

# 便携式 GC 法测定石油污染地地下水中苯、乙苯和二甲苯

刘金巍 蔡五田 张涛 曹月婷

(中国地质调查局水文地质环境地质调查中心,河北 保定 071051)

**摘要:** 采用便携式气相色谱法测定石油污染地地下水中苯、乙苯和二甲苯,通过试验选择出测定的最佳色谱条件和适宜内标物,并对样品平衡时间、NaCl 用量、取样后 VOA 瓶中液-气体积比等条件进行优化。试验表明,该方法在 0 mg/L ~ 2.00 mg/L 范围内线性良好,相关系数均 > 0.98;方法检出限为 0.05 mg/L ~ 0.15 mg/L。用该方法和吹扫捕集-气相色谱/质谱联用法同时测定实际水样,两种方法测定结果具有良好的一致性。

**关键词:** 苯;乙苯;二甲苯;便携式气相色谱法;石油污染;地下水

中图分类号: O657.7<sup>+</sup>1

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2014)01-0039-03

## Field Determination of Benzene, Ethylbenzene and Xylene in Groundwater Polluted by Oil with Portable Gas Chromatography

LIU Jin-wei, CAI Wu-tian, ZHANG Tao, CAO Yue-ting

(Centre for Hydrogeology and Environmental Geology CGS, Baoding, Hebei 071051, China)

**Abstract:** A method for determination of benzene, ethylbenzene and xylene in polluted groundwater by portable gas chromatography using internal standard was established. The effects such as the choice of internal standard, amount of salt, equilibration time, ambient temperature, the volume ratio of liquid-gas, the number of repeated measurement were discussed. The results show that the internal standard method was effective to control the changes of environmental conditions. Xylene were separated by CP-Wax 52 CB(4 m) capillary column. The detection limits of method were 0.05 mg/L ~ 0.15 mg/L, the linear ranges were 0 mg/L ~ 2.00 mg/L. The correlation of test data between this method and purge-trap-gas chromatography/mass spectrometry were good. This method can be used for the site screening and determination of benzene, ethylbenzene and xylene in polluted water.

**Key words:** Benzene; Ethylbenzene; Xylene; Portable GC; Petroleum pollution; Groundwater

苯系物(BTEX)一般包括苯、甲苯、乙苯、二甲苯和异丙苯,其中苯为已知的致癌物,其他6种化合物对人体和水生生物均有不同程度的毒性<sup>[1]</sup>,1989年我国就把BTEX列入优先控制污染物名单中<sup>[2]</sup>。由化学品引发的重大环境事故中,污染物为芳香族化合物和石油(产品)的事故占很大比例,且原油水溶性组分中BTEX更是占到87.6%,故开展水环境中苯系物的监测工作意义重大<sup>[3-4]</sup>。

水样经前处理后一般用气相色谱法分析BTEX,结果准确、可靠,却不能满足现场快速筛查和测定的需求;化学比色管法和手持式挥发性检测仪虽能适用于应急监测,但其测定结果为各类化合物的总量,不能判定化合物的种类。GC便携式仪

器利用气相色谱原理可在现场解决快速定量问题,显示出一定的优越性,已有报道用于测定土壤及地下水中三氯乙烯等<sup>[5-10]</sup>。今采用便携式气相色谱法测定石油污染地地下水中的苯、乙苯、和二甲苯,该法具有操作简便、快速、可现场测定等特点,对快速判定事故污染程度起了很大作用。

收稿日期:2013-07-23;修订日期:2013-10-24

基金项目:中西部地区地下水污染调查评价-土壤与地下水污染场地调查与修复技术方法研究基金资助项目(1212011220985)

