

气相色谱法测定环境空气中乙醇和异丙醇

夏荣波

(靖江市环境监测站,江苏 靖江 214500)

摘要: 采用蒸馏水吸收空气中的乙醇和异丙醇,气相色谱法测定,该方法在 3.14 mg/L ~ 15.8 mg/L 范围内线性良好,乙醇标准曲线的相关系数为 0.999 4,异丙醇标准曲线的相关系数为 0.999 6。测定低浓度标准溶液,得到乙醇和异丙醇的检出限分别为 0.418 mg/L 和 0.399 mg/L; 采样体积为 0.04 m³ 时,乙醇和异丙醇最低检出质量浓度均为 0.05 mg/m³。乙醇和异丙醇标准溶液的回收率为 95.4% ~ 104%, RSD < 5%。样品稳定性试验表明,采集的乙醇和异丙醇样品保存时间越长损失率越大,一般保存 7 d 为宜。

关键词: 乙醇; 异丙醇; 气相色谱法; 环境空气

中图分类号: O657.7⁺1

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2014)01-0046-03

Simultaneous Determination of Ethanol and Isopropanol in Ambient Air by Gas Chromatography

XIA Rong-bo

(Jingjiang Environmental Monitoring Station, Jingjiang, Jiangsu 214500, China)

Abstract: Ethanol and isopropanol in the ambient air were sampled by using distilled water as absorption solution. The absorption solution was determined by gas chromatography. The method showed good linearity in the range of 3.14 mg/L ~ 15.8 mg/L. The correlation coefficients of ethanol and isopropanol were 0.999 4 and 0.999 6, respectively. The detection limit of ethanol and isopropanol were 0.418 mg/L and 0.399 mg/L by determination of low concentration of standard solutions. When the sampling volume was 0.04 m³, the minimum detectable concentration of ethanol and isopropanol were both 0.05 mg/m³. The recovery of ethanol and isopropanol standard solution was 95.4% ~ 104%, with the RSD < 5%. The stability test showed that the shelf life of sample was less than 7 days.

Key words: Ethanol; Isopropanol; Gas chromatography; Ambient air

乙醇和异丙醇在常温、常压下都是易燃、易挥发的无色透明液体,二者能以任何比例与水混合,也几乎能与任意有机溶剂混合。乙醇和异丙醇用途广泛,是基础的有机化工原料和优质燃料,在生产使用过程中若设备不严密,会污染空气。乙醇和异丙醇以蒸气状态存在于空气中,其蒸气比空气重。空气中乙醇和异丙醇常用活性炭吸附,有机溶剂解吸,气相色谱法测定^[1],然而此分析过程中有机溶剂的使用会造成二次污染^[2-3]。乙醇和异丙醇在水中的溶解度都很大,且溶解速度很快,今用蒸馏水吸收采集空气中的乙醇和异丙醇,气相色谱法直接测定吸收液,避免使用有机溶剂解吸的过

程,方法简单、快速。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 6890N 型气相色谱仪(具火焰离子化检测器),美国 Agilent 科技公司; DB-624 弹性石英毛细管柱(30 m × 0.53 mm × 3 μm); U 型多孔玻璃板吸收管; KB-120TSP 大气采样器,青岛崂山电子仪器实验所。

收稿日期: 2013-08-29; 修订日期: 2013-11-16

作者简介: 夏荣波(1976—),女,江苏靖江人,工程师,本科,从事环境监测工作。

乙醇、异丙醇、丁醇和辛醇(色谱纯),天津市康科德科技有限公司;蒸馏水:经色谱检测无待测组分。

1.2 色谱条件

进样口温度:220 °C;检测器温度:250 °C;空气流量:400 mL/min;氢气流量 60 mL/min;载气为高纯氮气,流量:4.0 mL/min;程序升温:起始温度 50 °C 保留 1 min,以 10 °C/min 升到 180 °C,以 40 °C/min 升到 240 °C 保持 1 min;分流进样,分流比为 10:1;进样量为 1 μL。

1.3 样品采集

将装有 5 mL 蒸馏水的 U 型多孔玻板吸收管,以 1 L/min 的流量采集空气样品 40 min^[4]。用洗耳球将吸收管中的吸收液吹入比色管中,从中取 1 mL 左右吸收液到 2 mL 安捷伦样品瓶,取 1 μL 进样。当天气温度较高时,需在吸收管周围放冰块降温,以保持较高的采样效率。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线和检出限

