

空气中甲酸甲酯直接进样气相色谱测定方法的研究

徐志洪 亚云珠 聂 莉 伊 平 孙 平 金容兰

甲酸甲酯是一种无色透明易挥发、有香味的液体, 广泛应用于有机合成, 香精制造, 杀虫剂、杀菌剂、乙酸纤维素、溶剂等的生产中。其蒸气与空气形成爆炸性混合物。可经呼吸道、消化道、皮肤吸收。低浓度有刺激性, 高浓度可致肺水肿、呼吸困难、麻醉、昏迷和死亡。豚鼠吸入 3~4 小时的 LC 为 25g/m³, 人口服 MLD 为 0.5g/m³[1]。

目前, 我国无空气中甲酸甲酯的卫生标准, 也无相应的测定方法。为了保障工人身体健康, 为全国劳动卫生监督、监测服务, 我们根据车间空气中有毒物质监测研究规范的要求, 参考国外的卫生标准[2], 建立了作业场所空气中甲酸甲酯直接进样气相色谱测定方法, 现报告如下。

1 原理

作业场所空气中甲酸甲酯用注射器采样, 经聚乙二醇-20M 柱分离, 氢焰离子化检测器检测, 以保留时间定性, 峰高定量。

2 仪器

微量注射器: 1、5 μ l, 玻璃注射器: 1、5、10、100ml, 气相色谱仪, GC-16A, 氢焰离子化检测器, 17ng 甲酸甲酯给出信噪比不低于 3:1。色谱柱: 柱长 2m, 内径 3.2mm, 玻璃柱, 固定相: 聚乙二醇-20M: chromosorb AW DMCS = 10:100。

柱温: 80℃, 检测室温度: 120℃, 进样口温度: 150℃, 载气 (氮气): 60ml/min, 助燃气 (空气): 0.4kg/cm², 燃气 (氢气): 0.6kg/cm², 纸速: 5mm/min。

3 试剂

甲酸甲酯 (分析纯), 聚乙二醇-20M, 色谱固定液, chromosorb W AW DMCS 60~80 目。

4 采样

取 100ml 玻璃注射器, 在采样地点用现场空气抽洗 3 次, 然后, 抽取 100ml 空气, 套以橡皮帽并垂直放置。当天分析。

5 分析步骤

5.1 对照试验 将 100ml 注射器取下橡皮帽, 抽取 100ml 清洁空气与样品同时分析, 作为对照。

5.2 样品处理 将样品与对照样品注射器垂直放置, 记录实验室的温度和压力。

5.3 标准曲线的绘制[3] 准确量取 1 μ l 甲酸甲酯 (20℃时 1 μ l 甲酸甲酯的质量为 0.9736mg), 注入 100ml 注射器中, 用清洁空气稀至刻度, 作为贮备气。分别量取不同体积的贮备气, 配成 0.025、0.050、0.10、0.15、0.25 μ g/ml 的甲酸甲酯标准气。取 1ml 进样, 每种浓度重复 3 次, 取其峰高平均值, 以甲酸甲酯的含量与峰高作图, 绘制标准曲线并回归。

5.4 测定 取 1ml 空气样品直接进样, 用保留时间定性, 峰高定量。

6 计算

计算公式为:

$$C = \frac{m}{V_0} \times 1000$$

式中 C: 作业场所空气中甲酸甲酯的浓度 mg/m³, m: 由标准曲线回归方程计算的甲酸甲酯含量, 单位 μ g, V₀: 换算成标准状况下进样体积 ml。

7 实验结果与讨论

7.1 色谱条件的选择

7.1.1 色谱柱的选择[4~6] 选择对测定组分有较高的选择性与灵敏度的理想色谱柱, 我们比较了常用于有机物分离的聚乙二醇-6000、聚乙二醇-20M、SE-30、FFAP 4 种色谱柱, 其结果见表 1。

