

溶剂解吸毛细管气相色谱法测定居住区大气中正己烷

杨丽君, 朱琳, 祁广建

(辽宁省大连市疾病预防控制中心, 辽宁大连 116021)

[摘要] 目的: 建立居住区大气中正己烷气相色谱标准方法。方法: 空气中正己烷用活性炭管采集, 经二硫化碳解吸后, 毛细管色谱柱分离, 氢火焰离子化检测器检测, 以保留时间定性, 峰面积定量。结果: 进样 $1 \mu\text{l}$ 时, 正己烷检出限为: $1.1 \times 10^{-4} \mu\text{g}$ 测定下限为: $3.7 \times 10^{-4} \mu\text{g}$ 。当使用活性炭管采样 10 L, 用 1 ml 二硫化碳解吸样品时, 正己烷的测定范围为 $0.037 \text{ mg/m}^3 \sim 40.0 \text{ mg/m}^3$ 。重复测定的相对标准偏差分别为 3.3%, 2.2% 和 2.3%。加标回收率 96.2%, 98.6% 和 98.0%。结论: 本标准适用于居住区大气中正己烷浓度的测定。也适用于室内空气中正己烷浓度的测定。

[关键词] 居住区; 正己烷; 溶剂解吸; 毛细管气相色谱法

[中图分类号] O657.7⁺1

[文献标识码] A

[文章编号] 1004-8685(2011)06-1355-02

Determination of n-hexane in air of residential areas by solvent desorption capillary gas chromatography

YANG Li-jun, ZHU Lin, QI Guang-jian

(Dalian Center for Disease Control and Prevention, Dalian 116021, China)

[Abstract] **Objective** To establish a standard gas chromatography method for the determination of n-hexane in air of residential areas. **Methods** n-hexane in air of residential areas were collected by using activated carbon tubes. The samples were desorbed by carbon disulfide then injected into the capillary gas chromatography and analyzed with a hydrogen flame ionization detector to retain the qualitative time and the quantitative apex area. **Results** The samples were injected for $1 \mu\text{l}$. The limit of n-hexane detection was $1.1 \times 10^{-4} \mu\text{g}$ and the limit of quantification was $3.7 \times 10^{-4} \mu\text{g}$. Sampling of activated carbon tubes was 10 L, which were desorbed by 1 ml carbon disulfide. The linear range of n-hexane was $0.037 \text{ mg/m}^3 \sim 40.0 \text{ mg/m}^3$. The relative standard deviations (RSD) of determinations were 3.3%, 2.2% and 2.3% respectively. The recovery of spiked samples was in the range of 96.2%, 98.6%, 98.0%. **Conclusion** The standard method is applicable for determining n-hexane in air of residential areas and indoor.

[Key words] Air of residential areas; n-hexane; Solvent desorption; Capillary gas chromatography

本方法是大连疾病预防控制中心受卫生部卫生政策法规司/卫标准专业委员会/环境卫生标准委员会委托, 对现行《居住区大气正己烷卫生检验标准方法 气相色谱法》(GB/T 16131-1995)的修订方法。目前美国 EPA TO-17 中同样采用 CarboxenTM B 或 Chromosorb 106 吸附剂采样, 二次热解吸后经毛细管色谱柱分离使用 GC-MS 检测^[1]。美国 NIOSH METHOD: 1500 Issue 3 中采用活性炭管采样, 二硫化碳溶剂解吸毛细管色谱柱分离 FID 检测^[2]。我国现行标准与国际标准相比, 主要是分离技术和采样方法有较大差异, 目前国际标准中已经全部采用毛细管色谱柱进行样品分离。经本次修订后, 分析技术与国际标准达到一致, 具有一定的先进性。

1 材料与方

1.1 仪器与试剂

活性炭采样管: 内装 100 mg/50 mg 或 100 mg (40~60 目)

[作者简介] 杨丽君 (1972-), 女, 副主任技师, 主要从事理化检验工作。

活性炭; 溶剂解吸瓶: 4 ml (隔垫对溶剂及被测样品具有兼容性如: PTFE) 微量注射器; 刻度吸管; 空气采样泵: 流量稳定范围 0 L/min ~ 1.5 L/min; HP-6890 气相色谱仪 FID 检测器; 标样管制备器: 流量范围 0 ml/min ~ 200 ml/min; 正己烷, 正戊烷, 正庚烷, 二硫化碳 (色谱纯)。

1.2 方法

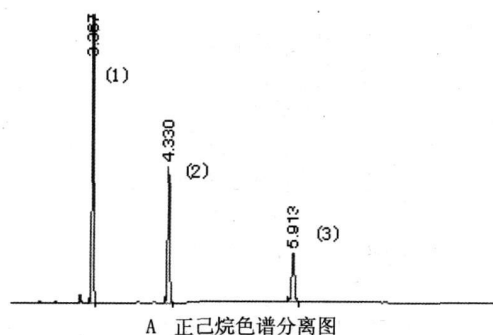
1.2.1 样品的采集、运输和保存 在采样前, 要对活性炭管进行随机抽样, 试剂空白符合要求 (抽检 5% 的样品管, 平均空白浓度不能超过被测组分的测定下限) 的采样管才能用于现场采样。在采样地点打开熔封的活性炭管 (管口直径至少 2 mm), 与空气采样泵进气口垂直连接, 以 $0.2 \text{ L/min} \sim 1 \text{ L/min}$ 的速度, 抽取 10 L 空气。采样后, 将管的两端套上塑料帽, 置清洁容器内运输和保存。并记录采样时间、温度和大气压力。100 mg (40~60 目) 活性炭管穿透容量 9.1 mg 样品于室温下至少可保存 7 d^[3]。

