

顶空/气相色谱法测定水中醇类化合物

张魁英 季刚 尹方园

青岛斯八达分析测试有限公司

DOI:10.12238/eep.v4i1.1229

[摘要] 建立了顶空/气相色谱法分析水中6种醇类化合物的方法,在该研究中优化了试验条件,结果表明:6种醇类化合物色谱分离度满足定量分析要求;氯化钠加入量3.0g(10mL),顶空平衡时间50min,平衡温度80℃为最优化试验条件;在0.29~57.64mg/L范围内,线性关系良好,相关系数为:0.996~0.999,加标回收率为:85.2%~104%,相对标准偏差为:1.3%~6.9%,该方法操作简单,无污染,快捷,可满足水中6种醇类化合物的测定要求。

[关键词] 醇类化合物;顶空;气相色谱仪

中图分类号:Q178.1 文献标识码:A

Determination of Alcohol Compounds in Water by Top Space / Gas Chromatography

Kuiying Zhang Gang Ji Fangyuan Yin

Qingdao Sparta Analysis & Test Co., Ltd

[Abstract] In this study, a method for the analysis of 6 alcohol compounds in water by top space/gas chromatography was established, and the test conditions were optimized. The results showed that the chromatographic separation of 6 alcohols-like compounds meets the requirements of quantitative analysis. The optimized test condition were 3.0g (10 mL) sodium chloride, 50min top-space balance time, and 80 °C balance temperature. The linear range is 0.29 ~ 57.64 mg / L, the related coefficient is 0.996~0.999, the standard recovery rate: 85.2%~104%, and the relative standard deviation is 1.3%~6.9%, indicating that this method is simple, pollution-free, and fast, and can meet the determination requirements of 6 alcohol compounds in the water.

[Key words] alcohol compounds; top space; gas chromatograph

乙醇、丙醇、丁醇等醇类化合物为无色易挥发、毒性较低的液体,是一类重要的化工产品和原料,长期积累在环境中会对人、生物造成不同程度的危害,尤其是异丙醇,2017年,世界卫生组织国际癌症研究机构公布的致癌物清单初步整理参考,异丙醇在3类致癌物清单中。

目前,环境中醇类化合物的分析主要集中在气体中检测分析领域^[1],对于水中醇类化合物的分析方法较少,水中甲醇的顶空气相色谱法^[2]、吹扫捕集/气相色谱-质谱法测定水中7种醇类化合物^[3]。本文采用顶空/气相色谱测定水中乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异戊醇、正己醇6种醇类化合物。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

仪器:美国安捷伦气相色谱仪(GC6890)配有氢火焰离子化检测器;安捷伦DB-FFAP毛细管柱(30m×0.32mm×0.25μm);惠普顶空进样器(HP7694)配有自动进样器;安捷伦10μL、100μL、500μL微量进样针;20mL顶空瓶(安捷伦);超纯水机CSR-1-20(II)实验室超纯水机(北京爱思泰克科技开发有限公司)。

试剂:乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异戊醇、正己醇色标液(≥99.9%,天津光复精细化工研究所);氯化钠(优级纯);超纯水;高纯氮气(≥99.999%)。

1.2 试验方法

1.2.1 气相色谱参考条件。进样口温度:260℃;柱温:程序升温,35℃保持1min,3.5℃/min升至120℃;柱流量1.0mL/min;分流比:5:1;检测器温度:280℃。

1.2.2 样品分离度试验。移取适量超纯水于100mL容量瓶中至于天平上称重,分别小心滴入数乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异戊醇、正己醇色标液约0.3g(精确至0.1mg),用超纯水定容至刻度。

于20mL顶空瓶中加入3g氯化钠,准确加入10mL超纯水,加入100μL上述醇类溶液,设定顶空进样器条件,80℃平衡30min,气相色谱仪进行分析,测定各目标化合物出峰时间。

1.2.3 试验条件优化。氯化钠用量优化:于7支20mL顶空瓶中分别加入0.0、5.0、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0g氯化钠,准确加入10mL超纯水,加入醇类溶液100μL,于顶空进样器中80℃平衡30min,气相色谱仪进行分析。

加热平衡温度优化: 于6支20ml顶空瓶中分别加入3.0g氯化钠, 准确加入10ml超纯水, 加入醇类溶液100μL, 于顶空进样器40℃、50℃、60℃、70℃、80℃、90℃温度中加热平衡30min, 气相色谱仪进行分析。

加热平衡时间优化: 于6支20ml顶空瓶中分别加入3.0g氯化钠, 准确加入10ml超纯水, 加入醇类溶液100μL, 分别于顶空进样器80℃温度中加热平衡20、30、40、50、60min, 气相色谱仪进行分析。

1.2.4标准曲线的绘制。于7支20ml顶空瓶中分别加入4.0g氯化钠, 准确加入10ml超纯水, 分别加入1.2.2中醇类溶液0、1、2、5、10、50、100μL, 于80℃下加热平衡50min, 气相色谱仪进行分析。

