

气相色谱法同时测定乙酸乙酯、乙酸丁酯、环己酮和苯系物

姚坚^① 顾咏红

(苏州高新区虎丘区环境监测站 江苏省苏州市高新区鹿山路 369 号环保产业园 35 号监测大楼 215000)

摘 要 采用活性炭吸附, 二硫化碳解吸进样, 利用 DB-1 毛细管色谱柱采用恒温条件分离, 以 FID 为检测器, 同时测定空气或废气中乙酸乙酯、乙酸丁酯、环己酮、苯系物。结果表明, 该方法分离效果好, 精密度高, 准确度高, 分析时间短, 适合空气或废气环境分析的要求, 结果令人满意。

关键词 乙酸乙酯; 乙酸丁酯; 环己酮; 苯系物; 气相色谱法

中图分类号: O657.7⁺.1

文献标识码: B

文章编号: 1004-8138(2010)05-2004-05

1 引言

工业生产过程中常会用到沸点较低易挥发的有机溶剂, 如印刷胶粘工艺中常用到的乙酸乙酯、乙酸丁酯、环己酮、苯系物。这些物质对人体皮肤、呼吸系统有强烈的刺激作用, 长期接触会抑制神经中枢、脾脏等器官, 对人身身心健康有较大影响。目前国内对环境中乙酸乙酯、乙酸丁酯、环己酮、苯系物单组分分析测定报告较多^[1-3], 对以上物质同时分析测定报道的不多^[4-6]。本文采用 DB-1 毛细管, 利用气相色谱法同时测定空气或废气中乙酸乙酯、乙酸丁酯、环己酮、苯系物, 样品经活性炭吸附后, 由纯化的二硫化碳溶剂解吸, 采用恒温分析的模式, 分离效果好, 结果准确, 分析时间短。

2 实验部分

2.1 仪器

GC-14C 气相色谱仪配氢火焰检测器(日本岛津公司); OPGU-2200S 氢气发生器(日本岛津公司); CBM-102 数据采集仪(日本岛津公司); GC-10 工作站(日本岛津公司); DB-1 毛细管色谱柱(30m×0.32mm×0.25μm)(美国安捷伦公司); 10μL 微量注射器(无锡市东升玻璃仪器厂)。

2.2 试剂

苯, 甲苯, 乙苯, 对、间二甲苯, 邻二甲苯和苯乙烯均为色谱纯; 乙酸乙酯, 乙酸丁酯, 环己酮, 二硫化碳均为分析纯。色谱纯物质来源于国家环境保护部标准物质研究所; 环己酮、二硫化碳来源于国药集团化学试剂有限公司; 乙酸乙酯来源于天津市晶科化工有限公司; 乙酸丁酯来源于上海市试剂四厂, 活性炭。其中二硫化碳和活性炭需预处理^[7]。

2.3 实验方法

2.3.1 采样方法

用橡胶管将活性炭吸收管与采样器连接, 采样时吸收管向上采样。采样流量 0.5L/min, 采样时

① 联系人, 电话: (0512) 66676405; 手机: (0) 13861323534; 传真: (0512) 6672407; E-mail: soochow_yao@163.com

作者简介: 姚坚(1981—), 男, 江苏省苏州市人, 工程师, 学士, 主要从事环境监测工作。

收稿日期: 2009-11-13; 接受日期: 2009-12-28

间为 60min。采样结束后,将吸收管两端封闭。利用纯化的二硫化碳溶剂解吸。

2.3.2 色谱条件

炉温 45℃; 气化室温度: 170℃; 检测室温度: 250℃; 采用分流模式; 载气(氮气) 压力: 40kPa; 空气压力: 40kPa; 氢气压力: 40kPa。

2.3.3 校准曲线绘制

配制各物质自身的标准储备液,再用纯化的二硫化碳溶剂稀释标准储备液得到表 1 所列标准使用液。

表 1 各组分的校准曲线系列							(mg · L ⁻¹)
组分名称	1	2	3	4	5	6	7
乙酸乙酯	0	4.42	8.85	22.1	43.9	65.5	87.0
乙酸丁酯	0	4.29	8.56	12.8	21.3	52.4	102
环己酮	0	1.81	3.59	7.12	14.0	26.9	50.1
苯	0	4.76	9.35	13.8	22.1	119	243
甲苯	0	5.02	9.85	14.5	23.3	120	257
乙苯	0	5.04	9.88	14.5	23.4	119	256
对、间二甲苯	0	9.38	18.4	27.1	43.4	239	478
邻二甲苯	0	4.67	9.15	13.5	21.6	118	238
苯乙烯	0	4.76	9.35	13.8	22.1	119	243

