

真空顶空气相色谱法的研究及其应用

陈海旭, 郭治安*, 赵景禅, 王培

(西北大学 合成与天然功能分子化学教育部重点实验室, 陕西 西安 710069)

摘要: 研究了一种新的顶空采样方法——真空顶空法。通过实验, 比较了其与加热顶空气相色谱法的优缺点, 发现将两种顶空方法联用能取得更好的效果。将这种联用方法应用于食用油中甲醇和6号溶剂油残留量的测定, 得到甲醇和6号溶剂油残留的质量浓度与其峰面积线性范围分别为 10.0~180 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、12.0~161 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 回归方程分别为 $y=0.0318x-0.0783$ 、 $y=0.0561x-0.0125$, 相关系数为 0.9991; 检出限 3.3、5.6 $\mu\text{g}/\text{mL}$, RSD 为 1.90% 和 3.32%, 回收率为 92.0%~106%。

关键词: 真空顶空; 气相色谱; 研究; 应用

中图分类号: O657.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283(2010)04-0328-03

顶空气相色谱法用于低沸点有机物的测定, 具有操作简便、选择性强、共存物干扰少等优点, 近年来在食品^[1-3]、卫生^[4]、环保^[5]等行业得到广泛应用^[6]。顶空气相色谱法测定的准确性和灵敏度受挥发性组分在两相分配比的影响。在给定条件下, 待测组分在气相中的分配比越大, 测定结果越准确、测定方法越灵敏。目前, 顶空气相色谱法一般用加热的方式, 使样品中的低沸点有机物在某一恒定温度下挥发、平衡、进样测定。本文采用抽真空的方式, 降低体系压强, 使低沸点有机物挥发, 达到平衡后, 通入惰性气体吹扫样品, 使待测组分进一步分配到气相中, 取气相组分测定。本实验比较了两种顶空方式的优缺点, 并将两种顶空方法联用, 测定食用油中残留甲醇和6号溶剂油, 取得了良好的效果。

食用植物油一般有压榨和浸出两种制法, 其中浸出法是用萃取原理制油, 因其出油率高、加工成本低等优点, 成为目前国内外油脂生产的主流技术^[7]。显然, 用浸出法制得的成品油可能含有残留溶剂。目前, 国内企业普遍以一定馏程的脂肪族烃类混合溶剂作为浸出溶剂, 尤以6号溶剂油为多^[8], 有些企业也在探索将甲醇和6号溶剂油混合浸出食用棉籽油。这两种溶剂都会对人体健康产生不利影响, 尤其是甲醇对人体危害更大。本文重在研究一种新的实验方法, 并将此方法应用于溶剂的残留量测定, 实验证明该方法能满足检测要求。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

HP-6890 气相色谱仪配有氢离子火焰检测器 (FID, 美国 Agilent 公司); HP 化学工作站; 10、50

μL 微量注射器; 500 μL 气密性进样器 (美国 Agilent 公司); 60 mL 医用注射器; 8002 型电热恒温水浴锅 (北京化玻联医疗器械有限公司); EDWARD 真空泵; SPB-3 全自动空气源 (北京中惠普分析技术研究所以)。

甲醇 (色谱纯, Fisher ChemAlert); 6号溶剂油; 爱菊食用油 (爱菊粮油集团); 样品油。

1.2 色谱条件

HP-5 弹性石英毛细管色谱柱 (50 m \times 320 μm \times 0.5 μm); 载气: 高纯氮; 流速: 2.0 mL/min; 进样口温度: 150 $^{\circ}\text{C}$; 进样口采用分流模式, 分流比: 20:1; 柱温: 50 $^{\circ}\text{C}$; FID 检测器, 检测器温度: 180 $^{\circ}\text{C}$; 氢气流速: 40 mL/min; 空气流速: 400 mL/min; 进样量为 50 μL 。

1.3 实验方法

1.3.1 真空顶空操作

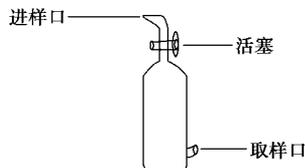


图1 自制顶空瓶

Fig. 1 Headspace bottle

图1为一自制玻璃顶空瓶, 瓶子下方是取样口, 结构酷似色谱进样口, 其配有高弹性隔垫和可调节密封程度的旋盖, 中间为一供注射器取样的小孔, 瓶子上部配有真空活塞顶端为进样口。其操作过程为: 首先打开活塞, 将顶空瓶抽为真空,

