

使用 Agilent Intuvo 9000 GC 进行水和土壤样品中柴油类总石油烃含量测定的快速分段检测方法

作者

顾骏
上海实朴检测技术有限公司

张劲强
安捷伦科技（上海）有限公司

摘要

本文建立了使用 Agilent Intuvo 9000 GC 进行水和土壤样品中柴油类总石油烃含量测定的快速分段检测方法。在此实验条件下， C_{10} - C_{14} 、 C_{15} - C_{28} 和 C_{29} - C_{36} 所得曲线线性良好，相关线性系数 R^2 均大于 0.999，且最低检测限分别为 9.9、29.2 和 23.3 mg/L，峰面积的重复性 RSD 均小于 0.6%。实际样品的分析结果表明此方法分析速度快（少于 3.2 min）、稳定性好，与常规方法的分析结果基本一致。同时 Intuvo 9000 GC 独特的保护柱芯片设计能够有效提升仪器的抗污染能力，可以有效减少分析时间，大大提高分析效率。

前言

在石油生产、贮运、炼制加工及使用过程中，由于事故、不正常操作及检修等原因，都可能会有石油烃类的溢出和排放。石油类污染物进入环境的危害主要表现在对人体、水体及水生生物和土壤的危害与影响上，因此，对总石油烃类的污染监测具有重要的现实意义。石油类物质已被列入我国危险废弃物名录，环保部颁布和实施了一系列污染场地环境风险评估、污染场地修复等技术导则^[1-4]。这些导则的全面实施使得对环境监测特征污染物定性/定量的技术要求变得越来越高^[2]。国际上，美国石油协会“石油烃标准化工作组 (TPHCWG)”研究了石油烃的分类/分段方法^[5]，美国环保署 EPA 会同 TPHCWG 建立了一些实用的环境风险评估模型。

本方法涉及水和土壤中可萃取的总石油烃类化合物 TPH 的分析。土壤中的总石油烃类化合物用二氯甲烷:丙酮的混合溶液萃取，水中的总石油烃类化合物用二氯甲烷萃取而得，可萃取的烃类化合物在分析时被分段为三大类： C_{10} - C_{14} 、 C_{15} - C_{28} 、 C_{29} - C_{36} 。现有的常规方法对柴油类总石油烃的分析时间大约为 20 min，并不能满足商业实验室大通量分析的要求。本文建立了水和土壤环境样品中柴油类总石油烃的快速分段检测方法，分析时间少于 3.2 min，且结果表明该方法具有检测限低、稳定性好、抗污染干扰能力强等优点。

实验部分

试剂和样品

标准物质：正构烷烃标准品（C₈、C₉、C₁₀、C₁₁、C₁₂、C₁₃、C₁₄、C₁₅、C₁₆、C₁₇、C₁₈、C₁₉、C₂₀、C₂₂、C₂₄、C₂₆、C₂₈、C₃₀、C₃₂、C₃₄、C₃₆、C₃₈ 和 C₄₀）购自德国 Dr.Ehrenstorfer GmbH 公司，用正己烷溶剂逐级稀释配制制成不同浓度的标准溶液。

试剂：二氯甲烷、正己烷和丙酮均为农药残留级，购自 Sigma Aldrich 公司。无水硫酸钠：分析纯级，需经过 400 °C 的烘焙 4 小时以上，在干燥器内冷却。水和土壤样品为实验室日常检测样品。

仪器和设备

Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪，配置 FID 检测器；

Agilent 7890B 气相色谱仪，配置 FID 检测器；超纯水仪（美国 Millipore 公司）；配备软件 Agilent OpenLAB CDS Chemstation 版本 C.01.07

样品前处理

水和废水样品：

移取 1 L 待测水样于 2 L 分液漏斗中，分别用 60 mL 二氯甲烷液萃取 3 次，合并萃取液并过滤，再用 K-D 装置浓缩至 0.5 mL 左右，然后将溶剂转换为正己烷，浓缩至 1 mL 以下，定容至 1 mL 后转入样品瓶中。

土壤样品：

称取 20.0 g 新鲜土壤样品，加入硅藻土脱水并搅拌均匀，采用加压流体萃取法进行萃取，萃取溶剂体系为 1:1 丙酮-正己烷，收集萃取液浓缩至 0.5 mL 左右，定容至 1 mL（无需额外的转换溶剂）。

