

有关水体中挥发性有机物分析方法研究

王巧玲

新疆阿勒泰地区环境监测中心站

DOI:10.32629/eep.v2i2.126

[摘要] 经济的不断发展,新型化学材料的增多使水中挥发性有机物的种类和含量呈现出不断上升的趋势。水体中挥发性有机物的增多也是造成水质被破坏与污染的一个极为重要的原因。因此,通过对水体中挥发性有机物分析方法的探究,也能够一定程度上起到保护水资源的目的。本文以水体中的 COD、BOD、酚类、苯系物等容易挥发的有机物为例,通过对这些有机物样品的采集与保存、前处理方法的选择、具体的分析测试技术的研究,为未来水体中挥发性有机物质的研究方法提供了一套较为全面的参考依据,以期对测定水体中挥发性有机物的种类和含量提供了一定的参考。

[关键词] 水体; 挥发性有机物; 分析方法

当前,环境问题已经成为社会各界所需要共同面对并解决的难题,人们期望生活环境能够健康安全。因此,在环境保护中实现对有机污染物的实时有效监测已经刻不容缓。挥发性有机化合物(VOCs)能经呼吸、皮肤接触和饮水进入人体,浓度过大则会危害人体健康,这些 VOCs 被列为我国水质监测优先监控的污染物。

1 挥发性有机物概述

挥发性有机物(Volatileorganiccompounds, VOCs)的定义有多种,美国环保署定义 VOCs 是除 CO、CO₂、H₂CO₃、金属碳化物、金属碳酸盐和碳酸铵外,任何参加大气光化学反应的碳化合物;欧盟的定义是在 101.3kPa 标准压力下,任何初沸点低于或等于 250℃的有机化合物。按照世界卫生组织(WHO)的定义, VOCs 是指沸点在 50—260℃的化合物,室温下饱和蒸汽压超过 0.1mmHg(13.33Pa),在常温下以蒸汽形式存在于空气中的一类有机物。VOCs 按化学结构可分为烷类、芳烃类、烯类、卤代烃类、酯类、醛类、酮类和其他化合物等 8 类。VOCs 大多具有致癌性、致突变性、致畸毒性,危害中枢神经系统,引发皮肤病,增加肝、肾的毒性效应,其广泛存在于空气、水、食品中。因此,有效地分析监测 VOCs,对于生态环境系统和人类健康有着极为重要的意义。

2 样品的采集和前处理

在样品的采集和前处理阶段常用到的方法有液液萃取、固相萃取、固相微萃取、固相膜萃取。一般来说,苯系物大都采用液液萃取的方式,而酚类有机物则大多采用固相萃取的方式。其步骤主要包括:第一,选择合适的萃取管,例如 COD、BOD 等物质要选择吸附容量为 0.2 毫克量/克的 LC-SAX 和 LC-SCX 柱;第二,为准备预处理萃取管,并冲洗干净;第三,加入取出的适量的存取样品放置于萃取管内,对于水体中挥发性有机物要特别注意密封保存,备用。这些都是进行水体中挥发性有机物分析测试的准备工作。而样品采集的好坏程度则直接关系到水体中挥发性有机物分析测试的准备性与严谨性。

3 水体中挥发性有机物分析测试技术分析

3.1 气相色谱法

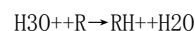
气相色谱法对于水体中容易挥发的、不容易分解的有机物的分析测试的一种最常用也是最重要的方法。通过这种方法实现将水中易挥发有机物的制备提纯,可以更好地进行后期的分析工作。气相色谱法对于一般的有机物分离所发挥的作用较大,但是也有其不足之处:对于碳原子数量较多的例如邻苯二甲酸、二异癸酯等风行重叠、结构复杂的有机物的分离效果就要相对差一些。

3.2 液相色谱法

应用液相色谱法对水中易挥发性有机物进行分析研究,主要是利用 C8 或者 C18 色谱柱,通过甲醇与水按比例的混合物或者乙腈和水按比例的混合物作为基础流动相,进行反相的梯度洗脱。液相色谱法可以对 C6—C10 等不同的、成分复杂的挥发性有机物的分子构成进行清晰地测定,特别是对于电喷雾离子化 LC-MS 技术在 SVOC5 以及一些点行动的钛酸酯有机物的测定中的应用更为寻常。当处理一些分辨率较低的异构体混合物等有机物分析时,液相色谱法的应用也较多。随着仪器设备的不断更新,液相色谱法的探测技术也在不断地增强。

