

顶空气相色谱分析原理与技术

王永华 (北京大学环境学院, 北京 100871)

摘要: 系统讨论了静态顶空气相色谱的原理, 包括多次相平衡法、改变相比法和标准加入定量法。测定了挥发性有机物在气液两相间的分配常数及其在水中的含量。提出了通过测定分配常数作为分析准确度的判据。研究了温度、相比、分配常数和无机盐对顶空分析灵敏度的影响。采用顶空色谱测定了河流底泥中的可酸挥发硫化物。

关键词: 分配常数; 静态顶空气相色谱; 水分析; 挥发性有机物; 可酸挥发硫化物

中图分类号: X832 文献标识码: A 文章编号: 1002-6002(2006) 02-0007-07

Theory and Technology of Headspace Gas Chromatograph Analysis

WANG Yong-hua (College of Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: The paper described the theory of static headspace gas chromatography, including multiple phase equilibration method, various gas-liquid phase ratio method and standard adding method. The Henry Law Constants and the concentration of chloroform, n-hexane, p-xylene in water and dimethylsulfide in seawater were determined. Acid-volatile sulfide in river sediment sample was measured by reaction headspace. Effect of distribution constant, temperature, gas liquid phase ratio and salts on headspace sensitivity of static headspace gas chromatography was discussed. The results showed that effect of these factors on the sensitivity of static headspace gas chromatography is varied significantly with various compounds.

Key words: Distribution constant; Static headspace gas chromatography; Water analysis; Volatile organic compounds; Acid-volatile sulfide

挥发性有机物分析在环境研究与评价中占有重要位置, 许多有毒有机物都是挥发性的。在美国EPA规定的114种有机优先检出物中就有挥发性组分45种, 占40%。气相色谱几乎是分离分析这一类组分的唯一方法。根据样品处理方法不同可分为吹扫捕集热解吸法^[1], 该法主要缺点是分析时间长, 需要特殊设备, 优点是检出限低。液液萃取法^[2], 需要高纯溶剂, 容易产生溶剂峰干扰, 富集倍数小, 优点是重复性好。直接水样注射法^[3], 存在水的干扰, 且对色谱柱有损害, 检出限过高, 优点是简单方便。固相萃取法对低浓度回收率不高, 耗费时间, 优点是富集倍数大^[4]。近年来, 固相微萃取与顶空分析结合也被应用于测定水中挥发性有机物^[5], 但方法重现性方面还需要进一步完善。比较起来静态顶空方法在水中挥发性有机物分析方面具有样品处理简单, 操作方便, 干扰少等优点, 因而被广泛关注, 有些已被列入标准方法^[6]。该方法的突出优点是样品处理简单, 不使用有机溶剂, 无需特殊设备, 容易实现自动化。本文主要报道顶空分析技术基本原理及部分应用实例。

1 顶空分析基本原理

1.1 静态顶空分析

在恒温平衡状态下, 挥发性组分在液气两相中的浓度之比定义为分配常数:

$$K = \frac{C_w}{C_g} \quad (1)$$

式(1)中, K 为液气分配常数, 与亨利常数互为倒数关系, C_w 、 C_g 分别是组分在液气相中的平衡浓度。在封闭体系内, 组分的质量平衡方程可以表达为:

$$C_0 V_w = C_g V_g + C_w V_w \quad (2)$$

式(2)中, C_0 为组分初始浓度, V_w 、 V_g 分别为液气相体积, 式(2)两边被 V_w 除:

$$C_0 = C_g \frac{V_g}{V_w} + C_w \quad (3)$$

将式(1)代入式(3)整理后得:

$$C_g = \frac{C_0}{(R + K)} \quad (4)$$

式(4)中的 $R = V_g / V_w$ 称作气液相比, 在恒温封闭体系中, K 和 R 是常数, 因此, 只要测定顶空

收稿日期: 2005-06-05

作者简介: 王永华(1951-), 男, 吉林通化人, 教授。

气相浓度 C_g , 就可以测定挥发性组分在水中的原始浓度 C_0 。

1.2 两次相平衡原理^[7]

