捕集阱顶空-气相色谱法测定水中低浓度苯系物

金 钰
(北京市宣武区环境保护局,北京 100055)

摘 要 建立了捕集阱顶空-气相色谱检测水中低浓度苯系物的方法。在捕集阱顶空平衡温度 70 ℃, 10 min平衡时间,色谱温度 70 ℃(2 min), 10 ℃/min升温至学 20 ℃,保持 2 min,载气流量 2.5 mL/min的条件下, 6种苯系物分离效果良好,在 0.16～40 μg/L范围内,苯系物浓度与色谱峰面积呈良好的线性关系,相关系数为 0.9994～0.9999;使用捕集阱极大地提高了苯系物分析的灵敏度,方法检出限分别为:苯 0.025 ng/L、甲苯 0.025 ng/L、乙苯 0.023 ng/L、对,间二甲苯 0.025 ng/L、邻二甲苯 0.027 ng/L、异丙苯 0.022 ng/L;本法测定苯系物 RSD≤5.1%,加标回收率为 79.1%～104.9%。本方法应用于自来水中低浓度苯系物的分析,效果良好。

关键词 捕集阱,顶空气相色谱法,苯系物,水质分析

1 引 言

苯系物是一类有毒物质,在极低的浓度下就会对环境和人类健康造成危害[1,2]。水中苯系物的分析常采用气相色谱法。由于样品浓度低,成分复杂,且常含有大量水分,因此必须对样品进行前处理后,才能进行气相色谱分析。传统的前处理方法多采用二硫化碳萃取法[3],该方法操作复杂,无法实现对被测组分有针对性地提取,易将干扰物质同时萃取出来。

近年来,顶空法得到了广泛的应用,由于其操作简单,不引入有机溶剂,可以选择性提取样品中易挥发有机组分[4,5],更适用于水中挥发性有机物的检测。目前文献报道的苯系物的顶空-气相色谱分析方法一般采用顶空气体直接进样分析的方法[6～8],对低浓度样品分析灵敏度不高。捕集阱技术能够有效地富集气相中的挥发性化合物,从而降低方法检出限。应用捕集阱技术的动态顶空法——吹扫捕集法已经比较成熟,研究报道较多[9,10]。但是该方法前处理时间长,吹扫过程容易使样品产生气泡,因此不能用于含有表面活性剂样品的直接分析,其应用受到局限。采用捕集阱对静态顶空气体富集后再进样的捕集阱顶空法,显著地提高了方法灵敏度,避免了动态顶空法带来的问题。本实验对捕集阱顶空-气相色谱检测水中低浓度苯系物的方法进行了研究,优化了色谱和捕集阱顶空条件,考察了方法的回收率和重现性,并将本方法应用于低浓度实际水样的测定。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

Clarus 500气相色谱仪(美国 PerkinElmer公司),配备 FID检测器, TurboMatrix HS 40 Trap顶空自动进样器, 22 mL顶空瓶,聚四氟乙烯-硅橡胶顶空瓶垫。

苯 161 mg/L、甲苯 162 mg/L、乙苯 163 mg/L、对二甲苯 163 mg/L、间二甲苯 162 mg/L、邻二甲苯 161 mg/L和异丙苯 162 mg/L的甲醇溶液(国家环保总局标准样品研究所);色谱纯甲醇(天津市西华特种试剂厂);分析纯 NaCl(北京化工厂),使用前在 200 ℃烘箱中保温 3～4 h,以除去其中吸附的有机物;纯度 99.999%高纯氮气(北京龙辉京城气体有限公司);压缩空气、氢气由 HA-300型氢空一体机制备(北京中惠普分析技术研究所),实验用水为去离子水。

2.2 分析条件

Elite-5色谱柱(30 m ×0.32 mm, 0.25 μm);载气:高纯氮气,流量: 2.5 mL/min;进样口温度: 200 ℃,检测器温度: 250 ℃;无分流进样;柱温: 70 ℃(2 min) $\xrightarrow{10℃/min}$ 120 ℃(2 min);顶空平衡温度:

2008-04-12收稿; 2008-07-08接受
* E-mail: treasure@163.com

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

70 ℃;平衡时间: 10 min;针温: 75 ℃,传输线温度: 75 ℃;阱低温: 40 ℃;阱高温: 280 ℃;干吹: 5 min;阱保持: 5 min;解吸: 0.2 min;阱循环次数 (样品瓶加压-捕集阱装载次数): 2次;载气压力: 137.8 kPa。

