

乙醇解吸毛细管气相色谱法测定工作场所中甲醇浓度

Determination of methanol in workplace air by capillary gas chromatography with ethanol desorption

胡凯¹, 曾玉宇¹, 皮伟¹, 梅勇²

(1. 武汉市职业安全与职业病防治所, 湖北 武汉 430050; 2. 武汉科技大学医学院公共卫生学院, 湖北 武汉 430065)

摘要: 以乙醇作解吸液, 毛细管替代填充柱, 采用气相色谱法测定空气中的甲醇。结果显示, 方法标准曲线方程的相关系数 $r=0.999\ 8$, 检出限为 $0.64\ \mu\text{g}/\text{ml}$ 。采样体积为 $1.5\ \text{L}$ 的最低检出浓度为 $0.43\ \text{mg}/\text{m}^3$, 精密度 $RSD\leq 2.3\%$, 准确度为 99.8% , 硅胶管的解吸效率为 94.4% , 干扰实验结果提示甲醇的色谱峰与 17 种醇类、酮类、酯类、芳香烃类等可能共存物质的色谱峰的分离度 >1.5 。本法分离效率、精密度、准确度高, 利于提高色谱柱和检测器的使用寿命, 适用于作业场所空气中甲醇的检测。

关键词: 乙醇; 解吸液; 毛细管气相色谱法; 工作场所

中图分类号: R134.4 **文献标识码:** B

文章编号: 1002-221X(2019)02-0137-03

DOI: 10.13631/j.cnki.zgggyx.2019.02.021

工作场所甲醇检测方法多为硅胶管吸附、水解吸、填充柱气相色谱法分析。目前使用填充柱的气相色谱仪已基本淘汰, 给甲醇的分析带来一定的困难。因此, 我们选择用硅胶管吸附、乙醇解吸、毛细管气相色谱分析方法测定工作场所甲醇浓度, 以替代填充柱气相色谱分析方法。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Agilent 7890A 气相色谱仪 (FID 检测器、自动进样器)、毛细管色谱柱 Agilent DB-624 ($30\ \text{m}\times 0.32\ \text{mm}\times 1.8\ \mu\text{m}$)、METTLER TOLEDO XSE205 型电子天平、空气采样器 (流量范围 $0\sim 200\ \text{ml}/\text{min}$)、硅胶管, 溶剂解吸型, 内装 $200\ \text{mg}/100\ \text{mg}$ 硅胶。甲醇、乙醇均为优级纯。

1.2 标准溶液配制

容量瓶中加入乙醇, 准确称量后加入一定量的甲醇, 再准确称量, 用乙醇定容。由两次称量之差计算溶液的浓度, 为甲醇标准溶液; 或用国家认可的标准溶液配制。

1.3 方法

1.3.1 原理 空气中蒸气态甲醇用硅胶采集, 乙醇解吸后进样, 经气相色谱柱分离, 氢焰离子化检测器检测, 以保留时间定性, 峰高或峰面积定量。

1.3.2 标准曲线的绘制 取 6 只溶剂解吸瓶, 用乙醇稀释标准溶液成 $0.0\sim 250.0\ \mu\text{g}/\text{ml}$ 浓度的待测物标准系列。进样 $1.0\ \mu\text{l}$, 测定标准系列, 每个浓度重复测定 3 次, 以测得的峰

高或峰面积均值对相应的待测物浓度 ($\mu\text{g}/\text{ml}$) 绘制标准曲线或计算回归方程。

1.3.3 样品的采集、运输和保存 短时间采样: 用硅胶管以 $100\ \text{ml}/\text{min}$ 流量采集 $15\ \text{min}$ 空气样品。长时间采样: 用硅胶管以 $50\ \text{ml}/\text{min}$ 流量采集 $1\sim 4\ \text{h}$ 空气样品。采样后, 立即封闭硅胶管两端, 置清洁容器内运输和保存。样品在室温下可保存 $7\ \text{d}$ 。样品空白: 在采样点, 打开硅胶管的两端, 并立即封闭, 然后与样品一起运输、保存和测定。每批次样品不少于 2 个样品空白^[1]。

