

顶空-气相色谱法测定地表水中6种乙酸酯类化合物

朱玉艳

(泰安市环境保护监测站, 山东 泰安 271000)

摘要:采用顶空-气相色谱法测定地表水中乙酸酯类化合物,并对顶空瓶的加热温度、平衡时间进行优化。优化后,方法在6种乙酸酯类化合物质量浓度0.05~1.00 mg/L范围内线性良好,检出限为4.49~58.5 μg/L,RSD为0.61%~2.51%,加标回收率为96.5%~104%,方法便捷、环保、经济,适用于地表水中乙酸酯类的检测。

关键词:气相色谱法;顶空进样;乙酸酯类化合物

中图分类号:X832;O657.7⁺¹

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2017)04-0032-03

Determination of Acetic Acid Esters in Surface Water by Headspace Gas Chromatography

ZHU Yu-yan

(*Tai'an Environmental Protection Monitoring Station, Tai'an, Shandong 271000, China*)

Abstract: A method for the determination of acetic acid esters in surface water by headspace gas chromatography was developed. The heating temperature and equilibration time of the headspace bottle were optimized. After optimization, the method showed good linearity in the mass concentration range of 0.05~1.00 mg/L, the detection limits were 4.49~58.5 μg/L, the RSD ranged from 0.61%~2.51%, and the recovery rates were between 96.5%~104%. The method is convenient, environment-friendly, economic, and suitable for the determination of acetate esters in surface water.

Key words: Gas chromatography; Headspace sampling; Acetic acid esters

乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯和乙酸戊酯等6种乙酸酯类化合物为无色透明液体,微溶于水,能与醇、醚等大多数有机溶剂混溶,广泛应用于精细化工产品,具有极好的流平性和柔韧性,保光保色性好,可有效抑制漆膜发白。乙酸酯类挥发性强,对眼睛、皮肤、黏膜和上呼吸道有刺激性,长时间接触对人有麻醉作用,可致头晕和头痛。目前,国内测定水中乙酸酯类尚无指定的国标方法^[1-2],常用的传统方法主要为蒸馏浓缩、提纯萃取以及吹扫捕集-气相色谱/质谱法等^[3-7],这些传统方法费时、费力,且数据误差大,灵敏度低。现采用顶空-气相色谱法测定地表水中乙酸酯类化合物,并对顶空瓶的加热温度、平衡时间进行优化,为地表水中乙酸酯类化合物的测定提供方法学支撑。

1 试验部分

1.1 主要仪器和试剂

7890B型气相色谱仪(Agilent公司,美国),配

氢火焰离子化检测器,7697A型自动顶空进样器;色谱柱:VB-624型毛细管柱(30 m×0.32 mm×1.8 μm);乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯和乙酸戊酯标准品皆为色谱纯,均购自上海安谱实验科技有限公司;甲醇为色谱纯;22 mL钳口顶空瓶,一次性用压盖,具四氟乙烯密封垫,顶空瓶压盖器;实验用水为新制备的不含有机物的去离子水或蒸馏水。

1.2 实验步骤

向22 mL顶空瓶中加入10 mL水样,立即加盖密封,置于顶空进样器的样品盘中,设置顶空进样器和气相色谱分析条件,启动顶空进样器和气相色谱系统,以保留时间定性,以峰面积或峰高进行定量。根据化合物峰面积或峰高由校准曲线得到样品溶液中目标化合物的浓度。

1.3 仪器条件

顶空条件:传输线温度为105℃;气相循环时

收稿日期:2017-04-25;修订日期:2017-06-20

作者简介:朱玉艳(1966—),女,高级工程师,本科,从事环境监测工作。

间为25 min。

色谱分析条件:气化室温度为180 ℃;程序升温:初始温度40 ℃(保持5 min),然后以10 ℃/min升温至180 ℃(保持5 min);检测器温度为250 ℃,柱流量为3 mL/min;进样方式为分流进样,分流比为10:1。

2 结果与讨论

2.1 标准色谱图

6种乙酸酯类化合物的标准色谱出峰顺序及出峰时间见图1。

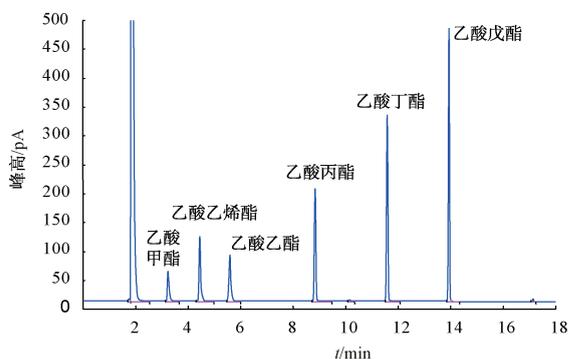


图1 6种乙酸酯类化合物的标准色谱图

2.2 顶空条件优化

样品在不同加热温度(40, 50, 60, 70, 80和90 ℃)下峰高的变化如图2所示。由图2可知,样品在顶空瓶加热温度为80 ℃时,峰值趋于稳定,灵敏度高。故确定顶空瓶的加热温度为80 ℃。

