

DOI :10.3969/j.issn.1004-6933.2012.03.015

吹扫捕集-气相色谱法快速分析水中苯系物和氯苯类化合物

杨勋兰 李玉洪 王 刘婷婷 王丽伟

(黄河流域水环境监测中心 ,河南 郑州 450004)

摘要 :为了建立水中苯系物和氯代苯类化合物的吹扫捕集-气相色谱监测方法 ,确定了吹扫时间 10 min、解析温度 230℃、解析时间 2 min 等吹扫捕集条件 ,以及大口径、强极性毛细管色谱柱、程序升温 和 FID 检测器等气相色谱条件。12 种化合物色谱分离过程只需 16 min ,1 个样品分析时间小于 30 min ,检测限小于 0.08 $\mu\text{g/L}$,加标回收率 95% ~ 104% ,相对标准偏差 1.3% ~ 4.3%。该方法直接进样 ,操作快捷简便 ,无污染 ,适用于饮用水和水源水的调查监测和应急监测。

关键词 :苯系物 ;氯代苯类化合物 ;吹扫捕集 ;气相色谱

中图分类号 :X832

文献标识码 :B

文章编号 :1004-6933(2012)03-0072-03

Fast analysis of BTEX and chlorbenzene compounds in water by purge-and-trap gas chromatography method

YANG Xun-lan , LI Yu-hong , WANG Yue-jie , LIU Ting-ting , WANG Li-wei

(Water Environmental Monitoring Center of Yellow River Basin , Zhengzhou 450004 , China)

Abstract : To develop a purge-and-trap gas chromatography method for identification of BTEX and chlorbenzene compounds in water , the purge and trap conditions , including a purge time of ten minutes , a desorption temperature of 230℃ , and a desorption time of two minutes , and the gas chromatography conditions , including the large-caliber and strong-polarity capillary chromatographic column , programmed temperature rise , and FID detector , were determined . The chromatographic separation time was only 16 minutes for 12 kinds of compounds , and the analysis time for a single sample was less than 30 minutes . The detection limits were less than 0.08 $\mu\text{g/L}$, the extraction recovery was between 95% and 104% , and the relative standard deviation was between 1.3% to 4.3% . This method can be used easily without causing pollution , and it is applicable to investigation and emergency monitoring of BTEX and chlorbenzene compounds in the drinking water and source water .

Key words : BTEX ; chlorbenzene compounds ; purge and trap ; gas chromatography

苯系物和氯苯类化合物均为我国优先监测有机污染物。苯系物中除苯是已知的致癌物以外 ,其他苯系物对人体和水生物亦均有不同程度的毒性。氯苯类化合物具有强烈气味 ,对人体的皮肤、结膜和呼吸器官产生刺激 ,进入人体后有蓄积作用 ,抑制神经中枢 ,严重中毒时会损害肝脏和肾脏^[1]。要解决饮用水安全问题 ,水质和水环境监测是基础 ,监测数据是依据^[2]。

在样品前处理阶段浓缩、富集待测物是有机污染物监测分析过程中的关键环节 ,我国环境监测推

荐的水中苯系物及氯苯类化合物的测定方法均采用液液萃取气相色谱法 ,萃取液经净化、浓缩后进行气相色谱分析^[1]。而吹扫捕集技术集萃取、富集和解吸于一体 ,具有无溶剂、可直接进样、操作简便快捷等特点 ,克服了传统的样品前处理技术的缺点 ,在当前分析化学领域正引起人们的关注^[3-5]。笔者采集黄河花园口断面水样 ,同时用吹扫捕集-气相色谱法检测水中苯系物和氯代苯类化合物 ,对该方法的准确度和精密度做了测试。

