

固相吸附-气相色谱法测定空气中的乙酸酯类化合物

刘敏¹,葛慧敏¹,杨童童²,杨雪¹,张凤圆¹,姜永栋¹

1. 泰安市环境监测站, 山东 泰安 271000

2. 山东农业大学食品科学与工程学院, 山东 泰安 271018

摘要:建立了固相吸附-气相色谱法同时测定空气、废气中9种乙酸酯类化合物的方法。采用活性炭采样管采样,二硫化碳解吸,气相色谱-氢火焰离子化检测器检测。结果表明:在优化的色谱条件下,9种乙酸酯类化合物线性响应良好,相关系数大于0.9990,检出限达到0.0046 mg/m³~0.029 mg/m³,9种化合物解吸效率为90.7%~104%,回收率为94.5%~105%,相对标准差小于2.58%(n=6)。该方法适用于空气和工业废气中乙酸酯类化合物的监测。

关键词:气相色谱;空气;乙酸酯类化合物

中图分类号: O657.7+1

文献标识码: A

文章编号: 1000-2324(2016)03-0408-05

Determination of Acetic Ester Compounds in Air By Gas Chromatography Coupled With Solid Phase Adsorption

LIU Min¹, GE Hui-min¹, YANG Tong-tong², YANG Xue¹, ZHANG Feng-yuan¹, JIANG Yong-dong¹

1. Tai'an City Environmental Monitoring Station, Tai'an 271000, China

2. College of Food Science and Engineering/Shandong Agricultural University, Tai'an 271018, China

Abstract: In the work, a new method of gas chromatography (GC) coupled with solid phase adsorption was developed for detecting nine kinds of acetic ester compounds in air and industrial exhalation. At first, the samples of acetic ester compounds were collected by activated carbon tube and desorbed with carbon disulfide. Then it was detected by gas chromatography - flame ionization detector (GC-FID). The results demonstrated that the quantitative analysis of acetic ester compounds had good linearity ($r^2=0.9990$) under the optimal chromatographic conditions. The limit of detection of the proposed method was 0.0046 mg/m³~0.029 mg/m³. Moreover, it was calculated that the desorption rate and recovery of acetic ester compounds were 90.7%~104% and 94.5%~105%, respectively. The relative standard deviation (RSD) was less than 2.58% (n=6). All of which illustrated this method could be applied for the determination of acetic ester compounds in air and industrial exhalation.

Keywords: Gas Chromatography; air; acetic ester compounds

乙酸酯类广泛应用于溶剂、增塑剂、表面活性剂及聚合物单体等领域,主要用作涂料(油漆和瓷漆)、油墨和粘合剂配方中的活性溶剂,也可用作制药和有机化学合成的工艺溶剂^[1],产品主要包括乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸乙烯酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯、乙酸戊酯和乙酸异戊酯,其中乙酸乙酯、乙酸异丙酯和乙酸异戊酯用量较大。乙酸酯类易燃,其蒸气能与空气混合形成爆炸性混合物,遇到明火,高温、强氧化剂时有引起燃烧或爆炸的危险。另外其蒸气对眼及上呼吸道有刺激性,高浓度吸入有麻醉作用,会引起头痛、头晕、恶心、呕吐等,长期接触会引发肺及呼吸道疾病^[2],为此国家在2007年就制定了工作场所空气中有毒物质测定-饱和脂肪族酯类化合物的职业卫生标准(GBZ/T160.63-2007 工作场所空气有毒物质测定 饱和脂肪族酯类化合物)^[3]。

