

水环境中挥发性芳烃和烷烃的测定 及其亨利常数的研究

王永华 魏秋霞*

(北京大学地理系)

摘 要

本文给出了简便、可靠的亨利常数 (H_c) 测定方法。研究了温度、离子浓度、悬浮物及分子结构等对 H_c 的影响, 为不同环境水体中有机物挥发速率的研究提供了一定基础。同时, 提出了水中有机挥发性物质的三种定量计算方法: 三次平衡累积法; 多次平衡外推截距法; 一次平衡解联立方程法。

研究水环境中有机挥发物质的迁移转化过程, 对于利用天然自净能力, 节省治理费用, 对于了解有机挥发物的时空分布, 作出可靠准确的预测预报都有重要意义。近年研究工作表明, 自水体向大气挥发是有机挥发物质的主要迁移途径^[1]。而根据双膜模型推导出的挥发速率公式中, 亨利常数 (H_c) 是一最为重要的参数^[2], 也是度量有机物挥发程度的重要指标, 而研究工作中引用的 H_c 数值一般来自文献或根据蒸气压、溶解度等参数间接计算^[3]。这对于众多的有机挥发物质和复杂的水环境体系有一定的局限性。本文利用多次相平衡-气相色谱法进行 H_c 的实测研究, 定量考察了环境等诸因素对 H_c 的影响。与此同时, 进行了水中有机挥发物新定量方法研究。

1. 基本原理

前文曾导出多次相平衡-气相色谱法测定 H_c 的基本关系式^[4]。本文为进一步讨论它的定量分析问题及在环境化学中的应用, 将其过程导出如下:

恒温下, 在一个封闭的平衡体系中, 组分 i 的总量为:

$$x_i = G_i + L_i \quad (1)$$

式中, x_i 为组分 i 的总质量, G_i , L_i 分别为组分 i 在气相、液相的质量。已知亨利常数 (H_c) 的定义为:

$$H_c = \frac{G_i/V_G}{L_i/V_L} = \frac{G_i}{L_i} \cdot \frac{V_L}{V_G} \quad (2)$$

式中, V_G , V_L 分别为气相、液相的体积。如果 $V_G = V_L$, 则从 (1)、(2) 两式可得:

*本系83级毕业生。

$$G_i = \frac{H_i X_i}{H_i + 1} \quad (3)$$

$$L_i = \frac{X_i}{H_i + 1} \quad (4)$$

实验中将第*i*次平衡时的气相排出体系, 则在第*i*+1次平衡时, 组分*i*在气相中的质量为:

$$G_{i+1} = \frac{H_i}{H_i + 1} (X_i - G_i) \quad (5)$$

将式(3)代入式(5)式得:

$$G_{i+1} = \frac{H_i X_i}{(H_i + 1)^2} \quad (6)$$

将式(3)与式(6)相比:

$$H_i = \frac{G_i}{G_{i+1}} - 1 \quad (7)$$

因为, $G_i/G_{i+1} = A_i/A_{i+1}$, A_i 为色谱峰面积, 所以只要平衡两次就可以很方便地通过式(7)求得 H_i 。为得到更高精度的 H_i , 可将式(6)写成一般形式:

$$G_n = \frac{H_i \cdot X_0}{(H_i + 1)^n} \quad (8)$$

将式(8)两边取对数, 得:

$$\lg G_n = an + b \quad (9)$$

$$a = -\lg(H_i + 1)$$

$$b = \lg(H_i \cdot X_0)$$

若以 $\lg G_n$ 对 n 作图可得一直线, 其斜率是 H_i 的函数, 截距是组分*i*在液相中初始浓度的函数。式(9)是测定亨利常数的理论基础, 也是利用外推截距进行定量分析的基础。

2. 实验方法

仪器: GC-9A气相色谱仪, C-R2A微计算机, 均为日本岛津公司生产。

色谱条件: 色谱柱 2%OV-1, 80—100目, 4.6m×3.2mm, FID 检测器; 空气: 450 ml/min, 氢气: 50ml/min, 氮气: 40ml/min; 柱温 50—100°C; 检测器和注入口温度 200°C。

取50ml注射器, 吸入25毫升水样, 注入 2 μl待测组分, 再吸入25ml清洁空气, 注射器头部用硅橡胶管密封, 于恒温下, 剧烈摇动 3—5 min, 使之平衡, 用微量注射器吸取50μl上部气体, 注入气相色谱仪, 记录峰面积和平衡次数。将剩余气体排出, 再吸入25ml空气, 重复上述步骤多次。

