

硅胶管吸附气相色谱法测定气体中的乙酸、丙酸

陆梅¹, 邓爱萍²

(1. 淮安市环境监测中心站, 江苏 淮安 223001; 2. 江苏省环境监测中心, 江苏 南京 210036)

摘要: 建立了用 GC-FID 同时测定空气中乙酸、丙酸的方法。乙酸、丙酸经硅胶管吸附后, 用丙酮溶剂解吸, 气相色谱分析。优化条件下, 在 20~2 000 mg/L 范围内有良好的线性关系。方法检出限分别达到了 1.0 mg/m³ 和 0.5 mg/m³, 相对标准偏差 2.2% 和 1.9%, 回收率在 94% 以上。

关键词: 乙酸; 丙酸; 硅胶管; 气相色谱

中图分类号: X831

文献标识码: B

文章编号: 1674-6732(2012)-06-0032-03

Determination of Acetic Acid and Propionic Acid in the Gas by GC Combined with Adsorption by Silicon Tube

LU Mei¹, DENG Ai-ping²

(1. Huaian Environmental Monitoring Central Station, Huaian, Jiangsu 223001, China; 2. Jiangsu Provincial Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210036, China)

ABSTRACT: A method for the analysis of acetic acid and propionic acid in the gas by GC-FID was set up. Acetic acid and propionic acid in the gas was adsorbed by silicon tube, desorbed by acetone and then determined by GC. The calibration at the concentration range 20~2 000 mg/L was linear by the optimized method. The detection limit was 1.0 mg/m³ and 0.5 mg/m³. The relative standard derivations was 2.2% and 1.9%, and the recovery was higher than 94%.

KEY WORDS: acetic acid; propionic acid; silicon tube; gas chromatography

0 引言

作为重要的化工原料, 乙酸和丙酸对环境尤其是空气的污染越来越得到人们的重视, 在实际环境监测中经常要求测定空气中的乙酸和丙酸。《工作场所空气有毒物质测定羧酸类化合物》(GBZ/T 160.59—2004) 中规定, 空气中乙酸和丙酸用硅胶管吸附, 乙酸用甲酸解吸, 丙酸用丙酮解吸, 再分别用 FFAP 填充柱测定^[1]。在实际操作中两种溶剂分别解吸很繁琐, 而且该标准的检出限分别为 8 mg/m³ 和 4 mg/m³, 远不能满足实际监测需要。通过一系列比对实验, 用丙酮同时解吸硅胶管里的乙酸和丙酸, 采用较常用的 INNOWAX 毛细管色谱柱对丙酮、乙酸和丙酸 3 种物质得到很好的分离, 30 L 采样体积的检出限乙酸为 1.0 mg/m³、丙酸为 0.5 mg/m³, 能够同时满足空气和废气的检出要求。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

气相色谱仪: 安捷伦 7890—FID。

乙酸、丙酸标准使用液 (20 mg/mL): 在 2 mL 容量瓶中加入少量丙酮, 在电子天平上准确向此容量瓶中分别加入 0.040 0 g 的乙酸和 0.040 0 g 的丙酸, 用丙酮定容至刻度线。此使用液分别含乙酸和丙酸 20 mg/mL。

丙酮 (色谱纯); 甲酸 (色谱纯) (作为解吸剂与丙酮比较)。

硅胶管, 溶剂解吸型, 内装 300 mg/150 mg 硅胶。

溶剂解吸瓶, 5 mL。

收稿日期: 2011-10-21; 修订日期: 2011-12-19

基金项目: 江苏省科研项目 (201122)。

作者简介: 陆梅 (1975—), 女, 高级工程师, 本科, 从事仪器分析及环境管理工作。

1.2 色谱条件

色谱柱: HP INNOWAX 柱; 30 m × 320 μm × 0.5 μm; 恒流模式: 1.0 mL/min; 进样口: 200℃; 分流比(10: 1); FID 检测器: 200℃; 炉温: 140℃。进样量: 1 μL。

