



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 106596738 B

(45) 授权公告日 2021.05.14

(21) 申请号 201510658832.7

CN 103454354 A, 2013.12.18

(22) 申请日 2015.10.14

CN 103913524 A, 2014.07.09

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106596738 A

林麒等. 稳定性同位素内标-吹扫捕集-气相色谱-质谱联用分析水中硫化物.《分析化学研究报告》.2014,第42卷(第5期),第678-682页.

(43) 申请公布日 2017.04.26

余树楷等. 气相色谱与质谱联用分析纯苯中痕量噻吩.《石油化工》.1998,第27卷(第11期),第839-843页.

(73) 专利权人 上海宝钢工业技术服务有限公司

地址 201900 上海市宝山区湄浦路335号

(72) 发明人 凌冰 高巨鹏 周宏明

王冬梅等. Agilent 6890N 气相色谱仪在石油苯噻吩含量测定中的改造及应用.《兰州石化职业技术学院学报》.2015,第15卷(第3期),

(74) 专利代理机构 上海天协和诚知识产权代理
事务所 31216

代理人 沈国良

Jens Heilmann等. Development of a species-specific isotope dilution GC-ICP-MS method for the determination of thiophene derivatives in petroleum products.《Anal Bioanal Chem》.2008,第390卷

(51) Int. Cl.

G01N 30/02 (2006.01)

审查员 陈慧慧

(56) 对比文件

WO 2004/055507 A1, 2004.07.01

JP 特开2009-150742 A, 2009.07.09

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

吹扫捕集气质联用法分析水中噻吩的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种吹扫捕集气质联用法分析水中噻吩的方法,本方法首先在采集的水样中加入适量甲醇作为保存剂,取20ml水样样品加入样品瓶并加入0.2g氯化钠,轻轻震荡使其溶解后加入内标溶液后封盖;将样品瓶置于吹扫捕集进样器,设置吹扫捕集条件后对样品瓶进行吹扫捕集,水样中的噻吩被从水中吹扫出来并进入气质联用仪;设定气质联用仪的气相色谱条件和质谱条件,按设定条件对噻吩进行分析,按照保留时间和离子碎片对水样中噻吩作出定性分析,采用内标法对水样中噻吩的响应值作出定量分析。本方法将吹扫捕集与气质联用仪联用,使噻吩与水分离,实现水中噻吩的定量定性检测,提高了检测效率,简化了实验过程,提高了检测精度。

1. 一种吹扫捕集气质联用法分析水中噻吩的方法,其特征在于本方法包括如下步骤:

步骤一、采集水样并且在1000ml水样中加入10ml甲醇作为保存剂,取20ml水样样品加入样品瓶,在样品瓶中加入0.2g氯化钠,轻轻震荡使其溶解,随后加入40 μ g/ml的1,4-二氟苯溶液5 μ l的内标溶液后封盖;

步骤二、将样品瓶置于吹扫捕集进样器,设置吹扫捕集条件为:传输温度140 °C、吹扫流量40ml/min、样品体积10ml、吹扫等待流量10ml/min、样品吹扫时间11min、样品吹扫温度20 °C、干燥吹扫时间2min、干燥吹扫流量10ml/min、干燥吹扫温度20 °C;

步骤三、启动吹扫捕集进样器对样品瓶进行吹扫捕集,水样中的噻吩被从水中吹扫出来,并被捕集阱捕集后解吸进入气质联用仪;

步骤四、设定气质联用仪的气相色谱条件为:色谱柱30m*250 μ m*1.4 μ m、流量为1.2 mL/min的恒流模式、进样口温度200 °C、分流比10:1的分流进样模式、色谱柱初始温度40°C并保持2min、第一阶段柱温梯度按20°C /min升温至150 °C、第二阶段柱温梯度按15°C /min升温至250 °C并且保持2 min;设定气质联用仪的质谱条件为:全扫描采集模式、离子源温度230°C、四级杆温度150°C;

步骤五、气质联用仪按设定条件对从水样中吹扫采集的噻吩进行分析,按照噻吩色谱峰值的保留时间和质量数分别为84、58、45的噻吩离子碎片对水样中噻吩作出定性分析,采用内标法依据噻吩和内标物在气质联用仪上的响应值之比和内标物加入的量计算进行定量分析。

