

顶空/气相色谱法测定水中不饱和脂肪酸酯类化合物

孙源顺¹ 张魁英²

1 青岛市环境保护科学研究院 2 山东华标检测评价有限公司

DOI:10.32629/eeep.v2i4.230

[摘要] 建立顶空/气相色谱法分析水中3种不饱和脂肪酸酯类化合物的方法。在研究过程中优化了实验条件,结果表明:样品中加入4g/30ml的氯化钠可有效提高结果响应值;平衡时间为50min;平衡温度为70℃为最优分析条件。实验结果表明在29~3120 μg/L范围内,方法的线性关系良好,相关系数为:0.998~0.999;加标回收率为:88.8%~104%;相对偏差为2.1%~2.9%。该分析方法简单,设备要求低,无污染,省时、快捷,具有良好的推广性。

[关键词] 顶空; 不饱和脂肪酸酯类; 气相色谱

不饱和脂肪酸酯类化合物在化工生产中占有重要的地位,但是该类化合物对眼睛及上呼吸道有刺激性作用。高浓度吸入会引起麻醉、头痛、头晕、恶心,长期接触会引起呼吸道疾病。

目前,不饱和脂肪酸酯类化合物分析方法为溶剂解吸-气相色谱法,主要应用空气检测,水中不饱和脂肪酸酯类化合物检测尚未有统一的国标方法。本研究采用顶空/气相色谱测定水中丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯3种不饱和脂肪酸酯类化合物。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

日本岛津 GC-2014 气相色谱仪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);安捷伦 10 μL、100 μL、500 μL 微量进样针;安捷伦 1mL 气密性进样针;30mL 顶空瓶(Tekmar);超纯水机(Millipore)。

丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯色标液(≥99.9% 天津光复精细化工研究所);氯化钠(分析纯);乙醇(优级纯);实验用水为超纯水;高纯氮气(≥99.999%)。

1.2 实验方法

1.2.1 GC 条件

进样口温度:200℃;柱流量:1.48mL/min;柱温:程序升温,50℃保持 5.5min,40℃/min 速率升至 120℃,保持 1.5min;分流比:5:1;检测器温度:250℃。

1.2.2 样品分离度

于 10mL 容量瓶中加入少量乙醇溶液,分别加入丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯色标液各 10.0 μL,定容至刻度线。于 30mL 的顶空瓶中加入加入 3.0g 氯化钠,用超纯水定容至刻度线,加入 20.0 μL 上述酯类的乙醇溶液,放置 60℃水浴中平衡 1 小时,取液面上气体 1.0mL,注入气相色谱仪。测定各化合物出峰位置。

1.2.3 实验条件的优化

氯化钠用量优化:于 6 支 30mL 顶空瓶中分别加入 0、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0g 氯化钠固体,用超纯水定容至 30mL 刻度线,加入 1.2.2 中酯类的乙醇溶液 20.0 μL,放置 60℃水

浴中平衡 1 小时,取液面上气体 1.0mL,注入气相色谱仪。

顶空时间优化:于 6 支 30mL 顶空瓶中分别加入 4.0g 氯化钠固体,用超纯水定容至刻度线,加入 1.2.2 中酯类的乙醇溶液 20.0 μL,分别于 60℃水浴中 10、20、30、40、50、60min 进行平衡,取液面上气体 1.0mL,注入气相色谱仪。

平衡时间的优化:于 6 支 30mL 顶空瓶中分别加入 4.0g 氯化钠固体,用超纯水定容至刻度线,加入 1.2.2 中酯类的乙醇溶液 20.0 μL,分别于 30、40、50、60、70、80℃水浴中平衡 50min,取液面上气体 1.0mL,注入气相色谱仪。

1.2.4 标准曲线的绘制

于 10mL 容量瓶中加入少量乙醇溶液,分别加入丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯色标液 10.0 μL,丙烯酸丁酯色标液 5.0 μL,用乙醇溶液定容至刻度线。

于 8 支 30mL 顶空瓶中分别加入 4.0g 氯化钠固体,用超纯水定容至刻度线,加入上述中酯类的乙醇溶液 0.1、0.5、1.0、2.0、4.0、6.0、10.0 μL,于 70℃水浴中平衡 50min,取液面上气体 1.0mL,注入气相色谱仪。

