

化学分析计量

CHEMICAL ANALYSIS AND METERAGE

惟实求真 · 公平公正

业务范围：

- 化学产品定性定量检测、未知样品剖析、仲裁鉴定
- 材料结构、化学成分、表面性能研究与测试
- 新药结构确认及化合物成分分析
- 化工产品开发、配方设计
- 环境试验与观测、材料及制品无损检测
- 材料动、静态力学性能测试
- 制品结构设计和受力分析计算
- 实验室建立、人员培训、技术咨询



科技要发展 · 计量须先行



国防科技工业应用化学一级计量站

地址：山东省济南市天桥区田庄东路3号
通讯地址：山东省济南市108信箱
邮政编码：250031
传真：0531-85062524
电话：0531-85878040
网址：www.i53.com.cn/
E-mail: cngci53@126.com

ISSN 1008-6145



中国兵器工业集团第五三研究所 主办
(国防科技工业应用化学一级计量站)



2021
第30卷
· 月刊 ·

7

化学分析计量

CHEMICAL ANALYSIS AND METERAGE

惟实求真 · 公平公正

业务范围：

- 化学产品定性定量检测、未知样品剖析、仲裁鉴定
- 材料结构、化学成分、表面性能研究与测试
- 新药结构确认及化合物成分分析
- 化工产品开发、配方设计
- 环境试验与观测、材料及制品无损检测
- 材料动、静态力学性能测试
- 制品结构设计和受力分析计算
- 实验室建立、人员培训、技术咨询



科技要发展·计量须先行



国防科技工业应用化学一级计量站

地 址：山东省济南市天桥区田庄东路3号
通讯地址：山东省济南市108信箱
邮政编码：250031
传 真：0531-85062524
电 话：0531-85878040
网 址：www.i53.com.cn/
E-mail: cngci53@126.com

ISSN 1008-6145



9 779986 145216

中国兵器工业集团第五三研究所 主办
(国防科技工业应用化学一级计量站)



2021
第30卷
· 月刊 ·

7

目次

标准物质

- 气相色谱-质谱联用仪校准质量准确性用异辛烷中硬脂酸甲酯溶液标准物质研制及不确定度评定.....刘淑华,王冰玥,王骏,等(1)
氦气分析用杂质成分气体标准物质研制.....张文申,宋磊,宫汝燕,等(8)

分析测试

- 活性炭吸附/二硫化碳解析-气相色谱法测定环境空气中11种苯系物.....杜明月,林勇,葛璇,等(12)
脂质特异基质分散萃取超高效液相色谱-串联质谱法测定肉制品中4种兽药残留.....胡雪郢,薛丰(17)
顶空气相色谱法测定一次性使用输液器中粘合剂的迁移量.....薄晓文,刘爱娟,沈永,等(23)
快速溶剂萃取-气相色谱-质谱法测定土壤中12种半挥发性有机物.....王岚,高翔宇,杨海文,等(29)
高效液相色谱荧光法测定血液透析器中双酚A溶出量.....郭利娟,孙兴霞,刘爱娟,等(34)
高效液相色谱-质谱联用法测定二甲双胍格列本脲片(I)中N-亚硝基二甲胺.....徐艳梅,程新杰,卞广利,等(38)
热分离进样-低热容气相色谱-质谱法测定空气中苯系物.....马小杰,李明芳,李明明(42)
钹基体效应对电感耦合等离子体发射光谱法测定9种微量金属杂质的影响.....安晓娇,徐梦恬(47)
离子色谱法测定工艺冷媒中的氯离子.....周庆英,赵晶晶,李飞,等(52)
高效液相色谱法测定聚碳酸酯副产物氯化钠中双酚A和苯酚.....董宝田,冯庆霞,宫斌(56)
电感耦合等离子体原子发射光谱法分析25种元素对磷的光谱干扰及其校正.....张晓燕,关宁昕,张桂芬,等(60)
气相色谱法同时测定混合溶液中7种硝基苯类物质.....郭波,郑鹏,路铭慧,等(66)
电位法测定密闭环境空气中碱性气溶胶.....陈培红,张洪彬,韦桂欢,等(70)

计量技术

- 微生物膜电极法生物化学需氧量分析仪校准方法.....贾会,许建军,尚梦帆(74)

不确定度

- 扩散分光光度法测定蒜粉成分分析标准物质中氟化物不确定度评定.....王力君,张明,陈秀娜(79)
气袋采样-热脱附气相色谱-质谱联用法测定汽车内饰VOC散发量的不确定度评定.....聂灵波,柳立志,杨娇娥,等(84)



化学分析计量

月刊·公开发行·1992年创刊

第30卷,第7期
(总第149期)

2021年7月20日出版

主 管 中国兵器工业集团有限公司
主 办 中国兵器工业集团第五三研究所
(国防科技工业应用化学一级计量站)
协 办 国家标准物质研究中心

编辑·出版 《化学分析计量》编辑部
社长·主编 王金立
通讯地址 济南市天桥区田家庄东路3号
邮政编码 250031
电 话 编 辑 部:0531-85878224
0531-85878132
广 告 部:0531-85878220
发 行 部:0531-85878223
传 真 0531-85947355
微信公号 chem_1992
电子邮箱 anameter@126.com
投稿网址 www.cam1992.net

排 版 本刊编辑部
印 刷 济南继东彩艺印刷有限公司
国内发行 济南市邮政局
邮发代号 24-138
国外发行 中国国际图书贸易总公司
(北京399信箱 100044)
国外发行代号 4794 BM

中国标准连续出版物号
CN 37-1315/O6
ISSN 1008-6145
鲁广发登字 3700005025

全国各地邮局均可订阅 每册定价20元
本刊杂志社办理订阅

本期责任编辑 薛菲 许书道

著作权使用声明

本刊已许可知网、万方、维普、超星等以数字化方式复制、汇编、发行、信息网络传播本刊全文。本刊支付的稿酬已包含上述数据库著作权使用费,所有署名作者向本刊提交文章发表之行为视为同意上述声明。如有异议,请在投稿时说明,本刊将按作者说明处理。

- 甲醇检测技术研究进展……………肖前,彭速标,张子豪,等(89)
光度滴定法在分析化学中的应用……………马立利,丁奇,许雯,等(97)

《化学分析计量》投稿须知

《化学分析计量》由中国兵器工业集团第五三研究所主办,是全国性分析测试、化学计量专业技术期刊,中国科技核心期刊,中国学术期刊综合评价数据库统计源期刊,中国仪器仪表学会分析仪器分会会刊,中国石油和化工行业优秀期刊,中国兵器工业优秀期刊,华东地区优秀期刊,入选美国 CA 千种表。

中国标准连续出版物号:CN 37-1315/O6,ISSN 1008-6145。月刊,大 16 开本。每月 20 日出版。

投稿范围:分析测试技术,计量行业的法规、政策、标准,标准物质的研制及应用,分析、计量仪器的新产品、新技术、新方法,仪器检定、使用、维修经验,相关专业管理技术、文献综述、专题讲座、专题评论、发展动态等。

投稿要求:(1)文章重点突出,条理清楚,语句通顺,文字简练,数据可靠,结论恰当,避免重复、繁琐,不用口语、俗语等。全文包括图表在内字数一般在 6000~10000 字为宜。(2)题名应准确、简洁、鲜明,一般不超过 20 个汉字。(3)作者单位包括全称、所在地、邮编。若作者出自多个单位,应按作者标注的顺序分别列出,在各自单位名称前加“1.”、“2.”、“3.”。(4)摘要要求 200~300 字,主要内容包括目的、方法、结果、结论,关键词列出 3~8 个术语;提供相应的英文题名,作者姓名、单位,摘要和关键词。(5)前言部分需写明研究背景、国内外现状、研究要点和意义。(6)计量单位使用国家法定计量单位及符号;物理量符号用斜体,正确标注符号的大小写和上下标;插图和表格按顺序编号,大小要适宜(半栏或通栏)。(7)属于基金资助的项目请注明基金项目的名称和编号,专项科研项目请注明项目来源及编号。(8)参考文献的标注采用顺序编码,应按文中出现的先后次序排列,在引用文句后的右上角标明参考文献序号。文献表中序号应与文章中标注序号对应,作者不多于 3 人全部录入,超过 3 人时第 3 人后加“等(et al)”。尚未公开出版的资料不著录。(9)文末注明第一作者简介,包括姓名、出生年、性别、职称(学位)、主要研究方向或所从事的专业技术工作、电话、电子信箱。

参考文献著录格式:(1)专著:[1]作者.书名[M].出版地:出版者.出版年:起页。(2)期刊:[2]作者.题名[J].刊名,出版年,卷号(期号):起页。(3)论文集:[3]作者.题名[C].集名,出版地:出版者,出版年:起页。(4)报告:[4]著者.题名[R].出版地:出版者,出版年:起页。(5)学位论文:[5]著者.题名[D].出版地:出版者,出版年:起页。(6)专利:[6]专利所有者.专利题名.国别:专利号[P].公告日期。(7)标准:[7]国家标准编号,标准名称[S]。(8)电子文献:[8]作者.题名[EB/OL].(更新或修改日期)[引用日期]网址。

欢迎作者登录唯一投稿网址:www.cam1992.net 在线投稿;微信公众号:chem_1992;作者、读者 QQ 群:285108594。来稿请用 Word 排版,请勿一稿多投,稿件内容不涉及保密问题(若为涉密项目,应出具单位保密审查单),无著作权纠纷,文责自负。请作者在投稿注册时尽量提供详细信息,注明第一作者或联系人姓名、职称、学位、从事专业、详细通信地址、邮政编码、联系电话、E-mail。

我社审稿周期为一个月,作者可以通过电话、电子邮件、微信,QQ 留言、网上留言等方式查询稿件审理结果。查询电话:0531-85878132,85878224。稿件采用后我社即发送电子邮件通知作者,作者须按照要求在规定时间内对稿件进行修改完善。为了保证编辑工作进度,作者同意发表并修回的稿件不宜撤稿。稿件发表后我社根据稿件质量和篇幅酌付稿酬。除作者特别声明外,我社拥有发表稿件的印刷版权和电子版权,在扩大使用和转让使用时不再另行支付费用。

(《化学分析计量》杂志社)



CHEMICAL
ANALYSIS AND
METERAGE

(CAM)

Monthly

(Started Publication in 1992)

Vol.30, No.7, 2021

(Series No.149)

Published on Jul. 20, 2021

Superintended by

China North Industries Group Corporation

Sponsored by

CNGC Institute 53

Editor & Publisher

The Magazine House of

CHEMICAL ANALYSIS AND METERAGE

Director & Chief Editor Wang Jinli

Add No.3 Tianjiazhuang East Road, Tianqiao

District, Jinan, China

Postcode 250031

Tel (+86-531)85878132 85878224

85878220 85878223

Fax (+86-531)85947355

E-mail anameter@126.com

http : // www.cam1992.net

Distributor Abroad

China International Book Trading Corporation

(P.O. Box 399, Beijing 100044, China)

Distributing Code Abroad 4794 BM

China Standard Serial Numbering

ISSN 1008-6145

CN 37-1315/O6

Duty Editor Xue Fei

Xu Shudao

Main Contents

Certified Reference Materials

- Preparation of standard material of methyl stearate in isooctane used for quality accuracy calibration of GC-MS and uncertainty evaluation.....
.....*Liu Shuhua, Wang Bingyue, Wang Jun, et al*(1)
- Development of gas standard substance for helium analysis with impurity component
..... *Zhang Wenshen, Song Lei, Gong Ruyan, et al*(8)

Analysis and Test

- Determination of 11 benzene series in ambient air by activated charcoal adsorption / carbon disulfide desorption-gas chromatography.....
.....*Du Mingyue, Lin Yong, Ge Xuan, et al*(12)
- Determination of 4 agonist residues in meat by lipid-specific matrix dispersed purification combined with ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry
.....*Hu Xueying, Xue Feng*(17)
- Determination of the migration of adhesives from disposal infusion sets by headspace gas chromatography
..... *Bo Xiaowen, Liu Aijuan, Shen Yong, et al*(23)
- Determination of 12 SVOCs in soil by accelerated solvent extraction-gas chromatography-mass spectrometry.....
.....*Wang Lan, Gao Xiangyu, Yang Haiwen, et al*(29)
- Determination of bisphenol A dissolution in hemodialyzer by high performance liquid chromatography with fluorescence spectrometry.....
..... *Guo Lijuan, Sun Xingxia, Liu Aijuan, et al*(34)
- Determination of *N*-nitrosodimethylamine in metformin and glibenclamide tablets (I) by high performance liquid chromatography-mass spectrometry.....
.....*Xu Yanmei, Cheng Xinjie, Bian Guangli, et al*(38)
- Determination of BTEX in air by low heat capacity gas chromatography-mass spectrometry with thermal separation injection.....
..... *Ma Xiaojie, Li Mingfang, Li Mingming*(42)
- Impact of neodymium matrix effect on the determination of nine trace metal impurities by ICP-OES
.....*An Xiaojiao, Xu Mengtian*(47)
- Determination of chloride ion in process refrigerant by ion chromatography.....
.....*Zhou Qingying, Zhao Jingjing, Li Fei, et al*(52)
- Determination of bisphenol A and phenol in by-product sodium chloride of polycarbonate by high performance liquid chromatography.....
.....*Dong Baotian, Feng Qingxia, Gong Bin*(56)
- Analysis and correction of spectral interference of 25 elements to phosphorus by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry.....
.....*Zhang Xiaoyan, Guan Ningxin, Zhang Guifen, et al*(60)
- Simultaneous determination of 7 nitrobenzenes in mixed solutions by gas chromatography
.....*Guo Bo, Zheng Peng, Lu Minghui, et al*(66)
- Determination of basic gasoloid in closed environment air by potentiometry.....
.....*Chen Peihong, Zhang Hongbin, Wei Guihuan, et al*(70)

Measurement Technique

Calibration method of biochemical oxygen demand meters with microbial membrane electrode.....
.....*Jia Hui, Xu Jianjun, Shang Mengfan*(74)

Measurement Uncertainty

Evaluation on uncertainty for determination of fluoride in certified reference materials for composition analysis of garlic powder by diffusion spectrophotometric.....*Wang Lijun, Zhang Ming, Chen Xiuna*(79)

Uncertainty evaluation of VOC release quantity from vehicle interior parts by ATD/GC-MS with air bag sampling.....
.....*Nie Lingbo, Liu Lizhi, Yang Jiaoe, et al*(84)

Summary

Research progress on determination technique for analysis of methanol..... *Xiao Qian, Peng Subiao, Zhang Zihao, et al*(89)

Application of photometric titration method in analytical chemistry.....*Ma Lili, Ding Qi, Xu Wen, et al*(97)

《化学分析计量》

《化学分析计量》由中国兵器工业集团第五三研究所主办,是全国性分析测试、化学计量专业技术期刊,中国科技核心期刊,中国学术期刊综合评价数据库统计源期刊,中国仪器仪表学会分析仪器分会会刊,中国石油和化工行业优秀期刊,中国兵器工业优秀期刊,华东地区优秀期刊,入选美国 CA 千种表。

中国标准连续出版物号: CN 37-1315/O6, ISSN 1008-6145。月刊,大 16 开本。每月 20 日出版。

唯一投稿网址: www.cam1992.net; 微信公众号: chem_1992; 作者、读者 QQ 群: 285108594。

我社审稿周期为一个月,稿件查询: 电话,电子邮件,微信,QQ 留言。

电话: 0531-85878224, 85878132。

2021 年第 8 期部分拟采用稿

特种钨合金成分分析标准物质研制

气相色谱 - 串联质谱法测定纸制品中杀菌剂、增塑剂、拟除虫菊酯和有机氯农药残留

高效液相色谱法测定化妆品中聚硅氧烷 -15

基于卷积神经网络的水体污染物含量近红外光谱检测

近红外光谱法快速分析降糖中成药中盐酸二甲双胍、格列齐特

双系统离子色谱法同时检测蓝藻培养液中阴、阳离子

离子色谱法同时测定环境空气中的氨、甲胺、二甲胺和三甲胺

光度滴定法测定葡萄酒中的总酸

固相萃取 - 超高效液相色谱法测定土壤中土霉素、金霉素及四环素残留

快速样品处理技术结合高效液相色谱法测定水果和蔬菜中除虫脲残留量

麻杏止咳糖浆薄层鉴别及 3 种成分含量测定

核磁共振波谱法分析代县黄酒成分及酒龄

气相色谱单点法检测消毒湿巾中的乙醇含量

变色酸分光光度法测定废水中总氮

基于分光光度法的氰化物在线监测仪校准方法

直接进样汞镉测定仪校准方法

食品药品检测实验室质量管理标准化评价方法

气候箱法测定人造板甲醛释放量不确定度评定

高效液相色谱 - 串联质谱法测定化妆品中抗组胺类药物的不确定度评定

室内空气中甲醛检测方法研究进展

基于适配体变构的抗生素快速检测方法研究进展

doi : 10.3969/j.issn.1008-6145.2021.07.001

气相色谱-质谱联用仪校准质量准确性用异辛烷中硬脂酸甲酯溶液标准物质研制及不确定度评定

刘淑华,王冰玥,王骏,吴红,赵海波

(北京市计量检测科学研究院,北京 100029)

摘要 制备了气相色谱-质谱联用仪校准质量准确性用异辛烷中硬脂酸甲酯溶液标准物质,并进行了不确定度评定。采用气相色谱-质谱联用仪和傅立叶红外光谱仪对硬脂酸甲酯纯品进行定性分析,采用质量平衡法对原料硬脂酸甲酯进行纯度核验,采用气相色谱(配FID检测器)峰面积归一法测定主成分含量,采用卡尔·费休水分仪测定原料中所含水分,采用电感耦合等离子体质谱法测定无机元素的含量,采用GC-FID-顶空进样法分析微量挥发性溶剂残留。采用重量-容量法制备质量浓度为10.0 ng/ μ L的气相色谱-质谱联用仪校准质量准确性用的异辛烷中硬脂酸甲酯溶液标准物质,对其进行均匀性和稳定性检验。结果表明其均匀性和稳定性均良好,定值相对扩展不确定度 $U_{rel}=3\%(k=2)$,有效期为12个月。

关键词 硬脂酸甲酯;标准物质;气相色谱-质谱联用仪;不确定度评定

中图分类号: O657 文献标识码: A 文章编号: 1008-6145(2021)07-0001-07

Preparation of standard material of methyl stearate in isooctane used for quality accuracy calibration of GC-MS and uncertainty evaluation

Liu Shuhua, Wang Bingyue, Wang Jun, Wu Hong, Zhao Haibo

(Beijing Institute of Metrology, Beijing 100029, China)

Abstract Standard material for methyl stearate in isooctane used for the quality accuracy calibration of gas chromatography-mass spectrometry(GC-MS) was developed, and the uncertainty was evaluated accordingly. The acquired methyl stearate was well characterized by GC-MS and Fourier transform infrared spectrometer(FTIR). The purity of methyl stearate was calculated by mass balance method with principle component content quantitatively analyzed by GC-FID with area normalization method, water content was determined by Karl Fischer moisture titrator, inorganic impurity was analyzed by inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS), and trace solvent residue was determined by headspace GC-FID. Standard material for methyl stearate in isooctane was prepared by gravity-volume approach, which was then thoroughly evaluated in the aspects of homogeneity and stability. The results confirmed that standard material of methyl stearate in isooctane with certified value of 10.0 ng/ μ L was fairly homogeneous and stable, and the relative expanded uncertainty was 3.0%($k=2$) with 12 month validity.

Keywords methyl stearate; standard material; gas chromatography-mass spectrometry; uncertainty evaluation

气相色谱-质谱联用(GC-MS)仪既充分利用气相色谱的分离能力,又发挥质谱定性的特长,相互补充,结合谱库,广泛用于复杂组分的分离和鉴定。GC-MS法具有高效快速定性、定量的特点,因此在

农残检测、石油化工、食品安全、材料分析等领域得到广泛应用^[1-3]。为了保证分析结果具有准确可靠性、统一性和溯源性^[4-6],气相色谱-质谱联用仪必须按照国家校准规范JJF 1164—2018^[7]进行计量校

基金项目 国家质量基础专项支持(2019YFF0216700);北京市计量检测科学研究院自主项目(KJ 2019-22)

通信作者 赵海波,硕士,高级工程师,主要从事计量检测

收稿日期 2021-06-1

引用格式 刘淑华,王冰玥,王骏,等.气相色谱-质谱联用仪校准质量准确性用异辛烷中硬脂酸甲酯溶液标准物质研制及不确定度评定[J].化学分析计量,2021,30(7): 1.

Liu Shuhua, Wang Bingyue, Wang Jun, et al. Preparation of standard material of methyl stearate in isooctane used for quality accuracy calibration of GC-MS and uncertainty evaluation [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2021, 30(7): 1.

准,仪器的各项性能指标均应满足校准规范的要求。异辛烷中硬脂酸甲酯溶液标准物质用于气相色谱-质谱联用仪的质量准确性考察,通过对物质硬脂酸甲酯的进行谱库搜索,对比硬脂酸甲酯主要离子质量数的实测值与理论值的偏差来判断气相色谱-质谱联用仪定性分析的能力。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

气相色谱仪: TRACE1300型,配FID检测器,美国赛默飞世尔科技有限公司。

气相色谱-质谱联用仪: TRACE1300/ISQ LT型,美国赛默飞世尔科技有限公司。

色谱柱: TG-5MS型, 30 m × 0.25 mm, 0.25 μm, 美国赛默飞世尔科技有限公司。

傅立叶变换红外光谱仪: Frontier型, 珀金埃尔默仪器(上海)有限公司。

液相色谱仪: UltiMate3000型, 配DAD检测器, 美国赛默飞世尔科技有限公司。

卡尔费休水分仪: 852型, 瑞士万通(中国)有限公司。

电子天平: XPE205, 感量值为0.01 mg, 瑞士梅特勒-托利多公司。

电感耦合等离子质谱仪: NexIONTM350X型, 珀金埃尔默仪器(上海)有限公司。

容量瓶: 100 mL、1000 mL, A级, 经检定合格后使用。

刻度吸量管: 1 mL、10 mL, A级, 经检定合格后使用。

甲醇: HPLC级, 德国默克公司。

硬脂酸甲酯纯度标准品: 编号为DRE-C15710180, Lot Number为G173792, 证书纯度(质量分数)标准值为97.97%(g/g), $U_{rel}=0.30\%$ ($k=2$), 德国Dr. Ehrenstorfer公司。

溶剂异辛烷: 色谱纯, 德国默克公司。

超纯水: 符合GB/T 6682-2008规定的一级实验用水。

1.2 溶液标准物质制备

在(20 ± 3) °C的实验环境下, 准确称取102.46 mg硬脂酸甲酯标准品于100 mL的洁净容量瓶中, 用异辛烷稀释、定容至标线, 充分摇匀后作为储备液, 该储备液的质量浓度为1003.8 mg/L。在(20 ± 3) °C的实验温度下, 用移液管准确移取异辛烷中硬脂酸甲酯储备液10 mL于1000 mL洁净容量

瓶中, 用异辛烷稀释、定容至标线, 充分摇匀, 放置48 h后熔封于2 mL安瓿瓶中, 封装量为1 mL, 共分装500个单元, 于4 °C低温保存。对分装好的标准溶液进行均匀性、稳定性检验^[8-9]。

2 纯品定性分析

2.1 气相色谱-质谱联用(GC-MS)法

采用气相色谱-质谱联用法对硬脂酸甲酯纯度标准品进行定性分析^[3]。

仪器工作条件: 温度250 °C, 不分流进样, 吹扫流量为5.0 mL/min, 柱流量为1.0 mL/min, 进样体积为1 μL; 程序升温: 初始温度为150 °C, 保持1 min, 以10 °C/min的速率升温至250 °C, 保持5 min; 质谱条件: 离子源温度为280 °C, 传输线温度为250 °C, 采用全扫描模式, 扫描范围为50~310 Da, 溶剂延迟时间为3 min。

以上述条件进行测试, 得到硬脂酸甲酯纯度标准品实际质谱图, 与NIST标准谱图库中对应图谱进行比对, 结果表明实际质谱图与NIST质谱库的标准图谱相似度为90.6%。

2.2 红外光谱法

采用红外光谱法对硬脂酸甲酯纯度标准品进行定性分析。

仪器工作参数: 红外光谱扫描范围为400~4000 cm^{-1} , 样品扫描8次, 背景扫描8次, 分辨率为4.0 cm^{-1} 。

以上述条件进行测试, 得到硬脂酸甲酯纯度标准品的红外吸收光谱图, 与标准谱库中的谱图进行比对。光谱图中出现的1739.55 cm^{-1} 是羰基(C=O)伸缩振动谱带, 2952.48、2915.99、2847.94、2870.09 cm^{-1} 是甲基中的C-H伸缩振动谱带, 1462.71、1380.99 cm^{-1} 是甲基中的C-H弯曲振动谱带, 与硬脂酸甲酯的标准谱图基本一致。

3 硬脂酸甲酯纯度标准品纯度核验

3.1 纯度定值

质量平衡法又称杂质扣除法, 是目前普遍采用的经典有机纯物质定值技术^[10]。实验采用气相色谱法(FID检测器)面积归一化法对硬脂酸甲酯纯度标准品主成分含量进行测定, 分别采用卡尔·费休方法对水分进行测定, 顶空进样-气相色谱法(FID检测器)对挥发性溶剂残留进行测定, 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法对无机元素杂质含量进行测定。根据质量平衡法按照式(1)计算其定值结果:

$$P=(1-P_w-P_r-P_v) \times P_{gc} \quad (1)$$

式中: P ——主成分质量分数, %;

P_w ——水分质量分数, %;

P_i ——无机元素杂质质量分数, %;

P_v ——挥发性溶剂残留质量分数, %;

P_{gc} ——气相色谱法面积归一化法测得的主成分质量分数, %。

3.1.1 硬脂酸甲酯质量分数测定

主成分含量(P_{gc})采用气相色谱法(FID 检测器)面积归一化法进行核验。在使用面积归一化法定量时,要求样品中存在的所有组分都能够被检测到,所以应使用通用型检测器分析^[1]。为了保证所有的有机杂质均出峰,依据《气相色谱-质谱联用仪校准规范》选用 TG-5MS 型色谱柱,并对 GC-FID 法所需要的测试条件进行逐一优化,主要包括进样口温度、程序升温法的优化等条件,最终确定硬脂酸甲酯的检测条件:FID 检测器温度为 280 °C,进样口为 250 °C;设置升温程序,初始温度为 60 °C,保持 2 min,以 10 °C/min 的速率升至 260 °C,保持 5 min,然后再以 10 °C/min 的速率升至 280 °C,保持 6 min。硬脂酸甲酯纯度标准品色谱图见图 1。

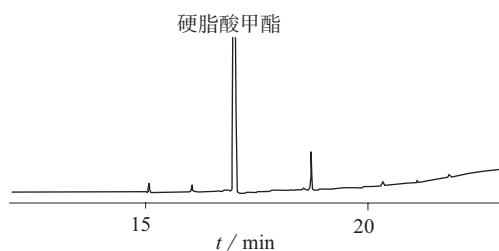


图 1 硬脂酸甲酯色谱图

取 11 份质量浓度约为 1003.8 ng/ μ L 的异辛烷中硬脂酸甲酯溶液,在以上检测条件下每份重复测量 3 次,取 11 个样品测量结果的平均值,纯度测定结果见表 1。由表 1 可知,硬脂酸甲酯纯度标准样品含量的色谱面积归一化法测定结果为 98.17%,相对标准偏差为 0.03%。

表 1 硬脂酸甲酯色谱面积归一化含量测定结果 %

样品	测定值	平均值	总平均值	RSD
1 [#]	98.15, 98.22, 98.15	98.17		
2 [#]	98.11, 98.15, 98.20	98.15		
3 [#]	98.18, 98.16, 98.22	98.19		
4 [#]	98.15, 98.14, 98.23	98.17		
5 [#]	98.16, 98.15, 98.15	98.15		
6 [#]	98.14, 98.17, 98.14	98.15	98.17	0.03
7 [#]	98.16, 98.16, 98.16	98.16		
8 [#]	98.14, 98.18, 98.15	98.16		
9 [#]	98.16, 98.20, 98.15	98.17		
10 [#]	98.21, 98.15, 98.20	98.19		
11 [#]	98.15, 98.15, 98.17	98.16		

3.1.2 水分测定

卡尔·费休库伦滴定法是经典的水分测量法^[10]。对水分杂质的测量,特别是痕量水分杂质,在操作中应尽量减少样品与外界环境的接触时间,减少环境湿度对样品水分的影响。对固体样品,采用卡尔·费休法水分测定^[11]。从样品瓶中不同位置随机抽取 11 份样品,每份样品约 10 mg,每份样品在相同的环境及条件下重复测定 3 次,取平均值,结果列于表 2。由表 2 可知,硬脂酸甲酯纯度标准品原料中水分质量分数 P_w 最大为 0.060 5%,水分含量以 0.061% 计。

表 2 硬脂酸甲酯纯品原料中水分质量分数 ($n=3$) %

水分质量分数	平均值	RSD
0.060 5, 0.060 3, 0.058 6, 0.059 0, 0.058 8, 0.058 8, 0.059 1, 0.059 4, 0.058 5, 0.059 3, 0.059 6	0.059 3	1.05

3.1.3 无机元素杂质测定

采用 ICP-MS 法对有机高纯物质中痕量的无机元素杂质进行半定量分析,基于 DZ/T 0223—2001 《电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)分析方法通则》测定 66 种元素含量^[12-13],本研究选用质量浓度为 10 g/L 的样品,测定结果列于表 3。由表 3 可知,硬脂酸甲酯中 66 种元素含量中无机元素杂质质量分数为 0.001 01%,总质量分数以 0.002% 计。

表 3 硬脂酸甲酯中无机元素测定结果 %

元素	质量分数	元素	质量分数	元素	质量分数
Li	-	Br	-	Sm	-
Be	0.000 000 02	Rb	0.000 001	Eu	-
B	-	Sr	-	Gd	-
Na	0.000 042	Y	-	Tb	-
Mg	0.000 11	Zr	-	Dy	-
Al	0.000 036	Nb	-	Ho	-
K	0.000 042	Mo	-	Er	-
Ca	0.000 052	Ru	-	Tm	0.000 001
Sc	0.000 001	Rh	-	Yb	-
Ti	-	Pd	-	Lu	-
V	-	Ag	-	Hf	-
Cr	0.000 47	Cd	-	Ta	-
Mn	0.000 001	In	-	W	-
Fe	-	Sn	-	Re	-
Co	0.000 002	Sb	-	Os	-
Ni	0.000 24	Te	-	Ir	-
Cu	0.000 003	Cs	-	Pt	-
Zn	-	Ba	-	Au	-
Ga	-	La	-	Hg	-
Ge	-	Ce	-	Tl	-
As	0.000 006	Pr	-	Pb	-
Se	0.000 003	Nd	-	Bi	-

3.1.4 挥发性溶剂残留测定

据文献报道,传统合成硬脂酸甲酯的方法是以浓硫酸作催化剂,将硬脂酸与甲醇直接酯化^[14]。可

能用到的溶剂为甲醇,因此对硬脂酸甲酯的溶剂残留测定主要考虑甲醇的残留。甲醇溶剂低沸点,极易挥发,基本上不会在产品中残留,为进一步验证此结论,采用顶空气相色谱法对硬脂酸甲酯纯度标准品中的挥发性溶剂残留量进行测试,结果显示硬脂酸甲酯纯度标准品中未见杂质峰出现,则 P_v 以0计。

3.1.5 质量平衡法定值结果

硬脂酸甲酯主成分纯度 P_{gc} 为98.17%,水分质量分数 P_w 为0.061%,挥发性溶剂残留 P_v 未检出,无机元素杂质 P_i 为0.002%,代入式(1),计算得硬脂酸甲酯纯度 $P=98.11\%$ 。该结果在硬脂酸甲酯纯度标准品证书给定值及不确定度的范围之内,因此可使用证书中给定值($P=97.97\%$, $U_{rel}=0.3\%$, $k=2$)作为硬脂酸甲酯纯度标准值。

3.2 溶剂异辛烷纯度测定

异辛烷作为异辛烷中硬脂酸甲酯溶液标准物质配制所需的溶剂,其纯度须得到保证。采用气相色谱法(FID检测器)对异辛烷进行纯度验证,并检测是否含有硬脂酸甲酯杂质。考察溶剂异辛烷色谱图(图2)和硬脂酸甲酯-异辛烷溶液色谱图叠加图(图3)可发现,异辛烷中不含硬脂酸甲酯,且异辛烷中的其它杂质并不与硬脂酸甲酯中的杂质重合,因此不影响硬脂酸甲酯的定量分析及纯度测定,符合实验要求。

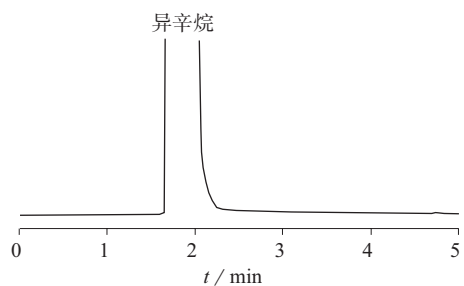


图2 异辛烷色谱图

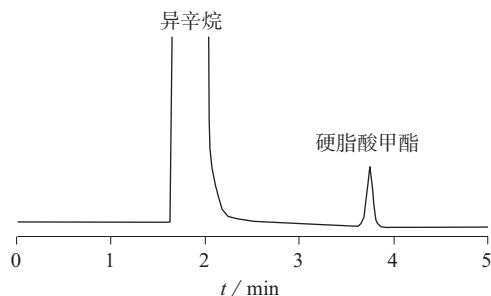


图3 异辛烷中硬脂酸甲酯溶液色谱图

4 均匀性检验

标准物质的均匀性是衡量标准物质性能的一个

重要指标,也是标准物质质量值能准确传递的物质基础,标准物质的特性应该是均匀的,即在一定的细分范围内其特性保持不变^[4-6]。根据JJF 1343—2012^[15]抽取单元数目对样品总体要有足够的代表性。从已经分装好并编号的异辛烷中硬脂酸甲酯溶液中按照前-中-后随机共抽取15个包装,每个样品重复进样3次,进行均匀性检验,检验结果列于表4,统计结果列于表5。由表5可知, F 值小于 $F_{0.05}(14,30)$,说明该样品均匀性良好。

表4 异辛烷中硬脂酸甲酯溶液标准物质均匀性检验结果

瓶号	质量浓度/(ng·μL ⁻¹)			整体平均值
	测量结果	平均值		
1 [#]	10.2, 10.0, 10.1	10.10		
2 [#]	10.2, 10.0, 9.8	9.98		
3 [#]	10.1, 10.1, 10.1	10.11		
4 [#]	10.0, 10.2, 10.1	10.07		
5 [#]	10.0, 9.8, 10.0	9.94		
6 [#]	9.9, 9.8, 10.2	10.00		
7 [#]	10.0, 10.1, 10.2	10.10		
8 [#]	10.0, 9.9, 9.9	9.93		10.2
9 [#]	9.9, 10.1, 10.2	10.06		
10 [#]	9.8, 9.7, 10.1	9.88		
11 [#]	10.0, 9.9, 9.9	9.94		
12 [#]	10.0, 9.7, 9.8	9.83		
13 [#]	9.8, 10.0, 10.2	10.00		
14 [#]	9.9, 9.8, 10.1	9.94		
15 [#]	10.0, 9.8, 10.3	10.03		

表5 异辛烷中硬脂酸甲酯溶液标准物质均匀性检验统计结果

组间平方和 Q_1	组内平方和 Q_2	组间自由度 v_1	组内自由度 v_2	$s_1^2=Q_1/v_1$	$s_2^2=Q_2/v_2$	$F=s_1^2/s_2^2$
0.3131	0.5571	14	30	0.0224	0.0186	1.20

5 稳定性检验

标准物质的稳定性是指被定值的特性量随时间变化的情况,标准物质的稳定性受物理、化学和保存条件等因素的影响^[4-6]。标准物质稳定性考察按先密后疏的原则,在一定时间间隔内选择检测方法,检测在规定条件下保存的标准物质浓度随时间的变化情况。JJF 1343—2012^[15]的要求,采用回归曲线法对稳定性监测结果进行判断,即以时间为横坐标,测定值为纵坐标进行线性拟合。

5.1 短期稳定性检验

为评估在短期运输条件下的稳定性,对研制的标准物质进行了短期稳定性检验^[15]。将样品于-20℃和60℃贮存15d,其中-20℃通过冰箱冷冻中实现,60℃通过放在烘箱中实现。分别在第0、2、4、7、10、15d进行稳定性监测,采取同步稳定性评估的方法,每次随机取样3个样品,每份样品平行测定3次,第15d统一进行测试。-20℃、60℃贮存15d的短

期稳定性检验结果列于表 6,统计结果列于表 7。由表 7 可知, t 检验通过,斜率估计值不显著。因此,研制的异辛烷中硬脂酸甲酯溶液标准物质在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 贮存 15 d 内,其特征量值是稳定的。

表 6 异辛烷中硬脂酸甲酯溶液标准物质短期稳定性检验数据

时间/d	测定均值/(ng·μL ⁻¹)	
	-20 °C	60 °C
0	10.1	10.1
2	10.0	10.1
4	10.1	10.1
7	10.0	10.0
10	10.0	10.0
15	10.0	10.1

表 7 异辛烷中硬脂酸甲酯溶液标准物质短期稳定性统计结果

温度/°C	统计结果	结论
-20	斜率 $b_1=-0.0036$, 截距 $b_0=10.0533$, 直线标准偏差 $s=0.0559$, 斜率标准偏差 $s(b_1)=0.0045$ 不确定度 $u_{-20}=s(b_1) \times 15=0.068\text{ ng}/\mu\text{L}$	$ b_1 < t_{0.95, n-2} \times s(b_1)$, 稳定性无显著性变化
60	斜率 $b_1=-0.0008$, 截距 $b_0=10.0564$, 直线标准偏差 $s=0.0523$, 斜率标准偏差 $s(b_1)=0.0042$ 不确定度 $u_{60}=s(b_1) \times 15=0.063\text{ ng}/\mu\text{L}$	$ b_1 < t_{0.95, n-2} \times s(b_1)$, 稳定性无显著性变化

5.2 长期稳定性检验

为了评价标准物质的稳定性,在贮存期间必须定期对标准物质进行抽样测定^[15]。将样品置于低温($4\text{ }^{\circ}\text{C}$)储存条件,分别在第 0、3、6、9、12 个月进行稳定性监测。每次取 3 份样品,每份样品平行测定 3 次,以 3 次测量结果平均值作为检测结果。异辛烷中硬脂酸甲酯溶液标准物质 12 个月长期稳定性检验的数据列于表 8,统计结果列于表 9。由表 9 可知, t 检验通过,则斜率估计值不显著,表明异辛烷中硬脂酸甲酯溶液的量值在 12 个月内没有发生明显的趋势性变化。

表 8 异辛烷中硬脂酸甲酯溶液标准物质长期稳定性检验数据

时间/月	测定均值/(ng·μL ⁻¹)
0	10.1
1	10.1
3	10.1
6	10.0
9	10.0
12	10.0

表 9 异辛烷中硬脂酸甲酯溶液标准物质长期稳定性统计结果

温度/°C	统计结果	结论
4	斜率 $b_1=-0.0105$, 截距 $b_0=10.1146$, 直线标准偏差 $s=0.0024$, 斜率标准偏差 $s(b_1)=0.0047$ 不确定度 $u_c=s(b_1) \times 12=0.056\text{ ng}/\mu\text{L}$	$ b_1 < t_{0.95, n-2} \times s(b_1)$, 稳定性无显著性变化

6 溶液标准物质定值

异辛烷中硬脂酸甲酯溶液标准物质采用重量-容量法定值,根据硬脂酸甲酯的纯度值、称取的质量

和溶液定容体积确定其特性量值。则异辛烷中硬脂酸甲酯溶液标准物质的质量浓度定值结果:

$$c = \frac{mPV_2}{V_1V_3} \times 10^3 = \frac{102.46 \times 97.97\% \times 10}{100 \times 1000} \times 10^3 = 10\text{ ng}/\mu\text{L}$$

式中: c ——异辛烷中硬脂酸甲酯溶液标准物质的质量浓度, $\text{ng}/\mu\text{L}$;

m ——硬脂酸甲酯纯度标准品的质量, mg ;

P ——硬脂酸甲酯纯度标准品的纯度, %;

V_2 ——10 mL 刻度移液管体积, mL ;

10^3 ——质量转换因子;

V_1 ——100 mL 容量瓶定容体积, mL ;

V_3 ——1 000 mL 容量瓶定容体积, mL 。

7 溶液标准物质不确定度评定

7.1 硬脂酸甲酯纯度标准品引入的不确定度 $u_{\text{rel}(x)}$

硬脂酸甲酯纯度标准品的质量分数为 97.97%, 相对扩展不确定度为 0.3%, $k=2$, 则:

$$U_{\text{rel}(x)} = 0.3\% / 2 = 0.0015$$

7.2 溶液配制过程引入的不确定度 $u_{\text{rel}(p)}$

7.2.1 天平称量引入的不确定度

(1) 天平称量最大允许误差。根据检定证书, 天平称量的最大允许误差为 0.05 mg, 按均匀分布, $k = \sqrt{3}$, 且标准分量应重复计算两次, 一次为空盘, 另一次为毛重, 每一次称重均为独立的观测结果。则称量误差引入的相对标准不确定度:

$$u_{w1} = \sqrt{2 \times \left(\frac{0.05}{\sqrt{3}}\right)^2} = 0.0707\text{ mg}$$

(2) 天平称量变动性。由天平的检定证书可知其变动性为 0.15 mg, 按均匀分布, $k = \sqrt{3}$, 且标准分量应重复计算两次, 一次为空盘, 另一次为毛重, 因为每一次称重均为独立的观测结果。则变动性引入的相对标准不确定度为:

$$u_{w2} = \sqrt{2 \times \left(\frac{0.15}{\sqrt{3}}\right)^2} = 0.122\text{ mg}$$

(3) 浮力影响。由于常压下称重, 此项可忽略。因此, 由天平称量引入的合成标准不确定度:

$$u_w = \sqrt{u_{w1}^2 + u_{w2}^2} = 0.15\text{ mg}$$

硬脂酸甲酯纯度标准品称重 102.46 mg, 由此引入的相对不确定度 $u_{\text{rel}(w)} = 0.15 / 102.46 = 1.44 \times 10^{-3}$ 。

7.2.2 溶液体积随温度变化引入的相对标准不确定度

由于本方法溶剂体积随温度变化而变化, 所以需要考虑温度对溶剂体积的影响引入的不确定度。标准物质制备过程中环境温度为 $(20 \pm 3)\text{ }^{\circ}\text{C}$, 因此

考虑按温度变化 $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 引起体积变化所引入的标准不确定度。异辛烷的膨胀系数为 $1.19 \times 10^{-3}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, 因此产生的体积变化为:

$$1000\text{ mL} \times 3\text{ }^{\circ}\text{C} \times 0.00119\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1} = 3.57\text{ mL}$$

$$100\text{ mL} \times 3\text{ }^{\circ}\text{C} \times 0.00119\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1} = 0.36\text{ mL}$$

温度变化按照均匀分布, $k = \sqrt{3}$, 异辛烷随温度变化引入的相对标准不确定度:

$$u_{\text{rel}(t,1000)} = \frac{3.57}{\sqrt{3} \times 1000} = 2.061 \times 10^{-3}$$

$$u_{\text{rel}(t,100)} = \frac{0.36}{\sqrt{3} \times 100} = 2.078 \times 10^{-3}$$

对上述分量进行合成, 得到:

$$u_{\text{rel}(t)} = \sqrt{u_{\text{rel}(t,1000)}^2 + u_{\text{rel}(t,100)}^2} = 2.93 \times 10^{-3}$$

7.2.3 容量量器引入的不确定度

依据常用玻璃量器检定证书 100 mL 和 1000 mL 容量瓶最大允许误差分别为 $\pm 0.10\text{ mL}$ 、 $\pm 0.40\text{ mL}$; 10 mL 分度吸量管的最大允许误差为 $\pm 0.050\text{ mL}$, 按均匀分布, $k = \sqrt{3}$, 容量容器的相对标准不确定度:

$$u_{\text{rel}(v1,100)} = \frac{0.1}{\sqrt{3} \times 100} = 5.774 \times 10^{-4}$$

$$u_{\text{rel}(v1,1000)} = \frac{0.4}{\sqrt{3} \times 1000} = 2.309 \times 10^{-4}$$

$$u_{\text{rel}(v1,10)} = \frac{0.050}{\sqrt{3} \times 10} = 2.887 \times 10^{-3}$$

在制备异辛烷中硬脂酸甲酯标准溶液的整个过程中, 使用 100 mL 容量瓶、1000 mL 容量瓶、10 mL 吸量管各 1 次, 则由容量量器引入的相对标准不确定度:

$$u_{\text{rel}(v1)} = \sqrt{u_{\text{rel}(v1,1000)}^2 + u_{\text{rel}(v1,100)}^2 + u_{\text{rel}(v1,10)}^2} = 2.95 \times 10^{-3}$$

7.2.4 充满容量瓶/吸量管至标线的随机变化产生的不确定度

100 mL 容量瓶通过反复充满 11 次称重得出的标准偏差为 0.03 mL, 1000 mL 容量瓶通过反复充满 11 次称重得出的标准偏差为 0.10 mL, 10 mL 分度吸量管通过反复充满 11 次放出后称重得出的标准偏差 0.007 mL, 则充满容量瓶/吸量管至标线的随机变化产生的相对标准不确定度:

$$u_{\text{rel}(v2,100)} = \frac{0.03}{100} = 3 \times 10^{-4}$$

$$u_{\text{rel}(v2,1000)} = \frac{0.1}{1000} = 1 \times 10^{-4}$$

$$u_{\text{rel}(v2,10)} = \frac{0.007}{10} = 7 \times 10^{-4}$$

在制备异辛烷中硬脂酸甲酯标准溶液的整个过程中, 使用 100 mL 容量瓶、1000 mL 容量瓶、10 mL 吸量管各 1 次, 则充满容量瓶/吸量管至标线的随机变化产生的相对标准不确定度:

$$u_{\text{rel}(v2)} = \sqrt{u_{\text{rel}(v2,1000)}^2 + u_{\text{rel}(v2,100)}^2 + u_{\text{rel}(v2,10)}^2} = 7.68 \times 10^{-4}$$

溶液配制过程引入的合成相对标准不确定度:

$$u_{\text{rel}(p)} = \sqrt{u_{\text{rel}(w)}^2 + u_{\text{rel}(t)}^2 + u_{\text{rel}(v1)}^2 + u_{\text{rel}(v2)}^2} = 4.47 \times 10^{-3}$$

7.3 溶液标准物质均匀性引入的不确定度 $u_{\text{rel}(bb)}$

根据 JJF 1343—2012^[15], 由表 5 可知, 当 s_1^2 大于 s_2^2 时, 瓶间标准偏差:

$$s_{bb} = \sqrt{\frac{s_1^2 - s_2^2}{n}} = 0.036\text{ ng}/\mu\text{L}$$

重复性标准偏差:

$$s_r = \sqrt{s_2^2} = 0.14\text{ ng}/\mu\text{L}$$

考察重复性标准偏差对瓶间标准偏差的影响, 以反映重复性标准偏差相对较大的情况:

$$u_{bb} = s'_{bb} = \sqrt{\frac{s_2^2}{n} \cdot 4} \cdot \sqrt{\frac{2}{v_2}} = 0.048\text{ ng}/\mu\text{L}$$

定值结果 $X=10$, 则均匀性引入的相对不确定度 $u_{\text{rel}(bb)} = u_{bb}/X = 4.80 \times 10^{-3}$ 。

7.4 溶液标准物质稳定性引入的不确定度 $u_{\text{rel}(s)}$

稳定性检验统计结果列于表 7、表 9, 根据 JJF 1343—2012^[15] 计算异辛烷中硬脂酸甲酯溶液不稳定性引入的不确定度。其中, 短期稳定性引入的标准不确定度 $u_d = \sqrt{u_{-20}^2 + u_{60}^2} = 0.093\text{ ng}/\mu\text{L}$; 长期稳定性引入的标准不确定度 $u_c = 0.056\text{ ng}/\mu\text{L}$ 。稳定性引入的合成标准不确定度 $u_s = \sqrt{u_d^2 + u_c^2} = 0.11\text{ ng}/\mu\text{L}$ 。

定值结果 $X=10$, 则不稳定性引入的相对不确定度 $u_{\text{rel}(s)} = u_s/X = 0.011$ 。

7.5 合成不确定度及扩展不确定度

将纯品定值、溶液配制、均匀性、稳定性引入的相对不确定度合成, 即得溶液标准物质的合成相对不确定度:

$$u_{\text{rel}} = \sqrt{u_{\text{rel}(x)}^2 + u_{\text{rel}(p)}^2 + u_{\text{rel}(bb)}^2 + u_{\text{rel}(s)}^2} = 1.37\%$$

取 $k=2$, 置信区间为 95% 的条件下, 定值结果的合成相对扩展不确定度 $U = k \times u_{\text{rel}} = 2.74\%$ 。

8 量值验证

为确保所研制的标准物质质量值的准确性、可靠性和溯源性, 选用中国计量科学研究院生产的 GBW(E) 130662 作为标准, 各随机抽取 3 瓶异辛烷中硬脂酸甲酯溶液进行量值比对, 结果列于

表 10。由表 10 可知, $|E_n|$ 均小于 1, 说明研制的标准物质质量值准确度满足要求。

表 10 异辛烷中硬脂酸甲酯溶液标准物质比对验证结果

样品	$X/$ ($\text{ng} \cdot \mu\text{L}^{-1}$)	$U/$ ($\text{ng} \cdot \mu\text{L}^{-1}$)	E_n
GBW(E) 130662	10.0	0.2	-
1 [#]	10.2	0.306	0.62
2 [#]	10.0	0.300	0.0
3 [#]	10.1	0.303	0.31

9 结语

异辛烷中硬脂酸甲酯溶液标准物质采用重量-容量法制备并定值, 分别对均匀性和稳定性检验, 评定了定值的不确定度, 通过与国家二级标准物质 GBW(E) 130662 比对, 验证了定值结果的准确性。标准物质定值结果的相对扩展不确定度 $U=3\%(k=2)$, 有效期限为 12 个月。

参考文献

- [1] 华秀兵, 陈玲, 黄彦捷, 等. 异辛烷中硬脂酸甲酯溶液标准物质的研制[J]. 化学分析计量, 2019, 28(Z1): 6.
- [2] 高铁. JJF 1164—2006《台式气相色谱-质谱联用仪校准规范》中谱库检索的初探[J]. 中国新技术新产品, 2015(10): 45.
- [3] 李艳玲, 刘霞, 张文申, 等. GC-MS 校准用异辛烷中八氟萘标准物质的研制[J]. 化学分析计量, 2014, 23(2): 6.
- [4] 盛龙生, 苏焕华, 郭丹滨, 等. 色谱质谱联用技术[M]. 北京: 化学工业出版社出版, 2006.
- [5] JJF 1005—2016 标准物质通用技术与定义[S].
- [6] 国家标准物质管理委员会. 标准物质的研制管理与应用[M]. 北京: 中国计量出版社, 2010: 38.
- [7] JJF 1164—2018 气相色谱-质谱联用仪校准规范[S].
- [8] JJF 1006—1994 一级标准物质技术规范[S].
- [9] 李红梅. 标准物质质量控制及不确定度评定[M]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- [10] 马康, 苏福海, 王海峰, 等. 有机纯度标准物质定值技术研究进展[J]. 化学测试学报, 2013, 32(7): 901.
- [11] 李娜, 黄挺, 全灿, 等. 叶酸标准物质中杂质的分析研究[J]. 化学试剂, 2016, 38(11): 1077.
- [12] 严冬, 曾祥程, 张之旭, 等. 电感耦合等离子体质谱测定水体中可溶性 65 种元素[J]. 环境化学, 2014(8): 1418.
- [13] 于趁, 艾连峰, 马育松, 等. 基于电感耦合等离子体质谱技术的乳制品中多种元素的半定量分析方法[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(2): 755.
- [14] 杨亚静, 韩骐伟, 杨玉峰. 硬脂酸甲酯的合成研究[J]. 化学研究, 2012, 23(5): 16.
- [15] JJF 1343—2012 标准物质定值的通用原则及统计学原理[S].

doi : 10.3969/j.issn.1008-6145.2021.07.002

氦气分析用杂质成分气体标准物质研制

张文申¹, 宋磊¹, 宫汝燕², 朱天一¹, 董亚卓¹, 相竹林³, 林帅¹

(1. 中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031; 2. 威海市计量所, 山东威海 264200; 3. 华能日照电厂, 山东日照 276800)

摘要 采用称量法研制了氦气中微量氖、氢、氧、氮、甲烷、二氧化碳和一氧化碳7种杂质成分气体标准物质, 介绍了称量法制备技术、稀释气中相关杂质的定量等过程, 并分别用 F 检验和回归曲线法对研制的气体标准物质进行了均匀性和稳定性检验。结果表明, 研制的氦气分析用杂质成分气体标准物质具有良好的均匀性和稳定性, 气体标准物质定值结果为 $10 \mu\text{mol/mol}$, 定值结果的相对扩展不确定度为 1% ($k=2$)。

关键词 杂质成分; 氦气; 称量法; 标准物质

中图分类号: O652 文献标识码: A 文章编号: 1008-6145(2021)07-0008-04

Development of gas standard substance for helium analysis with impurity component

Zhang Wenshen¹, Song Lei¹, Gong Ruyan², Zhu Tianyi¹, Dong Yazhuo¹, Xiang Zhulin³, Lin Shuai¹

(1. Institute 53th of China Ordnance Industry Group, Jinan 250031, China;

2. Weihai Metering Technology Research Institute, Weihai 264200, China;

3. Rizhao Power Station of China Huaneng Group, Rizhao 276800, China)

Abstract Neon, hydrogen, oxygen, nitrogen, methane, carbon dioxide and carbon monoxide in helium gas standard material was developed by weighing method. The weighing method technology and quantitative process of impurities in dilute gas were introduced. F -test and regression curve method were used to test the homogeneity and stability of the gas reference material. The results shown that the gas reference material developed for helium analysis was uniform and stable. The contents of impurities in gas reference material were $10 \mu\text{mol/mol}$, and the relative extended uncertainty of the gas reference material was 1% ($k=2$).

Keywords impurity composition; helium gas; weighing method; standard material

氦气被广泛应用于军工、科研等领域^[1-3], 如 6N 超纯氦气在火箭、宇宙飞船中用作输送液氢、液氧等液体推进剂的加压气体; 在航空航天、飞机制造业、太空飞行作业中用作氦气净化氦气系统; 地面和飞行流体系统将其用作增压剂。除此之外, 氦气在液晶面板、半导体和光纤线制造中有着非常重要作用, 通过氦气可实现液晶面板、半导体和光纤线制造中各零部件的快速冷却, 从而提高生产率, 还能控制热传递速率, 以提高生产效率并减少缺陷; 氦气由于其化学性能稳定, 浮升效率高, 在国内外均用作浮空器用浮升气体^[4-6]。

氦气主要通过矿产和空气中分离两种方法获得, 高纯氦气的制备通常有空分法、冷凝法及氦液化

法等^[7-8]。氦气中的杂质一般有氖、氢、氧、氮、甲烷、二氧化碳、一氧化碳和水, 通过扣除杂质总量来计算氦气的纯度, 氦气中上述 7 种杂质含量在国标 GB/T 4844—2011^[9]中均给出了明确的限定, 氦气的纯度等级也根据各杂质含量进行判定。与现行国标中提出检测杂质的要求相比, 目前国内现有的氦气分析用杂质成分气体标准物质主要存在各杂质量值偏高及种类不全的缺点。

笔者利用称量法定值, 采用高灵敏度的氦离子化气相色谱仪进行分析, 研制了含有 7 种微量杂质的氦气分析用杂质成分气体标准物质, 并分别用 F 检验和回归曲线法对研制的气体标准物质进行了均匀性和稳定性检验。结果表明, 研制的气体

通信作者 张文申, 研究员, 主要从事特种气体标准物质制备及计量技术研究

收稿日期 2021-06-09

引用格式 张文申, 宋磊, 宫汝燕, 等. 氦气分析用杂质成分气体标准物质研制[J]. 化学分析计量, 2021, 30(7): 8.

Zhang Wenshen, Song Lei, Gong Ruyan, et al. Development of gas standard substance for helium analysis with impurity component [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2021, 30(7): 8.

标准物质具有良好的均匀性和稳定性,定值结果为 $10 \mu\text{mol/mol}$,定值结果的相对扩展不确定度为 1% ($k=2$)。

1 实验部分

1.1 主要仪器与材料

电子质量比较器:IDTMC型,量程为 30 kg ,精度为 5 mg ,梅特勒托利多仪器(上海)有限公司。

脉冲放电氦离子化气相色谱仪:LC-3200型,配有脉冲放电氦离子化检测器(PDHID),朗析仪器(上海)有限公司。

微量水氧分析仪:SF35505型,水检测下限为 $0.1 \mu\text{mol/mol}$,氧检测下限为 $0.1 \mu\text{mol/mol}$,美国通用电气公司。

配气系统:由高压纯化器及配气装置组成,自行设计研制。

铝合金气瓶:P类,配有不锈钢隔膜阀,耐压为 16 MPa ,抚顺节能科技有限公司。

高纯气体:基本信息列于表1。

表1 纯气来源及标称浓度

气体	生产厂家	纯度/%
高纯氦气	北京氮普北分工业气体有限公司	99.999
高纯氮气	中昊光明化工研究设计院有限公司	99.999
高纯氢气	中昊光明化工研究设计院有限公司	99.999
高纯氧气	中昊光明化工研究设计院有限公司	99.999
高纯氖气	北京氮普北分工业气体有限公司	99.999
高纯甲烷	济南德洋特种气体有限公司	99.999
高纯一氧化碳	济南德洋特种气体有限公司	99.999
高纯二氧化碳	济南德洋特种气体有限公司	99.999

1.2 气体标准物质制备

根据 GB/T 5274.1—2018 进行氦气分析用杂质成分气体标准物质制备,采用称量法定值^[10-12]。称量法是分别称量充入已知浓度的某组分气体前后气瓶的质量,通过称量之差值确定加入气瓶中组分气体的质量,根据各组分气体充入的质量及气体摩尔质量,计算得到各组分气的浓度。

将经真空处理好的目标气瓶放在电子质量比较器上进行称量,称量后将目标气瓶与配气装置连接,采用真空泵对气瓶内以及装置内部的管路进行真空处理,然后冲入原料气。重复上述操作,再加入稀释气,完成气体标准物质制备。采用电子质量比较器,整个称量过程处于质量控制下,称量结果标准不确定度的评定值约为 0.01 g ,为满足所研制的气体标准物质称量带来的不确定度要求,项目规定原料气的最小称量不小于 5 g ,本文采用5次稀释达到目标浓度,即将纯气依次稀释为 $10\% \text{ mol/mol}$ 、

$1\% \text{ mol/mol}$ 、 $0.1\% \text{ mol/mol}$ 、 $100 \mu\text{mol/mol}$ 、 $10 \mu\text{mol/mol}$ 。为保证称量准确性,采用替代法称量,每次重复称量3次,3次称量结果最大差值要求小于 15 mg ,取3次称量的平均值为最终结果进行定值计算。

1.3 分析方法

通过对分析方法测试条件进行优化和选择,根据气体标准物质中组分性质,筛选合适的色谱柱型号、极性,优化柱箱温度、阀切割时间等仪器参数设计,并对分析方法的精密度进行了评估,考察了进样压力、分流流量、样品分析时间等因素,建立了氦气分析用杂质成分气体标准物质的均匀性、稳定性分析方法^[13-14]。

优化后的分析条件:载气为氦气,压力为 0.45 Mpa ;驱动气为氮气,压力为 0.45 MPa ;柱温为 $50 \text{ }^\circ\text{C}$;进样压力为 100 kPa ;定量环为 0.5 mL ;色谱柱分别为 5 A 分子筛(3根,各为 1.8 m)、PQ柱(3根,各为 4 m)、CST分子筛(1根, 0.6 m)、脱氧柱(1根, 1.2 m ,具有中心切割功能),均生产自朗析仪器(上海)有限公司。优化后方法中阀切换时间列于表2,每次样品分析时间为 11 min ,分析方法的精密度试验结果列于表3,高纯氦气中各组分色谱图见图2。

表2 阀切换时间

时间	min			
	阀1	阀2	阀3	阀4
1	0.01	0.00	0.00	4.8
2	0.2	0.00	0.00	7.5

表3 高纯氦气中7种组分精密度试验结果

气体组分	色谱峰面积	平均值	相对标准偏差/%
氦	256.3,255.7,257.3,256.8,255.4,257.6	256.5	0.34
氢	357.8,356.4,358.1,355.9,356.7,357.6	357.1	0.25
氧	2542,2538,2541,2549,2536,2532	2540	0.23
氮	1548,1542,1539,1553,1549,1543	1546	0.34
甲烷	3223,3214,3217,3229,3235,3227	3224	0.24
二氧化碳	3668,3652,3659,3674,3679,3668	3667	0.27
一氧化碳	1014,1015,1013,1015,1016,1023	1016	0.35

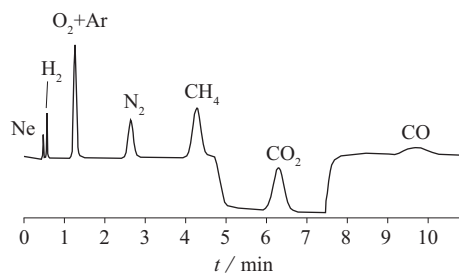


图2 高纯氦气中各组分色谱图

2 结果与讨论

2.1 均匀性检验

气体标准物质研制过程中采用放压试验进行

均匀性评估,来确定压力变化对标准物质质量值的影响。放压试验是对同一瓶气体标准物质,通过人为释放瓶内气体使得压力降低到预期压力值,并在该压力下测量气体标准物质特性值,将不同压力下的测量值视为组间,相同压力下的重复测量值视为组内,然后用 F 检验法考查其量值的均匀性^[15-16]。

设计放压实验方案:制备一定浓度的氦气分析用杂质成分气体标准物质,充分混合均匀,然后人为的将瓶内的气体缓慢释放,分别在1、2、4、6、8、10 MPa时测量该气体标准物质的浓度,对各压力点下均重复测量3次,测试结果见表4。取 $\alpha=0.05$,查 F 表得 $F_{0.05(5,12)}=3.00$ 。由表4的统计结果可知,检验结果的 F 值均小于 F_{α} ,表明压力变动对该气体标准物质的均匀性没有造成显著影响,均匀性检验合格。

表4 放压试验均匀性检验结果

气体种类	测量值/($\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$)						F
	1 MPa	2 MPa	4 MPa	6 MPa	8 MPa	10 MPa	
氦	10.15,	10.16,	10.14,	10.04,	10.06,	10.05,	1.85
	10.06,	10.04,	10.13,	10.03,	10.15,	10.11,	
	10.07	10.01	10.12	10.02	10.13	10.07	
氢气	10.14,	10.16,	10.12,	10.01,	10.02,	10.04,	1.63
	10.07,	10.04,	10.13,	10.06,	10.12,	10.08,	
	10.05	10.06	10.12	10.02	10.15	10.03	
氧	10.11,	10.12,	10.12,	10.09,	10.07,	10.14,	2.02
	10.03,	10.14,	10.02,	10.02,	10.14,	10.12,	
	10.09	10.11	10.07	10.04	10.11	10.09	
氮	10.12,	10.14,	10.08,	10.07,	10.12,	10.06,	1.88
	10.14,	10.12,	10.04,	10.12,	10.06,	10.04,	
	10.09	10.06	10.13	10.15	10.03	10.02	
甲烷	10.05,	10.10,	10.15,	10.06,	10.12,	10.05,	1.93
	10.08,	10.15,	10.07,	10.09,	10.16,	10.14,	
	10.03	10.13	10.06	10.03	10.08	10.07	
二氧化碳	10.12,	10.15,	10.12,	10.06,	10.09,	10.06,	2.36
	10.14,	10.12,	10.02,	10.08,	10.11,	10.12,	
	10.15	10.14	10.08	10.12	10.12	10.11	
一氧化碳	10.06,	10.13,	10.14,	10.05,	10.11,	10.02,	2.19
	10.09,	10.14,	10.08,	10.10,	10.15,	10.11,	
	10.03	10.12	10.07	10.04	10.07	10.06	

2.2 稳定性考察

为了考查所研制的气体标准物质在室温下是否具有长时间的稳定性,对所制备的混合气体进行了长期稳定性的考查。用氦离子化气相色谱仪测试各样品中组分含量,每一次测试过程中控制测试条件尽量完全一致,使测量结果之间的差异着重反映物质组分含量变化引起的差异。根据国际标准 JJF 1344—2012,采用趋势分析研究方法,分别在气体标准物质制备后第1、2、3、5、7、9、12个月的七个时间点,再重新制备一瓶相应浓度的气体标准物质,然后对最初制备的气体标准物质进行定值,以此来

考察气体标准物质的长期稳定性,测试数据见表5。计算回归系数的标准偏差和回归系数,通过 t 检验判断制备的混合气的量值是否存在明显的趋势,即以时间为横坐标,气体浓度测定值为纵坐标进行线性拟合,得直线的斜率为 b ,对于稳定的标准物质, b 的期望值为零,基于 b 的标准偏差,可用 t 检验(自由度为 $n-2$)进行判断,若 b 小于 $t_{0.95, n-2} \times s(b)$ 则表明斜率不显著,稳定性良好。对表5数据进行 t 检验,结果表明,在检测期间所研制的氦气分析用杂质成分气体标准物质的量值没有显著性变化,即在12个月内该标准物质特征量值是稳定可靠的。

表5 稳定性考察试验结果

气体组分	浓度/($\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$)						
	1月	2月	3月	5月	7月	9月	12月
氦	10.06	10.11	10.06	10.12	10.08	10.09	10.05
氢	10.04	10.09	10.11	10.05	10.03	10.11	10.05
氧	10.02	10.09	10.05	10.11	10.04	10.06	10.08
氮	10.07	10.12	10.09	10.14	10.08	10.12	10.07
甲烷	10.12	10.08	10.06	10.12	10.05	10.11	10.03
二氧化碳	10.05	10.02	10.09	10.04	10.08	10.10	10.04
一氧化碳	10.13	10.07	10.05	10.11	10.07	10.09	10.12

2.3 定值与不确定度评定

氦气分析用杂质成分气体标准物质采用称量法定值,定值结果不确定度来源及不确定度分析评定主要考虑以下三个方面:称量法定值引入的相对不确定度 $u_{\text{rel,grav}}$;均匀性引入的不确定度 $u_{\text{rel,ps}}$;长期稳定性引入的不确定度 $u_{\text{rel,its}}$ ^[17-18]。各不确定度数据列于表6,气体标准物质最终认定值的不确定度通过下式计算得到。

相对合成标准不确定度:

$$u_{\text{rel}} = \sqrt{u_{\text{rel,grav}}^2 + u_{\text{rel,ps}}^2 + u_{\text{rel,its}}^2}$$

取 $k=2$,相对扩展不确定度 $U_{\text{rel}}=k \times u_{\text{rel}}$

表6 不确定度数据汇总表

气体组分	重量法定值引入 不确定度	均匀性引入 不确定度	稳定性引入 不确定度	合成相对 不确定度	相对扩展 不确定度
氦	0.16	0.27	0.35	0.47	1
氢	0.21	0.22	0.32	0.44	1
氧	0.12	0.24	0.30	0.40	1
氮	0.12	0.21	0.32	0.40	1
甲烷	0.12	0.22	0.34	0.42	1
二氧化碳	0.10	0.20	0.36	0.42	1
一氧化碳	0.16	0.25	0.32	0.44	1

2.4 讨论

氦气分析用杂质成分气体标准物质研制的关键技术在于如何去除稀释气中相关杂质,本文采用自行设计的金属吸气剂、催化剂及吸附组合的纯化器,利用化学反应与物理吸附相结合的方式对稀释

气氦气进行纯化,纯化后利用 GC-PDHID 仪、微量水氧分析仪等仪器对稀释气中杂质进行了定量分析,结果列于表 8。由表 8 中可知,经过纯化器纯化后,氦气中氖、氢、氧、氮、一氧化碳、二氧化碳及甲烷等相关杂质浓度均已经小于 $0.01 \mu\text{mol/mol}$,所研制的氦气分析用杂质成分气体标准物质质量值为 $10 \mu\text{mol/mol}$,杂质成分含量所引起的量值变化不超过 0.1%,说明纯化器的效果非常好,因此不考虑稀释气中杂质成分含量对量值的影响。

表 9 纯化后稀释气氦气种杂质成分及含量

杂质组分	含量/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1})$
氖	0.01
氢	0.005
氧	0.005
氮	0.01
一氧化碳	0.01
二氧化碳	0.01
甲烷	0.01
氩	0.01
水	0.2

3 结语

采用自行设计的纯化器对稀释气进行了纯化,采用称量法制备了含有 7 种微量杂质的氦气分析用杂质成分气体标准物质,并采用 GC-PDHID 仪、微量水氧分析仪等仪器对纯化后稀释气中的杂质进行了准确定量,减少了稀释气中相关杂质对气体标准物质定值的影响。研制的标准物质符合均匀性与稳定性的要求,对标准物质不确定度进行了评定,确保了标准物质质量值准确、可靠。

参考文献

[1] 牛小飞,韩彦宁,姜子运,等. ADS 注入器 II 10 MeV 加速器液氦

分配系统设计[J]. 强激光与粒子束,2015,27(11): 249.

