

TD-GC 联用技术对校准替代物 邻二甲苯标准吸附管的研究

肖元弼¹, 罗一丁², 梅建庭²

(1. 海军大连舰艇学院 研究生管理大队, 辽宁 大连 116013;

2. 海军大连舰艇学院 水武与防化系, 辽宁 大连 116013)

摘要:为研究邻二甲苯吸附管作为校准替代物质的可靠性,通过TD-GC联用技术进行大量重现性实验、平行对照实验,并对数据结果进行分析,确定了邻二甲苯的校准曲线。得到邻二甲苯通过热解吸仪的解吸效率在85%以上,符合标准管使用规范的要求。通过耐贮藏性实验得到该标准管在1个月的储藏期内量值的变化小于10%。实验结果表明,邻二甲苯标准吸附管满足作为检测设备的校准替代物质的性能要求。

关键词:热解析;气相色谱;邻二甲苯;标准管

中图分类号:O65

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)05-0186-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.05.047

Study on *o*-xylene standard adsorption tube for calibration substitutes with TD-GC combined technique

XIAO Yuan-bi¹, LUO Yi-ding¹, MEI Jian-ting¹

(1. Graduate Management team, Dalian Naval Academy, Dalian 116013, China;

2. Underwater Weapon and Chemical Defense Department, Dalian Naval Academy, Dalian 116013, China)

Abstract: In order to study the the reliability of the *o*-xylene adsorption tubes as alternative calibration material, a lot of repeated experiments are performed by using TD-GC combined technique. The calibration curve of *o*-xylene is also determined. The results show that the desorption efficiency of *o*-xylene through thermal desorption is above 85%, meeting the requirements for the use of specifications of standard tube. The change of *o*-xylene desorption is less than 10% after 1 month storage period through storage resistance experiment. It indicates that *o*-xylene standard absorption tube can meet the performance requirements and be used as alternative calibration material.

Key words: thermal desorption; GC; *o*-xylene; standard absorption tube

热解吸技术(TD)主要是用来对气体样品进行采集和分析的样品前处理技术,其主要特点是能方便地对物质的可挥发性组分进行富集、浓缩,从而降低方法的检测限。气相色谱法(GC)又叫层析法,是一种物理分离技术,其原理是将混合物中的组成成分在两个相中进行分离。TD-GC联用技术结合热解析技术与气相色谱技术的特点,对气体或液体样品进行高精度收集测试,国内外已将TD-GC联用技术广泛应用在室内外空气检测。Heavner等^[1]用Carbotrap作吸附剂,利用TD-GC-MS联合检测技术定性定量分析了28种挥发性有机物,其回收率整体大于85%,最低检出限能够达到0.09~3.37 μg;Gunnar等^[2]通过热解吸技术,用Tenax和碳分子筛混合吸附剂对汽车尾气中的C₂~C₈烷烃

进行了分析;李辰等^[3]利用TD-GC联用的技术,用Tenax-TA吸附管对室内空气中的挥发性有机物进行了检测,其最低检出质量浓度达到2×10⁻⁴ mg/m³;中科院分离分析化学实验室的孟虎等^[4]研制了一种热解吸装置,并与气相色谱-质谱联用,定性定量分析了3个城市大气中16种多环芳烃和9种正构烷烃,其检出限为0.014~0.093 ng,回收率都在95%以上;李冰清^[5]通过TD-GC联用技术对测定苯系物方法中的几种常用吸附剂进行了比较,发现Tenax TA/Carbograph 1 TD混合吸附剂在测定苯系物时,其检出限、精密度、准确度等整体吸附效果较好,能较好地应用于空气中苯系物的测定。

苯系物是目前使用较为广泛的毒剂校准替代物,凭借其低毒高挥发性的特点,经常作为毒剂替代

物质对毒剂检测器进行校准。笔者利用美国安捷伦 Agilent 公司生产的 HP6890 型气相色谱仪并与热解吸仪相结合,对邻二甲苯标准管进行各项性能参数检测,并对该标准管进行数据测试,分析探究其作为毒剂标准替代物质前处理方面的可靠性。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

HP 6890 型气相色谱仪,美国安捷伦(Agilent)公司生产,具有氢火焰离子化检测器 FID;化学工作站,美国安捷伦(Agilent)公司生产;手动热解吸仪,北京市劳动保护所科技发展公司生产;气体采样袋;5 μL 微量液体注射器;1 mL 气体注射器。