1 材料和方法

1.1 仪器与试剂

主要仪器:HP-6890 气相色谱仪,具氢火焰离子化检测器(FID)和自动进样器,HP-INNOWAX 色谱柱(30 m × 0.53 mm × 1.0 μm);TEKMAR DOHRMANN 3100 型吹扫捕集装置,Trap-Tenax/Silica Gel/Charcoal 捕集管,气密性注射器(5 mL);微量移液器(0 ~ 10 μL,10 ~ 100 μL,100 ~ 1 000 μL)。

标准样品:甲醇中苯系物的质量浓度分别为:苯 149 mg/L、甲苯 147 mg/L、乙苯 148 mg/L、对二甲苯 149 mg/L、间二甲苯 148 mg/L、邻二甲苯 149 mg/L、苯乙烯 150 mg/L,甲醇中异丙苯标准溶液 1 000 mg/L,甲醇中氯苯类化合物包括氯苯 196 mg/L、1,2-二氯苯 197 mg/L、1,4-二氯苯 196 mg/L 和 1,2,4-三氯苯 196 mg/L,均从国家环境保护总局标准样品研究所购买。

实验用水由蒸馏水经 Milli-Q 纯水系统(美国 Millipore 公司生产)净化。

1.2 方法概述

取 5 mL 水样注入吹扫捕集装置的吹脱管,用惰性气体氮气将水中苯系物和氯苯类化合物连续吹脱出来,通过气流带入并吸附于捕集管中,待水样中目标化合物被全部吹脱出来后,停止吹脱并迅速加热捕集管,将其热脱附出来,进入气相色谱仪。气相色谱仪采用在线冷柱头进样,使加热脱附的苯系物和氯苯类化合物冷凝浓缩,然后快速加热进样。

1.3 系列标准溶液的配制

分别准确量取甲醇中苯系物混合标样、异丙苯标准溶液和甲醇中氯苯类化合物混合标样,用纯水配制标准溶液系列。具体配制过程:首先,分别定量移取苯系物(20 μL、40 μL、100 μL、200 μL、400 μL)、异丙苯标准溶液(3 μL、6 μL、15 μL、30 μL、60 μL)和氯苯类化合物(10 μL、20 μL、40 μL、50 μL、100 μL)加入到 100 mL 容量瓶中,然后用超纯水定容到 100 mL,配制标准溶液系列苯系物质量浓度分别为 0.03 mg/L、0.06 mg/L、0.15 mg/L、0.3 mg/L、0.6 mg/L,氯苯类化合物质量浓度分别为 0.02 mg/L、0.04 mg/L、0.08 mg/L、0.1 mg/L、0.2 mg/L。

1.4 仪器条件

色谱分析条件:进样口温度 250℃,进样的分流比为 10:1。色谱柱为 HP-INNOWAX(30 m × 0.53 mm × 1.0 μm),恒流模式,氮气(纯度 ≥ 99.999%),柱流速 3.0 mL/min。程序升温 65℃ 保持 5 min、用 20℃/min 升温到 120℃ 保持 2 min,再用 20℃/min 升温到 200℃ 保持 5 min。FID 检测器温度为 260℃,氢

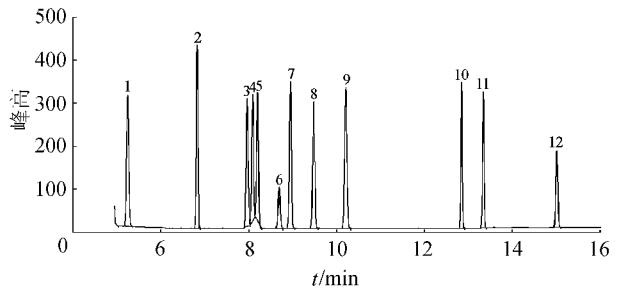
气流量 35 mL/min,空气流量 350 mL/min。

吹扫捕集条件:吹脱气体为高纯氮气,吹扫时间 10 min,解吸温度 230℃,解吸时间 2 min,烘焙温度 250℃,烘焙时间 10 min,进样量 5 mL。