将式(1)写成亨利常数形式:

$$H = \frac{C_g}{C_w} \quad (5)$$

当气液体积相等时, 将式(5)代入到式(1)中得:

$$C_{g1} = \frac{H}{(H+1)} C_0 \quad (6)$$

实验是用玻璃注射器作为平衡器, 当第1次平衡后, 用气密型注射器抽出 200 μ l 顶空气体注入色谱仪, 记录峰面积。将剩余的顶空气体推出体系, 再吸入等量的清洁空气或高纯氮气进行第2次平衡, 根据式(6), 第2次平衡时的顶空浓度为:

$$C_{g2} = \frac{H}{(H+1)} (C_0 - C_{g1}) = \frac{H}{(H+1)^2} C_0 \quad (7)$$

将式(6)和式(7)两式相比:

$$H = \frac{C_{g1}}{C_{g2}} - 1 = \frac{A_1}{A_2} - 1 \quad (8)$$

式(8)就是两次相平衡测定分配常数或亨利常数的基础。按照式(6), 组分的初始浓度为:

$$C_0 = \frac{H+1}{H} C_g \quad (9)$$

1.3 多次相平衡原理^[7]

将第2次平衡的顶空气体推出体系, 再吸入清洁空气或高纯氮气进行第3次平衡, 根据式(6), 第3次平衡时的顶空浓度为:

$$C_{g3} = \frac{H}{(H+1)^3} C_0 \quad (10)$$

当进行第 n 次平衡时:

$$C_{gn} = \frac{H}{(H+1)^n} C_0 \quad (11)$$

将式(11)两边取对数有:

$$\log C_{gn} = \log(HC_0) - n \log(H+1) \quad (12)$$

根据式(12), 顶空浓度的对数与平衡次数有线性关系, 将直线斜率取反对数减去1即得亨利常数(H), 截距取反对数除以 H 即得组分初始浓度。式(12)就是多次平衡测定分配常数或亨利常数和组分浓度的关系式。

1.4 改变相比法原理^[8]

按照式(2):

$$C_0 = \frac{C_g V_g}{V_w} + C_w \quad (13)$$

将式(1)代入式(13)整理后得

$$C_0 = C_g \left[\frac{V_g}{V_w} + K \right] \quad (14)$$

令 $V_g/V_w = R$ 称作气液相比, 将式(14)移项得:

$$\frac{1}{C_g} = \frac{K+R}{C_0} \quad (15)$$

在恒温 and 封闭体系中, K 和 R 是常数。根据色谱原理, 组分浓度与色谱峰面积成正比:

$$C_g = fA \quad (16)$$

将式(16)代入式(15)中得:

$$\frac{1}{A} = \frac{fK}{C_0} + \frac{fR}{C_0} \quad (17)$$

式(17)中, A 为顶空色谱峰面积, f 为色谱校正因子。从式(17)可以看出, 将色谱峰面积倒数 ($1/A$) 对气液相比 (R) 作图, 可以得到一条直线:

$$y = ax + b \quad (18)$$

式(18)中, $a = f/K$, $b = fR/K$, 分配常数 K 为:

$$K = \frac{b}{a} \quad (19)$$

所测定的 K 值与文献值比较就可以作为分析结果准确度的判据。

组分初始浓度 C_0 为:

$$C_0 = \frac{f}{a} \quad (20)$$

按式(20)由式(17)计算的斜率取倒数乘以校正因子即可得到组分的初始浓度。 f 可以通过全挥发技术测定, 无需配制水标准样品。

1.5 标准加入定量法

根据式(4), 原水样浓度 (C_0) 与顶空色谱峰面积 (A_0) 成正比:

$$C_0 = fA_0 \quad (21)$$

当加入已知量标样后式(4)仍成立:

$$C_0 + C_s = fA_{(0+s)} \quad (22)$$

将式(21)和式(22)两式相比, 整理:

$$A_{(0+s)} = \frac{A_0}{C_0} \times C_s + A_0 \quad (23)$$

式(23)是一个一元线性方程, 若以加入标样后顶空峰面积 $A_{(0+s)}$ 对加入的标样浓度 (C_s) 作图, 可得到一条直线, 由截距 (A_0) 除以斜率 (A_0/C_0), 即可得到挥发性组分在水样中的原始浓度 (C_0)。

