

· 监测与检验 ·

# 氯甲基甲醚的气相色谱直接测定方法

## Direct determination of chloromethyl methyl ether in workplace air with chromatography

戴晓滨<sup>1</sup>, 张 渊<sup>1</sup>, 宋国华<sup>2</sup>

DAI Xiao-bin, ZHANG Yuan, SONG Guo-hua

(1. 哈尔滨市职业病院, 黑龙江 哈尔滨 150080; 2. 哈尔滨市职工医学院, 黑龙江 哈尔滨 150026)

**摘要:** 采用 100ml 注射器采样, 直接用气相色谱仪, FID 测定空气中氯甲基甲醚的浓度。该方法达到了《车间空气中有害物质监测研究规范》的要求, 且操作简单, 易于推广应用。

**关键词:** 氯甲基甲醚; 气相色谱; FID; ECD

中图分类号: O623. 42<sup>+</sup>3; O657. 7<sup>+</sup>1 文献标识码: B  
文章编号: 1002-221X (1999)05-0306-02

关于氯甲基甲醚的测定方法, 国内报道较少<sup>[1]</sup>, 而且要通过吸收液将其转化为  $\alpha$ -甲氧基三氯苯醚后, 用 ECD 测定。

上述方法的采样、分析过程较为复杂, 干扰因素相对较多, 极易引入分析误差。又要频繁更换检测器, 影响日常分析工作。而且 ECD 操作条件要求苛刻, 所需仪器成本较高, 不适于基层监测站使用。为了简化操作条件, 作者提出了应用 100ml 注射器采样, 直接用 FID 测定的方法。

### 1 材料与与方法

#### 1. 1 原理

空气中氯甲基甲醚经 PEG-6000 柱分离, 用 FID 检测, 以保留时间定性, 峰高定量。

#### 1. 2 仪器

GC-9A 气相色谱仪, FID。色谱柱长 2m、内径 3mm 不锈钢柱, 内装 PEG-6000:6201 担体=5:100。CR-4A 数据处理机。微量进样器。玻璃注射器。

#### 1. 3 试剂

氯甲基甲醚 (Chem Service 公司), 色谱纯, PEG-6000:6201 担体, 甲醇 (色谱纯)。

#### 1. 4 采样

将 100ml 注射器取下橡皮帽, 用现场空气抽洗 3 次。然后缓慢抽取 100ml 现场空气, 套上橡皮帽垂直放置, 当天分析。

#### 1. 5 分析步骤

1. 5. 1 色谱条件 气化室温度 150℃; 检测室 150℃; 柱温 90℃; N<sub>2</sub> 50ml/min; H<sub>2</sub> 55ml/min; 空气 400ml/min; RANGE=10<sup>0</sup>; ATTN=1。

1. 5. 2 标准曲线的绘制 用微量进样器准确量取 1 $\mu$ l 氯甲基甲醚 (20℃, 1.060g/ml) 注入 100ml 注射器, 待全部气化后用高纯氮气稀释成一定浓度的标准气, 再稀释成 0.000 25、0.000 5、0.001、0.002、0.004 $\mu$ g/ml 标准应用气体。分别取 1ml 进样, 得到各个浓度的色谱峰和保留时间, 每个浓度做 3 次, 计算平均峰高。以氯甲基甲醚含量 ( $\mu$ g/ml) 为横坐标, 平均峰高 ( $\mu$ V) 为纵坐标绘制标准曲线。氯甲基甲醚标准色谱图见图 1。

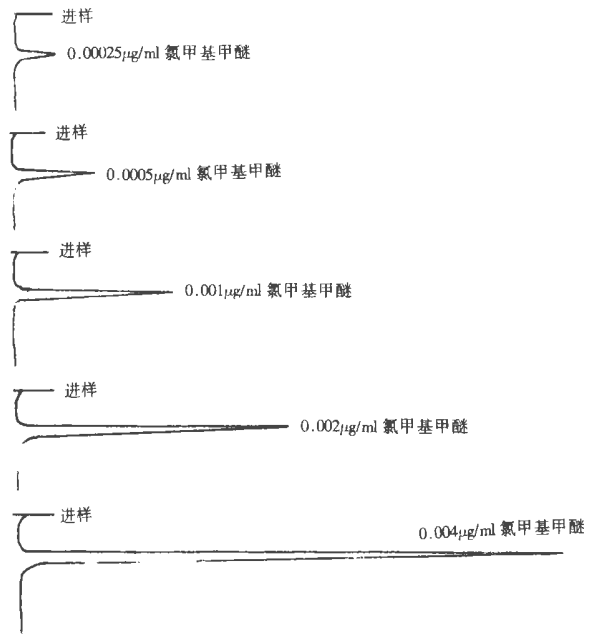


图 1 氯甲基甲醚的标准色谱图

1. 5. 3 样品分析 取 1ml 样品气体进样, 每个样品测定 3 次。计算平均色谱峰高, 以保留时间定性, 峰高定量。

对照试验: 将 100ml 注射器带到现场, 除不采取空气样品外, 其余操作同样品, 作为空白对照。

#### 1. 6 结果计算

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

式中: C 为空气中氯甲基甲醚浓度 (mg/m<sup>3</sup>); m 为标准曲线查出的样品中氯甲基甲醚含量 ( $\mu$ g); V<sub>0</sub> 换算成标准状况下的样品体积 (ml)。

