

共沸蒸馏 GC/MS 测定非卤代挥发性有机物的方法研究

李振国^① 包艳英

(大连市环境监测中心分析室 辽宁省大连市沙河口区连山街 58 号 116023)

摘要 讨论了用共沸蒸馏法浓缩处理水、土壤、固废样品或其萃取液中不易吹除、具挥发性、且易溶于水非卤代挥发性有机物,并用气相色谱质谱联用仪定性定量的方法。

关键词 共沸蒸馏, 非卤代挥发性有机物, 气相色谱-质谱法。

中图分类号: O657.63 **文献标识码:** B **文章编号:** 1004-8138(2007)05-0852-03

1 前言

本文参照 U. S. EPA(美国环境保护局)分析方法^[1-4],通过共沸蒸馏法浓缩处理水、土壤、固废样品或其萃取液中的非卤代挥发性有机物,并用气相色谱质谱联用仪定性定量的方法。

2 方法原理和目标化合物

共沸混合物为含有两种或两种以上物质,但性质呈现单一物质的混合液体。这种液体会在某固定温度下沸腾,其蒸汽有一固定组成成分。共沸蒸馏法即是利用这种特性,当特定有机化合物与水形成二元共沸混合物时,使特定化合物从复杂基体中分离出来。取部分样品(通常 5g 或 40mL)经过约 5 至 6min 共沸蒸馏,其中的水溶性挥发性有机化合物可以被浓缩,而大部分半挥发或非挥发性有机物则留在蒸馏瓶内。收集前 200 μ L 至 300 μ L 蒸馏液,直接进入气相色谱仪,样品经毛细管色谱柱分离后,用质谱检测器检测,通过目标组分的保留时间定性,用校准曲线定量。通常在蒸馏瓶中加入内标物以增加方法的精密度和准确度。

目标化合物见表 1。

表 1 目标化合物

序号	名称	类型	序号	名称	类型
1	二乙醚	目标物	11	4-甲基-2-戊酮	目标物
2	丙酮	目标物	12	丙腈	目标物
3	乙酸乙酯	目标物	13	1-丙醇	目标物
4	二丁酮	目标物	14	1,4-二氧杂环己烷	目标物
5	甲醇	目标物	15	异丁醇	目标物
6	<i>t</i> -丁基醇	目标物	16	烯丙醇	目标物
7	异丙醇	目标物	17	1-丁醇	目标物
8	乙醇	目标物	18	乙二醇	目标物
9	2-戊酮	目标物	19	六氟-2-丙醇	内标物
10	乙腈	目标物	20	六氟-2-甲基-2-丙醇	内标物

^① 联系人, 手机: (0) 13942869210; E-mail: lzg1999@163.com

作者简介: 李振国(1972—),男,辽宁省葫芦岛市人,工程师,主要从事实验室有机化合物的分析工作。

收稿日期: 2007-06-29; 接受日期: 2007-07-10

3 实验部分

3.1 仪器和设备

气相色谱仪(安捷伦科技有限公司 GC6890N);

可程序升温,所有的玻璃元件(如进样口插件)均用硅烷化试剂脱活。

质谱仪(安捷伦科技有限公司 MSD5973I);

2s 内能从 $\text{amu}35$ 扫描到 300,在电子撞击式离子化模式中使用 70 电子伏特能量。为了确保质谱数据足够的精确度,合适的 MS 扫描速率要求从 GC 流出的组分至少扫描 5 次。

毛细管柱: DB-Wax, $30\text{m} \times 0.25\text{mm}$ 内径的石英毛细柱, $0.25\mu\text{m}$ 膜厚。

共沸蒸馏装置: 见图 1。蒸馏柱和玻璃珠必须是完全干燥的。空气冷凝器和接头必须是完全干燥的,以免稀释或污染蒸馏液。

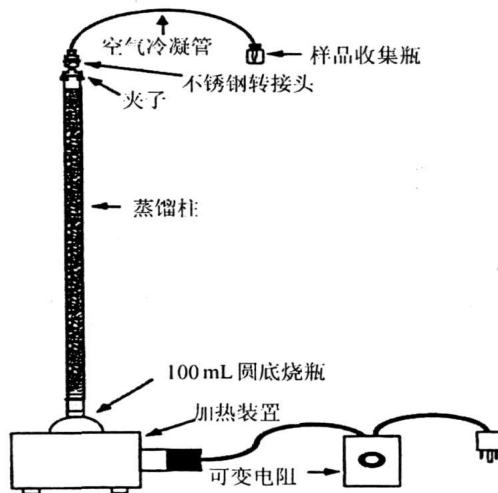


图 1 共沸蒸馏装置

3.2 分析步骤

3.2.1 气相色谱参考条件

载气(氮)流速: $1\text{mL}/\text{min}$; 分流比: 1:5; 进样口温度: 250°C ; 传输线温度: 250°C ; 升温程序: 30°C (5min) $\rightarrow 10^\circ\text{C}/\text{min} \rightarrow 200^\circ\text{C}$; 质谱扫描范围: 30—300amu。