对于空气中挥发性有机物分析,其样品前处理方式有两种,一是采用吸附剂吸附,溶剂解吸后进行色谱分析,如: NOISH 1450 和 NOISH 1457,采用高性能活性炭(椰子壳高温炭化,20-40目)作为吸附剂,用CS₂为解吸溶剂,气相色谱FID检测器分析^[4,5];另外一种方式是采用Tenax等作为吸附剂,热解吸后气相色谱质谱(GC/MS)分析,如EPA(Method IO-3.5,EPA/625/R-96/010b, Method TO-17, HSE/MDHS 88)^[6,8,9]。热解吸方法的特点是灵敏度高,抗干扰能力强,重复性好,准确度高,但是这种方法需要特殊的解吸装置,在使用上受到限制^[10-12];对于溶剂解吸方法,虽然不需要特殊的解吸装置,但由于洗脱溶剂与乙酸酯类在保留时间上相差很少,致使一些低沸点的乙酸酯类化合物不能分析^[13];另外无论是热解吸或溶剂洗脱方法,目前的乙酸酯类分析方法中所分析的乙酸酯类

收稿日期: 2014-12-23

修回日期: 2015-03-11

作者简介: 刘敏(1973-),女,大学本科,工程师,主要从事环境监测分析研究. E-mail:hbjclm@163.com

种类少,不能很好解决当前空气中多种乙酸酯类污染检测的需要^[14,15]。本文采用高活性活性炭作为吸附剂,二硫化碳作为解吸溶剂,新型毛细管色谱柱,使用氢火焰离子化检测器进行检测,在不需特殊装置的情况下,很好的解决了污染物分离度低的问题,同时也提高了方法的抗干扰能力,有效解决了环境空气中的乙酸酯类化合物的检测^[16,17]。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

气相色谱仪(岛津 GC-2010,配氢火焰离子化检测器,AOC-20i 自动进样器); TH-110H 智能采样器(武汉市天虹仪表有限责任公司); 活性炭采样管(GH-1型,江苏通州金南玻仪五金厂); 9种乙酸酯类化合物均为标准品,购于上海安谱公司; 二硫化碳为色谱纯。

1.2 色谱条件

色谱柱:DB-624型毛细管柱(60 mm×0.32 mm×1.8 μm); 进样口温度:230 °C; 检测器温度:250 °C; 柱温:40 °C保持15 min,以10 °C/min升至70 °C,保持1.0 min,以3 °C/min升至85 °C,再以10 °C/min升温至135 °C,再以15 °C/min升温至190 °C,保持10 min; 载气:氮气(99.999%),柱流量:1.5 mL/min; 氢气:40 mL/min; 空气:400 mL/min; 进样量:1.0 μL; 进样方式:分流进样,分流比为5:1。

1.3 样品采集与处理

采样前应对采样器进行流量校准。将采样管两端打开,用硅胶管将活性炭采样管与采样器相连接,在样品采集过程中应随时检查流量,并保持流量为0.2 L/min,采样50 min。采样结束后,取下采样管,立即密封。记录采样点位、时间、环境温度、大气压、采样开始流量、采样结束流量等信息。采样结束后,将采样管两端封闭,放入密闭容器中,于4 °C冷藏保存。

将采集好的采样管中活性炭取出,放入预先装有0.2 g无水硫酸钠的棕色解吸小瓶中,准确加入1.00 mL二硫化碳密闭,涡旋震荡1 min,静置在室温下解吸30 min后,用微量注射器移取1.0 μL试样,注入气相色谱仪进行分析。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的选择

采用DB-624(60 mm×0.32 mm×1.80 μm)毛细管色谱柱,在初始温度40 °C,保持15 min,以10 °C/min升温至70 °C,保持1.0 min,以3 °C/min升温至85 °C,再以10 °C/min升温至135 °C,再以15 °C/min升温至190 °C,保持10 min 9种酯类能够完全分离(见图1)。

