

气相中挥发性有机酸的分析

夏玲 陈宗良 徐晓白

(中国科学院生态环境研究中心)

摘 要

本文介绍了以XAD-2树脂为吸附剂、苄基溴为酯化剂、氧化银为催化剂,用氢焰离子化检测器测定气相中挥发性有机酸衍生化产物的色谱方法,并探讨了有机酸衍生化反应的最佳条件。结果表明,本法对分析 C_1 - C_4 有机酸的分离效果良好。其中甲酸的衍生化反应率达到98%以上;XAD-2树脂对甲酸的吸附率可高达97%。使用本方法对大气样品中的挥发性有机酸进行了测定,最低检测浓度为几个ppb。

挥发性有机酸在水溶液中,由于极性、易电离,用离子色谱进行分析,有简便、快速、灵敏度高的优点。但是,离子色谱仪尚不够普遍,从而使这一方法的推广应用受到了限制。采用气相色谱直接分析挥发性有机酸,不仅会造成较严重的柱吸附及峰形拖尾现象,而且灵敏度也较低,特别是甲酸在氢火焰离子化检测器中信号较弱。因此,人们建议将有机酸先转化成衍生化产物,再用气相色谱进行分析^[1-4]。这样,既改善了分离效果,提高了分析灵敏度,又扩大了气相色谱的使用范围。本文以苄基溴为酯化剂、 Ag_2O 为催化剂,对 C_1 - C_4 气相中挥发性有机酸进行气相色谱分析,方法简便、快速,而且衍生化副产物及衍生化试剂均不干扰测定。通过实验,表明 XAD-2 树脂富集气相中挥发性有机酸的效果良好,对甲酸的吸附回收率可高达97%。

实 验 部 分

1. 仪器

SP-09型气相色谱仪(大连第二仪器厂); 3390型微处理机(美国H&P公司); GS-3型采样器(上海宏伟仪器厂); 4021型GC-MS联用仪(美国Finnigan公司); PD-1B型标准气体发生器(日本)

2. 试剂

C_1 - C_4 有机酸(分析纯); 苄基溴(化学纯,上海试剂厂),经二次精馏后备用; 甲酸苄酯(化学纯,北京化工厂),精馏后备用; Amberlite XAD-2树脂(美国),经处理后备用; 氧化银(自制)

3. 实验步骤

3.1 XAD-2树脂的处理

将XAD-2树脂分别用1N NaOH和蒸馏水淋洗,然后在索氏抽提器中用丙酮加热回

流8h, 烘干后密封保存。

3.2 Ag_2O 试剂的制备

将 AgNO_3 (分析纯) 溶液注入 KOH (分析纯) 溶液中进行等当量反应, 不断搅拌, 出现棕褐色沉淀。用微火加热数分钟, 冷却后放置 2h, 再将沉淀转入抽滤器, 用蒸馏水洗涤数次, 至滤液呈中性。沉淀经烘干后研磨成粉末状, 密封保存备用。

3.3 有机酸标样的分析

准确配制浓度为 $500\mu\text{g}/\text{ml}$ 的有机酸丙酮溶液, 吸取 10ml 于 50ml 烧瓶中, 加入一定量的苄基溴和 Ag_2O 。回流一定时间, 使其进行衍生化反应, 然后取 $1\mu\text{l}$ 试样进行气相色谱分析。

色谱条件: SE-54石英玻璃毛细管柱, 内径 0.25mm , 柱长 28m , 分流比 $1:5$; 载气 N_2 , 流速 $0.5\text{ml}/\text{min}$; 程序升温 $100-160^\circ\text{C}$ ($4^\circ\text{C}/\text{min}$), 汽化室温度 200°C , FID检测器温度 220°C 。

3.4 标准气样的吸附实验

将处理后的XAD-2树脂 (约 1g) 装入内径 3mm 、长 40cm 的蛇形玻璃管中, 在常温下于气袋中配制一定浓度的有机酸混合气, 然后用采样器 (选择一定流速, 控制一定采样时间) 使有机酸气通过吸收管, 吸附完毕, 立即将吸附剂输入玻璃柱中, 用 15ml 丙酮淋洗, 经衍生化反应后直接测定。

