

二硫化碳解吸 - 气相色谱法测定空气中 醇醚酯类化合物含量

王峰¹, 卫荣^{2*}

(1. 山西低碳环保产业集团有限公司, 太原 030000; 2. 联合泰泽(山西)环境科技发展有限公司, 太原 030000)

摘要: 鉴于空气中醇醚酯类化合物对环境和公共健康可能产生的不良影响, 本研究旨在开发一种准确监测这类化合物的方法。通过分析试验数据, 本研究选择了适宜的测定方式与仪器试剂, 并确立了详尽的测定流程。研究结果显示, 经优化的二硫化碳解吸 - 气相色谱法在醇醚酯类化合物的定量分析中表现卓越, 具备 99.9% 以上的线性关系和低至 0.02 mg/L 的检出限。此外, 该方法在精密度与回收率试验中的相对标准偏差小于 5%, 充分证明了其在环境监测中的高度可靠性与应用价值。

关键词: 二硫化碳解吸 - 气相色谱法; 空气样本; 醇醚酯类化合物; 试验装置

Determination of alcohol ether ester compounds in air by carbon disulfide desorption-gas chromatography method

WANG Feng¹, WEI Rong^{2*}

(1. Shanxi Low Carbon Environmental Protection Industry Group Co., Ltd., Taiyuan 030000, China;

2. United Taize (Shanxi) Environmental Technology Development Co., Ltd., Taiyuan 030000, China)

ABSTRACT: Given the potential adverse effects of alcohol ether ester compounds in the air on the environment and public health, this study aims to develop an accurate method for monitoring these compounds. By analyzing experimental data, this study selected suitable measurement methods and instrument reagents, and established a detailed measurement process. The research results show that the optimized carbon disulfide desorption gas chromatography method performs excellently in the quantitative analysis of alcohol ether esters, with a linear relationship of over 99.9% and a detection limit as low as 0.02 mg/L. In addition, the relative standard deviation of this method in precision and recovery tests is less than 5%, fully demonstrating its high reliability and application value in environmental monitoring.

KEY WORDS: carbon disulfide desorption gas chromatography; air samples; alcohol ether ester compounds; test equipment

0 引言

醇醚酯类化合物作为一类重要的工业溶剂, 在制药、涂料

和化工行业中广泛使用。这些化合物的排放已经成为环境监管的关键问题, 因为它们对大气质量的影响及潜在的健康风险已被广泛认识。王艳丽和崔连喜^[1]指出, 醇醚酯类化合物在环境

* 通信作者: 卫荣, 工程师, 研究方向为环境保护和咨询。E-mail: xnbx000@126.com

*Corresponding author: WEI Rong, Engineer, United Taize (Shanxi) Environmental Technology Development Co., Ltd., Taiyuan 030000, China. E-mail: xnbx000@126.com

中的持久性和生物积累性使其成为环境监测的重点污染物。此外,庄夏芳和李闽^[2]的研究强调了长期暴露于含醇醚酯空气中对人体健康可能产生的不利影响,包括呼吸道刺激和慢性神经系统损害。因此,本研究的目标是开发一种灵敏、高效的检测方法,以提高对这类化合物监测的精确度和响应速度,为环境保护和公共健康安全提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

主要检测仪器:高精度气相色谱仪(型号:Agilent7890B),具备FID(火焰离子化检测器)和TCD(热导检测器)两种检测器。色谱柱采用HP-5MS毛细管柱,长度30 m,内径0.25 mm,膜厚0.25 μm ,确保化合物的有效分离。载气为高纯度氮气,纯度99.999%,流速设定为1.2 mL/min,保证了分析过程的稳定性。解吸系统选用自动热解吸装置(型号:MarkesUnity2),解吸温度控制在250°C,以实现高效率的二硫化碳解吸^[1]。

试剂:使用分析纯二硫化碳,纯度 $\geq 99.9\%$,作为解吸剂,确保了样品中醇醚酯类化合物的完全解吸。此外,标准品选用高纯度醇醚酯混合标准液,用于定量分析的校准和质量控制,保障了实验结果的精准性。