2 实验部分

2.1 仪器

7890 II 气相色谱仪, 电子捕获检测器(ECD)、氢火焰离子化(FID) 检测器, T2000 色谱工作站。气密型注射器(澳大利亚, SGE 公司)。顶空瓶和内衬聚四氟乙烯膜的硅橡胶垫(美国, Supelco 公司)。恒温加热器(DB17610, USA) 。

2.2 色谱条件

ECD 检测器, 池电流 0.5nA, 量程 10。10% OV-17 固定相, 2m×2mm 不锈钢填充柱, 高纯氮载气, 柱流速 35ml/min。柱温度 70℃, 检测器温度 280℃, 注射口温度 150℃, 进样 300μl 顶空气体。

FID 检测器, 量程 10, 高纯氮载气, 不锈钢填充柱 2m×2mm, 80~100 目, 10% OV-101 固定相(Shimadzu 公司), 柱流速 30ml/min, 柱温 60℃, 检测器和注射口温度 150℃, 空气流速 300ml/min, 氢气流速 30ml/min。

FPD 检测器, 量程 10, 高纯氮载气, 大孔径弹性石英毛细柱 12m×0.53mm×0.25μm, SE-54 固定相, 柱流速 30ml/min, 柱温 60℃, 检测器和注射口温度 150℃, 空气流速 60ml/min, 氢气流速 60ml/min。

2.3 实验方法

2.3.1 两次和多次相平衡方法

取改进的 50ml 玻璃注射器作为平衡器, 吸入 25ml 水样, 再吸入 25ml 高纯氮气, 用硅橡胶垫密封, 在室温下, 手摇 1min 平衡, 用气密型注射器抽 200μl 气体进样, 记录峰面积。然后打开密封垫, 将上部顶空气体排出室外, 再吸入 25ml 氮气摇动平衡, 如此反复多次。

2.3.2 改变相比方法

取 3 个 25ml 顶空瓶分别加 1.0、2.0 和 5.0ml 含苯浓度为 0.357mg/L 的合成水样, 在 23℃静置 60min, 用气密型注射器取 300μl 顶空气体进样, 记录色谱峰面积。另取 1.0μl 浓度为 357mg/L 苯/甲醇标准样品加到含有 0.20ml 水的 25ml 顶空瓶内, 立即盖塞, 23℃静置 60min, 取 300μl 气体进样, 记录峰面积。

2.3.3 标准加入法

取 3 个 25ml 顶空瓶分别加入 5.0ml 城市自来水, 再加入浓度分别为 77.72 和 98.24μg/ml 的一溴二氯甲烷和二溴一氯甲烷标样各 1.0、2.0 和 3.0μl 立即盖塞, 手动摇匀, 在 15℃ 恒温静置 5min, 用气密型注射器取 100μl 顶空气进样, 记录色谱峰面积。

2.3.4 河流底泥硫化物的测定(GG-9A/FPD) [10]

取 25ml 顶空瓶加 1.0g 河流沉积物, 加 5.0ml

蒸馏水, 摇动使沉积物均匀分散, 加入 1:1 硫酸 1.0ml, 使硫化物生成 H₂S, 迅速盖塞, 摇动 1min, 于室温静置 30min, 使其充分平衡。用气密型注射器取 100μl 顶空气体进样, 记录色谱峰面积。

3 结果与讨论

3.1 两次相平衡法测定水中苯系物

按实验方法 2.3.1, 在 18℃室温下, 平行 6 次测定水中 4 个苯系物, 结果列在表 1 中。对 4 个组分的平均回收率为 88%~115%, 检出限 2~3μg/L。

表 1 两次平衡法测定苯系物的精密度 μg/L				
组分	苯	甲苯	对-二甲苯	邻-二甲苯
1	83.9	82.9	100.5	102.3
2	92.7	79.6	84.9	89.7
3	79.1	78.4	96.8	95.3
4	84.5	82.1	98.2	85.8
5	86.8	76.5	91.9	90.2
6	90.1	75.0	88.6	96.7
平均值	86.2	79.1	94.5	93.3
RSD%	5.59	3.90	6.39	6.35
H	0.14	0.18	0.17	0.17

3.2 多次相平衡测定海水中二甲基硫的亨利常数^[9]