结 果 与 讨 论

1. 衍生化反应最佳条件的选择

1.1 苄基溴用量与反应时间的选择

配制浓度为 $500\mu\text{g}/\text{ml}$ 的甲酸、乙酸、丙酸、异丁酸、丁酸的混合酸丙酮溶液, 然后取15个 50ml 的梨形烧瓶, 各加入 10ml 此溶液和 0.20g Ag_2O 。将15个样品分为三组, 根据计算, 各组依次加入等当量 ($6.4\mu\text{l}$), 过量 5, 10, 15, 20 倍的苄基溴 (水平 1—5); 回流时间依次为 15, 30, 60min (水平 1—3)。用气相色谱测定各种酸衍生化产物的峰面积 (表 1)。苄基溴用量、反应时间对衍生化反应的影响见图 1 和图 2。

表 1 反应因素和水平与衍生化反应的相关值
Table 1 Effects of time and benzyl bromide amount on the esterification degree

因素	水平	苄基溴用量的相关值 ($\times 10^2$)	反应时间的相关值 ($\times 10^2$)
1	(峰面积之和)	73	368
2		153	741
3		499	766
4		549	
5		600	
极 差		527	398

比较表 1 中的极差数据, 可以看出苄基溴用量比反应时间对衍生化反应的影响大。从图 1 中也可看出, 随着苄基溴用量的增加, 反应产率逐渐增加; 但是当苄基溴过量 15 倍以上时, 反应产率变化不大。同样, 在图 2 中, 反应时间达 30min 时, 衍生化反应基本完成。本文选择苄基溴过量 15 倍, 反应时间 30min。

1.2 Ag_2O 用量

分别取 C_1-C_4 的有机酸混合液 (浓度均为 $500\mu\text{g}/\text{ml}$) 10ml , 置于五个 50ml 的

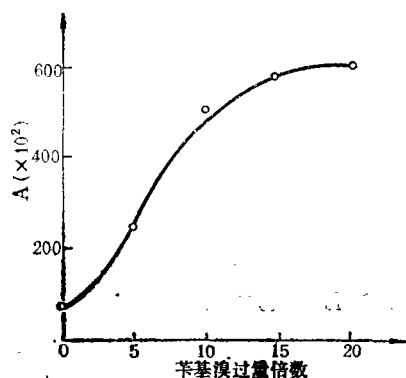


图 1 苄基溴用量的相关曲线

Fig.1 Effect of benzyl bromide amount on the esterification degree

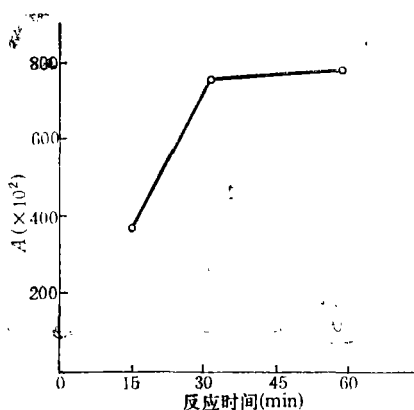


图 2 反应时间的相关曲线

Fig.2 Effect of time on the esterification degree

梨形瓶中, 然后依次加入 Ag_2O 10, 50, 100, 150, 200mg, 苄基溴 96 μl (过量15倍), 反应30min, 取1 μl 反应液进行气相色谱分析, 结果见图 3。

从图 3 可以看出, Ag_2O 用量直接影响衍生化产物的总收率。当 Ag_2O 用量增加到 150mg 以上时, 反应总收率趋于不变, 因此, 150mg 可作为 Ag_2O 用量的最低极限。

综上所述, 当 C_1-C_4 有机酸的浓度为 500 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 时, 衍生化的最佳条件为: 苄基溴过量15倍, Ag_2O 用量为 150mg, 回流时间为 30min。此最佳条件也同样适用于有机酸浓度为 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的衍生化反应。

2. 有机酸标样的分析

采用上述衍生化的最佳条件和分析方法, 对浓度为 500 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的 C_1-C_6 有机酸标样的混合溶液进行了分析, 色谱图如图 4 所示。

图 4 中, 4*为过量苄基溴峰, 1*, 2*, 12*均为衍生化的副产物, 这与 Johnson^[2] 的分析结果相符。从图 4 中可以看出, C_1-C_6 有机酸的分离效果较好, 副产物并不干扰有机酸的分析。在分析 C_4 以上的有机酸衍生化产物时, 峰形略微变宽。因此, 本法用于 C_4 以下的有机酸分析更为合适。然而, 由于各峰面积相差不远, 如有适当苄酯标样核对, 本法应用范围可扩充到分析 C_6 有机酸。我们曾用甲酸苄酯标样, 测定出甲酸的衍生化产物, 其甲酸苄酯的检测下限为 2ng (相当于噪音的 2 倍)

