

吹扫-捕集气相色谱法测定水中氯代苯*

董毛毛¹, 钱晓荣², 韩香云²

(1. 盐城市环境监测中心站, 江苏 盐城 224002 2. 盐城工学院 化学工程系, 江苏 盐城 224003)

摘要: 研究利用吹扫-捕集法富集样品, 利用 HP-1 大口径厚液膜通用型熔融石英毛细管柱 (30 m×0.53 mm×2.65 μm), ECD 检测器, 测定水中 5 种氯代苯的方法, 确定了最佳吹扫-捕集条件。结果表明: 水样体积为 5ml 时, 标准偏差在 0.03~0.14 μg·L⁻¹, 变异系数在 0.63%~2.87% 之间, 加标回收率为 96%~117%, 5 种物质的最低检测限在 0.13~0.95 μg·L⁻¹ 之间。

关键词: 吹扫-捕集; 毛细管气相色谱; 氯代苯

中图分类号: X830.2

文献标识码: A

文章编号: 1671-532X(2002)02-0058-03

饮用水和地表水中一些氯代苯作为有毒化学物质, 在环境中难以降解, 对人体的健康危害极大, 建立一种方便、快速、灵敏度高的分析方法就显得尤为重要。近年来, 色谱分析方面的研究报道不少^[1-4], 由于此类物质在水体中溶解度小、易吹脱且热稳定性好, 采用吹扫捕集方式, 大口径厚液膜弹性石英毛细管色谱法测定, 具有操作简便、快速、灵敏度、准确度和重现性好的特点。本文详细研究了测定 5 种氯代苯的最佳吹扫-捕集条件, 并用所建立的方法测定了实际水样中的各组分含量, 重现性及准确度令人满意。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

HP6890 气相色谱仪, 配置 HP7695 Purge & Trap Concentrator 吹扫-捕集仪、ECD 检测器、HP3365 工作站。

氯苯、对二氯苯、间二氯苯、邻二氯苯、1,2,4-三氯苯标准样品由中国环境监测总站提供, 浓度均为 200 mg·L⁻¹;

高纯氮气 99.999%;

重蒸馏水。

1.2 吹扫-捕集条件

捕集柱为 TenaxGC 玻璃管 (25 cm × 0.2667 cm); 内填聚 2,6-苯基对苯醚; 高纯氮气

吹扫流量 40 ml·min⁻¹, 吹扫时间 20 min, 吹扫温度 (20±2) °C, 解吸温度 250 °C, 解吸时间 4 min; 取样量 5 ml。

1.3 色谱条件

色谱柱为 HP-1 大口径厚液膜通用型熔融石英毛细管柱 (30 m×0.53 mm×2.65 μm), 载气流量 (N₂) 为 3 ml·min⁻¹, 尾气流量 (N₂) 为 30 ml·min⁻¹, 不分流进样, 进样口温度 250 °C; ECD 检测器, 检测器温度 250 °C。

柱温起始温度 100 °C, 持续 3 min, 以 10 °C·min⁻¹ 程序升温至 220 °C 后持续 1 min。

2 结果与讨论

2.1 最佳吹扫-捕集条件的选择

2.1.1 吸附剂的选择

理想的吸附剂必须符合 3 个条件: 吸附效果好, 解吸回收率高, 吸附容量大。目前常用的活性炭和硅胶因热解吸回收率低, 不宜作本法吸附剂, 本文经反复实验后认为 TenaxGC 对氯代苯吸附效果好, 热解吸回收率高, 且对水蒸气吸附小, 吸附容量大, 热稳定性好, 非常适宜作本法的吸附剂。

2.1.2 吹扫时间的选择

吹扫和解吸时间是分析操作中最重要的过程, 因此根据参考文献及本实验的特点, 对吹扫和

* 收稿日期: 2002-03-07

作者简介: 董毛毛 (1968-) 男, 江苏盐城市人, 盐城市环境监测中心工程师。

解吸时间进行了重点研究。取 5 ml 标准溶液,注入样品管,改变吹扫和解吸时间,进行色谱分析。

实验结果表明,在解吸温度恒定的条件下,在一定的时间范围内,解吸时间越长,解吸越完全,并逐步稳定,再增加解吸时间对响应值影响不大,选择解吸时间以 4 min 为宜。吹扫时间对响应值

