

气相色谱法快速分析总石油烃

张杨刚 车金水 王申 赛默飞世尔科技(中国)有限公司色谱质谱部

关键词:

气相色谱仪; 快速分析; 环境; 总石油烃

1. 引言

石化行业是我国的支柱产业，主要是对原油、天然气进行加工；在这些过程中，由于事故、不正常操作及检修等原因，都可能发生石油烃类的泄露和排放。石油烃类污染物进入环境，不仅危害自然水体、土壤以及大气，更有可能对人体造成直接的健康损害。因此，对总石油烃类（TPH）的污染监测具有很重要的现实意义。越来越多的法规、标准相继出台，用于检测环境中总石油烃类。其中国标对于石油烃的检测方法为HJ-896[1]及HJ-2016-24的征求意见稿[2]。此外国际上，美国石油协会“石油烃标准化工作组(TPHCWG)”发布了石油烃的分类/分段方法[3]，美国环保署 EPA 也与 TPHCWG 建立了一些实用的环境风险评估模型。参考这些方法，每一针分析时间大致45min左右才能完成，时间消耗较多。目前环保单位、第三方等样品量巨大，亟需快速、高通量方法解决分析效率的问题。

2. 实验部分

2.1 仪器与试剂

TRACE 1310 气相色谱，配分流不分流进样口，FID检测器 AS1310 自动进样器；
Thermo Scientific™ Chromeleon 7.2数据处理系统。

2.2 耗材

Thermo Scientific™ 毛细管色谱柱TG-5 SILMS (10 m×0.10 mm×0.10 μm) (P/N 26098-0200)
Thermo Scientific™超惰性不分流衬管 (P/N 453A1925-UI)
Thermo Scientific™ 低流失进样口隔垫 (P/N 31303233)
Thermo Scientific™气相色谱进样口石墨垫0.25mm (P/N 29053488)
Thermo Scientific™ 2mL进样小瓶 (P/N C4000-88W)

2.3 试剂与标准品

正己烷：色谱级（美国Thermo Fisher公司）
C8-C40正构烷烃标准品（AccuStandard），浓度为1000μg/mL，溶剂为正己烷

2.4 样品制备

土壤样品：
称取 20.0 g 新鲜土壤样品，加入硅藻土脱水并搅拌均匀，采用ASE加压溶剂萃取法进行萃取，萃取溶剂体系为丙酮-正己烷（v:v=1:1），收集萃取液浓缩至 0.5 mL 左右，定容至 1 mL 转移至进样瓶中上机分析。

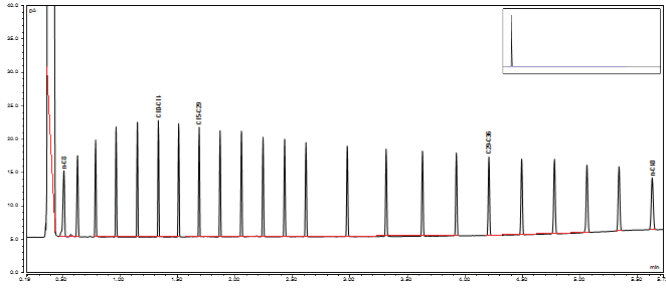
2.5 仪器条件

TRACE 1310 GC系统仪器参数	
进样体积 (μL)	0.5
衬管	超惰性分流 PN: 453A2265-UI
进样口温度 (°C)	320
载气(mL/min)	0.75
进样模式	分流进样 分流流量 75 mL/min
色谱柱	TG-5 SILMS (10 m×0.10 mm×0.10 μm) (P/N 26098-0200)
程序升温	80°C (保持0.2min), 80°C/min升温至175°C, 50°C/min升温至300°C, 35°C/min升温至350°C (保持0.5min)
检测器条件	FID温度 320°C 空气流速 350 mL/min 氢气流速 35 mL/min 尾吹气流速 40 mL/min

3. 实验结果与讨论

3.1 快速分析方法建立

参考HJ-896及HJ-2016-24方法，分析TPH一针分析时间需要45min左右。而本方法分析时间6 min内，相比较标准方法，效率提高近6倍，大大提高了样品通量，适合于样品通量高的第三方实验室。



3.2 方法学数据

对正构烷烃标准品进行逐级稀释，得到标准曲线工作溶液含每种正构烷烃浓度分别为 50、100、150、200、250 和 500 mg/L。对100mg/L的标准溶液进行分析所得色谱图如图 1 所示，所有23种化合物均实现了基线分离，标准曲线的线性良

