

文章编号: 2095-0411 (2011) 01-0071-03

顶空气相色谱法测定水相中环氧氯丙烷^{*}

李 萍, 赵 文, 金珊珊, 郭登峰

(常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 采用顶空气相色谱法测定水相中的环氧氯丙烷的含量, 对顶空色谱分析条件如平衡时间、平衡温度、盐析剂用量以及气液相比等因素进行了研究。结果表明: 在平衡时间为 20min, 平衡温度为 80℃, 盐析剂为氯化钠且加入量为 7g, 气液相比为 1 : 2 的条件下, 水相中环氧氯丙烷响应值最高。环氧氯丙烷质量浓度在 0.001—100μg/mL 呈良好线性关系, 线性方程为 $y = 37.39x + 47.79$, 相关系数为 0.999 4, 方法的最低检出质量浓度达 0.001μg/mL, 加标回收率为 92.54%—106.8%。该分析方法简单、快速、准确、灵敏度高, 对测定水中的环氧氯丙烷的含量具有重要的意义。

关键词: 顶空气相色谱; 环氧氯丙烷; 分析

中图分类号: TQ 415

文献标识码: A

Determinnation of Epichlorohydrin in Water by Headspace Gas Chromatography

LI Ping, ZHAO Wen, JIN Shan—shan, GUO Deng—feng

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: A method for determination of epichlorohydrin in water using headspace gas chromatography have been studied. The optimal condition for headspace equilibrium was as follows: equilibrium time was 20min, equilibrium temperature was 80℃, 7g sodium chloride was added as salting agent and gas—liquid proportion was 1 : 2 and epichlorohydrin in sample had the highest response value on gas chromatography. The linearity was good at 0.001—100μg/mL for epichlorohydrin, the linear equation was $y = 37.39x + 47.79$ and the linear correlation coefficient was 0.999 4. The average recovery ranged between 93.1%—102.9% and the detecting limit was 0.001μg/mL. The method proved sensitive, accurate, reproducible and suitable for determination of epichlorohydrin in water.

Key words: headspace gas chromatography; epichlorohydrin ; analysis

顶空气相色谱分析 (GC Headspace Analysis), 是指对液体或固体中挥发性成分的蒸汽相进行气相色谱分析的一种间接测定法^[1,2]。环氧氯丙烷 (ECH) 是一种非常重要的有机化工原料, 有毒性和致癌性^[3,4]。环氧氯丙烷可能通过表面覆有环氧树脂的管材或废水排放进入水体中。2009 年

以来, 欧盟以及美国、加拿大等近 40 个国家不约而同地出台了有关有机物、重金属、农药、阻燃剂等有毒有害物质禁限令, 持久性有机污染物如环氧氯丙烷、苯类、醚类等物质的强制性限量指标日趋严格。我国政府和企业对这个问题也愈来愈重视。2007 年 7 月 1 日开始实施的新版《生活饮用水卫

* 收稿日期: 2010-05-16

作者简介: 李萍 (1984—), 女, 江苏泰州人, 硕士生; 通讯联系人: 郭登峰。

生标准》(GB5749—2006)将毒理学指标中有机化合物由 5 项增至 53 项,将环氧氯丙烷新增为控制指标。与环氧氯丙烷相关的生产企业也将环氧氯丙烷残留立为控制指标。目前环氧氯丙烷残留测定方法大多采用气相色谱法、液液萃取—气相色谱法等^[5],灵敏度低或操作程序复杂,因此有必要研究简单、灵敏的水相中环氧氯丙烷残留检测方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

GC9790 气相色谱仪(浙江福立分析仪器有限公司),FID 检测器,N-2000 色谱工作站(浙大智达信息工程有限公司),电热超级恒温水槽(上海精宏实验设备有限公司),FA/JA 系列电子天平(上海民桥精密科学仪器有限公司),环氧氯丙烷(上海试剂一厂),氯化钠(国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 色谱条件

HP-5 毛细管色谱柱(0.32mm×30m),载气:高纯氮气,流速 2mL/min,气化室温度为 250℃,检测器温度 180℃,柱温:初始温度 40℃,升温速率 10℃/min,终温 150℃,保持 8min,分流比 1:20。

