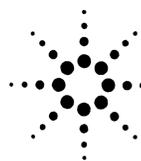


朱超飞, 杨文龙, 董亮, 等. 土壤中的石油类化合物(C_{10} — C_{40})的快速测定[J]. 环境化学, 2019, 38(1): 224-227.

ZHU Chaofei, YANG Wenlong, DONG Liang, et al. The rapid method to analyze petroleum hydrocarbons (C_{10} — C_{40}) in soil[J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(1): 224-227.



安捷伦科技 (Agilent)

土壤中的石油类化合物(C_{10} — C_{40})的快速测定*

朱超飞¹ 杨文龙¹ 董亮¹ 黄业茹^{1**} 那顺² 陈艳凤²

(1. 国家环境分析测试中心国家环境保护二噁英污染控制重点实验室, 北京, 100029; 2. 安捷伦科技有限公司, 北京, 100102)

摘要 本文借助新技术, 搭配高效短柱, 建立了快速测定土壤中石油烃(C_{10} — C_{40})的气相色谱法, 3.2 min 即可完成全部分析. 快速法的色谱图指纹峰与常规法相同, 且独特的流路芯片和梯度反吹模块, 显著提高了仪器抗干扰能力和降低了柱流失. 比对数据显示, 两者的方法参数一致, 但快速法对于大批量样品的分析具有明显优势, 在提高效率的同时节约成本.

关键词 石油烃, 土壤, 快速升温, 高效色谱柱, 快速法.

The rapid method to analyze petroleum hydrocarbons (C_{10} — C_{40}) in soil

ZHU Chaofei¹ YANG Wenlong¹ DONG Liang¹ HUANG Yeru^{1**}
NA Shun² CHEN Yanfeng²

(1. State Environmental Protection Key Laboratory of Dioxin Pollution Control, National Research Center for Environment analysis & Measurement, Beijing, 100029, China; 2. Agilent Technologies, Inc., Beijing, 100102, China)

Abstract: In this paper, a rapid method to determine the petroleum hydrocarbon (C_{10} — C_{40}) in soil was established using new technology, coupled with an efficient 5 m short chromatographic column, and the analysis time was shortened to 3.2 min. The chromatographic fingerprint peak was similar as the conventional method. The particular flow chip and gradient backblow increased the instrumental capacity of resisting disturbance, and decreased column bleeding. The comparison results of two methods indicated that they had the comparable methods parameters. The rapid method has great advantages for huge sample analysis, not only increasing efficiency, but also saving cost.

Keywords: petroleum hydrocarbons, soil, rapid heat, high efficient chromatographic, column rapid method.

石油类物质是一种重要的能源和化工原料, 由烃类和含有少量的氧、氮、硫等元素的烃类衍生物构成, 主要成分为石油烃(Petroleum hydrocarbons). 石油烃种类繁多, 一般分为挥发性石油烃(VPH)和萃取性石油烃(EPH). 它们在生产、运输和使用过程中, 泄漏进入环境后, 会对水体、土壤和生物体造成潜在危害. 2017年, 由生态环境部(当时的环境保护部)会同国土资源部、农业部等部门组织开展了全国土壤污染状况详查工作, 并发布了《全国土壤污染状况详查土壤样品分测试方法技术规定》(后文简称《技术规定》)^[1], 其中一项有机测试指标便是土壤中的石油烃(C_{10} — C_{40})的测定. 石油烃主要包括饱和烃、不饱和烃、芳香烃、烷基萘和多环芳烃等烃类, 温度范围在 175—525 °C 之间. 国外已有多项土壤中石油烃测定的标准, 国内红外光度法^[2]和气相色谱法^[3]的标准方法正在征求意见.

传统的气相色谱仪在测定石油烃时存在耗时和柱流失严重的困扰. 石油烃的测定是总量概念, 通过色谱柱的快速升温和高效率的短柱将会缩短分析时间; 反吹功能可以有效减少柱流失和高低浓度样品之间的交叉污染. 本文借助安捷伦

* 全国污染状况详查质量保证与质量控制项目资助.

Supported by Quality Assurance and Quality Control of Soil Contamination Survey in China.

