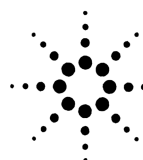


张劲强, 顾骏. 利用 Agilent Intuvo 9000 进行水和土壤样品中柴油类总石油烃含量的快速分段检测方法 [J]. 环境化学, 2017, 36(8): 1877-1879.

ZHANG Jinqiang, GU Jun. Fast Analysis of total petroleum hydrocarbon fractions as diesel range organics in water and soil samples using Agilent Intuvo 9000 gas chromatography [J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(8): 1877-1879.



安捷伦科技 (Agilent)

利用 Agilent Intuvo 9000 进行水和土壤样品中柴油类总石油烃含量的快速分段检测方法

张劲强^{1*} 顾骏²

(1. 安捷伦科技(中国)有限公司上海第一分公司, 上海, 200080; 2. 上海实朴检测技术有限公司, 上海, 200108)

摘要 建立了使用 Agilent Intuvo 9000 GC 进行水和土壤样品中柴油类总石油烃的快速分段检测方法. 在实验条件下, C_{10} — C_{14} 、 C_{15} — C_{28} 和 C_{29} — C_{36} 所得曲线线性良好, r^2 均大于 0.999, 且最低检出限分别 9.9、29.2、13.3 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 峰面积的重复性 RSD 均小于 0.6%. 实际样品的分析结果表明此方法分析速度快 (<3.2 min)、稳定性好, 与常规方法的分析结果基本一致. 同时 Intuvo 9000 GC 的独特保护柱芯片设计能够有效提升仪器的抗污染能力, 可以有效减少分析时间, 大大提高分析效率.

关键词 总石油烃, 气相色谱, 保护柱芯片, 水和土壤样品, 柴油类.

在石油生产、贮运、炼制加工及使用过程中, 由于事故、不正常操作及检修等原因, 都会有石油烃类的溢出和排放. 石油类污染物进入环境的危害主要表现在对人体、水体及水生生物和土壤的危害和影响. 因此, 对总石油烃类的污染监测具有重要的现实意义. 石油类物质已被列入我国危险废弃物名录. 环保部颁布和实施了一系列污染场地环境风险评估、污染场地修复等技术导则. 这些导则的全面实施, 对环境监测特征污染物定性/定量的技术要求变得越来越高. 国际上, 美国石油协会“石油烃标准化工作组 (TPHCWG)”研究了石油烃的分类/分段方法, 美国环保署 EPA 会同 TPHCWG 建立了一些实用的环境风险评估模型.

本方法涉及水和土壤中可萃取的总石油烃类化合物 TPH 的分析. 土壤中的总石油烃类化合物用二氯甲烷和丙酮混合液萃取, 水中的总石油烃类化合物用二氯甲烷萃取而得. 可萃取的烃类化合物在分析时被分段为三大类: C_{10} — C_{14} 、 C_{15} — C_{28} 、 C_{29} — C_{36} . 现有常规方法对柴油类总石油烃的分析时间约 20 min, 不能满足商业实验室大通量分析的要求. 本文建立了水和土壤环境样品中柴油类总石油烃的快速分段检测方法, 分析时间小于 3.2 min, 结果表明该方法具有检出限低、稳定性好、抗污染干扰能力强等优点.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器: Agilent Intuvo 9000 GC 气相色谱仪, 配置 FID 检测器; Agilent 7890B GC 气相色谱仪, 配置 FID 检测器; 超纯水仪 (美国 Millipore 公司).

标准物质: 正构烷烃标准品 (C_8 、 C_9 、 C_{10} 、 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{13} 、 C_{14} 、 C_{15} 、 C_{16} 、 C_{17} 、 C_{18} 、 C_{19} 、 C_{20} 、 C_{22} 、 C_{24} 、 C_{26} 、 C_{28} 、 C_{30} 、 C_{32} 、 C_{34} 、 C_{36} 、 C_{38} 和 C_{40}) 购自德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司.

试剂: 二氯甲烷 (DCM)、正己烷和丙酮均为农残级, 购自 Sigma Aldrich 公司. 无水硫酸钠: 分析纯 AR, 需经过 400 °C 的烘焙 4 h 以上, 在干燥器内冷却. 水和土壤样品为实验室日常检测样品.

1.2 实验方法

1.2.1 水和废水样品的处理

移取待测水样 1 L 于 2 L 分液漏斗中, 分别用 60 mL 二氯甲烷液液萃取 3 次, 合并萃取液过滤后, 用 K-D 装置浓缩至 0.5 mL 左右, 然后将溶剂转换为正己烷, 浓缩至 1 mL 以下, 定容至 1 mL 后转入样品瓶中, 以气相色谱仪测定.