1.3.4 样品处理及测定 测定方法的气相色谱分析条件: 色谱柱 Agilent DB-624 ($30\ \text{m}\times 0.32\ \text{mm}\times 1.8\ \mu\text{m}$), FID 检测器, 柱温 70°C 保持 $3\ \text{min}$; 以 $100\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度将温度升到 180°C 保持 $1\ \text{min}$ 。气化室温度: 150°C 。检测室温度: 200°C 。载气 (氮气) 流量: $2\ \text{ml}/\text{min}$, 分流比 $20:1$ 。

将采过样的前后段硅胶分别倒入溶剂解吸瓶中, 各加入 $1.0\ \text{ml}$ 乙醇, 封闭后振荡 $5\ \text{min}$, 解吸 $30\ \text{min}$ 。摇匀, 直接用自动进样器进样 $1.0\ \mu\text{l}$ 。测定样品的解吸液, 测得的峰高或峰面积值由标准曲线或回归方程得待测物的浓度 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)。

1.3.5 计算公式

(1) 标准采样体积: $V_0 = V \cdot [293/(273+t)] \cdot p/101.3$

式中: V_0 —标准采样体积, L; V —采样体积, L; t —采样点的温度, $^\circ\text{C}$; p —采样点的大气压, kPa。

(2) 空气中甲醇浓度: $C = [(c_1 + c_2)v]/V_0D$

式中: C —空气中甲醇的浓度, mg/m^3 ; c_1 、 c_2 —测得前后段硅胶管解析液中甲醇的浓度, $\mu\text{g}/\text{ml}$; v —解析液体积, ml; V_0 —标准采样体积, L; D —解析效率, %。

(3) 方法检出限^[2]: $d = 3s \cdot C_{\text{平均值}}/C_{\text{浓度值}}$

式中: d —方法检出限, $\mu\text{g}/\text{ml}$; s —标准差, $\mu\text{g}/\text{ml}$; $C_{\text{平均值}}$ —测定的平均值, $\mu\text{g}/\text{ml}$; $C_{\text{浓度值}}$ —浓度值, $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。

(4) 最低检出浓度: $C = d \cdot v/V$

式中: C —最低检出浓度, mg/m^3 ; d —检出限, $\mu\text{g}/\text{ml}$; v —样品溶液总体积, ml; V —采样体积, L。

(5) 准确度: $K = [(m_j - m_0)/m] \cdot 100\%$

式中: K —回收率, %; m_j —加标样品中待测物的量, μg ; m_0 —待测物本底值, μg ; m —加入的待测物含量, μg 。

(6) 硅胶管解析效率: $E = (m_1/m_2) \cdot 100\%$

式中: E —解析效率, %; m_1 —测得的待测物量, μg ; m_2 —加入的待测物量, μg 。

2 结果

2.1 标准曲线的绘制

收稿日期: 2018-08-07; 修回日期: 2018-10-26

作者简介: 胡凯 (1961—), 男, 主管技师, 从事职业卫生检测、评价工作。

通信作者: 梅勇, 教授, E-mail: meiyong2006@163.com。

配制含有甲醇浓度为 0.0、15.0、35.0、70.0、150.0、250.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的标准溶液, 每个浓度分别进样 1.0 μl 测定 3 次。以 3 次测定值 (峰面积) 的平均值为 y 轴, 相对应的浓度为 x 轴绘制标准曲线 (图 1), 并得出拟合回归方程: $y = 0.284 3x + 0.005 9$, $r = 0.999 8$ 。