** 通讯联系人, Tel: 010-84665753, E-mail: yrhuang@cneac.com

Corresponding author, Tel: 010-84665753, E-mail: yrhuang@cneac.com

Intuvo 9000 气相色谱仪的快速升温 and 5 m 高效色谱柱,建立了土壤中石油烃(C₁₀—C₄₀)的快速检测方法.该方法的应用,将会显著提高大批量样品分析的效率,从而节约时间和成本.

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 试剂及耗材

正构烷烃标准溶液(C₁₀—C₄₀)购自 AccuStandard 公司,总浓度为 31000 μg·mL⁻¹.市售商品化矿物油标准溶液(柴油/矿物油, m:m=1:1)来自 sigma 公司.柴油、加氢柴油、低沸点润滑油和高沸点润滑油均来自中国石油化工集团公司.二氯甲烷、正己烷和丙酮均为农残级,购自 J.T. Baker 公司.硅酸镁固相微萃取小柱(SPE, 1 g, 6 mL)购自 Sigma-Aldrich 公司.分析纯无水硫酸钠,购自国药集团化学试剂有限公司,使用前 400 °C 烘干 4 h.实验中统一使用来自北京某随机土壤样品,土壤标准物质由实验室自制,范围在 60—100 mg·kg⁻¹.

1.2 样品前处理

样品前处理完全按照《技术规定》的步骤,简述如下.称取 20.0 g 新鲜土壤样品,加入 40 mL 正己烷/丙酮(V:V=1:1),机械振荡 1 h 后静置分层,上清液转移至分液漏斗,重复该过程 2 次.合并后的提取液转移至 250 mL 的分液漏斗,加入 100 mL 纯水洗涤 2 次.有机相经无水硫酸钠除水后氮吹至 1—2 mL,再利用硅酸镁 SPE 小柱净化.依次用 10 mL 正己烷/二氯甲烷(V:V=4:1)和正己烷活化小柱,上样后用正己烷洗涤收集瓶,一并上柱.用 10 mL 正己烷/二氯甲烷(V:V=4:1)进行洗脱,洗脱液氮吹至 1 mL 进行仪器分析.

1.3 仪器分析

所有样品分别用传统气相色谱仪 Agilent 7890(常规法)和新型气相色谱仪器 Agilent Intuvo 9000(快速法)进行分析,外标法定量,相应的仪器参数如下.

Agilent 7890A:载气:高纯氮(纯度≥99.999%);进样口温度:320 °C;进样量:1 μL;进样方式:不分流进样;色谱柱:Agilent J&W DB-5 毛细管柱(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm);恒流:2.0 mL·min⁻¹;升温程序为:初始温度 60 °C,保持 1 min,以 8 °C·min⁻¹升至 290 °C,30 °C·min⁻¹升至 300 °C,保持 7 min. FID 检测器温度:330 °C;氢气流速:40 mL·min⁻¹;空气流速:350 mL·min⁻¹;尾吹气流量:30 mL·min⁻¹.

Agilent Intuvo 9000:载气:高纯氮(纯度≥99.999%);进样口温度:300 °C;进样量:1 μL;进样方式:不分流进样;Guard Chip 温度:300 °C;流路芯片温度:350 °C;色谱柱:Agilent J&W DB-5ht 非极性柱(5 m × 0.32 mm × 0.1 μm);恒流:10.0 mL·min⁻¹;升温程序为:初始温度 40 °C,保持 0.5 min,以 250 °C·min⁻¹升至 150 °C,再以 100 °C·min⁻¹升至 250 °C,最后以 85 °C·min⁻¹升至 320 °C,保持 2 min;后运行:350 °C·min⁻¹,保持 1.5 min;FID 检测器温度:300 °C;氢气流速:40 mL·min⁻¹;空气流速:400 mL·min⁻¹;尾吹气流量:25 mL·min⁻¹(梯度流量).

1.4 方法参数的实验

为了对比两种方法测定石油烃的差异,考察项目有检出限、测定下限、精密度和准确度以及加标回收率.方法检出限和测定下限的测定:以石英砂为空白基质,取 20.0 g,做低浓度加标,加标量为 217 ng(取 70 μL 浓度为 3100 ng·mL⁻¹的正构烷烃标准品),对应浓度为 10.9 mg·kg⁻¹,进行 7 次平行实验.

