

气相色谱法测定水中可萃取性石油烃 (C₁₀-C₄₀)

GC-236

摘要: 本文利用岛津 Nexis GC-2030 气相色谱仪, 参考现行标准 HJ894-2017《水质 可萃取性石油烃 (C₁₀-C₄₀) 的测定 气相色谱法》建立了水中可萃取性石油烃含量的测定方法。实验结果显示在各正构烷烃质量浓度为 2-300 mg/L 范围内, 可萃取性石油烃 (C₁₀-C₄₀) 线性关系良好, 相关系数达到 0.9994。标准品溶液重复进样 6 次, 石油烃的峰面积 RSD 值为 3.64%, 表明仪器精密度高。在加标回收率实验中, 石油烃的平均加标回收率在 87.8% 至 97.3% 之间。石油烃的检出限为 0.001 mg/L, 定量限为 0.004 mg/L。该方法简单方便, 可为水质中可萃取性石油烃的定量测定提供技术支持。

关键词: 气相色谱法 水 石油烃

石油是一种重要能源, 石油制品也是石油化工、轻工和食品等工业经常使用的原料。环境中可萃取性石油烃主要来自于石油的开采、冶炼、使用和运输过程中的污染以及油管爆炸、原油泄漏导致海洋、地表水、地下水和土壤的污染。由于地下水污染、水质恶化问题日益严峻, 石油烃已被纳入了中国地表水环境质量标准控制项目, 也是近年来重点污染源检测项目, 被列入国家危险废物名录。因此加强对水环境中石油

烃类物质的监测十分必要。

本文参考 HJ894-2017《水质 可萃取性石油烃 (C₁₀-C₄₀) 的测定 气相色谱法》, 用二氯甲烷萃取水中的可萃取性石油烃, 萃取液经脱水、浓缩、净化、定容后, 采用岛津 Nexis GC-2030 进行分析, 该方法灵敏度高、重复性好, 可用于水质中可萃取性石油烃的测定, 为环境水质检测提供支持。

■ 实验部分

1.1 仪器

气相色谱仪: Nexis GC-2030

1.2 分析条件

色谱柱: Rtx-5, 30 m×0.25 mm×0.25 μm

岛津 (上海) 实验器材有限公司 P/N 号: 221-75701-30

柱温程序: 60°C (1 min)_10°C /min_330°C (12 min)