的影响见图 1。选了 5 种待分析物质中的 2 种:氯苯和 1,2,4-三氯苯,其中有较易挥发和较难挥发的组分,将氯苯、1,2,4-三氯苯分别取 $5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,在吹扫温度为 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$,吹扫气流量为 $40 \text{ mL}/\text{min}$ 的条件下测其在不同吹扫时间下的回收率(%)。

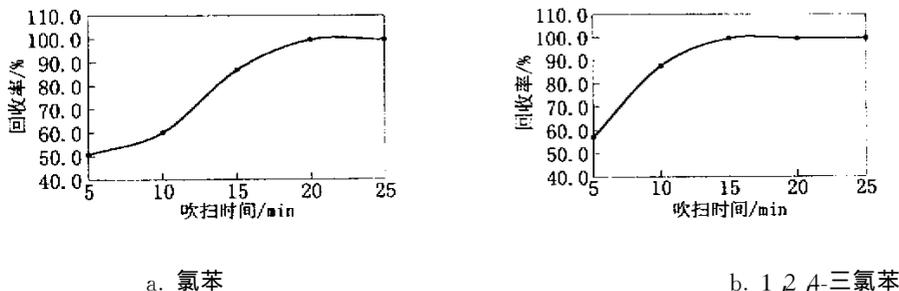


图 1 吹扫时间对氯代苯回收率的影响

Fig.1 Purge time optimization for chlorobenzenes

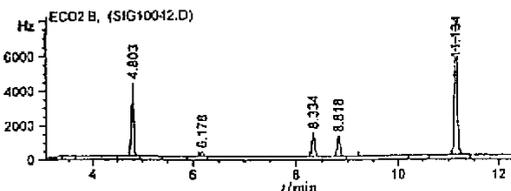
由上图可见:1,2,4-三氯苯要 15 min 可达到最大回收率,而氯苯要 20 min,因此选择吹扫时间为 20 min。

2.2 色谱条件的选择

分析氯代苯的色谱柱按其形式可分为填充柱和毛细管柱。填充柱中多采用 DC-200、有机皂土等固定液,分离效果尚可,但分析时间较长。毛细管中以 SP2100、Carbowax-20M 柱分离效果好,出峰快,但以往毛细管柱多采用小口径柱,柱容量小,需采用分流进样方式,操作复杂且定量分析误差较大。近年来推出的内径为 $530 \mu\text{m}$ 的大口径厚液膜毛细管柱,因柱容量较大,可采用不分流的进样方式,不但操作简便,且大大提高了定量分析的准确性,非常适宜作为本法的色谱柱。本法选用 HP-1 弹性石英毛细管柱($30 \text{ m} \times 0.53 \text{ mm} \times 2.65 \mu\text{m}$),载气流速 $3 \text{ mL}/\text{min}$,程序升温等色谱条件,不但能保证氯代苯的分离效果和测试结果的准确性,且操作简便,分析时间短。

2.3 标样的线性关系

图 2 为 5 种氯代苯标准物质在上述实验方法下的标准色谱图。用 50 mL 容量瓶,用移液管和重蒸馏水逐级稀释 $200 \text{ mg}/\text{L}$ 标准溶液至 0.5、1.0、5.0、10.0、15.0 $\mu\text{g}/\text{L}$,配制成标准系列混合液。分别准确移取上述标准混合液 5 ml 上机测定,以进样物质浓度 $C(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ 与峰面积 S 作线性回归,求得回归方程 $S = aC + b^{[7]}$,见表 1。



4.803min 氯苯 chlorobenzene ; 6.178min : 1,3-二氯苯 1,3-dichlorobenzene ; 8.334min : 1,4-二氯苯 1,4-dichlorobenzene ; 8.818min : 1,2-二氯苯 1,2-dichlorobenzene ; 11.134min : 1,2,4-三氯苯 1,2,4-trichlorobenzene ;

