

DOI: 10.3724/SP.J.1096.2010.00362

工作场所空气中 54 种挥发性烃类物质的检测

张念华* 宋国良 沈向红 应英 赵永信 汤 鋈

(浙江省疾病预防控制中心, 杭州 310052)

摘 要 采用 Tenax-TA 吸附剂管采集工作场所空气中 54 种挥发性烃类化合物,经热脱附-气相色谱检测。结果显示,1,1-二氯乙烯、二氯甲烷、1,2-二氯乙烯(反式)、1,2-二氯乙烯(顺式)、2,2-二氯丙烷、溴氯甲烷、1,1,1-三氯乙烷、1,2-二氯乙烷、1,1-二氯丙烯的相关系数在 0.9941 ~ 0.9986 之间,溴氯甲烷、二溴甲烷、三氯甲烷、溴二氯甲烷、2,2-二氯丙烷、二溴氯甲烷、溴仿的检出限为 5.4 ~ 10.3 ng,最低检出浓度 0.01 ~ 0.1 mg/m³(采样体积 0.5 L)。其余 38 种挥发性烃类物质的相关系数均大于 0.999,最低检出浓度 0.001 ~ 0.01 mg/m³;其中烯烃类检出限为 0.4 ~ 2.7 ng、烷烃类为 1.4 ~ 3.7 ng、芳香烃类为 0.2 ~ 1.0 ng、萘为 2.2 ng;54 种挥发性烃类物质的热脱附效率 92.1% ~ 113.1%,RSD 为 0.6% ~ 17.4%。除 1,2-二氯乙烯(顺式)、1,1-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1-二氯乙烯、2,2-二氯丙烷、三氯甲烷、1,2-二氯乙烯(反式)、二氯甲烷、溴氯甲烷的 RSD 值在 5.1% ~ 17.4% 外,其余 45 种挥发性烃类物质的 RSD 均小于 5%;9 种化合物的穿透容量 400 ~ 4000 ng,其余化合物的穿透容量均大于 10000 ng;稳定性实验中,除 2,2-二氯丙烷、溴二氯甲烷在 15 d 内损失率为 10% ~ 15%,其余 52 种化合物损失率小于 5%。本方法可用于工作场所空气中挥发性烃类物质检测,且快速、准确。

关键词 挥发性烃类物质;热脱附;气相色谱;Tenax-TA 吸附剂

1 引言

挥发性有机物是一类分子结构中含有至少一个氢原子和一个碳原子,沸点在 50 ~ 260 °C 之间,室温下饱和蒸气压超过 133.322 Pa 的易挥发性有机化合物^[1],目前,已经鉴定出 300 多种挥发性有机物,大致可分为 8 类:烷烃类、芳烃类、烯烃类、卤代烃类、酯类、醛类、酮类和其它^[2]。挥发性有机物易通过呼吸道、消化道和皮肤吸收产生毒害作用,引起刺激及不适症状,长期暴露可对人体产生致畸、致突变和致癌等作用^[3~7]。Tenax-TA 吸附-热脱附气相色谱法用于测定车间空气部分苯系物已有文献[8~10]报道。而现有工作场所空气中有毒物质测定的国家标准方法大多采用活性炭、硅胶管进行采集,未见用 Tenax-TA 吸附-热脱附气相色谱法测定工作场所空气中多组分挥发性烃类物质的报道。本实验建立了工作场所空气中 54 种挥发性烃类物质的 Tenax-TA 吸附采样,热脱附-气相色谱氢火焰检测器联用技术的检测方法。本方法具有可同时测定多种烃类化合物,检测灵敏度高;采用热脱附技术,减少溶剂污染;吸附管可重复采样等优点。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

7890A 气相色谱仪(美国 Agilent 公司) 配氢火焰离子化检测器;UNITY 全自动热脱附仪、液体标准配气装置、Tenax 不锈钢吸附管,内含 300 mg Tenax-TA 吸附剂(英国 Markes 公司);大气采样器;10 μL 微量注射器。