另备二支活性炭管带至采样地点, 除不连接采样器采集样品外, 其余操作同样品。等采样结束后, 与样品管同样保存条件带回实验室进行分析。

1.2.2 分析步骤

1.2.2.1 样品处理 将采过样的前后段活性炭分别放入溶剂解吸瓶中各加入 1 mL 二硫化碳拧紧瓶盖轻轻震摇 1 min 解吸 40 min 解吸液供测定。

1.2.2.2 气相色谱分析条件 检测器: FID 色谱柱: HP-1 (30 m × 0.53 mm × 0.88 μm); 柱温: 40 (2 min) 70°C (10°C / min); 氮气流速: 3 mL/min; 氢气流速: 40 mL/min; 空气流速: 350 mL/min。



1-正戊烷; 2-正己烷; 3-正庚烷

1.2.2.3 绘制标准曲线

1.2.2.3.1 标准溶液 取 10.00 mL 二硫化碳于 10 mL 钳口 (或罗纹口) 瓶中, 用 10 μL 注射器准确量取一定量正己烷加入到二硫化碳中, 压紧 (拧紧) 瓶盖, 配成一定浓度的标准贮备液。或用国家认可的标准溶液。(瓶盖中的隔垫应选用耐扎对溶剂和样品具有兼容性的, 标准溶液要存放于 4°C ~ 8°C 的冰箱中。)

1.2.2.3.2 标准曲线的绘制 用二硫化碳将正己烷 0 μg/mL, 10 μg/mL, 20 μg/mL, 60 μg/mL, 100 μg/mL, 200 μg/mL, 400 μg/mL 的标准系列, 参照仪器操作条件将气相色谱仪调至最佳状态, 分别取 1 μL 进样, 每个浓度重复 6 次, 以测得的峰面积的平均值对正己烷的浓度 (μg/mL) 绘制标准曲线:

$$y = 8.869x - 0.4096 \quad r = 0.9999$$

1.2.2.4 样品分析 样品管和样品空白管按 1.2.2.1 处理后, 用测定标准系列的操作条件测定样品和样品空白解吸液, 测得峰高或峰面积后, 由标准曲线或单点校正法得正己烷浓度, 若前段管中的正己烷含量不超过穿透容量, 后段管可不测定。

如采样空白中污染物浓度过高 (超过被测组分峰面积的 10%), 说明样品在运输过程中受到污染, 此次样品管应废弃。

1.2.2.5 结果计算 空气中正己烷浓度按式 (3) 计算。

$$C = \frac{\left[\frac{(A - A_0)}{V_0} + \frac{(A' - A'_0)}{E_s} \right] \cdot B_s}{V_0 \cdot E_s \cdot SE} \times 1000 \quad (3)$$

式中: C - 正己烷的浓度, mg/m³;

A - 前段样品峰面积的平均值;

A₀ - 前段试剂空白管的峰面积;

A' - 后段样品的平均峰面积;

A'₀ - 后段试剂空白管的峰面积;

B_s - 校正因子 (标准曲线斜率倒数);

E_s - 由实验确定的正己烷平均解吸效率;

SE - 由实验确定的平均采样效率。

2 结果与讨论

2.1 线性范围与检出限

本方法进样 1 μL 时, 正己烷检出限为: 1.1×10^{-4} μg 测定下限为: 3.7×10^{-4} μg。当使用活性炭管采样 10 L, 用 1 mL 二硫化碳解吸样品时, 正己烷测定范围为 0.037 mg/m³ ~ 40.0 mg/m³。

2.2 精密度试验

当正己烷的浓度为 20 μg/mL, 100 μg/mL 和 400 μg/mL 时, 重复测定的相对标准偏差分别为 3.0%, 2.2% 和 2.3%。结果见表 1。

2.3 回收率试验

采用加标回收方法, 当正己烷加入量为 0.5 μg, 2.0 μg 和 4.0 μg 时, 回收率分别为 96.2%, 98.6% 和 98.0%。结果见表 2。

表 1 精密度试验 (n = 6)

试样 (μg/mL)	结果均值 (μg/mL)	标准差 (μg/mL)	RSD %
20	19.85	0.59	3.0
100	98.66	2.14	2.2
400	395.68	8.39	2.3

表 2 回收率试验 (n = 3)

试样	本底均值 (μg)	加标量 (μg)	测定值 (μg)	回收率 (%)
1	10.02	5.00	14.83	96.2
2	10.02	20.00	29.74	98.6
3	10.02	40.00	49.22	98.0

3 小结

空气中正己烷用活性炭管采集, 二硫化碳解吸后进样, 经毛细管色谱柱分离, 氢火焰离子化检测器检测, 共存物对正己烷测定无干扰。方法的检出限与测定范围满足居住区大气中正己烷限值 7.5 mg/m³ 的要求。方法准确可靠, 满足各项方法特性指标的要求, 本方法通过两家验证单位验证, 结果一致。

[参考文献]

- [1] EPA/625/R-96/010b (TO-17) Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air [S].
- [2] NIOSH METHOD: 1500 Issue 3 (15 March 2003) HYDROCARBONS, BP 36°C - 216°C [S].
- [3] GBZ/T160-38-2007. 工作场所空气有毒物质测定烷烃类化合物 [S].
- [4] HJ 168-2009. 国家环境污染物监测方法标准制修订技术导则 [S].
- [5] HJ/T 167-2004. 室内空气质量监测技术规范 [S].

(收稿日期: 2011-03-09)