3. 结果讨论

3.1 亨利常数

在22°C±1°C时, 7次测定苯在蒸馏水中的 H_c 是0.1688, 标准偏差 1.19×10^{-2} ,

相对偏差 $< 7\%$ ，具有较高的精度。不同温度下的苯的 H_c 值的对数与温度倒数成线性关系：

$$\ln H_c = -4347 \frac{1}{T(^{\circ}\text{K})} + 13.03 \quad (10)$$

相关系数为 0.9961。利用式 (10) 可求得任一温度下的 H_c 值。

用蒸馏水配制不同浓度的 NaCl 溶液，分别测定二氯甲烷、三氯甲烷、苯在其中的 H_c 值，结果见图 1。从图 1 看出，含盐量越高， H_c 值也越大，因为电解质的存在，使组份在水中的溶解度减小，从而 H_c 增加；与含盐量呈正相关关系，相关系数达到 0.99。根据图 1，不同水体应有不同的 H_c 值，部份有机挥发物在不同水环境体系中的亨利常数，将另作报道。

河流悬浮物对于 H_c 的影响示于表 1。其中 5 次测定苯和环己烷的 H_c 值，分别是 0.16 和 2.16。当在实验中，分别各加入 250mg 河流悬浮物时，测定的 H_c 值分别是 0.17 和 2.07。与不加悬浮物比较，差别甚小。虽然悬浮物对组分有一定的吸附作用，降低了组分在液相中的浓度，但当三相共存体系达到平衡以后，气液相浓度之比仍为常数。

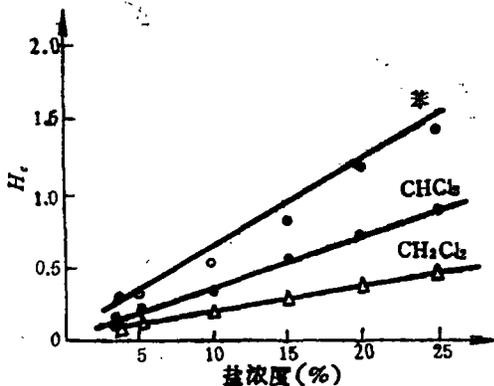


图 1 H_c 与 NaCl 浓度的关系 (300°K)
Fig. 1 Effect of NaCl concentration on H_c

表 1 河流悬浮物对 H_c 的影响 (295°K)

Table 1 Effect of suspended solid content on H_c

H_c 组 分	次数					平均
	1	2	3	4	5	
苯	0.17	0.18	0.16	0.18	0.15	0.16
	0.23	0.12	0.17			0.17
环己烷	2.22	1.95	2.55	1.89	2.21	2.16
	2.13	1.86	2.22			2.07

温度等因素对 H_c 的影响是外在原因，而分子结构的差别则是影响 H_c 的内在因素。对于同系物， H_c 具有加和关系，即存在同系线性规律。如正构烷烃系列，其 H_c 的对数与碳原子数间呈线性规律，见图 2。但这只适用于碳原子数在 10 个以内，从十二烷烃开始，由于沸点升高，蒸气压降低，分子量增大，溶解度降低，使 H_c 的规律变得复杂起来。对环己烷、环己烯和苯三种组份，它们的 H_c 值的对数随分子中双键数目呈线性变化，见图 3。这与溶解度随双键数目的线性变化的规律是一致的；因为双键数目增多，分子的可极化率增大，在水中溶解度也随之增大。苯的不同衍生物的 H_c 值见表 2。从表 2 可看出，取代基对 H_c 影响，主要是由于取代基的引入，使苯的偶极矩增大，增加了在水中的溶解度，从而导致 H_c 值的降低。上述的 H_c 常数为无量纲单位，若取 H_c 单位为 $\text{mmHg} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，则换算公式为^[2,5]：

$$H_c' = H_c / RT$$

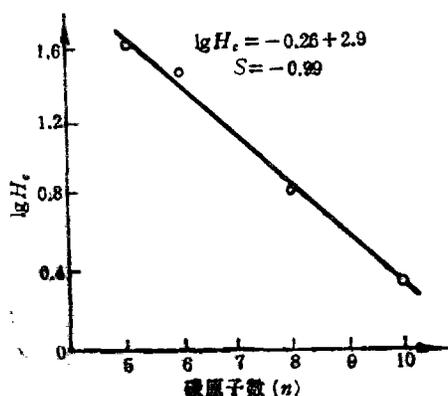


图2 正构烷烃中碳原子数与 H_c 的关系
Fig.2 Relation between No. of carbon atoms in n -alkane and H_c

表2 取代基对苯的 H_c 影响 (302°K)

Table 2 Effect of substituting groups on benzenes H_c

	苯	邻二甲苯	氯苯	硝基苯
H_c	0.2687	0.2480	0.1759	0.0752
偶极矩	0	0.62	1.70	4.27

时, 需要 H_c 和 浓度两个参数, 而本文最大优点就在于用一个实验过程同时得到两个参数。

校正因子的测定 取100ml 玻璃注射器, 吸入100ml 经吸附剂过滤的清洁空气, 注射器顶部用硅橡胶帽密封, 用微量注射器各注入 2 μ l 组分。静置 30min, 待其全部挥发均匀后, 取50 μ l 注入GC, 计算校正因子。