1,1-二氯乙烯、二氯甲烷、1,2-二氯乙烯(反式)、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烯(顺式)、2,2-二氯丙烷、三氯甲烷、溴氯甲烷、1,1,1-三氯乙烷、1,2-二氯乙烷、1,1-二氯丙烯、四氯化碳、苯、三氯乙烯、1,2-二氯丙烷、二溴甲烷、溴二氯甲烷、对甲基异丙苯、对二氯苯、邻二氯苯、N-丁基苯、1,2-二溴-3-氯丙烷、1,2,4-三氯苯、六氯丁二烯、萘、1,2,3-三氯苯等共 54 种,浓度分别为 2000 mg/L,均购于 Supleco 公司。将上

2009-06-12 收稿;2009-11-11 接受

本文系浙江省卫生厅(No. 2007B031)资助项目

* E-mail: zhnhua79@163.com

述标准溶液用甲醇稀释 100 倍,制成标准使用溶液,浓度分别为 20 mg/L,于 4℃冰箱保存备用。

2.2 实验方法

2.2.1 样品采集 Tenax 不锈钢吸附管,在 300℃条件下老化 30 min 后,取出,立即用铜帽封闭,低温保存备用。在工作场所采样,打开经老化的 Tenax 吸附管的防护帽,连接采样器,垂直放置采样管,以 0.05 L/min 的流速采集 10 min。采样后立即在两端套上铜帽,送实验室分析。同时做空白对照。

2.2.2 分析步骤 将采集好工作场所空气的吸附管,按照自动进样器的要求,放置在自动热脱附托盘上。进行脱附和分析。

取 6 支经老化的 Tenax 不锈钢吸附管,用 10 μL 微量注射器分别吸取 0,1,2,5,10 和 20 μL 标准使用溶液,经液体标准配气装置进入吸附管中,制成 0,20,40,100,200 和 400 ng 标准系列。经热脱附-气相色谱分析,通过保留时间定性分析,以含量为横坐标,峰面积为纵坐标,绘制标准曲线。

2.3 实验条件

色谱柱: HPVOC(60 m×0.32 mm,1.8 μm);柱温: 初始温度 50℃,保持 4 min,以 4℃/min 升温至 200℃,保持 5 min;检测器温度: 250℃;载气: 99.999% 高纯氮气;载气流量: 1.0 mL/min,氢气流量 40.0 mL/min;空气流量 400.0 mL/min;尾吹气流量 25 mL/min。热脱附条件: 分流比 1.6:1,吸附管脱附温度 270℃,10 min;冷阱脱附温度: 300℃,3 min;传输管温度 140℃。

3 结果与讨论

3.1 54 种挥发性烃类标准物质的色谱图

在上述色谱条件下,54 种挥发性烃类标准物质经热脱附、色谱分离,结果如图 1 所示。除四氯化碳和苯(峰 12 和 13)、间二甲苯和对二甲苯(峰 29 和 30)、4-氯甲苯和 1,3,5 三甲苯(峰 40 和 41)色谱峰之间未完全分离外,其余 48 种挥发性烃类物质都能基本或完全分离。因苯和四氯化碳、间二甲苯和对二甲苯以及 4-氯甲苯和 1,3,5 三甲苯,两两之间沸点接近,在 HPVOC 色谱柱分离过程中出现色谱峰重叠,造成分离困难。为避免这些化合物在本测定条件下的相互干扰,可直接采用色-质谱联用技术或使用 Innnowax 等中等极性色谱柱进行分析,以实现其定性定量分析的目的。

3.2 热脱附效率和稳定性实验

3.2.1 热脱附效率实验 6 支 Tenax 吸附管经老化后,用 10 μL 微量注射器将 100 ng 标准使用溶液通过配气装置(高纯氮气流量: 80 mL/min),富集到 Tenax 吸附管中。脱附效率见表 1,结果显示,54 种