2 结果与分析

2.1 气相色谱分离效果

取 5 mL 质量浓度为 0.015 mg/L 苯系物和质量浓度为 0.02 mg/L 的氯苯类化合物混合标准溶液进吹扫捕集-气相色谱系统检测,分离效果和峰形较好,8 种苯系物和 4 种氯苯类化合物均得到较好分离,色谱分析时间为 16 min,色谱分离效果见图 1。



1:苯,2:甲苯,3:乙苯,4:对二甲苯,5:间二甲苯,6:异丙苯,7:邻二甲苯,8:氯苯,9:苯乙烯,10:1,4-二氯苯,11:1,2-二氯苯,12:1,2,4-三氯苯

图 1 苯系物及氯苯类化合物标准色谱图

2.2 吹扫捕集条件的选择

吹扫捕集条件对检测效果及结果的影响因素主要有以下几点。

2.2.1 吹扫时间

水样中的目标化合物在氮气流带动下不断地流出,通常吹扫时间越长水样中的有机物被吹出的越完全。设定吹扫时间分别为 5 min、9 min、11 min,根据色谱峰高和峰面积对比,吹扫时间 9 min 和 11 min 比较接近,因此选择吹扫时间为 10 min。

2.2.2 解吸温度和时间

因为 1,2,4-三氯苯沸点为 221℃,为保证各种有机物都能迅速加热解析出来进气相色谱仪分析,选择解吸温度为 230℃,解吸时间为 2 min。

2.2.3 烘焙温度和时间

烘焙过程主要是把捕集柱上残留的难挥发有机物及杂质除去,避免对后续样品的污染。选择烘焙温度为 250℃、烘焙时间为 10 min,基本保证吹扫捕集系统不再存在有机物残留影响。

2.3 色谱条件的选择

HP-INNOWAX 柱是键合/交联聚乙醇固定相的色谱柱,强极性,有很好的惰性,是广泛使用的色谱柱,对各种极性化合物可以得到很尖锐的峰形,温度上限极高并且低流失,它是分离高沸点、极性化合物

理想的色谱柱。根据目标化合物的沸点等物理性质,进样口温度设为 250℃,应用吹扫捕集进样应选用分流进样方式,检测样品浓度较低,分流比设定为 10:1。采用程序升温,色谱峰分离效果好,并缩短色谱分离检测时间。

2.4 标准曲线和检测限

根据配制好的苯系物和氯苯类化合物标准溶液系列,取 5 mL 标准溶液进样,以样品物质质量浓度 x (mg/L)与峰面积 y 作线性回归,求得回归方程 $y = mx + b$,以仪器 3 倍信噪比(3S/N)计算方法检测限,并与 GB 3838—2002《地表水环境质量标准》规定方法最小检测限相比较,结果见表 1。由表 1 可见,12 种有机物在测试浓度范围内具有良好的线性关系,其相关系数 $r > 0.999$,检测限小于 0.08 $\mu\text{g/L}$,优于国标方法。

表 1 标准曲线回归方程及检测限

序号	化合物	回归方程	线性相关系数 r	检测限/	国标方法
				($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	检测限/
1	苯	$Y = 1111.07x - 1.45$	0.9993	0.054	5
2	甲苯	$Y = 1570.12x - 2.23$	0.9993	0.038	50
3	乙苯	$Y = 1170.18x - 1.75$	0.9992	0.051	50
4	对二甲苯	$Y = 1135.93x - 1.80$	0.9993	0.053	50
5	间二甲苯	$Y = 1115.62x - 1.92$	0.9994	0.054	50
6	异丙苯	$Y = 2065.76x - 9.72$	0.9999	0.029	3.2
7	邻二甲苯	$Y = 1175.41x - 1.81$	0.9995	0.051	50
8	氯苯	$Y = 1208.06x - 2.48$	0.9998	0.050	10
9	苯乙烯	$Y = 1013.87x - 1.21$	0.9995	0.059	10
10	1,4-二氯苯	$Y = 817.56x - 1.46$	0.9998	0.073	5
11	1,2-二氯苯	$Y = 822.54x - 0.41$	0.9995	0.073	2
12	1,2,4-三氯苯	$Y = 751.66x - 0.90$	0.9995	0.080	0.04