2 结果与讨论

2.1 目标化合物色谱图

3 种目标化合物色谱图详见图 1, 种物质分离效果良好,满足定量分析要求。

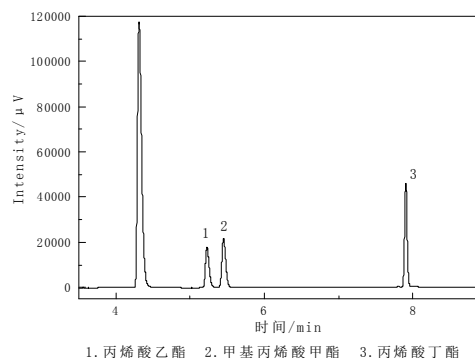


图 1 3 种不饱和脂肪酸酯类谱图

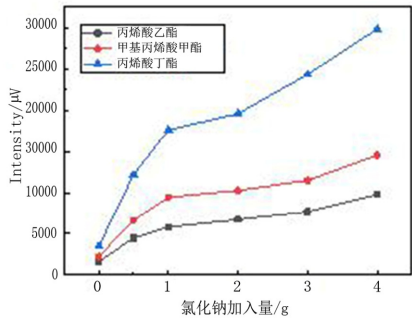
2.2 实验条件的确定

由图 2(a)可知,随着溶液中氯化钠浓度的提高气相中目

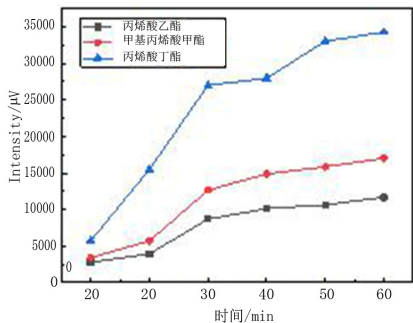
标化合物的响应值随之提高,故选择 4g/30ml 为最佳的氯化钠加入量。

由图 2(b)可知,随着平衡时间的增加,气相中目标化合物的响应值随之提高,故选择 50min 为最佳平衡时间。

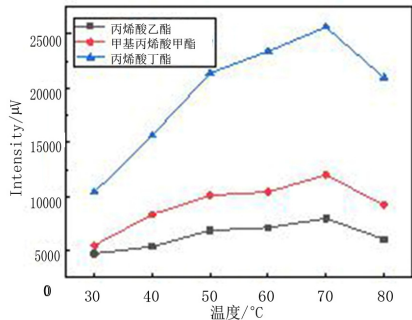
由图 2(c)可知,随着平衡温度的提高气相中目标化合物的响应值随之提高,当平衡温度为 80℃时,由于气相中水蒸气比例上升,目标化合物响应值反而下降,故选择 70℃为最佳平衡温度。



(a)氯化钠加入量对顶空效果的影响



(b)平衡时间对顶空效果的影响



(c)顶空温度对顶空效果的影响

图2 实验条件对顶空效果的影响

2.3 工作曲线和方法检出限

本实验采用外标法拟合标准曲线:以浓度为横坐标,以待测物响应面积为纵坐标,绘制工作曲线,具体结果详见表 1。

目标物	标准曲线	相关系数	线性范围(μg/L)	检出限(μg/L)
丙烯酸乙酯	$y=27119x-1475$	0.998	31~3078	7.5
甲基丙烯酸甲酯	$y=32905x-1695$	0.998	31~3120	7.0
丙烯酸丁酯	$y=45678x-548$	0.999	30~2978	3.2

表1 目标化合物的工作曲线和方法检出限

2.4 精密度和准确度

在最佳实验条件下,向 6 支顶空瓶中添加一定量目标化合物,连续测定 6 次,计算精密度(RSD)和加标回收率,具体结果详见表 2。

化合物	加标量(μg/L)	测定值(μg/L)	回收率(%)	RSD(%)
丙烯酸乙酯	616	569~597	92.3~96.9	2.1
甲基丙烯酸甲酯	624	560~603	89.7~96.6	2.9
丙烯酸丁酯	596	529~568	88.8~95.3	2.4

表2 方法的精密度和准确度(n=6)

2.5 实际样品测定

应用本方法对 1 个地表水样品中不饱和脂肪酸酯类化合物进行测定,并进行加标回收实验。结果表明:丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯均未检出,当加标量在 596~524 μg/L 范围时,三种待测物质的回收率范围为 87.3~91.8%;相对偏差为 3.9~5.3%。

3 结论

建立了顶空/气相色谱法测定水中 3 种不饱和脂肪酸酯类化合物的方法,确定了氯化钠加入量 4.0g/30ml、平衡温度为 70℃、平衡时间 50min 为实验条件。该方法具有良好的准确度和精密度,能满足一般水质(地表水、地下水、饮用水)中 3 种不饱和脂肪酸酯类化合物的测定。该分析方法简单,设备要求低,无污染,省时、快捷,具有良好的推广性。

[参考文献]

[1]中华人民共和国工业和信息化部.葡萄酒中挥发性酯类的测定方法 静态顶空-气相色谱法:QB/T 4850-2015[S].北京:中国轻工业出版社,2015.
[2]彭华,赵新那,南淑清.顶空/气相色谱法测定水中硝基氯苯类化合物[J]中国环境监测,2016,(32)1:80-83.
[3]朱玉艳.顶空-气相色谱法测定地表水中 6 种乙酸酯类化合物[J]环境监控与预警,2017,(9)4:32-34.
[4]孙美娜.顶空/气相色谱法测定饮用水中一溴二氯甲烷[J]轻工科技,2017,(223)3:132-133.

作者简介:

孙源顺(1983--),男,汉族,山东青岛人,硕士研究生,中级工程师,研究方向:色谱分析,环境监测。
张魁英(1986--),女,汉族,山东菏泽人,硕士研究生,中级工程师,研究方向:色谱分析,环境监测。