表 1 挥发性烃类物质的脱附效率和稳定性

Table 1 Desorbed efficiency and stability of volatile hydrocarbons

色谱峰 Peak	脱附率 Desorbed efficiency (%)	RSD (%, n=6)	15 d 内的测量值 Measurable values in 15 d(ng)					
			1	3	7	11	13	15
1	92.3	9.2	107.5	105.7	107.1	109.6	102.1	92.4
2	99.2	14.2	103.7	107.2	93.5	108.5	107.7	82.3
3	110.3	13.0	109.2	106.7	106.1	108.4	106.2	86.3
4	103.5	5.5	109.3	106.6	109.2	106.7	94.1	94.5
5	101.9	5.1	109.5	104.7	107.2	107.7	103.9	100.6
6	92.1	11.6	98.6	93.8	102.5	89.1	98.8	83.9
7	108.6	16.8	109.5	105.9	109.7	108.3	97.2	97.2
8	104.5	17.4	109.5	100.4	109.2	107.9	106.4	102.3
9	93.9	8.6	108.7	105.8	118.3	109.9	98.5	91.6
10	102.2	2.0	107.9	103.8	108.2	107.5	105.9	97.9
11	113.1	4.6	109.5	109.8	106.7	108.1	108.2	102.4
14	106.4	2.2	106.6	109.4	103.4	109.2	106.1	95.1
16	103.4	2.0	108.5	108.7	107.2	106.8	107.0	102.5
17	95.6	2.9	100.8	103.3	97.5	102.6	102.1	91.8
19	101.0	2.3	110.0	108.4	107.2	107.2	109.5	105.9
27	104.7	2.4	106.6	107.8	100.6	109.5	106.1	106.1

Note: 色谱峰序号同图 1(Peak number is the same as in Fig. 1)。其它挥发性烃类物质的脱附效率均大于 95%,RSD 均小于 2%,稳定性实验中损失率均小于 5%,未列入表格(Other volatile hydrocarbons were not listed in Table 3, for the desorption efficiency were above 95%, RSD were below 1%, the loss rates were below 5% in stable experiment)。

