

【化学测定方法】

工作场所空气中环己烷和甲基环己烷的溶剂解吸气相色谱同时测定

陈建军 舒黎晔

(浙江省宁波市江东区疾病预防控制中心 浙江宁波 315040)

[摘要] 目的: 建立工作场所空气中环己烷和甲基环己烷气相色谱同时测定方法。方法: 采用活性炭管吸附工作场所空气中环己烷和甲基环己烷, 经二硫化碳解吸后进样 $2\text{ m} \times 4\text{ mm}$ 的 5% SE-30 玻璃柱恒温分离, 由 FID 检测。结果: 环己烷和甲基环己烷的保留时间分别为 2.514 min、3.609 min; 线性范围分别为 $8\text{ }\mu\text{g/ml} \sim 389\text{ }\mu\text{g/ml}$ 、 $8\text{ }\mu\text{g/ml} \sim 385\text{ }\mu\text{g/ml}$; 检出限分别为 $8\text{ }\mu\text{g/ml}$ 、 $8\text{ }\mu\text{g/ml}$; 相关系数分别为 0.9999、0.9999。结论: 该方法适合工作场所空气中环己烷和甲基环己烷的气相色谱同时测定。

[关键词] 气相色谱; 环己烷; 甲基环己烷; 溶剂解吸

[中图分类号] O657.7⁺1

[文献标识码] A

[文章编号] 1004-8685(2011)08-1892-03

The simultaneous determination of Cyclohexane and Methyl Cyclohexane in the air of workplace by Gas chromatography with dissolvent desorption

CHEN Jian-jun, SHU Li-ye

(Jiangdong Center for Disease Control and Prevention, Ningbo 315040, China)

[Abstract] **Objective:** To establish a method for the simultaneous determination of Cyclohexane and Methyl Cyclohexane in the air of workplace by Gas chromatography. **Methods:** Cyclohexane and Methyl Cyclohexane in the air of workplace were collected with charcoal tube, then injected after being desorbed with carbon disulfide through 5% SE-30 glass column ($2\text{ m} \times 4\text{ mm}$) with constant temperature, detected by FID. **Results:** Retention time of Cyclohexane and Methyl Cyclohexane were 2.514 min, 3.609 min. The linearity ranges were $8\text{ }\mu\text{g/ml} \sim 389\text{ }\mu\text{g/ml}$, $8\text{ }\mu\text{g/ml} \sim 385\text{ }\mu\text{g/ml}$. The limits of detection were both $8\text{ }\mu\text{g/ml}$. The coefficient of correlation were 0.9999, 0.9999. **Conclusion:** The method is suitable to determine Cyclohexane and Methyl Cyclohexane in the air of workplace simultaneously.

[Key words] Gas chromatograph; Cyclohexane; Methyl Cyclohexane; Dissolvent desorption

环己烷的别名为六氢化苯、六亚甲基、六环烷, 有汽油气味的无色流动性液体。主要用于制备环己醇和环己酮, 在涂料工业中广泛用作溶剂。对眼和上呼吸道有轻度刺激作用, 持续吸入可引起头晕、恶心、倦睡和其它一些麻醉症状, 液体污染皮肤可引起痒感。甲基环己烷的别名为六氢(化)甲苯、环己基甲烷, 是一种无色液体, 作为有机溶剂广泛用于纤维素醚和有机合成的原料。微毒, 皮肤接触可引起发红、干燥、皲裂、溃疡等, 对人的中枢神经系统有抑制和麻醉作用。它们均以吸入、食入、经皮吸收。

对环己烷和甲基环己烷进行测定已经有相应的国标检测方法^[1], 溶剂解吸-气相色谱法和热解吸-气相色谱法。在实验中发现, 采用方法中的 $2\text{ m} \times 4\text{ mm}$ 的 10% FFAP 玻璃柱时, 由于环己烷极性很小, 环己烷峰跟二硫化碳溶剂峰不能很好分离, 影响测定。

我们经反复试验, 采用活性炭管吸附工作场所空气中环己烷、甲基环己烷, 由二硫化碳解吸、进样, 经 $2\text{ m} \times 4\text{ mm}$ 的 5% SE-30 玻璃柱恒温分离, 由 FID 测定, 应用于工作场所空