在 25℃时, 二甲基硫在胶州湾海水中的多次平衡测定结果列入表 2 中。按式(12) 以峰面积对数对平衡次数作图, 见图 1。直线方程为 $\log A = 0.0993n + 3.6422$, 相关系数 0.9989, 线性高度显著。按 $\log (K + R)/R = 0.09933$ 计算气液分配常数(K) 值为 0.128。按两次平衡法式(8) 计算的二甲基硫 H 值列入表 2 中, 7 次测定平均值为 0.131, 标准偏差 0.0165, 相对标准偏差(RSD%) 为 12.5%。

表 2 25℃时二甲基硫在海水中的多次平衡		
平衡次数	峰面积 (μVs, 海水)	$H = (A_i/A_{i+1} - 1) \times R$
1	3545	—
2	2785	0.136
3	2164	0.143
4	1718	0.130
5	1412	0.108
6	1118	0.131
7	909	0.115
8	692	0.157
平均 H 值	—	0.131
相对标准偏差(RSD)	—	12.5%

3.3 改变相比法测定水中苯及其分配常数

3.3.1 校正因子的测定

由于甲醇与水完全互溶, 在制备苯标样时, 一

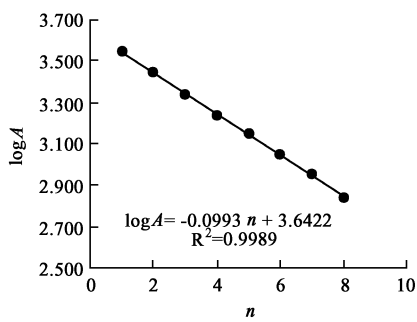


图1 二甲基硫在海水中的多次相平衡 (25℃)

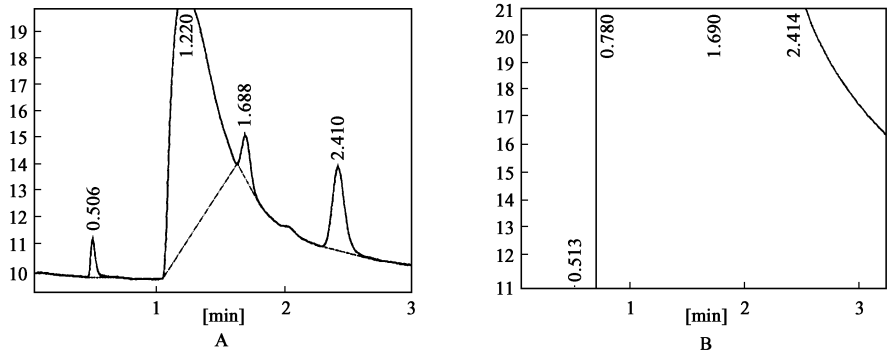
一般都是用甲醇作溶剂。取 1.0μl 浓度为 357mg/L 的苯/甲醇标样加到 25ml 顶空瓶内,待全部挥发后,该气体标样苯的浓度为 1.428×10^{-2} mg/L,取

300μl 顶空气体进样,色谱图见图 2B,甲醇溶剂峰严重干扰苯的测定。若将 1.0μl 苯/甲醇标样加到含有 0.20ml 水的 25ml 顶空瓶内,立即盖塞,摇均匀后,于 23℃静置 60min,取 300μl 顶空气体进样,色谱图见图 2A,由于甲醇的分配常数很大,平衡时甲醇绝大部分溶解在水中,顶空气相中甲醇的浓度相对较低,不干扰苯的测定。而 23℃时苯的分配常数是 5.586 ($H = 0.179$)^[5]。按照式 (14),在气液相比为 124 时,计算苯在顶空气相中的浓度为 1.378×10^{-2} mg/L,校正因子为 6.72×10^{-7} ppm/A。以全部挥发的浓度计算,校正因子为 6.97×10^{-7} ppm/A,相对误差仅为 3.59%,测定与计算结果列在表 3 中。

表3 全挥发技术测定苯的校正因子

测定次数	1	2	3	平均值	相对标准偏差	校正因子(ppm/A)*
峰面积	20340	19796	21355	20497	3.86%	6.97×10^{-7}