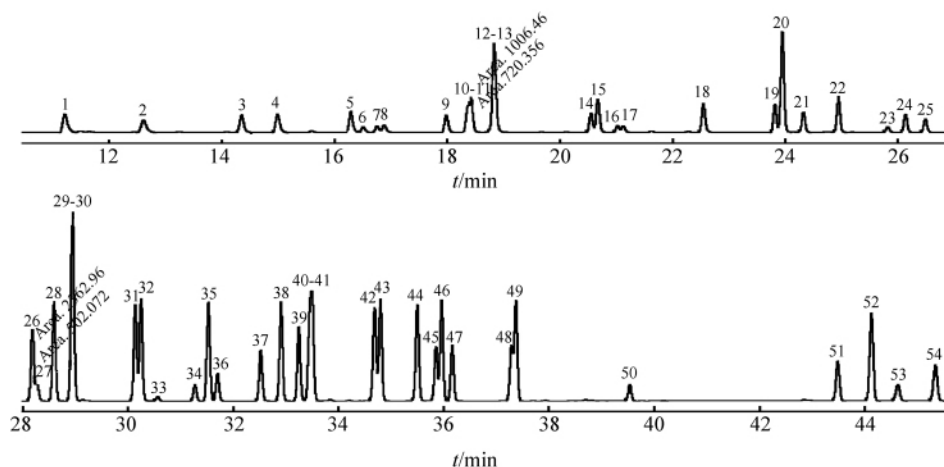


图 1 54 种挥发性烃类物质色谱图

Fig. 1 Chromatograms of 54 volatile hydrocarbons

1. 1,1-二氯乙烯(1,1-Dichloroethylene); 2. 二氯甲烷(Dichloromethane); 3. 1,2-二氯乙烯(反式)(*trans*-1,2-Dichloroethylene); 4. 1,1-二氯乙烷(1,1-Dichloroethane); 5. 1,2-二氯乙烯(顺式)(*cis*-1,2-Dichloroethylene); 6. 2,2-二氯丙烷(2,2-Dichloropropane); 7. 三氯甲烷(Trichloromethane); 8. 溴氯甲烷(Bromochloromethane); 9. 1,1,1-三氯乙烷(1,1,1-Trichloroethane); 10. 1,2-二氯乙烷(1,2-Dichloroethane); 11. 1,1-二氯丙烯(1,1-Dichloropropene); 12,13. 四氯化碳和苯(Carbon tetrachloride/Benzene); 14. 三氯乙烯(Trichloroethylene); 15. 1,2-二氯丙烷(1,2-Dichloropropane); 16. 二溴甲烷(Dibromomethane); 17. 溴二氯甲烷(Bromodichloromethane); 18. 1,3-二氯丙烯(反式)(*cis*-1,3-Dichloropropene); 19. 1,3-二氯丙烯(顺式)(*trans*-1,3-Dichloropropene); 20. 甲苯(Toluene); 21. 1,1,2-三氯乙烷(1,1,2-Trichloroethane); 22. 1,3-二氯丙烷(1,3-Dichloropropane); 23. 二溴氯甲烷(Dibromochloromethane); 24. 四氯乙烯(Tetrachloroethylene); 25. 1,2-二溴乙烷(1,2-Dibromoethane); 26. 氯苯(Chlorobenzene); 27. 1,1,1,2-四氯乙烷(1,1,1,2-Tetrachloroethane); 28. 乙苯(Ethyl benzene); 29,30. 间二甲苯和对二甲苯(*o*-Xylene/*m*-Xylene); 31. 苯乙烯(Styrene); 32. 邻二甲苯(*p*-Xylene); 33. 溴仿(Bromoform); 34. 1,1,2,2-四氯乙烷(1,1,2,2-Tetrachloroethane); 35. 异丙苯(Isopropylbenzene); 36. 1,2,3-三氯丙烷(1,2,3-Trichloropropane); 37. 溴苯(Bromobenzene); 38. 丙苯(*N*-Propylbenzene); 39. 2-氯甲苯(2-Chlorotoluene); 40,41. 4-氯甲苯和1,3,5-三甲苯(4-Chlorotoluene/1,3,5-Trimethylbenzene); 42. 叔丁苯(*tert*-Butylbenzene); 43. 1,2,4-三甲基苯(1,2,4-Trimethylbenzene); 44. 仲丁基苯(*sec*-Butylbenzene); 45. 1,3-二氯苯(1,3-Dichlorobenzene); 46. 对甲基异丙苯(*p*-Isopropyltoluene); 47. 对二氯苯(*p*-Dichlorobenzene); 48. 邻二氯苯(*o*-Dichlorobenzene); 49. *N*-丁基苯(*N*-Butylbenzene); 50. 1,2-二溴-3-氯丙烷(1,2-Dibromo-3-chloropropane); 51. 1,2,4-三氯苯(1,2,4-Trichlorobenzene); 52. 六氯丁二烯(Hexachlorobutadiene); 53. 萘(Naphthalene); 54. 1,2,3-三氯苯(1,2,3-Trichlorobenzene)。

挥发性烃类物质的热脱附效率为 92.1% ~ 113.1% ,说明在此实验条件下,吸附到 Tenax 吸附管中挥发性烃类物质能够完全脱附。54 种挥发性烃类物质 RSD 在 0.6% ~ 17.4% 之间,其中除 1,2-二氯乙烯(顺式)、1,1-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1-二氯乙烯、2,2-二氯丙烷、三氯甲烷、1,2-二氯乙烯(反式)、二氯甲烷和溴氯甲烷 RSD 值分别为 5.1% ,5.5% ,8.6% ,9.2% ,11.6% ,13.0% ,14.2% ,16.8% 和 17.4% 外,其余 45 种挥发性烃类物质的 RSD 均小于 5%; 二氯甲烷和溴氯甲烷在 Tenax 吸附剂吸附差,本实验结果与文献 [11] 报道的结果吻合。

