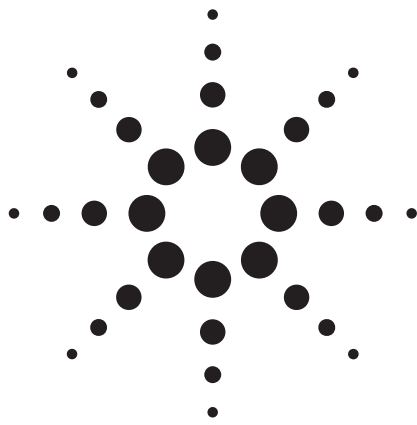


利用吹扫捕集气相色谱对水和土壤中汽油组分 (苯系物) 优化分析

应用



气相色谱

作者

Imogene L. Chang PhD, and
Zhenghua Ji, PhD
Agilent Technologies,
Wilmington, DE 19808-1610

摘要

依照 EPA 8015/8020 修正方法，在 Agilent 5890 系列 II 气相色谱上采用 HP-1 毛细管柱和氢火焰离子化检测器开发了一种测定被污染的水和土壤中汽油组分的吹扫捕集气相色谱法，通过对吹扫捕集和气相色谱操作参数的优化，可以准确定量分析汽油馏分内的有机化合物（脂肪烃、芳烃和含氧化合物），同时提高分析速度。

关键词

EPA 8015/8020 方法 汽油 苯系物 吹扫捕集 汽油馏分有机化合物 气相色谱/氢火焰离子化检测器分析 地下储罐泄漏

引言

EPA 8015/8020 修订方法是一种通过毛细管柱气相色谱 (GC) 检测水和土壤中汽油组分的分析方法，该方法采用氢火焰离子化检测器 (FID) 或光离子化检测器 (PID)。汽油馏分的沸程为 50°C 至 281°C，涵盖了从丁烷到癸烷、苯到萘等多种烃类。对于这样一个复杂

的混合物，为了实现高分辨率的气相色谱分析，必须通过高效的吹扫捕集 (P and T) 系统对样品进行富集。同时，样品采用 FID 检测，因此定量分析结果的获取基于汽油标样在 FID 上的响应因子。其它轻质石油产品，如脱漆剂、干洗溶剂油、石油醚、石脑油和喷气燃料，同样可以采用该方法利用模式识别技术进行分析检测。

由于苯、甲苯、乙苯和二甲苯 (BTEX) 通常被视为鉴别汽油类产品的特征化合物，汽油馏分内有机化合物 (GROs) 等汽油组成分析，尤其是 BTEX 的检测成为一种重要的分析方法。BTEX 的检测经常被用于确定来自于地下储罐泄漏 (LUST)、油品管线运输和地面运输过程中溢出的汽油类产品的成分和来源。

在进行汽油馏分中 BTEX 分析时，样品首先被注入吹扫捕集自动进样器的鼓泡管、吹扫罐或者吹扫捕集装置，然后，吹扫捕集系统将样品中的挥发物富集并输送到毛细管色谱柱。

影响吹扫捕集过程中样品富集效果的因素包括吹扫、吹扫干燥、脱附、烘焙的时间和温度。多数吹扫捕集装置制造商推荐的吹扫时间为 11 min、通过样品的总吹扫气量为 440 ml。许多实验室采用制造商预设的 40 ml/min 的吹扫风速，因为在 11 min 的吹扫时间



内以该气速对样品吹扫的总气量恰符合 440 ml 的气量要求。本研究所采用的捕集阱为 Vocarb-3000，该捕集阱可以提供更高的捕集效率，并允许在较高的脱附和烘焙温度下操作。

通常一次典型的 BTEX 分析可以在 35 到 40 min 内完成。为了在对样品进行精确定量分析的同时加快分析速度，本研究对吹扫捕集条件和气相色谱分析条件进行了优化。

实验

样品富集采用 Agilent 7695A 吹扫捕集系统，该系统配备 Vocarb-3000 型捕集阱（部件号 5182-0775）和一个 5 ml 陶瓷鼓泡管（部件号 5182-0852）。烃类分析在一台带有 EPC 和 FID 的 Agilent 5890 系列 II 气相色谱仪上完成，所采用的毛细管柱型号为 HP-1（30 m x 0.53 mm x 5.0 μ m，部件号 19095Z-623）。仪器要求、GC 和吹扫捕集的优化条件见表 1。