1.3 试验方法

1.3.1 样品的采集、运输和保存

在采样点, 打开硅胶管两端, 采集 15 ~ 1 000 L (流量 0 ~ 3 L/min 和 0 ~ 500 mL/min) 气体样品。采样后, 立即封闭硅胶两端, 置清洁容器中运输保存。空白样品: 将硅胶管带至现场, 除不连接空气采样器采集空气外, 其余操作同样品。

1.3.2 工作曲线绘制

分别移取 0, 5, 10, 20, 50, 100 μL 乙酸、丙酸混合标准使用液于 6 个 2 mL 容量瓶中, 用丙酮定容至 2 mL, 此系列标样含乙酸、丙酸含量分别为 0, 50, 100, 200, 500, 1 000 mg/L。

按 1.2 色谱条件上机检测。以峰面积为纵坐标, 浓度为横坐标绘制工作曲线。连续 5 日工作曲线测定见表 1。

表 1 工作曲线

项目	编号	标准曲线	相关系数
乙酸	1	$Y = 0.502x - 4.91$	0.999 9
	2	$Y = 0.495x - 4.85$	0.999 8
	3	$Y = 0.490x - 5.01$	0.999 5
	4	$Y = 0.508x - 4.63$	0.999 9
	5	$Y = 0.512x - 5.21$	0.999 9
丙酸	1	$Y = 0.926x - 3.28$	0.999 7
	2	$Y = 0.915x - 4.05$	0.999 9
	3	$Y = 0.920x - 3.65$	0.999 6
	4	$Y = 0.921x - 4.13$	0.999 5
	5	$Y = 0.898x - 5.20$	0.999 6

1.3.3 样品测定

先将溶剂吸附剂管的前段倒入解吸瓶中解吸并按 1.2 色谱条件上机检测测定。吸附剂的穿透容量乙酸为 2.4 mg, 丙酸为 50 mg。如果测定结果显示未超出附剂的穿透容量时, 后段可以不用解吸和测定; 当测定结果显示超出吸附剂的穿透容量时, 再将后段吸附剂倒入解吸瓶中解吸并测定, 测定结果计算时将前后段的结果相加后作相应处理。

2 结果与讨论

2.1 解吸溶剂的选择

比较了甲酸和丙酮两种解吸剂, 结果发现解吸效率二者没有显著区别(表 2), 但是甲酸溶剂中存在乙酸和丙酸的干扰峰, 尤其是分析纯试剂中, 甲酸中的乙酸干扰峰达到了 20 ~ 50 mg/L, 这样就会严重影响低浓度的气体测定。同时, 甲酸溶剂刺激性强, 腐蚀性也很强, 因此以丙酮同时解吸硅胶管里的乙酸和丙酸。

表 2 解吸效率

解吸剂	解吸物	
	乙酸	丙酸
丙酮	85% ~ 99%	92% ~ 109%
甲酸	81% ~ 95%	90% ~ 98%

2.2 工作曲线线性范围考察

实验分别配制浓度为 0, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1 000, 1 500, 2 000, 3 000 mg/L 乙酸、丙酸混合标准系列按 1.2 上机检测, 结果表明乙酸在 10 ~ 40 mg/L 之间、丙酸在 5 ~ 20 mg/L 之间相关系数小于 0.995 0, 在大于 2 000 mg/L 以后随着浓度的上升, 乙酸和丙酸曲线下弯的都明显。乙酸在 50 ~ 1 000 mg/L、丙酸在 20 ~ 1 000 mg/L 时相关系数可以达到 0.999 5 以上。该实验认为乙酸在 50 ~ 2 000 mg/L 的浓度范围、丙酸在 20 ~ 2 000 mg/L 浓度范围工作曲线已能满足一般气体检测要求, 对于低浓度气体样品要加大采样体积, 高浓度气样要适当减少采样体积。