3.2.2 稳定性实验 12 支 Tenax 吸附管经老化后,用 10 μ L 微量注射器将 100ng 标准使用溶液通过配气装置(高纯氮气流量: 80 mL/min),富集到吸附管,密封后于 4 $^{\circ}$ C 冰箱中贮存。每隔 1,3,7,11,13 和 15 d 分别取 2 支吸附管进行热脱附分析其含量。实验结果表明,54 种挥发性烃类物质在 Tenax 吸附管中冰箱放置 15 d 除 2,2-二氯丙烷、溴二氯甲烷二种化合物的损失率在 10% ~ 15% 外,其它 52 种化合物含量稳定,损失率在 5% 左右。说明在 Tenax 吸附管中,挥发性烃类物质在密闭和低温条件下贮存稳定,物理扩散等因素影响小,经 Tenax 吸附管采集 54 种挥发性烃类物质的样品,可在以上贮存条件下放置 15 d。

3.3 穿透实验

取 12 支经老化的 Tenax 吸附管,每 2 支吸附管为一组,前、后管串联,用微量注射器通过配气装置

(高纯氮气流量: 80 mL/min) 将 3, 4, 10, 20, 30, 50 μL 的 200 mg/L 标准使用溶液富集到 Tenax 吸附管, 参照文献 [12] 进行测定, 计算其穿透容量, 即后管的含量/总加入量 $\geq 5\%$ 时所对应的含量。结果在 54 种挥发性烃类物质中, 除表 2 所列的 9 种化合物的穿透容量不同外, 其余化合物的穿透容量均大于 10000 ng。实验发现, 随着 54 种挥发性烃类物质含量在 Tenax 吸附管中的增加, 沸点低的化合物, 最早穿透, 穿透容量越小, 而且总碳数或分子量越大的化合物, 穿透容量越大。

表 2 9 种挥发性烃类物质的穿透容量

Table 2 Breakthrough capacity of 9 volatile hydrocarbons

化合物 Compounds	穿透容量 Breakthrough capacity (ng)	化合物 Compounds	穿透容量 Breakthrough capacity (ng)
1,1-二氯乙烯 1,1-Dichloroethylene	600	2,2-二氯丙烷 2,2-Dichloropropane	600
二氯甲烷 Dichloromethane	600	三氯甲烷 Trichloromethane	2000
1,2-二氯乙烯(反式) <i>trans</i> -1,2-Dichloroethylene	4000	溴氯甲烷 Bromochloromethane	4000
1,1-二氯乙烷 1,1-Dichloroethane	800	1,1,1-三氯乙烷 1,1,1-trichloroethane	600
1,2-二氯乙烯(顺式) <i>cis</i> -1,2-Dichloroethylene	4000		

3.4 标准曲线和检出限

对不同浓度的 54 种挥发性烃类物质标准绘制标准曲线, 在 0 ~ 400 ng 含量范围内均具有一定的线性关系。其中有 16 种化合物线性相对较差或检出限相对较高。1,1-二氯乙烯、二氯甲烷、1,2-二氯乙烯(反式)、1,2-二氯乙烯(顺式)、2,2-二氯丙烷、溴氯甲烷、1,1,1-三氯乙烷、1,2-二氯乙烷和 1,1-二氯丙烷的相关系数在 0.9941 ~ 0.9986 之间, 较其它化合物线性差; 溴氯甲烷、二溴甲烷、三氯甲烷、溴二氯甲烷、2,2-二氯丙烷、二溴氯甲烷和溴仿的检出限分别为 5.4, 7.1, 7.1, 7.1, 7.6, 8.8 和 10.3 ng, 最低检出浓度为 0.01 ~ 0.1 mg/m^3 (采样体积 0.5 L), 较其它化合物的灵敏度低。其余 38 种挥发性有机烃类物质的相关系数均大于 0.999, 最低检出浓度均在 0.001 ~ 0.01 mg/m^3 之间; 烯烃类检出限为 0.4 ~ 2.7 ng, 烷烃类检出限为 1.4 ~ 3.7 ng, 芳香烃类检出限为 0.2 ~ 1.0 ng, 萘的检出限为 2.2 ng。