1.2 仪器使用条件

Agilent7890B气相色谱仪在试验应用中,要求色谱柱温度设定起始温度为40°C,保持时间为2 min;之后温度以10°C/min的升温速率升至250°C,并保持此温度5 min,以实现醇醚酯类化合物的充分分离。FID检测器的温度固定在280°C,以获得最佳的检测灵敏度。氮气作为载气,保持恒定流速1.2 mL/min。

热解吸装置MarkesUnity2热解吸装置解吸温度维持在250°C,解吸时间设为10 min,冷阱温度控制在-30°C,以有效捕集解吸出的化合物避免丢失^[2]。

1.3 试验方法

1.3.1 样品采集

采用特制的玻璃吸附管,内填充活性炭作为吸附剂,确保高效吸附空气中的目标化合物。采样流速控制在100 mL/min,采样时间设定为2小时,从而获得总体积为12 L的空气样品^[3]。吸附管在采样前后要在-20°C条件下封存,以防止样品中化合物的挥发或变质,并在3d内完成测定。

1.3.2 样品测定

对采集的12 L空气样品进行处理。在热解吸装置MarkesUnity2中,将吸附管加热,解吸温度设定为250°C,持续时间10 min,以确保样品中的醇醚酯类化合物被完全解吸。解吸后,利用冷阱在-30°C条件下捕集化合物,随后快速升温至250°C,将化合物聚焦并输送至气相色谱仪。在样品测定分析中,使用Agilent7890B色谱仪,配备HP-5MS色谱柱进行化

合物分离。色谱柱的温度控制为:起始温度40°C,保持时间2 min,以10°C/min的速率升至250°C,维持此温度5 min^[4]。FID检测器温度固定在280°C,以高纯度氮气作为载气,流速恒定于1.2 mL/min,确保了色谱峰的稳定性和分离效果。

2 结果与分析

2.1 采样流量和保存条件的优化

2.1.1 采样流量

为了评估不同采样流量对化合物吸附效率的影响,本研究将采样流量分别设定为50、100、150和200 mL/min。每种流量下,采集相同体积(12 L)的空气样品,并进行相同的后续处理和分析^[5]。

2.1.2 保存条件

为了评估不同保存条件下样品稳定性,本研究对采集后的样品进行了在不同温度和时间长度的保存实验。实验中设定的保存温度包括室温(约25°C)、冷藏(4°C)和冷冻(-20°C)。每种温度下,样品的保存时间分别为1天、3天、7天。

2.2 解吸条件的优化

2.2.1 解吸方式

为了优化本次试验研究过程,对四种不同的解吸方式进行了深入分析:静置解吸、淋洗解吸、振荡解吸和超声解吸。(1)静置解吸:在此方法中,吸附管在室温下静置一定时间,允许化合物自然解吸。这种方式简单但效率较低。(2)洗解吸:通过向吸附管中注入一定量的二硫化碳,使化合物溶解后进行分析。这种方法可以提高解吸效率^[6]。(3)振荡解吸:利用机械振荡来加速化合物从吸附剂中的释放。此法相较于静置解吸有更好的解吸效果。(4)超声解吸:应用超声波能量来促进化合物的快速解吸。

2.2.2 解吸时间

为了精确确定最佳解吸时间,本研究考虑了四种解吸方式,并分别测试了不同时间长度对化合物恢复率的影响^[7]。实验设置的解吸时间分别为5分钟、10分钟、30分钟,以此评估空气样本在该条件下化合物恢复率变化。

2.3 色谱柱的优化

本研究中选用的是HP-5MS毛细管色谱柱,为了验证其优越性,与其他几种常用色谱柱进行了对比,包括DB-1、DB-5和HP-INNOWax。在实验中,通过对这色谱柱进行相同的测试条件下的性能评估,主要关注点是分辨率、峰形和峰对称性。HP-5MS色谱柱因其中等极性提供了优异的化合物分离效果,特别是对于醇醚酯类化合物。而DB-1作为非极性色谱柱,在分离这类极性化合物时表现不佳^[8]。DB-5色谱柱虽然也是中等极性,但其分离效果与HP-5MS相比略逊一筹。HP-INNOWax作为高极性色谱柱,在分离某些极性化合物时表现良好,但对

