

【化学测定方法】

工作场所空气中氨基苯甲醚测定方法研究

张敬, 徐伯洪

(中国疾病预防控制中心职业卫生所, 北京 100050)

摘要 目的: 建立工作场所空气中氨基苯甲醚的测定方法。方法: 硅胶管采样, 甲醇解吸, 气相色谱仪测定。采用 OV-17 填充柱和 FFAP 毛细管柱, 氢焰离子化检测器, 以保留时间定性, 峰面积定量。结果: 空气中氨基苯甲醚在 0.5 mg/ml ~ 40.0 mg/ml 范围内具有良好的线性关系, 相关系数 $r > 0.9996$, 最低检出浓度为 3.3 mg/m³ (以采集 7.5 L 空气样品计), 回收率 85% ~ 98%; 相对标准偏差 2.9% ~ 4.7%。样品在室温下可稳定 7 d。结论: 方法灵敏度较高, 操作简便, 均满足工作场所空气监测的需要。

关键词 氨基苯甲醚; 气相色谱; 火焰离子化检测器; OV-17 填充柱; FFAP 毛细管柱

中图分类号 R122.1

文献标识码 A

文章编号 1004-8685(2011)05-1108-02

Study on the determination of aminoanisole in occupational atmospheres

ZHANG Jing, XU Bo-hong

(Chinese Center for Disease Control and Prevention, National Institute of Occupational Health and Poison Control, Beijing 100050, China)

[Abstract] **Objective:** To establish an GC-FID method for determination of aminoanisole in the workplace air. **Methods:** Aminoanisole was sampled by solid sorbent tube with silica gel, and determined by GC-FID after desorbed by methanol. OV-17 filled column and FFAP capillary column were used for analysis, the retain time was used for qualification and the peak area was used for quantitation. **Results:** The linear was good at the range of 0.5 mg/ml ~ 40 mg/ml with the correlation coefficient of 0.9996; the limit of determination for aminoanisole residue was 3.3 mg/m³ (calculated with 7.5 L air sample), the recovery were 85% ~ 98%, with the relative standard deviation (RSD) of 2.9% ~ 4.7%. The sample were stable at room temperature for 7 days. **Conclusion:** This method produced good sensitivity and simple to operate, it's suitable for analysis aminoanisole in the workplace air.

[Key words] Aminoanisole; Gas chromatograph; Flame ionization detector; OV-17 packed column; FFAP capillary column

氨基苯甲醚又叫氨基茴香醚, 为无色液体, 有芳香气味。有邻、对两种异构体, 熔点分别为 5℃ 和 57℃, 沸点分别为 225℃ 和 246℃, 能溶于醇、醚、丙酮和苯等有机溶剂。具有可燃、刺激性及致敏性。在工作场所空气中以蒸气态存在。主要用于配制香精和有机合成, 用作有机合成原料, 如合成树脂、香料等。可通过吸入、摄入或经皮肤吸收进入人体, 对皮肤有刺激作用, 其蒸汽或气溶胶对眼睛、黏膜、呼吸道及皮肤有刺激作用, 进入体内导致形成高铁血红蛋白而引起紫绀。慢性影响可引起呼吸系统、皮肤的过敏反应。我国未制定职业接触限值。美国 OSHA、NIOSH 和 ACGIH 制定的 TWA 为 0.5 mg/m³, 前苏联制定的 MAC 为 1 mg/m³。为制定职业接触限值提供技术支持, 特进行了氨基茴香醚的方法研究。

1 材料与方法

1.1 仪器

气相色谱仪, 具氢焰离子化检测器; 溶剂解吸型硅胶管, 内装 100/50 mg 硅胶; 低流速空气采样器; 溶剂解吸瓶 5 ml; 超声清洗器; 微量注射器。

1.2 气相色谱仪操作条件

30 m × 0.53 mm × 0.5 μm FFAP 毛细管柱; 柱温 120℃, 汽化室和检测室温度 250℃, 载气(氮气)流量。

1.3 试剂

① 甲醇, 无干扰色谱峰; ② OV-17 色谱固定液; Shimalite W 色谱载体(80-100 目); ③ 氨基茴香醚标准: 准确称取一定量氨基茴香醚, 用甲醇定容至 10 ml, 配成浓度为 40 mg/ml 的氨基茴香醚标准溶液。

1.4 实验方法

1.4.1 采样方法 以 100 ml/min ~ 500 ml/min 流速, 采集 15 min ~ 120 min, 采样体积为 1.5 L ~ 60 L 的空气样品。采样后, 立即用塑料帽封硅胶管两端, 置清洁的容器内, 常温保存和运输。

1.4.2 分析步骤 ① 标准曲线的制备: 用标准溶液采用稀释

作者简介 张敬(1972-), 女, 大专, 主管技师, 主要从事理化检验及科研工作。

法配制成 0.5 mg/ml ~ 40 mg/ml 的标准系列。测定各标准溶液,以测得的峰面积均值对氨基茴香醚浓度绘制标准曲线。

② 样品处理和测定:将采过样的前后段硅胶分别倒入溶剂解吸瓶中,各加入 0.5 ml 甲醇,封闭后,超声解吸 30 min。解吸液用测定标准系列的操作条件进行测定。由标准曲线得氨基茴香醚的浓度。