3 结果与讨论

3.1 色谱条件的选择

采用 DB-1 毛细管色谱柱,对温度、气体压力条件进行试验。实验结果显示,采用程序升温能够节约分析时间,但不利于对、间二甲苯和环己酮、邻二甲苯和苯乙烯获得较好的分离效果;最终采用炉温 45℃; 气化室温度: 170℃; 检测室温度: 250℃。采用分流比为 20:1,载气(氮气) 压力: 40kPa; 空气压力: 40kPa; 氢气压力: 40kPa 的色谱条件,上述物质以及溶剂均能得到较好的分离效果,最小分离度 R 达到 3.182,保留时间控制在 11min 以内。

3.2 标准色谱图

在上述气相色谱条件下,各组分物质分离效果良好。色谱峰的分离情况见图 1。

3.3 线性关系及检出限

按 2.3.2 中所选色谱条件,分别取 1 μ L 标准使用液进入气相色谱分析仪检测分析,计算各组分的线性回归方程和方法检出限,结果见表 2。由表 2 可知,线性回归方程相关系数 r 都大于 0.995,表明各组分浓度与色谱对应信号具有良好的线性关系,适于定量分析。

3.4 精密度实验

配制对应各自曲线最高点对应浓度的 0.3 倍、0.8 倍标准使用液,吸取 1 μ L 进样,分别重复测定 8 次,计算各组分相对标准偏差(RSD),结果见表 3、表 4。由表 3、表 4 可知,各组分在高低浓度的 RSD

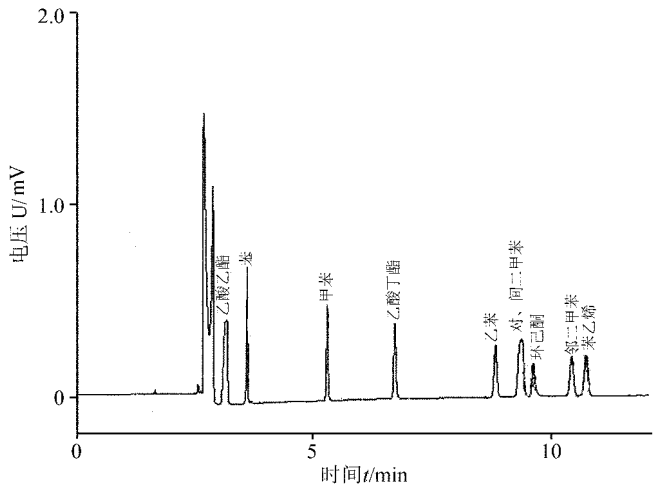


图 1 乙酸乙酯、乙酸丁酯、环己酮、苯系物气相色谱图

都未超过5.0%,表明该方法具有良好的稳定性和可靠性,适于定量分析。

表 2 各组分线性关系及检出限测定结果

组分名称	线性回归方程	相关系数 r	检出限 ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)
乙酸乙酯	$y = 27.4 + 34.4x$	0.9988	0.7
乙酸丁酯	$y = -29.8 + 81.6x$	0.9995	0.3
环己酮	$y = -22.2 + 85.4x$	0.9997	0.2
苯	$y = -14.1 + 159x$	0.9998	0.1
甲苯	$y = -27.0 + 156x$	0.9998	0.1
乙苯	$y = -47.3 + 159x$	0.9996	0.1
对、间二甲苯	$y = -52.7 + 158x$	0.9997	0.1
邻二甲苯	$y = -46.5 + 159x$	0.9994	0.1
苯乙烯	$y = -69.8 + 152x$	0.9993	0.1

注:检出限按照采气体积10L 来计算的。

表 3 各组分低浓度(0.3C)精密度实验测定结果

组分名称		测定数据					平均值		RSD
		($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)					($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)		(%)
乙酸乙酯	26.3	25.4	25.3	26.0	28.1	26.3	24.5	26.0	4.4
乙酸丁酯	31.0	28.6	29.3	30.0	29.8	30.8	31.6	30.2	3.5
环己酮	14.8	15.2	14.3	14.8	15.4	14.5	15.0	14.9	2.6
苯	70.8	71.0	69.6	72.9	73.4	68.2	76.2	71.7	3.7
甲苯	77.2	76.8	78.1	77.4	79.1	73.0	74.9	76.7	2.7
乙苯	79.0	76.2	75.9	78.9	75.1	77.5	75.4	76.9	2.1
对、间二甲苯	140	138	143	145	147	144	140	142	2.3
邻二甲苯	72.1	68.9	70.0	74.7	65.2	70.7	69.2	70.1	4.2
苯乙烯	66.8	75.5	72.4	69.2	69.7	72.8	69.2	70.8	4.1

