

使用 Agilent Intuvo 9000 气相色谱系统对水中的卤代烃和苯系物进行测定

作者

那顺, 戚冬雷
安捷伦科技(中国)有限公司

前言

水中的挥发性卤代烃主要来源于氯化消毒过程和化工企业排放的废水, 在环境中难以降解且具有致癌、致畸和致突变作用, 因此引起各国高度重视, 相关的监测与控制法规也顺势而生。挥发性苯系物同样对人体具有致癌、致畸和致突变危害, 也是水体有机污染的先兆指标, 因此水中挥发性苯系物的检测同样受到广泛关注。

水中卤代烃检测的标准方法是 HJ 620-2011, 使用顶空气相色谱法对挥发性卤代烃进行检测^[1]; 此外, 吹扫捕集-气相色谱法也是常见的水中挥发性卤代烃检测方法。水中苯系物检测的标准方法是 GB 11890-1989, 使用气相色谱法进行测定^[2]; 传统检测方法多使用非极性毛细管柱, 无法使间二甲苯和对二甲苯实现完全分离; 而常用的前处理方法为二硫化碳萃取法, 此方法重复性差、操作复杂、使用大量有毒溶剂。

检测水中的卤代烃和苯系物具有重要意义, 但是传统检测方法需要改变硬件才能检测这两大类化合物。本研究使用配备两种不同检测器和两根不同色谱柱的 Agilent Intuvo 9000 气相色谱系统, 通过分流器进行分流, 在无需改变硬件的情况下即可在一套仪器系统上完成对水中卤代烃和苯系物的测定。

卤代烃和苯系物分析

使用 Intuvo 9000 气相色谱系统, 在不改变硬件的情况下, 使用分流器分流, 完成对水中卤代烃和苯系物的检测, 仪器配置如图 1 所示。本文所述方法参照 HJ 620-2011 和 GB 11890-1989 国家标准方法, 建立了水中卤代烃和苯系物的顶空气相色谱分析方法。该方法采用电子捕获检测器 (ECD) 检测卤代烃, 并采用氢火焰离子化检测器 (FID) 检测苯系物, 卤代烃和苯系物的具体分析条件分别列于表 1 和表 2 中。

表 1. 针对卤代烃的顶空和气相色谱分析条件

顶空	仪器:	Agilent 7697A 顶空进样器
	平衡温度:	40 °C
	阀和定量环温度:	60 °C
	传输线温度:	70 °C
	样品平衡时间:	60 min
	进样时间:	0.5 min
	气相色谱循环时间:	9 min
	样品瓶加压:	15 psi
	充满定量环压力:	2 psi
气相色谱	仪器:	Agilent Intuvo 9000 气相色谱系统
	检测器:	ECD
	载气:	氦气
	进样口温度:	200 °C
	分流比:	20:1
	色谱柱:	Agilent HP-5MS 毛细管柱, 30 m × 0.32 mm × 0.25 μm
	柱温程序:	50 °C 下保持 5 min, 以 250 °C/min 的 速率升至 150 °C
	ECD:	温度 250 °C, 尾吹气流速 30 mL/min

表 2. 针对苯系物的顶空和气相色谱分析条件

顶空	仪器:	Agilent 7697A 顶空进样器
	平衡温度:	70 °C
	阀和定量环温度:	80 °C
	传输线温度:	100 °C
	样品平衡时间:	30 min
	进样时间:	0.5 min
	气相色谱循环时间:	20 min
	样品瓶加压:	15 psi
	充满定量环压力:	2 psi
气相色谱	仪器:	Agilent Intuvo 9000 气相色谱系统
	检测器:	FID
	载气:	氦气
	进样口温度:	150 °C
	分流比:	20:1
	色谱柱:	Agilent DB-wax 毛细管柱, 30 m × 0.32 mm × 0.5 μm
	恒压模式:	9.3202 psi
	柱温程序:	40 °C 下保持 1 min, 以 8 °C/min 的 速率升至 120 °C 并保持 4 min
	FID:	温度 240 °C, 氢气流速 30 mL/min, 空气流速 400 mL/min, 尾吹气流速 30 mL/min