- [2] 丁先庚,何超峰,张俊峰,等. 超导重力仪用液氮恒温器研制[J]. 低温与超导,2013(8): 9.
- [3] 张崇宏,陈克勤,王引书,等. 金属材料中氦的扩散与氦泡的形核生长研究[J]. 原子核物理评论,2001,18(1): 50.
- [4] 王彦广,李健全,李勇,等. 近空间飞行器的特点及应用前景[J]. 航天器工程,2007,16(1): 50.
- [5] 兰俊杰,任寿亭,邓光海. 飞艇的信息站应用研究[J]. 航天电子对抗,2007,23(2): 22.
- [6] 尹志忠,李强. 近空间飞行器及其军事应用分析[J]. 装备指挥技术学院学报,2006,17(5): 64.
- [7] 余琪祥,史政,王登高,等. 塔里木盆地西北部氦气富集特征与成藏条件分析[J]. 西北地质,2013,46(4): 215.
- [8] 汪澎,章学华,赵俊. 工业废氦气提纯技术探讨[J]. 低温与超导,2013,41(8): 83.
- [9] GB/T 4844—2011 纯氦、高纯氦和超纯氦[S].
- [10] GB/T 5274.1—2018 气体分析校准用混合气体的制备 第一部分:称量法制备一级混合气体[S].
- [11] 张文申,冯景屹,张建伟,等. 空气中偏二甲胍气体标准物质的研制[J]. 化学分析计量,2018,27(2): 1.
- [12] 孙华,许思思,于清,等. 低浓度氮中二氧化硫气体标准物质的制备[J]. 化学分析计量,2017,26(6): 11.
- [13] 胡树国,盖良京,金美兰. 利用脉冲放电氦电离子谱检测高纯气体中微量无机杂质[J]. 计量技术,2007(6): 36.
- [14] 胡树国,张体强. 高纯氦气中杂质标准物质的研制[J]. 计量学报,2018,39(6): 908.
- [15] JJF 1343—2012 标准物质定值的通用原则及统计学原理[S].
- [16] JJF 1344—2012 气体标准物质研制(生产)通用技术要求[S].
- [17] 曹志刚,王德发,吴海. 重量法配气的称量数学模型及其不确定度评定[J]. 化学分析计量,2010,19(1): 11.
- [18] JJF 1135—2005 化学分析测量不确定度评定[S].

doi : 10.3969/j.issn.1008-6145.2021.07.003

活性炭吸附/二硫化碳解析-气相色谱法测定 环境空气中 11 种苯系物

杜明月,林勇,葛璇,郭龙,李晓凡,黄岩,范国兰

(山东省济南生态环境监测中心,济南 250102)

摘要 活性炭吸附/二硫化碳解析-气相色谱法测定环境空气中 11 种苯系物的方法。采用活性炭管采集环境空气,1.0 mL 二硫化碳萃取解析 50 min,柱流量为 0.5 mL/min,经 HP-Innowax 型毛细管色谱柱(30 m×0.53 mm,1.00 μm)分离后,用氢火焰离子化检测器的气相色谱法测定。当采样体积为 10 L 时,11 种苯系物的质量浓度在 0.002~5.00 mg/m³ 范围内与色谱峰面积线性关系良好,相关系数均大于 0.999 0,检出限均为 0.002 mg/m³。平均加标回收率为 87.1%~106.6%,测定结果的相对标准偏差均为 1.3%~8.6%(n=6)。该方法简化了采样和实验步骤,一次采样多次分析,适用于环境空气中 11 种苯系物的测定。

关键词 活性炭吸附;二硫化碳解析;苯系物;气相色谱法

中图分类号: O657 文献标识码: A 文章编号: 1008-6145(2021)07-0012-05

Determination of 11 benzene series in ambient air by activated charcoal adsorption / carbon disulfide desorption-gas chromatography

Du Mingyue, Lin Yong, Ge Xuan, Guo Long, Li Xiaofan, Huang Yan, Fan Guolan

(Jinan Eco-Environment Monitoring Center of Shandong Province, Jinan 250102, China)

Abstract A method was established for the determination of 11 benzene series in ambient air by activated charcoal adsorption / carbon disulfide desorption-gas chromatography. Ambient air was collected by activated charcoal adsorption and extracted by 1.0 mL carbon disulfide for 50 min, separated by the HP-Innowax capillary column (30 m×0.53 mm, 1.00 μm) with the column flow rate was 0.5 mL/min, and analyzed by gas chromatography with hydrogen flame ionization detector. When the sampling volume was 10 L, the 11 benzene series had good linear relationship with their chromatographic peak area in the range of 0.002-5.00 mg/m³, the correlation coefficients of the quantitative method were more than 0.999 0, the detection limits were 0.002 mg/m³. The average of recoveries were in the range of 87.1%-106.6% and the relative standard deviations were 1.3%-8.6%(n=6). The method is simplified the sampling operation and test procedure with the advantage of multiple determination and one sampling at one time, it is suitable for the determination of 11 benzene series in ambient air.

Keywords activated charcoal adsorption; carbon disulfide desorption; benzene analogies; gas chromatography

挥发性有机物(VOCs)是大气污染物的主要成分之一^[1],种类繁多且成分复杂,包括非甲烷碳氢化合物、卤代烃、含氧有机化合物、含氮有机化合物、含硫化合物等^[2]。挥发性有机物在环境中普遍存在,

而且大多数的挥发性有机物具有毒性以及致癌作用^[3-5],会对人体的呼吸系统、口腔系统等产生不良反应,危害人体健康。此外,VOCs在二次污染的形成过程中起着十分重要的作用,尤其是以臭氧为主

基金项目 济南市科技局社会民生专项(201807008)

通信作者 杜明月,硕士研究生,工程师,从事环境空气中挥发性有机物的监测等研究

收稿日期 2021-04-20

引用格式 杜明月,林勇,葛璇,等. 活性炭吸附/二硫化碳解析-气相色谱法测定环境空气中 11 种苯系物[J]. 化学分析计量,2021,30(7): 12.

Du Mingyue, Lin Yong, Ge Xuan, et al. Determination of 11 benzene series in ambient air by activated charcoal adsorption / carbon disulfide desorption-gas chromatography [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2021, 30(7): 12.

的光化学烟雾以及二次细颗粒气溶胶的生成^[6-8]。苯及其衍生物属于芳香烃类的挥发性有机物,包括苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、异丙苯、邻二甲苯、1,3,5-三甲苯、苯乙烯、1,2,3-三甲苯和1,2,4-三甲苯等^[9]。这类化合物在挥发性有机物中所占的体积分数较大,易对人体造血功能产生巨大危害^[10-11],且活性高,臭氧生成潜势贡献率较大,因此,对环境空气中的苯系物的监测势在必行^[12-13]。

目前标准规范中常见的苯系物控制污染物包含苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、苯乙烯。2019年山东省生态环境厅与山东省市场监督管理局联合发布《挥发性有机物排放标准 第7部分:其他行业》(DB 37/2801.7—2019)^[14]中明确规定了厂界监控点三甲苯的浓度限值,但《环境空气苯系物的测定固体吸附/热脱附-气相色谱法》(HJ 583—2010)^[15]、《环境空气苯系物的测定活性炭吸附/二硫化碳解析-气相色谱法》(HJ 584—2010)^[16]均未包含三甲苯的监测方法,《环境空气挥发性有机物的测定吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱法》(HJ 644—2013)^[17]和《环境空气挥发性有机物的测定罐采样气相色谱-质谱法》(HJ 759—2015)^[18]中仅仅包含1,3,5-三甲苯和1,2,4-三甲苯,并未涉及到1,2,3-三甲苯的监测分析方法。

目前,环境空气中苯系物的采样方法有被动采样、直接采样和有动力采样。其中被动采样时样品中的待测组分依赖分子扩散达到吸附剂表面,因此受环境条件的影响大,重现性差;直接采样是采用塑料袋、注射器、罐等固定容器直接采集样品。吴迺名等^[19]比较了聚氯乙烯气袋、聚四氟乙烯气袋和全玻璃注射器对样品保存的影响,由于渗透和吸附造成的样品损失较大,因此该方法通常适用于浓度较高的样品。曹方方等^[20]建立了罐采样气相色谱质谱法测定环境空气中57种臭氧前体物,虽然该方法检出限低、回收率高,但是苏玛罐、清罐仪、配气仪的价格昂贵,普适性不强;部分动力采样利用泵抽取样品,使其富集在吸附管上。常见的固体吸附剂有活性炭和Tenax,但是Tenax价格昂贵、吸附容量低,且吸附管的老化程序繁琐,吸附管的反复使用可能带来不可避免的交叉污染。

样品的前处理方法主要有固相微萃取、热脱附、低温预浓缩、溶剂解析法等。方瑞斌等^[21]建立了固相微萃取-气相色谱法分析中芳烃物质,固相微萃取选择性高,但是步骤繁琐,重现性差;梁素敏

等^[22]建立了热脱附-气相色谱法测定环境空气及废气中的苯系物,该方法使用了全量分析,只能一次性进样,对于未知浓度的样品,需要进行多次采样。低温预浓缩使用的设备及其液氮昂贵、普适性不强。

通过比较不同采样方法、前处理方法的优缺点,笔者建立了选择活性炭吸附有动力采样-二硫化碳溶剂解析气相色谱法测定环境空气中常见的11种苯系物,包括苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、异丙苯、邻二甲苯、1,3,5-三甲苯、苯乙烯、1,2,3-三甲苯和1,2,4-三甲苯。不仅填补了目前标准规范中常见的11种苯系物控制污染物的空白,而且采用活性炭管采样管采样,价格低廉,不存在重复使用带来的交叉污染,采样便捷、易操作。二硫化碳解析为经典的前处理方法,重复性好、检出限低,可以实现一次采样、多次分析,检出限低、灵敏度高、重现性好、能准确的定性和定量,适用于环境空气中11种苯系物的测定。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

气相色谱仪:Agilent 7890B型,配有火焰离子化检测器(FID),安捷伦科技(中国)有限公司。

毛细管柱:HP-Innowax型,30 m × 0.53 mm, 1.00 μm,安捷伦科技(中国)有限公司。

空气采样器:崂应2020型,青岛崂应环境科技有限公司。

活性炭管:6 mm × 80 mm, 100/50 mg,北京劳保所科技发展有限责任公司。

氢气发生器:SPH-300型,北京中惠普分析技术研究所。

全自动空气源:SPB-3型,北京中惠普分析技术研究所。

二硫化碳:色谱纯,德国CNW Technologies GmbH。

二硫化碳中7种苯系物混合标准物质:含苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯,编号为GBW(E) 082621a,批号为A1910126,各组分浓度均为100 mg/L,北京坛墨质检科技有限公司。

二硫化碳中异丙苯溶液、二硫化碳中1,2,3-三甲苯、二硫化碳中1,2,4-三甲苯、二硫化碳中1,3,5-三甲苯标准物质:1000 mg/L,编号为CDHW-GBW(E) 082849e、CDHW-BW0837、CDHW-BW0838、CDHW-BW0839,北京海岸鸿蒙标准物质有限公司。

1.2 样品的采集

在采样现场,打开活性炭采样管,与空气采样器进气口连接,以 0.50 L/min 的流量采集 10 L 气体样品,并记录采样器流量、温度、压力、采样时间和地点,采样完毕后,取下采样管,立即用聚四氟乙烯帽密封,避光密闭保存。

1.3 样品的前处理

将采样管 A 段和 B 段分别放入 2 mL 的具塞比色管中,每个试管中各加入 1.00 mL 二硫化碳,盖紧瓶塞后,轻轻振动,在室温下解析 50 min 后,待测。

1.4 仪器工作条件

进样口温度: 250 °C; 柱流量: 0.5 mL/min; 进样方式: 分流进样; 分流比: 1:10; FID 检测器温度: 250 °C; 氢气流量: 40 mL/min; 空气流量: 400 mL/min; 尾吹气流量: 3 mL/min; 柱温: 30 °C 保持 5 min, 以 5 °C/min 升至 50 °C, 再以 10 °C/min 升至 100 °C, 保持 5 min; 进样体积: 1.0 μL。

1.5 溶液的制备

取 100 μL 的二硫化碳中 7 种苯系物混合标准物质, 二硫化碳中异丙苯溶液标准物质、二硫化碳中 1,2,3-三甲苯标准物质、二硫化碳中 1,2,4-三甲苯标准物质、二硫化碳中 1,3,5-三甲苯标准物质各 10 μL, 稀释至 1.00 mL 的二硫化碳中, 配制成质量浓度均为 8.77 mg/L 的 11 种苯系物混合标准液。

2 结果与讨论

2.1 解析液体积的优化

分别考察了 1、2、3、4、5 mL 不同解析液体积对测定结果的影响, 结果表明, 解析液体积对苯系物的测定基本无影响。但是, 随着解析液体积的增加, 一方面造成试剂的浪费和环境污染, 另一方面对于低浓度的样品造成未检出的误判。因此, 最终选择解析液的体积为 1 mL。

2.2 解析时间的优化

分别考察了 10、30、50、60、90、120 min 不同解

析时间对测定结果的影响。结果表明, 随着解析时间的延长, 测定的 11 种苯系物浓度呈上升趋势, 当解析时间大于 50 min 时, 测定的 11 种苯系物浓度保持稳定。因此, 最终选择解析时间为 50 min。

2.3 毛细管柱选择的优化

常见的毛细管色谱柱有 DB-1、DB-5、DB-624、HP-Innowax 型。其中 DB-1 型是非极性的低流失的毛细管色谱柱, 适用于分析烃类、农药、多氯联苯等化合物; DB-5 型是弱极性低流失的毛细管色谱柱, 适用于分析卤代烃、芳香烃化合物、有机氯农药等化合物; DB-624 型是中等极性的毛细管色谱柱, 适用于分析挥发性有机物组分; HP-Innowax 型是强极性的毛细管色谱柱, 适用于分析醇类、芳香族化合物。

考察了上述 4 种毛细管色谱柱对 11 种苯系物的分离效果。结果表明, 由于 11 种苯系物中的乙苯、对二甲苯、间二甲苯和邻二甲苯、苯乙烯是沸点接近的两组分离对, 采用非极性的 DB-1 型、非极性的 DB-5 型、中等极性的 DB-624 型色谱柱无法实现上述两组分离对的完全分离, 而强极性的 HP-Innowax 型色谱柱能实现 11 种苯系物的完全分离, 因此, 最终选择 HP-Innowax 型毛细管色谱柱。

2.4 柱流量的条件优化

柱流量的大小会影响各组分之间的分离效果, 分别对柱流量为 0.5、1.0、1.5、2.0、3.0、4.0、5.0 mL/min 进行考察。试验结果表明, 当柱流量大于 1.0 mL/min 时, 异丙苯和间二甲苯不能完全分离; 当柱流量大于 1.5 mL/min 时, 乙苯、对二甲苯、邻二甲苯不能完全分离; 当柱流量为 0.5 mL/min 时, 11 种苯系物不仅能实现良好的分离, 且色谱峰形尖锐对称, 而且可以避免二硫化碳溶剂峰对苯的干扰。因此, 选择柱流量为 0.5 mL/min。在最佳优化条件下, 采用程序升温, 苯系物标准样品色谱图见图 1。

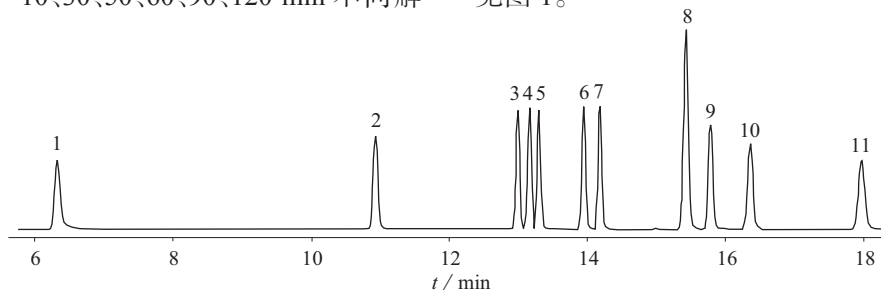


图1 加标样品色谱图

1—苯; 2—甲苯; 3—乙苯; 4—对二甲苯; 5—间二甲苯; 6—异丙苯; 7—邻二甲苯;

8—1,3,5-三甲苯; 9—苯乙烯; 10—1,2,3-三甲苯; 11—1,2,4-三甲苯

2.5 线性方程和检出限

分别取 10、20、40、50、60、80、100 μL 的 11 种苯系物混合标准物质贮备液稀释至 1.00 mL 的二硫化碳中,配制成质量浓度依次为 0.0868、0.172、0.337、0.418、0.496、0.650、0.797 mg/L 的苯系物混合标准品系列。在 1.4 仪器工作条件下分析。以苯系物质量浓度为横坐标,色谱峰面积为纵坐标,绘制校准曲线。

根据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2010)的要求,将线性范围内最低浓度点连续进样 7 次,按照上述仪器条件进行测定,计算 7 次平行测定的标准偏差 s ,以 3 倍标准偏差计算方法检出限,以 4 倍检出限作为测定下限。11 种苯系物的线性范围、线性方程、相关系数、检出限及定量下限列于表 1。由表 1 可知,11 种苯系物的质量浓度在 0.002~5.00 mg/m^3 范围内与色谱峰面积线性关系良好,相关系数均大于 0.999 0,检出限均为 0.002 mg/m^3 ,测定下限均为 0.008 mg/m^3 。

表 1 11 种苯系物的线性方程、相关系数

组分	线性方程	相关系数
苯	$Y=16.4X-0.378$	0.999 1
甲苯	$Y=16.4X-0.354$	0.999 1
乙苯	$Y=19.3X-0.037$	0.999 8
对二甲苯	$Y=19.4X-0.038$	0.999 4
间二甲苯	$Y=20.7X+0.108$	0.999 5
异丙苯	$Y=19.3X-0.368$	0.999 2
邻二甲苯	$Y=18.4X+0.116$	0.999 7
1,3,5-三甲苯	$Y=13.7X-0.389$	0.999 0
苯乙烯	$Y=20.6X-0.064$	0.999 5
1,2,3-三甲苯	$Y=17.1X-0.087$	0.999 1
1,2,4-三甲苯	$Y=17.0X-0.111$	0.999 7

2.6 加标回收与精密度试验

按上述仪器条件,分别对空白样品进行低、中、高 3 个浓度的加标回收试验,连续测定 6 次,样品的加标回收率、测定结果的相对标准偏差列于表 2~表 4。

表 2 11 种苯系物的加标回收及精密度试验结果

(加标量为 0.06 mg/m^3)

化合物	平均测定值/ $(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$	回收率/%	RSD/%
苯	0.057 4	95.7	8.6
甲苯	0.060 1	100.0	5.9
乙苯	0.058 3	97.1	5.8
对二甲苯	0.058 5	97.4	5.6
间二甲苯	0.058 4	97.4	5.3
异丙苯	0.057 4	95.7	6.0
邻二甲苯	0.058 1	96.9	6.1
1,3,5-三甲苯	0.057 9	96.5	6.1
苯乙烯	0.058 3	97.1	6.3
1,2,3-三甲苯	0.052 3	87.1	6.0
1,2,4-三甲苯	0.053 7	89.5	5.0

表 3 11 种苯系物的加标回收及精密度试验结果

(加标量为 0.50 mg/m^3)

化合物	平均测定值/ $(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$	回收率/%	RSD/%
苯	0.522	104.3	4.8
甲苯	0.517	103.3	4.8
乙苯	0.517	103.3	3.8
对二甲苯	0.512	102.3	3.4
间二甲苯	0.490	98.0	5.2
异丙苯	0.498	99.7	4.6
邻二甲苯	0.493	98.7	4.7
1,3,5-三甲苯	0.452	90.3	3.2
苯乙烯	0.485	97.0	3.8
1,2,3-三甲苯	0.468	93.7	5.8
1,2,4-三甲苯	0.463	92.7	3.8

表 4 11 种苯系物的加标回收及精密度试验结果

(加标量为 4.50 mg/m^3)

化合物	平均测定值/ $(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$	回收率/%	RSD/%
苯	4.31	95.8	1.3
甲苯	4.74	105.4	3.1
乙苯	4.74	105.4	2.8
对二甲苯	4.77	106.6	2.2
间二甲苯	4.68	103.9	1.9
异丙苯	4.46	99.0	3.2
邻二甲苯	4.55	101.2	3.3
1,3,5-三甲苯	4.25	94.4	3.2
苯乙烯	4.48	99.6	3.2
1,2,3-三甲苯	4.17	92.7	2.7
1,2,4-三甲苯	4.19	93.1	3.0

由表 2~表 4 可知,加标回收率为 87.1%~106.6%,测定结果的相对标准偏差为值 1.3%~8.6%。说明该方法的精密度和准确度良好。

3 结语

采用活性炭吸附/二硫化碳解析-气相色谱法测定环境空气中常见的 11 种苯系物,考察了解析液体积、解析时间、毛细管柱色谱柱、柱流量对环境空气中苯系物测定的影响,确定了最优分析条件。该方法采样采用活性炭管,价格低廉,而且不存在重复使用带来的交叉污染,便捷易操作,可以对环境空气中包含 1,3,5-三甲苯、1,2,3-三甲苯和 1,2,4-三甲苯的 11 种苯系物同步前处理和测定分析,简化了采样和实验步骤,节约了分析测试时间,提高了分析效率;该方法可以实现一次采样,多次分析,检出限低、精密度好、准确度高,适用于环境空气中 11 种苯系物的测定。

参考文献

- [1] 侯博,陈思铭,江波,等. 活性炭吸附挥发性有机物的研究进展[J]. 安全与环境工程,2021,28(1): 197.
- [2] Blake D, Sherwood F. Urban leakage of LPG and its impact on Mexico air quality [J]. Science, 1995(269): 953.

- [3] Brauer M, Brook J R. Ozone personal exposure and health effect for selected groups residing in the Fraser Valley [J]. *Atmospheric Environment*, 1997(31): 2 113.
- [4] Geng Fuhai, Zhao Chunsheng, Tang Xu, et al. Analysis of ozone and VOCs measured in Shanghai : A case study [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41(5): 989.
- [5] 张靖, 邵敏, 苏芳. 北京市大气中挥发性有机物的组成特征 [J]. *环境科学研究*, 2004, 17(5): 1.
- [6] Beigin M H, Cass G R, Xu J, et al. Measurement of aerosol radiative, physical and chemical properties in Beijing during June, 1999 [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2001(106): 17 969.
- [7] Derwent R G, Jenkin M E, Saunders S M, et al. Photochemical ozone formation in north west Europe and its control [J]. *Atmospheric Environment*, 2003(37): 1 983.
- [8] 莫梓伟, 邵敏, 陆思华. 中国挥发性有机物(VOCs)排放源成分谱研究进展 [J]. *环境科学学报*, 2014, 34(9): 2 179.
- [9] 刘昌宁, 叶俊鹏, 许铮, 等. 苯系物的色谱分析方法的研究进展 [J]. *理化检验(化学分册)*, 2019, 55(6): 739.
- [10] Snyder R. Benzene's toxicity : A consolidated short review of human and animal studies [J]. *Human & Experimental Toxicology*, 2007, 26(9): 687.
- [11] Fishbein L. An overview of environmental and toxicological aspects of aromatic hydrocarbons.II.Toluene [J]. *Science of the Total Environment*, 1985, 43(1): 165.
- [12] 梁素敏, 吴文威. 热脱附-气相色谱法分析环境空气及废气中的苯系物 [J]. *福建分析测试*, 2018, 27(4): 53.
- [13] 赵乾. Tenax TA 固体吸附/热脱附-气相色谱联用测定环境空气中的苯系物 [J]. *山西交通科技*, 2020, 3(264): 114.
- [14] DB 37/2801.7—2019 挥发性有机物排放标准 第7部分: 其他行业 [S].
- [15] HJ 583—2010 环境空气苯系物的测定 固体吸附/热脱附-气相色谱法 [S].
- [16] HJ 584—2010 环境空气苯系物的测定 活性炭吸附/二硫化碳解析-气相色谱法 [S].
- [17] HJ 644—2013 环境空气挥发性有机物的测定 吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱法 [S].
- [18] HJ 759—2015 环境空气挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法 [S].
- [19] 吴迺名, 胡敏. 挥发性有机物气体污染源监测中直接采样法的评价 [J]. *中国环境监测*, 2001, 17(3): 28.
- [20] 曹方方, 张凤菊, 聂晓玲, 等. 罐采样/气相色谱-质谱法分析环境空气中 57 种臭氧前体物 [J]. *中国环境监测*, 2019, 35(4): 115.
- [21] 方瑞斌, 张维昊. 新固相微萃取-气相色谱法分析大气中芳烃物质 [J]. *分析化学*, 1998, 26(8): 1 029.
- [22] 梁素敏, 吴文威. 热脱附-气相色谱法分析环境空气及废气中的苯系物 [J]. *福建分析测试*, 2018, 27(4): 53.

doi : 10.3969/j.issn.1008-6145.2021.07.004

脂质特异基质分散萃取超高效液相色谱-串联质谱法 测定肉制品中4种兽药残留

胡雪郢, 薛丰

(重庆市渝中区疾病预防控制中心, 重庆 400010)

摘要 建立脂质特异性基质分散净化技术结合超高效液相色谱-串联质谱法检测肉制品中的4种 β -受体激动剂类药物残留。向匀浆后的肉类样品中加入15 mL 0.2 mol/L的乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH 5.2)、100 μ L β -葡萄糖醛酸苷酶/芳基磺酰胺酶和30 μ L 1.0 μ g/mL的含有4种目标化合物同位素标记的混合内标溶液,于(37 \pm 1) $^{\circ}$ C震荡酶解16.3 h,于4 $^{\circ}$ C以12000 r/min离心10 min,取上清液分别经阳离子交换固相萃取和脂质特异性基质分散净化后,选择Welch Xtimate C₁₈型色谱分离柱,以甲醇和0.1%甲酸水溶液为流动相进行梯度洗脱,样液经超高效液相色谱-串联质谱法测定,以同位素内标标准曲线法定量。4种 β -受体激动剂的质量浓度在0.5~50 μ g/L范围内线性良好,相关系数均大于0.997,检出限为0.1 μ g/kg。以空白样品为基质进行加标回收试验,加标回收率为79.8%~95.6%,测定结果的相对标准偏差为2.47%~9.50% ($n=6$)。该方法适用于肉制品中4种 β -受体激动剂类兽药残留的测定。

关键词 脂质特性基质分散萃取法;超高效液相色谱-串联质谱法;肉类; β -受体激动剂

中图分类号: O657.7 文献标识码: A 文章编号: 1008-6145(2021)07-0017-06

Determination of 4 agonist residues in meat by lipid-specific matrix dispersed purification combined with ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry

Hu Xueying, Xue Feng

(The Yuzhong District Center for Disease Control and Prevention, Chongqing 400010, China)

Abstract A method for the determination of 4 agonist residues in meat was established by lipid-specific matrix dispersed purification combined with ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. The homogenized meat samples were added with 15 mL 0.2 mol/L sodium acetate buffer solution (pH 5.2), 100 μ L β -glucuronidase and 30 μ L 1.0 μ g/mL mixed internal standard solution containing 4 isotopic labeling target compounds, shaken with enzyme hydrolysis at 37 $^{\circ}$ C for 16.3 h, centrifuged at 12000 r/min for 10 min at 4 $^{\circ}$ C. The supernatant was purified by mixed-mode, strong cation-exchange, reversed-phase, water-wettable polymer(MCX) and enhanced matrix removal(EMR)-Lipid QuEChERS respectively, and determined on a welch Xtimate C₁₈ column by ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) with a gradient elution program of methanol and 0.1% formic acid. The isotope internal standard curves were applied for the quantification. The mass concentration of 4 agonist residues had a good linear relationship with the chromatographic peak area in the range of ranges 0.5-50 μ g/L with the correlation coefficient more than 0.997, and the detection limit was 0.1 μ g/kg. The recovery rate was 79.8%-95.6%, and the relative standard deviation was 2.47%-9.50% ($n=6$). The method is suitable for the determination of 4 agonists in meat products.

Keywords lipid-specific matrix dispersion; ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry; meat; β -agonist

通信作者 薛丰,硕士研究生,主管技师,主要从事卫生理化检测方法研究

收稿日期 2021-06-15

引用格式 胡雪郢,薛丰. 脂质特异基质分散萃取超高效液相色谱-串联质谱法测定肉制品中4种兽药残留[J]. 化学分析计量, 2021, 30(7): 17.
Hu Xueying, Xue Feng. Determination of 4 agonist residues in meat by lipid-specific matrix dispersed purification combined with ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2021, 30(7): 17.

β -受体激动剂(俗称为瘦肉精),曾被用作牛、羊等畜禽的饲料添加剂,其能够促进动物体蛋白质沉积、加快脂肪分解,显著提高脂肪性动物的高饲料转化率(瘦肉率)^[1],但是科学知识缺乏和经济利益驱使,导致不规范、不合理使用瘦肉精的现象普遍存在。药物滥用会导致药物在动物体内滞留和蓄积,并以残留的方式进入人体以及生态环境中。误食含瘦肉精的肉类后,会出现头晕、恶心、手脚颤抖、心跳加速甚至心脏骤停,甚致昏迷死亡,对心律失常、高血压、青光眼、糖尿病和甲状腺机能亢进等患者有极大危害^[2]。随着全球经济一体化和食品贸易国际化,食品安全已经成为一个世界性的公共卫生问题,而动物源食品违禁药物残留成为全世界关注的焦点^[3-4]。为确保食品安全,我国农业部发布的193号公告中明确规定了动物性食品中不得检出 β -受体激动剂类药物。

目前, β -受体激动剂残留的检测方法主要有发光法^[5-7],气相色谱法^[8-10]和质谱法^[11-22]。发光法属于快检方法,其操作简单,成本低,但特异性差,灵敏度较低,目前只作为应急快检手段和初筛方法;气相色谱法测定需要进行样品衍生化处理,操作烦琐、结果重现性、可靠性较差,且灵敏度较低,仅能依靠保留时间来进行定性和定量分析等;质谱法通过测定质核比对物质进行定量分析,其特异性和灵敏度较好,气相色谱-质谱法^[11-12]应用于瘦肉精残留的测定,与单纯气相色谱法相比,其特异性有所提高,但仍需要对样品进行衍生化反应。液相色谱-质谱法(LC-MS/MS)^[13-21]因其灵敏度高、分离性好且操作简便、无需衍生化反应等优势,成为兽药残留检测的首选方法。

肉类食品中兽药残留的检测主要面临两方面的挑战:(1)兽药原型进入动物体内会发生代谢反应,生成一系列的代谢产物,导致原药检测结果的假阴性;(2)动物组织以及内脏中含有大量的蛋白质和脂质,它们性质、含量各异,尤其是大量饱和与非饱和脂肪酸的存在,使得样品基质效应增强;即便通过内标标准曲线^[13,21]或者基质曲线来减轻基质效应,也会对测定结果的准确性和重现性产生较大影响,甚至导致方法检出限无法达到限量值要求。

因此,建立高效、快捷的肉类样品中复杂脂质去除前处理方法,是肉类样品检测亟待解决的问题。目前,肉类食品中瘦肉精残留检测的前处理方法主

要包括:固相萃取(SPE)法^[9-10,14-18]和传统基质分散固相萃取(QuEChERS)^[19-21]法,后者操作简单、快捷,通用性强,已应用于蔬菜、水果、水产品等样品中农残和兽残的测定,但是对于肉类基质而言,其脂类净化能力有限,不仅无法有效降低基质效应,且在大量样本分析过程中,脂质还会导致色谱和质谱系统发生污染和堵塞,因此,使用新型脂质特异性吸附材料(如免疫亲和萃取法),成为解决此类问题有效途径之一。已有文献报道,将脂质特异性吸附材料用于水产品、烘焙食品中抗生素^[22]、抗氧化剂^[23]、真菌毒素^[24]以及牛肉中多种氨基甲酸酯类农药残留的检测^[25],尚未发现在高脂肪含量的猪肉和猪肝样品中 β -受体激动剂残留的检测的相关报道。笔者采用脂质特异性吸附EMR-Lipid QuEChER法,结合超高效液相色谱-串联质谱法(UPLC-MS/MS),建立肉类食品中4类 β -受体激动剂残留的检查方法,并与已有混合阳离子交换(MCX)固相萃取法进行对比,结果证明,脂质特异性EMR-Lipid QuEChER方法能够更为有效的去除肉类样品中的脂质成分,降低基质效应,重复性好,能够满足日常检测工作需求。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

高效液相色谱-串联质谱仪: Dionex UltiMate 3000/AB Sciex 3200 Qtrap型,美国应用生物系统公司。

全自动固相萃取仪: GX-274型,美国吉尔森公司。

恒温震荡培养箱: ZWY-100H型,上海智城分析仪器制造有限公司。

高速冷冻离心机: AvantiJ-26XP型,美国贝克曼库尔特公司。

电子天平: BL310型,感量值为0.01 g,德国赛多利斯公司。

电子天平: XSR204/AC型,感量值为0.1 mg,梅特勒-托利多国际有限公司。

氮吹仪: N-EVAP型,美国Organomation公司。

涡旋混匀仪: VORTEX 3型,艾卡(广州)仪器设备有限公司。

增强型脂质去除分散SPE管: Bond Elut EMR-Lipid型,美国安捷伦科技公司。

β -葡萄糖醛酸苷胺酶/芳基磺酸酯酶: 纯度为99%,德国默克公司。

尼龙滤膜: 0.22 μm , 德国默克公司。

甲醇、甲酸: 质谱纯, 美国赛默飞世尔科技有限公司。

乙酸-乙酸钠缓冲溶液: 优级纯, 0.2 mol/L, pH 5.2, 美国希格玛公司。

氨水: 优级纯, 美国赛默飞世尔科技有限公司。

实验用水为超纯水, 电阻率大于 18 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$, 由 Mili-Q 超纯水系统纯化制得。

4种 β -受体激动剂标准品以及对应同位素内标标准品基本信息见表1。

表1 4种 β -受体激动剂标准品以及对应同位素内标标准品

标准品名称	批号	质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	纯度/%	规格	生产厂家
特布他林	CDAA-S-590004-JA	100	-	1.0 mL	上海安谱实验科技股份有限公司
沙丁胺醇	CDAA-S-590004-AA	100	-	1.0 mL	上海安谱实验科技股份有限公司
莱克多巴胺	CDAA-S-570008S-AA	100	-	1.2 mL	上海安谱实验科技股份有限公司
克伦特罗	CDAA-S-590005S-AA	100	-	1.0 mL	上海安谱实验科技股份有限公司
D ₉ -特布他林	CDDM-T109752	-	99.6	10.0 mg	加拿大 TRC 公司
D ₆ -莱克多巴胺	CDDM-R071402	-	99.7	10.0 mg	加拿大 TRC 公司
D ₉ -盐酸克伦特罗	CDAA-590005SD9	-	99.6	10.0 mg	上海安谱实验科技股份有限公司
D ₃ -沙丁胺醇	CDFI-NMIAD939	-	99.7	1.0 mg	英国政府化学家实验室

1.2 溶液配制

一级混合标准溶液: 分别取4种 β -受体激动剂标准品各100 μL 于10 mL容量瓶中,用50%甲醇溶液稀释定容,得到一级混合标准溶液,4种 β -受体激动剂的质量浓度均为1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

二级混合标准溶液: 准确吸取一级混合标准溶液100 μL ,用50%甲醇稀释至1 mL,得到二级混合标准溶液,4种 β -受体激动剂的质量浓度均为100 ng/mL 。

内标储备液: 分别用1 mL 50%甲醇溶解1.00 mg D₆-莱克多巴胺、1.00 mg D₃-沙丁胺醇和1.00 mg D₉-特布他林,得到质量浓度均为1.00 mg/mL 的D₆-莱克多巴胺、D₃-沙丁胺醇、D₉-特布他林的内标储备液。用2.13 mL 50%甲醇溶解2.40 mg D₉-盐酸克伦特罗,配制质量浓度为1.00 mg/mL 的D₉-盐酸克伦特罗内标储备液。其中,D₉-盐酸克伦特罗的质量浓度以D₉-克伦特罗计,换算系数为88.8%。

混合内标应用液: 分别取4种同位素内标储备液各10 μL 于10 mL容量瓶中,用50%甲醇溶液稀释定容,得到4种同位素内标混合应用液,质量浓度为1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

内标系列标准工作溶液: 分别准确吸取二级混合标准溶液5、10、20、50 μL ,以及一级混合标准溶液10、30、50 μL ,分别加入30 μL 内标混合应用液,再用超纯水稀释至1 mL,混匀。4种化合物标准系列溶液浓度依次为: 0.5、1.0、2.0、5.0、10、30、50 ng/mL ; 4种内标化合物的浓度均为30.0 ng/mL 。

1.3 仪器工作条件

1.3.1 色谱条件

色谱柱: Welch Xtimate C₁₈型柱[100 mm \times 2.1

mm, 3 μm , 月旭科技(上海)股份有限公司]; 柱温: 40 $^{\circ}\text{C}$; 流量: 300 $\mu\text{L}/\text{min}$; 进样体积: 10 μL ; 流动相: A相为0.1%甲酸, B相为甲醇, 梯度洗脱程序列于表2。

表2 梯度洗脱程序

时间/min	体积分数/%	
	0.1% 甲酸	甲醇
0.0	95	5
3.0	85	15
6.0	20	80
8.0	20	80
8.1	95	5
13.0	95	5

1.3.2 质谱条件

电离方式: ESI⁺; 喷雾电压: 5 000 V; 离子源温度: 500 $^{\circ}\text{C}$; 雾化气(Gas 1)流量: 50 mL/min ; 辅助加热气(Gas 2)流量: 50 mL/min ; 气帘气流量: 25 mL/min ; 碰撞气流量: 6 mL/min ; 监测模式: 多反应监测模式(MRM)。

1.4 样品前处理

1.4.1 样品提取

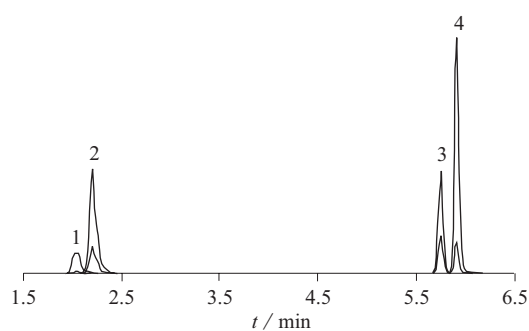
称取5 g(精确到0.01 g)粉碎的样品于50 mL离心管中,加入30 μL 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的混合内标应用液,再加入15 mL 0.2 mol/L pH 5.2乙酸-乙酸钠缓冲溶液,均质器匀浆后,再加入100 μL β -葡萄糖醛酸苷胺酶/芳基磺酸脂酶,于(37 \pm 1) $^{\circ}\text{C}$ 震荡酶解过夜,然后于4 $^{\circ}\text{C}$ 以12 000 r/min离心10 min,取上清液待净化。

1.4.2 样品净化

(1)混合型强阳离子交换反相吸附(MCX)固相萃取法。取Oasis MCX型固相萃取小柱[(150 mg)/3 mL, 美国沃特世公司],经40 mmol/L HCl

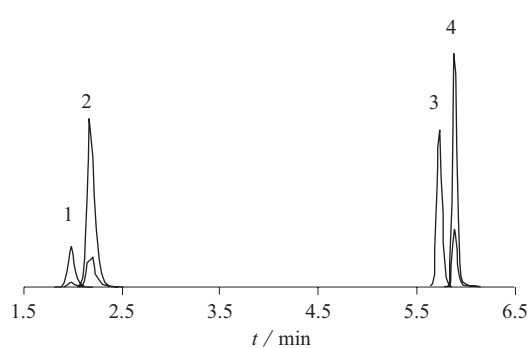
水溶液活化后,取上清液全部上样,分别用5 mL水和甲醇淋洗,再用6 mL 5%氨水-甲醇分3次洗脱,每次2 mL。合并洗脱液,经氮气吹干后,用甲醇-0.1%甲酸(5:95)定容至1.0 mL,用0.22 μm 滤膜过滤,采用UPLC-MS/MS法测定。

(2)增强型脂质去除(EMR-Lipid QuEChERS)法。移取上清液至EMR-Lipid d-SPE管中,然后加入等体积的甲醇,立即涡旋混合使样品分散,涡旋60 s后以5000 r/min离心3 min,移取5 mL上清液至含有2 g盐(氯化钠与硫酸镁质量比为1:4)的15 mL EMR-Lipid Polish管中,涡旋混合1 min后,以5000 r/min离心3 min,上清液经氮气吹干后,用甲醇-0.1%甲酸(5:95)定容至1.0 mL,用0.22 μm 滤膜过滤,采用UPLC-MS/MS法测定。4种 β -受体激动剂标准色谱图见图1,其同位素内标标准色谱图见图2。



1—特布他林; 2—沙丁胺醇; 3—莱克多巴胺; 4—克伦特罗

图1 4种 β -受体激动剂标准色谱图



1—D₉-特布他林; 2—D₃-沙丁胺醇;

3—D₆-莱克多巴胺; 4—D₉-克伦特罗

图2 4种 β -受体激动剂同位素内标标准色谱图

2 结果与讨论

2.1 4种 β -受体激动剂动物体内的存在形式研究

药物进入动物体内,会经过一系列的酶促反应之后排出体外,反应中将生成一系列的代谢产物,由于药物理化性质的差异以及作用位点不同,其代谢

场所各异,其中参与药物代谢比较活跃的组织器官包括肠道、肝脏、肾脏以及肌肉组织。本研究通过体外培养模拟肝脏和肌肉组织中4种 β -受体激动剂的代谢反应,研究4种化合物在上述动物组织中的存在形式。

称取5.0 g新鲜猪肉和猪肝各两份,设置实验组和对照组,每组含猪肉和猪肝样品各1份;均加入1 mL 50 ng/mL的内标标准曲线系列溶液,37 $^{\circ}\text{C}$ 恒温培养24 h,实验组培养过程中不加入 β -葡萄糖醛酸苷胺酶/芳基磺酸脂酶,对照组则完全按照1.4.1标准流程进行操作,培养完成后所有样品按照1.4.2(1)方法进行样品净化后测定。结果表明,4种化合物在猪的肌肉和肝脏中几乎都以化合物原型存在。

2.2 离子对选择和质谱参数优化

将一级混合标准溶液和混合内标应用液等体积混合,通过针泵直接进样方式,对每种化合物的母离子和子离子进行选择,同时分别优化其质谱采集参数:碰撞电压(CE)、去簇电压(DP)、入口电压(EP)和碰撞池出口电压(CXP),优化结果列于表3。

表3 4种 β -受体激动剂及其对应内标物质监测离子、质谱参数

化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	DP/ v	EP/ v	CE/ v	CXP/ v
特布他林	226.0	152.0*	21.84	3.53	23.05	22.26
		170.2	23.61	2.61	15.01	14.30
沙丁胺醇	240.3	148.2*	20.79	2.41	21.88	3.58
		222.1	24.82	2.15	14.19	4.04
莱克多巴胺	302.2	164.1*	25.29	4.00	20.18	2.50
		284.3	25.63	4.01	18.86	3.58
克伦特罗	277.1	203.1*	23.86	4.11	20.00	2.35
		259.1	23.42	3.02	17.09	2.85
D ₉ -特布他林	235.0	152.9*	21.84	3.53	23.05	22.26
		171.0	23.61	2.61	15.01	14.30
D ₃ -沙丁胺醇	243.3	151.1*	23.20	2.99	24.97	5.09
		225.2	20.80	1.76	14.13	2.77
D ₆ -莱克多巴胺	305.0	167.2*	25.29	4.00	20.18	2.50
		287.3	25.63	4.01	18.86	3.58
D ₉ -克伦特罗	286.2	204.2*	20.58	3.43	22.35	2.25
		268.1	20.24	3.77	14.77	2.26

注:*为化合物定量离子。

2.3 前处理方法比较

动物组织样品进行分析时,大量脂质的存在是干扰分析结果准确性的主要原因。动物所含脂质的分子量较大(含碳原子数 ≥ 6),且多为直链结构,支链较少,EMR-Lipid QuEChERS中的脂质特异性吸附填料通过其自身特殊的多孔构象,能够对长直链脂肪进行基于空间位阻理论的特异性吸附。本研究以1.4.2中混合型强阳离子交换反相吸附(MCX)固相萃取法为参照,与EMR-Lipid QuEChERS法进

行比较,通过相同基质(肌肉组织和肝脏)提取液进行净化处理,对样液进行一级质谱(MS1)100~850 m/z 质量范围内全扫描分析。结果表明,选择 C_{18} 填料的色谱柱、0.1% 甲酸水溶液和甲醇作为流动相的色谱分离体系中,脂质的保留能力较强,其色谱流出时间位于流动相中有机相比例较高的时间段(5~7 min),在此时间段内,经 MCX 处理的样液中有明显杂质色谱峰出现。与 MCX 法相比,EMR-Lipid QuEChERS 法对猪肉以及猪肝中脂质去除效果更好。

2.4 线性方程与检出限

为了尽量减少基质效应的影响,采用内标标准曲线法进行定量,以4种 β -受体激动剂类药物的色谱峰面积(x)为横坐标,质量浓度(y)为纵坐标绘制标准曲线,依据信噪比 $S/N=3$ 计算方法的检出限。各化合物线性回归方程、相关系数、检出限列于表4。结果表明,4种化合物的质量浓度在0.5~50 ng/mL 范围内线性关系良好,相关系数均大于0.997,检出限均为0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

表4 4种 β -受体激动剂类药物的线性方程、相关系数、检出限

化合物	线性方程	相关系数	检出限/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
特布他林	$y=0.0217x+0.00565$	0.9978	0.1
沙丁胺醇	$y=0.0325x+0.0108$	0.9997	0.1
莱克多巴胺	$y=0.0364x-0.0126$	0.9998	0.1
克伦特罗	$y=0.0555x-0.0258$	0.9991	0.1

2.5 精密度与加标回收试验

取经过检测的空白新鲜猪肉和猪肝样品,选取2.0、5.0、10.0 ng/kg 3个加标水平,每个浓度水平平行测定6次,按照1.4.2(2)中优化的实验方法进行分析,计算目标化合物的回收率和相对标准偏差(RSD),结果列于表5和表6。由表5和表6可知,4种 β -受体激动剂在猪肉基质中的加标回收率为79.8%~92.3%,测定结果的相对标准偏差为2.95%~9.50%;在猪肝中的加标回收率为81.5%~95.6%,测定结果的相对标准偏差为2.47%~8.05%。表明该方法具有较高的准确度和精密度,满足日常检测需求。

2.6 实际样品测定

将本研究所建立的脂质特异性基质分散(EMR-Lipid QuEChERS)净化结合超高效液相色谱-串联质谱法对市售的34个肉类样品(包括猪肉、猪肝、鸡肉、牛肉、鱼肉5个大类)进行测定,发现未检出克伦特罗、莱克多巴胺、沙丁胺醇、特布他林的

违法添加。

表5 4种 β -受体激动剂类在猪肉样品中加标回收试验结果

化合物	加标量	质量/ng					平均回收率/%	RSD/%
		测定值						
特布他林	2.0	1.63, 1.58, 1.46, 1.84, 1.75, 1.82	84.0	8.86				
	5.0	4.35, 4.68, 5.14, 4.03, 4.67, 4.83	92.3	8.34				
	10.0	8.35, 8.06, 8.77, 9.06, 9.54, 8.68	87.4	5.97				
沙丁胺醇	2.0	1.46, 1.56, 1.68, 1.54, 1.62, 1.71	79.8	5.85				
	5.0	4.36, 3.93, 4.51, 4.54, 4.37, 4.41	87.1	5.06				
	10.0	9.05, 9.14, 8.69, 9.33, 8.84, 8.67	89.5	2.95				
莱克多巴胺	2.0	1.64, 1.53, 1.58, 1.73, 1.81, 1.77	83.8	6.62				
	5.0	3.86, 4.35, 4.85, 4.34, 4.81, 4.43	88.8	8.18				
	10.0	8.32, 7.35, 7.69, 8.81, 9.05, 9.11	84.0	8.77				
克伦特罗	2.0	1.53, 1.65, 1.77, 1.82, 1.68, 1.73	84.8	6.00				
	5.0	4.32, 4.41, 3.88, 4.54, 4.98, 5.02	90.5	9.50				
	10.0	7.68, 8.84, 9.36, 9.21, 8.69, 7.87	86.1	8.04				

表6 4种 β -受体激动剂类在猪肝样品中加标回收试验结果

化合物	加标量	质量/ng					平均回收率/%	RSD/%
		测定值						
特布他林	2.0	1.43, 1.78, 1.66, 1.54, 1.75, 1.62	81.5	8.05				
	5.0	4.37, 4.81, 4.67, 4.73, 4.34, 4.83	92.5	4.70				
	10.0	9.35, 8.26, 7.77, 8.95, 9.64, 8.46	87.4	8.05				
沙丁胺醇	2.0	1.57, 1.79, 1.67, 1.84, 1.77, 1.61	85.4	6.31				
	5.0	4.69, 4.52, 4.69, 5.04, 4.86, 4.41	94.0	4.83				
	10.0	9.38, 9.54, 9.36, 9.87, 9.38, 9.84	95.6	2.47				
莱克多巴胺	2.0	1.75, 1.67, 1.86, 1.74, 1.89, 1.95	90.5	5.88				
	5.0	4.46, 4.64, 4.48, 4.52, 4.73, 4.43	90.9	2.58				
	10.0	9.32, 8.85, 8.76, 9.31, 9.48, 9.06	91.3	3.14				
克伦特罗	2.0	1.66, 1.74, 1.86, 1.93, 1.79, 1.82	90.0	5.22				
	5.0	4.64, 3.94, 4.35, 3.94, 4.33, 4.52	85.7	6.81				
	10.0	8.63, 8.45, 9.87, 9.38, 9.62, 8.94	91.5	6.18				

3 结语

脂质特异性基质分散(EMR-Lipid QuEChERS)净化法用于肉类样本中脂质的去处,采用类似QuEChERS标准样品前处理流程,相比传统固相萃取法,操作更加简便、灵活和快捷,且脂质去处效果也更好,结合超高效液相色谱-串联质谱法的高特异性和灵敏度,能够满足日常工作中兽药残留的检测工作。由于EMR-Lipid QuEChERS能够特异性得吸附脂质(尤其是含6个C以上的长链脂肪),而非对待测物进行吸附和富集,因此,此法也可应用于其他高油脂样品中脂质的去除,从而降低机制效应的干扰,提高目标化合物的检出限以及定量准确性。

参考文献

- [1] 张洋. LC-MS/MS法同时快速检测牛肉中12种 β -受体激动剂的应用研究[J]. 食品安全导刊, 2020(26): 71.
- [2] 王燕红. 高效液相色谱-串联质谱法测定莱芜香肠中3种 β -受体激动剂残留[J]. 中国动物检疫, 2021, 38(6): 118.
- [3] 李云, 曹楠, 刘松雁, 等. 探讨兽药残留的危害及防控策略[J]. 今日畜牧兽医, 2020, 36(5): 2.
- [4] 杜军, 曾晓, 贾荣玲. 动物性食品中兽药残留的监测与控制[J].

- 吉林畜牧兽医,2020,41(6): 107.
- [5] 赵晓丽,谢书越,陈炎,等. 免疫分析技术在农产品农兽药残留检测中的应用[J]. 中国检验检测,2020,28(3): 18.
- [6] 赵光远. 酶联免疫分析技术在食品检验中的应用[J]. 食品安全导刊,2017(24): 62.
- [7] 金茂俊,王静,杨丽华,等. 化学发光免疫分析方法在食品安全检测中的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报,2014,5(3): 840.
- [8] 符靖雯,黄子敬,陈孟君,等. 气相色谱-电子捕获检测器快速测定水产品中多种农药及兽药残留[J]. 理化检验(化学分册),2018,54(9): 1015.
- [9] 杨秋红,艾晓辉,李荣,等. 固相萃取-气相色谱法同时检测水产品中的氯霉素、甲砒霉素、氟苯尼考和氟苯尼考胺[J]. 分析试验室,2015,34(5): 533.
- [10] 胡红美,郭远明,雷科,等. 分散固相萃取净化-气相色谱法测定水产品中氯霉素和氟苯尼考[J]. 食品科学,2014,35(8): 231.
- [11] 钟志铭,黄子敬,符靖雯. QuEChERS结合PTV-GC-MS/MS测定食用菌中多种农药残留[J]. 分析试验室,2016,35(6): 648.
- [12] 黄子敬,陈孟君,符靖雯,等. PTV-GC-MS/MS及UPLC-MS/MS测定水产品中多种农兽药残留[J]. 化学研究与应用,2018,30(8): 1376.
- [13] 黄子敬,符靖雯,陈孟君,等. 氘代同位素内标QuEChERS法测定动物尿液中3种 β_2 -兴奋剂药物残留量[J]. 分析测试学报,2015,34(8): 880.
- [14] 王志杰,冷凯良,孙伟红,等. 水产品中氯霉素、甲砒霉素和氟甲砒霉素残留量高效液相色谱-串联质谱内标测定方法的研究[J]. 渔业科学进展,2009,30(2): 115.
- [15] 贾玮,徐曦,石琳,等. 液相色谱-高分辨质谱法同时测定羊肉中12种兽药残留[J]. 陕西科技大学学报,2020,38(3): 54.
- [16] 王甜. 液相色谱-质谱联用技术在水产品兽药残留检测中的应用探究[J]. 检验检疫学刊,2020,30(3): 99.
- [17] 侯美玲,董宪兵,李红丽,等. 超高效液相色谱-串联质谱法(UPLC-MS/MS)同时检测畜禽肉中抗生素及镇静剂类兽药残留[J]. 食品与发酵科技,2020,56(3): 113.
- [18] 章璐幸,孙洁胤,王延辉,等. 免疫亲和固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定牛奶中6种玉米赤霉醇类化合物残留[J]. 色谱,2018,36(6): 566.
- [19] 郑玲,吴玉杰,赵永锋,等. QuEChERS结合高效液相色谱-串联质谱法测定饲料中的18种 β -兴奋剂[J]. 色谱,2014,32(8): 869.
- [20] 曹慧,陈小珍,朱岩,等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱技术同时测定乳制品中磺胺类和喹诺酮类抗生素残留[J]. 食品科技,2013,38(6): 323.
- [21] 卜明楠,石志红,康健,等. QuEChERS结合LC-MS/MS同时测定虾肉中72种兽药残留[J]. 分析测试学报,2012,31(5): 552.
- [22] 张颖,陈璐,赵巧灵,等. QuEChERS EMR-Lipid结合LC/MS/MS测定水产品中15种喹诺酮类抗生素[J]. 食品工业,2021,42(3): 299.
- [23] 黄宇锋,温少楷,王莉,等. 分散固相萃取-增强型去除脂质技术结合超高效液相色谱-串联质谱法测定塑料包装焙烤食品中12种抗氧化剂和紫外吸收剂[J]. 分析化学,2020,48(7): 937.
- [24] 潘晨,于建,吴思霖,等. 新型脱脂前处理技术联合净化-同位素稀释-超高效液相色谱-串联质谱法测定花生中15种真菌毒素[J]. 上海预防医学,2020,32(5): 368.
- [25] 钟水桥,梁美艳. EMR-Lipid-超高效液相色谱-串联质谱法快速测定猪肉中多种氨基甲酸酯类农药残留量[J]. 现代食品,2020(6): 170.

doi : 10.3969/j.issn.1008-6145.2021.07.005

顶空气相色谱法测定一次性使用输液器中 粘合剂的迁移量

薄晓文,刘爱娟,沈永,孟凯,刘叶

(山东省医疗器械和药品检验研究院,国家药品监督管理局生物材料器械安全性评价重点实验室,
山东省医疗器械生物学评价重点实验室,济南 250101)

摘要 采用顶空气相色谱法对一次性使用输液器在药物输注过程中粘合剂丙烯酸甲酯、四氢呋喃及环己酮的迁移量进行了研究。选取了4种代表性的临床药物,模拟临床使用条件,经输液器输注后,对浸提液进行分析。采用DB-624型(30 m×0.25 mm,1.40 μm)毛细管柱,氢火焰离子化检测器,程序升温条件为40℃保持5 min,然后以10℃/min升至100℃,再以20℃/min升至240℃并保持2 min。结果表明,丙烯酸甲酯、四氢呋喃及环己酮的质量浓度分别在0.17~3.57、0.077~3.09、0.13~5.50 μg/mL范围内与各自的色谱峰面积线性良好,相关系数大于0.998,检出限为0.031~0.11 μg/mL。样品加标回收率为72.52%~119.67%,测定结果的相对标准偏差为0.10%~5.46%(n=6)。该方法适用于一次性使用输液器药物输注过程中3种粘合剂迁移量的同时测定。

关键词 一次性使用输液器;粘合剂;丙烯酸甲酯;四氢呋喃;环己酮;顶空气相色谱法

中图分类号:O657.7 文献标识码:A 文章编号:1008-6145(2021)07-0023-06

Determination of the migration of adhesives from disposal infusion sets by headspace gas chromatography

Bo Xiaowen, Liu Aijuan, Shen Yong, Meng Kai, Liu Ye

(Shandong Institute of Medical Device and Pharmaceutical Packaging Inspection,
NMPA Key Laboratory of Safety Evaluation for Biomaterials and Medical Devices,

Shandong Key Laboratory of Biological Evaluation for Medical Devices, Jinan 250101, China)

Abstract The migration of adhesives including methyl acrylate, tetrahydrofuran and cyclohexanone from disposal infusion sets in the process of drug infusion was determined by headspace gas chromatography. Four representative clinical drugs were selected, and the extraction solutions prepared by simulating clinical use were analyzed on a DB-624(30 m×0.25 mm, 1.40 μm) with flame ionization detector(FID). Temperature programming was used, the initial oven temperature was 40℃, maintained for 5 min, and raised to 100℃ at 10℃/min, and then raised to 240℃ at 20℃/min and maintained for 2 min. The results showed that the linearity of methyl acrylate, tetrahydrofuran and cyclohexanone was good in the range of 0.17-3.57, 0.077-3.09, 0.13-5.50 μg/mL with their respective chromatographic peak areas, the linear correlation coefficients were more than 0.998, respectively. The detection limits of the 3 adhesives were 0.031-0.11 μg/mL with relative standard deviation of 0.10%-5.46%(n=6) and recovery rate of standard addition of 72.52%-119.67%. The method is suitable for simultaneous monitoring of 3 adhesives from disposal infusion sets during the process of drug infusion.

