

• 监测与检验 •

工作场所空气中乙酸的溶剂解吸-气相色谱测定法的改进

Improvement on determination of acetic acid in workplace air by solvent desorption-gas chromatography

王敏, 宋为丽

(武汉市职业病防治院, 湖北 武汉 430015)

摘要: 以溶剂解吸-气相色谱法测定乙酸时, 采用丙酮代替甲酸做解吸液。结果显示, 在 0~167.84 $\mu\text{g/ml}$ 范围内线性相关系数为 0.999 8, 检出限可达 0.177 $\mu\text{g/ml}$, 精密度 0.5%~1.0%, 平均解吸效率 91.94%, 效果令人满意。

关键词: 工作场所; 乙酸; 溶剂解吸-气相色谱法

中图分类号: R134.4 **文献标识码:** B

文章编号: 1002-221X(2014)02-0122-02

DOI: 10.13631/j.cnki.zggyx.2014.02.019

根据《工作场所空气有毒物质测定 羧酸类化合物》(GBZ/T160.59—2004), 测定乙酸所用的溶剂解吸-气相色谱法中以甲酸做解吸液, 但是在实际工作中发现由于甲酸中含有乙酸杂质, 即使是色谱纯的甲酸, 其中所含有的乙酸杂质含量都足以掩盖作为标准而加入的乙酸。而丙酮作为溶剂解吸-气相色谱法中常用的解吸液, 在改进乙酸测定时表现出了极低的空白和良好的解吸分离效果, 现将结果报告如下。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

气相色谱仪 GC-2010/AOC-20i+s (日本岛津), 氢焰离子化检测器 (FID), FFAP 毛细管柱 (0.53 mm $\times$ 30 m, 0.25 μm); 仪器操作条件: 柱温 100 $^{\circ}\text{C}$, 汽化室温度 200 $^{\circ}\text{C}$, 检测室温度 200 $^{\circ}\text{C}$, 载气 (氮气) 柱流量 5 ml/min, 分流比 10:1; 硅胶管, 溶剂解吸型, 内装 200 mg/100 mg 硅胶; 溶剂解吸瓶 (1.5 ml); 微量注射器 (10 μl 、25 μl); 移液管 (1 ml)。

试剂: 优级纯冰乙酸 (批号: T20091109), 国药集团化学试剂有限公司; 色谱纯甲酸 (批号: 20120117), 天津市津科精细化工研究所; 色谱纯丙酮 (批号: 20091120), 天津市科密欧化学试剂有限公司。

1.2 方法

1.2.1 标准曲线的绘制 取优级纯冰乙酸 10 μl 于 1 ml 色谱纯丙酮中, 配制成浓度 10 490 $\mu\text{g/ml}$ 的乙酸标准贮备液; 分别取此贮备液 2 μl 、4 μl 、8 μl 、16 μl 于 1 ml 色谱纯丙酮中, 配制成浓度 20.98 $\mu\text{g/ml}$ 、41.96 $\mu\text{g/ml}$ 、83.92 $\mu\text{g/ml}$ 和 167.84 $\mu\text{g/ml}$ 的乙酸标准溶液系列。按照仪器操作条件, 将气相色谱仪调节至最佳测定状态, 进样 1 μl , 测定标准系列, 每个浓度重复测定 3 次, 以测得的峰面积均值对应乙酸浓度 ($\mu\text{g/ml}$) 绘制标准曲线。

1.2.2 检出限的测定 浓度接近空白的乙酸溶液进样 1 μl 测定, 重复测定 10 次, 计算测定结果的标准偏差 SD ($\mu\text{g/ml}$), 3 倍标准偏差对应的浓度即为检出限^[1]。

1.2.3 解吸效率及精密度的测定 取 18 支溶剂解吸型硅胶管, 分为高、中、低 3 组, 分别加入乙酸标准贮备液 2 μl 、8 μl 、16 μl , 3 组硅胶管中的乙酸含量分别为 20.98 μg 、83.92 μg 和 167.84 μg 。将前后段硅胶倒入溶剂解吸瓶中, 加入 1 ml 色谱纯丙酮, 封闭后振摇 1 min, 静置解吸 30 min。进样 1 μl 测定, 每支重复测定 3 次。每天每组解吸 2 支分 3 d 测定, 计算解吸效率和相对标准偏差。