表 4 各组分高浓度(0.8C)精密度实验测定结果

组分名称		测定数据					平均值		RSD
		($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)					($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)		(%)
乙酸乙酯	69.9	68.9	71.7	72.8	71.9	67.3	67.5	70.0	3.2
乙酸丁酯	80.2	82.1	84.1	82.2	80.6	81.1	79.4	81.4	1.9
环己酮	39.3	39.5	40.1	40.1	37.6	38.3	39.0	39.1	2.3
苯	191	201	191	197	189	192	194	194	2.3
甲苯	205	212	211	204	209	199	201	206	2.5
乙苯	202	198	205	206	210	205	206	205	1.8
对、间二甲苯	374	386	362	377	389	384	372	378	2.5
邻二甲苯	183	179	187	170	180	176	190	181	3.8
苯乙烯	187	180	198	184	184	178	175	184	4.0

3.5 准确度实验

在空白样品中加入一定量标准储备液,振荡混匀后,吸取1μL 进样,分别重复测定10次,计算各组分加标回收率均值,结果见表5。由表5可知,各组分加标回收率均值控制在93.8%—103%之间,表明该方法具有很好的准确度,适于定量分析。

表 5 各组分精密度实验测定结果

组分名称	空白样品 (μg)	加标量 (μg)	测定均值 (μg)	加标回收率均值 (%)
乙酸乙酯	0.00	1.10	1.13	103
乙酸丁酯	0.00	1.29	1.21	93.8
环己酮	0.00	1.09	1.05	96.3
苯	0.00	1.18	1.16	98.3
甲苯	0.00	1.19	1.17	98.3
乙苯	0.00	1.18	1.14	96.6
对、间二甲苯	0.00	2.37	2.23	94.1
邻二甲苯	0.00	1.17	1.10	94.0
苯乙烯	0.00	1.18	1.11	94.1

3. 6 解吸率实验

取装有活性炭 5 根吸收管, 直接注入一定量标准储备液后, 立即用塑料帽密封, 放置 24h 以上。隔日将吸收管中活性炭分别倒入样品瓶中, 用 1mL 二硫化碳溶液解吸, 振荡静置 1h 后, 取 1μL 解吸液进样分析, 来计算各组分解吸率, 结果见表 6。由表 6 可知, 各组分的解吸率均值控制在 87. 8%—100% 之间。

表 6 各组分解吸率实验测定结果

组分名称	标准值 (mg · L ⁻¹)	测定均值 (mg · L ⁻¹)	解吸率均值 (%)
乙酸乙酯	3. 15	3. 00	95. 3
乙酸丁酯	3. 90	3. 69	94. 5
环己酮	1. 82	1. 60	87. 8
苯	2. 33	2. 21	94. 9
甲苯	2. 35	2. 29	97. 3
乙苯	2. 33	2. 34	100
对、间二甲苯	4. 69	4. 43	94. 4
邻二甲苯	2. 31	2. 14	92. 5
苯乙烯	2. 33	2. 08	89. 2

3. 7 样品测定

利用上述色谱条件对一家生产汽车摩擦片的企业, 无组织排放样品进行分析, 结果见表 7。4 组样品乙酸乙酯、乙酸丁酯、环己酮, 苯系物除甲苯外全部未检出, 甲苯检出但未超标。

表 7 样品分析结果 (mg · L⁻¹)

组分名称	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4
乙酸乙酯	—	—	—	—
乙酸丁酯	—	—	—	—
环己酮	—	—	—	—
苯	—	—	—	—
甲苯	0. 146	0. 120	0. 105	0. 232
乙苯	—	—	—	—
对、间二甲苯	—	—	—	—
邻二甲苯	—	—	—	—
苯乙烯	—	—	—	—

4 结论

采用活性炭吸附空气或废气中乙酸乙酯、乙酸丁酯、环己酮、苯系物, 二硫化碳解吸、进样, 利用毛细管色谱柱采用恒温条件分离测定, 该方法操作简单, 灵敏度高, 重现性好, 准确可靠, 分析时间短, 实现了空气或废气中乙酸乙酯、乙酸丁酯、环己酮、苯系物多组分同时分析, 精密度、准确度都能达到分析质量要求, 适合环境监测空气或废气分析。

