

气相色谱法测定土壤和沉积物 石油烃 (C10-C40)

金 迁

(浙江福立分析仪器股份有限公司, 浙江省温岭市 317500)

摘要: 土壤和沉积物中的石油烃 (C10-C40) 经提取、浓缩、净化、定容后, 用带氢火焰离子化检测器的气相色谱仪检测, 以保留时间定性, 根据时间窗口范围内 (C10-C40) 色谱峰面积的总和与标准物质比较定量。

关键词: 气相色谱法; 土壤; 沉积物; 石油烃 (C10-C40)

1 参考标准

参照 HJ 1021-2019 《土壤和沉积物石油烃 (C10-C40) 的测定 气相色谱法》

2 试剂和材料

2.1 试剂

2.1.1 正己烷, 安谱试剂, HPLC;

2.1.2 二氯甲烷, 安谱试剂, HPLC;

2.1.3 无水硫酸钠。在 500°C 下灼烧 4h, 冷却后装入磨口玻璃瓶中, 置于干燥器中保存;

2.1.4 C10-C40 正构烷烃标准溶液: 各正构烷烃的质量浓度均为 $\rho=1000\text{mg/L}$, 溶剂为正己烷;

2.1.5 正癸烷标准溶液: 正癸烷的质量浓度为 $\rho=100\text{mg/L}$, 溶剂为正己烷;

2.1.6 正四十烷标准溶液: 正四十烷的质量浓度为 $\rho=300\text{mg/L}$, 溶剂为正己烷;

2.1.7 二氯甲烷-正己烷溶液: 1+1;

2.1.8 正癸烷-正四十烷混合溶液: 1+1。

2.2 仪器设备

2.2.1 福立 GC9720Plus 气相色谱仪, 附宽量程氢火焰检测器 (FID);

2.2.2 色谱柱: CP7491I5 Select Miner Oil/15m*0.32mm*0.10um (安捷伦);

2.2.3 提取装置: 索氏提取装置 (本实验所用设备)、加压流体萃取仪或其他等效萃取装置 (不建议使用超声波萃取仪);

2.2.4 浓缩装置: 旋转蒸发器;

2.2.5 滤筒: 与索氏提取装置配套, 玻璃纤维材质;

2.2.6 硅镁型净化柱: 60mm (柱长) * 15mm (内径) 的玻璃, 底部带粗孔玻璃砂芯;

2.2.7 微量注射器：10、50、100、1000 μ L；

2.2.8 一般实验常用仪器。

3 溶液配制

3.1 标准溶液配制

3.1.1 石油烃标液(100mg/L):用 100 μ L 微量注射器吸取 100 μ L(2.1.4)与 900 μ L 正己烷(2.1.2)至棕色样品瓶中，摇匀，待测。

3.1.2 石油烃标液(50mg/L):用 50 μ L 微量注射器吸取 50 μ L(2.1.4)与 950 μ L 正己烷(2.1.2)至棕色样品瓶中，摇匀，待测。

3.1.3 石油烃标液(25mg/L):用 50 μ L 微量注射器吸取 25 μ L(2.1.4)与 975 μ L 正己烷(2.1.2)至棕色样品瓶中，摇匀，待测。

3.1.4 石油烃标液(8mg/L):用 50 μ L 微量注射器吸取 8 μ L(2.1.4)与 990 μ L 正己烷(2.1.2)至棕色样品瓶中，摇匀，待测。

3.2 试样的制备

3.2.1 试样萃取

除去样品中的异物，称取约 10g（精确到 0.01g）样品于研钵中，加入适量无水硫酸钠（2.1.3），研磨均化成流沙状，全部转移至滤筒（2.2.5）中，将滤筒放入索氏提取装置中，加入 100mL 正己烷（2.1.1），提取 16h-18h，回流速率控制在 8-10 次/h，冷却后收集所有提取液，待净化。