1.2.4 加标回收率的测定 取 6 支溶剂解吸型硅胶管, 分为高、低两组, 分别加入乙酸标准贮备液 6 μl 和 12 μl , 2 组硅胶管中的乙酸含量分别为 62.94 μg 和 125.88 μg 。放置过夜, 用 1 ml 丙酮做解吸液解吸测定, 每支重复测定 3 次, 计算加标回收率。

2 结果

2.1 两种解吸液对乙酸解吸效果的比较

在两种解吸液中加入浓度约 50 $\mu\text{g/ml}$ 的乙酸色谱标准定性, 与这两种解吸液的空白比较。从图 1、图 2 可见, 甲酸中的杂质较多并且明显含有乙酸杂质, 几乎完全掩盖了加入定性的乙酸标准, 而丙酮解吸液中杂质较少且不含乙酸。

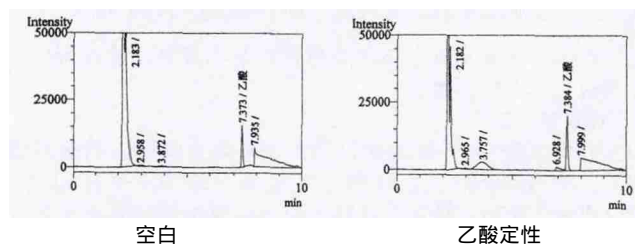


图 1 以甲酸为解吸液的色谱图

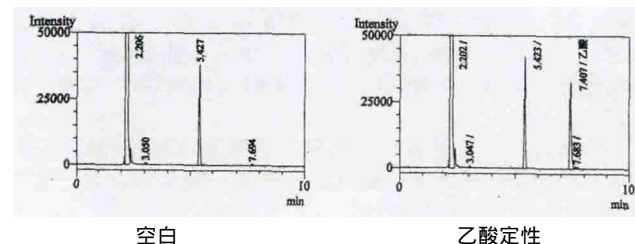


图 2 以丙酮为解吸液的色谱图

2.2 标准曲线测定范围及线性相关系数

在 0~167.84 $\mu\text{g/ml}$ 的测定范围内, 计算得到的标准曲线回归方程 $y = 279.9x - 934.0$, 线性相关系数 $r = 0.9998$, 精密度 0.1%~3.1%。见表 1。

收稿日期: 2013-04-01

作者简介: 王敏 (1978—), 女, 主管技师, 硕士, 从事职业卫生检测工作。

表 1 标准曲线测定结果

编号	浓度 (μg/ml)	平均峰面积	精密度 (%)
1	20.98	5 425.2	3.1
2	41.96	10 396.2	0.1
3	83.92	22 324.5	0.7
4	167.84	46 202.1	1.2

2.3 检出限

经过计算,空白溶液 10 次测定的标准偏差为 0.059 μg/ml,该方法的检出限即为 0.177 μg/ml,以采气 4.5 L 计的最低检出浓度为 0.13 mg/m³。见表 2。

表 2 检出限测定结果 μg/ml

编号	浓度	编号	浓度
1	1.931	6	2.052
2	1.970	7	2.067
3	1.915	8	2.089
4	2.006	9	1.946
5	1.979	10	1.969

2.4 解吸效率及精密度

高、中、低 3 组硅胶管的解吸效率分别为 94.95%、90.91% 和 89.97%,平均解吸效率为 91.94%;3 组硅胶管的精密度分别为 1.0%、0.5% 和 0.9%。见表 3。

2.5 加标回收率

将上述平均解吸效率为 91.94% 代入测定浓度,得到高、低两组硅胶管中的乙酸含量分别为 127.71 μg 和 62.82 μg,计算加标回收率分别为 101.45% 和 99.81%,平均加标回收率为 100.63%。见表 4。