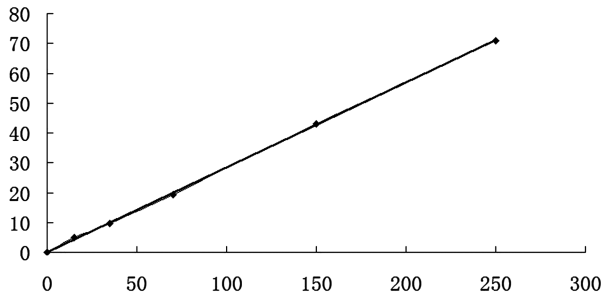


图 1 甲醇标准曲线

2.2 方法检出限与最低检出浓度

根据标准^[2]中检出限的实验要求, 按照本方法连续 10 次测定接近空白浓度 (2.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 甲醇) 的硅胶管解吸溶液, 计算 10 次测定所得结果的标准差, 得出甲醇检出限为 0.64 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。采样体积为 1.5 L, 计算出本方法甲醇的最低检出浓度为 0.43 mg/m^3 。

2.3 精密度和准确度

2.3.1 精密度测试 选择甲醇测定方法线性范围内的低、中、高 3 个浓度, 取 18 支硅胶管, 分为 3 组, 每组 6 支分别加入含有甲醇 14.478 mg/ml 的溶液 1、4、9 μl (甲醇含量为 14.48、57.91、130.30 μg), 同时准备 3 支空白管。放置过夜, 分 3 d 进行解析并测定每支管的待测物量, 计算相对标准偏差 (RSD)。经测定本方法甲醇的 $RSD \leq 2.3\%$, 符合国标要求^[2]。见表 1。

表 1 精密度的测试结果 ($n=6$)

甲醇含量 (μg)	测定值 ($\bar{x} \pm s$)	RSD (%)	平均 RSD (%)
14.48	13.84 $\pm$ 0.32	2.3	1.5
57.91	55.85 $\pm$ 0.62	1.1	
130.30	118.63 $\pm$ 1.16	1.2	

2.3.2 准确度测试 取平行采样的硅胶管 4 支, 把硅胶管两端的硅胶分别倒入溶剂解吸瓶中, 其中 3 瓶分别加入低、中、高 3 个浓度的标准, 另一瓶做待测样品, 同时准备 3 支空白管, 然后各加乙醇 1 ml 解吸。取解吸液测定 3 次, 计算出加标回收率为 99.6%~99.9%。见表 2。

表 2 加标回收率

样品测定结果 (μg)	加入标准值 (μg)	测定结果 (μg)	加标回收率 (%)	平均加标回 收率 (%)
	15.00	27.04	99.6	99.8
12.10	70.00	81.99	99.9	
	150.00	161.79	99.8	

2.4 甲醇的解吸效率测试

2.4.1 硅胶管制作及浓度 将 18 支硅胶管分为 3 组, 每组 6 支, 分别加入含有甲醇 14.478 mg/ml 的溶液 1、4、9 μl (甲

醇含量为 14.48、57.91、130.30 μg), 同时准备 3 支空白管。密封硅胶管, 放置过夜, 解吸并测定每支管的待测物量。

2.4.2 甲醇解吸效率测定 甲醇的解吸效率低浓度为 95.6%、中浓度为 96.6%、高浓度为 91.2%, 平均解吸率为 94.4%, 平均 RSD 为 1.5%。见表 3。

表 3 解吸效率实验结果

加入量 (μg)	测定结果 (μg)	解吸效率 (%)	平均解吸效率 (%)
14.48	13.84	95.6	94.4
57.91	55.85	96.5	
130.30	118.63	91.0	

3 讨论

3.1 色谱柱的选择

通过对 Agilent DB-624、Agilent HP-5、Agilent HP-WAX 色谱柱进行筛选, 发现 DB-624 对被检物质分离效果好。故本实验选择 Agilent DB-624 (30 $\text{m} \times 0.32 \text{ mm} \times 1.8 \mu\text{m}$) 进行分析 (图 2)。