于本实验的醇醚酯类化合物,其性能不及 HP-5MS。如表 1 所示。

表 1 不同色谱柱优化对比分析

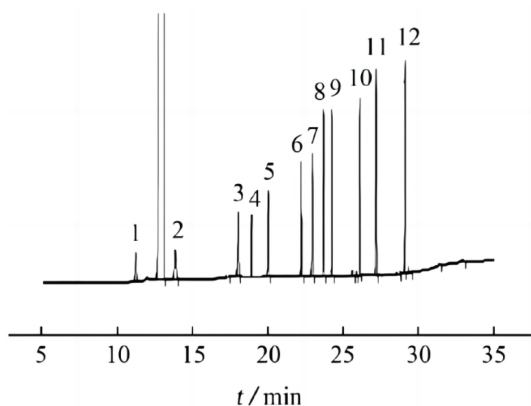
Table 1 Comparative analysis of optimization of different chromatographic columns

色谱柱类型	分辨率	峰形对称性
HP-5MS	1.2	1.05
DB-1	0.8	1.2
DB-5	1.0	1.1
HP-INNOWax	0.9	1.15

2.4 干扰试验

在进行二硫化碳解吸-气相色谱法测定空气中醇醚酯类化合物含量的研究时,探究干扰试验的效果对于确保分析结果的可靠性和准确性非常重要。本研究的色谱图中展示了多个化合物峰,分别由不同化合物产生,包括一丙酮(峰 1)、丙烯腈(峰 2)、乙酸乙酯(峰 3)、苯(峰 4)、甲苯(峰 5)、乙苯(峰 6)、对二甲苯(峰 7)、间二甲苯(峰 8)、邻二甲苯(峰 9)、乙酸丁酯(峰 10)、1,2-二氯苯(峰 11)、乙酸仲己酯(峰 12)。在色谱图上,各化合物峰显示出良好的分离度,确保了定量分析的准确性^[9]。如图 1 所示。

在干扰试验中,重点关注是这些化合物的峰是否会由于矩阵效应或其他化合物的存在而受到干扰。通过对照试验,即在不含目标化合物的基质中引入相同浓度的标准品,观察其在色谱图上的表现。分析结果表明,在复杂的样品矩阵中,目标化合物的峰仍保持良好的分离度和相对高度,未出现新的重叠峰,未发现显著的峰形畸变或峰面积减小,表明分析方法具有良好的抗干扰能力^[10]。



1—一丙酮;2—丙烯腈;3—乙酸乙酯;4—苯;5—甲苯;6—乙苯;7—对二甲苯;8—间二甲苯;9—邻二甲苯;10—乙酸丁酯;11—1,2-二氯苯;12—乙酸仲己酯。

图 1 干扰物的色谱图

Fig.1 Chromatogram of interfering substances

2.5 标准曲线和检出限

通过对不同浓度的醇醚酯类标准物质进行分析,将其峰面积与对应浓度进行线性回归分析得到的^[11]。实验选取了从低浓度到高浓度覆盖范围广泛的几个浓度点,如 0.1、0.5、1、5 和 10 mg/L,确保了标准曲线的准确性和适用性。每个浓度点重复测定三次,以提高数据的准确性和可靠性,最终得到的标准曲线线性关系良好,线性回归系数 R^2 均高于 0.999,这表明了分析方法具有良好的线性响应范围^[12]。例如,对于乙酸乙酯的标准曲线, R^2 值为 0.9992,表明在选定的浓度范围内,乙酸乙酯的色谱峰面积与其浓度之间存在极强的线性关系。

检出限(LOD)和定量限(LOQ)是通过标准曲线的斜率和残差标准偏差计算得出的。根据 3.3 倍残差标准偏差与斜率的比值确定 LOD,而 LOQ 则根据 10 倍残差标准偏差与斜率的比值确定^[13]。在实验条件下,例如乙酸乙酯的 LOD 为 0.02 mg/L,LOQ 为 0.05 mg/L,该结果表明本方法适用于检测环境中的低浓度醇醚酯类化合物。

2.6 样品分析

样品的采集遵循标准方法,使用活性炭吸附管在流速为 100 mL/min 下连续采集空气样品两小时,得到总体积为 12 L 的空气样本^[14]。之后,使用二硫化碳将吸附的化合物解吸并导入气相色谱仪进行分析。分析过程中采用的气相色谱条件包括柱温程序,起始温度为 35°C,保持 5 分钟,以 10°C/min 的速率升温至 180°C,最终保持 15 分钟。使用的检测器为火焰离子化检测器(FID),检测器温度设定为 250°C^[15]。通过这一系列参数设置,确保了醇醚酯类化合物的有效分离和检测,检测结果见表 2。