收稿日期: 2009-04-11

作者简介: 陈海旭 (1985-), 男, 山西朔州人, 硕士生, 主要从事有机分析的研究。

关闭活塞。用移液管移取一定量的样品溶液于 60 mL 注射器中,将注射器的注射口和顶空瓶的进样口用厚壁细径软管连接,保持注射器位置高于顶空瓶进样口,打开顶空瓶活塞,此时注入样品溶液。在顶空瓶内的负压力和重力共同作用下进入顶空瓶,待最后一滴样品进入顶空瓶后,关闭活塞。充分振摇,待体系平衡后,以常压、从取样口缓缓充入惰性气体(本实验为氦气),此气体可进一步冲洗样品中残留的挥发性待测物,当吹扫至进气口不冒气泡时(此时瓶内压力和外界压力一致),取掉吹气装置,倒置顶空瓶,使取样口处在瓶中气相部分,用气密性注射器由取样口取样测定。

1.3.2 加热顶空操作

用移液管移取一定量的溶液,将溶液从取样口加入顶空瓶,将其密封后放入水浴锅中,加热到一定温度,待体系平衡后,倒置顶空瓶,使取样口处于气相部分,用气密性注射器从取样口取样测定。

1.3.3 真空顶空和加热顶空联用操作

在联用操作中将两种顶空方法结合起来,即按照 1.3.1 进样操作后,将顶空瓶放在水浴锅中加热,在一定温度下达到平衡后,取样测定。

2 结果与讨论

2.1 单真空顶空条件的优化

2.1.1 真空度的选择

试验了 2、5、7、10、12、15 min 抽真空时间,发现抽真空时间越长,顶空瓶真空度越高,越有利于提高测定的灵敏度。但由于受真空泵抽真空能力的限制,5 min 后顶空瓶真空度达到极限为 21 Pa,所以选择 21 Pa 作为实验的真空度。

2.1.2 平衡时间的选择

真空顶空是在降低体系压强的情况下,使低沸点有机物尽可能的挥发到气相中,提高测定的灵敏度。压强受温度的影响显著,升温不利于体系压强的降低,所以单独抽真空顶空实验在室温下操作而且有利于两相的快速平衡,经过进样分析 2、5、7、10、12、15 min 6 个平衡时间,发现 5 min 后色谱峰面积稳定,系统达到平衡。

2.2 单加热顶空条件的优化

2.2.1 平衡温度的选择

实验分别选择了 50、60、70、80、90 作为平衡温度,在单独加热顶空时,温度越高,越有利于有机物挥发到气相部分,越有利于提高分析的灵

敏度,但温度太高会引入一些低沸点杂质,不利于样品的分离,通过实验,发现选择温度为 80 时,测定结果好。

2.2.2 平衡时间的选择

加热顶空是在较高温度下的顶空操作,所需平衡时间较长,实验分别选择 20、25、30、35、40、45、50 min 进样分析,结果表明 40 min 平衡时间较理想。

2.3 真空顶空与加热顶空比较

实验表明,加热顶空灵敏度稍优于真空顶空,但真空顶空所需平衡时间缩短,有利于快速测定,而且真空顶空受所测样品的干扰小。因此在样品测定时将两种方法联用,实验的最佳条件为,真空度为 21 Pa,平衡温度 70,平衡时间 20 min。此时,平衡温度和平衡时间对色谱测试的峰面积已无明显影响,且峰面积比单独用加热顶空的峰面积大。