Keywords disposal infusion set; adhesive; methyl acrylate; tetrahydrofuran; cyclohexanone; headspace gas chromatography

一次性使用输液器在临床上主要用于静脉输液,因其简单方便、无交叉性传染等优点而被广泛使

用,消耗量巨大^[1-2]。一次性使用输液器与人体的血液直接接触,其在临床使用过程中溶出的物质会

基金项目 山东省医疗器械和药品检验研究院资助项目(JS2-19004)

通信作者 沈永,硕士研究生,高级工程师,主要从事医疗器械化学表征及安全性评价

收稿日期 2021-05-03

引用格式 薄晓文,刘爱娟,沈永,等.顶空气相色谱法测定一次性使用输液器中粘合剂的迁移量[J].化学分析计量,2021,30(7):23.

Bo Xiaowen, Liu Aijuan, Shen Yong, et al. Determination of the migration of adhesives from disposal infusion sets by headspace gas chromatography [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2021, 30(7): 23.

直接进入人体血液循环系统,存在潜在的安全风险,因而被列为三类医疗器械,其安全性日益受到人们的重视。但由于工艺等原因的限制,目前一次性使用输液器生产过程多使用有机溶剂作为组件粘合剂^[3],包括丙烯酸甲酯、四氢呋喃和环己酮等。其中,丙烯酸甲酯有辛辣气味,具有呼吸道刺激性、免疫毒性和神经毒性等性质^[4]。四氢呋喃有乙醚气味,是一种中枢神经抑制剂,低浓度时会引起头痛及鼻咽刺激,高浓度时有麻醉作用,浓度高于 25 000 $\mu\text{g}/\text{g}$ 时会致死^[5]。环己酮较为常用,有强烈刺鼻气味,并且对肝脏及心血管功能有一定影响^[6]。已有文献表明^[2,7],一次性使用输液器在模拟临床输注药物时会释放环己酮进入药液,因此,准确测定一次性使用输液器在输液过程中粘合剂的迁移量对输液器的质量控制和人们的用械安全具有重要意义。

目前,关于输液器中的环己酮残留的研究报道较多^[2,6-9],但有关输液器中的丙烯酸甲酯和四氢呋喃的迁移研究未见有文献报道。此外,文献中多采用水、乙醇水溶液或乙醇^[3,8-9]作为浸提介质进行输液器中环己酮迁移量的研究。但是,由于环己酮微溶于水,可与醇等有机溶剂混溶,因而无论用水还是乙醇作为浸提介质,均会过低或过高地估计输液器中环己酮的溶出量,不能真实反映输液器的临床使用风险。许凯等人采用临床输注药物作为浸提介质^[2,6-7],考察了输液器临床使用过程中环己酮的溶出量,采用液体进样的方式,浸提液需要用正己烷、乙酸乙酯等溶剂萃取处理后方可进样分析,操作繁琐。

顶空气相色谱法具有操作简单、基质干扰小、准确可靠等优点^[8],笔者选取了乳酸左氧氟沙星氯化钠注射液、甘露醇注射液、注射用奥美拉唑钠和脂肪乳注射液 4 种典型的临床常用药物,通过模拟临床使用的方式制备浸提液,建立了顶空气相色谱法同时测定流经输液器的药液中的粘合剂丙烯酸甲酯、四氢呋喃和环己酮,为输液器的临床安全性评价提供了方法和依据。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

气相色谱仪:7890B型,安捷伦科技(中国)有限公司。

丙烯酸甲酯对照品:编号为 96-33-3,纯度为 100%,德国默克公司。

四氢呋喃对照品:编号为 109-99-9,纯度为 99.9%,德国默克公司。

环己酮对照品:编号为 108-94-1,纯度为 99.9%,德国默克公司。

N,N-二甲基甲酰胺(DMF):编号为 127-19-5,色谱纯,德国默克公司。

氯化钠注射液:100 mL 含氯化钠 0.9 g,批号为 1907302721,济宁市辰欣药业股份有限公司。

乳酸左氧氟沙星氯化钠注射液:100 mL 含乳酸左氧氟沙星 0.3 g(按 $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{FN}_3\text{O}_4$ 计)与氯化钠 0.9 g,批号为 116190623,浙江医药股份有限公司新昌制药厂。

甘露醇注射液(20%):250 mL 含 50 g 甘露醇,批号为 SA19090508,山东华鲁制药有限公司。

注射用奥美拉唑钠:40 mg(以 $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ 计),批号为 1906174,湖南五洲通药业有限责任公司。

脂肪乳注射液(C_{14-24}):250 mL 含 50 g(大豆油)与 3 g(卵磷脂),批号为 B19040702CW-1,黑龙江科伦制药有限公司。

1.2 仪器工作条件

顶空条件:80 $^{\circ}\text{C}$ 平衡 30 min;色谱柱:DB-624 型毛细管柱[30 m \times 0.25 mm,1.40 μm ,安捷伦科技(中国)有限公司];进样口温度:250 $^{\circ}\text{C}$;分流比:10:1;流量:1.0 mL/min;柱温:初温为 40 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min,然后以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 100 $^{\circ}\text{C}$,再以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 240 $^{\circ}\text{C}$ 并保持 2 min;FID 检测器温度:250 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.3 实验步骤

1.3.1 标准溶液的配制

混合标准溶液:分别精密称取丙烯酸甲酯对照品 21.6 mg、四氢呋喃对照品 19.2 mg、环己酮对照品 22.3 mg,分别置于预先加有适量 DMF 的 10 mL 容量瓶中,加 DMF 稀释至标线,摇匀,即得各物质标准储备液。分别精密量取丙烯酸甲酯标准储备液 2 mL、四氢呋喃标准储备液 2 mL 及环己酮标准储备液 3 mL,置于 10 mL 容量瓶中,加 DMF 稀释至标线,摇匀,即得混合标准溶液。

混合标准储备液:精密称取丙烯酸甲酯对照品 55.8 mg、四氢呋喃对照品 48.4 mg、环己酮对照品 86.0 mg,置于预先加有适量 DMF 的 25 mL 容量瓶中,加 DMF 稀释至标线,摇匀,即得混合标准储备液。

1.3.2 样品供试液的制备

选取4种有代表性的临床常用输注药物,包括乳酸左氧氟沙星氯化钠注射液、甘露醇注射液、注射用奥美拉唑钠及脂肪乳注射液,分别按照其使用说明书中最严格的用法用量,通过模拟静脉滴注的方式制备样品浸提液,具体方法如下:

(1) 乳酸左氧氟沙星氯化钠注射液:滴注体积为100 mL,滴注时间为60 min;

(2) 甘露醇注射液:滴注体积为250 mL,滴注时间为6 h;

(3) 注射用奥美拉唑钠氯化钠注射液:称取注射用奥美拉唑钠60 mg,用氯化钠注射液溶解并定容至100 mL,即得,滴注体积为100 mL,滴注时间为60 min;

(4) 脂肪乳注射液:滴注体积为250 mL,滴注时间为250 min。

分别取氯化钠注射液、乳酸左氧氟沙星氯化钠注射液、甘露醇注射液、注射用奥美拉唑钠氯化钠注射液及脂肪乳注射液作为空白对照液。

2 结果与讨论

2.1 药物选择

一次性使用输液器在临床使用时输注的药物种类繁多,不可能对所有种类药物输注过程中的粘合剂迁移量进行考察。因此选取了4种有一定代表性的临床常用药物,乳酸左氧氟沙星氯化钠注射液为酸性药物,甘露醇注射液为中性药物,注射用奥美拉唑钠氯化钠注射液为碱性药物,脂肪乳注射液为脂溶性药物。

2.2 顶空条件的选择

中国药典(2020年版)通则0861《残留溶剂测定法》^[10]中给出的顶空条件如下:以水为溶剂时顶空瓶平衡温度为70~85℃,顶空瓶平衡时间为30~60 min。刘颖玲等^[8]的研究结果表明,平衡时间为30 min时,环己酮便可达到气液平衡;若温度过高,水蒸气会影响检测器和色谱柱,温度过低检测灵敏度则会降低,平衡温度为80℃时,两者可兼顾。所用输注药物均为水溶液,所分析目标物质中环己酮沸点最高,因此综合考虑选择顶空平衡温度为80℃,平衡时间为30 min。

2.3 程序升温条件的选择

分离是定量的基础,为使目标物丙烯酸甲酯、四氢呋喃及环己酮得到良好的分离,对程序升温条

件进行了优化。

首先,设置了简单的升温程序,即初温40℃保持5 min,然后以20℃/min的速率升至240℃并保持3 min,初步考察目标物的保留时间及分离情况。结果表明,丙烯酸甲酯的保留时间为7.151 min,四氢呋喃的保留时间为7.350 min,环己酮的保留时间为11.659 min,丙烯酸甲酯和四氢呋喃未能完全分离。在此基础上优化升温程序,将丙烯酸甲酯和四氢呋喃保留时间附近的升温速率减慢,即将程序升温条件更改为初温40℃保持5 min,然后以10℃/min的速率升至100℃,再以20℃/min的速率升至240℃并保持2 min,在此条件下目标物可完全分离。

2.4 方法学考察

顶空进样法可避免复杂的样品前处理过程,具有操作简单、杂质干扰少等优点,但其也存在基质效应问题。已有文献报道^[11-13],样品基质的不同可显著影响目标物的检出量与回收率,干扰测定的准确度。本研究共涉及4种样品基质,分别为乳酸左氧氟沙星氯化钠注射液、甘露醇注射液、注射用奥美拉唑钠氯化钠注射液和脂肪乳注射液。试验发现,注射用奥美拉唑钠氯化钠注射液对丙烯酸甲酯的测定有干扰,其回收率仅为50%。脂肪乳注射液对丙烯酸甲酯、四氢呋喃及环己酮的测定均有干扰,其回收率分别为55%、73%及57%左右。

顶空气体中各组分的含量,既与其本身的挥发性有关,又与其在样品基质中的溶解度有关^[13]。3种待测粘结剂中环己酮沸点最高(155℃),丙烯酸甲酯次之(80℃),四氢呋喃最低(66℃)。水溶性方面,四氢呋喃可与水混溶,丙烯酸甲酯和环己酮均微溶于水。脂肪乳注射液为脂溶性药物,与氯化钠注射液相比,对上述3种粘结剂的溶解效果更好,尤其是对水溶性较差的丙烯酸甲酯和环己酮,故导致其回收率偏低,检出限偏高。因此,为消除基质效应,提高测定的准确度,对于测定时存在基质干扰的目标物,应均在相应的样品基质上建立标准曲线,并进行相应的方法学考察。

2.4.1 专属性考察

用氯化钠注射液配制一定质量浓度的混合标准溶液进样分析,色谱图如图1所示。由图1可知,目标物四氢呋喃、丙烯酸甲酯及环己酮色谱峰的分度良好。对样品浸提液进样分析,可知在各目标

物出峰位置无其它干扰峰存在,表明方法的专属性良好。

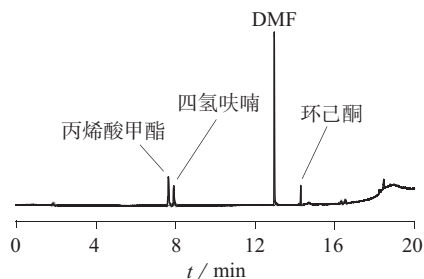


图1 混合标准溶液色谱图

2.4.2 线性关系与检出限、定量限

分别精密量取 1.3.1 混合标准溶液 1、5、10、20、30、40、50 μL 至预先加有 5 mL 氯化钠注射液的 20 mL 顶空瓶中,密封,混匀,即得以氯化钠注射液为基质的系列混合标准溶液;分别精密量取 1.3.1 丙

烯酸甲酯标准储备液 0.4、1、2、4、6、8 μL 至预先加有 5 mL 注射用奥美拉唑钠氯化钠注射液样品基质的 20 mL 顶空瓶中,密封,混匀,即得以注射用奥美拉唑钠氯化钠注射液为基质的丙烯酸甲酯系列标准溶液;分别精密量取 1.3.1 混合标准储备液 0.4、1、2、4、6、8 μL 至预先加有 5 mL 脂肪乳注射液样品基质的 20 mL 顶空瓶中,密封,混匀,即得以脂肪乳注射液为基质的系列混合标准溶液。

将上述各系列标准溶液进样分析,以色谱峰面积(A)为纵坐标,质量浓度(C)为横坐标进行线性回归。配制一定浓度的标准溶液并进样分析,以信噪比(S/N)约为 3 时的浓度为检出限,以 S/N 约为 10 且具有良好精密度和回收率时的浓度为定量限。计算得各目标物在不同样品基质中的线性范围、线性方程、相关系数、检出限、定量限,结果列于表 1。

表 1 线性范围、线性方程、相关系数、检出限、定量限

待测物	基质	线性范围/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	线性方程	相关系数	检出限/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	定量限/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)
丙烯酸甲酯	氯化钠注射液	0.17~3.46	$A=148\ 456.63C+5\ 950.41$	0.998 1	0.035	0.17
	注射用奥美拉唑钠氯化钠注射液	0.17~3.46	$A=75\ 057.82C+2\ 640.72$	0.999 5	0.069	0.17
	脂肪乳注射液	0.18~3.57	$A=81\ 499.90C+4\ 095.61$	0.999 4	0.069	0.18
四氢呋喃	氯化钠注射液	0.077~3.07	$A=127\ 419.26C+346.11$	0.999 9	0.031	0.077
	脂肪乳注射液	0.15~3.09	$A=83\ 879.08C+2\ 652.87$	0.999 8	0.061	0.15
环己酮	氯化钠注射液	0.13~5.35	$A=29\ 992.93C+1\ 247.36$	0.999 9	0.054	0.13
	脂肪乳注射液	0.27~5.50	$A=17\ 131.20C+77.09$	0.999 5	0.11	0.27

2.4.3 精密度试验

配制低、中、高三种浓度水平的标准溶液,在 1.2 工作条件下分别连续测定 6 次,计算色谱峰面积相对

标准偏差(RSD),不同基质下各待测物的精密度试验结果列于表 2~表 4。由表 2~表 4 可知,该方法进样重复性为 0.36%~7.25%,符合相关标准要求^[14]。

表 2 丙烯酸甲酯精密度试验结果

待测物	基质	质量浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	色谱峰面积 测定值	色谱峰面积 平均值	RSD/ %
丙烯酸甲酯	氯化钠注射液	0.172 8	27 295, 28 530, 27 254, 27 798, 27 686, 25 956	27 420	3.11
		1.728 0	271 151, 275 441, 239 250, 247 398, 261 491, 237 208	255 323	6.42
		3.456 0	465 937, 497 873, 464 857, 480 404, 526 952, 533 224	494 874	6.03
	注射用奥美拉唑 钠氯化钠注射液	0.172 8	14 808, 13 724, 14 874, 15 802, 13 053, 13 495	14 293	7.25
		1.728 0	142 522, 129 490, 141 576, 140 076, 137 976, 136 377	138 003	3.44
		3.456 0	258 617, 266 856, 253 141, 260 121, 253 252, 247 523	256 585	2.63
	脂肪乳注射液	0.178 6	14 361, 15 091, 14 501, 15 023, 15 377, 15 071	14 904	2.61
		1.785 6	154 723, 144 194, 151 604, 156 858, 157 415, 152 143	152 823	3.17
		3.571 2	288 966, 294 964, 261 783, 273 369, 254 959, 259 537	272 263	6.07

表 3 四氢呋喃精密度试验结果

待测物	基质	质量浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	色谱峰面积 测定值	色谱峰面积 平均值	RSD/ %
四氢呋喃	氯化钠注射液基质	0.076 7	10 508, 10 503, 9 865, 9 079, 9 954, 9 878	9 964	5.29
		1.534 5	190 579, 192 780, 192 709, 194 149, 198 988, 201 125	195 055	2.10
		3.069 0	388 131, 394 612, 382 203, 387 738, 393 276, 393 094	389 842	1.21
	脂肪乳注射液	0.154 7	12 827, 13 515, 13 675, 13 599, 13 280, 13 740	13 439	2.53
		1.547 2	135 725, 129 689, 134 128, 137 095, 137 063, 133 406	134 518	2.08
		3.094 5	257 963, 262 611, 244 658, 254 391, 240 878, 246 988	251 248	3.35

表4 环己酮精密度试验结果

待测物	基质	质量浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	色谱峰面积 测定值	色谱峰面积 平均值	RSD/ %
环己酮	氯化钠注射液基质	0.133 7	4 648,4 721,4 536,4 448,4 512,4 644	4 585	2.24
		2.673 3	82 421,82 264,81 416,81 806,83 097,82 514	82 253	0.71
		5.346 6	159 950,160 188,160 042,160 313,160 808,161 486	160 465	0.36
	脂肪乳注射液	0.274 9	4 292,5 093,4 727,5 031,4 791,4 971	4 817	6.09
		2.749 2	46 836,46 482,46 190,48 124,46 529,46 041	46 700	1.61
		5.498 5	94 172,95 149,92 520,96 533,93 018,95 940	94 555	1.69

2.4.5 加标回收试验

精密量取样品基质各 5 mL 于 20 mL 顶空瓶中,分别加入不同体积混合标准储备液,密封,混匀,进样分析,每个浓度水平平行测定 3 次,结果列于表 5~表 7。由表 5~表 7 可知,加标回收率为 72.52%~119.67%,测定结果的相对标准偏差为 0.10%~5.46%,符合相关标准^[14]。

表5 丙烯酸甲酯加标回收试验结果($n=6$)

基质	质量浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)		平均回收率/ %	RSD/ %
	添加量	平均测定值		
乳酸左氧氟沙星 氯化钠注射液	0.172 8	0.150 1	86.84	3.72
	1.728	1.787 4	103.44	2.13
	3.456	3.789 1	109.64	2.87
甘露醇注射液	0.172 8	0.175 1	101.33	2.69
	1.728	2.067 9	119.67	5.46
	3.456	3.972	114.93	4.51
奥美拉唑钠氯化 钠注射液	0.172 8	0.166 8	96.53	4.44
	1.728	1.828 4	105.81	1.32
	3.456	3.313	95.86	1.32
脂肪乳注射液	0.178 6	0.129 5	72.52	3.67
	1.785 6	1.854 7	104.02	1.91
	3.571 2	3.181 3	89.08	3.59

表6 四氢呋喃加标回收试验结果($n=6$)

基质	质量浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)		平均回收率/ %	RSD/ %
	添加量	平均测定值		
乳酸左氧氟沙星 氯化钠注射液	0.076 7	0.074 8	97.54	0.97
	1.534 5	1.505 4	98.11	1.52
	3.069	3.121 3	101.71	2.36
甘露醇注射液	0.076 7	0.084	109.47	1.01
	1.534 5	1.724 8	112.4	3.35
	3.069	3.327 1	108.41	2.91
奥美拉唑钠氯化 钠注射液	0.076 7	0.075 1	97.86	2.9
	1.534 5	1.471 9	95.92	1.23
	3.069	3.014 6	98.23	0.1
脂肪乳注射液	0.154 7	0.129 2	83.52	1.83
	1.547 2	1.588	102.64	1.59
	3.094 5	2.908 8	94	2.86

2.5 样品测定

精密量取样品浸提液 5 mL,置于 20 mL 顶空瓶中,密封,进样分析。结果显示,所有样品浸提液中均为未检出丙烯酸甲酯、四氢呋喃及环己酮,输液器在输注脂肪乳注射液时,丙烯酸甲酯、四氢呋喃及环己酮的检出限较高,分别为 17.28、15.35、26.72 $\mu\text{g}/\text{套}$ 。

表7 环己酮加标回收试验结果($n=6$)

基质	质量浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)		平均回收率/ %	RSD/ %
	添加量	平均测定值		
乳酸左氧氟沙星 氯化钠注射液	0.133 7	0.107 9	80.7	1.5
	2.673 3	2.643 1	98.87	1.62
	5.346 6	5.315 6	99.42	1.63
甘露醇注射液	0.133 7	0.119 2	89.18	2.63
	2.673 3	2.976 2	111.33	1.17
	5.346 6	5.790 7	108.31	0.68
奥美拉唑钠氯化 钠注射液	0.133 7	0.106 2	79.42	3.7
	2.673 3	2.643 9	98.9	1.74
	5.346 6	5.242	98.04	1.21
脂肪乳注射液	0.274 9	0.279 8	101.78	4.07
	2.749 2	2.733 1	99.41	2.33
	5.498 5	5.472 4	102.35	1.97

3 结论

ICH Q3C^[15]给出的四氢呋喃每日允许暴露量(PDE)为 7.2 mg/d,美国环境保护署预计^[2]的环己酮安全剂量为 25 mg/d,通过大鼠静脉 NOAEL 值计算得环己酮安全剂量为 50 mg/d。丙烯酸甲酯的允许限量未见有文献报道,我国职业卫生标准 GBZ 2.1-2019^[16]规定的丙烯酸甲酯的时间加权平均容许浓度(PC-TWA)为 20 mg/m³,是环己酮 PC-TWA (50 mg/m³)的 0.4 倍。参考环己酮的安全剂量 25 mg/d,计算出丙烯酸甲酯静脉接触途径的安全剂量为 10 mg/d。本研究样品中丙烯酸甲酯、四氢呋喃及环己酮均未检出,且其安全限值分别为其检出限的 579、469、936 倍,粘合剂的迁移量均远低于其安全限值。

采用顶空气相色谱法对一次性使用输液器药物输注过程中粘合剂丙烯酸甲酯、四氢呋喃及环己酮的迁移量进行了研究,该方法简单、快速、准确、专属性强,可同时测定一次性输液器中粘结剂丙烯酸甲酯、四氢呋喃和环己酮的迁移量,为一次性使用输液器的质量控制和安全性评价提供了参考。

参考文献

- [1] 张崇生,王晓园,刘萌.一次性使用输液器中邻苯二甲酸酯增塑剂的迁移及影响因素分析[J].中国现代应用医学,2019,36(1): 45.
- [2] 许凯,骆红宇,秦洋,等.一次性使用输液器输注盐酸头孢替安

- 过程中可沥滤物的气相色谱-质谱研究[J]. 分析科学学报, 2016, 32(2): 239.
- [3] 李永贵,尹晔,张锡霞,等. 一次性使用输液器中环己酮的迁移研究[J]. 生物医学工程研究, 2018, 37(4): 515.
- [4] 吴昊. 低浓度 VOCs 废气的生物滴滤法处理研究[D]. 延吉: 延边大学, 2018.
- [5] 张鑫. 尿中四氢呋喃的顶空-固相微萃取-气相色谱测定方法研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2016.
- [6] 苏欣,操敏,王悦,等. TPE 输液器中苯乙烯和环己酮的相容性[J]. 塑料科技, 2017, 5(45): 97.
- [7] 沈永,潘华先,刘爱娟,等. PVC 输液器输注青霉素钠的相容性研究[J]. 生物医学工程研究, 2015, 34(1): 58.
- [8] 刘颖玲,马兰芬. 顶空气相色谱法测定输液器中环己酮残留[J]. 化学分析计量, 2017, 26(1): 72.
- [9] 柯正方,吴佩盛. 气相色谱法测定一次性使用输液器中丁酮与环己酮残留量[J]. 医药导报, 2010, 29(6): 785.
- [10] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 四部[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2020: 116.
- [11] 秦立,胡昌勤,刘文英. 顶空气相色谱法测定药品中残留溶剂的影响因素考察[J]. 药物分析杂志, 2005, 25(7): 823.
- [12] 孙悦,王卫,唐素芳. 顶空气相色谱法测定盐酸帕罗西汀中残留的有机溶剂及基质效应考察[J]. 药物分析杂志, 2010, 30(5): 963.
- [13] 周相娟,聂颀,钟丽君,等. 顶空-气相色谱-质谱法测定化妆品中 14 种有机溶剂残留[J]. 中国卫生检验杂志, 2014, 24(6): 773.
- [14] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 四部[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2020: 480.
- [15] ICH Q3C (R6) Impurities: Guideline for Residual Solvents [S].
- [16] GBZ 2.1—2019 工作场所有害因素职业接触限值 第 1 部分: 化学有害因素[S].

doi : 10.3969/j.issn.1008-6145.2021.07.006

快速溶剂萃取-气相色谱-质谱法测定土壤中 12种半挥发性有机物

王岚,高翔宇,杨海文,张华,高文旭,马怡飞,白亮
(西安西北有色地址研究院,西安 710054)

摘要 建立快速溶剂萃取-气相色谱-质谱法测定土壤中12种半挥发性有机物的方法。选取丙酮-二氯甲烷(体积比为3:7)为萃取溶剂,萃取温度为100℃,萃取时间为7min,循环萃取2次,浓缩定容后进行测定。12种半挥发性有机物在质量浓度为0.05~2.00 μg/L的范围内与各自的色谱峰面积线性关系良好,平均响应因子的相对标准偏差均小于30%,检出限为0.30~0.65 μg/kg。加标水平为0.20 μg/kg时的加标回收率为62.01%~106.87%,测定结果的相对标准偏差为4.33%~8.29%(n=6)。该方法适用于建设用地中土壤半挥发性有机物的检测。

关键词 气相色谱-串联质谱法;快速溶剂萃取;半挥发性有机物;土壤

中图分类号: O657.7 文献标识码: A 文章编号: 1008-6145(2021)07-0029-05

Determination of 12 SVOCs in soil by accelerated solvent extraction-gas chromatography-mass spectrometry

Wang Lan, Gao Xiangyu, Yang Haiwen, Zhang Hua, Gao WenXun, Ma Yifei, Bai Liang
(Xi'an Northwest Geological Institute of Nonferrous Metals Co., Ltd., Xi'an 710054, China)

Abstract A method for determination of 12 semi-volatile organic compounds(SVOCs) in soil by accelerated solvent extraction-gas chromatography-mass spectrometry was established. The extraction solvent was acetone-dichloromethane(volume ratio was 3:7), the extraction temperature was 100℃, the extraction time was 7min, and the extraction cycles were 2 times. After extraction, the samples were diluted and determined by gas chromatography-mass spectrometry. The mass concentration of 12 SVOCs had a good linear relationship with the chromatographic peak area in their respective ranges of 0.05~2.00 μg/L with the relative standard deviation of average response factor were less than 30%, and the detection limit of the method was 0.30~0.65 mg/L. The recoveries were 62.01%~106.87% at the spiked level of 0.20 μg/kg, and the relative standard deviations of the determination results were 4.33%~8.29%(n=6). This method is suitable for the detection of SVOCs in soil of development land.

Keywords gas chromatography-mass spectrometry; accelerated solvent extraction; semi-volatile organic compounds; soil

土壤中的半挥发性有机物(SVOC_s)是指沸点较高的具有危害性的污染物,其种类繁多,常见的有多环芳烃、邻苯二甲酸酯类、有机农药^[1]等,对人体有致癌、致畸、致突变^[2]等危害,且在环境方面具有持久性、生物蓄积性、难降解^[3]等特性。因此,建立

一种准确高效的半挥发性有机物测定方法对环境监测具有重要意义。

目前,土壤中的SVOC_s的检测方法主要有气相色谱-质谱(GC-MS)法^[3]和气相色谱法^[4]等,其中质谱法定性能力较好,且抗干扰能力强,灵敏度

通信作者 王岚,本科,助理工程师,从事环境分析方向

收稿日期 2021-06-24

引用格式 王岚,高翔宇,杨海文,等.快速溶剂萃取-气相色谱-质谱法测定土壤中12种半挥发性有机物[J].化学分析计量,2021,30(7):29.

Wang Lan, Gao Xiangyu, Yang Haiwen, et al. Determination of 12 SVOCs in soil by accelerated solvent extraction-gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2021, 30(7): 29.

高,应用日益广泛。国内外针对土壤中的半挥发性有机物的前处理方法主要有 QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe) 法^[5]、加速溶剂(AES)法^[6-7]、固相萃取(SPE)法^[8]和磁固相萃取法(MSPE)^[9]等,但样品容量较大时,经常无法涵盖多种类的有机污染物。与其它萃取方法相比,ASE法具有萃取时间短、溶剂消耗少、操作自动化程度高、提取充分等优点^[10],广泛应用于环境、食品样品中有机污染物的检测^[11]。目前主流的土壤样品净化法是固相萃取小柱净化法^[12-13]和凝胶色谱净化法^[14],固相萃取小柱法需要针对不同类别物质填充相应的填料^[15],不能满足同时净化多种类物质的需求,而凝胶色谱法虽然能满足大部分类型半挥发性有机物的净化,但是无法净化苯胺^[16],不能满足重点行业企业建设用地土壤详查项目中半挥发性有机物检测^[17]。

笔者选择 AES 法结合氮吹作为前处理的方式^[18],大大降低了方法检出限,采取稀释进样来代替净化,从而降低样品对于仪器的污染,在检出限满足 GB 36600—2018《土壤环境质量建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》中一类用地的筛选限值的 1/10 的同时提高了回收率,适用于重点行业企业用地土壤详查的 SVOC_s 检测。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

气相色谱-质谱联用仪:7890-5977B型,美国安捷伦科技公司。

平行浓缩仪:MultiVap-10型,北京莱伯泰科仪器有限公司。

快速溶剂萃取仪:FLEX-HPSE型,北京莱伯泰科仪器有限公司。

苯胺:质量浓度为 1000 mg/L,溶剂为甲醇,编号为 CDAA-S-650022-AD-1 mL,上海安谱实验科技有限公司。

11种半挥发性有机物混合标准溶液:包括苯酚、2-氯苯酚、硝基苯、萘、苯并[a]蒽、蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、茚并[1,2,3-cd]芘、二苯并[a,h]蒽,质量浓度均为 1000 mg/L,溶剂为二氯甲烷,编号为 CDAA-M-690060-KD-1 mL,上海安谱实验科技有限公司。

替代物混合标准储备液:包括 2-氟酚、苯酚-d₆、硝基苯-d₅、2-氟联苯、4,4'-三联苯-d₁₄,质量浓度均为 1000 mg/L,溶剂为丙酮-二氯甲烷(1:1),标

准物质编号为 110450-09-1 mL,美国 o2 si 标准品公司。

内标混合标准储备液:包括萘-d₈、蒽-d₁₂、芘-d₁₂,质量浓度均为 1000 mg/L,溶剂为丙酮-二氯甲烷(1:1),编号为 CDAA-M-629032-XD,上海安谱实验科技有限公司。

半挥发性有机物混合标准溶液:质量浓度为 10 μg/L,取 1 μL 苯胺、1 μL 11种半挥发性有机物混合标准溶液和 1 μL 替代物混合标准储备液,用二氯甲烷定容至 1 mL,再取 10 μL 此混合溶液用二氯甲烷定容至 1 mL。

内标混合标准溶液:取 1 μL 内标混合标准储备液用二氯甲烷定容至 1 mL,再取 10 μL 此混合溶液用二氯甲烷定容至 1 mL,萘-d₈、蒽-d₁₂、芘-d₁₂质量浓度均为 10 μg/L。

丙酮、二氯甲烷、正己烷、乙酸乙酯:均为农残级,上海安谱实验科技有限公司。

硅藻土:75~830 μm,上海安谱实验科技有限公司。

石英砂、无水硫酸钠:均为优级纯,于 400 °C 烘烤 4 h,保存于干燥器中,成都科隆化学品有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 样品萃取

称取 20 g(精确至 0.01 g)样品及适量硅藻土放入玛瑙研钵中,搅拌均匀,研磨成细粒状,装入 34 mL 萃取池中(内容物离瓶口 1 cm 左右)进行快速溶剂萃取。萃取溶剂为丙酮-二氯甲烷(体积比为 3:7),萃取温度为 100 °C,萃取压力为 10.04 MPa,加热平衡时间为 5 min,萃取时间为 7 min,循环萃取 2 次。

1.2.2 样品浓缩

收集全部萃取液,用少量丙酮润洗氮吹瓶壁两圈,氮吹至约 20 mL 时用少量丙酮润洗氮吹瓶壁两圈,然后氮吹定容至 20 mL,取 1 mL 上机测定。

1.3 仪器工作条件

1.3.1 气相色谱条件

色谱柱:HP-5MS-UI型石英毛细管柱(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm, 美国安捷伦科技公司);进样口温度:280 °C;进样模式:不分流;进样体积:1.0 mL;柱流量:1.0 mL/min;柱温:初温为 40 °C,保持 2 min,以 12 °C/min 的速率升至 160 °C,保持 5 min,再以 10 °C/min 的速率升至 280 °C,保持 5 min。

1.3.2 质谱条件

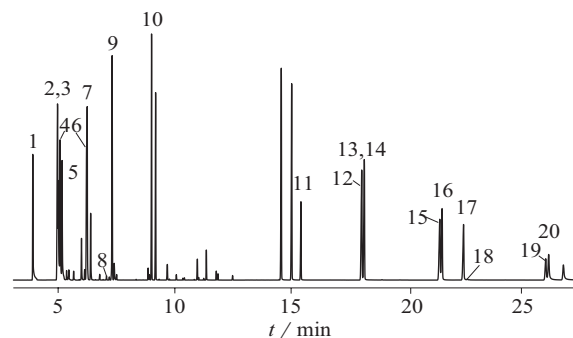
电子轰击源;离子源温度:230℃;四级杆温度:150℃;离子化能量:70 eV;接口温度:280℃;溶剂延迟时间:3 min;选择离子模式;12种SVOCs的质谱参数列于表1。

表1 质谱参数

化合物	保留时间/min	定量内标	定量离子(m/z)	辅助离子(m/z)
2-氟酚	3.957	萘-d ₈	112	64,92
苯酚-d ₆	4.959	萘-d ₈	99	71
苯酚	4.975	萘-d ₈	94	66,40
苯胺	5.078	萘-d ₈	93	66,65
2-氯苯酚	5.175	萘-d ₈	128	63
硝基苯-d ₅	6.197	萘-d ₈	82	128,54
硝基苯	6.224	萘-d ₈	77	51,123
萘-d ₈	7.253	-	136	108
萘	7.286	萘-d ₈	128	129
2-氟联苯	8.964	萘-d ₈	172	171,170
4,4-三联苯-d ₁₄	15.338	蒾-d ₁₂	244	245,243
苯并[a]蒽	17.924	蒾-d ₁₂	228	226,229
蒾-d ₁₂	17.933	-	240	234,241
蒾	18.032	蒾-d ₁₂	228	226,229
苯并[b]荧蒽	21.254	芘-d ₁₂	252	126,250
苯并[k]荧蒽	21.351	芘-d ₁₂	252	126,250
苯并[a]芘	22.272	芘-d ₁₂	252	250,253
芘-d ₁₂	22.437	-	264	260,263
茚并[1,2,3-cd]芘	25.791	芘-d ₁₂	276	138,274
二苯并[a,h]蒽	25.921	芘-d ₁₂	278	139,276

1.3.3 总离子流图

参照土壤中半挥发性有机物的标准分析方法,对半挥发性有机物混合标准溶液进行分析,得到选择离子色谱图,如图1所示。由图1可知,12种物质峰形对称,形状尖锐,各组分分离度良好。



1—2-氟酚; 2—苯酚-d₆; 3—苯酚; 4—苯胺; 5—2-氯苯酚; 6—硝基苯-d₅; 7—硝基苯; 8—萘-d₈; 9—萘; 10—2-氟联苯; 11—4,4-三联苯-d₁₄; 12—苯并[a]蒽; 13—蒾-d₁₂; 14—蒾-6; 15—苯并[b]荧蒽; 16—苯并[k]荧蒽; 17—苯并[a]芘; 18—芘-d₁₂; 19—茚并[1,2,3-cd]芘; 20—二苯并[a,h]蒽

图1 12种半挥发性有机物的总离子流色谱图

2 结果与讨论

2.1 萃取条件的优化

2.1.1 萃取溶剂

萃取溶剂对目标化合物的溶解性是影响萃取回收率的重要因素,由于大多半挥发性有机物都是非极性化合物,主要使用二氯甲烷、丙酮等溶剂进行萃取。丙酮的萃取效率高,但是会萃取出色素与水等大分子,对后续流程产生影响,所以应尽可能减少丙酮的比例。本试验考察了二氯甲烷-丙酮(6:4、7:3、5:5)、正己烷-丙酮(1:1)混合液对空白加标样品萃取回收率的影响,结果见图2。由图2可知,萃取剂为二氯甲烷-丙酮(7:3)时,目标物的回收率最高,故选择该萃取剂。

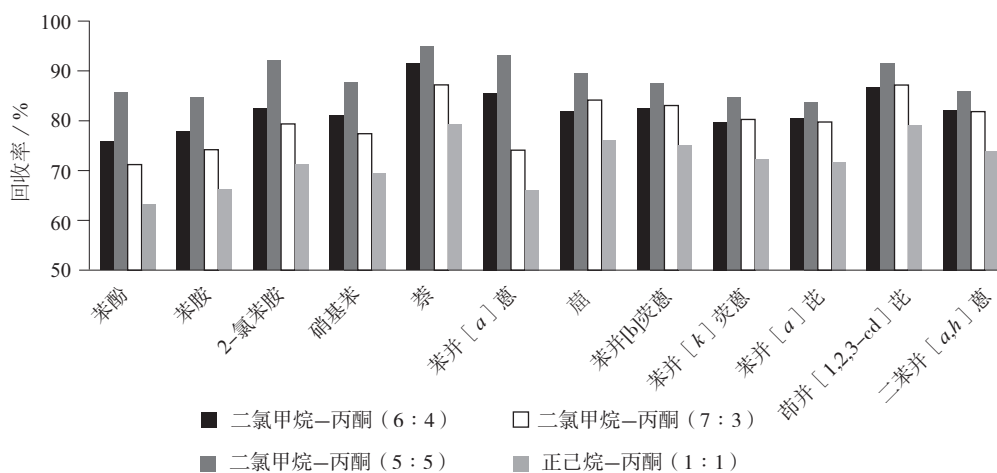


图2 不同萃取溶剂下的回收率

2.1.2 萃取温度

快速溶剂萃取是在高温、高压的环境下进行萃取,所以萃取温度极其重要。本试验选取了80、100、120℃3种温度考察了萃取温度对萃取效率的

影响。由结果可知,当萃取温度为100℃时,目标物的萃取回收率最佳;80℃时,部分高沸点目标物的萃取回收率低于100℃时的回收率;120℃时,目标物萃取回收率没有明显提高,故选取100℃作为本

试验的萃取温度。

2.1.3 萃取时间

快速溶剂萃取过程中,萃取时间也至关重要。选取5、7、9 min 考察萃取时长对萃取效率的影响。由结果可知,当萃取时间为5 min 时,低沸点目标物的萃取效率较差,7 min 和9 min 的萃取效率相当,考虑到时间成本,选取7 min 作为萃取时间。

2.1.4 循环萃取次数

选取了1、2、3次循环萃取来研究循环萃取次数对萃取回收率的影响。结果表明,循环萃取1次的时萃取回收率为49.02%~80.63%;循环萃取2次的时萃取回收率为64.06%~95.84%,已满足要求;循环萃取3次时萃取回收率为65.13%~96.52%,并没有明显提高。考虑到节约时间与试剂成本的原则,选择循环萃取2次。

2.2 浓缩条件的优化

部分易挥发物质如萘等,在较低温度下即发生挥发,影响含量的测定,而氮吹时间也会影响目标物的挥发,氮吹时间主要是由氮吹时气体压力决定的,所以氮吹温度与氮吹时间必须既能快速达到氮吹目的,又能尽量少的损耗目标物。试验考察了20、25、30℃3种不同温度下进行氮吹对目标物回收率的影响。由结果可知,20℃时,氮吹时间过长,一部分低沸点目标物的回收率较低;30℃时,目标物的回收率与25℃时相比,没有明显提高,所以试验选择25℃作为氮吹温度。

2.3 线性关系及检出限

在最佳前处理条件下,使用空白土壤作为基底,分别取半挥发性有机物混合标准溶液5、10、25、50、75、100、125、150、175、200 μL,再各加入内标混合标准溶液50 μL,用二氯甲烷定容至1 mL,配制成0.05、0.10、0.25、0.50、0.75、1.00、1.25、1.50、1.75、2.00 μg/L的混合标准工作溶液,以色谱峰面积(y)对其质量浓度(x , μg/kg)进行回归,使用平均相对响应因子计算结果^[16],建立工作曲线,采用内标法定量。

按照HJ 168—2010《环境监测分析方法标准制修订技术导则》^[18]要求对平均响应因子的标准偏差、检出限等参数进行考察;参考GB 36600—2018《土壤环境质量建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》中一类土壤用地筛选限值的1/10对检出限进行评价,结果列于表2。由表2可知,12种SVOCs

平均响应因子的标准偏差均小于30%,相关性良好,满足要求,目标物的检出限为0.30~0.65 μg/kg。

表2 12种半挥发性有机物检测参数

化合物	平均响应因子标准偏差/%	检出限/(μg·kg ⁻¹)	检出限参考量值/(mg·kg ⁻¹)
2-氟酚	4.10	0.62	-
苯酚-d ₆	3.61	0.44	-
苯酚	2.26	0.41	-
苯胺	4.04	0.32	9.20
2-氯苯酚	2.33	0.31	25
硝基苯-d ₅	3.51	0.43	-
硝基苯	2.70	0.40	3.40
萘	2.43	0.34	2.5
4,4-三联苯-d ₁₄	8.65	0.41	-
苯并[a]蒽	2.20	0.51	0.55
蒽	2.57	0.40	49
苯并[b]荧蒽	2.80	0.30	0.55
苯并[k]荧蒽	2.55	0.65	5.5
苯并[a]芘	3.16	0.34	0.055
茚并[1,2,3-cd]芘	5.62	0.46	0.55
二苯并[a,h]蒽	4.47	0.55	0.055

2.4 精密度与加标回收试验

于空白土壤样品中加入0.20 μg/L半挥发性有机物混合标准溶液,按照实验方法对土壤样品中12种半挥发性有机物进行测定,平行测定6份,其加标回收率及精密度结果列于表3。由表3可知,加标回收率范围为62.01%~106.87%,精密度范围为4.33%~8.29%,满足实验要求。

表3 精密度与加标回收试验结果

化合物	质量浓度/(μg·L ⁻¹)		回收率/%	RSD/%
	测定值	平均值		
苯酚	0.19,0.17,0.16,0.20,0.15,0.17	0.16	81.52	4.33
苯胺	0.13,0.15,0.16,0.15,0.15,0.13	0.14	71.95	5.38
2-氯苯酚	0.13,0.13,0.15,0.12,0.15,0.13	0.13	67.01	5.16
硝基苯	0.12,0.15,0.13,0.12,0.15,0.13	0.13	66.18	4.96
萘	0.12,0.12,0.13,0.11,0.15,0.12	0.12	62.01	5.57
苯并[a]蒽	0.19,0.17,0.16,0.20,0.17,0.17	0.18	89.49	6.50
蒽	0.20,0.17,0.17,0.17,0.18,0.18	0.18	90.33	5.78
苯并[b]荧蒽	0.21,0.20,0.20,0.23,0.23,0.20	0.21	106.87	5.85
苯并[k]荧蒽	0.19,0.20,0.21,0.18,0.19,0.20	0.20	99.15	4.64
苯并[a]芘	0.21,0.18,0.19,0.20,0.18,0.21	0.20	98.08	5.16
茚并[1,2,3-cd]芘	0.17,0.20,0.19,0.21,0.21,0.19	0.19	97.34	6.18
二苯并[a,h]蒽	0.21,0.22,0.18,0.19,0.18,0.17	0.19	96.44	8.29

3 结语

利用快速溶剂萃取结合蒸发浓缩的前处理技术,采用气相色谱-串联质谱法进行测定,建立了土壤样品中12种挥发性有机物的检测方法,该方法满足GB 36600—2018《土壤环境质量建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》的要求,具有良好的精密度和准确性,大大缩短前处理流程,可以较好地控制样品对检测仪器的污染,在土壤半挥发性有机物的检测中具有一定的推广意义。

参考文献

- [1] 颜惠,张文丽,蒋家骁,等.加速溶剂萃取-气相色谱/串联质谱法测定土壤中20种有机氯农药[J].分析试验室,2015,34(6): 108.
- [2] 李利荣,吴宇峰,杨家凤,等.土壤中64种痕量半挥发性有机污染物的分析方法研究[J].分析试验室,2007,1(1): 79.
- [3] 顾骏,曹茂新,张大为.气相色谱质谱法筛查分析土壤中147种半挥发性有机物[J].环境化学,2017,36(10): 2283.
- [4] 冯小康,郑亚丽.建设用地土壤中11种半挥发性有机物的测定[J].环境监测与预警,2021,13(1): 30.
- [5] 曾凯,孙国泉,唐俊,等.QuEChERS-气质联用法同时测定土壤中16种农药残留[J].农药,2016.
- [6] 张大为,顾骏,付晓青,等.土壤中半挥发性有机物(SVOCs)不同提取方法比较研究[J].广州化工,2018,46(3): 88.
- [7] 黄振中.土壤中半挥发性有机物前处理方法探析[J].资源节约与环保,2016(10): 181.
- [8] 周峥惠,吴佳,顾桔.土壤中半挥发性有机物前处理方法的比较研究[J].环境与发展,2019,31(9): 72.
- [9] 曲博,王慧,丁杰,等.磁固相萃取结合气-质联用测定土壤中有有机氯农药[J].分析科学学报,2020(4): 508.
- [10] 韦燕娟.探讨快速溶剂萃取与索氏抽提对比测定复垦土壤中4类20种半挥发性有机污染物[J].科技风,2020(17): 185.
- [11] HJ 783—2016 土壤和沉积物 有机物的提取 加压流体萃取法[S].
- [12] 张安丰,杨健,邓昭祥,等.快萃仪/GC-MS法测定土壤中11种半挥发性有机物[J].贵州地质,2020,37(4): 551.
- [13] 施玉格,刘喜,古丽娜尔·艾合坦木.加速溶剂萃取-气相色谱-质谱法测定土壤中半挥发性有机物的残留量[J].干旱环境监测,2020,34(2): 74.
- [14] 王志,李洁,李振国.加速溶剂萃取凝胶色谱净化气相色谱-质谱联用测定土壤中多环芳烃[J].光谱实验室,2009: 75.
- [15] 丁宝国.土壤中典型半挥发性有机污染物柱净化-串联质谱分析方法研究[D].南京农业大学,2014.
- [16] HJ 834—2017 土壤和沉积物半挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法[S].
- [17] GB 36600—2018 土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准(试行)[S].
- [18] HJ 168—2010 环境监测分析方法标准制修订技术导则[S].

doi : 10.3969/j.issn.1008-6145.2021.07.007

高效液相色谱荧光法测定血液透析器中双酚 A 溶出量

郭利娟,孙兴霞,刘爱娟,亓晓庆,王晨晓,沈永

(山东省医疗器械和药品包装检验研究院,国家药品监督管理局生物材料器械安全性评价重点实验室,
山东省医疗器械生物学评价重点实验室,济南 250101)

摘要 建立高效液相色谱荧光法测定血液透析器中双酚 A 的溶出量。采用甲醇作为替代溶剂,模拟产品临床使用,循环 5 h,以评估血液透析器临床接触量。双酚 A 的最佳激发波长和发射波长分别为 232、314 nm。双酚 A 质量浓度在 51.2~1 024 ng/mL 范围内与色谱峰面积线性关系良好,线性相关系数为 0.999 9,方法检出限为 10.8 ng/mL。加标回收率为 90.23%~104.21%,测定结果的相对标准偏差为 0.831 8%~3.661% ($n=6$)。该方法专属性强,可用于血液透析器中双酚 A 溶出量的测定。

关键词 血液透析器;双酚 A;高效液相色谱荧光法;甲醇

中图分类号: O657.7 文献标识码: A 文章编号: 1008-6145(2021)07-0034-05

Determination of bisphenol A dissolution in hemodialyzer by high performance liquid chromatography with fluorescence spectrometry

Guo Lijuan, Sun Xingxia, Liu Aijuan, Qi Xiaoqing, Wang Chenxiao, Shen Yong

(Shandong Institute of Medical Device and Pharmaceutical Packaging Inspection,

NMPA Key Laboratory for Safety Evaluation of Biomaterials and Medical Devices,

Shandong Key Laboratory of Biological Evaluation for Medical Devices, Jinan 250101, China)

Abstract A method for determining the dissolution of bisphenol A in hemodialyzer by high performance liquid chromatography with fluorescence spectrometry was established. Methanol was used as an alternative solvent to simulate the clinical use of the product and circulate for 5 h to evaluate the clinical exposure of the hemodialyzer. The optimal excitation wavelength and emission wavelength of bisphenol A were 232, 314 nm, respectively. The mass concentration of bisphenol A had good linear relationship with the chromatographic peak area in the range of 51.2–1 024 ng/mL, the linear correlation coefficient was 0.999 9, the detection limit of method was 10.8 ng/mL. The recoveries were 90.23%–104.21%, with the relative standard deviations of 0.831 8%–3.661% ($n=6$). The method has high specificity, and can be used for the determination of bisphenol A dissolution in hemodialyzer.

Keywords hemodialyzer; bisphenol A; high performance liquid chromatography with fluorescence spectrometry; methanol

随着人口老龄化,急慢性肾病的患病率在全球范围内呈逐年上升的趋势。肾衰竭已成为各国关注的疾病问题,目前临床肾脏替代疗法主要有血液透析、腹膜透析和肾脏移植^[1-4]。由于肾脏移植价格昂贵,血液透析为主要的肾脏替代治疗方式^[5-6]。

血液透析系统主要包括血液透析机、水处理系统、血液透析器和透析液。血液透析器是血液透析系统的关键部分,又被称为“人工肾”,是血液净化的场所。血液透析器在使用过程中与人体血液及透析液均直接接触,为三类高风险器械,所以需对其进行溶出物

基金项目 山东省重点研发计划(2019GSF108007)

通信作者 沈永,硕士研究生,副高级工程师,主要从事医疗器械及药品包装材料可滤沥物可浸提物研究

收稿日期 2021-04-30

引用格式 郭利娟,孙兴霞,刘爱娟,等. 高效液相色谱荧光法测定血液透析器中双酚 A 溶出量[J]. 化学分析计量,2021,30(7): 34.

Guo Lijuan, Sun Xingxia, Liu Aijuan, et al. Determination of bisphenol A dissolution in hemodialyzer by high performance liquid chromatography with fluorescence spectrometry [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2021, 30(7): 34.

研究,以评价血液透析器的安全有效性^[7]。

血液透析器由空心纤维透析膜、壳体、密封层组成,其中壳体多为聚碳酸酯材质,空心纤维透析膜常用聚砜、聚醚砜、聚酰胺、醋酸纤维素等膜材。聚碳酸酯及聚醚砜的主要合成原料为双酚 A,是一种内分泌干扰物,据研究表明塑料制品使用时释放出的双酚 A 被引入人体后可能会导致糖尿病、心脑血管及生殖系统等疾病^[8],从而影响身体的正常机能。基于双酚 A 的安全风险,中国、美国、欧盟等国家限制了其在奶瓶及食品包装材料中的应用^[9]。肾衰竭患者在进行透析治疗时血液及透析液均与血液透析器直接接触,血液透析器聚碳酸酯外壳及聚砜透析膜中的双酚 A 单体可能会迁移至患者血液,从而给患者带来较高的风险,所以需对血液透析器中双酚 A 的溶出量进行研究。

目前,双酚 A 测定有色谱-质谱联用法、电化学分析法、免疫分析法、荧光分析法等^[10-13]。Astrid Bacle 等对透析器中双酚 A 的测定采用固相萃取-超高液相色谱-质谱联用法,操作复杂且成本较高,不易于方法的普及^[14]。电化学分析法是基于溶液电化学性质的化学分析方法,选择性较差,测定时需特殊修饰的电极^[15]。免疫分析方法有较高的灵敏度和选择性,但抗体制备成本较高且周期长^[16]。于杰等采用高效液相色谱荧光法测定食品包装材料中双酚 A 的迁移量^[17]。目前,高效液相色谱荧光法测定双酚 A 尚未应用于医疗器械领域,并且聚砜中空纤维膜中双酚 A 的溶出研究鲜有报道。由于样品基质较为复杂,分析测定时干扰较多,鉴于高效液相色谱荧光法具有较高的灵敏度、准确性、选择性及重复性等特点,笔者选用该方法用于聚碳酸酯及聚砜中空纤维膜中双酚 A 溶出量的测定,以甲醇为替代溶剂,模拟临床使用条件加严浸提血液透析器中的双酚 A,采用乙腈和醋酸铵缓冲盐为流动相,通过优化浸提条件及色谱条件等相关因素,建立灵敏、高效、准确的测定方法,可用于评估血液透析器中双酚 A 溶出量,为该产品安全性风险评估提供数据支持,为监管部门提供技术支持。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

高效液相色谱仪:1260 型,配荧光检测器,美国安捷伦科技有限公司。

滚压泵:JHBP-2000 型,广州市暨华医疗器械

有限公司。

pH 计:Seven Excellence 型,梅特勒-托利多控股有限公司。

数显电子恒温水浴锅:HH-8 型,常州国华电器有限公司。

超纯水系统:Milli-Q A10 型,美国密理博公司。

旋转蒸发仪:RV10control 型,德国 IKA 集团。

数控超声波清洗器:KQ3200DE 型,昆山市超声仪器有限公司。

控制型控温摇床:KS 4000i control,德国 IKA 集团。

双酚 A 对照品:纯度为 99.8%,编号为 30074,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

甲醇、乙腈:色谱纯,德国默克公司。

醋酸、醋酸铵:分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

实验用水为超纯水。

1.2 溶液配制

双酚 A 系列标准工作溶液:精密称取双酚 A 对照品 10.62 mg 于 50 mL 棕色容量瓶中,用甲醇溶解、稀释、定容,得质量浓度为 102.4 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准储备液,采用逐级稀释法分别配制质量浓度为 51.2、102.4、204.8、409.6、1 024 ng/mL 的双酚 A 系列标准工作溶液。

醋酸铵缓冲溶液:精密称取 1.54 g 醋酸铵于 1 L 容量瓶中,用水溶解、稀释、定容,用醋酸调节 pH 至 4.0。

1.3 色谱条件

色谱柱:Waters BEH Shield RP18 型色谱柱[150 mm \times 4.6 mm, 3.5 μm , 沃特世科技(上海)有限公司];激发波长:232 nm;发射波长:314 nm;柱温:30 $^{\circ}\text{C}$;进样体积:10 μL ;流动相:A 相为乙腈;B 相为醋酸铵缓冲溶液,梯度洗脱条件列于表 1。

表 1 梯度洗脱条件

时间/min	体积分数/%		流量/ ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)
	乙腈	醋酸铵缓冲溶液	
0	31	69	1.0
25	31	69	1.0
27	80	20	1.5
32	80	20	1.5
34	31	69	1.0
42	31	69	1.0

1.4 样品预处理

参照血液透析器临床使用说明,按图 1 所示

连接血液透析器及硅胶管路,分别形成2个独立的循环系统,在玻璃烧杯中各加入1000 mL超纯水,通过滚压泵注满整个闭路系统,以200 mL/min的流量分别冲洗血液透析器血液侧与透析液侧,冲洗完毕后吹入氮气去除血液透析器中的液体。按图2所示连接血液透析器及硅胶管路形成闭合循环系统,溶剂瓶中加入500 mL甲醇,通过滚压泵在 (37 ± 1) °C下以200 mL/min的流量循环5 h,循环完后将硅胶管路及血液透析器中浸提液转移至溶剂瓶,溶剂瓶中加入甲醇至溶液体积为600 mL,即得样品浸提液。取500 mL甲醇于溶剂瓶,使用硅胶管形成闭合循环回路,通过滚压泵在 (37 ± 1) °C下以200 mL/min的流量循环5 h,将循环管路中甲醇转移至溶剂瓶,溶剂瓶中加入甲醇至溶液体积为600 mL,即得空白对照液。分别量取空白对照液和样品浸提液100 mL旋蒸至干,精密移取2.0 mL甲醇至旋蒸瓶,涡旋至残渣完全溶解,用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤,得空白供试液和样品供试液。

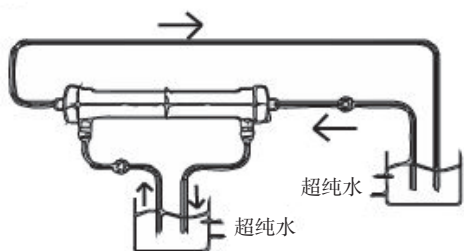


图1 血液透析器预冲洗示意图

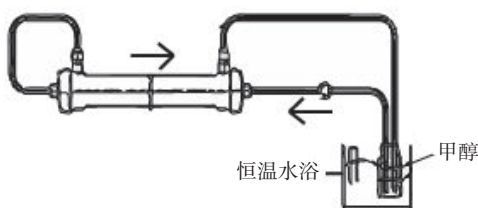


图2 血液透析器双酚A浸提示意图

2 结果与讨论

2.1 浸提溶剂的选择

双酚A易溶于甲醇、乙醇、丙酮、苯等有机溶剂,难溶于水。样品于37 °C循环浸提,甲醇、丙酮的沸点低于乙醇、苯(毒性较大),有利于样品浸提液浓缩处理;丙酮沸点虽较甲醇低,但样品不耐受丙酮。因此选择甲醇作为替代溶剂模拟临床使用对双酚A进行加严浸提。

2.2 检测波长的优化

采用高效液相色谱荧光法对双酚A标准溶液

的激发波长(210~300 nm)及发射波长(280~400 nm)进行光谱扫描。结果表明,双酚A的最佳激发波长和发射波长分别为232、314 nm。

2.3 样品预处理方式的选择

取血液透析器端盖及外壳部分剪成小块样品,以甲醇为浸提溶剂,按照1 g样品-10 mL甲醇的比例浸提,分别采用超声和振荡两种方式浸提。采用甲醇对样品进行10、20、30 min超声浸提,分别超声浸提3次,试验结果表明三次超声浸提均未达到极限浸提。另将样品于控制型控温摇床振荡(37 °C, 200 r/min)浸提5、24 h,测得浸提液中双酚A的浓度分别为8.58、27.58 ng/mL,说明双酚A的溶出量随浸提时间的增加而增加。

通过上述试验表明超声浸提及振荡浸提时样品中双酚A均不能达到极限浸提,无法准确测定样品中双酚A的残留量,故采用模拟临床使用的方式进行样品预处理。

2.4 专属性试验

分别取空白供试液、双酚A对照品溶液及样品供试液,按照1.3色谱条件进行测定。试验结果表明,双酚A对照品的保留时间约为21.5 min,样品供试液中双酚A的保留时间与双酚A对照品的保留时间基本一致。双酚A的色谱峰峰形良好且与邻近色谱峰分离度均大于1.5,空白供试液及样品供试液对本实验分析均无干扰,满足试验要求,方法专属性良好。双酚A对照品溶液色谱图见图3

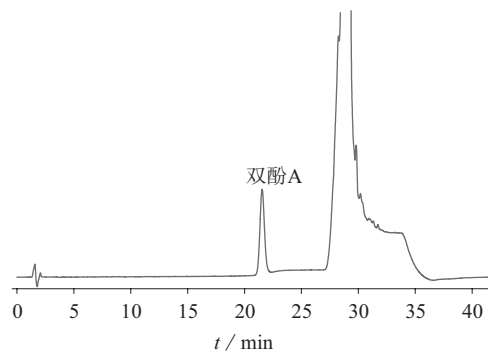


图3 双酚A对照品溶液色谱图

2.5 线性方程、检出限与定量限

按照1.3色谱条件测定1.2配制的双酚A系列标准工作溶液,以双酚A的质量浓度(x , ng/mL)为横坐标,以色谱峰面积(y)为纵坐标,绘制标准工作曲线。计算得到双酚A在质量浓度为51.2~1024 ng/mL范围内与色谱峰面积线性关系良好,线性回归方程为 $y=0.0652x-0.7942$,线性相关系数为

0.9999。

用甲醇稀释 1.2 配制的双酚 A 标准储备液并进行测定,以 3 倍的信噪比(S/N)计算检出限,10 倍的 S/N 计算定量限,得到该方法下双酚 A 的检出限与定量限分别为 10.8、51.2 ng/mL。

2.6 加标回收与精密度试验

在样品浸提液基质中分别添加低、中、高浓度的双酚 A 标准溶液,精密量取样品加标浸提液 100 mL 旋蒸至干,精密移取 2.0 mL 甲醇至旋蒸瓶,涡旋至残渣完全溶解,用 0.45 μm 滤膜过滤,得样品加标供试液。3 个加标水平分别为 51.50、103.0、206.0 ng/mL,每个加标水平平行测定 6 次,结果见表 2。由表 2 可知,双酚 A 在 3 个浓度水平的平均加标回收率为 90.23%~104.21%,相对标准偏差为 0.8318%~3.661%,表明该方法的准确度及精密度良好,均符合《中国药典》2020 版 9101 分析方法验证指导原则中的指标要求^[18]。

表 2 加标回收试验结果

本底值	双酚 A 质量浓度 / (ng · mL ⁻¹)		平均值	平均回收 RSD / 率 / %	
	加标量	测定值		率 / %	%
108.86	51.5	159.70, 166.48, 159.70, 164.79, 166.48, 158.01	162.53	104.21	3.661
119.03	103.0	210.55, 212.25, 210.55, 212.25, 215.64, 210.55	211.96	90.23	2.196
101.23	206.0	312.25, 312.25, 313.94, 308.86, 310.55, 312.25	311.68	102.16	0.8318

2.7 样品测定

采用本方法对血液透析器平行测定三组,将测定结果代入式 (1),计算其临床接触量,结果见表 3。

$$W = \frac{c \times 2 \times 6}{1000} \quad (1)$$

式中: W ——每套样品中双酚 A 临床接触量, μg ;

c ——样品供试液中双酚 A 质量浓度, ng/mL。

表 3 血液透析器中双酚 A 临床接触量测定结果

项目	样品供试液中双酚 A 质量浓度 c / (ng · mL ⁻¹)	每套样品中双酚 A 临床接触量 / μg
测定值	115.4947, 113.7404, 101.4596	1.386, 1.365, 1.218

由表 3 结果可知,每套血液透析产品中双酚 A 的最大临床接触量为 1.386 μg 。根据 GB/T 16886.17—2005《医疗器械生物学评价 第 17 部分:可沥滤物允许限量的建立》对血液透析器中双酚 A 允许限量进行评估,本方法对血液透析器中双酚 A 的测定值在允许限量范围内^[19]。

3 结语

建立了血液透析器中双酚 A 的浸提方法,采用高效液相色谱荧光法测定血液透析器中双酚 A 的

溶出量。该方法专属性强、灵敏度高、精密度及准确度高,可用于血液透析器安全性风险评估,为监管部门提供技术支持。

参考文献

- [1] Liyanage T, Ninomiya T, Jha V, et al. Worldwide access to treatment for end-stage kidney disease: a systematic review [J]. Lancet Lond. Engl., 2015, 385(9981): 1975.
- [2] Annie Preston Thomas, Alan Cass, Peter O'Rourke. Trends in the incidence of treated end-stage kidney disease among Indigenous Australians and access to treatment [J]. Australian and New Zealand Journal of Public Health, 2007, 31(5): 419.
- [3] Saran R, Li Y, Robinson B, et al. Us renal data system 2014 annual data report: Epidemiology of kidney disease in the united states [J]. American Journal of Kidney Diseases, 2015, 66(1): A7.
- [4] Zhang Luxia, Zhao Minghui, Zuo Li, et al. China kidney disease network (CK-NET) 2015 Annual Report [J]. Kidney Int Suppl, 2019, 9(1): e1.
- [5] Himmelfarb J, Ikizler T. A hemodialysis [J]. The New England Journal of Medicine, 2010, 363(19): 1833.
- [6] Christopher R Blagg. The early history of dialysis for chronic renal failure in the United States: a view from Seattle [J]. American Journal of Kidney Diseases, 2007, 49(3): 482.
- [7] Mineshima M. The past, present and future of the dialyzer [J]. Contrib Nephrol, 2015(185): 8.
- [8] Gao Xiaoqiang, Wang Hongsheng. Impact of bisphenol a on the cardiovascular system—epidemiological and experimental evidence and molecular mechanisms [J]. Int. J. Environ. Res. Public Health, 2014, 11(8): 3399.
- [9] Ludovic Peyre, Patrick Rouimi, Georges de Sousa, et al. Comparative study of bisphenol A and its analogue bisphenol S on human hepatic cells: a focus on their potential involvement in nonalcoholic fatty liver disease [J]. Food Chem Toxicol, 2014(70): 9.
- [10] 丁红春, 李建林, 徐逸云, 等. 婴幼儿奶瓶中迁移双酚 A 的高效液相色谱—电喷雾串联质谱检测方法研究 [J]. 化学分析计量, 2010, 19(5): 42.
- [11] Kim A, Li Chunri, Jin Chunfeng, et al. A sensitive and reliable quantification method for bisphenol A based on modified competitive ELISA method [J]. Chemosphere, 2007, 68(7): 1204.
- [12] 余宇燕, 庄蕙生, 沙玫. 荧光法测定食品包装材料中的双酚 A [J]. 分析测试学报, 2006, 25(5): 99.
- [13] Zhong Shuxian, Tan Sweengin, Ge Liya, et al. Determination of bisphenol A and naphthols in river water samples by capillary zone electrophoresis after cloud point extraction [J]. Talanta, 2011, 85(1): 488.