* 峰面积(A) = μVs



A. 气液平衡(1.22min 甲醇, 2.41min 苯) B. 全挥发(甲醇溶剂峰)

图2 全挥发技术和气液平衡法测定校正因子的色谱图比较

3.3.2 水样的测定

取 3 个 25ml 顶空瓶分别加 1.0、2.0 和 5.0ml 含苯浓度为 0.357mg/L 的水样,平行配制 3 组,其气液相比分别为 24、11.5 和 4,置 23℃恒温静置

60min,用气密型注射器取 300μl 顶空气进样,3 个叠加的色谱图见图 3,测定结果列在表 4 中。从图 3 看出,不同相比的顶空色谱峰面积差别是很明显的。

表4 不同相比下的峰面积测定结果

气液相比	峰面积 1(μVs)	峰面积 2(μVs)	峰面积 3(μVs)	平均值(μVs)	RSD %
24	17370	17560	17288	17406	0.80
11.5	29023	28874	29912	29269	1.92
4	533737	53515	53648	53512	0.26

按式(17)以顶空峰面积倒数对气液相比作图,可得到一条直线,回归方程为 $1/A = 1.9 \times 10^{-6}R + 1.13 \times 10^{-5}$,相关系数 $r = 0.9996$ 。按式(19)计算苯的分配常数 $K = 5.650$ ($H = 0.177$),23℃时的文献值是 5.586($H = 0.179$),相对误差仅为 1.12%。通过实测分配常数与文献值的比较,

可以判断分析结果的准确程度。按式(20)计算苯的浓度为 0.366mg/L,与配制值 0.357mg/L 比较,相对误差只有 2.52%。在 23℃,相比为 1.5 时,此方法的检出限为 3.5×10^{-3} mg/L。

3.4 标准加入法测定水中三卤甲烷

按实验方法 2.3.3 将测定结果列在表 5 中。

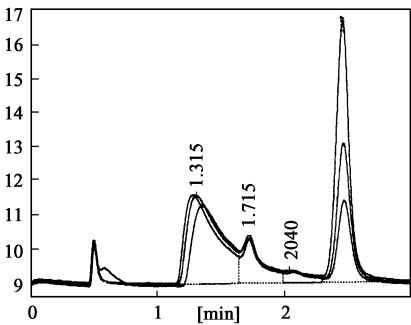


图 3 不同相比时测定的顶空色谱图(2.447min= 苯)

加入量与顶空峰面积之间的线性关系分别见图 4 和图 5。加入三卤甲烷浓度与顶空峰面积的线性

关系及计算结果列入表 6 中, $R^2 \geq 0.997$, 线性关系良好。回收率分别为 100.6% 和 100.8%。对三卤甲烷的检出限均为 0.5 μ g/L。

表 5 标准加入法测定三卤甲烷结果(n= 3)

加入量	1 μ l	2 μ l	3 μ l	平均 RSD%
一溴二氯甲烷 BrCl ₂ CH	19819	37575	52473	5.27
	22954	38406	54796	
	24035	39103	56837	
平均值	22269	38361	54702	5.49
二溴一氯甲烷 Br ₂ ClCH	8387	17004	23854	
	9576	16455	24593	
	9824	18535	23715	
平均值	9262	17331	24054	

表 6 标准加入法测定三卤甲烷的线性回归方程*

组分名称	线性方程	相关系数(R ²)	浓度* (ng/ml)	回收率%
一溴二氯甲烷	y= 1043.5x+ 6007.6	1	5.76	100.6
二溴一氯甲烷	y= 376.4x + 2090.3	0.997	5.55	100.8