载气: N₂

线速: 36 cm/sec

进样方式: 分流进样

分流比: 5:1

进样量: 1 μL

进样口温度 L: 320°C

控制模式: 恒线速度

检测器: FID 检测器

检测器温度: 330°C

氢气流量: 32 mL/min

空气流量: 200 mL/min

尾吹气流量: 24 mL/min

■ 样品前处理

按照 HJ894-2017《水质 可萃取性石油烃 (C₁₀-C₄₀) 的测定 气相色谱法》标准中的样品前处理步骤进行处理, 如图 1 所示。

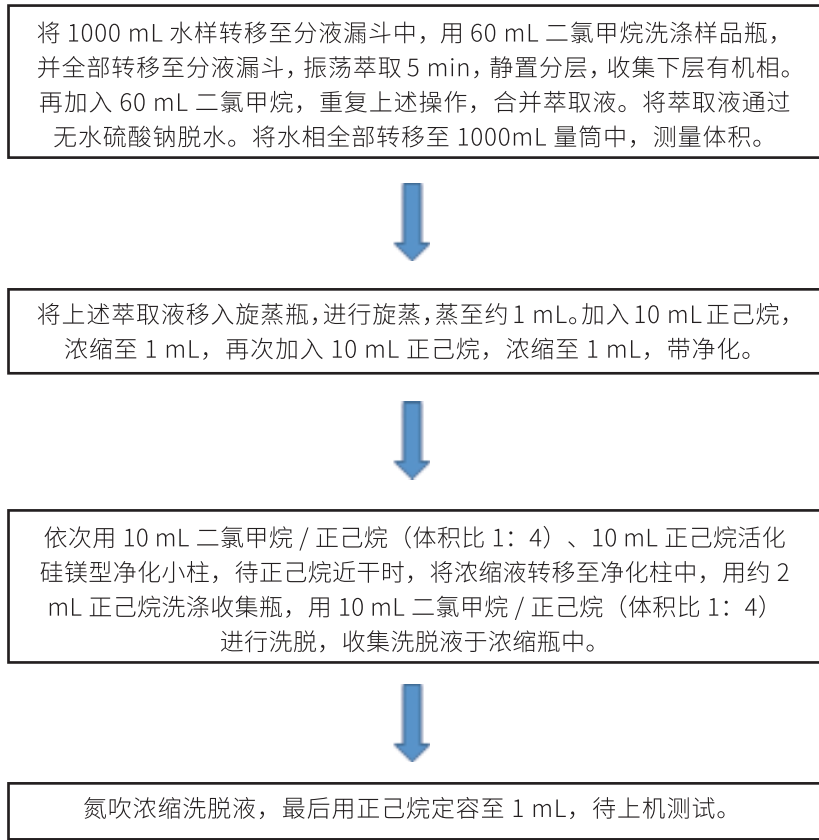


图 1 样品前处理流程图

■ 结果与结论

3.1 标样色谱图

C₁₀-C₄₀ 正构烷烃标准溶液的 31 种正构烷烃色谱图如图 2 所示。

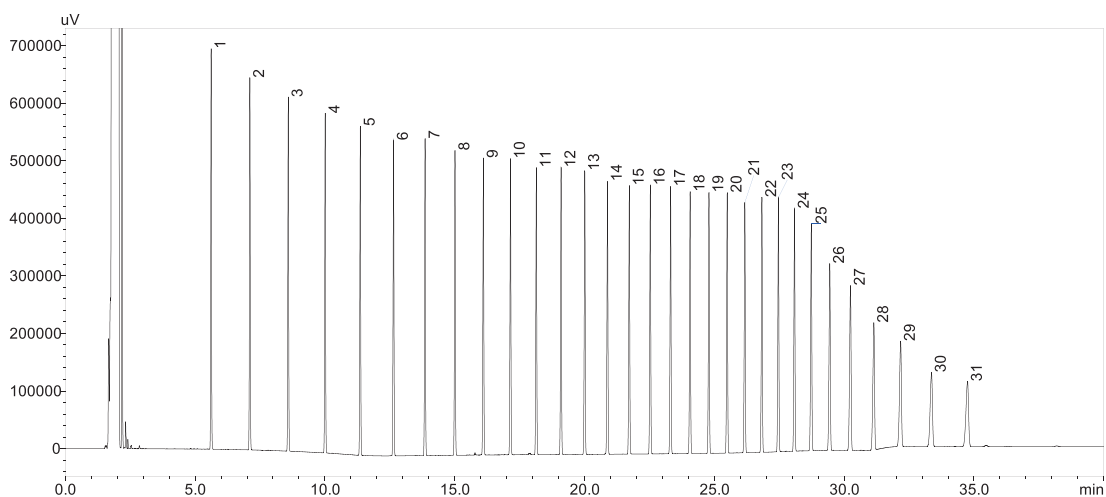


图 2 标准溶液色谱图 (300 mg/L)

