

文章编号: 1001-5914(2007)06-0446-03

空气中苯系物及卤代烷烃化合物的 毛细管气相色谱测定法

孙仕萍, 段江平, 周学猛, 邢大荣

摘要: 目的 探讨二硫化碳解吸-毛细管气相色谱法测定工作场所空气中苯系物及卤代烷烃的检测方法。方法 工作场所空气中的苯系物及卤代烷烃经活性炭管采集, 二硫化碳解吸后, 注入带氢火焰离子化检测器(FID)的气相色谱仪进行分析, 以保留时间定性, 峰面积定量。结果 苯、甲苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、乙苯、苯乙烯、四氯化碳、三氯甲烷、1, 2-二氯乙烷的线性范围分别为 0.019-81.600、0.018-91.200、0.018-88.800、0.018-56.800、0.011-92.000、0.012-63.200、0.018-93.200、0.449-2 298.400、0.252-1 287.000、0.076-390.000 mg/m³, 回收率为 88.4%-98.1%, RSD 为 1.0%-6.0%。结论 该方法能够有效分离和准确测定空气中苯系物及卤代烷烃化合物, 具有较好的精密性与准确度, 适合现场空气中该类化合物的测定。

关键词: 空气污染; 苯系物; 卤代烷烃; 毛细管气相色谱法

中图分类号: O657.7

文献标识码: A

Determination of VOCs in Air with Capillary Gas Chromatography SUN Shi-ping, DUAN Jiang-ping, ZHOU Xue-meng, et al. Tangshan Centers for Disease Control and Prevention, Tangshan, Hebei 063000, China

Abstract: Objective To develop a method of determining benzene hydrocarbon and halogenated alkane hydrocarbon in the air of workplaces with the capillary gas chromatography of carbon disulphide desorption. Methods Benzene hydrocarbon and halogenated alkane hydrocarbon in the air of workplace were collected by active carbon sampling cuvette, then separated by hydrogen flames detector gas chromatography machine after carbon disulphide desorption. Benzene hydrocarbon and halogenated alkane hydrocarbon were determined quantitatively by retention time and quantitatively by apex area. Results The linear ranges of benzene, toluene, p-xylene, m-xylene, o-xylene, ethyl benzene, styrenl, chlorobenzene, acetone, carbontetrachloride, dichloromethanl, trichloromethane, 1, 2-dichloroethane, naphth alene were 0.019- 81.600, 0.018- 91.200, 0.018- 88.800, 0.018- 56.8, 0.011- 92.000, 0.012- 63.200, 0.018- 93.200, 0.449- 2298.400, 0.252- 1287.000 and 0.076- 390.000 mg/m³ respectively. The recovery rates were 88.4%- 98.6% and RSD were 1.0%- 6.0%. Conclusion This method can separate efficiently and determine accurately benzene hydrocarbon and halogenated alkane hydrocarbon in the air with a good precision. It is suitable for the determination of the toxicants in the air.

Key words: Air pollution; Benzene hydrocarbon; Halogenated alkane hydrocarbon; Capillary gas chromatography

苯、甲苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、乙苯、苯乙烯、四氯化碳、三氯甲烷、1, 2-二氯乙烷等有机物多具有中枢神经系统毒性, 对中枢神经系统有抑制和麻醉作用, 其中苯又具有较强的免疫毒性^[1]。工作场所空气中该类有机物的存在对作业工人及环境均造成极大的危害, 因此我国对工作场所空气中上述有机物的接触限量均有严格的规定^[2]。目前, 对上述有机物的测定在国家职业卫生标准^[3, 4]中只是分别介绍了苯系物及卤代烷的测定方法, 且两个测定方法所用的填充柱及仪器条件均不相同, 操作起来较繁琐, 不能满足当前工作的需要。笔者采用 Rtx-WAX 毛细管柱和氢火焰离子化检测器(FID)同时测定空气中上述苯系物及卤代烷, 在一次分析中较好地分离出 10 种有机物, 简化了采样和分析工作程序, 为控制环境污染及防治职业危害提供简便可靠的测定方法。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器 Agilent 6890 型气相色谱仪 (FID 检测器), Agilent 化学工作站, 配自动进样器, 分流-不分流进样口 (美国 Agilent 公司); Rtx-WAX 毛细管色谱柱 (30 m×0.25 mm, 0.25 μm); 溶剂解吸型活性炭管 (北京市劳动保护科学研究所); KQ-250 DB 型超声波清洗器 (昆山市超声仪器有限公司); PC-A-300 型个体空气采样器 (杭州恒达自动化系统工程有限公司), 采气流量范围为 50-300 ml/min。

