

分析测试

气相色谱毛细管柱测量废水中苯系物

董敏茹¹, 胡延光²

(1. 中国石化广州分公司环境监测站, 广东 广州 510700; 2. 陕西省石油化工研究设计院, 陕西 西安 710054)

摘要:研究了用气相色谱毛细管柱分析水中苯系物的方法。根据实验要求用到程序升温与程序降温, 方法的相对标准偏差为 2.67%, 回收率为 95.8%。该方法简单, 省时, 灵敏度高。

关键词: 苯系物; 气相色谱; 吹扫捕集

中图分类号: X 832 文献标识码: A 文章编号: 1671-3206(2004)04-0000-00

Determines benzenes in waste water by capillary column GC

DONG Min-ru¹, HU Yan-guang²

(1. SINOPEC Guangzhou Company Environmental Monitoring Station, Guangzhou 510700, China;

2. Shaanxi Provincial Research and Design Institute of Petroleum and Chemical Industry, Xi'an 710054, China)

Abstract: This paper studies the method of determine benzenes in waste water by capillary column GC. According as the requirement of experiment, program temperature increasing and decreasing are applied, the relative standard deviation and the recovery of method are 2.67% and 95.8% respectively. The method is simple, rapid and sensitive.

Key words: benzenes; GC; sweep and catch

苯系物是一类有毒的物质。毒性作用于人的中枢神经系统和造血组织^[1]。乙烯芳烃抽提装置和苯乙烯装置都会生成苯。苯系物如果扩散进入江水海水, 会引起死鱼现象, 而人如果吃了含苯的鱼, 苯就会在体内积存。因此, 苯系物的测定, 对乙烯以及周围环境都很重要。本文对毛细管柱测量苯系物的操作条件进行了选择和优化, 加快了分析速度, 提高了灵敏度, 同时, 扩大了检测范围。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、苯乙烯、异丙苯均为色谱标准物; N₂ 高纯 99.999%。

HP5890 气相色谱仪(配 HP3395 积分仪); FID 检测器; HP 吹扫捕集器; 色谱柱为 25 m × 0.20 mm × 0.4 μm 中等极性的 HP-INNOWAX 毛细管色谱柱; 100 μL 注射器, 5 mL 密封注射器(与吹扫捕集

器配套使用)。

1.2 实验步骤

1.2.1 苯储备液(500 × 10⁻⁶)的制备 称取 500 mg 苯, 迅速注入盖有橡胶塞且充满水的 1000 mL 容量瓶中, 充分振荡, 使苯在水中溶解平衡。此溶液放冰箱内保存, 4 °C 时可保存一周^[2](注: 防止苯的挥发)。

1.2.2 苯标准系列的配制 吸取苯储备液, 配成浓度分别为 5 × 10⁻⁶、10 × 10⁻⁶、20 × 10⁻⁶、50 × 10⁻⁶、100 × 10⁻⁶、150 × 10⁻⁶、200 × 10⁻⁶、300 × 10⁻⁶、400 × 10⁻⁶、500 × 10⁻⁶ 的标准系列溶液备用。

1.2.3 样品的测定 高浓度样品(≥5 × 10⁻⁶)的测定, 吸取 60 μL 水样直接注入气相色谱仪, 进行测定; 低浓度样品(0.005~5 × 10⁻⁶)的测定, 吸取 5 mL 水样经吹扫捕集器进入气相色谱仪, 进行测定。

2 结果与讨论

2.1 载气的选择

根据文献[3]介绍, 载气种类选择主要考虑对检

收稿日期: 2004-02-04

作者简介: 董敏茹(1956-), 女, 陕西咸阳市人, 广州石化环境监测站工程师, 主要从事环境监测技术管理工作。电话: (020) 82394628, E-mail: zjz@163.net

测器的适应性, 氢火焰检测器常用 N_2 和 H_2 。当载气流速较小时, 应采用分子量较大的 N_2 、 Ar 。采用 N_2 作载气有利于充分发挥柱效, 使难分离的物质对分离得较好, 同时, N_2 作载气也较经济, 所以选用高纯 N_2 作载气。

2.2 载气流速的选择

选择 HP-INNOWAX 色谱柱, 苯系物中对二甲

苯和间二甲苯为最难分离的物质对, 下面是二者在不同流速下的出峰情况(初始温度 $70\text{ }^\circ\text{C}$): 当 N_2 流速为 2.41 mL/min 时, 线速为 128 cm/s 时, 难分离物质对未能很好分离; 当 N_2 流速为 0.7 mL/min 时, 线速为 37 cm/s 时, 分离效果好, 当 N_2 流速为 0.33 mL/min 时, 线速为 18 cm/s 时, 分离出来的峰形不好, 且时间过长, 见图 1。

