

GCMS 结合吹扫捕集测定甲醇制低碳烯烃水相中的芳香烃

GCMS-369

摘要： 本文使用岛津 GCMS-QP2020 NX 结合吹扫捕集 CDS 7000 E 建立了甲醇制低碳烯烃水相中 8 种芳香烃的检测方法。样品置于吹扫捕集瓶中，挥发性芳香烃经吹扫捕集富集后用 GCMS 进行分析，SIM 方式进行采集。8 种芳香烃在 1~50 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性关系良好，各组分相关系数均达到 0.999 以上，方法检出限在 0.005~0.023 $\mu\text{g/L}$ 。取浓度为 1 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液放入 6 个吹扫捕集瓶中连续进样，峰面积 RSD 为 3.8~4.5%。加标浓度为 1 $\mu\text{g/L}$ 时，平行试验 3 次，各组分的回收率在 112.3~131.7% 之间。该方法操作简便，能够有效的测定甲醇制低碳烯烃水相中 8 种芳香烃的含量。

关键词： GCMS 甲醇制低碳烯烃 水相 芳香烃

乙烯、丙烯等低碳烯烃是重要的基本有机化工原料，是现代化学工业的基石，其传统生产技术强烈地依赖于石油资源，我国石油资源不足，严重制约其发展。我国煤炭资源相对丰富，发展以煤为原料制取低碳烯烃的技术，是关系到我国经济长期稳定发展和能源安全的重大课题。煤制烯烃技术的关键核心技术是甲醇制低碳烯烃技术。经过长期努力，中国在该技术开发和产业化方面走到世界前列。

甲醇制低碳烯烃生产工艺中水相会产生痕量的甲苯、乙苯、邻间对二甲苯等芳香烃副产物，需要对这些副产物进行检测。

本文采用吹扫捕集结合 GCMS 法，将水相中的芳香烃经高纯氦气吹扫富集于捕集管中，加热捕集管并以高纯氦气反吹，被热脱附出来的组分进入气相色谱仪分离后，采用 MS 检测器进行检测，建立了甲醇制低碳烯烃水相中 8 种芳香烃的测定方法。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪
CDS 7000 E 吹扫捕集仪

1.2 分析条件

吹扫捕集条件：

吹扫气：高纯氦气

吹扫温度：40 $^{\circ}\text{C}$

吹扫流速：40 mL/min

吹扫时间：11 min

脱附温度：190 $^{\circ}\text{C}$

脱附时间：2 min

烘烤温度：200 $^{\circ}\text{C}$

烘烤时间：6 min

GCMS 条件：

色谱柱：SH-Rtx-Wax (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm)

柱温程序：60 $^{\circ}\text{C}$ _3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _75 $^{\circ}\text{C}$ _8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _107 $^{\circ}\text{C}$ _15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _210 $^{\circ}\text{C}$

进样方式：分流

分流比：20:1

进样口温度：220 $^{\circ}\text{C}$

载气控制方式：恒线速度

线速度：44.7cm/sec

离子化方式：EI

离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$

接口温度：230 $^{\circ}\text{C}$

检测器电压：调谐电压

采集模式：SIM，离子信息见表 1

1.3 样品前处理

将水样转移至 40 mL 吹扫捕集瓶中，放置于 CDS 7400 自动进样器中。5 mL 水样自动吸入，氦气将脱附的芳香烃载入到气相色谱质谱联用仪内，按照 1.2 分析条件进行分析。