* 冬季采集的自来水样品

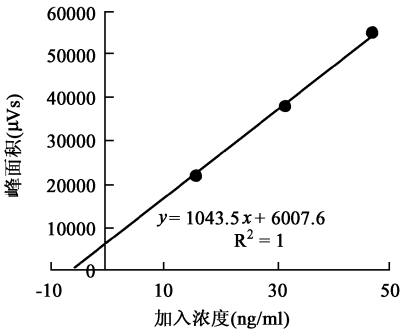


图 4 一溴二氯甲烷加入浓度与顶空峰面积关系

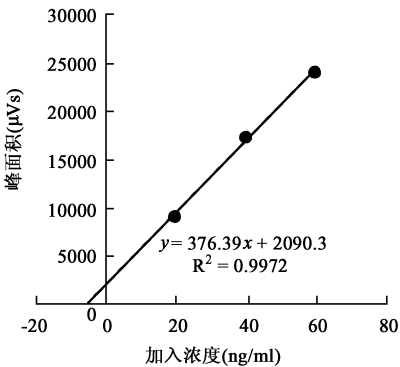


图 5 二溴一氯甲烷加入浓度与顶空峰面积关系

3.5 河流底泥硫化物的测定

准确称取 Na₂S•9H₂O 晶体(分析纯) 0.7515g, 溶于 100.0ml 蒸馏水中, 此溶液含 S 1mg/ml, 取 25 μ g 用对氨基二甲基苯胺光度法测定为 24.336 μ g。

将土壤于 105℃ 烘干 24 小时, 粉碎过 1mm

筛, 各取 1.0g 于 25ml 顶空瓶内, 加 5.0ml 蒸馏水, 分别加入 1.0, 2.0, 5.0, 10.0 和 20.0 μ g S, 摇动分散后, 加入 1:1 硫酸 1.0ml, 迅速盖塞, 摇动 1min, 室温静置 30min。取 100 μ l 顶空气体进样, H₂S 保留时间为 0.93min。根据 FPD 检测原理, 色谱响应信号与组分含量的平方成正比($R = kC^2$), 两边取对数有线性关系, 理论直线斜率为 2^[10]。双对数线性回归结果见图 6, 线性回归方程为 logPA= 1.981logS+ 2.661, 直线斜率与理论值一致, 相关系数为 0.997。用重量法测得某河流沉积物的含水量为 25.79%。分别精确称取 5 份沉积物样品并换算为干土重, 按实验步骤测定沉积物中可酸挥发硫化物含量。在极性色谱柱上, 酸化产生的 CO₂ 不干扰 H₂S 的测定, 分析结果列在表 7 中, 5 份沉积物样品的测定平均值为 2.127mg/Kg, 相对标准偏差(RSD) 7.44%, 方法具有很好的精密度。从表 7 结果看出, 在本文称量

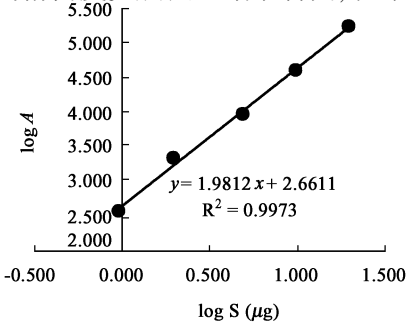


图 6 色谱峰面积对数与 S 含量对数之间的线性关系(GC-9A FPD)

范围内,底泥称量对测定结果没有影响,这就避免了准确称量的麻烦。

取平行双样,分别加入 0.943μg S,按方法步骤测定可酸挥发硫化物含量,计算双样平均回收率为 110%。用对氨基二甲基苯胺光度法^[2]测定同一样品中的可酸挥发硫化物含量为 2.116 mg/kg,顶空气相色谱方法的测定结果为 2.127 mg/kg,两者比较,相对误差仅为 0.5%,说明该方

法具有很好的准确度。

按信号噪音比= 2 计算可酸挥发硫化物的检出限为 0.943μg,就是标准曲线最低点,相当于 0.943mg/kg。检出限与仪器灵敏度选择、顶空进样体积和底泥称量有关。若选择 FPD 检测器最高灵敏度,进样量 1ml,底泥称量 5g,本方法检出限还可以再降低 2~ 3 个数量级,达到 μg/kg 级。

表 7 河流沉积物样品中可酸挥发硫化物的测定结果

样品编号	1	2	3	4	5	平均值	RSD%
干土重(g)	0.7145	0.9806	0.5758	0.9865	0.7487	—	—
峰面积	969	1508	769	2112	1060	—	—
含量(mg/kg)	2.094	1.902	2.315	2.235	2.089	2.127	7.44

