

工作场所空气中硫酸二甲酯的气相色谱快速测定

Rapid determination of dimethyl sulfate in air of workplace with gas chromatography

李小娟, 马永建

LIXiaojuan MA Yongjian

(江苏省疾病预防控制中心, 江苏 南京 210009)

摘要: 以硅胶管吸附空气中硫酸二甲酯, 用丙酮解吸后毛细管柱气相色谱 (FPD) 测定。结果硫酸二甲酯浓度在 $0.3 \sim 5.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 范围内与峰面积的平方根线性关系良好, 线性方程为: $Y = -2.8 + 12.4X$ ($r = 0.998$)。检出限 $0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。若采集 4.5 L 空气样品, 则最低检出浓度为 $0.07 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。平均加标回收率 $92.3\% \sim 97.8\%$; 相对标准偏差 (RSD) 在 $2.3\% \sim 6.9\%$ 。本方法适用于工作场所空气中硫酸二甲酯浓度的测定。

关键词: 硫酸二甲酯; 工作场所空气; 气相色谱

中图分类号: R134.4 **文献标识码:** B

文章编号: 1002-221X(2010)04-0301-02

硫酸二甲酯 (dimethyl sulfate, DMS) 是常见的工业毒物, 它是良好的甲基化剂, 主要用于制药、染料和香料工业, 也可作为提取芳香烃的溶剂^[1]。硫酸二甲酯为无色或微黄色, 略有葱头气味的油状可燃性液体, 别名硫酸甲酯, 溶于乙醇和乙醚, 在水中溶解度 $2.8 \text{ g}/100 \text{ mL}$ 于 18°C 易迅速水解成硫酸和甲醇, 在冷水中分解缓慢; 遇热、明火或氧化剂可燃。硫酸二甲酯属高毒类, 其作用与芥子气相似, 毒性比氯气大 15 倍, 可对局部黏膜产生强烈的刺激和腐蚀作用, 引起呼吸道炎症及肺水肿^[2]。

我国 GBZ 1-2007^[3] 规定工作场所空气中硫酸二甲酯的卫生标准 PC-TWA 为 $0.5 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。目前测定硫酸二甲酯的方法有分光光度法、高效液相色谱法、气相色谱法^[4]。分光光度法是用无水乙醇吸收液吸收空气中硫酸二甲酯, 利用硫酸二甲酯与亚硝酸钠作用, 生成硝基甲烷; 在氢氧化钙存在下与 1,2-萘醌-4-磺酸钠生成蓝紫色化合物, 比色定量。我国国家标准规定工作场所空气中硫酸二甲酯测定方法是高效液相色谱法, 空气中硫酸二甲酯经硅胶吸附, 丙酮解吸后, 在碱性和加热的条件下与对硝基苯酚反应生成对硝基茴香醚, 经 ODS_8 柱分离, 用紫外检测器检测。美国 NIOSH 方法采用 Porapak P 采样管, 采样, 乙醚解吸, 5% DEGS 填充柱分离, 气相色谱电导检测器检测。分光光度法操作简单, 但化学干扰比较大, 且采用无水乙醇吸收液采样, 吸收液在采样过程中会损失, 采样时间不宜过长, 采样完后要补足吸收液, 另吸收管携带不便。高效液相色谱法及气相色谱法的采样均用

固体吸附管, 采样时间可以较长, 且携带方便。高效液相色谱法不足之处在于样品衍生所需时间较长, 衍生后还需用有机溶剂萃取, 对中毒突发事件样品达不到快速检测的目的。目前实验室气相色谱仪带电导检测器的很少, 我们根据实际情况, 样品的采集和解吸按国标用硅胶管吸附, 丙酮解吸, 样品分析用石英毛细管柱分离, 气相色谱火焰光度检测器检测硫酸二甲酯, 这样不需要将样品作衍生处理, 缩短了分析时间, 提高了分析速度, 为中毒应急事件及时处置提供强有力的后盾。

1 材料与方法

1.1 仪器

快速混匀器 XK96-A (江苏省姜堰市新康医疗器械有限公司); 自动进样瓶 (1.5 mL); 气相色谱仪: GC6890 (美国安捷伦科技有限公司), 配有 HP7683 自动进样器, 火焰光度检测器 (硫滤光片); 微量注射器; 硅胶管, 内装 $200 \text{ mg}/100 \text{ mg}$ 硅胶。