作者简介:刘金巍(1975—),男,河北博野人,工程师,本科,从事有机分析技术研究。

## 1 试验

### 1.1 主要仪器与试剂

490 Micro GC 系列便携式气相色谱仪, 40 mL VOA 样品瓶, 美国 Agilent 科技有限公司, 配 CP - WAX 52 CB 色谱柱(4 m), TCD 检测器; 高纯氦气, 北京普莱克斯实用气体有限公司。

1.00 g/L 的苯系物混合标准溶液(包括苯、甲苯、乙苯、邻 - 二甲苯、间 - 二甲苯、对 - 二甲苯等)和 2.00 g/L 的氟苯标准溶液, 国家标准物质研究中心, 用甲醇分别配制成为 40.0 mg/L 的储备液; 甲醇(色谱级); NaCl(分析纯); 纯水。

### 1.2 色谱条件

色谱柱温度 50 °C; 进样口温度 100 °C; 压力模式为静态, 150 kPa; 采样时间 50 s, 进样时间为 200 ms; 运行时间 9 min。

### 1.3 试验方法

准确量取 25.00 mL 水样, 沿瓶壁缓慢地加入装有 5 g NaCl 的 40 mL VOA 瓶中, 并加入 300  $\mu$ L 氟苯标准溶液, 迅速拧紧瓶盖。倒置 VOA 瓶振摇至 NaCl 完全溶解, 静置 10 min 后, 用取样管穿透瓶盖进样分析。以保留时间定性, 内标法定量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 色谱条件的优化

在常用毛细管色谱柱中, 只有 WAX、SE、PEG 等类型的色谱柱可将 BTEX 分离<sup>[10-18]</sup>, 其中 WAX 色谱柱分离效果最好。试验表明: 较高的色谱柱温度虽然可显著缩短分析时间, 但乙苯、对 - 二甲苯和间 - 二甲苯分离效果较差; 较低的色谱柱温度可以很好地改善 3 种化合物的分离效果, 不过分析时间长, 且不能适应野外工作条件。在色谱柱温度为 50 °C, 进样口压力为 150 kPa 时, 长度为 4 m 的 WAX 柱成功分离了二甲苯异构体和乙苯, 分析时间约为 9 min。质量浓度为 0.400 mg/L 的 BTEX 混合标准溶液气相色谱峰见图 1。

### 2.2 内标的选择

理想的内标物应与目标化合物理化性质接近并能与各组分完全分离<sup>[19-20]</sup>, 按上述方法做空白加标试验, 考察氟苯和对 - 溴氟苯<sup>[21]</sup>的分离情况。试验了不同质量浓度的氟苯及目标化合物的色谱响应情况, 结果表明, 当加标量为 0.400 mg/L ~ 1.00 mg/L 时, 目标化合物与氟苯的相对响应值平均为 0.70 mV ~ 1.02 mV, RSD 为 3.9% ~ 7.0%,

故确定采用氟苯为内标物。

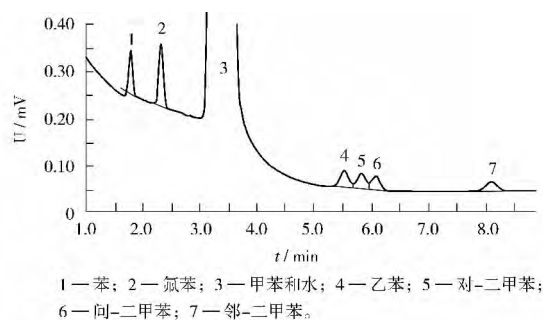


图1 BTEX 标准溶液气相色谱峰

Fig. 1 Chromatogram of BTEX

### 2.3 平衡时间和 NaCl 用量的选择

室温下, 配制 500 mL BTEX 质量浓度为 0.600 mg/L 的水样, 按方法取样后, 静置不同时间后分析。结果显示: 在 5 min ~ 30 min 内, 随着静置时间增加各化合物响应值不断增大, 10 min 后趋于稳定, 故确定平衡时间为 10 min。

5 个 VOA 瓶中分别预先加入 0 g、2 g、4 g、6 g、7 g NaCl, 按上述方法测定。试验表明, NaCl 可提高化合物的色谱响应, 加入质量为 5 g 以上时各化合物色谱响应高且趋于稳定, 故确定 NaCl 加入质量为 5 g。