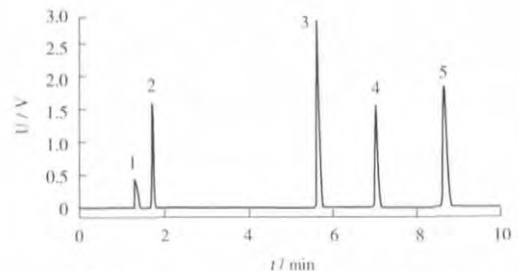
用蒸馏水将乙醇、异丙醇逐级稀释成乙醇和异丙醇的混合标准系列,使得乙醇的质量浓度分别为 3.16 mg/L、4.74 mg/L、7.90 mg/L、11.9 mg/L、15.8 mg/L,异丙醇的质量浓度分别为 3.14 mg/L、4.71 mg/L、7.86 mg/L、11.8 mg/L、15.7 mg/L。在 1.2 条件下测定,以保留时间定性,外标法定量,用色谱峰面积(Y)和质量浓度(X)进行线性回归。得到乙醇的回归方程为 $Y = 3.29X - 0.841$,相关系数 $R = 0.9994$;异丙醇的回归方程为 $Y = 3.14X - 0.863$,相关系数 $R = 0.9996$ 。

按照样品分析的步骤,连续分析 7 个低浓度标准样品,测定乙醇的标准偏差 s 为 0.133 mg/L,异丙醇的标准偏差 s 为 0.127 mg/L。检出限 $MDL = s \times t_{(n-1, 0.99)}$,式中: $t_{(n-1, 0.99)}$ 为置信度 99%、自由度为 $n-1$ 时的 t 值 $t_{(6, 0.99)} = 3.143$,乙醇和异丙醇检

出限分别为 0.418 mg/L、0.399 mg/L。当采样体积为 0.04 m³ 时,乙醇和异丙醇最低检出质量浓度均为 0.050 mg/m³。

2.2 干扰试验

在 1.2 条件下测定 47.5 mg/L 甲醇、47.4 mg/L 乙醇、62.8 mg/L 异丙醇、48.7 mg/L 丁醇和 50.0 mg/L 辛醇的混合标准溶液,气相色谱峰见图 1。由图 1 可见,在该条件下各组分得到很好的分离,且峰型良好,说明干扰组分对于乙醇和异丙醇的测定基本无影响。



1—甲醇(1.304 min); 2—乙醇(1.727 min); 3—异丙醇(5.671 min); 4—丁醇(7.066 min); 5—辛醇(8.713 min)。

图 1 标准溶液色谱峰

Fig. 1 Gas chromatogram of standard solution

2.3 精密度与准确度

取 2 组吸收管(5 个/组),第一组装有 5 mL 4.74 mg/L 乙醇和 4.71 mg/L 异丙醇标准混合吸收液,第二组装有 5 mL 7.90 mg/L 乙醇和 7.86 mg/L 异丙醇标准混合吸收液,在 1.2 条件下测定,考察方法的精密度与准确度,结果见表 1。增设第三组装有蒸馏水的吸收液,3 组吸收管在环境空气中以流量 1.0 L/min 采样 40 min,采样完毕对吸收液进行测定。结果表明,第一组、第二组吸收液乙醇和异丙醇的吸收率均在 96% ~ 103% 之间,第三组未检出。试验表明:乙醇和异丙醇在采样过程中不会损失或者变化。

表 1 精密度与回收率的测定结果

Table 1 Results of precision and recovery

分组	乙醇				异丙醇			
	标液质量浓度 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	测定值 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率 /%	RSD/%	标液质量浓度 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	测定值 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率 /%	RSD/%
1	4.74	4.86	103	0.7	4.71	4.87	103	0.7
	4.74	4.95	104		4.71	4.90	104	
	4.74	4.93	104		4.71	4.92	104	

续表

分组	乙醇				异丙醇			
	标液质量浓度 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	测定值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率 /%	RSD/%	标液质量浓度 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	测定值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率 /%	RSD/%
2	4.74	4.88	103	0.6	4.71	4.86	103	0.5
	4.74	4.91	104		4.71	4.83	103	
	7.90	7.64	96.7		7.86	7.54	95.9	
	7.90	7.61	96.3		7.86	7.50	95.4	
	7.90	7.57	95.8		7.86	7.56	96.2	
	7.90	7.70	97.5		7.86	7.61	96.8	
	7.90	7.66	97.0		7.86	7.58	96.4	