(下转至第 46 页)

doi : 10.3969/j.issn.1008-6145.2021.07.008

高效液相色谱-质谱联用法测定二甲双胍格列本脲片(I)中N-亚硝基二甲胺

徐艳梅¹,程新杰²,卞广利²,闫凯¹,高燕霞¹

(1.河北省药品医疗器械检验研究院,石家庄 050011; 2.河北医科大学第二医院药学部,石家庄 050000)

摘要 建立高效液相色谱-质谱联用法测定二甲双胍格列本脲片(I)中的基因毒性杂质N-亚硝基二甲胺。采用ACE C₁₈柱(150 mm×4.6 mm,5 μm),以0.1%甲酸水溶液-甲醇为流动相,流量为0.6 mL/min,设置梯度洗脱,柱温为40℃。采用正离子多反应监测(MRM)模式,以大气压化学电离(APCI)为离子源。结果表明,N-亚硝基二甲胺的质量浓度在1.0268~102.68 ng/mL范围内与色谱峰面积线性关系良好,相关系数为0.9998。检出限和定量限分别为0.0342 ng/mL和0.10268 ng/mL。样品平均加标回收率为96.32%,测定结果的相对标准偏差不大于8.5%(n=9)。该方法专属性强,适用于测定二甲双胍格列本脲片(I)中的基因毒性杂质N-亚硝基二甲胺。

关键词 液相色谱-质谱法;二甲双胍格列本脲片(I);基因毒性杂质;N-亚硝基二甲胺

中图分类号:O657 文献标识码:A 文章编号:1008-6145(2021)07-0038-04

Determination of N-nitrosodimethylamine in metformin and glibenclamide tablets (I) by high performance liquid chromatography-mass spectrometry

Xu Yanmei¹, Cheng Xinjie², Bian Guangli², Yan Kai¹, Gao Yanxia¹

(1. Hebei Institute for Drug and Medical Device Control, Shijiazhuang 050011, China;

2. Department of Pharmacy, The Second Hospital of Hebei Medical University, Shijiazhuang 050000, China)

Abstract A high performance liquid chromatography-mass spectrometry method was established to determine the genotoxic impurity N-nitrosodimethylamine in metformin and glibenclamide tablets (I). The method was carried out on ACE C₁₈ column (150 mm×4.6 mm,5 μm), 0.1% formic acid water-methanol was used as the mobile phase with gradient elution at a flow rate of 0.6 mL/min, and the column temperature was 40℃. The positive ion multiple reaction monitoring (MRM) mode was used with advanced configuration and power interface(APCI) as the ion source. The mass concentration of N-nitrosodimethylamine had a good linear relationship with chromatography peak area in the linear range of 1.0268-102.68 ng/mL, and the correlation coefficient was 0.9998. The limits of detection and quantification were 0.0342 and 0.10268 ng/mL, respectively. The average recovery rate of the test sample was 96.32%, the relative standard deviation of determination results was not more than 8.5%(n=9). The established method is specific, which is suitable for the determination of the genotoxic impurities N-nitrosodimethylamine in metformin and glibenclamide tablets (I).

Keywords liquid chromatography-mass spectrometry; metformin hydrochloride sustained-release tablets; genotoxic impurities; N-nitrosodimethylamine

基因毒性杂质又称遗传毒性杂质,在痕量下即可损伤人类的DNA,具有一定的致癌性和致突变性,严重威胁人类的健康^[1-2]。N-亚硝基二甲胺(NDMA)是一种常见的N-亚硝胺类化合物,多来

通信作者 高燕霞,硕士研究生,主任药师,从事药品质量控制及质量标准提高工作

收稿日期 2021-03-12

引用格式 徐艳梅,程新杰,卞广利,等. 高效液相色谱-质谱联用法测定二甲双胍格列本脲片(I)中N-亚硝基二甲胺[J]. 化学分析计量, 2021,30(7): 38.

Xu Yanmei, Cheng Xinjie, Bian Guangli, et al. Determination of N-nitrosodimethylamine in metformin and glibenclamide tablets (I) by high performance liquid chromatography-mass spectrometry [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2021, 30(7): 38.

源于消毒剂、添加剂等生产过程中的副产物,普遍存在于水^[7]、食品^[8-9]、烟草^[10-11]中,NDMA 毒性强,具有致癌、致畸和致突变作用^[12-13]。自从缙沙坦中检测出 N-亚硝胺类基因毒性杂质后,为保证药品的质量和安全性, N-亚硝胺类基因毒性杂质的检测便备受国内外药监部门的关注。近年来,企业对药品中基因毒性杂质的控制越来越严格,检测药品中 N-亚硝胺类基因毒性杂质的研究方法逐渐增多^[3-6],如高效液相色谱法、气相色谱法、液相色谱-串联质谱法和气相色谱-串联质谱法等。

二甲双胍格列本脲片(I)是口服的复方降糖药,其疗效好、用量少、副作用低,主治经饮食控制、运动和服用二甲双胍或者磺脲类药物仍未不能控制血糖的 II 型糖尿病^[14]。目前,仅见盐酸二甲双胍缓释片中 N-亚硝胺类基因毒性杂质检测的报道^[15-16],而二甲双胍格列本脲片(I)中 NDMA 的检测至今尚未见报道。为确保药品质量及其应用的安全,应严格控制药品中的基因毒性杂质。笔者建立了检测二甲双胍格列本脲片(I)中基因毒性杂质 NDMA 的高效液相色谱-质谱联用法,为药品的质量控制提供参考。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

高效液相色谱-质谱联用系统:LC-30AD 型高效液相色谱仪,日本岛津公司。

质谱仪:Triple Quad 6500 型,美国 AB SCIEX 公司。

电子天平:XS105 型,感量为 0.01 mg,瑞士梅特勒-托利多公司。

N-亚硝基二甲胺对照品:含量为 99.9%,批号为 1681903,美国 TMstandard 公司。

二甲双胍格列本脲片(I):批号分别为 2011030304、2011040304、2011020304,市售。

甲醇、甲酸:色谱纯,赛默飞世尔科技中国有限公司。

实验用水为超纯水。

1.2 溶液的配制

N-亚硝基二甲胺对照品储备溶液:精密称定 N-亚硝基二甲胺对照品 25 mg,置于 25 mL 容量瓶中,加适量甲醇溶液使其溶解,并稀释至标线,摇匀,制成质量浓度为 1 mg/mL 的对照品储备溶液。分析前用甲醇稀释成所需浓度。

样品溶液:取二甲双胍格列本脲片(I)20 片,研细,精密称取细粉 500 mg,置于 10 mL 容量瓶中,加入适量甲醇溶液振摇使其溶解,用水定容至标线,摇匀,即得。

1.3 仪器工作条件

1.3.1 色谱条件

色谱柱:ACE C₁₈-HL 色谱柱(150 mm × 4.6 mm, 5 μm, 广州菲罗门科学仪器有限公司);柱温:40 °C;流动相:A 相为 0.1% 甲酸-水溶液, B 相为甲醇;梯度洗脱:洗脱程序列于表 1,流量为 0.6 mL/min;进样体积:5 μL。

表 1 梯度洗脱程序

时间/min	体积分数/%	
	0.1% 甲酸-水溶液	甲醇
0	98	2
3	98	2
5	80	20
8	5	95
10	80	20
13	98	2
15	98	2

1.3.2 质谱条件

离子源:大气压化学电离源(APCI 源);检测模式:正离子模式检测;扫描模式:多反应监测模式(MRM);离子源温度(TEM):350 °C;脱溶剂气流量:35 mL/min;NC 电流:3 μA;气帘气(CUR):206.8 kPa;雾化气(GS1)压力:241.3 kPa。

2 结果与讨论

2.1 溶剂的选择

二甲双胍格列本脲片(I)中含有辅料羟丙甲纤维素,其溶于水及大多数极性溶剂,然而羟丙甲纤维素在水中会溶胀成澄清或微浊胶体溶液,严重影响盐酸二甲双胍的溶解性,故应避免使用水作为溶剂。试验考察了甲醇、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基亚砷、四氢呋喃、三氯甲烷和甲苯的溶解性和适用性,最终选择甲醇作为溶剂。

2.2 耐用性考察

改变流量、柱温、流动相 B 的初始比例考察建立方法的耐用性^[17-18]。结果表明,微调流速、柱温、流动相 B 的初始比例后,基因毒性杂质 N-亚硝基二甲胺的测定值基本一致,说明该方法中的色谱条件耐用性良好。

2.3 系统适应性试验

取 N-亚硝基二甲胺对照品溶液、样品溶液和溶剂,按 1.3.1 色谱条件进样分析,记录色谱图,样品溶

液相色谱图见图1, *N*-亚硝基二甲胺加标色谱图见图2。由图1、图2可知,在该色谱条件下, *N*-亚硝基二甲胺色谱峰形较好,且溶剂不干扰测定,说明该方法的专属性较好。

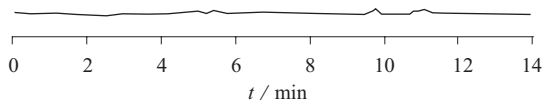


图1 样品溶液色谱图

N-亚硝基二甲胺

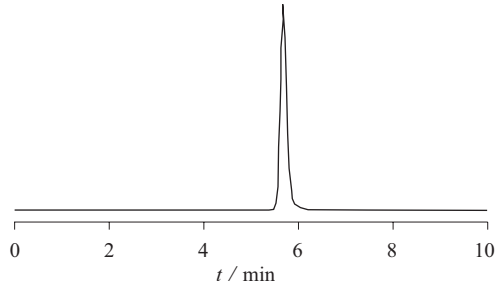


图2 *N*-亚硝基二甲胺加标色谱图

2.4 线性关系、检出限与定量限

精密量取 1.2 对照品溶液 0.1、0.2、0.5、1.0、5、10 mL 置于 10 mL 容量瓶中,加甲醇稀释至标线,制成质量浓度分别为 1、2、5、10、50、100 ng/mL 的标准工作液。将上述溶液分别注入液相色谱-质谱仪,按 1.3.1 色谱条件进样分析,记录色谱图,以 *N*-亚硝基二甲胺对照品溶液质量浓度为横坐标 (X),以色谱峰面积为纵坐标 (Y) 进行线性回归分析,计算得到线性回归方程 $Y=75391X+44066$,相关系数 $r=0.9998$, *N*-亚硝基二甲胺的质量浓度在 1.0268~102.68 ng/mL 范围内与色谱峰面积线性关系良好。

取 1.2 对照品溶液逐步稀释成不同浓度,按 1.3 色谱条件进样分析,连续测定 6 次,记录色谱图,以信噪比 $S/N=3$ 和 $S/N=10$ 分别确定检出限 (LOD)

和定量限 (LOQ)。结果表明, *N*-亚硝基二甲胺的检出限和定量限分别为 0.0342 ng/mL 和 0.10268 ng/mL。

2.5 加标回收试验

精密称取样品约 100 mg,共 9 份,置于 10 mL 容量瓶中,加入甲醇溶解,再分别精密加入 *N*-亚硝基二甲胺对照品溶液 0.2、0.5、1.0 mL 各 3 份,加溶剂定容至标线,摇匀。按 1.3 色谱条件进样分析,记录色谱图,计算加标回收率,结果列于表 2。由表 2 可知, *N*-亚硝基二甲胺的平均回收率为 96.32%,测定结果的相对标准偏差为 8.5%,表明本法的回收率良好。

表 2 加标回收试验结果 ($n=3$)

称样质量/ mg	<i>N</i> -亚硝基二甲胺质量/ ng 加入量	回收率/ 测定值 %	平均回收 率/%	RSD/ %
502.74	2.0536	1.8119	88.23	
503.55	2.0536	1.8410	89.65	
501.94	2.0536	1.7850	86.92	
504.74	5.1340	5.8407	113.76	
502.38	5.1340	4.8510	94.49	96.32
502.06	5.1340	5.0342	98.06	
504.79	10.2680	10.2231	99.56	
502.68	10.2680	10.2534	99.86	
503.06	10.2680	9.8951	96.37	

2.6 稳定性试验

按 1.2 制备 *N*-亚硝基二甲胺对照品溶液。称取样品溶液约 100 mg,精密称定,置于 10 mL 容量瓶中,加甲醇溶解,再精密加入 *N*-亚硝基二甲胺对照品溶液 0.2 mL,加甲醇定容至标线,摇匀,制备成 *N*-亚硝基二甲胺加标溶液。取室温下放置 0、1、2、3、6、10 h 后的对照品溶液和加标样品溶液,按 1.3 色谱条件进样分析,记录色谱图,以 *N*-亚硝基二甲胺的色谱峰面积考察溶液稳定性,结果列于表 3。

由表 3 可知, *N*-亚硝基二甲胺对照品溶液色谱峰面积的相对标准偏差为 0.3%,而加标样品溶液中色谱峰面积的相对标准偏差为 0.7%,表明上述两种溶液在 10 h 内稳定性良好。

表 3 对照品与样品溶液稳定性试验结果

样品	色谱峰面积测定值						平均值	RSD/%
	0 h	1 h	2 h	3 h	6 h	10 h		
对照品	8573000	8548000	8754000	8598000	8562000	8698000	8561000	0.3
样品	8530000	8545000	8653000	8542000	8653000	8572000	8582500	0.7

2.7 样品测定

取适量二甲双胍格列本脲片 (I) (批号分别为 2011030304, 2011040304, 2011020304), 按 1.2 配制样品溶液,按 1.3 色谱条件分析,采用标准曲线法计

算含量。结果表明,3 批二甲双胍格列本脲片 (I) 中均未检测出基因毒性杂质 *N*-亚硝基二甲胺。

3 结语

建立了高效液相色谱-质谱联用法检测二甲双

胍格列本脲片(I)中的基因毒性杂质 N-亚硝基二甲胺,该方法操作简便、灵敏、准确、重复性好。可用于监控二甲双胍格列本脲片(I)中基因毒性杂质的水平,不仅为其质量控制提供参考,还能够确保药品的安全性,具有实际应用价值。

参考文献

- [1] 阮晓玲,郑项元,徐洁,等. 药物中基因毒性杂质分析方法的研究进展[J]. 中国药科大学学报,2016,47(3): 267.
- [2] 谢含仪,林云良,张瑞凌,等. 基因毒性杂质分析方法和前处理技术的研究进展[J]. 药物分析杂志,2018,38(10): 1668.
- [3] Parr M K, Joseph J F. NDMA impurity in valsartan and other pharmaceutical products: Analytical methods for the determination of N-nitrosamines[J]. J. Pharm Biomed Anal,2019(164): 536.
- [4] 葛雨琦,叶晓霞,乐健,等. 厄贝沙坦制剂中 N-亚硝胺类基因毒性杂质的 GC-MS/MS 测定[J]. 中国医药工业杂志,2020,51(6): 759.
- [5] 袁松,冯玉飞,于颖洁,等. UPLC-MS/MS 法测定奥美沙坦酯中 7 个亚硝胺类基因毒性杂质[J]. 药物评价研究,2021,44(2): 356.
- [6] Liu Jie, Xie Bin, Mai Binliang, et al. Development of a sensitive and stable GC-MS/MS method for simultaneous determination of four N-nitrosamine genotoxic impurities in sartan substances[J]. Journal of Analytical Science and Technology,2021,12(1): 3.
- [7] Hanigan D, Ferrer I, Thurman E M, et al. LC / QTOF-MS fragmentation of N-nitrosodimethylamine precursors in drinking water supplies is predictable and aids their identification[J]. J. Hazard Mater,2017(323): 18.
- [8] Zeimaker M J, Bakker M I, Schothorst R, et al. Risk assessment of N-nitrosodimethylamine formed endogenously after fish-with-vegetable Meals[J]. Narnia,2010,116(1): 323.
- [9] Sang Chenhui, An Wei, Han Mingyi, et al. Health risk assessment on N-nitrosodimethylamine in drinking water and food in major cities of China with disability-adjusted life years (DALYs) [J]. Ecotoxicol Environ Saf,2019(170): 412.
- [10] Zhang Jie, Bai Ruoshi, Yi Xiaoli, et al. Fully automated analysis of four tobacco-specific N-nitrosamines in mainstream cigarette smoke using two-dimensional online solid phase extraction combined with liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Talanta,2016,146: 216.
- [11] Amin S T, Desai D, Hecht S S, et al. Synthesis of tobacco-Specific N-nitrosamines and their metabolites and results of related bioassays[J]. Crit Rev Toxicol,1996,26(2): 139.
- [12] 葛雨琦,叶晓霞,乐健,等. N-亚硝胺类基因毒性杂质毒性与检测方法研究进展[J]. 药物分析杂志,2020,40(1): 83.
- [13] 董瑾,刘爱华. N-二甲基亚硝胺检测研究进展[J]. 现代食品,2016(4): 77.
- [14] 杨红芬,张昆. HPLC 法测定二甲双胍格列本脲片(I)中盐酸二甲双胍的含量[J]. 药学研究,2013,32(4): 211.
- [15] 刘博,张佟,黄露,等. 液相-高分辨质谱技术测定盐酸二甲双胍缓释片中 7 种亚硝胺杂质的方法学研究[J/OL]. 中国药物警戒,2021,18(5): 454 [2021-02-25]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.5219.R.20210225.1104.012.html>.
- [16] 徐小力,青旺旺,邹佳佳,等. 气相色谱-质谱联用法测定不同厂家盐酸二甲双胍缓释片中 N-亚硝基二甲胺的含量[J]. 中国医院药学杂志,2020,40(24): 2531.
- [17] 徐艳梅,韩彬,闫凯,等. 高效液相色谱-串联质谱法同时检测厄贝沙坦原料药及其片剂中 3 种 N-亚硝胺类基因毒性杂质[J]. 药物分析杂志,2021,41(4): 720.
- [18] 张岩琛,王玲娜,刘晓强. LC-MS/MS 法测定厄贝沙坦中基因毒性杂质 N-亚硝基二甲胺和 N-亚硝基二乙胺[J]. 中国新药杂志,2021,30(6): 569.

doi : 10.3969/j.issn.1008-6145.2021.07.009

热分离进样-低热容气相色谱-质谱法测定 空气中苯系物

马小杰,李明芳,李明明

(山东省临沂生态环境监测中心,山东临沂 276000)

摘要 建立了一种热分离进样-低热容气相色谱-质谱法测定空气中苯系物的方法。使用微吸附采样器,安装膜厚为 20 μm 的 PLOT-Q 捕集短柱采集气体样品,采样流量为 100 mL/min,在热分离进样杆中完成目标化合物的脱附后进入 DB-5 LTM 色谱柱进行分离,使用气相色谱-质谱法定性、定量分析。结果表明,7 种苯系物的质量在 34.8~1419 ng 范围内与各自的色谱峰面积线性关系良好,相关系数均大于 0.992,以 200 mL 采样体积计算,空气中检出限为 0.006~0.012 mg/m^3 。方法的相对标准偏差为 2.4%~8.7% ($n=6$),平均回收率为 89%~103%。该方法无需样品前处理,重复性好,检出限满足相关环境质量和排放标准要求,适合空气中苯系物的快速测定。

关键词 热分离进样杆;气相色谱-质谱法;苯系物

中图分类号: O657.7

文献标识码: A

文章编号: 1008-6145(2021)07-0042-05

Determination of benzene series in air by low heat capacity gas chromatography-mass spectrometry with thermal separation injection

Ma Xiaojie, Li Mingfang, Li Mingming

(Shandong Linyi Ecological Environment Monitoring Center, Linyi 276000, China)

Abstract A method for the determination of benzene series(BTEX) in air by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)with thermal separation injector was established. A PLOT-Q short column with a membrane thickness of 20 μm was used to collect the samples with a micro adsorption sampler. The target compounds were desorbed in the thermal separation injection rod and separated in a DB-5 LTM chromatographic column. The quantitative analysis was performed by gas chromatography-mass spectrometry. The results showed that the peak area of seven benzenes had good linear relationship with their chromatographic peak area in the range of 34.8-1419 ng, the correlation coefficients were more than 0.992, and the detection limits were in the range of 0.006-0.012 mg/m^3 with the sampling volume was 200 mL. The relative standard deviations were 2.4%-8.7% ($n=6$), and the recovery rates ranged from 89%-103%. The method has no sample pretreatment, good repeatability and low detection limit. It is suitable for rapid determination of BTEX in air.

Keywords thermal separation injector; gas chromatography-mass spectrometry; benzene series

苯系物是苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯和对二甲苯等化合物的统称。苯系物在油漆、医药、有机合成等行业中广泛应用,可在人类居住和生存环境中被检出,是空气和废气中最常见的有机化合物^[1-2]。苯系物不仅在大气中光化学反应活性较高,属于形成臭氧的前体物,形成二次气溶胶导致雾霾,而且对人体的血液、神经、生殖系统危害较大,长期

接触可以导致人体患上贫血症和白血病^[3-4]。

空气和废气中苯系物的前处理方式主要有活性炭吸附二硫化碳解析法^[5-7]、吸附管采样热脱附法^[8-9]和罐采样预浓缩法^[10-12]。活性炭吸附二硫化碳解析法操作简单,普及性好,但该方法检测限较高,要用到毒性较大的二硫化碳,样品前处理时间较长,容易污染环境,损害实验人员身体健康;吸附管

通信作者 马小杰,硕士研究生,高级工程师,主要研究方向环境有机物污染物分析

收稿日期 2021-05-21

引用格式 马小杰,李明芳,李明明.热分离进样-低热容气相色谱-质谱法测定空气中苯系物[J].化学分析计量,2021,30(7):42.

Ma Xiaojie, Li Mingfang, Li Mingming. Determination of benzene series in air by low heat capacity gas chromatography-mass spectrometry with thermal separation injection [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2021, 30(7): 42.

采样热脱附法通过加热的方式将苯系物从吸附剂上脱附,不需有机溶剂处理,但脱附管使用前老化时间长,不利于快速检测;罐采样预浓缩法检出限低,近几年应用较为广泛,但受预浓缩容量及“记忆效应”影响,主要用于测定较为清洁的环境空气,不适合高浓度目标物的监测。

笔者利用微吸附采样器(CTS)、热分离进样杆(TSP)和车载式气相色谱-质谱联用仪建立一种空气中苯系物检测方法。CTS是一种便携式的采样器,采样前将毛细柱管捕集短柱安装到CTS取样头,启动采样器的微型泵使空气样品流过该短柱,目标化合物就会被捕集到短柱内。采样结束后,将短柱取下,放入TSP专用样品杯中,将样品杯放入TSP进样杆,连接GC/MS进样口,样品在GC-MS进样口热脱附,进入毛细管色谱柱分离,最后进入MS检测器分析。CTS可以同时采用6根毛细管柱捕集气体样品,可选择一根或几根吸附样品柱进行现场检测,保存剩余的采集柱作为备份样本^[13]。TSP方法的主要优点是将不挥发基质组分保留在微量样品瓶中,每次进样后样品瓶即可丢弃,而在传统进样方式中,上述组分通常会污染GC衬管和色谱柱^[14-15]。车载式气相色谱仪适于现场监测,减少了样品采集后运回实验室进行分析所需的时间,也大大降低了在运输过程中样品组成与含量发生变化的可能性^[16]。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

热分离进样杆(TSP):G1181-64000型,美国安捷伦科技有限公司。

微吸附气体采样器(CTS):GSP-300FT-2型,泵流量范围为10~300 mL/min,美国安捷伦科技有限公司。

车载式气相色谱-质谱联用仪:5975T型,美国安捷伦科技有限公司。

气体稀释仪:4700型,美国Entech仪器有限公司。

捕集短柱:PLOT-Q捕集短柱(20 mm × 0.53 mm, 20 μm, 40 μm), HP-5捕集短柱(20 mm × 0.53 mm, 5 μm),美国安捷伦科技有限公司。

不锈钢罐:6 L,内壁经惰性化处理,美国Entech仪器有限公司。

7种苯系物混合标准气体:含有苯、甲苯、乙

苯、间二甲苯、对二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯,编号为KX07186,其中各气体均为1 μmol/mol,中国测试技术研究院。

1.2 仪器工作条件

1.2.1 色谱条件

色谱柱:DB-5 LTM型弱极性低热容模块毛细管柱(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm, 美国安捷伦科技有限公司), DB-624 LTM型中等极性低热容模块毛细管柱(20 m × 0.18 mm, 1.0 μm, 美国安捷伦科技有限公司);保护柱:DB-5型(0.5 m × 0.25 mm, 0.25 μm, 美国安捷伦科技有限公司), DB-624型(0.5 m × 0.18 mm, 1.0 μm, 美国安捷伦科技有限公司),与分析柱具有相同的固定相,与进样口连接;进样口:使用TSP,温度为200 °C,分流比为5:1;载气:氦气,流量为1.0 mL/min;程序升温:初始温度为40 °C,保持5 min,以10 °C/min升温至100 °C,保持1 min,以30 °C/min升温至180 °C,保持2 min。

1.2.2 质谱条件

离子源:电子轰击电离EI源;电子能量:70 eV;离子源温度:230 °C;扫描方式:全扫描,质量范围35~300 Da。

1.3 实验步骤

1.3.1 样品采集与保存

将捕集短柱安装到微吸附气体采样器的配套取样头上,采样泵流量设定为100 mL/min,采集2 min。采样结束后,将捕集短柱取下,置于1.5 mL气相棕色玻璃进样瓶中保存。

1.3.2 标准气体的制备

以高纯空气为底气,使用气体稀释仪稀释苯系物标准气体,配制成系列浓度的标准气体,配制好的气体储存于6 L不锈钢罐中,浓度分别为10、20、50、100、150 nmol/mol,将不锈钢罐中的气体充入1 L氟聚合物气袋中。使用CTS从充气袋中分别吸取200 mL气体,用捕集短柱吸附不同质量苯系物,用于GC-MS分析。短柱吸附苯系物的质量见表1。

表1 捕集短柱吸附的苯系物质量

化合物	ng				
	水平1	水平2	水平3	水平4	水平5
苯	34.8	69.6	174.0	348.0	522.0
甲苯	41.1	82.2	205.5	411.0	616.5
乙苯	47.3	94.6	236.5	473.0	709.5
间、对二甲苯	94.6	189.2	473.0	946.0	1419.0
邻二甲苯	47.3	94.6	236.5	473.0	709.5
苯乙烯	46.4	92.8	232.0	464.0	696.0

1.3.3 测定方法

将完成采集的捕集短柱置于一次性专用样品杯中,然后放入 TSP。将 TSP 连接分流/不分流进样口,进行 GC-MS 分析。以保留时间和 NIST 谱库定性,以色谱峰面积外标法定量。

2 结果与讨论

2.1 捕集短柱种类的选择

最佳的溶质和吸附相极性匹配可以获得最大的柱容量。在微吸附气体采样器上分别安装 PLOT-Q 型(20 mm×0.53 mm,20 μm)和 HP-5 型(20 mm×0.53 mm,5 μm)捕集短柱,设置泵流量为 100 mL/min,时间为 1 min,进行样品采集。试验结果表明,在相同色谱条件下,使用 PLOT-Q 型捕集短柱脱附后各目标物的响应值明显高于 HP-5 型柱。PLOT-Q 型色谱柱为多孔层开管柱,在管壁上涂一层多孔性吸附剂固体微粒,适合吸附挥发性有机物,因此选择 PLOT-Q 型柱作为捕集短柱。

2.2 捕集短柱膜厚的选择

为确定捕集短柱膜厚的影响,分别使用膜厚为 20 μm 和 40 μm 的 PLOT-Q 型柱,采集 50 nmol/mol 的苯系物混合标准气体。试验结果表明,在相同色谱条件下,两种方式各化合物响应强度无明显差别,厚膜捕集短柱相对于薄膜捕集短柱保留时间靠后,这是因为厚膜色谱柱的对目标物的保留性更强,不易在进样口脱附。因此选择膜厚为 20 μm 的 PLOT-Q 型柱作为捕集短柱。

2.3 采集流量的选择

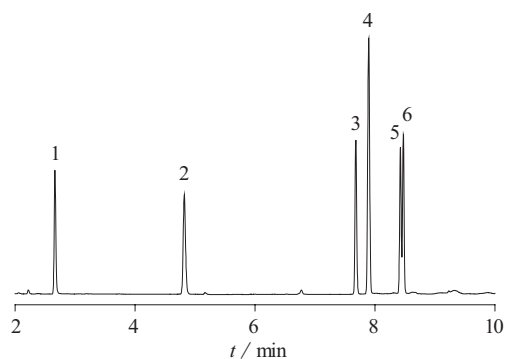
分别设置微吸附气体采样器的采样流量为 50、100、150、200 mL/min,采集浓度为 50 nmol/mol 的苯系物混合标准气体。试验结果表明,采集流量为 50 mL/min 和 100 mL/min 时,目标物响应值差别不大,采集流量大于 100 mL/min 时,目标物响应值随着样品采集流量的增加而减小,说明较高流量时目标物不能被充分捕集,而在较低采样流量下采集样品会延长采样时间,故选择采样流量为

100 mL/min。

2.4 色谱柱的选择

试验所用车载式气相色谱-质谱仪依靠低热容色谱柱组件对化合物进行分离,模块组件包括石英毛细管色谱柱、加热和温度传感部件。传统色谱仪柱温箱依靠空气浴对色谱柱进行加热和冷却,低热容色谱模块组件的加热和温度传感部件绕在管柱上,属于一体化控温,可以更快地加热和冷却色谱柱,缩短分析周期。

选择本实验室现有的 DB-5 LTM 型弱极性毛细柱和 DB-624 LTM 型中等极性色谱柱进行分析。两种色谱柱均为模块化的低热容色谱柱,除了对二甲苯和间二甲苯外,其余物质使用两种色谱柱均能较好分离。考虑到弱极性毛细柱流失少,寿命长,因此选用 DB-5 LTM 型色谱柱。图 1 为条件优化后的苯系物标准色谱图。



1—苯; 2—甲苯; 3—乙苯; 4—间、对二甲苯; 5—邻二甲苯;
6—苯乙烯

图 1 苯系物混合标准气体色谱图

2.5 线性关系与检出限

按照质量从低到高依次测定 1.3.2 制备的苯系物系列标准混合气体。以目标物色谱峰面积(y)为纵坐标,目标物质量(x)为横坐标,用最小二乘法作标准曲线,计算线性方程与相关系数,以 3 倍信噪比计算各组份的检出限。各化合物的保留时间、定量离子、辅助定性离子、线性方程、相关系数与检出限列于表 2。

表 2 苯系物各组分保留时间、定量离子、线性方程和检出限

化合物	保留时间/min	定量离子/Da	辅助定量离子/Da	线性方程	相关系数	检出限/(mg·m ⁻³)
苯	2.77	78	77,51	$y=2.62 \times 10^4 x - 2.27 \times 10^3$	0.995	0.006
甲苯	5.01	91	92	$y=2.18 \times 10^4 x - 1.69 \times 10^3$	0.996	0.007
乙苯	8.64	91	106	$y=3.10 \times 10^4 x - 2.04 \times 10^3$	0.994	0.006
对、间二甲苯	8.94	106	91	$y=2.23 \times 10^4 x - 1.06 \times 10^3$	0.992	0.012
邻二甲苯	9.70	106	91	$y=3.02 \times 10^4 x - 2.89 \times 10^3$	0.993	0.006
苯乙烯	9.76	104	78,103	$y=3.24 \times 10^4 x - 2.56 \times 10^3$	0.994	0.006

2.6 精密度与加标回收试验

以高纯空气(未检出苯系物)为底气,配制浓度分别为 20、50、100 nmol/mol 的苯系物加标气体,以优化后的实验条件进行 GC-MS 分析,每个样品测定 6 次,根据测定结果计算得出精密度和加标回收率,结果列于表 3。

表 3 精密度与加标回收试验结果

化合物	质量浓度/(mg·m ⁻³)		相对标准 偏差/%	回收率/ %
	加标量	测定值		
苯	0.070	0.065,0.057,0.068, 0.069,0.072,0.063	8.0	94
	0.174	0.168,0.167,0.172, 0.173,0.185,0.161	4.7	98
	0.348	0.335,0.325,0.336, 0.329,0.345,0.324	2.4	95
甲苯	0.082	0.075,0.073,0.081, 0.082,0.084,0.078	5.4	96
	0.205	0.202,0.205,0.193, 0.206,0.212,0.192	3.9	98
	0.411	0.406,0.407,0.398, 0.429,0.421,0.425	3.0	101
乙苯	0.095	0.082,0.085,0.084, 0.095,0.097,0.082	7.7	92
	0.237	0.217,0.204,0.245, 0.234,0.246,0.216	7.6	96
	0.473	0.456,0.451,0.459, 0.449,0.483,0.447	2.9	97
对、间二甲苯	0.279	0.252,0.249,0.259, 0.249,0.259,0.226	4.9	89
	0.696	0.654,0.664,0.628, 0.675,0.683,0.659	2.9	95
	1.393	1.263,1.326,1.259, 1.468,1.472,1.318	7.1	97
邻二甲苯	0.095	0.087,0.085,0.095, 0.091,0.086,0.074	8.2	91
	0.237	0.234,0.238,0.226, 0.257,0.269,0.241	6.5	103
	0.473	0.453,0.425,0.459, 0.469,0.476,0.462	3.9	97
苯乙烯	0.093	0.087,0.079,0.097, 0.099,0.096,0.086	8.7	97
	0.232	0.214,0.209,0.251, 0.247,0.237,0.224	7.5	99
	0.464	0.451,0.426,0.451, 0.428,0.475,0.419	4.8	95

由表 3 可知,方法的相对标准偏差为 2.4%~8.7%,加标回收率为 89%~103%,表明该方法准确度和精密度良好,满足分析要求。

3 结语

建立了热分离进样-低热容气相色谱-质谱法测定空气中苯系物的方法。采用便携式微吸附采样器采集样品,在热分离进样杆中完成目标化合物

的脱附,进入色谱柱分离,使用气相色谱-质谱法定性、定量分析。微吸附采样器可调节采样时间和流量范围,对低浓度空气样品可以延长采样时间,以获得更低检出限。TSP 专用样品杯中可一次性使用,减少了“脏”的样品对色谱系统的污染。低热容一体化控温色谱柱模块组件可加快分析速度。该方法无需样品前处理,重复性好,检出限满足相关环境质量和排放标准要求,适合空气中苯系物快速测定。

参考文献

- [1] 杨婷,李红,单玄龙,等.北京市典型城区环境空气中苯系物的污染特征,人体健康风险评价与来源分析[J].生态毒理学报,2017,12(5): 79.
- [2] Barbieri A, Accorsi A, Raffi G B, et al. Lack of sensitivity of urinary trans, trans-muconic acid in determining low-level (ppb) benzene exposure in children. [J]. Archives of Environmental Health An International Journal, 2002, 57(3): 224.
- [3] 管贤贤,齐安安,雷春妮,等.兰州市大气苯系物的化学活性特征与健康风险评价[J].环境科学学报,2020,40(2): 459.
- [4] 王鸣,陈文泰,陆思华,等.我国典型城市环境大气挥发性有机物特征比值[J].环境科学,2018,39(10): 4 393.
- [5] 蒋凯,盛夏,薛晓康.溶剂解吸法测定空气中的 8 种苯系物[J].山西化工,2018,38(4): 59.
- [6] 王小芳,吴龙,杨忠乔,等.溶剂解吸-毛细管柱气相色谱法同时测定工作场所空气中的 7 种有机化合物[J].中国卫生检验杂志,2012,22(5): 82.
- [7] 张洪彬,龙庆云,韦桂欢,等.气相色谱法测定密闭空间空气中 7 种苯系物[J].化学分析计量,2020,29(3): 92.
- [8] 冯丽,贾瑜玲,翟莉,等.气相色谱法测定空气中苯系物的热解吸和溶剂解吸比研究[J].中国测试,2005,31(6): 125.
- [9] 胡鹏飞,赵明桥,刘付建,等.热脱附-气相色谱-质谱法测定聚氨酯发泡床垫中 12 种挥发性有机化合物[J].理化检验(化学分册),2018,54(11): 1 308.
- [10] 刘志伟,陈思,吴宇,等.罐采样/气相色谱-质谱法测定页岩气中的苯系物含量[J].四川化工,2020,23(1): 38.
- [11] 朱小亮,吴到懋,孙步旭,等.预浓缩-微板流控制双柱气相色谱-质谱/氢火焰双检测器法测定环境空气中挥发性有机物[J].分析实验室,2020,39(11): 1 334.
- [12] 张焱,张翼翔,杜祯宇,等.电子制冷预浓缩-双柱气相色谱-质谱/氢火焰检测器法测定空气中 104 种挥发性有机物[J].色谱,2019,37(4): 418.
- [13] 赵晓雷,吕小宝,李阳,等.吸附萃取搅拌棒在火场空气中助燃剂残留物的采集取样中的应用[J].理化检验(化学分册),2019,55(5): 520.

[14] 李阳,张成功,夏攀,等. 涉案枪支发射药特征残留物的 TSP-GC/MS 检测方法的分析研究[J]. 中国司法鉴定,2018,99(4): 52.

[15] 侯靖,刘梦婷,卢跃鹏,等. 热分离进样/气相色谱-质谱法测定橄榄油中脂肪酸乙酯[J]. 分析测试学报,2020,39(4): 128.

[16] 李宗来,龚道孝,赵素丽,等. 采用安捷伦车载 5975T LTMGC/MSD 系统对供水过程水样中挥发性有机化合物(VOC)进行现场检测[J]. 环境化学,2014,33(5): 865.

(上接第 37 页)

[14] Astrid Bacle, Sarah Thevenot, Claire Grignon, et al. Determination of bisphenol A in water and the medical devices used in hemodialysis treatment [J]. Int J Pharm, 2016, 505(1-2): 115.

[15] 王玉春,刘赵荣,弓巧娟. 电化学分析法对食品包装材料中双酚 A 的检测[J]. 食品科学,2010,31(20): 303.

[16] 魏孔吉,赵美萍,李元宗,等. 生物素一亲和素放大酶联免疫吸附法测定双酚 A [J]. 分析化学研究简报,2005,33(8): 1122.

[17] 于杰,周静,江澜,等. 高效液相色谱荧光法测定食品包装材料中双酚 A 及双酚 S 的迁移量[J]. 粮食与食品工业, 2017, 24(3): 61.

[18] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 四部[M]. 北京: 中国医药科技出版社,2020: 9101 480.

[19] GB/T 16886.17 医疗器械生物学评价 第 17 部分: 可沥滤物允许限量的建立[S].

欢迎订阅《计测技术》

《计测技术》创刊于 1958 年,是中航工业北京长城计量测试技术研究所(国防科技工业第一计量测试研究中心)主办的计量测试技术类期刊,双月刊,逢双月 28 日出版,国内外公开发刊。

《计测技术》是中国核心期刊(遴选)数据库收录期刊,中国学术期刊综合评价数据库统计源期刊,中国期刊全文数据库全文收录期刊,中文科技期刊数据库收录期刊。国际刊号:ISSN 1674-5795,国内刊号:CN 11-5347/TB。欢迎订阅《计测技术》杂志,本刊邮发代号:80—441;全年定价:60 元。读者可到各地邮局订阅,也可直接与编辑部联系。

地址:北京市海淀区环山村 304 所 邮编:100095 电话:010-62457159 (编辑部),010-62457160(广告部) 传真:010-62457159 E-mail: mmt304@126.com

《计测技术》2021 年第二期目次

不忘初心 砥砺前行 铸尺量天 逐梦前行——张彦仲院士专访纪实	基于 DDWS 技术的飞机 270 V 直流畸变标准信号源设计
动态计量技术发展中的几个关键问题	关于传感器动态校准技术研究的探讨
工程化原子重力仪综述	基于移动通信网络的导航定位体系的探讨
几何量数字化测量方法与装备的现状与发展趋势	空气声高声压的激光活塞法溯源技术研究
高端装备大型零部件几何尺寸测量技术现状及趋势	高端测长仪器设计原则在步距规校准仪设计中的应用
浅谈航空发动机叶片几何参数测试计量保障体系	冲击加速度传感器频域校准技术研究
残余应力测试与校准方法研究现状与展望	基于双差压的脉动流测量方法仿真研究
瞬态高速光子多普勒测速技术研究现状与展望	带引压管腔的压力测量系统动态校准技术研究
角运动测量及校准方法	几种典型温度传感器跨超音速恢复特性校准
轮式移动机器人自主导航计量评价现状	<i>p.V.T.t</i> 法气体流量标准装置
确定纳米压入面积函数的改进方法	航空发动机喘振测量系统动态校准研究
基于 CFD 技术的气流温度传感器数字校准风洞初探	高精度低冲击加速度标准装置研究
无人值守智能化洛氏硬度测试平台	微压力标准装置研制
转矩/功率标准装置的研制及应用	民机变频交流电源供电特性测试系统校准技术研究
扭矩标准机新型杠杆支承系统设计	表面传声器校准技术研究
	旋翼天平原位校准的不确定度分析

doi : 10.3969/j.issn.1008-6145.2021.07.010

钕基体效应对电感耦合等离子体发射光谱法测定 9种微量金属杂质的影响

安晓娇,徐梦恬

(核工业理化工程研究院,天津 300180)

摘要 研究了钕基体效应对电感耦合等离子体发射光谱法测定钕中9种微量金属杂质元素(Na、Mg、Al、K、Ca、Fe、Cr、Zn、Cu)的影响。通过对比筛选多条谱线确定了钕基体中各元素的优选分析谱线,溶液体系酸度影响研究发现酸度对钕基体溶液中各元素强度影响较小,研究了基体浓度对每一个杂质元素谱峰强度和含量测试影响程度及趋势。当钕基体浓度不大于10000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时,对于Zn 206.200 nm和Cr 267.716 nm可采用绝对谱峰强度规避钕基体影响而无需基体匹配的快速测量方法。钕基体影响研究可为后续电感耦合等离子体发射光谱法测定钕中微量金属杂质提供参考。

关键词 电感耦合等离子体发射光谱法;钕;金属杂质;基体影响

中图分类号: O657.3

文献标识码: A

文章编号: 1008-6145(2021)07-0047-05

Impact of neodymium matrix effect on the determination of nine trace metal impurities by ICP-OES

An Xiaojiao, Xu Mengtian

(Institute of Physical and Chemical Engineering of Nuclear Industry, Tianjin 300180, China)

Abstract The effect of matrix effect of neodymium on the determination of nine trace metal impurity elements (Na, Mg, Al, K, CA, Fe, Cr, Zn, Cu) in neodymium by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-OES) was studied. By comparing and screening multiple spectral lines, the optimal analytical spectral lines of each element in neodymium matrix were determined. The acidity was studied which had little effect on the strength of elements in the solution. The influence degree and trend of matrix concentration on the peak intensity and content of each impurity element were studied. When the concentration of neodymium was less than 10000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ for Zn 206.200 nm and Cr 267.716 nm, the absolute peak intensity can be used to avoid the influence of neodymium matrix without matrix matching. The research on the effect of Nd matrix can provide guidance for the subsequent determination of trace metal impurities in Nd by ICP-OES.

Keywords inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; neodymium; metal impurity; matrix influence

钕元素是门捷列夫元素周期表中的镧系元素,属于典型的轻稀土元素,具有未充满的4f电子层结构,并由此呈现出独特的物理和化学性能,在电子和光学等高科技领域有着广泛应用。稀土金属钕中非稀土金属杂质的检测是其生产及应用过程的至关重要环节,尤其是钕含量较高且钕及微量金属元素含

量均存在动态变化的工艺过程中,因此快速、准确测定高含量钕中微量金属元素十分有必要。

目前钕中金属杂质的测量方法有多种,如原子吸收法、分光光度计法、X射线荧光光谱(XRF)法^[1-2]、中子活化分析(NAA)法^[3-4]、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法^[5-6]和电感耦合等离子体发射光谱

通信作者 安晓娇,硕士研究生,高级工程师,主要从事理化检测技术研究工作

收稿日期 2021-06-08

引用格式 安晓娇,徐梦恬.钕基体效应对电感耦合等离子体发射光谱法测定9种微量金属杂质的影响[J].化学分析计量,2021,30(7):47.

An Xiaojiao, Xu Mengtian. Impact of neodymium matrix effect on the determination of nine trace metal impurities by ICP-OES [J].

Chemical Analysis and Meterage, 2021, 30(7): 47.

(ICP-OES)法。其中原子吸收法或分光光度计法必须对试样进行繁杂的前处理,且每一杂质元素均需逐个进行测定,因此分析过程繁琐、周期长、消耗试剂多、易引入干扰;XRF法在稀土样品科研及生产检测中均有广泛应用,但XRF法分析灵敏度较低,对于样品中微量或痕量元素的分析存在局限性;NAA法有非破坏并能同时分析多个元素的优点,尤其在同时测定多种稀土元素时具有一定优势,然而此类仪器测试时间较长、费用昂贵,且需要核反应堆支持,因此很少用于常规样品的分析检测;ICP-MS法和ICP-OES法均可同时测定多种金属元素,具有检出限低的显著优势。其中ICP-MS法测试方法具有更高的灵敏度和更低的检出限,广泛用于稀土产品的痕量杂质分析^[7]。然而,ICP-MS法测试中很难避免产生“同质异位素”的谱线重叠,一般需要采用碰撞反应池^[8]来降低质谱干扰。

ICP-OES法可同时测定多种元素,分析速度快,测定线性范围宽,应用广泛^[9-12],但由于稀土元素在高温等离子体的激发下会发出非常丰富光谱线,其金属杂质元素的测试极易受到干扰。根据干扰产生的机理,ICP-OES法主要存在物理干扰、化学干扰、电离干扰、激发干扰和光谱干扰等^[13-15]。在进行稀土元素中金属杂质测试时,一方面由于基体中存在稀土元素,会导致样品粘度、密度发生变化,进而影响雾化进样过程,产生物理化学干扰;另一方面,稀土元素又具有较低电离电位,有电离干扰产生的同时又伴有复杂光谱干扰;此外,当光源中含大量稀土原子时,会改变等离子体的温度和电子密度,可产生激发干扰。因此,稀土元素对杂质元素的干扰涵盖样品进样到激发的全过程,且多种干扰同时并存。对光谱分析而言,若样品存在大量存在稀土元素,明确区分各种干扰及其影响程度既存在困难也不切实际。此时,可将稀土对微量杂质元素的干扰作为基体效应进行整体研究。然而,目前尚缺乏ICP-OES法测试钕中微量金属杂质元素的基体影响的相关资料,基体浓度对微量、痕量杂质的测试影响趋势更不明确。因此,笔者利用标准溶液和基体溶液配制成模拟溶液,开展ICP-OES法测定钕中金属杂质元素Na、Mg、Al、K、Ca、Fe、Cr、Zn、Cu的研究,明确钕基体对各元素的影响程度和规律,为后续快速准确测量及深入研究提供实践指导。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

电感耦合等离子体发射光谱仪:iCAP7400双向观测型,美国赛默飞世尔科技有限公司。

纯水机:Milli-Q,美国默克密理博公司。

硝酸:优级纯。

钕基体溶液:50 mg/mL,编号为NCS147005,北京钢研纳克检测技术股份有限公司。

9种金属元素混合标准溶液:包含Na、Mg、Al、K、Ca、Fe、Cr、Zn、Cu,质量浓度均为200 μg/mL,编号为NCS148070,北京钢研纳克检测技术股份有限公司。

Na、Mg、Al、K、Ca、Fe、Cr、Zn、Cu单元素标准溶液:质量浓度均为100 μg/mL,北京钢研纳克检测技术股份有限公司。

实验用水均为纯水机自制超纯水,电阻率不小于18.2 MΩ·cm。

1.2 仪器工作条件

等离子体观测方式:水平;波长范围:166~847 nm;检测器:半导体制冷CID;发生器功率:1.15 kW;冷却气流量:12 L/min,雾化气流量:0.5 L/min;各元素检测波长列于表1。

表1 钕基体下元素谱线筛选结果 nm

元素	检测波长	元素	检测波长
Na	589.592	Fe	239.562
Mg	280.270	Cr	267.716
Al	167.079	Zn	206.200
K	769.896	Cu	324.754
Ca	396.366		

1.3 实验方法

为最大程度排除其它因素干扰,利用各元素标准溶液和钕基体溶液配制成模拟溶液进行钕基体影响研究。模拟溶液配制过程如下:

(1)分别移取10、10、0 mL钕基体溶液加入一组50 mL容量瓶,然后移取NCS148070多元素混合标准溶液0、0.125、0.125 mL加入其中,并以10%稀硝酸定容,配制成含10 mg/mL钕基体、10 mg/mL钕基体与0.5 μg/mL混合标准溶液、0.5 μg/mL混合标准溶液,备用。

(2)分别移取各单元素标准溶液0.125 mL加入一组25 mL容量瓶中,再分别移取钕基体溶液0.5、1.25、2.5、5、10 mL加入各容量瓶中,以10%稀硝酸定容,混匀,制备成系列溶液,其中各金属元素含量均为0.5 μg/mL,钕基体浓度分别为1000、

2 500、5 000、10 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$,用来分析钨基体对测试元素谱线强度和含量的影响。

实验中,定容所用容量瓶均为石英材质,各系列溶液需用时现配。所有数据均进行3次测量,取平均值作为最终结果。

2 结果与讨论

2.1 基体存在下各元素分析谱线筛选

对10 mg/mL 钨基体、10 mg/mL 钨基体+0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 混合标准溶液及0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 混合标准溶液的元素分析线进行扫描。每个分析元素选择2~5条灵敏且钨干扰较小的分析谱线,并对比有无钨基体时杂质元素信号变化,进而确定各元素的优选检测波长。定义特定谱线下,有基体的元素强度与无基体的元素强度之比为 K ,若 K 大于1则基体作用使得该谱线信号强度增强,反之则基体有抑制作用,信号减弱。各元素的优选分析谱线列于表1。

对表1谱线进行分析,钨基体对不同杂质元素的信号强度影响不同,对同一元素不同谱线的影响也不一致。在优选检测波长下,钨基体使Na、K、Ca和Cu元素峰强信号显著增强(K 大于1),而对Mg、Al、Fe、Cr和Zn则存在不同程度的抑制作用,使这些元素峰强信号减弱(K 小于1)。

2.2 酸度对元素谱峰强度的影响

配制含0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 多元素混合标准溶液、10 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 钨基体的混合溶液,以不同酸度(0%,5%,10%,15%,20%,以上均为体积比)稀硝酸定容,考察酸度对谱线强度的影响,测试结果列于表2。

表2 不同酸度下各元素的谱线强度

谱线	不同酸度下的谱线强度				RSD/ %
	0%	5%	10%	20%	
Na 589.592	388 619	384 826	416 201	421 976	4.7
Mg 280.27	247 231	247 578	243 407	244 244	0.9
Al 167.079	1 300	1 292	1 233	1 213	3.4
K 769.896	28 958	27 886	31 490	31 295	5.9
Ca 393.366	2 175 790	2 156 839	2 179 008	2 228 704	1.4
Fe 239.562	7 658	7 137	7 119	7 150	3.6
Cr 267.716	10 339	10 238	10 053	10 044	1.4
Zn 206.200	15 984	15 183	14 836	15 493	3.2
Cu 324.754	120 826	120 581	127 325	123 106	2.5

由表2可知,酸度对元素谱峰强度影响不大。除K元素外,其它元素谱峰强度在酸度为0%~20%的范围内,谱峰强度波动RSD均可以达到5%以下。在实际测试中,可根据需要,在0%~20%范围内选择适宜的酸度。考虑到实际中样品制备用酸浓度,后续试验中均使用酸度为10%的优级纯硝酸。

2.3 钨基体对测试元素谱线强度的影响

为考察钨基体浓度对谱线强度的影响,配制系列溶液进样测试,其中钨基体浓度分别为1 000,2 500,5 000,10 000,20 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$,Na、Mg、Al、K、Ca、Fe、Cr、Zn、Cu的浓度均为0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

分析各元素谱线叠加情况,发现钨基体对不同元素谱线强度的影响各不相同。 K 值大于1时,元素谱峰强度随基体浓度升高而增强,反之 K 值小于1时,谱峰强度减弱,但变化程度因元素不同差异较大。在钨基体浓度小于10 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时,钨基体对元素谱线强度的作用按照影响方式可分为三类:(1)钨基体同时影响谱线绝对强度和背景强度,如Na 589.592 nm、K 766.490 nm、Ca 393.366 nm、Cu 324.754 nm、Fe 239.592 nm、Al 167.079 nm;(2)钨基体浓度对元素谱线影响主要为对绝对强度的影响,对背景影响较小,如Mg 280.270;(3)钨基体浓度对元素谱线更多是影响背景强度,在不同基体浓度下,尤其是基体浓度小于10 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时,被测元素谱线强度变化较小,如Cr 267.716 nm和Zn 206.200 nm。当钨基体浓度大于20 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时,Cr 267.716和Zn 206.200谱峰强度被钨基体抑制程度发生明显变化。利用基体对谱线的影响方面不同,可以在测定元素时进行特殊处理,具体见2.4.2。

2.4 标准曲线法下基体对元素含量测试的影响

2.4.1 钨基体效应对元素含量测试的影响

配制Na、Mg、Al、K、Ca、Fe、Cr、Zn、Cu含量均为0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的混合标准溶液,以及钨含量分别为1 000,2 500,5 000,7 500,10 000和20 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的系列溶液,并配制不含钨基体的系列混合标准溶液,绘制标准曲线,混合标准溶液浓度分别为0、0.1、0.2、0.5、1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (各元素线性相关系数均大于0.999)。将测试值与理想值(0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$)进行比较,并计算测试值对理想值的相对偏差(相对偏差均取绝对值,后同),测试结果列于表3和表4。由表3和表4可知,当有钨基体存在时,测试值与理想值普遍存在较大偏差,相对偏差随基体浓度的升高而增大,说明钨基体对其含量测试的影响重大。在表3中,Na、K、Ca、Cu元素的测试数据随着钨基体浓度的增大而增大。而对存在钨基体抑制谱线信号的元素而言,抑制作用随钨基体浓度的增大而加强,因此测试值随钨基体浓度的升高而下降,如表4所示。

表3 不同钨基体浓度下元素含量的测试结果 (Na、Ca、Cu、K)

钨基体浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	Na 589.592 nm		Ca 393.366 nm		Cu 324.754 nm		K 769.896 nm	
	测试值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	相对偏差/%	测试值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	相对偏差/%	测试值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	相对偏差/%	测试值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	相对偏差/%
1000	0.429	14.2	0.566	13.2	0.957	91.4	0.442	11.6
2500	0.484	3.2	0.586	17.2	1.62	224.0	0.497	0.6
5000	0.568	13.6	0.675	35.0	2.608	421.6	0.544	8.8
7500	0.654	30.8	0.756	51.2	3.505	601.0	0.581	16.2
10000	0.772	54.4	0.822	64.4	4.301	760.2	0.691	38.2
20000	1.172	134.4	1.055	111.0	7.191	1338.2	0.711	42.2

表4 不同钨基体浓度下元素含量的测试结果 (Mg、Al、Fe、Cr、Zn)

钨基体浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	Mg 280.27 nm		Al 167.079 nm		Fe 239.562 nm		Cr 267.716 nm		Zn 206.2 nm	
	测试值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	相对偏差/ %	测试值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	相对偏差/ %	测试值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	相对偏差/ %	测试值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	相对偏差/ %	测试值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	相对偏差/ %
1000	0.425	15.0	0.361	27.8	0.488	2.4	0.471	5.8	0.47	6.0
2500	0.393	21.4	0.316	36.8	0.46	8.0	0.423	15.4	0.425	15.0
5000	0.357	28.6	0.275	45.0	0.417	16.6	0.36	28.0	0.369	26.2
7500	0.326	34.8	0.245	51.0	0.395	21.0	0.309	38.2	0.323	35.4
10000	0.304	39.2	0.221	55.8	0.371	25.8	0.26	48.0	0.283	43.4
20000	0.192	61.6	0.113	77.4	0.266	46.8	0.088	82.4	0.138	72.4

综合分析表3和表4数据,发现当钨基体浓度为1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时,Fe、Cr、Zn测量值相对理想值的偏差在6%以内。一般基体浓度越低对元素测试的影响越小,由此可以推断,当样品中基体浓度不大于1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时,若无基体溶液进行匹配或需要快速测量时可采用无钨基体标准曲线直接进行测试,测试结果相对偏差小于6%。在钨基体浓度不超过2500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时,Fe可采用239.562谱线和无钨基体标准曲线进行粗测,测试结果偏差在8%以内。

2.4.2 Zn和Cr元素的测试

2.3研究基体对谱线强度的影响时曾提到,对于元素Zn和Cr,谱峰绝对强度受基体影响较小,如图1和图2所示,Cr、Zn浓度均为0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$,钨基体浓度分别为1000~20000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

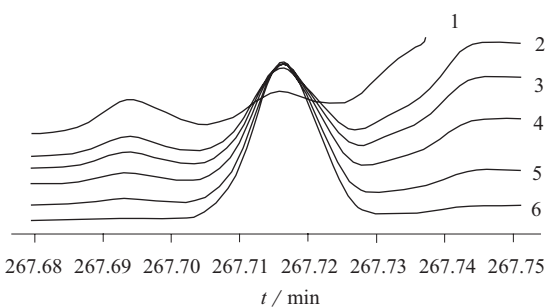


图1 267.716 nm波长下0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Cr标准溶液在不同Nd含量下的谱线重叠图

在不同Nd含量下的谱线重叠图

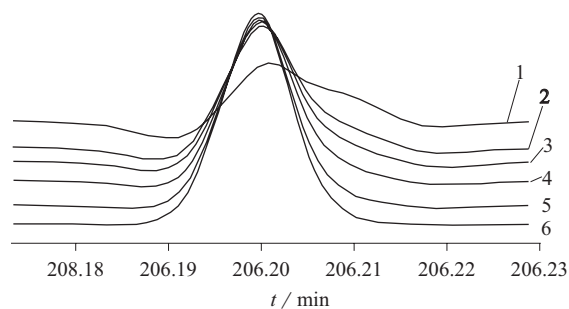


图2 206.200 nm波长下0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Zn标准溶液在不同Nd含量下的谱线重叠图

在不同Nd含量下的谱线重叠图

在此基础上,采用元素谱峰的绝对强度进行含量换算。配制含Zn和Cr浓度均为0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$,钨基体浓度分别为1000、2500、5000、7500、10000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的系列样品溶液,并配制不含钨基体的混合标准溶液,制作标准曲线,混合标准溶液浓度分别为0、0.1、0.2、0.5和1 $\mu\text{g}/\text{mL}$,两元素线性相关系数均为0.999,系列样品所测得的含量值列于表5。

表5 谱峰绝对强度下Cr和Zn元素含量测试

元素	钨基体浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)					RSD/ %
	1000	2500	5000	7500	10000	
Cr 267.716	0.503	0.499	0.495	0.493	0.482	0.70
Zn 206.200	0.504	0.502	0.503	0.502	0.495	0.30

由表5可知,当钨基体浓度从1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 升至10000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时,Zn和Cr两元素的测试值均有所降低,说明随基体浓度上升,即使采用谱峰绝对强度,基体抑制作用仍有一定体现。采用不

含钹基体的标准曲线进行计算,并额外配制含Cr和Zn浓度均为0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$,钹基体浓度为20000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的混合溶液进行测定,计算含量测定结果的RSD分别为3.7%、3.2%;当基体浓度低于10000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时,RSD均低于1%,一致性和重复性更高,与理想值0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 更加接近。说明对于Zn和Cr元素只考虑绝对峰强的变化,可以较好地规避基体浓度造成的影响。尤其是在无基体标准曲线下,测得的各样品浓度均接近理想值。计算基体浓度为1000~10000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时,所测数据与理想值0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的最大相对偏差,其中Cr 267.716为3.6%,Zn 206.200为1.0%,准确度均较高。

利用加标回收试验考察该方法的准确性。在元素浓度0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的基础上加标0.3 $\mu\text{g}/\text{mL}$,并变化钹基体浓度为7000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 进行回收率试验,结果见表6所示。从表6可以看出,回收率在96%以上,满足测试要求。

表6 Cr和Zn的加标回收试验结果

元素	质量浓度/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$		回收率/%
	加标量	测定值	
Cr 267.716	0.3	0.789	96.3
Zn 206.200	0.3	0.836	112.0

因此,在钹基体浓度不大于10000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时,Cr 267.716和Zn 206.200可考虑采用谱峰绝对强度进行测试,可获得满意的测试准确度。

3 结论

利用标准溶液和基体溶液开展钹中9种微量金属元素的测试研究。通过谱线筛选以及基体对谱线强度的影响,确定了钹的ICP-OES法分析谱线以及钹基体含量对杂质元素的影响,并考察了溶液酸度对元素测试的影响。主要结论如下:

(1)通过谱线筛选,得到各元素最适宜的谱线分别为Na 589.592 nm, Mg 280.270 nm, Al 167.079 nm, K 769.896 nm, Ca 396.366 nm, Fe 239.562 nm, Cr 267.716 nm, Zn 206.200 nm, Cu 324.754 nm;

(2)酸度对钹基体溶液中各元素强度影响较小,可根据需求在0%~20%的范围内选择;

(3)钹基体浓度上升会增大Na、K、Ca和Cu元素的峰信号强度,而对Mg、Al、Fe、Cr和Zn则存在不同程度的抑制作用;

(4)当钹基体浓度不大于1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时,对K 766.490 nm、Fe 239.562 nm、Cr 267.716 nm和Zn

206.200 nm元素可采用无基体标准曲线直接进行测试,测试结果相对偏差小于6%。Fe元素在钹基体浓度不超过2500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时,采用239.562 nm谱线亦可进行粗测,测试结果偏差在8%以内;

(5)在钹基体浓度为1000~10000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时,Zn 206.200 nm和Cr 267.716 nm采用谱峰绝对强度可较好规避基体影响,相对偏差分别为1.0%和3.6%,加标回收率满足测试要求。

参考文献

- [1] 余美祥,金立云.萃取色谱/XRF法测定高纯 Y_2O_3 中14个稀土杂质元素[J].原子能科学技术,1996(3): 243.
- [2] 张海瑞,朵万才,马志军,等.熔融法同时测定催化裂化催化剂中5种稀土氧化物的含量[J].分析测试技术与仪器,2009,15(2): 106.
- [3] 李梅,刘国平,徐存礼,等.仪器中子活化分析法测定金属钪中的稀土元素[J].核化学与放射化学,2005,27(2): 117.
- [4] 王强,吴文琪,张志刚,等.轻稀土萃取分离中稀土总量和分量的同时在线测定[J].稀土,2005,26(4): 36.
- [5] 李继东,王长华,郑永章.电感耦合等离子体质谱法测定高纯铈中26种痕量杂质元素[J].分析实验室,2011,30(8): 39.
- [6] Xie Hualin, Nie Xidu, Tang Yougen. Direct determination of trace elements in high purity gallium by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chinese journal of analytical chemistry, 2006, 34(11): 1570.
- [7] 解原,黄雯孝,黄浩.电感耦合等离子体发射光谱法测定高纯稀散金属中杂质元素研究进展[J].化学分析计量,2019,28(6): 134.
- [8] 宋雪洁,刘欣丽,段太成,等.电感耦合等离子体质谱法测定高纯氧化钹中的稀土杂质[J].分析化学,2009,37(12): 1743.
- [9] 杨桂芳,金兰英,汪洋,等.ICP-OES测定金属镓中杂质元素[J].现代冶金,2019,47(1): 19.
- [10] 李帆,丁妍,杨春晟,等.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定纯铈中痕量的铝、镉、铜、镁、锰和钛[J].理化检验(化学分册),2016,52(10): 1223.
- [11] 黎永娟,王景凤,胡燕秀,等.基于电感耦合等离子体高纯镁基氧化物中共存元素光谱特征[J].化学分析计量,2019,28(6): 20.
- [12] 杨利峰,刘国军,王建新,等.ICP-AES法测定铁矿石中全铁、磁性铁、五氧化二铋、二氧化硅、氧化铈和磷[J].化学分析计量,2018,27(6): 72.
- [13] 辛仁轩.等离子体发射光谱分析[M].北京:化学工业出版社,2018.
- [14] 杨开放.ICP-OES常见干扰类型及矫正方法探讨[J].化学分析计量,2016,25(3): 73.
- [15] 杨柳,唐振,王海娇.电感耦合等离子体发射光谱法测试地址样品中的基体效应及校正办法[J].地质与资源,2020,29(3): 289.

doi : 10.3969/j.issn.1008-6145.2021.07.011

离子色谱法测定工艺冷媒中的氯离子

周庆英,赵晶晶,李飞,贾瑞博,张建涛

(中海石油化学股份有限公司,海南东方 572600)

摘要 建立了离子色谱法测定冷媒中氯离子的分析方法。取冷媒样品1 g置于马弗炉中,以550 °C高温灼烧2 h,煮沸溶解10 min后定容至100 mL容量瓶中,采用离子色谱仪对样品溶液进行测定。氯离子的质量浓度在0.20~1.00 mg/L范围内与色谱峰面积线性关系良好,相关系数为0.999 91,方法检出限为0.008 mg/L,定量限为0.08 mg/L,测定结果的相对标准偏差为1.7%~2.9% ($n=6$),样品加标回收率为90.0%~96.7%。与GB/T 14571.5中的溶解稀释法分析结果相比,该方法能够将冷媒中的杂质离子消除,将有机态的氯转化为氯离子,分析结果准确度更高,可用于冷媒中氯离子含量的测定。

关键词 冷媒;氯离子;离子色谱仪;高温消解

中图分类号: O657.7

文献标识码: A

文章编号: 1008-6145(2021)07-0052-04

Determination of chloride ion in process refrigerant by ion chromatography

Zhou Qingying, Zhao Jingjing, Li Fei, Jia Ruibo, Zhang Jiantao

(China Blue Chemical Ltd., Dongfang 572600, China)

Abstract An analytical method for the determination of chloride ion in refrigerant by ion chromatography was established. 1 g refrigerant sample was burned at 550 °C for 2 h in Muffle furnace, boiled and dissolved for 10 min, and then the sample solution was measured by ion chromatography. Under the optimized experimental conditions, the mass concentration of chloride ion has a good linear relationship with the peak area in the range of 0.20–1.00 mg/L, and the correlation coefficient was 0.999 91. The detection limit and quantitative limit of chlorine were 0.008 mg/L and 0.08 mg/L, respectively. The relative standard deviation of the determination results was 1.7%–2.9% ($n=6$), and the standard recovery of the samples was 90.0%–96.7%. Compared with the analytical results of dissolution and dilution method in GB/T 14571.5, this method can eliminate the impurity ions in refrigerant and convert the organic chlorine into chloride ions. The analytical results have higher accuracy and can be used for the determination of chloride ion content in refrigerant.