吹扫捕集气质联用法分析水中噻吩的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及测试技术领域,尤其涉及一种吹扫捕集气质联用法分析水中噻吩的方法。

背景技术

[0002] 噻吩(thiophene)是含有一个硫杂原子的五元杂环化合物,其分子式 C_4H_4S 。噻吩存在于由煤焦油分馏得到的粗苯和粗萘中,粗苯中约含0.5%、无色,由于其沸点为84℃,与苯接近,因此很难使用蒸馏的方法将它们分开,所以噻吩容易随着工业苯的污染进入水体而成为一种常见的污染物;噻吩虽然是中等毒性,但是有恶臭和很强的刺激性,有必要对噻吩的检测引起重视。

[0003] 目前对水中的噻吩并没有专门的检测方法,一般测定使用石油苯中噻吩的测定方法(GB/T 3405-2011);其中分光光度法全过程约需要2 小时,检测时间长,实验过程繁琐,并且实验需要使用大量浓硫酸萃取,操作危险,效率低;而使用气相色谱法(FPD)检测,其将试样直接进入气相色谱,利用FPD检测器对含硫化合物的高响应来完成检测,但该方法并不适用于水样的检测,因为常规使用的气相色谱柱不适合直接分析水样,而且气相色谱(FPD)应用范围少,大部分实验室并未配备。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是提供一种吹扫捕集气质联用法分析水中噻吩的方法,本方法将吹扫捕集与气质联用仪联用,使噻吩与水分离,实现水中噻吩的定量定性检测,提高了检测效率,简化了实验过程,提高了检测精度。

[0005] 为解决上述技术问题,本发明吹扫捕集气质联用法分析水中噻吩的方法包括如下步骤:

[0006] 步骤一、采集水样并且在1000ml水样中加入10ml甲醇作为保存剂,取20ml水样样品加入样品瓶,在样品瓶中加入0.2g氯化钠,轻轻震荡使其溶解,随后加入40ug/ml的1,4-二氟苯溶液5ul的内标溶液后封盖;

[0007] 步骤二、将样品瓶置于吹扫捕集进样器,设置吹扫捕集条件为:传输温度140℃、吹扫流量40ml/min、样品体积10ml、吹扫等待流量10ml/min、样品吹扫时间11min、样品吹扫温度20℃、干燥吹扫时间2min、干燥吹扫流量10ml/min、干燥吹扫温度20℃;

[0008] 步骤三、启动吹扫捕集进样器对样品瓶进行吹扫捕集,水样中的噻吩被从水中吹扫出来,并被捕集阱捕集后解吸进入气质联用仪;

[0009] 步骤四、设定气质联用仪的气相色谱条件为:色谱柱30m*250um*1.4um、流量为1.2 mL/min的恒流模式、进样口温度200℃、分流比10:1的分流进样模式、色谱柱初始温度40℃并保持2min、第一阶段柱温梯度按20℃/min升温至150℃、第二阶段柱温梯度按15℃/min升温至250℃并且保持2 min;设定气质联用仪的质谱条件为:全扫描采集模式、离子源温度230℃、四级杆温度150℃;

[0010] 步骤五、气质联用仪按设定条件对从水样中吹扫采集的噻吩进行分析,按照噻吩色谱峰值的保留时间和质量数分别为84、58、45的噻吩离子碎片对水样中噻吩作出定性分析,采用内标法依据噻吩和内标物在气质联用仪上的响应值之比和内标物加入的量计算进行定量分析。

[0011] 由于本发明吹扫捕集气质联用法分析水中噻吩的方法采用了上述技术方案,即本方法首先在采集的水样中加入适量甲醇作为保存剂,取20ml水样样品加入样品瓶并加入0.2g氯化钠,轻轻震荡使其溶解后加入内标溶液后封盖;将样品瓶置于吹扫捕集进样器,设置吹扫捕集条件后对样品瓶进行吹扫捕集,水样中的噻吩被从水中吹扫出来并进入气质联用仪;设定气质联用仪的气相色谱条件和质谱条件,按设定条件对噻吩进行分析,按照保留时间和离子碎片对水样中噻吩作出定性分析,采用内标法对水样中噻吩的响应值作出定量分析。本方法将吹扫捕集与气质联用仪联用,使噻吩与水分离,实现水中噻吩的定量定性检测,提高了检测效率,简化了实验过程,提高了检测精度。

