

吹扫捕集-气相色谱法测定水质中挥发性石油烃 C6-C9

前言

挥发性石油烃是在石油烃中沸点较低的一类有机污染物，主要为烷烃、环烷烃、芳香烃类和烯烃类化合物，广泛分布于水、土壤及其他介质中。低沸点饱和烃会引起动物麻醉、昏迷，高浓度时能破坏细胞导致动物死亡。高沸点的烃容易附着在植物的根系表面，形成粘膜，阻碍根系的呼吸和吸收，引起根系腐烂，影响作物的根



系生长。另外，由于石油烃中富含反应基团，能与无机氮、磷结合并限制硝化作用和脱磷酸作用，从而使土壤有效氮、磷的含量减少，影响作物的营养吸收。对其它生物的危害，主要是使生物的营养与输导产生混乱。由于石油烃中化合物种类繁多，而且在水中浓度通常为痕量级别，因此，在分析测定水中挥发性石油烃时，前处理技术和检测方法显得尤其重要。吹扫捕集法（P&T）是一种动态顶空技术。P&T 取样量少、富集效率高、受基体干扰小，容易实现在线检测，是一种非平衡态连续萃取，可以将被测物进行浓缩，从而大大提高方法的灵敏度。

本方法参考《HJ 893-2017 水质 挥发性石油烃 C₆-C₉的测定吹扫捕集/气相色谱法》的测试方法，使用 LabTech PT1000 全自动固液吹扫捕集仪建立了水质中挥发性石油烃的检测方法，该方法简单、快速，灵敏度高，准确度高，可用于快速检测水质中挥发性石油烃类化合物。

关键词

PT1000 全自动固液吹扫捕集仪，HJ839-2017，挥发性石油烃，C6-C9

1、仪器和设备

- 1.1 PT1000 全自动固液吹扫捕集仪，莱伯泰科公司；
- 1.2 GC2010 气相色谱仪，岛津公司；
- 1.3 样品瓶：40 mL 棕色玻璃瓶，具硅橡胶-聚四氟乙烯衬垫螺旋盖

2、试剂和材料

- 2.1 空白试剂水：二次蒸馏水或通过纯水设备制备的水；
- 2.2 甲醇（色谱纯，Fisher Chemical）；
- 2.3 磷酸， $\rho(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1.87\text{g/mL}$ ；
- 2.4 抗坏血酸（ $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ）；
- 2.5 标准贮备液： $\rho = 5000\mu\text{g/mL}$ ，国家标准物质；
- 2.6 标准中间液： $\rho = 1250\mu\text{g/mL}$
用甲醇（2.2）稀释标准贮备液（2.5），避光低温保存；
- 2.7 2-甲基戊烷标准溶液： $\rho(\text{C}_6\text{H}_{14}) = 5000\mu\text{g/mL}$ ；
- 2.8 正癸烷标准溶液： $\rho(\text{C}_{10}\text{H}_{22}) = 5000\mu\text{g/mL}$

3、测试过程

3.1 样品准备

向 40mL 的自来水或桶装水中加入 0.3g 的抗坏血酸（2.4）和数滴磷酸（2.3），在 $\text{PH} \leq 2$ 后，样品转移至 40mL 的棕色玻璃瓶，盖紧旋盖。

3.2 样品分析方法

3.2.1 吹扫捕集条件

吹扫温度：室温；吹扫流速：40mL/min；吹扫时间：11min；干吹扫时间：5min；吸附温度：40°C，预脱附温度：245°C；脱附温度：250°C；脱附时间：2min；烘烤温度：260°C；烘烤时间：5min；除湿阱就绪温度：50°C；除湿阱烘烤温度：260°C；阀箱温度：130°C；GC 传输线：130°C

3.2.2 GC 检测条件

色谱柱：HP-5ms 30m*0.25mm*0.25 μm ；

进样口温度：200°C；

柱流速：1mL/min（恒流）；

进样方式：分流进样，分流比 30:1；

柱箱温度：38°C，保持 1min，以 3.8°C/min 升温至 80°C，保持 1min，以 10°C/min 升温至 105°C，保持 5min，以 20°C/min 升温至 180°C，保持 1min。