收稿日期: 1998-11-08; 修回日期: 1999-04-26

作者简介: 戴晓滨 (1957—), 男, 黑龙江哈尔滨人, 主管卫生检验师。

2 结果和讨论

2.1 色谱实验条件选择

2.1.1 色谱柱选择 本文对 SE-30, OV-17, DC-200, PEG6000 等色谱柱进行了筛选。以上 4 种色谱柱对氯甲基甲醚分离效能差别不大, 故选择《车间空气监测检验方法》中使用最多的 PEG6000 色谱柱。

2.1.2 柱温的选择 柱温、载气流量、检测器温度都影响色谱分离结果。本文对上述条件作了选择, 结果证明以柱温 90℃, 载气流量 50ml/min, 检测器 150℃ 为最佳色谱条件。

2.1.3 FID 放大器灵敏度的选择 由于氯甲基甲醚毒性较大, 我国暂缺卫生标准, 参考前苏联标准 (0.5mg/m<sup>3</sup>) 研制本方法<sup>[2]</sup>。氯甲基甲醚含量为 0.5mg/m<sup>3</sup> 时, 在 FID 放大器灵敏度为 10<sup>2</sup> 档的常规操作条件下, 样品没有响应。因此, 本方法必须将其提高到 10<sup>0</sup> 档位时, 方能满足分析需要, 见图 2。

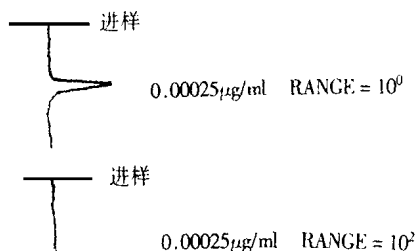


图 2 FID 放大器灵敏选择

2.2 检出限与精密度

本方法检出限为 0.000 25μg; 最低检出浓度为 0.125mg/m<sup>3</sup>; 当氯甲基甲醚浓度为 0.000 25、0.001、0.004μg 时, 本方法相对标准差分别为 4.95%、5.85%、6.99%, 见表 1。

表 1 精密度实验结果 (n=6)

氯甲基甲醚 (μg/ml)	峰高 (μV)		s	CV%
	范围	均值		
0.000 25	41~47	43.17	2.14	4.95
0.001	161~192	172.00	10.06	5.85
0.004	541~662	579.33	40.50	6.89

2.3 直线回归方程

用峰高 (μV) 与氯甲基甲醚含量 (μg/ml) 作图, 回归方程为:

$$\hat{y} = 16.44 + 141.651.34x, \quad r = 0.99918, \quad P < 0.05, \quad s = 1.53 \times 10^{-3}$$

$s_{xy} = 6.2 \times 10^{-5}$ , 此方程 1.96s<sub>xy</sub> 在 ±1.21 × 10<sup>4</sup> 极小范围内, 可见该直线方程准确性高, 线性关系良好。

2.4 干扰试验

利用上述给定的色谱条件对氯甲基甲醚和甲醇进行分析得到保留时间分别为 0.8 和 1.8min, 两物质色谱分离度 (R) > 1.8, 故现场可能存在的干扰物质甲醇不干扰测定, 见图 3。

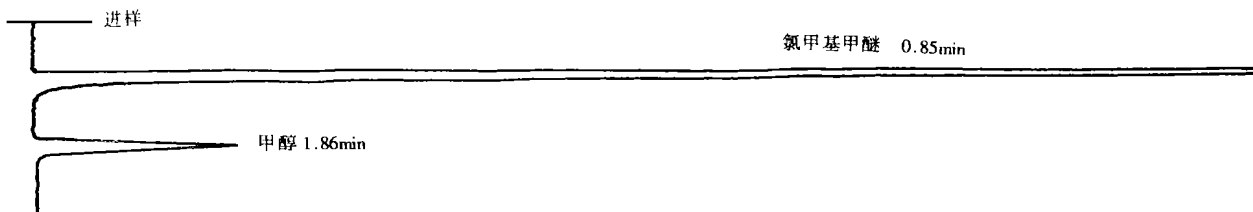


图 3 干扰实验色谱图

2.5 现场测定

作者对某合成树脂厂进行了现场测定, 现场浓度在 0.58 ~ 0.69mg/m<sup>3</sup> 之间。色谱图见图 4。

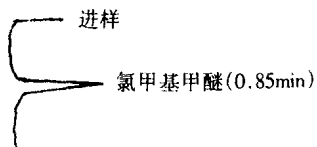


图 4 现场测定色谱图

2.6 稳定性试验

取未污染、气密性好的 100ml 注射器 6 支, 配制 0.001μg/ml 的氯甲基甲醚标气, 平衡 15min 后各取 1ml 进样, 然后室温存放 12h, 再次进样, 测量计算平均峰高, 结果见表 2。

表 2 氯甲基甲醚在注射器中稳定试验

n	平均峰高 (μV)		下降率%
	立即分析	放置 12h 分析	
6	163	154	5.5

由以上结果可见, 放置后测得浓度与立即分析浓度差别为 5.5%, 可以用注射器采样, 当天分析。

参考文献:

[1] 张耳. 车间空气中氯甲基甲醚气相色谱测定方法 [J]. 中华预防医学, 1989, 39: 40.  
 [2] 徐伯洪. 作业场所空气和生物材料检测推荐方法 [M]. 第 1 版. 北京: 人民卫生出版社, 1996. 365.