

工作简报

气相色谱法测定空气中环氧乙烷

梁淑雯, 禹伟腾, 李 宣, 卢 瑜, 杨 曦, 郭宗宁

(深圳出入境检验检疫局, 深圳 518045)

摘要: 用气相色谱法对空气中环氧乙烷进行了测定。采用徽章式扩散型被动式采样器采集了车间空气中的环氧乙烷, 采集到的环氧乙烷在采样器中转化生成稳定的 2-溴乙醇, 再用二氯甲烷-甲醇(10+90)溶液进行萃取, 分取此溶液 1.0 μL 直接进样进行气相色谱分析, 根据测定溶液中 2-溴乙醇的量来确定空气中环氧乙烷的含量。环氧乙烷的质量浓度在 2.8~33.6 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内与峰面积呈线性关系, 方法的检出限($3S/N$)为 0.38 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。方法的回收率在 81.8%~92.3% 之间, 相对标准偏差($n=6$)均小于 5%。

关键词: 气相色谱法; 被动式采样器; 空气; 环氧乙烷

中图分类号: O657.7

文献标志码: A

文章编号: 1001-4020(2011)09-1058-02

GC Determination of Ethylene Oxide in Air

LIANG Shu-wen, YU Wei-teng, LI Xuan, LU Yu, YANG Xi, GUO Zong-ning

(Shenzhen Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Shenzhen 518045, China)

Abstract: Ethylene oxide in air was determined by gas chromatography. The ethylene oxide in air of workshop was sampled by using passive diffusion air monitoring badge as sampler, and converted into stable 2-bromoethanol. A mixture of CH_2Cl_2 - CH_3OH (10+90) was used to extract 2-bromoethanol from the sampler and 1.0 μL of the extract was taken for GC analysis. The amount of 2-bromoethanol found was converted into content of ethylene oxide. Linear relationship between values of peak area and mass concentration of ethylene oxide was found in the range of 2.8–33.6 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, with its detection limit ($3S/N$) of 0.38 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Test for recovery was made by standard addition method, giving results of recovery in the range of 81.8%–92.3%. Values of RSDs ($n=6$) found were less than 5%.

Keywords: GC; Passive diffusion air monitoring badge sampler; Air; Ethylene oxide

环氧乙烷又名环氧乙烯, 也称恶烷, 是一种最简单的环醚。常温常压下为无色气体, 在低温时为无色易流动的液体。有乙醚的气味, 溶于水、乙醇和乙醚等。化学性质非常活泼, 能与许多化合物起加成反应, 易燃、易爆。工业上常用于乙二醇及其衍生物的制造, 也可用于制备乙醇胺和表面活性剂, 同时也是高效灭菌剂。其国家标准测定方法为注射器直接采样, 采取直接进入色谱仪进行测定或吸附-热解吸色谱分析法^[1]进行测定。如果采取第一种方法进行

测定, 样品不易长时间保存, 且环氧乙烷易挥发, 分析误差较大, 分析结果不可靠; 若采取第二种分析方法, 则需热解吸装置且操作麻烦。目前, 空气中环氧乙烷大多采用主动式采样(包括水吸收法采样或用活性炭采样管采样), 再用顶空气相色谱法进行测定^[2-3]。本工作采用徽章式扩散型被动式采样器采集空气中环氧乙烷, 其基于分子扩散原理, 与主动式采样器相比, 主要特点在于不需要任何电源和抽气动力, 且操作简单方便。环氧乙烷在徽章式扩散型被动式环氧乙烷采样器里反应生成更稳定的 2-溴乙醇, 通过测定 2-溴乙醇的含量计算环氧乙烷的含量。

收稿日期: 2010-08-04

作者简介: 梁淑雯(1974-), 女, 广东惠州人, 工程师, 主要从事仪器化学分析工作。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 6890plus 气相色谱仪, 配有氢火焰离子化检测器(FID), Agilent 7683 自动液体进样器; KS 康氏振荡器; 3M 3551 型徽章式扩散型被动式环氧乙烷采样器。

2-溴乙醇标准储备溶液: 称取 2-溴乙醇 0.024 8 g, 用二氯甲烷-甲醇(10+ 90)溶液溶解并定容至 25 mL, 配制成 $992 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 2-溴乙醇标准溶液, 避光冷冻保存, 临用时稀释。