表 2 样品试验测定结果

Table 2 Sample test determination results

化合物名称	检出浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	标准偏差 SD ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	相对标准偏差 RSD (%)
乙酸乙酯	15.8	0.6	3.8
苯	10.2	0.4	3.9
甲苯	8.5	0.3	3.5
乙苯	7.2	0.3	4.2

3 结论

综上所述,本研究通过二硫化碳解吸-气相色谱法,成功开发了一种精确监测空气中醇醚酯类化合物的方法。本方法具有明显的独特性,如极低的检出限和高回收率,确保了其在环境监测中的高效性和可靠性。特别地,该技术在处理复杂样本时显示出优异的适应性和稳定性,使其成为评估环境质量和健

康风险的重要工具。此外,该研究为环境监测领域提供了科学依据和技术支持,对于推动公共健康和环境保护具有深远意义。

参考文献

- [1] 王艳丽,崔连喜.二硫化碳解吸-气相色谱法测定环境空气和废气中4种醇醚酯类化合物的含量[J].理化检验(化学分册),2023,59(10):1139-1143.
- [2] 庄夏芳,李闽.固体吸附/热脱附和活性炭吸附/二硫化碳解吸-气相色谱法测定环境空气中苯系物的方法比较[J].黑龙江科技信息,2021,(05):47-48.
- [3] 彭星星,耿丽娜,高海军,等.冷冻法结合GC-MS/MS测定植物油中19种邻苯二甲酸酯类化合物[J].粮油食品科技,2023,31(03):137-146.
- [4] 李少飞,姜丽丽.双色谱柱双检测器气相色谱法测定家装室内空气中8种常见苯系物的含量[J].理化检验(化学分册),2023,59(05):517-522.
- [5] 刘蒙蒙,张健,张万超,等.工作场所空气中异丙基缩水甘油醚的溶剂解吸-气相色谱测定法[J].职业与健康,2023,39(05):626-629.
- [6] 杨倩倩,刘春颖,韩露,等.二阶冷阱预浓缩-气相色谱法测定大气中挥发性硫化物[J].中国海洋大学学报(自然科学)版,2023,53(08):74-80.
- [7] 龙庆云,杨庆平,张洪彬,等.直接进样气相色谱法测定密闭环境中有机硫化物[J].化学分析计量,2023,32(08):90-93.
- [8] 杜明月,林勇,葛璇,等.活性炭吸附/二硫化碳解析-气相色谱法测定环境空气中11种苯系物[J].化学分析计量,2021,30(07):12-16.
- [9] 李倩男,刘彤,任敏华,等.合成材料运动场地面层中挥发性有机化合物和二硫化碳释放量的同时测定方法[J].中国建材科技,2023,32(04):5-8.
- [10] 宋云波,许商成,朱冰峰,等.工作场所空气中芳香族胺类化合物的检测方法研究[J].职业卫生与应急救援,2023,41(05):631-634.
- [11] 张琳响,李泽冉,朱峰.气相色谱-质谱法测定工作场所空气中的醋酸乙烯酯[J].江苏预防医学,2023,34(02):133-135.
- [12] 任丹,周伟,陈迪勇.基质效应对溶剂解吸法测定空气中苯的影响[J].河南化工,2023,40(05):43-45.
- [13] 蒋智敏.气相色谱法在废气中乙酸乙酯和乙酸丁酯测定中的应用研究[J].海峡科学,2023,(02):63-67.
- [14] 朱兴伟,杨杰,杨钊.气相色谱测定涂料企业工作场所中6种挥发性有机物方法研究[J].劳动保护,2023,(07):70-72.
- [15] 彭春燕,李玥,李小燕.气相色谱-质谱法同时测定工作场所空气中36种挥发性有机化合物[J].应用预防医学,2022,28(05):432-437.

作者简介

王峰,硕士,工程师,研究方向为环境保护和咨询。
卫荣,工程师,研究方向为环境保护咨询。