表 1 化合物信息

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)
1	正癸烷	n-Decane	124-18-5	5.619
2	正十一烷	n-Hendecane	1120-21-4	7.110
3	正十二烷	n-Dodecane	112-40-3	8.590
4	正十三烷	n-Tridecane	629-50-5	10.012
5	正十四烷	n-Tetradecane	629-59-4	11.364
6	正十五烷	n-Pentadecane	629-62-9	12.645
7	正十六烷	n-Hexadecane	544-76-3	13.859
8	正十七烷	n-Heptadecane	629-78-7	15.011
9	正十八烷	n-Octadecane	593-45-3	16.105
10	正十九烷	n-Nadecane	629-92-5	17.149
11	正二十烷	n-Eicosane	112-95-8	18.145
12	正二十一烷	n-Hecosane	629-94-7	19.098
13	正二十二烷	n-Docosane	629-97-0	20.010
14	正二十三烷	n-Trisane	638-67-5	20.886
15	正二十四烷	n-Tetracosane	646-31-1	21.727
16	正二十五烷	n-Pentacosane	629-99-2	22.535
17	正二十六烷	n-Hexadecane	630-01-3	23.316
18	正二十七烷	n-Heptadecane	593-49-7	24.069
19	正二十八烷	n-Octacosane	630-02-4	24.794
20	正二十九烷	n-Nonacosane	630-03-5	25.497
21	正三十烷	n-Triacontane	638-68-6	26.175
22	正三十一烷	n-Tridecane	630-04-6	26.833
23	正三十二烷	n-Docosane	544-85-4	27.470
24	正三十三烷	n-Trisane	630-05-7	28.089
25	正三十四烷	n-Tetratetradecane	14167-59-0	28.737
26	正三十五烷	n-Pentacosane	630-07-9	29.447
27	正三十六烷	n-Hexadecane	630-06-8	30.245
28	正三十七烷	n-Heptadecane	7194-85-6	31.144
29	正三十八烷	n-Octacosane	7194-85-6	32.175
30	正三十九烷	n-Nonacosane	7194-86-7	33.366
31	正四十烷	n-Tetradecane	4181-95-7	34.755

3.2 校准曲线和检出限

以正己烷作稀释溶剂，配制各正构烷烃质量浓度分别为 2、5、10、50、100、300 mg/L，即 C₁₀-C₄₀ 总质量浓度分别为 62、155、310、1550、3100、9300 mg/L 的标准系列。以标准系列总质量浓度 (mg/L) 为横坐标，对应的总色谱峰峰面积为纵坐标，外标法制作校准曲线，如图 3 所示。根据最低浓度点标样数据，以 3 倍信噪比计算方法检出限，以 10 倍信噪比计算方法定量限，石油烃的检出限、定量限以及线性相关系数如表 2 所示。

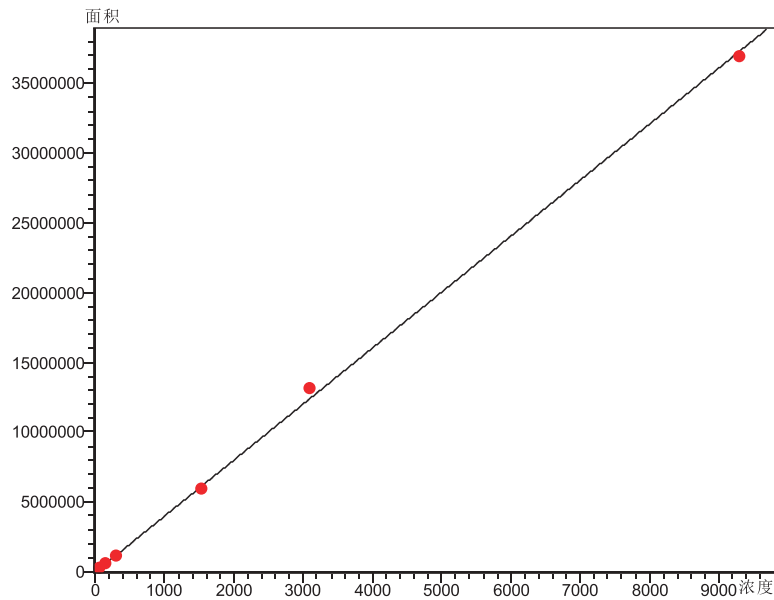


图 3 C₁₀-C₄₀ 石油烃校准曲线

表 2 线性相关系数及检出限

组分名称	方程	相关系数 (R)	准确度 (%)	检出限 (mg/L)	定量限 (mg/L)
C ₁₀ -C ₄₀ 石油烃	Y= 4014.61X-35212.9	0.9994	94.5-105.7	0.001	0.004