准确移取 10.00 mL水样于已盛有 4.0 g NaCl的 22 mL顶空瓶中,加盖密封,摇匀,进行捕集阱顶空气相色谱分析,以保留时间定性,峰面积定量。

2.3 标准溶液的配制

取 8个顶空瓶,分别加入 4.0 g NaCl、10.00 mL去离子水,再分别加入苯系物标准物质溶液: 0、0.01、0.05、0.10、0.25、0.50、1.00及 2.50 μL,加盖密封,摇匀。

3 结果与讨论

3.1 顶空条件的选择

在普通顶空分析中,进样量与进样时间成正比,过短的进样时间会造成进样量过少、灵敏度降低;过长的进样时间会导致色谱峰拖尾甚至分叉。使用捕集阱,可以使样品中几乎全部的挥发性组分首先被富集,提高进样浓度,同时捕集阱快速升温的进样方法可以实现瞬间进样。通过实验发现,对同一样品,使用带捕集阱的顶空和不带捕集阱的顶空进行对比,苯系物各组分响应值 (峰面积)提高了一个数量级 (如图 1所示),对于低浓度样品的准确检测具有实际意义。

在文献 [4,12]报道中,仅就平衡温度、平衡时间等因素对顶空法的影响进行了单因素实验考察,并未使用实验设计来探索最优条件。本研究采用了均匀实验设计对顶空预处理条件进行了优化,表 1为均匀设计表,表 2为均匀设计实验不同条件苯系物各组分峰面积。

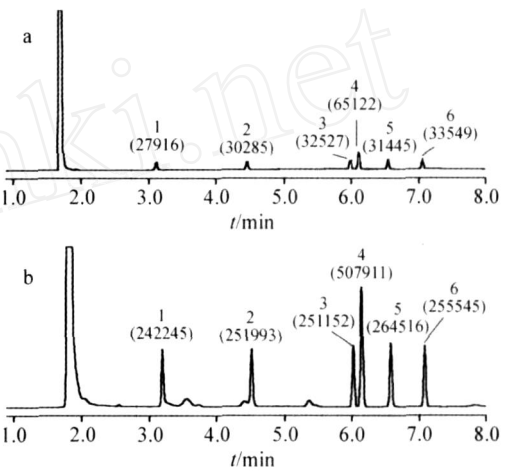

图 1 不带捕集阱顶空 (a)与带捕集阱顶空 (b)气相色谱图对比

Fig 1 Comparison of chromatogram for (a) headspace GC and (b) headspace trap GC

1. 苯 (benzene); 2. 甲苯 (toluene); 3. 乙苯 (ethylbenzene); 4. 对,间二甲苯 (*p*, *m*-Xylenes); 5. 邻二甲苯 (*o*-Xylene); 6. 异丙苯 (isopropyl benzene)。括号中数字为峰面积 (the number in brackets is the peak area)。

表 1 平衡温度、平衡时间、循环次数均匀设计表

Table 1 Uniform design table for equilibrium temperature, equilibrium time and circular time

序号 Sequence number	平衡温度 Equilibrium temperature (℃)	平衡时间 Equilibrium time (min)	循环次数 Circular time
1	50	20	4
2	60	40	3
3	70	10	2
4	80	30	1

表 2 均匀设计实验不同条件苯系物各组分峰面积

Table 2 Peak area of BTEX components in the uniform design experiments

序号 Sequence number	苯 Benzene	甲苯 Toluene	乙苯 Ethylbenzene	对,间二甲苯 *p*, *m*-Xylenes	邻二甲苯 o-Xylene	异丙苯 Isopropyl benzene
1	327131	391369	433500	879596	421076	453853
2	348448	420468	448128	906297	438809	472962
3	424740	529078	541096	1078979	505301	571860
4	357943	442949	430539	862299	413469	448775

BTEX: benzene, toluene, ethylbenzene and xylene.

