使用安捷伦 7696A 样品制备工作台自动净化样品进行矿物油（烃油指数）的分析

应用报告

自动样品制备

作者

Frank David, Karine Jacq, and
Bart Tienpont
Research Institute for Chromatography,
President Kennedypark 26,
B-8500 Kortrijk, Belgium

Peter Mrozinski
Agilent Technologies,Inc.
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19808,
USA

摘要

通常水样中的矿物油（或称碳氢油，烃油）通过液液萃取后，经 Florisil 净化，使用 GC-FID 测定。本文使用安捷伦 7696A 样品制备工作台，可以自动完成样品液液萃取后的干燥和净化操作。通过高效的净化步骤，可使矿物油测定获得较高的回收率和优异的重复性。萃取液通过 GC-FID 测定，结合低热容（LTM）GC，可实现样品的自动化和高通量分析。

Agilent Technologies

前言

烃类的环境污染物，如柴油或机油一般可以通过 GC-FID 测定。该方法又被称为烃油指数（HOI）、矿物油或石油烃总量（TPH）测定，是环境分析的重要应用之一。水样样品处理的第一步是用一种沸点在 36 °C 和 69 °C 之间的非极性（烃类）溶剂如正己烷进行液液萃取（LLE）。第二步，萃取液用无水硫酸钠干燥，并通过 Florisil 净化，去除萃取液中低极性的共提取溶质如脂类。最后将萃取液氮吹浓缩或进行 Kuderna-Danish 装置处理，上 GC-FID 分析 [1]。

使用分散型 SPE（d-SPE）取代传统的色谱柱或者固相萃取可以使样品净化步骤简单化。在 d-SPE 中，只有少量的吸附剂被添加到样品中。基体溶质（在此报告中多为 LLE 萃取液中共提取的低极性溶质）因结合到到吸附剂上而从溶液中去除。净化过的萃取液经 GC-FID 分析和测定。为了确保净化效果，萃取液在 d-SPE 处理前要预先经 Florisil 干燥。

然后将矿物油萃取液经 GC-FID 分析。通常使用 10–30 m 的薄涂层色谱柱，分析时间一般为 30 min。有最新资料表明，可以通过低热容（LTM）技术显著提高分析通量 [2]。

该研究报告详细阐述了使用安捷伦 7696A 样品制备工作台自动化完成烃油指数测定的样品干燥和分散型 SPE 操作。在上工作台操作前，先将液液萃取得到的萃取液浓缩至 1–1.5 mL（可通过旋转蒸发或者氮吹）。然后将这部分萃取液转移到预装了吸附剂的自动进样器样品瓶中，用无水硫酸钠和 Florisil 进行干燥和净化，最终的萃取液使用具备 LTM 技术的 GC-FID 进行分析。

实验部分

化学品和测试试剂

柴油和机油比例 1:1 的混合样品（每个组分含量 5000 µg/mL，环己烷溶液）用做矿物油的测试样品。包含了 C10 到 C40 偶数碳正构烷烃的烷烃混标液（每个组分浓度为 50 µg/mL，正己烷溶液）用于重复性测试和 GC-FID 校准。

按照 ISO9377 的方法，硬脂酸十八醇脂用于评价净化步骤的性能。其贮备液为 2000 µg/mL 的丙酮溶液。

从以上储备液中分别制备含烷烃各组分和硬脂酸十八醇脂分别为 5 ng/µL 和 80 ng/µL 的正己烷校准溶液，同样，制备矿物油含量和硬脂酸十八醇脂含量分别为 400 ng/µL 和 80 ng/µL 的正己烷校准溶液，这些溶液都用于直接进样。

在丙酮中制备两种加标溶液。将加标溶液加入到 900 mL 水样中，再用 50 mL 正己烷进行萃取。将正己烷萃取液在 Turbovap 系统上用氮吹浓缩至 10 mL。将该萃取液分装到几个样品瓶中，以进行 7696 工作台的重复性测试。第一种加标溶液含有 50 µg 的各种正构烷烃和 800 µg 的硬脂酸十八醇脂，第二种加标溶液含 4000 µg 的矿物油和 800 µg 硬脂酸十八醇脂。假设液液萃取回收率为 100%，10 mL 正己烷萃取液中的溶质浓度应和校准溶液的浓度相同。