3. 甲酸苄酯的工作曲线

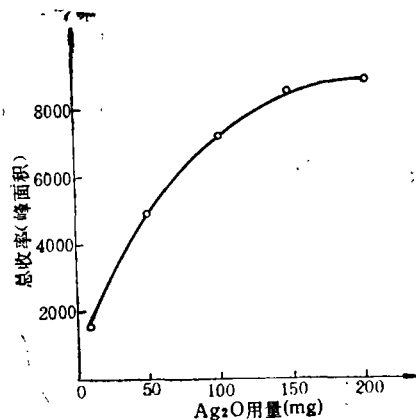
图 3 Ag_2O 用量与反应总收率的关系

Fig.3 Effect of silver oxide amount on the esterification degree

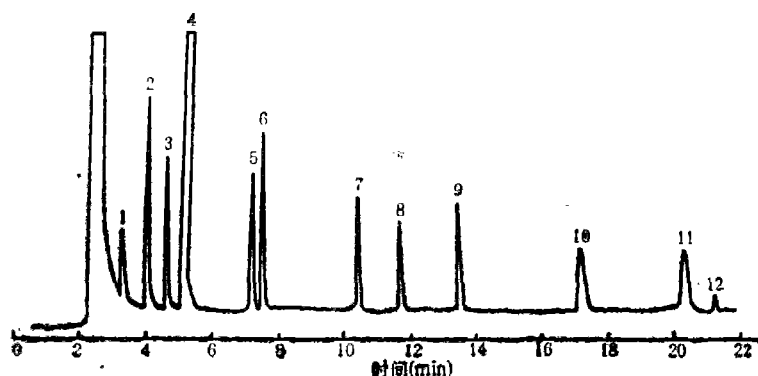


图 4 C_1-C_6 有机酸标样衍生化产物的色谱图

- (1) 苯甲醛, (2) 苯甲醇 (3) 甲酸苄酯, (4) 苄基溴,
(5) 乙酸苄酯, (7) 丙酸苄酯, (8) 异丁酸苄酯, (9) 丁酸苄酯,
(10) 戊酸苄酯, (11) 己酸苄酯, (12) 二苯甲基醚。

Fig.4 Gas chromatogram of benzyl bromide derivatives of standard C_1-C_6 organic acid

当甲酸苄酯浓度范围在 2—10ppm 和 10—100ppm 时, 其工作曲线见图 5。图 5 表明, 在 2—10ppm 范围内, 甲酸苄酯的线性关系良好。当浓度达 80ppm 以上时, 曲线开始弯曲, 因此, 线性范围为 10—80ppm。由于苄酯标样的限制, 未能对其他酸进行核对。

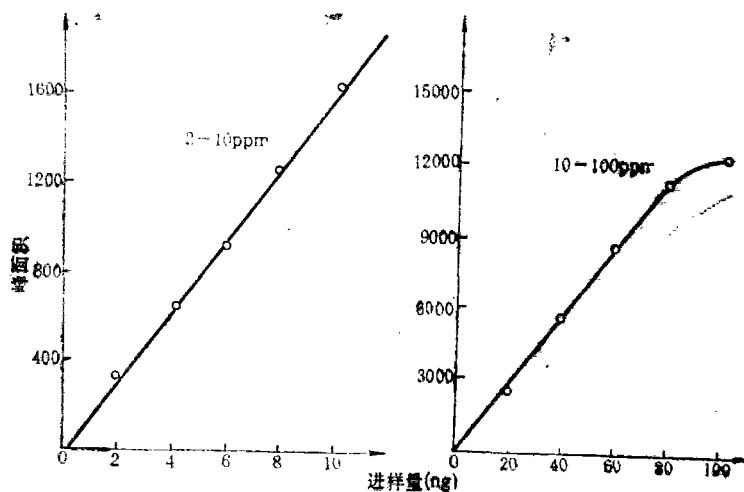


图 5 甲酸苄酯的工作曲线

Fig.5 Calibration curve of benzyl formate

4. 衍生化反应的反应率及其重现性

以甲酸苄酯标样核对了甲酸衍生化反应的反应率, 在最佳衍生化条件下, 可达 98% 以上。

各取 10ml C_1-C_6 有机酸的混合溶液 (浓度均为 100 μ g/ml) 进行重现性实验 (表 2), 三次实验的变异系数 $\leq 4.5\%$ 。