3.3C6-C9 保留时间窗的确定

分别移取 4 μ L 2-甲基戊烷标准溶液（2.7）和正癸烷标准溶液（2.8）加入到装满实验用水的 40mL 样品瓶（1.3）中。按照调试好的仪器条件进行保留时间窗的确定。

3.4 校准曲线绘制

分别移取一定量的标准中间液（2.6）快速加到装有空白试剂水（2.1）的样品（1.3）中，放置到 PT1000 自动固液吹扫捕集仪的样品架中，待测。实验中配制的目标化合物浓度分别为 0.06、0.31、1.57、3.13、6.25mg/L 的标准系列。

4、实验结果

4.1 保留时间窗的色谱图

图 1 为 2-甲基戊烷和正癸烷的色谱图。由图可知，挥发性石油烃的保留时间窗为 2.51-13.57min。

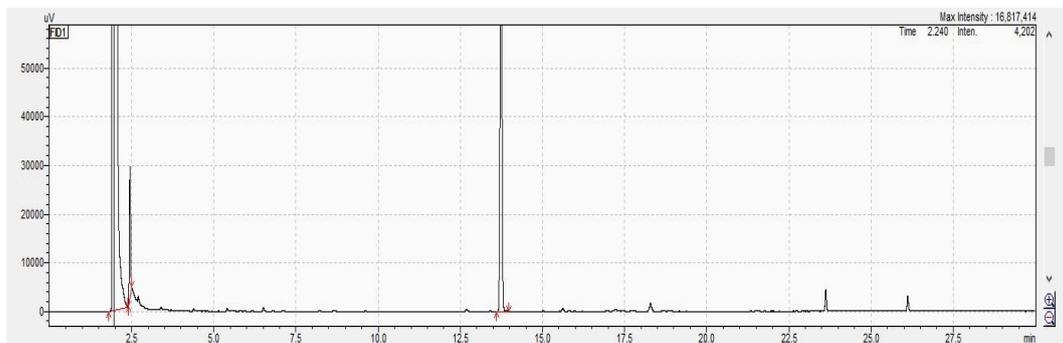


图 1 2-甲基戊烷和正癸烷色谱图

4.2 目标化合物的色谱图

图 2 为 1.57 mg/L 的挥发性石油烃标样色谱图。

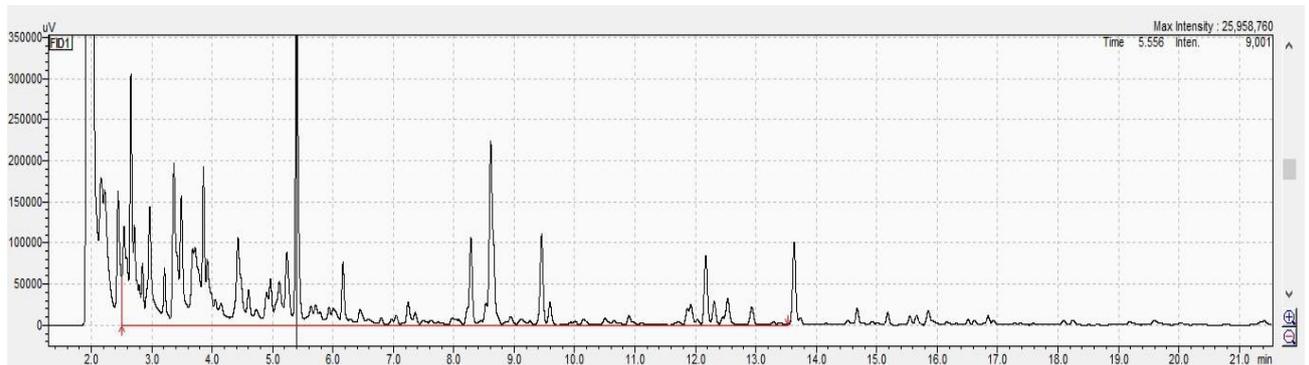


图 2 挥发性石油烃标样色谱图

4.3 标准曲线结果

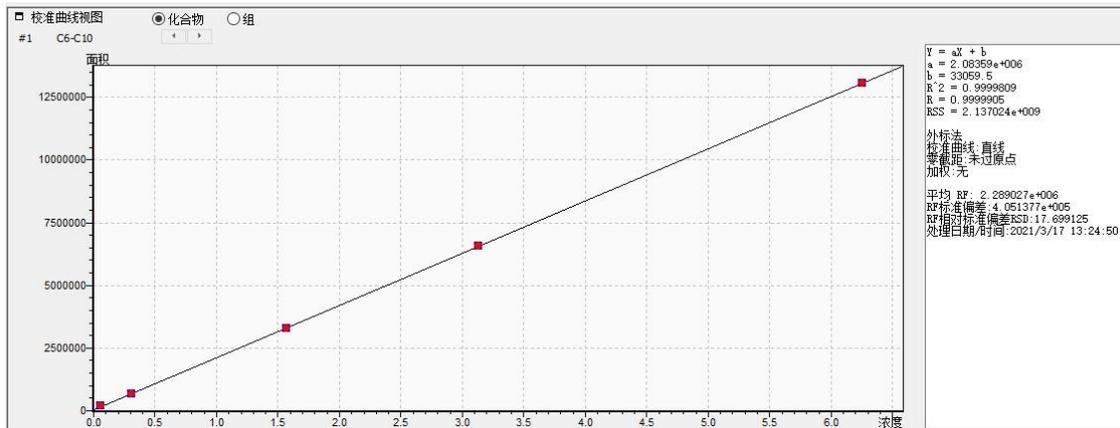


图 3 挥发性石油烃标准曲线结果

以目标化合物峰面积为纵坐标，浓度为横坐标，用线性拟合建立校准曲线。实验中挥发性石油烃 C₆-C₉ 在 0.06mg/L~6.25mg/L 浓度范围内建立的校正曲线，R² 为 0.9999。满足 HJ893-2017 中 8.2.4 要求的曲线相关系数需大于等于 0.999。

