

作业场所空气中甲酸甲酯溶剂解吸气相色谱测定方法的探讨

Study on the measurement of methyl formate by gas chromatography in the air of working place

徐志洪¹, 赵晶¹, 王迎春¹, 余波², 伊萍², 孙平³

XU Zhi-hong¹, ZHAO Jing¹, WANG Ying-chun¹, YU Bo², YI Ping², SUN Ping²

(1. 沈阳市疾病预防控制中心, 辽宁 沈阳 110031; 2. 辽宁省疾病预防控制中心, 辽宁 沈阳 110005; 3. 鞍钢劳动卫生研究所, 辽宁 鞍山 114000)

摘要: 对作业场所空气中甲酸甲酯采用溶剂解吸气相色谱测定方法进行探讨。

关键词: 作业场所; 甲酸甲酯; 溶剂解吸; 气相色谱

中图分类号: R1344; O623.6241 **文献标识码:** B

文章编号: 1002-221X(2003)02-0115-02

甲酸甲酯为透明易挥发有香味的液体, 广泛应用于有机合成。其蒸气与空气可形成爆炸性混合物。该物质可经呼吸道、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, 口服的 MLD 为 0.5 g/m³[1]。

1997 年我们研究了作业场所空气中甲酸甲酯直接进样气相色谱测定的方法[2,3]。在此基础上, 我们对其溶剂解吸气相色谱测定方法进行了研究, 现报告如下。

1 实验方法

1.1 原理 作业场所空气中甲酸甲酯用活性炭管采样, 三氯甲烷解吸, 经聚乙二醇 20 M 柱分离, 氢焰离子化检测器检测。以保留时间定性, 峰高定量。

1.2 试剂 甲酯甲酯(分析纯); 三氯甲烷(分析纯); 聚乙二醇 20 M, 色谱固定液(PEG20M); chromosorb W AW DMCS 60~80 目。

1.3 仪器 采样泵: 0~1 L/min。微量注射器: 1, 10, 100 μL。具塞试管: 5 ml。活性炭采样管: 市售。

GC-16A 气相色谱仪, FID, CR-3A 数据处理机, 柱长: 2 m×3.2 mm, 玻璃柱。聚乙二醇 20M:chromosorbW=10:100, 柱温: 120℃, 检测室温度: 150℃, 进样口温度: 120℃, 氮气: 80 ml/min, 氢气: 0.6 kg/cm², 空气: 0.4 kg/cm²。

1.4 采样 在采样地点打开活性炭管两端, 50 mg 端连接采样泵, 以 0.2 L/min 的流速抽取 1 L 空气。

1.5 分析步骤

1.5.1 样品处理 将前后两段活性炭分别倒入具塞试管中, 各加入 1 ml 三氯甲烷, 塞紧管塞, 放置 30 min, 其间振摇数次后分析。

1.5.2 标准曲线绘制 用三氯甲烷配制成一定浓度的甲酸甲酯贮备液(20℃时 1 μl 甲酸甲酯质量为 0.973 6 mg)。临用前,

用三氯甲烷稀释成 0.000、0.025、0.050、0.100、0.250 mg/ml 的标准应用液。将仪器按操作条件调至最佳状态, 各取 1 μl 液体进样。每种浓度重复 3 次, 取其峰高平均值, 以甲酸甲酯的含量(μg)与峰高作图, 绘制标准曲线并求其回归方程。

1.5.3 样品测定 在测定标准系列的同样条件下, 分别取 1 μl 解吸液样品进样测定, 由标准曲线得样品中甲酸甲酯的含量(μg)。

1.6 计算

$$X = \frac{C_1 + C_2}{V_0 D} \times 1000$$

式中 X: 空气中甲酸甲酯的质量浓度(mg/m³);

C₁, C₂: 分别为所取前后两段活性炭浸出液中甲酸甲酯的含量(μg);

D: 三氯甲烷对甲酸甲酯的解吸效率(%);