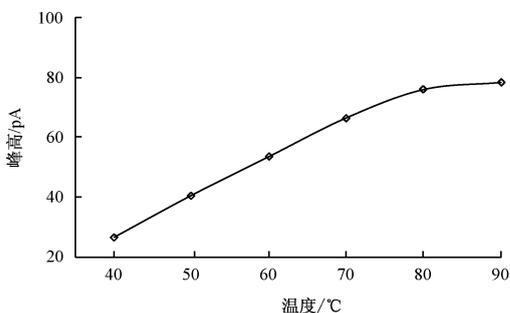


图2 加热温度对峰高的影响

固定加热温度为80 ℃,比较不同平衡时间(10, 15, 20, 25, 30, 35和40 min)对峰高的影响,结果见图3。由图3可知,平衡30 min时气液达到平衡,继续延长平衡时间,峰高变化不大。故确定平

衡时间为30 min。

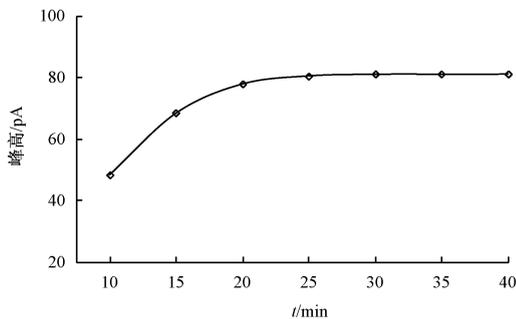


图3 平衡时间对峰高的影响

2.3 盐析效应

配制6份各目标化合物质量浓度均为0.60 mg/L的6种乙酸酯类化合物混合标准液,分别加入0, 0.5, 1, 2, 3和4 g氯化钠进行测定,考察氯化钠加入量对目标化合物测定结果的影响。研究表明,目标化合物的仪器响应值随氯化钠加入量的增加而增高,当氯化钠加入量达到3 g后(水中氯化钠已接近饱和),目标化合物响应值达到最大,继续增加氯化钠加入量,目标化合物的响应值几乎不再增大。故在测定实际样品时,由于样品中无机盐的含量未知,应加入氯化钠至饱和,消除盐析效应引起的测定偏差^[8]。

2.4 方法性能指标

2.4.1 标准曲线和检出限

配置各目标化合物质量浓度为0.05, 0.10, 0.30, 0.60和1.00 mg/L的6种乙酸酯类混合标准系列,按照优化后的条件进行分析,以峰面积为纵坐标、对应目标化合物的质量浓度为横坐标绘制校准曲线,结果见表1。

由表1可知,6种乙酸酯类化合物在0.05 ~ 1.00 mg/L范围内均线性良好,相关系数均>0.999。

按照样品分析步骤,对质量浓度约为估计方法检出限2~5倍的样品进行7次平行测定,根据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2010)中公式 $MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times S$ 计算方法检出限,式中 $t_{(n-1, 0.99)}$ 为置信度99%,自由度为 $n-1$ 时的 t 值($t_{(6, 0.99)} = 3.143$), S 表示7次平行测定的标准偏差。计算得到乙酸酯类化合物的检出限结果见表1。

由表1可见,6种乙酸酯类化合物的方法检出限为4.49 ~ 58.5 μg/L。

表1 标准曲线及检出限

| 化合物 | 线性方程 | 相关系数 | 检出限 / ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) |
|-------|---------------------|---------|---|
| 乙酸甲酯 | $y = 25.89x + 0.25$ | 0.999 9 | 58.5 |
| 乙酸乙烯酯 | $y = 75.70x - 7.87$ | 0.999 2 | 36.4 |
| 乙酸乙酯 | $y = 47.65x - 0.21$ | 0.999 9 | 28.4 |
| 乙酸丙酯 | $y = 87.58x - 1.23$ | 0.999 8 | 5.51 |
| 乙酸丁酯 | $y = 127.1x - 2.67$ | 0.999 6 | 6.59 |
| 乙酸戊酯 | $y = 180.4x - 5.52$ | 0.999 3 | 4.49 |

2.4.2 精密度

配置各目标化合物质量浓度为 0.5, 1.0 和 3.0 mg/L 的 6 种乙酸酯类混合标准溶液各 7 个, 按照优化后的方法进行分析, 得方法精密度结果见表 2。由表 2 可知, 6 种乙酸酯类的相对标准偏差为 0.61% ~ 2.51%, 精密度较好, 满足分析要求。

