

应用文档 22220205

关键字

Eclipse

FID

火焰离子检测器

红外线吹扫样品加热器

马萨诸塞 VPH 方法

pH Express

光离子检测器

PID

吹扫捕集

样品浓缩仪

串联式 PID/FID

挥发性石油烃类物质

VPH

在 2005 年匹兹堡分析
化学和应用实验室光谱会
议上展出, 佛罗里达州, 奥兰
多市, 2005 年 2 月

27-3 月 4 日



引言

在 1998 年 1 月, 马萨诸塞州的环境保护部公布了一个由于受到石油泄漏污染, 分析土壤和地下水中的挥发性石油烃类物质 (VPH) 的新方法。方法最终修订本的执行日期为 2004 年 7 月 1 日。

马萨诸塞 VPH 方法采用吹扫捕集 (P&T) 进行物质的萃取和浓缩, 采用气相色谱 (GC) 的柱子进行物质的分离并且由保留时间 (RT) 进行识别, 然后由串联式光离子检测器 (PID) / 火焰离子检测器 (FID) 进行检测和定量。PID 测量 C9 到 C10 的芳香族烃类物质和苯、甲苯、乙苯、二甲苯、甲基叔丁基醚和萘的浓度。FID 测量两个脂肪族烃类物质范围, C5 到 C8 和 C9 到 C12 的总浓度。

在土壤萃取过程中需要使用高浓度的甲醇, 在某些时候将干扰分析, 为这个方法带来一定的困难。这份应用文章描述了整个分析条件, 以最小化甲醇的干扰, 并且得到的数据满足这个高性能方法的所有质量控制判据。同时还包括完整的仪器操作参数, 包括吹扫捕集样品浓缩仪、GC 和串联式 PID/FID, 而且还包括来自实验室能力研究初始验证的所有结果。

仪器操作条件

马萨诸塞 VPH 方法需要特定的仪器参数, 例如: 所用 GC 柱子的类型以及需要使用一台串联式 PID/FID 检测器。虽然如此, 很多吹扫捕集的条件却需要操作者去摸索。在这项研究中验证的吹扫捕集的参数, 包括捕集阱的选择、脱附时间和分流比, 例如: 脱附流速。样品的加热对于吹扫效率的影响也进行了深入研究, 由于它与样品的保存和 pH 的测量是相关的。

然后在全选定的最佳条件下进行水样和土壤颗粒物的测试, 以确认即使在土壤样品中存在过量的甲醇也不会造成干扰。最后分析一个模拟的环境测试样品以验证这项技术。

马萨诸塞 VPH 分析系统配置一台 OI 分析仪器公司的 Eclipse 吹扫捕集样品浓缩仪、4551A 型自动进样器和标准加入模块 (SAM)。因为这个方法需要测量每个样品的 pH, 因此加入了 OI 分析仪器公司的 pH Express™ 模块。在分析过程中, Eclipse 的软件能够全自动地完成所有 pH 的测量。根据方法中的描述, Agilent® 6890N GC 配置一根 Restek Rtx®-502.2 柱子和一台 OI 分析仪器公司的 4450 型串联式 PID/FID 检测

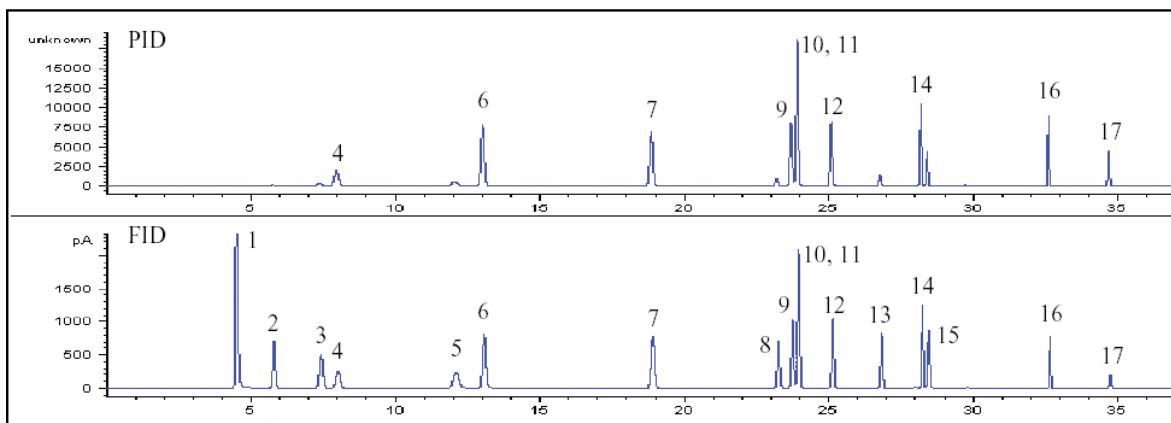


图 1 马萨诸塞 VPH 方法的仪器配置包括一台 OI 分析仪器公司的 Eclipse 样品浓缩仪、4551A 型自动进样器、SAM、pH Express 和一台配置了 4450 型串联式 PID/FID 检测器的 Agilent 6890 气相色谱仪。图 1 显示了系统的所有装置。

色谱和峰的识别

在研究吹扫捕集的各项参数之前，需要识别色谱图中的各个单独的峰，并且验证色谱结果是可接受的且满足方法的性能指标。制备一个含有 40ppb 的 7 个目标物质，烃类标记物质和分析替代物的标准。标准也含有浓度等效于每 5-mL 样品加入大约 5- μ L 甲醇。标准采用方法中推荐的 GC 条件进行分析，识别出来的峰显示于图 2。串联式 PID/FID 同时生成 PID 和 FID 的色谱图形，简化了峰的识别和确认过程。