3.5 干扰物分析

取 4 mg/L 的甲酸乙酯、乙酸乙烯酯、乙酸乙酯、丙烯酸甲酯、乙酸丙酯、甲基丙烯酸甲酯、乙酸丁酯和乙酸正戊酯的混合溶液 2, 5, 8 和 15 μL , 对 200 ng 的 54 种挥发性烃类物质按 GBZ/T210.4-2008《职业卫生标准制定指南》进行干扰实验。结果表明, 32 ng 丙烯酸甲酯对 1,2-二氯乙烯(顺式)、20 ng 乙酸丙酯对 1,2-二氯丙烷、60 ng 乙酸正戊酯对苯乙烯测定偏差均在 $\pm 10\%$ 范围外, 说明有干扰。其余 6 种酯对 54 种挥发性烃类物质测定无干扰。因此工作场所空气中有以上物质共存, 应采用其它方法进行测定。

3.6 样品分析

在使用汽油的工作场所, 用本法采集空气样品进行测定, 结果见图 2。该样品中含 30 多种挥发性烃类物质, 其中 1,1,2-三氯乙烷浓度最高(15.6 mg/m^3); 其次为 1,3-二氯丙烷 mg/m^3 、甲苯 8.5 mg/m^3 、二溴氯甲烷 7.3 mg/m^3 , 对间二甲苯 2.9 mg/m^3 , 苯 1.2 mg/m^3 等。结果表明, 本方法线性范围宽, 重现性和稳定性好, 分析灵敏度高, 适用于工作场所空气中多组分挥发性烃类物质的快速检测。

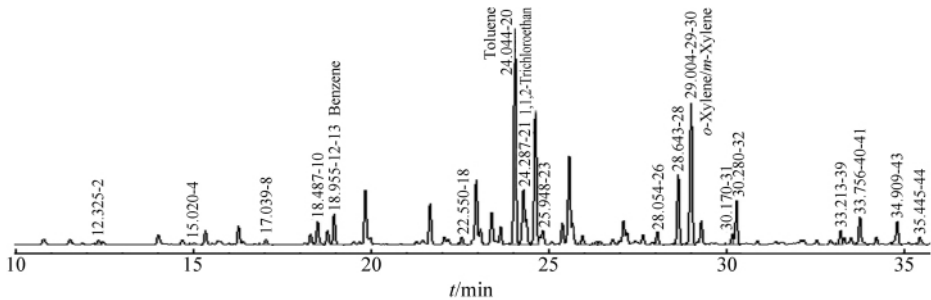


图 2 汽油使用工作场所空气样品的色谱图

Fig. 2 Chromatograms of samples in gasoline polluted workplace air

References

- 1 Matherson R R. *Science*, **2002**, 297(5583): 976
- 2 XIAO Yun(肖芸), ZHANG Xing(张幸). *China Preventive Medicine*(中国预防医学杂志), **2007**, 8(4): 496 ~ 497
- 3 Boeglin M L, Wessels D, Henshel D. *Environ. Res.*, **2006**, 100(2): 242 ~ 254
- 4 Wieslander G, Norbäck D, Björnsson E, Janson C, Boman G. *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, **1997**, 69(2): 115 ~ 124
- 5 TONG Ling(佟玲), ZHOU Rui-Ze(周瑞泽), WU Shu-Qi(吴淑琪), ZHANG Ling-Jin(张玲金). *Chinese J. Anal. Chem.*(分析化学), **2009**, 37(3): 357 ~ 362
- 6 Rolle-Kampczyk U E, Rehwagen M, Diez U, Richter M, Herbarth O, Borte M. *Arch. Environ. Health*, **2002**, 57(4): 326 ~ 331
- 7 Gérin M, Siemiatycki J, Désy M, Krewski D. *Am. J. Ind. Med.*, **1998**, 34(2): 144 ~ 156
- 8 Volden J, thomassen Y, Greibrokk T, Thorud S, Molander P. *Anal. Chim. Acta*, **2005**, 530(2): 263 ~ 271
- 9 Hallama R A, Rosenberg E, Grasserbauer M. *Journal of Chromatography A*, **1998**, 809(1/2): 47 ~ 63
- 10 Donaldson J D, Grimes S M, Mehta L, Jafari A. *J. AOAC Int*, **2003**, 86(1): 39 ~ 43
- 11 XU Ying-Hua(徐瑛华), ZHU Bing-Hui(朱炳辉), YANG Ye(杨业), LI Shao-Xia(李少霞). *Journal of Hygiene Research*(卫生研究), **2006**, 35(5): 644 ~ 446
- 12 U. S. Environmental Protection Agency. *Compendium of Method for Toxic Organic Air Pollutants*. Cincinnati, Second Edition. **1999**: 1 ~ 49