### 2.4 取样量对化合物色谱响应的影响

室温下, 配制 500 mL BTEX 质量浓度为 0.400 mg/L 的水样, 取不同体积水样按上述方法分析, 结果显示, 在 40 mL VOA 瓶中, 随着液 - 气体积比的增加各组分的色谱响应不断增大, 液 - 气体积比达到 0.6 以上趋缓, 故液 - 气体积比应 > 0.6。考虑到气相体积过小不利于现场测试<sup>[22-24]</sup>, 确定取样体积为 25 mL, 即液 - 气体积比为 0.62。

### 2.5 定量方法的选择

分别用内标法和外标法测定 1.00 mg/L 温度为 30 °C 的模拟水样。结果表明: 外标法测定各化合物的相对误差为 -1.2% ~ 44.3%, 说明样品温度对外标法定量结果影响明显; 内标法测定各化合物的相对误差为 -6.7% ~ 6.0%, 能降低温度对测定的影响。

### 2.6 方法效能验证

#### 2.6.1 线性范围和检出限

配制质量浓度分别为 0 mg/L、0.200 mg/L、

0.400 mg/L、0.600 mg/L、0.800 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L 的混合标准系列(氟苯为 0.480 mg/L),按上述方法分析,以化合物与内标物质量浓度之比为横坐标,化合物与内标物响应值之比为纵坐标,绘制标准曲线, $r^2$ 均 > 0.98;以 3~5 倍信噪比(S/N)对应质量浓度为方法检出限:邻-二甲苯为 0.15 mg/L,间-二甲苯为 0.14 mg/L,对-二甲苯为 0.15 mg/L,乙苯为 0.10 mg/L,苯为 0.05 mg/L。

### 2.6.2 仪器稳定性测试

室温下配置 7 份 BTEX 质量浓度为 1.00 mg/L 的水样,用 40 mL 采样瓶存放,充满顶部空间,密闭,于冰箱中 4 °C 下避光保存。按上述方法每隔 2 h 分析 1 次(从冰箱中取出后应恢复至室温再试验),测定结果 RSD < 10.3%。

### 2.7 现场样品测定

河北平原中部,一加油站在 2010—2011 年间发生过汽油或柴油的泄漏,在泄漏点西南方向 7.4 m 处有一口自备井,井深 50 m~60 m,全滤水管成井,井水明显可见燃油污染物。地下水污染调查布设 4 个钻孔,终孔位置为潜水底板,水流场方向为西北—东南。

用上述方法和实验室吹扫捕集-气相色谱/质谱法同时测定该污染地地下水中苯、乙苯和二甲苯,由于实验室方法不能分离对-二甲苯和间-二甲苯,故对二者的和量进行比较,结果见表 1。两种方法测定的数据成线性回归,回归方程:  $y = 0.959x + 0.992$ ,  $R^2 = 0.979$ , 具有良好的一致性,说明便携式 GC 法测定的准确度良好。

表 1 不同方法的测定结果 mg/L

Table 1 The test results of different methods mg/L

化合物	样品号	本方法	P&T-GC/MS
苯	A	—	0.01
	B	0.05	0.07
	C	—	—
乙苯	A	—	0.05
	B	—	0.04
	C	13.2	19.9
对、间-二甲苯	A	2.02	1.83
	B	0.14	0.15
	C	64.9 <sup>①</sup>	60.6
邻-二甲苯	A	5.18	5.71
	B	0.03	0.04
	C	20.4	25.1

