

文章编号 :1001-5914(2010)08-0720-02

餐具洗涤剂中甲醇的自动顶空气相色谱测定法

霍任锋¹, 韩仰学², 卢晓蕊¹, 沈虹¹

摘要 :为探讨餐具洗涤剂中甲醇的自动顶空气相色谱测定法,将样品经过自动顶空进样器处理后进入气相色谱仪进行检测。经 HP-INNOWAX 色谱柱分离后,通过氢火焰离子化检测器进行检测。该方法的线性方程为 $y=94\ 891x+664.6$ $r=0.999\ 7$ 线性范围为 0.000 14~2.0 mg/ml。RSD 为 0.4%~1.4% 定性检出限为 0.14 $\mu\text{g/g}$,定量检出限为 0.70 $\mu\text{g/g}$,回收率为 103%~105%。该检测方法快速、灵敏、准确,适合于餐具洗涤剂中甲醇的检测。

关键词 :色谱法;气相;甲醇;餐具洗涤剂;自动顶空

中图分类号 :O657.7

文献标识码 :C

甲醇在常温下是一种无色透明略带乙醇气味的易挥发有毒液体。由于生产工艺的原因,在工业乙醇中一般都含有少量的甲醇。为避免在餐具洗涤剂中因为使用乙醇作为原料而带入过量甲醇,GB 9985—2000《手洗餐具用洗涤剂》中对甲醇作出了明确的限量要求($\leq 1\text{ mg/g}$)。GB 9985—2000 方法采用直接进样的方式,由于餐具洗涤剂黏度大,易产生泡沫,微量注射器取样困难,造成结果不准确,重现性欠佳。直接进样的方式造成了无法使用自动进样器,也不适合使用毛细管色谱的困难。李俊玲等^[1]用手动顶空进样配合玻璃填充色谱柱分析了化妆品中的甲醇,一定程度上解决了粘稠液体样品的进样难题。基于餐具洗涤剂与乳液状化妆品在样品形态上的相似性,笔者探索通过自动顶空进样并用毛细管色谱柱分析餐具洗涤剂中的甲醇。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

Clarus 500 型气相色谱仪,配 FID 检测器和化学工作站,氮气(N_2)作为载气(美国 Perkin Elmer 公司),HP-INNOWAX 色谱柱(15 cm $\times$ 250 μm 0.25 μm ,美国 Hewlett-Packard 公司),Turbo Matrix 40 trap 自动顶空进样器(美国 Perkin Elmer 公司),22 ml 顶空瓶以及配套的铝盖和橡胶密封垫(美国 Perkin Elmer 公司),顶空瓶手动压盖器(美国 Perkin Elmer 公司),AL-204 型电子天平(精确到 0.1 mg,METTLER TOLEDO 公司),JA12002 型电子天平(精确到 0.01 g,上海舜宇恒平科学仪器有限公司)。

甲醇(色谱纯)、乙醇(色谱纯)、异丙醇(色谱纯)购自北京化学试剂公司。

1.2 色谱条件

经过反复进样及多次实验确定的气相色谱条件为:进样器温度 170 $^{\circ}\text{C}$,分流比为 5:1,FID 检测器温度 200 $^{\circ}\text{C}$,检测器的空气流量 450 ml/min,检测器的氢气流量 45 ml/min;升温程序是 40 $^{\circ}\text{C}$ 保持 3 min,以 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度上升至 100 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min。

1.3 自动顶空进样器条件

运行色谱工作站,按已确定好的色谱条件分析样品。通过不断改变自动顶空进样器条件,经过反复进样比较,并经多次实验确定的条件为:炉温 65 $^{\circ}\text{C}$,保温 10 min,传输线温度为 70 $^{\circ}\text{C}$,取样针温度为 70 $^{\circ}\text{C}$,载气(进样压力)为 11.0 psi,加压时间为 1.1

min,进样时间 0.04 min,拔针时间为 0.2 min,气相色谱分析循环时间为 15 min。

1.4 工作曲线的建立

用水将甲醇配制成 10 mg/ml 的储备液。将 10 mg/ml 的甲醇母液稀释成浓度为 0、0.25、0.5、1.0、1.5、2.0 mg/ml 的系列溶液进行顶空进样分析。每个浓度做 3 个平行样,以 3 个平行样的平均峰面积为该浓度对应的峰面积。