表 2 重现性实验结果 (单位: 峰面积)

Table 2 Reproducibility of analytical results

化合物名称 序 号	甲 酸 苄 酯	乙 酸 苄 酯	丙 酸 苄 酯	异 丁 酸 苄 酯	丁 酸 苄 酯
1	3183	2512	2307	2162	2253
2	3062	2623	2391	2258	2116
3	3211	2478	2264	2086	2039
平 均 值	3152	2538	2320	2169	2226
标 准 偏 差	±79.0	±75.8	±64.6	±86.2	±99.3
变 异 系 数 (%)	2.5	3.0	2.8	4.0	4.5

5. XAD-2树脂的吸附性

5.1 气体流速对吸附性的影响

在气袋 (高纯氮气) 中配制甲酸、乙酸、丙酸的混合气 (各种酸的浓度约为 10 m/gm^3)。通过采样器, 将混合气吸附于 XAD-2 树脂上, 保持吸附体积不变, 控制采样时间和流速, 待吸附完毕, 根据上述分析方法测定衍生化产物。从表 3 可以看出, 低流速对 XAD-2 树脂的吸附相对有利, 但采样速度过低, 不仅采样时间长, 而且可能因有机酸的挥发造成 XAD-2 树脂的吸附率降低。因此, 在实际采样时, 要根据具体情况来选择合适的流速。

表 3 实验条件对吸附性的影响

Table 3 Effect of experimental conditions on the adsorption of $\text{C}_1\text{—C}_3$ organic acids

序 号	1	2	3	4
采样流速 (ml/min)	50	100	200	400
采样时间 (min)	10	5	2.5	1.25
吸 附 量 (以苯酯计)	甲 酸	1520	1465	1312
	乙 酸	1341	1203	1074
	丙 酸	1259	1180	1009

5.2 XAD-2树脂对甲酸吸附容量的影响

用标准气体发生器配制一定浓度的甲酸标气。分别取八个各填充 1 g XAD-2 树脂的吸附管吸附甲酸标气, 选择不同的吸附时间进行吸附、测定, 结果见图 6。从图 6 可以看出, 在初始阶段, 吸附时间的增加导致 XAD-2 树脂对甲酸的吸附是明显增加, 但吸附 3—4h 后, 吸附百分数明显下降, 吸附量趋于饱和。可以认为, 甲酸在浓度为 0.12 mg/l 时的最大吸附量约为 2 mg/g 树脂。由于实际吸附量大于最大吸附量的 70% 左右时, 吸附百分数降低, 因此, 应该注意采样时间, 以保证总吸附率大于 90%。

6. 大气样品中挥发性有机酸的测定

将采集的大气样品输入玻璃柱中, 用 15 ml 丙酮淋洗, 淋洗液按上述方法进行衍生化反应。再将反应液浓缩至 0.5 ml , 取 $0.5 \mu\text{l}$ 进行气相色谱分析。

配制甲酸、乙酸、丙酸和丁酸的混合气 (各种酸的浓度约 10 mg/m^3), 在与大气样

品相同的情况下,将标气吸附于吸附管中,用 15ml 丙酮淋洗,淋洗液衍生化后取 0.5ml 进行分析。然后按下式计算。其结果列于表 4。

$$C_{\text{样}} = \frac{A_{\text{样}}}{A_{\text{标}}} \times C_{\text{标}} \times \frac{V_{\text{样}}}{V_{\text{标}}}$$

式中, $C_{\text{样}}$ ——大气样品中各种酸的浓度 (mg/m^3);

$C_{\text{标}}$ ——各种相应酸的标气浓度 (mg/m^3);

$A_{\text{样}}$ ——样品峰面积;

$A_{\text{标}}$ ——标样峰面积;

$V_{\text{样}}$ ——样品淋洗液浓缩后的体积 (ml);

$V_{\text{标}}$ ——标样淋洗液体积 (ml)