环氧乙烷标准储备溶液: 称取环氧乙烷 0.029 8 g, 用水溶解并定容至 50 mL, 配制成 $596 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 环氧乙烷标准溶液, 避光冷冻保存, 临用时稀释。

2-溴乙醇及环氧乙烷均为纯度 99% 标准品。

试验用水由 Milli-Q 超纯水制水机制得, 试剂为色谱纯。

1.2 气相色谱条件

HP-1 色谱柱(0.25 mm × 30 m, 0.25 μm), 进样口温度 250 °C, 检测器温度 300 °C; 分流进样, 分流比 10: 1, 进样量为 1.0 μL; 氢气流量 $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 空气流量 $450 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 恒压模式; 柱温温度保持在 50 °C, 保持 7 min。

1.3 试验方法

在生产车间把 3551 环氧乙烷采样器佩带在工作服的衣领处, 然后在生产车间正常工作, 经过一定时间的工作后, 取下 3551 环氧乙烷采样器, 并将 3551 环氧乙烷采样器密封, 记录其佩带的时间。送到分析实验室后, 把采样器打开, 往其上部的小孔处注入二氯甲烷-甲醇(10+ 90)溶液 1.5 mL, 立即用塞子盖上小孔, 轻柔地反复振摇 30 min, 然后在小孔插入采样器附带的细管, 把溶液转移到 2 mL 色谱进样瓶中, 按气相色谱条件测定 2-溴乙醇的含量。按式(1)换算为环氧乙烷的含量:

$$m_{\text{环氧乙烷}} = m_{2\text{-溴乙醇}} \times \frac{44.05}{124.98} \quad (1)$$

式中: 44.05 为环氧乙烷的相对分子质量; 124.98 为 2-溴乙醇的相对分子质量。

根据式(2)计算空气中环氧乙烷的质量浓度:

$$\rho = \frac{1000 \times m_{\text{环氧乙烷}}}{k \times t} \quad (2)$$

式中: ρ 为空气中环氧乙烷的质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$; $m_{\text{环氧乙烷}}$ 为经换算得出采样器内环氧乙烷的质量,

μg ; k 为 3551 采样器的采样速率, $49.3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; t 为采样时间, min。

2 结果与讨论

2.1 色谱行为

2-溴乙醇标准溶液的色谱图见图 1。

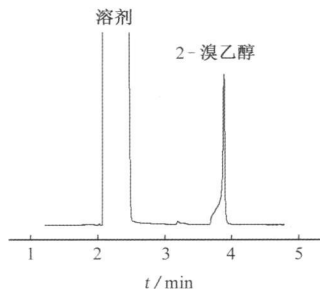


图 1 2-溴乙醇的色谱图

Fig. 1 Chromatogram of 2-bromoethanol

2.2 样品前处理条件的选择

2.2.1 萃取溶剂

分别采用水、乙醇、乙醚及二氯甲烷-甲醇(10+ 90)溶液, 按试验方法对样品进行振荡萃取, 发现用二氯甲烷-甲醇(10+ 90)溶液作为萃取溶剂, 萃取效率最高。试验选择二氯甲烷-甲醇(10+ 90)溶液作为萃取剂, 用量为 1.5 mL。

2.2.2 振荡时间

分别采用 20, 30, 40 min 对加入环氧乙烷标准溶液的样品进行振荡萃取, 结果表明: 对样品进行 30 min 振荡, 萃取得到的回收率及精密度最好。

2.3 标准曲线和检出限

分别移取 $992 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 2-溴乙醇标准储备溶液 0.2, 0.6, 0.8, 1.8, 2.4 mL 于 25 mL 容量瓶中, 用二氯甲烷-甲醇(10+ 90)溶液定容, 配制为 2-溴乙醇的系列标准溶液, 换算成环氧乙烷的质量浓度分别为 2.8, 8.4, 11.2, 25.2, 33.6 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在气相色谱条件下对 2-溴乙醇标准溶液系列进行测定, 环氧乙烷的线性范围为 2.8~ 33.6 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 线性回归方程为 $y = 0.378 0 x - 0.052 67$, 相关系数为 0.999 9。经过换算, 环氧乙烷检出限(3S/N) 为 $0.38 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 以采样时间 480 min 计算, 根据式(2)可以得到空气中环氧乙烷的检出限为 $0.024 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

2.4 方法回收率和精密度

取 5 个全新的 3551 采样器, 分别添加不同浓度
(下转第 1062 页)

表 1 线性范围、线性回归方程及相关系数
Tab. 1 Linearity ranges, linear regression equations and correlation coefficients