表 1. 仪器要求和优化分析条件

A. 仪器要求			
气相色谱仪:		5890 系列 II	
进样口:		分流/不分流进样	
色谱柱:		HP-1, 30 m x 0.53 mm x 5.0 μ m (部件号 19095Z-623)	
检测器:		FID	
进样器:		7695A P and T	
数据系统:		3365 ChemStation and HP Vectra 486/100MX	
B. 实验条件			
GC 条件			
进样口:		220 °C, 分流进样 (分流比 5:1)	
载气:		氦气, 10 ml/min, 恒流操作 (6.5 psi@40 °C)	
柱箱温度:		40 °C 保持 3 min, 以 7 °C/min 升至 125 °C, 再以 35 °C/min 升至 250 °C, 并保持 3 min	
检测器:		FID, 300 °C; 氮气尾吹, 25 ml/min; 氢气, 30 ml/min; 空气, 350 ml/min; PID, 250 °C	
吹扫捕集条件			
管线温度:	200 °C	吹扫时间:	11 min
阀箱温度:	200 °C	吹扫干燥时间:	1 min
底座温度:	40 °C	脱附时间:	2 min
MCS 管线温度:	100 °C	烘焙时间:	5 min
吹扫准备温度:	30 °C	BGB 时间:	2 min
MCS 脱附温度:	40 °C		
脱附预热温度:	245 °C		
脱附温度:	250 °C		
烘焙温度:	265 °C		
MCS 烘焙温度:	300 °C		

实验中用到的标样包括稀释后的成品汽油、经 LUST 修正的 GROs（部件号 5182-0860）、色谱级甲醇内标

物和替代物 (Burdick and Jackson)。GROs、汽油和喷气燃料标准物的浓度列于表 2。

表 2. 标样的组成

标样名称	峰号	组分	浓度
GROS 混标物	1	甲基叔丁基醚	均为 100 ppm
	2	苯	
	3	甲苯	
	4	乙苯	
	5	m-/p-二甲苯	
	6	o-二甲苯	
	7	1,2,4-三甲苯	
	8	1,3,5-三甲苯	
	9	萘	
	10	α,α,α -三氟甲苯 (SS)	
	11	4-氟溴苯 (IS)	
汽油标准物		汽油	500 ppm
汽油		汽油	2,500 ppm
喷气燃料		航空喷气燃料	1,000 ppm

在 5 ml 不含有机物的试剂水中掺入标样从而制备所需样品。其中，试剂水的采集使用体积为 5 ml、带有 Luer 锁定阀接头的注射器（部件号为 9301-1185），

标样的采集使用体积为 5 微升到 10 微升的固定式针头注射器（部件号分别为 9301-0810，9301-0818，9301-0059，9301-0063）。

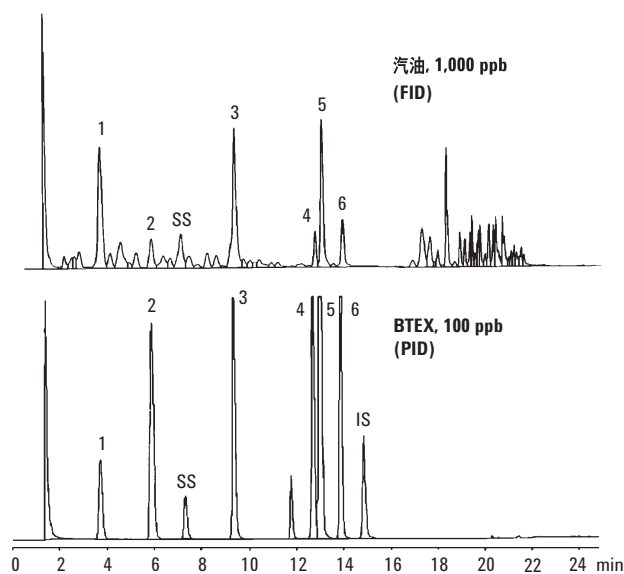


图 1. 环境评估实验室采用 DB-1 毛细柱在表 3 所示的 GC 和吹扫捕集条件下获得的汽油标样和 GROS 标样的典型谱图（谱图识别结果见表 2）

结果与讨论

为了获得精确且可重复的实验结果，样品的充分吹扫、吹扫捕集系统中水样的正确处理以及避免样品在捕集阱中的残留是非常重要的。许多环境实验室在进行汽油中 BTEX 分析时采用较长的样品吹扫时间（11 到 15 min）、吹扫干燥时间（2 到 4 min）、脱附时间（2 到 4 min）和烘焙时间（10 到 20 min）。因此，一次典型的分析过程通常需要 40 到 48 min，其中包括 3 到 5 min 的捕集阱冷却时间。