■ 结果与讨论

2.1 标准色谱图

8 种芳香烃混标溶液总离子流图如图 1 所示，各物质组分信息详见表 1。部分芳香烃质量色谱图见图 2。

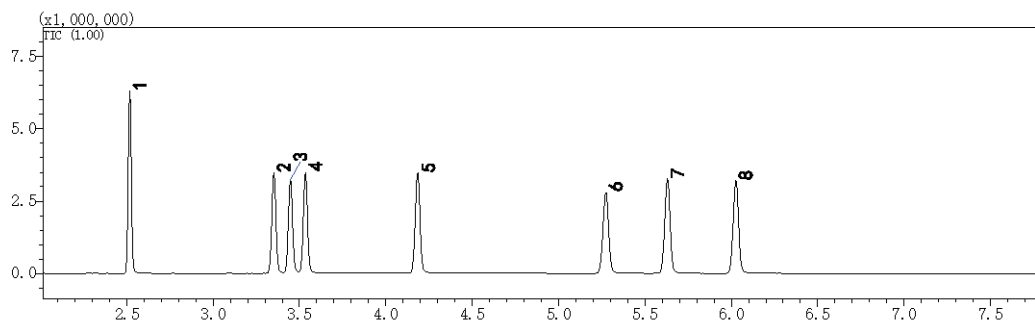
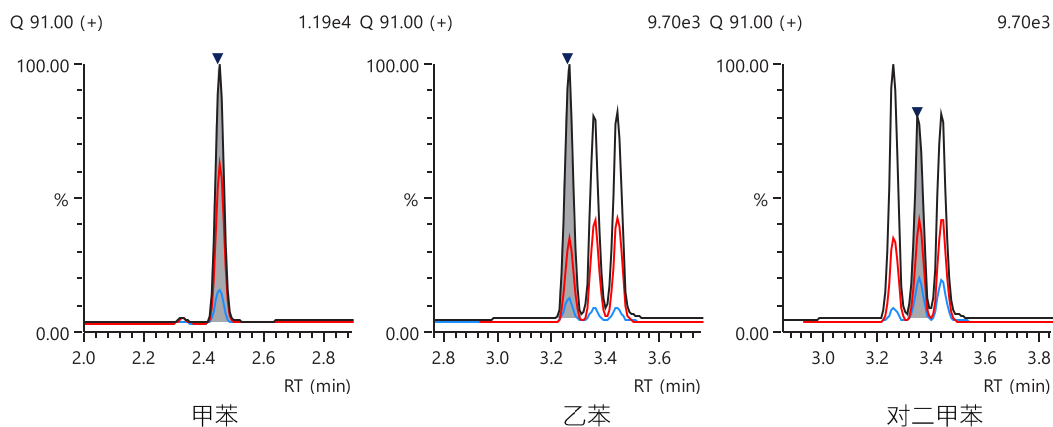


图 1 8 种芳香烃色谱图 (200 µg/L)

表 1 8 种芳香烃组分信息

No.	中文名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	甲苯	Toluene	108-88-3	2.515	91	92,65
2	乙苯	Ethylbenzene	100-41-4	3.350	91	106,65
3	对二甲苯	p-Xylene	106-42-3	3.445	91	106,65
4	间二甲苯	m-Xylene	108-38-3	3.535	91	106,65
5	邻二甲苯	o-Xylene	95-47-6	4.185	91	106,65
6	1,3,5-三甲苯	1,3,5-Trimethylbenzene	108-67-8	5.275	105	120,119
7	邻乙基甲苯	o-Ethylmethylbenzene	611-14-3	5.630	105	120,79
8	1,2,4-三甲苯	1,2,4-Trimethylbenzene	95-63-6	6.025	105	120,119