4.4 精密度结果

表 1 精密度结果

加标浓度 / mg/L	计算浓度/ mg/L						平均浓度 / mg/L	RSD/%
	1	2	3	4	5	6		
0.06	0.067	0.059	0.068	0.061	0.072	0.071	0.066	6.33
1.57	1.555	1.52	1.592	1.532	1.664	1.728	1.599	5.08
6.25	6.381	6.796	7.065	6.04	6.953	6.248	6.581	6.30

对浓度为 0.06mg/L、1.57 mg/L、6.25mg/L 的低中高三个浓度分别进行了 6 次平行测定，得到精密度结果，见表 1。由计算得知，本方法测定的目标物低中高三个点的 RSD 为 6.33%、5.08%、6.30%。满足 HJ893-2017 中 10.1 规定的精密度 3.5%-14% 的要求。

4.5 准确度结果

表 2 准确度结果

加标浓度/ mg/L	加标回收率/ %						平均回收 率/%
	1	2	3	4	5	6	
0.06	111.67	98.33	113.33	101.67	120.00	118.33	110.6
1.57	99.04	96.82	101.40	97.58	105.99	110.06	101.8
6.25	102.10	108.74	113.04	96.64	111.25	99.97	105.3

对浓度为 0.06mg/L、1.57 mg/L、6.25mg/L 的低中高三个浓度进行了空白加标，分别进行了 6 次平行测定，得到低中高三个浓度的回收率，见表 2。本方法测定的目标物低中

