

气相色谱法估算多环芳烃的辛醇/水分配系数¹⁾王占生 林壬子 孙玮琳²⁾ 汪双清

(石油大学(北京)资源与环境科学系, 北京, 102249)

摘 要 通过对2—6环多环芳烃(PAHs)气相色谱保留时间(R_{GC})与HPLC保留值及与辛醇/水分配系数(K_{OW})对应关系的研究,发现 R_{GC} 与HPLC保留值及 K_{OW} 间存在明显的线性相关关系,建立了 R_{GC} 与 K_{OW} 间的一元回归方程,并对包括EPA 16种优先控制的PAHs在内的33种多环芳烃化合物的 K_{OW} 值进行估算,估算值的相对误差为0.10%—12.10%,平均值为4.51%。

关键词 气相色谱, 多环芳烃, 辛醇/水分配系数。

有机物 K_{OW} 的估算方法和途径很多,常见的有结构参数估算法如Leo的碎片常数法,实验测定法如摇瓶法和高效液相色谱(HPLC)法,以及各种回归方程估算法等。用气相色谱法估算 K_{OW} 的方法并不多见^[1]。

本文利用多环芳烃标准样品的气相色谱分析资料,研究了色谱保留时间(R_{GC})与HPLC保留值,lg K_{OW} 等参数间的关系,并对33种PAHs的 K_{OW} 值进行了估算。

1 实验方法

Finnigan Mat SSQ710 GC/MS 分析仪,配备 HP-5MS 弹性石英毛细柱(30m × 0.25mm × 0.25 μ m,固定相为5%苯基取代聚硅氧烷)。载气:99.999%氦气;柱箱初温80℃,保持1min,以3.5℃·min⁻¹升至250℃,再以2℃·min⁻¹速率升至310℃,保持20min。

美国EPA优先控制的16种多环芳烃混合标样(Agilent公司8500—6035):萘、蒽、菲、苝、芘、苊、苯并(a)苝、苝、苯并(b)苝、苯并(k)苝、苯并(a)芘、二苯并(ah)苝、茚并(1,2,3-cd)芘和苯并(ghi)芘。原始标样(4000 μ g·ml⁻¹)以二氯甲烷:正己烷(1:1)混合溶剂稀释至10 μ g·ml⁻¹备用。

EPA SW-846方法之8270C方法(GC/MS法分析半挥发性有机物)所用氘代内标(Agilent公司8500—6050):1,4-二氯苯-d₄、萘-d₈、苊-d₁₀、菲-d₁₀、苊-d₁₂、芘-d₁₂。原始标样(4000 μ g·ml⁻¹)用二氯甲烷:正己烷混合溶剂稀释至40 μ g·ml⁻¹备用。

实际环境样品按SW-846方法处理净化后,加入一定量的标准物及氘代内标溶液,混合均匀后进行测定。目标化合物的定性及保留值的确定是在特征离子质量色谱图上进行的,除标准物质外,烷基萘及甲基菲的定性参照文献[2]进行。

2002年1月27日收稿。

1) 国家重点基础研究发展规划项目(G19990457-09)。2) 江汉石油学院分析测试研究中心。

2 GC 保留值与 HPLC 保留值的对应关系

表 1 为 GC/MS 分析 PAHs 的保留时间 (R_{GC}) 及其对数值. R_{GC} 数据表明所研究的 PAHs 基本都达到基线分离, 不存在共溢出现象, R_{GC} 能与所研究的 PAHs 一一对应.

表 1 多环芳烃 GC 分析保留时间

Table 1 GC retention time(Scan number) of PAHs

PAHs	R_{GC} (扫描数)	$\lg R_{GC}$	PAHs	R_{GC} (扫描数)	$\lg R_{GC}$
萘	139	2.143	3-甲基菲	1037	3.016
2-甲基萘	273	2.436	2-甲基菲	1044	3.019
1-甲基萘	295	2.470	2-甲基蒽	1056	3.024
联苯	386	2.587	9-甲基菲	1066	3.028
2-乙基萘	404	2.606	1-甲基菲	1071	3.030
1-乙基萘	409	2.612	萤蒽	1220	3.086
2,6-二甲基萘	418	2.621	苊	1275	3.106
1,3-二甲基萘	438	2.641	苯并(a)蒽	1610	3.207
1,6-二甲基萘	442	2.645	蒽	1620	3.210
2,3-二甲基萘	464	2.667	苯并(b)萤蒽	1887	3.276
1,5-二甲基萘	468	2.670	苯并(k)萤蒽	1893	3.277
苊烯	476	2.678	苯并(a)苊	1958	3.292
1,2-二甲基萘	485	2.686	苊	1978	3.296
苊	524	2.719	茚并(1,2,3-cd)苊	2201	3.343
芴	654	2.816	二苯并(ah)蒽	2212	3.345
菲	900	2.954	苯并(ghi)苊	2247	3.352
蒽	912	2.960			

