

使用程序升温的大体积进样方式分析总石油烃

前言

石油烃常存在于水、食物和土壤中。这些石油烃可以被不同的溶剂萃取，最常用的是正己烷和石油醚。由于待分析物的含量可能会很低，一般需要一定的富集浓缩手段实现，例如旋转蒸发等。如果使用大体积进样的方式，便可以简化前处理方法，同时保证较高的响应。

本应用介绍了通过配置 PTV 进样口的 SCION-456 气相色谱系统分析总石油烃的方法，色谱柱选用的 Mineral Oil 专用色谱柱。该色谱柱固定相针对待测化合物的分离度和较高的运行温度进行了一定的改进。最高的耐受温度为 400°C。该系统适用于 DIN-EN-ISO 9377-2 方法(替代 DIN H53)。PTV 进样口也可采用分流不分流进样模式或者配置更改为分流不分流进样口即可满足最新发布的 HJ-1020 2019 和 HJ-1021 2019 两个关于土壤和沉积物中石油烃检测的标准（色谱柱采用 SCION-1）。

实验部分

SCION-456 气相色谱仪，配备了 PTV 进样口和 LVI 衬管，FID 检测器。色谱柱规格为 (15m*0.32mm*0.5um, 货号 CP492)。为了保证准确的进样方式，选用 CP-8400 自动进样器。LVI 衬管能够承载 100uL 的溶剂，所以进样模式需要选择 “at-once”

正己烷中的正构烷烃标准溶液(C10-C44， 货号 CP741971) 。石油烃参考样为 National Institute for Public Health and the Environment (RIVM)提供（质控样品），溶剂正己烷，货号 CP741970。样品已经过充分的洗脱，碳数小于 44。

实验样品为从水或土壤中通过正己烷提取后得到（可直接用进样小瓶萃取）。

表 1 分析条件

进样口	PTV 进样口, LVI 衬管(pn: CP14988) 45°C(0.45min), 350°C(200°C/min), 保持 8 分钟 分流比: 1:75(0.45min), 不分流(至 3min), 1:150 (3min 后)
色谱柱	Scion Select Mineral Oil LVI 15m*0.32mm (pn CP7492)
升温程序	35°C(4min), 60°C(150°C/min), 250°C(50°C/min), 350(30°C/min, 保持 8min)
载气	氦气 7psi(当分流关闭时 15psi)
FID	350°C
进样量	70uL(正己烷中)

实验结果

进样时进样口的温度接近于溶剂的沸点。开始分流模式打开, 保证大部分的溶剂汽化后被排空。在 0.17 分钟后, 分流阀关闭, 进样口温度开始升高, 此时样品开始汽化并进入到色谱柱中。测量 C10/C20 和 C40/C20 的峰面积比来评价整个分析系统, 两个比值必须在 0.8 至 1.2 区间内才合格。图 2 为使用普通衬管进参考样的色谱图。

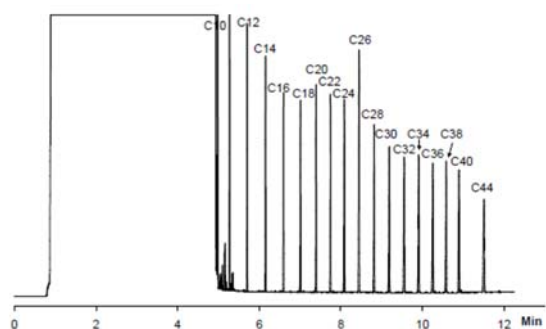


图 1.使用 LVI 衬管时参考样的色谱图

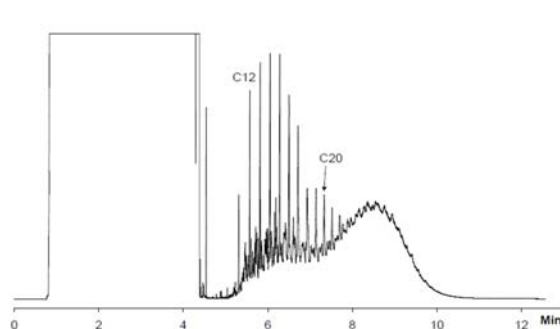


图 2.使用普通衬管时参考样的色谱图

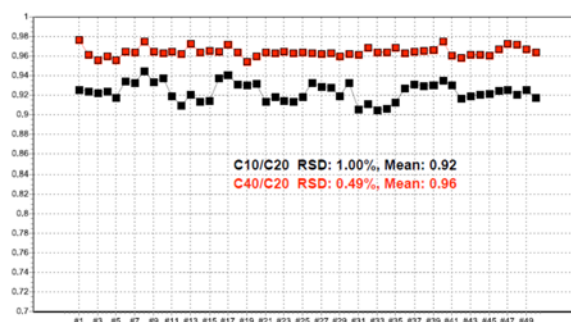


图 3 进样 50 针 C10/C20 和 C40/C20 的比值结果

从图 3 可以看出，比值达到目标要求。这表明样品组分的回收率提高，因此歧视性较小。优化后的衬管中的填料可以在一段时间内保留样品组分，所以相比传统的衬管可以排空掉更多的溶剂。但是设置需要注意，如果填料过多，石油烃的保留会过久，导致歧视效应。在合适的条件下，参考样的色谱图如图 1 所示。样品通过多次进样，来测试重复性，结果如图 3 和表 2 所示。峰面积的相对标准偏差均在 0.7 左右。

表 2 参考样进样 8 次的实验结果

Run#	C10-C20 Area	C20-C40 Area
1	1201945	1860482
2	1208160	1867572
3	1205740	1846200
4	1212652	1826600
5	1194517	1850616
6	1190459	1854375
7	1189986	1851459
8	1193781	1852083
RSD (%)	0.72%	0.64%

结论

该应用的 SCION 456-GV 配置需要进行较为特殊的优化，其配备了 PTV 进样口、LVI 衬管、专用色谱柱和高温 FID 检测器。经过优化后，实验结果符合要求。在没有进行繁琐的前处理步骤的前提下，12 分钟完成了较好的分析结果。峰面积重现性在<1% RSD 范围内。