1.2 色谱条件

色谱柱:30.0 m \times 320 μm \times 0.25 μm 毛细管柱;载气:高纯 N_2 ;载气流速:45 mL/min;汽化室温度:150 $^\circ\text{C}$;柱温:初始温度 50 $^\circ\text{C}$ 保持 2 min,以 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温进行 7 min 升温至 120 $^\circ\text{C}$,以 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温进行 9 min 至 300 $^\circ\text{C}$;检测器温度:300 $^\circ\text{C}$;氢气流速:40 mL/min;空气流速:450 mL/min。

1.3 标准溶液的配制

取分析纯邻二甲苯,将清洗处理过的 50 mL 容量瓶放置在万分之一克电子天平上校零,用移液枪在该容量瓶内精确注入 0.5 g 邻二甲苯试剂,取出容量瓶,用色谱纯甲醇作稀释剂定容至 50 mL,配制成为 10 mg/mL 的邻二甲苯标准溶液。然后用移液管将配制好的 10 mg/mL 邻二甲苯溶液分别取出 2.0、1.0、0.5、0.2、0.1、0.01 mL,继续用色谱纯甲醇作稀释剂定容至 6 个 10 mL 容量瓶中,其定容后质量浓度分别为 2、1、0.5、0.2、0.1、0.01 mg/mL。将配制好的系列标准溶液盖好存放至常温干燥箱内。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线的绘制

首先确立了保留时间为 7 min,分别取 1 μL 配制好的质量浓度分别为 2.0、1.0、0.5、0.2、0.1、0.01 mg/mL 标准溶液样品,注入气相色谱仪中进行分析,得到的测试数据结果如表 1 所示。保留时间在 6.92 min 所得到的峰面积为 5 034,即为邻二甲苯样品的峰面积结果。为减少误差,每个质量浓度各测 6 次取平均值,结果如表 1 所示,并以标准溶液样品质量为横坐标,峰面积为纵坐标,绘制标准曲线,结果如图 1 所示。

表 1 校准曲线的测定结果

进样量/ μg	0.01	0.05	0.2	0.5	1	2
ave/ μV	114.8	203.5	512.2	1235.5	2572.3	5009.3
RSD/%	4.06	3.21	2.74	2.90	2.75	1.50

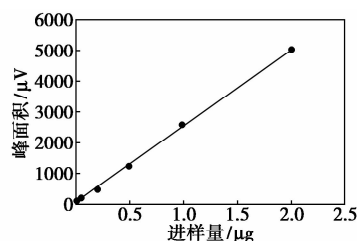


图 1 标准曲线

2.2 方法的线性范围及检出限

根据邻二甲苯标准曲线,得线性回归方程为 $y = 2\,462.9x + 76.548$,线性相关系数 $r = 0.999\,1$,结果表明,邻二甲苯标准曲线的线性良好,能够满足对未知邻二甲苯样品浓度的分析要求。同时测定出邻二甲苯的检出限为 0.01 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$,线性范围为 10 ~ 2 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

2.3 标准样品管解吸效率实验

按照邻二甲苯标准吸附管制备方法,将 Tenax 管中分别注入质量浓度为 10、20 mg/mL 的邻二甲苯标准溶液各 1 μL ,吹扫捕集 5 min,立即套上塑料帽。待平衡一个晚上后,用热解吸仪对邻二甲苯吸附管进行脱附处理,用气体进样器从气袋中取 1 mL 注入色谱仪中进行分析,2 组实验各测量 6 次取平均数。测量的峰面积结果如表 2 所示。根据得到的峰面积数据和邻二甲苯标准曲线线性回归方程 $Y = 2\,462.9X + 76.548$ 计算出质量,结果如表 2 和表 3 所示。

表 2 解吸效率实验(峰面积)

测试序号	1	2	3	4	5	6	ave
测试质量 0.1 μg	303	296	311	301	313	293	302.8
测试质量 0.2 μg	537	531	552	542	532	547	540.2

表 3 解吸效率实验

测试序号	质量/ μg						平均值
	1	2	3	4	5	6	
测试质量 0.1 μg	0.092	0.089	0.095	0.091	0.096	0.088	0.0918
测试质量 0.2 μg	0.187	0.184	0.193	0.189	0.185	0.191	0.1881

根据表 2 和表 3 得到的数据分别计算出邻二甲苯测试质量为 0.1、0.2 μg 的解吸效率分别为

91.8%、94.05%，其平均解吸效率为 93%。测定结果表明，邻二甲苯热解吸效率在 85% 以上，符合标准吸附管使用规范的要求。

2.4 标准样品管穿透体积实验

用硅橡胶管将 2 个 Tenax-TA 管头尾串联后连接到定标器中，通入 100 mL/min 的氮气，用微量注射器从定标器的进样口缓缓分别注入质量浓度为 10、20 mg/mL 的邻二甲苯标准溶液各 1 μ L，并分别对 2 组实验串联在第 2 位的后管用热解吸/气相色谱法测定其邻二甲苯的峰面积，观察是否有穿透发生，实验结果表明，串联在第 2 位的后管均为邻二甲苯。说明该 Tenax-TA 管对邻二甲苯吸附性能良好。