2.3 检出限和加标回收实验

2.3.1 检出限试验

根据低浓度的平行测定的标准偏差来计算方法检出限。在采样效率为 100% 的前提下采集不含目标化合物的空气 30 L, 用丙酮解吸后加入乙酸和丙酸, 使丙酮中乙酸的含量为 5 mg/L、丙酸为 2 mg/L, 按 1.2 方法上机检测, 计算 7 次平行测定结果的标准偏差, 按照 3 倍标准偏差计算。计算结果为该方法的检出限乙酸为 1.0 mg/m³、丙酸为 0.5 mg/m³。

2.3.2 精密度和准确度试验

同一空气样进行 5 次全程序平行加标(解吸液加标)测定, 计算相对标准偏差和加标回收率。测定结果见表 3。

表 3 加标回收率和标准偏差结果(采样效率为 100%)

组份	加入量/ ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	测定值/ ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	回收率/%	RSD/%
乙酸	50	47.4	94.8	2.2
	50	48.2	96.4	
	50	46.8	93.6	
	50	49.5	99.0	
	50	47.3	94.6	
丙酸	50	49.5	99.0	1.9
	50	47.0	94.0	
	50	48.2	96.4	
	50	48.5	97.0	
	50	49.0	98.0	

2.4 样品测定结果

对淮安市某工厂废气样检测,测定结果浓度分别为 10.2 mg/m^3 和 0.0 mg/m^3 ,实际样品色谱图见图 2,200 mg/L 加标样(解吸液加标)色谱图见图 1。

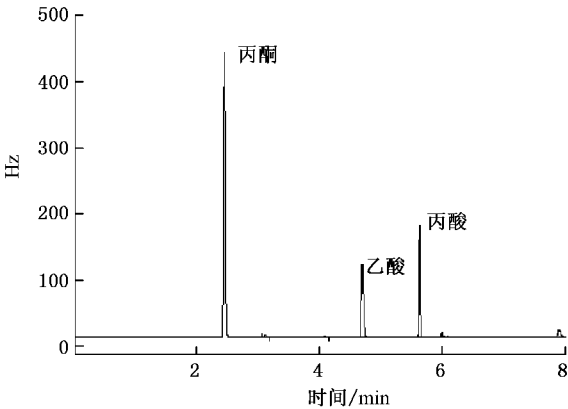


图 1 200 mg/L 加标样标准色谱

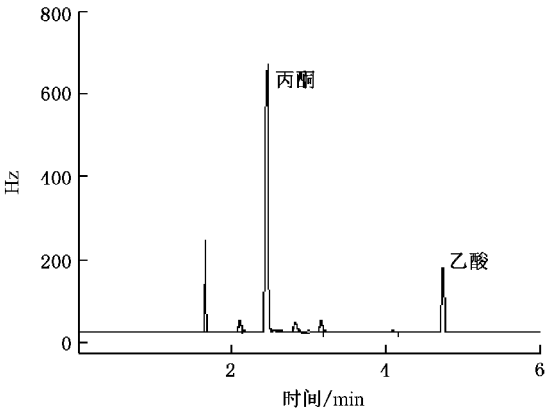


图 2 某实际样品色谱

3 结论

经条件优化后用硅胶管吸附、丙酮溶剂解吸、气相色谱分析空气中的乙酸和丙酸的方法准确度、精密度和检出限能够满足实际测定的要求。实验证明,该方法值得推广。

[参考文献]

[1] 中华人民共和国国家职业卫生标准. 工作场所有毒物质测定 羧酸类化合物[GBZ/T 160.59—2004]. 1-3.
[2] 李小娟. 空气中四种羧酸的同时测定. 中国劳动卫生职业杂志[J],2011,29(6):20-21.

(本栏目编辑 黄 珊)

征稿启事

为提高编辑部工作效率,缩短稿件审改周期,《环境监控与预警》编辑部在线采编系统现已启用,投稿时,请作者进入《环境监控与预警》编辑部网站(<http://www.hjjkyyj.com>)。首先注册用户名,填写相关信息后登陆,按页面提示要求进行投稿及查询。谢谢合作!

《环境监控与预警》编辑部