好，R2 均大于 0.999，完全能满足各种标准的定性定量要求。

目前对于TPH的定量主要有两类，国内标准一般只需得到C10到C40保留时间内的总石油烃结果。近期美国石油协会“石油烃标准化工作组(TPHCWG)”及美国环保署 EPA研究了石油烃的分类/分段方法以得到不同碳数的馏分含量；其中，柴油类石油烃的分段方法为：从 C9 到 C10 保留时间的正中间位置积分到 C14 到 C15 保留时间的正中间位置，作为 C10-C14 的总面积；从 C14 到 C15 保留时间的正中间位置积分到 C28 到 C29 保留时间的正中间位置，作为 C15-C28 的总面积；从 C28 到 C29 保留时间的正中间位置积分到 C36 的保留时间结束，作为 C29-C36 的总面积。

对 50 mg/L 正构烷烃标准溶液连续进样 8次，根据标准偏差(SD) 计算可得检测限，LOD = 2.998 × SD (当 n 等于 7 时，t 值为2.998)，结果如表1 所示。

表1. 方法学数据

化合物	线性范围	相关系数	检出限LOD(mg/L)	RSD(%)
C10-C14	50-500	0.9991	1.90	1.27
C15-C28	50-500	0.9998	1.65	1.1
C29-C36	50-500	0.9997	1.47	0.98
C8-C40	50-500	0.9994	1.53	1.02