精密度的测定:以方法检出限的 7 次平行实验作为低浓度加标实验.取 20.0 g 石英砂,进行中浓度和高浓度加标实验,加标量为 1240 ng 和 3720 ng(分别添加 40 μL 和 120 μL 浓度为 31000 ng·mL⁻¹的正构烷烃标准品),对应浓度为 62 mg·kg⁻¹和 186 mg·kg⁻¹.

准确度和回收率的测定:选择自制的石油烃标准土壤,称取 20 g 进行 6 次平行实验,同时进行 6 次正构烷烃加标实验(加标量为 1860 ng,添加 60 μL 浓度为 31000 ng·mL⁻¹的正构烷烃标准溶液).

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 色谱图的对比

常规的气相色谱仪采用空气浴加热模式,间接对色谱柱进行程序升温,限制了升温速率.尽管在低温段,可实现 120 °C·min⁻¹的快速升温;但是当温度升高后,速率明显下降.缓慢的升温速率能够实现正构烷烃单组分完美的基线分离;但是石油烃是测定总量,相邻组分时间间隔过大,导致分析时间延长.例如按照标准升温程序,31 种正构烷烃全部出峰需要约 37 min(见图 1),相对多组份物质的分析来说,显得效率不够.

本文建立的快速检测法,借助新型仪器的镜面直接加热模式,可实现 250 °C·min⁻¹的快速升温.再结合高效 5 m 短柱,3.2 min 即可完成 C₁₀—C₄₀ 正构烷烃的分析,分析时间缩短为原来的 1/10,极大地提高了分析效率,且基本实现了正构烷烃之间的基线分离.

2.2 柱流失参数的对比

《技术规定》中石油烃的定量是以正十烷烃(C_{10})峰形左侧至正四十烷烃(C_{40})峰形右侧作为积分区间,取水平基线对色谱图积分,所得面积与浓度作对比进行计算.常规气相色谱仪在分析石油烃时,后期柱温升高,基线抬升,使得即使针对空白溶剂的测定,取水平基线积分也会存在不可忽略的峰面积,如果仪器没有配置反吹模块,分析高浓度样品后,柱子残留高沸点物质,干扰后续分析.当大批量样品同时分析时,很难保证何时和选择哪一针空白溶剂的峰面积作为柱流失进行扣住,从而影响最终数据的准确性.