甲苯

乙苯

对二甲苯

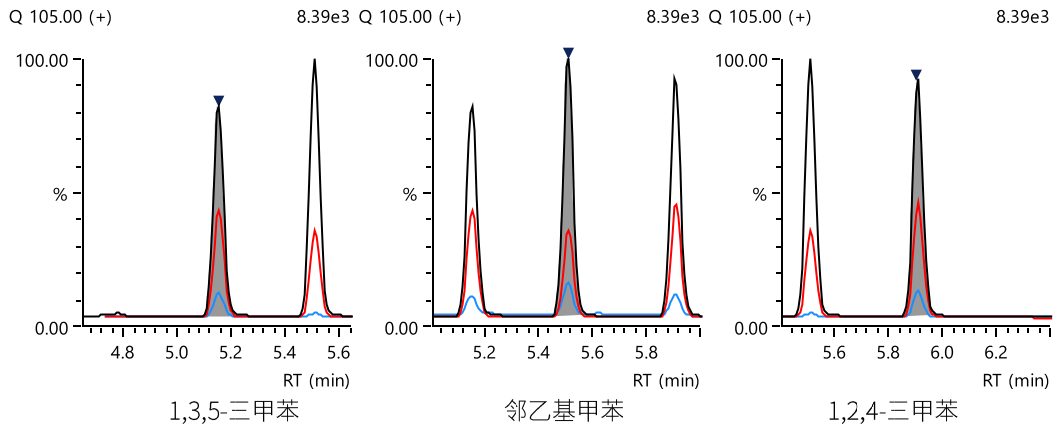


图 2 部分芳香烃质量色谱图

2.2 标准曲线

用 Volvic(富维克) 天然矿泉水分别配制浓度为 1、2、5、20、50 $\mu\text{g/L}$ 的芳香烃标准溶液，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标建立标准曲线，部分芳香烃标准曲线如图 3 所示。

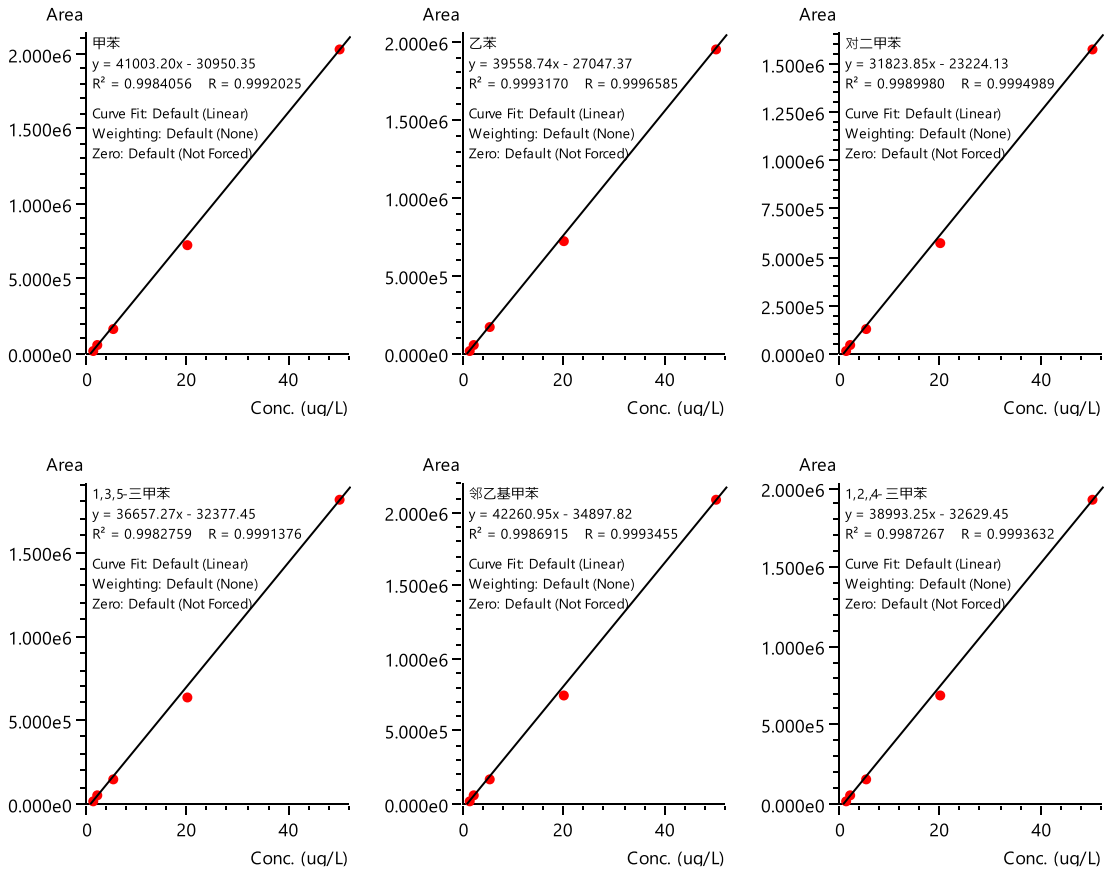


图 3 部分芳香烃标准曲线

2.3 重复性及检出限

根据 1 µg/L 标样数据，以 3 倍信噪比计算 8 种芳香烃方法检出限。取浓度为 1 µg/L 标准溶液，放入 6 个 40 mL 吹扫捕集瓶中，连续进样，考察仪器的重复性。各化合物相关系数、检出限以及峰面积 RSD% 值如表 2 所示。