气中环己烷、甲基环己烷的同时测定, 结果满意。

1 材料与方法

1.1 仪器

岛津 GC-14C 气相色谱仪; AOC-20i 自动进样器; 氢火焰离子化检测器(FID); $2\text{ m} \times 4\text{ mm}$ 的 5% SE-30 玻璃柱; 1.5 ml 样品瓶; 溶剂解吸型, 内装 100 mg/50 mg 活性炭管; 流量 $0.1\text{ L/min} \sim 1.5\text{ L/min}$ QC-4 型大气采样仪。

1.2 试剂

色谱纯环己烷、甲基环己烷; 色谱纯二硫化碳; 标准溶液: 于 25 ml 容量瓶中, 用微量注射器准确加入适量的环己烷、甲基环己烷(在 20°C , $1\text{ }\mu\text{l}$ 上述色谱纯标液质量分别为 0.7785 mg、0.7694 mg), 用二硫化碳稀释至刻度, 配制成表 1 的标准溶液系列。

1.3 样品的采集、运输和保存

在采样点, 打开活性炭管两端, 以 100 ml/min 流量采集 15 min 空气样品。采样后, 立即封闭活性炭管两端, 标记号码后置清洁容器内运输和保存。

1.4 实验方法

1.4.1 色谱条件 $2\text{ m} \times 4\text{ mm}$ 的 5% SE-30 玻璃色谱柱; 柱

[作者简介] 陈建军(1971-), 男, 本科, 副主任技师, 主要从事理化检验工作。

温: 60℃; 气化室温度: 140℃; 检测室温度: 160℃; 载气(氮气) 流量: 50 ml/min, 氢气流量: 30 ml/min, 空气流量: 300 ml/min。

1.4.2 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 1.0 ml 二硫化碳, 塞紧管塞, 振摇 1 min, 解吸 30 min。解吸液供测定。若浓度超过测定范围, 用二硫化碳稀释后测定, 计算时乘以稀释倍数。

1.4.3 标准曲线 用二硫化碳稀释标准溶液成表 1 所列标准系列:

表 1 环己烷和甲基环己烷标准系列

管号	0	1	2	3	4
环己烷 $\mu\text{g/ml}$	0.0	78	156	234	389
甲基环己烷 $\mu\text{g/ml}$	0.0	77	154	231	385

1.4.4 对照试验 将活性炭管带至采样地点, 除不连接采样器采集空气样品外, 其余操作同样品, 作为样品的空白对照。

1.4.5 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 1.0 ml 二硫化碳, 塞紧管塞, 振摇 1 min, 解吸 30 min。解吸液供测定。若浓度超过测定范围, 用二硫化碳稀释后测定, 计算时乘以稀释倍数。

1.4.6 样品测定 用测定标准系列的操作条件测定样品和空白对照的解吸液; 测得的样品峰高或峰面积值减去空白对照峰高或峰面积值后, 由标准曲线得环己烷、甲基环己烷的浓度($\mu\text{g/ml}$) 。

1.4.7 计算

1.4.7.1 按式(1) 将采样体积换算成标准采样体积(采样点温度 5℃ ~ 35℃, 大气压 98.9 kPa ~ 103.4 kPa 时, 不需作体积校正):

$$V_0 = V \times \frac{293}{273 + t} \times \frac{P}{101.3} \quad (1)$$

式中: V_0 - 标准采样体积 L;

V - 采样体积 L;

t - 采样点的温度, ℃;

P - 采样点的大气压 kPa。

1.4.7.2 按式(2) 计算空气中环己烷、甲基环己烷的浓度:

$$C = \frac{(c_1 + c_2) v}{V_0 D} \quad (2)$$

式中: C - 空气中环己烷、甲基环己烷的浓度 $\mu\text{g/m}^3$;

c_1, c_2 - 测得前后段解吸液中环己烷、甲基环己烷的浓度 $\mu\text{g/ml}$;

当 c_2 / c_1 大于 5% 时, 则活性炭管穿透, 需要调整采样量。

v - 解吸液的体积 ml;

V_0 - 标准采样体积 L;

D - 解吸效率, %。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件选择

2.1.1 色谱柱选择 2 m × 4 mm 的聚乙二醇 6000: 6201 担体(60 目 ~ 80 目) = 5: 100, 2 m × 4 mm 的 FFAP: 6201 红色担体(60 目 ~ 80 目) = 10: 100, 2 m × 4 mm 的 FFAP: Chromosorb

WAW DMCS = 10: 100, 2 m × 4 mm 的 5% SE - 30 四种玻璃柱, 比较发现: 2 m × 4 mm 的 5% SE - 30 玻璃柱分离时间短, 分离效果好, 能满足本实验分离测定的需要(见图 1) 。