这个方法的关键之处在于：在 FID 的色谱图中，甲醇的峰能够与正戊烷完全分开。我们在这里所提供的条件使甲醇与正戊烷之间达到了几乎一分钟的基线分辨。方法选择 2,5-二溴甲苯作为替代标准，是因为它在所有目标物质，包括萘（C9-C10 芳香族的最后保留时间（RT）标记物）之后被洗脱出来。这个方法允许间二甲苯和邻二甲苯这个异构体一同洗脱出来，所有的计算采用复合峰方式执行。



| 按保留时间排序 | 物质名称 | 物质名称 | 检测器 | 识别信息 |
|---------|---------------------------------------|-------------|-----|----------------------------------|
| 1 | Methanol | 甲醇 | FID | 溶剂 |
| 2 | <i>n</i> -Pentane | 正戊烷 | FID | C5-C8 脂肪族起始标记物 |
| 3 | 2-Methylpentane | 2-甲基戊烷 | FID | C5-C8 脂肪族物质 |
| 4 | Methyl- <i>tert</i> -butylether(MTBE) | 甲基叔丁基醚 | PID | 目标物质 |
| 5 | 2,2,4-Trimethylpentane | 2,2,4-三甲基戊烷 | FID | C5-C8 脂肪族物质 |
| 6 | Benzene | 苯 | PID | 目标物质 |
| 7 | Toluene | 甲苯 | PID | 目标物质 |
| 8 | <i>n</i> -Nonane | 正壬烷 | FID | C5-C8 脂肪族终止标记物和 C9-C12 脂肪族起始标记物 |
| 9 | Ethylbenzene | 乙苯 | PID | 目标物质 |
| 10, 11 | <i>m/p</i> -Xylene | 间/邻二甲苯 | PID | 目标物质 |
| 12 | <i>o</i> -Xylene | 对二甲苯 | PID | 目标物质和 C9-C10 芳香族起始标记物 |
| 13 | <i>n</i> -Decane | 正癸烷 | FID | C9-C12 脂肪族物质 |
| 14 | 1,2,4-Trimethylbenzene | 1,2,4-三甲基苯 | PID | C9-C10 芳香族起始标记物 |
| 15 | Butylcyclohexane | 丁基环己烷 | FID | C9-C12 脂肪族物质 |
| 16 | Naphthalene | 萘 | PID | C9-C12 脂肪族终止标记物和 C9-C10 芳香族终止标记物 |
| 17 | 2,5-Dibromotoluene | 2,5-二溴甲苯 | PID | 替代物 |

图 2 串联式 PID/FID 检测器同时得到的 PID 和 FID 色谱图形，所有的峰已经被标识清楚。

PID 用于指示七个目标物质和采用 PID 定量的芳香族标记物

捕集阱的选择和解析时间

这个方法不需要特定的捕集阱填充材料，但是列出了几种推荐的捕集阱。五种推荐捕集阱的其中三种用于这个项目的测试：

- #7: Tenax®, 24cm
- #10: Tenax, 硅胶和碳分子筛，每种 8cm
- #12: Carboxpack™ C, 7cm, 和 Carboxpack B, 1.2cm

使用上述的同一个 40ppb 混合物测试标准，以 0.5、1 和 4 分钟的脱附时间测试每个捕集阱。4 分

钟的脱附时间被认为是“最差的情况”，因为它将传输最多的水和甲醇到 GC 的柱子。水既不会干扰 PID 也不会干扰 FID，但是如果存在大量的甲醇，则在 FID 的谱图中，它将与正戊烷一同洗脱出来，使分析变得十分困难。

图 3 显示了三种不同的捕集阱采用 4 分钟脱附时间的结果。与预想的一样，#10 捕集阱包含亲水的硅胶，甲醇存在明显的拖尾且在甲醇与正戊烷之间不能得到基线分辨，效果最差。而#7（Tenax）捕集阱和#12（Carbopack）捕集阱都是厌水性的。它们传输到 GC 的水明显地减少，因此在甲醇和正戊烷之间能够得到极佳的基线分辨，即使采用最长的 4 分钟脱附时间。虽然#10 捕集阱采用 0.5 分钟的脱附能够达到基线的分离，但是不推荐用于这个方法，因为在土壤样品中存在大量的甲醇。（土壤样品采用大约 5mL 甲醇进行萃取。一份 100- μ L 的甲醇萃取液加入 4.9mL 试剂级的水，然后进行分析。而相对的，1 μ L 甲醇介质的替代标准采用 SAM 加入到 5-mL 水样中。）

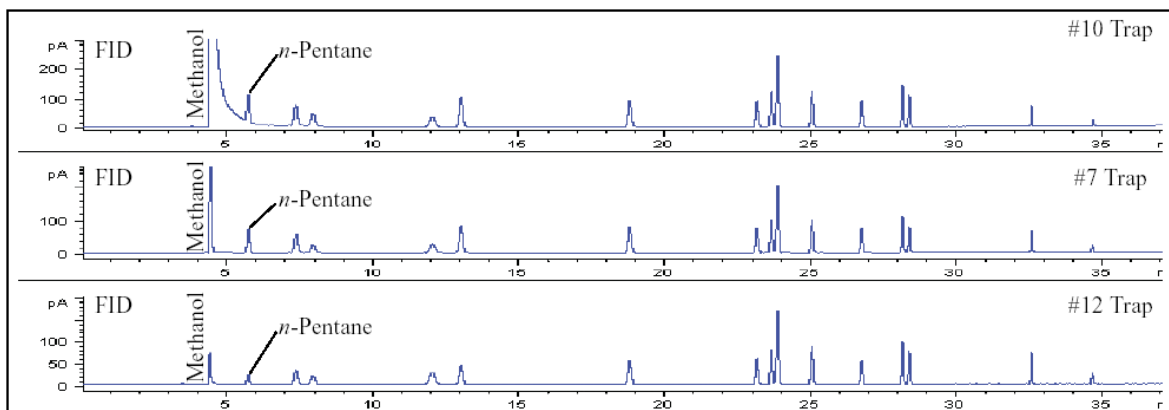


图 3 三种不同类型的捕集阱采用 4 分钟的脱附时间运行 40ppb 马萨诸塞 VPH 方法标准的 FID 色谱图。
#7 和#12 捕集阱都能够在甲醇和正戊烷之间得到极佳的基线分辨。

图 4 显示了厌水性的#7 和#12 捕集阱采用 0.5 分钟脱附得到的物质响应的比较。两个捕集阱得到的色谱基本上是一样的，在甲醇和正戊烷之间都能够得到极佳的基线分辨，而#12 捕集阱则传输明显少量的甲醇到柱子上。虽然如此，如图 4 中的放大图形所示，一些较早被洗脱出来的物质的响应，尤其是正戊烷，#12 捕集阱的响应也明显地变低。而较后被洗脱出来的物质，两种捕集阱是相当的。

Eclipse 的直接电阻式加热技术使捕集阱能够更快速地加热到脱附温度。这可以使物质快速地从填充材料上释放出来，改善了色谱性能，并且缩短了脱附时间。#7 捕集阱对于 0.5 分钟、1 分钟和 4 分钟的脱附时间得到基本一致的响应，但是 0.5 分钟的脱附时间则传输最少量的甲醇。由于这将得到最佳的分析结果，对于余下的分析，我们采用#7 捕集阱和 0.5 分钟的脱附时间作为默认的方法条件。