仪器条件

Intuvo 9000 气相色谱条件

载气：	高纯氮（纯度 ≥ 99.999%）
进样口温度：	300 °C
进样量：	1 μL
进样方式：	不分流进样
Guard Chip 温度：	300 °C
流路芯片温度：	350 °C
色谱柱：	Agilent J&W DB-5ht 非极性柱 (5 m × 0.32 mm × 0.1 μm)
恒流：	10.0 mL/min
升温程序为：	初始温度 40 °C，保持 0.5 min 以 250 °C/min 升至 150 °C 再以 100 °C/min 升至 300 °C 最后以 165 °C/min 升至 320 °C， 保持 0.6 min
后运行：	350 °C/min，保持 1.5 min
FID检测器温度：	300 °C
氢气流速：	40 mL/min
空气流速：	400 mL/min
柱流量与尾吹气	
流量总和：	25 mL/min

7890B 气相色谱条件

载气：	高纯氮（纯度 ≥ 99.999%）
进样口温度：	300 °C
进样量：	1 μL
进样方式：	不分流进样
色谱柱：	Agilent J&W DB-5 毛细管柱 (15 m × 0.25 mm × 0.25 μm)
恒流：	1.2 mL/min
升温程序为：	初始温度 50 °C，保持 2.25 min， 以 30 °C/min 升至 200 °C， 再以 15 °C/min 升至 300 °C， 最后以 25 °C/min 升至 320 °C，保持 8 min
FID 检测器温度：	300 °C
氢气流速：	40 mL/min
空气流速：	400 mL/min
柱流量与尾吹气	
流量总和：	25 mL/min

结果与讨论

Intuvo 9000 快速方法的标准曲线

对正构烷烃标准品进行逐级稀释，得到含每种正构烷烃浓度分别为 10、20、30、50 和 100 mg/L 的标准溶液。对标准溶液进行分析所得色谱图如图 1 所示，可看出各化合物可实现基线分离，完全满足定性定量分析要求。如表 1 所示，标准曲线的线性良好，R² 均大于 0.999。

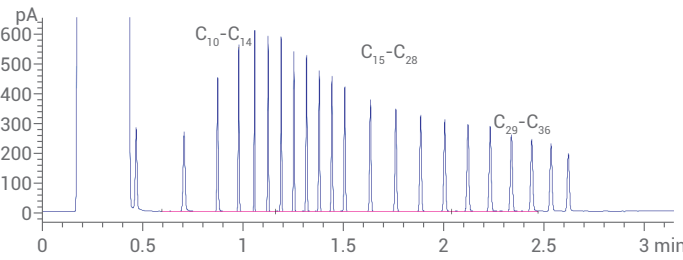


图 1. 含单标浓度为 10 mg/L 的正构烷烃混和标准溶液色谱图

其中，柴油类石油烃的分段方法为：从 C₉ 到 C₁₀ 保留时间的正中间位置积分到 C₁₄ 到 C₁₅ 保留时间的正中间位置，作为 C₁₀-C₁₄ 的总面积；从 C₁₄ 到 C₁₅ 保留时间的正中间位置积分到 C₂₈ 到 C₂₉ 保留时间的正中间位置，作为 C₁₅-C₂₈ 的总面积；从 C₂₈ 到 C₂₉ 保留时间的正中间位置积分到 C₃₆ 的保留时间结束，作为 C₂₉-C₃₆ 的总面积。

对 10 mg/L 正构烷烃标准溶液连续进样 7 次，根据标准偏差 (SD) 计算可得检测限，LOD = 3.143 × SD (当 n 等于 7 时，t 值为 3.143)，结果如表 1 所示。

表 1. 线性范围、线性回归方程、相关系数及检测限

化合物	线性回归方程	线性范围	相关系数	检测限 (mg/L)
C ₁₀ -C ₁₄	y = 19.57x + 56.4	50-500	0.9997	9.9
C ₁₅ -C ₂₈	y = 19.76x + 107.8	100-1000	0.9998	29.2
C ₂₉ -C ₃₆	y = 19.73x + 31.8	40-400	0.9998	13.3