3.3 质子转移反应质谱法

质子转移反应质谱法就是我们常说的酸碱反映。使用 H₃O⁺作为离子源的质子转移过程可以通过下列公示进行表述,其中 R 就是我们想要测试的水体中易挥发的待确定有机物:



在这一个反映过程中,假设 R 的亲水性高于 H₂O,即高于 691KJ/mol,而空气中的氮气 N₂、氧气 O₂ 和二氧化碳 CO₂ 等气体的亲水性都要低于 691KJ/mol,这就可以认为 H₃O⁺只和水中的容易挥发的有机物产生一定的结合反应。如果是在水中挥发性有机物的成分和含量很低的状态,得出的酸碱反应的方程式则如下所示:

$$[RH^+] = [H_3O^+]_0 (1 - e^{-k[R]t}) = [H_3O^+]_0 [R]kt$$

3.4 溴化滴定法

在对水中的挥发酚类物质进行测定分析时,常采用溴化滴定法。在溴酸钾和溴化钾的混合溶液中,挥发酚类很容易与溴结合反应生成三溴酚。而一些剩余的没有结合反应的溴酸钾和溴化钾中的溴则可以释放出游离碘。这是就可以利用硫代硫酸钠标准溶液根据游离碘的含量,按照一定的标准和公式来计算得出采集样本中的挥发酚类的含量。其中,水体中挥发酚类的浓度计算公式如下:

$$\text{苯酚 (mg/L)} = (V_1 - V_2) * C * 15.68 / V$$

其中, V 代表的是水体样本的体积(mL); C 代表的是硫代硫酸钠标液的浓度; V₁ 和 V₂ 分别代表的是空白实验对于硫代硫酸钠标液的消耗量和滴定了苯酚溶液以后的水体样本实验所消耗的硫代硫酸钠标液容量; 15.68 代表的是苯酚(C₆H₅OH)摩尔质量(8 / mol)。

4 水体中挥发性有机物分析建议

在水中挥发性有机物的分析的过程中还存在着一些不足,一方面,针对 COD、BOD、酚类、苯系物等水中不同的易挥发性气体的在分析测试方法上还存在着选择不当的情况;另一方面,在对具体的挥发有机物提纯样品进行分析测试过程中,由于仪器设备的局限性、操作人员的专业技能等主客观原因而造成的测试精确度不高。基于此提出如下建议:

4.1 正确选择测试分析方法

在对水体中挥发性有机物的分析方法进行介绍时,提到了气相色谱法(GC)、液相色谱法(LC)、质子转移反应质谱法以及溴化滴定法共四种不同的方法,每种方法都有其独特的特点和适用范围,例如液相色谱法适用于对碳原子数量较多

的、成分较为复杂的苯系挥发性有机物的测定和分析;而溴化滴定法适用于对水体中挥发酚类的测定和分析。因此在对水体中挥发性有机物进行分析时,也根据挥发有机物不同的特性选择更为合适的测试分析方法。

4.2 提升分析测试的精确度

提升分析测试的精确度除了第一点提到的正确选择测试分析方法以外,还要从样品的采集、保存等方面加强精准性,特别是针对易挥发性的有机物,更要做到密保保存,避免由于样品采集过程中出现的失误而影响到最终分析结果的准确性。另外,还要注重分析人员专业技能和职业素养的提升,这也是促使对有机物分析工作发展的一个重要途径。

5 结束语

VOCs 已经被纳入减排控制对象,目前我国许多城市的水源水、饮用水中都检测到了 VOCs 的存在,为了人类的健康及生态系统的稳定,相关工作人员应该对水体中挥发性有机物分析方法进行深入地探究和分析,这样一来,不仅能够为未来水体中挥发性有机物质的研究方法提供了一套较为全面的参考依据,同时也对测定水体中挥发性有机物的种类和含量提供了一定的参考。

[参考文献]

- [1]姜洋,房丽萍,杨刚,等.水体中挥发性有机物分析方法研究进展[J].环境化学,2015,(9):75.
- [2]王姗姗.吹扫捕集-气质联用测定水中 31 种挥发性有机物[J].供水技术,2016,10(2):36.
- [3]陈焱.饮用水中 VOC 的监测分析[C]//中国环境科学学会学术年会.2016,(12):25.