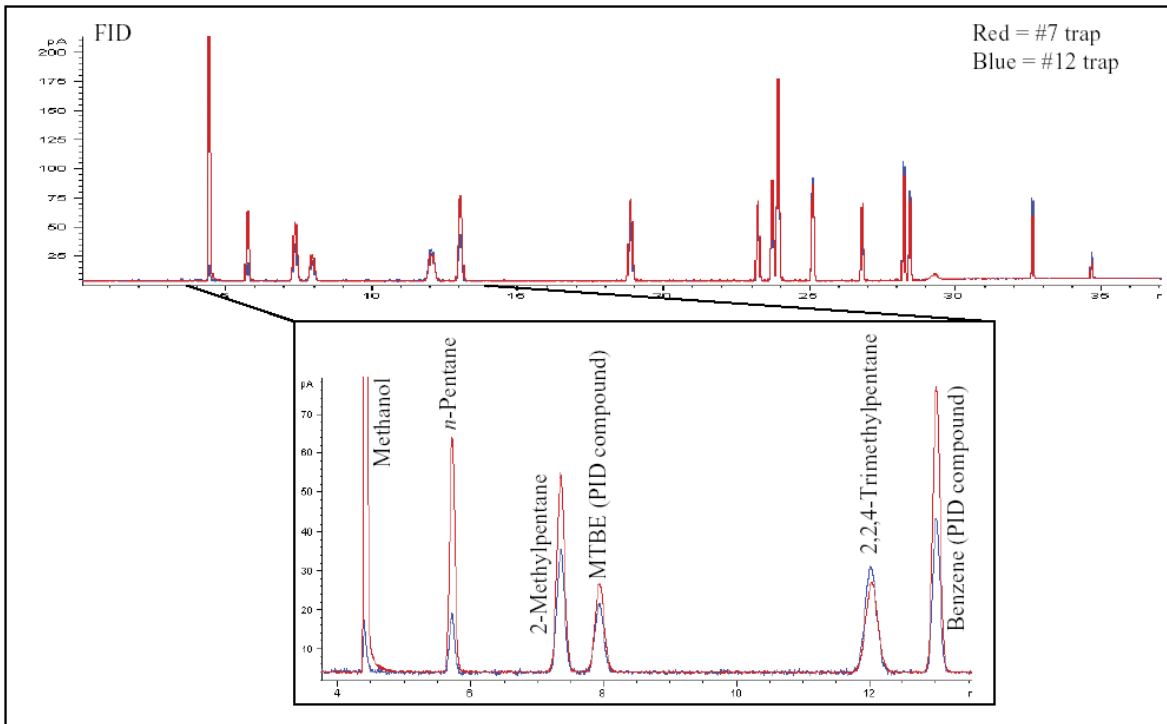


图4 #7 捕集阱（显示为红色）和#12 捕集阱（显示为蓝色）的重叠 FID 色谱图，得到几乎一致的色谱图形。#7 捕集阱对于一些较早洗脱出来的物质得到更好的响应，尤其是放大图中的正戊烷。

分流比

用于这项研究的 GC 配置了标准的分流/不分流注入口。测试几种不同的分流比以优化响应。采用 9: 1、5: 1 和 2: 1 分流比以及不分流和脉冲不分流模式分析 40-ppb 的混合测试标准。图 5 显示了结果。

不分流模式得到最佳的整体灵敏度。由于色谱图的前半部分的峰被展宽、拖尾，甚至在某些情况下会分叉，因此不再进行研究。采用 2: 1 的分流比，不会损失色谱的性能，而且根据预期，所有物质的灵敏度明显地增加了。因此，在实验室能力研究初始验证中采用 2: 1 分流比（40mL/分钟的脱附流速）。只要能够满足所有程序报告的规定限值，可以使用其它的分流比。