2.4 工作曲线、线性范围、检出限和精密度

本实验用色谱纯的甲醇和分析纯的 6 号溶剂油作标准物质来测定残留溶剂的含量。取 6 只 100 mL 的容量瓶,加入无有机溶剂的食用油至接近刻度,用微量注射器加入甲醇、6 号溶剂油,然后稀释到刻度。使甲醇和 6 号溶剂油的浓度分别为 47.4、63.2、79.0、94.8、111、158 $\mu\text{g/mL}$ 和 39.0、52.0、65.0、78.0、91.0、130 $\mu\text{g/mL}$ 。按照 1.3.3 法顶空取样,分别分析重复 3 次。以色谱峰面积的平均值为纵坐标,以浓度为横坐标线性回归得甲醇的回归方程为 $y = 0.0318x - 0.0783$,相关系数为 0.9991,线性范围 10.0 ~ 180 $\mu\text{g/mL}$;6 号溶剂油的回归方程为 $y = 0.0561x - 0.0125$,相关系数为 0.9991,线性范围为 12.0 ~ 161 $\mu\text{g/mL}$ 。分别取适量甲醇和 6 号溶剂油溶液,用无有机溶剂的食用油溶剂逐步稀释,直至其峰高约为噪音的 3 倍,按公式分别计算得甲醇和 6 号溶剂油的检出限为 3.3、5.6 $\mu\text{g/mL}$ 。按 1.2 实验条件,取 158 $\mu\text{g/mL}$ 甲醇和 130 $\mu\text{g/mL}$ 6 号溶剂油混合液,顶空进样 5 次,得到方法的相对标准偏差 RSD 分别为 1.90% 和 3.32%;如表 1 所示。

表 1 样品的线性关系、检出限及重现性^注

| Tab. 1 Linearity, detection limits and RSD of samples | | | | |
|---|------------------------------------|------------------------|-----------------------------------|-----------|
| 分析物 | 线性范围/ ($\mu\text{g mL}^{-1}$) | 回归方程 | 检出限/ ($\mu\text{g mL}^{-1}$) | RSD/ % |
| 1 | 10.0 ~ 180 | $y = 0.0318x - 0.0783$ | 3.3 | 1.90 |
| 2 | 12.0 ~ 161 | $y = 0.0561x - 0.0125$ | 5.6 | 3.32 |

注:1. 甲醇,2. 6 号溶剂油。相关系数 R 均为 0.9991, $n = 5$ 。

2.5 回收率测定

精密取 100 mL 样品,加入分析纯的甲醇和 6 号溶剂油,得到高、中、低 3 个不同浓度的溶液,其浓度分别为 47.4、79.0、158 $\mu\text{g/mL}$ 和 52.0、91.0、130 $\mu\text{g/mL}$ 。其结果如表 2 所示。

表 2 方法的回收率

| 分析物 | 样品浓度/ ($\mu\text{g mL}^{-1}$) | 加标浓度/ ($\mu\text{g mL}^{-1}$) | 检出浓度/ ($\mu\text{g mL}^{-1}$) | 回收率/ % | RSD/ % |
|------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------|-----------|
| 甲醇 | 18.7 | 47.4 | 67.0 | 102.0 | 2.52 |
| | | 79.0 | 96.1 | 98.1 | 1.21 |
| | | 158.0 | 185.0 | 106.0 | 2.21 |
| 6 号 溶剂油 | 12.5 | 52.0 | 62.5 | 96.3 | 2.54 |
| | | 91.0 | 108.0 | 105.0 | 2.76 |
| | | 130.0 | 132.0 | 92.0 | 2.45 |

注: $n=5$ 。

2.6 样品测定

表 3 样品中甲醇和 6 号溶剂油的测定结果

| 分析物 | 样品 1 | | 样品 2 | |
|--------|------|--------|------|--------|
| | 浓度 | RSD/ % | 浓度 | RSD/ % |
| 甲醇 | 15.0 | 3.53 | 18.7 | 3.44 |
| 6 号溶剂油 | — | — | 12.5 | 3.12 |

本实验测定了西安市某企业用浸出法生产食用油过程中,油品的甲醇和 6 号溶剂油的残留量,其结果如表 3 所示。残留溶剂的色谱图如图 1 所示。

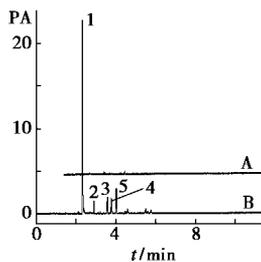


图 1 残留溶剂和空白的色谱图

Fig. 1 Chromatogram of remaining solvent and blank

其中 A 曲线是在无有机溶剂的食用油顶空进样后得到的空白色谱图;B 曲线是浸出法生产的样品油通过顶空进样得到的色谱图,图中 1 号峰是甲醇的色谱峰,2、3、4、5 号峰是 6 号溶剂油的几个较大的峰,由于其他的小峰很难被准确积分,所以本实验只选择了 2、3、4、5 号峰作为 6 号溶剂油的代表峰。

