

毛细管气相色谱法测定空气中的甲醇

陈平,陈振为

(江苏省常熟市疾病预防控制中心,江苏常熟 215500)

【关键词】 毛细管气相色谱; 甲醇

【中图分类号】 O657.7⁺1

【文献标识码】 C

【文章编号】 1004-8685(2011)07-1813-02

甲醇对人体的中枢神经系统有麻醉作用,对视神经和视网膜也有特殊的选择作用,可致代谢性酸中毒,植物神经功能失调,黏膜刺激,视力减退等。因此,职业卫生中工厂空气中的甲醇监测具有非常重要的意义。目前空气中甲醇溶剂解吸测定法多采用填充柱气相色谱法进行测定,但是填充柱的应用范围远远小于毛细管柱,很多实验室不具备填充柱气相色谱的实验条件。本实验意在寻找一种毛细管气相色谱法测定空气中的甲醇的方法,克服毛细管气相色谱测定甲醇中出现的色谱峰形不稳定,定量不准的问题,建立一种重复性良好,定量准确的测定方法。

1 材料与方法

1.1 原理

空气中的甲醇用固体吸附剂管采集,溶剂解吸后进样,经色谱柱分离,火焰离子化检测器检测,以保留时间定性,峰面积定量。

1.2 材料

仪器:瓦里安气相色谱仪 GC-450,分析天平(Sartorius CP224S) 色谱柱: Varian cp-wax 52 CB(30 m×0.32 mm×0.25 μm) 试剂: 甲醇(色谱纯);纯净水。

1.3 方法

1.3.1 标准曲线的配制 加约 3 ml 纯净水于 5 ml 容量瓶中,置天平上归零,用微量进样器精密加入色谱级甲醇,精密称重,纯净水定容至 5 ml,摇匀备用,标准溶液浓度为 633.52 μg/ml。将甲醇标准溶液用纯净水稀释成表 1 标准曲线系列。

表 1 甲醇的标准系列

化合物	0	1	2	3	4	5
甲醇(μg/ml)	0	6.34	31.68	95.03	190.06	316.76

1.3.2 样品的制备 将采过样的固体硅胶倒入气相色谱液体进样小瓶中,精密加入 1 ml 纯净水,振摇 1 min,解吸 30 min。摇匀供测定。

1.3.3 仪器方法 进样口温度 200℃,分流比 20:1,以高纯氮气为载气,2.0 ml/min 恒流,程序升温条件为 50℃ 保持 0.75 min,30℃/min 至 180℃,FID 检测器温度 300℃。进样量

1 μl。

2 结果

2.1 线性范围和检出限

本法在测定范围内呈线性关系,回归线性方程为 $Y = 2.040X + 2.094$,相关系数 $r = 0.9996$ 。取浓度为 6.34 μg/ml 标准溶液进样 1 μl 分析,求 6 次进样的相对标准偏差。则方法的检出限为 MDL=3S。本法的最低检出限为 0.05 μg/ml。

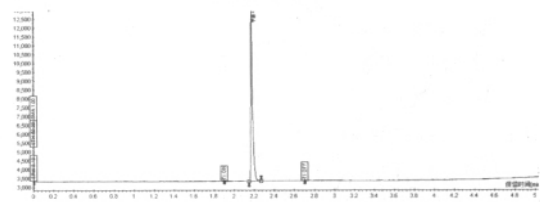


图 1 甲醇色谱图

2.2 解吸效率和精密度实验

取 6 支空白活性炭管,分别加入 10 μl 色谱纯甲醇(20℃ 甲醇相对密度为 0.792 g/cm³),放置 1 d 后按上述方法解吸测定,计算甲醇的解吸效率和相对标准偏差(RSD)。则甲醇平均解吸效率为 96.5%,RSD 为 1.2%。

2.3 方法比对实验

分别用本法(A 法)和填充柱气相色谱法(B 法)对 12 份甲醇样品按上述方法解吸,进行测定,并经统计学处理,无显著性差异($t = 0.85, P > 0.05$),结果见表 2。

表 2 比对实验结果(μg/ml)

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A 法	0.87	0.96	1.72	1.77	2.17	5.61	8.47	8.63	12.41	13.67	67.70	84.39
B 法	0.70	0.97	1.76	1.73	2.08	5.45	8.66	8.47	12.56	13.32	70.63	81.15
差值	0.17	-0.01	-0.04	0.04	0.09	0.16	-0.19	0.16	-0.15	0.35	-2.93	3.24

3 讨论

水蒸气对气相色谱柱和检测器都有很大的破坏作用,并导致进样过程中的拖尾峰、鬼峰等现象的出现,不利于样品的定量。在测定甲醇样品中由于水为解吸溶剂,如何减少水蒸汽对于气相色谱系统的影响,成为该法测定甲醇首先要解决的问题。

3.1 色谱柱的选择

(下转第 1815 页)