图 1 为汽油标样的 GC/FID 分析谱图和 GROs 标样的 GC/PID 分析谱图。该分析过程采用带有 BTX 捕集的 OI 4460A 型吹扫捕集系统和 DB-1 毛细柱（30 m x 0.53 mm x 5 μ m）。GC 和吹扫捕集条件列于表 3。虽然 GC 的分析过程可以在 27 min 内完成，但在实际分析过程中每个样品的分析周期却需要 37 到 40 min。

表 3. 汽油和 BTEX 分析的典型 GC- 吹扫捕集条件

GC 条件			
进样口:		直接进样	
载气流速:		起始流速为 10 ml/min, 恒压模式	
柱箱温度:		50 °C 保持 3 min, 以 5 °C/min 升至 125 °C, 再以 45 °C/min 升至 250°C, 并保持 5 min	
检测器:		FID, 300 °C; 氮气尾吹, 25 ml/min; 氢气, 30 ml/min; 空气, 350 ml/min; PID, 250 °C	
吹扫捕集条件			
捕集:	BTX 捕集	吹扫时间:	11 min
吹扫温度:	室温	吹扫干燥时间:	2 min
吹扫干燥温度:	22 °C	脱附时间:	4 min
脱附预热温度:	150 °C	烘焙时间:	15 min
脱附温度:	180 °C		
烘焙温度:	200 °C		

GC 运行时间的优化

采用 HP-1 毛细柱 (30 m x 0.53 mm id x 5 μm) 和柱箱快速升温技术, GROs 和汽油的分析时间可以缩减至 21 min (见图 2)。由图 2B 可知, 包括替代物 (α,α,α-Trifluorotoluene) 和在内标物 (4-氟溴苯) 在内的所有 GROs 组分都可以获得较好的基线分离和对称的尖峰。该分析过程中柱箱的程序升温过程为 40°C 保持 3 min, 以 7°C/min 升至 125°C, 再以 35°C/min 升至 250°C, 并保持 3 min; 载气的恒定流速为 10 ml/min。在表 1 所示的分析条件下, 戊烷和 MtBE 都可以和较大的甲醇溶剂峰清晰的分离。

虽然在上一次运行中 GROs 组分 (萘) 仅在低于 200°C 的温度下洗脱 17.8 min, 但由于柱箱温度被升高至 250°C, 从样品中吹扫出的高沸点组分依然可以被烘出。因此, 即使当汽油标样的浓度高达 23,000 ppb 时, 多次进样后也未观察到样品残留现象的出现。

当采用膜厚更薄的 HP-1 毛细柱和 / 或更快的柱箱升温程序时, GC 的运行时间可以进一步缩短。表 4 列出了达到 17 min 这一优化分析时间时不同膜厚毛细柱所对应的升温速率和载气流速。通常来讲, 被检测物在薄膜毛细柱上的流出速度较快 (见图 4)。在图 3

中, 烃类在厚膜毛细柱上的保留时间开始时较长, 当升温速率达到 15°C/min 时, GROs 组分在色谱柱中的流出速度加快。为了避免可能出现的同时流出现象 (峰 4 和峰 5), 将载气流速由 10 ml/min 降至相对较慢的 4.5 ml/min。然而, 由于整个分析时间还取决于吹扫捕集过程运行周期的长短, 因此仅缩短 GC 的分析时间有可能无法达到预期的目的。