Keywords refrigerant; chloride ion; ion chromatograph; high resolution

部分燃气透平和空气压缩机的入口空气冷却器以25%乙二醇溶液为冷媒,冷媒在运行过程中会带入各种杂质包括具有腐蚀性的氯离子。氯离子具有离子半径小、穿透能力强、能够被金属表面强吸附的特点,因此氯离子浓度越高,水溶液的导电性就越强,电解质的电阻就越低,氯离子就越容易到达金属表面,酸性环境中会在金属表面形成氯化物盐层,替代具有保护性能的氧化膜,导致点蚀率高^[1-5]。为了防止冷媒中的杂质氯腐蚀不锈钢设备,需测定冷媒

中氯离子的含量,以便在氯离子含量大于50 mg/L时及时更换冷媒,避免设备的腐蚀。

目前测定工业乙二醇中氯离子的方法有GB/T 14571.5—2016中所用的离子色谱法和GB/T 4649—2018中的比浊法^[6-7]。离子色谱法是将纯度达到99.0%以上的工业乙二醇直接进入离子色谱进行分析;比浊法是使试样中的氯离子直接与硝酸银反应,生成白色氯化银沉淀,然后与标准溶液进行比浊。由于冷媒中的乙二醇含量仅为25%,且在运

通信作者 赵晶晶,研究生,工程师,从事实验室体系管理和分析研究

收稿日期 2021-06-21

引用格式 周庆英,赵晶晶,李飞,等. 离子色谱法测定工艺冷媒中的氯离子[J]. 化学分析计量,2021,30(7): 52.

Zhou Qingying, Zhao Jingjing, Li Fei, et al. Determination of chloride ion in process refrigerant by ion chromatography [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2021, 30(7): 52.

行过程中带入了各种杂质,因此直接将冷媒进样,以离子色谱法分析时出现了很多杂峰,难以准确测定冷媒中氯离子的浓度;采用比浊法只能粗略的测定乙二醇中氯离子的浓度,不能得到准确的含量。针对上述方法存在的缺陷以及样品的特性,笔者采用高温消解法制样,用离子色谱法对样品中的氯离子含量进行测定。该方法准确度高,重现性好,实现了冷媒中杂质氯离子的准确分析。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

离子色谱仪:883型,瑞士万通中国有限公司。

电子分析天平:AL204型,感量为0.0001g,瑞士梅特勒-托利多公司。

马弗炉:TM-0610S型,北京盈安美诚科学仪器有限公司。

氯离子标准溶液:质量浓度为1000mg/L,编号为18121985,北京纳克分析仪器有限公司。

碳酸钠、碳酸氢钠:优级纯,广州化学试剂厂。

实验用水为高纯水。

1.2 溶液配制

氯离子系列标准工作溶液:用移液管分别移取0.20、0.4、0.6、0.8、1.0 mL的氯离子标准溶液至5只1000 mL容量瓶中,用高纯水稀释并定容,配制成氯离子质量浓度分别为0.2、0.4、0.6、0.8、1.2 mg/L的系列标准工作溶液。

1.3 离子色谱工作条件

色谱柱: Metrosep A Supp 4 250/4.0 6.1006.430型阴离子柱(250 mm×4.0 mm, 9 μm, 瑞士万通中国有限公司); 保护柱: Metrosep A Supp 4/5 Guard型(5.0 mm×4.0 mm, 5 μm, 瑞士万通中国有限公司); 热导检测器: 量程为9999 μs/cm; 柱温: 35℃; 定量环体积: 10 μL; 流量: 0.8 mL/min; 淋洗液: 1.8 mmol/L Na₂CO₃溶液和1.7 mmol/L NaHCO₃溶液^[8-11]。

1.4 样品处理

1.4.1 取样

在工艺运行情况下,用移液管将运行的冷媒从取样点阀门处取出约500 mL样品。

1.4.2 消解

称取1 g样品于干燥洁净的陶瓷坩埚中,放入马弗炉中以550℃高温灼烧2 h,灼烧后向坩埚中加入少量水,将坩埚置于电炉上加热煮沸10 min后,

将溶解后的样品转移至100 mL容量瓶中,用高纯水稀释,定容至标线。

1.5 测定

在1.3仪器工作条件下,以高纯水为参比,对系列氯离子标准工作溶液进行测定。以氯离子质量浓度(X)为横坐标、色谱峰面积(Y)为纵坐标进行线性回归,计算得线性方程,用标准曲线法定量^[8-11]。

2 结果与讨论

2.1 灼烧温度的选择

冷媒中的主要成分是有机物乙二醇,乙二醇的沸点是197.4℃,燃点是418℃。设置样品量为1.0 g,灼烧时间为2 h,溶解时间为10 min,考察灼烧温度为150、250、350、450、550℃时对色谱峰面积的影响,结果见图1。从图1可以看出,灼烧温度大于450℃时,色谱峰面积基本不再发生变化,由于550℃可以灼烧掉全部的有机物,因此灼烧温度选为550℃。

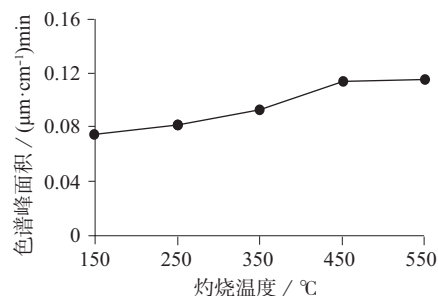


图1 不同灼烧温度时的色谱峰面积

2.2 灼烧时间的选择

称取1.0 g冷媒样品于洁净的磁坩埚中,在550℃的马弗炉中分别灼烧0.5、1、1.5、2.0、2.5 h,溶解时间为10 min,用高纯水定容于100 mL的容量瓶中,然后进行色谱测定,图2为不同灼烧时间对应的氯离子的峰面积。从图2中可以看出,样品灼烧1 h后色谱峰面积趋于稳定,表明样品中的氯离子已经消解完全。考虑到不同批次的样品可能存在的氯杂质种类不同,因此选择灼烧时间为2 h。

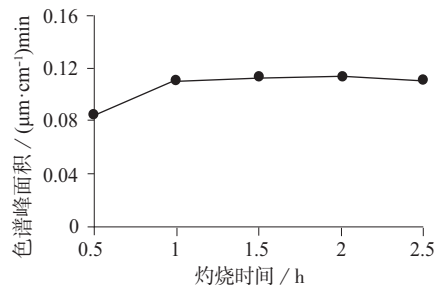


图2 不同灼烧时间的色谱峰面积

2.3 溶解时间的选择

由于样品灼烧后在坩埚表面形成一种黄褐色的附着物,因此在灼烧后为了将灼烧产物完全溶解在高纯水中,将坩埚放在电炉上加热至微沸以便使坩埚表面的附着物溶解。设置微沸溶解时间分别为0、10、20、30、40 min,色谱峰面积与溶解时间的关系见图3。从图3可以看出,样品在电炉上微沸10 min后,色谱峰面积达到最大,说明样品已经溶解完全。因此设置样品微沸溶解时间为10 min。

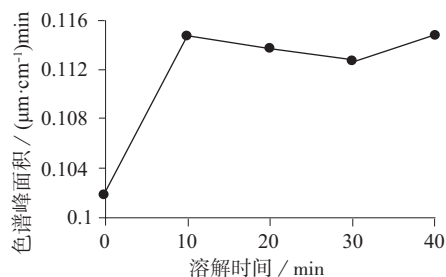


图3 不同溶解时间的色谱峰面积

2.4 样品量的选择

冷媒样品的主要成分是乙二醇水溶液,乙二醇在550℃灼烧过程中经历了沸点和燃点,为了防止样品在灼烧过程中损失,选择合适的样品量至关重要。分别称取0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 g样品于550℃进行灼烧处理,灼烧后微沸溶解10 min,定容到100 mL的容量瓶中,然后进行测定,结果见图4。从图4可以看出,样品量为1.0 g时氯的质量浓度达到了最大值,随着样品量的增加,氯的质量浓度呈下降趋势。这可能是由于随着样品量的增加,样品在灼烧过程中发生了飞溅或爆燃造成的,因此选择取样量为1 g。

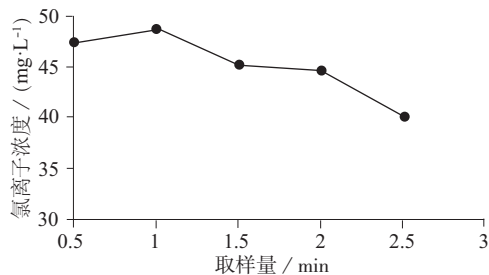


图4 不同样品量时的氯质量浓度

2.5 样品处理方法选择

在1.3仪器工作条件下,分别选择溶剂稀释法和高温灼烧消解法进样分析,结果如图5所示。与直接稀释进样相比,灼烧消解后冷媒色谱图中没有杂质峰,分离度能够达到分析的要求。因此选择灼烧消解法处理样品。

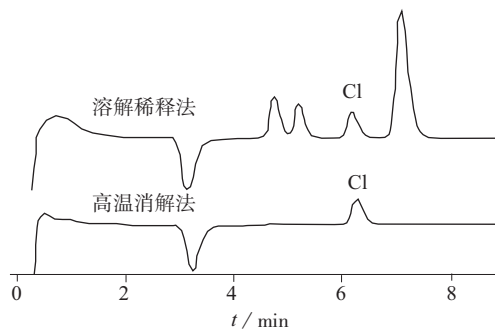


图5 不同前处理方法的色谱图

2.6 线性方程、检出限及定量限

按1.5方法对1.2配制的系列标准工作溶液进行测定,绘制标准曲线,计算得氯离子质量浓度为0.20~1.00 mg/L时的线性方程为 $Y=11.68X+0.007$,相关系数为0.99991。对质量浓度为0.010 mg/L的氯离子标准溶液重复进样测定10次,测得色谱峰面积平均值为0.009,标准偏差为0.00254。以3倍极限噪音的标准偏差值计算得到检出限为0.008 mg/L,以10倍检出限计算得定量限为0.08 mg/L^[12-14]。

2.7 精密度试验

将冷媒样品稀释成3种不同浓度的样品,按1.4.2方法对样品进行处理,在1.3仪器工作条件下分别重复测定6次,测定结果见表1。由表1可知,测定结果的相对标准偏差为1.7%~2.9%,表明该法精密度较高。

表1 精密度试验结果

氯离子质量浓度 / (mg·L ⁻¹)		RSD / %
测定值	平均值	
0.96, 0.98, 0.95, 0.97, 0.95, 0.93	0.96	1.7
0.48, 0.50, 0.47, 0.48, 0.49, 0.48	0.48	2.0
0.25, 0.26, 0.25, 0.27, 0.25, 0.26	0.26	2.9

2.8 加标回收试验

称取样品溶液1 g于磁坩埚中,分别加入100.0 mg/L氯离子标准溶液0.00, 0.10, 0.20, 0.30 mL, 550℃灼烧后溶解定容至100 mL容量瓶中,对该样品进行加标回收试验,试验结果列于表2。由表2可知,样品的加标回收率为90.0%~96.7%,表明该方法的准确度可满足分析要求。

表2 加标回收试验结果

氯离子质量浓度 / (mg·L ⁻¹)			回收率 / %
本底值	加标量	测得值	
0.48	0.10	0.57	90.0
	0.20	0.67	95.0
	0.30	0.77	96.7

2.9 样品测定

采用GB/T 14571.5中的溶解稀释法和建立

的灼烧消解法测定冷媒样品中氯离子质量浓度,分别测定6次,测定结果列于表3。从表3中可以看出,采用熔融法测定冷媒中氯离子的含量平均值为49.08 mg/L,溶解法为41.82 mg/L。为了判断两种分析方法是否存在显著性差异,采用 t 检验法对这两组数据进行检验,得 $T=17.29 > t_{0.05,10}=2.23$,说明这两种方法存在显著性差异^[15]。溶解稀释法适用于纯度大于99.0%的乙二醇中氯离子的分析,对运行中的冷媒中杂质氯离子的测定则存在一定的局限性。

表3 两种分析方法的检测结果

样品编号	氯离子质量浓度/(mg·L ⁻¹)	
	灼烧消解法	溶解稀释法
1 [#]	48.17	41.74
2 [#]	50.45	42.66
3 [#]	48.62	42.20
4 [#]	48.17	42.20
5 [#]	49.54	41.28
6 [#]	49.08	40.82
平均值	49.08	41.82

3 结语

建立了一种测定工业冷媒中杂质氯离子分析方法。该方法样品的消解采用高温灼烧后进行微沸溶解定容,样品测定采用离子色谱仪。该方法准确度高,重现性好,可满足冷媒中氯离子的检测要求。

参考文献

- [1] 李茂东,杨麟,杜玉辉.工业锅炉氯离子腐蚀现状与对策[J].全面腐蚀控制,2008,5(22):33.
[2] 鲍其翥.氯离子与循环水系统中不锈钢的腐蚀[J].工业水处理,

2007,27(9):1.

- [3] Ryan MP, William DE, Chater R J. Why stainless steel corrodes[J]. Nature,2002,415(6873):770.
[4] 齐冬子.敞开式循环冷却水系统的化学处理[M].2版.北京:化学工业出版社,2006:382.
[5] 游明锐,金平,谭晓明,等.温度和氯离子浓度对30CrMnSiNiA腐蚀速率的影响研究[J].装备环境工程,2017,14(9):93.
[6] GB/T 4649—2018 工业用乙二醇 附录D:氯离子含量的测定[S].
[7] GB/T 14571.5—2016 工业用乙二醇试验方法 第五部分:氯离子的测定 离子色谱法[S].
[8] 刘晓磊,马超,程亮,等.离子色谱法测定冷却液中阴离子的含量[J].润滑油,2017,32(1):39.
[9] 闫春辉,王梅.离子色谱法同时测定氟化钠中微量氯离子和硫酸根离子[J].化学分析计量,2016,25(6):103.
[10] 魏国芬.离子色谱法和分光光度法测定井水中硝酸盐氮和亚硝酸盐氮[J].净水技术,2020,39(4):19.
[11] 赵云.光谱法和色谱法测定水中亚硝酸盐氮对比研究[J].水利技术监督,2018(2):23.
[12] 赵晶晶.火焰原子吸收光谱法测定天然气转化催化剂中的氧化钾[J].化学分析计量,2020,29(1):95.
[13] Johns C, Shellie R A, Potteret O G, et al. Identification of homemade inorganic explosives by ion chromatographic analysis of post-blast residues [J]. J Chromatogr A,2008,1182(2):205.
[14] 赵晶晶.离子色谱法测定Na₃PO₄·12H₂O中杂质Cl⁻和SO₄²⁻的含量[J].分析仪器,2018(1):57.
[15] 武汉大学.分析化学[M].5版.北京:高等教育出版社,2006:62.

doi : 10.3969/j.issn.1008-6145.2021.07.012

高效液相色谱法测定聚碳酸酯副产物 氯化钠中双酚 A 和苯酚

董宝田,冯庆霞,宫斌

(鲁西化工集团股份有限公司,山东聊城 252211)

摘要 建立了高效液相色谱法测定聚碳酸酯副产物氯化钠溶液中双酚 A 和苯酚含量的方法。采用 C₁₈ 色谱柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μm), 以乙腈-甲醇-水作为流动相 (体积比为 54:6:40), 流量为 1.0 mL/min, 在波长为 278 nm 处采用紫外检测, 以外标法定量。双酚 A、苯酚的质量浓度在 1.0~8.0 mg/L 范围内与色谱峰面积线性关系良好, 线性相关系数均大于 0.999, 检出限为 0.025~0.050 mg/L, 测定结果的相对标准偏差分别为 1.33%、1.48% (n=6), 加标回收率为 99.65%~100.05%。该方法可用于聚碳酸酯副产物氯化钠中双酚 A 和苯酚含量的快速测定。

关键词 聚碳酸酯; 氯化钠; 双酚 A; 苯酚

中图分类号: O657.7

文献标识码: A

文章编号: 1008-6145(2021)07-0056-04

Determination of bisphenol A and phenol in by-product sodium chloride of synthesis of polycarbonate by high performance liquid chromatography

Dong Baotian, Feng Qingxia, Gong Bin

(Luxi Chemical Industry Group Co. Ltd., Liaocheng 252211, China)

Abstract A method for the determination of bisphenol A and phenol in by-product sodium chloride solution of synthesis of polycarbonate by high performance liquid chromatography(HPLC) was established. A C₁₈ column(250 mm×4.6 mm, 5 μm) was used. The mobile phase was acetonitrile-methanol solution and water (volume ratio was 54:6:40) with the flow rate of 1.0 mL/min. The UV detection was performed at 278 nm and the external standard method was used for quantification. The mass concentration of bisphenol A and phenol had good linear relationship with the peak area in the range of 1.0-8.0 mg/L, the linear correlation coefficients were more than 0.999, the detection limits were 0.025-0.050 mg/L. The relative standard deviations of bisphenol A, phenol were 1.33%, 1.48% (n=6), respectively, and the recoveries were 99.65%-100.05%. This method can be used for the rapid determination of bisphenol A and phenol in sodium chloride.

Keywords polycarbonate; sodium chloride; bisphenol A; phenol

聚碳酸酯(PC)是一种高性能透明工程塑料,是国家鼓励发展的战略性新兴产业,广泛用于医疗器械、电子电器、轨道交通、航空航天等领域。目前,聚碳酸酯的生产工艺主要分为三种:界面缩聚光气法(又称光气法)、熔融酯交换缩聚法和非光气熔融酯交换缩聚法。以双酚 A、氢氧化钠、二氯甲烷为主要原料,采用光气法、熔融酯交换缩聚法生产聚碳酸酯的过程中,会产生大量含有双酚 A 或苯酚的高盐

废水,后经多级处理工序(分离、蒸发浓缩、干燥、灼烧等)得到副产物固体氯化钠或氯化钠废水,虽然双酚 A 和苯酚在水中溶解度比较小,但两种有机物仍然会以双酚 A 或苯酚或其钠盐形式微量残留。

双酚 A 和苯酚均属于有毒有害物质,会对植物的生长、人类和动物的神经系统、呼吸、肾脏、肝脏等造成不同程度的损害^[1-4],因此食品或食品接触材料、环境水质、防水涂料、皮革及皮革制品、酚醛树脂

通信作者 董宝田,工程师,从事新材料产品研究工作

收稿日期 2021-06-04

引用格式 董宝田,冯庆霞,宫斌. 高效液相色谱法测定聚碳酸酯副产物氯化钠中双酚 A 和苯酚[J]. 化学分析计量, 2021, 30(7): 56.

Dong Baotian, Feng Qingxia, Gong Bin. Determination of bisphenol A and phenol in by-product sodium chloride of polycarbonate by high performance liquid chromatography[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2021, 30(7): 56.

等中双酚 A 或苯酚的检测尤为重要。许多国家颁布了双酚 A 限量使用的政策法规^[5],欧盟玩具安全指令修订案(EU)2017/774 中新增了限制物质——苯酚的限值。测定双酚 A 或苯酚的方法有印记聚合物法^[6-7]、液相色谱-质谱法^[8-10]、高效液相色谱法^[11-13]、电化学法^[14]、荧光法^[15]、气相色谱-质谱法^[16-17]、气相色谱法^[18]等。气相色谱-质谱法操作简便,易气化不完全、重现性差;液相-质谱法灵敏度高、分离效果好,但仪器价格昂贵不易在工业生产中推广应用;荧光法操作步骤复杂、耗时长达 8 h。这些检测方法难以满足聚碳酸酯副产物氯化钠生产企业对原料残留、生产过程监控检测及产品质量控制的检测需求。固体盐或盐水中的双酚 A 和苯酚同时检测未见有文献报道,笔者通过试验条件优化,建立了高效液相色谱法测定聚碳酸酯副产物氯化钠中双酚 A 和苯酚含量的分析方法,该方法操作简单,准确可靠,快速高效。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

液相色谱仪:Agilent 1120 型,美国安捷伦科技有限公司。

电子天平:AL204 型,感量值为 0.01mg,瑞士梅特勒-托利多公司。

紫外可见分光光度计:TU-1810 型,北京普析通用仪器有限责任公司。

双酚 A:纯度不小于 99.9%,韩国 LG 集团。

苯酚:纯度为不小于 99.9%,北京国药集团化学试剂有限公司。

甲醇:色谱纯,德国默克公司。

乙腈:色谱纯,德国默克公司。

实验用水为超纯水。

1.2 色谱条件

色谱柱:Eclipse Plus C₁₈ 型(250 mm × 4.6 mm, 5 μm,美国安捷伦科技有限公司);柱温:40 °C;进样体积:20 μL;流动相:乙腈-甲醇、水(体积比为 54:6:40);流量:1.0mL/min;检测器:UV;检测波长:278 nm。

1.3 溶液配制

双酚 A 标准储备溶液:1 000 mg/L,称取 0.25 g 双酚 A,置于 50 mL 烧杯中,加入少量乙腈-甲醇溶液(9:1)溶解,全部转移至 250 mL 容量瓶中,混匀,再用乙腈-甲醇溶液(9:1)定容至标线,摇匀。

苯酚标准储备溶液:1 000 mg/L,称取 0.25 g 苯酚,置于 50 mL 烧杯中,加入少量乙腈-甲醇溶液(9:1)溶解,全部转移至 250 mL 容量瓶中,混匀后,再用乙腈-甲醇溶液定容至标线,摇匀。

系列标准工作溶液:分别取双酚 A 和苯酚标准储备溶液各 10 mL,置于 100 mL 容量瓶中,用乙腈-甲醇溶液定容至标线,配制成 100 mg/L 的混合标准工作溶液。再依次分别移取 0,1.0,2.0,3.0,4.0,5.0,8.0 mL 的上述 100 mg/L 的混合标准工作溶液,置于 7 个 100 mL 容量瓶中,用乙腈-甲醇溶液定容至标线,配制成质量浓度均为 0,1.0,2.0,3.0,4.0,5.0,8.0 mg/L 的系列混合标准工作溶液,需用现配。

1.4 样品处理

称取聚碳酸酯副产物氯化钠样品溶液 10~15 g(精确至 0.000 1 g)于 50 mL 烧杯中,加入少量水溶解,转移至 100 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀,经 0.45 μm 有机膜过滤后,待测。

2 结果与讨论

2.1 波长的选择

双酚 A 和苯酚在紫外光谱区域均有较强的吸收,利用紫外可见分光光度计在 200~400 nm 区域内,分别对质量浓度为 10 mg/L 的双酚 A 和苯酚标准溶液进行光谱扫描分析。发现双酚 A 在 268~285 nm 区域内有较强的紫外吸收,且在 278 nm 处紫外吸收最强;苯酚在 255~280 nm 区域也有强紫外吸收,在 270 nm 处紫外吸收最强,综合考虑双酚 A 和苯酚两种组分紫外吸收信号响应值,确定检测波长为 278 nm。

2.2 色谱柱的选择

分别使用 Eclipse Plus C₁₈、ZORBAX Eclipse XDB-C₁₈ 型色谱柱对被测物质进行分离检测,经比较发现两者均可有效分离双酚 A 和苯酚,考虑到氯化钠盐本身呈弱碱性,故选择更适用于碱性化合物分析的 Eclipse Plus C₁₈ 型的色谱柱。

2.3 流动相配比的影响

常温下双酚 A、苯酚几乎不溶于水,极易溶解于乙腈或甲醇中,另外对 UV 检测器来说,乙腈在短波长上吸收最小,检测时产生噪声小;与水混合时乙腈粘滞系数更低,在柱内产生的压力低、对苯酚的洗脱能力比单独使用甲醇强,考虑到乙腈的价格相对较高,故选择乙腈-甲醇混合溶液(9:1)作为流

动相。

为筛选出最佳流动相配比,达到较好的分离效果,用乙腈-甲醇溶液(9:1)与水分别以70:30、65:35、60:40的体积比进行试验。试验结果表明,逐渐增加流动相中水的比例,双酚A和苯酚色谱峰面积变化不明显,分离效果显著提高。因此,选择乙腈-甲醇-水的比例为54:6:40,混合标准溶液色谱图见图1。

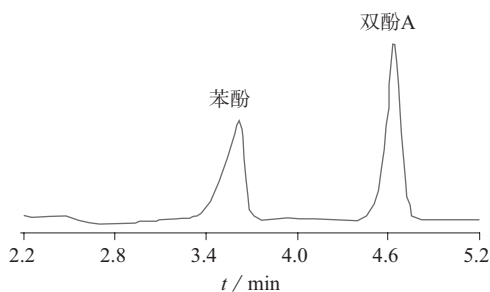


图1 混合标准溶液色谱图

2.4 柱温的选择

柱箱温度对保留时间有明显影响,提高温度会使待测组分色谱峰保留时间提前,缩短分析时间;另一方面提高温度可使流动相粘度减小,提高柱效率,减少色谱柱对有机物的吸附作用。分别试验了柱温为25、30、35、40℃时双酚A和苯酚的分离效果,保留时间见表1。结果表明,两种物质的分离度大于均1.5。综合考虑选择40℃柱温条件,实现目标峰的快速有效分离。

表1 不同柱箱温度条件下苯酚和双酚A相对保留时间

化合物	保留时间/min			
	25℃	30℃	35℃	40℃
苯酚	3.567	3.556	3.550	3.524
双酚A	4.722	4.648	4.584	4.507

2.5 线性方程、线性范围与检出限

在1.2色谱条件下测定1.3配制的系列标准工作溶液,以色谱峰面积(y)对双酚A、苯酚的质量浓度(x , mg/L)作标准工作曲线,以仪器基线噪音的3倍信噪比(S/N)所对应的溶液浓度为方法检出限。计算得线性回归方程、线性相关系数,线性范围及检出限见表2。

表2 线性范围、线性方程、相关系数和检出限

化合物	线性范围/(mg·L ⁻¹)	线性方程	相关系数	检出限/(mg·L ⁻¹)
苯酚	1.0~8.0	$y=185491x-37898$	0.9990	0.050
双酚A	1.0~8.0	$y=261870x-4577.4$	0.9999	0.025

2.6 精密度试验

按照1.4制备样品溶液,在1.2色谱条件下对

样品溶液分别平行测定6次,结果列于表3。由表3可知,测定结果的相对标准偏差分别为1.48%、1.33%,表明该方法具有较好的精密度。

表3 精密度试验结果

化合物	质量浓度/(mg·L ⁻¹)		RSD/%
	测定值	平均值	
苯酚	1.86, 1.89, 1.90, 1.85, 1.91, 1.92	1.89	1.48
双酚A	2.87, 2.81, 2.79, 2.82, 2.89, 2.84	2.84	1.33

2.7 加标回收试验

称取样品配制成样品溶液,平均分为两份,测定其中一份,得到结果作为本底值,向另外一份中加入一定量100 mg/L的苯酚和双酚A标准溶液,按照所建立方法测定苯酚、双酚A含量,计算加标回收率,结果列于表4。

表4 加标回收试验结果

化合物	质量浓度/(mg·L ⁻¹)			回收率/%
	本底值	加标量	测得值	
苯酚	12.15	5.11	17.20	99.65
双酚A	13.28	5.11	18.40	100.05

由表4可知,苯酚、双酚A的加标回收率为99.65%~100.05%,说明该方法具有较高的准确度,满足分析要求。

3 结语

建立了高效液相色谱法测定聚碳酸酯副产氯化钠中微量双酚A和苯酚含量的分析方法。该方法准确可靠、重复性好、操作简便,实用性较强,适用于聚碳酸酯副产氯化钠样品或其水溶液等样品中微量双酚A和苯酚的快速检测。

参考文献

- [1] 张威, 张文卿. 国内外含酚废水处理技术的研究与进展[J]. 环境保护与循环经济, 2008, 28(2): 29.
- [2] 江春, 刘芳, 刘敏华. 纺织品中双酚A的检测方法研究[J]. 上海纺织科技, 2014, 42(7): 57.
- [3] Sun Hai, Wang Lihong, Zhou Qing. Effects of bisphenol A on growth and nitrogen nutrition of roots of soybean seedlings [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2013, 32(1): 174.
- [4] Mari S G, Katherine L W, Farla L, et al. Bisphenol A: Developmental toxicity from early prenatal exposure [J]. Birth Defects Research (Part B), 2010, 89(6): 441.
- [5] 张兰英. 隐形杀手——双酚A [J]. 中国保健食品, 2012, 8(3): 4.
- [6] 韦寿莲, 刘玲, 黎京华, 等. 双分子印迹聚合物微球选择固相萃取环境和食品样品中壬基酚和双酚A [J]. 分析化学, 2015, 43(1): 105.
- [7] 饶维, 尹玉立, 龙芳, 等. 基于双功能单体的磁性双酚A印迹聚合物的制备及应用 [J]. 高等学校化学学报, 2015, 36(3): 449.

- [8] 丁洁,张圣虎,刘济宁,等.液相色谱-串联质谱法测定污水处理厂水样中双酚 A、四溴双酚 A 及烷基酚类化合物[J].色谱,2014,32(5): 529.
- [9] 郑赛,杨蕴嘉,张昕,等.超高效液相色谱-四级杆串联质谱法检测饮用水中双酚 A 和双酚 F 及其氯化消毒副产物[J].中国食品卫生,2017,29(2): 155.
- [10] 朱华蓉,郝鹏鹏.固相萃取-液相色谱-质谱联用法检测饮用水中双酚 A [J].食品工业,2017,38(2): 288.
- [11] 谭小旺,宋燕西,魏瑞萍,等.三相中空纤维膜液相萃取-高效液相色谱法测定水中痕量双酚 A [J].分析化学,2012,40(9): 1409.
- [12] 王延翠,张立衡,杨肖,等.在线固相萃取-高效液相色谱同时测定水中双酚 A 和双酚 S [J].分析实验室,2017,36(8): 971.
- [13] 张秋菊,曹林波,翁少梅,等.固相微萃取-高效液相色谱法测定牛奶和肉类中己烯雌酚、丙酸睾酮和双酚 A [J].中国卫生检验杂志,2017,27(5): 635.
- [14] 刘洁,丁金龙,赵肃清,等.非供价作用石墨烯-金纳米复合材料修饰电极的制备及检测双酚 A 的方法研究[J].现代食品科技,2017,33(4): 201.
- [15] 吴远婵.藏红 T-Fenton 试剂荧光光谱法测定一次性水杯中的双酚 A 含量[J].化学分析计量,2018,27(5): 76.
- [16] 腾牧.超声萃取-衍生化-气相色谱-质谱联用分析纺织品中五种苯酚化合物[J].中国纤检,2020(9): 66.
- [17] 戴金兰,刘军红,梁震,等.GC-MS 测定皮革及皮革制品中苯酚含量[J].皮革科学与工程,2018,28(6): 34.
- [18] 吴昊,王文杰.气相色谱法测定酚醛树脂中游离苯酚[J].化学分析计量,2019,28(4): 69.

doi : 10.3969/j.issn.1008-6145.2021.07.013

电感耦合等离子体原子发射光谱法分析 25 种元素 对磷的光谱干扰及其校正

张晓燕,关宁昕,张桂芬,曹昆武

(核工业理化工程研究院,天津 300180)

摘要 利用电感耦合等离子体原子发射光谱法分析了 25 种元素对磷的光谱干扰及其校正。电感耦合等离子体原子发射光谱法测定样品中磷元素含量时存在光谱干扰,通过干扰系数法,对铍、硼、镁、铝、硅、钙、钪等 25 种元素对磷元素的光谱干扰情况进行了分析,获得各元素的干扰系数。以国家标准物质 GBW 01305 为样品,利用该方法对其磷元素含量进行光谱干扰校正分析,测定结果的误差由 2.9% 降至 0.2%。可以该方法为依据对不同材料中磷元素的光谱干扰现象加以校正。

关键词 磷元素;电感耦合等离子体原子发射光谱法;光谱干扰;干扰系数法

中图分类号: O657.3

文献标识码: A

文章编号: 1008-6145(2021)07-0060-06

Analysis and correction of spectral interference of 25 elements to phosphorus by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

Zhang Xiaoyan, Guan Ningxin, Zhang Guifen, Cao Kunwu

(Institute of Physical and Chemical Engineering of Nuclear Industry, Tianjin 300180, China)

Abstract The spectral interferences and their correction of 25 elements to phosphorus were analyzed by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry(ICP-OES). Spectral interference exists in the determining of phosphorus in samples by ICP-OES. The interference coefficient method was used to analyze the spectral interference of 25 elements such as strontium, boron, aluminum, silicon, calcium and strontium to phosphorus, and the interference coefficient of each element was obtained. The phosphorus content of GBW 01305 was analyzed by spectral interference correction using this method, the error decreased from 2.9% to 0.2%. This method can be used as a basis for correcting the spectral interference phenomenon of phosphorus in different materials.

Keywords phosphorus; ICP-OES; spectral interference; interference coefficient method

电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-OES)是 20 世纪 60 年代发展起来的一类发射光谱分析方法,具有检出限低、线性范围宽、精密度和准确度高、可进行多元素同时测定、操作过程快速简便等特点,在材料分析、环境分析、航空航天、建筑等领域中均具有十分广泛的应用^[1]。

利用 ICP-OES 法对磷(P)元素进行定量检测,常用的分析线有 177.434、178.221、213.617、214.914

nm^[2-10]。其中,177.434、178.287 nm 处于远紫外区,光谱干扰较小,但在使用前,需用高纯氮气或氩气对检测器进行长时间吹扫,以排除空气中氧的干扰,从而增加了使用成本,且检出限和灵敏度不佳^[7]; 213.617、214.914 nm 则无需进行吹扫,但光谱强度相对较低,光谱干扰情况较为复杂,极易与其它元素发生谱线重叠,需利用干扰系数校正、MSF 校正等方法^[11]对结果进行处理。尤其当样品中 P 元素

通信作者 张晓燕,硕士研究生,工程师,主要研究方向为材料分析和环境分析

收稿日期 2021-05-28

引用格式 张晓燕,关宁昕,张桂芬,等.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定磷中 25 种元素的光谱干扰及其校正[J].化学分析计量,2021,30(7): 60.

Zhang Xiaoyan, Guan Ningxin, Zhang Guifen, et al. Analysis and correction of spectral interference of 25 elements to phosphorus by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2021, 30(7): 60.

的含量处在痕量及微量浓度范围时,多种元素的谱线重叠使得 P 元素的准确测量十分困难。近年使用 MSF 校正法针对 Fe、Cu 对 P 进行校正的文献较多^[2,12-13],而对其它可能存在的干扰元素进行全面排查的文献较少。李帆^[14]等利用 JY 170 ULTRACE 型等离子体发射光谱仪对 23 种元素进行了光谱干扰研究并计算出干扰水平,但未涉及 P 元素。胡麟^[15]等利用 IRIS A 1000 型电感耦合等离子体发射光谱仪仅针对 Mo 和 Cu 对 P 的干扰影响进行了试验,未对其它元素进行试验。

笔者利用干扰系数法,将铍(Be)、硼(B)、镁(Mg)、铝(Al)、硅(Si)、钙(Ca)、钪(Sc)、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、锰(Mn)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)、锌(Zn)、砷(As)、铌(Nb)、钼(Mo)、锡(Sn)、锑(Sb)、钡(Ba)、钨(W)、铅(Pb)、铋(Bi)这 25 种元素对 P 元素的光谱干扰情况进行了分析,计算出各元素干扰系数。在今后的样品分析工作中可以此为依据对样品中 P 含量的检测进行光谱干扰校正。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-OES)仪:Optima7000DV型,美国珀金埃尔默公司。

25 种单元素标准储备液:Be (GSB 04-1718-2004)、Mg (GSB 04-1735-2004)、Al (GSB 04-1713-2004)、Ca (GSB 04-1720-2004)、Sc (GSB 04-1750-2004)、Ti (GSB 04-1757-2004)、V (GSB 04-1759-2004)、Mn (GSB 04-1736-2004)、Fe (GSB 04-1726-2004)、Co (GSB 04-1722-2004)、Ni (GSB 04-1740-2004)、Cu (GSB 04-1725-2004)、Zn (GSB 04-1761-2004)、As (GSB 04-1714-2004)、Sb (GSB 04-1748-2004)、Ba (GSB 04-1717-2004)、Pb (GSB 04-1742-2004)、Bi (GSB 04-1719-2004)、B (GSB 04-1716-2004)、Mo (GSB 04-1737-2004)、P (GSB 04-1741-2004)、Si (GSB 04-1752-2004a)、W (GSB 04-1760-2004)、Cr (GSB 04-1723-2004d)、Sn (GSB 04-1753-2004)、Nb (GSB 04-1739-2004),各元素质量浓度均为 1 000 mg/L,北京国家有色金属及电子材料分析测试中心。

低合金钢国家一级标准物质:编号为 GBW 01305,冶金工业部鞍山钢铁公司钢铁研究所。

P 元素溶液:1 mg/L,由 1 000 mg/L 的 P 元素标准储备液稀释 1 000 倍制得。

超纯水:18.20 MΩ·cm,由美国赛默飞世尔公

司生产的 GenPureProUV-TOC 超纯水系统制得。

1.2 光谱工作条件

射频功率:1 300 W;工作气体:Ar,纯度为 99.996%;载气流量:15 L/min;雾化气流量:0.80 L/min;辅助气流量:0.2 L/min;蠕动泵流量:1.50 mL/min;观测距离:14.7 mm

1.3 实验步骤

以国家标准方法 GB/T 20125—2006 中的干扰系数法^[16]作为依据:在有光谱干扰的情况下,计算出光谱干扰校正系数,即当干扰元素质量分数为 1% 时相当的被测元素的质量分数。

分别向 ICP-OES 仪导入超纯水、1 mg/L 的 P 元素溶液和 1 000 mg/L 干扰元素溶液,测定待测元素分析线绝对强度;以 1 mg/L 待测元素溶液的绝对强度减去超纯水的强度,得到净分析强度 I_n ;以 1 000 mg/L 干扰元素溶液的绝对强度减去超纯水的强度,得到净干扰强度 I_m ;然后按式 (1) 计算干扰校正系数 I_j ,即 1 mg/L 干扰元素相当的分析元素的浓度(mg/L):

$$I_j = \frac{I_m}{I_n \times 1000} \quad (1)$$

式中: I_j ——干扰元素 j 对待测元素的光谱干扰校正系数;

I_m ——净干扰强度, cps;

I_n ——净分析强度, cps。

通过干扰系数法得到各干扰元素的干扰系数后,即可在测定样品试液中待测元素浓度后,按式 (2) 计算待测元素浓度的实际值:

$$w'_M = w_M - \sum I_j w_j \quad (2)$$

式中: w'_M ——试液中待测元素质量分数实际值, %;

w_M ——试液中待测元素质量分数测定值, %;

I_j ——干扰元素 j 对待测元素的光谱干扰校正系数;

w_j ——试液中干扰元素 j 的质量分数, %。

利用该方法分别计算出 25 种元素对 P 元素的光谱干扰校正系数,确认干扰元素,分析其光谱图及光谱干扰的形成原因。

2 结果与讨论

2.1 25 种元素的干扰系数

由于环境温度差异及仪器变动性,元素分析线的波长位置可能会在每次试验时发生微小的漂移。因此先将 1 000 mg/L 的 P 单元素标准储备液导入 ICP-OES 仪,以定位本次试验 P 元素分析线

波长漂移后的位置,发现 213.617 nm 特征分析线漂移至 213.620 nm,214.914 nm 特征分析线漂移至 214.917 nm。

依次将超纯水、1 mg/L 的 P 单元素溶液以及 1000 mg/L 的 25 种元素单元素标准储备液导入 ICP-OES 仪,在 213.620 nm 和 214.917 nm 两特征波长处分别测定净光谱强度,测定结果列于表 2。

表 2 25 种元素净光谱强度及干扰系数

元素	213.620 nm 处		214.917 nm 处	
	净光谱强度/cps	干扰系数	净光谱强度/cps	干扰系数
P	937.1	-	290.7	-
Be	41.6	4.44×10^{-5}	182.3	6.27×10^{-4}
B	83.1	8.87×10^{-5}	90.3	3.11×10^{-4}
Mg	135.2	1.44×10^{-4}	56.7	1.95×10^{-4}
Al	935.6	9.98×10^{-4}	421.2	1.45×10^{-3}
Ca	41	4.38×10^{-5}	113	3.89×10^{-4}
Sc	67.2	7.17×10^{-5}	94.1	3.24×10^{-4}
Ti	248.8	2.66×10^{-4}	97.4	3.35×10^{-4}
V	1089.9	1.16×10^{-3}	474.2	1.63×10^{-3}
Fe	117.3	1.25×10^{-4}	352.8	1.21×10^{-3}
Co	137.7	1.47×10^{-4}	90.5	3.11×10^{-4}
Cu	26894.9	2.87×10^{-2}	2800.1	9.63×10^{-3}
Zn	1975.7	2.11×10^{-3}	246.9	8.49×10^{-4}
As	49.3	5.26×10^{-5}	71.1	2.45×10^{-4}
Nb	1147.1	1.22×10^{-3}	1574.5	5.42×10^{-3}
Mo	1216.7	1.30×10^{-3}	1359.7	4.68×10^{-3}
Sn	36.4	3.88×10^{-5}	269.7	9.28×10^{-4}
Sb	563.3	6.01×10^{-4}	81.7	2.81×10^{-4}
Ba	32.3	3.45×10^{-5}	74.5	2.56×10^{-4}
W	887.9	9.47×10^{-4}	6816.6	2.34×10^{-2}
Pb	75.3	8.04×10^{-5}	58.4	2.01×10^{-4}
Bi	427.4	4.56×10^{-4}	114.6	3.94×10^{-4}
Si	1069.9	1.78×10^{-4}	321.6	4.58×10^{-4}
Mn	190.5	1.06×10^{-4}	147.2	1.67×10^{-4}
Ni	113.3	1.51×10^{-4}	53.8	2.15×10^{-4}
Cr	161.6	1.10×10^{-3}	69.1	3.58×10^{-4}

由于环境变化及仪器变动性,同一干扰元素在每次实验中的干扰系数略有差异。为保证测量的准确性,需得到当次试验各干扰元素的干扰系数,再对待测样品中 P 元素的检测值进行干扰校正。

2.2 干扰系数为 10^{-2} 量级的干扰元素及光谱分析

根据表 2,干扰系数为 10^{-2} 量级的干扰元素有 2 个,一是 Cu 元素对 P 元素 213.620 nm 分析线存在严重干扰,二是 W 元素对 P 元素 214.917 nm 分析线存在严重干扰。

Cu 元素在 P 213.620 nm 处产生的光谱干扰极强,如图 1 所示。Cu 元素在 213.597 nm 处存在一条特征分析线,光谱响应强烈,光谱峰峰形范围极大,导致其峰尾将 P 元素微小谱峰完全覆盖,且其基线完全脱离了超纯水基线,干扰效应严重。

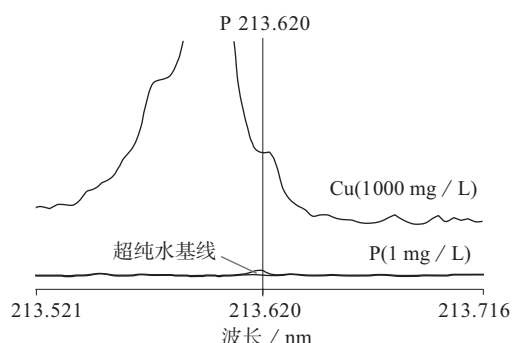


图 1 Cu 在 P 213.620 nm 处的光谱图

W 元素在 P 214.917 nm 处产生的光谱干扰也极强,如图 2 所示。W 元素在 214.915 nm 处存在一条特征分析线,光谱响应较强烈,与 P 元素微小的谱峰完全重叠,且其基线也完全脱离了超纯水基线,干扰效应严重。

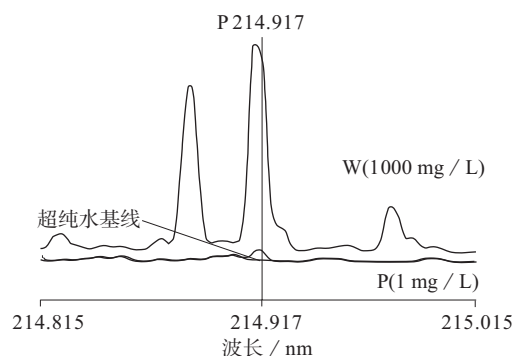


图 2 W 在 P 214.917 nm 处的光谱图

2.3 干扰系数为 10^{-3} 量级的干扰元素及光谱分析

根据表 2,干扰系数为 10^{-3} 量级的干扰元素有 8 个。干扰系数为 10^{-3} 量级时,当干扰元素在样品溶液中的含量大于 1% 时需要将该元素对 P 的干扰计入式 (2) 中。

依次分析光谱图后发现,V、Nb、Mo、Cr 对 P 213.620 nm 的干扰以及 V、Nb 对 P 214.917 nm 的干扰均由于干扰元素溶液基线飘高所造成,光谱图见图 3~ 图 8。

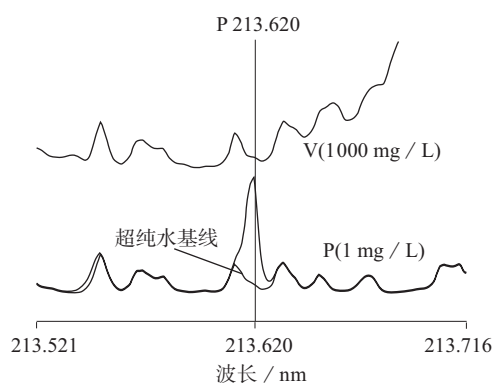


图 3 V 在 P 213.620 nm 处的光谱图

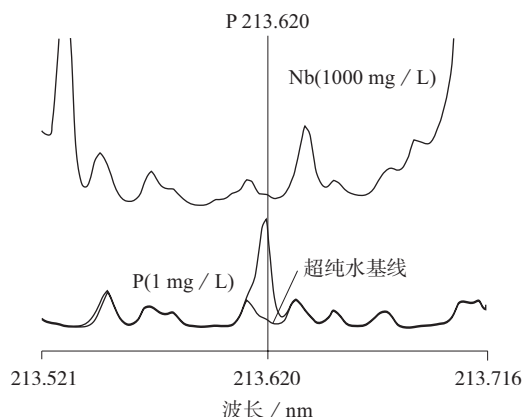


图 4 Nb 在 P 213.620 nm 处的光谱图

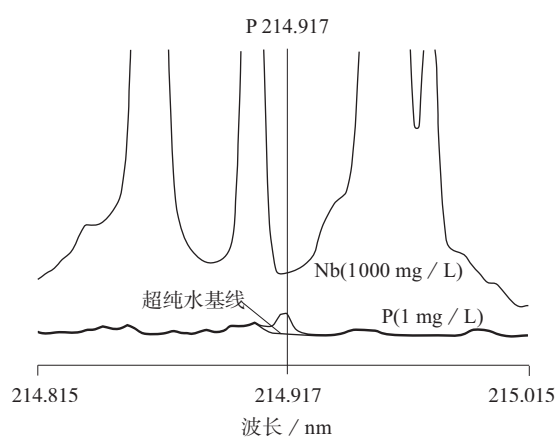


图 8 Nb 在 P 214.917 nm 处的光谱图

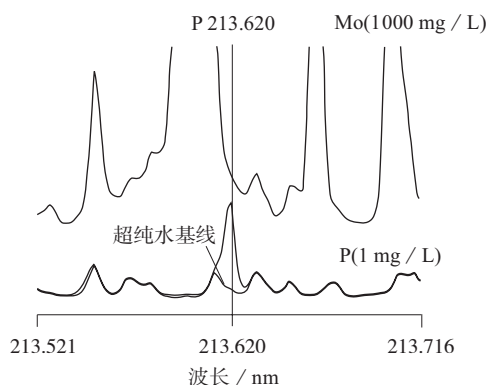


图 5 Mo 在 P 213.620 nm 处的光谱图

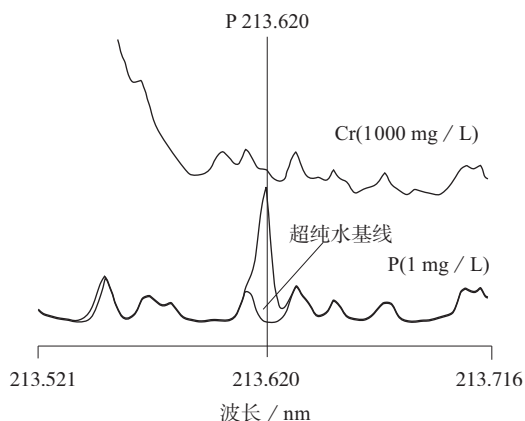


图 6 Cr 在 P 213.620 nm 处的光谱图

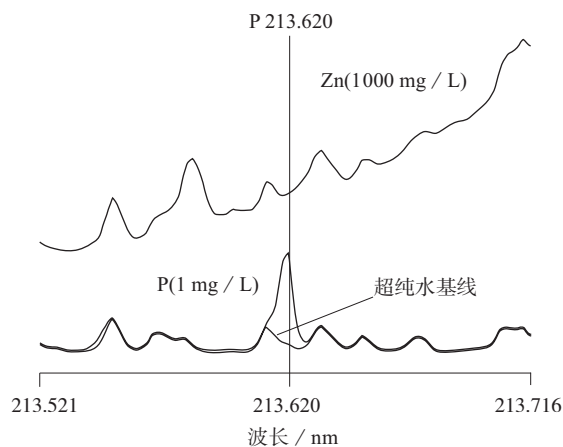


图 9 Zn 在 P 213.620 nm 处的光谱图

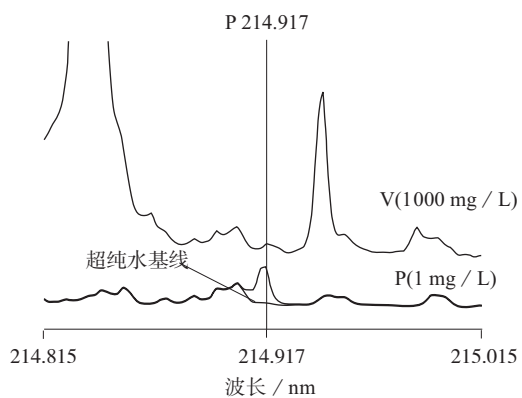


图 7 V 在 P 214.917 nm 处的光谱图

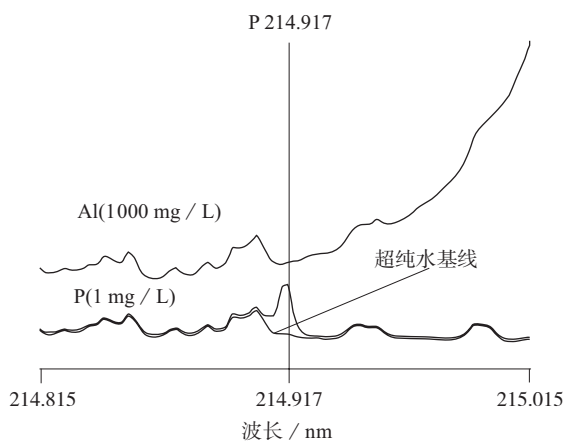


图 10 Al 在 P 214.917 nm 处的光谱图

由图 3~图 8 可知, V、Nb、Mo、Cr 溶液在 P 元素特征波长处的基线线形与超纯水基线线形差别不大,属于基线的整体升高,干扰元素自身的光谱响应并不明显。

Zn 对 P 213.620 nm 的干扰以及 Al、Fe、Cu、Mo 对 P 214.917 nm 的干扰不仅存在基线飘高的因素,还存在干扰元素自身的光谱响应所带来的因素,光谱图见图 9~图 13。

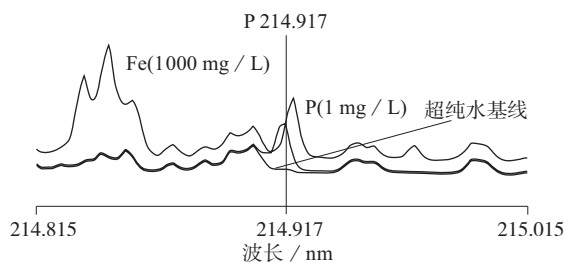


图 11 Fe 在 P 214.917 nm 处的光谱图

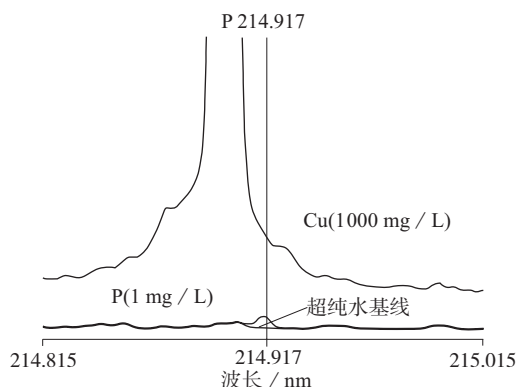


图 12 Cu 在 P 214.917 nm 处的光谱图

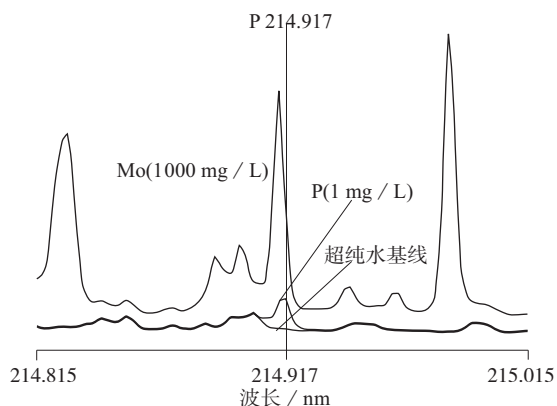


图 13 Mo 在 P 214.917 nm 处的光谱图

由图 9~图 13 可知,除了基线飘高的影响之外, Zn 对 P 213.620 nm 的干扰以及 Al、Fe、Cu、Mo 对 P 214.917 nm 的干扰明显存在干扰元素自身的光谱响应,或是在 P 元素特征波长处的前后存在非常强烈的干扰峰,导致干扰峰的起始或收尾覆盖了 P 元素的特征波长处。

2.4 干扰系数为 10^{-4} 及 10^{-5} 量级的干扰元素及光谱分析

根据表 2,大部分干扰元素的干扰系数均为 10^{-4} 及 10^{-5} 量级。干扰系数为 10^{-4} 量级时,当干扰元素在样品溶液中的含量大于 10% 时需要将该元素对 P 的干扰计入式 (2) 中,干扰影响较小。

2.5 未收录在仪器谱线库中的干扰元素分析线

试验中发现, Mo 213.606 nm、W 213.639 nm、

Fe 214.919 nm 未收录在 7000DV 型发射光谱仪的 WinLab32 软件谱线库中,在进行干扰校正时极易被忽略,因此当待测样品中存在 Mo、W、Fe 时需要特别注意这 3 条元素干扰线的影响。

以 W 213.639 nm 为例,其在 P 213.620 nm 处的光谱图如图 14 所示,由图 14 可知,在 P 213.620 nm 右侧的 213.639 nm 处, W 单元素标准溶液出现了谱峰,说明 213.639 nm 为 W 元素的特征分析线。W 溶液的基线及其 213.639 nm 谱峰的起始位置覆盖了 P 元素的谱峰,形成干扰。在 7000DV 型发射光谱仪操作软件 WinLab32 中选择显示仪器谱线库所收录的全部 W 元素谱线,可查询到编号第 247 条 W 分析线为 213.504 nm,第 248 条则为 213.715 nm,但并未显示 W 213.639 nm 分析线的存在,需特别注意。

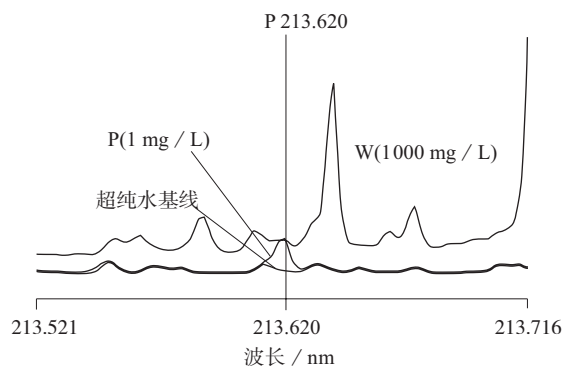


图 14 W 在 P 213.620 nm 处的光谱图

2.6 分析实例

以低合金钢国家标准物质 GBW 01305 为样品,其各元素标准值列于表 3,在 P 214.914 nm 处对 P 元素含量进行分析,与各元素标准值进行对比,得到各元素对 P 的干扰系数,结果列于表 4。其中 Si、Ni 干扰系数为 10^{-5} 量级且含量均在 1% 以下,可忽略不计。

表 3 GBW 01305 各元素标准值 %

Si	Mn	P	Ni	Cr	Cu	Al
0.59	1.79	0.089	0.020	1.03	0.46	0.59

表 4 干扰系数

Si	Mn	Ni	Cr	Cu	Al
3.77×10^{-5}	1.85×10^{-4}	1.15×10^{-5}	2.50×10^{-5}	5.22×10^{-3}	1.39×10^{-4}

平行称取 10 份 GBW 01305,以 Fe 基体匹配法对其 P 含量进行分析,结果列于表 5。

表 5 GBW 01305 中 P 含量分析结果 %

标准值	校正前测定值	校正前平均值	干扰物含量	校正后平均值
0.089	0.090 4, 0.089 8, 0.089 8, 0.094 0, 0.092 6, 0.091 5, 0.090 6, 0.091 9, 0.094 1, 0.091 6	0.089	0.091 6	0.088 8

由表5可得,校正后测得的P含量更接近标准值。经计算,测定结果的误差由2.9%降至0.2%,准确度明显提升。

2.7 对磷元素光谱干扰校正的建议

Cu对P 213.620 nm特征波长、W对P 214.917 nm特征波长的干扰影响最大,为 10^{-2} 量级。因此,当待测样品中存在Cu且不存在W时,可选择P 214.917 nm作为P元素分析线;当待测样品中存在W且不存在Cu时,可选择P 213.620 nm作为P元素分析线;若Cu和W同时存在,则需要利用干扰系数法进行校正。

对于干扰影响为 10^{-3} 量级的8种干扰元素(对P 213.620 nm存在干扰:V、Zn、Nb、Mo、Cr;对P 214.917 nm存在干扰:Al、V、Fe、Cu、Nb、Mo),也需根据待测样品中是否存在其中某种或某几种干扰元素来选择合适的P元素分析线,并利用干扰系数法进行校正。

对于其它干扰影响为 10^{-4} 、 10^{-5} 量级的干扰元素,虽然该量级的干扰影响较小,但当待测样品中P元素含量较低时,为保证P的准确测定,需根据待测样品中干扰元素的含量逐一判断是否需要利用干扰系数法进行校正。

Mo 213.606 nm、W 213.639 nm、Fe 214.919 nm三条干扰线未收录在7000DV型发射光谱仪的谱线库中,且由于各实验室所用仪器品牌型号及其操作软件不同,谱线库也可能存在不同,因此在对磷元素进行检测时需特别注意谱线库外的干扰线。

在对实际样品进行分析时,首先要确认样品是否需要利用基体匹配法消除基体干扰,分析时可同时选择P的213.620 nm和214.917 nm两条分析线进行P含量的测定,并同时测定干扰影响较大的元素的含量,例如Cu、W、Zn、Fe等,根据干扰元素含量的高低来判断是否需要干扰系数实验。

3 结语

利用干扰系数法将Be、B、Mg、Al、Ca、Sc、Ti、V、Fe、Co、Cu、Zn、As、Nb、Mo、Sn、Sb、Ba、W、Pb、

Bi、Si、Mn、Ni、Cr这25种元素对P元素的光谱干扰情况进行了分析。在采用ICP-OES法进行成分分析工作时,可以此为依据对不同类型样品中P元素的光谱干扰加以校正。

参考文献

- [1] 黄宗平. 电感耦合等离子体原子发射光谱法在润滑油杂质元素分析中的应用[J]. 冶金分析, 2006(26): 43.
- [2] 吴世凯. MSF-电感耦合等离子体发射光谱法测定钨铁中磷的研究[J]. 特钢技术, 2013, 19(76): 48.
- [3] 刘思琪, 王玉学, 刘环. ICP-OES法分析复杂岩石样品中的硅酸盐九项以及磷元素的干扰校正[J]. 山东化工, 2020, 49(15): 104.
- [4] 杜米芳. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铝铁合金中磷铁钨[J]. 冶金分析, 2020, 40(2): 72.
- [5] 于亚辉, 王丽娟, 王素, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定磷铁中锰钛硅磷[J]. 冶金分析, 2020, 40(11): 50.
- [6] 张高庆, 王录锋, 闫月娥, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定碳化钨中铁磷钛[J]. 冶金分析, 2020, 40(11): 44.
- [7] 张浩宇, 梁波, 邓贵兵, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定铜及铜合金中痕量磷[J]. 广州化工, 2014, 42(18): 163.
- [8] 赵宏凤, 王晶, 迟明玉. ICP-AES测定铜合金中的微(痕)量磷[J]. 光谱实验室, 2011, 28(6): 3 015.
- [9] 张亮亮, 吴锐红. 干扰系数校正-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定镍基高温合金中磷[J]. 理化检验(化学分册), 2020, 56(5): 543.
- [10] 牛娜, 程祎, 陈浩凤, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定低合金钢中Si、Mn、V、P[J]. 当代化工, 2015, 44(4): 858.
- [11] 丁思远, 谭彬, 代小吕, 等. 氢氧化铁共沉淀-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钨精矿中磷[J]. 2020, 56(9): 1021.
- [12] 王红锋, 王水婷. 金属材料ICP-AES分析中基体干扰和校正技术[J]. 材料开发与应用, 2003, 18(4): 42.
- [13] 周景涛, 刘刚耀, 安静. 采用多谱拟合技术(MSF)测定铁合金中的磷[J]. 分析试验室, 2009(28): 130.
- [14] 黄芝敏. 多谱拟合技术消除ICP光谱法测定生铁时铜对磷的干扰[J]. 柳钢科技, 2017(2): 49.
- [15] 李帆, 叶晓英. ICP-AES分析中二十三种常见元素间光谱干扰研究[J]. 材料科学与工程, 2000(18): 864.
- [16] 胡麟, 黄义伟. ICP-AES法测定钢中磷的应用研究[J]. 柳钢科技, 2007(2): 32.
- [17] GB/T 20125—2006 低合金钢多元素含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法[S].

doi : 10.3969/j.issn.1008-6145.2021.07.014

气相色谱法同时测定混合溶液中7种硝基苯

郭波¹, 郑鹏¹, 路铭慧², 许思思¹, 黄春荣¹, 吕尚³

(1. 山东省计量科学研究院, 济南 250014; 2. 山东农业大学, 山东泰安 271018; 3. 山东省环科院环境工程有限公司, 济南 250013)

摘要 建立了气相色谱法测定甲醇中邻二硝基苯、间二硝基苯、对二硝基苯、邻硝基氯苯、间硝基氯苯、对硝基氯苯、2,4-二硝基氯苯7种硝基苯混合溶液的方法。采用Rxt-5MS型色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm), 设置程序升温, 使用FID检测器进行测定, 分析了7种硝基苯的色谱保留时间与理化性质的关系。7种硝基苯的质量浓度在10~200 μg/mL范围内与色谱峰面积线性关系良好, 相关系数均大于0.999, 方法检出限为0.003~0.007 μg/mL。测定结果的相对标准偏差为0.62%~4.03%(n=6), 样品加标回收率为95.7%~101.4%。该方法适用于环境中硝基苯检测。

关键词 硝基苯; 气相色谱法; 环境检测

中图分类号: O652 文献标识码: A 文章编号: 1008-6145(2021)07-0066-04

Simultaneous determination of 7 nitrobenzenes in mixed solutions by gas chromatography

Guo Bo¹, Zheng Peng¹, Lu Minghui², Xu Sisi¹, Huang Chunrong¹, Lyu Shang³

(1. Shandong Institute of Metrology, Jinan 250014, China; 2. Shandong Agricultural University, Taian 271018, China; 3. Shandong Academy of Environmental Science Limited Company, Jinan 250014, China)

Abstract A method for the determination of 7 nitrobenzenes in methanol by gas chromatography was established. Rxt-5MS column (30 m×0.25 mm, 0.25 μm) was used. The relationship between chromatographic retention time and physicochemical properties of 7 nitrobenzenes was analyzed. The mass concentration of 7 nitrobenzenes had a good linear relationship with the chromatographic peak area in the range of 10–200 μg/mL. The correlation coefficients were all more than 0.999. The detection limits were 0.003–0.007 μg/mL. The relative standard deviation of determination results was 0.62%–4.03% (n=6), and the recovery was 95.7%–101.4%. This method is suitable for the determination of nitrobenzene in environment.