1.2 试剂

标准品: 硫酸二甲酯 (化学纯); 标准储备液: 在 10 mL 容量瓶中, 加入少量丙酮, 称取一定量的硫酸二甲酯, 用丙酮稀释至刻度, 配成 $10 \text{ mg}/\text{mL}$ 储备液; 解吸液: 丙酮 (分析纯)。

1.3 色谱条件

DB-1 石英毛细管柱 ($30 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$ HP 公司); 色谱柱升温程序: 初始 50°C , 保持 2 min $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 90°C , 保持 2 min 进样口温度为 200°C ; 氮气流量为 $3 \text{ mL}/\text{min}$ 恒流模式; 不分流进样; 自动进样 $1 \mu\text{L}$; 检测室温度为 180°C ; 氢气 $90 \text{ mL}/\text{min}$ 空气 $100 \text{ mL}/\text{min}$ 尾吹 $25 \text{ mL}/\text{min}$ 。

1.4 采样

在采样现场以 $300 \text{ mL}/\text{min}$ 的流量采集 15 min 空气, 采样后用塑料帽套紧管口, 带回实验室。

1.5 分析步骤

1.5.1 标准曲线的绘制 用丙酮将硫酸二甲酯标准储备液依次稀释可分别得到 $0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 5.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 浓度的标准系列。自动进样 $1 \mu\text{L}$ 记录色谱图, 根据标准液的浓度和峰面积的平方根进行回归, 绘制标准曲线, 以保留时间为定性依据。

1.5.2 样品处理 将前后段的硅胶分别倒入自动进样瓶中, 各加入 1 mL 丙酮解吸, 盖紧瓶盖, 置快速混匀器上混合 2 min 解吸 30 min 解吸液供测定。

收稿日期: 2010-01-28

作者简介: 李小娟 (1967-), 女, 副主任技师, 主要从事卫生理化检验工作。

1.5.3 样品测定 按测定标准系列的操作条件测定样品和空白对照,以保留时间定性,测得的样品峰面积取其平方根,由回归方程计算样品中硫酸二甲酯浓度。

1.5.4 计算

$$X = \frac{(C_1 + C_2) \cdot V}{V_0}$$

式中: X—空气中硫酸二甲酯的浓度, mg/m³;

C₁, C₂—测得前后段解吸液中硫酸二甲酯的浓度, μg/mL;

V₀—换算成标准采样体积 (L);

V—所加的解吸液的体积 (mL)。

2 结果

2.1 检测器及色谱条件选择

分别选用氢火焰离子化检测器和火焰光度检测器(硫滤光片)进行实验,硫酸二甲酯在氢火焰离子化检测器上响应灵敏度非常低,浓度为 5.0 μg/m³时基本无响应;而在火焰光度检测器相应值较大,因此选用火焰光度检测器。对于火焰光度检测器来说,硫除需还原成硫原子外,还需一个适当的温度环境,生成化学发光的 S₂^{*}分子,火焰及温度环境对灵敏度有极大的影响,由于 S₂^{*}的生成条件受火焰性质和温度的影响,检测室温度对火焰上部温度有直接影响,影响 S₂^{*}的环境温度,所以检测室温度对响应有一定的影响,响应值随检测室温度升高而降低,本实验经过比较后选择 180℃。标准图谱见图 1,硫酸二甲酯的保留时间为 3.381 min。

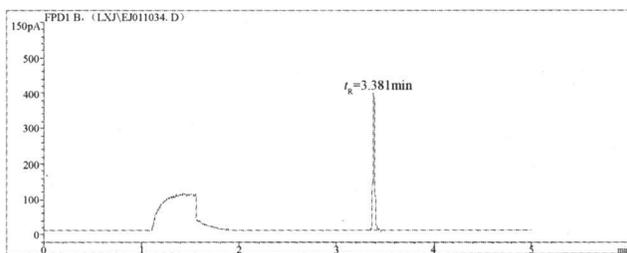


图 1 硫酸二甲酯的标准图谱

2.2 线性范围和检出限

火焰光度检测器与硫的响应为非线性响应,响应值与硫的浓度的指数¹成正比,¹理论值为 2,因此本实验用峰面积的平方根与浓度进行回归。在方法所确定的条件下,硫酸二甲酯含量在 0.3~5.0 μg/m³范围内峰面积的平方根与浓度