参考文献

[1] 史永松, 顾海东. 气相色谱法测定环境空气中的环己酮[J]. 环境监测管理与技术, 2002, 14(2): 29—32.
[2] 姚朝英, 杨丽新. 气相色谱法测定水中痕量乙酸乙酯和乙酸乙烯酯[J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19(1): 31—32.
[3] 李宣, 江丽媛, 李孟仁. 气相色谱法测定空气中苯、甲苯和邻二甲苯[J]. 理化检验(化学分册), 2005, 15: 894—899.
[4] 胡美华, 朱惠芳, 李良等. 苯系物、酯类、酮类的气相色谱同时测定方法[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(6): 986—1081.
[5] 戴震, 范琼. 气相色谱法同时检测丁酮、甲基异丁基酮、环己酮和甲苯[J]. 安徽预防医学杂志, 2005, 11(6): 383—388.
[6] 齐敏, 张立军, 俞安复. 车间空气中苯系物、正己烷、酮类的气相色谱同时测定方法[J]. 中国卫生检验杂志, 2006, 16(2): 196—

219.

[7] 国家环境保护总局 《空气和废气监测分析方法》编委会. 空气和废气监测分析方法[M]. 第4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2003. 9, 598.

Determination of Ethyl Acetate, Isobutyl Acetate, Cyclohexanone and Benzene Series by Gas Chromatography

YAO Jian GU Yong-Hong

(SND Environmental Monitoring Station, Suzhou, Jiangsu 215000, P. R. China)

Abstract A method for the determination of ethyl acetate, isobutyl acetate, cyclohexanone and benzene series in air and exhaust gas was developed. Ethyl acetate, isobutyl acetate, cyclohexanone and benzene series in air and exhaust gas were separated and analyzed by the DB-1 capillary gas chromatography, using active carbon as adsorption solution, carbon disulfide as dissolution, FID as detector. The method has good separability, precision and accuracy, and analytical time was short. The method was applicable for environmental determination of air or exhaust gas with satisfactory results.

Key words Ethyl Acetate; Isobutyl Acetate; Cyclohexanone; Benzene Series; Gas Chromatography

欢迎您投稿 “高效、保质”的中文核心期刊 《光谱实验室》

这是您的发明、发现获得“优先权”的可靠保障!

发表周期多数(50% - 75%)为5—9个月,

少数(20% - 45%)为1—5个月,极少数(0- 7%)为15—30天

及时发表科技论文,是尽早实现其社会效益的前提,也是作者创造性劳动得到尊重、为在世界上取得“优先权”的可靠保障,因为发明、发现的“优先权”通常是以出版时间为准的。因此,本刊把尽快发表作者的论文,视为自己的神圣职责。

确保论文质量是论文早日发表的条件。作者发表论文总是要反映自己在工作中有所发明、有所发现和有所创造的成绩,而不是去暴露自身的“缺欠”和“毛病”,换言之,作者发表论文总是要为自己“争光”;而不是让自己“蒙羞”。因此,作者投稿之前,除了自己要反复检查外,一定要多请您周围的同事、专家挑“毛病”,把“毛病”消灭在投稿之前,再投本刊才能发表得快。如果本刊挑出毛病,再请作者修改,反复“折腾”,不仅消耗双方精力,而且必然延长发表时间。保证质量的基本要求就是论文要做到“齐、清、定”。“齐”即全稿包括表、图和照片等齐全;“清”即文字图片打印(书写)清楚,不得有模糊不清的文字、图片和数字,段落要分明,便于排版和校对;“定”即做到稿件内容完整、简洁,在编辑过程中无须增删修改。

来稿请用Word排版,用电子邮件发到本部电子信箱(E-mail: gpsy@263.net)。

本刊收到作者来稿后,都会在3日(遇公休日顺延)内发出“收稿通知”。因此,作者发送稿件后7日以上都没有消息,一定要及时来电查询。

一篇论文出版,常常需要反复沟通“作者→编辑部→审者→编辑部→作者”之间的联系,其中与作者的联系是最重要的一环,一旦脱节,必然中断编辑过程。因此作者来稿时,务必将联系人的正确的姓名和详细地址、办公室电话、手机号码、传真号码和电子信箱等(通讯方式要尽可能全)告诉编辑部,以便能与您及时联系。否则,由此而产生的不良后果由作者自己负责。

本刊发表论文的宗旨是学术交流,而不是应付“评职称”、“拿文凭”等。

《光谱实验室》编辑部