* 通讯联系人, Tel: 15800543498, E-mail: jin-qiang_zhang@agilent.com

1.2.2 土壤样品的处理

称取 20 g 土壤样品,加入适量无水硫酸钠和 100 mL 丙酮:DCM(1:1)溶液,30 r·min⁻¹ 翻转振荡 2 h,过滤后,用 K-D 装置浓缩至 0.5 mL 左右,然后将溶剂转换为正己烷,浓缩至 1 mL 以下,定容至 1 mL 后转入样品瓶中,以气相色谱仪测定。

1.2.3 Intuvo 9000 GC 仪器参数(快速方法)

载气:高纯氮(纯度≥99.999%);进样口温度 300 °C,进样量 1 μL,脉冲不分流进样;Guard Chip 温度 300 °C,流路芯片温度 350 °C;色谱柱:DB-5ht(5 m×0.32 mm×0.1 μm),恒流 10.0 mL·min⁻¹;升温程序为:初始温度 40 °C,保持 0.5 min,以 250 °C·min⁻¹ 升至 150 °C,再以 100 °C·min⁻¹ 升至 300 °C,最后以 165 °C·min⁻¹ 升至 320 °C 并保持 0.6 min;后运行 350 °C·min⁻¹ 1.5 min;FID 检测器温度 300 °C,氢气流速 40 mL·min⁻¹,空气流速 400 mL·min⁻¹,柱流量与尾吹气流量总和为 25 mL·min⁻¹。

1.2.4 7890B GC 仪器参数(常规方法)

载气:高纯氮(纯度≥99.999%);进样口温度 300 °C,进样量 1 μL,脉冲不分流进样;色谱柱:DB-5(15 m×0.25 mm×0.25 μm),恒流 1.2 mL·min⁻¹;升温程序为:初始温度 50 °C,保持 2.25 min,以 30 °C·min⁻¹ 升至 200 °C,再以 15 °C·min⁻¹ 升至 300 °C,最后以 25 °C·min⁻¹ 升至 320 °C 并保持 8 min;FID 检测器温度 300 °C,氢气流速 40 mL·min⁻¹,空气流速 400 mL·min⁻¹,柱流量与尾吹气流量总和为 25 mL·min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 方法的标准曲线等

对正构烷烃标准品进行逐级稀释,得到含每种正构烷烃浓度分别为 10、20、30、50、100 mg·L⁻¹ 的标准溶液。对标准溶液进样后色谱图如下(见图 1),标准曲线的线性良好, r^2 均大于 0.999(结果见表 1)。

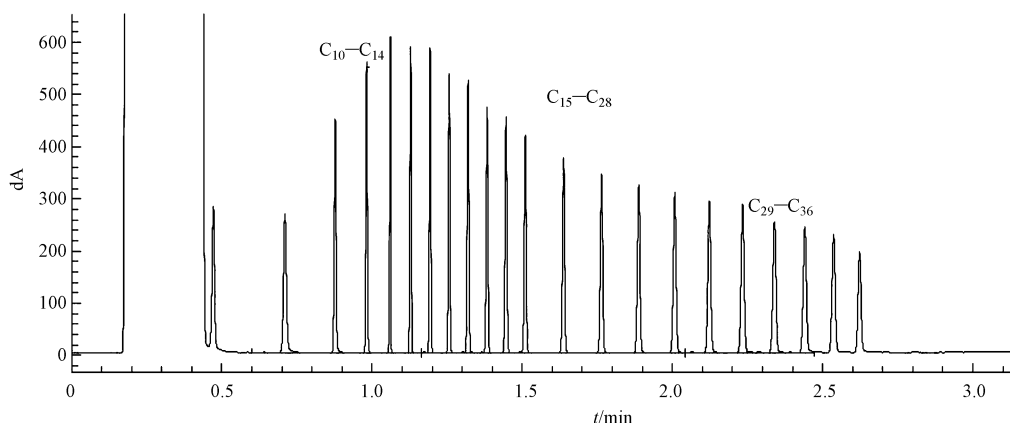


图 1 单标 10 mg·L⁻¹ 正构烷烃标准溶液色谱图

其中,柴油类总石油烃的分段方法为:从 C₉ 到 C₁₀ 保留时间的正中间位置积分到 C₁₄ 到 C₁₅ 保留时间的正中间位置,作为 C₁₀—C₁₄ 的总面积;从 C₁₄ 到 C₁₅ 保留时间的正中间位置积分到 C₂₈ 到 C₂₉ 保留时间的正中间位置,作为 C₁₅—C₂₈ 的总面积;从 C₂₈ 到 C₂₉ 保留时间的正中间位置积分到 C₃₆ 的保留时间结束,作为 C₂₉—C₃₆ 的总面积。

对 10 mg·L⁻¹ 正构烷烃标准溶液连续进样 7 次,根据标准偏差计算可得 LOD = 3.143×SD(当 n 等于 7 时, t 值为 3.143),结果见表 1。

表 1 线性范围、线性回归方程、相关系数及检出限

化合物	线性回归方程	线性范围	相关系数	检出限/(mg·L ⁻¹)
C ₁₀ —C ₁₄	$y = 19.57x + 56.4$	50—500	0.9997	9.9
C ₁₅ —C ₂₈	$y = 19.76x + 107.8$	100—1000	0.9998	29.2
C ₂₉ —C ₃₆	$y = 19.73x + 31.8$	40—400	0.9998	13.3