Keywords nitrobenzenes; gas chromatography; environmental testing

硝基苯(nitrobenzene, NB)指苯分子中一个氢原子被硝基取代而生成的化合物,为无色或淡黄色的油状液体,具有类苦杏仁的特殊气味。硝基苯作为一种重要的化工材料的中间体,广泛应用于制药、燃料、杀虫剂、印染、地板材料等行业^[1-2]。硝基苯具有较强的毒性,人大量吸入其蒸汽或皮肤沾染,可引起急性中毒,并引起头痛、恶心、呕吐等,对生物体有可疑致突变性和致癌性,能够引起神经系统异常症状,是一种剧毒化学品,被列为优先控制的环境污染物^[3]。

目前主要使用气相色谱法对硝基苯进行检测测定值^[4],但由于缺乏多种硝基苯同时检测方法,需逐一

检测单一成分,导致实验时间长,效率低,且会引入不确定的误差,影响实验结果。因此建立硝基苯混合溶液分析方法,具有重要意义^[5-6]。笔者在现有硝基苯化合物检测方法基础上,采用Rtx-5MS型毛细管气相色谱柱建立了同时检测邻硝基氯苯、间硝基氯苯、对硝基氯苯、邻二硝基苯、间二硝基苯、对二硝基苯、2,4-二硝基氯苯7种硝基苯的气相色谱方法。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

气相色谱仪:2010QP-Ultra型,配有FID检测器,日本岛津公司。

基金项目 国家重点研发计划资助项目(2016YFF0201102)

通信作者 郭波,博士,研究员主要从事化学计量和标准物质研究

收稿日期 2021-06-16

引用格式 郭波,郑鹏,路铭慧,等.气相色谱法同时测定混合溶液中7种硝基苯[J].化学分析计量,2021,30(7):66.

Guo Bo, Zheng Peng, Lu Minghui, et al. Simultaneous determination of seven nitrobenzenes in mixed solutions by gas chromatography [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2021, 30(7): 66.

电子天平 1:AE200 型,感量值为 0.1 mg,瑞士梅特勒公司。

电子天平 2:CPA225D 型,感量值为 0.01 mg,美国赛多利斯公司。

甲醇:色谱纯,美国默克公司。

邻硝基氯苯:质量分数为 99%,上海麦克林化学试剂公司。

间硝基氯苯:质量分数为 99%,河南省标物生物科技有限公司。

对硝基氯苯:质量分数为 99.5%,上海麦克林化学试剂公司。

邻二硝基苯:质量分数为 99%,美国默克公司。

间二硝基苯:质量分数为 99%,河南省标物生物科技有限公司。

对二硝基苯:质量分数为 99%,日本东京化成株式会社。

2,4-二硝基氯苯:质量分数为 99%,西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 溶液制备

称量托、药匙、容量瓶等器具洗净烘干备用,试验前将高纯硝基苯类试剂放在干燥器中干燥两天,备用。根据配制体积和 7 种高纯硝基苯类溶液纯度,计算 7 种硝基苯类溶液的称量质量(mg)。分别称量邻二硝基苯、间二硝基苯、对二硝基苯、邻硝基氯苯、间硝基氯苯、对硝基氯苯和 2,4-二硝基氯苯 0.050 50、0.050 30、0.050 44、0.050 82、0.050 70、0.050 62、0.051 30 g,使用甲醇溶解后转移至 250 mL 容量瓶定容。配制的甲醇中 7 种硝基苯混合溶液中邻二硝基苯、间二硝基苯、对二硝基苯、邻硝基氯苯、间硝基氯苯、对硝基氯苯、2,4-二硝基氯苯的质量分数分别为 200.6、200.0、200.4、202.0、202.2、202.0、204.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$,将配制好的甲醇中 7 种硝基苯类物质标准溶液充分混匀后静置,于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱冷藏贮存。

7 种硝基苯类混合工作溶液:分别移取 1、5、10、15、20 mL 上述混合标准溶液至 20 mL 容量瓶中,使用甲醇定容,混匀后得到浓度为 10、50、100、150、200 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的系列混合工作溶液。

1.2.2 仪器工作条件

色谱柱:Rxt-5MS 型毛细管色谱柱(30 m \times 0.25 mm,0.25 μm ,日本岛津公司);柱流量:1.10 mL/min;进样体积:2.0 μL ;进样口温度:260 $^{\circ}\text{C}$;温度程序:初始温度为 60 $^{\circ}\text{C}$,保持 3 min,以 10.0 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率升温至 180 $^{\circ}\text{C}$,保持 10 min;分流比:1:49。

2 结果与讨论

2.1 色谱柱的选择

Rxt-5MS 型色谱柱为弱极性色谱柱,其固定相由 5% 二苯基与 95% 二甲基聚硅氧烷交联、键合而成,其热稳定性可达 360 $^{\circ}\text{C}$,其合成与键合工艺比含 5% 苯基的一般聚合物色谱柱有更一步的改进。实际应用中,大部分化合物的残留小分子杂质与和低相对分子质量碎片都可以被 Rtx-5MS 型色谱柱的固定相聚合物排除,使化合物能获得一个低流失性的紧凑单峰。其广泛应用于各种硝基苯类气相色谱检测中,因此本研究中选择 Rxt-5MS 型色谱柱。

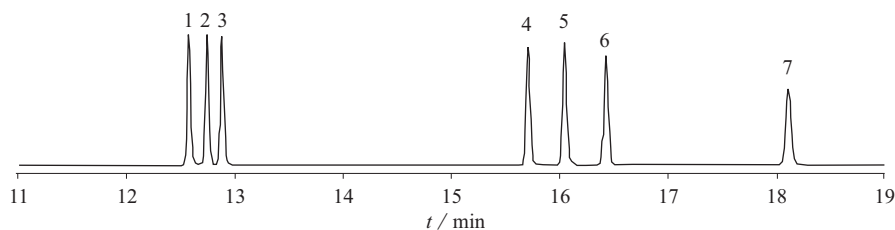
2.2 程序升温速率的选择

根据每种硝基苯独立测定方法,选择程序升温范围为 80~120 $^{\circ}\text{C}$,在此基础上,考察不同升温速率对于间硝基氯苯保留时间及 7 种硝基苯化合物之间最小分离度的影响,结果见表 1。

表 1 升温速率试验结果

升温速率/($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	保留时间/min	分析时间/min	最小分离度
5	16.12	37	2.53
10	12.58	25	2.12
15	10.21	19	1.42

升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时,满足色谱峰完全分离(分离度大于 1.5)的要求,同时兼顾快速分析效率,25 min 即可完成 7 种硝基苯的检测。选定条件下 7 种硝基苯类混合溶液色谱图见图 1。



1—间硝基氯苯; 2—对硝基氯苯; 3—邻硝基氯苯; 4—对二硝基苯; 5—间二硝基苯; 6—邻二硝基苯; 7—2,4-二硝基氯苯

图 1 7 种硝基苯类物质混合溶液色谱图

2.3 出峰规律的影响因素

气相色谱的出峰受到多种参数的影响,除了实验参数外,样品的物理化学性质对极性化合物的保留时间有很大影响。影响样品保留时间及分离选择性主要因素有熔点、沸点、闪点和密度等,保留时间与理化性质试验数据列于表2,各保留时间与理化性质的关系图见图2~5。

表2 7种硝基苯类物质的保留时间及理化性质

待测组分	保留时间/ min	熔点/ °C	沸点/ °C	闪点/ °C	密度/ (g·cm ⁻³)
邻二硝基苯	16.437	116	319	150	1.57
对二硝基苯	15.713	173	299	154	1.57
间二硝基苯	16.055	89	301	150	1.57
邻硝基氯苯	12.899	31~33	246	126	1.35
对硝基氯苯	12.749	84	242	127	1.30
间硝基氯苯	12.583	46	236	103	1.53
2,4-二硝基氯苯	18.124	52	315	186	1.50

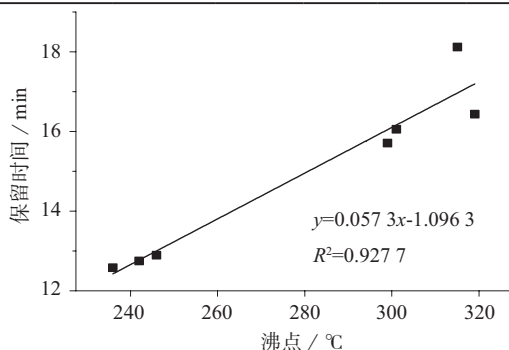


图2 硝基苯类物质气相色谱保留时间与沸点关系图

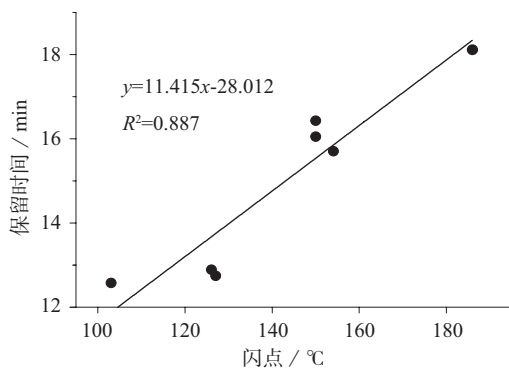


图3 硝基苯类物质气相色谱保留时间与闪点关系图

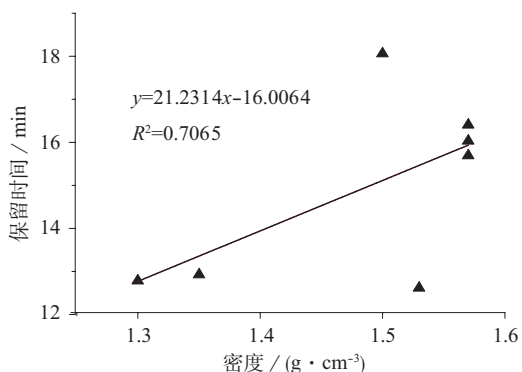


图4 硝基苯类物质气相色谱保留时间与密度关系图

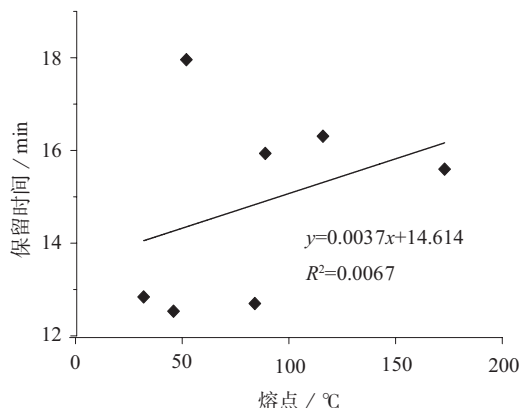


图5 硝基苯类物质气相色谱保留时间与熔点关系图

根据图2~5可知,硝基苯类混合溶液中各样品组分的出峰顺序与沸点和闪点高度正相关^[7-10],说明物质的沸点和闪点对各组分出峰时间有显著影响;与密度相关性不强,而熔点对出峰时间基本没有影响^[11-14]。

2.4 线性方程与检出限

对1.2.1种配制的5种质量浓度的硝基苯系列工作溶液进行测定,以各组分的质量浓度为横坐标(x)、色谱峰面积(y)为纵坐标,进行线性分析,计算其线性方程及相关系数,以3倍信噪比对应的质量浓度为检出限。各组分的线性范围、线性方程、相关系数及检出限列于表3。

表3 7种硝基苯类物质的线性方程、相关系数及检出限

待测组分	线性范围/ (μg·mL ⁻¹)	线性方程	相关系数	检出限/ (μg·mL ⁻¹)
邻二硝基苯		y=1 122.43x+214.52	0.9997	0.003
对二硝基苯		y=1 113.52x+113.45	0.9998	0.005
间二硝基苯		y=1 193.70x-197.43	0.9994	0.003
邻硝基氯苯	10~200	y=1 042.26x+111.67	0.9991	0.005
对硝基氯苯		y=1 086.80x+235.81	0.9997	0.003
间硝基氯苯		y=1 068.98x+170.40	0.9990	0.006
2,4-二硝基氯苯		y=890.82x+244.14	0.9996	0.007

由表3可知,在质量浓度为10~200 μg/mL范围内,7种硝基苯物质的线性相关系数均大于0.999,检出限为0.003~0.007 μg/mL,检测方法满足定量分析要求。

2.5 方法精密度试验

取10 mL 1.2.1中配制的标准溶液置于20 mL容量瓶中,加甲醇配制成质量浓度为100 μg/mL的样品溶液,在1.2.2的测定条件下,重复测定11次,结果列于表4。

由表4可知,该检测方法测定7种硝基苯物质的相对标准偏差为0.4%~0.7%,满足常规监测项目质量控制指标方法的要求^[11]。

表4 精密度试验结果

待测组分	质量浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)		RSD/ %
	测定值	测定值 平均值	
邻二硝基苯	101.0,101.7,101.6,100.5,100.6,100.7, 101.2,100.7,100.9,100.9,101.2	101.0	0.4
对二硝基苯	100.3,99.4,99.2,100.8,100.2,99.9, 99.8,101.0,100.2,99.1,100.8	100.1	0.7
间二硝基苯	100.1,100.5,99.6,100.9,100.6,100.2, 100.3,99.9,100.8,100.2,99.7	100.3	0.5
邻硝基氯苯	99.7,101.0,99.9,100.8,100.2,99.7, 100.1,100.5,99.3,100.9,100.8	100.3	0.6
对硝基氯苯	100.2,99.8,100.8,99.9,100.9,100.0, 100.1,100.1,99.8,100.7,100.8	100.3	0.5
间硝基氯苯	102.0,101.4,101.2,100.9,100.9,101.5, 101.3,100.5,101.0,101.1,101.5	101.2	0.4
2,4-二硝基氯苯	101.2,101.3,101.0,100.9,101.0,101.5, 100.9,100.8,101.2,99.9,100.9	101.0	0.4

2.6 加标回收试验

准确量取 1.2.1 中配制的 200 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 混合标准溶液 0.5、1、1.5 mL 于 20 mL 容量瓶中,用甲醇定容并混匀,配制成浓度为 5、10、15 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的系列溶液进行加标试验,每个浓度平行测定 6 次,计算测定值、回收率及相对标准偏差,结果列于表 5。

表5 7种硝基苯加标回收实验结果

待测组分	质量浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)		回收率/ %	相对标准 偏差/%
	加入量	测定值		
邻二硝基苯	5.02	4.96	98.9	3.23
	10.03	9.95	99.2	2.21
	15.05	14.91	99.1	1.09
间二硝基苯	5.00	4.86	97.2	2.62
	10.00	9.87	98.7	1.78
	15.00	14.85	99	2.01
对二硝基苯	5.01	4.97	99.2	4.03
	10.01	9.91	99	2.19
	15.02	14.85	98.9	0.98
邻硝基氯苯	5.05	4.86	96.2	3.34
	10.10	9.85	97.5	2.09
	15.15	14.83	97.9	1.04
间硝基氯苯	5.06	4.84	95.7	2.08
	10.11	9.93	98.2	1.04
	15.17	14.88	98.1	2.08
对硝基氯苯	5.05	4.90	97.1	2.09
	10.10	9.82	97.2	2.11
	15.15	15.03	99.2	3.27
2,4-二硝基氯苯	5.11	4.96	97.1	1.90
	10.21	10.35	101.4	1.17
	15.32	15.52	101.3	0.62

由表 5 可知,7 种硝基苯化合物平均回收率为 95.7%~101.4%,测定值的相对标准偏差为 0.62%~4.03% ($n=6$),表明本分析方法精密度、准确度均较高,满足定量分析方法要求。

3 结语

建立了邻二硝基苯、间二硝基苯、对二硝基苯、邻硝基氯苯、间硝基氯苯、对硝基氯苯和 2,4-二硝基氯苯 7 种硝基苯化合物的气相色谱分析方法。同时考察了 7 种硝基苯化合物保留时间与其理化性质的相关性,各溶液的沸点对其影响最大,闪点和密度有一定影响,熔点对出峰时间基本没有影响。本方法测量精密度和准确度满足分析方法要求,为环境中硝基苯类化合物的检测提供技术参考。

参考文献

- [1] 张迎迎,迟向群,王道胜,等.硝基苯污染的修复研究进展[J].环境科学与技术,2015,38(3): 91.
- [2] 何雅娟,纪洁.硝基苯类标准物质在环境监测中的应用[J].中国计量,2008(3): 75.
- [3] 吕尚.硝基苯类标准物质制备研究[D].青岛:青岛科技大学,2019.
- [4] Jiao Weizhou, Liu Youzhi, Liu Wenli, et al. Degradation of nitrobenzene-containing wastewater with O_3 and H_2O_2 by high gravity technology [J]. China Petroleum Processing & Petrochemical Technology, 2013, 15(1): 85.
- [5] Wang Ce, Feng Yujie, Zhao Shanshan, et al. A dynamic contaminant fate model of organic compound: A case study of Nitrobenzene pollution in Songhua River, China [J]. Elsevier Ltd, 2012, 88(1): 69.
- [6] Xie Tingyu, Jing Zhaoqian, Hu Jing, et al. Degradation of nitrobenzene-containing wastewater by a microbial-fuel-cell-coupled constructed wetland [J]. Elsevier B. V., 2018(112): 65.
- [7] 郭波,吕尚,许思思.硝基苯分析方法综述[J].化学分析计量, 2019,28(1): 123.
- [8] 陈红萍,刘永新,梁英华.正辛醇/水分配系数的测定及估算方法[J].安全与环境学报,2004(S1): 82.
- [9] 贾铮,周剑,王敏,等.盐酸溶液中 17 种氨基酸混合溶液标准物质的研制[J].食品安全质量检测学报,2020,11(9): 2722.
- [10] 周剑,张丽媛,王敏,杨梦瑞,王彤彤.氟喹诺酮混合溶液标准物质研制[J].化学分析计量,2020,29(2): 1.
- [11] 杨珂.气相色谱法测定水质中硝基苯类化合物的方法验证报告[J].绿色科技,2019(24): 124.
- [12] 邹海民,周琛,余辉菊,张潜,曾红燕,李永新.固相萃取-毛细管气相色谱法测定生活饮用水中 16 种硝基苯类化合物[J].分析化学,2016,44(2): 297.
- [13] 徐德忠,陈生荣,裴文,等.一种邻、间、对硝基氯苯混合组分的分离利用方法:CN101289396[P].2008-10-22.
- [14] Bermejo J, Guillen MD. Empirical multiparameter relationships between retention indices and physicochemical properties of alkylbenzenes [J]. Springer-Verlag, 1983, 17(12): 664.

doi : 10.3969/j.issn.1008-6145.2021.07.015

电位法测定密闭环境空气中碱性气溶胶

陈培红,张洪彬,韦桂欢,杨品,龙庆云,商轶

(中国船舶重工集团公司第七一八研究所,河北邯郸 056027)

摘要 建立电位法测定密闭环境中碱性气溶胶的检测方法。将空气中的碱性气溶胶采集到滤膜上,将滤膜剪碎,置于25 mL比色管中,加入20 mL水,将比色管置于振荡器中,于25 °C恒温振荡器中剧烈振荡1 min,立即使用酸度计测定溶液的pH值,计算出空气中碱性气溶胶(以氢氧化钠计)的质量浓度。该方法的检出限为0.001 mg/m³,当碱性气溶胶的质量浓度在0.05~1.00 mg/m³的范围内,加标回收率为84.4%~90.4%,测定结果的相对标准偏差小于5% (n=6)。该方法适用于密闭环境空气中碱性气溶胶的测定。

关键词 密闭环境;碱性气溶胶;电位法

中图分类号: O657.1

文献标识码: A

文章编号: 1008-6145(2021)07-0070-04

Determination of basic gasoloid in closed environment air by potentiometry

Chen Peihong, Zhang Hongbin, Wei Guihuan, Yang Pin, Long Qingyun, Shang Yi

(The 718th Research Institute of CSIC, Handan 056027, China)

Abstract The method for determination of basic gasoloid in closed environment air by potentiometry was established. The basic gasoloid in the air was collected onto the filter membrane, the filter membrane was cut and put into a 25 mL colorimetric tube, 20 mL water was added, the colorimetric tube was put in an oscillator, and vibrate violently in constant temperature oscillator at 25 °C for 1 min, used an acidimeter to determine the pH value of the solution immediately, and calculated the mass concentration of basic gasoloid (calculated by sodium hydroxide) in the air. The low detection limit of method was 0.001 mg/m³, the recoveries was 84.4%~90.4% with repeatability less than 5%(n=6) for the concentration of basic gasoloid in the concentration range of 0.05~1.00 mg/m³. The developed method has potential in the determination of basic gasoloid in closed environment.

Keywords closed environment; basic gasoloid; potentiometry

密闭环境是指与外界空气隔离,自成空气控制系统的空间,比如舰船、潜艇、载人飞船、地下工事等。密闭环境空间狭小,人员密集,设备运转,人体活动与代谢及设备材料等都会释放出有害气体,致使密闭环境空气受到污染,对空间内的人员设备产生危害。开展密闭环境污染物治理和空气质量评价首先需要准确测定污染物的浓度,即建立适用于密闭环境中特定污染物的分析方法^[1-3]。密闭环境中的电解水制氧设备会产生碱性气溶胶,具有刺激性和腐蚀性,工作人员吸入碱性气溶胶,可引起化学性上呼吸道感染,且仪器设备的金属表面会被碱性气

溶胶所侵蚀等^[1-3]。碱性气溶胶是直径小于10 μm的氢氧化钠、碳酸钠以及碳酸氢钠等固体或液体微粒在空气中的悬浮物,其含量通常以氢氧化钠计。

针对碱性气溶胶或氢氧化钠的分析方法很多,目前国军标采用目视比色法^[4],用滤膜采集空气中的碱性气溶胶后转移到溶液中,可呈现一定的酸碱度,用指示剂显色后,以不同酸碱度的溶液制作系列标准比色管,用样品管与标准管目视比色进行定量。该方法不仅受人为因素影响较大,而且消耗试剂多,操作繁琐;环境空气方面的分析方法主要有化学分析法和仪器分析法^[5-8]。化学分析法是以酸碱中和

通信作者 陈培红,硕士,助理工程师,从事密闭环境大气成分检测技术研究

收稿日期 2021-06-10

引用格式 陈培红,张洪彬,韦桂欢,等. 电位法测定密闭环境空气中碱性气溶胶[J]. 化学分析计量,2021,30(7): 70.

Chen Peihong, Zhang Hongbin, Wei Guihuan, et al. Determination of basic gasoloid in closed environment air by potentiometry [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2021, 30(7): 70.

滴定为基础的容量法,用滤膜采集氢氧化钠后溶于水,加入过量的盐酸之后,以甲基红为指示剂,用四硼酸钠标准溶液反滴定过量的盐酸,计算出空气中氢氧化钠的浓度。该方法步骤繁琐,测定周期长,容易带来污染和损失^[5];仪器分析法包括离子色谱法、原子吸收法和电感耦合等离子体发射光谱法,是通过滤膜采集金属钠及其化合物,经萃取或消解,测定样品溶液中金属钠的含量,计算得到空气中氢氧化钠的含量^[6-8],但是测定易受到环境空气中氯化钠的干扰,原子吸收法和电感耦合等离子体发射光谱法还会因金属钠的易电离特性受到其它元素的干扰^[6,8-12];密闭环境内碱性气溶胶大多数组分含量较低,需要采样后送到实验室检测分析,容易因采样、储存和运输等产生误差,而现场分析能完全消除这种误差,得到准确结果^[2],并且对潜艇等密闭环境,要求在采样和现场测试过程中避免引入二次污染。因此有必要建立一种环境友好、操作简单、满足现场测试的分析方法。

在大气气溶胶的酸碱性分析中,有研究采用滤膜采集气溶胶,经洗脱后测定萃取液的 pH 值来判断气溶胶的酸碱性^[13-17]。该方法操作简单,但是目前报道中仅根据萃取液的 pH 值来判断气溶胶的酸碱性,没有进一步对气溶胶中氢离子和氢氧根离子含量进行计算。因此,笔者借鉴大气气溶胶的酸碱性研究,由溶液中 pH 值与氢离子的关系,氢离子与氢氧根离子浓度的关系,建立萃取液 pH 值与气溶胶中氢氧化钠含量的关系方程。将密闭环境空气中的碱性气溶胶采集到滤膜中,用水洗脱,测定溶液的 pH 值,根据公式计算得出空气中碱性气溶胶(氢氧化钠)的含量。该方法操作简单、高效,采样和测试过程中均不会造成二次污染,测试仪器(pH 计)便于携带,可应用于密闭环境中碱性气溶胶的测定中。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

酸度计:FE28 型,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司。

气体采样泵:IFC-2 型,北京劳动保护研究所。

恒温振荡器:SHA-B 型,常州恩培仪器制造有限公司。

比色管:25 mL,天津天玻玻璃仪器有限公司。

玻璃纤维滤膜:孔径为 0.45 μm ,英国 Whatman 公司。

石英滤膜:孔径为 0.3 μm ,瑞典 Munktell 公司。

聚四氟乙烯滤膜:孔径为 0.45 μm ,英国 Whatman 公司。

过氯乙烯滤膜:孔径为 0.45 μm ,北京赛福莱博科技有限公司。

氢氧化钠:优级纯,国药集团化学试剂有限公司。

实验用水为通过蒸馏去除二氧化碳的去离子水。

1.2 实验方法

将直径为 40 mm 的玻璃纤维滤膜固定于气体采样泵上,以 10 L/min 的等速采样方式抽取 300 L 空气。将采集样品后的滤膜剪碎,置于 25 mL 比色管中,准确加入水 20 mL,于 25 $^{\circ}\text{C}$ 恒温振荡器中剧烈振荡 1 min,立即使用酸度计测定样品溶液的 pH 值。

2 结果与讨论

2.1 理论计算公式验证

在 25 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下,根据稀溶液 pH 值与氢离子浓度 $c(\text{H}^+)$ 的关系,氢离子 $c(\text{H}^+)$ 与氢氧根离子浓度 $c(\text{OH}^-)$ 的关系进行理论计算公式的推导,建立 pH 值与溶液中氢氧化钠含量 $m(\text{NaOH})$ 的关系方程,即式(1)。

$$m(\text{NaOH})=M(\text{NaOH}) \cdot 10^{\text{pH}-14} \quad (1)$$

式中: $m(\text{NaOH})$ ——溶液中氢氧化钠质量;

$M(\text{NaOH})$ ——氢氧化钠的相对分子质量。

为了验证式(1)的可行性,在盛有 20 mL 实验用水的比色管中加入不同质量的氢氧化钠,通过测定溶液的 pH 值,由式(1)计算得出溶液中氢氧化钠的质量。氢氧化钠的回收试验结果列于表 1。

表 1 氢氧化钠回收试验结果

氢氧化钠添加质量/ μg	pH 测定值	氢氧化钠质量计算 值/ μg	回收率/ %
15	9.25	14.2	94.8
	9.24	13.9	92.7
30	9.51	25.9	86.3
	9.54	27.7	92.5
90	10.01	81.9	91.0
	10.02	83.8	93.1
150	10.26	145.6	97.1
	10.25	142.3	94.8
300	10.55	283.9	94.6
	10.54	277.4	92.5

由表 1 结果可知,根据式(1)计算得到的氢氧化钠的回收率为 86.3%~97.1%,说明根据样品溶液的 pH 值计算得出氢氧化钠含量的方法可行。

2.2 采样方法的选择

目前相关标准和文献中对碱性气溶胶、金属钠

和碱雾的采样主要采用滤膜和吸收液^[4-8,18]。经试验对比,两者的测定结果无显著性差异。采用稀硫酸吸收法采样,相对简单,可省略滤膜法繁琐的前处理工序^[18]。但吸收液采样易对潜艇等密闭环境造成二次污染,有一定的安全隐患,并且样品不易保存和运输^[19]。采用滤膜法进行采样,虽然滤膜需要进行洗脱处理,但是不会对环境造成二次污染,并且易于保存和运输。因此选择采用滤膜法进行采样。

2.3 采样滤膜的选择

针对目标物和分析要求选择不同的滤膜。选择滤膜时需要考虑滤膜阻力及其对颗粒物的阻隔效果,同时还要保证滤膜的材质能够满足化学分析的要求。目前对气溶胶和氢氧化钠分析的相关文献和标准中,多采用聚四氟乙烯滤膜、过氯乙烯滤膜、石英滤膜和玻璃纤维滤膜^[4-8]。

针对上述4种滤膜进行对比研究。聚四氟乙烯滤膜具有杂质含量低的优点,但是其机械延展性差、流阻率高,仅适用于低流量采样;过氯乙烯滤膜具有杂质含量低、易消解的优点,非常适合用于金属元素的分析中。但是其疏水性强,无法满足直接在滤膜上加标氢氧化钠水溶液的实验要求;而石英滤膜和玻璃纤维滤膜对粒径大于 $0.5\ \mu\text{m}$ 的颗粒物的阻隔效率均不低于99.9%,且具有很好的化学稳定性和化学惰性。石英滤膜的金属杂质含量相对更少,更适合对金属的分析。本实验测定的目标物为氢氧根离子,石英滤膜与玻璃纤维滤膜的背景干扰均较低,且萃取效率均在90%以上。而石英滤膜材质相对较脆、易剥落,因此最终选取玻璃纤维滤膜对密闭环境空气中碱性气溶胶进行采样。

2.4 前处理方式的选择

在大气气溶胶的酸碱性分析中,可以采用水或稀酸对滤膜进行洗脱^[13-17]。考虑到采用稀酸作为洗脱剂,在现场测试时会对密闭环境造成二次污染,并且计算公式更为复杂,因此选择以水作为洗脱剂。

现有标准和文献中相关的样品处理方式分别为超声波提取法、加热浸出法、振荡法^[4,6-8]。在滤膜上加入含 $100\ \mu\text{g}$ 氢氧化钠的氢氧化钠溶液,然后将滤膜直接剪碎置于比色管中,分别采取超声、加热和振荡方式来对滤膜进行洗脱,测定样品溶液的pH值,采用式(1)计算得到氢氧化钠的加标量,考察相同的前处理时间(10 min)下不同前处理方式的回收率。试验结果表明,不同样品处理方式的回

收率差别较小。而振荡的方式操作简便,且对温度的控制最容易实现,便于后续在 $25\ ^\circ\text{C}$ 条件下对样品溶液的pH值进行测定。因此在采取振荡的方式来对滤膜进行处理。

2.5 振荡时间的选择

样品振荡时间直接影响氢氧化钠的洗脱效率。试验在滤膜上加入含 $100\ \mu\text{g}$ 氢氧化钠的氢氧化钠水溶液,直接剪碎置于比色管中,加入 $20\ \text{mL}$ 水浸泡滤膜,分别振荡1、5、10、20、30 min后测定溶液的pH值,按照式(1)计算得到加标氢氧化钠的含量。考虑到氢氧化钠易溶于水,因此振荡时间仅考察30 min以内的回收率变化规律。图1为不同振荡时间对回收率的影响。

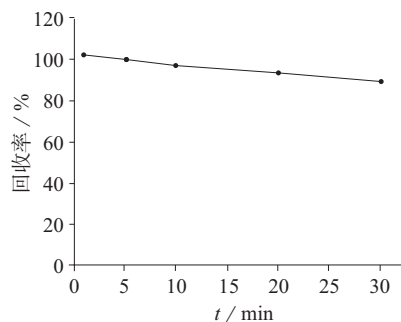


图1 不同前处理时间下氢氧化钠的回收率

从图1可以看出,随着振荡时间的延长,回收率缓慢下降。这可能是由于空气中的 CO_2 会溶解在试样溶液中,从而使测定结果偏低。振荡时间在5 min内的回收率变化不大,考虑到振荡过程中 CO_2 的影响,实验选择振荡时间1 min。

2.6 检出限

按照样品分析的全部步骤,重复 n ($n \geq 7$)次空白实验,将各测定结果换算为样品的浓度,计算 n 次平行测定的标准偏差,按式(2)计算方法检出限。

$$\text{MDL} = S \times t_{(n-1, 0.99)} \quad (2)$$

式中: S —— n 次空白实验的标准偏差($n \geq 7$);

$t_{(n-1, 0.99)}$ ——置信度为99%、自由度为 $n-1$ 的 t 分布值(当 $n=7$ 次时, $t_{(6, 0.99)}=3.14$)。

按照实验方法,采集 $300\ \text{L}$ 不含碱性气溶胶的空气,对空白滤膜进行处理后平行测定7次,以此计算碱性气溶胶的检出限,得到空气中碱性气溶胶的为 $0.001\ \text{mg}/\text{m}^3$ 。

2.7 加标回收与精密度试验

在滤膜上分别滴加含氢氧化钠15、30、90、150、 $300\ \mu\text{g}$ 的氢氧化钠溶液,即分别模拟空气中碱性气

溶胶含量为 0.05、0.10、0.30、0.50、1.00 mg/m³ 的条件。将加入氢氧化钠溶液的滤膜安装到采样泵上,启动采样泵以 10 L/min 的流量抽取 300 L 干净空气,模拟碱性气溶胶的采样过程,然后将完成采样过程的滤膜剪碎于比色管中,按照样品的测定过程完成测试。重复上述步骤 6 次,分别计算方法的精密度与回收率。试验结果列于表 2。

表 2 加标回收与精密度试验结果

加标量	质量浓度/(mg·m ⁻³)		回收率/ %	RSD/ %
	测定值	测定值平均值		
0.05	0.040 4, 0.043 0, 0.044 3, 0.043 0, 0.041 7, 0.043 0	0.042 6	85.2	3.14
0.10	0.082 8, 0.080 6, 0.087 4, 0.082 8, 0.089 7, 0.082 8	0.084 4	84.4	4.08
0.30	0.265, 0.272, 0.272, 0.259, 0.253, 0.241	0.260	86.7	4.65
0.50	0.460, 0.449, 0.439, 0.429, 0.418, 0.439	0.439	87.8	3.36
1.00	0.890, 0.911, 0.890, 0.911, 0.890, 0.932	0.904	90.4	1.92

由表 2 可知,在碱性气溶胶浓度为 0.05~1.00 mg/m³ 范围内,该方法的回收率为 84.4%~90.4%,测定结果的相对标准偏差小于 5%。舰船舱室空气中碱性气溶胶的最大容许浓度为 0.15 mg/m³,该方法的测定范围、回收率和精密度能够满足实际样品的检测需求。

3 结语

采用玻璃纤维滤膜采集密闭环境中碱性气溶胶,电位法测定 pH 值直接计算即可得到空气中碱性气溶胶的浓度。该方法操作简单、高效,环境友好,采样和测试过程均不会造成二次污染,满足潜艇等密闭环境现场测试的要求,且检出限和测定范围等指标符合相关控制标准,可以应用于密闭环境中碱性气溶胶的测定。

参考文献

[1] 张洪彬,龙庆云,韦桂欢,等.气相色谱法测定密闭空间空气中 7 种苯系物[J].化学分析计量,2020,29(3): 86.

[2] 张洪彬.潜艇空气污染与污染检测技术[J].舰船科学技术,2006,28(2): 5.

[3] 陈根年.密闭环境中有害气体控制技术[J].舰船科学技术,1995(1): 62.

[4] GJB 533.16—88 潜艇舱室空气 45 种组分检测方法 碱性气溶胶(氢氧化钠)含量的测定 比色法[S].

[5] 杜玉杰,朱琳.酸碱滴定法测定车间空气中碳酸钠[J].中国职业医学,2000,27(6): 43.

[6] 张昊,张健,王延让.工作场所空气中碱金属及其化合物的离子色谱测定法[J].中华劳动卫生职业病杂志,2007,25(7): 432.

[7] HJ 1007—2018 固定污染源废气碱雾的测定 电感耦合等离子体发射光谱法[S].

[8] 马跃.原子吸收法测定工作场所中的钠元素条件优化[J].质量安全与检验检测,2021,31(1): 9.

[9] 任兰,杜青,陈妍妍.电感耦合等离子体发射光谱法测定降水中钾、钠、钙、镁[J].化学分析计量,2006,15(5): 61.

[10] 刘泽斌,刘守廷,蒋天成,等.电感耦合等离子体发射光谱法测定植物中钾、钠、钙和镁[J].化学分析计量,2017,26(5): 23.

[11] 王晓辉,胡晓燕,王明海.火焰原子吸收光谱法测定高纯氯化铷中的钠、钾[J].化学分析计量,2005,14(2): 48.

[12] 任慧,孙建新.原子吸收光谱法测定纯铯中痕量元素钠[J].化学分析计量,2013,22(6): 29.

[13] 徐新华,姚荣奎,李金龙.青岛地区气溶胶的酸碱特性[J].环境科学研究,1996,9(5): 5.

[14] 郑文霞,孙庆瑞,张完白,等.北京大气气溶胶中碱性成分的研究[J].气候与环境研究,1998,3(1): 89.

[15] 徐新华,姚荣奎,李金龙.青岛市区大气气溶胶的特征研究[J].上海环境科学,1996,15(7): 17.

[16] 李祥,赵敏,张念华.大气颗粒物酸度的分析技术研究进展[J].环境与可持续发展,2015,40(6): 101.

[17] 高瑞英,郭璇华.广州大气颗粒物与酸沉降的关系研究[J].广东化工,2005(6): 4.

[18] 薛佳楠,沙鑫鑫,程晓春.稀硫酸吸收法采集碱雾(钠碱)的可行性探讨[J].环境监测,2015(3): 55.

[19] 杨品,韦桂欢,龙庆云,等.碱性滤膜采样-离子色谱法测定密闭环境中氯化氢、硫酸雾[J].舰船科学技术,2020,42(1): 80.

doi : 10.3969/j.issn.1008-6145.2021.07.016

微生物膜电极法生物化学需氧量分析仪校准方法

贾会,许建军,尚梦帆

(河南省计量科学研究院,郑州 450008)

摘要 探讨了微生物膜电极法生物化学需氧量分析仪的校准方法。主要校准项目及技术指标包括生物化学需氧量示值误差不超过 $\pm 10\%$ 、生物化学需氧量重复性不大于 10% 、计时误差不超过 ± 3 s、温度示值误差不超过 ± 2 $^{\circ}\text{C}$ 。对不同厂家的微生物膜电极法生物化学需氧量分析仪进行了校准,该校准方法可行,技术指标要求合理。给出了校准结果不确定评定实例,为不确定评定提供参考。

关键词 微生物膜电极法;生物化学需氧量;校准;示值误差;不确定度

中图分类号: O657.1 文献标识码: A 文章编号: 1008-6145(2021)07-0074-05

Calibration method of biochemical oxygen demand meters with microbial membrane electrode

Jia Hui, Xu Jianjun, Shang Mengfan

(Henan Province Institute of Metrology, Zhengzhou 450008, China)

Abstract The calibration method of biochemical oxygen demand (BOD) meters with microbial membrane electrode method was discussed. The main calibration items and technical index include the indication error of BOD was not more than $\pm 10\%$, the repeatability of BOD was not more than 10% , the timing error was not more than ± 3 s, and the temperature indication error was not more than ± 2 $^{\circ}\text{C}$. The BOD meters made by different manufacturers were calibrated, which showed that the method was feasible, and the technical index requirements were reasonable. The example of uncertainty evaluation of calibration results was given to provide reference for uncertainty evaluation.

Keywords microbial membrane electrode; biochemical oxygen demand; calibration; indication error; uncertainty

生物化学需氧量(生化需氧量, BOD)是指在规定的条件下,微生物分解水中某些可氧化的物质,特别是分解有机物的生物化学过程消耗的溶解氧^[1]。生化需氧量间接反映了水中可被微生物氧化的有机物含量,主要用于水质监测、水质评价和水域功能划分,是水污染控制领域最广泛采用的检测参数之一^[2-3]。

目前国内测定 BOD 的标准有 HJ 505—2009《水质五日生化需氧量(BOD₅)的测定 稀释与接种法》^[1]、HJ/T 86—2002《水质生化需氧量(BOD)的测定 微生物传感器快速测定法》^[4]。上述两种方法相比,微生物传感器快速测定法减少了稀释与接种、培养 5 天的环节,节省人力、物力,且测量稳定、重现性好、灵敏度高、测量周期短、自动化程度提

高、能真实、在线反馈水质信息^[5-12],从而使微生物膜电极法生物化学需氧量分析仪得以迅速发展^[13],该方法广泛应用于食品厂、化工厂等工业企业,测量工业废水中 BOD,污水处理厂测量生活污水中的 BOD,水环境监测中心、自来水厂等监测地下水和地表水中的 BOD 以及划分水域功能等,但其测量值是否准确、可靠,需要评判标准。

现行有效的 JJG 824—1993《生物化学需氧量(BOD₅)测定仪检定规程》^[14]仅适用于稀释与接种法原理的五日生化需氧量测定仪。JJG 824—1993 中的检定项目需要测量压力(差压式原理 BOD₅分析仪)或用覆膜电极溶解氧测定仪测量水中溶解氧(电化学原理 BOD₅分析仪)。压力和水中溶解氧无法用微生物膜电极法生物化学需氧量分析仪测量。个

通信作者 贾会,硕士研究生,高级工程师,从事电化学研究

收稿日期 2021-03-12

引用格式 贾会,许建军,尚梦帆.微生物膜电极法生物化学需氧量分析仪校准方法[J].化学分析计量,2021,30(7):74.

Jia Hui, Xu Jianjun, Shang Mengfan. Calibration method of biochemical oxygen demand meters with microbial membrane electrode [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2021, 30(7): 74.

别省份编写了地方校准规范^[15],这些规范仅对仪器测量结果的部分指标进行校准,而对测量结果有重要影响的温度及计时未曾涉及。针对以上问题,参考 HJ/T 86-2002《水质生化需氧量(BOD)的测定 微生物传感器快速测定法》和 JJG 975-2002《化学需氧量测定仪检定规程》^[16],笔者探讨了微生物膜电极法生物化学需氧量分析仪的校准方法,并提出了主要校准项目及相应的技术指标,并对指标的合理性进行分析。

1 工作原理

微生物膜电极法生物化学需氧量分析仪由氧

电极和微生物菌膜构成,含有饱和溶解氧的样品进入流通池中与微生物传感器接触,样品中可生化降解的有机物受到微生物菌膜中菌种的作用,消耗一定氧,使扩散到氧电极表面上的氧质量减少。当样品中可生化降解的有机物向菌膜扩散速度(质量)达到恒定时,扩散到氧电极表面上的氧质量也达到恒定,因此产生一个恒定电流^[4]。恒定电流的差值与氧的减少量存在定量关系,据此可计算水样中生物化学需氧量。微生物膜电极法生物化学需氧量分析仪得主要部件有蠕动泵、电磁阀流通管路、恒温器、空气泵及微生物传感器,其结构示意图见图 1。

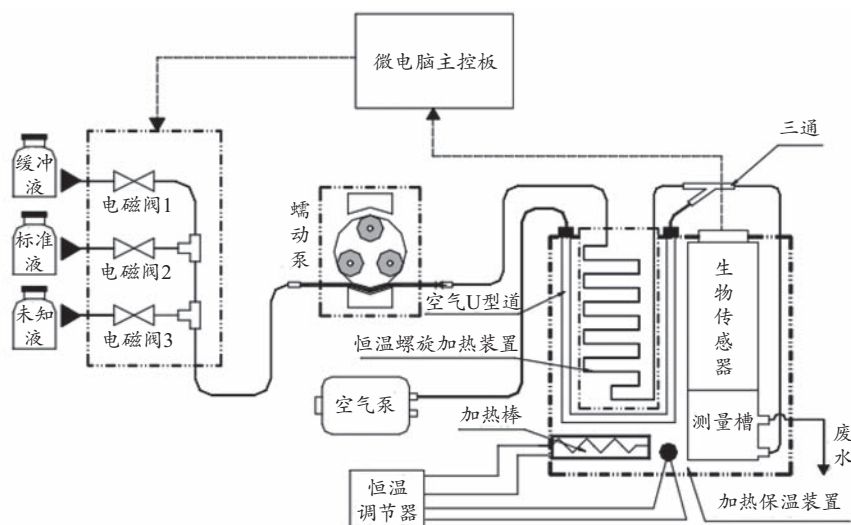


图1 微生物膜电极法生物化学需氧量分析仪结构示意图

2 主要仪器与试剂

吸管:1、2、5 mL, A级,北京玻璃仪器集团公司。

容量瓶:100、1000 mL, A级,北京玻璃仪器集团公司。

温度计:测量范围为(0~50)℃,分度值为0.1℃,郑州二七仪表厂。

BOD溶液标准物质:编号为GBW(E) 080550,1000 μg/mL,不确定度 $U_{rel}=5\%(k=2)$,不确定度可满足微生物膜电极法生物化学需氧量分析仪,中国计量科学研究院。

3 主要校准项目

BOD示值误差和BOD重复性是反应仪器整体性重要指标。水样中可生化降解的有机物向微生物膜扩散,经过一定时间后达到动态平衡,产生一个恒定电流,得到稳定的BOD数值。从采样开始到电流恒定所需的时间即为采样时间。不同厂家的仪器,采样时间有所差异,且对BOD数值及BOD稳定性影响较大,故将实际采样时间与仪器设定采样时间

的误差作为计时误差;测量槽内的液体温度对微生物膜的活性至关重要,常通过设定温度来加热或者冷却槽体内液体,以较好的发挥微生物膜活性,故将实际测量温度与设定温度之差作为温度示值误差。BOD示值误差、BOD重复性、计时误差和温度示值误差所获得的数据,能直接反应出仪器性能,因此将上述项目作为主要校准项目。参考JJG 975-2002《化学需氧量测定仪检定规程》制定^[16]技术指标及制定。本研究主要校准项目和具体技术指标列于表1。

表1 主要校准项目及技术指标

校准项目	技术指标
BOD示值误差	±10%
BOD重复性	≤10%
温度示值误差	±2℃
计时误差	±3s

4 校准方法

4.1 BOD示值误差和BOD重复性

将1000 μg/mL的BOD溶液标准物质稀释,配制成BOD质量浓度分别为5.0、10.0、20.0 mg/L

的系列标准工作溶液,按照仪器说明书要求,提前活化微生物膜,仪器开机预热至少 30 min,达到规定要求后进行标定。分别测定浓度分别为 5.0、10.0、20.0 mg/L 的 BOD 系列标准工作溶液各 3 次,按式(1)计算示值误差,按式(2)计算测量重复性,均取绝对值最大值作为校准结果。

$$\Delta c = \frac{\bar{c} - c_s}{c_s} \quad (1)$$

式中: Δc ——BOD 示值误差, %;

c_s ——标准值, mg/L;

\bar{c} ——3 次测量平均值, mg/L。

$$\delta = \frac{c_{\max} - c_{\min}}{c} \quad (2)$$

式中: δ ——测量重复性, %;

c_{\max} ——3 次测量结果绝对值最大值, mg/L;

c_{\min} ——3 次测量结果绝对值最小值, mg/L。

根据日常工作情况分析,针对河南省相关企业事业单位使用较多的 3 个厂家不同型号的微生物膜电极法生物化学需氧量分析仪,随机抽取 3 台(编号分别为 1[#]、2[#]、3[#])进行 BOD 示值误差和 BOD 重复性测量,测量结果列于表 2。

表 2 BOD 示值误差和 BOD 重复性测量结果汇总

标准质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	编号	质量浓度/(mg·L ⁻¹)		示值误差/重复性/ %	
		测量值	平均值	%	%
5.0	1 [#]	4.8, 4.5, 4.5	4.60	-8.0	6.5
	2 [#]	5.3, 5.0, 5.5	5.27	5.4	9.5
	3 [#]	4.6, 5.0, 5.2	4.93	-1.4	12
10.0	1 [#]	9.6, 9.8, 10.0	9.80	-2.0	4.1
	2 [#]	10.0, 10.5, 10.9	10.47	4.7	8.6
	3 [#]	9.8, 10.2, 10.4	10.13	1.3	5.9
20.0	1 [#]	19.5, 19.0, 20.1	19.53	-2.4	2.4
	2 [#]	19.0, 18.8, 20.6	19.47	-2.6	9.2
	3 [#]	21.0, 20.1, 19.7	20.27	1.4	6.4

由表 2 可知, BOD 示值误差在 $\pm 8\%$ 以内, BOD 重复性存在 1 个值为 12%, 其余均在 10% 以内。

4.2 计时误差

待仪器采样开始启动仪器测量键,同时开始计时,待电流恒定后停止计时,记下采样时间,重复测定 3 次,以平均值作为测量值,按式(3)计算仪器的计时误差。

$$\Delta t = \bar{t} - t_s \quad (3)$$

式中: Δt ——计时误差, s;

t_s ——仪器设定值, s;

\bar{t} ——3 次测量平均值, s。

对上述 3 个编号的设备进行计时误差测量,测

量结果列于表 3。

表 3 计时误差校准结果

编号	时间/s			
	标称值	测定值	平均值	计时误差
1 [#]	480	481.80, 481.23, 481.14	481.39	1.4
2 [#]	480	482.03, 482.37, 482.26	482.22	2.2
3 [#]	480	482.05, 481.35, 482.24	481.88	1.9

由表 3 可知,计时误差在 ± 3 s 以内。

4.3 温度示值误差

将温度计插入测量池中,待温度稳定后,记录初始读数,每隔 2 min 读取一个数,观测 10 min,求其算术平均值,按式(4)计算温度示值误差。

$$\Delta T = \bar{T} - T_s \quad (4)$$

式中: ΔT ——温度示值误差, °C;

T_s ——仪器设定值, °C;

\bar{T} ——6 次测量平均值, °C。

对上述 3 个编号的设备进行温度示值误差测量,测量结果列于表 4。

表 4 温度示值误差校准结果

编号	温度/°C			
	标称值	测定值	平均值	温度示值误差
1 [#]	34.0	32.6, 32.4, 32.6, 32.8, 32.6, 32.6	32.6	-1.4
2 [#]	32.0	32.8, 33.0, 33.0, 33.0, 33.2, 33.0	33.0	1.0
3 [#]	35.0	35.8, 35.7, 35.8, 35.6, 35.6, 35.7	35.7	0.7

由表 3 可知,温度示值误差在 ± 2 °C 以内。

5 校准结果

对上述不同生产厂家、不同型号的仪器进行了校准,将校准结果归纳于表 5。

表 5 校准结果

校准项目	技术指标	试验结果
BOD 示值误差	$\pm 10\%$	-8.0%~5.4%
BOD 重复性	$\leq 10\%$	2.4%~12%
计时误差	± 3 s	1.4~2.2 s
温度示值误差	± 2 °C	-1.4~1.0 °C

由表 5 及上述分析可知,示值误差均在 $\pm 8\%$ 以内;存在 1 个 BOD 重复性值为 12%,其余均在 10% 以内;计时误差和温度示值误差实验结果均在要求之内。该校准方法可行,仪器的测量结果满足其技术指标,能够较全面反映仪器的计量性能。

6 校准结果的不确定度评定

6.1 数学模型

$$\Delta C_r = \frac{\bar{C} - C_s}{C_s} \times 100\% = \frac{\bar{C}}{C_s} - 1 \quad (1)$$

式中: ΔC_r ——仪器示值误差;

\bar{C} ——3次测量平均值, mg/L;

C_s ——溶液标准值, mg/L。

6.2 校准用溶液定值引入的不确定度 u_1

校准用溶液定值引入的不确定度由以下两部分组成:(1)标准物质定值引入的不确定度;(2)标准物质稀释、定容所引入的不确定度^[17]。

6.2.1 标准物质引入的不确定度 u_{11}

由证书知 1000 $\mu\text{g/mL}$ BOD₅ 溶液标准物质的不确定度 $U_{\text{rel}}=5\%$ ($k=2$), 则 $u_{11}=2.5\%$ 。

6.2.2 标准物质稀释、定容引入的不确定度 u_{12}

分别配制 5.0、10.0、20.0 mg/L 的系列标准工作溶液,以 5.0 mg/L 的溶液浓度为例,配制时用 5 mL 的单标线吸管移取 5.0 mL 1000 $\mu\text{g/mL}$ 的 BOD₅ 标准溶液至 1000 mL 容量瓶中,用纯水定容。

标准物质稀释、定容过程中的不确定度来源为容量器具的引入不确定度 u_a 、移取及定容时引入不确定度 u_b 、温度效应引入的不确定度 u_c 。

(1) 容量器具引入的不确定度 u_a

所用的 5 mL 单标线吸管和 1000 mL 容量瓶均为 A 级,最大允许误差分别为 (± 0.015) mL 和 (± 0.40) mL^[18]。按三角分布,则 5 mL 单标线吸管和 1000 mL 容量瓶引入的不确定度:

$$u_{(5\text{ mL})} = \frac{0.015}{\sqrt{6} \times 5} = 0.12\%$$

$$u_{(1000\text{ mL})} = \frac{0.40}{\sqrt{6} \times 1000} = 0.02\%$$

$$u_a = \sqrt{u_{(5\text{ mL})}^2 + u_{(1000\text{ mL})}^2} = 0.12\%$$

(2) 移取及定容时引入的不确定度 u_b

用称量法多次移取 5 mL 母液,多次定容至 1000 mL 容量瓶,引入的不确定度分别为 0.15%、0.04%,则 $u_b = \sqrt{0.15\%^2 + 0.04\%^2} = 0.16\%$ 。

(3) 温度效应引入的不确定度 u_c

容量瓶及移液管的校准温度为 20 $^{\circ}\text{C}$,配制溶液时实验室的温度在 (20 ± 3) $^{\circ}\text{C}$ 范围内变化,水的体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$,5 mL 分度吸管和 1000 mL 容量瓶由温度效应导致的相对体积变化均为 0.06%,则 $u_c = \sqrt{0.06\%^2 + 0.06\%^2} = 0.08\%$ 。

上述因素彼此独立不相关,标准物质稀释、定容所引入的不确定度 $u_{11} = \sqrt{u_a^2 + u_b^2 + u_c^2} = 0.22\%$ 。

校准用标准溶液 5.0 mg/L 定值引起的不确定度 $u_1 = \sqrt{u_{11}^2 + u_{12}^2} = 2.51\%$ 。同理可计算校准用标准溶液 10.0、20 mg/L 定值引起的不确定度 u_1 均为

2.51%。

6.3 校准用溶液测量重复性引入的不确定度 u_2

分别测定 5.0、10.0、20.0 mg/L 的 BOD 校准溶液各 3 次,测量结果及引入的不确定度见表 2。

表 2 测量结果及引入的不确定度

标准值	质量浓度 / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)		$u_2 / \%$
	示值	平均值	
5.0	4.5, 4.6, 4.7	4.6	2.57%
10.0	9.6, 9.9, 10.0	9.8	2.42%
20.0	20.5, 21.0, 20.6	20.7	1.43%

6.4 分辨率引入的不确定度 u_3

仪器的分辨率为 0.1 mg/L,则测量 5.0、10.0、20.0 mg/L 由分辨率引入的不确定度分别为:

$$u_{3(5\text{ mL})} = \frac{0.1}{2\sqrt{3} \times 4.6} \times 100\% = 0.63\%$$

$$u_{3(10\text{ mL})} = \frac{0.1}{2\sqrt{3} \times 9.8} \times 100\% = 0.29\%$$

$$u_{3(20\text{ mL})} = \frac{0.1}{2\sqrt{3} \times 20.7} \times 100\% = 0.14\%$$

6.5 合成标准不确定度 u

以上 3 个标准不确定度分量互不相关,则合成标准不确定度 $u = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2}$,各质量浓度校准用溶液合成标准不确定度列于表 3。

表 3 合成标准不确定度

标准值 / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$u / \%$
5.0	3.65
10.0	3.50
20.0	2.89

6.6 扩展不确定度 U_{rel}

取包含因子 $k=2$, $U_{\text{rel}}=k \cdot u$,相对扩展不确定度列于表 4。

表 4 扩展不确定度

标准值 / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$U_{\text{rel}} / \%$ ($k=2$)
5.0	8%
10.0	7%
20.0	6%

7 注意事项

(1)生物膜的安装及活化必须要按照要求进行处理,并且每次开机前应在洗脱状态下加入低浓度的标准溶液,如 5 mg/L,使菌膜适应工作环境;(2)每次开机后必须观察电极的初始电流稳定后方可进行实验,并且每次开机实验前须重新标定标准;(3)检查温度是否稳定,温度设定是否正确;(4)当测量一些有毒、有害的有机物样品时,会对微生物产生一定伤害,影响微生物活性,使测量结果不准确^[19]。如果误用了此类水样,应立即更换生物膜;(5)仪器

使用时间较长后,流通管路中的微生物会大量繁殖,严重时导致液体流量下降,影响测量结果,使仪器的精密度变差,此时应使用0.1%的次氯酸钠进行管路清洗,若清洗后仍未达到效果,应更换管路。

8 结语

探讨微生物膜电极法生物化学需氧量分析仪校准方法,并提出了校准项目和技术指标,该方法可行有效,可操作性强,技术指标合理,校准项目能够较全面反映仪器的计量性能,为微生物膜电极法生物化学需氧分析仪的校准提供了依据和参考。给出了具体的不确定评定实例,为不确定评定提供参考。

参考文献

- [1] HJ 505—2009 水质 五日生化需氧量(BOD_5)的测定 稀释与接种法[S].
- [2] 王建龙,章一心. 生物传感器快速测定仪的研究进展[J]. 环境科学学报,2007(7): 1 066.
- [3] 孙好芬,王露等. 长寿命 BOD 微生物传感器的研制及应用[J]. 山东化工,2018(47): 196.
- [4] HJ/T 86—2002 水质 生化需氧量(BOD)的测定 微生物传感器快速测定法[S].
- [5] 杨睿彬,孔旭,鲍国泰,等. BOD 微生物传感检测仪的研究进展[J]. 青岛理工大学学报,2015,36(3): 75.
- [6] 李海燕,姜玲,张丽. 微生物膜法快速测定水中的 BOD [J]. 污染防治技术,2007,20(4): 86.
- [7] 庞融,杨晓梅. BOD 快速测定仪的日常使用与维护[J]. 环境监测,2007,23(6): 45.
- [8] 窦敏娜. 微生物细胞传感器在环境监测中应用进展[J]. 陕西农业科学,2018,64(10): 96.
- [9] 陈长茵. 微生物传感器快速测定水中 BOD 的分析研究[J]. 环境与可持续发展,2017(3): 117.
- [10] 杜慧慧,王伟,孙彦君,等. 生化需氧量(BOD_5)的几种测定方法研究[J]. 中国环境管理干部学院学报,2016,26(3): 83.
- [11] 张国伟,李捷. 微生物传感器测定水中 BOD 的研究进展[J]. 环境监测与预警,2010,2(5): 15.
- [12] 胡笑妍. 微生物传感器快速测定水中 BOD 的研究与讨论[J]. 职业圈,2007(10): 437.
- [13] 曾昭珺. 浅谈微生物膜传感器快速测定 BOD [J]. 科技创新与应用,2015(12): 50.
- [14] JJG 824—1993 生物化学需氧量(BOD_5)测定仪检定规程[S].
- [15] JJF (津)02—2019 生化需氧量(BOD)快速测定仪校准规范[S].
- [16] JJG 975—2002 化学需氧量测定仪检定规程[S].
- [17] JJF 1059.1—2012 测量不确定度评定与表示技术规范[S].
- [18] JJG 196—2006 常用玻璃量器检定规程[S].
- [19] 申兰芹. 生化需氧量在线自动监测仪的研制及应用[D]. 石家庄: 河北科技大学,2010.

doi : 10.3969/j.issn.1008-6145.2021.07.017

扩散分光光度法测定蒜粉成分分析标准物质中氟化物不确定度评定

王力君,张明,陈秀娜

(青海省地质矿产测试应用中心,西宁 810008)

摘要 对扩散分光光度法测定蒜粉成分分析标准物质(GBW 10022)中氟化物进行不确定度评定。测定结果不确定度的来源包括标准溶液定值、标准溶液配制、试样溶液配制、试样溶液重复性测定、氟化物标准曲线拟合和测量仪器6个分量,其中贡献最大的是氟化物标准曲线拟合引入的不确定度,其次是试样溶液配制引入的不确定度和标准溶液定值引起的不确定度。结果表明,国家标准物质GBW10022中氟化物的定值结果为 $(33.67 \pm 0.582) \mu\text{g/g}$ ($k=2$)。

关键词 氟化物;不确定度;分光光度法

中图分类号: O657.3

文献标识码: A

文章编号: 1008-6145(2021)07-0079-05

Evaluation on uncertainty for determination of fluoride in certified reference materials for composition analysis of garlic powder by diffusion spectrophotometric

Wang Lijun, Zhang Ming, Chen Xiuna

(Application of geology and mineral resources test center in qinghai province, Xining 810008, China)

Abstract The uncertainty of determination of fluoride concentration in certified reference materials for composition analysis of garlic powder(GBW10022) by diffusion spectrophotometry was evaluated. The uncertainty of fluoride test results came from six components, including standard solution value, standard solution preparation, sample solution preparation, sample solution repeatability determination, fluoride standard curve fitting and measuring instrument. The greatest contribution was the uncertainty caused by the standard curve fitting of fluoride, followed by the uncertainty caused by sample solution preparation and the uncertainty caused by the fixed value of the standard solution. The results showed that the uncertainty of fluoride in national standard substance (GBW 10022) was $(33.67 \pm 0.582) \mu\text{g/g}$ ($k=2$).