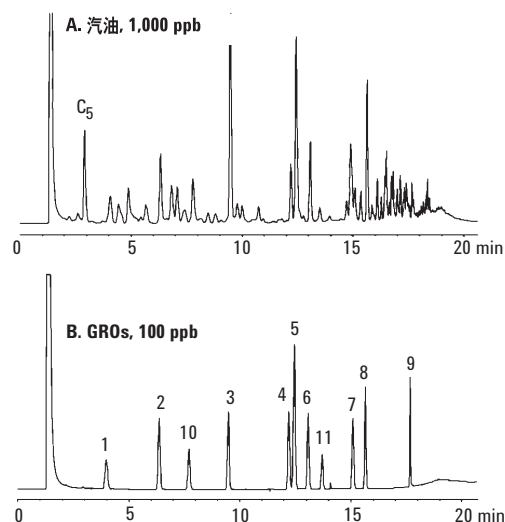


图 2. 采用 HP-1 毛细柱在表 1 所示的 GC 和吹扫捕集条件下获得的汽油标样和 GROs 标样谱图 (谱图识别结果见表 2)

表 4. GC 运行时间为 17 min 时的分析条件

HP-1柱的膜厚	升温速率	载气流速
30 m x 0.53 mm x 5 μ m	40 $^{\circ}$ C 保持 3 min, 以 15 $^{\circ}$ C/min 升至 250 $^{\circ}$ C	4.5 ml/min (见图 3)
30 m x 0.53 mm x 3 μ m	40 $^{\circ}$ C 保持 3 min, 以 7 $^{\circ}$ C/min 升至 95 $^{\circ}$ C, 再以 45 $^{\circ}$ C/min 升至 250 $^{\circ}$ C, 并保持 2 min	10 ml/min (见图 4)

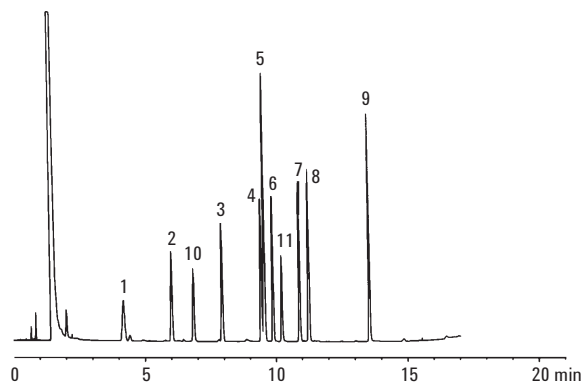


图 3. 采用厚膜 HP-1 毛细柱 (30 m x 0.53 mm x 5 μ m) 获得的 GROs 标样谱图 (谱图识别结果见表 2, GC 分析条件见表 4)

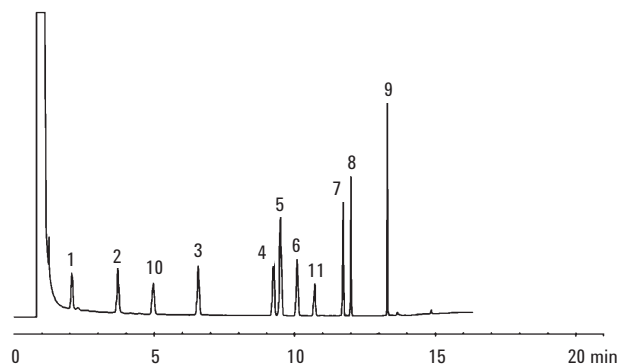


图 4. 采用薄膜 HP-1 毛细柱 (30 m x 0.53 mm x 3 μ m) 获得的 GROs 标样谱图 (谱图识别结果见表 2, GC 分析条件见表 4)

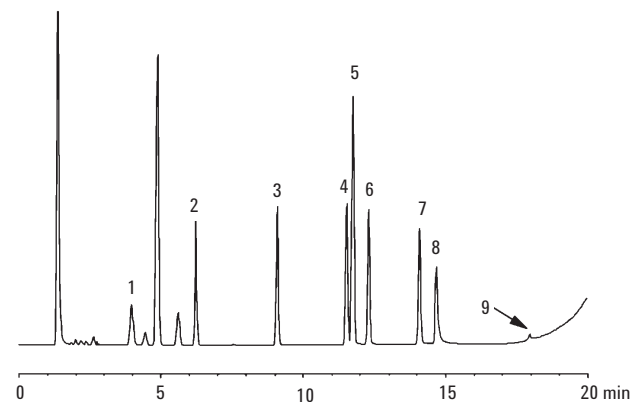


图 5. 样品吹扫时间为 8 min 时的 GROs 标样谱图 (谱图识别结果见表 2, GC 和吹扫捕集条件见表 1)