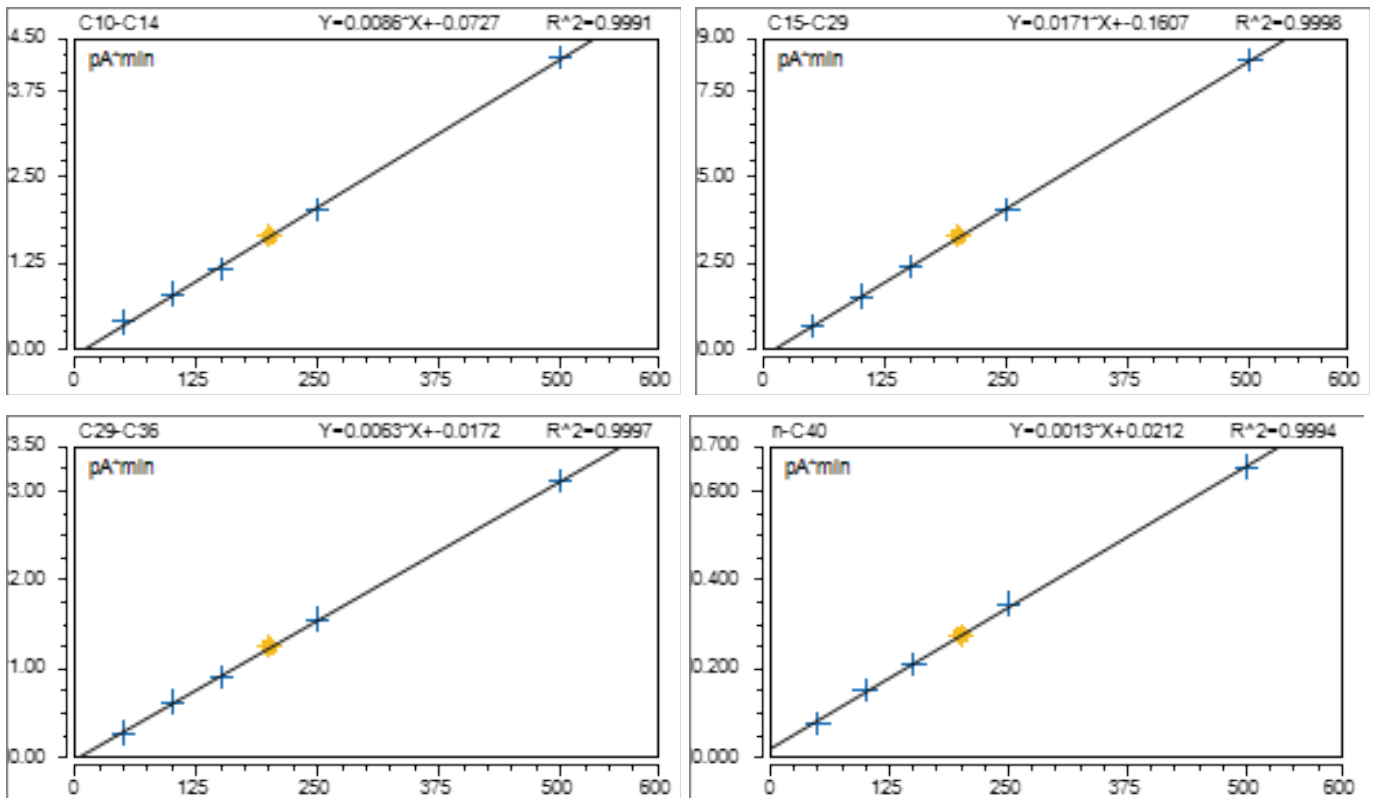


图2. 方法线性方程和曲线

3.3快速分析条件下的重复性

采用上述条件对500 mg/L 的正构烷烃标准溶液进行分析，连续进样 8 针，如图 2 所示，正构烷烃的保留时间仍然保持极佳的稳定性和重复性，其中 C8 -C40 保留时间差值均小于 0.003 min。同时，峰面积的重复性 RSD 分别为：C10-C14 为 1.27% ， C15-C28 为 1.1%， C29-C36 为 0.98%，总石油烃C8-C40为1.02%。

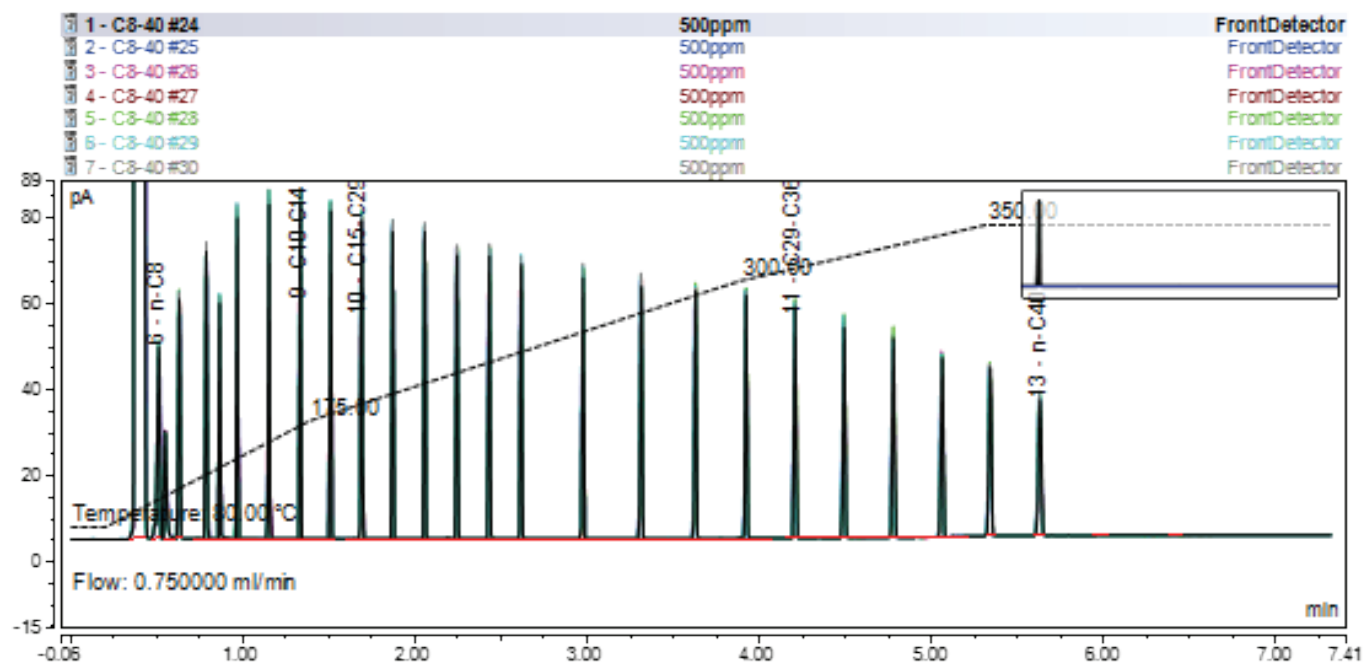


图2. 浓度500 mg/L的标准溶液叠加图 (n= 8)

4 结论

采用TRACE1300气相色谱仪快速分析环境中总石油烃，6min之内分析从C8-C40的正构烷烃，效率为常规方法的6倍。同时本方法具有分析时间短，仪器灵敏度高，稳定性好等特点。



赛默飞
官方微信

热线 800 810 5118
电话 400 650 5118
www.thermofisher.com