3.2.2 试样浓缩

将萃取液转移至 250mL 的浓缩瓶，使用旋转蒸发仪在水浴温度为 35 $^{\circ}$ C 下浓缩至约 2mL，待净化。

3.2.3 试样净化

依次用 10mL 二氯甲烷-正己烷（2.1.7）、10mL 正己烷（2.1.1）活化净化柱（2.2.6），待柱上正己烷近干时，将浓缩液全部转移至净化柱中，用正己烷（2.1.1）洗涤浓缩瓶，洗涤液一并上柱，用 12mL 正己烷（2.1.1）进行洗脱，靠重力自然留下，收集洗脱液于 50mL 的浓缩瓶中。

3.2.4 浓缩定容

将收集洗脱液的浓缩瓶转移至旋转蒸发仪上，在水浴温度为 35 $^{\circ}$ C 下浓缩至 1mL 左右，用正己烷（2.1.1）定容至 1.0mL，待测。

4 测定

4.1 色谱条件

进样口温度：320℃。

柱箱：50℃保持 1min，以 20℃/min 升至 70℃，以 25℃/min 升至 250℃，再以 20℃/min 升至 320℃，保持 5min。

检测器温度：330℃。

柱流量：2mL/min

不分流进样：吹扫时间 1min，吹扫流量 40mL/min。

4.2 正癸烷和正四十烷的典型谱图

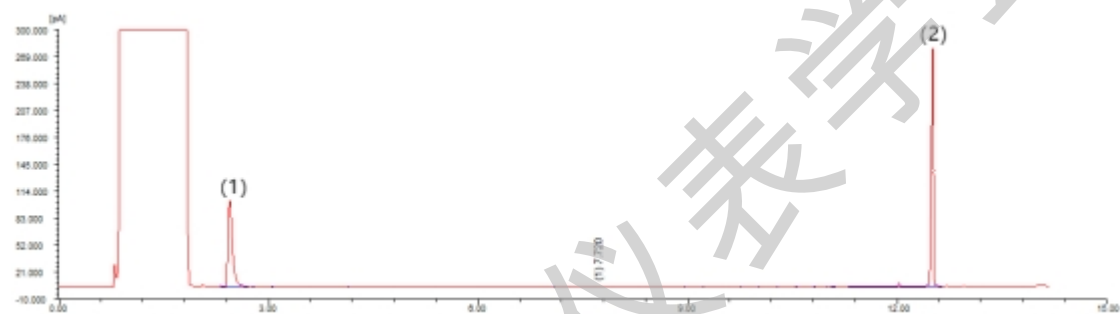


图 1 正癸烷和正四十烷典型谱图

1、正癸烷（2.456min） 2、正四十烷（12.519min）

4.3 C10-C40 石油烃典型谱图

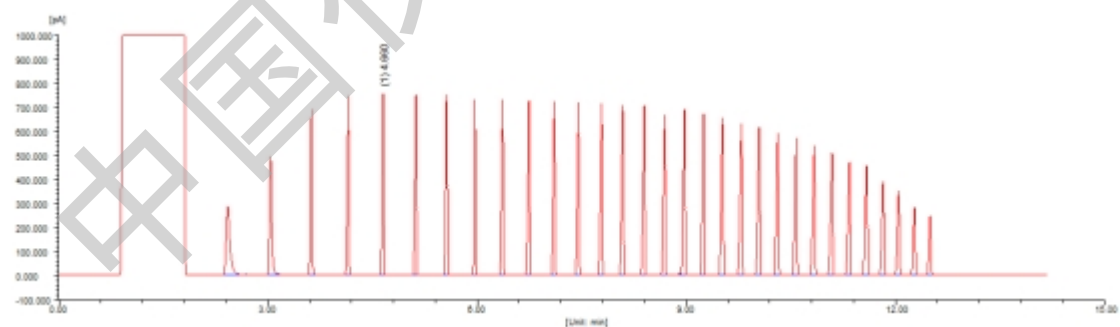


图 2 3100mg/L C10-C40 石油烃标液典型谱图

1、C10-C40 石油烃

4.4 石油烃专用工作站

4.4.1 从正癸烷出峰开始到正四十烷出峰结束包括柱流失连接一条水平基线进行积分

4.4.2 工作站自动扣除柱流失功能

峰序	组分名	保留时间[min]	半峰宽[min]	峰高[FA]	峰面积[FA*s]	峰面积[%]	含量[mg/kg]	峰类型	空白面积[FA*s]	有效面积[FA*s]
1	石油烃C10-C40	4.660	0.026	757659.4	36186086.4	100.0000	308.9537	BB	69638.7	36116447.8
				总计:	757659.4	36186086.4	100.0000	308.9537		36116447.8