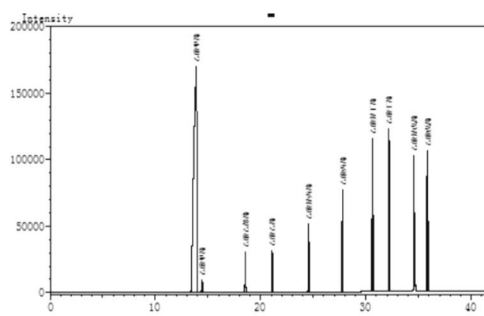


图1 9种乙酸酯类标准物质气相色谱图
Fig.1 The Gas chromatogram of 9 acetate esters standards

2.2 标准曲线和检出限

将浓度为1.0 mg/mL的9种乙酸酯类化合物标准储备液用二硫化碳分别稀释后配制成浓度均为0.5、1.0、2.0、5.0、10.、20.0 mg/L的混和标准溶液,在1.2色谱条件下进行测定。以目标物浓度(mg/L)为横坐标,对应的响应峰面积为纵坐标,绘制标准曲线(见表1)。由表1可以看出,9种乙酸酯类化合物在0.5~20 mg/L范围内呈良好线性。

表1 标准曲线及检出限

Table 1 Standard curve and limit of detection

化合物 Compounds	线性方程 Linear regression equation	相关系数 Correlation coefficient	检出限(LOD) mg/m ³
乙酸甲酯	$y = 60.557x + 39.733$	0.9995	0.029
乙酸乙酯	$y = 70.179x - 67.039$	0.9998	0.0047
乙酸丙酯	$y = 73.471x - 14.483$	0.9998	0.0174
乙酸异丙酯	$y = 83.897x + 70.788$	0.9999	0.0046
乙酸丁酯	$y = 104.41x + 13.105$	0.9998	0.0116
乙酸异丁酯	$y = 174.19x + 26.76$	0.9999	0.0064
乙酸戊酯	$y = 186.67x + 104.45$	0.9998	0.0065
乙酸异戊酯	$y = 188.95x + 46.5$	0.9999	0.0073
乙酸己酯	$y = 194.61x + 211.68$	0.9998	0.0085

按照样品分析的全部步骤,连续分析 7 对浓度值为估计方法检出限值 2~5 倍的样品进行 7 次平行测定。检出限 $MDL=t_{(n-1,0.99)} \times S$, 式中 $t_{(n-1,0.99)}$ 为置信度 99%, 自由度为 $n-1$ 时的 t 值 ($t_{(n-1,0.99)}=3.143$), S 表示 7 次平行测定的标准偏差。乙酸酯类化合物的回归方程、检出限见表 1。

由表 1 可知,按照采样 10 L 计算,最低检测浓度可达 0.0046 mg/m^3 。我国目前对空气中乙酸酯类化合物没有评价标准,参照《石油化学工业污染物排放标准》中乙酸乙烯酯排放限值为 20 mg/m^3 ,前苏联对车间空气中有害物质的最高容许浓度中,乙酸乙烯酯为 10 mg/m^3 ,对居民区大气中的日均最大允许浓度中乙酸乙烯酯为 0.15 mg/m^3 。采用本方法进行监测,能够完全满足监测要求。

2.3 解吸方式和解吸时间的优化

本实验比较了静置解吸 15 min、30 min、45 min、60 min 和超声解吸 5 min、10 min、15 min 的解吸效率。取 7 组每组 6 支空白活性炭管,每支活性炭管分别用微量注射器注入 $5 \mu\text{L}$ 9 种乙酸酯类混合标准储备液,将采样管用 0.2 L/min N_2 吹 50 min,然后将采样管中活性炭取出,放入预先装有 0.2 g 无水硫酸钠的棕色解吸小瓶中,准确加入 1.00 mL 二硫化碳密闭,涡旋震荡 1 min,溶液进行气相色谱分析,平均解吸效率结果见表 2。由表 2 看出,静置解吸解吸效率要大于超声解吸,这是由于超声解吸可能由于温度升高,而造成乙酸酯类挥发引起回收率下降。静置解吸 30 min 时各目标组分的解吸效率高,且实验条件比较稳定,易操控,故本实验选择静置解吸 30 min。