1.1.2 试剂 二硫化碳(北京大力精细化工厂), 苯, 甲苯, 间二甲苯, 对二甲苯, 邻二甲苯, 乙苯, 苯乙烯, 1, 2-二氯乙烷, 三氯甲烷, 四氯化碳标准(天津市光复精细化工研究所), 均为色谱纯。

1.2 试剂配制

1.2.1 标准储备液的配制 精密称取苯 (0.020 4 g)、甲苯 (0.022 8 g)、乙苯 (0.015 8 g)、对二甲苯 (0.022 2 g)、邻二甲苯 (0.014 2 g)、间二甲苯 (0.023 0 g)、苯乙烯 (0.023 3 g)、四氯化碳 (0.574 6 g)、三氯甲烷 (0.321 7 g)、

作者单位: 河北省唐山市疾病预防控制中心理化检验科 (河北唐山 063000)

作者简介: 孙仕萍 (1968-), 女, 副主任技师, 从事卫生理化检验研究。

1,2-二氯乙烷(0.0975 g)于盛有 5 ml 二硫化碳的 10.0 ml 容量瓶中,用二硫化碳定容至刻度。

1.2.2 标准使用液的配制 根据需要将标准储备液依次稀释得到混标的 6 个系列的使用液,系列 1 的浓度分别为 1.59、1.78、1.23、1.74、1.10、1.80、1.82、45.0、25.2、7.62 mg/L,系列 2 的浓度分别为 3.19、3.56、2.47、3.48、2.22、3.60、3.64、90.0、50.3、15.2 mg/L,系列 3 的浓度分别为 12.8、14.2、9.88、13.9、8.88、14.4、14.6、360、201、61.0 mg/L,系列 4 的浓度分别为 51.0、57.0、39.5、55.5、35.5、57.5、58.2、1.44 × 10³、805、244 mg/L,系列 5 的浓度分别为 204、228、158、222、142、230、233、5.75 × 10³、3.22 × 10³、975 mg/L,系列 6 的浓度分别为 816、912、632、888、568、920、932、2.30 × 10⁴、1.29 × 10⁴、3.90 × 10³ mg/L。

1.3 色谱条件

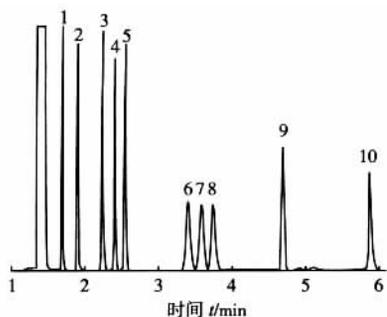
Rtx-WAX 毛细管色谱柱的柱温程序:初始温度为 45 ,以 20 /min 升至 75 ,保持 5.0 min,总运行时间为 6.5 min;载气为纯度大于 99.999%的氮气,柱流量采用程序升流模式:N₂ 初始流量为 2.0 ml/min,保持 2.6 min,以 4.0 ml/min² 的速率降至 0.8 ml/min 流量,保持 1.1 min;再以 5.0 ml/min² 的速率升至 2.0 ml/min 流量;进样方式:分流进样,分流比为 5.0 1;进样量为 1.0 μ。氢气流量为 35.0 ml/min;空气流量为 350.0 ml/min;进样口温度为 220 ;检测器温度为 250 。