高三个点回收率为 96.6%~120.0%。满足 HJ893-2017 中 10.2 规定的准确度 82.9%-120%的要求。

4.6 水样结果

4.6.1 自来水检测结果

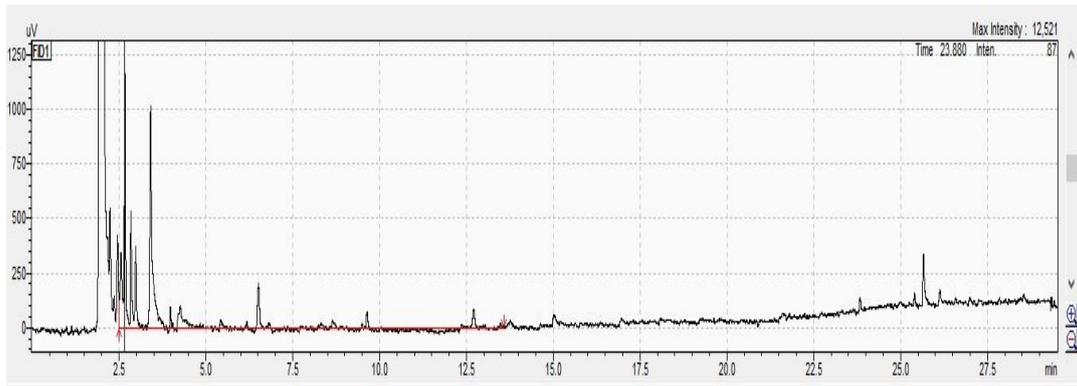


图 4 自来水的检测色谱图

图 4 为自来水的检测色谱图。根据标准曲线方程计算所测自来水中挥发性石油烃的浓度小于检出限，自来水中的挥发性石油烃未检出。

4.6.2 自来水加标回收率结果

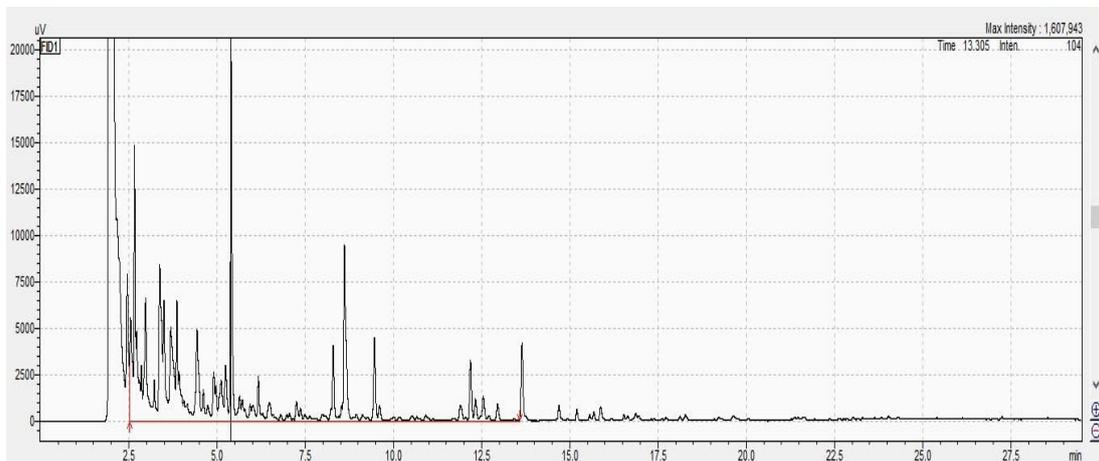


图 5 自来水加标的检测色谱图

图 5 为自来水的加标回收色谱图。本实验中对自来水进行了两个浓度的加标，加标回收率结果见表 3。

表 3 自来水加标回收率

加标浓度/ mg/L	加标回收率/%						平均回收 率/%
	1	2	3	4	5	6	
0.31	95.85	92.97	93.29	91.37	94.57	92.97	93.5
1.57	94.08	92.36	96.18	93.69	93.57	90.25	93.4

5、结果与讨论

本实验使用了 LabTech PT1000 全自动固液吹扫捕集仪，参考《HJ 893-2017 水质 挥发性石油烃 C₆-C₉的测定吹扫捕集/气相色谱法》，建立了水中挥发性石油烃的测定方法。方法得到的挥发性石油烃的校正曲线 R² 为 0.9999，回收率为 90.73%~120%，RSD 为 5.08%~6.33%。都满足了 HJ893-2017 中相应的要求。

撰稿人：GKL

校对：SLP DCF