

毛细管柱气相色谱法测定环境空气中的樟脑

王艳丽, 李利荣

(天津市环境监测中心, 天津 300191)

摘要: 采用毛细管柱气相色谱氢火焰离子化检测器测定环境空气中的樟脑, 选择硅胶为吸附剂, 甲醇/丙酮混合溶剂 (体积比 90:10) 为解析剂。方法在 0.544 mg/L ~ 109 mg/L 范围内线性良好, 检出限为 0.06 mg/L, 当采样体积为 20 L 时, 最低检出质量浓度为 0.003 mg/m³, 标准溶液平行测定的 RSD ≤ 3.8%, 空白加标回收率为 95.4% ~ 101%。

关键词: 樟脑; 毛细管柱; 气相色谱法; 大气环境

中图分类号: O657.7⁺1

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2011)05-0062-03

Camphor Determination in Ambient Air by Capillary Gas Chromatography

WANG Yan-li, LI Li-rong

(Tianjin Environmental Monitoring Center, Tianjin 300191, China)

Abstract: Camphor in the air was determined by gas chromatograph of capillary column with hydrogen flame ionization detector, using silica gel as adsorbent, and desorbed by mixed solvent [V(methanol):V(acetone) = 90:10]. Results of the method showed that good linearity was obtained in range from 0.544 mg/L to 109 mg/L, detection limit 0.06 mg/L, the lowest detection concentration 0.003 mg/m³ at sampling 20 liters air, RSD of standard solution ≤ 3.8%, spiked recovery of blank from 95.4% to 101%.

Key words: Camphor; Capillary; Gas chromatography; Atmospheric environment

樟脑又称莰酮 - [2], 纯品为无色或白色晶体, 相对密度 0.990, 熔点 178 °C ~ 179 °C, 沸点 209 °C, 易升华, 在室温中即缓慢挥发, 易溶于乙醇、乙醚、氯仿、冰醋酸等, 微溶于水^[1]。樟脑化学性质稳定, 主要用于配制强心药、十滴水、清凉油, 也用于制赛璐路、无烟火药, 作防蛀剂、防腐剂等^[2]。环境空气中的樟脑常用气相色谱法测定^[3-4], 多采用填充柱分离, 方法检出限较高。樟脑和萘的结构、性质比较接近, 今参考环境空气中萘的测定方法^[5-6], 采用硅胶吸附, 1 mL 甲醇/丙酮混合溶剂 (体积比 90:10) 解析, 毛细管柱分离, 气相色谱氢火焰离子化检测器 (FID) 测定环境空气中的樟脑, 获得了满意结果。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 6890N 型气相色谱仪 (带 FID 检测器), DB-FFAP 毛细管色谱柱 (30 m × 0.25 mm ×

0.5 μm), 美国 Agilent 公司; 活性炭采样管 (100 mg 活性炭)、硅胶采样管 (100 mg 硅胶), 购自北京市劳保所科技发展有限责任公司; TWA-300H+ 型低流量个体采样器, 盐城市科博电子仪器有限公司。

丙酮、二氯甲烷、甲醇、二硫化碳 (色谱纯), 美国 TEDIA 公司; 樟脑标准品 (色谱纯, 纯度 99.65%), 天津市化学试剂一厂; 5.44 g/L 樟脑标准储备液: 取 136 mg 樟脑标准品于 25 mL 容量瓶中, 用二硫化碳定容至刻度。

1.2 色谱条件

初始柱温 80 °C, 然后以 10 °C/min 升至 150 °C, 保持 1 min; 柱流量 1.0 mL/min; 分流进样, 分流比 20:1; 进样口温度 200 °C; 检测器温度 250 °C; 进样体积 1 μL。

