的污染及泄漏事故, 以及含油废水排放、石油制品的挥发等石油污染过程^[1]。

国内外普遍采用的石油类分析方法包括红外分光光度法、紫外分光光度法、气相色谱法等^[2-4]。国内的分析监测领域通常采用红外法, 但该方法既不能反映总石油烃的成分信息, 也极易出现假阳性结果, 而且萃取试剂四氯化碳具有烈致癌性, 是美国EPA规定的优先控制环境污染物之一。因此建立快捷实用且对环境污染小的石油类分析方法对国内环境监测工作的发展具有重大意义。

基于碳当量(Equivalent Carbon Number Index, EC)将石油类划分为挥发性组分(汽油类 $C_6 \sim C_{10}$, 馏程 $40^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$)和非挥发性组分(柴油类和重

油类 $C_{10} \sim C_{40}$, 馏程 $175^\circ\text{C} \sim 525^\circ\text{C}$)两大类, 分别以吹扫捕集法和液液萃取、超声波提取法进行富集分离, GC-FID测定分析, 建立了地表水、废水以及土壤和沉积物中的总石油烃的分析方法^[5]。

1 实验

1.1 主要仪器和试剂

4552/4660吹扫捕集仪(OI公司), 6890 N气相色谱仪(美国Agilent公司), 超声波萃取仪(Fisher公司), Turbo Vap II型氮吹浓缩仪, Milli-Q integral纯水/超纯水一体化系统(美国Millipore公司)。

二氯甲烷、正己烷(农残级, 美国TEDIA公

收稿日期: 2012-04-19; 修订日期: 2012-05-30

作者简介: 张欢燕(1982—), 女, 工程师, 硕士, 从事仪器分析和综合管理工作。

司),汽油标液(介质为甲醇,RTC公司),柴油和润滑油标准品混合标样(Chiron公司), $n-C_6$ 、 $n-C_{10}$ 、 $n-C_{40}$ 、硬脂酸酯标准品(Absolute Standards公司),代用品4-溴氟苯(4-BFB,美国SUPELCO公司),无水硫酸钠(分析纯,经400℃烘烤6h)。

1.2 样品采集

汽油类($C_6 \sim C_{10}$)样品均以40 mL内衬聚四氟乙烯隔膜的玻璃样品瓶采集。水样采集时加酸至pH < 2.0,尽量减少由于搅动引起的挥发性化合物逸出,并避免将空气气泡引入采样瓶。土壤样品采集时,现场迅速称取约5 g均匀样品,并避免样品挂壁以影响吹扫和富集效率。样品0~4℃保存,14 d内分析。

柴油和重油类($C_{10} \sim C_{40}$)水样用1 L棕褐色玻璃瓶单独采集,加酸至pH < 2.0;土样用棕褐色广口玻璃瓶采集。样品0~4℃保存,7 d内萃取,40 d内分析。

1.3 样品制备

1.3.1 汽油类

水样以40 mL玻璃样品采集瓶直接上样分析。土样分析时在40 mL玻璃样品瓶中加入10 mL去离子水,以没过土样,上样分析。吹扫捕集具体条件如下:Tenax 7#捕集管(Tekmar);15 mL吹扫管;吹扫流量40 mL/min,吹扫11 min;解析预热180℃,解析时间0.5 min;烘焙温度240℃,烘焙时间10 min。

1.3.2 柴油和重油类

1 000 mL水样以正己烷分两次(100 mL + 60 mL)萃取,充分振摇,合并两次萃取的有机相,经无水硫酸钠脱水后,氮吹浓缩至1 mL定容。

烧杯中称取均匀土样(干重约20 g),加入适量无水硫酸钠碾细搅拌均匀至干。加入60 mL二氯甲烷,进行超声波萃取,萃取时间3 min,共萃取两次。萃取液经无水硫酸钠脱水处理后,氮吹浓缩至1 mL定容。

基质复杂的样品可通过Florisil小柱净化处理:以5 mL正己烷活化Florisil小柱,然后萃取液上样,最后再以5 mL正己烷洗脱,洗脱液经氮吹浓缩至1 mL定容。