2 结果与讨论

2.1 平衡时间对测定的影响

气—液两相平衡时间本质上取决于被测组分子从样品基质到气相的扩散速度。由于热运动,环氧氯丙烷分子进入气相,气相中环氧氯丙烷分子同样由于热运动进入水相。随着气相中环氧氯丙烷分子的增多,气相进入液相的速度不断增大,而相反的液相进入气相的速度不断减小,最终二者的速度相同,此时气相和液相中环氧氯丙烷的浓度不再随时间变化而变化,也就是达到了平衡状态。

配制度为 0.01, 0.03, 0.1μg/mL 系列标准溶液,选定平衡温度 60℃,考察了 10、13、15、20、23、25min 平衡时间对灵敏度的影响。结果见图 1。ECH 峰高随着平衡时间的增加而增加,但当平衡时间超过 20min 后, ECH 的峰高增长趋于平缓,即进入气相的 ECH 的量基本不再变化,选择平衡时间为 20min。

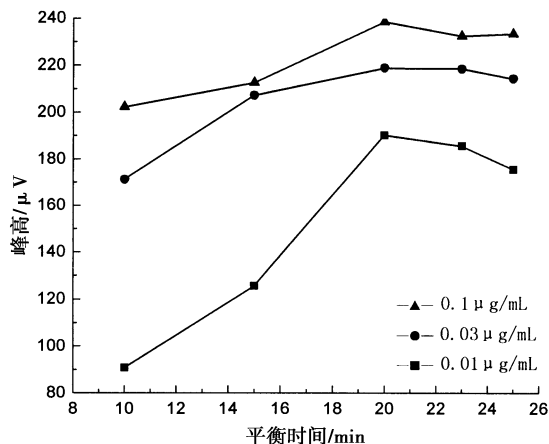


图 1 平衡时间对 ECH 响应值的影响

Fig. 1 Effect of Equilibrium time on the response value of ECH

2.2 平衡温度对测定的影响

根据 Clausius—Clapeyron 方程,组分的蒸气分压随温度升高而加大,升温有利于挥发性物质的挥发,提高检测灵敏度。但平衡温度不能太高,否则气相中溶剂水蒸气增多,反过来使气相中组分浓度下降。同时容器内压力增高,会造成容器气体泄漏。选定恒温时间 20min,配制 0.03μg/mL 的溶液,考察了 40、50、60、70、80、90℃ 的平衡温度对测定的影响,结果如图 2 所示。由图可看出,峰高随着温度的升高迅速增加,当温度超过 80℃ 时,峰高增长趋势趋于平缓,甚至有所下降,即进入气相的 ECH 的量不再增加,这可能是由温度的升高导致的气相中水蒸汽的增多而导致的气相中待测物浓度的减少所造成的。另外,配制了 0.1μg/mL 的 ECH 溶液,在相同的分析条件下测定,结果显示出相同的规律,故选择 80℃ 为最佳平衡温度。

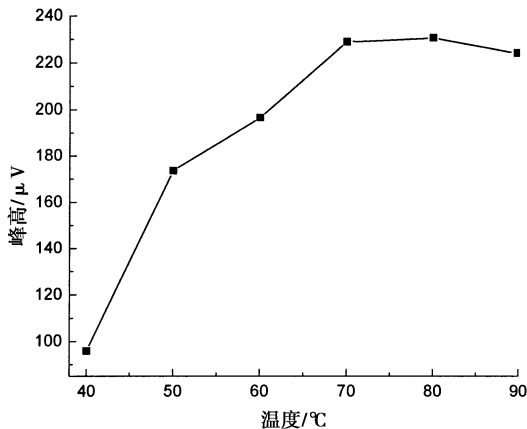


图 2 平衡温度对 ECH 响应值的影响

Fig. 2 Effect of Equilibrium temperature on the response value of ECH

2.3 盐析剂 NaCl 用量对测定的影响

“盐析效应”，即溶解的盐离子对溶解于水溶液中物质的活度有影响。利用此效应可以提高水溶液样品液面上被测挥发性痕量组分浓度。配制 50mL 100μg/mL 的环氧氯丙烷溶液，加入 3、5、7、9、11g NaCl，选择平衡温度 80℃，平衡时间 20min，考察盐析剂用量对测定的影响，结果见图 3。随溶液中盐析剂浓度的增加，ECH 的响应值不断增大，当盐析剂的量增加至 7g 时，峰高响应值基本达到最大值，同时再加大用量响应值基本不再增大，故盐析剂以 7g 最为适宜。