收稿日期: 2010-12-19; 修订日期: 2011-06-01

作者简介: 王艳丽 (1981—), 女, 蒙古族, 内蒙古通辽人, 工程师, 硕士, 从事环境有机物分析工作。

1.3 试验方法

1.3.1 样品采集

用橡胶管将采样管与采样器连接,采样时采样管垂直向上,采样流量为0.5 L/min,采样时间为40 min。采样结束,将采样管两端封闭,待分析。

对照试验:将硅胶管带到现场,不采集空气,作空白样品分析。

1.3.2 样品前处理

将采样管里的吸附剂倒入10 mL比色管中,加入1.0 mL解析溶剂,封闭后解吸20 min,摇匀,解析液供色谱测定。

1.3.3 定性与定量分析

采用保留时间定性,峰面积外标曲线法定量。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂和解析剂的选择

根据樟脑的化学-物理性质,选择硅胶吸附剂和活性炭吸附剂作对比试验。在硅胶采样管和活性炭采样管中分别加入10 μL 1.09 g/L樟脑标准溶液,盖上塑料帽,放置30 min。按样品前处理步骤,用1 mL不同溶剂解析,静置20 min,解析效率见表1。

表1 不同吸附剂和解析剂的解析效率比较

Table 1 Desorbed efficiency comparison of different adsorbents and dsorbents

解析溶剂	甲醇	甲醇/丙酮(体积比90:10)	丙酮	二硫化碳	二硫化碳/丙酮(体积比95:5)	二氯甲烷
解析效率	73.1	97.1	86.4			5.5
硅胶						
活性炭	69.9		50.7	9.9	44.6	

由表1可见,硅胶采样管吸附樟脑的效率高于活性炭采样管,1 mL 甲醇/丙酮混合溶剂(体积比90:10)的解析效率最高。

2.2 标准曲线与方法检出限

将樟脑标准储备液逐级稀释配制成0.544 mg/L、1.09 mg/L、2.18 mg/L、5.44 mg/L、10.9 mg/L、21.8 mg/L、32.6 mg/L、54.4 mg/L、109 mg/L标准溶液系列,取1.0 μL在上述条件下色谱分析,重复进样6次,以色谱峰面积(Y)对应质量浓度(X)作线性回归,回归方程为: $Y = 0.108 + 0.918X$ 相关系数 $r = 0.9999$ 。

用该方法对0.544 mg/L樟脑标准溶液作7次平行测定,按 $MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times s^{[7]}$ 计算方法检出限,式中, n 为重复样品数; $t_{(n-1, 0.99)}$ 为置信度99%、自由度 $(n-1)$ 时的 t 值,当 $n=7$ 时, t 值取3.143; s 为标准偏差。根据上式计算该方法的检出限为0.06 mg/L,当采样体积为20 L时,最低检

出质量浓度为0.003 mg/m³。

5.44 mg/L樟脑标准溶液的气相色谱峰见图1。

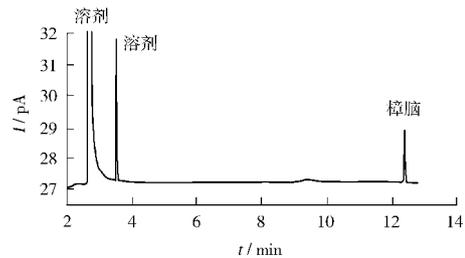


图1 樟脑标准气相色谱峰

Fig. 1 Standard gas chromatography of camphor

2.3 精密度与加标回收试验

配制两种质量浓度的樟脑标准溶液,用该方法平行测定6次,结果见表2。

表2 精密度试验结果

Table 2 Test results of precision

空白值 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	测定值 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$						测定均值 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	RSD/%
	1	2	3	4	5	6		
—	1.07	0.999	1.10	1.08	1.01	1.04	1.05	3.8
—	9.55	9.64	9.40	9.84	9.42	9.72	9.60	1.8

在硅胶管中分别加入不同质量的樟脑标准品, 放置 30 min 至平衡, 解析后气相色谱分析, 结果见表 3。

表 3 加标回收试验结果

Table 3 Test results of spiked recoveries

加标值 $m/\mu\text{g}$	0	1.06	21.7	54.2
测得值 $m/\mu\text{g}$	0	1.05	20.7	55.0
回收率/%		99.1	95.4	101