V₀: 标准状况下的采样体积(L)。

2 实验结果与讨论

2.1 色谱柱的选择

2.1.1 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 4 种色谱柱, 见表 1。

表 1 4 种色谱柱的选择 min

色谱柱	甲烷	甲酸甲酯	甲酸乙酯	甲醇	甲酸	甲酸甲酯峰高(μV)
5%PEG6000:6201	0.37	0.58	0.69	1.12	不出峰	143.1
10%PEG-20M:chromosorb W	0.48	1.10	1.44	2.20	不出峰	518.0
10%FFAP:6201	0.44	1.06	1.39	2.31	不出峰	199.3
10%SE-30:上试 101	0.42	0.92	0.92	1.90	不出峰	分离不开

由表 1 看出 10%聚乙二醇 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。

2.1.2 色谱条件的选择 利用 3⁴ 水平的正交试验法对柱温 60、70、80℃, 氮气流速 40、60、80 ml/min, 氢气流速 0.4、0.6、0.8 kg/cm², 空气流速 0.4、0.6、0.8 kg/cm² 进行选择。经实验得出, 随柱温、氮气流速的增加, 甲酸甲酯响应值也增加。但考虑与共存物的分离, 选择柱温 70℃, 氮气 80 ml/min, 氢气 0.6 kg/cm², 空气 0.4 kg/cm², 为最佳色谱条件。

2.2 方法精密度、检出限与线性关系 在选定的最佳色谱条件下, 对 0.025、0.050、0.100、0.150、0.250 mg/ml 5 种浓度进行 6 次连续实验, 结果见表 2。

收稿日期: 2002-04-03; 修回日期: 2002-05-10

作者简介: 徐志洪(1951-), 男, 辽宁本溪人, 副主任技师, 主要从事车间空气、食品、水中有机物质的色谱检验与测定方法的研究工作。

表2 方法的精密度实验

进样量 (mg)	0.025	0.050	0.100	0.150	0.250
峰高均值 (μV)	210.7	472.1	980.6	1476	2668
标准差 (s)	12.20	16.19	34.30	30.22	56.16
相对标准偏差 (CV)	5.8	3.5	3.5	2.1	2.1

由表2看出各浓度组的相对标准偏差在2.1%~5.8%范围内,方法的精密度符合要求。按照3倍噪音所相当量,本方法检出限为 $1.4 \times 10^{-3} \mu g$ (液体进样1 μl)。线性范围:经6次0.025~2.5 mg/ml 6种浓度的连续实验,回归方程: $y = 10644x - 9649$ $r = 1.0$ 。所以,线性范围在0.025~2.5 mg/ml内呈线性关系。

2.3 固体吸附剂与解吸剂的选择 对活性炭、硅胶及解吸剂进行实验,活性炭管解吸效果最佳,见表3。

表3 固体吸附剂与解吸剂的选择 %

解吸剂	二硫化碳	三氯甲烷	甲苯	水	正丙醇	乙酸乙酯
活性炭	50.19	100.0	63.71			
酸性硅胶		88.58	51.28	57.11	65.98	40.24
中性硅胶		72.78	51.07	33.16	46.60	51.11

2.4 解吸效率实验 配制低、中、高3种浓度的甲酸甲酯标准溶液,分别加入1 μl 于活性炭管中,放置过夜,将活性炭倒入5 ml具塞试管中,加入1 ml三氯甲烷溶液,放置30 min,不时振摇数次,取1 μl 解吸液进样。由表4可见,甲酸甲酯的解吸效率在91.6%~95.7%之间,其相对标准偏差在1.8%~4.9%范围内,其平均解吸效率为93.6%,符合方法的要求。

表4 解吸效率实验

浓度 (mg/ml)	62.5	125.0	250.0
解吸效率 (%)	91.6	93.5	95.7
标准差 (s)	1.688	4.518	1.641
相对标准偏差 (CV)	1.9	4.9	1.8