累积定量法 对于挥发性烷烃, 当气液等体积平衡时, 根据 H_c 常数, 将有96%的组分进入气相。因此, 最多三次平衡就可以将水中烷烃定量转移至气相中, 而三次气相浓度之和就是原始水样的浓度。实测正戊烷的结果, 其相对误差 $\leq 2.5\%$ 。对于 H_c 常数较小的组分, 当等体积平衡时, 主要部分将留在水相, 如将水中90%的苯转移至气相中, 约需平衡14次, 这样利用累积定量法就比较麻烦了。

外推截距定量法 该法就是利用式 9, 以 $\lg A$ 对平衡次数 (n) 作图, 得一直线, 将该直线外推到 y 轴, 所得截距为 $\lg(H_c \cdot X_0)$, 根据式 (8) 可知, X_0 即为组分在液相中的初始浓度。该法适用于 H_c 常数较小的组分, 例如苯的实测结果见表 3, 数据用 PC-1500 机处理, 得到 $\lg A_n = -0.089n + 5.792$, 相关系数为 0.9988, 实测相对误差 $\leq 0.5\%$ 。不同温度, 不同水体, 外推定量法的误差均在 7% 以内。

解联立方程法 对一封闭体系, 其质量平衡方程可写为:

$$C_0 \cdot V_L = C_G \cdot V_G + C_L \cdot V_L \quad (11)$$

式中, C_0 为液相初始浓度, 根据 H_c 常数定义, 解式 (11) 和式 (2) 组成的二元联立

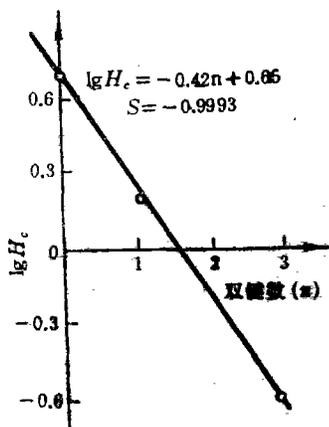


图3 H_c 与分子中双键数的关系
Fig.3 Relation between H_c and number of double bonds in molecule

3.2 定量方法从实验方法看, 本文讨论的定量方法与顶空分析没有本质差别, 只是定量计算方法不同。一般顶空分析, 由于标样难以模拟样品, 故一般不采用外标法定量, 只宜用内标法或内加法。在研究有机挥发物自水体向大气的挥发速度

表 3 70ppm苯的平衡测定结果
Table 3 Results of equilibrium determination with benzene concentration of 70 mg/l

n	1	2	3	4	5	6	7
A _i	498 968	403 982	340 697	281 741	226107	180 562	143 429
lgA _i	5.696	5.609	5.532	5.450	5.354	5.257	5.157

方程, 得到:

$$C_0 = \frac{H_i + 1}{H_i} \cdot C_e \quad (12)$$

从式 (12) 中, 只要测得 C_e , 即可由 H_i 常数计算 C_0 。

对实际废水样用这三种方法测定的结果颇相符合。对于痕量组分, 可以用提高平衡温度, 加入无机离子, 改变气液相比来降低检测限, 但不影响方法的定量精度。

参 考 文 献

- [1] 全璧, 郎佩珍, 1986. 江水中有机污染物挥发速率的预测. 环境化学, 5 (4): 30
 [2] 章薰珠, 吴德军, 许欧冰, 1986. 有机污染物挥发速率的几种模式及测定方法. 环境科学丛刊, 7(9): 1
 [3] 陈静生, 1983. 应用“箱式模型”研究污染物在环境中的运动和分布. 中国环境科学, 3 (5): 6
 [4] 王永华, 1986. 多次相平衡-气相色谱法测定分配常数. 色谱, 4 (3): 169
 [5] 陈静生, 陶澍, 邓宝山等, 1987. 水环境化学. 高等教育出版社, 214

1987年11月17日收到。

A STUDY OF HENRY'S LAW CONSTANTS AND DETERMINATION OF VOLATILE ORGANIC CONSTITUENTS IN THE AQUATIC ENVIRONMENT

Wang Yonghua Wei Qiuxia

(Department of Geography, Beijing University)

ABSTRACT

Henry's law constants were determined by GC multiple phase equilibration method. The method is convenient and accurate. The effect of variables such as temperature, ionic strength, suspended substance and molecular structure on Henry's law constants were studied. The results provide useful information for the study of volatility rate of volatile organic constituents in different aquatic environments. Quantification methods for volatile organic constituents in aquatic environment were suggested.