

甲醇中 1, 2- 二氯乙烷溶液标准样品的研制*

封跃鹏 邱赫男 宋祥梅

(环境保护部标准样品研究所 北京 100029)

摘要 介绍甲醇中 1,2- 二氯乙烷溶液标准样品的研制方法。本溶液标准样品采用称量法制备, 气相色谱/质谱法进行均匀性检验和稳定性监测, 以配制值为标准值, 并评估其不确定度。研究结果表明, 甲醇中 1,2- 二氯乙烷溶液标准样品均匀性和稳定性良好, 量值准确, 可用于环境监测和科学研究工作。

关键词 标准样品 稳定性 均匀性 1,2- 二氯乙烷

1,2- 二氯乙烷主要用于制造乙二醇、乙二胺、聚氯乙烯等, 用作树脂、沥青、橡胶、醋酸纤维素、油漆等的提取剂, 裂解法制造氯乙烯单体时可产生二氯乙烷。1,2- 二氯乙烷对眼睛及呼吸道有刺激作用, 吸入可引起肺水肿; 能抑制中枢神经系统、刺激胃肠道和引起肝、肾和肾上腺损害。我国《地表水环境质量标准》^[1] 和《生活饮用水卫生标准》^[2] 1,2- 二氯乙烷的最高容许浓度都是 0.03mg/L。为配合这两个标准及其它相关国家标准的实施, 并为我国有机污染物监测结果的准确性、可靠性提供技术保障, 研制甲醇中 1,2- 二氯乙烷溶液标准样品。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

分析仪器: 安捷伦 6890N/5973N(GC/MSD), 配自动进样器。分析天平: 瑞士 METTLER-TOLEDO 公司 ME-240 分析天平。恒温箱: 温度恒定控制在 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 范围内。玻璃量器: 容量瓶、移液管等。以上仪器均经中国计量科学研究院检定合格。自动有机灌封机: 美国 FPS2。

安瓿: 2mL 棕色硼硅安瓿, 充分清洗并高温烘干。1,2- 二氯乙烷: 99.8%, 美国 ACROS 公司。甲醇: 色谱纯, 美国 Fisher Scientific 公司。

1.2 样品制备

用分析天平准确称量 1,2- 二氯乙烷 2.0040g, 加入甲醇使其完全溶解, 然后全部转移到 2000mL 容量瓶中。在 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 恒温箱中恒温至少 30min, 用甲醇定容, 充分混合均匀。再经过转移、低温冷冻、充分摇匀, 用自动有机灌封机分装于 2mL 棕色安瓿中。该标准样品配制浓度为 $1000\mu\text{g/mL}$ 。将该标准样品分成两部分, 约 70% 保存于冰箱冷冻室中, 其余部分保存在室温条件下。

2 结果与讨论

2.1 均匀性研究

在样品分装到安瓿时, 由于自然挥发及经历较长的时间等带来的误差, 即容量瓶内样品的浓度可能在分装的前、中、后期发生变化。因此采用随机抽样法在分装样品的前、中、后期随机抽取标准溶液样品 10 支。用气相色谱/质谱法分析抽检的 10 支样品, 每支样品重复测定 3 次, 全部测试数据 (见表 1)。

表 1 均匀性数据 (浓度单位: $\mu\text{g/mL}$)

次数	瓶号 1	瓶号 2	瓶号 3	平均值
1	1011	1013	1006	1010
2	999.7	984.6	984.1	989.5
3	1012	1025	1018	1018
4	1017	989.7	997.5	1001
5	996.2	1014	995.2	1002
6	994.8	1022	1004	1007
7	1015	1029	1001	1015
8	1003	1002	1005	1003
9	1005	995.7	1003	1001
10	997.0	1034	998.0	1010

按照单因素方差分析法^[3], 对表 1 测试数据进行统计计算可以得到单因素方差分析统计量 $F_{\text{计算}} = 1.55$; 查单因素方差分析临界值表得 $F_{0.05}(9, 20) = 2.39$ 。按照单因素方差分析法判定准则, 当 $F_{\text{计算}} < F_{0.05}(9, 20)$ 时, 判定抽检的样品是均匀的。因此, 可以说明该标准样品在分装过程中, 样品浓度没有发生明显变化, 该标准样品是均匀的。

2.2 稳定性研究

按照先密后疏的原则, 在一定的时间间隔内, 对该标准样品进行稳定性监测。测定时间分别为: 1 天、1 个月、3 个月、6 个月、9 个月、12 个月、18 个月和 24 个月。每次随机抽取室温和冷冻条件

*环境保护部国家环境标准制(修)定项目, 项目编号: 506

下样品各 3 支, 每支样品重复测定 3 次, 用 GC/MS 进行测定, 以 3 支样品数据的总平均值作为单次室温和冷冻条件下的稳定性数据。全部稳定性监测数据 (见表 2)。