1.4 色谱分析

汽油类($C_6 \sim C_{10}$)选用色谱柱DB-624(30 m × 0.53 mm × 0.3 μm),色谱条件优化为:载气为高

纯氮,流量1.2 mL/min,不分流进样;进样口温度为250℃;检测器温度为250℃;程序升温:40℃保持4 min,以4℃/min升至180℃,保持5 min。

柴油和重油类($C_{10} \sim C_{40}$)选用色谱柱HP-5(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm),色谱条件优化为:流量2 mL/min,不分流进样;进样口温度为300℃;检测器温度为330℃;进样体积1.0 μL;程序升温:50℃保持5 min,以20℃/min升至230℃,再以10℃/min升至310℃,保持15 min。

2 结果与讨论

2.1 标准品的选择

汽油、柴油、混标、以及单个烃类如BTEX和正构烷烃类都可以作为校正标准来使用,没有必要也很难找到近似于样品的组分来做校正曲线。实验室在实际样品分析中分别以正构烷烃和柴油润滑油的混标作为标准品分析测定,抽测结果表明两种校正标准给出的测定结果虽因实际样品差异有所不同,但基本处于误差范围内。

FID检测器对所有碳氢化合物的响应都是一致的,而任何含有杂原子的化合物都会降低其响应值。石油烃的组分非常复杂,很多单个组分在FID上响应较低甚至没有响应。考虑到烷烃类混标的使用可能在一定程度上会低估样品中TPH浓度,故仍建议选用汽柴油标准品作为校正标准。

2.2 标准色谱图

汽油类组分以 C_6H_{14} 至 $C_{10}H_{22}$ 间所有色谱峰的总面积进行定量分析。色谱积分时需扣除中间出峰的4-BFB的峰面积。汽油的标准色谱图见图1。

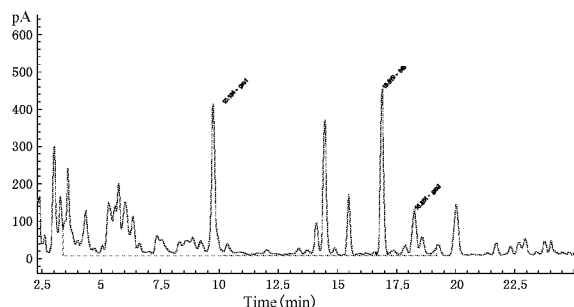


图1 汽油的标准色谱图

柴油和重油类组分以 $C_{10}H_{22}$ 至 $C_{40}H_{82}$ 间所有色谱峰的总面积进行定量分析。色谱分析时须扣除本底,即扣除由于程序升温引起的柱流失效应导致基线升高的影响。扣除柱流失后的柴油和润滑油

油的标准色谱图见图2。

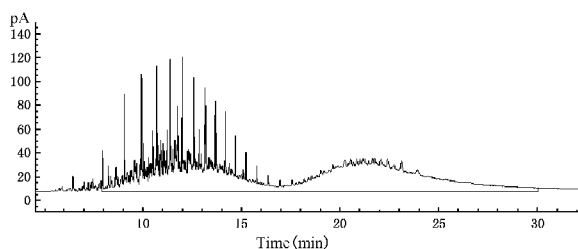


图2 柴油和润滑油的标准色谱图

2.3 标准曲线

配制5种不同浓度的总石油烃的标准溶液,按步骤1.3和1.4进行分析。分别以 C_6H_{14} 至 $C_{10}H_{22}$ 、 $C_{10}H_{22}$ 至 $C_{40}H_{82}$ 间色谱峰总面积为纵坐标,以质量浓度为横坐标,绘制外标法校正曲线,见表1。标准曲线呈良好的线性关系。

表1 总石油烃的线性回归方程和相关系数

目标化合物	线性范围/ μg	线性回归方程	相关系数
$C_6 \sim C_{10}$	0.5 ~ 25.0	$y = 6423.4x + 53.2$	0.9997
$C_{10} \sim C_{40}$	100 ~ 5000	$y = 14.94x - 30.9$	0.9999