呈现良好的线性关系,线性方程为: Y = -2.8 + 12.4 X^{1/2} (r = 0.998)。检出限为 0.3 μg/m³,若采集 4.5 L 空气样品,则硫酸二甲酯的最低检出浓度为 0.07 mg/m³。

2.3 精密度实验

取线性范围内的 0.5, 2.0, 5.0 μg/m³ 3 个浓度,按上述条件进行 6 次测定,相对标准偏差 (RSD) 分别为 6.9%、2.3%、2.6%。

2.4 准确度实验

采用标准加入法测定回收率,在已知浓度样品管中加入低、高两种浓度的硫酸二甲酯标准溶液,测定计算其回收率,各测定 3 次,结果见表 1,其平均回收率在 92.3%~97.8%。

表 1 准确度实验结果 (n=3) μg

样号	本底值	加入值	测得量			平均值	回收率 (%)
			1	2	3		
1	0.67	1.0	1.54	1.64	1.60	1.59	92.3
2	0.67	4.0	4.50	4.61	4.63	4.58	97.8

2.5 分析过程中的注意事项

由于硫酸二甲酯易水解成硫酸和甲醇,因此在采样和运输过程中应注意防止硅胶管受潮使测定结果变低,采样后可将硅胶管两端套上塑料帽,最好存放于密闭容器中,同时测定过程中使用的玻璃器具也要干燥,溶剂应不含水。

2.6 现场应用

采用本法对某化工企业工作场所空气中硫酸二甲酯进行测定,采集样品 6 份,分析结果为 < 0.07~1.9 mg/m³,所得结果符合现场实际情况。

3 结论

应用硅胶管采样,丙酮作解吸液,用石英毛细管柱分离,气相色谱火焰光度检测器检测工作场所空气中硫酸二甲酯,灵敏度高,精密度及准确度好,方法简单快速,在中毒应急突发事件样品分析中可发挥重要作用。

参考文献:

[1] 杨荫森, 慈杰元, 刘福环, 等. 车间空气中硫酸二甲酯卫生标准研究 [J]. 工业卫生与职业病, 1995, 21 (4): 212-214.
 [2] 陈三凤, 刘岚. 急性硫酸二甲酯中毒临床分析 [J]. 职业与健康, 2005, 21 (1): 28-29.
 [3] GBZ2.1-2007, 中华人民共和国国家职业卫生标准 工作场所所有害因素职业接触限值 [S].
 [4] 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]. 3 版. 北京: 人民卫生出版社, 1990: 306-308

(上接第 287 页)

[21] 杨新建. 密闭空间窒息性气体职业中毒事故原因及预防控制措施分析 [J]. 工业卫生与职业病, 2008, 34 (5): 309-311.
 [22] 张敏, 李涛, 王焕强, 等. 1989 至 2003 年全国窒息性气体重大急性职业中毒的特征 [J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 2006, 24 (12): 712-715.
 [23] 曹景鑫, 田辉, 聂影. 一起特大瓦斯窒息伤亡事故的调查 [J]. 职业与健康, 2008, 24 (10): 932-933.
 [24] 李玉平, 张国柱, 李俊静. 一起急性氩气窒息中毒的调查报告

[J]. 工业卫生与职业病, 2008, 34 (3): 184.
 [25] 胡振华, 唐杰. 上海市 132 例急性硫化氢中毒分析 [J]. 环境与职业医学, 2007, 24 (6): 616-618.
 [26] 李宗浩, 金辉. 心肺复苏突破性进展的自动体外心脏除颤 [J]. 中国急救复苏与灾害医学杂志, 2007, 2 (3): 129-131.
 [27] 杨双喜, 张立军, 杨庆荣, 等. 县区 CDC 急性化学中毒快速应急及控制探讨 [J]. 职业卫生与应急救援, 2006, 24 (4): 184-185