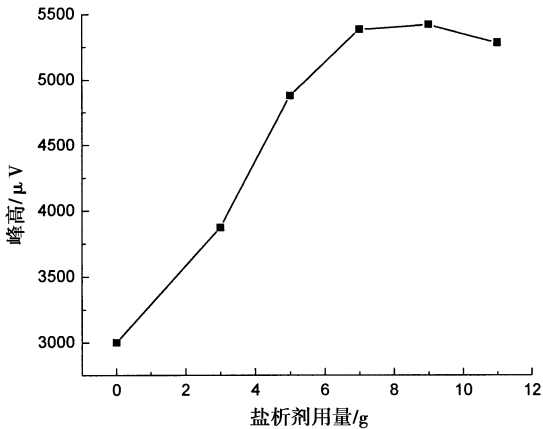


图 3 NaCl 用量对 ECH 响应值的影响

Fig. 3 Effect of salting agent on the response value of ECH

2.4 气液相比对测定的影响

对于分配常数小或者亨利常数大的组分，改变相比对顶空灵敏度的影响显著，反之，则几乎不影响。气液相比越小，色谱峰面积越大。如果气液比太大，在某些情况下会使被测定组分全部蒸发进入气相，使整个分析失去气液平衡的基础。如果气液比太小，则会给操作带来困难^[6]。配制 100μg/mL 的 ECH 溶液，选定平衡温度 80℃，平衡时间 20min，盐析剂用量为 7g，考察气液相比为 1：6、1：2、1：1、1.4：1、2：1、3：1 对灵敏度的影响，由图 4 可知，ECH 峰高随着气液相比的增加不断降低。虽然气液相比 1：6 时峰响应值较高，但气相体积太小，可操作性及重现性差。综合考虑响应值和可操作性，气液相比选 1：2 较合适。

2.5 检出限、线性范围和加标回收率

在确定的顶空色谱条件下，在 0.001—100μg/mL 范围内，环氧氯丙烷峰高 y 与浓度 x 呈线性关

系。线性回归方程为 $y=37.39x+47.79$ ，其线性相关系数 $r=0.9994$ 。以仪器 3 倍噪声值表示方法的检出限，对应最低检出浓度 0.001μg/mL。在最佳分析条件下进行加标回收率测定，结果显示加标回收率在 92.54%—106.82% 之间。

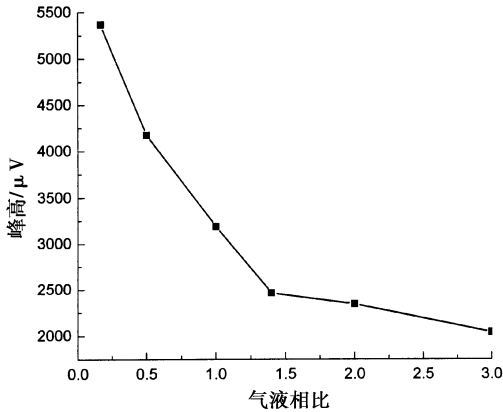


图 4 气液相比对 ECH 响应值的影响

Fig. 4 Effect of Gas—liquid volume ratio on the response value of ECH

2.6 样品实测

对 4 组不同浓度的样品进行实测，得到结果分别为 24.79、35.74、39.62、83.89μg/mL。

3 结 论

①顶空平衡温度 80℃，恒温时间为 20min，气液相比为 1：2，盐析剂氯化钠的加入量为 7g，在该测定条件下，环氧氯丙烷最低检出浓度达 0.001μg/mL。②方法在 0.001—100μg/mL 范围内线性关系良好，线性方程为 $y=37.39x+47.79$ ，相关系数 $r=0.9994$ 。③与液—液萃取、直接进样 GC 法相比，该方法灵敏度高，简单、快速、准确，可应用于水相中环氧氯丙烷监控。

参考文献：

[1] Hachenbegg H, Scmidt A P. Gas Chromatographic Headspace Analysis [M]. London: Galliarol Britain, 1977.
[2] Penton Z. Optimization of conditions in static headspace GC chromatograph [J]. Water Research, 1992, 15 (2): 834—836.
[3] 朱铭洪. 水中环氧氯丙烷测定条件的探讨 [J]. 江苏预防医学, 2008 (01): 64—65.
[4] 聂颖. 环氧氯丙烷的生产工艺与改进 [J]. 化工中间体, 2004, 1 (7): 33—35.
[5] 国家环境局. 水和废水监测分析方法 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989: 378—329.
[6] 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): 897—900.