使用无水硫酸钠和 Florisil 分别对正己烷萃取液进行干燥和净化，硫酸钠和 Florisil 首先要在 140 °C 下烘烤过夜。

首先，将 20 mg（± 2 mg）无水硫酸钠加到一系列 1.5 mL 高回收样品瓶中，瓶体标记为“Dry”。然后，在另一系列 1.5 mL 高回收样品瓶中加入 30 mg（± 2 mg）Florisil，瓶体标记为“Clean-up”。所有样品瓶均需加螺纹盖防潮。

样品制备

将水样样品的正己烷萃取液装入到 1.5 mL 高回收样品瓶中，和“Dry”样品瓶系列、“Clean-up”样品瓶系列以及装有 200 µL 内插管的空样品瓶（用于装最终的萃取液）一起码放在样品瓶架上。

前进样塔装配 500 µL 的自动进样针，后进样塔装配 250 µL 的自动进样针，用正己烷做清洗进样针的溶剂。

图 1 列举了 7696 工作台瓶架上的样品瓶布局。

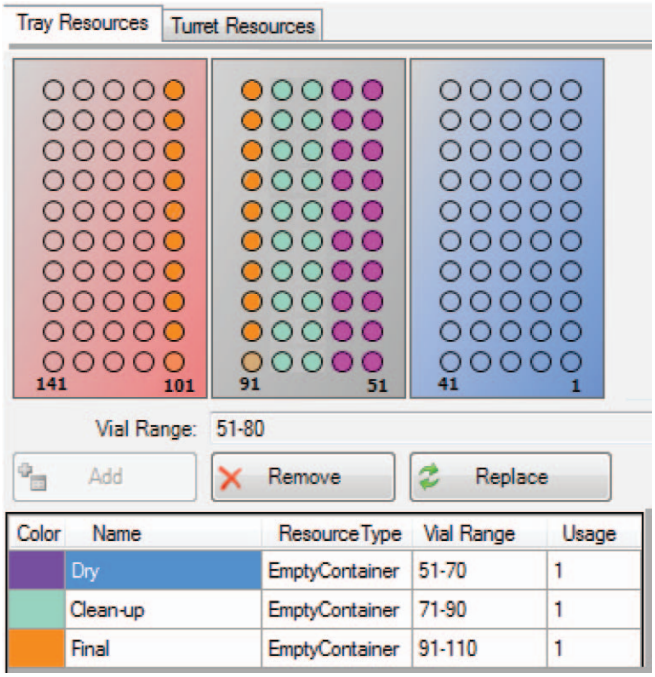

图 1.　安捷伦 7696 样品制备工作台样品瓶布局

工作台制备样品步骤可归纳如下（括号内斜体字为解释说明）：

1. **通过前进样塔向“Dry”样品瓶中加入 500 µL 样品**
   （将等量的萃取液加入到无水硫酸钠中）
2. **将“Dry”样品瓶混匀 1 min（双方向混匀，2,000 rpm，每震动 4s 静置 1s）**
   （该混匀步骤可以使样品和吸附剂充分接触，彻底去除水分）
3. **通过后进样塔向“Clean-up”样品瓶中加入 350 µL“Dry”中的萃取液**
   （将等量的干燥萃取液加入到 Florisil 中）
4. **将“Clean-up”样品瓶混匀 1 min（双方向混匀，2,000 rpm，每震动 4s 静置 1s）**
   （该混匀步骤可以使样品和吸附剂充分接触，彻底去除极性组分）
5. **通过后进样塔向最终的空样品瓶中加入 150 µL“Clean-up”中的萃取液**
   （将最终萃取液转移到样品瓶中等待进一步的 GC-FID 分析）
6. **将最终的样品瓶标记为最终结果**