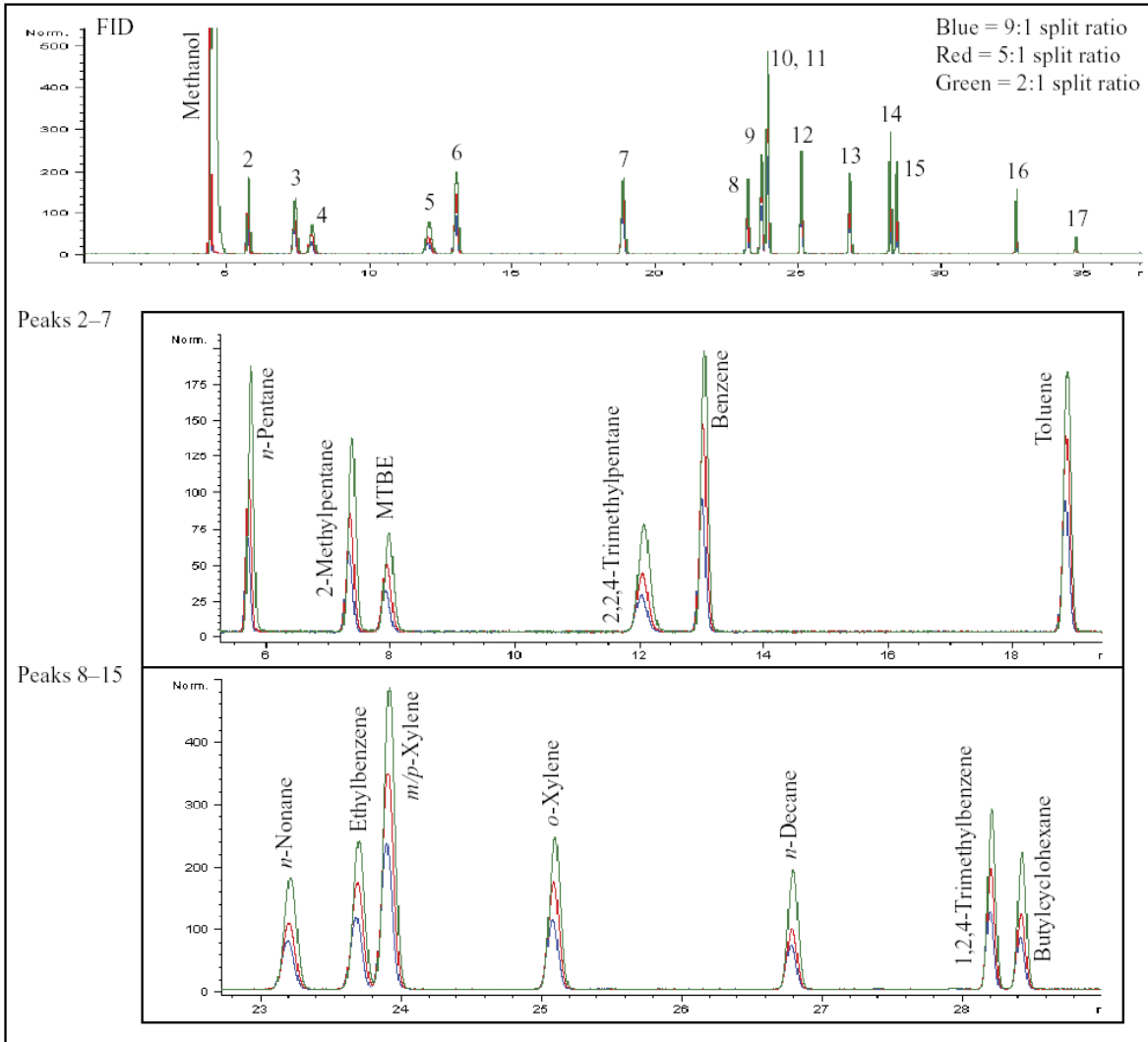


图 5 采用三种不同的分流比得到的 40-ppb 混合测试标准的重叠 FID 色谱图。根据预期，2: 1 的分流比得到最佳的灵敏度，且不会损失色谱的分辨率。见图 2 中的峰的识别。

样品加热和 pH 测量

马萨诸塞 VPH 方法允许在现场采用两种不同的水样保存方法。如果在吹扫阶段不加热样品，可以加入 1: 1 的盐酸调节 pH 小于 2 以保存水样品。但是，如果采用加热的吹扫，方法不推荐用酸保存水样，因为在这种条件下，甲基叔丁基醚可以水解为 t-butanol (TBA)。如果保存样品于 pH 大于 11 (采用 TSP)，则可以在吹扫阶段进行加热而不会导致 MTBE 降解。

一份 5mL 的 40ppb 测试混合标准在室温下、采用 Eclipse 的红外线吹扫™ 样品加热器在 40°C 下进行分析。除了甲基叔丁基醚，所有物质的响应在加热吹扫以及不加热吹扫的条件下 (图 6) 是基本一致的。这得益于汽油中物质的厌水特性以及它们优异的吹扫效率。相反的，当样品加热到 40°C 时，甲基叔丁基醚具有更好的响应，这是由于这个亲水性的物质会降低吹扫效率。

乙醇的吹扫效率随着加热也相应地提高了。如果在分析中包括甲基叔丁基醚、乙醇或其它氧化物质，需要在仪器方法中采用加热到 40°C 以改善性能。OI 分析仪器公司专利的水管理系统有效地并且重复性

地去除由于样品加热而产生的多余的传输到捕集阱上的水。（见 OI 分析仪器公司的应用文档 1996 以获得采用 Eclipse 样品浓缩仪改进氧化物物质性能的完整说明。）

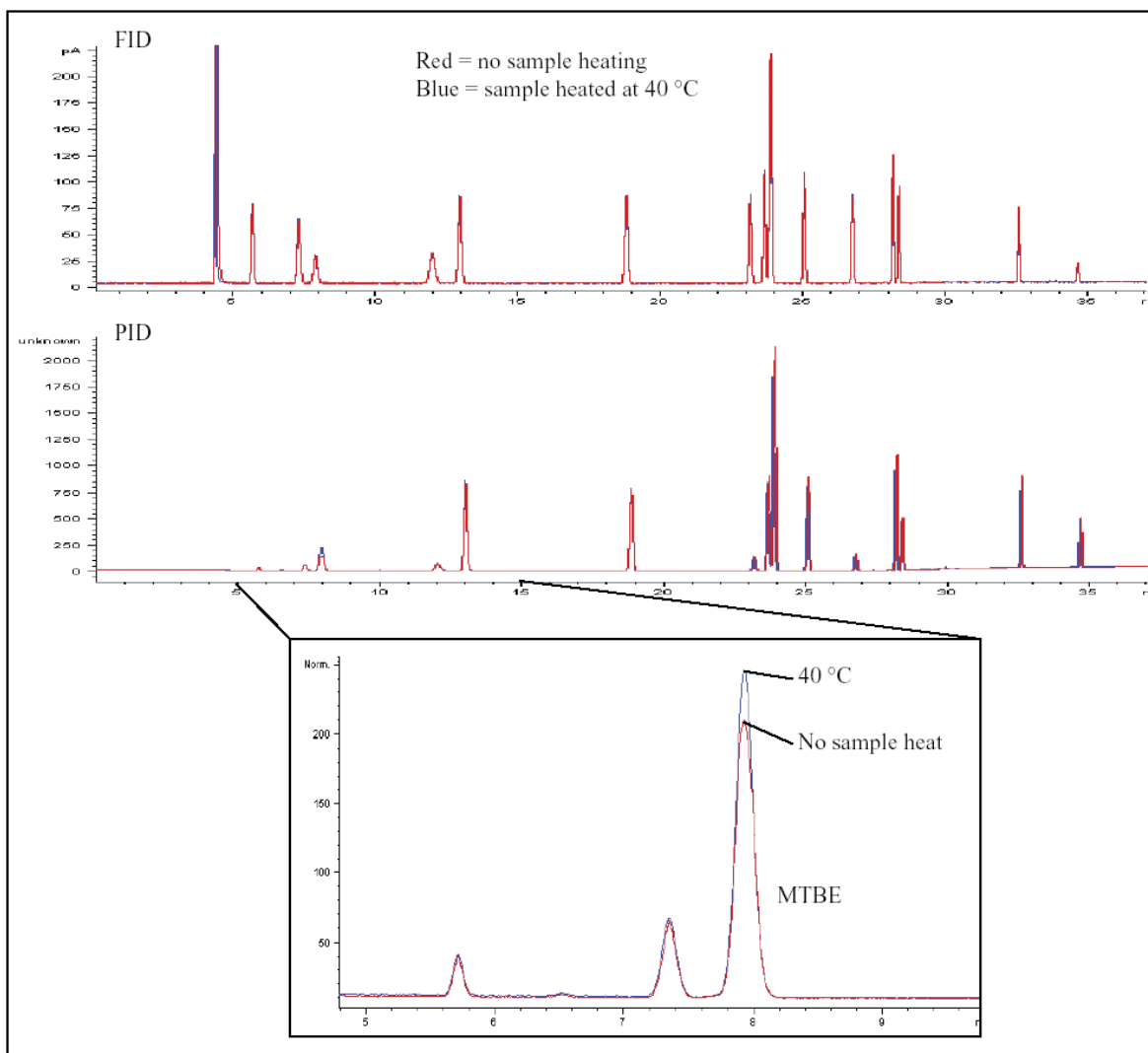


图 6 分析两份 40-ppb 测试混合标准的重叠色谱图。第一份水样调节 pH>11 并加热到 40°C（蓝色）。第二份水样调节 pH<2 且不加热（红色）。PID 色谱的放大图表明了当加热样品时，MTBE 吹扫效率的改进。其它的氧化物物质，尤其是乙醇，当加热时改进尤其明显，水已经被专利的水管理器去除了。