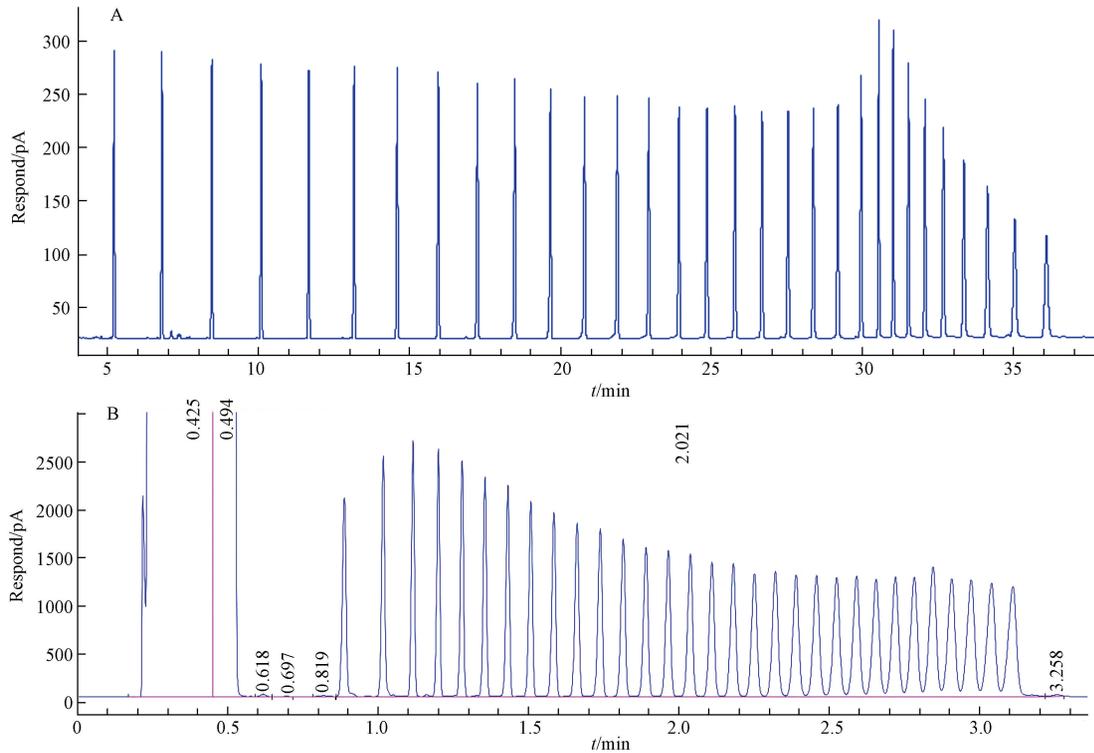


图1 常规法(A)和快速法(B)测定 C_{10} — C_{40} 正构烷烃的色谱图

Fig.1 Chromatogram of normal-alkane (C_{10} — C_{40}) analyzed by conventional (A) and rapid methods (B)

快速法使用的气相色谱仪在进样口和色谱柱之间,色谱柱和检测器之间,均通过流路芯片来连接,可以实现柱中反吹技术.同时梯度反吹功能,最大限度地将上一针的干扰成分吹出色谱柱,提高了仪器的抗污染能力.浓度为 $6.2 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的正构烷烃标准溶液峰面积约是180,而多种高浓度油品($1000 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)测试后空白溶剂峰的面积,包括两个土壤样品测定后的溶剂空白仅是该低浓度标准品峰面积的1/3.《技术规定》中土壤石油烃分析的方法检出限是 $6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[1],取样量为20 g时对应进样瓶中的浓度是 $120 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$.从中可以看出,快速法在测定高浓度样品柱残留极低,远小于石油烃分析方法检出限,在定量计算中,柱流失可忽略不计.此外,快速法使用的气相色谱仪在进样口和色谱柱之间增加了一个保护芯片,避免高浓度样品污染色谱柱,当分析大量样品后,仅需要更换保护柱即可.本文在分析了大约400个样品后,标准色谱图的响应和峰形依然具备良好的重现性.

2.3 方法性能指标的对比

为了充分对比常规法和快速法在测定石油烃方面的差异性,分别进行了方法参数实验.按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2010)^[4]中对方法检出限的计算方法,进行7次平行低浓度加标实验.测定结果求得标准偏差,借助 t 值表($n=7$ 时, $t_{(n-1,0.99)}$ 值为3.143)得出两种仪器测定石油烃的方法检出限分别为 $4.9 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $4.7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,修约后均为 $5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,小于《技术规定》的 $6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[1].测定下限为方法检出限的4倍,本文两种方法的测定下限均为 $20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,小于《技术规定》的 $24 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[1].

通过中浓度和高浓度加标实验,考察方法的精密度.表1结果显示,两者的相对标准偏差均小于8%,即不同仪器分析的结果具备良好的精密度和重现性.同时选择土壤标准物质,对精密度和准确度的考察结果显示,两种仪器分析结果的相对标准偏差均不超过5%,说明数据具备可比性.

此外,本文同时分析了7组不同的土壤样品,分别用两种仪器进行测定,最终的对比数据见表2.从中看出两个仪器测定的最大相对偏差为3.04%,7组数据的平均相对偏差仅为1.76%;配对 t 检验的 $P<0.01$,即说明两组数据没有明显差异.