表2 精密度实验结果

| 化合物 | RSD / % | | |
|-------|----------|----------|----------|
| | 0.5 mg/L | 1.0 mg/L | 3.0 mg/L |
| 乙酸甲酯 | 2.51 | 1.54 | 2.17 |
| 乙酸乙烯酯 | 1.46 | 0.61 | 1.99 |
| 乙酸乙酯 | 1.35 | 1.96 | 0.85 |
| 乙酸丙酯 | 1.36 | 0.75 | 0.69 |
| 乙酸丁酯 | 1.09 | 1.62 | 0.78 |
| 乙酸戊酯 | 0.93 | 1.48 | 0.97 |

2.4.3 回收率

向地表水样品中分别加入 20, 40 和 80 μL 质量浓度为 0.05 g/L 的 6 种乙酸酯类化合物混合标准溶液, 按样品分析步骤进行分析, 得回收率结果见表 3。由表 3 可见, 6 种乙酸酯类化合物的加标回收率为 96.5% ~ 104%, 满足环境水质检测质量分析要求。

表3 回收率结果

| 化合物 | 测定值 / ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) | | 加标量 / μg | 回收率 / % |
|-------|---|-----|---------------------|---------|
| | 加标前 | 加标后 | | |
| 乙酸甲酯 | 12.0 | 111 | 1.00 | 99.0 |
| | 12.0 | 208 | 2.00 | 98.0 |
| | 12.0 | 401 | 4.00 | 97.2 |
| 乙酸乙烯酯 | 16.0 | 113 | 1.00 | 97.0 |
| | 16.0 | 215 | 2.00 | 99.5 |
| | 16.0 | 408 | 4.00 | 98.0 |
| 乙酸乙酯 | 20.0 | 121 | 1.00 | 101 |
| | 20.0 | 213 | 2.00 | 96.5 |
| | 20.0 | 411 | 4.00 | 97.8 |

续表

| 化合物 | 测定值 / ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) | | 加标量 / μg | 回收率 / % |
|------|---|-----|---------------------|---------|
| | 加标前 | 加标后 | | |
| 乙酸丙酯 | 17.0 | 119 | 1.00 | 102 |
| | 17.0 | 216 | 2.00 | 99.5 |
| | 17.0 | 418 | 4.00 | 100 |
| 乙酸丁酯 | 22.0 | 120 | 1.00 | 98.0 |
| | 22.0 | 230 | 2.00 | 104 |
| | 22.0 | 419 | 4.00 | 99.2 |
| 乙酸戊酯 | 15.0 | 117 | 1.00 | 102 |
| | 15.0 | 212 | 2.00 | 98.5 |
| | 15.0 | 421 | 4.00 | 102 |

3 结语

顶空-气相色谱法测定地表水中乙酸酯类化合物, 分离度好, 在 0.05 ~ 1.00 mg/L 范围内线性良好, 方法具有良好的精密度和准确度, 且方法检出限低。方法采用的顶空进样法与液液萃取法相比, 还具有操作简单, 无需使用有机溶剂, 减少了二次污染和对操作人员的健康伤害等优势。说明本文建立的方法能满足地表水中乙酸酯类检测的需要, 并有方法便捷、环保、经济等优点。

[参考文献]

- [1] 国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. 地表水环境质量标准: GB 3838—2002[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [2] 中华人民共和国卫生部, 国家标准化管理委员会. 生活饮用水标准检验方法 有机物指标: GB/T 5750.8—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [3] 刘永波, 赵慎晃, 薛瑞芳. 顶空-气相色谱/质谱联用法测定水和废水中 8 中苯系物[J]. 环境监测管理与技术, 2012, 24(1): 43-46.
- [4] 李文举, 周黔兰, 徐海丽, 等. 吹扫捕集气相色谱-质谱法测定水中痕量的乙酸乙酯含量[J]. 环保科技, 2014, 20(5): 58-60.
- [5] 姚坚, 顾永红. 气相色谱法同时测定乙酸乙酯、乙酸丁酯、环己酮和苯系物[J]. 光谱实验室, 2010, 27(5): 2004-2008.
- [6] 梁晶, 南淑清, 张军, 等. 气相色谱/质谱法测定水中 15 种酞酸酯类化合物[J]. 环境监测与预警, 2016, 8(5): 22-26.
- [7] 袁鹏辉, 陈明晓, 董军, 等. SPE-GC-MS 测定地下水中 26 种有机氯农药[J]. 环境监测与预警, 2016, 8(6): 32-36.
- [8] 李江, 陈华, 苏慕珂. 影响顶空-气相色谱法测定水中吡啶准确度的关键因素探讨[J]. 环境监测管理与技术, 2016, 28(2): 69-71.