3.6 气液相比对顶空灵敏度的影响

在 25℃,不同气液相比对甲醇和氯仿的顶空色谱峰面积值的影响见图 7。从图 7 看出,改变气液相比对分配常数很大的甲醇几乎没有影响,对氯仿,相比从 24 变到 1.5,顶空峰面积提高 3 倍。而对正己烷的顶空峰面积可以提高 13 倍。这个结果说明对分配常数小或者亨利常数大的组分,改变相比对顶空灵敏度的影响显著。这个结论与按照式(1)的计算结果是一致的。表 8 列出环境中常见组分的分配常数。假设各组分的浓度均为 0.1μg/ml,在相比为 24 和 1.5 时,按式(1)计算的顶空浓度列入表 8 中。从计算结果看出,对分配常数为 3.7~ 5.7 的 6 个苯系物,在 25℃时,相比从 24 变到 1.5,顶空浓度可以提高 4~ 5 倍。对 K 值为 1 的四氯化碳,顶空浓度可提高 10 倍。对 K 值为 24 的二氯乙烷,顶空浓度可提高近 2 倍。而对 K 值为 50 的萘,改变相比对提高顶空灵敏度就没有什么意义了。

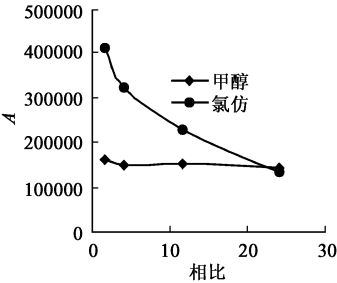


图 7 相比对甲醇和氯仿顶空浓度的影响

3.7 分配常数和温度对顶空灵敏度的影响

分配常数对顶空灵敏度的影响反映在式(4)中。在相比为 24 和 1.5 时,按式(4)计算不同 K 值组分的顶空浓度列在表 8 中。图 8 表示相比为 1.5 时,分配常数对顶空灵敏度的影响。从图 8

看出,对 K 值大于 10 的组分,顶空浓度显著降低。

气液平衡受温度控制。氯仿在不同温度下的分配常数值见表 9。若以分配常数对数对绝对温度倒数作图可得到线性关系,线性方程为: $\log K = 1547.3/T - 4.3453$, 相关系数 0.996, 各种温度的分配常数可用此方程计算。例如,计算 80℃时的分配常数是 1.091。若假设水样浓度为 100μg/L,保持相比在 11.5 不变,按式(1)计算不同温度下的顶空浓度见表 9、图 9。在较大的相比条件下,提高平衡温度,对提高顶空浓度的意义不大。但在较小的相比条件下,提高平衡温度,可使顶空浓度增加近 10 倍。这可从式(1)得到解释。因为当 R 较大时, K 的影响较小。当 R 较小时, K 的影响较大。温度对甲醇和对-二甲苯顶空浓度的影响可从图 9 看出。温度对 K 值大的甲醇影响大,而对 K 值小的对-二甲苯影响很小,这就说明对 K 值小于 5 的组分,提高平衡温度对提高顶空灵敏度的意义不大。

3.8 无机盐对顶空浓度的影响

活度系数(γ)描述了溶质与溶剂分子间的相互作用。由于分配常数与蒸气压和活度系数的乘积成反比: $K = 1/(p \cdot \gamma)$, 所以增加活度系数可以提高顶空浓度。一般方法是在水样中加入无机电解质,化学上称作盐析作用。研究方法是准确称取 0, 0.2, 0.5 和 1.0g Na₂SO₄ 于顶空瓶内,加 5.0ml 浓度分别为 7.91mg/ml 和 3.44μg/ml 的甲醇和对-二甲苯水样,于 27℃静置 30min,甲醇和对-二甲苯的顶空峰面积与 Na₂SO₄ 含量之间的关系见图 10。加入 20% Na₂SO₄,可使甲醇的顶空峰面积提高 2 倍,而对-二甲苯只增加 40%,这说明盐析作用对不同组分的影响是不同的。一般说对能在水中形成氢键的组分影响大,对非极性组分影响小。

表 8 25℃时常见挥发性有机物的分配常数^[7]