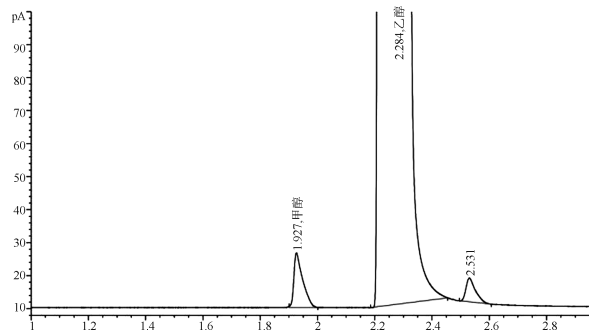


图 2 甲醇、乙醇色谱

3.2 色谱条件的选择

市售的乙醇试剂中含有微量的高沸点物质, 所以在每个分析完成后选择用程序升温将柱温升到 180 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min, 去除高沸点的物质, 保证下次分析的准确性。

3.3 干扰实验

对在工作场所可能与甲醇共存的丙酮、丁酮、环己酮、异丙醇、正丁醇、二氯甲烷、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯、苯、甲苯、二甲苯 (间二甲苯、对二甲苯、邻二甲苯)、乙苯、苯乙烯等物质进行分离, 表明上述物质对甲醇测定没有干扰 (图 3)。

3.4 解吸液的选择

空气中甲醇的气相色谱法检测大多是用水作为解吸液。水解吸甲醇有很多优点, 解吸效率高、无干扰峰等, 但是水在毛细管气相色谱分析中会出现峰形变化 (谱带展宽、鬼峰)、峰形拖尾, 影响分析的精密度和准确度^[3], 也会使色谱柱和检测器的使用寿命降低。因此根据溶液相似相溶的原理选择与甲醇极性相近的乙醇作为解吸液。

市售的乙醇等试剂中都存在极其微量的甲醇, 去除比较困难。购买多个生产厂家、多批号生产的优级纯乙醇进行空白实验。发现每一批号的乙醇中的甲醇都含量极微而且稳定, 所以在分析中使用同一批号乙醇, 计算中减去空白管中的甲醇即可消除对整个分析结果的影响。

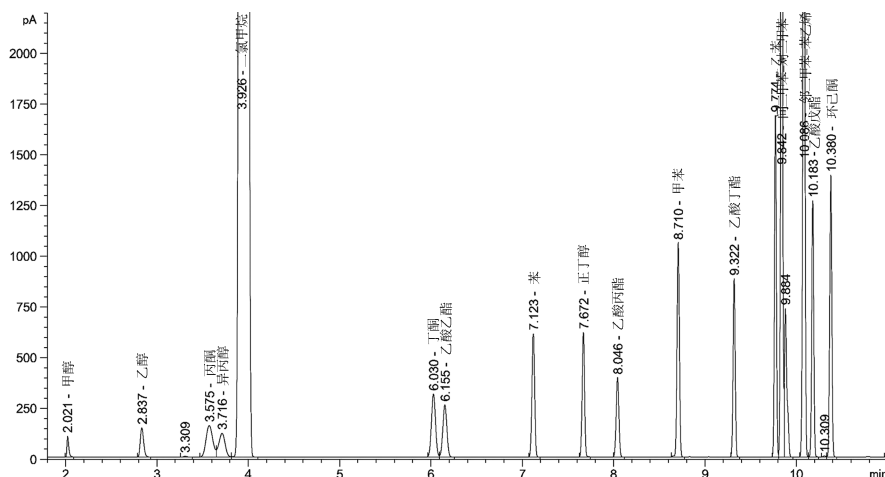


图3 分离实验色谱图

3.5 解吸时间的选择

配制6支同一含量的甲醇硅胶管进行解吸时间实验,分别解吸30、60、120、180 min及22 h测定。每两组检测结果进行配对样品 t 检验,30 min与60、120、180 min的检测结果显示无统计学意义($P>0.05$)。选择解吸时间为30 min。30 min与22 h的检测结果显示有统计学意义($P<0.05$),因此解吸过的样品需要当天分析完成,不能放置过夜。