具体实施方式

[0012] 本发明吹扫捕集气质联用法分析水中噻吩的方法包括如下步骤:

[0013] 步骤一、采集水样并且在1000ml水样中加入10ml甲醇作为保存剂,取20ml水样样品加入样品瓶,在样品瓶中加入0.2g氯化钠,轻轻震荡使其溶解,随后加入40ug/ml的1,4-二氟苯溶液5ul的内标溶液后封盖;

[0014] 步骤二、将样品瓶置于吹扫捕集进样器,设置吹扫捕集条件为:传输温度140℃、吹扫流量40ml/min、样品体积10ml、吹扫等待流量10ml/min、样品吹扫时间11min、样品吹扫温度20℃、干燥吹扫时间2min、干燥吹扫流量10ml/min、干燥吹扫温度20℃;

[0015] 步骤三、启动吹扫捕集进样器对样品瓶进行吹扫捕集,水样中的噻吩被从水中吹扫出来,并被捕集阱捕集后解吸进入气质联用仪;

[0016] 步骤四、设定气质联用仪的气相色谱条件为:色谱柱30m*250um*1.4um、流量为1.2 mL/min的恒流模式、进样口温度200℃、分流比10:1的分流进样模式、色谱柱初始温度40℃并保持2min、第一阶段柱温梯度按20℃/min升温至150℃、第二阶段柱温梯度按15℃/min升温至250℃并且保持2 min;设定气质联用仪的质谱条件为:全扫描采集模式、离子源温度230℃、四级杆温度150℃;

[0017] 步骤五、气质联用仪按设定条件对从水样中吹扫采集的噻吩进行分析,按照噻吩色谱峰值的保留时间和质量数分别为84、58、45的噻吩离子碎片对水样中噻吩作出定性分析,采用内标法依据噻吩和内标物在气质联用仪上的响应值之比和内标物加入的量计算进行定量分析,该响应值为噻吩色谱的峰面积。。

[0018] 本实施例还对试样进行了加标试验,按照上述方法处理试样,试验结果加标回收率在81%~123%,证明方法的准确度较好;检出限为0.5ug/l,低于GB/T 3405-2011中0.5mg/l的检出限。下表为加标试验数据:

化合物	加入浓度 (ug/l)	测定浓度 (ug/l)			平均值 (ug/l)	回收率	相对标准偏差	检出限 (ug/l)
		1.75	1.86	1.88				
噻吩	2.0	1.75	1.86	1.88	1.91	95.5%	7.1%	0.5
		2.15	19.7	1.86	43.60	109%		

[0020] 由于气质联用仪强大的定性能力,目前已经成为环境监测实验室的主流配置,但并不适合直接用于水中噻吩的检测,这是因为噻吩与常规溶剂不易分离,无法通过溶剂萃取法萃取后检测,而气质联用仪也不适合直接进入水样检测,相对于噻吩在气相色谱(FPD)上的高响应,噻吩在气质联用上的响应值也较低。此外由于噻吩在水中的稳定性较差,给分析带来困难,所以延长样品的保存时间对于保证分析的准确性起到重要作用。

[0021] 本方法将吹扫捕集与气质联用仪联用,使噻吩与水分离,再针对噻吩的检测对气质联用仪参数进行了优化,以达到采用气质联用仪对噻吩进行测定的目的,使得水中噻吩的检测有了简单准确的定量、定性的分析方法。

[0022] 本方法利用噻吩与水的不互溶性,采用氮气将噻吩从水中吹出并收集;在检测环节利用氯化钠的盐效应降低噻吩在水中的溶解性;在样品保存环节利用甲醇对噻吩的溶解性增加水中噻吩的保存时间。通过实验比对证明吹扫捕集+气质联用法比气相色谱(FPD)法有很大的优势,本方法的检出限为 $0.5\mu\text{g/L}$,远低于气相色谱(FPD)法的 0.5mg/L ,加标回收率 $81\sim 123\%$,相对标准偏差小于 10% 。采用气相色谱法检测噻吩,当样品中有其它干扰物质会对检测结果的判断造成很大的困扰,而本方法使用的气质联用法定性准确,不易受干扰。

[0023] 本方法实施后,处理单个水样所消耗的时间由分光光度法的2小时缩短到30min,大大提高了工作效率。而且本方法稳定性好,检出限低,步骤简单,容易掌握。