2.5 方法的精密度实验

在实际工作中，如果测量的分析结果越接近，表示分析结果的精密度就越高，而精密度的大小常用相对标准偏差来表示。这里模拟对未知量进行测定，分别制备成质量浓度为 0.02 mg/mL 和 0.08 mg/mL 的气体样品。用气体微量注射器取 1 mL 注入气相色谱仪中连续进行测定 6 次，计算相对标准偏差，即精密度。其精密度如表 4 所示。

表 4 精密度实验(峰面积) μ V

测试序号	1	2	3	4	5	6	RSD/%
0.02 mg/mL	124	119	122	127	120	126	2.622
0.08 mg/mL	262	270	281	285	266	279	3.340

从表 4 中可以看出，对模拟的 0.02 mg/mL 和 0.08 mg/mL 质量浓度的未知气体样品进行测试实验，其相对标准偏差分别为 2.622% 和 3.34%，均小于 5%，从结果看重现性良好。

2.6 标准管耐贮藏性实验

标准管耐贮藏性对 GC/SAW 检测仪现场快速校准是一个非常重要的指标。通过 1 μ L 微量注射器利用质量浓度为 2 mg/mL 的邻二甲苯溶液配制质量为 2 μ g 的邻二甲苯标准吸附管，制备一批标准管，分成 3 组，每组 5 只，用不锈钢螺丝帽密封存放好，分别在 3 d、5 d、1 周、2 周、1 个月通过热解吸仪解吸到 100 mL 气袋中，用气体采样管取出 1 mL 样品气体注射到气相色谱仪中，记录分析结果，以 3 支标准管得到的标准气体峰面积的平均值作为分析结果，并分别将其与存放第 1 天的固体吸附管中解吸气峰面积进行比值。其中第 1 天的固体吸附管

的峰面积平均值为 120，实验结果如表 5 所示。

表 5 邻二甲苯标准管量值贮藏性实验结果

观测 天数	峰面积				峰面积 比值
	1	2	3	ave	
3 天	116	121	118	118.3	98.58
5 天	120	124	121	121.7	101.42
1 周	119	114	121	118.0	98.33
2 周	114	108	112	111.3	92.75
1 个月	111	117	115	114.3	95.25

从表 5 中可以看出，标准管在考察 1 个月的储藏期内，量值的变化小于 10%，可以满足对仪器校准的实验要求，根据文献了解，该材质的标准吸附管能够保存 10 个月以上，在后续工作中，将会对贮藏性实验进行进一步的测评。

3 结论

通过大量重现性实验、平行对照实验及数据分析，确定了邻二甲苯在该色谱条件下的保留时间为 7 min 左右，线性回归方程为 $y = 2462.9x + 76.548$ ，线性相关系数 $r = 0.9991$ ，检出限为 0.01 μ g/ μ L，线性范围为 10 ~ 2000 μ g/mL。邻二甲苯通过热解吸仪的解吸效率在 85% 以上，符合标准管使用规范的要求。标准样品管吸附性能良好，精密度测评效果良好。通过耐贮藏性实验得到该标准管在 1 个月的储藏期内量值的变化小于 10%。因此邻二甲苯标准吸附管作为检测设备的校准替代物质储藏和解吸性能满足要求。

参考文献

- [1] Heavner D L. Multisorbent thermal desorption GC/MS method for determination of target VOCs in indoor air[J]. *Enviro Sci & Technol*, 1992, 26(3): 58-63.
- [2] Gunnar B, Goran P. Assessment of ambient volatile hydrocarbons from tobacco smoke and from vehicle emissions[J]. *Chromatogr*, 1993, 643: 96-102.
- [3] 李辰, 李菊白, 梁冰, 等. 吸附/一级热解吸/气相色谱联用测定室内空气的挥发性有机物[J]. *分析测试学报*, 2005, 21(1): 42-44.
- [4] 孟虎, 赵景红, 段春风, 等. 热解吸-气相色谱或气相色谱-质谱法分析大气可吸附颗粒物中的半挥发性有机化合物[J]. *分析化学*, 2014, 42(7): 931-936.
- [5] 李冰清. 热脱附法在测定空气中苯系物上的应用[J]. *环境保护科学*, 2012, 38(6): 48-50. ■