Keywords fluoride; uncertainty; spectrophotometry

植物样品中氟化物的含量测试是生态地球化学调查的必测项目之一。氟化物是人体必需的微量元素之一^[1],其在动植物体内不会发生生物降解,即便是较低水平的污染,长期食用也会在人体内大量积累,造成不同程度的危害^[2]。植物样品中氟化物的氟化物含量很低^[3],准确测量植物样品中氟化物的含量具有十分重要的意义。目前用于分析植物样品中氟化物的方法主要有扩散分光光度法^[2]、离子选择电极法^[4-6]、高温燃烧水解/离子色谱法^[7-10]、

气相色谱法^[11]等。

随着对氟化物分析结果准确性的要求日益增高,采用测量不确定度来表示检测结果的可靠程度越来越被认可^[12]。测量不确定度是指表征合理地赋予被测量之值的分散性,是与测量结果相联系的参数^[13],是对测量结果质量的定量表征,测量结果的准确度在很大程度上取决于其不确定度的大小^[14]。测量结果在附有不确定度说明的情况下,才是充分完整并有实际意义的结果^[15]。

通信作者 陈秀娜,硕士研究生,工程师,主要从事实验测试工作

收稿日期 2021-06-01

引用格式 王力君,张明,陈秀娜. 扩散分光光度法测定蒜粉成分分析标准物质中氟化物不确定度评定[J]. 化学分析计量,2021,30(7): 79.

Wang Lijun, Zhang Ming, Chen Xiuna. Evaluation on uncertainty for determination of fluoride in certified reference materials for composition analysis of garlic powder by diffusion spectrophotometric [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2021, 30(7): 79.

目前,国家一级标准物质 GBW 10022 中氟化物的含量只有一个推荐值(35 $\mu\text{g/g}$),缺少相应的不确定度范围。笔者采用扩散分光光度法测定国家一级标准物质 GBW10022 中氟化物的含量,并对其进行不确定评定,其结果为(33.67 \pm 0.794) $\mu\text{g/g}$,可以为更多的实验工作者提供参考。

1 实验部分

1.1 测试方法与评定依据

采用扩散分光光度法测试植物样中的氟化物,并依据 JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》评定其不确定度。

1.2 主要仪器与试剂

紫外分光光度计: TU-1810 型,北京普析通用公司。

恒温干燥箱: 101-3A 型,鹤壁市恒鑫仪器仪表有限公司。

氟化物标准溶液: 500 mg/L , 编号为 GSB 07-1266-2000, 相对扩展不确定度 $U=1\%(k=2)$, 北京环境保护部标准样品研究所。

茜素络合指示剂、硫酸、丙酮、乙酸钠、硫酸银、冰乙酸、硝酸镧、氢氧化钠、无水乙醇: 均为分析纯, 市售。

氟试剂溶液: 0.002 mol/L , 准确称取 0.772 g 茜素络合指示剂和 70 g 无水乙酸钠置于烧杯中, 加入少量水, 低温加热并搅拌使其溶解, 冷却后加入 70 mL 冰乙酸后移至 1000 mL 棕色容量瓶中, 加水稀释至标线, 摇匀, 低温避光保存, 混合液 pH 值为 4.5 左右。

硫酸银-硫酸溶液: 20 g/L , 称取 2 g 硫酸银, 溶于 100 mL 硫酸溶液(3+1)中。

氢氧化钠-无水乙醇溶液: 40 g/L , 称取 4 g 氢氧化钠, 溶于无水乙醇中并稀释至 100 mL , 于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏保存。

1.3 实验原理

在扩散盒的内盖上加入一定量的氢氧化钠无水乙醇溶液, 使其形成一层均匀分布的薄膜, 植物样品中的氟化物在硫酸和硫酸银混合溶液的作用下发生化学反应, 将植物样品中的氟置换成氟化氢, 氟化氢经过氢氧化钠薄膜的吸收被固定, 此时将含有氟的氢氧化钠薄膜用水多次冲洗至比色管中, 加入混合显色剂, 可显蓝色, 颜色深度与氟离子浓度在一定范围内存在线性关系, 当 pH 为 4.5 时, 生成的颜色

可稳定 24 h。

1.4 实验方法

1.4.1 校准曲线标准溶液配制

用 A 级 10.00 mL 移液管准确移取 10.00 mL 氟化物标准溶液至 1000 mL 的 A 级容量瓶中, 用纯水定容, 得到质量浓度为 5 mg/L 的氟化物标准溶液 I。分别移取 0.05、0.10、0.20、0.50、1.00、2.00 mL 氟化物标准溶液 I 置于扩散盒中, 加入硫酸-硫酸银溶液, 立即盖紧盖子, 放入烘箱静置 24 h。

1.4.2 测定过程

称取 0.2 g 国家一级标准物质 GBW10022 置于扩散盒中, 加入 4 mL 水, 再加入 4 mL 硫酸-硫酸银溶液, 立即盖紧盖子, 放入烘箱静置 24 h。

将扩散盒取出置于相对水平的平面上, 取出盒盖, 用蒸馏水多次冲洗直至完全溶解氢氧化钠的薄膜, 并将此溶液转移至 25 mL 的 A 级具塞比色管中, 然后加入 5 mL 混合显色剂(硝酸镧、氟试剂和丙酮按照体积比 1:1:3 混合, 现用现配), 定容至标线, 摇匀, 在室温下放置 60 min , 采用 3 cm 比色皿, 以空白溶液为参比, 于 620 nm 波长处测量吸光度。以氟质量为横坐标, 吸光度为纵坐标, 绘制校准曲线, 试样中氟化物的含量以质量分数 $\omega(F)$ 计, 单位以 $\mu\text{g/g}$ 表示, 按照式(1)计算:

$$\omega(F) = (m_1 - m_0) / m \quad (1)$$

式中: m_1 ——从校准曲线上查得试样溶液中的氟质量, μg ;

m_0 ——从校准曲线上查得空白溶液中的氟质量, 单位为 μg ;

m ——试料质量, 单位为 g 。

1.5 数学模型

$$\rho(F) = \frac{A - a}{25b} \quad (2)$$

式中: $\rho(F)$ ——试样中氟化物的质量浓度, $\mu\text{g/mL}$;

A ——试样溶液测得的吸光度;

a ——校准曲线的截距;

b ——校准曲线的斜率。

2 不确定度来源分析与计算

根据氟化物的测定过程和结果的计算公式, 引入相对不确定度主要来自: (1) 氟化物标准溶液; (2) 氟化物标准溶液配制; (3) 试样溶液配制; (4) 试样溶液重复性测定; (5) 氟化物标准曲线拟合; (6) 测量仪器(紫外分光光度计)6个方面。

2.1 标准溶液定值的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(C_s)$

500 mg/L 的氟化物标准溶液的相对扩展不确定度 $U=1\%$, $k=2$, 则标准溶液的相对标准不确定度: $u_{\text{rel}}(C_s)=U/k=1\%/2=5 \times 10^{-3}$

2.2 标准溶液配制引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(C_1)$

用 A 级 10.00 mL 分度移液管准确移取 10.00 mL 500 mg/L 的氟化物标准溶液至 1000 mL 的容量瓶中,用纯水定容,得到浓度为 5 mg/L 的氟化物标准溶液。

2.2.1 10 mL 移液管的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(V_1)$

计量容器的校准和温度会引入相对不确定度,标准溶液在稀释过程中引入的不确定度主要来源于所用的移液管、容量瓶等计量容器^[16]。依据 JJG 196—2006 玻璃量器检定规程,按照矩形分布评定其不确定度。

(1) 10 mL 分度移液管的容量允差为 ± 0.05 mL^[17],按照矩形分布评定其不确定度,取 $k = \sqrt{3}$ ^[18],则其标准不确定度:

$$u(V_{10})=0.05 \text{ mL} / k=0.0289 \text{ mL}$$

(2) 10 mL 分度移液管在吸取溶液时的估读读数误差为 ± 0.01 mL^[17],取 $k = \sqrt{3}$ ^[18],则其标准不确定度:

$$u(V_{10}')=0.01 \text{ mL} / k=0.0058 \text{ mL}$$

(3) 移液管和溶液的温度与校正时的温度不同引起的体积不确定度,设温度波动为 ± 3 °C,此时水的体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} / \text{°C}$ ^[14],取 $k = \sqrt{3}$ ^[18],则其标准不确定度:

$$u(T_{10})=10 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 3 / k=0.0146 \text{ mL}$$

因此配制标准溶液过程中 10 mL 移液管引入的相对标准不确定度:

$$u_{\text{rel}}(V_1) = \frac{\sqrt{u(V_{10})^2 + u(V_{10}')^2 + u(T_{10})^2}}{V_1} \\ = 3.29 \times 10^{-3}$$

2.2.2 1000 mL 单标线容量瓶的相对标准不确定度

$$u_{\text{rel}}(V_2)$$

(1) 1000 mL 容量瓶的容量允差为 ± 0.40 mL,按照矩形分布评定其不确定度,取 $k = \sqrt{3}$,则其标准不确定度:

$$u(V_{1000})=0.40 \text{ mL} / k=0.231 \text{ mL}$$

(2) 1000 mL 容量瓶在定容时的估读读数误差为 ± 0.01 mL,取 $k = \sqrt{3}$,则其标准不确定度:

$$u(V_{1000}')=0.01 \text{ mL} / k=0.0058 \text{ mL}$$

(3) 设温度波动为 ± 3 °C,此时水的体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} / \text{°C}$,取 $k = \sqrt{3}$ ^[18],则温度变化对 1000 mL 容量瓶所引入的标准不确定度:

$$u(T_{1000})=1000 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 3 / k=1.454 \text{ mL}$$

因此在配制标准溶液过程中 1000 mL 容量瓶引入的相对标准不确定度:

$$u_{\text{rel}}(V_2) = \frac{\sqrt{u(V_{1000})^2 + u(V_{1000}')^2 + u(T_{1000})^2}}{V_1} \\ = 1.47 \times 10^{-3}$$

则在稀释标准溶液的整个过程中引入的相对标准不确定度:

$$u_{\text{rel}}(C_1) = \sqrt{u_{\text{rel}}(V_1)^2 + u_{\text{rel}}(V_2)^2} = 1.30 \times 10^{-2}$$

2.3 试样溶液配制引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(C_2)$ 2.3.1 10 mL 移液管的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(V_3)$

同 2.2.1 的计算方法,计算得 10 mL 分度移液管的相对标准不确定度:

$$u_{\text{rel}}(V_3)=3.04 \times 10^{-3}$$

2.3.2 25 mL 比色管的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(V_4)$

(1) 25 mL 比色管的容量允差为 ± 0.25 mL,按照矩形均匀分布评定其不确定度,取 $k = \sqrt{3}$,则其标准不确定度:

$$u(V_{25})=0.25 \text{ mL} / k=0.144 \text{ mL}$$

(2) 25 mL 比色管在定容时的估读读数误差为 ± 0.05 mL,取 $k = \sqrt{3}$,则其标准不确定度:

$$u(V_{25}')=0.05 \text{ mL} / k=0.0289 \text{ mL}$$

(3) 比色管和溶液的温度与校正时的温度不同引起的体积的不确定度,设温度波动为 ± 3 °C,此时水的体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} / \text{°C}$,取 $k = \sqrt{3}$,则其标准不确定度:

$$u(T_{25})=25 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 3 / k=0.91 \times 10^{-2} \text{ mL}$$

因此在试样溶液配制过程中 25 mL 比色管引入的相对标准不确定度:

$$u_{\text{rel}}(V_4) = \frac{\sqrt{u(V_{25})^2 + u(V_{25}')^2 + u(T_{25})^2}}{V_4} \\ = 5.89 \times 10^{-3}$$

则试样溶液配制过程中引入的相对标准不确定度:

$$u_{\text{rel}}(C_2) = \sqrt{u_{\text{rel}}(V_3)^2 + u_{\text{rel}}(V_4)^2} = 6.63 \times 10^{-3}$$

2.4 重复性测定引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(C_3)$

称取 0.2000 g 国家标准物质 GBW 10022 (标准值为 35 $\mu\text{g/g}$) 放入塑料扩散盒中,按照方法要

求重复测定 10 次,评定重复测定引入的标准不确定度,测试结果列于表 1。

表 1 重复测定 GBW 10022 中氟化物浓度数据

n	吸光度/ A	质量分数/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	质量浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)
1	0.635	33.7	0.2696
2	0.632	33.5	0.268
3	0.634	33.6	0.2688
4	0.635	33.7	0.2696
5	0.639	33.9	0.2712
6	0.637	33.8	0.2704
7	0.637	33.8	0.2704
8	0.630	33.4	0.2672
9	0.632	33.5	0.268
10	0.637	33.8	0.2704

由表 1 计算可得, GBW 10022 中氟化物质量浓度平均值 $\bar{x}=33.67 \mu\text{g}/\text{g}$, 标准偏差 $s=0.164$ ($n=10$), 则:

$$u(C_3) = \frac{s}{\sqrt{n}} = 5.19 \times 10^{-2}$$

$$u_{\text{rel}}(C_3) = \frac{u(C_3)}{\bar{x}} = 1.54 \times 10^{-3}$$

2.5 氟化物标准曲线拟合引入的不确定度 $u_{\text{rel}}(C_4)$

用扩散分光光度法测定国家一级标准物质,其系列标准溶液测定结果列于表 2。

表 2 氟化物标准系列数据

$\rho(F)/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	吸光度 A
0.00	0.000
6.25	0.027
12.5	0.059
18.75	0.085
25.00	0.111
62.5	0.235
125	0.479
10.00	0.935

对表 2 的数据进行拟合,计算得到线性方程 $y=0.0928x+0.0093$, 相关系数为 0.9998, 根据贝塞尔公式^[19] 计算标准曲线的标准偏差 $S_R=6.40 \times 10^{-3}$, 标准曲线拟合引入的标准不确定度 $u(C_4)$ 按照式 (3) 计算:

3.2 合成标准不确定度

根据上述分析计算得到合成标准不确定度:

$$u = u_c(C) \cdot \bar{x} = 0.0173 \times 33.67 = 0.582 \mu\text{g}/\text{g}$$

3.3 扩展不确定度

取置信概率为 95%, 其中包含因子 $k=2$, 此时扩散分光光度法测定植物样品中氟化物的相对扩展不确定度为 $k \cdot u = 0.794 \mu\text{g}/\text{g}$ 。国家标准物质 GBW

$$u(C_4) = \frac{S_R}{b} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{p} + \frac{(\bar{x} - \bar{c})^2}{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}} \quad (3)$$

式中: S_R ——标准曲线的标准偏差, $S_R=6.40 \times 10^{-3}$;

b ——标准曲线斜率, $b=0.0928$;

n ——测量点个数, $n=8$;

p ——样品测量次数, $p=10$;

\bar{x} ——样品溶液中氟化物平均测定值;

\bar{c} ——系列标准工作溶液平均质量浓度;

c_i ——标准曲线中各个测量点的质量浓度。

计算得到标准曲线拟合引入的标准不确定度:

$$u(C_4) = 4.58 \times 10^{-2}$$

则标准曲线拟合引入的相对标准不确定度:

$$u_{\text{rel}}(C_4) = \frac{u(C_4)}{\bar{x}} = 6.80 \times 10^{-3}$$

2.6 测量仪器引入的不确定度 $u_{\text{rel}}(C_5)$

查 TU-1810 型紫外分光光度计检定证书可知, 仪器相对扩展不确定度 $U=0.7\%$, $k=2$, 则仪器引起的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(C_5)=U/k=0.7\%/2=3.5 \times 10^{-3}$ 。

3 不确定度的合成与评估

扩散分光光度法测定植物样品中氟化物的 6 个主要不确定度分量列于表 3。由表 3 可知, 引起国家标准物质中氟化物含量结果不确定度的主要因素来源为氟化物标准曲线拟合引入的不确定度, 其次是试样溶液配制引入的不确定度和标准溶液定值引起的不确定度。

表 3 国家标准物质中氟化物含量的相对不确定度汇总

分量符号	来源因素	相对不确定度
$u_{\text{rel}}(C_3)$	标准溶液定值引起的不确定度	5×10^{-3}
$u_{\text{rel}}(C_1)$	标准溶液配制引入的不确定度	1.30×10^{-2}
$u_{\text{rel}}(C_2)$	试样溶液配制引入的不确定度	6.63×10^{-3}
$u_{\text{rel}}(C_3)$	试样溶液重复性测定引入的不确定度	1.54×10^{-3}
$u_{\text{rel}}(C_4)$	氟化物标准曲线拟合引入的不确定度	6.80×10^{-3}
$u_{\text{rel}}(C_5)$	测量仪器引入的不确定度	3.50×10^{-3}

3.1 相对合成标准不确定度

合成上述分量, 得到合成相对标准不确定度:

$$u_c(C) = \sqrt{u_{\text{rel}}(C_3)^2 + u_{\text{rel}}(C_1)^2 + u_{\text{rel}}(C_2)^2 + u_{\text{rel}}(C_4)^2 + u_{\text{rel}}(C_5)^2} = 0.0713$$

10022 中氟化物的测量平均值为 $33.67 \mu\text{g}/\text{g}$, 其扩展不确定度 $u_{\text{rel}}(C)=(33.67 \pm 0.582) \mu\text{g}/\text{g}$ 。

4 结语

采用扩散分光光度法测定国家标准物质 GBW 10022 中氟化物的结果进行不确定度评定。结果表明, 对不确定度贡献最大的是校准曲线的拟合, 其次为试样溶液的配制, 而其它方面对不确定度的贡献

相对较小。因此在使用扩散分光光度法测定植物样品中的氟化物时,可以选择更为精准的移液计量器具,以减少试样溶液在配置过程中引起的不确定度,还可以选择定值更为精准的氟化物标准溶液,减少因标准溶液定值引入的不确定度,从而提高实验结果的准确度。

通过对国家标准物质 GBW10022 中氟化物进行测试,确定了 GBW10022 中氟化物的扩展不确定度的范围,以便为更多的实验工作者提供可靠的数据。

参考文献

- [1] 尤素荔. 离子选择电极法测定水中氟化物[J]. 福建环境, 2001(4): 22.
- [2] 陈秀娜,王燕,安国荣,等. 扩散分光光度法测定黑枸杞中的氟[J]. 当代化工,2017,46(10): 2166.
- [3] 马运明,马蔚. 氟化物的分析方法进展[J]. 环境与健康杂志, 2003,20(2): 125.
- [4] 李宗澧,刘静. 离子选择电极法测定植物中氟[J]. 分析化学, 1992,20(2): 244.
- [5] 吴代赦,郑宝山,陈依江,等. 酸浸/电极法测定粮食中氟含量[J]. 南昌大学学报(理科版),2006,30(3): 262.
- [6] 李晓理,王敬业,李锡凯. 离子选择电极法测定引用水氟含量[J]. 当代化工,2004,33(5): 308.
- [7] 赵怀颖,孙德忠,曹亚萍,等. 高温燃烧水解-离子色谱法测定植物样品中的氟[J]. 岩矿测试,2011,30(6): 761.
- [8] 林国剑,杨敏,宋光泉. 离子色谱法测定新鲜蔬菜中的无机阴离子[J]. 仲恺农业技术学院学报,2004,17(3): 31.
- [9] 胡培勤,汪莉,熊敏. 海产品及肉制品中氟的水蒸气蒸馏-离子色谱测定法[J]. 环境与健康杂志,2007,24(7): 540.
- [10] 谷仕敏,查河霞,宋黎军. 茶叶浸出液中氟化物的离子色谱测定法[J]. 职业与健康,2004,20(6): 49.
- [11] Wilkesa J, Talbot J M. Optimization of total fluoride analysis by capillary gas chromatography. Part I: Silicabased dental cream [J]. Pharmaceutica Acta Helvetiae, 1996, 71(4): 273.
- [12] 欧阳开霞,潘绍琿,阮运飞,等. 紫外分光光度法测定水中硝酸盐氮含量结果不确定度评定[J]. 凯里学院学报,2019,6(3): 44.
- [13] 黄美玲,李红红,钟杰玲. 离子色谱法测定水中氟化物的不确定度评定[J]. 供水技术,2019,13(2): 59.
- [14] 谭利娟. 气相色谱法测定油茶籽油中六号溶剂残留量的不确定度评定[J]. 湖南林业科技,2012(1): 54.
- [15] 李爱力,杨波,许光. 航空燃料中颗粒污染物测定的不确定度评定[J]. 当代化工,2017(10): 2174.
- [16] 中国实验室国家认可委员会. 化学分析中不确定度的评估指南[M]. 北京,中国计量出版社,2006.
- [17] JJG 196—2006 中华人民共和国国家计量检定规程 常用玻璃量器[S].
- [18] JJF 1135—2005 化学分析测量不确定度评定[S].
- [19] 林祎,姚国英. 紫外分光光度法检测地表水中石油类得不确定度评定[J]. 供水技术,2019,13(6): 53.

doi : 10.3969/j.issn.1008-6145.2021.07.018

气袋采样 – 热脱附气相色谱 – 质谱联用法测定 汽车内饰 VOC 散发量的不确定度评定

聂灵波¹, 柳立志¹, 杨娇娥², 兰燕飞¹

[1. 国家汽车质量监督检验中心(襄阳), 湖北襄阳 441004; 2. 神龙汽车有限公司, 武汉 430056]

摘要 采用气袋采样收集汽车内饰件中散发出来的 VOC, 使用热脱附气相色谱 – 质谱联用仪测试 VOC 含量, 对测量结果的不确定度进行评定。通过对试验过程中样品采集、标准储备液、标准系列制备、曲线拟合等因素进行分析, 计算了不确定度分量和合成不确定度。以甲苯为例, 当汽车内饰件中甲苯散发量的测试结果为 $30.31 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时, 扩展不确定度为 $4.21 \mu\text{g}/\text{m}^3$; 当测试结果约为 $30, 150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时, 相对扩展不确定度分别为 14%、8% ($k=2$)。曲线拟合引入的不确定度对测量结果的影响最大, 通过使用高精度的采样泵和流量计, 选用合适的量具规范标准系列制备的操作, 减小分析仪器引入的不确定度等方法可降低测量结果的不确定度, 提高检测的准确性。

关键词 气袋采样; 热脱附气相色谱 – 质谱联用; 汽车内饰件; VOC 散发量; 不确定度

中图分类号: O657 文献标识码: A 文章编号: 1008-6145(2021)07-0084-05

Uncertainty evaluation of VOC release quantity from vehicle interior parts by ATD/GC-MS with air bag sampling

Nie Lingbo¹, Liu Lizhi¹, Yang Jiaoe², Lan Yanfei¹

[1. National Automobile Quality Supervision and Test Center (XiangYang), XiangYang 441004, China;

2. Dongfeng Peugeot Citroen Automobile Company Ltd., Wuhan 430056, China]

Abstract Air bag sampling was used to collect VOC released from vehicle interior parts. The quantity of VOC was measured by ATD/GC-MS, and uncertainty of measurement results was evaluated. Through the analysis of sample collection, standard solution and its preparation process, curve fitting and other factors in the test process, the uncertainty component and synthesis uncertainty were calculated. Take toluene as an example, when the toluene release quantity from vehicle interior parts was $30.31 \mu\text{g}/\text{m}^3$, the expanded uncertainty was $4.21 \mu\text{g}/\text{m}^3$; when the test results were about $30, 150 \mu\text{g}/\text{m}^3$, the relative expanded uncertainty were 14%, 8% ($k=2$), respectively. The experimental results showed that the uncertainty introduced by curve fitting had the greatest influence on the measurement results. By using high-precision sampling pump and flow meter, selecting appropriate measuring tools to regulate the operation of standard series preparation, and reducing the uncertainty brought by analytical instrument, the uncertainty of measurement results could be reduced and the accuracy of detection could be improved.

Keywords air bag sampling; ATD/GC-MS; vehicle interior parts; VOC release quantity; uncertainty.

近年来, 车内空气质量问题引起了世界汽车制造业和广大消费者的高度关注, GB/T 27630《乘用车车内空气质量评价指南》^[1-2]对车内的苯、甲苯、乙苯、二甲苯、苯乙烯、甲醛、乙醛、丙烯醛 8 种有

害物质规定了明确的限值。为了满足国标要求, 整车厂将整车限值分解到总成零部件, 通过零部件分解测试, 对整车超标原因进行分析。内饰零部件中 VOC 测试方法包括气袋法、 1m^3 舱室法、综合环境

通信作者 聂灵波, 本科, 工程师, 从事汽车车内空气质量试验技术研究工作

收稿日期 2021-05-21

引用格式 聂灵波, 柳立志, 杨娇娥, 等. 气袋采样 – 热脱附气相色谱 – 质谱联用法测定汽车内饰 VOC 散发量的不确定度评定[J]. 化学分析计量, 2021, 30(7): 84.

Nie Lingbo, Liu Lizhi, Yang Jiaoe, et al. Uncertainty evaluation of VOC release quantity from vehicle interior parts by ATD/GC-MS with air bag sampling[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2021, 30(7): 84.

舱法等,其中气袋法较完善,全球几大主机厂均使用此方法^[3]。

为了保证测试结果的稳定性和准确性,需要对测量不确定度来源进行分析并加以控制。查阅国内外相关文献,气袋法测试内饰件中 VOC 散发量的不确定度评定,大多选择汽车零部件作为测试样品进行重复性测试^[4-7],受样品一致性、样品包装与存储、样品预处理、封装样件的影响,重复性测试引入的精密度的不确定度可能会明显增加^[8];若样品中各物质的浓度高低不一,也可能导致各物质的相对扩展不确定度差异较大。

笔者参照标准 Q/EQCL-2008^[9],采用气袋采样-热脱附气质联用法测试汽车内饰件中的 VOC 散发量,使用空白袋加标样品作为测试样品,并依据 JJF 1059.1-2012^[10]对测量结果的不确定度进行评定,测试结果重复性较好。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

热脱附气质联用(ATD/GC-MS)仪:ATD650/GC680/SQ8-T型,珀金埃尔默仪器(上海)有限公司。

气相色谱柱:HP-Ultra2型柱(50 m × 0.32 mm, 0.52 μm),美国安捷伦科技有限公司。

环境试验舱:V-BIR-32型,东莞昇微科技有限公司。

采样袋:Tedlar袋(含1根密封条和4个采样阀,均为PTFE材质),2000 L,北京赛福莱博科技有限公司。

空气采样泵:GilAir-plus型,流量为20~5000 mL/min(恒流),美国Sensidyne公司。

流量矫正器:defender 520M型,流量为50~5000 mL/min,美国bios公司。

气体质量流量计:MF5008型,充气流量为0~50 L/min,美国矽翔微机电系统有限公司。

高压氮气:纯度为99.999%,武汉华星工业技术有限公司。

Tenax管:Tenax TA 60/80型,已装填不锈钢管,珀金埃尔默仪器有限公司。

标准进样装置:TSPS型,3位,德国GERSTEL公司。

甲醇:色谱纯,西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司。

VOC标准储备液:编号为GSB 07-1986-2005,包含苯、甲苯、乙苯、乙酸丁酯、苯乙烯、邻二甲苯、间二甲苯,对二甲苯、正十一烷,各组分质量浓度均为1000 μg/mL,溶剂为甲醇,中国环境科学研究院。

1.2 实验方法

将VOC标准储备液注入密封的采样袋内,准确充入1200 L氮气,制成标准气体样品,参数列于表1,将采样袋转移到恒温试验舱内,于60℃保持4.5 h,用Tenax管捕集3 L VOC气体,用ATD/GC-MS对Tenax管进行二级脱附分析。将VOC标准系列管按样品相同的条件进行分析。用9种单项物质对应的SIM校准曲线对目标物进行定量分析。按相同条件进行空白袋测试,最终结果为测试结果扣除袋空白后的值。为了系统全面地评定采样袋法测VOC含量的不确定度,分别对低、高浓度的样品进行评定。

表1 标准气体制备参数

储备液质量浓度/ (μg·mL ⁻¹)	储备液 注入体积/mL	标准气体浓度/ (μg·m ⁻³)
1000	0.04	33.33
1000	0.2	166.67

1.3 数学模型

$$c = \frac{m}{v} + X + \Delta \quad (1)$$

式中: c ——测试袋中零件挥发出来的待测目标物的质量浓度, μg/m³;

m ——捕集管中采集的目标物的质量, ng;

v ——采样体积, L;

X ——数字修约;

Δ ——各种因素造成的重复性R。

1.4 标准工作曲线

VOC系列标准工作溶液:用移液枪分别移取50、100、500 μL 1000 μg/mL的VOC标准储备液,溶解并稀释至1 mL,制备成质量浓度分别为50、100、500、1000 μg/mL的系列标准工作溶液。用1 μL微量进样器分别移取1 μL上述4种浓度的标准工作溶液,通过标准进样装置用氮气吹扫到tenax管内,制成标准样品管。用ATD/GC-MS对Tenax管进行二级脱附分析,分别测量各化合物的色谱峰面积,以标准工作溶液的质量(X)为横坐标,色谱峰面积(Y)为纵坐标进行线性回归,计算线性方程和相关系数。

2 不确定度来源

根据实验过程,以及对数学模型进行分析,得

到不确定度的主要来源有:(1)采样体积的不确定度;(2)采样袋充气体积的不确定度;(3)标准储备液浓度的不确定度;(4)标准系列溶液制备过程引入的不确定度;(5)标准工作曲线拟合引入的不确定度;(6)测量重复性的不确定度;(7)数字修约引入的不确定度。

3 不确定度评定

3.1 样品采集引入的不确定度

3.1.1 采样体积引入的相对标准不确定度 $u_{rel,1}(V)$

由采样泵流速示值误差、时间示值误差、流量矫正器矫正误差引入的不确定度组成^[11]。空气采样泵流速示值误差为5%,包含因子 $k=\sqrt{3}$,其相对标准不确定度为 $u_{rel,1}=5\%/k=2.887\%$;采样泵时间示值误差为 ± 0.1 s, $k=\sqrt{3}$,采样时间取 15 min,其相对标准不确定度 $u_{rel,2}=0.1/(15 \times 60k)=6.41 \times 10^{-5}$;查流量矫正器校准报告, $U=0.40\%$, $k=2$,采样泵流速准确性的相对标准不确定度为 $u_{rel,3}=U/k=0.2\%$ 。

则采样体积引入的相对标准不确定度 $u_{rel,1}(V) = \sqrt{u_{rel,1}^2 + u_{rel,2}^2 + u_{rel,3}^2} = 2.89\%$ 。因采样体积的温度和压力校正属于系统误差,不在不确定度评定范围内。

3.1.2 充气体积引入的相对标准不确定度 $u_{rel,2}(V)$

试验通过气体质量流量计向采样袋中充入 1200 L 氮气,查其校准证书, $U=3\%$, $k=2$,则其相对标准不确定度 $u_{rel,2}(V)=1.5\%$ 。

3.2 采样管中目标物的质量 m 引入的不确定度

目标物质量不确定度分量由标准储备液、标准系列制备、曲线拟合引入的不确定度组成。

3.2.1 标准储备液的相对标准不确定度 $u_{rel,1}(m)$

由 VOC 标准溶液证书,得到各物质相对扩展不确定度为 2%, $k=2$ 。因此,标准储备液各成分的相对标准不确定度 $u_{rel,1}(m)=2\%/k=1\%$ 。因间二甲苯、对二甲苯色谱图中保留时间相同,两个色谱峰重合成一个峰,则对,间-二甲苯的相对标准不确定度为 2%。

3.2.2 标准系列溶液制备过程引入的相对标准不确定度 $u_{rel,2}(m)$

VOC 标准系列配制过程引入的不确定度包括量具允差和温度引起溶液体积变化两个部分。取与样品相当浓度的标准溶液(100 $\mu\text{g}/\text{mL}$)进行不确定度评定^[12],各量具引入的不确定度列于表 2^[13-14],对表 2 中不确定度分量进行合成,得

VOC 标准系列制备过程引入的相对标准不确定度 $u_{rel,1}=1.87\%$ 。

表 2 配制标准样品时各量具引入的不确定度

量具	取样体积/ μL	容量允差/ %	相对标准不确定度/% (三角分布, $k=\sqrt{6}$)
20~200 μL 移液器	100	± 2	0.816
100~1000 μL 移液器	900	± 1	0.408
1 μL 微量进样器	1	± 4	1.633

移液器具于 20 $^{\circ}\text{C}$ 校准,标准系列制备于 25 $^{\circ}\text{C}$ 进行,甲醇体积膨胀系数为 $1.18 \times 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$,按矩形分布计算, $k=\sqrt{3}$,则温度变化引起溶液体积变化的不确定度 $u_{rel,2}=(25-20) \times 1.18 \times 10^{-3} / k=0.34\%$ ^[12]。

将以上分量合成,则 VOC 标准溶液配制过程引入的相对标准不确定度:

$$u_{rel,2}(m) = \sqrt{u_{rel,1}^2 + u_{rel,2}^2} = 1.90\%$$

3.2.3 标准工作曲线拟合引入的相对标准不确定度 $u_{rel,3}(m)$

标准工作曲线拟合引入的不确定度包含以下四个来源:测试色谱峰面积 Y 时的随机变量,既影响标准点峰面积,又影响样品的峰面积,如分析设备引入峰面积的不确定度;导致标准值赋值样品 X 值的误差的随机效应; X 和 Y 值可能受恒定的未知偏移的影响,如 X 值取自储备溶液的连续稀释时所产生的偏移;曲线的线性假设未必有效^[15]。从以上来源得到曲线拟合不确定度的公式如下:

$$u_3(m) = \frac{s_R}{b_1} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{p} + \frac{(\bar{x} - x)^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad (2)$$

$$s_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [Y_i - (b_0 + b_1 X_i)]^2}{n - 2}} \quad (3)$$

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} \quad (4)$$

式中: s_R ——工作曲线色谱峰面积的标准偏差;

b_1 ——工作曲线的斜率;

n ——配制标准溶液浓度点个数, $n=4$;

p ——样品的测定次数, $p=6$;

\bar{x} ——标准溶液的质量平均值, ng;

\bar{x}_i ——重复测试样品中待测物的平均含量;

Y_j ——第 j 个校准溶液的色谱峰面积;

b_0 ——工作曲线的截距, $b_0=0$;

X_i ——第*i*个校准溶液的浓度;

\bar{X} ——校准溶液的平均浓度。

用ATD/GC-MS测得VOC标准系列质量及峰面积数值见表3。

表3 VOC标准线性方程及相关系数

苯系物	线性方程	相关系数
苯	$Y=1\ 386.9X$	1.0000
甲苯	$Y=1\ 430.4X$	0.9998
乙酸丁酯	$Y=163.7X$	0.9994
乙苯	$Y=1\ 568.5X$	0.9998
间,对-二甲苯	$Y=1\ 264.8X$	0.9999
苯乙烯	$Y=941.7X$	0.9994
邻二甲苯	$Y=1\ 284.2X$	0.9999
正十一烷	$Y=218.7X$	0.9997

由线性方程计算样品中VOC平均含量,列于表4。

表4 精密度的相对标准不确定度

苯系物	测定值/ng	平均值/ ng	VOC实际浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	测定结果的相 对标准偏差/%
苯	94.01,94.75,91.68, 92.79,94.27,92.46	93.33	31.11	1.28
甲苯	91.35,91.87,91.28, 90.09,91.57,89.43	90.93	30.31	1.05
乙酸丁酯	87.84,90.05,88.94, 89.49,88.83,87.71	88.81	29.60	1.03
乙苯	89.17,90.22,91.21, 88.21,89.73,89.42	89.66	29.89	1.13
间,对-二甲苯	181.94,184.88,182.85, 181.21,183.08,180.86	182.47	60.82	0.80
苯乙烯	89.77,90.00,90.98, 90.30,89.80,91.13	90.33	30.11	0.66
邻二甲苯	90.81,92.07,91.37, 91.02,91.55,90.44	91.21	30.40	0.63
正十一烷	91.58,93.01,89.96, 91.83,92.51,91.18	91.68	30.56	1.16

由表4可知,样品中甲苯的平均含量 $\bar{x}_b=90.93\text{ ng}$,计算式(3)和(4)得 $s_R=9674$, $\bar{x}=412.5\text{ ng}$,代入式(2),得 $u_3(m)=5.21\text{ ng}$,则由曲线拟合引入

的相对标准不确定度:

$$u_{rel,3}(m_3) = \frac{u_3(m)}{x_b} = 5.73\%$$

同理,可计算其它化合物由工作曲线拟合引入的相对标准不确定度。

3.3 重复性测试引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(R)$

以表1中低浓度方法为例,制备质量浓度为 $33.33\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的标准气体,采集6个tenax管,计算得tenax管中VOC的质量为100 ng,测定采样袋内VOC的实际浓度。计算各苯系物的精密度列于表4。

以甲苯为例,重复性测定过程精密度的相对标准不确定度按A类评定,采用贝塞尔公式计算:

$$u_{rel}(R) = \frac{R}{\sqrt{n}} = 0.43\%$$

式中: R ——测定结果的相对标准偏差,%;

n ——精密度试验平行测试次数, $n=6$ 。

同理,可计算其它苯系物的重复性测试的不确定度。因加标回收率属于系统误差,不在不确定度评定范围内^[16]。

3.4 由数字修约引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(X)$

考虑到数字修约原则,本报告值保留至两位小数^[17]。由表4可知,甲苯的测定平均值为 $30.31\ \mu\text{g}/\text{m}^3$,则由数字修约引入的甲苯的相对标准不确定度 $u_{rel}(R)=0.005/30.31=0.016\%$ 。同理,可计算其它化合物由数字修约引入的相对标准不确定度。

4 测试结果的不确定度报告

4.1 合成相对标准不确定度和扩展不确定度

将上述计算得到的相对标准不确定度分量列于表5。

表5 不确定度分量

苯系物	采样体积 $u_{rel,1}(V)$	充气体积 $u_{rel,2}(V)$	标准储备液 $u_{rel,1}(m)$	系列标准溶液 制备 $u_{rel,2}(m)$	标准曲线拟合 $u_{rel,3}(m)$	精密度 $u_{rel}(R)$	数字修约 $u_{rel}(X)$
苯	2.89	1.50	1.00	1.90	1.78	0.52	0.02
甲苯	2.89	1.50	1.00	1.90	5.73	0.43	0.02
乙酸丁酯	2.89	1.50	1.00	1.90	11.95	0.42	0.02
乙苯	2.89	1.50	1.00	1.90	7.04	0.46	0.02
间,对-二甲苯	2.89	1.50	2.00	1.90	4.82	0.33	0.01
苯乙烯	2.89	1.50	1.00	1.90	11.09	0.27	0.02
邻二甲苯	2.89	1.50	1.00	1.90	5.18	0.26	0.02
正十一烷	2.89	1.50	1.00	1.90	7.98	0.48	0.02

则甲苯合成不确定度: $\sqrt{u_{rel,1}(V)^2 + u_{rel,2}(V)^2 + u_{rel,1}(m)^2 + u_{rel,2}(m)^2 + u_{rel,3}(m)^2 + u_{rel}(R)^2 + u_{rel}(X)^2} = 6.95\%$ 。

同理可计算得其它化合物的合成不确定度,列于表6。

取95%的置信概率,包含因子 $k=2$,则相对扩展不确定度 $u=k \times u_{rel}=13.90\%$ 。当测得样品中

甲苯的含量为 $30.31\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时,扩展不确定度为 $30.31 \times 13.90\%=4.21\ \mu\text{g}/\text{m}^3$,则汽车内饰件中甲苯散发量结果表示为 $(30.31 \pm 4.21)\ \mu\text{g}/\text{m}^3$, $k=2$ 。其它化合物同理。

表6 各化合物含量的相对扩展不确定度

化合物	合成 不确定度/%	相对扩展 不确定度 U /%	化合物质量浓 度/ $(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	相对浓度不确定 度/ $(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$
苯	4.32	8.64	31.11	± 2.69
甲苯	6.95	13.90	30.31	± 4.21
乙酸丁酯	12.57	25.15	29.60	± 7.44
乙苯	8.06	16.12	29.89	± 4.82
间,对-二甲苯	6.45	12.89	60.82	± 7.84
苯乙烯	11.76	23.51	30.11	± 7.08
邻二甲苯	6.49	12.98	30.40	± 3.95
正十一烷	8.85	17.71	30.56	± 5.44

4.2 不同样品浓度相对扩展不确定度比较

按照表1低浓度方法的不确定评估方法来评估高浓度方法的相对扩展不确定度,列于表7。汽车内饰件中甲苯散发量约为 $30, 150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时,相对扩展不确定度依次为 14%、8% ($k=2$)。

表7 不同样品浓度相对扩展不确定度比较

化合物	2000 L 低浓度		2000 L 高浓度	
	浓度/ $(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	U /%	浓度/ $(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	U /%
苯	31	9	159	8
甲苯	30	14	159	8
乙酸丁酯	30	25	153	9
乙苯	30	16	158	8
间,对-二甲苯	61	13	319	9
苯乙烯	30	24	154	8
邻二甲苯	30	13	159	8
正十一烷	31	18	158	8

5 结论

汽车内饰件中甲苯散发量各不确定度分量占比如图1。

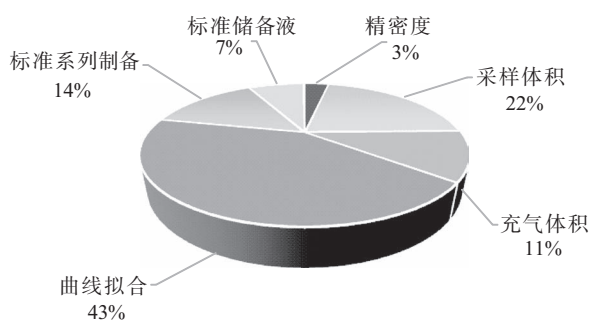


图1 甲苯各不确定度分量占比

研究发现,测试结果的不确定度主要来源于采样过程、系列标准制备和标准工作曲线拟合引入的不确定度。标准工作曲线拟合引入的不确定度对测定结果的影响最大,实际测试时可通过减小标准样品色谱峰面积的标准偏差、适当增加标准系列浓度点数($n=6$),增加浓度点平行样个数($p=2$)来提高标准工作曲线拟合的准确性,其中标准偏差可以通过提高分析设备的精密度,降低基线噪音来改善。

采样体积、充气体积引入的不确定度通过使用精度较高的采样泵、流量计和流量矫正器来改善。系列标准制备过程可进行如下改善:在试验中可以选用容量允差较小的移液器具和合适的移液体积,采取逐级稀释,使用有经验的分析人员规范操作过程,选用密封性好的储存容器在规定的储存环境中储存标液,以减少标液的挥发损耗。

不同浓度的样品,测定结果的不确定度并不总是一样,样品浓度越低,测定结果不确定度越高;当样品浓度增加到一定量时,不确定度会保持在 8% 左右,按此规律可方便快捷地估算出不同浓度样品的袋式法 VOC 测试结果的不确定度。

参考文献:

- [1] GB/T 27630—2011 乘用车内空气质量评价指南[S].
- [2] GB 18352.6—2016 轻型汽车污染物排放限值及测量方法(中国第六阶段)[S].
- [3] 牛茜,蒋琼,俞雁.浅谈国内外汽车 VOC 法规和检测方法[J].汽车工艺与材料,2018(4): 50.
- [4] 曹丽华,徐晓萍,王金陵,等.气袋采样-热脱附-气相色谱/质谱法测定汽车内饰材料中 7 种苯系物挥发量的不确定度评定[J].计量与测试技术,2015,42(3): 1.
- [5] 赵建明.热脱附气相色谱质谱法测定 PVC 人造革袋式法 VOC 中甲苯散发量的不确定度评定[J].皮革科学与工程,2018,28(1): 57.
- [6] 李昱霖,衣磊,柳旭,等.顶空-气相色谱法测定汽车内饰材料中挥发性有机物总量的不确定度评估[J].分析仪器,2018(5): 136.
- [7] 王鹤扬.固体吸附热脱附-气相色谱法测定环境空气中苯系物的不确定度研究[J].环境科学与管理,2015,40(12): 139.
- [8] 王艳青,王茜,陈楠.袋式法 VOC 测试影响因素分析及准确度提升研究[J].交通工程技术,2016,43(3): 39.
- [9] Q/EQCL—2008—2015 乘客舱内零部件挥发性有机物和醛酮类物质的测试方法(采样袋法)[S].
- [10] JJF 1059.1—2012 测量不确定度的评定与表示[S].
- [11] 张炯.大气采样器采样体积的不确定度分析[J].中国工业医学杂志,2014,27(3): 226.
- [12] 郎雅娣.固体吸附/热脱附-气相色谱法测定环境空气中苯系物的不确定度评定[J].环境监测与预警,2016,8(1): 31.
- [13] JJG 646—2006 移液器[S].
- [14] JJG(冀)166—2019 微量进样器检定规程[S].
- [15] CNAS—GL 006: 2019 化学分析中不确定度评估指南[S].
- [16] 占永革,龚剑,黄湘燕.关于化学分析回收率不确定度评估公式的思考[J].广州大学学报(自然科学版),2014,13(3): 40.
- [17] GB/T 8170—2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定[S].

doi : 10.3969/j.issn.1008-6145.2021.07.019

甲醇检测技术研究进展

肖前¹, 彭速标¹, 张子豪¹, 翟翠萍¹, 吴志勇², 陈谷峰¹, 岳大磊¹, 许珈²

(1. 广州海关技术中心, 广州 510623; 2. 广州海关商品检验处, 广州 510623)

摘要 综述了甲醇检测的样品处理技术和分析方法。样品处理技术包括场辅助溶剂萃取法、固相萃取法、固相微萃取法、衍生化处理, 分析方法包括气相色谱法、气相色谱/质谱联用法、高效液相色谱法、比色法、分光光度法、近红外光谱法、激光拉曼光谱法、传感器法。对其研究发展趋势进行了展望。

关键词 甲醇; 检测; 样品处理

中图分类号: O657 文献标识码: A 文章编号: 1008-6145(2021)07-0089-08

Research progress on determination technique for analysis of methanol

Xiao Qian¹, Peng Subiao¹, Zhang Zihao¹, Zhai Cuiping¹, Wu Zhiyong², Chen Gufeng¹, Yue Dalei¹, Xu Jia²

(1. Guangzhou Customs Technology Center, Guangzhou 510623, China;

2. Guangzhou Customs Commodity Inspection Department, Guangzhou 510623, China)

Abstract The sample processing technology and analysis method of methanol detection were reviewed. The sample processing techniques include field assisted solvent extraction, solid phase extraction, solid phase microextraction and derivatization. The analytical methods include gas chromatography, gas chromatography / mass spectrometry, high performance liquid chromatography, colorimetry, spectrophotometry, near infrared spectroscopy, stimulated Raman spectroscopy and sensor method. The development trend of the research was prospected.

Keywords methanol; determination; pretreatment

甲醇是重要的化工原料, 广泛应用于化工、油品、纺织品等领域。甲醇具有杀菌作用, 但也具有毒性, 经消化道、呼吸道或皮肤摄入都会产生毒性反应, 可在人体新陈代谢中氧化成比甲醇毒性更强的甲醛和蚁酸。甲醇在工业生产中大量应用, 反应中残留的微量甲醇随着废水排放进入环境中, 对环境水体和生物可能造成危害。对于环境水样品中微量甲醇的检测一直是醇类关注物质检测研究的重点方向。

自2020年以来, 新冠疫情快速在全球爆发, 受疫情影响, 防疫物资进出口量大增, 防护用品特别是个人消毒用品销量剧增。但部分消毒洗手液产品含有甲醇, 多种产品存在甲醇超标的问题, 甚至有免洗洗手液产品直接使用甲醇替代乙醇。而急性甲醇中

毒病情凶险, 致死率高, 社会影响大, 曾多次发生饮用含过量甲醇白酒致人中毒甚至死亡的案件。此类含过量甲醇的消费品和食品均存在重大健康安全风险, 其中关于化妆品、食品饮料和消毒产品中甲醇的研究最受关注。

不同产品中甲醇的来源可大致分为有意添加和非有意添加两种, 前者可能是非法勾兑被故意加入, 后者是作为工艺配方、杂质或溶剂等被带入。鉴于甲醇的毒性, 我国主要对食品饮料、消毒、化妆品等领域产品中的甲醇含量提出了限量要求。例如, 《食品安全国家标准蒸馏酒及其配制酒》(GB 2757—2012)规定: 以粮谷类为原料的蒸馏酒及配制酒中的甲醇含量不大于0.6 g/L, 以其它代用品为原料的蒸馏酒及配制酒中的甲醇含量不大于2.0 g/L;

基金项目 海关总署科学研究项目(2020HK236)

通信作者 彭速标, 研究生, 研究员, 主要从事化学分析及实验室管理工作

收稿日期 2021-05-09

引用格式 肖前, 彭速标, 张子豪, 等. 甲醇检测技术研究进展[J]. 化学分析计量, 2021, 30(7): 89.

Xiao Qian, Peng Subiao, Zhang Zihao, et al. Research progress on determination technique for analysis of methanol [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2021, 30(7): 89.

