

毛细管气相色谱法测定矿坑水中的苯系物

刘菲 王艳玲

(中国地质大学水资源与环境工程系,北京 100083)

摘要:以国家标准方法和 EPA 方法为基础,进行了矿坑排水中苯系物的测定.在测定过程中进行了质量保证和质量控制实验,用外标法定量.在水样测定的同时对用自动顶空进样器和吹扫捕集浓缩仪两种进样方式测定矿坑排水中苯系物的方法进行了比较,对进样方式和影响测定的因素进行了讨论.结果表明,自动顶空进样器的回收率为 108.58%~116.38%,方法检出限为 5.00~10.00 $\mu\text{g/L}$;吹扫捕集浓缩仪的回收率为 94.87%~105.63%,方法检出限为 0.25~0.50 $\mu\text{g/L}$.

关键词:苯系物;自动顶空进样器;吹扫捕集浓缩仪;回收率.

中图分类号: P641.4⁺61; X752 **文献标识码:** A

文章编号: 1000-2383(2000)05-0529-03

作者简介:刘菲,女,讲师,1969年生,现为中国地质大学(北京)在读博士生,从事环境水化学的科研与教学工作.

在环境监测领域,习惯用“苯系物”一词代替单环芳烃这个术语.水环境最常见的苯系物通常为苯的一元和二元取代物,本文苯系物指苯、甲苯、乙苯、二甲苯、异丙苯.1989年中国水环境优先控制污染物中包括6种苯系物,其中苯是世界卫生组织公布的具有致癌、致畸、致突变的有害物质^[1],U.S.EPA 饮用水标准和健康建议中苯的标准为 5.00 $\mu\text{g/L}$,其他几种对人体也有不同程度的毒性.因而对苯系物分析方法的研究具有一定的现实意义.

山东淄博以矿产资源丰富而闻名,其中以煤炭为首.在煤矿开采过程中排出大量的矿坑水,年排水量达 $8.442 \times 10^4 \text{ m}^3$ ^[2],严重影响着地表水和地下水的品质.我们全面研究了矿坑排水对地表水和地下水在有机组分方面的影响,本文主要从苯系物的角度对矿坑排水的测定方法进行探讨.

1 方法条件

1.1 仪器与试剂

(1)仪器.美国惠普 HP-6890 气相色谱,带有 7694E 顶空进样器、7695 吹扫捕集浓缩仪和 HP-

0601 化学工作站.(2)试剂.标样购自中国环境监测总站标准物质研究所.分析纯氯化钠.

1.2 色谱与进样器条件

(1)色谱条件. HP-5(30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μm)毛细管柱;柱温 50 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) $\xrightarrow{20^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 150 $^{\circ}\text{C}$ (5 min);进样口的温度 200 $^{\circ}\text{C}$;FID 的温度 250 $^{\circ}\text{C}$;柱流速:1.0 mL/min;分流进样,分流比 1:10.(2)7694E 顶空进样器条件.瓶区温度 60 $^{\circ}\text{C}$,瓶平衡时间 10 min,轻摇 5 min,瓶加压时间 0.13 min,进样时间:1 min.(3)7695 吹扫捕集浓缩仪条件(USE-PA624 方法)^[3].吹扫时间:11 min;注射时间:1 min;解吸温度:180 $^{\circ}\text{C}$;解吸时间:4 min;吹扫温度:24 $^{\circ}\text{C}$;样品传输线温度:100 $^{\circ}\text{C}$.

1.3 样品的准备

(1)自动顶空器样品的制备.采样和保存完全按国家标准方法^[4]来进行,在干燥的顶空瓶中加入分析纯氯化钠 1.00 g,加入水样 5.00 mL,用封口器封盖待自动顶空进样器用.(2)吹扫捕集浓缩仪样品的制备.可直接用气密性注射器吸取水样 5 mL 注入吹扫管,对于比较清洁的水样,如地下水或饮用水不必每次都使用 10.00% 的 NaOH 溶液和重蒸水清洗,但如果是含油的样品或污水样品,必须每次都认真清洗(HP-7695 purge and trap operating manual).

以上两种制样方法,如果要做平行样,在打开样品瓶后立即用两根注射器同时取出样品,这是由于每次打开样品瓶都会造成挥发性组分的损失而影响测定.但值得注意的是样品在注射器中的保留时间不要超过 1 h,否则会污染注射器.

1.4 化学分析全流程的 QA/QC

每分析 15 个样品都要进行方法空白、加标空白、基质加标、基质加标平行样、样品平行样的测定.5 种质量浓度的混合标样,用外标法建立作曲线,每个待测物各质量浓度点的相对响应因子(RF)的相对标准偏差(RSD)应小于 25%.使用已建立的标准曲线测定新配制的已知质量浓度的标准溶液,测定值与已知值之差应在 20%之内.

2 结果

2.1 仪器检出限和方法检出限

根据分析结果计算分析物的仪器检出限在 0.05~0.10 ng,自动顶空进样方法检出限在 5.00~10.00 $\mu\text{g/L}$;吹扫捕集浓缩仪的方法检出限在 0.25~0.50 $\mu\text{g/L}$.

2.2 方法空白和加标空白

方法空白和加标空白^[3]用来控制整个实验流程中是否有人为因素污染及操作过程的准确性.在方法空白中未检出待测物,可见整个实验流程中对待测物没有人为因素的影响,苯系物自动顶空进样加标空白的回收率平均值为 76.10%~90.31%,吹扫捕集浓缩仪加标空白的回收率平均值为 94.87%~105.63%.