因为所有的水样在现场既可以保存为 pH 小于 2，也可以保存为 pH 大于 11，因此这个方法需要实验室在分析之后检查样品的 pH。OI 分析仪器公司的 pH Express 选件能够执行全自动的测量，并且巧妙地集成在整个 VOC 的分析过程中，消除了手工测量 pH 所耗费的时间和金钱。当水样品从 Eclipse 排放出来后，液体进入测量池，精密的 pH 电极执行 pH 的测量，然后最终排放出去。为了下一个样品，气体和自动进样器的清洗水吹扫并冲洗所有的管线。pH Express 采用全自动的两点 pH 校准，涵盖了从 0 到 14 的整个 pH 范围。它能够存储 pH 读数以及日期和时间于 Eclipse 的记录文件中，以便接下来制作报告或导出到 LAN/LIMS。带电子记录的全自动 pH 测量，当方法需要加热样品时，确认其 pH 大于 11。图 7 显示了 Eclipse 仪器记录中 pH 读数的例子。

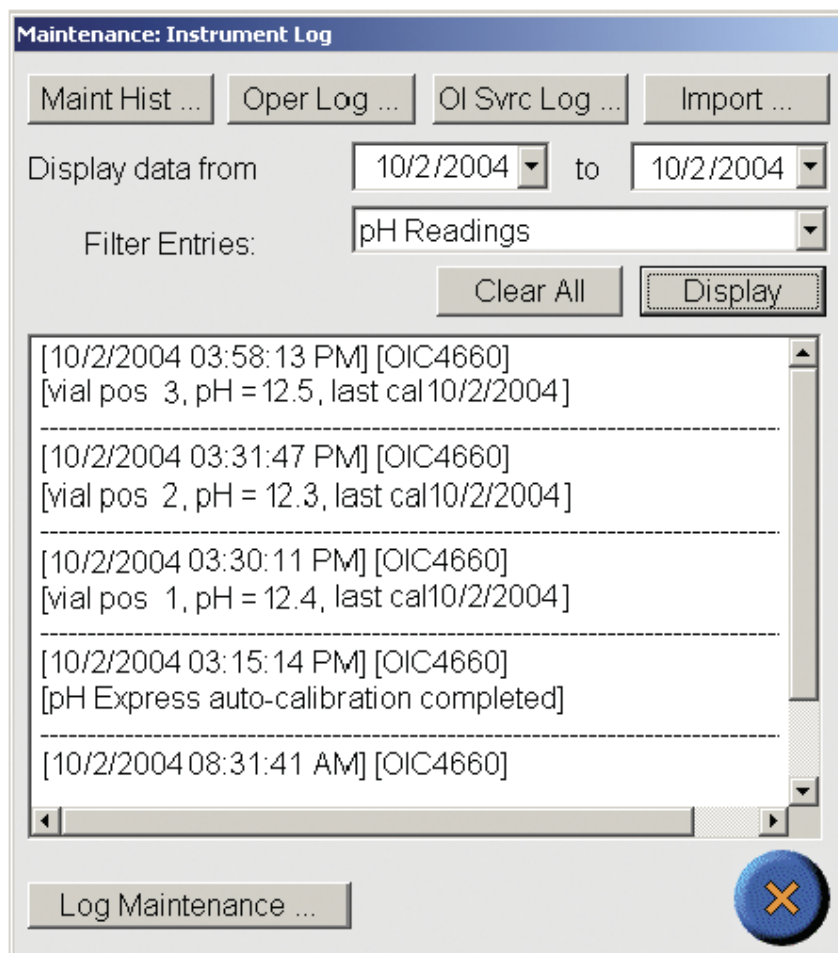


图 7 Eclipse 仪器记录中的 pH 读数

水和土壤

上面显示的大多数例子是采用等效于 5 μ L 甲醇加入到 5mL 水样品中而得到的。要证明这里描述的条件对于含有大量甲醇的土壤萃取物同样能够得到好的测试结果，制备一个测试标准，加入 100 μ L HPLC 级甲醇至 4.9mL 试剂级去离子水中并且加标至 10ppb 的浓度。采用最终的分析条件分析一份 5mL 的标准（#7 捕集阱，0.5 分钟的脱附时间，2: 1 分流比，样品加热到 40 $^{\circ}$ C）。图 8 显示得到的结果。即使土壤萃取液中的甲醇浓度比相应的水样浓度高 20 倍，甲醇与正戊烷峰之间仍然能够得到明显的基线分辨。表 1 显示了 Eclipse 样品浓缩仪、GC 和串联式 PID/FID 的所有最终的操作条件。

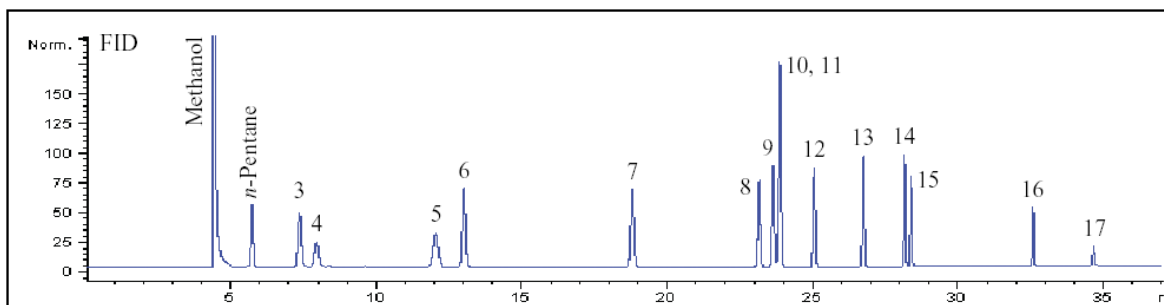


图 8 一份含有 100 μ L 甲醇和 4.9mL 水的 10-ppb 标准的 FID 色谱图。采用表 1 中显示的条件分析土壤萃取液类型的标准，在甲醇和正戊烷峰之间具有极好的基线分辨，并且得到极佳的色谱结果。

