

顶空毛细管气相色谱法同时测定水中丙酮甲醇乙腈

姜建彪 朱高云 杨会珠 袁张燊 强杰
(石家庄市环境监测中心 河北 石家庄 050022)

摘要: 采用顶空毛细管气相色谱法同时测定水中丙酮、甲醇和乙腈, 确定顶空平衡温度为 95 °C, 平衡时间为 30 min, 氯化钠质量浓度为 200 g/L。丙酮、甲醇和乙腈在 0.500 mg/L ~ 5.00 mg/L 范围内线性良好, 检出限分别为 0.02 mg/L、0.10 mg/L 和 0.04 mg/L。标准溶液平行测定的 RSD ≤ 3.0%, 两个质量浓度水平的空白加标回收率范围为 90% ~ 108%。苯系物对测定不产生影响, 吡啶会影响甲醇的测定。

关键词: 丙酮; 甲醇; 乙腈; 顶空; 毛细管气相色谱法; 水质

中图分类号: O657.7⁺1 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2012)06-0064-03

Headspace Capillary Gas Chromatography Method for the Simultaneous Determination of Acetone, Methanol and Acetonitrile in Water

JIANG Jian-biao, ZHU Gao-yun, YANG Hui-zhu, YUAN Zhang-shen, QIANG Jie
(Shijiazhuang Environmental Monitoring Centre, Shijiazhuang, Hebei 050022, China)

Abstract: Headspace capillary gas chromatography method for the simultaneous determination of acetone in water, methanol and acetonitrile, determined by headspace equilibrium temperature is 95 °C, the balance time is 30 min, sodium chloride concentration was 200 g/L. Acetone, methanol and acetonitrile in 0.500 mg/L ~ 5.00 mg/L range of good linearity, detection limit were 0.02 mg/L, 0.10 mg/L and 0.04 mg/L, RSD of replicate samples of standard ≤ 3.0%, two mass concentration levels of blank recoveries ranged from 90% to 108%. BTEX does not affect the the determination results. Pyridine can affect the determination of methanol.

Key words: Acetone; Methanol; Acetonitrile; Headspace; Capillary gas chromatography; Water quality

丙酮、甲醇、乙腈均为无色透明液体, 易燃, 沸点不高于 120 °C, 易溶于水, 是重要的化工原料, 在化工及制药企业中广泛使用^[1]。丙酮主要对人的中枢神经系统有抑制、麻醉作用, 高浓度接触可能出现肝、肾和胰腺损害。甲醇有较强毒性, 对人体的神经系统和血液系统影响最大, 其蒸气能损害人的呼吸道黏膜和视力, 摄入量过大可导致死亡。乙腈中毒主要表现为腹痛、胸痛, 严重者可导致呼吸和循环系统紊乱^[2]。因此, 测定水中丙酮、甲醇和乙腈, 对保护环境及保障人体健康具有重要意义。

水中有机物的前处理方法很多。液液萃取、固相萃取等操作较费时费力, 使用有机溶剂会对环境造成污染^[1]; 吹扫捕集进样的干扰因素较多, 废水样品还容易污染或堵塞管路。文献报道水中甲醇的测定方法有气相色谱法^[3]、变色酸比色法^[4]等,

丙酮的测定方法有气相色谱法^[5]、高效液相色谱法^[6], 乙腈的测定方法有气相色谱法^[1]等。今采用顶空毛细管气相色谱法同时测定水中的丙酮、甲醇和乙腈, 方法操作简便, 结果准确。

1 试验

1.1 方法原理

待测水样被置于密封的顶空瓶中, 在一定温度下经过一定时间后, 水中的丙酮、甲醇和乙腈在气液两相间达到动态平衡, 此时三者的气相中的浓度与其在液相中的初始浓度成正比^[1]。取顶空瓶中气相空气注入带有氢火焰离子化检测器的气相色