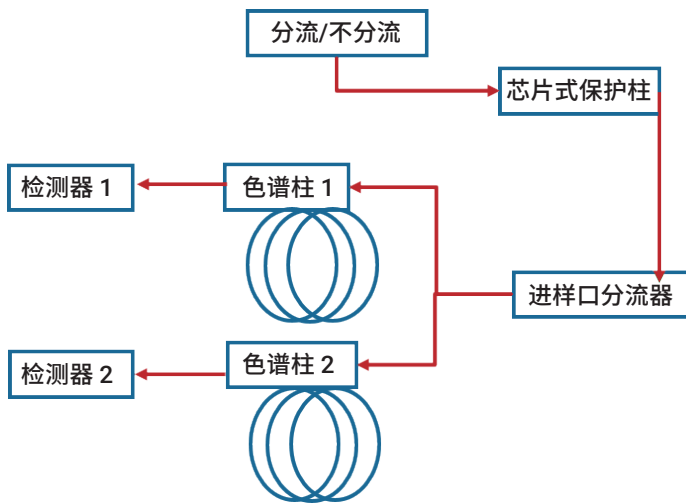


图 1. 仪器配置图

校准曲线的绘制：使用不同量程的气相色谱自动进样针配制一系列校准标准溶液，卤代烃标准溶液浓度为 1、2、5、10、20、50 μg/mL，苯系物标准溶液浓度为 2、5、10、20、40、60 μg/mL。然后使用 50 μL 气相色谱自动进样针分别量取 10 μL 上述不同浓度的校准标准溶液，移入加有 10 mL 超纯水的顶空样品瓶中，顶空样品瓶中卤代烃的最终浓度为 1、2、5、10、20、50 ng/mL，苯系物为 2、5、10、20、40、60 ng/mL，进样至气相色谱系统进行分析。得到卤代烃和苯系物的线性方程、相关系数、线性范围、日内精密度和检测限 (LOD) 分别如表 3 和表 4 所列，20 ng/mL 卤代烃和 20 ng/mL 苯系物标准溶液 6 次平行进样的重叠色谱图分别如图 2 和图 3 所示。

自来水样品检测：准确量取 10 mL 自来水加入 20 mL 顶空样品瓶中，使用封盖器密封，待测。自来水中卤代烃检测结果见图 4，苯系物检测结果见图 5。

表 3. 三氯甲烷和四氯化碳的线性方程、相关系数、线性范围、日内精密度和检测限 (LOD)

化合物	保留时间 (min)	线性方程	相关系数 R ²	线性范围 (ng/mL)	日内精密度 RSD (%)	LOD (ng/mL)
三氯甲烷	2.336	y = 259.95x + 267.09	0.9991	2-50	1.19	1.66
四氯化碳	2.593	y = 9373.9x - 8282.7	0.9990	1-50	0.76	0.12

表 4. 苯系物的线性方程、相关系数、线性范围、日内精密度、日间精密度和检测限 (LOD)

化合物	保留时间 (min)	线性方程	相关系数 R ²	线性范围 (ng/mL)	日内精密度 RSD (%)	LOD (ng/mL)
苯	5.027	y = 0.386x + 0.3975	0.9999	5-60	2.07	4.05
甲苯	6.901	y = 0.436x + 0.3717	0.9995	2-60	2.09	0.55
乙苯	8.63	y = 0.4885x + 0.3208	0.9996	2-60	2.22	0.52
对二甲苯	8.798	y = 0.4827x + 0.3895	0.9993	2-60	2.24	0.32
间二甲苯	8.946	y = 0.4764x + 0.4073	0.9991	2-60	2.22	0.70
异丙苯	9.653	y = 0.5768x + 0.2796	0.9990	5-60	2.35	3.16
邻二甲苯	9.935	y = 0.4137x + 0.4022	0.9994	5-60	2.33	3.37
苯乙烯	11.515	y = 0.3325x + 0.2009	0.9990	2-60	2.23	0.44