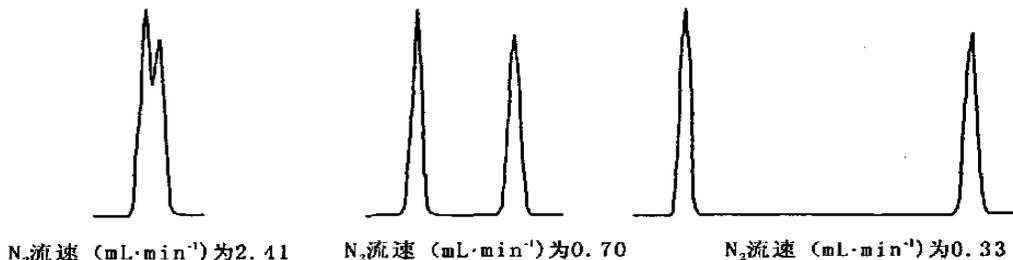


图 1 N_2 流速对分离的影响

通过试验, 选择载气流量为 0.7 mL/min , 线速为 37 cm/s 。

2.3 温度的选择

通过实验, 在不同的温度下考察了苯系物的分离情况, 结果如下: $50\text{ }^\circ\text{C}$ 苯、甲苯峰形不好; $55\text{ }^\circ\text{C}$ 乙苯、对(间)二甲苯分离效果好, 但苯乙烯出峰时间过长(三十多分钟); $70\text{ }^\circ\text{C}$ 苯、甲苯出峰情况好, 苯乙烯出峰快一些, 但乙苯、对(间)二甲苯分离效果不太好; $85\text{ }^\circ\text{C}$ 乙苯、对(间)二甲苯分离效果不好, 但苯乙烯出峰快(十几分钟); $90\text{ }^\circ\text{C}$ 苯、甲苯校正因子太大, 出峰时间太接近。综合考虑, 既要把苯系物各物质分离开, 特别是乙苯、对(间)二甲苯分离开, 又要使最后一个峰即苯乙烯出峰时间短。所以采用程序升温法, 见图 2。

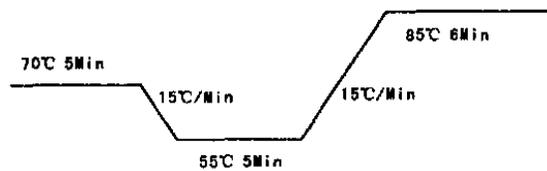


图 2 程序升温图

在上述条件下, 苯系物分离见图 3。

2.4 标准曲线的建立

选择确定的操作条件如下: 汽化温度为 $200\text{ }^\circ\text{C}$, 检测器温度为 $200\text{ }^\circ\text{C}$, 载气(N_2) 流量为 0.7 mL/min 时, 线速为 37 cm/s , 分流比为 36:1, 燃气(H_2) 流量为 35 mL/min , 助燃气(压缩空气) 流量为 350 mL/min , 进样量为 $60\text{ }\mu\text{L}$ 。

利用 1.2.2 配置的 $5\sim 500\times 10^{-6}$ 标准系列溶液, 进行色谱分析, 得到苯系物浓度与对应的峰面

积, 苯系物中各组分浓度与峰面积呈良好的线性关系, 八种组分的相关系数均大于 0.999, 各回归方程如下:

苯: $Y = 4353.7 + 3252.1C$, 甲苯: $Y = 9479 + 1403.5C$, 乙苯: $Y = 807.1 + 797.7C$
 对二甲苯: $Y = 7403 + 1121.7C$, 间二甲苯: $Y = -1279.4 + 1199.9C$
 异丙苯: $Y = 2084.9 + 1150C$, 邻二甲苯: $Y = -7996.3 + 1657.5C$
 苯乙烯: $Y = 3535.1 + 1888.2C$

在 $0.005\sim 5\times 10^{-6}$ 浓度范围内, 用吹扫捕集器进行分析, 可采用校正因子法进行浓度计算。

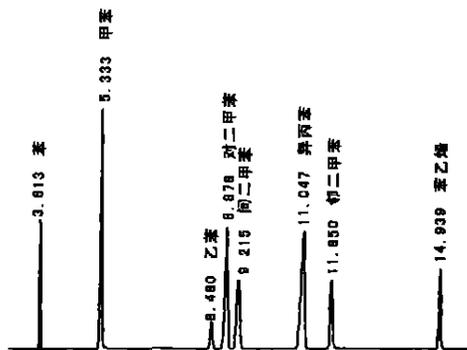


图 3 苯系物分离图

2.5 方法重复性

将试样重复进行 6 次测定, 结果见表 1。

表 1 方法的精密度

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | \bar{x} | 标准偏差 S | 相对标准偏差 /% |
|---------|---------|---------|---------|---------|-------|-----------|-----------|--------------|
| 33.0023 | 34.4296 | 34.3428 | 32.4218 | 33.7461 | 32.51 | 33.409 | 0.8917 | 2.67 |

(下转第 48 页)

cm, 比溶液相光度法提高 8 倍(溶液相光度法 $\epsilon_{370} = 1.24 \times 10^4 \text{ L/mol}\cdot\text{cm}$)。以 3σ 衡量, 最低检出限为 $0.11 \mu\text{g/mL}$ 。