本方法选用乙醇替代水作为解吸溶剂测定空气中的甲醇,能够解决水对毛细管色谱柱出峰的影响,提高色谱柱和检测器的使用寿命。乙醇对甲醇解吸率为94.4%,且方法标准曲线方程的相关系数 r 为0.999 8,方法的检出限为0.64 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。采样体积为1.5 L的最低检出浓度为0.43 mg/m^3 ,方

法精密度 $RSD\leq 2.3\%$,方法准确度为99.8%,17种醇类、酮类、酯类、芳香类等可能共存物质对测定没有干扰。各项指标符合《职业卫生标准制定指南》(GBZ/T10.4—2008)的要求。乙醇作为解吸溶剂其毒性小、溶解能力强、无异臭味,应用于工作场所中甲醇检测是可行的,值得推广应用。

参考文献:

- [1] GBZ/T160.48—2007,工作场所空气有毒物质测定 醇类化合物[S].
- [2] GBZ/T210—2008,职业卫生标准制定指南 第4部分:工作场所空气中化学物质的测定方法[S].
- [3] 陈平,陈振为.毛细管气相色谱法测定空气中的甲醇[J].中国卫生检验杂志,2011,21(7):1813-1815.

工作场所空气中二氧化硫浓度直读检测方法研究

Study on direct reading method for determination of sulphur dioxide concentration in air of workplace

侯文胜,张丽芳,辛颖,董定龙,徐密娟,时佳,梁戈清

(中国石油天然气集团公司中心医院职业卫生技术服务中心,河北 廊坊 065000)

摘要:在实验室配制一定浓度的二氧化硫(SO_2)标准气系列,使用泵吸式便携 SO_2 气体检测仪建立二氧化硫的最佳检测方法,将建立的检测方法用于工作场所空气中 SO_2 的测定,同时使用国家标准方法对 SO_2 进行现场采样和实验室分析,比较直读检测方法和国家标准方法的拟合程度,分析直读检测方法的适用性。结果显示,标准状况下,使用泵吸式便携 SO_2 气体检测仪检测 SO_2 的最低浓度为0.12 mg/m^3 ,定量下限为0.95 mg/m^3 。 SO_2 浓度在0.95~94.84 mg/m^3 之间具有较高的准确度和精密性。与国家标准方法的检测结果相

比,两者检测结果相对偏差为2.4%~5.7%。直读检测方法能够应用于工作场所空气中 SO_2 浓度的测定,并具有快速、准确、方便等优点。

关键词:工作场所;二氧化硫(SO_2);直读检测;便携式仪器

中图分类号: R134.4 **文献标识码:** B

文章编号: 1002-221X(2019)02-0139-04

DOI: 10.13631/j.cnki.zgggyx.2019.02.022

二氧化硫(SO_2)对呼吸道黏膜和眼睛具有强烈的刺激作用。国家对工作场所中 SO_2 浓度的职业限值有严格的规定,但是由于测定方法存在局限性,给监测工作带来很大困扰。迄今为止国内采用的测定空气中 SO_2 的方法可分为以下几类:分光光度法、原子吸收光谱法、离子色谱法、现场仪器检测法^[1-7]。由于离子色谱仪和 SO_2 自动分析仪价格比较昂贵,原子吸收光谱法和二苯碳酰二肼分光光度法操作繁琐,所以

收稿日期: 2018-11-08; **修回日期:** 2019-01-03

基金项目: 2016年廊坊市科学技术研究与发展计划(第一批)自筹经费项目(2016013032)

作者简介: 侯文胜(1979—),男,主治医师,硕士研究生,从事职业卫生检测与评价。

通信作者: 梁戈清,主任医师, E-mail: 165035199@qq.com。