3 结论

采用真空顶空采样可以缩短两相平衡时间,

有利于快速检测,能够有效减少食用油中低沸点杂质的挥发,从而减少色谱柱的污染,同时干扰峰的减少也有利于提高检测的灵敏度。通过分析比较两种采样方式的优缺点,决定将它们联用检测样品。实验结果证明,方法能够满足定量分析要求。

参考文献:

- [1]李敏霞,吴京洪,邹世春,等.顶空液相萃取-气相色谱质谱法快速测定饮料中苯和甲苯[J].分析化学,2007,35(8):1116-1120.
- [2]TAO Yong-sheng,LI Hua,WANG Hua,et al. Volatile compounds of young Cabernet Sauvignon red wine from Changli Country(China) [J]. *J. Food Comp. Anal.*, 2008,21(8):689-694.
- [3]REINHARD H,SAGER F,ZOLLER O. Citrus juice classification by SPME-GC-MS and electronic nose measurements [J]. *LWT-Food Sci. Technol.*, 2008,41(10):1906-1912.
- [4]CARDADOR MJ,SERRANO A,GALLECO M. Simultaneous liquid-liquid microextraction/ methylation for the determination of haloacetic acids in drinking waters by headspace gas chromatography[J]. *J. Chromatogr. A*, 2008,1209(1/2):61-69.
- [5]SPARHAM C,EGMOND R V,O CONNOR S,et al. Determination of decamethylcyclpentasiloxane in river water and final effluent by headspace gas chromatography/mass spectrometry[J]. *J. Chromatogr. A*, 2008,1212(1/2):124-129.
- [6]鞠兴荣,汪海峰.顶空气相色谱法测定银杏叶提取物中的溶剂残留[J].食品科学,2000,21(11):46-48.
- [7]张根旺,刘学沛.中国油脂工业和科技 50 年简要历程[J].粮食与油脂,2001,(12):2.
- [8]朱大沛.馏程 60~70 的植物油提取溶剂[J].中国油脂,1998,23(2):29-30.

Research and application of vacuum headspace GC CHEN Hai-xu, GUO Zhi-an*, ZHAO Jing-chan, WANG Pei (Key laboratory of Synthetic and Natural Function Molecule Chemistry of Ministry of Education, Northwest University, Xi'an 710069, China), *Huaxue Shiji*, 2010,32(4):328~330;336

Abstract: A novel capillary gas chromatography defined as vacuum headspace capillary gas chromatography was developed. Taking into account the advantages and disadvantages of heat headspace GC method and vacuum headspace capillary gas chromatography, it would be beneficial to combine these two methods together. In this study, the combination method was used in detecting the residual amount of methanol and No. 6 solvent in

(下转第 336 页)

2.6 样品测定

表1 双酚A的测定结果^注

Tab.1 Results of determination of bisphenol A

| 样品 | in real water samples (mg/L) | | | |
|--------|------------------------------|-------------------|------------------|------------------|
| | 自来水1 [*] | 自来水2 [*] | 河水1 [#] | 河水2 [#] |
| 本法 | 4.92 | 5.19 | 10.45 | 10.3 |
| 标准方法 | 5.08 | 5.04 | 10.18 | 10.14 |
| 加入量 | 3.00 | 3.00 | 5.00 | 5.00 |
| 总测得值 | 7.82 | 8.16 | 15.56 | 15.18 |
| 回收率/ % | 96.7 | 99.0 | 102.2 | 97.6 |
| RSD/ % | 1.9 | 2.0 | 1.6 | 1.7 |

注: $n=5$ 。

河水取样后,经静置,沉淀过滤后,加入 EDTA,调节 pH 为 7.0,为了检验本方法的准确性,取自来水和河水水样分别人工配制成不同浓度的双酚 A 水样。利用固相萃取装置进行适当的前处理后,分别用本方法和国标方法^[8]进行测定,计算回收率,测定结果列于表 1。