2.3 基质加标

基质加标是为了考虑基质对测定的影响.从实验数据表 1 可见,自动顶空进样在加标质量浓度为 245.80~506.50 $\mu\text{g/L}$ 时基质加标回收率为 108.58%~116.38%,相对标准偏差为 8.01%~17.67%;而吹扫捕集浓缩进样在加标浓度为 4.58~9.38 $\mu\text{g/L}$ 时基质加标回收率为 94.87%~105.63%,相对标准偏差为 2.52%~9.72%(表 2).国家标准方法中 10.00 $\mu\text{g/L}$ 时相对标准偏差分别为^[4]:苯,8.50%;甲苯,9.30%;乙苯,8.90%;间二甲苯,11.90%;对二甲苯,9.40%;邻二甲苯,10.60%;异丙苯,11.80%.

2.4 实际样品测定结果

实际样品(表 3)先用自动顶空进样器测定,如有未检出的或质量浓度小于 10.00 $\mu\text{g/L}$ 的样品,再

表 1 用自动顶空进样器测定的苯系物的 QA/QC 报告

Table 1 QA/QC results of mononuclear aromatics by Headspace Sampler

化合物	苯	甲苯	乙苯	间二甲苯	邻二甲苯	异丙苯
加标质量浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	248.00	245.80	245.80	506.50	259.20	247.30
回收率平均值/%	116.38	111.30	108.58	109.20	108.58	110.80
相对标准偏差/%	8.01	12.19	15.62	16.35	15.19	17.67

表 2 用吹扫捕集浓缩仪进样器测定的苯系物的 QA/QC 报告

Table 2 QA/QC results of mononuclear aromatics by Purge & Trap Concentrator

化合物	苯	甲苯	乙苯	间二甲苯	邻二甲苯	异丙苯
加标质量浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	4.74	4.70	4.70	9.38	4.80	4.58
回收率平均值/%	94.87	96.17	97.94	105.63	98.70	98.03
相对标准偏差/%	3.04	3.19	9.72	2.52	4.67	4.14

表 3 样品测定结果

Table 3 Determination results of samples $\mu\text{g/L}$

采样地点	苯	甲苯	乙苯	间二甲苯	邻二甲苯	异丙苯
南定 7#	14.29	ND	ND	ND	ND	ND
南定排口	14.79	8.02	ND	ND	ND	ND
西三	13.74	8.48	ND	ND	ND	ND
双沟 4	14.09	ND	ND	ND	ND	ND
石谷 9	13.80	9.71	ND	ND	ND	ND
10#	13.43	13.12	ND	ND	ND	ND
双沟 8	13.06	8.99	ND	ND	ND	ND

注:ND 为用吹扫捕集浓缩仪未检出.

用吹扫捕集浓缩仪进样测定.

3 讨论

3.1 两种进样方式的比较

自动顶空进样器和吹扫捕集浓缩仪都是测定挥发性有机物的进样器,两者各有利弊.自动顶空进样操作简单,易实现自动化,但由于仪器的波动易影响气液平衡,从而导致相对标准偏差较大;另一方面,水样中挥发到气相的浓度很有限,检出限很难降低,使用吹扫捕集浓缩仪可以使检出限降低一个数量级,检测低浓度样品很有效,但操作复杂,费时,而且不适于分析浓度较高的水样.

3.2 基质对测定的影响

以前的资料表明^[2],矿坑排水的 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 、硬度和 $\rho(\text{TDS})$ 很高, $\rho(\text{TDS})$ 可达 3 440.50 mg/L,这种

水盐分很高,可以增加盐效应,有助于苯系物的挥发,增加气液平衡中待测物在气相中的浓度,致使自动顶空进样的基质加标回收率比空白加标回收率高将近 20.00%。

3.3 自动顶空进样器的改进

从表 1 数据可以看出,自动顶空进样器测定的相对标准偏差较大,分析其原因可能是加压过程中压力不稳定造成的,此问题可以通过在加压部分添加电子压力控制器解决。

参考文献:

- [1] 魏复盛,徐晓白,阎吉昌.水和废水监测分析方法指南(下)[M].北京:中国环境科学出版社,1997. 320~334.
- [2] 钟佐桑,汤鸣皋,张建立.淄博煤矿矿坑排水对地表水体的污染及对地下水水质影响的研究[J].地学前缘,1999, 6: 238~244.
- [3] United States Environmental Protection Agency. Methods for the determination of organic compounds in drinking water [M]. Washington D C: Office of Research and Development, 1988. 283~321.
- [4] GB1890-89 水质分析方法国家标准汇编[S].北京:中国标准出版社,1996. 173~180.

CAPILLARY GAS CHROMATOGRAPHIC DETERMINATION OF MONONUCLEAR AROMATICS IN MINING DRAINAGE

Liu Fei Wang Yanling

(Department of Water Resources and Environmental Engineering, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: The mononuclear aromatics in mining drainage were determined in line with the China national standard methods and American EPA methods. During the determination, QA/QC experiments were completed and samples were quantitatively measured by external standard. This paper compares the injection methods by HP-7694E Headspace Sampler and HP-7695 Purge & Trap Concentrator. Using HP-7694E Headspace Sampler, the mononuclear aromatics recovered ranged from 108.58% to 116.38% and the limits of the method detection were in the range between 5.00 and 10.00 $\mu\text{g/L}$. Using HP-7695 Purge & Trap Concentrator, the mononuclear aromatics recovered ranged from 94.87% to 105.63% and the limits of the method detection were in the range 0.25-0.50 $\mu\text{g/L}$.

Key words: mononuclear aromatics; Headspace Sampler; Purge & Trap Concentrator; recovery rate.