表 2 解吸方式和解吸时间
Table 2 Desorption style and time

化合物 Compounds	静置解吸 Static desorption				超声解吸 Ultrasonic desorption		
	15 min	30 min	45 min	60 min	5 min	10 min	15 min
乙酸甲酯	87.2%	90.7%	85.9%	82.9%	75.4%	79.7%	89.4%
乙酸乙烯酯	89.8%	94.8%	85.2%	81.0%	74.9%	87.9%	94.5%
乙酸乙酯	88.7%	96.4%	92.6%	84.3%	78.6%	87.2%	101%
乙酸异丙酯	91.4%	97.5%	92.8%	88.5%	82.4%	87.9%	99.0%
乙酸丙酯	90.6%	96.8%	91.0%	89.4%	82.3%	88.6%	101%
乙酸异丁酯	93.4%	97.7%	91.6%	90.2%	85.1%	89.9%	102.2%
乙酸丁酯	92.2%	98.5%	93.4%	89.3%	84.9%	89.8%	103%
乙酸异戊酯	94.6%	102.2%	95.4%	91.6%	87.1%	90.8%	104%
乙酸戊酯	92.4%	104%	95.4%	92.6%	84.7%	89.8%	101%

2.4 样品保存试验

本方法同时配置 5 组样品,每组样品取 6 支空白活性炭采样管,用微量注射器在活性炭上添加 $5.0 \mu\text{L}$ 的 9 种乙酸酯类标准储备液,将采样管用 0.2 L/min N_2 吹 50 min,用胶帽和封口膜密封采样管两端口,放置 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 冷藏条件下保存,分别于第 1、3、5、7、9 d 按样品操做方法对 5 组样品进行测定,结果见表 3。从表 3 可以看出,样品从实验当天到保存 7 d 各组分的浓度衰减均小于 10%,到第 9 d 时,各目标化合物的浓度衰减均大于 10%,以此确定样品在 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 冷藏条件下保存时间为 7 d。

表 3 样品保存实验数据 (mg/L)

Table 3 The time and attenuation rate of sample preservation (mg/L)

化合物 Compound	1 d	3 d	5 d	7 d	衰减率 Attenuation rate (%)	
					9 d	衰减率 Attenuation rate (%)
乙酸甲酯	4.91	4.78	4.69	4.46	9.2	18.1
乙酸乙烯酯	4.97	4.81	4.65	4.52	9.1	17.1
乙酸乙酯	5.07	4.92	4.75	4.58	9.7	19.5
乙酸异丙酯	4.99	4.89	4.76	4.62	7.4	11.6
乙酸丙酯	5.12	4.93	4.84	4.72	7.8	13.1
乙酸异丁酯	5.03	4.89	4.76	4.61	8.3	13.7
乙酸丁酯	4.96	4.83	4.71	4.56	8.1	14.9
乙酸异戊酯	5.06	4.89	4.78	4.65	8.1	13.8
乙酸戊酯	5.11	4.96	4.82	4.74	7.2	11.7

2.5 吸附容量实验

取 12 支空白活性炭管分为 6 组,每组两支活性炭管串联,通过配气装置将 9 种乙酸酯类化合物混合标准气体按照实际采样的方法连续采集 1 h,将采样管 A、B 两段活性炭分别取出,按样品操作方法进行测定,计算其穿透容量,即 B 段含量超过 A 段含量 5%时所对应的含量。结果如表 4 所示。

表 4 9 种乙酸酯类化合物的穿透容量

Table 4 Penetration capacity of 9 acetate esters compounds

化合物 Compounds	穿透容量 (mg) Penetration capacity
乙酸甲酯	11.2
乙酸乙烯酯	13.5
乙酸乙酯	19.4
乙酸异丙酯	22.1
乙酸丙酯	24.3
乙酸异丁酯	26.4
乙酸丁酯	27.2
乙酸异戊酯	25.1
乙酸戊酯	25.8

2.6 精密度

配制质量浓度分别为 1.0、5.0、10.0 mg/L 的混合标准溶液, 在 1.2 色谱条件下重复测定 6 次。方法精密度结果见表 5。结果表明在选定的分析条件下, $RSD \leq 2.58\%$, 精密度符合质量控制要求。

表 5 不同浓度下精密度实验结果 (n=6)