2.1.2 柱温选择 采用 50℃、60℃、70℃、80℃ 进行恒温进分离, 60℃ 时环己烷和溶剂峰很好分离, 环己烷和甲基环己烷的分离效果良好, 峰形良好(见图 1) 。

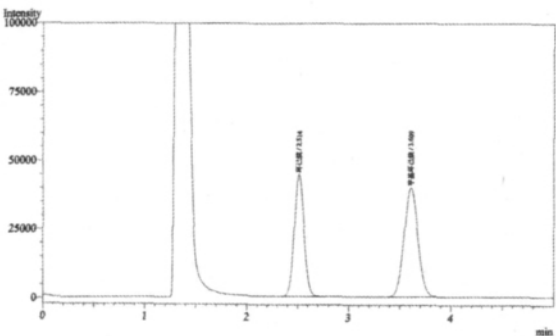


图 1 环己烷、甲基环己烷标准色谱图

2.1.3 载气流量选择 50 ml/min 是比较理想的载气流量。

2.1.4 其他条件的选择 经实验, 气化室温度: 140℃; 检测室温度: 160℃; 氢气流量: 30 ml/min; 空气流量: 300 ml/min; 能取得较好的分离效果。

2.2 线性范围及回归方程

环己烷 8 $\mu\text{g/ml}$ ~ 389 $\mu\text{g/ml}$, 甲基环己烷 8 $\mu\text{g/ml}$ ~ 385 $\mu\text{g/ml}$; 相关系数分别为 0.9999、0.9999。峰面积相对于浓度作标准曲线(峰面积 μV 、浓度 $\mu\text{g/ml}$) , 回归方程分别为 $Y = 7929.7X - 3267.0$, $Y = 10213.5X - 43966.3$ 。

2.3 精密度实验

在 6 个活性炭管中加入一定量的混合环己烷、甲基环己烷标准液, 迅速套好密封套, 放置过夜平衡。按照测定方法进行解吸测定, 精密度见表 2。

表 2 精密度实验和解吸效率实验($n = 6$)

样品 成分	加入量 (μg)	测定均值 (μg)	解析效率 (%)	RSD (%)
1 环己烷	78	69	88.5	5.5
甲基环己烷	77	67	87.0	5.4
2 环己烷	389	338	86.9	3.5
甲基环己烷	385	339	88.1	4.3

2.4 解吸效率实验

在 6 个活性炭管中加入一定量的混合环己烷、甲基环己烷标准液, 迅速套好密封套, 放置过夜平衡。按照测定方法进行解吸测定, 环己烷平均解吸率 87.7%、甲基环己烷平均解吸率 87.6%。

2.5 样品稳定时间实验

在 30 支活性炭管中加入一定量的混合环己烷、甲基环己烷标准液, 迅速套好密封套, 室温放置过夜平衡。然后分别于当天、第 2 天、第 6 天、第 7 天、第 8 天各取 6 支活性炭管, 按照测定方法进行解吸测定, 损失率小于 5% 可以认为稳定, 经实验样品在室温可以保存 7 d。

(下转第 1897 页)

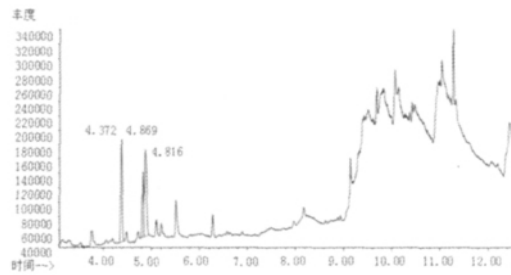


图 5 5 号样总离子流图

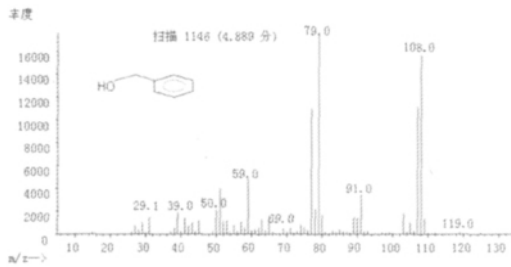


图 6 5 号样质谱

采用气相色谱-质谱对检测结果进行确证,有利于排除色谱分析中可能存在的干扰影响,保证了测定结果的准确性。

3 结论

本实验旨在建立用气相色谱法同时测定液体类、膏霜乳类化妆品中苯甲醇和苯甲酸及其盐(以苯甲酸计)含量的方法,并对阳性结果进行气相色谱质谱的确证,以保证检测结果的准确性。经方法学试验及样品的测定,结果表明:本方法检