快速分析条件下的重复性

在柴油类总石油烃的分析过程中，借助 Intuvo 9000 的最高为 250 °C/min 的升温速率，能够大大缩短样品的分析时间，从 7890B GC 常规方法的 22 min 缩短至少于 3.2 min。采用 Intuvo 9000 对 10 mg/L 的正构烷烃标准溶液进行分析，连续进样 7 针，如图 2 所示，正构烷烃的保留时间仍然保持极佳的稳定性和重复性，其中 C₁₀ 差值均小于 0.009 min，C₄₀ 差值均小于 0.003 min。同时，峰面积的重复性 RSD 分别为：C₁₀-C₁₄ 为 0.32%，C₁₅-C₂₈ 为 0.47%，C₂₉-C₃₆ 为 0.54%。

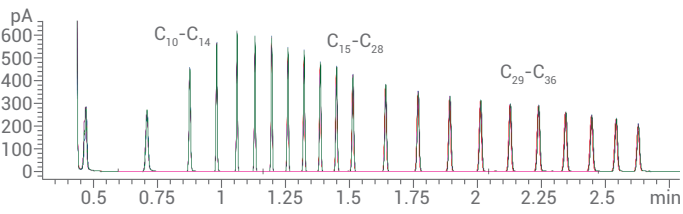


图 2. 含单标浓度为 10 mg/L 的正构烷烃混和标准溶液叠加色谱图 (n = 7)

实际样品测定

选取 3 个具有代表性的实际样品分别重复进样 5 次进行分析，如表 2 所示，所有样品的化合物重复性 RSD 均小于 8.61%。同时，采用 7890B GC 常规方法对样品进行分析，结果见表 2 中 * 号标注数值。可见，7890B GC 常规方法和 Intuvo 9000 的快速方法的结果差异不大，二者均可以满足实验室的分析需求。

此外，对实际样品加标检测，结果显示水样的平均回收率为88%-102%，土壤样品的平均回收率为 80%-124%。

表 2. 实际样品 Intuvo 9000 和 7890B GC 分析结果 (n = 5)

样品	C ₁₀ -C ₁₄		C ₁₅ -C ₂₈		C ₂₉ -C ₃₆		总浓度 (mg/L)
	浓度 (mg/L)	RSD%	浓度 (mg/L)	RSD%	浓度 (mg/L)	RSD%	
1	19.1 (16.8)*	1.09	131.7 (142.2)*	1.98	167.4 (187.5)*	3.66	318.2 (346.5)*
2	34.0 (28.7)*	1.31	408.6 (379.6)*	0.93	315.0 (339.7)*	8.61	757.6 (748.0)*
3	82.6 (52.7)*	0.65	595.2 (569.2)*	0.76	382.5 (422.1)*	5.2	1060.3 (1044.0)*

注：* 号标注数值为 7890B GC 常规方法检测结果

系统抗污染能力

Intuvo 9000 GC 独特的保护柱芯片 Guard chip 和全新的超惰流路芯片设计可以最大程度地保护色谱柱，有效降低系统维护频率，保证数据的稳定可靠。采用快速分段检测技术分析 120 个样品后，通过每分析 40 个样品更换衬管的频率进行维护系统后，对标准溶液进样，色谱峰面积差值小于 7%。分析 250 个样品并更换保护柱芯片后，标准溶液色谱峰面积基本与初始值无显著变化。这说明保护柱芯片对色谱柱确实能够有效地保护色谱柱，同时更换保护柱芯片后保留时间不发生偏移，避免了切割色谱柱后方法重新设定的步骤，大大提高了分析效率。

结论

本文建立了采用 Agilent Intuvo 9000 气相色谱系统对水和土壤样品中柴油类总石油烃的快速分段检测方法，结果表明此方法分析速度快、稳定性好，分析结果与 7890B GC 常规方法基本一致。同时，Intuvo 9000 独特的保护柱芯片 Guard chip 设计能够有效提升仪器的抗污染能力，还可以有效减少分析时间，大大提高分析效率。

参考文献

1. 环境保护部，场地环境调查技术导则，HJ 25.1-2014 [S]
2. 环境保护部，场地环境监测技术导则，HJ 25.2-2014 [S]
3. 环境保护部，污染场地风险评估技术导则，HJ 25.3-2014 [S]
4. 环境保护部，污染场地土壤修复技术导则，HJ 25.4-2014 [S]
5. The Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group (TPHCWG) Analytical Method: Characterization of C6 to C28 Petroleum Hydrocarbons in Soil [S]. Revision 3.1, 25 /2 /97

www.agilent.com

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本文中的信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2018
2018 年 3 月 20 日，中国印刷
5991-9137ZHCN