表 1 4 种色谱柱的比较

色 谱 柱	甲烷 (min)	甲酸甲酯 (min)	甲酸乙酯 (min)	甲醇 (min)	甲酸 (min)	甲酸甲酯峰高 (μ V)
5%PEG-6000 6201	0.37	0.58	0.69	1.12	未出峰	143.1
10%PEG-20M chromosorb W	0.48	1.10	1.44	2.20	未出峰	518.0
10%FFAP 6201	0.44	1.06	1.39	2.31	未出峰	199.3
10%SE-30 上试 101	0.42	0.92	0.92	1.90	未出峰	分离不开

由表 1 看出 10%PEG-20M 柱分离性能较好, 响应值较高, 峰形对称, 适合作业场所空气中甲酸甲酯的分析。色谱分离图见图 1。

作者单位: 110024 沈阳市劳动卫生职业病研究所 (徐志洪、亚云珠), 辽宁省劳动卫生职业病研究所 (聂莉、伊平), 鞍钢劳动卫生研究所 (孙平), 沈阳金杯客车有限公司 (金容兰)

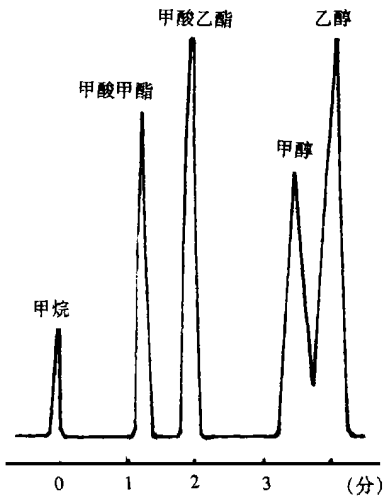


图1 甲酸甲酯与共存物分离图

7. 1. 2 色谱条件的选择 利用 3^4 水平的正交试验法, 对柱温 $60、80、100^{\circ}\text{C}$, 载气 $40、60、80\text{ml/min}$, 氢气 $0.4、0.6、0.8\text{kg/cm}^2$, 空气 $0.4、0.6、0.8\text{kg/cm}^2$ 进行条件选择, 结果见表2。

表2 3^4 水平试验计算结果

	柱温 $^{\circ}\text{C}$	N_2 ml/min	H_2 kg/cm^2	空气 kg/cm^2
I	1 597	1 227	1 717	1 672
II	1 401	1 583	1 750	1 418
III	1 708	1 849	1 278	1 615
R	307. 0	576. 0	479. 0	254. 0

由表2看出, 随柱温、载气流速的增加, 甲酸甲酯的响应值也增加, 但综合考虑共存物的分离与保留时间长短, 选择了柱温 80°C 、载气 60ml/min 、氢气 0.6kg/cm^2 、空气 0.4kg/cm^2 为最佳色谱条件。

7. 2 方法精密度、检出限与线性范围

在选定的最佳色谱条件下, 对 $0.025、0.050、0.10、0.15、0.25\mu\text{g/ml}$ 5种浓度进行6次连续试验, 结果见表3。

表3 方法的精密度试验

进样量 μg	0.025	0.050	0.10	0.15	0.25
峰高均值(μV)	97. 27	200. 7	417. 2	640. 4	1 099
标准差(s)	6. 736	12. 80	23. 74	35. 25	63. 11
变异系数(CV%)	6. 9	6. 4	5. 7	5. 5	5. 7

回归方程 $Y = 4\ 460X - 21. 99, r = 0. 999\ 9$

由表3看出各种浓度组之间的变异系数在 $5. 5\% \sim 6. 9\%$ 范围内, 方法的精密度符合要求。按照3倍噪音所相当的量, 本法检出限为 $1. 4 \times 10^{-3}\mu\text{g}$ (进样 1ml 气体)。线性范围: 经6次 $0.025 \sim 1. 0\mu\text{g/ml}$ 7种浓度的试验, 回归方程 $Y = 4\ 741X - 52. 28, r = 0. 999\ 9$, 所以, 线性范围在 $0.025 \sim 1. 0\mu\text{g/ml}$ 内呈线性关系。