溶剂	线性范围 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	线性回归方程	相关系数
乙醇	0.795~318.0	$y=0.412\ 0x+0.007$	0.999 2
丙酮	0.368~147.2	$y=8.376\ 4x+0.004$	0.999 7
氯仿	0.694~278.0	$y=13.228\ x+0.023\ 6$	0.999 5
甲苯	0.445~178.2	$y=19.546\ x+0.063\ 3$	0.999 3

2.5 方法的回收率

按试验方法对样品溶液测定 6 次,由色谱图 1(b)可知:吡罗昔康原药样品残留溶剂中不含氯仿和甲苯。乙醇、丙酮测定结果的相对标准偏差分别为 2.4%,1.2%。在吡罗昔康试样中分别加入一定量的混合标准溶液,用内标液溶解并定容,作为供试品溶液,按试验方法进行回收试验,结果见表 2。

表 2 回收试验结果($n=6$)
Tab. 2 Results of test for recovery

溶剂	本底值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	加入量 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	回收量 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率 /%
乙醇	52.00	81.86	80.31	98.1
丙酮	31.20	55.29	56.23	101.7
氯仿	—	70.42	69.57	98.8
甲苯	—	44.18	43.87	99.3

(上接第 1059 页)

水平的环氧乙烷标准溶液,吸附 30 min 后,按试验方法进行采集和萃取,按气相色谱条件测定采样器内 2-溴乙醇的含量,换算成环氧乙烷。环氧乙烷的回收率及精密度结果见表 1。

表 1 回收试验结果($n=6$)
Tab. 1 Results of test for recovery

采样器编号	标准加入量 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	回收量 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率 /%	RSD /%
采样器 1	3.97	3.67	92.3	1.7
采样器 2	7.94	7.19	90.5	4.9
采样器 3	15.88	13.46	84.8	1.1
采样器 4	23.82	19.49	81.8	1.9
采样器 5	31.76	26.55	83.6	2.3

2.5 样品分析

在干燥器中放一个 25 mL 烧杯,加入一定量的环氧乙烷标准溶液,密闭干燥器。在其中放入 6 个 3551 采样器,采样 240 min,取出采样器。按试验方

2.6 样品分析

根据试验方法对 8 个生产企业、16 个批次吡罗昔康供试样品进行分析。结果表明:所有样品中都检测出残留溶剂乙醇和丙酮,均未检测出氯仿和甲苯。其中丙酮的质量分数范围为 0.026%~0.13%;乙醇的质量分数范围为 0.048%~0.21%。

根据中国药典(二部)^[3]和 ICH 规定^[2],乙醇和丙酮属于第 3 类溶剂,药物中此类溶剂的残留量(质量分数)应小于 0.5%;氯仿和甲苯属于第二类溶剂,其残留量应分别小于 0.006%和 0.089%。

以上结果表明,吡罗昔康原药中丙酮、乙醇、氯仿和甲苯残留量均符合规定要求。

参考文献:

[1] 国家药典委员会.中国药典(二部)[M].北京:化学工业出版社,2000:983.
[2] ICH 三方协调指导原则[M].周海钧译.北京:人民卫生出版社,2000:8-89.
[3] 中华人民共和国药典委员会.中国药典(二部)附录[M].北京:化学工业出版社,2005:54.
[4] 胡昌勤,刘颖.中国药典(二部)残留溶剂检查法介绍[J].中国药品标准,2005,6(3):52.

法进行采集和萃取,按气相色谱条件测定采样器中 2-溴乙醇的含量,换算为环氧乙烷的含量,6 个平行样的测定结果分别为 534.0,545.7,523.2,517.0,501.2,484.7 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,相对标准偏差为 4.3%。

试验结果表明:本方法以徽章式扩散型被动式环氧乙烷采样器采集了空气中环氧乙烷,经二氯甲烷-甲醇(10+90)溶液萃取后用气相色谱法测定,方法重现性好,准确性高,适用于生产环境中环氧乙烷的测定。

参考文献:

[1] GBZ/T 160.58-2004 工作场所空气有毒物质测定 环氧化合物[S].
[2] 李小平,张似蓉.气相色谱法测定空气中环氧乙烷[J].预防医学文献信息,1999,2(5):156-157.
[3] 李克方,楼建芳,邱光正.顶空气相色谱法测定空气中环氧乙烷[J].山东化工,1998,5:16-17.