表 1 仪器操作条件

| 参数 | 设置 |
|--|--|
| 吹扫捕集 | Eclipse 样品浓缩仪 |
| 吹扫气体 | 氦气, 40mL/分钟, 20psi |
| 捕集阱 | #7, Tenax |
| 样品温度 | 40°C (5mL 样品) |
| 吹扫 | 11 分钟, 捕集阱温度 20°C |
| 脱附预热 | 开启, 捕集阱温度 180°C |
| 脱附 | 0.5 分钟, 捕集阱温度 190°C |
| 烘焙 | 20 分钟 ¹ , 捕集阱温度 210°C |
| 水管理器 | 吹扫 110°C, 脱附 0°C, 烘焙 240°C |
| 吹扫固定块温度 | 40°C |
| 测量 pH | 是 ² |
| 六口阀温度 ³ | 110°C |
| 传输管线温度 ³ | 110°C |
| 自动进样器 | 4551A 型水样自动进样器或 4552 型水/土壤自动进样器 |
| GC | Agilent 6890N |
| 柱子 | Rtx-502.2, 105 米, 0.53-mm 内径, 3µm-膜厚 ⁴ |
| 柱流量 | 氦气, 12.5mL/分钟, 恒流模式 |
| 入口 | 250°C, 分流模式, 分流比 2: 1 (40mL/分钟脱附流速) |
| 炉温程序 | 45°C (1 分钟), 3°C/分钟至 100°C (0 分钟), 8°C/分钟至 160°C (0 分钟), 20°C/分钟至 230°C (7.5 分钟), 总运行时间为 37.8 分钟 |
| 检测器 | 4450 型串联式 PID/FID 检测器 |
| 温度 | 230°C |
| 尾吹气体 | 氦气, 17.5mL/分钟 (柱流量+尾吹流量=30mL/分钟) |
| PID 吹扫气体 | 氦气, 35mL/分钟 ⁵ |
| FID 燃烧气体 | 空气, 170mL/分钟 ⁵ |
| 注意: | |
| ¹ 当 GC 的周期时间较长时, 烘焙时间可以根据需要增加或减小, 以平衡吹扫捕集的周期时间。 | |
| ² Eclipse 需要配置了一个 pH Express 模块。 | |
| ³ 在 Eclipse 软件的基本配置屏幕上可以找到这些设置。 | |
| ⁴ 在方法中指定的柱子; 只要满足方法的要求, 可以使用其它类型的柱子 (可能需要不同的流速和炉温程序)。 | |
| ⁵ 测量的流速; GC 的设置值可能稍有不同。 | |

实验室能力研究的初始验证

在确定了显示在表 1 中的优化的仪器操作条件之后, 我们按照方法的描述执行了实验室能力研究的初始验证。所有的步骤包括额外的可接受的系统背景和方法检出限 (MDL) 的验证。

可接受的系统背景的初始验证 (选项)

要评估来自实验室环境造成的潜在污染, 按照与典型的现场采样相同的方法, 使用所有的玻璃器皿、设备、溶剂等, 制备并且分析七次实验室方法空白 (LMB)。方法要求目标 VPH 物质的平均浓度和 LMB 的范围小于报告限值 (RL) 的一半。在这项研究中, 所有 7 次重复测试表明是清洁的, 没有污染。图

9 显示了一个例子。

马萨诸塞 VPH 方法定义 RL 为最低的目标物质校准或选定范围的校准标准。在这项研究中，最低的校准浓度为 1.0ppb。

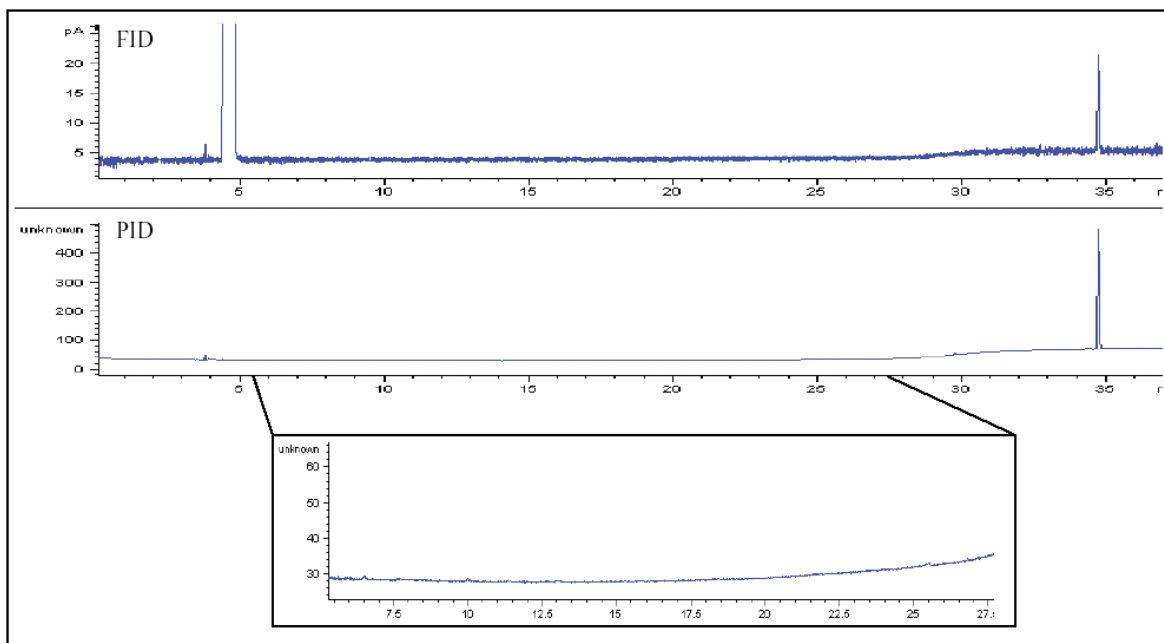


图 9 分析一个典型的清洁的 LMB 的色谱图，这是可接受的系统背景初始验证的一部分，图中显示不存在污染

初始校准

根据马萨诸塞 VPH 方法中的描述，制备一条外部校准曲线。这个方法不推荐使用内标校准技术。制备五个浓度，分别为 1、5、25、100 和 200ppb，采用上述的条件进行分析。七个目标物质（对于间/邻二甲苯为一个校准因子）、三个烃类范围和替代标准分别得到各自的校准因子（CF）。计算各自的百分相对标准偏差（%RSD）。所有目标物质、三个烃类范围和替代标准的 %RSD 都全部低于可容许的限值 25%。表 2 显示了初始校准过程的结果。