3.2.2 校准曲线的制备与分析

取 40mL 不含有机物的空白试剂水,放入 100mL 圆底烧瓶中,放入 2—3 粒沸石,加内标 $50\mu\text{g}$,依次加入 10、20、50、100、 $200\mu\text{g}$ 目标物,组成 5 个曲线点浓度的标准物质,摇匀后加热蒸馏,收集最初的 $200\text{—}300\mu\text{L}$ 蒸馏液。将收集到的蒸馏液冷却至室温后取 $1\mu\text{L}$ 直接进气相色谱仪内标法进行定量分析。

3.3 实际样品的制备与分析

对于液体样品,取 40mL 样品,放入 100mL 圆底烧瓶中,用磷酸二氢钾和磷酸氢二钠调节其 pH 值,使之在 6.8—7.0 之间,放入 2—3 粒沸石,加内标 $50\mu\text{g}$,摇匀后加热蒸馏,收集最初的 $200\text{—}300\mu\text{L}$ 蒸馏液。将收集到的蒸馏液冷却至室温后取 $1\mu\text{L}$ 直接进气相色谱仪内标法进行定量分析。

对于固体样品,称取 5g 固体样品放入共沸蒸馏装置中的 100mL 圆底烧瓶中,加内标 $50\mu\text{g}$,加 40mL 空白试剂水,摇匀后加热蒸馏,收集最初的 $200\text{—}300\mu\text{L}$ 蒸馏液。将处理好的样品冷却至室温后取 $1\mu\text{L}$ 直接进气相色谱仪,内标法进行定量分析。

4 结果与讨论

目标化合物谱图见图 2。

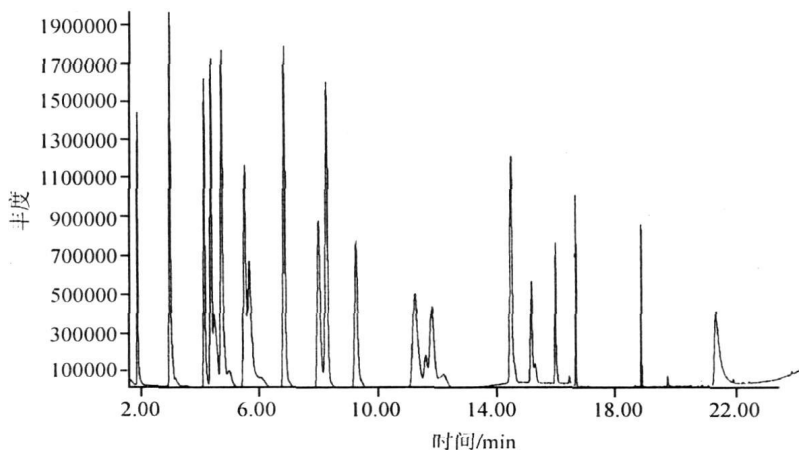


图 2 目标化合物谱图

一般来说,当蒸汽上升至分馏管顶端时,大约在 20 至 30s 内可收集到 200 μ L 蒸馏液。由 40mL 液体样品或 5g 固体样品,当收集 200 μ L 蒸馏液时,其浓缩系数的理论值为 200,一般待测物的绝对回收率约为 10% 至 40% 间。对于二乙醚,由于蒸馏液流出以前的气相中带出部分样品,其检出限相对较高。对于乙二醇,在共沸蒸馏的前 300 μ L 蒸馏液含量极低,不适于本方法分析。对于本文列出的其他目标化合物(见表 1),可以得到较好的精密度与准确度。本方法可以成功地分离更多的化合物,欲使用本方法分析其他化合物时,应该先对该化合物进行测试,待得到可接受的精密度与准确度结果后再进行检测。

参考文献

- [1] 美国环保局标准. *Determinative Chromatographic Separations U. S. EPA Method 8000B* [M]. Revision 2. U. S.: EPA, December 1996.
- [2] 美国环保局标准. *Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography/ Mass Spectrometry (GC/MS)*. U. S. EPA Method 8260B [M]. Revision 2. U. S.: EPA, December 1996.
- [3] 美国环保局标准. *Volatile Nonpurgeable Water-Soluble Compounds by Azeotropic Distillation*. U. S. EPA Method 5031 [M]. Revision 0. U. S.: EPA, December 1996.
- [4] 美国环保局标准. *Nonhalogenated Organics GC/FID*. U. S. EPA Method 8015B [M]. Revision 2. U. S.: EPA, December. 1996

Determination of Nonhalogenated Volatile Organic Compounds by Azeotropic Distillation Directly by GC/MS

LI Zhen-Guo BA O Yan-Ying

(Dalian Environmental Center, Dalian, Liaoning 116023, P. R. China)

Abstract This article discussed how to analyze nonhalogenated volatile organic compounds by azeotropic distillation directly sampling to gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS).

Key words Azeotropic Distillation, Nonhalogenated Volatile Organic Compounds, GC/MS.