定量方法

归一法 修正归一法
 内标法 外标法 指数法

定量基准

面积 高度
 校正名称: 石油烃方案
 未知峰参与运算
 未知峰校正系数: 石油烃c10-c40
 扣除空白

重新设置含量单位
 当前含量单位: mg/L
 实际含量单位: mg/kg
 内标组分: 10
 样品量: 10 g
 定容体积: 1.0000 mL
 稀释倍数: 1.0000
 换算倍数: 1.0000

4.5 正己烷空白重复性实验

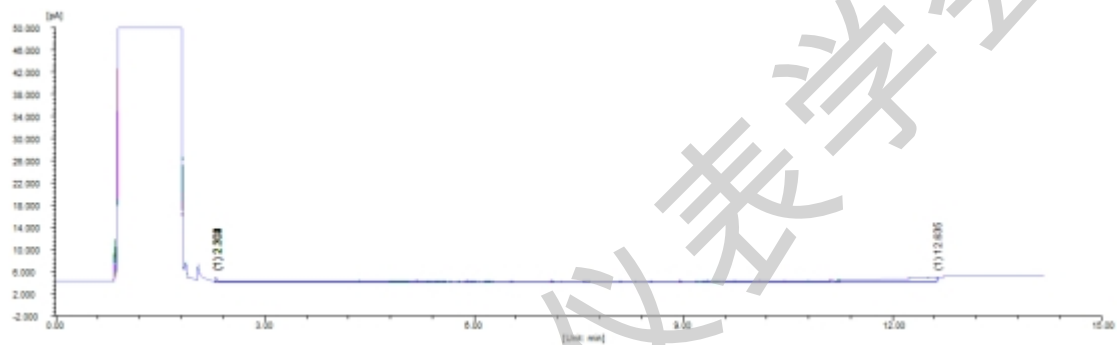


图3 空白正己烷重复性谱图

名称	序号	峰面积 fA*s	平均峰面积 fA*s	相对标准偏差 RSD%
石油烃 C10-C40	1	68321.7	69828.38	1.64
	2	69780.6		
	3	68936.5		
	4	71090.9		
	5	69638.7		
	6	71201.9		

4.6 石油烃重复性实验

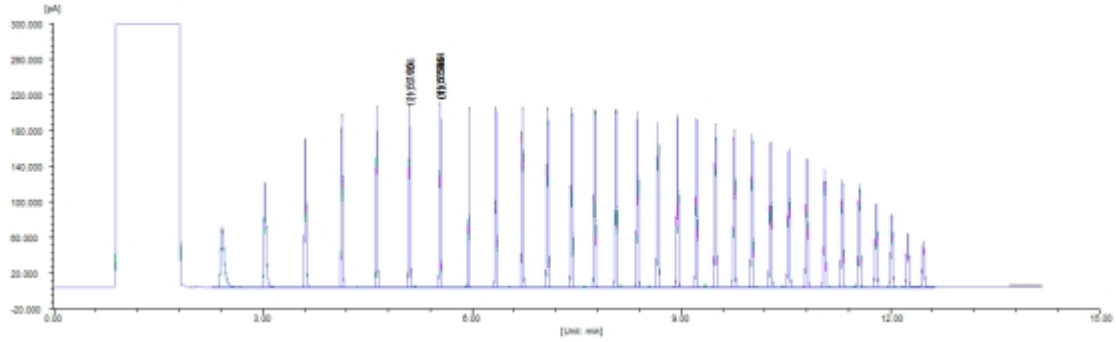
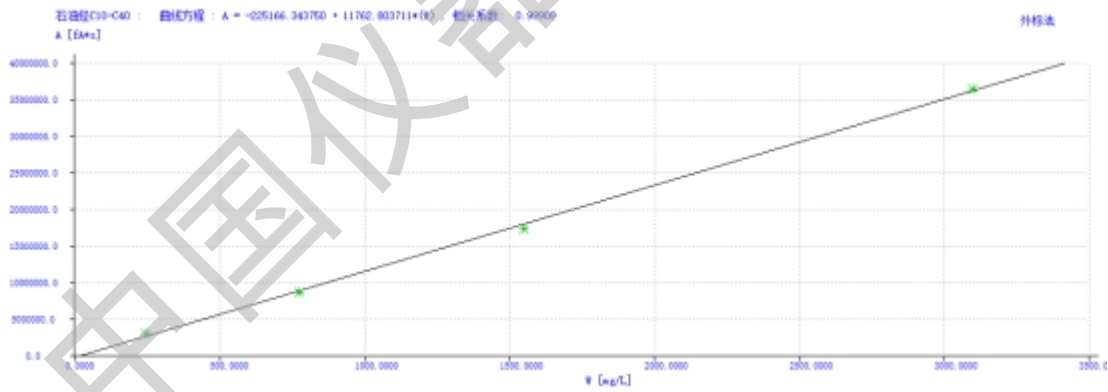