2 结果与讨论

2.1目标化合物色谱图

6种目标化合物色谱图详见图1, 6种醇类化合物分离效果良好, 满足定量分析要求。

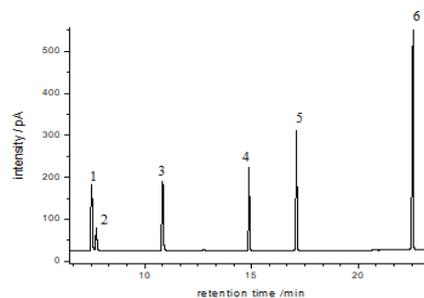


图1 6种醇类化合物色谱图
异丙醇2. 乙醇3. 正丙醇4. 正丁醇5. 异戊醇6. 正己醇

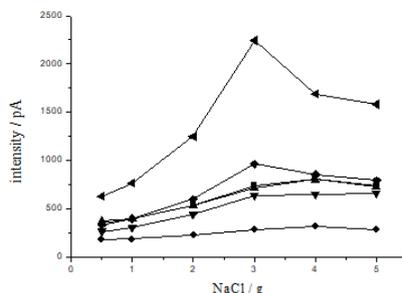
2.2最佳试验条件确定

由图2-(1)可知, 随着溶液中氯化钠浓度的提高, 目标化合物的响应值随之提高, 故选取3g(10mL)为最佳氯化钠加入量。

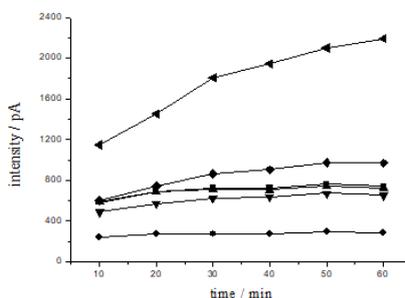
由图2-(2)可知, 平衡时间从10min增加到50min, 目标化合物响应值明显提高, 但从50min增加至60min时, 响应值增加不明显且有下降趋势, 故选择50min为最佳平衡时间。

由图2-(3)可知, 平衡温度从40℃增加到80℃, 目标化合物响应值明显提高,

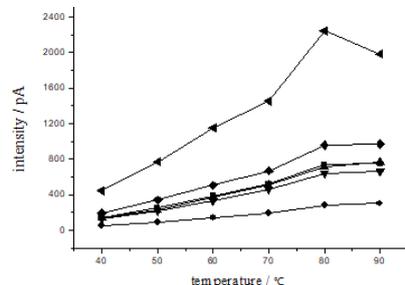
但从80℃增加至90℃时, 响应值增加不明显且有下降趋势, 故选择80℃为最佳平衡温度。



(1)氯化钠加入量对顶空效果的影响



(2)平衡时间对顶空效果的影响



(3)平衡温度对顶空效果的影响

图2 试验条件对顶空效果的影响

2.3工作曲线和方法检出限^[4]

表1 目标化合物的工作曲线和方法检出限

目标化合物	标准曲线	相关系数	线性范围	检出限 (mg/L)
异丙醇	$y=13.554x+10.636$	0.996	0.5764~57.64	0.043
乙醇	$y=4.6176x+3.6931$	0.997	0.5764~57.64	0.105
正丙醇	$y=12.875x+10.469$	0.996	0.5764~57.64	0.045
正丁醇	$y=20.228x+4.016$	0.999	0.358~35.8	0.046
异戊醇	$y=35.604x+4.092$	0.999	0.29~29.0	0.025
正己醇	$y=66.091x+14.079$	0.998	0.338~33.8	0.012

采用外标法建立工作曲线, 浓度为横坐标, 响应值为纵坐标, 绘制工作曲线, 详细结果见表1。

表2 方法的精密度和准确度 (n=6)

目标化合物	加标量 (mg/L)	测定值 (mg/L)	回收率 (%)	RSD (%)
异丙醇	2.882	2.454~2.580	85.2~89.5	1.3
乙醇	2.882	2.557~2.990	88.7~104	4.5
正丙醇	2.882	2.527~2.698	87.7~93.6	1.9
正丁醇	1.790	1.552~1.769	86.7~98.8	4.5
异戊醇	1.450	1.239~1.489	85.4~103	6.9
正己醇	1.690	1.444~1.662	85.4~98.3	4.6

2.4方法精密度和准确度

在最佳试验条件下, 于6支顶空瓶中加入一定量的目标化合物, 连续测定6次, 计算方法精密度和准确度, 详细结果见表2。

2.5实际样品测定

应用该方法, 在最佳试验条件下, 对1个地表水样品中醇类化合物进行测定, 并做加标回收试验, 试验结果表明: 6种醇类化合物均为检出, 当加标量为14.5~28.8 mg/L范围时, 6种目标化合物的回收率范围为101%~111%。

3 结论

本文建立了顶空/气相色谱法测定水中6种醇类化合物的方法, 确定了最佳试验条件: 氯化钠加入量为3g/10mL, 平衡时间为50min, 平衡温度为80℃。本方法具有良好的线性关系、精密度和准确度, 能满足一般水质中6种醇类化合物的分析测定。方法简单、无污染、快捷, 具有良好的实用性。

[参考文献]

[1]李举跃,徐国锋,杨雪飞,等.低浓度甲醇作业环境对工人健康的影响[J].中国职业医学,2002,29(4):56-57.
 [2]环境保护部.水质甲醇和丙酮的测定顶空/气相色谱法:HJ 895-2017[S].北京:中国环境科学出版社,2017.
 [3]孙源顺,李彬,张魁英.吹扫捕集/气相色谱-质谱法测定水中7种醇类化合物[J].中国资源综合利用,2020,38(2):15-17.
 [4]环境保护部.环境监测分析方法标准修订技术导则:HJ 168-2010[S].北京:中国环境科学出版社,2010.