3.3 重复性实验

按照 1.2 分析条件，取 5 mg/L 的石油烃标准溶液上机连续重复进样 6 次，计算峰面积相对标准偏差 (RSD)，考察仪器重复性，测定结果见表 3。

表 3 线精密度试验结果 (n=6)

名称	峰面积						RSD(%)
	1	2	3	4	5	6	
C ₁₀ -C ₄₀ 石油烃	554781	610029	605397	585968	568056	591086	3.64

3.4 空白加标回收测试

取空白纯水样，进行低中高浓度加标实验，其中，C₁₀-C₄₀ 总理论加标浓度分别为 310 mg/L，1085 mg/L 和 2170 mg/L。重复处理 3 次，取三次平行测定结果的平均值评估回收率，加标回收结果均在标准要求的 70%-120% 范围内，见表 4。

表 4 空白加标回收测试结果

化合物	理论加标含量 (mg/L)	测定含量 (mg/L)			RSD (%)	平均回收率 (%)
		1	2	3		
C ₁₀ -C ₄₀ 石油烃	310	285.558	296.604	301.736	2.81	95.0
	1085	934.920	956.536	966.133	1.68	87.8
	2170	2100.482	2106.988	2125.887	0.63	97.3

3.5 实际样品测试

取某区域工业废水样，按前述样品前处理步骤进行处理，上机检测得样品中石油烃质量浓度为 7.630mg/L。废水样色谱图如下图 4 所示。

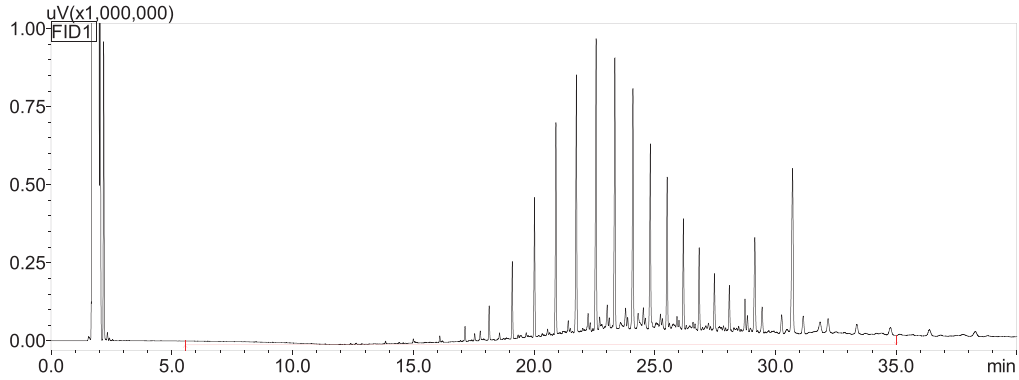


图 4 工业废水样色谱图

■ 结论

采用岛津 Nexis GC-2030 气相色谱仪，参考现行标准 HJ894-2017《水质 可萃取性石油烃（C₁₀-C₄₀）的测定 气相色谱法》建立了水中可萃取性石油烃含量的测定方法。在各正构烷烃质量浓度为 2-300 mg/L 范围内，可萃取性石油烃（C₁₀-C₄₀）的线性相关系数为 0.9994。精密度的测定结果显示 5 mg/L 的石油烃的峰面积 RSD 值为 3.64%，重复性良好。低、中、高空白加标实验中，石油烃的平均加标回收率范围在 87.8% 至 97.3% 之间，满足标准相关要求。该方法可用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中可萃取性石油烃的定量测定。