2.4 干扰

研究表明基质诱导引起的色谱响应提高(即基质效应)是气相色谱应用遇到的一个普遍问题。基质化合物中的油脂,有机质如腐殖酸等,都会增加FID检测器的响应,干扰最终分析测定结果,因此适当的萃取液净化过程是至关重要的。采用弗罗里硅土小柱净化样品萃取液,用于去除样品基质中的油脂、腐殖酸、卤代物、硫化物等极性物质。通过硬脂酸酯的净化质控实验证明弗罗里硅土对酯类干扰有很强的吸附能力,柴油和润滑油标准品净化实验则证明其对石油烃类没有吸附,但在实际样品分析过程中可能会吸附部分的多环芳烃类化合物。经实验证明,对于大部分的土壤样品,基质干扰对检测器总响应值影响较小,TPH回收率可达95%。

2.5 方法检出限、精密度和准确度

分别以去离子水和石英砂作为空白样品分析。汽油类($C_6 \sim C_{10}$)组分具有挥发性,环境中本底值低,通过接近于检出限2~5倍浓度的实验室空白加标样连续测定8次,计算其标准偏差,以3倍标准偏差作为最低检出限。40 mL水样总石油烃($C_6 \sim C_{10}$)的检出限和定量限分别为0.040 mg/L和0.16 mg/L,5 g土样的检出限和定量限分别为

0.42 mg/kg和1.68 mg/kg。

随着城市汽车尾气污染的加重,总石油烃的实验室本底干扰日益突出,且干扰主要集中在柴油段。通过分析连续8 d实验室总石油烃 $C_{10} \sim C_{40}$ 的空白波动情况,计算空白样品色谱响应值的平均值和标准偏差。以平均值加上3倍标准偏差的色谱响应值在校正曲线上相对应的浓度值为实验室的方法检出限,以平均值加上10倍标准偏差的色谱响应值在校正曲线上相对应的浓度值为实验室的方法定量限。1 L水样总石油烃($C_{10} \sim C_{40}$)的检出限和定量限分别为0.06 mg/L和0.10 mg/L,20 g土样的检出限和定量限分别为4.9 mg/kg和8.2 mg/kg。

分别对中等浓度水平的总石油烃加标样品各平行测定6次,计算方法的回收率和相对标准偏差,结果见表2。方法的准确度和精密度均良好。

表2 总石油烃的检出限、定量限、回收率和相对标准偏差

总石油烃	检出限	定量限	样品浓度	回收率	相对标准偏差	
$C_6 \sim C_{10}$	水/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.04	0.16	0.5	86.7% ~ 102%	5.1%
	土/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	0.42	1.68	5.0	83.2% ~ 94.8%	5.8%
$C_{10} \sim C_{40}$	水/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.06	0.10	1.0	92.1% ~ 106%	4.4%
	土/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	4.9	8.2	50.0	91.0% ~ 105%	4.8%

2.6 实际样品分析

将所建立的方法分别就市内某河流地表水样、化工企业污水处理装置出口水样、以及受污染的土壤样品进行分析,测定结果见表3。结果表明地表水河流中未检出石油烃,未受石油烃污染。废水经生物处理装置后石油烃的浓度低于污水综合排放标准限制要求,且样品的平行性和加标回收率良好。土壤样品分析时,样品的平行性和加标回收率相对较差,尽量保证采集样品的均匀性,此外土壤样品基质复杂,对污染物具有一定的吸附作用。

表3 实际样品测定结果

总石油烃	地表水/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	废水/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	土样/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
样品浓度	—	0.28	6.85
$C_6 \sim C_{10}$ 平行样	—	0.25	7.73
加标回收率	90%	86%	60%

续表3

总石油烃	地表水/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	废水/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	土样/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
样品浓度	—	0.78	25.8
$\text{C}_{10} \sim \text{C}_{40}$ 平行样	—	0.70	30.0
加标回收率	94%	88%	66%

2.7 风险评价

不同石油污染场地的污染物种类、组成和复杂程度千差万别,迁移、转化、降解及毒理学特性等也有很大差别。尽管气相色谱方法提供了更多石油烃污染的细节信息,但其报告结果仍相对单一,对于石油烃污染所引起的风险评估有所欠缺。因此越来越多的学者建议把石油烃再细划分成不同馏分分析。针对不同馏分的石油产品标准样品进行色谱分析,建立石油烃的气相色谱指纹图谱数据库,根据数据库中的标准样品谱图对环境样品进行定性,由此可以较为准确的判断环境样品特别是造成环境污染的石油烃种类,有助于全面了解石油烃引起的环境污染情况并提出相应的预防处理措施。不过由于实际环境介质中会出现部分轻组分挥发而重组分沉积等现象,分析所得到的色谱图与实际情况会略有差异。