吹扫捕集时间的优化

对整个分析方法的进一步优化取决于获得吹扫捕集过程最高效的操作参数, 该过程中各参数的优化过程如下。

样品吹扫

实验数据表明, 对于汽油和 GROs 的分析来讲, 由于较短的吹扫时间 (8 min 或 320 ml 的吹扫气量) 不足以将液体样品中的 GROs 组分吹扫干净, 因此 11 min 的吹扫时间或 440 ml 的氮气吹扫气量是最有效的吹扫条件。采用与图 2B 中相同的 GROs 标样和分析条件 (见表 1), 将吹扫时间由 11 min 降至 8 min 后得到了如图 5 所示的分析结果。比较图 5 和图 2B 后可知, 当吹扫时间为 8 min 时, GC 谱图中烃类的回收率 (包括芳烃) 较低, 尤其是高沸点馏分, 如三甲基苯和萘 (图 5 和图 2B 中的 7、8、9 号峰)。图 5 中 (吹扫时间为 8 min) 萘的峰明显偏小, 峰面积比图 2B 低 1%。基于该发现可以认为, 对于汽油中的 BTEX 分析来讲, 11 min 的样品吹扫时间为最佳吹扫时间。

吹扫干燥

在样品吹扫过程中, 大量的水分子会与挥发性有机物一起被吹扫出样品, 吹扫出的水分子随后被捕集吸附剂所吸附。Vocarb-3000 捕集阱中的吸附剂的设计是为了尽可能的降低水分子的捕集量, 从而避免热脱附过程中过多的水分子进入到气相色谱柱。由于 GC 分析中较早流出的峰 (如图 2 中的戊烷、甲基叔丁基醚和苯) 不会因为捕集阱中水分子被释放到色谱柱上而造成峰形的不对称, 因此确定 Vocarb 捕集阱的干燥吹扫时间为 1 min。

脱附

根据 Klee¹ 的报道, 在采用吹扫捕集富集技术时, 快速、可重复的脱附温度是获得理想谱图的关键。脱附温度和脱附速率越高, 挥发性分析物被转移到 GC 色谱柱的速度就越快, 从而在开始阶段流出的分析物所呈现的峰宽也就越窄。因此, 优先采用较短的脱附时间。另外, Doherty² 曾指出, 当脱附时间在 4 min 到 1 min 之间变化时, 挥发性有机物 (包括 GROs 混合物中的烃组分) 的峰高和峰面积基本不变。一些吹扫捕集装置的制造商也推荐当进行挥发性有机化合物的常规分析时脱附时间可设定为 1 min。然而, 图 2 的实验结果表明在 250℃ 下采用 2 min 的脱附时间不仅可以得到较好的峰形, 同时还可以保证较好的分离效果。因此, 本研究所有的分析过程都在 250℃ 下采用 2 min 的脱附时间。

捕集阱烘焙

当烘焙温度为 265℃ (Vocarb-3000 捕集阱推荐值) 时, 在 Vocarb-3000 捕集阱上评价了 10、8 和 5 min 三个不同的烘焙时间。在每一个烘焙时间下, 首先以汽油样品 (浓度为 1000 ppb) 为分析对象, 在 11 min 的吹扫时间下进行分析实验, 随后以试剂级水为分析对象进行吹扫, 没有吹扫出样品。通过上述两次实验的谱图来考察有无样品残留。在三个条件下 (烘焙时间分别为 5、8 和 10 min), 都未观测到任何汽油组分的残留现象。可见, 对于汽油和 GROs 芳香烃的分析来讲, 在 265℃ 最佳的烘焙时间为 5 min。

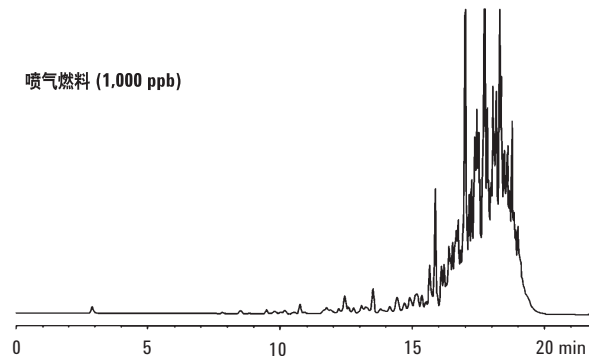


图 6. 1,000-ppb 航空喷气燃料标样谱图 (GC 和吹扫捕集条件见表 1)