仪器配置

分析使用安捷伦 7890 GC 系统执行。GC 配有 SSI 进样口，LTM II 柱箱门和 FID 检测器。使用 0.32 mm × 10 m，0.10 µm DB-5HT 色谱柱（部件号：123-5701LTM）进行分离。

表 1 为分析所用色谱条件汇总（也可见参考文献 [2]）

表 1.　色谱条件

进样	1 µL，不分流（0.4 min 吹扫延迟）350 °C 分流/不分流衬管（部件号：5183-4647）
载气	氦气，9 mL/min，恒流
GC柱箱温度	340 °C 恒温
LTM	40 °C (0.5 min)，200 °C/min 升至 240 °C， 再以 100°C/min 升至 340 °C（0.5 min） 分析时间：3 min
FID	340 °C，氢气 40 mL/min，空气 400 mL/min

结果和讨论

测定水样中矿物油的第一步操作是对样品进样液液萃取。对大体积（900 mL）水样一般使用 50 mL 溶剂（正己烷）萃取，该步骤只能人工完成。接着萃取液在 Turbovap 系统（Zymark）上氮吹得到的浓缩液。取 1–2 mL 浓缩液到 2 mL 自动进样器的样品瓶中，然后按照 7696 工作台的样品制备步骤进行。

安捷伦 7696 样品制备工作台的样品制备步骤如图 2 所示。第一步中，使用硫酸钠对等量的正己烷萃取液进行干燥，这一步至关重要，因为即使是极痕量的水分也会降低后续的净化效果。然后将干燥过的等量萃取液转移到装有 Florisil 的样品瓶中。并且 Florisil 吸附剂需要在 140 °C 活化预处理以去除残留水分。本文还对 Florisil 的最少使用量进行了确认，当使用量少于 20 mg 时，无法获得满意的净化效果，实验确定 Florisil 吸附剂的安全剂量为 30 mg（± 2 mg）。

待萃取液和 Florisil 充分混匀后，将上清液转移到装有 200 µL 内插管的空样品瓶中，用于快速 GC-FID 分析。由于样品瓶内装有 150 µL 萃取液，所以该方法还可根据需要实现大体积进样。

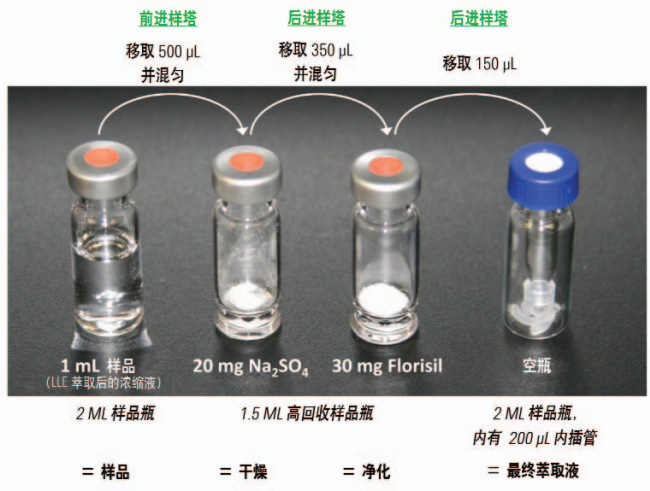

图 2.　工作台不同净化操作中使用的 2 mL 样品瓶

1. 水样的正己烷萃取原液

2. 转移到装有 Na_2SO_4 的样品瓶后（干燥）

3. 转移到装有 Florisil 的样品瓶后

4. 最终萃取液

图 3 为矿物油样品的典型色谱图。上图为未经净化样品的色谱图（在萃取液中浓度为 400 µg/mL）。向矿物油样品中加入了一定量的硬脂酸十八醇脂（在萃取液中浓度为 80 µg/mL），该化合物作为低极性的干扰模拟物，在 C38 附近出峰。

图 3 中下图为经过净化处理的样品色谱图（理论上和上图的浓度相同），很显然，上下两图的矿物油谱图相似，而下图中硬脂酸十八醇脂几乎全部被消除（峰面积小于未经净化的硬脂酸十八醇脂峰面积的 5%）。