为探讨 R_{GC} 能否用于估算 PAHs 的 K_{OW} , 首先将 GC 保留值 $\lg R_{GC}$ 与文献报导^[3] 的 HPLC 分析保留值的对数值 $\lg R_{(55\%)}$ 进行线性回归分析, 其中 $R_{(55\%)}$ 为以 C_{18} 硅烷为固定相、以甲醇/水为流动相并且流动相中甲醇含量 (V/V) 为 55% 时的 HPLC 保留值. 所得回归方程为:

$$\lg R_{(55\%)} = 1.1037 \lg R_{GC} - 1.3827 \quad (\text{样本数: } 15)$$

相关系数 R 达到 0.9257. 可见, 尽管两种分析方法所依据的分离原理有所不同, 但总体上它们的保留值之间存在较好的线性相关关系.

需要指出的是文献 [3] 中缺乏苯并(b)萤蒽、苯并(k)萤蒽、苊、苯并(a)苊、茚并(1, 2, 3-cd)苊、二苯并(ah)蒽、苯并(ghi)苊等 PAHs 的相关数据, 因此, 上述结果可能不能反映两种方法在五环和五环以上的 PAHs 保留值的对应关系.

为了进一步探明两种方法在多环数区域的对应关系, 将 $\lg R_{GC}$ 与美国 EPA SW-846 方法之 8310 法^[4] (HPLC 法测定水中 PAHs) 中 16 种优先控制的 PAHs 保留值进行对比. 该法的分析条件为: 反相 HC-ODS Sil-X 不锈钢柱 (250mm $\times$ 2.6mm I.D.), 填充物颗粒直径 5 μ m; 起始流动相为乙腈/水 (4:6) (V/V), 线性梯度洗脱, 在 25min 内使流动相变为 100% 乙腈, 流速为 0.5ml $\cdot$ min⁻¹. 对比结果表明, 这两种方法的色谱保留值间具有很好的线性相关关系, 相关系数达到 0.9892, 但 3 个高环数的茚并(1,2,3-cd)苊、二

苯并(ah)蒽和苯并(ghi)花的出峰顺序在两种方法间存在差异。EPA 8310 法分析的 HPLC 结果中,上述 3 个 PAHs 的出峰顺序为:二苯并(ah)蒽、苯并(ghi)花、茚并(1,2,3-cd)芘,而在本方法中馏出顺序则为:茚并(1,2,3-cd)芘、二苯并(ah)蒽、苯并(ghi)花。尽管如此,对比结果足以表明,多环芳烃类化合物的色谱保留值主要是由其分子化学组成和分子结构控制的,用气相色谱保留值估算多环芳烃类化合物的 K_{OW} 等理化参数是有理论依据的,GC 保留值与多环芳烃的辛醇/水分配系数间应存在一定的相关关系。

3 GC 保留值与 K_{OW} 的关系及估算结果

将 GC 保留值的对数值 $\lg R_{GC}$ 与 $\lg K_{OW}$ 实测值^[3] 和碎片常数法计算值进行回归分析,结果表明, $\lg R_{GC}$ 无论是与 $\lg K_{OW}$ 的实测值或是计算值均存在较好的线性相关性,相关系数 R 分别达到 0.9402 和 0.9341。

基于 $\lg R_{GC}$ 与 $\lg K_{OW}$ 实测值的对应关系,建立了预测 $\lg K_{OW}$ 的模型:

$$\lg K_{OW} = 2.2250 \lg R_{GC} - 1.6294 \quad (\text{样本数为 } 27)$$

利用此模型对上述 PAHs 的 $\lg K_{OW}$ 值进行估算,估算结果列于表 2。

表 2 多环芳烃 $\lg K_{OW}$ 估算结果

Table 2 The estimated value of $\lg K_{OW}$ of polycyclic aromatic hydrocarbons

化合物名称	$\lg K_{OW}$ (估算)	相对误差/%	化合物名称	$\lg K_{OW}$ (估算)	相对误差/%
萘	3.139	4.60	3-甲基菲	5.081	1.35
1-甲基萘	3.866	0.15	2-甲基菲	5.087	2.92
2-甲基萘	3.791	7.31	9-甲基菲	5.107	0.14
2-乙基萘	4.170	*	1-甲基菲	5.112	0.63
1-乙基萘	4.182	4.75	2-甲基蒽	5.098	1.00
2,6-二甲基萘	4.203	4.05	芘	5.280	3.94
1,3-二甲基萘	4.248	3.89	萤蒽	5.238	7.99
1,6-二甲基萘	4.257	*	蒎	5.512	3.81
2,3-二甲基萘	4.304	1.74	苯并(a)蒽	5.506	4.91
1,5-二甲基萘	4.312	1.55	苯并(b)萤蒽	5.659	2.09
1,2-二甲基萘	4.346	*	苯并(k)萤蒽	5.662	*
联苯	4.126	0.10	花	5.705	1.98
萘烯	4.328	8.48	苯并(a)芘	5.695	6.03
萘	4.421	9.71	茚并(1,2,3-cd)芘	5.808	*
芴	4.635	9.58	二苯并(ah)蒽	5.813	*
菲	4.944	9.86	苯并(ghi)花	5.828	12.10 [#]
蒽	4.957	7.05			

* 无实测值对比; # 用于对比的 $\lg K_{OW}$ 值,非 HPLC 法实测值。

表 2 数据表明,估算结果基本上与实测结果及用碎片常数法计算的结果相吻合,估算值的相对误差范围为 0.10%—12.10%,相对误差平均值为 4.51%。只有一个化合物苯并(ghi)花估算值的相对误差 > 10% (12.10%),其它均小于 10%。误差较大的主要为不带支链的三环多环芳烃如萘烯、萘、菲、蒽,以及六个环的苯并(ghi)花等。三环 PAHs 的估算值与实测值相比偏大,而苯并(ghi)花的估算值偏小。造成这种误差分布趋势的原因是比较复杂的,这可能与所采用的 GC 分析升温程序有关。

本文采用了先快后慢的升温程序,这种升温程序导致了洗脱过程中不同 PAHs 保留时间的非线性变化,250℃后升温速率的降低使得萘、菲、蒽等沸点略高于 250℃的 PAHs 保留时间滞后,lgR_{CC}相对变大,造成相应的估算值变大.采用统一的升温速率或将程序升温的保留值换算成同一温度下的保留值,可能会有助于降低估算误差,这还有待于进一步证实.另外,缺少高环数 PAHs 对应的 lgK_{OW}的测定数据,也可能是导致苯并(ghi)芘等估算值可靠性降低的原因之一.

上述结果表明,GC 法虽不象 HPLC 法那样能直接反映有机物在水相和有机相之间的分配关系,但由于两相间的分配平衡关系与气相色谱的保留值一样,是由化合物的分子组成及其分子结构所控制的,因此,在分析条件如色谱柱类型、长度以及升温程序等一定的情况下,多环芳烃的 GC 保留值与 lgK_{OW}间存在对应关系,用 GC 法估算多环芳烃的辛醇/水分配系数与经典的摇瓶法等实验方法相比,不失为一种简便有效的方法.

参 考 文 献

- [1] 朱秀华,王伟,烃类化合物气相色谱保留指数与其分配系数关系研究[J].环境科学学报,2001,21(5): 631—633
- [2] 王培荣,生物标志物质量色谱图集[M].北京:石油工业出版社,1993,59—61
- [3] 王连生,有机污染化学[M](上册).北京:科学出版社,1990,57—63
- [4] EPA SW-846, Method 8310, Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, 1986

ESTIMATION OF OCTANOL/WATER PARTITION COEFFICIENTS OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS BY GAS CHROMATOGRAPHY

WANG Zhan-sheng LIN Ren-zi SUN Wei-lin WANG Shuang-qing

(Department of Resource and Environment Science, University of Petroleum of China, Beijing, 102249)

ABSTRACT

The study on the relationship between retention time (R_{CC}) of gas chromatography and the octanol/water partition coefficients of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) with two to six rings indicates that the significant correlation is present. The octanol/water partition coefficients of thirty-three PAHs, include sixteen priority PAHs recommended by EPA, have been estimated using the unitary regression equation established on the basis of correlation analysis. The result of error analysis shows that it is a convenient method for estimating the octanol/water partition coefficients of PAHs. While, the range of relative error of the estimation is from 0.10% to 12.10% with a average of 4.51%.

Keywords: gas chromatography, PAHs, octanol/water partition coefficient.