Determination of 54 Volatile Hydrocarbons by Thermal Desorption-Gas Chromatography in Workplace Air

ZHANG Nian-Hua*, SONG Guo-Liang, SHEN Xiang-Hong, YING Ying, ZHAO Yong-Xin, TANG Jun
(Zhejiang Provincial Center for Disease Control and Prevention, Hangzhou 310052)

Abstract A method was developed for the determination of 54 volatile hydrocarbons in workplace air by thermal desorption/gas chromatography-hydrogen flame ionization detector. The workplace air was adsorbed by Tenax- TA thermal desorption tubes, then desorbed by thermal desorption and detected by gas chromatography. The experimental results indicated that the coefficients efficiency of 1,1-dichloroethylene, dichloromethane, *trans*-1,2-dichloroethylene, *cis*-1,2-dichloroethylene, 2,2-dichloropropane, bromochloromethane, 1,1,1-trichloroethane, 1,2-dichloroethane, 1,1-dichloropropene were 0.9941 ~ 0.9986. The detection limits of bromochloromethane, dibromomethane, trichloromethane, bromodichloromethane, 2,2-dichloropropane, dibromochloromethane, bromoform were 5.4 ~ 10.3 ng, the minimum detectable concentration was 0.01 ~ 0.1 mg/m^3 (the air volume = 0.5 L). The coefficients efficiency of other 38 volatile hydrocarbons was above 0.999, the minimum detectable concentration were 0.001 ~ 0.01 mg/m^3 . The detection limits of alkenes were 0.4 ~ 2.7 ng, alkanes 1.4 ~ 3.7 ng, aromatic hydrocarbons 0.2 ~ 1.0 ng and naphthalene 2.2 ng. The desorption efficiencies of 54 volatile hydrocarbons were 92.1% ~ 113.1% and the relative standard deviations(RSDs) were 0.6% ~ 17.4%. Except for the RSD values of *cis*-1,2-dichloroethylene, 1,1-dichloroethane, 1,1,1-trichloroethane, 1,1-dichloroethylene, 2,2-dichloropropane, trichloromethane, *trans*-1,2-dichloroethylene, dichloromethane, bromochloromethane were 5.1% ~ 17.4%, those of other volatile hydrocarbons were below 5%; The experimental results indicated that the breakthrough capacities of 9 volatile hydrocarbons were 400 ~ 4000 ng, those of the other volatile hydrocarbons were above 10 μg . Except for the loss rates of 2,2-dichloropropane, bromodichloromethane were 10% ~ 15% in stable experiment, those of other volatile hydrocarbons in Tenax desorption tubes were below 5%, which indicated that 54 volatile hydrocarbons stored in Tenax tubes were stable. The method is a quick and accurate for the detection of volatile hydrocarbons in workplace air.

Keywords Volatile hydrocarbons; Thermal desorption; Gas chromatography; Tenax- TA sorbent

(Received 12 June 2009; accepted 11 November 2009)