表 2 初始校准结果

| 初始校准过程 | | | |
|---|-----|-------|------|
| <ul style="list-style-type: none"> 五个浓度点，每个浓度重复分析两次 浓度为 1、5、25、100 和 200ppb 计算校准因子（CF）和 %RSD 判据：%RSD 小于 25% | | | |
| 目标物质 | 检测器 | 平均 CF | %RSD |
| 甲基叔丁基醚 | PID | 107.0 | 5.0 |
| 苯 | PID | 309.3 | 3.0 |
| 甲苯 | PID | 272.9 | 3.5 |
| 乙苯 | PID | 226.4 | 3.8 |
| 间/邻二甲苯 | PID | 262.5 | 11.6 |
| 对二甲苯 | PID | 217.9 | 3.8 |

| 烃类范围 | 检测器 | 平均 CF | %RSD |
|------------|-----|-------|------|
| C5-C9 脂肪族 | FID | 206.1 | 6.7 |
| C9-C12 脂肪族 | FID | 197.1 | 6.2 |
| C9-C10 芳香族 | PID | 139.6 | 7.0 |
| 替代标准 | 检测器 | 平均 CF | %RSD |
| 2,5-二溴甲苯 | PID | 86.6 | 8.6 |

准确度和精密度的初始验证 (IDA 和 IDP)

水和土壤都执行 IDA 和 IDP 的测试。对于每种基体，按照方法的描述制备实验室控制样品 (LCS) 浓度相当于校准曲线最高浓度标准的 50% (100ppb)，重复分析七次。表 3 显示了采用上述的条件得到的样品分析结果。

要评估准确度，每个目标物质、烃类范围和替代标准的七次重复分析的平均浓度，必须处于期望的真实值的 $\pm 30\%$ 。方法规定每个目标物质、烃类范围和替代标准的精密度必须小于 25%。而我们的测试结果中，所有的 %RSD 只有个位数的变化，满足方法的所有要求。

表 3 准确度和精密度的初始验证

| IDA 和 IDP 过程 | | | | | | |
|--|----------------|--------------|--------------|----------------|--------------|--------------|
| <ul style="list-style-type: none"> • 重复分析 7 次 100ppb (水) 和 5ppm (土壤) • IDA: 计算 7 次重复分析的平均浓度 (C_m) 和百分回收率 • IDP: 计算 7 次重复分析的 %RSD • IDA 判据: 平均浓度为真实值的$\pm 30\%$ • IDP 判据: 7 次重复分析的 %RSD 小于 25% | | | | | | |
| 目标物质 | 水 | | | 土壤 | | |
| | C_m (ppb) | IDA 百分回收率 | IDP 百分回收率 | C_m (ppm) | IDA 百分回收率 | IDP 百分回收率 |
| 甲基叔丁基醚 | 91.8 | 91.8 | 4.7 | 4.76 | 95.2 | 8.9 |
| 苯 | 96.4 | 96.4 | 2.2 | 4.68 | 93.6 | 4.8 |
| 甲苯 | 101.1 | 101.1 | 2.6 | 4.57 | 91.4 | 9.2 |
| 乙苯 | 97.1 | 97.1 | 3.7 | 5.02 | 100.4 | 9.4 |
| 间/邻二甲苯 | 194.1 | 97.1 | 3.3 | 11.1 | 111.2 | 7.3 |
| 对二甲苯 | 97.0 | 97.0 | 4.1 | 4.82 | 96.4 | 7.8 |
| 烃类范围 | C_m (ppb) | IDA 百分回收率 | IDP 百分回收率 | C_m (ppm) | IDA 百分回收率 | IDP 百分回收率 |
| C5-C9 脂肪族 | 290.2 | 96.7 | 2.3 | 13.3 | 88.9 | 8.9 |
| C9-C12 脂肪族 | 196.8 | 98.4 | 3.6 | 9.54 | 95.4 | 6.7 |
| C9-C10 芳香族 | 200.9 | 100.5 | 2.7 | 8.97 | 89.7 | 7.6 |
| 替代标准 | C_m (ppb) | IDA 百分回收率 | IDP 百分回收率 | C_m (ppm) | IDA 百分回收率 | IDP 百分回收率 |
| 2,5-二溴甲苯 | 103.9 | 103.9 | 6.1 | 4.82 | 96.4 | 9.0 |

方法检出限 (选项)

方法推荐既可以采用 40 CFR 136 中的方法，也可以采用分析系统噪声的数理统计来评估 MDL。

按照 40 CFR 136 附录 B 中的方法，所有目标物质、烃类范围标记物和替代标准加标到七份试剂水中，报告限值为 1.0ppb。样品在七天周期内进行分析，计算每个物质和集团的平均浓度和标准偏差。采用标准 *t* 值为 3.14 进行计算，根据方法判据的要求，所有物质的 MDL 小于 RL 的一半。表 4 显示了 MDL 检测的结果。

表 4 方法检出限

| MDL 过程 | | | | | |
|--|-------------|------------|-----------|----------|----------|
| <ul style="list-style-type: none"> 在七天周期中，重复分析 7 次，每个分析物的加标浓度为报告限值 (RL)，1.0ppb 检测每个目标物质、烃类范围标记物和替代标准 (C_m) 的平均浓度 计算 7 次重复分析的标准偏差 乘以标准 <i>t</i> 值 3.14 以得到 MDL 判据：MDL 必须小于 RL 的一半 | | | | | |
| 目标物质 | C_m (ppb) | 标准偏差 (ppb) | MDL (ppb) | RL (ppb) | < 1/2 RL |
| 甲基叔丁基醚 | 1.13 | 0.07 | 0.21 | 1.00 | 是 |
| 苯 | 1.18 | 0.05 | 0.14 | 1.00 | 是 |
| 甲苯 | 1.04 | 0.02 | 0.07 | 1.00 | 是 |
| 乙苯 | 1.02 | 0.03 | 0.08 | 1.00 | 是 |
| 间/邻二甲苯 | 2.02 | 0.04 | 0.13 | 2.00 | 是 |
| 对二甲苯 | 1.01 | 0.02 | 0.05 | 1.00 | 是 |
| 烃类范围 | C_m (ppb) | 标准偏差 (ppb) | MDL (ppb) | RL (ppb) | < 1/2 RL |
| C5-C9 脂肪族 | 3.31 | 0.19 | 0.59 | 3.00 | 是 |
| C9-C12 脂肪族 | 1.80 | 0.12 | 0.37 | 2.00 | 是 |
| C9-C10 芳香族 | 1.96 | 0.06 | 0.20 | 2.00 | 是 |
| 替代标准 | C_m (ppb) | 标准偏差 (ppb) | MDL (ppb) | RL (ppb) | < 1/2 RL |
| 2,5-二溴甲苯 | 0.89 | 0.06 | 0.19 | 1.00 | 是 |

样品分析

为了证明这项技术如何分析实际的样品，5 μ L 无铅汽油加标到 40mL 普通的市政自来水中以得到一个模拟的环境样品。采用上述的条件分析一份 5mL 的液体样品。图 10 和 11 显示了结果的色谱图，包括峰、范围识别以及计算的浓度。