2.7 共存离子的影响

在实验条件下, 对 25 mL 浓度为 $5 \mu\text{g/mL}$ 的 2, 4-二硝基苯酚进行树脂吸附测定, 当相对误差 $\leq \pm 5\%$ 时, 大量的 F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 Ac^- 等阴离子均不干扰测定; 0.3 mg 的 K^+ 、 Na^+ 、 Ni^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 1.0 mL 的甲醇、400 倍的 Br^- 、 I^- 、200 倍的苯酚、对二氯苯、100 倍的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、20 倍的苯甲酸、10 倍的水杨酸等, 均不干扰测定。

2.8 水样分析

选择 3 种不同类型的水样, 按前述的实验方法进行测定, 并进行标准加入回收试验, 结果见表 1。从表中可知不同类型水样中 2, 4-二硝基苯酚的回收率在 98% ~ 102% 之间。

表 1 水样分析及加标回收结果

| 水样类型 | 实测值 ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) | 2, 4-二硝基苯酚加 入量/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) | 测得值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) | 回收率 / % |
|------|---|--|--|------------|
| 自来水 | 0.0 | 1.00 | 0.983 | 98.3 |
| | 0.0 | 2.00 | 1.960 | 98.0 |
| 南流江水 | 0.0 | 1.00 | 1.007 | 100.7 |
| | 0.0 | 2.00 | 2.040 | 102.0 |
| 池塘水 | 0.0 | 1.00 | 0.980 | 98.0 |
| | 0.0 | 2.00 | 1.974 | 98.7 |

3 结论

利用树脂相分光光度法测定 2, 4-二硝基苯酚,

灵敏度可达 $1.03 \times 10^5 \text{ L/mol}\cdot\text{cm}$, 比溶液相光度法提高 8 倍; 在定容 25 mL、树脂用量为 1.0 g 的条件下, 2, 4-二硝基苯酚浓度在 0~ $6 \mu\text{g/mL}$ 范围内符合比尔定律; 以 3σ 衡量, 检出下限为 $0.11 \mu\text{g/mL}$; 测定含 2, 4-二硝基苯酚 $5 \mu\text{g/mL}$ 样品 5 次, RSD 为 1.0%; 对不同类型水样的回收率为 98% ~ 102%。该方法与文献报道的其它方法相比, 具有灵敏度高、选择性好、操作简便、快速的优点。本法实验设备要求不高, 易于推广, 适用于一般基层实验室的环境监测及分析测定。

参考文献:

- [1] 崔玲君. 地面水中微量 2, 4-二硝基苯酚测定方法的探讨[J]. 广东微量元素科学, 1999, 6(11): 45-47.
- [2] 路鑫, 赵欣捷, 叶芬, 等. 固相微萃取/气相色谱/质谱联用测定水中的 2, 4-二硝基苯酚[J]. 色谱, 1999, 17(2): 131-133.
- [3] 郝俊英, 任守信, 何会军. 微分脉冲伏安法测定 2, 4-二硝基苯酚及其机理研究[J]. 内蒙古大学学报(自然科学版), 2003, 34(2): 156-159.
- [4] 王碧, 覃松, 阮尚全, 等. PAR 螯合树脂相光度法测定钼[J]. 化学研究与应用, 2001, 13(6): 692-693.
- [5] 刘峥, 曾嵘. 树脂相分光光度法测定痕量亚硝酸根[J]. 分析化学, 2001, 29(4): 492.
- [6] 赵晔, 姚军, 张卫华, 等. 树脂相吸光光度法测定痕量铁[J]. 理化检验 化学分册, 2003, 39(11): 663-664.
- [7] 中国医学科学卫生研究所. 地面水水质监测检验方法[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1978.

(上接第 45 页)

由表 1 可知, 苯系物测定相对稳定, 其相对标准偏差小于 5%, 表明方法重复性良好。

2.6 方法的准确性

配置 5 种不同浓度的苯, 进行回收率实验, 结果见表 2。

表 2 回收率实验

| n | 标准添加值(10×10^{-6})/mL | 平均回收率/ % |
|---|---------------------------------|----------|
| 5 | 1 | 95.8 |

2.7 方法的最低检测限

本方法选用 HP3395 积分仪, 以峰面积进行计算其检测限小于 0.005×10^{-6} 。

3 结论

(1) 本方法选用色谱柱 HP-INNOWAX $25 \text{ m} \times 0.2 \text{ mm} \times 0.4 \mu\text{m}$, 在选定的程序升温下, 所测的苯系物获得了满意的分离效果。

(2) 分析结果的准确性、精密度以及回收率均满足分析要求。

参考文献:

- [1] 曹炳炎. 石油化工毒物手册[M]. 北京: 中国劳动出版社, 1992.
- [2] 国家环保局本书编. 水和废水监测分析方法[M]. 第三版. 北京: 中国环境科学出版社, 1988.
- [3] 中国石油化工总公司生产部质量处编. 仪器分析基础[M]. 北京: 中国石化出版社, 1993.