表 2 稳定性实验数据

时间间隔 (月)	浓度 (μg/mL)	
	室温	冷冻
0	1005	1005
1	993.1	1014
3	1005	1001
6	995.6	1001
9	981.9	993.7
12	998.6	980.8
18	987.3	987.7
24	1024	1018

本研究采用 GB/T15000.3-2008^[4] 推荐的稳定性研究方法对稳定性测定数据进行处理, 即统计计算:

$$s(b_1) = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - b_0 - b_1 \bar{X}_i)^2}{n-2}}}{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-2}}}$$

其中, $b_0 = \bar{Y} - b_1 \bar{X}$, $b_1 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}$, \bar{X} 和

\bar{Y} 分别为稳定性时间间隔和组分量值测定平均值; X_i 和 Y_i 分别是第 i 次稳定性检测的时间间隔和组分量值测定值。

若 $|b_1| < t_{0.95, n-2} \times s(b_1)$, 则表示标准样品的浓度对时间变量无明显差异, 样品稳定性良好; 否则, 样品稳定性较差。 $t_{0.95, n-2}$ 是以 95% 为置信区间、 $n-2$ 为自由度的 t 分布临界值, 对于本研究 $n=8$, 查 t 检验临界值表得 $t_{0.95, 6}=2.45$ 。

按照上述公式, 对表 2 的稳定性监测数据进行计算可以得到稳定性监测数据的统计量 (见表 3)。

表 3 稳定性监测数据的统计量

统计量	室温保存	冷冻保存
b_0	994.5	1001
b_1	0.467	-0.128
$s(b_1)$	0.592	0.602
$t_{0.95, 6} \times s(b_1)$	1.45	1.47
$ b_1 < t_{0.95, 6} \times s(b_1)$	是	是

由表 3 可以看出, 两种保存条件 (室温和冷冻) 都满足 $|b_1| < t_{0.95, 6} \times s(b_1)$, 表明: 在 24 个月监测期内, 该溶液标准样品无论是在室温下保存还是在冰箱冷冻室内保存都是稳定的。

2.3 不确定度评估

甲醇中 1,2- 二氯乙烷溶液标准样品采用称量法配制, 以其配制值 (浓度) 为该标准样品的标准值, 它的不确定度由配制过程中产生的不确定度、标准样品的不均匀性引起的不确定度和在有效期内量值的变动性引起的不确定度三者合成得出, 即溶液标准样品标准值的合成标准不确定度为

$$u_{CRM} = \sqrt{u_{char}^2 + u_b^2 + u_{lts}^2}$$

其中, u_{char} 称量配制的不确定度分量; u_b 瓶间非均匀性引起的不确定度分量; u_{lts} 长期非稳定性引起的不确定度分量。

由于以上 3 个不确定度分量还需要更进一步多层次的细化分解, 其具体计算过程非常复杂 (作者有专门的文章对此进行论述), 需要相当大的篇幅, 在此就直接给出 $u_{char}=2.1$ ($\mu\text{g/mL}$), $u_b=4.8$ ($\mu\text{g/mL}$), $u_{lts}=14.2$ ($\mu\text{g/mL}$)。按照上文 (2.3) 给出的公式计算得到合成标准不确定度 $u_{CRM}=15.2$ ($\mu\text{g/mL}$)。取包含因子 $k=2$, 则扩展不确定度为: 2×15.2 ($\mu\text{g/mL}$) = 30.4 ($\mu\text{g/mL}$), 相对扩展不确定度为: $30.4/1000=3.04\% \approx 4\%$ 。因此, 该溶液标准样品最终定值结果: 标准值 $1000\mu\text{g/mL}$, 扩展不确定度 (包含因子 $k=2$) 4% 。

2.4 量值比对

以本项目研制的甲醇中 1,2- 二氯乙烷溶液标准样品为测试标准, 测定美国化学服务公司 (Chem Service) 生产的甲醇中 1,2- 二氯乙烷标准样品, 其分析结果: 标准值 \pm 不确定度 = $100 \pm 5\mu\text{g/mL}$, 测定结果为 $98.2 \pm 3.2\mu\text{g/mL}$ 。分析测定结果在其标准样品的不确定度范围之内, 说明本研究制备的溶液标准样品量值与美国化学服务公司生产的同种标准样品的量值具有一致性。

3 结论

甲醇中 1,2- 二氯乙烷溶液标准样品具有良好的均匀性和稳定性, 采用国际和国家通用技术标准及导则进行不确定度评估, 并与国际同种有证标准样品进行比对分析, 保证量值的准确性和应用的可靠性。本溶液标准样品主要用于环境监测分析的工作标准, 绘制标准曲线和校准分析仪器。

经专家评审, 该溶液标准样品已于 2008 年 11 月被国家质量监督检验检疫总局和国家标准化管理委员会批准为国家标准样品, 其编号是: GSB 07-2420-2008。