2.4 实际样品测定

采集某辖区内某化工厂的车间废气和空气样品, 用该方法测定, 以验证方法条件的适用性, 结果见表 4。

表 4 实际样品测定结果

Table 4 Test results of samples

样品	采样体积 V/L	测定值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$
1#	19.7	0.287
2#	19.7	0.188
3#	19.7	0.052

3 结语

采用硅胶吸附管采集环境空气中的樟脑, 用

(上接第 36 页)

于各断面水质监测相对独立, 每一个断面的偶然误差都独立随机分布, 研究中所得到的偶然误差限只是满足物质通量守恒的最小值。实际上 3 个断面中某次采样过程的某一指标存在的偶然误差绝对值比计算获得的偶然误差限更大, 由此用各次偶然误差均值表征的不确定度也是较小的。

4 结语

水质监测不确定性受到水质监测的非重现性、时变性等客观因素影响, 同时也受到监测手段等人为主观因素影响。由于多方面的因素综合影响, 水质监测不确定性不能够通过简单的统计手段获得, 针对水质监测的具体情况, 构建了基于通量守恒原理的非统计不确定性分析方法。该方法通过选择恰当的汇流河段, 建立污染物通量约束关系, 通过耦合水质和流量监测值, 选择多次监测值的偶然误差限的均值作为不确定性指标, 为解决水质监测过程中存在的非统计不确定性提供计算方法。

1 mL 甲醇/丙酮混合溶剂(体积比 90:10) 解析, 毛细管柱气相色谱法测定。该方法操作简便, 在 0.544 mg/L ~ 109 mg/L 范围内线性良好, 检出限为 0.06 mg/L, 当采样体积为 20 L 时, 最低检出质量浓度为 0.003 mg/m³, 标准溶液平行测定的 RSD ≤ 3.8%, 空白加标回收率为 95.4% ~ 101%, 经实际应用证明能满足环境空气中樟脑的检测要求。

[参考文献]

- [1] 王箴. 化工辞典[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [2] 国家环境保护局有毒化学品管理办公室, 化工部北京化工研究院环境保护研究所. 化学品毒性、法规、环境数据手册[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992.
- [3] 宋景平, 杜欢永, 季永平, 等. 作业场所空气中樟脑的气相色谱法测定方法[J]. 铁道劳动安全卫生与环保, 1997, 24(2): 130-132.
- [4] 陈利平, 叶能权, 吴邦华, 等. 空气中樟脑的气相色谱测定法[J]. 中国卫生检验杂志, 2001, 11(6): 698-699.
- [5] 冯亿, 夏豪刚. 环境中萘和甲基萘的气相色谱测定[J]. 环境监测管理和技术, 1996, 8(6): 25-26.
- [6] 张小莉, 沈咏洁, 夏琴. 热解吸/GC/MS 联用测定石化工业区大气环境中挥发性有机物[J]. 环境监测管理和技术, 2009, 21(4): 40-44.
- [7] 中华人民共和国环境保护部. HJ 168-2010 环境监测分析方法标准制修订技术导则[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.

[参考文献]

- [1] 王中宇, 夏新涛, 朱坚民. 测量不确定度的非统计理论[M]. 北京: 国防工业出版社, 2000.
- [2] 成林, 杨光仙, 陈海波. 烘干称量法测定土壤水分取样误差分析[J]. 气象与环境科学, 2009, 32(2): 33-36.
- [3] 马东豪, 邵明安. 含碎石土壤的含水量测定误差分析[J]. 土壤学报, 2008, 45(2): 201-206.
- [4] 宋新山, 邓伟. 环境数学模型[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 264-265.
- [5] ZADEH. Fuzzy sets[J]. Information and control, 1965, 8(3): 338-353.
- [6] 宋明顺. 测量不确定度评定与数据处理[M]. 北京: 中国计量出版社, 2000.
- [7] 王行广. 线性回归分析方法的不确定度特征值[J]. 环境监测管理和技术, 1994, 6(2): 24-27.
- [8] 陈守建. 测量不确定度及其估算[J]. 环境监测管理和技术, 2002, 14(5): 38-43.
- [9] 颜森. 流域水环境模拟及安全区间分析[D]. 北京: 中国科学院生态环境研究中心, 2009.