由表 1 可见 2 种醇标准溶液测定的结果重现性较好, RSD 均 < 5%, 乙醇回收率为 95.8% ~ 104%, 异丙醇回收率为 95.4% ~ 104%, 说明该方法精密度和准确度良好, 符合质量控制 RSD < 15%, 回收率为 80% ~ 120% 的要求。

2.4 样品稳定性试验

取 15 个吸收管, 分为 3 组, 加入 5 mL 质量浓度为 7.90 mg/L 乙醇和 7.86 mg/L 异丙醇标准溶液, 置于冰箱中 4 °C 下保存, 分别于当天及第三天、第五天、第七天测定, 每次测定 5 支, 观察样品的稳定性。试验表明: 乙醇和异丙醇当天测定结果为 7.86 mg/L 和 7.83 mg/L, 第三天乙醇和异丙醇测定结果为 7.72 mg/L 和 7.69 mg/L, 乙醇损失 2.3%, 异丙醇损失 2.2%; 第五天乙醇和异丙醇测定结果为 7.58 mg/L 和 7.50 mg/L, 乙醇损失 4.0%, 异丙醇损失 4.6%; 第七天乙醇和异丙醇测定结果为 7.34 mg/L 和 7.28 mg/L, 乙醇损失 7.1%, 异丙醇损失 7.4%。乙醇和异丙醇在 7 d 内测定结果损失率均小于 10%, 故采集到的乙醇和异丙醇样品在冰箱内保存 7 d 为宜。

2.5 实际样品的吸收效率验证

在某企业同一废气排放口采用 3 组相同的采样系统平行采样, 每组采样瓶串联 2 个吸收管, 采样完毕并对各管吸收液测定。计算每组第一管测

定值占该组总测定值的百分数, 结果吸收效率都在 97% 以上, 说明单管吸收液采样能满足测定环境空气中乙醇和异丙醇的需求。

3 结语

采用蒸馏水吸收环境空气中乙醇和异丙醇, 气相色谱法测定, 分离效果好, 灵敏度高, 结果准确度高, 避免使用有机溶剂萃取解吸时对操作人员的伤害和环境的污染。该方法已成功应用于环境评价中特征污染因子的分析, 能满足环境空气和工业废气中批量样品监测和快速应急监测的需要。

[参考文献]

- [1] 中华人民共和国卫生部. GBZ/T 160.48-2007 工作场所空气有毒物质测定 醇类化合物[S]. 北京: 人民卫生出版社, 2007.
- [2] 魏恩棋, 王艳丽, 杨华, 等. 毛细管柱气相色谱法测定环境空气中 1,2-二氯乙烷[J]. 环境监测管理与技术, 2011, 23(2): 48-50.
- [3] 姜建彪, 朱高云, 杨会珠, 等. 顶空毛细管气相色谱法同时测定水中丙酮甲醇乙腈[J]. 环境监测管理与技术, 2012, 24(6): 64-66.
- [4] 国家环境保护总局《空气和废气监测分析方法》编委会. 空气和废气监测分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2003.
- [21] US EPA. Method 602, Purgeable aromatics[S]. Washington DC: US EPA, 1996.
- [22] 王永华, 王保强. 改变相比/顶空气相色谱法测定水中苯的分配常数及其含量[J]. 色谱, 2003, 21(6): 614-616.
- [23] 王永华. 分配常数及气液相比对顶空气相色谱分析灵敏度的影响[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2003, 39(6): 896-900.
- [24] 王永华. 多次静态气提-顶空气相色谱测定分配常数[J]. 北京大学学报(自然科学版), 1990, 4(26): 439-446.

(上接第 41 页)

- [18] 张泽林. 用毛细管柱-FID 分离苯系物及检测方法的研究[J]. 武汉工业学院学报, 2007, 26(1): 61-63.
- [19] 谢月亮, 凌萍, 潘城, 等. 气相色谱-质谱法测定富马酸二甲酯时内标物的选择[J]. 理化检验(化学分册), 2011, 47(7): 791-796.
- [20] 谢衍生, 何丹青. 离子色谱仪和自动快速燃烧炉联用测定卤素时内标物选择[J]. 理化检验(化学分册), 2010, 46(4): 436-438.