1.5 样品处理和测定

用 22 ml 顶空瓶在天平上称取 10.00 g 样品或标准溶液,用手动顶空瓶压盖器和配套的铝盖以及橡胶密封垫将样品封好,将此顶空瓶放入样品盘中,设好自动顶空进样器的参数,仪器将自动对样品恒温平衡,然后顶空进样分析。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的选择与优化

由于分流比大,样品中的待测物质损失就大,检出限将受到影响,而减小分流比色谱峰形将变差,经实验确认分流比为 5:1 时较为合适。甲醇沸点较低,为了得到一个较为合适的保留时间,初温必须设置为较低才合适,经实验,当初温设置为 40 $^{\circ}\text{C}$ 时保留时间为 2.6 min,满足实验要求。如初温低于 40 $^{\circ}\text{C}$,色谱仪降温 and 平衡的时间过长,将影响整个实验效率。初温保持 3 min 后,以 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度快速至 100 $^{\circ}\text{C}$,以便赶出其他的杂质。

2.2 自动顶空进样器条件的选择与优化

炉温越高越有利于甲醇蒸发进入顶空瓶,但顶空瓶内压力将增大,更容易漏气,使定量不准,设为 65 $^{\circ}\text{C}$ 较为适宜。传输线温度和取样针温度都比炉温高 5 $^{\circ}\text{C}$,保证了气相的待测物质在传输至气相色谱分析之前不至于冷凝损失。

2.3 线性方程、线性范围以及相关系数

根据 1.4 节所做试验的数据计算得到该方法的线性方程为 $y=94\ 891x+664.6$,线性范围为 0.000 14~2.0 mg/ml。在 0.000 14~2.0 mg/ml 的范围内,相关系数为 0.999 7,线性良好。

2.4 检出限

将 1.4 节中配制好的 10 mg/ml 的甲醇母液稀释成浓度为 0.04 mg/ml 的溶液进行相关实验。色谱分析的定性检出限定义为响应值为 2 倍基线噪音时所需的样品量。定量检出限定义为响应值为 10 倍基线噪音时所需的样品量。甲醇标准溶液的浓度为 0.04 mg/ml。在相同条件下进样 6 次,测得仪器基线噪音为 2.039 946 μV ,样品取样量为 10 g,最后定容体积为 10 ml。试验

作者单位:1.北京市产品质量监督检验所化工室(北京 100026) 2.上海海洋大学水产与生命学院(上海 201306)

作者简介:霍任锋(1976-),男,工程师,从事日化产品及食品的检测研究。

结果表明,定性检出限为 0.14 $\mu\text{g/g}$,定量检出限为 0.70 $\mu\text{g/g}$ 。

2.5 精密度和加标回收率实验

将 10 mg/ml 的甲醇母液加入餐具洗涤剂样品中,配制成含甲醇 0.25、0.5、1.0 mg/g 的混和样,每个浓度取 6 个平行样,每个样品都取 10 g 密封后进行顶空分析。结果见图 1 和表 1。回收率为 103%~105%。

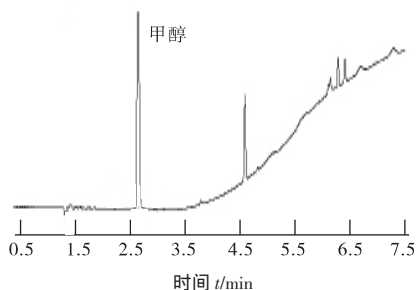


图 1 餐具洗涤剂添加甲醇 0.25 mg/g 混合样的自动顶空气相色谱图

表 1 餐具洗涤剂中甲醇的自动顶空气相色谱测定法精密度和加标回收率实验结果 (n=6)

加标值(mg/g)	测定值($\bar{x} \pm s$, $\mu\text{g/g}$)	RSD(%)	回收率(%)
0.25	0.257 9 $\pm$ 0.003 7	1.4	103
0.5	0.526 8 $\pm$ 0.005 3	1.0	105
1.0	1.029 0 $\pm$ 0.004 1	0.4	103

2.6 实际样品检测

采用该方法对市售的 5 种餐具洗涤剂进行了检测,结果表明有 3 种洗涤剂检出了甲醇,含量分别为 56、132、104 $\mu\text{g/g}$,虽然符合标准限量要求,但不同洗涤剂原料品质存在差异。

3 小结

本研究建立的自动顶空气相色谱法满足 GB 9985—2000《手洗餐具用洗涤剂》对甲醇的检测要求,方便快捷,是一种快速准确的检测方法,适合于大批量快速检测要求。

参考文献:

[1] 李俊玲,王冬梅.顶空气相色谱法测定化妆品中甲醇[J]. 安阳师范学院学报, 2001.

