

吹扫捕集-气相色谱法测定汽油类有机物

钱 瑾¹, 陈建文²

(1. 上海市环境监测中心, 上海 200030; 2. 上海市对外服务公司, 上海 200031)

摘 要:采用吹扫-捕集富集、DB 624 毛细管柱分离, 气相色谱 FID 检测汽油类化合物, 使用 4-溴氟苯代用品标准作为质量控制物质, 保证了测定全过程处于受控之中。该法具有较高的灵敏度和良好的线性关系, 应用于实际样品的分析, 水样中汽油检测限 0.04 mg/L, 土样的汽油检测限为 2.2 mg/kg。回收率在 92%~105% 之间, 相对标准差为 2.5%, 分析结果令人满意。

关键词:吹扫捕集; 气相色谱; FID; 汽油

中图分类号: O657.71

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2004)06-0027-02

To Detect Gasoline Class Organic Compound with Purge and Trap - Gas Chromatograph method

QIAN Jin¹, CHEN Jian-wen²

(1. Shanghai Environmental Monitoring Center, Shanghai 200030, China;

2. Shanghai External Service Co Ltd, Shanghai 200031, China)

Abstract: Using Purge and trap to enrich, DB 624 capillary column to separate, gas chromatograph FID to detect, gasoline class organic compound was determined. This method had good sensitivity and lineal relationship. For water sample, detection limit was 0.04 mg/L, soil, was 2.2 mg/kg. Recovery rate was 92%~105%. Relative standard deviation was 2.5%.

Key words: Purge-trap; Gas chromatograph; FID; Gasoline

汽油大都用作内燃机燃料, 它还可作为溶剂广泛用于橡胶、印刷、涂料等行业。直馏汽油组份主要为环烷烃, 裂化汽油主要含芳香烃(常见为甲苯、二甲苯等)、乙烷和饱和烃, 含硫量均为 50 mg/L~250 mg/L, 含氮量小于 1 mg/L。

国外环境实验室将汽油类有机化合物(GROs)作为 1 个常规检测项目。国内实验室尚未开发这方面的工作, 中国加入 WTO 后, 需要对多个加油站进行背景调查。为此, 今参照 EPA 分析方法, 对汽油类化合物的测定方法进行了试验。

1 实验

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 6890 气相色谱仪, 配氢火焰离子检测器(FID); DB 624 毛细管色谱柱, 30 m × 0.53 mm × 3 μm; 色谱工作站软件; Tekmar 3100 吹扫捕集

仪; Tekmar 2016 自动进样仪。汽油标准储备液; 4-溴氟苯代用品标准, 分析质量控制样。

1.2 样品采集

水样采于 40 mL VOC 小瓶中, 加 6 mol/L 盐酸至 pH < 2, 密封于 4℃ 保存, 在 14 d 内分析; 固体样采于玻璃瓶中, 密封于 4℃ 保存, 14 d 内分析。

1.3 色谱条件

柱温 38 (3.8 min) $\xrightarrow{3.8 / \text{min}}$ 80 (1 min) $\xrightarrow{10 / \text{min}}$ 105 (5 min) $\xrightarrow{10 / \text{min}}$ 150 (1 min); 进样口温度 200 (不分流); 检测器温度 250; 载气 N₂ 7 mL/min, 氢气 30 mL/min, 空气 300 mL/min。

收稿日期: 2003-12-16; 修订日期: 2004-09-03

作者简介: 钱瑾(1962-), 女, 上海人, 高级工程师, 学士, 从事监测仪器分析和污染源管理工作。

1.4 吹扫捕集条件

气提 11 min;干吹 1 min;解析温度 180 ;解析时间 4 min;烘烤温度 200 ;烘烤时间 10 min。

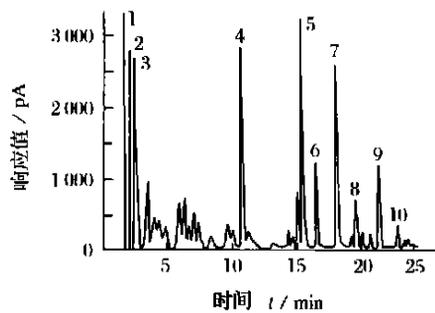
1.5 样品分析

1.5.1 水样分析

取水样 5 mL,加入适量 4-溴氟苯代用品标准,放入吹扫管中进行预浓缩,再作色谱测定,外标法定量。

1.5.2 土样分析

称土样 5 g 于在吹扫管中,加水 5 mL,加适量 4-溴氟苯代用品标准,作吹扫捕集及色谱分析。测土样含水量,测定结果以土样干重计。



1、2、3、4、5、6、8、9、10 汽油各组分, 7——4-溴氟苯

图 1 汽油和 4-溴氟苯标准样品色谱峰

2 结果讨论

2.1 实验条件的确定

2.1.1 气体流量

通过对载气、氢气和空气各种流量的组合试验,在载气 7 mL/min;氢气 30 mL/min 和空气 300 mL/min 时,峰高响应值最大,故取该流量。

2.1.2 温度的确定

通过对柱温、进样口温度和检测器温度试验,柱温以初始温度 38 (3.8 min) $\frac{3.8}{10} / \text{min}$ 80 (1 min) $\frac{10}{5} / \text{min}$ 105 (5 min) $\frac{10}{1} / \text{min}$ 150 (1 min)、进样口温度 200 和检测器温度 250 色谱峰最为稳定,且分析时间最短。

2.1.3 气提时间的确定

在吹扫气流量 40 mL/min,对 16.16 μg 汽油标准样分别作 6 min、8 min、11 min 和 15 min 气提试验,测定结果见表 1。

表 1 气提时间的确定 (n=6)

吹扫时间 t/min	测定均值 m/ μg	相对误差/ %
6	11.90	- 26.3
8	12.66	- 21.6
11	16.22	0.4
15	15.73	- 2.6

由表 1 可见,气提 11 min 的测定值误差最小,故采用 11 min 为气提时间。

2.2 色谱分离

在给定色谱条件下,用汽油标样及 4-溴氟苯标准进行吹扫捕集和色谱分析,色谱图见图 1。

从图 1 可见,汽油中多种组分得到了较好的分离。

2.3 检测限

根据美国 EPA“水和废水分析方法指南”中制定的方法检测限,重复 9 次测定 0.8 μg 汽油标样的标准偏差乘以 $t_{(t,0.1)}$,得水样中汽油检测限 0.04 mg/L,土样的汽油检测限为 2.2 mg/kg。

2.4 精密度和回收率

在给定的实验条件下,重复测定 18 μg 汽油标样 9 次,相对标准差为 2.5 %。用 0.81 μg 、16.16 μg 、18.00 μg 汽油标样测定其回收率,回收率在 92 % ~ 105 % 之间。

2.5 实际样品的测定

对上海市实际水样和土样各 9 个进行测定,9 个水样均未检出,9 个土样中只有 1 个样品检出,为 9.8 mg/kg。

2.6 说明

(1) 采样、容器、运输过程都会对样品产生污染,应通过测试空白样来检查有无干扰存在。

(2) 实验结束后,所有玻璃容器需立即清洗,在 105 烘干,并分析空白样以检验实验是否受到交叉污染。

(3) 某些与石油类化合物无关联的物质,如含氯溶剂、丙酮等,也会作为挥发性石油类化合物被检出。

(4) 该方法适用于测定地面水,地下水及土壤样品中挥发性脂肪族和芳香族石油类碳氢化合物,包括汽油、矿物油、石脑油,但不适合测定柴油、重油和润滑油。