测结果准确可靠,分析时间较液相色谱法要短,可应用于化妆品中防腐剂苯甲醇、苯甲酸及其盐的含量测定工作。

[参考文献]

[1] Harvell ,JD ,Y - C Tsai ,H I Maibach ,R Gay ,*et al.* Anin vivo correlation with three in vitro assays to assess skin irritation potential[J]. J Toxicol Cutan Ocul Toxicol ,1994 ,13: 171 - 183.

[2] Lashmar UT ,J Hadgraft ,N Thomas. Topical application of penetration enhancers to the skin of nude mice: A histopathologica l study[J]. J Pharm Pharmacol ,1989 ,41: 118 - 122.

[3] Adams RM ,HI Maibach. A five - year study of cosmetic reactions [J]. J Am Acad ,1985 ,13: 1062 - 1069.

[4] 化妆品卫生规范[S]. 2007 /3 234.

[5] European Union (EU) . 1995. The Cosmetics Directive of the European Union. Updated version—incorporating all amendments until August 1 ,1995. Dir. 76/768/EEC[S].

[6] US FDA. 1972. GRAS (Generally Recognized As Safe) food ingredients: benzoic acid and sodium benzoate. Washington ,DC , US Food and Drug Administration. Dermatol[S]. 13: 1062 - 1069.

[7] 周耀斌,彭亚锋.应用毛细管气相色谱技术测定化妆品中防腐剂苯甲醇含量[J]. 香精香料化妆品 2009 8(4): 9 - 10.

[8] 刘刚,赵刚,王小芳.气相色谱法分析化妆品中防腐剂[J]. 色谱 2002 20(3): 274 - 276

[9] 刘青,陈文锐,吴宏中.气相色谱法测定化妆品中防腐剂苯甲醇和苯氧基乙醇[J]. 检验检疫科学 2002 ,12(1): 34 - 35.

[10] 李英,刘丽,刘志红.气相色谱-质谱法测定化妆品中多种防腐剂[J]. 色谱 2003 21(3): 170 - 173.

(收稿日期: 2011 - 04 - 14)

(上接第 1893 页)

表 3 稳定时间实验

测定时间	测定均值(μg)		损失率(%)	
	环己烷	甲基环己烷	环己烷	甲基环己烷
当天	69	67	0	0
第 2 天	68	67	1	0
第 6 天	67	65	3	3
第 7 天	66	64	4	4
第 8 天	65	63	6	6

2.6 检出限及最低检出浓度(1.5 L 空气样品计) 环己烷为 8 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 和 5.3 mg/m^3 、甲基环己烷 8 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 和 5.3 mg/m^3 。

2.7 穿透容量实验

按文献^[2]介绍的方法进行,环己烷、甲基环己烷的穿透容量(100 mg) 均为 10.8 mg 。

2.8 干扰实验

现场空气中可能共存化合物有环己酮、环己醇、苯、甲苯、正己烷、正庚烷。在本实验条件下进行测定,上述化合物之间

能较好分离,不相互干扰^[3,4]。

3 小结

采用活性炭管吸附工作场所空气中环己烷、甲基环己烷,由二硫化碳解吸、进样,经玻璃柱恒温分离测定,FID 测定。该方法具有操作简便、灵敏度高、重现性好、准确可靠,适用于印刷工作场所空气中环己烷、甲基环己烷的同时测定。

[参考文献]

[1] GBZ/T160. 41 - 2004. 工作场所空气有毒物质测定脂环烃类化合物[S].

[2] 吴萍,刘金洲.工作场所空气中醇类化合物异丙醇、丁醇、异戊醇的时间加权平均浓度(TWA) 测定方法研究[J]. 中国卫生检验杂志 2005 ,15(10): 1176 - 1178.

[3] 王锡宁,张霞,张燕,等.空气中环己烷等有机物同时测定的气相色谱法[J]. 环境与健康杂志 2007 24(7): 535 - 537.

[4] 何彩.气相色谱法测定作业场所空气中甲基环己烷方法的研究[J]. 职业与健康 2009 25(24): 2700 - 2702.

(收稿日期: 2011 - 04 - 22)