③ 计算公式: $C = c/v$ 式中: C - 空气中氨基茴香醚的浓度,mg/m³, c - 测得的氨基茴香醚的浓度,mg/ml, v - 采样体积。

2 结果

2.1 色谱条件的选择

美国 NIOSH 推荐测定方法为 HPLC 测定^[1]方法,此法可以分别测定邻、对异构体,由于氨基茴香醚的接触限值是对邻的总和,采用该方法在定量时需要进行整合计算,定量较为复杂。根据对氨基苯甲醚的理化特性,对氨基茴香醚的气相色谱法进行了研究。根据氨基茴香醚的特性,分别选择了聚乙二醇 6000、OV-17 填充柱(不锈钢填充柱柱长 2 m,内径 4 mm,内装 OV-17; Shimalite W = 10: 100) 和 FFAP 毛细管柱进行了分离条件的选择,试验显示,柱温在 120℃ 下,载气流速分别为 30 ml/min 和 20 ml/min 时,OV-17 填充柱和 FFAP 毛细管柱目标化合物的峰型和与干扰物的分离效果最好,且保留时间较适宜。因此,这两种色谱柱均可用于该目标化合物的检测。

2.2 固体吸附剂的选择

美国 NIOSH 推荐方法采用的是 XAD-2 固体吸附剂管进行采样,由于 XAD-2 需进口,价格高,不宜推广,故对采样的吸附剂进行了改进。根据我国实际情况及氨基苯甲醚的理化特性,对硅胶管对氨基茴香醚的采样效率进行了实验。在实验室采样用动态配气方法,具体方法为对氨基茴香醚进行加热,以空气压缩机提供的空气经加湿后作为稀释气体,两路气体经过在缓释箱内进行混合,混合后的气体进入气体仓,用该方法配制浓度 100 mg/m³ 的对氨基茴香醚的试验用气,将湿度控制在 > 80% 的情况下,用硅胶管进行采样,分别以 100 ml/min、200 ml/min、500 ml/min 流量,采集 2 h 和 15 min,对采集后的样品分别对前段和后段进行检测,检测结果显示平均采样效率 100%。

2.3 穿透容量实验

采用动态配气的方法对固体吸附剂的穿透容量进行实验,结果显示 100 mg 硅胶的穿透容量为 10.2 mg,能充分满足职业接触限值的要求。

2.4 方法的准确度和精密度

参照美国 NIOSH 推荐方法,采用甲醇作为解吸剂。本方法采用加标回收率的方法评价准确度和精密度。具体方法为取硅胶管 18 支,分为 3 组,每组 6 支,分别加入 0.4 mg、1.2 mg、2.0 mg 的对氨基茴香醚,立即密封,放置过夜后依据规范的要求对方法的准确度和精密度进行了研究。用加标回收率的方法评价准确度;在 1 天内重复测定 6 次,评价批内精密度;在 6 d 内进行 6 次重复测定,计算相对标准偏差(RSD),评价批间精密度;实验结果显示方法的平均解吸效率分别为 85%、98% 和 93%;批内批间精密度均 < 10%;可达到规范的要求,具体结果见表 1、表 2、表 3。

表 1 解吸效率实验结果(n = 6)

加入量 mg	测得量 mg	平均解吸效率%
0.4	0.34	85
1.2	1.18	98
2.0	1.88	94

表 2 批内精密度结果

测定次数	加标量(g)		
	0.4	1.2	2.0
1	0.34	1.19	1.88
2	0.34	1.18	1.90
3	0.35	1.15	1.95
4	0.32	1.16	1.88
5	0.32	1.15	1.98
6	0.36	1.19	2.05
平均值	0.34	1.17	1.94
RSD(%)	4.7	1.6	3.4

表 3 批间精密度实验结果

测定次数	加标量(g)		
	0.4	1.2	2.0
1	0.33	1.19	1.88
2	0.32	1.18	1.98
3	0.35	1.22	1.95
4	0.32	1.16	2.05
5	0.36	1.16	2.09
6	0.35	1.25	1.89
平均值	0.33	1.19	1.98
RSD(%)	5.0	2.9	4.2

2.5 线性范围及检出限

在上述色谱条件下,按照上述样品的处理方法测定对氨基苯甲醚标准曲线在 0.5 mg/ml ~ 40.0 mg/ml 范围内具有良好的线性关系,相关系数 $r > 0.9996$ 。按照 3 倍标准差计算检出限,检出限为 50 μg/ml,最低检出浓度为 3.3 mg/m³(以采集体 7.5 L 空气样品计)。

2.6 样品稳定性

取硅胶管 6 支,分为 2 组,每组 3 支,加入 1.2 mg 的对氨基茴香醚标准,立即密封,室温放置,在第 7 天和 14 天,分别按分析步骤测定一组。结果表明样品在室温下可保存 7 d。

3 结论

本法采用硅胶管采样,OV-17 填充柱和 FFAP 毛细管柱气相色谱法测定,方法的线性范围、检出限、回收率和 RSD 均符合方法学的要求,满足工作场所空气监测的需要。

参考文献

[1] NIOSH: NIOSH Manual of Analytical Methods, 4th Edition. Method 2514, 1994.

[2] GBZ/T210.4 - 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测定方法 [S]. 北京: 人民卫生出版社, 2009, (4): 1 - 8.

(收稿日期: 2011 - 03 - 17)