1.4 样品采集和前处理

在采样现场打开活性炭管两端,佩戴在采样对象的前胸上部,尽量接近呼吸带,以 80 ml/min 流量采集空气 125 min,采样后用塑料帽套紧管口,带回实验室,冰箱保存,7 d 内测定。测定时将活性炭倒入 4 ml 样品瓶中,加入 1.0 ml 二硫化碳,盖上瓶盖,超声 30 min 备用。

1.5 样品测定

取 1.0 μ 标准溶液及样品溶液注入气相色谱仪,以保留时间定性,峰面积定量,用外标法计算样品中各种有机物的浓度。分离结果如图 1 所示。



1—四氯化碳;2—苯;3—三氯甲烷;4—甲苯;5—1,2-二氯乙烷;6—乙苯;7—对二甲苯;8—间二甲苯;9—邻二甲苯;10—苯乙烯

图 1 10 种苯系物及卤代烃化合物混合标准品分离色谱图

1.6 计算

按公式(1)计算空气中有机物浓度

$$X=c \times V / (V_0 \times D) \tag{1}$$

式中: X—空气中有有机物的浓度, mg/m³; c—测得解吸液中有有机物的浓度, μg/ml; V—解吸液的总体积, ml; V₀—换算成标准状况下的采样体积, L; D—有机物的解吸效率, %。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的优化

色谱柱、温度、载气流量是影响气相色谱分离效果、分析时间及灵敏度的主要因素。实验过程中,选用了 DB-5 毛细管色谱柱、DB-1701 毛细管色谱柱、Rtx-WAX 毛细管色谱柱,发现只有 Rtx-WAX 毛细管色谱柱,在合适的载气流速和温度条件下,可将 10 种组分完全有效地分离。为了既能把待测组分完全分离开,又能缩短分析时间,提高分析效率,在程序升温条件下,试验采用恒定流量和程序升流两种柱流量方式。当恒定流量时,乙苯、对二甲苯、间二甲苯不能完全分离且分析时间长达 15 min;采用程序升温 and 程序升流同时进行为最佳,此条件下 6.5 min 内能有效地分离 10 种有机物,且分离效果及峰形最佳(图 1)。

2.2 解吸效率试验

取 36 支活性炭管,分为放置解吸组和超声解吸组,每组再分为低、中、高浓度组,每个浓度组 6 支。每个解吸组分别用微量注射器向活性炭管内加入低、中、高 3 种不同浓度的混合标准使用液,立即将管的两端套上塑料帽,放置过夜,放置解吸组按文献[3, 4]方法解吸 0.5 h。超声解吸组置于超声波清洗器上超声解吸 0.5 h,测定每支管的吸附量,同时做相应的空白,计算解吸效率,结果见表 1。经超声解吸后的平均解吸效率大于按文献[3, 4]方法的解吸效率,经过 t 检验,超声解吸组与放置解吸组 10 种有机物的解吸效率差异有统计学意义(t=5.31, t>t_{0.01} 即 P<0.01),故选用超声解吸 0.5 h 后进气相色谱仪测定。

2.3 稳定性试验

取 30 支活性炭管,各管分别加入相同浓度的混合标准使用液,立即将管的两端套上塑料帽在室温下放置,分别于当天、第 3、5、7 天各测定 6 支活性炭管中的 10 种有机物含量,计算每一种有机物含量的下降率。结果表明,每一种有机物含量下降率在第 7 天时仍均<10%,说明样品在室温下至少可稳定保存 7 d^[5]。

2.4 方法的线性范围、线性方程、检出限及定量下限

按最佳分析条件测定含苯、甲苯、乙苯、间二甲苯、对二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯、四氯化碳、三氯甲烷、1,2-二氯乙烷的混合标准溶液系列的峰面积,求得线性方程及相关系数。以仪器 3 倍噪声值表示方法的检出限,以 10 倍噪声值表示方法的定量下限,按采集 10 L 空气样品,计算各种有机物的最低检出浓度和最低定量浓度,结果见表 2、3。

表 1 不同浓度的混合标准使用溶液中各化合物的解吸效率试验结果 (n=6)