表 3 解吸效率及精密度测量结果

加标量 (μg)	解吸量 (μg)						解吸效率 (%)	精密度 (RSD%)
	1	2	3	4	5	6		
20.98	18.61	18.75	18.80	19.09	18.90	19.11	89.97	0.9
83.92	75.54	76.42	76.35	76.41	76.32	76.69	90.91	0.5
167.84	158.46	156.90	159.13	159.68	161.21	160.82	94.95	1.0

表 4 加标回收率测定结果

加标量 (μg)	测定浓度 (μg/ml)			计算结果 (μg)	加标回收率 (%)
	1	2	3		
62.94	57.82	56.39	59.06	62.82	99.81
125.88	119.36	112.34	120.57	127.71	101.45

3 结论

用溶剂解吸-气相色谱法测定工作场所空气中乙酸时,实验室用 FFAP 毛细管柱分析,用甲酸做解吸液,由于其中含有以乙酸为主的较多杂质而得不到很好的解吸分离效果。本实验采用丙酮作解吸液,由于其所含杂质较少并且与乙酸有很好的解吸分离效果,可以替代甲酸作为乙酸测定时的解吸溶液,具有应用及推广价值。

参考文献:

- [1] 徐伯洪, 阎慧芳. 工作场所有害物质监测方法 [M]. 北京: 中国人民公安大学出版社, 2003: 205-207, 400.

工作场所空气中邻苯二甲酸酐测定方法的研究

Study on determination of phthalic anhydride in workplace air by gas chromatography with capillary column

李小娟¹, 马永建¹, 朱宝立¹, 邵之倩²

(1. 江苏省疾病预防控制中心, 江苏 南京 210009; 2. 河海大学, 江苏 南京 210098)

摘要: 空气中邻苯二甲酸酐用玻璃纤维滤纸采集, 随即放入预先装有 2 ml 丙酮的样品瓶中, 盖塞, 摇匀后用 DB-1 毛细管柱气相色谱 (FID) 测定。邻苯二甲酸酐浓度在 0~200 μg/ml 范围内线性关系良好, 线性方程 $y = 8.9 + 12.6x$ ($r = 0.9999$)。检出限为 0.39 μg/ml, 若采集 30 L 空气样品, 则最低检出浓度分别为 0.026 mg/m³, 平均加标回收率 99.7%~101.4%, 相对标准偏差在 1.2%~3.7%。本方法适用于工作场所空气中邻苯二甲酸酐浓度的测定。

关键词: 邻苯二甲酸酐; 工作场所空气; DB-1 毛细管柱; 气相色谱

中图分类号: R134.4 文献标识码: B

文章编号: 1002-221X(2014)02-0123-03

DOI: 10.13631/j.cnki.zggyx.2014.02.020

收稿日期: 2013-04-12; 修回日期: 2013-06-05

基金项目: 江苏省医学领军人才项目; 江苏省“十二·五”科教兴卫工程 (No: ZX201109)

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

我国《工作场所有害因素职业接触限值第 1 部分》(GBZ2.1—2007) 规定, 工作场所空气中邻苯二甲酸酐的最高容许浓度 MAC 为 1 mg/m³。国家标准方法《工作场所空气有毒物质测定 酸酐类化合物》(GBZ/T160.60—2004) 中采用玻璃纤维滤纸采集样品, 溶剂洗脱填充柱气相色谱进行测定, 最低检出浓度为 0.03 mg/m³ (以采样体积 30 L 计算)。本文提出用毛细管柱测定作业场所空气中邻苯二甲酸酐, 最低检出浓度达到 0.026 mg/m³ (以采样体积 30 L 计算), 精密度及准确度令人满意。

1 材料与方法

1.1 原理

作业场所空气中邻苯二甲酸酐用玻璃纤维滤纸采集, 丙酮解吸后进样, 经 DB-1 石英毛细管柱分离, 氢焰离子化检测器检测, 以保留时间定性, 峰面积定量。

1.2 仪器与试剂

快速混匀器 XK96-A (江苏省姜堰市新康医疗器械有限公司); 样品瓶 (含配套的实心瓶盖及隔垫, 4 ml); 1.5 ml 自动进样瓶; GC6890 气相色谱仪 (美国安捷伦科技有限公司),