【作者简介】 陈平(1981-),女,硕士,助理工程师,主要从事理化分析工作。

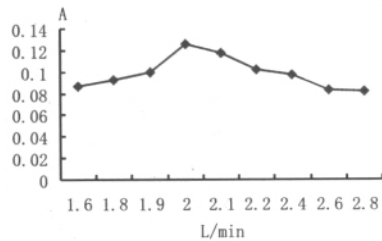


图 3 乙炔流量实验

由图 3 可见,乙炔流量为 2.0 L/min 时吸光值 A 最大而且稳定。本实验选择乙炔流量为 2.0 L/min。

2.5 燃烧器高度的选择

在狭缝为 0.7 nm、灯电流为 6 mA、空气流量为 15.0 L/min、乙炔流量为 2.0 L/min 时,对 0.2 $\mu\text{g/ml}$ 锌标准液改变燃烧器高度,测定吸光值 A。结果见图 4。

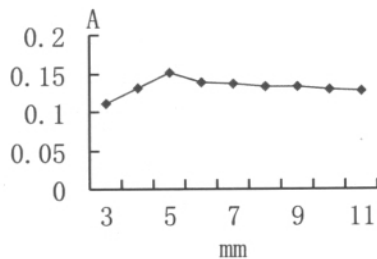


图 4 燃烧器高度实验

由图 4 可见,燃烧器高度为 5 mm 时吸光值 A 最大而且稳定。本实验选定燃烧器高度为 5 mm。

2.6 实验条件的正交试验^[3]

本文对实验条件中的狭缝宽度、灯电流、乙炔流量、空气流量、燃烧器高度等重要影响因素分别作了单项实验。但是,实验中的各项条件往往是相互影响的,最终的实验数据也往往是综合的影响的结果。为了观察其互相影响的综合效应,本文选择灯电流、乙炔流量、空气流量、燃烧器高度四个因素,结合单项实验结果,应用正交试验设计三个水平进行观察研究。结果见表 3。

表 3 $L_9(3^4)$ 正交试验结果

实验号	因素				吸光度均值 (A)
	A 灯电流 (mA)	B 空气流量 (L/min)	C 乙炔流量 (L/min)	D 燃烧器高度 (mm)	
1	1(1.7)	1(14)	3(7)	2(6)	0.1197
2	2(2.0)	1(14)	1(5)	1(5)	0.1338
3	3(2.3)	1(14)	2(6)	3(7)	0.1242
4	1(1.7)	2(15)	2(6)	1(5)	0.1402
5	2(2.0)	2(15)	3(7)	3(7)	0.1209
6	3(2.3)	2(15)	1(5)	2(6)	0.1216
7	1(1.7)	3(16)	1(5)	3(7)	0.1126
8	2(2.0)	3(16)	2(6)	2(6)	0.1252
9	3(2.3)	3(16)	3(7)	1(5)	0.1134
I	0.3725	0.3777	0.3680	0.3874	
II	0.3799	0.3827	0.3896	0.3665	
III	0.3592	0.3512	0.3540	0.3577	
极差 R	0.0207	0.0315	0.0356	0.0297	

由表 3 可见,经计算得到的最佳组合条件为 $A_2B_2C_2D_1$,即灯电流 6 mA、空气流量为 15.0 L/min、乙炔流量为 2.0 L/min、燃烧器高度为 5 mm。最佳组合条件与单项条件实验结果一致。

2.7 验证实验

单项条件实验和正交实验得到的是理论最佳方案,通过对该方案重复 5 次验证实验,得到的平均吸光值(A)为 0.1531,此结果与理论分析结果一致。

3 小结

通过单个因素影响实验,找出单项最佳条件,再应用正交实验对单个因素少数几个水平的组合优化选择,最终筛选出最优化组合条件。通过这个方式确定最佳条件,不仅快速、方便,有较强的实用性,而且有很好的推广应用价值。

参考文献

- [1] GB/T5750.6-2006. 生活饮用水标准检验方法 [J].
 - [2] 宋钰,范文嘉. 正交试验设计对石墨炉法测定化妆品中铬实验条件的优化研究 [J]. 中国卫生检验杂志,2008,18(3):405-407.
- (收稿日期:2011-04-07)

(上接第 1813 页)

甲醇样品的测定常采用填充柱色谱法,参考职业卫生标准^[4]毛细管柱一般选择极性比较强的 PEG6000 或者 FFAP 毛细管色谱柱。本实验采用 varian cp-wax 52 CB 毛细管色谱柱,其填料也为极性比较强的 PEG 类。

3.2 色谱方法的选择

由于甲醇样品测定过程中带入了大量的水蒸气,所以本实验采用程序升温的方法,即在甲醇样品出峰后继续升温一段时间,尽量赶出色谱系统中的水蒸气,避免水汽对色谱柱和检测器的破坏作用,防止重复进样过程中拖尾峰和鬼峰的出现;另外采用分流进样的方式,既保证了甲醇测定的灵敏度,又尽量减少了水蒸气的进入。氢火焰检测器采用较高的温度

也是基于这点的考虑。

3.3 实验中应注意的问题

实验过程中为了保证实验数据的重复性和准确性,实验前和试验后最好都对色谱系统进行老化,赶走色谱系统中的水汽,延长柱子的使用寿命,保护检测器。当出现峰形变化时可能色谱系统里已经有了大量的水汽,应不进样运行几次柱子升温程序,就能解决出现的问题。

参考文献

- [1] GBZ/T160.48-2004. 中华人民共和国国家职业卫生标准 [J].
- (收稿日期:2011-03-22)