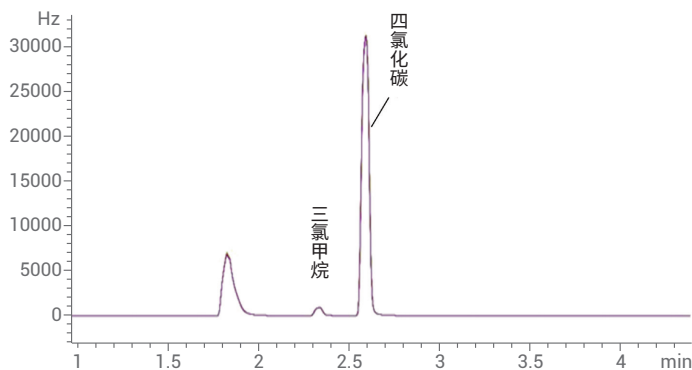


图 2. HS-GC-ECD 分析 2 种挥发性卤代烃标准溶液的色谱图 (浓度: 20 ng/mL)

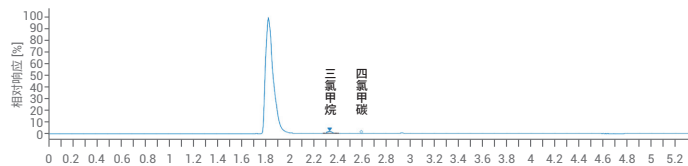


图 4. HS-GC-ECD 分析自来水中 2 种挥发性卤代烃的色谱图

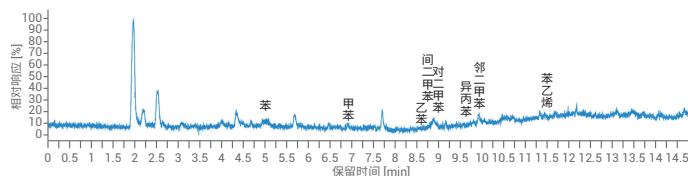


图 5. HS-GC-FID 分析自来水中 8 种挥发性苯系物的色谱图 (实际自来水未检出苯系物)

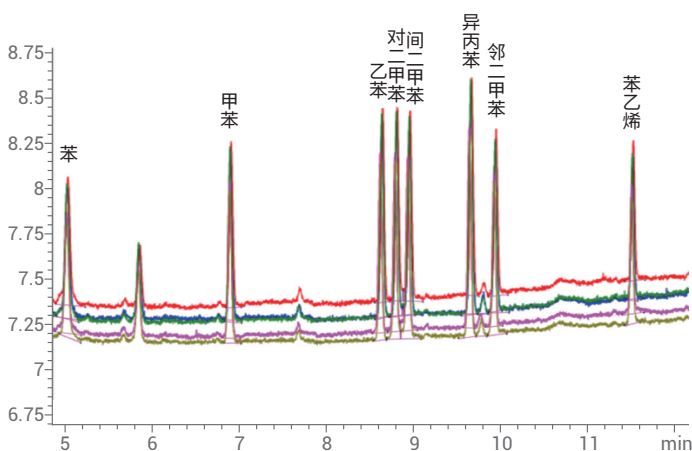


图 3. HS-GC-FID 分析 8 种苯系物标准溶液的色谱图 (浓度: 20 ng/mL)

本文所用的 Intuvo 9000 气相色谱和 7697A 顶空进样器的联用系统, 能够在不改变硬件的情况下完成水中卤代烃和苯系物的分析。由表 3 和表 4 可知: (1) 一天内平行 6 次测试结果显示, 峰面积 RSD 在 0.76%~4.15% 之间, 表明该分析方法针对卤代烃和苯系物都具有良好的重现性和稳定性; (2) 检测限 (LOD) 低至 0.12 ng/mL, 证明该系统灵敏度达到分析要求; (3) 线性相关系数全部高于 0.999, 证明该系统完全符合定量分析的要求。

参考文献

1. HJ 620-2011 水质 挥发性卤代烃的测定 顶空气相色谱法
2. GB 11890-1989 水质 苯系物的测定 气相色谱法

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5月25日，中国出版
5991-9364ZHCN