Table 5 Precision experiments of different concentrations (n=6)

化合物 Compounds	浓度 (mg/L) Concentration (mg/L)		
	1.0	5.0	10.0
乙酸甲酯	2.58	1.36	2.44
乙酸乙烯酯	1.72	0.91	2.42
乙酸乙酯	1.55	1.85	0.54
乙酸异丙酯	1.68	1.18	0.56
乙酸丙酯	1.46	0.86	0.72
乙酸异丁酯	1.34	0.98	1.12
乙酸丁酯	1.08	1.13	0.73
乙酸异戊酯	0.70	2.01	1.23
乙酸戊酯	0.83	1.74	1.50

2.7 添加回收率实验

取空白活性炭采样管, 割去两头封口, 分别在活性炭上添加 2.0、5.0、10.0 μL 的 9 种乙酸酯类标准储备液, 将采样管用 0.2 L/min N_2 吹 50 min, 然后将采样管中活性炭取出, 按样品操做方法进行测定, 回收率结果见表 6。由表 6 可知, 9 种乙酸酯类化合物的回收率均大于 94.5%, 表明本方法测定结果稳定, 准确度高, 满足测定需要。

表 6 添加回收率实验结果

Table 6 The results of spiked recovery experiment

化合物 Compounds	添加量(μg) Spiked level	测得量(μg) Detection results	回收率 \pm RSD(%) Recovery \pm RSD(%)
乙酸甲酯	2.0	1.89	94.5 \pm 11.82
	5.0	4.87	97.4 \pm 9.56
	10.0	9.91	99.1 \pm 5.45
乙酸乙烯酯	2.0	1.96	98.0 \pm 10.34
	5.0	4.97	99.4 \pm 6.89
	10.0	10.4	104.0 \pm 4.24
乙酸乙酯	2.0	1.92	96.0 \pm 12.60
	5.0	4.97	99.4 \pm 10.21
	10.0	9.94	99.4 \pm 6.32
乙酸异丙酯	2.0	1.98	99.0 \pm 9.59
	5.0	5.02	100.4 \pm 8.46
	10.0	10.2	102.0 \pm 6.67
乙酸丙酯	2.0	2.02	101.0 \pm 10.23
	5.0	4.99	99.8 \pm 6.55
	10.0	10.1	101.0 \pm 4.45
乙酸异丁酯	2.0	1.97	98.5 \pm 10.85
	5.0	4.93	98.6 \pm 8.97
	10.0	10.3	103.0 \pm 5.66
乙酸丁酯	2.0	2.06	103.0 \pm 11.44
	5.0	5.12	102.4 \pm 9.25
	10.0	9.94	99.4 \pm 8.67
乙酸异戊酯	2.0	1.96	98.0 \pm 9.79
	5.0	4.96	99.2 \pm 9.32
	10.0	10.0	100.0 \pm 7.75
乙酸戊酯	2.0	2.14	107.0 \pm 12.52
	5.0	5.06	101.2 \pm 9.68
	10.0	10.5	105.0 \pm 7.79

2.8 实际样品测定

按 1.3 方法采集某厂厂界区环境空气样品,以 0.2 L/min 流量采样 50 min,采样完成后密封活性炭管两端,带回实验室按样品操做方法进行测定。在该厂采集 3 组样品中均检出乙酸乙酯、乙酸丁酯和乙酸异戊酯,浓度分别为 0.01 mg/m³、0.02 mg/m³、0.17 mg/m³、图 3 为实际样品检测色谱图。

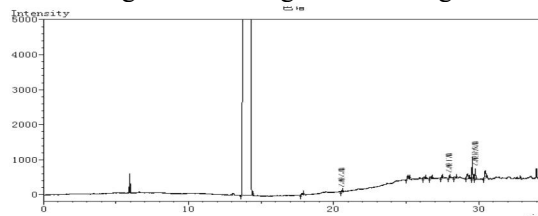


图 3 环境空气样品分析气相色谱图
Fig.3 Gas chromatogram of air samples from environment

3 结论

本研究采用活性炭吸附、二硫化碳解吸并结合气相色谱同时测定环境空气中的九种乙酸酯类化合物,由于采用 DB-624 型毛细管柱(60 m×0.32 mm×1.8 μm),对于低沸点的乙酸酯类也能够与溶剂分开。该方法简便快速,线性范围宽,相关系数、重现性、稳定性好,灵敏度高,适合对环境空气中乙酸酯类化合物进行监测。