(收稿日期 2009-12-04 修回日期 2010-04-29)

(本文编辑 高申)

文章编号:1001-5914(2010)08-0721-01

【 监督监测 】

秦皇岛市公共场所集中空调通风系统清洗后卫生状况调查

孙立新¹, 牛兴怀²

关键词 空气污染,室内,集中空调,可吸入颗粒物,微生物

中图分类号 R126.4 文献标识码 E

为了解秦皇岛市公共场所集中空调通风系统的卫生状况,笔者于 2009 年 6—9 月对秦皇岛市 10 家公共场所清洗后集中空调通风系统的卫生状况进行调查。

随机抽取秦皇岛市具有代表性的 10 家集中空调经过清洗的公共场所,每家公共场所各随机抽取 8 个空调送风口,在每个送风口下面设置检测点,并在每家公共场所随机抽取 7 条空调送风管,在其内表面采样,进行各种指标的检测。

空调送风中可吸入颗粒物(PM10)采样与检测依据《公共场所集中空调通风系统卫生规范》附录 C 进行,在空调送风口下 15~20 cm 处,使用 LD-3C 型微电脑激光粉尘仪(北京宾达绿创科技公司)进行现场直读检测。

空调送风中微生物指标采样与检测依据《公共场所集中空调通风系统卫生规范》附录 D 进行,在抽取的送风口下 15~20 cm 处设采样点,采用 JW1-6 型六级撞击式空气微生物采样器(北京检测仪器有限公司),流量为 28.3 L/min,无菌操作采样 5 min,细菌总数用营养琼脂平皿,β-溶血性链球菌和金黄色葡萄球菌用血平皿,真菌总数用沙氏培养基,细菌与真菌总数以 cfu/m³ 为单位判定结果,β-溶血性链球菌与金黄色葡萄球菌以检出或未检出判定结果。

送风风管内表面微生物指标采样与检测依照《公共场所集中空调通风系统卫生规范》附录 I 进行,细菌与真菌总数以

cfu/cm² 为单位判定结果,β-溶血性链球菌以检出或未检出判定结果。

依照《公共场所集中空调通风系统卫生规范》的要求进行结果判定,送风中 PM10 ≤ 0.08 mg/m³,空调送风中细菌总数 ≤ 500 cfu/m³,真菌总数 ≤ 500 cfu/m³,风管内表面细菌总数 ≤ 100 cfu/cm²,真菌总数 ≤ 100 cfu/cm²,风管内表面和送风中致病微生物均不得检出。

10 家公共场所空调送风中 PM10 浓度范围为 0.02~0.09 mg/m³,合格率为 98.75%(79/80)。空调送风中细菌总数范围为 1~601 cfu/m³,合格率为 97.5%(78/80);真菌总数范围为 1~520 cfu/m³,合格率为 98.8%(79/80);未检出 β-溶血性链球菌和金黄色葡萄球菌。空调送风风管内表面细菌总数范围为 1~123 cfu/cm²,合格率为 97.1%(68/70);真菌总数检出范围为 1~104 cfu/cm²,合格率为 98.6%(69/70);未检出 β-溶血性链球菌。

本调查结果显示,秦皇岛市 10 家公共场所清洗后集中空调通风系统的卫生状况总体良好,但仍有个别检测项目不合格,同时,在现场调查中,发现有些单位的集中空调卫生管理制度不健全,平时只限于对送风口的清洗与消毒,而对整套通风系统没有制定定期清洗制度,管理人员意识也很淡薄。建议公共场所经营者自觉执行《公共场所集中空调通风系统卫生管理办法》的有关规定,做好空调系统卫生学评价及清洗消毒,卫生部门应继续加强对公共场所集中空调系统的监督管理。

(收稿日期 2010-03-29 修回日期 2010-05-28)

(本文编辑 高申)

作者单位:1. 秦皇岛市疾病预防控制中心公共卫生科(河北 秦皇岛 066000) 2. 秦皇岛市经济技术开发区疾病预防控制中心(河北 秦皇岛 066000)