从表 2数据看出,随着顶空平衡温度的升高,峰面积增大。当平衡温度达到 80 ℃,由于顶空的气体温度较高不利于捕集阱对苯系物的吸附,因而导致了条件 4的色谱峰面积小于条件 3(见表 1)。又考虑到捕集阱循环次数的降低也可能导致峰面积降低,因此,做了平衡温度 80 ℃,捕集阱循环 2次的实验,峰面积如下:苯 413423、甲苯 497593、乙苯 482603、间,对二甲苯 963355、邻二甲苯 447080、异丙苯 527108。由此可见,尽管捕集阱循环 2次可以在一定程度上提高响应,但是结果仍然低于条件 3。通过这个三因素四水平的均匀设计实验得出了顶空的最佳条件为条件 3。在上述分析条件下,各组分均达

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

到了基线分离,色谱分析时间只需 6.6 min,优于文献[11]报道。

3.2 校准曲线、相关系数和检出限

以基线噪音的 3倍 (0.042 ×3 =0.126)计算检出限。实验结果表明,6种苯系物在 0.16～40 μg/L范围内,其浓度与峰面积呈线性关系,线性相关系数为 0.9994～0.9999(表 3)。

表 3　苯系物的校准曲线及检出限

Table 3　Calibration curves and detection limits for BTEX

序号 Sequence number	组分 Component	浓度范围 Concentration range (μg/L)	校准曲线 Calibration curve	相关系数 Correlation coefficient	检出限 Detection limit (ng/L)
1	苯 Benzene	0.16～40	$y = 12086.36x + 2888.44$	0.9999	0.025
2	甲苯 Toluene	0.16～40	$y = 13161.38x + 1923.05$	0.9998	0.025
3	乙苯 Ethylbenzene	0.16～40	$y = 13745.41x + 748.29$	0.9996	0.023
4	对、间二甲苯 *p, m*-Xylenes	0.32～81	$y = 13087.70x + 1962.58$	0.9996	0.025
5	邻二甲苯 *o*-Xylene	0.16～40	$y = 11980.40x + 4000.18$	0.9997	0.027
6	异丙苯 Isopropyl benzene	0.16～40	$y = 14648.16x + 1185.33$	0.9994	0.022

3.3 方法的准确度与精密度

在水样中加入 2种不同浓度的苯系物标准溶液进行回收率和重现性的测定,结果见表 4。加标回收率为 79.1%～104.9%,证明方法准确度较好;将某浓度的苯系物标准溶液重复测定 6次,测得各组分相对标准偏差 (RSD)均 ≤5.1%,证明方法精密度良好。

表 4　6种苯系物的回收率和重现性

Table 4　Recovery and RSD% of BTEX

组分 Component	加标量 Added (μg/L)	回收率 Recovery (%)	RSD (%, *n* =6)	组分 Component	加标量 Added (μg/L)	回收率 Recovery (%)	RSD (%, *n* =6)
苯 Benzene	4.99	85.3～102.9	4.5	对、间二甲苯 *p, m*-Xylenes	10.59	82.6～102.5	4.4
	22.80	98.3～102.4			49.16	96.4～100.8	
甲苯 Toluene	5.14	83.0～102.6	4.4	邻二甲苯 *o*-Xylene	5.35	79.1～100.8	4.1
	24.11	96.2～100.3			23.70	98.6～102.7	
乙苯 Ethylbenzene	5.35	83.2～102.3	4.6	异丙苯 Isopropyl benzene	5.41	87.6～104.9	5.1
	25.06	96.5～100.4			26.45	95.0～98.7	

3.4 实际水样检测

准确移取 10.00 mL实际水样于已盛有 4.0 g NaCl的 22 mL顶空瓶中,加盖密封,摇匀,按 2.2设置顶空和气相色谱仪的条件进行分析。北京市某自来水样的色谱图见图 2。实际水样测试结果见表 5,虽然水样为自来水、中水等生活用水,其苯系物浓度均很低,但仍可以使用本方法进行检测,充分证明了本方法在低浓度苯系物检测方面的优势。检测结果也证明了样品中苯系物浓度较低,符合国家生活用水卫生标准。

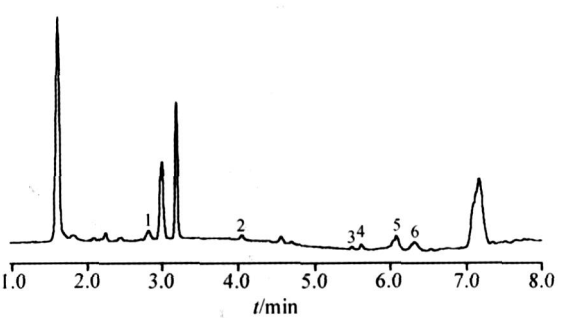

图 2　某自来水水样气相色谱图

Fig 2　Chromatogram of a tap water sample

表 5　自来水样苯系物测试结果 (μg/L)

Table 5　Analytical results of BTEX in tap water samples(μg/L)