对于浓度为 46,000 ppb 的汽油样品, 在 5 min 的烘焙时间下也未观测到分析物被捕集后出现残留现象。将每次样品分析谱图与随后立即进行的试剂级水 (0 min 吹扫) 分析谱图进行对比可以得到上述结果。然而, 吹扫罐中样品的残留却可以被观测到。虽然使用试剂水对吹扫罐进行反复的漂洗可以减少残留量, 但不能彻底消除残留。因此, 在进行高浓度样品的分析之后, 拆除吹扫罐并对其进行清洗, 然后再进行下一次分析是非常明智的。

一些较重的石油产品, 如柴油和喷气燃料 (见图 6), 经常会含有挥发性组分。此分析方法同样适用于这些样品的检测。需要指出的是, 样品残留是该类样品分析中一个较严重的问题。对喷气燃料进行分析后立即进行试剂水的分析 (采用的吹扫时间为 11 min) 就可以观测到残留现象的存在。

10 ppb 到 60 ppb 的喷气燃料残留就足以导致在随后的分析过程中出现识别错误。

如图 7B (喷气燃料样品分析之后立即进行的试剂水分析谱图, 0 min 吹扫) 所示, Vocarb 捕集阱中残留可以忽略不计。显然, 残留是吹扫罐被污染的结果 (见图 7A)。虽然对吹扫罐进行反复的漂洗可以减少残留量, 但不能彻底消除残留。当拆除吹扫罐和吹扫针并对其清洗后, 吹扫罐的残留才能被彻底消除 (见图 7C)。

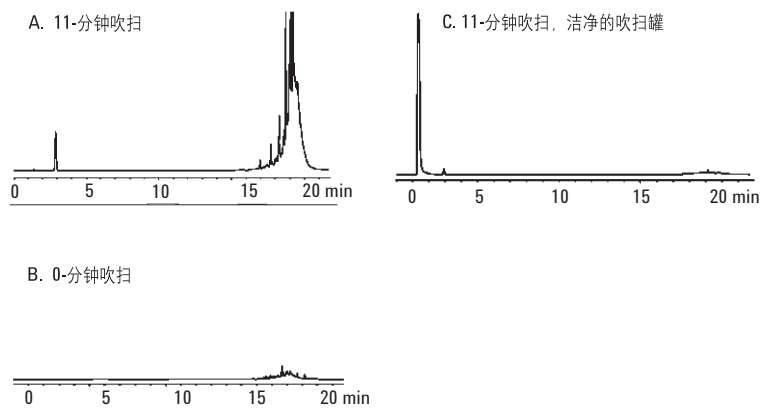


图 7. 1,000-ppb 航空喷气燃料样品分析之后立即进行的试剂水分析谱图 (GC 和吹扫捕集条件见表 1) 注: 谱图在同样的 FID 响应范围内绘制

结论

最佳吹扫捕集条件的确定在汽油/BTEX 分析时间的优化过程中至关重要。通过减少吹扫捕集过程中的烘焙时间 (5 min), 并选择较短的吹扫干燥时间 (1 min) 和脱附时间 (2 min), 一次吹扫捕集的运行周期可以被缩短至 25-26 min。该吹扫捕集过程可以与优化条件下的 GC 分析过程 (分析时间为 21-22 min) 兼容运行。当吹扫罐的残留被有效控制之后, 该分析方法可以成功用于浓度高达 46,000 ppb 的汽油样品和其它轻质石油产品中挥发性有机物的分析。

致谢

作者对提供 GC/FID 和 GC/PID 谱图的加利福尼亚佩塔卢马 Pace 实验室 Robert Remlinger 先生深表谢意。

参考文献

1. Mattew S. Klee, GC Inlets—An Introduction, Hewlett-Packard Company, 1991, Part No. 5958-9468.
2. Linda Doherty, “The analysis of volatile organics in drinking water with an OI 4460A purge and trap and an HP GC/MS system,” Hewlett-Packard Company, GC/MS Application Note, August 1991, Publication No. (23) 5091-2477E.

安捷伦科技公司对本材料可能存在的错误或与装置、性能及材料使用有关内容而带来的意外伤害和问题不负任何责任。

本资料中的信息，如有改变，恕不另行通知。

安捷伦科技公司版权所有©，2000

2000年4月中国印刷
出版号：5963-9968CHCN