①为稀释 100 倍后再测定。

### 3 结语

采用便携式 GC 法测定石油污染地地下水中苯、乙苯和二甲苯,内标法定量有效降低了环境温度等对测试结果的影响。便携式设备易于携带,满足现场快速筛查和测定的要求。

#### [参考文献]

- [1] 国家环境保护总局《水和废水监测方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京: 环境科学出版社 2002: 525.
- [2] 周文敏, 傅德黔, 孙宗光. 水中优先控制污染物黑名单[J]. 中国环境监测, 1990, 6(4): 1-3.
- [3] 王爽, 邓天龙. 水环境中苯系污染物的分析研究进展[J]. 岩矿测试, 2008, 27(2): 141-145.
- [4] 韩春娟, 鲁炳闻, 于冀芳, 等. 土壤中挥发性有机污染物现场快速监测技术应用进展[J]. 环境监测管理与技术, 2010, 22(5): 8-13.
- [5] 谭培功, 于彦彬. 便携式气相色谱测定大气中苯系物的实验方法[J]. 中国环境监测, 1999, (10): 91-93.
- [6] 吴迺名, 胡敏. 便携式气相色谱仪在 VOCs 污染源监测中的应用[J]. 上海环境科学, 2001, 20(9): 439-441.
- [7] US EPA. Solid Waste and Emergency Response. Innovations in site characterization technology evaluation: real-time VOC analysis using a field portable GC/MS [R]. Washington DC: US EPA, 2001: 1-34.
- [8] 俞建国, 杜文越, 周小红. 便携式气相色谱仪测定岩溶地下水中的苯系物[J]. 光谱实验室, 2013, 30(1): 267-271.
- [9] 饶竹, 李松, 佟柏龄, 等. 顶空气相色谱法测定地层水中的苯系物[J]. 岩矿测试, 2004, 23(2): 97-101.
- [10] 张营, 李法云, 范志平. 气相色谱法测定水中苯系物气液平衡条件研究[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(6): 2174-2175.
- [11] 高松, 张兰英, 王琳, 等. Need lettrap-顶空进样-气相色谱法分析地下水中的苯系物[J]. 岩矿测试, 2010, 29(5): 508-512.
- [12] 顾海东. 复杂体系中的苯系物的气相色谱分离及测定[J]. 仪器仪表与分析监测, 2002(3): 27-28.
- [13] 王若苹. 毛细管气相色谱法分析室内空气中苯系物[J]. 环境污染与防治, 2003, 25(6): 373-382.
- [14] 牛增元, 房丽萍, 孙健, 等. 气相色谱法同时测定涂料中的苯系物和邻苯二甲酸酯类环境激素[J]. 分析测试学报, 2004, 23(3): 106-109.
- [15] 陈琨, 姚媛艳. 气相色谱法同时测定指甲油中的苯系物和邻苯二甲酸酯类化合物[J]. 中国环境监测, 2011, 27(2): 59-62.
- [16] 刘明仁, 杨学雨, 王力, 等. 气相色谱质谱-内标法检测油漆中苯系物[J]. 环境科学与技术, 2011(11): 135-138.
- [17] 杨勋兰, 李玉洪, 王玥劫, 等. 吹扫捕集-气相色谱法快速分析水中苯系物和氯苯类化合物[J]. 水资源保护, 2012, 28(3): 72-74.

(下转第 48 页)

续表

分组	乙醇				异丙醇			
	标液质量浓度 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	测定值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率 /%	RSD/%	标液质量浓度 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	测定值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率 /%	RSD/%
2	4.74	4.88	103	0.6	4.71	4.86	103	0.5
	4.74	4.91	104		4.71	4.83	103	
	7.90	7.64	96.7		7.86	7.54	95.9	
	7.90	7.61	96.3		7.86	7.50	95.4	
	7.90	7.57	95.8		7.86	7.56	96.2	
	7.90	7.70	97.5		7.86	7.61	96.8	
	7.90	7.66	97.0		7.86	7.58	96.4	

由表 1 可见 2 种醇标准溶液测定的结果重现性较好, RSD 均 < 5%, 乙醇回收率为 95.8% ~ 104%, 异丙醇回收率为 95.4% ~ 104%, 说明该方法精密度和准确度良好, 符合质量控制 RSD < 15%, 回收率为 80% ~ 120% 的要求。