对 6 个含各种烷烃（5 µg/mL）和硬脂酸十八醇脂（80 µg/mL）的正己烷溶液进行了重复样品制备和测定，以测试 7696 工作台制备样品的重复性。表 2 给出了 4 种正构烷烃和硬脂酸十八醇脂的峰面积。RSD% 通常在 1% 左右（C40 为 2.5%），回收率（计算净化后样品的峰面积和原样品峰面积比得到）高于 80%，硬脂酸十八醇脂的回收率均值（n=6）为 1.9%，低于 5%。

表 2.　几种正构烷烃和硬脂酸十八醇脂的峰面积重复性以及相对于未净化样品直接进样得到结果的回收率

化合物	平均响应	SD	RSD (%)	回收率 (%)
C10	58.1	0.542	0.93	99.6
C20	62.7	0.612	0.97	99.8
C30	60.4	0.656	1.09	101.1
硬脂酸十八醇脂	**16.0**	**2.792**	(17.5)	**1.9**
C40	50.5	1.293	2.56	86.4

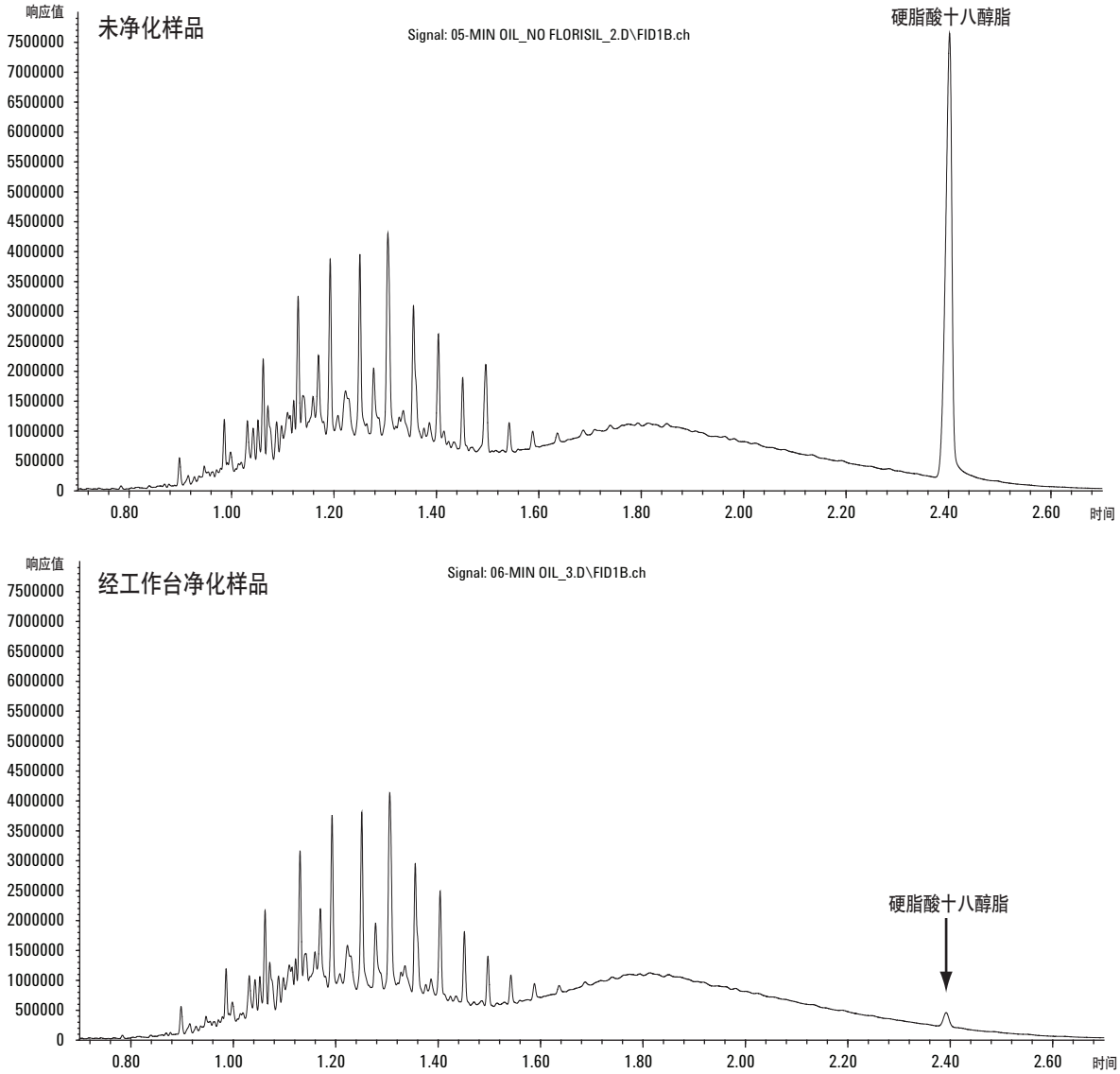

图 3． 含有 400 ng/µL 矿物油和 80 ng/µL 硬脂酸十八醇脂的正己烷萃取液的 GC-FID 色谱图，该萃取液从水样中萃取得到。上图：样品未经净化直接进样；下图：经过安捷伦 7696 样品制备工作台干燥和净化处理后

对含有矿物油（400 µg/mL）和硬脂酸十八醇脂（80 µg/mL）的水样萃取液进行了相同的实验，结果见表 3。

这些数据说明，矿物油的峰面积重复性结果非常好（RSD < 1%），硬脂酸十八醇脂的去除效率也很高（平均回收率为 2.3%，小于 5%）。并且矿物油的回收率高于 95%（标准规定在 80% 和 110% 之间）。

表 3. 矿物油和硬脂酸十八醇脂峰面积的重复性（n = 10）以及相对于未净化样品直接进样得到结果的回收率

	峰面积		回收率（%）	
	矿物油	硬脂酸十八醇脂	矿物油	硬脂酸十八醇脂
无净化步骤	9342.0	895.4		
1	9760.9	20.6	104.5	2.3
2	9745.4	20.6	104.3	2.3
3	9602.1	19.7	102.8	2.2
4	9839.3	16.4	105.3	1.8
5	9841.8	23.0	105.3	2.6
6	9704.5	18.1	103.9	2.0