参考文献

- [1] 史立新,宋力伟,陈卫,等.毛细管气相色谱法测定空气中乙酸酯类化合物[J].中国公共卫生,2004,20(12):1506-1507
- [2] 夏荣波.气相色谱法测定大气中乙酸乙酯和甲基丙烯酸甲酯[J].环境科学导刊,2013,13(2):122-124
- [3] 中华人民共和国卫生部.GBZ/T160.63-2007 工作场所空气有毒物质测定饱和脂肪族酯类化合物[S].北京:人民卫生出版社,2007:1-9
- [4] NOISH 1450 ESTERS 1- SOLID SORBENT,GAS CHROMATOGRAPHY,FID[S].United States:NIOSH Manual of Analytical Methods,2003:1-6
- [5] The national institute for occupational safety and health. NOISH 1457 ETHYL ACETATE- SOLID SORBENT, GAS CHROMATOGRAPHY, FID[S]. United States:NIOSH Manual of Analytical Methods,1994:1-4
- [6] Center for Environmental Research Information Office of Research and Development. Compendium of Methods IO-3.5 for the Determination of Metals in Ambient Particulate Matter Using Inductively Coupled Plasma/Mass Spectrometry (ICP/MS)[S]. Cincinnati: U.S. Environmental Protection Agency, 1999:1-31
- [7] 钱飞中,汪晟东,陈钟全.热脱附法在测定空气中乙酸酯类化合物上的应用研究[C]//中国环境科学学会,中国毒理学会.中国毒理学会环境与生态毒理学专业委员会第三届学术研讨会论文集.南京:环境安全与生态学基准/标准国际研讨会,2013:278-282
- [8] Center for Environmental Research Information Office of Research and Development. EPA/625/R-96/010b Compendium Method TO-17 Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes[S]. Cincinnati: U.S. Environmental Protection Agency, 1997:1-14
- [9] Sheffield. MDHS 88-Volatile Organic Compounds in Air/Laboratory method using diffusive samplers, solvent desorption and gas chromatography[S].UK:the Health and Safety Executive,1997:1-20
- [10] 中国环境科学研究院.HJ 168-2010 环境监测分析方法标准制修订技术导则[S].北京:中国环境科学出版社,2010:1-31
- [11] 环境保护部.HJ645-2013 环境空气挥发性卤代烃的测定活性炭吸附-二硫化碳解吸/气相色谱法[S].北京:中国环境科学出版社,2013:1-8
- [12] 中华人民共和国卫生部.GB/T11737-1989 居住区大气中苯、甲苯和二甲苯卫生检验标准方法[S].北京:中国标准出版社,1989
- [13] 徐志洪,亚云珠,聂莉,等.空气中甲酸甲酯直接进样气相色谱测定方法的研究[J].中国工业医学杂志,1999(4):235-236
- [14] 王艳丽,周阳.活性炭吸附毛细管柱气相色谱法测定大气中吡啶[J].环境监控与预警,2012,4(3):21-23
- [15] 杨丽莉,纪英,胡恩宇,等.毛细管气相色谱法同时测定空气和废气中多种常见有机污染物[J].现代科学仪器,2006(6):73-75
- [16] 张念华,应英,汤璠,等.工作场所空气中 9 种酯类化合物的检测[J].中国卫生检验杂志,2011,21(2):293-295
- [17] 赵劲松,巩俐彤,李倩.毛细管柱气相色谱法同时测定工作场所空气中苯系物及乙酸酯类化合物[J].首都公共卫生,2008,2(6):286-287