2.2 快速分析条件下(<3.2 min)的重复性

在柴油类总石油烃的分析过程中,Intuvo 9000 GC 使用最高 250 °C·min⁻¹ 的升温速率,大大缩短了样品的分析时间,从常规方法的 22 min 缩短至小于 3.2 min。但是这一过程的快速升温变化并没有牺牲相应的色谱性能。从 10 mg·L⁻¹ 正构烷烃标准溶液连续 7 次进样的叠加色谱图(图 2)可见,正构烷烃的保留时间仍然保持极佳的稳定性和重复性,其中 C₁₀

差值均小于 0.009 min, C_{40} 差值均小于 0.003 min. 同时, 峰面积的重复性 RSD 分别为: $C_{10}-C_{14}$ 为 0.32%, $C_{15}-C_{28}$ 为 0.47%, $C_{29}-C_{36}$ 为 0.54%.

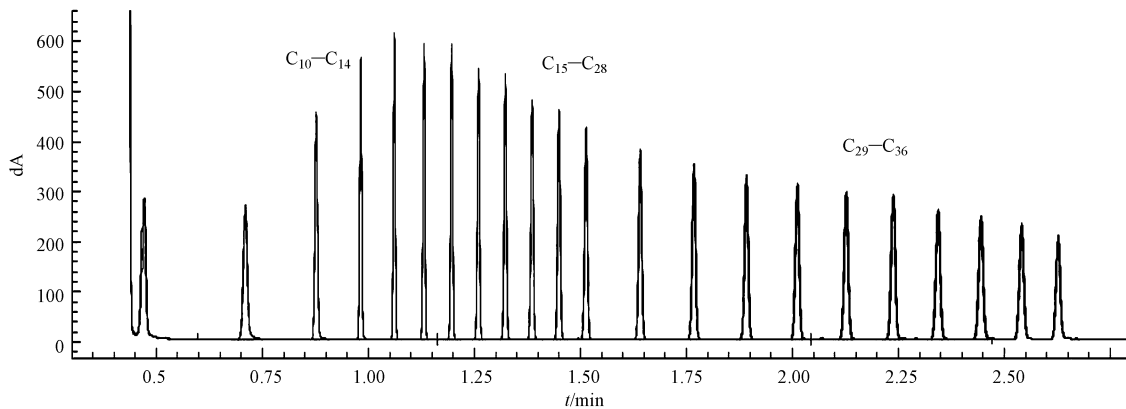


图2 单标 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 正构烷烃标准溶液叠加色谱图 ($n=7$)

2.3 实际样品测定

选取 3 个具有代表性的实际样品分别重复进样 5 次进行分析, 检测结果见表 2. 从表 2 可知, 所有样品的化合物重复性 RSD 均小于 8.61%. 同时, 采用 7890B GC 常规方法对样品进行分析, 结果见表 2 中 * 标注数值. 可见, 7890B GC 常规方法和 Intuvo 9000 的快速方法的结果差异不大, 二者均可以满足实验室的分析需求.

此外, 对实际样品加标检测, 结果显示水样的平均回收率为 88%—102%, 土壤的平均回收率为 80%—124%.

表 2 实际样品 Intuvo 9000 和 7890B GC 分析结果 ($n=5$)

样品	$C_{10}-C_{14}$		$C_{15}-C_{28}$		$C_{29}-C_{36}$		总浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
	浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	RSD%	浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	RSD/%	浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	RSD/%	
1	19.1(16.8)*	1.09	131.7(142.2)*	1.98	167.4(187.5)*	3.66	318.2(346.5)*
2	34.0(28.7)*	1.31	408.6(379.6)*	0.93	315.0(339.7)*	8.61	757.6(748.0)*
3	82.6(52.7)*	0.65	595.2(569.2)*	0.76	382.5(422.1)*	5.2	1060.3(1044.0)*

注: * 7890B GC 常规方法检测结果

2.4 系统抗污染能力

Agilent Intuvo 9000 GC 独特的保护柱芯片 Guard chip 和全新的超惰流路芯片设计可以最大程度地保护色谱柱, 有效降低系统维护频率, 保证数据的稳定可靠. 采用快速分段检测技术分析 120 个样品后, 通过每分析 40 个样品更换衬管的频率进行维护系统后, 对标准溶液进样, 色谱峰面积差值小于 7%. 分析 250 个样品并更换保护柱芯片后, 标准溶液色谱峰面积基本与初始值无显著变化. 这说明保护柱芯片对色谱柱确实比较有效保护色谱柱, 同时更换保护柱芯片后保留时间不发生偏移, 避免了切割色谱柱后方法重新设定的步骤, 大大提高了分析效率.

3 结论

本实验建立了采用 Intuvo 9000 GC 对水和土壤样品中柴油类总石油烃的快速分段检测方法, 结果表明此方法分析速度快、稳定性好, 与常规方法的分析结果基本一致. 同时 Intuvo 9000 GC 的独特保护柱芯片 Guard chip 设计能够有效提升仪器的抗污染能力, 可以有效减少分析时间, 大大提高分析效率.