参考文献:

- [1] ZHANG Xue-jun, WU Ren-an. Analysis of phenolic compounds in mineral water by high performance liquid chromatography[J]. *Chin. J. Chromatogr.*, 1998, **16** (6): 530-531.
- [2] 胡霞林,刘景富,彭锦峰,等. 固相微萃取-高效液相色谱联用测定环境水样中双酚的自由溶解态浓度[J]. *分析试验室*, 2006, **25** (7): 14-17.
- [3] 周建科,张前莉,韩康,等. 中老年奶粉中双酚 A 和己烯雌酚的反相高效液相色谱测定[J]. *分析检测*, 2007, **28** (2): 233-235.
- [4] 社会芳,闫慧芳,李晔,等. 蔬菜中内分泌干扰物 4-壬基酚和双酚 A 的 GC-MS 检测方法研究[J]. *卫生研究*, 2007, **36** (3): 369-371.
- [5] 余宇燕,庄惠生,沙玫,等. 荧光法测定食品包装材料中的双酚 A[J]. *分析测试学报*, 2006, **25** (5): 99-101.
- [6] 张宏,郭大城,孙成均. 示波极谱法测定聚碳酸酯塑料中双酚 A[J]. *理化检验-化学分册*, 2002, **38** (8): 379-381.
- [7] 庄惠生,李金花,王琼娥. 测定双酚 A 的流动注射化学发光法研究[J]. *中国环境监测*, 2004, **20** (4): 15.
- [8] 林金明. 化学发光基础理论与应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2004: 54.

Determination of trace bisphenol A by chemiluminescence combining with solid phase extraction ZHANG Li-ke^{* a}, ZHANG Yan-ge^b, HE Qin^a (Xuchang University, a. College of Chemistry and Chemical Engineering; b. Institute of Surface Micro and Nano Materials, Xuchang 461000, China), *Huaxue Shiji*, 2010, **32** (4), 334 ~ 336

Abstract: A mixture of potassium permanganate-luminol in the alkaline solution can create a stable chemiluminescence (CL) signal, and bisphenol A can inhibit the CL signal when it is poured into the mixture. Hereby a method for determination of micro-amounts of bisphenol A with chemiluminescence by flowing injection of the permanganate-luminol mixture was proposed. A linear relationship between the relative CL intensity (I) and the concentration of bisphenol A was obtained in the range of 0.4 ~ 100 mg/L, resulting in a linear regression equation of $I = 2.8c - 0.4$ ($r = 0.9993$) with a detection limit of 0.2 mg/L. The relative standard deviation was less than 1.8% for a solution containing 10 mg/L of bisphenol A ($n = 11$). Combining with the solid phase extraction (SPE) technique, this method has been applied to determination of bisphenol A in water samples.

Key words: bisphenol A; chemiluminescence; luminol; potassium permanganate

(上接第 330 页)

edible oil. Under the optimized condition, the linear relationship between the peak area and mass concentration of methanol and No. 6 solvent was in the range of 10.0 ~ 180 $\mu\text{g/mL}$, and 12.0 ~ 161 $\mu\text{g/mL}$, respectively, corresponding to a linear regression equation $y = 0.0318x - 0.0783$ ($r = 0.9991$) and $y =$

$0.0561x - 0.0125$ ($r = 0.9991$), respectively. Detection limits of the method were found to be 3.3 $\mu\text{g/mL}$ and 5.6 $\mu\text{g/mL}$, respectively. The RSD were 1.90% and 3.32%, respectively, and the recovery rates were in the range of 92.0% ~ 106%.

Key words: vacuum headspace; gas chromatography; research; application

(上接第 333 页)

Development of reference materials for *p*-cymene in methanol QIU He-nan^{*}, FENG Yue-peng (Institute for Reference Materials of MEP, Beijing 100029, China), *Huaxue Shiji*, 2010, **32** (4), 331 ~ 333; 336

Abstract: Reference materials for *p*-cymene in methanol were

newly developed. In this paper, the reagent background check-up, purity confirmation of pure standard, preparation and packaging of reference, uniformity test and stability monitoring, standard value and uncertainty evaluation were discussed.

Key words: reference materials; *p*-cymene