图 4 775mg/L C10-C40 石油烃标液重复性谱图

名称	序号	有效峰面积 fA*s	平均峰面积 fA*s	相对标准偏差 RSD%
石油烃 C10-C40	1	8197724	8053556.55	1.36
	2	7866226		
	3	8026352		
	4	8077359		
	5	8103208		
	6	8050470		

4.7 标准曲线



4.8 检出限

称取 10g 石英砂,放入玻璃纤维滤筒中,加入 60uL 石油烃(C10-C40)标准溶液(3.1.1),经 100mL 正己烷提取、浓缩、净化、定容至 1mL,本方法的检出限、定量限如下表所示:

组分名	含量 [mg/kg]	含量 [mg/kg]	含量 [mg/kg]	含量 [mg/kg]	含量 [mg/kg]	含量 [mg/kg]	含量 [mg/kg]	检出限 [mg/kg]	定量限 [mg/kg]
C10-C40 石	16.30	15.50	14.60	17.15	16.86	16.06	14.76	3.09	12.36

油烃									
----	--	--	--	--	--	--	--	--	--

4.9 石英砂加标 C10-C40(18.6mg/kg)谱图及回收率

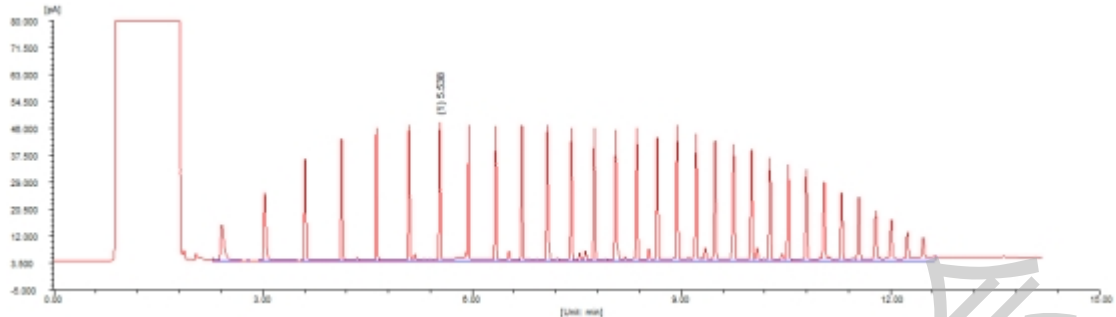


图 5 石英砂加标谱图

石英砂中石油 烃含量 (mg/L)	加标量 (mg/kg)	测定值 (mg/kg)	加标回收率 (%)	相对标准偏差 (%)	加回收率范围 (%)
未检出	18.6	16.30	87.67	2.56	87.67~90.65
		17.15	92.21		
		16.86	90.65		

5 实验结果

方法评价						
组分名	保留时间 /min	检出限 (mg/kg)	定量限 (mg/kg)	有效峰面积 RSD%	线性相关系 数	加标回收率 范围%
C10-C40 石 油烃	4.660	3.09	12.36	1.36	0.999	87.67~90.65