3 结论

建立了气相色谱法-火焰离子化检测器(GC-FID)测定环境样品中总石油烃的分析方法。总石

油烃分为挥发性汽油类($\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$)和可萃取的柴油和重油类($\text{C}_{10} \sim \text{C}_{40}$)两部分。挥发性汽油类组分($\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$)以吹扫捕集的方法进行分离富集,汽油标准溶液进行外标校正定量,方法的检出限分别为0.04 mg/L和0.42 mg/kg,回收率在83.2%~102%范围内,相对标准偏差为5.1%~5.8%。可萃取组分($\text{C}_{10} \sim \text{C}_{40}$)以液液萃取、超声波萃取分离富集,佛罗里硅土小柱净化,柴油和润滑油标准溶液进行外标校正定量,方法的检出限分别为0.06 mg/L和4.9 mg/kg,回收率在91.0%~106%范围内,相对标准偏差为4.4%~4.8%。

总石油烃作为常规分析,承担着环境评价的重要作用,笔者建立的水、土壤/沉积物中总石油烃的分析方法,在长期的检测分析工作中取得了良好的效果。通过将总石油烃划分为两部分,可全面了解环境状况,有助于环境风险评估。

[参考文献]

- [1] 曹云者,施烈焰,李丽和,等. 石油烃污染场地环境风险评估与风险管理[J]. 生态毒理学报. 2007,2(3):265-272.
- [2] GB/T 16488-1996 水质石油类和动植物油的测定红外光度法[S].
- [3] 余振荣,谈晓东. 紫外光度法测定水中石油类物质的方法改进[J]. 苏州科技学院学报:工程技术版,2010,23(1):13-15.
- [4] 黄宁选,马宏瑞,王晓蓉,等. 环境中石油烃污染物组分的气相色谱分析[J]. 陕西科技大学学报,2003,6(21):25-29.
- [5] 钱瑾,陈建文. 吹扫捕集-气相色谱法测定汽油类有机物[J]. 环境监测管理与技术,2004,16(6):27-28.

(上接第23页)

- [2] ARTHUR C L, PAWLISZYN J. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers[J]. Analytical Chemistry, 1990,62(19):2145-2148.
- [3] 陈金美,曾景斌,陈文峰,等. 新型固相微萃取涂层的研究进展[J]. 化学进展,2009,21(9):1922-1929.
- [4] Fan Y, Feng Y Q, Da S L, et al. Poly (methacrylic acid-ethylene glycol dimethacrylate) monolithic capillary for in-tube solid phase microextraction coupled to high performance liquid chromatography and its application to determination of basic drugs in human serum[J]. Analytica Chimica Acta, 2004,523(2):251-258.
- [5] Huang J F, Zhang H J, Feng Y Q. Chloramphenicol extraction from honey, milk, and eggs using polymer monolith microextraction followed by liquid chromatography-mass spectrometry determination[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2006,54(25):9279-9286.
- [6] Huang K J, Zhang M, Xie W Z, et al. Sensitive determination

of nitric oxide in some rat tissues using polymer monolith microextraction coupled to high-performance liquid chromatography with fluorescence detection[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2007,388(4):939-946.

- [7] Zheng M M, Zhang M Y, Peng C Y, et al. Monitoring of sulfonamide antibacterial residues in milk and egg by polymer monolith microextraction coupled to hydrophilic interaction chromatography/mass spectrometry[J]. Analytica Chimica Acta 2008, 625(2):160-172.
- [8] Wang Y H, Li Y Q, Feng J F, et al. Polyaniline-based fiber for headspace solid-phase microextraction of substituted benzenes determination in aqueous samples[J]. Analytica Chimica Acta 2008,619(2):202-208.
- [9] Huang C T, Su Y Y, Hsieh Y Z. Optimization of the headspace solid-phase microextraction for determination of glycol ethers by orthogonal array designs[J]. Journal of Chromatography A. 2002,977(1):9-16.