2.5 方法准确度和精密度

配制加标水样,定量移取苯系物标准溶液 200 μL 、异丙苯标准溶液(100 mg/L)300 μL 和氯苯类混合标样 50 μL ,加入到 100 mL 容量瓶中,用黄河花园口断面水样上层澄清水定容到 100 mL。按上述吹扫捕集-气相色谱设定条件,测定水样原始浓度和加标后浓度,重复测定 6 次,由测定结果计算 12 种有机物的

加标回收率和相对标准偏差 RSD ,结果如表 2 所示。该方法的回收率范围为 95% ~ 104%,相对标准偏差 RSD 范围 1.3% ~ 4.3%,说明该方法准确度和精密度良好。

3 结 论

建立了可同时快速测定水中的 8 种苯系物和 4 种氯代苯类化合物的吹扫捕集-气相色谱监测方法,对吹扫捕集和气相色谱条件设置均做了研究讨论,该方法具有操作快捷方便、样品用量少、无溶剂污染、检测限低等优点,而且各技术参数均符合并优于国标检测方法的要求,特别适用于饮用水和水源水中苯系物和氯代苯类化合物的监测和突发污染事件中的应急监测。

参考文献:

[1] 魏复盛,齐文启.水和废水监测分析方法[M].4 版.北京:中国环境科学出版社,2002:525-529.
[2] 高国甫,薛耀文,刘培峰,等.饮用水水源水质与水环境监测浅析[J].人民黄河,2010,38(5):140-142.
[3] 徐能斌.水体中痕量氯苯的气相色谱分析方法研究[J].中国环境监测,1996,12(6):16-19.
[4] 姚浔平,李继革,姚珊珊.吹扫捕集-气相色谱法测定水中苯系物研究[J].中国卫生检验杂志,2010,20(4):742-743.
[5] 程麟钧,吕怡兵,张颖,等.吹扫捕集 GC/MS 测定水中 VOCs 的方法优化[J].中国环境监测,2008,24(3):16-20.

(收稿日期:2011-04-26 编辑:高渭文)

表 2 加标回收及精密度实验

物质名称	水样测定 质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标后 质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标后测定质量浓度值/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)						加标 回收 率/%	$RSD/\%$
			1	2	3	4	5	6		
苯	< DL	0.298	0.314	0.312	0.315	0.292	0.297	0.302	102	3.2
甲苯	< DL	0.294	0.314	0.313	0.315	0.292	0.296	0.299	104	3.4
乙苯	< DL	0.296	0.314	0.312	0.315	0.289	0.292	0.292	102	4.1
对二甲苯	< DL	0.298	0.314	0.313	0.314	0.290	0.294	0.295	102	3.8
间二甲苯	< DL	0.296	0.314	0.313	0.314	0.291	0.294	0.295	103	3.7
异丙苯	< DL	0.300	0.300	0.300	0.318	0.282	0.300	0.290	100	4.1
邻二甲苯	< DL	0.298	0.315	0.314	0.313	0.297	0.300	0.306	103	2.5
苯乙烯	< DL	0.300	0.300	0.300	0.304	0.296	0.300	0.307	100	1.3
氯苯	< DL	0.098	0.091	0.100	0.102	0.101	0.100	0.099	101	4.0
1,4-二氯苯	< DL	0.098	0.090	0.095	0.092	0.094	0.090	0.098	95	3.4
1,2-二氯苯	< DL	0.098	0.092	0.097	0.095	0.097	0.092	0.091	96	2.9
1,2,4-三氯苯	< DL	0.098	0.090	0.098	0.102	0.100	0.100	0.098	100	4.3