#### 2.4 样品稳定性试验

取 15 个吸收管, 分为 3 组, 加入 5 mL 质量浓度为 7.90 mg/L 乙醇和 7.86 mg/L 异丙醇标准溶液, 置于冰箱中 4 °C 下保存, 分别于当天及第三天、第五天、第七天测定, 每次测定 5 支, 观察样品的稳定性。试验表明: 乙醇和异丙醇当天测定结果为 7.86 mg/L 和 7.83 mg/L, 第三天乙醇和异丙醇测定结果为 7.72 mg/L 和 7.69 mg/L, 乙醇损失 2.3%, 异丙醇损失 2.2%; 第五天乙醇和异丙醇测定结果为 7.58 mg/L 和 7.50 mg/L, 乙醇损失 4.0%, 异丙醇损失 4.6%; 第七天乙醇和异丙醇测定结果为 7.34 mg/L 和 7.28 mg/L, 乙醇损失 7.1%, 异丙醇损失 7.4%。乙醇和异丙醇在 7 d 内测定结果损失率均小于 10%, 故采集到的乙醇和异丙醇样品在冰箱内保存 7 d 为宜。

#### 2.5 实际样品的吸收效率验证

在某企业同一废气排放口采用 3 组相同的采样系统平行采样, 每组采样瓶串联 2 个吸收管, 采样完毕并对各管吸收液测定。计算每组第一管测

定值占该组总测定值的百分数, 结果吸收效率都在 97% 以上, 说明单管吸收液采样能满足测定环境空气中乙醇和异丙醇的需求。

### 3 结语

采用蒸馏水吸收环境空气中乙醇和异丙醇, 气相色谱法测定, 分离效果好, 灵敏度高, 结果准确度高, 避免使用有机溶剂萃取解吸时对操作人员的伤害和环境的污染。该方法已成功应用于环境评价中特征污染因子的分析, 能满足环境空气和工业废气中批量样品监测和快速应急监测的需要。

#### [参考文献]

- [1] 中华人民共和国卫生部. GBZ/T 160.48-2007 工作场所空气有毒物质测定 醇类化合物[S]. 北京: 人民卫生出版社, 2007.
- [2] 魏恩棋, 王艳丽, 杨华, 等. 毛细管柱气相色谱法测定环境空气中 1,2-二氯乙烷[J]. 环境监测管理与技术, 2011, 23(2): 48-50.
- [3] 姜建彪, 朱高云, 杨会珠, 等. 顶空毛细管气相色谱法同时测定水中丙酮甲醇乙腈[J]. 环境监测管理与技术, 2012, 24(6): 64-66.
- [4] 国家环境保护总局《空气和废气监测分析方法》编委会. 空气和废气监测分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2003.
- [21] US EPA. Method 602, Purgeable aromatics[S]. Washington DC: US EPA, 1996.
- [22] 王永华, 王保强. 改变相比/顶空气相色谱法测定水中苯的分配常数及其含量[J]. 色谱, 2003, 21(6): 614-616.
- [23] 王永华. 分配常数及气液相比对顶空气相色谱分析灵敏度的影响[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2003, 39(6): 896-900.
- [24] 王永华. 多次静态气提-顶空气相色谱测定分配常数[J]. 北京大学学报(自然科学版), 1990, 4(26): 439-446.

(上接第 41 页)

- [18] 张泽林. 用毛细管柱-FID 分离苯系物及检测方法的研究[J]. 武汉工业学院学报, 2007, 26(1): 61-63.
- [19] 谢月亮, 凌萍, 潘城, 等. 气相色谱-质谱法测定富马酸二甲酯时内标物的选择[J]. 理化检验(化学分册), 2011, 47(7): 791-796.
- [20] 谢衍生, 何丹青. 离子色谱仪和自动快速燃烧炉联用测定卤素时内标物选择[J]. 理化检验(化学分册), 2010, 46(4): 436-438.