收稿日期: 2011-10-28; 修订日期: 2012-09-10

作者简介: 姜建彪(1980—), 男, 河北泊头人, 工程师, 本科, 主要从事环境监测工作。

谱仪测定水样中丙酮、甲醇和乙腈的浓度。

1.2 主要仪器与试剂

Agilent 6890N 型气相色谱仪(带氢火焰离子化检测器)、Agilent G1888 型顶空进样器,美国 Agilent 公司。

甲醇、乙腈、丙酮,色谱纯;苯系物标准品购自环境保护部标准样品研究所;试验用水为超纯水。

1.3 样品采集与前处理

在现场采集样品时,瓶内液面上不留空气,用塞子塞紧,一直保持密封状态,同时采集平行样。样品采集后置于冰箱中在 4 °C 保存,并于 24 h 内分析^[7]。

取 10 mL 待测水样,加入 2.0 g 氯化钠,置于顶空进样器中待测。

1.4 仪器分析条件

色谱条件: HP - innowax 毛细管色谱柱(30 m

×250 μm ×0.25 μm); 载气流量 1.0 mL/min; 气化室温度 230 °C; 检测器温度 250 °C; 程序升温为初始温度 50 °C, 保持 1 min, 以 6 °C/min 升至 80 °C, 保持 2 min; 分流比 5:1^[2,8]。

顶空条件: 顶空瓶加热温度 95 °C; 进样针温度 105 °C; 传输线温度 115 °C; 气相循环时间 12 min; 压力平衡时间 1 min; 样品瓶平衡时间 30 min^[1]。

2 结果与讨论

2.1 顶空条件的确定

2.1.1 平衡温度

试验了在不同平衡温度时, 3.00 mg/L 丙酮、甲醇和乙腈混合标准溶液的峰面积变化情况, 结果见表 1。由表 1 可见, 随着平衡温度提高, 3 种化合物的峰面积均增大, 保留时间则几乎没有变化。因此, 该试验确定平衡温度为 95 °C。

表 1 平衡温度对峰面积的影响

Table 1 Equilibrium temperature peak area of effect

平衡温度 θ/°C	丙酮		甲醇		乙腈	
	保留时间 t/min	峰面积	保留时间 t/min	峰面积	保留时间 t/min	峰面积
70	2.832	2.605	3.323	0.607	4.571	1.459
80	2.833	4.942	3.323	0.550	4.571	2.069
90	2.833	6.185	3.322	0.789	4.570	2.487
95	2.833	6.367	3.323	1.032	4.571	2.803

2.1.2 平衡时间

试验了采用不同平衡时间时, 3.00 mg/L 丙酮、甲醇和乙腈混合标准溶液的峰面积变化情况, 结果见表 2。由表 2 可见, 随着平衡时间延长, 3 种

化合物的峰面积变化趋势不同, 保留时间则无明显变化。综合考虑分析效率, 确定平衡时间为 30 min。

表 2 平衡时间对峰面积的影响

Table 2 The equilibrium time of peak area of effect

平衡时间 t/min	丙酮		甲醇		乙腈	
	保留时间 t/min	峰面积	保留时间 t/min	峰面积	保留时间 t/min	峰面积
20	2.833	3.292	3.323	0.751	4.571	1.341
30	2.833	3.440	3.322	1.050	4.571	1.380
40	2.833	3.710	3.323	0.851	4.571	1.497

2.2 氯化钠加入量的确定

利用氯化钠的盐析作用, 可以降低挥发性有机物在水中的溶解度。考察了当氯化钠质量浓度分别为 200 g/L 和 400 g/L 时, 盐析作用对测定的影响, 结果表明样品峰面积无明显变化。因此, 该试验确定在 10 mL 水样中加入 2.0 g 氯化钠。

2.3 标准曲线与检出限

配制 0.500 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、3.00 mg/L、5.00 mg/L 丙酮、甲醇和乙腈混合标准溶液系列, 在上述色谱条件下测定, 以峰面积对应质量浓度绘制标准曲线, 结果见表 3。根据 $S/N = 3$ 确定各化合物的检出限(采样体积为 10 mL, 进

样体积为 1 mL) 结果见表 3。

表 3 标准曲线与检出限

Table 3 Calibration curve and detection limits

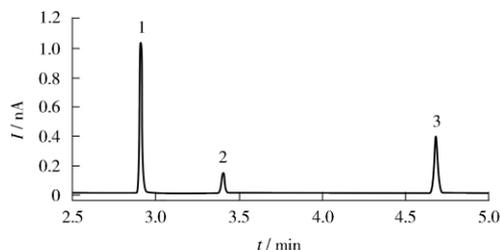
化合物	回归方程	相关系数 R^2	检出限 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
丙酮	$y = 724x + 2.56$	0.998 7	0.02
甲醇	$y = 266x + 4.61$	0.999 6	0.10
乙腈	$y = 228x - 0.59$	0.999 1	0.04