7	9800.4	16.6	104.9	1.8
8	9745.4	23.0	104.3	2.6
9	9735.6	19.6	104.2	2.2
10	9658.4	31.6	103.4	3.5
均值	**9743.4**	**20.9**	**104.3**	**2.3**
标准偏差	**75.4**		**0.8**	
RSD (%)	**0.77**		**0.77**	

结论

将小型化分散型 SPE 净化方法配置到安捷伦 7696A 样品制备平台上，可实现样品净化的自动化操作，进行水样中矿物油的测定。其中通过液液萃取得到正己烷萃取液经过干燥和净化后，得到的样品使用 GC-FID 进行分析。

自动化的样品预处理方法结合高效的净化步骤和低热容（LTM）GC，在获得较高的回收率和良好的重现性的同时，还保证了矿物油测定高通量的分析效率。

参考文献

1. International standard ISO 9377-2, Water Quality, Determination of hydrocarbon oil index, part 2: Method using solvent extraction and gas chromatography, 2000.
2. F. David, K. Jacq and R.L. Firor, High Throughput Mineral Oil Analysis by GC-FID Using the Agilent Low Thermal Mass (LTM II) System, 9/2011, Agilent Technologies publication 5990-9104EN

更多信息

关我们产品和服务的更多信息，请访问

www.agilent.com/chem/cn。

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦科技公司对本资料中所包含的错误，以及由于使用本资料所引起的相关损失不承担责任。

本书中的信息、说明和性能指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2011

2011 年 12 月 13 日，中国印刷

5990-9163CHCN

Agilent Technologies