化合物	添加量 (μg)	放置解吸		超声解吸	
		$\bar{x} \pm s$ (μg)	解吸效率 (%)	$\bar{x} \pm s$ (μg)	解吸效率 (%)
四氯化碳	44.0	39.8 ± 1.5	90.5	42.1 ± 1.3	95.7
四氯化碳	359.1	324.3 ± 1.8	90.3	349.6 ± 7.8	97.4
四氯化碳	1 436.5	1 306.4 ± 53.6	90.9	1 388.5 ± 36.7	96.7
苯	1.6	1.5 ± 0.1	93.8	1.5 ± 0.1	93.8
苯	12.8	11.8 ± 0.6	92.2	12.4 ± 0.5	96.9
苯	51.0	47.5 ± 2.1	93.1	48.9 ± 1.9	95.9
三氯甲烷	25.2	22.1 ± 1.0	87.7	23.3 ± 1.0	92.5
三氯甲烷	201.1	182.2 ± 8.6	90.6	193.2 ± 5.9	96.1
三氯甲烷	804.4	727.6 ± 33.5	90.5	768.8 ± 26.3	95.6
甲苯	1.8	1.7 ± 0.1	94.4	1.7 ± 0.1	94.4
甲苯	14.2	13.4 ± 0.6	94.4	13.7 ± 0.4	96.5
甲苯	57.0	52.8 ± 2.3	92.6	53.8 ± 2.2	94.4
1,2-二氯乙烷	7.6	6.7 ± 0.4	88.2	7.0 ± 0.4	92.1
1,2-二氯乙烷	61.0	56.0 ± 2.6	91.8	58.3 ± 1.5	95.6
1,2-二氯乙烷	243.8	222.3 ± 10.3	91.2	231.7 ± 8.6	95.0
乙苯	1.2	1.0 ± 0.1	83.3	1.1 ± 0.1	91.7
乙苯	9.9	8.5 ± 0.3	85.9	8.9 ± 0.3	89.9
乙苯	39.5	34.2 ± 1.2	86.6	35.9 ± 1.1	90.9
对二甲苯	1.8	1.6 ± 0.1	88.9	1.7 ± 0.1	94.4
对二甲苯	13.9	12.8 ± 1.1	92.1	13.1 ± 0.6	94.2
对二甲苯	55.5	53.7 ± 2.1	96.8	52.8 ± 1.9	95.1
间二甲苯	1.8	1.7 ± 0.1	94.4	1.7 ± 0.1	94.4
间二甲苯	14.4	12.9 ± 0.5	89.6	13.6 ± 0.4	94.4
间二甲苯	57.5	52.8 ± 2.4	91.8	54.6 ± 2.5	95.0
邻二甲苯	1.1	1.0 ± 0.1	90.9	1.0 ± 0.1	90.9
邻二甲苯	8.9	8.2 ± 0.3	92.1	8.5 ± 0.3	95.5
邻二甲苯	35.3	33.3 ± 1.1	94.3	34.1 ± 1.0	96.1
苯乙烯	1.8	1.5 ± 0.1	83.3	1.6 ± 0.1	88.9
苯乙烯	14.6	12.1 ± 0.5	82.9	13.0 ± 0.5	89.0
苯乙烯	58.2	48.9 ± 2.3	84.0	51.8 ± 2.1	89.0

2.5 方法的精密度与准确度试验

用活性炭管采集某喷漆车间空气 10 L, 加入 1.0 ml 二硫化碳解吸后, 在选定的色谱条件下测各组分的回收率, 回收率为 88.4%~98.1%。

表 2 苯系物及卤代烷烃化合物毛细管气相色谱测定法的回归方程、相关系数、线性范围 (n=6)