《食用酒精》(GB 10343—2008)规定:特级产品中的甲醇含量不大于2 mg/L,优级产品中的甲醇含量不大于50 mg/L,普通级产品中的甲醇含量不大于150 mg/L;《消毒剂原料清单及禁限用物质》(GB 38850—2020)规定:用于人体的消毒剂禁止添加列入我国《化妆品安全技术规范》(2015年版)标准中的禁用物质(包括甲醇);《化妆品安全技术规范》(2015年版)规定:化妆品中的甲醇不得超过2000 mg/kg;《特种洗手液》(GB 19877.1—2005)规定:甲醇含量应不大于2000 mg/kg;《乙醇消毒剂卫生标准》(GB 26373—2010)规定:配方中使用的乙醇应符合《中华人民共和国药典》(二部)(2010年版)的要求,即甲醇含量不大于0.02%,以食用乙醇为原料的应符合《食用酒精》(GB 10343—2008)要求,即普通级产品的甲醇含量不大于150 mg/L。笔者对近年来国内外关于甲醇检测的样品处理与检测技术研究进展进行综述和评价,从而为进一步研究醇类高关注物质的检测技术提供参考。

1 样品处理技术

有效的样品提取和净化技术是提高检测灵敏度的关键。可能含有甲醇的样品种类较多且成分复杂,可能含有残留甲醇的环境样品、油品、饮品和化妆品等基质各异,需要选择合适的样品处理方法。针对不同样品基质中甲醇的提取有溶剂萃取法、相分离法和衍生化法等样品前处理技术,其中溶剂萃取法一般配合场辅助法一起使用,如超声辅助萃取、微波辅助萃取等;相分离法包括固相微萃取、液相微萃取等;衍生化法需要特殊的衍生剂与甲醇进行反应,生成另一物质后进行测定。上述技术已发展较成熟,在不同样品基质甲醇的提取中得到广泛应用。

1.1 场辅助溶剂萃取法

场辅助前处理技术是指通过声、磁、振动或微波等外场作用强化样品处理中的传热和传质过程,加速被检物质在萃取溶剂与样品基质之间动态平衡的前处理技术,包括超声波辅助提取、涡旋振动辅助提取、微波辅助提取等^[1]。对于甲醇含量较高、基质干扰小的固体、半固体或有吸附能力的样品,采用适当的溶剂在超声波或涡旋振动辅助下将目标物质溶出,转移至溶液中,可以直接进行测定。甲醇为较易挥发物质,溶剂提取应尽量避免温度过高。

溶剂提取样品中甲醇的报道较多,谢义梅等^[2]

建立了采用乙腈作为溶剂提取曲克芦丁中甲醇的方法,首先用乙腈漩涡提取,再进行超声提取,将甲醇提取至乙腈溶液中,定容后用于检测,所使用的样品处理方法属于常规溶剂萃取方法,分析定量限为0.0042 mg/mL,甲醇浓度在0.05~2 mg/mL范围内线性良好;翟宇等^[3]建立了测定香水类化妆品中甲醇的方法,直接采用乙醇涡旋提取样品中的目标化合物。方法检出限为11.7 mg/kg,得益于使用质谱选择离子模式,线性范围浓度有所降低,甲醇在5~200 μg/mL范围内线性良好,线性相关系数为0.9999。

1.2 相分离处理技术

相分离处理是指在无外场作用下将被检物质在萃取介质与样品基质之间进行动态分配的技术^[4],包括固相萃取、固/液相微萃取等。由于甲醇的易挥发性,相分离处理一般采用固相萃取和固相微萃取两种方式。相分离处理技术具有选择性好、灵敏度高等优点,应用广泛在甲醇的检测中。

1.2.1 固相萃取

固相萃取是一种较成熟的样品处理技术,该方法是利用固相填料的选择性吸附,使样品中的待测物质保留在填料中,再用少量溶剂进行洗脱,从而达到样品基质分离、目标物浓缩的目的。该技术多用于油品中甲醇的富集浓缩。可以直接应用于气体和液体样品的处理,也可间接应用于固体样品的处理。

彭磊等^[5]利用Florisisil型硅土固相萃取柱对变压器油中甲醇进行富集,油基流出后甲醇富集于固相萃取柱填料中吸附浓缩。萃取完成后取出萃取柱中填料,高温解吸进样测定,甲醇质量浓度在0.98~18.62 mg/L范围内相关系数为0.9982,检出下限为0.15 mg/L;田文卿等^[6]建立了采用纯硅胶固相萃取柱对甲醇制烯烃副产汽油或甲醇制汽油产物进行处理,将甲醇等含氧化合物与烃类进行分离,二氯甲烷洗脱后用于检测。该方法利用固相萃取降低了待测油品基质的复杂性和色谱分离难度,提高了含氧化合物分析的灵敏度。

1.2.2 固相微萃取

固相微萃取技术是20世纪90年代兴起的样品处理与富集技术,是在固相萃取技术的基础上发展起来的一种集采样、萃取、浓缩和进样于一体的无溶剂样品萃取新技术,该技术所用装置的主要结构以熔融石英光纤纤维为基体,纤维内涂有固相微萃取

涂层。通过纤维头浸入样品溶液的直接接触方式或顶空方式对目标物进行富集提取,平衡后将取出的纤维头热解吸涂层上吸附的物质进行测定。

MOKHTARI 等^[7]采用羧基化聚二甲基硅氧烷纤维作为固相微萃取纤维头,对原油中的甲醇进行富集分离后测定,通过适当优化加热方案,消除了乙醇的干扰。该方法的检出限和定量下限分别为 3.9、12.9 mg/L,线性范围为 14~229 mg/L,相对标准偏差为 1.6%~7.2%;刘红河等^[8]采用环氧树脂作为固相涂层制作固相微萃取装置,建立并优化了酒精、饮料中甲醇等醇类的测定方法。实验表明,对于相同基质固相微萃取比顶空气相法的灵敏度高 20~300 倍。该方法醇类物质的检出限为 0.02~0.04 mg/L,相对标准偏差为 1.4%~4.1%;刘海学等^[9]采用顶空固相微萃取,研究了测定非木材植物纤维原料蒸煮黑液中甲醇含量时萃取与解吸的最优条件。

1.3 衍生化处理

衍生是利用化学反应转变目标物结构的方法,样品衍生化的原理在于把该测试条件下难于分析的物质转化为与其化学结构相似但易于分析的另一物质。气相色谱中衍生反应主要为了改变目标物的沸点,增加目标物的挥发性,提高检测灵敏度。液相色谱的化学衍生反应主要为了使反应产物具有新的物理化学性质,以便量化测定或分离。

Kuo 等^[10]使用 4-[N-甲基, N-(1-萘甲基)]-酰胺-4-氧代丁酸(NAOB)、4-二甲基氨基吡啶(DMAP)、1-乙基-3-(3-二甲胺丙基)碳化二亚胺盐酸盐(EDC) 3 种物质在温和的条件下将药用酒精样品中溶出的甲醇与 NAOB 中羧基进行酯化反应,反应后直接进样测定。该方法优化了甲醇在水溶液中的衍生条件,适用于乙醇体积分数为 8%~55% 的商品药用酒精的分析,方法检出限为 0.1%;Chen 等^[11]将含乙醇-水溶液样品中的甲醇在强碱条件下生成的甲氧基阴离子经苯扎氯铵转移到二氯甲烷有机相中,再与 3-溴甲基-7-甲氧基-1,4-苯并恶嗪-2-酮进行衍生化反应,反应后直接进行测定。方法检出限为 0.10 mol/L($S/N=5$),甲醇线性范围在 2~20 mol/L,相对标准偏差为 16%。衍生化只能在基质较简单的条件下进行,且存在一定的转化率,检出限较高,方法稳定性较低,可用于乙醇-水等简单基质体系中甲醇的测定。

2 分析方法

甲醇具有较好的挥发性和稳定性,其含量测定方法主要包括气相色谱法^[12-23]、气相色谱-质谱联用法^[24-29],通过衍生化改变甲醇的稳定性可采用高效液相色谱法^[10-11]进行测定,此外,比色法与分光光度法^[30-40]、近红外光谱法^[41-43]、激光拉曼光谱法^[44-47]和传感器法^[48-50]等也有一定的应用。

2.1 气相色谱法

气相色谱法是流动相为气体的色谱技术之一,具有分离效率高、分析速度快、灵敏度高、易普及的特点,广泛应用于易挥发有机化合物的定性、定量分析中。

气相色谱法是酒类等醇类基质样品中甲醇含量的常用测定方法。对于酒类样品,可采用直接进样方式和蒸馏后直接进样方式进样,一般使用氢火焰离子化检测器作为检测,溶液直接进样法由于干扰因素多、易污染色谱柱和检测器等缺点,已逐步被后者代替。李中贤等^[51]使用蒸馏法对葡萄酒样品进行处理,采用石英毛细管色谱柱分离葡萄酒中的甲醇,以保留时间定性,以甲醇和内标叔戊醇色谱峰面积的比值计算待测液中甲醇的浓度,从而建立起气相色谱内标法测定葡萄酒中的甲醇含量。该方法检出限为 7.20 mg/L,甲醇在质量浓度为 22.46~898.08 mg/L 的范围内相关系数大于 0.9999,相对标准偏差为 1.13%~2.61%。方法能满足食用酒精的检测规范要求,适用于葡萄酒类甲醇含量的检测。

顶空气相色谱法是一种联合操作技术。全蒸发顶空技术是把顶空样品瓶当作蒸发器,实现对样品中挥发性成分定量分析^[52],在一定的温度下将样品加热,样品瓶液相中的被测组分可被认为几乎全部转移至气相中,其在气相的浓度与其在原液相中的浓度成线性关系,该方法的特点是校正不受被测成分两相分配常数的影响,校正方法简单,甚至可用标准试剂进行校正,方法的检测限可达 0.011 mg^[53]。

谭桂华^[54]比较了蒸馏-气相色谱法和顶空-气相色谱法测定葡萄酒中甲醇含量的差异。结果表明,顶空-气相色谱法加标回收率和精密度都明显高于蒸馏-气相色谱法,蒸馏-气相色谱法加标回收率为 89.13%~91.49%,精密密度为 2.49%~2.86%,而顶空-气相色谱法加标回收率达 94.47%~95.91%,精密密度也有所提高,达到 1.01%~1.58%,说明顶空

进样技术优于蒸馏后进样,而且顶空-气相色谱法杂质引入更少,样品处理较前者简便易操作;杨铭等^[55]研究发现顶空法较蒸馏法、直接稀释法更适合用于化妆品用原料聚乙烯醇中甲醇含量的测定,方法中甲醇质量浓度在10~1000 mg/L范围内线性关系良好,检出限为5 mg/L;彭磊^[5]利用固相萃取和顶空进样前处理技术,对变压器油中微量甲醇进行测定。当固相萃取的样品体积为20 mL、顶空进样器的平衡温度为90℃、加热时间为25 min时测定效果最佳,线性关系良好,检测下限为0.15 mg/L;瞿白露等^[56]采用顶空-气相色谱法测定土壤中甲醇的含量。顶空平衡温度为80℃,顶空平衡时间为15 min。用DB-WAX型石英毛细管色谱柱(30 m×0.53 mm,1.00 μm)分离,氢火焰离子化检测器检测,甲醇检出限为0.37 mg/L;谢一民等^[57]研究了手动顶空-气相色谱法测定水中甲醇含量的方法,通过优化检测条件,使检出限进一步降低至0.05 mg/L;Miroslava Bursova^[17]开发了一种简单、经济、高效的顶空气相色谱法,结合氢火焰离子化检测器,可以同时测定甲醇、乙醇和甲酸。在酸性条件下,用过量的异丙醇将甲酸衍生为挥发性的异丙基酯,而甲醇和乙醇则保持不变。整个样品制备过程在6 min内完成。该方法定量限为50 mg/L,甲醇线性范围为50~5000 mg/L,在血清样品中回收率为89.0%~114.4%,精密度小于12%。该新方法已成功用于测定甲醇中毒患者血清样品中的特定分析物。

2.2 气相色谱/质谱联用法

气相色谱法用于定性时需要比对每一种标准物质的保留时间,测试过程繁琐,而气相色谱-质谱联用仪用于定性分析时,可通过对标准质谱库相似度检索或标准物质质谱比对并结合保留时间而达到快速、准确定性的目的。另外,气相色谱-质谱联用仪还可以采用选择离子采集模式,在定量分析方面达到更高的灵敏度。

杨晓梅^[58]利用气相色谱-质谱联用仪测定食用酒精中的甲醇含量。食用酒精样品经脱水处理,用极性Wax毛细管色谱柱分离,采用全扫描质谱方法和选择离子质谱方法分析检测。该方法检出限为2 μg/mL,甲醇线性范围为2~20 μg/mL,相关系数达0.999以上,方法精密度为4.52%;吴清盛等^[59]使用顶空进样-气相色谱-选择离子监

测质谱联用仪测定硝唑尼特样品中溶剂残留甲醇的含量,甲醇质量浓度在0.5~100 mg/L内线性良好,相关系数为0.9999,检出限为0.5 mg/L;王朝政等^[24]建立自动顶空-气相色谱-质谱法分析香水中甲醇的方法,该方法检出限达100 mg/kg,甲醇在0.1~1.0 g/L范围内呈良好的线性关系,方法加标回收率为90.3%~106.4%,相对标准偏差均低于10%;康世平等^[25]利用盐析效应,结合顶空气相色谱-质谱法测定香精香料中甲醇含量。盐析效应是在溶液中加入无机盐类,使某种物质溶解度降低而析出的过程,提高了方法的检测灵敏度,线性范围为0.8~200 ng/mL,相关系数为0.9999,检出限为0.25 ng/mL。

2.3 高效液相色谱法

高效液相色谱法是以液相色谱为基础,采用颗粒极细的高效固定相,以高压泵输送液体流动相的一种分析方法。高效液相色谱法对样品的适用性广,不受分析对象挥发性和热稳定性的限制,因而弥补了气相色谱法的不足^[58]。甲醇属于较易挥发物质,也是反相液相色谱常用的流动相,使用高效液相色谱法测定甲醇通常需要对样品进行衍生化处理,使目标物变成更稳定或有紫外、荧光响应的一类化合物。

Kuo等^[10]用4-[N-甲基,N-(1-萘甲基)]-酰胺-4-氧代丁酸(NAOB)、4-二甲基氨基吡啶(DMAP)、1-乙基-3-(3-二甲胺丙基)碳化二亚胺盐酸盐(EDC)3种物质混合液在温和的条件下与甲醇衍生化,衍生后对其进行碱洗、酸洗等进一步处理,然后在波长为281 nm处进行测试,线性范围为8%~55%,测定结果的相对标准偏差为1.09%~3.92%;Chen等^[11]建立了一种简便、灵敏的高效液相色谱测定水乙醇溶液中甲醇含量的方法。该方法将乙醇水体系中的微量甲醇与3-溴甲基-7-甲氧基-1,4-苯并恶嗪-2-酮进行衍生化处理。所得衍生物在正相条件下用硅胶二醇柱和正己烷-二氯甲烷(9:1)流动相进行分离。甲醇的线性范围为2~20 μmol/mL,检出限为0.10 μmol/mL。

2.4 比色法与分光光度法

以可见光作为光源,比较溶液颜色深浅度以测定所含有色物质浓度的方法为比色法^[60]。分光光度法是比色法的一种,它是通过测定吸光度的方式来进行“比色”的^[61],采用分光光度法测定甲醇的

原理是先将甲醇氧化为甲醛,甲醛与显色剂反应显色后进行光度法测定。使用的氧化剂主要是高锰酸钾,显色剂包括亚硫酸品红、变色酸和 1,2-萘醌-4-磺酸钠等。

2.4.1 亚硫酸品红分光光度法

甲醇在磷酸溶液中被高锰酸钾氧化成甲醛,过量的高锰酸钾被草酸还原,所生成的甲醛与亚硫酸品红反应,生成醌式结构的蓝紫色化合物,最大吸收波长为 590 nm,其颜色深浅与甲醇的含量成正比。甲醇质量浓度在 0~230 mg/L 范围内具有较好的线性关系,相关系数为 0.997 59。该方法已用于白酒^[32]、啤酒^[33]、五味子酒^[35]、花露水^[37]、碘酊^[40]等商品中甲醇的检测。

2.4.2 变色酸光度法

在磷酸溶液中,甲醇被高锰酸钾氧化生成甲醛,过量的高锰酸钾用亚硫酸钠或偏重亚硫酸钠除去。在浓硫酸存在下,甲醛与变色酸反应,生成对醌结构的蓝紫色化合物,最大吸收波长为 575 nm。丁焯等^[36]采用变色酸光度法测定汽车风窗玻璃清洗液中的甲醇含量,甲醇质量浓度在 100~2 500 mg/L 时。线性关系良好,相关系数为 0.999 3,测定结果的相对标准偏差为 0.52%,加标回收率为 93.20%~103.67%;练有南等^[62]等研究并优化了上述方法,包括吸收波长、磷酸与硫酸对高锰酸钾反应的影响、变色酸用量、沸水浴时间等,硫酸使用体积为 4.0 mL,高锰酸钾使用体积为 0.4 mL,变色酸的量为 0.5 mL,沸水浴 20 min、检测波长为 575 nm 时吸光度最大,甲醇含量在 0.005~0.12 g/L 范围内具有良好的线性关系,相关系数为 0.994。

2.4.3 1,2-萘醌-4-磺酸钠光度法

在 pH 13 的 KCl-NaOH 缓冲溶液中,以甲醇电离的甲氧根离子(CH_3O^-)为催化剂,催化氢氧根离子与 1,2-萘醌-4-磺酸钠反应,形成橙红色的 2-羟基-1,4-萘醌,最大吸收波长 454 nm,据此进行定量分析,该法操作简便、灵敏度高。蒋小良等^[38]研究了该法的测定条件,包括吸收波长、pH 值、显色剂和缓冲溶液的用量、稳定时间和干扰试验等。甲醇质量浓度在 40~2 000 mg/L 范围内与吸光度线性关系良好,相关系数为 0.999 3,检出限为 25 mg/L。

2.5 近红外光谱法

近红外光谱检测技术有着检测效率高、重现性好等优势,能实现在线无损检测,因此其在现代分

析测试领域中有较广泛的应用。通过采用化学计量学方法建立近红外光谱法测定甲醇的定量分析模型,达到快速检测甲醇含量的目的^[41-43]。

Yang^[41]提出了一种使用二维近红外光谱和多变量校正法测定白酒中甲醇浓度的方法,采用 38 个白酒样品(甲醇体积分数从 0.1% 至 10% 不等)构建定量分析模型,分别使用同步二维近红外相关光谱和传统一维近红外光谱确定了白酒中甲醇的含量,对于使用 N 次偏最小二乘的同步二维 NIR 相关光谱的预测统计量,预测的平均相对误差和均方根误差分别为 2.97% 和 0.064。而对于使用偏最小二乘法的传统一维 NIR 光谱,预测的平均相对误差和均方根误差分别为 5.3% 和 0.079;张金玲等^[42]采用气相色谱法定量测定 100 个白酒基酒样品中甲醇含量,然后采集全部样品的近红外类型光谱,运用偏最小二乘法建立起甲醇定量分析模型。研究分析得出主要成分数为 2,最佳波段为 $5\ 450\sim 6\ 102\ \text{cm}^{-1}$,决定系数数值调整为 0.950 6,预测得出的标准偏差数值为 1.83,使在线近红外快速检测技术能在白酒检测中发挥作用。研究表明模型的相对标准偏差最大值为 0.49%,说明模型的预测效果良好。

2.6 激光拉曼光谱法

拉曼光谱法作为一种新型的无损、快速、可重复的检测技术,广泛应用于诸多领域中甲醇的定性、定量分析。由于不同物质内部化学成键的不同,拉曼光谱可同时测定混合物的信息,并可根据特征峰强度或峰面积来构建定量关系^[44]。目前,已有研究报道通过激光拉曼光谱直接测定甲醇的方法。

刘文涵等^[45]以溶液中的水为内标物,利用甲醇溶液中的 $-\text{CH}_3$ 对称伸缩峰($2\ 843\ \text{cm}^{-1}$)与水的特征拉曼光谱峰($3\ 402\ \text{cm}^{-1}$)的比值,对溶液中的甲醇含量进行测定,方法线性范围为 5%~40%,线性相关系数为 0.996 6,检出限为 0.29%,测定结果的相对标准偏差为 0.75%~1.34%;陈玉锋等^[63]通过不同浓度的甲醇拉曼光谱特征峰($1\ 016.46\ \text{cm}^{-1}$)与乙醇的拉曼光谱特征峰($877.5\ \text{cm}^{-1}$)组成相对强度比,建立线性回归方程测定乙醇水溶液中的甲醇,方法检出限为 759 g/L,采用激光拉曼光谱测定溶液中的甲醇含量,方法快速简单、操作方便,无需添加其它化学试剂,是一种绿色分析测定方法。

2.7 传感器法

甲醇传感器主要是基于对甲醇有特异识别能

力的超分子化合物为基础,利用其特别的识别机制对样品中微量甲醇分子进行测定。传感器法具有专一性、特异性,且对甲醇识别展现出良好的灵敏性、可逆性和重现性,测定的回收率较高。与气相色谱法比较,二者检测结果基本一致,表明传感器法有望应用于更多不同基质样品中微量甲醇的测定^[48-50]。

戴云林等^[48]采用杯芳烃超分子对大气中微量甲醇的测定进行了研究,发现其识别机制是基于甲醇分子中的甲基与杯芳烃化合物 RCT (Resorcinol cyclic tetramer) 的苯环之间形成了 C—H $\cdots\pi$ 键作用,作用机理是由 RCT 孔穴内四分子的 π 电子中心形成了一个大的负电中心 π^* 对客体分子正电部分 C—H 的静电吸引作用。当 RCT 涂层质量为 28.16 μg 时对甲醇的响应最灵敏,达到 0.01245 Hz/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$; 饶志明等^[49]发现质量比为 3:1 的 $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 体系可使甲醇气体被空气中的 O_2 催化氧化产生强烈的化学发光,并基于此现象研制了一种新型的甲醇气体传感器,此传感器对甲醇的检测具有较高灵敏度和较强的选择性。催化发光强度与甲醇浓度线性关系良好,在波长 490 nm 处进行定量分析,方法线性范围为 25.74~12870 mg/m^3 ($r=0.9995$, $n=8$),检出限为 8.58 mg/m^3 ; Patel 等^[50]采用直接蒸发法在氧化铝基体上制备了氧化铟锡 ($\text{In}_2\text{O}_3+\text{SnO}_2$)(ITO) 薄膜,研究其在不同甲醇浓度时传感特性对电导率的影响,并在 ITO 膜上添加铜作催化层,显著提高了 ITO 气体传感器在室温下检测甲醇的灵敏度和稳定性,方法具有选择性并能达到较低的检出限 200 $\mu\text{g}/\text{g}$,方法线性范围为 400~900 $\mu\text{g}/\text{g}$,相关系数为 0.9996。

3 结论与展望

目前,关于甲醇的检测技术研究主要集中在食品类、环境水、大气、化妆品、消毒用品和油品等,建立了超声溶解提取、固相萃取、固相微萃取、衍生化、蒸馏法等前处理技术,以及色谱、色谱-质谱联用、红外光谱、拉曼光谱等分析技术。气相色谱法因其分离效果好、精密度和准确度高、满足标准要求等优势受到青睐。与使用氢火焰离子化检测器的常规气相色谱法相比,气相色谱-质谱法因独有的定性能力,且结合选择离子扫描技术,能满足更低的检出限和测定低限。特别结合顶空进样、固相微萃取等技术,进一步提高了检测的便利性和分析速度。分光

光度法操作简便,分析速度快,成本低,适合一般化学实验室使用。近红外光谱法和激光拉曼光谱法适用于在线快速无损检测,操作简便。除上述方法以外,近年来发展了生物传感器检测法、酶分析法等。具体应用时,要根据实际条件,针对不同基质和所需检测限加以选择使用。

新冠疫情以来,随着洗手液、消毒喷雾等消毒产品进出口量大幅上升,甲醇检出批数有所增加,随着研究的深入以及检测工作的需求,开展对高风险产品中甲醇等高关注物质检测技术的研究,特别是复杂基质样品的萃取、净化等处理技术和检测新技术将是今后研究的重点。

参考文献

- [1] 周婉筠,夏凌,肖小华,等. 电场辅助样品前处理技术研究进展[J]. 分析测试学报,2019,38(2): 240.
- [2] 谢义梅,刘必英,秦萌,等. 超声提取-气相色谱法测定曲克芦丁中甲醇[J]. 科技创新导报,2012(25): 13.
- [3] 翟宇,尚博扬,黄青. 气相色谱-质谱联用法测定香水类化妆品中的甲醇[J]. 中国卫生检验杂志,2019,29(14): 1678.
- [4] 王晶,张子豪,刘莹峰,等. 3类高关注紫外线吸收剂的前处理与检测技术研究进展[J]. 分析测试学报,2016,35(11): 1505.
- [5] 彭磊,付强,林木松,等. 基于固相萃取联合顶空进样气相色谱技术的变压器油中甲醇[J]. 含量检测研究绝缘材料,2019,52(6): 67.
- [6] 田文卿,李继文,王川. 固相萃取-气相色谱法测定甲醇制烯烃副产汽油及甲醇制汽油产物中的含氧化合物[J]. 色谱,2017,35(11): 1204.
- [7] Mokhtari B, Pourabdollah K. SPME-GC determination of methanol as a hydrate inhibitor in crude oil [J]. Talanta, 2011(87): 118.
- [8] 刘红河,黎源倩,孙成均. 顶空固相微萃取-气相色谱法测定酒中的甲醇和杂醇油[J]. 色谱,2002,20(1): 90.
- [9] 刘海学,刘秋娟,杨志岩. 顶空固相微萃取-气相色谱法测定黑液中甲醇含量的研究[J]. 中国造纸学报,2009,24(1): 104.
- [10] Kuo Chia-Chi, Wen Yen-Hsia, HuangChieh-Ming, et al. A removable derivatization hplc for analysis of methanol in Chinese liquor medicine [J]. Journal of Food and Drug Analysis, 2002, 10(2): 101.
- [11] Chen Su-Hwei, Wu Hsin-Lung, Yen Chih-Ho, et al. Trace determination of methanol in water-ethanol solution by derivatization and high-performance liquid chromatography[J]. J. Chromatogr A, 1998, 799(1-2): 93.
- [12] HJ 895—2017 水质 甲醇和丙酮的测定 顶空-气相色谱法[S].
- [13] GBZ/T 300.84—2017 工作场所空气 有毒物质测定 第84

- 部分: 甲醇、丙醇和辛醇[S].
- [14] GB 5009.266—2016 食品安全国家标准 食品中甲醇的测定[S].
- [15] SJ/T 11634—2016 电子工业用显影液中甲醇的测定 顶空气相色谱法[S].
- [16] Zhang Chunyun, Lin Nengbiao, Chai Xinsheng, et al. A rapid method for simultaneously determining ethanol and methanol content in wines by full evaporation headspace gas chromatography [J]. Food Chemistry, 2015(183): 169.
- [17] Miroslava, Bursová, Tomá, et al. Simultaneous determination of methanol ethanol and formic acid in serum and urine by headspace GC-FID [J]. J. Anal. Toxicol, 2015, 39(9): 741.
- [18] Schlatter J, Chiadmi F, Gandon V, et al. Simultaneous determination of methanol, acetaldehyde, acetone, and ethanol in human blood by gas chromatography with flame ionization detection [J]. Hum Exp Toxicol, 2014, 33(1): 74.
- [19] Bruzzoniti M C, Maina R, Ca Rlo R D, et al. GC methods for the determination of methanol and ethanol in insulating mineral oils as markers of cellulose degradation in power transformers [J]. Chromatographia, 2014, 77(15): 1 081.
- [20] GA/T 1073—2013 生物样品血液、尿液中乙醇、甲醇、正丙醇、乙醛、丙酮、异丙酮和正丁醇的顶空-气相色谱检验方法[S].
- [21] Hu Huichao, Tian Yingxin, Jin Huijun, et al. A new headspace gas chromatographic method for the determination of methanol content in paper materials used for food and drink packaging [J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2013, 61(39): 9 362.
- [22] ASTM D7059—09(2013) 用多维气相色谱法测定原油中甲醇的试验方法[S].
- [23] Hu Huichao, Chai Xinsheng. Determination of methanol in pulp washing filtrates by desiccated full evaporation headspace gas chromatography [J]. J Chromatogr A, 2012, 1 222(2012): 1.
- [24] 王朝政, 陈艳, 黄圣南, 等. 顶空气相色谱-质谱法测定香水中甲醇含量[J]. 云南化工, 2018, 45(10): 136.
- [25] 康世平, 孙赵麟, 张凤霞, 等. 盐析效应结合顶空气相色谱质谱法测定香精香料中甲醇含量[J]. 分析测试技术与仪器, 2018, 24(2): 86.
- [26] 赵洁, 马明, 吉静. 顶空取样-气相色谱-质谱法测定食品用洗涤剂中甲醇含量[J]. 理化检验(化学分册), 2017, 53(4): 409.
- [27] 杨宇玲, 杨雪滢, 郭新良, 等. 顶空-气相色谱/质谱联用法检测绝缘油中的甲醇[J]. 云南电力技术, 2017, 45(6): 109.
- [28] SN/T 4441—2016 进出口化妆品中甲醇的测定 多维气相色谱-质谱联用法[S].
- [29] GB/T 33308—2016 化妆品中游离甲醇的测定 气相色谱法[S].
- [30] 米智, 刘荔贞, 朱勇, 等. 三种白酒中氰化物和甲醇含量的测定[J]. 酿酒, 2019, 46(5): 75.
- [31] 李艳, 高美娟. 国标测定白酒中甲醇含量的方法改进研究[J]. 粘接, 2019, 2019(5): 105.
- [32] 王晓霞, 王佳佳. 白酒中甲醇含量的测定[J]. 长治学院学报, 2017, 34(5): 17.
- [33] 李培, 闫峰, 牛伟涛, 等. 啤酒中甲醇含量的测定[J]. 现代食品, 2017, 2017(23): 101.
- [34] 雷霄熙, 凤霞. 自酿葡萄酒与市售葡萄酒中甲醇含量比较[J]. 中国民族民间医药, 2015, 2015(1): 120.
- [35] 冯小雨, 刘敏, 葛红娟, 等. 自酿五味子酒及其发酵果渣中甲醇含量的测定[J]. 吉林医药学院学报, 2015, 36(5): 336.
- [36] 丁焯, 耿立波, 樊秀菊. 变色分光光度法测定汽车车窗玻璃清洗液甲醇含量[J]. 石油商技, 2015, 33(5): 72.
- [37] 王美霞. 花露水中甲醇含量的品红亚硫酸比色法研究[J]. 广东技术师范学院学报, 2014, 2014(7): 71.
- [38] 蒋小良, 黄承斌, 徐正华, 等. 分光光度法测定进口粗甘油中甲醇含量[J]. 化学分析计量, 2013, 22(1): 15.
- [39] 张建勇, 王水莲, 郭雅妹. 腺苷蛋氨酸发酵液中甲醇含量测定方法研究[J]. 当代化工研究, 2010, 2010(1): 55.
- [40] 姜秀梅, 陈焕菊, 朱汉泉. 分光光度法测定碘酊中的甲醇含量[J]. 中国消毒学杂志, 2010, 27(6): 692.
- [41] Yang Y. R., Ren Y. F., Dong G. M., et al. Determination of methanol in alcoholic beverages by two-dimensional near-infrared correlation spectroscopy [J]. Analytical Letters, 2016, 49(14): 2 279.
- [42] 张金玲. 近红外光谱法快速检测白酒基酒中甲醇含量[J]. 酿酒, 2019, 46(3): 120.
- [43] 刘建学, 郭玉姗, 李璇, 等. 近红外光谱法快速检测白酒基酒中甲醇含量[J]. 河南科技大学学报(自然科学版), 2018, 39(5): 78.
- [44] 李光茂, 乔胜亚, 朱晨, 等. 变压器油中溶解甲醇拉曼光谱检测定量分析方法[J]. 高压电技术, 2020(10): 1.
- [45] 刘文涵, 杨未, 吴小琼, 等. 激光拉曼光谱内标法直接测定甲醇浓度[J]. 分析化学研究简报, 2007, 35(10): 1 503.
- [46] 郝世明, 赵东辉, 王久悦, 等. 利用拉曼光谱测定甲醇浓度[J]. 广西物理, 2010, 31(3): 31.
- [47] 欧阳爱国, 刘军. 基于近红外与拉曼光谱的甲醇汽油定量分析[J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 2012, 37(9): 98.
- [48] 戴云林, 曹忠, 曾巨澜. 杯芳烃超分子对甲醇的识别机理分析及应用[J]. 化学学报, 2011, 69(3): 291.
- [49] 饶志明, 谢静宜, 刘林洁, 等. 基于TiO₂-Y₂O₃粉体催化发光甲醇气体传感器的研究[J]. 化学学报, 2007(65): 532.
- [50] Patel N G, Patel P D, Vaishnav V S. Indium tin oxide (ITO) thin film gas sensor for detection of methanol at room temperature [J]. Sens Actuators B, 2003, 96(1-2): 180.
- [51] 李中贤, 赵灿方, 刘小培, 等. 气相色谱内标法测定葡萄酒中的甲醇含量[J]. 河南科学, 2018, 36(11): 1 723.
- [52] DB44/T—1031—2012 制浆废液中甲醇含量的测定 顶空气

- 相色谱法[S].
- [53] 曾卫国,唐松乔.全蒸发顶空气相色谱法测定聚乙烯醇中甲醇的含量[J].分析测试技术与仪器,2013,19(3):143.
- [54] 谭桂华.用两种方法测定葡萄酒中甲醇含量的比较[J].低碳世界,2016,2016(3):224.
- [55] 杨铭,张丽华,胡丹,等.气相色谱法测定化妆品用原料聚乙烯醇中甲醇含量[J].日用化学工业,2018,48(6):352.
- [56] 瞿白露,吴银菊,张昆,等.顶空-气相色谱法测定土壤中甲醇的含量[J].理化检验(化学分册),2018,54(8):938.
- [57] 谢一民,张娟,贾昕,等.手动顶空-气相色谱法测定水中甲醇含量[J].广州化工,2018,46(17):73.
- [58] 杨晓梅.气相色谱质谱联用仪测定食用酒精中的甲醇含量[J].酿酒科技,2019(9):104.
- [59] 吴清盛,茅小燕,孙丽东.顶空进样GC-SIM-MS测定硝唑尼特中溶剂残留甲醇含量[J].分析测试技术与仪器,2016,22(2):120.
- [60] 张荣欣,张道雷,国天庆.几种甲醇测定法的比较[J].酿酒科技,2009,21(4):23.
- [61] 蒋小良,周娜,莫梁君,等.分光光度法测定化妆品中的甲醇[J].日用化学品科学,2011,34(5):27.
- [62] 练有南,化经纬,杜建中.分光光度法测定市售白酒中甲醇含量[J].岭南师范学院学报,2014,35(3):67.
- [63] 陈玉锋,庄志萍,林博,等.激光拉曼光谱内标法直接测定甲醇含量[J].理化检验(化学分册),2015,51(4):558.

《计测技术》2021年第三期目次

- | | |
|------------------------------------|----------------------|
| 工业机器人校准技术与补偿方法发展现状及趋势 | 高露点湿度标准装置的研制 |
| NO _x 分析仪转化效率的统计计算方法 | 五自由度运动误差测量系统关键技术研究 |
| 过载振动复合条件下的加速度计不对称性误差分析 | 脉冲式动态压力溯源方法研究 |
| 真空炉温度均匀性测量的数值模拟研究 | I-V曲线测试仪在线校准方法研究 |
| 正弦力校准装置的研制 | 激光干涉仪在气体微小流量测量中的应用 |
| 基于CO ₂ 激光焊接的高温光纤压力传感器研究 | 如何做好校准和测试实验室认可前的准备工作 |

doi : 10.3969/j.issn.1008-6145.2021.07.020

光度滴定法在分析化学中的应用

马立利¹, 丁奇¹, 许雯¹, 王胜楠¹, 曹丽华², 郎爽¹, 邵鹏¹, 贾丽¹

(1. 北京市理化分析测试中心, 北京市食品安全分析测试工程技术研究中心, 北京 100089;

2. 南京海关工业产品检测中心, 南京 210011)

摘要 介绍了光度滴定法的基本原理和装置, 综述了光度滴定法在食品、药品、化工等领域的应用情况。我国光度滴定法大多是通过浸在溶剂中的光度电极的电位变化来确定滴定终点, 操作复杂; 国外则是自制光度滴定仪系统, 可以实现无校正曲线情况下的定量, 自动化程度更高。因此, 在推进光度滴定技术在分析化学中应用的同时, 我国还需要开发一系列集合溶剂流路控制系统和高精度光度计的全自动滴定装置, 以满足食品、药品、化工等领域快速检测、批量检测的要求。

关键词 光度滴定; 光度电极; 电位滴定

中图分类号: O657.9

文献标识码: A

文章编号: 1008-6145(2021)07-0097-06

Application of photometric titration method in analytical chemistry

Ma Lili¹, Ding Qi¹, Xu Wen¹, Wang Shengnan¹, Cao Lihua², Lang Shuang¹, Shao Peng¹, Jia Li¹

(1. Beijing Engineering Research Center of Food Safety Analysis, Beijing Center for Physical and Chemical Analysis, Beijing 100089, China;

2. Nanjing Customs Industrial Products Testing Center, Nanjing 210011, China)

Abstract The principle and device composition of the photometric titration method were briefly introduced. The application of photometric titration in food analysis, drug analysis, and chemical analysis were summarized. In China, the photometric titration endpoint was determined by potential change of photometric electrode immersing in solution, and the operation was complex. However, photometric titration was accomplished employing a homemade photometric titrator abroad. This procedure does not require the construction of analytical curves, and all the steps were carried out without any action of the operator. In this way, it can be considered a fully automated titration procedure. Therefore, when the application of photometric titration method is popularized in China, a series of fully automatic photometric titration devices, assembled with the solution handling module and the photometer, should also be developed to meet the requirement of rapid detection and batch titration in food analysis, drug analysis, and chemical analysis.

Keywords photometric titration; photometric electrode; potentiometric titration

滴定分析法又称容量分析法, 是将一种已知准确浓度的试剂(标准溶液)通过滴定管滴加到被测物质的溶液中, 或者是将被测物质的溶液滴加到标准溶液中, 直到所加的试剂与被测物质按化学计量关系定量反应完全为止, 然后根据试剂溶液的浓度和用量等, 计算被测物质的含量或浓度^[1]。

电位滴定法是滴定分析方法中的一种, 它根据

滴定过程中指示电极电位的变化来确定终点。滴定时, 在化学计量点附近, 由于被测物质的浓度产生突变, 使指示电极电位发生突跃, 从而确定滴定终点^[2]。用电位滴定法的电位变化取代经典滴定法指示剂的颜色变化确定终点, 其测量精度和准确度均有提高, 且拓展了应用范围, 可以应用于有色和浑浊溶液的分析。但是电位滴定法中只有原理为氧化还

基金项目 国家重点研发计划项目(2018YFF01013900)

通信作者 贾丽, 副研究员, 硕士研究生, 食品安全质量管理与检测技术开发

收稿日期 2021-06-07

引用格式 马立利, 丁奇, 许雯, 等. 光度滴定法在分析化学中的应用[J]. 化学分析计量, 2021, 30(7): 97.

Ma Lili, Ding Qi, Xu Wen, et al. Application of photometric titration method in analytical chemistry [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2021, 30(7): 97.

原反应的方法易实现自动化^[3],且该方法消耗溶剂较多,若滴定液中含有有毒、有害物质^[4],则很可能会危害人体健康。

光度滴定法是在滴定过程中用光度计记录吸光度的变化(即颜色变化),从而求出滴定终点,适用于反应完全程度差的体系,能测定底色较深的溶液,且能检测较稀溶液中吸光度的微小变化,因而可滴定低含量的组分。光度滴定法可用于酸碱、氧化还原、沉淀和络合滴定,且用于络合滴定时,灵敏度比目视法高,测定结果更准确。另外,该方法试剂的用量少^[4],容易实现自动滴定,从而在一定程度上较好的取代电位滴定法。

目前,还未有文献系统研究光度滴定法在分析化学领域中的应用情况。笔者介绍了光度滴定法的基本原理和装置,并对其在食品、药品、化工等领域中的应用情况进行评述,以期为其在其它领域的进一步应用提供参考,并为国内以光度计为基础的光度滴定装置的研制提供理论依据。

1 光度滴定法基本原理

光度滴定根据溶液颜色变化转变为电信号或吸光度确定滴定终点,从而进行定量分析。以电信号为定量依据时,采用光度电极或光度计通过溶液颜色变化获得吸光度或透光率,该参数转变为电信号,并传递给电位滴定仪,最终给出终点所对应消耗滴定剂的体积,从而计算出样品中目标物的含量^[5]。通过吸光度确定终点时,利用光度计测得滴定过程中待测液颜色引起的吸光度变化,做出光度法的滴定曲线,由曲线上的吸光度突变点得出滴定终点。滴定过程中,吸光度的变化遵循朗伯-比尔定律^[6]。

2 装置

以电信号为滴定终点判定依据时,通常采用配备有光度电极或光度计的电位滴定系统。通过吸光度确定滴定终点时,是将分光光度法引入到滴定分析中,设计光度滴定仪。

2.1 配备光度电极的电位滴定系统

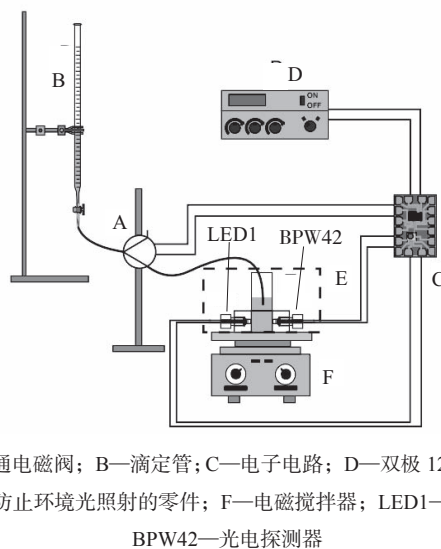
光度电极是与电位滴定仪一起使用的光度探针,可以用于光学比色反应的等当量终点的检测。每个光度电极的探针中有一个发射特定波长的LED灯,可以将此波长的光发射到样品溶液中。化学反应过程中溶液颜色会发生变化,引起光吸收强度的变化,进而转化为电信号输出,以此确定滴定终点。

采用配备光度电极的电位滴定装置检测时,通

常是将样品处理后加入指示剂,确定光度电极最优波长,在该波长下进行滴定,识别终点^[5,7-8]。有研究采用分光光度计扫描滴定终点前后溶液,比较其谱图,确定测定波长,然后在该波长条件下进行滴定实验^[8]。

2.2 光度滴定仪系统

Muller使用经典的光电池光度计进行了首次的光度滴定,通过光电探测器持续监测滴定过程中的光吸收变化,克服了指示剂滴定法肉眼判断终点误差较大的问题^[9]。随后,第一台分光光度计问世,光度滴定应用越来越广泛^[10]。汪敬武等^[11]将分光光度计改装为光度滴定仪,再联用单片机系统构成全自动光度滴定仪,把反应所需的试剂溶液输送管道化,测定时通过调节阀门的开关时间控制流量。Reis团队^[12]研发了一款低成本滴定装置(图1),通过判断指示剂颜色的变化利用三通电磁阀控制滴定溶液,实现了光度滴定的自动化。



A—三通电磁阀; B—滴定管; C—电子电路; D—双极 12 伏电源;
E—防止环境光照射的零件; F—电磁搅拌器; LED1—光源;
BPW42—光电探测器

图1 Reis团队研发的自动光度滴定仪示意图

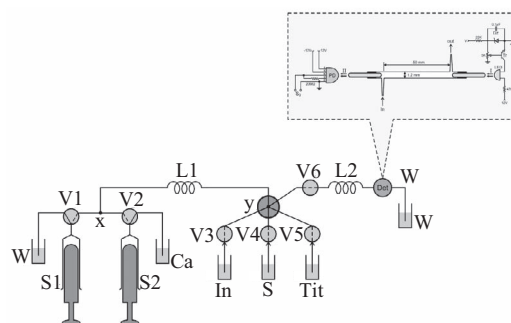
此外,还有学者自制可用于滴定操作的比色皿,加入样品和指示剂,放入分光光度计中,在毛细滴管搅拌下,用溶剂滴定,根据吸光值或透光率的突变判定终点^[13]。刘亚荣等^[14]将分光光度法引入滴定分析中,利用钨灯光源提供入射光,经单色器分解后变为单色光,最后由光纤传输给锥形检测滴定瓶。检测滴定瓶中的待测溶液与从滴定管滴入的标准溶液发生化学反应,颜色发生变化。检测器检测该变化,将透过锥形检测滴定瓶的光信号变成可测的电信号,即吸光度,于显示器中显示,从而完成了滴定终点的监测过程。该滴定终点判断仪使滴定终点判

定更加准确,且不易受外界环境影响。

随着科学技术的发展,微量滴定受到越来越多的关注。微量光度滴定法结合了分光光度法灵敏度高及滴定分析准确性好的优点,以微量进样器在待测溶液中滴加溶剂,记录滴定过程中目标参数的吸光度变化,确定滴定溶剂与目标参数的化学计量关系,从而进行定量分析^[15]。微量滴定具有试剂用量少,成本低,污染小的特点^[16]。

流动注射分析技术的出现使得批量滴定成为可能^[17],有人将被滴定溶液与滴定溶剂、指示剂混合,作为载液输入到光检测器中,溶液分散后反应最终形成两个等电点,利用半峰高和被滴定溶液浓度对数的线性关系进行定量分析^[18]。类似研究都需要事先进一系列标准滴定液以获得标准曲线,操作比较复杂。Reis 团队^[19]采用多元流动分析系统,设定滴定溶剂和被滴定溶液的流量,通过指示剂颜色变化确定光度滴定的终点。该装置由一个单线输送通道、三个电磁阀组装而成,用于控制样品、滴定溶液和载液。载液流量恒定,样品和滴定溶剂体积随着时间变化,软件依据光度计储存的先前的实验数据识别终点。该步骤不需要标准曲线,且无需

人工操作,可以实现全自动滴定^[20-21]。随后该团队不断对该装置进行改进,将其应用到食品、药品、材料等分析领域^[22-28]。光度滴定的流量分析模块示意图见图 2。



S1、S2—玻璃注射器; x、y—聚四氟乙烯流体管路接头; W—废液瓶;
V1、V2—三通电磁阀; V3、V4、V5、V6—两通电磁阀(常闭);
L1、L2: 采样回路及连接线(分别为 50、10 cm); Ca—载液;
S、In、Tit—样品、指示剂和滴定液

图 2 Reis 团队研发的光度滴定的流量分析模块示意图

3 应用

目前,光度滴定法已应用于食品、药品、化工、材料、环境、能源等多个领域,近十年的应用情况统计如表 1 所示。

表 1 光度滴定法在各领域中的应用

领域	序号	测定目标	参数	涉及仪器	滴定曲线	参考文献
食品	1	红酒	总酸	自制滴定系统	电压信号—滴定体积	[22]
	2	橄榄油	酸度	自制滴定系统	—	[23]
	3	花旗松素清除 DPPH 自由基的能力	DPPH 自由基	紫外可见分光光度计	吸光度—花旗松素滴入量	[29]
	4	罐装食品	锡	自制流量系统模块、自制光度计	—	[24]
	5	蒸馏乙醇饮料	乙醇	自制流量系统模块、自制光度计	—	[25]
	6	果汁、醋、葡萄酒	酸度	自制注射泵、电磁阀、光度计	—	[26]
药品	7	山奈酚清除 DPPH 自由基的能力	DPPH 自由基	紫外—可见分光光度计	吸光度—山奈酚质量	[15]
	8	药物	洛沙坦	微型电磁泵、自制光度计	光度计信号—洛沙坦浓度	[27]
	9	盐酸地尔硫草	盐酸地尔硫草	自制的光度滴定仪	吸光度—滴定体积	[30]
化工	10	铁矿	铁	自动电位滴定仪(配备光度电极)	吸光度—滴定体积	[4]
	11	铜精矿	铜	自动电位滴定仪(配备光度电极)	吸光度—校正体积	[31]
	12	铁矿石	全铁	自动电位滴定仪(配备 520 nm 耐酸碱光度电极)	电位—滴定体积	[32]
	13	钴渣浸出液	锌钴含量	自动电位滴定仪(配备光度电极)	电压信号—滴定体积	[33]
	14	铅精矿	铅	全自动滴定系统(配备光度电极)	—	[7]
材料	15	唑咯化合物	质子化和去质子化常数	紫外可见分光光度计	相关吸光度对数—滴定剂浓度对数	[34]
	16	聚酯切片	端羧基	自动电位滴定仪、光度计	电信号—端羧基含量	[5]
环境	17	地表水、工业废水、生活污水	化学需氧量	可见分光光度计	吸光度—滴定剂消耗量	[6]
能源	18	乙醇燃料	酸度	自制溶液处理装置、电磁阀、光度计	—	[28]

3.1 食品

光度滴定法在食品分析领域中的应用主要集

中在食品样品中目标参数的测定或食品添加剂花旗松素对自由基的清除作用。

Reis 团队以多元流动分析系统为基础,调整流路系统、光度计和前处理方法,实现多种食品样品的检测。Garcia 等^[22]以发光二极管为基础,自制光度计,通过多重切换的流动系统,实现光度滴定法测定红酒中的总酸,克服了酚酞作为指示剂时,由于红酒在可见光范围内有较大吸收而使得光度滴定无法准确判定终点的难题。Crispino 等^[23]采用小型化多元流动装置测定橄榄油的酸度,滴定过程采用氢氧化钾的正丙醇溶液,首次实现非水环境下的光度滴定,该方法通过模仿手动操作过程,切换装置流路,避免了用校正曲线的方式得到酸的浓度。Dias 等^[24]采用多元流动分析系统,利用光度法测定罐装食品中的锡,该系统由一套三通电磁阀控制溶剂,含有多个注射器的单元推进流体, PIC 微控制器控制分析过程,并处理数据。光度滴定采用自制的光度计,由一个 LED、一个光电二极管和自制流动池组成。该方法具有高采样量、低溶剂消耗、废物产生量低等优点,环境友好,满足绿色化学的宗旨。Silva 等^[25]利用带有长程流通池的自制 LED 光度计,开发了一种无试剂光度法,测定蒸馏乙醇饮料中的乙醇,从而评价纹影效应。该方法同样采用多元流动分析系统,用微型电磁泵推进流体,流速控制和数据采集通过串行接口由微控制器执行。Lima 等^[26]利用一个流量分析装置实现光度滴定的全自动化,该装置包括一个自制注射泵和系列电磁阀,在多元流动分析系统基础上组装用于溶液处理。样品中酸的浓度不用校正曲线定量,可以实现真正的滴定。

李维香等^[35]采用一种新型的全自动脂肪酸值测定仪,利用光度滴定的原理,检测稻谷、玉米和小麦粉等粮食样品。以无水乙醇提取目标物,百里酚蓝指示液为指示剂,用氢氧化钾标准滴定溶液滴定。通过光学传感器检测记录透过被测溶液的光能量变化,得到被测溶液的颜色变化,再通过微处理系统,识别和控制滴定过程。与电位滴定法和手工滴定法相比,该方法自动化程度高,且一次可同时完成 8 个样品的检测,大大节约人工成本,提高工作效率。

卢怡雯等^[29]采用微量光度滴定法研究了花旗松素对 DPPH 自由基的清除作用,通过滴定曲线计算花旗松素与自由基被清除量的化学计量比,以评价花旗松素的抗氧化能力。传统方法以 EC50% 评价抗氧化物质清除 DPPH 自由基的活性时, EC50% 随 DPPH 初始量的不同而变化,可比性

较差。该法所用的清除计量比 R , 在 DPPH 初始量高于 1.27×10^{-7} mol 时, 所得 R 值几乎相同, 克服了 EC50% 的不足。该方法具有试剂用量少、操作简单、成本低等优点, 具有较好的应用前景。

3.2 药品

与食品领域相似, 光度滴定法常被应用于药物成分含量分析和对 DPPH 自由基的清除作用的测定。

Lima 等^[27]利用光散射效应和多元流动分析系统测定药物中的洛沙坦, 多元流动分析系统用微型电磁泵推进流体, 自制光度计, 配备长光程流通池, 可以达到高通量分析和低废液产出的目的, 能够满足绿色化学指南的要求, 具有环境友好的特点。

方梅等^[30]建立了测定盐酸地尔硫草含量的目视滴定法, 并设计出扩展为光度滴定法的概要, 为目视滴定法变换为光度滴定法提供范例。

刘萍等^[15]结合分光光度法灵敏度高及滴定分析准确性好的优点, 用微量进样器向 DPPH 溶液中滴加活性成分, 记录滴定过程中 DPPH 的吸光度变化, 确定活性成分与 DPPH 反应的化学计量关系, 以此评价活性成分清除 DPPH 的能力。该方法样品使用量少, 具有准确性好、简单、易于普及、成本低等特点, 为抗氧化活性的微量检测提出了一种新的思路。

3.3 化工

在化工领域, 光度滴定法是采用配备光度电极的电位滴定系统, 测定矿石中铁、铜、铅等金属含量^[4,7-8,16,31-33,36]。

彭志标等^[36]建立了微波辅助消解-微型自动光度滴定法测量铜的方法, 用自编的程序将吸光度进行体积校正后, 确定滴定终点。而黎香荣等^[31]认为上述方法操作复杂, 无法自动计算终点, 为此提出以 E (电压)- V (体积) 为滴定曲线进行定量, 测定时无需进行体积校正, 可以实现自动计算滴定终点, 从而简化操作步骤。且该文指出在滴定前加入氟化钾溶液可消除铜精矿样品中铁对测定的干扰, 按照实验方法对铜精矿标准样品和实际样品测定, 结果与标准值或标准方法基本一致。

刘锦等^[33]测定湿法炼锌流程中钴渣浸出液中 Zn^{2+} 和 Co^{2+} 的含量, 以 EDTA 标准滴定溶液为滴定剂, 二甲酚橙为指示剂, 光度电极光源 574 nm 波长为探测波长, 滴定完成时二甲酚橙- Zn^{2+} 紫色络合

物完全分解变为黄色,溶液颜色的变化由光度电极转化为电压信号,从而得到 EDTA 标准滴定溶液滴定体积与电压信号变化的曲线,进而计算出 Zn^{2+} 和 Co^{2+} 的含量。

3.4 其它领域

除食品、药品和化工领域外,光度滴定法还可以应用于材料、环境和能源领域中,测定样品中的目标参数。

周丽华等^[5]使用光度计识别溶液颜色变化,将透光率转变为电信号,传递给电位滴定仪,输出滴定曲线,自动判定终点,从而计算出聚酯片中端羧基的含量。优化溶液搅拌速度可以避免因旋起气泡多而对电极电位稳定性带来的影响;静态滴定模式下测定溶剂空白,重复性好,精密度高,动态模式下进行样品测试,分析时间短,工作效率高。

郭少为等^[6]针对重铬酸盐法(GB/T 11914-1989)测定化学需氧量(chemical oxygen demand, COD)时存在指示剂判断滴定终点有视觉误差的问题,提出了光度滴定法测定 COD 的建议。通过测量滴定终点溶液在不同的波长下对应的吸光度,绘制出波长与吸光度的曲线,从而确定最佳吸收波长为 510 nm。在 510 nm 处以硫酸亚铁铵标准溶液滴定,以其消耗量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制光度滴定曲线,将吸光度突变点作为滴定终点,最终计算环境水样中的 COD。该方法从光学角度解决了视觉带来的误差,提高了方法的准确度和精密性,并实现了仪器的自动化。

Lima 等^[28]采用了二进制搜索算法和多元流动分析系统,实现了自动光度滴定测定乙醇燃料的酸度。其溶液控制设备包括自制注射泵和一套电磁阀,多元流动分析系统由电磁阀组装而成,作为单独的交换装置,便于在不降低准确度的前提下控制小体积的溶剂,从而实现全自动光度滴定。该方法同样不需要校正曲线定量,废液体积是传统方法的十分之一,满足绿色化学关于减废的要求。

4 结语

光度滴定法是以待测组分、滴定剂、反应产物在滴定过程中吸光度的变化确定滴定终点的分析方法。光度滴定法能在底色较深的溶液和无色溶液中进行滴定,易检测微弱吸光度变化,可准确确定滴定终点。

我国的光度滴定法多是用配备有光度电极的

电位滴定系统操作,需要事先用光度计确定最优波长,然后用电位滴定系统进行滴定分析,其本质是电位滴定。国外多是采用多元转换的流路系统、光度计自动光度滴定系统,不需要用校正曲线定量,更加方便快捷。因此,在大力推进光度滴定技术广泛应用的的同时,我国还需要开发一些通过吸光度确定滴定终点的光度滴定系统,使其能够实现溶剂输送准确、滴定终点易于判断、检测速度快、全自动的目的。

参考文献

- [1] 武汉大学. 分析化学(第6版)上册[M]. 北京:高等教育出版社, 2016: 6.
- [2] 武汉大学. 分析化学(第6版)下册[M]. 北京:高等教育出版社, 2016: 345.
- [3] 李勇. 自动辨别颜色滴定仪的原理与开发[J]. 广州化工, 2013, 41(2): 77.
- [4] 卢振国,彭速标,郑建国,等. 原位自动光度滴定法测定铁矿中铁含量[J]. 分析实验室, 2012, 31(12): 53.
- [5] 周丽华,季轩. 光度法测定聚酯切片端羧基含量的方法条件优化[J]. 合成技术及应用, 2020, 35(2): 53.
- [6] 郭少为,方佩佩,尤艳红,等. 光度滴定法判断 COD 的滴定终点[J]. 上海理工大学学报, 2018, 40(5): 489.
- [7] 黎香荣,罗明贵,黄园,等. 自动光度滴定法测定铅精矿中铅含量[J]. 化工设计通讯, 2020, 46(1): 73.
- [8] 彭速标,郑建国,翟翠萍,等. 自动光度滴定测定萤石中的钙[J]. 广东化工, 2009, 36(11): 129.
- [9] Müller R H, Partridge H M. Application of the photo-electric cell to automatic titrations [J]. Ind Eng Chem, 1928(20): 423.
- [10] Goddu R F, Hume D N. Determination of amounts of vanadium in steel by photometric titration [J]. Anal Chem, 1950, 22(10): 1314.
- [11] 汪敬武,魏琼雄. 一种全自动光度滴定仪[J]. 分析化学, 1998, 26(7): 904.
- [12] Rocha F R P, Reis B F. A low-cost device for automatic photometric titrations [J]. Journal of Chemical Education, 2000, 77(2): 258.
- [13] 王运华,赵玉玲,张玮,等. 光度滴定法快速测定红葡萄酒中游离 SO_2 [J]. 食品科学, 2002, 23(9): 89.
- [14] 刘亚荣,熊传信,谢晓兰,等. 基于分光光度法的滴定终点判断仪设计[J]. 激光杂志, 2019, 40(2): 141.
- [15] 刘萍,高云涛,张丽珠,等. 山奈酚清除 DPPH 自由基的新型微量光度滴定方法研究[J]. 食品工业科技, 2014, 35(5): 53.
- [16] 彭速标,郑建国,翟翠萍,等. 铁矿石中全铁的测定[J]. 广东化工, 2009, 36(6): 162.
- [17] Ruzicka J, Hansen E H. Flow injection analysis. Part I: a new concept of fast continuous flow analysis [J]. Anal. Chim. Acta, 1975, 78(1): 145.

- [18] Ruzicka J, Hansen E H, Mosbaek H. Flow injection analysis : part IX. A new approach to continuous flow titrations [J]. *Anal. Chim. Acta*, 1977, 92(2): 235.
- [19] Korn M, Gouveia L F B P, Oliveira E, et al. Binary search in flow titration employing photometric end-point detection [J]. *Anal. Chim. Acta*, 1995(313): 177.
- [20] Martelli P B, Reis B F, Korn M, et al. Automatic potentiometric titration in monosegmented flow system exploiting binary search [J]. *Anal. Chim. Acta*, 1999(387): 165.
- [21] Paim A P S, Reis B F. An automatic spectrophotometric titration procedure for ascorbic acid determination in fruit juices and soft drinks based on volumetric fraction variation [J]. *Anal. Sci.*, 2000(16): 487.
- [22] Garcia A J C, Reis B F. Instrumentation and automated photometric titration procedure for total acidity determination in red wine employing a multicommuted flow system [J]. *Journal of Automated Methods and Management in Chemistry*, 2006: 1.
- [23] Crispino C C, Reis B F. Development of an automatic photometric titration procedure to determine olive oil acidity employing a miniaturized multicommuted flow-batch setup [J]. *Anal. Methods*, 2014(6): 302.
- [24] Dias T R, Reis B F. Development of a photometric procedure for tin determination in canned foods employing a multicommuted flow analysis approach [J]. *Anal. Methods*, 2016(8): 3 620.
- [25] Silva D S, Reis B F. Evaluation of the schlieren effect employing a LED-based photometer with a long-pathlength flow cell for reagentless photometric determination of ethanol in distilled ethanolic beverages [J]. *Microchemical Journal*, 2016(129): 325.
- [26] Lima M J A, Reis B F. Fully automated photometric titration procedure employing a multicommuted flow analysis setup for acidity determination in fruit juice, vinegar, and wine [J]. *Microchemical Journal*, 2017(135): 207.
- [27] Lima M J A, Reis B F. A clean photometric method for the determination of losartan potassium in pharmaceuticals exploiting light scattering effect and employing a multicommuted flow analysis approach [J]. *Talanta*, 2017(164): 183.
- [28] Lima M J A, Reis B F. Automatic procedure to determine acidity in fuel ethanol by photometric titration using binary search and multicommuted flow analysis [J]. *J. Braz. Chem. Soc.*, 2018, 29(11): 2 326.
- [29] 卢怡雯, 李晓芬, 高云涛, 等. 花旗松素清除 DPPH 自由基的微量光度滴定研究 [J]. *食品科技*, 2015, 40(7): 286.
- [30] 方梅, 陈媛, 罗敏, 等. 测定盐酸地尔硫草目视滴定法的建立和光度滴定法的设计 [J]. *分析仪器*, 2019(1): 40.
- [31] 彭速标, 郑建国, 翟翠萍, 等. 微型自动光度滴定法测定铜矿中铜 [J]. *分析试验室*, 2013, 32(2): 69.
- [32] GB/T 6730.73-2016 铁矿石全铁含量的测定 EDTA 光度滴定法 [S].
- [33] 刘锦, 张旭, 沈庆峰, 等. 分光光度法和光度滴定法联合测定湿法炼锌流程中钴渣浸出液中锌钴镍 [J]. *冶金分析*, 2019, 39(5): 25.
- [34] 林文生, 房媛媛, 吕爱香, 等. 微量光度滴定法测定吡咯化合物的质子化和去质子化常数 [J]. *理化检验 (化学分册)*, 2012, 48(4): 381.
- [35] 李维香, 张继光, 吴万富, 等. 全自动光度滴定法测定粮食中的脂肪酸值方法适用性研究 [J]. *粮油食品科技*, 2020, 5(28): 200.
- [36] 黎香荣, 罗明贵, 黄园, 等. 光度滴定法测定铜精矿中铜 [J]. *冶金分析*, 2020, 40(5): 31.

请 订 阅 最 新 专 业 书 籍

您可通过银行汇款或微信商城向杂志社订阅最新专业书籍,欲订更多书籍,请联系杂志社。汇款时请注明书籍代号、订购册数、收件人、联系方式及详细地址。如需发票或咨询相关事宜,请来信或电话告知。

银行汇款

户 名: 山东非金属材料研究所
 开户银行: 济南市工商银行经十一路支行
 帐 号: 1602001229014425546

地址: 济南市天桥区田庄东路3号 邮编: 250031

单位: 《化学分析计量》杂志社

电话: 0531-85878224

也可关注微信公众号: chem_1992, 进入“微商城”购买

代号	名称	原价/元	售价/元
H1	分析化学手册(第3版)(共13册套装)	2456	1964.8
H2	分析化学手册.1.基础知识与安全知识(第3版)	198	168.3
H3	分析化学手册.2.化学分析(第3版)	198	168.3
H4	分析化学手册.3A.原子光谱分析(第3版)	268	214.4
H5	分析化学手册.3B.分子光谱分析(第3版)	248	198.4
H6	分析化学手册.4.电分析化学(第3版)	118	100.9
H7	分析化学手册.5.气相色谱分析(第3版)	248	198.4
H8	分析化学手册.6.液相色谱分析(第3版)	138	110.4
H9	分析化学手册.7A.氢-1核磁共振波谱分析(第3版)	148	128.8
H10	分析化学手册.7B.碳-13核磁共振波谱分析(第3版)	198	168.3
H11	分析化学手册.8.热分析与量热学(第3版)	158	139.8
H12	分析化学手册.9A.有机质谱分析	218	200.0
H13	分析化学手册.9B.无机质谱分析	128	118.0
H14	分析化学手册.10.化学计量学(第3版)	190	152.0
H15	化验员读本.上册,化学分析(第5版)	39	39.0
H16	化验员读本.下册,仪器分析(第5版)	49	49.0
H17	化验工作实用手册(2版)	98	84.9
H18	实用分析化验工读本(第4版)	45	38.9
H19	实用分析化验工读本(3版)	35	29.8
H20	分子发射光谱分析	128	108.8
H21	液相色谱分离材料——制备与应用	128	108.8
H22	分离化学与技术	98	80.0
H23	实用注册环保工程师手册	280	238.0
H24	有机质谱法及其应用	88	70.4
H25	波谱学原理及应用	42	35.7
H26	实用分析化验工读本:习题与试题集(第4版)	48	40.8
H27	复杂体系仪器分析——白、灰、黑分析体系及其多变量解析方法	198	168.0
H28	润滑油中红外光谱分析技术	98	83.3
H29	化验员实用手册(3版)	198	178.3
H30	化验员岗位实务	58	49.9
H31	21世纪计算机化学丛书——软物质的计算机模拟与理论方法	78	60.0
H32	聚合物的裂解气相色谱-质谱图集	168	142.8
H33	世界常用农药色谱-质谱图集——液相色谱-串联质谱图集(第1卷)	158	142.4
H34	世界常用农药色谱-质谱图集-线性离子阱-电场回旋共振轨道阱组合质谱图集(第3卷)	228	193.8
H35	世界常用农药色谱-质谱图集-气相色谱-四级杆-飞行时间质谱及气相色谱-质谱图集(第5卷)	188	142.8
H36	Excel中的化学计量学	128	108.8
H37	March高等有机化学——反应、机理与结构(原著第7版)	298	253.3
H38	色谱技术丛书——离子色谱方法及应用(第3版)	88	74.8
H39	实用有机分离过程	68	57.8
H40	化学分析工程师实用技术丛书——光谱分析仪器使用与维护	49	45.6
H41	有机合成实验室手册	98	83.3

代号	名称	原价/元	售价/元
H42	分析样品预处理及分离技术(第2版)	58	49.3
H43	实用X射线光谱分析	128	102.4
H44	化学试剂·化学药品手册	480	438.0
H45	液-液萃取过程设计(2019版)	198	188.3
H46	现代农药手册	580	464.0
H47	多晶X射线衍射技术与应用	88	74.8
H48	分析化验工技术问答	39	33.2
H49	化学实验室安全与环保手册	68	56.8
H50	滴定分析化学新论	68	57.8
H51	分离技术、设备与工业应用	148	125.8
H52	有机化学反应机理手册	188	159.8
H53	核磁共振二维谱	148	118.4
H54	化学镀液配方与制备(一)	48	40.8
H55	化学镀液配方与制备(二)	48	40.8
H56	有机合成反应原理丛书——缩合反应原理	88	74.8
H57	粉体测试与分析技术	59	50.1
H58	化学分析工程师实用技术丛书——化验员必备知识与技能	58	54.9
H59	现代分离科学	98	83.3
H60	现代分离技术	38	35.3
H61	化工计算传质学	180	153.0
H62	橡胶工业专业英语	58	52.0
H63	农药外贸英语	80	75.0
H64	聚合物性能常用测试技术及自动化	68	57.8
H65	英汉·汉英高分子词汇(3版)	98	83.3
H66	纺织纤维与产品鉴别应用手册	68	57.8
H67	低温余热驱动多效蒸馏与脱盐技术	80	68.0
H68	危险化学品安全技术全书	996	846.6
H69	有机元素微量定量分析	68	57.8
H70	美容美发化妆品:设计与配方	49.8	42.3
H71	皮肤表现生理学	68	57.8
H72	探索科学之路拜年诺贝尔化学奖钩沉(第2版)	38	32.3
H73	国外电池标准解析(ISO、IEC、EN)	168	142.8
H74	小城镇污水处理设计及工程实例(第2版)	68	57.8
H75	污泥处理处置与资源综合利用技术	168	142.8
H76	有机合成反应原理丛书——还原反应原理	88	78.0
H77	煤灰熔融流动调控技术及应用	78	69.00
H78	塑料中有害有毒有害物质检测技术	68	59.8
H79	农药剂型加工新进展	68	58.80
H80	护肤化妆品:设计与配方	49.8	42.3
H81	环境污染与植物修复	85	72.2
H82	健康与化学:健康生活的学问	36	30.6
H83	生活的化学	29	24.6
H84	变化万千的化学实验	39	33.1
H85	化学热点漫话	36	30.6
H86	带你走进化学世界	38	32.3
H87	玩转超酷的化学反应	19.8	16.8



科技要发展 计量须先行

国防科技工业应用化学一级计量站

国防科技工业应用化学一级计量站是国防科工局批准设立的国防应用化学最高计量技术机构，挂靠中国兵器工业集团第五三研究所，同时也是全国化工标准物质研究开发中心、中国兵器工业非金属材料理化检测中心。

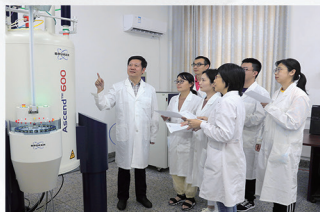
国防科技工业应用化学一级计量站负责研究建立国防科技工业需要的应用化学最高计量标准器具、校准装置和测试系统，并保持其服务能力；承担国防科技工业的量值传递和量值溯源工作，根据委托承担因计量器具准确度引起纠纷的仲裁检定；根据委托承担国防科技工业计量人员、计量标准器具、校准装置和测试系统的技术考核；跟踪国内外计量测试新技术，研究新的测量理论与方法；研究产品科研、生产、使用中的关键计量测试技术，专用测试设备及其校准手段和方法；承担型号试验中使用的计量器具和专用测试设备的计量检查与保障工作。



国防科技工业应用化学一级计量站从事检测/校准的人员有87人，其中研究员22名，研究生以上学历52人。形成了一支在本专业有较大学术影响、以中青年技术人员为主体的学术带头人队伍和具有较高技术水平与综合检测/校准能力的队伍。拥有8000多平方米的实验室，其中空调面积90%以上，建有超净实验室、电磁屏蔽实验室，拥有一批具有国际先进水平的测试设备，总价值过亿元。

多年来，国防科技工业应用化学一级计量站充分履行自己的职责，圆满完成了党和国家交给的各项任务，为国防事业做出了巨大贡献，受到了各级领导的好评。国防科

技工业应用化学一级计量站已发展成为一个专业特色鲜明、技术实力雄厚、人才结构合理、计量标准先进，集科研、开发、服务于一体的综合性计量技术机构。



地址：山东省济南市天桥区田庄东路3号
通讯地址：山东省济南市108信箱
邮政编码：250031
传真：0531-85951499

电话：0531-85062524 85878040
85060041 85878077
网址：www.cmml.com.cn
E-mail:cmml@153.com.cn