2.5 采样效率与穿透容量实验 在0.2 m³的容器内配制一定浓度的甲酸甲酯,用活性炭管采样,以0.2 L/min的流速,采集1 L空气,结果见表5。

表5 采样效率与穿透容量实验

次数 (n)	温度 ($^{\circ}C$)	相对湿度 (%)	甲酸甲酯含量 (μg)		采样效率 (%)
			前段	后段	
1	25	80	21.25	未检出	100
2	25	80	216.6	未检出	100
3	26	86	249.6	未检出	100
4	26	86	307.4	未检出	100
5	26	86	401.2	未检出	100
6	30	93	2154	23.74	98.9
7	30	93	2390	118.1	95.1
8	30	93	2624	177.1	93.3

由表5看出,相对湿度在80%~93%,温度在25~30 $^{\circ}C$ 下,用活性炭管采样,其采样效率均在93.3%以上。穿透容量在100 mg活性炭上为2.1 mg。

2.6 样品稳定性实验 取36支活性炭管,分别加入250 mg/ml

标准溶液1 μl ,密封,立即分析6支,其余在室温下保存,按1、3、5、7、14日,每日分析6支,同时作空白对照。由表6看出,甲酸甲酯在活性炭管上保存5天内的回收率均在91.0%以上。说明甲酸甲酯在活性炭管内,温度在17~25 $^{\circ}C$ 时,可稳定5天,为样品采集后的传递和分析提供了充足的时间。

表6 甲酸甲酯在活性炭管内的稳定性实验

放置时间 (日)	活性炭管内的甲酸甲酯含量 (μg)		平均回收率 (%)
	加入量	测定量	
立即	250.0	250.0	100
1	250.0	246.2	98.5
3	250.0	241.3	96.8
5	250.0	227.5	91.0
7	250.0	218.2	86.5
14	250.0	160.5	64.2

2.7 干扰实验 生产甲酸甲酯过程中可能产生的共存物有一氧化碳、氢气、甲烷、甲酸、甲醇。利用142.9 mg/m³的甲烷标准气未见干扰甲酸甲酯的测定。甲酸、甲醇、三氯甲烷均在甲酸甲酯之后出峰,它们不干扰甲酸甲酯的测定。

2.8 现场测定 对2个单位不同岗位不同湿度、温度下,用活性炭管采样,其分析结果满足劳动卫生监测的要求,见表7。

表7 现场测定结果

相对湿度 (%)	样品数 (支)	测定浓度范围 (μg)		
		甲烷	甲酸甲酯	甲醇
58	4	1.72~3.5	5.0~25.0	45.1~57.2
86	6	45.5~49.2	30.0~100.0	15.1~16.7
93	6	70.5~90.4	150.0~450.0	27.3~37.3
93	6	4.1~5.2	500.0~900.0	119.6~158.5
86	4	5.3~12.3	949.0~2011	80.1~371.2

3 小结

3.1 本文提出了测定作业场所空气中甲酸甲酯溶剂解吸气相色谱方法,该法具有快速、准确、灵敏度高、操作简便、材料易得、便于携带与传递等优点。

3.2 本法检出限 $1.4 \times 10^{-3} \mu g$ (液体进样1 μl)。甲酸甲酯浓度在0.025~2.5 mg/ml范围内呈线性关系。浓度在0.025、0.050、0.100、0.150、0.250 mg/ml时,其相对标准偏差分别为5.8%、3.5%、3.5%、2.1%、2.1%。

3.3 本法平均解吸效率93.6%,采样效率在低浓度下为100%,最高容许浓度下为93.3%。穿透容量在100 mg活性炭上为2.1 mg。采集甲酸甲酯后,样品在室温下可存放5天,其回收率在91.0%以上。共存物不干扰甲酸甲酯的测定。

参考文献:

[1] 任引津,张寿林.急性化学中毒救援手册[M].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.车间空气监测检验方法[M].北京:人民卫生出版社,1990.499,538.
 [3] 徐志洪.作业场所空气中甲酸甲酯直接进样气相色谱测定方法的研究[J].中国工业医学杂志,1999,12(4):253.