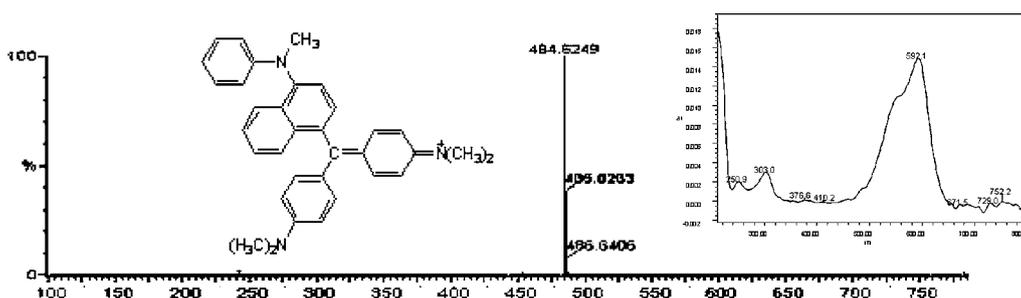


图2 维多利亚4R的质谱图(m/z 为484)和最大吸收紫外光谱图

献[8]指出虽然它们不是染料,但常常与酸性染料形成盐,加在油墨中调节pH值,一般如果检测到 m/z 分别为212、226、240、254和268的峰,表明有苯基(phenyl-)、甲苯基(tolyl-)、联甲苯基(ditolyl-)和二甲苯基(xylol-)的胍(guanidine)混合物存在,但在有些油墨配方中仅能检测到联甲苯胍(ditolyl-guanidine, m/z 240)。

参考文献

1 Tsutsumi K, Ohga K. Anal.Sci.,1998,14: 269~274

2 Stewart L F. J. Forensic. Sci, 1985,30(2):405~411

3 Andrasko J. J Forensic Sci, 2001,47(2):324~327

4 HongZou,ZhiyongWang,NengshengYe, et al. Chromatographia, 2008,67:483~486

5 Siegel J, Allison J, Mohr D, et al. Talanta,2005,67:425~429

6 Crim DM, Siegel J A , Allison J. J. Forensic. Sci, 2002, 47(6):1294~1297

7 Sakayanagi M, Komuro J, Konda Y, et al. J Forensic Sci, 1999,44(6):1204~1214

8 Ng L K, Lafontanie P, Brazeau L. J. Forensic. Sci, 2002, 47(4):1238~1247

Study the classification of blue ballpoint pen inks by HPLC-ESI/MS

Shi Hui¹ SuJiali¹ Zou Hong¹ Liu Kelin²

(1.Department of chemistry, Capital Normal University, Beijing 100048)

(2.Institute of Forensic Science , Ministry of Public Security, Beijing 100038)

Abstract The organic dye components of blue ballpoint pen inks were analyzed by high performance liquid chromatography-electrospray spray ionization mass spectrometry(HPLC-ESI/MS). The Waters Xterra MS C₁₈ column was used under isocratic conditions and the mass spectra was acquired in positive and negative ion mode. The results showed that basic dyes, such as Tetramethyl ParaRosaniline, Rhodamine B, Methyl violet, Crystal violet, Victoria Blue B and Victoria Blue BO, were detected in inks. It has been found that Tetramethyl ParaRosaniline, Victoria Blue B, Victoria Blue BO and Rhodamine B would be dealkylated. Furthermore new component dye of the blue ballpoint pen inks, Victoria Blue 4R(Solvent Blue 2), was identified by HPLC-ESI/MS. All the 88 ballpoint pen inks from different manufacturers were classified into nine different groups according to disparities of their dye components. This method provides useful information for the determination of writing time and the creation of the ballpoint pen ink library.

Key words Blue ballpoint pen inks HPLC-ESI/MS Dyestuffs Classification

(上接第36页)

参考文献

1 GB 3838—2002, 地表水环境质量标准

2 GB 5749—2006, 生活饮用水卫生标准

3 封跃鹏, 彭鸿俊等. 多环芳烃标准样品研制[J], 环境科学

研究, 1998, 11(6):40

4 GB/T15000.3—2008, 标准样品工作导则(3) 标准样品定值的一般原则和统计方法

Development of the certified solution reference material of 1,2-dichloroethane in methanol

Feng Yuepeng Qiu Henan Song Xiangmei

(Institute for Reference Materials of Ministry of Environmental Protection, Beijing 100029)

Abstract The development technique of the certified reference material of 1,2-Dichloroethane in methanol was presented, the homogeneity and stability were tested by GC/MSD. The results showed that the certified reference materials are homogeneity, stable and accurate. It may be used in the environmental monitoring and scientific research.

Key words Certified reference material Stability Homogeneity 1,2-Dichloroethane