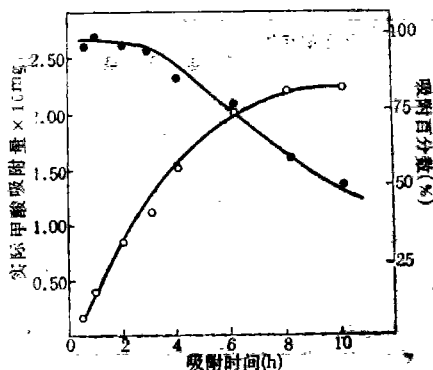


图 6 XAD-2 树脂的吸附时间对甲酸吸附的影响

Fig.6 Effect of time on the adsorption of formic acid on XAD-2 resin

表 4. 大气样品中 C_1 — C_3 有机酸的分析结果* (mg/m^3)

Table 4 Analytical results for C_1 — C_3 organic acids in air samples

不同采样地点样品序号	甲 酸		乙 酸		丙 酸	
	测 定 值	测定次数	测 定 值	测定次数	测 定 值	测定次数
1	—	2	0.069 ± 0.007	2	0.030 ± 0.004	2
2	0.015 ± 0.003	3	0.092 ± 0.009	3	0.239 ± 0.021	3
3	0.005 ± 0.0004	3	0.023 ± 0.003	3	0.101 ± 0.009	3
4	0.086 ± 0.007	3	0.053 ± 0.010	3	0.346 ± 0.041	3
5	0.234 ± 0.017	2	0.541 ± 0.056	2	1.59 ± 0.24	2
6	0.110 ± 0.015	3	0.080 ± 0.020	3	1.02 ± 0.15	3

* 注: 未检出 C_4 以及 C_4 以上的有机酸。

结 论

挥发性有机酸的衍生化气相色谱分析,对于 C_4 以下的有机酸,不仅峰形对称、分离效果好,而且操作简便、快速,衍生化副产物不干扰分析。用有机酸苄酯标样进行核对,本法还可扩展至 C_6 有机酸的分析。本法的优越性还在于适合分析气相中的甲酸,这就弥补了一般低碳有机酸分析方法中,由于干扰多、灵敏度低而不能分析甲酸的不足。应用本法甲酸的衍生化反应率可达98%。

实验得出, XAD-2 树脂适合于作为对气相挥发性有机酸吸附的吸附剂,对甲酸的吸附回收率最高可达97%。

用本法分析了大气样品中挥发性的 C_1 — C_3 有机酸,最低检测浓度为几个 ppb。

致谢: 本所王玉保、杨红同志提供了大气样品,感光所康致泉同志协助进行了 GC/MS 分析,在此深表感谢。

参 考 文 献

- [1] Francis A J, Morgan E D, Poole C F, 1978. Flophemesyl Derivatives of Acohols, Phenols, Amines and Carboxylic Acids and Their Use in Gas Chromatogaphy with Electron-Capture Detection. *J. Chromatography*, 181: 111—117
- [2] Johnson C B, 1976. Esterification and Analysis of Short-Chain Fatty Acids by Reaction Gas Chromatography. *Anal. Biochem.*, 71: 594—596
- [3] Michael J B, Howard M L, James J M, 1980. Determination of Low Molecular weight Volatile Fatty Acids in Aqueous Samples. *Anal. Chem.*, 52: 821—825
- [4] Kimitaka K, Isaac R K, 1984. Capillary Gas Chromatography Determination of Volatile Organic Acids in Rain and Fog Samples. *Anal. Chem.*, 56: 1616—1620
- [5] William C K, Gallowag J N, 1984. Organic Acidity in Precipitation of North America. *Atmos. Environ.*, 18: 2491—2497

1987年10月9日收到。

DETERMINATION OF VOLATILE ORGANIC ACIDS IN GASEOUS PHASE

Xia Ling Cheng Zongliang Xu Xiaobai

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica)

ABSTRACT

A gas chromatographic procedure is described for determining volatile organic acids in gaseous phase. The procedure consists of: Collection of organic acids by adsorption with Amberlite XAD-2 resin, esterification of the acids with benzyl bromide (silver oxide as catalyst), and determination of the derived products by GC. Conditions have been established for esterification of the acids. Experimental results indicated that C_1 — C_4 organic acids can be effectively separated and quantitatively determined. The esterification yield of formic acid is greater than 98% and the adsorption recovery of XAD-2 resin for formic acid reaches as high as 97%. The method is simple and rapid, and has been applied to the analysis of organic acids in the atmosphere.