2.4 精密度与加标回收试验

在上述试验条件下, 3.00 mg/L 丙酮、甲醇和乙腈混合标准溶液色谱峰见图 1。

平行测定 5 次 5.00 mg/L 和 2.00 mg/L 丙酮、甲醇和乙腈混合标准溶液, 并进行 5.00 mg/L 和 2.00 mg/L 两个质量浓度水平的空白加标回收试

验^[9] 结果见表 4。由表 4 可见, 各组分的分离度 > 1.5 , $RSD \leq 3.0\%$, 回收率范围为 90.0% ~ 108%。



1—丙酮 (2.911 min); 2—甲醇 (3.405 min); 3—乙腈 (4.681 min)。

图 1 丙酮、甲醇和乙腈标准色谱峰

Fig. 1 Chromatography of Acetone, Methanol and Acetonitrile

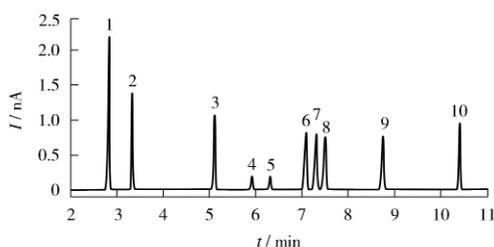
表 4 精密度与加标回收试验结果

Table 4 Test results of precision and spiked recovery

化合物	保留时间 t / min	分离度	RSD/%		回收率/%	
			5.00 mg/L	2.00 mg/L	5.00 mg/L	2.00 mg/L
丙酮	2.910		2.4	2.0	108	106
甲醇	3.404	15.3	3.0	1.8	92.0	90.0
乙腈	4.681	33.3	2.5	1.9	97.0	101

2.5 常见有机物对测定的影响

考察了在相同试验条件下, 苯系物对待测组分的影响, 色谱峰见图 2。



1—丙酮 (2.836 min); 2—甲醇 (3.331 min); 3—苯 (5.111 min);
4—乙腈 (5.921 min); 5—甲苯 (6.318 min); 6—乙苯 (7.091 min);
7—对二甲苯 (7.311 min); 8—邻二甲苯 (7.503 min);
9—间二甲苯 (8.752 min); 10—苯乙烯 (10.410 min)。

图 2 丙酮、甲醇、乙腈和苯系物色谱峰

Fig. 2 Chromatogram of Acetone, Methanol, Acetonitrile and BTEX

经计算, 各相邻组分之间的分离度均 > 1.5 , 表明苯系物对测定不产生影响。

试验还考察了吡啶对各组分测定的影响, 发现吡啶会与甲醇反应从而影响测定。因此, 当水样中

含有吡啶组分时, 必须考虑其对甲醇测定的影响。

[参考文献]

- [1] 李海燕. 顶空-毛细管气相色谱法同步测定水中吡啶丙酮乙腈[J]. 中国环境监测 2011 27(2): 56-58.
- [2] 徐月芳, 陈华, 江建军. 毛细管柱顶空气相色谱法测定水中甲醇[J]. 污染防治技术 2008 21(2): 98-99.
- [3] 李秀兰, 高凤霞. 化工废水中甲醇、乙醚的色谱分析[J]. 环境监测管理与技术 1997 9(4): 29-30.
- [4] 汪桂林, 高良敏, 宁桂兴, 等. 变色酸比色法测定甲胺生产废水中甲醇[J]. 环境监测管理与技术 2008 20(4): 37-39.
- [5] 雷瓚, 陆小妹. 地表水中丙酮的分析方法研究[J]. 石油化工技术与经济 2008 24(2): 59-61.
- [6] 胡冠九. HPLC 法测定水和废水中的醛酮类化合物[J]. 环境监测管理与技术 2004 16(2): 25-27.
- [7] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2003: 500-510.
- [8] 杜新丽. 气相色谱法测定水中乙腈、丙烯腈[J]. 陕西环境, 1997 27(3): 26-28.
- [9] 孙冬杰. 气相色谱法测定空气中乙腈浓度的不确定度评定[J]. 中国工业医学杂志 2008 21(2): 50-51.

本栏目责任编辑 姚朝英