7. 3 干扰试验

生产甲酸甲酯过程中, 可能产生的共存物有: 一氧化碳、氢、甲烷、甲酸、甲醇。我们利用 $142. 9\text{mg/m}^3$ 的甲烷标准气做稀释气, 甲酸甲酯在 200mg/m^3 , 甲醇在 $728. 7\text{mg/m}^3$, 进行干扰试验, 其结果表明它们之间互不干扰测定。

7. 4 样品稳定性试验

将甲酸甲酯配成 $50、250\text{mg/m}^3$ 低、高2种浓度的标准气于 100ml 注射器中, 观察甲酸甲酯在注射器内 $1 \sim 8$ 小时浓度变化, 结果见表4。

表4 甲酸甲酯在注射器内浓度变化

时间 h	50 mg/m^3	250 mg/m^3	时间 h	50 mg/m^3	250 mg/m^3
立即	100	100	5	93. 2	89. 4
1	100. 1	99. 7	6	91. 0	89. 3
2	96. 8	98. 7	7	88. 1	86. 7
3	95. 7	95. 0	8	84. 2	82. 5
4	94. 8	92. 0			

由表4看出玻璃注射器对甲酸甲酯有吸附作用。所以, 采样后, 应在6小时内分析完。

7. 5 现场测定

在不同湿度、浓度下用注射器采样, 其分析结果见表5。

表5 现场测定结果 mg/m^3

相对湿度%	样品数	范 围	甲 烷	甲酸甲酯	甲 醇
58	1		1. 72	134. 7	45. 10
63	1		4. 75	480. 2	93. 78
67	3		45. 5~49. 2	23. 3~24. 9	15. 1~16. 7
72	3		70. 5~90. 4	47. 0~47. 9	27. 3~37. 7
77	3		2. 3~3. 7	70. 6~707. 9	35. 8~121. 8
80	3		4. 1~5. 2	445. 0~555. 3	119. 6~158. 5
83	3		5. 3~12. 3	535. 2~1 086	80. 1~371. 2

由表5看出, 该法可应用于作业场所空气中甲酸甲酯的测定, 可满足劳动卫生监督、监测的要求。

8 小结

8. 1 本文提出了测定作业场所空气中甲酸甲酯直接进样气相色谱方法, 具有快速、准确、灵敏度高、操作简便、材料易得等优点。

8. 2 本法检出限为 $1. 4 \times 10^{-3}\mu\text{g}$, 进样 1ml 气体甲酸甲酯浓度在 $0.025 \sim 1. 0\mu\text{g/ml}$ 范围内呈线性关系, 浓度在 $0.025 \sim 0.050、0.10、0.15、0.25\mu\text{g/ml}$ 时变异系数分别为 $6. 9\%、6. 4\%、5. 7\%、5. 5\%、5. 7\%$ 。

8. 3 空气中的共存物不干扰甲酸甲酯的测定。

8. 4 用玻璃注射器采样, 其器壁对甲酸甲酯有吸附作用。采样后, 6小时内分析完。有待于用固体吸附剂采样的研究。

9 参考文献

1 任引津, 张寿林. 主编. 急性化学物中毒救援手册. 第一版. 上海: 上海医科大学出版社, 1994. 287
2 中国预防医学科学院劳动卫生与职业病研究所, 主编. 车间空气监测检验方法. 第三版. 北京: 人民卫生出版社, 1990. 499, 538
3 鲁雁飞, 线引林. 溶剂汽油大注射器配气方法的准确性. 见: 车间空气监测方法研究资料汇编. 1982
4 Kacura Barbara et al. Pr cent inst ocher pr. 1984. 34 (123): 243~250
5 Klapishevskaya Z. B. et al. Zavod Lab. 1975, 41 (3): 282~283
6 Starchevskil M K, et al. Zh Anal khim Mar, 1984, 39 (3): 564~566

(收稿: 1997-12-04 修回: 1998-04-07)