表 2 8 种芳香烃相关系数、重复性结果及检出限

No.	组分名称	相关系数 (R)	峰面积 RSD%(n=6)	检出限 (µg/L)
1	甲苯	0.9992	4.1	0.005
2	乙苯	0.9996	4.5	0.018
3	对二甲苯	0.9994	4.4	0.023
4	间二甲苯	0.9993	3.9	0.022
5	邻二甲苯	0.9997	3.8	0.006
6	1,3,5-三甲苯	0.9991	4.5	0.003
7	邻乙基甲苯	0.9993	4.3	0.010
8	1,2,4-三甲苯	0.9993	4.3	0.014

2.4 加标回收率

水样中添加芳香烃混标，添加浓度为 1 µg/L，平行处理 3 份，8 种芳香烃加标平均回收率及 RSD% 结果见表 3。

表 3 8 种芳香烃加标回收率

No.	组分名称	平均回收率 (%)	RSD(%)
1	甲苯	126.8	1.0
2	乙苯	112.3	1.1
3	对二甲苯	117.8	1.1
4	间二甲苯	121.3	1.1
5	邻二甲苯	112.5	1.2
6	1,3,5-三甲苯	131.7	2.7
7	邻乙基甲苯	127.2	2.2
8	1,2,4-三甲苯	128.8	2.8

2.5 样品测试

按照 1.3 进行样品前处理，样品 SIM 色谱图如图 4 所示，样品测定结果见表 4。

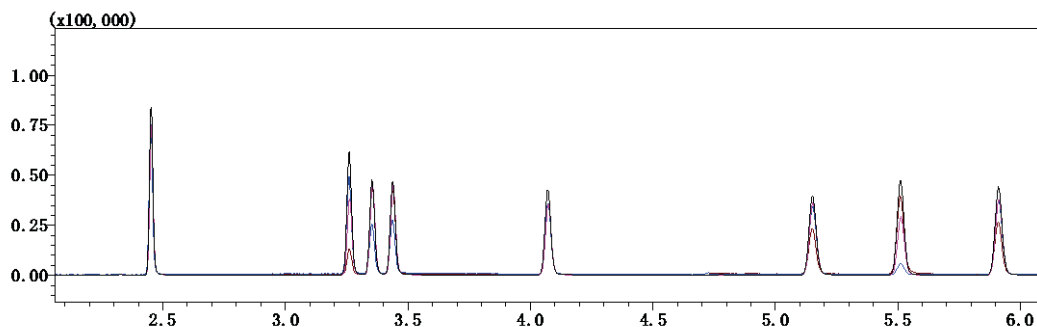


图 4 样品 SIM 色谱图

表 4 样品中 8 种芳香烃含量 (μg/L)

No.	组分名称	含量 (μg/L)
1	甲苯	2.90
2	乙苯	2.85
3	对二甲苯	2.92
4	间二甲苯	2.93
5	邻二甲苯	2.86
6	1,3,5-三甲苯	3.19
7	邻乙基甲苯	3.11
8	1,2,4-三甲苯	3.15

■ 结论

本方法采用岛津 GCMS-QP2020 NX 结合吹扫捕集 CDS 7000 E 分析甲醇制低碳烯烃水相中 8 种芳香烃的含量，在 1~50 μg/L 浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.999 以上。取浓度 1 μg/L 标准溶液放入 6 个吹扫捕集瓶中连续进样，峰面积 RSD% 为 3.8~4.5%，表明方法的精密度良好。加标浓度为 1 μg/L 时，各组分的回收率在 112.3~131.7% 之间。该方法操作简单，定量数据准确可靠，满足甲醇制低碳烯烃水相中 8 种芳香烃的检测要求。

岛津应用云