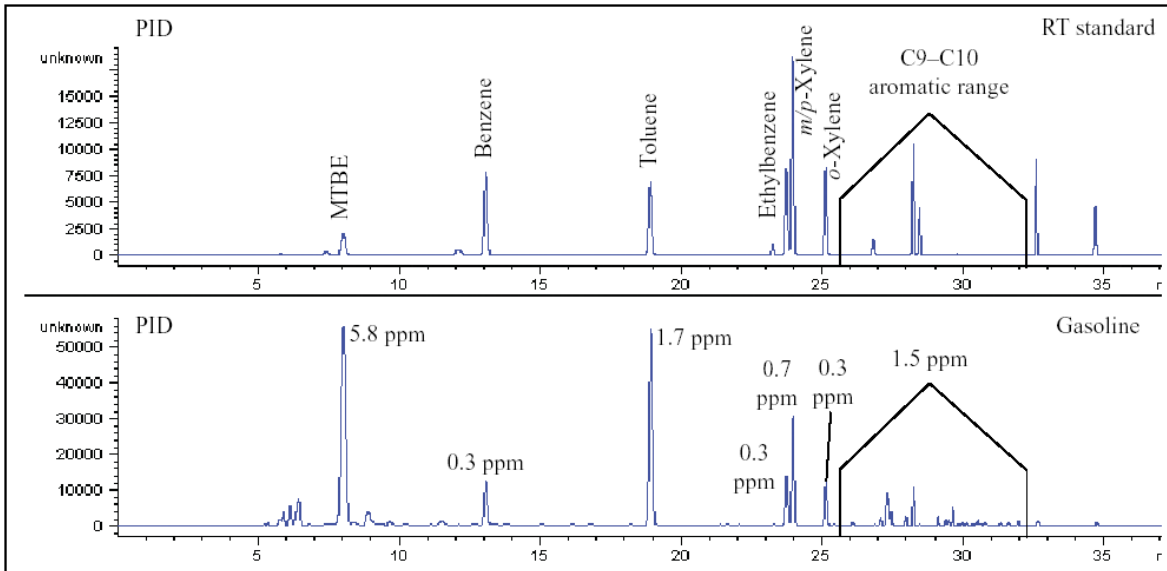


图 10 采用表 1 中的条件分析一个保留时间标准（上面）和一份 5-mL 的模拟环境标准的 PID 色谱图。目标物质 RT 和 C9-C10 芳香烃类物质范围显示于顶部的色谱图中，相应的计算浓度显示于下面的“样品”色谱图中。

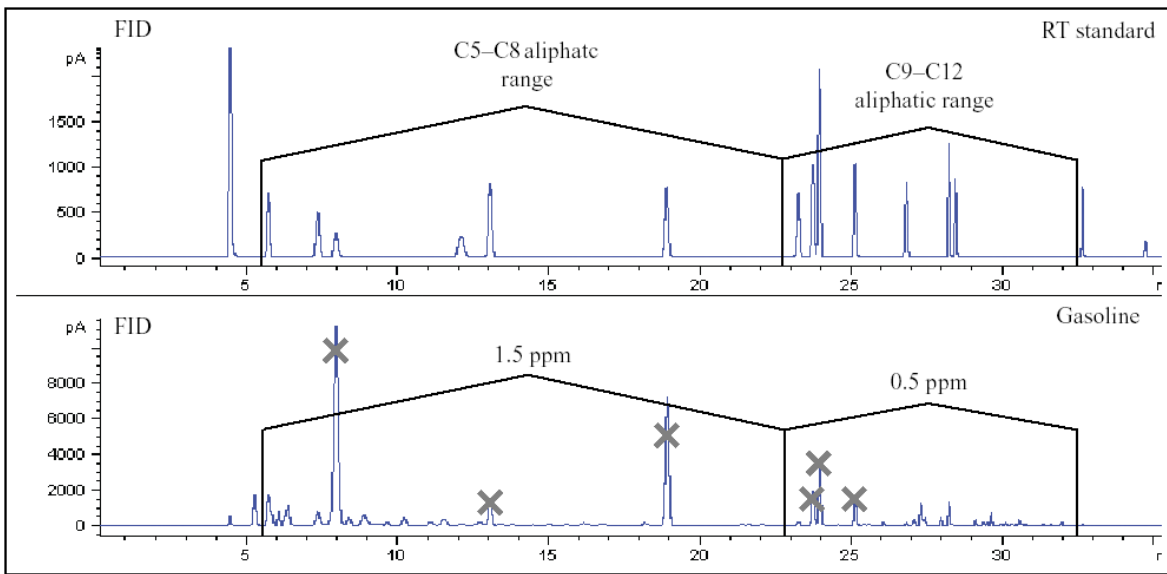


图 11 采用表 1 中的条件分析一个保留时间标准（上面）和一份 5-mL 的模拟环境标准的 FID 色谱图。C5-C8 和 C9-C12 烃类物质范围显示于顶部的色谱图中，相应的计算浓度显示于下面的“样品”色谱图中。标记为“x”的峰不包括在计算中。

结论

这份应用文档描述了最小化甲醇干扰的分析条件以及得到的数据满足马萨诸塞 VPH 高性能方法的所有质控判据。这套系统包括一台 OI 分析仪器公司的 Eclipse 样品浓缩仪和 4450 型串联式 PID/FID 检测器。对于实验室能力研究的初始验证中的各个步骤，它都得到了极佳的结果，很容易地优于所有的方法判据。亲水性的甲基叔丁基醚得到了极佳的结果。额外的乙醇和氧化物质可以加入到方法中，通过在

吹扫过程中加热样品至 40°C, 而且通过专利的水管理系统去除多余的水以得到极佳的结果。pH Express 模块自动测量和记录从 0 到 14 的整个范围内的所有样品的 pH 读数, 具有两点校准曲线功能, 增加了当加热样品时确认 pH 的必要。

鸣谢

OI 分析仪器公司感谢 Restek 公司提供分析柱子 (Restek 部件号 10901) 和分析标准 (Restek 部件号 30604) 用于这项研究。也可以使用其它的柱子, 只要满足方法判据即可。

参考

1. 挥发性石油烃类物质 (VPH) 的检测方法, 版本 1.1, 马萨诸塞环境保护部, 环境分析部, 2004 年 5 月。可以从 www.mass.gov 网页下载得到。

Agilent 是 Agilent 技术有限公司的注册商标

Carbopack 是 Sigma-Aldrich 公司的注册商标

Rtx 是 Restek 公司的注册商标

Tenax 是 Enka 研究实验室 Arnhem 的注册商标



P.O. Box 9010
College Station, TX 77842-9010
Tel: (979) 690-1711 • FAX: (979) 690-0440 • www.oico.com