组分名称	亨利常数(H)	分配常数(K)	浓度(ng/ml)相比(24)	浓度(ng/ml)相比(1.5)	提高倍数
四氯甲烷	1.048	0.954	4.00	40.74	10.2
1,1-二氯乙烷	0.206	4.854	3.46	15.73	4.5
1,2-二氯乙烷	0.041	24.27	2.07	3.88	1.9
1,1,1-三氯乙烷	0.608	1.645	3.89	31.79	8.2
三氯乙烯	0.351	2.849	3.72	22.99	6.2
四氯乙烯	0.601	1.664	3.89	31.60	8.1
苯	0.194	5.155	3.43	15.02	4.4
甲苯	0.224	4.464	3.51	16.76	4.8
乙苯	0.270	3.704	3.61	19.21	5.3
邻-二甲苯	0.173	5.780	3.35	13.73	4.1
间-二甲苯	0.248	4.032	3.56	18.07	5.1
对-二甲苯	0.232	4.310	3.53	17.21	4.9
二甲基硫 ^[8]	0.075	13.42	2.67	6.70	2.5
萘 ^[9]	0.020	50	1.35	1.94	1.4

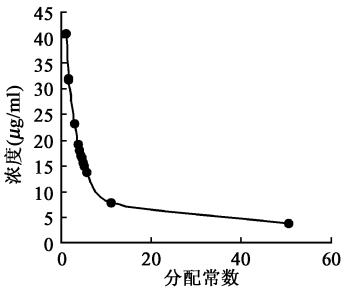


图 8 分配常数对顶空浓度的影响

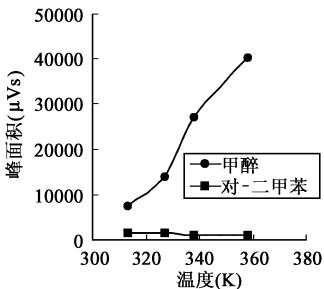


图 9 温度对甲醇和对-二甲苯顶空浓度的影响

表 9 氯仿在不同温度下的气液分配常数^[10, 11]

温度(℃)	2	6	10	18	22	25	44	56	62	73	95
分配常数(K)	19.723	17.182	14.205	8.772	7.752	6.536	3.300	2.252	1.767	1.294	0.824
顶空浓度(μg/L) (ratio= 11.5)	3.20	3.49	3.89	4.53	5.19	5.54	6.76	7.27	7.54	7.82	8.11
顶空浓度(μg/L) (ratio= 1.5)	4.71	5.35	6.37	9.74	10.81	12.44	20.83	26.65	30.61	35.80	43.02

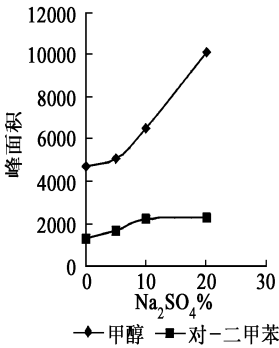


图 10 无机盐对顶空浓度的影响

参考文献:

[1] Eichelberger, J. W., Munch, J. W. and Bellar, T. A., Revision 4, U.S. EPA, Method 524. 2, 1992, 524.2- 1 ~ 524.2- 43.

[2] Hodgeson, J. W. and Cohen A. L. EPA Method 551, 1990, U. S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio.

[3] Carmichael, D. and Holmes, W., J. High Resolution Chromatogr. 1990, 13: 267- 269.

[4] Kissinger, L. D., and Fritz, J. S., Analyzing organics in Drinking Water, American Water Works Association, USA, 1981, 1- 3.

[5] Nilsson, T., Pelusio, F., Mortanarella, L., Larsen, B., Facchetti, S. and Madsen, J. f., High Resolution Chromatogr, 1995, 18: 617- 624.

[6] China Environmental Agency (国家环保局), Monitoring Method of Water and Wastewater (水和废水监测分析方法) [M]. Beijing (北京): China Environmental Science Press (中国环境科学出版社), 1989, 389- 392.

[7] Wang Yonghua (王永华) et al. Acta Scientiarum Universitatis Pekinensis (北京大学学报 自然科学版), 1996, 32(6): 708- 711.

[8] Wang Yonghua(王永华). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2002, 30(1): 51- 55.

[9] Wong P. K. and Wang Y. H. Determination of Henry' s law constant for dimethylsulfide in seawater. Chemosphere, 1997, 35(3): 535- 544.

[10] Wang Yonghua(王永华). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2003. Vol. 31, No. 1, 55- 57.

[11] Wang Yonghua(王永华). Gas Chromatograph Analysis (气相色谱分析) [M]. 北京: 海洋出版社, 1990.