图 2 标准色谱图

Fig.2 Typical chromatograms of mixed standard solution

表 1 标准曲线方程及相关系数

Table 1 Calibration and correlation

物质名称	标准曲线取点/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	回归方程	相关系数 r
氯苯	0.5, 1.0, 5.0, 10.0, 15.0	$S = 2747.87C - 123.331$	0.9996
1,3-二氯苯	0.5, 1.0, 5.0, 10.0, 15.0	$S = 1008.07C + 62.0566$	0.9991
1,4-二氯苯	0.5, 1.0, 5.0, 10.0, 15.0	$S = 206.025C + 86.2853$	0.9998
1,2-二氯苯	0.5, 1.0, 5.0, 10.0, 15.0	$S = 900.603C - 48.2413$	0.9999
1,2,4-三氯苯	0.5, 1.0, 5.0, 10.0, 15.0	$S = 5338.63C + 534.249$	0.9996

2.4 精密度和检测限

用 5 μg/L 混合标准样品重复测定 6 次,测定这种方法的检测限、精密度和准确度。当水样体

积为 5 ml 时,以 3 倍噪声作为方法的检测限,结果见表 2。

表 2 精密度和检测限 (n = 6)

Table 2 The detection limit and the precision of the method

物质名称	标准量 / μg·L ⁻¹	测得量 / μg·L ⁻¹	标准偏差 / μg·L ⁻¹	RSI(%)	检测限 / μg·L ⁻¹
氯苯	5.00	4.98	0.13	2.69	0.40
1,3-二氯苯	5.00	5.05	0.03	0.63	0.95
1,4-二氯苯	5.00	4.81	0.14	2.87	0.41
1,2-二氯苯	5.00	5.03	0.04	0.13	0.86
1,2,4-三氯苯	5.00	5.16	0.08	1.51	0.23

2.5 实际样品的分析

准确移取地表水样 5 ml,按前述实验方法上

机测定,并采用标准加入法对样品进行回收试验,以考察本法的可行性,结果列于表 3。

表 3 实际样品中含量测定 (n = 3)

Table 3 Determination results of sample

物质名称	测得量 / μg·L ⁻¹	加入量 / μg·L ⁻¹	测得总量 / μg·L ⁻¹	回收率 / %
氯苯	0.24	5.00	6.07	117
1,3-二氯苯	5.28	5.00	10.07	96
1,4-二氯苯	2.24	5.00	7.54	106
1,2-二氯苯	2.84	5.00	7.87	101
1,2,4-三氯苯	0.84	5.00	5.97	103

参考文献:

[1] 徐能斌. 水中痕量氯苯的气相色谱分析方法研究 [J]. 中国环境监测, 1996, 12(6): 16 - 19.

[2] Ollver Barry G, Bothen Karen D. Determination of Chlorobenzenes in Waste Water by Capillary Gas Chromatography [J]. Anal. Chem, 1980, 52: 2066 - 2068.

[3] Affaella Borrelli, Tiziana Fiorani, Piero Golfetto. Ultratrace Determination of 1,2,4-Trichlorobenzen in Waste Water by Purge and Trap/Gas Chromatography Coupled to Different Detectors: Flame Ionization(FID), Electron Captur(ECD) and Multiple Ion Detection - Mass Spectrometry(MID - MS) [J]. J. High Resol. Chromatogr, 1996, 19(8): 457 - 461.

[4] 李浩春, 卢佩章. 气相色谱法 [M]. 北京: 科学出版社, 1993.

Determination of Chlorbenzene in Water by Purge and Trap Gas Chromatography

DONG Mao-mao¹, QIAN Xiao-rong², HAN Xiang-yun²

(1. Yancheng Environmental Monitoring Center Jiangsu Yancheng 224003, China 2. Department of Chemical Engineering of Yancheng Institute of Technology Jiangsu Yancheng 224003, China)

Abstract: The optimum conditions of determination of chlorbenzene in water by purge and trap gas chromatography have been studied, with the selecting HP-1 silicon melting capillary of big-caliber of the common thick liquid membrane and ECD detector when the substance were trapped by purge and trap method. The standard deviation and coefficient of variation were 0.03 - 0.14 μg·L⁻¹ and 0.63 - 2.87%. The recovery ranged 96 - 117%. The detection limits were 0.13 - 0.95 μg·L⁻¹.

Keywords: purge and trap; capillary gas chromatography; chlorbenzene