化合物	回归方程	相关系数	线性范围 (mg/m ³)
四氯化碳	y=0.073 42x+2.298	0.999 9	0.449~2 298.400
苯	y=1.531x+1.980	0.999 9	0.019~81.600
三氯甲烷	y=0.140 6x+2.457	0.999 8	0.252~1 287.000
甲苯	y=1.583x+2.145	0.999 9	0.018~91.200
1,2-二氯乙烷	y=0.401 6x+2.151	0.999 9	0.076~390.000
乙苯	y=1.680x+1.698	0.999 8	0.012~63.200
对二甲苯	y=1.575x+1.980	0.999 9	0.018~88.800
间二甲苯	y=1.516x+2.075	0.999 9	0.018~56.800
邻二甲苯	y=1.647x+1.427	0.999 8	0.011~92.000
苯乙烯	y=1.543x+2.211	0.999 9	0.018~93.200

表 3 苯系物及卤代烷烃化合物毛细管气相色谱测定法的最低检出浓度 (n=6)

化合物	最低检出浓度 (mg/m ³)	最低定量浓度 (mg/m ³)
四氯化碳	0.755	2.517
苯	0.036	0.121
三氯甲烷	0.347	1.157
甲苯	0.025	0.083
1,2-二氯乙烷	0.134	0.448
乙苯	0.030	0.101
对二甲苯	0.034	0.103
间二甲苯	0.029	0.095
邻二甲苯	0.016	0.054
苯乙烯	0.035	0.118

取线性范围内的高、中、低 3 种不同浓度的混合标准使用溶液, 在 5 d 内进行 6 次重复测定, RSD 为 1.0%~6.0%, 结果见表 4。

表 4 空气中苯系物和卤代烷烃化合物气相色谱测定法的精密度、准确度试验结果 (n=6)

化合物	本底值 (μg/ml)	加标值 (μg/ml)	测定值 ($\bar{x} \pm s$, μg/ml)	回收率 (%)	RSD (%)		
					低浓度	中浓度	高浓度
四氯化碳	0	359.1	351.6 ± 4.8	97.9	4.6	2.9	5.4
苯	25.3	12.8	37.4 ± 1.3	94.5	1.8	3.1	1.8
三氯甲烷	0	804.4	789.0 ± 0.3	98.1	5.9	3.3	3.2
甲苯	14.3	14.2	27.5 ± 1.0	93.0	1.0	3.2	3.6
1,2-二氯乙烷	16.2	61.0	74.4 ± 2.5	95.4	6.0	4.7	5.0
乙苯	22.2	9.9	31.8 ± 1.0	96.7	2.5	3.1	4.4
对二甲苯	8.7	13.9	21.9 ± 0.9	95.0	1.6	1.9	3.7
间二甲苯	20.5	14.4	33.9 ± 1.1	93.1	1.5	2.9	4.3
邻二甲苯	6.6	8.9	14.8 ± 0.5	92.1	1.8	2.7	3.7
苯乙烯	48.8	14.6	61.7 ± 1.4	88.4	3.3	3.8	4.6

3 小结

本方法采用 Rtx-Wax 毛细管色谱柱和 FID 检测器, 同时定性、定量检测空气中苯、甲苯、间二甲苯、对二甲苯、邻二甲苯、乙苯、苯乙烯、三氯甲烷、四氯化碳、1,2-二氯乙烷等 10 种有机物, 并用于某工厂喷漆车间空气中有毒物质的测定。该方法具有操作简便、准确度及灵敏度高、线性范围宽、重现性好、分析周期短等特点, 可满足空气中多种苯系物及卤代烷烃的同时测定, 适合制革、木器、制胶等行业空气中有机物的测定。

参考文献:

- [1] 陈学敏. 环境卫生学 (M). 北京: 人民卫生出版社, 2004: 563-565.
- [2] GBZ 2—2002 中华人民共和国国家职业卫生标准 (S).
- [3] GBZ/T 160.42—2004 中华人民共和国国家职业卫生标准 (S).
- [4] GBZ/T 160.45—2004 中华人民共和国国家职业卫生标准 (S).
- [5] 徐伯洪, 闫慧芳. 工作场所有害物质监测方法 (M). 北京: 中国人民公安大学出版社, 2003: 402.

(收稿日期: 2007-02-17)
(本文编辑: 董子珍)