表 1 常规法和快速法分析石油烃的方法参数对比表

Table 1 Method parameters for petroleum hydrocarbons (C₁₀—C₄₀) analysis using by conventional and rapid methods

	精密度实验						准确度实验及加标回收					
	低浓度/ (mg·kg ⁻¹)		中浓度/ (mg·kg ⁻¹)		高浓度/ (mg·kg ⁻¹)		标准物质/ (mg·kg ⁻¹)		标准物质-加标/ (mg·kg ⁻¹)		加标回 收率/%	
	常规法	快速法	常规法	快速法	常规法	快速法	常规法	快速法	常规法	快速法	常规法	快速法
S-1	6.80	6.03	66.1	67.2	193	206	80.5	79.8	166	161	91.9	87.2
S-2	5.73	6.26	65.9	67.5	186	192	81.9	80.9	163	168	87.6	94.1
S-3	6.24	6.21	65.6	64.5	172	170	84.3	81.2	169	165	91.4	90.0
S-4	8.87	9.14	65.7	66.3	186	194	80.3	80.9	165	159	91.5	84.0
S-5	9.86	9.68	63.0	66.1	181	179	80.2	79.1	158	156	83.4	82.9
S-6	9.06	8.99	61.2	63.3	194	201	75.0	83.4	158	163	89.2	85.9
S-7	6.07	6.18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
均值	7.52	7.36	64.6	65.8	185	190	80.4	80.9	163	162	89.2	87.4
标准偏差	1.56	1.49	2.01	1.62	8.22	13.5	3.08	1.48	4.64	4.35	3.26	4.13
相对标准 偏差/%	4.92	4.67	3.12	2.46	4.44	7.12	3.83	1.83	2.84	2.69	3.7	4.7
均值的相 对偏差/%	0.54		0.48		0.64		0.16		0.18		0.52	

表 2 常规法和快速法测定土壤中石油烃的结果对比

Table 2 Compare of concentrations of petroleum analyzed by conventional and rapid methods

	石油烃的浓度(mg·kg ⁻¹)						
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
常规法	80.5	132	58.4	78.7	67.5	92.1	59.4
快速法	84.8	141	51.7	70.3	65.9	82.9	58.8
相对偏差(%)	1.30	1.64	3.04	2.82	0.60	2.63	0.25
平均相对偏差/%							1.76

3 结论 (Conclusion)

本文建立了快速测定土壤中石油烃(C₁₀—C₄₀)的分析方法,与常规气相色谱法相比,快速法具有极大的优势:(1)色谱图和测试结果与常规法一致;(2)快速法的分析时间从常规法的 37 min 缩短至 3.2 min;(3)芯片式保护柱的使用和反吹功能,有效保护色谱柱的污染和仪器的抗干扰能力;(4)快速法的基线平稳,柱流失小。该方法的建立对大批量样品的分析具备极大优势。

参考文献 (References)

- [1] 环境保护部、国土资源部、农业部. 全国土壤污染状况详查土壤样品分析测试方法技术规定[EB/OL].[2017-10-23]. <http://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgth/201711/W020171106339408983483.pdf>
Ministry of Environmental Protection, Ministry of Land and Resources, Ministry of Agriculture. Technical
- [2] 生态环境部. 土壤 石油类的测定 红外光度法(征求意见稿)[EB/OL].[2018-9-12].
Ministry of Ecology and Environment of the People's Replublic of China. Soil-Determination of petroleum oil-Infrared spectrophotometric method[EB/OL].[2018-9-12].<http://www.mee.gov.cn/gkml/sthjbgw/stbgh/201809/W020180921587372330768.pdf>
- [3] 生态环境部. 土壤和沉积物 石油烃(C₁₀-C₄₀)的测定 气相色谱法(征求意见稿)[EB/OL].[2018-9-12].
Ministry of Ecology and Environment of the People's Replublic of China. Soil and sediment-Determination of petroleum hydrocarbons (C10-C40)-Gas chromatography. [EB/OL]. [2018-9-12]. <http://www.mee.gov.cn/gkml/sthjbgw/stbgh/201809/W020180921587375859825.pdf>
- [4] 环境保护部. 环境监测 分析方法标准制修订技术导则(HJ 168-2010)[S].中国环境科学出版社,2010.
Ministry of Environmental Protection. Environmental monitoring-Technical guideline on drawing and revising analytical method standards (HJ 168—2010) [S]. China Environmental Science Press, 2010.