自来水样 Tap water	水样中各苯系物浓度 Concentration of BTEX (μg/L)					
	苯 Benzene	甲苯 Toluene	乙苯 Ethylbenzene	对,间二甲苯 *p, m*-Xylenes	邻二甲苯 *o*-Xylene	异丙苯 Isopropyl benzene
1	0.212	0.077	0.055	0.090	0.639	0.021
2	0.219	0.076	0.031	0.081	0.502	0.028
3	0.210	0.079	0.032	0.077	0.486	0.017
4	0.452	0.057	0.033	0.078	0.563	0.019
5	0.243	0.081	0.041	0.183	0.357	0.030

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

References

1 Andrew B L, Karen Y O C, Suramya W, Thomas A M, Bernard T G, Stephen M R. *Chem. Res. Toxicol.*, **1998**, 11(4): 302～310

2 Li Bo(李 茁), Li Yang-Qiu(李扬秋). *Foreign Med. Sci.* (Hyg) (国外医学卫生学分册), **2007**, 34(3): 144～148

3 Shen Yan-Feng(沈燕峰), Chen Qiu-Hong(陈秋红), Hou Ding-Yuan(侯定远). *Chin. Environ. Monit.* (中国环境监测), **1998**, 14(1): 24～25

4 Liu Ping(刘 平), Xue Ying(薛 颖), Jin Qing-Zhong(金庆中), Xu Jun(徐 筠), Zhang Zheng(张 正), Wu Guo-Hua(吴国华). *Chinese J. Chromatogr.* (色谱), **2008**, 26(1): 35～38

5 Levermore D M, Josowicz M, Rees W S J, Janata J. *Anal. Chem.*, **2001**, 73(6): 1361～1365

6 Slater G F, Dempster H S, Lollar B S, Ahad J. *Environ. Sci. Technol.*, **1999**, 33(1): 190～194

7 Serrano A, Gallego M, Silva M. *Anal. Chem.*, **2007**, 79(7): 2997～3002

8 Theis A L, Waldack A J, Hansen S M, Jeannot M A. *Anal. Chem.*, **2001**, 73(23): 5651～5654

9 Fu Jian-Hua(傅剑华), Ai Xing-Tao(艾星涛), Liu Hai-Sheng(刘海生), Han Dong-Qiang(韩东强), Chen Die-Yan(陈瓞延), Ma Wan-Yun(马万云). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2005**, 33(12): 1753～1756

10 Han Dong-Qiang(韩东强), Ma Wan-Yun(马万云), Chen Die-Yan(陈瓞延). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2006**, 34(10): 1361～1365

11 Jiang Li-Juan(姜丽娟), Wei Jian-Rong(魏建荣). *Chin. J. Healt. Lab. Tech.* (中国卫生检验杂志), **2004**, 14(5): 546～548

12 Wang Xiao-Zhen(王小珍). *Petrochem. Tech.* (石油化工), **2001**, 30(1): 48～50

Determination of Low Concentration Benzene Compounds in Water by Headspace Trap-Gas Chromatography

JIN Yu

(The Bureau of Environmental Protection, Xuanwu District, Beijing 100055*)*

Abstract A novel method of analyzing aqueous benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) in low concentration by a headspace trap-gas chromatography was established. The parameters for headspace trap were optimized by uniform design experiments. The headspace trap GC conditions are as follows: headspace trap equilibrium temperature, 70 ℃; equilibrium time, 10 min; circular twice, and the GC oven temperature rising from 70 ℃ (hold 2 min) to 120 ℃ (hold 2 min) with a rate of 10 ℃/min; the nitrogen flow, 2.5 mL/min. Six components in sample can be separated within 6.6 min, and the linear relations between the peak area and the concentration of 0.16 - 40.75 μg/L BTEX, were obtained for the six components, the correlation coefficients were 0.9994 - 0.9999. the detection limits were: 0.025 ng/L for benzene, 0.025 ng/L for toluene, 0.023 ng/L for ethylbenzene, 0.025 ng/L for *p,m*-Xylenes, 0.027 ng/L for *o*-Xylene, 0.022 ng/L for isopropyl benzene. The RSDs were ≤5.1%, the recovery of standard addition was 79.1% - 104.9%. This method was successfully applied to detect low concentration BTEX in tap water.

Keywords Trap, headspace gas chromatography, benzene compounds, water quality analysis

(Received 12 April 2008; accepted 8 July 2008)

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net